

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4811532号
(P4811532)

(45) 発行日 平成23年11月9日 (2011. 11. 9)

(24) 登録日 平成23年9月2日 (2011. 9. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/38 (2006. 01)
 C O 8 L 63/00 (2006. 01)
 C O 8 K 5/18 (2006. 01)
 C O 8 J 5/24 (2006. 01)
 C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 G 59/38
 C O 8 L 63/00 C
 C O 8 K 5/18
 C O 8 J 5/24 C F C
 C O 8 L 101/00

請求項の数 12 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2010-508137 (P2010-508137)
 (86) (22) 出願日 平成22年1月13日 (2010. 1. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/050256
 (87) 国際公開番号 W02010/109929
 (87) 国際公開日 平成22年9月30日 (2010. 9. 30)
 審査請求日 平成23年6月1日 (2011. 6. 1)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-71933 (P2009-71933)
 (32) 優先日 平成21年3月24日 (2009. 3. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 新井 厚仁
 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 坂田 宏明
 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
 (72) 発明者 大鰐 寛
 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エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

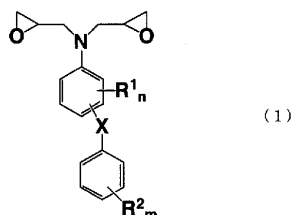
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも次の構成要素 [A]、[B]、[C] を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、配合したエポキシ樹脂総量100質量%に対して [A] を5～60質量%と、[B] を40～80質量%含むことを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[A] : 下記一般式 (1)

【化1】



(ただし式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は0～4の整数、 m は0～5の整数である。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す。) で示される構造を有するエポキシ樹脂

[B] : 3官能以上のエポキシ樹脂

[C] : 硬化剤

【請求項2】

エポキシ樹脂 [A] のXがエーテル基である、請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

エポキシ樹脂 [A] とエポキシ樹脂 [B] とを合わせたエポキシ樹脂総量100質量部に対するエポキシ樹脂 [A] の割合が25～50質量部である、請求項1または2に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

式(1)において、 $n=0$ 、 $m=0$ 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エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

硬化剤 [C] が芳香族アミンである、請求項1～4のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】

さらに熱可塑性樹脂粒子 [D] を含む、請求項1～5のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】

エポキシ樹脂 [A] またはエポキシ樹脂 [B] に溶解する熱可塑性樹脂 [E] を含む、請求項1～6のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項9】

強化繊維が炭素繊維である、請求項8に記載のプリプレグ。

【請求項10】

請求項9に記載のプリプレグを硬化させて得られる繊維強化複合材料。

【請求項11】

請求項1～10のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物。

【請求項12】

請求項11に記載の樹脂硬化物、さらに炭素繊維を含んでなる炭素繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物（以下、単に「エポキシ樹脂組成物」と言うこともある。）、プリプレグ、および繊維複合材料に関する。さらに詳しくは、低温下等の厳しい使用環境での機械強度に優れ、構造材料として好適な繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物、およびプリプレグ、繊維強化複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、炭素繊維やアラミド繊維などを強化繊維として用いた繊維強化複合材料は、その高い比強度と比弾性率を利用して、航空機や自動車などの構造材料、テニスラケット、ゴルフシャフトおよび釣り竿などのスポーツ、および一般産業用途などに利用されてきた。

【0003】

その繊維強化複合材料の製造方法には、強化繊維に未硬化のマトリックス樹脂が含浸されたシート状中間材料であるプリプレグを用い、それを硬化させる方法や、モールド中に配置した強化繊維に液状の樹脂を流し込んで中間体を得、それを硬化させるレジン・トランスファー・モールドイング法などが用いられている。これらの製造方法のうち、プリプレグ

10

20

30

40

50

レグを用いる方法では、通常、プリプレグを複数枚積層した後、加熱加圧することによって繊維強化複合材料成形物を得ている。このプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、プロセス性などの生産性の面から、熱硬化性樹脂、特にエポキシ樹脂が用いられることが多い。

【0004】

中でも航空機や自動車などの構造材用途では、近年の需要拡大に伴いさらなる軽量化や材料強度向上が強く要求されている。そのため、マトリックス樹脂となるエポキシ樹脂には高い耐熱性が要求される。

【0005】

一般に高いガラス転移温度 T_g を有する樹脂組成物は硬化温度が高く、このような樹脂組成物は、高温に曝される硬化時や成型時の揮発成分が多い傾向にある。硬化時に揮発成分が多いと、例えば、ハニカム材では表面形成時にハニカムの中にガス化した揮発成分が密封され、それが出口のないハニカム中で膨張し、表面材とハニカム芯材との接着を阻害する要因となる。また、プリプレグ積層体のオートクレープ成型においても揮発成分が成形時にボイドの原因となることがあり、繊維強化複合材料の強度を損ねる場合がある。

【0006】

揮発成分が少ない高耐熱なエポキシ樹脂組成物については、多官能エポキシ樹脂とポリイソシアネート等を組み合わせる手法が提案されている（特許文献1参照。）が、この提案では、プリプレグを積層し硬化させた繊維複合材料の強度への言及がない。

【0007】

繊維強化複合材料の高強度化には、強化繊維の高強度化や高繊維体積分率化（高 V_f 化）が必要である。従来、高強度の強化繊維を得る方法が提案されている（特許文献2参照。）が、この提案では、繊維強化複合材料としたときに発現する強度への言及がない。一般に、強化繊維を高強度化するほど、繊維本来の強度を利用することが難しくなる傾向がある。例えば、強化繊維のストランド強度が向上しても、引張強度を十分に利用することができず、引張強度利用率（繊維強化複合材料の引張強度／（強化繊維のストランド強度×体積分率）×100）は、低下していく傾向にある。そのため、このような高強度の炭素繊維を得ることができても、繊維強化複合材料としての強度を発現させるためには、さらに技術的な課題をクリアする必要がある。

【0008】

同じ強度の強化繊維でも、組み合わせるマトリックス樹脂やその成形条件により、その引張強度利用率が大きく変動していくことが知られている。特に、硬化の温度条件が180℃以上になると、その硬化の際に繊維強化複合材料に残留する熱応力から高強度が発現しにくいという問題がある。そのため、これまでに、180℃の温度での硬化でも十分な引張強度を出すためのマトリックス樹脂の改質の検討が行われてきている。

【0009】

マトリックス樹脂の引張破断伸度を上げると、繊維強化複合材料の引張強度利用率は向上することが知られている。マトリックス樹脂の引張破断伸度の向上には、マトリックス樹脂の架橋密度を下げるのが有効であるが、架橋密度の低下により繊維強化複合材料の耐熱性が低下することがあり、有効な配合に限られるという問題がある。それを解決するために、引張破断伸度と破壊靱性 KIc が特定の関係を満たせば高い引張強度利用率が得られることが提案されている（特許文献3参照。）。しかしながら、破壊靱性 KIc の向上のために、マトリックス樹脂に熱可塑性樹脂やゴム成分を多量に配合すると、一般的に粘度が上昇し、プリプレグ製造のプロセス性や取扱性を損ねることがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2001-31838公報

【特許文献2】特開平11-241230号公報

【特許文献3】特開平9-235397号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、本発明の目的は、硬化時の揮発分が少なく、優れた耐熱性と低温下等の厳しい使用環境での機械強度に優れ、構造材料として好適な炭素繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物、およびプリプレグ、炭素繊維強化複合材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記目的を達成するために次のいずれかの構成を有するものである。すなわち、少なくとも次の構成要素〔A〕、〔B〕、〔C〕を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、配合したエポキシ樹脂総量100質量%に対して〔A〕を10～60質量%と、〔B〕を40～80質量%含むことを特徴とする炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

〔A〕：下記一般式（1）

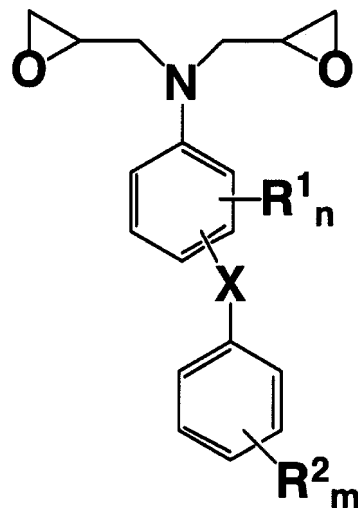
〔B〕：3官能以上のエポキシ樹脂

〔C〕：硬化剤

また、本発明においては、前記のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物、および炭素繊維を含んでなる炭素繊維強化複合材料、前記のエポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸させてプリプレグとし、さらには、かかるプリプレグを硬化させて炭素繊維強化複合材料とすることができる。

【0014】

【化1】



(1)

【0015】

（ただし式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は0～4の整数、 m は0～5の整数である。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す。）で示される構造を有する2官能エポキシ樹脂である。

【0017】

本発明のエポキシ樹脂組成物の好ましい態様によれば、前記の硬化剤〔C〕は芳香族アミンである。

【0018】

また、本発明においては、前記のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物とし、前記のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてプリプレグとし、さらには、かかるプリプレグを硬化させて繊維強化複合材料とすることができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、揮発量が少なく、耐熱性および強度特性に優れた繊維強化複合材料、およびこれを得るためのエポキシ樹脂組成物およびプリプレグが得られる。

【0020】

特に、このエポキシ樹脂組成物により得られる炭素繊維強化複合材料は低温下においても非常に高い強度特性を有するため航空機用途の主翼や風車のブレードなどの分布荷重を受ける大型の構造部材に好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の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について詳細に説明する。

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、4員環以上の環構造を2つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂[A]、3官能以上のエポキシ樹脂[B]および硬化剤[C]を含むものである。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂[A]の、4員環以上の環構造を2つ以上有する、とは、シクロヘキサンやベンゼン、ピリジンなど4員環以上の単環構造を2つ以上有するか、フタルイミドやナフタレン、カルバゾールなどの各々4員環以上の環からなる縮合環構造を少なくとも1つ以上有することを示す。

【0024】

エポキシ樹脂[A]の環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基とは、ベンゼンやフタルイミドなどの環構造にアミン型ならばN原子、エーテル型ならばO原子が結合した構造を有することを示し、アミン型ならば1官能または2官能のエポキシ樹脂、エーテル型ならば1官能のエポキシ樹脂である。(以降、1官能のエポキシ樹脂[A]を[A1]、2官能のエポキシ樹脂[A]を[A2]と言うこともある。本発明では、後述のとおりエポキシ樹脂[A]として[A2]を用いる。)

エポキシ樹脂[A]の配合量が少ないと、炭素繊維強化複合材料の強度向上の効果がほとんどなく、配合量が多すぎると、耐熱性を著しく損ねてしまう。したがって、[A]の配合量は配合されたエポキシ樹脂総量に対して5～60質量%であることを必要とする。また、[A]において、1官能エポキシ樹脂はより強度発現の効果が優れ、2官能エポキシ樹脂はより耐熱性に優れる。ゆえに[A]の配合量は、[A1]が用いられる場合には、配合されたエポキシ樹脂総量に対して10～40質量%が好ましく、より好ましくは15～30質量部である。そして、本発明に用いられる[A2]では配合されたエポキシ樹脂総量に対して25～60質量%が好ましく、より好ましくは30～50質量部である。

【0025】

上記エポキシ樹脂[A1]としては、例えば、グリシジルフタルイミド、グリシジル-1,8-ナフタルイミド、グリシジルカルバゾール、グリシジル-3,6-ジプロモカルバゾール、グリシジルインドール、グリシジル-4-アセトキシインドール、グリシジル-3-メチルインドール、グリシジル-3-アセチルインドール、グリシジル-5-メトキシ-2-メチルインドール、o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、p-フェニルフェニルグリシジルエーテル、p-(3-メチルフェニル)フェニルグリシジルエーテル、2,6-ジベンジルフェニルグリシジルエーテル、2-ベンジルフェニルグリシジルエーテル、2,6-ジフェニルフェニルグリシジルエーテル、4- α -クミルフェニルグリシジルエーテル、o-フェノキシフェニルグリシジルエーテル、p-フェノキシフェニルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0026】

本発明で用いられるエポキシ樹脂[A2]としては、N,N-ジグリシジル-4-フェ

10

20

30

40

50

ノキシアニリン、N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、N,N-ジグリシジル-4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリンおよびN,N-ジグリシジル-4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリン等挙げられる。これらの樹脂は、多くの場合、フェノキシアニリン誘導体にエピクロロヒドリンを付加し、アルカリ化合物により環化して得られる。分子量の増加に伴い粘度が増加していくため、取扱い性の点から、エポキシ樹脂 [A 2] のR¹とR²がともに水素であるN,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンが特に好ましく用いられる。

【0027】

フェノキシアニリン誘導体としては、具体的には、4-フェノキシアニリン、4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、4-(3-メチルフェノキシ)アニリン、4-(2-メチルフェノキシ)アニリン、4-(4-エチルフェノキシ)アニリン、4-(3-エチルフェノキシ)アニリン、4-(2-エチルフェノキシ)アニリン、4-(4-プロピルフェノキシ)アニリン、4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリン、4-(4-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(3-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(2-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(4-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(3-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(2-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(3-フェノキシフェノキシ)アニリン、4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリン、4-[4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[2-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-(2-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、4-(1-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、4-[(1,1'-ビフェニル-4-イル)オキシ]アニリン、4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(3-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(2-ニトロフェノキシ)アニリン、3-ニトロ-4-アミノフェニルフェニルエーテル、2-ニトロ-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(2,4-ジニトロフェノキシ)アニリン、3-ニトロ-4-フェノキシアニリン、4-(2-クロロフェノキシ)アニリン、4-(3-クロロフェノキシ)アニリン、4-(4-クロロフェノキシ)アニリン、4-(2,4-ジクロロフェノキシ)アニリン、3-クロロ-4-(4-クロロフェノキシ)アニリン、および4-(4-クロロ-3-トリルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

【0028】

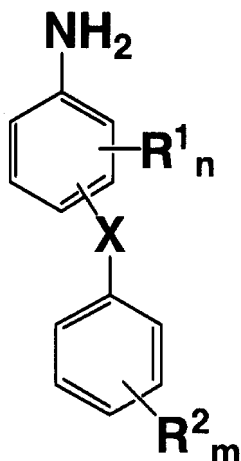
次に、本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A 2] の製造方法について例示説明する。

【0029】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A 2] は、下記一般式 (2)

【0030】

【化2】



(2)

【0031】

(ただし式中、R¹とR²は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6

の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は 0 ～ 4 の整数、 m は 0 ～ 5 の整数である。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる 1 つを表す。) で示されるフェノキシアニリン誘導体と、エピクロロヒドリンを反応させることにより製造することができる。

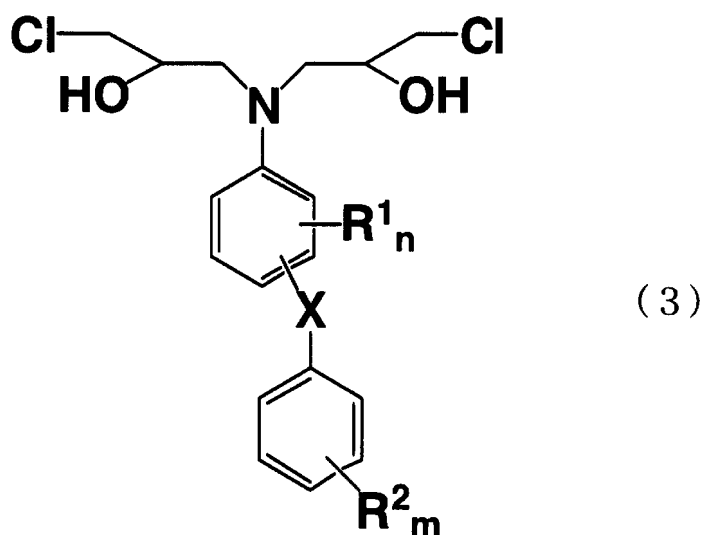
【0032】

すなわち、一般的なエポキシ樹脂の製造方法と同じく、エポキシ樹脂 [A2] の製造方法は、フェノキシアニリン誘導体 1 分子にエピクロロヒドリン 2 分子が付加し、下記一般式 (3)

10

【0033】

【化3】



20

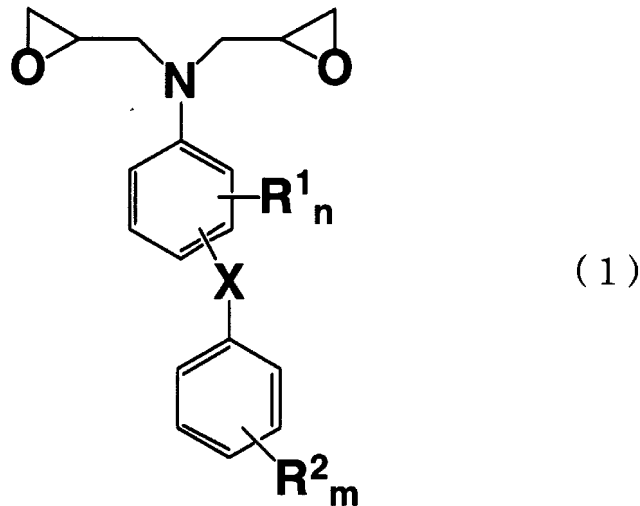
【0034】

(ただし式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は 0 ～ 4 の整数、 m は 0 ～ 5 の整数である。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる 1 つを表す。) で示されるジクロロヒドリン体が生成する付加工程と続くジクロロヒドリン体をアルカリ化合物により脱塩化水素し、二官能エポキシ体である下記一般式 (1)

30

【0035】

【化 4】



10

【0036】

(ただし式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は0～4の整数、 m は0～5の整数である。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す。)で示されるエポキシ化合物が生成する環化工程からなる。

20

【0037】

[A1]の市販品としては、“デナコール(登録商標)”Ex-731(グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス(株)製)、OPP-G(オーフェニルフェニルグリシジルエーテル、三光(株)製)、[A2]の市販品としては、PxGAN(ジグリシジル-p-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル(株)製)などが挙げられる。

【0038】

本発明で用いられる3官能以上のエポキシ樹脂[B]とは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する化合物である。3官能以上のエポキシ樹脂[B]としては、例えば、グリシジルアミン型エポキシ樹脂およびグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

30

【0039】

3官能以上のエポキシ樹脂[B]において、官能基数は好ましくは3～7であり、より好ましくは3～4である。官能基数が多すぎると硬化後のマトリックス樹脂が脆くなってしまい、耐衝撃性を損ねる場合がある。

【0040】

3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン型、ジアミノジフェニルスルホン型、アミノフェノール型、メタキシレンジアミン型、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型、イソシアヌレート型等のエポキシ樹脂が挙げられる。中でも物性のバランスが良いことから、ジアミノジフェニルメタン型とアミノフェノール型のエポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

40

【0041】

また、3官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型およびテトラフェニロールエタン型等のエポキシ樹脂が挙げられる。

【0042】

3官能以上のエポキシ樹脂[B]の配合量が少なすぎると耐熱性を損ねてしまい、多すぎると架橋密度が高くなるため脆い材料となることがあり、炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性と強度を損ねてしまうことがある。3官能以上のエポキシ樹脂の配合量は、エポキシ

50

樹脂〔A〕と3官能以上のエポキシ樹脂〔B〕とを合わせ配合されたエポキシ樹脂量（エポキシ樹脂総量）100質量%に対して、好ましくは40～80質量%であり、より好ましくは50～70質量%である。

【0043】

本発明においては、〔A〕、〔B〕の他のエポキシ樹脂や、エポキシ樹脂と熱硬化性樹脂の共重合体等を含んでも良い。エポキシ樹脂と共重合させて用いられる上記の熱硬化性樹脂としては、例えば、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、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂およびポリイミド樹脂等が挙げられる。これらの樹脂組成物や化合物は、単独で用いてもよいし適宜配合して用いてもよい。少なくとも〔A〕、〔B〕の他のエポキシ樹脂を配合することは、樹脂の流動性と硬化後の耐熱性を兼ね備えるものとする。樹脂の流動性を良くするため、室温（25℃）で液状なエポキシ樹脂が好適に用いられる。ここでいう液状とは、測定される熱硬化性樹脂と同じ温度状態にある比重7以上の金属片を、該熱硬化性樹脂の上に置き、重力で瞬時に埋没するとき、その熱硬化性樹脂は液状であると定義する。比重7以上の金属片としては、例えば、鉄（鋼）、鋳鉄、銅などが挙げられる。また、液状のエポキシ樹脂を少なくとも1種と、固形状のエポキシ樹脂を少なくとも1種を配合することは、プリプレグのタック性とドレープ性を適切なものとする。タック性とドレープ性の観点から、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、配合したエポキシ樹脂総量100質量%に対して、〔A〕と〔B〕も含めて液状のエポキシ樹脂を、合計で20質量%以上含むことが好ましい。

【0044】

3官能以上のエポキシ樹脂〔B〕の市販品としてジアミノジフェニルメタン型のエポキシ樹脂は、ELM434（住友化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY720、“アラルダイト（登録商標）”MY721、“アラルダイト（登録商標）”MY9512、“アラルダイト（登録商標）”MY9663（以上ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、および“エポトート（登録商標）”YH-434（東都化成（株）製）などが挙げられる。

【0045】

メタキシレンジアミン型のエポキシ樹脂市販品としては、TETRAD-X（三菱ガス化学社製）が挙げられる。

【0046】

1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型のエポキシ樹脂市販品としては、TETRAD-C（三菱ガス化学社製）が挙げられる。

【0047】

イソシアヌレート型のエポキシ樹脂市販品としては、TEPIC-P（日産化学社製）が挙げられる。

【0048】

トリスヒドロキシフェニルメタン型のエポキシ樹脂市販品としては、Tactix742（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）が挙げられる。

【0049】

テトラフェニロールエタン型のエポキシ樹脂市販品としては、“jER（登録商標）”1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）が挙げられる。

【0050】

アミノフェノール型のエポキシ樹脂市販品としては、ELM120やELM100（以上、住友化学（株）製）、“jER（登録商標）”630（ジャパンエポキシレジン（株）製）、および“アラルダイト（登録商標）”MY0510（ハンツマン（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY0600（ハンツマン（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY0610（ハンツマン（株）製）、などが挙げられる。

【0051】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、DEN431やDEN438（以上、ダウケミカル社製）および“jER（登録商標）”152（ジャパンエポキシレ

ジン（株）製）などが挙げられる。

【0052】

オルソクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂市販品としては、E O C N-1020（日本化薬社製）や“エピクロン（登録商標）”N-660（D I C（株）製）などが挙げられる。

【0053】

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン（登録商標）”H P 7200（D I C（株）製）などが挙げられる。

【0054】

[A]、[B] 以外のエポキシ樹脂として用いられるエポキシ樹脂のうち、2官能のエポキシ樹脂としては、フェノールを前駆体とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。このようなエポキシ樹脂として、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、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ヒダントイン型およびレゾルシノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

10

【0055】

液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびレゾルシノール型エポキシ樹脂は、低粘度であるために、他のエポキシ樹脂と組み合わせて使うことが好ましい。

【0056】

20

また、固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比較し架橋密度の低い構造を与えるため耐熱性は低くなるが、より靱性の高い構造が得られるため、グリシジリアミン型エポキシ樹脂や液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂と組み合わせて用いられる。

【0057】

ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、低吸水性かつ高耐熱性の硬化樹脂を与える。また、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、フェノールアラキル型エポキシ樹脂およびジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂も、低吸水性の硬化樹脂を与えるため好適に用いられる。ウレタン変性エポキシ樹脂およびイソシアネート変性エポキシ樹脂は、破壊靱性と伸度の高い硬化樹脂を与える。

30

【0058】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“E P O N（登録商標）”825（ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン（登録商標）”850（D I C（株）製）、“エポトート（登録商標）”Y D-128（東都化成（株）製）、およびD E R-331やD E R-332（以上、ダウケミカル社製）などが挙げられる。

【0059】

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および“j E R（登録商標）”1750（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン（登録商標）”830（D I C（株）製）および“エポトート（登録商標）”Y D-170（東都化成（株）製）などが挙げられる。

40

【0060】

レゾルシノール型エポキシ樹脂の市販品としては、“デコナール（登録商標）”E X-201（ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。

【0061】

グリシジリアニリン型のエポキシ樹脂市販品としては、G A NやG O T（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

【0062】

ビフェニル型エポキシ樹脂の市販品としては、N C-3000（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

【0063】

50

ウレタン変性エポキシ樹脂の市販品としては、A E R 4 1 5 2（旭化成エポキシ（株）製）などが挙げられる。

【0064】

ヒダントイン型のエポキシ樹脂市販品としては、A Y 2 3 8（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）が挙げられる。

【0065】

強化繊維との接着性と機械物性のバランスから、全エポキシ樹脂組成物中にグリシジルアミン型エポキシ樹脂が30～70質量部配合されることが好ましく、より好ましい配合量は40～60質量部である。

【0066】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、硬化剤〔C〕を配合して用いると良い。ここで説明される硬化剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の硬化剤であり、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物である。硬化剤としては、具体的には、例えば、ジシアンジアミド、芳香族ポリアミン、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタンおよび三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などが挙げられる。

【0067】

芳香族ポリアミンを硬化剤として用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特に、芳香族ポリアミンの中でも、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物を得るため最も適している硬化剤である。

【0068】

また、ジシアンジアミドと尿素化合物、例えば、3, 4-ジクロロフェニル-1, 1-ジメチルウレアとの組合せ、あるいはイミダゾール類を硬化剤として用いることにより、比較的低温で硬化しながら高い耐熱耐水性が得られる。酸無水物を用いてエポキシ樹脂を硬化することは、アミン化合物硬化に比べ吸水率の低い硬化物を与える。その他、これらの硬化剤を潜在化したもの、例えば、マイクロカプセル化したものを用いることにより、プリプレグの保存安定性、特にタック性やドレープ性が室温放置しても変化しにくい。

【0069】

硬化剤の添加量の最適値は、エポキシ樹脂と硬化剤の種類により異なる。例えば、芳香族アミン硬化剤では、化学量論的に当量となるように添加することが好ましいが、エポキシ樹脂のエポキシ基量に対する芳香族アミン硬化剤の活性水素量の比を0.7～0.9付近とすることにより、当量で用いた場合より高弾性率樹脂が得られることがあり、これも好ましい態様である。これらの硬化剤は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

【0070】

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）”W（ジャパンエポキシレジン（株）製）、および3, 3'-DAS（三井化学（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。

【0071】

また、これらエポキシ樹脂と硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効な場合がある。

【0072】

本発明においては、上記のエポキシ樹脂組成物に、熱可塑性樹脂を溶解させて用いるこ

10

20

30

40

50

とも好適な態様である。このような熱可塑性樹脂としては、一般に、主鎖に、炭素－炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合およびカルボニル結合からなる群から選ばれた結合を有する熱可塑性樹脂であることが好ましい。また、この熱可塑性樹脂は、部分的に架橋構造を有していても差し支えなく、結晶性を有していても非晶性であってもよい。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フェニルトリメチルインダン構造を有するポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリエーテルニトリルおよびポリベンズイミダゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂が、上記のエポキシ樹脂組成物に含まれるいずれかのエポキシ樹脂に溶解していることが好適である。

10

【0073】

なかでも、良好な耐熱性を得るためには、熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）が少なくとも150℃以上であり、170℃以上であることが好ましい。配合する熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、150℃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、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でき、好ましく用いられる。具体的には、ポリエーテルスルホンの市販品である“スミカエクスル（登録商標）”PES3600P、“スミカエクスル（登録商標）”PES5003P、“スミカエクスル（登録商標）”PES5200P、“スミカエクスル（登録商標）”PES7600P（以上、住友化学工業（株）製）、“Ultrason（登録商標）”E2020P SR、“Ultrason（登録商標）”E2021SR（以上、BASF（株）製）、“GAFONE（登録商標）”3600RP、“GAFONE（登録商標）”3000RP（以上、Solvay Advanced Polymers（株）製）などを使用することができ、また、特表2004-506789号公報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、さらにポリエーテルイミドの市販品である“ウルテム（登録商標）”1000、“ウルテム（登録商標）”1010、“ウルテム（登録商標）”1040（以上、ソルベイアドバンストポリマーズ（株）製）などが挙げられる。オリゴマーとは10個から100個程度の有限個のモノマーが結合した比較的分子量が低い重合体を指す。

20

30

【0074】

エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との混合物は、それらを単独で用いた場合より良好な結果を与えることが多い。エポキシ樹脂の脆さを熱可塑性樹脂の強靱さでカバーし、かつ熱可塑性樹脂の成形困難性をエポキシ樹脂でカバーし、バランスのとれたベース樹脂となる。エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂と使用割合（質量％）は、バランスの点で、好ましくは配合したエポキシ樹脂の合計100質量％に対して熱可塑性樹脂の配合量が2～40質量％の範囲であり、より好ましくは5～30質量％の範囲である。

【0075】

本発明の繊維強化複合材料用のエポキシ樹脂組成物においては、硬化剤〔C〕以外の構成要素（成分）を、まず150～170℃程度の温度で均一に加熱混練し、次いで60℃程度の温度まで冷却した後に、硬化剤〔C〕を加えて混練することが好ましいが、各成分の配合方法は特にこの方法に限定されるものではない。

40

【0076】

本発明においては、本発明のエポキシ樹脂組成物に熱可塑性樹脂粒子を配合することも好適である。熱可塑性樹脂粒子を配合することにより、炭素繊維強化複合材料としたときに、マトリックス樹脂の靱性が向上し耐衝撃性が向上する。

【0077】

本発明で用いられる熱可塑性樹脂粒子の素材としては、先に例示した各種の熱可塑性樹脂と同様のものであって、エポキシ樹脂組成物に混合して用い得る熱可塑性樹脂を用いる

50

ことができる。中でも、ポリアミドは最も好ましく、ポリアミドの中でも、ナイロン12、ナイロン11やナイロン6/12共重合体は、特に良好な熱硬化性樹脂との接着強度を与える。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。ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500（東レ（株）製）、トレパール（登録商標）TN（東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）”1002D（ATO CHEM（株）製）、“オルガソール（登録商標）”2002（ATO CHEM（株）製）、“オルガソール（登録商標）”3202（ATO CHEM（株）製）、トロガミドT5000などが挙げられる。

10

【0078】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、カップリング剤や、熱硬化性樹脂粒子、エポキシ樹脂に溶解可能な熱可塑性樹脂、あるいはシリカゲル、カーボンブラック、クレイ、カーボンナノチューブ、金属粉体といった無機フィラー等を配合することができる。

【0079】

既述のように、一般に、高いガラス転移点 T_g を有する樹脂組成物は硬化温度が高く、このような樹脂組成物は、硬化時の揮発成分が多い傾向にある。硬化時に揮発分が多いと、例えば、プリプレグ積層体の成形時にボイドの原因となり、繊維強化複合材料の強度を損ねる場合がある。また、揮発した有機化合物は作業環境の安全性確保の面で問題となる。

20

【0080】

エポキシ樹脂組成物の揮発量は、暴露温度の上昇に比例して増加する傾向があるが、高温になるほどエポキシ樹脂組成物は短時間でゲル化して揮発分を生じなくなるため、硬化温度以下の温度において揮発量は頭打ちとなる場合が多い。例えば、硬化に高温条件が必要となる芳香族ポリアミン系では、昇温速度によるが、150～180℃の温度で揮発量は頭打ちとなる。例えば、180℃で硬化する場合では、昇温速度の影響が小さい160℃の温度で揮発量を測定することが好ましい。

【0081】

そのため高い耐熱性を有し、かつ繊維強化複合材料の成型時のボイド発生を抑制するためには熱暴露した時の揮発量がより少ないことが好ましい。具体的には、プリプレグを熱風乾燥機内に20分間静置したときの揮発量が、0.2～5%以下であることが好ましく、より好ましくは0.02～3%以下である。

30

【0082】

本発明のプリプレグに用いられる強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維などを用いることができる。これらの繊維を、2種類以上混合して用いても構わない。強化繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、不織布、マットおよび組紐などの繊維構造物が用いられる。

40

【0083】

特に、材料の軽量化や高強度化の要求が高い用途においては、その優れた比弾性率と比強度のため、炭素繊維を好適に用いることができる。

【0084】

本発明で用いられる炭素繊維は、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維を用いることが可能であるが、耐衝撃性の点から高くとも400GPaの引張弾性率を有する炭素繊維であることが好ましい。また、強度の観点からは、高い剛性および機械強度を有する複合材料が得られることから、引張強度が好ましくは4.4～6.5GPaの炭素繊維が用いられる。また、引張伸度も重要な要素であり、1.7～2.3%の高強度高伸度炭素繊維であることが好ましい。従って、引張弾性率が少なくとも230GPaであり、引張強度が

50

少なくとも4.4 GPaであり、引張伸度が少なくとも1.7%であるという特性を兼ね備えた炭素繊維が最も適している。

【0085】

炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）”T800G-24K、“トレカ（登録商標）”T800S-24K、“トレカ（登録商標）”T700G-24K、“トレカ（登録商標）”T300-3K、および“トレカ（登録商標）”T700S-12K（以上東レ（株）製）などが挙げられる。

【0086】

炭素繊維の形態や配列については、一方向に引き揃えた長繊維や織物等から適宜選択できるが、軽量で耐久性がより高い水準にある炭素繊維強化複合材料を得るためには、炭素繊維が、一方向に引き揃えた長繊維（繊維束）や織物等連続繊維の形態であることが好ましい。

10

【0087】

本発明において用いられる炭素繊維束は、単繊維繊維度が0.2~2.0 d t e xであることが好ましく、より好ましくは0.4~1.8 d t e xである。単繊維繊維度が0.2 d t e x未満では、撚糸時においてガイドローラーとの接触による炭素繊維束の損傷が起こり易くなることがあり、また樹脂組成物の含浸処理工程においても同様の損傷が起こることがある。単繊維繊維度が2.0 d t e xを超えると炭素繊維束に樹脂組成物が十分に含浸されないことがあり、結果として耐疲労性が低下することがある。

【0088】

20

本発明において用いられる炭素繊維束は、一つの繊維束中のフィラメント数が2500~5000本の範囲であることが好ましい。フィラメント数が2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、フィラメント数が5000本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が難しいことがある。フィラメント数は、より好ましくは2800~40000本の範囲である。

【0089】

本発明のプリプレグは、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸したものである。そのプリプレグの炭素繊維質量分率は好ましくは40~90質量%であり、より好ましくは50~80質量%である。炭素繊維質量分率が低すぎると、得られる複合材料の質量が過大となり、比強度および比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が損なわれることがあり、また、炭素繊維質量分率が高すぎると、樹脂組成物の含浸不良が生じ、得られる複合材料がボイドの多いものとなり易く、その力学特性が大きく低下することがある。

30

【0090】

本発明のプリプレグは、粒子に富む層、すなわち、その断面を観察したときに、前記したすべての粒子が局在して存在している状態が明瞭に確認しうる層（以下、粒子層と略記することがある。）が、プリプレグの表面付近部分に形成されている構造であることが好ましい。

【0091】

このような構造をとることにより、プリプレグを積層してエポキシ樹脂を硬化させて炭素繊維強化複合材料とした場合は、プリプレグ層、即ち複合材料層の間に樹脂層が形成され易く、それにより、複合材料層相互の接着性や密着性が高められ、得られる炭素繊維強化複合材料に高度の耐衝撃性が発現されるようになる。

40

【0092】

このような観点から、前記の粒子層は、プリプレグの厚さ100%に対して、プリプレグの表面から、表面を起点として厚さ方向に好ましくは20%の深さ、より好ましくは10%の深さの範囲内に存在していることが好ましい。また、粒子層は、片面のみに存在させても良いが、プリプレグに表裏ができるため、注意が必要となる。プリプレグの積層を間違えて、粒子のある層間とない層間が存在すると、衝撃に対して弱い複合材料となる。表裏の区別をなくし、積層を容易にするため、粒子層はプリプレグの表裏両面に存在する

50

方がよい。

【0093】

さらに、粒子層内に存在する熱可塑性樹脂粒子の存在割合は、プリプレグ中、熱可塑性樹脂粒子の全量100質量%に対して好ましくは90～100質量%であり、より好ましくは95～100質量%である。

【0094】

この粒子の存在率は、例えば、下記の方法で評価することができる。すなわち、プリプレグを2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板の間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に硬化温度まで温度を上昇させてゲル化、硬化させて板状のプリプレグ硬化物を作製する。このプリプレグ硬化物の両面に、プリプレグ硬化物の表面から、厚さの20%深さ位置にプリプレグの表面と平行な線を2本引く。次に、プリプレグの表面と上記線との間に存在する粒子の合計面積と、プリプレグの厚みに渡って存在する粒子の合計面積を求め、プリプレグの厚さ100%に対して、プリプレグの表面から20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率を計算する。ここで、粒子の合計面積は、断面写真から粒子部分を割り抜き、その質量から換算して求める。樹脂中に分散する粒子の写真撮影後の判別が困難な場合は、粒子を染色する手段も採用できる。

10

【0095】

本発明のプリプレグは、特開平1-26651号公報、特開昭63-170427号公報または特開昭63-170428号公報に開示されているような方法を応用して製造することができる。具体的には、本発明のプリプレグは、炭素繊維とマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂からなる一次プリプレグの表面に、熱可塑性樹脂粒子を粒子の形態のまま塗布する方法、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂中にこれらの粒子を均一に混合した混合物を調整し、この混合物を炭素繊維に含浸させる過程において強化繊維でこれら粒子の侵入を遮断せしめてプリプレグの表面部分に粒子を局在化させる方法、または予めエポキシ樹脂を炭素繊維に含浸させて一次プリプレグを作製しておき、一次プリプレグ表面に、これらの粒子を高濃度で含有する熱硬化性樹脂のフィルムを貼付する方法等で製造することができる。熱可塑性樹脂粒子が、プリプレグの厚み20%の深さの範囲に均一に存在することで、高い耐衝撃性を兼ね備えた繊維複合材料用のプリプレグが得られる。

20

【0096】

本発明のプリプレグは、本発明のエポキシ樹脂組成物を、メチルエチルケトンやメタノール等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と、エポキシ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等によって好適に製造することができる。

30

【0097】

ウェット法は、強化繊維をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発せしめ、プリプレグを得る方法である。

【0098】

ホットメルト法は、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、またはエポキシ樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングした樹脂フィルムを作製しておき、次に強化繊維の両側または片側からその樹脂フィルムを重ね、加熱加圧することによりエポキシ樹脂組成物を転写含浸せしめ、プリプレグを得る方法である。このホットメルト法では、プリプレグ中に残留する溶媒が実質的に皆無となるため好ましい態様である。

40

【0099】

また、本発明の繊維強化複合材料は、このような方法により製造された複数のプリプレグを積層後、得られた積層体に熱および圧力を付与しながらエポキシ樹脂を加熱硬化させる方法等により製造することができる。

【0100】

熱および圧力を付与する方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法および内圧成形法等が使用される。特にスポーツ用品の

50

成形には、ラッピングテープ法と内圧成形法が好ましく用いられる。

【0101】

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、繊維強化複合材料製の管状体を成形する方法であり、ゴルフシャフトや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、オープン中でエポキシ樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き去って管状体を得る方法である。

【0102】

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、次いでその内圧付与体に高压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、管状体を成形する方法である。この内圧成形法は、ゴルフシャフト、バット、およびテニスやバドミントン等のラケットのような複雑な形状物を成形する際に、特に好ましく用いられる。

【0103】

本発明の炭素繊維強化複合材料は、上述した本発明のプリプレグを所定の形態で積層し、加圧・加熱してエポキシ樹脂を硬化させる方法を一例として製造することができる。

【0104】

本発明の繊維強化複合材料は、前記したエポキシ樹脂組成物を用いて、プリプレグを経由しない方法によっても製造することができる。

【0105】

このような方法としては、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後加熱硬化する方法、即ち、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、プルトルージョン法、レジン・インジェクション・モールドイング法およびレジン・トランスファー・モールドイング法等が用いられる。これら方法では、エポキシ樹脂からなる1つ以上の主剤と、1つ以上の硬化剤とを使用直前に混合してエポキシ樹脂組成物を調製する方法が好ましく採用される。

【0106】

本発明の炭素繊維強化複合材料は、航空機構造部材、風車の羽根、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】

【0107】

以下、実施例によって、本発明のエポキシ樹脂組成物と、それを用いたプリプレグと繊維強化複合材料について、より具体的に説明する。実施例で用いた樹脂原料、プリプレグおよび繊維強化複合材料の作製方法、樹脂硬化物の耐熱性評価方法、引張強度の評価法を、次に示す。実施例のプリプレグの作製環境および評価は、特に断りのない限り、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 50% の雰囲気で行ったものである。なお、実施例 31～56 は、参考実施例である。

【0108】

＜炭素繊維（強化繊維）＞

・“トレカ（登録商標）” T800G-24K-31E（フィラメント数 24, 000 本、引張強度 5.9 GPa、引張弾性率 294 GPa、引張伸度 2.0% の炭素繊維、東レ（株）製）。

【0109】

＜エポキシ樹脂＞

エポキシ樹脂 [A]

・下記方法で合成した N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン（[A2]）
温度計、滴下漏斗、冷却管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、エピクロロヒドリン 610.6 g (6.6 mol) を仕込み、窒素パージを行いながら温度を 70°C まで上

10

20

30

40

50

げて、これにエタノール1020gに溶解させたp-フェノキシアニリン203.7g(1.1mol)を4時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌し、付加反応を完結させ、4-フェノキシ-N, N-ビス(2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル)アニリンを得た。続いて、フラスコ内温度を25℃に下げた後、これに48%NaOH水溶液229g(2.75mol)を2時間で滴下してさらに1時間攪拌した。環化反応が終わってからエタノールを留去して、408gのトルエンで抽出を行い5%食塩水で2回洗浄を行った。有機層からトルエンとエピクロロヒドリンを減圧下で除くと、褐色の粘性液体が308.5g(収率94.5%)得られた。主生成物であるN, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンの純度は、91%(GC area%)であった。

【0110】

10

・下記方法で合成したN, N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン([A2])

合成したエポキシ樹脂の前駆体となるアミン化合物をN, N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリンに変更したこと以外は、上記したN, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンと同様の反応条件と手順によりグリシジル化反応を行いN, N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリンを得た。

【0111】

・下記方法で合成したN, N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン([A2])

合成したエポキシ樹脂の前駆体となるアミン化合物を4-(4-メチルフェノキシ)アニリンに変更したこと以外は、上記したN, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンと同様の反応条件と手順によりグリシジル化反応を行いN, N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリンを得た。

20

【0112】

・“デナコール(登録商標)”Ex-731(N-グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス(株)製) ([A1])

・OPP-G(o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、三光(株)製) ([A1])

・下記方法で合成したN-グリシジルカルバゾール([A1])

合成したエポキシ樹脂の前駆体となる化合物をカルバゾールに変更したこと以外は、上記したN, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンと同様の反応条件と手順によりグリシジル化反応を行いN-グリシジルカルバゾールを得た。

30

【0113】

エポキシ樹脂[B]

・ELM434(テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、住友化学(株)製)

・“jER”(登録商標)630(トリグリシジル-p-アミノフェノール、ジャパンエポキシレジン(株)製)

・TETRAD-X(テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、三菱ガス化学(株)製)

・TG3DAS(テトラグリシジル-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン(株))。

40

【0114】

[A]、[B]以外の2官能エポキシ樹脂

・“EPON”(登録商標)825(ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製)

・GOT(N-ジグリシジルトリイジン、日本化薬(株)製)

・GAN(N-ジグリシジルアニリン、日本化薬(株)製)

・Ex-146(p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ナガセケムテックス(株)製)。

【0115】

<硬化剤[C]>

50

・“セイカキュア”(登録商標)－S(4, 4'－ジアミノジフェニルスルホン、和歌山精化(株)製)

・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)。

【0116】

＜熱可塑性樹脂粒子[D]＞

・“トレパール(登録商標)”TN(東レ(株)製、平均粒子径：13.0 μm)
・トロガミドCX7323(ダイセル・ヒュルス(株)製)を凍結粉碎、分級により粒度調整した、ポリアミド粒子A(平均粒径：18.9 μm)

・“オルガソール(登録商標)”1002D(ATOCHEM(株)、平均粒子径：21.0 μm)。

【0117】

＜熱可塑性樹脂[E]＞

・“スミカエクセル(登録商標)”PES5003P(ポリエーテルスルホン、住友化学(株)製)

・“GAFONE(登録商標)”3600RP(Solvay Advanced Polymers(株)製)

(1) 繊維強化複合材料の0°の定義

JIS K7017(1999)に記載されているとおり、一方向繊維強化複合材料の繊維方向を軸方向とし、その軸方向を0°軸と定義し軸直交方向を90°と定義する。

【0118】

(2) 繊維強化複合材料の0°引張強度測定

一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、一方向に6枚積層した後、真空バッグを行い、オートクレーブを用いて、温度180℃、圧力6 kg/cm²、2時間で硬化させ、一方向強化材(繊維強化複合材料)を得た。この一方向強化材を幅12.7 mm、長さ230 mmでカットし、両端に1.2 mm、長さ50 mmのガラス繊維強化プラスチック製のタブを接着し試験片を得た。この試験片はインストロン万能試験機を用いて、JIS K7073-1988の規格に準じて0°引張試験(測定温度－60℃)を行った。

【0119】

(3) ガラス転移温度の測定

前記(2)項の試験片を用いて、JIS K7121(1987)に従い、示差走査熱量計(DSC)により繊維強化複合材料のガラス転移温度の測定を行った。容量50 μlの密閉型サンプル容器に、8～20 mgの試料(試験片)を詰め、昇温速度10℃/分で30～350℃まで昇温し、ガラス転移温度を測定した。ここでは、測定装置として、TA Instruments社製の示差走査型熱量計(DSC)を使用した。具体的には、得られたDSC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た。

【0120】

(4) プリプレグ揮発分測定

プリプレグを50×50 mmに裁断し、試験片とする。該試験片を秤量後(W1)、160℃の温度に設定した熱風乾燥機内にアルミニウム板にのせたプリプレグを静置した状態で20分間維持し、デシケーター中で25℃まで放冷し、試験片を秤量した(W2)。次式より、プリプレグ揮発分(質量%)を計算した。

・ $PVC = (W1 - W2) / W1 \times 100$

PVC：プリプレグ揮発分(質量%)

揮発分(質量%) = $PVC \times 100 / RC$

RC：プリプレグの樹脂含有率(質量%)。

【0121】

(5) プリプレグの厚み20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率

プリプレグを、2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に150℃迄温度を上昇させてゲル化、硬化させて板状の樹脂硬化物を作製する。硬化後、密着面と垂直な方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で200倍以上に拡大しプリプレグの上下面が視野内に納まるようにして写真撮影した。同様な操作により、断面写真の横方向の5ヵ所でポリ四フッ化エチレン樹脂板間の間隔を測定し、その平均値 ($n = 5$) をプリプレグの厚さとした。プリプレグの両面について、プリプレグの表面から、厚さの20%深さ位置にプリプレグの表面と平行な線を2本引く。次に、プリプレグの表面と上記線との間に存在する粒子の合計面積と、プリプレグの厚みに渡って存在する粒子の合計面積を求め、プリプレグの厚さ100%に対して、プリプレグの表面から20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率を計算した。ここで、微粒子の合計面積は、断面写真から粒子部分を削り抜き、その質量から換算して求めた。

10

【0122】

(6) 熱可塑性樹脂粒子の平均粒径の測定

粒子の平均粒径については、走査型電子顕微鏡などの顕微鏡にて粒子を1000倍以上に拡大し写真撮影し、無作為に粒子を選び、その粒子の外接する円の直径を粒径とし、その粒径の平均値 ($n = 50$) として求めた。

【0123】

(7) 炭素繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度測定

一方向プリプレグを、 $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]_{3s}$ 構成で、擬似等方的に24プライ積層し、オートクレーブにて、180℃の温度で2時間、圧力6 kg/cm²、昇温速度1.5℃/分で成形して擬似等方材（繊維強化複合材料）を作製した。この擬似等方材から、縦150mm×横100mm（厚み4.5mm）のサンプルを切り出し、SACMA SRM 2R-94に従い、サンプルの中心部に6.7 J/mmの落錘衝撃を与え、衝撃後圧縮強度を求めた。

20

【0124】

(実施例1)

混練装置で、20質量部のN、N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン（エポキシ樹脂 [A]）と80質量部のELM434（エポキシ樹脂 [B]）を混練した後、硬化剤 [C] であるセイカキュア-5を50質量部混練して、繊維強化複合材料用のエポキシ樹脂組成物を作製した。表1に、組成と割合を示す（表1中、数字は質量部を表す）。得られたエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて樹脂目付50 g/m²で離型紙上にコーティングし、樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムを、一方向に引き揃えた炭素繊維（目付200 g/m²）の両側に重ね合せてヒートロールを用い、温度100℃、気圧1気圧で加熱加圧しながらエポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸させプリプレグを得た。得られたプリプレグについて、上記の（4）に従いプリプレグ揮発分を測定した。また、得られたプリプレグを用い、上記の（2）繊維強化複合材料の0°引張強度測定と（3）ガラス転移温度の測定、および（7）繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度測定に記載のとおり実施して、繊維強化複合材料を得、0°引張強度とガラス転移温度、衝撃後圧縮強度測定を測定した。

30

【0125】

(比較例1)

混練装置で、100質量部のN、N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン（エポキシ樹脂 [A]）とセイカキュア-5（硬化剤 [C]）50質量部を混練して、繊維強化複合材料用のエポキシ樹脂組成物を作製した。表7に、組成と割合を示す（表7中、数字は質量部を表す）。得られたエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて樹脂目付50 g/m²で離型紙上にコーティングし、樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムを、一方向に引き揃えた炭素繊維（目付200 g/m²）の両側に重ね合せてヒートロールを用い、温度100℃、気圧1気圧で加熱加圧しながらエポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸させプリプレグを得た。得られたプリプレグを用い、上記の（2）繊維強化複合材料の0°引張強度測定に記載のとおり実施して繊維強化複合材料を得ようとしたところ、

40

50

繊維複合材料表面にひび割れが生じた。

【0126】

(実施例2～20、比較例2～7)

エポキシ樹脂と硬化剤の種類および配合量を、表1～3と7～8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、上記の(4)に従いプリプレグ揮発分を測定した。また、得られたプリプレグを用い、上記の(2)繊維強化複合材料の0°引張強度測定と(3)ガラス転移温度の測定、および(7)繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度測定に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得、0°引張強度とガラス転移温度、衝撃後圧縮強度測定を測定した。結果を表1～3と7～8に示す。

10

【0127】

(実施例21)

表3に示す種類と配合量で各エポキシ樹脂と、PES5003Pを配合して溶解させ、その後、硬化剤であるセイカキュアーSを混練して、炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を作製した。プリプレグは、実施例1と同様にして作製した。

【0128】

(実施例22)

混練装置で、40質量部のN、N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン(エポキシ樹脂[A])と60質量部のELM434、12質量部の“スミカエクセル(登録商標)”PES5003P(熱可塑性樹脂[E])を混練、溶解した後、セイカキュアーS(硬化剤[C])を40質量部混練して、熱可塑性樹脂粒子[D]を除く1次樹脂組成物を作製した。得られた1次樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて樹脂目付30g/m²で離型紙上にコーティングし、1次樹脂フィルムを作製した。この1次樹脂フィルムを一方方向に引き揃えた炭素繊維(目付200g/m²)の両側に重ね合わせてヒートロールを用い、100℃、1気圧で加熱加圧しながら繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を含浸させ、一次プリプレグを得た。次に、最終的な繊維強化複合材料用プリプレグのエポキシ樹脂組成が表3の配合量になるように、“トレパール(登録商標)”TN(熱可塑性樹脂粒子[D])を加えて調整した2次エポキシ樹脂組成物で、ナイフコーターを用いて樹脂目付20g/m²で離型紙上にコーティングし、2次樹脂フィルムを作製した。この2次樹脂フィルムを、一次プリプレグの両側に重ね合わせてヒートロールを用い、100℃、1気圧で加熱加圧しながら繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を含浸させ、目的のプリプレグを得た。得られたプリプレグについて、上記の(4)に従いプリプレグ揮発分を測定した。また、得られたプリプレグを用い、上記の(2)繊維強化複合材料の0°引張強度測定と(3)ガラス転移温度の測定、および(7)繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度測定に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得、0°引張強度とガラス転移温度、衝撃後圧縮強度測定を測定した。結果を表3に示す。

20

30

【0129】

(実施例23～56、比較例8～10、11～12)

エポキシ樹脂と硬化剤の種類および配合量を、表3～8に示すように変更したこと以外は、実施例22と同様にしてプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、上記の(4)に従いプリプレグ揮発分を測定した。また、得られたプリプレグを用い、上記の(2)繊維強化複合材料の0°引張強度測定と(3)ガラス転移温度の測定、および(7)繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度測定に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得、0°引張強度とガラス転移温度、衝撃後圧縮強度測定を測定した。結果を表3～8に示す。

40

【0130】

【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	実施例 9	実施例 10
エポキシ樹脂										
(エポキシ樹脂 [A])										
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン	20	25	30	40	50	60				
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン							25	50		
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン									25	50
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン										
・Ex-731										
・OPP-G										
・N-グリシジルカルバゾール										
(エポキシ樹脂 [B])										
・ELM434	80	75	70	60	50	40	75	50	75	50
・JER630										
・TETRAD-X										
・TG3DAS										
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)										
・EPON825										
・GOT										
・GAN										
・Ex-146										
熱可塑性樹脂粒子 [D]										
・トレパルトN										
・ポリアミド粒子A										
・オルガソール1002D										
熱可塑性樹脂 [E]										
・スミカエクスセルPES5003P										
・GAFONE3600P										
硬化剤 [C]										
・セイカキュア-S	50	50	50	45	45	45	50	45	50	45
・3,3'-DAS										
評価										
ガラス転移温度 (°C)	207	200	193	180	168	157	201	166	201	165
揮発分 (重量%)	0.5	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	0.7	1.0
引張強度 (MPa)	2650	2740	2850	2960	3020	2930	2740	2960	2710	2920
衝撃後圧縮強度 (MPa)	191	193	203	208	192	186	195	189	191.0	188
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【表 2】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
エポキシ樹脂										
(エポキシ樹脂 [A])										
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン	30	50	30	50	40	30	20	30	40	50
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン										
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン										
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン										
・Ex-731										
・OPP-G										
・N-グリシジルカルバゾール										
(エポキシ樹脂 [B])										
・ELM434					50	50	50	70	60	50
・JER630	70	50								
・TETRAD-X			70	50						
・TG3DAS										
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)										
・EPON825					10	20	30			
・GOT										
・GAN										
・Ex-146										
熱可塑性樹脂粒子 [D]										
・トレバールTN										
・ポリアミド粒子A										
・オルガソール1002D										
熱可塑性樹脂 [E]										
・スミカエクスルPES5003P										
・GAFONE3600P										
硬化剤 [C]										
・セイカキュア-S	55	50	55	50	50	50	50	50	45	45
・3,3'-DAS										
評価										
ガラス転移温度 (°C)	177	162	174	160	181	188	194	195	191	180
揮発分 (重量%)	1.0	1.6	1.1	1.1	0.6	0.5	0.5	0.6	0.7	1.3
引張強度 (MPa)	2950	2920	2840	2890	3060	2950	2930	2750	2880	2950
衝撃後圧縮強度 (MPa)	169.0	149	173	152	186	195	183	208.0	207	196.0
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【表 3】

【表 3】

	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	実施例 3 0
エポキシ樹脂										
(エポキシ樹脂 [A])										
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン	30	40	40	40	40	40	40	40	40	20
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン										
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン										
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン										
・Ex-731										
・OPP-G										
・N-グリシジルカルバゾール										
(エポキシ樹脂 [B])										
・ELM434	70	60	60	60	60	60	60	60		
・JER630										
・TETRAD-X										
・TG3DAS									50	50
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)										
・EPON825									10	30
・GOT										
・GAN										
・Ex-146										
熱可塑性樹脂粒子 [D]										
・トレパルトN		20	20	20	20	20	20		20	20
・ポリアミド粒子A							20			
・オルガソール1002D								20		
熱可塑性樹脂 [E]										
・スミカエセルPES5003P	16	12	10	16			12	12	12	12
・GAFONE3600P					10	16				
硬化剤 [C]										
・セイカキュア-S	45	45							50	50
・3,3'-DAS			45	45	45	45	45	45		
評価										
ガラス転移温度 (°C)	195	195	191	190	190	189	189	191	183	194
揮発分 (重量%)	0.9	1.2	0.8	0.9	0.8	1.0	1.1	0.9	0.9	0.7
引張強度 (MPa)	3160	3080	3060	3150	3010	3090	3070	3010	3220	3160
衝撃後圧縮強度 (MPa)	193	357	365	370	356	360	374	331	352	356
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	-	98	98	97	97	97	97	98	98	97

【0133】

10

20

30

40

50

【表 4】

【表 4】

実施例 3 1	実施例 3 2	実施例 3 3	実施例 3 4	実施例 3 5	実施例 3 6	実施例 3 7	実施例 3 8	実施例 3 9	実施例 4 0
エポキシ樹脂									
(エポキシ樹脂 [A])									
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン									
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン									
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン									
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン									
・Ex-731	5	10	20	30	30	20	30	40	
・OPP-G									30
・N-グリシジルカルバゾール									
(エポキシ樹脂 [B])									
・ELM434	60	60	60	50	40	80	70	60	70
・JER630									
・TETRAD-X									
・TG3DAS									
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)									
・EPON825	35	30	20	20	30				
・GOT									
・GAN									
・Ex-146									
熱可塑性樹脂粒子 [D]									
・トレバールTN	20	20	20	20	20	20	20	20	20
・ポリアミド粒子A									
・オルガソール1002D									
熱可塑性樹脂 [E]									
・スミカエセルPES5003P									
・GAFONE3600P									
硬化剤 [C]									
・セイカキュア-S	40	40	40	44	44	33	33	30	40
・3,3'-DAS									
評価									
ガラス転移温度 (°C)	198	191	181	183	176	184	182	169	172
揮発分 (重量%)	0.7	1.3	1.8	2.9	3.1	1.9	2.7	3.9	3.8
引張強度 (MPa)	2740	2830	2920	2940	2960	2760	2930	2980	3050
衝撃後圧縮強度 (MPa)	345.0	345	347	351	338	343	338	332	348
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	98.0	98	97	97	97	98	98	97	98

【表 5】

【表 5】

	実施例 4 1	実施例 4 2	実施例 4 3	実施例 4 4	実施例 4 5	実施例 4 6	実施例 4 7	実施例 4 8	実施例 4 9	実施例 5 0
エポキシ樹脂										
(エポキシ樹脂 [A])										
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン										
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン										
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン										
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン										
・Ex-731		30	30	30	30	30	30	30	30	30
・OPP-G										
・N-グリシジルカルバゾール	30									
(エポキシ樹脂 [B])										
・ELM434	70			70	70	70	70	70	70	70
・JER630		70								
・TETRAD-X			70							
・TG3DAS										
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)										
・EPON825										
・GOT										
・GAN										
・Ex-146										
熱可塑性樹脂粒子 [D]										
・トレバールTN	20	20	20	20	20	20	10	30	20	
・ポリアミド粒子A										
・オルガソール1002D										20
熱可塑性樹脂 [E]										
・スミカエクスルPES5003P				10	20	30	10	10	10	10
・GAFONE3600P										
硬化剤 [C]										
・セイカキュア-S	40	45	45	40	40	40	40	40	40	40
・3,3'-DAS										
評価										
ガラス転移温度 (°C)	193	176	175	184	184	185	184	181	181	182
揮発分 (重量%)	1.3	3.5	3.4	2.5	2.4	2.4	2.5	2.4	2.4	2.5
引張強度 (MPa)	2990	2850	2860	3050	3150	3220	3040	3010	3040	3010
衝撃後圧縮強度 (MPa)	335	316	318	347	353	365	317	367	378	315
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	97	97	97	97	98	98	97	98	98	97

【0135】

10

20

30

40

50

【表 6】

	実施例 5 1	実施例 5 2	実施例 5 3	実施例 5 4	実施例 5 5	実施例 5 6
エポキシ樹脂						
(エポキシ樹脂 [A])						
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン						
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ) アニリン						
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ) アニリン						
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン						
・Ex-731	30	30	30	30	30	30
・OPP-G						
・N-グリシジルカルバゾール						
(エポキシ樹脂 [B])						
・ELM434	70	70	70	70	70	70
・JER630						
・TETRAD-X						
・TG3DAS						
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)						
・EPON825						
・GOT						
・GAN						
・Ex-146						
熱可塑性樹脂粒子 [D]						
・トレバールTN	20	20	20	20		
・ポリアミド粒子A					20	
・オルガソール1002D						20
熱可塑性樹脂 [E]						
・スミカエクスセルPES5003P	10	30				
・GAFONE3600P			10	30	10	10
硬化剤 [C]						
・セイカキュア-S						
・3,3'-DAS	40	40	40	40	40	40
評価						
ガラス転移温度 (°C)	180	181	178	179	176	176
揮発分 (重量%)	2.1	2.2	2.7	2.5	2.4	2.8
引張強度 (MPa)	2890	3110	2920	2960	2970	2940
衝撃後圧縮強度 (MPa)	355	370	340	361	376	330
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	97	98	97	98	97	97

【0136】

【表 7】

	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
エポキシ樹脂							
(エポキシ樹脂 [A])							
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン	100			30			
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン							
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン							
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン							
・Ex-731							
・OPP-G							
・N-グリシジルカルバゾール							
(エポキシ樹脂 [B])							
・ELM434		100	70				
・JER630				60	60	60	60
・TETRAD-X							
・TG3DAS							
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)							
・EPON825			30	70			
・GOT				40			
・GAN					40		
・Ex-146							40
熱可塑性樹脂粒子 [D]							
・トレバールTN							
・ポリアミド粒子A							
・オルガソール1002D							
熱可塑性樹脂 [E]							
・スミカエセルPES5003P							
・GAFONE3600P							
硬化剤 [C]							
・セイカキュア-S	50	50	45	35	55	55	60
・3,3'-DAS							
評価							
ガラス転移温度 (°C)	-	271	210	145	172	178	161
揮発分 (重量%)	-	0.4	0.4	0.8	5.2	5.9	6.8
引張強度 (MPa)	-	2060	2320	2810	2830	2740	2810
衝撃後圧縮強度 (MPa)	-	190	172	152	173	165	162
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	-	-	-	-	-	-	-

【0137】

10

20

30

40

【表 8】

【表 8】

	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
エポキシ樹脂					
(エポキシ樹脂 [A])					
・N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン					
・N,N-ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン					
・N,N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン					
・N,N-ジグリシジル-3-フェノキシアニリン					
・EX-731		2	2	30	10
・OPP-G					
・N-グリシジルカルバゾール					
(エポキシ樹脂 [B])					
・ELM434	100	98	60	30	90
・JER630					
・TETRAD-X					
・TG3DAS					
([A], [B] 以外のエポキシ樹脂)					
・EPON825			38	40	
・GOT					
・GAN					
・EX-146					
熱可塑性樹脂粒子 [D]					
・トレバールTN	20	20	20	20	20
・ポリアミド粒子A					
・オルガソール1002D					
熱可塑性樹脂 [E]					
・スミカエクスセルPES5003P					
・GAFONE3600P					
硬化剤 [C]					
・セイカキュア-S	45	40	40	34	45
・3,3'-DAS					
評価					
ガラス転移温度 (°C)	268	258	195	158	232
揮発分 (重量%)	0.4	0.5	0.5	3.2	0.6
引張強度 (MPa)	2180	2240	2320	2680	2450
衝撃後圧縮強度 (MPa)	367	364	353	309	361
20%の深さの範囲に存在する粒子の存在率	98.0	98	97	97	97

【0138】

実施例1～56と比較例1～12との対比により、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるプリプレグは揮発分が少なく、また、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料は高い耐熱性と、低温下での高い強度特性を備えていることが分かる。

【0139】

また、実施例3、4と比較例3～6との対比により、本発明は、特異的に揮発分が少なく、低温下での優れた強度特性を達成することができることがわかる。

【0140】

さらには、実施例21～56は、低温下での優れた強度特性に加えて高い衝撃後圧縮強度を実現し、高度な耐衝撃性と低温下での力学特性を両立していることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明によれば、揮発分が少なく、硬化したときの耐熱性が高いエポキシ樹脂組成物が得られる。さらにはかかるエポキシ樹脂組成物により得られる繊維強化複合材料は、低温下などのより厳しい使用環境での機械強度に優れるため特に構造材料に好適に用いられる。例えば、航空宇宙用途では主翼、尾翼およびフロアビーム等の航空機一次構造材用途、

10

20

30

40

50

フラップ、エルロン、カウル、フェアリングおよび内装材等の二次構造材用途、ロケットモーターケースおよび人工衛星構造材用途等に好適に用いられる。また一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブシャフト、板バネ、風車ブレード、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、補強筋、および補修補強材料等の土木・建築材料用途等に好適に用いられる。さらにスポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニス、バトミントンおよびスカッシュ等のラケット用途、ホッケー等のスティック用途、およびスキーポール用途等に好適に用いられる。

フロントページの続き

- (72)発明者 中谷 仁郎
滋賀県守山市勝部6丁目1番1号 東レ・ファインケミカル株式会社守山事業場内
- (72)発明者 小野 幸太郎
滋賀県守山市勝部6丁目1番1号 東レ・ファインケミカル株式会社守山事業場内
- (72)発明者 石川 学哉
滋賀県守山市勝部6丁目1番1号 東レ・ファインケミカル株式会社守山事業場内

審査官 川上 智昭

- (56)参考文献 国際公開第2010/047244 (WO, A1)
特開2006-265458 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G59/00, C08L63/00, C08J5/24,
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII),
JSTPatM