(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3591599号
(P3591599)
(45)発行日　平成16年11月24日(2004.11.24)　(24)登録日　平成16年9月3日(2004.9.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08G 59/24	C08G 59/24	
C08G 59/28	C08G 59/28	
C08G 59/40	C08G 59/40	
C08J 5/04	C08J 5/04	CFC
C08L 63/00	C08L 63/00	

請求項の数 3　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-256075
(22)出願日　平成6年9月27日(1994.9.27)
(65)公開番号　特開平8-92350
(43)公開日　平成8年4月9日(1996.4.9)
審査請求日　平成13年9月26日(2001.9.26)

(73)特許権者　000004444
新日本石油株式会社
東京都港区西新橋１丁目３番１２号
(74)代理人　100086287
弁理士　伊東　哲也
(72)発明者　大島　昭夫
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地日本石油株式会社中央技術研究所内
(72)発明者　福田　欣弘
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地日本石油株式会社中央技術研究所内

審査官　加賀　直人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合材料用樹脂組成物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

以下の樹脂成分（Ａ）～（Ｄ）の樹脂温度が９０℃以下になってから硬化剤成分（Ｅ）を添加し、該硬化剤成分（Ｅ）を混合する際に真空脱気することを特徴とする複合材料用樹脂組成物の製造方法。

（Ａ）ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂　５～１５重量部

（Ｂ）フェノールノボラック型エポキシ樹脂　５０～７０重量部

（Ｃ）３官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂　７～２５重量部

（Ｄ）フェノキシ樹脂　５～１５重量部および

（Ｅ）４，４′－ジアミノジフェニルスルホンを前記（Ａ）～（Ｄ）の総量１００重量部に対して２５～４５重量部。

【請求項２】

粒径０．０１～２０μｍの粉末粒子が前記成分（Ｅ）の４，４′－ジアミノジフェニルスルホン全体の６５重量％以上を占める、請求項１に記載の複合材料用樹脂組成物の製造方法。

【請求項３】

前記成分（Ｅ）の４，４′－ジアミノジフェニルスルホンを添加する前に、前記成分（Ａ）のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、前記成分（Ｂ）のフェノールノボラック型エポキシ樹脂および前記成分（Ｄ）のフェノキシ樹脂を加熱混合する、請求項１または２に記載の複合材料用樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は複合材料用樹脂組成物の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
炭素繊維、ガラス繊維等を補強材とする複合材料はゴルフシャフト、釣竿、テニスラケット等のスポーツ・レジャー用品、航空機関係、印刷インキ用ロール、圧力容器等の工業材料および医療関係等に使用されている。
【０００３】
さらに、近年においては、かかる複合材料が工業材料部品に使用されることが多くなってきた。
【０００４】
繊維強化プラスチック（ＦＲＰ）、炭素繊維強化プラスチック（ＣＦＲＰ）などの複合材料は炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維等の強化繊維基材にマトリックス樹脂を含浸してプリプレグとなし、これらを積層して適当な温度で硬化させることにより得られる。
【０００５】
ＣＦＲＰのマトリックス樹脂としては炭素繊維に対する接着性に優れるエポキシ樹脂が採用されている。しかしながら従来より主に用いられているビスフェノールＡ型エポキシ樹脂は耐熱性に劣り、さらにコンポジット物性、特に層間剪断強度（ＩＬＳＳ）が低いという欠点を有している。一方、多官能のエポキシ樹脂は耐熱性が高いが樹脂組成物を製造する場合、その反応性が高いため、得られた樹脂組成物の品質および配合時の安全性に問題がある。更に、多官能エポキシ樹脂が主成分の場合には強化繊維に含浸して得られる中間材はタックが強く、取扱いが悪く、しかも、硬化剤のジアミノジフェニルスルホンが樹脂に溶解しているため貯蔵安定性が劣る。また、中間材を成形する際に、加熱時の粘度が著しく低いため、樹脂が漏洩したり、流動したりするため、得られる成形体の精度に問題を生ずる。成形時の粘度をコントロールするため、ジアミノジフェニルスルホンとともに、ジシアンジアミドおよびその促進剤を添加する方法（特開昭５９－２０７９２０）がみられるが、得られた硬化物の耐湿性が低下する。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明はこれらの欠点を解決するため、樹脂組成物の製造が安全で、樹脂組成物を強化繊維に含浸して得られる中間材の貯蔵安定性が優れ、さらにこれらを成形する場合には成形性が優れ、得られた成形物の耐湿性が優れたものを提供するものである。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
すなわち、本発明は、以下の樹脂成分（Ａ）～（Ｄ）の樹脂温度が９０℃以下になってから硬化剤成分（Ｅ）を添加し、該硬化剤成分（Ｅ）を混合する際に真空脱気することを特徴とする複合材料用樹脂組成物の製造方法に関する。
（Ａ）ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂　５～１５重量部
（Ｂ）フェノールノボラック型エポキシ樹脂　５０～７０重量部
（Ｃ）３官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂　７～２５重量部
（Ｄ）フェノキシ樹脂　５～１５重量部および
（Ｅ）４，４′－ジアミノジフェニルスルホンを前記（Ａ）～（Ｄ）の総量１００重量部に対して２５～４５重量部。
【０００８】
以下、本発明の内容をより詳細に説明する。
【０００９】
本発明において用いられる成分（Ａ）の配合割合は５～１５重量部であることが好ましく

、より好ましくは７～１２重量部である。成分（Ａ）が５重量部より少ないと複合材料用樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて炭素繊維等の繊維束への含浸が困難となる。一方、１５重量部より多くなると、複合材料としての耐熱性が不十分となる。

【００１０】

成分（Ｂ）の配合割合は５０～７０重量部であることが好ましく、より好ましくは５５～６５重量部である。成分（Ｂ）が５０重量部より少ないと複合材料用樹脂組成物の粘度が低くなりすぎて、成形が困難となる。一方、７０重量部より多くなると、複合材料としての耐熱性が不十分となる。

【００１１】

成分（Ｃ）の配合割合は７～２５重量部であることが好ましく、より好ましくは１５～２０重量部である。成分（Ｃ）が１７重量部より少ないと複合材料としての耐熱性が不十分であり、一方、２５重量部より多くなると、複合材料用樹脂組成物の粘度が低くなりすぎて成形性が困難となる。

【００１２】

成分（Ｄ）の配合割合は５～１５重量部であることが好ましく、より好ましくは７～１２重量部である。成分（Ｄ）が５重量部より少ないと複合材料としての靭性が不十分であり、一方、１５重量部より多くなると、複合材料用樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて炭素繊維等の繊維束への含浸が困難となり、さらに複合材料としての耐熱性が不十分となる。

【００１３】

本発明において硬化剤として用いられる成分（Ｅ）の配合割合は成分（Ａ）～成分（Ｄ）の総重量１００重量部に対して、２５～４５重量部であることが好ましく、より好ましくは３０～４０重量部である。成分（Ｅ）が２５重量部より少ないと複合材料としての耐熱性が不十分であり、一方、４５重量部より多くなると、炭素繊維等の繊維束への含浸が困難となる。

【００１４】

本発明における成分（Ａ）のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の例としてはエポトートＹＤＦ－１７０（東都化成社製）、エピコート８０７（油化シェルエポキシ社製）、エピクロン８３０（大日本インキ化学工業社製）等が挙げられる。成分（Ｂ）のフェノールノボラック型エポキシ樹脂の例としてはエピコート１５２，エピコート１５４（以上油化シェルエポキシ社製）、ダウエポキシＤＥＮ４３１，ダウエポキシＤＥＮ４３８，ダウエポキシＤＥＮ４３９（以上ダウケミカル社製）、エポトートＹＤＰＮ６３８、エポトートＹＤＰＮ６０１、エポトートＹＤＰＮ６０２（以上東都化成社製）、アラルダイトＥＰＮ１１３８（チバ－ガイギー社製）等が挙げられる。

【００１５】

成分（Ｃ）の３官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂の例としてはスミエポキシＥＬＭ１００、スミエポキシＥＬＭ１２０（以上住友化学工業社製）等がある。

【００１６】

成分（Ｄ）のフェノキシ樹脂の例としてはフェノトートＹＰ－５０（東都化成社製）、スミエポキシＥＳＰ－５０（住友化学工業社製）、エピコートＯＬ－５３（油化シェルエポキシ社製）等が挙げられる。

【００１７】

成分（Ｅ）のジアミノジフェニルスルホンとしては４，４′－ジアミノジフェニルスルホンおよび３，３′－ジアミノジフェニルスルホンのいずれも使用できる。これらは室温で粉末状であり、粒径の上限が２０μｍ以下、好ましくは１７μｍ以下、より好ましくは１２μｍ以下のものでかつ粒径の下限が０．０１μｍ以上、好ましくは０．１μｍ以上、より好ましくは１μｍ以上の粉末粒子が全体の粉末粒子に占める割合が６５重量％以上、好ましくは７０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上の粒径分布であると均一な硬化物が得られ好ましい。

本発明の複合材料用樹脂組成物においては、その性能を損なわない範囲で他のエポキシ樹脂、靭性付与樹脂、フィラー、着色剤等を配合することができる。

【００１８】
本発明の樹脂組成物に所望に応じて含有することのできるその他のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ｏ－クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、トリグリシジルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂などを挙げることができる。
【００１９】
本発明の樹脂組成物に所望に応じて含有することのできる靭性付与樹脂としては反応性エラストマー、ハイカーＣＴＢＮ変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ニトリルゴム添加エポキシ樹脂、架橋アクリルゴム微粒子添加エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、熱可塑性エラストマー添加エポキシ樹脂などを挙げることができる。
【００２０】
本発明の樹脂組成物に所望に応じて含有することのできるフィラーとしてはマイカ、アルミナ、タルク、微粉状シリカ、亜鉛末、アルミニウム粉などが挙げられる。
【００２１】
本発明の樹脂組成物に所望に応じて含有することのできる着色剤としては有機顔料ではアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン系顔料など、無機顔料では二硫化チタン、硫化クロム、コバルトブルー、硫化鉄などが挙げられる。
【００２２】
また、成分（Ｅ）の硬化剤の他、必要に応じ他の硬化剤、硬化促進剤を配合することができる。成分（Ｅ）以外に配合できる硬化剤としてジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）など、成分（Ｅ）以外に配合できる硬化促進剤として三フッ化ほう素のモノメチルアミン錯体などのBF_3　錯体、３－（３，４ジクロロフェニル）－１，１ジメチルウレア（ＤＣＭＵ）、３－（４クロロフェニル）－１，１ジメチルウレアなどが挙げられる。
【００２３】
本発明による樹脂組成物の製造方法は特に制限はないが、例えば、樹脂成分（Ａ）、（Ｂ）および（Ｄ）を１８０～２１０℃で加熱混合後、冷却あるいは自然放熱によって１００℃以下に温度が低下した後、成分（Ｃ）を添加し、その後、樹脂温度が９０℃以下になってから硬化剤成分（Ｅ）を添加する方法が好ましく用いられる。また、該硬化剤成分（Ｅ）を混合する場合は、成形後のボイドの発生を少なくする目的で撹拌しながら真空脱気する方法が好ましく採用される。この方法によれば、成分（Ｅ）は樹脂組成中に均一に分散した系となり、貯蔵安定性に優れる。なお、樹脂温度が９０℃より高い温度で硬化剤成分（Ｅ）を添加、混合すると硬化剤成分（Ｅ）の一部が樹脂に溶解し、樹脂と硬化剤が反応しやすくなり、該樹脂組成物に強化繊維を含浸させてできる複合材料用中間材の貯蔵安定性が著しく損なわれる。
【００２４】
成分（Ｂ）の代わりに４官能のテトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂を主成分として１３５℃でジフェニルジアミノスルホンを溶解すると混合時の急激な反応のため安全性に問題があり、成形時のボイドの除去も十分でなく、さらに他の樹脂と混合した場合は成形物の耐湿性や樹脂組成物の貯蔵安定性が低下するので好ましくない。
【００２５】
本発明においては前記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）および（Ｅ）を含有する樹脂組成物を強化繊維に含浸させ複合材料用中間材（プリプレグ）とする。
【００２６】
強化繊維としては特に限定されず複合材料の強化繊維として用いられる全ての繊維を用いることができる。例えば炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維および表面処理した有機繊維等でありかつ、これらのうちから選ばれる２種類以上をハイブリッド構造とした繊維を用いることができるが、特に、炭素繊維を強化繊維として用いた場合、軽量で高剛性の成形物が得られるため好ましく用いられる。
【００２７】
強化繊維プリプレグの形態は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

例えば、一方向材、織物、組み紐状組織り、不織布等が挙げられる。本発明における強化繊維に樹脂組成物を含浸させる方法としては特に制限はないが樹脂組成物を通常６０～９０℃に加温して強化繊維に含浸させるいわゆるホットメルト法が好ましく採用される。

【００２８】

このようにして製造された中間材の樹脂組成物の含量は強化繊維と樹脂組成物の総量に対して通常２５～５０重量％、好ましくは３０～４５重量％である。

【００２９】

中間材は最終的に複合材料に成形される。例えば中間材を積層して、オートクレーブ中または加圧プレス等により通常１５０～２００℃で３０分～３時間、加熱硬化させることにより複合材料とすることができる。得られた複合材料は硬化剤成分（Ｅ）が分散系であるにもかかわらず、品質が安定で、しかも均一でボイドの少ないものが得られる。

【００３０】

これらの用途の一例として印刷インキ用ロール、自転車パイプ、圧力容器等が挙げられる。中でも印刷インキ用のＣＦＲＰ製ゴム被覆ロールには本発明の複合材料が適している。すなわち、近年、従来のスチール製ロールと比べ、軽量で作業性が良好であるため、ＣＦＲＰ製ゴム被覆ロールがスチール製ロールの代替として急速に利用されつつある。従来の２５０°Ｆ硬化エポキシ樹脂系のＣＦＲＰ製ロールでは未加硫ゴムをＣＦＲＰ管に巻き付け、１５０℃のスチーム加熱下に加硫する際、熱の影響のためロールに変形を生じたり、高温の水分の影響のため、一部に腫れやはがれを生じたりする。それに対し、本発明により得られたＣＦＲＰロールでは１５０℃における耐熱性はもちろんのこと、スチームの影響も少ないため、寸法精度の優れたＣＦＲＰ製印刷インキ用のゴム被覆ロールが得られる。

【００３１】

【発明の効果】

本発明の複合材料用樹脂組成物は従来のプリプレグ用エポキシ樹脂では達成し得なかった製造時の混合安全性のため、真空脱気により樹脂中の気泡を十分に抜くことができる。また、強化繊維に該樹脂組成物を含浸して得られる複合材料中間材は貯蔵安全性がよく、パイプ等の成形性に優れ、得られた成形物の耐湿性が優れている。該複合材料中間材から得られた複合材料にはボイドが少なく、しかも耐水性の優れたものが得られる。

【００３２】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００３３】

実施例１

（複合材料用樹脂組成物の製造）

樹脂成分（Ａ）としてエポトートＹＤＦ１７０（東都化成社製）１０重量部、樹脂成分（Ｂ）としてエポトートＹＤＰＮ６３８（東都化成社製）７０重量部および樹脂成分（Ｄ）としてフェノトートＹＰ５０（東都化成社製）１０重量部を２００℃で１．５時間混合後、温度を１２０℃に下げ、樹脂成分（Ｃ）としてスミエポキシＥＬＭ１００（住友化学工業社製）を２０重量部を添加混合した。さらに温度を９０℃に下げた後、硬化剤成分（Ｅ）として、アミキュアＳ粉砕品（住友化学工業社製）４０重量部を添加し、真空脱気を２０分続けた。その後、樹脂を抜き出し、冷却した。

【００３４】

（複合材料用中間材の製造）

得られたエポキシ樹脂組成物を引張弾性率２３ｔ／ｍｍ^2　，引張強度３５０ｋｇｆ／ｍｍ^2　の炭素繊維に含浸し、一方向プリプレグを作製した。（Ｖｆは６０ｖｏｌ％）。得られた一方向プリプレグは室温で一週間放置してもタックおよびドレープの変化がわずかなため、積層時の取扱いがよかった。

【００３５】

（複合材料の製造）
得られた中間材を長さ３０ｃｍ、幅１５ｃｍに裁断して、繊維方向が同一方向になるように積層して、オートクレーブで成形し、ＣＦＲＰ板を作成した。得られた成形物の断面をＸ線マイクロアナライザーによる面分析をしたところ、ジアミノジフェニルスルホンが分散系にもかかわらず、層状に局在することなく、均一に硬化していることを確認した。
【００３６】
（複合材料の耐湿性評価）
得られた中間材を長さ３０ｃｍ、幅１５ｃｍに裁断して、繊維方向が同一方向になるように積層して、オートクレーブで成形し、ＣＦＲＰ板を作成した。この硬化板から切断機を用いて、長さ６０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ３ｍｍの試験片を得た。これを１５０℃のスチーム内に１０時間、放置した。重量増加は２．０ｗｔ％であり、耐湿性は良好であった。
【００３７】
比較例１
（複合材料用樹脂組成物の製造）
４官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂であるエポトートＹＨ４３４（東都化成社製）７０重量部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるエポトートＹＤＰＮ６３８（東都化成社製）１５重量部、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂であるエピコート１００２（油化シェルエポキシ社製）１０重量部を混合して１３０℃で溶解した。この混合物を８５℃まで温度を下げた後、硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン３０重量部、ジシアンジアミド１．５重量部をビスフェノールＡ型エポキシ樹脂であるエピコート８２８（油化シェルエポキシ社製）３重量部と、３本ロールを用いて混練したものおよびジシアンジアミドの硬化促進剤として３（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア１．５重量部をビスフェノールＡ型エポキシ樹脂であるエピコート８２８（油化シェルエポキシ社製）３重量部とを３本ロールを用いて混練したものを添加し、撹拌しながらよく分散した。
【００３８】
（複合材料用中間材の製造）
得られたエポキシ樹脂組成物を引張弾性率２３ｔ／ｍｍ^2　、引張強度３５０ｋｇｆ／ｍｍ^2　の炭素繊維に含浸し、一方向プリプレグを作製した。（Ｖｆは６０ｖｏｌ％）。
【００３９】
（複合材料の製造）
得られた中間材を長さ３０ｃｍ、幅１５ｃｍに裁断して、繊維方向が同一方向になるように積層して、オートクレーブで成形し、ＣＦＲＰ板を作成した。得られた成形物の断面をＸ線マイクロアナライザーによる面分析をしたところ、ジアミノジフェニルスルホンが、層状に局在した状態で硬化していることを確認した。
【００４０】
（複合材料の耐湿性評価）
得られた中間材を長さ３０ｃｍ、幅１５ｃｍに裁断して、繊維方向が同一方向になるように積層して、オートクレーブで成形し、ＣＦＲＰ板を作成した。この硬化板から切断機を用いて、長さ６０ｍｍ、幅１０ｍｍ、厚さ３ｍｍの試験片を得た。これを１５０℃のスチーム内に１０時間、放置した。重量増加は５．５ｗｔ％であり、耐湿性は良くなかった。
【００４１】
比較例２
（複合材料用樹脂組成物の製造）
４官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂であるエポトートＹＨ４３４（東都化成社製）７０重量部を１３５℃に加熱し、そこへ硬化剤としてジフェニルジアミノスルホン３０重量部および硬化促進剤として三フッ化ほう素のモノメチルアミン錯体０．５重量部を急激な重合が発生するのを避けるためすばやく添加し、約１０分間という通常より短い時間で脱気しながら加熱、撹拌した後、抜き出しすぐに冷凍保存した。
【００４２】

（複合材料用中間材の製造）
得られたエポキシ樹脂組成物を引張弾性率２３ｔ／ｍｍ^2　、引張強度３５０ｋｇｆ／ｍｍ^2　の炭素繊維に含浸し、一方向プリプレグを作製した。（Ｖｆは６０ｖｏｌ％）。得られた一方向プリプレグはタックが強く、積層時の取扱いが悪かった。また、室温に一週間放置した一方向プリプレグは硬化が進み、パイプ等の巻き付けが困難なほど、ドレープ性が低下した。

【００４３】
（複合材料の製造）
得られた中間材を長さ３０ｃｍ、幅１５ｃｍに裁断して、繊維方向が同一方向になるように積層して、オートクレーブで成形し、ＣＦＲＰ板を作成した。得られた成形物の断面をＸ線マイクロアナライザーによる面分析をしたところ、多数のボイドが発生しているのを確認した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] FI
// Ｃ０８Ｌ 63:00 Ｃ０８Ｌ 63:00

(56)参考文献 特開昭５９－２１７７２１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１４１０３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－００１７２１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－００１７１９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０８２３９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４５９４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08G 59/00-59/72
C08J 5/04-5/10
C08L 63/00-63/10