



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 5/24	A1	(11) 国際公開番号 WO96/17006
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP95/02474 1995年12月4日(04.12.95)	(43) 国際公開日 1996年6月6日(06.06.96)
(30) 優先権データ 特願平6/329588	1994年12月2日(02.12.94) JP	(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)	添付公開書類	国際調査報告書
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大背戸浩樹(OOSEDŌ, Hiroki)[JP/JP] 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1456番地 瀬戸原 Ehime, (JP) 尾崎 篤(OZAKI, Atsushi)[JP/JP] 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1415番地6号 Ehime, (JP) 永田秀夫(NAGATA, Hideo)[JP/JP] 〒520 滋賀県大津市園山2丁目3番1号 Shiga, (JP)		

(54) Title : PREPREG AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract

A prepreg giving a cured product exhibiting a lowered water adsorption comprising reinforcing fibers and a matrix resin comprising an epoxy resin of a specific composition, a curing agent of a specific structure, and a highly heat-resistant thermoplastic resin; a prepreg improved in interlaminar strength comprising reinforcing fibers and a matrix resin comprising an epoxy resin of a specific composition, a curing agent of a specific structure, and a highly heat-resistant thermoplastic resin; a prepreg improved in interlaminar strength and giving a cured product exhibiting a lowered water absorption, comprising reinforcing fibers and a matrix resin comprising an epoxy resin of a specific composition, a curing agent of a specific structure, and a highly heat-resistant thermoplastic resin; and a product prepared by curing the prepreg which is satisfactory in both impact resistance (residual compressive strength after impacting) and characteristics in a wet-heat atmosphere (compressive strength of perforated plate under the circumstances of high temperature and humidity), both properties having been conflicting with each other in the prior art.

(57) 要約

本明細書は、強化繊維と特定組成のエポキシ樹脂、特定構造の硬化剤および高耐熱性の熱可塑性樹脂が配合されてなるマトリックス樹脂を含むプリプレグであって、その硬化物の吸水率が低いプリプレグに関する発明を開示する。

また本明細書は、強化繊維と特定組成のエポキシ樹脂、特定構造の硬化剤および高耐熱性の熱可塑性樹脂が配合されてなるマトリックス樹脂を含み、かつ層間強化されたプリプレグを開示する。

また本明細書は、強化繊維と特定組成のエポキシ樹脂、特定構造の硬化剤および高耐熱性の熱可塑性樹脂が配合されてなるマトリックス樹脂を含み、かつ層間強化されたプリプレグであって、その硬化物の吸水率が低いプリプレグに関する発明を開示する。

かかるプリプレグを硬化して得られる、従来トレードオフの関係にあった耐衝撃性（衝撃後残存圧縮強度）と湿熱時特性（高温高湿時の有孔板圧縮強度）を同時に高いレベルで充たす硬化物に関する発明をも開示するものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レスト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スードン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルガニア・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TG	チヤード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	タジキスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TT	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリー	MW	モラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴー	JP	日本	MX	メキシコ	UA	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン				

明細書

プリプレグおよび纖維強化複合材料

5

技術分野

本発明は、纖維強化複合材料成形用のプリプレグおよびそのプリプレグから成形された纖維強化複合材料に関する。詳しくは、圧縮系の機械特性に優れ、構造材料として好適な纖維強化複合材料を与えるプリプレグおよびそれから得られる纖維強化複合材料に関する。

10

背景技術

強化纖維とマトリックス樹脂からなるポリマー基複合材料は、軽量で優れた機械特性を有するために、スポーツ用品用途、航空宇宙用途、一般産業用途等に広く用いられている。纖維強化複合材料の製造には、各種の方法が用いられているが、強化纖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基材であるプリプレグを用いる方法が広く用いられている。この方法では、通常、プリプレグを複数枚積層した後、加熱することによって複合材料の成形物が得られる。

15

プリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂がともに使用されるが、ほとんどの場合、取扱い性の優れる熱硬化性樹脂が用いられ、そのなかでもエポキシ樹脂が最も多く使用されている。また、マレイミド樹脂、シアネート樹脂およびこれらを組合せたものもよく使用されている。

20

また、一般にポリマー系の材料は、高温および/または高湿条件下で強度や弾性率が低下する。したがって、ポリマーをマトリックスとする纖維強化複合材料の強度などの物性も、高温あるいは高湿条件下で低下しやすい。しかし、複合材料を航空機、車両、船舶などの構造材料として適用する場合は、高温および/または高湿条件下でも物性を十分保持することが要求される。

25

纖維強化複合材料を構造材料として用いる場合、圧縮強度は、特に重要な物性

である。圧縮強度の測定には、無孔板、有孔板、円筒などの試験片を用いて行われるが、実際の使用においては、ボルト穴を設けた板材の形にすることが多いため、特に有孔板の圧縮強度、なかでも高温、高湿条件での強度が重要になる。

しかし、従来のポリマー基複合材料では、軽量という利点を有するものの、高温あるいは高湿条件下での圧縮強度が十分でないことがあり、適用可能な用途が制限されることがあった。

高温、高湿条件での圧縮強度を向上させるには、樹脂の弾性率を向上させることが有効であり、さらには高温、高湿条件での弾性率低下を抑制することが重要と考えられる。そして樹脂弾性率を向上させるにはエポキシ樹脂を高架橋密度とすること、高温、高湿条件での弾性率低下の抑制には吸水率の低減や耐熱骨格の導入といった手段が提案されてきた。

耐衝撃性、耐熱性、耐水性のバランスのとれたプリプレグ用の樹脂組成物として特開昭62-297316号公報、特開昭62-297312号公報ではトリグリシジルアミノフェノール骨格を有するエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン（以下DDSと略記する）、ポリエーテルスルホン（以下PESと略記する）ないしはポリエーテルイミド（以下PEIと略記する）を配合した樹脂組成物が開示されている。

しかし、耐熱性についてはガラス転移点で、耐水性については吸水率で別個に評価されており、トリグリシジルアミノフェノール骨格を有するエポキシ樹脂の高温高湿時の物性低下が大きいという点に対して何らの解決もなされていない。

また、吸湿により低下するエポキシ樹脂硬化物の物性低下を押さえるために、吸湿性を減少させるジアミン硬化剤とそのエポキシ樹脂配合物について特開昭59-215314号公報、特開昭59-215315号公報、特開昭60-67526号公報に開示されている。ここで発明された特殊なジアミン硬化剤を用いれば、高温高湿時にも高い物性を保持することが開示されており、非層間強化タイプのプリプレグとしては高い耐衝撃性を有している。

しかし、実際のプリプレグに適用する場合を想定すると、ここで発明が開示されている特殊な硬化剤は反応点（アミン水素）の数に対して分子量が大きいため、十分な物性を得ようとすると従来の硬化剤に比較してエポキシ樹脂に対する配合

量が多く必要となる。このため配合物の粘度が高くなり、結果として樹脂設計の自由度が大きく制限される。例えば、高度な耐衝撃性が要求される場合に熱可塑性樹脂の配合あるいは層間強化技術による耐衝撃性改良を試みると樹脂粘度が増加してしまうため、かかる技術の適用は実質的に不可能と考えられ、耐衝撃性としては開示されているレベル以上に改善することは困難であった。

耐熱性と樹脂の硬化時の流動特性に優れた樹脂組成物として、特公平7-78138号公報には、エポキシ樹脂に3, 3'-DDSとTgが100°C以上の熱可塑性樹脂を配合することが記載されており、特に耐熱性を重視する場合にはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（以下TGDDMと略記する）を全エポキシ樹脂中の50～80%配合することが好ましいことが記載されている。ここで開示されている発明の主体は4, 4'-DDSに代えて、エポキシ樹脂への溶解性が高く、また反応性が高い3, 3'-DDSを使用することにより、硬化時の昇温過程でエポキシ樹脂との反応を早く進めることができ最低粘度を高く保つ効果が見出したことがある。

このように3, 3'-DDSでエポキシ樹脂を硬化すると、開示されているよう耐熱性の高い硬化物となる反面、樹脂韌性は低下しそれに伴い耐衝撃性も低下しているが上記発明においては、この点に対して何らの解決もなされていない。

耐衝撃性の優れたプリプレグとして、特公平6-94515号公報では熱硬化性樹脂からなるベース樹脂に熱可塑性樹脂微粒子を添加するいわゆる粒子層間強化技術が開示されている。熱硬化性樹脂のベース樹脂としては実施例中にTGDDMがエポキシ樹脂中の90%、エポキシ基に対してモル数が0.175倍の4, 4'-DDS、熱可塑性樹脂としてPESが10%という組成が開示されている。ここで開示されている発明の主体は積層板において、衝撃下最も応力が集中する層間部を熱可塑性樹脂の添加により選択的に高韌性化する技術にあり、耐衝撃性については開示されているが、圧縮強度の改良に関してはなんらの解決もなされていない。

特開平5-1159号公報、特開平4-268361号公報にもまた、層間強化技術の開示がされており、ベース樹脂として、TGDDMとトリグリシジルアミノフェノールからなるエポキシ樹脂、硬化剤として3, 3'-DDS、熱可塑

性樹脂としてポリスルホンやアミン末端のPESオリゴマーを使用した例が記述されている。これらの発明も、主体は層間強化による耐衝撃性の改良である。これらの樹脂組成では実施例に開示されているように耐衝撃性は向上するが、トリグリシジルアミノフェノールがエポキシ樹脂中の40～50%を占めていることにより高温高湿時の樹脂弾性率はそれほど高くはなく、従って高温高湿時の圧縮特性は十分なものではない。

発明の開示

10

本発明者らは特定組成のエポキシ樹脂、特定の硬化剤および特定の熱可塑性樹脂を含んだマトリックス樹脂を用いたプリプレグが、圧縮系の機械特性、特に高温高湿時の有孔板圧縮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ことを見出し本発明に至った。

15

すなわち本発明における第1の発明は、強化繊維とマトリックス樹脂とを含むプリプレグであって、該マトリックス樹脂が、

(A) エポキシ樹脂

(B) 骨格中に1ないし3個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも1個のフェニル基には2つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物

(C) ガラス転移温度が180°C以上である熱可塑性樹脂

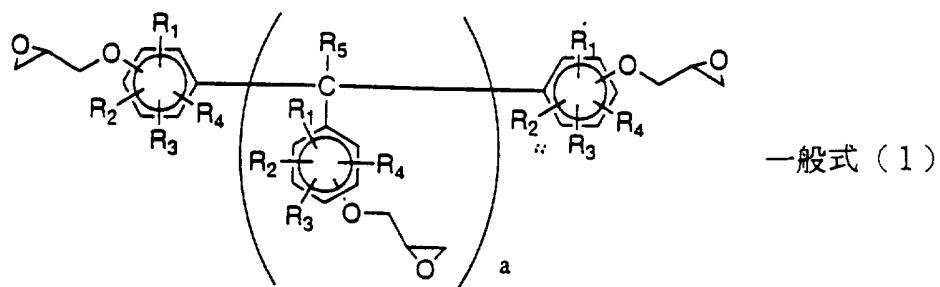
を少なくとも含み、該エポキシ樹脂(A)の70重量%以上が、下記(A1)ないし(A3)よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂の少なくとも1種もしくは複数種の混合物からなるプリプレグであって、その硬化物を71°Cの温水に2週間浸漬後の吸水率が1%以下であるプリプレグである。

(A1) 縮合していないベンゼン環に直結したジグリシジルアミノ基を複数個有するエポキシ樹脂

(A2) 骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂

(A3) 下記一般式(1)で表わされるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

5



5

ここで、式中 a は 1 または 2 を表わし、

R₁～R₅ は独立して水素、ハロゲン、炭素数 4 以下のアルキル基を表わす。

また、本発明における第 2 の発明は、強化繊維とマトリックス樹脂とを含むプリプレグであって、該マトリックス樹脂が、

10 (A) エポキシ樹脂

(B) 骨格中に 1 ないし 3 個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも 1 個のフェニル基には 2 つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物

(C) ガラス転移温度が 180 °C 以上であるエポキシ可溶の熱可塑性樹脂

15 (D) 热可塑性樹脂からなるフィルム、粒子、繊維またはこれらの複合物

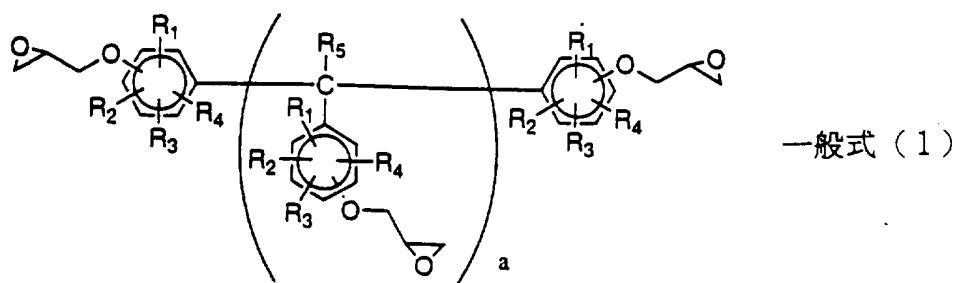
を少なくとも含み、該エポキシ樹脂 (A) の 70 重量 % 以上が、下記 (A 1) ないし (A 3) よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂の少なくとも 1 種もしくは複数種の混合物であり、熱可塑性樹脂 (D) がプリプレグの片面または両面に配置されてなるプリプレグである。

20 (A 1) 縮合していないベンゼン環に直結したジグリシジルアミノ基を複数個有するエポキシ樹脂

(A 2) 骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂

(A 3) 下記一般式 (1) で表わされるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

25



ここで、式中 a は 1 または 2 を表わし、

R₁～R₅は独立して水素、ハロゲン、炭素数4以下のアルキル基を表わす。

また、本発明における第3の発明は、強化繊維とマトリックス樹脂とを含むプリプレグであって、該マトリックス樹脂が、“

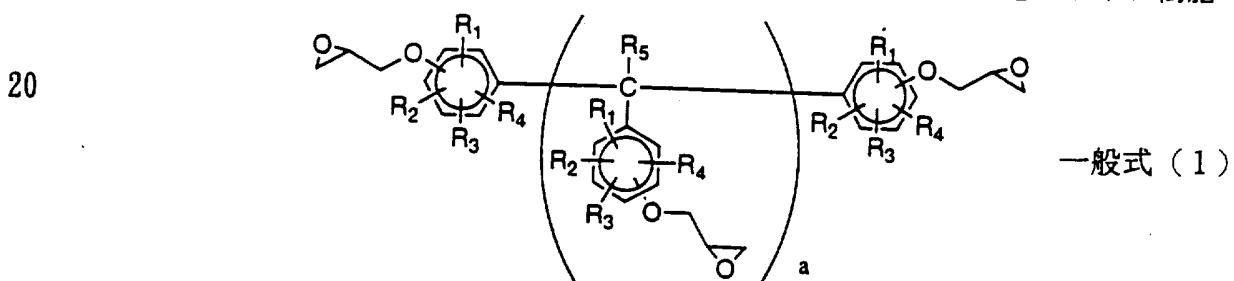
- (A) エポキシ樹脂
- 5 (B) 骨格中に1ないし3個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも1個のフェニル基には2つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物
- (C) ガラス転移温度が180°C以上である熱可塑性樹脂
- (D) 熱可塑性樹脂からなるフィルム、粒子、繊維またはこれらの複合物

10 を少なくとも含み、該エポキシ樹脂(A)の70重量%以上が、下記(A1)ないし(A3)よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂の少なくとも1種もしくは複数種の混合物であり、熱可塑性樹脂(D)がプリプレグの片面または両面に配置され、その硬化物を71°Cの温水に2週間浸漬後の吸水率が1%以下であるプリプレグである。

15 (A1) 縮合していないベンゼン環に直結したジグリシジルアミノ基を複数個有するエポキシ樹脂

(A2) 骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂

(A3) 下記一般式(1)で表わされるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂



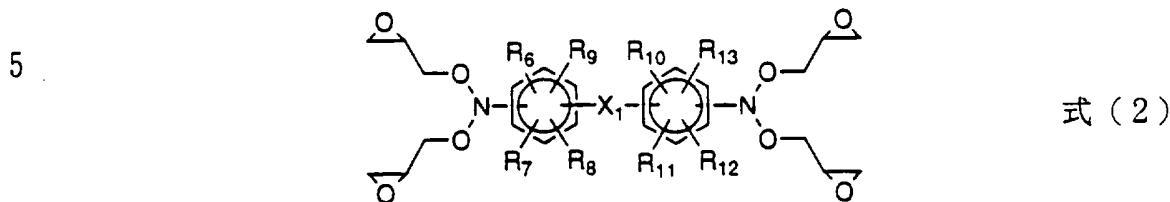
(式中aは1または2を表わす)

25

発明を実施するための最良の形態

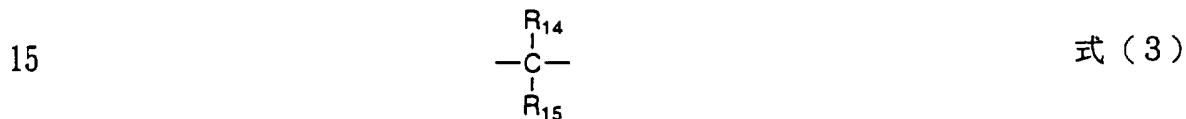
本発明のプリプレグに用いられる、縮合していないベンゼン環に直結したジグ

リシジルアミノ基を2個有するエポキシ樹脂(A1)は、硬化物の架橋密度が高いため高耐熱、高弾性率の硬化物を与えるエポキシ樹脂であり、次式(2)で示される一般式を有するものが高耐熱性を有する点で好ましい。

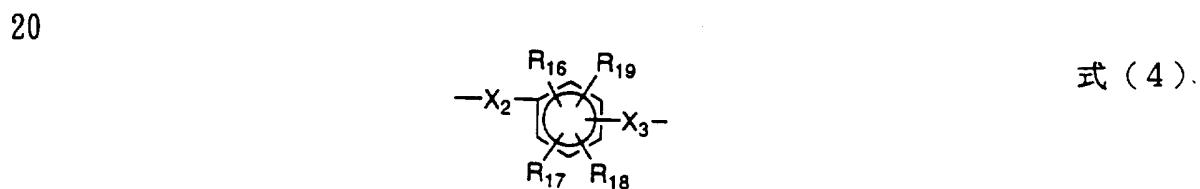


ここで、R₆～R₁₃は独立して水素、ハロゲン、炭素数4以下のアルキル基を表わ
10 し、

X₁は-CO-、-S-、-SO₂-、-O-、または下記一般式(3)～(5)
のいずれかで表わされる二価の結合基を表わす。

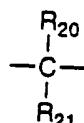


ここで、R₁₄、R₁₅は独立して水素または炭素数4以下のアルキル基を表わす。



ここで、R₁₆～R₁₉は独立して水素、ハロゲンまたは炭素数4以下のアルキル基
25 を表わし、

X₂、X₃は独立して-CO-、-S-、-SO₂-、-O-、または下記一般式
で表わされる二価の結合基を表わす。



式(5)

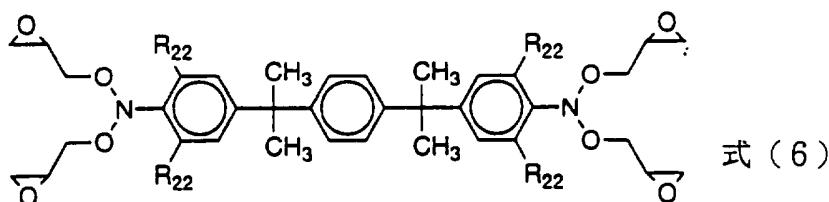
ここで、 R_{20} 、 R_{21} は独立して水素または炭素数4以下のアルキル基を表わす。

5

前記の R_6 ～ R_{21} の好ましい具体例としては、水素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基が挙げられる。

エポキシ樹脂(A1)の好ましい具体例としては、下記一般式(6)または(7)で表わされるものである。

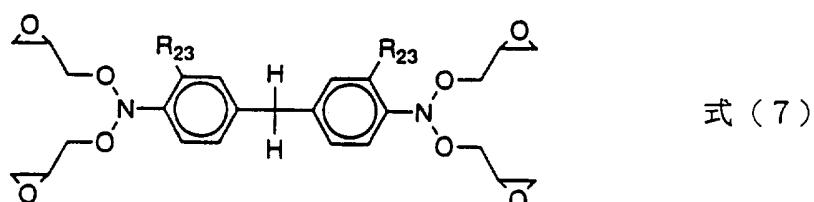
10



15

R_{22} は水素またはメチル基を表わす。

20



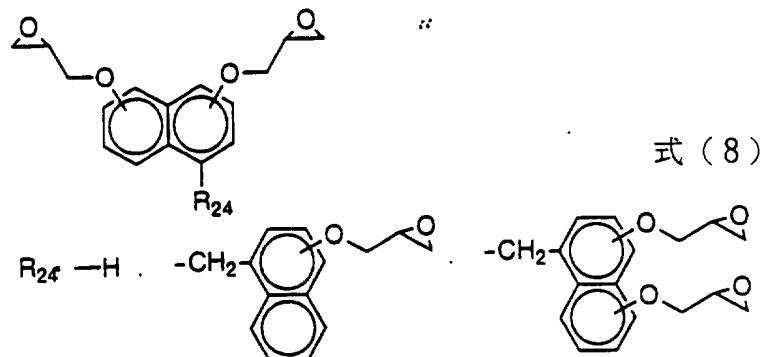
R_{23} は水素またはエチル基を表わす。

25

骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂(A2)は、骨格中にナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、コロネン、フルオレン等の縮合芳香族環を少なくとも1つ有し、グリシジル基を2つ以上有するエポキシ化合物であり、骨格中に嵩高い構造を有するために剛直な硬化構造を形成し高耐熱、高弾性率の硬化物を与える点で好ましい。

中でも、下記一般式(8)～(10)で表わされるものが耐熱性の点で好ましい。

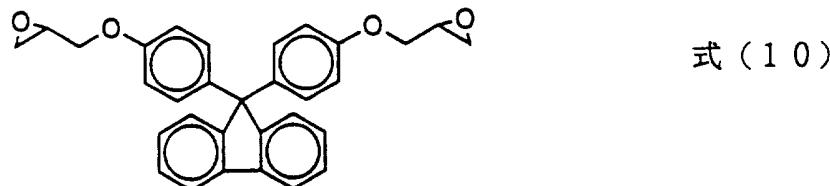
5



10



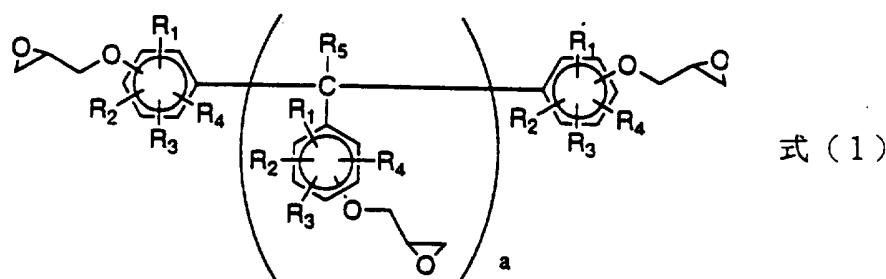
15



20

前記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂(A3)は、分子内にエポキシ基を3個または4個有するエポキシ樹脂であり、硬化物の架橋密度を高くし耐熱性向上させる効果がある。

25



ここで式中、 a は1または2であり、

$R_1 \sim R_5$ は独立して水素、ハロゲンまたは炭素数4以下のアルキル基を表わす。

エポキシ樹脂(A3)としては、トリス(4-グリシジルオキシフェニル)メタ

ン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-グリシジルオキシフェニル)エタンが耐熱性の点で好ましい。

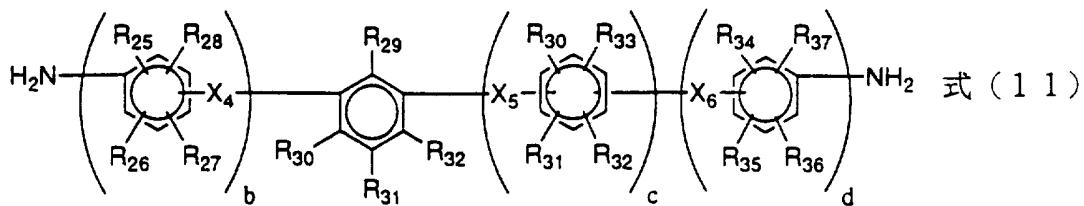
エポキシ樹脂としては、主成分として上記の如く特定の化学構造を有するものを使用するが、エポキシ樹脂(A)の70重量%以上が上記(A1)ないし(A3)よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂を少なくとも1種もしくは複数種の混合物を有している限り、残りの成分については特に限定されない。主成分としてエポキシ樹脂組成中の80重量%を越えてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)型エポキシ樹脂(例えば、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンビスベンゼンアミン)を用いると、任意の分子内に複数のエポキシ基を有する化合物を用いることができ、その結果、室温時の弾性率が高く、高温高湿時の弾性率低下の小さい樹脂を得ることができる。また残りの成分として、例えば、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、ビスフェノールB型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペントジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノールのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、あるいはこれらを組合わせて用いることができる。熱可塑性樹脂の添加量を多くするために、残りの成分として低粘度なエポキシ樹脂を組み合わせたり、ハンドリング性や硬化時の樹脂流れに適した粘度レベルを調整するために高粘度なエポキシ樹脂を配合するなど、その目的に応じて上記成分を適宜用いることができる。

なかでも、80重量%を越えてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンと、2官能エポキシ樹脂との配合物、特に、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンビスベンゼンアミンとビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂あるいはジグリシジルレゾルシノールとの配合物であることが、ハンドリング性の良さや、熱可塑性樹脂の添加による物性のコントロールの自由度が大きという点で好ましい。

本発明のプリプレグのマトリックス樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として骨格

中に1ないし3個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも1個のフェニル基には2つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物(B)を含有する。中でも下記一般式(11)で示される構造のジアミン化合物を含有することが、樹脂弾性率の向上と、低吸水率化の効果があり好ましい。

10



15

式中、b、c、dは独立して0または1を表わし、 $b + c + d < 3$ を満たし、
R₂₅～R₃₇は独立して水素、ハロゲンもしくは炭素数4以下のアルキル基を表わし、
X₄～X₆は独立して-CO-、-S-、-SO₂-、-O-または下記一般式(12)で示される二価の結合基を表わす。

20



25

ここでR₃₈～R₃₉は独立して水素、ハロゲンもしくは炭素数4以下のアルキル基を表わす。

上記ジアミン化合物(B)は、b+c+dが0ではないものがプリプレグの可使時間の点で好ましい。b+c+d=0の場合エポキシ基との反応性が高いため、可使時間が短く実用性の点で問題が起こる場合がある。さらに、b=1、c=d=0のごとくベンゼン環を分子内に2個有するものが好ましい。この理由としてベンゼン環がより少ない方が架橋密度が上がり高耐熱となりやすいためである。

ここで言う可使時間とは、プリプレグのタック性(粘着性)、ドレープ性(しなやかさ)といった取り扱い性が、初期の状態から大きく低下しないで使用できる

時間のことを言う。プリプレグには、エポキシ樹脂中にエポキシ樹脂との反応性を有するジアミン化合物が配合されているため、保存時（あるいは使用時）に徐々にではあるが反応が進行し、これに伴ってエポキシ樹脂の粘度が上昇する。エポキシ樹脂の粘度はプリプレグのタック性、ドレープ性に影響を与えたため、使用が可能な時間（日数）には限界がある。プリプレグのタック性、ドレープ性は触感により評価されることが多く、定量的な基準は確立されてはいないが、簡易の評価法として未硬化のプリプレグのガラス転移点をDSCにより測定し、この経時変化が小さいものが相対的に好ましいとされる。

ジアミン化合物（B）の好ましい例として、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルエーテルおよびそのアルキル置換誘導体が挙げられる。これらを使用することで、より少ない配合量でエポキシ樹脂を硬化することができる。

なかでも、3, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンが特に可使時間が長いためさらに好ましく使用できる。これら、 $-SO_2-$ を有するものはアミノ基のエポキシ基との反応性を SO_2 の求電子効果により弱めるため、可使時間が長いという利点がある。中でも3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは添加量が少なく済む点、また可使時間に加え分子内に2箇所のメタ置換フェニル基を有し、高温高湿時の圧縮強度が向上する効果が最も顕著に発現される点で好ましい。

これらジアミン化合物の配合方法は、溶媒を用いてエポキシ中にジアミン化合物を均一に溶解する配合方法、または溶媒を使用せずに混練し、エポキシ樹脂中に分散させる配合方法があるが、後者の配合方法が好ましい。溶解ではなく分散させる方が可使時間がより長くなる利点があるためである。

プリプレグの製造過程で樹脂フィルムのコーティングや炭素繊維への含浸を行う際に、粒径の大きなものがあるとコーティングマシンのロール間につまったり、炭素繊維間に含浸しないため、これらジアミン化合物は90重量%以上が、粒径40μm以下であることが好ましい。

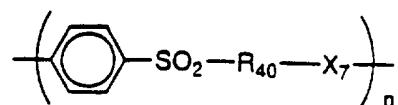
また、保存時のプリプレグ中のジアミン化合物とエポキシ樹脂との反応はジ

アミン化合物粒子とエポキシ樹脂との界面付近で進行する。このためジアミン化合物粒子の表面積が小さい方がエポキシ樹脂との接触面積が少くなり、可使時間がより長くなる。一定体積の物質があるとき、粒径が小さくなればなるほど表面積は大きくなる。このため、表面積のあるレベルまでに抑え好ましい可使時間を得るために粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 1 重量% 以下であることが好ましい。

中でも前記ジアミン化合物の粒径分布がメジアン径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ $[(\text{平均粒径} + \text{標準偏差}) / (\text{平均粒径})]$ で算出される σ_s が 2.0 以下であるものが、プロセス性可使時間共に優れているため特に好ましい。

ジアミン化合物のアミノ基の活性水素がエポキシ樹脂のエポキシ基と 1 : 1 で反応する組成は、マトリックス樹脂中のジアミン化合物のモル数が、エポキシ樹脂中のエポキシ基のモル数の 0.25 倍である組成であるが、優れた圧縮強度を得るために適した組成は、この組成とは異なり、マトリックス樹脂中の 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンのモル数が、エポキシ樹脂中のエポキシ基のモル数の 0.15 ないし 0.2 倍である組成である。

本発明のプリプレグのマトリックス樹脂には、耐衝撃性を付与する観点から熱可塑性樹脂 (C) が 1 種または複数含まれる。本発明で用いられる熱可塑性樹脂は耐熱性の点から T_g が 180°C 以上であり、 200°C 以上であることが好ましく、さらには 215°C 以上であることが好ましい。熱可塑性樹脂 (C) はエポキシ樹脂に可溶であることが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂に可溶であるとは、熱可塑性樹脂を配合したエポキシ樹脂組成物が均一相をなす温度領域が存在することを意味する。室温での樹脂組成物の相分離や、樹脂組成物の硬化過程における相分離が起こってもかまわない。熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン、ポリイミド、ポリケトン、芳香族ポリエステルなどを用いることができるが、なかでも、下記一般式 (13)、(14) で表わされるポリスルホンあるいはポリイミドが高耐熱性かつ高韌性である点で好ましい。

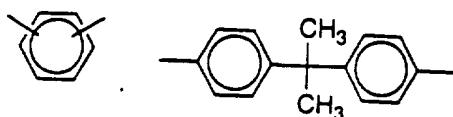


式 (13)

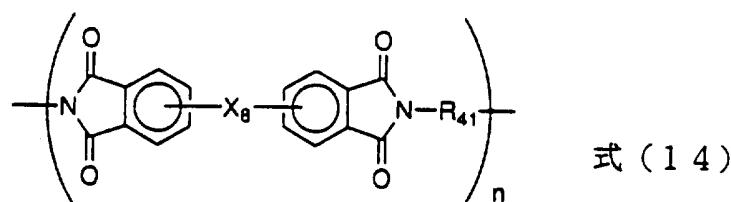
14

式中、nは5ないしは100の数値を表わし、X₇は-CO-、-S-、-SO₂-または-O-のいずれかを表わし、R₄₀は下記式で示されるいずれかの構造を表わす。

5

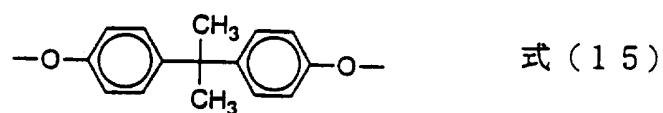


10



15 式中、nは5ないしは100の数値を表わし、X₈は直接結合、-CO-、-S-、-SO₂-、-O-または下記式(15)で示される二価の結合基を表わし、R₄₁は下記一般式(16)で示されるいずれかの構造を表わす。

20



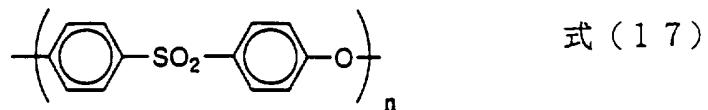
25



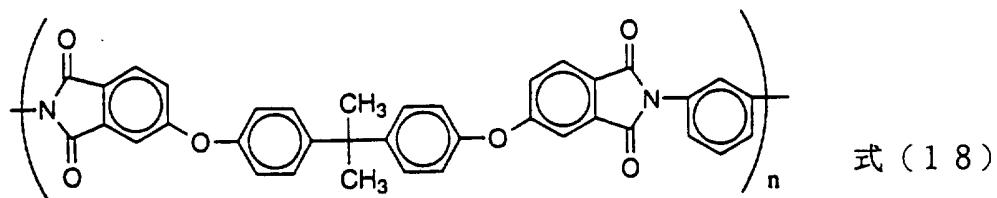
式中、X₉は直接結合、-CO-、-S-、-SO₂-または-O-で示される二価の結合基を表す。

また、エポキシ樹脂に対する溶解性の点から骨格中にエーテル結合を有することがより好ましい。このような熱可塑性樹脂として最も好ましいのは、下記式(17)、(18)で表わされる構造のものである。

5



10



式中、 n は5ないしは100の数値を表す。

15

熱可塑性樹脂(C)の好ましい分子量は、数平均分子量にして約2000~25000の範囲が好ましい。これより分子量が小さい場合、韌性向上効果が小さく、またこれより分子量が大きければ樹脂粘度の増加が著しく、プリプレグの製造にかかる作業性の低下およびプリプレグのタック性ドレープ性といった取り扱い性の低下が顕著である。

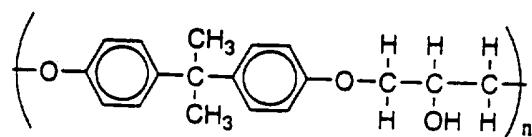
20

熱可塑性樹脂(C)の好ましい含有量は、エポキシ樹脂に対して1~15重量%である。1%より少ないと成形硬化時の流動が多くなり過ぎることがあり、15%を越えるとエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度が高くなるため、プリプレグのタック性、ドレープ性といった取り扱い性が低下する場合がある。樹脂の流動性とプリプレグのタック性、ドレープ性のバランスのため、1~10重量%であることが好ましい。また硬化物の韌性向上のためにはある程度の含有量が必要であるため、さらに好ましい範囲としては5~10重量%である。

25

硬化過程で熱可塑性樹脂に富む相が分離する場合には、相間の接着が不十分な場合、樹脂韌性が向上せず、結果として耐衝撃性が改善しない場合がある。この場合、熱可塑性樹脂にエポキシ樹脂あるいは硬化剤と反応し得るエポキシ基、カ

ルボキシル基、水酸基、アミノ基などの官能基をもたせると、相間の接着が改良され硬化物の破壊伸びを向上させる効果があるため好ましい。また、エポキシ樹脂と、これに配合する熱可塑性樹脂の双方に親和性をもつ相溶化剤を含有することも接着性改良のために好ましい。このような相溶化剤としては、特開平2-2
5 02913号公報に開示されている式(19)で表わされるフェノキシ樹脂が好ましく用いられる。



式(19)

10 式中nは50ないしは150の数値を表す。

使用する熱可塑性樹脂と骨格が同一で分子量がより小さく（オリゴマー領域であることが望ましい）、反応性の官能基を末端に有する物質もこのような相溶化剤として機能するため、好ましく配合される。

15 热可塑性樹脂(C)の配合方法としては、エポキシ樹脂に予め溶解しておいてもよいし、粉末状態でエポキシ中に分散させておき、成形時に溶解させてもよい。

本発明に係るプリプレグの強化繊維としては、一般に先進複合材料として用いられる耐熱性および引張強度の良好な繊維が有効である。たとえば、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、タンゲステンカーバイド繊維、ガラス繊維などが用いられる。このうち比強度、比弾性率が良好で軽量化に大きな寄与が認められる炭素繊維や黒鉛繊維が本発明にはより好ましい。用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、引張強度4.4 GPa、引張伸度1.7%以上の高強度高伸度炭素繊維が最も適している。

25 炭素繊維の断面形状に関しては、従来からある円形断面系には特に限定されないが、特開平4-202815号公報、特開平3-185121号公報、特開平3-97917号公報に開示されているような断面形状が三角形、四角形、中空、多葉形、H型等の異形断面の炭素繊維は、円形断面の炭素繊維に比較して繊維の座屈が起こりにくく、得られる繊維強化複合材料の圧縮特性を向上させるため好ましく用いられる。

このような異形断面の炭素纖維を用いる場合、単纖維の断面形状が3～5葉の多葉形であり、それぞれの葉がその付け根から先端に向かって一旦膨らみを有する実質的に複数個の円が接合した形であるものが好ましく用いられる。さらには纖維断面形状の外接円半径Rと内接円半径rとの比 R/r で定義される異形度が

5 1. 5～3であるものが、座屈を防ぐ効果が大きいためより好ましい。

強化纖維の形態は特に限定されるものではなく、たとえば、一方向に引き揃えた長纖維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐などが用いられる。また、特に、比強度、比弾性率が高いことを要求される用途には強化纖維が单一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱いの容易なクロス（織物）状の配列も

10 本発明には適している。

第1の発明などにおける吸水率は、プリプレグの硬化物を71℃の温水に2週間浸漬後の吸水率をいう。吸水が起こるとマトリックス樹脂が可塑化され、高温時の弾性率低下が乾燥時に比較して大きくなる。このため高温高湿時においても高い物性を保持するためには、吸水率が低い方がよく、1%以下であると高温高湿時の物性低下が少なくなり、0.9%以下であることが好ましく、さらには0.85%以下であることが好ましい。

プリプレグの作製に関しては、特に限定されず、通常のプリプレグ製造プロセスを適用することができる。

また、シート状のプリプレグの積層により作製される複合材料を構造材料として用いる場合、重要な物性として、衝撃後圧縮強度がある。これは、工具落下、小石などの衝突による部材への衝撃で、複合材料の層間に剥離が生じ圧縮強度が低下する現象があり、これが著しいと構造材料として用いることができないためである。

一般に衝撃後圧縮強度を高めるためには、プリプレグの片面または両面の表面近傍に高靱性材料を存在させ、積層、硬化して得られた複合材料の層間に高靱性材料を分布させることが有効であることが知られている。高靱性材料としては、例えば特開昭63-162732号公報に示されるような熱可塑性樹脂、例えば特開平4-268361号公報に示されるようなエラストマー、例えば米国特許3,472,730号公報に示されるようなエラストマー変性熱硬化性樹脂を用

いる方法が知られている。これらエラストマー、エラストマー変性熱硬化性樹脂を層間強化に用いる場合、耐衝撃性は向上するものの高温時の圧縮特性の低下が顕著であるため、適用範囲に制約を受ける。一方、本発明の前記特定のプリプレグは、熱可塑性樹脂を用いて層間強化を行うことによって、高温高湿時においても圧縮強度を保持しつつ、予測できないほどの衝撃後圧縮強度が発現される。

ここで、前記熱可塑性樹脂（D）の90重量%以上がプリプレグ表面からプリプレグの厚さの15%の深さの範囲内に局在化することが、衝撃後圧縮強度を効果的に高めるため好ましい。

プリプレグの片面または、表面に存在させる熱可塑性樹脂（D）としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが好ましい。このなかでも、靭性およびマトリックス樹脂との接着性にすぐれるポリアミドが特に好ましい。ポリアミドは、特開平1-104624号公報に示されるようにエポキシ樹脂で変性したものを用いることも可能である。

上記熱可塑性樹脂（D）の形態としては、フィルム、粒子、繊維またはこれらの少なくとも2種の複合物といった種々の形態を探ることができる。

フィルム形態の場合、米国特許4,604,319号公報の如く完全にプリプレグ表面を覆うと、表面タックを失うことになるが、特開昭63-97635号公報に示されるように通孔を設ける、特開平5-138785号公報に示されるように多孔質にする、特開平5-287091号公報に示されるようにテープ状フィルムを配列する、特開平2-67333号公報に示されるようにフィルムを細かく切断することによりフレーク状とするなどの方法を探ることにより、表面タックを保持することができる。

前記熱可塑性樹脂（D）の形状が繊維であるものは、プリプレグのタック性、ドレープ性が優れたものとなるため好ましい。この場合、繊維であれば、繊維長、繊維の集合形態等どのような形態であっても良い。特開平2-67333号公報に示されるように繊維を細かく切断したフロック状のもの、特開平2-69566号公報に示されるような短繊維、特開平4-292634号公報に示されるような長繊維平行配列、特開平2-32843号公報に示されるような織物、国際

公開第94016003号公報に示されるような不織布、ニットなどいずれの形態のものを用いることも可能であるが、不織布、またはニットであることがタック性、ドレープ性がより優れるために好ましい。

5 粒子形態の場合、粒子の形状は、特開平1-110537号公報に示されるような球状粒子でも、特開平1-110536号公報に示されるような非球状粒子でも、特開平5-1159号公報に示されるような多孔質粒子でもよい。

また、上記フィルム、纖維または粒子を単独で用いても良いし、纖維あるいは粒子を含むフィルム、粒子と纖維の併用といったように組み合わせて用いても良い。

10 前記熱可塑性樹脂（D）がエポキシ樹脂またはビスマレイミド樹脂とセミIPN化したもしくはセミIPN化しうる熱可塑性樹脂粒子であることは、粒子そのものが耐溶剤性に優れ、複合材料全体の耐溶剤性を維持するため好ましい。ここで、IPNとはインターペネトレイティングポリマーネットワーク（Interpenetrating Polymer Network）の略で、架橋高分子同士の相互侵入網目構造をいい、一方、セミIPNとは、架橋高分子と直鎖状高分子との相互侵入網目構造をいう。このようなセミIPN化の方法としては常法を用いることができるが、一例としては、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ均一に混合した後、再沈等の方法により得ることができる。このような熱可塑性樹脂（D）がエポキシ樹脂とセミIPN化したポリアミドからなる粒子であるものを用いることは高いレベルの耐熱性、耐衝撃性をプリプレグに付与する点で好ましい。

15

20 上記のような熱可塑性樹脂をプリプレグ表面近傍に存在させる方法としては、通常の方法で作製したプリプレグの片面または両面に単に熱可塑性樹脂を貼着または散布する方法、通常の方法で作製したプリプレグの片面または両面に、熱可塑性樹脂にマトリックス樹脂を含浸させたフィルムまたはマトリックス樹脂に熱可塑性樹脂を分散させたフィルムを貼着する方法などを用いることができる。

25

前記熱可塑性樹脂を分散させたフィルムを貼着する方法においては前記熱可塑性樹脂（D）がメジアン径 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子であることが、このようなフィルムをコーティングするとき、コーターロールに粒子が詰まらないために好ましい。

前記のプリプレグは、耐衝撃性及び高温高湿時の圧縮強度に優れた複合材料を与えるものであるが、擬似等方構成で16層積層し、180°C、圧力0.588 MPaの条件で2時間硬化し、0°方向が305mm、90°方向が38mmの長方形で中央部に直径6.35mmの円形の孔を穿孔した有孔板の高温高湿時圧縮強度（71°Cの温水に2週間浸漬後82°Cで測定）が275MPa以上であるものは、高温高湿時の圧縮強度にとりわけ優れており、構造物の大型化に伴い要求される高度な圧縮強度を満たすため好ましい。

また、擬似等方構成で24層積層し、180°C、圧力0.588 MPaの条件で2時間硬化し、0°方向が305mm、90°方向が38mmの長方形に切り出し、その中央に30.5 N·mの落錘衝撃を与えた後の圧縮強度が275 MPa以上であるものは、耐衝撃性にとりわけ優れており好ましい。

前記プリプレグが硬化されてなる纖維強化複合材は耐衝撃性及び高温高湿時の圧縮強度に優れた複合材料を与えるものであり、高度な損傷許容性と構造物の大型化に伴い要求される高度な圧縮強度を満たすため、構造設計上の自由度が拡大し、軽量かつ高性能な複合材料を与えるため好ましい。

実 施 例

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

なお、複合材料の吸水率測定、有孔板圧縮強度測定、衝撃後残存圧縮強度測定等の評価は次のような条件で行った。

A. 吸水率測定

擬似等方構成で16層積層 [(+45/0/-45/90)_{2s}] し、オートクレーブ中で180°C、圧力0.588 MPaで2時間硬化した複合材料板を得た。

この複合材料板から0度方向が304.8mm、90度方向が38.1mmの長方形に切り出し、中央部に直径6.35mmの円形の孔を穿孔し有孔板試験片とした。この有孔板を120°Cで24時間乾燥した後、乾燥質量を測定した。続いて71°Cの温水に2週間浸漬し、吸水重量を得た。この吸水前後の重量より、吸水による重量増加率を算出した。

B. 有孔板圧縮強度測定

A項で作成した有孔板をインストロン1128型試験機を用いて、下記の圧縮強度を測定した。

- ・乾燥サンプルの室温（25°C）
- ・A項で得た吸水サンプルの高温（82°C）

5 C. 衝撃後残存圧縮強度測定

擬似等方構成で24層積層 [(+45/0/-45/90)_{3s}] し、オートクレーブ中で180°C、圧力0.588 MPaで2時間硬化した複合材料板をえた。

この複合材料板から0度方向が152.4 mm 90度方向が101.6 mmの長方形に切り出し試験片とした。この試験片の中央に30.5 N·mの落錘衝撃を与えるその後の圧縮強度をインストロン1128型試験機を用いて測定した。

(実施例1)

(A) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

15 テトラグリジルジアミノジフェニルメタン (A1)

(ELM434、住友化学工業(株) 製) 90.0 重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175) (a1)

(エピコート825、油化シェルエポキシ(株) 製) 10.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C1)

20 (PES5003P、三井東圧化学(株) 製) 12.7 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B1)

(和歌山精化(株) 製) 35.0 重量部

さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

テトラグリジルジアミノジフェニルメタン (A1)

25 (ELM434、住友化学工業(株) 製) 90.0 重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175) (a1)

(エピコート825、油化シェルエポキシ(株) 製) 10.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C1)

(PES5003P、三井東圧化学(株) 製) 4.3 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)

(和歌山精化(株) 製) 35.0重量部

エポキシ変性ナイロン粒子 (D 1) 35.2重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは風力分級機内蔵の衝撃粉碎機 (ホソカワミクロン(株) ACM-10) を用いて粉碎を行い、メジアン径 $11 \mu\text{m}$ 、90重量%が、粒径 $22 \mu\text{m}$ 以下、粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子がほぼ0%であり、 σ_s は1.83であった。この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0.175倍である。

2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン樹脂は、特開平1-104624号公報の実施例1に示されている非晶質透明ナイロン(三菱化成(製)グリルアミドTR-55)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ポリアミド系エポキシ硬化剤からなる平均粒径 $16 \mu\text{m}$ のセミIPN粒子を用いた。

(B) プリプレグの作製

(A) で調製した一次樹脂をリバースロールコーテーを用いて離型紙に塗布量が 31.2 g/m^2 になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。次いで、二次樹脂を塗布量が 20.5 g/m^2 になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。

一方向に引き揃えた弾性率 294 GPa 、伸度 1.9% の炭素繊維(T800H、東レ(株)製)を両側から、前記の一次樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させ、さらにその両側に二次樹脂フィルムを貼り付けて、炭素繊維目付 190 g/m^2 、炭素繊維含有率 64.8% のプリプレグを得た。

(C) 硬化板の作製

(B) で作製したプリプレグを $(+45/0/-45/90)_{2s}$ 、および $(+45/0/-45/90)_{3s}$ の構成で積層した。これらをオートクレーブ中で、温度 180°C 、圧力 0.588 MPa の条件で2時間硬化を行った。

(D) 吸水率および圧縮強度の測定

結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。

吸水率 : 0.85%

有孔板圧縮強度

室温時 : 325 MPa

高温高湿時 : 278 MPa

衝撃後圧縮強度 : 305 MPa

(実施例 2)

5 (A) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)

(E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 60.0 重量部

トリス(4-グリシジルオキシフェニル)メタン (A 3)

10 (T A C T I X 7 4 2, ダウケミカル(株) 製) 20.0 重量部

レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)

(デナコールEX-201、ナガセ化成工業(株) 製) 20.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C 1)

(P E S 5 0 0 3 P、三井東圧化学(株) 製) 12.6 重量部

15 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)

(和歌山精化(株) 製) 34.0 重量部

さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)

(E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 60.0 重量部

20 トリス(4-グリシジルオキシフェニル)メタン (A 3)

(T A C T I X 7 4 2, ダウケミカル(株) 製) 20.0 重量部

レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)

(デナコールEX-201、ナガセ化成工業(株) 製) 20.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C 1)

25 (P E S 5 0 0 3 P、三井東圧化学(株) 製)

4.3 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)

(和歌山精化(株) 製) 34.0 重量部

エポキシ変性ナイロン粒子 (D 1)

35.0 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは実施例 1 と同じものを用いた。この

組成においては、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0.175倍である。

2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン粒子は、実施例1と同じものを用いた。

5 (B) 吸水率および圧縮強度の測定

(A)で調製した樹脂を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。

吸水率 : 0.88%

10 有孔板圧縮強度

室温時 : 331 MPa

高温高湿時 : 269 MPa

衝撃後圧縮強度 : 314 MPa

(実施例3)

15 (A) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A1)

(ELM434、住友化学工業(株)製) 80.0 重量部

1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン (A2)

20 (HP4032、大日本インキ(株)製) 10.0 重量部

レゾルシノールジグリシジルエーテル (a3)

(デナコールEX-201、ナガセ化成工業(株)製) 10.0 重量部

ポリエーテルイミド (C2)

(ULTEM1000、ゼネラルエレクトリック(株)製)

25 12.7 重量部

3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (B1)

(和歌山精化(株)製) 34.5 重量部

さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A1)

	(E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製)	8 0 . 0 重量部
1 ,	6-ジグリシジルオキシナフタレン (A 2)	
	(H P 4 0 3 2、大日本インキ(株) 製)	1 0 . 0 重量部
	レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)	
5	(デナコールE X - 2 0 1、ナガセ化成工業(株) 製)	1 0 . 0 重量部
	ポリエーテルイミド (C 2)	
	(U L T E M 1 0 0 0、ゼネラルエレクトリック(株) 製)	4 . 3 重量部
	3 , 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)	
10	(和歌山精化(株) 製)	3 4 . 5 重量部
	エポキシ変性ナイロン粒子 (D 1)	3 4 . 5 重量部
	3 , 3' -ジアミノジフェニルスルホンは実施例1と同じものを用いた。この組成においては、3 , 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0. 1 7 5倍である。	
15	2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン粒子は、実施例1と同じものを用いた。	
	(B) 圧縮強度の測定	
	(A) で調製した樹脂を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。	
20	吸水率 : 0 . 8 5 %	
	有孔板圧縮強度	
	室温時 : 3 2 1 M P a	
	高温高湿時 : 2 8 1 M P a	
25	衝撃後圧縮強度 : 3 1 6 M P a	
	(実施例4)	
	(A) 樹脂組成物調製	
	下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。	
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)	

- (E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 30. 0 重量部
 1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン (A 2)
- (H P 4 0 3 2、大日本インキ(株) 製) 60. 0 重量部
 レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)
- 5 (デナコールE X - 2 0 1、ナガセ化成工業(株) 製) 10. 0 重量部
 ポリエーテルイミド (C 2)
 (U L T E M 1 0 0 0、ゼネラルエレクトリック(株) 製)
 12. 7 重量部
- 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)
 10 (和歌山精化(株) 製) 31. 6 重量部
 さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。
 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)
 (E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 30. 0 重量部
 1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン (A 2)
- 15 (H P 4 0 3 2、大日本インキ(株) 製) 60. 0 重量部
 レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)
 (デナコールE X - 2 0 1、ナガセ化成工業(株) 製) 10. 0 重量部
 ポリエーテルイミド (C 2)
 (U L T E M 1 0 0 0、ゼネラルエレクトリック(株) 製)
- 20 20 4. 3 重量部
 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)
 (和歌山精化(株) 製) 31. 6 重量部
 エポキシ変性ナイロン粒子 (D 1) 34. 3 重量部
 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは実施例1と同じものを用いた。この
 25 組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基
 のモル数の0. 175倍である。
 2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン粒子は、実施例1と同じものを用
 いた。
- (B) 圧縮強度の測定

(A) で調製した樹脂を用いた他は実施例 1 と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。

	吸水率	:	0. 83 %
5	有孔板圧縮強度		
	室温時	:	307 MPa
	高温高湿時	:	270 MPa
	衝撃後圧縮強度	:	328 MPa
	(実施例 5)		
10	(A) 樹脂組成物調製		
	下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。		
	1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン (A 2)		
	(HP 4032、大日本インキ(株) 製)	90.	0 重量部
	レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)		
15	(デナコールEX-201、ナガセ化成工業(株) 製)	10.	0 重量部
	ポリエーテルイミド (C 2)		
	(ULTEM1000、ゼネラルエレクトリック(株) 製)	12.	2 重量部
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (B 1)		
20	(和歌山精化(株) 製)	29.	5 重量部
	さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。		
	1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン (A 2)		
	(HP 4032、大日本インキ(株) 製)	90.	0 重量部
	レゾルシノールジグリシジルエーテル (a 3)		
25	(デナコールEX-201、ナガセ化成工業(株) 製)	10.	0 重量部
	ポリエーテルイミド (C 2)		
	(ULTEM1000、ゼネラルエレクトリック(株) 製)	4.	3 重量部
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (B 1)		

(和歌山精化(株) 製)	29. 5 重量部
エポキシ変性ナイロン粒子(D1)	33. 8 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは実施例1と同じものを用いた。この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0. 175倍である。

2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン粒子は、実施例1と同じものを用いた。

(B) 圧縮強度の測定

(A) で調製した樹脂を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。

吸水率 : 0. 83%

有孔板圧縮強度

室温時 : 305 MPa

15 高温高湿時 : 272 MPa

衝撃後圧縮強度 : 331 MPa

(実施例6)

(A) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

20 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(A1)

(ELM434、住友化学工業(株) 製) 90. 0 重量部

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175)(a1)

(エピコート825、油化シェルエポキシ(株) 製) 10. 0 重量部

ポリエーテルスルホン(C1)

25 (PES5003P、三井東庄化学(株) 製) 12. 7 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン(B1)

(和歌山精化(株) 製) 35. 0 重量部

さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(A1)

- (E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 9 0. 0 重量部
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175) (a 1)
 (エピコート825、油化シェルエポキシ(株) 製) 1 0. 0 重量部
 ポリエーテルスルホン(C 1)
- 5 (P E S 5 0 0 3 P、三井東圧化学(株) 製) 4. 3 重量部
 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン(B 1)
 (和歌山精化(株) 製) 3 5. 0 重量部
 エポキシ変性ナイロン粒子(D 1) 3 5. 2 重量部
 10 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは実施例1と同じものを用いた。この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0. 175倍である。
- 15 2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン粒子は、実施例1と同じものを用いた。
- (B) 圧縮強度の測定
- 15 (A) で調製した樹脂を用い、炭素繊維として、特開平4-202815号公報に製法が開示されている弾性率294 GPa、伸度1. 9%かつ、異形度R/rが2. 6の炭素繊維を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。
- 20 吸水率 : 0. 81 %
 有孔板圧縮強度
 室温時 : 332 MPa
 高温高湿時 : 292 MPa
 衝撃後圧縮強度 : 338 MPa
- 25 (実施例7)
 (A) 樹脂組成物調製
 下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。
 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(A 1)

(E L M 4 3 4, 住友化学工業(株)製) 90. 0 重量部
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175) (a 1)
 (エピコート825、油化シェルエポキシ(株)製) 10. 0 重量部
 ポリスルホン(C 3)

5 (U D E L P 1 7 0 0、日産化学工業(株)製) 12. 7 重量部
 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン(B 1)
 (和歌山精化(株)製) 35. 0 重量部
 さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。
 テトラグリシルジアミノジフェニルメタン(A 1)

10 (E L M 4 3 4, 住友化学工業(株)製) 90. 0 重量部
 ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175) (a 1)
 (エピコート825、油化シェルエポキシ(株)製) 10. 0 重量部
 ポリスルホン(C 3)

(U D E L P 1 7 0 0、日産化学工業(株)製) 4. 3 重量部
 15 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン(B 1)
 (和歌山精化(株)製) 35. 0 重量部
 エポキシ変性ナイロン粒子(D 1) 35. 2 重量部
 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンは実施例1と同じものを用いた。この
 組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基
 20 のモル数の0. 175倍である。

2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン粒子は、実施例1と同じものを用
 いた。

(B) 圧縮強度の測定

(A) で調製した樹脂を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強
 25 度を測定した。結果は以下の通り、高温高湿時の有孔板圧縮強度は配合した熱可
 塑性樹脂のTgが他の実施例の熱可塑性樹脂に比較してやや低いため、若干低く
 はなったものの、衝撃後圧縮強度ともに高い値を示した。

吸水率 : 0. 85 %

有孔板圧縮強度

室温時 : 327 MPa
 高温高湿時 : 265 MPa
 衝撃後圧縮強度 : 320 MPa
 (比較例 1)

5 (A) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)

(E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 90.0 重量部

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量172) (a 2)

10 (エピクロン830、大日本インキ(株) 製) 10.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C 1)

(P E S 5 0 0 3 P、三井東圧化学(株) 製) 12.7 重量部

4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン (b 1)

(スミキュアS、住友化学(株) 製) 35.0 重量部

15 さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)

(E L M 4 3 4, 住友化学工業(株) 製) 90.0 重量部

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量172) (a 2)

(エピクロン830、大日本インキ(株) 製) 10.0 重量部

20 ポリエーテルスルホン (C 1)

(P E S 5 0 0 3 P、三井東圧化学(株) 製) 4.3 重量部

4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン (b 1)

(スミキュアS、住友化学(株) 製) 35.0 重量部

エポキシ変性ナイロン粒子 (D 1)

35.2 重量部

25 この組成においては、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0.175倍である。

2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン樹脂は、実施例1と同じものを用いた。

(B) 圧縮強度の測定

(A) で調製した樹脂を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、衝撃後圧縮強度に関しては、層間強化により高い値がえられたが、有孔板圧縮強度に関しては硬化剤が本発明のものから外れるため十分なものとはならなかった。

5 吸水率 : 1. 10 %

有孔板圧縮強度

室温時 : 294 MPa

高温高湿時 : 248 MPa

衝撃後圧縮強度 : 308 MPa

10 (比較例2)

(A) 樹脂組成物調製

下記原料を混練し、一次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A1)

(ELM434, 住友化学工業(株) 製) 60.0 重量部

15 ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (エポキシ当量172) (a2)

(エピクロン830、大日本インキ(株) 製) 40.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C1)

(PES5003P、三井東圧化学(株) 製) 12.7 重量部

3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (B1)

20 (和歌山精化(株) 製) 31.8 重量部

さらに、下記原料を混練し、二次樹脂組成物を得た。

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A1)

(ELM434, 住友化学工業(株) 製) 60.0 重量部

ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (エポキシ当量172) (a2)

25 (エピクロン830、大日本インキ(株) 製) 40.0 重量部

ポリエーテルスルホン (C1)

(PES5003P、三井東圧化学(株) 製) 4.3 重量部

3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (B1)

(和歌山精化(株) 製) 31.8 重量部

エポキシ変性ナイロン粒子 (D 1)

35. 2 重量部

この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0. 175倍である。

2次樹脂の原料のうちエポキシ変性ナイロン樹脂は、実施例1と同じものを用い

5 た。

(B) 圧縮強度の測定

(A) で調製した樹脂を用いた他は実施例1と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、衝撃後圧縮強度に関しては、層間強化により高い値がえられたが、有孔板圧縮強度に関しては樹脂組成が本発明のから外れるため十分なものとはならなかった。

10 吸水率 : 1. 05%

有孔板圧縮強度

室温時 : 290 MPa

高温高湿時 : 236 MPa

15 衝撃後圧縮強度 : 312 MPa

(比較例3)

(A) 樹脂組成物調製

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)

50. 0 重量部

(ELM434、住友化学工業(株) 製)

20 トリグリシジル-m-アミノフェノール (a 4)

50. 0 重量部

(ELM120、住友化学工業(株) 製)

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)

36. 5 重量部

(和歌山精化(株) 製)

ポリエーテルスルホン (C 1)

34. 1 重量部

(PES5003P、三井東圧化学(株) 製)

この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0. 175倍、PESは全マトリックス中の20重量%である。

(B) プリプレグの作製

(A) で調製した樹脂をリバースロールコーテーを用いて離型紙上に塗布量が

51.7 g/m² になるよう塗布して樹脂フィルムを作製した。

一方向に引き揃えた弾性率 294 GPa、伸度 1.9% の炭素繊維 (T800H、東レ (株) 製) を両側から、前記の樹脂フィルムではさみ、加熱加圧して樹脂を含浸させて炭素繊維目付 190 g/m²、炭素繊維含有率 64.8% のプリプレグを得た。
5

(C) 圧縮強度の測定

実施例 1 と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、衝撃後圧縮強度に関しては、層間強化を行っていないため十分な物性が得られず、高温高湿時の有孔板圧縮強度に関しては、樹脂組成が本発明のから外れる（耐湿熱性に劣る 3 官能アミノフェノール型エポキシ樹脂が多く含まれる）ため十分なものとはならなかった。
10

吸水率 : 1.15%

有孔板圧縮強度

室温時 : 325 MPa

15 高温高湿時 : 221 MPa

衝撃後圧縮強度 : 138 MPa

(比較例 4)

(A) 樹脂組成物調製

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A1)

20 (ELM434、住友化学工業 (株) 製) 30.0 重量部

ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 172) (a2)

(エピクロン 830、大日本インキ (株) 製) 20.0 重量部

トリグリシジル-4-アミノクレゾール (エポキシ当量 107) (a5)

(ELM100、住友化学工業 (株) 製) 50.0 重量部

25 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (B1)

(和歌山精化 (株) 製) 36.4 重量部

ポリエーテルイミド (C2)

(ULTEM1000、ゼネラルエレクトリック (株) 製)

34.1 重量部

この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0.175倍、ポリエーテルイミドは全マトリックス中の20重量%である。

(B) プリプレグの作製

5 (A) で調製した樹脂を用いた他は比較例3と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、衝撃後圧縮強度に関しては、層間強化を行っていないため十分な物性が得られず、高温高湿時の有孔板圧縮強度に関しては、樹脂組成が本発明のから外れる（耐湿熱性に劣る3官能アミノフェノール型エポキシ樹脂が多く含まれる）ため十分なものとはならなかった。

10 吸水率 : 1.12%

有孔板圧縮強度

室温時 : 310 MPa

高温高湿時 : 212 MPa

衝撃後圧縮強度 : 159 MPa

15 (比較例5)

(A) 樹脂組成物調製

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A1)

(ELM434、住友化学工業(株) 製) 100.0 重量部

ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルfonyl (b2)

20 (BAPS-M、和歌山精化(株) 製) 63.1 重量部

ポリエーテルイミド (C2)

(ULTEM1000、ゼネラルエレクトリック(株) 製)

18.1 重量部

25 この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0.175倍、ポリエーテルイミドは全マトリックス中の10重量%である。

(B) プリプレグの作製

(A) で調製した樹脂を用いた他は比較例3と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り。このプリプレグは樹脂粘度が高過ぎるため、

炭素繊維への樹脂の含浸が不十分で、複合材料の断面には多数のボイド（空洞）が存在し、このため十分な物性が発現しなかった。

吸水率 : 1. 11%

有孔板圧縮強度

5 室温時 : 208 MPa

高温高湿時 : 121 MPa

衝撃後圧縮強度 : 117 MPa

(比較例 6)

(A) 樹脂組成物調製

10 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (A 1)

(ELM 434、住友化学工業(株) 製) 60. 0 重量部

トリグリシジル-4-アミノクレゾール(エポキシ当量 107) (a 5)

(ELM 100、住友化学工業(株) 製) 40. 0 重量部

3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン (B 1)

15 (和歌山精化(株) 製) 38. 1 重量部

ポリエーテルイミド (C 2)

(ULTEM 1000、ゼネラルエレクトリック(株) 製)

15. 3 重量部

この組成においては、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の 0. 175 倍、ポリエーテルイミドは全マトリックス中の 20 重量%である。

(B) プリプレグの作製

(A) で調製した樹脂を用いた他は比較例 3 と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、衝撃後圧縮強度に関しては、層間強化を行っていないため十分な物性が得られず、高温高湿時の有孔板圧縮強度に関しては、樹脂組成が本発明のから外れる（耐湿熱性に劣る 3 官能アミノフェノール型エポキシ樹脂が多く含まれる）ため十分なものとはならなかった。。

吸水率 : 1. 12%

有孔板圧縮強度

室温時	:	317 MPa
高温高湿時	:	227 MPa
衝撃後圧縮強度	:	145 MPa

(比較例 7)

5 (A) 樹脂組成物調製

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量172)(a2)

(エピクロン830、大日本インキ(株)製) 50.0重量部

トリグリシジル-4-アミノクレゾール(エポキシ当量107)(a5)

(ELM100、住友化学工業(株)製) 50.0重量部

10 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン(B1)

(和歌山精化(株)製) 33.1重量部

ポリエーテルスルホン(C1)

(PES5003P、三井東圧化学(株)製) 42.3重量部

この組成においては、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンのモル数はエポキシ基のモル数の0.175倍、ポリエーテルイミドは全マトリックス中の24重量%である。

(B) プリプレグの作製

(A)で調製した樹脂を用いた他は比較例3と同様にして吸水率および圧縮強度を測定した。結果は以下の通り、衝撃後圧縮強度に関しては、層間強化を行っていないため十分な物性が得られず、高温高湿時の有孔板圧縮強度に関しては、樹脂組成が本発明のから外れる(耐湿熱性に劣る3官能アミノフェノール型エポキシ樹脂が多く含まれる)ため十分なものとはならなかった。。

吸水率 : 1.12%

有孔板圧縮強度

室温時	:	264 MPa
高温高湿時	:	194 MPa
衝撃後圧縮強度	:	200 MPa

表 1

			実施例						
1次樹脂			1	2	3	4	5	6	7
A	A 1	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン	ELM434 住友化学工業(株)	90.0	60.0	80.0	30.0		90.0 90.0
	A 2	1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン	HP4032 大日本インキ(株)			10.0	60.0	90.0	
	A 3	トリス(4-グリシジルオキシフェニル)メタン	TACTIX742 ダウケミカル(株)		20.0				
	a 1	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	EP825 油化シェルエポキシ(株)	10.0					10.0 10.0
	a 2	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	EPC830 大日本インキ(株)						
	a 3	レゾルシノールジグリシジルエーテル	EX-201 ナガセ化成(株)		20.0	10.0	10.0	10.0	
	a 4	トリグリシジル-m-アミノフェノール	ELM120 住友化学工業(株)						
	a 5	トリグリシジル-4-アミノクレゾール	ELM100 住友化学工業(株)						
B	B 1	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン	3,3'-DDS 和歌山精化(株)	35.0	34.0	34.5	31.6	29.5	35.0 35.0
	b 1	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン	4,4'-DDS 住友化学工業(株)						
	b 2	ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルファン	BAPS-m 和歌山精化(株)						
C	C 1	ポリエーテルスルホン Tg: 225°C	PES 5003P 三井東圧化学(株)	12.7	12.6				12.7
	C 2	ポリエーテルイミド Tg: 217°C	ULTEM ゼネラルエレクトリック(株)			12.7	12.7	12.2	
	C 3	ポリスルホン Tg: 195°C	UDEL P1700 日産化学工業(株)						12.7
2次樹脂									
A	A 1			90.0	60.0	80.0	30.0		90.0 90.0
	A 2					10.0	60.0	90.0	
	A 3				20.0				
	a 1			10.0					10.0 10.0
	a 2								
	a 3				20.0	10.0	10.0	10.0	
	a 4								
	a 5								
B	B 1			35.0	34.0	34.5	31.6	29.5	35.0 35.0
	b 1								
	b 2								
C	C 1			4.3	4.3				4.3
	C 2				4.3	4.3	4.3		
	C 3								4.3
D	エポキシ変性ナイロン粒子			35.2	35.0	34.5	34.3	33.8	35.2 35.2

表2

			比較例						
1次樹脂			1	2	3	4	5	6	7
A	A 1	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン	ELM434 住友化学工業(株)	90.0	60.0	50.0	30.0	100.0	60.0
	A 2	1, 6-ジグリシジルオキシナフタレン	HP4032 大日本インキ(株)						
	A 3	トリス(4-グリシジルオキシフェニル)メタン	TACTIX742 ダウケミカル(株)						
	a 1	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	EP825 油化シェルエポキシ(株)						
	a 2	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	EPC830 大日本インキ(株)	10.0	40.0		20.0		50.0
	a 3	レゾルシノールジグリシジルエーテル	EX-201 ナガセ化成(株)						
	a 4	トリグリシジル-m-アミノフェノール	ELM120 住友化学工業(株)			50.0			
	a 5	トリグリシジル-4-アミノクレゾール	ELM100 住友化学工業(株)				50.0	40.0	50.0
B	B 1	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン	3,3'-DDS 和歌山精化(株)		31.8	36.5	36.4	29.5	38.1
	b 1	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン	4,4'-DDS 住友化学工業(株)	35.0					
	b 2	ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルファン	BAPS-m 和歌山精化(株)					63.1	
C	C 1	ポリエーテルスルホン $T_g: 225^\circ\text{C}$	PES 5003P 三井東圧化学(株)	12.7	12.7	34.1			42.3
	C 2	ポリエーテルイミド $T_g: 217^\circ\text{C}$	ULTEM ゼネラルエレクトリック(株)				34.1	18.1	15.3
	C 3	ポリスルホン $T_g: 195^\circ\text{C}$	UDEL P1700 日産化学工業(株)						
2次樹脂									
A	A 1			90.0	60.0				
	A 2								
	A 3								
	a 1								
	a 2			10.0	40.0				
	a 3								
	a 4								
	a 5								
B	B 1				31.8				
	b 1			35.0					
	b 2								
C	C 1				4.3	4.3			
	C 2								
	C 3								
D	エポキシ変性ナイロン粒子			35.2	35.2				

表 3

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
吸水率 (%)		0.85	0.88	0.85	0.83	0.83	0.81	0.85
有孔板圧縮強度 (MPa)	室温	325	331	321	307	305	332	327
	高温高湿	278	269	281	270	272	292	265
衝撃後残存圧縮強度 (MPa)		305	314	316	328	331	338	320

表 4

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
吸水率 (%)		1.10	1.05	1.15	1.12	1.11	1.12	1.12
有孔板圧縮強度 (MPa)	室温	294	290	325	310	208	317	264
	高温高湿	248	236	221	212	121	227	194
衝撃後残存圧縮強度 (MPa)		308	312	138	159	117	145	200

41

産業上の利用可能性

本発明のプリプレグは、卓越した湿熱時の圧縮特性を有する複合材料を与えるため、積層、硬化して繊維強化材料に加工して構造材料としたり、マンドレルに巻き付けて竿やシャフト等に加工するなどして、好適な利用を可能とするもの
5 である。

10

15

20

25

請求の範囲

1. 強化繊維とマトリックス樹脂とを含むプリプレグであって、該マトリックス樹脂が、

(A) エポキシ樹脂

5 (B) 骨格中に1ないし3個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも1個のフェニル基には2つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物

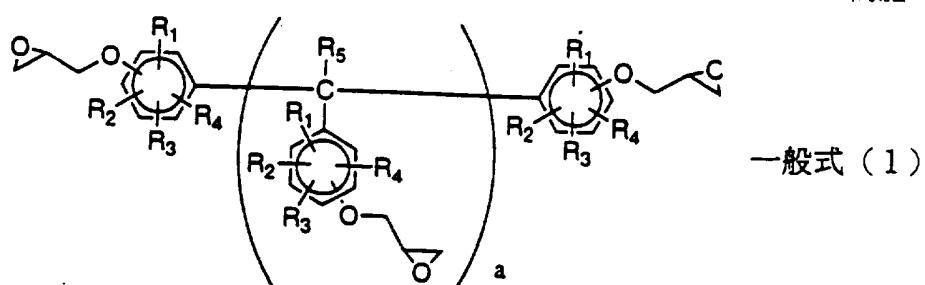
(C) ガラス転移温度が180°C以上である熱可塑性樹脂

10 を少なくとも含み、該エポキシ樹脂(A)の70重量%以上が、下記(A1)ないし(A3)よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂の少なくとも1種もしくは複数種の混合物からなるプリプレグであって、その硬化物を71°Cの温水に2週間浸漬後の吸水率が1%以下であるプリプレグ。

(A1) 縮合していないベンゼン環に直結したジグリシジルアミノ基を複数個有するエポキシ樹脂

15 (A2) 骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂

(A3) 下記一般式(1)で表わされるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂



(式中aは1または2を表わす)

20 2. 強化繊維とマトリックス樹脂とを含むプリプレグであって、該マトリックス樹脂が、

(A) エポキシ樹脂

25 (B) 骨格中に1ないし3個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも1個のフェニル基には2つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物

(C) ガラス転移温度が180°C以上である熱可塑性樹脂

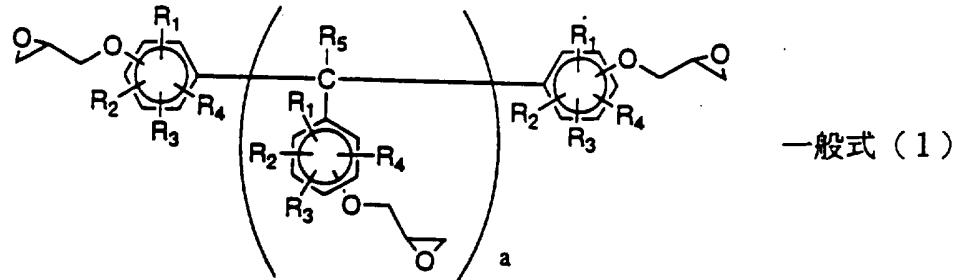
(D) 熱可塑性樹脂からなるフィルム、粒子、繊維またはこれらの複合物を少なくとも含み、該エポキシ樹脂(A)の70重量%以上が、下記(A1)ないし(A3)よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂の少なくとも1種もしくは複数種の混合物であり、熱可塑性樹脂(D)がプリプレグの片面または両面に配置されてなるプリプレグ。

5 (A1) 縮合していないベンゼン環に直結したジグリシジルアミノ基を複数個有するエポキシ樹脂

10 (A2) 骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂

(A3) 下記一般式(1)で表わされるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

15



(式中aは1または2を表わす)

3. 強化繊維とマトリックス樹脂とを含むプリプレグであって、該マトリックス樹脂が、

20 (A) エポキシ樹脂
(B) 骨格中に1ないし3個のフェニル基を有し、そのうちの少なくとも1個のフェニル基には2つのアミノ基へつながるそれぞれの結合基がメタ位置に結合しているジアミン化合物

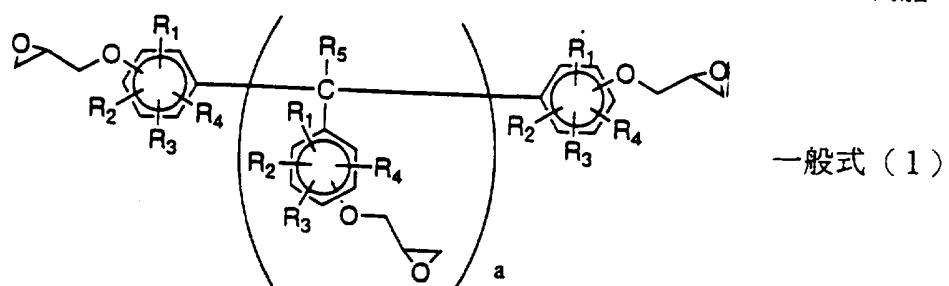
25 (C) ガラス転移温度が180°C以上である熱可塑性樹脂
(D) 熱可塑性樹脂からなるフィルム、粒子、繊維またはこれらの複合物を少なくとも含み、該エポキシ樹脂(A)の70重量%以上が、下記(A1)ないし(A3)よりなる群から選ばれるエポキシ樹脂の少なくとも1種もしくは複数種の混合物であり、熱可塑性樹脂(D)がプリプレグの片面または両面に配置され、その硬化物を71°Cの温水に2週間浸漬後の吸水率が1%以下であるプリプレグ。

(A 1) 縮合していないベンゼン環に直結したジグリシジルアミノ基を複数個有するエポキシ樹脂

(A 2) 骨格中に縮合芳香族環を有するエポキシ樹脂

(A 3) 下記一般式(1)で表わされるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂

5

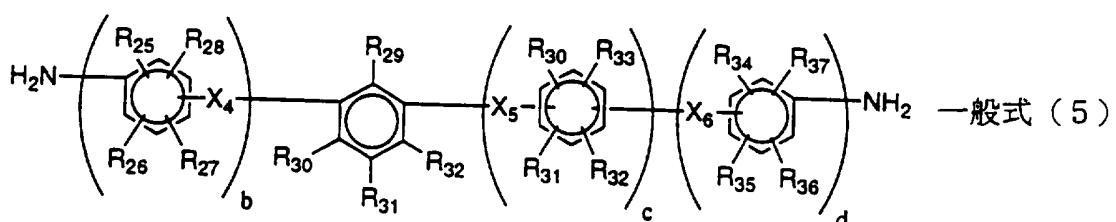


10

(式中 a は 1 または 2 を表わす)

4. 前記ジアミン化合物(B)が下記一般式(5)で表わされる化合物である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のプリプレグ。

15



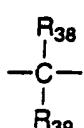
20

式中、b、c、dは独立して0または1を表わし、 $b + c + d < 3$ を満たし、

$R_{25} \sim R_{37}$ は独立して水素、ハロゲン、炭素数4以下のアルキル基を表わし、

25

X_1 、 X_2 は独立して $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ または下記一般式(6)で示される二価の結合基を表わす。



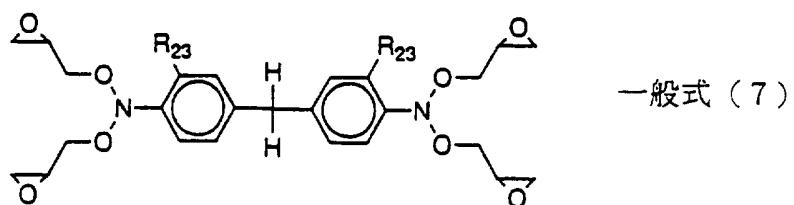
一般式(6)

5. 前記ジアミン化合物（B）が前記一般式（5）で表わされ、式中 $b = 1$ である請求項 4 に記載のプリプレグ。
6. 前記ジアミン化合物（B）が前記一般式（5）で表わされ、式中 $c = d = 0$ である請求項 5 に記載のプリプレグ。
- 5 7. 前記ジアミン化合物（B）が前記一般式（5）で表わされ、式中 X_4 が $-CO-$ または $-SO_2-$ である請求項 6 に記載のプリプレグ。
8. 前記ジアミン化合物（B）が前記一般式（5）で表わされ、式中 X_4 が $-SO_2-$ である請求項 7 に記載のプリプレグ。
9. 前記ジアミン化合物（B）が 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンである請求項 8 に記載のプリプレグ。
- 10 10. 前記ジアミン化合物（B）の含有量が前記エポキシ樹脂（A）中のエポキシ基モル数に対してモル数が 0.15 ないし 0.2 倍である請求項 1 ないし請求項 9 のいずれかに記載のプリプレグ。
- 11 11. 前記プリプレグ中の前記ジアミン化合物（B）の 90 重量%以上が粒径 4 0 μm 以下であり、かつ粒径 1 μm 以下のものが 1 重量%以下である請求項 1 ないし請求項 10 のいずれかに記載のプリプレグ。
- 12 12. 前記プリプレグ中の前記ジアミン化合物（B）のメジアン径が 1.5 μm 以下であり、かつ [（平均粒径 + 標準偏差）/（平均粒径）] で算出される σ_s が 2.0 以下である請求項 1 ないし請求項 11 のいずれかに記載のプリプレグ。
- 20 13. 前記熱可塑性樹脂（C）がポリスルホンまたはポリイミドから選ばれた少なくとも一種である、請求項 1 ないし請求項 12 のいずれかに記載のプリプレグ。
14. 前記熱可塑性樹脂（C）が主鎖にエーテル結合を有するポリスルホンである請求項 13 に記載のプリプレグ。
- 25 15. 前記熱可塑性樹脂（C）が主鎖にエーテル結合を有するポリイミドである請求項 13 に記載のプリプレグ。
16. 前記熱可塑性樹脂（C）の含有量が前記エポキシ樹脂（A）に対して 1 ないし 1.5 重量%である請求項 1 ないし請求項 15 に記載プリプレグ。
17. 前記エポキシ樹脂（A）が 2 官能エポキシ樹脂を含むものである請求項 1 ないし請求項 16 のいずれかに記載のプリプレグ。

18. 前記2官能エポキシ樹脂がビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはレゾルシノールジグリシジルエーテルである請求項17に記載のプリプレグ。

5 19. 前記エポキシ樹脂(A1)が下記一般式(7)で表わされるものである請求項1ないし請求項18のいずれかに記載のプリプレグ。

10

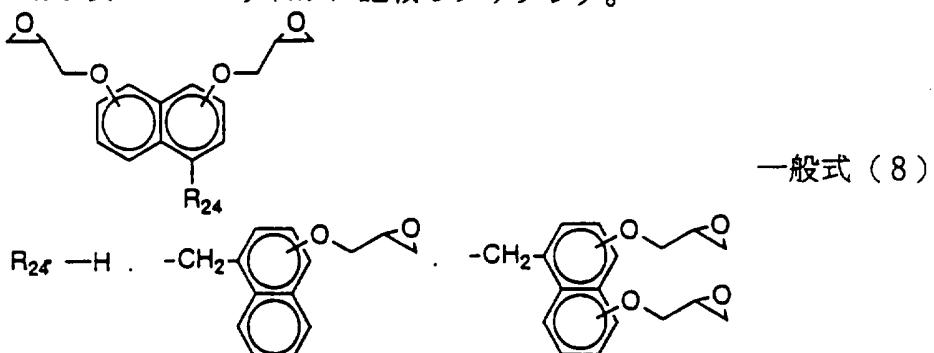


20. 前記エポキシ樹脂(A1)がテトラグリシジルジアミノジフェニルスルホンである請求項19に記載のプリプレグ。

15

21. 前記エポキシ樹脂(A2)が下記一般式(8)で表わされるものである請求項1ないし請求項20のいずれかに記載のプリプレグ。

20



25

22. 前記エポキシ樹脂(A)中のテトラグリシジルジアミノジフェニルスルホンが80重量%を越えるものである請求項20または請求項21のいずれかに記載のプリプレグ。

23. 前記強化繊維が炭素繊維である請求項1ないし請求項22のいずれかに記載のプリプレグ。

24. 前記炭素繊維が引張強度4.4 GPa以上、引張伸度1.7%以上である高強度高伸度炭素繊維である請求項23に記載のプリプレグ。

25. 前記熱可塑性樹脂(D)の90重量%以上がプリプレグ表面からプリプレグの厚さの15%の深さの範囲内に局在化していることを特徴とする請求項2ないし

し請求項 2 4 のいずれかに記載のプリプレグ。

2 6. 前記熱可塑性樹脂 (D) がポリアミド、ポリアミドイミドおよびポリエーテルイミドよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 ないし請求項 2 5 のいずれかに記載のプリプレグ。

5 2 7. 前記プリプレグ中の前記熱可塑性樹脂 (D) の形状が纖維であることを特徴とする請求項 2 ないし請求項 2 6 のいずれかに記載のプリプレグ。

2 8. 前記プリプレグ中の前記熱可塑性樹脂 (D) の形状が粒子であることを特徴とする請求項 2 ないし請求項 2 6 のいずれかに記載のプリプレグ。

10 2 9. 前記プリプレグ中の前記熱可塑性樹脂 (D) がメジアン径 $30 \mu\text{m}$ 以下の粒子であることを特徴とする請求項 2 8 のプリプレグ。

3 0. 前記プリプレグ中の前記熱可塑性樹脂 (D) がエポキシ樹脂またはビスマレイミド樹脂と熱可塑性樹脂とがセミ I P N 化されてなる粒子であることを特徴とする請求項 2 9 のプリプレグ。

15 3 1. 前記プリプレグ中の前記熱可塑性樹脂 (D) がエポキシ樹脂とポリアミドとがセミ I P N 化されてなる粒子であることを特徴とする請求項 3 0 のプリプレグ。

20 3 2. 擬似等方構成で 1 6 層積層し、 180°C 、圧力 0.588 MPa の条件で 2 時間硬化し、 0° 方向が 305 mm 、 90° 方向が 38 mm の長方形で中央部に直径 6.35 mm の円形の孔を穿孔した有孔板の高温高湿時圧縮強度 (71°C の温水に 2 週間浸漬後 82°C で測定) が 275 MPa 以上である請求項 1 ないし請求項 3 1 のいずれかに記載のプリプレグ。

25 3 3. 擬似等方構成で 2 4 層積層し、 180°C 、圧力 0.588 MPa の条件で 2 時間硬化し、 0° 方向が 305 mm 、 90° 方向が 38 mm の長方形に切り出し、その中央に $30.5 \text{ N} \cdot \text{m}$ の落錘衝撃を与えた後の圧縮強度が 275 MPa 以上である請求項 1 ないし請求項 3 2 のいずれかに記載のプリプレグ。

3 4. 請求項 1 ないし請求項 3 3 のいずれかに記載のプリプレグが硬化されてなる纖維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C16 C08J5/24

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)

Int. C16 C08J5/24, C08L63/00, C08G59/50

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-234440, A (Amoco Corp.), August 24, 1992 (24. 08. 92), Claim, lines 44 to 50, column 3, lines 19 to 33, column 7, line 15, column 10 to line 2, column 12 & EP, 484632, A & US, 5244719, A	1 - 34
A	JP, 59-74118, A (The British Petroleum Co. PLC.), April 26, 1984 (26. 04. 84), Claim, line 2, upper part, left column, page 5 to table 2, upper part, left column, page 6, line 11, upper part, right column to line 1, lower part, right column, page 1 & EP, 108476, A & CA, 1200045, A	1 - 34

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/> 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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search February 20, 1996 (20. 02. 96)	Date of mailing of the international search report March 5, 1996 (05. 03. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/02474

A. 発明の属する分野(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C08J 5/24

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. C08J 5/24, C08L 63/00, C08G 59/50

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

日本国实用新案公報 1926-1995年

日本国公開実用新案公報 1971-1995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)

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 請求の範囲の番号
A	JP, 4-234440, A (アモコ・コーポレイション). 24. 8月. 1992 (24. 08. 92), クレーム, 第3欄第44-50行, 第7欄第19-33行, 第10欄第15行-第12欄第2行 & EP, 484632, A & US, 5244719, A	1-34
A	JP, 59-74118, A (ザ・ブリティッシュ・ピトロー リアム・コンパニー・ピーエル・シー). 26. 4月. 1984 (26. 04. 84), クレーム.	1-34

 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」先行文献ではあるが、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 20. 02. 96	国際調査報告の発送日 05.03.96
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 井出隆一 電話番号 03-3581-1101 内線 3429 4 F 7 3 1 0

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 請求の範囲の番号
	第5頁上段左欄第2行—第6頁上段左欄表2, 第7頁上段右欄第11行—同頁下段右欄第1行 & EP, 108476, A & CA, 1200045, A	