

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5729023号
(P5729023)

(45) 発行日 平成27年6月3日 (2015. 6. 3)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/36 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 J 5/24 (2006. 01)

C O 8 G 59/36

C O 8 L 63/00 Z

C O 8 J 5/24 C F C

請求項の数 8 (全 66 頁)

(21) 出願番号	特願2011-49817 (P2011-49817)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成23年3月8日 (2011. 3. 8)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-219740 (P2011-219740A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成23年11月4日 (2011. 11. 4)	(72) 発明者	新井 厚仁
審査請求日	平成26年3月3日 (2014. 3. 3)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
(31) 優先権主張番号	特願2010-65664 (P2010-65664)		東レ株式会社愛媛工場内
(32) 優先日	平成22年3月23日 (2010. 3. 23)	(72) 発明者	坂田 宏明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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
		(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
			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】

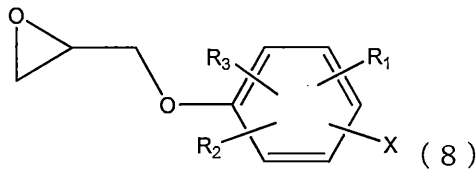
少なくとも次の構成要素 [A]、[B]、[C] を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、配合したエポキシ樹脂総量 100 質量% に対して [A] を 3 ~ 40 質量% と、[B] を 40 ~ 80 質量% 含むことを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[A] : 下記一般式 (8) の構造を有する 1 官能のエポキシ樹脂

[B] : 3 官能以上のエポキシ樹脂

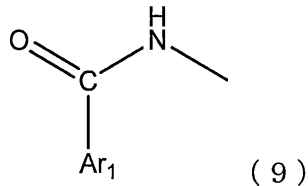
[C] : エポキシ樹脂の硬化剤

【化 1】



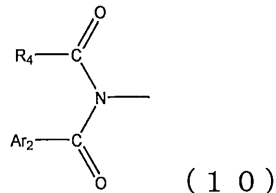
(ただし式中、R₁ ~ R₃ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。R₁ ~ R₃ はそれぞれ、同じであっても異なってもよい。X は、下記一般式 (9) ~ (11) から選ばれる 1 つを表す。)

【化 2】



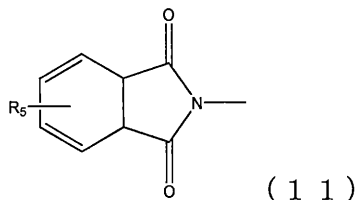
(ただし式中、 Ar_1 は、無置換または置換基を有するフェニル基、またはナフチル基を表す。)

【化 3】



(ただし式中、 R_4 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、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一つを表す。 Ar_2 は、無置換または置換基を有するフェニル基、またはナフチル基を表す。)

【化 4】



(ただし式中、 R_5 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、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一つを表す。)

【請求項 2】

エポキシ樹脂 [A] が構造中に少なくとも 2 個以上の環構造を有する、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】

さらに、次の構成要素 [D] を含む、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。

[D] : [A] または [B] に溶解する熱可塑性樹脂

【請求項 4】

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を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の強化繊維が炭素繊維であるプリプレグ。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のプリプレグを硬化してなる繊維強化複合材料。

【請求項 7】

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を硬化してなる樹脂硬化物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の樹脂硬化物、および炭素繊維を含んでなる繊維強化複合材料。

【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、低温下や高温吸湿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、使用例が増えるに従い、この繊維強化複合材料に対する要求特性は厳しくなっている。特に、航空機部材や自動車部材等の構造材に適用されるにつれて、繊維強化複合材料に対して高温高湿下や低温下などのより厳しい使用環境での高強度化が要求されてきている。

【0005】

従来技術では、低温条件下の引張強度を向上させると高温高湿条件下の圧縮強度が損なわれ、また逆に、高温高湿条件下の圧縮強度を向上させると低温条件下の引張強度が損なわれることが多く、引張強度と圧縮強度を高度に両立させることは非常に困難であった。

【0006】

繊維強化複合材料の引張強度の向上には、強化繊維の高強度化や高繊維体積分率化（高Vf化）が有効である。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1参照）が、この提案では、炭素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。また、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歪から高強度が発現しにくいという問題があるため、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。

【0007】

マトリックス樹脂の引張破断伸びと破壊靱性K_{IC}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示されている（特許文献2参照）。しかし、破壊靱性K_{IC}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。

【0008】

また、繊維強化複合材料を構造材料として用いる場合、圧縮強度も重要な物性である。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

10

20

30

40

50

、なかでも高温高湿条件での強度が重要になる。しかし、従来のポリマーをマトリックスとする複合材料では、軽量という利点を有するものの、高温高湿条件下では強度や弾性率が低下にともない圧縮強度が大きく低下することがあり、適用可能な用途が制限されることがあった。

【 0 0 0 9 】

圧縮強度に優れた繊維複合材料を与える樹脂組成物としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂やジグリシジルレゾルシノールなどの 2 官能エポキシ樹脂、および 3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホンからなるエポキシ樹脂組成物や (特許文献 3 参照) 、多官能エポキシ樹脂とジグリシジルアニリン誘導体、および 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホンからなるエポキシ樹脂組成物 (特許文献 4 参照) 、多官能エポキシ樹脂と特殊骨格を有するエポキシ樹脂、および 3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホンからなるエポキシ樹脂組成物 (特許文献 5 参照) が開示されている。これらは圧縮強度の向上は実現できるものの、低温下での引張強度の向上に関しては何ら解決されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 4 1 2 3 0 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 2 3 5 3 9 7 号公報

【特許文献 3】国際公開 1 9 9 6 / 1 7 0 0 6 号パンフレット

20

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 2 6 7 6 8 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 5 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明の目的は、引張系と圧縮系の機械強度に優れ、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、繊維強化複合材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

30

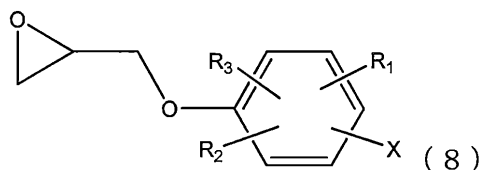
本発明は、上記目的を達成するために次の構成を有するものである。すなわち、少なくとも次の構成要素 [A]、[B]、[C] を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、配合したエポキシ樹脂総量 1 0 0 質量 % に対して [A] を 3 ~ 4 0 質量 % と、[B] を 4 0 ~ 8 0 質量 % 含むことを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[A] : 下記一般式 (8) の構造を有する 1 官能のエポキシ樹脂

[B] : 3 官能以上のエポキシ樹脂

[C] : エポキシ樹脂の硬化剤

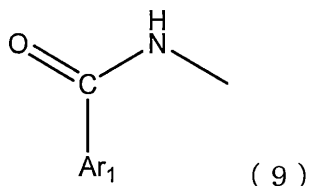
【化 1】



40

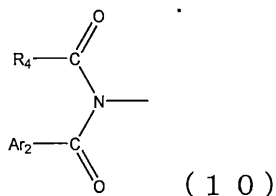
(ただし式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ、同じであっても異なってもよい。X は、下記一般式 (9) ~ (1 1) から選ばれる 1 つを表す。)

【化 2】



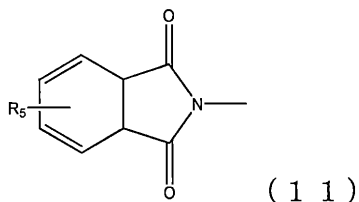
(ただし式中、 Ar_1 は、無置換または置換基を有するフェニル基、またはナフチル基を表す。)

【化 3】



(ただし式中、 R_4 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、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一つを表す。 Ar_2 は、無置換または置換基を有するフェニル基、またはナフチル基を表す。)

【化 4】



(ただし式中、 R_5 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、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一つを表す。)

【0020】

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繊維強化複合材料とすることができる。

【0021】

本発明のエポキシ樹脂組成物の好ましい態様によれば、エポキシ樹脂 [A] が構造中に少なくとも 2 個以上の環構造を有する 1 官能のエポキシ樹脂である。

【0032】

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】

【0033】

本発明によれば、耐熱性に優れ、かつプリプレグを得る際のプロセス性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。このエポキシ樹脂組成物と炭素繊維を組み合わせることにより、プリプレグを得ることができ、また、このエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより引張強度と圧縮強度に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0034】

10

20

30

40

50

以下、本発明の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について詳細に説明する。

【 0 0 3 5 】

本発明者らは、繊維強化複合材料の引張特性と圧縮特性の強度発現メカニズムを鋭意検討した結果、エポキシ樹脂 [A]、3 官能以上のエポキシ樹脂 [B] を特定の含有比で含むことにより、高い耐熱性を兼ね備えつつ、二律背反であった引張強度と圧縮強度とを高いレベルで両立するのに最適な構造が得られることを見出した。

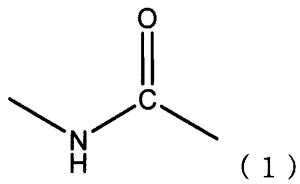
【 0 0 3 6 】

本発明は、高い強度特性を得るために前記の式 (1) ~ (7) で示される構造のいずれかの構造を有し、フェニルグリシジルエーテル構造を含む 1 官能のエポキシ樹脂 [A] を含むことを必須とする。

10

【 0 0 3 7 】

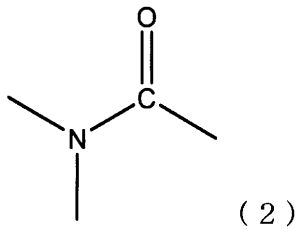
【 化 1 2 】



20

【 0 0 3 8 】

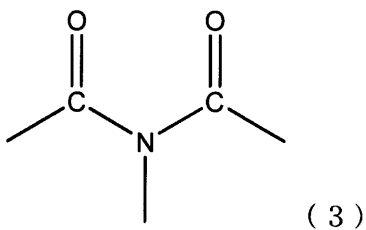
【 化 1 3 】



30

【 0 0 3 9 】

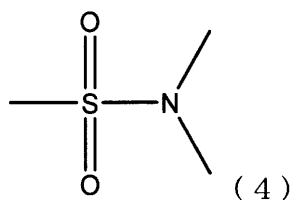
【 化 1 4 】



40

【 0 0 4 0 】

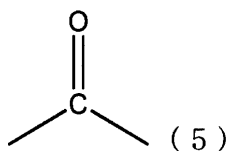
【 化 1 5 】



50

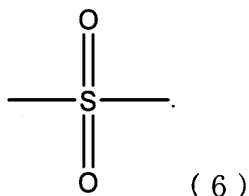
【 0 0 4 1 】

【 化 1 6 】



【 0 0 4 2 】

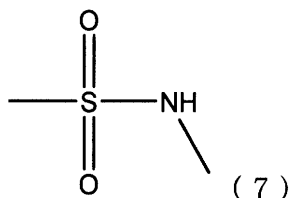
【 化 1 7 】



10

【 0 0 4 3 】

【 化 1 8 】



20

【 0 0 4 4 】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A] の「 1 官能」とは、 1 分子中に 1 個のエポキシ基を有することを意味する。エポキシ樹脂 [A] の配合量が少ないと、繊維強化複合材料の強度特性の向上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ることがあり、また、樹脂硬化物が非常に脆くなる場合がある。エポキシ樹脂 [A] の配合量は、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物中に配合されたエポキシ樹脂総量 1 0 0 質量 % に対して 3 ~ 4 0 質量 % であり、好ましくは 5 ~ 3 0 質量 % である。

30

【 0 0 4 5 】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A] が式 (1) ~ (7) で示した極性基を有することで、得られる繊維強化複合材料の強度特性が向上するとともに、本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物中にエポキシ樹脂 [A] を含ませることで、その硬化物の耐熱性を著しく損なうことなく、未硬化の樹脂組成物のガラス転移温度の低下や粘度の低下などの効果を得ることができ、プリプレグとした時に良好な粘着性や柔軟性を得ることができる。

40

【 0 0 4 6 】

さらには、式 (1) ~ (7) で示した構造は、強化繊維表面の水素結合性官能基、あるいは強化繊維表面に付着した水素結合性の官能基を有するサイジング剤との間に水素結合を形成し、強化繊維とマトリックス樹脂との間の接着性をも高める効果を有する。

【 0 0 4 7 】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A] としては、耐熱性の観点から化学構造中にシクロヘキサン等の環構造を有していることが好ましく、ベンゼン環等の芳香族環を有していることがより好ましい

さらには、環構造を 2 つ以上有することで、より強固な硬化物となるのみならず、エポキシ樹脂 [A] 自体の揮発性が小さくなり、プリプレグを作製する際の作業性が良くなる

50

。

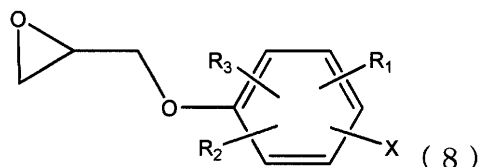
【 0 0 4 8 】

また、エポキシ基と環構造の間にアルキレン基などがあると、硬化物の耐熱性や機械特性が低下する場合がある。そのため、エポキシ樹脂〔A〕は環構造とエポキシ基が直接結合したフェニルグリシジルエーテル構造を有し、フェニルグリシジルエーテル構造と式(1)～(3)のいずれかで表される構造の両方を有する式(8)で表される構造は、強度特性や非繊維方向強度、耐熱性の向上効果が高い。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 9 】

10



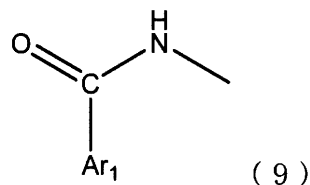
【 0 0 5 0 】

(ただし式中、 $R_1 \sim R_3$ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基、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。 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 X は、下記一般式(9)～(11)から選ばれる 1 つを表す)。

20

【 0 0 5 1 】

【 化 2 0 】



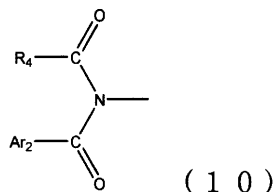
30

【 0 0 5 2 】

(ただし式中、 Ar_1 は、無置換または置換基を有するフェニル基、またはナフチル基を表す)。

【 0 0 5 3 】

【 化 2 1 】



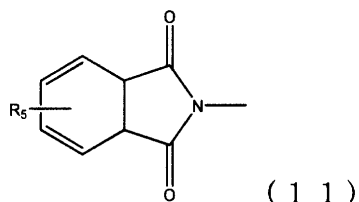
40

【 0 0 5 4 】

(ただし式中、 R_4 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基、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一つを表す。 Ar_2 は、無置換または置換基を有するフェニル基、またはナフチル基を表す)。

【 0 0 5 5 】

【化 2 2】



【 0 0 5 6 】

(ただし式中、 R_5 は、それぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、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一つを表す)。

10

【 0 0 5 7 】

その中でも、本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A] として最も好ましくは、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシベンズアミド、2 - グリシドキシ - N - ベンゾイルアニリン、3 - グリシドキシ - N - ベンゾイルアニリン、4 - グリシドキシ - N - ベンゾイルアニリン、3 - グリシジル - 2 - ナフタレンカルボン酸アニリド、N - (3 - グリシジルオキシフェニル) フタルイミド、N - (2 - グリシジルオキシフェニル) フタルイミドなど、2 つ以上の環構造と式 (8) で表される構造を有する 1 官能のエポキシ樹脂であり、上記 1 官能エポキシ樹脂に炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基やハロゲン原子、アシル基、トリフル

20

【 0 0 5 8 】

上記 1 官能エポキシ樹脂に炭素数 5 以上の脂肪族炭化水素基を有すると、エポキシ樹脂組成物中の他のエポキシ樹脂や熱可塑性樹脂との相溶性が悪化する場合がある。相溶性が悪化すると [A] が析出、あるいは硬化反応時に分離してしまい、エポキシ樹脂組成物中に取込まれないため強度向上効果を発揮しにくくなる。また、アクリル基やヒドロキシ基などのエポキシ基やエポキシ樹脂の硬化剤と反応する置換基を有すると、エポキシ樹脂組成物やブリブレッグの保存性が悪化するばかりでなく、樹脂硬化物の架橋密度が高くなりエポキシ樹脂 [A] の強度向上効果を発揮しにくくなる。

30

【 0 0 5 9 】

また、本発明で用いられるエポキシ樹脂 [A] としてより好ましくは、N - グリシジル - p - トルエンスルホンアニリド、4 - グリシジルオキシベンゾフェノンなどのように式 (1) ~ (7) と 2 つ以上の環構造で表される構造を有する 1 官能のエポキシ樹脂であり、上記 1 官能エポキシ樹脂に炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基やハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基などの、エポキシ基やエポキシ樹脂の硬化剤と反応しない置換基を有するエポキシ樹脂も好ましい態様となる。

【 0 0 6 0 】

(式 1) を構造内に有するエポキシ樹脂としては、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシベンズアミド (O - グリシジルサリチルアニリド)、N - フェニル - 3 - グリシジルオキシベンズアミド、N - フェニル - 4 - グリシジルオキシベンズアミド、N - (2 - メチルフェニル) - 2 - グリシジルオキシベンズアミド、N - (3 - メチルフェニル) - 2 - グリシジルオキシベンズアミド、N - (4 - メチルフェニル) - 2 - グリシジルオキシベンズアミド、N - ナフチル - 2 - グリシジルオキシベンズアミド、N - ナフチル - 3 - グリシジルオキシベンズアミド、N - ナフチル - 4 - グリシジルオキシベンズアミド、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシ - 3 - メチルベンズアミド、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシ - 4 - メチルベンズアミド、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシ - 3 - エチルベンズアミド、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシ - 4 - エチルベンズアミド、N - フェニル - 2 - グリシジルオキシ - 3 - プロピルベンズアミド、N - フェニル - 2 - グリシ

40

50

50

40

50

50

50

20

50

ベンズアミド、N - フェニル - N - (3 - グリシジルオキシ - 6 - ニトロフェニル) ベン
 ズアミド、N - フェニル - N - (4 - グリシジルオキシ - 2 - ニトロフェニル) ベンズア
 ミド、N - フェニル - N - (4 - グリシジルオキシ - 3 - ニトロフェニル) ベンズアミド
 、N - フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 2 - メチルベンズアミド、
 N - フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - メチルベンズアミド、N -
 フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 4 - メチルベンズアミド、N -
 フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 2 - tert - ブチルベンズアミ
 ド、N - フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - tert - ブチルベ
 ンズアミド、N - フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 4 - tert -
 ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 2 - メ
 チルベンズアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - メチ
 ルベンズアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 4 - メチル
 ベンズアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 2 - tert
 - ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 3 -
 tert - ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル)
) - 4 - tert - ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジルオキシ
 フェニル) - 2 - メチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジルオキシ
 フェニル) - 3 - メチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジルオキシ
 フェニル) - 4 - メチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジルオキシ
 フェニル) - 2 - tert - ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシ
 ジルオキシフェニル) - 3 - tert - ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4' -
 グリシジルオキシフェニル) - 4 - tert - ブチルベンズアミド、N - フェニル - N - (4'
 - グリシジルオキシフェニル) - 3 , 5 - ジメチルベンズアミド、N - グリシジル - N -
 フェニルベンズアミド、N - グリシジル - N - (2 - メチルフェニル) ベンズアミド、N -
 グリシジル - N - (3 - メチルフェニル) ベンズアミド、N - グリシジル - N - (4 -
 メチルフェニル) ベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニルベンズアミド、N - グリ
 シジル - N - (2 - プロモフェニル) ベンズアミド、N - グリシジル - N - (3 - プロモ
 フェニル) ベンズアミド、N - グリシジル - N - (4 - プロモフェニル) ベンズアミド、
 N - グリシジル - N - フェニルベンズアミド、N - グリシジル - N - (2 - tert - ブ
 チルフェニル) ベンズアミド、N - グリシジル - N - (3 - tert - ブチルフェニル)
 ベンズアミド、N - グリシジル - N - (4 - tert - ブチルフェニル) ベンズアミド、
 N - グリシジル - N - ナフチル - ベンズアミド、N - グリシジル - N - ナフチルベン
 ズアミド、N - グリシジル - N - ナフチルベンズアミド、N - グリシジル - N - ナフチル
 ベンズアミド、N - グリシジル - N - ナフチルベンズアミド、N - グリシジル - N - ナフチル
 ベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 2 - メチルベンズアミド、N - グリシ
 ジル - N - フェニル - 3 - メチルベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 4 - メチ
 ルベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 3 - エチルベンズアミド、N - グリシ
 ジル - N - フェニル - 4 - エチルベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 3 - プ
 ロピルベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 4 - プロピルベンズアミド、N -
 グリシジル - N - フェニル - 2 - tert - ブチルベンズアミド、N - グリシジル - N -
 フェニル - 3 - tert - ブチルベンズアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 4 - t
 ert - ブチルベンズアミドなどが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

(式 3) を構造内に有するエポキシ樹脂 [A] としては、N - (2 - グリシジルオキシ
 フェニル) フタルイミド、N - (3 - グリシジルオキシフェニル) フタルイミド、N - (4 -
 グリシジルオキシフェニル) フタルイミド、N - (2 - グリシジルオキシ - 3 - メチ
 ルフェニル) フタルイミド、N - (2 - グリシジルオキシ - 4 - メチルフェニル) フタル
 イミド、N - (2 - グリシジルオキシ - 5 - メチルフェニル) フタルイミド、N - (2 -
 グリシジルオキシ - 6 - メチルフェニル) フタルイミド、N - (3 - グリシジルオキシ -
 2 - メチルフェニル) フタルイミド、N - (3 - グリシジルオキシ - 4 - メチルフェニル

50

50

20

50

50

50

[illegible]

(式4)を構造内に有するエポキシ樹脂〔A〕としては、N，N - ジフェニル - 2 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N，N - ジフェニル - 3 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N，N - ジフェニル - 4 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N - メチル - N - フェニル - 2 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N - メチル - N - フェニル - 3 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N - メチル - N - フェニル - 4 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N - フェニル - N - (2 - メチルフェニル) - 2 - グリシジルオキシベンゼンスルホンアミド、N - フェニル - N -

50

50

20

50

50

50

[illegible]

50

30

50

エンスルホンアミド、N - フェニル - N - (2' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - t
 e r t - ブチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N - (2' - グリシジルオキシ
 フェニル) - 4 - t e r t - ブチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N - (3'
 - グリシジルオキシフェニル) - 2 - メチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N
 - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - メチルトルエンスルホンアミド、N - フェ
 ニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 4 - メチルトルエンスルホンアミド、
 N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 2 - t e r t - ブチルトルエ
 ンスルホンアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - t e
 r t - ブチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N - (3' - グリシジルオキシフ
 ェニル) - 4 - t e r t - ブチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N - (4' -
 グリシジルオキシフェニル) - 2 - メチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N -
 (4' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - メチルトルエンスルホンアミド、N - フェ
 ニル - N - (4' - グリシジルオキシフェニル) - 2 - t e r t - ブチルトルエンスルホン
 アミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - t e r t - ブチ
 ルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジルオキシフェニル) -
 4 - t e r t - ブチルトルエンスルホンアミド、N - フェニル - N - (4' - グリシジル
 オキシフェニル) - 3 , 5 - ジメチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - フェ
 ニルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - (2 - メチルフェニル) トルエン
 スルホンアミド、N - グリシジル - N - (3 - メチルフェニル) トルエンスルホンアミド
 、N - グリシジル - N - (4 - メチルフェニル) トルエンスルホンアミド、N - グリシジ
 ル - N - フェニルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - (2 - プロモフェニル)
 トルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - (3 - プロモフェニル) トルエンスル
 ホンアミド、N - グリシジル - N - (4 - プロモフェニル) トルエンスルホンアミド、N
 - グリシジル - N - フェニルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - (2 - t e
 r t - ブチルフェニル) トルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - (3 - t e r t
 - ブチルフェニル) トルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - (4 - t e r t - ブ
 チルフェニル) トルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - ナフチル - トルエンスル
 ホンアミド、N - グリシジル - N - ナフチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル -
 N - ナフチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - ナフチルトルエンスルホン
 アミド、N - グリシジル - N - ナフチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N -
 ナフチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 2 - メチルトルエン
 スルホンアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 3 - メチルトルエンスルホンアミド、
 N - グリシジル - N - フェニル - 3 - エチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル -
 N - フェニル - 4 - エチルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 3
 - プロピルトルエンスルホンアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 4 - プロピルトル
 エンスルホンアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 2 - t e r t - ブチルトルエンス
 ルホンアミド、N - グリシジル - N - フェニル - 3 - t e r t - ブチルトルエンスルホン
 アミド、N - グリシジル - N - フェニル - 4 - t e r t - ブチルトルエンスルホンアミド
 などが挙げられる。

【 0 0 6 4 】

(式 5) を構造内に有するエポキシ樹脂 [A] としては、(2 - グリシジルオキシフェ
 ニル) フェニルメタノン、(3 - グリシジルオキシフェニル) フェニルメタノン、(4 -
 グリシジルオキシフェニル) フェニルメタノン、(2 - メチルフェニル) (2 - グリシジ
 ルオキシフェニル) メタノン、(2 - メチルフェニル) (3 - グリシジルオキシフェニル)
 メタノン、(2 - メチルフェニル) (4 - グリシジルオキシフェニル) メタノン、(3
 - メチルフェニル) (2 - グリシジルオキシフェニル) メタノン、(3 - メチルフェニル)
 (3 - グリシジルオキシフェニル) メタノン、(3 - メチルフェニル) (4 - グリシジ
 ルオキシフェニル) メタノン、(4 - メチルフェニル) (2 - グリシジルオキシフェニル)
 メタノン、(4 - メチルフェニル) (3 - グリシジルオキシフェニル) メタノン、(4
 - メチルフェニル) (4 - グリシジルオキシフェニル) メタノン、(2 , 5 - ジメチルフ

50

50

10

20

30

40

50

ノン、(3-グリシジルオキシ-5-ニトロフェニル)(3-メチルフェニル)メタノン、
 (3-グリシジルオキシ-6-ニトロフェニル)(3-メチルフェニル)メタノン、(4-
 グリシジルオキシ-2-ニトロフェニル)(3-メチルフェニル)メタノン、(4-
 グリシジルオキシ-3-ニトロフェニル)(3-メチルフェニル)メタノン、(2-グリ
 シジルオキシ-3-メチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジ
 ルオキシ-4-メチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオ
 キシ-5-メチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ
 -6-メチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリシジルオキシ-2
 -メチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリシジルオキシ-4-メ
 チルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリシジルオキシ-5-メチル
 フェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリシジルオキシ-6-メチルフェ
 ニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(4-グリシジルオキシ-2-メチルフェニル)
 (4-メチルフェニル)メタノン、(4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)(4
 -メチルフェニル)メタノン、(4-グリシジルオキシ-2,6-ジメチルフェニル)
 (4-メチルフェニル)メタノン、(4-グリシジルオキシ-3,5-ジメチルフェニル)
 (4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-3-tert-ブチルフェ
 ニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-4-tert-ブ
 チルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-5-tert
 -ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-6-
 tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリシジルオキシ
 -2-tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリシジル
 オキシ-4-tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3-グリ
 シジルオキシ-5-tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン、(3
 -グリシジルオキシ-6-tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メタノン
 、(4-グリシジルオキシ-2-tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(4-グリシジルオキシ-3-tert-ブチルフェニル)(4-メチルフェニ
 ル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-3-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)
 メタノン、(2-グリシジルオキシ-4-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(2-グリシジルオキシ-5-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(2-グリシジルオキシ-6-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(3-グリシジルオキシ-2-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(3-グリシジルオキシ-4-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(3-グリシジルオキシ-5-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(3-グリシジルオキシ-6-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(4-グリシジルオキシ-2-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)メ
 タノン、(4-グリシジルオキシ-3-プロモフェニル)(4-メチルフェニル)
 メタノン、(2-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)(2-tert-ブチル
 フェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-4-メチルフェニル)(2-tert-
 ブチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-5-メチルフェニル)(2-te
 rt-ブチルフェニル)メタノン、(2-グリシジルオキシ-6-メチルフェニル)(2
 -tert-ブチルフェニル)メタノン、(3-グリシジルオキシ-2-メチルフェニル

10

20

30

40

50

40

50

グリシジルオキシ - 3 - メチルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、
 (4 - グリシジルオキシ - 2 , 6 - ジメチルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル)
) メタノン、(4 - グリシジルオキシ - 3 , 5 - ジメチルフェニル) (4 - tert - ブ
 チルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 3 - tert - ブチルフェニル) (4
 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 4 - tert - ブ
 チルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ -
 5 - tert - ブチルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(2 - グ
 リシジルオキシ - 6 - tert - ブチルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メ
 タノン、(3 - グリシジルオキシ - 2 - tert - ブチルフェニル) (4 - tert - ブ
 チルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 4 - tert - ブチルフェニル) (4
 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 5 - tert - ブ
 チルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ -
 6 - tert - ブチルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(4 - グ
 リシジルオキシ - 2 - tert - ブチルフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メ
 タノン、(4 - グリシジルオキシ - 3 - tert - ブチルフェニル) (4 - tert - ブ
 チルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 3 - プロモフェニル) (4 - tert
 - ブチルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 4 - プロモフェニル) (4 -
 tert - ブチルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 5 - プロモフェニル)
 (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 6 - プロモフェ
 ニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 2 - プロ
 モフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 4
 - プロモフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキ
 シ - 5 - プロモフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジ
 ルオキシ - 6 - プロモフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(4 - グ
 リシジルオキシ - 2 - プロモフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、
 (4 - グリシジルオキシ - 3 - プロモフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノ
 ン、(2 - グリシジルオキシ - 3 - ニトロフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル)
 メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 4 - ニトロフェニル) (4 - tert - ブチルフェ
 ニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 5 - ニトロフェニル) (4 - tert - ブチ
 ルフェニル) メタノン、(2 - グリシジルオキシ - 6 - ニトロフェニル) (4 - tert
 - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 2 - ニトロフェニル) (4 - tert
 - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 4 - ニトロフェニル) (4
 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 5 - ニトロフェニ
 ル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(3 - グリシジルオキシ - 6 - ニトロ
 フェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(4 - グリシジルオキシ - 2 -
 ニトロフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノン、(4 - グリシジルオキシ
 - 3 - ニトロフェニル) (4 - tert - ブチルフェニル) メタノンなどが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

(式 6) を構造内に有するエポキシ樹脂 [A] としては、(2 - グリシジルオキシフェ
 ニル) フェニルスルホン、(3 - グリシジルオキシフェニル) フェニルスルホン、(4 -
 グリシジルオキシフェニル) フェニルスルホン、(2 - メチルフェニル) (2 - グリシジ
 ルオキシフェニル) スルホン、(2 - メチルフェニル) (3 - グリシジルオキシフェニル)
) スルホン、(2 - メチルフェニル) (4 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(3
 - メチルフェニル) (2 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(3 - メチルフェニル)
) (3 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(3 - メチルフェニル) (4 - グリシジ
 ルオキシフェニル) スルホン、(4 - メチルフェニル) (2 - グリシジルオキシフェニル)
) スルホン、(4 - メチルフェニル) (3 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(4
 - メチルフェニル) (4 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(2 , 5 - ジメチルフ
 ェニル) (2 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(2 , 5 - ジメチルフェニル) (3
 - グリシジルオキシフェニル) スルホン、(2 , 5 - ジメチルフェニル) (4 - グリシ

10

20

30

40

50

50

50

10

20

30

40

50

50

40

50

50

30

50

50

50

ホンアミド、N - (4 ' - グリシジルオキシフェニル) - 3 - t e r t - ブチルベンゼンスルホンアミド、N - (4 ' - グリシジルオキシフェニル) - 4 - t e r t - ブチルベンゼンスルホンアミド、N - (4 ' - グリシジルオキシフェニル) - 3 , 5 - ジメチルベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。

【 0 0 6 7 】

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、グリシジリアミン型エポキシ樹脂およびグリシジリエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

3 官能以上のグリシジリ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。

【 0 0 7 0 】

また、3 官能以上のグリシジリ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、トリシ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。

【 0 0 7 1 】

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、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) 1 0 0 質量 % に対して、4 0 ~ 8 0 質量 % であり、好ましくは 5 0 ~ 7 0 質量 % である。

【 0 0 7 2 】

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 (2 5) 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 1 0 0 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 2 0 質量 % 以上含むことが好ましい。

【 0 0 7 3 】

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、E L M 4 3 4 (住友化学 (株) 製)、" アラルダイト (登録商標) " M Y 7 2 0、" アラルダイト (登録商標) " M Y 7 2 1、" アラルダイト (登録商標) " M Y 9 5 1 2、" アラルダイト (登録商標) " M Y 9 6 6 3 (以上ハントマン・アドバンスト・マ

10

20

30

40

50

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。

【0074】

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。

【0075】

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。

【0076】

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。

10

【0077】

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、Tactix 742(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。

【0078】

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。

【0079】

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。

20

【0080】

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。

【0081】

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、EOCN-1020(日本化薬社製)や“エピクロン(登録商標)”N-660(DIC(株)製)などが挙げられる。

30

【0082】

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)”HP7200(DIC(株)製)などが挙げられる。

【0083】

[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、ピ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。

40

【0084】

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。

【0085】

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、グリシジル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。

50

【 0 0 8 6 】

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、ビス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。

【 0 0 8 7 】

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)” 8 2 5 (ジャパンエポキシレジン(株)製)、“エピクロン(登録商標)” 8 5 0 (D I C (株)製)、“エポトート(登録商標)” Y D 1 2 8 (東都化成(株)製)、および D E R 3 3 1 や D E R - 3 3 2 (以上、ダウケミカル社製)などが挙げられる。

10

【 0 0 8 8 】

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)” 8 0 6、“ j E R (登録商標)” 8 0 7 および“ j E R (登録商標)” 1 7 5 0 (以上、ジャパンエポキシレジン(株)製)、“エピクロン(登録商標)” 8 3 0 (D I C (株)製)および“エポトート(登録商標)” Y D 1 7 0 (東都化成(株)製)などが挙げられる。

【 0 0 8 9 】

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 - 2 0 1 (ナガセケムテックス(株)製)などが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

グリシジル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。

20

【 0 0 9 1 】

ビスフェニル型エポキシ樹脂の市販品としては、N C - 3 0 0 0 (日本化薬(株)製)などが挙げられる。

【 0 0 9 2 】

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。

【 0 0 9 3 】

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。

30

【 0 0 9 4 】

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 3 0 ~ 7 0 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 4 0 ~ 6 0 質量部である。

【 0 0 9 5 】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の硬化剤 [C] を配合して用いる。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。

40

【 0 0 9 6 】

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、内部にスルホン基を有するジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は、スルホン基の求電子効果の影響で可使時間が長い上、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物を得られるため最も適している硬化剤である。

50

【 0 0 9 7 】

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。

【 0 0 9 8 】

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。

【 0 0 9 9 】

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 - DIP A (Lonza (株) 製)、Lonzacure (登録商標) M - MIP A (Lonza (株) 製) および Lonzacure (登録商標) DETDA 80 (Lonza (株) 製) などが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

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。

【 0 1 0 1 】

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 [D] を混合または溶解させて用いるこ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混合または溶解していることが好適である。

【 0 1 0 2 】

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、カルボキシル基、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、エポキシ樹脂からなるマトリックス樹脂に溶解させやすくなることや硬化際にエポキシ樹脂相と熱可塑性樹脂相に分離することを抑制したり、相分離した場合でも相同士の界面が一部交じり合うことで、界面での剥離が起こりにくいことから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り、末端が塩素の“スミカエクセル (登録商標)” PES3600P、“スミカエクセル (登録商標)” PES52

10

20

30

40

50

00P、“スミカエクスル(登録商標)”PES7600P(以上、住友化学工業(株)製)、末端官能基が水酸基の“スミカエクスル(登録商標)”PES5003P(住友化学工業(株)製)、“Ultrason(登録商標)”E2020P SR、(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、が使用できる。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、Sabic Innovative Plastics(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。

10

【0103】

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%の範囲であり、もっとも好ましくは7~25質量%である。高い溶解性や溶解させたときの粘度上昇を抑制し強靱さを付与する観点から、熱可塑性樹脂の還元粘度は、0.3~0.7であることが好ましい、より好ましくは0.35~0.55、さらに好ましくは0.35~0.45である。還元粘度が0.3よりも低い場合、強靱さが不足することがある。ここでいう還元粘度とは、1質量%のNMP溶液中でオスワルド粘度計により求めることができる。

20

【0104】

ここで溶解とは、目視あるいは触感で、添加物の原形が認められず、均一であることとする。かかる熱可塑性樹脂の溶解方法としては、適当な温度で加熱下混練する方法、あるいは適当な溶剤に溶かしてエポキシ樹脂[A]または[B]に添加する方法等があり、いずれも好適に用いられる。

【0105】

本発明で好ましく用いられる熱可塑性樹脂[D]粒子の素材として、ポリアミドは最も好ましく、ポリアミドの中でも、グリルアミド、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(Arkema(株)製)、“オルガソール(登録商標)”2002(Arkema(株)製)、“オルガソール(登録商標)”3202(Arkema株)製)、トロガミドT5000などが挙げられる。

30

40

【0106】

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。

【0107】

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、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。

【0108】

50

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、あるいはシリカゲル、カーボンブラック、クレー、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。

【0109】

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。

【0110】

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、 $150 \sim 180$ 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。

【0111】

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、 $0.2 \sim 5\%$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 3\%$ 以下である。

【0112】

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。

【0113】

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。

【0114】

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 400 GPa 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 $4.4 \sim 7.0\text{ GPa}$ 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、 $1.7 \sim 2.3\%$ 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 230 GPa であり、引張強度が少なくとも 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。

【0115】

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。

【0116】

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

20

30

40

50

【 0 1 1 7 】

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。

【 0 1 1 8 】

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 2 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 本の範囲であることが好ましい。フィラメント数が 2 5 0 0 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 5 0 0 0 0 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 2 8 0 0 ~ 4 0 0 0 0 本の範囲である。

10

【 0 1 1 9 】

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 4 0 ~ 9 0 質量%であり、より好ましくは 5 0 ~ 8 0 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。

20

【 0 1 2 0 】

本発明のプリプレグは、[D] 成分の熱可塑性粒子を含む場合、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。

【 0 1 2 1 】

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、すなわち複合材料層の間で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。

30

【 0 1 2 2 】

このような観点から、前記の粒子層は、プリプレグの厚さ 1 0 0 % 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 2 0 % の深さ、より好ましくは 1 0 % 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方がよい。

【 0 1 2 3 】

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 1 0 0 質量%に対して好ましくは 9 0 ~ 1 0 0 質量%であり、より好ましくは 9 5 ~ 1 0 0 質量%である。

40

【 0 1 2 4 】

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 2 0 % 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

50

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。

【0125】

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。

10

【0126】

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。

20

【0127】

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。

【0128】

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。

30

【0129】

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。

【0130】

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、バッグング成形法、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。

【0131】

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。

40

【0132】

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圧の気体を導入して圧力を付与すると同時に金型を加熱せしめ、管状体を成形する方法である。この内圧成形法は

50

、ゴルフシャフト、バット、およびテニスやバト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。

【0133】

本発明の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。

【0134】

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。

【0135】

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、すなわち、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、ブルトルージョン法、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。

【0136】

本発明の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】

【0137】

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。なお、実施例1, 2, 5～18が本発明の実施例であり、実施例3, 4は参考実施例である。

【0138】

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 ± 2、相対湿度50%の雰囲気で行ったものである。

【0139】

<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5.9GPa、引張弾性率294GPa、引張伸度2.0%の炭素繊維、東レ（株）製）。

【0140】

<エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂 [A]

・下記方法により合成したN-（3-グリシジルオキシフェニル）フタルイミド（3GPI）

温度計、冷却管、滴下ロートおよび攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、m-アミノフェノール21.8g（0.2mol）、硫酸水素テトラブチルアンモニウム3.4g（0.5mol倍/m-アミノフェノール）、トルエン218.3g（10質量倍/m-アミノフェノール）を仕込んだ。これに、無水フタル酸29.6g（1.0mol倍/m-アミノフェノール）を添加し、100の温度で7時間攪拌すると結晶が析出した。ろ過により結晶を分離し、トルエン65.5gですすぎ、減圧下で乾燥することで、N-（3-ヒドロキシフェニル）フタルイミドを主成分とする結晶47.4g（純度（HPLC area%）94%、純度換算収率（m-アミノフェノール基準）92%）を得た。なお、分析は以下の方法で実施した。

【0141】

(分析条件)

カラム: YMC Pack ODS-AM303 4.6 × 250 mm

カラム温度: 40

移動相: メタノール: 0.1% (v/v) リン酸水溶液 = 70:30 (v/v)

注入量: 3 μl

検出: UV (254 nm)

分析時間: 30 min

分析サンプル調製: サンプル 0.02 g を秤量し、メタノール約 25 ml に希釈。

【0142】

続いて、温度計、冷却管、滴下ロート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 129.5 g (7.0 mol 倍 / N - (3 - ヒドロキシフェニル) フタ
ルイミド)、炭酸カリウム 55.3 g (2.0 mol 倍 / N - (3 - ヒドロキシフェニル)
) フタルイミド)、硫酸水素テトラブチルアンモニウム 2.0 g (0.03 質量倍 / N -
(3 - ヒドロキシフェニル) フタルイミド) を仕込み、これに上記方法により合成した N
- (3 - ヒドロキシフェニル) フタルイミド 47.9 g (0.2 mol 倍 / N - (3 - ヒ
ドロキシフェニル) フタルイミド) を 5 分割し、60 の温度で 2 時間かけて添加した。
添加後、60 にて 5 時間攪拌の後、28% ナトリウムメトキシドのメタノール溶液 7.
7 g (0.2 mol 倍 / N - (3 - ヒドロキシフェニル) フタルイミド) を加え、さらに
50 で 2 時間攪拌した。反応終了を確認後、トルエン 95.7 g (2 質量倍 / N - (3
- ヒドロキシフェニル) フタルイミド) と水 119.6 g (2.5 質量倍 / N - (3 - ヒ
ドロキシフェニル) フタルイミド) を添加することで塩を溶解し、分離した水相を分液除
去した。得られた油相に再度水 71.8 g (1.5 質量倍 / N - (3 - ヒドロキシフェニ
ル) フタルイミド) を添加し、分離した水相を分液除去することで油相を洗浄した。得ら
れた油相から溶媒 143.1 g を減圧下留去した。得られた残渣に、メタノール 119.
6 g (2.5 質量倍 / N - (3 - ヒドロキシフェニル) フタルイミド) を加え、50 に
て 2 時間攪拌の後、3 時間かけて 20 まで攪拌しながら冷却することで白色結晶が析出
した。ろ過により結晶を分離し、メタノール 96 g ですすぎ、減圧下で乾燥することで N
- [3 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] フタルイミドを主成分とする結晶 2
5.8 g (純度 (HPLC area %) 94%、純度換算収率 (N - (3 - ヒドロキシフ
ェニル) フタルイミド) 基準) 41%) を得た。なお、分析は以下の方法で実施した。

【0143】

(分析条件)

カラム: YMC Pack ODS-AM303 4.6 × 250 mm

カラム温度: 40

移動相: メタノール: 0.1% (v/v) リン酸水溶液 = 70:30 (v/v)

注入量: 3 μl

検出: UV (254 nm)

分析時間: 30 min

分析サンプル調製: サンプル 0.02 g を秤量し、メタノール約 25 ml に希釈。

【0144】

・下記方法により合成した N - フェニル - 2 - グリシジルオキシベンズアミド (GSA
N)

温度計、冷却管、滴下ロート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 500 g (5.4 mol)、硫酸水素テトラブチルアンモニウム 9.2 g (0.
027 mol) を仕込み、これにサリチルアニリド 192 g (0.9 mol) を添加した
。この混合液に 48% 水酸化ナトリウム 90 g (1.08 mol) を 30 の温度で 1 時
間かけて滴下し、さらに 50 の温度で 3 時間攪拌しながら反応を行った。反応が終わっ
た後、288 g (1.5 質量倍 / サリチルアニリド) の水で生成した塩を溶解し、分離し
た水層を分液除去し、油層 645 g (2 - (2, 3 - エポキシ) プロポキシ - N - フェニ
ルベンズアミド純度 (HPLC area %) 85% を得た。油相からエピクロロヒドリ

ンの一部 320 g を減圧下留去し、メタノール 576 g (3 質量倍 / サリチルアニリド) を加え、0 から 5 で 15 時間攪拌することで白色結晶が析出した。濾過により結晶を分離し、メタノール 280 g ですすぎ、減圧下に乾燥することで N - フェニル - 2 - グリシジルオキシベンズアミドを主成分とする結晶が 154 g (純度 (HPLC area %) 99 %、純度換算収率 (サリチルアニリド基準) 63 %) 得られた。なお、分析は以下の方法で実施した。

【0145】

(分析条件)

カラム: YMC Pack ODS - AM303 4.6 × 250 mm

カラム温度: 40

移動相: メタノール: 0.1 % (v/v) リン酸水溶液 = 60 : 40 (v/v)

注入量: 2 µl

検出: UV (254 nm)

分析時間: 30 min

分析サンプル調製: サンプル 0.02 g を秤量し、メタノール約 25 ml に希釈。

【0146】

・下記方法により合成した 4 - グリシジルオキシベンゾフェノン (4GBP)

温度計、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 70 g (0.76 mol) を仕込み、硫酸水素テトラブチルアンモニウム 1.3 g (0.004 mol)、炭酸カリウム 35 g (0.25 mol) を添加した。この混合液に p - ヒドロキシベンゾフェノン 25 g (0.13 mol) を 60 の温度で 2 時間かけて添加し、さらに 60 の温度で 6 時間攪拌しながら反応を行った。反応が終わった後、トルエン 50 g (2 質量倍 / p - ヒドロキシベンゾフェノン)、水 75 g (3 質量倍 / p - ヒドロキシベンゾフェノン) を加え、分離した水層を分液除去した。油相を水 50 g (2 質量倍 / p - ヒドロキシベンゾフェノン) で再度洗浄した後、油相からトルエンおよびエピクロロヒドリンの一部 92 g を減圧下留去し、残渣にメタノール 50 g (2 質量倍 / p - ヒドロキシベンゾフェノン) を加え、室温で 2 時間攪拌することで淡黄色結晶が析出した。濾過により結晶を分離し、メタノール 25 g ですすぎ、減圧下に乾燥することで 4 - グリシジルオキシベンゾフェノンを主成分とする結晶が 23.3 g (純度 (HPLC area %) 98 %、純度換算収率 (p - ヒドロキシベンゾフェノン基準) 71 %) 得られた。なお、分析は以下の方法で実施した。

【0147】

(分析条件)

カラム: YMC Pack ODS - AM303 4.6 × 250 mm

カラム温度: 40

移動相: メタノール: 0.1 % (v/v) リン酸水溶液 = 70 : 30 (v/v)

注入量: 2 µl

検出: UV (254 nm)

分析時間: 30 min

分析サンプル調製: サンプル 0.02 g を秤量し、メタノール約 25 ml に希釈。

【0148】

・下記方法により合成した N - グリシジル - p - トルエンスルホンアニリド (GTAN)

温度計、冷却管、滴下ポート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 111 g (1.2 mol)、硫酸水素テトラブチルアンモニウム 1.0 g (0.003 mol)、トルエン 111 g を仕込み、これに p - トルエンスルホンアニリド 24.7 g (0.1 mol) を添加した。この混合液に 48 % 水酸化ナトリウム 9.7 g (0.12 mol) を 25 の温度で 30 分かけて滴下し、さらに 50 の温度で 9 時間攪拌しながら反応を行った。反応が終わった後、49 g (2 質量倍 / p - トルエンスルホンアニリド) の水で生成した塩を溶解し、分離した水層を分液除去した。油相からトルエンお

10

20

30

40

50

よびエピクロロヒドリンを減圧下留去し、残渣にメタノール 99 g (4 質量倍 / p - トルエンスルホンアニリド) を加え、室温で 15 時間攪拌することで白色結晶が析出した。濾過により結晶を分離し、メタノール 50 g ですすぎ、減圧下に乾燥することで N - グリシジル - p - トルエンスルホンアニリドを主成分とする結晶が 17.0 g (純度 (HPLC area %) 99 %、純度換算収率 (p - トルエンスルホンアニリド基準) 55 %) 得られた。なお、分析は以下の方法で実施した。

【0149】

(分析条件)

カラム: YMC Pack ODS - AM303 4.6 × 250 mm

カラム温度: 40

移動相: メタノール: 0.1 % (v/v) リン酸水溶液 = 55 : 45 (v/v)

注入量: 2 μl

検出: UV (254 nm)

分析時間: 30 min

分析サンプル調製: サンプル 0.02 g を秤量し、メタノール約 25 ml に希釈。

10

【0150】

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)

・ “アラルダイト(登録商標)” MY0600 (トリグリシジル - m - アミノフェノール、ハンツマン・アドバンス・マテリアルズ(株)製)。

20

【0151】

・ 下記方法により合成した N, N, N', N' - テトラグリシジル - 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (34TGDD E)

温度計、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 1500 g (16.2 mol)、2 - プロパノール 675 g (2.5 質量倍 / 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル) を仕込み、これに 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル 270 g (1.35 mol) を添加した。この混合液を 80 の温度で 21 時間攪拌し付加反応を行った。付加反応液から 2 - プロパノールと残存エピクロロヒドリンの一部 1178 g を減圧下留去した。濃縮物にトルエン 540 g (2 質量倍 / 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル) と硫酸水素テトラブチルアンモニウム 13.8 g (0.041 mol) を添加し、続いて 48 % 水酸化ナトリウム 675 g (8.1 mol) を 30 の温度で 30 分かけて滴下し、さらに 30 の温度で 4 時間攪拌しながら熟成し、環化反応を行った。環化反応が終わった後、810 g (3 質量倍 / 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル) の水で生成した塩を溶解し、油層をさらに 810 g (3 質量倍 / 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル) の水で洗浄した。油層からトルエンとエピクロロヒドリンを減圧下留去すると、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 3, 4' - ジアミノジフェニルエーテルを主成分とする褐色の粘性液体が 573 g (純度 (HPLC area %) 95 %、純度換算収率 (3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル基準) 95 %、エポキシ当量 122 g、粘度 (E 型、40) 36 Pa · s) 得られた。

30

【0152】

(分析条件)

カラム: YMC Pack ODS - AM303 4.6 × 250 mm

カラム温度: 40

移動相: メタノール: 0.1 % (v/v) リン酸水溶液 = 60 : 40 (v/v)

注入量: 2 μl

検出: UV (254 nm)

分析時間: 80 min

分析サンプル調製: サンプル 0.02 g を秤量し、エチレングリコールジメチルエーテル約 25 ml に希釈。

40

【0153】

50

< [A]、[B] 以外のエポキシ樹脂 >

・ “ E P I C L O N (登録商標) ” 8 3 0 (ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、D I C (株) 製)

・ O P P - G (o - フェニルフェニルグリシジルエーテル、三光 (株) 製)

・ E x - 1 4 6 (p - t e r t - 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)。

【 0 1 5 4 】

< 硬化剤 [C] >

・ “ 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 ' - D A S (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)。

【 0 1 5 5 】

< 熱可塑性樹脂 [D] >

・ “ スミカエクセル (登録商標) ” P E S 5 0 0 3 P (ポリエーテルスルホン、還元粘度 0 . 5 0、住友化学 (株) 製)

・ “ G A F O N E (登録商標) ” 3 6 0 0 R P (ポリエーテルスルホン、還元粘度 0 . 4 0、S o l v a y A d v a n c e d P o l y m e r s (株) 製)。

【 0 1 5 6 】

(1) 繊維強化複合材料の 0 ° の定義

J I S K 7 0 1 7 (1 9 9 9) 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、軸方向を 0 ° 軸と定義したときの軸直交方向を 9 0 ° と定義する。

【 0 1 5 7 】

(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 1 8 0 °、圧力 6 k g / c m²、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 1 2 . 7 m m、長さ 2 3 0 m m でカットし、両端に 1 . 2 m m、長さ 5 0 m m 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、J I S K 7 0 7 3 - 1 9 8 8 の規格に準じて 0 ° 引張試験 (測定温度 - 6 0 °) を行った。

【 0 1 5 8 】

(3) 繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度 (O H C) 測定

一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、(+ 4 5 / 0 / - 4 5 / 9 0 度)_{2S} の構成となるように 1 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 1 8 0 °、圧力 6 k g / c m²、2 時間で硬化させ、擬似等方強化材 (繊維強化複合材料) を得た。この擬似等方強化材を 0 ° 方向が 3 0 4 . 8 m m、9 0 ° 方向が 3 8 . 1 m m の長方形に切り出し、中央部に直径 6 . 3 5 m m の円形の孔を穿孔して有孔板に加工して試験片を得た。この試験片はインストロン万能試験機を用いて、A S T M - D 6 4 8 4 の規格に準じて有孔圧縮試験 (7 0 ° の温水に 2 週間浸漬後、8 2 ° で測定) を行った。

【 0 1 5 9 】

(4) ガラス転移温度の測定

前記 (2) 項の試験片を用いて、J I S K 7 1 2 1 (1 9 8 7) に従い、示差走査熱量計 (D S C) 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 5 0 μ l の密閉型サンプル容器に、8 ~ 2 0 m g の試料 (試験片) を詰め、昇温速度 1 0 ° / 分で 3 0 ~ 3 5 0 ° 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、T A I n s t r u m e n t s 社製の示差走査型熱量計 (D S C) を使用した。具体的には、得られた D S C 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。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 0 】

(5) 繊維強化複合材料の非繊維方向強度 (9 0 ° 曲げ強度) の測定

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、オートクレープを用いて、温度 1 8 0 °、圧力 6 k g / c m ²、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。かかる一方向繊維強化複合材料を、厚み 2 ± 0 . 2 m m、幅 1 5 . 0 ± 0 . 5 m m、長さ 6 0 + 1 0 m m となるように切り出した。なお繊維方向が幅方向となるようにサンプルを作製した。J I S K 7 0 1 7 (1 9 9 9) に従い、インストロン万能試験機 (インストロン社製) を用い、クロスヘッド速度 1 . 0 m m / 分、スパン間 4 0 m m、圧子径 1 0 m m、支点径 4 m m で測定をおこない、9 0 ° 曲げ強度を計算した。測定数は n = 5 で行い平均値を算出した。

10

【 0 1 6 1 】

(6) プリプレグのタック評価

炭素繊維に樹脂を含浸させ一方向プリプレグを作成後、経時によるタックの低下を抑えるために 1 時間以内に密封した容器内に該プリプレグを収納し、密封した容器を - 2 0 ° の冷凍庫に保管した。冷凍庫内で 1 2 時間以上静置したのち、室温に戻るまで容器内で解凍した。解凍したプリプレグを外気にさらした後、3 0 分以内に触感法により判定した。タックが無いもしくは、強すぎるものを「 x 」とし、丁度よいものを「 ○ 」とした。使用する限界のものを「 △ 」とした。

【 0 1 6 2 】

(実施例 1)

混練装置で、6 5 質量部の E L M 4 3 4、3 5 質量部の 3 G P P I を 1 6 0 ° で 2 時間混練した後、8 0 ° に冷まして粉末状のセイカキュア S を 3 5 質量部混練して、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)。

20

【 0 1 6 3 】

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 5 0 g / m ² 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 2 0 0 g / m ²) の両側に重ね合わせてヒートロールを用い、温度 1 0 0 °、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。

【 0 1 6 4 】

得られたプリプレグを用い、上記の (2) 炭素繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度測定、(3) 炭素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度 (O H C) 測定、(4) ガラス転移温度の測定、(5) 繊維強化複合材料の非繊維方向強度 (9 0 度曲げ強度) の測定、(6) プリプレグのタック評価に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得て、0 ° 引張強度と高温吸湿条件下の有孔圧縮強度 (O H C)、T g、および 9 0 ° 曲げ強度を測定した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 1 6 5 】

(実施例 2 ~ 4、比較例 1 ~ 6)

エポキシ樹脂と硬化剤の種類および配合量を、表 1、3 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。

40

【 0 1 6 6 】

得られたプリプレグを用い、上記の (2) 炭素繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度測定、(3) 炭素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度 (O H C) 測定、(4) ガラス転移温度の測定、(5) 繊維強化複合材料の非繊維方向強度 (9 0 度曲げ強度) の測定、(6) プリプレグのタック評価に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得て、0 ° 引張強度と高温吸湿条件下の有孔圧縮強度 (O H C)、T g、および 9 0 ° 曲げ強度を測定した。結果を表 1 と 3 に示す。

【 0 1 6 7 】

(実施例 5)

混練装置で、8 0 質量部の E L M 4 3 4 と 2 0 質量部の G S A N、および 1 0 質量部の

50

P E S 5 0 0 3 P を 1 6 0 で混練して P E S 5 0 0 3 P が溶解したことを目視で確認した後、80 に冷ましてセイカキュア S を 4 0 質量部混練して、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）。

【 0 1 6 8 】

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/m^2 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/m^2 ）の両側に重ね合わせてヒートロールを用い、温度 100 、 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。

【 0 1 6 9 】

得られたプリプレグを用い、上記の（2）炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度測定、（3）炭素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度（OHC）測定、（4）ガラス転移温度の測定、（5）繊維強化複合材料の非繊維方向強度（ 90° 曲げ強度）の測定、（6）プリプレグのタック評価に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得て、 0° 引張強度と高温吸湿条件下の有孔圧縮強度（OHC）、Tg、および 90° 曲げ強度を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 7 0 】

（実施例 6 ～ 18、比較例 7 ～ 8）

エポキシ樹脂と硬化剤の種類および配合量を、表 1 ～ 3 に示すように変更したこと以外は、実施例 5 と同様にしてプリプレグを作製した。

【 0 1 7 1 】

得られたプリプレグを用い、上記の（2）炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度測定と（3）炭素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度（OHC）測定、（4）ガラス転移温度の測定、（5）繊維強化複合材料の非繊維方向強度（ 90° 曲げ強度）の測定、（6）プリプレグのタック評価に記載のとおりを実施して、繊維強化複合材料を得て、 0° 引張強度と高温吸湿条件下の有孔圧縮強度（OHC）、Tg、および 90° 曲げ強度を測定した。結果を表 1 ～ 3 に示す。

【 0 1 7 2 】

10

20

【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
繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 [A]									
	・ 3 G P P I	35								
	・ G S A N		35			20	20	20	40	5
	・ 4 G B P			35						
	・ G T A N				35					
	エポキシ樹脂 [B]									
	・ E L M - 4 3 4	65	65	65	65	80	60	40	60	60
	・ M Y O 6 0 0									
	・ 3 4 T G D D E									
	硬化剤 [C]									
	・ セイカキュア S	35	35	35	35	40	37	35	35	40
	・ 3 , 3 ' - D A S									
	熱可塑性樹脂 [D]									
	・ P E S 5 0 0 3 P					10	10	10	10	10
	・ G A F O N E 3 6 0 0 R P									
プリブレタ 繊維強化 複合材料特性	[A]、[B] 以外のエポキシ樹脂									
	・ J E R 8 3 0						20	40		35
	・ O P P - G									
	・ E x - 1 4 6									
	タック性	X	X	X	X	○	○	△	○	○
	有孔板圧縮強度 (M P a)	271	266	263	258	262	255	250	265	255
	90° 曲げ強度 (M P a)	147	148	143	142	146	148	148	155	142
	引張強度 (M P a)	3010	3030	2980	2960	2940	3030	2960	3120	2840
	T g (°C)	187	186	174	183	185	178	170	187	195

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

【表 2】

【表 2】

		実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 [A]									
	・ 3 G P P I	35	35				30		30	
	・ G S A N			35	35	35		30		30
	・ 4 G B P									
	・ G T A N									
	エポキシ樹脂 [B]									
	・ E L M - 4 3 4	65	65	65	65		60	60	60	60
	・ M Y O 6 0 0									
	・ 3 4 T G D D E					65				
	硬化剤 [C]									
繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物	・ セイカキユア S	35	35	35	40	35	35	35	35	35
	・ 3 , 3 ' - D A S									
	熱可塑性樹脂 [D]									
	・ P E S 5 0 0 3 P	10	10	10	10	10	20	20	20	20
繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物	・ G A F O N E 3 6 0 0 R P									
	[A]、[B] 以外のエポキシ樹脂									
	・ J E R 8 3 0						10	10	10	10
	・ O P P - G									
繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物	・ E x - 1 4 6									
	タック性	○	○	○	○	○	△	△	○	○
	有孔板圧縮強度 (M P a)	270	293	285	272	298	267	265	266	265
	90° 曲げ強度 (M P a)	152	147	144	140	155	154	153	152	155
繊維強化複合材料特性	引張強度 (M P a)	3070	2910	2950	3030	3150	3110	3140	3080	3120
	T g (°C)	185	182	183	176	183	187	188	186	185

【 0 1 7 4 】

10

20

30

40

【表 3】

【表 3】		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	比較例 8
繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂 [A]								
	・ 3 G P P I								
	・ G S A N		3	50				50	3
	・ 4 G B P								
	・ G T A N								
	エポキシ樹脂 [B]								
	・ E L M - 4 3 4	100	97	50	65	65	65	50	97
	・ M Y 0 6 0 0								
	・ 3 4 T G D D E								
	硬化剤 [C]								
	・ セイカキュア S	47	45	35	43	40	40	35	45
	・ 3, 3' - D A S								
	熱可塑性樹脂 [D]							10	10
プリブレグ	・ P E S 5 0 0 3 P								
	・ G A F O N E 3 6 0 0 R P								
	[A]、[B]以外のエポキシ樹脂								
	・ j E R 8 3 0				35				
	・ O P P - G					35			
	・ E x - 1 4 6						35		
	タック性	X	X	△	X	X	X	X	○
	有孔板圧縮強度 (M P a)	251	249	255	228	250	248	254	251
	90° 曲げ強度 (M P a)	130	132	107	139	104	98	111	140
	引張強度 (M P a)	2200	2280	3050	2330	2950	2930	3020	2310
	T g (°C)	270	265	148	195	155	143	149	262
	繊維強化複合材料特性								

【 0 1 7 5 】

実施例 1 ~ 1 8 と比較例 1 ~ 8 との対比により、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、低温下での高い引張強度と高温吸湿条件下での圧縮強度を有し、高度な引張と圧縮の力学特性を両立していることが分かる。また、実施例 1 と 1 0 の対比により、熱可塑性樹脂の配合により圧縮強度や耐熱性を大きく損なうことなく、引張強度や非繊維方向強度のさらなる向上が達成できることがわかる。実施例 5 ~ 9 により、本発明

10

20

30

40

50

において請求項１の〔Ａ〕および〔Ｂ〕配合量の範囲が特異的に高い低温下での引張強度と高温吸湿条件下での圧縮強度を達成することができ、高度な引張と圧縮の力学特性を両立する範囲であることが分かる。

【０１７６】

さらに、実施例１５～１８から明らかにされるとおり、還元粘度の異なるポリエーテルスルホンを用いることで、繊維強化複合材料の強度を損なうことなく、取り扱い性の指標であるタック性を調整できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【０１７７】

本発明の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高温高湿下や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、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、バド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 加藤 秀利

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 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

審査官 久保 道弘

(56)参考文献 特開2010-059225(JP,A)

特開2006-265458(JP,A)

特開2001-072783(JP,A)

特開2003-183476(JP,A)

特開2011-079983(JP,A)

国際公開第2010/109929(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72

C08L 1/00 - 101/14

C08J 5/00 - 5/24