(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119546679 A
(43)申请公布日 2025.02.28

(21)申请号 202380053408.2
(22)申请日 2023.06.27
(30)优先权数据
2022-123191 2022.08.02 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/023765 2023.06.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/029233 JA 2024.02.08
(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本
(72)发明人 恩村康之 平野公则 佐野健太郎
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 马妮楠 段承恩
(51)Int.Cl.
*C08J 5/24*(2006.01)
*C08G 59/18*(2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

预浸料、纤维增强复合材料、纤维增强复合材料制管状体、高尔夫球杆杆身及钓竿

(57)摘要

本发明以提供弹性模量和耐热性优异,并且耐候性、透明性这样的外观也优异的由树脂组合物形成的预浸料、以及使用了该预浸料的、机械特性、耐热性、外观性优异的纤维增强复合材料、纤维增强复合材料制管状体、高尔夫球杆杆身、钓竿作为课题,作为其解决手段,提供一种预浸料,是包含增强纤维和树脂组合物的预浸料,该树脂组合物包含以下成分[A]~成分[D],且满足下述条件(1)~条件(5)。成分[A]:酚醛清漆型环氧树脂成分[B]:噁唑烷酮型环氧树脂成分[C]:山梨糖醇型环氧树脂和甘油型环氧树脂中的任一者或两者成分[D]:双氰胺条件(1):成分[A]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为20~50质量份。条件(2):成分[B]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为10~40质量份。条件(3):成分[C]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为10~40质量份。条件(4):全部环氧树脂100质量份之中,包含成分[B]和成分[C]合计40质量份以上。条件(5):不包含成分[E]:缩水甘油基胺型环氧树脂,或即使包含也相对于全部环氧树脂100质量份为10质量份以下。

CN 119546679 A

1.一种预浸料,其包含增强纤维和树脂组合物,该树脂组合物包含以下成分[A]～成分[D],并且满足下述条件(1)～条件(5),

成分[A]:酚醛清漆型环氧树脂,

成分[B]:噁唑烷酮型环氧树脂,

成分[C]:山梨糖醇型环氧树脂和甘油型环氧树脂中的任一者或两者,

成分[D]:双氰胺,

条件(1):成分[A]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为20～50质量份,

条件(2):成分[B]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为10～40质量份,

条件(3):成分[C]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为10～40质量份,

条件(4):全部环氧树脂100质量份之中,包含成分[B]和成分[C]合计40质量份以上,

条件(5):不包含成分[E]:缩水甘油基胺型环氧树脂,或即使包含也相对于全部环氧树脂100质量份为10质量份以下。

2.根据权利要求1所述的预浸料,其不包含所述成分[E],或即使包含也相对于全部环氧树脂100质量份为1质量份以下。

3.根据权利要求1所述的预浸料,其进一步包含成分[F]:沸点为130℃以上,并且分子量m为50以上且250以下,分子内不具有环氧基,并且不具有环氧树脂的固化能力的化合物。

4.根据权利要求1所述的预浸料,其包含成分[G]:苯氧基树脂作为热塑性树脂。

5.一种纤维增强复合材料,其是使权利要求1～4中任一项所述的预浸料固化而成的。

6.一种纤维增强复合材料制管状体,其是将权利要求1～4中任一项所述的预浸料成型而成的。

7.一种高尔夫球杆杆身,其是使用权利要求6所述的纤维增强复合材料制管状体而成的。

8.一种钓竿,其是使用权利要求6所述的纤维增强复合材料制管状体而成的。

# 预浸料、纤维增强复合材料、纤维增强复合材料制管状体、高尔夫球杆杆身及钓竿

## 技术领域

[0001] 本发明涉及适合用于航空宇宙用途、一般产业用途和体育用途等的纤维增强复合材料的、预浸料、纤维增强复合材料、纤维增强复合材料制管状体,此外,涉及使用该纤维增强复合材料制管状体而成的高尔夫球杆杆身、钓竿。

## 背景技术

[0002] 使用了碳纤维、芳族聚酰胺纤维等作为增强纤维的纤维增强复合材料利用其高的比强度、比弹性模量而被广泛地利用于航空器、汽车等的结构材料、网球拍、高尔夫球杆杆身、钓竿、自行车、壳体等体育、一般产业用途等。作为该纤维增强复合材料所使用的树脂组合物,从耐热性、生产性的观点考虑主要使用热固性树脂,其中从与增强纤维的粘接性等力学特性的观点考虑优选使用环氧树脂。

[0003] 近年来,在对进一步要求轻量化的高尔夫球杆杆身、钓竿、自行车等用途应用纤维增强复合材料时要求提高各种物性。例如,在高尔夫球杆杆身、钓竿等管状体中为了表现优异的抗弯强度,所使用的纤维增强复合材料需要高的纤维方向强度和非纤维方向强度,它们大大受到作为基体树脂而使用的环氧树脂本身的强度、弹性模量影响。此外,在将纤维增强复合材料向最终制品加工时,也要求耐受加工热的高的耐热性。进一步,通过将纤维增强复合材料表面进行透明涂装从而使用增强纤维的交叉眼(クロス目)等作为设计的情况也增加。因此,在作为基体树脂而被使用的环氧树脂中,除了固化物显示优异的机械特性、耐热性以外,关于固化物的耐候性、透明性这样的外观也被重视。

[0004] 在专利文献1中,从可以兼有机械特性与耐热性考虑,研究了将噁唑烷酮型环氧树脂与酚醛清漆型环氧树脂进行了混配的组成。此外,在专利文献2中,研究了通过使用平行光线透过率为30%以上的环氧树脂组合物,从而没有由吸湿引起的白浊,纤维增强复合材料的外观优异的预浸料。进一步,在专利文献3中,研究了为了减少作为固化剂使用的双氰胺溶解残留而成为缺陷的情况而混配山梨糖醇型环氧树脂等溶解促进剂,树脂组合物的破坏应变、透明度优异的丝束浸渍料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2020/080474号

[0008] 专利文献2:日本特开2003-261744号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2020-158594号公报

## 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 在使用了专利文献1的技术的情况下,虽然可以兼有弹性模量与耐热性,但关于耐候性、透明性这样的外观没有任何考虑,不能稳定地获得优异的外观。此外,在使用了专利

文献2的技术的情况下,虽然获得具有优异的透明性的树脂固化物、没有由吸湿引起的白浊的成型品,但是树脂固化物的弹性模量低,在纤维增强复合材料中不一定获得优异的机械特性。进一步,在专利文献2中关于耐候性没有任何考虑,在耐候性方面也具有改善的余地。在专利文献3中,虽然获得具有优异的透明性的树脂固化物,但是树脂固化物的弹性模量、耐热性低,在纤维增强复合材料中也不一定获得优异的机械特性、耐热性。此外,关于专利文献3,也关于耐候性没有任何考虑,不能稳定地获得优异的耐候性。

[0012] 因此本发明以提供弹性模量和耐热性优异,并且耐候性、透明性这样的外观也优异的由树脂组合物形成的预浸料、以及使用了该预浸料的、机械特性、耐热性、外观性优异的纤维增强复合材料、纤维增强复合材料制管状体、高尔夫球杆杆身、钓竿作为课题。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 1.一种预浸料,其包含增强纤维和树脂组合物,该树脂组合物包含以下成分[A]~成分[D],并且满足下述条件(1)~条件(5)。

[0015] 成分[A]:酚醛清漆型环氧树脂

[0016] 成分[B]:噁唑烷酮型环氧树脂

[0017] 成分[C]:山梨糖醇型环氧树脂和甘油型环氧树脂中的任一者或两者

[0018] 成分[D]:双氰胺

[0019] 条件(1):成分[A]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为20~50质量份。

[0020] 条件(2):成分[B]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为10~40质量份。

[0021] 条件(3):成分[C]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为10~40质量份。

[0022] 条件(4):全部环氧树脂100质量份之中,包含成分[B]和成分[C]合计40质量份以上。

[0023] 条件(5):不包含成分[E]:缩水甘油基胺型环氧树脂,或即使包含也相对于全部环氧树脂100质量份为10质量份以下。

[0024] 2.根据上述1所述的预浸料,其不包含上述成分[E],或即使包含也相对于全部环氧树脂100质量份为1质量份以下。

[0025] 3.根据上述1或2所述的预浸料,其包含成分[F]:沸点为130℃以上,并且分子量m为50以上且250以下,分子内不具有环氧基,并且不具有环氧树脂的固化能力的化合物。

[0026] 4.根据上述1~3中任一项所述的预浸料,其包含成分[G]:苯氧基树脂作为热塑性树脂。

[0027] 5.一种纤维增强复合材料,其是使上述1~4中任一项所述的预浸料固化而成的。

[0028] 6.一种纤维增强复合材料制管状体,其是将上述1~4中任一项所述的预浸料成型而成的。

[0029] 7.一种高尔夫球杆杆身,其是使用上述6所述的纤维增强复合材料制管状体而成的。

[0030] 8.一种钓竿,其是使用上述6所述的纤维增强复合材料制管状体而成的。

[0031] 发明的效果

[0032] 根据本发明,可以获得弹性模量和耐热性优异,并且耐候性、透明性这样的外观也优异的由树脂组合物形成的预浸料、以及使用了该预浸料的、机械特性、耐热性、外观性优异的纤维增强复合材料、纤维增强复合材料制管状体、高尔夫球杆杆身、钓竿。

## 具体实施方式

[0033] 以下,对本发明详细地说明。

[0034] 本发明的预浸料包含树脂组合物和增强纤维。优选由树脂组合物和增强纤维构成。树脂组合物包含成分[A]～成分[D]作为必需成分。

[0035] 本发明中的成分[A]为酚醛清漆型环氧树脂。通过包含成分[A],从而在不损害耐候性的情况下树脂固化物的弹性模量、耐热性提高,获得具有优异的机械特性、耐热性、外观的纤维增强复合材料。

[0036] 需要相对于树脂组合物所包含的全部环氧树脂100质量份,包含成分[A]20～50质量份。关于下限,优选为25质量份以上,进一步优选为30质量份以上。关于上限,优选为45质量份以下,进一步优选为40质量份以下。通过以该范围包含成分[A],从而树脂固化物的透明性优异,机械特性、耐热性、外观的平衡变得良好。

[0037] 此外,为了使树脂固化物的弯曲弹性模量与耐热性的平衡良好,关于酚醛清漆型环氧树脂的软化点的下限,优选为50℃以上,进一步优选为60℃以上。关于上述软化点的上限,优选为120℃以下,进一步优选为110℃以下。

[0038] 作为成分[A],可举出苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0039] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”152、154(以上,三菱ケミカル(株)制)、EPPN-201(日本化药(株)制)、“EPICLON(注册商标)”N-740、N-770(软化点:70℃)、N-775(软化点:75℃,以上,DIC(株)制)等。

[0040] 作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品,可举出“EPICLON(注册商标)”N-660(软化点:66℃)、N-665(软化点:70℃)、N-670(软化点:73℃)、N-673(软化点:78℃)、N-680(软化点:87℃)、N-690(软化点:93℃)、N-695(软化点:95℃,以上,DIC(株)制)等。

[0041] 本发明中的成分[B]为噁唑烷酮型环氧树脂。通过包含成分[B],从而能够在不损害耐候性的情况下提高树脂固化物的耐热性。此外,通过包含成分[B],从而可以促进作为成分[D]的双氰胺的溶解,使树脂固化物的透明性提高。即,通过包含成分[B],从而获得具有优异的耐热性、外观的纤维增强复合材料。

[0042] 需要相对于树脂组合物所包含的全部环氧树脂100质量份,包含成分[B]10～40质量份。关于下限,优选为15质量份以上,进一步优选为20质量份以上。关于上限,优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下。如果成分[B]的含量为上述下限值以上则树脂固化物的耐热性、透明性优异,如果为上述上限值以下则不损害树脂固化物的弯曲弹性模量。即,通过以该范围包含成分[B],从而树脂固化物的透明性、耐热性、弯曲弹性模量的平衡变得良好。

[0043] 作为成分[B]的市售品,可以使用AER4152、AER4151(以上,旭化成イーマテリアルズ(株)制)、“D.E.R.(注册商标)”852、858(以上,ダウ・ケミカル(株)制)、TSR-400(DIC(株)制)、ACR1348(ADEKA(株)制)等。

[0044] 本发明中的成分[C]为山梨糖醇型环氧树脂和甘油型环氧树脂中的任一者或两者。需要说明的是,在包含山梨糖醇型环氧树脂和甘油型环氧树脂两者的情况下合并设为成分[C]。它们可以单独使用,也可以将两者组合使用。通过包含成分[C],从而能够在不损害耐候性的情况下提高树脂固化物的弯曲弹性模量。此外,成分[C]由于在分子结构中具有羟基因此极性高,促进作为成分[D]的双氰胺的溶解,使树脂固化物的透明性提高。即,通过

包含成分[C],从而获得具有优异的弯曲弹性模量、外观的纤维增强复合材料。

[0045] 需要相对于树脂组合物所包含的全部环氧树脂100质量份,包含成分[C]10～40质量份。关于下限,优选为15质量份以上,进一步优选为20质量份以上。关于上限,优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下。如果成分[C]的含量为上述下限值以上则树脂固化物的弯曲弹性模量、透明性优异,如果为上述上限值以下则不损害树脂固化物的耐热性。即,通过以该范围包含成分[C],从而树脂固化物的透明性、耐热性、弯曲弹性模量的平衡变得良好。

[0046] 作为成分[C]的甘油型环氧树脂,可举出单甘油型环氧树脂、二甘油型环氧树脂、聚甘油型环氧树脂。

[0047] 作为山梨糖醇型环氧树脂的市售品,可举出“デナコール(注册商标)”EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622(以上,ナガセケムテックス(株)制)等。

[0048] 作为甘油型环氧树脂的市售品,可举出“デナコール(注册商标)”EX-313、EX-314(以上,ナガセケムテックス(株)制)等。作为二甘油型环氧树脂的市售品,可举出“デナコール(注册商标)”EX-421(ナガセケムテックス(株)制)等,作为聚甘油型环氧树脂的市售品,可举出“デナコール(注册商标)”EX-512、EX-521(以上,ナガセケムテックス(株)制)等。

[0049] 作为本发明中的条件(4),需要成分[B]与成分[C]的含量合计相对于全部环氧树脂100质量份为40质量份以上。关于下限,优选为45质量份以上,进一步优选为50质量份以上。此外,关于上限,作为条件(2)和条件(3)中的各个成分的上限的合计成为80质量份以下,但优选为70质量份以下,进一步优选为60质量份以下。通过使相对于全部环氧树脂100质量份的成分[B]与成分[C]的合计的含量为上述范围,从而树脂固化物的透明性显著提高,获得具有优异的外观(白浊被改善了)的纤维增强复合材料。

[0050] 作为本发明中的条件(5),需要不包含作为成分[E]的缩水甘油基胺型环氧树脂,或即使包含也相对于全部环氧树脂100质量份为10质量份以下。此外,即使包含成分[E]也更优选为5质量份以下,进一步优选为1质量份以下。通过使成分[E]的混配量为10质量份以下,从而不妨碍树脂固化物的耐候性的提高,获得具有优异的耐候性的纤维增强复合材料。

[0051] 作为成分[E]的缩水甘油基胺型环氧树脂,有具有芳香环的缩水甘油基胺型环氧树脂、脂肪族的缩水甘油基胺型环氧树脂,可举出二氨基二苯基甲烷型环氧树脂、二氨基二苯基砜型环氧树脂、氨基苯酚型环氧树脂、间苯二甲胺型环氧树脂、1,3-双氨基甲基环己烷型环氧树脂等。

[0052] 作为二氨基二苯基甲烷型环氧树脂的市售品,可举出ELM434(住友化学(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY720、MY721、MY9512、MY9663(以上,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“エポトート(注册商标)”YH-434(日鉄ケミカル&マテリアル(株)制)、“jER(注册商标)”604(三菱ケミカル(株)制)等。

[0053] 作为二氨基二苯基砜型环氧树脂的市售品,可举出TG3DAS(三井化学ファイン(株)制)等。

[0054] 作为氨基苯酚型环氧树脂的市售品,可举出ELM120、ELM100(以上,住友化学(株)制)、“jER(注册商标)”630(三菱ケミカル(株)制)、“アラルダイト(注册商标)”MY0500、MY0510、MY0600、MY0610(以上,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)等。

[0055] 作为间苯二甲胺型环氧树脂的市售品,可举出“TETRAD(注册商标)”-X(三菱ガス

化学(株)制)。

[0056] 作为1,3-双氨基甲基环己烷型环氧树脂的市售品,可举出“TETRAD(注册商标)”-C(三菱ガス化学(株)制)。

[0057] 在本发明所使用的树脂组合物中,也可以在不损害本发明的效果的范围,适当混配除上述以外的环氧树脂。具体而言,可举出双酚型、异氰脲酸型、双环戊二烯型、乙内酰脲型、三羟甲基丙烷型、季戊四醇型、三羟基苯基甲烷型和四苯酚基乙烷型的环氧树脂。

[0058] 其中,作为双酚A型环氧树脂的市售品,可举出“jER(注册商标)”825、828、834、1001、1002、1003、1003F、1004、1004AF、1005F、1006FS、1007、1009、1010(以上,三菱ケミカル(株)制)、“EPICLON(注册商标)”850(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-128(日鉄ケミカル&マテリアル(株)制)、和“D.E.R.(注册商标)”-331、332(以上,ダウ・ケミカル(株)制)等。

[0059] 作为双酚F型环氧树脂的市售品,可举出“アラルダイト(注册商标)”GY282(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)、“jER(注册商标)”806、807、4005P、4007P、4010P(以上,三菱ケミカル(株)制)、“EPICLON(注册商标)”830(DIC(株)制)和“エポトート(注册商标)”YD-170(日鉄ケミカル&マテリアル(株)制)等。

[0060] 本发明中的成分[D]为双氰胺。双氰胺在使环氧树脂的固化物具有高的机械特性、耐热性方面优异,作为各种环氧树脂的固化剂而被广泛使用。此外,从环氧树脂组合物的耐候性、保存稳定性优异考虑,可以适合使用。作为这样的双氰胺的市售品,可举出DICY7、DICY15(以上,三菱ケミカル(株)制)等。

[0061] 此外在本发明中,从树脂固化物的机械特性、耐热性、透明性的平衡优异考虑,优选成分[D]的含量相对于全部环氧树脂100质量份为4～12质量份。关于下限,进一步优选为5质量份以上,关于上限,进一步优选为10质量份以下。

[0062] 从控制树脂组合物的粘度、预浸料的粘性这样的观点考虑,本发明的预浸料所使用的树脂组合物优选包含作为成分[G]的苯氧基树脂。苯氧基树脂由于可以在不损害树脂固化物的耐候性的情况下使树脂组合物的粘度、预浸料的粘性提高,因此优选为了制作操作性优异的预浸料而被混配。

[0063] 作为苯氧基树脂的市售品,可举出“フェノトート(注册商标)”YP-50、YP-50S、YP-70(以上,日鉄ケミカル&マテリアル(株)制)等。

[0064] 在本发明的预浸料所使用的树脂组合物中,从控制固化速度这样的观点考虑可以混配固化促进剂。作为固化促进剂,可举出脲化合物、咪唑化合物等,从树脂组合物的保存稳定性的观点考虑可以特别优选使用脲化合物。

[0065] 作为脲化合物,可举出3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲、苯基二甲基脲、甲苯双二甲基脲等。此外,作为芳香族脲化合物的市售品,可以使用DCMU99(保土ヶ谷化学工業(株)制)、“Omicure(注册商标)”24(ピィ・ティ・アイ・ジャパン(株)制)等。

[0066] 从树脂固化物的弹性模量变高考虑,本发明所使用的树脂组合物优选包含作为成分[F]的沸点为130℃以上,并且分子量m为50以上且250以下,分子内不具有环氧基,并且不具有环氧树脂的固化能力的化合物。这里,能够与环氧树脂进行加成反应的胺、酚、能够与环氧树脂进行共聚的酸酐、能够成为环氧树脂的自聚合反应引发剂的咪唑、芳香族脲化合

物、叔胺化合物等化合物为具有环氧树脂的固化能力的化合物，不包含于成分[F]。需要说明的是，这里，所谓“不具有环氧树脂的固化能力”，是指不与环氧树脂进行化学反应，并且不参与环氧树脂的自聚合的性质。

[0067] 可以认为成分[F]在环氧树脂与双氰胺反应而形成的交联结构中，未被引入到交联结构而存在于其空隙部，在环氧树脂的固化后也保持该状态，由此，可以认为所得的树脂固化物的弹性模量变高。此外，令人惊讶的是，通过混配上述成分[F]，从而获得不仅高弹性模量，而且高伸长率且高强度的树脂固化物。

[0068] 此外，通过成分[F]的沸点为130℃以上，更优选为180℃以上，从而可以抑制树脂组合物固化时的成分[F]的挥发，获得机械特性优异的树脂固化物、纤维增强复合材料。此外，通过使成分[F]的沸点为这样的范围，从而可以抑制所得的纤维增强复合材料中的空隙的产生、机械特性的降低因此是优选的。此外，成分[F]的沸点的上限没有特别限制，但本发明通常所使用的化合物的沸点多为400℃以下。

[0069] 成分[F]相对于全部环氧树脂100质量份，优选包含1～15质量份，优选包含2～10质量份，进一步优选包含3～6质量份。

[0070] 成分[F]的分子量m为50以上且250以下，更优选为70以上且120以下。通过使成分[F]的分子量为这样的范围，从而成分[F]被适当地保持在环氧树脂与双氰胺反应而形成的交联结构的空隙部，获得弹性模量、强度、伸长率优异的固化物。

[0071] 在本发明中，成分[F]优选为在分子内具有选自酰胺基、酮基、羟基中的至少1个官能团的化合物。在成分[F]在分子内具有上述那样的高极性的官能团的情况下，在由环氧树脂和双氰胺形成的交联结构中的羟基与成分[F]之间强的分子间相互作用起作用，成分[F]易于被适当地保持在交联结构的空隙部，因此获得特别优异的伸长率、强度的提高效果。此外，在成分[F]具有上述那样的高极性的官能团的情况下，可以促进作为成分[D]的双氰胺的溶解，使树脂固化物的透明性提高。

[0072] 作为这样的成分[F]，可举出N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、2-吡咯烷酮、N-甲基丙酰胺、N-乙基乙酰胺、N-甲基乙酰苯胺、N,N’-二苯基乙酰胺等酰胺类、和乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇等二醇类等。这些化合物可以单独使用，也可以适当混配而使用。

[0073] 作为本发明的预浸料和纤维增强复合材料所使用的增强纤维，优选可以举出碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、玻璃纤维等，特别优选为碳纤维。关于增强纤维的形态、排列没有限定，使用例如，沿一个方向被并丝了的长纤维、单一的短麻屑、机织物、针织物、和编带等纤维结构物。作为增强纤维，可以将2种以上碳纤维、玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、PBO纤维、高强力聚乙烯纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维等组合使用。

[0074] 作为碳纤维，具体而言，可举出丙烯酸系、沥青系和人造丝系等的碳纤维，特别优选使用抗拉强度高的丙烯酸系的碳纤维。

[0075] 作为碳纤维的形态，可以使用有捻线、解捻线和无捻线等，在有捻线的情况下构成碳纤维的长丝的取向不是平行的，因此成为所得的碳纤维增强复合材料的力学特性降低的原因，因此优选使用碳纤维增强复合材料的成型性与强度特性的平衡良好的解捻线或无捻线。

[0076] 碳纤维优选拉伸弹性模量为200～440GPa的范围。碳纤维的拉伸弹性模量受构成

碳纤维的石墨结构的结晶度影响,结晶度越高则弹性模量越提高。如果为该范围则碳纤维增强复合材料的刚性、强度全部以高水平平衡因此是优选的。更优选的弹性模量为230～400GPa的范围内,进一步优选为260～370GPa的范围内。这里,碳纤维的拉伸弹性模量为按照JIS R7601(2006)而测得的值。

[0077] 本发明的预浸料可以通过各种公知的方法而制造。例如,可以通过不使用有机溶剂,将树脂组合物通过加热而低粘度化,使其含浸于增强纤维的热熔法来制造预浸料。

[0078] 对于热熔法,可以使用:使通过加热而低粘度化了的树脂组合物直接含浸于增强纤维的方法;或首先制作暂时将树脂组合物涂布在脱模纸等上的带有树脂膜的脱模纸片,接着从增强纤维的两侧或一侧将树脂膜与增强纤维侧重叠,进行加热加压从而使树脂组合物含浸于增强纤维的方法等。

[0079] 预浸料中的增强纤维的含有率优选为30～90质量%,更优选为35～85质量%,进一步优选为65～85质量%。如果纤维质量含有率小,则树脂的量过多,不易获得比强度和比弹性模量优异的纤维增强复合材料的优点。此外,在纤维增强复合材料的成型时,有时固化时的放热量变得过高。另一方面,如果纤维质量含有率过大,则发生树脂的含浸不良,所得的复合材料可能成为空隙多的物质。此外可能损害预浸料的粘性。

[0080] 本发明的纤维增强复合材料、或纤维增强复合材料制管状体可以以将上述本发明的预浸料以规定的形态进行叠层,进行加压/加热而使树脂固化的方法作为一例来制造。这里施与热和压力的方法中,采用压制成型法、高压釜成型法、袋成型法、缠绕带法、内压成型法等。

[0081] 在纤维增强复合材料制管状体的成型方法中,特别优选使用缠绕带法。缠绕带法为将预浸料卷于芯棒等芯骨,获得圆筒状成型体的方法。具体而言,为通过将预浸料缠绕于芯棒,为了预浸料的固定和施与压力,在其外周缠绕由热塑性树脂膜构成的缠绕带,在烘箱中使树脂进行了加热固化后,取出芯骨从而获得圆筒状成型体的方法,在制作高尔夫球杆杆身、钓竿等的管状体时是适合的。

[0082] 如果使用本发明涉及的树脂组合物,则其固化物具有优异的机械特性、耐候性、透明度,因此本发明的纤维增强复合材料制管状体表现优异的抗弯强度、耐候性、外观性。

[0083] 本发明的纤维增强复合材料、或纤维增强复合材料制管状体可以被广泛用于航空宇宙用途、一般产业用途和体育用途。更具体而言,在一般产业用途中,适合被用于汽车、船舶和铁道车辆等的结构体等。在体育用途中,适合被用于高尔夫球杆杆身、钓竿、网球、羽毛球的球拍用途。其中,本发明的纤维增强复合材料制管状体可以适合被用于高尔夫球杆杆身、钓竿。

[0084] 以上记载的数值范围的上限和下限只要没有特别指明,就可以任意地组合。

[0085] 实施例

[0086] 以下,通过实施例详细地说明本发明。然而,本发明的范围不限定于这些实施例而被解释。需要说明的是,组成比的单位“份”只要没有特别注释就是指质量份。此外,各种特性(物性)的测定只要没有特别注释就在温度23℃、相对湿度50%的环境下进行。此外,在表中各成分的量的单位都为质量份。

[0087] <在实施例和比较例中使用了的材料>

[0088] (1)增强纤维

[0089] “トレカ(注册商标)”T1100G-24K(纤维数24000根,拉伸弹性模量:324GPa,密度:1.8g/cm$^3$,東レ(株)制)

[0090] (2)环氧树脂

[0091] •成分[A]:酚醛清漆型环氧树脂

[0092] [A]-1“EPICLON(注册商标)”N-775(苯酚酚醛清漆型环氧树脂,环氧当量:189,DIC(株)制)

[0093] [A]-2“EPICLON(注册商标)”N-695(甲酚酚醛清漆型环氧树脂,环氧当量:214,DIC(株)制)

[0094] •成分[B]:噁唑烷酮型环氧树脂

[0095] [B]-1“D.E.R.(注册商标)”858(环氧当量:400,ダウ・ケミカル(株)制)

[0096] •成分[C]:山梨糖醇型环氧树脂、甘油型环氧树脂

[0097] [C]-1“デナコール(注册商标)”EX-614B(山梨糖醇型环氧树脂,环氧当量:173,ナガセケムテックス(株)制)

[0098] [C]-2“デナコール(注册商标)”EX-512(聚甘油型环氧树脂,环氧当量:168,ナガセケムテックス(株)制)

[0099] •成分[E]:缩水甘油基胺型环氧树脂

[0100] [E]-1“アラルダイト(注册商标)”MY0600(氨基苯酚型环氧树脂,环氧当量:118,ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)制)

[0101] •成分[H]:其它环氧树脂

[0102] [H]-1“EPICLON(注册商标)”830(双酚F型环氧树脂,环氧当量:172,DIC(株)制)

[0103] [H]-2“デナコール(注册商标)”EX-411(季戊四醇型环氧树脂,环氧当量:229,ナガセケムテックス(株)制)

[0104] (3)成分[D]:双氰胺

[0105] [D]-1 DICY7(双氰胺,三菱ケミカル(株)制)

[0106] (4)成分[F]:沸点为130℃以上,并且分子量m为50以上且250以下,分子内不具有环氧基,并且不具有环氧树脂的固化能力的化合物

[0107] [F]-1 2-吡咯烷酮(沸点:245℃,分子量m:85,东京化成工业(株)制)

[0108] [F]-2 1,2-丙二醇(沸点:188℃,分子量m:76,东京化成工业(株)制)

[0109] (5)成分[G]:苯氧基树脂

[0110] [G]-1“フェノトート(注册商标)”YP-70(日鉄ケミカル&マテリアル(株)制)

[0111] (6)固化促进剂

[0112] DCMU99(3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲,保土ケ谷化学工業(株)制)。

[0113] <树脂组合物的调制方法>

[0114] (1)固化剂母料的调制

[0115] 准备了在常温下为液态的环氧树脂([C]-1、[C]-2、[H]-1、[H]-2相当于其)10质量份(相对于全部环氧树脂100质量份为10质量份)。在其中分别添加作为成分[D]的双氰胺,在室温下进行了混炼。将混合物通过于三辊磨2次,从而调制出固化剂母料。

[0116] (2)树脂组合物的调制

[0117] 将除在上述(1)中使用了的液态的环氧树脂10质量份以外的、全部环氧树脂90质

量份投入到烧杯中。一边混炼,一边升温直到150℃后,投入成分[G]:苯氧基树脂,在150℃的温度下进行1小时加热混炼,使其溶解了。接着,在继续混炼的状态下降温直到55～65℃的温度后,投入在上述(1)中调制出的固化剂母料、与表所示的成分和量的成分[F]、固化促进剂,在相同温度下混炼30分钟,从而获得了树脂组合物。在表1～5中显示了各实施例和比较例的组成。

[0118] ＜树脂固化物的制作方法＞

[0119] 将按照上述＜树脂组合物的调制方法＞而调制出的树脂组合物在真空中进行了脱泡后,在通过2mm厚的“テフロン(注册商标)”制间隔物以厚度成为2mm的方式设定了的模型中,从30℃以速度1.7℃/分钟升温,在达到90℃的温度后保持了1小时后,以速度2.0℃/分钟升温,在达到135℃的温度后使其固化2小时,获得了厚度2mm的板状的树脂固化物。

[0120] 此外,在用于外观评价时,在通过1mm厚的“テフロン(注册商标)”制间隔物以厚度成为1mm的方式设定了的模型中,进行上述固化反应,获得了厚度1mm的板状的树脂固化物。

[0121] ＜预浸料的制作方法＞

[0122] 将按照上述＜树脂组合物的调制方法＞而调制出的树脂组合物,使用刮刀式涂布机涂布在脱模纸上,制作树脂目付为31g/$m^2$的树脂膜2片。接下来,在以成为纤维目付为125g/$m^2$的片状的方式沿一个方向进行了排列的增强纤维(上述“トレカ(注册商标)”T1100G-24K)的两面各自重叠上述树脂膜,在温度110℃、最大压力2MPa的条件下加热加压而使树脂组合物含浸,获得了预浸料。

[0123] ＜各种评价方法＞

[0124] (1)树脂固化物的3点弯曲测定

[0125] 从按照上述＜树脂固化物的制作方法＞而制作出的厚度2mm的树脂固化物,切出宽度10mm、长度60mm的试验片,使用インストロン万能试验机(インストロン社制),使跨距为32mm,使十字头速度为2.5mm/分钟,样品数n＝6,按照JIS K7171(1994)而实施了3点弯曲,将此时的弹性模量的平均值分别设为树脂固化物的弯曲弹性模量。

[0126] (2)树脂固化物的玻璃化转变温度测定

[0127] 从按照上述＜树脂固化物的制作方法＞而制作出的厚度2mm的树脂固化物,切出了宽度12.7mm、长度55mm的试验片。关于该试验片,使用粘弹性测定装置(ARES,ティー・エイ・インスツルメント社制),在扭转振动频率1.0Hz、升温速度5.0℃/分钟的条件下,在40～250℃的温度范围进行DMA测定,读取了玻璃化转变温度。玻璃化转变温度设为在储能弹性模量G’曲线中,玻璃状态下的切线与转变状态下的切线的交点处的温度。

[0128] (3)树脂固化物的透明度评价

[0129] 将按照上述＜树脂固化物的制作方法＞而制作出的厚度1mm的树脂固化物放置于书写了文字的纸上,具有使用兰氏环而测定的视力1.0左右的视力的测定者确认了树脂固化物的透明度。将与放置树脂固化物前同样地可清楚读出文字的情况表述为A,将虽然模糊但可以读出的情况表述为B,将不能读出文字的情况表述为C。

[0130] (4)树脂固化物的耐候性试验

[0131] 从按照上述＜树脂固化物的制作方法＞而制作出的厚度1mm的树脂固化物,切出了宽度37mm、长度68mm的试验片。以该试验片作为对象,使用加速耐候性试验机(スーパーキセノンウェザーメーターSX-75,スガ試験機(株)制),将在强度180W/$m^2$、黑盘温度63℃、

湿度50％RH的条件下进行无水喷射的照射102分钟、和在强度180W/$m^2$、槽内温度28℃、湿度99％RH的条件下进行带水喷射的照射18分钟设为1循环,将其重复12次(即24小时),进行了耐候性试验。

[0132] 耐候性的评价通过使用多光源分光测色计MSC-P(スガ試験機(株)制)测定耐候性试验前后的固化物的色差(ΔE)来进行。通过采用D65光源、10°视场、除正反射光以外的d/8的光学条件的反射法而求出三刺激值($L^*$、$a^*$、$b^*$),使用耐候性试验前后的三刺激值的差值($\Delta L^*$、$\Delta a^*$、$\Delta b^*$),通过下述式(I)而算出了色差(ΔE)。

[0133] $\Delta E=\{(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2\}^{1/2}$ ・・・(I)。

[0134] (5)纤维增强复合材料的耐候性试验

[0135] 使通过上述＜预浸料的制作方法＞而制作出的预浸料的纤维方向一致而进行20层叠层,在高压釜中在0.7MPa的压力下,从30℃以速度1.7℃/分钟升温直到90℃,在90℃的温度下保持了60分钟后,以速度2.0℃/分钟升温直到135℃,在135℃的温度下成型120分钟,制作厚度2mm的单向材料的CFRP板,切出了宽度37mm、长度68mm的试验片。将该试验片设置在没有屋顶、出太阳时没有背阴的室外的场所,放置2个月从而进行了耐候性试验。将耐候性试验前后的试验片并排排列,向10人被检者听取了关于颜色的不同的意见,将10人中8人以上的被检者回答“没有颜色的变化”、或回答“不知道颜色的变化”的情况设为“○”,将3人以上被检者回答“有颜色的变化”的情况设为“×”。

[0136] ＜实施例1＞

[0137] 使用环氧树脂内的作为成分[A]的“EPICLON(注册商标)”N-775 35质量份、作为成分[B]的“D.E.R.(注册商标)”858 25质量份、作为成分[C]的“デナコール(注册商标)”EX-614B 20质量份、作为其它环氧树脂(成分[H])的“EPICLON(注册商标)”830 20质量份、作为成分[D]的作为双氰胺的DICY7 5.8质量份、作为成分[G]:苯氧基树脂的“フェノトート(注册商标)”YP-70 3质量份、作为固化促进剂的DCMU99 3质量份,按照上述＜树脂组合物的调制方法＞而调制出树脂组合物。

[0138] 由所得的树脂组合物,按照＜固化物的制作方法＞而制作出树脂固化物。关于该树脂固化物,测定了弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、透明度、耐候性(色差ΔE),结果弯曲弹性模量为4.0GPa,玻璃化转变温度为140℃,透明度为A,色差ΔE为6.7,树脂固化物的物性和外观性良好。

[0139] 此外,由所得的树脂组合物按照＜预浸料的制作方法＞而制作预浸料,按照＜各种评价方法＞的“(5)纤维增强复合材料的耐候性”进行了测定,结果纤维增强复合材料的耐候性良好。

[0140] ＜实施例2～14＞

[0141] 将组成如表1所示那样进行了变更,除此以外,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。关于各实施例,树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、透明度、耐候性(色差ΔE)、纤维增强复合材料的耐候性如表1所记载的那样,都为良好。

[0142] ＜比较例1＞

[0143] 设为表2所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。物性评价结果一并示于表1中(在以下的比较例中同样)。树脂固化物的透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,由于在全部环氧树脂100质量份中,成分[A]的含量不满20

质量份,不满足条件(1),因此树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度与实施例5相比低。

[0144] ＜比较例2＞

[0145] 设为表3所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[A]的含量超过50质量份,不满足条件(1),因此树脂固化物的透明度与实施例6相比不良。

[0146] ＜比较例3＞

[0147] 设为表4所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[B]的含量不满10质量份,不满足条件(2),因此玻璃化转变温度与实施例8相比低。

[0148] ＜比较例4＞

[0149] 设为表2所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的玻璃化转变温度、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[B]的含量超过40质量份,不满足条件(2),因此树脂固化物的弯曲弹性模量与实施例5相比低。

[0150] ＜比较例5＞

[0151] 设为表2所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的玻璃化转变温度、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[C]的含量不满10质量份,不满足条件(3),因此弯曲弹性模量与实施例5相比低。

[0152] ＜比较例6＞

[0153] 设为表4所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[C]的含量超过40质量份,不满足条件(3),因此树脂固化物的玻璃化转变温度与实施例8相比低。

[0154] ＜比较例7＞

[0155] 设为表3所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[B]与成分[C]的含量合计不满40质量份,不满足条件(4),因此树脂固化物的透明度与实施例6相比不良。

[0156] ＜比较例8＞

[0157] 设为表4所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[C]的含量超过40质量份,不满足条件(3),并且成分[A]的含量不满20质量份,也不满足条件(1),因此树脂固化物的玻璃化转变温度与实施例9相比低。

[0158] ＜比较例9、比较例10＞

[0159] 设为表5所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂

固化物的玻璃化转变温度、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,未混配成分[C],不满足条件(3),因此弯曲弹性模量与全部实施例相比低。

[0160] ＜比较例11＞

[0161] 设为表5所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,未混配成分[C],不满足条件(3),因此透明度与全部实施例相比不良。

[0162] ＜比较例12＞

[0163] 设为表3所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,未混配成分[C],取而代之混配有季戊四醇型环氧树脂(不具有羟基的脂肪族环氧树脂),但这不满足条件(3),因此透明度与实施例6相比不良。

[0164] ＜比较例13＞

[0165] 设为表3所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、透明度良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[E]的含量超过10质量份,不满足条件(5),因此树脂固化物的耐候性、纤维增强复合材料的耐候性与实施例6、实施例10相比不良。

[0166] ＜比较例14＞

[0167] 设为表2所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的玻璃化转变温度、透明度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,由于未混配成分[D],因此树脂固化物的弯曲弹性模量与实施例5相比低。

[0168] ＜比较例15＞

[0169] 设为表3所示的组成,通过与实施例1相同方法而制作出树脂固化物、预浸料。树脂固化物的弯曲弹性模量、玻璃化转变温度、耐候性、纤维增强复合材料的耐候性良好。然而,在全部环氧树脂100质量份中,成分[B]与成分[C]的含量合计不满40质量份,不满足条件(4),因此树脂固化物的透明度与实施例6相比不良。

[0170] [表1]

[0171]

表1

| | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 | 实施例11 | 实施例12 | 实施例13 | 实施例14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分[A] | "EPICLON"N-775 | 35 | | | | | 45 | 35 | 35 | | 45 | 35 | | 35 | |
| | "EPICLON"N-695 | | 35 | 35 | 35 | 25 | | | | 25 | | | 25 | | 35 |
| 成分[B] | "D.E.R."858 | 25 | 25 | 25 | 35 | 35 | 25 | 25 | 15 | 40 | 25 | 25 | 35 | 25 | 25 |
| 成分[C] | "デナコール"EX-614B | 20 | | 15 | 15 | 15 | 20 | 35 | 35 | 35 | 20 | 20 | 15 | 20 | |
| | "デナコール"EX-512 | | 20 | | | | | | | | | | | | 20 |
| 成分[E] | "アラルダイト"MY0600 | | | | | | | | | | 5 | | | | |
| 成分[H] | "EPICLON"830 | 20 | 20 | 25 | 15 | 25 | 10 | 5 | 15 | | 5 | 20 | 25 | 20 | 20 |
| | "デナコール"EX-411 | | | | | | | | | | | | | | |
| 成分[D] | DICY7 | 5.8 | 5.5 | 5.5 | 5.1 | 5.2 | 5.7 | 5.8 | 6.1 | 5.0 | 5.9 | 5.8 | 6.8 | 5.8 | 5.5 |
| 成分[F] | 2-吡咯烷酮 | | | | | | | | | | | | | 3 | |
| | 1,2-丙二醇 | | | | | | | | | | | | | | 3 |
| 成分[G] | "フェノート"YP-70 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | 3 | 3 | 3 |
| 固化促进剂 | DCMU99 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 树脂固化物特性 | 弯曲弹性模量[GPa] | 4.0 | 3.9 | 4.0 | 3.9 | 3.8 | 4.0 | 4.2 | 4.2 | 4.0 | 4.1 | 4.0 | 4.0 | 4.2 | 4.1 |
| | 玻璃化转变温度[℃] | 140 | 138 | 141 | 143 | 134 | 142 | 135 | 130 | 131 | 146 | 141 | 138 | 131 | 130 |
| | 透明度 | A | A | A | A | A | B | A | A | A | B | B | A | A | A |
| | 耐候性(ΔE) | 6.7 | 7.2 | 7.3 | 7.0 | 6.8 | 8.2 | 6.5 | 6.5 | 6.2 | 9.3 | 7.5 | 7.0 | 6.5 | 6.9 |
| 复合材料特性 | 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0172] [表2]

[0173] 表2

[0174]

| | | 实施例1 | 实施例5 | 实施例12 | 比较例1 | 比较例4 | 比较例5 | 比较例14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分[A] | "EPICLON"N-775 | 35 | | | | | | |
| | "EPICLON"N-695 | | 25 | 25 | 15 | 25 | 25 | 25 |
| 成分[B] | "D.E.R."858 | 25 | 35 | 35 | 35 | 45 | 35 | 35 |
| 成分[C] | "デナコール"EX-614B | 20 | 15 | 15 | 15 | 15 | 5 | 15 |
| | "デナコール"EX-512 | | | | | | | |
| 成分[E] | "アラルダイト"MY0600 | | | | | | | |
| 成分[H] | "EPICLON"830 | 20 | 25 | 25 | 35 | 15 | 35 | 25 |
| | "デナコール"EX-411 | | | | | | | |
| 成分[D] | DICY7 | 5.8 | 5.2 | 6.8 | 5.4 | 4.8 | 5.2 | |
| 成分[F] | 2-吡咯烷酮 | | | | | | | |
| | 1,2-丙二醇 | | | | | | | |
| 成分[G] | "フェノトート"YP-70 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 固化促进剂 | DCMU99 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 树脂固化物特性 | 弯曲弹性模量[GPa] | 4.0 | 3.8 | 4.0 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.3 |
| | 玻璃化转变温度[℃] | 140 | 134 | 138 | 125 | 139 | 137 | 132 |
| | 透明度 | A | A | A | A | A | B | A |
| | 耐候性(ΔE) | 6.7 | 6.8 | 7.0 | 6.4 | 7.3 | 8.3 | 6.6 |
| 复合材料特性 | 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0175] [表3]

[0176] 表3

[0177]

| | | 实施例1 | 实施例6 | 实施例10 | 比较例2 | 比较例7 | 比较例12 | 比较例13 | 比较例15 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分[A] | "EPICLON"N-775 | 35 | 45 | 45 | 55 | 45 | 45 | 45 | 45 |
| | "EPICLON"N-695 | | | | | | | | |
| 成分[B] | "D.E.R."858 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 15 |
| 成分[C] | "デナコール"EX-614B | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | | 15 | 20 |
| | "デナコール"EX-512 | | | | | | | | |
| 成分[E] | "アラルダイト"MY0600 | | | 5 | | | | 15 | |
| 成分[H] | "EPICLON"830 | 20 | 10 | 5 | | 20 | 10 | | 20 |
| | "デナコール"EX-411 | | | | | | 20 | | |
| 成分[D] | DICY7 | 5.8 | 5.7 | 5.9 | 5.6 | 5.7 | 5.0 | 6.3 | 6.1 |
| 成分[F] | 2-吡咯烷酮 | | | | | | | | |
| | 1,2-丙二醇 | | | | | | | | |
| 成分[G] | "フェノトート"YP-70 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 固化促进剂 | DCMU99 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 树脂固化物特性 | 弯曲弹性模量[GPa] | 4.0 | 4.0 | 4.1 | 4.1 | 3.7 | 4.0 | 4.2 | 4.1 |
| | 玻璃化转变温度[℃] | 140 | 142 | 146 | 147 | 144 | 136 | 157 | 134 |
| | 透明度 | A | B | B | C | C | C | B | C |
| | 耐候性(ΔE) | 6.7 | 8.2 | 9.3 | 9.1 | 9.1 | 8.5 | 11.3 | 9.3 |
| 复合材料特性 | 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |

[0178] [表4]

[0179] 表4

[0180]

| | | 实施例1 | 实施例8 | 实施例9 | 比较例3 | 比较例6 | 比较例8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 成分[A] | "EPICLON"N-775 | 35 | 35 | | 35 | 35 | |
| | "EPICLON"N-695 | | | 25 | | | 15 |
| 成分[B] | "D.E.R."858 | 25 | 15 | 40 | 5 | 15 | 40 |
| 成分[C] | "デナコール"EX-614B | 20 | 35 | 35 | 35 | 45 | 45 |
| | "デナコール"EX-512 | | | | | | |
| 成分[E] | "アラルダイト"MY0600 | | | | | | |
| 成分[H] | "EPICLON"830 | 20 | 15 | | 25 | 5 | |
| | "デナコール"EX-411 | | | | | | |
| 成分[D] | DICY7 | 5.8 | 6.1 | 5.0 | 6.5 | 6.1 | 5.3 |
| 成分[F] | 2-吡咯烷酮 | | | | | | |
| | 1,2-丙二醇 | | | | | | |
| 成分[G] | "フェノトート"YP-70 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 固化促进剂 | DCMU99 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 树脂固化物特性 | 弯曲弹性模量[GPa] | 4.0 | 4.2 | 4.0 | 4.3 | 4.3 | 4.0 |
| | 玻璃化转变温度[℃] | 140 | 130 | 131 | 123 | 124 | 119 |
| | 透明度 | A | A | A | B | A | A |
| | 耐候性(ΔE) | 6.7 | 6.5 | 6.2 | 8.0 | 6.6 | 6.4 |
| 复合材料特性 | 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0181] [表5]

[0182] 表5

[0183]

| | | 实施例1 | 比较例9 | 比较例10 | 比较例11 |
|---|---|---|---|---|---|
| 成分[A] | "EPICLON"N-775 | 35 | 30 | 20 | 20 |
| | "EPICLON"N-695 | | | | |
| 成分[B] | "D.E.R."858 | 25 | 35 | 20 | 50 |
| 成分[C] | "デナコール"EX-614B | 20 | | | |
| | "デナコール"EX-512 | | | | |
| 成分[E] | "アラルダイト"MY0600 | | | | |
| 成分[H] | "EPICLON"830 | 20 | 35 | 60 | 30 |
| | "デナコール"EX-411 | | | | |
| 成分[D] | DICY7 | 5.8 | 5.4 | 2.0 | 6.5 |
| 成分[F] | 2-吡咯烷酮 | | | | |
| | 1,2-丙二醇 | | | | |
| 成分[G] | "フェノトート"YP-70 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 固化促进剂 | DCMU99 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 树脂固化物特性 | 弯曲弹性模量[GPa] | 4.0 | 3.6 | 3.3 | 3.7 |
| | 玻璃化转变温度[℃] | 140 | 145 | 130 | 147 |
| | 透明度 | A | B | A | C |
| | 耐候性(ΔE) | 6.7 | 8.6 | 6.8 | 8.4 |
| 复合材料特性 | 耐候性 | ○ | ○ | ○ | ○ |