

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成18年10月12日(2006.10.12)

【公開番号】特開2005-225982(P2005-225982A)

【公開日】平成17年8月25日(2005.8.25)

【年通号数】公開・登録公報2005-033

【出願番号】特願2004-36263(P2004-36263)

【国際特許分類】

C 08 G 59/18 (2006.01)

C 08 J 5/24 (2006.01)

C 08 L 63/00 (2006.01)

C 08 L 101/00 (2006.01)

【F I】

C 08 G 59/18

C 08 J 5/24 C F C

C 08 L 63/00 A

C 08 L 101/00

【手続補正書】

【提出日】平成18年8月25日(2006.8.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

シートワインディング法は、マンドレルにプリプレグを巻いて円筒状物を成形する方法であり、ゴルフシャフトや釣竿などの棒状体を作製する際に好適である。具体的には、マンドレルにプリプレグを巻き付け、プリプレグがマンドレルから剥離しないように固定したり、または、プリプレグに成形圧力を付与するために、プリプレグの外側にテープ状の熱可塑性樹脂フィルム(ラッピングテープ)を巻き付け、オーブンで樹脂を加熱硬化させた後に、芯金を抜き取って円筒状成形物を得る方法である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例中の評価方法は以下に示す通りである。表1、表2、表3に各実施例の樹脂組成、樹脂組成物特性、プリプレグ特性、繊維強化複合材料特性をまとめて示す。

A. 熱安定性(増粘倍率)および樹脂動的粘弹性

表1に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、樹脂組成物を調整した。該樹脂組成物の熱安定性の評価は、実施例では増粘倍率として測定した。粘度測定には、レオメトリックス社製粘弹性測定測定装置ARESを使用した。測定は半径20mmの平行平板を用い、平板間距離 $1.0 \pm 0.1$ mm、測定開始温度25、昇温速度1.9/分、測定周波数0.5Hzの条件下で、温度80まで昇温し、その後2時間の等温測定を行った。測定開始30分後の80における複素粘性率 $\ast(1)$ と150分後の80における複素粘性率 $\ast(2)$ から、以下の式で得られる値を増粘倍率とした。30の貯蔵弹性

率は測定を開始し、約2分30秒後の30における値から求めた。

$$\text{増粘倍率} = * (2) / * (1)$$

#### B. プリプレグの作製

##### a. バイアス材の作製

表1に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、樹脂組成物を調整した。該樹脂組成物を、リバースロールコーラーを用いて離型紙状に塗布して樹脂フィルムを作製した。次に、一方に向に配列させた引張弾性率392GPaの炭素繊維“トレカ（登録商標）M40SC-12K（東レ（株）社製）の両側面に樹脂フィルムを重ね、加熱加圧（130、0.4MPa）することによって、樹脂を含浸させ、プリプレグの単位面積あたりの繊維重量が100g/m<sup>2</sup>、繊維重量含有率が76%の一方向プリプレグを作製した。

##### b. ストレート材の作製

表1に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、樹脂組成物を、リバースロールコーラーを用いて離型紙状に塗布して樹脂フィルムを作製した。次に、一方に向に配列させた引張弾性率294GPaの炭素繊維“トレカ（登録商標）T800H-12K（東レ（株）社製）の両側面に樹脂フィルムを重ね、加熱加圧（130、0.4MPa）することによって、樹脂を含浸させ、プリプレグの目付が116g/m<sup>2</sup>、繊維重量含有率が76%の一方向プリプレグを作製した。

#### C. プリプレグのタック性

プリプレグ同士を圧着後、引き剥がしを行い、最大荷重をサンプル面積で割って引き剥がし強さT(MPa)を求めた。測定装置として“インストロン”（登録商標）4201型万能材料試験機（インストロン・ジャパン（株）社製）を使用して、以下の条件で測定した。

- ・環境 : 23 ± 2 、 50 ± 5 % RH
- ・サンプル : 50 × 50 mm
- ・負荷速度 : 1 mm / 分
- ・接着負荷 : 0.11 MPa
- ・負荷時間 : 5 ± 2 秒
- ・剥離速度 : 10 mm / 分

タック性試験は、まず、プリプレグ表面から、離型紙および離型フィルムを引き剥がして測定した「初期タックT0」、離型紙および離型フィルムを引き剥がして測定環境下に1日放置した後に測定した「1日後タックT1」を測定した。なお、タックの経変率については下記式より算出した。

$$\text{タック経変率( \% )} = 100 \times ( T0 - T1 ) / T0$$

#### D. プリプレグのドレープ性

本実施例におけるドレープ性評価は、プリプレグの曲げ弾性率測定により行った。曲げ弾性率の測定方法は、JIS K7074「繊維強化プラスチックの曲げ試験法」に準じて行った。測定装置として“インストロン”4201型万能材料試験機（インストロン・ジャパン（株）社製）を使用して、以下の条件で測定した。

- ・環境 : 23 ± 2 、 50 ± 5 % RH
- ・サンプル : 85 mm (繊維方向) × 15 mm
- ・負荷速度 : 5 mm / 分
- ・支点間距離 : 40 mm
- ・圧子径 : 4 mm

得られた0°曲げ弾性率の逆数D(GPa<sup>-1</sup>)をドレープ性の指標として用いた。ドレープ性試験は、プリプレグ表面から、離型紙および離型フィルムを引き剥がした直後のドレープ性を測定した。

#### E. 含浸性

できあがったプリプレグの含浸性を目視および触感で4段階評価した。表には極めて良好を、良好を、若干未含浸部があったものを、含浸不良を×で表した。

#### F. 円筒状繊維強化複合材料の作製

下記 ( a ) ~ ( e ) の操作により、円筒軸方向に対して  $[\pm 45^\circ_3 / 0^\circ_3]$  の積層構成を有し、内径が 10 mm の円筒状纖維強化複合材料を作製した。マンドレルには直径 10 mm ( いずれも長さ 1000 mm ) のステンレス製丸棒を使用した。

( a ) 一方向プリプレグを纖維の方向がマンドレルの軸方向に対して 45 度になるように、縦 800 mm × 横 103 mm の長方形に 2 枚切り出した。この 2 枚を纖維方向が互いに交差するように、かつ横方向に 16 mm ( マンドレル半周分に対応 ) ずらして貼り合わせた。

( b ) 貼り合わせたプリプレグ ( バイアス材 ) を離型処理したマンドレルに、プリプレグの縦方向とマンドレルの軸方向が一致するように巻き付けた。

( c ) その上に、プリプレグ ( ストレート材 ) を纖維の方向が縦方向になるように、縦 800 mm × 横 112 mm の長方形に切り出したものをプリプレグの縦方向とマンドレルの軸方向が一致するように巻き付けた。

( d ) ラッピングテープ ( 耐熱性フィルムテープ ) を巻きつけ、硬化炉中で 130 、 2 時間加熱成形した。

( e ) 成形後、マンドレルを抜き取り、ラッピングテープを除去して円筒状纖維強化複合材料を得た。

#### G. 円筒纖維強化複合材料の捻り強さの測定

内径 10 mm の円筒状纖維強化複合材料から長さ 400 mm の試験片を切り出し、「ゴルフクラブ用シャフトの認定基準及び基準確認方法」( 製品安全協会編、通商産業大臣承認 5 産第 2087 号、1993 年 ) に記載の方法に従い、捻り試験を行った。試験片ゲージ長は 300 mm とし、試験片両端の 50 mm を固定治具で把持した。捻り強度は次式により求めた。