(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-226745
(P2017-226745A)
(43)公開日　平成29年12月28日(2017.12.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 59/32	(2006.01)	C08G	59/32		4F072
C08J 5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CFC	4J036

審査請求 未請求　請求項の数 16　ＯＬ　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2016-123093 (P2016-123093)
(22)出願日　平成28年6月22日 (2016.6.22)

(71)出願人　000006035
三菱ケミカル株式会社
東京都千代田区丸の内１－１－１
(72)発明者　渡辺　賢一
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号　三菱レイヨン株式会社内
(72)発明者　加藤　慎也
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号　三菱レイヨン株式会社内
(72)発明者　花房　明宏
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号　三菱レイヨン株式会社内

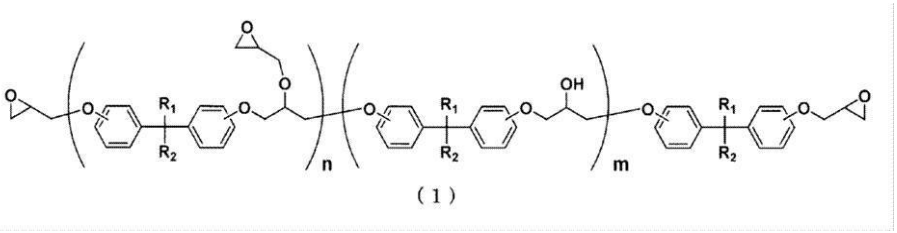
Ｆターム(参考)　4F072 AA07 AB10 AB27 AD23 AD27 AE04 AF30 AG03 AH06 AJ21 AL04 AL12

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたフィルム、プリプレグ及び繊維強化プラスチック

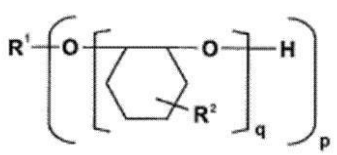
(57)【要約】
【課題】　機械物性に優れた繊維強化プラスチック成形体、特に破壊強度が高い管状成形体を形成できるエポキシ樹脂組成物を提供する。
【解決手段】
下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を含むエポキシ樹脂組成物。
成分（Ａ）３官能エポキシ樹脂
成分（Ｂ）２５℃で固形である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｃ）２５℃で液状である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｄ）硬化剤
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を含むエポキシ樹脂組成物。
成分（Ａ）３官能エポキシ樹脂
成分（Ｂ）２５℃で固形である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｃ）２５℃で液状である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｄ）硬化剤
【請求項２】
前記エポキシ樹脂組成物に含まれる前記成分（Ｂ）がエポキシ当量５００以下である請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項３】
前記エポキシ樹脂組成物に含まれる前記成分（Ｃ）がエポキシ当量５００以下である請求項１又は２に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項４】
前記成分（Ｂ）が、軟化点または融点が５０℃以上のエポキシ樹脂である、請求項１～３のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項５】
前記成分（Ｂ）として、下記一般式（１）で示されるエポキシ樹脂を含有する、請求項１～４のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【化１】



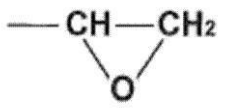
(1)

式中、ｎ及びｍは平均値を示し、ｎは１～１０の範囲にあり、ｍは０～１０の範囲にある実数であり、R_1及びR_2はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子１～４個を有するアルキル基又はトリフルオロメチル基を示す。
【請求項６】
前記成分（Ｂ）として、下記一般式（２）で表される脂環式エポキシ樹脂を含有する、請求項１～５のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【化２】



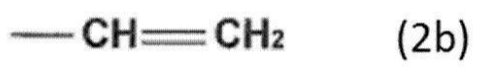
(2)

［式（２）中、R1はｐ価の有機基を示す。ｐは、１～２０の整数を示す。ｑは、１～５０の整数を示し、式（２）におけるｑの総和は、３～１００の整数である。Ｒ２は、下記式（２ａ）または（２ｂ）で表される基のいずれかを示す。但し、式（２）におけるＲ２の少なくとも１つは式（２ａ）で表される基である。
【化３】



(2a)

【化４】



【請求項７】
前記脂環式エポキシ樹脂として、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物を含有する、請求項６に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項８】
前記エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対する前記成分（Ｂ）の含有量が５質量部～９０質量部である、請求項１～７のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項９】
前記成分（Ｃ）が、ビスフェノール型エポキシ樹脂である、請求項１～８のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物
【請求項１０】
前記エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対する前記成分（Ｃ）の含有量が２０質量部～５０質量部である、請求項１～９のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項１１】
前記成分（Ｄ）がジシアンジアミドである、請求項１～１０のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項１２】
さらに、成分（Ｅ）として、ウレア系硬化助剤を含む、請求項１～１１のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物からなるフィルム。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物が強化繊維基材に含浸されたプリプレグ。
【請求項１５】
請求項１～１４のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化プラスチック。
【請求項１６】
管状である請求項１５に記載の繊維強化プラスチック。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、スポーツ・レジャー用途や産業用途などに使用される繊維強化プラスチックに好適に使用されるエポキシ樹脂組成物とこれを用いたフィルム、プリプレグ及び繊維強化プラスチックに関する。
【背景技術】
【０００２】
繊維強化複合材料の１つである繊維強化プラスチックは、軽量で、高強度、高剛性であることから、スポーツ・レジャー用途、自動車用途、航空機用途、産業用途等、幅広く用いられている。
【０００３】
繊維強化プラスチックの製造方法としては、強化繊維などの長繊維（連続繊維）からなる補強材にマトリックス樹脂を含浸させた中間材料、すなわちプリプレグを使用する方法がある。この方法によれば、繊維強化プラスチックの強化繊維の含有量を管理しやすいと

ともに、その含有量を高めに設計することが可能であるという利点がある。
【０００４】
プリプレグから繊維強化プラスチックを得る具体的な方法としては、オートクレーブを用いた方法、プレス成型、内圧成形、オーブン成形、シートラップ成形などがある。
【０００５】
繊維強化プラスチックのなかでも、繊維強化プラスチック管状体は、例えば、釣り竿、ゴルフクラブ用シャフト、スキーポール、自転車フレーム等のスポーツ・レジャー用途に多用されている。繊維強化プラスチックの高い弾性率を利用することで、管状体を振る際に起こるしなりと反動により、低い力でボールや釣り針を遠くに飛ばすことが可能となる。また、管状体とすることで、軽量化し使用者の操作感を向上させることも可能となる。
【０００６】
近年は軽量化のニーズが高まっているため、炭素繊維の一部を高弾性率タイプのものに変更する等の取り組みが行われている。
【０００７】
しかし、高弾性率タイプの炭素繊維は一般的に強度が低めの傾向を示し、繊維強化プラスチックが破壊しやすくなることから使用量が制限される場合がある。また、高弾性率タイプの炭素繊維は一般的に高価であることから、経済的な面からも使用量は制限される場合がある。現状の炭素繊維のまま、軽量化のためにプリプレグの使用量を減少すると、管状体の破壊強度が低下する。
【０００８】
このような事情を背景とし、炭素繊維の弾性率変更以外の方法による繊維強化プラスチック管状体の破壊強度向上が求められている。
【０００９】
このような課題解決のために、例えば特許文献１～３記載のエポキシ樹脂組成物を使用することが提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１０】
【特許文献１】特開２００９－２１５４８１号公報
【特許文献２】特開２０１０－５７４６２号公報
【特許文献３】特許第５８０４２２２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
しかしながら、特許文献１～３に開示のエポキシ樹脂組成物は繊維強化プラスチックの０°曲げ強度および９０°曲げ強度が十分ではない。
【００１２】
本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、特定のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いることによって、優れた機械物性をもった繊維強化プラスチックが得られることを見出したものである。とりわけ管状の繊維強化プラスチックの材料として用いた際に、優れた破壊強度を得ることができるエポキシ樹脂組成物と、該樹脂組成物を用いたプリプレグ、さらにはこのプリプレグを用いて形成された繊維強化プラスチックを提供する。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の構造を有するエポキシ樹脂を用いることにより、前記課題を解決し、所望の性能を有する繊維強化プラスチックを提供できることを見出し本発明に至った。
【００１４】
すなわち本発明の要旨は以下に存する。

〔１〕　下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を含むエポキシ樹脂組成物。
成分（Ａ）３官能エポキシ樹脂
成分（Ｂ）２５℃で固形である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｃ）２５℃で液状である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｄ）硬化剤

【００１５】

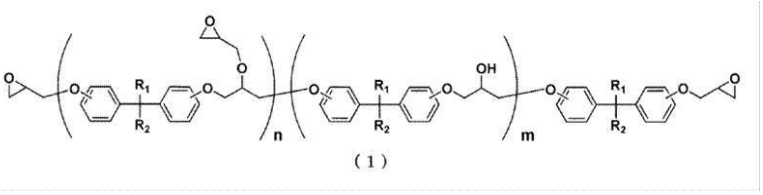
〔２〕　前記エポキシ樹脂組成物に含まれる前記成分（Ｂ）がエポキシ当量５００以下である〔１〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔３〕　前記エポキシ樹脂組成物に含まれる前記成分（Ｃ）がエポキシ当量５００以下である〔１〕又は〔２〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔４〕　前記成分（Ｂ）が、軟化点または融点が５０℃以上のエポキシ樹脂である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔５〕　前記成分（Ｂ）として、下記一般式（１）で示されるエポキシ樹脂を含有する、〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【化１】

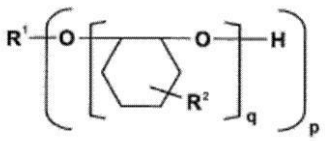


(1)

式中、ｎ及びｍは平均値を示し、ｎは１～１０の範囲にあり、ｍは０～１０の範囲にある実数であり、R_1及びR_2はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子１～４個を有するアルキル基又はトリフルオロメチル基を示す。

〔６〕　前記成分（Ｂ）として、下記一般式（２）で表される脂環式エポキシ樹脂を含有する、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

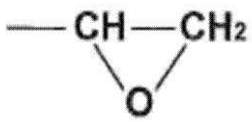
【化２】



(2)

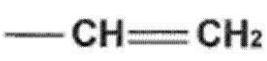
［式（２）中、R1はｐ価の有機基を示す。ｐは、１～２０の整数を示す。
ｑは、１～５０の整数を示し、式（２）におけるｑの総和は、３～１００の整数である。
Ｒ２は、下記式（２ａ）または（２ｂ）で表される基のいずれかを示す。但し、式（２）におけるＲ２の少なくとも１つは式（２ａ）で表される基である。

【化３】



(2a)

【化４】



(2b)

【００１６】

〔７〕　前記脂環式エポキシ樹脂として、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物を含有する、〔６〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔８〕 前記エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対する前記成分（Ｂ）の含有量が５質量部～９０質量部である、〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
〔９〕 前記成分（Ｃ）が、ビスフェノール型エポキシ樹脂である、〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物
〔１０〕前記エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対する前記成分（Ｃ）の含有量が２０質量部～５０質量部である、〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
〔１１〕前記成分（Ｄ）がジシアンジアミドである、〔１〕～〔１０〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
〔１２〕さらに、成分（Ｅ）として、ウレア系硬化助剤を含む、〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。
〔１３〕〔１〕～〔１２〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物からなるフィルム。
〔１４〕〔１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物が強化繊維基材に含浸されたプリプレグ。
〔１５〕〔１〕～〔１４〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維からなる繊維強化プラスチック。
〔１６〕管状である〔１５〕に記載の繊維強化プラスチック。

【発明の効果】

【００１７】

本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂として用いることによって、優れた機械物性をもった繊維強化プラスチックが得られる。とりわけ、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、管状体の繊維強化プラスチックにおいて優れた破壊強度を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

本発明は、下記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を含むエポキシ樹脂組成物及びその用途に存する。

【００１９】

成分（Ａ）３官能エポキシ樹脂
成分（Ｂ）２５℃で固形である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｃ）２５℃で液状である成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂
成分（Ｄ）硬化剤

【００２０】

なお一般に、エポキシ樹脂という用語は熱硬化性樹脂の一つのカテゴリーの名称、或いは分子内にエポキシ基を有する化合物という化学物質のカテゴリーの名称として用いられるが、本発明においては後者の意味で用いられる（ただし、エポキシ樹脂の質量平均分子量は５００００未満であるものとする）。また、エポキシ樹脂組成物という用語はエポキシ樹脂と硬化剤、場合により他の添加剤を含む組成物を意味する。

【００２１】

本明細書において、「～」は、この「～」の前後に記載された数値及び比等を含む。

また本発明において「エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率」を「樹脂（の）曲げ弾性率」と称し、「エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ破断歪」を「樹脂（の）曲げ破断歪み」と称し、「エポキシ樹脂組成物の硬化物と、連続繊維である炭素繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維基材からなる繊維強化プラスチックの、９０°曲げ強度および０°曲げ強度」を単に「繊維強化プラスチックの９０°曲げ強度」および「繊維強化プラスチックの０°曲げ強度」と称すことがある。

【００２２】

以下、各成分につき詳細に説明する。

【００２３】
「成分（Ａ）：３官能エポキシ樹脂」
成分（Ａ）である３官能エポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ強度および曲げ弾性率を高め、かつ繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、繊維強化プラスチックの曲げ強度、つまりは、９０°曲げ強度および０°曲げ強度を高めることができる成分である。
【００２４】
３官能エポキシ樹脂は、一分子中にグリシジル基を３個有する化合物を含むものであり、例えば、トリグリシジル-m-アミノフェノールであるアラルダイドＭＹ０６００（ハンツマン（株）製）、アラルダイドＭＹ０６１０（ハンツマン（株）製）トリグリシジル-p-アミノフェノールであるＭＹ０５００（（ハンツマン（株）製）、ＭＹ０５１０（（ハンツマン（株）製）トリアジン変性エポキシ樹脂であるＴＥＰＩＣ（日産化学（株）製）、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂であるＴａｘｔｉｘ７４２（ハンツマン（株）製）等を挙げることができる。これらは、一種類又は二種類以上を使用することができる。
【００２５】
成分（Ａ）は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対し１質量部～５０質量部であることが好ましい。これは、成分（Ａ）の量が１質量部以上であれば、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ強度および曲げ弾性率を高め、かつこれを繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、繊維強化プラスチックの曲げ強度を高めることができる傾向にあるためである。より好ましくは５質量部以上である。また、成分（Ａ）の量が５０質量部以下とすることで、樹脂組成物の粘度を適度に維持することができ、プリプレグの製造工程におけるフィルム化が容易となる傾向にある。より好ましくは、２０質量部以下である。
【００２６】
「成分（Ｂ）：２５℃で固形の成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂」
本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分（Ｂ）として２５℃で固形のエポキシ樹脂を含有する。
この２５℃で固形のエポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ強度および曲げ弾性率及び耐熱性を高め、かつ繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、強化繊維へのマトリックス樹脂の接着性を高めることができる。
【００２７】
この２５℃で固形のエポキシ樹脂は、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、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である。これら成分（Ｂ）は、１種または２種以上を適宜選択して使用することができるが、軟化点または融点が５０℃以上のものを使用するのが好ましい。
これは、成分（Ｂ）の軟化点または融点が５０℃以上のものを使用することによって、プリプレグに適度なタックが得られ、取扱い性を良好となる傾向にあるためである。より好ましくは６０℃以上であり、さらに好ましくは７０℃以上である。また、成分（Ｂ）の軟化点または融点は、他成分との相溶性が良好となる点から１６０℃以下とするのが好ましい。より好ましくは、１５０℃以下である。
【００２８】
成分（Ｂ）として使用することのできるビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、例えば、ｊＥＲ１００１（軟化点６４℃）、ｊＥＲ１００３（軟化点：８９℃）、ｊＥＲ１００４（軟化点：９７℃）、ｊＥＲ１００７（軟化点：１２８℃）、ｊＥＲ１００９（軟化点：１４４℃）（以上、三菱化学（株）製）や、エポトートＹＤ－０１４（軟化点：９１～１０２℃）、エポトートＹＤ－０１７（軟化点：１１７～１２７℃）、エポトート”ＹＤ－０１９（軟化点：１３０～１４５℃）（以上、東都化成（株）製）等を挙げることができる。

また、成分（Ｂ）として使用することのできるビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、例えば、ｊＥＲ４００４Ｐ（軟化点：８５℃）、ｊＥＲ４００７Ｐ（軟化点：１０８℃）、ｊＥＲ４０１０Ｐ（軟化点：１３５℃）（以上、三菱化学(株)製）等を挙げることができる。

さらに、使用することのできるビスフェノールＳ型エポキシ樹脂としては、例えば、ＥＸＡ－１５１４（軟化点：７５℃）、ＥＸＡ－１５１７（軟化点：６０℃）（以上、ＤＩＣ(株)製）等を挙げることができる。

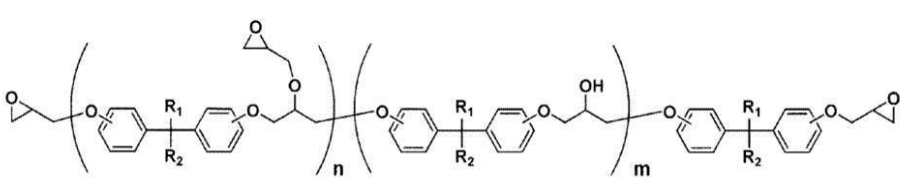
また、成分（Ｂ）として使用することのできるオキサゾリドン環型エポキシ樹脂としては、例えば、ＡＥＲ４１５２（軟化点：９８℃）、ＸＡＣ４１５１（軟化点：９８℃）（以上、旭化成イーマテルアル(株)製）、ＡＣＲ１３４８（株式会社ＡＤＥＫＡ製）、ＤＥＲ８５８（ＤＯＷ社製、軟化点：１００℃）、ＴＳＲ－４００（ＤＩＣ（株）製、軟化点：７９℃）等を挙げることができる。

【００２９】

また、成分（Ｂ）として、下記一般式（１）で示されるエポキシ樹脂を使用することができる。この使用によって、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ強度をより高めることができ、かつ繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、繊維強化プラスチックの９０°曲げ強度をより高めることができる。

【００３０】

【化１】



（１）

式中、ｎ及びｍは平均値を示し、ｎは１～１０の範囲にあり、ｍは０～１０の範囲にある実数であり、R_1及びR_2はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子１～４個を有するアルキル基又はトリフルオロメチル基を示す。

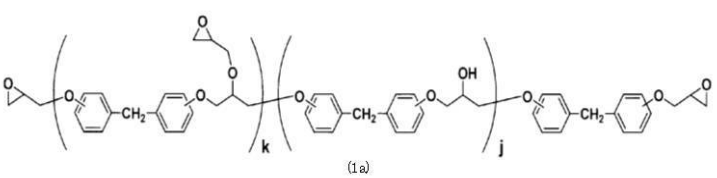
【００３１】

この一般式（１）で示されるエポキシ樹脂としては、例えば、ＮＥＲ－７６０４、ＮＥＲ－７４０３、ＮＥＲ－１３０２、及びＮＥＲ－１２０２（以上、日本化薬社製：エポキシ当量２００～５００ｇ／ｅｑ．、軟化点５５～７５℃）等が挙げられる。

これら成分（Ｂ）は、１種または２種以上を適宜選択して使用することができるが、樹脂曲げ弾性率を向上させる点から、下記一般式（１ａ）で示されるエポキシ樹脂（例えば、ＮＥＲ－７６０４、ＮＥＲ－７４０３）が好ましく、さらに、樹脂曲げ強度、弾性率、破断歪のバランスを保つ観点から、ｋとｊの総和が５以上であることが好ましく、ＮＥＲ－７６０４が特に好ましい。

【００３２】

【化５】



(1a)

式中、ｋ及びｊは平均値を示し、ｋは１～１０の範囲にあり、ｊは０～１０の範囲にある実数である。

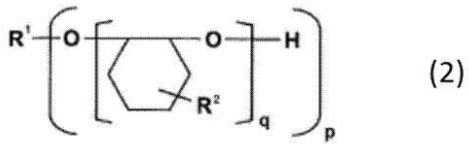
【００３３】

さらに、成分（Ｂ）として、下記一般式（２）で示される脂環式エポキシ樹脂を使用

することができる。この使用によって、樹脂曲げ弾性率及び耐熱性をより高めることができる。

【００３４】

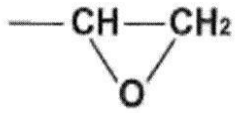
【化２】



(2)

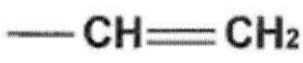
［式（２）中、R1はｐ価の有機基を示す。ｐは、１～２０の整数を示す。ｑは、１～５０の整数を示し、式（２）におけるｑの総和は、３～１００の整数である。Ｒ２は、下記式（２ａ）または（２ｂ）で表される基のいずれかを示す。但し、式（２）におけるＲ２の少なくとも１つは式（２ａ）で表される基である。

【化４】



(2a)

【化５】



(2b)

上記の一般式（２）で表される脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物、ＥＨＰＥ３１５０（株式会社ダイセル製、軟化点：７５℃）を挙げることができる。

【００３５】

成分（Ｂ）として使用することのできるその他のエポキシ樹脂としては、ヒドロキノンジグリシジルエーテル（例えばＥＸ－２０３（融点８８℃））、ジグリシジルテレフタレート（例えばＥＸ－７１１（融点１０６℃））、Ｎ－グリシジルフタルイミド（例えばＥＸ－７３１（融点９５℃））（以上、ナガセケムテックス（株）製）等を挙げることができる。

【００３６】

成分（Ｂ）として用いるエポキシ樹脂は、上記の２５℃で固形であるエポキシ樹脂の少なくとも１種以上を適宜選択すれば良いが、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂を使用した場合には、特に、強化繊維へのマトリックス樹脂の接着性が良好となる傾向にあり、一般式（１）で示されるエポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂を使用した場合には、特に、樹脂曲げ強度、弾性率、破断歪のバランスに優れ、及び耐熱性が良好となる傾向にある。

【００３７】

成分（Ｂ）は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対し５質量部～９０質量部であることが好ましい。これは、成分（Ｂ）の量が５質量部以上であれば、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率及び耐熱性を高め、かつこれを繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、強化繊維へのマトリックス樹脂の接着性を高めることができる傾向にあるためである。より好ましくは７質量部以上である。また、成分（Ｂ）の量を９０質量部以下とすることによって、プリプレグの製造工程における樹脂の含浸性に優れ、得られるプリプレグの取扱い性（タック性、ドレープ性、マンドレルへの巻き付け性）が良好となるとともに、繊維強化複合材料の物性も良好となる傾向あるためである。より好ましくは、７０質量部以下である。

【００３８】

「成分（Ｃ）：２５℃で液状の成分（Ａ）以外のエポキシ樹脂」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分（Ｃ）として２５℃で液状のエポキシ樹脂を含有する。

この成分（Ｃ）は、前記エポキシ樹脂組成物の粘度を適切な範囲に容易に制御することができ、該エポキシ樹脂組成物を含むプリプレグのタック性を調整し、また、この使用によって、繊維強化プラスチック製造時にボイドの少ない成形品を得ることができる。

【００３９】

この成分（Ｃ）は、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ｊＥＲ８２５（２５℃での粘度：４０～７０ポイズ）、ｊＥＲ８２７（２５℃での粘度：９０～１１０ポイズ）、ｊＥＲ８２８（２５℃での粘度：１２０～１５０ポイズ）（以上、三菱化学(株)製）、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、エピクロン８３０（ＤＩＣ(株)製、２５℃での粘度：３０～４０ポイズ）、ｊＥＲ８０６（２５℃での粘度：１５～２５ポイズ）、ｊＥＲ８０７（２５℃での粘度：３０～４５ポイズ）（以上、三菱化学(株)製）、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ（三菱ガス化学（株）製、２５℃での粘度：２０～３５ポイズ）、デナコールＥＸ－２５２（ナガセ化成工業(株)製、２５℃での粘度：２２ポイズ）、レゾルシンジグリシジルエーテルであるデナコールＥＸ－２０１（ナガセ化成工業(株)製、２５℃での粘度：２．５ポイズ）、ジグリシジルフタレートであるデナコールＥＸ－７２１（ナガセ化成工業(株)製、２５℃での粘度：９．８ポイズ）、脂環式エポキシ樹脂であるアラルダイドＣＹ１７７（２５℃での粘度：６．５ポイズ）、ＣＹ１７９（２５℃での粘度：３．５ポイズ）（以上、チバガイギー（株）製）、グリセリンのトリグリシジルエーテルであるデナコールＥＸ－３１４（２５℃での粘度：１．７ポイズ）、ペンタエリスリトールのテトラグリシジルエーテルであるデナコールＥＸ－４１１（２５℃での粘度：８．０ポイズ）（以上、ナガセ化成工業（株）製）、テトラグリシジルｍ-キシリレンジアミンであるＴＥＴＲＡＤ－Ｘ（三菱ガス化学（株）製、２５℃での粘度：２０～３５ポイズ）、ジグリシジルアニリンであるＧＡＮ（２５℃での粘度：１．０～１．６ポイズ）、ｏ－トルイジンのジグリシジルアミン（２５℃での粘度：０．３～０．８ポイズ）（以上、日本化薬（株）製）、ビ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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミン型エポキシ樹脂、グリシジルフェニルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。さらにはこれらのエポキシ樹脂を変性したエポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【００４０】

成分（Ｃ）として用いるエポキシ樹脂は、上述のように、上記の２５℃で液体のエポキシ樹脂から１種以上を適宜選択すれば良いが、中でも、ビスフェノール型の２官能エポキシ樹脂であることが、硬化物の耐熱性が優れ、かつ、硬化温度に達しても急な粘度上昇がなく成形時のボイド抑制に優れるので好ましい。また、成分（Ｃ）の全部または一部がビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の場合、曲げ弾性率に優れるので特に好ましい。

【００４１】

成分（Ｃ）は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対し２０質量部～５０質量部であることが好ましい。これは、成分（Ｃ）の量が２０質量部以上であれば、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度を適切な範囲に容易に制御することができ、該エポキシ樹脂組成物を含むプリプレグのタック性を調整し、また繊維強化プラスチック製造時にボイドの少ない成形品を得ることができる傾向にあるためである。より好ましくは２５質量部以上である。また、成分（Ｃ）の量を５０質量部以下とすることによって、適度なプリプレグのタックが得られ、その取扱い性が良好となる傾向にあり、また硬化物の樹脂曲げ弾性率及び樹脂曲げ破断歪が向上する傾向にあるためである。より好ましくは、４５質量部以下である。

【００４２】

「成分（Ｄ）：硬化剤」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分（Ｄ）として硬化剤を含有する。
成分（Ｄ）の硬化剤の種類は、特に限定されず、アミン系硬化剤、イミダゾール類、酸無水物、塩化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。中でもジシアンジアミドを用いることで、硬化前のエポキシ樹脂組成物の湿気による性能変化がなく、長期安定性をもちながら比較的低温で硬化を完了することができるため好ましい。ジシアンジアミドの好ましい配合量は、エポキシ樹脂組成物に配合される全てのエポキシ樹脂に由来するエポキシ基のモル数に対し、ジシアンジアミドの活性水素のモル数が０．６～１．０倍となる配合量であることが良好な機械物性を発現する硬化物が得られる点から好ましい。さらに０．６～０．８倍であると耐熱性に優れるのでさらに好ましい。

【００４３】

「成分（Ｅ）：ウレア系硬化助剤」
本発明のエポキシ樹脂組成物は、更に成分（Ｅ）としてウレア系硬化助剤を用いてもよい。
特に成分（Ｄ）としてジシアンジアミドを用い、これに成分（Ｅ）：ウレア系硬化助剤を併用することで、低温でも短時間にエポキシ樹脂組成物を硬化完了することができ、好ましい。

【００４４】

ウレア系硬化助剤としては３－フェニル－１，１－ジメチルウレア（ＰＤＭＵ）、トルエンビスジメチルウレア（ＴＢＤＭＵ）、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア（ＤＣＭＵ）等の尿素誘導体化合物が挙げられるが、これらに限定されない。ウレア系硬化助剤は単独で用いることも、２種類以上を併用することもできる。特に３－フェニル－１，１－ジメチルウレアとトルエンビスジメチルウレアは、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性および曲げ強度が高くなること、また前記エポキシ樹脂組成物の硬化時間がより短くなることから好ましい。また、３－フェニル－１，１－ジメチルウレアや３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレアを用いることにより、これを含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物の靱性が特に高くなるため好ましい。

【００４５】

成分（Ｅ）の配合量は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対し、１～５質量部であることが良好な硬化物が得られる点から好ましい。特に好ましくは１．５～４質量部である。

【００４６】

「熱可塑性樹脂」
本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに熱可塑性樹脂を必要に応じて含有させることができる。この熱可塑性樹脂により、硬化物の樹脂曲げ破断歪を向上させることができる傾向にある。
この熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ（メチルメタクリレート）／ポリ（ブチルアクリレート）／ポリ（メチルメタクリレート）のトリブロック共重合体、ポリ（スチレン）／ポリ（ブタジエン）／ポリ（メタクリル酸メチル）から選ばれるトリブロック共重合体等から適宜選択して使用することができるが、フェノキシ樹脂やポリビニルアセタール樹脂を使用することによって、上述の硬化物の樹脂曲げ破断歪と樹脂曲げ弾性率を両立させることができる傾向にある。

【００４７】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用できるフェノキシ樹脂の例としては、ビスフェノールＡ型フェノキシ樹脂、ビスフェノールＦ型フェノキシ樹脂、もしくはビスフェノールＡ型とビスフェノールＦ型が混在したフェノキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定はされない。また、これらフェノキシ樹脂を２種類以上組み合わせて使用しても構わない。

【００４８】

フェノキシ樹脂の質量平均分子量は５００００～８００００であることが好ましい。フェノキシ樹脂の質量平均分子量が５００００以上であれば、エポキシ樹脂組成物の粘度が低くなりすぎることを防ぐことができ、適正な配合量でエポキシ樹脂組成物の粘度を適正

な粘度域に容易に調整できる。一方、フェノキシ樹脂の質量平均分子量が８００００以下であれば、エポキシ樹脂への溶解が可能であり、極少量の配合量でもエポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎることを防ぐことができ、エポキシ樹脂組成物の粘度を適正な粘度域に容易に調整できる。

【００４９】

フェノキシ樹脂の具体例としては、ＹＰ－５０、ＹＰ－５０Ｓ、ＹＰ－７０（いずれも商品名、新日鉄住金化学（株）製）、ｊＥＲ１２５６、ｊＥＲ４２５０、ｊＥＲ４２７５（いずれも商品名、三菱化学（株）製）などが挙げられる。

【００５０】

ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、ビニレックＫ（平均分子量：５９０００）、ビニレックＬ（平均分子量：６６０００）、ビニレックＨ（平均分子量：７３０００）、ビニレックＥ（平均分子量：１２６０００）（いずれも商品名、チッソ（株）製）などのポリビニルホルマール、エスレックＫ（積水化学工業（株）製）などのポリビニルアセタール、エスレックＢ（積水化学工業（株）製）やデンカブチラール（電気化学工業（株）製）などのポリビニルブチラールなどが挙げられる。

【００５１】

トリブロック共重合体の具体例としては、ポリ（メチルメタクリレート）／ポリ（ブチルアクリレート）／ポリ（メチルメタクリレート）のトリブロック共重合体、ポリ（スチレン）／ポリ（ブタジエン）／ポリ（メタクリル酸メチル）のトリブロック共重合体などが挙げられる。すなわち、ポリ（メチルメタクリレート）と、ポリ（ブチルアクリレート）と、ポリ（メチルメタクリレート）がこの順に共重合したトリブロック共重合体、またはポリ（スチレン）と、ポリ（ブタジエン）と、ポリ（メタクリル酸メチル）がこの順に共重合したトリブロック共重合体などが挙げられる。

【００５２】

中央のソフトブロックにエポキシ樹脂に非相溶なポリマーを選択し、ハードブロックの片方もしくは両方としてエポキシ樹脂と相溶しやすいポリマーを選択することで、トリブロック共重合体はエポキシ樹脂中にミクロ分散する。ソフトブロックを構成するポリマーはハードブロックを構成するポリマーよりも、ガラス転移温度が低く破壊靱性が良好である。従って、この構造のトリブロック共重合体をエポキシ樹脂中にミクロ分散することで、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性の低下を抑制し、破壊靱性を向上させることができる。

【００５３】

エポキシ樹脂と相溶しやすいポリマーであるハードブロックを両側にもつ、ポリ（メチルメタクリレート）／ポリ（ブチルアクリレート）／ポリ（メチルメタクリレート）のトリブロック共重合体は、エポキシ樹脂への分散が良好でエポキシ樹脂組成物の硬化物の破壊靱性を大きく向上させることができるので、より好ましい。市販品として入手可能なポリ（メチルメタクリレート）／ポリ（ブチルアクリレート）／ポリ（メチルメタクリレート）のトリブロック共重合体としては、例えばナノストレングス（Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ、登録商標）Ｍ５２、Ｍ５２Ｎ、Ｍ２２、Ｍ２２Ｎ（いずれも商品名、アルケマ（株）製）などが挙げられる。

【００５４】

また市販品として入手可能な、ポリ（スチレン）／ポリ（ブタジエン）／ポリ（メタクリル酸メチル）のトリブロックコポリマーとしては、例えばアルケマ社製のＮａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ　１２３、２５０、０１２、Ｅ２０、Ｅ４０（いずれも商品名）などが挙げられる。

【００５５】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用する熱可塑性樹脂の量は、前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対し０．１～１０質量部の範囲とするのが好ましい。これは、熱可塑性樹脂の使用量が１質量部以上とすることによって、エポキシ樹脂組成物の硬化物の樹脂曲げ破断歪が高く好ましく、１０質量部以下とするこ

とによって、エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率が高くなる傾向にあるためである。より好ましくは、６質量部以下である

【００５６】

「その他エポキシ樹脂」

本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）のいずれとして列挙された上述のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂（以下、「その他エポキシ樹脂」と称する。）を含有していても良い。

【００５７】

その他エポキシ樹脂の例としては、２官能エポキシ樹脂ではビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビ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、さらにはこれらを変性したエポキシ樹脂等が挙げられる。３官能以上の多官能エポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのようなテトラグリシジルジアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルアミノフェノール、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンやトリス（グリシジルオキシフェニル）メタンのようなグリシジルフェニルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。さらにはこれらのエポキシ樹脂を変性したエポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定はされない。また、これらエポキシ樹脂を２種類以上組み合わせてその他エポキシ樹脂として使用しても構わない。

【００５８】

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる「その他エポキシ樹脂」の量は、前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量１００質量部に対し３０質量部以下であることが好ましい。

【００５９】

「その他添加剤」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記熱可塑性樹脂以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびエラストマーからなる群から選ばれた１種以上の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤によって、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘弾性を変化させて、粘度、貯蔵弾性率およびチキソトロープ性を適正化することができるとともに、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の靭性を向上させることもできる。添加剤として用いられる熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーまたはエラストマーは、単独で使用してもよいし２種以上を併用してもよい。また、エポキシ樹脂成分中に溶解して配合されてもよく、微粒子、長繊維、短繊維、織物、不織布、メッシュ、パルプなどの形状でエポキシ樹脂組成物中に含まれていても良い。添加剤が、微粒子、長繊維、短繊維、織物、不織布、メッシュ、パルプなどの形状でプリプレグの表層に配置される場合には、繊維強化プラスチックの層間剥離を抑制することができるので好ましい。

【００６０】

前記熱可塑性樹脂としては、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、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール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が好ましく用いられ、例えば、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンのようなエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の一群がより好ましく用いられる。耐熱性に優れることから、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンなどが特に好ましく使用される。また、これらの熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂との反応性の官能基を有することは、本発明の樹脂組成物の硬化樹脂の靭性向上および耐環境性維持の観点から好ましい。エポキシ樹脂との反応性の好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基および水酸基などが挙げられる。

【００６１】
本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記（１）、（２）及び（３）を満たすことが好ましい。
【００６２】
〔物性〕
（１）該エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率が３．７ＧＰａ以上
（２）該エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ破断歪が８％以上
（３）該エポキシ樹脂組成物の硬化物と、連続繊維である中弾性・高弾性の炭素繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維基材からなる繊維強化プラスチックの、
０°曲げ強度（ＭＰａ）が
中弾性の炭素繊維を用いた場合：１７００ＭＰａ以上
高弾性の炭素繊維を用いた場合：１６００ＭＰａ以上
９０°曲げ強度（ＭＰａ）が
中弾性の炭素繊維を用いた場合：１３５ＭＰａ以上
高弾性の炭素繊維を用いた場合：１００ＭＰａ以上
【００６３】
エポキシ樹脂組成物の硬化物において、曲げ弾性率の向上と曲げ破断歪の向上はトレードオフの関係にあるが、本発明者らは鋭意検討の結果、両物性を特定の範囲に制御することにより高いレベルで両立可能であることを見出した。このようなエポキシ樹脂組成物を使用することにより、得られる繊維強化プラスチックの破壊強度を向上させることができる。
【００６４】
また、後述する条件で測定した繊維強化プラスチックの０°曲げ強度と９０°曲げ強度の比を特定の範囲に制御することが、得られる繊維強化プラスチックの破壊強度の向上に、より効果的であることを見出した。０°方向の曲げ強度および曲げ剛性と、９０°方向の剥離強度の指標である曲げ強度を高いレベルで発現することで、管状体として高い強度を発現することが可能となる。
【００６５】
更に、繊維強化プラスチックの０°曲げ強度と９０°曲げ強度のバランスと曲げ破断歪を両立させることは、従来の技術では成し得なかったが、これらを特定の範囲に制御することにより、高いレベルで両立可能であることを見出した。このようなエポキシ樹脂組成物を使用することにより、得られる繊維強化プラスチックの破壊強度を著しく向上されることができることを見出した。
【００６６】
以下、詳細に説明する。
【００６７】
（１）樹脂曲げ弾性率３．７ＧＰａ以上
本発明における樹脂曲げ弾性率は、以下方法において測定された値である。
【００６８】
エポキシ樹脂組成物を硬化させて得た厚み２ｍｍの硬化樹脂板を、試験片（長さ６０ｍｍ×幅８ｍｍ）に加工し、５００Ｎロードセルを備えたＩＮＳＴＲＯＮ　４４６５測定機を用い、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具（圧子Ｒ＝３．２ｍｍ、サポートＲ＝３．２ｍｍ）を用い、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚み（ｄ）の比Ｌ／ｄ＝１６の条件で試験片を曲げ、弾性率を測定する。
【００６９】
樹脂曲げ弾性率が３．７ＭＰａ以上であるエポキシ樹脂組成物を、繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に使用した場合、高い０°曲げ強度が得られる。更に繊維強化プラスチックが管状の場合、管状体の高い曲げ強度が得られる。
【００７０】
樹脂曲げ弾性率は３．７ＧＰａ以上であればよいが、３．９ＧＰａ以上であると、さら

に高い０°曲げ強度及び９０°曲げ強度が得られるため、より好ましい。樹脂曲げ弾性率の上限値に特に制限は無いが、通常６．０ＧＰａ以下である。

【００７１】

（２）樹脂曲げ破断歪が８％以上

樹脂曲げ破断歪は、以下方法において測定された値である。

【００７２】

エポキシ樹脂組成物を硬化させて得た厚み２ｍｍの硬化樹脂板を、試験片（長さ６０ｍｍ×幅８ｍｍ）に加工し、５００Ｎロードセルを備えたＩＮＳＴＲＯＮ　４４６５測定機を用い、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具（圧子Ｒ＝３．２ｍｍ、サポートＲ＝３．２ｍｍ）を用い、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚み（ｄ）の比Ｌ／ｄ＝１６の条件で試験片を曲げ、最大荷重時の歪および破断歪を得る。樹脂曲げ試験にて樹脂板が破断しない場合がある。その場合は１３％を超えた時点で装置を停止し、その値を破断歪とする。

【００７３】

樹脂曲げ破断歪が８％以上であるエポキシ樹脂組成物を、繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に使用した場合、高い９０°曲げ強度が得られる。更に繊維強化プラスチックが管状の場合、管状体の高い曲げ強度が得られる。

【００７４】

樹脂曲げ破断歪は８％以上であればよいが、１１％以上であるとさらに高い９０°曲げ強度が得られるため、より好ましい。さらに好ましくは１２％以上である。樹脂曲げ破断歪みの上限値は、前述の測定法から明らかなように１３％である。

【００７５】

（３）該エポキシ樹脂組成物の硬化物と、連続繊維である炭素繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維基材からなる繊維強化プラスチックの、

０°曲げ強度（ＭＰａ）が

中弾性の炭素繊維を用いた場合：１７００ＭＰａ以上

高弾性の炭素繊維を用いた場合：１６００ＭＰａ以上

９０°曲げ強度（ＭＰａ）が

中弾性の炭素繊維を用いた場合：１３５ＭＰａ以上

高弾性の炭素繊維を用いた場合：１００ＭＰａ以上

上記の繊維強化プラスチックの０°曲げ強度、及び９０°曲げ強度は、炭素繊維を一方向に引き揃え、繊維目付が１２５ｇ／ｍ２、樹脂含有量が２８質量％のプリプレグを作製し、これを硬化して作製した繊維強化プラスチックパネルを以下の方法にて測定された値である。

【００７６】

（０°曲げ強度）

得られた繊維強化プラスチックパネルを試験片の長手方向に対して補強繊維が０°に配向するように試験片（長さ１２７ｍｍ×幅１２．７ｍｍ）に加工し、インストロン社製の万能試験機を用い、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具（圧子Ｒ＝５ｍｍ、サポートＲ＝３．２ｍｍ）を用い、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚み（ｄ）の比Ｌ／ｄ＝４０、クロスヘッドスピード（分速）＝（Ｌ×Ｌ×０．０１）／（６×ｄ）の条件で試験片を曲げ、曲げ強度および破断歪を測定する。

【００７７】

（９０°曲げ強度）

得られた繊維強化プラスチックパネルを、試験片の長手方向に対して補強繊維が９０°に配向するように試験片（長さ６０ｍｍ×幅１２．７ｍｍ）に加工し、インストロン社製の万能試験機を用い、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具（圧子Ｒ＝５ｍｍ、サポートＲ＝３．２ｍｍ）を用い、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚み（ｄ）の比Ｌ／ｄ＝１６、クロスヘッドスピード（分速）＝（Ｌ×Ｌ×０．０１）／（６×ｄ）の条件で試験片を曲げ、曲げ強度および破断歪を測定する。

【００７８】
繊維強化プラスチックの、
０°曲げ強度（ＭＰａ）が
中弾性の炭素繊維を用いた場合：１７００ＭＰａ以上
高弾性の炭素繊維を用いた場合：１６００ＭＰａ以上
９０°曲げ強度（ＭＰａ）が
中弾性の炭素繊維を用いた場合：１３５ＭＰａ以上
高弾性の炭素繊維を用いた場合：１００ＭＰａ以上
であれば、管状の繊維強化プラスチックにおいて高い管状体の曲げ強度が得られる。繊維強化プラスチックの、
０°曲げ強度（ＭＰａ）が
中弾性の炭素繊維を用いた場合：１８００ＭＰａ以上
高弾性の炭素繊維を用いた場合：１７００ＭＰａ以上
９０°曲げ強度（ＭＰａ）が
中弾性の炭素繊維を用いた場合：１４０ＭＰａ以上
高弾性の炭素繊維を用いた場合：１０５ＭＰａ以上
であるのが、より好ましい。
繊維強化プラスチックの０°曲げ強度と９０°曲げ強度はいずれか一方が高く、一方が低い場合は、管状体としての性能発現のバランスが低下する傾向にある。
【００７９】
本発明のエポキシ樹脂組成物は、離型紙などに塗布することで樹脂のフィルムを得ることができる。本発明のフィルムはプリプレグを製造するための中間材料として、また、基材に貼り付け硬化させることで表面保護フィルム、接着フィルムとして有用である。
【００８０】
また、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させることでプリプレグを得ることができる。本発明のプリプレグに用いることができる強化繊維基材には制限が無く、炭素繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、有機繊維、ボロン繊維、スチール繊維などを、トウ、クロス、チョップドファイバー、連続繊維を一方向に引き揃えた形態、連続繊維を経緯にして織物とした形態、トウを一方向に引き揃え横糸補助糸で保持した形態、複数枚の一方向の強化繊維のシートを異なる方向に重ねて補助糸でステッチして留めマルチアキシャルワープニットとした形態、また、強化繊維を不織布とした形態などが挙げられる。
【００８１】
これらの強化繊維基材を構成する強化繊維として、炭素繊維や黒鉛繊維は比弾性率が良好で軽量化に大きな効果が認められるので本発明のプリプレグに好適に用いることができる。また、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維または黒鉛繊維を用いることができる。
【００８２】
本発明のエポキシ樹脂組成物は、あらゆる強化繊維に好適に用いることが可能となる。特に炭素繊維に好適に用いることが可能となり、さらには、中弾性・高弾性の炭素繊維に好適に用いることが可能となる。
【００８３】
また、本発明のプリプレグを賦形し硬化させることにより、エポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維を含む繊維強化プラスチックを得ることができる。該繊維強化プラスチックの用途にも制限は無く、航空機用構造材料をはじめとして、自動車用途、船舶用途、スポーツ用途、その他の風車やロールなどの一般産業用途に使用できる。繊維強化プラスチックの製造方法としては、プリプレグと呼ばれるシート状の成形中間体に加工して、オートクレーブ成形、シートラップ成形、プレス成形などを行う成形方法や、強化繊維のフィラメントやプリフォームにエポキシ樹脂組成物を含浸させて硬化し成形物を得るＲＴＭ、ＶａＲＴＭ、フィラメントワインディング、ＲＦＩなどの成形法を挙げることができるが、これらの成形方法に限られるものではない。
【００８４】

なお、本発明の繊維強化プラスチックは、管状とすることにより、高い破壊強度を生かしたゴルフクラブシャフト等に、特に好適に使用することができる。

【実施例】

【００８５】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【００８６】

＜原材料＞

成分（Ａ）：

ＭＹ０５１０（商品名）：トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量１０１ｇ／ｅｑ

ＭＹ０６００（商品名）：トリグリシジル－ｍ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量１０５ｇ／ｅｑ

【００８７】

成分（Ｂ）：

ＮＥＲ－７６０４（商品名）：多官能ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量３５０ｇ／ｅｑ、軟化点７０℃、日本化薬（株）製

ＡＥＲ４１５２（商品名「アラルダイトＡＥＲ４１５２」）：骨格中にオキサゾリドン環を持つ２官能エポキシ樹脂、数平均分子量８１４、軟化点：７９°旭化成イーマテリアルズ株式会社製

ｊＥＲ１００１（商品名）：ビスフェノールＡ型２官能エポキシ樹脂、エポキシ当量４５０～５００ｇ／ｅｑ、数平均分子量９００、軟化点：６４℃　三菱化学（株）製

ｊＥＲ１００４（商品名）：ビスフェノールＡ型２官能エポキシ樹脂、エポキシ当量８７５～９７５ｇ／ｅｑ、数平均分子量１６５０、軟化点：９７℃　三菱化学（株）製

ＥＨＰＥ３１５０（商品名）：固形脂環式エポキシ樹脂、軟化点：７５℃、株式会社ダイセル製

【００８８】

成分（Ｃ）：

ｊＥＲ８２８（商品名）：ビスフェノールＡ型２官能エポキシ樹脂、エポキシ当量１８９ｇ／ｅｑ、三菱化学（株）製

ｊＥＲ８０７（商品名）：ビスフェノールＦ型２官能エポキシ樹脂、エポキシ当量１６７ｇ／ｅｑ、三菱化学（株）製

【００８９】

成分（Ｄ）：

ＤＩＣＹ１５（商品名）：ジシアンジアミド（略称：ＤＩＣＹ）、三菱化学（株）製

【００９０】

成分（Ｅ）：

ＤＣＭＵ９９（商品名）：３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア（略称：ＤＣＭＵ）、保土谷化学工業（株）製

Ｏｍｉｃｕｒｅ９４（商品名）：３－フェニル－１，１－ジメチルウレア（略称：ＰＵＭＵ）、ＰＴＩジャパン（株）製

【００９１】

熱可塑性樹脂：

ビニレックＥ（商品名）：ポリビニルホルマール樹脂、チッソ（株）製

ＹＰ－５０Ｓ（商品名）：フェノキシ樹脂、質量平均分子量５０，０００～７０，０００、新日鉄住金化学（株）製

Ｍ５２Ｎ（商品名「ＮａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈＭ５２Ｎ」）：アクリル系ブロック共重合体（ポリ（メチルメタクリレート）／ポリ（ブチルアクリレート）／ポリ（メチルメタクリレート）のトリブロック共重合体であり、さらにジメチルアクリルアミドが共重合したもの、アルケマ（株）製

【００９２】
〔実施例１～１２、比較例１～７〕
以下の手順でエポキシ樹脂組成物を調製し、これを用いて樹脂曲げ弾性率、樹脂曲げ破断歪み、及び繊維強化プラスチックの曲げ強度を測定した。樹脂組成および測定（評価）結果を表１に示す。
【００９３】
＜触媒樹脂組成物の調製＞
表１に示す樹脂組成に含まれる液体状のエポキシ樹脂成分の一部に、同表に示す成分（Ｄ）および成分（Ｅ）を３本ロールミルで均一に分散させて、触媒樹脂組成物を調製した。
【００９４】
＜エポキシ樹脂組成物の調製＞
表１に示す樹脂組成に含まれる固体状のエポキシ樹脂成分の一部と、液体状のエポキシ樹脂成分の残部の一部、及び熱可塑性樹脂を、１６０℃にて加熱混合することで均一なマスターバッチ（１）を得た。
【００９５】
得られたマスターバッチ（１）を１２０℃に冷却した後、ここに固体状のエポキシ樹脂成分の残部を添加し、１２０℃で混合することによって均一に分散させ、マスターバッチ（２）を得た。
【００９６】
得られたマスターバッチ（２）を６０℃に冷却した後、予め調製しておいた触媒樹脂組成物および液体状のエポキシ樹脂成分の残部を計量して添加し、６０℃で混合することによって均一に分散させ、エポキシ樹脂組成物を得た。
【００９７】
＜硬化樹脂板の作製＞
上述の＜エポキシ樹脂組成物の調製＞にて得られたエポキシ樹脂組成物を、厚さ２ｍｍのポリテトラフルオロエチレン製のスペーサーと共にガラス板で挟んで、昇温速度２℃／分で昇温し、１３０℃で９０分保持して硬化させることにより硬化樹脂板を得た。
【００９８】
＜樹脂曲げ弾性率および樹脂曲げ破断歪の測定＞
上述の＜硬化樹脂板の作製＞にて得られた厚み２ｍｍの硬化樹脂板を、試験片（長さ６０ｍｍ×幅８ｍｍ）に加工し、５００Ｎロードセルを備えたＩＮＳＴＲＯＮ　４４６５測定機を用い、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具（圧子Ｒ＝３．２ｍｍ、サポートＲ＝３．２ｍｍ）を用い、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚み（ｄ）の比Ｌ／ｄ＝１６の条件で試験片を曲げ、弾性率および最大荷重時の歪および破断歪を得た。結果を表１に示す。
【００９９】
なお、樹脂曲げ試験にて樹脂板が破断しない場合は、１３％を超えた時点で装置を停止し、その値を破断歪とした。
【０１００】

【表１】

				実施例												比較例						
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
樹脂	(A)	MY0600	樹脂部	15			15	15	15	15	15	15	15	15	15						35	
		MY0510			25	25																35
	(B)	NER-7604		25	25	25	25	20	20	25	25	25	25	25	25	25	25	30			25	25
		EHPE3150		25	25	25	25	20	20	25	25	25	25	25	25	25	25		30		25	25
		AER4152		15	15	15	15	10	10	15	15	15	15	15	15	15	15	30	30	30	15	15
		jER1001						15												30		
		jER1004							15													
	(C)	jER828		20	10							10		20			35					
		jER807				10	20	20	20	20	20	10	20		20	35		40	40	40		
	(D)	DICY		10	7	7	7	7	7	7	7	10	7	10	7	7	7	7	7	7	7	7
	(E)	DCMU		7	5	5	5	5	5	5	5	7	5			5	5	5	5	5	5	5
		PDMU												7	5							
	熱可塑性樹脂	ビニレックE		3	3	3	3	3	3			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		YP-50S								3												
		M52N									1											
硬化樹脂の曲げ物性		弾性率	GPa	4.0	3.9	3.9	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	4.1	3.9	3.9	4.0	3.6	3.1	3.0	3.3	3.2	4.1	3.9
		最大荷重時の歪	%	6.7	7.7	7.5	7.0	6.9	6.9	6.9	6.8	7.4	7.0	7.0	7.1	6.9	7.1	7.0	7.6	7.9	6.8	6.9
		破断歪	%	8.1	9.1	9.5	8.2	9.1	9.6	9.7	9.3	8.0	8.2	8.3	8.5	11.0	12.0	10.0	10.0	13.0	7.0	7.1

【０１０１】
実施例１～１２においては、樹脂曲げ弾性率３．７ＧＰａ以上、かつ破断歪８％以上であった。
一方、比較例１～７においては、樹脂曲げ弾性率３．７ＧＰａ以上、又は破断歪８％以上のいずれかが未達であった。
【０１０２】
＜コンポジット（繊維強化プラスチック）パネル作製方法＞
上述の＜エポキシ樹脂組成物の調製＞にて得られた、実施例１、４と比較例１、５のエポキシ樹脂組成物を６０℃に加温し、フィルムコーターで離型紙に塗布して樹脂フィルムを作製した。該樹脂フィルムの厚みは、後述するように該樹脂フィルムを２枚用いてプリプレグを作製した場合に、該プリプレグの樹脂含有率が２８質量％となるよう設定した。
【０１０３】
この樹脂フィルム上（離型紙の、樹脂フィルム形成側表面）に、炭素繊維（三菱レイヨン株式会社製、中弾性炭素繊維としてＭＲ７０－１２Ｐおよび高弾性炭素繊維としてＨＲ４０－１２Ｍ）を繊維目付が１２５ｇ／ｍ２のシートになるようにドラムワインド装置にて巻きつけた。さらにもう１枚の樹脂フィルムをドラムワインド装置上で炭素繊維シート上に貼り合わせた。２枚の樹脂フィルムに挟まれた炭素繊維シートを温度１００℃、圧力０．４ＭＰａ、送り速度３ｍ／分の条件でフュージングプレス（アサヒ繊維機械工業（株）、ＪＲ－６００ＬＴＳＷ、処理長１３４０ｍｍ、圧力はシリンダー圧）に通し、繊維目付が１２５ｇ／ｍ２、樹脂含有量が２８質量％のプリプレグを得た。
【０１０４】
得られたプレプレグを１８枚積層し、オートクレーブで圧力０．０４ＭＰａ下で、２℃／分で昇温し、８０℃で６０分保持後、さらに２℃／分で昇温し、１３０℃まで昇温し、圧力０．６ＭＰａ下で９０分間加熱硬化させ、繊維強化プラスチックパネルを得た。
【０１０５】
＜コンポジット（繊維強化プラスチック）曲げ強度の測定＞
上述の＜コンポジット（繊維強化プラスチック）パネル作製方法＞にて得られた繊維強化プラスチックパネルを、試験片の長手方向に対して補強繊維が０°または９０°に配向するように試験片を下記の大きさに加工し、インストロン社製の万能試験機を用い、温度２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下、３点曲げ治具（圧子Ｒ＝５ｍｍ、サポートＲ＝３．２ｍｍ）を用い、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚み（ｄ）の比Ｌ／ｄを下記の条件で、クロスヘッドスピード（分速）＝（Ｌ２×０．０１）／（６×ｄ）の条件で試験片を曲げ、０°及び９０°における曲げ強度、弾性率及び破断歪を得た。０°曲げ特性はＶｆ６０％となるよう換算した。結果を表２に示す。
【０１０６】
０°曲げ特性評価用：長さ１００ｍｍ×幅１２．７ｍｍ、Ｌ／ｄ＝４０
９０°曲げ特性評価用：長さ６０ｍｍ×幅１２．７ｍｍ、Ｌ／ｄ＝１６
【０１０７】

＜管状体（パイプ形状繊維強化プラスチック）の成型＞

ＳＵＳ製、６ｍｍφの芯材に離型剤として、フレコートＮＣ７００（巴工業製）を塗布した。補強繊維としてＭＲ７０－１２Ｐを使用した上記のプリプレグを繊維の配列方向が芯材の軸方向に対して、プラス４５°方向、マイナス４５°方向、および０°方向に配向するようにカットした。

まず、プラス４５°方向のプリプレグを芯材に１層巻き付けて、次にマイナス４５°方向に１層巻き付けた。これらを交互に積層し、±４５°層として合計で７周分巻き付けた。その外周に、０°層を３周分巻き付ける。合計１０週分のプリプレグを巻き付けた。トラバースピッチが約１０ｍｍとなるようＰＰ製のラッピングテープを巻き付けた。加熱装置内にて、昇温速度２℃／分で昇温し、１３０℃で９０分保持して硬化した。加熱後、脱芯することで管状体を得た。

【０１０８】

＜管状体（パイプ形状繊維強化プラスチック）の評価手法＞

ＳＧ曲げ試験方法に準拠し、治具（サポート間距離（Ｌ）を１５０ｍｍ　圧子Ｒ＝７５ｍｍ、支持Ｒ＝１２．５）を使用し、クロスヘッドスピード（分速）＝２０ｍｍ／分で曲げ試験を実施。最大破壊荷重を得た。結果を表２に示す。

【０１０９】

【表２】

				実施例				比較例			
				1		4		1		5	
組成	(A)	MY0600	質量部	15		15					
		MY0510									
	(B)	NER-7604		25		25		25			
		EHPE3150		25		25		25			
		AER4152		15		15		15		30	
		jER1001								30	
		jER1004									
	(C)	jER828		20							
		jER807				20		35		40	
	(D)	DICY		10		7		7		7	
	(E)	DCMU		7		5		5		5	
		PDMU									
	熱可塑性樹脂	ビニレックE		3		3		3		3	
		YP-50S									
		M52N									
コンポジット物性	炭素繊維			MR70-12P	HR40-12M	MR70-12P	HR40-12M	MR70-12P	HR40-12M	MR70-12P	HR40-12M
	0°曲げ	強度	MPa	1800	1600	1850	1600	1550	1500	1400	1490
		弾性率	GPa	165	198	163	198	163	195	162	195
		破断歪	%	1.1	0.8	1.1	0.8	1	0.8	0.9	0.8
	90°曲げ	強度	MPa	140	100	140	105	133	98	134	95
		弾性率	GPa	8.8	7.8	8.4	7.8	8.8	7.5	8.6	7.5
		破断歪	%	1.5	1.2	1.6	1.2	1.5	1.3	1.7	1.3
	管状体	最大破壊荷重	[N]	2000	－	2100	－	1750	－	1700	－

【０１１０】

実施例１及び実施例４の繊維強化プラスチックの０°曲げ強度は、いずれも中弾性の炭素繊維を用いた場合は１７００ＭＰａ以上であり、高弾性の炭素繊維を用いた場合は１６００ＭＰａ以上であったが、比較例１及び比較例５においては、いずれの場合の０°曲げ強度は１６００ＭＰａ未満であった。

また、実施例１及び実施例４の繊維強化プラスチックの９０°曲げ強度は、いずれも中弾性の炭素繊維を用いた場合は１３５ＭＰａ以上であり、高弾性の炭素繊維を用いた場合は１００ＭＰａ以上であったが、比較例１及び比較例５においては、いずれの場合もこの基準に未達であった。

さらに、実施例１及び実施例４における管状体の最大破壊荷重は、比較例１及び比較例５のそれを大きく上回っていた。

【産業上の利用可能性】

【０１１１】

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、優れた管状の繊維強化プラスチックを得ることができる。よって、本発明によれば、機械物性に優れた繊維強化プラスチック成形体、例えばゴルフクラブ用シャフトなどのスポーツ・レジャー用途成形体から航空機等の産業用途の成形体まで、幅広く提供することができる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J036 AB02 AB12 AB16 AD08 AD21 AH07 AH09 AJ09 DC25 DC31
JA11