

(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2013-100562

(P2013-100562A)

(43) 公開日 平成25年5月23日(2013.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20	4F072
CO8G 59/16 (2006.01)	CO8G 59/16	4J036
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-45272 (P2013-45272)	(71) 出願人	000002886 D I C株式会社
(22) 出願日	平成25年3月7日(2013.3.7)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(62) 分割の表示	特願2009-189069 (P2009-189069) の分割	(74) 代理人	100124970 弁理士 河野 通洋
原出願日	平成21年8月18日(2009.8.18)	(72) 発明者	小林 厚子 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	小椋 一郎 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社千葉工場内
		Fターム(参考)	4F072 AA04 AA07 AB10 AB28 AD26 AD33 AG03 AG16 AH02 AH21 AJ04 AJ11 AK05 AL02
			最終頁に続く

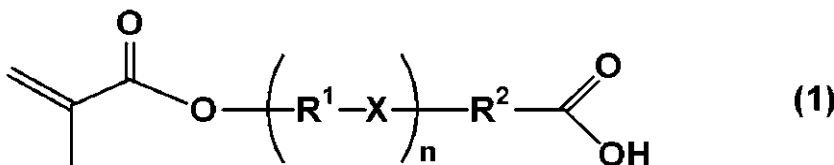
(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料用樹脂組成物、その硬化物、繊維強化複合材料、繊維強化樹脂成形品、及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】流動性に優れ、繊維基材への含浸性に優れると共に、硬化物の靱性に優れる繊維強化複合材料用樹脂組成物、その硬化物、靱性に優れる繊維強化複合材料、及び生産性良好な繊維強化複合材料の製造方法を提供すること。

【解決手段】脂環式エポキシ樹脂(A)、下記構造式(1)

【化1】



(式中、R¹は炭素原子数2~10の飽和脂肪族炭化水素基、Xはエステル結合又はカーボネート結合、R²は炭素原子数2~10の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表し、nは1~5の整数を示す。)

で表される酸基含有ラジカル重合性単量体(B)、及びラジカル重合開始剤(C)を必須成分とし、前記脂環式エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基と、前記酸基含有ラジカル重合性単量体(B)中の酸基との当量比[エポキシ基/酸基]が1/1~1/0.1となる割合であることを特徴とする繊維強化複合材料用樹脂組成物。

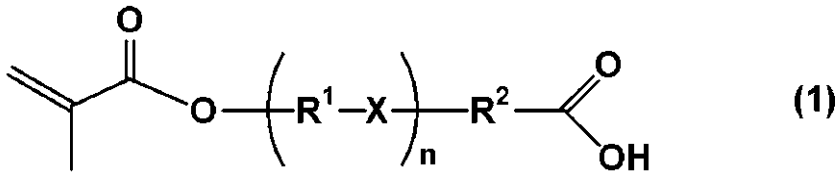
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂環式エポキシ樹脂 (A)、下記構造式 (1)

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素原子数 2 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素基、 X はエステル結合又はカーボネート結合、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表し、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。)

で表される酸基含有ラジカル重合性単量体 (B)、及びラジカル重合開始剤 (C) を必須成分とし、前記脂環式エポキシ樹脂 (A) 中のエポキシ基と、前記酸基含有ラジカル重合性単量体 (B) 中の酸基との当量比 [エポキシ基 / 酸基] が 1 / 1 ~ 1 / 0.1 となる割合であることを特徴とする繊維強化複合材料用樹脂組成物。

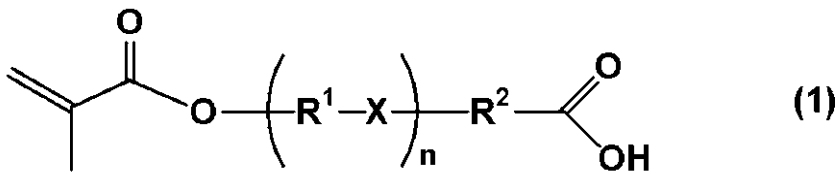
【請求項 2】

前記 (A) 成分 ~ (C) 成分の合計 100 質量部あたりラジカル重合開始剤 (C) の配合量が 0.01 ~ 3 質量部となる割合である請求項 1 記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項 3】

前記脂環式エポキシ樹脂 (A)、前記構造式 (1)

【化 2】



式中、 R^1 は炭素原子数 2 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素基、 X はエステル結合又はカーボネート結合、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表し、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。)

で表される酸基含有ラジカル重合性単量体 (B)、及びラジカル重合開始剤 (C) に加え、不飽和カルボン酸又はその無水物であって、分子量 160 以下のラジカル重合性単量体 (D) を含有する請求項 1 記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 つに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物と、強化繊維とを必須成分とする繊維強化複合材料。

【請求項 5】

強化繊維の体積含有率が 40 ~ 85 % の範囲内である請求項 4 記載の繊維強化複合材料。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の繊維強化複合材料をイン・サイチュー重合反応させることにより得られる硬化物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 つに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物と強化繊維とを必須成分とする繊維強化樹脂成形品。

【請求項 8】

強化繊維の体積含有率が 40 ~ 85 % の範囲内である請求項 7 記載の繊維強化樹脂成形品。

【請求項 9】

型内に配置した強化繊維からなる基材に、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の繊維強化複合

10

20

30

40

50

材料用樹脂組成物を注入し、含浸させた後、イン・サイチュー重合反応させることにより硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂成形品の製造方法。

【請求項 10】

強化繊維からなる基材を配置した型のキャビティ内を減圧し、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用樹脂組成物を、減圧されたキャビティ内圧力と外部圧力との差圧を利用してキャビティ内に注入し、前記基材に含浸する真空 R T M 成形法を用いる、請求項 9 記載の繊維強化樹脂成形品の製造方法。

【請求項 11】

自動車用部材である、請求項 7 又は 8 記載の繊維強化樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた流動性を発現し、その硬化物において機械的強度に優れるために、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材などに適する繊維強化複合材料、その製造方法、及び該繊維強化複合材料のマトリックス樹脂材料に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂及びその硬化剤を必須成分とするエポキシ樹脂組成物は、高耐熱性、耐湿性、寸法安定性等の諸物性に優れる点から半導体封止材やプリント配線基板、ビルドアップ基板、レジストインキ等の電子部品、導電ペースト等の導電性接着剤やその他接着剤、アンダーフィルなどの液状封止材、液晶シール材、フレキシブル基板用カバーレイ、ビルドアップ用接着フィルム、塗料、フォトレジスト材料、顕色材料、繊維強化複合材料等で広く用いられている。

20

【0003】

これらの中で特に、エポキシ樹脂及び硬化剤をマトリックス成分として強化繊維に含浸、硬化させてなる繊維強化樹脂成形品は、軽量・高強度といった特性に加え、その優れた高耐熱性、強度、低硬化収縮率、耐薬品性、高弾性率等の諸性能を兼備する点から自動車産業、航空宇宙産業など一般産業分野において要求が高い。

【0004】

しかしながら、一般にエポキシ樹脂は常温で高粘度流動体乃至は固形であるため、繊維強化材に樹脂含浸する工程ではエポキシ樹脂の実用レベルの流動性を確保する為に樹脂成分を加熱する必要があるが、加熱によりエポキシ樹脂の硬化が促進され、却って高粘度化および含浸不良を招くといった問題が生じていた。とりわけ、炭素繊維強化熱硬化性プラスチック（CFRP）の分野で、近年、圧倒的なサイクルタイムと低設備コストから普及が進んでいるレジン・トランスファー・モールドイング（RTM）法による成形技術は、成形のハイサイクル化の観点から、熱硬化性樹脂材料の低粘度・高流動性が重要な課題となっていた。

30

【0005】

従来よりCFRPマトリックス用のエポキシ樹脂材料における流動性を改善する手段として、3, 4 - エポキシシクロヘキシメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボキシレートに代表される脂肪族エポキシ化合物、或いは、N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンに代表されるポリグリシジルアミンを、アクリル酸、スチレン、ラジカル重合開始剤と共に配合して液状組成物を調整し、これを炭素繊維基材に含浸後、加熱し、エポキシ基とアクリル酸との反応を行うと共にラジカル重合させて成形品を得る技術が知られている（下記特許文献 1 参照）。

40

【0006】

しかしながら、かかる脂肪族エポキシ化合物、或いは、ポリグリシジルアミンを、アクリル酸、スチレン、ラジカル重合開始剤と共に配合した組成物は、流動性に優れ、繊維強化材への含浸性に優れ、かつ、硬化物における弾性率が高いものの、脆く、韌性に劣り、その為、とりわけ繊維強化樹脂成形品にした場合に十分な強度が得られないものであった

50

【0007】

一方、CFRP用途におけるRTM法に適するエポキシ樹脂材料として、例えばエポキシ当量200g/eq.以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂を主剤として用い、かつ、硬化剤成分として室温で液状の芳香族ポリアミン、及び、ルイス酸と塩基の錯体を使用することにより、熱硬化性樹脂成分の流動性を改善すると共に、更に低温硬化性を改善し、RTM法におけるCFRPの生産性を向上させる技術が知られている（特許文献2参照）。

【0008】

しかしながら、前記したエポキシ当量200g/eq.以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂、室温で液状の芳香族ポリアミン、及びルイス酸と塩基の錯体を配合した熱硬化性樹脂材料は、エポキシ樹脂自体の低粘度化を図ってはいるものの、組成物全体として未だ粘度が高く、例えば、RTM成形における樹脂注入時において100前後の加熱が不可欠であり、硬化反応による増粘の虞が残る他、エネルギー的にランニングコスト高となる他、成形サイクル時間を十分に短縮することができないものであった。加えて、硬化物における靱性が十分でなく自動車産業や航空宇宙産業など高度な強度が求められる分野への適用が困難なものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭55-110115号公報

【特許文献2】特開2006-265434号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明が解決しようとする課題は、流動性に優れ、繊維基材への含浸性に優れると共に、硬化物に優れた靱性を与える繊維強化複合材料用樹脂組成物、その硬化物、成形品に優れた強度を与える繊維強化複合材料、強度に優れた繊維強化樹脂成形品、及び生産性良好な繊維強化樹脂成形品の製造方法を提供することにある。

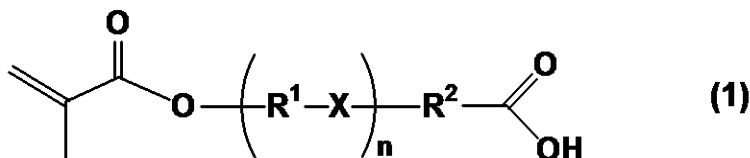
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、繊維強化剤に含浸硬化させる熱硬化性樹脂成分として、脂環式エポキシ樹脂（A）、下記構造式（1）

【0012】

【化1】



（式中、 R^1 は炭素原子数2～10の飽和脂肪族炭化水素基、 X はエステル結合又はカーボネート結合、 R^2 は炭素原子数2～10の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表し、 n は1～5の整数を示す。）

で表される酸基含有ラジカル重合性単量体（B）、及びラジカル重合開始剤（C）を必須成分とする組成物を用い、これらを連続的乃至同時に硬化させる、所謂イン・サイチュー重合反応による硬化を行うこと、即ち、前記酸基含有重合性単量体（B）中の酸基を前記エポキシ樹脂（A）中のエポキシ基と反応させると共に、該酸基含有重合性単量体（B）に起因するラジカル重合性基を重合させることにより、硬化前では、低温域、例えば25の常温であっても優れた流動性を発現すると共に、硬化後は優れた靱性を発現すること

10

20

30

40

50

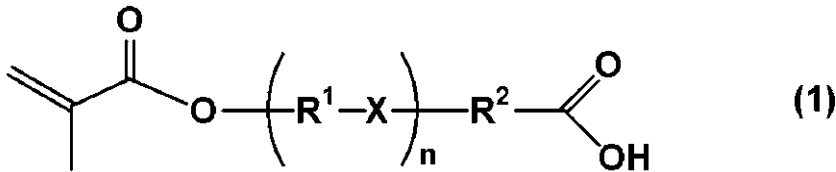
を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

即ち、本発明は、脂環式エポキシ樹脂（A）、下記構造式（1）

【0014】

【化2】



10

（式中、 R^1 は炭素原子数 2 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素基、 X はエステル結合又はカーボネート結合、 R^2 は炭素原子数 2 ~ 10 の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表し、 n は 1 ~ 5 の整数を示す。）

で表される酸基含有ラジカル重合性単量体（B）、及びラジカル重合開始剤（C）を必須成分とし、前記脂環式エポキシ樹脂（A）中のエポキシ基と、前記酸基含有ラジカル重合性単量体（B）中の酸基との当量比 [エポキシ基 / 酸基] が $1 / 1 \sim 1 / 0.1$ となる割合であることを特徴とする繊維強化複合材料用樹脂組成物に関する。

【0015】

本発明は、更に、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物をイン・サイチュー重合反応させることにより得られる硬化物に関する。

20

【0016】

本発明は、更に、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物と、強化繊維とを必須成分とする繊維強化複合材料に関する。

【0017】

本発明は、更に、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物と強化繊維とを必須成分とする繊維強化樹脂成形品に関する。

本発明は、更に、型内に配置した強化繊維からなる基材に、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物を注入し、含浸させた後、イン・サイチュー重合反応させることにより硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂成形品の製造方法に関する。

【発明の効果】

30

【0018】

本発明によれば、流動性に優れ、繊維基材への含浸性に優れると共に、硬化物に優れた靱性を与える繊維強化複合材料用樹脂組成物、その硬化物、成形品に優れた靱性を与える繊維強化複合材料、靱性に優れる繊維強化樹脂成形品、及び生産性良好な繊維強化樹脂成形品の製造方法を提供できる。

従って、本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物を用いれば、エポキシ系CFRPの製造法において、一層のハイサイクル化が可能となると共に、高強度な繊維強化樹脂成形品を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

40

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は、その熱硬化性樹脂成分として、脂環式エポキシ樹脂（A）、脂肪族エステル結合又は脂肪族カーボネート結合を有する酸基含有ラジカル重合性単量体（B）、及びラジカル重合開始剤（C）を必須成分とするものである。そして、繊維強化材へ該組成物を含浸させた後、これを一度に反応させること、即ち、エポキシ基と酸基との反応と、ラジカル重合性基の重合反応とを特に反応工程として区別することなく両反応を同時乃至連続的に行うことを特徴としている。このようにイン・サイチュー重合反応により硬化させることで、硬化前においては流動性が著しく高くRTM法におけるハイサイクル化が可能となると共に、硬化物における靱性を飛躍的に向上させることができる。一方、イン・サイチュー重合反応により得られる硬化物は、エポキシ樹脂

50

(A)と、前記脂肪族エステル結合又は脂肪族カーボネート結合を有する酸基含有ラジカル重合性単量体(B)(以下、これを「酸基含有ラジカル重合性単量体(B)」と略記する。)とを予め反応させてビニルエステル化したのち、これをラジカル重合させる場合に比べて、硬化物の強度を一層高めることができる。

【0020】

ここで用いるエポキシ樹脂(A)は、例えば、(3,4-エポキシシクロヘキサン)メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシル-カルボキシレートが挙げられる。

【0021】

本発明では前記脂環式エポキシ樹脂(A)にその他のエポキシ樹脂を目的に応じて併用してもよい。その場合、前記脂環式エポキシ樹脂100質量部あたり、その他のエポキシ樹脂を5~80質量部となる割合であることが好ましい。ここで用いるその他のエポキシ樹脂は、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、等のビスフェノール型エポキシ樹脂；オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールフェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールSノボラック型エポキシ樹脂、アルコキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；その他、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂(通称ザイロック樹脂のエポキシ化物)、レゾルシンのジグリシジルエーテル、ヒドロキノンのジグリシジルエーテル、カテコールのジグリシジルエーテル、ピフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂、硫黄含有エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂、トリグリシジルシソシアヌレート、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、ピフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂(ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール樹脂のエポキシ化物)、アルコキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、アルコキシ基含有フェノールアラルキル樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらその他のエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

10

20

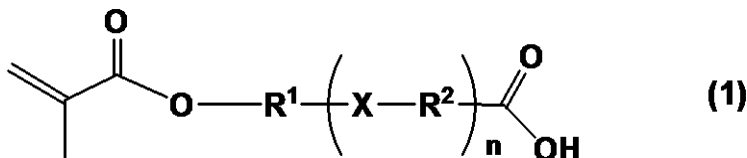
30

【0022】

次に、本発明で用いる酸基含有ラジカル重合性単量体(B)は、硬化物に優れた強度を付与し、靱性を向上させる為の必須の成分であり、下記構造式(1)

【0023】

【化3】



40

(式中、R¹は炭素原子数2~10の飽和脂肪族炭化水素基、Xはエステル結合又はカーボネート結合、R²は炭素原子数2~10の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基を表し、nは1~5の整数を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0024】

上記一般式(1)中、R¹が炭素原子数2~10の飽和脂肪族炭化水素基であり、かつ、R²が炭素原子数2~10の飽和脂肪族炭化水素基、又は芳香族炭化水素基であることから、その硬化物において架橋密度が高くなり過ぎず適度な柔軟性を付与することができる。

【0025】

ここで、前記構造式1中、Xとしてエステル結合を有するものとしては、ヒドロキシア

50

ルキル(メタ)アクリレートと炭素原子数2~10の飽和脂肪族多価カルボン酸とを反応させて得られる化合物;ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物とを反応させて得られる化合物;ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと、炭素原子数2~10の飽和脂肪族ジオールと、炭素原子数2~10の飽和脂肪族多価カルボン酸とを反応させて得られる化合物;ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと、炭素原子数2~10の飽和脂肪族ジオールと、芳香族ジカルボン酸とを反応させて得られる化合物が挙げられる。

【0026】

ここでヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、 α -ヒドロキシエチルメタアクリレート、 β -ヒドロキシエチルアクリレートが挙げられる。

10

【0027】

また、炭素原子数2~10の飽和脂肪族多価カルボン酸としては、無水コハク酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸が挙げられる。また、芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラプロモフタル酸、テトラプロモ無水フタル酸等が挙げられる。

【0028】

更に、炭素原子数2~10の飽和脂肪族ジオールとしては、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジエタノール、1,3-シクロヘキサンジエタノール、1,4-シクロヘキサンジエタノールなどが挙げられる。これらのなかでも炭素原子数が4~8のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールがエポキシ樹脂(A)との相溶性に優れる点から好ましい。

20

【0029】

また、前記構造式(1)中、Xとしてカーボネート結合を有するものとしては、例えば、前記炭素原子数2~10の脂肪族ジオールと炭酸ジアルキルをエステル交換反応によりポリカーボネートジオールを得た後(メタ)アクリル酸又はその誘導体と反応させて得られる化合物が挙げられる。

30

【0030】

これらのなかでも特に硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から、前記構造式(1)中のXがエステル結合であるものが好ましく、特に、 α -ヒドロキシエチルメタアクリレートと無水コハク酸との付加物である3-[[2-(メタクリロイルオキシ)エトキシ]カルボニル]プロピオン酸、 β -ヒドロキシエチルメタアクリレートとヘキサヒドロフタル酸との付加物である2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸が好ましい。

【0031】

本発明で用いるラジカル重合開始剤(C)は、熱ラジカル重合開始剤として用いられるものであればよく、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、n-ブチル4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)パレレート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、t-ブ

40

50

チルハイドロパーオキサイド、P-メンタンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、
 、'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、イソブチルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、桂皮酸パーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-s e c-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、
 、'-ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3,3-ペントメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-m-トルオイルベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス(t-ブチルパーオキシ)イソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0032】

以上詳述したエポキシ樹脂(A)、前記酸基含有重合性単量体(B)、及びラジカル重合開始剤(C)の配合割合は、前記エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基と、前記酸基含有重合性単量体(B)中の酸基との当量比[エポキシ基/酸基]が1/1~1/0.1となる割合であって、かつ、(A)成分~(C)成分の合計100質量部あたりラジカル重合開始剤(C)の配合量が0.01~3質量部となる割合であることが、組成物の流動性と硬化物の靱性のバランスが良好なものとなる点から好ましく、特に、前記エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基と、前記酸基含有重合性単量体(B)中の酸基との当量比[エポキシ基/酸基]が1/1~1/0.48となる割合であることが、流動性及び硬化物の靱性のバランスがより優れたものとなる点から好ましい。また、特に前記エポキシ樹脂(A)としてエポキシ当量500g/eq以下のビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合には、前記配合割合は、前記エポキシ樹脂(A)が50~90質量部、前記酸基含有重合性単量体(B)が10~40質量部、及びラジカル重合開始剤(C)が0.5~2質量部となる割合であることが流動性、強化繊維への含浸性の点から好ましい。

【0033】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物では、上記したエポキシ樹脂(A)、前記酸基含有重合性単量体(B)、及びラジカル重合開始剤(C)に加え、更に、硬化物の強度及び耐熱性が向上する点から、前記不飽和カルボン酸又はその無水物であって、分子量160以下のラジカル重合性単量体(D)(以下、これを「低分子量酸基含有重合性単量体(D)」と略記する。)を併用することが好ましい。ここで用いる前記低分子量酸基含有重

合性単量体 (D) としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、及びこれらの酸無水物からなる群から選択されるものであることが組成物の流動性向上の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

【0034】

これらのなかでも特に、粘度低減の効果、及び硬化物の強度に優れる点からアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、特にメタクリル酸が好ましい。かかる低分子量酸基含有重合性単量体 (D) の使用割合は、具体的には、前記酸基含有重合性単量体 (B) と低分子量酸基含有重合性単量体 (D) とのモル比 [酸基含有重合性単量体 (B) / 低分子量酸基含有重合性単量体 (D)] が 95 / 5 ~ 20 / 80 となる割合であることが、硬化性に優れ硬化物強度が一層向上する点から好ましい。更に、この場合において、エポキシ樹脂 (A) 中のエポキシ基の総モル数 (An) に対する酸基含有重合性単量体 (B) の酸基の総モル数 (Bn) 及び低分子量酸基含有重合性単量体 (D) 中の酸基及び酸無水物基の総モル数 (Dn) の合計モル数の割合「 (An) / [(Bn) + (Dn)] 」が 1 / 1 ~ 1 / 0.48 となる範囲であることが、流動性及び硬化性が良好な組成物となる点から好ましい。

10

【0035】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物では、更に、組成物の流動性の改善、及び粘度調整といった観点から芳香族ビニル化合物又は (メタ) アクリル酸エステル (E) (以下、これを「ラジカル重合性単量体 (E)」と略記する。) を併用することができる。

【0036】

かかるラジカル重合性単量体 (E) 中、芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼンが挙げられる。

20

【0037】

一方、(メタ)アクリル酸エステル類としては、各種の単官能(メタ)アクリレート、多官能(メタ)アクリレートを用いることができ、例えば、単官能(メタ)アクリレートとしては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、3-メトキシブチル、アミル、イソアミル、2-エチルヘキシル、オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、トリデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ステアリル、イソステアリル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【0038】

また、多官能(メタ)アクリレートとしては例えば、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール1モルに2モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに2モルのエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオール、ジまたはトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA1モルに4モル以上のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、

40

50

ジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキル化リン酸(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0039】

これらのなかでも特にワニスの更なる低粘度化が可能となる点から、スチレン、メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン、単官能(メタ)アクリレートが好ましく、特にスチレン又は単官能(メタ)アクリレート、特にスチレンが硬化物の強度が優れる点から好ましい。

【0040】

ここで、ラジカル重合性単量体(E)を用いる場合、前記した(A)~(D)の各成分及び該ラジカル重合性単量体(E)の合計質量100質量部に対して、該ラジカル重合性単量体(E)が50質量部~5質量部、特に35質量部~5質量部となる割合であることが硬化物強度を低下させることなく、流動性を高めることができ強化繊維への含浸性がより良好なものとなる点から好ましい。

10

【0041】

また、本発明では、前記した前記酸基含有重合性単量体(B)に加え、更に、低分子量酸基含有重合性単量体(D)やラジカル重合性単量体(E)を併用する場合、ラジカル重合開始剤(C)の使用量は、組成物100質量部あたり、0.01~5質量部であることが硬化性の点から好ましい。

【0042】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は、更に、前記エポキシ樹脂(A)と、前記酸基含有重合性単量体(B)とを反応させるための反応触媒を適宜併用することもできる。この反応触媒としては、例えばトリエチルアミン、N,N-ベンジルジメチルアミン、N,N-ジメチルフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリンもしくはジアザビスクロオクタンの如き3級アミン類；トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のホスフィン類；2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；トリフェニルスチピン、アニオン交換樹脂等が挙げられる。該触媒の使用量はワニスである繊維強化複合材料用樹脂組成物中、0.01~5質量%、特に0.05~5質量%となる範囲であることが、反応性に優れる点から好ましい。

20

30

【0043】

以上詳述した本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は、更に硬化物に難燃性を付与する観点から難燃剤を併用できる。ここで用いる難燃剤としては、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、ポリ臭素化ピフェニル、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等のハロゲン系難燃剤、及び、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、シリコン系難燃剤、無機系難燃剤、有機金属塩系難燃剤等の非ハロゲン系難燃剤が挙げられる。これらのなかでも特に近年のノンハロゲンの要求が高いことから非ハロゲン系難燃剤が好ましい。

【0044】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物には、必要に応じて、シランカップリング剤、離型剤、イオントラップ剤、顔料等、種々の配合剤を添加することができる。

40

【0045】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は、前記した各成分を、均一に攪拌することにより、液状の組成物として容易に得ることができる。

【0046】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物は、有機溶剤無しで、或いは、極少量の使用でワニス化することができる。ここで、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノールなどが挙げられる。この有機溶剤

50

の使用量は、組成物中10質量%以下であることが好ましく、特に実質的に有機溶剤を使用しないことが好ましい。

【0047】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物、即ち強化繊維含浸用のワニスは、従来に比べ流動性が高く、かつ、硬化後は優れた靱性を発現するものであるが、強化繊維含浸へ含浸・硬化させる際の温度条件、特にRTM法で成形する際の温度条件における粘度（E型粘度計）が500 mPa・s以下であることが好ましい。本発明では、かかる性能が顕著に現れる点から、上記各成分を均一に混合したワニスは、ワニス調整後1時間経過後の25にてE型粘度計（東機産業（株）製「TV-20形」コンプレートタイプ）を使用して測定した粘度が500 mPa・s以下、具体的には5～500 mPa・sであることが好ましい。本発明ではワニス粘度がこのように従来のCFRP用ワニスに比べ低粘度であるため、該ワニスを繊維強化材への含浸させる際の加熱温度を低く抑えること、乃至は5～40の常温領域での含浸が可能となる。更に、上記ワニスは貯蔵安定性に優れ、ワニス調整後1週間経過した後であっても、その増粘は僅かであって、25で5～500 mPa・sの粘度条件を維持することができる。他方、このような低粘度ワニスでありながら繊維強化材に含浸、イン・サイチュー重合反応により硬化させて得られる成形品は、優れた強度を発現する。このような本発明の特異な性能がより顕著に現れる点から、前記粘度は特に300 mPa・s以下、であることが好ましく、特にエポキシ当量500 g/eq以下のビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合、前記粘度は200 mPa・s以下であることが好ましい。このようにエポキシ当量500 g/eq以下のビスフェノール型エポキシ樹脂を用いる場合、200 mPa・s以下という極めて低い粘度に調整しても優れた靱性を有する硬化物、成形品を得ることができる。

10

20

【0048】

本発明の繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物は、前記した通り、イン・サイチュー重合反応させることにより得られるものである。ここで、イン・サイチュー重合反応とは、前記した通り、エポキシ基と酸基との反応と、ラジカル重合性基の重合反応とを特に反応工程として区別することなく両反応を同時乃至連続的に行うものである。ここで、イン・サイチュー重合反応とは、前記した通り、エポキシ基と酸基との反応と、ラジカル重合性基の重合反応とを特に反応工程として区別することなく両反応を同時乃至連続的に行うものである。

30

【0049】

かかるイン・サイチュー重合反応を行う際の硬化温度は、具体的には、50～250の温度範囲であることが好ましく、特に、50～100で硬化させ、タックフリー状の硬化物にした後、更に、120～200の温度条件で処理することが好ましい。

【0050】

また、本発明の繊維強化複合材料は、上記した繊維強化複合材料用樹脂組成物と、強化繊維とを必須成分とするものであり、具体的には、上記した各成分を均一に混合したワニス、即ち、繊維強化複合材料用樹脂組成物を強化繊維からなる強化基材に含浸して得られるものが挙げられる。

【0051】

従って、前記した硬化物は、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物を強化繊維からなる強化基材に含浸し、次いで、イン・サイチュー重合反応させることにより得られるものである。

40

【0052】

ここで、強化繊維は、強化繊維は、有撚糸、解撚糸、又は無撚糸などいずれでも良いが、解撚糸や無撚糸が、繊維強化プラスチック製部材の成形性と機械強度を両立することから、好ましい。さらに、強化繊維の形態は、繊維方向が一方向に引き揃えたものや、織物を使用できる。織物では、平織り、朱子織りなどから、使用する部位や用途に応じて自由に選択することができる。具体的には、機械強度や耐久性に優れることから、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが挙げられ

50

、これらの2種以上を併用することもできる。これらの中でもとりわけ成形品の強度が良好なものとなる点から炭素繊維が好ましく、かかる、炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系などの各種のものが使用できる。中でも、容易に高強度の炭素繊維が得られるポリアクリロニトリル系のものが好ましい。ここで、ワニス強化繊維からなる強化基材に含浸して繊維強化複合材料とする際の強化繊維の使用量は、該繊維強化複合材料中の強化繊維の体積含有率が40～85%の範囲となる量であることが好ましい。

【0053】

本発明の繊維強化樹脂成形品は、繊維強化複合材料用樹脂組成物の硬化物と強化繊維とを有する成形品であり、具体的には、繊維強化樹脂成形品中の強化繊維の量は、体積含有率で40～85%の範囲であること、特に強度の点から50～70%の範囲であることが好ましい。

10

【0054】

かかる繊維強化樹脂成形品を製造する方法としては、型に繊維骨材を敷き、前記ワニスを多重積層してゆくハンドレイアップ法やスプレーアップ法、オス型・メス型のいずれかを使用し、強化繊維からなる基材にワニスを含浸させながら積み重ねて成形、圧力を成形物に作用させることのできるフレキシブルな型をかぶせ、気密シールしたものを真空(減圧)成型する真空バッグ法、あらかじめ強化繊維を含有するワニスをシート状にしたものを金型で圧縮成型するSMCプレス法、繊維を敷き詰めた合わせ型に前記ワニスを注入するRTM法、強化繊維に前記ワニスを含浸させてプリプレグを製造し、これを大型のオートクレーブで焼き固める方法などが挙げられるが、これらのなかでもとりわけ、ワニスの流動性に優れる点からRTM法が好ましい。

20

【0055】

RTM法により繊維強化樹脂成形品を製造する方法は、具体的には、型内に配置した強化繊維からなる基材に、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物を注入し、含浸させた後、イン・サイチュー重合反応させることにより硬化させる方法が挙げられる。

【0056】

ここで用いる強化繊維からなる基材としては、強化繊維からなる織物、ニット、マット、ブレード状のものが挙げられ、これらは、更に、積層、賦形し、結着剤やステッチなどの手段で形態を固定したプリフォームとして使用してもよい。

30

【0057】

また、型としては、鉄、スチール、アルミニウム、FRP、木材、石膏等の材質からなるクローズドクローズドモールドが挙げられる。

【0058】

前記RTM法による繊維強化樹脂成形品は、強化繊維からなる基材を配置した型のキャビティ内を減圧し、前記繊維強化複合材料用樹脂組成物を、減圧されたキャビティ内圧力と外部圧力との差圧を利用してキャビティ内に注入し、前記基材に含浸する真空RTM成形法であることが好ましく、具体的には、強化繊維からなる基材を下型の型面に沿わせて賦形し、上型と下型とで型締めを行い、型のキャビティ内を減圧、前記基材に前記繊維強化複合材料用樹脂組成物を含浸し、次いで前記した硬化温度条下にイン・サイチュー硬化させる方法が挙げられる。この際、強化繊維からなる基材を下型の型面に配設する前に、該型面にゲルコート塗布することが成形品の外観が良好となる点から好ましい。硬化後、脱型して目的とする繊維強化樹脂成形品を得ることができる。本発明では、脱型後にさらに高温で後硬化を行ってもよい。

40

【0059】

また、型内には、強化繊維基材以外にフォームコア、ハニカムコア、金属部品などを設置し、これらと一体化した複合材としてもよい。特にフォームコアの両面に炭素繊維基材を配置して成型して得られるサンドイッチ構造体は、軽量で大きな曲げ剛性を持つので、例えば自動車や航空機などの外板材料として有用である。

【0060】

50

このようにして得られた繊維強化樹脂成形品の用途としては、釣竿、ゴルフシャフト、自転車フレームなどのスポーツ用品、自動車、航空機のフレーム又はボディー材、宇宙機部材、風力発電機ブレードなどが挙げられる。とりわけ、自動車部材、航空機部材、宇宙機部材には高度な耐熱性、強度が要求されるため、本発明の繊維強化樹脂成形品はこれらの用途に適し、特にアンダーボディー、モノコック、プラットフォーム等の車体構造部材、バンパ、フェンダ、フロントフロア、ドア用インナパネル、ドア用アウトパネル、フードパネル等のパネル部材、インストルメントパネル等の内装部品などの自動車用部材として適する。更に、ガソリン自動車のみならず、ディーゼル車、バイオディーゼル車、燃料電池車、ハイブリッド車、電気自動車等の部材として用いることができる。

【実施例】

【0061】

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において「部」及び「%」は特に断わりのない限り重量基準である。尚、各物性評価は以下の条件にて測定した。

- 1) ワニス粘度：25にてE型粘度計（東機産業（株）製「TV-20形」コーンプレートタイプを使用して測定した。
- 2) 樹脂板の曲げ強度、曲げ弾性率：JIS K6911に準拠した。
- 3) 炭素繊維強化複合材料の曲げ強度：JIS K7074に準拠した。

【0062】

実施例1及び比較例1～3

1. エポキシ樹脂組成物配合

下記の表1に示す配合に従い、各主配合成分を、攪拌機を用いて配合してエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物調整後1時間経過したときのワニス粘度を評価した。

2. エポキシ樹脂の樹脂硬化板の作製

下記硬化条件A、B又はCにより樹脂硬化板を得、次いで各種の評価試験を行った。結果を表1に示す。なお、各実施例及び比較例で採用した硬化条件を表1に示した。

[硬化条件A]

エポキシ樹脂組成物を、厚さ2mmのスペーサー（シリコンチューブ）をガラス板で挟んだ型の間隙に流し込み、オープン中で170で10分間硬化させた後、型から硬化物を取り出し、樹脂硬化板を得た。

[硬化条件B]

エポキシ樹脂組成物を、厚さ2mmのスペーサー（シリコンチューブ）をガラス板で挟んだ型の間隙に流し込み、オープン中で80で2時間硬化させ、型から硬化物を取り出し、タックフリー状になっているのを確認した後、更に、160で2時間、アフターキュアを行い、厚み2mmの樹脂硬化板を得た。

[硬化条件C]

エポキシ樹脂組成物を、厚さ2mmのスペーサー（シリコンチューブ）をガラス板で挟んだ型の間隙に流し込み、オープン中で25で24時間硬化させ、型から硬化物を取り出し、タックフリー状になっているのを確認した後、更に、120で2時間、アフターキュアを行い、厚み2mmの樹脂硬化板を得た。

3. 炭素繊維強化複合材料の作製

200mm×200mm×3.5mmのポリテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体がコーティングされたSUS板上に150mm×150mmに切り出した炭素繊維織物（炭素繊維：C06343、目付け198g/cm²、東レ（株）製）を4枚積層し、エポキシ樹脂組成物をキャストしてローラーで樹脂を押し付けるようにして樹脂を含浸させ、もう1枚のポリテトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体がコーティングされたSUS板を載せた。これをオープン中で100で1時間、続いて170で1時間アフターキュアを行い、厚さ1.5mmの繊維強化複合材料を得た。目視での確認では得られた繊維強化複合材料には気泡等のボイドは確認されなかった。これを試験片として用い、各種の評価試験を行った。結果を表

10

20

30

40

50

1 に示す。

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

表 1

		実施例	比較例		
		1	1	2	3
	脂環式エポキシ樹脂	45.5	39.9		
	ポリグリシジルアミン			40	
	ビニルエステル樹脂				72.5
	HO-MS	39.6			
	メタクリル酸	15	27.2	24	
	スチレン		32.9	36	27.5
	グリセリン				
	ラジカル重合開始剤A	1	1		
	ラジカル重合開始剤B				1
	2E4MZ	1	1		
	2MZ				
	6%ナフテン酸コバルト				0.4
ワニス粘度 mPaS 25℃		93	6	7	320
硬化条件		B	B	A	C
樹脂硬化 板物性	曲げ強度(MPa)	169	133	120	117
	曲げ弾性率(MPa)	4155	4304	3373	3500
	曲げ最大ひずみ(%)	7.4	3.5	4.2	2.8
CFRP物性	繊維質量分率(%)	48	47	43	43
	曲げ強度(MPa)	483	420	389	350

10

20

30

【 0 0 6 4 】

なお、実施例及び比較例のエポキシ樹脂組成物に使用した各成分は下記の通りである。

「脂環式エポキシ樹脂」：(3,4-エポキシシクロヘキサン)メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシル-カルボキシレート(ダイセル化学(株)製「セロキサイド2021P」)

「ビニルエステル樹脂」：ビスフェノールA型エポキシメタクリレート(「EPICLON 850S」のメタクリル酸との反応生成物)

「ポリグリシジルアミン」：N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ(株)製「ARALDITE MY 721CH」)

「HO-MS」：3 [[2 (メタクリロイルオキシ)エトキシ]カルボニル]プロピオン酸(共栄社化学(株)製「ライトエステルHO-MS」)

「ラジカル重合開始剤A」：1,1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン(

40

50

日油（株）製重合開始剤「パーヘキサHC」)

「ラジカル重合開始剤B」：メチルエチルケトンパーオキサイド（日油（株）製「パーメックN」)

「2E4MZ」：2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成（株）製 キュアゾール2E4MZ)

「2MZ」：2-メチルイミダゾール（四国化成（株）製「キュアゾール2MZ」)

「6%ナフテン酸コバルト」：ナフテン酸コバルト溶液（コバルト原子含有率6質量%、溶媒：ミネラルスピリット)

また、表1中の「硬化条件」における「A」「B」及び「C」は、それぞれ前記した「硬化条件A」、「硬化条件B」及び「硬化条件C」に対応するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AJ01 AJ10 BA02 CA21 CA25 DB16 EA01 EA03 EA04
HA12 JA11