(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6547478号
(P6547478)
(45)発行日　令和1年7月24日(2019.7.24)　(24)登録日　令和1年7月5日(2019.7.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 59/56	(2006.01)	C08G	59/56	
C08L 63/00	(2006.01)	C08L	63/00	C
C08K 5/09	(2006.01)	C08K	5/09	
C08K 5/55	(2006.01)	C08K	5/55	
C08J 5/24	(2006.01)	C08J	5/24	CFC

請求項の数 9　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願2015-141829(P2015-141829)
(22)出願日　平成27年7月16日(2015.7.16)
(65)公開番号　特開2016-53151(P2016-53151A)
(43)公開日　平成28年4月14日(2016.4.14)
審査請求日　平成30年5月18日(2018.5.18)
(31)優先権主張番号　特願2014-177781(P2014-177781)
(32)優先日　平成26年9月2日(2014.9.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　高岩　玲生
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　佐野　健太郎
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　平野　啓之
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

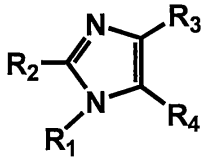
審査官　佐藤　のぞみ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】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

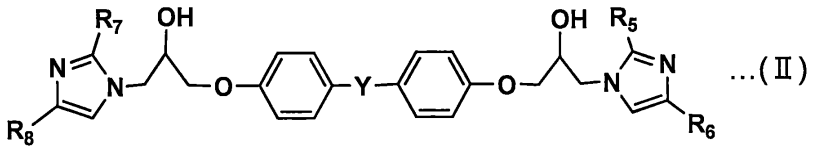
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次の成分［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］、［Ｄ］を含み、成分［Ｃ］の配合量が成分［Ａ］１００質量部に対し１．５～４質量部であり、成分［Ｄ］の配合量が成分［Ａ］１００質量部に対し１．５～４質量部であり、下記条件［ａ］、［ｂ］、［ｃ］を満たすことを特徴とする平均エポキシ当量が２５０ｇ／ｅｑ以上５００ｇ／ｅｑ以下のエポキシ樹脂組成物。
［Ａ］：エポキシ樹脂
［Ｂ］：ジシアンジアミド
［Ｃ］：イミダゾール環の１位の水素が置換されているイミダゾール化合物
［Ｄ］：酸性化合物
［ａ］：窒素気流下、１００℃の等温で示差走査熱量分析計によりエポキシ樹脂組成物を分析したとき、１００℃に達してから熱流量がピークトップに至るまでの時間が２５分以下
［ｂ］：窒素気流下、６０℃の等温で示差走査熱量分析計によりエポキシ樹脂組成物を分析したとき、６０℃に達してから熱流量がピークトップに至るまでの時間が１５時間以上
［ｃ］：エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比が２５以上９０以下
【請求項２】
成分［Ｄ］の酸性化合物がブレンステッド酸であり、そのｐＫａが４．３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】
成分［Ｄ］の酸性化合物がホウ酸またはホウ酸エステルである、請求項１に記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項４】
成分［Ｃ］がエポキシ樹脂組成物中に溶解している、請求項１～３のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
【請求項５】
成分［Ｃ］が一般式（Ｉ）に示す化合物である、請求項１～４のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
【化１】



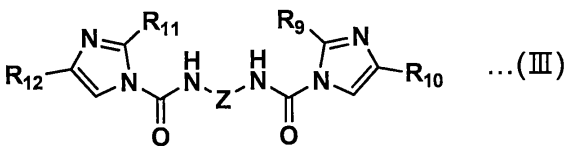
...(Ｉ)

（式中、R_1がベンジル基またはシアノエチル基であり、R_2、R_3およびR_4は各々独立に、水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又はフェニル基である。）
【請求項６】
成分［Ｃ］が一般式（ＩＩ）に示す化合物である、請求項１～４のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
【化２】



...(Ⅱ)

（式中、R_5、R_6、R_7およびR_8は各々独立に、水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｙは単結合、アルキレン基、アルキリデン基、エーテル基又はスルホニル基を示す。）
【請求項７】
成分［Ｃ］が一般式（ＩＩＩ）に示す化合物である、請求項１～４のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
【化３】



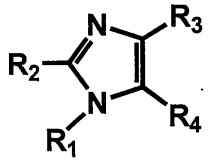
...(Ⅲ)

（式中、R_9、R_{10}、R_{11}およびR_{12}は各々独立に、水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｚはアルキレン基又は芳香族炭化水素基である。）
【請求項８】
請求項１～７のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物と炭素繊維からなるプリプレグ。
【請求項９】
請求項８に記載のプリプレグを硬化して得られ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、スポーツ用途および一般産業用途に適した繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として好ましく用いられるエポキシ樹脂組成物、ならびに、これをマトリックス樹脂としたプリプレグおよび繊維強化複合材料に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
エポキシ樹脂はその優れた機械的特性をいかし、塗料、接着剤、電気電子情報材料、先端複合材料など、各種産業分野に広く使用されている。特に炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維などの強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料ではエポキシ樹脂が多用されている。
【０００３】
繊維強化複合材料の製造は、炭素繊維の基材にあらかじめエポキシ樹脂を含浸させた、プリプレグが汎用される。プリプレグは、積層もしくはプリフォーム後、加熱してエポキシ樹脂を硬化させることで、成形品を与える。プリプレグに要求される特性は、成形品が優れた機械特性を示すことに加え、特に近年では、優れた生産性、すなわち速硬化性が求められている。この傾向は、特に生産性が要求される自動車などの産業用途で強い。
【０００４】
また、現行のプリプレグは室温においても反応性があることから、通常冷凍保管が必要である。冷凍設備の手配や使用前の解凍が要求されることから、常温で保管、取扱いが可能な、保管安定性に優れたプリプレグが求められている。
【０００５】
保管安定性を高める技術として、特許文献１、特許文献２には、エポキシ硬化剤の表面をエポキシ樹脂と反応しない物質で被覆するマイクロカプセル化による安定化法が開示されている。
【０００６】
また、特許文献３には、粒径を制御したアミン粒子表面をホウ酸エステル化合物でコーティングする方法が開示されており、良好な保管安定性と硬化性の両立が可能であると記載されている。
【０００７】
特許文献４には、硬化開始温度から硬化度が一定に達するまでの時間を制御し、粒径や硬化温度を限定した硬化剤を用いる方法が開示されており、保管安定性と速硬化性を両立したと記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開平7-304968号公報
【特許文献２】特開2009-242459号公報
【特許文献３】特開2003-301029号公報
【特許文献４】特開2004-75914号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
しかし、特許文献１、特許文献２に記載された方法では、樹脂組成物の硬化に１時間以上を要しており、硬化速度は不十分であった。
【００１０】
また、特許文献３には、高い保管安定性をもつ樹脂組成物が示されているものの、硬化速度の検証はなく、また炭素繊維複合材料の力学特性に重要な、樹脂硬化物の弾性率や撓みに関する言及もなかった。

【００１１】
さらに、特許文献４に記載された方法でも、保管安定性と速硬化性のバランスは十分とはいえず、また炭素繊維複合材料の力学特性に重要な、樹脂硬化物の弾性率や撓みに関する言及もなかった。
【００１２】
そこで、本発明は、保管安定性と速硬化性を高いレベルで両立するエポキシ樹脂組成物およびプリプレグを提供すること、かつ繊維強化複合材料として優れた機械特性を示すエポキシ樹脂組成物を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成からなるエポキシ樹脂組成物を見いだし、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は、以下の構成からなる。
【００１４】
次の成分［Ａ］、［Ｂ］、［Ｃ］、［Ｄ］を含み、成分［Ｃ］の配合量が成分［Ａ］１００質量部に対し１．５～４質量部であり、成分［Ｄ］の配合量が成分［Ａ］１００質量部に対し１．５～４質量部であり、下記条件［ａ］、［ｂ］、［ｃ］を満たすことを特徴とする平均エポキシ当量が２５０ｇ／ｅｑ以上５００ｇ／ｅｑ以下のエポキシ樹脂組成物。
［Ａ］：エポキシ樹脂
［Ｂ］：ジシアンジアミド
［Ｃ］：イミダゾール環の１位の水素が置換されているイミダゾール化合物
［Ｄ］：酸性化合物
［ａ］：窒素気流下、１００℃の等温で示差走査熱量分析計によりエポキシ樹脂組成物を分析したとき、１００℃に達してから熱流量がピークトップに至るまでの時間が２５分以下
［ｂ］：窒素気流下、６０℃の等温で示差走査熱量分析計によりエポキシ樹脂組成物を分析したとき、６０℃に達してから熱流量がピークトップに至るまでの時間が１５時間以上
［ｃ］：エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比が２５以上９０以下
【発明の効果】
【００１５】
本発明によれば、速硬化性と保管安定性に優れるとともに、プリプレグを成形して得られる繊維強化複合材料が高い機械特性を有するエポキシ樹脂組成物、ならびに、該エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグおよび繊維強化複合材料を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明のエポキシ樹脂組成物は、［Ａ］：エポキシ樹脂、［Ｂ］：ジシアンジアミド、［Ｃ］：イミダゾール化合物を必須成分として含む。
【００１７】
（［Ａ］成分）
本発明における［Ａ］成分はエポキシ樹脂である。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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、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エーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。

【００１８】
なかでも、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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、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エーテル型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂は、これらを単独で用いても、複数種類を組み合わせても良い。
【００１９】
（［Ｂ］成分）
本発明における［Ｂ］成分は、ジシアンジアミドである。ジシアンジアミドは、化学式（$H_2N)_2C=N-CN$であらわされる化合物である。ジシアンジアミドは、樹脂硬化物に高い力学特性や耐熱性を与える点で優れておりエポキシ樹脂の硬化剤として広く用いられる。かかるジシアンジアミドの市販品としては、ＤＩＣＹ７、ＤＩＣＹ１５（以上、三菱化学（株）製）などが挙げられる。
【００２０】
ジシアンジアミド［Ｂ］を粉体としてエポキシ樹脂組成物に配合することは、室温での保管安定性や、プリプレグ製造時の粘度安定性の観点から好ましい。また、ジシアンジアミド［Ｂ］を予め［Ａ］成分のエポキシ樹脂の一部に三本ロールなどを用いて分散させておくことは、エポキシ樹脂組成物を均一にし、硬化物の物性を向上させるため好ましい。
【００２１】
ジシアンジアミドを粉体として樹脂に配合する場合、その平均粒径は１０μｍ以下であることが好ましく、さらに好ましくは７μｍ以下である。例えば、プリプレグ製造工程において加熱加圧により強化繊維束にエポキシ樹脂組成物を含浸させる際、平均粒径が１０μｍ以下であれば、繊維束内部への樹脂の含浸性が良好となる。
【００２２】
また、ジシアンジアミド［Ｂ］の総量は、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分のエポキシ基に対し、活性水素基が０．３～１．０当量、さらに０．３～０．６当量の範囲となる量とすることが好ましい。活性水素基の量がこの範囲となることにより、耐熱性と機械特性のバランスに優れた樹脂硬化物を得ることができる。
【００２３】
（［Ｃ］成分）
本発明における［Ｃ］成分は、イミダゾール化合物である。本発明において[Ｃ]成分は、[Ｂ]成分の硬化促進剤としてはたらく。イミダゾール化合物としては、例えば、次式（Ｉ）に一般式が示されるようなものを用いることができる。
【００２４】
【化１】



...(Ｉ)

【００２５】
（R_1～R_2は、水素またはハロゲン、水酸基もしくはシアノ基より選ばれる置換基を１個もしくは複数個有するアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、R_3～R_4は、水素またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を１個もしくは複数個有するアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。ここでアルキル基とは、炭化水素より誘導される置換基を意味し、直鎖でも、分岐を有しても、環状構造を有してもよい。アリール基とは、芳香族炭化水素により誘導される置換基で、フェニル基やナフチル基

のように芳香環のみからなるものでも、トリル基のように芳香族炭化水素構造を部分構造として有するものでもよい。アラルキル基とは、アリール基を置換基として有するアルキル基、例えばベンジル基やフェニルエチル基を意味する。）。

【００２６】

イミダゾール化合物としては、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－エチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾールなどが挙げられる。イミダゾール化合物は単独で用いても、複数種類を組み合わせて用いても良い。

【００２７】

（示差走査熱量分析計を用いたエポキシ樹脂組成物の分析）

本発明において、エポキシ樹脂組成物の硬化性の測定には、たとえば示差走査熱量分析計を用いた熱分析が用いられる。

【００２８】

示差走査熱量分析計を用いた測定で観測できる発熱は、エポキシ樹脂組成物の反応によって生じるものである。従って、等温測定において、横軸に時間、縦軸に熱流量を取った発熱チャートは、その温度における反応速度の時間依存性を表している。そのため、チャートにおける発熱ピークトップが現れる時は、その温度における反応が最も活発化する時を表しており、反応性の指標として用いることができる。

【００２９】

（示差走査熱量分析計を用いたエポキシ樹脂組成物の１００℃等温測定）

本発明において、エポキシ樹脂組成物は、示差走査熱量分析計で１００℃の等温測定を行った場合、１００℃に達してから熱流量が発熱ピークトップに至るまでの時間をＴ（１００）としたとき、Ｔ（１００）が２５分以下であることを特徴とし、好ましくは２４分以下である。Ｔ（１００）が２５分以下である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り、プリプレグに優れた速硬化性を与えることができる。Ｔ（１００）が２５分より大きくなるエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いたプリプレグでは、速硬化性が不十分なものとなる。

【００３０】

（示差走査熱量分析計を用いたエポキシ樹脂組成物の６０℃等温測定）

また、６０℃で等温測定を行った場合、６０℃に達してから熱流量が発熱ピークトップに至るまでの時間をＴ（６０）としたとき、Ｔ（６０）が１５時間以上であることを特徴とし、好ましくは２１時間以上である。Ｔ（６０）が１５時間以上である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り、プリプレグに長期的な保管安定性を与えることができる。１５時間未満となるエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いたプリプレグは、保管安定性が不十分なものとなる。

【００３１】

（エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比）

さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物に関し、エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比は、２５以上９０以下であることを特徴とする。２５未満の場合、エポキシ樹脂の自己重合の割合が増加して樹脂硬化物が脆くなり、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いた炭素繊維複合材料の強度が低下する。９０を超える場合、エポキシ樹脂組成物の硬化性が不足して脆くなり、やはり該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いた炭素繊維複合材料の強度が低下する。

【００３２】

上記、エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比は、以下の手順でエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量とエポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量から算出可能である。

【００３３】

（ｉ）エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量

ｎ種類のエポキシ樹脂を併用し、エポキシ樹脂組成物の総質量部がＧであり、エポキシ当量がE_x（ｇ／ｅｑ）のエポキシ樹脂ＸがW_x質量部配合されている場合のエポキシ樹脂組成物中の平均エポキシ当量は、以下の数式（１）によって算出することができる。（ここで、ｘ＝１、２、３、・・・、ｎである）

【００３４】

【数１】

$$\text{エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量[g／eq]}=\frac{G}{\left\{\left(\frac{W_1}{E_1}\right)+\left(\frac{W_2}{E_2}\right)\cdots+\left(\frac{W_x}{E_x}\right)\cdots+\left(\frac{W_n}{E_n}\right)\right\}} \quad \cdots(1)$$

【００３５】

（ｉｉ）エポキシ樹脂組成物のイミダゾール当量

エポキシ樹脂組成物の総質量部がＧであり、イミダゾール環当量Ｉ［ｇ／ｅｑ］のイミダゾール化合物をＷ質量部配合した場合のエポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環当量は、以下の数式（２）によって算出することができる。

【００３６】

【数２】

$$\text{エポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量[g／eq]}=\frac{G}{\left(\frac{W}{I}\right)} \quad \cdots(2)$$

【００３７】

（ｉｉｉ）エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比

エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比は、以下の数式（３）によって上記（ｉ）、（ｉｉ）の値を用いて算出することができる。

【００３８】

【数３】

$$\text{樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比}=\frac{\text{エポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量}}{\text{エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量}} \quad \cdots(3)$$

【００３９】

（エポキシ樹脂組成物のエポキシ当量）

エポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は２５０ｇ／ｅｑ以上５００ｇ／ｅｑ以下である。２５０ｇ／ｅｑ未満、または５００ｇ／ｅｑより大きかった場合、硬化物の弾性率と撓みのバランスが悪くなり、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いた炭素繊維複合材料の強度が低下する。

【００４０】

（[Ｃ]成分の詳細）

本発明における［Ｃ］成分として用いられるイミダゾール化合物に関して、さらに詳しく説明する。

【００４１】

本発明におけるイミダゾール化合物は性状を問わず、固形または液状のものを利用することができるが、特にエポキシ樹脂に溶解するイミダゾール化合物を好ましく用いることができる。エポキシ樹脂に溶解するイミダゾール化合物を用いた場合、エポキシ樹脂組成物のＴ（１００）が低下し、プリプレグの速硬化性が向上する。また、エポキシ樹脂組成物が均一になるため樹脂硬化物の弾性率と撓みのバランスが良くなる。

【００４２】

ここで、本発明において、イミダゾール化合物がエポキシ樹脂に溶解するか否かは、次の方法により判定することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物中のジシアンジアミドは非溶解性の潜在性硬化剤であるので、ジシアンジアミドを除外したエポキシ樹脂組成物を作製し、エポキシ樹脂組成物の性状を目視で確認し、得られたエポキシ樹脂組成物が透

明であった場合を「溶解」、濁っている、ダマとなって残っている成分があるなど、不透明であった場合を「不溶」として判定する。

【００４３】

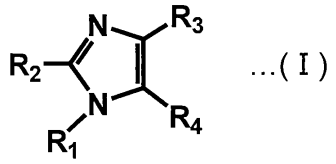
本発明におけるイミダゾール化合物は、イミダゾール環の１位の水素が置換された化合物を、好ましく用いることができる。

【００４４】

イミダゾール環の１位がベンジル基またはシアノエチル基で置換されたイミダゾール化合物を用いることはより好ましい。具体的には、次の一般式（Ｉ）として示される化合物において、R_1がベンジル基またはシアノエチル基であり、R_2、R_3およびR_4は各々独立に、水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又はフェニル基である化合物を好ましく用いることができる。

【００４５】

【化２】



...(Ｉ)

【００４６】

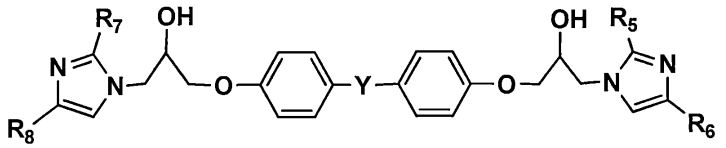
イミダゾール環の１位がベンジル基またはシアノエチル基で置換されたイミダゾール化合物は液状で、エポキシ樹脂との溶解性に優れるものが多い。かかるイミダゾールの市販品としては、“キュアダクト”（登録商標）１Ｂ２ＭＺ、１Ｂ２ＰＺ、２ＭＺ－ＣＮ、２Ｅ４ＭＺ－ＣＮ、２ＰＺ－ＣＮ（以上、四国化成工業（株））などが挙げられる。

【００４７】

イミダゾール環の１位が置換された化合物として、下記一般式（ＩＩ）に示したイミダゾール化合物とエポキシ化合物の反応により得られる付加物を用いることもまた好ましい。

【００４８】

【化３】



...(Ⅱ)

【００４９】

（式中、R_5、R_6、R_7およびR_8は各々独立に、水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｙは単結合、アルキレン基、アルキリデン基、エーテル基又はスルホニル基を示す。）

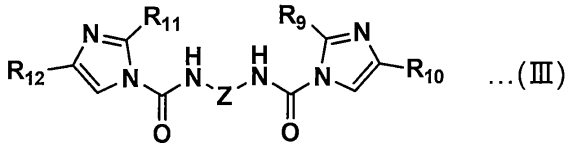
かかる付加物の市販品としては、“キュアダクト”（登録商標）Ｐ－０５０５（四国化成工業（株））や、“ＪＥＲキュア”（登録商標）Ｐ２００Ｈ５０（三菱化学（株））が挙げられる。

【００５０】

また、イミダゾール環の１位が置換された化合物として、下記一般式（ＩＩＩ）に示したイミダゾール化合物とイソシアネート化合物の反応により得られる付加物を用いることもまた好ましい。

【００５１】

【化４】



...(Ⅲ)

【００５２】

（式中、Ｒ９、Ｒ１０、Ｒ１１およびＲ１２は各々独立に、水素原子、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基又はフェニル基を示し、Ｚはアルキレン基又は芳香族炭化水素基である。）

かかる付加物の市販品としては、Ｇ－８００９Ｌ（第一工業製薬（株））が挙げられる。

【００５３】

かかる［Ｃ］成分の配合量は、[Ａ]成分のエポキシ樹脂１００質量部に対し、好ましくは０．５～８質量部であり、より好ましくは１～６質量部であり、さらに好ましくは１．５～４質量部である。[Ｃ]成分をこの範囲で配合することにより、保管安定性と硬化速度のバランスに優れ、物性が良好な樹脂硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物が得られる。

【００５４】

（［Ｄ］成分）

本発明のエポキシ樹脂組成物には、［Ｄ］成分として、酸性化合物を添加することもできる。酸性化合物の添加は、エポキシ樹脂組成物のＴ（６０）を増加させ、プリプレグの保管安定性を向上させるため好ましい。

【００５５】

酸性化合物は、ブレンステッド酸、またはルイス酸を利用することができる。

【００５６】

ブレンステッド酸としては、カルボン酸類を好ましく用いることができ、カルボン酸類とは、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸、および芳香族モノカルボン酸に分類され、例えば以下の化合物が挙げられる。

【００５７】

脂肪族モノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、オクチル酸、ペラルゴン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ウンデカン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸およびオレイン酸、およびこれらの誘導体などが挙げられる。

【００５８】

脂肪族ポリカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ウンデンカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、およびこれらの誘導体が挙げられる。

【００５９】

芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、ケイ皮酸、ナフトエ酸、トルイル酸、およびこれらの誘導体が挙げられる。

【００６０】

芳香族ポリカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸およびピロメリット酸、およびこれらの誘導体などが挙げられる。

【００６１】

これらの芳香族モノカルボン酸および芳香族ポリカルボン酸は、水酸基、ハロゲン、アルキル基、アリール基などで置換されていても良い。

【００６２】

本発明において、ブレンステッド酸を酸性化合物として用いる際のｐＫａは４．３以下

であることが好ましい。ｐＫａが４．３以下のブレンステッド酸を用いることで、プリプレグにした時の保管安定性がより向上する。

【００６３】

ブレンステッド酸のｐＫａは滴定によって測定可能であるが、芳香族カルボン酸であった場合、ハメット則によって概算することも可能である。

【００６４】

ｐＫａが４．３以下の芳香族カルボン酸として、安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、イソフタル酸、５－ヒドロキシ安息香酸、５－ニトロ安息香酸などを好ましく利用できる。

【００６５】

ルイス酸としては、ホウ酸および／またはホウ酸エステルなどを用いることができる。

【００６６】

ホウ酸および／またはホウ酸エステルとしては、ホウ酸、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリブチルボレート、トリｎ－オクチルボレート、トリ（トリエチレングリコールメチルエーテル）ホウ酸エステル、トリシクロヘキシルボレート、トリメンチルボレートなどのアルキルホウ酸エステル、トリｏ－クレジルボレート、トリｍ－クレジルボレート、トリｐ－クレジルボレート、トリフェニルボレートなどの芳香族ホウ酸エステル、トリ（１，３－ブタンジオール）ビボレート、トリ（２－メチル－２，４－ペンタンジオール）ビボレート、トリオクチレングリコールジボレートなどが挙げられる。

【００６７】

また、ホウ酸エステルとして、分子内に環状構造を有する環状ホウ酸エステルを用いることもできる。環状ホウ酸エステルとしては、トリス－ｏ－フェニレンビスボレート、ビス－ｏ－フェニレンピロボレート、ビス－２，３－ジメチルエチレンフェニレンピロボレート、ビス－２，２－ジメチルトリメチレンピロボレートなどが挙げられる。

【００６８】

かかるホウ酸エステルを含む製品としては、たとえば、“キュアダクト”（登録商標）Ｌ－０１Ｂ（四国化成工業（株））、“キュアダクト”（登録商標）Ｌ－０７Ｎ（四国化成工業（株））がある。

【００６９】

かかる［Ｄ］成分の配合量は、[Ａ]成分のエポキシ樹脂１００質量部に対し、好ましくは０．５～８質量部であり、より好ましくは１～６質量部であり、さらに好ましくは１．５～４質量部である。[Ｄ]成分をこの範囲で配合することにより、保管安定性と硬化速度のバランスに優れ、物性が良好な樹脂硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物が得られる。

【００７０】

（［Ｅ］成分）

本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を失わない範囲において、［Ｅ］成分として熱可塑性樹脂を配合することができる。熱可塑性樹脂は本発明に必須の成分ではないが、エポキシ樹脂組成物に配合することにより、粘弾性を制御したり、硬化物に靭性を付与したりすることができる。

【００７１】

このような熱可塑性樹脂の例としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、芳香族ビニル単量体・シアン化ビニル単量体・ゴム質重合体から選ばれる少なくとも２種類を構成成分とする重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドなどが挙げられる。芳香族ビニル単量体・シアン化ビニル単量体・ゴム質重合体から選ばれる少なくとも２種類を構成成分とする重合体の例としては、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）などが挙げられる。ポリスルホン、ポリイミドは、主鎖にエーテル結合や、アミド結合を有するものであってもよい。

【００７２】

ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドンは、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などの多くの種類のエポキシ樹脂と良好な相溶性を有し、エポキシ樹脂組成物の流動性制御の効果が大きい点で好ましく、ポリビニルホルマールが特に好ましい。これらの熱可塑性樹脂の市販品を例示すると、“デンカブチラール”（登録商標）および“デンカホルマール”（登録商標）（電気化学工業（株）製）、“ビニレック”（登録商標）、ＪＮＣ（株）製などがある。

【００７３】

また、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミドの重合体は、樹脂そのものが耐熱性に優れる。そして、耐熱性が要求される用途、例えば、航空機の構造部材などでよく用いられるエポキシ樹脂である、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂と適度な相溶性を有する樹脂骨格をもつ重合体である。そして、これを使用するとエポキシ樹脂組成物の流動性制御の効果が大きいほか、繊維強化樹脂複合材料の耐衝撃性を高める効果があるため好ましい。このような重合体の例としては、ポリスルホンでは“レーデル”（登録商標）（ソルベイアドバンスドポリマーズ社製）Ａ、“スミカエクセル”（登録商標）ＰＥＳ（住友化学（株）製）など、ポリイミドでは“ウルテム”（登録商標）（ジーイープラスチックス社製）、“Ｍａｔｒｉｍｉｄ”（登録商標）５２１８（ハンツマン社製）などが挙げられる。

【００７４】

本発明のエポキシ樹脂組成物において、熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂１００質量部に対して、１～６０質量部含まれることが好ましい。

【００７５】

（無機粒子の配合）

本発明で使用する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、または、カーボンブラック、カーボン粒子や金属めっき有機粒子等の導電性粒子、あるいはシリカゲル、クレー等の無機フィラーを配合することができる。これらの添加には、エポキシ樹脂組成物の粘度を高め、樹脂フローを小さくする粘度調整効果、樹脂硬化物の弾性率、耐熱性を向上させる効果、耐摩耗性を向上させる効果がある。

【００７６】

（エポキシ樹脂組成物の作製方法）

本発明のエポキシ樹脂組成物の作製には、例えばニーダー、プラネタリーミキサー、３本ロールおよび２軸押出機といった機械を用いて混練しても良いし、均一な混練が可能であれば、ビーカーとスパチュラなどを用い、手で混ぜても良い。

【００７７】

（繊維強化複合材料）

次に、繊維強化複合材料について説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物を、強化繊維と複合一体化した後、硬化させることにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物をマトリックス樹脂として含む繊維強化複合材料を得ることができる。

【００７８】

本発明に用いられる強化繊維は特に限定されるものではなく、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらの繊維を２種以上混合して用いても構わない。この中で、軽量かつ高剛性な繊維強化複合材料が得られる炭素繊維を用いることが好ましい。

【００７９】

（プリプレグ）

繊維強化複合材料を得るにあたり、あらかじめエポキシ樹脂組成物と強化繊維からなるプリプレグとしておくことは、保管が容易となる上、取り扱い性に優れるため好ましいものである。プリプレグは、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て得る

ことができる。含浸させる方法としては、ホットメルト法（ドライ法）などを挙げることができる。

【００８０】

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、または離型紙などの上にエポキシ樹脂組成物をコーティングしたフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の両側または片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法である。

【００８１】

プリプレグ積層成形法において、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、バッギング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法などを適宜使用することができる。

【００８２】

本発明の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複合材料は、スポーツ用途、一般産業用途および航空宇宙用途に好ましく用いられる。より具体的には、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケット、ホッケーなどのスティック、およびスキーポールなどに好ましく用いられる。さらに一般産業用途では、自動車、自転車、船舶および鉄道車両などの移動体の構造材、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、および補修補強材料などに好ましく用いられる。

【実施例】

【００８３】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。ここで、実施例１～８が本発明の実施例であり、実施例９，１０は参考実施例である。

【００８４】

本実施例で用いる構成要素は以下の通りである。

【００８５】

＜使用した材料＞

・エポキシ樹脂［Ａ］

［Ａ］－１　“ｊＥＲ”（登録商標）８２８（液状ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１８９、三菱化学（株）製）

［Ａ］－２　“ｊＥＲ”（登録商標）１００７（固形ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１９２５、三菱化学（株）製）

［Ａ］－３　“ＨＰ”（登録商標）７２００Ｈ（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、エポキシ当量：２７９、ＤＩＣ（株）製）。

【００８６】

・ジシアンジアミド［Ｂ］

［Ｂ］－１　ＤＩＣＹ７（ジシアンジアミド、三菱化学（株）製）。

【００８７】

・イミダゾール化合物［Ｃ］

［Ｃ］－１　“キュアゾール”（登録商標）１Ｂ２ＭＺ（イミダゾール環当量：１７２、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、一般式(Ｉ)において、R_1がベンジル基、R_2がメチル基、R_3およびR_4が水素原子である化合物、四国化成工業(株)製）

［Ｃ］－２　Ｇ－８００９Ｌ（イミダゾール環当量：１９５、一般式(ＩＩＩ)において、R_9およびR_{11}がエチル基、R_{10}およびR_{12}がメチル基、Ｚがヘキサメチレン基である化合物、第一工業製薬（株）製）

［Ｃ］－３　“キュアダクト”（登録商標）Ｐ－０５０５（イミダゾール環当量：２８０、一般式（ＩＩ）において、R_5およびR_7がエチル基、R_6およびR_8がメチル基、Ｙがイソプロピリデン基である化合物、四国化成工業(株)製）

［Ｃ］－４　“キュアゾール”（登録商標）２ＰＺ（イミダゾール環当量：１４４、２－

フェニルイミダゾール、四国化成工業(株)製）
［Ｃ］－５　“キュアゾール”（登録商標）２Ｅ４ＭＺ（イミダゾール環当量：１１０、２－エチル－４－メチルイミダゾール、四国化成工業(株)製）。

【００８８】
・イミダゾール化合物以外の硬化促進剤［Ｃ’］
［Ｃ’］－１　ＤＣＭＵ９９（３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレア、保土ヶ谷化学工業（株）製）
［Ｃ’］－２　“Ｏｍｉｃｕｒｅ”（登録商標）２４（４，４’－メチレンビス（フェニルジメチルウレア、ピィ・ティ・アイ・ジャパン（株）製）。
【００８９】
・酸性化合物［Ｄ］
［Ｄ］－１　ｐ－ニトロ安息香酸（ｐｋａ：３．４、東京化成工業(株)製）
［Ｄ］－２　安息香酸（ｐｋａ：４．２、東京化成工業(株)製）
［Ｄ］－３　ｐ－メトキシ安息香酸（ｐｋａ：４．５、東京化成工業(株)製）
［Ｄ］－４　酢酸（ｐｋａ：４．８、東京化成工業(株)製）
［Ｄ］－５　“キュアダクト”（登録商標）Ｌ－０７Ｎ（酸性化合物としてホウ酸エステル化合物を５質量部含む組成物、四国化成工業(株)製）。
【００９０】
・熱可塑性樹脂［Ｅ］
［Ｅ］－１　”ビニレック“（登録商標）Ｋ（ポリビニルホルマール、ＪＮＣ(株)製）。
【００９１】
＜エポキシ樹脂組成物の作製方法＞
（１）硬化促進剤マスター、硬化剤マスターの作製方法
液状樹脂である［Ａ］－１（ｊＥＲ８２８）１０質量部（エポキシ樹脂［Ａ］１００質量部のうちの１０質量部）に対し、イミダゾール化合物［Ｃ］または硬化促進剤［Ｃ’］、および、酸性化合物［Ｄ］を含む場合は［Ｄ］を添加し、ニーダーを用いて室温で混練した。三本ロールを用いて混合物をロール間に２回通し、硬化促進剤マスターを作製した。硬化促進剤マスターにジシアンジアミド［Ｂ］を添加し、ニーダーを用いて室温で混練した後、三本ロールを用いてロール間に２回通し、硬化剤マスターを作製した。
【００９２】
（２）エポキシ樹脂組成物の作製方法
ニーダー中に、エポキシ樹脂［Ａ］のうち前記（１）で使用した［Ａ］－１（ｊＥＲ８２８）１０質量部を除くエポキシ樹脂［Ａ］９０質量部および熱可塑性樹脂［Ｅ］を投入し、混練しながら１５０℃まで昇温し、１５０℃において１時間混練することで、透明な粘調液を得た。粘調液を６０℃まで混練しながら降温させた後、前記（１）で作製した硬化剤マスターを配合し、６０℃において３０分間混練することにより、エポキシ樹脂組成物を得た。
【００９３】
各実施例および比較例の成分配合比について表１および２に示した。
【００９４】
＜樹脂組成物特性の評価方法＞
（１）Ｔ（１００）
エポキシ樹脂組成物３ｍｇをサンプルパンに量り取り、示差走査熱量分析計（Ｑ－２０００：ＴＡインスツルメント社製）を用い、３０℃から１００℃／分で１００℃まで昇温した後に３時間の等温測定を行った。昇温開始時刻から４２秒後を等温測定開始時刻とし、等温測定開始時刻から熱流量が発熱ピークトップに至るまでの時間を測定し、１００℃の等温測定時のピークトップまでの時間として取得した。測定は１つの水準あたり３サンプルずつ行い、その平均値を採用した。以後、本測定で得られた平均値をＴ（１００）と表記する。

【００９５】
（２）Ｔ（６０）
エポキシ樹脂組成物３ｍｇをサンプルパンに量り取り、示差走査熱量分析計（Ｑ－２０００：ＴＡインスツルメント社製）を用い、３０℃から１００℃／分で６０℃まで昇温した後に３０時間の等温測定を行った。昇温開始時刻から１８秒後を等温測定開始時刻とし、等温測定開始時刻から熱流量が発熱ピークトップに至るまでの時間を測定し、６０℃の等温測定時のピークトップまでの時間として取得した。測定は１つの水準あたり３サンプルずつ行い、その平均値を採用した。以後、本測定で得られた平均値をＴ（６０）と表記する。なお、３０時間たってもピークトップが現れなかった場合は、Ｔ（６０）の値は３０以上とした。
【００９６】
（３）イミダゾール環数に対するエポキシ基数の比の算出法
（ｉ）エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量の算出法
ｎ種類のエポキシ樹脂を併用し、エポキシ樹脂組成物の総質量部がＧであり、エポキシ当量がE_x（ｇ／ｅｑ）のエポキシ樹脂ＸがW_x質量部配合されている場合のエポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量は、以下の式（１）によって算出した。（ここで、ｘ＝１、２、３、・・・、ｎである）
【００９７】
【数４】

$$\text{エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量[g/eq]}=\frac{G}{\left\{\left(\frac{W_1}{E_1}\right)+\left(\frac{W_2}{E_2}\right)\cdots+\left(\frac{W_x}{E_x}\right)\cdots+\left(\frac{W_n}{E_n}\right)\right\}} \quad \cdots(1)$$

【００９８】
（ｉｉ）エポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量の算出法
イミダゾール環当量Ｉ［ｇ／ｅｑ］のイミダゾール化合物をW質量部配合した場合のエポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量は、以下の式（２）によって算出した。
【００９９】
【数５】

$$\text{エポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量[g/eq]}=\frac{G}{\left(\frac{W}{I}\right)} \quad \cdots(2)$$

【０１００】
（ｉｉｉ）エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比の算出法
エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比は、以下の式（３）によって上記（ｉ）、（ｉｉ）の値を用いて算出した。
【０１０１】
【数６】

$$\text{樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比}=\frac{\text{エポキシ樹脂組成物のイミダゾール環当量}}{\text{エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量}} \quad \cdots(3)$$

【０１０２】
（４）エポキシ樹脂に対するイミダゾールの溶解性の評価方法
エポキシ樹脂組成物中のジシアンジアミドは非溶解性の潜在性硬化剤であるので、ジシアンジアミドを除外したエポキシ樹脂組成物を作製し、イミダゾールの溶解性を確認した。具体的には、液状樹脂である［Ａ］－１（ｊＥＲ８２８）１０質量部（エポキシ樹脂［Ａ］１００質量部のうちの１０質量部）に対し、イミダゾール化合物［Ｃ］または硬化促進剤［Ｃ’］、および、酸性化合物［Ｄ］を含む場合は［Ｄ］を添加し、ニーダーを用い

て室温で混練した。混合物を三本ロールを用いロール間を２回通し、硬化促進剤マスターを作製した。ニーダー中に、エポキシ樹脂［Ａ］のうち先に使用した［Ａ］－１（ｊＥＲ８２８）１０質量部を除くエポキシ樹脂［Ａ］合計９０質量部および熱可塑性樹脂［Ｅ］を投入し、混練しながら１５０℃まで昇温し、１５０℃において１時間混練することで、透明な粘調液を得た。粘調液を６０℃まで混練しながら降温させた後、硬化促進剤マスターを配合し、６０℃において３０分間混練することにより得られたエポキシ樹脂組成物の性状を目視で確認した。

【０１０３】

得られたエポキシ樹脂組成物が透明であった場合を「溶解」として判定し、濁っている、ダマとなって残っている成分があるなど、不透明であった場合を「不溶」として判定した。

【０１０４】

＜樹脂硬化物の作製方法と評価方法＞

（１）樹脂硬化物の弾性率と撓み

エポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、２ｍｍ厚の“テフロン”（登録商標）製スペーサーにより厚み２ｍｍになるように設定したモールド中で、１３０℃の温度で９０分間硬化させ、厚さ２ｍｍの板状の樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物から、幅１０ｍｍ、長さ６０ｍｍの試験片を切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、スパンを３２ｍｍ、クロスヘッドスピードを１００ｍｍ／分とし、ＪＩＳ　Ｋ７１７１（１９９４）に従って３点曲げを実施し、弾性率および撓みを測定した。サンプル数ｎ＝５で測定した値の平均値を弾性率と撓みの値とした。

【０１０５】

＜プリプレグの作製方法と評価方法＞

（１）プリプレグの作製方法

上記＜エポキシ樹脂組成物の作製方法＞に従い作製したエポキシ樹脂組成物を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布し、目付が７４ｇ／ｍ２の樹脂フィルムを作製した。

【０１０６】

この樹脂フィルムをプリプレグ化装置にセットし、一方向に引き揃えたシート状にした炭素繊維“トレカ”（登録商標）Ｔ７００Ｓ（東レ（株）製、目付１５０ｇ／ｍ２）の両面から加熱加圧含浸し、樹脂含有率３３質量％のプリプレグを得た。

【０１０７】

（２）プリプレグの速硬化性の評価方法

プリプレグの速硬化性は、プリプレグを２０ｃｍ四方に切り取り、厚さ１５０μｍの“テフロン”（登録商標）シートで挟み込み、１５０℃でプレスした後に、取り出した時の取り扱い性によって判定した。取り扱い性は以下の基準で判定し、ＡおよびＢを合格とした。

Ａ：３分後に取り出した時にプリプレグが変形しなかった。

Ｂ：３分後に取り出した時はプリプレグが変形したが、５分後に取り出した時は変形しなかった。

Ｃ：硬化速度が不十分で５分後に取り出した場合にプリプレグが変形した。

【０１０８】

（３）プリプレグの保管安定性の評価方法

プリプレグの保管安定性は、プリプレグを１０ｃｍ四方に切り取り、室温で１００日放置した場合のガラス転移温度の増加量によって判定した。ガラス転移温度は、保管後のプリプレグ８ｍｇをサンプルパンに測り取り、示差走査熱量分析計（Ｑ－２０００：ＴＡインスツルメント社製）を用い、－５０℃から５０℃まで１０℃／分で昇温して測定した。得られた発熱カーブの変曲点の中点をＴｇとして取得した。

【０１０９】

＜炭素繊維複合材料（ＣＦＲＰ）の評価方法＞

（１）ＣＦＲＰの一方向積層板の作製方法

ＣＦＲＰの特性評価に用いる一方向積層板は、次の方法によって作製した。上記＜プリプレグの作製方法＞に従って作製した一方向プリプレグの繊維方向を揃え、１３ｐｌｙ積層した。積層したプリプレグをナイロンフィルムで隙間のないように覆い、これをオートクレーブ中で１３０℃、内圧０．３ＭＰａで２時間加熱加圧して硬化し、一方向積層板を作製した。

【０１１０】

（２）ＣＦＲＰの０°曲げ強度の評価方法

上記に従い作製した一方向積層板を、厚み２ｍｍ、幅１５ｍｍ、長さ１００ｍｍとなるように切り出した。インストロン万能試験機（インストロン社製）を用いＪＩＳ　Ｋ７０７４（１９８８）に従って３点曲げを実施した。スパンを８０ｍｍ、クロスヘッドスピードを５．０ｍｍ／分、厚子径１０ｍｍ、支点径４．０ｍｍで測定を行い、０°曲げ強度を測定した。サンプル数ｎ＝６で測定した値の平均値を０°曲げ強度の値とした。

【０１１１】

（３）ＣＦＲＰの９０°曲げ強度の測定方法

上記に従い作製した一方向積層板を、厚み２ｍｍ、幅１５ｍｍ、長さ６０ｍｍとなるように切り出した。インストロン万能試験機（インストロン社製）を用いＪＩＳ　Ｋ７０７４（１９８８）に従って３点曲げを実施した。スパンを４０ｍｍ、クロスヘッドスピードを１．０ｍｍ／分、厚子径１０ｍｍ、支点径４．０ｍｍで測定を行い、９０°曲げ強度を測定した。サンプル数ｎ＝６で測定した値の平均値を９０°曲げ強度の値とした。

【０１１２】

（実施例１）

[Ａ]エポキシ樹脂として“ｊＥＲ”（登録商標）８２８を４０質量部、“ｊＥＲ”（登録商標）１００７を３０質量部、ＨＰ７２００Ｈを３０質量部、硬化剤として[Ｂ]ジシアンジアミドに該当するＤＩＣＹ７を４．０質量部、および硬化促進剤として[Ｃ]イミダゾール化合物に該当する“キュアゾール”（登録商標）１Ｂ２ＭＺを２．２質量部、[Ｄ]酸性化合物としてｐ－ニトロ安息香酸を３．０質量部、[Ｅ]熱可塑樹脂として“ビニレック”（登録商標）Ｋを２．０質量部用い、上記＜エポキシ樹脂組成物の作製方法＞に従ってエポキシ樹脂組成物を作製した。

【０１１３】

このエポキシ樹脂組成物について、Ｔ（１００）およびＴ（６０）を測定したところ、Ｔ（１００）は２４分、Ｔ（６０）は３０時間以上であった。

【０１１４】

また、エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比は２６であった。また、イミダゾールはエポキシ樹脂に溶解していた。

【０１１５】

また、エポキシ樹脂組成物を＜樹脂硬化物の作製方法と評価方法＞に記載の方法で硬化して樹脂硬化物を作製し、同記載の３点曲げ試験を行った結果、弾性率は３．５ＧＰａ、撓みは７．３ｍｍと、樹脂硬化物の力学特性も良好であった。

【０１１６】

さらに、エポキシ樹脂組成物から、＜プリプレグの作製方法と評価方法＞に記載の方法でプリプレグを作製した。得られたプリプレグは十分なタック性・ドレープ性を有していた。得られたプリプレグに関し、＜プリプレグの作製方法と評価方法＞に記載の方法で速硬化性と保管安定性の評価を行ったところ、１５０℃において３分以内にプリプレグは変形しなくなる程度まで硬化し、また、２５℃において１００日間保管後にＴｇは増加しておらず、プリプレグは十分な速硬化性と保管安定性を有していた。

【０１１７】

＜炭素繊維複合材料（ＣＦＲＰ）の評価方法＞に記載の方法でプリプレグを積層・硬化して一方向積層板を作製し、３点曲げ試験を行った結果、０°曲げ強度は１４９８ＭＰａ、９０°曲げ強度は１１１ＭＰａと、ＣＦＲＰの力学特性も良好であった。　（実施例２～１０）

樹脂組成をそれぞれ表１に示したように変更した以外は、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物、およびプリプレグを作製した。得られたプリプレグは、実施例１と同様、いずれも十分なタック性・ドレープ性を示した。

【０１１８】

各実施例のエポキシ樹脂組成物に関して、Ｔ（１００）、Ｔ（６０）、エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比は表１に記載の通りであった。

【０１１９】

プリプレグの速硬化性と保管安定性について、実施例１と同様の評価を行った結果、全ての水準において十分な速硬化性と保管安定性を示した。

【０１２０】

また、樹脂硬化物の弾性率と撓みの値は、いずれも良好であり、ＣＦＲＰの力学特性も良好であった。。

【０１２１】

（比較例１）

硬化促進剤をＤＣＭＵ９９（３．０質量部）に変更し、酸性化合物を添加しなかった以外は、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。樹脂組成および評価結果は表２に示した。プリプレグの保管安定性および硬化物特性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物のＴ（１００）の値が４０分と２５分より長く、得られたプリプレグの速硬化性が不十分であった。

【０１２２】

（比較例２）

硬化促進剤を“Ｏｍｉｃｕｒｅ”（登録商標）２４（３．０質量部）に変更し、酸性化合物を添加しなかった以外は、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。樹脂組成および評価結果は表２に示した。プリプレグの速硬化性および樹脂硬化物特性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物のＴ（６０）の値が１０時間と１５時間未満であり、プリプレグの保管安定性は不十分であった。

【０１２３】

（比較例３）

ｐ－ニトロ安息香酸の部数を０．５質量部に変えた以外は実施例２と同じ組成で、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。樹脂組成および評価結果は表２に示した。プリプレグの速硬化性および硬化物特性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物のＴ（６０）の値が１３時間と１５時間未満であり、プリプレグの保管安定性は不十分であった。

【０１２４】

（比較例４）

Ｇ－８００９Ｌの部数を０．７質量部に、ｐ－ニトロ安息香酸の部数を１．０質量部に変えた以外は実施例４と同じ組成で、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。樹脂組成および評価結果は表２に示した。プリプレグの保管安定性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物のＴ（１００）の値が３８分と２５分より長く、得られたプリプレグの速硬化性が不十分であった。また、エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比が９３と９０より大きく、樹脂硬化物の弾性率と撓みのバランスが悪化した。また、ＣＦＲＰの９０°曲げ強度は８４ＭＰａと低いものであった。

【０１２５】

（比較例５）

“キュアダクト”（登録商標）Ｐ－０５０５の部数を４．５質量部に、“キュアダクト”（登録商標）Ｌ－０７Ｎの部数を３．０質量部に変えた以外は実施例８と同じ組成で、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。樹脂組成および評価結果は表２に示した。プリプレグの保管安定性および速硬化性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物中のイミダゾール環数に対するエポキシ基数の比が２１

と２５未満であり、得られた樹脂硬化物の弾性率と撓みのバランスが悪化した。また、ＣＦＲＰの９０°曲げ強度は８３ＭＰａと低いものであった。

【０１２６】

（比較例６）

硬化促進剤を“キュアゾール”（登録商標）２Ｅ４ＭＺ（１．２質量部）に変更し、酸性化合物を添加しなかった以外は、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。樹脂組成および評価結果は表２に示した。プリプレグの速硬化性および樹脂硬化物特性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物のＴ（６０）の値が４時間と１５時間未満であり、プリプレグの保管安定性は不十分であった。

【０１２７】

（比較例７）

樹脂組成をそれぞれ表２に示したように変更した以外は、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表２に示した。プリプレグの保管安定性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物のＴ（１００）の値が４０分と２５分より長く、得られたプリプレグの速硬化性が不十分であった。また、得られた樹脂硬化物の弾性率と撓みのバランスが悪化した。また、ＣＦＲＰの０°曲げ強度は１３８５ＭＰａと低いものであった。

【０１２８】

（比較例８）

樹脂組成をそれぞれ表２に示したように変更した以外は、実施例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表２に示した。プリプレグの保管安定性および速硬化性は良好であったが、エポキシ樹脂組成物の平均エポキシ当量が２３２ｇ／ｅｑと２５０ｇ／ｅｑ未満であり、得られた樹脂硬化物の弾性率と撓みのバランスが悪化した。また、ＣＦＲＰの０°曲げ強度は１４６８ＭＰａ、ＣＦＲＰの９０°曲げ強度は９９ＭＰａと低いものであった。

【０１２９】

【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	実施例10
樹脂組成［質量部］	エポキシ樹脂	[A]-1：jER®828	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		[A]-2：jER®1007	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		[A]-3：HP®7200H	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	ジシアンジアミド	[B]-1：DICY7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	硬化促進剤 イミダゾール化合物	[C]-1：キュアゾール® 1B2MZ	2.2									
		[C]-2：G-8009L		2.0	2.0							
		[C]-3：キュアダクト® P-0505				3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
		[C]-4：キュアゾール® 2PZ									1.8	1.8
	酸性化合物	[D]-1：*p*-ニトロ安息香酸	3.0	2.0		2.0						2.5
		[D]-2：安息香酸					2.0					
		[D]-3：*p*-メトキシ安息香酸						2.0				
		[D]-4：酢酸							2.0			
		[D]-5：キュアダクト® L-07N			3.0					3.0	3.5	
	性熱樹可脂塑	[E]-1：ビニレック® K	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
測定結果	樹脂組成物特性	[a]：T(100) [min]	24	23	22	24	23	22	21	20	25	25
		[b]：T(60) [hour]	30以上	21	30以上	21	20	16	15	30以上	30以上	30以上
		平均エポキシ当量[g/eq]	333	329	332	332	332	332	332	335	333	330
		イミダゾール環当量[g/eq]	8695	10699	10796	10361	10361	10361	10361	10454	8905	8825
		[c]：エポキシ基／イミダゾール環比	26	33	33	31	31	31	31	31	27	27
		エポキシ樹脂に対する硬化促進剤の溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	不溶
	樹脂特性硬化物	樹脂硬化物弾性率[GPa]	3.5	3.6	3.5	3.6	3.7	3.6	3.7	3.8	3.5	3.6
		樹脂硬化物撓み[mm]	7.3	6.8	8.1	7.2	6.5	6.5	6.2	7.4	6.3	6.1
	プリプレグ特性	速硬化性(プレス150℃加熱) A：3分以内，B：5分以内，C：5分より長い	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
		保管安定性(25℃/100d 後のT_g増加量[℃])	0	2	0	3	5	7	9	1	0	1
	CFRP特性	0°曲げ強度[MPa]	1498	1530	1489	1521	1559	1530	1568	1603	1504	1518
		90°曲げ強度[MPa]	111	110	114	115	109	110	106	117	111	106

【０１３０】

【表２】

【表2】

			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
樹脂組成［質量部］	エポキシ樹脂	[A]-1：jER®828	40	40	40	40	40	40	30	70
		[A]-2：jER®1007	30	30	30	30	30	30	70	
		[A]-3：HP®7200H	30	30	30	30	30	30		30
	ジシアンジアミド	[B]-1：DICY7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.3	4.0
	硬化促進剤 イミダゾール化合物	[C]-2：G-8009L			2.0	0.7				
		[C]-3：キュアダクト®P-0505					4.5		1.0	3.0
		[C]-4：キュアゾール®2PZ								
		[C]-5：キュアゾール®2E4MZ						1.2		
		[C']-1：DCMU99	3.0							
		[C']-2：Omicure®24		3.0						
	化酸合物	[D]-1：p-ニトロ安息香酸			0.5	1.0			2.0	2.0
		[D]-5：キュアダクト®L-07N					3.0			
	性熱樹可脂塑	[E]-1：ビニレック®K	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
測定結果	樹脂組成物特性	[a]：T(100) [min]	40	22	22	38	18	17	40	22
		[b]：T(60) [hour]	20	10	13	30以上	15	4	20	19
		平均エポキシ当量[g/eq]	326	326	325	322	339	321	553	232
		イミダゾール環当量[g/eq]	0	0	10553	29929	7063	9828	30052	10361
		[c]：エポキシ基／イミダゾール環比	0	0	33	93	21	31	54	45
		エポキシ樹脂に対する硬化促進剤の溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
	樹脂硬化物特性	樹脂硬化物弾性率[GPa]	3.5	3.5	3.6	3.8	3.7	3.7	3.2	3.4
		樹脂硬化物撓み[mm]	8.3	7.2	6.2	4.9	4.0	6.0	12.0	5.6
	プリプレグ特性	速硬化性(プレス150℃加熱) A:3分以内, B:5分以内, C:5分より長い	C	A	A	C	A	A	C	A
		保管安定性(25℃/100d 後のT_g増加量[℃])	5	13	11	0	7	25	5	5
	CFRP特性	0°曲げ強度[MPa]	1489	1502	1529	1585	1554	1571	1385	1468
		90°曲げ強度[MPa]	114	110	104	84	83	101	101	99

【産業上の利用可能性】

【０１３１】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、保管安定性および速硬化性を高いレベルで両立し、硬化したときの力学特性にも優れるため、繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として好適に用いられる。また、本発明のプリプレグおよび繊維強化複合材料は、スポーツ用途、一般産業用途および航空宇宙用途に好ましく用いられる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１０－２６５３７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５７４９８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５４３０１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２６７３２０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ５９／００－５９／７２
Ｃ０８Ｌ ６３／００－６３／１０
Ｃ０８Ｋ ３／００－１３／０８
Ｃ０８Ｊ ５／２４