

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4857587号  
(P4857587)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 5/24 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C F C

C O 8 G 59/38 (2006.01)

C O 8 G 59/38

C O 8 G 59/50 (2006.01)

C O 8 G 59/50

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 A

C O 8 K 5/42 (2006.01)

C O 8 K 5/42

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-115795 (P2005-115795)  
 (22) 出願日 平成17年4月13日(2005.4.13)  
 (65) 公開番号 特開2006-291092 (P2006-291092A)  
 (43) 公開日 平成18年10月26日(2006.10.26)  
 審査請求日 平成20年3月26日(2008.3.26)

(73) 特許権者 000006714  
 横浜ゴム株式会社  
 東京都港区新橋5丁目36番11号  
 (74) 代理人 100066865  
 弁理士 小川 信一  
 (74) 代理人 100066854  
 弁理士 野口 賢照  
 (74) 代理人 100066885  
 弁理士 斎下 和彦  
 (72) 発明者 高坂 崇  
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
 式会社 平塚製造所内  
 (72) 発明者 伊藤 友裕  
 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
 式会社 平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂(A)およびN,N',O'-トリグリシジルジアミノフェノール樹脂(B)を含み、その合計量60~95重量%と、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを93重量%以上含有するビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)5~40重量%とから構成されるエポキシ樹脂成分100重量部に対して、熱可塑性樹脂(D)を15~45重量部、硬化剤(E)を25~50重量部配合してなる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)が、未硬化時の温度25における液状態の粘度が4000~7000mPa・sである請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

前記熱可塑性樹脂(D)が、ポリエーテルスルホン樹脂である請求項1または2に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

前記硬化剤(E)が、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンおよび/または4,4'-ジアミノジフェニルスルホンである請求項1~3のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を使用する炭素繊維プリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、耐熱性および靱性に優れた炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料用のマトリックス樹脂として広く使用されている。特に、炭素繊維を強化基材とする炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、比強度、比弾性率が高いことから、その特徴を生かして民間航空機において機体を軽量化するための構造材料として使用されている。このCFRPのマトリックス樹脂には、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多官能性グリシジルアミンを主成分とするエポキシ樹脂と、ジアミノジフェニルスルホン硬化剤とするエポキシ樹脂組成物を用いる例が多い。

【0003】

しかし多官能性グリシジルアミン型エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂組成物を硬化した樹脂硬化物は、弾性率および耐熱性は高い特徴を有するが、伸びが低くて硬く、脆いという問題があった。一般にエポキシ樹脂組成は、耐熱性が優れたものは靱性が低く、逆に靱性の高いものは耐熱性が劣るという傾向にあるため、耐熱性と靱性の両特性を同時に備えたエポキシ樹脂組成を見出すことは難しい状況にある。

【0004】

特許文献 1 は、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等の多官能のエポキシ樹脂に、1 ~ 2 官能のエポキシ樹脂や熱可塑性樹脂を加え、靱性と剛性とのバランス改善を提案している。しかし、一般に低官能基のエポキシ樹脂を添加した場合、樹脂硬化物の耐熱性が大きく低下してしまうため、耐熱性と靱性を両立させる課題は達成できていない。

【特許文献 1】特開 2004 - 277481 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として、耐熱性および靱性を高いレベルで両立する繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成する本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂（A）およびN,N,O-トリグリシジルアミノフェノール樹脂（B）を含み、その合計量 60 ~ 95 重量%と、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルを 93 重量%以上含有するビスフェノール A 型エポキシ樹脂（C）5 ~ 40 重量%とから構成されるエポキシ樹脂成分 100 重量部に対して、熱可塑性樹脂（D）を 15 ~ 45 重量部、硬化剤（E）を 25 ~ 50 重量部配合してなる繊維強化用エポキシ樹脂組成物である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、高い耐熱性を有する多官能性グリシジルアミン型エポキシ樹脂を主成分として、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルを 93 重量%以上含有するビスフェノール A 型エポキシ樹脂および靱性を有する熱可塑性樹脂を組み合わせることによって、耐熱性および靱性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物において、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂(A)およびN,N,O-トリグリシジルアミノフェノール樹脂(B)は、多官能性グリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂組成物の耐熱性および剛性を向上させる役割を果たすものである。

## 【0009】

本発明の樹脂組成物において、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂(A)およびN,N,O-トリグリシジルアミノフェノール樹脂(B)を含み、その合計量は、60～95重量%、好ましくは65～90重量%、より好ましくは70～80重量%である。(A)および(B)成分の合計量が、上記範囲未満であると樹脂硬化物の耐熱性が損なわれる虞があり、上記範囲を超えると樹脂硬化物の伸びや耐湿性に劣る虞や曲げ強度等が低下する傾向があり、好ましくない。

10

## 【0010】

本発明において、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂(A)とN,N,O-トリグリシジルアミノフェノール樹脂(B)の重量比[(B)/(A)]は、好ましくは1/7～3/4、より好ましくは1/8～1/1である。(A)/(B)成分の重量比[(B)/(A)]が、上記範囲未満であると樹脂硬化物の柔軟性が低下する傾向があり、上記範囲を超えると樹脂硬化物の耐熱性が低下する傾向があり、好ましくない。

20

## 【0011】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを93重量%以上の含有するものである。このビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)は、分子蒸留されたビスフェノールAジグリシジルエーテルであり、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの含有量が、93重量%以上、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)におけるビスフェノールAジグリシジルエーテルの含有量が、上記未満であると、樹脂硬化物の耐熱性およびガラス転移温度が低下してしまうため、好ましくない。

## 【0012】

本発明の樹脂組成物に使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)は、常温で液状であるが、温度変化等の外部環境変化を受けることにより結晶が発生する結晶性を示すものである。通常、分子量が高いビスフェノールA型エポキシ樹脂は、常温で非晶質の固体となるが、熔融粘度が高く、耐湿性も低いため繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に使用することはできない。本発明のビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)は、これと異なり、繰返し度nが0であるビスフェノールAジグリシジルエーテル分子が、好ましくは93重量%以上、より好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上のビスフェノールAジグリシジルエーテルからなるものであり、高純度であるために常温で結晶性を示すものである。さらに、本発明のビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)は、エポキシ当量が、好ましくは170～180g/eq、より好ましくは170～175g/eqである。

30

40

## 【0013】

本発明において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)は、未硬化時の温度25℃における液状態の粘度が、好ましくは4000～7000mPa・s、より好ましくは4000～5000mPa・sである。ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)の粘度が、上記範囲外であると、樹脂硬化物の耐熱性およびガラス転移温度が低下してしまうこと、及びプリプレグにおけるタック性やドレープ性等の作業性が低下する傾向があり、好ましくない。なお、温度25℃における粘度は、BH型回転粘度計を用いた粘度測定値であり、具体的には、エポキシ樹脂の入った缶を温度25℃の恒温槽に入れ、BH型回転粘度計の負荷が安定した目盛りをもって、測定値とした値である。

## 【0014】

50

本発明に使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)としては、YD-8125(東都化成社製)、エピコート825(ジャパンエポキシレジン社製)、MY790-1(ハンツマン・アドバンス・マテリアルズ社製)等を挙げることができる。

【0015】

本発明の樹脂組成物において、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)の配合量は、5～40重量%、好ましくは10～35重量%、より好ましくは20～30重量%である。ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C)の配合量が、上記範囲未満であると樹脂硬化物の伸びおよび靱性低下する虞があり、上記範囲を超えると樹脂硬化物の耐熱性および剛性が低下する虞があり、好ましくない。

【0016】

本発明の樹脂組成物において、上記(A)～(C)のエポキシ樹脂から構成されるエポキシ樹脂成分の合計は、100重量%であり、熱可塑性樹脂(D)および硬化剤(E)は、(A)～(C)のエポキシ樹脂成分100重量部に対して、それぞれの配合量を重量規定するものである。

【0017】

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(D)を配合するものであり、エポキシ樹脂との相溶性があるか、親和性がある熱可塑性樹脂を配合することが好ましく、具体的には、ポリエーテルスルホン樹脂(PES)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリールエーテル、ポリアリールスルホン、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフェニレンエーテル等が、好ましく挙げられ、とりわけポリエーテルスルホン樹脂(PES)が、樹脂硬化物の耐熱性を高いレベルで維持しながら、靱性および伸び等の物性を向上させることができるため、好ましい。

【0018】

本発明の樹脂組成物において、熱可塑性樹脂(D)の配合量は、上記(A)～(C)のエポキシ樹脂成分100重量部に対して、15～45重量部、好ましくは18～40重量部、より好ましくは21重量部以上35重量部未満である。熱可塑性樹脂(D)の配合量が、上記範囲未満であると樹脂硬化物の靱性を改良する十分な効果が得られない傾向があり、45重量部を超えるとブリブregにおけるタック性やドレープ性等の作業性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0019】

本発明において、硬化剤(E)は、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物であれば、特に限定されるものではないが、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン等が好ましく挙げられる。とりわけ樹脂硬化物の耐熱性向上の観点からジアミノジフェニルスルホンを使用することが好ましい。具体的には、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)および/または4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)が好ましい。硬化剤(E)は、3,3'-DDSおよび4,4'-DDSのいずれか一方を使用してもよいし、両者をともに使用してもよい。

【0020】

本発明の樹脂組成物において、硬化剤(E)の配合量は、上記(A)～(C)エポキシ樹脂成分100重量部に対して、25～50重量部、好ましくは27～43重量部、より好ましくは30～40重量部である。硬化剤(E)の配合量が、上記範囲未満であると樹脂硬化物の十分な耐熱性を得ることができない虞があり、上記範囲を超えるとエポキシ樹脂の架橋点数は増加するが、架橋密度が低下して、樹脂硬化物の剛性および耐熱性が低下する傾向があり、好ましくない。

【0021】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、上記(A)～(E)成分を必須とするものであるが、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて上記(A)～(E)成分以外の公知の硬化剤、熱硬化性樹脂、充填剤、安定剤、難燃剤、顔料等の各種添加剤を含有させてもよい。

【0022】

本発明のプリプレグは、強化繊維基材に本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸させることによって得られる。強化繊維基材は、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等を好ましく挙げることができる。これらの強化繊維のうち、炭素繊維をプリプレグに使用することが、特に好ましい。

【0023】

プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の割合は、好ましくは30～50質量%、より好ましくは32～42質量%である。エポキシ樹脂組成物の割合がこの範囲であれば、プリプレグを熱硬化させて得られる炭素繊維強化複合材料の耐熱性、機械的強度及び靱性を高いレベルで両立することができる。

【0024】

本発明のプリプレグを製造する方法は、本発明のエポキシ樹脂組成物を離型紙の上に薄いフィルム状に塗布したいわゆる樹脂フィルムを、強化繊維基材の上下に配置し、加熱及び加圧することでエポキシ樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させるホットメルト法を、好ましく挙げることができる。

【0025】

本発明のプリプレグを通常のオートクレーブ成形またはホットプレス成形等の熱硬化成形することにより、繊維強化複合材料を製造することができる。このようにして得られた繊維強化複合材料は、耐熱性および機械的強度と、靱性とを高いレベルで両立する優れた特性を有するものである。

【実施例】

【0026】

以下、実施例によって本発明をさらに説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】

実施例および比較例中に示される一方向プリプレグ、繊維強化成形板の作製方法、およびガラス転移温度の測定方法、90°引張強度、90°引張ひずみ、層間せん断強度の測定方法は、次のとおりである。

【0028】

〔一方向プリプレグの作製方法〕

エポキシ樹脂組成物を用いて離型紙上に樹脂フィルムを形成し、このフィルムを一方向配列炭素繊維(東邦テナックス社製UT-500)に、樹脂含有量が34重量%となるように加熱加圧して転写し、樹脂目付190g/m<sup>2</sup>の一方向プリプレグを得た。

【0029】

〔繊維強化成形板の作製方法〕

得られた一方向プリプレグを[0°]の方向に10枚積層し、この積層物に真空パックを適用してオートクレーブ内で、温度180℃で2時間加熱し、硬化させて成形板を作製した。この間、オートクレーブ内を圧空で0.32MPaに加圧した。

【0030】

〔ガラス転移温度〕

エポキシ樹脂組成物をプログラムオープンにて、温度180℃で2時間硬化し、その硬化物を加工して、3mm×3mm×2mm厚の寸法の試験片を2つ作製した。

【0031】

1つの試験片は、作製直後に、熱機械分析装置(TMA装置)により、昇温速度10/分の条件でガラス転移温度を測定し、得られた値をT<sub>g</sub>(常温)とした。

【0032】

他方の試験片は、温度 80 の温水に 3 日間浸漬した後に、熱機械分析装置 (TMA 装置) により、昇温速度 10 / 分の条件でガラス転移温度を測定し、得られた値を T<sub>g</sub> (80 温水) とした。

#### 【0033】

〔90°引張強度および90°引張ひずみ〕

得られた成形板を、所定の寸法に加工して、EN - 2597 に準拠して、90°引張強度および90°引張ひずみを測定した。

#### 【0034】

〔層間せん断強度〕

得られた成形板を、所定の寸法に加工して、EN - 2563 に準拠して、層間せん断強度を測定した。

10

#### 【0035】

実施例 1 ~ 3 および比較例 1、2 において、以下に示す原材料を使用した。

- ・ N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂 (A)
- 樹脂 A - 1 : N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製 MY - 721)
- ・ N, N, O - トリグリシジルアミノフェノール樹脂 (B)
- 樹脂 B - 1 : N, N, O - トリグリシジル - P - アミノフェノール樹脂 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製 MY - 0510)
- ・ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (C)
- 樹脂 C - 1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (常温結晶型、東都化成社製 YD - 8125)、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルの含有量 98 重量%以上、温度 25 における液化した粘度が 4000 ~ 5000 mPa・s、エポキシ当量が 170 ~ 175 g / eq である。
- 樹脂 C - 2 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (常温液状型、東都化成社製 YD - 128) 温度 25 における粘度が 12000 ~ 15000 mPa・s
- ・ 熱可塑性樹脂 (D)
- 樹脂 D - 1 : ポリエーテルスルホン樹脂 (住友化学社製 スミカエクセル PES5003P)
- ・ 硬化剤 (E)
- 硬化剤 E - 1 : 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン (小西化学工業社製 3, 3' - DAS)
- 硬化剤 E - 2 : 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン (和歌山精化社製 セイカキューアース)

20

30

#### 【0036】

実施例 1 ~ 3

表 1 に示す配合のエポキシ樹脂 (A) ~ (C) の全量を、温度 125 に設定したプラネタリミキサを用いて、均一な溶液になるまで攪拌・混合した。次に熱可塑性樹脂 (D) 29 重量部を、この溶液に加え、樹脂 (D) の粉体が均一に溶解するまで攪拌・混合した。その後、このプラネタリミキサの温度を 95 に設定し、樹脂温度が均一になったところで、硬化剤 (E) を投入して、攪拌・混合してエポキシ樹脂組成物を調整した。

40

#### 【0037】

なお (A) ~ (C) のエポキシ樹脂成分の単位は、重量%であり、これらの合計は、100 重量%である。(D) および (E) 成分の配合は、(A) ~ (C) のエポキシ樹脂成分 100 重量部に対する重量部により表した。

#### 【0038】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いてプリプレグおよび繊維強化成形板を作成した。さらに、前記の方法でガラス転移温度、90°引張強度、90°引張ひずみおよび層間せん断強度を測定した。その測定結果を表 1 に示す。

#### 【0039】

50

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
樹脂A-1 重量%	65	65	65	65	65
樹脂B-1 重量%	10	25	25	35	10
樹脂C-1 重量%	25	10	10		
樹脂C-2 重量%					25
樹脂D-1 重量部	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0
硬化剤E-1 重量部	34.8	37.4		39.5	34.2
硬化剤E-2 重量部			37.4		
Tg(常温) °C	200	206	193	208	192
Tg(80°C温水) °C	149	154	145	148	140
90° 引張強度 MPa	98	95	100	88	96
90° 引張ひずみ -	12400	12100	14600	10600	12400
層間せん断強度 MPa	116	114	112	125	110
特性評価結果					

## 【0040】

## 比較例 1、2

エポキシ樹脂組成物の組成を表 1 のように変更したことを除き、実施例と同様にエポキシ樹脂組成物を調製して、各種評価を行った。その測定結果を表 1 に示す。

## 【0041】

本発明のエポキシ樹脂組成物（実施例 1）は、従来のビスフェノール A 型エポキシ樹脂（樹脂 C - 2）を配合した樹脂組成物（比較例 2）と比べると、耐熱性の指標であるガラス転移温度の低下が軽減され耐熱性が高いことが認められる。また、この樹脂組成物を一方向炭素繊維織物に加熱含浸させたプリプレグとし、これの硬化物の物性を測定した結果、耐熱性、伸度が良好で、かつ十分な機械特性を有していることが確認された。

## 【0042】

本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグのマトリックス樹脂として使用した場合、耐熱性と伸度のバランスがとれた良好な CFRP 特性を得ることができる。さらに、本発明のプリプレグは、作業性にも優れ、その実用的価値が高いことが確認された。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩田 充宏

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特開昭62-057417(JP,A)

特開2002-249641(JP,A)

特開2003-238657(JP,A)

特開平7-149927(JP,A)

特開2006-291095(JP,A)

特開2005-349826(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/24

C08G 59

C08L 63、81

C08K