

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年5月6日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/067736 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074190
- (22) 国際出願日: 2015年8月27日(27.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-219935 2014年10月29日(29.10.2014) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 布施綾子(FUSE, Ayako); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 富岡伸之(TOMIOKA, Nobuyuki); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 上野静恵(UENO, Shizue); 〒7913193 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 Ehime (JP). 荒井信之(ARAI, Nobuyuki); 〒7913193 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 Ehime (JP). 本田史郎(HONDA, Shirou); 〒4558502 愛

知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2016/067736 A1

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED RESIN, PREPREG AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition with improved heat resistance and resin elongation. Further provided is a fiber-reinforced composite material which uses the epoxy resin composition and thereby excels in compression strength in high-temperature environments and interlaminar toughness. The epoxy resin composition comprises the constituents [A], [B] and [C]. 8-40 mass% of [B] is contained in the epoxy resin composition. The number of moles of active hydrogen contained in [C] is 1.05-2.0 times the number of moles of epoxy groups contained in the entire epoxy resin composition. In a cured resin formed by curing the epoxy resin composition and having a degree of curing of at least 90% obtained by DSC (differential scanning calorimetry), [A], [B] and [C] form a monolayer structure, or a phase separation structure of less than 500 nm. The rubber state modulus of elasticity Y (MPa) and glass transition temperature X (°C) obtained by DMA (dynamic mechanical analysis) of the cured resin satisfy formula (1). [A] Amine-type epoxy resin [B] Thermoplastic resin [C] Aromatic resin $0.19X/°C - 31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/°C - 27 \dots (1)$

(57) 要約: 樹脂伸度と耐熱性を向上させたエポキシ樹脂組成物を提供すること。さらには、かかるエポキシ樹脂組成物を用いることで、層間靱性と高温環境下の圧縮強度に優れた繊維強化複合材料を提供する。次の構成要素 [A]、[B]、[C] を有してなるエポキシ樹脂組成物であって、[B] がエポキシ樹脂組成物中に8~40質量%含まれ、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05~2.0倍であり、エポキシ樹脂組成物を硬化してなるDSC (示差走査熱量分析) により得られる硬化度が90%以上の硬化物において [A]、[B]、[C] が単一相構造、または500nm未満の相分離構造を形成し、かつその硬化物のDMA (動的機械分析) により得られるガラス転移温度X (°C) とゴム状態弾性率Y (MPa) が下記式(1)を満たすエポキシ樹脂組成物である。[A] アミン型エポキシ樹脂 [B] 熱可塑性樹脂 [C] 芳香族アミン $0.19X/°C - 31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/°C - 27 \dots (1)$

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物、プリプレグおよび繊維強化複合材料 技術分野

[0001] 本発明は、航空宇宙用途に適した繊維強化複合材料、これを得るための樹脂硬化物、プリプレグ、さらにはそのマトリックス樹脂として好適に用いられるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、炭素繊維やアラミド繊維などの強化繊維を用いた繊維強化複合材料は、その高い比強度・比弾性率を利用して、航空機や自動車の構造材料や、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣り竿などのスポーツ用途・一般産業用途などに利用されてきた。繊維強化複合材料の製造方法としては、強化繊維に未硬化のマトリックス樹脂が含浸されたシート状中間材料であるプリプレグを用い、それを複数枚積層した後、加熱硬化させる方法や、モールド中に配置した強化繊維に液状の樹脂を流し込こんだ後、樹脂を加熱硬化させるレジソ・トランスファー・モルディング法などが用いられている。

[0003] これらの製造方法のうち、プリプレグを用いる方法は、強化繊維の配向を厳密に制御でき、また積層構成の設計自由度が高いことから、高性能な繊維強化複合材料を得やすい利点がある。このプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、耐熱性や生産性の観点から、主に熱硬化性樹脂が用いられ、中でも樹脂と強化繊維との接着性や寸法安定性、および得られる複合材料の強度や剛性といった力学特性の観点からエポキシ樹脂が好適に用いられる。

[0004] その中で、強度特性および耐久安定性の求められる航空宇宙用途向け繊維強化複合材料には、その強化繊維のマトリックス樹脂として、エポキシ当量が小さく架橋密度の高い硬化物が得られるアミン型エポキシ樹脂が好適に用いられてきた。これにより、高弾性率であり、かつ耐熱性の高い樹脂設計が

可能となる一方、変形能力が小さく韌性の低い樹脂硬化物となる傾向があった。

[0005] アミン型エポキシ樹脂の韌性の低さを改善するために、韌性に優れる熱可塑性樹脂を配合し、エポキシ樹脂と相分離構造を形成させる方法などが試されてきた。しかし、これらの方法では、弾性率あるいは耐熱性の低下や、増粘によるプロセス性の悪化、ボイド発生等の品位低下を招きやすいという問題があった。

[0006] そこで、樹脂組成物の増粘を抑えるために、数平均分子量の低いポリスルホンを配合することで韌性を付与した樹脂設計が開発されてきた（特許文献1）。具体的には、数平均分子量が3000～5100のポリスルホンをエポキシ樹脂組成物中に20～50質量%と大量に配合することで、優れた韌性向上効果があることが開示されている。

[0007] また、4員環以上の環構造を2つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂を用いることで、耐熱性と弾性率が向上することが開示されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭61-228016号公報

特許文献2：国際公開第2010/109929号

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の方法では、航空宇宙用途向け繊維強化複合材料に求められる特性に対して、耐熱性と樹脂伸度が不十分であった。

[0010] また、特許文献2の方法では、樹脂硬化物の伸度、および繊維強化複合材料とした時の層間韌性が不十分となる場合があった。

[0011] このように、伸度、耐熱性、韌性、弾性率を満足させるエポキシ樹脂組成物は開発困難であった。

[0012] そこで、本発明の目的は、樹脂伸度と耐熱性を向上させたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。さらには、かかるエポキシ樹脂組成物を用いることで、層間靱性と高温環境下の圧縮強度に優れた繊維強化複合材料を提供することにある。

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検討した結果、下記構成から成るエポキシ樹脂組成物を見だし、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] 次の構成要素 [A]、[B]、[C] を有してなるエポキシ樹脂組成物であって、[B] がエポキシ樹脂組成物中に 8～40 質量%含まれ、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の 1.05～2.0 倍であり、エポキシ樹脂組成物を硬化してなる DSC（示差走査熱量分析）により得られる硬化度が 90%以上の硬化物において [A]、[B]、[C] が単一相構造、または 500 nm 未満の相分離構造を形成し、かつその硬化物の DMA（動的機械分析）により得られるガラス転移温度 X（℃）とゴム状態弾性率 Y（MPa）が下記式（1）を満たすエポキシ樹脂組成物。

[A] アミン型エポキシ樹脂

[B] 熱可塑性樹脂

[C] 芳香族アミン

$$0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (1)$$

さらに、本発明においては、前記エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる樹脂硬化物とすること、前記エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてプリプレグとすること、前記樹脂硬化物と強化繊維を含む繊維強化複合材料とすること、さらには、かかるプリプレグを硬化させて繊維強化複合材料とすることができる。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、樹脂伸度と耐熱性を向上させたエポキシ樹脂組成物が得られる。さらには、かかるエポキシ樹脂組成物を用いることで、層間靱性と高温環境下の圧縮強度に優れた繊維強化複合材料が得られる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物、プリプレグおよび繊維強化複合材料について詳細に説明する。

[0017] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、アミン型エポキシ樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] を含み、[B] がエポキシ樹脂組成物中に 8～40 質量%含まれ、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の 1.05～2.0 倍であり、エポキシ樹脂組成物を硬化してなる DSC (示差走査熱量分析) により得られる硬化度が 90%以上の硬化物において [A]、[B]、[C] が単一相構造、または 500 nm 未満の相分離構造を形成し、かつその硬化物の DMA (動的機械分析) により得られるガラス転移温度 X (°C) とゴム状態弾性率 Y (MPa) が下記式 (1) を満たすものである。

[0018] $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27 \quad \dots$
・ (1)。

[0019] 本発明において、エポキシ樹脂組成物を硬化してなる DSC 硬化度が 90%以上の硬化物とは、DSC (示差走査熱量分析) により得られる、かかるエポキシ樹脂組成物の総発熱量 Q_T と、かかる硬化物の残存発熱量 Q_R から下記の式で算出される硬化度が 90%以上である硬化物を指す。

[0020] 硬化度 (%) = (Q_T - Q_R) / Q_T × 100

本発明において、式 (1) における X や Y は、本発明のエポキシ樹脂組成物を、DSC により得られる硬化度が 90%以上となる温度条件で加熱硬化し得られた硬化物について、DMA (動的機械分析) の昇温測定を実施し得られる貯蔵弾性率と温度の散布図より算出されるものである。ガラス転移温度は、上記散布図において、ガラス領域に引いた接線と、ガラス転移領域に引いた接線との交点における温度である。また、ゴム状態弾性率はかかるガ

ラス転移温度を50℃上回る温度における貯蔵弾性率である。

[0021] 本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料は、エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度とゴム状態弾性率が $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/^\circ\text{C}-27$ の関係を満たし、好ましくは $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/^\circ\text{C}-28$ である。ガラス転移温度とゴム状態弾性率がこの範囲を満たすことで、耐熱性と伸度を両立することができる。

[0022] エポキシ樹脂組成物のゴム状態弾性率が $0.19X/^\circ\text{C}-27$ より高いと、ゴム状態弾性率が高くなるために塑性変形能力が低下し、繊維強化複合材料の層間靱性が低くなる。また、 $0.19X/^\circ\text{C}-31.5$ より低いと、ゴム状態弾性率が低くなるためにエポキシ樹脂硬化物の弾性率が得られず、繊維強化複合材料とした場合に高温下の圧縮強度が不足する場合がある。

[0023] 本発明で用いられるアミン型エポキシ樹脂[A]としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、テトラグリシジルキシリレンジアミン、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、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、またはこれらのハロゲン置換体、アルキル置換体、水添体などが挙げられる。中でも、弾性率と耐熱性を付与できることから、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、またはこれらのハロゲン置換体、アルキル置換体、水添体が好ましい。

[0024] テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434（住友化学工業（株）製）、YH434L（新日鐵住金化学（株）製）、“jER（登録商標）” 604（三菱化学（株）製）、“アラルダイド（登録商標）” MY720、“アラルダイド（登録商標）” MY721、“アラルダイド（登録商標）” MY9512、“アラルダイド（登録商標）” MY9663（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）などが挙げられる。

- [0025] テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホンの市販品としては、T G 3 D A S（三井化学ファイン（株）製）などが挙げられる。
- [0026] テトラグリシジルキシリレンジアミンおよびその水素添加品の市販品としては、“T E T R A D（登録商標）” - X、“T E T R A D（登録商標）” - C（以上、三菱ガス化学（株）製）などが挙げられる。
- [0027] トリグリシジルアミノフェノール又はトリグリシジルアミノクレゾールの市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 1 0 0、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 1 2 0（以上、住友化学工業（株）製）、“アラルガイド（登録商標）” M Y 0 5 0 0、“アラルガイド（登録商標）” M Y 0 5 1 0、“アラルガイド（登録商標）” M Y 0 6 0 0（以上、ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製）、“j E R（登録商標）” 6 3 0（三菱化学（株）製）などが挙げられる。
- [0028] ジグリシジルアニリンの市販品としては、G A N（日本化薬（株）製）、P × G A N（東レ・ファインケミカル（株）製）などが挙げられる。
- [0029] ジグリシジルトルイジンの市販品としては、G O T（日本化薬（株）製）などが挙げられる。
- [0030] 本発明において、エポキシ樹脂の総量 1 0 0 質量部中にアミン型エポキシ樹脂 [A] が 5 0 ~ 1 0 0 質量部含まれることが好ましく、より好ましくは 7 0 ~ 1 0 0 質量部の範囲である。アミン型エポキシ樹脂が、配合したエポキシ樹脂総量 1 0 0 質量部に対して 5 0 質量部未満であると、耐熱性と弾性率が不足したエポキシ樹脂組成物となる場合がある。さらに、繊維強化複合材料としたときに圧縮強度が低下することがある。
- [0031] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、アミン型エポキシ樹脂 [A] は 2 官能アミン型エポキシ樹脂と 3 官能以上のアミン型エポキシ樹脂を含むものが好ましい。2 官能アミン型エポキシ樹脂を含むことで架橋点間距離が延長され、伸度が向上する。さらに、3 官能以上のアミン型エポキシ樹脂を配合することで、耐熱性と弾性率が向上し、バランスのとれた樹脂組成となる。
- [0032] また、本発明の効果を損なわない範囲において、エポキシ樹脂として、ア

ミン型エポキシ樹脂 [A] 以外に他のエポキシ樹脂成分を含んでいても構わない。これらは1種類だけでなく、複数種組み合わせて添加しても良い。具体的には、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、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ウレタンおよびイソシアネート変性エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、及び、ビスフェノール型エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAD型、もしくはこれらビスフェノールのハロゲン、アルキル置換体、水添体等が用いられる。かかるエポキシ樹脂の具体例として以下のものが挙げられる。

[0033] フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R (登録商標)” 152、“j E R (登録商標)” 154 (以上、三菱化学(株)製)、“エピクロン(登録商標)” N-740、“エピクロン(登録商標)” N-770、“エピクロン(登録商標)” N-775 (以上、DIC(株)製)などが挙げられる。

[0034] クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン(登録商標)” N-660、“エピクロン(登録商標)” N-665、“エピクロン(登録商標)” N-670、“エピクロン(登録商標)” N-673、“エピクロン(登録商標)” N-695 (以上、DIC(株)製)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S (以上、日本化薬(株)製)などが挙げられる。

[0035] レゾルシノール型エポキシ樹脂の具体例としては、“デナコール(登録商標)” EX-201 (ナガセケムテックス(株)製)などが挙げられる。

[0036] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン(登録商標)” HP7200、“エピクロン(登録商標)” HP7200L、“エピクロン(登録商標)” HP7200H (以上、DIC(株)製)、T a c t i x 5 5 8 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアル社製)、XD-1000-1L、XD-1000-2L (以上、日本化薬(株)製)などが

挙げられる。

- [0037] ウレタンおよびイソシアネート変性エポキシ樹脂の市販品としては、オキサゾリドン環を有するAER4152（旭化成イーマテリアルズ（株）製）やACR1348（旭電化（株）製）などが挙げられる。
- [0038] ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、“jER（登録商標）” YX4000H、“jER（登録商標）” YX4000、“jER（登録商標）” YL6616（以上、三菱化学（株）製）、NC-3000（日本化薬（株）製）などが挙げられる。
- [0039] フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、ESF300（新日鐵住金化学（株）製）、“オンコート（登録商標）” EX-1010、“オンコート（登録商標）” EX-1011、“オンコート（登録商標）” EX-1012、“オンコート（登録商標）” EX-1020、“オンコート（登録商標）” EX-1030、“オンコート（登録商標）” EX-1040、“オンコート（登録商標）” EX-1050、“オンコート（登録商標）” EX-1051（以上、ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。
- [0040] ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“エポトート（登録商標）” YD128（新日鐵住金化学（株）製）、“jER（登録商標）” 825、“jER（登録商標）” 828、“jER（登録商標）” 834、“jER（登録商標）” 1001、“jER（登録商標）” 1004、“jER（登録商標）” 1007、“jER（登録商標）” 1009、“jER（登録商標）” 1010（以上、三菱化学（株）製）などが挙げられる。
- [0041] ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン（登録商標）” 830、“エピクロン（登録商標）” 835（以上、DIC（株）製）、“jER（登録商標）” 806、“jER（登録商標）” 807、“jER（登録商標）” 4004P、“jER（登録商標）” 4007P、“jER（登録商標）” 4009P、“jER（登録商標）” 4010P（以上、三菱化学（株）製）、“エポトート（登録商標）” YDF170、“エ

ポトート（登録商標）” YDF2001（以上、新日鐵住金化学（株）製）などが挙げられる。

[0042] ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、“エピクロン（登録商標）” EXA-1514（DIC（株）製）などが挙げられる。

[0043] ビスフェノールAD型エポキシ樹脂としては、“EPOMIK（登録商標）” R710、“EPOMIK（登録商標）” R1710（以上、（株）プリンテック製）などが挙げられる。

[0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、熱可塑性樹脂[B]を混合、または、溶解させて用いられる。

[0045] 本発明において、上記のアミン型エポキシ樹脂[A]に、熱可塑性樹脂[B]を組み合わせることで、耐熱性の低下を回避しつつ高い靱性が得られ、繊維強化複合材料としたときに層間靱性が大幅に向上する。

[0046] 本発明における熱可塑性樹脂[B]は、常温で結晶状態もしくはガラス状態にあり、熱可塑性を有するポリマー材料である。

[0047] かかる熱可塑性樹脂[B]としては、一般に、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、チオエーテル結合、スルホン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であることが好ましい。また、この熱可塑性樹脂[B]は、部分的に架橋構造を有していても差し支えなく、結晶性を有していても非晶性であってもよい。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フェニルトリメチルインダン構造を有するポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリエーテルニトリルおよびポリベンズイミダゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂が、上記のエポキシ樹脂組成物に含まれるいずれかのエポキシ樹脂に溶解していることが好適である。

- [0048] 本発明において、熱可塑性樹脂 [B] はエポキシ樹脂組成物中に 8～40 質量%含まれ、好ましくは 8～35 質量%、より好ましくは 12～35 質量%、さらに好ましくは 16～35 質量%、最も好ましくは 20～30 質量%含まれる。
- [0049] かかる熱可塑性樹脂 [B] の含有量は、エポキシ樹脂組成物 100 質量%に対する割合であるが、後述する熱可塑性樹脂粒子 [D] を配合する場合においては、エポキシ樹脂組成物の全体質量に熱可塑性樹脂粒子 [D] の質量を含めないで算出するものとする。
- [0050] 熱可塑性樹脂 [B] の配合量が 8 質量%未満となると、樹脂硬化物の靱性が低下し、得られる繊維強化複合材料の層間靱性が不足する。また、40 質量%より多くなると、熱硬化性樹脂組成物の粘度が上昇し、熱硬化性樹脂組成物およびプリプレグの製造プロセス性や取り扱い性が不十分となる。
- [0051] また、かかる熱可塑性樹脂 [B] の重量平均分子量は、4000～40000 g/mol の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 10000～40000 g/mol、さらに好ましくは 15000～30000 g/mol である。かかる重量平均分子量が 4000 g/mol より低いと、エポキシ樹脂硬化物の伸度と靱性が不足する場合がある。また、40000 g/mol より高いと、エポキシ樹脂組成物に熱可塑性樹脂を溶解した際、エポキシ樹脂の粘度が高くなり混練が難しく、プリプレグ化が困難となる場合がある。
- [0052] さらに、本発明における熱可塑性樹脂 [B] のガラス転移温度は 150℃ 以上であることが好ましく、200℃ 以上であることがより好ましく、さらに好ましくは 220℃ 以上である。かかる熱可塑性樹脂 [B] のガラス転移温度が 150℃ 未満であると、成形体が熱変形を起こしやすくなる場合がある。
- [0053] かかる熱可塑性樹脂 [B] としては、ポリカーボネート（ガラス転移温度（ T_g ともいう）：150℃）、ポリスルホン（ T_g ：190℃）、ポリエーテルイミド（ T_g ：215℃）、ポリエーテルスルホン（ T_g ：225℃）

)などが挙げられる。

[0054] かかる熱可塑性樹脂 [B] のガラス転移温度は、DSC (示差走査熱量分析) を用いて、30℃から、予測されるガラス転移温度よりも30℃高い温度以上まで、昇温速度20℃/分の昇温条件で昇温し、1分間保持した後、20℃/分の降温条件で0℃まで一旦冷却し、1分間保持した後、再度20℃/分の昇温条件で測定した際に観察されるガラス転移温度のことである。

[0055] ポリカーボネートの市販品としては、“パンライト (登録商標)” K1300Y (帝人 (株) 製) などが挙げられる。

[0056] ポリスルホンの市販品としては、“Udel (登録商標)” P-1700、“Udel (登録商標)” P-3500LCD、“Virantage (登録商標)” DAMS VW-30500RP (以上、Solvay Speciality Polymers社製) などが挙げられる。

[0057] ポリエーテルイミドの市販品としては、“ウルテム (登録商標)” 1000、“ウルテム (登録商標)” 1010 (以上、SABIC社製) などが挙げられる。

[0058] ポリエーテルスルホンの市販品としては、“スミカエクセル (登録商標)” PES3600P、“スミカエクセル (登録商標)” PES5003P、“スミカエクセル (登録商標)” PES5200P、“スミカエクセル (登録商標)” PES7600P (以上、住友化学工業 (株) 製)、“Ultrason (登録商標)” E2020P SR、(BASF社製)、“GAFONE (登録商標)” 3600R、“GAFONE (登録商標)” 3000R、“Virantage (登録商標)” VW-10700RP (以上、Solvay Speciality Polymers社製) などが挙げられる。

[0059] さらに、この熱可塑性樹脂 [B] の末端官能基としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基、酸無水物などが、好ましく用いられる。水酸基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリビニルホルマールやポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェ

ノキシ樹脂を挙げることができる。また、スルホニル基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホンを挙げることができる。

[0060] 具体的には、フェノキシ樹脂の市販品として、“フェノトート（登録商標）” YP-50、“フェノトート（登録商標）” YP-50S（以上、新日鉄住金化学（株）製）などが挙げられる。

[0061] また、本発明において、エポキシ樹脂に不溶な熱可塑性樹脂粒子 [D] を配合することも好ましい。かかる熱可塑性樹脂粒子 [D] を配合することにより、繊維強化複合材料とした時の層間靱性が向上する。

[0062] かかる熱可塑性樹脂粒子 [D] の素材としては、エポキシ樹脂に溶融しない熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボナート、ポリフェニレンスルフィドが挙げられる。中でも、ポリアミドが最も好ましく、ポリアミドの中でも、ナイロン12、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン6/12共重合体や“グリルアミド（登録商標）” TR-55、“グリルアミド（登録商標）” TR-90、“グリルアミド（登録商標）” TR-70LX（以上、エムザベルケ社製）等の透明耐熱ポリアミドが好ましい。この熱可塑性樹脂粒子 [D] の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよいが、球状の方が樹脂の流動特性を低下させないため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点で好ましい態様である。

[0063] ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500、SP-10（以上、東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）” 1002D、“オルガソール（登録商標）” 2002、“オルガソール（登録商標）” 3202（以上、ATO CHEM（株）製）、“トロガミド（登録商標）” T5000（ダイセル・エボニック社製）などが挙げられる。

[0064] 本発明において、芳香族アミン [C] は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の硬化剤であり、エポキシ基と反応し得る活性水素を有する化合物である。

[0065] 具体的には、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、

ジアミノジフェニルエーテル、ビスアニリン、ジアミノベンズアニリドが挙げられる。

[0066] 中でも、ジアミノジフェニルスルホンもしくはその異性体が好ましく用いられる。ジアミノジフェニルスルホンもしくはその異性体は、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物を得られることから好ましく使用される。

[0067] ジアミノジフェニルスルホンの異性体としては、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンが挙げられる。

[0068] また、かかる芳香族アミン [C] の総量は、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05~2.0倍になるよう配合される必要があり、好ましくは1.1~1.8倍、より好ましくは1.2~1.5倍になるよう配合されることが望ましい。かかる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05倍に満たない場合は、架橋密度が高くなるために樹脂伸度が低下することに加え、相分離構造が粗大化し、繊維強化複合材料の層間靱性と圧縮強度が不十分となる場合がある。一方、2.0倍を超える場合は、耐熱性が顕著に低下し、また、エポキシ樹脂組成物の粘度が上昇するため、プリプレグの作製が困難となる。

[0069] 芳香族アミン [C] の市販品としては、セイカキュアS（和歌山精化工業（株）製）、MDA-220（三井化学（株）製）、“jERキュア（登録商標）”W（三菱化学（株）製）、および3, 3'-DAS（三井化学ファイン（株）製）、“Lonzacure（登録商標）”M-DEA、“Lonzacure（登録商標）”M-DIPA、“Lonzacure（登録商標）”M-MIPAおよび“Lonzacure（登録商標）”DETDA 80（以上、Lonza社製）などが挙げられる。

[0070] これらの芳香族アミン [C] は、単独で使用しても複数を併用してもよい。また、エポキシ樹脂と芳香族アミン [C]、あるいはそれらの一部を予備反応させたものを組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効な場合がある。

- [0071] 本発明のエポキシ樹脂組成物においては、芳香族アミン [C] 以外の構成要素（成分）を、まず 160℃程度の温度で均一に加熱混練し、次いで 80℃程度の温度まで冷却した後に、芳香族アミン [C] を加えて混練することが好ましいが、各成分の配合方法は特にこの方法に限定されるものではない。
- [0072] 本発明のエポキシ樹脂硬化物は、本発明のエポキシ樹脂組成物を DSC により得られる硬化度が 90%以上となる温度条件で加熱硬化することにより得ることが出来る。かかる温度条件は、硬化剤や促進剤の種類や量に応じて適宜設定することができ、例えば、硬化剤にジアミノジフェニルスルホンを用いた場合、180℃で2時間の温度条件が好適に使用できる。
- [0073] 本発明のエポキシ樹脂硬化物は、その中で、アミン型エポキシ樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] が単一相構造、もしくは 500 nm 未満の微細な相分離構造を形成する必要がある。
- [0074] 本発明において相分離構造とは、複数の相が、10 nm 以上の相分離構造を形成している構造を言う。これに対し、分子レベルで均一に混合している状態を単一相構造といい、本発明においては、複数の相が 10 nm 未満の相分離構造である場合は、透過型電子顕微鏡による各相の同定が困難となるため単一相構造とみなす。
- [0075] かかる本発明のエポキシ樹脂硬化物は、アミン型エポキシ樹脂 [A] と芳香族アミン [C] が硬化反応で架橋し共存する相の中に、熱可塑性樹脂 [B] が分子レベルで相溶、または 500 nm 未満の相分離構造を形成する必要がある。
- [0076] かかる熱可塑性樹脂 [B] は、アミン型エポキシ樹脂 [A] や芳香族アミン [C] との反応性を有し、硬化反応においてアミン型エポキシ樹脂 [A] や芳香族アミン [C] からなる架橋構造に組み込まれることで、安定な単一相構造、または 500 nm 未満の相分離構造を形成する上で好ましい。なお、熱可塑性樹脂 [B] を含まない場合は、より単一相構造を形成するが、硬化物の靱性が大幅に低下する。靱性の確保、耐熱性の維持などの樹脂特性のバ

ランスを保つため、熱可塑性樹脂 [B] を含んだ上で、単一相構造、もしくは 500 nm 未満の微細な相分離構造を形成することが必要である。

[0077] かかるエポキシ樹脂硬化物の相分離構造の確認、即ち、エポキシ樹脂組成物を硬化してなる DSC により得られる硬化度が 90% 以上の硬化物においてアミン型エポキシ樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] が単一相構造、もしくは 500 nm 未満の微細な相分離構造を形成しているか否かを確認するには、透過型電子顕微鏡を中心とする各種顕微鏡を用いた直接観察の手法が好適に使用できる。すなわち、各種顕微鏡で得られた画像より、単一相構造もしくは相分離構造サイズが 500 nm 未満であるか否かを判断すれば良い。

[0078] かかる相分離構造サイズは、次のように定義するものとなる。なお、相分離構造には、両相連続構造と海島構造があるので、それぞれについて定義する。まず、各種顕微鏡により相構造を示す画像を取得する。両相連続構造の場合は、その画像に任意に 5 本の直線を引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を各直線につき 20 点測定し、合計 100 点の数平均値を相分離構造サイズとする。海島構造の場合は、その画像の領域内に存在する島相を任意に 100 個抽出し、その島相の直径の数平均値を相分離構造サイズとする。なお、島相が楕円形、不定形になっている場合は、外接円の直径を用いる。

[0079] なお、透過型電子顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡を使用する場合、必要に応じて、オスミウムなどで染色しても良い。

[0080] かかる相分離構造は、単一相もしくは 500 nm 未満のサイズであり、好ましくは単一相もしくは 300 nm 未満のサイズであり、さらに好ましくは単一相である。相分離構造が 500 nm 以上のサイズの場合、繊維強化複合材料とした際に、成形バッチ毎、あるいは成形部位により特性にばらつきが生じる傾向があり、また十分な層間靱性が発揮できない。

[0081] 本発明で用いられる強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維等が挙げ

られる。これらの強化繊維を2種以上混合して用いても構わないが、より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るために、炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが好ましい。特に、材料の軽量化や高強度化の要求が高い用途においては、その優れた比弾性率と比強度のため、炭素繊維が好適に用いられる。

[0082] 本発明で好ましく用いられる炭素繊維は、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維を用いることが可能であるが、耐衝撃性の点から高くとも400 GPaの引張弾性率を有する炭素繊維であることが好ましい。また、強度の観点からは、高い剛性および機械強度を有する複合材料が得られることから、引張強度が好ましくは4.4~6.5 GPaの炭素繊維が用いられる。また、引張伸度も重要な要素であり、1.7~2.3%の高強度高伸度炭素繊維であることが好ましい。従って、引張弾性率が少なくとも230 GPaであり、引張強度が少なくとも4.4 GPaであり、引張伸度が少なくとも1.7%であるという特性を兼ね備えた炭素繊維が最も適している。

[0083] 炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）” T800G-24K、“トレカ（登録商標）” T800S-24K、“トレカ（登録商標）” T700G-24K、“トレカ（登録商標）” T300-3K、および“トレカ（登録商標）” T700S-12K（以上東レ（株）製）などが挙げられる。

[0084] 炭素繊維の形態や配列については、一方向に引き揃えた長繊維や織物等から適宜選択できるが、軽量で耐久性がより高い水準にある炭素繊維強化複合材料を得るためには、炭素繊維が、一方向に引き揃えた長繊維（繊維束）や織物等連続繊維の形態であることが好ましい。

[0085] 本発明で用いられる炭素繊維束は、単繊維繊度が0.2~2.0 dtexであることが好ましく、より好ましくは0.4~1.8 dtexである。単繊維繊度が0.2 dtex未満では、撚糸時においてガイドローラーとの接触による炭素繊維束の損傷が起こり易くなることがあり、また樹脂組成物の含浸処理工程においても同様の損傷が起こることがある。単繊維繊度が2.0 dtexを超えると炭素繊維束に樹脂組成物が十分に含浸されないことが

あり、結果として耐疲労性が低下することがある。

- [0086] 本発明で用いられる炭素繊維束は、一つの繊維束中のフィラメント数が2500～50000本の範囲であることが好ましい。フィラメント数が2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、フィラメント数が50000本を上回るとプリプレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が難しいことがある。フィラメント数は、より好ましくは2800～40000本の範囲である。
- [0087] 本発明のプリプレグは、上述のエポキシ樹脂組成物を上記強化繊維に含浸したものである。そのプリプレグの繊維質量分率は好ましくは40～90質量%であり、より好ましくは50～80質量%である。繊維質量分率が低すぎると、得られる複合材料の質量が過大となり、比強度および比弾性率に優れた繊維強化複合材料の利点が損なわれることがあり、また、繊維質量分率が高すぎると、樹脂組成物の含浸不良が生じ、得られる複合材料がボイドの多いものとなり易く、その力学特性が大きく低下することがある。
- [0088] 強化繊維の形態は特に限定されるものではなく、例えば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐などが用いられる。また、特に、比強度と比弾性率が高いことを要求される用途には、強化繊維が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱いの容易なクロス（織物）状の配列も本発明には適している。
- [0089] 本発明のプリプレグは、マトリックス樹脂として用いられる前記エポキシ樹脂組成物を、メチルエチルケトンやメタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、強化繊維に含浸させる方法（ウェット法）と、マトリックス樹脂を加熱により低粘度化し、強化繊維に含浸させるホットメルト法（ドライ法）等により作製することができる。
- [0090] ウェット法は、強化繊維をマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法であり、ホットメルト法（ドライ法）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、または一旦エポキシ樹脂組成物

を離型紙等の上に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。ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため、本発明においては好ましい態様である。

[0091] 得られたプリプレグを積層後、積層物に圧力を付与しながらマトリックス樹脂を加熱硬化させる方法等により、本発明の繊維強化複合材料が作製される。

[0092] ここで、熱および圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法および内圧成形法等が採用される。

[0093] 本発明の繊維強化複合材料は、プリプレグを介さず、エポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後、加熱硬化せしめる方法、例えば、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、プルトルージョン法、レジン・インジェクション・モールディング法、およびレジン・トランスファー・モールディング法等の成形法によっても作製できる。これら方法では、エポキシ樹脂からなる主剤とエポキシ樹脂硬化剤との2液を使用直前に混合してエポキシ樹脂組成物を調製することが好ましい。

[0094] 本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いた繊維強化複合材料は、スポーツ用途、航空機用途および一般産業用途に好適に用いられる。より具体的には、航空宇宙用途では、主翼、尾翼およびフロアビーム等の航空機一次構造材用途、フラップ、エルロン、カウル、フェアリングおよび内装材等の二次構造材用途、ロケットモーターケースおよび人工衛星構造材用途等に好適に用いられる。このような航空宇宙用途の中でも、特に耐衝撃性が必要で、かつ、高度飛行中において低温にさらされるため、低温における引張強度が必要な航空機一次構造材用途、特に胴体スキンや主翼スキンにおいて、本発明の繊維強化複合材料が特に好適に用いられる。また、一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブ

シャフト、板バネ、風車ブレード、各種タービン、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、補強筋、および補修補強材料等の土木・建築材料用途等に好適に用いられる。さらにスポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニス、バドミントンおよびスカッシュ等のラケット用途、ホッケー等のスティック用途、およびスキーポール用途等に好適に用いられる。

実施例

[0095] 以下、実施例によって、本発明のエポキシ樹脂組成物と、それを用いたプリプレグと繊維強化複合材料について、より具体的に説明する。実施例で用いた樹脂原料、プリプレグおよび繊維強化複合材料の作製方法および評価法を次に示す。実施例のプリプレグの作製環境および評価は、特に断りの無い限り、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度50%の雰囲気で行ったものである。

[0096] [炭素繊維（強化繊維）]

・ “トレカ（登録商標）” T800G-24K-31E（フィラメント数24000本、引張強度5.9GPa、引張弾性率294GPa、引張伸度2.0%の炭素繊維、東レ（株）製）。

[0097] [樹脂原料]

<アミン型エポキシ樹脂 [A]>

- ・ “スミエポキシ（登録商標）” ELM434（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、住友化学（株）製）
- ・ TG3DAS（テトラグリシジル-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製）
- ・ “アラルダイド（登録商標）” MY0510（トリグリシジル-p-アミノフェノール、ハンツマン・ジャパン（株）製）
- ・ “アラルダイド（登録商標）” MY0600（トリグリシジル-m-アミノフェノール、ハンツマン・ジャパン（株）製）
- ・ GAN（N, N-ジグリシジルアニリン、日本化薬（株）製）
- ・ PxGAN（N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン、東レ・フ

アインケミカル（株）製）

- ・ “デナコール（登録商標）” Ex-731（N-グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス（株）製）。

[0098] < [A] 以外のエポキシ樹脂 >

- ・ “EPON（登録商標）” 825（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、Momentive Specialty Chemicals（株）製）
- ・ “EPICLON（登録商標）” 830（ビスフェノールF型エポキシ樹脂、DIC（株）製）。

[0099] < 熱可塑性樹脂 [B] >

- ・ “スミカエクスセル（登録商標）” PES5003P（ポリエーテルスルホン、住友化学工業（株）製、重量平均分子量：47000）
- ・ “Virantage（登録商標）” VW-10700RP（ポリエーテルスルホン、Solvay Speciality Polymers（株）製、重量平均分子量：21000）
- ・ “Virantage（登録商標）” VW-30500RP（ポリスルホン、Solvay Speciality Polymers（株）製、重量平均分子量：14000）。
- ・ “フェノトート（登録商標）” YP-50（フェノキシ樹脂、新日鉄住金化学（株）製、重量平均分子量：60000～80000）

< 芳香族アミン [C] >

- ・ 3, 3'-DDS（3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学フアイン（株）製）
- ・ 4, 4'-DDS（4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、和歌山精化工業（株）製）。

[0100] < [C] 以外の硬化剤 >

- ・ DICY7（ジシアンジアミド、三菱化学（株））。

[0101] < 熱可塑性樹脂粒子 [D] >

- ・ “グリルアミド（登録商標）” TR-55粒子（“グリルアミド（登録商

標) ” - T R 5 5 を原料として作製した、平均粒子径 $13 \mu\text{m}$ の粒子)

(“グリルアミド (登録商標) ” T R - 5 5 粒子の製造方法)

透明ポリアミド (商品名 “グリルアミド (登録商標) ” - T R 5 5、エムザベルケ社製) 33g を、クロロホルム 100g とメタノール 35g の混合溶媒中に添加して均一溶液を得た。次に、得られた均一溶液を塗装用のスプレーガンを用いて霧状にして、良く攪拌して 1000g の n -ヘキサンの液面に向かって吹き付けて溶質を析出させた。析出した固体を濾別し、 n -ヘキサンので良く洗浄した後に、 100°C の温度で 24 時間の真空乾燥を行い、白色固体を 28g 得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均粒子径 $13 \mu\text{m}$ の “グリルアミド (登録商標) ” T R - 5 5 粒子であった。

・ “オルガソール (登録商標) ” 1002D (ATO CHEM (株)、平均粒子径: $21.0 \mu\text{m}$) 。

[0102] <その他の成分>

・ DCMU99 (3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、硬化促進剤、保土ヶ谷化学工業 (株) 製) 。

[0103] (1) エポキシ樹脂組成物の調製

ニーダー中にアミン型エポキシ樹脂 [A] または [A] 以外のエポキシ樹脂と、熱可塑性樹脂 [B] を所定量加え、混練しつつ、 160°C まで昇温し、 160°C 、1時間混練することで、透明な粘調液を得た。混練しつつ 80°C まで降温させた後、芳香族アミン [C] または [C] 以外の硬化剤と熱可塑性樹脂粒子 [D]、およびその他の成分を所定量加え、さらに混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0104] (2) 樹脂硬化物の DSC 硬化度測定

上記 (1) で調製したエポキシ樹脂組成物を 5mg 採取し、DSC を用いて、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 30°C から 350°C まで昇温測定し、発熱カーブを取得し、その発熱ピークを積分することにより、エポキシ樹脂組成物の総発熱量 Q_T を算出した。

[0105] 上記（１）で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡し、 180°C の温度で２時間硬化させ、樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物を 5mg 採取し、DSCを用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 30°C から 350°C まで昇温測定し、発熱カーブを取得した。残存発熱ピークが存在する場合は、その発熱ピークを積分することにより、残存発熱量QRを算出した。残存発熱ピークが存在しない場合は、 $QR=0$ とした。

[0106] ここで、DSCにより得られる硬化度（％）は、

$$\text{硬化度（％）} = (QT - QR) / QT \times 100$$

で求められる。

[0107] （３）樹脂硬化物の相構造観察

上記（１）で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡し、 180°C の温度で２時間硬化させ、樹脂硬化物を得た。樹脂硬化物を薄切片化し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて下記の条件で透過電子像を取得した。染色剤は使用しなかった。

- ・装置：H-7100透過型電子顕微鏡（日立製作所（株）製）
- ・加速電圧： 100kV
- ・倍率： $10,000$ 倍。

[0108] 得られた透過電子像の中に、数十nmから数十 μm のサイズ範囲の相分離構造が存在するか否かを確認した。なお、エポキシ樹脂に不溶な熱可塑性樹脂粒子[D]は上記相構造には含めず、熱可塑性樹脂粒子[D]を除いたエポキシ樹脂組成物に由来する相分離構造のみを確認するものとした。なお、確認された分散相が熱可塑性樹脂粒子[D]であるか否かの判断には、エポキシ樹脂組成物中の熱可塑性樹脂粒子[D]を走査型電子顕微鏡で観察し、サイズや形態を比較するといった手法を用いた。

[0109] 樹脂硬化物の相分離構造は両相連続構造や海島構造を形成するので、それぞれについて以下のように測定した。表１～表２の各表において、樹脂硬化物の相分離構造サイズは相構造（nm）欄に示される通りである。なお、単一相構造を示す場合は単一相と記載した。

[0110] まず、透過型電子顕微鏡により相構造を示す画像を取得した。両相連続構造の場合は、その画像に任意に5本の直線を引き、その直線と相界面の隣り合う交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を各直線につき20点測定し、合計100点の数平均値を相分離構造サイズとした。海島構造の場合は、その画像の領域内に存在する島相を任意に100個抽出し、その島相の直径の数平均値を相分離構造サイズとした。なお、島相が楕円形、不定形になっている場合は、外接円の直径を用いた。

[0111] (4) 樹脂硬化物の曲げ撓み量測定

上記(1)で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、厚み2mmになるように設定したモールド中に注入した。180℃の温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの樹脂硬化物を得た。次に、得られた樹脂硬化物の板から、幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、スパン間32mmの3点曲げを測定し、JIS K7171-1994に従って、樹脂伸度の指標となる曲げ撓み量を求めた。

[0112] (5) 樹脂硬化物のガラス転移温度とゴム状態弾性率測定

上記(4)で作製した樹脂硬化物の板から、幅10mm、長さ40mmの試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置(ARES:TAインストルメント社製)を用い、固体ねじり治具に試験片をセットし、昇温速度5℃/分、周波数1Hz、歪み量0.1%にて30~300℃の温度範囲について測定を行った。この時、ガラス転移温度は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス領域に引いた接線と、ガラス転移領域に引いた接線との交点における温度とした。ゴム状態弾性率は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス転移温度を50℃上回る温度における貯蔵弾性率とした。なお、エポキシ樹脂に不溶な熱可塑性樹脂粒子[D]由来ではない、[A]、[B]、[C]に由来するガラス転移温度が複数生じた場合は、最も低い値をガラス転移温度として採用した。

[0113] (6) プリプレグの作製

エポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂

フィルムを作製した。次に、シート状に一方向に配列させた東レ（株）製、炭素繊維“トレカ（登録商標）” T800G-24K-31Eに、樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧により樹脂を炭素繊維に含浸させ、炭素繊維の目付が 190 g/m^2 、マトリックス樹脂の質量分率が35.5%の一方向プリプレグを得た。その際、熱可塑性樹脂粒子[D]を配合したエポキシ樹脂組成物を使用する場合は以下の2段含浸法を適用し、熱可塑性樹脂粒子[D]が表層に高度に局在化したプリプレグを作製した。

[0114] まず、熱可塑性樹脂粒子[D]を含まない1次プリプレグを作製した。表1および2に記載の原料成分の内、熱可塑性樹脂粒子[D]を含まないエポキシ樹脂組成物を上記(1)の手順で調製した。この1次プリプレグ用エポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して、通常の60質量%の目付となる 30 g/m^2 の1次プリプレグ用樹脂フィルムを作製した。次に、シート状に一方向に配列させた東レ（株）製、炭素繊維“トレカ”（登録商標）T800G-24K-31Eに、この1次プリプレグ用樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね合わせてヒートロールを用い、温度 100°C 、気圧1気圧で加熱加圧しながら、樹脂を炭素繊維に含浸させ、1次プリプレグを得た。

[0115] さらに、2段含浸用樹脂フィルムを作製するために、ニーダーを用いて、表1および2に記載の原料成分の内、エポキシ樹脂に不溶な熱可塑性樹脂粒子[D]を記載量の2.5倍としたエポキシ樹脂組成物を上記(1)の手順で調製した。この2段含浸用エポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して、通常の40質量%の目付となる 20 g/m^2 の2段含浸用樹脂フィルムを作製した。これを1次プリプレグの両面から重ね合わせてヒートロールを用い、温度 80°C 、気圧1気圧で加熱加圧することで、熱可塑性樹脂粒子[D]が表層に高度に局在化したプリプレグを得た。

[0116] (7) モードI層間靱性(G_{Ic})試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定
JIS K7086(1993)に従い、次の(a)~(e)の操作により G_{Ic} 試験用複合材料製平板を作製した。

(a) (6) で作製した一方向プリプレグを、繊維方向を揃えて 20 ply 積層した。ただし、積層中央面 (10 ply 目と 11 ply 目の間) に、繊維配列方向と直角に、幅 40 mm、厚み 12.5 μ m のフッ素樹脂製フィルムをはさんだ。

(b) 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、オートクレーブにて、180°C の温度で 2 時間、0.59 MPa の圧力下、昇温速度 1.5°C/分 で成形し、一方向繊維強化複合材料を成形した。

(c) (b) で得た一方向繊維強化複合材料を、幅 20 mm、長さ 195 mm にカットした。繊維方向は、サンプルの長さ側と平行になるようにカットした。

(d) JIS K7086 (1993) に従い、ピン負荷用ブロック (長さ 25 mm、アルミ製) を試験片端 (フィルムをはさんだ側) に接着した。

(e) 亀裂進展を観察しやすくするため、試験片の両側面に白色塗料を塗った。

[0117] 作製した複合材料製平板を用いて、以下の手順により、 G_{IC} 測定を行った。

[0118] JIS K7086 (1993) 附属書 1 に従い、インストロン万能試験機 (インストロン社製) を用いて試験を行った。クロスヘッドスピードは、亀裂進展が 20 mm に到達するまでは 0.5 mm/分、20 mm 到達後は 1 mm/分とした。JIS K7086 (1993) にしたがって、荷重、変位、および、亀裂長さから、亀裂進展初期の限界荷重のモード I 層間破壊靱性値 (亀裂進展初期の G_{IC}) および亀裂進展過程のモード I 層間破壊靱性値を算出した。亀裂進展初期の G_{IC} と亀裂進展量 10 mm から 60 mm における 5 点以上の測定値、計 6 点以上の測定値の平均を G_{IC} として比較した。

[0119] (8) 繊維強化複合材料の圧縮強度測定

(6) で作製した一方向プリプレグを、繊維方向を圧縮方向と平行に揃えて 12 ply 積層し、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、オートクレーブにて、180°C の温度で 2 時間、0.59 MP

aの圧力下、昇温速度1.5℃/分で成形し、積層体を作製した。この積層体から厚み2mm、幅15mm、長さ78mmのタブ付き試験片を作製した。この試験片はインストロン万能試験機を用いて、JIS K7076(1991)に従い、0°圧縮強度を測定した。サンプル数はn=5とした。なお、高温環境下の圧縮強度測定は、恒温槽付きインストロン万能試験機を用いて140℃の温度で測定した。

[0120] (実施例1)

混練装置で、20質量部のTG3DAS(アミン型エポキシ樹脂[A])、80質量部の“EPON(登録商標)”825([A]以外のエポキシ樹脂)を混練した後、21質量部の“スミカエクセル(登録商標)”PE5003P(熱可塑性樹脂[B])を160℃で溶解混練した後、エポキシ樹脂組成物を80℃に降温して69質量部の4,4'-DDS(芳香族アミン[C])と28質量部の“グリルアミド(登録商標)”TR-55粒子(熱可塑性樹脂粒子[D])を混練し、エポキシ樹脂組成物を作製した。表1に、組成と割合を示す(表1中、数字は質量部を表す)。得られたエポキシ樹脂組成物を用い、上記(2)樹脂硬化物のDSC硬化度測定、(3)樹脂硬化物の相構造観察、(4)樹脂硬化物の曲げ撓み量測定、(5)樹脂硬化物のガラス転移温度とゴム状態弾性率測定を実施した。また、得られたエポキシ樹脂組成物から、(6)の手順でプリプレグを作製した。得られたプリプレグを用い、(7)モードI層間靱性(G_{IC})試験用複合材料製平板の作製とG_{IC}測定、(8)繊維強化複合材料の圧縮強度測定を実施した。結果を表1-1に示す。

[0121] (実施例2~14、比較例1~9)

アミン型エポキシ樹脂[A]または[A]以外のエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂[B]、芳香族アミン[C]または[C]以外の硬化剤、熱可塑性樹脂粒子[D]およびその他の成分の配合量を、表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物とプリプレグを作製した。得られたエポキシ樹脂組成物を用い、上記(2)樹脂硬化物のDSC硬化

度測定、（３）樹脂硬化物の相構造観察、（４）樹脂硬化物の曲げ撓み量測定、（５）樹脂硬化物のガラス転移温度とゴム状態弾性率測定を実施した。得られたプリプレグを用い、（７）モードⅠ層間靱性（ G_{Ic} ）試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定、（８）繊維強化複合材料の圧縮強度測定を実施した。結果を、実施例２～８については表１－１に、実施例９～１４については表１－２に、比較例１～９については表２に示す。

[0122] （実施例１５、１６、比較例１０、１１）

アミン型エポキシ樹脂〔Ａ〕または〔Ａ〕以外のエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂〔Ｂ〕、芳香族アミン〔Ｃ〕の配合量を、表１、表２に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にしてエポキシ樹脂組成物とプリプレグを作製した。得られたエポキシ樹脂組成物を用い、上記（２）樹脂硬化物のＤＳＣ硬化度測定、（３）樹脂硬化物の相構造観察、（４）樹脂硬化物の曲げ撓み量測定、（５）樹脂硬化物のガラス転移温度とゴム状態弾性率測定を実施した。得られたプリプレグを用い、（７）モードⅠ層間靱性（ G_{Ic} ）試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定、（８）繊維強化複合材料の圧縮強度測定を実施した。結果を、実施例１５、１６については表１－２に、比較例１０、１１については表２に示す。

[0123]

[表1-1]

	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
アミン型エポキシ樹脂[A](質量部)								
・"スミエポキシ®"ELM434								
・TG3DAS	20	20		30	40			30
・"アラルグアイド®"MY0510						45		45
・"アラルグアイド®"MY0600			60					
・GAN				10	20			70
・PXGAN								
・"デナコール®"Ex-731					10			
[A]以外のエポキシ樹脂(質量部)								
・"EPON®"825	80	80		60		55		55
・"EPICLON®"830			40		30			
熱可塑性樹脂[B](質量部)								
・"スミカエケセル®"PES5003P	21							
・"Virantage®"VW-10700RP			19	17	19	24		75
・"Virantage®"VW-30500RP							15	
・"フェルト®"YP-50		15						
芳香族アミン[C](質量部)								
・3,3'-DDS					45			
・4,4'-DDS	69	69	88	56		72		39
[(C)以外の硬化剤(質量部)]								
・DICY7								
熱可塑性粒子[D](質量部)								
・"グリルアミド®"TR-55粒子	28	27	30	25	24	29		31
・"オルガノール®"10020								
その他の成分(質量部)								
・DMU99								
活性水素のモル数/エポキシ基のモル数	1.8	1.8	1.7	1.5	1.2	1.5		1.1
[D]を除いたエポキシ樹脂成分中の熱可塑性樹脂[B]含有量(質量%)	11	8	9	10	12	12	8	35
樹脂硬化物特性								
・DSC硬化度(%)	100	97	100	100	98	100	98	98
・相構造	単一相	450nm 海島構造	単一相	単一相	単一相	単一相	300nm 海島構造	100nm 海島構造
・曲げ撓み量(mm)	6.2	6.6	5.8	6.9	7.5	6.7	6.1	8.1
・ガラス転移温度X(°C)	173	161	182	179	185	182	175	164
・T _g 状態転移率Y(MPa)	2.8	3.0	7.1	4.8	5.9	4.0	5.3	3.5
・式(1): $0.19X/°C-31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/°C-27$	$1.4 \leq Y \leq 5.9$	$-0.9 \leq Y \leq 3.6$	$3.1 \leq Y \leq 7.6$	$2.5 \leq Y \leq 7.0$	$3.7 \leq Y \leq 8.2$	$3.1 \leq Y \leq 7.6$	$1.8 \leq Y \leq 6.3$	$-0.3 \leq Y \leq 4.2$
炭素繊維強化複合材料特性								
・G ₃₀ (J/m ²)	480	430	490	540	570	530	500	620
・0°圧縮強度(25°C)(MPa)	1630	1510	1680	1650	1670	1640	1570	1540
・0°圧縮強度(140°C)(MPa)	1240	1180	1360	1240	1480	1290	1230	1250

[0124]

[表1-2]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
アミン型エポキシ樹脂[A](質量部)								
・"スミエポキシ®"ELM434		40	70	30	30	30	30	
・TG3DAS		40						
・"アラルダイト®"MY0510		40		50	50	50		40
・"アラルダイト®"MY0600	50							
・GAN			30	20	20	20		
・PAGAN								
・"デナコール®"EX-731								
[A]以外のエポキシ樹脂(質量部)								
・"EPON®"825	25							
・"EPICLON®"830	25	20	60				70	60
熱可塑性樹脂[B](質量部)								
・"スミカエケセル®"PES5003P	42	17	53	33	42	40	39	68
・"Virantage®"VW-10700RP								
・"Virantage®"VW-30500RP								
・"フエルト®"YP-50								
芳香族アミン[C](質量部)								
・"3,3'-DDS	67	52	58	59	69	58	76	60
・"4,4'-DDS								
[C]以外の硬化剤(質量部)								
・DICY7								
熱可塑性粒子[D](質量部)								
・"クリルアミド®"TR-55粒子	31		31	28	31	29		
・"オメガノール®"1002D		25						
その他の成分(質量部)								
・DCMU99								
活性水素のモル数/エポキシ基のモル数	1.4	1.1	1.4	1.3	1.3	1.1	2.0	1.3
[D]を除いたエポキシ樹脂組成物中の熱可塑性樹脂[B]含有量(質量%)	20	10	25	17	20	20	18	30
樹脂硬化物特性								
・DSC硬化度(%)	100	96	100	100	100	100	100	100
・相構造	単一相	単一相	単一相	単一相	単一相	200nm 海島構造	単一相	単一相
・曲げ強み度(mm)	7.9	5.8	8.2	7.0	6.3	5.5	5.6	8.8
・ガラス転移温度X(°C)	186	194	180	204	195	190	163	179
・T _g 軟化弾性率Y(MPa)	5.1	9.4	5.4	8.3	6.8	8.8	1.9	5.7
・式(1): $0.18X/°C-31.5 \leq Y/MPa \leq 0.19X/°C-27$	$3.8 \leq Y \leq 8.3$	$5.4 \leq Y \leq 9.9$	$2.7 \leq Y \leq 7.2$	$7.3 \leq Y \leq 11.8$	$5.6 \leq Y \leq 10.1$	$4.6 \leq Y \leq 9.1$	$-0.5 \leq Y \leq 4.0$	$2.5 \leq Y \leq 7.0$
炭素繊維強化複合材料特性								
・E _g (G/m ²)	590	540	630	540	600	580	320	440
・σ _t 圧縮強度(25°C)(MPa)	1650	1780	1620	1750	1700	1680	1610	1590
・σ _c 圧縮強度(140°C)(MPa)	1240	1400	1200	1520	1450	1460	1240	1150

[0125]

[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	比較例9	比較例10	比較例11
アミン型エポキシ樹脂 [A] (質量部)											
・"スエボキシ®"ELM434							30	20		50	
・TGSDAS		55							40		
・"アラルダイト®"MY0510			80	40	50	65	50				100
・"アラルダイト®"MY0600								30			
・GAN							20				
・P-GAN									40		
・"デコール®"Ex-731										50	
[A]以外のエポキシ樹脂 (質量部)											
・"EPON®"825	70		20	60	50	35			20		
・"EPICLON®"830	30	45					50				
線可塑性樹脂 [B] (質量部)											
・"スミカエセル®"RES5003P	74		27	53	50	53	37	20	11	10	
・"Virantag®"VW-10700RFP											
・"Virantag®"VW-30600RPP											117
・"フエルト®"YP-50											
芳香族アミン [C] (質量部)											
・"3,3'-DDS	72						46				
・"4,4'-DDS		45		46	49	53		81	49	45	75
[(C)以外の硬化剤] (質量部)											
・"DICY7			11								
線可塑性粒子 [D] (質量部)											
・"クリルアミド®"TR-65粒子	36	21	21	29	29	30	27	30	20		
・"オメガソール®"1002D											
その他の成分 (質量部)											
・DCMU99			3								
活性水素のモル数/エポキシ基のモル数	2.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	2.2	1.2	1.1	1.2
[D]を除いたエポキシ樹脂成分中の線可塑性樹脂 [B] 含有量 (質量%)	30	0	19	27	25	26	20	10	7	6	40
樹脂硬化物特性											
・DSC硬化度 (%)	100	99	97	99	98	97	100	-	98	97	94
・相構造	単一相	単一相	単一相	単一相	単一相	単一相	700nm 海島構造	-	単一相	単一相	1µm 海島構造
・曲げ弾性率 (mm)	12.0	2.5	3.2	4.9	4.5	4.0	4.2	-	4.6	4.0	3.9
・ガラス転移温度 (°C)	130	178	188	167	175	190	180	-	170	173	189
・ガラス転移特性 (MPa)	2.2	11.2	12.3	9.9	11.4	14.2	12.2	-	7.7	9.7	8.2
・式(1): $0.19x/°C - 31.5 \leq y/MPa \leq 0.19x/°C - 27$	$-8.8 \leq y \leq -2.3$	$2.3 \leq y \leq 6.8$	$4.2 \leq y \leq 8.7$	$0.2 \leq y \leq 4.7$	$1.8 \leq y \leq 3.3$	$4.6 \leq y \leq 9.1$	$2.7 \leq y \leq 7.2$	-	$0.8 \leq y \leq 5.3$	$1.4 \leq y \leq 5.9$	$0.6 \leq y \leq 5.1$
炭素繊維強化複合材料特性											
・ G_{IC} (J/m ²)	730	260	290	420	400	390	530	-	260	170	360
・ σ^* 圧縮強度 (26°C) (MPa)	1420	1830	1590	1620	1630	1660	1560	-	1690	1630	1650
・ σ^* 圧縮強度 (140°C) (MPa)	850	1380	1210	1120	1130	1140	1370	-	1350	1140	1240

[0126] 実施例1～16と、比較例1～11の比較から、本発明の樹脂硬化物は樹

脂伸度、耐熱性を有し、かつ、繊維強化複合材料の G_{1c} 、高温下の 0° 圧縮強度に優れることが判る。

[0127] 実施例1～16と、比較例1の比較から、所定量の熱可塑性樹脂[B]、芳香族アミン[C]が配合されており、かつ、[C]に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05～2.0倍ではあっても、アミン型エポキシ樹脂[A]が配合されていない場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$ （式中、Xはガラス転移温度（ $^\circ\text{C}$ ）、Yはゴム状態弾性率（MPa）を表す。）を満たさないため、特に繊維強化複合材料の高温下の 0° 圧縮強度が低下することが判る。

[0128] 実施例1～16と、比較例2の比較から、アミン型エポキシ樹脂[A]、芳香族アミン[C]が配合されており、かつ、[C]に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05～2.0倍ではあるが、熱可塑性樹脂[B]が所定量配合されていない場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$ （式中、Xはガラス転移温度（ $^\circ\text{C}$ ）、Yはゴム状態弾性率（MPa）を表す。）を満たさないため、特に繊維強化複合材料の G_{1c} が低下することが判る。

[0129] 実施例1～16と、比較例3の比較から、アミン型エポキシ樹脂[A]、所定量の熱可塑性樹脂[B]が配合されているが、芳香族アミン[C]が配合されていない場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$ （式中、Xはガラス転移温度（ $^\circ\text{C}$ ）、Yはゴム状態弾性率（MPa）を表す。）を満たさないため、特に繊維強化複合材料の G_{1c} が低下することが判る。

[0130] 実施例6と、比較例4～6の比較から、アミン型エポキシ樹脂[A]、所定量の熱可塑性樹脂[B]、芳香族アミン[C]が配合されているが、[C]に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05倍以上を満たさず、相分離構造が単一相構造である

場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$ (式中、 X はガラス転移温度 ($^\circ\text{C}$)、 Y はゴム状態弾性率 (MPa) を表す。) を満たさないため、特に繊維強化複合材料の G_{1c} が低下することが判る。

[0131] 実施例 13、14 と、比較例 7 の比較から、アミン型エポキシ樹脂 [A]、所定量の熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] が配合されているが、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の 1.05 倍以上を満たさず、相分離構造が 500 nm 以上である場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$ (式中、 X はガラス転移温度 ($^\circ\text{C}$)、 Y はゴム状態弾性率 (MPa) を表す。) を満たさないため、繊維強化複合材料の G_{1c} と常温での 0° 圧縮強度が低下することが判る。

[0132] 実施例 1～16 と、比較例 8 の比較から、アミン型エポキシ樹脂 [A]、所定量の熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] が配合されているが、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の 2.0 倍以下を満たしていない場合、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、エポキシ樹脂組成物を調製できなかった。

[0133] 実施例 1～16 と、比較例 9～10 の比較から、アミン型エポキシ樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] が配合されており、かつ、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の 1.05～2.0 倍を満たしているが、[B] がエポキシ樹脂組成物中に 8～40 質量%の範囲で含まれない場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$ (式中、 X はガラス転移温度 ($^\circ\text{C}$)、 Y はゴム状態弾性率 (MPa) を表す。) を満たさないため、特に繊維強化複合材料の G_{1c} が低下することが判る。

[0134] 実施例 16 と、比較例 11 の比較から、アミン型エポキシ樹脂 [A]、所定量の熱可塑性樹脂 [B]、芳香族アミン [C] が配合されており、かつ、

[C]に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05~2.0倍を満たしているが、[A]、[B]、[C]が1 μ mの粗大な海島構造を形成している場合、ガラス転移温度とゴム状態弾性率の関係が $0.19X/^\circ\text{C}-31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C}-27$ （式中、Xはガラス転移温度（ $^\circ\text{C}$ ）、Yはゴム状態弾性率（MPa）を表す。）を満たさないため、繊維強化複合材料の G_{1c} が低下することが判る。

産業上の利用可能性

[0135] 本発明によれば、樹脂伸度と耐熱性を向上させたエポキシ樹脂組成物が得られる。さらには、かかるエポキシ樹脂組成物により得られる繊維強化複合材料は、圧縮強度と層間靱性などの機械強度に優れるため特に構造材料に好適に用いられる。例えば、航空宇宙用途では主翼、尾翼およびフロアビーム等の航空機一次構造材用途、フラップ、エルロン、カウル、フェアリングおよび内装材等の二次構造材用途、ロケットモーターケースおよび人工衛星構造材用途等に好適に用いられる。また、一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブシャフト、板バネ、風車ブレード、各種タービン、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、補強筋、および補修補強材料等の土木・建築材料用途等に好適に用いられる。さらにスポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニス、バドミントンおよびスカッシュ等のラケット用途、ホッケー等のスティック用途、およびスキーポール用途等に好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 次の構成要素 [A]、[B]、[C] を有してなるエポキシ樹脂組成物であって、[B] がエポキシ樹脂組成物中に 8～40 質量%含まれ、[C] に含まれる活性水素のモル数がエポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の 1.05～2.0 倍であり、エポキシ樹脂組成物を硬化してなる DSC（示差走査熱量分析）により得られる硬化度が 90%以上の硬化物において [A]、[B]、[C] が単一相構造、または 500 nm 未満の相分離構造を形成し、かつその硬化物の DMA（動的機械分析）により得られるガラス転移温度 X（℃）とゴム状態弾性率 Y（MPa）が下記式（1）を満たすエポキシ樹脂組成物。

[A] アミン型エポキシ樹脂

[B] 熱可塑性樹脂

[C] 芳香族アミン

$$0.19X/^\circ\text{C} - 31.5 \leq Y/\text{MPa} \leq 0.19X/^\circ\text{C} - 27$$

・・・ (1)

[請求項2] エポキシ樹脂の総量 100 質量部中にアミン型エポキシ樹脂 [A] を 50～100 質量部含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 熱可塑性樹脂 [B] の重量平均分子量が 4000～40000 g/mol の範囲にある、請求項 1 または 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] アミン型エポキシ樹脂 [A] が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、またはこれらのハロゲン置換体、アルキル置換体、水添体を含むものから選ばれる少なくとも 1 つである、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] アミン型エポキシ樹脂 [A] が 2 官能アミン型エポキシ樹脂と 3 官能以上のアミン型エポキシ樹脂を含む、請求項 1～4 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 熱可塑性樹脂 [B] のガラス転移温度が 150℃以上である、請求項

1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

- [請求項7] 熱可塑性樹脂 [B] がポリエーテルスルホンである、請求項 1～6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項8] 芳香族アミン [C] が、ジアミノジフェニルスルホンもしくはその誘導体または異性体である、請求項 1～7 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] エポキシ樹脂に不溶な熱可塑性樹脂粒子 [D] を含む、請求項 1～8 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項 1～9 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる樹脂硬化物。
- [請求項11] 請求項 1～9 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。
- [請求項12] 請求項 10 に記載の樹脂硬化物と強化繊維を含んでなる繊維強化複合材料。
- [請求項13] 請求項 11 に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/074190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-314753 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims; paragraphs [0002], [0029], [0031]; examples & US 2009/0098335 A1 & WO 2007/125926 A1 & EP 2014721 A1	1-13
X A	WO 2013/099862 A1 (Toray Industries, Inc.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0003], [0049]; examples & JP 5382241 B1 & US 2014/0309337 A1 & EP 2799460 A1	1-5, 8-13 6-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 September 2015 (10.09.15)	Date of mailing of the international search report 29 September 2015 (29.09.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/083002 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 September 2005 (09.09.2005), claims; paragraphs [0002], [0029], [0037], [0039] to [0042]; examples & US 2008/0160860 A1 & EP 1724306 A1 & CA 2557572 A	1-4, 6-13 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G59/00-59/72, C08L1/00-101/14, C08J5/24				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年				
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)				
C. 関連すると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号		
X	JP 2007-314753 A（横浜ゴム株式会社） 2007.12.06, 特許請求の範囲、段落 [0002]、[0029]、[0031]、実施 例 & US 2009/0098335 A1 & WO 2007/125926 A1 & EP 2014721 A1	1-13		
X A	WO 2013/099862 A1（東レ株式会社） 2013.07.04, 特許請求の範囲、段落 [0003]、[0049]、実施例 & JP 5382241 B1 & US 2014/0309337 A1 & EP 2799460 A1	1-5, 8-13 6-7		
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。				
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日	10.09.2015	国際調査報告の発送日		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 柳本 航佑 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px 5px;">4 J</td> <td style="padding: 2px 5px;">5 0 8 0</td> </tr> </table>	4 J	5 0 8 0
4 J	5 0 8 0			

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2005/083002 A1 (東レ株式会社) 2005.09.09, 特許請求の範囲、段落 [0002]、[0029]、[0037]、[0039] ～ [0042]、実施例 & US 2008/0160860 A1 & EP 1724306 A1 & CA 2557572 A	1-4, 6-13 5