

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6593636号  
(P6593636)

(45) 発行日 令和1年10月23日(2019.10.23)

(24) 登録日 令和1年10月4日(2019.10.4)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>CO8J</b>	<b>5/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8J</b>	<b>5/04</b>	<b>CEZ</b>
<b>CO8G</b>	<b>18/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b>	<b>18/10</b>	
<b>CO8G</b>	<b>59/40</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b>	<b>59/40</b>	
<b>CO8G</b>	<b>18/58</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b>	<b>18/58</b>	
<b>CO8G</b>	<b>18/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b>	<b>18/20</b>	

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2015-212957 (P2015-212957)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成27年10月29日(2015.10.29)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2017-82128 (P2017-82128A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成29年5月18日(2017.5.18)	(74) 代理人	100177471
審査請求日	平成30年9月13日(2018.9.13)		弁理士 小川 眞治
		(74) 代理人	100163290
			弁理士 岩本 明洋
		(74) 代理人	100149445
			弁理士 大野 孝幸
		(72) 発明者	松村 優佑
			大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株 式会社 堺工場内
		(72) 発明者	榎本 雅也
			大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株 式会社 堺工場内

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】

エポキシ樹脂(A)と、ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー(B)、及び硬化剤(C)を配合して得られるエポキシ樹脂組成物であって、硬化反応前は(A)と(B)が相溶しており、硬化反応後は(A)が海構造を形成し、且つ(B)が島構造を形成して、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物が海島相分離構造であることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

エポキシ樹脂(A)とウレタンプレポリマー(B)の合計100質量部に対して、(A)60~99質量部と(B)1~40質量部を配合した組成物に、更に硬化剤(C)3~50質量部を加えて得られる請求項1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】

ウレタンプレポリマー(B)の数平均分子量が、1000~5000の範囲である請求項1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】

硬化剤(C)が、イミダゾール系硬化剤である請求項1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】

前記海島相分離構造において、エポキシ樹脂（A）の海構造が硬化物相であり、且つ、ウレタンプレポリマー（B）の島構造が空孔を有する直径100nm～500nmの球状の硬化物相である請求項1記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】

前記エポキシ樹脂組成物の硬化物を用いて、ASTM D5045-93に準拠して測定した破壊靱性値が、 $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 以上である請求項1記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維基材への含浸性、耐熱性、及び機械的特性（特に破壊靱性）などの優れた性能を有する繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成に関する。

【0002】

更に詳しくは、本発明は、エポキシ樹脂へのウレタンプレポリマーの配合時の樹脂組成物の大幅な粘度上昇が抑制でき作業性が改良でき、繊維基材（例えば、炭素繊維、ガラス繊維など）への含浸性が向上し、優れた機械的特性（特に破壊靱性）と耐熱性を発現できる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】

【0003】

従来から、炭素繊維複合材料は、比強度や比弾性率に優れるため、航空機や自動車などの構造材料をはじめとする航空宇宙用途（航空機やロケットの構造材料など）や自動車用途（レーシングカーやボディ骨格など）から、テニスラケットやゴルフシャフトなどのレジャー用途まで広範囲で利用されており、その需要は年々増加している。

【0004】

一般に、このような炭素繊維複合材料では、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックスとしている。それらの中でも、特にエポキシ樹脂は、炭素繊維と接着性が良好であり、得られる硬化物の強度や剛性等の機械的特性に優れることから多岐の分野に用いられている。

【0005】

しかしながら、エポキシ樹脂は硬くて脆い性質のため、エポキシ樹脂を用いたマトリックスでは、靱性や耐衝撃性などの性能に劣るという欠点があり、解決が望まれていた。

【0006】

かかる問題を解決するために、これまで種々の提案がなされてきた。

【0007】

例えば、エポキシ樹脂と、ポリエーテルスルホン樹脂などの熱可塑性樹脂と、硬化剤を含有するエポキシ樹脂組成物、などが知られている（特許文献1～3参照）。

【0008】

特許文献1～3のエポキシ樹脂組成物は、良好な耐熱性と靱性を有する硬化物になりうる、という。

【0009】

しかしながら、特許文献1～3のエポキシ樹脂組成物は、いずれも、靱性を十分に向上させるために、多量の熱可塑性樹脂を含有させる必要があるため、樹脂組成物の粘度が実用可能な範囲を超えて上昇してしまい、繊維基体への含浸性が著しく低下してしまう、という問題があった。

【0010】

特許文献1～3では、プリプレグ（炭素繊維に樹脂を含浸させたシート状のもの）の製造時にエポキシ樹脂組成物が均一に含浸できない問題や、ポイド（成型品の内部に生じる空洞）が発生して、エポキシ樹脂硬化物の強度低下の原因となるという問題もあった。

【0011】

また、エポキシ樹脂硬化物の靱性の向上のために、ゴム成分を添加する場合、ゴム成分

10

20

30

40

50

が耐熱性や弾性を低下させるため、耐熱性や弾性を維持したままで靱性を向上させることは極めて困難であった。

【0012】

更に、ビスフェノールF型エポキシ樹脂中で、数平均分子量が1500～5000のポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーと、数平均分子量が200以下の低分子量ポリオール化合物を反応させて得られるポリウレタンを含有するポリウレタン変性エポキシ樹脂、が知られている（特許文献4参照）。

【0013】

特許文献4のポリウレタン変性エポキシ樹脂は、良好な耐熱性と破壊強度、破壊伸度等を有する硬化物になりうる、という。

【0014】

しかしながら、特許文献4のポリウレタン変性エポキシ樹脂は、硬化物が相溶系であるため、ウレタン変性エポキシ樹脂の配合量によっては硬化物の引張強度が大幅に低下するという問題があった。

【0015】

このように、特許文献1～4はいずれも、繊維基材（炭素繊維、ガラス繊維など）への含浸性、耐熱性、及び機械的特性（特に破壊靱性）などの性能を全て満足させ得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はできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開2005-105151号公報

【特許文献2】特開2007-284545号公報

【特許文献3】特開2008-144110号公報

【特許文献4】特開2014-077074号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、繊維基材（炭素繊維、ガラス繊維など）への含浸性に優れ、且つ、耐熱性と機械的特性（特に破壊靱性）などの優れた性能を有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】

【0018】

本発明者らは、前記課題を解決すべく、鋭意検討を進めた結果、エポキシ樹脂（A）、ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー（B）、及び硬化剤（C）を配合して得られる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物であって、硬化反応前は（A）と（B）が相溶しており、硬化反応後に（A）が海構造を形成し、且つ、（B）が島構造を形成して、硬化物が海島相分離構造になるエポキシ樹脂組成物であれば、繊維基材（炭素繊維、ガラス繊維など）への含浸性、耐熱性、及び機械的特性（特に破壊靱性）などの優れた性能を発現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】

即ち、本発明は、エポキシ樹脂（A）と、ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー（B）、及び硬化剤（C）を配合して得られるエポキシ樹脂組成物であって、硬化反応前は（A）と（B）が相溶しており、硬化反応後は（A）が海構造を形成し、且つ（B）が島構造を形成して、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物が海島相分離構造であることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、に関するものである。

【発明の効果】

【0020】

10

20

30

40

50

本発明は、繊維基材（例えば、炭素繊維、ガラス繊維など）への含浸性、機械的特性（特に破壊靱性）、耐熱性などの優れた性能を発現できる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明について、以下に詳細に説明する。

【0022】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A）と、ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー（B）、及び硬化剤（C）を配合して得ることができる。

【0023】

エポキシ樹脂（A）

本発明で用いるエポキシ樹脂（A）としては、エポキシ基を2個以上有する化合物であれば特に制限せず、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、臭素化ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールS型、ビスフェノールAF型、ビフェニル型のようなビスフェニル基を有するエポキシ化合物、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物、ナフタレン環を有するエポキシ化合物、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型のような多官能型のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ダイマー酸のような合成脂肪酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂；N, N, N', N' - テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（TGDDM）、テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、トリグリシジル - p - アミノフェノール、N, N - ジグリシジルアニリンのようなグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂；トリシクロデカン環を有するエポキシ化合物（例えば、ジシクロペンタジエンとm - クレゾールのようなクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる製造方法によって得られるエポキシ化合物）等を挙げるることができる。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0024】

これらエポキシ樹脂（A）の中でも、室温（25℃）で液状のものが、配合時の取扱い易さの点から、好ましい。

【0025】

エポキシ樹脂（A）の中でも、機械的特性（特に破壊靱性）がより向上した硬化物を得ることができることから、好ましくはビスフェノールA型、ビスフェノールF型であり、より好ましくはビスフェノールA型である。

【0026】

ビスフェノールA型のエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピクロン 850 - S（登録商標；DIC株式会社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量183～193 g/eq、粘度11000～15000（25℃, mPa·s）、以下単位略す）、エピクロン 850（登録商標；同社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量183～193、粘度11000～15000）、エピクロン 840 - S（登録商標；同社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量180～190、粘度9000～11000）、エピクロン 840（登録商標；同社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量180～190、粘度9000～11000）、エピクロン EXA - 850CRP（登録商標；同社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量170～175、粘度3500～5500）、エピクロン 850 - LC（登録商標；同社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量180～190、粘度15000～25000）などが挙げられる。

【0027】

エポキシ樹脂（A）の重量平均分子量（以下「Mw」と云う）は、特に限定しないが、好ましくは100～1000の範囲であり、より好ましくは100～500の範囲である

10

20

30

40

50

。前記(A)のMwがかかる範囲であれば、エポキシ樹脂組成物を炭素繊維などの繊維基材に含浸する際に、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなりすぎず、ムラにならずに均一に含浸することができる。また、架橋密度が高くなりすぎないため、靱性をより向上できるので、好ましい。

【0028】

なお、本発明でいうエポキシ樹脂(A)のMwとは、ゲル浸透クロマトグラフィー法(Gel Permeation Chromatography, GPC法。)により測定した値である。

【0029】

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、エポキシ樹脂(A)の配合量は、エポキシ樹脂(A)とウレタンプレポリマー(B)の合計100質量部に対して、好ましくは60~99質量部の範囲であり、より好ましくは80~99質量部の範囲である。

10

【0030】

エポキシ樹脂(A)の配合量がかかる範囲であるならば、炭素繊維などの繊維基材への含浸性、機械的特性(特に破壊靱性)、耐熱性などの性能をより向上できる。

【0031】

ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー(B)

次いで、ウレタンプレポリマー(B)について、以下に説明する。

【0032】

本発明では、ウレタンプレポリマー(B)として、ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(以下「両末端NCO基プレポリマー」と云う)、又は、分子鎖の両末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー(以下「両末端OH基プレポリマー」と云う)を用いる。

20

【0033】

本発明では、両末端NCO基プレポリマー又は両末端OH基プレポリマーを単独で使用してもよく併用してもよい。

【0034】

尚、本発明では、特に断りのない限り、イソシアネート基を「NCO基」で表し、水酸基を「OH基」で表す。

30

【0035】

ウレタンプレポリマー(B)の数平均分子量(以下、「Mn」と云う)としては、好ましくは1000~5000の範囲であり、より好ましくは1500~4500の範囲である。前記(B)のMnがかかる範囲であれば、繊維基材(炭素繊維、ガラス繊維など)への含浸性、硬化反応前のエポキシ樹脂(A)との相溶性、機械的特性(特に破壊靱性)などの優れた性能を発現することができる。

【0036】

[両末端NCO基プレポリマー]

両末端NCO基プレポリマー及び両末端OH基プレポリマーは、共にポリオール化合物(a)とポリイソシアネート化合物(b)を原料にして常法に従い反応させて得ることができる。その合成反応は、特に限定しない。

40

【0037】

本発明では、ポリオール化合物(a)としてポリエーテルポリオールを必須に用いる。ポリエーテルポリオール由来の構造をウレタンプレポリマー(B)の分子中に導入することにより、エポキシ樹脂(A)とウレタンプレポリマー(B)との優れた相溶性を発現できる。

【0038】

両末端NCO基プレポリマーの合成反応に用いるポリオール化合物(a)のMnは、好ましくは500~3000の範囲であり、より好ましくは1000~3000の範囲である。前記(a)のMnがかかる範囲であれば、エポキシ樹脂(A)との適度な相溶性、優

50

れた機械的特性（特に破壊靱性）などの性能を得ることができる。

【0039】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリエチレンプロピレングリコール（PEPG）、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、2種以上のアルキレンオキサイド共重合体（例えば、エチレンオキサイド・プロピレンオキサイド共重合体）等が挙げられ、これらの中でも、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）が好ましい。前記ポリエーテルポリオールは、直鎖、分岐の何れの構造を有していてもよい。

【0040】

更に、本発明では、必須成分であるポリエーテルポリオールと共に、例えば、ラクトン変性ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのその他のポリオール化合物を、本発明の目的を阻害しない範囲で併用することができる。

10

【0041】

併用可能なラクトン変性ポリオールとしては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）の開環重合等によって合成されるポリテトラメチレングリコール（PTMG）に、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトンを付加重合させてなるものである。

【0042】

また、併用可能なポリエステルポリオールとしては、通常、ジカルボン酸もしくはその反応性誘導体〔例えば、酸無水物、低級アルキルエステル（ジメチルエステル、ジエチルエステルなどの炭素数が1～4のアルキルエステル）、酸ハロゲン化物（酸クロライドなど）〕と、ジオールとを原料にして製造されるものである。

20

【0043】

前記ジカルボン酸（もしくはその低級エステル（例えばジメチルエステルなど）、酸無水物、酸ハロゲン化物などの反応性誘導体）としては、特に限定しないが、芳香族骨格を有するジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸などのジカルボン酸；あるいは芳香族骨格を有しないジカルボン酸として、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

30

【0044】

また、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を併用してもよい。

【0045】

前記ジオールとしては、特に限定しないが、芳香族骨格を有するジオールとして、例えば、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールAF、ビスフェノールSi<sub>2</sub>、及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール類、あるいは芳香族骨格を有しないジオールとして、例えば、エチレングリコール（EG）、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、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、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール類や、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール類などが挙げられる。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

40

【0046】

その他に必要な応じて使用できる前記ポリエステルポリオールの原料としては、例えば

50

、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、しょ糖、アコニット糖等のアルコール類；あるいはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類などが挙げられる。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

【0047】

前記ポリエステルポリオールには、上記以外のカルボン酸、ジオール、ジアミン等を併用して得られるポリエステルジオール又はポリアミドポリエステルジオールも含まれる。

【0048】

また、併用可能なポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸と脂肪族ポリオールとをエステル化反応して得られるもの等を使用することができる。具体的には、エチレングリコール、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、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリテトラメチレングリコール(PTMG)等のようなジオールと、ジメチルカーボネートやジフェニルカーボネートやホスゲン等との反応生成物などが挙げられる。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

【0049】

また、両末端NCO基プレポリマーの合成反応に用いるポリオール化合物(a)には、低分子量グリコールを本発明の目的を阻害しない範囲であれば、併用してもよい。

【0050】

低分子量グリコールとしては、分子量が50~300の範囲のものであり、好ましくは50~200の範囲のものである。

【0051】

低分子量グリコールとしては、例えば、エチレングリコール(EG)、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール類；1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の脂環式ジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3官能以上の水酸基含有化合物などが挙げられる。前記低分子量グリコールは、直鎖、分岐、環状などの何れの構造を有していてもよい。

【0052】

次いで、ウレタンプレポリマー(B)の合成反応に用いるポリイソシアネート化合物(b)について、以下に説明する。

【0053】

ポリイソシアネート化合物(b)としては、公知のものがいずれも使用でき、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI；その2,4体又は2,6体、若しくはそれらの混合物)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI；その4,4'体、2,4'体又は2,2'体、若しくはそれらの混合物、クルードMDI)、MDI変性体(カルボジイミド変性体、ヌレート変性体、ピュレット変性体、ウレタンイミン変性体など)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート(TODI)等の芳香族ポリイソシアネート、あるいはイソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート(水添MDI)、水添キシリレンジイソシアネート(水添XDI)等の脂環式ポリイソシアネート、あるいはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等が挙げられる。これらの中でも、適度な反応性、優れた機械的

10

20

30

40

50

特性（特に破壊靱性、弾性）を得られることから、好ましくはTDI、MDIであり、より好ましくはTDIである。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

【0054】

なお、ポリイソシアネート化合物（b）は、合成品でも市販品でも、いずれでもよい。トリレンジイソシアネート（TDI）の場合、市販品としては、例えば、コスモネートT-80（登録商標；三井化学株式会社製、2，4体/2，6体=80/20質量比の混合物）、コロネートT-100（登録商標；東ソー株式会社製、2，4体）、コロネートT-80（登録商標；同社製、2，4体/2，6体=80/20質量比の混合物）、コロネートT-65（登録商標；同社製、2，4体/2，6体=65/35質量比の混合物）などが挙げられるが、特に限定しない。

10

【0055】

本発明においては、ポリイソシアネート化合物（b）のNCO基の当量とポリオール化合物（a）のOH基の当量との比を、 $[NCO]/[OH]$ 当量比として表記する。

【0056】

両末端NCO基プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物（b）とポリオール化合物（a）とを、 $[NCO]/[OH]$ 当量比で好ましくは1.2~3.0の範囲、より好ましくは1.2~2.0の範囲で、常法に従い反応することにより得ることができる。

【0057】

前記 $[NCO]/[OH]$ 当量比がかかる範囲であれば、エポキシ樹脂組成物とした際の大幅な粘度上昇を抑制することができる。

20

【0058】

[両末端OH基プレポリマー]

また、両末端OH基プレポリマーの合成反応に用いるポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物は、両末端NCO基プレポリマーの合成反応の原料として用いることが可能なポリオール化合物（a）及びポリイソシアネート化合物（b）から選択すればよい。

【0059】

両末端OH基プレポリマーは、ポリイソシアネート化合物（b）とポリオール化合物（a）とを、 $[NCO]/[OH]$ 当量比で好ましくは0.20~0.7の範囲、より好ましくは0.25~0.7の範囲で、常法に従い反応することにより得ることができる。

【0060】

前記 $[NCO]/[OH]$ 当量比がかかる範囲であれば、エポキシ樹脂組成物とした際の大幅な粘度上昇を抑制することができる。

30

【0061】

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、ウレタンプレポリマー（B）の配合量は、エポキシ樹脂（A）とウレタンプレポリマー（B）の合計100質量部に対して、好ましくは1~40質量部の範囲であり、より好ましくは5~20質量部の範囲である。

【0062】

ウレタンプレポリマー（B）の配合量がかかる範囲であるならば、炭素繊維などの繊維基材への含浸性、機械的特性（特に破壊靱性）、耐熱性などの性能をより向上できる。

40

【0063】

硬化剤（C）

本発明は、エポキシ樹脂（A）とウレタンプレポリマー（B）を配合し、更に、硬化剤（C）を配合して得られるエポキシ樹脂組成物である。

【0064】

硬化剤（C）の配合量としては、エポキシ樹脂（A）とウレタンプレポリマー（B）の合計100質量部に対して、好ましくは3~50質量部の範囲であり、より好ましくは5~20の範囲である。前記（C）の配合量がかかる範囲であれば、エポキシ樹脂（A）の架橋密度が高くなりすぎず、エポキシ樹脂硬化物が高い耐熱性を維持しつつ靱性がより向上する。

50

## 【 0 0 6 5 】

硬化剤（C）としては、例えば、イミダゾール系硬化剤、ジシアンジアミド系硬化剤、アミン系硬化剤、ポリアミド系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール樹脂系硬化剤、アミノ樹脂系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤などが挙げられるが、これらの中でも、可使時間が比較的長く、作業性に優れることから、イミダゾール系硬化剤が好ましい。これらは単独使用でも2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 6 】

硬化剤（C）の市販品としては、例えば、j E R キュア E M I 2 4（登録商標；三菱化学株式会社製、化合物名；2 - エチル - 4（5） - メチルイミダゾール）、j E R キュア B M I 1 2（登録商標；同社製、化合物名；1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール）、j E R キュア I B M I 1 2（登録商標；同社製、化合物名；1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール）、1 . 2 D M Z（登録商標；四国化成株式会社製、化合物名；1 , 2 - ジメチルイミダゾール）、1 B 2 P Z（登録商標；同社製、化合物名；1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール）、2 M Z C N（登録商標；同社製、化合物名；1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾール）、2 E 4 M Z - C N（登録商標；同社製、化合物名；1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール）などが挙げられる。

## 【 0 0 6 7 】

## エポキシ樹脂硬化物

次いで、本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を用いたエポキシ樹脂硬化物について、以下に説明する。

## 【 0 0 6 8 】

エポキシ樹脂硬化物は、例えば、以下のような〔工程1〕～〔工程5〕を含む一連の工程を経て得ることができる。

## 【 0 0 6 9 】

なお、各工程の設定条件（温度、時間、圧力、不活性ガスや添加剤の使用の有無やその種類、供給量など）は、特に限定しない。また、添加剤を用いる場合、添加剤が支障なく添加でき、且つ、均一な配合と混合が可能であれば、何れの工程で如何なる方法を選択し組み合わせる添加しても差し支えない。

## 【 0 0 7 0 】

## 〔工程1〕エポキシ樹脂（A）の調整

反応装置に、エポキシ樹脂（A）として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（25 で液状のもの）を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌を開始する。

## 【 0 0 7 1 】

〔工程2〕ポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー（B）の調整

別の反応装置に、ポリイソシアネート化合物（b）とポリオール化合物（a）とを、[ N C O ] / [ O H ] 当量比で、両末端 N C O 基プレポリマーを得る場合には 1 . 2 ~ 2 . 0 の範囲に、また、両末端 O H 基プレポリマーを得る場合には 0 . 2 5 ~ 0 . 7 の範囲に設定して、常法に従い発熱に充分注意しながら仕込み、不活性雰囲気下（例えば窒素雰囲気下）で攪拌しながら、設定温度（好ましくは 7 0 ~ 9 0 の範囲）で反応させて、ウレタンプレポリマー（B）を得る。

## 【 0 0 7 2 】

## 〔工程3〕繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の調製

〔工程1〕のエポキシ樹脂（A）と、〔工程2〕のウレタンプレポリマー（B）とを、それぞれ所定量混合容器に仕込み、設定温度（好ましくは 5 0 ~ 8 0 の範囲）で加温し、攪拌しながら、所定量の硬化剤（C）を加えて相溶するまで攪拌して、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を調製する。

## 【 0 0 7 3 】

## 〔工程4〕注型・硬化工程

前記エポキシ樹脂組成物を予熱しておいた金型中に注入する。次いで、エポキシ樹脂組

10

20

30

40

50

成物を真空中で脱泡した後、60 から30分ごとに10分ずつ昇温して、更に110にて12時間保持することでエポキシ樹脂硬化物を得る。

【0074】

〔工程5〕後加工工程

金型より抜き出した硬化物は、必要に応じて、溝入れ加工、切削加工、切断加工、研磨加工などの適当な加工方法を施して、用途に応じた形状に整えて、繊維強化樹脂成型品を得る。

【0075】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、硬化反応前はエポキシ樹脂(A)とウレタンプレポリマー(B)が共に液状を保ち相溶しているが、硬化反応後は(A)が海構造を形成し、且つ、(B)が島構造を形成して、得られる硬化物は海島相分離構造になるという特徴がある。

10

【0076】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、後記の図1の如く、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)による測定画像から、硬化反応後の硬化物が海島相分離構造を形成していることが明確に判る。

【0077】

本発明では、前記海島相分離構造において、エポキシ樹脂(A)の海構造が硬化物相であり、且つ、ウレタンプレポリマー(B)の島構造が空孔を有する直径100nm~500nmの球状の硬化物相である。

20

【0078】

本発明では、ウレタンプレポリマー(B)の島構造が空孔を有することにより、より柔軟性に富んだ硬化物を得ることができる。

【0079】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、硬化反応後に硬化物がこのような海島相分離構造を形成できるので、繊維強化樹脂成型品において、エポキシ樹脂の優れた耐熱性や機械強度を維持したまま、破壊靱性を飛躍的に向上させることができる。

【0080】

本発明では、反応や製品性能などに悪影響を及ぼさない範囲であれば、任意の段階で公知の添加剤を添加することができる。

30

【0081】

前記添加剤としては、例えば、硬化促進剤、充填剤(炭酸塩、珪酸、珪酸塩、水酸化物、硫酸塩、硼酸塩、チタン酸塩、金属酸化物、炭素物、有機物等)、酸化防止剤、脱泡剤、紫外線吸収剤、砥粒、顔料、増粘剤、界面活性剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、ブレンド用樹脂など公知慣用のものを、本発明の目的を阻害しない範囲で、製造工程の何れの段階においても用いることができる。尚、前記添加剤はほんの一例であって、特にその種類を限定するものではない。

【0082】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、繊維基材(炭素繊維、ガラス繊維など)への優れた含浸性を発現でき、硬化物を成型してなる繊維強化樹脂成型品は、機械的特性(特に破壊靱性)、耐熱性などの優れた性能を発現できる。

40

【0083】

これまで、業界の一般常識として、2種以上の異なる種類の樹脂を混合した場合には、これらの樹脂が互いに相溶しあうと得られる樹脂組成物の物性は、混合した樹脂の物性の平均的な値になることが知られていた。

しかしながら、本発明は、エポキシ樹脂(A)に、特定のウレタンプレポリマー(B)を配合すると、硬化反応後に、海島相分離構造を形成して、互いの樹脂の長所を引き出しかうと共に、互いの短所を補い合うことで、単一の樹脂を使用する場合に比べて格段に向上した物性を発現できることを見出した。

即ち、本発明では、エポキシ樹脂(A)に、ウレタンプレポリマー(B)として両末端

50

NCO基プレポリマー又は両末端OH基プレポリマー（但し（B）はポリエーテルポリオール由来の構造を有す。）、及び硬化剤（C）を配合した場合に、硬化反応後にエポキシ樹脂（A）が海構造となり、且つウレタンプレポリマー（B）が島構造となり、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物が海島相分離構造を有することが明らかとなり、エポキシ樹脂（A）の高い耐熱性と機械強度を維持したままで、機械的特性（特に破壊靱性）を格段に向上させることが可能な繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の開発に到った。

【0084】

本発明は、航空機や自動車などの構造材料をはじめとする航空宇宙用途（航空機やロケットの構造材料など）や自動車用途（レーシングカーやボディ骨格など）から、テニスラケットやゴルフシャフトなどのレジャー用途まで広範囲で利用できる。

10

【実施例】

【0085】

以下、本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。

また、本発明では、特に断りのない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。

尚、本発明で用いた測定方法及び評価方法は、以下の通りである。

【0086】

〔破壊靱性の評価方法及び判定基準〕

実施例及び比較例で得たエポキシ樹脂組成物を60 に加熱した後、真空中で脱泡し、4 mm厚のシリコン製スペーサーをガラス板で挟んだ注型板を用いて、60 から30分ごとに10 ずつ上昇させて、110 到達後は110 にて12時間ホールドすることにより、4 mm厚の硬化物を得た。

20

得られた硬化物を幅13 mm×長さ80 mm×厚さ4 mmの大きさに切削し試験片として、ASTM D5045-93（ISO 13586）に従い加工し、破壊靱性（単位； $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ）の測定を行った。

尚、試験前における試験片へのノッチ（刻み目）の作成は、剃刀の刃を試験片にあて、ハンマーで剃刀の刃に衝撃を与えることで行った。

測定機器 : 島津オートグラフ（株式会社島津製作所製）

型式 : AG-X plus

試験速度 : 10 mm / 分

標線間距離 : 50 mm

30

【0087】

尚、破壊靱性の判定は、下記の基準に従い行なった。

: 破壊靱性値が  $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  以上の場合、優れる。

x : 破壊靱性値が  $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  未満の場合、劣る。

【0088】

〔引張強度及び引張破断伸度の評価方法〕

実施例及び比較例で得たエポキシ樹脂組成物を60 に加熱した後、真空中で脱泡し、2 mm厚のゴム製スペーサーをガラス板で挟んだ注型板を用いて、60 から30分ごとに10 ずつ上昇させて、110 到達後は110 にて12時間ホールドすることにより、2 mm厚の硬化物を得た。

40

得られた硬化物を切削して試験片を作成して、JIS K7161に準拠して、引張強度（単位； $\text{MPa}$ ）、及び引張破断伸度（単位；%）を測定した。

測定機器 : 島津オートグラフ（株式会社島津製作所製）

型式 : AG-100KNG

試験速度 : 伸び0.2%まで1 mm / 分、0.2%到達後に5 mm / 分に変更

標線間距離 : 50 mm

【0089】

尚、硬化物の引張強度の判定は、下記の基準に従い行なった。

50

- : 引張強度が70以上の場合、優れる。
- : 引張強度が60以上70未満の場合、良い。
- ×: 引張強度が60未満の場合、劣る。

## 【0090】

硬化物の引張破壊伸度の判定は、下記の基準に従い行なった。

- : 引張破壊伸度が5以上の場合、優れる。
- : 引張破壊伸度が4以上5未満の場合、良い。
- ×: 引張破壊伸度が4未満の場合、劣る。

## 【0091】

〔硬化物のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の評価方法と判定基準〕

10

実施例及び比較例で得たエポキシ樹脂組成物を60 に加熱した後、真空中で脱泡し、2mm厚のゴム製スペーサーをガラス板で挟んだ注型板を用いて、60 から30分ごとに10 ずつ上昇させて、110 到達後は110 にて12時間ホールドすることにより、2mm厚の硬化物を得た。

得られた硬化物を幅10mm×長さ50mm×厚さ2mmの大きさに切削し試験片として、下記の条件にて、貯蔵弾性率(E')及び損失弾性率(E'')を測定した。

E'/E''をtan とした場合、tan が最大となる温度をガラス転移温度(T<sub>g</sub>、単位; )を測定した。

測定機器 : 動的粘弾性測定機(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製)  
 型式 : DMA6100  
 測定温度範囲: -100 ~ 250  
 昇温速度 : 5 /分  
 周波数 : 1Hz  
 測定モード : 曲げモード

20

## 【0092】

尚、硬化物のT<sub>g</sub>の判定は、下記の基準に従い行なった。

- : 130 以上の場合、優れる。
- : 120 以上、130 未満の場合、良い
- ×: 120 未満の場合、劣る。

## 【0093】

30

〔硬化物の海島相分離構造の評価方法と判定基準〕

実施例及び比較例で得たエポキシ樹脂組成物を60 に加熱した後、真空中で脱泡し、2mm厚のゴム製スペーサーをガラス板で挟んだ注型板を用いて、60 から30分ごとに10 ずつ上昇させて、110 到達後は110 にて12時間ホールドすることにより、2mm厚の硬化物を得た。

得られた硬化物をウルトラミクロトームで切削し、硬化物の断面を下記の条件にて観察し、海島相分離の有無を評価した。

測定機器 : 環境制御型走査型プローブ顕微鏡システム(株式会社日立ハイテクサイエンス製)

型式 : NanoNavi II/SPA-300HV  
 測定モード : DMF  
 スキャナー : 80µm  
 カンチレバー : SI-DF20

40

## 【0094】

尚、硬化物の海島相分離構造の判定は、下記の基準に従い行なった。

- : 硬化物が海島相分離構造を形成している場合、優れる。
- ×: 硬化物が海島相分離構造を形成していない場合、劣る。

## 【0095】

〔合成例1〕両末端NCO基プレポリマー(B1)の合成

反応装置に、コスモネートT-80(登録商標;三井化学株式会社製、トリレンジイソ

50

シアネート ( T D I ) の 2 , 4 体 / 2 , 6 体 = 8 0 / 2 0 質量比の混合物 ) 3 3 9 . 1 部を仕込み、 P T M G - 1 0 0 0 ( 登録商標 ; 三菱化学株式会社製、ポリテトラメチレンジリコール、 M n = 1 0 0 0 のもの ) 1 0 0 0 . 0 部を 4 分割で発熱に充分注意しながら仕込んだ。

次いで、外温 8 0 に昇温して 2 時間反応を継続して、イソシアネート当量 ( 以下「 N C O 当量」と云う ) が 7 1 5 ~ 7 8 5 g / e q ( 以下単位略す ) であり、液状 ( 常温 ) の両末端 N C O 基プレポリマー ( B 1 ) を得た。

【 0 0 9 6 】

〔合成例 2〕両末端 O H 基プレポリマー ( B 2 ) の合成

反応装置に、 P T M G - 1 0 0 0 を 1 0 0 0 . 0 部加えて、ヘキサメチレンジイソシアネート ( 以下「 H D I 」と云う ) 1 2 4 . 2 部仕込んだ。 10

次いで、外温 8 0 に昇温した後、重合触媒としてネオスタン U - 2 8 ( 登録商標 ; 日東化成株式会社製 ) 0 . 0 3 0 部を加えて 8 時間反応を継続して、水酸基価が 2 3 . 7 ~ 2 6 . 2 であり、液状 ( 常温 ) の両末端 O H 基プレポリマー ( B 2 ) を得た。

【 0 0 9 7 】

〔合成例 3〕両末端 N C O 基プレポリマー ( B 3 ) の合成

反応装置に、コスモネート T - 8 0 を 3 8 9 . 6 部仕込み、 P T M G - 1 0 0 0 を 1 0 0 0 . 0 部と 1 , 4 - ブタンジオールを 2 1 . 5 部とを 4 分割で発熱に充分注意しながら仕込んだ。

次いで、外温 8 0 に昇温して 2 時間反応を継続して、 N C O 当量が 7 1 5 ~ 7 8 5 であり、液状 ( 常温 ) の両末端 N C O 基プレポリマー ( B 3 ) を得た。 20

【 0 0 9 8 】

〔合成例 4〕両末端 N C O 基プレポリマー ( B 4 ) の合成

両末端 N C O 基プレポリマー ( B 4 ) の合成は、前述の両末端 N C O 基プレポリマー ( B 1 ) の合成と同様の操作手順で行い、コスモネート T - 8 0 と P T M G - 1 0 0 0 の仕込量のみを変更して以下のように行った。

反応装置に、コスモネート T - 8 0 を 2 1 9 . 7 部仕込み、 P T M G - 1 0 0 0 を 1 0 0 0 . 0 部を 4 分割で発熱に充分注意しながら仕込んだ。

次いで、外温 8 0 に昇温して 4 時間反応を継続して、 N C O 当量が 2 1 5 0 ~ 2 3 5 0 であり、液状 ( 常温 ) の両末端 N C O 基プレポリマー ( B 4 ) を得た。 30

【 0 0 9 9 】

〔合成例 5〕両末端 O H 基プレポリマー ( B 5 ) の合成

反応装置に、 P T M G - 1 0 0 0 を 1 0 0 0 . 0 部仕込み、コスモネート T - 8 0 を 1 2 8 . 5 部仕込んだ。

次いで、外温 8 0 に昇温して 5 時間反応を継続して、水酸基価が 2 3 . 7 ~ 2 6 . 2 であり、液状 ( 常温 ) の両末端 O H 基プレポリマー ( B 5 ) を得た。

【 0 1 0 0 】

〔合成例 6〕ポリカーボネートポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端に O H 基を有するウレタンプレポリマー ( b 6 ) の合成

反応装置に、 E T E R N A C O L L U H - 2 0 0 ( 登録商標 ; 宇部興産株式会社製、ポリカーボネートジオール ) 1 0 0 0 . 0 部を仕込み、コスモネート T - 8 0 を 4 6 . 0 部仕込んだ。 40

次いで、外温 8 0 に昇温して 6 時間反応を継続して、水酸基価が 2 3 . 7 ~ 2 6 . 2 であり、液状 ( 常温 ) のポリカーボネートポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端に O H 基を有するウレタンプレポリマー ( b 6 ) を得た。

【 0 1 0 1 】

〔合成例 7〕ポリエステルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端に N C O 基を有するウレタンプレポリマー ( b 7 ) の合成

反応装置に、コスモネート T - 8 0 を 3 7 8 . 8 部仕込み、クリスボン C M A - 1 0 2 4 ( 登録商標 ; D I C 株式会社製、ポリエステルポリオール ) 6 2 1 . 2 部を 4 分割で投 50

入した。

次いで、外温 80 に昇温して 2 時間反応を継続して、NCO 当量が 715 ~ 785 であり、液状（常温）のポリエステルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端に NCO 基を有するウレタンプレポリマー（b7）を得た。

#### 【0102】

##### 〔実施例 1〕

第 1 表の配合組成に従い、混合容器に、エポキシ樹脂（A）としてエピクロン 850-S（登録商標；DIC 株式会社製、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂、エポキシ当量 183 ~ 193 g / eq、粘度 11000 ~ 15000（25 , mPa · s））を 95 部に、合成例 1 で得られた両末端 NCO 基プレポリマー（B1）を 5 部配合して、内温 60 で攪拌した後、硬化剤（C）として jER キュア EMI 24（登録商標；三菱化学株式会社製、化合物名；2 - エチル - 4（5） - メチルイミダゾール）を 12 . 4 部配合して、相溶するまで攪拌し、本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物（X1）を得た。

10

前記エポキシ樹脂組成物（X1）を真空中で脱泡した後、60 から 30 分ごとに 10 ずつ上昇し、110 で 12 時間保持することでエポキシ樹脂硬化物（Y1）を得た。

得られた硬化物（Y1）の評価結果を第 1 表に示した。

硬化物（Y1）は、原子間力顕微鏡による測定画像において、硬化反応後にエポキシ樹脂（A）が海構造を形成し、且つ両末端 NCO 基プレポリマー（B1）が島構造を形成して、海島相分離構造となっていることを確認した。

20

また、硬化物（Y1）は、優れた機械的特性（特に破壊靱性など）を有していた。

#### 【0103】

##### 〔実施例 2〕

第 1 表の配合組成に従い、混合容器に、エポキシ樹脂（A）としてエピクロン 850-S を 90 部に、合成例 1 で得られた両末端 NCO 基プレポリマー（B1）を 10 部配合して、内温 60 で攪拌した後、硬化剤（C）として jER キュア EMI 24 を 11 . 7 部配合して、相溶するまで攪拌し、本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物（X2）を得た。

前記エポキシ樹脂組成物（X2）を真空中で脱泡した後、60 から 30 分ごとに 10 ずつ上昇し、110 で 12 時間保持することでエポキシ樹脂硬化物（Y2）を得た。

30

得られた硬化物（Y2）の評価結果を第 1 表に示した。

硬化物（Y2）は、図 1 の如く、原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）による測定画像から、硬化反応後にエポキシ樹脂（A）が海構造を形成し、且つ両末端 NCO 基プレポリマー（B1）が島構造を形成して、海島相分離構造となっていることを確認した。

また、硬化物（Y2）は、優れた機械的特性（特に破壊靱性など）を有していた。

#### 【0104】

##### 〔実施例 3 ~ 7〕

実施例 3 ~ 7 では、第 1 表に記載の配合組成に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で、それぞれエポキシ樹脂組成物（X3）~（X7）、エポキシ樹脂硬化物（Y3）~（Y7）を得た。

40

得られた硬化物（Y3）~（Y7）の評価結果を第 1 表に示した。

硬化物（Y3）~（Y7）はいずれも、AFM 測定画像において、硬化反応後に、エポキシ樹脂（A）が海構造を形成し、且つウレタンプレポリマー（B）が島構造を形成して、海島相分離構造となっていることを確認した。

また、硬化物（Y3）~（Y7）はいずれも、優れた機械的特性（特に破壊靱性など）を有していた。

#### 【0105】

##### 〔比較例 1〕

比較例 1 は、エポキシ樹脂（A）に、ウレタンプレポリマー（B）を配合せず、硬化剤

50

(C)のみを配合して行った。

エポキシ樹脂(A)としてエピクロン 850-Sの100部に、硬化剤(C)としてjERキュアEMI24を13部配合して、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物(X8)を得た。

前記エポキシ樹脂組成物(X8)を真空中で脱泡した後、60 から30分ごとに10ずつ上昇し、110 で12時間保持することでエポキシ樹脂硬化物(Y8)を得た。得られた硬化物(Y8)の評価結果を第2表に示した。

硬化物(Y8)は、原子間力顕微鏡(AFM)による測定画像において、硬化反応後に相溶状態にあり、海島相分離構造を有していないことを確認した。

また、硬化物(Y8)は、耐熱性、機械的特性は優れていたが、破壊靱性には劣っていた。

【0106】

〔比較例2〕

比較例2は、実施例で用いたポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー(B)に代えて、ポリカーボネートポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にOH基を有するウレタンプレポリマー(b6)を用いた。

第2表の配合組成に従い、混合容器に、エポキシ樹脂(A)としてエピクロン 850-Sを90部に、合成例6で得られたポリカーボネートポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にOH基を有するウレタンプレポリマー(b6)を10部配合して、内温60 で攪拌した後、硬化剤(C)としてjERキュアEMI24を11.7部配合して、相溶するまで攪拌して、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物(X9)を得た。

前記エポキシ樹脂組成物(X9)を真空中で脱泡した後、60 から30分ごとに10ずつ上昇し、110 で12時間保持することでエポキシ樹脂硬化物(Y9)を得た。得られた硬化物(Y9)の評価結果を第2表に示した。

硬化物(Y9)は、図2の如く、原子間力顕微鏡(AFM)による測定画像において、硬化反応後にエポキシ樹脂(A)とウレタンプレポリマー(b7)が、完全に相溶状態にあり、海島相分離構造を有していないことを確認した。

また、硬化物(Y9)は、機械的特性に優れていたが、耐熱性と破壊靱性には劣っていた。

【0107】

〔比較例3〕

比較例3は、実施例で用いたポリエーテルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にイソシアネート基又は水酸基を有するウレタンプレポリマー(B)に代えて、ポリエステルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にNCO基を有するウレタンプレポリマー(b7)を用いた。

第2表の配合組成に従い、混合容器に、エポキシ樹脂(A)としてエピクロン 850-Sを90部に、合成例7で得られたポリエステルポリオール由来の構造を有し、且つ、分子鎖の両末端にNCO基を有するウレタンプレポリマー(b7)を10部配合して、内温60 で攪拌した後、硬化剤(C)としてjERキュアEMI24を11.7部配合して、相溶するまで攪拌して、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物(X10)を得た。

前記エポキシ樹脂組成物(X10)を真空中で脱泡した後、60 から30分ごとに10ずつ上昇し、110 で12時間保持することでエポキシ樹脂硬化物(Y10)を得た。

得られた硬化物(Y10)の評価結果を第2表に示した。

硬化物(Y10)は、原子間力顕微鏡(AFM)による測定画像において、硬化反応後に完全な相溶状態にあり、海島相分離構造を有していないことを確認した。

また、硬化物(Y10)は、機械的特性は優れていたが破壊靱性が大幅に劣っていた。

【0108】

10

20

30

40

【表 1】

第 1 表 - 1		実施例 1	実施例 2	実施例 3
エポキシ樹脂組成物の記号		(X 1)	(X 2)	(X 3)
配合組成 (部)				
エポキシ樹脂 (A)	エポキシ 850-S	95	90	80
ポリテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 NCO 基プレポリマー (B 1)	合成例 1 のプレポリマー	5	10	20
硬化剤 (C)	イェルキヤフ EMI24	12.4	11.7	10.4
硬化物の記号		(Y 1)	(Y 2)	(Y 3)
硬化物の海島相分離構造の有無		○	○(図 1)	○
硬化物の性能				
ガラス転移温度	(°C)	135.9	133.6	122.1
ガラス転移温度の判定結果		○	○	△
破壊靱性	(MPa・m <sup>0.5</sup> )	1.32	1.58	1.92
破壊靱性の判定結果		○	○	○
引張強度	(MPa)	73.9	72.2	67.0
引張強度の判定結果		○	○	△
引張破断伸度	(%)	5.8	6.2	5.6
引張破断伸度の判定結果		○	○	○

10

【 0 1 0 9 】

【表 2】

第 1 表 - 2		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
エポキシ樹脂組成物の記号		(X 4)	(X 5)	(X 6)	(X 7)
配合組成 (部)					
エポキシ樹脂 (A)	エポキシ 850-S	90	90	90	90
ポリテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 OH 基プレポリマー (B 2)	合成例 2 のプレポリマー	10			
ポリテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 NCO 基プレポリマー (B 3)	合成例 3 のプレポリマー		10		
ポリテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 NCO 基プレポリマー (B 4)	合成例 4 のプレポリマー			10	
ポリテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 OH 基プレポリマー (B 5)	合成例 5 のプレポリマー				10
硬化剤 (C)	イェルキヤフ EMI24	11.7	11.7	11.7	11.7
硬化物の記号		(Y 4)	(Y 5)	(Y 6)	(Y 7)
硬化物の海島相分離構造の有無		○	○	○	○
硬化物の性能					
ガラス転移温度	(°C)	140.0	139.2	131.2	130.4
ガラス転移温度の判定結果		○	○	○	○
破壊靱性 (K1c)	(MPa・m <sup>0.5</sup> )	1.52	1.42	1.72	1.75
破壊靱性の判定結果		○	○	○	○
引張強度	(MPa)	72.1	77.6	71.2	80.1
引張強度の判定結果		○	○	○	○
引張破断伸度	(%)	6.9	6.5	5.4	6.7
引張破断伸度の判定結果		○	○	○	○

20

30

【 0 1 1 0 】

【表 3】

第 2 表		比較例 1	比較例 2	比較例 3
エポキシ樹脂組成物の記号		(X 8)	(X 9)	(X 10)
配合組成 (部)				
エポキシ樹脂 (A)	エポキシ 850-S	100	90	90
ポリカポネテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 OH 基プレポリマー (b 6)	合成例 6 のプレポリマー		10	
ポリテトラヒドロフラン由来の構造を有する 両末端 NCO 基プレポリマー (b 7)	合成例 7 のプレポリマー			10
硬化剤 (C)	イェルキヤフ EMI24	13.0	11.7	11.7
硬化物の記号		(Y 8)	(Y 9)	(Y 10)
硬化物の海島相分離構造の有無		×	×(図 2)	×
硬化物の性能				
ガラス転移温度	(°C)	133.6	121.0	138.5
ガラス転移温度の判定結果		○	△	○
破壊靱性	(MPa・m <sup>0.5</sup> )	0.86	0.71	0.73
破壊靱性の判定結果		×	×	×
引張強度	(MPa)	73.4	85.2	52.1
引張強度の判定結果		○	○	×
引張破断伸度	(%)	4.7	3.8	1.9
引張破断伸度の判定結果		△	×	×

40

50

## 【0111】

第1表及び第2表に記載の略号は、下記の化合物を意味する。

コスモネートT-80；登録商標、三井化学株式会社製、2,4-トルエンジイソシアネート/2,6-トルエンジイソシアネート=80/20質量比の混合物。

PTMG-1000；登録商標、三菱化学株式会社製、ポリテトラメチレングリコール、数平均分子量1000のもの。

HDI；ヘキサメチレンジイソシアネート。

エピクロン 850-S；登録商標、DIC株式会社製、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂。

jERキュアEMI24；登録商標；三菱化学株式会社製、2-エチル-4(5)-メチルイミダゾール。

ネオスタンU-28；登録商標、日東化成株式会社製、スズ系重合触媒。

ETERNACOLL UH-200；登録商標、宇部興産株式会社製、ポリカーボネートジオール。

クリスボンCMA-1024；登録商標、DIC株式会社製、ポリエステルポリオール。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0112】

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、繊維基材（炭素繊維、ガラス繊維など）への優れた含浸性を発現でき、且つその硬化物は、機械的特性（特に破壊靱性）、耐熱性などの優れた性能を発現できるので、例えば航空機や自動車などの構造材料をはじめとする航空宇宙用途（航空機やロケットの構造材料など）や自動車用途（レーシングカーやボディ骨格など）から、テニスラケットやゴルフシャフトなどのレジャー用途まで広範囲で利用できる。

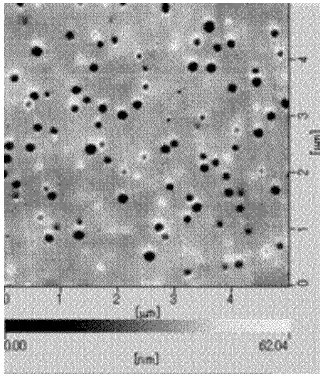
## 【図面の簡単な説明】

## 【0113】

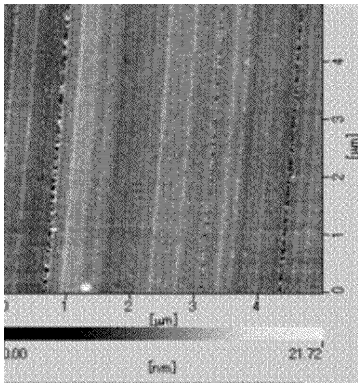
【図1】図1は、実施例2で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物の原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）による測定画像である。図1に示した如く、硬化反応後は、エポキシ樹脂（A）が海構造を形成し、且つウレタンプレポリマー（B）が島構造を形成して、硬化物が海島相分離構造となっていることが明確に判る。

【図2】図2は、比較例2で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物のAFMによる測定画像である。図2に示した如く、硬化反応後は、海島相分離構造を形成しておらず、エポキシ樹脂（A）とウレタンプレポリマー（B）が相溶状態にあることが明確に判る。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 菅原 学  
大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2010-229381(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 1 8 / 1 0

C 0 8 G 1 8 / 2 0

C 0 8 G 1 8 / 5 8

C 0 8 G 5 9 / 4 0

C 0 8 J 5 / 0 4