

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-153282

(P2022-153282A)

(43)公開日 令和4年10月12日(2022.10.12)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 L	63/00 (2006.01)	C 0 8 L	63/00	C	4 F 0 7 2
C 0 8 G	59/20 (2006.01)	C 0 8 G	59/20		4 F 1 0 0
B 3 2 B	5/00 (2006.01)	B 3 2 B	5/00	A	4 J 0 0 2
B 3 2 B	27/38 (2006.01)	B 3 2 B	27/38		4 J 0 3 6
C 0 8 J	5/24 (2006.01)	C 0 8 J	5/24	C F C	
		審査請求	未請求	請求項の数	17 O L (全24頁)
(21)出願番号 特願2022-27462(P2022-27462)		(71)出願人 000003159			
(22)出願日 令和4年2月25日(2022.2.25)		東レ株式会社			
(31)優先権主張番号 特願2021-54815(P2021-54815)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号			
(32)優先日 令和3年3月29日(2021.3.29)		(72)発明者 町田 銀平			
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		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 武田 一郎			
		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 坂田 宏明			
		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			
		F ターム (参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB22			
		AB28 AD08 AD26 AD28			
		AE01 AE03 AE09 AE12			
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、表面保護中間基材および繊維強化複合材料中間体

(57)【要約】

【課題】耐UV性に富み、母材となるプリプレグ表面を保護することが可能であり、繊維強化複合材料のUVによる劣化を防止し塗装時の不具合を防止することができ、なおかつ、樹脂フローの制御が可能であり、硬化時の揮発量が少ない表面保護材料を提供する。

【解決手段】構成要素 [A] ~ [F] を、全エポキシ樹脂 1 0 0 質量部に対してそれぞれ下記の量含む、エポキシ樹脂組成物。

- [A] 非芳香族エポキシ樹脂 9 0 ~ 1 0 0 質量部
- [B] 平均粒径 0 . 1 ~ 1 0 μ m の顔料 0 . 0 5 ~ 7 5 質量部
- [C] 非芳香族熱可塑性樹脂 0 . 0 5 ~ 1 0 0 質量部
- [D] 非芳香族酸無水物 5 0 ~ 2 0 0 質量部
- [E] 硬化促進剤 0 . 1 ~ 1 0 質量部
- [F] チキソトロピー性付与剤 0 . 1 ~ 2 0 質量部

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構成要素 [A] ~ [F] を、全エポキシ樹脂 100 質量部に対してそれぞれ下記の量含む、エポキシ樹脂組成物。

[A] 非芳香族エポキシ樹脂 90 ~ 100 質量部

[B] 平均粒径 0.1 ~ 10 μm の顔料 0.05 ~ 75 質量部

[C] 非芳香族熱可塑性樹脂 0.05 ~ 100 質量部

[D] 非芳香族酸無水物 50 ~ 200 質量部

[E] 硬化促進剤 0.1 ~ 10 質量部

[F] チキソトロピー性付与剤 0.1 ~ 20 質量部

10

【請求項 2】

全エポキシ樹脂 100 質量部に対して [C] 非芳香族熱可塑性樹脂を 0.05 ~ 30 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】

70 における粘度が 0.01 ~ 30 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ である、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】

全エポキシ樹脂 100 質量部に対して [C] 非芳香族熱可塑性樹脂を 30 ~ 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 5】

20

70 における粘度が 30 ~ 500 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ である、請求項 1 または 4 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

非芳香族化合物が全エポキシ樹脂に対して 90 質量%以上含まれる、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】

エポキシ樹脂組成物がさらに構成要素 [G] ゴムを含む、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】

エポキシ樹脂組成物が構成要素 [A] 非芳香族エポキシ樹脂を少なくとも 2 種類含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

30

【請求項 9】

構成要素 [A] 非芳香族エポキシ樹脂が脂環式エポキシ樹脂である、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】

構成要素 [C] 非芳香族熱可塑性樹脂がポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタールおよびポリ酢酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも一つである、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】

40

DSC 発熱ピーク温度が 80 ~ 120 である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】

180 1 時間環境下においた後の揮発量が 10 % 以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 13】

エポキシ樹脂組成物の硬化物に対し波長 300 ~ 400 nm の紫外線を 1000 kJ / m^2 照射した後の式差 $\Delta E \cdot a \cdot b$ の値が 4 以下である、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 14】

50

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物が強化繊維と一体化してなる、表面保護中間基材。

【請求項 1 5】

金属メッシュまたは金属フォイルの表面に請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物が一体化してなる、表面保護中間基材。

【請求項 1 6】

前記エポキシ樹脂組成物の、金属メッシュまたは金属フォイルが一体化した面とは反対側の面に、不織布または織物が一体化してなる、請求項 1 5 に記載の表面保護中間基材。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物が繊維強化複合材料前駆体の表面に塗布されてなるか、または請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれかに記載の表面保護中間基材が繊維強化複合材料前駆体の表面に配されてなる、繊維強化複合材料中間体。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、繊維強化複合材料向け塗布剤、樹脂フィルム、表面保護中間基材用の耐光性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

航空機構造部材、風車の羽根、自動車外板およびＩＣトレイやノートパソコンの筐体などのコンピュータ用途等の高い構造性能を求められる製品には、炭素繊維などの強化繊維にエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を含浸させて作製されるプリプレグが用いられることが多い。しかし、一般的なプリプレグなどを硬化して得られる繊維複合材料は耐光性（耐ＵＶ性）が低く、表面が光にさらされると劣化変性する。そこで近年、繊維複合材料の表面に耐光性を付与したいとの要望が増えている。 20

【0 0 0 3】

特許文献 1 には繊維強化複合材料の表面保護フィルムとして、ＵＶ遮蔽性を有するシート材料が開示されている。また、特許文献 2 では耐ＵＶ性を有する樹脂組成物として、芳香環を含まないエポキシ樹脂と、同じく芳香環を含まないカルボン酸無水物ならびに紫外線吸収剤の組み合わせの開示がある。非芳香族エポキシ樹脂は、一般に低分子で分子間の相互作用が弱いので粘度が低く揮発しやすいという特性を有している。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特表 2 0 1 5 - 5 0 7 6 4 8 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2 0 0 3 / 0 0 2 6 6 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

しかしながら、特許文献 1 の開示される技術では、フィルム材として用いられているエポキシ樹脂組成物は芳香環を含み、フィルム材自身の耐ＵＶ性が乏しいという問題があった。また、特許文献 2 の開示される技術では、カルボン酸無水物をエポキシ樹脂組成物の硬化剤として適用しているが、表面保護材料としての取り扱い性や樹脂フローの制御が困難という問題があり、解決できていなかった。また、特許文献 2 における耐ＵＶ性を有する樹脂組成物は、樹脂フローの制御が容易でないことから、当該樹脂組成物を用いて得られた表面保護材料を、未硬化の繊維強化複合材料前駆体の表面に配し、硬化したとき、硬化の過程で、前駆体に含まれる耐ＵＶ性を有さない樹脂が表面保護材料と混合することがあり、得られる繊維強化複合材料において、その表面にその耐ＵＶ性を有さない樹脂が露出するため、十分な耐ＵＶ性を付与することができない課題もあった。 40

【0 0 0 6】

そのため、耐UV性に富み、母材となるプリプレグ表面を保護することが可能であり、繊維強化複合材料のUVによる劣化を防止し塗装時の不具合を防止することができ、なおかつ、樹脂フローの制御が可能であり、硬化時の揮発量が少ない表面保護材料の実現が課題である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、かかる課題を解決するために次の構成を有するものである。すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は少なくとも構成要素[A]～[F]を、全エポキシ樹脂100質量部に対してそれぞれ下記の量含む。

[A] 非芳香族エポキシ樹脂 90～100質量部

[B] 平均粒径0.1～10 μ mの顔料 0.05～75質量部

[C] 非芳香族熱可塑性樹脂 0.05～100質量部

[D] 非芳香族酸無水物 50～200質量部

[E] 硬化促進剤 0.1～10質量部

[F] チキソトロピー性付与剤 0.1～20質量部

また、本発明の表面保護中間基材は、上記エポキシ樹脂組成物が支持体と一体化したものであり、支持体としては、強化繊維、金属メッシュまたは金属 фольが挙げられ、熱可塑性樹脂などのフィルムであってもよい。一方で、本発明の樹脂フィルムは、エポキシ樹脂組成物をシート状にした材料であり、当該材料が離型紙と一体化したものが含まれるが、本発明の表面保護中間基材とは異なるものとする。

【0008】

また、本発明の繊維強化複合材料中間体は、上記エポキシ樹脂組成物または表面保護中間基材が、繊維強化複合材料前駆体（後述）の表面に配されてなるものであり、成形することにより繊維強化複合材料が得られる。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、繊維強化複合材料向け塗布剤、樹脂フィルム、表面保護中間基材用の耐光性に優れたエポキシ樹脂組成物および当該組成物を用いた塗布剤、樹脂フィルム、表面保護中間基材を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明に係る構成要素[A]は非芳香族エポキシ樹脂である。ここで「芳香族」とは、芳香族炭化水素や共役不飽和複素環式化合物を化学構造中に含むものであり、それ以外が「非芳香族」である。非芳香族の化合物は分子構造が環状でないか、平面でないか、環内に共役 π 系を持たない。非芳香族の化合物を例示すると、飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロヘキセンなどが挙げられる。

従って、非芳香族エポキシ樹脂を例示すると、脂環式エポキシ樹脂（シクロアルカン環を含むエポキシ樹脂）として、テトラヒドロインデンジエポキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、（3',4'-エポキシシクロヘキサン）メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジペンテンジオキシド、アジピン酸ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-（3-シクロヘキセニルメチル）修飾イブシロン-カプロラクトン、ビ-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、ドデカヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、ドデカヒドロビスフェノールFジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジレステル、ヘキサヒドロテレフタル酸ジグリシジレステル、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパンのジグリシジルエーテル（一般名：水添ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂）、芳香環、アミン性窒素原子、シクロアルカン環、シクロアルケン環のいず

10

20

30

40

50

れも含まないエポキシ樹脂の具体例として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1,4-ビス(2-オキシラニル)ブタン、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、芳香環、アミン性窒素原子のいずれも含まない単官能エポキシ化合物(1個のオキシラン環のみを含むエポキシ化合物)の具体例として、4-tert-ブチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、1-ブテンオキシド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどを挙げるこ

10

【0011】

耐熱性の観点から非芳香族エポキシ樹脂は、脂環式エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0012】

上記非芳香族エポキシ樹脂は市販品を用いることができる。例えば、(3',4'-エポキシシクロヘキサン)メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとして“セロキサイド(登録商標)”2021P((株)ダイセル化学工業製)、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス-(3-シクロヘキセニルメチル)修飾イプシロン-カプロラクトンとして“エポリード(登録商標)”GT401((株)ダイセル化学工業製)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物としてEHP E3150((株)ダイセル化学工業製)、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジグリシジルエーテルとしてST-3000(日鉄ケミカル&マテリアル(株)製)、YX8000(三菱ケミカル(株)製)、EPALLOY5000(HUNTSMAN製)などが挙げられる。

20

【0013】

上記非芳香族エポキシ樹脂を少なくとも2種類用いることで、エポキシ樹脂組成物の反応性を制御でき、エポキシ樹脂組成物の低温硬化性とポットライフの良好なバランスを得ることができることから、好ましい。

【0014】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記非芳香族エポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂に対して90質量%以上含むことで、高い耐光性(耐UV性)を得ることができる。

30

【0015】

また、エポキシ樹脂組成物に脂環式エポキシ樹脂のみを用いた場合、耐UV性を有しつつ高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物を得ることができる。

【0016】

構成要素[B]は顔料(平均粒径0.1~10 μ m)である。顔料の例は、硫酸バリウム、硫化亜鉛、酸化チタン、モリブデンレッド、カドミウムレッド、酸化クロム、チタニエロー、コバルトグリーン、コバルトブルー、群青、チタン酸バリウム、カーボンブラック、酸化鉄、赤リン、クロム酸銅などを挙げるができる。顔料の平均粒径は0.1~10 μ mである必要があり、好ましくは0.1~5 μ m、より好ましくは0.3~5 μ mであれば高いUV遮蔽性を有するエポキシ樹脂組成物を得ることができる。ここで平均粒径とは、レーザー回折散乱法(例えば、好適には、LA-950((株)堀場製作所製))を用いて測定したものである。測定時の分散媒として“アラルダイト(登録商標)”GY282(成分:ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ハンツマン・ジャパン(株)製)を用いて測定した体積換算の結果を粒度分布測定結果として採用し、得られた粒度分布の累積カーブにおける50%での粒径(メジアン径)を平均粒径とする。なお、平均粒径の好適な範囲は、上記の上限のいずれかと下限のいずれかとの組み合わせによるものであってよい。本明細書において以降説明する各種数値範囲においても、同様である。

40

【0017】

50

上記顔料をエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂 100 質量部に対して 15 ~ 75 質量部、好ましくは、25 ~ 55 質量部、より好ましくは 30 ~ 50 質量部含むことで、樹脂硬化物の光遮蔽性と手塗り時または樹脂フィルムや表面保護中間基材の対象表面への貼り付け時の密着性を良好なバランスで得ることができる。

【0018】

構成要素 [C] は非芳香族熱可塑性樹脂であり、全エポキシ樹脂 100 質量部に対して 0.05 ~ 100 質量部含まれ、0.05 ~ 30 質量部含まれることが好ましい。非芳香族の熱可塑性樹脂を例示すると、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、水添ビスフェノール A・ペンタエリスツールホスファイトポリマー、水添テルペン、水添テルペンフェノールなどを挙げることができる。

10

【0019】

特に非芳香族エポキシ樹脂への溶解性が高いポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタールおよびポリビニル酢酸ビニルは、エポキシ樹脂組成物の粘度調整が容易である点で好ましい。ポリビニルアセトアセタールおよびポリビニルブチラールは、硬化後のエポキシ樹脂組成物の伸度の向上効果が得られることからより好ましい。ここで、伸度とは硬化後のエポキシ樹脂組成物を所定の形状で 3 点曲げた際の曲げ歪 (%) を指す。

【0020】

これらの非芳香族の熱可塑性樹脂は、構成要素 [A] のエポキシ樹脂に溶解可能なものが好ましい。本発明では、構成要素 [A] のエポキシ樹脂 100 質量部に対して少なくとも 10 質量部の熱可塑性樹脂の粉体を添加し、100 ~ 120、1 時間で混練した結果、開始時より該熱可塑性樹脂の粉体の減量が見られるものが溶解可能であるという。減量が見られるとは、光学的に観測不可能なまで小さくなることや、残存する粉体を回収した時、開始時よりも 10 % 以上の質量の減少が見られるケースをいう。エポキシ樹脂に溶解させる観点からは、熱可塑性樹脂の粉体は、すくなくともレーザー回折法によって得られる平均粒径が 100 μm 以下となることが好ましい。また平均粒径が 100 nm よりも大きいと保管時の凝集抑制やエポキシ樹脂への攪拌が容易であるなど好ましい。

20

【0021】

また、これらの非芳香族の熱可塑性樹脂の分子量は、5000 ~ 70000 g/mol、好ましくは 7000 ~ 65000 g/mol、より好ましくは 10000 ~ 60000 g/mol であると、エポキシ樹脂組成物への溶解の均一性と樹脂フロー抑制効果の良好なバランスを得ることができる。ここでの分子量とはゲル浸透クロマトグラフィー（例えば、HLC-8420GPC（東ソー（株）製））によるポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

30

【0022】

上記非芳香族熱可塑性樹脂は市販品を用いることができる。例えば、ポリビニルアルコールとして“J-POVAL（登録商標）”（日本酢ビ・ポバール（株）製）、ポリビニルホルマールとして“ビニレック（登録商標）”K（JNC（株）製）、“ビニレック（登録商標）”H（JNC（株）製）、“ビニレック（登録商標）”L（JNC（株）製）、ポリビニルアセトアセタールとして“エスレック（登録商標）”KS-10（積水化学工業（株）製）、ポリビニルブチラールとして“エスレック（登録商標）”BX-L（積水化学工業（株）製）、“エスレック（登録商標）”BM-5（積水化学工業（株）製）、“エスレック（登録商標）”BH-3（Z）（積水化学工業（株）製）などが挙げられる。

40

【0023】

エポキシ樹脂組成物をスプレーとして塗布する場合、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂 100 質量部に対して上記非芳香族熱可塑性樹脂を 0.05 質量部以上含むことで樹脂フロー抑制効果を得られる。ここでのスプレーとは、エポキシ樹脂組成物を容器の中に補填しノズルを用いて高圧空気や機械的な運動によりエポキシ樹脂組成物を霧状または泡状に噴霧する方法を指す。エポキシ樹脂組成物をスプレーとして塗布する場合、

50

上記非芳香族熱可塑性樹脂を 0.05 ~ 1 質量部、好ましくは 0.1 ~ 0.5 質量部含むことで、一定時間あたりの噴霧量を多く保ちかつ高い樹脂フロー抑制効果を得られる点が好ましい。この効果により、本発明に係るエポキシ樹脂組成物からなる塗布剤を、表面保護の対象であり、後述する繊維強化複合材料の前駆体の表面に塗布して中間体を得て、さらに成形して共に硬化するとき、成形過程で前駆体の構成樹脂が塗布剤に混合して、耐 UV 性がない樹脂が表面に露出する現象を抑制可能となる（以下、塗布剤の場合に限らず、上記のように成形過程での上記前駆体の構成樹脂が混合される現象を抑制する効果を「樹脂の混合抑制効果」という）。

【0024】

エポキシ樹脂組成物を手塗りして塗布する場合において、全エポキシ樹脂 100 質量部に対して上記非芳香族熱可塑性樹脂を 1 ~ 30 質量部以下、好ましくは 5 ~ 25 質量部、より好ましくは 10 ~ 20 質量部の上記非芳香族熱可塑性樹脂を含むことによって成形中の樹脂フロー抑制効果と、それに伴う上記樹脂の混合抑制効果と、さらに密着特性および取扱性との良好なバランスが得られる。ここでの手塗りとは、例えばエポキシ樹脂組成物を容器に溜めておき、刷毛やローラーをエポキシ樹脂組成物に浸した後に人の手で刷毛やローラーで対象に塗布する方法や、対象にエポキシ樹脂組成物を載せヘラやバーコーターを用いて塗り広げる方法を指す。

【0025】

また、エポキシ樹脂組成物をフィルム（樹脂フィルム）として使用する場合は、全エポキシ樹脂 100 質量部に対して上記非芳香族熱可塑性樹脂を 30 ~ 100 質量部、好ましくは 40 ~ 90 質量部、より好ましくは 50 ~ 80 質量部含むことによって成形中の樹脂フロー抑制効果と、それに伴う上記した樹脂の混合抑制効果と、さらに密着特性および取扱性との良好なバランスが得られる。該樹脂フィルムは取扱性容易のため、熱可塑性樹脂フィルムや繊維基材や金属フォイル、金属メッシュなどの支持体中含浸させる等して一体化した表面保護中間基材として用いることもできる。

【0026】

構成要素 [D] は非芳香族酸無水物である。非芳香族酸無水物の例としてヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、ピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物などを挙げることができる。

【0027】

上記非芳香族酸無水物は市販品を用いることができる。例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸として“リカシッド（登録商標）”HH（新日本理化学（株）製）、テトラヒドロ無水フタル酸として“リカシッド（登録商標）”TH（新日本理化学（株）製）、メチルピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物とピシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物の混合物として“リカシッド（登録商標）”NHA - 100（新日本理化学（株）製）などが挙げられる。

【0028】

上記非芳香族酸無水物を少なくとも 2 種類用いることで、エポキシ樹脂組成物の反応性を制御でき、エポキシ樹脂組成物の低温硬化性とポットライフの良好なバランスを得ることができることから、好ましい。

【0029】

上記非芳香族酸無水物は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂 100 質量部に対して 50 ~ 200 質量部、好ましくは 100 ~ 150 質量部、より好ましくは 100 ~ 140 質量部含むことで、低温硬化性を発現することから、成形中の樹脂フローや揮発量抑制効果、低温硬化性、ポットライフと耐 UV 性の良好なバランスを得ることができる。

【0030】

さらに、本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、構成要素 [E] 硬化促進剤を含む。硬化促進剤の例としては、イミダゾール化合物とその誘導体、トリフェニルホスフィンとそ

10

20

30

40

50

の誘導体などが挙げられる。非芳香族酸無水物と硬化促進剤の種類ならびに添加量を適宜選択することにより、エポキシ樹脂組成物からなる塗布剤の反応性を制御できる。具体的には添加を増やすことで、反応を低温で開始させる効果を付与し、上記樹脂の混合抑制効果が図られる。

【0031】

本発明は、上記したとおり、エポキシ樹脂組成物からなる塗布剤や樹脂フィルム、表面保護中間基材をプリプレグなどの繊維強化複合材料前駆体に塗布または貼り付け成形する過程で、エポキシ樹脂組成物の硬化速度が速いため、繊維強化複合材料前駆体の樹脂よりも速く硬化しやすく、エポキシ樹脂組成物の硬化時に上記前駆体樹脂がエポキシ樹脂組成物に混合しにくい、といった混入する樹脂量の高い抑制効果を得られる点、およびエポキシ樹脂組成物の揮発を抑制する点で好ましい。ここで、エポキシ樹脂組成物のDSC発熱ピーク温度は、繊維強化複合材料前駆体の硬化温度によるが、繊維強化複合材料前駆体の樹脂の硬化温度よりも40以上低いことが好ましく、60以上低いことがより好ましい。繊維強化複合材料前駆体の樹脂の硬化温度が180の場合、エポキシ樹脂組成物のDSC発熱ピーク温度が80～120の範囲にあると、取り扱い性の観点からも好ましい。

10

【0032】

また、本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、構成要素[F]としてチキソトロピー性付与剤を含む。チキソトロピー性付与剤の例としては、二酸化ケイ素、マグネシウムシリコン、ナトリウムフルオライド、ハイドロオキサイド、オキサイド、アルキル4級アンモニウム塩、合成ヘクトライト、粘度鉱物、変性ベントナイト、鉱物および有機変性ベントナイトの混合系などを挙げることができる。

20

【0033】

上記チキソトロピー性付与剤は市販品を用いることができ、例としては、二酸化ケイ素（ヒュームドシリカ）として“アエロジル（登録商標）”（日本アエロジル（株）製）、アルキル4級アンモニウム塩として“GARAMITE（登録商標）”1958、“LAPONITE（登録商標）”（BYK（株）製）などが挙げられる。

【0034】

上記チキソトロピー性付与剤を、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対して好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～10質量部、さらに好ましくは0.5～5質量部含むことで成形中の樹脂フローの抑制効果と、それに伴う上記した樹脂の混合抑制効果と、さらに密着特性および取扱性との良好なバランスを得ることができる。

30

【0035】

本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、構成要素[G]としてゴムを含むことができる。ゴムの例としては天然ゴム、ジエン系ゴム、非ジエン系ゴムなどを挙げることができる。ジエン系ゴムの例としてはスチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴムなどが挙げられる。非ジエン系ゴムの例としてはブチルゴム、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどが挙げられる。

40

【0036】

上記のうち、非ジエン系ゴムが好ましく、なかでも二重結合をポリマー主鎖にもたない、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムは耐光性が高く、本発明におけるエポキシ樹脂組成物に対する耐UV性への影響が少ないことから特に好ましい。また、ゴムの形状としては特にパウダー状であればエポキシ樹脂組成物中での分散性に優れるため好ましい。エポキシ樹脂組成物がゴムを含むことで、樹脂フロー抑制効果ならびに硬化後のエポキシ樹脂組成物の伸度が優れるため塗装後のひび割れ防止効果を得ることができる。

【0037】

上記ゴムは市販品を用いることができ、例としては、シリコーンゴムとしてKMP-5

50

98、KMP-600、KMP-601、KMP-602、KMP-605（信越化学工業（株）製）、アクリロニトリル-ブタジエン重合体としてJSR PN30A（JSR（株）製）などが挙げられる。

【0038】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、上記[A]～[F]からなるものであってもよいが、上記[G]を含めて、[A]～[G]からなるものであってもよい。ただし、発明の効果を損なわない範囲で添加剤などがあってもよい。

【0039】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材は、作業環境性や成形後の厚みの正確な制御の点から、1801時間環境下においた後の揮発量が10%以下であることが好ましい。 10

【0040】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、その硬化物に波長300～400nmのUVを1000kJ/m²照射した後に変色が見られないことが、耐UV性の観点から好ましく、塗布対象をUVから保護することが可能である。かかる条件で変色が見られないことは、本発明ではUV照射前後での式差 ΔE^*_{ab} が4以下であることを示すことから、式差 ΔE^*_{ab} は、上記条件で照射した前後でのエポキシ樹脂組成物の硬化物の測色値を多光源分光測色計により測定することで求めることができる。

【0041】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材は、金属表面に塗布した後に熱で硬化させるか、もしくは一般的に繊維強化複合材料に使用される未硬化のプリプレグ、レジントランスファームォーディング(RTM)材およびレジンフィルムインフュージョン(RFI)材（上記をまとめて、本発明において「繊維強化複合材料前駆体」とも言う）の最表面に、塗布または貼り付け（本発明において「繊維強化複合材料中間体」とも言う）により配して、その状態で共に熱により硬化することができる。ここで、プリプレグは強化繊維にエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を含浸してなる繊維強化複合材料前駆体であり、RTM材は強化繊維基材を型に積層し、そこに液状の熱硬化性樹脂を注入し強化繊維基材に含浸させてなる繊維強化複合材料前駆体であり、RFI材は、熱硬化性樹脂フィルムを強化繊維基材上に重ね、積層した上で、加熱と加圧により熱硬化性樹脂を強化繊維基材に含浸させて得られる繊維強化複合材料前駆体を指す。金属の表面に塗布する場合、塗布前にシランカップリング剤を金属の表面に塗布し、光源または熱により処理してから金属表面にエポキシ樹脂組成物を塗布してもよい。シランカップリング剤の処理により、シランカップリング剤が金属表面と本発明におけるエポキシ樹脂組成物の塗布剤の橋渡しとなり、金属表面と塗布剤との接着性が向上する効果や塗布剤の金属表面に対する濡れ性を向上する効果を得ることができる。硬化により本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物が硬化後の繊維強化複合材料前駆体の表面を覆い、一体化した繊維強化複合材料を得ることができる。 20 30

【0042】

繊維強化複合材料前駆体における強化繊維としては、各種炭素繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維やアラミド繊維などが好ましく用いられる。 40

【0043】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤は、繊維強化複合材料前駆体に塗布し、共に熱硬化することで効果を発揮するが、エポキシ樹脂組成物は様々な方法で対象に塗布することができ、上記スプレーにて塗布してもよいし、刷毛等やバーコーター等を用いて手塗りしてもよい。また、手塗り後は離型フィルム等を用い真空引きすることで、塗布剤と繊維強化複合材料前駆体の密着性を高めることも可能である。

【0044】

いずれの方法においても必要に応じて加温し、エポキシ樹脂組成物の粘度を低粘度化しながら塗布することも可能である。 50

【 0 0 4 5 】

以上のように、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤は様々な方法にて対象へ塗布することが可能であるが、好ましい塗布の方法はエポキシ樹脂組成物の70における粘度に依存し、0.01~30Pa・sが好ましい範囲である。上記70における粘度が0.01~0.1Pa・sの場合は、スプレーによる塗布が容易となることから好ましい。スプレーによる塗布の場合、70における粘度が0.01Pa・s以上であれば、室温での樹脂フローを抑制でき、塗布剤の厚みを均一に保つことが可能となる一方で、70における粘度が0.1Pa・s以下であれば、スプレー時エポキシ樹脂組成物が詰まらず塗布することが可能となり、作業性が良い。

【 0 0 4 6 】

エポキシ樹脂組成物の70における粘度が0.1~30Pa・sの場合はローラーや刷毛、バーコーダー等を用いた手塗りが好ましい。エポキシ樹脂組成物の70における粘度が0.1Pa・s以上であれば、塗布時のタレを抑制することができ好ましく、30Pa・s以下であれば、刷毛やロールをエポキシ樹脂組成物に容易に浸すことができるため作業性が良好となる。なお、上記した粘度の測定方法は後述する。

【 0 0 4 7 】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤を繊維強化複合材料前駆体に塗布する際のエポキシ樹脂組成物の目付は30~300g/m²であることが好ましい。エポキシ樹脂組成物の目付が30g/m²以上であると繊維強化複合材料の表面を目で見て透けることなく覆うことができ、十分な耐光性を発揮可能となる。また、エポキシ樹脂組成物の目付が300g/m²以下であると繊維強化複合材料とともに成形する際、エポキシ樹脂組成物硬化時の発熱が抑えられるため好ましい。

【 0 0 4 8 】

本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、例えば離型シートの上にコーティングしシート状にすることで樹脂フィルムとし、該離型シート付き樹脂フィルムを光または熱により予備硬化させる（本発明において離型シートにエポキシ樹脂組成物をコーティングした材料を「離型シート付き樹脂フィルム」、シート状のエポキシ樹脂組成物単体を「樹脂フィルム」と言う）。ここで、離型シートは樹脂フィルム、硬化後の樹脂フィルムの離型が容易となる材料であり、例として離型紙や離型フィルムなどが挙げられる。離型シートは強度、取扱性の観点から紙（離型紙）が好ましい。

【 0 0 4 9 】

離型シートの上への熱硬化樹脂組成物のコーティングはホットメルト法で行う。ホットメルト法を用いた樹脂フィルムは溶剤の残留がなく、取り扱いや使用時の溶剤揮発や物性低下の懸念がないことから好ましい。ホットメルト法における離型シート付き樹脂フィルムの作製において、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度が重要になる。樹脂組成物の粘度は動的粘弾性装置ARES-2KFRTN1-FCO-STD（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定することができる。上下部測定治具に直径40mmの平板の平行プレートを用い、上部と下部の治具間に、本発明のエポキシ樹脂組成物を、上下の治具間の距離が1mmとなるようにセットした後、ねじりモード（測定周波数：0.5Hz）で70における粘度を測定する。この場合、70における粘度が、好ましくは30~500Pa・s、より好ましくは200~500Pa・sであることで良好な工程通過性が得られる。70における粘度が30Pa・s以上であると、樹脂フィルムが離型シート上で流れずにとどまることができるため好ましく、70における粘度が500Pa・s以下であると、離型シート上に欠点がなく安定した目付で樹脂フィルムを作製することができ好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなる塗布剤および樹脂フィルムは繊維強化複合材料前駆体に塗布し、または貼り付け、共に熱硬化することで効果を発揮する。

【 0 0 5 1 】

本発明のエポキシ樹脂組成物の良好な取扱性のために、熱可塑性樹脂フィルムや繊維基

10

20

30

40

50

材、金属フォイルや金属メッシュなどの支持体に本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸する等して一体化した表面保護中間基材の形状で対象に貼り付けても良い。

【0052】

本発明の表面保護中間基材は、本発明のエポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムを支持体中含浸または貼り付けることで作製できる。含浸は支持体の片面からのみでも両面からでも良い。含浸時は任意に加圧・加温を施すことで含浸の度合いを制御することができる。貼り付けの場合も、同様に支持体の片面からのみでも両面からでも良く、任意に加圧・加温を施すことで貼り付けの度合いを制御することができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物を塗布剤として用いる場合も、支持体の片面または両面に塗布して表面保護中間基材を形成できる。

10

【0053】

良好な取扱性のためには、両面でタック差が設けられるよう、上記樹脂フィルムを支持体に片面含浸する、または上記塗布剤を支持体に片面塗布することが好ましい。片面含浸または片面塗布により、表面保護中間基材の両面にタック差が生じ、タックが低い面では手にエポキシ樹脂組成物が付着しづらく、タックが高い面は貼り付け対象に貼り付きやすく、対象物との良好な接着性を発揮することが可能となる。

【0054】

さらに好ましくは、塗布剤と比較して粘度が高く、流動性が少なく、タックが高い樹脂フィルムと支持体とが含浸する等して一体化した表面保護中間基材が挙げられる。

【0055】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなる表面保護中間基材に使用する支持体としてはポリイミド製フィルム、PET製フィルムおよび各種炭素繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、PET製繊維、ナイロン繊維やアラミド繊維とその基材などが好ましく用いられる。このうち繊維基材の形態は特に限定されるものではなく、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、ブレード、不織布などが挙げられる。また、支持体として金属フォイル、金属メッシュを用いることができる。金属メッシュや金属フォイルを支持体に用いることで、材料に導電性を付与することが可能となり、好ましい。特に支持体に金属フォイルを用いることは、上記樹脂の抑制効果を得られるめさらに好ましい。樹脂フィルムを予備硬化した後に支持体と含浸する等して一体化し表面保護中間基材を作製、または、一体化後の表面保護中間基材を予備硬化することが可能である。樹脂フィルムや表面保護中間基材の予備硬化は加熱により行う。加熱は、オーブン、IRヒーター、樹脂フィルムの離型紙面を熱板に接触させる等の手段で行ってもよい。予備硬化時のオーブンや炉、IRヒーター、熱板の温度は40～200℃が好ましい。温度が40℃以上であると予備硬化時間を短縮でき、200℃以下であると樹脂フィルムまたは表面保護中間基材を均一に予備硬化できる。加熱による予備硬化においては、表面保護中間基材に含まれるエポキシ樹脂組成物の流動性がなくなるほど硬化させてもよく、硬化度を任意に調整してある程度の流動性を残してもよい。

20

30

【0056】

金属フォイルあるいは金属メッシュなどの金属支持体の表面に本発明のエポキシ樹脂組成物と一体化し、さらに、エポキシ樹脂組成物における金属支持体と一体化した面とは反対側の面に不織布や織物などの繊維基材と一体化することで表面保護中間基材を作製することも好ましい。かかる表面保護中間基材は、二種の支持体を用いることで、支持体がエポキシ樹脂組成物を支持する面積が増え、表面保護中間基材の破れや欠陥を防ぐことが可能となり、取扱性が良好となり、さらに上記樹脂の混合抑制効果も高まる。また、表面保護中間基材に導電性を付与することも可能となる。

40

【0057】

本発明の表面保護中間基材における繊維強化複合材料前駆体の表面に配する面は、目的の繊維強化複合材料の構成、特性に応じて選択可能である。

【0058】

本発明の表面保護中間基材の幅は特に限定されず、1m超の幅広シートを手作業で対象

50

表面に貼り付けてもよいし、1 i n c h以下幅のテープとして自動積層装置を用いて対象表面に貼り付けてもよい。

【0059】

支持体の目付は5 ~ 200 g / m²であると樹脂フィルムの取り扱い性が良好になる。支持体の目付が5 g / m²以上あると支持体が取扱時に破れにくく、200 g / m²以下だと樹脂フィルムの賦形性が良好になる点で好ましい。

【0060】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムの目付は、10 ~ 300 g / m²であることが好ましい。樹脂フィルムの目付が10 g / m²以上であると支持体に十分に含浸可能であり、表面保護中間基材の圧縮や引張特性などの力学特性を十分に発揮することが可能であり、上記した樹脂の混合により、耐UV性のない表面保護の対象の構成樹脂が表面に露出することを抑制可能なため好ましい。樹脂フィルムの目付が300 g / m²以下であると本発明のエポキシ樹脂組成物硬化による発熱が抑えられ、また樹脂フィルムまたは表面保護中間基材のドレープ性が良好な傾向となるため好ましい。ドレープ性とは、変形のしなやかさのことであり、積層時の型への賦形性に影響する特性である。ドレープ性が低いと曲面に賦形するのが難しく、ドレープ性が高すぎると皺が寄り易くなる。

【0061】

本発明のエポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムは炭素繊維やガラス繊維、PET製繊維、ナイロン繊維やアラミド繊維などの強化繊維に含浸し、繊維強化複合材料前駆体を形成することができる。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。本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材を用いた繊維強化複合材料の成形方法としては、繊維強化複合材料前駆体の最表面に塗布または貼り付けた後、共に硬化させるのがよい。上述した本発明のエポキシ樹脂組成物からなる塗布剤または樹脂フィルム、表面保護中間基材を所定の形態で繊維強化複合材料前駆体の最表面に塗布または貼り付け、加圧・加熱して本発明のエポキシ樹脂組成物からなる塗布剤または樹脂フィルム、表面保護中間基材ならびに繊維強化複合材料前駆体に含まれる樹脂を硬化させ、繊維強化複合材料を製造することができる。ここで熱及び圧力を付与する方法としては、例えば、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用される。

【0062】

繊維強化複合材料前駆体を加熱により予備硬化し硬化度を調整した後に、繊維強化複合材料前駆体の表面に、本発明に係る塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材を塗布または貼り付けにより配して繊維強化複合材料中間体を作製し、該中間体を成形し繊維強化複合材料を作製することで、上記した樹脂の混合を抑制することができる。該樹脂の混合の抑制により、成形後の繊維強化複合材料の表面のUV耐性が良好となり好ましい。繊維強化複合材料前駆体の硬化度の調整方法としては、種々の方法が用いられるが、プリプレグを用いる場合は、例えばプレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging法、ラッピングテープ法、内圧成形法、引抜成形法などにより加熱、加圧し成形してもよい。RTM材の硬化度の調整方法についても、既知の種々の手法が用いられる。RTM材に用いる熱硬化性樹脂の特性に合わせて真空圧により樹脂注入を行うVaRTM法や、樹脂を高い圧力で加圧し注入するHP-RTM法などが用いられ、硬化度は、前処理の温度、時間により制御される。制御する際は、硬化させる温度を段階的に変化させる多段階の処理を用いると、より安定して硬化度が制御でき、また繊維強化複合材料中のボイドを減らす観点で好ましい。また、RTM材は、脱型後オープンによる加熱を行うことでも硬化度を制御することが可能である。繊維強化複合材料前駆体の硬化度が30 ~ 70 %であると、繊維強化複合材料における塗布剤と繊維強化複合材料前駆体との接着性が高くなるため好しく、80 ~ 100 %であると、後硬化の際の歪が発生しにくくなるため好ましい。

【0063】

予備硬化にて硬化度を調整した繊維強化複合材料前駆体の表面を、研磨やプラズマ処理

により荒らすことで、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材と該繊維強化複合材料前駆体の密着性、ならびに繊維強化複合材料における本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材と繊維強化複合材料前駆体との接着性を向上させることができる。さらに、成形後の繊維強化複合材料の表面を研磨またはプラズマ処理にて荒らすことで、本発明のエポキシ樹脂組成物からなるスプレー用または手塗り用の塗布剤および樹脂フィルム、表面保護中間基材とその上を覆うペイント剤やプライマーなどとの接着性を向上させることができる。

【実施例】

【0064】

10

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。また、各種特性の測定は、特に注釈のない限り温度23℃、相対湿度50%の環境下で行った。

【0065】

<実施例および比較例で用いた材料>

(1) 芳香族エポキシ樹脂

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂(“JER(登録商標)”828、三菱ケミカル(株)製)エポキシ当量:175(g/eq)。

【0066】

(2) 構成要素[A] 非芳香族エポキシ樹脂

20

・(3',4'-エポキシシクロヘキサン)メチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(“セロキサイド(登録商標)”2021P、(株)ダイセル製)エポキシ当量:136(g/eq)。

・2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物(“EHP3150”、(株)ダイセル製)。

・2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジグリシジルエーテル(YX8000、三菱ケミカル(株)製)。

【0067】

(3) 構成要素[B] 顔料

・酸化チタン(ルチル型)(“Ti-Pure(登録商標)”R-960、ケマーズ(株)製、平均粒径0.5μm)。

【0068】

(4) 構成要素[C] 非芳香族熱可塑性樹脂

・ポリビニルホルマール(“ビニレック(登録商標)”K、JNC(株)製、計算分子量40000~54000g/mol)。

・ポリビニルアセトアセタール(“エスレック(登録商標)”KS-10、積水化学工業(株)製、計算分子量17000g/mol)。

【0069】

(5) 構成要素[D] 非芳香族酸無水物

・ヘキサヒドロ無水フタル酸(“リカシッド(登録商標)”HH、新日本理化学(株)製) 40

・メチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物の混合物(“リカシッド(登録商標)”HNA-100、新日本理化学(株)製)。

(6) 構成要素[E] 硬化促進剤

・トリフェニルホスフィン(北興化学工業(株)製)。

・1,2-ジメチルイミダゾール(“キュアゾール”1,2DMZ、四国化成(株)製)。

(7) 構成要素[F] チキソトロピー性付与剤

・ヒュームドシリカ(“AEROSIL(登録商標)”RY200S、日本アエロジル(株)製)。

【0070】

50

(8) 金属フォイル

・純銅 (C 1 0 2 0 — R 、竹内金属箔粉工業 (株) 製) 。

【 0 0 7 1 】

< エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料の作製方法および評価方法 >

以下の方法にて各実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物を測定した。

【 0 0 7 2 】

(1) エポキシ樹脂組成物の作製

表 1 ~ 3 に記載の構成要素 [A] に該当するエポキシ樹脂 (比較例 1 における芳香族エポキシ樹脂も含む) 、および構成要素 [B] に該当する顔料および表に示すとおり構成要素 [F] チキソトロピー性付与剤、を三本ロールミルに投入し、混合し、粉体混合前駆体を得た。前記粉体混合前駆体と表 1 ~ 3 に記載の構成要素 [C] に該当する非芳香族熱可塑性樹脂を混合器へ投入し、加熱混合を行い、非芳香族熱可塑性樹脂を溶解させた。次いで、混練を続けたまま 6 0 以下の温度まで降温させ、表 1 ~ 3 に記載の構成要素 [D] 非芳香族酸無水物と、比較例 2 以外は構成要素 [E] 硬化促進剤を加えて攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。

【 0 0 7 3 】

(2) 樹脂フィルムの作製方法

上記 (1) の方法で調製したエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを使用し 1 0 0 g / m² の樹脂目付にて離型紙上に塗布し、樹脂フィルムを作製した。また、作製した樹脂フィルムの品位を目視により確認した。品位が良好でない場合は離型紙の上に筋状もしくは水玉状に樹脂が塗られていない箇所がある、樹脂が島状に塗布されている箇所がある、樹脂フィルムの目付が目標の樹脂目付から 1 0 % 以上に外れる、ナイフコーターに樹脂が通らないなどが挙げられ、樹脂フィルムの品位が良好とは前記問題がない状態のことを言う。

【 0 0 7 4 】

(3) 表面保護中間基材の作製方法

上記 (2) で作製した樹脂フィルムをガラス製織物 (E 0 1 Z 4 W 1 0 6 K H (ユニチカ (株) 製)) に対して片面含浸、もしくは金属フォイル (C 1 0 2 0 — R 、竹内金属箔粉工業 (株) 製) に対して上記 (2) で作製した樹脂フィルムを片面に貼り付けることで表面保護中間基材を得た。含浸または貼り付けの方法としては、樹脂フィルムにガラス製織物、金属フォイルを貼り付けたものを両面から離型紙で挟み込み、真空引きを 1 分間することで行った。

【 0 0 7 5 】

(4) エポキシ樹脂組成物の 7 0 粘度測定

上記 (1) で調製したエポキシ樹脂組成物の 7 0 における粘度を、動的粘弾性装置 A R E S - 2 K F R T N 1 - F C O - S T D (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用い、上下部測定治具に直径 4 0 m m の平板の平行プレートを用い、上部と下部の治具間距離が 1 m m となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード (測定周波数 : 0 . 5 H z) 、測定温度 7 0 等温にて 1 0 分間測定した。測定開始後 2 ~ 1 0 分の粘度の平均値をエポキシ樹脂組成物の 7 0 における粘度とした。

【 0 0 7 6 】

(5) エポキシ樹脂組成物のポットライフ測定

上記 (1) で調製したエポキシ樹脂組成物の粘度を、動的粘弾性装置 A R E S - 2 K F R T N 1 - F C O - S T D (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用い、上下部測定治具に直径 4 0 m m の平板の平行プレートを用い、上部と下部の治具間距離が 1 m m となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード (測定周波数 : 0 . 5 H z) で測定した。7 0 で 2 分間保持した時の粘度 η^*_{2} 、7 0 で 2 時間保持し、任意の時間の粘度 η^*_x を測定し、そのときの増粘倍率を $\eta^*_x \div \eta^*_{2}$ より求めた。求めた増粘倍率が 3 となるまでの時間をポットライフとした。

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

(6) エポキシ樹脂組成物の揮発量測定

離型紙（質量：W1）の上で上記（1）にて調製したエポキシ樹脂組成物を3g秤量し（質量：W2）、離型紙上に薄く延ばしたエポキシ樹脂組成物を離型紙とともに180のオープンへ1時間入れた。その後、オープンからエポキシ樹脂組成物と離型紙を取り出し、デシケータ中に30分放置した後にエポキシ樹脂と離型紙を合わせた質量を測定し（質量：W3）、以下の算出式により本発明における揮発量[%]として算出した。

$$\{ (W2 - (W3 - W1)) / W2 \times 100 [\%] \}$$

算出した揮発量が10%以下の場合を「良好」とし、10%を超える場合を「不良」とした。

【0078】

10

(7) エポキシ樹脂組成物の樹脂フロー量測定

15cm角に切り出した離型フィルムの上に上記（1）で作製したエポキシ樹脂組成物を3gを目標に秤量した（質量：W4）。もう一枚の15cm角に切り出した離型フィルムでエポキシ樹脂組成物をはさみ、さらに2枚の10cm角の金属板（一枚400g）ではさみ、その状態でオートクレーブにて成形（6気圧下180 2時間、昇温1.7 /分）した。成形後、10cm角の金属板からはみ出した部分のエポキシ樹脂組成物の硬化物を取り除き、残ったエポキシ樹脂組成物の硬化物の質量を測定した（質量：W5）。以下の算出式により本発明におけるエポキシ樹脂組成物の樹脂フロー量[%]を算出した。

$$(W4 - W5) / W4 \times 100 [\%]$$

樹脂フロー量が5%以下をA、5%超え、10%以下をB、10%超え、15%以下をC、15%超えをDと表記した。

20

【0079】

(8) エポキシ樹脂組成物のUV照射試験

上記（1）で作製したエポキシ樹脂組成物を離型フィルムの上にエポキシ樹脂組成物が厚み80μmとなるよう塗布し、オープンにて180 2時間、昇温1.7 /分の条件で硬化し、得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物の表面を半分アルミホイルで覆った状態で、メタリングウェザーメータ（M6T、スガ試験機（株）製）を用いて照射波長を300~400nm、積算照度を1.55kW/m²に設定した上で、さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は屋外で日光に年単位で暴露されることが想定されるため、日本（夏場）における1ヶ月間のUV量の概算値である積算強度1000kJ/m²のUV光を照射した。照射後、アルミホイルを剥がし、アルミホイルを覆った場所と覆っていない場所の見た目を肉眼で見ることで、UV照射前後のエポキシ樹脂硬化物の変色有無を確認した。照射前後でエポキシ樹脂組成物の硬化物の色差を多光源分光測色計（MSC-P、スガ試験機（株）製）を用いて測定した。エポキシ樹脂組成物を多光源分光測色計にセットし、測定条件として波長380~780nmの範囲において、反射モード、C光源、2°視野、8°入射の条件で反射率を測定した。さらに、装置に付属するプログラムを用いて、L*a*b*変色系におけるUV照射前の測色値（L*1 a*1 b*1）を求めた。次に、UV照射実施後（L*2 a*2 b*2）を求めた。さらにUV照射実施前後でのエポキシ樹脂組成物の硬化物の色差ΔE*a*bを $\Delta E^* a b = [(L^* 1 - L^* 2)^2 + (a^* 1 - a^* 2)^2 + (b^* 1 - b^* 2)^2]^{1/2}$ により求めた。求めたΔE*a*bが4以下の場合、耐UV性を「良好（変色なし）」とし、ΔE*a*bが4を超えた場合、耐UV性を「不良（変色あり）」とした。

30

40

【0080】

(9) 成形過程でエポキシ樹脂組成物からなる材料に混合（混入）するプリプレグの樹脂量

連続繊維のプリプレグ（T800S/3900-2B（東レ（株）製））を疑似等方になるように8枚積層（積層構成：[+45°/0°/-45°/90°]_s）したものの最表面に、エポキシ樹脂組成物が80μmの厚みとなるように、上記（1）で作製したエポキシ樹脂組成物からなる塗布剤を塗布または上記（3）で作製した表面保護中間基材を貼り付け、その状態でオートクレーブにて6気圧、180 2時間、昇温1.7 /分の

50

条件で成形した。なお、表面保護中間基材における繊維強化複合材料前駆体への貼り付け面は、支持体がガラス織物または金属フォイルの場合は樹脂フィルム面、支持体としてガラス織物と金属フォイルとの両方を用いた場合はガラス織物面とした。得られた複合材料のエポキシ樹脂組成物の硬化物側を、ATR法によるIR測定（FT/IR-4000 日本分光（株）製、プリズム：ダイヤモンド、測定波長：400～4000 cm^{-1} 、積算回数：16回）を行い、エステルを示す1715 cm^{-1} のピークを用いて規格化し、プリプレグに使用されている樹脂硬化物起因のベンゼン環を示す1592 cm^{-1} のピークの値を評価した。プリプレグに使用されている樹脂が成形過程でエポキシ樹脂組成物からなる塗布剤または表面保護中間基材と混合し、繊維強化複合材料の表面へ露出した量は、かかるピーク値の評価により可能となる。かかるピークの値が0.7以下であれば、繊維強化複合材料の表面の耐UV性は良好と判定した。 10

【0081】

（10）プリプレグ表面のエポキシ樹脂組成物での保護方法

スプレーにて塗布する場合は、スプレーガンW-2001-2（アネスト岩田（株）製）を用いてプリプレグ表面にエポキシ樹脂組成物を吹き付け塗布した。

【0082】

手塗りする場合は、エポキシ樹脂組成物を塗布対象の表面に置き、バーコーターで塗り広げて対象に塗布するか、または上記（3）で作製した表面保護中間基材を対象表面に貼り付けた。

【0083】

（11）エポキシ樹脂組成物の発熱ピーク温度の測定方法

示差走査熱量計（DSC Q2500：TAインスツルメント社製）を用いて、窒素雰囲気中で5 / 分の昇温速度にて、エポキシ樹脂組成物の発熱曲線を得た。得られた発熱曲線中で、発熱量が100 mW/g 以上である発熱ピークの頂点の温度を、発熱ピーク温度として算出した。発熱量が100 mW/g 以上である発熱ピークが2つ以上ある場合は、低温側のピークの頂点の温度を、本発明におけるDSCの発熱ピーク温度として算出した。低温硬化性の評価に関し、表1～3において、発熱ピーク温度が100 以下をA、100 超、120 以下をB、120 超、140 以下をC、140 超をDで表記した。

【0084】

<実施例1～20および比較例1～5>

実施例1～20および比較例2～5では、構成要素[A]として、上記（1）記載の非芳香族エポキシ樹脂を、表1に示すように単独または組み合わせにより用いてエポキシ樹脂組成物を作製したところ、耐UV性試験では硬化後も変色が見られず良好な結果が得られた。一方、構成要素[A]非芳香族エポキシ樹脂を含まず芳香族エポキシ樹脂のみを含む比較例1では、耐UV性試験で不良と判定され耐UV性が低いことが示された。

【0085】

<実施例1～2、5、7、11、12、比較例4>

実施例1、2（塗布方法がスプレー）および実施例5、7（塗布方法がバーコーターを用いた手塗り）のそれぞれにおいて、構成要素[C]の種類を変え、添加量調整により70 における粘度値を同じになるように合わせた。その結果、ポリビニルホルマール対比ポリビニルアセトアセタールを使用した場合の方がより（7）の樹脂フロー量の抑制効果が高いことが示された。 40

実施例11と12（表面保護方法が表面保護中間基材の貼り付け）では、構成要素[C]の種類を変え、配合量を同じ50質量部とした結果、ポリビニルホルマール対比ポリビニルアセトアセタールを使用した場合70 粘度が低下することが示された。

【0086】

一方で、比較例4では構成要素[C]が含まれない場合、（7）の樹脂フロー量が多く、（9）記載の成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が過剰となり不良と判定された。

【0087】

< 実施例 1、3、比較例 2 >

実施例 1、3 では構成要素 [E] の種類を変更した。トリフェニルホスフィン対比 1，2 - ジメチルイミダゾールを配合した方が、発熱ピーク温度が低くより低温硬化性を示した。

【 0 0 8 8 】

一方で、比較例 2 のように構成要素 [E] を配合しなかった場合、発熱ピーク温度が高温となり、(7) のオートクレーブ成形後の樹脂フロー量が多く、(9) 記載の成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が過剰となり不良と判定された。また、揮発量も過剰であり不良と判定された。

【 0 0 8 9 】

10

< 実施例 1、4、5 ~ 8、11、14 ~ 17 >

実施例 4、6 および 14 では、実施例 1、5 および 11 のそれぞれに対し、構成要素 [A] の種類を 2，2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) プロパンのジグリシジルエーテルに変更した。実施例 6 では、さらに、実施例 5 より非芳香族熱可塑性樹脂を変更した。実施例 4，6，14 は、変更前のそれぞれの実施例と比較して発熱ピーク温度が高温となる一方で、ポットライフが向上することが示された。

【 0 0 9 0 】

実施例 8、15 では、実施例 5、11 のそれぞれに対し、構成要素 [A] の種類を 2，2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの 1，2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル) シクロヘキサン付加物に変更した。実施例 8、15 は、変更前のそれぞれの実施例と比較して発熱ピーク温度が高温となる一方で、ポットライフが向上することが示された。

20

【 0 0 9 1 】

実施例 7、16、17 では構成要素 [A] を二種類配合した。構成要素 [A] を一種類しか含まない実施例と比較して低温硬化性とポットライフのバランスが良好であることが示された。

【 0 0 9 2 】

< 実施例 3、9、11、18 >

実施例 9、11 では、実施例 3 に対し、構成要素 [D] の種類をメチルビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2，3 - ジカルボン酸無水物、ビスシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2，3 - ジカルボン酸無水物の混合物へ変更した。さらに、非芳香族熱可塑性樹脂を表のとおりに変更した。実施例 9、11 は変更前の実施例 3 と比較して発熱ピーク温度が高温となることが示された。

30

【 0 0 9 3 】

実施例 18 では構成要素 [D] を二種類配合した。構成要素 [D] を一種類しか含まない実施例と比較して低温硬化性とポットライフのバランスが良好であることが示された。

【 0 0 9 4 】

< 実施例 9，10，11，19、比較例 5 >

実施例 10、19 では構成要素 [F] の配合量をそれぞれ実施例 9、11 から増量した。構成要素 [F] の配合量増大に伴い 70 における粘度が向上し、(7) のオートクレーブ成形後の樹脂フロー量と (9) 記載の成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が抑制されることが示された。

40

【 0 0 9 5 】

一方で構成要素 [F] を含まない比較例 5 では (7) のオートクレーブ成形後の樹脂フロー量が多く、成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が過剰となり不良と判定された。

【 0 0 9 6 】

< 実施例 11、13 >

実施例 13 では実施例 11 から構成要素 [C] の配合量を増量した。構成要素 [C] の配合量増大に伴い 70 における粘度が向上し、(7) のオートクレーブ成形後の樹脂フロー量と (9) 記載の成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が抑制されることが示され

50

た。

【 0 0 9 7 】

< 実施例 1 1、2 0、比較例 3 >

実施例 2 0 では実施例 1 1 から構成要素 [B] の配合量を増量した。構成要素 [B] の配合量増大に伴い 7 0 における粘度が向上し、(7) のオートクレーブ成形後の樹脂フロー量と成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が抑制されることが示された。

【 0 0 9 8 】

一方で構成要素 [B] を含まない比較例 3 では成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が過剰となり不良と判定された。また、得られた繊維強化複合材料では比較例 3 の表面保護中間基材の硬化物が透けており、下地に直接光が照射する状態であった。

10

【 0 0 9 9 】

実施例 2 1 ~ 3 1、比較例 6 ~ 8

実施例 2 1 ~ 3 0 のそれぞれでは、実施例 1 1 ~ 2 0 のそれぞれに記載のエポキシ樹脂組成物による樹脂フィルムを金属フォイル (C 1 0 2 0 — R、竹内金属箔粉工業 (株) 製) に貼り付け、表面保護中間基材を作製した。実施例 3 1 では、実施例 3 0 の表面保護中間基材の片面 (樹脂フィルム面) にガラス製織物 (E 0 1 Z 4 W 1 0 6 K H (ユニチカ (株) 製)) に積層し、中間基材に含まれる樹脂組成物をガラス製織物に含浸して、表面保護中間基材を作製した。以上の表面保護中間基材を用い、成形過程で混合するプリプレグの樹脂量を測定した。

20

【 0 1 0 0 】

実施例 1 1 ~ 2 0 対比、金属フォイルを支持体とした表面保護中間基材を用いた実施例 2 1 ~ 3 0 は、成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が抑制されることが示された。

【 0 1 0 1 】

実施例 3 0 対比、実施例 3 1 は成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が抑制されることが示された。

【 0 1 0 2 】

比較例 6 ~ 8 のそれぞれでは、比較例 1 ~ 3 のそれぞれに記載のエポキシ樹脂組成物による樹脂フィルムを金属フォイル (C 1 0 2 0 — R、竹内金属箔粉工業 (株) 製) に貼り付け、表面保護中間基材を作製した。該表面保護中間基材を用い、成形過程で混合するプリプレグの樹脂量を測定した。

30

【 0 1 0 3 】

比較例 6 ~ 8 では、比較例 1 ~ 3 と同様に (9) 記載の成形過程で混合するプリプレグの樹脂量が過剰となり不良と判断された。

【 0 1 0 4 】

40

【 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
エポキシ樹脂組成物	構成要素【A】非芳香族エポキシ樹脂 (3',4'-エポキシシクロヘキササン) メチル3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート (セロキサイド2021P)									
	100	100	100		100		50		100	100
	2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパノジグリシジリエーテル (YX8000)									
				100		100	50			
	2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシニル)シクロヘキサン付加物 (EHPE-3150)									
								100		
	構成要素【B】平均粒径0.1~10μmの顔料									
	顔化チタン (リチウム型) (R-960)									
	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	構成要素【C】非芳香族熱可塑性樹脂									
エポキシ樹脂組成物	ポリビニルホルマール (ビニレックK)									
	0.2		0.2	0.2	15					
	ポリビニルアセタセーテル (エスレックKS-10)									
		0.5				30	30	30	30	30
	構成要素【D】非芳香族樹脂水物									
	ヘキサヒドロ無水フタル酸 (リカシッドHH)									
	113	113	113	113	113	113	113	113		
	メチルビシクロ [2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、ビシクロ [2,2,1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物の混合物 (リカシッドNHA-100)									
									134	134
	構成要素【E】硬化促進剤									
エポキシ樹脂組成物	トリフェニルホスフィン									
	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		1.0
	1,2-ジメチルイミダゾール (キュアソール1,2DMZ)									
			0.5							1.0
	構成要素【F】チキソトロピー付与剤									
	ヒュームドシリカ (RY200S)									
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
	プリアプレグ表面へのエポキシ樹脂組成物での保護方法									
	70℃粘度 (Pa・s)									
	スプレー									
エポキシ樹脂組成物の物性	70℃粘度 (Pa・s)									
	パコーターを用いた手塗り									
	低湿硬化性									
	0.05	0.05	0.04	0.05	15	13	15	13	14	23
	111	112	87	123	112	124	114	120	97	98
	B	B	A	C	B	C	B	B	A	A
	揮発性									
	180℃:1時間後の揮発量 (%)	7.1	6.8	3.1	8.8	7.4	8.3	5.8	3.5	4.2
	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	ポットライフ									
70℃等粘度率が3となるまでの時間 (分)	112	114	89	120	115	120	120	120	95	
オートクレープ成形後の樹脂フロ-量 (%)										
14.2	13.8	12.3	15.3	12.8	12.3	11.1	11.5	9.7	8.9	
樹脂フロ-量										
判定	C	C	C	D	C	C	C	C	B	B
耐UV性										
1000kJ/m ² のUV照射後のエポキシ樹脂組成物 (硬化後) の変色	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)
成形過程で混合するプリアプレグの樹脂量										
1 R測定での1592cm ⁻¹ のピーク値 (-)	0.64	0.61	0.60	0.69	0.60	0.63	0.59	0.62	0.50	0.45
判定	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【表 2】

【表 2】	実施例 1.1										実施例 1.2	実施例 1.3	実施例 1.4	実施例 1.5	実施例 1.6	実施例 1.7	実施例 1.8	実施例 1.9	実施例 2.0									
	構成要素 [A] 非芳香族エポキシ樹脂 (3', 4'-エポキシシクロヘキサリ) メチル 3, 4-エポキシシクロヘキサゲンカルボキシレート (セロキサイド 2021P) 2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキサリ) プロパンのジグリシジルエーテル (YX8000) 2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル) シクロヘキサゲン付加物 (EHPE-3150) 構成要素 [B] 平均粒径0.1~10μmの顔料 顔化チタン (ルチル型) (R-960) 構成要素 [C] 非芳香族熱可塑性樹脂 ポリビニルホルマール (ビニレックK) ポリビニルアセトアセタル (エスレックKS-10) 構成要素 [D] 非芳香族無水物 ヘキサヒドロ無水フタル酸 (リカシッドHH) メチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン無水物、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン無水物の混合物 (リカシッドNHA-100) 構成要素 [E] 酸化促進剤 トリフェニルボスフィン 1, 2-ジメチルイミダゾール (キュアソール1, 2DMZ) 構成要素 [F] チキソトロピー性付与剤 ヒュームドシリカ (RY200S) <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>100</th> <th>50</th> <th>100</th> <th>50</th> <th>50</th> <th>50</th> <th>50</th> <th>50</th> <th>100</th> <th>100</th>										100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100	50	50	50	50	50	100
エポキシ樹脂組成物											30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	75							
											50		100	50	50	50	50	50	50	50	50							
樹脂組成物の物性											134	134	134	134	134	134	134	134	67	134	134							
																			56									
プリプレグ製造へのエポキシ樹脂組成物での製造方法																												
エポキシ樹脂組成物の物性	70℃粘度 (Pa・s)										204	104	459	321	389	276	321	214	481	296								
	熱硬化性										95	97	97	107	103	99	98	89	93	95								
	判定										A	A	A	B	B	A	A	A	A	A								
	揮発性										4.0	4.2	3.1	3.3	2.8	2.6	2.0	3.3	3.5	3.8								
	判定										良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好								
	ポットライフ										100	105	105	120	120	120	120	120	91	96	99							
	オートクレープ成形後の樹脂フロー量 (%)										4.8	7.8	3.2	8.0	5.2	4.9	4.3	4.0	2.3	4.2								
	判定										A	B	A	B	B	A	A	A	A	A								
	耐UV性										良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)							
	成形過程で混合するプリプレグの樹脂量										0.35	0.43	0.20	0.45	0.38	0.36	0.29	0.23	0.15	0.25								
I R測定での1592cm ⁻¹ のピーク値 (—)																												
判定																												

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

【表 3】

【表 3】

芳香族エポキシ樹脂		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂組成物	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (JER825)	100				
	構成要素 [A] 非芳香族エポキシ樹脂 (3', 4'-エポキシジクロロヘキサン) メチル 3, 4-エポキシジクロロヘキサンカルボキシレート (セロキサイド 2021P)		100	100	100	100
	構成要素 [B] 平均粒径 0.1~10 μ m の顔料					
	酸化チタン (ルチル型) (R-960)	30	30		30	30
	構成要素 [C] 非芳香族熱可塑性樹脂					
	ポリビニルホルマール (ビニレック K)	60	60	60		0.2
	ポリビニルアセトセタール (エスレック KS-10)					
	構成要素 [D] 非芳香族酸無水物					
	ヘキサヒドロ無水フタル酸 (リカシッド HH)		113		113	113
	メチルピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物の混合物 (リカシッド NHA-100)	134		134		
	構成要素 [E] 硬化促進剤					
	トリフェニルホスフィン	0.5			0.5	0.5
	1, 2-ジメチルイミダゾール (キュアソール 1, 2DMZ)			1.0		
	構成要素 [F] チキソトロピー性付与剤					
	ヒュームドシリカ (RY200S)	0.5	0.5	0.5	0.5	
樹脂フィルムの品位		良好	良好	良好		—
プリプレグ表面へのエポキシ樹脂組成物での保護方法						
エポキシ樹脂組成物の物性	70℃ 粘度 (Pa・s)					
	低温硬化性	254	167	153	0.01	0.03
	発熱ピーク温度 (℃)	115	183	96	111	111
	判定	B	D	A	B	B
	揮発性	4.8	18.3	5.0	7.8	8.0
	判定	良好	不良	良好	良好	良好
	ポットライフ	40	120	101	113	112
	判定	8.0	32.0	7.1	17.2	18.4
	オートフレーブ成形後の樹脂フロー量 (%)	B	D	B	D	D
	判定	不良 (変色あり)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)
1000 kJ/m ² の UV 照射後のエポキシ樹脂組成物 (硬化後) の変色						
形成過程中で混合するプリプレグの樹脂量		1.83	1.76	1.32	0.76	0.80
判定		不良	不良	不良	不良	不良

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

【表 4】

【表 4】											
実施例 2.1	実施例 2.2	実施例 2.3	実施例 2.4	実施例 2.5	実施例 2.6	実施例 2.7	実施例 2.8	実施例 2.9	実施例 3.0	実施例 3.1	
組成要素 [A] 非芳香族エポキシ樹脂											
エポキシ樹脂組成物	(3', 4'-エポキシシクロヘキサノ) メチル 3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート (ゼロキサイド 2021P)	100	100	100		50	50	100	100	100	
	2, 2-ビス (4-ヒドロキシシクロヘキサノ) プロパンのジグリシジルエーテル (YX8000)				100						
	2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの 1, 2-エポキシ-4-(2-オキシエチル) シクロヘキサノ付加物 (EHPE-3150)					50					
	組成要素 [B] 平均粒径 0.1~0.01μm の顔料										
	炭化チタン (ルチル型) (R-960)	30	30	30	30	30	30	30	30	75	75
	組成要素 [C] 非芳香族触媒可溶性樹脂										
	ポリビニルホルマール (ビニレック K)	50	100	50	50	50	50	50	50	50	50
	ポリビニルセトアセテール (エスレック S-10)		50								
	組成要素 [D] 非芳香族触媒物質										
	ヘキサヒドロ酸素フタル酸 (リカシッド HH)							56			
エポキシ樹脂組成物	メチルビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボキシ酸触媒水、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボキシ酸触媒水の混合物 (リカシッド NHA-100)	134	134	134	134	134	134	67	134	134	
	組成要素 [E] 酸化促進剤										
	トリフェニルボスフィン										
	1, 2-ジメチルイミダゾール (キュアソール 1, 2 DMZ)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	組成要素 [F] チェキントロピー低付与剤										
	ヒュームドシリカ (RY200S)	3	3	3	3	3	3	3	20	3	3
	樹脂フィルムの品質										
	プリプレグ表面へのエポキシ樹脂組成物での保護方法										
	70℃粘度 (Pa・s)										
	エポキシ樹脂組成物の特性	低温度硬化性	204	104	459	321	389	276	321	214	481
熱安定性 (℃)		95	97	97	107	103	99	98	89	93	95
判定		A	A	A	B	B	A	A	A	A	A
180℃1時間後の残存率 (%)		4.0	4.2	3.1	3.3	2.8	2.6	2.0	3.3	3.5	3.8
判定		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ポットライフ		100	105	105	120	120	120	120	91	96	99
70℃増粘係数が 3 となるまでの時間 (分)											
オートクレーブ成形後の樹脂フロー量 (%)		4.8	7.8	3.2	8.0	5.2	4.9	4.3	4.0	2.3	4.2
判定		A	B	A	B	B	A	A	A	A	A
耐UV性		良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)
成形過程で混合するプリプレグの樹脂量											
成形過程で混合するプリプレグの樹脂量	0.25	0.32	0.16	0.33	0.29	0.26	0.21	0.18	0.08	0.20	
判定	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

50

【表 5】

【表 5】

		比較例6	比較例7	比較例8
エポキシ樹脂組成物	芳香族エポキシ樹脂			
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (JER825)	100		
	構成要素 [A] 非芳香族エポキシ樹脂			
	(3', 4'-エポキシシクロヘキサン) メチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (セロキサイド2021P)		100	100
	構成要素 [B] 平均粒径0.1~10μmの顔料			
	酸化チタン (ルチル型) (R-960)	30	30	
	構成要素 [C] 非芳香族熱可塑性樹脂			
	ポリビニルホルマール (ビニレックK)	60	60	60
	ポリビニルアセトアセタール (エスレックKS-10)			
	構成要素 [D] 非芳香族樹脂無水物			
エポキシ樹脂組成物の物性	ヘキサヒドロ無水フタル酸 (リカシッドHH)		113	
	メチルピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ピシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物の混合物 (リカシッドNHA-100)	134		134
	構成要素 [E] 硬化促進剤			
	トリフェニルホスフィン	0.5		
	1, 2-ジメチルイミダゾール (キュアソール1, 2DMZ)			1.0
	構成要素 [F] チキントロロピー性付与剤			
	ヒュームドシリカ (RY200S)	0.5	0.5	0.5
	樹脂フィイルムの品位	良好	良好	良好
	ブリブレイグ表面へのエポキシ樹脂組成物での保護方法	表面保護中間基材による貼り付け		
	70℃粘度 (Pa・s)	254	167	153
エポキシ樹脂組成物の物性	低温硬化性			
	発熱ピーク温度 (℃)	115	183	96
	判定	B	D	A
	揮発性			
	180℃1時間後の揮発量 (%)	4.8	18.3	5.0
	判定	良好	不良	良好
	ポットライフ			
	70℃増粘倍率が3となるまでの時間 (分)	40	120	101
	樹脂フロー量			
	オートクレープ成形後の樹脂フロー量 (%)	8.0	32.0	7.1
エポキシ樹脂組成物の物性	判定	B	D	B
	耐UV性			
	1000kJ/m ² のUV照射後のエポキシ樹脂組成物 (硬化後) の変色	不良 (変色あり)	良好 (変色なし)	良好 (変色なし)
	成形過程で混合するブリブレイグの樹脂量			
	IR測定での1592cm ⁻¹ のピーク値 (-)	1.73	1.45	1.04
	判定	不良	不良	不良

10

20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) AF06 AF15 AF18 AF19 AF26 AF29 AG03 AG17 AG19 AH04
 AH43 AH50 AK02 AK14 AL02 AL11 AL17

4F100 AB01B AK01A AK21A AK22A AK23A AK53A AL05A AN00A BA01 BA02
 BA03 BA07 BA10A BA10B BA10C CA02A DC16B DE01A DG12C DG15C DH01A
 EJ54A JA06A JA07A JB16A

4J002 AC013 AC033 AC063 AC073 AC083 AC093 AF002 BB153 BB183 BD123
 BE012 BE022 BE052 BE062 BF022 CD011 CD021 CP033 DE136 DG026 DG046
 DJ009 DJ019 DJ039 EL137 EN139 EU118 EW138 FD096 FD147 FD158 FD209
 GF00

4J036 AB01 AB02 AB07 AB09 AJ05 AJ08 AJ09 AJ11 DA02 DB21
 DC40 DD07 FA05 FA06 FB02 FB18 FB19 JA08 JA11