

(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
2014年1月9日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/007288 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C08K 5/3445 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068249
- (22) 国際出願日: 2013年7月3日(03.07.2013)
- (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 2012-151102 2012年7月5日(05.07.2012) JP
特願 2013-036672 2013年2月27日(27.02.2013) 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: 平野公則(HIRANO, Masanori); 〒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). 本田史郎(HONDA, Shiro); 〒
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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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))

(54) Title: BINDER RESIN COMPOSITION FOR PREFORM, BINDER PARTICLE, PREFORM, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: プリフォーム用バインダー樹脂組成物、バインダー粒子、プリフォームおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract: [Problem] To provide a binder resin composition which can fix a base without the need of elevating/lowering the temperature of a preform mold. [Solution] A binder resin composition for a preform, which comprises a heat-curable resin [A], a thermoplastic resin [B] and a curing catalyst [C], wherein the heat-curable resin [A] contains a bifunctional epoxy resin, the content of the thermoplastic resin [B] ranges from 10 to 100 parts by mass relative to 100 parts by mass of the heat-curable resin [A], and the curing catalyst [C] is at least one curing catalyst selected from an organophosphorous compound, an imidazole and derivatives thereof.

(57) 要約: [課題] プリフォーム型の昇降温を行わなくとも、基材の固着が可能なバインダー樹脂組成物を提供する。[解決手段]熱硬化性樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B] および硬化触媒 [C] を含む樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂 [A] が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂 [B] の含有量が熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して10~100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒 [C] が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒であるプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

WO 2014/007288 A1

明 細 書

発明の名称：

プリフォーム用バインダー樹脂組成物、バインダー粒子、プリフォームおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、強化繊維のプリフォームに用いられるバインダー樹脂組成物、およびそれを用いたプリフォーム、繊維強化複合材料に関するものである。

背景技術

[0002] 強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、強化繊維とマトリックス樹脂の利点を生かした材料設計が出来るため、航空宇宙分野を始め、スポーツ分野、一般産業分野などに用途が拡大されている。

[0003] 強化繊維としては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ボロン繊維などが用いられる。マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも用いられるが、強化繊維への含浸が容易な熱硬化性樹脂が用いられることが多い。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂などに硬化剤または硬化触媒を加えた樹脂組成物が用いられる。

[0004] 繊維強化複合材料は様々な方法で製造されるが、型内に配置した強化繊維基材に液状の熱硬化性樹脂を注入し、加熱硬化して繊維強化複合材料を得るRTM (Resin Transfer Molding) 法が、低コスト生産性にすぐれた方法として注目されている。

[0005] RTM法で繊維強化複合材料を製造する場合、強化繊維基材を所望の製品と近い形状に加工したプリフォームを予め作製し、このプリフォームを型内に設置して液状熱硬化性樹脂を注入することが多い。

[0006] プリフォームの作製方法には、強化繊維から3次元ブレードを作製する方法や、強化繊維織物を積層してステッチする方法など、いくつかの方法が知られているが、汎用性の高い方法として、ホットメルト性のバインダー（タ

ッキファイヤー)を用いて強化繊維織物などのシート状基材を積層、賦形する方法が知られている。

[0007] バインダーの成分として、特許文献1には、熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂からなる強化繊維との密着性に優れた樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物をバインダーに用いてプリフォームを作製する場合、プリフォーム型を昇温しバインダーを一旦熔融させ織物基材同士を密着させた後、プリフォーム型を冷却しバインダーを固化させる必要がある。このようにプリフォーム型の昇降温に時間を要するため、特許文献1の樹脂組成物をバインダーに用いた場合プリフォームの作製時間の短縮には限界があった。

[0008] 一方、特許文献2には、バインダーとして液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂にエチルトリフェニルホスホニウム酢酸等の触媒を組み合わせた硬化反応性を有する樹脂組成物を用い、かかるバインダーを加熱により一部硬化させることで、得られたプリフォームの剥離強度を高めることのできるバインダー用の樹脂組成物が開示されている。ただし、この場合でも、プリフォーム型の昇降温は必要であり、プリフォーム作製時間の短縮には繋がらないものであった。また、特許文献3に示すように、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の混合物に熱硬化性を付与したバインダー樹脂組成物が開示されている。ただし、これを成形して得られる繊維強化複合材料は、層間靱性が大きく向上しているものの、やはりプリフォーム型の昇降温は必要であり、プリフォーム作製時間の短縮には繋がらないものであった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2005-194456号公報
特許文献2：特表平8-509921号公報
特許文献3：特表2001-524171号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、プリフォーム型の昇降温を行わなくとも、短時間で基材の固着が可能なバインダー樹脂組成物、それを用いた強化繊維基材、プリフォーム、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

[0011] 上記課題を解決するために、第1の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B] および硬化触媒 [C] を含む樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂 [A] が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂 [B] の含有量が熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して10～100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒 [C] が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒であることを特徴とする。

[0012] 第1の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物において、前記熱硬化性樹脂 [A] が液状2官能エポキシ樹脂を含むことが好ましく、前記熱可塑性樹脂 [B] は主鎖に水酸基を有することが好ましい。

[0013] 前記熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中に、液状2官能エポキシ樹脂が30～80質量部、固形2官能エポキシ樹脂が20～70質量部含まれることが好ましい。さらに、前記熱硬化性樹脂 [A] は固形2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0014] 前記硬化触媒 [C] は前記熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して2～20質量部含まれることが好ましい。

[0015] また、上記課題を解決するために、第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂 [A] を含み、ガラス転移温度が $T_g 1$ である樹脂組成物であって、60～200℃の範囲でかつ(1)式を満たす、ある成形温度 T ℃で、0.5～120分の範囲の、ある成形時間 t 分間、加熱することで、ガラス転移温度が(2)式に示す $T_g 2$ に上昇する成形時間 t と成形温度 T の組み合わせが存在することを特徴とする。

$$T_g 1 < T \leq T_g 1 + 100 \quad \dots (1)$$

$$T \leq T_g \leq T + 30 \quad \dots (2)$$

第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物において、前記熱硬化性樹脂 [A] がエポキシ樹脂であることが好ましい。

[0016] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物において、前記樹脂組成物が、熱硬化性樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B] および硬化触媒 [C] を含み、熱硬化性樹脂 [A] が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂 [B] の含有量が熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して10~100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒 [C] が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒であることが好ましい。

[0017] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物において、前記成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせが (3) 式を満たす範囲内に存在することが好ましく、(4) 式を満たす範囲内に存在することがより好ましい。

$$80 \leq T + 0.4t \leq 190 \quad (3)$$

$$80 \leq T + 0.4t \leq 130 \quad (4)$$

本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂 [A] の予備反応生成物を含むことができる。

[0018] 本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、粒子形態を有することが好ましい。

[0019] また、上記課題を解決するために、本発明の強化繊維基材は、前記のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を少なくとも表面に有し、本発明のプリフォームは、複数の強化繊維基材が積層されたプリフォームであって、前記のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を少なくともその積層層間に有し、本発明の繊維強化複合材料は、前記のプリフォームに液状熱硬化性樹脂組成物を含浸させ、硬化させてなる。

[0020] さらに、上記課題を解決するために、本発明のプリフォームの製造方法は、前記のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を強化繊維基材原反の少なく

とも表面に付着させて強化繊維基材とした後、該強化繊維基材を積層し、60～200℃の範囲の実成形温度TRで0.5～120分加熱し、前記プリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度を(5)式を満たす加熱前のガラス転移温度Tg1から(6)式を満たす加熱後のガラス転移温度Tg2に上昇せしめてプリフォームを得るプリフォームの製造方法である。

$$TR - 100 \leq Tg1 < TR \quad \dots (5)$$

$$TR \leq Tg2 \leq TR + 30 \quad \dots (6)$$

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化反応して固化しうるものとする事により、プリフォーム型の昇降温を行わなくとも、短時間で基材の固着ができ、短時間でプリフォームを得ることができる。また、強化繊維基材をプリフォーム化する際の脱型性が向上し、プリフォーム化した後プリフォーム型を降温しなくともプリフォームをプリフォーム型から脱型できるので、プリフォーム化の所要時間の短縮が可能となる。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下に、本発明の望ましい実施の形態について説明する。
- [0023] 第1の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂[A]、熱可塑性樹脂[B]および硬化触媒[C]を含む樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂[A]が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂[B]の含有量が熱硬化性樹脂[A]100質量部に対して10～100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒[C]が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒であることを特徴とする。
- [0024] 前記の構成物質を含み、前記の含有量から成る熱硬化性樹脂[A]、熱可塑性樹脂[B]および硬化触媒[C]を組み合わせることにより、成形時の加熱により含まれる熱硬化性樹脂[A]の硬化反応が短時間で進行すると共に、強化繊維基材に対する優れた接着性を有するプリフォーム用バインダー樹脂組成物を得ることができる。なお、以降単に「接着性」と記した場合に

は、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の強化繊維基材に対する接着性をいうものとする。

[0025] バインダー樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂 [A] の硬化反応が短時間で進行することにより、一定温度のプリフォーム型に強化繊維基材をセットした時に、バインダー樹脂組成物が熱硬化性樹脂 [A] の硬化反応により固化することができるため、短時間でプリフォームを脱型することが可能となる。なお、本明細書において、「バインダー樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂 [A] の硬化反応」を「バインダー樹脂組成物の硬化反応」というように「に含まれる熱硬化性樹脂 [A]」を省略して記す場合もある。

[0026] なお、固化とは、バインダー樹脂組成物がガラス状態となり、流動性を失った状態となることをいう。

[0027] 本発明における熱硬化性樹脂 [A] は、加熱により硬化反応が進行し架橋構造を形成する樹脂材料であり、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などに硬化剤または硬化触媒を加えた樹脂組成物が使用できる。

[0028] 本発明における熱硬化性樹脂 [A] は、接着性、取り扱い性の観点から前述の中でもエポキシ樹脂を含むものであることが好ましく、エポキシ樹脂が主成分であることがより好ましい。ここでエポキシ樹脂が熱硬化性樹脂の主成分であるとは、エポキシ樹脂が熱硬化性樹脂中の60質量%以上を占めていることをいい、80質量%以上を占めていればより好ましい。エポキシ樹脂とは、一分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。かかるエポキシ樹脂はエポキシ基を有する化合物1種類のみからなるものでも良く、複数種の混合物であっても良い。

[0029] エポキシ樹脂の具体例としては、水酸基を複数有するフェノール化合物から得られる芳香族グリシジルエーテル、水酸基を複数有するアルコール化合物から得られる脂肪族グリシジルエーテル、アミン化合物から得られるグリシジルアミン、カルボキシル基を複数有するカルボン酸化合物から得られる

グリシジルエステルなどのエポキシ基をグリシジル基の一部として有するエポキシ樹脂や、シクロヘキセンなどの不飽和脂環化合物を酸化することにより得られるオキシラン環を構造中に含むエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0030] 本発明における熱硬化性樹脂 [A] は、エポキシ樹脂の中でも接着性に優れることから、2官能エポキシ樹脂を含む。2官能エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂一分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のことである。2官能エポキシ樹脂は、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化した後の架橋密度が過度に高くないため、優れた接着性が得られる。

[0031] 本発明における熱硬化性樹脂 [A] は、2官能エポキシ樹脂の中でも、硬化速度、押出混練性の観点から液状2官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。液状2官能エポキシ樹脂とは、ガラス転移温度が20℃より低く常温において流動性を有し、エポキシ樹脂一分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のことである。ここで、常温とは25℃を指す（以下同じ）。

[0032] なお、ガラス転移温度は、JIS K 7121:1987に従って、示差走査熱量測定（DSC）により求めたものをいう。上記規格に用いる測定装置としては、例えばPyris 1 DSC（Perkin Elmer製）が挙げられる。プリフォーム用バインダー樹脂組成物をアルミサンプルパンに採取し、窒素雰囲気下において、40℃/minの昇温速度で測定を行う。こうして得られるDSC曲線におけるベースラインが吸熱側にシフトする領域の変位の中間点をガラス転移温度として採用する。

[0033] 本発明における熱硬化性樹脂 [A] は、硬化反応性、ライフ、靱性、耐熱性のバランスに優れること、および、フロー調整の観点から、固形2官能エポキシ樹脂を含むことが好ましい。固形2官能エポキシ樹脂とは、ガラス転移温度が20℃以上で常温において流動性がなく、エポキシ樹脂一分子内に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂のことである。固形2官能エポキシ樹脂は保管安定性、フロー調整の観点から好ましく用いられ、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化した後の架橋密度が過度に高くないため、優れた接着性が得られる。

- [0034] 本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物では、熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中に、液状2官能エポキシ樹脂30~80質量部、固形2官能エポキシ樹脂が20~70質量部含まれることが好ましい。
- [0035] 熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中における液状2官能エポキシ樹脂の含有量が30質量部よりも少ない場合、硬化反応性が低下するためにプリフォーム化する際の脱型性が不十分になる（すなわち、プリフォーム型を降温しなければ脱型できない）場合があると同時に、バインダー樹脂組成物の粘度が高くなるため押出混練によりバインダー樹脂組成物を調製することが困難となる場合がある。一方、熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中における液状2官能エポキシ樹脂の含有量が80質量部よりも多い場合、プリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度が低下することにより保管安定性が低下する場合がある。
- [0036] 熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中における固形2官能エポキシ樹脂の含有量が20質量部よりも少ない場合、成形後の樹脂組成物の靱性が低下するため、十分な接着強度を得ることが難しく、また、樹脂組成物の粘度が低くなり、保管安定性が低下する場合がある。一方、熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中における固形2官能エポキシ樹脂の含有量が70質量部よりも多い場合、成形後のT_gが上がりにくくプリフォーム化する際に十分な脱型性が得られにくく、また、流動性が低下し、例えばプリフォーム用バインダー樹脂組成物を粒子形態で適用した場合にそれがプリフォーム成形時に十分に溶融せず接着性が低下する場合がある。
- [0037] 固形2官能エポキシ樹脂として、固形2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることが、硬化反応性、ライフ、靱性、耐熱性のバランスに優れること、および、フロー調整の観点からより好ましい。かかる固形2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体、水素添加物などで固形のもので使用

できるが、これらに限定されるものではない。中でも、硬化反応性、ライフ、靱性、耐熱性のバランスに優れるビスフェノールA型エポキシ樹脂が好適に使用できる。

[0038] 本発明における熱硬化性樹脂〔A〕は、耐熱性や硬化速度を高めるという観点から、2官能エポキシ樹脂に加えて、多官能エポキシ樹脂を含んでいても構わない。

[0039] かかる多官能エポキシ樹脂は、グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂と非グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂に大別できる。

[0040] グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシリレンジアミンや、これらの構造異性体、ハロゲン、アルキル置換体、およびそれらの水素添加物などが挙げられる。

[0041] 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（新日鉄住金化学（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（以上、ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ製）等を使用することができる。

[0042] 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）ELM100、“スミエポキシ”（登録商標）ELM120（以上、住友化学工業（株）製）、“アラルダイド”（登録商標）MY0500、“アラルダイド”（登録商標）MY0510、“アラルダイド”（登録商標）MY0600（以上、ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ製）、“jER”（登録商標）630（三菱化学（株）製）等を使用することができる。

[0043] 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物の市販品としては、“TETRAD”（登録商標）-X、“TETRAD”（登録商標）

ーC（以上、三菱ガス化学（株）製）等を使用することができる。

[0044] 非グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂としては、例えば、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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂の他、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂が挙げられる。

[0045] 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、“jER”（登録商標）152、154（以上、三菱化学（株）製）、“エピクロン”（登録商標）N-740、N-770、N-775（以上、DIC（株）製）などが挙げられる。

[0046] 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、N-665、N-670、N-680、N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020、EOCN-102S（以上、日本化薬（株）製）、YDCN-700、YDCN-701（以上、新日鐵化学（株）製）などが挙げられる。

[0047] トリフェニルメタン型エポキシ樹脂の市販品としては“Tactix”（登録商標）742（ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ製）、EPPN-501H、EPPN-502H（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

[0048] テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂の市販品としては“jER”（登録商標）1031（三菱化学（株）製）、GTR1800（日本化薬（株）製）等が挙げられる。

[0049] フェノールアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、NC2000シリーズ（日本化薬（株）製）、NC7000シリーズ（日本化薬（株）製）、NC3000シリーズ（日本化薬（株）製）等が挙げられる。

[0050] ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、NC7300シリーズ（日本化薬（株）製）、ESN-165、ESN-175、ESN-185、ESN-195（以上、新日鐵住金化学（株）製）、NC3000

(日本化薬(株)製)等が挙げられる。

- [0051] ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン”(登録商標)NC7200シリーズ(DIC(株)製)、XD-1000シリーズ(日本化薬(株)製)等が挙げられる。
- [0052] 本発明における熱可塑性樹脂[B]は、プリフォーム用バインダー樹脂組成物のプリフォーム成形時のフロー適正化や靱性向上に伴い接着強度を向上する目的で熱硬化性樹脂[A]100質量部に対して10~100質量部の割合で含まれる。
- [0053] 熱硬化性樹脂[A]100質量部に対する熱可塑性樹脂[B]の含有量が10質量部よりも少ない場合、プリフォーム成形時のフロー適正化および硬化後の樹脂靱性が不十分であり、接着強度が不足する場合がある。一方、熱硬化性樹脂[A]100質量部に対する熱可塑性樹脂の含有量が100質量部よりも多い場合、硬化後のT_gが上昇しにくくなりプリフォーム化する際に脱型性が不十分となりやすくなるとともに、流動性が低下するため押出混練によりバインダー樹脂組成物を調製することが困難となる場合がある。
- [0054] 本発明に使用することができる熱可塑性樹脂[B]としては、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、ポリベンズイミダゾール、ポリウレタン、尿素樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールおよびフェノキシ樹脂などが具体的に挙げられる。
- [0055] 中でも、主鎖に水酸基を有するポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂などが熱可塑性樹脂[B]として好適に使用できる。熱可塑性樹脂[B]が主鎖に水酸基を有することにより、強化繊維基材との接着強度が向上するとともに、エポキシ樹脂の硬化を促進する効果が得られプリフォーム時間を短縮

できる場合がある。

[0056] また、第1の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物には、熱可塑性樹脂[B]の他にも成形時のフローを適正化、接着強度および寸法安定性を付与する等の目的で、エラストマーあるいは粒子等のフィラー成分を配合することができる。中でも、エポキシ樹脂に可溶性のゴム粒子および有機粒子や、無機フィラー等を好適に配合することができる。

[0057] 本発明における硬化触媒[C]は、熱硬化性樹脂[A]の単独硬化反応および硬化剤との結合形成による硬化反応を速やかに円滑にする目的で含まれ、取扱性や成形温度領域での高速硬化性の観点から、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒が用いられる。

[0058] 有機リン化合物の具体例としては、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリー-オ-トリルホスフィン、トリー-m-トリルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどが挙げられる。

[0059] イミダゾールおよびこれらの誘導体の具体例としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、イミダゾールとエポキシ化合物のアダクト体などが挙げられる。

[0060] 本発明における硬化触媒[C]は、熱硬化性樹脂[A]100質量部に対して2~20質量部含まれることが好ましい。熱硬化性樹脂[A]100質量部に対する硬化触媒[C]の含有量が2質量部よりも少ない場合、硬化反応性が低く、短時間でのプリフォームの脱型が不可能となる場合がある。一方、熱硬化性樹脂[A]100質量部に対する硬化触媒[C]の含有量が20質量部よりも多い場合、硬化反応性が高くなりすぎるため取り扱い性が低

下する場合がある。

[0061] 本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物には、硬化剤を配合することができる。硬化剤は、熱硬化性樹脂と結合し、三次元網目構造を形成することにより樹脂を硬化させる成分であり、エポキシ樹脂を例に挙げるとエポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物である。硬化剤としては、アミン系、フェノール系、酸無水物系、メルカプタン系の硬化剤に大別される。それぞれ、具体的には、アミン系としてジシアンジアミド、芳香族ポリアミン、脂肪族アミン、アミノ安息香酸エステル類、チオ尿素付加アミン、ヒドラジドなど、フェノール系としてビスフェノール、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物など、酸無水物系として無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、カルボン酸無水物など、メルカプタン系としてポリメルカプタン、ポリスルフィド樹脂などが具体的に挙げられる。

[0062] また、常温付近での保管安定性と成形時の実成形温度での硬化反応性の両立の観点で、前記硬化触媒および硬化剤として温度潜在性の硬化触媒および硬化剤を使用することは好ましい態様である。温度潜在性の硬化触媒および硬化剤としては、常温付近ではエポキシ樹脂に対する溶解度の低い固体分散-加熱硬化型と、高い反応性を有する官能基を反応性の低い官能基でブロックした反応性基ブロック型に大別される。固体分散型としては脂肪族アミン、芳香族アミン、ジヒドラジド化合物、アミンアダクト、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等、反応性ブロック型としてはオニウム塩、ハロゲン化ホウ素・アミン錯体、ビニルエーテルブロックカルボン酸等があげられる。

[0063] 次に、本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物における第2の態様について説明する。

[0064] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂 [A] を含み、ガラス転移温度が T_g 1 である樹脂組成物であって、 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲でかつ (1) 式を満たす、ある成形温度 $T^\circ\text{C}$ で、 $0.5 \sim$

120分の範囲の、ある成形時間 t 分間、加熱することで、ガラス転移温度が (2) 式に示す T_{g2} に上昇する成形時間 t と成形温度 T の組み合わせが存在するプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

[0065] $T_{g1} < T \leq T_{g1} + 100 \quad \dots (1)$

$$T \leq T_{g2} \leq T + 30 \quad \dots (2)$$

第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂 [A] が接着性、取り扱い性の観点からエポキシ樹脂であることが好ましい。

[0066] 第2の本発明における成形温度 T は、プリフォームを成形する際の温度を想定して設定されたものであり、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化反応して固化させ得る温度である。かかる成形温度 T は、本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物の硬化性および接着強度の観点から $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であり、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $90 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。成形温度 T が 60°C に満たない温度領域でしか採り得ないということは、プリフォーム用バインダー樹脂組成物が、成形時の温度を 60°C に満たない範囲でしか設定できないものであるということを示し、かかる場合、常温での当該樹脂組成物の硬化反応性が高く、取り扱い性が低下する場合がある。一方、成形温度 T が 200°C を越える温度領域でしか採り得ないということは、成形時の実成形温度を 200°C を越える範囲でしか設定できないものであるということを示し、かかる場合、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化反応させた物の架橋密度が高くなるため接着強度が低下する。

[0067] また、成形温度 T はプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度 T_{g1} と、前記 (1) 式 ($T_{g1} < T \leq T_{g1} + 100$) を満たす範囲を採り得ることも必要である。成形温度 T がプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度 T_{g1} よりも高い温度に設定可能な場合、成形を T_{g1} よりも高い温度で行うことにより、十分に樹脂を溶融させ、強化繊維基材に接着することが可能になる。ただし、成形温度 T をプリフォーム用バイン

ダー樹脂組成物のガラス転移温度 $T_g 1 + 100^\circ\text{C}$ を超える温度でしか設定できない場合、成形を $T_g 1 + 100^\circ\text{C}$ を超える高い温度で行うとプリフォーム用バインダー樹脂組成物が即座に溶融し強化繊維に浸透するため、強化繊維同士の接着性が低下する場合がある。かかる観点からは、前記(1)式で表される関係は、 $T_g 1 + 20 \leq T \leq T_g 1 + 80$ であることが好ましく、 $T_g 1 + 30 \leq T \leq T_g 1 + 60$ であることがより好ましい。

[0068] 第2の本発明における成形時間 t は、プリフォームを成形する際の時間を想定して設定されたものであり、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化反応して固化させるのに要する時間である。かかる成形時間 t は、0.5～120分の範囲にある必要があり、0.5～30分の範囲にあることが好ましく、0.5～20分の範囲分にあることがより好ましい。成形時間 t が0.5分よりも短い領域でしか採り得ないということは、プリフォーム用バインダー樹脂組成物が、成形時に加熱する実成形時間が0.5分に満たない範囲でしか設定できないものであるということを示し、かかる場合、加熱後すぐにバインダー樹脂組成物が硬化するため、強化繊維基材をプリフォーム型の形状に完全に沿わせることが困難となる場合がある。一方、成形時間が120分よりも長い領域でしか採り得ないということは、成形時に加熱する実成形時間が120分を越える範囲でしか設定できないものであるということを示し、かかる場合、プリフォーム化に要する時間が長くなるため生産性が低下する。

[0069] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度 $T_g 1$ は、前記(1)式を満たすとともに、 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。ガラス転移温度 $T_g 1$ が 40°C よりも低い場合、成形時に粘度が低くなりすぎ、フローが大きくなるため固着が不十分となると共に保管安定性に問題が生じる場合がある。一方、ガラス転移温度 $T_g 1$ が 100°C を超える場合、当該樹脂組成物の溶融が難しいため接着強度が不十分となるとともに保管安定性に問題が生じる場合がある。

[0070] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、前記した条

件を満たす成形温度 T で、前記した範囲の成形時間 t をかけて加熱することで、ガラス転移温度 $T_g 2$ が前記 (2) 式 ($T \leq T_g 2 \leq T + 30$) を満たす成形時間 t と成形温度 T の組み合わせが存在することが必要であり、 $T + 10 \leq T_g 2 \leq T + 30$ を満たす成形時間 t と成形温度 T の組み合わせが存在することが好ましい。前記 (2) 式 ($T \leq T_g 2 \leq T + 30$) を満たす成形時間 t と成形温度 T の組み合わせが存在しない場合、成形時に条件をいかに調整しても、ガラス転移温度 $T_g 2$ が実成形温度を下回ったり、ガラス転移温度 $T_g 2$ が、実成形温度を 30°C を超えて上回ったりすることになる。ガラス転移温度 $T_g 2$ が実成形温度を下回る場合には、プリフォーム用バインダー樹脂組成物が十分に固化していないため、プリフォームを型から脱型する際に変形し、得られるプリフォームの寸法精度が不十分となる。また、ガラス転移温度 $T_g 2$ が、実成形温度を 30°C を超えて上回る場合、樹脂組成物の架橋密度が高くなりすぎ、十分な接着強度が得られない。

[0071] かかるガラス転移温度 $T_g 2$ は、前記 (2) 式を満たすとともに、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲となることが好ましく、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ となることがより好ましい。ガラス転移温度 $T_g 2$ が 100°C よりも低い場合、樹脂組成物が十分に固化しにくいいため、プリフォームを型から脱型する際に変形し、得られるプリフォームの寸法精度が不十分となりやすい。一方、ガラス転移温度 $T_g 2$ が 150°C を超える場合、樹脂組成物の架橋密度が高くなるため十分な接着強度が得られにくい。

[0072] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、熱硬化性樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B] および硬化触媒 [C] を含む樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂 [A] が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂 [B] の含有量が熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して10~100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒 [C] が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒である樹脂組成物、すなわち第1の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物であることが、さらに優れた成形への適用性を有することから好ましい。

[0073] 第2の本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物において、前記成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせが (3) 式を満たす範囲内に存在することが好ましく、(4) 式を満たす範囲内に存在することがより好ましい。成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせがかかる範囲に存在しうるように調整するには、まずは硬化触媒の選定が有効であり、必要によりその他の成分で微調整すればよい。

$$80 \leq T + 0.4t \leq 190 \quad \dots (3)$$

$$80 \leq T + 0.4t \leq 130 \quad \dots (4)$$

例えば、多官能エポキシ樹脂に硬化剤であるジシアンジアミドと硬化触媒である2,4-トリレンビス(1,1-ジメチルウレア)を組み合わせた組成で成形時間 t と前記成形温度 T が (3) 式を満たす組み合わせが存在する様に調整することができ、固形2官能エポキシ樹脂に硬化触媒であるイミダゾールアダクトを組み合わせた組成で成形時間 t と前記成形温度 T が (4) 式を満たす組み合わせが存在する様に調整することができる。

[0074] 前記 (3) 式を満たす範囲を下回る (すなわち $(T + 0.4t)$ が、80を下回る) 前記成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせしか採り得ないバインダー樹脂組成物を用いた場合、硬化反応性が高すぎ、保管安定性が不十分となる場合がある。一方、前記 (3) 式を満たす範囲を上回る (すなわち $(T + 0.4t)$ が、190を上回る) 前記成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせしか採り得ないバインダー樹脂組成物を用いた場合、硬化反応性が低すぎるため高い成形温度が必要となり、プリフォームを成形する際にバインダー樹脂組成物の変質および分解を招く恐れがある。

[0075] 本発明に係るプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、樹脂組成物の調製からプリフォームの成形前までのプロセスにおいて、硬化反応が進行しにくい、すなわち熱安定性が高いことが好ましい。プリフォーム成形前までのプロセスにおいて硬化反応が進行した場合、プリフォーム成形の際、プリフォーム用バインダー樹脂組成物が十分に溶融せず、得られたプリフォームの各層の間の接着強度が低下する場合がある。

- [0076] 本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物は、予備反応させることにより一部に熱硬化性樹脂の予備反応生成物を含むものとすることができ、ガラス転移温度を高めることができる。ここでいう予備反応させるとは、プリフォーム用バインダー樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の一部の硬化反応を進行させることをいう。これにより、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の保管安定性が向上する場合がある。また、予備反応によりプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度が上昇すると当該樹脂組成物のプリフォーム成形時の加熱によるフローが抑制されるため、接着強度および品位が向上する場合がある。プリフォーム用バインダー樹脂組成物の予備反応は樹脂調製時に行ってもよく、強化繊維基材に散布した後に行ってもよい。
- [0077] 本発明のバインダー樹脂組成物の形態としては、特に限定されるものではないが、フィルム、テープ、長繊維、短繊維、紡績糸、織物、ニット、不織布、網状体、粒子などを採用することができる。中でも、粒子形態が特に好適に使用できる。なお、粒子形態のバインダー樹脂組成物を、以下、バインダー粒子という場合もある。
- [0078] かかる粒子形態を採用する場合、その平均粒径は10～1000 μm であることが好ましい。ここで平均粒径は、体積平均粒子径を指す。平均粒径が10 μm よりも小さい場合は接着強度および作業性が低下する場合がある。平均粒径が1000 μm よりも大きい場合はプリフォームとした時に強化繊維にうねりが生じて繊維強化複合材料の機械物性の低下や、粒子が液状熱硬化樹脂に溶解させることが難しくなるため耐熱性、耐薬品性の低下と言った問題が生じる場合がある。
- [0079] バインダー粒子の平均粒径は、例えばレーザー回折型粒度分布計等を用いて測定することができる。
- [0080] 本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物は強化繊維または強化繊維基材に付着させて用いられる。強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維など、あるいはこれらを組合せたものが使用できる。中でも、炭素繊維は、軽量性や強度に優れているため好適に用いることが

できる。

- [0081] 強化繊維は、短繊維、連続繊維いずれであってもよく、両者を併用してもよい。高体積含有率（以降、高Vfと記す）の繊維強化複合材料を得るためには、連続繊維を用いることが好ましい。
- [0082] 強化繊維はストランドの形態で用いられることもあるが、強化繊維をマット、織物、ニット、ブレード、一方向シート等の形態に加工した強化繊維基材が好適に用いられる。中でも、高Vfの繊維強化複合材料が得やすく、かつ取扱い性に優れた織物が好適に用いられる。
- [0083] プリフォームに供される織物の織組織としては、平織り、朱子織り、綾織り、ノンクリンクロスなどが適宜選択できるが、クリア塗装により織り目を意匠面に見せる場合には、平織りや綾織りを用いると意匠性が高くなる。また、朱子織りや綾織りの織布はドレープ性が良いため、奥行きが深い3次元形状を賦形する場合に好適に使用される。
- [0084] 織物の見かけ体積に対する、強化繊維の正味の体積の比を織物の充填率とする。織物の充填率は、目付W（単位：g/m²）、厚みt（単位：mm）、強化繊維の密度ρf（単位：g/cm³）から $W / (1000t \cdot \rho f)$ の式により求められる。織物の目付と厚みはJIS R 7602：1995に準拠して求められる。織物の充填率が高い方が高Vfの繊維強化複合材料を得やすいため、織物の充填率は、0.10～0.85、好ましくは0.40～0.85、より好ましくは0.50～0.85の範囲内であることが好ましい。
- [0085] 本発明の繊維強化複合材料が高い比強度、あるいは比弾性率をもつためには、その繊維体積含有率Vfが、40～85%、好ましくは45～85%の範囲内であることが好ましい。なお、ここで言う、繊維強化複合材料の繊維体積含有率Vfとは、ASTM D3171（1999）に準拠して、以下により定義され、測定される値であり、強化繊維基材に対して液状熱硬化性樹脂を注入、硬化した後の状態でのものをいう。すなわち、繊維強化複合材料の繊維体積含有率Vfの測定は、繊維強化複合材料の厚みhから、下記（

式1)を用いて表すことができる。

$$[0086] \quad \text{繊維体積含有率 } V_f (\%) = (A_f \times N) / (\rho_f \times h) / 10 \quad \dots \text{ (式1)}$$

A_f : 繊維基材1枚・1m²当たりの重量 (g/m²)

N : 繊維基材の積層枚数 (枚)

ρ_f : 強化繊維の密度 (g/cm³)

h : 繊維強化複合材料 (試験片) の厚み (mm)。

[0087] なお、繊維基材1枚・1m²当たりの重量 A_f や、繊維基材の積層枚数 N 、強化繊維の密度 ρ_f が明らかでない場合は、JIS K 7075:1991に基づく燃焼法もしくは硝酸分解法、硫酸分解法のいずれかにより、繊維強化複合材料の繊維体積含有率を測定する。この場合に用いる強化繊維の密度は、JIS R 7603:1999に基づき測定した値を用いる。

[0088] 本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物は強化繊維基材の少なくとも表面に付着して用いられることが好ましい。表面に付着させる場合の付着量としては、片面または両面に、片面当たり0.5~30g/m²、好ましくは1~10g/m²の目付で付着していることが好ましい。付着量が0.5g/m²よりも少ないと、形態固定や高靱性化の効果が少なく、30g/m²よりも多いと、強化繊維ストランドあるいは強化繊維基材のみかけ体積が大きくなるため、強化繊維の体積含有率の大きい繊維強化複合材料の製造が困難になる、あるいは熱硬化性樹脂の含浸性が乏しくなるなどの不利が生じる場合がある。

[0089] 本発明のプリフォームは、前記したプリフォーム用バインダー樹脂組成物を少なくとも表面に有する強化繊維基材を積層し、形態を固定してなる。強化繊維基材は、その少なくとも片面の少なくとも表面にプリフォーム用バインダー樹脂組成物を有しており、これを複数枚積層することにより、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を少なくとも積層層間に有する積層体が得られる。これを加熱することにより、バインダー樹脂組成物が硬化し基材間を固着させることにより形態が固定されて、プリフォーム用バインダー樹脂組

成物を少なくとも積層層間に有するプリフォームが得られる。通常、プリフォームは、バインダー樹脂組成物が付着したシート状強化繊維基材を所定の形状に切り出し、型の上で積層し、適切な熱と圧力を加えて作製することができる。加圧の手段はプレスを用いることもできるし、真空バッグフィルムで囲って内部を真空ポンプで吸引して大気圧により加圧する方法を用いることもできる。

[0090] 本発明のプリフォームの製造方法について、温度と時間についてさらに詳しく説明する。本発明のプリフォームの製造方法では、本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を強化繊維基材原反の少なくとも表面に付着させて強化繊維基材とした後、該強化繊維基材を積層し、60～200℃の範囲の実成形温度 T_R で0.5～120分加熱し、プリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度を(5)式を満たす加熱前のガラス転移温度 T_{g1} から(6)式を満たす加熱後のガラス転移温度 T_{g2} に上昇せしめてプリフォームを得る。

$$T_R - 100 \leq T_{g1} < T_R \quad (5)$$

$$T_R \leq T_{g2} \leq T_R + 30 \quad (6)$$

本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を用いてプリフォームを成形する際の実成形温度 T_R は、プリフォームを成形する際の温度であり、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化反応して固化させる温度である。かかる実成形温度 T_R は、本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物の硬化性および接着強度の観点から60～200℃の範囲であり、80～150℃の範囲であることが好ましく、90～130℃の範囲であることがより好ましい。かかる実成形温度 T_R が60℃に満たない場合、プリフォーム化の際の硬化反応が十分に進行しないため、脱型性が低下するとともに接着強度が不足する。一方、かかる実成形温度 T_R が200℃を越える場合、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を硬化反応させた物のガラス転移温度が実成形温度 T_R よりも高くなりやすく脱型性が低下し、プリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度が実成形温度 T_R 以上に高くなった場合で

も、当該樹脂組成物を硬化反応させた物の架橋密度が高くなるため接着強度が低くなる。

[0091] また、かかる実成形温度 T_R は、前記 (5) 式を満たすようにプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度 $T_g 1$ よりも高い温度とすることにより、十分に樹脂を溶融させ、強化繊維基材に接着することが可能になる。ただし、かかる実成形温度 T_R がプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度 $T_g 1 + 100^\circ\text{C}$ を超えて高い場合、組成物が即座に溶融し強化繊維に浸透するため、強化繊維同士の接着性が低下する場合がある。

[0092] また、プリフォームとなった後のプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度 $T_g 2$ が実成形温度 T_R を下回る場合には、プリフォーム用バインダー樹脂組成物が十分に固化していないため、プリフォームを型から脱型する際に変形し、得られるプリフォームの寸法精度が不十分となる。また、ガラス転移温度 $T_g 2$ が、実成形温度 $T_R + 30^\circ\text{C}$ を超えて上回る場合、樹脂組成物の架橋密度が高くなりすぎ、十分な接着強度が得られない。

[0093] 本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を用いてプリフォームを成形する際に加熱する実成形時間 t_R は、0.5～120分の範囲である必要があり、0.5～30分の範囲であることが好ましく、0.5～20分の範囲であることがより好ましい。実成形時間 t_R が0.5分よりも短い場合、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を十分に硬化させることが困難となるため、プリフォームの脱型性が低下する。一方、実成形時間 t_R が120分よりも長い場合、プリフォーム化サイクルの時間が長くなるため生産性が低下する。

[0094] 本発明のプリフォームは、成形時の温度を実質的に一定温度とした場合でも、脱型性に優れ、高い寸法精度が得られ、かつ十分な接着強度を発現できるものである。なお、成形時の温度を実質的に一定温度とすることにより、プリフォーム型を昇降温させる時間が不要となるため、プリフォーム化に要する時間を大幅に短縮することが可能となる。なお実質的に一定温度とは、通常 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の温度変動のことを言う。

- [0095] 本発明のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を用いて作製したプリフォームに液状熱硬化性樹脂を含浸させ、液状熱硬化性樹脂を硬化させることにより、繊維強化複合材料を作製することができる。液状熱硬化性樹脂の硬化に際し、通常、バインダー樹脂組成物の硬化もさらに進む。
- [0096] 本発明における繊維強化複合材料の作製方法は特に限定されるものではないが、ハンドレイアップ法、RTM法などの、2液型樹脂を用いる成形方法が好適に用いられる。これらのうち、生産性や成形体の形状自由度といった観点で、特にRTM成形法が好適に用いられる。RTM成形法とは、成型型内に配置した強化繊維基材に液状熱硬化性樹脂を注入して含浸させ、硬化させて強化繊維複合材料を得るものである。
- [0097] 液状熱硬化性樹脂は、主にモノマー成分からなる液状樹脂とモノマー成分を3次元架橋させてポリマー化する硬化剤あるいは硬化触媒とからなる。
- [0098] 該液状樹脂としては、本発明のバインダー樹脂組成物の硬化反応性や相溶性などの点からエポキシ樹脂が好ましい。
- [0099] かかるエポキシ樹脂の具体例としては、水酸基を複数有するフェノールから得られる芳香族グリシジルエーテル、水酸基を複数有するアルコールから得られる脂肪族グリシジルエーテル、アミンから得られるグリシジルアミン、カルボキシル基を複数有するカルボン酸から得られるグリシジルエステル、オキシラン環を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。
- [0100] かかる硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物、イミダゾール、ルイス酸錯体等が適しており、目的用途により適宜選択して用いる。
- [0101] 液状熱硬化性樹脂の注入の後に、加熱硬化を行う。加熱硬化時の型の温度は、液状熱硬化性樹脂の注入時における型の温度と同じでも良いが、低温での硬化の場合、脱型の際に繊維強化複合材料が変形しない程度の剛性が得られるまで硬化を進めるのに時間がかかる場合があるため、注入時の型の温度より高い温度を選ぶことが好ましく、例えば60～180℃の範囲が好ましい。

実施例

[0102] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0103] 1. 樹脂原料

各実施例の樹脂組成物を得るために、以下の樹脂原料を用いた。なお、表1、表4および表5の樹脂組成物の含有割合の単位は、特に断らない限り「質量部」を意味する。

[0104] エポキシ樹脂

・ YD-128 (新日鉄住金化学(株)製) : 液状2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量189

・ “jER” (登録商標) 1001 (三菱化学(株)製) : 固形2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量475、ガラス転移温度35℃

・ “jER” (登録商標) 1004 (三菱化学(株)製) : 固形2官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量975、ガラス転移温度60℃

・ “スミエポキシ” (登録商標) ELM434 (住友化学(株)製) : テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、エポキシ当量120

・ “EPICLON” (登録商標) N-695 (DIC(株)製) : 固形クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量214

ベンゾオキサジン樹脂

・ P-d型ベンゾオキサジン樹脂 (四国化成工業(株)製) : 固形P-d型ベンゾオキサジン樹脂、分子量434、軟化点75℃

熱可塑性樹脂

・ YP-50 (新日鉄住金化学(株)製) : フェノキシ樹脂、重量平均分子量70000、ガラス転移温度88℃

・ “スミカエクセル” (商標登録) PES5003P (住友化学(株)製) : ポリエーテルスルホン、重量平均分子量47300

硬化剤

・ HF-3M (明和化成(株)製) : フェノールノボラック樹脂 (軟化点96℃)

- ・ “j E Rキュア”（登録商標）D I C Y 7（三菱化学（株）製）：ジシア
ンジアミド微粉碎物（融点：210℃）
- ・ 3,3'-D A S（三井化学ファイン（株）製）：3,3'-ジアミノジフ
ェニルスルホン（融点：170℃）

硬化触媒

- ・ “キュアダクト”（登録商標）P-0505（四国化成工業（株）製）：
イミダゾールアダクト
- ・ “キュアダクト”（登録商標）L-07N（四国化成工業（株）製）：上
記P-0505の保存安定化成分
- ・ “キュアゾール”（登録商標）2E4MZ（四国化成工業（株）製）：2
-エチル-4メチルイミダゾール
- ・ “キュアゾール”（登録商標）1,2-DMZ（四国化成工業（株）製）
：1,2-ジメチルイミダゾール
- ・ T P P（ケイ・アイ化成（株）製）：トリフェニルホスフィン（融点80
℃）
- ・ “オミキュア”（登録商標）24（PTIジャパン（株）製）：2,4-
トリレンビス（1,1-ジメチルウレア）
- ・ D Y 9 5 7 7（ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ（株）製）：三
塩化ホウ素オクチルアミン錯体

2. バインダー樹脂組成物の調製

表1および表4に記載した原料と配合比で熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、硬化剤、硬化触媒を硬化反応が実質的に進まない温度／時間条件にて加熱攪拌により均一に混合し、プリフォーム用バインダー樹脂組成物を調製した。さらに、表1のプリフォーム用バインダー樹脂組成物B、CおよびDについては、後述の要領で熱処理を行い、各樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部の硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物B'、B''、B'''およびC'およびD'、D''とした。かかるプリフォーム用バインダー樹脂組成物B'、B''、B'''およびC'およ

びD'、D''は、熱処理前のプリフォーム用バインダー樹脂組成物B、CおよびDに比較して、ガラス転移温度が高くなっていた。

[0105] 3. バインダー樹脂組成物の押出混練

表4に記載した原料と配合比でエポキシ樹脂、熱可塑性樹脂、硬化触媒を硬化反応が実質的に進まない温度条件にて小型押出機（S1KRCニーダー、（株）栗本鐵工所）を使用して押出混練を行った。エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂は相溶する温度で先に押出混練を行い、硬化触媒を後から加えて硬化反応が実質的に進まない温度条件で混練した。押出混練性の評価として、押出混練時にニーダー電流値が6A以下で安定するバインダー樹脂組成物をA、6～7AであるものをB、7A以上となりトルクオーバーで押出機が停止したものをCとした。

[0106] 4. 樹脂硬化板の作製

プレス装置下面に、一辺50mmの正方形をくり抜いた、厚さ2mmの銅製スペーサーを設置し、プレスの温度を所定の実成形温度に設定し、エポキシ樹脂組成物をスペーサーの内側に注ぎ、プレスを閉じた。所定の実成形時間を経過後にプレスを開け、樹脂硬化板を得た。

[0107] 5. 樹脂組成物、樹脂硬化板のガラス転移温度測定

樹脂組成物および所定の実成形温度で硬化させた樹脂硬化板を試料として、JIS K 7121:1987に従って、示差走査熱量計（DSC）を用いて中間点ガラス転移温度を測定した。測定装置にはPyris1 DSC（Perkin Elmer製）を使用した。アルミサンプルパンに5～10mgの試料を採取し、窒素雰囲気下で-30～300℃の温度範囲、40℃/minの昇温速度で測定を行い、DSC曲線が吸熱側に階段状変化を示す部分の中間点ガラス転移温度を求めた。

[0108] 6. バインダー粒子の作製

調製したプリフォーム用バインダー樹脂組成物をハンマーミル（PULVERIZER、ホソカワミクロン（株）製）にて、孔サイズ1mmのスクリーンを使用し、液体窒素を用いて凍結粉砕して粒子を得た。かかる粒子を目

開きサイズ $212\mu\text{m}$ の篩に通すことで粗大な粒子を排除し、プリフォーム用バインダー粒子を得た。

[0109] 7. バインダー粒子の平均粒径測定

レーザー解析・散乱式粒子径・粒度分布測定装置MT330011（日機装（株）製）を用い、取り込み回数500回で測定した。

[0110] 8. プリフォームの作製

前述のように作製したバインダー粒子を炭素繊維織物に $6\text{g}/\text{m}^2$ の散布量で片面に散布した後、表面に遠赤ヒーターを用いて加熱してバインダー樹脂組成物を付与した強化繊維基材を得た。バインダー樹脂組成物を付与した強化繊維基材を一方は散布面、他方は非散布面が接着する方向となるように2枚重ね、 50kPa の圧力を加えながら各々の実成形温度、実成形時間で加熱することによりプリフォームを作製した。

[0111] 9. プリフォームの脱型性評価

上記のように作製したプリフォームをプリフォーム成形型から脱型した直後のプリフォームの変形割合に応じて評価した。長さ 150mm 、幅 50mm のプリフォームの長手方向端部の自重での垂れ下がり測定した。

[0112] 10. プリフォームの接着強度評価

各々の実成形温度、実成形時間で作製したプリフォームについて、強化繊維基材間の引き剥がし試験を行った。試験はJIS K 6854:1977に従い、インストロン万能試験機（インストロン製）を用いて実施した。試験片は作製したプリフォームを長さ 150mm （接着部分は 100mm ）、幅 25mm にカットして仕上げた。同一試験に用いる試験片の数は5とし、試験結果にはその平均値を使用した。引っ張り速さは $50\text{mm}/\text{分}$ とした。

[0113] 〈実施例1～4〉

表1の配合比に従って、前記したようにして調製したプリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度を測定した。また、そのプリフォーム用バインダー樹脂組成物を用いて、表2に示す成形条件を採用して前記のよう

にして樹脂硬化板を作製し、そのガラス転移温度を測定した。また、そのプリフォーム用バインダー樹脂組成物を用いて表2に示す平均粒径を有するように作製したバインダー粒子を用い、表2に示す成形条件を採用して前記したようにしてプリフォームを作製し、それについて脱型性評価および接着強度評価を行った

実施例1では、表2に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物をガラス転移温度よりも5℃高い実成形温度65℃で実成形時間120分間の条件で成形することにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度が60℃から70℃まで上昇した。ガラス転移温度が実成形温度以上に上昇したことにより、プリフォームは脱型可能であった。実成形温度が65℃では、当該樹脂組成物の硬化の程度は他の水準に比べて低いものの、接着強度は許容できるレベルであった。

[0114] 実施例2～4では、表2に示したように、実成形温度を80℃、90℃、110℃とすることにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度は60℃からそれぞれ90℃、110℃、129℃まで上昇した。ガラス転移温度が実成形温度よりも上昇したことにより、プリフォームの脱型性は良好であった。接着強度については、実成形温度を高くしたことにより、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の硬化が進み、より優れた値が得られた。また、実成形温度を高くすることによって、より短い時間で成形が可能であった。特に、実成形温度を110℃とした時に実成形時間が5分でも、接着強度も優れた結果が得られた。

[0115] <実施例5>

表1の配合比に従い、前記したようにしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物Dを調製した後、80℃、120分の加熱により当該樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部の硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物D'とした。当該樹脂組成物D'のガラス転移温度は90℃まで上昇していた。当該樹脂組成物D'を用い、表2の平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリ

フォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0116] 表2に示したように、実成形温度を150℃とすることにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度は90℃から160℃まで上昇した。ガラス転移温度が実成形温度よりも上昇したことにより、プリフォームの脱型性は良好であった。一方、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の硬化後のガラス転移温度が160℃まで上昇することにより、当該樹脂組成物を硬化反応させた物の架橋密度が高くなるため接着強度は若干低下したが、許容できるレベルであった。

[0117] 〈参考例1〉

表2の成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0118] 表2に示したように、ガラス転移温度よりも低い実成形温度である50℃で3時間加熱成形させたが、樹脂が溶融せず、強化繊維基材同士を固着することができなかった。

[0119] 〈実施例6〉

表1の配合比を用い、表2に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0120] 表2に示したように、ガラス転移温度が50℃であるプリフォーム用バインダー樹脂組成物を、実成形温度110℃で実成形時間5分間の条件で成形することにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度は130℃まで上昇した。ガラス転移温度が130℃まで上昇したことにより、プリフォームの脱型性は良好であった。当該樹脂組成物の硬化も十分であり、接着強度は十分なレベルであった。

[0121] 〈実施例7〉

表1の配合比に従って、前記したようにしてプリフォーム用バインダー樹脂

脂組成物Bを調製した後、90℃、30分の加熱により当該樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部の硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物B'とした。当該樹脂組成物B'のガラス転移温度は90℃まで上昇していた。当該樹脂組成物B'を用い、表2に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0122] 表2に示したように、ガラス転移温度が90℃であるプリフォーム用バインダー樹脂組成物を、実成形温度110℃で実成形時間5分間の条件で成形することにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度は130℃まで上昇した。ガラス転移温度が130℃まで上昇したことにより、プリフォームの脱型性は良好であった。当該樹脂組成物の硬化も十分であり、接着強度は十分なレベルであった。

[0123] 〈実施例8〉

表1の配合比に従って、前記したようにしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物Bを調製した後、90℃、60分の加熱により当該樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部の硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物B''とした。当該樹脂組成物B''のガラス転移温度は105℃まで上昇していた。当該樹脂組成物B''を用い、表2に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0124] 表2に示したように、ガラス転移温度が105℃であるプリフォーム用バインダー樹脂組成物を、実成形温度110℃で実成形時間120分間の条件で成形することにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度は125℃まで上昇した。ガラス転移温度が実成形温度を15℃上回った結果、プリフォームの脱型性は良好であった。一方、樹脂の溶融が起こりにくく、強化繊維基材に十分接着しなかったため接着強度は若干低いが許容できるレベルであった

。

[0125] 〈参考例 2〉

表 1 の配合比に従い、前記したようにしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物 B を調製した後、90℃、90 分の加熱により当該樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物 B''' とした。当該樹脂組成物 B''' のガラス転移温度は 120℃まで上昇していた。当該樹脂組成物 B''' を用い、表 2 に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例 1 と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0126] 表 2 に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度を実成形温度よりも 10℃高い温度である 120℃とした場合、樹脂が十分に溶融せず、強化繊維基材に固着しなかった。このため、脱型性および接着強度が不十分であった。

[0127] 〈実施例 9～13、参考例 3〉

表 1 の配合比を用い、表 3 に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例 1 と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0128] 実施例 9 では、表 3 に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の実成形温度を 120℃で実成形時間を 1 分とした場合でも、当該樹脂組成物のガラス転移温度が 60℃から実成形温度より高い 122℃まで上昇したため、プリフォームの脱型性は許容できるレベルであった。当該樹脂組成物の硬化も十分進行しているため、接着強度は十分なレベルであった。

[0129] 実施例 10 では、表 3 に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の実成形温度を 110℃で実成形時間を 120 分とした場合、当該樹脂組成物のガラス転移温度が 130℃まで上昇したため、プリフォームの脱型性は良好であった。接着強度についても、実成形時間を長くしたことにより硬化反応が十分進行したため優れた値が得られた。

[0130] 参考例3では、表3に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の実成形温度を110℃で実成形時間を0.3分とした場合、樹脂の溶融が十分に起こらないため、当該樹脂組成物のガラス転移温度が80℃までしか上昇せず、硬化反応による固化が不十分であった。このため、プリフォームの脱型性および接着強度は不十分であった。

[0131] 実施例11では、表3に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の成形後のガラス転移温度が90℃であっても、実成形温度である80℃よりも高いため、脱型性は十分であった。また、接着強度についても許容できる範囲内であった。

[0132] 実施例12では、成形後のガラス転移温度を100℃まで高くすることにより、硬化反応が進行し、接着強度および脱型性は優れた値が得られた。

[0133] 実施例13では、多官能エポキシとアミン硬化剤、尿素系硬化触媒を組み合わせることで、表3に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の成形後のガラス転移温度が140℃まで上昇するものの、硬化が十分に進行していないため接着強度は低くなったが、許容できるレベルであった。また、脱型性については良好であった。

[0134] 〈実施例14、15〉

表1の配合比に従って、前記したようにしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物Dを調製した後、120℃、60分の加熱により当該樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部の硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物D'とした。当該樹脂組成物D'のガラス転移温度は140℃まで上昇していた。当該樹脂組成物D'を用い、表3に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0135] 実施例14では、表3に示したように、実成形温度を180℃とすることにより、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の成形後のガラス転移温度が200℃まで上昇し、分子の架橋密度が高くなるため、接着強度は低くなる

が許容できるレベルであった。また、脱型性については良好であった。

[0136] 実施例 15 では、表 3 に示したように、実成形温度を 200℃とすることにより、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の成形後のガラス転移温度が 215℃まで上昇し、分子の架橋密度が高くなるため、接着強度は低くなったが許容できるレベルであった。また、脱型性については問題ないレベルであった。

[0137] 〈参考例 4〉

表 1 の配合比を用い、表 3 に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例 1 と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0138] 表 3 に示したように、プリフォーム用バインダー樹脂組成物の成形後のガラス転移温度を 70℃となるように 80℃の実成形温度で成形した場合、硬化後のガラス転移温度が 70℃となり、実成形温度よりも低いため、プリフォームの脱型性および接着強度とも不十分な値であった。

[0139] 〈実施例 16、17〉

表 1 の配合比に従って、前記したようにしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物 C を調製した。当該樹脂組成物 C のガラス転移温度は 10℃であった。また、同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物 C を調製した後、80℃、30 分の加熱により当該樹脂組成物中のエポキシ樹脂の一部の硬化反応を進行させてエポキシ樹脂の予備反応生成物を含むプリフォーム用バインダー樹脂組成物 C' とした。当該樹脂組成物 C' のガラス転移温度は 30℃まで上昇していた。それぞれのプリフォーム用バインダー樹脂組成物を用い、表 3 に示す平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例 1 と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0140] 表 3 に示したように、ガラス転移温度が 10℃および 30℃であるプリフォーム用バインダー樹脂組成物を、実成形温度 110℃で実成形時間 5 分間の条件で成形することにより、当該樹脂組成物のガラス転移温度はどちらも

130℃まで上昇した。ガラス転移温度が130℃まで上昇したことにより、プリフォームの脱型性は良好であった。当該樹脂組成物にフェノキシ樹脂を配合したことにより、成形時に樹脂がフローしにくくかつフェノキシ樹脂の接着性により、接着強度は優れた値が得られた。

[0141] 〈実施例18～20、比較例1, 2〉

表4に示す配合比、平均粒径および成形条件を採用した以外は、実施例1と同様にしてプリフォーム用バインダー樹脂組成物の調製、評価、およびプリフォームの作製、評価を行った。

[0142] 実施例18～20では、表4に示したように、フェノキシ樹脂であるYP50の配合量を10質量部、60質量部、100質量部として、実成形温度100℃でプリフォーム成形を行った。それぞれ20分以内の実成形時間で、良好なプリフォームの脱型性が得られた。フェノキシ樹脂の配合量を増やすに伴い接着強度は向上し、優れた接着強度が得られた。

[0143] 比較例1では、表4に示したように、フェノキシ樹脂であるYP-50を含まず、初期Tgが0℃と低くなる場合、成形時に樹脂組成物がフローするため、十分な接着強度が得られなかった。

[0144] 比較例2では、表4に示したように、フェノキシ樹脂であるYP-50の配合量を120質量部として、実成形温度100℃、実成形時間25分で硬化したが、硬化後Tgは90℃までしか上昇せず、脱型性は不十分であった。また、押出混練も困難であった。

〈実施例21、22〉

実施例21では、表4に示したように、硬化触媒である2E4MZの配合量を2質量部として実成形温度120℃でプリフォーム成形を行った。13分の実成形時間で良好なプリフォームの脱型性が得られた。

[0145] 実施例22では、表4に示したように、硬化触媒である1, 2-DMZの配合量を20質量部として実成形温度85℃でプリフォーム成形を行った。13分の実成形時間で良好なプリフォームの脱型性が得られた。

〈比較例3〉

比較例 3 では、表 4 に示したように、硬化剤を 3,3'-DAS として硬化触媒を配合せずに、実成形温度 130℃ でプリフォーム成形を行った。十分なプリフォームの脱型性が得られるまで実成形時間 300 分かかり、硬化反応性が不足した。

[0146] <実施例 23>

実施例 23 では、表 4 に示したように、熱可塑性樹脂としてポリエーテルスルホンである PES5003P を使用し、実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。実成形時間に 30 分を要し、熱可塑性樹脂としてフェノキシ樹脂を用いた場合と比較して硬化性は低下した。また、十分な接着強度は得られるが、熱可塑性樹脂の主鎖に水酸基を有するフェノキシ樹脂と比較すると、接着強度の値は低くなった。

[0147] <実施例 24～31>

実施例 24 では、表 5 に示したように、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂である JER1001 の配合量を 20 質量部として実成形温度 100℃、実成形時間 12 分の条件でプリフォーム成形を行った。脱型性、接着強度は良好な値であった。

[0148] 実施例 25～26 では、表 5 に示したように、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量を 30 質量部および 70 質量部として実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。いずれも脱型性、接着強度とも良好な値が得られた。

[0149] 実施例 27 では、表 5 に示したように、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量を 10 質量部として実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量が少なく、架橋密度が高くなったため、接着強度が低くなったが許容できる結果が得られた。

[0150] 実施例 28 では、表 5 に示したように、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量を 90 質量部として実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量が多く、ガラス転移温度が 100℃ までしか上がらないが、許容できる脱型性が得られた。また、押

出混練性は許容できる範囲であった。

[0151] 実施例 29 では、表 5 に示したように、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量を 0 質量部、液状ビスフェノール型エポキシ樹脂を 100 質量部として、実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。架橋密度が高くなるため、接着強度が低くなるが許容できる結果が得られた。

[0152] 実施例 30 では、表 5 に示したように、固形ビスフェノール型エポキシ樹脂の配合量を 100 質量部として、実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。T_g が実成形温度まで上がらず、脱型性が低下するが許容できる範囲であった。

[0153] 実施例 31 では、硬化触媒である 1, 2-DMZ の配合量を 20 質量部として実成形温度 65℃ でプリフォーム成形を行った。40 分の実成形時間で良好なプリフォームの脱型性が得られた。硬化後 T_g が 70℃ であったため、接着強度は低い値であったが、許容できる範囲であった。

〈実施例 32〉

実施例 32 では、熱硬化性樹脂として、ベンゾオキサジン樹脂を主成分として、実成形温度 150℃、実成形時間 10 分でのプリフォーム成形を行った。良好な脱型性、接着強度が得られた。

〈実施例 33〉

実施例 33 では、固形クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 N-695 をエポキシ成分に加え、実成形温度 100℃ でプリフォーム成形を行った。実成形時間が 10 分で良好な脱型性、接着強度が得られた。

[0154]

[表1]

組成		A	B	C	D
熱硬化性樹脂	液状2官能エポキシ樹脂	YD128		100	
	固形2官能エポキシ樹脂	iER1001	50		
		iER1004	100	50	
	その他のエポキシ樹脂	ELM434			20
熱可塑性樹脂	フェノキシ樹脂	N-695			80
		YP-50		80	
硬化剤	フェノールノボラック樹脂	HF-3M		11	
	ジシアンジアミド	DICY7			7
	イミダゾールアダクト	P-0505	20	20	
硬化触媒	上記P-0505の保存安定化成分	L-07N	10	10	
	トリフェニルホスフィン	TPP		10	
	2,4-トリレンジス(1,1-ジメチルウレア)	ホミキュア24			6

[0155]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 1	実施例 6	実施例 7	実施例 8	参考例 2
組成 ※		A									
ハイダ-粒子 特性	平均粒径[μm]	120	120	120	120	130	120	130	110	110	110
	初期Tg(Tg1) [°C]	60	60	60	60	90	60	50	90	105	120
成形条件	実成形温度 [°C]	65	80	90	110	150	50	110	110	110	110
	実成形時間 [分]	120	90	30	5	90	180	5	5	120	120
	硬化後Tg (Tg2) [°C]	70	90	110	129	160	50	130	130	125	120
フォーム特性	脱型性 [mm]	4	1	0	0	0	15	0	0	0	10
	接着強度 [N/25mm]	0.4	0.7	0.8	0.9	0.4	0	0.5	0.8	0.3	0

※ アルファベットの肩に表示した「'」〜「''」は、アルファベットで示される組成をベースに熱処理を加えていることを示す。

[表3]

		実施例 9	実施例 10	参考例 3	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	参考例 4	実施例 16	実施例 17
組成	A											
	B											
バインダー粒子 特性	平均粒径[μm]	120	120	120	130	130	120	110	100	130	130	130
	初期Tg(Tg1) [°C]	60	60	60	50	50	65	140	140	50	10	30
成形条件	実成形温度 [°C]	120	110	110	80	80	110	180	200	80	110	110
	実成形時間 [分]	1	120	0.3	30	60	120	120	120	1	6	5
	硬化後Tg (Tg2) [°C]	122	130	80	90	100	140	200	215	70	130	130
フォーム特性	脱型性 [mm]	5	0	15	1	0	0	1	2	15	1	1
	接着強度 [N/25mm]	0.5	0.6	0.2	0.3	0.6	0.5	0.4	0.3	0.1	1.3	1.3

※ アルファペットの肩に表示した「1」~「17」は、アルファペットで示される組成をベースに熱処理を加えていることを示す。

[0157] [表4]

		実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 1	比較例 2	実施例 21	実施例 22	比較例 3	実施例 23
熱硬化性 樹脂	液状2官能 エポキシ樹脂	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	YD128								
	固形2官能 エポキシ樹脂	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	JER1001								
熱可塑性 樹脂	固形多官能 エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	クレゾールノボラック 型エポキシ樹脂	N-695								
	P-d型ベンゾオキサジン樹脂	P-d								
硬化剤	フェノキシ樹脂	10	60	100	0	120	60	60	60	-
	ポリエーテルスルホン	PES5003P								60
	3,3'-ジアミノジフェニルホスフィン	3,3'-DAS							21	-
硬化触媒	2-エチル-4-メチルイミダゾール	10	10	10	10	10	2	-	-	10
	1,2-ジメチルイミダゾール	1,2-DMZ						20	-	-
	三塩化ホウ素オクチルアミン錯体	DY9577								-
バインダー-粒子 特性	平均粒径[μm]	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	初期Tg(Tg1)[°C]	10	30	45	0	55	30	30	35	35
	実成形温度[°C]	100	100	100	100	100	120	85	130	100
成形条件	実成形時間[分]	15	13	20	15	25	13	13	300	30
	硬化後Tg(Tg2)[°C]	120	110	100	130	90	120	85	130	110
	脱型性[mm]	0	0	2	1	10	2	3	1	1
プリアーム特性	接着強度[N/25mm]	0.7	1.1	1.3	0.2	1.2	1.1	0.6	0.8	0.3
	押出混練性	A	A	B	A	C	A	A	A	A

[0158]

[表5]

【表5】		実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
熱硬化性樹脂	液状2官能エポキシ樹脂	80	70	30	90	10	100	-	100	20	50
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂					YD128					
	固形2官能エポキシ樹脂	20	30	70	10	90	-	100	-	-	-
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂					JER1001					
熱可塑性樹脂	固形多官能エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂					N-695					
硬化剤	P-d型ベンゾオキサジン樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	80	-
	フェノキシ樹脂	60	60	60	60	60	80	60	80	40	60
	ポリエーテルスルホン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硬化触媒	3,3'-ジアミノジフェニルホスフィン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-エチル-4メチルイミダゾール	10	10	10	10	10	10	10	-	-	10
	1,2-ジメチルイミダゾール	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
パンダ-粒子特性	三塩化ホウ素オクチルアミン錯体	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-
	平均粒径[μm]	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	初期Tg(Tg1)[°C]	20	23	35	15	40	10	10	50	10	30
	実成形温度[°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	65	150
成形条件	実成形時間[分]	12	13	20	15	30	12	20	40	10	10
	硬化後Tg(Tg2)[°C]	120	115	105	130	100	120	95	70	150	120
プリフォーム特性	脱型性[mm]	1	0	3	1	4	0	5	0	1	0
	接着強度[N/25mm]	0.6	1	1.2	0.4	1.1	0.4	0.9	0.4	0.8	0.9
	押出混練性	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A

請求の範囲

- [請求項1] 熱硬化性樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B] および硬化触媒 [C] を含む樹脂組成物であって、熱硬化性樹脂 [A] が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂 [B] の含有量が熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して10～100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒 [C] が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒であるプリフォーム用バインダー樹脂組成物。
- [請求項2] 前記熱硬化性樹脂 [A] が液状2官能エポキシ樹脂を含む請求項1に記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂 [B] が主鎖に水酸基を有する請求項1または2に記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。
- [請求項4] 前記熱硬化性樹脂 [A] 100質量部中に、液状2官能エポキシ樹脂が30～80質量部、固形2官能エポキシ樹脂が20～70質量部含まれる、請求項1～3のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。
- [請求項5] 前記熱硬化性樹脂 [A] が固形2官能ビスフェノール型エポキシ樹脂を含む請求項1～4のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。
- [請求項6] 前記硬化触媒 [C] が前記熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して2～20質量部含まれる請求項1～5のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。
- [請求項7] 熱硬化性樹脂 [A] を含み、ガラス転移温度が T_g1 である樹脂組成物であって、60～200℃の範囲でかつ(1)式を満たす、ある成形温度 T ℃で、0.5～120分の範囲の、ある成形時間 t 分間、加熱することで、ガラス転移温度が(2)式に示す T_g2 に上昇する成形時間 t と成形温度 T の組み合わせが存在するプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

$$T_{g1} < T \leq T_{g1} + 100 \quad \dots (1)$$

$$T \leq T_{g2} \leq T + 30 \quad \dots (2)$$

[請求項8] 前記熱硬化性樹脂 [A] がエポキシ樹脂である請求項7に記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

[請求項9] 前記樹脂組成物が、熱硬化性樹脂 [A]、熱可塑性樹脂 [B] および硬化触媒 [C] を含み、熱硬化性樹脂 [A] が2官能エポキシ樹脂を含み、熱可塑性樹脂 [B] の含有量が熱硬化性樹脂 [A] 100質量部に対して10～100質量部の範囲であり、かつ、硬化触媒 [C] が、有機リン化合物、イミダゾールおよびこれらの誘導体から選ばれる少なくとも1つの硬化触媒である請求項7または8に記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

[請求項10] 前記成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせが (3) 式を満たす範囲内に存在する請求項7～9のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

$$80 \leq T + 0.4t \leq 190 \quad \dots (3)$$

[請求項11] 前記成形時間 t と前記成形温度 T の組み合わせが (4) 式を満たす範囲内に存在する請求項7～10のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

$$80 \leq T + 0.4t \leq 130 \quad \dots (4)$$

[請求項12] 熱硬化性樹脂 [A] の予備反応生成物を含む、請求項1～11のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

[請求項13] 粒子形態を有する請求項1～12のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物。

[請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を少なくとも表面に有する強化繊維基材。

[請求項15] 複数の強化繊維基材が積層されたプリフォームであって、請求項1～13のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を少なくとも積層層間に有するプリフォーム。

[請求項16] 請求項15に記載のプリフォームに液状熱硬化性樹脂を含浸させ、硬化させてなる繊維強化複合材料。

[請求項17] 請求項1～13のいずれかに記載のプリフォーム用バインダー樹脂組成物を強化繊維基材原反の少なくとも表面に付着させて強化繊維基材とした後、該強化繊維基材を積層し、60～200℃の範囲の実成形温度TRで0.5～120分加熱し、前記プリフォーム用バインダー樹脂組成物のガラス転移温度を(5)式を満たす加熱前のガラス転移温度Tg1から(6)式を満たす加熱後のガラス転移温度Tg2に上昇せしめてプリフォームを得るプリフォームの製造方法。

$$TR - 100 \leq Tg1 < TR \quad \dots (5)$$

$$TR \leq Tg2 \leq TR + 30 \quad \dots (6)$$

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K5/3445(2006.01)i, C08K5/49(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J5/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-144361 A (Ajinomoto Co., Inc.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; paragraphs [0048] to [0050], [0078], [0086] to [0095], [0114] & US 2011/0139496 A1 & KR 10-2011-0068877 A & TW 201134870 A	1-17
A	JP 2012-019240 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), entire text (Family: none)	1-17

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 04 September, 2013 (04.09.13)	Date of mailing of the international search report 17 September, 2013 (17.09.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K5/3445(2006.01)i, C08K5/49(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C08J5/04

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)

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 2011-144361 A (味の素株式会社) 2011.07.28, 特許請求の範囲、段落【0048】～【0050】、【0078】、 【0086】～【0095】、【0114】 & US 2011/0139496 A1 & KR 10-2011-0068877 A & TW 201134870 A	1-17
A	JP 2012-019240 A (住友ベークライト株式会社) 2012.01.26, 全文 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。 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 04.09.2013	国際調査報告の発送日 17.09.2013
--------------------------	--------------------------

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) 松本 淳	4 J	5 0 8 0
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		