

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2022-158205  
(P2022-158205A)

(43)公開日 令和4年10月17日(2022.10.17)

(51)国際特許分類 F I テーマコード(参考)  
C 0 8 J 5/04 (2006.01) C 0 8 J 5/04 C F C 4 F 0 7 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-62947(P2021-62947)	(71)出願人	000010065 フクビ化学工業株式会社 福井県福井市三十八社町33字66番地
(22)出願日	令和3年4月1日(2021.4.1)	(74)代理人	100115381 弁理士 小谷 昌崇
		(74)代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司
		(74)代理人	100162765 弁理士 宇佐美 綾
		(72)発明者	鈴木 秀武 福井県福井市三十八社町33字66番地 フクビ化学工業株式会社内
		(72)発明者	成沢 良輔 福井県福井市三十八社町33字66番地 フクビ化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 繊維強化樹脂成形体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】難燃性を有するとともに、良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を提供する。

【解決手段】繊維強化樹脂成形体は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤と硬化剤とを含む樹脂組成物を、強化繊維に含浸させ、硬化させた繊維強化樹脂成形体であり、前記樹脂組成物は、前記臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂および前記エポキシ希釈剤との合計100質量部に対して、前記硬化剤として酸無水物を50～90質量部含み、粘度が10dPa・s(25 )以下であり、前記繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率が1.7体積%以上であり、UL94規格においてV-0の難燃性能を有する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤と硬化剤とを含む樹脂組成物を、強化繊維に含浸させ、硬化させた繊維強化樹脂成形体であり、

前記樹脂組成物は、前記臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂および前記エポキシ希釈剤との合計 100 質量部に対して、前記硬化剤として酸無水物を 50 ~ 90 質量部含み、粘度が 10 dPa・s (25 ) 以下であり、

前記繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率が 1 . 7 体積 % 以上であり、

UL94 規格において V - 0 の難燃性能を有する、繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 2】

前記樹脂組成物において、前記臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と前記エポキシ希釈剤との割合が 50 : 50 ~ 80 : 20 である、請求項 1 に記載の繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 3】

前記酸無水物が無水フタル酸化合物である、請求項 1 または請求項 2 に記載の繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 4】

前記エポキシ希釈剤がグリシジルエーテル系化合物である、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 5】

前記樹脂組成物は、さらに硬化促進剤を含み、

前記硬化促進剤がイミダゾール系化合物である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の繊維強化樹脂成形体。

## 【請求項 6】

前記強化繊維に含浸された前記樹脂組成物を、65 ~ 300 の金型温度で 15 分以内に硬化させて、成形体を得ることを含む、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の繊維強化樹脂成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、繊維強化樹脂成形体に関し、特に難燃性を有し、かつ成形性に優れた繊維強化樹脂成形体、および繊維強化樹脂成形体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

繊維強化樹脂複合材は、軽量で、高強度、高剛性を有するため、スポーツ、レジャー用途から、車両や航空機、建築、土木等の産業用途まで、幅広い用途を有する。このような繊維強化樹脂複合材の成形体（以下「繊維強化樹脂成形体」ともいう。）として、金型を用いて成形され、かつ樹脂組成物に水酸化アルミニウム等の無機難燃剤を配合し、難燃性を付与したものがあ（例えば特許文献 1 ~ 3）。

## 【0003】

樹脂組成物に無機難燃剤を配合した場合、樹脂組成物の粘度が高くなり、金型を用いた繊維強化樹脂成形体の成形性が低下するという問題がある。この問題に対して、上記特許文献 1 ~ 3 には、無機難燃剤の配合量に応じて成形体の厚さの範囲を規定したり、平均粒径の異なる無機難燃剤粉末を配合したり、難燃性を有する有機化合物を無機難燃剤に対して所定の割合で配合したりすることが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2019 - 6852 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 27355 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開平6 - 270276号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、本発明者らが検討したところ、特許文献1～3に開示された繊維強化樹脂成形体には、無機難燃剤が配合されているため成形性は不十分であった。

【0006】

本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであり、難燃性を有するとともに、良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体、およびこのような繊維強化樹脂成形体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、種々検討した結果、上記目的は、以下の構成により達成されることを見出した。

【0008】

本発明の一面に係る繊維強化樹脂成形体は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤と硬化剤とを含む樹脂組成物を、強化繊維に含浸させ、硬化させた繊維強化樹脂成形体であり、前記樹脂組成物は、前記臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂および前記エポキシ希釈剤との合計100質量部に対して、前記硬化剤として酸無水物を50～90質量部含み、粘度が10dPa・s(25 )以下であり、前記繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率が1.7体積%以上であり、UL94規格においてV-0の難燃性能を有する。

【0009】

本発明の他の局面に係る繊維強化樹脂成形体の製造方法は、前記強化繊維に含浸された前記樹脂組成物を、65～300 の金型温度で15分以内に硬化させて、成形体を得ることを含む。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、難燃性を有するとともに、良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体、およびこのような繊維強化樹脂成形体の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の一実施形態に係る繊維強化樹脂成形体について説明する。

【0012】

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤と硬化剤とを含む樹脂組成物を、強化繊維に含浸させ、硬化させた繊維強化樹脂成形体であり、前記樹脂組成物は、前記臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂および前記エポキシ希釈剤との合計100質量部に対して、前記硬化剤として酸無水物を50～90質量部含み、粘度が10dPa・s(25 )以下であり、前記繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率が1.7体積%以上であり、UL94規格においてV-0の難燃性能を有する。

【0013】

以下では、繊維強化樹脂成形体の各構成要素について説明する。

【0014】

(樹脂組成物)

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体を構成する樹脂組成物は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤と硬化剤とを含む。

【0015】

(臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂)

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えばテトラプロモビスフェノール

10

20

30

40

50

A等を使用することができる。

【0016】

(エポキシ希釈剤)

エポキシ希釈剤は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を希釈し、樹脂組成物を適切な粘度とするために樹脂組成物に含有させる。樹脂組成物において、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤との割合は50：50～80：20が好ましい。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤との割合を上記範囲とすることにより、良好な成形性を有する樹脂組成物を得ることができる。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の割合が上記範囲より少ないと、繊維強化樹脂成形体に含まれる臭素量が少なく、十分な難燃性を発現できなくなるおそれがある。一方、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の割合が上記範囲より多いと、樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて繊維基材に樹脂組成物が含浸しにくくなる。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤との割合は、60：40～70：30がより好ましい。

10

【0017】

エポキシ希釈剤は、特に限定されないが、例えば、グリシジルエーテル系化合物、グリシジルエステル系化合物等を使用することができ、グリシジルエーテル系化合物が好ましい。グリシジルエーテル系化合物は、単官能であっても、2官能であっても、3官能以上の多官能であってもよい。グリシジルエーテル系化合物は、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル等を使用することができ、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルが好ましい。

20

【0018】

(硬化剤)

硬化剤は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂を硬化させるために樹脂組成物に含有させる。本実施形態の硬化剤は、酸無水物を含む。

【0019】

樹脂組成物において、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100質量部に対する酸無水物の含有量(以下単に「酸無水物の含有量」ともいう。)は、50～90質量部とする。酸無水物の含有量を50質量部以上とすることによって、樹脂組成物の硬化不良の発生を抑制することができる。また、酸無水物の含有量を90質量部以下とすることによって、繊維強化樹脂成形体においてクラックなどの成形不良の発生を抑制することができる。酸無水物の含有量は、55質量部以上が好ましい。また、酸無水物の含有量は、85質量部以下が好ましい。

30

【0020】

酸無水物は、特に限定されないが、例えば、無水フタル酸化合物、無水マレイン酸化合物等を使用することができ、無水フタル酸化合物が好ましい。無水フタル酸化合物は、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等を使用することができ、メチルテトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0021】

また、本実施形態に係る樹脂組成物は、酸無水物以外の硬化剤を含んでいてもよい。

40

【0022】

(その他の成分)

本実施形態に係る樹脂組成物は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ希釈剤および硬化剤に加えて、硬化促進剤、離型剤等の添加剤を含んでもよく、特に硬化促進剤を含むことが好ましい。

【0023】

硬化促進剤としては、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等を使用することができる。硬化促進剤は市販品を使用してもよく、例えば、キュアゾール(登録商標)2E4MZ-CN(四国化成工業株式会社製)、2E4MZ(四国化成工業株式会社製

50

)、2P4MZ(四国化成工業株式会社製)等を使用してもよい。

#### 【0024】

離型剤に特に制限はなく、脂肪酸エステル系、例えばリン酸系エステル誘導体、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩系、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤系等の公知の内部離型剤が挙げられる。これらの離型剤は1種を単独使用してもよく、複数種を併用してもよい。離型剤は市販品を使用してもよく、例えば、MoldWiz(登録商標)INT-PUL-24、INT-PUL34、INT-1846N2、INT-524M、INT-542WT、INT-PS125(アクセルプラスチックリサーチラボラトリーズ製)等を使用してもよい。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびエポキシ希釈剤の合計100質量部に対する離型剤の含有量は、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上が好ましい。また、当該離型剤の含有量は、5.0質量部以下が好ましく、4.0質量部以下が好ましい。

10

#### 【0025】

硬化促進剤、離型剤以外の添加剤としては、充填剤、顔料、硬化促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を使用することができる。

#### 【0026】

(粘度)

本実施形態に係る樹脂組成物は、粘度が10dPa・s(25)以下である。これにより、繊維強化樹脂成形体を確実に成形することができる。粘度の後に付した「(25)」とは、当該粘度が25における樹脂組成物の粘度であることを意味する。以下では、樹脂組成物の粘度について特に温度を記載しない場合、25における粘度を意味する。樹脂組成物の粘度は、好ましくは8dPa・s以下である。また、樹脂組成物の粘度は、好ましくは1dPa・s以上、より好ましくは3dPa・s以上である。樹脂組成物の粘度が10dPa・sを超えると樹脂組成物を強化繊維に含浸させることができず、繊維強化樹脂成形体を得られないおそれがある。また、粘度が1dPa・s未満であると、強化繊維に含浸させた樹脂組成物が強化繊維に保持されず、強化繊維を通り抜けてしまい、繊維強化樹脂成形体を得られないおそれがある。

20

#### 【0027】

(強化繊維)

強化繊維は、繊維強化樹脂成形体を強化するためのものである。上述の樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、硬化させることにより、強化繊維と樹脂組成物とを一体化させ、繊維強化樹脂成形体を強化することができる。強化繊維は、特に限定されないが、繊維強化樹脂成形体を構成する強化繊維として公知であり、かつ繊維強化樹脂成形体を構成した際に当該樹脂成形体が後述する難燃性能を満たすような繊維を用途等に応じて適宜選択すればよい。強化繊維の具体例としては、炭素繊維、ガラス繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維、バサルト繊維等の各種の繊維を用いることができる。これらの繊維の2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。これらの繊維のうち、比強度および比弾性の観点から、炭素繊維、ガラス繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維が好ましい。さらに、繊維強化樹脂成形体の強度および耐食性等をより向上させることができるため、炭素繊維がより好ましい。炭素繊維としては、PAN(ポリアクリロニトリル)系の炭素繊維やピッチ系の炭素繊維を用いることができ、強度が特に高いPAN系の炭素繊維を用いることが好ましい。強化繊維として炭素繊維を用いる場合、炭素繊維に金属による表面処理を施してもよい。

30

40

#### 【0028】

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体では、繊維強化樹脂成形体の全体に対する強化繊維の体積含有率Vfは、50%以上80%以下が好ましい。強化繊維の体積含有率Vfを50%以上とすることによって、繊維強化樹脂成形体は強化繊維によって十分に補強されるため、より優れた強度、特に優れた引張強度を有する繊維強化樹脂成形体を得ることができる。一方で、強化繊維の体積含有率Vfを80%以下にすることによって、エポキシ樹脂による繊維強化樹脂成形体の成形加工性をより良好に保つことができる。強化繊維の

50

体積含有率  $V_f$  は、より好ましくは 55% 以上である。また、強化繊維の体積含有率  $V_f$  は、より好ましくは 75% 以下である。

【0029】

なお、繊維強化樹脂成形体における強化繊維の体積含有率  $V_f$  は、強化繊維の種類および太さ等だけでなく、繊維強化樹脂成形体の製造時に加える温度および圧力等を適宜制御することによって上記範囲内に調整することができる。強化繊維の体積含有率  $V_f$  は、燃焼法、硝酸分解法および硫酸分解法等によって測定することができるが、本明細書における強化繊維の体積含有率  $V_f$  (体積%) は下記の式(1)に基づいて算出する。

【0030】

$$V_f = (T_f / \rho_f) / (1000 \times H) \times 100 \quad \dots (1)$$

10

式(1)において、 $T_f$  : 繊維強化樹脂成形体に用いた強化繊維の基材  $1 \text{ m}^2$  あたりの質量 ( $\text{g} / \text{m}^2$ )、 $\rho_f$  : 用いた繊維基材の密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )、 $H$  : 繊維強化樹脂成形体の厚み ( $\text{mm}$ ) である。

【0031】

(臭素含有率)

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体は、臭素の含有率が 1.7 体積% 以上である。これにより、繊維強化樹脂成形体を、優れた難燃性を有するものとして行うことができる。本明細書における繊維強化樹脂成形体の臭素の体積含有率  $V_{Br}$  (体積%) は、繊維強化樹脂成形体を構成する樹脂の臭素の含有率を用いて、下記の式(2)に基づいて算出する。

【0032】

$$V_{Br} = (X / 100) \times (1 - V_f / 100) \times (\rho_r / \rho_B) \times 100 \quad \dots (2)$$

20

式(2)において、 $X$  : 繊維強化樹脂成形体を構成する樹脂の臭素の含有率 (質量%)、 $V_f$  : 繊維強化樹脂成形体の強化繊維の含有率 (体積%)、 $\rho_r$  : 樹脂の密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ )、 $\rho_B$  : 臭素の密度 ( $\text{g} / \text{cm}^3$ ) である。

【0033】

繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率は、好ましくは 2.0 体積% 以上である。また、繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率は、好ましくは 4.5 体積% 以下、より好ましくは 4.0 体積% 以下である。臭素の含有率が 1.7 体積% 未満であると、十分な難燃性を得ることが困難となる。また、臭素の含有率が 4.5 体積% を超えると、樹脂組成物の粘度が  $10 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  を超え、成形できなくなるおそれがあるため好ましくない。

30

【0034】

繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率は、繊維強化樹脂成形体に占める臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の割合を調整すること、または樹脂組成物における臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の含有量を調整することによって上記範囲とすることができる。

【0035】

(難燃性能)

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体は、UL94 規格において V-0 の難燃性能を有する。繊維強化樹脂成形体の難燃性能の調整は、繊維強化樹脂成形体に占める臭素化ビスフェノール A 型ビニルエステル樹脂の割合を調整すること、または樹脂組成物における臭素化ビスフェノール A 型ビニルエステル樹脂の含有量を調整することによって行うことができる。

40

【0036】

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体の UL94 規格における難燃性能は、ASTM D3801 に準拠する垂直燃焼試験により評価する。具体的な評価方法については、後述の実施例で説明する。

【0037】

(繊維強化樹脂成形体の形状、大きさ、用途)

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体は、任意の形状、大きさとしてよいが、例えば、板状、棒状等の形状とすることができる。棒状とする場合には、断面の形状を長方形、円形、中空、L字型、V字型、H字型、コの字型等とし、任意の長さとするすることができる。

50

断面の形状を長方形とする場合、寸法は特に限定されないが、厚さ1～20mm程度、幅10～600mm程度とすることができる。

【0038】

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体は、例えば、スポーツ、レジャー用の機材、車両、航空機用の部品や構造体、建築構造物、土木構造物の構造体に使用することができる。

【0039】

(製造方法)

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体の製造方法は、上述の強化繊維に含浸された上述の樹脂組成物を、65～300の金型温度で15分以内に硬化させて、成形体を得ることを含む。

【0040】

本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体の製造方法によれば、上述の樹脂組成物を使用することにより、15分以内に硬化反応を終えることができ、繊維強化樹脂成形体を迅速に製造することができる。

【0041】

樹脂組成物を強化繊維に含浸させる方法は、任意の方法を採用することができる。例えば、樹脂組成物を収容する容器に強化繊維の束を浸漬させてもよく、強化繊維の束に樹脂組成物を塗布してもよい。この含浸は、必要に応じて複数回繰り返し行ってもよい。

【0042】

また、使用可能な金型は特に限定されない。例えば、樹脂組成物を含浸させた強化繊維の束を通過させることが可能な貫通孔を有するダイや、強化繊維および樹脂繊維を流し込むことができる射出成型型、その他の金型を使用することができる。

【0043】

より具体的には、本実施形態に係る繊維強化樹脂成形体の製造方法には、引抜成型法や、VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding: 真空含浸) 成型法を適用することができる。

【0044】

引抜成型法とは、基材である強化繊維に樹脂組成物を含浸させたものを金型の内部に引き込み、または金型内で強化繊維に樹脂組成物を含浸させ、金型内もしくは金型を出た所で樹脂組成物が加熱硬化して、硬化物を金型から引き出す成形方法である。本実施形態に係る製造方法を引抜成型法に適用する場合、金型温度を65～300とする。これにより、強化繊維に樹脂組成物を含浸させたものが金型に入ってから15分以内に樹脂組成物の硬化を完了させる。

【0045】

VaRTM成型法とは、プラスチックフィルムが取り付けられた成型型を用いる成形方法である。積層した強化繊維を成型型とプラスチックフィルムとの間に封入して、成型型とプラスチックフィルムとの間の空気を真空ポンプで排出する。この空気を排出した空間に、負圧を利用して樹脂組成物を注入して強化繊維に含浸させ、さらに強化繊維と樹脂組成物を成型型とプラスチックフィルムとによって挟み付けて所望の形状に硬化させる。本実施形態に係る製造方法をVaRTM成型法に適用する場合、成型型温度(金型温度)を65～300とする。また、強化繊維に樹脂組成物を含浸させてから15分以内に樹脂組成物の硬化を完了させる。

【0046】

本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下にまとめる。

【0047】

上述したように、本発明の一局面に係る繊維強化樹脂成形体は、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエポキシ希釈剤と硬化剤とを含む樹脂組成物を、強化繊維に含浸させ、硬化させた繊維強化樹脂成形体であり、前記樹脂組成物は、前記臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂および前記エポキシ希釈剤との合計100質量部に対して、前記硬化剤

10

20

30

40

50

として酸無水物を50～90質量部含み、粘度が10 dPa・s (25 )以下であり、前記繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率が1.7体積%以上であり、UL94規格においてV-0の難燃性能を有する。

【0048】

この構成によれば、難燃性を有するとともに、良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を得ることができる。

【0049】

上記構成の繊維強化樹脂成形体の樹脂組成物において、前記臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と前記エポキシ希釈剤との割合を50:50～80:20としてもよい。

【0050】

この構成によれば、より良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を得ることができる。

【0051】

上記構成の繊維強化樹脂成形体において、前記酸無水物を無水フタル酸化合物としてもよい。

【0052】

この構成によれば、さらにより良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を得ることができる。

【0053】

上記構成の繊維強化樹脂成形体において、前記エポキシ希釈剤をグリシジルエーテル系化合物としてもよい。

【0054】

この構成によれば、さらにより良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を得ることができる。

【0055】

上記構成の繊維強化樹脂成形体は、さらに硬化促進剤を含んでもよく、前記硬化促進剤をイミダゾール系化合物としてもよい。

【0056】

この構成によれば、さらにより良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を得ることができる。

【0057】

また、本発明の他の局面に係る繊維強化樹脂成形体の製造方法は、上記の繊維強化樹脂成形体の製造方法であって、前記強化繊維に含浸された前記樹脂組成物を、65～300の金型温度で15分以内に硬化させて、成形体を得ることを含む。

【0058】

この構成によれば、難燃性を有するとともに、良好な成形性を有する繊維強化樹脂成形体を製造することができる。

【0059】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含有される。

【実施例】

【0060】

繊維強化樹脂成形体の作製条件

実施例1～6および比較例1、2の繊維強化樹脂成形体の作製条件は以下の通りとした。

【0061】

(実施例1)

繊維強化樹脂成形体を作製するために、テトラプロモビスフェノールA(DIC株式会社製、「EPICLON(登録商標)153」)を50質量部、ネオペンチルグリコール

10

20

30

40

50

ジグリシジルエーテルを50質量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸を80.1質量部、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成工業株式会社製、「キュアゾール（登録商標）2E4MZ-CN」）を2質量部、「MoldWiz（登録商標）INT-1846N2」（アクセルプラスチックリサーチラボラトリーズ製）を1質量部含有する樹脂組成物を調製した。この樹脂組成物の25における粘度は3.5 dPa・sであった。表1、表2では、テトラプロモビスフェノールAを「樹脂」、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを「希釈剤」、メチルテトラヒドロ無水フタル酸を「硬化剤」、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールを「硬化促進剤」、「MoldWiz（登録商標）INT-1846N2」を「離型剤」と記載している。

10

## 【0062】

また、強化繊維として、炭素繊維（東レ株式会社製、「トレカ（登録商標）」、グレード：T-700S、繊維径7 $\mu$ m、織度：1650tex）を使用した。

## 【0063】

調製した樹脂組成物を強化繊維に含浸させ、樹脂組成物および強化繊維を金型に充填し、所定時間保持し、樹脂組成物を硬化させた後引き抜いて繊維強化樹脂成形体を作製した（引抜成形法）。金型の温度は180とし、金型内での保持時間は5分とした。繊維強化樹脂成形体の断面の形状は長方形、断面の寸法は、縦2mm、横30mmとした。

## 【0064】

作製された繊維強化樹脂成形体に占める強化繊維の体積含有率Vfは、66%であり、臭素の体積含有率VBrは2.0%であった。強化繊維の体積含有率Vfは、上述の式（1）に基づいて算出し、臭素の体積含有率VBrは、上述の式（2）に基づいて算出した。

20

## 【0065】

（実施例2）

実施例2では、樹脂組成物として、実施例1の樹脂組成物のテトラプロモビスフェノールA（樹脂）の含有量を60質量部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（希釈剤）の含有量を40質量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（硬化剤）の含有量を72.4質量部に替えたものを使用した。この樹脂組成物の25における粘度は4 dPa・sであった。作製された繊維強化樹脂成形体に占める強化繊維の体積含有率Vfは66%

30

## 【0066】

（実施例3）

実施例3では、樹脂組成物として、実施例1の樹脂組成物のテトラプロモビスフェノールA（樹脂）の含有量を70質量部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（希釈剤）の含有量を30質量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（硬化剤）の含有量を64.7質量部に替えたものを使用した。この樹脂組成物の25における粘度は5 dPa・sであった。作製された繊維強化樹脂成形体に占める強化繊維の体積含有率Vfは66%、臭素の体積含有率VBrは3.2%であった。

## 【0067】

（実施例4）

実施例4では、樹脂組成物として、実施例1の樹脂組成物のテトラプロモビスフェノールA（樹脂）の含有量を80質量部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（希釈剤）の含有量を20質量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（硬化剤）の含有量を56.9質量部に替えたものを使用した。この樹脂組成物の25における粘度は7 dPa・sであった。作製された繊維強化樹脂成形体に占める強化繊維の体積含有率Vfは66%、臭素の体積含有率VBrは4.0%であった。

40

## 【0068】

（実施例5、6）

実施例5、6では、強化繊維として、実施例2の炭素繊維を、それぞれガラス繊維また

50

はバサルト繊維に替えたものを使用した。ガラス繊維は、日東紡株式会社製のガラスローピング材「RS 440 RR-520」、繊維径10～13 $\mu\text{m}$ 、織度：4400texのものを使用した。バサルト繊維は、HG GBF Basalt Fiber Co., LTD.製、「BCR16-4800」、繊維径16 $\mu\text{m}$ 、織度：4800texのものを使用した。

【0069】

(比較例1)

比較例1では、樹脂組成物として、実施例1の樹脂組成物のテトラプロモビスフェノールA(樹脂)の含有量を40質量部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(希釈剤)の含有量を60質量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(硬化剤)の含有量を87.9質量部に替えたものを使用した。この樹脂組成物の25における粘度は3dPa $\cdot$ sであった。作製された繊維強化樹脂成形体に占める強化繊維の体積含有率Vfは70%、臭素の体積含有率VBrは1.3%であった。

【0070】

(比較例2)

比較例2では、樹脂組成物として、実施例1の樹脂組成物のテトラプロモビスフェノールA(樹脂)の含有量を90質量部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル(希釈剤)の含有量を10質量部、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(硬化剤)の含有量を49.2質量部に替えたものを使用した。この樹脂組成物の25における粘度は12dPa $\cdot$ sであった。作製された繊維強化樹脂成形体に占める強化繊維の体積含有率Vfは66%、臭素の体積含有率VBrは5.0%であった。

【0071】

【表1】

No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
強化繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維
樹脂[質量部]	50	60	70	80
希釈剤[質量部]	50	40	30	20
硬化剤[質量部]	80.1	72.4	64.7	56.9
硬化促進剤[質量部]	2	2	2	2
離型剤[質量部]	1	1	1	1
粘度[dPa $\cdot$ s]	3.5	4	5	7
強化繊維体積含有率 Vf[%]	66	66	66	66
臭素体積含有率 VBr[%]	2.0	2.6	3.2	4.0
難燃性能	V-0	V-0	V-0	V-0
成形性	良好	良好	良好	良好

【0072】

10

20

30

40

50

【表 2】

No.	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
強化繊維	ガラス繊維	バサルト繊維	炭素繊維	炭素繊維
樹脂[質量部]	60	60	40	90
希釈剤[質量部]	40	40	60	10
硬化剤[質量部]	72.4	72.4	87.9	49.2
硬化促進剤[質量部]	2	2	2	2
離型剤[質量部]	1	1	1	3.4
粘度[dPa・s]	4	4	3	12
強化繊維体積含有率 Vf[%]	66	66	70	66
臭素体積含有率 VBr[%]	2.6	2.6	1.3	5.0
難燃性能	V-0	V-0	V-1	—
成形性	良好	良好	良好	成形不可

10

## 【0073】

評価試験

これらの繊維強化樹脂成形体について、UL94規格における難燃性能および成形性の評価を行った。

20

## 【0074】

(難燃性能の評価方法)

難燃性能は、ASTM D3801に準拠する垂直燃焼試験により評価した。燃焼試験に使用した試料は、作製した繊維強化樹脂成形体から切り出した。試料の寸法は、長さ $125 \pm 5$  mm、幅 $13.0 \pm 0.5$  mm、厚さ2 mmとした。なお、規定では、試料の厚さは $0.025$  mm ~ 1.3 mmである。

## 【0075】

試料の長手方向が鉛直方向となるように、試料をクランプで保持し、試料の下方に所定の寸法の綿を配置した。試料の下端に長さ20 mmの炎を10秒間当て(1回目の接炎)、残炎時間 $t_1$ を測定した。燃焼停止後、再度炎を10秒間当て(2回目の接炎)、残炎時間 $t_2$ およびアフターグロー時間(赤熱している時間) $t_3$ を測定した。また、試料からの滴下物による綿の着火の有無、および試料のクランプまでの燃焼の有無を確認した。5本の試料について上記試験を行い、各項目の結果を総合して当該試料の難燃性能を表3に示すように評価した。

30

## 【0076】

【表 3】

	V-0	V-1	V-2
各試料の $t_1$	10秒以下	30秒以下	30秒以下
5本の試料の $t_1+t_2$ の合計	50秒以下	250秒以下	250秒以下
各試料の $t_2+t_3$	30秒以下	60秒以下	60秒以下
クランプまでの燃焼	なし	なし	なし
綿の着火	なし	なし	あり

40

## 【0077】

(成形性の評価方法)

50

作製された繊維強化樹脂成形体の表面を目視により観察し、クラック等の欠陥の発生の有無を確認した。欠陥の発生が確認されない場合、当該繊維強化樹脂成形体の成形性は良好であると評価し、欠陥の発生が確認された場合、当該繊維強化樹脂成形体の成形性は良好ではないと評価した。

**【 0 0 7 8 】**

## 評価結果

表 1、2 に示すように、本発明で規定する要件を満足する繊維強化樹脂成形体（実施例 1～6）は、UL94 規格における V-0 の難燃性能を有していた。また、樹脂組成物は金型内でいずれも 15 分以内に硬化し、成形された繊維強化樹脂成形体の表面にはクラック等の欠陥がなく、良好な成形性を有していた。

10

**【 0 0 7 9 】**

一方、表 2 に示すように、繊維強化樹脂成形体の臭素の含有率が本発明の規定よりも少ない比較例 1 では、UL94 規格における難燃性能が V-1 であり、難燃性能に劣っていた。

**【 0 0 8 0 】**

硬化剤（酸無水物）の含有量が本発明の規定よりも少なく、粘度が本発明の規定よりも小さい比較例 2 では、樹脂組成物は金型内で 15 分以内に硬化したものの、粘度が高すぎて成形できず、難燃性能の評価も行うことができなかった。

20

30

40

50

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB09 AB10 AB22 AD25 AE02 AE03 AE04 AE07 AF14  
AG03 AH04 AH21 AJ22 AL02 AL17