

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6418161号  
(P6418161)

(45) 発行日 平成30年11月7日(2018.11.7)

(24) 登録日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(51) Int.Cl.

C08J 5/24 (2006.01)

F 1

C08J 5/24 CFC

請求項の数 16 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-536230 (P2015-536230)
(86) (22) 出願日	平成25年10月10日 (2013.10.10)
(65) 公表番号	特表2015-531425 (P2015-531425A)
(43) 公表日	平成27年11月2日 (2015.11.2)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2013/002275
(87) 國際公開番号	W02014/060815
(87) 國際公開日	平成26年4月24日 (2014.4.24)
審査請求日	平成28年9月30日 (2016.9.30)
(31) 優先権主張番号	61/713,939
(32) 優先日	平成24年10月15日 (2012.10.15)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/873,659
(32) 優先日	平成25年9月4日 (2013.9.4)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(72) 発明者	フィリックス・エヌ・グエン アメリカ合衆国 98446 ワシントン 州 タコマ イースト 50番通り 19 002
(72) 発明者	アルフレッド・ピー・ハロ アメリカ合衆国 98446 ワシントン 州 タコマ イースト 50番通り 19 002
(72) 発明者	ケンイチ・ヨシオカ アメリカ合衆国 98446 ワシントン 州 タコマ イースト 50番通り 19 002

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高弾性率纖維強化ポリマー複合材料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂と硬化剤とを含み、強化纖維の引張弾性率が 300 GPa 以上であり、接着性組成物の樹脂弾性率が 3.2 GPa 以上であり、硬化剤が 2-アミノベンズアミド であり、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する纖維強化ポリマー組成物。

## 【請求項 2】

接着性組成物が界面材料および移動剤をさらに含み、熱硬化性樹脂の硬化の際に、界面材料が接着性組成物と強化纖維の間の界面領域において濃度勾配を形成するように界面領域内の本来の位置に集中し、強化纖維から遠く離れた場所よりも強化纖維近辺のほうが界面材料の濃度が高い請求項 1 に記載の纖維強化ポリマー組成物。

10

## 【請求項 3】

接着性組成物が促進剤をさらに含む請求項 2 に記載の纖維強化ポリマー組成物。

## 【請求項 4】

接着性組成物が強化材、層間強化材またはこれらの組合せの少なくとも 1 種をさらに含む請求項 3 に記載の纖維強化ポリマー組成物。

## 【請求項 5】

強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物がエボキシ樹脂からなる熱硬化性樹脂と硬化剤とを少なくとも含み、硬化剤が 1 種または異なる

20

複数の硬化剤からなり、少なくとも1種の硬化剤が2-アミノベンズアミドであり、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項6】**

接着性組成物が界面材料および移動剤をさらに含み、熱硬化性樹脂の硬化の際に、界面材料が接着性組成物と強化纖維の間の界面領域において濃度勾配を形成するように界面領域内の本来の位置に集中し、強化纖維から遠く離れた場所よりも強化纖維近辺のほうが界面材料の濃度が高い請求項5に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項7】**

接着性組成物が促進剤をさらに含む請求項6に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項8】**

接着性組成物が強化材、層間強化材またはこれらの組合せの少なくとも1種をさらに含む請求項7に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項9】**

強化纖維が炭素纖維である請求項1に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項10】**

強化纖維が、表面の酸素官能基の濃度を上昇させるために表面処理された炭素纖維であり、該処理面の酸素／炭素比が少なくとも0.05である請求項1に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項11】**

強化纖維が、表面をサイジング処理した炭素纖維であり、該サイジング処理した表面の30における非極性表面エネルギーが30mJ/m<sup>2</sup>以上である請求項1に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項12】**

請求項1または2に記載の纖維強化ポリマー組成物からなるプリプレグ。

**【請求項13】**

請求項1または2に記載の纖維強化ポリマー組成物を硬化させることを含む複合材料の製造方法。

**【請求項14】**

引張弾性率が300GPa以上の炭素纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくともエポキシ樹脂、2-アミノベンズアミド硬化剤、界面材料および移動剤からなり、エポキシ樹脂、2-アミノベンズアミド硬化剤、界面材料および移動剤が、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成するように選択され、界面材料が強化纖維と接着性組成物の間の界面領域において濃度勾配を有する、纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項15】**

促進剤、強化材、フィラー、層間強化材またはこれらの組合せをさらに含む請求項14に記載の纖維強化ポリマー組成物。

**【請求項16】**

強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂および2-アミノベンズアミド硬化剤を含み、硬化させた纖維強化ポリマー組成物が90MPa(13ksi)以上の層間せん断強度(ILSS)、70%以上の変換率の引張強度、1380MPa(200ksi)以上の圧縮強度および350J/m<sup>2</sup>(21b·in/in<sup>2</sup>)以上のモードI破壊靭性を有する纖維強化ポリマー組成物。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

(参照による援用)

2012年10月15日出願の米国特許仮出願第61/713,928号、2012年10月15日出願の米国特許仮出願第61/713,939号、2013年9月4日出願

10

20

30

40

50

の米国特許仮出願第 61 / 873,647 号および 2013 年 9 月 4 日出願の米国特許仮出願第 61 / 873,659 号の開示はそれぞれ、全ての目的のためにその全体が参照により本明細書に組み込まれるものとする。

#### 【0002】

本出願は、強化纖維と接着性組成物とを含む革新的な纖維強化ポリマー組成物であって、硬化接着性組成物が、3.2 GPa 以上の樹脂弾性率および 2 mm 以上の樹脂曲げたわみを有し、引張弾性率 200 GPa 以上、さらには 300 GPa 超の強化纖維と良好に接合することにより、層間せん断強度、破壊靱性、圧縮特性および引張特性が同時に向上した纖維強化ポリマー組成物を提供する。

#### 【背景技術】

10

#### 【0003】

樹脂マトリックスで強化纖維同士を接合させて纖維強化ポリマー複合材料を作製する場合、纖維の表面に官能基が存在することが非常に重要である。加えて、その接合は環境条件および／または不利な条件にさらされても持続しなければならない。接合強度、すなわち、硬化樹脂と接触している纖維から（硬化）樹脂を分離するのに必要とされる界面面積単位当たりの力とは、接着力の尺度である。最大接着力は、纖維と樹脂の間の接着破壊ではなく、樹脂と纖維の一方または両方の凝集破壊が主に観察される際に得られる。

#### 【0004】

強力な接合を形成するためには、第一に、初期纖維の表面に酸素官能基を有利に導入する。次に、接着促進剤の一方の端部が纖維表面の酸素官能基と共有結合可能であり、その一方で接着促進剤のもう一方の端部が、樹脂中の官能基との化学的相互作用を促進可能であるか、またはその化学的相互作用に参加可能であるように接着促進剤を選択すればよい。接着促進剤は、基本的に硬化の際に纖維とバルク樹脂とを結びつける橋の役割を果たす。多くの場合、プラズマ処理、紫外線処理、コロナ放電処理または湿式電気化学処理等の表面処理を用いて、纖維の表面に酸素官能基を導入する。

20

#### 【0005】

結局のところ、強力な接合を実現するためには、纖維と樹脂の間の界面に空隙が存在することはあり得ない、すなわち、硬化によってそれらの間に十分な分子接触ができなければならない。多くの場合、この界面は体積領域または界面相と考えられる。この界面相は、サイジング処理された纖維の表面の化学組成、纖維とバルク樹脂の間の化学的相互作用、および硬化の際の他の化学成分の界面への移動に応じて、纖維の表面から数ナノメートルから数マイクロメートルの範囲で拡張し得る。したがって界面相は極めて独特な組成を有し、その性質は纖維の表面やバルク樹脂のものとは大きく異なる。さらに、纖維と樹脂の間の弾性率不整合により界面相に高い応力集中が存在するため、しばしば亀裂が発生しやすくなる。かかる高い応力集中は、纖維によって誘発される樹脂の化学的脆化、および熱膨張係数の違いによる局所的残留応力によって増大することもあり、その結果、負荷が加えられると複合材料の突発破壊が起きるおそれがある。

30

#### 【0006】

一般に、接着力が不十分であると纖維／マトリックス界面に沿って亀裂エネルギーを散逸させることができると可能であるが、接着剤から界面相を経由して纖維へ向かう応力伝達能力が大きく犠牲となる。一方、接着力が強力であると、多くの場合界面マトリックスの脆化が助長され、これらの領域で亀裂が発生して樹脂リッチ領域にまで広がってしまう。さらに、纖維の切れ口の亀裂エネルギーは、纖維／マトリックス界面に沿って軽減させることができないため、隣接纖維を実質的に破断させることによってその中に迂回させる。これらの理由により、現在の最新式の纖維複合材料系は、最適な接着レベルが可能となるように設計されている。

40

#### 【0007】

炭素纖維は、高強度、高弾性率、軽量が必要とされる構造材料用途において最も重要な強化纖維である。マトリックス樹脂と炭素纖維の接合を可能とするような表面処理の種類やレベルを選択することが、初期纖維の表面構造によりますます重要となっている。前駆

50

物質の種類、紡糸法、炭化温度が重要な要素である。表面処理を成功させるためには、纖維を傷つけたり脆弱化させたりすることなく、表面に酸素官能基を均一に分布させるべきである。

#### 【 0 0 0 8 】

高弾性率炭素纖維（H M C F）、すなわち引張弾性率が300 GPa超の炭素纖維は、回転荷重、曲げ荷重、ねじれ荷重を受ける成分中、低温条件下、または高い電気的性質や熱的性質が必要とされる場所で使用するのに重要である。しかしながら、高度に組織化されたその表面の結晶構造ゆえに表面を酸化させることが非常に困難であるため、この種の纖維に樹脂を接合させることは、纖維強化ポリマー複合材料分野における究極の課題となつている。その結果、これらの用途におけるH M C Fの使用は、非常に限られているか、または実現できていない。10

#### 【 0 0 0 9 】

国際公開第2012116261（A1）号（Nguyenら、東レ（株）、2012年）では、接着性樹脂組成物とH M C Fの間の界面領域に軟質界面材料を集中させる強化界面相の概念を使用することが試みられた。それにより、接着性組成物の凝集破壊はみられたが、樹脂弾性率は応力を炭素纖維に伝達するのに十分な高さではなかった。その結果、引張強度と層間せん断強度はわずかに向上したが、圧縮強度は犠牲となった。米国特許第6515081（B2）号（大背戸ら、東レ（株）、2003年）および米国特許第6399199（B1）号（藤野ら、東レ（株）、2002年）では、アミド基を含有する接着促進剤を樹脂組成物に投入することによって曲げ強度が改善できるように、標準から中程度の弾性率の炭素纖維（230～290 GPa）への接着力を高めようと試みられた。20 しかししながら、接着力と樹脂弾性率が中程度であったため、接着強度の尺度としての最大層間せん断強度（ILSS）は約101 MPa（14.5 ksi）であった。その上、300 GPa超の弾性率の炭素纖維との接着レベルは示されなかった。米国特許第5,599,629号（Gardnerら、アモコ社、1997年）では、ベンゼン環を1つだけ有する芳香族アミドアミン硬化剤を含む高弾性率かつ高強度のエポキシ樹脂を導入したが、樹脂の纖維に対する接着力の改善については何の試みも検討もされていない。

#### 【発明の概要】

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の一実施形態は、強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂と硬化剤とを含み、強化纖維の引張弾性率が300 GPa以上であり、接着性組成物の樹脂弾性率が3.2 GPa以上であり、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する纖維強化ポリマー組成物に関する。硬化剤は、少なくとも1つのアミド基および少なくとも1つの芳香族基を含んでもよい。硬化剤は、アミノベンズアミド、アミノテレフタルアミド、ジアミノベンズアニリドおよびアミノベンゼンスルホンアミドより選択される少なくとも1種の成分を含んでもよい。接着性組成物は、界面材料、移動剤、促進剤、強化材／フィラーおよび層間強化材の1種または複数をさらに含んでもよい。30

#### 【 0 0 1 1 】

本発明の別の実施形態は、強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が、エポキシ樹脂からなる熱硬化性樹脂と硬化剤とを少なくとも含み、硬化剤が1種または異なる複数の硬化剤からなり、少なくとも1種の硬化剤が少なくとも1つのアミド基、芳香族基および硬化性官能基を含み、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する纖維強化ポリマー組成物に関する。硬化剤は、アミノベンズアミド、アミノテレフタルアミド、ジアミノベンズアニリドおよびアミノベンゼンスルホンアミドより選択される少なくとも1種の成分を含んでもよい。接着性組成物は、界面材料、移動剤、促進剤、強化材／フィラーおよび層間強化材の1種または複数をさらに含んでもよい。40

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の別の実施形態は、引張弾性率が300 GPa以上の炭素纖維と接着性組成物と50

を含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が、少なくともエポキシ樹脂、アミドアミン硬化剤、界面材料および移動剤からなり、エポキシ樹脂、アミドアミン硬化剤、界面材料および移動剤が、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成するように選択され、界面材料が強化纖維と接着性組成物の間の界面領域において濃度勾配を有する纖維強化ポリマー組成物に関する。硬化剤は、アミノベンズアミド、ジアミノベンズアニリドおよびアミノベンゼンスルホニアミドより選択される少なくとも1種の成分を含んでもよい。接着性組成物は、促進剤、強化材／フィラーおよび層間強化材の1種または複数をさらに含んでもよい。

#### 【0013】

本発明の別の実施形態は、強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂および芳香族アミドアミン硬化剤を含み、硬化させた纖維強化ポリマー組成物が90 MPa(13 ksi)以上の層間せん断強度(ILSS)、70%以上の変換率の引張強度、1380 MPa(200 ksi)以上の圧縮強度および350 J/m<sup>2</sup>(21 b·in/in<sup>2</sup>)以上のモードI破壊韌性を有する纖維強化ポリマー組成物に関する。10

#### 【0014】

他の実施形態は、上記纖維強化ポリマー組成物のいずれか1つを含むプリプレグに関する。

#### 【0015】

他の実施形態は、上記纖維強化ポリマー組成物のいずれか1つを硬化させることを含む、複合材料の製造方法に関する。20

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0016】

本発明の一実施形態は、強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂と硬化剤とを含み、強化纖維の引張弾性率が300 GPa以上であり、硬化させた接着性組成物の樹脂弾性率が3.2 GPa以上であり、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する纖維強化ポリマー組成物に関する。

#### 【0017】

本実施形態においては、接着性組成物が強化纖維と良好な接合を形成することが必要とされる。強化纖維の選択について特に限定や制限はなく、引張弾性率が300 GPa以上であり、硬化接着性組成物との良好な接合に好適なものであればよい。かかる強化纖維は、本発明の種々の実施形態において、30における非極性表面エネルギーが30 mJ/m<sup>2</sup>以上、40 mJ/m<sup>2</sup>以上、さらには50 mJ/m<sup>2</sup>以上であり、および／または30における極性表面エネルギーが2 mJ/m<sup>2</sup>以上、5 mJ/m<sup>2</sup>以上、さらには10 mJ/m<sup>2</sup>以上である。高い表面エネルギーが必要であるのは、接着性組成物と強化纖維との濡れ性を向上させるためである。この条件は、良好な接合を促進させるためにも必要である。30

#### 【0018】

非極性および極性表面エネルギーは、プローブ液の蒸気とその飽和蒸気圧を利用してインバースガスクロマトグラフィー(IGC)法により測定することができる。IGCは、Sun and Bergの刊行物(Advances in Colloid and Interface Science 105 (2003) 151-175 and Journal of Chromatography A, 969 (2002) 59-72)に従って行うことができる。その概要を以下の段落に示す。40

#### 【0019】

公知の液体プローブの蒸気を、表面エネルギー未知の固形物を充填した管に入れ、表面と相互作用させる。気体が管を通過する時間と気体の保持容量により、吸着の自由エネルギーを測定することができる。したがって、非極性表面エネルギーは一連のアルカンプローブから求めることができ、一方、極性表面エネルギーは2種類の酸塩基プローブにより概算することができる。50

## 【0020】

使用する複数の強化纖維の形態および配置は特に限定されず、一方向長纖維、ランダム配向短纖維、シングルトウ、細トウ、織物、マット、編物および組紐等の当技術分野において公知の強化纖維の形態および空間配置のいずれを使用してもよい。本明細書で用いる「長纖維」という用語は、10mm以上にわたってほぼ連続した単纖維、またはこの単纖維からなる纖維束を指す。本明細書で用いる「短纖維」という用語は、10mm未満の長さにカットされた纖維からなる纖維束を指す。特に、高い比強度および高い比弾性率が必要とされる用途においては、強化纖維束が一方向に整列した形態が最も好適である。取り扱い易さの点からは、布地様（織物）の形態も本発明に好適である。

## 【0021】

10

強化纖維の中でも、特に炭素纖維を用いると、強度および剛性が極めて高く、かつ軽量である硬化纖維強化ポリマー組成物が得られる。そのような高弾性率炭素纖維としては、東レ（株）製M35J、M40J、M46J、M50J、M55J、M60J等がある。

## 【0022】

強化纖維が炭素纖維の場合、好適な炭素纖維を選択するために上記表面エネルギーを用いる代わりに、Rich et al. in "Round Robin Assessment of the Single Fiber Fragmentation Test" in Proceeding of the American Society for Composites: 17th Technical conference (2002), paper 158による単纖維フラグメンテーション試験（SFFT）で測定した際の界面せん断強度（IFSS）値が、5MPa以上、10MPa以上、さらには15MPa以上となる必要がある。SFFTの簡単な説明を以下の段落に記載する。

20

## 【0023】

犬用の骨の形状の硬化樹脂の中心に炭素単纖維が埋められた単纖維複合試験片に圧力を加え、破断はさせずに、規定纖維長から碎片が生じなくなるまで続ける。纖維強度、纖維径、および規定纖維長を碎片数で除した臨海碎片長からIFSSを求める。

## 【0024】

上記のような高いIFSSを得るために、通常は、当技術分野で利用されている方法（プラズマ処理、紫外線処理、プラズマ支援マイクロ波処理および／または湿式化学・電気酸化等）により炭素纖維を酸化処理または表面処理して、酸素／炭素（O/C）濃度比を高める。O/C濃度比は、X線光電子分光法（XPS）により測定することができる。O/C濃度比としては、0.05以上、0.1以上、さらには0.15以上が望ましい。酸化処理した炭素纖維に対しては、シランカップリング剤、シラン網状体、接着性組成物に対して相溶性および／または化学反応性であるポリマー組成物等の、有機材料や有機／無機材料のサイジング剤を塗布して接合強度を高める。例えば、接着性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含む場合、サイジング剤はエポキシ基、アミン基、アミド基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、および他の好適な酸素含有基または窒素含有基等の官能基を有し得る。炭素纖維表面のO/C濃度比とサイジング剤とは、接着性組成物の炭素纖維に対する接着力を増強するように一括して選択する。選択可能なサイジング剤について制限はなく、炭素纖維の表面エネルギーの要件が満たされ、および／またはサイジングによって良好な接合が促進されるものであればよい。

30

## 【0025】

40

本明細書中における接着性組成物と強化纖維との良好な接着とは、接着性組成物の1つまたは複数の成分が、強化纖維の表面に存在する官能基と化学的に反応して架橋を形成する、「良好な接合」を指す。良好な接合は、破壊後の硬化した纖維強化ポリマー組成物の破壊モードを走査型電子顕微鏡（SEM）で検査することにより記録可能である。接着破壊とは、強化纖維と硬化接着性組成物の界面における破壊を指し、接着性組成物はほとんど表面になく纖維の表面が露出する。一方、凝集破壊とは、接着性組成物内に起こる破壊を指し、纖維の表面の大部分は接着性組成物で覆われている。なお、纖維内においても凝集破壊は起こり得るが、本発明においてはそれについては指していない。硬化接着性組成物による纖維表面被覆率は、約50%以上、または約70%以上となり得る。混合モード破壊とは、接着破壊と凝集破壊が組み合わされたものを指し、纖維被覆率は全体で20%

50

以上、さらには 30 % 以上となる。接着破壊は弱い接着で、凝集破壊は強い接着であるが、混合モード破壊になると、弱い接着と強い接着の間のいずれかの程度の接着となる。本明細書中において、混合モード破壊および凝集破壊は硬化接着性組成物と纖維表面との良好な接合を指すが、接着破壊は接合不良を意味する。炭素纖維と硬化接着性組成物とが良好な接合を示すためには、5 MPa 以上、10 MPa 以上、さらには 20 MPa 以上の IFSS 値が必要となる。あるいは、硬化した纖維強化ポリマー組成物の纖維 - マトリックス間接着力の測定は、ASTM D-2344 に記載されている層間せん断強度 (ILSS) により行うことができる。良好な接合とは、IFSS が 10 MPa 以上、15 MPa 以上、さらには 20 MPa 以上であり、および / または ILSS の値が 13 ksi 以上、14 ksi 以上、15 ksi 以上、16 ksi 以上、さらには 17 ksi 以上であることを指す。理想的には、破壊モードの観察と IFSS 値の両方を用いて良好な接合の確認を行う。しかし通常は、破壊モードの観察と IFSS 値のどちらかが得られない場合には、強化纖維および接着性組成物によつても異なるが、ILSS 値が 14 ~ 15 ksi の場合は混合モード破壊を示し、ILSS 値が 16 ksi 超の場合は凝集破壊を示し、ILSS 値が 15 ~ 16 ksi の場合は混合モードまたは凝集破壊のいずれかを示す。10

#### 【0026】

接着性組成物は、硬化した際の樹脂曲げ弾性率（以下、「樹脂弾性率」）。ASTM D-790 に記載の 3 点曲げ法に従つて室温乾燥状態で測定）が 3.2 GPa 以上である。接着性組成物中の成分の数に特に制限や限定はなく、樹脂弾性率が 3.2 GPa 以上であればよい。樹脂弾性率が 3.2 GPa 以上であり、接着性組成物が強化纖維と良好な接合を形成した場合、硬化した纖維強化ポリマー組成物は圧縮強度、有孔圧縮強度および 0° 曲げ強度に優れ、樹脂弾性率が 3.2 GPa より高くなればなるほど各強度は高くなりやすいが、引張強度および / または 90° 曲げ強度は場合によつてはある程度犠牲となることもある。しかしながら、硬化接着性組成物の曲げたわみが 3 mm 以上である必要があれば、硬化した纖維強化ポリマー組成物は各強度を維持または高めることができる。20

#### 【0027】

本明細書中において、接着性組成物中の熱硬化性樹脂は、硬化剤または架橋剤化合物を用いて外部供給エネルギー源（熱、光、マイクロ波等の電磁波、紫外線、電子ビーム、その他好適な方法等）により硬化させると、必要とされる樹脂弾性率を有する三次元架橋網目構造を形成することができるいずれかの樹脂と定義される。熱硬化性樹脂は、限定するものではないが、エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、エステル樹脂、ビニルエステル樹脂、シアノ酸エステル樹脂、マレイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、レゾルシノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フタル酸ジアリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ポリウレタンおよびこれらの混合物より選択することができ、上記の条件を満たすのに必要とされる樹脂弾性率と良好な接合とが得られるものであればよい。30

#### 【0028】

上記熱硬化性樹脂の強度、歪力、弾性率および耐環境影響性の優れたバランスの観点から、エポキシ樹脂、例えば、単官能性、二官能性およびそれ以上（すなわち多官能性）のエポキシ樹脂、ならびにそれらの混合物を用いてもよい。優れたガラス転移温度 (Tg) 、弾性率およびさらに強力な強化纖維との接着力が得られるため、多官能性エポキシ樹脂を選択することが好ましい。これらのエポキシ樹脂は、アミン（例えば、ジアミンと少なくとも 1 つのアミン基および少なくとも 1 つのヒドロキシル基を含有する化合物とを用いて調製されるエポキシ樹脂：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 - p - アミノフェノール、トリグリシジル - m - 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およびこれらの異性体等）、フェノール（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 R 型エポキシ樹脂、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およびレゾルシノール型エポキシ樹脂等）、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル骨40

格を有するエポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂および炭素 - 炭素二重結合を有する化合物（脂環式エポキシ樹脂等）等の前駆物質から調製される。なお、エポキシ樹脂は上記例に限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂をハロゲン化したハロゲン化工ポキシ樹脂を用いてもよい。さらに、これらのエポキシ樹脂の2種以上の混合物、およびグリシジルアニリン、グリシジルトルイジン、グリシジルアミン（特に芳香族グリシジルアミン）等のエポキシ基を1個有する化合物（すなわちモノエポキシ化合物）を熱硬化性樹脂マトリックスの配合に使用してもよい。

#### 【0029】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、j E R（登録商標）”825、“j E R（登録商標）”828、“j E R（登録商標）”834、“j E R（登録商標）”1001、“j E R（登録商標）”1002、“j E R（登録商標）”1003、“j E R（登録商標）”1003F、“j E R（登録商標）”1004、“j E R（登録商標）”1004AF、“j E R（登録商標）”1005F、“j E R（登録商標）”1006FS、“j E R（登録商標）”1007、“j E R（登録商標）”1009、“j E R（登録商標）”1010（以上、三菱化学（株）製）等が挙げられる。臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、j E R（登録商標）”505、“j E R（登録商標）”5050、“j E R（登録商標）”5051、“j E R（登録商標）”5054、“j E R（登録商標）”5057（以上、三菱化学（株）製）等が挙げられる。水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、ST5080、ST4000D、ST4100D、ST5100（以上、新日鐵化学（株）製）等が挙げられる。20

#### 【0030】

ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R（登録商標）”806、“j E R（登録商標）”807、“j E R（登録商標）”4002P、“j E R（登録商標）”4004P、“j E R（登録商標）”4007P、“j E R（登録商標）”4009P、“j E R（登録商標）”4010P（以上、三菱化学（株）製），“エポトート（登録商標）”YDF2001、“エポトート（登録商標）”YDF2004（以上、新日鐵化学（株）製）等が挙げられる。テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、YSLV-80XY（新日鐵化学（株）製）等がある。

#### 【0031】

ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、“エピクロン（登録商標）”EXA-154（DIC（株）製）等がある。30

#### 【0032】

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂の市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）”ELM434（住友化学（株）製）、YH434L（新日鐵化学（株）製）、“j E R（登録商標）”604（三菱化学（株）製），“アラルダイト（登録商標）”MY720、MY721（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）等が挙げられる。トリグリシジルジアミノフェノール樹脂やトリグリシジルアミノクレゾール樹脂の市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）”ELM100（住友化学（株）製），“アラルダイト（登録商標）”MY0500、MY0510、MY0600（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製），“j E R（登録商標）”630（三菱化学（株）製）等が挙げられる。テトラグリシジルキシリレンジアミン樹脂およびその水素添加物の市販品としては、TETRAD-X、TETRAD-C（以上、三菱ガス化学（株）製）等が挙げられる。40

#### 【0033】

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

#### 【0034】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン（登録商標）”N-660、N-665、N-670、N-673、N-695（以上、DIC（株）製）50

)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。

**【0035】**

レゾルシノール型エポキシ樹脂の市販品としては、“デナコール(登録商標)”EX-201(ナガセケムテックス(株)製)等がある。

**【0036】**

ナフタレン型エポキシ樹脂の市販品としては、HP-4032、HP4032D、HP-4700、HP-4710、HP-4770、EXA-4701、EXA-4750、EXA-7240(以上、DIC(株)製)等が挙げられる。

**【0037】**

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン(登録商標)”HP7200、HP7200L、HP7200H、HP7200HH(以上、DIC(株)製)、“Tactix(登録商標)”558(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製)、XD-1000-1L、XD-1000-2L(以上、日本化薬(株)製)等が挙げられる。

**【0038】**

ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、“jER(登録商標)”YX4000H、YX4000、YL6616(以上、三菱化学(株)製)、NC-3000(日本化薬(株)製)等が挙げられる。

**【0039】**

イソシアネート変性エポキシ樹脂の市販品としては、オキサゾリドン環を有する、AER4152(旭化成エポキシ(株)製)およびACR1348((株)ADEKA製)等が挙げられる。

**【0040】**

熱硬化性樹脂は、必要とされる樹脂弾性率の観点から、四官能性エポキシ樹脂(具体的には、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンエポキシ樹脂)と二官能性グリシジルアミン(具体的には、グリシジルアニリンやグリシジルトルイジン等の二官能性グリシジル芳香族アミン)とを両方含んでもよい。二官能性ビスフェノールAまたはF/エピクロロヒドリンエポキシ樹脂等の二官能性エポキシ樹脂を用いると、硬化接着性組成物の曲げたわみを大きくすることができる。二官能性エポキシ樹脂の平均エポキシ当量(EEW)は、例えば177~1500である。例えば、熱硬化性樹脂は、四官能性エポキシ樹脂を50~70重量%、二官能性ビスフェノールAまたはF/エピクロロヒドリンエポキシ樹脂を10~30重量パーセント、二官能性グリシジル芳香族アミンを10~30重量パーセント含んでもよい。

**【0041】**

また、接着性組成物は、熱硬化性樹脂用の硬化剤または架橋剤化合物も含む。硬化剤としての化合物の選択について特に限定や制限はなく、熱硬化性樹脂と反応する少なくとも1個の活性基を有し、総合的に、必要とされる樹脂弾性率が得られ、および/または接着を増進させるものであればよい。

**【0042】**

上記エポキシ樹脂について、好適な硬化剤としては、例えば、ポリアミド、ジアンジアミド(DICY)、アミドアミン(アミノベンズアミド、アミノベンズアニリド、アミノベンゼンスルホニアミド等の芳香族アミドアミン等)、芳香族ジアミン(ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)等)、アミノベンゾエート(トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート、ネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエート等)、脂肪族アミン(トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン等)、脂環式アミン(イソホロンジアミン等)、イミダゾール誘導体、テトラメチルグアニジン等のグアニジン、カルボン酸無水物(メチルヘキサヒドロフタル酸無水物等)、カルボン酸ヒドラジド(アジピン酸ヒドラジド等)、フェノールノボラック樹脂およびクレゾルノボラック樹脂、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ポリスルフィドおよびメ

10

20

30

40

50

ルカプタン、ならびにルイス酸およびルイス塩基（三フッ化ホウ素エチルアミン、トリス-（ジエチルアミノメチル）フェノール等）等が挙げられる。硬化した繊維強化工ポキシ組成物の目的とする特性に従って、好適な硬化剤または好適な硬化剤の組合せを上記リストより選択する。例えばジシアンジアミドを使用した場合、一般的には良好な高温特性、良好な耐薬品性、および引張強度と剥離強度の良好な組合せを有する製品が得られる。一方、芳香族ジアミンの場合、通常は適度な耐熱性および耐薬品性ならびに高弾性率が得られる。アミノベンゾエートの場合、一般的には優れた引張伸度が得られるが、芳香族ジアミンに比べて耐熱性が劣ることが多い。酸無水物の場合、一般的には、低粘度で加工性に優れ、さらには硬化後の耐熱性が高い樹脂マトリックスが得られる。フェノールノボラック樹脂およびクレゾールノボラック樹脂の場合、耐加水分解性に優れたエーテル結合が形成されるため、耐湿性が得られる。なお、上記硬化剤の2種以上の混合物を用いてもよい。例えば、硬化剤としてDICYとともにDDSを用いることにより、強化繊維と接着性組成物との接着がより強固なものとなり、特に、得られる繊維強化複合材料の耐熱性、圧縮強度等の機械的性質、および耐環境性を著しく高めることができる。別の例としては、DDSを芳香族アミドアミン（3-アミノベンズアミド等）と組み合わせると、熱的性質、機械的性質および耐環境性がバランスよく達成できる。

#### 【0043】

本発明における硬化剤は少なくとも1つのアミド基および芳香族基を含んでもよく、アミド基は、有機アミド基、スルホニアミド基、ホスホルアミド基、またはこれらの組合せより選択される。アミド基によって、接着性組成物の強化繊維との接着が向上するだけでなく、水素結合形成による歪力を損なうことなく樹脂弾性率が高まる。硬化剤は、窒素含有基（アミン基等）、ヒドロキシリル基、カルボン酸基、無水物基等の硬化性官能基の1つまたは複数をさらに含む。特にアミン基は、架橋密度が高くなりやすいため樹脂弾性率が高くなる。本明細書中においては、少なくとも1つのアミド基およびアミン基を有する硬化剤は、「アミドアミン」硬化剤と呼ぶ。少なくとも1つの芳香族基、アミド基およびアミン基を含む化学構造を有する硬化剤は、「芳香族アミドアミン」と呼ぶ。一般的には、芳香族アミドアミンが有するベンゼン環の数が増えると樹脂弾性率が高くなる傾向がある。

#### 【0044】

さらなる硬化性官能基および/またはアミド基は、芳香環上で置換されていてもよい。アミド基の窒素原子は非置換でもよいし（例えば、-C(=O)NH<sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>または-PO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>の構造を有するアミド基となる）、アルキル基、アリール基および/またはアラルキル基等の1つまたは2つの置換基で置換されていてもよい。例えば芳香族アミドアミンは、本発明における硬化剤として用いるのに好適である。上述の硬化剤としては、限定するものではないが、ベンズアミド、ベンズアニリド、ベンゼンスルホニアミド（ベース化合物だけでなく、置換誘導体、例えば、アミド基の窒素原子および/またはベンゼン環がアルキル基、アリール基、アラルキル基、非ヒドロカルビル基等の1つまたは複数の置換基で置換された化合物も含む）；アントラニルアミド（o-アミノベンズアミド、2-アミノベンズアミド）、3-アミノベンズアミド、4-アミノベンズアミド等の化合物を含む、アミノベンズアミドおよびその誘導体または異性体；2-アミノテレフタルアミド、N,N'-ビス（4-アミノフェニル）テレフタルアミド等の、アミノテレフタルアミドおよびその誘導体または異性体；2,3-ジアミノベンズアニリド、3,3-ジアミノベンズアニリド、3,4-ジアミノベンズアニリド、4,4-ジアミノベンズアニリド等の、ジアミノベンズアニリドおよびその誘導体または異性体；2-アミノベンゼンスルホニアミド、3-アミノベンゼンスルホニアミド、4-アミノベンゼンスルホニアミド（スルファニルアミド）、4-(2-アミノエチル)ベンゼンスルホニアミド、N-(フェニルスルホニル)ベンゼンスルホニアミド等の、アミノベンゼンスルホニアミドおよびその誘導体または異性体；ならびにp-トルエンスルホニルヒドラジド等のスルホニルヒドラジドが挙げられる。芳香族アミドアミン硬化剤の中では、アミノベンズアミド、ジアミノベンズアニリドおよびアミノベンゼンスルホニアミドが、優れた樹脂弾性率

10

20

30

40

50

が得られ、加工が容易であることから好適である。

**【0045】**

硬化剤(1種または複数)は、全熱硬化性樹脂100重量部当たり最大約75重量部(75phr)の量で使用する。また硬化剤は、樹脂弹性率とガラス転移温度の一方または両方を上げるために、熱硬化性樹脂当量と硬化剤当量の化学量論比よりも高い量または低い量で使用してもよい。この場合、硬化剤の当量は反応部位や活性水素原子の数によって異なり、その分子量を活性水素原子の数で割って算出する。例えば、2-アミノベンズアミド(分子量:136)のアミン当量は、二官能性の場合は6.8、三官能性の場合は4.5、四官能性の場合は3.4、五官能性の場合は2.7、2となる。

**【0046】**

接着性組成物が、少なくとも1つのアミド基を含む熱硬化性樹脂もしくは少なくとも1つのアミド基を含む硬化剤の一方、またはそれぞれ少なくとも1つのアミド基を含む熱硬化性樹脂と硬化剤の両方を含むと、高い樹脂弹性率と強化纖維に対する優れた接着力の両方が得られる。アミド基を硬化ネットワークに導入すると、水素結合形成による大きな歪力を損なうことなく樹脂弹性率を高めることができる。アミド基または前述の特性を有する他の基を含むこのような熱硬化剤、硬化剤または添加剤(1種または複数)は、本明細書中においてエポキシ強化剤またはエポキシ増強剤と呼ぶ。このような場合、4.0GPa以上の樹脂弹性率と4mm以上の曲げたわみを観察することができる。この機構は、纖維強化ポリマー組成物の圧縮特性と破壊靭性特性の両方を改善するのに重要である。化合物が有するベンゼン環の数が多いほど、通常、樹脂弹性率は高くなる。さらに、熱硬化性樹脂または硬化剤のいずれかの異性体を用いてもよい。本明細書中において異性体とは、原子および基の数が同一であり、1つまたは複数の基の位置が異なる化合物を指す。例えば、アミノベンズアミドのアミド基とアミン基は、ベンゼン環において互いにオルト(1、2)位、メタ(1、3)位またはパラ(1、4)位に位置して、それぞれ2-アミノベンズアミド、3-アミノベンズアミド、4-アミノベンズアミドを形成することができる。互いにオルト位またはメタ位の位置に基があると、互いにパラ位に基がある時に比べて樹脂弹性率が高くなる傾向がある。

**【0047】**

必要とされる樹脂弹性率を実現する別の方法としては、上記エポキシ樹脂とベンゾオキサジン樹脂を組み合わせて用いることがある。好適なベンゾオキサジン樹脂としては、限定するものではないが、フェノールフタレン系、チオジフェニル系、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系および/またはジシクロペンタジエン系ベンゾオキサジン等の、多官能n-フェニルベンゾオキサジン樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂または官能性の異なるエポキシ樹脂の混合物をベンゾオキサジン樹脂または異なる種類のベンゾオキサジン樹脂の混合物とともに用いる場合、エポキシ樹脂とベンゾオキサジン樹脂の重量比は0.01~100である。さらなる別の方法としては、高弾性添加材を接着性組成物に含有させことがある。高弾性添加材としては、限定するものではないが、酸化物(シリカ等)、クレー、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)、炭素質材料(実質的に整列したカーボンナノチューブ、実質的に整列していないカーボンナノチューブ、カーボンナノプレートレット、カーボンナノファイバー等)、線維状材料(ニッケルナノストラップ、ハロイサイト等)、セラミック、炭化ケイ素、ダイヤモンドおよびこれらの混合物が挙げられる。

**【0048】**

接着性組成物は、さらに良好な接合を促進するために、界面材料および移動剤をさらに含んでもよい。界面材料としての化合物の選択について特に限定や制限はなく、強化纖維近辺に移動することができ、好ましくは、バルク接着性組成物中に存在する物質よりも強化纖維上の物質に対して相溶性が高いその界面化学によってその場に留まり、その後、硬化接着性組成物と強化纖維の間の界面領域(以下、界面相)の一部分となるものであればよい。界面材料は、ポリマー、コアシェル粒子、無機材料、金属、酸化物、炭素質材料、有機-無機ハイブリッド材料、ポリマーグラフト無機材料、有機官能化無機材料、ポリマ

10

20

30

40

50

ーグラフト炭素質材料、有機官能化炭素質材料およびこれらの組合せからなる群より選択される少なくとも1つの材料を含んでもよい。界面材料は、硬化後の接着性組成物に対して不溶性であるか、または部分可溶性である。

#### 【0049】

目的とする界面相の機能に合わせて、好適な界面材料を選択する。例えば、コアシェル粒子等の軟質界面材料を用いると、引張強度とモードI破壊靭性の両方において劇的な改善が見られ、一方、酸化物粒子等の硬質界面材料を用いると、圧縮特性と引張強度の両方が上昇する。界面材料は、熱硬化性樹脂100重量部当たり最大50重量部(50phr)使用することができる。使用量が少ないほうが、破壊靭性や剛性等の界面特性を制御することができて、引張関連特性、接着関連特性および圧縮特性に影響を与えるが、これらの特性を悪い方向に持つべき得るバルク接着性組成物の特性に影響が出ることはない。例えばコアシェルゴムは、バルク樹脂中において界面相がこの材料を過剰に有しないよう約5phrの量で使用してもよいが、樹脂弾性率が低下してしまい、ひいては圧縮特性に影響がでてしまう。一方、界面材料を大量に使用すると、界面特性とバルク接着性組成物の特性の両方を向上させることができる。例えば、シリカを25phr使用すると界面弾性率と樹脂弾性率の両方を大幅に上昇させることができ、圧縮特性の方向に向かった実質的な総合性能につながる。

#### 【0050】

本明細書中において移動剤とは、接着性組成物を硬化させた際に、接着性組成物中の1つまたは複数の成分が纖維と接着性組成物の間の界面領域により集中するように誘発するいすれかの物質である。この現象は、界面材料が纖維近辺に移動する過程であり、以下、粒子移動または界面材料移動と呼ぶ。この時、界面材料は、移動剤よりも強化纖維に対して相溶性が高いといえる。相溶性とは、化学的に同等な分子、化学的に類似した分子、同様の原子/構造からなる化学組成の分子、または互いに会合し場合によっては化学的に相互作用し合う分子を指す。相溶性とは、ある成分の別の成分に対する溶解性および/またはある成分の別の成分との反応性を意味する。「相溶性でない/非相溶性である」または「適合しない」とは、移動剤がないと硬化後の接着性組成物中において均一に分布してしまう界面材料が、移動剤が接着性組成物中にある特定の量(濃度)で存在することによって、ある程度不均一に分布する現象を指す。

#### 【0051】

纖維から遠く離れた場所よりも纖維近辺に集中して見られるか、または纖維の表面と硬化接着性組成物の間のある一定の距離にある界面領域や界面相に存在するいすれかの材料が、本発明の接着性組成物における界面材料となる。なお、接着性組成物を硬化させた際に、ある界面材料が原因で別の界面材料が纖維から遠く離れた場所よりも纖維近辺により集中する場合、その界面材料は別の界面材料に対して移動剤の役割を果たしているといえる。

#### 【0052】

移動剤は、ポリマー、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂またはこれらの組合せを含んでいてよい。本発明の一実施形態においては、移動剤は、熱可塑性ポリマー、または複数の熱可塑性ポリマーの組合せである。熱可塑性ポリマー添加剤は、通常は、加工用に熱硬化性樹脂の粘度を調整するため、および/またはその韌性を高めるために選択するが、一方で、接着性組成物中の界面材料の分布にもある程度影響し得る。熱可塑性ポリマー添加剤を加える場合、熱硬化性樹脂100重量部当たり最大50重量部(50phr)まで、または加工の容易さからは最大35phrまでのいすれかの量で使用することができる。典型的には、接着性組成物は、熱硬化性樹脂100重量部当たり約5~約35重量部の移動剤を含有する。移動剤の適量は、その移動推進能力対接着性組成物の粘度によって制限される界面材料の可動性に基づき決定する。なお、接着性組成物の粘度が十分低い場合は、纖維の表面またはその近辺への粒子移動を促進するために、接着性組成物中における界面材料の均一な分布が必ずしも必要とは限らない。接着性組成物の粘度がある程度高くなると、接着性組成物中における界面材料の均一な分布が、纖維の表面またはその近辺への粒子

10

20

30

40

50

移動の改善に役立つこともある。

**【0053】**

移動剤としては、限定するものではないが、ポリビニルホルマール、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、ポリベンゾイミダゾール、これらの誘導体および混合物等の熱可塑性材料を用いることができる。

**【0054】**

移動剤としては、樹脂の高耐熱性や高弾性率を損なわない芳香族の熱可塑性ポリマー添加剤を用いることができる。選択した熱可塑性ポリマー添加剤は、大部分が樹脂に溶解して均質な混合物を形成することができる。熱可塑性ポリマー添加剤は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルホルマール、これらの誘導体、類似または同様のポリマー、およびこれらの混合物からなる群より選択される芳香族骨格を有する化合物であってもよい。その優れた移動推進能力から、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよびこれらの混合物が好ましい。例えば、好適なポリエーテルスルホンは、約10,000～約75,000の数平均分子量を有し得る。

**【0055】**

接着性組成物中に移動剤と界面材料の両方が存在する場合、移動剤と界面材料とは、約0.1：約30、または約0.1：約20の重量比で存在してもよい。粒子移動およびそれに続く界面相形成のためにには、この範囲内であることが必要である。

**【0056】**

界面相は、少なくとも界面材料を含むことによって、この領域への応力集中の軽減および硬化強化ポリマー組成物の総合性能の大幅な向上の実現に必要な強化界面相を形成するが、かかる強化界面相がなければ大幅な向上は実現できない。強化界面相を形成するためには、界面材料の界面化学に相溶性の界面化学を付与する強化纖維を有する必要があり、移動剤によって移動過程がさらに推進される。かかる強化纖維は、本発明の種々の実施形態において、30における非極性表面エネルギーが30mJ/m<sup>2</sup>以上、40mJ/m<sup>2</sup>以上、さらには50mJ/m<sup>2</sup>以上であり、および/または30における極性表面エネルギーが2mJ/m<sup>2</sup>以上、5mJ/m<sup>2</sup>以上、さらには10mJ/m<sup>2</sup>以上である。界面材料は、接着性組成物の硬化の際に、界面領域内において濃度勾配を形成するよう界面領域内の本来の位置に集中し、移動剤がより多く存在する遠く離れた場所よりも強化纖維の近くに集中する。強化界面相の組成は、現在の最新式の分析機器には限界があるため定量的に記録できない場合もあるが、各纖維強化ポリマー組成物が観察特性を実現するために極めて独特なものであり、纖維表面の官能基（すなわち界面化学）、サイジング剤、界面材料、および強化纖維近辺に移動することができるバルク樹脂中の1種または複数の他の成分からなると推測される。特に炭素纖維については、表面官能基は、炭素纖維の弾性率、その表面特性および用いる表面処理の種類によって異なる。（1）強化界面相、（2）良好な接合、（3）4.0GPa以上の樹脂弾性率を組み合わせることによる相乗効果によって、少なくとも硬化した纖維強化ポリマー組成物の引張強度、圧縮強度、破壊靱性および層間せん断強度からなる総合性能が優れたものとなる。これは個々の要素や2要素のみの組合せでは得られない。

**【0057】**

接着性組成物は、必要に応じて促進剤を含んでもよい。促進剤としての化合物の選択について特に限定や制限はなく、樹脂と硬化剤の反応を促進することができ、本発明の効果を損なわないものであればよい。例としては、尿素化合物、スルホン酸エステル化合物、三フッ化ホウ素ピペリジン、p-t-ブチルカテコール、スルホン酸エステル化合物（p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸メチル等）、三級アミンまたはそ

10

20

30

40

50

の塩、イミダゾールまたはその塩、リン系硬化促進剤、金属カルボン酸塩、およびルイス酸またはブレンステッド酸またはその塩が挙げられる。

#### 【0058】

かかる尿素化合物としては、N,N-ジメチル-N'-(3,4-ジクロロフェニル)尿素、トルエンビス(ジメチル尿素)、4,4'-メチレンビス(フェニルジメチル尿素)、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素等が挙げられる。かかる尿素化合物の市販品としては、DCMU99(保土谷化学工業(株)製)、オミキュア(登録商標)24、52、94(以上、CVCスペシャルティ・ケミカルズ社製)等が挙げられる。

#### 【0059】

イミダゾール化合物またはその誘導体の市販品としては、2MZ、2PZ、2E4MZ(以上、四国化成工業(株)製)等が挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素トリエタノールアミン錯体、三塩化ホウ素オクチルアミン錯体、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸イソプロピル等の、三ハロゲン化ホウ素と塩基との錯体が挙げられる。

#### 【0060】

接着性組成物には、韌性、強度、物理的/熱的特性等の硬化した纖維強化ポリマー組成物の機械的性質をさらに向上させるために、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で強化材/フィラー、層間強化材またはこれらの組合せ等のさらなる添加剤を含有させてもよい。

#### 【0061】

1種または複数のポリマー強化材/フィラーおよび/または無機強化材/フィラーを用いてもよい。強化材は、強化材と呼ぶこともある。強化材は、硬化纖維強化ポリマー組成物中に粒子の形態で均一に分布していてもよい。粒子は、直径5ミクロン未満、さらには直径1ミクロン未満であってもよい。最小粒径は、300nm未満であってもよい。強化材で纖維層中の熱硬化性樹脂を強化する必要がある場合、最大粒径は1ミクロン以下であってもよい。かかる強化材としては、限定するものではないが、エラストマー、分岐ポリマー、超分岐ポリマー、デンドリマー、ゴム状ポリマー、ゴム状コポリマー、ブロックコポリマー、コアシェル粒子、酸化物、および表面改質や機能付与が施された、または施されていない、クレー、多面体オリゴマーシルセスキオキサン(POSS)、炭素質材料(カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、フラーレン等)、セラミック、炭化ケイ素等の無機材料等が挙げられる。ブロックコポリマーとしては、米国特許第6894113号(Courtら、アトフィナ社、2005年)に組成が記載されているコポリマー、および「Nanostrength(登録商標)」SBM(ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリメタクリレート)、AMA(ポリメタクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメタクリレート)(ともにアルケマ社製)等が挙げられる。他の好適なブロックコポリマーとしては、ダウ・ケミカル社による、Fortegra(登録商標)および米国特許第7820760(B2)号に記載の両親媒性ブロックコポリマー等が挙げられる。公知のコアシェル粒子としては、米国特許出願公開第20100280151(A1)号(Nguyenら、東レ(株)、2010年)に組成が記載されている、不飽和炭素-炭素結合を有する重合性モノマーから重合されたコアポリマーにシェルとしてアミン分岐ポリマーがグラフトされたコアシェル(デンドリマー)粒子、(株)カネカによる、欧州特許出願公開第1632533(A1)号および欧州特許出願公開第2123711(A1)号に組成が記載されているコアシェルゴム粒子、粒子/エポキシ樹脂ブレンドであって、粒子が、ブタジエン、スチレン、他の不飽和炭素-炭素結合モノマーまたはこれらの組合せ等の重合性モノマーから重合されたポリマーコアと、エポキシ樹脂と相溶性のポリマーシェル(典型的には、ポリメチルメタクリレート、ポリグリシルメタクリレート、ポリアクリロニトリルまたは同等のポリマー)とを有する、「カネエースMX」製品群等が挙げられる。また、カルボキシル化ポリスチレン/ポリジビニルベンゼンの「JSR SX」シリーズ(JSR(株)製)、ブタジエン・アルキルメタクリレー

10

20

30

40

50

ト・ステレンコポリマーである「クレハパラロイド」EXL-2655（吳羽化学工業（株）製）、アクリレート・メタクリレートコポリマーである「スタフィロイド」AC-3355およびTR-2122（ともに武田薬品工業（株）製）、ならびにブチルアクリレート・メチルメタクリレートコポリマーである「PARALOID」EXL-2611およびEXL-3387（ともにローム・アンド・ハース社製）も、本発明のブロックコポリマーとして好適である。好適な酸化物粒子としては、ナノレジン社（nanoresins AG）製Nanopox（登録商標）等が挙げられるが、これは、機能化ナノシリカ粒子とエボキシ樹脂とのマスターブレンドである。

#### 【0062】

層間強化材は、熱可塑性樹脂、エラストマー、エラストマーと熱可塑性樹脂との組合せ、エラストマーとガラス等の無機物質との組合せ、または複数のナノファイバーやマイクロファイバー等であってもよい。層間強化材が粒子状の場合、層間強化材の平均粒径は、硬化後に層間に留まって韌性の向上を最大限にするために、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、または $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$ であってもよい。粒子は、複数の強化纖維の外側に局在すると考えられる。通常かかる粒子は、（複合組成物中に含まれる全樹脂量を基準として）最大約30重量%、または最大約15重量%の量で使用される。好適な熱可塑性材料としては、ポリアミド等が挙げられる。ポリアミド粒子としては、東レ（株）製SP-500、アルケマ社製「オルガゾール（登録商標）」、EMSグリボリー（EMS-Grivory）社製グリルアミド（登録商標）TR-55、ナイロン-6、ナイロン-12、ナイロン6/12、ナイロン6/6、エボニック社製トロガミド（登録商標）CX等が知られている。強化材が線維状の場合、接着性組成物を含浸させた複数の強化纖維のいずれの表面に付着させてもよい。層間強化材は、接着性組成物と反応する上記で定義した硬化性官能基をさらに含んでもよい。層間強化材は、樹脂リッチな中間層の導入により失われた硬化纖維強化ポリマー組成物のz方向の電気伝導性および/または熱伝導性を取り戻すために、導電材料であってもよいし、導電材料や導電材料と非導電材料の混合物によって被覆されていてもよい。

#### 【0063】

本発明の別の実施形態は、強化纖維と接着性組成物とを含む纖維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂と硬化剤とを含み、硬化剤が1種または異なる複数の硬化剤からなり、少なくとも1種の硬化剤が少なくとも1つのアミド基、芳香族基および硬化性官能基を含み、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する纖維強化ポリマー組成物に関する。

#### 【0064】

強化纖維は本実施形態においては必須である。強化纖維の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果を損なわないものであればよい。例としては、炭素纖維、アラミド纖維等の有機纖維、炭化ケイ素纖維、金属纖維（アルミナ纖維等）、ボロン纖維、炭化タンゲステン纖維、ガラス纖維、天然/生物纖維等が挙げられる。特に炭素纖維を用いると、強度および剛性が極めて高く、かつ軽量である硬化纖維強化ポリマー組成物が得られる。全炭素纖維の中では、強度 $2000\text{ MPa}$ 以上、伸度 $0.5\%$ 以上、弾性率 $200\text{ GPa}$ 以上のものを用いることが好ましい。複数の強化纖維の形態および配置については、すでに述べたとおりである。

#### 【0065】

接着性組成物は、硬化によって強化纖維と良好な接合を形成することが必要である。かかる強化纖維は、本発明の種々の実施形態において、 $30\text{ }\mu\text{m}$ における非極性表面エネルギーが $30\text{ mJ/m}^2$ 以上、 $40\text{ mJ/m}^2$ 以上、さらには $50\text{ mJ/m}^2$ 以上であり、および/または $30\text{ }\mu\text{m}$ における極性表面エネルギーが $2\text{ mJ/m}^2$ 以上、 $5\text{ mJ/m}^2$ 以上、さらには $10\text{ mJ/m}^2$ 以上である。高い表面エネルギーが必要であるのは、接着性組成物と強化纖維との濡れ性を向上させるためである。この条件は、良好な接合を促進させるためにも必要である。

#### 【0066】

強化纖維が炭素纖維の場合、好適な炭素纖維を選択するために上記表面エネルギーを用

10

20

30

40

50

いる代わりに、引張弾性率が 300 GPa 以上の炭素繊維に関しては、5 MPa 以上、10 MPa 以上、さらには 15 MPa 以上の界面せん断強度 (IFSS) 値を用い、一方、弾性率が低めの炭素繊維に関しては、20 MPa 以上、25 MPa 以上、さらには 30 MPa 以上の IFSS 値を用いる。しかしながらいずれの場合においても、O/C 濃度比は、0.05 以上、0.1 以上、さらには 0.15 以上であることが望ましい。酸化処理した炭素繊維に対しては、接着性組成物に対して化学反応性であるサイジング剤を塗布して、接合強度を高める。炭素繊維表面の O/C 濃度比とサイジング剤とは、接着性組成物の炭素繊維に対する接着力を増強するように一括して選択する。サイジング剤の選択について制限はなく、炭素繊維の表面エネルギーの要件が満たされ、および / またはサイジングによって良好な接合が促進されるものであればよい。理想的には、破壊モードの観察と IFSS 値の両方を用いて良好な接合の確認を行う。しかし通常は、破壊モードの観察と IFSS 値のどちらかが得られない場合には、強化繊維および接着性組成物によても異なるが、ILSS 値が 14 ~ 15 ksi の場合は混合モード破壊を示し、ILSS 値が 16 ksi 超の場合は凝集破壊を示し、ILSS 値が 15 ~ 16 ksi の場合は混合モードまたは凝集破壊のいずれかを示す。

#### 【0067】

また接着性組成物は、硬化接着性組成物中のエポキシ樹脂と炭素繊維との良好な接合を得るために、少なくとも 1 つのアミド基、芳香族基および硬化性官能基を含む硬化剤を有することが必要である。アミドアミン硬化剤およびエポキシ樹脂の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果を損なわないものであればよい。アミドアミン硬化剤およびエポキシ樹脂の例は、すでに述べたとおりである。接着性組成物は、界面材料、移動剤、促進剤、強化材 / フィラーおよび層間強化材の 1 種または複数をさらに含んでもよい。これらの成分の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果を損なわないものであればよい。これらの成分の例および強化界面相を形成するための要件も、すでに述べたとおりである。

#### 【0068】

本発明の別の実施形態は、引張弾性率が 300 GPa 以上の炭素繊維と接着性組成物とを含む繊維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくともエポキシ樹脂、アミドアミン硬化剤、界面材料および移動剤からなり、エポキシ樹脂、アミドアミン硬化剤、界面材料および移動剤が、接着性組成物が硬化によって強化繊維と良好な接合を形成するように選択され、界面材料が強化繊維と接着性組成物の間の界面領域において濃度勾配を有する繊維強化ポリマー組成物に関する。

#### 【0069】

本実施形態においては、引張弾性率が 300 GPa 以上の炭素繊維、エポキシ樹脂、アミドアミン硬化剤、界面材料および移動剤の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果が損なわれないものであればよい。これらの成分の例および強化界面相を形成するための要件も、すでに述べたとおりである。

#### 【0070】

接着性組成物は、促進剤、強化材 / フィラーおよび層間強化材の 1 種または複数をさらに含んでもよい。これらの成分の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果を損なわないものであればよい。これらの成分の例についても、すでに述べたとおりである。

#### 【0071】

本発明の別の実施形態は、強化繊維と接着性組成物とを含む繊維強化ポリマー組成物であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂および芳香族アミドアミン硬化剤を含み、硬化させた繊維強化ポリマー組成物が 90 MPa (13 ksi) 以上の層間せん断強度 (ILSS)、70 % 以上の変換率の引張強度、1380 MPa (200 ksi) 以上の圧縮強度および 350 J/m<sup>2</sup> (21 b·in/in<sup>2</sup>) 以上のモード I 破壊韌性を有する繊維強化ポリマー組成物に関する。引張弾性率が 300 GPa 以上の強化繊維を含む硬化した繊維強化ポリマー組成物において 70 % 超の変換率を実現するためには、樹脂と強化繊維の弾性率不整合を軽減するのに、良好な接合と 4.0 GPa 超、さらには 5 GPa

10

20

30

40

50

超の樹脂弾性率との両方が必要な場合がある。

**【0072】**

本実施形態においては、強化纖維、熱硬化性樹脂および芳香族アミドアミン硬化剤の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果が損なわれないものであればよい。これらの成分の例についても、すでに述べたとおりである。

**【0073】**

纖維強化ポリマー組成物の製造方法の選択について特に限定や制限はなく、本発明の効果を損なわないものであればよい。

**【0074】**

一実施形態においては、例えば、強化纖維と接着性組成物とを組み合わせることを含む纖維強化ポリマー組成物の製造方法であって、接着性組成物が少なくとも熱硬化性樹脂と硬化剤とを含み、強化纖維の引張弾性率が300 GPa以上であり、接着性組成物の樹脂弾性率が3.2 GPa以上であり、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成する製造方法が提供される。

10

**【0075】**

別の実施形態においては、エポキシ樹脂と、アミドアミン硬化剤と、界面材料と、移動剤とからなる接着性組成物を強化纖維に含浸させることを含む纖維強化ポリマー組成物の製造方法であって、エポキシ樹脂、アミドアミン硬化剤、界面材料および移動剤が、接着性組成物が硬化によって強化纖維と良好な接合を形成するように選択され、界面材料が強化纖維と接着性組成物の間の界面領域において濃度勾配を有する方法が提供される。

20

**【0076】**

別の実施形態は、低粘度の樹脂による樹脂注入法を用いた、纖維強化ポリマー組成物中に強化界面相を形成する方法に関する。この時、積層された纖維織物および／または纖維マットの外側に移動剤が集中して所望の再成形品が形成される。再成形品内に、少なくとも熱硬化性樹脂、硬化剤および界面材料を含む接着性組成物を加圧浸入させ、浸入過程の間、移動剤の一部を接着性組成物と部分的に混合させて再成形品に浸透させる。接着性組成物中に移動剤の一部を有することにより、纖維強化ポリマー組成物の硬化の際に強化界面相を形成することができる。移動剤の残りは2枚の織物シートまたはマットの中間層に集中し、纖維強化ポリマー組成物の耐衝撃性および耐損傷性を向上させることができる。移動剤としては、平均粒径50 μm未満の熱可塑性粒子を用いることができる。かかる熱可塑性材料としては、限定するものではないが、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、これらの誘導体、類似のポリマーおよびこれらの混合物等が挙げられる。

30

**【0077】**

本発明の纖維強化ポリマー組成物は、例えば熱硬化性であってもよいし、常温硬化性であってもよい。別の実施形態においては、上記纖維強化ポリマー組成物は、最終硬化温度まで一段硬化で硬化させてもよいし、纖維強化ポリマー組成物を一定のステップ温度で一定のステップ時間休止（保持）させて纖維強化ポリマー組成物中の界面材料を強化纖維の表面に移動させ、徐々に温度を上げてゆき最終硬化温度にて所望の時間硬化させる多段硬化で硬化させてもよい。ステップ温度は、接着性組成物が低粘度を有する温度範囲内であってもよい。ステップ時間は約5分以上であってもよい。接着性樹脂組成物の最終硬化温度は、温度上昇の際、接着性樹脂組成物の硬化度が20%以上に到達した後に設定してもよい。最終硬化温度は、約220℃以下または約180℃以下であってもよい。纖維強化ポリマー組成物は、硬化度が80%以上に到達するまで最終硬化温度で保持してもよい。硬化中、強化ポリマー組成物に真空および／または外圧を加えてもよい。その方法としては、オートクレーブ、真空バッグ、加圧プレス（すなわち、物品の硬化させる側の面を加熱したツールの表面に接触させながら、もう一方の面を熱媒を有する、または有しない加圧空気下に置く）または同様の方法等が挙げられる。なお、熱以外のエネルギー源、例えば電子ビーム、伝導法、電子レンジ、プラズマ支援電子レンジまたはこれらの組合せを用

40

50

いた他の硬化法を適用することもできる。さらに、収縮包装、プラダーブローイング、プラテンまたはテーブルローリング等の他の外圧法を使用することもできる。

#### 【0078】

繊維強化ポリマー複合材料について、本発明の一実施形態は、繊維と樹脂マトリックスとを組み合わせて硬化性繊維強化ポリマー組成物（「プリプレグ」と呼ぶこともある）を製造した後、硬化させて複合材料を得る製造方法に関する。メチルエチルケトンまたはメタノール等の溶媒に溶解させた樹脂マトリックスの浴に繊維を浸漬し、浴から引き上げて溶媒を除去するウェット法を使用することができる。

#### 【0079】

別の好適な方法としては、エポキシ樹脂組成物を加熱して粘度を下げ、強化繊維に直接塗布して樹脂含浸プリプレグを得るホットメルト法、または別の方法としては、エポキシ樹脂組成物を離型紙に塗布して薄膜を得る方法がある。この膜は、熱圧により強化繊維シートの両面に固結させる。10

#### 【0080】

プリプレグから複合材料を得るために、例えば、ツール表面またはマンドレルに1層または複数層を巻き付ける。この工程は、テープラッピングと呼ばれることが多い。層の積層には熱および圧力が必要である。ツールは折りたたみ式であるか、または硬化後に取り外される。オートクレーブや、真空ラインを備えたオープン内での真空バッグ等の硬化法を用いてもよい。一段硬化サイクル、または各段階を一定の時間一定の温度で行う多段硬化サイクルを用いて、約220℃、さらには180℃以下の硬化温度に到達させてもよいが、伝導加熱、マイクロ波加熱、電子ビーム加熱、その他同様の方法等、他の好適な方法を用いてもよい。オートクレーブ法においては、圧力を加えて層を圧縮させるが、真空バッグ法では、部品をオープンで硬化させる際にはバッグに導入した真空圧に頼る。オートクレーブ法は、高品質な複合部品に用いることができる。他の実施形態においては、0.5℃/分以上、1℃/分以上、5℃/分以上、さらには10℃/分以上の好適な加熱速度、ならびに真空圧および/または外部手段による圧密圧力が得られるいずれの方法を用いてもよい。20

#### 【0081】

プリプレグを作製せずに、所望の部品の形状となるようにツールまたはマンドレルに追従させた強化繊維に接着性組成物を直接塗布して、熱で硬化させてもよい。その方法としては、限定するものではないが、フィラメントワインディング、引抜成形、樹脂射出成形および樹脂ransファー成形/樹脂注入、真空アシスト樹脂ransファー成形等が挙げられる。30

#### 【0082】

樹脂ransファー成形法とは、強化繊維基材に液状熱硬化性樹脂組成物を直接含浸させて硬化させる方法である。この方法は、プリプレグ等の中間生産物を伴わないため、成形コストを削減できる可能性が高く、宇宙船、航空機、鉄道車両、自動車、船舶等の構造材料の製造に好ましく用いられる。

#### 【0083】

フィラメントワインディング法とは、一本から数十本の強化繊維ローピングを一方向に引き揃え、所定の角度から張力をかけて回転金属芯（マンドレル）に捲回させながら、熱硬化性樹脂組成物を含浸させる方法である。ローピングの捲回体が所定の厚さに達した後、硬化させ、その後金属芯を取り外す。40

#### 【0084】

引抜法とは、強化繊維を引張機で連続的に引っ張りながら、液状熱硬化性樹脂組成物を充填した含浸タンクに連続的に通過させて熱硬化性樹脂組成物を含浸させた後、スクリーズダイおよび加熱ダイを通して成形および硬化させる方法である。この方法は、繊維強化複合材料が連続的に成形できるという利点があるため、釣竿、竿、パイプ、シート、アンテナ、建築物等用の繊維強化プラスチック（FRP）の製造に用いられる。

#### 【0085】

50

20

30

40

50

本発明の複合材料は、スポーツ用途、一般産業用途および航空宇宙用途に好ましく用いられる。これらの材料が好ましく用いられる具体的なスポーツ用途としては、ゴルフシャフト、釣竿、テニス／バドミントンラケット、ホッケー用スティック、スキーのストック等が挙げられる。これらの材料が好ましく用いられる具体的な一般産業用途としては、自動車、自転車、船舶、鉄道車両等の乗り物用構造材料、ドライブシャフト、板ばね、風車の羽根、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラー、屋根材料、ケーブル、修理／補強材等が挙げられる。

#### 【0086】

本発明の管状複合材料は、ゴルフシャフト、釣竿等に好ましく用いられる。

強化界面相の観察

10

#### 【0087】

目視検査については、高倍率光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、界面材料の破壊モードおよび位置／分布を記録することができた。界面材料は、接合構造の破壊後、接着性組成物とともに纖維の表面に見られた。この場合、接着性組成物の混合モード破壊または凝集破壊が考えられる。良好な粒子移動とは、粒子によって纖維表面が被覆される率（以下、「粒子被覆率」）が約50%以上であることを指し、無粒子移動とは、被覆率約5%未満を指し、若干の粒子移動とは、被覆率約5～50%を指す。纖維強化ポリマー複合材料の機械的性質を広範囲に同時に改善するためには50%以上の粒子被覆率が必要であるが、ある特定の目的とする特性を改善する場合、10%以上、さらには20%以上の粒子被覆率が好適な場合もある。

20

#### 【0088】

厚さ方向における界面材料の存在を観察して位置を特定する方法として、いくつかの方法が当業者に公知である。例えば、複合構造体を纖維方向に対して90°、45°に切断する。切断面を、機械的に、またはアルゴン等のイオンビームにより研磨し、高倍率光学顕微鏡または電子顕微鏡で観察する。SEMを用いてもよい。なお、SEMで界面相が観察できない場合、使用可能な他の最新機器を用いて、TEM、化学分析（X線光電子分光法（XPS）、飛行時間型二次イオン質量分析（ToF-SIMS）、赤外（IR）分光法、ラマン分光法、その他類似または同様の方法）または機械的性質（ナノインデンテーション法、原子間力顕微鏡法（AFM）等）等の別の電子走査法、または同様の方法により、界面相の存在とその厚さを記録してもよい。

30

#### 【0089】

界面材料が集中した界面領域や界面相は、観察および記録が可能である。一般的に界面相は、纖維の表面から、周囲の樹脂リッチ領域における界面材料の濃度と比べても界面材料が集中していないある一定の距離離れた場所までを測定する。2本の纖維間にある硬化接着性組成物の量にもよるが、界面相は最大100マイクロメートルまで伸長可能であり、1種または異なる複数の界面材料の層を1つまたは複数含む。本発明の一実施形態においては、界面相の厚さは最大約1纖維径までであってもよく、1種または異なる複数の界面材料の層を1つまたは複数含む。厚さは纖維径の最大約1/2であってもよい。

#### 【実施例】

#### 【0090】

40

次に、下記成分を用いた以下の実施例により、本発明の特定の実施形態を詳細に説明する。

#### 【0091】

【表A-1】

成分	製品名	製造会社	説明
	ELM434	住友化学(株)	4官能、平均EEW=120を有する、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(ELM434)
エポキシ	Epon(米国登録商標) 828	モメンティブ・スペシャルティーズ	モメンティブ・スペシャルティー・ケミカルズ 平均EEW=188を有する、2官能ビスフェノールA/エピクロルヒドリン(EP828)
	Epon(米国登録商標) 825	モメンティブ	モメンティブ 大日本インキ化学工業(株) 平均EEW=177を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(EP25)
	Epiclon(米国登録商標) 830	モメンティブ	モメンティブ 大日本インキ化学工業(株) 平均EEW=177を有する、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(EPc830)
	Epon(米国登録商標) 2005	モメンティブ	モメンティブ 大日本インキ化学工業(株) 平均EEW=1300を有する、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(EP2005)
	Araldite(米国登録商標) EPN 1138	ハントマン・アンドバーンスト・マテリアルズ	ハントマン・アンドバーンスト・マテリアルズ 3.6官能、平均EEW=179を有する、エポキシフェノールノボラック(EPN1138)
D.E.N.(商標) 439	ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー	ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー	3.8官能、平均EEW=200を有する、エポキシノボラック、エピクロルヒドリンおよびフェノール-ホルムアルデヒドノボラック(DEN439)
移動剤	Sumikaexce(米国登録商標) PES5003P	住友化学(株)	ポリエーテルスルホン、MW 38,200 (PES1)
	VW-10700RP	ソルベイ	ポリエーテルスルホン、MW 21,000 (PES2)
	Ultim(米国登録商標) 1000P	サビック	ポリエーテルイミド(PEI)
	Vinytec(商標) タイプK	チツシ(株)	ポリビニルホルマール(PVF)
熱可塑性粒子	ゲリルアミドTR55	エムスーグリボリー	ポリアミド(PA)
硬化剤	Aradur(米国登録商標) 9664-1	ハントマン・アンドバーンスト・マテリアルズ	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4-DDS)
	アントラニルアミド	シグマアルドリッヂ	4,4'-ジアミノベンズアミドまたはアントラニルアミド(AAA)
	スルフアニルアミド	シグマアルドリッヂ	2-アミノベンゼンスルホアミド(SAA)
4,4'-ジアミノベンズアミド	シグマアルドリッヂ	4,4'-ジアミノベンズアミド(DABA)	
4-アミノベンズアミド	シグマアルドリッヂ	4-アミノベンズアミド(4-ABA)	
Dyhard(米国登録商標) 100S	アルゾケム・トロストベルグ有限会社	ジシアソジアミド(DICY)	

【0092】

【表 A - 2】

成分	製品名	製造会社	説明
促進剤	Dyhard(米国登録商標) UR200	アルツケム・トロスト ベルグ有限公司	3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素 (UR200)
界面材料	カネカテキサス社 力ネエース MX416	カネカテキサス社	エポキシ中にポリブタジエン(CSR1)のコア成分を有する25wt%コア-シェルゴム(CSR)粒子
	T700GC-12K-31E	東レ(株)	12,000本、引張強度4.9 Gpa、引張弾性率240 Gpa、引張ひずみ2.0%、密度1.8 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ樹脂系用タイプ3サイジング(T700G-31)
	T700GC-12K-51C	東レ(株)	12,000本、引張強度4.9 Gpa、引張弾性率240 Gpa、引張ひずみ2.0%、密度1.8 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ、フェノール、ポリエスチル、ビニルエスチル樹脂系用タイプ5サイジング(T700G-51)
	MX-12K-10E	東レ(株)	12,000本、引張強度4.9 Gpa、引張弾性率370 Gpa、引張ひずみ2.0%、密度1.77 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ樹脂系用タイプ1サイジング(MX-10)
炭素繊維	MX-12K-30E	東レ(株)	12,000本、引張強度4.9 Gpa、引張弾性率370 Gpa、引張ひずみ1.2%、密度1.77 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ樹脂系用タイプ3サイジング(MX-30)
	MX-12K-50E	東レ(株)	12,000本、引張強度4.9 Gpa、引張弾性率370 Gpa、引張ひずみ1.2%、密度1.77 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ、フェノール、ポリエスチル、ビニルエスチル樹脂系用タイプ5サイジング(MX-50)
	M40JB-6K-30B	東レ(株)	12,000本、引張強度4.9 GPa、引張弾性率370 GPa、引張ひずみ1.2%、密度1.77 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ樹脂系用タイプ3サイジング(M40J-30)
	M40JB-6K-50B	東レ(株)	6,000本、引張強度4.4 Gpa、引張弾性率370 Gpa、引張ひずみ1.2%、密度1.77 g/cm <sup>3</sup> 、エポキシ、フェノール、ポリエスチル、ビニルエスチル樹脂系用タイプ5サイジング(M40J-50)

【0093】

T 8 0 0 S 繊維と同様の P A N 前駆物質を用いて同様の紡糸法で M X 繊維を作製した。ただし、より高い弾性率を得るために、最大で 3 0 0 0 の最高炭化温度を適用した。表面処理およびサイジング剤塗布には同様の方法を用いた。これらの M X 繊維の酸素 / 炭素比は約 0 . 1 であった。

【0094】

実施例 1 ~ 5、参考例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4

実施例 1 ~ 5、参考例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 4 ( 比較例 1 ~ 4 は、それぞれの対照または現在の最新式の系 ) は、高樹脂弾性率および高接着力の高弾性率炭素纖維複合材料の特性への影響を示している。界面化学の異なる高弾性率炭素纖維 MX および M 4 0 J を用いた。

## 【 0 0 9 5 】

表 1 - 1 および表 1 - 2 に示す、接着性組成物の適量の熱硬化性樹脂と添加剤とを、100 で予熱したミキサーに投入した。投入後、混合物を攪拌しながら 160 に昇温し、1 時間維持した。その後、混合物を 65 に冷却し、硬化剤と促進剤を投入した。最終樹脂混合物を 1 時間攪拌した後で吐出し、一部を冷凍庫に保存した。

10

## 【 0 0 9 6 】

高温の混合物の一部を、1500 rpm で回転するプラネタリーミキサーで合計 20 分間脱気し、0.25 厚のテフロン ( 登録商標 ) インサート付きの金型に注入した。昇温速度 1.7 / 分で樹脂を 180 に加熱し、2 時間休止させて硬化を完了させ、最後に室温に冷却した。曲げ試験のための ASTM D - 790 に従って、試験用に樹脂プレートを作製した。

## 【 0 0 9 7 】

プリプレグを作製するため、まず高温の樹脂を、ナイフコーナーを用いて離型紙にキャストし薄膜状にした。この膜を、熱および圧密圧力により両側の纖維層に固結させた。炭素纖維の単位面積重量が約 190 g / m<sup>2</sup>、樹脂含有量が約 35 % の UD プリプレグが得られた。プリプレグをカットし、表 2 に示した ASTM 規格に従った各種機械試験用のシーケンスによりハンドレイアップを行った。昇温速度 1.7 / 分、圧力 0.59 MPa の条件で、180 で 2 時間、オートクレーブ内でパネルを硬化させた。あるいは、必要に応じて、180 に昇温する前に約 90 にて約 45 分間の休止を導入して粒子移動を促進させてもよい。

20

## 【 0 0 9 8 】

表に示すとおり、硬化剤 AAA を用いた実施例 1 では、硬化剤 DIC Y を用いた比較例 1、DIC Y は用いたが異なるエポキシ樹脂を用いた比較例 2 とそれぞれ比べても、曲げたわみを大きく損なうことなく樹脂弾性率に大幅な改善が得られた。さらに、混合モード破壊は発生したものの、この系の ILS S により求められる接着力は大幅に上昇した。それに対して比較例 1 ~ 2 では接着破壊が認められたため、大幅に低い ILS S 値となった。さらに、高歪力は損なわれずに接着力と樹脂弾性率が高くなつたため、引張強度と圧縮強度の両方がそれぞれこの系において上昇した。AAA 硬化剤の異性体 ( 4ABA ) および他の芳香族アミドアミン硬化剤 ( SAA、DABA ) を用いた参考例 1 ~ 3 でも、同様の効果が認められた。また、促進剤 ( U R 200 ) をこれらのアミドアミンと一緒に用いても機械的性質を悪化させることはないということもわかった。

30

## 【 0 0 9 9 】

同様に、実施例 2 ~ 5 で用いた硬化剤 AAA は、ILS S 、圧縮強度および引張強度が同時に高まつたという点で、比較例 3 ~ 4 で用いた硬化剤 DDS よりも大きく優れていた。驚いたことに、AAA 型の樹脂系と MX - 30 または M 4 0 J - 30 繊維とを組み合わせると ( 実施例 3 ~ 5 ) 、凝集破壊モードが認められた。その結果、ILS S は 17 k s<sup>-1</sup> まで劇的に上昇した ( 実施例 3 ) 。IGC によりこれらの纖維の表面エネルギーを調べたところ、30 における非極性表面エネルギーが約 35 mJ / m<sup>2</sup> であることが判明した。さらに、実施例 3 に層間強化材粒子 ( PA ) を導入して実施例 5 を実施したところ、実施例 3 で認められた他の特性を損なうことなくモード II 破壊韌性が大幅に上昇した。

40

## 【 0 1 0 0 】

研究されてきた芳香族アミドアミンを特定の纖維界面化学と組み合わせることで高弾性率炭素纖維複合材料における接着力の問題がついに解決したという点で、上記結果は驚くべきものであった。

## 【 0 1 0 1 】

50

### 実施例6～10、比較例5～6

これらの例では、すでに研究されてきた系に界面材料を含有させることにより接着性組成物と高弾性率炭素纖維との接合をさらに改善させる可能性について調査した。樹脂、プリプレグおよび複合材料の機械試験を、上記例と同様の手順で行った。

#### 【0102】

界面材料CSRを実施例1、2に組み込んで実施例6～7を実施した。これらの例では、強化界面相が形成された。界面相があつたため、破壊モードは界面相において混合モード（実施例1、2）から凝集破壊（実施例6～7）へと変化し、樹脂と纖維との間でより良好な接合が形成されたことが示された。それぞれの系（比較例5～6）と比べると、すでに見られた効果に加えて、界面相（少なくとも界面材料、纖維表面の官能基、およびアミドアミンからなると推測される）がモードI破壊靭性の大幅な改善につながった。この結果の原因は硬化剤AAAにあると考えるのが合理的である。実施例8～10では、纖維界面化学をMX-30に変え（実施例8）、移動剤をPEIに変え（実施例9）、また硬化剤AAAの量を減らす（実施例9）ことにより、強化界面相を形成するための様々な方法を調査した。全ての例において強化界面相がされ、実施例6～7と同様の結果となった。

#### 【0103】

### 実施例11～13、参考例4～5、比較例7～8

樹脂、プリプレグおよび複合材料の機械試験を、上記例と同様の手順で行った。

#### 【0104】

実施例11～13は、比較例7～8（対照）のDDSやDICYを上回るAAAの効果が確認できるように調整した。標準弾性率の炭素纖維T700G-31を用いた。高弾性率纖維を用いた先の例で見られたような、ILSSおよび圧縮の大幅な改善が認められた。さらに驚くべきことに、特に強化界面相が形成された場合においては（実施例12～13）、引張強度は最大で変換率100%まで改善し、モードI破壊靭性は最大で300%上昇した。このような際立った改善は、高弾性率炭素纖維系では認められなかった。これらの高弾性率炭素纖維系にはより高い弾性率の樹脂系が必要であったと考えるのが合理的である。

#### 【0105】

上記説明は、当業者が本発明を実施できるように提示されたものであり、特定の用途およびその要件に関連して提供されたものである。当業者には、好ましい実施形態に対する種々の改変がただちに明らかであり、本明細書において定義した一般原理は、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、他の実施形態および用途に適用することができる。すなわち本発明は、示された実施形態に限定されることを意図したものではなく、本明細書に開示された原理および特徴に一致する最も広い範囲が与えられるべきである。

#### 【0106】

本出願には、いくつかの数値範囲限定が開示されている。本発明は開示されている数値範囲の全域で実施可能であるため、開示されている数値範囲には、厳密な範囲限定が本明細書中に一語一語そのまま記載されている訳ではないが、その開示されている数値範囲内のあらゆる範囲が元来含まれている。最後に、本出願中において参照された特許および刊行物の全開示は、参照により本明細書に組み込まれるものとする。

#### 【0107】

10

20

30

40

【表1-1】

		実施例								参考例						比較例				実施例		比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	7	8
エポキシ	EM434	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	10
	EPON825	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	0
	EP830	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0
	Ep2005	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0
	Ep828	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	DEN439	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EPN1138	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DDS	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	AAA	31	31	31	31	31	31	31	31	32	32	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	4ABA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
樹脂マトリックス 硬化剤 組成(phr)	SAA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	DABA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	DICY	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	促進剤	UR200	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	界面材料	CSR	0	0	0	0	5	5	5	5	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	PES1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	PES2	12	12	12	0	12	0	14	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	
	PEI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	PVF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	任意成分	PA	0	0	0	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
繊維 (wt%)	タイプ1サイジング	MX-10	0	100	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	タイプ3サイジング	MX-30	0	0	100	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	T700G-31	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	M40J-30	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	MX-50	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	タイプ5サイジング	M40J-50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	T700S-51	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

【表1-1】

【0108】

【表1-2】

		実施例										比較例						実施例			比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	11	12	13	7	8						
ブリブ レグ	樹脂含有量 w%	37	38	38	37	38	37	36	37	37	37	37	37	33	33	34	38	35	34	36	32	33	32	33				
単位面積繊維重量 g/m <sup>2</sup>	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	150	150	150	150				
塗化樹 脂	塗膜乾燥状態で測定し た曲げ弾性率 (GPa)	4.7	4.7	4.7	4.7	4.5	4.3	4.3	4.5	4.1	3.8	4.5	4.4	4.1	4.2	3.5	3.5	3.2	3.1	3.1	4.7	4.3	3.2	3.5				
	曲げたわみ (mm)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.3	5.5	5.5	5.5	6.0	5.3	4.4	4.6	4.1	4.0	5.8	6.0	6.0	6.5	6.5	4.5	5.5	5.5	6.0				
引張*	強度 (ksi)	29.7	28.6	27.0	25.5	26.5	26.2	27.0	30.0	27.5	28.4	27.5	28.9	29.0	38.0	39.5	25.2	27.0	22.0	26.7	29.0	24.0	38.5	41.0	40.5	33.5		
複合材 料	変換率** (%)	77	76	72	74	70	70	77	72	74	72	75	76	92	96	61	74	58	67	71	61	92	100	97	87	81		
破壊靭 性	G <sub>C</sub> (J/cm <sup>2</sup> )	2.4	2.6	2.8	2.9	2.8	3.8	3.2	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	4.2	1.6	1.8	1.4	2.1	2.1	2.9	4.6	4.2	2.5	1.5		
	G <sub>C</sub> (lb/in <sup>2</sup> )	3.7																										
良好な 接合	破壊モード (A: 接着 C:凝集 M: 混合モード)	M	M	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	A	A	A	M	M	C	C	C	M			
圧縮*	最大強度 (ksi)	15.7	15.5	17.0	16.5	16.0	16.3	16.0	17.4	16.0	16.1	15.0	14.8	14.6	15.0	15.0	12.4	12.1	13.5	14.5	14.0	15.9	15.6	15.2	14.5	13.5		
	圧縮*	最大強度 (ksi)	211	210	222	210	222	210	200	225	203	200	25	200	201	220	222	188	190	181	178	175	178	216	232	230	191	201

\* Vf = 60%に正規化

\*\* 樹脂密度 1.22 g/cm<sup>3</sup>を用い、樹脂含有量および単位面積繊維重量に基づき算出

【0109】

【表2】

【表2】

試験パネル	試験方法	パネルサイズ (mm x mm)	層レイアップ 配置	試験条件
0°引張	ASTM D 3039	300 x 300	(0) <sub>6</sub>	RTD
圧縮強度	ASTM D 695/ ASTM D 3410	300 x 300	(0) <sub>6</sub>	RTD
層間せん断強度 ILSS	ASTM D-2344	300 x 300	(0) <sub>12</sub>	RTD
DCB (G <sub>IC</sub> )	ASTM D 5528	350 x 300	(0) <sub>20</sub>	RTD
0°/90° 曲げ	ASTM D 790	300 x 300	(0) <sub>12</sub>	RTD
ENF (G <sub>IC</sub> )	JIS K 7086*	350 x 300	(0) <sub>20</sub>	RTD

\* 日本工業規格による試験方法

【0110】

## 変換係数

変換率とは、纖維強化ポリマー複合材料において纖維の強度が有効利用されている程度を示す尺度である。纖維の実測ストランド強度と纖維強化ポリマー複合材料中の纖維体積破壊 ( $V_f$ ) とで実測引張強度 ( $T_S$ ) を正規化し、下記式より算出した。なお、 $V_f$  は酸分解法により求めることができる。

【0111】

【数1】

10

20

$$\text{変換率 (\%)} = \frac{T_S}{\text{ストランド強度} \times V_f} \times 100$$

---

フロントページの続き

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 国際公開第2012/116261(WO,A1)  
国際公開第2010/135086(WO,A1)  
特開平10-266066(JP,A)  
国際公開第2012/102201(WO,A1)  
特開平02-135218(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/04 ~ 5/10

5/24

B29B11/16

15/08 ~ 15/14

B29C70/00 ~ 70/88

C08G59/00 ~ 59/72