

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4736246号  
(P4736246)

(45) 発行日 平成23年7月27日(2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.

C08J 5/24 (2006.01)

F I

C08J 5/24 C F C

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-184646 (P2001-184646)  
 (22) 出願日 平成13年6月19日(2001.6.19)  
 (65) 公開番号 特開2003-2990 (P2003-2990A)  
 (43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)  
 審査請求日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(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 富岡 伸之  
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
 東レ株式会社愛媛工場内  
 (72) 発明者 沖田 英樹  
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
 東レ株式会社愛媛工場内  
 (72) 発明者 岸 肇  
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
 東レ株式会社愛媛工場内

審査官 一宮 里枝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリブレグ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

引張弾性率が280～800GPaの炭素繊維に、少なくとも次の構成要素A～Cを含有し、かつガラス転移温度が-5～7であるマトリックス樹脂が含浸されてなることを特徴とするプリブレグ。

A．25での粘度が1～70ポイズのエポキシ樹脂：20～70重量%

B．軟化点が80～160である、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、およびオキサゾリドン環型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂：15～50重量%

C．重量平均分子量が5000～20万のマトリックス樹脂に可溶な熱可塑性樹脂：5～20重量%

【請求項2】

プリブレグに繊維が70～85重量%含有されてなる、請求項1に記載のプリブレグ。

【請求項3】

プリブレグの目付が60～200g/m<sup>2</sup>である、請求項1または2に記載のプリブレグ。

【請求項4】

マトリックス樹脂が次のaおよび/またはbの条件をみたす、請求項1～3のいずれかに記載のプリブレグ。

a．測定周波数0.5Hz、50での動的粘弾性測定によるG'が500～50000

10

20

P a

b. 測定周波数 0.5 Hz、10 での動的粘弾性測定による  $G'$  と測定周波数 0.5 Hz、50 での動的粘弾性測定による  $G'$  の比が 1000 ~ 5000

【請求項 5】

マトリックス樹脂が次の条件をみたす、請求項 4 に記載のプリプレグ。

測定周波数 0.5 Hz、50 での動的粘弾性測定による  $G'$  と測定周波数 0.5 Hz、80 での動的弾性測定による  $G'$  の比が 120 ~ 500

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、樹脂組成物を含浸させたプリプレグに関する。さらに詳しくは、タック、ドレープ、巻き付き性に優れた、高品位、高性能のプリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】

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、軽量で優れた機械特性を有するために、ゴルフシャフト、釣竿、およびテニスラケットなどのスポーツ用途、航空宇宙用途、および一般産業用途に広く用いられている。

【0003】

従来、繊維強化複合材料の製造には、各種の方式が用いられているが、今では、強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させたシート状中間基材であるプリプレグを用いる方法が広く用いられている。この方法では、プリプレグを複数枚積層した後、これを加熱することによって、成形物として、繊維強化複合材料を得ることができる。

20

【0004】

プリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の両者がともに使用されるが、ほとんどの場合熱硬化性樹脂が用いられ、そのなかでも耐熱性、硬度、寸法安定性、および化学薬品耐性のような優れた機械的および化学的特性を有しているエポキシ樹脂（硬化物）が主として使用されている。ここで、熱硬化性樹脂あるいはエポキシ樹脂という用語は、一般的にはプレポリマー、およびプレポリマーに硬化剤や他の成分を配合した組成物を反応させて得られる硬化物の 2 つの意味で用いられる。本明細書では、熱硬化性樹脂あるいはエポキシ樹脂という用語は、注記のない場合は、プレポリマーの意味で用いられる。

30

【0005】

熱硬化性樹脂を用いたプリプレグを使用する場合にしばしば問題になるのが、プリプレグ同士のタック性（粘着性）、およびプリプレグのドレープ性（しなやかさ）である。これらの性質はプリプレグを取り扱う際の作業性に大きく影響する。

【0006】

本明細書でいうタック性は、後述のタック試験により検出される値であり、実際にマンドレルからの巻きはがれに相当する剥離速度におけるプリプレグ同士のはがれにくさである。従って、主に濡れ性が反映される、触感でのプリプレグのべたつきではなく、十分に接触した後のゆっくりとした引き剥がしに対するはがれ強さをタックとして扱う。

40

【0007】

すなわち、プリプレグのタック性が小さすぎると、プリプレグの積層工程において、重ねられたプリプレグがすぐに剥離し、積層作業に支障をきたす。逆に、プリプレグのタック性があまり大きすぎると、例えば誤って重ねてしまった場合、剥離しにくいいため、剥離して修正することが困難である。また、プリプレグのドレープ性が乏しいと、曲面をもつ金型やマンドレルを用いて積層する場合の作業性が著しく低下する。

【0008】

近年、特にゴルフシャフトや釣竿等のスポーツ用品用途で軽量化が進み、軽量設計に適したプリプレグが求められている。強化繊維として、高弾性率繊維、特に高弾性率炭素繊維を使用したプリプレグが、軽量設計を容易にできる点で、近年、殊に当該市場で要望され

50

ている。また、強化繊維含有率の高いプリプレグの需要も増大している。

#### 【0009】

しかしながら、強化繊維として高弾性率炭素繊維を用いると、プリプレグのドレープ性が低くなる。また、強化繊維含有率が高くなると、プリプレグ表面に分布する樹脂の量が少なくなるため、タック性が低くなる傾向にある。そのため、従来のマトリックス樹脂を用いたプリプレグでは、タック性、ドレープ性あるいは両者が不足してしまうという問題点があった。

#### 【0010】

そのため、良好なタック性あるいはドレープ性を得るために樹脂組成を改良する方法が、後述のとおり、いくつか提案されているが、これらの技術では、一般にタック性を向上させるとドレープ性が犠牲になるという問題点を有している。ゴルフシャフトや釣り竿の成形は、比較的直径の小さなマンドレルにプリプレグを巻き付けて行なわれる。プリプレグ同士の粘着力（タック性）に対して、プリプレグを剥離しようとする力が上回ると、マンドレルに巻き付けられたプリプレグが剥離し、巻き付け作業を困難にする。プリプレグを剥離しようとする力は、ドレープ性が小さいほど大きくなる。したがって、ドレープ性を犠牲にしてタック性を向上させても、マンドレル巻き付け作業自体は、あまり改善されない。

#### 【0011】

これに対し、プリプレグの取り扱い性を改良する手法として、エポキシ樹脂成分および熱可塑性樹脂、エラストマーなどの種類と配合量を規定し、樹脂組成物のレオロジー特性を制御する方法が試みられている。特開昭62-169829号公報に記載されているポリビニルホルマール樹脂を配合し、かつ70での粘度を規定した方法、特開昭63-308026号公報に記載されている液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂と高分子量ビスフェノールA型エポキシ樹脂を併用し、かつ80での粘度を規定した方法、特開平3-205420号公報に記載されているエポキシ当量と軟化点を規定したビスフェノールA型エポキシとニトリルゴムを配合し、40と80での粘度を規定した方法、特開平9-87359に記載されている30の粘度を規定し、かつ昇温粘度測定による粘度曲線において、ある粘度範囲での接線の傾きを規定した方法、特開平9-100358号公報に記載されているオキサゾリドン骨格を有するエポキシ樹脂を配合し、かつ60の粘度を規定した方法、特開平11-5887号公報に記載されている重量平均分子量20万～500万の熱可塑性樹脂を配合し、かつ50での複素粘性率および $G'$ 、および $G'/$ 複素粘性率比を規定した方法、特開平11-279297号公報に記載されている特定量の熱可塑性樹脂とエラストマーを配合し、また30での複素粘性率およびエネルギー損失を規定した方法などが知られている。

#### 【0012】

しかしながら、40～80の粘度を規定しただけでは、プリプレグ作製時のプロセス通過性は確保されるものの、依然として適切なタック・ドレープ性を得ることはできなかった。また、粘度カーブの傾きを規定したものについては、タック・ドレープ性とプロセス性の両立は難しい。50および30での複素粘性率およびエネルギー損失を規定したものについては、タック・ドレープ性は確保できるが、高温域での粘度が高く、プロセス適用が難しいという問題がある。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、プリプレグ作製時において優れたプロセス通過性を有しつつ、タック、ドレープおよび巻き付け性に優れ、経時変化の少ないプリプレグを提供することにある。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のプリプレグは、上記目的を達成するため、次の構成を有する。すなわち、引張弾性率が280～800GPaの炭素繊維に、少なくとも次の構成要素A～Cを含有し、かつガラス転移温度が-5～7であるマトリックス樹脂が含浸されてなるプリプレグで

10

20

30

40

50

ある。

A．25 での粘度が1～70ポイズのエポキシ樹脂：20～70重量%

B．軟化点が80～160 である、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、およびオキサゾリドン環型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂：15～50重量%

C．重量平均分子量が5000～20万のマトリックス樹脂に可溶な熱可塑性樹脂：5～20重量%

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明のプリプレグは、炭素繊維とマトリックス樹脂からなり、マトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイド樹脂、シアネート樹脂、ウレタン樹脂などからなる組成物、いわゆる熱硬化性樹脂が用いられるが、特にエポキシ樹脂組成物が好ましく用いられる。

【0016】

本発明において、マトリックス樹脂中に構成要素A、すなわち低粘度成分として25 での粘度が1～70ポイズのエポキシ樹脂を20～70重量%含有している必要があり、好ましくは3～50ポイズであることが望ましい。かかる粘度が70ポイズを超える場合には、ドレープ性が悪化すると共に、濡れ性が不十分となり、十分なタックが得られないので好ましくない。また、かかる粘度が1ポイズに満たない場合には、プリプレグの形態保持性が低下し、いわゆる腰のないプリプレグとなるので好ましくない。

【0017】

かかる構成要素Aの構造は特に限定されるものではなく、以下に示すものが好適に使用される。ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ビスフェノールFを前駆体とするエポキシ樹脂）としては、“エピクロン”（登録商標）830（25 での粘度：30～40ポイズ（以下、pという）、大日本インキ化学工業（株）製）、“エピコート”806（25 での粘度：15～25 p）、“エピコート”807（25 での粘度：30～45 p、ジャパンエポキシレジン（株）製）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、TETRAD-C（25 での粘度：20～35 p、三菱ガス化学（株）製）、“デナコール”EX-252（25 での粘度：22 p）、レゾルシンジグリシジルエーテルである“デナコール”EX-201（25 での粘度：2.5 p）、ジグリシジルフタレートである“デナコール”EX-721（25 での粘度：9.8 p）（以上、ナガセ化成工業（株）製）、脂環式エポキシ樹脂である“アラルグイド”CY177（25 での粘度：6.5 p）、CY179（25 での粘度：3.5 p）（以上、チバガイギー（株）製）、グリセリンのトリグリシジルエーテルである“デナコール”EX-314（25 での粘度：1.7 p）、ペンタエリスリトールのテトラグリシジルエーテルである“デナコール”EX-411（25 での粘度：8.0 p）（以上、ナガセ化成工業（株）製）、テトラグリシジlm-キシリレンジアミンであるTETRAD-X（25 での粘度20～35 p、三菱ガス化学（株）製）、トリグリシジlm-アミノフェノールである“スミ-エポキシ”ELM100（25 での粘度10～17 p、住友化学工業（株）製）、“アラルグイド”0500（25 での粘度5.5～8.5 p、チバガイギー（株）製）、ジグリシジリアニンである“スミエポキシ”ELN-125（25 での粘度1～3 p、住友化学工業（株）製）などを挙げることができる。これらを複数組み合わせることもできる。

【0018】

また同時に、マトリックス樹脂中に構成要素B、すなわち固形成分として、軟化点が80～160 のエポキシ樹脂を15～50重量%含有している必要があり、軟化点は好ましくは90～150 であることが望ましい。かかる軟化点が160 を超える場合、他成分との相溶が困難となるので好ましくない。また、かかる軟化点が80 に満たない場合、タックが弱まると共に経時変化も大きくなるので好ましくない。

【0019】

10

20

30

40

50

かかる構成要素Bとして、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、およびオキサゾリドン環型エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種のエポキシ樹脂が使用される。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、“エピコート”1003（軟化点：89）、“エピコート”1004（軟化点：97）、“エピコート”1007（軟化点：128）、“エピコート”1009（軟化点：144）（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）や、“エポトート”YD-014（軟化点：91～102）、“エポトート”YD-017（軟化点：117～127）、“エポトート”YD-019（軟化点：130～145）（以上、東都化成（株）製）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、“エピコート”4004P（軟化点：85）、“エピコート”4007P（軟化点：108）、“エピコート”4010P（軟化点：135）（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂（軟化点：98、旭化成エポキシ（株）製）などを挙げることができる。これらを複数組み合わせ使用することもできる。

10

#### 【0020】

本発明の構成要素Cである熱可塑性樹脂は、マトリックス樹脂の粘弾性を制御し、プリプレグ特性を向上させるためにマトリックス樹脂に配合される。かかる熱可塑性樹脂は、マトリックス樹脂中の他成分に可溶なものであれば特に限定されるものではない。

#### 【0021】

また、本発明の熱可塑性樹脂の重量平均分子量は5000～20万の範囲にある必要があり、好ましくは7千～15万、さらに好ましくは1万～10万の範囲にあることが望ましい。重量平均分子量がこの範囲にある場合、ドレープ性と含浸性のバランスに優れたプリプレグを与える。重量平均分子量が20万を超える場合には、樹脂の含浸性が悪化するので好ましくない。一方、重量平均分子量が5千に満たない場合には、タックが弱く、またドレープ性に劣るプリプレグとなるので好ましくない。

20

#### 【0022】

かかる構成要素A、B、Cは共存下で初めて本発明の効果を発揮するものであり、いずれか1つが所定添加量から外れてもその効果は半減する。

#### 【0023】

構成要素Aの添加量は20～70重量%の範囲にある必要があり、好ましくは25～65重量%、より好ましくは30～60重量%であることが望ましい。添加量が70重量%を超える場合には、プリプレグの形状保持性が損なわれるので好ましくない。一方、添加量が20重量%に満たない場合には、タックが弱く、またドレープに劣るプリプレグとなるので好ましくない。

30

#### 【0024】

構成要素Bの添加量は15～50重量%の範囲にある必要があり、好ましくは17～45重量%、より好ましくは20～40重量%であることが望ましい。添加量が50重量%を超える場合には、プリプレグの含浸性が不十分となり、成形加工性および成形体品位に悪影響をきたすので好ましくない。一方、添加量が15重量%に満たない場合には、タックが弱いプリプレグとなるので好ましくない。

#### 【0025】

構成要素Cの添加量は、5～20重量%の範囲にある必要があり、好ましくは6～18重量%、より好ましくは7～15重量%の範囲にあることが望ましい。添加量が5～20重量%にある場合、タック・ドレープ性のバランスに優れ、かつ、経時変化の少ないプリプレグを与える。添加量が20重量%を超える場合には、プリプレグのドレープ性が悪化すると共に、樹脂の含浸性が悪化するので好ましくない。一方、添加量が5重量%に満たない場合には、タックが弱く、また経時変化の大きいプリプレグとなるので好ましくない。

40

#### 【0026】

本発明に用いる炭素繊維の形態や配列については特に限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、不織布、マット、および組み紐などの繊維構造物が用いられるが、繊維含有率の向上および成形体品位の向上の観点から、一方向

50

に引き揃えられた長繊維が好適に使用される。

【0027】

軽量のゴルフシャフトや釣竿などのスポーツ用品を製造するためには、少量の材料で十分な製品の剛性を発現させ得るように、弾性率の高い炭素繊維をプリプレグに用いることが好ましい。このような炭素繊維の弾性率は、 $280\text{ GPa} \sim 800\text{ GPa}$ であることが必要で、 $330\text{ GPa} \sim 600\text{ GPa}$ であれば好ましい。このように高弾性率領域の炭素繊維からなるプリプレグを作るときに、本発明における樹脂組成物を用いると、タック性、ドレープ性あるいはマンドレルへの巻き付け性、経時変化抑制などの取扱性、さらには硬化後の品位・性能などにおいて従来得られなかった優れた特性を得ることができることを見出した。

10

【0028】

また、得られる炭素繊維強化複合材料の強度と弾性率は、炭素繊維の含有量に大きく依存する。従って、一定量の炭素繊維を含有する場合、含浸させるマトリックス樹脂の量を少なくするほど、複合材料や最終製品の性能をほぼ一定に維持したままで、製品重量を軽量化することができる。このような目的には、繊維含有率の高いプリプレグが好適に用いられる。この場合、プリプレグの繊維含有率は $70 \sim 85$ 重量%であることが好ましく、 $73 \sim 82$ 重量%であれば好ましい。このように繊維含有率の高い領域のプリプレグを作るときに、本発明のマトリックス樹脂を用いると、タック性、ドレープ性あるいはマンドレルへの巻き付け性、経時変化抑制などの取扱性、さらには硬化後の品位・性能などにおいて従来の樹脂では得られなかった優れた特性を得ることができる。

20

【0029】

一方、プリプレグの薄物化も、成形品の軽量化や薄肉化に寄与する。プリプレグの薄物化により、積層枚数は減らさずに重量を低減できるため、強度をほとんど低下させることなく軽量化が可能である。ただし、薄物化により、より低目付の樹脂フィルムが要求され、また含浸しにくくなるという難しさがある。この場合、プリプレグの目付は $60 \sim 200\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、さらには $70 \sim 170\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。目付が $60\text{ g/m}^2$ 未満であるとプリプレグの形状保持性が大きく低下するため好ましくない。目付が $200\text{ g/m}^2$ を越えると、プリプレグ内部の繊維アラインメントが乱れやすく、高性能な繊維強化複合材料となりにくいため好ましくない。

【0030】

このように低目付領域のプリプレグを作るときに、本発明のマトリックス樹脂を用いると、タック性、ドレープ性あるいはマンドレルへの巻き付け性、経時変化抑制などの取扱性、さらには硬化後の品位・性能などにおいて従来の樹脂では得られなかった優れた特性を得ることができることを見出した。

30

【0031】

また、本発明のマトリックス樹脂に、各種希釈剤、硬化助剤、フィラー、その他の添加剤を適宜配合しても構わない。

【0032】

以上のように、本発明のマトリックス樹脂を用いれば、プリプレグのタック・ドレープ性、巻き付け性、タック経時変化抑制、およびプロセス通過性が優れることを見出したが、さらに、マトリックス樹脂が従来にない特徴的なレオロジー特性を示すときにかかる効果が得られることを見出した。すなわち、室温前後の温度領域に $G'$ が比較的平坦となる温度領域を有し、また $50 \sim 80$  の温度領域で $G'$ が大きく低下するというものである。

40

【0033】

本発明において、樹脂組成物の動的粘弾性測定には、樹脂組成物を板状に切り出しDMA法で粘弾性測定することにより、ガラス領域から室温付近までの温度領域の粘弾性を測定する方法を用いる。本発明のマトリックス樹脂は以下のように特徴的なレオロジー特性を有する。

【0034】

すなわち、本発明のマトリックス樹脂は、測定周波数 $0.5\text{ Hz}$ 、 $50$  での動的粘弾性

50

測定における  $G'$  が  $500 \sim 50000 \text{ Pa}$  の範囲にあることが好ましく、より好ましくは  $1000 \sim 20000 \text{ Pa}$ 、さらに好ましくは  $1500 \sim 10000 \text{ Pa}$  の範囲にあることが望ましい。 $50^\circ$  での  $G'$  が  $500 \sim 50000 \text{ Pa}$  の範囲にある場合、プリプレグは十分なタックを発現する。 $G'$  が  $50000 \text{ Pa}$  を超える場合には、タックが強すぎプリプレグ積層時の貼り直し作業が困難となるので好ましくない。また、 $G'$  が  $500 \text{ Pa}$  に満たない場合には、十分なタックが得られないので好ましくない。

#### 【0035】

本発明のマトリックス樹脂は、測定周波数  $0.5 \text{ Hz}$  における  $10^\circ$  での  $G'$  と  $50^\circ$  での  $G'$  の比が  $1000 \sim 50000$  の範囲にあり、好ましくは  $2000 \sim 40000$ 、より好ましくは  $3000 \sim 30000$  の範囲にあることが望ましい。 $10^\circ$  での  $G'$  と  $50^\circ$  での  $G'$  の比  $1000 \sim 50000$  の範囲にある場合、プリプレグはタック・ドレープ性のバランスに優れるため、マンドレルへの巻き付き性が極めて良好なものとなる。 $10^\circ$  での  $G'$  と  $50^\circ$  での  $G'$  の比が  $20000$  を超える場合には、タックが弱いわりにドレープ性にも劣るプリプレグとなるため、マンドレルへの巻き付き性が極端に悪化するので好ましくない。また、 $10^\circ$  での  $G'$  と  $50^\circ$  での  $G'$  の比が  $1000$  に満たない場合には、タックが強いわりに形態保持性の悪いプリプレグとなるため、プリプレグ積層時の貼り直し作業が極めて困難となるので好ましくない。このように、詳細なメカニズムは不明であるが、 $10 \sim 50^\circ$  の温度範囲で比較的平坦領域を有することがタック・ドレープの両立に非常に有効であった。

#### 【0036】

さらに、本発明のマトリックス樹脂は、測定周波数  $0.5 \text{ Hz}$  における  $50^\circ$  での  $G'$  と  $80^\circ$  での  $G'$  の比が  $120 \sim 500$  の範囲にあることが好ましく、より好ましくは  $140 \sim 400$ 、さらに好ましくは  $160 \sim 400$  の範囲にあることが望ましい。 $50^\circ$  での  $G'$  と  $80^\circ$  での  $G'$  の比がこの範囲にある場合、プリプレグ化工程における含浸性が確保されやすい。 $50^\circ$  での  $G'$  と  $80^\circ$  での  $G'$  の比が  $500$  を超える場合には、樹脂がプリプレグ表面に残らないため十分なタックが得られず、成形時の炉落ちの問題も発生することがあるので好ましくない。また、 $50^\circ$  での  $G'$  と  $80^\circ$  での  $G'$  の比が  $120$  に満たない場合には、プリプレグの含浸性が不十分となり、成形加工性および成形体品位に悪影響をきたすことがあるので好ましくない。

#### 【0037】

本発明のマトリックス樹脂のガラス転移温度（以下、 $T_g$  という）は  $-5 \sim 7^\circ$  の範囲であり、好ましくは  $-4 \sim 6^\circ$ 、より好ましくは  $-3 \sim 5^\circ$  の範囲にあることが望ましい。マトリックス樹脂の  $T_g$  がこの範囲にある場合、適正なタック性が発現される。マトリックス樹脂の  $T_g$  が  $7^\circ$  を超える場合には、被着体への濡れ性が十分でなく、タックが不足するので好ましくない。また、マトリックス樹脂の  $T_g$  が  $-5^\circ$  に満たない場合には、プリプレグの形態保持性が低下するため、加工・成形作業に支障をきたすので好ましくない。

#### 【0038】

なお、プリプレグの  $T_g$  はマトリックス樹脂の  $T_g$  と同等の測定値となるため、プリプレグの  $T_g$  によりマトリックス樹脂の  $T_g$  を代用することができる。

#### 【0039】

本発明のプリプレグの成形は、例えば以下の要領で行われる。プリプレグを裁断して得たパターンを積層後、積層物に圧力を付与しながら、樹脂を加熱硬化させることにより、繊維強化複合材料が得られる。熱および圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、真空圧成形法、シートワインディング法、および内圧成形法などがあり、特にスポーツ用品に関しては、シートワインディング法あるいは内圧成形法が好ましく採用される。

#### 【0040】

シートワインディング法は、マンドレルにプリプレグを巻いて円筒状物を成形する方法であり、ゴルフシャフトや釣竿などの棒状体を作成する際に好適である。具体的には、マン

ドリルにプリプレグを巻き付け、プリプレグがマンドレルから剥離しないように固定したり、または、プリプレグに成形圧力を付与するために、プリプレグの外側にテープ状の熱可塑性樹脂フィルム（ラッピングテープ）を巻き付け、オーブンで樹脂を加熱硬化させた後に、芯金を抜き取って円筒状成形体を得る方法である。

#### 【0041】

内圧成形法は、熱可塑性樹脂よりなる内圧付与体の外側にプリプレグを巻き付けたプリフォームを金型内にセットし、内圧付与体に高圧空気を導入して加圧し、同時に金型を加熱することにより繊維強化複合材料を成形する方法である。この内圧成形法は、特殊形状のゴルフシャフトやバット、特にテニスやバドミントンなどのラケットのような複雑な形状を成形する際に好適に用いられる。

#### 【0042】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例中の評価方法は以下に示す通りである。

#### 【0043】

##### A．動的粘弾性

動的粘弾性の測定は、レオメトリックス社製のダイナミックアナライザー RDAII型を使用して行なった。10 の  $G'$  は、樹脂組成物より幅 12.7 mm、厚さ 2 mm の樹脂板を作製し、サンプル長 35 mm、測定周波数 0.5 Hz、昇温速度 1.5 / 分の条件下で評価した。50、80 における  $G'$  は、半径 25 mm の平行平板を用い、測定周波数 0.5 Hz、昇温速度 1.5 / 分の条件下で評価した。

#### 【0044】

##### B．ガラス転移温度 ( $T_g$ )

樹脂組成物、プリプレグそれぞれについて、DSCを用い、昇温速度 10 / 分の条件で測定した。

#### 【0045】

##### C．プリプレグのタック性

プリプレグ同士を圧着後、引き剥しを行ない、最大荷重をサンプル面積で割って引き剥がし強さ  $T$  (MPa) を求めた。測定装置として“インストロン”（登録商標）4201型万能材料試験機（インストロン・ジャパン（株）製）を使用して、以下の条件で測定した。

- ・環境 :  $23 \pm 2$ 、 $50 \pm 5\% RH$
- ・サンプル :  $50 \times 50$  mm
- ・負荷速度 : 1 mm / 分
- ・接着負荷 : 0.11 MPa
- ・負荷時間 :  $5 \pm 2$  sec
- ・剥離速度 : 10 mm / 分

タック性試験は、まず、プリプレグ表面から、離型紙および離型フィルムを引き剥がした直後のタックを測定し、さらに、離型紙および離型フィルムを引き剥がしてから測定環境下に1日放置した後のタックを測定した。

なお、タックの経変率については下記式により算出した。

タック経変率 (%) =  $100 \times (\text{初期タック } T_0 - \text{1日放置後のタック } T_1) / \text{初期タック } T_0$

##### D．プリプレグのドレープ性

本実施例におけるドレープ性評価は、プリプレグの曲げ弾性率測定により行なった。曲げ弾性率の測定法は、JIS K7074「繊維強化プラスチックの曲げ試験法」に準じて行った。測定装置として“インストロン”4201型万能材料試験機（インストロン・ジャパン（株）製）を使用して、以下の条件で測定した。

- ・環境 :  $23 \pm 2$ 、 $50 \pm 5\% RH$
- ・サンプル : 85 mm (繊維方向)  $\times$  15 mm
- ・負荷速度 : 5 mm / 分

10

20

30

40

50



- ・ 支点間距離：40 mm
- ・ 圧子径：4 mm

得られた0° 曲げ弾性率の逆数D (GPa<sup>-1</sup>) をドレープ性の指標として用いた。

#### 【0046】

ドレープ性試験は、プリプレグ表面から、離型紙および離型フィルムを引き剥がした直後のドレープ性を測定した。

#### 【0047】

E. プリプレグのマンドレルへの巻き付け性

プリプレグのマンドレルへの巻き付け性の評価は、以下のようにして行なった。温度23、湿度50%RHの雰囲気下で3日間放置したプリプレグを、直径10mm、長さ1000mmのSUS製円柱に、強化繊維引き揃え方向が、円柱長手方向に対して45°の角度になるよう巻き付けて、15分間放置後のプリプレグの巻き付き状況を観察した。プリプレグの巻き終わり部分の剥離最大高さに応じて以下のように分類し、その剥離長さをS、M、L毎にたしあわせる。さらに下記式にてマンドレルへの巻き付け指数を算出し、それを巻き付け性の指標とした。

S：最大剥離高さが2mm未満のもの

M：最大剥離高さが2mm以上、4mm未満のもの

L：最大剥離高さが4mm以上のもの

マンドレルへの巻き付け性指数 = S + 2M + 4L

F. プリプレグの含浸性

できあがったプリプレグの含浸性を目視および触感で5段階評価した(極めて良好：○、良好：△、若干未含浸部あり：□、未含浸部あり：×、含浸不良：××)。

#### 【0048】

なお、本実施例では、エポキシ樹脂として、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、“エピコート”828)、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、“エピコート”1001)、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、“エピコート”1004)、固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、“エピコート”1009)、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、“エピコート”807)、固体状ビスフェノールF型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、“エピコート”4004P)、トリグリシジル-m-アミノフェノール(住友化学工業(株)製、“スミ-エポキシ”ELM100)、グリセリンのトリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製、“デナコール”EX-314)を用いた。また、熱可塑性樹脂として、ポリビニルピロリドン(BASFジャパン(株)製、“ルビスコール”K-30；重量平均分子量4.5万)、ポリビニルピロリドン(BASFジャパン(株)製、“ルビスコール”K-90；重量平均分子量120万)、ポリビニルホルマール(チソ(株)製、“ビニレック”K；重量平均分子量2万)、ポリメチルメタクリレート(松本油脂製薬(株)製、“マツモトマイクロスフィア”M；重量平均分子量100万)を用いた。また、硬化剤としてジシアンジアミドを、さらに硬化助剤としてDCMUを用いた。

(実施例1～3)

(1) マトリックス樹脂組成物の調製

表1に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

(2) プリプレグの作製

上記樹脂組成物を、リバースロールコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。次に、一方向に配列させた引張弾性率294GPaの炭素繊維“トレカ”(登録商標)T800H-12K(東レ(株)製)の両側面に樹脂フィルムを重ね、加熱加圧(130℃, 0.4MPa)することによって、樹脂を含浸させ、プリプレグの目付が220g/m<sup>2</sup>、そして繊維重量含有率68%の一方向プリプレグを作製した。

#### 【0049】

これらのプリプレグの含浸性、タック・ドレープ、マンドレルへの巻き付き性はいずれも良好であった。また、タックの経時変化は少ないものであった。結果を表 1 に示す。

(実施例 4) 引張弾性率 392 GPa の炭素繊維 “トレカ” M40SC-12K (東レ(株)製) を使用し、プリプレグの目付が  $150 \text{ g/m}^2$ 、繊維重量含有率が 75% としたこと以外は実施例 3 と同様な方法で、プリプレグを作製した。

【0050】

このプリプレグは、ドレープ性に優れ、またマンドレルへの巻き付け性が極めて良好であった。

(実施例 5 ~ 7、比較例 7)

表 1 に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。さらに、実施例 4 と同様な方法でプリプレグを作製した。

10

【0051】

実施例のプリプレグの含浸性、タック・ドレープ、マンドレルへの巻き付き性はいずれも良好であった。また、タックの経時変化は少ないものであった。結果を表 1 に示す。

(比較例 1 ~ 3)

表 2 に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。さらに、実施例 1 ~ 3 と同様な方法でプリプレグを作製した。

【0052】

これらのプリプレグは実施例 1 ~ 3 に比べ、プリプレグ作製時の含浸性に劣るものであった。結果を表 2 に示す。

20

(比較例 4, 5)

(1) マトリックス樹脂組成物の調製

表 2 に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。さらに、実施例 1 ~ 3 と同様な方法でプリプレグを作製した。

【0053】

これらのプリプレグは実施例 1 ~ 3 に比べ、タック・ドレープ、およびマンドレルへの巻き付け性に劣るものであった。結果を表 2 に示す。

(比較例 6)

表 2 に記載の原料を、ニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。さらに、実施例 4 ~ 7、比較例 7 と同様な方法でプリプレグを作製した。

30

【0054】

これらのプリプレグは実施例 4 に比べ、タック・ドレープ、およびマンドレルへの巻き付け性に劣るものであった。結果を表 2 に示す。

【0055】

【表 1】

【表 1】

実施例、比較例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 7	実施例 5	実施例 6	実施例 7
樹脂組成	樹脂	イ・シ樹脂							
	構成要素 [A]	—	—	—	—	40	—	—	—
		60	60	60	60	—	40	—	60
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	20	20	—	—
	構成要素 [B]	40	40	40	40	40	40	—	—
		—	—	—	—	—	—	40	—
		—	—	—	—	—	—	—	40
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
重量部	熱可塑性樹脂	XAC4151							
	構成要素 [C]	8	—	—	—	—	—	8	8
		—	8	12	12	8	8	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
	硬化剤・硬化助剤	ジシジジアミド							
		4	4	4	4	4	4	4	4
		3	3	3	3	3	3	3	3
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
マトリックス樹脂特性	G' [Pa]	8.4x10 <sup>6</sup>	3.6x10 <sup>6</sup>	9.7x10 <sup>6</sup>	9.7x10 <sup>6</sup>	8.9x10 <sup>5</sup>	3.5x10 <sup>6</sup>	6.6x10 <sup>6</sup>	1.3x10 <sup>7</sup>
	(測定周波数:0.5Hz)	760	700	3000	3000	570	1860	590	820
		3.2	2.5	9.2	9.2	3.8	8.6	2.5	4.2
	G' 比	—	—	—	—	—	—	—	—
	(測定周波数:0.5Hz)	11000	5200	3200	3200	1500	1900	11000	16000
		236	278	326	326	149	216	236	196
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
フッ素樹脂特性	炭素繊維 “トカ”	T800H	T800H	T800H	M40SC	M40SC	M40SC	M40SC	M40SC
	繊維含有率 [重量%]	68	68	68	75	75	75	75	75
	フッ素樹脂目付 [g/m <sup>2</sup> ]	220	220	220	150	150	150	150	150
	含浸性 (5段階評価)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	タック性I [MPa]	0.12	0.13	0.22	0.15	0.07	0.12	0.07	0.09
		0.10	0.11	0.21	0.12	0.05	0.10	0.05	0.07
		83	85	95	80	71	83	71	78
	初期 (T <sub>0</sub> )	—	—	—	—	—	—	—	—
	1 日放置後 (T <sub>1</sub> )	—	—	—	—	—	—	—	—
	経変率 (T <sub>1</sub> /T <sub>0</sub> x 100)	0.035	0.047	0.030	0.068	0.11	0.089	0.042	0.028
マトリックスの巻き付け性指数	ドレープ性D [GPa]	17	24	7	4	38	4	13	35
	マトリックスの巻き付け性指数	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tg [°C, DSC]	0	-1	4	4	-10	-2	3	5
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—

【 0 0 5 6 】

【 表 2 】

【表2】

比較例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂組成部	エポキシ樹脂						
	構成要素 [A]	“エポコル” EX-314	—	—	—	—	—
		“スミエポキシ” ELM-100	—	—	—	—	—
		“エポコート” 807	6.0	6.0	6.0	2.0	—
	構成要素 [B]	“エポコート” 828	—	—	—	4.0	5.0
		“エポコート” 1001	—	—	—	3.0	5.0
		“エポコート” 1004	4.0	4.0	4.0	1.0	—
	“エポコート” 4004P	—	—	—	—	—	
	XAC4151	—	—	—	—	—	
	熱可塑性樹脂						
構成要素 [C]	“ルビスコル” K-30	—	—	—	—	—	
	“ビニレック” K	—	—	—	8	6	
	“ルビスコル” K-90	3	—	—	—	—	
硬化剤・硬化助剤							
	“マツモトマイクロソフ” M	—	6	3	—	—	
	ジシアジソジアミド	4	4	4	4	4	
	DCMU	3	3	3	3	3	
マトリクス樹脂特性							
G' [Pa・s] (測定周波数:0.5Hz)	G' (10℃)	2.2x10 <sup>7</sup>	3.6x10 <sup>7</sup>	2.1x10 <sup>5</sup>	3.4x10 <sup>7</sup>	6.9x10 <sup>7</sup>	6.9x10 <sup>7</sup>
	G' (50℃)	3500	28000	1100	620	780	780
	G' (80℃)	69	1330	92	2.7	4.3	4.3
G' 比 (測定周波数:0.5Hz)	G' (10℃) / G' (50℃)	6200	1300	1900	55000	89000	89000
	G' (50℃) / G' (80℃)	51	21	12	230	180	180
プリプレグ特性							
プリプレグ構成	炭素繊維 “トカ”	T800H	T800H	T800H	T800H	T800H	M40SC
	繊維含有率 [重量%]	68	68	68	68	68	75
	プリプレグ 目付 [g/m <sup>2</sup> ]	220	220	220	220	220	150
	含浸性 (5段階評価)	×	×	×	◎	◎	◎
タック性T [MPa]	初期 (T <sub>0</sub> )	0.13	0.25	0.11	0.05	0.04	0.03
	1日放置後 (T <sub>1</sub> )	0.11	0.23	0.08	0.03	0.02	0.01
	経変率 (T <sub>1</sub> /T <sub>0</sub> x 100)	85	92	73	60	50	33
ドレープ性D [GPa]		0.079	0.058	0.15	0.028	0.023	0.022
マトリクスへの巻き付け性指数		24	7	30	62	121	114
T <sub>g</sub> [℃、DSC]		2	4	1	8	9	9

10

20

【0057】

【発明の効果】

本発明によれば、樹脂組成物について各温度領域のレオロジーを最適化することにより、加工・成形時に樹脂の強化繊維への含浸性が優れ、また、できあがったプリプレグはタック、ドレープ、巻き付き性に優れるとともに経時変化も少ないため、作業環境・条件によらず、高品位・高性能な繊維強化複合材料を提供することができる。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 3 1 7 8 1 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 8 1 5 2 7 ( J P , A )

三菱化学ホームページ「製品案内：エポキシ樹脂」, [http://www.mcc-epoxy.jp/products/epoxy\\_jer.html](http://www.mcc-epoxy.jp/products/epoxy_jer.html) (2010年12月1日入手)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/04- 5/10

C08J 5/24

B29B 11/16

B29B 15/08- 15/14

B29C 70/00- 70/68

C08K 3/00- 13/08

C08L 1/00-101/14