(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5100001号
(P5100001)

(45)発行日　平成24年12月19日(2012.12.19)　(24)登録日　平成24年10月5日(2012.10.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 63/00	(2006.01)	C08L	63/00	A
C08L 51/04	(2006.01)	C08L	51/04	
C08K 5/17	(2006.01)	C08K	5/17	
C08J 5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CFC

請求項の数 1　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2005-355655 (P2005-355655)
(22)出願日　平成17年12月9日 (2005.12.9)
(65)公開番号　特開2007-161738 (P2007-161738A)
(43)公開日　平成19年6月28日 (2007.6.28)
審査請求日　平成20年12月8日 (2008.12.8)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(72)発明者　三輪　陽平
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　金子　学
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　脇田　常希
広島県大竹市御幸町２０番１号　三菱レイヨン株式会社大竹事業所内

審査官　久保　道弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の（Ａ２）、（Ｂ）および（Ｃ）を含有してなる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
（Ａ２）アルキル（メタ）アクリレート単量体と、
アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，４－ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンから選ばれるビニル重合性官能基を二個以上有するビニル重合性単量体と、
をゴム質重合体にグラフト重合した、平均粒子径が０．６～０．８μｍのグラフト共重合体
（Ｂ）エポキシ樹脂
（Ｃ）芳香族ポリアミン硬化剤
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、スポーツ用途、航空宇宙用途、一般産業用途に好適に使用することのできる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】

強化繊維とエポキシ樹脂組成物とからなる繊維強化複合材料は、スポーツ用途をはじめ、航空宇宙用途、一般産業用途に広く用いられている。近年、伸度１．５％以上の高伸度炭素繊維も開発されているが、これを、硬化物が高い伸度を発現するエポキシ樹脂組成物と組み合わせることにより高い破壊伸度を有する繊維強化複合材料の開発も期待される。

ところがエポキシ樹脂組成物は、一般にその硬化物が脆く、靭性が低いことが欠点であり、このようなエポキシ樹脂組成物を用いても高伸度炭素繊維の特性を十分に生かすことができない。

【０００３】

エポキシ樹脂組成物の硬化物の破壊伸度を向上させる方法として、

１）硬化物中の架橋密度を低下する、

２）熱可塑性樹脂を配合し、柔軟性を付与する方法が知られている。しかし、１）、２）の方法は、いずれも硬化物の耐熱性が低下する欠点があった。

【０００４】

そこで、エポキシ樹脂組成物の硬化物の伸度と耐熱性を両立させる試みとして、熱硬化性樹脂組成物中に不溶なアクリルゴム、ブタジエンゴム、シリコーンゴムなどのゴム質重合体を分散する方法が検討されている（例えば特許文献１）。

【０００５】

このようなゴム質重合体をエポキシ樹脂組成物中に分散させる手法においては、ゴム質重合体が均一な大きさを持ってエポキシ樹脂組成物中に分散していることが望まれるが、一般に高い耐熱性を示すエポキシ樹脂組成物は、求められる耐熱温度に近い比較的高い温度で硬化させる必要があるため、その際ゴム質重合体同士が相互に融着、凝集してしまい、エポキシ樹脂組成物の硬化物中に均一に分散した状態とすることが困難であった。

【特許文献１】特開平９－２２７６９３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、高度な耐熱性および靭性、特に高い破断伸度を有する硬化物を得ることのできる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の第１の要旨は、以下の（Ａ１）、（Ｂ）および（Ｃ）を含有してなる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物にある。

（Ａ１）アルキル（メタ）アクリレート単量体とエポキシ基と反応し得る官能基を有するビニル重合性単量体とをゴム質重合体にグラフト重合したグラフト共重合体

（Ｂ）エポキシ樹脂

（Ｃ）芳香族ポリアミン硬化剤

【０００８】

また、本発明の第２の要旨は、以下の（Ａ２）、（Ｂ）および（Ｃ）を含有してなる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物にある。

（Ａ２）アルキル（メタ）アクリレート単量体とビニル重合性官能基を二個以上有するビニル重合性単量体とをゴム質重合体にグラフト重合したグラフト共重合体

（Ｂ）エポキシ樹脂

（Ｃ）芳香族ポリアミン硬化剤

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、高度な耐熱性および靭性、特に高い破断伸度を有する硬化物を得ることのできる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

『ゴム質重合体』

（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）のグラフト共重合体のいずれにも含まれるゴム質重合体としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。好ましくはｎ－ブチルアクリレート、エチルアクリレートである。単量体には二個以上のビニル重合性官能基を持つ単量体が含まれてもよい。特に限定されないがアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，４－ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。好ましくはアリルメタクリレートである。

【００１２】

『Ａ１』

本発明では、Ａ１として、アルキル（メタ）アクリレート単量体とエポキシ基と反応し得る官能基を有するビニル重合性単量体とをゴム質重合体にグラフト重合したグラフト共重合体を用いる。

【００１３】

アルキル（メタ）アクリレート単量体としては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。好ましくはメチルメタクリレート、エチルアクリレートである。

【００１４】

エポキシ基と反応し得る官能基を持つビニル重合性単量体をグラフト重合されているので、本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化する際に、グラフト共重合体がエポキシ樹脂と反応しその中に固定されるので、グラフト共重合体同士が接触、融着しない。

【００１５】

エポキシ基と反応し得る官能基としては、エポキシ基、水酸基、アミド基、イミド基、アミン基、イミン基、カルボン酸基、無水カルボン酸基等が挙げられる。ビニル重合性単量体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。好ましくはグリシジルメタクリレートである。

エポキシ基と反応し得る官能基を持つビニル重合性単量体はグラフト共重合体１００質量部中に３０質量部以下であることが好ましく、より好ましくは１０質量部以下である。グリシジルメタクリレートを使用する場合は、３質量部以下であることが好ましい。

【００１６】

『Ａ２』

本発明では、Ａ２として、アルキル（メタ）アクリレート単量体とビニル重合性官能基を二個以上有するビニル重合性単量体とをゴム質重合体にグラフト重合したグラフト共重合体を用いる。

アルキル（メタ）アクリレート単量体は『Ａ１』で述べた通りである。

ビニル重合性官能基を二個以上有するビニル重合性単量体としては、シェル成分の架橋度を上げることによって、マトリックス樹脂を加熱硬化する際にシェルがガラス転移点以上に加熱された状態でゴム微粒子同士が接触しても融着せぬような目的で加えられる。これらの種類は特に限定されないが、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，４－ブチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。好ましくはアリルメタクリレートである。

【００１７】

『Ａ３』

本発明では、Ａ３として、アルキル（メタ）アクリレート単量体とビニル重合性官能基

を二個以上有するビニル重合性単量体とをゴム質重合体にグラフト重合したグラフト共重合体を用いる。

アルキル（メタ）アクリレート単量体とビニル重合性官能基を二個以上有するビニル重合性単量体とは上述と同様である。

【００１８】

『Ａ１～Ａ３の製造方法』

グラフト共重合体共重合体Ａ１～Ａ３を得る際の重合方法や重合条件は特に限定されないが、乳化重合、好ましくはソープフリー乳化重合などの公知の方法で製造されたものを用いることができる。

【００１９】

『Ａ１～Ａ３の平均粒子径』

グラフト共重合体Ａ１～Ａ３の平均粒子径は、いずれも０．１～１μｍとすることが好ましい。平均粒子径を０．１μｍ以上とすることで、耐衝撃性の改質効果を十分なものとすることができるとともに、本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸する際に起こるグラフト共重合体の再凝集を抑止することができ、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の粘度上昇を避けることができる。一方、平均粒径を１μｍ以下とすることで強化繊維に本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を含浸する際に強化繊維を構成する単繊維の間隙を通過することができるので、結果として繊維強化複合材料中にグラフト共重合体が均一に分布することとなる。グラフト共重合体Ａ１～Ａ３の平均粒子径は、より好ましくは０．６～０．８μｍである。

【００２０】

『Ａ１～Ａ３の平均粒子径の測定方法』

本発明では、グラフト共重合体Ａ１～Ａ３の平均粒子径は、ラテックスを蒸留水で希釈し、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製ＬＡ－９１０）を用いて測定した５０％体積平均粒子径である。

【００２１】

『エポキシ樹脂』

本発明で（Ｂ）として用いるエポキシ樹脂は、公知の各種のものが使用でき、その分子中にエポキシ基を少なくとも２個有するものであれば分子構造、分子量等に特に制限はない。例えばビスフェノール型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ジシクロペンタジエン型、ビフェニル型、オキサゾリドン環系などの各種エポキシ樹脂を単独または２種以上併用して用いることができる。

【００２２】

『芳香族ポリアミン』

本発明で（Ｃ）として用いる芳香族ポリアミンの具体例としては、ジアミノフェニルメタン、メタフェニルジアミン、ジアミノジフェニルスルフォン等が挙げられる。硬化物の耐熱性からジアミノフェニルスルフォンが好ましい。この芳香族ポリアミン硬化剤は他の硬化剤と併用してもよい。例えばフェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂等のフェノール系硬化剤、ジシアンジアミドやイミダゾール類、脂肪族あるいは芳香族ポリアミン等のアミン系硬化剤、有機酸及、無機酸及び酸無水物等の酸系硬化剤等が挙げられる。これらの使用量については特に制限されない。

【００２３】

『樹脂粘度』

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の粘度は、特に限定されないが、３０℃において１～１０００００ポイズの範囲にあることが好ましい。レジンインフュージョン成形では１～１０００ポイズが好ましく、更には１～５０ポイズが好ましい。プリプレグを用いる場合やレジンフィルムを用いる場合は１００００～１０００００ポイズが好ましく、更には５００００～５００００ポイズが好ましい。

【００２４】

『熱可塑性樹脂』

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物には、熱可塑性樹脂を添加することができる。これらの種類については特に限定されないがポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルフォン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテル、ポリオレフィン、液晶ポリマー、ポリアリレート、ポリスルフォン、ポリアクリロニトリルスチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリレート、ABS、AES、ASA、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。硬化物の耐熱性から好ましくはポリエーテルスルフォンである。

【００２５】

『添加剤』

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の様々な添加剤を併用することができる。例えば、種々の硬化促進剤、シリコーンオイル、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤、結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の粉体やガラス繊維、炭素繊維等の無機充填剤、塩素化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、シランカップリング剤等を使用することができる。

【００２６】

『調製方法』

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の調製方法は、特に限定されるものではなく公知の技術、例えばミキシングロールやニーダー等を使用することができる。

【００２７】

『強化繊維』

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物とともに繊維強化複合材料を構成する強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維など各種の無機繊維または有機繊維を用いることができるが、繊維強化複合材料の強度上、ガラス繊維及び／又は炭素繊維が好ましい。中でも比強度、比弾性率の優れた繊維強化複合材料が得られる炭素繊維を用いることがより好ましい。本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を繊維基材に含浸する方法は公知の方法が使用できる。

【００２８】

『成形方法』

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を利用した繊維強化複合材料は、公知の方法で成形することが可能である。オートクレーブ成形法、オーブン成形法、バキュームバック成形法、ハンドレイアップ成形法、レジントランスファーモールディング成形（ＲＴＭ）、バキュームアシストＲＴＭ等のレジンインフュージョン成形法、プレス成形法等が挙げられるがこれに限定されるものではない。好ましくはプリプレグを経由した成形法である。特に好ましくはオートクレーブ成形法、オーブン成形法、バキュームバック成形法である。

【実施例】

【００２９】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。実施例および比較例中の物質名の略称および評価方法は以下の通りである。

『物質名の略称』

「エポキシ樹脂」

ＹＨ４３４Ｌ（商品名）：東都化成株式会社製４官能型エポキシ樹脂

ＥＬＭ－１００（商品名）：住友化学株式会社製３官能型エポキシ樹脂

エピコート８２８（商品名）：ジャパンエポキシレジン株式会社製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

ＢＰＡ３２８（商品名）：株式会社日本触媒製アクリルゴム分散ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂

「芳香族ポリアミン硬化剤」
ＤＤＳ：ジアミノジフェニルスルフォン
「熱可塑性樹脂」
ＰＥＳ：ポリエーテルスルフォン
【００３０】
『硬化樹脂の破断伸度（ε）測定』
２ｍｍ厚の硬化樹脂板を６０ｍｍ×８ｍｍに切り分け、クロスヘッドスピード２ｍｍ／ｍｉｎ、サポートおよびノーズ圧子の曲率Ｒ＝３．２、試験片厚みとサポートスパンの比Ｌ／Ｄ＝１６にて３点曲げ試験を行った。試験片が破断した際のクロスヘッド変位をＤ、試験前の試験片厚みをｄ、サポートスパンをＬとして、下式により破断伸度εを算出した。
$\varepsilon = 6Dd / L^2$
【００３１】
『硬化樹脂の破壊靭性値（G_{IC}）測定』
ＡＳＴＭ　Ｄ５０４５（ＳＥＮＢ法）に準拠して３ｍｍ厚の硬化樹脂板を所定の大きさに切り分け、切込み部にはカッタ刃を当ててノッチを入れた試験片のモードＩ臨界エネルギー解放率G_{IC}を求めた。
【００３２】
『硬化樹脂のガラス転移温度（T_g）測定』
レオメータ（レオメトリック社製ＲＤＡ－７００）にて３０℃より５℃ずつ段階的に昇温し、各温度における損失正接Ｔａｎδを温度に対してプロットし、Ｔａｎδが最大となった温度を硬化樹脂のガラス転移温度T_gとした。
【００３３】
『グラフト共重合体の製造例』
（製造例１）グラフト共重合体（Ｍ－１）
５リットルのフラスコに、純水８８部、ブチルアクリレート５部、アリルメタクリレート０．１２５部を投入し、窒素雰囲気中、２５０rpmで攪拌しながら８０℃に昇温した。つぎに予め調製した過硫酸カリウム０．１０部、純水５．２部の溶液を一括投入し、６０分間保持し第一段目のソープフリー乳化重合を行った。次にブチルアクリレート６５部、アリルメタクリレート１．６２５部、ジ(２－エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム０．６部（花王（株）製、；商品名：ペレックスＯＴ－Ｐ）、純水３４．０部の混合液を１８０分かけて滴下、１時間保持し、第二段目の乳化重合を行いアクリル系ゴム重合ラテックス（ゴム質重合体Ｒ－１）を得た。
得られたＲ－１に、メチルメタクリレート２８．４部、エチルアクリレート０．６部、グリシジルメタクリレート１部、ジ(２－エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム０．４部、純水１５．６部の混合液を１００分かけて滴下、１時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度１８０℃にて乾燥し、ラテックス平均粒子径６００ｎｍの改質剤（Ｍ－１）を得た。
【００３４】
（製造例２）グラフト共重合体（Ｍ－２）
製造例１で得られたＲ－１に、メチルメタクリレート２８．４部、エチルアクリレート０．６部、アリルメタクリレート０．７５部、グリシジルメタクリレート１部、ジ(２－エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム０．４部、純水１５．６部の混合液を１００分かけて滴下、１時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度１８０℃にて乾燥し、ラテックス平均粒子径６１０ｎｍの改質剤（Ｍ－２）を得た。
【００３５】
（製造例３）グラフト共重合体（Ｍ－３）

製造例１で得られたＲ－１に、メチルメタクリレート２８．４部、エチルアクリレート０．６部、アリルメタクリレート０．７５部、ジ(２－エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム０．４部、純水１５．６部の混合液を１００分かけて滴下、１時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体ラテックスを得た。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度１８０℃にて乾燥し、ラテックス平均粒子径６００ｎｍの改質剤（Ｍ－３）を得た。

【００３６】

（製造例４）グラフト共重合体（Ｍ－４）

製造例１で得られたラテックスＲ－１に、メチルメタクリレート２９．４部、エチルアクリレート０．６部、ジ(２－エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム０．４部、純水１５．６部の混合液を１００分かけて滴下、１時間保持後乳化重合を終了し、グラフト共重合体ラテックスを得た。ラテックス平均粒子径は６００ｎｍであった。得られたグラフト共重合体ラテックスは噴霧乾燥機を用い、圧力ノズル式で微小液滴状に噴霧し、熱風入口温度１８０℃にて乾燥し、ラテックス平均粒子径６００ｎｍの改質剤（Ｍ－４）を得た。

【００３７】

【表１】

	Ｍ－１	Ｍ－２	Ｍ－３	Ｍ－４
アルキル（メタ）アクリレート単量体	○	○	○	○
エポキシ基と反応し得る官能基を有するビニル重合性単量体	○	○	×	×
ビニル重合性官能基を二個以上有するビニル重合性単量体	×	○	○	×

○：含有する。　　×：含有しない。

【００３８】

（実施例１）

表１に示す組成比にて、フラスコ内でＰＥＳをＹＨ４３４Ｌに１７０℃にて３時間かけて加熱溶解した。これにＥＬＭ－１００とエピコート８２８をフラスコ内でスリーワンモーター攪拌棒を使用して混合し、さらに上記のグラフト共重合体（Ｍ－１）を１０重量部加えて混合した。該混合物にＤＤＳを加え、均一に分散するまで混合してエポキシ樹脂組成物（ＮＲ－１）を得た。該エポキシ樹脂組成物を、２あるいは３ｍｍのスペーサーを挟み込んだガラス板間にキャストし、熱風乾燥機中１８０℃にて２時間保持して加熱硬化させて厚さ２あるいは３ｍｍの樹脂硬化物（ＣＲ－１）を得た。樹脂硬化物（ＣＲ－１）の色調は均質性を示し、ゴム成分が均一に分散していた。この樹脂硬化物（ＣＲ－１）の破壊靭性値G_{IC}、破断伸度ε、ガラス転移温度T_gはいずれも高い値を示した。測定結果を表２に示す。

【００３９】

（実施例２）

グラフト共重合体（Ｍ－１）に代えてグラフト共重合体（Ｍ－２）を用いた以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物（ＮＲ－２）および樹脂硬化物（ＣＲ－２）を得た。樹脂硬化物（ＣＲ－２）の色調は（ＣＲ－１）同様に均質性を示し、ゴム成分が均一に分散していた。これらの破壊靭性値G_{IC}、破断伸度ε、ガラス転移温度T_gはいずれも高い値を示した。測定結果を表２に示す。

【００４０】

（実施例３）

グラフト共重合体（Ｍ－１）に代えてグラフト共重合体（Ｍ－３）を用いた以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物（ＮＲ－３）および樹脂硬化物（ＣＲ－３）を得た。樹脂

硬化物（ＣＲ－３）の色調は（ＣＲ－１）同様に均質性を示し、ゴム成分が均一に分散していた。これらの破壊靭性値G_{IC}、破断伸度ε、ガラス転移温度T_gはいずれも高い値を示した。測定結果を表２に示す。

【００４１】

（比較例１）

グラフト共重合体（Ｍ－１）に代えてグラフト共重合体（Ｍ－４）を用いた以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物（ＮＲ－４）および樹脂硬化物（ＣＲ－４）を得た。この樹脂硬化物（ＣＲ－４）は、透明な相と不透明な白濁した相が相分離している様子が肉眼で観察され、ゴム成分が均一に分散されなかった。樹脂硬化物（ＣＲ－４）の破壊靭性値G_{IC}およびガラス転移温度T_gは高い値を示したものの、破断伸度εは低かった。結果を表２に示す。

【００４２】

（比較例２）

グラフト共重合体（Ｍ－１）を加えない以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物（ＮＲ－５）および樹脂硬化物（ＣＲ－５）を得た。樹脂硬化物（ＣＲ－５）は、ゴム成分を全く含まないため透明で均一な外観であった。樹脂硬化物（ＣＲ－５）の破断伸度εおよびガラス転移温度T_gは高い値を示したものの、破壊靭性値G_{IC}は低かった。結果を表２に示す。

【００４３】

（比較例３）

エピコート８２８に代えてＢＰＡ３２８を使用した以外は、比較例２と同様にして樹脂組成物（ＮＲ－６）および樹脂硬化物（ＣＲ－６）を得た。樹脂硬化物（ＣＲ－６）は、透明な相と不透明な白濁した相が分離している様子が肉眼で観察され、ゴム成分が均一に分散されなかった。樹脂硬化物（ＣＲ－６）のガラス転移温度T_gは高い値を示したものの、破断伸度εおよび破壊靭性値G_{IC}は実施例１～３に比較して劣る値であった。結果を表２に示す。

【００４４】

【表２】

		実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２	比較例３
樹脂組成	ＹＨ４３４Ｌ	40	40	40	40	40	40
	ＥＬＭ－１００	40	40	40	40	40	40
	エピコート８２８	20	20	20	20	20	
	ＢＰＡ３２８						20
	ＰＥＳ	10	10	10	10	10	10
	ＤＤＳ	50	50	50	50	50	50
	Ｍ－１	30					
	Ｍ－２		30				
	Ｍ－３			30			
	Ｍ－４				30		
外観		○	○	○	×	透明	×
３点曲げ試験	弾性率（ＧＰａ）	2.3	2.4	2.4	2.3	3.2	3.1
	強度（ＭＰａ）	103	106	111	99	171	166
	破断伸度（％）	12	14	10	6	10	8
破壊靭性	G_{Ic}（Ｊ／㎡）	486	413	381	439	131	279
耐熱性	T_g（℃）	216	216	215	215	215	215

※　外観　　○：均一に白濁　　×：透明な相と白濁した相が分離

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００５－２５５８２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２７７４７１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０４０２２５（WO，Ａ１）
特表２００６－５２４７１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１０３６５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｊ ５／００－５／２４