

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5564870号
(P5564870)

(45) 発行日 平成26年8月6日 (2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日 (2014.6.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 A

C O 8 L 53/00 (2006.01)

C O 8 L 53/00

C O 8 K 5/18 (2006.01)

C O 8 K 5/18

C O 8 J 5/24 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C F C

請求項の数 11 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2009-216684 (P2009-216684)
 (22) 出願日 平成21年9月18日 (2009.9.18)
 (65) 公開番号 特開2010-100834 (P2010-100834A)
 (43) 公開日 平成22年5月6日 (2010.5.6)
 審査請求日 平成24年3月5日 (2012.3.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-249840 (P2008-249840)
 (32) 優先日 平成20年9月29日 (2008.9.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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 水木 麻紀
 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
 (72) 発明者 富岡 伸之
 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
 (72) 発明者 今岡 孝之
 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 本田 史郎
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、ブリブレッグ、および繊維強化複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 [A] ~ [C] を含み、かつ、[A] エポキシ樹脂が、[A a]、および、[A b]
 を含むエポキシ樹脂組成物。

[A] エポキシ樹脂

[A a] オキサゾリドン環の骨格、またはナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂； [A]
 エポキシ樹脂 100 質量%のうち 30 ~ 80 質量%

[A b] 多官能アミン型エポキシ樹脂； [A] エポキシ樹脂 100 質量%のうち 20 ~
 70 質量%

[B] 芳香族アミン系硬化剤

[C] S - B - M、B - M および M - B - M からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のブ
 ロック共重合体

(ここで、ブロック M はポリメタクリル酸メチルのホモポリマーまたは、メタクリル酸メ
 チルを少なくとも 50 重量%含むコポリマーからなるブロックであり、ブロック B は 1,
 4 - ポリブタジエンまたはポリブチルアクリレート のいずれかのブロック であり、ブロッ
 ク S はスチレンがモノマーとして用いられたブロックである)。

【請求項2】

[B] の芳香族アミン系硬化剤がジアミノジフェニルスルフォンである、請求項1に記載
 のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

[A] エポキシ樹脂が、[A c] として、液状ビスフェノール型エポキシを、[A] エポキシ樹脂 100 質量%のうち10～40質量%（但し、[A a]、[A b]、[A c] の総質量が100質量%を超えることはない）を含む、請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

[A a] が、エポキシ当量が300～500の範囲にあり、オキサゾリドン環の骨格を有する2官能エポキシであり、かつ、[B] の活性水素量が、[A] エポキシ樹脂中のエポキシ基量の0.6～1.2倍である、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

[C] が、M - B - Mで表されるブロック共重合体であり、Mブロックがメタクリル酸メチルよりもS P 値の高いモノマーを共重合成分として含有する、請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させた相分離の大きさが10nm以上1000nm以下であるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物であって、曲げ弾性率が3.6GPa以上であり、かつガラス転移温度が180℃以上であるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項8】

請求項1～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。

【請求項9】

請求項8に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

【請求項10】

請求項1～5のいずれかに記載のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物と、強化繊維基材を含む繊維強化複合材料。

【請求項11】

請求項6または7に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化繊維基材を含む繊維強化複合材料。

【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、および一般産業用途に適した繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として用いられるエポキシ樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、炭素繊維やアラミド繊維などの強化繊維を用いた繊維強化複合材料は、その高い比強度・比弾性率を利用して、航空機や自動車の構造材料や、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣り竿などのスポーツ用途・一般産業用途などに利用されてきた。繊維強化複合材料の製造方法としては、強化繊維に未硬化のマトリックス樹脂が含浸されたシート状中間材料であるプリプレグを用い、それを複数枚積層した後、加熱硬化させる方法や、モールド中に配置した強化繊維に液状の樹脂を流し込んだ後、樹脂を加熱硬化させるレジン・トランスファー・モルディング法などが用いられている。

【0003】

これらの製造方法のうち、プリプレグを用いる方法は、強化繊維の配向を厳密に制御でき、また積層構成の設計自由度が高いことから、高性能な繊維強化複合材料を得やすい利点がある。このプリプレグに用いられるマトリックス樹脂としては、耐熱性や生産性の観点から、主に熱硬化性樹脂が用いられ、中でも樹脂と強化繊維との接着性や寸法安定性、

10

20

30

40

50

および得られる複合材料の強度や剛性といった力学特性の観点からエポキシ樹脂が好適に用いられる。

【 0 0 0 4 】

従来、エポキシ樹脂の靱性を向上させる方法としては、靱性に優れるゴム成分や熱可塑性樹脂を配合し、エポキシ樹脂と相分離構造を形成させる方法などが試されてきた。しかし、これらの方法では、弾性率あるいは耐熱性の低下や、増粘によるプロセス性の悪化、ボイド発生等の品位低下といった問題があった。

【 0 0 0 5 】

例えば、フェノキシ樹脂やポリエーテルスルホンを大量に配合し、これらを相分離させることで、靱性を大きく向上させる方法が提案されている（特許文献 1）。しかしながら、熱可塑性樹脂の配合は粘度上昇の影響が大きいために、プロセス性を悪くする傾向にあり、特に航空機 1 次構造材用プリプレグ向けエポキシ樹脂組成物として用いる場合、プロセス性に悪影響の無いように、熱可塑性樹脂の配合量は少なくせざるを得ず、エポキシ樹脂に十分な靱性を付与できない傾向があった。

【 0 0 0 6 】

これに対して、近年、ジブロックまたはトリブロックからなるブロック共重合体を使用して、ナノサイズの相分離構造を形成させることで、靱性や耐衝撃性を向上させる手法が見出されている。例えば、特許文献 2 ～ 4 のように、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - ブタジエン - メタクリル酸共重合体、またはブタジエン - メタクリル酸共重合体を、特定のエポキシ樹脂と組み合わせて用いることにより、靱性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、樹脂硬化物の耐熱性や弾性率が航空機用途としては不十分であった。

【 0 0 0 7 】

また、架橋密度の高いアミン型エポキシ樹脂の使用により、高弾性率、高耐熱性かつ高靱性であるエポキシ樹脂組成物を得る技術が提案されている（特許文献 5）。これらの技術は、ゴルフシャフト等、ねじり強度と耐衝撃性が同時に要求される用途で特に有効である。一方で、高い耐熱性を必要とする航空機用途への適用は困難であった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 3 1 4 7 5 3 号公報

【 特許文献 2 】 国際公開 2 0 0 6 / 0 7 7 1 5 3 号パンフレット

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 1 5 4 1 6 0 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 8 - 0 0 7 6 8 2 号公報

【 特許文献 5 】 国際公開 2 0 0 8 / 1 4 3 0 4 4 号パンフレット

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、靱性、耐熱性および弾性率に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することにある。さらには、かかるエポキシ樹脂組成物を用いることで、耐衝撃性、耐熱性および静的強度特性に優れた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 】

【 0 0 1 0 】

本発明はかかる課題を解決するために以下の構成を有する。すなわち、

(1) 下記 [A] ～ [C] を含み、かつ、[A] エポキシ樹脂が、[A a]、および、[A b] を含むエポキシ樹脂組成物。

[A] エポキシ樹脂

[A a] オキサゾリドン環の骨格、またはナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂； [A b] エポキシ樹脂 1 0 0 質量 % のうち 3 0 ～ 8 0 質量 %

10

20

30

40

50

[A b] 多官能アミン型エポキシ樹脂 ; [A] エポキシ樹脂 1 0 0 質量 % のうち 2 0 ~ 7 0 質量 %

[B] 芳香族アミン系硬化剤

[C] S - B - M、B - M および M - B - M からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のブロック共重合体

(ここで、ブロック M はポリメタクリル酸メチルのホモポリマーまたは、メタクリル酸メチルを少なくとも 5 0 重量 % 含むコポリマーからなるブロックであり、ブロック B は 1 , 4 - ポリブタジエン または ポリブチルアクリレート のいずれかのブロックであり、ブロック S はスチレンがモノマーとして用いられたブロックである) 。

【 0 0 1 1 】

10

(2) [B] の芳香族アミン系硬化剤がジアミノジフェニルスルフォンである、前記 (1) に記載のエポキシ樹脂組成物。

【 0 0 1 2 】

(3) [A] エポキシ樹脂が、[A c] として、液状ビスフェノール型エポキシを、[A] エポキシ樹脂 1 0 0 質量 % のうち 1 0 ~ 4 0 質量 % (但し、[A a]、[A b]、[A c] の総質量が 1 0 0 質量 % を超えることはない) を含む、前記 (1) または (2) に記載のエポキシ樹脂組成物。

【 0 0 1 4 】

(4) [A a] が、エポキシ当量が 3 0 0 ~ 5 0 0 の範囲にあり、オキサゾリドン環の骨格を有する 2 官能エポキシであり、かつ、[B] の活性水素量が、[A] エポキシ樹脂中のエポキシ基量の 0 . 6 ~ 1 . 2 倍である、前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

20

【 0 0 1 5 】

(5) [C] が、M - B - M で表されるブロック共重合体であり、M ブロックがメタクリル酸メチルよりも S P 値の高いモノマーを共重合成分として含有する前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

(6) 前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させた相分離の大きさが 1 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下である、エポキシ樹脂硬化物。

【 0 0 1 6 】

(7) 前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物であって、曲げ弾性率が 3 . 6 G P a 以上であり、かつガラス転移温度が 1 8 0 以上であるエポキシ樹脂硬化物。

30

【 0 0 1 7 】

(8) 前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。

【 0 0 1 8 】

(9) 前記 (8) に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

【 0 0 1 9 】

(1 0) 前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物と強化繊維基材を含む繊維強化複合材料。

40

(1 1) 前記 (6) または (7) に記載のエポキシ樹脂硬化物と、強化繊維基材を含む繊維強化複合材料。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、靱性、耐熱性および弾性率に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を得ることができる。さらに、エポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維を組み合わせることにより、耐衝撃性、耐熱性および静的強度特性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

50

本発明者らは、前記課題について鋭意検討した結果、特定の組み合わせからなるエポキシ樹脂と、メタクリル酸メチルを含む特定のブロック共重合体とを組み合わせることにより、靱性を保持し、かつ耐熱性に優れた樹脂組成物が特異的に得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の発明者らは、後述する〔A a〕および〔A b〕の特定の組み合わせからなるエポキシ樹脂と〔C〕とを組み合わせることにより、高い靱性、高い耐熱性および高い弾性率を有する樹脂組成物が得られることを見出した。詳細なメカニズムについては、まだ明確ではないが、〔A a〕および〔A b〕の特定の配合比に由来する〔A〕成分の極性と〔C〕成分の極性との差、あるいは〔A a〕および〔A b〕の特定の配合比に由来する〔A〕成分のSP値と〔C〕成分のSP値との差の影響により、微細な相分離構造を形成できたためと推定される。

10

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、〔A〕エポキシ樹脂中に、〔A a〕に示す特定構造を有するエポキシを〔A〕100質量%のうち30～80質量%含むことが必要である。〔A〕100質量%のうち30～60質量%含むことが好ましい。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物において〔A a〕として用いられる特定構造を有するエポキシ樹脂は、オキサゾリドン環の骨格、またはナフタレン骨格を有する1種以上のエポキシ樹脂である。

【0025】

ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂としては、“エピクロン（登録商標）”HP4032、HP4032D、HP4700、HP4770（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、NC-7000、NC-7300（以上、日本化薬（株）製）、ESN-175、ESN-360（以上、東都化成（株）製）などが挙げられる。

20

【0030】

また、オキサゾリドン環の骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、AER4152、XAC4151（以上、旭化成エポキシ（株）製）などが挙げられる。なお、オキサゾリドン環の骨格を有するエポキシ樹脂は、例えば特開2003-119253等に記載された方法、すなわちエポキシ樹脂とイソシアネート化合物を、触媒の存在下反応させることによって得ることもできる。原料となる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、ノボラック型エポキシ樹脂、その他グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂等が挙げられる。またイソシアネート化合物としては、芳香族あるいは脂肪族のジイソシアネート化合物、ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。ここでポリイソシアネート化合物とは、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物である。高い耐熱性を発現するためには芳香族ジイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネートが好ましい。芳香族ジイソシアネート化合物の市販品としては特に限定されないが、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート（以上、東京化成工業（株）製）などが挙げられる。芳香族ポリイソシアネート化合物の市販品としては、“ミリオネート（登録商標）”MR-100、MR-200、MR-300、MR-400（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）などが挙げられる。オキサゾリドン環の骨格を有するエポキシ樹脂の製造に使用される触媒としては、エポキシ基とイソシアネート基からオキサゾリドン環の骨格を生成する触媒であれば特に限定されないが、テトラメチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩等が好適に用いられる。

30

40

【0031】

本発明は、オキサゾリドン環の骨格、またはナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂を少なくとも1種以上含むことにより、樹脂硬化物の耐熱性を維持しつつ、架橋密度を低下させ、靱性を向上させることが可能となる。ただし、その含有割合が30質量%に満たない場合、樹脂硬化物の耐熱性の向上が低くなり、また〔C〕のブロック重合体が粗大相分離するため、繊維強化複合材料の耐衝撃性が低くなる。また、含有割合が80質量%を超える場合、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、プリプレグを製造する場合の生産性

50

、および、プリプレグを成形する場合の成形性が悪くなる場合がある。

【 0 0 3 2 】

本発明では、得られる樹脂硬化物の靱性が極めて優れるという点や、弾性率と靱性のバランスが良好である点を考慮し、オキサゾリドン環の骨格、またはナフタレン骨格を含むエポキシ樹脂が用いられる。

【 0 0 3 3 】

また、本発明における [A a] の平均エポキシ当量は特に限定はされないが、平均エポキシ当量が 3 0 0 ~ 5 0 0 の範囲である場合、エポキシ樹脂の架橋密度が低下して、靱性および耐衝撃性に優れた樹脂組成物が得られるので好ましい。

【 0 0 3 4 】

かかる平均エポキシ当量は、公知の滴定試験により求めることができるが、エポキシ当量が既知である複数のエポキシ樹脂を併用する場合、以下とおり概算可能である。例として 3 品種を併用する場合を考える。例えば、エポキシ当量が $E_x (g / eq)$ のエポキシ樹脂 X を W_x 質量%、エポキシ当量が $E_y (g / eq)$ のエポキシ樹脂 Y を W_y 質量%、エポキシ当量が $E_z (g / eq)$ のエポキシ樹脂 Z を W_z 質量% 配合する場合、その平均エポキシ当量は以下の計算式で求められる。

平均エポキシ当量 = $(W_x + W_y + W_z) / (W_x / E_x + W_y / E_y + W_z / E_z)$ 。

【 0 0 3 5 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、[A] エポキシ樹脂中に、[A b] 多官能アミン型エポキシ樹脂の含有割合は、[A] 1 0 0 質量%のうち 2 0 ~ 7 0 質量%が好ましく、2 5 ~ 5 0 質量%がより好ましい。[A b] 多官能アミン型エポキシ樹脂とは、少なくとも 2 つのグリシジル基が結合したアミノ基を分子内に少なくとも 1 以上有するエポキシ樹脂をいう。かかる構造を有することにより、硬化物とした場合に架橋密度の高い架橋構造となるので、高耐熱かつ高弾性率な特性が得られる。これに [C] ブロック共重合体を組み合わせることで、硬化物の耐熱性や靱性を維持しつつ弾性率を向上できる。[A b] の含有割合が 2 0 質量%に満たない場合、硬化物の弾性率が低くなり、繊維強化複合材料の静的強度特性が低下する。7 0 質量%を超える場合、塑性変形能力が低くなり、また [C] ブロック共重合が粗大相分離するため、繊維強化複合材料の耐衝撃性が低下する。

【 0 0 3 6 】

かかる多官能アミン型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、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルキシリレンジアミンや、これらのハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、アリール置換体、アリーロキシ置換体、水添品などを使用することができる。中でも、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとトリグリシジルアミノフェノール、ジグリシジルアニリンおよびジグリシジルトルイジンは、弾性率と塑性変形能力、両者のバランス向上に加え、高い靱性を与えることから、好ましく用いられる。

【 0 0 3 7 】

前記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)” E L M 4 3 4 (住友化学工業 (株) 製)、Y H 4 3 4 L (東都化成 (株) 製)、 “j E R (登録商標)” 6 0 4 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)、 “アラルダイド (登録商標)” M Y 7 2 0、M Y 7 2 1 (ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ社製) 等を使用することができる。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)” E L M 1 0 0、E L M 1 2 0 (住友化学工業 (株) 製)、 “アラルダイド (登録商標)” M Y 0 5 0 0、M Y 0 5 1 0、M Y 0 6 0 0 (ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ社製)、 “j E R (登録商標)” 6 3 0 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等を使用することができる。ジグリシジルアニリンの市販品としては、G A N (日本化薬 (株) 製) 等を使用することができる。ジグリシジルトルイジンの市販品としては、G O T (日本化薬 (株) 製) 等を使用することができる。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品の市販品

10

20

30

40

50

としては、“TETRAD（登録商標）”-X、“TETRAD（登録商標）”-C（三菱ガス化学（株）製）等を使用することができる。

【0038】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、[Ac]液状ビスフェノール型エポキシ樹脂を、[A]のうち（すなわち、[Aa]、[Ab]、[Ac]の総質量が100質量%を超えない範囲で）10～40質量%含むことにより、硬化物の靱性やエポキシ樹脂組成物の取り扱い性に優れる。より好ましくは、[A]のうち15～35質量%、さらに好ましくは20～30質量%含むことである。10質量%に満たない場合、[C]のブロック共重合が粗大相分離し、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不足する場合がある。含有割合が40質量%を超える場合、繊維強化複合材料の耐熱性が不足する場合がある。

10

【0039】

液状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型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、“jER（登録商標）”825、826、827、828（以上ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エポトート（登録商標）”YD-128（東都化成（株）製）、“エピクロン（登録商標）”840、850（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、“スミエポキシ（登録商標）”ELA128（住友化学（株）製）、DER331（ダウケミカル社製）等、使用することができる。また、ビスフェノールF型としては、“jER（登録商標）”806、807（以上ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン（登録商標）”830（以上、大日本インキ化学工業（株）製）等を使用することができる。

20

【0040】

また、本発明の効果を失わない範囲において、[A]として、他のエポキシ樹脂成分を含んでも構わない。

【0041】

これらは1種類だけでなく、複数種組み合わせて添加しても良い。具体的には、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、レゾルシノール型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、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などが挙げられる。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、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン（登録商標）”N-740、N-770、N-775（以上、大日本インキ化学工業（株）製）などが挙げられる。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、大日本インキ化学工業（株）製）、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

30

【0042】

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）等が挙げられる。

【0043】

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”742（ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ社製）、EPPN-501H、EPPN-502H（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

40

【0044】

テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂としては“jER（登録商標）”1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）等が挙げられる。

【0045】

本発明における[B]芳香族アミン系硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために必要な成分である。

【0046】

50

かかる芳香族アミン系硬化剤は、エポキシ基と反応し得る活性基を有する芳香族アミン系化合物であればこれを用いることができる。エポキシ樹脂硬化剤としては、好ましくは、アミノ基を有する化合物が適している。より具体的には、例えば、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルフォンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類、芳香族カルボン酸ヒドラジドなどが挙げられる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、単独で使用しても併用してもよい。中でも、耐熱性や力学特性に優れることから、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォンおよびそれらの組み合わせが特に好ましく用いられる。

【0047】

[B]としてジアミノジフェニルスルフォンを用いる場合、その配合量は、耐熱性や力学特性の観点から、活性水素量を[A]エポキシ樹脂中のエポキシ基量の0.6~1.2倍とすることが好ましく、0.9~1.1倍とすればより好ましい。0.6倍に満たない場合、硬化物の架橋密度が十分でないため、弾性率、耐熱性が不足し、繊維強化複合材料の静的強度特性が不足する。1.2倍を超える場合、硬化物の架橋密度が高くなり、組成変形能力が小さくなり、繊維複合材料の耐衝撃性に劣る場合がある。

【0048】

本発明における[C]のS-B-M、B-M、およびM-B-Mからなる群から選ばれる少なくとも1種のブロック共重合体(以下略して、ブロック共重合体と記すこともある)は、エポキシ樹脂組成物の優れた耐熱性を維持しつつ、靱性や耐衝撃性を向上させるために必須の成分である。

【0049】

ここで、前記のS、B、および、Mで表される各ブロックは共有結合によって連結されるか、一方のブロックに一つの共有結合形成を介して結合され、他方のブロックに他の共有結合形成を介して結合された中間分子によって連結されている。

【0050】

ブロックMはポリメタクリル酸メチルのホモポリマーまたはメタクリル酸メチルを少なくとも50重量%含むコポリマーからなるブロックである。

【0051】

ブロックBはブロックMに非相溶で、そのガラス転移温度 T_g (以降、 T_g とのみ記載することもある)が20以下のブロックである。

【0052】

ブロックBのガラス転移温度 T_g は、エポキシ樹脂組成物、およびブロック共重合体単体のいずれを用いた場合でも、RSAII(レオメトリックス社製)を用いてDMA法により測定できる。すなわち、 $1 \times 2.5 \times 3.4$ mmの板状のサンプルを、-60~250の温度で1 Hzの牽引周期を加えてDMA法により測定し、 $\tan \delta$ 値をガラス転移温度 T_g とする。ここで、サンプルの作製は次のようにして行う。エポキシ樹脂組成物を用いた場合は、未硬化の樹脂組成物を真空中で脱泡した後、1 mm厚の“テフロン(登録商標)”製スパーサーにより厚み1 mmになるように設定したモールド中で130の温度で2時間硬化させることでボイドのない板状硬化物が得られる。ブロック共重合体単体を用いた場合は、2軸押し出し機を用いることで同様にボイドのない板が得られる。これらの板をダイヤモンドカッターにより上記サイズに切り出して評価することができる。

【0053】

ブロックSはブロックBおよびMに非相溶であり、そのガラス転移温度 T_g は、ブロックBよりも高いものである。

【0054】

また、ブロック共重合体が、S-B-Mの場合は、S、BおよびMのいずれかのブロックが、ブロック共重合体が、B-MまたはM-B-Mの場合は、BおよびMのいずれかのブロックが、エポキシ樹脂と相溶することは、靱性の向上の観点から好ましい。

【0055】

かかる[C]ブロック共重合体の配合量は、力学特性やコンポジット作製プロセスへの

10

20

30

40

50

適合性の観点から、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂 100 質量部に対して 1 ~ 10 質量部であることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 7 質量部、さらに好ましくは、3 ~ 6 質量部の範囲である。配合量が 1 質量部に満たない場合、硬化物の靱性および塑性変形能力が低下し、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が低くなる。配合量が 10 質量部を超える場合、硬化物の弾性率が顕著に低下し、繊維強化複合材料の静的強度特性が低くなる上、成形温度での樹脂流れが不足し、得られる繊維強化複合材料がボイドを含む傾向になる。

【0056】

前記ブロック M に、メタクリル酸メチル以外のモノマーを共重合成分として導入することは、エポキシ樹脂との相溶性および硬化物の各種特性制御の観点から好適に実施される。かかるモノマー共重合成分は、特に限定されるものではなく、適宜選択可能であるが、通常は、SP 値の高いエポキシ樹脂への相溶性を得るために、メチルメタクリル酸メチルよりも SP 値の高いモノマー、特に水溶性のモノマーが好適に使用される。中でも、アクリルアミド誘導体が好適に使用でき、特にジメチルアクリルアミドが好適に使用できる。また反応性のモノマーも適用可能である。

10

【0057】

ここで、SP 値とは、一般に知られている溶解性パラメータのことであり、溶解性および相溶性の指標となる。蒸発熱等の物性から SP 値を算出する方法と、分子構造から SP 値を推算する方法がある。ここでは、Polym. Eng. Sci., 14 (2), 147 - 154 (1974) に記載された、Fedors の方法に基づき、分子構造から算出した SP 値を用いるものとし、その単位は、 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を用いることとする。

20

【0058】

また反応性モノマーとは、エポキシ分子のオキシラン基または硬化剤の官能基と反応可能な官能基を有するモノマーを意味する。例えば、オキシラン基、アミン基またはカルボキシル基等の反応性官能基を有するモノマーをあげることが出来るが、これらに限定されるものではない。反応性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸(本明細書において、メタクリル酸とアクリル酸を総称して「(メタ)アクリル酸」と略記する)、または、加水分解により(メタ)アクリル酸を得ることが可能なモノマーを用いることもできる。反応性のモノマーを用いることで、エポキシ樹脂との相溶性やエポキシ-ブロック共重合体界面での接着が良くなるため好ましく用いられる。

30

【0059】

ブロック M を構成できる他のモノマーの例としては、メタクリル酸グリシジルまたは tert - ブチルメタクリレートが挙げられるが、ブロック M は少なくとも 60 % がシンジオタクティック PMMA (ポリメタクリル酸メチル) から成るのが好ましい。

【0060】

ブロック B のガラス転移温度 T_g は、20 以下、好ましくは 0 以下、より好ましくは - 40 以下である。かかるガラス転移温度 T_g は、靱性の観点では低ければ低いほど好ましいが、- 100 を下回ると繊維強化複合材料とした際に切削面が荒れるなどの加工性に問題が生じる場合がある。

40

【0061】

ブロック B は、エラストマーブロックであることが好ましく、かかるエラストマーブロックを合成するのに用いられるモノマーはブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエンおよび 2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエンから選択されるジエンが好ましい。

【0062】

特にポリブタジエン、ポリイソプレンおよびこれらのランダム共重合体または部分的または完全に水素化されたポリジエン類の中から選択するのが靱性の観点から好ましい。ポリブタジエンの中では 1, 2 - ポリブタジエン (T_g : 約 0) なども挙げられるが、ガラス転移温度 T_g が最も低い例えば 1, 4 - ポリブタジエン (T_g : 約 - 90) を使用

50

するのがより好ましい。ガラス転移温度 T_g がより低いブロック B を用いることは耐衝撃性や靱性の観点から有利だからである。ブロック B は水素化されていてもよい。この水素化は通常の方法に従って実行される。

【0063】

ブロック B を構成するモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレートもまた好ましい。具体例としては、アクリル酸エチル（- 24）、ブチルアクリレート（- 54）、2 - エチルヘキシルアクリレート（- 85）、ヒドロキシエチルアクリレート（- 15）および 2 - エチルヘキシルメタアクリレート（- 10）を挙げることができる。ここで、各アクリレートの名称の後のカッコ中に示した数値は、それぞれのアクリレートを用いた場合に得られるブロック B の T_g である。これらの中では、ブチルアクリレートを
10
用いるのが好ましい。これらのアクリレートモノマーは、メタクリル酸メチルを少なくとも 50 重量% 含むブロック M のアクリレートとは非相溶である。中でもブロック B としては主として 1, 4 - ポリブタジエンもしくは、ポリブチルアクリレートおよびポリ（2 - エチルヘキシルアクリレート）から選ばれたブロックから成ることが好ましく、本発明では、1, 4 - ポリブタジエンまたはポリブチルアクリレートをブロック B とする。

【0064】

〔C〕ブロック共重合体としてトリブロック共重合体 S - B - M を用いる場合、ブロック S は、ブロック B および M に非相溶で、そのガラス転移温度 T_g は、ブロック B よりも高い。ブロック S の T_g または融点は 23 以上であることが好ましく、50 以上であることがより好ましい。ブロック S の例として芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、
20
- メチルスチレンまたはビニールトルエンから得られるもの、アルキル鎖が 1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル酸および / またはメタクリル酸のアルキルエステルから得られるものを挙げることができる。アルキル鎖が 1 ~ 18 の炭素原子を有するアルキル酸および / またはメタクリル酸のアルキルエステルから得られるものは、メタクリル酸メチルを少なくとも 50 重量% 含むブロック M とは互いに非相溶であり、本発明では、スチレンがモノマーとして用いられたブロックをブロック S とする。

【0065】

〔C〕ブロック共重合体としてトリブロック共重合体 M - B - M を用いる場合、トリブロック共重合体 M - B - M の二つのブロック M は互いに同一でも異なってもよい。また、同じモノマーによるもので分子量が異なるものにもすることもできる。
30

【0066】

〔C〕ブロック共重合体としてトリブロック共重合体 M - B - M とジブロック共重合体 B - M を併用する場合には、このトリブロック共重合体 M - B - M のブロック M はジブロック共重合体 B - M の M ブロックと同一でも、異なってもよく、また、M - B - M トリブロックのブロック B はジブロック共重合体 B - M と同一でも異なってもよい。

【0067】

〔C〕ブロック共重合体としてトリブロック共重合体 S - B - M とジブロック共重合体 B - M および / またはトリブロック共重合体 M - B - M を併用する場合には、このトリブロック共重合体 S - B - M のブロック M と、トリブロック共重合体 M - B - M の各ブロック M と、ジブロック共重合体 B - M のブロック M とは互いに同一でも異なってもよく、
40
トリブロック共重合体 S - B - M と、トリブロック共重合体 M - B - M と、ジブロック共重合体 B - M との各ブロック B は互いに同一でも異なってもよい。

【0068】

〔C〕ブロック共重合体は、アニオン重合によって製造でき、例えば欧州特許第 524, 054 号公報や欧州特許第 749, 987 号公報に記載の方法で製造できる。

【0069】

トリブロック共重合体 S - B - M の具体例としては、スチレン - ブタジエン - メタクリル酸メチルからなる共重合体として、アルケマ社製の Nanostrength 123、Nanostrength 250、Nanostrength 012、Nanostrength E20、Nanostrength E40 が挙げられる。トリブロッ
50

ク共重合体 M - B - M の具体例としては、メタクリル酸メチル - ブチルアクリレート - メタクリル酸メチルからなる共重合体として、アルケマ社製の Nanostrength M22 や、前記アルケマ社製の Nanostrength M22 をベースに SP 値の高いモノマーを共重合した Nanostrength M22N が挙げられる。中でも、SP 値の高いモノマーを共重合した Nanostrength M22N は、微細な相分離構造を形成し、高い靱性を与えることから、好ましく用いられる。

【0070】

また、エポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を失わない範囲において、[A] ~ [C] 以外の成分を含んでも構わない。例えば、粘弾性を制御し、プリプレグのタックやドレープ特性を改良したり、繊維強化複合材料の耐衝撃性などの力学特性を改良するため、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂や、ゴム粒子および熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子や、無機粒子等を配合することができる。

10

【0071】

エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂として、アルコール性水酸基、アミド結合、スルホン基などの水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂を配合すると、樹脂と強化繊維との接着性改善効果が期待できるため好ましい。具体的には、アルコール性水酸基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリビニルホルマールやポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂を挙げることができる。アミド結合を有する熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルピロリドンなどを挙げることができる。スルホン基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリスルホンを挙げることができる。ポリアミド、ポリイミドおよびポリスルホンは主鎖にエーテル結合、カルボニル基などの官能基を有してもよい。ポリアミドは、アミド基の窒素原子に置換基を有してもよい。エポキシ樹脂に可溶で、水素結合性官能基を有する熱可塑性樹脂の市販品は、ポリビニルアセタール樹脂として、デンカブチラールおよび“デンカホルマール（登録商標）”（電気化学工業株式会社製）、“ビニレック（登録商標）”（チッソ（株）製）を、フェノキシ樹脂として、“UCAR（登録商標）”PKHP（ユニオンカーバイド社製）を、ポリアミド樹脂として“マクロメルト（登録商標）”（ヘンケル白水株式会社製）、“アミラン（登録商標）”CM4000（東レ株式会社製）を、ポリイミドとして“ウルテム（登録商標）”（ジェネラル・エレクトリック社製）、“Matrimid（登録商標）”5218（チバ社製）を、ポリスルホンとして“Vitrex（登録商標）”（三井化学株式会社製）、“UDE L（登録商標）”（ユニオンカーバイド社製）を、ポリビニルピロリドンとして、“ルビスコール（登録商標）”（ビーエーエスエフジャパン（株）製）を挙げることができる。

20

30

【0072】

また、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂として、上記の他にもアクリル系樹脂が、エポキシ樹脂との相溶性が高く、粘弾性制御のために好適に用いられる。アクリル樹脂の市販品として、“ダイヤナール（登録商標）”BRシリーズ（三菱レイヨン（株）製）、“マツモトマイクロスフェア（登録商標）”M, M100, M500（松本油脂製薬（株）製）などを挙げることができる。

【0073】

ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、および架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が、取り扱い性等の観点から好ましく用いられる。

40

【0074】

架橋ゴム粒子の市販品としては、カルボキシル変性のブタジエン - アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるFX501P（日本合成ゴム工業社製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（東都化成（株）製）等を使用することができる。

【0075】

コアシェルゴム粒子の市販品としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合物からなる“パラロイド（登録商標）”EXL-2655（呉羽化学工業

50

(株)製)、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなる“スタフィロイド(登録商標)”AC-3355、TR-2122(武田薬品工業(株)製)、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合体からなる“PARALOID(登録商標)”EXL-2611、EXL-3387(Rohm&Haas社製)、“カネエース(登録商標)”MXシリーズ(カネカ(株)製)等を使用することができる。

【0076】

熱可塑性樹脂粒子としては、ポリアミド粒子やポリイミド粒子が好ましく用いられる。ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500(東レ(株)製)、“オルガソール(登録商標)”(アルケマ社製)等を使用することができる。

【0077】

ゴム粒子および熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子の配合量は、得られる樹脂硬化物の弾性率と靱性を両立させる点から、[A]100質量部に対して、0.1~30質量部が好ましく、1~15質量部がさらに好ましい。

【0078】

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製には、ニーダー、プラネタリーミキサー、3本ロールおよび2軸押出機などが好ましく用いられる。[A]エポキシ樹脂に[C]ブロック共重合体を加え、混練後、攪拌しながら組成物の温度を130~180の任意の温度まで上昇させた後、その温度で攪拌しながら[C]ブロック共重合体をエポキシ樹脂に溶解させる。[C]ブロック共重合体をエポキシ樹脂に溶解させた透明な粘調液を得た後、攪拌しながら好ましくは120以下、より好ましくは100以下の温度まで下げて、[B]の芳香族アミン系硬化剤ならびに硬化触媒を添加し、混練する方法は、[C]ブロック共重合体の粗大な分離が発生しにくく、また樹脂組成物の保存安定性にも優れるため好ましく用いられる。

【0079】

本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグのマトリックス樹脂として用いる場合、タックやドレープなどのプロセス性の観点から、80における粘度が0.1~200Pa・sであることが好ましく、より好ましくは0.5~100Pa・s、さらに好ましくは1~50Pa・sの範囲である。80における粘度が0.1Pa・sに満たない場合、プリプレグの形状保持性が低くなり、割れが発生する場合があります。また成形時の樹脂フローが多く発生し、繊維含有量にばらつきを生じたりする場合があります。80における粘度が200Pa・sを超える場合、樹脂組成物のフィルム化行程でかすれを生じたり、強化繊維への含浸行程で未含浸部分が発生する場合があります。

【0080】

また、特に、航空機1次構造材用プリプレグに用いる場合、本発明のエポキシ樹脂組成物の最低粘度は0.05~20Pa・sであることが好ましく、より好ましくは0.1~10Pa・sの範囲である。最低粘度が0.05Pa・sに満たない場合、プリプレグの形状保持性が低くなり、割れが発生する場合があります。また成形時の樹脂フローが多く発生し、強化繊維含有量にばらつきを生じたりする場合があります。最低粘度が20Pa・sを超える場合、エポキシ樹脂組成物のフィルム化工程でかすれを生じたり、強化繊維への含浸工程で未含浸部分が発生する場合があります。

【0081】

ここでいう粘度とは、動的粘弾性測定装置(レオメーターRDA2:レオメトリックス社製)を用い、直径40mmの平行プレートを用い、昇温速度2/minで単純昇温し、周波数0.5Hz、Gap1mmで測定を行った複素粘弾性率^{*}のことを指している。

【0082】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化過程で[C]ブロック共重合体が相分離し、微細な相分離構造が形成される。正確には、相分離構造は、[C]ブロック共重合体中の複数のブロックのうち、エポキシ樹脂に対して相溶性の低いブロックが、硬化中に相分離してできるものである。本発明のエポキシ樹脂組成物は、1802時間で硬化させたと

10

20

30

40

50

き、大きさが10～1000nmの範囲にある相分離構造を形成することが好ましい。

【0083】

ここで、相分離の構造周期は、次のように定義するものとする。なお、相分離構造には、両相連続構造と海島構造が有るのでそれぞれについて定義する。

【0084】

海島構造の場合、相分離構造の大きさは島相の径で定義される。島相が楕円形の場合は、長径をとり、不定形の場合は外接する円の直径を用いる。また、二層以上の円または楕円になっている場合には、最外層の円の直径または楕円の長径を用いるものとする。所定の領域内に存在する全ての島相の長径を測定し、これらの数平均値を相分離構造の大きさとする。かかる所定の領域とは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定するものとする。相分離構造の大きさが10nmオーダー（10nm以上100nm未満）と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域（サンプル上200nm四方の領域）3箇所を選出する。同様に、相分離構造の大きさが100nmオーダー（100nm以上1000nm未満）と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域（サンプル上2μm四方の領域）3箇所を選出する。相分離構造の大きさが1μmオーダー（1μm以上10μm未満）と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに4mm四方の領域（サンプル上20μm四方の領域）3箇所を選出する。もし、測定した相分離構造の大きさが予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定し、これを採用する。なお、写真上での測定時には、0.1mm以上の相を島相として測定するものとする。

【0085】

また相分離構造が両相連続構造となる場合、相分離構造の大きさは構造周期で定義される。ここで構造周期は次のように定義される。すなわち顕微鏡写真の上に所定の長さの直線を引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を測定し、これらの数平均値を構造周期とする。かかる所定の長さとは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定するものとする。構造周期が10nmオーダー（10nm以上100nm未満）と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ（サンプル上1000nmの長さ）3本を選出する。同様に、構造周期が100nmオーダー（100nm以上1000nm未満）と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ（サンプル上10μmの長さ）3本を選出する。構造周期が1μmオーダー（1μm以上10μm未満）と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ（サンプル上100μmの長さ）3本を選出する。もし、測定した構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する長さを再度測定し、これを採用する。なお、写真上での測定時には、0.1mm以上の相を構造周期として測定するものとする。

【0086】

顕微鏡写真は、樹脂硬化物の断面を走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により撮影することができる。必要に応じて、オスミウムなどで染色しても良い。染色は、通常の方法で行われる。

【0087】

相分離構造の大きさは、10～500nmの範囲にあることがより好ましく、さらに好ましくは10～200nm、とりわけ好ましくは10～100nmの範囲にあることが望ましい。かかる相分離構造の大きさが10nmに満たない場合、硬化物は、ほぼ均一であるとみなすことができ、[C]ブロック共重合体の分散による靱性向上効果が現れない。また、相分離構造の大きさが1000nmを超える粗大な相分離であると、硬化物の塑性変形能力や靱性が不足し、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不足する場合がある。

【0088】

本発明のエポキシ樹脂組成物を、特に航空機1次構造材用プリプレグに用いる場合、180～2時間で硬化させた硬化物の曲げ弾性率が3.6GPa以上であり、かつガラス転

10

20

30

40

50

移温度が180以上であることが好ましい。曲げ弾性率とガラス転移温度を高い数値で両立させることによって、湿熱環境下での高い有孔板圧縮強度が得られる。

【0089】

ここでいう曲げ弾性率とは、厚さ2mmの樹脂硬化物を、幅10mm、長さ60mmの試験片とし、スパン間32mmの3点曲げを測定し、JIS K7171-1994に従って求めた値である。また、ここでいうガラス転移温度とは、DSCを用いて、30~350温度範囲を昇温速度10/分にて、測定を行い、ガラス転移領域の midpoint をガラス転移温度 T_g として求めた値である。

【0090】

本発明において用いられる強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維等が挙げられる。これらの強化繊維を2種以上混合して用いても構わない。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るために、炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが好ましい。

【0091】

用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、耐衝撃性に優れ、高い剛性および機械強度を有する複合材料を得られることから、JIS R7601に記載の方法によるストランド引張試験における引張弾性率が200GPa以上、引張強度4.4GPa以上、引張伸度1.7%以上の高強度高伸度炭素繊維が最も適している。

【0092】

強化繊維の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐、10mm未満の長さにチョップした短繊維などが用いられる。ここでいう、長繊維とは実質的に10mm以上連続な単繊維もしくは繊維束のことを指す。また、短繊維とは10mm未満の長さに切断された単繊維もしくは繊維束である。また、特に、比強度と比弾性率が高いことを要求される用途には、強化繊維が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱いの容易なクロス（織物）状の配列も本発明には適している。

【0093】

本発明のプリプレグは、マトリックス樹脂として用いられる前記のエポキシ樹脂組成物を、強化繊維に含浸させることにより得られる。エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させる方法としては、ウェット法や、ホットメルト法（ドライ法）等を用いることができる。

【0094】

ウェット法は、エポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトンやメタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、強化繊維をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法である。ホットメルト法（ドライ法）は、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、または一旦エポキシ樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングしたフィルムを作成しておき、次いで強化繊維の両側または片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより、強化繊維にエポキシ樹脂組成物を含浸させる方法である。ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため、本発明においては好ましい態様である。

【0095】

得られたプリプレグを積層後、積層物に圧力を付与しながらマトリックス樹脂を加熱硬化させる方法等により、本発明の繊維強化複合材料が作製される。

【0096】

ここで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、バグging成形法、ラッピングテープ法および内圧成形法等が採用される。

【0097】

オートクレーブ成形法は、所定の形状のツール版にプリプレグを積層して、バグgingフィルムで覆い、積層物内を脱気しながら加圧、加熱硬化させる方法であり、繊維配向が

10

20

30

40

50

精密に制御でき、またボイドの発生が少ないため、力学特性に優れ、また高品位な成形体
 が得られる。

【 0 0 9 8 】

本発明の繊維強化複合材料は、プリプレグを介さず、エポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後、加熱硬化せしめる方法、例えば、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、プルトルージョン法、レジン・インジェクション・モールドイング法、およびレジン・トランスファー・モールドイング法等の成形法によっても作製できる。これらの方法では、エポキシ樹脂からなる主剤とエポキシ樹脂硬化剤との2液を使用直前に混合してエポキシ樹脂組成物を調製することが好ましい。

【 0 0 9 9 】

本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いた繊維強化複合材料は、スポーツ用途、航空機用途および一般産業用途に好適に用いられる。より具体的には、航空宇宙用途では、主翼、尾翼およびフロアビーム等の航空機一次構造材用途、フラップ、エルロン、カウル、フェアリングおよび内装材等の二次構造材用途、ロケットモーターケースおよび人工衛星構造材用途等に好適に用いられる。このような航空宇宙用途の中でも、耐衝撃性が必要で、かつ、高度飛行中において低温にさらされるため、低温における引張強度が必要な航空機一次構造材用途、特に胴体スキンや主翼スキンにおいて、本発明による繊維強化複合材料が特に好適に用いられる。また、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニス、バトミントンおよびスカッシュ等のラケット用途、ホッケー等のスティック用途、およびスキーポール用途等に好適に用いられる。さらに一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブシャフト、板バネ、風車ブレード、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、補強筋、および補修補強材料等の土木・建築材料用途等に好適に用いられる。

【 実施例 】

【 0 1 0 0 】

以下、実施例により、本発明のエポキシ樹脂組成物についてさらに詳細に説明する。各実施例の樹脂組成物を得るために、下記の樹脂原料を用いた。なお、表1～3中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」を意味し、[B]エポキシ樹脂硬化剤については、用いられるエポキシ樹脂の平均エポキシ基量に対する、[B]エポキシ樹脂硬化剤の活性水素量の割合(e q .)を意味する。なお、実施例20～23は本発明の参考実施例である。

【 0 1 0 1 】

[A a] エポキシ樹脂

- ・オキサゾリドン環の骨格を有するエポキシ樹脂(X A C 4 1 5 1 (旭化成エポキシ(株)製))
- ・オキサゾリドン環の骨格を有するエポキシ樹脂(A E R 4 1 5 2 (旭化成エポキシ(株)製))
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂(“エピクロン(登録商標)” H P 4 0 3 2 D、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂(“エピクロン(登録商標)” H P 4 7 0 0、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂(“エピクロン(登録商標)” H P 4 7 7 0、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・ナフタレン型エポキシ樹脂(N C 7 3 0 0 (日本化薬(株)製))

[A b] 多官能アミン型エポキシ樹脂

- ・テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(“スミエポキシ(登録商標)” E L M 4 3 4、住友化学工業(株)製)
- ・トリグリシジルアミノフェノール、(“アラルダイド(登録商標)” M Y 0 5 0 0 (ハンツマン・アドバンズド・マテリアルズ社製))
- ・トリグルシジルアミノフェノール、(“スミエポキシ(登録商標)” E L M 1 2 0、住

10

20

30

40

50

友化学工業（株）製）

- ・ジグリシジルトルイジン（ジグリシジルトルイジン（GOT）、日本化薬（株）製）。

【0102】

前記の[A a] および [A b] 以外の [A c] エポキシ樹脂

- ・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、（“エポトート” Y D 1 2 8（東都化成（株）製））
- ・ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（“エピクロン（登録商標）” 8 3 0、（大日本インキ化学工業（株）製））
- ・ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（“j E R（登録商標）” 8 2 8（ジャパンエポキシレジン（株）製））。

10

【0103】

その他エポキシ樹脂

- ・ノボラック型エポキシ樹脂、（“j E R（登録商標）” 1 5 2（ジャパンエポキシレジン（株）製））
- ・トリフェニルメタン型エポキシ樹脂（E P P N - 5 0 1 H（日本化薬（株）製））
- ・ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（“エポトート” Y D F 2 0 0 1（東都化成（株）製））
- ・ビスフェノール F 型エポキシ樹脂（“j E R（登録商標）” 4 0 0 4 P（ジャパンエポキシレジン（株）製））
- ・ビフェニル型エポキシ樹脂（“j E R（登録商標）” Y X 4 0 0 0 H（ジャパンエポキシレジン（株）製））

20

・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（“エピクロン（登録商標）” H P 7 2 0 0（大日本インキ化学工業（株）製））

・フルオレン型エポキシ樹脂（“オンコート（登録商標）” E X - 1 0 1 0、（長瀬産業（株）製））。

【0104】

[B] エポキシ樹脂硬化剤

- ・4, 4' - D D S（4, 4' - ジアミノジフェニルスルフォン、硬化剤、（住友化学工業（株）製））
- ・3, 3' - D D S（3, 3' - ジアミノジフェニルスルフォン、硬化剤、（和歌山精化（株）製））
- ・ジシアンジアミド（D I C Y 7、（ジャパンエポキシレジン（株）製））
- ・D C M U（3 - （3, 4 - ジクロロフェニル） - 1, 1 - ジメチルウレア、硬化促進剤、（保土ヶ谷化学工業（株）製））。

30

【0105】

[C] ブロック共重合体

- ・Sを構成するモノマーがスチレン（T g：90）、Bが1, 4 - ポリブタジエン（T g：- 90）、Mを構成するモノマーがメタクリル酸メチル（T g：130）からなる S - B - M の共重合体 “ナノストレングス（N a n o s t r e n g t h）”（登録商標）E 2 0、E 4 0 F（以上、アルケマ（株）製）
- ・Bがポリブチルアクリレート（T g：- 54）、Mを構成するモノマーがメタクリル酸メチル（T g：130）からなる M - B - M のブロック共重合体 “ナノストレングス（N a n o s t r e n g t h）”（登録商標）M 2 2
- ・Bがポリブチルアクリレート（T g：- 54）、Mを構成するモノマーがメタクリル酸メチル（T g：130）からなり、Mブロックがメタクリル酸メチルよりも S P 値の高いモノマーを共重合成分として含有する M - B - M のブロック共重合体 “ナノストレングス（N a n o s t r e n g t h）”（登録商標）M 2 2 N（アルケマ（株）製）。

40

【0106】

イソシアネート化合物

- ・ジイソシアネート化合物（トルエンジイソシアネート、東京化成工業（株）製）

50

・ポリイソシアネート化合物（“ミリオネート（登録商標）”MR-100、日本ポリウレタン工業（株）製）。

【0107】

その他成分

・ポリビニルアセタール樹脂（“ビニレック（登録商標）”K、チッソ（株）製）。

【0108】

樹脂組成物の調製、樹脂硬化物の曲げ弾性率、曲げたわみ量、耐熱性、破壊靱性、ブリプレグの作製、0°引張強度、衝撃後圧縮強度および有孔板圧縮強度の測定は、次のような条件で行った。特に断りのない限り、温度23℃、相対湿度50%の環境で測定を行った。また、結果は表1～3にまとめて示した。

10

【0109】

（1）エポキシ樹脂組成物の調製

ニーダー中に、硬化剤および硬化促進剤以外の成分を所定量加え、混練しつつ、160℃まで昇温し、160℃、1時間混練することで、透明な粘調液を得た。混練しつつ80℃まで降温させた後、硬化剤および硬化促進剤を所定量添加え、さらに混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。各実施例、比較例の成分配合比は、表1～3に示す通りである。

【0110】

（2）樹脂硬化物の曲げ弾性率および曲げたわみ量

（1）で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中に注入し、180℃の温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの樹脂硬化物を得た。次に、得られた樹脂硬化物の板から、幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、スパン間32mmの3点曲げを測定し、JIS K7171-1994に従い、曲げ弾性率および曲げたわみ量を求めた。

20

【0111】

（3）樹脂硬化物の耐熱性

上記（2）で作製した樹脂硬化物の板から、樹脂硬化物を7mg取り出し、TAインストルメンツ社製DSC2910（型番）を用いて、30～350℃の温度範囲を昇温速度10℃/分にて、測定を行い、ガラス転移領域の中点をガラス転移温度T_gとし、耐熱性を評価した。

30

【0112】

（4）樹脂硬化物の靱性（K_{IC}）の測定

未硬化のエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、6mm厚のテフロン（登録商標）製スペーサーにより厚み6mmになるように設定したモールド中で特に断らない限り、180℃の温度で2時間硬化させ、厚さ6mmの樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物を12.7×150mmのサイズにカットし、試験片を得た。インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、ASTM D5045（1999）に従って試験片の加工および実験をおこなった。試験片への初期の予亀裂の導入は、液体窒素温度まで冷やした剃刀の刃を試験片にあてハンマーで剃刀に衝撃を加えることで行った。ここでいう、樹脂硬化物の靱性とは、変形モード1（開口型）の臨界応力強度のことを指している。

40

【0113】

（5）相分離構造の大きさの測定

上記（4）で得られた樹脂硬化物を染色後、薄切片化し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて下記の条件で透過電子像を取得した。染色剤は、ホルホルジーに十分なコントラストが付くよう、OsO₄とRuO₄を樹脂組成に応じて使い分けた。

・装置：H-7100透過型電子顕微鏡（日立（株）製）

・加速電圧：100kV

・倍率：10,000倍。

【0114】

これにより、[A]リッチ相と[C]リッチ相の構造周期を観察した。[A]と[C]

50

の種類や比率により、硬化物の相分離構造は、両相連続構造や海島構造を形成するのでそれぞれについて以下のように測定した。

【0115】

両相連続構造の場合、顕微鏡写真の上に所定の長さの直線を引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を測定し、測定した全ての距離の数平均値から得られる構造周期を相分離構造の大きさとした。所定の長さとは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定した。構造周期が $0.01\mu\text{m}$ オーダー（ $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ（サンプル上 $1\mu\text{m}$ の長さ）3本を選出した。同様に、構造周期が $0.1\mu\text{m}$ オーダー（ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ（サンプル上 $10\mu\text{m}$ の長さ）3本を選出した。構造周期が $1\mu\text{m}$ オーダー（ $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ（サンプル上 $100\mu\text{m}$ の長さ）3本を選出した。もし、測定した構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する長さを再度測定し、これを採用した。

10

【0116】

海島構造の場合、所定の領域内に存在する全ての島相の長径を測定し、これらの数平均値を島相の径を相分離構造の大きさとした。ここで所定の領域とは、得られた像から島相の径が 100nm 未満と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mm四方の領域（サンプル上 $1\mu\text{m}$ 四方の領域）3箇所を選出した。同様に、島相の径が $0.1\mu\text{m}$ オーダー（ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mm四方の領域（サンプル上 $10\mu\text{m}$ 四方の領域）3箇所を選出した。島相の径が $1\mu\text{m}$ オーダー（ $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mm四方の領域（サンプル上 $100\mu\text{m}$ 四方の領域）3箇所を選出した。もし、測定した島相の径が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて対応する領域を再度測定し、これを採用した。

20

【0117】

（6）プリプレグの作製

上記（1）で作製したエポキシ樹脂組成物を、ナイフ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、シート状に一方向に配列させた東レ（株）製、炭素繊維“トレカ”（登録商標）T800G-24K-31E（繊維数24000本、引張強度5.9GPa、引張弾性率290GPa、引張伸度2.0%）に、樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧により樹脂を炭素繊維に含浸させた。炭素繊維の目付が $190\text{g}/\text{m}^2$ 、マトリックス樹脂の重量分率が35.5%の一方向プリプレグが得られた。

30

【0118】

（7）繊維強化複合材料の作成と衝撃後圧縮強度

上記（6）により作製した一方向プリプレグを、（+45°/0°/-45°/90°）3s構成で、擬似等方的に24プライ積層し、オートクレーブにて、180の温度で2時間、0.59MPaの圧力下、昇温速度1.5/分で成型して積層体を作製した。この積層体から、縦150mm×横100mmのサンプルを切り出し、JIS K 7089-1996に従い、サンプルの中心部に6.7J/mmの落錘衝撃を与え、衝撃後圧縮強度を求めた。結果を表1～3に示す。

40

【0119】

（8）繊維強化複合材料の作成と湿熱環境下での有孔板圧縮強度

上記（6）により作製した一方向プリプレグを、（+45°/0°/-45°/90°）2s構成で、擬似等方的に16プライ積層し、オートクレーブにて、180の温度で2時間、0.59MPaの圧力下、昇温速度1.5/分で成型して積層体を作製した。この積層体から、縦305mm×横25.4mmのサンプルを切り出し、中央部に直径6

50

、35mmの孔を穿孔して有孔板に加工した。この有孔板を72℃の温度の温水中に2週間浸漬し、SACMA SRM 3R-94に従い、82℃の温度の雰囲気下で圧縮強度を求めた。

【0120】

(参考例1)

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エピクロン830)100質量部にテトラブチルアンモニウムブロミド0.05質量部を加え、攪拌しながら175℃にした。次にトルエンジイソシアネート20質量部を3時間かけて投入し、さらに175℃で4時間攪拌し、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のイソシアネート変性品を得た。

【0121】

また、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(jER152)とトルエンジイソシアネートを原料に用いて、同様にしてノボラック型エポキシ樹脂のイソシアネート変性品を得た。

【0122】

また、ポリイソシアネート化合物としてMR-100を原料に用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてYD128を用いて、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のポリイソシアネート変性品を得た。

【0123】

(実施例1)

表1に示す通り、[Aa]としてXAC4151を用い、[Ab]として、MY0500を用い、[B]硬化剤として4,4-DDSを用い、[C]として(Nanostrength)™(登録商標)E20を用いた場合、やや粗大な相分離構造周期を有したが、コンポジットの力学特性は良好であった。

【0124】

(実施例2)

[C]として(Nanostrength)™(登録商標)M22を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。やや粗大な相分離構造周期を有したが、コンポジットの力学特性は良好であった。

【0125】

(実施例3)

[C]として(Nanostrength)™(登録商標)M22Nを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。相分離構造の大きさが微細となった結果、樹脂曲げ撓み量と樹脂靱性が向上し、コンポジット特性も向上した。

【0126】

(実施例4)

[C]の配合量を1.5質量部に減量した以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂靱性がやや低下した結果、コンポジット特性の衝撃後圧縮強度が低下したが問題ないレベルであった。

【0127】

(実施例5)

[C]の配合量を8質量部に増量したこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂弾性率が低下した結果、コンポジット特性の有孔板圧縮強度が低下したが問題ないレベルであった。

【0128】

(実施例6)

[Aa]としてAER4152を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0129】

(実施例7)

[Ab]としてELM434を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂

10

20

30

40

50

組成物を調整した。相分離構造の大きさが微細となり、樹脂物性、コンポジット特性ともに良好であった。

【0130】

(実施例8)

[Aa]の配合量を30質量%に減量し、これに伴い[Ab]、[Ac]の配合量を若干変更したこと以外は、実施例7と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂物性、コンポジット特性はともに良好であった。

【0131】

(実施例9)

[Ab]の配合量を20質量%に減量し、これに伴い[Ac]の配合量を若干変更したこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂曲げ弾性率がやや低下したが、コンポジット特性は問題ないレベルであった。

10

【0132】

(実施例10)

[Aa]の配合量を30質量%に減量し、これに伴い[Ab]の配合量を若干変更したこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。やや粗大な相分離構造を有したが、樹脂曲げ弾性率が向上し、コンポジット特性も問題ないレベルであった。

【0133】

(実施例11)

[Aa]の配合量を30質量%に減量し、これに伴い[Ac]の配合量を若干変更したこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂物性、コンポジット特性ともに問題ないレベルであった。

20

【0134】

(実施例12)

[Aa]の配合量を70質量%に増量し、これに伴い[Ab][Ac]の配合量を若干変更したこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂曲げ弾性率がやや低下したが、樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに問題ないレベルであった。

【0135】

(実施例13)

[B]として3,3'-DDSを用いたこと以外は、実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。耐熱性は低下したが、樹脂弾性率と樹脂靱性が飛躍的に向上し、コンポジットの力学特性も良好であった。

30

【0136】

(実施例14)

[B]として3,3'-DDSを用いたこと以外は、実施例8と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。耐熱性は低下したが、樹脂弾性率と樹脂靱性が飛躍的に向上し、コンポジットの力学特性も良好であった。

【0137】

(実施例15)

[Aa]として、参考例1で製造したノボラック型エポキシ樹脂のイソシアネート変性品を用いたこと以外は実施例13同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。耐熱性が向上し、コンポジットの力学特性も良好であった。

40

【0138】

(実施例16)

[Aa]として、参考例1で製造したビスフェノールF型エポキシ樹脂のイソシアネート変性品、HP4032Dを用い、[Ab]としてELM120を用いてエポキシ樹脂組成物を調製した。相分離構造の大きさがやや粗大になったが、樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0139】

50

(実施例 17)

[Aa]としてHP4700を、[Ac]としてエピクロン830を用いてエポキシ樹脂組成物を調製した。耐熱性が向上し、樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0140】

(実施例 18)

[Aa]としてHP4770を用い、その他エポキシ樹脂としてjER152を用いてエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0141】

10

(実施例 19)

[Aa]としてNC7300を用いたこと以外は実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0142】

(実施例 20)

[Aa]としてYX4000H、その他エポキシ成分としてjER152を用いてエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0143】

(実施例 21)

[Aa]としてHP7200を用い、その他エポキシ樹脂成分としてEPPN-501Hを用いてエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

20

【0144】

(実施例 22)

[Aa]としてEX-1010を用いたこと以外は実施例3と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂物性、コンポジットの力学特性ともに良好であった。

【0145】

(実施例 23)

[Aa]としてHP7200を用い、[Ab]としてELM434およびGOTを用いてエポキシ樹脂組成物を調整した。耐熱性がやや低下したが、樹脂曲げ弾性率が向上し、コンポジット特性も良好であった。

30

【0146】

(実施例 24)

[Aa]として、参考例1で製造したビスフェノールA型エポキシ樹脂のポリイソシアネート変性品を用いたこと以外は実施例13と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。耐熱性が向上し、コンポジットの力学特性も良好であった。

【0147】

【表 1】

表 1

エポキシ樹脂組成物		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
[Aa]	XAC4151	50	50	50	50	50		50					70
	AER4152						50						
	ノボラック型イソシアネート変性品												
	ビスフェノールF型イソシアネート変性品												
	HP4032D												
	HP4700												
	HP4770												
	NC7300												
	YX4000H												
	HP7200												
[Ab]	EX-1010												
	MY0500	30	30	30	30	30	30			20	50	30	20
	ELM120												
	ELM434							30	40				
[B]	4,4'-DDS	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.
	3,3'-DDS												
[C]	E20	4											
	M22		4										
	M22N			4	1.5	8	4	4	4	4	4	4	4
[Ac]	YD128	20	20	20	20	20	20	20	30	30	20	40	10
	Epo830												
その他のエポキシ樹脂													
樹脂特性	JEK152	195	197	198	198	187	195	205	199	191	218	205	203
	ガラス転移温度(°C)												
	曲げ弾性率(GPa)	3.8	3.8	3.8	4.0	3.6	3.9	3.8	3.8	3.6	4.0	3.8	3.6
	曲げ強み(MPa)	10	10	12	9	14	13	11	10	9	11	13	13
	樹脂粘性(K1c)	1.1	1.1	1.4	1.1	1.5	1.3	1.4	1.2	1.3	1	1.3	1.4
	相分離構造(nm)												
コンポジット特性	衝撃後圧縮強度(MPa)	800	550	50	30	70	40	25	110	40	520	20	60
	有孔圧縮強度(MPa)	348	341	367	352	373	365	369	355	358	354	368	360
	有孔圧縮強度(MPa)	303	298	305	309	287	302	301	300	295	307	301	290

【表 2】

表2

エポキシ樹脂組成物		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
[Aa]	XAC4151	50	30										
	AER4152												
	/ホ'ラ'ク型イソシアネート変性品			50									
	ビスフェノールF型イソシアネート変性品				50								
	HP4032D				20								
	HP4700					50							
	HP4770						40						
	NC7300							50					
	YX4000H								50				
	HP7200									50		30	
[Ab]	EX-1010										50		
	ビスA型ホ'ラ'クイソシアネート変性品												50
	MY0500	30		30			30	30	30	30	30	40	30
	ELM120				30	30							
[B]	ELM434		40										
	GOT											30	
	4,4'-DDS				1eq.	1eq.		1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	0.9eq	1eq
[C]	3,3'-DDS	1eq.	1eq.	1eq.			1eq.						
	E20												
	M22												
[Ac]	M22N	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	YD128	20	30	20			20	20		20	20		20
	Epc830					20							
その他のエポキシ樹脂	JE152						10		20				
	EPPN-501H									10			
樹脂特性	ガラス転移温度(°C)	182	180	195	196	230	190	216	208	212	220	180	190
	曲げ弾性率(GPa)	4.3	4.4	4.3	3.9	3.9	4.4	4.0	3.6	3.7	3.8	4.2	4.2
	曲げ撓み(mm)	13	11	8	9	8	7	8	7	9	9	7	7
	樹脂粘性(K1c)	1.8	1.7	1.5	1.3	1.1	1.4	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.3
	相分離構造(nm)	40	60	50	180	95	85	55	50	20	30	100	40
コンポジット特性	衝撃後圧縮強度(MPa)	378	375	364	358	345	370	345	337	350	353	347	360
	有孔板圧縮強度(MPa)	329	330	325	303	304	328	308	291	295	301	315	320

(比較例 1)

X A C 4 1 5 1 の配合量を 9 0 質量 % に増量し、これに伴い M Y 0 5 0 0 の配合量を若干変更したこと以外は、実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂粘度が高すぎ、樹脂板を成型することが困難であった。

【 0 1 5 0 】

(比較例 2)

X A C 4 1 5 1 の配合量を 2 0 質量 % に減量し、これに伴い M Y 0 5 0 0 の配合量を若干変更したこと以外は、実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。耐熱性が低下し、樹脂靱性も低下した結果、コンポジット特性の有孔板圧縮強度が低下した。

【 0 1 5 1 】

(比較例 3)

X A C 4 1 5 1 の配合量を 4 0 質量 % とし、M Y 0 5 0 0 の配合量を 1 0 質量 % にしたこと以外は、実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂曲げ弾性率と樹脂靱性が共に低下した結果、コンポジットの力学特性が大きく低下し、不十分となった。

【 0 1 5 2 】

(比較例 4)

X A C 4 1 5 1 の配合量を 1 0 質量 % とし、M Y 0 5 0 0 の配合量を 7 0 質量 % にしたこと以外は、実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂硬化物は粗大な相分離となり、樹脂靱性が低下した結果、コンポジット特性の衝撃後圧縮強度が低下した。

【 0 1 5 3 】

(比較例 5)

E L M 4 3 4 を配合しない代わりに、Y D 1 2 8 を 5 0 質量 % 配合したこと以外は、実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂曲げ弾性率と樹脂靱性が共に低下した結果、コンポジットの力学特性が大きく低下し、不十分となった。

【 0 1 5 4 】

(比較例 6)

X A C 4 1 5 1 を配合しない代わりに、Y D 1 2 8 を 5 0 質量 % 配合したこと以外は、実施例 3 と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂靱性が低下した結果、コンポジット特性の衝撃後圧縮強度が低下した。

【 0 1 5 5 】

(比較例 7)

特許文献 3 に記載される組成の一例である。樹脂靱性は良好な値を示すが、樹脂曲げ弾性率、耐熱性ともに低下した。

【 0 1 5 6 】

(比較例 8)

特許文献 5 に記載される組成の一例である。樹脂曲げ弾性率、樹脂靱性は良好な値を示すが、耐熱性が大きく低下した。

【 0 1 5 7 】

(比較例 9)

特許文献 4 に記載される組成の一例である。樹脂靱性は良好な値を示すが、樹脂曲げ弾性率、耐熱性ともに大きく低下した。

【 0 1 5 8 】

10

20

30

40

【表 3】

表3

エポキシ樹脂組成物		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
[Aa]	XAC4151	90	20	40	10	50				
	AER4152									
	HP7200L									30
	YX4000H							50		
[Ab]	MY0500	10	30	10	70		50			
	ELM434								30	
[B]	4,4'-DDS	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.	1eq.			
	3,3'-DDS							1eq.		
硬化剤 硬化促進剤	ジシアンジアミド								5	5.5
	DCMU								3	3
[C]	E40F									3
	M22							7.5		
	M22N	4	4	4	4	4	4		4	
	YD128	20	50	50	30	50	50			
[Ac]	Epc830							50		
	iER828									70
その他のエポキシ樹脂	iER4004P								20	
	YDF2001								50	
その他の成分										3
樹脂特性	ガラス転移温度(°C)	-	160	170	185	180	185	152	120	135
	曲げ弾性率(GPa)	-	3.6	3.6	3.8	3.3	3.6	3.2	3.8	3.1
	曲げ焼き(mm)	-	6	6	4	7	6	8.2	10	10
	樹脂粘性(K1c)	-	0.9	0.6	0.5	0.6	0.5	1.8	2	1.5
	相分離構造(nm)	-	40	70	1200	80	50	45	30	900
コンポジット特性	衝撃後圧縮強度(MPa)	-	335	284	257	276	241			
	有孔板圧縮強度(MPa)	-	247	258	297	265	254			

【 0 1 5 9 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、靱性、耐熱性、および、弾性率を十分に有する高い硬化物を与えるため、強化繊維を組み合わせることにより、耐衝撃性、耐熱性、静的強度特性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。これにより、これまで適用が難しかった用途、部位への高弾性率繊維の適用が可能となり、各方面で繊維強化複合材料の更なる軽量化が進展することが期待される。

フロントページの続き

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 8 9 7 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 3 1 1 9 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0
C 0 8 L 5 3 / 0 0 - 5 3 / 0 2
C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0、5 / 2 4