

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-526466

(P2018-526466A)

(43) 公表日 平成30年9月13日 (2018.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/24 (2006.01)	C08G 59/24	4F072
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00	4J002
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4J036
C08K 7/06 (2006.01)	C08K 7/06	
C08J 5/24 (2006.01)	C08J 5/24 CFC	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)		

(21) 出願番号 特願2017-559798 (P2017-559798)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月26日 (2016.8.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年11月16日 (2017.11.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2016/001248
 (87) 国際公開番号 W02017/033056
 (87) 国際公開日 平成29年3月2日 (2017.3.2)
 (31) 優先権主張番号 62/338,742
 (32) 優先日 平成28年5月19日 (2016.5.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/210,547
 (32) 優先日 平成27年8月27日 (2015.8.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 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 ベンジャミン・リーマン
 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 橋本 雅弘
 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 ジョナサン・ヒューズ
 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】 エポキシ樹脂組成物及びそれから作製された繊維強化複合材料

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも以下の構成成分 [A]、[B]、
 [C]、及び [D]：

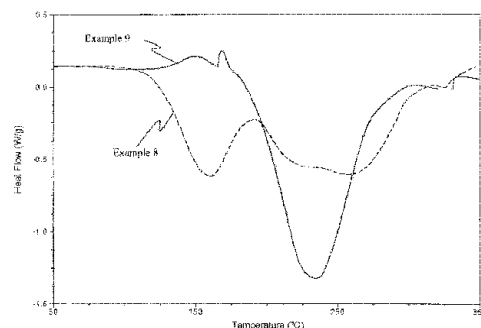
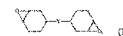
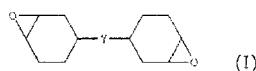
[A] 少なくとも1つのエポキシ樹脂（式 (I) で表される脂環式エポキシ樹脂以外）；

[B] 少なくとも1つのアミン硬化剤

[C] 少なくとも1つの潜在酸触媒

[D] 式 (I) で表され、式中、Yは、単結合であるか、又は45 g / mol未満の分子量を有する二価の結合部分を表す、少なくとも1つの脂環式エポキシ樹脂を含有する繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物に関する。このエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料の成形に有用である。より詳細には、加熱によって得られる硬化された材料が、高いレベルの耐熱性及び強度特性を有する繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物を提供することが可能である。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構成成分 [A]、[B]、[C]、及び [D]：

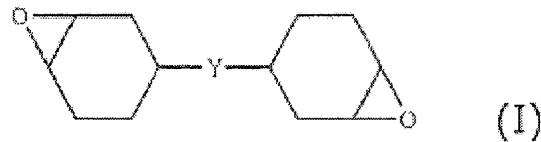
[A] 式 (I) で表される脂環式エポキシ樹脂以外の少なくとも 1 つのエポキシ樹脂；

[B] 少なくとも 1 つのアミン硬化剤；

[C] 少なくとも 1 つの潜在酸触媒；及び

[D] 式 (I) で表され、式中、Y は、単結合であるか、又は 45 g/mol 未満の分子量を有する二価の結合部分を表す、少なくとも 1 つの脂環式エポキシ樹脂

【化 1】



10

を含む、繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

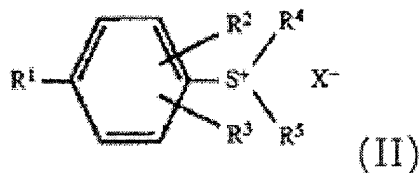
[C] が、少なくとも 1 つのオニウム塩触媒を含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

[C] が、式 (II) で表される少なくとも 1 つのオニウム塩触媒を含み：

20

【化 2】



式中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、又は式 (III) で表される基を表し：

【化 3】



30

式中、 Y' は、すべてが 1 つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシル基、フェニル基、又はフェノキシ基を表し、 R^2 及び R^3 の各々は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^4 及び R^5 の各々は、独立して、各々が 1 つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 X^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、又は BF_4^- を表す、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

40

[A] が、2 つ以上のエポキシ官能基を有する少なくとも 1 つの芳香族エポキシ樹脂を含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

[A] が、1 つ以上のナフタレン部分を含有する少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

[A] の量が、前記エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の総量に対して 40 から 80 重量パーセントである、請求項 5 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

[A] が、トリス (p - ヒドロキシフェニル) メタンのトリグリシジルエーテル、N ,

50

N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル - m - アミノフェノール、1, 6 - ジヒドロキシナフタレンのジグリシジリエーテル、及び1, 6 - ビス(2 - ナフチル)メタンのテトラグリシジリエーテルから成る群より選択される少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項8】

前記エポキシ樹脂組成物が、65 で2時間の後、200%未満の粘度増加を示す、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】

T_1 が、[A] 及び[B] の混合物に対して測定されたDSC曲線における主反応ピークに対応する温度であり、 T_2 が、[C] 及び[D] の混合物に対して測定されたDSC曲線における主反応ピークに対応する温度である場合に、 T_1 及び T_2 の間の温度差が、40から170 である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

10

【請求項10】

T_1 及び T_2 の間の前記温度差が、70から120 である、請求項9に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項11】

前記エポキシ樹脂組成物が、10 /分の昇温速度下でのDSC曲線において、実質的に単一である反応ピークを有する、請求項8又は9のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

20

【請求項12】

少なくとも1つの熱可塑性樹脂をさらに含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項13】

少なくとも1つのポリエーテルスルホンをさらに含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項14】

[B] が、少なくとも1つの芳香族ポリアミンを含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項15】

[B] が、少なくとも1つのジアミノジフェニルスルホンを含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

30

【請求項16】

[D] が、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)を含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項17】

Y が、単結合、O、C(CH₃)₂、CH₂、又はオキシラン環である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項18】

[A] が、トリス(p - ヒドロキシフェニル)メタンのトリグリシジリエーテル、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル - m - アミノフェノール、1, 6 - ジヒドロキシナフタレンのジグリシジリエーテル、及び1, 6 - ビス(2 - ナフチル)メタンのテトラグリシジリエーテルから成る群より選択される少なくとも1つのエポキシ樹脂を含み；

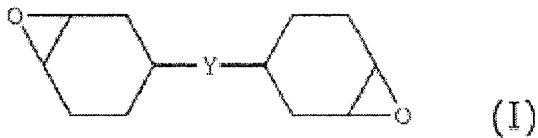
40

[B] が、少なくとも1つのオニウム塩触媒を含み；

[C] が、少なくとも1つの芳香族ポリアミンを含み；

[D] が、式(I)で表され、式中、Yが単結合、O、C(CH₃)₂、CH₂、又はオキシラン環である少なくとも1つの脂環式エポキシ樹脂

【化 4】



を含み；

及び、前記エポキシ樹脂組成物が、さらに、少なくとも 1 つの熱可塑性樹脂を含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

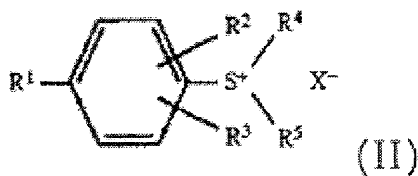
【請求項 19】

[A] が、1 つ以上のナフタレン部分を含有する少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を含み；

[B] が、少なくとも 1 つのジアミノジフェニルスルホンを含み；

[C] が、式 (I I) で表される少なくとも 1 つのオニウム塩触媒を含み；

【化 5】



式中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、又は式 (I I I) で表される基を表し；

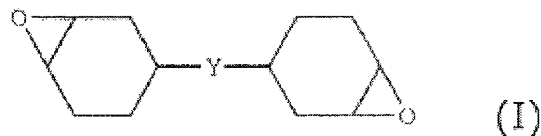
【化 6】



式中、 Y' は、すべてが 1 つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシル基、フェニル基、又はフェノキシ基を表し、 R^2 及び R^3 の各々は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^4 及び R^5 の各々は、独立して、各々が 1 つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 X^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、又は BF_4^- を表し；

[D] が、式 (I) で表され、式中、 Y が単結合、 O 、 $C(CH_3)_2$ 、 CH_2 、又はオキシラン環である少なくとも 1 つの脂環式エポキシ樹脂

【化 7】



を含み；

並びに、前記エポキシ樹脂組成物が、さらに、少なくとも 1 つポリエーテルスルホンを含む、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 20】

請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物で含浸された炭素繊維を含むプリプレグ。

【請求項 21】

請求項 20 に記載のプリプレグを硬化することによって得られる炭素繊維強化複合材料。

【請求項 22】

50

請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物及び炭素繊維を含む混合物を硬化することによって得られる樹脂硬化物を含む炭素繊維強化複合材料。

【請求項 23】

180、H/W で試験された OHC 強度が、125 MPa よりも大きい、請求項 22 に記載の炭素繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、いずれも「EPOXY RESIN COMPOSITIONS AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS PREPARED THEREFROM」と題し、その全内容があらゆる点において参照により本明細書に援用される 2015 年 8 月 27 日に出願された米国特許仮出願第 62/210,547 号及び 2016 年 5 月 19 日に出願された米国特許仮出願第 62/338,742 号に関し、並びにその優先権の利益を主張するものである。

【0002】

本発明は、繊維強化複合材料の作製に有用であるエポキシ樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

強化繊維及びマトリックス樹脂を含む繊維強化複合材料は、軽量であり、非常に優れた機械特性を有しているため、スポーツ、航空宇宙、及び一般産業用途において広く用いられている。

【0004】

熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が、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が、加工の容易性から、熱硬化性樹脂が主として用いられる。中でも、高い耐熱性、高い弾性率、硬化時の低い収縮率、及び高い耐化学薬品性などの非常に優れた特性を提供するエポキシ樹脂が、最もよく用いられる。

【0005】

エポキシ樹脂の硬化剤として、ポリアミン、酸無水物、イミダゾール誘導体などが用いられる。ここで、ポリアミンとは、分子内に複数のアミン型窒素原子を有し、さらに複数の活性水素を有する化合物を意味する。さらに、「活性水素」とは、アミン型窒素原子に結合している水素原子を意味する。ポリアミンは、長年にわたって使用されており、適用性の広い硬化剤である。ポリアミンは、種類及び量の両方に関して最も広く用いられており、現時点で、繊維強化複合材料のために用いられるエポキシ樹脂用の硬化剤として、実用上欠くことのできないものである。

【0006】

エポキシ樹脂組成物が繊維強化複合材料用途に用いられる場合では、強化繊維がエポキシ樹脂組成物で含浸される段階が含まれることは不可避であり、したがって、安定な温度での低い樹脂粘度を達成するためのレオロジー制御技術が極めて重要である。

【0007】

米国特許出願公開第 20120231687 (A1) 号に開示されるものなどのこれまでの樹脂組成物は、グリシジル型エポキシ樹脂のみを用いることで、強化繊維を含浸するための安定な温度での低い樹脂粘度を達成したものである。しかし、上述した特許に開示される樹脂組成物は、典型的には、室温で高い粘度を示し、このことは、このような組成物を強化繊維に含浸させることによって得られるプリプレグの周囲温度での取り扱いを困難としている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

米国特許出願公開第 20030064228 号に開示されるように、樹脂組成物中に脂

環式エポキシ樹脂を含めることは、グリシジル型エポキシ樹脂のみを含有するエポキシ樹脂組成物と比較して粘度を低下させ得る。しかし、米国特許出願公開第20030064228号の場合、粘度を低下させるために用いられた脂環式エポキシドは、その脂肪族バックボーンが大きいことにより、硬化されたマトリックスのガラス転移温度も低下させる。この問題を解決するために、本発明は、硬化されたマトリックスの高いレベルの耐熱性及び室温での低い粘度の両方を達成するために、脂環式エポキシ部分が45 g/mol未満の分子量を有する連結基によって接続された脂環式エポキシを組込むことを含む。繊維強化プリプレグの製造性の観点から有利な特性をエポキシ樹脂組成物が有するためには、組成物は、適切な温度で2時間保持された場合の粘度の上昇が、初期粘度の2倍未満であるべきである。2倍未満の粘度上昇を得ることは、グリシジル型エポキシ樹脂を用い、芳香族アミンで硬化することによって容易に達成される。しかし、米国特許出願公開第20030064228号などの脂環式エポキシ樹脂及びカチオン性触媒を含有するエポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシの強ルイス酸触媒との反応性が高いことから、この要件を満たすことができない。この問題を解決するために、本発明は、適切な温度で2時間保持された場合の粘度上昇率を初期粘度の2倍未満に制御するために、潜在酸塩及びアミン硬化剤を特定の比率で用いている。

10

【0009】

本発明の1つの実施形態は、強化繊維の含浸に用いるのに適している繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物を提供することであり、より詳細には、加熱によって得られる硬化された材料が高いレベルの耐熱性を有し、航空機コンポーネントなどとしての使用に適している繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

20

【0010】

カーボン繊維強化複合材料の機械特性に関して、応力状態、形状、及び境界条件に応じて複合材料で設計を行う場合に、考慮される複合材料を特徴付ける異なる設計許容値が用いられる。1つのそのような設計許容値は、ノッチ付特性である。ノッチ付特性は、設計された構造が孔を有する場合、及びファスナーが用いられる場合に非常に重要である。ノッチ付特性は、任意の複合材料が、複合材料自体の耐荷重領域に孔がけられた後に、荷重に耐える能力を評価するものである。2つの注目すべきノッチ付特性は、有孔引張強度(OHT)及び有孔圧縮強度(OHC)である。これらのノッチ付特性は、典型的には、主要構造に用いることを意図するパーツに対する非常に重要な設計許容値である。

30

【0011】

さらに、機械特性、特に圧縮強度は、湿熱条件(H/W)下で大きく低下することから、湿熱条件下での有孔圧縮強度は、非常に重要になる。従来のエポキシ系複合材料は、120 未満の温度での湿熱条件下で、許容されるOHC強度を示し得るが、より高い温度でのその性能は、依然として不十分である。180 という高い温度での湿熱条件下では、エポキシ系炭素繊維強化複合材料の適用可能な使用の範囲を拡大するために、OHC特性は、さらに改善されることが所望される。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、以下の構成成分[A]、[B]、[C]、及び[D]：

40

[A] 式(I)の脂環式エポキシ樹脂ではない少なくとも1つのエポキシ樹脂；

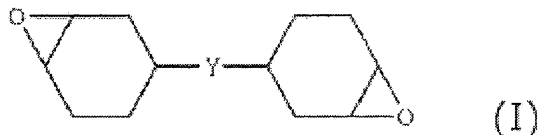
[B] 少なくとも1つのアミン硬化剤；

[C] 少なくとも1つの潜在酸触媒；及び

[D] 式(I)で表され、式中、Yは、単結合であるか、又は45 g/mol未満の分子量を有する二価の結合部分を表す、少なくとも1つの脂環式エポキシ樹脂を含むか、これらから本質的に成るか、又はこれらから成る、繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物に関する。

【0013】

【化 1】



【 0 0 1 4 】

このエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料の成形に有用である。より詳細には、本発明により、加熱によって得られる硬化された材料が、高いレベルの耐熱性及び強度特性を有する繊維強化複合材料のためのエポキシ樹脂組成物を提供することが可能となる。本発明の分野において、高いレベルの耐熱性を有する材料とは、高いガラス転移温度、及びその温度又はその近傍での高い機械特性を有する材料として定義される。

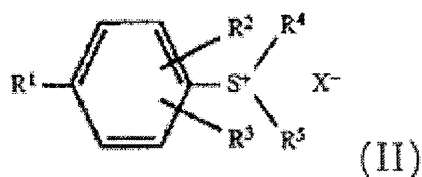
10

【 0 0 1 5 】

1つの実施形態では、エポキシ樹脂組成物の成分 [C] は、少なくとも1つのオニウム塩触媒を含む。別の実施形態では、成分 [C] は、式 (I I) で表されるオニウム塩触媒を含み：

【 0 0 1 6 】

【化 2】



20

【 0 0 1 7 】

式中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、又は式 (I I I) で表される基を表し：

【 0 0 1 8 】

【化 3】



30

【 0 0 1 9 】

式中、 Y' は、すべてが1つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシル基、フェニル基、又はフェノキシ基を表し、 R^2 及び R^3 の各々は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^4 及び R^5 の各々は、独立して、各々が1つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 X^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、又は BF_4^- を表す。

【 0 0 2 0 】

本発明の1つの実施形態では、エポキシ樹脂組成物の成分 [A] は、2つ以上のエポキシ官能基を有する（すなわち、1分子あたり2つ以上のエポキシ基）少なくとも1つの芳香族エポキシ樹脂を含む。別の実施形態では、[A] は、1つ以上のナフタレン部分を含有する少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む。そのようなナフタレン部分含有エポキシ樹脂の量は、1つの実施形態では、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の総量に対して20から80重量パーセントであってよい。別の実施形態では、成分 [A] は、トリス（p-ヒドロキシフェニル）メタンのトリグリシジルエーテル、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-m-アミノフェノール、1, 6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、及び1, 6-ビス（2-ナフチル）メタンのテトラグリシジルエーテルから成る群より選択される少なくとも1つのエポキシ樹脂を含んでよい。

40

50

【 0 0 2 1 】

本発明の 1 つの態様によると、エポキシ樹脂組成物は、65 で 2 時間の後、200 % 未満の粘度増加を示してよい。

【 0 0 2 2 】

本発明のさらなる態様では、エポキシ樹脂組成物は、 T_1 及び T_2 の間の温度差が 40 から 170 であることを特徴とし、 T_1 は、[A] 及び [B] の混合物に対して測定された DSC 曲線における主反応ピークに対応する温度であり、 T_2 は、[C] 及び [D] の混合物に対して測定された DSC 曲線における主反応ピークに対応する温度である。例えば、 T_1 及び T_2 の間の温度差は、70 から 120 であってよい。エポキシ樹脂組成物は、10 / 分の昇温速度下での DSC 曲線において、実質的に単一である反応ピーク（例：単一の反応ピーク）を有してよい。

10

【 0 0 2 3 】

本発明のさらなる実施形態では、エポキシ樹脂組成物は、さらに、ポリエーテルスルホンなどの少なくとも 1 つの熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明の 1 つの態様によると、エポキシ樹脂組成物の成分 [B] は、ジアミノジフェニルスルホンなどの少なくとも 1 つの芳香族ポリアミンを含んでよい。

【 0 0 2 5 】

成分 [D] に関して、本発明の様々な実施形態では、Y は、単結合（すなわち、脂環式エポキシ樹脂は、ビス（3, 4 - エポキシシクロヘキシル）である）、O、C (CH₃)₂、CH₂、又はオキシラン環であってよい。

20

【 0 0 2 6 】

本発明のさらなる実施形態では：

[A] は、トリス（p - ヒドロキシフェニル）メタンのトリグリシジルエーテル、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル - m - アミノフェノール、1, 6 - ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、及び 1, 6 - ビス（2 - ナフチル）メタンのテトラグリシジルエーテルから成る群より選択される少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を含み；

[B] は、少なくとも 1 つの芳香族ポリアミンを含み；

[C] は、少なくとも 1 つのオニウム塩触媒を含み；

30

[D] は、単結合、O、C (CH₃)₂、CH₂、又はオキシラン環である連結基を有する少なくとも 1 つの脂環式エポキシ樹脂を含み；

及び、エポキシ樹脂組成物は、さらに、少なくとも 1 つの熱可塑性樹脂を含む。

【 0 0 2 7 】

本発明のさらに別の実施形態によると：

[A] は、1 つ以上のナフタレン部分を含有する少なくとも 1 つのエポキシ樹脂を含み；

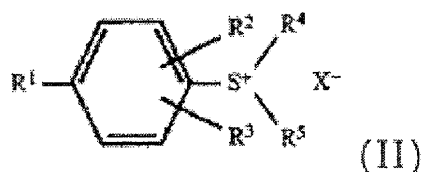
[B] は、少なくとも 1 つのジアミノジフェニルスルホンを含み；

[C] は、式 (II) で表される少なくとも 1 つのオニウム塩触媒を含み；

40

【 0 0 2 8 】

【 化 4 】



【 0 0 2 9 】

式中、R¹ は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、又は式 (III) で表される基を表し：

50

【 0 0 3 0 】

【 化 5 】



【 0 0 3 1 】

式中、 Y' は、すべてが 1 つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシル基、フェニル基、又はフェノキシ基を表し、 R^2 及び R^3 の各々は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表し、 R^4 及び R^5 の各々は、独立して、各々が 1 つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、 X^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、又は BF_4^- を表し；

〔D〕は、単結合、O、 $C(CH_3)_2$ 、 CH_2 、又はオキシラン環である連結基を有する少なくとも 1 つの脂環式エポキシ樹脂を含み；

並びに、エポキシ樹脂組成物は、さらに、少なくとも 1 つのポリエーテルスルホンを含む。

【 0 0 3 2 】

また、上述した実施形態のいずれかに従うエポキシ樹脂組成物で含浸された炭素繊維を含むプリプレグ、さらにはそのようなプリプレグを硬化することによって得られる炭素繊維強化複合材料も、本発明によって提供される。本発明のさらなる実施形態は、上述した実施形態のいずれかに従うエポキシ樹脂組成物及び炭素繊維を含む混合物を硬化することによって得られる樹脂硬化物を含む炭素繊維強化複合材料を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 図 1 は、実施例 8 及び実施例 9 で用いられるエポキシ樹脂組成物の DSC 曲線を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 4 】

上述した問題点を考慮した鋭意検討の結果、本発明者らは、前述の問題点が、繊維強化複合材料の用途において、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂、少なくとも 1 つのアミン硬化剤、少なくとも 1 つの潜在酸触媒、及び特定の構造的特徴を有する少なくとも 1 つの脂環式エポキシ樹脂を混合することによって形成されるエポキシ樹脂組成物を用いることによって解決されることを見出し、ここで、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂は、そのような構造的特徴を有する脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂である。

【 0 0 3 5 】

本発明において、エポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも 2 つの 1, 2 - エポキシ基を有するエポキシ化合物、すなわち、少なくとも二官能性であるエポキシ化合物を意味する。

【 0 0 3 6 】

本発明において、構成成分〔A〕は、好ましくは、少なくとも 1 つの芳香族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂及び / 又は少なくとも 1 つの芳香族グリシジリアミン型エポキシ樹脂を含む（又はこれらから本質的に成る、又は成る）。樹脂組成物中にこれらのタイプのエポキシを含むことにより、硬化された材料の弾性率及び耐熱性の両方が改善される。

【 0 0 3 7 】

芳香族グリシジリアミン型エポキシ及び芳香族グリシジリアミン型エポキシは、その有益性に関わらず、その加工を困難とする相当に高い粘度を有する。この問題を解決するために、米国特許出願公開第 2 0 0 3 0 0 6 4 2 2 8 号に開示されるように、それらは、脂環式エポキシ成分〔D〕などの別の低分子量エポキシと組み合わせられてよい。

【 0 0 3 8 】

構成成分〔A〕として使用可能であるエポキシ樹脂の中でも、その前駆体をフェノール

とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などの二官能エポキシ樹脂が、好ましく用いられる。そのようなエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノール A、E、又は S のジグリシジルエーテル；ナフタレン型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ウレタン修飾エポキシ樹脂；ヒダントイン型エポキシ樹脂；レゾルシノール型エポキシ樹脂など、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0039】

液体のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール E 型エポキシ樹脂、又はレゾルシノール型エポキシ樹脂を、別のエポキシ樹脂と組み合わせて用いることが好ましい場合があり、それは、そのような液体樹脂が、低い粘度を有するからである。

【0040】

さらに、固体ビスフェノール A 型エポキシは、硬化された場合、液体ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を硬化することで得られる構造と比較して、低い架橋密度の構造をもたらす。したがって、耐熱性が低下する。しかし、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、液体ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、又はビスフェノール E 型エポキシ樹脂と組み合わせて用いられる場合、より高い靱性を有する構造を得ることができる。

【0041】

三官能又はそれ以上の多官能グリシジルエーテル型エポキシ樹脂のさらなる例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリス・ヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビスナフタレン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0042】

構成成分 [A] として使用可能であるエポキシ樹脂の中でも、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、メタキシレンジアミン (MXDA) 型エポキシ樹脂、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂など、及びこれらの組み合わせを含む三官能又はそれ以上の多官能グリシジリアミン型エポキシ樹脂が用いられてよい。中でも、物理的特性の良好なバランスを考慮すると、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂及びアミノフェノール型エポキシ樹脂が特に用いられてよい。

【0043】

三官能又はそれ以上の多官能エポキシ樹脂 [A] の量が少な過ぎる場合、耐熱性が損なわれる。量が多過ぎる場合、架橋密度が高くなり、材料は脆くなり得る。したがって、炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性及び強度が損なわれ得る。

【0044】

ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂（すなわち、1 つ以上のナフタレン部分を含有するエポキシ樹脂）は、低い水分吸収性及び高い耐熱性を有する硬化樹脂を与える。これらの属性は、ナフタレン型エポキシ樹脂を、湿熱条件下での非常に優れた性能が要求されるエポキシ樹脂組成物のための理想的な成分とするものである。ナフタレン型エポキシ樹脂は、2 つ以上のエポキシ基及び 1 つ以上のナフタレン部分を含有するエポキシ樹脂であり、例えば、1, 6 - ヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル及び 1, 6 - ビス (2 - ナフチル) メタンのテトラグリシジルエーテルなどである。

【0045】

ナフタレン型エポキシ樹脂の量が少な過ぎる場合、水分吸収性及び耐熱性が損なわれる。量が多過ぎる場合、架橋密度が低くなり、材料は剛性を欠き得る。したがって、炭素繊維強化複合材料の剛性が損なわれ得る。ナフタレン型エポキシ樹脂の量は、エポキシ樹脂の総量の 20 から 80 重量パーセントであることが好ましい。より好ましい範囲は、50 から 70 重量パーセントである。

【0046】

適切な芳香族グリシジルエーテル型エポキシ樹脂の具体例は、トリス (p - ヒドロキシフェニル) メタンのトリグリシジルエーテル、1, 6 - ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、1, 6 - ビス (2 - ナフチル) メタンのテトラグリシジルエーテルなど

10

20

30

40

50

である。

【0047】

適切な芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂の具体例としては、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - メチレンビス(2 - エチルベンゼンアミン)、トリグリシジル - m - アミノフェノールなどが挙げられる。本発明において、芳香族グリシジルーエテル型エポキシ樹脂及び芳香族グリシジルアミン型エポキシ樹脂の両方の構造を組み合わせたエポキシ樹脂が、芳香族グリシジルアミン型樹脂に含まれる。

【0048】

本発明において、エポキシ樹脂ではない熱硬化性樹脂も、エポキシ樹脂に加えて、エポキシ樹脂組成物中に存在してよい。本発明のエポキシ樹脂組成物中において、エポキシ樹脂と一緒に用いられてよいそのような熱硬化性樹脂の例としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ベンゾキサジン樹脂、フェノール樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂のいずれか1つが、単独で用いられてよく、又はそれらの2つ以上が、適宜組み合わせられて用いられてもよい。そのようなさらなる熱硬化性樹脂が含まれる場合は、樹脂の流動性及び硬化後の靱性が確保されることを意図しているはずである。

【0049】

本発明において、構成成分[B]は、アミン硬化剤である。ここで言う硬化剤とは、エポキシ基と反応することができる活性基、及び/又はエポキシ基の自己重合を促進することができる活性基を有する化合物のことである。適切な硬化剤の例としては、これらに限定されないが、ジシアングリアミド、芳香族ポリアミン、アミノ安息香酸エステル、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルゲアニジン、チオウレア付加アミン、及びカルボン酸アミドが挙げられる。異なるアミン硬化剤の組み合わせ及び混合物が用いられてもよい。

【0050】

芳香族ポリアミンが硬化剤として用いられる場合、良好な耐熱性を有するエポキシ樹脂硬化物を得ることができる。具体的には、ジアミノジフェニルスルホン系硬化剤が多くの場合用いられ、それは、このタイプのアミン硬化剤によってエポキシ樹脂を硬化することにより、高い耐熱性を有する硬化物が得られるからである。したがって、ジアミノジフェニルスルホン系硬化剤が、プリプレグ用途のための硬化剤の主成分として好ましく用いられる。これらの硬化剤は、粉末として供給され得るものであり、液体エポキシ樹脂組成物との混合物の形態で用いられることが好ましい。

【0051】

構成成分[B]の限定されない例は、m - 又はp - フェニレンジアミン、2, 4 - 又は2, 6 - ジアミノトルエン、2, 4 - 又は2, 6 - ジアミノ - 1 - メチル - 3, 5 - ジエチルベンゼン、3 - イソプロピル - 2, 6 - ジアミノトルエン、5 - イソプロピル - 2, 4 - ジアミノトルエン、5 - t - ブチル - 2, 4 - ジアミノトルエン、3 - t - ブチル - 2, 6 - ジアミノトルエン、3, 5 - ジエチルチオ - 2, 4 - ジアミノトルエン、1, 3, 5 - トリエチル - 2, 6 - ジアミノ - ベンゼン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラ - プロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルーエテル、3, 4' - ジアミノジフェニルーエテル、5, 7 - ジアミノ - 1, 1 - ジメチルインダン、4, 6 - ジアミノ - 1, 1 - ジメチルインダン、4, 7 - ジアミノ - 1, 1 - ジメチルインダン、5, 7 - ジアミノ - 1, 1, 4, 6 - テトラメチルインダン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、及びこれらの組み合わせである。

【0052】

本発明のエポキシ樹脂組成物中に存在するアミン硬化剤[B]の量は、様々であってよく、所望される硬化性及び最終硬化後特性を得るための所望又は必要に応じて選択されて

10

20

30

40

50

よく、例えば、用いられるアミン硬化剤の種類、用いられるエポキシ樹脂の種類、硬化条件などに依存する。しかし、典型的には、成分[B]は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂([A] + [D])の100重量部に対して、約5重量部から約60重量部に相当する。

【0053】

本発明において、構成成分[C]は、潜在酸触媒である。この潜在酸触媒は、室温近辺の温度では触媒として本質的に機能しないが、エポキシ樹脂の硬化が行われる高い温度範囲、通常は70~200℃では、それ自体が酸触媒として機能するか、又は酸触媒として働く化学種を生成する。酸触媒として働く化学種を生成する場合、これは、例えば、熱反応単独で、又は系に存在するエポキシ樹脂若しくはポリアミンとの反応によってもたらされ得る。

10

【0054】

本発明において、潜在酸触媒は、好ましくは、樹脂組成物中に完全に溶解した状態で用いられる。したがって、構成成分[C]は、構成成分[A]、構成成分[D]、又は構成成分[A]及び[D]の混合物に可溶性であってよい。

【0055】

ここで、構成成分[A]に、又は構成成分[D]に可溶性であるとは、潜在酸触媒、及び構成成分[A]又は構成成分[D]が、指定された組成比で一緒に混合され、攪拌された場合に、均一な混合液の形成が可能であることを意味する。ここで、均一な混合液は、構成成分[A]及び構成成分[D]の100重量部に対して5重量部までの潜在酸触媒を65℃で実質的に溶解することによって形成される。

20

【0056】

構成成分[C]の例は、強酸のオニウム塩であり、強酸の四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩、四級アルソニウム塩、三級スルホニウム塩、三級セレノニウム塩、二級ヨードニウム塩、及びジアゾニウム塩などである。強酸は、これらを単独で加熱することによって、又は例えば特開昭54-50596号公報に開示されるように、ジアリールヨードニウム塩若しくはトリアリールスルホニウム塩とチオフェノール、アスコルビン酸、若しくはフェロセンなどの還元剤との反応によって、又は別の選択肢として、特開昭56-76402号公報に開示されるように、ジアリールヨードニウム塩若しくはトリアリールスルホニウム塩と銅キレートとの反応によって発生されてよい。発生される強酸種は、オニウム塩の対イオンによって決定される。対イオンとしては、実質的に求核性ではなく、その共役酸が強酸であるものが好ましくは用いられる。ここでの好ましい対イオンの例は、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、スルホン酸イオン(p -トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンなど)、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸イオンなどである。これらの対イオンを有するオニウム塩は、イオン性塩である場合、有機化合物中における溶解性が非常に優れており、本発明での使用に適している。

30

【0057】

脂環式エポキシ樹脂と組み合わせられた場合、ヘキサフルオロアンチモン酸対イオン及びヘキサフルオロリン酸対イオンを有するスルホニウム塩複合体は、そのより高い解離温度により、米国特許出願公開第20030064228号に開示されるように、BF₃/ピペリジン複合体を含む強ルイス酸へのより優れた潜在性を有する。より優れた潜在性は、繊維強化プリプレグの製造性の観点から、有利な特性である。

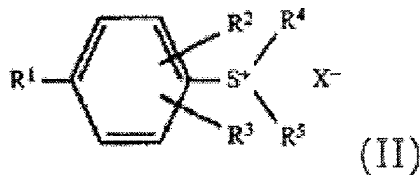
40

【0058】

本発明において、エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、式(I I)で表されるスルホニウム塩を含有し；

【0059】

【化 6】



【0060】

式中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、又は式 (III) で表される基を表し：

【0061】

【化 7】



【0062】

式中、 Y' は、各々が置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシル基、フェニル基、又はフェノキシ基を表す。 R^2 及び R^3 の各々は、独立して、水素原子、ハロゲン原子、又はアルキル基を表す。 R^4 及び R^5 の各々は、独立して、各々が1つ以上の置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 X^- は、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、又は BF_4^- を表す。

【0063】

エポキシ樹脂組成物に含まれる触媒の量が少な過ぎる場合、材料の硬化に要する温度及び時間が非実用的となり得る。加えて、触媒の量を大きく低下させ過ぎた場合、脂環式エポキシとアミン硬化剤との反応が不適合となってしまう。含まれる触媒が多過ぎる場合は、エポキシ樹脂組成物が不安定となる可能性があり、それによって、それが製造不能となり、さらには制御されない発熱によって硬化時の樹脂の過熱及び燃焼が引き起こされるリスクが増大する。これらの考慮に照らして、エポキシ樹脂組成物中に含まれる触媒の量は、エポキシ樹脂の総量の0.2から4重量パーセントであってよい。1つの実施形態では、エポキシ樹脂組成物中に含まれる触媒の量は、エポキシ樹脂の総量 ($[A] + [D]$) の0.3から1.5重量パーセントであってよい。

【0064】

構成成分 $[C]$ の有利な例としては、[4 - (アセチルオキシ)フェニル]ジメチルスルホニウム、(OC - 6 - 11) - ヘキサフルオロアンチモネート (1 -)、(4 - ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート (1 -)、(4 - ヒドロキシフェニル)メチル[(2 - メチルフェニル)メチル]スルホニウム、(OC - 6 - 11) - ヘキサフルオロアンチモネート (1 -)、(4 - ヒドロキシフェニル)メチル(フェニルメチル)スルホニウム、(OC - 6 - 11) - ヘキサフルオロアンチモネート (1 -) など、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0065】

本発明において、エポキシ樹脂組成物は、さらに、1つ以上の安定化剤を構成成分 $[E]$ として含んでよい。そのような安定化剤は、上述したカチオン性重合開始剤と組み合わせ用いられ、エポキシ樹脂組成物の保存安定性に寄与する。

【0066】

構成成分 $[E]$ の適切な具体例としては、4 - (メチルチオ)フェノール及びそのエーテル誘導体が挙げられる。

【0067】

本発明において、構成成分 $[D]$ は、式 (I) で表される脂環式エポキシ樹脂であり、式中、 Y は、単結合であるか、又は 45 g/mol 未満の分子量を有する二価の結合部分を表す。

10

20

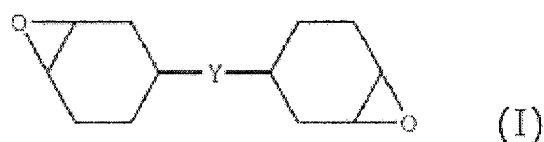
30

40

50

【 0 0 6 8 】

【 化 8 】



【 0 0 6 9 】

ここで、脂環式エポキシ樹脂とは、1, 2 - エポキシシクロアルカンが構造部分として存在するエポキシ樹脂を意味する。既に記載したように、脂環式エポキシ樹脂は、樹脂組成物の粘度を低下させ得るために有用である。しかし、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどの典型的な脂環式エポキシ樹脂は、硬化された材料のガラス転移温度及び弾性率も低下させ得る。この問題を解決するために、1, 2 - エポキシシクロアルカン基の間により短く、より堅固な連結基を有する脂環式エポキシが用いられる。グリシジルエーテル型及びグリシジルアミン型のエポキシは、アミン硬化剤と良好に反応する一方で、脂環式エポキシ樹脂は、典型的には、ポリアミンとの低い反応性を示してきた。米国特許出願公開第 2 0 0 3 0 0 6 4 2 2 8 号に開示されるように、脂環式エポキシ樹脂組成物中に適切な酸触媒も存在する場合、プロトン又はルイス酸がエポキシ基の酸素原子へ配位することによってそれらが求核置換を起こし易くなり、そして、実用上の硬化条件下で、それがポリアミンと反応性となる。このこと

よって、アミンと脂環式エポキシ樹脂の環構造との望ましい反応を可能とすることができ、その結果、ポリマー鎖の分子運動が制限され、得られる硬化された材料の耐熱性及び弾性率が高められる。

10

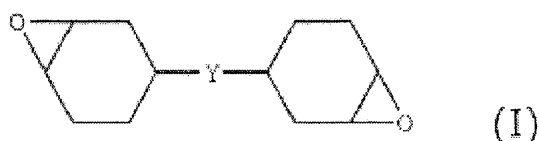
20

【 0 0 7 0 】

本発明の目的のための適切な脂環式エポキシ樹脂は、式 (I) で表されてよく、式中、Y は、単結合であるか、又は 4 5 g / m o l 未満の分子量を有する二価の結合部分を表す。

【 0 0 7 1 】

【 化 9 】



30

【 0 0 7 2 】

例えば、4 5 g / m o l 未満の分子量を有する二価の結合部分は、酸素 (Y = - O -)、アルキレン (例: Y = - C H₂ -、- C H₂ C H₂ -、- C H₂ C H₂ C H₂ -、- C H₂ C H (C H₃) -、又は - C (C H₃)₂ -)、エーテル含有部分 (例: Y = - C H₂ O C H₂ -)、カルボニル含有部分 (例: Y = - C (= O) -)、又はオキシラン環含有部分 (例: Y = - C H - O - C H -、ここで、2 個の炭素原子間に単結合が存在し、それによって、酸素原子及び 2 個の炭素原子を含む 3 員環が形成されている) であってよい。

40

【 0 0 7 3 】

上述した 4 5 g / m o l 未満の分子量を有する二価の結合部分を有する脂環式エポキシを用いることは、分子の堅固さによって硬化された材料の弾性率が増加することから、有利である。さらに、既に述べた基準を満たすが、樹脂配合物の他の成分とも共有結合を形成することができる二価の結合部分を含めることは、架橋密度の増加によって、硬化された材料のガラス転移温度及び弾性率の両方を改善することができることから、有利である。

50

【 0 0 7 4 】

構成成分 [D] の具体的实例は、ビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) (式中、 Y は、単結合であり、 3 , 4 , 3 ' , 4 ' - ジエポキシシクロヘキシルとも称される) 、ビス [(3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エーテル] (式中、 Y は、酸素原子である) 、ビス [(3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) オキシラン] (式中、 Y は、オキシラン環、 - CH - O - CH - である) 、ビス [(3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) メタン] (式中、 Y は、メチレン、 CH₂ である) 、 2 , 2 - ビス (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) プロパン (式中、 Y は、 - C (CH₃)₂ - である) など、及びこれらの組み合わせである。そのような脂環式エポキシ樹脂は、本技術分野にて公知であり、適切ないかなる合成方法を用いて作製されてもよく、例えば、 3 , 3 ' - ジシクロヘキセニル骨格を有する化合物などの脂環式ジ及びトリオレフィン系化合物のエポキシ化による方法を含む。例えば、米国特許第 7 , 732 , 627 号、並びに米国特許出願公開第 2004 / 0242839 号及び同第 2014 / 0357836 号には、本発明において有用である脂環式エポキシ樹脂を得るための方法が記載されている。

10

20

30

40

50

【 0075 】

成分 [A] 及び成分 [D] の相対的な量は、エポキシ樹脂組成物に、又は硬化されたエポキシ樹脂組成物に、又は炭素繊維及びエポキシ樹脂組成物を含むプリプレグを硬化することによって得られる炭素繊維強化複合材料に特定の特性を付与するための所望に応じて様々であってよい。しかし、典型的には、エポキシ樹脂組成物は、 [A] 及び [D] の合計の 100 重量部あたり少なくとも 5 重量部の [A] 及び少なくとも 5 重量部の [D] を含む。例えば、本発明の様々な実施形態では、エポキシ樹脂組成物は、 [A] 及び [D] の合計の 100 重量部あたり、 15 から 70 重量部の [D] を含む。

【 0076 】

本発明において、上述したエポキシ樹脂組成物中に熱可塑性樹脂を混合又は溶解することも、硬化された材料の特性を向上させるために望ましい場合がある。一般的に、主鎖中に炭素 - 炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、チオエーテル結合、スルホン結合、及び / 又はカルボニル結合から成る群より選択される結合を有する熱可塑性樹脂 (ポリマー) が好ましい。さらに、熱可塑性樹脂はまた、部分架橋構造を有していてもよく、結晶又はアモルファスであってもよい。特に、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、及びポリベンズイミダゾールから成る群より選択される少なくとも 1 つの熱可塑性樹脂が、エポキシ樹脂組成物中に混合又は溶解されることが適切である。

【 0077 】

良好な耐熱性を得るために、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、少なくとも 150 以上であることが好ましく、又はより好ましくは、 170 以上である。混合された熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、 150 未満である場合、得られる硬化された物品は、使用時に熱によって変形しやすくなり得る。さらに、ヒドロキシル基、カルボキシル基、チオール基、酸無水物などを末端官能基として有する熱可塑性樹脂は、カチオン重合性化合物と反応することができることから、好ましく用いられ得る。

【 0078 】

具体的な例は、特表 2004 - 506789 号公報に記載されるように、ポリエーテルスルホン及びポリエーテルスルホン - ポリエーテルエーテルスルホンコポリマーオリゴマーであり ; ポリエーテルイミドタイプの市販品が用いられてもよい。オリゴマーとは、およそ 10 からおよそ 100 の有限個のモノマー分子が互いに結合した比較的低分子量のポリマーを意味する。

【 0079 】

エポキシ樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含有する必要はないが、本発明の様々な実施形

態では、エポキシ樹脂組成物は、成分 [A] 及び成分 [D] の合計の 100 重量部あたり、少なくとも 5 又は少なくとも 10 重量部の熱可塑性樹脂を含む。例えば、エポキシ樹脂組成物は、成分 [A] 及び成分 [D] の合計の 100 重量部あたり、10 から 30 重量部の熱可塑性樹脂を含んでよい。

【0080】

本発明において、エポキシ樹脂組成物は、65 で 2 時間保持された場合、初期粘度の 200 % 未満の粘度増加を有してよい。そのような特性は、繊維強化プリプレグの製造性の観点から、有利である。本発明において、粘度とは、温度を 2 / 分の速度で一定上昇させながら、動的粘弾性測定装置 (A R E S 、 T A I N S T R U M E N T S 製) 及び直径 40 mm の平行円板を用い、周波数 0.5 Hz 及びギャップ長 1 mm で測定した複素粘弾性率 n^* を意味する。樹脂の「粘度増加」は、同じ配置及び装置を用い、温度を 65

に 2 時間保持して測定する。粘度増加は、以下の式を用いて算出する：

$$\text{粘度上昇} = ((n^*_{\text{final}} / n^*_{\text{initial}}) - 1) * 100$$

n^*_{initial} は、65 での樹脂の初期粘度

n^*_{final} は、65 で 2 時間後の樹脂の最終粘度

2 時間にわたる粘度増加が 200 % 未満である場合、繊維強化プリプレグの製造性の観点から、潜在性は許容可能と見なされる。

【0081】

樹脂弾性率、強度、及び靱性などの硬化された樹脂の物理的特性は、硬化の過程での熱履歴によって影響される。このことは、複合体パーツの大型コンポーネントの成形の場合に特に重要であり、それは、成形機での温度分布の不均一性に起因して、パーツ内の熱履歴が変動し得るからである。10 / 分の昇温速度下での示差走査熱量測定 (D S C) によって測定された場合に実質的に単一の反応ピークを有するエポキシ樹脂系を有することにより、硬化時にエポキシ樹脂組成物の相分離の可能性が生じないこと、及び硬化された樹脂が一貫した特性を有することが確保される。

【0082】

既に記載したように、適切な酸触媒、構成成分 [C] が、脂環式エポキシ成分 [D] と一緒に存在する場合、脂環式エポキシは、ポリアミンと反応性となる。このことにより、アミンと脂環式エポキシ樹脂の環構造との望ましい反応を可能とすることができる。このような条件下で脂環式エポキシと反応するアミンの能力により、脂環式エポキシ [D] をエポキシ樹脂 [A] と相溶させることがここで可能となる。この相互作用によって、 $T_1 - T_2 < 170$ 、より好ましくは、 $T_1 - T_2 < 120$ の特性を有するエポキシ樹脂組成物が得られる系の逐次反応が促進される。 T_1 は、[A] 及び [B] の混合物に対して測定された D S C 曲線における主反応ピークに相当する温度であり、 T_2 は、[C] 及び [D] の混合物に対して測定された D S C 曲線における主反応ピークに相当する温度である。

【0083】

低い温度で脂環式エポキシを迅速に硬化させる触媒の能力により、エポキシ樹脂組成物に低温硬化性が与えられる。しかし、この反応は、狭い温度範囲での著しい反応発熱量を有し、制御されない発熱のリスクが増大し、硬化時の樹脂の過熱及び燃焼が引き起こされる。したがって、 $40 < T_1 - T_2$ 、より好ましくは、 $70 < T_1 - T_2$ である場合、エポキシ樹脂組成物は、制御されない発熱のリスクなく、低い温度で迅速に硬化可能である。

【0084】

繊維強化複合材料の機械特性は、マトリックスの様々な特性によって影響を受ける。

【0085】

マトリックスの弾性率は、繊維強化複合材料の繊維方向の圧縮強度及び引張強度に影響を与え、この値が高いほど良好である。したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、高い弾性率を有することが好ましい。具体的には、エポキシ樹脂組成物を硬化することによって得られる硬化された材料の曲げ弾性率は、少なくとも 3.5 GPa であるこ

とが好ましい。

【0086】

マトリックスのガラス転移温度は、繊維強化複合材料の耐熱性に影響を与える。本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、高いガラス転移温度を有することが好ましい。具体的には、得られる硬化された材料のガラス転移温度は、少なくとも210であることが好ましい。

【0087】

本発明のエポキシ樹脂組成物の作製において、ニーダー、プラネタリーミキサー、三本ロールミル、二軸押出機などが有利に用いられ得る。エポキシ樹脂が装置中に配置された後、この混合物は、エポキシ樹脂が均一に溶解されるように、攪拌しながら80から180の範囲内の温度に加熱される。このプロセスの過程で、硬化剤を除く他の成分（例：熱可塑性プラスチック、無機粒子）がエポキシ樹脂に添加されて、それらと混練されてもよい。この後、混合物は、攪拌しながら、ある実施形態では、100以下、他の実施形態では、80以下、さらに他の実施形態では、60以下の温度に冷却され、続いて、硬化剤が添加され、これらの成分を分散させるために混練される。この方法を用いることで、非常に優れた保存安定性を有するエポキシ樹脂組成物が提供され得る。

【0088】

次に、FRP材料について述べる。強化繊維を含浸した後にエポキシ樹脂組成物の実施形態を硬化することにより、そのマトリックス樹脂として硬化物の形態でエポキシ樹脂組成物の実施形態を含有するFRP材料が得られ得る。

【0089】

本発明で用いられる強化繊維の種類に関して特別な制限又は限定はなく、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、及び炭化ケイ素繊維を含む広範な繊維が用いられてよい。炭素繊維は、特に軽量で強いFRP材料を提供し得る。例えば、180から800GPaの引張弾性率を有する炭素繊維が用いられてよい。180から800GPaの高い弾性率を有する炭素繊維が本発明のエポキシ樹脂組成物と組み合わせられた場合、剛性、強度、及び耐衝撃性の望ましいバランスが、FRP材料で達成され得る。

【0090】

強化繊維の形態に関して特別な制限又は限定はなく、例えば、長繊維（一方向延伸）、トウ、織物、マット、ニット、組み紐、及び短繊維（10mm未満の長さに切断）を含む多様な形態の繊維が用いられてよい。ここで、長繊維とは、少なくとも10mmにわたって実質的に連続的である単一繊維又は繊維束を意味する。他方、短繊維は、10mm未満の長さに切断された繊維束である。高い比強度及び比弾性率が要求される用途には、強化繊維束が同じ方向に引き揃えられた繊維配列が適し得る。

【0091】

本発明のFRP材料は、プリプレグ積層成形法、レジントランスファーモールドイング法、レジンフィルムインフュージョン法、ハンドレイアップ法、シートモールドイングコンパウンド法、フィラメントワインディング法、及びブルトラージョン法などの方法を用いて製造されてよいが、これに関して特別な制限又は限定は適用されない。

【0092】

レジントランスファーモールドイングは、強化繊維ベース材料が、液体熱硬化性樹脂組成物で直接含浸され、硬化される方法である。この方法は、プリプレグなどの中間品が関与しないことから、成形コスト削減の多大な可能性を有し、宇宙船、航空機、鉄道車両、自動車、船舶などのための構造材の製造に有利に用いられる。

【0093】

プリプレグ積層成形法は、強化繊維ベース材料を熱硬化性樹脂組成物で含浸することによって作製されたプリプレグが、成形及び／又は積層され、続いて、成形及び／又は積層されたプリプレグに熱及び圧力を適用することで樹脂が硬化されてFRP材料が得られる方法である。

10

20

30

40

50

【0094】

フィラメントワインディングは、一から数十の強化繊維ロービングが、所定の角度での張力下、回転する金属芯金（マンドレル）の周りに巻き付けられながら、一緒に一方方向に延伸され、熱硬化性樹脂組成物で含浸される方法である。ロービングの巻き付けが所定の厚さに到達すると、それは硬化され、次に金属芯金を取り除かれる。

【0095】

ブルトルージョンは、強化繊維が、液体熱硬化性樹脂組成物で満たされた含浸槽に連続的に通されて、熱硬化性樹脂組成物によってそれらが含浸され、続いて、成形及び硬化のためにスクイズ金型及び加熱金型に通され、引張機で連続的に延伸される方法である。この方法は、FRP材料を連続的に成形するという利点を提供することから、釣り竿、棒状体、パイプ、シート、アンテナ、建築構造物などのためのFRP材料の製造に用いられる。

10

【0096】

これらの方法の中でも、得られるFRP材料に非常に優れた剛性及び強度を与えるために、プリプレグ積層成形法が用いられてよい。

【0097】

プリプレグは、エポキシ樹脂組成物及び強化繊維の実施形態を含有してよい。そのようなプリプレグは、強化繊維ベース材料を本発明のエポキシ樹脂組成物で含浸することによって得られてよい。含浸法は、ウェット法、及びホットメルト法（ドライ法）を含む。

【0098】

ウェット法は、強化繊維がまず、メチルエチルケトン又はメタノールなどの溶媒中にエポキシ樹脂組成物を溶解することによって作製されるエポキシ樹脂組成物の溶液中に浸漬され、取り出され、続いて、オープンによる蒸発などによって溶媒が除去されて、強化繊維がエポキシ樹脂組成物で含浸される方法である。ホットメルト法は、加熱によって予め流動状とされたエポキシ樹脂組成物で強化繊維を直接含浸することによるか、又は樹脂フィルムとして用いるために離型紙などをエポキシ樹脂組成物でまずコーティングし、次に平坦形状に配列された強化繊維の一方又は両側上にフィルムを配置し、続いて熱及び圧力を適用して強化繊維を樹脂で含浸することによって実行され得る。ホットメルト法は、中に実質的に残留溶媒を有しないプリプレグを与え得る。

20

【0099】

プリプレグの強化繊維目付は、50から350 g/m²であってよい。目付が少なくとも50 g/m²である場合、FRP材料の成形時に所定の厚さを確保するために積層する必要のあるプリプレグの数を少なくすることができ、これによって、積層作業が単純化され得る。他方、目付が350 g/m²以下である場合、プリプレグのドレープ性が良好となり得る。プリプレグの強化繊維の質量分率は、ある実施形態では、50から90質量%、他の実施形態では、60から85質量%、又はさらに他の実施形態では、70から80質量%であってよい。強化繊維の質量分率が少なくとも50質量%である場合、繊維含有量が充分であり、このことは、その非常に優れた比強度及び比弾性率、さらには硬化時にFRP材料が過剰の熱を発生させることを防止するという点でのFRP材料の利点を提供し得る。強化繊維の質量分率が90質量%以下である場合、樹脂によって十分に含浸することができ、FRP材料中に大量の空隙が形成されるリスクが低減され得る。プリプレグ積層成形法下での熱及び圧力の適用には、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、内圧成形法などが適宜用いられてよい。

30

40

【0100】

オートクレーブ成形は、プリプレグが所定の形状のツールプレート上で積層され、次にバグgingフィルムで覆われ、続いて空気が積層体から引き抜かれながら熱及び圧力が適用されることによる硬化が行われる方法である。それは、繊維配向の精密な制御を可能とし得るものであり、さらには、空隙含有量を最小限に抑えることによって、非常に優れた機械特性を有する高品質の成形された材料が提供され得る。成形プロセスの過程で適用される圧力は、0.3から1.0 MPaであってよく、一方成形温度は、90から300

50

の範囲内であってよい。本発明の硬化されたエポキシ樹脂組成物の T_g が並外れて高いことにより、プリプレグの硬化を比較的高い温度で行うことが有利であり得る（例：少なくとも 180 又は少なくとも 200 の温度）。例えば、成形温度は、200 から 275 であってよい。別の選択肢として、プリプレグは、それよりも多少低い温度（例：90 から 200）で成形され、離型され、続いて型から取り出された後により高い温度（例：200 から 275）で後硬化されてもよい。

【0101】

ラッピングテープ法は、プリプレグが、マンドレル又は他の何らかの芯金の周りに巻き付けられて、管状 FRP 材料が形成される方法である。この方法は、ゴルフシャフト、釣り竿、及び他のロッド形状品の作製に用いられ得る。より具体的には、この方法は、マンドレルの周りにプリプレグを巻き付け、プリプレグを固定して、それに圧力を適用する目的で、熱可塑性プラスチックフィルムから成るラッピングテープを張力下でプリプレグ上に巻き付けることを含む。オープン中での加熱による樹脂の硬化後、芯金を取り除かれて、管状体を得られる。ラッピングテープの巻き付けに用いられる張力は、20 から 100 N であってよい。成形温度は、80 から 300 の範囲内であってよい。

【0102】

内圧成形法は、熱可塑性樹脂チューブ又は他の何らかの内圧付与体の周りにプリプレグを巻き付けることによって得られるプリフォームが、金属金型内部にセットされ、続いて内圧アプリケーション中に高压ガスが導入されて圧力が適用され、それに付随して同時に金属金型が加熱されてプリプレグが成形される方法である。この方法は、ゴルフシャフト、バット、及びテニス又はバドミントンラケットなどの複雑な形状を有する物体を成形する際に用いられ得る。成形プロセスの過程で適用される圧力は、0.1 から 2.0 MPa であってよい。成形温度は、室温から 300、又は 180 から 275 の範囲内であってよい。

【0103】

本発明のプリプレグから作製される FRP 材料は、上述したように、クラス A 表面を有し得る。クラス A 表面とは、審美的欠点及び欠陥のない極めて高い仕上げ品質特性を示す表面を意味する。

【0104】

本発明のエポキシ樹脂組成物から得られる硬化されたエポキシ樹脂組成物及び強化繊維を含有する FRP 材料は、有利には、スポーツ用途、一般産業用途、及び航空宇宙用途に用いられる。これらの材料が有利に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、釣り竿、テニス又はバドミントンラケット、ホッケースティック、及びスキー用ストックが挙げられる。これらの材料が有利に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、及び鉄道車両などの移動体用の構造材、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、製紙用ローラー、屋根材、ケーブル、及び補修/補強材が挙げられる。

【0105】

炭素繊維強化複合材料の機械特性に関して、炭素繊維の引張強度が増加することで、引張強度は大きく増加したが、圧縮強度の増加は、標準的な引張強度の繊維の代わりに高引張強度繊維が用いられた場合であっても小さい。したがって、実用的な用途において、曲げ強度が重要であり、それは、引張強度よりも小さいことから、圧縮強度によって決まる。したがって、圧縮応力又は曲げ応力が掛かる構造材用途において、圧縮強度が非常に重要である。特に、圧縮強度は、主要構造材としての用途において、極めて重要な特性である。さらに、航空機の場合、多くのボルト孔が存在することから、有孔圧縮強度が重要になってくる。

【0106】

さらに、機械特性、特に圧縮強度は、湿熱条件下 (H/W) で大きく低下することから、湿熱条件下での有孔圧縮強度が非常に重要になってくる。湿熱条件下、180 での有孔圧縮強度を考慮する場合、OHC は、樹脂が支配的な特性であることから、硬化された

マトリックス材料のガラス転移温度及び弾性率の両方が不可欠である。

【実施例】

【0107】

本発明の例において、特性の測定は、以下で述べる方法に基づいた。各例についての詳細を、表1、表2、及び図1に示す。

<エポキシ樹脂粘度>

硬化剤及び硬化触媒を除く所定量のすべての成分を混合物中に溶解することによって、混合物を作製した。次に、所定量の硬化剤及び硬化触媒をこの混合物中に混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0108】

10

エポキシ樹脂組成物の粘度は、温度を2 / 分の速度で一定上昇させながら、平行板を用いた動的粘弾性測定装置 (A R E S、T A I n s t r u m e n t s 製) を用い、歪量10%、周波数0.5 Hz、及びプレート間ギャップ1 mm、並びにプレート寸法40 mmで、50 から170 で測定した。本発明において、粘度とは、複素粘弾性率 n^* を意味する。

【0109】

樹脂の「粘度増加」は、粘度測定と同じ方法に従って粘弾性装置 (A R E S、T A I n s t r u m e n t s 製) のパラメータを設定し、温度を65 で等温に2時間保持することで測定する。粘度増加は、以下の式を用いて算出する：

$$\text{粘度上昇} = n^* \text{ final} / n^* \text{ initial}$$

20

$n^* \text{ initial}$ は、65 での樹脂の初期粘度

$n^* \text{ final}$ は、65 で2時間後の樹脂の最終粘度

<樹脂板の作製>

硬化剤及び硬化触媒を除く所定量のすべての成分を混合物中に溶解することによって、混合物を作製した。次に、所定量の硬化剤及び硬化触媒をこの混合物中に混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂組成物を、2 mm厚のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) スペーサーを用いて厚さ2 mmに設定した金型キャビティ中に投入した。次に、エポキシ樹脂組成物を、様々な硬化条件下、オープン中の熱処理によって硬化して、2 mm厚の硬化された樹脂板を得た。

条件1

30

- (1) 室温から110 まで、1.5 / 分の速度で温度上昇；
- (2) 110 で1時間保持；
- (3) 110 から210 まで、1.5 / 分の速度で温度上昇；
- (4) 210 で2時間保持；及び
- (5) 210 から30 まで、3 / 分の速度で温度低下

条件2

- (1) 室温25 から90 まで、1.5 / 分の速度で温度上昇；
- (2) 90 で1時間保持；
- (3) 90 から210 まで、1.5 / 分の速度で温度上昇；
- (4) 210 で2時間保持；及び
- (5) 210 から30 まで、3 / 分の速度で温度低下

40

条件3

- (1) 室温25 から140 まで、1.5 / 分の速度で温度上昇；
- (2) 140 で1時間保持；
- (3) 140 から210 まで、1.5 / 分の速度で温度上昇；
- (4) 210 で2時間保持；及び
- (5) 210 から30 まで、3 / 分の速度で温度低下

<硬化されたエポキシ樹脂組成物のガラス転移温度>

硬化された2 mmの樹脂板から機械切削して試料とし、次にそれを、S A C M A S R M 18 R - 94に従って、動的粘弾性測定装置 (A R E S、T A I n s t r u m e n t s 製) を用いて測定した。

50

t s 製)を用い、50 から250 まで5 /分の速度で加熱することにより、1.0 Hzのねじりモードで測定した。T_gは、温度-貯蔵弾性率曲線上において、ガラス領域の接線、及びガラス領域とゴム領域との間にある遷移領域の接線の交点を見出すことによって特定した。その交点での温度を、一般的にG'オンセットT_g(G' onset T_g)と称されるガラス転移温度であると見なした。

< 硬化されたエポキシ樹脂組成物の曲げ試験 >

硬化された2 mmの樹脂板から機械切削して試料とし、硬化された樹脂シートの曲げ弾性率及び曲げ強度を、ASTM D-790に従って測定した。

< 繊維強化複合材料の作製 >

硬化剤及び硬化触媒を除く所定量のすべての成分を混合物中に溶解することによって、混合物を作製した。次に、所定量の硬化剤及び硬化触媒をこの混合物中に混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。作製されたエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて剥離紙上に適用して、2枚の樹脂フィルムを作製した。次に、上述した2枚の作製した樹脂フィルムを、一方向配向炭素繊維の両側に重ね合わせ、加熱したローラーを用いて温度及び圧力を適用することで樹脂を含浸させて、一方向プリプレグを作製した。

< 繊維強化複合材料の有孔引張強度の測定 >

8枚の一方向プリプレグを[+45, 0, -45, 90]₂構造に積層し、25 及び75 kPaの真空度で脱気した。次に、真空度を75 kPaに維持した状態でこの積層体をオートクレーブ中に配置し、その後138 kPaまでオートクレーブを加圧し、この時点で、硬化の終了まで真空バッグを通気させた。オートクレーブ圧力が586 kPaに到達した時点で、温度を、180 の温度まで1.5 の速度で上昇させ、120分間維持してプリプレグを硬化し、長さ350 mm及び幅350 mmの積層体を作製した。次に、この積層体を、対流式オーブン中、温度を1.5 の速度で210 の温度まで上昇させ、120分間維持することによって後硬化した。繊維強化複合材料の引張強度を、ASTM D5766に従って、この積層体から特定した。

< 繊維強化複合材料の180 有孔引張強度の測定 >

8枚の一方向プリプレグを[+45, 0, -45, 90]₂構造に積層し、25 及び75 kPaの真空度で脱気した。次に、真空度を75 kPaに維持した状態でこの積層体をオートクレーブ中に配置し、その後138 kPaまでオートクレーブを加圧し、この時点で、硬化の終了まで真空バッグを通気させた。オートクレーブ圧力が586 kPaに到達した時点で、温度を、180 の温度まで1.5 の速度で上昇させ、120分間維持してプリプレグを硬化し、長さ350 mm及び幅350 mmの積層体を作製した。次に、この積層体を、対流式オーブン中、温度を1.5 の速度で210 の温度まで上昇させ、120分間維持することによって後硬化した。繊維強化複合材料の引張強度を、ASTM D5766に従い、180 でこの積層体から特定した。

< 繊維強化複合材料の有孔圧縮強度の測定 >

16枚の一方向プリプレグを[+45, 0, -45, 90]₂構造に積層し、25 及び75 kPaの真空度で脱気した。次に、真空度を75 kPaに維持した状態でこの積層体をオートクレーブ中に配置し、その後138 kPaまでオートクレーブを加圧し、この時点で、硬化の終了まで真空バッグを通気させた。オートクレーブ圧力が586 kPaに到達した時点で、温度を、180 の温度まで1.5 の速度で上昇させ、120分間維持してプリプレグを硬化し、長さ350 mm及び幅350 mmの積層体を作製した。次に、この積層体を、対流式オーブン中、温度を1.5 の速度で210 の温度まで上昇させ、120分間維持することによって後硬化した。繊維強化複合材料の圧縮強度を、ASTM D6484に従って、この積層体から特定した。

< 繊維強化複合材料の180 湿熱有孔圧縮強度の測定 >

16枚の一方向プリプレグを[+45, 0, -45, 90]₂構造に積層し、25 及び75 kPaの真空度で脱気した。次に、真空度を75 kPaに維持した状態でこの積層体をオートクレーブ中に配置し、その後138 kPaまでオートクレーブを加圧し、この時点で、硬化の終了まで真空バッグを通気させた。オートクレーブ圧力が586 kPa

10

20

30

40

50

に到達した時点で、温度を、180 の温度まで1.5 の速度で上昇させ、120 分間維持してプリプレグを硬化し、長さ350 mm及び幅350 mmの積層体を作製した。次に、この積層体を、対流式オーブン中、温度を1.5 の速度で210 の温度まで上昇させ、120 分間維持することによって後硬化した。ASTM D6484に従って機械切削して試料とした後、70 の脱イオン水中に2週間浸漬した。繊維強化複合材料の圧縮強度を、ASTM D6484に従い、180 でこの積層体から特定した。

< 原材料 >

エポキシ樹脂組成物の作製には、以下の市販品を用いた。

炭素繊維

トレカ T800S-24K-10E (登録商標、東レ製、繊維数 24000、引張強度 588000 MPa、引張弾性率 294 GPa、及び引張伸度 2.0%) 10

構成成分 [A] :

“タクティックス”742 (登録商標、Huntsman Corporation製)、トリス(p-ヒドロキシフェニル)メタンのトリグリシジルエーテル;
 “アラルダイト”MY 721 (登録商標、Huntsman Corporation製)、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン;
 “アラルダイト”MY 0610 (登録商標、Huntsman Corporation製)、トリグリシジル-m-アミノフェノール;
 “アラルダイト”MY 0816 (登録商標、Huntsman Corporation製)、1,6-ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル; 20
 “エピクロン”HP-4710 (登録商標、DIC Corporation製)、1,6-ビス(2-ナフチル)メタンのテトラグリシジルエーテル

構成成分 [B] :

“アラデュール”9664-1 (登録商標、Huntsman Corporation製)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン;
 “アラデュール”9719-1 (登録商標、Huntsman Corporation製)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン 30

構成成分 [C] :

“サンエイド”SI-110 (登録商標、三新化学工業株式会社製)、(4-ヒドロキシフェニル)メチル(フェニルメチル)スルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート(1-);
 “サンエイド”SI-150 (登録商標、三新化学工業株式会社製)、[4-(アセチルオキシ)フェニル]ジメチルスルホニウム、(OC-6-11)-ヘキサフルオロアンチモネート(1-);
 “サンエイド”SI-180 (登録商標、三新化学工業株式会社製)、(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート(1-) 40

構成成分 [D] :

“セロキサイド”2021P (登録商標、ダイセル化学工業製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート;
 “セロキサイド”8000 (登録商標、ダイセル化学工業製)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル); “セロキサイド”8200 (登録商標、ダイセル化学工業製)
 実施例1~7、実施例10及び12、比較例2~5

表1に示す樹脂組成物を作製した。ここでは、硬化剤及び硬化触媒を除く所定量のすべての成分を混合物中に溶解することによって、混合物を作製した。次に、所定量の硬化剤及び硬化触媒をこの混合物中に混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂組成物を、2 mm厚のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)スペーサーを用いて厚さ2 m 50

mに設定した金型キャビティ中に投入した。次に、エポキシ樹脂組成物を、様々な硬化条件下でのオープン中の熱処理により、条件1に従って硬化して、2mm厚の硬化された樹脂板を得た。樹脂組成物単独の測定された特性を表1に示す。

実施例8、9、11及び13並びに比較例1

表1に示す樹脂組成物を作製した。ここでは、硬化剤及び硬化触媒を除く所定量のすべての成分を混合物中に溶解することによって、混合物を作製した。次に、所定量の硬化剤及び硬化触媒をこの混合物中に混合して、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂組成物を、2mm厚のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)スパーサーを用いて厚さ2mmに設定した金型キャビティ中に投入した。次に、エポキシ樹脂組成物を、様々な硬化条件下でのオープン中の熱処理により、条件1に従って硬化して、2mm厚の硬化された樹脂板を得た。樹脂組成物単独の測定された特性を表1に示す。

10

【0110】

複合体特性の測定を、ナイフコーターを用いて剥離紙上に樹脂組成物を適用して51.7g/m²の樹脂フィルムを2枚作製することによって行った。次に、上述した2枚の作製した樹脂フィルムを、シートの形態の一方向に配向した炭素繊維(T800S-24K-10E)の両側に重ね合わせ、ローラー温度100及びローラー圧0.07MPaを用いて樹脂を含浸させて、炭素繊維の目付190g/m²及びマトリックス樹脂の重量含有率35%の一方向プリプレグを作製した。プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物含有量、繊維強化複合材料の有孔引張強度、180での繊維強化複合材料の有孔引張強度、繊維強化複合材料の有孔圧縮強度、及び180、H/W条件下での繊維強化複合材料の有孔圧縮強度を、作製した一方向プリプレグを用いて測定した。得られた結果を表1に示す。

20

【0111】

実施例1から13では、比較例1と比較して、加工性、耐熱性、及び弾性率という点で良好な結果を得た。実施例13と比較例1とを比較すると、この利点が強調されており、僅かに20部のビスフェノールA型エポキシ樹脂のEPON 825を脂環式エポキシのセロキサイド8000で置き換えることで、上述した特性の著しい改善が得られたことを示している。

【0112】

比較例1とは異なり、比較例2から5は、プリプレグを作製するのに十分に安定ではあるが、H/W条件下の180で用いるのに十分に高いガラス転移温度を有していない。

30

【0113】

実施例8及び実施例9の場合のエポキシ樹脂組成物のDSC曲線を、図1に示す。実施例8及び9のエポキシ樹脂組成物を条件1から3で硬化し、曲げ特性について試験した。結果を表2に示す。図1に示されるように、T₁とT₂との間が理想的な温度差である実施例9は、DSC曲線で単一の反応ピークを示し、表2に示されるように、様々な硬化条件に対して一貫した曲げ強度を有することが示された。

【0114】

実施例11は、セロキサイド8000とは異なる構造であるが、それでも45g/mol未満の分子量の低分子量連結基を有する脂環式エポキシであるセロキサイド8200を用いた場合であっても、加工性、耐熱性、及び弾性率に関して、比較例と比較した場合に良好な結果を与える樹脂組成物が得られることを示している。

40

【0115】

ノッチ付複合体特性について考えると、実施例8、9、11、及び13はすべて、表1のすべての試験条件下にて、OHT及びOHCの両方について比較例1よりも優れた性能を示している。樹脂単独で示された高いガラス転移温度及び弾性率の両方の組み合わせが、優れた性能に寄与していた。

【0116】

【表 1 A】

	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
エポキシ樹脂 [A]	アラルダイト®MY 0816	70	70	70	60					
	エピクロン®HP-4710					40				
	アラルダイト®MY 0816						70			
	アラルダイト®MY 721				20			60	60	60
	タクテイクス®742									
硬化剤 [B]	エポソ®825									
	アラデュール®9664-1	30	30	30	36	15	44	33	33	33
触媒 [C]	エビキュア®W									
	サンエイド®SI-110L	1	1							
	サンエイド®SI-150			1	1	1	1	1		1
	サンエイド®SI-180				1				0.5	
エポキシ樹脂 [D]	BF ₃ /ピペリジン複合体									
	セロキサイド®8000	30	30	30	20	60	30	40	40	
	セロキサイド®8200									40
	セロキサイド®2021P									
熱可塑性樹脂 樹脂特性 (条件 1)	ヴィランテージ®VW10700		25	25	15	15	25	25	25	25
	65°C2時間保持後の粘度増加 (%)	40	10	5	5	18	11	25	15	25
	ガラス転移温度 (°C)	210	210	212	215	221	210	225	220	224
	曲げ弾性率 (GPa)	3.6	3.8	3.9	3.6	3.7	4.1	4.0	4.0	3.8
複合材特性	有孔引張強度 (MPa)							476	469	
	180°C有孔引張強度 (MPa)							545	525	
	有孔圧縮強度 (MPa)							290	290	
	180°CCH/W条件下有孔圧縮強 度 (MPa)							159	165	

【表 1 B】

【表 1 B】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂 [A]	アラルダイト®MY 0816								
	エピクロン®HP-4710								
	アラルダイト®MY 0816								
	アラルダイト®MY 721			20	20	50	50	60	60
	タクテックス®742	60	60	60	60				
硬化剤 [B]	エポシ®825				20				
	アラデュール®9664-1	24	24	33	40			30	30
	エピキュア®W					36.3	36.3		
触媒 [C]	サンエイド®SI-110L								
	サンエイド®SI-150	1	1	1					
	サンエイド®SI-180								1
	BF ₃ /ピペリジン複合体					4.9	1	1	
エポキシ樹脂 [D]	セロキサイド®8000	40		20				40	
	セロキサイド®8200		40						
	セロキサイド®2021P					50	50		40
熱可塑性樹脂	グイランテージ®VW10700	25	25	15	15	15	23	25	25
樹脂特性 (条件 1)	65℃2時間保持後の粘度増加 (%)	20	20	5	5	500	20	30	8
	ガラス転移温度 (°C)	232	224	226	215	225	205	211	198
	曲げ弾性率 (GPa)	3.6	3.6	4.0	2.9	3.8	3.5	3.6	3.4
	有孔引張強度 (MPa)	483		476	469				
	180℃有孔引張強度 (MPa)	490		490	483				
複合材特性	有孔圧縮強度 (MPa)	255		276	179				
	180℃CH/W条件下有孔圧縮強 度 (MPa)	186		172	124				

【 0 1 1 8 】

10

20

30

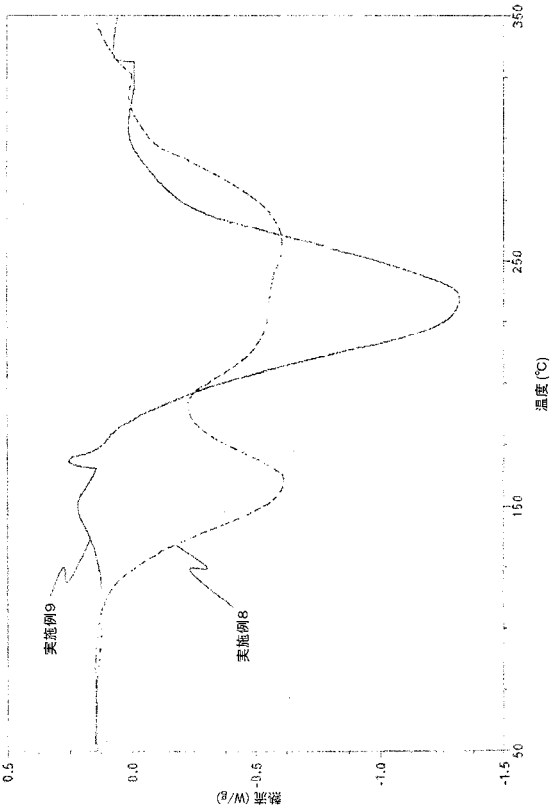
40

【表 2】

		実施例8	実施例9
エポキシ樹脂 [A]	アラルダイト [®] MY 0816		
	エピクロン [®] HP-4710		
	アラルダイト [®] MY 0816		
	アラルダイト [®] MY 721	60	60
	タクテックス [®] 742		
硬化剤 [B]	エポソ [®] 825		
	アラデュール [®] 9664-1	33	33
	エピキュア [®] W		
触媒 [C]	サンエイド [®] SI-110L		
	サンエイド [®] SI-150	1	
	サンエイド [®] SI-180		0.5
	BF ₃ /ピペリジン複合体		
エポキシ樹脂 [D]	セロキサイド [®] 8000	40	40
	セロキサイド [®] 2021P		
熱可塑性樹脂	ヴィランテージ [®] VW10700	25	25
	T ₁ (°C)	230	230
	T ₂ (°C)	130	160
	T ₁ - T ₂ (°C)	100	70
反応パラメータ	硬化条件 1	165	175
	硬化条件 2	165	170
	硬化条件 3	140	180
	曲げ強度 (MPa)		

【表 2】

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
PCT/IB2016/001248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08G59/24 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08G59/24, C08J5/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2016 Registered utility model specifications of Japan 1996-2016 Published registered utility model applications of Japan 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-19746 A (ASAHI DENKA KOGYO CO., LTD.) 2001.01.23, claim1, [0029]-[0031], [0041], [0044], [0051]-[0057], TABLE1 (Family: none)	1, 2, 4, 8-12, 14-17 3, 5-7, 13, 18-23
Y A	JP 2008-69216 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 2008.03.27, claim1, [0020], [0063], [0069]-[0072], [0085]-[0089], TABLE1 (Family: none)	1-7, 12-23 8-11
Y	WO 2014/129343 A1 (DAICEL CORPORATION) 2014.08.28, TABLE1, TABLE2 & CN 104981496 A & KR 10-2015-0118162 A	1-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12.12.2016		Date of mailing of the international search report 27.12.2016
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigasacki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Isao FUJII Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3457

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/IB2016/001248

C (Confirmation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 2003/0064228 A1 (Oosedo et.al) 2003.04.03, claim1, [0026], [0036], [0037], [0040], [0041], [0077]-[0080], [0088]-[0102], [0109], [0113], TABLE1 & JP 4972851 B2 & WO 2001/092368 A1 & EP 1266921 A1	1-12,14-23 13
Y A	JP 11-349664 A (HITACHI CO., LTD.) 1999.12.21, [0012]-[0014], TABLE1 (Family: none)	2,3,18,19 1,4-17,20-23
Y A	JP 2002-3581 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 2002.01.09, [0062], TABLE1, TABLE2 (Family: none)	2,3,18,19 1,4-17,20-23
A	JP 2015-86306 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 2015.05.07, [0026], [0045] (Family: none)	1-23
A	WO 2014/054547 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 2014.04.10, [0057] & TW 201428019 A	1-23

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 藤原 隆行

日本国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

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB08 AB09 AB10 AB22 AD27 AD28 AE04
AG04 AG16 AG18 AH04 AH06 AH43 AH49 AK05 AL01 AL02
AL04 AL16 AL17
4J002 AA01Y CD02X CD04W CD05W CD06W CD07W CD13W CN03Y DA018 EN076
EV297 FA048 FD018 FD146 FD157 GC00 GF00 GM00 GN00
4J036 AC01 AC02 AC03 AC05 AD08 AD21 AF06 AH02 AH07 AJ09
AJ16 DC03 DC09 DC10 GA01 GA02 GA03 GA04 HA12 JA11