



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 5/24, 5/04, B29C 70/50, C08G 59/50, C08L 21/00, 63/00, C04B 32/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/31052</p> <p>(43) 国際公開日 1997年8月28日(28.08.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00502</p> <p>(22) 国際出願日 1997年2月21日(21.02.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/33457 1996年2月21日(21.02.96) JP 特願平8/70399 1996年3月26日(26.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 岸 肇(KISHI, Hajime)(JP/JP) 〒790 愛媛県松山市小栗7丁目3-1-401 Ehime, (JP) 得納正純(TOKUNOH, Masazumi)(JP/JP) 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町筒井1451 Ehime, (JP) 京野哲幸(KYONO, Tetsuyuki)(JP/JP) 〒790 愛媛県松山市岩崎町2丁目11-12 Ehime, (JP) 乃万文昭(NOMA, Fumiaki)(JP/JP) 〒790 愛媛県松山市余戸西1丁目3-33 Ehime, (JP) 水口豊和(MINAKUCHI, Toyokazu)(JP/JP) 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町神崎256-5 Ehime, (JP)</p>	<p>山根祥司(YAMANE, Shoji)(JP/JP) 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町筒井1415 A-2 Ehime, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, YARN PREPREG, AND PROCESS AND APPARATUS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、ヤーンプリプレグおよびその製造方法と製造装置</p> <p>(57) Abstract An epoxy resin composition suitable as a matrix resin for fiber reinforcement; and a yarn prepreg which has an excellent high-order processability by virtue of suitable unwindability and drapeability and a high degree of development of tensile strength and reinforced fiber strength after the curing of the epoxy resin. The yarn prepreg is characterized in that the weight content Wf (%) of fiber bundles, the number F of filaments in the fiber bundles, and the prepreg width d (mm) satisfy the following relationships: (1) $50 \leq Wf \leq 80$; (2) $20000 \leq F \leq 100000$; (3) $F/8000 \leq d \leq F/2400$. The epoxy resin composition comprises the following components: [A] an epoxy resin blend having an epoxy equivalent of 210 to 370, comprising a mono- or difunctional epoxy resin and a tri- or higher polyfunctional epoxy resin in respective particular amounts; [B] fine particles which contain a rubber component and are insoluble in the epoxy resins; and [C] a curing agent.</p>		

(57) 要約

繊維強化補強用マトリックス樹脂として好適なエポキシ樹脂組成物、および適正な解舒性、ドレープ性により高次加工性に優れ、かつエポキシ樹脂硬化後の引張強さ及び補強繊維強さ発現率が高いヤーンプリプレグを提供する。

繊維束の重量含有率Wf(%)、該繊維束中のフィラメント数F、プリプレグの幅d(mm)が、下記(1)~(3)式の関係を満たすことを特徴とするヤーンプリプレグ。

$$50 \leq Wf \leq 80 \quad (1)$$

$$20000 \leq F \leq 100000 \quad (2)$$

$$F/8000 \leq d \leq F/2400 \quad (3)$$

下記[A]、[B]、[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。

[A] 1~2官能のエポキシ樹脂および3官能以上の多官能性エポキシ樹脂を特定量含有する、エポキシ当量が210以上370以下であるエポキシ樹脂配合物

[B] ゴム成分を含有しエポキシ樹脂に不溶な微粒子

[C] 硬化剤

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボーン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	イギリス	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	VI	ベトナム	TG	トーゴ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CC	ココス(インド洋)	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コートジボワール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KR	大韓民国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CO	コロンビア	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	PL	ポーランド		
				PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

明細書

繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、ヤーンプリプレグ

およびその製造方法と製造装置

技術分野

本発明は、繊維強化補強用マトリックス樹脂として好適なエポキシ樹脂組成物、およびエポキシ樹脂を補強繊維に含浸させて得られたヤーンプリプレグに関する。また本発明は、そのヤーンプリプレグを用いてなる繊維強化複合材料用中間素材、繊維強化複合材料、およびその複合材料によって補強されたコンクリート部材に関する。さらに本発明は、ヤーンプリプレグの製造方法、ヤーンプリプレグの巻上げ法、繊維強化樹脂製管状物の製造方法、およびヤーンプリプレグの製造装置に関する。

エポキシ樹脂組成物を補強繊維に含浸したプリプレグは、例えば、積層、巻回、集束などの手段によって所望の形状に賦形した後、プレスやオートクレーブなどの成形法によって未硬化のエポキシ樹脂を加熱、硬化することにより板状、管状、梁状などの所望の形状の複合材料とすることができる。

特に、ヤーンプリプレグ、トウプリプレグ、あるいはストランドプリプレグと呼ばれる細幅のプリプレグ（以下、ヤーンプリプレグという）は以下に例示するような製法によってさまざまな形態を有する繊維強化複合材料とすることができる。

第一には、ヤーンプリプレグをテープワインド法により芯材の軸に対して所定の角度で巻回したのち、熱収縮性のテープを巻き、これをオープン中で加熱、硬化させることにより、中空の管状複合材料とすることができる。

第二には、ヤーンプリプレグをテーププレースメント法により、ツールのうえに積層し、その後バッグフィルムで覆ったものを、オートクレーブ中に入れ、加熱、硬化させることにより、曲面形状を有する複合材料とすることができる。

第三には、ヤーンプリプレグの複数本を集束したものの周囲に、繊維、好ましくは合成繊維を被覆した中間素材を撚り加工したのちに加熱、硬化して複合材料撚線とすることができる。このような形状の複合材料は、橋梁用の各種ケーブル、建設物のプレース材や、プレストレストコンクリート緊張材、鉄筋、地盤補強の

ためのロックボルトやケーブルボルトとして用いることができる。

また、炭素繊維強化複合材料撚線によって補強されたコンクリート部材は、耐食性を要求される海洋構造物や、シールド機で直接掘削可能な立て坑用コンクリート部材などに用いられる。

背景技術

エポキシ樹脂をマトリックスとする繊維強化複合材料は、力学特性、耐蝕性などが優れていることから、これまで航空・宇宙、スポーツ、土木・建築などの一般産業用分野で広く用いられており、これまでも様々な組成を有するエポキシ樹脂と様々な性質を有する補強繊維の組み合わせによるプリプレグ、中間素材、複合材料が提案されている。

プリプレグは一般にシート状をしており、シート平面の中で連続繊維が一方向に配列したものや、連続繊維織物になったもの、不連続繊維を任意の方向に配列させたものなど、目的に応じて様々な補強形態のものがある。

また、上記シート状のプリプレグ以外に、炭素繊維フィラメントが一方向に配列した連続繊維束に樹脂を含浸させた、いわゆるヤーンプリプレグと呼ばれるものがあり、橋梁用ケーブルやプレストレストコンクリートの緊張材として、またテーププレスメントやフィラメントワインド用部材として好適に使用されている。このヤーンプリプレグは、その製造工程で連続繊維束に樹脂が含浸されたのち、いったんボビンに巻き取られる。次いで、複合材料の成形工程では、このボビンに巻き取られたヤーンプリプレグが解舒され、前述のような方法で成形に供されるので、ヤーンプリプレグの繊維配列、ドレープ性、樹脂硬化における粘度特性、樹脂硬化物の性質などが複合材料の性質、品位などに大きく影響する。

また近年、炭素繊維の低コスト化が図られた結果、フィラメント数が20,000を超える太糸条の炭素繊維が登場し、このような炭素繊維を使用したヤーンプリプレグが注目されるようになってきた。このような太糸条の炭素繊維にマトリックス樹脂を均一に含浸させるには、通常、開織処理などにより糸条を薄く広げた後に樹脂を付着させて、糸条の厚み方向に樹脂を移動しやすくする方法が採用することが一般的である。しかし、かかる方法によって得られたヤーンプリプレグは、幅が適正でないと種々の不都合が発生することが指摘されていた。たと

えば、幅が大き過ぎると複合材料を製造する場合にヤーンプリプレグを引き揃える工程のガイド部などでよじれや幅方向の畳み込みが起こりやすくなり、その結果として複合材料における引張強さ発現率が低くなるなどの欠点が発生する。逆に幅が小さ過ぎると（その結果として厚みが大き過ぎると）プリプレグの含浸性が不足するために、得られた複合材料中にボイド等の欠陥が発生し、力学特性の低下をもたらす。

さらに航空・宇宙、スポーツ、土木・建築などの一般産業用分野において優れた力学的性能を発揮するには、補強繊維の高い強度発現率を実現することが重要となる。これには使用するマトリックス樹脂に備わる破壊靱性などの力学特性が優れている必要がある。

ヤーンプリプレグに関する従来技術としては、特開昭55-15870号公報に記載されているように熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を配合したマトリックス樹脂を使用する方法や、特開昭55-78022号公報に記載されているような分子量5,000以上の高分子量エポキシ樹脂を配合する方法が提案されている。しかし、いずれの方法も長期間放置時にヤーンプリプレグどうしが相互粘着し、解舒性が失われるという欠点があった。さらに、分子量10,000以上の熱可塑性樹脂や高級アルコール、高級脂肪酸類等を配合する方法（特開昭57-21428号公報）や、シリコン樹脂およびシリコン油を配合する方法（特開昭58-113226号公報）も提案されており、ヤーンプリプレグの解舒性やドレープ性にある程度の効果が認められるが、補強繊維の高い強度発現率を達成できるものではない。

また上記の公知例の実施例中にはフィラメント数12,000本の炭素繊維糸条のみが言及されており、近年注目されている太糸条の炭素繊維を使用したヤーンプリプレグの物性を改善する方法については何ら示唆していない。

ヤーンプリプレグの製造方法や製造装置に関する特公平3-33485号公報では、Bステージの熱硬化性樹脂を塗布したシート上に補強繊維をスペーサを介在させながら平行かつシート状に引き揃え、もう一方の面にシートを積層し、加圧加熱して補強繊維に樹脂を含浸後、一方のシートおよびスペーサが介在していた部分をスリッターでスリットして巻き取るか、樹脂含浸補強繊維をシートからは

ぎ取ることによってテープ状プリプレグを作る方法が記載されている。

この方法は、所定の樹脂量を正確に繊維に含浸できるという点ではもっとも確実な方法であるが、樹脂を塗布するためのシートが必要なことや、ライン速度をあげるのが技術的に困難なためにコスト面で不利である。

また特公平5-80330号公報には、連続繊維束をひろげてバンドを作りながら搬送し、加熱ローラとドクターブレードを使って溶媒のない樹脂でバンドの対向する面を樹脂で被覆し、その次の工程で被覆したバンドをこねることによって樹脂を含浸させ、ついで樹脂含浸バンドを圧縮し、最後に冷却することによって断面形状を決定させるヤーンプリプレグの製造方法が記載されている。

この方法は、被覆工程で繊維束への樹脂のコーティング厚さをローラとドクターブレードの間のダイ間隔または孔によって調節している点に特徴がある方法で、上述の特公平3-33485号公報に記載のものよりは生産性の点で優れていると思われる。

しかしながら、下記のような理由から、この方法では、複数の連続繊維束を同時に処理することが困難と考えられる。

まず、表面に溝を有しない平ローラを用いた場合を想定すると、ローラ表面に幅方向に一樣厚さの樹脂が塗布されるので繊維束の存在しないローラ表面にも樹脂が塗布される。この部分の樹脂はローラ面から繊維束が離れる瞬間に、繊維束の幅の両端部に付着して持って行かれやすいので繊維束の幅の両端部でのフィラメント切れを起こしやすく、そのため単糸巻き付きなどの問題が多い。

また、一度に複数の連続繊維束を処理する場合を想定すると、所定のピッチで平行に配列された繊維束をローラ表面に接触させることになるので、上述の繊維束両端部でのフィラメント切れのトラブルが連続繊維束の本数分だけ発生することになり、必ずしも生産性に優れた方法とはいえない。

ところで特開平8-73630号公報には扁平したトウの少なくとも片面に、吐出装置などで樹脂を定量供給し、樹脂をトウに接触させると同時に又はその後直後にトウの厚さ方向に浸透させ、トウを構成するフィラメントの横方向移動によりトウ内に樹脂を均一に含浸させ、その後冷却して巻取ることを特徴とするトウプリプレグの製造方法が開示されている。しかし、この方法も上述と同様の理由

で複数の連続繊維束を同時に処理することが困難と考えられる。

さらに、特公平5-80330号公報では、バンドの対向する表面をそれぞれ被覆する工程を有するので、前述の理由からフィラメント切れのトラブルがさらに多くなることが容易に想像できる。

また特公平5-80330号公報では、樹脂含浸バンドをこねる、圧縮する、冷却するなど多くの工程が含まれており、設備面でもコストアップ要因を多くかかえている。

また特公平5-80330号公報ではドクターブレードにもっとも近いローラ表面上で被覆がなされるとの記述がある。すなわち、ドクターブレードの上流側で熔融樹脂と繊維束とをまず接触させ、その後に、ドクターブレードとローラ表面の間に形成されるすき間に繊維束を通過させることによって樹脂の付着量を調整している。

この方法では、搬送される繊維束の随伴流によって樹脂を狭いすき間に一緒に引き込むので、より高い含浸効果が期待できる反面、ブレードの上流側に繊維の毛羽が詰りやすく、連続して安定な状態でヤーンプリプレグを製造することはむずかしいという欠点がある。

上記した特公平3-33485号公報および特開平8-73630号公報には炭素繊維の糸条数については全く言及していない。また特公平5-80330号公報中にはフィラメント数12,000本の炭素繊維糸条のみについてに言及している。何れも近年注目されている太糸条の炭素繊維を使用したヤーンプリプレグの物性を改善する方法については何ら示唆していない。

発明の開示

本発明の目的は、フィラメント数の大きな補強繊維を使用し、なおかつ適正な幅を有しており、適正な解舒性、ドレープ性を付与することによって高次加工性に優れ、かつエポキシ樹脂硬化後の引張強さ及び補強繊維強さ発現率が高いヤーンプリプレグ、中間素材、複合材料さらには複合材料によって補強されたコンクリート部材を提供することにある。

また本発明は、高速で工程安定性にすぐれた無溶媒樹脂を用いたヤーンプリプレグの製造方法および装置を提供することにある。

本発明のヤーンプリプレグの一態様は、補強用繊維束とエポキシ樹脂からなり、該繊維束の重量含有率 W_f （％）、該繊維束中のフィラメント数 F 、プリプレグの幅 d （mm）が、下記（１）～（３）式の関係を満たすことを特徴とするヤーンプリプレグである。

$$50 \leq W_f \leq 80 \quad (1)$$

$$20,000 \leq F \leq 100,000 \quad (2)$$

$$F/8,000 \leq d \leq F/2,400 \quad (3)$$

本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の一態様は、少なくとも次の構成要素〔A〕、〔B〕、〔C〕を含有してなることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物である。

〔A〕：２種以上のエポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂配合物１００重量部中に、１～２官能のエポキシ樹脂を４０～７９部、３官能以上の多官能性エポキシ樹脂を２１～６０部含有し、該配合物のエポキシ当量が２１０以上３７０以下であるエポキシ樹脂配合物

〔B〕：ゴム成分を含有しエポキシ樹脂に不溶な微粒子

〔C〕：硬化剤

また、本発明のヤーンプリプレグの好ましい態様として上記したエポキシ樹脂組成物を使用することができる。

本発明の繊維強化複合材料用中間素材の一態様は、上記ヤーンプリプレグの複数本を、繊維軸が平行の状態を維持しつつ配列したことを特徴とする繊維強化複合材料用中間素材である。

本発明の繊維強化複合材料の一態様は、上記ヤーンプリプレグもしくは上記中間素材を硬化してなる繊維強化複合材料である。

本発明のコンクリート部材の一態様は、上記繊維強化複合材料によって補強されたコンクリート部材である。

本発明のヤーンプリプレグの製造方法の一態様は、回転する溝付きローラの溝部に熔融樹脂を供給しながら、回転方向の下流側でこの溝付きローラの溝部に繊維束を接触させることによって、繊維束に熔融樹脂を含浸するものである。

本発明のヤーンプリプレグの巻き上げ方法の一態様は、繊維束に樹脂を含浸した

後に、ヤーンプリプレグとの離型性にすぐれた材質からなる被膜を形成した芯材の表面に、 $2\sim 40^\circ$ の稜角でヤーンプリプレグを巻上げるものである。

本発明の繊維強化樹脂製管状物の製造方法の一態様は、上記ヤーンプリプレグの製造方法により樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって芯材に巻回し、芯材ごと加熱することによって樹脂を硬化させたのち脱芯するものである。

本発明の繊維強化樹脂製管状物の製造方法の他の態様は、樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって可とう性チューブをかぶせた芯材に巻回したのち、芯材のみをぬいて可とう性チューブ付きのプリフォームとし、このプリフォームを型のキャビティ内に設置し、可とう性チューブに内圧をかけながら加熱することによって樹脂を硬化させるものである。

本発明のヤーンプリプレグの製造装置の一態様は、繊維束に熔融樹脂を含浸するための溝付きローラと、該溝付きローラの溝部に熔融樹脂を供給するための熔融樹脂供給装置を備えたものである。

本発明のヤーンプリプレグによれば、高次加工性に優れ、かつエポキシ樹脂硬化後の複合材料の引張強さ及び補強繊維引張強さ発現率を高くできる。

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プリプレグや中間素材は解舒性が適切で、かつ柔軟性に富み、かかるエポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料は、引張強度に優れた、すなわち複合材料における補強繊維の引張強度発現率が高いものとすることができ、かかる繊維強化複合材料で補強されたコンクリート部材は優れた力学特性を有する。

本発明のヤーンプリプレグの製造方法および製造装置によれば、効率よく、安定して、所定の無溶媒樹脂付着量 W_r を有するヤーンプリプレグを製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のヤーンプリプレグに使用する補強用繊維束のフィラメント数は20, 000~100, 000の範囲である。フィラメント数が20, 000より少ないと繊維束の生産性が低下し、また成形体、中間体の均一性が低下する。またフ

フィラメント数が100,000を超えるような太糸条の繊維束では均一な含浸状態が得られない。好ましいフィラメント数の範囲は22,000~80,000であり、更に好ましくは23,000~50,000である。

また、本発明のヤーンプリプレグは繊維重量含有率Wfが50~80%の範囲にあり、かつフィラメント数をFとすると、幅(d)は下記(3)式の範囲にある。

$$F/8,000 \leq d \leq F/2,400 \quad (3)$$

幅(d)が上記(3)の式の左辺の値よりも小さいと、プリプレグの厚みが大きくなり過ぎるので、例えばプリプレグを心材に巻き付けて複合材料を成形する場合、成形体の表面に段差がでやすくなる。また、プリプレグにボイドが発生しやすくなり、繊維引張強さ発現率が低くなる。逆に幅(d)が右辺の値よりも大きいとプリプレグが広幅になり過ぎるために、複合材料を製造する場合にヤーンプリプレグを引き揃える工程のガイド部などでよじれや幅方向の畳み込みが起こりやすくなり、毛羽欠点が発生しやすくなる。その結果、複合材料の補強繊維引張強さの発現率が低くなる。幅(d)の好ましい値は $F/7,000 \leq d \leq F/2,700$ であり、更に好ましい範囲は $F/6,000 \leq d \leq F/3,000$ である。

なお、ヤーンプリプレグの厚みは、プリプレグをマイクロメーターなどで直接接触させて測定する方法では、プリプレグの変形を伴うので正確に測定することはできない。従って、プリプレグ厚み(mm)は、繊維の密度 ρ_{CF} 、硬化樹脂の密度 ρ_{RESIN} 、繊維重量含有率Wf(%)、プリプレグの幅d(mm)およびプリプレグ1m長さの重量P(g)を使用して下式に従って算出する。

$$\text{プリプレグ厚み} = \frac{P_{cf}}{d} \times \left[\frac{1}{\rho_{CF}} + \frac{\frac{100}{Wf} - 1}{\rho_{RESIN}} \right]$$

ここで、繊維の目付け(P_{cf})、繊維の密度(ρ_{CF})、硬化樹脂の密度(ρ_{RESIN})は、下記の方法により測定されたものである。

繊維の目付け(P_{cf})

繊維ストランドが伸び歪を発生しないで、真っ直ぐに張る程度の荷重をかけて

1 m長の試験片を切り取り、これを5 cm程度のリング状にして重量を測定し P_{cf} とする。

繊維の密度 (ρ_{CF})

上記のリング状試験片と同じものを作製して空気中の質量 (m_1) を測定する。次いで、このリング状試験片をオルソジクロロベンゼン中に浸漬し、試験片を十分に脱気した後に液中での質量 (m_2) を測定する。密度は下記式で算出する。

$$\rho_{CF} = \{m_1 / (m_1 - m_2)\} \times \rho' \quad (\text{浸漬液の密度})$$

硬化樹脂の密度 (ρ_{RESIN})

硬化樹脂試験片の空気中の質量 (m_1) を測定する。次いで、この状試験片をメタノール中に浸漬し、十分に脱気した後に液中での質量 (m_2) を測定する。密度は上記繊維の密度と同様にして算出する。

繊維重量含有率 W_f が50%より小さいと、複合材料の引張強さの繊維に対する利用率が低くなる。逆に W_f が80%より大きいと、複合材料中のボイドや応力集中などによって引張強さの低下がもたらされる。好ましい W_f の値は60%から78%の範囲である。さらに好ましい W_f の値は65%から76%の範囲である。

本発明においては、実質的に撚りのない連続炭素繊維を用いた場合、複合材料における炭素繊維の強さ発現率が高く、特に引張強さを要求される用途、たとえば繊維強化複合材料撚り線などに好適である。この場合、コストと加工性を両立させるために目付けの範囲は1.3~8.0 g/mであることが好ましい。

炭素繊維に撚りがある場合は、繊維束を構成するフィラメントの配列が平行でないために、プリプレグ自身や、それを用いて製造した複合材料の強さ低下の原因となることもある。

実質的に撚りが無い連続炭素繊維としては、定量的にはフックドロップ値で10 cm以上、更には12 cm以上の炭素繊維が好ましい。ここでフックドロップ値とは温度23℃、湿度60%の雰囲気中で炭素繊維束を垂直に釣り下げ、これに12 gの重りを引っ掛けて30分経過後の重りの落下距離で表わされる値である。この値は撚りがあると小さくなる。

また、引張弾性率が200 GPa以上で、かつ破壊歪エネルギーが38,000

0 k J / m³ 以上である炭素繊維も複合材料における炭素繊維発現率が高く、特に引張強さを要求される用途に好適である。ここで、引張弾性率は J I S R 7 6 0 1 に準拠して測定される値 E であり、破壊歪エネルギーとは J I S R 7 6 0 1 に準拠して測定される引張強さと上記した E の値とを用いて、式 $W = \sigma^2 / 2 E$ に基づいて算出される W のことをいう。

炭素繊維の引張弾性率が 2 0 0 G P a より小さい炭素繊維を用いてプリプレグおよび繊維強化複合材料を製造した場合には、複合材料の変形量を設計許容範囲に抑えるために断面積を大きくする必要が生じるので軽量化効果が小さくなり、使用に制限を受けることがある。たとえば橋梁用ケーブルやプレストレストコンクリート緊張材として本発明による繊維強化複合材料を適用した場合には、負荷される引張応力場での変形量を所定の範囲内に収めることが困難となる。

また、炭素繊維の破壊歪エネルギーが 3 8, 0 0 0 k J / m³ 未満の場合には、複合材料、特に橋梁用ケーブルやプレストレストコンクリート緊張材のような引張部材において十分に高い炭素繊維の強さ発現率を得難い。

さらに、本発明で使用する炭素繊維の直径は、3 ~ 1 0 μ であることが好ましい。炭素繊維の直径が細くなりすぎると、毛羽が発生しやすくなり、エポキシ樹脂含浸工程における繊維の取扱性や樹脂含浸性に難がでてくる。一方、太くなりすぎると、繊維束が剛直すぎてエポキシ樹脂含浸工程におけるガイド部分などでの繊維の工程通過性に問題が発生するので好ましくない。

本発明のヤーンプリプレグに使用するエポキシ樹脂は繊維強化複合材料に使用されるものであれば特に限定されることはないが、プリプレグを複合材料としたときに十分高い炭素繊維の強さ発現率を得るためには、硬化したエポキシ樹脂の引張伸びが 5 % 以上であることが好ましい。

ここで硬化した樹脂の引張伸びは、次の引張試験により求められたものをいう。引張試験は、厚み 2 mm の樹脂板から J I S - K - 7 1 1 3 記載の方法に従ってダンベル型試験片加工機により加工した試験片に歪みゲージを貼り付け、引張速度 1 mm / m i n で行う。なお、樹脂の硬化条件は、ジシアンジアミド硬化剤に硬化助剤を組み合わせ使用した場合には 1 3 0 ° C で 2 時間、ジアミノジフェニルスルホンを硬化剤として使用した場合には 1 8 0 ° C で 2 時間とする。

さらに、本発明のヤーンプリプレグは、適度な樹脂／繊維接着力を有していることが好ましい。この接着力はプリプレグを硬化させた複合材料特性の内、層間剪断強さを65～140MPaの範囲とすることで達成される。層間剪断強さのさらに好ましい範囲は75～120MPaである。層間剪断強さが50MPaより小さいと、引張構造部材として使用したときの耐久性が低下してくる。一方、140MPaより大きくなると、引張強さの利用率が低下してくる。これらの層間剪断強さは、炭素繊維の表面処理、樹脂の弾性率および界面接着力を調整することによって達成される。

また本発明のヤーンプリプレグに用いるエポキシ樹脂は、熱可塑性樹脂、エラストマーおよび無機粒子等、エポキシ樹脂の改質に一般的な添加剤を単独または組み合わせて使用することができる。

次に本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、少なくとも構成要素[A]、[B]、[C]を含有してなるものである。

プリプレグの解舒性および柔軟性は構成要素[A]としてのエポキシ樹脂の組成により大きく左右される。また、複合材料の引張強度向上は構成要素[B]の添加によるところが大きい。組合せる構成要素[A]の組成によっても左右される。

構成要素[A]は具体的には、2種以上のエポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂配合物100重量部中、1～2官能のエポキシ樹脂を40～79部、3官能以上の多官能性エポキシ樹脂を21～60部含有し、混合物のエポキシ当量が210以上370以下となるエポキシ樹脂配合物とすることで、通常相反する特性である解舒性と柔軟性を両立させることができる。エポキシ当量が370を超えると柔軟性が得られず、また、エポキシ当量が210未満であると粘着性が強すぎて解舒性が劣る。好ましくはエポキシ当量が220～360の範囲である。さらに好ましくはエポキシ当量が230～350の範囲である。また、硬化物である複合材料の引張強度の観点から架橋密度が高すぎると好ましくない。すなわち、3官能以上の多官能性エポキシ樹脂が多すぎることは引張強度を低下させる。しかしながら、良好な耐熱性を保つために3官能以上の多官能性エポキシ樹脂は上記範囲で必要である。1～2官能のエポキシ樹脂は45～75部の範囲が好まし

く、さらには50～70部の範囲が好ましい。また、3官能以上、好ましくは3官能あるいは4官能の多官能性エポキシ樹脂を23～55部含有することが好ましく、さらには25～50部の範囲が好ましい。

また、プリプレグの柔軟性を保ちつつ、硬化したときに引張強度の高い複合材料を得るため、25℃での粘度が50ポアズ以下である2官能エポキシ樹脂を含有することが好ましい。特に、25℃での粘度が10ポアズ以下0.1ポアズ以上である2官能エポキシ樹脂を全エポキシ樹脂100重量部中に5～20重量部含有する場合、プリプレグの柔軟性、ヤーンの解舒性が優れるため好ましい。また、130℃にて2時間加熱し硬化させた場合の硬化樹脂の引張り伸度が5%以上であるエポキシ樹脂をマトリックス樹脂として用いることが優れた複合材料の引張強度を得るため好ましい。同様に130℃にて2時間加熱し硬化させた樹脂の破壊靱性 K_{Ic} が $1.3 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上であるエポキシ樹脂をマトリックス樹脂として用いることが優れた複合材料の引張強度を得るため好ましく、より好ましくは K_{Ic} が $1.5 \text{ MN/m}^{3/2}$ 以上の場合である。ここで硬化樹脂の引張り試験は、厚み2mmの樹脂板からJIS-K-7113記載の方法に従ってダンベル型試験片加工機により加工した試験片に、歪みゲージを貼りつけ引張り速度1mm/分で行った。硬化樹脂の破壊靱性試験は、厚み6mmの樹脂板を用い、ASTM D5045-91に従い片側ノッチ付き3点曲げによって行った。

構成要素[A]の成分として用いられる2官能エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂あるいはこれらの組み合わせが好適に用いられる。

このようなビスフェノール型エポキシ樹脂として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エピコート827（エポキシ当量180～190）、エピコート828（エポキシ当量184～194）、エピコート1001（エポキシ当量450～500）、エピコート1004（エポキシ当量875～975）（以上油化シェルエポキシ(株)製）やYD128（エポキシ当量184～194）（東都化成(株)製）、エピクロン840（エポキシ当量180～190）、エピ

クロン 850 (エポキシ当量 184~194), エピクロン 855 (エポキシ当量 183~193), エピクロン 860 (エポキシ当量 230~270), エピクロン 1050 (エポキシ当量 450~500) (以上、大日本インキ化学工業(株)製)、ELA 128 (エポキシ当量 184~194) (住友化学(株)製)、DER 331 (エポキシ当量 184~194) (ダウケミカル社製)等、市販されているものが使用できる。また、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂として、エピクロン 830 (エポキシ当量 165~185) (大日本インキ化学工業(株)製)、エピコート 807 (エポキシ当量 160~175) (油化シェルエポキシ(株)製)、ビフェニル型エポキシ樹脂として、YX 4000 (エポキシ当量 180~192) (油化シェルエポキシ(株)製)、ナフタレン型エポキシ樹脂として、HP-4032 (エポキシ当量 140~150) (大日本インキ化学工業(株)製)、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂として、EXA-7200 (エポキシ当量 260~285) (大日本インキ化学工業(株)製)、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂として、EPON HPT 1079 (エポキシ当量 250~260) (シェル製)等がある。

構成要素 [A] の成分として用いられる 3 官能以上の多官能性エポキシ樹脂としては、例えば、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、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、テトラグリシジルアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタンやトリス(グリシジルオキシ)メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂あるいはこれらの組み合わせが好適に用いられる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、エピコート 152 (エポキシ当量 172~179), エピコート 154 (エポキシ当量 176~181) (以上、油化シェルエポキシ(株)製)、DER 438 (エポキシ当量 176~181) (ダウケミカル社製)、EPN 1138 (エポキシ当量 176~181), 1139 (エポキシ当量 172~179) (以上、チバガイギー社製)等の商品名で市販されているものを用いることができる。

シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルまたはレゾルシノールジグ

リシジルエーテルは、25℃での粘度が10ポアズ以下である2官能エポキシ樹脂であって、それぞれ100重量部をジシアンジアミド4重量部およびジクロロフェニルジメチルウレア4重量部と混合し130℃にて2時間加熱し硬化させた場合の硬化樹脂の引張り伸度が5%以上となるエポキシ樹脂を調製するために好ましく、構成要素[A]の全エポキシ樹脂100重量部中にそれぞれ単独であるいは混合して5~20重量部含有すると特に好ましい。

ところで、マトリックス樹脂の靱性を向上させる目的でゴム粒子を添加する方法が知られている。例えば、特開昭58-83014号公報、特開昭59-138254号公報では、エポキシ樹脂中でアクリレートとアクリル酸などのエポキシ樹脂と反応し得る官能基含有モノマーの重合を行い、ゴム粒子をエポキシ樹脂中に分散させる方法が開示されている。

構成要素[B]成分のゴム成分を含有しエポキシ樹脂に80℃以下では実質的に不溶な微粒子をエポキシ樹脂に配合した樹脂組成物は、微粒子がエポキシ樹脂に不溶なため、成形後の硬化物のガラス転移温度(以下、T_g)は微粒子を配合しない樹脂組成物と同等なT_gを示すのである。また、液状ゴムを添加する場合に比較して、エポキシマトリックスの種類や硬化条件の違いによりモルホロジーが変化することがないため、安定した硬化物が得られる特徴を持つ。

これまでも、構成要素[B]が一般的に樹脂靱性向上に有効であることは知られていた。しかしながら本発明者は、構成要素[B]を構成要素[A]に配合した樹脂を補強繊維と組み合わせることによって、意外なことに複合材料の引張強度が著しく向上することを見だし本発明に至った。このことは、従来繊維強化複合材料の繊維方向物性が補強繊維の特性に支配されるとされてきた知見からはまったく予想できないことである。

ゴム成分を含有しエポキシ樹脂に不溶な微粒子としては、例えば、ゴム相のみからなる架橋ゴム粒子あるいはゴム相とゴムではない樹脂の相からなるコア/シェルポリマーなどが挙げられる。

架橋ゴム粒子としては、例えば、不飽和化合物あるいは官能基を有する不飽和化合物、架橋性モノマーなどを共重合して得られる架橋ゴム状ランダム共重合体からなる粒子が挙げられる。

不飽和化合物としては、例えば、ブタジエン、ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンおよびこれらの誘導体などの共役ジエン化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル類、その他オレフィン、芳香族ビニルなどの不飽和炭化水素化合物などが例示することができる。

不飽和化合物の官能基としては、例えば、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基およびアミノ基などが挙げられるが、エポキシ樹脂と硬化剤からなる樹脂組成物と適度の反応を有する点から、カルボキシル基、酸無水物基、およびエポキシ基が好ましい。

また、架橋性モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタアクリレートなどの分子内に重合性二重結合を複数個有する化合物を挙げることができる。

これらの重合は、例えば乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの従来公知の各種重合方法により行われる。ここで乳化重合法とは、従来より知られた方法が適用できる。例えば、数種の不飽和化合物を含むモノマーあるいは必要に応じて架橋モノマーを、重合開始剤として、過酸化触媒などのラジカル重合開始剤を用い、乳化剤としてアニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性の界面活性剤のいずれかをまたはその混合物を用い、メルカプタン、ハロゲン化炭化水素などの分子量調整剤の存在下において、ある温度で乳化重合を行い、所定の重合転化率に達した後、反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで重合系の未反応モノマーを水蒸気蒸留などで除去することによって共重合体のラテックスを得る方法である。また、市販品も使用することができる。市販の架橋ゴム粒子としては、例えば、XER-91（日本合成ゴム工業製）、CX-MNシリーズ（日本触媒製）、YR-500シリーズ（東都化成製）などが挙げられる。

コア/シェルポリマーは、通常コア相とシェル相からなる球状微粒子で、単にコアとシェルの二重構造からなるもの、あるいはソフトコア、ハードシェル、ソフトシェル構造のように多重構造からなるコア/シェルポリマーなどが知られている。これらの内、コアがエラストマー系材料からなるソフトコア、その上からシェル成分を被覆し重合することにより得られるハードシェルからなる構造を有

するもの、あるいはハードコアの上からエラストマー成分からなるシェルを重合し、さらにハードシェルを最外層に有する3層構造のものは、他の構造のものに比べエポキシ樹脂への分散性が良好なため好適に用いられる。

コア物質としては、例えば、ポリブタジエン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリブチルアクリレート、スチレン-ブタジエンポリマー、エチレン-プロピレンポリマーなどが用いられ、シェル物質としては、例えば、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリメチルメタアクリレートなどが用いられる。

コア/シェルポリマーの場合は、コア成分の含有量が10~90重量%で、シェル成分の含有量が90~10重量%の範囲にある場合が良い。コア成分の含有量10重量%未満では十分な高強度効果が得られないし、90重量%を超えるとコアをシェルで完全に被覆することができなくなり、エポキシ樹脂と混合した際に樹脂粘度が経時的に増大したり、複合材料物性にバラツキが生じたりすることがある。より好ましくはコア成分の含有量が60~90%の場合である。

コア/シェルポリマーは、米国特許第4,419,496号公報、ヨーロッパ特許45,357号公報、特開公55-94917号公報に開示された方法により製造される。また、市販品も使用することができる。市販のコア/シェルポリマーとしては、例えば、パラロイドEXL2655（呉羽化学工業製）TR2122（武田薬品工業製）、EXL-2611、EXL-3387（Rohm & Haas社製）などが挙げられる。

以上のようなゴム成分を含有しエポキシ樹脂に不溶な微粒子は、複数の品種を組み合わせ用いても構わない。

微粒子の粒子径は10 μ m以下のものが好ましく、より好ましくは5 μ m以下、さらに好ましくは1 μ m以下のものが用いられる。粒子径が10 μ mより大きいと、補強繊維にマトリックス樹脂を含浸させる際に、微粒子が均一に分散されずに不均一な成形物となることがある。特に粒子径が1 μ m以下の場合、補強繊維含有率が50体積%以上と高い複合材料の場合でも繊維配向を乱さず、また、引張強度向上効果が著しいため好ましい。一方、微粒子が小さすぎても引張強度改良効果が少なくなり、好ましくは0.01 μ m以上、さらに好ましくは0.05

μm 以上のものが良い。

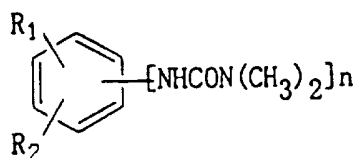
構成要素 [A] のエポキシ樹脂に対する配合量は、エポキシ 100 重量部に対し 1 ~ 20 重量部の範囲で添加することが適当である。1 重量部よりも少ないと引張強度改良の効果が少なく、また 20 重量部より多いと樹脂組成物の粘度が高くなり補強繊維に含浸させることが困難となることがある。

構成要素 [B] の効果として靱性向上効果、特に引き剥がしモードでの破壊靱性値が向上することも挙げられる。

構成要素 [C] として用いられる硬化剤としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンのような芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリフェノール化合物、ノボラック樹脂、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などがあげられる。

また、これらの硬化剤をマイクロカプセル化したものも、プリプレグの保存安定性を高めるために、好適に用いることができる。

これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化促進剤を組み合わせることができる。好ましい例としては、ジシアンジアミドに、下記一般式に示す 3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素 (DCMU) 等の尿素誘導体あるいはイミダゾール誘導体を硬化促進剤として組み合わせる例、カルボン酸無水物やノボラック樹脂に第三アミンを硬化促進剤として組み合わせる例などが挙げられる。



式中 R_1 、 R_2 は、 H 、 Cl 、 CH_3 、 OCH_3 、 NO_2 のいずれかの基を表す ($n = 1$ または 2)。

また、これらエポキシ樹脂と硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上

に有効である場合がある。

以上の構成要素 [A]、[B]、[C] を含有する繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に樹脂の粘度制御やプリプレグの取扱い性制御を目的に熱可塑性樹脂を配合しても構わない。エポキシ樹脂との相溶性、複合材料物性へ悪影響を及ぼさない等の理由から、好ましい例としては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンオキサイド、ポリメチルメタアクリレート、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド等がある。また、これらの樹脂を2種類以上混合しても構わない。

構成要素 [A]、[B]、[C] を含有するエポキシ樹脂組成物は、前述のヤーンプリプレグに好ましく用いることができ、更に繊維強化複合材料用途以外の、電子材料用途、接着剤用途など他用途にも適用可能である。

また本発明では、上記ヤーンプリプレグの複数本を、撚りをかけずに繊維軸が平行の状態を維持しつつ配列させたシート状あるいは束状に配列させた中間素材を提供する。

シート状中間素材は、たとえば、従来より公知のドラムワインディング法によって、ヤーンプリプレグをシート状に配列させたものである。

ここでいう束状中間素材とは、たとえば、従来より公知の技術（例えば特開平6-93579号公報に記載されている）のように横断面内のヤーンプリプレグの集束位置を固定し、全てのヤーンプリプレグの中の補強繊維が軸方向に平行に配向するように整列させたもの、あるいはこれらをポリエステル繊維など、繊維からなる編組等で被覆された複合材料素線が含まれる。なお、この被覆方法には、特開平6-93579号公報に記載されているような、配列したヤーンプリプレグの周囲に繊維や細幅の合成フィルムを巻回してカバリングする方法も用いることができる。被覆する素材としては、ポリエステル、ビニロン、ポリエチレン、ポリアミドなどのさまざまな種類の繊維や合成フィルムを用いることができる。

また、本発明の繊維強化複合材料は上記プリプレグや中間素材を必要に応じて集合せしめた後、通常加熱によりエポキシ樹脂組成物を硬化してなるものである。

プリプレグから複合材料に成形するための方法としては、シート状のプリプレグを裁断、積層したものを、プレス成形、オートクレーブ成形、内圧成形などの

従来より広く知られている方法があげられる。

たとえば、板状複合材料は、シート状のプリプレグを裁断したものを、所定の枚数、所定の繊維軸の方向にツールの上面に積層し、この上をバグフィルムなどの副資材で覆ってシールした後に、内部を脱気してオートクレーブ中で加熱、加圧することによって得られる。

線状の複合材料や、梁状の複合材料はヤーンプリプレグを集束したものを、引抜成形のように任意の断面孔形状を有する賦形ダイに導いて連続的に加熱硬化したり、上記の特開平6-93579号公報に示されているように横断面内のヤーンプリプレグの集束位置を固定し、全てのヤーンプリプレグの中の補強繊維が軸方向に平行に配向するように整列させたもの、あるいはこれらをポリエステル繊維など、合成繊維からなる編組等で被覆された複合材料素線をオープン中で連続的に加熱硬化する方法などによって得られる。

撚り線状の繊維強化複合材料は、上記の特開平6-93579号公報や特公平6-86718号公報に示されているように未硬化の複合材料素線を互いに撚り合せた後に、オープン中で連続的に加熱硬化する方法などによって得られる。

また、本発明は上記のような繊維強化複合材料によって補強されたコンクリート部材を提供する。

この場合、繊維強化複合材料の形状は、たとえば撚り線、線状、棒状、帯板状などが考えられるが、これらに限定されるものではない。特に撚り線の形態をしたものはいわゆるPC鋼より線と同様の形状をしているので、PC鋼より線と同じ様にプレストレストコンクリートの緊張材や橋梁用のケーブルとしての使い方が可能である。

本発明のヤーンプリプレグは、マトリックス樹脂を予め溶媒に溶解して低粘度化し、連続繊維束を浸漬させながら含浸させるウェット法、および樹脂を加熱により低粘度化し、ロールや離型紙の上にコーティングすることによって皮膜を作り、これに連続繊維束を押し付けて含浸するホットメルト法などによって製造できる。

本発明のヤーンプリプレグの製造方法は、特に離型紙を用いずにホットメルト法で製造することが好ましい。具体的には回転する溝付きローラの溝部に熔融樹

脂を供給しながら、回転方向の下流側でこの溝付きローラの溝部に繊維束を接触させることによって、繊維束に熔融樹脂を含浸することを特徴とする。この方法によればヤーンプリプレグのWfを安定させることができる。

ここで、溝付きローラは、円筒状のローラ表面の周方向に一定の幅と深さで加工された溝を有するローラである。溝の幅は、得ようとするヤーンプリプレグの幅に応じて決められるが、およそ2 mm以上30 mm以下が好ましく、さらに好ましくは3 mm以上20 mm以下である。2 mm未満では得られる製品の幅が狭くなりヤーンプリプレグとしての実用性が劣るようになる。一方、溝の幅が30 mmを越えると繊維束の平行度を維持するのがむずかしくなり、得られるコンポジットの力学特性に不安を生じる。

また溝の深さは、製造するヤーンプリプレグの樹脂付着量（以下、 W_r という）とは無関係に決められ、およそ1 mm以上10 mm以下が好ましく、さらに好ましくは3 mm以上10 mm以下が適当である。1 mm未満では、後述するブレードと溝底部のすき間調整がむづかしくなり、10 mmを越えても実質的に意味がなくなり、またヤーンプリプレグの製造工程で繊維巻き付きがあった場合に繊維を除去することがむづかしくなってくる。

なお、溝付きローラの溝の形状は、前記した矩形状のものに限らず、台形状、V字状、U字状のものであってもよい。

また、溝付きローラへの熔融樹脂の供給は、溝付きローラの溝底部に供給することが好ましいが、台形状や、V字状のように、溝の側壁が垂直でない場合は、溝側壁部に供給してもよい。

繊維束と溝底部に塗付された樹脂の接触時間は、ローラ径、回転数、繊維束の接触角などによって決まるが、ローラ径については溝底部で50 mm以上500 mm以下が好ましく、さらに好ましくは90 mm以上300 mm以下が使いやすく好ましい。また、繊維束と溝付きローラの接触角は30°～180°が好ましく、さらに好ましくは60°～120°となるようにする。接触角が30°未満になると、繊維束と熔融樹脂の接触時間が短過ぎるので樹脂の含浸性が悪くなり、一方で180°を越えるとローラへの繊維の巻き付きが起りやすくなる。また、ローラの溝底部での周速は、繊維束の搬送速度とほぼ同じにするのが好ましい。

本発明によれば、塗布された樹脂と繊維束との接触が完了した溝底部にはほとんど樹脂が残らず、ローラが1回転後溝底部にあらたに熔融樹脂が塗布される。

繊維束に含浸させる樹脂量は、回転する溝付きローラの溝の内側に、溝幅とほぼ同様の幅を有するブレードを挿入し、溝の底部とブレードの間に形成されるすき間の大きさを調整することによって制御される。

この時、すき間の調整しろは0.01mmから2mmが好ましく、0.01mmから1mmがさらに好ましい。

また、ブレードは溝に挿入されるので、その幅がほぼ溝幅に一致することが好ましい。ブレードの幅が溝幅より小さいと、溝の側面とブレードの間に形成されるすき間から必要以上の量の樹脂が下流側の溝底部に塗布されるため所定の W_r が得られなかったり、平（溝なし）ローラを用いた場合と同じようにヤーンプリプレグの幅の両端部での単糸切れが起こりやすくなる。

このとき溝付きローラは少なくとも樹脂の粘度が1ポイズ以上200ポイズ以下、さらに好ましくは1ポイズ以上100ポイズ以下の範囲となるような温度に、加熱されているのが好ましい。

樹脂の粘度が1ポイズ以下の場合は、粘度が低過ぎてブレードと溝の底部のすき間を調整するだけでは塗布される樹脂量を正確に制御することがむづかしくなり、100ポイズを越えると樹脂の繊維束への含浸性が十分でなくなることがある。

本発明では、繊維束が熔融樹脂と接触する前に、繊維束を予熱することがさらに好ましい。その理由は、繊維束を予熱することによって繊維束と熔融樹脂が接触したときに樹脂粘度が下がり、樹脂含浸がさらに容易となり、予熱しない場合より繊維束の搬送速度を上げることができ、生産性向上につながるからである。

繊維束の予熱温度範囲は熔融樹脂の温度以上で、かつ（熔融樹脂の温度+100℃）以下が好ましい。繊維束の予熱温度が熔融樹脂の温度未満では、繊維束と熔融樹脂が接触した瞬間に樹脂温度が下がって粘度上昇を起こし、含浸が不十分となることがある。一方、予熱温度が（熔融樹脂の温度+100℃）を越えると樹脂のゲル化が起こり、良好な品位のヤーンプリプレグが得られにくくなる。

繊維束が熔融樹脂と接触する前に、繊維束を拡幅すればさらに樹脂含浸性の向

上が可能になる。もっとも好ましいのは、繊維束が熔融樹脂と接触する前に、繊維束を予熱しながら拡幅することである。

繊維束を拡幅する方法は、複数のバーを繊維束の搬送方向に対して直角に、交互に配置して、繊維束をしごくなど既知の方法を用いることができる。

本発明では、第1の溝付きローラによって繊維束に樹脂を含浸した後に、少なくとも1個の回転する加熱ローラに接触させることによって樹脂の含浸を促進することも可能である。このとき、繊維束が第2のローラと接触する面は、第1の溝付きローラと接触した面と同じ側でもよいし、反対側でもよい。

本発明では、芯材に巻上げる直前の樹脂含浸繊維束の温度が、 $0^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御されていることが好ましい。 0°C 未満で巻上げると、繊維束の剛直性が増加しヤーンプリプレグの折れ曲がりが生じ易くなり、一方、 35°C を越えると、巻上げなどの工程で樹脂が移動しやすくなり、ヤーンプリプレグの W_r の変動をもたらすことがある。

ヤーンプリプレグを $0^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に制御する方法は、ドライブステーションのローラに冷却水を循環する、ヤーンプリプレグに冷風をあてるなどの方法がある。

また本発明では、繊維束に樹脂を含浸した後に、ヤーンプリプレグとの離型性にすぐれた材質からなる被膜を形成した芯材の表面に、 $2\sim 40^{\circ}$ の稜角でヤーンプリプレグを巻上げることを特徴とするヤーンプリプレグ巻上げ方法を提供する。

芯材としては、コスト的にすぐれている紙管がよく使われるが、紙管の表面に直接ヤーンプリプレグを巻くと、ヤーンプリプレグの粘着性の樹脂が紙管の表面に取られるため、解舒されたヤーンプリプレグの W_r が低下するという問題点がある。そこで、紙管などの芯材の表面に、塩ビ、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレンなどのフィルムで被膜を形成し、この上にヤーンプリプレグを $2\sim 40^{\circ}$ の稜角で巻上げる。

ここで稜角とは芯材の軸に対して直交する軸に対する角度のことを指し、この角度が 2° 未満では、樹脂のタック性のためにヤーンプリプレグが解舒しにくくなり、一方、稜角が 40° を越えるとヤーンプリプレグの巻姿が悪くなり、輸送

中の振動などによってヤーンプリプレグが芯材から脱落する。なお、稜角は5～35°が好ましい。

また本発明では、前述の方法によって樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって芯材に巻回し、芯材ごと加熱することによって樹脂を硬化させたのち脱芯することを特徴とする繊維強化樹脂製管状物の製造方法を提供する。

従来、フィラメントワインディング法によって繊維強化樹脂製管状物を製造するには、樹脂の付着していない連続繊維束を所定の樹脂溶液の貯蔵された浴の中に浸漬しながら芯材に巻回し、芯材ごと加熱することによって樹脂を硬化させたのち脱芯するという方法が採用されてきた。本発明は、前述の方法によって樹脂を含浸させた繊維束、すなわちヤーンプリプレグを、そのままフィラメントワインディングすることに特徴がある。従来のフィラメントワインディング方法では、巻き取り速度、および樹脂溶液濃度などによって W_r が変動しやすいとか、過剰な樹脂を繊維束に付着させたのちに樹脂を絞り取る工程が必要などの問題点があったが、本発明では、樹脂含浸の過程で W_r が所定の値に設定されているので、従来のような煩雑な工程を省略し、繊維含有率の安定した繊維強化樹脂製管状物を得ることが可能である。

本発明では、前述の方法によって樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって可とう性チューブをかぶせた芯材に巻回したのち、芯材のみをぬいて可とう性チューブ付きのプリフォームとし、このプリフォームを型のキャビティ内に設置し、可とう性チューブに内圧をかけながら加熱することによって樹脂を硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂製管状物の製造方法を提供する。

従来、内圧成形によってテニスラケットなどに代表される繊維強化樹脂製管状物を製造する場合は、樹脂の付着していない連続繊維束を所定の樹脂溶液の貯蔵された浴の中に浸漬しながらフィラメントワインディング法によって可とう性チューブをかぶせた芯材に巻回したのち、芯材のみをぬいて可とう性チューブ付きのプリフォームとし、このプリフォームを型のキャビティ内に設置し、可とう性チューブに内圧をかけながら加熱することによって樹脂を硬化させるという方法

が取られてきた。

本発明では、前述の方法によって樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって可とう性チューブをかぶせた芯材に巻回するので、前述と同様の理由から、従来の工程を省略し、かつ安定した繊維強化樹脂製管状物を効率よく製造できる。

さらに、本発明では、繊維束に熔融樹脂を含浸するための溝付きローラと、該溝付きローラの溝底部に熔融樹脂を供給するための熔融樹脂供給装置を備えたことを特徴とするヤーンプリプレグの製造装置を提供する。

さらに、本発明のヤーンプリプレグ製造装置の好ましい態様は、

繊維束を供給するクリール、

樹脂熔融装置、

熔融樹脂を計量しながら樹脂溜めに供給する熔融樹脂計量供給装置、

熔融樹脂溜め部を有し、溝付きローラへ熔融樹脂を供給する熔融樹脂供給装置、

熔融樹脂を繊維束に含浸するための溝付きローラ、

ヤーンプリプレグを巻上げるワインダ、

クリールからワインダまで繊維束を搬送するドライブステーション、

樹脂熔融装置、熔融樹脂計量供給装置、熔融樹脂供給装置および溝付きローラ

部に熱媒を循環させる装置、

を備えたものである。

すなわち、連続繊維束は、繊維束を供給するクリールから引出され、熔融樹脂を繊維束に含浸するための溝付きローラに導かれる。熔融樹脂を繊維束に含浸するための溝付きローラには、樹脂熔融装置および熔融樹脂を計量しながら樹脂溜めに供給する熔融樹脂計量供給装置、熔融樹脂溜め部を有し、溝付きローラへ熔融樹脂を供給する熔融樹脂供給装置が付帯装置として付いており、所定の樹脂量を連続繊維束に供給できる機構を有する。繊維束の搬送はクリールからワインダまで繊維束を搬送するドライブステーションによって行なわれ、最終的にヤーンプリプレグはヤーンプリプレグを巻上げるワインダで芯材の上に巻き取られる。

また、上記の装置には加熱のために、熱媒を循環させる装置が連結され、所定の温度に保持される。

繊維束を供給するクリールは、繊維束の巻径がかわっても、同じ解舒張力で解舒できるような機構を有するものが好ましい。

樹脂溶融装置は、固形樹脂に加熱ローラを接触させることによって接触部のみの樹脂を溶融し、下部の樹脂溜まりへ落下させる方式のものが構造が簡単で好ましい。この方式では、加熱ローラに押し当てる仕切板を取り付けることによって、溶融樹脂を計量しながら樹脂溜めに供給する溶融樹脂計量供給装置を兼ねることができる。すなわち、ローラ表面のすき間の大きさ、ローラの回転数と幅をかえることによって溶融樹脂を計量しながら樹脂溜めに供給することができる。

ただし、溶融樹脂計量供給装置は上述の方式に限定されるものではなく、既知のギアポンプ式吐出機、またはプランジャー式吐出機、またはエクストルダ、またはマイクロチューブポンプなどを使用することができる。なお、溶融樹脂計量供給装置として、チューブポンプやギアポンプを用いた場合は、溶融樹脂の溜め部を有し、溝付きローラへ溶融樹脂を供給する溶融樹脂供給装置を併用することが好ましい。

溶融樹脂の溜め部を有し、溝付きローラへ溶融樹脂を供給する溶融樹脂供給装置は、ブレードを組込んだ形で溝付きローラに取り付けられ、この部分に溜まった樹脂は、ブレードと溝底部に形成されたすき間を通して、溝底部に塗布される。

溶融樹脂を繊維束に含浸するための溝付きローラは、実質的には溝付きキスローラであって、溝底部に塗布された溶融樹脂と繊維束が接触する。

ヤーンプリプレグを巻上げるワインダは、既知のワインダを用いることができる。

本発明の目的からはボビントラバース方式が好ましいが、特に限定されない。また、巻姿が良好となるようにいわゆる“端面くずし”と呼ばれる方式のものが好ましい。

クリールからワインダまで繊維束を搬送するドライブステーションは、少なくとも1個の回転ローラで構成され、少なくとも繊維束との300mmの接触長さを確保できるものが好ましい。

回転ローラの表面は、ヤーンプリプレグの粘着性の樹脂が付着しないようにテフロン、シリコンラバー又は樹脂、ポリプロピレン樹脂又はフィルムなどで被覆

するのが好ましい。

また、本発明では樹脂溶融装置、溶融樹脂計量供給装置、溶融樹脂供給装置および溝付きローラ部に熱媒を循環させる装置を含む。熱媒を循環する装置としては、温水装置と循環ポンプを組合わせたものやオイルヒーターと循環ポンプを組合わせたものが用いられる。

また、繊維束を供給するクリールと溶融樹脂を繊維束に含浸するための装置の間に繊維束を予熱する装置を有するのがさらに好ましい。

この理由は、繊維束の温度が溶融樹脂の温度より低いと、繊維束と溶融樹脂が接触した瞬間に樹脂温度が低下して、樹脂の粘度が高くなり、樹脂の繊維束への含浸を阻害するためである。繊維束の予熱温度は、前述のとおり、溶融樹脂の温度以上で、(溶融樹脂の温度+100℃)以下であることが好ましい。

繊維束の予熱には、熱板、遠赤外線ヒーターなど通常の加熱装置が使えるが、毛羽の発生を抑制し、かつ高速での処理が可能なることから、回転する加熱キスローラに繊維束を接触させるのがもっとも好ましい。この場合、毛羽発生を抑えるために、キスローラの周速は繊維束の搬送速度と同じにするのが好ましい。

本発明による装置は、繊維束を供給するクリールと、溶融樹脂を繊維束に含浸するための溝付きローラの間には繊維束を拡幅する装置を有するのが好ましい。その理由は、繊維束が拡幅されているほど樹脂含浸が促進されるからで、繊維束を拡幅しながら加熱できるように加熱ゾーンに前述のしごきバーなどを配置すると、さらに拡幅効果が増す。

本発明における溶融樹脂を繊維束に含浸するための溝付きローラには、溶融樹脂の溜め部を有し、溝付きローラへの溶融樹脂を供給する溶融樹脂供給装置、すなわち溝付き加熱ローラ、溝付き加熱ローラの溝の内側に挿入するブレード、および溶融樹脂を溜める装置が組み込まれていてもよい。このような装置構成をとることによって、溶融樹脂を溜める装置の所で溶融樹脂が、ブレードの先端と加熱ローラの溝底部との間に形成されたすき間から、溝底部へ一定量だけ塗布されていく。溝底部に塗布される樹脂量はすき間の大きさとローラの回転数によって一義的に決定付けられ、すき間が一定であれば溝底部の周速と繊維束の搬送速度が同じであるかぎり、繊維束の搬送速度に無関係に一定の W_r を保つことができ

る。

本発明の製造装置の好ましい態様は、溝付き加熱ローラの溝の内側に挿入するブレードの先端と溝底面との間に形成されるすき間の大きさは、0.01mm以上2mm以下、さらに好ましくは0.01mm以上1mm以下の範囲で制御可能である。樹脂粘度にもよるが、すき間の大きさ0.01mm未満では樹脂が供給されないので樹脂が付着し難くなり、2mmを越えると樹脂がたれ流し状態となり、実質的に W_r が制御し難くなる。

本発明の製造装置の好ましい態様は、熔融樹脂の溜め部を有する熔融樹脂供給装置が、加熱可能であって、熔融樹脂を繊維束に含浸する溝付きローラの繊維束とローラの接触する部分よりローラ回転方向の上流側に位置する。

このことによって、溝付きローラ上で効率よく、かつ正確に熔融樹脂を溝底面に一定量塗布することが可能であり、しかも繊維束とローラの接触する部分は、この部分より下流側にあるので、確実に塗布された樹脂が繊維束に含浸されて、次工程に搬送される。

また上記したようにブレードと溝底部との隙間を調節することによりエポキシ樹脂組成物の供給量を制御する替りに、ギアポンプ式吐出機、またはプランジャー式吐出機、またはエクストルーダ、またはマイクロチューブポンプなどの樹脂定量供給装置を使用して、ローラの溝中に直接樹脂を定量供給することもできる。樹脂の供給量は1～50g/分の割合であることが好ましい。供給量が1g/分より少ないと、プリプレグ中の樹脂含有率が低くなることがある。逆に50g/分より多いと、プリプレグ中の樹脂含有率が高くなることがある。より好ましい供給量の範囲は3～40g/分である。

さらに、上記したギアポンプなどの吐出機は、ローラに設けた溝に1対1に対応させることもできるが、1個の吐出機からトーナメント配管することにより、ローラ上の複数の溝に樹脂を供給する方が、吐出機の数が少なくなり、操作性やコスト面で好ましい。なお、繊維束と含浸ロール溝とは1対1に対応していて、複数の溝に複数本の炭素繊維束を接触させることになる。

プリプレグの幅(d)をコントロールするには、たとえば樹脂が付着した繊維束を所望の幅を有する溝付きロールに押し付けたり、また所望の間隙を有するダ

イでしごくなどした後に、必要に応じてロールで加圧する方法が適用できる。

本発明の方法で下記(4)～(5)式の関係を満たす炭素繊維束を使用した場合、適正な幅を有するヤーンプリプレグが得られるので好ましい。

$$F/3, 000 \leq D \leq F/1, 200 \quad \dots\dots (4)$$

$$20, 000 \leq F \leq 100, 000 \quad \dots\dots (5)$$

実施例

実施例 1

油化シェルエポキシ(株)製ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート828”35重量部、“エピコート1001”30重量部、同社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート154”35重量部および硬化剤ジシアンジアミド4重量部と硬化助剤3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)4重量部をニーダーを用いて均一に混練してマトリックス樹脂組成物を調製した。この組成物を130℃で2時間加熱して得られた硬化物の引張破断伸びは6.3%であった。

次いで、東レ(株)製炭素繊維“トレカ”(登録商標)T700SC-24K-50C(フィラメント数F:24,000本、引張り弾性率E=230GPa、引張り強さ $\sigma=4,900$ MPa、実質的に無撚り)を拡幅バーで開織した。次いで、70℃に加熱した溝付きローラの5カ所の溝部に70℃に制御した上記エポキシ樹脂組成物を、1個のギアポンプ式吐出機からトーナメント式に設置された配管により、各溝部に対して7g/分の割合で定量供給し、ローラの回転方向の下流部でこの溝付きローラの溝部に、上記炭素繊維束を接触させることによって、重量分率 W_f が30%($W_f=70\%$)のヤーンプリプレグを作製した。得られたヤーンプリプレグの幅(d)は6.0mmであった。

なお、炭素繊維の密度(ρ_{CF})、および炭素繊維の目付け(P_{cf})は、それぞれ1.80、および1.65であった。また、硬化樹脂の密度(ρ_{RESIN})は、1.225であった。

さらに上記ヤーンプリプレグ20本を、横断面内でのヤーンの集束位置を固定しつつ補強繊維が軸方向に平行に配列するように集束し、その外周をポリエステル繊維編み物で被覆した後に硬化炉中で130℃で2時間硬化させた。得られた

素線中の炭素繊維の体積分率 V_f は 67 体積%であった。この素線を、長さ 800 mm に切断し、両端部にエポキシ樹脂を含浸した幅 200 mm のガラス繊維織物を巻き付けて硬化したものを、島津製作所製オートグラフ（最大荷重 98 kN）に取付け、歪み速度 2 mm/min で引張試験を行った。このとき、素線の引張強さは 3.1 GPa、強さ発現率は 95% であった。

また、素線をシート状に整列させたプリプレグを作製した。これを平らなツールの上面に 8 プライ積層し、バグフィルムで覆った後に内部を減圧にしてから 100°C で 1 時間 + 130°C で 1 時間の条件でオートクレーブ中で硬化させた ($V_f = 64\%$)。この一方向複合材料から長さ 25 cm の試験片を切り出し、ASTM D3039-76 に基づき引張試験を行ったところ、引張強さは 3.0 GPa、強さ発現率は 96% であった。

また、長さ 1 cm の試験片を切り出し、ASTM D2344 に基づき層間剪断試験を行ったところ、層間剪断強さは 105 MPa であった。

なお、ここでいう強さ発現率とは複合材料の引張強さ実測値 / (炭素繊維引張強さ × 繊維体積含有率) であり、炭素繊維引張強さは JIS R7601 に基づいて得られた値である。

実施例 2

東レ（株）製炭素繊維“トレカ”（登録商標）T700SC-24K-50C（フィラメント数：24,000本、 $E = 230\text{ GPa}$ 、 $\sigma = 4,900\text{ MPa}$ 、実質的に無撓り）と実施例 1 記載の樹脂組成物を用いて、特公平 6-93579 号公報に記載された方法と同様の方法により $W_r = 30\%$ のヤーンプリプレグ（幅 $(d) = 3.3\text{ mm}$ ）を製造し、次いで実施例 1 と同様の方法で得た素線 ($V_f = 68\%$) の引張強さを測定した。素線の引張強さは 3.1 GPa、強さ発現率は 94% であった。また、一方向複合材料 ($V_f = 64\%$) の引張強さは 2.9 GPa、強さ発現率は 93% であり、層間剪断強さは 101 MPa であった。

なお、炭素繊維の密度 (ρ_{CF})、および炭素繊維の目付け (P_{CF}) は、それぞれ 1.80、および 1.65 であった。また、硬化樹脂の密度 (ρ_{RESIN}) は、1.225 であった。

実施例 3

樹脂をホットメルト含浸した後に幅 10 mm、深さ 5 mm の溝付きローラーを使用した以外は実施例 1 と同様にしてヤーンプリプレグを作製した。得られたヤーンプリプレグの幅 (d) は 9.1 mm であった。

なお、炭素繊維の密度 (ρ_{CF})、および炭素繊維の目付け (P_{cf}) は、それぞれ 1.80、および 1.65 であった。また、硬化樹脂の密度 (ρ_{RESIN}) は、1.225 であった。

さらに実施例 1 と同様にして作製した素線の引張強さは 3.2 GPa、強さ発現率は 96% であった。また一方向複合材料 ($V_f = 63\%$) の引張強さは 2.9 GPa、強さ発現率は 95% であり、層間剪断強さは 108 MPa であった。

実施例 4

油化シェルエポキシ (株) 製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 “エピコート 828” 50 重量部、“エピコート 1001” 30 重量部、同社製フェノールノックボラック型エポキシ樹脂 “エピコート 154” 20 重量部および硬化剤として 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン を当量使用し、ニーダーで均一に混練してマトリックス樹脂組成物を調製した。この組成物を 180°C × 2 時間加熱して得られた硬化物の引張破断伸びは 5.2% であった。

次いで、実施例 1 と同様に、東レ (株) 製炭素繊維 “トレカ” (登録商標) T700SC-24K-50C (フィラメント数: 24,000 本、 $E = 230$ GPa、 $\sigma = 4,900$ MPa、実質的に無撓り) を拡幅バーで開織した。次いで、70°C に加熱した溝付きローラの 5 カ所の溝部に 70°C に制御した上記エポキシ樹脂組成物を、1 個のギアポンプ式吐出機からトーナメント式に設置された配管により、各溝部に対して 7 g/分の割合で定量供給し、ローラの回転方向の下流部でこの溝付きローラの溝部に、上記炭素繊維束を接触させることによって、重量分率 W_r が 30% ($W_f = 70\%$) のヤーンプリプレグを作製した。得られたヤーンプリプレグの幅 (d) は 6.2 mm であった。

なお、炭素繊維の密度 (ρ_{CF})、および炭素繊維の目付け (P_{cf}) は、それぞれ 1.80、および 1.65 であった。また、硬化樹脂の密度 (ρ_{RESIN}) は、1.280 であった。

さらに、上記ヤーンプリプレグ20本を硬化温度が180℃であること以外は実施例1と同じ条件で硬化させてVf = 66%の素線を得た。この素線の引張強さは3.0 GPa、強さ発現率は93%であった。また、一方向複合材料(Vf = 64%)の引張強さは3.1 GPa、強さ発現率は96%であり、層間剪断強さは98 MPaであった。

比較例1

溝付きローラーを使用しなかった以外は実施例1と同様にしてヤーンプリプレグを作製した(Wf = 70%、Wr = 30%)。得られたヤーンプリプレグの幅(d)は12.0 mmであった。

さらに実施例1と同様にして素線を作製したが、プリプレグを集束する際に個々のプリプレグのよじれが発生した。得られた素線の引張強さは2.5 GPa、強さ発現率は75%となり劣っていた。また、実施例1と同様にしてドラムワインド法でシート状プリプレグを作製したが、ガイド部でヤーンのよじれが発生した。得られた一方向複合材料の引張強さは2.6 GPa、強さ発現率は82%であり劣っていた。

比較例2

樹脂含浸後に幅2 mm、深さ5 mmの溝付きローラーに通した以外は実施例1と同様にしてヤーンプリプレグを作製した(Wf = 70%、Wr = 30%)。得られたヤーンプリプレグの幅(d)は2.1 mmであった。

さらに実施例1と同様にして作製した素線の引張強さは3.2 GPa、強さ発現率は95%と良好であった。一方、実施例1と同様にしてドラムワインド法でシート状プリプレグを作製したが、表面に段差が発生し平滑性は不良であった。得られた一方向複合材料の引張強さは2.4 GPa、強さ発現率は76%、層間剪断強さは60 MPaとなり劣っていた。

実施例5

(1) マトリックス樹脂組成物の調製

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 35重量部

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001)	30重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	35重量部
ゴム微粒子(平均粒子径0.2 μ m) (呉羽化学工業(株)製、パラロイドEXL2655)	10重量部
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は269であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は6.5%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は1.94MN/m^{3/2}であった。

(2) プリプレグの作製

上記樹脂組成物を、一方向に配列させた東レ株式会社製炭素繊維“トレカ”(登録商標)T700SC-24000-50C(E=230GPa、 $\sigma=4900$ MPa、織度:7200デニール)に樹脂の重量分率が30%となるように樹脂をホットメルト含浸させながらドラムワインディング法によりシート状プリプレグを作製した。

(3) 複合材料の作製

シート状プリプレグを平らなツールの上面に8プライ積層し、バグフィルムで覆った後に内部を減圧し、100℃ 1時間+135℃ 1時間の条件にてオーブン中で硬化した。示差熱分析により昇温速度10℃/分で硬化物のT_gを測定したところ、130℃であった。

この一方向複合材料から長さ25cmの試験片を切り出し、ASTM D3039-76に基づき引張試験をおこなったところ、引張強度は2.85GPa、強度発現率は97%であった。

なお、ここでいう強度発現率とは複合材料の引張強度実測値/(補強繊維引張強度×繊維体積含有率)で、補強繊維引張強度はJIS R7601に基づいて得られた値である。

実施例6

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)	25重量部
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001)	35重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	35重量部
シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル (ローヌプーラン社製、ヘロキシMK107)	5重量部
ゴム微粒子(平均粒子径0.2 μ m) (呉羽化学工業(株)製、パラロイドEXL2655)	7重量部
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は281であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は6.2%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は2.03MN/m^{3/2}であった。

ついで、実施例5と同様の炭素繊維を用い、同様の方法でシート状プリプレグおよび一方向複合材料を作製し、同様の引張試験をおこなったところ、引張強度は2.88GPa、強度発現率は98%であった。

実施例7

下記のマトリックス樹脂組成物を調製した以外は、実施例5および6と同様の方法で評価を行なった。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)	35重量部
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001)	25重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	28重量部
レゾルシノールジグリシジルエーテル	12重量部

(ナガセ化成(株)製、デナコールEX201)	
ゴム微粒子(平均粒子径0.2 μ m)	7重量部
(呉羽化学工業(株)製、パラロイドEXL2655)	
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は247であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は6.8%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は2.11MN/m^{3/2}であった。

この場合、一方向複合材料の引張強度は2.82GPa、強度発現率は96%であった。

実施例8

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した以外は、実施例5と同様の評価を行なった。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂	35重量部
(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	25重量部
(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001)	
フェノールノボラック型エポキシ樹脂	28重量部
(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	
レゾルシノールジグリシジルエーテル	12重量部
(ナガセ化成(株)製、デナコールEX201)	
ゴム微粒子(平均粒子径0.2 μ m)	15重量部
(ロームアンドハース社製、パラロイドEXL2611)	
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は247であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は7.0%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は2.34MN/m^{3/2}であった。

また、一方向複合材料の引張強度は2.91GPa、強度発現率は99%であ

った。

実施例 9

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した以外は、実施例 5 と同様の評価を実施した。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 828)	35 重量部
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 1001)	25 重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 154)	28 重量部
レゾルシノールジグリシジルエーテル (ナガセ化成(株)製、デナコール EX201)	12 重量部
ゴム微粒子 (平均粒子径 0.07 μm) (日本合成ゴム(株)製、XER-91)	15 重量部
ジシアンジアミド	4 重量部
DCMU	4 重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は 247 であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は 6.5% であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は $1.84 \text{ MN/m}^{3/2}$ であった。

また、一方向複合材料の引張強度は 2.73 GPa、強度発現率は 93% であった。

実施例 10

(1) マトリックス樹脂組成物の調製

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 828)	25 重量部
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 1001)	35 重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂	35 重量部

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	
シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル	5重量部
(ローヌプーラン社製、ヘロキシMK107)	
ゴム微粒子(平均粒子径0.2 μ m)	7重量部
(呉羽化学工業(株)製、パラロイドEXL2655)	
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は281であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は6.2%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は2.03MN/m^{3/2}であった。

また、一方向複合材料の引張強度は2.79GPa、強度発現率は95%であった。

実施例11

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂	21重量部
(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	38重量部
(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001)	
フェノールノボラック型エポキシ樹脂	35重量部
(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	
シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル	6重量部
(ローヌプーラン社製、ヘロキシMK107)	
ゴム微粒子(平均粒子径0.2 μ m)	7重量部
(呉羽化学工業(株)製、パラロイドEXL2655)	
ジシアンジアミド	3.5重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は289であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は6.2%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は2.13MN/m^{3/2}であった。

東レ株式会社製炭素繊維“トレカ” T700SC-12000-50C (E = 230 GPa、 $\sigma = 4900$ MPa、織度：7200デニール) を用いて、樹脂の重量分率が30%となるように上記樹脂をホットメルト含浸させながらそのまま紙管に巻き取り、幅4 mmのヤーンプリプレグを作製した。

次いで、ヤーンプリプレグの繊維軸が平行状態を保持したまま、20本束ねて130℃に加熱されたダイに導き、引抜くことにより連続的にマトリックス樹脂を硬化させ、直径3.6 mmの線状複合材料を得た。この複合材料を、長さ800 mmに切断し、両端部にエポキシ樹脂を含浸した幅200 mmのガラス繊維織物を巻き付けて硬化したものを、島津製作所製オートグラフ (最大荷重98 kN) に取付け、歪速度2 mm/分で引張試験を行なった。

このとき、線状複合材料の引張強度は2.82 GPa、強度発現率は96%であった。

実施例12

東レ株式会社製炭素繊維“トレカ” T700SC-12000-50C (E = 230 GPa、 $\sigma = 4900$ MPa、織度：7200デニール) と実施例11に記載の樹脂組成物を用いて、特開平6-93579と同様の方法により樹脂の重量分率が34体積%となるような複合材料素線を製造し、実施例5と同様の方法で引張強度を測定した。

このとき、線状複合材料の引張強度は3.04 GPa、強度発現率は94%であった。

実施例13

実施例11に記載のヤーンプリプレグを、繊維軸が平行状態を維持するように11本集束させたものの外周に合成繊維をブレードングにより被覆することによって未硬化の素線とし、ついでこの素線を7本撚り合わせながら温度130℃の硬化炉中で連続的に加熱、硬化させて直径約13 mmの複合材料撚り線を作製した。この複合材料撚り線を長さ1000 mmの長さに切断し、両端部それぞれ300 mmを膨張モルタルにより定着した試験体を、インストロン社製引張試験機 (最大荷重500 kN) に取り付け、歪速度1 mm/分で引張試験を行った。このとき、複合材料撚り線の引張破断耐力は280 kNであった。

実施例 1 4

実施例 1 3 に記載の複合材料撚り線を緊張材として 3 本、鉄筋 D 1 3 を 2 本、スターラップ筋として鉄筋 D 1 0 およびコンクリートとしてレディミストコンクリートを用いて、高さ 4 0 c m、幅 4 0 c m、ウェブ幅 1 5 c m の T 型断面で長さ 4 . 4 m の梁を製作した。製作は屋外で行い、木製型枠を使用し、コンクリート打設後 3 日間散水養生し、材齢 1 1 日で型枠を解体、その後は気中養生とした。

なお、複合材料撚り線への導入緊張力は破断耐力の 7 0 % とし、破壊形式が複合材料撚り線の破断となるように設計した。

ついで、このコンクリート梁を支間 4 . 0 m、純曲げ区間 0 . 8 m の 2 点荷重単純ばり型で加力し、変位制御一方向漸増で、曲げひび割れ発生後、いったん除荷し、その後破壊まで変位させた。

測定は、荷重をロードセルで、変位を高感度型変位計で、また緊張材の歪みをワイヤストレンゲージでそれぞれ測定した。

はり部材の曲げ終局耐力は 2 3 2 k N で、解析値 2 2 7 k N とよく一致し、従来の P C 鋼線を用いた梁と同様に計算、設計できることを確認した。

比較例 3

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した以外は、実施例 5 と同様の評価を行なった。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 8 2 8)	3 5 重量部
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 1 0 0 1)	3 0 重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート 1 5 4)	3 5 重量部
ジシアンジアミド	4 重量部
DCMU	4 重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は 2 6 9 であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は 5 . 5 % であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は $1 . 0 6 \text{ MN} / \text{m}^{3/2}$ であった。

また、一方向複合材料の引張強度は2. 50 GPa、強度発現率は85%であった。

比較例 4

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した以外は、実施例5と同様の評価を行なった。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)	15重量部
メタアミノフェノール型エポキシ樹脂 (住友化学工業(株)製、ELM120)	50重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	35重量部
ゴム微粒子(平均粒子径0. 2 μm) (呉羽化学工業(株)製、パラロイドEXL2655)	7重量部
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は149であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は3. 8%であった。樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は1. 25 MN/m^{3/2}であった。

また、一方向複合材料の引張強度は2. 56 GPa、強度発現率は87%であった。

比較例 5

(1) マトリックス樹脂組成物の調製

下記原料をニーダーを用いて混練し、マトリックス樹脂組成物を調製した以外は、実施例5と同様の評価を行なった。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)	25重量部
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1001)	35重量部
フェノールノボラック型エポキシ樹脂	35重量部

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート154)	
シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル	5重量部
(ローヌプーラン社製、ヘロキシMK107)	
CTBN・エポキシ反応物	10重量部
ジシアンジアミド	4重量部
DCMU	4重量部

CTBN・エポキシ反応物は液状ゴムHycar CTBN1300×13 (AN含量27%、宇部興産(株)製) とエピコート828の反応物(数平均分子量9600)を使用した。このエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量は288であった。樹脂硬化物の引張破断伸度は5.8%であった。また、樹脂の破壊靱性 K_{Ic} は1.35 MN/m^{3/2}であった。

また、一方向複合材料の引張強度は2.41 GPa、強度発現率は82%であった。

実施例15

図1は、本発明にかかるヤーンプリプレグの製造装置の一実施例を示す概略図である。

図2は、溝付きローラ部の概略平面図であり、図3は、溝付きローラ部の概略正面図である。

図1に示すように、クリール1に仕掛けられた連続繊維束2は引き出されて、溝付きローラ3の下部に接触し、次いでドライブステーション8を通じて、ワインダ9に導かれ巻き取られる。溝付きローラ3に近接して、ブレード5Aを先端に有する樹脂を貯める底板が設けられた熔融樹脂供給装置4、該熔融樹脂供給装置4の上方に、樹脂供給装置7が配置されている。該樹脂供給装置7は、加熱ローラ7Aと、該加熱ローラ7Aに供給される樹脂ブロック7Bが加熱ローラ7Aによって熔融され、該熔融樹脂を加熱ローラ7Aに押し当てる仕切板7Cを取り付けることによって、熔融樹脂を計量しながら樹脂溜め部4に供給するようになっている。

溝付きローラ3は、図2、図3に示すように、溝部10を有しており、該溝部10の底部とブレード5Aの間には一定のすき間6が形成され、溝付きキスロー

ラ3の回転によって樹脂溜まりにある樹脂が所定量、溝底部に塗布され、該溝部10接触して走行する繊維束2に樹脂を含浸させるようになっている。

上記の装置で、東レ株式会社製炭素繊維トレカT700SC-24000-50Cと、エポキシ樹脂を用いて、ヤーンプリプレグを製造した。

なお、エポキシ樹脂の組成はエピビス液状樹脂エピコート828を20部、エピビス固形樹脂エピコート1001を45部、フェノールノボラック型エポキシ樹脂エピコート154を35部、硬化剤としてジシアンジアミド3.5部、DCMU(3,4ジクロロフェニル1,1ジメチルウレア)を4部とした。

溝付きキスローラ温度および樹脂溜まり温度を80℃に保持し、この部分に80℃で溶融させたエポキシ樹脂を一定量供給した。このとき、ブレードと溝底のすき間の大きさを0.12mm~0.18mmの範囲で変化させるとともに、糸の搬送速度を5m/分から30m/分まで変化させてヤーンプリプレグを作製し、あとで溶媒(メチルエチルケトン)を用いてエポキシ樹脂を除去することによってWrを測定した。なお、溝幅は10mmとし、樹脂粘度は45ポイズ(80℃)であった。結果を表1に示す。

表1に示すように、本発明によると繊維束の搬送速度に無関係にWrが一定となり、すき間調整のみで所定のWrを有する無溶媒のヤーンプリプレグを、効率よく製造できる。

実施例16

綾角を1~45°まで変化させた以外は、実施例15と全く同様の方法でヤーンプリプレグを作製し、ボビンに巻上げた。巻上げたヤーンプリプレグを室温23℃の部屋で、糸速度3m/分で解舒しながら、解舒張力を測定し、解舒性を評価した。

結果は表2のとおりで、2~40°では低い張力で、問題なくヤーンプリプレグを解舒できることがわかる。

実施例17

実施例15と同様の方法でヤーンプリプレグを製作しながら、ワインダに装着されたボビンのかわりに、直接フィラメントワインディング装置に装着されたナイロンチューブ(厚さ:50μm)をかぶせた芯材(マンドレル)に約30°の

角度でヤーンプリプレグを巻上げたのち芯材を抜いた。ついで、巻上がったプリフォームをラケットフレームの形状のキャビティを有する金型に収納し、ナイロンチューブ中に空気を吹込みながら、型を130℃で30分間加熱してエポキシ樹脂を効果させ、ラケットフレームの形状をしたコンポジットを得た。ボイドもなく、外観、フレームの剛性など特に問題のない良好なラケットフレームが得られた。

産業上の利用可能性

本発明に係るエポキシ樹脂、ヤーンプリプレグ、中間素材によれば、航空・宇宙、スポーツ分野、及び土木・建築などの一般的産業用分野で広く用いることができる繊維強化複合材料およびコンクリート部材を提供できる。

表 1

すき間(mm)	搬送速度(m/分)	W r
0. 1 2	5	0. 1 7
	1 0	0. 1 7
	2 0	0. 1 7
	3 0	0. 1 7
	5 0	0. 1 6
0. 1 5	5	0. 2 9
	1 0	0. 3 0
	2 0	0. 3 0
	3 0	0. 2 9
	5 0	0. 3 0
0. 1 8	5	0. 4 0
	1 0	0. 4 0
	2 0	0. 4 0
	3 0	0. 4 0
	5 0	0. 3 9

表 2

綾角 (°)	解舒張力 (g)	評価結果
1	1 5 0 0	途中で解舒不能
2	8 5 0	すこし、糸束乱れあり
1 0	7 0 0	問題なく解舒できた
4 0	6 8 0	問題なく解舒できた
4 5	6 5 0	解舒途中で型くずれ発生

請求の範囲

1. 補強用繊維束とエポキシ樹脂からなり、該繊維束の重量含有率 W_f (%)、該繊維束中のフィラメント数 F 、プリプレグの幅 d (mm) が、下記 (1) ~ (3) 式の関係を満たすことを特徴とするヤーンプリプレグ。

$$50 \leq W_f \leq 80 \quad (1)$$

$$20,000 \leq F \leq 100,000 \quad (2)$$

$$F/8,000 \leq d \leq F/2,400 \quad (3)$$

2. 補強用繊維束が、少なくとも炭素繊維、炭化ケイ素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維のいずれか1種を含むことを特徴とする請求項1に記載のヤーンプリプレグ。

3. 補強用炭素繊維束が、実質的に撚りがなく目付けが $1.3 \sim 8.0 \text{ g/m}$ である連続炭素繊維束からなることを特徴とする請求項2に記載のヤーンプリプレグ。

4. 補強用炭素繊維束が、引張弾性率が 200 GPa 以上で、破壊歪エネルギーが $38,000 \text{ KJ/m}^3$ 以上の連続炭素繊維からなることを特徴とする請求項2または3に記載のヤーンプリプレグ。

5. エポキシ樹脂が、硬化剤としてのジシアンジアミドと、その硬化促進剤とを含有し、 130°C で2時間加熱硬化させた樹脂の引張破断伸びが5%以上のエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1~4いずれかに記載のヤーンプリプレグ。

6. エポキシ樹脂が、ジアミノジフェニルスルホンを硬化剤として含有し、 180°C で2時間加熱硬化させた樹脂の引張破断伸びが5%以上のエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1~4いずれかに記載のヤーンプリプレグ。

7. 硬化物である複合材料の層間剪断強さが $65 \sim 140 \text{ MPa}$ であることを特徴とする請求項1~6いずれかのヤーンプリプレグ。

8. 少なくとも次の構成要素 [A]、[B]、[C] を含有してなることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[A] 2種以上のエポキシ樹脂を配合したエポキシ樹脂配合物100重量部中に、1~2官能のエポキシ樹脂を40~79部、3官能以上の多官能性エポキシ樹脂を21~60部含有し、該配合物のエポキシ当量が210以上370以下で

あるエポキシ樹脂配合物

[B] ゴム成分を含有しエポキシ樹脂に不溶な微粒子

[C] 硬化剤

9. 温度130℃にて2時間加熱し硬化させた樹脂の引張り破断伸度が5%以上であることを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
10. 温度130℃にて2時間加熱し硬化させた樹脂の破壊靱性 K_{Ic} が1.3 MN/m^{3/2}以上であることを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
11. 温度25℃での粘度が50ポアズ以下である2官能エポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
12. エポキシ樹脂中にシクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルおよび/またはレゾルシノールジグリシジルエーテルを5~20重量部含有することを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
13. 構成要素[B]のエポキシ樹脂に不溶な微粒子のゴム成分が、架橋ゴムであることを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
14. ゴム成分を含有しエポキシ樹脂に不溶な微粒子が、コア/シェルポリマーであることを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
15. コア/シェルポリマーが、ソフトコア、ハードシェルからなることを特徴とする請求項14記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
16. コア/シェルポリマーが、ポリブタジエンまたはポリブチルアクリレートからなるコアとアクリレートまたはメタクリレート系共重合体からなるシェルとからなることを特徴とする請求項14記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
17. 構成要素[B]の粒子径が10μm以下であることを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
18. 構成要素[B]をエポキシ樹脂100重量部に対して1~20重量部含有することを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
19. 硬化剤がジシアンジアミドであり、その硬化促進剤を含むことを特徴とする請求項8記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

20. 請求項1または2において、該エポキシ樹脂が請求項8～19記載のエポキシ樹脂からなることを特徴とするヤーンプリプレグ。
21. 補強用炭素繊維束が、実質的に撚りがなく目付けが1.3～8.0 g/mである連続炭素繊維束からなることを特徴とする請求項20に記載のヤーンプリプレグ。
22. 補強用炭素繊維束が、引張弾性率が200 GPa以上で、破壊歪エネルギーが38,000 KJ/m³以上の連続炭素繊維からなることを特徴とする請求項20または21に記載のヤーンプリプレグ。
23. 請求項1～7または20～22のいずれかに記載のヤーンプリプレグの複数本を、繊維軸が平行の状態を維持しつつ配列したことを特徴とする繊維強化複合材料用中間素材。
24. 外周が合成繊維で被覆されてなることを特徴とする請求項23に記載の繊維強化複合材料用中間素材。
25. 請求項20～22のいずれかに記載のヤーンプリプレグ、または請求項23に記載の中間素材を、硬化してなることを特徴とする繊維強化複合材料。
26. 請求項24に記載の中間素材を互いに撚り合せた、かつ硬化してなることを特徴とする繊維強化複合材料。
27. 請求項25または26のいずれかに記載の繊維強化複合材料によって補強されてなることを特徴とするコンクリート部材。
28. 回転する溝付きローラの溝の底部に溶融樹脂を連続的に塗布しながら、回転方向の下流側で、この溝の底部に繊維束を接触させることによって、塗布された樹脂を繊維束に含浸することを特徴とするヤーンプリプレグの製造方法。
29. 回転する溝付きローラの溝の内側に、溝幅とほぼ同様の幅を有するブレードを挿入し、溝の底部とブレードの間に形成されるすき間の大きさを調整することによって繊維束に含浸させる樹脂の量を制御することを特徴とする請求項28に記載のヤーンプリプレグの製造方法。
30. 回転する溝付きローラが加熱されていることを特徴とする請求項28または29に記載のヤーンプリプレグの製造方法。
31. 溶融樹脂の粘度が1ポイズ以上200ポイズ以下であることを特徴とする

請求項 28～30 いずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

32. 繊維束が熔融樹脂と接触する前に、繊維束を少なくとも熔融樹脂の温度以上に加熱することを特徴とする請求項 28～31 いずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

33. 繊維束が熔融樹脂と接触する前に、繊維束を拡幅することを特徴とする請求項 28～32 いずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

34. 繊維束が熔融樹脂と接触する前に、繊維束を加熱しながら拡幅することを特徴とする請求項 28～33 いずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

35. 繊維束に樹脂を含浸した後に、少なくとも 1 個の回転する加熱ロールに接触させることによって樹脂の含浸を促進することを特徴とする請求項 28～34 いずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

36. 繊維束に熔融樹脂を含浸した後、芯材に巻上げるに際し、芯材に巻上げる直前の樹脂含浸繊維束の温度が、 0°C ～ 35°C の範囲に制御されていること特徴とする請求項 28～35 いずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

37. 繊維束に樹脂を含浸した後に、ヤーンプリプレグとの離型性にすぐれた材質からなる被膜を形成した芯材の表面に、 $2\sim 40^{\circ}$ の稜角でヤーンプリプレグを巻上げることを特徴とするヤーンプリプレグ巻上げ法。

38. 請求項 28 から請求項 36 のいずれかに記載の方法によって樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって芯材に巻回し、芯材ごと加熱することによって樹脂を硬化させたのち脱芯することを特徴とする繊維強化樹脂製管状物の製造方法。

39. 請求項 28 から請求項 36 のいずれかに記載の方法によって樹脂を含浸させた繊維束を、そのままフィラメントワインディング法によって可とう性チューブをかぶせた芯材に巻回したのち、芯材のみをぬいて可とう性チューブ付きのプリフォームとし、このプリフォームを型のキャビティ内に設置し、可とう性チューブに内圧をかけながら加熱することによって樹脂を硬化させることを特徴とする繊維強化樹脂製管状物の製造方法。

40. 繊維束のフィラメント数 F 、幅 D (mm)、厚み T (mm) が下記 (4)、(5) 式の関係を満たすことを特徴とする請求項 28～39 のいずれかに記載

のヤーンプリプレグの製造方法。

$$F/3, 000 \leq D \leq F/1, 200 \quad (4)$$

$$20, 000 \leq F \leq 100, 000 \quad (5)$$

4 1. 繊維束に熔融樹脂を含浸するための溝付きローラと、該溝付きローラの溝部に熔融樹脂を供給するための熔融樹脂供給装置を備えたことを特徴とするヤーンプリプレグの製造装置。

4 2. 繊維束を供給するクリールと、前記クリールから引き出された繊維束に熔融樹脂を含浸するための溝付きローラと、該溝付きローラの溝部に熔融樹脂を供給するための熔融樹脂供給装置と、該熔融樹脂供給装置へ計量した熔融樹脂を供給する熔融樹脂計量供給装置と、前記溝付きローラにより熔融樹脂が含浸された繊維束を巻上げるワインダと、クリールからワインダまで繊維束を搬送するドライブステーションと、前記溝付きローラ、熔融樹脂供給装置、および熔融樹脂計量供給装置に熱媒を循環させる装置とを備えたことを特徴とするヤーンプリプレグの製造装置。

4 3. 熔融樹脂供給装置が、熔融樹脂の溜め部を有し、該溜め部の樹脂を前記溝付きローラの溝部に供給するブレードを備えたものであることを特徴とする請求項4 1または4 2に記載のヤーンプリプレグの製造装置。

4 4. 繊維束を供給するクリールと、熔融樹脂の含浸装置との間に、繊維束を予熱する装置を設けたことを特徴とする請求項4 2または4 3に記載のヤーンプリプレグの製造装置。

4 5. 繊維束を供給するクリールと、熔融樹脂の含浸装置の間に、繊維束を拡幅する装置を設けたことを特徴とする請求項4 2～4 4のいずれかに記載のヤーンプリプレグの製造装置。

4 6. ブレードの先端と溝底面との間に形成されるすき間の大きさが0. 01 m以上2 mm以下の範囲に設定されていることを特徴とする請求項4 3～4 5のいずれかに記載のヤーンプリプレグ製造装置。

4 7. 熔融樹脂供給装置が、加熱可能であって、かつ繊維束と溝付きローラの接触する部分よりローラ回転方向の上流側に位置することを特徴とする請求項4 1～4 6のいずれかに記載のヤーンプリプレグの製造装置。

48. クリールからワインダまで繊維束を搬送するドライブステーションが、表面を非接着性の材質で覆われた、少なくとも1個のローラで構成されていることを特徴とする請求項42～47のいずれかに記載のヤーンヤーンプリプレグ製造装置。

49. 繊維束に溶融樹脂を含浸するための溝付きローラの溝部に溶融樹脂を供給するための溶融樹脂計量供給装置からトーナメント式に設置した配管により、該溝付きローラに設けた複数の溝に樹脂を定量供給することを特徴とする請求項28～40のいずれかに記載のヤーンプリプレグの製造方法。

50. 溶融樹脂計量供給装置が、ギアポンプ式吐出機、プランジャー式吐出機、エクストルダ、またはマイクロチューブポンプからなることを特徴とする請求項49に記載のヤーンプリプレグの製造方法。

51. 請求項40において使用する樹脂が請求項8～19のいずれかに記載のエポキシ樹脂であることを特徴とするヤーンプリプレグの製造方法。

52. 繊維束が、請求項2または3のいずれかに記載の炭素繊維であることを特徴とする請求項40または51に記載のヤーンプリプレグの製造方法。

図 1

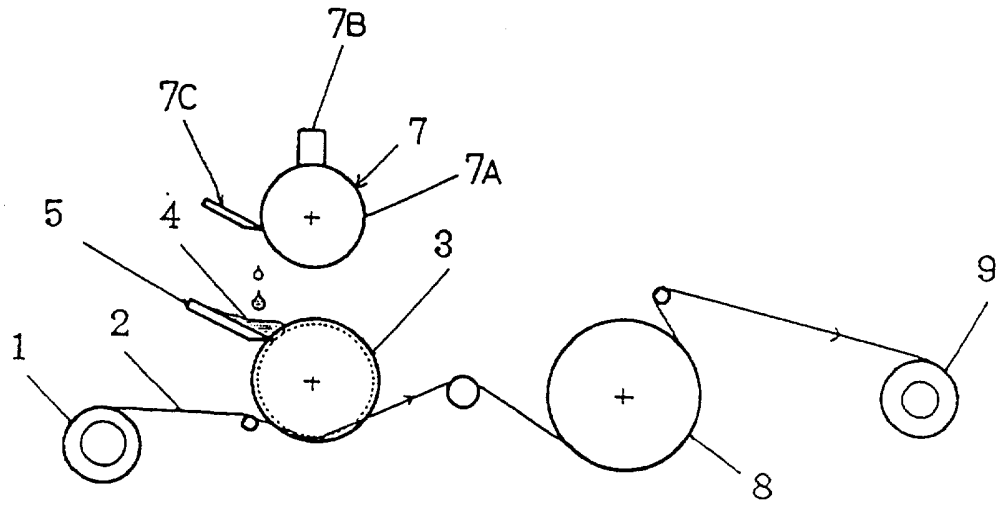


図 2

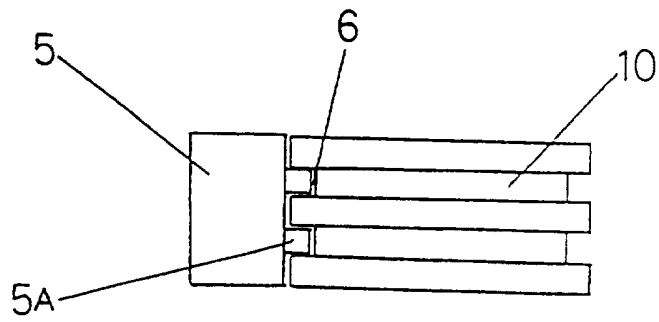
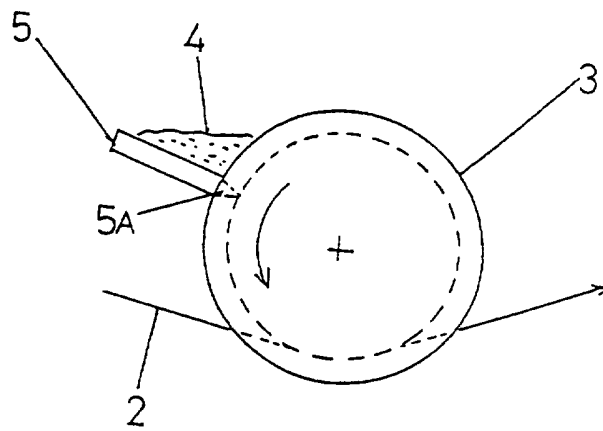


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C08J5/24, 5/04, B29C70/50, C08G59/50, C08L21/00, 63/00, C04B32/02 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 ⁶ C08J5/24, 5/04-5/08, B29C70/50-70/52, C08G59/50-59/60, C08L21/00-21/02, 63/00-63/10, C04B32/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-70406, A (Tonen Corp.), March 14, 1995 (14. 03. 95), Claim; column 3, line 40 to column 6, line 20; column 8, line 11 to column 10, line 47; Tables 3 to 5 (Family: none)	8-11, 13, 17, 18
A	JP, 7-324119, A (Nippon Oil Co., Ltd.), December 12, 1995 (12. 12. 95), Claim; column 1, lines 16 to 21, 34 to 39; column 4, lines 6 to 11; column 4, line 40 to column 5, line 12 (Family: none)	1-7, 20-27
A	JP, 2-113031, A (BASF AG.), April 25, 1990 (25. 04. 90), Claim; page 3, upper part, right column, line 12 to lower part, left column, line 11; page 4, upper part, left column, line 10 to right column, line 6; Tables 1, 2 & EP, 356946, A2	8 - 19
A	JP, 63-162204, A (Amco Corp.),	28 - 52
<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 document 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 May 19, 1997 (19. 05. 97)		Date of mailing of the international search report May 27, 1997 (27. 05. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00502

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	July 5, 1988 (05. 07. 88), Claim; Figs. 1 to 3 & US, 4804509, A & EP, 272104, A2 JP, 64-78825, A (Tadashi Hattori), March 24, 1989 (24. 03. 89), Claim; page 2, upper part, right column, line 15 to lower part, right column, line 19; Fig. 5 (Family: none)	38 - 40

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. ⁶ C08J 5/24, 5/04, B29C70/50,
 C08G59/50, C08L21/00, 63/00, C04B32/02

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. ⁶ C08J 5/24, 5/04-5/08, B29C70/50-70/52,
 C08G59/50-59/60, C08L21/00-21/02, 63/00-63/10,
 C04B32/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-70406, A (東燃株式会社), 14. 3月. 1995 (14. 03. 95), クレーム, 第3欄第40行~第6欄第20行, 第8欄第11行 ~第10欄第47行, 表3-5 (ファミリーなし)	8-11, 13, 17, 18
A	J P, 7-324119, A (日本石油株式会社), 12. 12月. 1995 (12. 12. 95), クレーム, 第1欄第16~21行, 同欄第34~39行, 第4欄第6~11行, 第4欄第40行~第5欄第12行 (ファミリーなし)	1-7, 20-27
A	J P, 2-113031, A (ピーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト), 25. 4月. 1990 (25. 04. 90), クレーム, 第3頁上段右欄第12行~ 同頁下段左欄第11行, 第4頁上段左欄第10行~同右欄第6行, 第1, 2表 & E P, 356946, A 2	8-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 05. 97	国際調査報告の発送日 27. 05. 97
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井出 隆 一 印 4 F 7310 電話番号 03-3581-1101 内線 3429
--	---

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 63-162204, A (アモコ コーポレーション), 5. 7月. 1988 (05. 07. 88), クレーム, 第1-3図 & US, 4804509, A & EP, 272104, A2	28-52
A	JP, 64-78825, A (服部 紀司), 24. 3月. 1989 (24. 03. 89), クレーム, 第2頁上段右欄第15行~同頁下段右欄第19行, 第5図 (ファミリーなし)	38-40