

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-157491
(P2011-157491A)

(43) 公開日 平成23年8月18日(2011.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/44 (2006.01)	CO8G 59/44	4F072
CO8F 257/02 (2006.01)	CO8F 257/02	4J026
CO8F 279/02 (2006.01)	CO8F 279/02	4J036
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CFC	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2010-20939 (P2010-20939)
(22) 出願日 平成22年2月2日 (2010.2.2)

(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 河内 真二
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72) 発明者 前田 祐希
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72) 発明者 川本 史織
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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物およびトウプリプレグ

(57) 【要約】

【課題】自己接着性が極めて少なく、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れており、非常に高い破壊靱性を有する繊維強化複合材料を製造することができるトウプリプレグ、およびそのようなトウプリプレグを製造することができるトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】所定のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、コアシェルポリマーを含み、25における粘度が60 Pa・s以下であるエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を135の温度で2時間硬化した硬化物の破壊靱性(KIc)が1.0 MPa・m^{0.5}以上であることを特徴とするトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも次の構成要素 [A] ~ [F] を含み、25 における粘度が 60 Pa・s 以下であるエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を 135 の温度で 2 時間硬化した硬化物の破壊靱性 (K I c) が 1 MPa・m^{0.5} 以上であることを特徴とするトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

[A] 1 分子中に 1 個以上の芳香環またはシクロヘキサン環と 3 ~ 4 個のエポキシ基を有し、25 における粘度が 5 Pa・s 以下であるエポキシ樹脂

[B] 1 分子中に 2 個のエポキシ基を有し、25 における粘度が 70 Pa・s 以下であるエポキシ樹脂

[C] エポキシ当量が 350 ~ 700 g / e q の範囲であり、25 において固形であるビスフェノール F 型エポキシ樹脂

[D] ジシアンジアミド

[E] 硬化促進剤

[F] コア成分が少なくともスチレンとブタジエンが含まれる共重合体であるコアシェルポリマー

【請求項 2】

構成要素 [F] であるコアシェルポリマーのシェル成分が、少なくともメタクリル酸メチルとスチレンを含んでおり、さらにエポキシ樹脂と反応する官能基を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

構成要素 [F] であるコアシェルポリマーの体積平均粒子径が 1 ~ 500 nm である、請求項 1 または 2 に記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

構成要素 [A] の配合量が、全エポキシ樹脂成分 100 質量部中に 5 ~ 30 質量部である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

構成要素 [C] の配合量は、全エポキシ樹脂成分 100 質量部中に 5 ~ 20 質量部である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

構成要素 [A] が、N, N - ビス (2 , 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2 , 3 - エポキシプロピル) アニリンである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

構成要素 [E] が、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物が、1,000 ~ 70,000 フィラメントからなる強化繊維束に含浸されてなるトウプリプレグ。

【請求項 9】

強化繊維が、炭素繊維である、請求項 8 に記載のトウプリプレグ。

【請求項 10】

炭素繊維の引張弾性率が 180 ~ 400 GPa である、請求項 9 に記載のトウプリプレグ。

【請求項 11】

強化繊維の体積含有率が 50 ~ 75 % である、請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載のトウプリプレグ。

【請求項 12】

擦過毛羽評価方法で測定された擦過毛羽数が、1 m 当たり 20 個以下である、請求項 8 ~ 11 に記載のトウプリプレグ。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、繊維強化複合材料で構成された中空の管状物の製造に好適に用いられるトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物に関するものである。より詳しくは、ポビンからの解舒性や工程通過性に優れ、非常に高い破壊靱性を有する繊維強化複合材料を得ることができる、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物、ならびにそのようなエポキシ樹脂組成物を用いたトウプリプレグおよび繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、炭素繊維、ガラス繊維などの強化繊維と、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、また耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。特に、高性能が要求される用途では、連続した強化繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、そしてマトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、中でも特に炭素繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。

【0003】

繊維強化複合材料の製造には、強化繊維を一方向に引き揃えた物や、織物、不織布などのシート状物に熱硬化性樹脂を含浸した中間基材であるプリプレグを用いることが多い。

【0004】

一方、シート状プリプレグ以外にも、数千～数万本のフィラメントが一方向に配列した強化繊維束に熱硬化性樹脂を含浸した、トウプリプレグ、トウプレグ、ヤーン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中間基材（以下、トウプリプレグという）があり、このトウプリプレグは、特に繊維強化複合材料で構成された中空の管状物を製造するとき好適に用いられる。

【0005】

トウプリプレグは、製造工程の中で強化繊維束に熱硬化性樹脂が含浸された後、離型紙等を介することなく一旦ポビンに巻き取られる。次いで、繊維強化複合材料の製造工程において、ポビンに巻き取られたトウプリプレグが解舒される。そのため、解舒時に強化繊維が毛羽立たないようにするため、トウプリプレグには自己接着性が極めて少なく、ドレープ性に優れていることが必須となる。

【0006】

このような目的を達成するべく、特許文献1のような熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を配合する方法や、特許文献2のような分子量5,000以上のエポキシ樹脂を配合する方法が提案されている。しかしながらこれらの方法は、熱硬化性樹脂の粘度が著しく上昇し、トウプリプレグのドレープ性が低下するばかりでなく、熱硬化性樹脂の含浸性も著しく低下して未含浸部分が発生するため、繊維強化複合材料としたときにボイドの原因となり、力学物性が低下するなどの問題がある。

【0007】

また、特許文献3のようにエポキシ樹脂の25における粘度を0.1～300 Poiseと低粘度に調整する方法が提案されている。この方法の場合、トウプリプレグの解舒性やドレープ性にある程度の向上効果が認められる。しかしながら、エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂は脆性材料のため非常に脆いため、強化繊維の高い強度発現率を達成できるものではない。

【0008】

エポキシ樹脂を高靱性化させる方法としては、特許文献4のように、熱可塑性樹脂と、熱硬化性樹脂のいずれかまたは、その両方を素材とする微粒子を配合する方法がある。

【0009】

しかしながら、熱硬化性樹脂を素材とする微粒子の場合、熱硬化性樹脂自体が脆性材料

10

20

30

40

50

であることから韌性を向上させる効果は十分ではない。また、熱可塑性樹脂を素材とする場合、延性材料であることから韌性向上効果には熱硬化性樹脂を素材とする場合より高いと言える。しかしながら、特許文献4の実施例で実際に使用されているようなナイロン(グリルアミドを含む)やPBTといった、いわゆるエンジニアプラスチックに属する物は微粒子化、特に1 μ m以下の粒径とすることが困難であり、特許文献4では平均粒径30 μ mの粒子をプリプレグの表面のみに配置している。このような方法では、強化繊維束内部まで高韌性化することはできず、物性向上効果は不十分である。

【0010】

また、エポキシ樹脂を高韌性化させる別の手段として、特許文献5および6のように架橋ゴム状重合体を配合する方法がある。架橋ゴム状重合体は通常、乳化重合、分散重合、懸濁重合に代表されるような、水媒体中で重合する方法により製造される。このような製造方法は1 μ m以下の粒径をもつ、いわゆる超微粒子を製造することができる点が利点である。

10

【0011】

しかしながら、これらの特許文献にあるような架橋ゴム状重合体を韌性向上に用いる場合、ベースとなるエポキシ樹脂の塑性変形能力により、その効果は著しく変動し、韌性向上効果が十分に発現しないこともある。特にトウプリプレグは、前記したように解舒性やドレープ性を重視しなければならないことからマトリックス樹脂の粘度を高くすることができないため、シート状プリプレグのマトリックス樹脂のように熱可塑性樹脂や高分子量エポキシ樹脂などによる熱変形能力の向上技術が適用できない。

20

【0012】

以上のような理由により、ポピンからの解舒性や工程通過性、ドレープ性に優れ、非常に高い破壊韌性を有する繊維強化複合材料を得ることができるトウプリプレグ、ならびにそのようなトウプリプレグを製造することができるトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開昭55-19870号公報

【特許文献2】特開昭58-113226号公報

【特許文献3】特許第3480769号公報

【特許文献4】特開昭63-162732号公報

【特許文献5】特開2005-248109号公報

【特許文献6】特開平10-237196号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、かかる従来の背景に鑑み、自己接着性が極めて少ないことからポピンからの解舒性および工程通過性に優れ、適正なドレープ性を備え、非常に高い破壊韌性を有する繊維強化複合材料を製造可能なトウプリプレグおよび該トウプリプレグを製造可能なトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、かかる課題を解決するために次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明は、少なくとも次の構成要素[A]~[F]を含み、25における粘度が60Pa \cdot s以下であるエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を135の温度で2時間硬化した硬化物の破壊韌性(KIc)が1MPa \cdot m^{0.5}以上であることを特徴とするトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物である。

[A] 1分子中に1個以上の芳香環またはシクロヘキサン環と3~4個のエポキシ基を有し、25における粘度が5Pa \cdot s以下であるエポキシ樹脂

50

[B] 1分子中に2個のエポキシ基を有し、25における粘度が70 Pa・s以下であるエポキシ樹脂

[C] エポキシ当量が350～700 g / e qの範囲であり、25において固形であるビスフェノールF型エポキシ樹脂

[D] ジシアンジアミド

[E] 硬化促進剤

[F] コア成分が少なくともスチレンとブタジエンが含まれる共重合体であるコアシェルポリマー。

【0016】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の好ましい態様によれば、構成要素 [F] であるコアシェルポリマーのシェル成分が、少なくともメタクリル酸メチルとスチレンを含んでおり、さらにエポキシ樹脂と反応する官能基を有すること、また、構成要素 [F] であるコアシェルポリマーの体積平均粒子径が1～500 nmである。

10

【0017】

また、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物のさらに好ましい態様によれば、構成要素 [A] の配合量が、全エポキシ樹脂100質量部中に5～30質量部であり、構成要素 [C] の配合量が、全エポキシ樹脂100質量部中に5～20質量部である。

【0018】

本発明のトウプリプレグは、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物が、1,000～70,000フィラメントからなる強化繊維束に含浸されてなるものであり、好ましい態様は、強化繊維が、引張弾性率が180～400 GPaの範囲の炭素繊維であり、炭素繊維の体積含有率が50～75%である。また、さらに好ましい態様は、擦過毛羽評価方法により測定された擦過毛羽数が、1m当たり20個以下である。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、非常に低粘度であり、強化繊維束に対する含浸性に優れており、その硬化物は優れた破壊靱性を有す。また、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を適用したトウプリプレグは、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れることから、繊維強化複合材料の生産性がよく、外部からの衝撃に対する耐衝撃性に優れた繊維強化複合材料を得ることができることから、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に使用することができる。特に燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器に好適に使用することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、少なくとも次の構成要素 [A] ～ [F] から構成される。

[A] 1分子中に1個以上の芳香環またはシクロヘキサン環と3～4個のエポキシ基を有し、25における粘度が5 Pa・s以下であるエポキシ樹脂

[B] 1分子中に2個のエポキシ基を有し、25における粘度が70 Pa・s以下であるエポキシ樹脂

40

[C] エポキシ当量が350～700 g / e qの範囲であり、25において固形であるビスフェノールF型エポキシ樹脂

[D] ジシアンジアミド

[E] 硬化促進剤

[F] コア成分が少なくともスチレンとブタジエンが含まれる共重合体であるコアシェルポリマー

本発明の構成要素 [A] である1分子中に1個以上の芳香環と、3～4個のエポキシ基を有し、25における粘度が5 Pa・s以下であるエポキシ樹脂は、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の耐熱性や弾性率を高めるため配合される。

50

【0021】

構成要素 [A] のような分子内に多くのエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂の場合、分子内のエポキシ基の含有量が多いほど、硬化後の3次元架橋構造において架橋密度が高くなるため、ガラス転移度が高くなる利点がある。しかしながら、エポキシ樹脂とジシアミアミドのような硬化剤の硬化反応は発熱反応であり、組成物中に含まれるエポキシ基の含有量が多いほど発熱量は大きくなる。発熱量が大きくなると、肉厚の繊維強化複合材料を成形する場合に、成形体内部で蓄熱による過昇温が発生して、得られる繊維強化複合材料の力学特性が低下することがある。そのため、繊維強化複合材料の厚みは、硬化反応による蓄熱によって過昇温が発生しない範囲で制限される。

【0022】

一方、燃料電池に使用される水素タンクのような高圧力容器の場合、超高圧な内部圧力による破損を防ぐために肉厚の管状繊維強化複合材料が必要であり、繊維強化複合材料の厚み制限を少なくするためには、かかる1分子中に含まれるエポキシ基が3~4個の範囲であることが必須である。このような観点から、かかる構成要素 [A] としては、例えば、N, N - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) アニリン、N, N - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) - 2 - メチルアニリン、m - N, N - ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、1, 3 - ビス(N, N - ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N' - [1, 3 - フェニレンビス(メチレン)]ビス[ビス(オキシラン - 2 - イルメチル)アミン]などが挙げられ、特に、N, N - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) アニリン、N, N - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) - 2 - メチルアニリン、m - N, N - ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテルが好適に使用できる。

【0023】

本発明の構成要素 [A] の配合量は、全エポキシ樹脂成分100質量部中に5~30質量部であれば、高いガラス転移温度を有する硬化物を得ることができ、また、該エポキシ樹脂組成物の硬化反応により発生する発熱量が高くなりすぎないため好ましく、7~25質量部であればさらに好ましい。

【0024】

本発明の構成要素 [B] は、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の粘度、耐熱性および力学特性を適正な範囲に調整するために配合される。

【0025】

かかる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(特に高純度である)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、N, N - (ジグリシジル)アニリン、N, N - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - o - トルイジンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビニルシクロヘキサジエポキシド、3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボン酸 - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル、アジピン酸ビス - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルなどの脂環式エポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。特にビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂は、耐熱性、力学物性および粘度のバランスがよく、また、N, N - (ジグリシジル)アニリン、N, N - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - o - トルイジンは低粘度であり、硬化物の弾性率を向上する効果に優れるため、好適に使用することができる。

【0026】

本発明の構成要素 [B] の配合量は、全エポキシ樹脂成分100質量部中に50~90質量部であれば、得られるトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の粘度の上昇や、該エポ

10

20

30

40

50

キシ樹脂組成物を硬化した硬化物の耐熱性、力学物性の低下を抑制できるため好ましく、55～85質量部であればさらに好ましい。

【0027】

本発明の構成要素[C]は、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の硬化物に適度な塑性変形能力を付与するため配合される。エポキシ樹脂組成物を硬化した硬化物の塑性変形能力は、硬化物を構成する3次元架橋構造の架橋密度に影響し、架橋密度が小さいほど塑性変形能力は大きくなる。架橋密度を下げるには、分子量が大きく、1分子中に含まれるエポキシ基の含有量が少ない化合物を配合することである。しかしながら、架橋密度を下げすぎると、硬化物の耐熱性や力学物性が低下する。そのため、各物性のバランスを取るため、適度な分子量とエポキシ基数を有するエポキシ樹脂を配合することになる。

10

【0028】

通常、分子量とエポキシ基数の関係は、エポキシ当量で表される。ここで、エポキシ当量とは、分子量を1分子中に含まれるエポキシ基の数で除した値であり、エポキシ基1個当たりの分子量となる。エポキシ当量はJIS K7236(2001)に従い測定される。具体的にはエポキシ樹脂とクロロホルムを所定量混合、溶解した溶液に臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加え、過塩素酸酢酸溶液で滴定することにより求めることができる。

【0029】

本発明の構成要素[C]のエポキシ当量は、塑性変形能力と耐熱性、力学特性および粘度のバランスを取るため、350～700g/eqの範囲であることが必須であり、好ましくは400～600g/eqの範囲であり、より好ましくは450～550g/eqの範囲である。前記したように、エポキシ当量が350g/eqより小さい場合、架橋密度が下がらず、塑性変形能力の向上効果が得られない。また、エポキシ当量が700g/eqより大きい場合、架橋密度が下がり、硬化物の耐熱性や力学特性、特に弾性率が大きく低下する。

20

通常、前記した範囲のエポキシ当量を有するビスフェノール型エポキシ樹脂は、単独では25の温度下において固形状である。ここで固形とは、粘弾特性において、貯蔵弾性率G'が損失弾性率G''より大きく、また、成分単独のガラス転移温度が25より高い温度である状態を意味する。ガラス転移温度は、JIS K7121(1987)に従い、DSC法にて求めた中間点温度である。

30

【0030】

かかる範囲のエポキシ当量を有するビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂が市販されている。しかしながら、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の骨格は2つのベンゼン環の間にある炭素原子にメチル基が2つ結合した、いわゆるプロパン構造を有しており、該メチル基が骨格の柔軟性を抑制しているが、ビスフェノールF型エポキシ樹脂は該メチル基を有せず、水素原子が結合していることから、柔軟な骨格となっているためビスフェノールF型エポキシ樹脂の方が塑性変形能力の向上効果が大きい。

【0031】

本発明の構成要素[C]の配合量は、全エポキシ樹脂成分100質量部中に5～20質量部の範囲が、得られるトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物に適度な塑性変形能力を付与し、かつ耐熱性の低下や粘度の上昇を少なくできるため好ましく、7～15質量部であればさらに好ましい。

40

【0032】

本発明の構成要素[D]であるジシアンジアミドは、熱活性型の潜在性硬化剤であり、樹脂調合工程での安定性や室温での保存安定性、あるいは強化繊維へのエポキシ樹脂組成物を含浸する工程で受ける熱履歴に対する安定性などに優れている。ここで、熱活性型の潜在性硬化剤とは、所定温度以下では活性の低い状態であるが、一定の熱履歴を受けることにより相変化や化学変化などを起こして活性の高い状態に変わるといった性質を意味する。

50

【0033】

ジシアンジアミドは粒子状の硬化剤であり、25 での温度下ではエポキシ樹脂成分に溶解せず、粒子状のままエポキシ樹脂成分に散した状態となるため、各エポキシ樹脂成分中のエポキシ基と接触する面積が小さくなることから反応性をほとんど示さず、通常180 以上まで加熱するとエポキシ樹脂に溶解し、エポキシ基と反応する特徴を有する。

【0034】

本発明の構成要素 [D] である、ジシアンジアミドの配合量は、得られるトウプリブレグ用エポキシ樹脂組成物の保存安定性、硬化時の発熱量および硬化物の耐熱性を適正な範囲とするため、構成要素 [A] ~ [C] を含む全エポキシ樹脂成分100質量部に対し、好ましくは1~10質量部の範囲であり、2~8質量部の範囲であればさらに好ましい。構成要素 [D] の配合量をかかるとして、硬化不足や反応発熱過多による耐熱性や力学特性の低下を起こすことなく、良好な硬化物を得ることができる。

10

【0035】

本発明の構成要素 [E] である硬化促進剤は、構成要素 [D] であるジシアンジアミドの硬化活性を高めるために用いられる。硬化促進剤としては、例えば、三級アミン、ルイス酸錯体、オニウム塩、イミダゾール、フェノール化合物など単独、あるいは複数種組み合わせることで用いることができ、特に3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、4,4'-メチレンビス(ジフェニルジメチルウレア)、2,4-トルエンビス(3,3-ジメチルウレア)のような尿素誘導体やイミダゾール誘導体を硬化促進剤として組み合わせて好適に用いることができ、なかでも、3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素が最も好ましく用いることができる。かかる硬化促進剤は、ジシアンジアミド単独では硬化に170~180 の温度が必要なところ、ジシアンジアミドと併用することにより80~150 で硬化可能とすることができる。

20

【0036】

かかる構成要素 [E] の配合量は、使用する硬化促進剤の種類に応じて、適宜調整される。通常は構成要素 [A] ~ [C] を含む全エポキシ樹脂成分100質量部に対し、0.1~10質量部の範囲であれば、硬化温度を最適に調整可能であり好ましい。

【0037】

本発明の構成要素 [E] は固形状であっても、液状であってもよいが、固形の粒子状であり、25 の温度下ではほとんどエポキシ樹脂成分に溶解せず、粒子状のままエポキシ樹脂成分に分散した状態となる性状の方が、樹脂調合工程での安定性や室温での保存安定性、あるいは強化繊維へのエポキシ樹脂組成物を含浸する工程で受ける熱履歴に対する安定性が向上するため好ましい。

30

【0038】

本発明の構成要素 [F] であるコアシェルポリマーとは、架橋されたゴム状ポリマーまたはエラストマーを主成分とする粒子状コア成分の表面に、コア成分とは異種のシェル成分ポリマーをグラフト重合することで粒子状コア成分の表面の一部あるいは全体をシェル成分で被覆したものである。

40

【0039】

コアシェルポリマーを構成するコア成分としては、ビニルモノマー、共役ジエン系モノマー、アクリル酸および/またはメタクリル酸エステル系モノマーより選ばれる1種または複数種から重合されたポリマーまたはシリコン樹脂などを使用することができるが、芳香族系ビニルモノマーと共役ジエン系モノマー、中でもスチレンとブタジエンから構成される架橋ゴム状ポリマーが、靱性向上効果が高く好ましく用いることができる。

【0040】

コアシェルポリマーを構成するシェル成分は、前記したコア成分にグラフト重合されており、コア成分を構成するポリマーと化学結合していることが好ましい。かかるシェル成分を構成する成分としては、例えば(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物等

50

から選ばれた1種または複数種から重合された重合体を用いることができる。コア成分としてスチレンとブタジエンから構成される架橋ゴム状ポリマーを使用する場合、(メタ)アクリル酸エステルであるメタクリル酸メチルと芳香族ビニル化合物であるスチレンの混合体を好適に用いることができる。

【0041】

また、該シェル成分には分散状態を安定化させるために、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物と反応する官能基が導入されていることが好ましい。かかる官能基としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基が挙げられ、中でもエポキシ基が好ましい。エポキシ基を導入する方法としては、前記したシェル成分に、例えばメタクリル酸2,3-エポキシプロピルを併用して、コア成分にグラフト重合する方法がある。

10

【0042】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物に適用できるコアシェルポリマーとしては、上述されるものであれば特に制限はなく、周知の方法で製造されたものを使用できる。しかしながら、通常コアシェルポリマーは塊状で取り出されたものを粉砕して粉体として取り扱われており、粉体状コアシェルポリマーを再度エポキシ樹脂中に分散させることが多いが、この方法では、一次粒子の状態ですべて安定に分散させることが難しい。よって、コアシェルポリマーの製造過程から一度も塊状で取り出すことなく、最終的にはエポキシ樹脂中に一次粒子で分散したマスターバッチの状態を取り扱うことができるものが好ましく、例えば、特開2004-315572号公報に記載の方法、すなわち、コアシェルポリマーを乳化重合、分散重合、懸濁重合に代表される水媒体中で重合する方法で重合を行い、コアシェルポリマーが分散した懸濁液を得て、得られた懸濁液に水と部分溶解性を示す有機溶媒、例えば、アセトンやメチルエチルケトンなどのエーテル系溶媒を混合後、水性電解質、例えば塩化ナトリウムや塩化カリウムを接触させ、有機溶媒層と水層を相分離させ、水層を分離除去して得られたコアシェルポリマー分散有機溶媒に適宜エポキシ樹脂を混合した後、有機溶媒を蒸発除去する方法などが使用できる。該製造方法で製造されたコアシェルポリマー分散エポキシマスターバッチとしては、株式会社カネカ社から市販されている“カネエース(登録商標)”を好適に使用できる。

20

【0043】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物にコアシェルポリマーを適用する場合、コアシェルポリマーは平均粒子径が体積平均粒子径で1~500nmであることが好ましく、3~300nmであればさらに好ましい。なお、体積平均粒子径はナノトラック粒度分布測定装置(日機装(株)製)を用いて測定することができる。本発明で使用されるコアシェルポリマーの体積平均粒子径が1nm以下では製造することが困難であるか、または非常に高価となり実質的に使用することができず、体積平均粒子径が500nm以上ではトウプリプレグの製造工程における該トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を含浸させる工程において強化繊維で濾別され、トウプリプレグ中において分散状態が不均一になる場合があるので好ましくない。

30

【0044】

本発明において、構成要素[F]の配合量は、全エポキシ樹脂成分100質量部中に、0.5~15質量部配合されることが好ましく、1~10質量部であればさらに好ましい。配合量が0.5質量部以上であれば、成形後の繊維強化複合材料に必要なとされる破壊靱性が得られやすく、さらに、配合量が15質量部以下であれば、得られるトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなることを抑え、強化繊維に無理なく含浸できるため、トウプリプレグ用により適したものとなる。

40

【0045】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物には、硬化物の耐熱性や力学特性に対し著しい低下を及ぼさない範囲で1分子中に1個のエポキシ基しか有していないモノエポキシ化合物を適宜配合することができる。

【0046】

50

また、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物には、加熱硬化して得られる硬化物、ひいては該硬化物と強化繊維とで構成される繊維強化複合材料の物性を著しく低下させない範囲で可塑剤、染料、有機顔料や無機充填材、高分子化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、カップリング剤、界面活性剤などを適宜配合することもできる。

【0047】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の製造は、様々な公知の方法で製造することができる。例えば、各成分をニーダーにて混練する方法がある。また、二軸の押出機を用いて混練してもよい。本発明の構成要素[D]であるジシアンジアミドは、固形状態のまま各成分中に分散されるが、一度に全ての成分を混練した場合、ジシアンジアミドが凝集して分散不良となる場合がある。分散不良のエポキシ樹脂組成物は、硬化物中に物性ムラが生じたり、硬化不良を生じたりするため好ましくない。よって、ジシアンジアミドは構成要素の一部を使用し、三本ロールにて予備混練を行い、マスターバッチとして使用することが好ましい。

10

【0048】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、未硬化の状態であれば各成分の配合割合は、赤外吸収分析(略称:IR)、水素-核磁気共鳴(略称: $^1\text{H-NMR}$)、炭素- ^{13}C 核磁気共鳴(略称: $^{13}\text{C-NMR}$)、ガスクロマトグラフ-質量分析(略称:GC-MS)、高速液体クロマトグラフィー(略称:HPLC)などの分析方法を組み合わせることにより同定することができる。例えば、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を水、アルコール類、アセトニトリル、ジクロロメタン、トリフルオロ酢酸などの単独あるいは混合溶媒に溶解させた後、不純物を濾過し、上澄み液をHPLCで、濾別されたものをIRで測定するなどの方法を用いることができる。また、上記方法にて樹脂組成物に配合されている成分を同定することができ、得られた分子量やエポキシ基の数といった情報から、配合されているエポキシ樹脂成分のエポキシ当量を算出することもできる。

20

【0049】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、該エポキシ樹脂組成物を使用したトウプリプレグをボビンからの解舒する時や、繊維強化複合材料を成形するまでの工程において、毛羽の発生を抑制するため、 25°C の温度における粘度が $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを必須とし、好ましくは $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましいのは $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。なお、粘度測定は動的粘弾性装置ARES-2KFRTN1-FCO-STD(ティー・エイ・インスツルメント社製)を用い、上部測定治具に直径 50mm の平板、下部測定治具に平板底のカップを用い、上部と下部の治具間距離が 1mm となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード(測定周波数: 0.5Hz)で測定した。また、樹脂セッティングから所定温度の粘度を測定するまでの時間は15分以内とした。該エポキシ樹脂組成物の 25°C の温度における粘度が $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ より高い場合、トウプリプレグの製造において、強化繊維に該エポキシ樹脂組成物が完全に含浸できず、未含浸部が発生したり、得られたトウプリプレグをボビンから解舒したり、繊維強化複合材料を製造する工程において毛羽が発生したりする。本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 25°C の温度における粘度の下限には特に制限はなく、低いほど強化繊維への含浸性が向上し、得られるトウプリプレグの自己接着性を抑制して毛羽の発生を抑制できる。

30

40

【0050】

本発明のエポキシ樹脂組成物の 25°C の温度における粘度を $60\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下とするためには、本発明で使用される構成要素[A]~[C]までを適切な範囲で配合することであり、特に構成要素[C]は粘度上昇に対する影響が大きいため、上述のとおり、構成要素[C]の配合量を、好ましくは全エポキシ樹脂成分 100 質量部中に $5\sim 20$ 質量部とすること、より好ましくは全エポキシ樹脂成分 100 質量部中に $7\sim 15$ 質量部とすることである。本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 25°C の温度における粘度の下限は特に制限がなく、粘度が低いほど強化繊維の含浸性およびボビンからの解舒性、工程通過性が向上するため、トウプリプレグ用途のマトリックス樹脂には好ましい。

50

【0051】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物は、80～180の温度の任意温度で、0.5～10時間の範囲の任意時間で加熱することで架橋反応を進行させて硬化物を得ることができる。加熱条件は1段階でも良く、複数の加熱条件を組み合わせた多段階条件でも良い。特に燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器を想定した場合は、80～150の温度の範囲の任意温度で、0.5～5時間の範囲の任意時間で加熱硬化することにより、所望する硬化物の物性を得ることができる。

【0052】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を135の温度下で2時間かけて加熱硬化した硬化物のガラス転移温度は110以上であることが好ましく、130以上であればさらに好ましい。ここでガラス転移温度は、JIS K7121(1987)に従い、DSC法にて求めた中間点温度である。測定装置には示差走査熱量計DSC Q2000(ティー・エイ・インスツルメント社製)を用い、窒素ガス雰囲気下において昇温速度40/分で測定した。ガラス転移温度が110以上とすることで、該エポキシ樹脂組成物を適用した繊維強化複合材料、例えば圧力容器などを使用する環境温度により、繊維強化複合材料に発生するゆがみ、変形が原因となる力学物性の低下を抑制でき、耐環境性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。ガラス転移温度の上限に特に制限はないが、一般的にエポキシ樹脂組成物の硬化物は240付近で熱分解を開始するため、230以上で力学物性の著しい低下が起こる可能性がある

また、本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を135の温度下で2時間かけて加熱硬化した硬化物の25の温度における破壊靱性(モードIにおける臨界応力拡大係数: KIc)が $1MPa/m^{0.5}$ 以上であることが好ましく、 $1.3MPa/m^{0.5}$ 以上であればさらに好ましい。25の温度における KIc を $1MPa/m^{0.5}$ 以上とすることで、該エポキシ樹脂組成物を適用した繊維強化複合材料を繰り返し使用することで発生する疲労による力学物性の低下および破損を抑制でき、優れた疲労特性の繊維強化複合材料が得られる。25の温度における KIc の上限に特に制限はなく、この値が大きいほど、該エポキシ樹脂組成物を適用した繊維強化複合材料の疲労特性が向上する。

【0053】

本発明のトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を用いた好ましいトウプリプレグは、該トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を、直径が3～100 μm のフィラメントが1,000～70,000本で構成される強化繊維束に含浸したものである。

【0054】

本発明のトウプリプレグで使用される強化繊維としては、炭素繊維、炭化ケイ素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維等が挙げられ、特に軽量かつ高性能であり、優れた力学特性の繊維強化複合材料が得られる点で、炭素繊維が好ましく用いられる。

【0055】

かかる強化繊維として好ましく用いられる炭素繊維としては、具体的にはアクリル系、ピッチ系およびレーヨン系等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。

【0056】

かかるアクリル系の炭素繊維は、例えば、次に述べる工程を経て製造することができる。アクリロニトリルを主成分とするモノマーから得られるポリアクリロニトリルを含む紡糸原液を、湿式紡糸法、乾湿式紡糸法、乾式紡糸法、または熔融紡糸法により紡糸する。紡糸後の凝固系は、製糸工程を経て、プリカーサーとし、続いて耐炎化および炭化などの工程を経て炭素繊維を得ることができる。

【0057】

炭素繊維の形態としては、有燃系、解燃系および無燃系等を使用することができるが、有燃系の場合は強化繊維束を構成するフィラメントの配合が平行ではないため、繊維強化複合材料の力学特性の低下の原因となることから、繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良い解燃系または無燃系が好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【0058】

強化繊維として炭素繊維を用いる場合、1,000～70,000フィラメントで構成され、織度が400～5,000texの範囲であることが好ましく、より好ましくは2,000～60,000フィラメントで構成され、織度が800～4,000texである。ここで、織度とは繊維束1000m当たりの重量(以下、texと言う)を指す。炭素繊維フィラメント数および織度がかかる範囲とすることで、工程通過時の毛羽の発生が少なく、かつ所望するドレープ性を有するトウプリプレグを得ることができる。

【0059】

かかる炭素繊維は、引張弾性率が180～400GPaの範囲であることが好ましい。弾性率がこの範囲より低いと、得られる繊維強化複合材料の剛性が不足し軽量化が不十分となる場合があり、逆に弾性率がこの範囲より高いと、一般に炭素繊維の強度が低下する傾向がある。より好ましい弾性率は、200～370GPaの範囲内であり、さらに好ましくは220～350GPaの範囲内である。ここで、炭素繊維の引張弾性率は、JISR7601-2006に従い測定された値である。

10

【0060】

本発明のトウプリプレグは、様々な公知の方法で製造することができる。すなわち、該トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトンやメタノールなどの有機溶媒に溶解させて低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させた後、オープンなどを用いて有機溶媒を蒸発させてトウプリプレグとするウェット法、あるいは、該トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を、有機溶媒を用いずに加熱により低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させるフィラメントワインディング法、加熱して低粘度化した該エポキシ樹脂組成物をロールや離型紙上にフィルム化し、次いで強化繊維束の片面、あるいは両面に転写したあと、屈曲ロールあるいは圧力ロールを通すことで加圧して含浸させるホットメルト法などで製造でき、トウプリプレグ中に残留する有機溶媒が実質的に皆無であり、高品位なトウプリプレグが製造できることから、ホットメルト法が好ましく用いることができる。

20

【0061】

本発明のトウプリプレグは、強化繊維の体積含有率(Vf)が50～75%であることが好ましく、より好ましくは53～72%である。体積含有率がかかる範囲より少ないと得られる繊維強化複合材料の重量が重くなり、また、応力集中の影響で強度が低下する傾向がある。また、強化繊維の体積含有率がかかる範囲より多いと得られる繊維強化複合材料内部に未含浸部分やポイドのような欠陥部分が発生することが非常に多く、物性低下を起こしてしまうことがある。

30

【0062】

また、本発明のトウプリプレグは、繊維強化複合材料の製造工程において、ポビンに巻き取られた該トウプリプレグが解舒され、次いで工程中に配置された複数のロールを通過してマンドレルに供給される。そのため、解舒時および工程通過時に強化繊維が毛羽立たないことが必要である。

【0063】

本発明のトウプリプレグは擦過毛羽数が、トウプリプレグ1m当たり20個以下であることが好ましく、15個以下であればさらに好ましい。擦過毛羽数が1m当たり20個以下とすることで、高品位であり、所望する力学物性を有する繊維強化複合材料が得られるため好ましい。擦過毛羽数の下限に特に制限はなく、0個であれば最も好ましい。ここで擦過毛羽数は次の方法で求めることができる。

40

【0064】

すなわち、該トウプリプレグが巻かれたポビンを、温度 23 ± 5 、相対湿度 $60 \pm 20\%$ に管理された温調室に30分以上放置する。次いで、かかる温調室内にある擦過毛羽装置のクリールに該トウプリプレグが巻かれたポビンを設置する。ポビンから該トウプリプレグを引き出し、擦過毛羽装置に通して糸道を作製する。糸道は、ポビンから引き出された該トウプリプレグは、先ず表面が硬質クロムメッキされ、かつ鏡面仕上げされ、直径

50

が 20 mm のステンレス製自由回転式フリーガイドバーを通り、任意の角度で屈曲される。

【0065】

次いで、表面を硬質クロムメッキされ、鏡面仕上げではない、直径が 20 mm のステンレス製固定ガイドバー 1 に通される。この時、該トウプリプレグは、進行方向から 100 度の角度で屈曲されるように設定することで、該トウプリプレグに十分な摩擦が加えられ、擦過毛羽が発生しやすい状況となる。固定ガイドバー 1 を通った該トウプリプレグは固定ガイドバー 1 と同一材料の固定ガイドバー 2 を通されることで任意の角度に屈曲された後、毛羽カウンターを通り、再度ポビンに巻き取られる。毛羽カウンターは、ランプ光を走行しているトウプリプレグに照射し、その照射光をレンズで集光せしめた状態で、フォトランジスタで毛羽数を検出するものである。検出精度としては、長さ 2 mm 以上で、かつ炭素繊維の単繊維径が 3 ミクロン以上の毛羽を検出することができる。該トウプリプレグの走行速度を 7.5 m / 分、該トウプリプレグがポビンから解舒される時の解舒張力を 0.3 ~ 0.5 kgf / 本に調整して走行を開始し、糸道が安定したことを確認後、毛羽カウンターを作動させて、走行状態での擦過毛羽の評価を、サンプル毎に 1 分間測定を 3 回繰り返す。それぞれ 1 分間でカウントされた擦過毛羽数を X1、X2、X3 とし、

下式(1)から擦過毛羽数 X [個/m] を算出する。

式(1) : $X = (X1 + X2 + X3) / 22.5$ 。

【0066】

本発明のトウプリプレグは、従来から知られている様々な方法によって繊維強化複合材料とすることができる。例えば、該トウプリプレグをテープwind法により、芯材の軸に対して所定の角度で巻回した後、オープン中で加熱して硬化することで中空の管状繊維強化複合材料を得ることができる。硬化させる時に芯材に巻回したものの表面に熱収縮性のテープを巻いてもよい。熱収縮性のテープを芯材に巻回したものの表面に巻くと、硬化時にテープが収縮することによって圧力が加わり、得られる中空の管状繊維強化複合材料の表面品位が向上し、内部に発生するポイドを抑制することができる。

【0067】

また、別の繊維強化複合材料を作製する方法としては、該トウプリプレグをテーププレスメント法により、剛体ツールの上に積層し、その後可撓性フィルムでシールした後、剛体ツールと可撓性フィルムの間を真空ポンプにて吸引して脱気し、オートクレーブに設置後、加熱、加圧することで、任意形状を有した繊維強化複合材料を得ることができる。

【0068】

ここで、剛体ツールの材質としては、スチールやアルミニウム等の金属、繊維強化プラスチック(FRP)、木材および石膏など既存の各種のものが用いられる。可撓性のフィルムの材料には、ナイロン、フッ素樹脂およびシリコン樹脂等が用いられる。

【0069】

本発明のプリプレグを用いて製造された繊維強化複合材料は、外部からの衝撃に対する耐衝撃性に優れることから、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に使用することができ、特に燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器に好適に使用することができる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量部を意味する。

【0071】

<エポキシ樹脂、エポキシ樹脂組成物の粘度測定>

各実施例および比較例で用いられるエポキシ樹脂、ならびに各実施例および比較例で得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の粘度は、動的粘弾性装置 ARES - 2KFR TN1 - FCO - STD (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用い、上部測定治具に直径 50 mm の平板、下部測定治具に平板底のカップを用い、上部と下部の治具間距

10

20

30

40

50

離が1mmとなるように得られたエポキシ樹脂組成物をセットし、ねじりモード（測定周波数：0.5Hz）で測定した。また、樹脂セッティングから所定温度の粘度を測定するまでの時間は15分以内とした。

【0072】

<樹脂硬化物の破壊靱性（K I c）の測定方法>

各実施例および比較例で得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を所定の型枠内に注入し、熱風オープン中で室温から135の温度まで1分間に1.5ずつ昇温した後、135の温度下で2時間保持して該エポキシ樹脂組成物を硬化した。次いで、135の温度から室温まで1分間に2.5ずつ降温し、型枠から脱型することで、6mm厚の樹脂硬化板を作製した。得られた樹脂硬化板を、ASTM D5045-99に記載の試験片形状に加工を行った後、ASTM D5045-99に従ってK I c試験を行った。サンプル数は5とした。

10

【0073】

<ガラス転移温度の測定>

得られた樹脂硬化板のから小片（5～10mg）を採取し、JIS K7121（1987）に従い、中間点ガラス転移温度（ T_{mg} ）を測定した。測定には示差走査熱量計DSC Q2000（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、窒素ガス雰囲気下において昇温速度40/分で測定した。サンプル数は2とした。

【0074】

<トウプリプレグの作製>

各実施例および比較例で得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を以下の方法によるホットメルト法により、強化繊維束に含浸し、トウプリプレグとした。

20

【0075】

具体的には、強化繊維を送り出すクリール、強化繊維束を開織する拡幅バー、プレヒーター、エポキシ樹脂組成物を含浸する溝付きキスロール、絞り（含浸）ロール、引取ロールおよび巻取り用ワインダーを備えたトウプリプレグ製造装置に強化繊維束を通し、糸道を作る。該エポキシ樹脂組成物は、別途、熱風オープンで30の温度に調整し、ダイヤフラム式のチューブポンプにて溝付きキスロールに供給される。キスロール部には掻き取りブレードが設置されており、キスロールとブレードのキャップを調整することで得られるトウプリプレグのVf（強化繊維の体積含有率）を調整する。ポビンから送り出された強化繊維束は、140の温度に調整されたプレヒーターを通り加温された後、該エポキシ樹脂組成物が供給されたキスロールの溝部分を通過することで、該エポキシ樹脂組成物が供給される。次いで、80の温度の温風が当てられた絞りロールを通過することで該エポキシ樹脂組成物が強化繊維束内部まで含浸される。最後に引取ロールを通った後、ワインダーにて巻き取ることで、トウプリプレグのポビンとした。

30

【0076】

なお、トウプリプレグを作製する際のライン速度は10m/分、巻取ライン張力は3200kgfとした。

【0077】

<トウプリプレグのVf測定>

各実施例および比較例で得られたトウプリプレグから1mを採取して重量を測定した。得られたトウプリプレグ1m当たりの重量から、使用した強化繊維の重量（繊維度を1000で除した値）を引き、樹脂組成物の重量を算出する。強化繊維の重量を強化繊維の密度で除して、体積に換算する。同様に算出した樹脂組成物の重量を、樹脂組成物の密度で除して体積換算する。尚、樹脂組成物の密度はJIS K7232（1986）に従い測定する。算出された強化繊維の体積を、強化繊維の体積と樹脂組成物の体積を足した値で除し、100をかけてVf（繊維体積含有量）とした。

40

【0078】

<擦過毛羽数の測定>

各実施例および比較例で得られたトウプリプレグのポビンを、温度 23 ± 5 、相対湿

50

度 $60 \pm 20\%$ に管理された温調室に 30 分以上放置した後、次の方法にて測定した。かかる温調室内にある擦過毛羽装置のクリールに該トウプリプレグが巻かれたポピンを設置する。ポピンから該トウプリプレグを引き出し、擦過毛羽装置に通して糸道を作製する。糸道は、ポピンから引き出された該トウプリプレグは、先ず表面が硬質クロムメッキされ、かつ鏡面仕上げされ、直径が 20 mm のステンレス製自由回転式フリーガイドバーを通り、任意の角度で屈曲される。次いで、表面を硬質クロムメッキされ、鏡面仕上げではない、直径が 20 mm のステンレス製固定ガイドバー 1 に通される。この時、該トウプリプレグは、進行方向から 100 度の角度で屈曲されるように設定する。固定ガイドバー 1 を通った該トウプリプレグは固定ガイドバー 1 と同一材料の固定ガイドバー 2 を通されることで任意の角度に屈曲された後、毛羽カウンターを通り、再度ポピンに巻き取られる。毛羽カウンターは、ランプ光を走行しているトウプリプレグに照射し、その照射光をレンズで集光せしめた状態で、フォトランジスタで毛羽数を検出するものである。検出精度としては、長さ 2 mm 以上で、かつ炭素繊維の単繊維径が 3 ミクロン以上の毛羽を検出することができる。該トウプリプレグの走行速度を 7.5 m / 分、該トウプリプレグがポピンから解舒される時の解舒張力を 0.3 ~ 0.5 kgf / 本に調整して走行を開始し、糸道が安定したことを確認後、毛羽カウンターを作動させて、走行状態での擦過毛羽の評価を、サンプル毎に 1 分間測定を 3 回繰り返す。それぞれ 1 分間でカウントされた擦過毛羽数を X1、X2、X3 として、下式 (1) から擦過毛羽数 X [個 / m] を算出した。

式 (1) : $X = (X1 + X2 + X3) / 22.5$

< 実施例 1 >

[成分構成] 以下の構成の組成物とした。

構成要素 [A] : T E T R A D - X、7 部

「成分」N, N' - [1, 3 - フェニレンビス (メチレン)] ビス [ビス (オキシラン - 2 - イルメチル) アミン]

「25 における粘度」2 Pa · s

「メーカー」三井ガス化学 (株)

構成要素 [B] : “ j E R (登録商標) ” 806、67 部

「成分」液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

「25 における粘度」2 Pa · s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン (株)

構成要素 [C] : Y D F - 2001、5 部

「成分」固形ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」450 ~ 500 g / eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成 (株)

構成要素 [D] : “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7、5 部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン (株)

構成要素 [E] : D C M U 99、4 部

「成分」3 - フェニル - 1, 1 - ジメチル尿素、3 - (3, 4 - ジクロロフェニル) - 1, 1 - ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業 (株)

構成要素 [F] : “ カネエース (登録商標) ” M X - 125、28 部 (内、コアシェルポリマー 7 部)

「成分」ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (75 質量%、構成要素 [B] に対応)、コアシェルポリマー (コア : スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径 : 100 nm)

「メーカー」(株) カネカ。

【0079】

[樹脂調製]

10

20

30

40

50

TETRAD - Xを28g、“jER（登録商標）”806を228g、YDF - 2001を20gおよび“カネエース（登録商標）”MX - 125を112g、卓上型ニーダーに投入後、80の温度まで加熱し、1時間かけて攪拌混練を行った。YDF - 2001の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、30の温度まで冷却し、別途、3本ロールにて“jERキュア（登録商標）”DICY7と“jER（登録商標）”806が重量比で1対2となるように混練したマスターバッチ60gを投入し、30分間攪拌混練した。最後に、30の温度でDCMU99を16g投入し、30分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

【0080】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の25の温度における粘度を前記した方法に測定した結果20Pa・sであり、トウプリプレグ用に適したものであった。

【0081】

また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、破壊靱性KICおよびガラス転移温度を測定した結果、KICは1.6MPa/m^{0.5}、ガラス転移温度は123と高い値であった。

【0082】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として“トレカ（登録商標）”T700SC - 12K（東レ（株）製、引張強度4900MPa、引張弾性率230GPa、フィラメント数12,000本、織度800tex、密度1.8g/cm³）を用い、前記方法にてトウプリプレグを作製した。

【0083】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、前記方法にてVfを測定したところ、73%であった。

【0084】

また、前記方法にて擦過毛羽数を測定したところ、10個/mと少ない値であり、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れていた。

【0085】

<実施例2>

[成分構成]以下の構成の組成物とした。

構成要素[A]: TETRAD - X、7部

「成分」N, N' - [1, 3 - フェニレンビス(メチレン)]ビス[ビス(オキシラン - 2 - イルメチル)アミン]

「25における粘度」2Pa・s

「メーカー」三井ガス化学(株)

構成要素[B]: “jER（登録商標）”825、71部

「成分」液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂

「25における粘度」5.6Pa・s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[C]: YDF - 2001、10部

「成分」固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」450 ~ 500g/eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成(株)

構成要素[D]: “jERキュア（登録商標）”DICY7、4.7部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[E]: “キュアゾール（登録商標）”1B2MZ、0.5部

「成分」2 - メチル - 1 - (フェニルメチル) - 1H - イミダゾール

「メーカー」四国化成工業(株)

10

20

30

40

50

構成要素 [F] : “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 2 5、1 6 部 (内、コアシェルポリリマー 4 部)

「成分」ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (7 5 質量%、構成要素 [B] に対応)、コアシェルポリリマー (コア: スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径: 1 0 0 n m)

「メーカー」(株)カネカ。

【0086】

[樹脂調製]

T E T R A D - X を 2 8 g、 “ j E R (登録商標) ” 8 2 5 を 2 4 6 . 4 g、Y D F - 2 0 0 1 を 4 0 g および “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 2 5 を 6 4 g、卓上型ニーダーに投入後、8 0 の温度まで加熱し、1 時間かけて攪拌混練を行った。Y D F - 2 0 0 1 の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、3 0 の温度まで冷却し、別途、3 本ロールにて “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7 と “ j E R (登録商標) ” 8 2 5 が重量比で 1 対 2 となるように混練したマスターバッチ 5 6 . 4 g を投入し、3 0 分間攪拌混練した。最後に、3 0 の温度で “ キュアゾール (登録商標) ” 1 B 2 M Z を 2 g 投入し、3 0 分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

10

【0087】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 2 5 の温度における粘度を実施例 1 と同様に測定した結果 2 7 P a · s であり、トウプリプレグ用に適したものであった。

20

【0088】

また、実施例 1 と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性 K I c およびガラス転移温度を測定した結果、K I c は 1 . 7 M P a / m^{0.5}、ガラス転移温度は 1 2 0 と高い値であった。

【0089】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として “ トレカ (登録商標) ” T 7 0 0 S C - 2 4 K (東レ(株)製、引張強度 4 9 0 0 M P a、引張弾性率 2 3 0 G P a、フィラメント数 2 4、0 0 0 本、織度 1 6 5 0 t e x、密度 1 . 8 g / c m³) を用い、実施例 1 と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

30

【0090】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、実施例 1 と同様の方法にて V f を測定したところ、7 3 % であった。

【0091】

また、実施例 1 と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、1 2 個 / m と少ない値であり、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れていた。

【0092】

<実施例 3 >

40

[成分構成] 以下の構成の組成物とした。

構成要素 [A] : “ A R A L D I T E (登録商標) ” M Y 0 5 1 0、2 0 部

「成分」N, N' - ビス (2, 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) アニリン

「2 5 における粘度」0 . 7 P a · s

「メーカー」ハンツマン・ジャパン (株)

構成要素 [B] : “ j E R (登録商標) ” 8 0 6、5 6 部

「成分」液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

「2 5 における粘度」2 P a · s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン (株)

50

構成要素 [C] : Y D F - 2 0 0 1、1 0 部

「成分」固形ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」4 5 0 ~ 5 0 0 g / e q

「ガラス転移温度」5 5

「メーカー」東都化成 (株)

構成要素 [D] : “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7、5 . 4 部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン (株)

構成要素 [E] : D C M U 9 9、2 部

「成分」3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチル尿素、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業 (株)

構成要素 [F] : “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 1 3、2 1 部 (内、コアシェルポリリポマー 7 部)

「成分」ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (6 7 質量 %、構成要素 [B] に対応)、コアシェルポリリポマー (コア : スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径 : 1 0 0 n m)

「メーカー」(株) カネカ。

【 0 0 9 3 】

[樹脂調製]

“ A R A L D I T E (登録商標) ” M Y 0 5 1 0 を 8 0 g、“ j E R (登録商標) ” 8 0 6 を 1 8 0 . 8 g、Y D F - 2 0 0 1 を 4 0 g および “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 1 3 を 8 4 g、卓上型ニーダーに投入後、8 0 の温度まで加熱し、1 時間かけて攪拌混練を行った。Y D F - 2 0 0 1 の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、3 0 の温度まで冷却し、別途、3 本ロールにて “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7 と “ j E R (登録商標) ” 8 0 6 が重量比で 1 対 2 となるように混練したマスターバッチ 6 4 . 8 g を投入し、3 0 分間攪拌混練した。最後に、3 0 の温度で D C M U 9 9 を 8 g 投入し、3 0 分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

【 0 0 9 4 】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 2 5 の温度における粘度を実施例 1 と同様に測定した結果 1 0 P a · s であり、トウプリプレグ用に適したものであった。

【 0 0 9 5 】

また、実施例 1 と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性 K I c およびガラス転移温度を測定した結果、K I c は 1 . 5 M P a / m^{0 . 5}、ガラス転移温度は 1 4 6 と高い値であった。

【 0 0 9 6 】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として “ トレカ (登録商標) ” T 7 0 0 S C - 2 4 K (東レ (株) 製、引張強度 4 9 0 0 M P a、引張弾性率 2 3 0 G P a、フィラメント数 2 4 , 0 0 0 本、織度 1 6 5 0 t e x、密度 1 . 8 g / c m³) を用い、実施例 1 と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

【 0 0 9 7 】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、実施例 1 と同様の方法にて V f を測定したところ、7 5 % であった。

【 0 0 9 8 】

また、実施例 1 と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、5 個 / m と少ない値であり、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れていた。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

< 実施例 4 >

[成分構成] 以下の構成の組成物とした。

構成要素 [A] : “ A R A L D I T E (登録商標) ” M Y 0 5 1 0 、 3 0 部

「成分」N, N' - ビス (2 , 3 - エポキシプロピル) - 4 - (2 , 3 - エポキシプロポキシ) アニリン

「 2 5 における粘度」0 . 7 P a · s

「メーカー」ハンツマン・ジャパン (株)

構成要素 [B] : “ j E R (登録商標) ” 8 0 6 、 2 0 部

「成分」液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

「 2 5 における粘度」2 P a · s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン (株)

構成要素 [C] : Y D F - 2 0 0 1 、 2 0 部

「成分」固形ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」4 5 0 ~ 5 0 0 g / e q

「ガラス転移温度」5 5

「メーカー」東都化成 (株)

構成要素 [D] : “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7 、 5 . 3 部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン (株)

構成要素 [E] : D C M U 9 9 、 2 部

「成分」3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチル尿素、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業 (株)

構成要素 [F] : “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 1 3 、 4 5 部 (内、コアシェルポリポリマー 1 5 部)

「成分」ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (6 7 質量 % 、 構成要素 [B] に対応) 、 コアシェルポリマー (コア : スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径 : 1 0 0 n m)

「メーカー」(株) カネカ。

【 0 1 0 0 】

[樹脂調製]

“ A R A L D I T E (登録商標) ” M Y 0 5 1 0 を 1 2 0 g 、 Y D F - 2 0 0 1 を 8 0 g および “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 1 3 を 1 8 0 g 、 卓上型ニーダーに投入後、8 0 の温度まで加熱し、1 時間かけて攪拌混練を行った。Y D F - 2 0 0 1 の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、3 0 の温度まで冷却し、別途、3 本ロールにて “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7 を 2 6 . 5 g と “ j E R (登録商標) ” 8 0 6 を 9 9 . 5 g 混練したマスターバッチ 1 0 0 . 8 g を投入し、3 0 分間攪拌混練した。最後に、3 0 の温度で D C M U 9 9 を 8 g 投入し、3 0 分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

【 0 1 0 1 】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 2 5 の温度における粘度を実施例 1 と同様に測定した結果 1 5 P a · s であり、トウプリプレグ用に適したものであった。

【 0 1 0 2 】

また、実施例 1 と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性 K I c およびガラス転移温度を測定した結果、K I c は 1 . 4 M P a / m ^{0 . 5} 、ガラス転移温度は 1 5 2 と高い値であった。

【 0 1 0 3 】

[トウプリプレグの作製]

10

20

30

40

50

強化繊維束として“トレカ（登録商標）”T800SC-24K（東レ（株）製、引張強度5880MPa、引張弾性率294GPa、フィラメント数24,000本、織度1030tex、密度1.8g/cm³）を用い、実施例1と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

【0104】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、実施例1と同様の方法にてVfを測定したところ、75%であった。

【0105】

また、実施例1と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、6個/mと少ない値であり、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れていた。

10

【0106】

<実施例5>

[成分構成]以下の構成の組成物とした。

構成要素[A]:TETRAD-X、10部

「成分」N,N'-[1,3-フェニレンビス(メチレン)]ビス[ビス(オキシラン-2-イルメチル)アミン]

「25における粘度」2Pa·s

「メーカー」三井ガス化学(株)

構成要素[B]:“jER(登録商標)”806、40部

20

「成分」液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「25における粘度」2Pa·s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[C]:YDF-2001、20部

「成分」固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」450~500g/eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成(株)

構成要素[D]:“jERキュア(登録商標)”DICY7、4.7部

30

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[E]:DCMU99、2部

「成分」3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業(株)

構成要素[F]:“カネエース(登録商標)”MX-113、45部(内、コアシェルポリリマー15部)

「成分」ビスフェノールF型エポキシ樹脂(67質量%、構成要素[B]に対応)、コアシェルポリリマー(コア:スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径:100nm)

40

「メーカー」(株)カネカ。

【0107】

[樹脂調製]

TETRAD-Xを40g、“jER(登録商標)”806を122g、YDF-2001を80gおよび“カネエース(登録商標)”MX-113を180g、卓上型ニーダーに投入後、80の温度まで加熱し、1時間かけて攪拌混練を行った。YDF-2001の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、30の温度まで冷却し、別途、3本ロールにて“jERキュア(登録商標)”DICY7と“jER(登録商標)”806が重量比で1対2となるように混練したマスターバッチ56.4gを投入し、30分間攪拌混練した。最後に、30の温度でDCMU99を8g投入し、30分間攪拌混練した

50

後、卓上型ニードラーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

【0108】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の25の温度における粘度を実施例1と同様に測定した結果30Pa・sであり、トウプリプレグ用に適したものであった。

【0109】

また、実施例1と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性KICおよびガラス転移温度を測定した結果、KICは1.9MPa/m^{0.5}、ガラス転移温度は126と高い値であった。

【0110】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として“トレカ(登録商標)”T700SC-24K(東レ(株)製、引張強度4900MPa、引張弾性率230GPa、フィラメント数24,000本、織度1650tex、密度1.8g/cm³)を用い、実施例1と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

【0111】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、実施例1と同様の方法にてVfを測定したところ、71%であった。

【0112】

また、実施例1と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、13個/mと少ない値であり、ポピンからの解紬性および工程通過性に優れていた。

【0113】

<比較例1>

[成分構成]以下の構成の組成物とした。

構成要素[B]:“jER(登録商標)”806、15部

「成分」液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「25における粘度」2Pa・s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)、

“jER(登録商標)”825、58部

「成分」液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂

「25における粘度」5.6Pa・s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[C]:YDF-2001、15部

「成分」固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」450~500g/eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成(株)

構成要素[D]:“jERキュア(登録商標)”DICY7、4.4部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[E]:DCMU99、4部

「成分」3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業(株)

構成要素[F]:“カネエース(登録商標)”MX-125、16部(内、コアシェルポリリマー4部)

「成分」ビスフェノールA型エポキシ樹脂(75質量%、構成要素[B]に対応)、コアシェルポリリマー(コア:スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径:100nm)

10

20

30

40

50

「メーカー」(株)カネカ。

【0114】

[樹脂調製]

“jER(登録商標)”806を60g、“jER(登録商標)”825を196.8、YDF-2001を60gおよび“カネエース(登録商標)”MX-125を64g、卓上型ニーダーに投入後、80の温度まで加熱し、1時間かけて攪拌混練を行った。YDF-2001の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、30の温度まで冷却し、別途、3本ロールにて“jERキュア(登録商標)”DICY7と“jER(登録商標)”825が重量比で1対2となるように混練したマスターバッチ52.8gを投入し、30分間攪拌混練した。最後に、30の温度でDCMU99を16g投入し、30分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

10

【0115】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の25の温度における粘度を前記した方法に測定した結果32Pa・sであり、トウプリプレグ用に適したものであった。

【0116】

また、前記した方法により樹脂硬化物を作製し、破壊靱性KICおよびガラス転移温度を測定した結果、KICは1.6MPa/m^{0.5}と高い値であったが、ガラス転移温度は101と低い値であった。

20

【0117】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として“トレカ(登録商標)”T700SC-12K(東レ(株)製、引張強度4900MPa、引張弾性率230GPa、フィラメント数12,000本、織度800tex、密度1.8g/cm³)を用い、前記方法にてトウプリプレグを作製した。

【0118】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、前記方法にてVfを測定したところ、71%であった。

【0119】

また、前記方法にて擦過毛羽数を測定したところ、15個/mと少ない値であり、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れていた。

30

【0120】

<比較例2>

[成分構成]以下の構成の組成物とした。

構成要素[A]:“ARALDITE(登録商標)”MY0510、20部

「成分」N,N'-ビス(2,3-エポキシプロピル)-4-(2,3-エポキシプロポキシ)アニリン

「25における粘度」0.7Pa・s

「メーカー」ハンツマン・ジャパン(株)

構成要素[B]:“jER(登録商標)”806、70部

40

「成分」液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「25における粘度」2Pa・s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[C]:YDF-2001、10部

「成分」固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」450~500g/eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成(株)

構成要素[D]:“jERキュア(登録商標)”DICY7、5.4部

「成分」ジシアンジアミド

50

「メーカー」ジャパンエポキシレジン（株）

構成要素 [E] : D C M U 9 9、2 部

「成分」3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチル尿素、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業（株）。

【 0 1 2 1 】

[樹脂調製]

“ A R A L D I T E (登録商標) ” M Y 0 5 1 0 を 8 0 g、 “ j E R (登録商標) ” 8 0 6 を 2 3 6 . 8 g、 Y D F - 2 0 0 1 を 4 0 g、卓上型ニーダーに投入後、80 の温度まで加熱し、1時間かけて攪拌混練を行った。Y D F - 2 0 0 1 の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、30 の温度まで冷却し、別途、3本ロールにて “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7 と “ j E R (登録商標) ” 8 0 6 が重量比で1対2となるように混練したマスターバッチ 6 4 . 8 g を投入し、30分間攪拌混練した。最後に、30 の温度で D C M U 9 9 を 8 g 投入し、30分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

10

【 0 1 2 2 】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 2 5 の温度における粘度を比較例 1 と同様に測定した結果 7 P a · s であり、トウプリプレグ用に適したものであった。

20

【 0 1 2 3 】

また、比較例 1 と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性 K I c およびガラス転移温度を測定した結果、ガラス転移温度は 1 4 5 と高い値であったが、K I c は 0 . 6 M P a / m ^{0 . 5} と低い値であった。

【 0 1 2 4 】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として “ トレカ (登録商標) ” T 7 0 0 S C - 2 4 K (東レ (株) 製、引張強度 4 9 0 0 M P a、引張弾性率 2 3 0 G P a、フィラメント数 2 4 , 0 0 0 本、織度 1 6 5 0 t e x、密度 1 . 8 g / c m ³) を用い、比較例 1 と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

30

【 0 1 2 5 】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、比較例 1 と同様の方法にて V f を測定したところ、7 5 % であった。

【 0 1 2 6 】

また、比較例 1 と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、5 個 / m と少ない値であり、ポピンからの解舒性および工程通過性に優れていた。

【 0 1 2 7 】

< 比較例 3 >

[成分構成] 以下の構成の組成物とした。

構成要素 [A] : T E T R A D - X、3 0 部

40

「成分」N , N ' - [1 , 3 - フェニレンビス (メチレン)] ビス [ビス (オキシラン - 2 - イルメチル) アミン]

「 2 5 における粘度」2 P a · s

「メーカー」三井ガス化学（株）

構成要素 [B] : “ j E R (登録商標) ” 8 2 5、3 1 部

「成分」液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

「 2 5 における粘度」5 . 6 P a · s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン（株）

構成要素 [C] : Y D F - 2 0 0 1、2 5 部

「成分」固形ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

50

「エポキシ当量」450～500 g / eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成(株)

構成要素 [D] : “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7、5 . 1 部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素 [E] : D C M U 9 9、2 部

「成分」3 - フェニル - 1 , 1 - ジメチル尿素、3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素

「メーカー」保土谷化学工業(株)

構成要素 [F] : “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 1 3、2 1 部 (内、コアシェルポリポリマー 7 部)

「成分」ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (6 7 質量 %、構成要素 [B] に対応)、コアシェルポリマー (コア : スチレンとブタジエンの共重合体、体積平均粒子径 : 1 0 0 n m)

「メーカー」(株)カネカ。

【 0 1 2 8 】

[樹脂調製]

T E T R A D - X を 1 2 0 g、 “ j E R (登録商標) ” 8 2 5 を 8 3 . 2 g、Y D F - 2 0 0 1 を 1 0 0 g および “ カネエース (登録商標) ” M X - 1 1 3 を 8 4 g、卓上型ニーダーに投入後、80 の温度まで加熱し、1時間かけて攪拌混練を行った。Y D F - 2 0 0 1 の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、30 の温度まで冷却し、別途、3本ロールにて “ j E R キュア (登録商標) ” D I C Y 7 と “ j E R (登録商標) ” 8 2 5 が重量比で1対2となるように混練したマスターバッチ 6 1 . 2 g を投入し、30分間攪拌混練した。最後に、30 の温度で D C M U 9 9 を 8 g 投入し、30分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

【 0 1 2 9 】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の 2 5 の温度における粘度を比較例 1 と同様に測定した結果 1 3 0 P a · s と高く、トウプリプレグ用には不適なものであった。

【 0 1 3 0 】

また、比較例 1 と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性 K I c およびガラス転移温度を測定した結果、K I c は 1 . 4 M P a / m ^{0 . 5}、ガラス転移温度は 1 1 0 と高い値であった。

【 0 1 3 1 】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として “ トレカ (登録商標) ” T 8 0 0 S C - 2 4 K (東レ (株) 製、引張強度 5 8 8 0 M P a、引張弾性率 2 9 4 G P a、フィラメント数 2 4 , 0 0 0 本、織度 1 0 3 0 t e x、密度 1 . 8 g / c m ³) を用い、比較例 1 と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

【 0 1 3 2 】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、比較例 1 と同様の方法にて V f を測定したところ、70 % であった。

【 0 1 3 3 】

また、比較例 1 と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、20個 / m 以上と非常に多く、ポピンからの解舒性および工程通過性が悪いものであった。

【 0 1 3 4 】

< 比較例 4 >

10

20

30

40

50

[成分構成]以下の構成の組成物とした。

構成要素[B]: “jER(登録商標)” 825、50部

「成分」液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂

「25における粘度」5.6 Pa·s

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[C]: YDF-2001、50部

「成分」固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂

「エポキシ当量」450~500 g/eq

「ガラス転移温度」55

「メーカー」東都化成(株)

構成要素[D]: “jERキュア(登録商標)” DICY7、3.3部

「成分」ジシアンジアミド

「メーカー」ジャパンエポキシレジン(株)

構成要素[E]: “キュアゾール(登録商標)” 1B2MZ、1部

「成分」2-メチル-1-(フェニルメチル)-1H-イミダゾール

「メーカー」四国化成工業(株)。

【0135】

[樹脂調製]

“jER(登録商標)” 825を173.6g、YDF-2001を200g、卓上型ニーダーに投入後、80の温度まで加熱し、1時間かけて攪拌混練を行った。YDF-2001の形状がなく、均一に溶解していることを確認後、30の温度まで冷却し、別途、3本ロールにて“jERキュア(登録商標)” DICY7と“jER(登録商標)” 825が重量比で1対2となるように混練したマスターバッチ39.6gを投入し、30分間攪拌混練した。最後に、30の温度で“キュアゾール(登録商標)” 1B2MZを4g投入し、30分間攪拌混練した後、卓上型ニーダーから取り出し、トウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物とした。

【0136】

[樹脂組成物の特性]

得られたトウプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の25の温度における粘度を比較例1と同様に測定した結果235 Pa·sと高く、トウプリプレグ用には不適なものであった。

【0137】

また、比較例1と同様に樹脂硬化物を作製し、破壊靱性KICおよびガラス転移温度を測定した結果、KICは0.8 MPa/m^{0.5}、ガラス転移温度は87と共に低い値であった。

【0138】

[トウプリプレグの作製]

強化繊維束として“トレカ(登録商標)” T700SC-24K(東レ(株)製、引張強度4900 MPa、引張弾性率230 GPa、フィラメント数24,000本、織度1650 tex、密度1.8 g/cm³)を用い、比較例1と同様の方法にてトウプリプレグを作製した。

【0139】

[トウプリプレグの特性]

得られたトウプリプレグを、比較例1と同様の方法にてVfを測定したところ、70%であった。

【0140】

また、比較例1と同様の方法にて擦過毛羽数を測定したところ、20個/m以上と非常に多く、ポピンからの解舒性および工程通過性が悪いものであった。

【0141】

10

20

30

40

【表 1】

構成	商品名	成分	特性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
構成要素[A]	ARALDITE MY0510	N,N-ビス(2,3-エポキシプロピル)-4-(2,3-エポキシプロピル)エーミン	25°C粘度: 0.7Pa・s	-	-	20	30	-	-	20	-	-
	TETRAD-X	N,N'-[1,3-フェニレンビス(メチレン)]ビス[ビス(オキシアン-2-イルチル)アミン]	25°C粘度: 2Pa・s	7	7	-	-	10	-	-	30	-
構成要素[F]	カネエ-AMX125 コアセルホリマー-25wt%配合 マスターハッチ	ビスフェノールA型エポキシ(構成要素[B]) コアセルホリマー	体積平均粒子径: 100nm	21	12	-	-	-	12	-	-	-
	カネエ-AMX113 コアセルホリマー-33wt%配合 マスターハッチ	ビスフェノールF型エポキシ(構成要素[B]) コアセルホリマー	体積平均粒子径: 100nm	-	-	14	30	30	-	-	14	-
構成要素[B]	JER806	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	25°C粘度: 2Pa・s	67	-	56	20	40	15	70	-	-
構成要素[C]	JER825	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	25°C粘度: 5.6Pa・s	-	71	-	-	-	58	-	31	50
構成要素[D]	YDF2001	固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂	エポキシ当量: 450-500g/eq ガラス転移温度: 55°C	5	10	10	20	20	15	10	25	50
構成要素[E]	JERキュア DICV7	ジシアジブチン	粉体	5	4.7	5.4	5.3	4.7	4.4	5.4	5.1	3.3
樹脂物性	DCMU99	3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素	粉体	4	-	2	2	2	4	2	2	-
	1B2MZ	2-メチル-1-(フェニルチル)-1H-イミダゾール	液体	-	0.5	-	-	-	-	-	-	1
強化繊維	粘度@25°C [Pa・s]			20	27	10	15	30	32	7	130	235
	ガラス転移温度 [°C]			123	120	146	152	126	101	145	110	87
トウブリアブレグ	KIc [MPa/m ^{0.5}]			1.6	1.7	1.5	1.4	1.9	1.6	0.6	1.4	0.8
	トカT700SC-12K	炭素繊維	引張強度: 4900MPa 引張弾性率: 230GPa	○	-	-	-	-	○	-	-	-
	トカT700SC-24K	炭素繊維	引張強度: 4900MPa 引張弾性率: 230GPa	-	○	○	-	○	-	○	-	○
	トカT800SC-24K	炭素繊維	引張強度: 5880MPa 引張弾性率: 294GPa	-	-	-	○	-	-	-	○	-
Vf [%]			73	73	75	75	71	71	75	70	70	
毛羽数 [個/m]			10	12	5	6	13	15	5	>20	>20	

10

20

30

40

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA08 AB10 AB15 AB17 AB22 AC12 AD28 AD31 AE02
AG02 AG06 AH26 AJ02 AJ04 AJ15 AK06 AL03
4J026 AA16 AA68 AC11 BA05 BA27 BB03 DB03 DB04 EA06 FA07
GA01 GA06
4J036 AD08 AH01 DC25 DC31 FB03 FB05 JA11