

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5078208号
(P5078208)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 59/32 (2006.01) CO8G 59/32
CO8G 59/56 (2006.01) CO8G 59/56
CO8J 5/24 (2006.01) CO8J 5/24 CFC

請求項の数 5 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-291951 (P2001-291951) (22) 出願日 平成13年9月25日(2001.9.25) (65) 公開番号 特開2003-96163 (P2003-96163A) (43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3) 審査請求日 平成20年8月5日(2008.8.5)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号</p> <p>(72) 発明者 後藤 和也 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番6号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内</p> <p>(72) 発明者 鈴木 靖 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番6号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内</p> <p>審査官 川上 智昭</p> <p>(56) 参考文献 特開平05-293205 (JP, A) 特開平10-045925 (JP, A)</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を使用したプリプレグ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の成分(a)、成分(b)及び成分(c)を含有しており、かつ成分(a)をなすエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と成分(c)をなす芳香族アミンの活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が1/0.4~1/0.2であり、

成分(a)をなすエポキシ樹脂が3官能以上のエポキシ樹脂40質量%以上を含み、かつ、該3官能以上のエポキシ樹脂が下記の[化1]で示されるノボラック型エポキシ樹脂を含む、

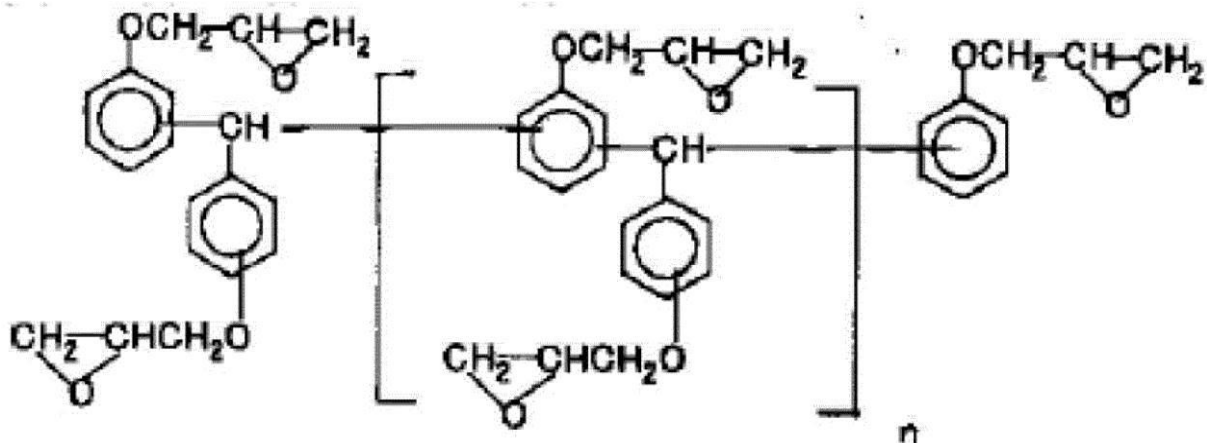
エポキシ樹脂組成物。

成分(a)・・・エポキシ樹脂

成分(b)・・・100 以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤

成分(c)・・・芳香族アミン

【化 1】



10

〔式中、n は 0 以上の数を表わす〕

【請求項 2】

成分 (a) をなすエポキシ樹脂が、さらに、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールのうちの少なくとも 1 種類を含有するエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

20

【請求項 3】

成分 (b) をなす潜在性硬化剤が、マイクロカプセル型の潜在性硬化剤であることを特徴とする請求項 1、又は請求項 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

成分 (b) をなす潜在性硬化剤が、アミンアダクト型の潜在性硬化剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のうちのいずれかの 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 請求項 4 のうちのいずれかの 1 項に記載のエポキシ樹脂組成物を強化用繊維材料に含浸してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物を使用したプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明はエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を使用したプリプレグに関する。

【0002】

【従来の技術】

繊維強化複合材料は、強化用繊維材料に主として熱硬化性樹脂によるマトリックス樹脂を含浸してなるプリプレグを硬化成形して得られる成形品であって、スポーツレジャー関連から航空機用途に至るまで広範囲の用途に供されている。そして、前記プリプレグからなる中間基材を用いた繊維強化複合材料の成形は、プリプレグを積層した後、これを加熱、加圧して、マトリックス樹脂である熱硬化性樹脂を硬化させることによって行われている。

40

【0003】

プリプレグは、これを硬化温度別に区分けすると、60 ~ 100 にて硬化する低温硬化タイプ、120 付近にて硬化する中温硬化タイプ、170 以上の高温で硬化する高温硬化タイプの 3 種類に分けられる。

【0004】

このうちの中温硬化タイプのプリプレグは、主としてスポーツレジャー用途に供されるいわゆる汎用品を成形するためのものであって、120、1 時間程度で硬化成形を行なうことが可能であり、優れた機械物性を備えた繊維強化複合材料になるが、優れた耐熱性は得られない。

【0005】

50

又、低温硬化タイプのプリプレグは、80 付近で硬化成形が可能であり、一体成形する副資材の選択の幅もかなり広く、しかも成形に際しては樹脂製の成形型の使用が可能であって、設備投資が少なくて済む。このために、多品種、少量の成形を行なうのに有利である。しかしながら、80 付近で硬化成形を行なうものであるから、優れた耐熱性を具備する繊維強化複合材料にはならない。

【0006】

更に、高温硬化タイプのプリプレグは、180 付近での硬化成形に付されるものであって、例えば航空機用途等の優れた耐熱性が要求される分野に供される繊維強化複合材料の成形に主として使用されており、非常に優れた耐熱性を具備する成形品になるが、成形温度が高いために廉価な樹脂製の成形型を使用することができない。なお、この高温硬化タイプのプリプレグを80 付近で硬化成形しようとする、通常、成形不可能であるか、

10

【0007】

ところで、近年、比較的低温でしかも短時間で成形することができ、なおかつ耐熱性に優れた繊維強化複合材料に成形し得るようなプリプレグの要求が高まってきた。つまり、この要求は、廉価な樹脂製の成形型を使用する硬化成形によって、優れた耐熱性を備えた繊維強化複合材料を成形し得るようにしたい、ということである。

【0008】

通常、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とするプリプレグは、該プリプレグによる硬化成形温度と、得られる繊維強化複合材料からなる成形品の耐熱性とが前記の通り非常に関連深いために、前記の要求に対しては、まず低温での一次硬化によって脱型できる程度にまで硬化させた後、これを脱型し、次いで、より高温でポストキュアする二次硬化を行なうことにより、耐熱性に優れた繊維強化複合材料からなる成形品を得るようにするのが一般的である。そして、このような成形手段を採ることにより、低温硬化の特徴である樹脂製の成形型の使用が可能になり、しかも高温硬化の特徴である優れた耐熱性を備えた成形品を得ることができる。

20

【0009】

例えば高温で成形することによって高耐熱性の成形品になる高温硬化タイプのプリプレグを、まず一次硬化として80 付近の低温で脱型できる程度にまで硬化させた後、これを脱型し、更に二次硬化として、180 以上の高温でポストキュアすることにより、樹脂製の成形型を使用する硬化成形であって、しかも優れた耐熱性を備えた成形品を得ることができる。

30

【0010】

しかしながら、上記した通り、高温硬化タイプのプリプレグは、通常、80 付近では硬化しないか、或いは硬化してもかなりの長時間の硬化時間が必要である。又、現在市販されているプリプレグの中には、100 以下、5時間程度で一次硬化させ、その後177 の二次硬化によって高耐熱性の成形品が得られるようなものがあるが、このプリプレグは室温付近での安定性が非常に悪いために、ワーキングライフが数日程度しかなかったり、又タックがかなりきつく、作業性が非常に悪かったりする等の欠点を有する。

40

【0011】

更に先行技術文献としての特開平2 - 151623号公報には、ジシアンジアミドと尿素化合物及びジアミノジフェニルスルホンの硬化系からなるエポキシ樹脂組成物が開示されており、該エポキシ樹脂組成物によれば、高温の二次硬化によって優れた耐熱性を備えた成形品が得られるものと推定される。しかしながら、前記エポキシ樹脂組成物は、先の高温硬化タイプのプリプレグと同様に、80 付近の低温では、硬化不可能であるか或いは硬化のためかなりの長時間を必要とする。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、長いワーキングライフと良好な取り扱い性とを有しており、比較

50

的低温の90℃付近にて速やかに脱型できるほどに硬化し、かつ高温での二次硬化によって優れた耐熱性と高温での優れた機械物性とを具備する硬化物になるエポキシ樹脂組成物、及び該エポキシ樹脂組成物を使用したプリプレグを提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下に記載する構成による本発明のエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を使用したプリプレグによって解決することができる。すなわち本発明は、下記の成分(a)、成分(b)及び成分(c)を含有しており、かつ成分(a)をなすエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と成分(c)をなす芳香族アミンの活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が $1/0.4 \sim 1/0.2$ の範囲内にあるエポキシ樹脂組成物からなる。

10

成分(a)・・・エポキシ樹脂

成分(b)・・・100以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤

成分(c)・・・芳香族アミン

【0014】

前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物においては、成分(a)をなすエポキシ樹脂が、3官能以上のエポキシ樹脂40質量%以上を含むエポキシ樹脂であることが好ましい。

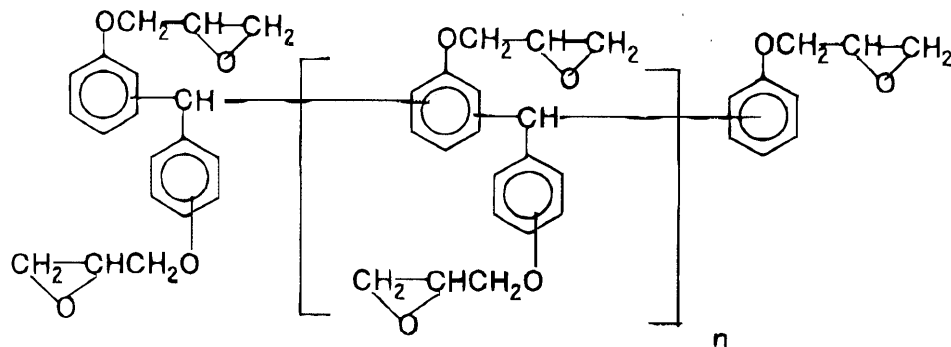
【0015】

又、前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物においては、成分(a)をなすエポキシ樹脂が、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、下記の[化3]で示されるノボラック型エポキシ樹脂、及び下記の[化4]で示されるノボラック型エポキシ樹脂のうちの少なくとも1種類を含有するエポキシ樹脂であることが好ましい。

20

【0016】

【化3】



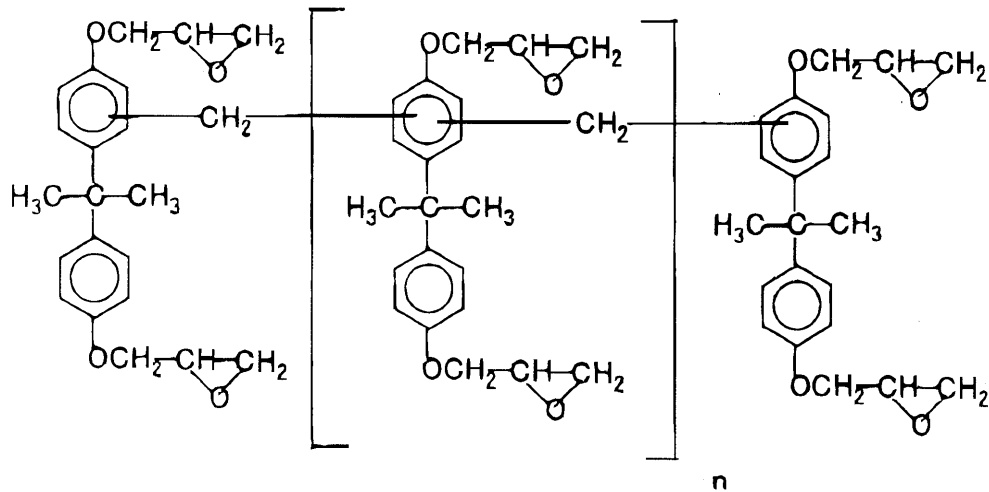
30

[式中、nは0以上の数を表わす]

【0017】

【化4】

40



10

【式中、n は0以上の数を表わす】

【0018】

更に、前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物においては、成分(b)をなす潜在性硬化剤が、マイクロカプセル型の潜在性硬化剤であることが好ましい。

【0019】

20

又、前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物においては、成分(b)をなす潜在性硬化剤が、アミンアダクト型の潜在性硬化剤であることが好ましい。

【0020】

更に又、前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物においては、成分(c)をなすアミン系硬化剤が、芳香族アミンであることが好ましい。

【0021】

本発明のプリプレグは、前記構成による本各発明のエポキシ樹脂組成物を強化用繊維材料に含浸してなるものである。

【0022】

【発明の実施の形態】

30

本発明のエポキシ樹脂組成物における成分(a)をなすエポキシ樹脂は、特に制限を受けるものではなく、ビスフェノール型、ノボラック型、アミノグリシジル型、アミノフェノール型、脂環型、ナフタレン型等の一般的なエポキシ樹脂を使用し得るが、特に二次硬化によって得られる成形品の耐熱性が良好になることから、3官能以上のエポキシ樹脂を40質量%以上含有するエポキシ樹脂であることが好ましい。

【0023】

すなわち、成分(a)をなすエポキシ樹脂の全量を100質量部としたときに、40質量部以上が3官能以上のエポキシ樹脂であることが好ましい。更に、60質量%以上が3官能以上のエポキシ樹脂であるときには、二次硬化によって得られる成形品の耐熱性が更に良好になり、80質量%以上が3官能以上のエポキシ樹脂であるときには、より一層の優れた耐熱性を備えた成形品になる。

40

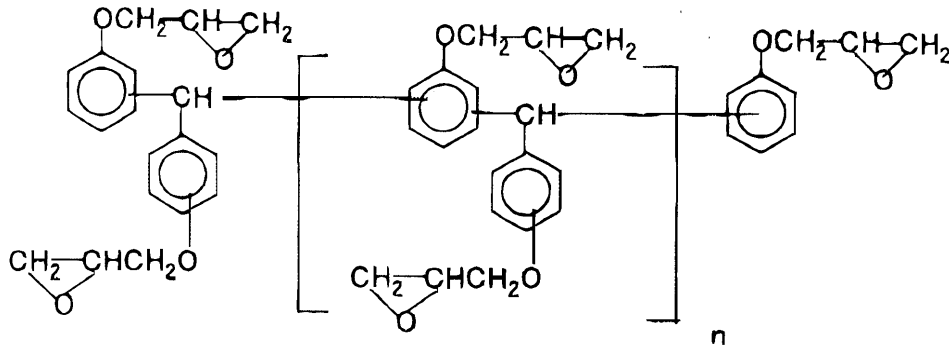
【0024】

3官能以上のエポキシ樹脂は特に制限はなく、ノボラック型、アミノグリシジル型、アミノフェノール型等のエポキシ樹脂を使用し得るが、二次硬化によって得られる成形品の耐熱性が非常に良好になる関係から、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジリアミノクレゾール、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、下記の【化5】や【化6】で示されるノボラック型のエポキシ樹脂等が好ましい。

【0025】

【化5】

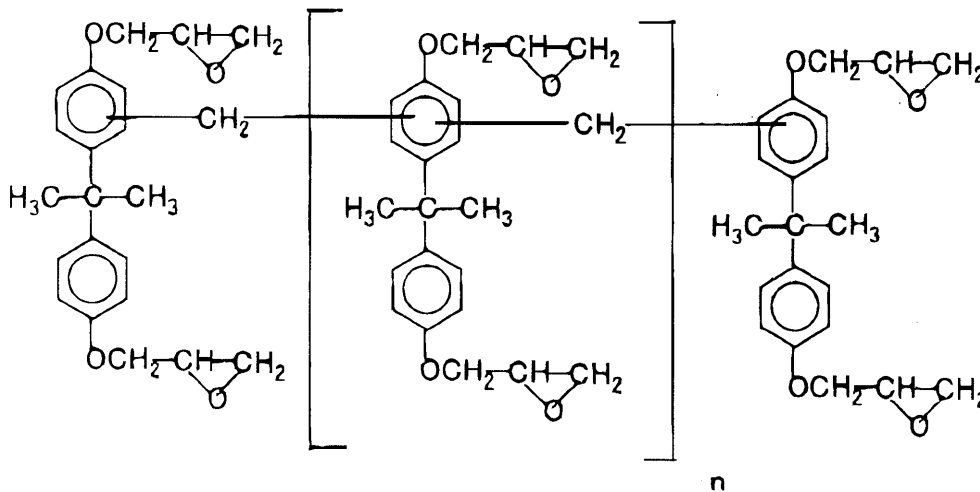
50



[式中、n は0以上の数を表わす]

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】



[式中、n は0以上の数を表わす]

【 0 0 2 7 】

前記エポキシ樹脂の具体例としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとして、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート604、大日本インキ社製のエピクロン430、東都化成社製のエポトートYH434等を挙げることができ、トリグリシジルアミノフェノール又はトリグリシジルアミノクレゾールとして、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート630、住友化学社製のスミエポキシELM-120やELM-100等を挙げることができ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート180Sシリーズ、大日本インキ社製のN600シリーズ、東都化成社製のYDCNシリーズ等を挙げることができ、更に【化5】に相当するエポキシ樹脂として、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート1032H60、ダウケミカル社製のタクティクス742等を挙げることができ、【化6】に相当するエポキシ樹脂として、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート157S70等を挙げることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明のエポキシ樹脂組成物における成分(b)は、100以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤である。

【 0 0 2 9 】

硬化剤が100以下で活性化する加熱硬化型であるか否かは、下記の通りにして判断する。すなわち、エポキシ当量184~194程度の液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えばジャパンエポキシレジン社製のエピコート828等)100質量部と硬化剤20

10

20

30

40

50

質量部とを均一に混合したエポキシ樹脂組成物を、DSCで10 /分の昇温速度条件によって硬化させるときの発熱を測定し、DSCチャート上でベースラインから離れ、硬化発熱が始まる温度が100 以下であるときに、その硬化剤は100 以下で活性化する加熱硬化型である、と判断する。

【0030】

又、この硬化剤が潜在性であるか否かは、下記の通りにして判断する。すなわち、エポキシ当量184～194程度の液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えばジャパンエポキシレジン社製のエピコート828等）100質量部と硬化剤20質量部とを均一に混合したエポキシ樹脂組成物を、30 で3週間放置したときの粘度が、放置前の粘度の2倍以内であるときに、この硬化剤は潜在性であるとして判断する。30 で3週間放置したときの粘度が、放置前の粘度の1.5倍以内のときには、この硬化剤は潜在性において優れており、潜在性硬化剤としてより一層好適である。

10

【0031】

尚、前記エポキシ樹脂と硬化剤とからなるエポキシ樹脂組成物の粘度の測定は、以下の通りに行なう。すなわち、レオメトリックス社製DSR-200または同等の性能を有する測定機器を用いて、シェア速度10ラジアン/秒の条件下にて、25mm直径の2枚のディスクプレートを用いて、ディスクプレート間隔0.5mmにて、30 の等温粘度を測定開始から10分後のデータによって読み込み、これを該エポキシ樹脂組成物の粘度とする。

【0032】

成分(b)をなす硬化剤は、上記の通り、100 以下で活性化する加熱硬化型であることと、潜在性であることとの両要件を満足していればよく、それ以外の条件は特にないが、マイクロカプセル型又はアミンダクト型の硬化剤を用いると、80 付近での硬化性と室温付近での安定性とのバランスに優れたエポキシ樹脂組成物にすることができる。かかる硬化剤の市販品としては、マイクロカプセル型の硬化剤として、旭チバ社製のノバキュアHX3721、HX3722、アミンダクト型の硬化剤として富士化成社製のフジキュアFXE1000、FXE1030、味の素社製のPN-23、エー・シー・アール社製のACRハードナーH-3615、H-4070、H-3293、H-3366、H-3849、H 3670、四国化成工業社製のキュアダクトP-0505等が挙げられる。

20

30

【0033】

成分(c)をなすアミン系硬化剤としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン等が用いられる。なお、エポキシ樹脂組成物の室温での安定性が良好になり、又二次硬化によって得られる成形品の耐熱性が良好になることから、特に芳香族アミンが好ましく、例えばジアミノジフェニルスルホンやメチルチオトルエンジアミン等が挙げられる。

【0034】

尚、本発明のエポキシ樹脂組成物において、成分(c)をなすアミン系硬化剤は、100 以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤以外の硬化剤である。

【0035】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記の成分(a)をなすエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と成分(c)をなすアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が、1/0.7～1/0.1の範囲内にあることが必要である。

40

【0036】

アミン系硬化剤とエポキシ樹脂とによるエポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂のエポキシ基とアミン系硬化剤の活性水素とが1対1で反応するために、該エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数とアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」を、1或いは1付近にすることが望ましい。しかしながら、本発明のエポキシ樹脂組成物においては、成分(b)としての100 以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤と、成分(c)をなすアミン系硬化剤とを、硬化剤として併用するものである。このために、エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と成分(c)をなす

50

アミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」を1より小さくすることにより、最良の結果が得られることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0037】

前記エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数とアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が1/0.7よりも小さくなると、二次硬化によって得られる成形品に残留する活性水素の量が多くなるために、該成形品ガラス転移温度が低くなって、高温での機械特性が不十分な成形品になり易い。又、前記エポキシ樹脂のエポキシ基のモル数とアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が1/0.1よりも大きくなると、活性水素の量が少な過ぎるために適正な架橋構造が形成できず、同じくガラス転移温度が低くなって、高温での機械特性が不十分な成形品になり易い。

10

【0038】

従って、本発明のエポキシ樹脂組成物は、該エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数とアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が、1/0.7~1/0.1の範囲内にあることが必要であるが、「(a)/(c)(モル比)」を1/0.6~1/0.2の範囲内にするにより、二次硬化によって得られる成形品により一層優れた高温での機械特性を備えさせることが可能である。

【0039】

更に、本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱することのない範囲内で添加剤を添加することができる。例えば熱可塑性樹脂を溶解して添加することによって、該エポキシ樹脂組成物のべたつきを抑え、プリプレグのタックを適正レベルに調整したり、或いはタックの経時変化を抑制したりすることができる。このような熱可塑性樹脂として、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルフォルマール、ポリエーテルスルホン等を使用し得る。

20

【0040】

又、二次硬化によって得られる成形品の靱性を向上させる目的で、微粒子状や短繊維状をなす熱可塑性樹脂やゴム成分等を添加することもできる。かかる添加剤としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエーテルスルホン等の熱可塑性樹脂や、アクリルゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム等のゴム成分、その分子末端変性品等が挙げられる。

【0041】

更に、二次硬化によって得られる成形品の剛性を向上させる目的で、タルク、シリカ、スチール等の微粒子を添加することもできる。

30

【0042】

前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物の用途は特に制限されるものではなく、例えば繊維強化複合材料のマトリックス樹脂や、構造材料用の接着剤等として適用することができる。又本発明のエポキシ樹脂組成物は、これに添加剤としてマイクロバルーンや発泡剤を配合することにより、軽量化副資材として使用することもできる。

【0043】

本発明のプリプレグは、前記構成による本発明のエポキシ樹脂組成物を強化用繊維材料に含浸してなるものであり、これを硬化成形に付すことによって繊維強化複合材料からなる成形品を得ることができる。

40

【0044】

このプリプレグに補強材として用いられる強化用繊維材料は特に制限されるものではなく、例えば炭素繊維、ガラス繊維、高強度有機繊維、金属繊維、無機繊維等の一般の繊維強化複合材料における強化用繊維材料の全てが使用可能である。又、強化用繊維材料の形態も特に制限されるものではなく、例えば一方向材、平織りや綾織などのクロスや三次元クロス、マット、或いは数千本以上のフィラメントよりなるトウ等が利用される。

【0045】

更に本発明のプリプレグは、90以下の低温で硬化させることができるので、該プリプレグの表面付近に選択的に熱可塑性樹脂やゴム成分等の高靱性材料を配置して、得られる

50

積層硬化物からなる成形品の層間の靱性を高めるような場合には、特に低融点の熱可塑性樹脂からなる高靱性材料を配置しても、その形態を保持した状態で成形することができる。このために、モルフォロジー制御が容易であり、層間に設計通りの量の熱可塑性樹脂やゴム成分等の高靱性材料を配置することができ、設計通りの層間靱性を有する成形品を得ることができる。尚、このときの層間に配置させる熱可塑性樹脂やゴム成分等の高靱性材料の形態は特に制限されるものではないが、層間に選択的に高靱性材料を配置させ得るとい理由から、粒子状、或いは長繊維や単繊維の繊維状をなすものが好ましい。

【 0 0 4 6 】

【実施例】

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を使用したプリプレグの具体的な構成を実施例に基づいて説明する。

10

尚、実施例及び比較例の各エポキシ樹脂組成物にて使用した各成分は、下記の略字で示す通りである。

【 0 0 4 7 】

(1) 3官能以上のエポキシ樹脂

E p 6 0 4 : ジャパンエポキシレジン社製、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン「エピコート604」、エポキシ当量：120

E p 1 0 3 2 : ジャパンエポキシレジン社製、[化3]において $n > 0$ に該当する特殊ノボラック型エポキシ樹脂「エピコート1032S50」、エポキシ当量：169

E p 1 5 7 : E P 1 5 7 S 6 5 : ジャパンエポキシレジン社製、[化4]において $n > 0$ に該当する特殊ノボラック型エポキシ樹脂「エピコート157S65」、エポキシ当量：210

20

E L M 1 0 0 : 住友化学社製、アミノフェノール型エポキシ樹脂「スミ - エポキシELM - 100」、エポキシ当量：107

N 6 7 3 : 大日本インキ化学社製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂「エピクロンN - 673」、エポキシ当量：212

【 0 0 4 8 】

(2) 3官能以上のエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂

E p 8 2 8 : ジャパンエポキシレジン社製、液状をなすビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート828」、エポキシ当量：189

30

【 0 0 4 9 】

(3) 1 0 0 以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤

H X 3 7 2 2 : 旭チバ社製、「ノバキュア H X 3 7 2 2」

F X E 1 0 0 0 : 富士化成社製、「フジキュアー F X E - 1 0 0 0」

【 0 0 5 0 】

(4) アミン系硬化剤

D D S : 和歌山精化社製、ジアミノジフェニルスルホン「セイカキュアS」、活性水素当量：62

E T 3 0 0 : エチルケミカルズグループ社製、ジメチルチオトルエンジアミン「エタキュア300」、活性水素当量：54

40

【 0 0 5 1 】

(5) その他の成分

D i c y : ジャパンエポキシレジン社製、ジシアンジアミド「D i c y 7」

D C M U : 保土ヶ谷化学社製、ジクロロフェニルジメチルウレア「D C M U 9」

D E T A : 和光純薬製、脂肪族アミン「ジエチレントリアミン」、活性水素当量：20.6

【 0 0 5 2 】

実施例1 ~ 実施例7、比較例8

下記の[表1] ~ [表2]の所定欄に記載した各成分を、表中の数字による質量部で配合することにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の実施例品を得た。

50

【 0 0 5 3 】

前記成分 (b) として利用した H X 3 7 2 2 が 1 0 0 以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤であることを、以下の通りの実験によって確認した。

【 0 0 5 4 】

すなわち、1 0 0 質量部の E p 8 2 8 と 2 0 質量部の H X 3 7 2 2 とを均一に混合したエポキシ樹脂組成物を、デュポンインスツルメンツ社製 9 1 0 D S C を用いて、1 0 / 分で昇温し、昇温時の発熱挙動を確認したところ、発熱開始温度が 8 6 であった。

【 0 0 5 5 】

又、同じく 1 0 0 質量部の E p 8 2 8 と 2 0 質量部の H X 3 7 2 2 とを均一に混合した調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度と、これを 3 0 にて 3 週間放置した後の粘度とを、
レオメトリックス社製 D S R - 2 0 0 を用いて、シェア速度 1 0 ラジアン / 秒の条件下にて、2 5 mm 直径の 2 枚のディスクプレートを、ディスクプレート間隔 0 . 5 mm にて、3 0 の等温粘度を測定開始から 1 0 分後のデータの読み込みによって測定したところ、粘度上昇倍率 (= 「 3 週間放置した後の粘度 / 調製直後の粘度 」) は、1 . 1 であった。

10

【 0 0 5 6 】

尚、各実施例におけるエポキシ樹脂組成物は、先ず成分 (a) をなすエポキシ樹脂を 1 5 0 に加熱して均一に混合した後、これを 5 0 までに冷却してから、続いて成分 (b) 及び成分 (c) を添加し、均一に混合することによって調製した。

【 0 0 5 7 】

得られた各エポキシ樹脂組成物の安定性を、2 5 にて 3 週間放置したときの粘度上昇倍率によって評価した。尚、エポキシ樹脂組成物の調製直後の粘度と、2 5 にて 3 週間放置した後の粘度は、レオメトリックス社製 R D S - 2 0 0 を利用して測定した 4 0 での粘度である。

20

【 0 0 5 8 】

又、得られた各エポキシ樹脂組成物を 6 0 に加熱して脱泡した後、離型処理を施してあるガラス板で挟み、室温から 1 時間かけて 9 0 に昇温し、9 0 、2 時間の一次硬化に付すことにより、2 mm 厚の板状の一次硬化物を得た。

【 0 0 5 9 】

前記一次硬化による硬化物の硬化性を該硬化物の脱型性によって評価し、全く問題なく脱型できる・・・「 \square 」、未硬化で脱型できない・・・「 \times 」により、[表 1] ~ [表 2] に併記する。

30

【 0 0 6 0 】

次いで、前記一次硬化で得られた硬化物を熱風炉中に静置し、1 5 0 分かけて 2 0 0 に昇温した後、2 0 0 、3 時間の二次硬化に付すことにより、板状の成形品としての二次硬化物を得た。

【 0 0 6 1 】

得られた各二次硬化物の曲げ強度 (M P a) 、弾性率 (G P a) 、伸度 (%) 及びガラス転移温度 T_g () を、[表 1] ~ [表 2] に併記する。

【 0 0 6 2 】

尚、ガラス転移温度 T_g () は、下記の方法によって測定した。すなわち、厚み 2 mm 、幅 1 2 mm 、長さ 6 0 mm に切り出したサンプルを、レオメトリックス社製 R D A - 7 0 0 粘弾性測定装置により、室温付近から 5 / ステップで段階的に昇温し、各温度で温度が安定してからサンプル内部まで温度を均一化させるために 1 分間保持した後に、該サンプルの動的せん断弾性率 G' を測定する。続いて [図 1] に示すように、温度に対しての動的せん断弾性率 G' の対数値をプロットし、得られた G' のグラフ上において、硬化物がガラス状態にある場合の傾きの接線 l_1 と、硬化物がガラス状からゴム状へと転移している状態にある場合の傾きの接線 l_2 との交点 A での温度を T_g とする。

40

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
組 成	a	Ep828	50	30	10	10
		Ep604		20	40	40
		N673	50	50	50	
		Ep1032				50
	b	HX3722	10	10	10	10
	c	DDS	12.4	13.9	15.4	16.9
		(a)/(c) (モル比)	1/0.4	1/0.4	1/0.4	1/0.4
樹脂組成物の粘度上昇倍率(安定性)		1.1	1.2	1.3	1.3	
一次硬化物の脱型性		○	○	○	○	
二次硬化物の曲げ強度(MPa)		130	137	142	141	
二次硬化物の弾性率(GPa)		3.2	3.3	3.4	3.4	
二次硬化物の伸度(%)		5.1	5.2	5.3	5.2	
二次硬化物のT _g (°C)		160	180	195	210	

10

【 0 0 6 4 】

【 表 2 】

No.		実施例5	実施例6	実施例7	比較例8
組 成	a	Ep828	10	10	10
		Ep604	40	40	40
		N673		50	50
		Ep1032		20	
		Ep157	50		
		ELM100		40	
	b	HX3722	10	10	10
c	DDS	15.5	20.9	7.7	23.1
	(a)/(c) (モル比)	1/0.4	1/0.4	1/0.2	1/0.6
樹脂組成物の粘度上昇倍率(安定性)		1.3	1.5	1.3	1.3
一次硬化物の脱型性		○	○	○	○
二次硬化物の曲げ強度(MPa)		127	138	130	125
二次硬化物の弾性率(GPa)		3.1	3.3	3.2	3.5
二次硬化物の伸度(%)		5.5	5.2	5.0	4.6
二次硬化物のT _g (°C)		195	215	190	173

20

【 0 0 6 5 】

比較例 1

下記の [表 3] の所定欄に記載した組成成分からなり、成分 (c) を含まない組成によるエポキシ樹脂組成物を、実施例 1 と同様の手順により調製し、同じく実施例 1 と同様にして、一次硬化物及び二次硬化物を得た。

30

【 0 0 6 6 】

成分 (c) を含まないこの比較例 1 によるエポキシ樹脂組成物の一次硬化物は、前記実施例によるエポキシ樹脂組成物の一次硬化物とほぼ同等の性能を示すが、二次硬化によって得られた硬化物の耐熱性が非常に低かった。

【 0 0 6 7 】

比較例 2

下記の [表 3] の所定欄に記載した組成成分からなり、成分 (a) をなすエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と成分 (c) をなすアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「 (a) / (c) (モル比)」が 1 / 0 . 7 よりも小さい組成によるエポキシ樹脂組成物を、実施例 1 と同様の手順により調製し、同じく実施例 1 と同様にして、一次硬化物及び二次硬化物を得た。

40

【 0 0 6 8 】

この比較例 1 によるエポキシ樹脂組成物の二次硬化物には、残存する活性水素の量が多くなっているため、耐熱性が十分ではなかった。

【 0 0 6 9 】

比較例 3

下記の [表 3] の所定欄に記載した組成成分からなり、成分 (b) を含まない組成によるエポキシ樹脂組成物を、実施例 1 と同様の手順により調製し、同じく実施例 1 と同様にして一次硬化に付したところ、この一次硬化条件では硬化しなかった。

【 0 0 7 0 】

50

比較例 4

下記の〔表 3〕の所定欄に記載した組成成分からなり、成分 (b) を含まず、硬化剤として、汎用のプリプレグに通常用いられている D i c y / D C M U 硬化剤を添加したエポキシ樹脂組成物を調製し、同じく実施例 1 と同様にして一次硬化に付したところ、この一次硬化条件では硬化しなかった。

【 0 0 7 1 】

尚、100質量部の E p 8 2 8 と 20質量部の D i c y / D C M U (混合比 1 : 1) とを均一に混合したエポキシ樹脂組成物を、デュポンインスツルメンツ社製 9 1 0 D S C を用いて、10 / 分で昇温し、昇温時の発熱挙動を確認したところ、発熱開始温度が 1 2 2 であった。

【 0 0 7 2 】

又、同じく 100質量部の E p 8 2 8 と 20質量部の D i c y / D C M U (混合比 1 : 1) とを均一に混合した調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度と、これを 30 にて 3 週間放置した後の粘度とを、レオメトリックス社製 D S R - 2 0 0 を用いて、シェア速度 1 0 ラジアン / 秒の条件下にて、25 mm 直径の 2 枚のディスクプレートを、ディスクプレート間隔 0 . 5 mm にて、30 の等温粘度を測定し、測定開始から 1 0 分後のデータを取り込むことによって測定したところ、粘度上昇倍率 (= 「 3 週間放置した後の粘度 / 調製直後の粘度 」) は、1 . 1 であった。

【 0 0 7 3 】

比較例 5

下記の〔表 3〕の所定欄に記載した組成成分からなり、成分 (b) を含まず、硬化剤として低温での硬化性の高い D E T A 硬化剤を添加したエポキシ樹脂組成物を調製し、同じく実施例 1 と同様にして一次硬化物及び二次硬化物を得たところ、それぞれの工程での硬化性は良好であったが、この比較例によるエポキシ樹脂組成物には、長いワーキングライフが備えられていなかった。

【 0 0 7 4 】

【表 3】

No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
組 成 部 品	a	Ep828	10	10	10	10
		Ep604	40	40	40	40
		N673	50	50	50	50
	b	HX3722	10	10		
	c	DDS		38.6	15.4	15.4
	その他	Dicy				5
		DCMU				4
	DETA					10
(a) / (c) (モル比)		-	1 / 1.0	1 / 0.4	1 / 0.4	1 / 0.4
樹脂組成物の粘度上昇倍率(安定性)		1.3	1.3	1.3	1.2	∞
一次硬化物の脱型性		○	○	×	×	○
二次硬化物の曲げ強度(MPa)		139	122			135
二次硬化物の弾性率(GPa)		3.8	3.4			3.2
二次硬化物の伸度(%)		4.2	4.1			7.2
二次硬化物のT _g (°C)		132	157			192

【 0 0 7 5 】

【表 4】

10

20

30

40

No.		実施例9	実施例10
組	a	Ep828	10
		Ep604	40
		N673	50
成	b	HX3722	10
		FXE1000	5
c	DDS		15.4
	ET300	13.4	
(a)/(c) (モル比)		<u>1/0.4</u>	<u>1/0.4</u>
樹脂組成物の粘度上昇倍率		1.4	1.4
一次硬化物の脱型性		○	○
二次硬化物の曲げ強度(MPa)		137	144
二次硬化物の弾性率(GPa)		3.6	3.8
二次硬化物の伸度(%)		4.8	4.4
二次硬化物のT _g (°C)		177	183

10

20

【0076】

実施例9

下記の[表4]の所定欄に記載した組成成分からなるエポキシ樹脂組成物を、実施例1と同様にして調製し、同じく実施例1と同様にして、一次硬化物及び二次硬化物を得た。

【0077】

実施例10

下記の[表4]の所定欄に記載した組成成分からなるエポキシ樹脂組成物を、実施例1と同様にして調製し、同じく実施例1と同様にして、一次硬化物及び二次硬化物を得た。

30

【0078】

尚、成分(b)として利用したFXE1000が、100以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤であることを、以下の通りの実験によって確認した。すなわち、100質量部のEp828と20質量部のFXE1000とを均一に混合したエポキシ樹脂組成物を、デュボンインスツルメンツ社製910DSCを用いて、10/分で昇温し、昇温時の発熱挙動を確認したところ、発熱開始温度が77であった。

【0079】

又、同じく100質量部のEp828と20質量部のFXE1000とを均一に混合した調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度と、これを30にて3週間放置した後の粘度とを、レオメトリックス社製DSR-200を用いて、シェア速度10ラジアン/秒の条件下にて、25mm直径の2枚のディスクプレートを、ディスクプレート間隔0.5mmにて、30の等温粘度を測定し、測定開始から10分後のデータを取り込むことによって測定したところ、粘度上昇倍率(=「3週間放置した後の粘度/調製直後の粘度」)は、1.1であった。

40

【0080】

【表4】

No.		実施例9	実施例10	
組 成	a	Ep828	10	10
		Ep604	40	40
		N673	50	50
	b	HX3722	10	
		FXE1000		5
	c	DDS		15.4
		ET300	13.4	
	(a) / (c) (モル比)		0.4	0.4
樹脂組成物の粘度上昇倍率		1.4	1.4	
一次硬化物の脱型性		○	○	
二次硬化物の曲げ強度 (MPa)		137	144	
二次硬化物の弾性率 (GPa)		3.6	3.8	
二次硬化物の伸度 (%)		4.8	4.4	
二次硬化物の Tg (°C)		177	183	

【0081】

実施例11

実施例3によって調製したエポキシ樹脂組成物を、離型紙上に、ロールコーターにより、50にて、67g/m²に均一に塗工し、エポキシ樹脂フィルムを成形した。続いてこの樹脂フィルムの2枚を、三菱レイヨン社製炭素繊維織物TR3110（弾性率235GPa、3000フィラメントの炭素繊維束を1インチあたり12.5本供給して平織して得られた繊維目付200g/m²の織布）の表裏から供給して、70のヒュージングプレスによって含浸させ、本発明の実施例品であるプリプレグを得た。

【0082】

得られたプリプレグは適度なタックとドレープ性を有しており、取り扱い性に優れていた。又、このプリプレグは、これを室温にて20日間放置した後であっても、適度なタックとドレープ性を維持しており、良好な取り扱い性を備えていた。つまり、このプリプレグのワーキングライフは20日以上であった。

【0083】

次いで、前記の調製直後のプリプレグを、経糸方向200mm×緯糸方向150mmにカットし、8プライ同じ方向に積層して、90、2時間の真空バグ成形にて一次硬化させたところ、全く問題なく脱型できる一次硬化物になった。

【0084】

更に、この一次硬化物を、180、2時間の二次硬化に付すことにより、繊維強化複合材料からなる二次硬化物を得た。得られた二次硬化物としての強化繊維体積含有率は50体積%であった。又、この二次硬化物の室温及び150での曲げ強度(MPa)と曲げ弾性率(GPa)とを、ASTM D790によって測定し、室温及び150でのショ

10

20

30

40

50

ートビームによる層間強度 (MPa) を、ASTM D2344 によって測定した。それぞれの結果を [表5] に示す。

【0085】

実施例12

実施例3によって調製したエポキシ樹脂組成物を、離型紙上に、ロールコーターにより、50 にて、 34 g/m^2 に均一に塗工して、エポキシ樹脂フィルムを成形した。続いてこの樹脂フィルムの2枚を、旭ファイバーグラス社製、ガラスクロスMS250の表裏から供給して、70 のヒュージングプレスによって含浸させ、本発明の実施例品であるプリプレグを得た。

【0086】

次いで、前記の調製直後のプリプレグを、実施例11に説明したのと同様の方法によって一次硬化させたところ、全く問題なく脱型できる一次硬化物になった。

【0087】

更に、この一次硬化物を、180、2時間の二次硬化に付すことにより、繊維強化複合材料からなる二次硬化物を得た。得られた二次硬化物としての強化繊維体積含有率は60体積%であった。この二次硬化物の室温及び150での曲げ強度 (MPa) と曲げ弾性率 (GPa)、室温及び150でのショートビームによる層間強度 (MPa) を [表5] に示す。

【0088】

比較例6

比較例1によって調製したエポキシ樹脂組成物を使用して、実施例11に説明したのと同様の方法により、比較のためのプリプレグを調製した後、この調製直後のプリプレグを、実施例11に説明したのと同様の方法によって、一次硬化させ、更に180、2時間の二次硬化に付した。

【0089】

得られた二次硬化物は高温での機械物性が悪く、150での曲げ強度は、二次硬化物の軟化によって測定不可能であった。

【0090】

比較例7

比較例5によって調製したエポキシ樹脂組成物を使用して、実施例11と同様にしてプリプレグを調製した。このプリプレグは、調製した翌日には既に硬くなっていて、ドレープ性を失っていた。

【0091】

【表5】

10

20

30

No.		実施例 11	実施例 12	比較例 6	比較例 7
組成	a	Ep828	10	10	10
		Ep604	40	40	40
		N673	50	50	50
	b	HX3722	10	10	10
	c	DDS	15.4	15.4	15.4
	他	DETA			10
(a) / (c) (モル比)		0.4	0.4	—	0.4
プリプレグのワーキングライフ (日)		20以上	20以上	20以上	0
室温での曲げ強度 (MPa)		1050	650	1120	—
室温での曲げ弾性率 (GPa)		63	29	64	—
室温での層間強度 (MPa)		78	55	82	—
150℃での曲げ強度 (MPa)		840	440	測定不能	—
150℃での曲げ弾性率 (GPa)		61	28	23	—
150℃での層間強度 (MPa)		52	38	27	—

10

20

【0092】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(a)としてのエポキシ樹脂と、成分(b)としての100以下で活性化する加熱硬化型の潜在性硬化剤と、成分(c)としてのアミン系硬化剤とを含有しており、かつ成分(a)をなすエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数と成分(c)をなすアミン系硬化剤の活性水素のモル数との比「(a)/(c)(モル比)」が1/0.7~1/0.1の範囲内にあるものであり、室温での安定性に優れていることから長いワーキングライフを具備しており、しかも比較的低温での短時間の一次硬化によって脱型可能に硬化し、この一次硬化物を高温での二次硬化に付すことよって、優れた耐熱性を具備する硬化物になる。

30

【0093】

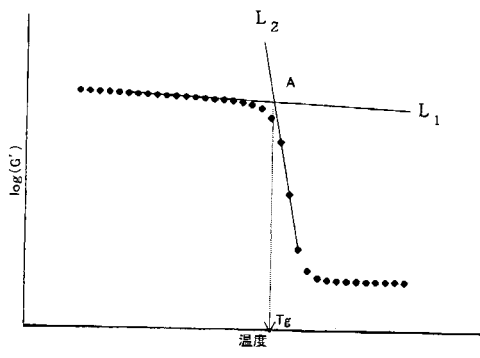
又、本発明のプリプレグは、前記諸特性を具備するエポキシ樹脂組成物を強化用繊維材料に含浸させたものであるため、長いワーキングライフと良好な取扱い性とを有しており、しかも比較的低温での短時間の一次硬化によって脱型可能に硬化し、この一次硬化物を高温での二次硬化に付すことよって優れた耐熱性を具備する強化用繊維材料からなる成形品を得ることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】硬化物のガラス状態でのグラフの接線L₁と転移領域での接線L₂の交点Aから、該硬化物のT_gを求めるときに使用するグラフである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08G59/00,C08L63/00