

(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2018-95675

(P2018-95675A)

(43) 公開日 平成30年6月21日(2018.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 63/02 (2006.01)</b>	CO8L 63/02	4FO72
<b>B32B 5/28 (2006.01)</b>	B32B 5/28	4F100
<b>B32B 27/38 (2006.01)</b>	B32B 27/38	4J002
<b>B32B 23/02 (2006.01)</b>	B32B 23/02	
<b>CO8L 1/00 (2006.01)</b>	CO8L 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-238504 (P2016-238504)	(71) 出願人	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日	平成28年12月8日 (2016.12.8)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(72) 発明者	牛山 久也 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 賢一 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いた成形品、プリプレグ及び繊維強化プラスチック

## (57) 【要約】

【課題】優れた強度、及び弾性率を有する繊維強化複合材料を得ることができる、エポキシ樹脂組成物、並びに該樹脂組成物を用いた成形品、プリプレグ及び繊維強化プラスチックを提供する。

【解決手段】下記成分(A)、(B)、(C)及び(D)を含むエポキシ樹脂組成物。

成分(A)：軟化点80以上のビスフェノールF型エポキシ樹脂

成分(B)：エポキシ当量250以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂

成分(C)：硬化剤

成分(D)：セルロースナノファイバー

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記成分（A）、（B）、（C）及び（D）を含むエポキシ樹脂組成物。

成分（A）：軟化点 80 以上のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分（B）：エポキシ当量 250 以下のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分（C）：硬化剤

成分（D）：セルロースナノファイバー

## 【請求項 2】

成分（C）がジシアンジアミド、ウレア類、イミダゾール類及び芳香族アミン類の中から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

前記成分（A）を全エポキシ樹脂 100 質量部中 20 質量部以上 80 質量部以下含む、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記成分（B）を全エポキシ樹脂 100 質量部中 20 質量部以上 80 質量部以下含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 5】

前記成分（D）を本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂 100 質量部に対し、0.1～1.5 質量部含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

20

## 【請求項 6】

さらに、成分（E）として熱可塑性樹脂を含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 7】

前記成分（E）を全エポキシ樹脂 100 質量部に対して 1 質量部以上 1.5 質量部以下含む、請求項 6 に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物からなる成形品。

## 【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物が強化繊維集合体に含浸したプリプレグ。

30

## 【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる繊維強化プラスチック。

## 【請求項 11】

管状である、請求項 10 に記載の繊維強化プラスチック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いた成形品、プリプレグ及び繊維強化プラスチックに関するものであり、スポーツ・レジャー用途、一般産業用途、航空機用材料用途等に好適に使用されるものである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

繊維強化複合材料の 1 つである繊維強化プラスチックは、軽量で、高強度、高剛性であることから、スポーツ・レジャー用途から、自動車や航空機等の産業用途まで、幅広く用いられている。

繊維強化プラスチックの製造方法としては、強化繊維等の長繊維（連続繊維）からなる補強材にマトリックス樹脂を含浸させた中間材料、すなわちプリプレグを使用する方法がある。この方法によれば、繊維強化プラスチックの強化繊維の含有量を管理しやすいと

50

もに、その含有量を高めに設計することが可能であるという利点がある。

【0003】

軽量化のニーズから、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、マトリックス樹脂としては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。

しかしながら、エポキシ樹脂は、一般にその硬化物が脆く、靱性が低い傾向にあるため、繊維強化プラスチックの破壊靱性や剛性の改善が技術的な課題であった。そこで、近年、ナノフィラーをマトリックス中に分散させることで、その改善を図る検討がなされている。

【0004】

このナノフィラーとしては、特に、自然界由来のセルロースナノファイバーが注目されており、これを利用することで疲労破壊や衝撃特性が改善された、スポーツ用品に適した繊維強化複合材料が知られている（特許文献1、2）。また、セルロースナノファイバーの改良も検討されており、例えば、各種化学処理を施したセルロースナノファイバー、あるいは表面処理を施さずに解繊樹脂中で微細化したセルロースナノファイバー等を用いた複合材料も知られている（特許文献3、4）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-148214号公報

【特許文献2】特開2010-24413号公報

20

【特許文献3】特開2015-48375号公報

【特許文献4】特許第5477516号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～4のいずれにおいても、繊維強化プラスチックとしての性能発現に不可欠なマトリックス樹脂の検討は充分になされていない。

特許文献1においては、マトリックス樹脂として用いられているエポキシ樹脂組成物の詳細が明らかにされていない。特許文献2～4には、各種エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として使用した例が記載されているが、これらを用いた繊維強化プラスチックは、特に曲げ強度が充分ではなかった。

30

【0007】

本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、セルロースナノファイバーが配合された特定のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いることによって、優れた強度、弾性率と靱性を併せ持つ樹脂硬化物を形成し、優れた機械物性をもった繊維強化プラスチックが得られることを見出したものである。本発明は、特に管状の複合材料に適用した際に、優れた強度、及び弾性率を有する繊維強化複合材料を得ることができる、エポキシ樹脂組成物、並びに該樹脂組成物を用いた成形品、プリプレグ及び繊維強化プラスチックを提供する。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定の構造を有するエポキシ樹脂を用いることにより、前記課題を解決し、所望の性能を有する繊維強化プラスチックを提供できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

すなわち、本発明は以下に関する。

[1] 下記成分(A)、(B)、(C)及び(D)を含むエポキシ樹脂組成物。

成分(A)：軟化点80以上のビスフェノールF型エポキシ樹脂

成分(B)：エポキシ当量250以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂

成分(C)：硬化剤

50

成分(D)：セルロースナノファイバー

[2] 成分(C)がジシアンジアミド、ウレア類、イミダゾール類及び芳香族アミン類の中から選ばれる少なくとも1種である、[1]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[3] 前記成分(A)を全エポキシ樹脂100質量部中20質量部以上80質量部以下含む、[1]又は[2]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[4] 前記成分(B)を全エポキシ樹脂100質量部中20質量部以上80質量部以下含む、[1]～[3]のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物。

[5] 前記成分(D)を本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、0.1～15質量部含む、[1]～[4]のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物。

10

[6] さらに、成分(E)として熱可塑性樹脂を含む、[1]～[5]のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物。

[7] 前記成分(E)を全エポキシ樹脂100質量部に対して1質量部以上15質量部以下含む、[6]に記載のエポキシ樹脂組成物。

[8] [1]～[7]のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物からなる成形品。

[9] [1]～[7]のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物が強化繊維集合体に含まれたプリプレグ。

[10] [1]～[7]のいずれか一つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる繊維強化プラスチック。

20

[11] 管状である、[10]に記載の繊維強化プラスチック。

【発明の効果】

【0010】

本発明のエポキシ樹脂組成物は高強度、高弾性率かつ高靱性の樹脂硬化物を与え、本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂として用いることによって、優れた機械物性をもった繊維強化プラスチックが得られる。とりわけ、本発明のエポキシ樹脂組成物を管状体の繊維強化プラスチックに用いることによって、優れた破壊強度を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

30

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において、「エポキシ樹脂」とは、1分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。

また、「エポキシ樹脂組成物」という用語は、エポキシ樹脂と、硬化剤と、硬化促進剤と、場合により熱可塑性樹脂やその他の添加剤とを含む組成物を意味する。

また、本発明において、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物を「樹脂硬化物」と称し、その中でも特に板状の硬化物を「樹脂板」と称することがある。

なお、本発明で軟化点、エポキシ当量、活性水素当量とは、以下の条件で測定される値である。

1) 軟化点：JIS-K7234：2008(環球法)に準拠して測定される値である

40

2) エポキシ当量：JIS-K-7236：2001に準拠して測定される値である。

3) 活性水素当量：JIS-K-7237：1986に準拠して測定される値である。

【0012】

〔エポキシ樹脂組成物〕

本発明のエポキシ樹脂組成物(以下、「本樹脂組成物」とも記す。)は、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D)を含む。さらに成分(E)やその他成分(F)、及び任意成分としての添加剤を含んでもよい。

【0013】

<成分(A)>

50

成分(A)は、軟化点80以上のビスフェノールF型エポキシ樹脂である。成分(A)の軟化点が80以上であれば、本樹脂組成物の樹脂硬化物が、優れた靱性を有する。

【0014】

本樹脂組成物は、成分(A)を、本樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部中20質量部以上80質量部以下含み、25質量部以上75質量部以下含むことがより好ましく、30質量部以上70質量部以下含むことがさらに好ましい。

成分(A)の含有量の下限は、好ましくは25質量部以上であり、より好ましくは30質量部以上である。また、成分(A)の含有量の上限は、好ましくは75質量部以下であり、より好ましくは70質量部以下である。

本樹脂組成物中、成分(A)の含有量が20質量部以上であれば、靱性に優れた樹脂硬化物を得ることができる傾向にある。一方、成分(A)の含有量が80質量部以下であれば、樹脂硬化物の耐熱性が適正に保たれ、タックやドレープ性に優れたプリプレグを得ることができるとともに、ポイドの無い繊維強化複合材料を得ることができる傾向にある。

【0015】

成分(A)は、市販品を用いてもよい。

市販品として入手可能な、軟化点80以上のビスフェノールF型エポキシ樹脂(成分(A))としては、これらに限定されないが、jER4004P、jER4005P、jER4007P、jER4010P(いずれも商品名、三菱化学株式会社製)やYDF2004(商品名、KUKDO CHEMICAL社製)等が挙げられる。

成分(A)として、上述のエポキシ樹脂のいずれもが本発明に好ましく用いられ、これらの中から1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ併用してもよい。

【0016】

<成分(B)>

成分(B)は、エポキシ当量250以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂である。成分(B)は主に、本樹脂組成物の樹脂硬化物の強度や弾性率、耐熱性の向上に寄与する。

本樹脂組成物は、成分(B)を、本樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部中20質量部以上80質量部以下含む。

成分(B)の含有量の下限は、好ましくは25質量部以上であり、より好ましくは30質量部以上である。また、成分(B)の含有量の上限は、好ましくは75質量部以下であり、より好ましくは70質量部以下である。

本樹脂組成物中、成分(B)の含有量が20質量部以上であれば、強度、弾性率に優れた樹脂硬化物を得ることができる傾向にある。一方、成分(B)の含有量が80質量部以下であれば、靱性に優れた樹脂硬化物を得ることができる傾向にある。

【0017】

成分(B)は、市販品を用いてもよい。

市販品として入手可能な、エポキシ当量250以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂(成分(B))としては、これらに限定されないが、jER806(エポキシ当量165g/eq)、jER807(エポキシ当量170g/eq)(以上、三菱化学株式会社製)、YDF-170(エポキシ当量170g/eq)(新日鉄住金化学株式会社製)、EPICLON830(エポキシ当量170g/eq)、EPICLON835(エポキシ当量172g/eq)(以上、DIC株式会社製)、D.E.R354(エポキシ当量170g/eq)(THE DOW CHEMICAL COMPANY社製)等が挙げられる。これらの中から1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ併用してもよい。

【0018】

<成分(C)>

成分(C)は、硬化剤である。成分(C)として用いられる硬化剤としては特に限定されないが、例えば、ジシアンジアミド、ウレア類、イミダゾール類、芳香族アミン類、その他アミン系硬化剤、酸無水物及び塩化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

成分(C)は、これらの中から2種類以上を併用してもよく、単独で1種類を使用して

10

20

30

40

50

もよいが、特にジシアンジアミド、ウレア類、イミダゾール類及び芳香族アミン類の中から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0019】

ジシアンジアミドは融点が高く、低温領域でエポキシ樹脂との相溶性が抑えられるので、成分(C)として用いると、ポットライフが優れるエポキシ樹脂組成物が得られるため好ましい。

また、本樹脂組成物が成分(C)としてジシアンジアミドを含むと、本樹脂組成物の樹脂硬化物の機械物性が向上するため好ましい。

【0020】

本樹脂組成物中のジシアンジアミドの含有量は、本樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂が有するエポキシ基の全モル数に対し、ジシアンジアミドの活性水素のモル数(活性水素当量)が0.4~1.0倍となる量が好ましい。

当該モル数が0.4倍以上であれば、耐熱性が良好で、機械物性が良好な、すなわち強度や弾性率が高い、樹脂硬化物が得られるため好ましい。また、当該モル数が1.0倍以下であれば、機械物性が良好な、すなわち塑性変形能力や耐衝撃性に優れた、樹脂硬化物が得られるため好ましい。

耐熱性がより優れた樹脂硬化物が得られることから、ジシアンジアミドの活性水素の当該モル数を0.5~0.8倍とすることが、より好ましい。

ジシアンジアミドは、市販品を用いてもよい。

ジシアンジアミドの市販品としては、例えばDICY7、DICY15(活性水素当量21g/eq)(以上、三菱化学社製)、DICYANEX1400F(活性水素当量21g/eq)(エアプロダクツ社製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】

成分(C)として用いられるウレア類は、分子内にジメチルウレイド基を有し、高温で加熱されるとイソシアネート基とジメチルアミンを生成し、これらの生成物が成分(A)や成分(B)のエポキシ基や、その他併用する成分(C)を活性化するものであれば、特に制限されない。

このようなウレア類として、例えば、ジメチルウレイド基が芳香環に結合した芳香族ジメチルウレアや、ジメチルウレイド基が脂肪族化合物に結合した脂肪族ジメチルウレア等が挙げられる。これらの中でも、硬化速度が速くなり、硬化物の耐熱性及び曲げ強度が高くなる傾向があるため、芳香族ジメチルウレアが好ましい。

【0022】

ウレア類の含有量は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、1~15質量部が好ましく、2~10質量部がより好ましい。ウレア類の含有量が1質量部以上であれば、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂を十分に硬化及び硬化促進し、機械物性や耐熱性を高くすることができるため好ましい。一方、ウレア類の含有量が15質量部以下であれば、樹脂硬化物の靱性を高く保持できるため好ましい。

【0023】

芳香族ジメチルウレアとしては、例えばフェニルジメチルウレア、メチレンビス(フェニルジメチルウレア)、及びトリレンビス(ジメチルウレア)等が好適に用いられる。具体例としては、4,4'-メチレンビス(フェニルジメチルウレア)(MBPDMU)、3-フェニル-1,1-ジメチルウレア(PDMU)、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチルウレア、2,4-ビス(3,3-ジメチルウレイド)トルエン(TBDMU)、m-キシリレンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレア等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、硬化促進能力や樹脂硬化物への耐熱性付与といった点から、DCMU、MBPDMU、TBDMU、PDMUがより好ましい。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ併用してもよい。

10

20

30

40

50

脂肪族ジメチルウレアとしては、例えばイソホロンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレア、ヘキサメチレンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレア等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0024】

また、ウレア類は市販品を用いてもよい。

DCMUの市販品としては、例えばDCMU-99（以上、保土谷化学工業社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

MBPDMUの市販品としては、例えばTechnicure MDU-11（以上、A & C Catalysts社製）；Omicure（オミキュア）52（以上、ピー・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

10

PDMUの市販品としては、例えばOmicure（オミキュア）94（以上、ピー・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

TBDMUの市販品としては、例えばOmicure（オミキュア）24（以上、ピー・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）、U-CAT 3512T（サンアプロ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

脂肪族ジメチルウレアの市販品としては、例えばU-CAT 3513N（サンアプロ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0025】

成分（C）として用いられるイミダゾール類はイミダゾールであっても良く、イミダゾールアダクト、包接イミダゾール、マイクロカプセル型イミダゾール、安定化剤を配位させたイミダゾール化合物等を用いることもできる。

20

これらは、その構造の中に非共有電子対を有する窒素原子を有し、これが成分（A）や成分（B）のエポキシ基を活性化したり、さらにその他併用する成分（C）をも活性化したりすることができ、硬化や硬化を促進することができる。

【0026】

イミダゾール類の含有量は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、1～15質量部が好ましく、2～10質量部がより好ましい。イミダゾール類の含有量が1質量部以上であれば、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の硬化や硬化促進作用、耐熱性が十分に得られる傾向にあるため好ましい。一方、イミダゾール類の含有量が15質量部以下であれば、機械的特性により優れた樹脂硬化物が得られる傾向にあるため好ましい。

30

【0027】

イミダゾールの具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル-(1'))-エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

50

## 【 0 0 2 8 】

アダクト処理、異分子による包接処理、マイクロカプセル処理、あるいは安定化剤を配位させたイミダゾールは、前記のイミダゾールを修飾したものである。これらはイミダゾールにアダクト処理、異分子による包接処理、マイクロカプセル処理により、あるいは安定化剤を配位させることで活性を落とすことにより、低温領域で優れたポットライフを発現しつつも硬化や硬化促進能力が高い。

## 【 0 0 2 9 】

また、イミダゾール類としては市販品を用いてもよい。

イミダゾールの市販品としては 2 E 4 M Z、2 P 4 M Z、2 P Z - C N、C 1 1 Z - C N S、C 1 1 Z - A、2 M Z A - P W、2 M A - O K、2 P 4 M H Z - P W、2 P H Z - P W (以上、四国化成工業社製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

イミダゾールアダクトの市販品としては、例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基ヘイミダゾール化合物が開環付加した構造を有する、P N - 5 0、P N - 5 0 J、P N - 4 0、P N - 4 0 J、P N - 3 1、P N - 2 3、P N - H (以上、味の素ファインテクノ株式会社製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

包接イミダゾールの市販品としては、例えば T I C - 1 8 8、K M - 1 8 8、H I P A - 2 P 4 M H Z、N I P A - 2 P 4 M H Z、T E P - 2 E 4 M Z、H I P A - 2 E 4 M Z、N I P A - 2 E 4 M Z (以上、日本曹達株式会社製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

マイクロカプセル型イミダゾールの市販品としては、例えばノバキュア H X 3 7 2 1、H X 3 7 2 2、H X 3 7 4 2、H X 3 7 4 8 (以上、旭化成イーマテリアルズ株式会社製) ; L C - 8 0 (以上、A & C C a t a l y s t s 社製) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【 0 0 3 0 】

また、安定化剤を配位させたイミダゾール化合物は、例えば四国化成工業株式会社製のイミダゾールアダクトであるキュアダクト P - 0 5 0 5 (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル / 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールアダクト) に、四国化成工業株式会社製の安定化剤である L - 0 7 N (エポキシ - フェノール - ホウ酸エステル配合物) を組み合わせることにより用意できる。

前記キュアダクト P - 0 5 0 5 の代わりに、先に挙げた各種イミダゾールやイミダゾールアダクト等のイミダゾール化合物を用いても同様の効果が得られる。安定化剤を配位させる前のイミダゾール化合物としてはエポキシ樹脂に対する溶解性が低いものが好適に用いられ、この点からキュアダクト P - 0 5 0 5 が好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

成分 (C) として用いられる芳香族アミン類としては、例えば、3, 3' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 5, 5' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、m - フェニレンジアミン、m - キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、耐熱性、弾性率に優れ、さらに線膨張係数及び吸湿による耐熱性の低下が小さい硬化物が得られる 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン及び 3, 3' - ジ

アミノジフェニルスルホンを用いることが好ましい。4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンはプリプレグのタックライフを長い期間保持することができる点でも好ましい。3, 3' - ジアミノジフェニルスルホンはプリプレグのタックライフや硬化物の耐熱性では4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンに劣ることがあるものの、硬化物の弾性率や靱性を高くすることができるため好ましい。また、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホンを同時に配合すれば、硬化物の耐熱性、弾性率を調整しやすいため好ましい。これら芳香族アミン類は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜配合して併用してもよい。

#### 【0032】

芳香族アミン類の配合量は、特にジアミノジフェニルスルホンについては、アミノ基の活性水素当量数は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂のエポキシ当量数の0.5~1.5倍であることが好ましく、0.6~1.4倍であることがより好ましい。これらのエポキシ樹脂硬化剤の配合量を0.5~1.5倍とすれば、エポキシ樹脂硬化物の弾性率、靱性及び耐熱性を良好な範囲にすることができる傾向にある。

10

#### 【0033】

また、芳香族アミン類は市販品を用いてもよい。

4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンの市販品としてはセイカキュアS（活性水素当量62g/eq、和歌山精化工業（株）製）、スミキュアS（活性水素当量62g/eq、住友化学（株）製）等が、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホンの市販品としては3, 3' - DAS（活性水素当量62g/eq、三井化学ファイン（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

20

その他、芳香族アミン類の市販品としては、MDA-220（活性水素当量50g/eq、三井化学（株）製）、“jERキュア（登録商標）”W（活性水素当量45g/eq、ジャパンエポキシレジン（株）製）、Lonzacure（登録商標）M-DEA（活性水素当量78g/eq）、“Lonzacure（登録商標）”M-DIPA（活性水素当量92g/eq）、“Lonzacure（登録商標）”M-MIPA（活性水素当量78g/eq）及び“Lonzacure（登録商標）”DETTA 80（活性水素当量45g/eq）（以上、Lonza（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

30

#### 【0034】

成分（C）として用いることのできるその他アミン系硬化剤としては、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、メタキシレンジアミン、イソフォロンジアミン、トリエチレントラミン等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、成分（C）として用いることのできる酸無水物としては、水素化メチルナジック酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0035】

<成分（D）>

成分（D）はセルロースナノファイバーである。

成分（D）として本樹脂組成物に用いられるセルロースナノファイバーは、各種セルロースを解繊及び/又は微細化することで得られ、本樹脂組成物に配合することで、樹脂硬化物の破壊強度を向上することができる。

40

#### 【0036】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分（D）を、本樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、0.1~15質量部含む。成分（D）の含有量の下限は、より好ましくは0.3質量部以上であり、さらに好ましくは0.5質量部以上である。一方成分（D）の含有量の上限は、より好ましくは、13質量部以下であり、さらにより好ましくは、10質量部以下である。

成分（D）の含有量が0.1質量部以上であれば、樹脂硬化物の破壊強度を向上させることができる傾向にあるため好ましい。また、成分（D）の含有量が15質量部以下であ

50

れば、エポキシ樹脂組成物の未硬化時の粘弾性が適正な範囲となる傾向にあるため好ましい。

#### 【0037】

本発明に用いるセルロースは、解繊材料及びノ又は微細化材料として利用可能なものであればよく、パルプ、綿、紙、レーヨン・キュブラ・ポリノジック・アセテート等の再生セルロース繊維、バクテリア産生セルロース、ホヤ等の動物由来セルロース等が利用可能である。また、これらのセルロースは必要に応じて表面に化学修飾処理を施してもよい。

#### 【0038】

パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ双方を好適に使用できる。木材パルプとしては、機械パルプと化学パルプとあり、リグニン含有量の少ない化学パルプのほうが好ましい。化学パルプにはサルファイドパルプ、クラフトパルプ、アルカリパルプ等があるが、いずれも好適に使用できる。非木材パルプとしては、藁、バガス、ケナフ、竹、葦、楮、亜麻等いずれも利用可能である。

綿は主に衣料用繊維に用いられる植物であり、綿花、綿繊維、綿布のいずれも利用可能である。

紙はパルプから繊維を取り出し漉いたもので、新聞紙や廃牛乳パック、コピー済み用紙等の古紙も好適に利用できる。

#### 【0039】

また、微細化材料としてのセルロースとして、セルロースを破碎し一定の粒径分布を有したセルロース粉末を用いても良く、日本製紙ケミカル社製のKCフロック（登録商標）、旭化成ケミカルズ社製のセオラス（登録商標）、FMC社製のアビセル（登録商標）等が挙げられる。

#### 【0040】

本発明に使用し得るセルロースナノファイバーは機能性を高めるために化学修飾処理を施してもよい。すなわち、セルロースナノファイバーは、変性セルロースナノファイバーであってもよい。

変性セルロースナノファイバーは、セルロースを解繊及びノ又は微細化してセルロースナノファイバーを製造したのち、修飾する化合物をさらに添加して、セルロースナノファイバーと反応させることで得られる。つまり、セルロースナノファイバー表面の水酸基を修飾基により化学修飾し、前記水酸基を減じる反応によって、変性セルロースナノファイバーは得られる。

修飾する化合物としては、アルキル基、アシル基、アシルアミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アリアル基、アミノ基、アリアルオキシ基、シリル基、カルボキシ基等の官能基をセルロースナノファイバーに化学的に結合させて修飾する化合物等が挙げられる。化学的な修飾により、セルロースナノファイバー間の水素結合による強い密着を防ぐことで高分子材料に容易に分散し、良好な界面結合を形成させることができる。また、化学修飾されることにより耐熱性を有するため、他の材料に混入させることで、他の材料に耐熱性を付与することができる。前記セルロースナノファイバー中の全体の水酸基のうち、修飾基により化学修飾される割合は、0.01%～50%であることが好ましく、0.1%～45%であることがより好ましい。

#### 【0041】

また、修飾する化合物がセルロースナノファイバーに物理的に吸着する形で、化学反応による化学結合の形成を伴わずに、セルロースナノファイバーを修飾していてもよい。物理的に吸着する化合物としては界面活性剤等が挙げられ、アニオン性、カチオン性、ノニオン性いずれを用いてもよいが、カチオン性の界面活性剤を用いることが好ましい。

#### 【0042】

セルロースナノファイバーは、電子顕微鏡で観察して求められる平均繊維径が2～1,000nmであることが好ましい。セルロースナノファイバーの平均繊維径は2～700nmであることがより好ましく、2～500nmであることがさらに好ましい。セルロースナノファイバーの平均繊維径が前記上限値を超えると、セルロースナノファイバーの特

10

20

30

40

50

性である高強度や高剛性、高寸法安定性、及び樹脂と複合化した際の高分散性を得ることが困難になる。セルロースナノファイバーの平均繊維径が前記下限値未満であると、セルロース分子として分散媒に溶解してしまうため、セルロースナノファイバーの特性である高強度や高剛性、高寸法安定性を得ることが困難になる。

【0043】

微細セルロース繊維の数平均繊維径は、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）等で観察することにより計測して求めることができる。例えば、微細セルロース繊維分散液から水、有機溶媒等を乾燥除去した後、30,000倍に拡大したSEM写真の対角線に線を引き、その近傍にある繊維をランダムに12点抽出し、最も太い繊維と最も細い繊維を除去した10点の測定値の平均を数平均繊維径とすることができる。

10

【0044】

セルロースナノファイバーの平均繊維長は、0.05~10 $\mu$ mであることが好ましく、0.05~8 $\mu$ mであることがより好ましい。平均繊維長が前記下限値以上であれば、セルロースナノファイバーを樹脂に配合した際の強度向上効果が十分に得られる傾向にあるため好ましい。平均繊維長が前記上限値以下であれば、セルロースナノファイバーを樹脂に配合した際の混合性がより良好となる傾向にあるため好ましい。平均繊維長は例えば、前記平均繊維径を測定する際に使用した電子顕微鏡観察画像を解析することにより求めることができる。

【0045】

セルロースナノファイバーはエポキシ樹脂等のマトリックス樹脂に分散されたマスターバッチとして本樹脂組成物に使用できることが好ましい。

20

セルロースナノファイバーをエポキシ当量250以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂に分散させたマスターバッチとして、YL7951-10（以上、三菱化学株式会社製）等があるが、これに限定されない。また、セルロースナノファイバーをエポキシ当量250以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂に分散させたマスターバッチとして、YL7883-3、YL7883-5、YL7883-10、YL7883-15、YL7923-3、YL7923-5、YL7923-10、YL7923-15（以上、三菱化学株式会社製）等があるが、これらに限定されない。

【0046】

本樹脂組成物に前記マスターバッチを用いる場合には、成分（D）の含有量は、マスターバッチ中のエポキシ樹脂に分散させたセルロースナノファイバー又は変性セルロースナノファイバーの全質量とみなしてよい。

30

また、エポキシ当量250以下のビスフェノールF型エポキシ樹脂に、成分（D）を分散させたマスターバッチを用いる場合には、該マスターバッチに含まれるビスフェノールF型エポキシ樹脂の質量を、成分（B）の含有量と合算する。

一方、エポキシ当量250以下のビスフェノールA型エポキシ樹脂に、成分（D）を分散させたマスターバッチを用いる場合には、該マスターバッチに含まれるビスフェノールA型エポキシ樹脂の質量を、後述の成分（F）の含有量と合算する。ただし、本樹脂組成物が成分（F）を、マスターバッチ由来の分を除いて他に含まないのであれば、成分（F）の含有量は、マスターバッチに含まれるビスフェノールA型エポキシ樹脂の質量と同一であるものとみなしてよい。

40

【0047】

<成分（E）>

熱可塑性樹脂は、本発明のエポキシ樹脂組成物の成形時の樹脂フロー制御や樹脂硬化物への靱性付与を目的として、必要に応じて本発明のエポキシ樹脂組成物に成分（E）として配合することができる。すなわち、本樹脂組成物は、さらに、成分（E）として熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。

【0048】

本樹脂組成物は、成分（E）を、本樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対して1質量部以上15質量部以下含むことが好ましく、2質量部以上10質量部以下

50

含むことがより好ましい。

成分(E)の含有量が1質量部以上であれば、樹脂フロー制御や物性改良効果が良好に発揮される傾向にあるため好ましい。一方、成分(E)の含有量が15質量部以下であれば、エポキシ樹脂組成物の粘度、樹脂硬化物の耐熱性や機械物性、プリプレグのタックやドレープ性が良好に保たれやすくなる傾向にあるため好ましい。

【0049】

熱可塑性樹脂としては、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテル、ポリオレフィン、液晶ポリマー、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアクリロニトリルスチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ABS、AES、ASA、ポリ塩化ビニル、ポリビニルホルマール樹脂、フェノキシ樹脂、ブロックポリマー等が挙げられるが、これらに限定されない。

これらの中でも、樹脂フロー制御性等に優れることから、フェノキシ樹脂、ポリビニルホルマール樹脂が好ましい。また、フェノキシ樹脂は、樹脂硬化物の難燃性をより高める観点から好ましく、ポリビニルホルマール樹脂は、硬化物の耐熱性を損なうことなく、得られるプリプレグのタックを適切な範囲に容易に制御でき、また強化繊維とエポキシ樹脂組成物の接着性を改善する観点から好ましい。ブロックポリマーは、靱性や耐衝撃性を向上させるため好ましい。

これらの熱可塑性樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0050】

フェノキシ樹脂としては、YP-50、YP-50S、YP70、ZX-1356-2、FX-316(以上、新日鉄住金化学株式会社製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

ポリビニルホルマール樹脂としては、ビニレック(登録商標)K(平均分子量:59,000)、ビニレックL(平均分子量:66,000)、ビニレックH(平均分子量:73,000)、ビニレックE(平均分子量:126,000)(以上JNC株式会社製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0051】

また、樹脂硬化物に180を超える耐熱性が必要とされる場合、ポリエーテルスルホンやポリエーテルイミドが好ましく用いられる。具体的には、ポリエーテルスルホンとして、スミカエクセル(登録商標)3600P(平均分子量:16,400)、スミカエクセル5003P(平均分子量:30,000)、スミカエクセル5200P(平均分子量:35,000)、スミカエクセル7600P(平均分子量:45,300)(以上、住友化学工業(株)製)等が挙げられる。ポリエーテルイミドとしては、ULTEM1000(平均分子量:32,000)、ULTEM1010(平均分子量:32,000)、ULTEM1040(平均分子量:20,000)(以上、GEプラスチック(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】

ブロックポリマーとしては、Nanostrength M52、Nanostrength M52N、Nanostrength M22、Nanostrength M22N、Nanostrength 123、Nanostrength 250、Nanostrength 012、Nanostrength E20、Nanostrength E40(以上、ARKEMA社製)、TPAE-8、TPAE-10、TPAE-12、TPAE-23、TPAE-31、TPAE-38、TPAE-63、TPAE-100、PA-260(以上、T&K TOKA社製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0053】

本樹脂組成物は、その他成分(F)として、本樹脂組成物の未硬化時の粘弾性を調整し

10

20

30

40

50

て作業性を向上させ、樹脂硬化物の強度や弾性率、韌性、耐熱性を向上させる目的で、以下に記載のエポキシ樹脂を含んでもよい。

成分(F)としては特に制限されないが、2官能以上のエポキシ樹脂が好ましく用いられる。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S型エポキシ樹脂、オキサゾリドン型エポキシ樹脂、ピ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、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、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール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、トリス(グリシジルオキシ)メタンのような上記以外のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、及びこれらを変性したエポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

なお、2官能エポキシ樹脂としてはエポキシ樹脂組成物の粘度及び耐熱性の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

3官能以上のエポキシ樹脂は、より優れた強度や弾性率、耐熱性が得られることから、パラ型やメタ型のトリグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂やテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、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が好ましく用いられる。

#### 【0054】

成分(F)として用いられるエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、jER828(エポキシ当量189g/eq)、jER1001(エポキシ当量475g/eq)、jER1002(エポキシ当量650g/eq)、jER1004(エポキシ当量925g/eq)、jER1007(エポキシ当量1975g/eq)、jER1009(エポキシ当量2850g/eq)、jER604(エポキシ当量120g/eq)、jER630(エポキシ当量98g/eq)、jER1032H60(エポキシ当量169g/eq)、jER152(エポキシ当量175g/eq)、jER154(エポキシ当量178g/eq)、YX-7700(エポキシ当量273g/eq)、YX-4000(エポキシ当量186g/eq)(以上、三菱化学株式会社製)；GAN(エポキシ当量125g/eq)、GOT(エポキシ当量135g/eq)、NC-2000(エポキシ当量241g/eq)、NC-3000(エポキシ当量275g/eq)(以上、日本化薬株式会社製)；YDPN-638(エポキシ当量180g/eq)、TX-0911(エポキシ当量172g/eq)(以上、新日鉄住金化学株式会社製)、Epon165(エポキシ当量230g/eq)(以上、モメンティブスペシャリティケミカルズ社製)；MY-0500(エポキシ当量110g/eq)、MY-0600(エポキシ当量106g/eq)、ECN-1299(エポキシ当量230g/eq)(以上、ハンツマンジャパン株式会社製)；HP-4032(エポキシ当量150g/eq)、HP-4700(エポキシ当量162g/eq)、HP-7200(エポキシ当量265g/eq)、TSR-400(以上、DIC株式会社製)；AER4152、AER4151、LSA3301、LSA2102(以上、旭化成イーマテリアルズ株式会社製)、ACR1348(エポキシ当量350g/eq)(以上、株式会社ADEKA社製)；DER852(エポキシ当量320g/eq)、DER858(エポキシ当量400g/eq)(以上、DOW社製)等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0055】

成分(F)の含有量は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、5～35質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。成分(F)の含有量が5質量部以上であれば、物性改良効果が良好に発揮される傾向にあるため好ましい。一方、成分(F)の含有量が35質量部以下であれば、本発明のエポキシ樹脂組成物の特性が良好に保たれやすくなる傾向にあるため好ましい。

#### 【0056】

<任意成分>

本樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の様々な添加

剤を含有してもよい。

添加剤としては、エラストマー、熱可塑性エラストマー、難燃剤（例えばリン含有エポキシ樹脂や赤燐、ホスファゼン化合物、リン酸塩類、リン酸エステル類等）、シリコンオイル、湿潤分散剤、消泡剤、脱泡剤、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤、結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の粉体や金属酸化物、金属水酸化物、ガラス繊維、炭素繊維等の無機充填剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、シランカップリング剤等が挙げられる。さらに必要に応じて、紫外線吸収剤、光安定剤、カーボンナノチューブ、フラーレン等を配合することもできる。

これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ併用してもよい。

10

#### 【0057】

<エポキシ樹脂組成物の粘性>

30 における本樹脂組成物の粘度は、得られるプリプレグ表面のタックの調整や作業性の観点から、粘度の下限値は100 Pa・s以上が好ましく、300 Pa・s以上がより好ましく、500 Pa・s以上がさらに好ましい。また、粘度の上限値は1,000,000 Pa・s以下が好ましく、900,000 Pa・s以下がより好ましく、800,000 Pa・s以下がさらに好ましい。

60 における本樹脂組成物の粘度は、得られるプリプレグの品位の観点から、10 Pa・s以上が好ましく、20 Pa・s以上がより好ましく、30 Pa・s以上がさらに好ましい。また、強化繊維集合体への含浸性や、プリプレグの成形加工性の観点から、1,000 Pa・s以下が好ましく、900 Pa・s以下がより好ましく、800 Pa・s以下がさらに好ましい。

20

#### 【0058】

本樹脂組成物の最低粘度は、成形時の樹脂の流動性制御（強化繊維の乱れの抑制）の観点から、最低粘度の下限値は0.05 Pa・sであることが好ましく、0.07 Pa・sであることがより好ましく、0.1 Pa・sであることがさらに好ましい。また、最低粘度の上限値は50 Pa・sであることが好ましく、40 Pa・sであることがより好ましく、30 Pa・sであることがさらに好ましい。

なお、この最低粘度は、昇温モードでエポキシ樹脂組成物の粘度を測定した際に得られる粘度カーブにおいて粘度が一番低くなる点と定義される。

30

また、エポキシ樹脂組成物の粘度は、例えば、回転粘度計（T Aインストルメント社製、品名「AR-G2」）で25 mm パラレルプレートを用いて、プレートギャップ500 μm、昇温速度2 /分で昇温、角速度10 rad/sec、ストレス300 Paで測定することにより求められる。

#### 【0059】

<エポキシ樹脂組成物のポットライフ>

本樹脂組成物は、ポットライフに優れる。例えば、配合直後のエポキシ樹脂組成物と、温度20、湿度50%の環境下で90日間、保管した時点のエポキシ樹脂組成物のガラス転移点を測定した場合、90日経時後のガラス転移点の上昇を20以下とすることができる。ガラス転移点の上昇を20以下とすることで、本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグ化した後にこれを常温下で長期間保管した場合であっても、マトリックス樹脂の反応が抑制され、プリプレグのタックやドレープが適切な範囲に留まり、ハンドリングに適するため好ましい。より好ましくは、上記のガラス転移点の上昇を15以下とするのがより好ましい。なお、ガラス転移点は、示差走査熱量分析（DSC）により求めることができる。

40

#### 【0060】

<エポキシ樹脂板の物性>

本発明のエポキシ樹脂組成物は、その樹脂硬化物の弾性率が3.5~5 GPaの範囲内であることが好ましく、その樹脂硬化物の破断伸度が10~15%の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、弾性率が3.6~5.0 GPa、破断歪が10~14%であ

50

る。かかる弾性率が3.5 GPaに満たない場合や破断伸度が15%を優に超える場合は繊維強化複合材料とした際の静的強度が不十分となる場合がある。5 GPaを超える場合や破断歪が10%に満たない場合は、繊維強化複合材料とした際の靱性が不十分となりがちで、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不足する場合がある。ここで、弾性率については、本発明の効果を損なうことのない範囲内で、セルロースナノファイバーを含有することにより、向上させることができる。

#### 【0061】

<エポキシ樹脂組成物の製造方法及び用途>

本発明のエポキシ樹脂組成物は、これに限定されないが、例えば、上述した各成分を混合することにより得られる。

各成分の混合方法としては、三本ロールミル、プラネタリミキサー、ニーダー、ホモジナイザー、ホモディスパー等の混合機を用いる方法が挙げられる。

本樹脂組成物は、例えば、後述するように、強化繊維集合体に含浸させてプリプレグの製造に用いることができる。他にも、本樹脂組成物を離型紙等に塗布して硬化することで、本樹脂組成物のフィルムを得ることができる。

#### 【0062】

<作用効果>

以上説明した本樹脂組成物は、上述した成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D)、必要に応じて成分(E)や成分(F)及びその他添加剤を含むため、本樹脂組成物を用いれば、機械物性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

#### 【0063】

〔成形品〕

本発明の成形品は、上述した本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物からなる。

エポキシ樹脂組成物の成形法としては、例えば射出成形法(フィルムやガラス板等のインサート成形を含む)、射出圧縮成形法、押出法、ブロー成形法、真空成形法、圧空成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等が挙げられる。これらの中でも、量産性に優れ、高い寸法精度の成形品を得ることができる点から、射出成形法、射出圧縮成形法が好ましいが、これらに限定されない。

本発明の成形品は、本発明のエポキシ樹脂組成物を成形してなるので、機械物性に優れるため、例えば車両用製品、モバイル機器等の筐体、家具用製品、建材用製品等に適用できる。

#### 【0064】

<エポキシ樹脂組成物からなるフィルム>

本発明の成形品の実施形態の一つに、フィルムとしての使用がある。このフィルムはプリプレグを製造するための中間材料として、また、基材に貼り付けた後、硬化させることによって、表面保護フィルム又は、接着フィルムとしても有用である。

また、その使用方法は、これに限定されないが、本発明のエポキシ樹脂組成物を離型紙等の基材の表面に塗布することが好ましい。得られた塗布層は、未硬化のまま別の基材に張り付けて硬化させることで、フィルムとして使用してもよく、前記塗布層自体を硬化させることで、フィルムとして使用してもよい。

#### 【0065】

〔プリプレグ〕

本発明のプリプレグは、上述した本発明のエポキシ樹脂組成物が強化繊維集合体に含浸したものである。本樹脂組成物を強化繊維集合体に含浸させる方法としては、公知の方法でよく、例えば、本樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して、低粘度化してから含浸させるウェット法と、加熱により低粘度化してから含浸させる、ホットメルト法(ドライ法)等を挙げることができるが、これらに限定されない。

#### 【0066】

ウェット法は、強化繊維をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発させる方法である。一方でホットメルト法には、加熱により低粘

10

20

30

40

50

度化したエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法と、一旦エポキシ樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングしたフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の両側または片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法がある。

ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上存在しないため好ましい。

#### 【0067】

本発明のプリプレグのエポキシ樹脂組成物の含有量（以下、「樹脂含有量」という）は、本発明のプリプレグの全質量を100%としたとき、15～50質量%であることが好ましく、20～45質量%であることがより好ましく、25～40質量%であることがさらに好ましい。樹脂含有量が、15質量%以上であれば、強化繊維集合体とエポキシ樹脂組成物との接着性を十分確保することができ、50質量%以下であれば機械物性を高く保持できる。

10

#### 【0068】

強化繊維集合体を構成する強化繊維としては特に限定されず、繊維強化複合材料を構成する強化繊維として公知のものから用途等に応じて適宜選択すればよい。具体例として例えば、炭素繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、高強度ポリエステル繊維、ガラス繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維等の各種の無機繊維または有機繊維を用いることができる。これらの中でも、比強度、比弾性の観点から、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維が好ましく、機械物性や軽量化の観点から炭素繊維が特に好ましい。強化繊維として炭素繊維を用いる場合、金属による表面処理を施してもよい。

20

これらの強化繊維は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ併用してもよい。

#### 【0069】

本発明のプリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料の剛性の観点から、炭素繊維のストランド引張強度は、1～9GPaが好ましく、1.5～9GPaがより好ましく、炭素繊維のストランド引張弾性率は150～1,000GPaが好ましく、200～1,000GPaがより好ましい。

炭素繊維のストランド引張強度及びストランド引張弾性率は、JIS R 7601：1986に準拠して測定される値である。

30

#### 【0070】

強化繊維集合体の形態としては特に制限されず、通常のプリプレグの基材として使用される形態を採用でき、例えば、強化繊維が一方向に引き揃えられたものであってもよく、織物や不織布、またはノンクランプファブリックでもよい。

本発明のプリプレグは、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維集合体に含浸させてるので、機械物性に優れた繊維強化プラスチックの原材料とすることができる。

#### 【0071】

##### 〔繊維強化プラスチック〕

本発明の繊維強化プラスチックは、上述した本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる。

40

本発明の繊維強化プラスチックは、これに限定されないが、例えば、上述した本発明のプリプレグを積層した後、積層体に圧力を付与しながら、エポキシ樹脂を加熱硬化させる方法等により成形して得られる。

本発明の繊維強化プラスチックは、機械特性、難燃性、耐熱性、電磁波遮蔽性等に優れることから、強化繊維として炭素繊維を含むことが好ましい。

#### 【0072】

本発明の繊維強化プラスチックの成形方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法、シートラップ成形法や、強化繊維のフィラメントやプリフォームにエポキシ樹脂組成物を含浸させて硬化し成形品を

50

得るRTM(Resin Transfer Molding)、VaRTM(Vacuum assisted Resin Transfer Molding:真空樹脂含浸製造法)、フィラメントワインディング、RFI(Resin Film Infusion)等が挙げられるが、これらの成形方法に限られるものではない。

【0073】

ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを巻回して、繊維強化プラスチック製の管状体を成形する方法であり、ゴルフシャフト、釣り竿等の棒状体を作製する際に好ましく用いられる。より具体的には、マンドレルにプリプレグを巻回し、プリプレグの固定及び圧力付与のため、プリプレグの外側に熱可塑性フィルムからなるラッピングテープを巻回し、オープン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き取って繊維強化プラスチック製管状体を得る方法である。

10

また、内圧成形法は、熱可塑性樹脂製のチューブ等の内圧付与体にプリプレグを巻回したプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力を付与すると同時に金型を加熱せしめ、成形する方法である。本方法は、ゴルフシャフト、バット、テニスやバドミントン等のラケットの如き複雑な形状物を成形する際に好ましく用いられる。

【0074】

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物をマトリックス樹脂として用いた繊維強化プラスチックは、スポーツ用途、一般産業用途、及び航空宇宙用途に好適に用いられる。より具体的には、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケット用途、ホッケー等のスティック用途、及びスキーポール用途に好適に用いられる。更に一般産業用途では、自動車、船舶、及び鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブシャフト、板パネ、風車ブレード、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、及び補修補強材料等に好適に用いられる。

20

【0075】

<構造体>

上述した本発明の繊維強化プラスチックから構造体を得ることができる。この構造体は、本発明の繊維強化プラスチックのみからなるものであってもよいし、本発明の繊維強化プラスチックと他の材料(例えば金属、インジェクション成形された熱可塑性樹脂製部材等)とから構成されるものであってもよい。

30

【0076】

この構造体は、本発明の繊維強化プラスチックで一部または全部が構成されているので、難燃性、及び耐熱性に優れる。

この構造体は、例えば航空機や自動車の内装部材、電気・電子機器用筐体等にも適用できる。

【0077】

<繊維強化プラスチックの層間せん断強度(ILSS)>

層間せん断強度(ILSS)は、強化繊維の単系/マトリックス樹脂間の界面強度が大きく影響する一方向繊維強化プラスチックの層間せん断強度を短試長曲げ試験により測定する方法であり、強化繊維とマトリックス樹脂との接着性を示す指標である。

40

ILSSは万能試験機(INSTRON社製、「INSTRON 5565」)を用いて、温度23、湿度50%RHの条件下で測定される値である。

【0078】

本発明の繊維強化プラスチックは、非常に優れたILSSを有し、その値は90MPaを超える。ILSSは、90~150MPaの範囲内であることが好ましく、90~140MPaの範囲内であることがより好ましい。

ILSSが90MPaに満たない場合は、強化繊維とエポキシ樹脂組成物との接着が不十分となり、繊維強化複合材料の耐衝撃性が不足する場合がある。ILSSが150MPaを超える場合は、繊維強化複合材料の引張強度が不十分となる場合がある。

【0079】

50

〔繊維強化プラスチック製管状体〕

繊維強化プラスチック製管状体は、管状である、本発明の繊維強化プラスチックである。すなわち、上述した本発明のプリプレグを、ラッピングテープ法等の公知の成形方法によって、積層、硬化及び成形して得られる、管状の繊維強化プラスチックである。

本発明の繊維強化プラスチック製管状体は、優れた破壊強度・弾性率を有するため、ゴルフシャフト、釣り竿等に好適に用いることができる。

【0080】

繊維強化プラスチック製管状体は、一方向に引き揃えられた強化繊維に本発明の樹脂組成物が含浸した一方向プリプレグから得ることができる。一方向プリプレグの繊維方向が円筒軸方向に対して $-45^\circ$ 及び $+45^\circ$ になるよう、プリプレグの2plyを積層して、さら一方向プリプレグを、繊維方向が円筒軸方向に対して平行になるように、プリプレグの1plyを積層して、内径が6mmの複合材料製管状体を作製することができる。ここでマンドレルとは、ステンレス製の丸棒である。

具体的には例えば、以下の(I)~(V)に記すような方法で作製できるがこれに限定されない。

(I) 作製した一方向プリプレグから、縦200mm×横76mmの長形状のプリプレグを、長辺方向に対して繊維軸方向が45度となるように、2枚切り出す。この2枚のプリプレグの繊維の方向をお互いに交差するように、かつ短辺方向に9mmずらして張り合わせる。

(II) 離型処理したマンドレルに、上記張り合わせたプリプレグを、その長辺とマンドレル軸方向が同一方向になるように捲回する。

(III) その上に、作製した一方向プリプレグから、縦200mm×横161mmの長形状のプリプレグを、長辺方向が繊維方向となるように切り出したものを、その繊維方向がマンドレル軸方向と同一になるように、マンドレルに捲回する。

(IV) さらに、その上から、ラッピングテープとして、耐熱性フィルムテープを巻きつけて捲回物を覆い、硬化炉中、130で90分間、加熱成形する。なお、ラッピングテープの幅は15mm、張力は3N、巻き付けピッチ(巻き付け時のずれ量)は1mmとし、これを積層体と同じ厚みになるようラッピングする。

(V) この後、マンドレルを抜き取り、ラッピングテープを除去して繊維強化プラスチック製管状体を得る。

【実施例】

【0081】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例、及び比較例で使用した原料を以下に示す。

なお、軟化点、エポキシ当量は、以下の条件で測定した。

- 1) 軟化点: JIS-K7234:2008(環球法)に準拠して測定した。
- 2) エポキシ当量: JIS-K7236:2001に準拠して測定した。
- 3) 活性水素当量: JIS-K7237:1986に準拠して測定した。

【0082】

「原料」

<成分(A)>

jER4004P: 固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂(軟化点85、三菱化学株式会社製、品名「jER4004P」)。

jER4007P: 固形ビスフェノールF型エポキシ樹脂(軟化点108、三菱化学株式会社製、品名「jER4007P」)。

<成分(B)>

jER807: 液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂(エポキシ当量170g/eq、三菱化学株式会社製、品名「jER807」)。

<成分(C)>

DICY15: ジシアンジアミド(活性水素当量21g/eq、三菱化学株式会社製、

10

20

30

40

50

品名「jERキュア DICY15」)。

DCMU-99:3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(保土谷化学工業社製、品名「DCMU-99」)。

Omicure94:N,N-ジメチル-N'-フェニルウレア(ピー・ティ・アイ・ジャパン社製、品名「Omicure94」)。

<成分(D)を含むマスターバッチ>

成分(D)を含むマスターバッチとして、三菱化学株式会社製の、品名「YL7951-10」を使用した。YL7951-10は、アセチル化度約36%のアセチル化セルロースナノファイバー(成分(D))と、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂(成分(B))からなる。その組成は表1に示す通り、全エポキシ樹脂100質量部に対して、成分(B)を9質量部、成分(D)を1質量部含むように調整した。

マスターバッチに含まれるビスフェノールF型エポキシ樹脂の質量については、成分(B)の含有量と合算し、マスターバッチ由来のセルロースナノファイバーの質量については、本組成物中の成分(D)の含有量とした。

すなわち、表1の「成分(D)を含むマスターバッチ[部]」中、「jER807(成分(B)) [部]」は、本樹脂組成物の全エポキシ樹脂100質量部に対する、マスターバッチ由来の成分(B)の含有量(質量部)を示し、「アセチル化セルロースナノファイバー(成分(D)) [部]」は、本樹脂組成物の全エポキシ樹脂100質量部に対するセルロースナノファイバー(成分(D))の含有量(質量部)を示す。

<成分(E)>

ビニレックK:ポリビニルホルマール樹脂(JNC株式会社製、品名「ビニレックK」)。

<成分(F)>

MY-0600:m-アミノフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量105g/eq、ハンツマンジャパン株式会社製、品名「MY-0600」)。

jER828:液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量189g/eq、三菱化学株式会社製、品名「jER828」)。

jER1004:固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂(軟化点97、三菱化学株式会社製、品名「jER1004」)。

<炭素繊維>

炭素繊維:三菱レイヨン株式会社製、品名「パイロフィルTR50S15L」。

【0083】

実施例1

成分(A)としてjER4004P、成分(B)としてjER807、成分(C)としてDICY15及びDCMU-99、成分(D)を含むマスターバッチとしてYL7951-10を用い、以下のようにしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

まず、表1に記載の組成に従い、固体状の成分(C)を、容器に計量した。次に、液体状の成分(B)と固体状の成分(C)の質量比が1:1となるように、成分(B)を該容器に計量した。次に表1に記載の組成に従い、成分(D)を含むマスターバッチを該容器に加えて攪拌し、これらを混合した。得られた混合物を三本ロールミルにてさらに細かく混合し、硬化剤入りマスターバッチを得た。

続けて表1に記載の成分のうち成分(A)の全量と、硬化剤入りマスターバッチで使用した分を除いた残りの量の成分(B)とをフラスコに計量しオイルバスを用いて140に加熱して溶解混合した。その後65程度まで冷却したところで、前記硬化剤入りマスターバッチをフラスコに加えて攪拌混合することにより未硬化のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0084】

【 表 1 】

組成物		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
成分(A) [部]	jER4004P	40.0	40.0	0.0	0.0	0.0	30.0	30.0	30.0	30.0	40.0	0.0	0.0
	jER4007P	0.0	0.0	40.0	40.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分(B) [部]	jER807	51.0	33.0	51.0	33.0	33.0	26.6	8.6	22.3	0.0	60.0	41.0	22.0
	DICY15	5.5	5.5	5.4	5.4	5.4	6.7	6.7	6.7	6.7	5.5	5.5	5.5
成分(C) [部]	DCMU-99	4.0	4.0	2.5	2.5	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Omicure94	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
成分(D) を含む マスター バッチ [部]	jER807 (成分(B)) [部]	9.0	27.0	9.0	27.0	27.0	9.0	27.0	6.3	18.0	0.0	9.0	18.0
	YL7951 -10 アセチル化 セルロース ナノファイバー (成分(D)) [部]	1.0	3.0	1.0	3.0	3.0	1.0	3.0	0.7	2.0	0.0	1.0	2.0
成分(E) [部]	ビニレックK	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	0.0	0.0
	MY0600	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	34.4	34.4	34.4	34.4	0.0	0.0	0.0
成分(F) [部]	jER828	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	17.6	0.0	10.0	20.0
	jER1004	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40.0	40.0
エポキシ樹脂板	曲げ強度 [MPa]	165	171	175	180	179	193	205	188	187	159	150	149
	曲げ弾性率 [GPa]	3.50	3.76	3.94	4.14	4.10	3.86	4.32	3.87	3.95	3.45	3.20	3.28
	破断伸び度 [%]	11.4	13.9	13.6	13.1	14.0	11.2	8.7	11.3	11.5	13.9	14.0	11.5
繊維強化 プラスチック板	90° 曲げ 弾性率 [GPa]	-	-	8.52	8.70	-	-	-	-	-	7.20	-	-
	ILSS [MPa]	-	-	92.3	95.1	-	-	-	-	-	-	-	-
繊維強化 プラスチック製 管状体	曲げ強度 [MPa]	-	-	1,222	1,382	-	-	-	-	-	1,150	-	-
	曲げ弾性率 [GPa]	-	-	53.3	53.1	-	-	-	-	-	51.9	-	-

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

50

「エポキシ樹脂板の作製」

未硬化のエポキシ樹脂組成物を、2枚のガラス板の間に注入して、板状に成形し、2 /分で昇温し、オープン雰囲気温度135 で90分保持して加熱硬化させて、厚さ2 mmの樹脂板を作製した。

「プリプレグの作製」

未硬化のエポキシ樹脂組成物を、コンマコーター（株式会社ヒラノテクシード製、「M - 500」）でフィルム状にし、樹脂目付け40.4 g / m<sup>2</sup>のレジンフィルムを作製した。このレジンフィルムを、炭素繊維を引き揃えて得られた、繊維目付150 g / m<sup>2</sup>の炭素繊維シートの両面に張り合わせ、加熱ロールで含浸させて、繊維目付150 g / m<sup>2</sup>、樹脂含有量35質量%の未硬化のプリプレグを得た。

10

「繊維強化プラスチック板の作製」

上記で得られた樹脂含有量35質量%の未硬化のプリプレグを300 mm × 300 mmにカットし、繊維方向が[0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0° / 0°]となるように14枚積み重ねて積層体を得た。この積層体をオートクレーブで圧力0.04 MPa下で2 /分で昇温し、80 で60分保持後、圧力0.6 MPa下で2 /分で昇温し、130 で90分保持して加熱硬化させて、厚さ2.1 mmの繊維強化プラスチック板を得た。

「繊維強化プラスチック製管状体の作製」

前記繊維強化プラスチック製管状体は、以下の(I) ~ (VI)に記す方法で作製した。

20

(I) 上記で作製した樹脂含有量35質量%の一方向プリプレグから、縦200 mm × 横76 mmの長形状のプリプレグを、長辺方向に対して繊維軸方向が45度となるように、2枚切り出した。この2枚のプリプレグの繊維の方向をお互いに交差するように、かつ短辺方向に9 mmずらして張り合わせた。

(II) 離型処理したマンドレルに、上記張り合わせたプリプレグを、その長辺とマンドレル軸方向が同一方向になるように巻回した。マンドレルは、直径6 mm、長さ300 mmのステンレス製丸棒を使用した。

(III) その上に、作製した一方向プリプレグから、縦200 mm × 横161 mmの長形状のプリプレグを、長辺方向が繊維方向となるように切り出したものを、その繊維方向がマンドレル軸方向と同一になるように、マンドレルに巻回した。

30

(IV) さらに、その上から、ラッピングテープとして、耐熱性フィルムテープを巻きつけて巻回物を覆い、硬化炉中、130 で90分間、加熱成形した。なお、ラッピングテープの幅は15 mm、張力は3 N、巻き付けピッチ（巻き付け時のずれ量）は1 mmとし、これを積層体と同じ厚みになるようラッピングした。

(V) この後、マンドレルを抜き取り、ラッピングテープを除去して、内径6 mm、長さ200 mmの繊維強化プラスチック製管状体を得た。

【0086】

作製したエポキシ樹脂板、プリプレグ、及び繊維強化プラスチックについて、下記の各評価方法の記載に従って、各種測定、及び評価を行った。その結果を表1に示す。

【0087】

40

「エポキシ樹脂板の曲げ強度、曲げ弾性率、破断伸度（破断歪み）の測定」

上記「エポキシ樹脂板の作製」で得られた厚さ2 mmの樹脂板を、長さ60 mm × 幅8 mmに加工して試験片とした。該試験片について、温度23、湿度50% RHの環境下、3点曲げ治具（圧子R = 3.2 mm、サポートR = 3.2 mm、サポート間距離（L） = 32 mm）を設置した万能試験機（INSTRON社製、「INSTRON 5565」）を用いて、クロスヘッドスピード2 mm / 分の条件で、エポキシ樹脂板の曲げ強度、曲げ弾性率、破断伸度（破断歪み）を測定した。

【0088】

「繊維強化プラスチック板の90°曲げ弾性率の測定」

上記「繊維強化プラスチック板の作製」で得られた厚さ2.1 mmの繊維強化プラスチック

50

ック板を、長さ60mm×幅12.7mmに加工して試験片とした。該試験片について、3点曲げ治具（圧子R=5.0mm、サポートR=3.2mm）を設置した万能試験機（INSTRON社製、「INSTRON 5565」）を用いて、サポート間距離（L）と試験片の厚み（d）の比 $L/d=16$ 、クロスヘッドスピード（分速） $= (L^2 \times 0.01) / (6 \times d)$ として、繊維強化プラスチック板の曲げ特性として90°曲げ弾性率を測定した。

【0089】

「繊維強化プラスチック板の層間せん断強度（ILSS）の測定」

上記「繊維強化プラスチック板の作製」で得られた繊維強化プラスチック板を、試験片の長手方向に対して補強繊維が0°に配向するように試験片（長さ25mm×幅6.3mm）に加工し、万能試験機（INSTRON社製、「INSTRON 445565」）を用いて、繊維強化プラスチックの層間せん断強度を測定した。温度23℃、湿度50%RHの環境下、3点曲げ治具（圧子R=3.2mm、サポートR=1.6mm）を用い、サポート間距離（L）と試験片の厚み（d）の比 $L/d=4$ 、クロスヘッドスピード（分速） $= (L^2 \times 0.01) / (6 \times d)$ として、繊維強化複合材料の層間せん断強度（ILSS）を測定した。

10

【0090】

「繊維強化プラスチック製管状体の曲げ強度、曲げ弾性率の測定」

上記「繊維強化プラスチック製管状体の作製」で得られた内径6mm、長さ200mmの繊維強化プラスチック製管状体を3点曲げ治具（圧子R=75mm、サポートR=12.5mm、サポート間距離（L）=150mm）を設置した万能試験機（INSTRON社製、「INSTRON 5565」）を用い、クロスヘッドスピード20mm/分の条件で、繊維強化プラスチック製管状体の曲げ特性として、曲げ強度、曲げ弾性率を測定した。

20

【0091】

実施例2～9、比較例1～3

表1に示す配合組成のように、その組成比を変更した以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調製し、樹脂板、プリプレグ、繊維強化プラスチック板、繊維強化プラスチック製管状体を作製し、各種測定、及び評価を行った。その評価結果を表1に示す。

30

【0092】

表1に示すように、各実施例は成分（D）のセルロースナノファイバーを含有しない比較例1と同等の靱性を保持しつつも、エポキシ樹脂板の曲げ強度及び曲げ弾性率が優れていた。また、実施例3と実施例4を比較してわかるように、セルロースナノファイバーの含有量を高くするほど、エポキシ樹脂板、繊維強化プラスチック板及び繊維強化プラスチック製管状体の曲げ強度が向上した。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、優れた管状の繊維強化プラスチックを得ることができる。よって、本発明によれば、機械物性に優れた繊維強化プラスチック成形体、例えばゴルフクラブ用シャフト等のスポーツ・レジャー用途成形体から航空機等の産業用途の成形体まで、幅広く提供することができる。

40

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 8 J 5/24 (2006.01) C 0 8 J 5/24 C F C

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB03 AB10 AB27 AD29 AE04 AF27 AG03 AG22 AH06  
AJ04 AJ22 AK05 AL02 AL04  
4F100 AA37 AH03 AJ04 AJ04A AK53 AK53A BA01 CA02A DG01 DG01A  
DH01 DH01A GB31 GB87 JA04A JK02 JK04 JK07 JK08 YY00A  
4J002 AA01Z AB01Y BB00Z BC03Z BC06Z BD03Z BD15Z BE05Z BG06Z BG10Z  
BN07Z BN12Z BN15Z CD12W CD12X CF00Z CF16Z CG00Z CH00Z CH07Z  
CH08Z CH09Z CL00Z CM04Z CN01Z CN03Z EN036 EN076 EN086 ET006  
ET016 EU116 EV226 FD01Y FD146 GC00 GN00