

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6156569号
(P6156569)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int. Cl.	F I
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20
CO8G 59/46 (2006.01)	CO8G 59/46
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 CFC

請求項の数 17 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2016-500414 (P2016-500414)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/085336
 (87) 国際公開番号 W02016/104314
 (87) 国際公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)
 審査請求日 平成28年1月6日 (2016.1.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-261453 (P2014-261453)
 (32) 優先日 平成26年12月25日 (2014.12.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (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 水戸部 博和
 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】 炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたフィルム、プリプレグ及び炭素繊維強化プラスチック

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

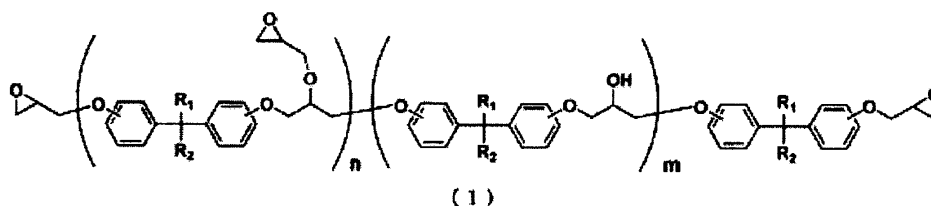
下記成分(A)、(C)及び(D)を含む、炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量100質量部に対する前記成分(A)の含有量が1質量部以上80質量部以下であるとともに、前記成分(C)の含有量が20質量部以上99質量部以下である、炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

成分(A) 下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂

成分(C) 25 で液状である成分(A)以外のエポキシ樹脂

成分(D) 硬化剤

【化1】



式中、n及びmは平均値を示し、nは1~10の範囲にあり、mは0~10の範囲にある実数であり、R₁及びR₂はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素原子1~4個を有する

アルキル基又はトリフルオロメチル基のいずれかを示す。

【請求項 2】

さらに、下記成分 (B) を含む、請求項 1 記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

成分 (B) 25 で固形である成分 (A) 以外のエポキシ樹脂

【請求項 3】

前記成分 (B) が、軟化点または融点が 50 以上の固形エポキシ樹脂である、請求項 2 に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

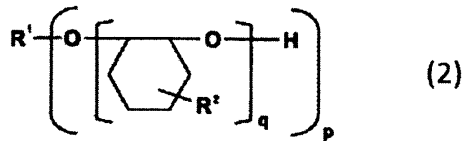
前記成分 (B) が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂である、請求項 2 又は 3 に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

10

【請求項 5】

前記成分 (B) として、下記一般式 (2) で表される脂環式エポキシ樹脂を含有する、請求項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

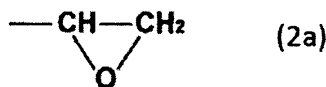
【化 2】



20

式 (2) 中、 R^1 は p 個の有機基を示す。 p は、1 ~ 20 の整数を示す。 q は、1 ~ 50 の整数を示し、式 (2) における q の総和は、3 ~ 100 の整数である。 R^2 は、下記式 (2a) または (2b) で表される基のいずれかを示す。但し、式 (2) における R^2 の少なくとも 1 つは式 (2a) で表される基である。

【化 3】



30

【化 4】



【請求項 6】

前記脂環式エポキシ樹脂として、2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - プタノールの 1, 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル) シクロヘキサン付加物を含有する、請求項 5 に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

40

【請求項 7】

前記炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量 100 質量部に対する前記成分 (B) の含有量が 5 質量部以上 60 質量部以下である、請求項 2 ~ 6 のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】

前記成分 (C) が、2 官能以上のエポキシ樹脂である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 9】

前記成分 (C) が、ビスフェノール型エポキシ樹脂である、請求項 8 に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

50

【請求項 10】

前記成分(D)がジシアンジアミドである、請求項1～9のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】

さらに、成分(E)として、ウレア系硬化助剤を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】

前記エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の総量100質量部に対して、熱可塑性樹脂を0.1質量部以上10質量部以下含有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

10

【請求項 13】

前記熱可塑性樹脂が、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体、ポリ(スチレン)/ポリ(ブタジエン)/ポリ(メタクリル酸メチル)のトリブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項12に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 14】

請求項1～13のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項 15】

請求項1～13のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物が炭素繊維基材に含浸されたプリプレグ。

20

【請求項 16】

請求項1～13のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維からなる炭素繊維強化プラスチック。

【請求項 17】

管状である請求項16に記載の炭素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、スポーツ・レジャー用途や産業用途などに使用される繊維強化プラスチックに好適に使用されるエポキシ樹脂組成物とこれを用いたフィルム、プリプレグ及び繊維強化プラスチックに関する。

30

本願は、2014年12月25日に、日本に出願された特願2014-261453号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【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。

40

【0003】

繊維強化プラスチックの製造方法としては、強化繊維などの長繊維(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ともに、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。

【0004】

プリプレグから繊維強化プラスチックを得る具体的な方法としては、オートクレーブを用いた方法、プレス成型、内圧成形、オープン成形、シートラップ成形などがある。

【0005】

繊維強化プラスチックのなかでも、繊維強化プラスチック管状体は、例えば、釣り竿、

50

ゴルフクラブ用シャフト、スキーポール、自転車フレーム等のスポーツ・レジャー用途に多用されている。繊維強化プラスチックの高い弾性率を利用することで、管状体を振る際に起こるしなりと反動により、低い力でボールや釣り針を遠くに飛ばすことが可能となる。また、管状体とすることで、軽量化し使用者の操作感を向上させる。

【0006】

近年は軽量化のニーズが高まっているため、炭素繊維の一部を高弾性率のものに変更する等の取り組みが行われている。

【0007】

しかし、炭素繊維を高弾性率にすると一般的には強度が落ちる傾向にあり、繊維強化プラスチックが破壊されやすいため、使用量は限界がある。また、高弾性率の炭素繊維は高価であり、経済的な面から使用できない場合がある。現状の炭素繊維のまま、軽量化のためにプリプレグの使用量を減少すると、管状体の破壊強度が低下する。

【0008】

このような事情を背景とし、炭素繊維の弾性率変更以外の方法による繊維強化プラスチック管状体の破壊強度向上が求められている。

【0009】

このような課題解決のために、例えば特許文献1及び2記載のエポキシ樹脂組成物を使用することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2002-284852号公報

【特許文献2】特開平11-171972号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2に開示のエポキシ樹脂組成物は繊維強化プラスチックの90°曲げ強度が十分ではない。

【0012】

本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、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。とりわけ管状の繊維強化プラスチックの材料として用いた際に、優れた破壊強度を得ることができるエポキシ樹脂組成物と、前記樹脂組成物を用いたプリプレグ、さらにはこのプリプレグを用いて形成された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】

【0013】

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。

【0014】

すなわち本発明の要旨は以下に存する。

〔1〕 下記成分(A)、(C)及び(D)を含む、炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物であって、前記エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量100質量部に対する前記成分(A)の含有量が1質量部以上80質量部以下であるとともに、前記成分(C)の含有量が20質量部以上99質量部以下である、炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

成分(A) 下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂

成分(C) 25 で液状である成分(A)以外のエポキシ樹脂

成分(D) 硬化剤

10

20

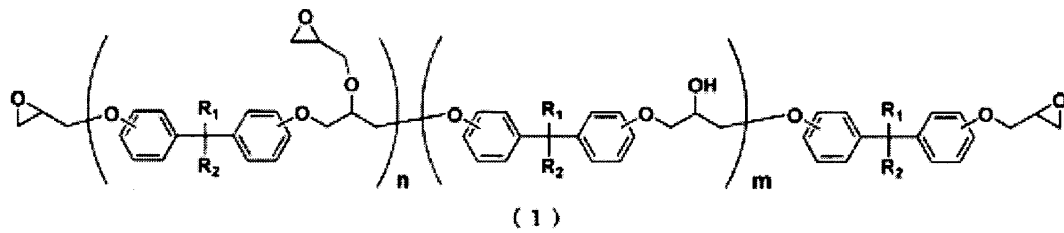
30

40

50

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



式中、 n 及び m は平均値を示し、 n は 1 ~ 10 の範囲にあり、 m は 0 ~ 10 の範囲にある実数であり、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基又はトリフルオロメチル基のいずれかを示す。

10

【 0 0 1 6 】

〔 2 〕 さらに、下記成分 (B) を含む、〔 1 〕 に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

成分 (B) 2 5 で固形である成分 (A) 以外のエポキシ樹脂。

〔 3 〕 前記成分 (B) が、軟化点または融点が 50 以上の固形エポキシ樹脂である、〔 2 〕 に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔 4 〕 前記成分 (B) が、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ樹脂である、〔 2 〕

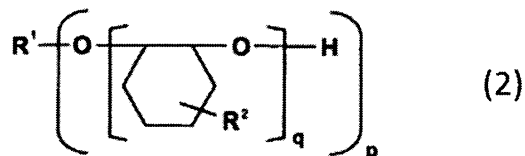
20

又は〔 3 〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔 5 〕 前記成分 (B) として、下記一般式 (2) で表される脂環式エポキシ樹脂を含有する、〔 2 〕 ~ 〔 4 〕 のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

【 0 0 1 7 】

【 化 2 】

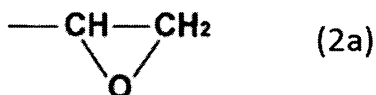


30

〔 式 (2) 中、 R^1 は p 個の有機基を示す。 p は、1 ~ 20 の整数を示す。 q は、1 ~ 50 の整数を示し、式 (2) における q の総和は、3 ~ 100 の整数である。 R^2 は、下記式 (2 a) または (2 b) で表される基のいずれかを示す。但し、式 (2) における R^2 の少なくとも 1 つは式 (2 a) で表される基である。

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



40

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



【 0 0 2 0 】

〔 6 〕 前記脂環式エポキシ樹脂として、2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの 1, 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル) シクロヘキサン付加物を含有す

50

る、〔5〕に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔7〕 前記炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量100質量部に対する前記成分(B)の含有量が5質量部以上60質量部以下である、〔2〕～〔6〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔8〕 前記成分(C)が、2官能以上のエポキシ樹脂である、〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔9〕 前記成分(C)が、ビスフェノール型エポキシ樹脂である、〔8〕に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔10〕 前記成分(D)がジシアンジアミドである、〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

10

〔11〕 さらに、成分(E)として、ウレア系硬化助剤を含む、〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔12〕 前記エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の総量100質量部に対して、熱可塑性樹脂を0.1～10質量部含有する、〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物。

〔13〕 前記熱可塑性樹脂が、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体、ポリ(スチレン)/ポリ(ブタジエン)/ポリ(メタクリル酸メチル)のトリブロック共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である、〔12〕

20

〔14〕 〔1〕～〔13〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物からなるフィルム。

〔15〕 〔1〕～〔13〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物が炭素繊維基材に含浸されたプリプレグ。

〔16〕 〔1〕～〔13〕のいずれか一項に記載の炭素繊維強化プラスチック用エポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維からなる炭素繊維強化プラスチック。

〔17〕 管状である〔16〕に記載の炭素繊維強化プラスチック。

【発明の効果】

【0021】

30

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用いることにより、管状体の繊維強化プラスチックにおい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】

【0022】

本発明は、下記成分(A)、(C)及び(D)を含むエポキシ樹脂組成物及びその用途に存する。

【0023】

成分(A) 下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂

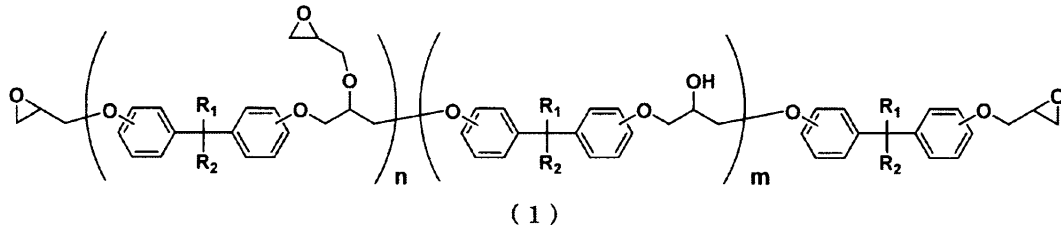
40

成分(C) 25 で液状である成分(A)以外のエポキシ樹脂

成分(D) 硬化剤

【0024】

【化5】



式中、 n 及び m は平均値を示し、 n は 1 ~ 10 の範囲にあり、 m は 0 ~ 10 の範囲にある実数であり、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基又はトリフルオロメチル基のいずれかを示す。

10

【0025】

なお一般に、エポキシ樹脂という用語は熱硬化性樹脂の一つのカテゴリの名称、或いは分子内にエポキシ基を有する化合物という化学物質のカテゴリの名称として用いられるが、本発明においては後者の意味で用いられる（ただし、エポキシ樹脂の質量平均分子量は 50000 未満であるものとする）。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、場合により他の添加剤を含む組成物を意味する。

【0026】

本発明において「エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率」を「樹脂の曲げ弾性率」と称し、「エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ破断歪」を「樹脂の曲げ破断歪み」と称し、「エポキシ樹脂組成物の硬化物と、連続繊維である炭素繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維基材からなる繊維強化プラスチックの、90°曲げ強度」を単に「繊維強化プラスチックの90°曲げ強度」と称することがある。

20

【0027】

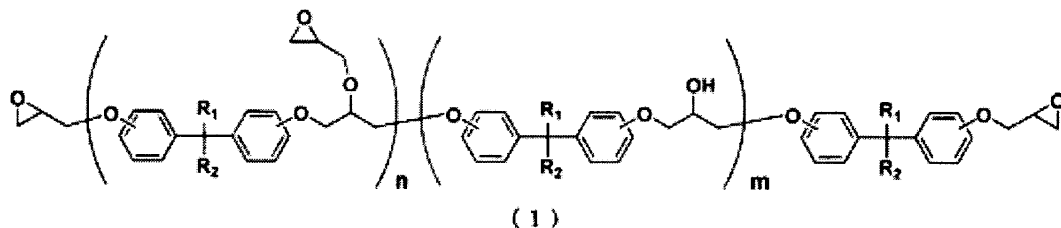
以下、各成分につき詳細に説明する。

「成分(A)：下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(A)として下記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂を含有する。

【0028】

【化6】



式中、 n 及び m は平均値を示し、 n は 1 ~ 10 の範囲にあり、 m は 0 ~ 10 の範囲にある実数であり、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素原子 1 ~ 4 個を有するアルキル基又はトリフルオロメチル基のいずれかを示す。

40

【0029】

この一般式(1)で示されるエポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ強度を高め、かつ繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、繊維強化プラスチックの90°曲げ強度を高めることができる。

【0030】

この一般式(1)で示されるエポキシ樹脂としては、例えば、NER-7604、NER-7403、NER-1302、及びNER-1202（以上、日本化薬社製：エポキシ当量 200 g / eq. 以上 500 g / eq. 以下、軟化点 55 以上 75 以下）等が挙げられる。

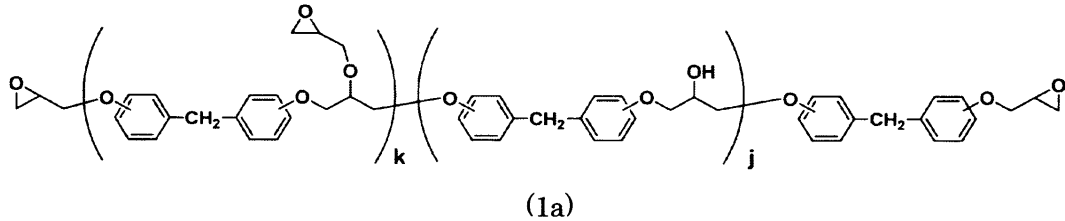
これら成分(A)は、1種または2種以上を適宜選択して使用することができるが、樹

50

脂曲げ弾性率を向上させる点から、下記一般式(1a)で示されるエポキシ樹脂(例えば、NER-7604、NER-7403)が好ましく、さらに、樹脂曲げ破断歪を向上させる点から、kとjの総和が5以上であることが好ましく、NER-7604が特に好ましい。

【0031】

【化7】



10

式中、k及びjは平均値を示し、kは1～10の範囲にあり、jは0～10の範囲にある実数である。

【0032】

成分(A)は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量100質量部に対し1質量部以上80質量部以下であることが好ましい。これは、成分(A)の量が1質量部以上であれば、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ強度を高め、かつこれを繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、繊維強化プラスチックの90°曲げ強度を高めることができる傾向にあるためである。より好ましくは5質量部以上であり、さらに好ましくは10質量部以上である。また、成分(A)の量を80質量部以下とすることによって、プリプレグの製造工程において、樹脂の含浸性が良好となり、得られるプリプレグの取扱い性(タック性、ドレープ性、マンドレルへの巻き付け性)が向上し、繊維強化複合材料の物性が向上する傾向にあるためである。より好ましくは、70質量部以下であり、さらに好ましくは60質量部以下である。

20

【0033】

「成分(B): 25 で固形である成分(A)以外のエポキシ樹脂」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、成分(B)として25 で固形のエポキシ樹脂を含有することができる。

30

この25 で固形のエポキシ樹脂は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率及び耐熱性をより高め、かつ繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、強化繊維へのマトリックス樹脂の接着性をより高めることができる。

【0034】

この25 で固形のエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である。これら成分(B)は、1種または2種以上を適宜選択して使用することができるが、軟化点または融点が50 以上のものを使用するのが好ましい。

これは、成分(B)の軟化点または融点が50 以上のものを使用することによって、プリプレグに適度なタックが得られ、取扱い性を良好となる傾向にあるためである。より好ましくは60 以上であり、さらに好ましくは70 以上である。また、成分(B)の軟化点または融点は、他成分との相溶性が良好となる点から160 以下とするのが好ましい。より好ましくは、150 以下である。

40

【0035】

成分(B)として使用することのできるビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば、jER1001(軟化点64)、jER1003(軟化点: 89)、jER1004(軟化点: 97)、jER1007(軟化点: 128)、jER1009(軟化点: 144) (以上、三菱化学(株)製)や、エポトートYD-014(軟化点: 91 以上102 以下)、エポトートYD-017(軟化点: 117 以上127 以下)

50

)、エポトート” Y D - 0 1 9 (軟化点：1 3 0 以上1 4 5 以下) (以上、東都化成(株)製)等を挙げることができる。

また、成分(B)として使用することのできるビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば、j E R 4 0 0 4 P (軟化点：8 5)、j E R 4 0 0 7 P (軟化点：1 0 8)、j E R 4 0 1 0 P (軟化点：1 3 5) (以上、三菱化学(株)製)等を挙げることができる。

さらに、成分(B)として使用することのできるビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、例えば、E X A - 1 5 1 4 (軟化点：7 5)、E X A - 1 5 1 7 (軟化点：6 0) (以上、D I C (株)製)等を挙げることができる。

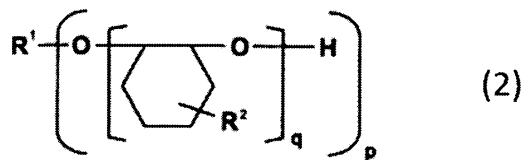
また、成分(B)として使用することのできるオキサゾリドン環型エポキシ樹脂としては、例えば、A E R 4 1 5 2 (軟化点：9 8)、X A C 4 1 5 1 (軟化点：9 8) (以上、旭化成イーマテルアル(株)製)、A C R 1 3 4 8 (株式会社A D E K A製)、D E R 8 5 8 (D O W社製、軟化点：1 0 0)等を挙げることができる。

【0036】

さらに、成分(B)として使用することのできる脂環式エポキシ樹脂としては、下記一般式(2)で表される脂環式エポキシ樹脂であり、例えば、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物、E H P E 3 1 5 0 (株式会社ダイセル製、軟化点：7 5)を挙げることができる。

【0037】

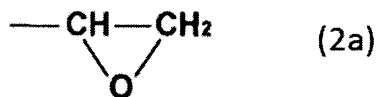
【化8】



式(2)中、 R^1 はp個の有機基を示す。pは、1~20の整数を示す。qは、1~50の整数を示し、式(2)におけるqの総和は、3~100の整数である。 R^2 は、下記式(2a)または(2b)で表される基のいずれかを示す。但し、式(2)における R^2 の少なくとも1つは式(2a)で表される基である。

【0038】

【化9】



【0039】

【化10】



【0040】

成分(B)として使用することのできるその他のエポキシ樹脂としては、ヒドロキノンジグリシジルエーテル(例えばE X - 2 0 3 (融点8 8)、ジグリシジルテレフタレート(例えばE X - 7 1 1 (融点1 0 6)、N-グリシジルフタルイミド(例えばE X - 7 3 1 (融点9 5) (以上、ナガセケムテックス(株)製)等を挙げることができる。

【0041】

成分(B)として用いるエポキシ樹脂は、上述のように、上記のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から少なくとも1種以上を適宜選択すれば良いが、オキサゾリドン環型エポキシ樹脂を使用した場合には、特に、

10

20

30

40

50

強化繊維へのマトリックス樹脂の接着性が良好となる傾向にあり、脂環式エポキシ樹脂及びビスフェノールS型エポキシ樹脂を使用した場合には、特に、樹脂の曲げ弾性率及び樹脂の耐熱性が良好となる傾向にある。

【0042】

成分(B)を使用する場合、その含有量は本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量100質量部に対し5質量部以上60質量部以下であることが好ましく、7質量部以上55質量部以下がより好ましく、9質量部以上40質量部以下が更に好ましい。

これは、成分(B)の量が5質量部以上であれば、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率及び耐熱性をより高め、かつこれを繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂に用いる場合に、強化繊維へのマトリックス樹脂の接着性をより高めることができる傾向にあるためである。また、成分(B)の量を60質量部以下とすることによって、プリプレグの製造工程における樹脂の含浸性に優れ、得られるプリプレグの取扱い性(タック性、ドレープ性、マンドレルへの巻き付け性)が良好となるとともに、繊維強化複合材料の物性も良好となる傾向があるためである。

【0043】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(C)として25 で液状である成分(A)以外のエポキシ樹脂を含有する。

この成分(C)は、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度を適切な範囲に容易に制御することができ、前記エポキシ樹脂組成物を含むプリプレグのタック性を調整し、また、成分(C)の使用によって、このプリプレグから繊維強化プラスチックを製造した時にボイドの少ない成形品を得ることができる。

【0044】

この成分(C)は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、j E R 8 2 5 (25 での粘度: 40ポイズ以上70ポイズ以下)、j E R 8 2 7 (25 での粘度: 90ポイズ以上110ポイズ以下)、j E R 8 2 8 (25 での粘度: 120ポイズ以上150ポイズ以下)(以上、三菱化学(株)製)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピクロン830(D I C(株)製、25 での粘度: 30ポイズ以上40ポイズ以下)、j E R 8 0 6 (25 での粘度: 15ポイズ以上25ポイズ以下)、j E R 8 0 7 (25 での粘度: 30ポイズ以上45ポイズ以下)(以上、三菱化学(株)製)、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、T E T R A D - C (三菱ガス化学(株)製、25 での粘度: 20ポイズ以上35ポイズ以下)、デナコールE X - 2 5 2 (ナガセ化成工業(株)製、25 での粘度: 22ポイズ)、レゾルシンジグリシジルエーテルであるデナコールE X - 2 0 1 (ナガセ化成工業(株)製、25 での粘度: 2.5ポイズ)、ジグリシジルフタレートであるデナコールE X - 7 2 1 (ナガセ化成工業(株)製、25 での粘度: 9.8ポイズ)、脂環式エポキシ樹脂であるアラルガイドC Y 1 7 7 (25 での粘度: 6.5ポイズ)、C Y 1 7 9 (25 での粘度: 3.5ポイズ)(以上、チバガイギー(株)製)、グリセリンのトリグリシジルエーテルであるデナコールE X - 3 1 4 (25 での粘度: 1.7ポイズ)、ペンタエリスリトールのテトラグリシジルエーテルであるデナコールE X - 4 1 1 (25 での粘度: 8.0ポイズ)(以上、ナガセ化成工業(株)製)、テトラグリシジルm-キシリレンジアミンであるT E T R A D - X (三菱ガス化学(株)製、25 での粘度: 20ポイズ以上35ポイズ以下)、トリグリシジル-m-アミノフェノールであるスミ-エポキシE L M 1 0 0 (住友化学工業(株)製、25 での粘度: 10ポイズ以上17ポイズ以下)、アラルガイド0500(チバガイギー(株)製、25 での粘度: 5.5ポイズ以上8.5ポイズ以下)、ジグリシジルアニリンであるG A N (25 での粘度: 1.0ポイズ以上1.6ポイズ以下)、o-トルイジンのジグリシジルアミン(25 での粘度: 0.3ポイズ以上0.8ポイズ以下)(以上、日本化薬(株)製)、ピフェニル型エポキシ樹脂、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、テトラグリシジルジアミン型エポキシ樹脂、グリシジルフェニルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられ

10

20

30

40

50

る。さらにはこれらのエポキシ樹脂を変性したエポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂をブ
ロム化したブロム化エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0045】

成分(C)として用いるエポキシ樹脂は、上述のように、上記の25で液体のエポキシ
樹脂から1種以上を適宜選択すれば良いが、硬化物の耐熱性が優れる傾向にあるので2
官能以上のエポキシ樹脂が好ましく、中でも、ビスフェノール型の2官能エポキシ樹脂で
あることが、さらに、硬化温度に達しても急な粘度上昇がなく成形時のボイド抑制に優れ
る傾向にあるのでより好ましい。また、成分(C)の全部または一部がビスフェノールF
型エポキシ樹脂の場合、樹脂の曲げ弾性率に優れる傾向にあるので特に好ましい。

【0046】

成分(C)は、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量1
00質量部に対し20質量部以上99質量部以下であることが好ましく、25質量部以上
80質量部以下がより好ましく、25質量部以上50質量部以下が更に好ましく、25質
量部以上45質量部以下が特に好ましい。これは、成分(C)の量が20質量部以上であ
れば、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度を適切な範囲に容易に制御することができ、前
記エポキシ樹脂組成物を含むプリプレグのタック性を調整し、また繊維強化プラスチック
製造時にボイドの少ない成形品を得ることができる傾向にあるためである。また、成分(C)
の量を99質量部以下とすることによって、適度なプリプレグのタックが得られ、そ
の取扱い性が良好となる傾向にあり、また樹脂の曲げ弾性率及び樹脂の曲げ破断歪が向上
する傾向にあるためである。

【0047】

「成分(D)：硬化剤」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(D)として硬化剤を含有する。

成分(D)の硬化剤の種類は、特に限定されず、アミン系硬化剤、イミダゾール類、酸
無水物、塩化ホウ素アミン錯体等を挙げることができるが、中でもジシアンジアミドを用
いるのが、硬化前のエポキシ樹脂組成物の湿気による性能変化がなく、長期安定性をもち
ながら比較的低温で硬化を完了することができる傾向にあるので好ましい。ジシアンジア
ミドの好ましい配合量は、エポキシ樹脂組成物に配合される全てのエポキシ樹脂に由来す
るエポキシ基のモル数に対し、ジシアンジアミドの活性水素のモル数が0.6倍以上1倍
以下となる配合量であることが良好な機械物性を発現する硬化物が得られる点から好まし
い。さらに0.6倍以上0.8倍以下であると耐熱性に優れるのでさらに好ましい。

【0048】

「成分(E)：ウレア系硬化助剤」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、更に成分(E)としてウレア系硬化助剤を用いてもよ
い。

特に成分(D)としてジシアンジアミドを用い、これに成分(E)：ウレア系硬化助剤
を併用することで、低温でも短時間にエポキシ樹脂組成物を硬化完了することができ好ま
しい。

【0049】

ウレア系硬化助剤としては3-フェニル-1,1-ジメチルウレア(PDMU)、トル
エンビスジメチルウレア(TBDMU)、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア(DCMU)等の尿素誘導体化合物が挙げられるが、これらに限定されな
い。ウレア系硬化助剤は単独で用いることも、2種類以上を併用することもできる。特に
3-フェニル-1,1-ジメチルウレアとトルエンビスジメチルウレアは、エポキシ樹脂
組成物の硬化物の耐熱性および曲げ強度が高くなること、また前記エポキシ樹脂組成物の
硬化時間がより短くなることから好ましい。また、3-フェニル-1,1-ジメチルウ
レアや3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレアを用いることにより、
これを含有するエポキシ樹脂組成物の硬化物の靱性が特に高くなるため好ましい。

【0050】

成分(E)の配合量は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の合計量100質

10

20

30

40

50

量部に対し、1質量部以上5質量部以下であることが良好な硬化物が得られる点から好ましい。特に好ましくは1.5質量部以上4質量部以下である。

【0051】

「熱可塑性樹脂」

本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに熱可塑性樹脂を必要に応じて含有させることができる。この熱可塑性樹脂により、硬化物の樹脂曲げ破断歪を向上させることができる傾向にある。

この熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体、ポリ(スチレン)/ポリ(ブタジエン)/ポリ(メタクリル酸メチル)のトリブロック共重合体等から適宜選択して使用することができるが、フェノキシ樹脂を使用することによって、上述の硬化物の樹脂曲げ破断歪と樹脂曲げ弾性率を両立させることができる傾向にある。

10

【0052】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用できるフェノキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂、もしくはビスフェノールA型とビスフェノールF型が混在したフェノキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定はされない。また、これらフェノキシ樹脂を2種類以上組み合わせ使用しても構わない。

【0053】

フェノキシ樹脂の質量平均分子量は50000以上80000以下であることが好ましい。フェノキシ樹脂の質量平均分子量が50000以上であれば、エポキシ樹脂組成物の粘度が低くなりすぎることを防ぐことができ、適正な配合量でエポキシ樹脂組成物の粘度を適正な粘度域に容易に調整できる傾向にある。一方、フェノキシ樹脂の質量平均分子量が80000以下であれば、エポキシ樹脂への溶解が可能であり、極少量の配合量でもエポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎることを防ぐことができ、エポキシ樹脂組成物の粘度を適正な粘度域に容易に調整できる傾向にある。

20

【0054】

フェノキシ樹脂の具体例としては、YP-50、YP-50S、YP-70(いずれも商品名、新日鉄住金化学(株)製)、jER1256、jER4250、jER4275(いずれも商品名、三菱化学(株)製)などが挙げられる。

30

【0055】

ポリビニルアセタール樹脂の具体例としては、ビニレックK(平均分子量:59000)、ビニレックL(平均分子量:66000)、ビニレックH(平均分子量:73000)、ビニレックE(平均分子量:126000)(いずれも商品名、チッソ(株)製)などのポリビニルホルマール、エスレックK(積水化学工業(株)製)などのポリビニルアセタール、エスレックB(積水化学工業(株)製)やデンカブチラール(電気化学工業(株)製)などのポリビニルブチラールなどが挙げられる。

【0056】

トリブロック共重合体の具体例としては、ポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体、ポリ(スチレン)/ポリ(ブタジエン)/ポリ(メタクリル酸メチル)のトリブロック共重合体などが挙げられる。すなわち、ポリ(メチルメタクリレート)と、ポリ(ブチルアクリレート)と、ポリ(メチルメタクリレート)がこの順に共重合したトリブロック共重合体、またはポリ(スチレン)と、ポリ(ブタジエン)と、ポリ(メタクリル酸メチル)がこの順に共重合したトリブロック共重合体などが挙げられる。

40

【0057】

中央のソフトブロックにエポキシ樹脂に非相溶なポリマーを選択し、ハードブロックの片方もしくは両方としてエポキシ樹脂と相溶しやすいポリマーを選択することで、トリブロック共重合体はエポキシ樹脂中にミクロ分散する。ソフトブロックを構成するポリマーはハードブロックを構成するポリマーよりも、ガラス転移温度が低く破壊靱性が良好であ

50

る。従って、この構造のトリブロック共重合体をエポキシ樹脂中にミクロ分散することで、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性の低下を抑制し、破壊靱性を向上させることができる。

【0058】

エポキシ樹脂と相溶しやすいポリマーであるハードブロックを両側にもつ、ポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体は、エポキシ樹脂への分散が良好でエポキシ樹脂組成物の硬化物の破壊靱性を大きく向上させることができるので、より好ましい。市販品として入手可能なポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体としては、例えばナノストレングス(Nanostrength、登録商標)M52、M52N、M22、M22N(いずれも商品名、アルケマ(株)製)などが挙げられる。

10

【0059】

また市販品として入手可能な、ポリ(スチレン)/ポリ(ブタジエン)/ポリ(メタクリル酸メチル)のトリブロックコポリマーとしては、例えばアルケマ社製のNanostrength 123、250、012、E20、E40(いずれも商品名)などが挙げられる。

【0060】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用する熱可塑性樹脂の量は、前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量100質量部に対し0.1質量部以上10質量部以下の範囲とするのが好ましく、1質量部以上6質量部以下がより好ましい。これは、熱可塑性樹脂の使用量を0.1質量部以上とすることによって、エポキシ樹脂組成物の硬化物の樹脂曲げ破壊歪が高くなる傾向にあるためである。また、熱可塑性樹脂の使用量を10質量部以下とすることによって、エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率が高くなる傾向にあるためである。

20

【0061】

「その他エポキシ樹脂」

本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、成分(A)、成分(B)、成分(C)のいずれかとして列挙された上述のエポキシ樹脂以外のエポキシ系樹脂(以下、「その他エポキシ樹脂」と称する。)を含有していても良い。

30

【0062】

その他エポキシ樹脂の例としては、2官能エポキシ樹脂ではビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、さらにはこれらを変性したエポキシ樹脂等が挙げられる。3官能以上の多官能エポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンのようなテトラグリシジルジアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジルアミノフェノール、テトラキス(グリシジルオキシフェニル)エタンやトリス(グリシジルオキシフェニル)メタンのようなグリシジルフェニルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。さらにはこれらのエポキシ樹脂を変性したエポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらに限定はされない。また、これらエポキシ樹脂を2種類以上組み合わせるとして使用しても構わない。

40

【0063】

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる「その他エポキシ樹脂」の量は、前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂の合計量100質量部に対し30質量部以下であることが好ましい。

【0064】

「その他添加剤」

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記熱可塑性樹脂

50

以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびエラストマーからなる群から選ばれた1種以上の添加剤を含有していてもよい。このような添加剤によって、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘弾性を変化させて、粘度、貯蔵弾性率およびチキソトロピー性を適正化することができるとともに、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物の靱性を向上させることもできる。添加剤として用いられる熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーまたはエラストマーは、単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。また、エポキシ樹脂成分中に溶解して配合されてもよく、微粒子、長繊維、短繊維、織物、不織布、メッシュ、パルプなどの形状でエポキシ樹脂組成物中に含まれていてもよい。添加剤が、微粒子、長繊維、短繊維、織物、不織布、メッシュ、パルプなどの形状でプリプレグの表層に配置される場合には、繊維強化プラスチックの層間剥離を抑制することができるので好ましい。

10

【0065】

ここで用いられる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素-炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合およびカルボニル結合からなる群から選ばれた結合を有する熱可塑性樹脂を選択することができ、例えば、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリアラミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンのようなエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の一群がより好ましく用いられる。耐熱性に優れることから、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホンおよびポリエーテルスルホンなどが特に好ましく使用される。また、これらの熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂との反応性の官能基を有することは、本発明の樹脂組成物の硬化樹脂の靱性向上および耐環境性維持の観点から好ましい。エポキシ樹脂との反応性の好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基および水酸基などが挙げられる。

20

【0066】

本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物は、下記(1)~(4)を満たす。

【0067】

〔物性〕

- (1) 前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率が3.3 GPa以上
- (2) 前記エポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ破断歪が9%以上
- (3) 前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と、連続繊維である炭素繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維基材からなる繊維強化プラスチックの、90°曲げ強度が150 MPa以上
- (4) 上記(3)に記載の繊維強化プラスチックの、90°曲げ破断歪が1.8%以上

30

【0068】

エポキシ樹脂組成物の硬化物において、曲げ弾性率の向上と曲げ破断歪の向上はトレードオフの関係にあるが、本発明者らは鋭意検討の結果、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることによって、これらの物性をより高いレベルで両立可能であることを見出した。このようなエポキシ樹脂組成物を使用することにより、得られる繊維強化プラスチックの破壊強度を向上させることができる。

40

【0069】

また、後述する条件で測定した繊維強化プラスチックの90°曲げ強度を特定の範囲に制御することが、得られる繊維強化プラスチックの破壊強度の向上に、より効果的であることを見出した。

【0070】

更に、繊維強化プラスチックの90°曲げ強度と90°曲げ破断歪を両立させることは、困難であったが、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることによって、これらの物性も高いレベルで両立可能であることを見出した。このようなエポキシ樹脂組成物を使用することにより、得られる繊維強化プラスチックの破壊強度を著しく向上させることができる。

50

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の物性を有することによって、特に、管状の繊維強化プラスチックへの利用に適するものである。

【0071】

以下、詳細に説明する。

【0072】

(1) 樹脂の曲げ弾性率 3.3 GPa 以上

本発明における樹脂の曲げ弾性率は、以下方法において測定された値である。

【0073】

エポキシ樹脂組成物を硬化させて得た厚み 2 mm の硬化樹脂板を、試験片 (長さ 60 mm × 幅 8 mm) に加工し、 500 N ロードセルを備えた INSTRON 4465 測定機を用い、温度 23 、湿度 $50\% \text{ RH}$ の環境下、3点曲げ治具 (圧子 $R = 3.2 \text{ mm}$ 、サポート $R = 3.2 \text{ mm}$) を用い、サポート間距離 (L) と試験片の厚み (d) の比 $L/d = 16$ の条件で試験片を曲げ、弾性率を測定する。

10

【0074】

樹脂の曲げ弾性率が 3.3 GPa 以上である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に使用した場合、高い 0° 曲げ強度が得られる。更に繊維強化プラスチックが管状の場合、管状体の高い曲げ強度が得られる。

【0075】

樹脂の曲げ弾性率は 3.3 GPa 以上であればよいが、 3.4 GPa 以上であると、さらに高い 0° 曲げ強度及び 90° 曲げ強度が得られるため、より好ましい。樹脂の曲げ弾性率の上限値に特に制限は無いが、通常 6 GPa 以下である。

20

【0076】

(2) 樹脂の曲げ破断歪が 9% 以上

樹脂の曲げ破断歪は、以下方法において測定された値である。

【0077】

エポキシ樹脂組成物を硬化させて得た厚み 2 mm の硬化樹脂板を、試験片 (長さ 60 mm × 幅 8 mm) に加工し、 500 N ロードセルを備えた INSTRON 4465 測定機を用い、温度 23 、湿度 $50\% \text{ RH}$ の環境下、3点曲げ治具 (圧子 $R = 3.2 \text{ mm}$ 、サポート $R = 3.2 \text{ mm}$) を用い、サポート間距離 (L) と試験片の厚み (d) の比 $L/d = 16$ の条件で試験片を曲げ、最大荷重時の歪および破断歪を得る。樹脂曲げ試験にて樹脂板が破断しない場合がある。その場合は 13% を超えた時点で装置を停止し、その値を破断歪とする。

30

【0078】

樹脂の曲げ破断歪が 9% 以上である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に使用した場合、高い 90° 曲げ強度が得られる。更に繊維強化プラスチックが管状の場合、管状体の高い曲げ強度が得られる。

【0079】

樹脂の曲げ破断歪は 9% 以上であればよいが、 11% 以上であるとさらに高い 90° 曲げ強度が得られるため、より好ましい。さらに好ましくは 12% 以上である。樹脂の曲げ破断歪みの上限値は、前述の測定法から明らかなように 13% である。

40

【0080】

(3) 繊維強化プラスチックの 90° 曲げ強度が 150 MPa 以上

繊維強化プラスチックの 90° 曲げ強度は、以下方法にて測定された値である。

炭素繊維を一方方向に引き揃え、繊維目付が 125 g/m^2 、樹脂含有量が 28 質量% のプリプレグを作製し、これを硬化して得た繊維強化プラスチックパネルを作製する。

【0081】

得られた繊維強化プラスチックパネルを、試験片の長手方向に対して補強繊維が 90° に配向するように試験片 (長さ 60 mm × 幅 12.7 mm) に加工し、インストロン社製の万能試験機を用い、温度 23 、湿度 $50\% \text{ RH}$ の環境下、3点曲げ治具 (圧子 $R = 5 \text{ mm}$ 、サポート $R = 3.2 \text{ mm}$) を用い、サポート間距離 (L) と試験片の厚み (d) の

50

比 $L/d = 16$ 、クロスヘッドスピード(分速) = $(L^2 \times 0.01) / (6 \times d)$ の条件で試験片を曲げ、曲げ強度および破断歪を測定する。

【0082】

繊維強化プラスチックの90°曲げ強度が150MPa以上であると、管状の繊維強化プラスチックにおいて高い管状体の曲げ強度が得られる。繊維強化プラスチックの90°曲げ強度は150MPa以上であればよいが、160MPa以上であるとさらに高い管状体の曲げ強度が得られるため、より好ましい。

【0083】

(4) 繊維強化プラスチックの、90°曲げ破断歪が1.8%以上

さらに繊維強化プラスチックの90°曲げ破断歪が1.8%以上であると、高い管状体の曲げ強度が得られる。より好ましくは1.9%以上である。

【0084】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、離型紙などに塗布することで樹脂のフィルムを得ることができる。本発明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、基材に貼り付け硬化させることで表面保護フィルム、接着フィルムとして有用である。

【0085】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させることでプリプレグを得ることができる。本発明のプリプレグに用いることができる強化繊維基材には制限が無く、炭素繊維、黒鉛繊維、ガラス繊維、有機繊維、ボロン繊維、スチール繊維などを、トウ、クロス、チョップドファイバー、連続繊維を一方向に引き揃えた形態、連続繊維を経緯にして織物とした形態、トウを一方向に引き揃え横糸補助糸で保持した形態、複数枚の一方向の強化繊維のシートを異なる方向に重ねて補助糸でステッチして留めマルチアキシャルワーブニットとした形態、また、強化繊維を不織布とした形態などが挙げられる。

【0086】

これらの強化繊維基材を構成する強化繊維として、炭素繊維や黒鉛繊維は比弾性率が良好で軽量化に大きな効果が認められるので本発明のプリプレグに好適に用いることができる。また、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維または黒鉛繊維を用いることができる。

【0087】

また、本発明のプリプレグを賦形し硬化させることにより、エポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維を含む繊維強化プラスチックを得ることができる。前記繊維強化プラスチックの用途にも制限は無く、航空機用構造材料をはじめとして、自動車用途、船舶用途、スポーツ用途、その他の風車やロールなどの一般産業用途に使用できる。繊維強化プラスチックの製造方法としては、プリプレグと呼ばれるシート状の成形中間体に加工して、オートクレーブ成形、シートラップ成形、プレス成形などを行う成形方法や、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物を得るRTM、VaRTM、フィラメントワインディング、RFIなどの成形法を挙げることができるが、これらの成形方法に限られるものではない。

【0088】

なお、本発明の繊維強化プラスチックは、管状とすることにより、高い破壊強度を生かしたゴルフクラブシャフト等に、特に好適に使用することができる。

【実施例】

【0089】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0090】

<原材料>

成分(A):

NER-7604(商品名):多官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量350g/eq、軟化点70、日本化薬(株)製

NER-7403(商品名):多官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量

10

20

30

40

50

300 g / eq、軟化点 58、日本化薬(株)製

NER-1302(商品名):多官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量

330 g / eq、軟化点 70、日本化薬(株)製

【0091】

成分(B):

AER4152(商品名「アラルダイトAER4152」):骨格中にオキサゾリドン環を持つ2官能エポキシ樹脂、数平均分子量 814、旭化成イーマテリアルズ株式会社製

jer1001(商品名):ビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂、エポキシ当量 450 g / eq以上500 g / eq以下、数平均分子量 900、三菱化学(株)製

EHPE3150(商品名):固形脂環式エポキシ樹脂、軟化点:75、株式会社ダイセル製

EXA-1514(商品名):ビスフェノールS型エポキシ樹脂、軟化点:75、DIC(株)製

EXA-1517(商品名):ビスフェノールS型エポキシ樹脂、軟化点:60、DIC(株)製

jer4004P(商品名):ビスフェノールF型2官能エポキシ樹脂、エポキシ当量 840 g / eq以上975 g / eq以下、軟化点:85、三菱化学(株)製

【0092】

成分(C):

jer828(商品名):ビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂、エポキシ当量 189 g / eq、三菱化学(株)製

jer807(商品名):ビスフェノールF型2官能エポキシ樹脂、エポキシ当量 167 g / eq、三菱化学(株)製

熱可塑性樹脂:

YP-50S(商品名):フェノキシ樹脂、質量平均分子量 50,000以上70,000以下、新日鉄住金化学(株)製

M52N(商品名「NanostrengthM52N」)、アクリル系ブロック共重合体(ポリ(メチルメタクリレート)/ポリ(ブチルアクリレート)/ポリ(メチルメタクリレート)のトリブロック共重合体であり、さらにジメチルアクリルアミドが共重合したもの、アルケマ(株)製

【0093】

成分(D):

DICY15(商品名):ジシアンジアミド、三菱化学(株)製

【0094】

成分(E):

DCMU99(商品名):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(株)製

Omicure94(商品名):3-フェニル-1,1-ジメチルウレア、PTIジャパン(株)製

【0095】

〔実施例1~7、比較例1~2〕

以下の手順でエポキシ樹脂組成物を調製し、これを用いて樹脂の曲げ弾性率、樹脂の曲げ破断歪み、及び繊維強化プラスチックの曲げ強度を測定した。樹脂組成および測定(評価)結果を表1に示す。

【0096】

<触媒樹脂組成物の調製>

表1に示す樹脂組成に含まれる液体状のエポキシ樹脂成分の一部に、同表に示す成分(D)および成分(E)を3本ロールミルで均一に分散させて、触媒樹脂組成物を調製した。

【0097】

10

20

30

40

50

< エポキシ樹脂組成物の調製 >

表 1 に示す樹脂組成に含まれる固体状のエポキシ樹脂成分の一部と、液体状のエポキシ樹脂成分の残部の一部、及び熱可塑性樹脂を、160 に加熱混合することで均一なマスターバッチ(1)を得た。

【0098】

得られたマスターバッチ(1)を120 に冷却した後、ここに固体状のエポキシ樹脂成分の残部を添加し、120 で混合することによって均一に分散させ、マスターバッチ(2)を得た。

【0099】

得られたマスターバッチ(2)を60 に冷却した後、予め調製しておいた触媒樹脂組成物および液体状のエポキシ樹脂成分の残部を計量して添加し、60 で混合することによって均一に分散させ、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0100】

< 硬化樹脂板の作製 >

上述の< エポキシ樹脂組成物の調製 >にて得られたエポキシ樹脂組成物を、厚さ2mmのポリテトラフルオロエチレン製のスペーサーと共にガラス板で挟んで、昇温速度2 /分で昇温し、130 で90分保持して硬化させることにより硬化樹脂板を得た。

【0101】

< 樹脂の曲げ弾性率および樹脂の曲げ破断歪の測定 >

上述の< 硬化樹脂板の作製 >にて得られた厚み2mmの硬化樹脂板を、試験片(長さ60mm×幅8mm)に加工し、500Nロードセルを備えたINSTRON 4465測定機を用い、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=3.2mm)を用い、サポート間距離(L)と試験片の厚み(d)の比L/d=16の条件で試験片を曲げ、弾性率および最大荷重時の歪および破断歪を得た。結果を表1に示す。

【0102】

なお、樹脂曲げ試験にて樹脂板が破断しない場合は、13%を超えた時点で装置を停止し、その値を破断歪とした。

【0103】

< コンポジット(繊維強化プラスチック)パネル作製方法 >

上述の< エポキシ樹脂組成物の調製 >にて得られた、エポキシ樹脂組成物を60 に加熱し、フィルムコーターで離型紙に塗布して樹脂フィルムを作製した。前記樹脂フィルムの厚みは、後述するように前記樹脂フィルムを2枚用いてプリプレグを作製した場合に、前記プリプレグの樹脂含有率が28質量%となるよう設定した。

【0104】

この樹脂フィルム上(離型紙の、樹脂フィルム形成側表面)に、炭素繊維(三菱レイヨン株式会社製、TR 50S)を繊維目付が125g/m²のシートになるようにドラムワインド装置にて巻きつけた。さらにもう1枚の樹脂フィルムをドラムワインド装置上で炭素繊維シート上に貼り合わせた。2枚の樹脂フィルムに挟まれた炭素繊維シートを温度100、圧力0.4MPa、送り速度3m/分の条件でフュージングプレス(アサヒ繊維機械工業(株)、JR-600S、処理長1340mm、圧力はシリンダー圧)に通し、繊維目付が125g/m²、樹脂含有量が28質量%のプリプレグを得た。

【0105】

得られたプリプレグを18枚積層し、オートクレーブで圧力0.04MPa下で、2 /分で昇温し、80 で60分保持後、さらに2 /分で昇温し、130 まで昇温し、圧力0.6MPa下で90分間加熱硬化させ、繊維強化プラスチックパネルを得た。

【0106】

< コンポジット(繊維強化プラスチック)曲げ強度の測定 >

上述の< コンポジット(繊維強化プラスチック)パネル作製方法 >にて得られた繊維強化プラスチックパネルを、試験片の長手方向に対して補強繊維が0°または90°に配向

10

20

30

40

50

するように試験片を下記の大きさに加工し、インストロン社製の万能試験機を用い、温度 23、湿度 50%RH の環境下、3点曲げ治具（圧子 R = 5 mm、サポート R = 3.2 mm）を用い、サポート間距離（L）と試験片の厚み（d）の比 L/d を下記の条件で、クロスヘッドスピード（分速）= (L² × 0.01) / (6 × d) の条件で試験片を曲げ、0°及び90°における曲げ強度、弾性率及び破断歪を得た。0°曲げ特性は V f 60% となるよう換算した。結果を表 1 に示す。

【0107】

0°曲げ特性評価用：長さ 100 mm × 幅 12.7 mm、L/d = 40

90°曲げ特性評価用：長さ 60 mm × 幅 12.7 mm、L/d = 16

【0108】

【表 1】

		単位	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	比較例1	比較例2
成分(A)	NER-7604	質量部	52	19	9	52	9	52	60		
	NER-7403										
	NER-1302										
成分(B)	AER4152			25	44		35				
	jER1001									46	66
	EHPE3150		9	7	9	9		9		9	9
	EXA-1514			10							
	EXA-1517						18				
	jER4004P									7	
成分(C)	jER807		39		39	39					
	jER828			39			39	39	40	38	
成分(D)	Dicy15		6	6	6	6	6	6	6	6	5
成分(E)	DCMU99	4	4	4	4	4		4	4	3	
	Omicure94						4				
熱可塑性樹脂	YP-50S		5	5	5	4		5	5	5	
	M52N					1					
硬化樹脂の曲げ物性	弾性率	GPa	3.5	3.4	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.4	
	最大荷重時の歪	%	6.9	7.2	7.2	6.9	7.3	7.1	7.1	5.5	
	破断歪	%	11.2	12.6	12.5	10.8	11.5	11.9	12.5	6.2	
コンポジット物性	0°曲げ	強度	MPa	1839	1769	1723	1797	1825	1740	1738	1570
		弾性率	GPa	127	124	131	130	129	129	130	128
		破断歪	%	1.7	1.5	1.4	1.3	1.6	1.7	1.6	1.3
	90°曲げ	曲げ強度	MPa	158	165	153	153	162	153	154	135
		弾性率	GPa	8.8	9.0	8.0	8.6	8.5	8.7	8.6	8.9
		曲げ破断歪	%	1.9	2.0	1.8	1.8	1.9	1.8	1.8	1.6

【0109】

実施例 1 ~ 7 は、いずれも樹脂の曲げ弾性率が 3.3 GPa より高く、かつ樹脂の破断歪が 9% 以上であり、繊維強化プラスチックの 90°曲げ強度は 150 MPa 以上であり、繊維強化プラスチックの、90°曲げ破断歪は 1.8% 以上であった。一方、比較例 1 は破断歪が 9% より低く、比較例 1 の繊維強化プラスチックの 90°曲げ強度は 150 MPa 未満であり、比較例 2 は、繊維強化プラスチックの 90°曲げ強度が 150 MPa 未満であった。

【0110】

〔実施例 8 ~ 10、比較例 3〕

上記の手順でエポキシ樹脂組成物を調製し、これを用いて樹脂の曲げ弾性率、樹脂の曲げ破断歪みを上記の方法で測定した。樹脂組成および測定（評価）結果を表 2 に示す。

【0111】

10

20

30

40

【表 2】

		単位	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3
成分 (A)	NER-7604	質量部	26	9		
	NER-7403			35		66
	NER-1302				44	
成分 (B)	AER4152					
	jER1001		26			26
	EHPE3150		9			9
	EXA-1514			18		
	EXA-1517				18	
	jER4004P					
	N-775					
成分 (C)	jER807		39	38	39	
	jER828					
成分 (D)	Dicy15		6	6	6	5
成分 (E)	DCMU99	4	4	4	3	
	Omicure94					
熱可塑性樹脂	YP-50S	5	5	5	5	
	M52N					
硬化樹脂の 曲げ物性	弾性率	GPa	3.5	3.4	3.4	3.3
	最大荷重時の歪	%	6.8	6.9	7.1	5.3
	破断歪	%	11.0	11.8	11.2	5.3

10

20

【0112】

実施例 8 ~ 10 は、いずれも樹脂の曲げ弾性率が 3.3 GPa より高く、かつ樹脂の破断歪が 9% 以上であった。一方、比較例 3 は、樹脂の破断歪が低位であった。

【産業上の利用可能性】

【0113】

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などのスポーツ・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。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 石本 智子
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 加藤 慎也
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

審査官 大 わき 弘子

- (56)参考文献 特開平09-143247(JP,A)
特開2013-166927(JP,A)
国際公開第2012/043453(WO,A1)
国際公開第2015/190476(WO,A1)
特開2004-292594(JP,A)
国際公開第2014/065394(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C08G | 59/20 |
| C08G | 59/46 |
| C08J | 5/24 |
| C08L | 63/00 |
| C08L | 101/00 |