

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5098164号  
(P5098164)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 59/24 (2006.01) C08G 59/24

C08G 59/50 (2006.01) C08G 59/50

C08J 5/04 (2006.01) C08J 5/04 C F C

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-353258 (P2005-353258)

(22) 出願日 平成17年12月7日 (2005.12.7)

(65) 公開番号 特開2007-154088 (P2007-154088A)

(43) 公開日 平成19年6月21日 (2007.6.21)

審査請求日 平成20年10月10日 (2008.10.10)

(73) 特許権者 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

佐々木 美穂

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 吉岡 健一

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

審査官 赤澤 高之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物、纖維強化複合材料およびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

脂環式エポキシ樹脂(A1)を液状組成物(A)中に60~99重量%およびメタクリル酸エステル化合物(A2)を液状組成物(A)中に1~40重量%含む40における粘度が500mPa·s以下の液状組成物(A)と、脂肪族ポリアミン化合物(B1)を液状組成物(B)中に60~99.5重量%および加熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤(B2)を液状組成物(B)中に0.001~8重量%含む40における粘度が500mPa·s以下の液状組成物(B)から成り、該液状組成物(A)と該液状組成物(B)を、液状組成物(A)中の全エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数と液状組成物(B)中の全ポリアミン化合物に含まれる活性水素の数の比率を0.7~1.3となるように混合することにより加熱硬化可能な纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物。

## 【請求項2】

メタクリル酸エステル化合物(A2)中に、メタクリル酸グリシルが1~20重量%配合されている、請求項1記載の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物。

## 【請求項3】

液状組成物(A)と液状組成物(B)を混合した混合物の、40における初期粘度が、500mPa·s以下である、請求項1または2記載の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物。

## 【請求項4】

液状組成物( A )と液状組成物( B )を混合した混合物を 180 の温度で 2 時間加熱硬化した硬化物の破壊靭性( G I c )が 150 J / m<sup>2</sup> 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物。

#### 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の樹脂硬化物と強化纖維から構成される纖維強化複合材料。

#### 【請求項 6】

強化纖維が炭素纖維である、請求項 5 記載の纖維強化複合材料。

#### 【請求項 7】

強化纖維の体積含有量が 50 ~ 65 % である、請求項 5 または 6 記載の纖維強化複合材料。 10

#### 【請求項 8】

脂環式エポキシ樹脂( A 1 )を液状組成物( A )中に 60 ~ 99 重量% およびメタクリル酸エステル化合物( A 2 )を液状組成物( A )中に 1 ~ 40 重量% 含む 40 における粘度が 500 mPa · s 以下の液状組成物( A )と、脂肪族ポリアミン化合物( B 1 )を液状組成物( B )中に 60 ~ 99.5 重量% および加熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤( B 2 )を液状組成物( B )中に 0.001 ~ 8 重量% 含む 40 における粘度が 500 mPa · s 以下の液状組成物( B )とを、液状組成物( A )中の全エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数と液状組成物( B )中の全ポリアミン化合物に含まれる活性水素の数の比率を 0.7 ~ 1.3 となるように混合して得た硬化性樹脂組成物を、型内に配置された強化纖維を含む織物に注入して含浸させた後、加熱硬化させることを特徴とする纖維強化複合材料の製造方法。 20

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材および船舶部材などに好適に用いられる纖維強化複合材料のための纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物に関するものであり、より詳しくは、破壊靭性が非常に優れた纖維強化複合材料のための纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物とそれを用いた纖維強化複合材料に関するものである。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

従来、ガラス纖維、炭素纖維およびアラミド纖維などの強化纖維と、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネット樹脂およびビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂からなる纖維強化複合材料は、軽量でありながら、強度、剛性、耐衝撃性および耐疲労性などの機械物性や耐熱性、更には耐食性に優れているため、航空機、宇宙機、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してきた。特に、高性能が要求される用途では、連続した強化纖維を用いた纖維強化複合材料が用いられ、強化纖維としては炭素纖維が、そしてマトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、中でも特にエポキシ樹脂が多く用いられている。

##### 【0003】

纖維強化複合材料を上記用途の構造材料として用いる場合、圧縮特性および耐衝撃性が重要になる。この両特性に関して、特に重要な物性として衝撃後圧縮強度(以下、C A I と略記することがある。)がある。これは、工具落下や小石などの衝突による纖維強化複合材料を用いた部材への衝撃で、外見上顕著な損傷が認められない場合でも纖維強化複合材料の層間に剥離が生じ、圧縮強度が低下する現象が知られているが、かかる損傷後の圧縮強度を表す特性であり、この C A I の低下が著しいと構造材料として用いることができなくなるため、特に重視される特性となっている。

##### 【0004】

C A I を向上させるためには、熱硬化性樹脂の韌性を高め、衝撃を受けたときの層間剥離など内部損傷を抑制することが有効であり、熱硬化性樹脂に韌性を高めるための成分と 50

して熱可塑性樹脂成分を加えることが有効である。纖維強化複合材料の成形法の一つであるプリプレグ法では、熱可塑性樹脂を付与したプリプレグを積層し硬化させる手法で、この課題が解決された。プリプレグに付与する熱可塑性樹脂の形態については、様々な提案がなされている（特許文献1～12参照）。

#### 【0005】

しかしながら、近年、成形コスト低減のポテンシャルが高いために適用が拡大されている、強化纖維基材に直接液状の熱硬化性樹脂を含浸させ、硬化させるレジン・トランスファー・モールディング（Resin Transfer Molding、以下、RTMと略記することがある。）法においては、熱硬化性樹脂を強化纖維基材に注入させる際に、低粘度の液状でなければならないという樹脂設計上の制約があり、プリプレグ法のように熱可塑性樹脂成分を加えて熱硬化性樹脂の韌性を高める手法は、粘度が著しく増加してしまうため適用することができず、CAIが一般に低くなってしまう傾向があった。従ってRTM法により成形される纖維強化複合材料において、CAIを高める方法、すなわちマトリックス樹脂の高韌性化が望まれていた。

【特許文献1】欧州特許第0366979A2号明細書

【特許文献2】欧州特許第0496518A1号明細書

【特許文献3】特開平01-320146号公報

【特許文献4】特開平05-287091号公報

【特許文献5】欧州特許第0274899A2号明細書

【特許文献6】欧州特許第0707032A1号明細書

【特許文献7】米国特許第4874661号明細書

【特許文献8】欧州特許第0488389A2号明細書

【特許文献9】特開平08-176322号公報

【特許文献10】特開平02-032843号公報

【特許文献11】欧州特許第0657492A1号明細書

【特許文献12】特開平08-048796号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明の目的は、かかる従来技術の背景に鑑み、韌性が非常に優れたRTM法に最適な纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物、および該纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を適用することによる高い衝撃後圧縮強度を有し、航空機一次構造などの部材として最適な纖維強化複合材料を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

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、本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂（A1）を液状組成物（A）中に60～99重量%およびメタクリル酸エステル化合物（A2）を液状組成物（A）中に1～40重量%含む40における粘度が500mPa・s以下の液状組成物（A）と、脂肪族ポリアミン化合物（B1）を液状組成物（B）中に60～99.5重量%および加熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤（B2）を液状組成物（B）中に0.001～8重量%含む40における粘度が500mPa・s以下の液状組成物（B）から成り、該液状組成物（A）と該液状組成物（B）を、液状組成物（A）中の全エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数と液状組成物（B）中の全ポリアミン化合物に含まれる活性水素の数の比率を0.7～1.3となるように混合することにより加熱硬化可能な纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物である。

#### 【0008】

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の好ましい態様によれば、前記のメタクリル酸エステル化合物（A2）中に不飽和基と1個以上の官能基を有する化合物が1～20重量%配合されており、不飽和基と1個以上の官能基を有する化合物としてはメ

10

20

30

40

50

タクリル酸グリシルが挙げられる。

**【0009】**

また、本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の好ましい態様によれば、前記の液状組成物(A)と前記の液状組成物(B)を混合した混合物の、40における初期粘度は、500 mPa·s以下であり、そして前記の液状組成物(A)と前記の液状組成物(B)を混合した混合物を180の温度で2時間加熱硬化した硬化物のGICは、150 J/m<sup>2</sup>以上である。

**【0010】**

また、本発明の纖維強化複合材料は、前記の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物と強化纖維で構成されており、本発明の纖維強化複合材料の好ましい態様によれば、前記の強化纖維は炭素纖維であり、そしてその強化纖維の体積含有量は50~65%である。  
10

**【0011】**

また、本発明の纖維強化複合材料の製造方法は、脂環式エポキシ樹脂(A1)を液状組成物(A)中に60~99重量%およびメタクリル酸エステル化合物(A2)を液状組成物(A)中に1~40重量%含む40における粘度が500 mPa·s以下の液状組成物(A)と、脂肪族ポリアミン化合物(B1)を液状組成物(B)中に60~99.5重量%および加熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤(B2)を液状組成物(B)中に0.001~8重量%含む40における粘度が500 mPa·s以下の液状組成物(B)とを、液状組成物(A)中の全エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数と液状組成物(B)中の全ポリアミン化合物に含まれる活性水素の数の比率を0.7~1.3となるように混合して得た硬化性樹脂組成物を、型内に配置された強化纖維を含む織物に注入して含浸させた後、加熱硬化させることを特徴とするものである。  
20

**【発明の効果】**

**【0012】**

本発明によれば、RTM法に適した低粘度を保つつつ、非常に優れた韌性を有している纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物が得られ、該纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物と強化纖維から構成される纖維強化複合材料は、衝撃後圧縮強度(CAI)が高いので、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材および船舶部材などの構造部材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最良の形態】**

**【0013】**

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物は、脂環式エポキシ樹脂(A1)を液状組成物(A)中に60~99重量%およびメタクリル酸エステル化合物(A2)を液状組成物(A)中に1~40重量%含む40における粘度が500 mPa·s以下の液状組成物(A)と、脂肪族ポリアミン化合物(B1)を液状組成物(B)中に60~99.5重量%および加熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤(B2)を液状組成物(B)中に0.001~8重量%含む40における粘度が500 mPa·s以下の液状組成物(B)からなるものである。  
40

**【0014】**

本発明で用いられる液状組成物(A)は、熱硬化性を有するモノマーあるいはオリゴマーから構成される組成物であり、一方、本発明で用いられる液状組成物(B)は、前記の液状組成物(A)を硬化させる能力を有する化合物から構成される組成物であり、両成分を分けて二液型として一液型のように保管期間に制限がなく、特別な温度管理も必要としないものである。

**【0015】**

本発明で用いられる液状組成物(A)を構成する脂環式エポキシ樹脂(A1)は、1,2-エポキシシクロアルカンを部分構造として有するエポキシ樹脂であり、単体あるいは複数種の混合物で使用することができる。かかる脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸-3,  
50

4 - エポキシシクロヘキシリメチル、アジピン酸ビス3 , 4 - エポキシシクロヘキシリメチル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、 - カプロラクトン変性ビス(3 , 4 - エポキシシクロヘキシリメチル) - 4 , 5 - エポキシシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸、 - カプロラクトン変性テトラ(3 , 4 - エポキシシクロヘキシリメチル)ブタン - テトラカルボン酸、ジベンテンジオキシド、1 , 4 - シクロオクタジエンジエポキシド、およびビス(2 , 3 - エポキシシクロペンチル)エーテル等を使用することができる。

#### 【0016】

液状組成物(A)中における脂環式エポキシ樹脂(A1)の配合量は、60 ~ 99重量%であり、好ましくは65 ~ 97重量%である。脂環式エポキシ樹脂(A1)の配合量が液状組成物(A)中に60重量%より少ない場合は、繊維強化複合材料に必要な耐熱性や弹性率が得られず、またその配合量が99重量%より多い場合は高い破壊靭性が得られない。10

#### 【0017】

液状組成物(A)には、熱硬化して得られる樹脂硬化物の耐熱性や弹性率という機械特性を高めるために、脂環式エポキシ樹脂以外の1分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を液状組成物(A)中に好ましくは1 ~ 40重量%配合することができる。

#### 【0018】

かかるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、2 , 2' , 6 , 6' - テトラメチル - 4 , 4' - ビフェノールジグリシジルエーテル、N , N , O - トリグリシジル - m - アミノフェノール、N , N , O - トリグリシジル - p - アミノフェノール、N , N , O - トリグリシジル - 4 - アミノ - 3 - メチルフェノール、N , N - ジグリシジルアニリン、N , N - ジグリシジル - o - トルイジン、N , N , N' , N' - テトラグリシジル - 4 , 4' - メチレンジアニリン、N , N , N' , N' - テトラグリシジル - 2 , 2' - ジエチル - 4 , 4' - メチレンジアニリン、N , N , N' , N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、1 , 3 - ビス(ジグリシジルアニノメチル)シクロヘキサン、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、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、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、1 , 6 - ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、9 , 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フルオレンのジグリシジルエーテル、トリス(p - ヒドロキシフェニル)メタンのトリグリシジルエーテル、テトラキス(p - ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル、フェノールとジシクロペンタジエンの縮合物のグリシジルエーテル、フェノールアラルキル樹脂のグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、N - グリシジルフタルイミド、5 - エチル - 1 , 3 - ジグリシジル - 5 - メチルヒダントイン、1 , 3 - ジグリシジル - 5 , 5 - ジメチルヒダントイン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとトリレンイソシアネートの付加により得られるオキサゾリドン型エポキシ樹脂、およびフェノールアラルキル型エポキシ等を使用することができる。30

#### 【0019】

本発明で用いられる液状組成物(A)を構成するメタクリル酸エステル化合物(A2)は、メタクリル酸と各種アルコール化合物のエステル化により得られる化合物であり、単体あるいは複数種の混合物で使用することができる。かかるメタクリル酸エステル化合物(A2)としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ベンジルメタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリ40

10

20

30

40

50

ル酸トリデシル、メタクリル酸ラウリル - トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ジシクロペニタニル、メタクリル酸ジシクロペニタニルオキシエチル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸 - 1 , 3 - ブチレングリコール、ジメタクリル酸 - 1 , 4 - ブタンジオール、ジメタクリル酸 - 1 , 6 - ヘキサンジオール、ジメタクリル酸グリセリン、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸ビスフェノール A エチレンオキシド付加物、およびジメタクリル酸ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物などを使用することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

液状組成物 (A) 中におけるメタクリル酸エステル化合物 (A 2) の配合量は、1 ~ 40 重量%であり、好ましくは3 ~ 35 重量%である。メタクリル酸エステル化合物 (A 2) の配合量が液状組成物 (A) 中に 1 重量%より少ない場合は、高い韌性が得られず、またその配合量が 40 重量%より多い場合は、加熱硬化して得られる樹脂硬化物の耐熱性や弹性率が低下してしまう。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明において、メタクリル酸エステル化合物 (A 2) には、脂環式エポキシ樹脂 (A 1) との接着性を向上させるために、不飽和基と 1 個以上の官能基を有する化合物を配合することができる。かかる不飽和基と 1 個以上の官能基を有する化合物としては、例えば、メタクリル酸、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸ターシャリーブチルアミノエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、およびメタクリル酸テトラヒドロフルフリルなどを使用することができ、なかでもメタクリル酸グリシジルは、脂環式エポキシ樹脂と脂肪族ポリアミンの反応に併用した場合、良好な接着性が得られるため、本発明では特に好ましい態様である。

#### 【 0 0 2 2 】

不飽和基と 1 個以上の官能基を有する化合物は、メタクリル酸エステル化合物 (A 2) 中に 1 ~ 20 重量% 配合されることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 15 重量% 配合される。メタクリル酸エステル化合物中の不飽和基と 1 個以上の官能基を有する化合物の配合量が 1 重量%より少ない場合は、脂環式エポキシ樹脂 (A 1) との接着性が不十分であり、配合量が 20 重量%より多い場合は、過度な架橋構造を形成することで韌性が低下してしまうことがある。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明において、液状組成物 (A) は、40 における粘度が 500 mPa · s 以下であり、好ましい粘度は 400 mPa · s 以下である。40 における粘度が 500 mPa · s より高い場合は、硬化後、纖維強化複合材料の成形容器からの取り出し、計量、液状組成物 (B) との混合、あるいは脱気処理などの作業性が悪くなる。40 における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほど RTM 成形における纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の注入含浸が容易になり好ましい。

液状組成物 (A) の 40 における粘度を 500 mPa · s 以下にするためには、分子量が 500 以上の脂環式エポキシ樹脂 (A 1) および脂環式エポキシ樹脂 (A 1) 以外のエポキシ樹脂を、液状組成物 (A) 中に好ましくは 30 重量%以上配合しないようにする。より好ましくは、それらのエポキシ樹脂を含まないことである。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明で用いられる液状組成物 (B) を構成する脂肪族ポリアミン化合物 (B 1) としては、鎖状脂肪族ポリアミン化合物と脂環式ポリアミン化合物が好適であり、単独あるいは複数種の混合物で使用することができる。

#### 【 0 0 2 5 】

かかる鎖状脂肪族ポリアミン化合物としては、例えば、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペニタミン、ヘキサメチレンジアミン、1 , 3 - ペンタンジアミンおよび 2 - メチルペニタメチレンジアミン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0026】

また、かかる脂環式ポリアミン化合物としては、例えば、イソホロンジアミン、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシリアミン、4, 4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシリアミン)、ビス(アミノメチル)ノルボルナン、1, 2-シクロヘキサンジアミンおよび1, 3-ビスマミノメチルシクロヘキサン等が挙げられる。

## 【0027】

中でも、加熱硬化して得られる樹脂硬化物において高い耐熱性と弾性率を得ることが出来るという点で、脂環式ポリアミンが好ましく用いられる。

## 【0028】

液状組成物(B)中における脂肪族ポリアミン(B1)の配合量は、60~99.5重量%であり、好ましくは65~99重量%である。脂肪族ポリアミン(B1)の配合量が液状組成物(B)中に65重量%より少ない場合は、耐熱性や弾性率といった力学特性が低下し、また、その配合量が99.5重量%より多い場合は、後述する酸触媒やラジカル重合開始剤(B2)の配合量不足となり硬化不良を起こす。10

## 【0029】

通常、脂環式エポキシ樹脂(A1)は、脂肪族ポリアミン化合物(B1)との反応性に劣っている。しかしながら、酸触媒を共存させるとエポキシ基の酸素原子にプロトンやルイス酸が配位として、求核置換を受け易くなり実用的な反応条件で硬化することができるようになる。

## 【0030】

本発明においても、脂肪族ポリアミン化合物(B1)に酸触媒を併用することができる。酸触媒としては、強酸エステルやルイス酸と塩基の錯体などを使用することができる。20

## 【0031】

かかる強酸エステルとしては、例えば、硫酸、スルホン酸、リン酸、ホスフィン酸およびホスホン酸のエステル等が挙げられる。強酸がいわゆる多塩基酸の場合、潜在性を備えるために分子内の電離性の水素原子が全て有機置換基で置換したエステルが必要である。

## 【0032】

また、ルイス酸と塩基の錯体としては、例えば、3フッ化ホウ素・アニリン錯体、3フッ化ホウ素・p-クロロアニリン錯体、3フッ化ホウ素・エチルアミン錯体、3フッ化ホウ素・イソプロピルアミン錯体、3フッ化ホウ素・ベンジルアミン錯体、3フッ化ホウ素・ジメチルアミン錯体、3フッ化ホウ素・ジエチルアミン錯体、3フッ化ホウ素・ジブチルアミン錯体、3フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、3フッ化ホウ素・ジベンジルアミン錯体および3塩化ホウ素・ジメチルオクチルアミン錯体等が挙げられる。30

## 【0033】

液状組成物(B)中における酸触媒の配合量は、好ましくは0.3~3.2重量%であり、より好ましくは0.5~0.5重量%である。酸触媒の配合量が液状組成物(B)中に0.3重量%より少ない場合は、良好な硬化性が得られず、またその配合量が3.2重量%より多い場合は、暴走反応を起こす可能性がある。

## 【0034】

本発明で用いられる液状組成物(B)を構成する加熱によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤(B2)としては、アゾ化合物や有機過酸化物などを使用することができる。

## 【0035】

かかるアゾ化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)などを使用することができる。

## 【0036】

また、かかる有機過酸化物としては、例えば、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2, 2, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロドデカン、1, 1, 3, 3-テトラメチルヒドロペルオキシド、1, 1-ジメチルブチ50

ルペルオキシド、ビス(1-t-ブチルペルオキシ-1-メチルエチル)ベンゼン、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジシクロヘキシリペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、t-ブチル2-エチルペルヘキサノエート、(1,1-ジメチルプロピル)2-エチルペルヘキサノエート、(1,1-ジメチルブチル)2-エチルペルヘキサノエート、t-ブチル3,5,5-トリメチルペルヘキサノエート、ペルオキシ炭酸イソプロピル=1,1-ジメチルブチル、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシリカーボネート、過マレイン酸t-ブチル、過ラウリン酸t-ブチル、および過安息香酸t-ブチル等を使用することができる。これらのラジカル重合開始剤は単独でも、複数混合して用いてよい。10

#### 【0037】

液状組成物(B)中におけるラジカル重合開始剤(B2)の配合量は、0.001~8重量%であり、好ましくは0.002~7重量%である。ラジカル重合開始剤(B2)の配合量が液状組成物(B)中に0.001重量%より少ない場合は、メタクリル酸エステル化合物(A2)の重合が不完全で完了するため高い韌性が得られず、またその配合量が8重量%より多い場合はメタクリル酸エステル化合物(A2)の重合物の分子量が低下することで耐熱性が低下する。20

#### 【0038】

本発明で用いられる液状組成物(B)には、さらに加熱によりラジカルを発生する重合開始剤(B2)の重合禁止剤や促進剤を配合することができる。

#### 【0039】

かかる重合禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-t-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、2-エチルアントラキノン、ジラウリルチオジプロピオネート、およびクペロンなどを使用することができる。30

#### 【0040】

また、促進剤としては、遷移金属の塩、例えば、ナフテン酸コバルトなどを使用することができます。

#### 【0041】

本発明において、液状組成物(B)の40における粘度は500mPa·s以下であり、好ましい粘度は400mPa·s以下である。40における粘度が500mPa·sより高い場合は、容器からの取り出し、計量、液状組成物(A)との混合、あるいは脱気処理などの作業性が悪くなる。40における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどRTM成形における纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂の注入含浸が容易になり好ましい。40

#### 【0042】

液状組成物(B)の40における粘度を500mPa·s以下にするためには、脂肪族ポリアミン化合物(B1)中に結晶性の低い脂肪族ポリアミン化合物を80重量%以上配合することが必要である。結晶性の低いポリアミン化合物が脂肪族ポリアミン化合物(B1)中に80重量%以下の場合、保存中に結晶物が析出して増粘あるいは固化する可能性がある。

#### 【0043】

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を構成する液状組成物(A)および液状組成物(B)には、その他の成分として、可塑剤、染料、有機顔料や無機充填剤、高分子化合物、カップリング剤および界面活性剤など適宜配合することもできる。50

## 【0044】

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物は、液状組成物（A）と液状組成物（B）を好適な所定の割合で混合することにより、加熱硬化可能となる。

液状組成物（A）と液状組成物（B）の混合比は、使用する脂環式エポキシ樹脂（A1）およびそれ以外のエポキシ樹脂と脂肪族ポリアミン化合物（B1）の種類によって決定される。具体的には液状組成物（A）中の全エポキシ樹脂に含まれるエポキシ基の数と液状組成物（B）中の全ポリアミン化合物に含まれる活性水素（活性水素とは、有機化合物において窒素、酸素、硫黄などと結合していて、反応性が高い水素原子である）の数の比率を0.7～1.3になるように、好ましくは0.8～1.2になるように混合する。エポキシ基と活性水素の比率が前記範囲を外れた場合、得られた樹脂硬化物の耐熱性や弾性率が低下する。10

## 【0045】

纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の樹脂硬化物は、液状組成物（B）を構成する脂肪族ポリアミン化合物（B1）の活性に応じて、好適には50～200の範囲の任意温度で好適には0.5～10時間の範囲の任意時間で加熱硬化することにより得られる。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。航空機用の構造部材を想定した場合は、最終硬化条件は、例えば、180の温度で1～10時間硬化の範囲で硬化することにより所望する樹脂硬化物を得ることができる。本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物は、硬化の際、脂環式エポキシ樹脂（A1）と脂肪族ポリアミン化合物（B1）による重付加反応と、メタクリル酸エステル化合物（A2）とラジカル重合開始剤（B2）によるラジカル反応が平行して進行し、重付加反応物は連続相を、ラジカル反応物は分散相を形成して海島構造となる。20

## 【0046】

樹脂硬化物が海島構造を形成すると、連続相の脆性材料であるエポキシ樹脂硬化物に衝撃によるクラックが発生しても、分散相であるアクリル樹脂がクラックの伝播を防止して韌性が向上する。

## 【0047】

本発明においては、本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の混合物を、180の温度で2時間加熱硬化した樹脂硬化物の韌性の指標である破壊韌性（GIC）は、好ましくは150J/m<sup>2</sup>以上であり、より好ましくは200J/m<sup>2</sup>以上である。GICが150J/m<sup>2</sup>より小さい場合、得られた纖維強化複合材料に衝撃が付与されたときにクラックの伝播を防止することができずに拡大し、CAIが低下する傾向を示す。破壊韌性（GIC）の上限値については特に制限はなく、数値が高いほど得られた纖維強化複合材料のCAIが向上する。30

## 【0048】

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物は、RTM（Resin Transfer Molding）法を利用した纖維強化複合材料の製造に好適に用いられる。RTM法とは、強化纖維からなる纖維基材あるいはプリフォームを成形型内に設置し、その成形型内に液状のマトリックス樹脂である纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を注入して強化纖維に含浸させ、その後に加熱して纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を硬化させて、成形品である纖維強化複合材料を得る方法である。40

## 【0049】

本発明で用いられる強化纖維としては、炭素纖維、ガラス纖維およびアラミド纖維等が挙げられ、特に軽量かつ高性能な纖維強化複合材料が得られる点で、炭素纖維が好ましく用いられる。

## 【0050】

本発明における炭素纖維としては、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纖維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素纖維が好ましく用いられる。炭素纖維の形態としては、有撚糸、解撚糸および無撚糸等を使用することができるが、纖維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良いため、解撚糸または無撚糸が好50

ましく用いられる。

#### 【0051】

炭素繊維の弾性率は、成形された構造部材の特性と重量との観点から、200 GPa～400 GPa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、構造部材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、250 GPa～370 GPaの範囲内であり、さらに好ましくは290 GPa～350 GPaの範囲内である。

#### 【0052】

本発明において強化繊維からなる繊維基材は、強化繊維単独または複数種、更には必要に応じ他の化学繊維などと組み合わせたものから成り、その形態としては、繊維方向がほぼ同方向に引き揃えられたものや、織物、ニット、ブレイドおよびマット等を使用することができますが、特に、高力学物性および強化繊維の体積含有率が高い繊維強化複合材料が得られるという点で、強化繊維が実質的に一方向に配向されており、ガラス繊維または化学繊維で固定されたいわゆる一方向織物が好ましく用いられる。10

#### 【0053】

一方向織物としては、例えば、炭素繊維からなるストランドを経糸として一方向に互いに平行に配置し、それと直交するガラス繊維または化学繊維からなる緯糸とが、互いに交差して平織組織をなしたものや、炭素繊維のストランドからなる経糸とこれに平行に配列されたガラス繊維または化学繊維からなる繊維束の補助経糸と、これらと直交するように配列されたガラス繊維または化学繊維からなる緯糸からなり、該補助経糸と該緯糸が互いに交差することにより、炭素繊維ストランドが一体に保持されて織物が形成されているノンクリンプ構造の織物等が挙げられる。20

本発明において、繊維強化複合材料は、強化繊維の体積含有率が50～65%であることが好ましく、体積含有率はより好ましくは53～60%である。体積含有率が上記範囲より少ないと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上記範囲より多いと繊維強化複合材料内部に未含浸部分やボ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。

#### 【0054】

本発明における繊維強化複合材料の好ましい成形方法としては、型内に配置した強化繊維基材からなるプリフォームに、繊維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を好適には25～90の範囲での任意温度において注入する。そのため、繊維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の初期粘度は40において500 mPa・s以下であることが好ましく、より好ましい初期粘度は300 mPa・s以下である。初期粘度が上記の範囲より高いとエポキシ樹脂組成物の含浸性が不十分になることがある。40における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどRTM成形における繊維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の注入含浸が容易になる。30

#### 【0055】

本発明において、RTM成形に用いられる型は、剛体からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛体のオープンモールドと可撓性のフィルム（バッグ）を用いることも可能である。後者の場合、強化繊維からなる繊維基材は、剛体オープンモールドと可撓性フィルムの間に設置することができる。40

#### 【0056】

剛体型の材料としては、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ーン樹脂等が用いられる。

#### 【0057】

剛体のクローズドモールドを用いる場合は、加圧して型締めし、繊維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を加圧して注入することが通常行われる。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプに接続して吸引することも可能である。吸引を行い、かつ、50

特別な加圧手段を用いることなく、大気圧のみで纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を注入することも可能である。

#### 【0058】

剛体のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合は、通常、吸引と大気圧による注入を用いる。大気圧による注入で、良好な含浸を実現するためには、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。さらに、強化纖維からなる纖維基材あるいはプリフォームの設置に先立って、剛体型の表面にゲルコートを塗布することも好ましく行われる。

#### 【0059】

強化纖維からなる纖維基材あるいはプリフォームの設置が完了した後、型締めあるいはバギングが行われ、続いて纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の注入が行われた後に、加熱硬化が行われる。加熱硬化時の型の温度は、通常、纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物の注入時における型の温度より高い温度が選ばれる。加熱硬化時の型の温度は、80～180であることが好ましい。加熱硬化の時間は、1～20時間が好ましい。加熱硬化が完了した後、脱型して纖維強化複合材料を取り出す。その後、得られた纖維強化複合材料を、硬化温度より高い温度で加熱する後硬化を行ってもよい。後硬化の温度は150～200が好ましく、時間は1～4時間が好ましい。

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用い、前述したRTM成形にて得られた纖維強化複合材料は、高い衝撃後圧縮強度(CAI)を示す。CAIとは交差積層された該プリフォームと纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物から得られる厚さ4～5mmの該纖維強化複合材料について、JIS K 7089(1996)に従って試験片1mmあたり20Jの衝撃エネルギーを付与した後の残存圧縮強度であり、CAIは好ましくは190MPa以上であり、より好ましくは200MPa以上である。CAIが190MPaより低い場合は強度不足である場合があり、特に航空機等の構造部材には用いることが出来なくなる。CAIの上限値については特に制限はなく、数値が高いほど纖維強化複合材料を構造部材として適用した場合の安全性が高まる。

#### 【0060】

本発明の纖維強化複合材料は、強化纖維の体積含有率が高いため軽く、耐衝撃性、特に衝撲後圧縮強度(CAI)に優れており、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席および内装材などの航空機部材、モーターケースおよび主翼などの宇宙機部材、構体およびアンテナなどの人工衛星部材、外板、シャシー、空力部材および座席などの自動車部材、構体および座席などの鉄道車両部材、船体および座席などの船舶部材など多くの構造材料に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

##### 【0061】

以下、実施例によって、本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物と纖維強化複合材料について、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「重量部」を意味する。

##### 【0062】

###### <樹脂粘度の測定方法>

実施例で得られた纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を構成する液状組成物(A)、液状組成物(B)、および液状組成物(A)と液状組成物(B)の混合物のそれぞれの粘度は、JIS Z 8803(1991)における「円すい-板形回転粘度計による粘度測定方法」に従い、標準コーンローター(1°34'×R24)を装備したE型粘度計((株)トキメック製、TVE-30H)を使用して、回転速度50回転/分にて所定温度の粘度を測定した。

##### 【0063】

###### <樹脂硬化物の破壊靭性(GIc)の測定方法>

実施例で得られた纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物(液状組成物(A)と液状組成物(B)の混合物)を所定の型枠内に注入し、熱風オーブン中で室温から130の温度まで1分間に1.5ずつ昇温した後、130の温度で2時間保持し、次いで1

10

20

30

40

50

80 の温度まで1分間に1.5ずつ昇温した後、180 の温度で2時間保持して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GIC試験を行った。

#### 【0064】

##### <炭素繊維基材の製造>

実施例で用いた炭素繊維基材は、次のようにして作製した。炭素繊維T800S-24K-10C(東レ(株)製)を経糸に用い、ガラス繊維ECE225 1/0 1Z(日東紡(株)製)を緯糸に用いて、実質的に炭素繊維が一方向に配列された平織組織の織物を作製した。タテ糸密度は7.2本/25mmとし、ヨコ糸密度は7.5本/25mmとした。織物の炭素繊維目付は190g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0065】

##### <繊維強化複合材料のデント深さおよびCAI試験体の作製方法>

下記の実施例で使用した繊維強化複合材料は、RTM成形法で作製したものである。炭素繊維の長手方向を0°とした強化繊維基材を[+45°/0°/-45°/90°]を基本として3回繰り返したものを対称に積層し、プリフォームを作製する。得られたプリフォームに、80の温度で繊維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物(液状組成物(A)と液状組成物(B)の混合物)を注入含浸した後、1分間に1.5ずつ130の温度まで昇温して130の温度で2時間予備硬化する。予備硬化品をRTM型から取り出した後、熱風オーブン中、180の温度で2時間硬化して試験体とした。

#### 【0066】

##### <繊維強化複合材料の残存圧縮強度(CAI)測定>

上記方法で得られた試験体から、試験片の長手方向を炭素繊維配向角0°として縦150mm、横100mmの矩形試験片を切り出し、その矩形試験片の中心に、JIS K7089(1996)に従って試験片の厚さ1mmあたり20Jの落錘衝撃を与えた後、JIS K 7089(1996)に従い残存圧縮強度(CAI)を測定した。

#### 【0067】

##### <実施例1>

下記の処方により、液状組成物(A)および液状組成物(B)を得た。

#### 【0068】

##### 「液状組成物(A)」

- ・“セロキサイド”(登録商標)2021P(ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂)：40部
  - ・EHP E3150CE(ダイセル化学工業(株)製、脂環式エポキシ樹脂)：40部
  - ・メタクリル酸メチル：20部
- 「液状組成物(B)」
- ・“アンカミン”(登録商標)2049(エアープロダクツジャパン(株)製、脂環式アミン化合物)：33部
  - ・アゾビスイソブチロニトリル：0.02部

前記方法にて粘度測定を行った結果、得られた液状組成物(A)の40の温度での粘度は24.0mPa·s、液状組成物(B)の40の温度での粘度は33.3mPa·s、であり、液状組成物(A)100部に対して液状組成物(B)を33.02部混合した混合物の40の温度での粘度は31.2mPa·sであった。

#### 【0069】

また、混合物を用い前記方法にて樹脂硬化物を作製し、破壊靭性測定を行った結果、破壊靭性(GIC)は184J/m<sup>2</sup>であった。

更に、この繊維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用い、前記方法にて強化繊維の体積含有率が58.1%、厚さ4.43mmの繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料に、前記方法に従い試験片の厚さ1mmあたり20Jの衝撃エネルギーを付与し、衝撃後圧縮強度(CAI)を測定した結果、207MPaと高い値であった。

10

20

30

40

50

## 【0070】

## &lt;実施例2&gt;

下記の処方により、液状組成物（A）および液状組成物（B）を得た。

## 【0071】

## 「液状組成物（A）」

- ・“セロキサイド”（登録商標）2021P（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：40部
- ・EHP E 3150CE（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：40部
- ・メタクリル酸メチル：15部
- ・メタクリル酸グリシジル：5部

## 「液状組成物（B）」

- ・“アンカミン”（登録商標）2049（エアープロダクツジャパン（株）製、脂環式アミン化合物）：33部
- ・BF<sub>3</sub>・ビペリジン（ステラケミファ（株）製、三フッ化ホウ素ビペリジン）：3部
- ・アゾビスイソブチロニトリル：0.02部

前記方法にて粘度測定を行った結果、得られた液状組成物（A）の40の温度での粘度は33.3mPa·s、液状組成物（B）の40の温度での粘度は98.1mPa·s、であり、液状組成物（A）100部に対して液状組成物（B）を36.02部混合した混合物の40の温度での粘度は45.4mPa·sであった。また、混合物を用い前記方法にて樹脂硬化物を作製し、破壊靭性測定を行った結果、破壊靭性（GIC）は206J/m<sup>2</sup>であった。

## 【0072】

更に、この纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用い、前記方法にて強化纖維の体積含有率が58.6%、厚さ4.39mmの纖維強化複合材料を得た。得られた纖維強化複合材料に前記方法に従い試験片の厚さ1mmあたり20Jの衝撃エネルギーを付与し、衝撃後圧縮強度（CAI）を測定した結果、232MPaと高い値であった。

## 【0073】

## &lt;実施例3&gt;

下記の処方により、液状組成物（A）および液状組成物（B）を得た。

## 【0074】

## 「液状組成物（A）」

- ・“セロキサイド”（登録商標）2021P（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：30部
- ・EHP E 3150CE（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：30部
- ・“アラルダイト”（登録商標）MY-721（ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ製、グリシジルアミン型エポキシ樹脂）：10部
- ・“エピコート”（登録商標）828（ジャパンエポキシレジン（株）製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂）：10部
- ・メタクリル酸メチル：15部
- ・メタクリル酸グリシジル  
：5部

## 「液状組成物（B）」

- ・“アンカミン”（登録商標）2049（エアープロダクツジャパン（株）製、脂環式アミン化合物）：33.5部
- ・“パーオクタ”（登録商標）O（日本油脂（株）製、有機過酸化物）：0.02部

前記方法にて粘度測定を行った結果、得られた液状組成物（A）の40の温度での粘度は40.9mPa·sであり、液状組成物（B）の40の温度での粘度は32.1mPa·s、であり、液状組成物（A）100部に対して液状組成物（B）を33.52部混合した混合物の40の温度での粘度は38.8mPa·sであった。また、混合物を用い前記方法にて樹脂硬化物を作製し、破壊靭性測定を行った結果、破壊靭性（GIC）

10

20

30

40

50

は 1 9 2 J / m<sup>2</sup> であった。

【 0 0 7 5 】

更に、この纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用い、前記方法にて強化纖維の体積含有率が 5 8 . 0 %、厚さ 4 . 4 4 m m の纖維強化複合材料を得た。得られた纖維強化複合材料に前記方法に従い試験片の厚さ 1 m m あたり 2 0 J の衝撃エネルギーを付与し、衝撃後圧縮強度 ( C A I ) を測定した結果、2 1 4 M P a と高い値であった。

【 0 0 7 6 】

< 比較例 1 >

下記の処方により、液状組成物 ( A ) および液状組成物 ( B ) を得た。

【 0 0 7 7 】

10

「液状組成物 ( A ) 」

- ・ “セロキサイド”（登録商標）2 0 2 1 P（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：5 0 部
- ・ E H P E 3 1 5 0 C E（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：5 0 部
- 「液状組成物 ( B ) 」
- ・ “アンカミン”（登録商標）2 0 4 9（エアープロダクツジャパン（株）製、脂環式アミン化合物）：4 1 . 5 部
- ・ B F<sub>3</sub> · ピペリジン（ステラケミファ（株）製、三フッ化ホウ素ピペリジン）：3 部

前記方法にて粘度測定を行った結果、得られた液状組成物 ( A ) の 4 0 の温度での粘度は 5 1 3 m P a · s 、液状組成物 ( B ) の 4 0 の温度での粘度は 5 1 . 2 m P a · s 、であり、液状組成物 ( A ) 1 0 0 部に対して液状組成物 ( B ) を 4 4 . 5 部混合した混合物の 4 0 の温度での粘度は 2 5 4 m P a · s であった。また、混合物を用い前記方法にて樹脂硬化物を作製し、破壊靭性測定を行った結果、破壊靭性 ( G I c ) は 6 1 J / m<sup>2</sup> であった。

20

【 0 0 7 8 】

更に、この纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用い、前記方法にて強化纖維の体積含有率が 5 7 . 7 %、厚さ 4 . 4 6 m m の纖維強化複合材料を得た。得られた纖維強化複合材料に前記方法に従い試験片の厚さ 1 m m あたり 2 0 J の衝撃エネルギーを付与し、衝撃後圧縮強度 ( C A I ) を測定した結果、1 1 0 M P a と低い値であった。

【 0 0 7 9 】

30

< 比較例 2 >

下記の処方により、液状組成物 ( A ) および液状組成物 ( B ) を得た。

【 0 0 8 0 】

「液状組成物 ( A ) 」

- ・ “セロキサイド”（登録商標）2 0 2 1 P（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：3 7 . 5 部
- ・ E H P E 3 1 5 0 C E（ダイセル化学工業（株）製、脂環式エポキシ樹脂）：3 7 . 5 部

・ “アラルダイト”（登録商標）M Y - 7 2 1（ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ製、グリシジルアミン型エポキシ樹脂）：1 2 . 5 部

40

・ “エピコート” 8 2 8（ジャパンエポキシレジン（株）製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂）：1 2 . 5 部

「液状組成物 ( B ) 」

・ “アンカミン”（登録商標）2 0 4 9（エアープロダクツジャパン（株）製、脂環式アミン化合物）：4 1 . 5 部

前記方法にて粘度測定を行った結果、得られた液状組成物 ( A ) の 4 0 での粘度は 8 5 3 m P a · s 、液状組成物 ( B ) の 4 0 での粘度は 3 0 . 0 m P a · s 、であり、液状組成物 ( A ) 1 0 0 部に対して液状組成物 ( B ) を 4 1 . 5 部混合した混合物の 4 0 での粘度は 2 7 1 m P a · s であった。また、混合物を用い前記方法にて樹脂硬化物を作製し、破壊靭性測定を行った結果、破壊靭性 ( G I c ) は 5 8 J / m<sup>2</sup> であった。

50

**【 0 0 8 1 】**

更に、この纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用い、前記方法にて強化纖維の体積含有率が 57.8%、厚さ 4.45mm の纖維強化複合材料を得た。得られた纖維強化複合材料に前記方法に従い試験片の厚さ 1mmあたり 20J の衝撃エネルギーを付与し、衝撃後圧縮強度 (C A I) を測定した結果、109 MPa と低い値であった。

**【 産業上の利用可能性】****【 0 0 8 2 】**

本発明の纖維強化複合材料用二液型硬化性樹脂組成物を用いた纖維強化複合材料は、航空機、宇宙機、鉄道車両、自動車および船舶などの構造材料に好適に用いることができるが、その他テニスラケット、ゴルフシャフトおよび釣り竿などのレジャー産業や建築等の分野にも適用することができ有用である。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平05-209040(JP,A)  
特開平07-025986(JP,A)  
特開2003-138032(JP,A)  
特開2000-212254(JP,A)  
国際公開第01/092368(WO,A1)  
特開平11-302507(JP,A)  
特開2004-269600(JP,A)  
国際公開第2005/083002(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72  
C08J 5/04