

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月3日(03.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/145341 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047536
- (22) 国際出願日: 2022年12月23日(23.12.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-011654 2022年1月28日(28.01.2022) JP
特願 2022-039840 2022年3月15日(15.03.2022) JP
特願 2022-140557 2022年9月5日(05.09.2022) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小澤 優 (OZAWA Suguru); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 小田 顕通 (ODA Akimichi); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 大▲崎▼康平 (OSAKI Kohei); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎 (TAMEYAMA Taro); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURING AGENT COMPOSITION FOR THERMOSETTING RESIN, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂用硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料

(57) Abstract: Provided is a curing agent composition for a thermosetting resin obtained by comprising a curing agent A, a curing agent B, and a curing agent C, the curing agent composition being characterized in that: the curing agent A is an aromatic polyamine having substituents, respectively, at two ortho positions to an amino group, the substituents being selected from an alkyl group, an aromatic group, and a halogen group; the curing agent B is an aromatic polyamine that is liquid at 25°C; and the curing agent C is a monoamine having an aromatic substituent. This curing agent composition for a thermosetting resin makes it possible to manufacture an epoxy resin composition that has low viscosity and can be used for a long time.

(57) 要約: 硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Aは、アミノ基に対する2つのオルト位にそれぞれ置換基を有する芳香族ポリアミンであり、該置換基はアルキル基、芳香族基およびハロゲン基から選択され、硬化剤Bは、25°Cで液体である芳香族ポリアミンであり、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物により、低粘度でありかつ可使用時間が長いエポキシ樹脂組成物を製造することができる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を提供する。



WO 2023/145341 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性樹脂用硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] 繊維強化複合材料（以下、「FRP」ということがある。）は、軽量かつ高強度、高剛性である。このため、FRPは、釣り竿やゴルフシャフト等のスポーツ・レジャー用途、自動車や航空機等の産業用途といった幅広い用途に用いられている。

[0003] 熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とするFRPの成形方法として、予め型内に配置した繊維強化基材に、液状の樹脂組成物を含浸させ、これを硬化してFRPを得るレジン・トランスファー・モールドイング（以下、「RTM」ということがある。）法が知られている。また、樹脂組成物を繊維強化基材に含浸させたシート状のプリプレグ（中間基材）を作成し、これを所望の形状に成形する成形方法が知られている。

[0004] 近年では、FRPを製造するための工程が少なく、オートクレーブのような高価な設備を必要とせず、低コストであり、生産性に優れることから、RTM法が注目されている。このRTM法に用いられる液状の樹脂組成物として、エポキシ樹脂主剤と硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物が用いられる。

[0005] 高い力学物性を有する樹脂硬化物およびFRPを得るために、硬化剤として芳香族ポリアミンを用いることが知られている。

[0006] RTM法に用いられるエポキシ樹脂組成物は、繊維強化基材への含浸時に、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤が濾別されることを防ぐため、エポキシ樹脂主剤に硬化剤が溶解した状態で保管されることが多い。このように

エポキシ樹脂主剤に硬化剤が溶解したエポキシ樹脂組成物を、1液型エポキシ樹脂組成物という。

[0007] この1液型エポキシ樹脂組成物では、エポキシ樹脂主剤の中に硬化剤が溶解した状態で存在するため、エポキシ樹脂主剤と硬化剤との反応が比較的起こり易く、エポキシ樹脂組成物の貯蔵寿命（シェルフライフ）が短くなる問題がある。このため、1液型エポキシ樹脂組成物は、冷凍保管する必要があった。

[0008] この課題を解決するために、エポキシ樹脂主剤と硬化剤とを、使用する直前に混合する、2液型エポキシ樹脂組成物が提案されている。この2液型エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂主剤を主成分として含む主剤液と、硬化剤を主成分として含む硬化剤液とから構成され、使用直前にこれらの2液を混合して得られるエポキシ樹脂組成物である。

[0009] 2液型エポキシ樹脂組成物においては、エポキシ樹脂主剤液と硬化剤液との混合が容易であることが重要である。硬化剤として、1液型エポキシ樹脂組成物に使用されるものを用いることもできるが、特許文献1に記載されるように、1液型エポキシ樹脂組成物に使用される芳香族ポリアミン硬化剤は通常固体であり、エポキシ樹脂主剤液との混合不良が起きやすい。このため、2液型エポキシ樹脂組成物において、硬化剤も液状であることが望ましい。

[0010] 液状の芳香族ポリアミンを硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物として、特許文献2および3に記載のものが知られている。しかし、これらのエポキシ樹脂組成物から得られる樹脂硬化物は、弾性率や破壊靱性等の力学特性を十分に備えていない。

[0011] RTM法において、FRPを高い効率で生産するために速硬化性が必要である。特許文献4には、フェノール性水酸基を有する芳香族環を2個以上有する化合物を用いた、速硬化性の2液型エポキシ樹脂組成物が提案されている。

[0012] しかし、フェノール性水酸基を有する化合物をエポキシ樹脂組成物に添加

した場合、その反応性の高さにより樹脂組成物の粘度上昇が速く、RTM法での成形における可使用時間（ポットライフ）が極端に短くなる。そして、強化繊維基材の内部に十分な量の樹脂組成物を含浸させることが困難となる。

[0013] このため、このエポキシ樹脂組成物を用いて作製されたFRPは、ボイド等の多くの欠陥を含むものとなる。そして、このFRPを用いた構造体は、圧縮性能および損傷許容性が低いものとなる。

特許文献1：特開2014-148572号公報

特許文献2：特開2015-193713号公報

特許文献3：国際公開第2009/119467号

特許文献4：特許第6617559号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 2液型エポキシ樹脂組成物であって、十分に低い粘度であり、かつ可使用時間（ポットライフ）が長く、自動車や航空機等の産業用途で要求される耐熱性や力学特性を有する樹脂硬化物を得ることができる2液型エポキシ樹脂組成物や、該組成物の製造に用いる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、これまで存在しなかった。

[0015] 本発明は、低粘度でありかつ可使用時間が長いエポキシ樹脂組成物を製造することができる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を提供することを課題とする。

[0016] さらに、加熱することで、200℃以下の温度で均一な液体となり、その後室温で1週間以上均一な液体状態を保持することができる、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を提供することを課題とする。

[0017] 本発明はさらに、高い力学特性を備えたエポキシ樹脂組成物の硬化物および繊維強化複合材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Aは、アミノ基に対する2つのオルト位にそれぞれ置換基を有する芳香族ポリアミンであり、該置換基はアルキル基

、芳香族基およびハロゲン基から選択され、硬化剤Bは、25℃で液体である芳香族ポリアミンであり、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物である。

[0019] 本発明は、また、上記の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物、ならびにエポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂Eを含有するエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂Dは、グリシジル基を4つ以上含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂Eは、グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂である、エポキシ樹脂組成物である。

[0020] 本発明はまた、上記のいずれかのエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物である。

[0021] 本発明はまた、上記のエポキシ樹脂硬化物および繊維強化基材を含む繊維強化複合材料である。

[0022] 本発明はまた、硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物である。

[0023] 本発明は、好ましい態様として、硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンが、2つ以上の置換基を有する態様をとる。

[0024] 本発明は、好ましい態様として、硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンが、ベンジルアミン誘導体である態様をとる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、低粘度でありかつ可使用時間が長いエポキシ樹脂組成物を製造することができる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を提供することができる。

[0026] さらに、加熱することで、200℃以下の温度で均一な液体となり、その後室温で1週間以上均一な液体状態を保持することができる、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を提供することができる。

[0027] 本発明はさらに、高い力学特性を備えたエポキシ樹脂組成物の硬化物および繊維強化複合材料を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、繊維強化複合材料を「FRP」、炭素繊維強化複合材料を「CFRP」と略記する場合がある。

[0029] [熱硬化性樹脂用硬化剤組成物]

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、後述する硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物である。この熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、80～200℃の温度に加熱することで均一な液体となる。

[0030] 本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、80～200℃の温度で均一な液体となり、液温を200℃に昇温後に25℃に降温させて25℃で1週間静置した後において均一な液体であり、好ましくはさらに2週間静置（合計3週間静置）した後においても均一な液体であり、特に好ましくは合計1か月間静置した後においても均一な液体である。

[0031] 液温を200℃に昇温後に25℃に降温させて25℃で静置した後、均一な液体状態である期間が1週間未満であると、実質的に液状の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物として扱うことが困難となり、主剤液との混合不良が起きやすいため好ましくない。

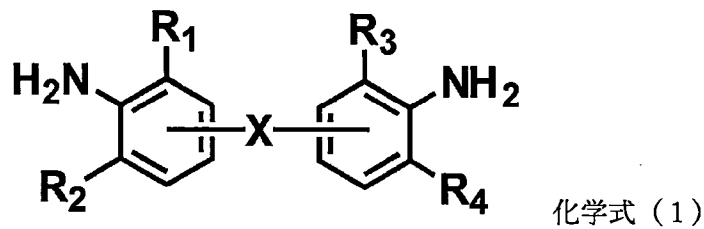
[0032] [硬化剤A]

硬化剤Aは、アミノ基に対する2つのオルト位にそれぞれ置換基を有する芳香族ポリアミンであり、該置換基はアルキル基、芳香族基およびハロゲン基から選択される。また、硬化剤Aは25℃で固体である。この硬化剤Aを含有することで、エポキシ樹脂との組成物として硬化させたときに、優れた耐熱性や弾性率、破壊靱性などの力学特性を備えるエポキシ樹脂硬化物を得ることができる。

[0033] 硬化剤Aとして用いる、アミノ基に対する2つのオルト位にそれぞれ置換基を有する芳香族ポリアミンとして、下記化学式(1)で表される化合物を用いることができる。

[0034]

[化1]



[0035] ただし、上記の化学式 (1) 中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に、脂肪族置換基、芳香族置換基、アルコキシ基およびハロゲン原子のいずれかであり、かつ少なくとも1つの置換基は炭素数1～6の脂肪族置換基、芳香族置換基およびハロゲン原子のいずれかである。Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ および $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ のいずれかである。

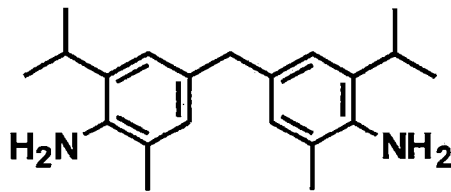
[0036] 化学式 (1) において、炭素数は1～6の脂肪族置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基が例示される。芳香族置換基として、フェニル基、ナフチル基が例示される。

[0037] 硬化剤Aの芳香族ポリアミンは、好ましくは芳香族ジアミンであり、なかで、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体が特に好ましい。

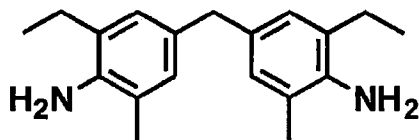
[0038] この芳香族ポリアミンとして、具体的には下記化学式 (2)～(5) で示される化合物が例示される。これらは単独で用いてもよく、併用しても用いてもよい。

[0039]

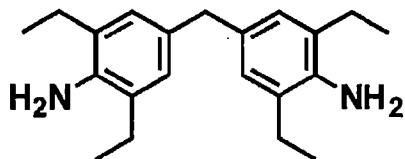
[化2]



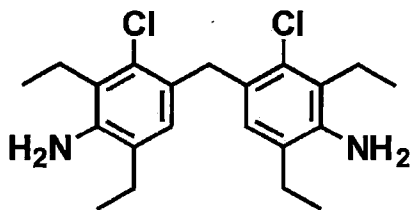
化学式 (2)



化学式 (3)



化学式 (4)



化学式 (5)

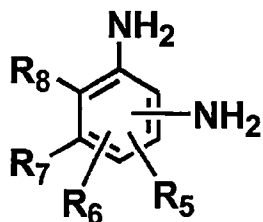
[0040] [硬化剤B]

硬化剤Bは、25℃で液体である芳香族ポリアミンである。この芳香族ポリアミンを含有することで、室温で液体の状態を保持することができる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を得ることができる。

[0041] 硬化剤Bの芳香族ポリアミンとして、好ましくはフェニレンジアミン誘導体または4,4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体を用いる。この芳香族ポリアミンとして、下記化学式(6)または(7)で表される化合物を例示することができる。

[0042]

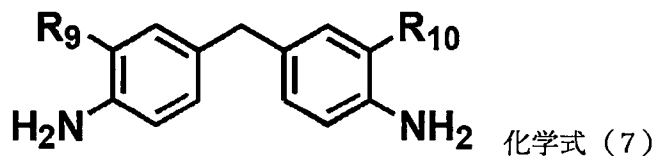
[化3]



化学式 (6)

[0043] ただし、化学式 (6) 中、 $R_5 \sim R_8$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族置換基、アルコキシ基およびチオアルコキシ基のいずれかであり、かつ少なくとも1つの置換基は炭素数1～6の脂肪族置換基およびチオアルコキシ基のいずれかである。

[0044] [化4]



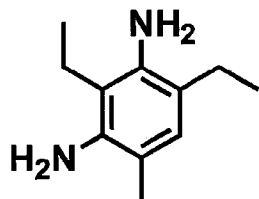
化学式 (7)

[0045] ただし、化学式 (7) 中、 $R_9 \sim R_{10}$ はそれぞれ独立に、脂肪族置換基、メトキシ基、アルコキシ基およびチオアルコキシ基のいずれかである。

[0046] 硬化剤Bとして用いる芳香族ポリアミンとして具体的には下記化学式 (8) ～ (12) で表される化合物を例示することができる。これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。

[0047]

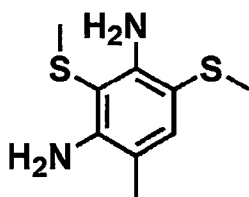
[化5]



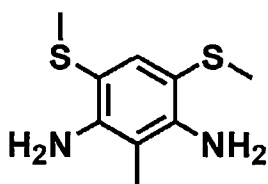
化学式 (8)



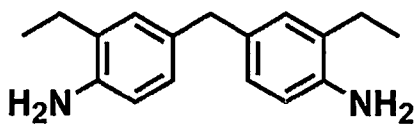
化学式 (9)



化学式 (10)



化学式 (11)



化学式 (12)

[0048] [硬化剤C]

硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンである。このモノアミンにおいて、芳香族置換基は、窒素原子に直に結合していてもよく、アルキル基を介して窒素原子に結合していてもよい。

[0049] 本発明の好ましい第一の態様において、硬化剤Cの芳香族置換基を有する

モノアミンは、その芳香族置換基の芳香環上に2つ以上の置換基を有する。この態様においては、芳香族置換基はモノアミンの窒素原子に直に結合している。

[0050] 本発明の好ましい第二の態様において、硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンは、ベンジルアミン誘導体である。この「誘導体」は、ベンジル基のベンゼン環上に一つ以上の置換基を有する化合物を意味する。

[0051] [2つ以上の置換基を有する芳香族置換基を有するモノアミン]

本発明の好ましい第一の態様において、硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンは、一分子中に芳香環に直接結合するアミノ基を1つ有する、芳香族化合物である。

[0052] このアミノ基は、1級アミン、2級アミンおよび3級アミンのいずれでもよく、硬化物の耐熱性の観点から、好ましくは1級アミンである。

[0053] 芳香族置換基の芳香環は、例えばベンゼン環、ナフタレン環であり、好ましくはベンゼン環である。芳香族置換基の芳香環上の置換基として、脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホニル基、チオアルコキシ基、ハロゲン原子を例示することができる。この置換基は、良好な反応性を得るの観点から、好ましくは脂肪族基および／またはアルコキシ基である。

[0054] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンにおいて、芳香環上の置換基の二つが脂肪族基および／またはアルコキシ基であることが特に好ましい。

[0055] 置換基が脂肪族基である場合、脂肪族基は、好ましくは炭素数1～4の脂肪族基、すなわちメチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0056] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンとして、具体的には2, 5-ジメチルアニリン、3, 4-ジメチルアニリン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 3-ジメチルアニリン、3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン、4-メトキシ-2-メチルアニリン、5-メトキシ-2-メチルアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2, 3-ジメトキシアニリン、2, 5-

ジメトキシアニリン、3,5-ジメトキシアニリン、3,4-ジメトキシアニリン、3,4-ジエトキシアニリン、2,5-ジエトキシアニリン、3,4,6-トリメトキシアニリンを例示することができ、好ましくは2,5-ジメチルアニリン、3,4-ジメチルアニリン、2,4-ジメチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、さらに好ましくは2,5-ジメチルアニリンである。

[0057] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンの融点は、好ましくは200℃以下、さらに好ましくは150℃以下、特に好ましくは120℃以下である。融点が200℃を超えると、硬化剤Cを硬化剤Aおよび硬化剤Bと混合したときに液体状の組成物を得ることが困難となり、得られる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を室温で液体状に保持することが困難となり易く好ましくない。

[0058] この硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンを含有することで、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化反応が促進され、エポキシ樹脂組成物に、速硬化性を付与することができる。

[0059] [ベンジルアミン誘導体]

本発明の好ましい第二の態様において、芳香族置換基を有するモノアミンは、ベンジルアミン誘導体である。

[0060] 硬化剤Cがベンジルアミン誘導体である場合、ベンジルアミン誘導体は、ベンジルアミン(cas番号:100-46-9)、および置換基を有するベンジルアミンであり、ベンジル位にアミノ基を有するモノアミンである。ベンジルアミン誘導体のアミノ基は、1級アミン、2級アミンおよび3級アミンのいずれでもよく、硬化物の耐熱性の観点から、好ましくは1級アミンである。

[0061] 硬化剤Cのベンジルアミン誘導体は、置換基を有していてもよい。この置換基として、脂肪族基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボニル基、スルホニル基、チオアルコキシ基、ハロゲン原子を例示することができる。この置換基は、良好な反応性を得るの観点から、好ましくは脂肪族基、アルコキ

シ基である。

[0062] 置換基が脂肪族基である場合、脂肪族基は、好ましくは炭素数1～4の脂肪族基であり、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。置換基がアルコキシ基である場合、アルコキシ基はメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基である。置換基は、ベンジルアミンの芳香環へ結合していてもよく、またベンジル位へ結合していてもよい。また、硬化剤Cはピペロニルアミンの様な、環状の置換基を有していてもよい。

[0063] 硬化剤Cのベンジルアミン誘導体として、具体的にはベンジルアミン、2-メチルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、2,3-ジメチルベンジルアミン、2,4-ジメチルベンジルアミン、2,5-ジメチルベンジルアミン、2,6-ジメチルベンジルアミン、3,4-ジメチルベンジルアミン、3,5-ジメチルベンジルアミン、2-エチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-イソプロピルベンジルアミン、4-*tert*-ブチルベンジルアミン、2-メトキシベンジルアミン、3-メトキシベンジルアミン、4-メトキシベンジルアミン、2,3-ジメトキシベンジルアミン、2,4-ジメトキシベンジルアミン、2,5-ジメトキシベンジルアミン、2,6-ジメトキシベンジルアミン、3,4-ジメトキシベンジルアミン、3,5-ジメトキシベンジルアミン、3,4,5-トリメトキシベンジルアミン、4-フェノキシベンジルアミン、1-フェニルエチルアミン、クミルアミン、1-(*p*-トリル)エチルアミン、ピペロニルアミンを例示することができ、好ましくは2-メチルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-イソプロピルベンジルアミン、4-*tert*-ブチルベンジルアミン、クミルアミン、1-(*p*-トリル)エチルアミン、2-メトキシベンジルアミン、3-メトキシベンジルアミン、4-メトキシベンジルアミン、2,3-ジメトキシベンジルアミン、2,4-ジメトキシベンジ

ルアミン、2,5-ジメトキシベンジルアミン、2,6-ジメトキシベンジルアミン、3,4-ジメトキシベンジルアミン、3,5-ジメトキシベンジルアミン、さらに好ましくは4-メチルベンジルアミン、3-メトキシベンジルアミン、4-メトキシベンジルアミン、3,4-ジメトキシベンジルアミンである。特に好ましくは4-メトキシベンジルアミンである。

[0064] 硬化剤Cのベンジルアミン誘導体の融点は、好ましくは200℃以下、さらに好ましくは150℃以下、特に好ましくは120℃以下である。融点が200℃を超えると、硬化剤Cを硬化剤Aおよび硬化剤Bと混合したときに液体状の組成物を得ることが困難となり、得られる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を室温で液体状に保持することが困難となり易く好ましくない。

[0065] 硬化剤Cのベンジルアミン誘導体の常圧における沸点は、好ましくは180℃以上、さらに好ましくは200℃以上、さらに好ましくは230℃以上、特に好ましくは250℃以上である。融点が180℃を下回ると、エポキシ樹脂と混合し、加熱硬化して樹脂硬化物を得る工程で、硬化剤Cが揮発してしまい、作業性が悪化することがあり、好ましくない。

[0066] この硬化剤Cのベンジルアミン誘導体を含有することで、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化反応が促進され、エポキシ樹脂組成物に、速硬化性を付与することができる。

[0067] [硬化剤組成物の組成比]

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物において、硬化剤Aと硬化剤Bの質量比率は、好ましくは1:99~99:1、さらに好ましくは20:80~80:20、特に好ましくは40:60~70:30である。硬化剤Aの割合がこれより少ないと、得られる樹脂硬化物の耐熱性や弾性率、破壊靱性などの力学特性が不十分となりやすく好ましくない。他方、硬化剤Aの割合がこれより多いと、得られる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物が室温で液状を保持することが困難となり好ましくない。

[0068] 本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物において、硬化剤Aと硬化剤Bとの合計100質量部に対して硬化剤Cは、好ましくは1~43質量部、さらに

好ましくは3～30質量部、特に好ましくは5～20質量が含有される。硬化剤Cの含有量が1質量部未満であると、得られるエポキシ樹脂組成物に速硬化性を付与することが困難となり好ましくない。他方、43質量部を超えると、得られるエポキシ樹脂組成物の反応性が過剰に高くなり、RTM成形における可使時間が極端に短くなり好ましくない。この場合、強化繊維基材内部に十分な量の樹脂を浸透させることが困難となり、このようなエポキシ樹脂組成物を用いて作製される繊維強化複合材料は、ボイド等の多くの欠陥を内在することになり、繊維強化複合材料構造体の圧縮性能および損傷許容性が低下する。

[0069] [硬化剤組成物の含有量]

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物において、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の全質量を基準として、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cの合計が、好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%を占める。70質量%未満であると硬化物の耐熱性が不十分となる可能性があり好ましくない。

[0070] [その他の成分]

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、上記の条件を満足する範囲であれば、さらに他の硬化剤やその他の成分を含有してもよい。例えば、導電性粒子、難燃剤、無機系充填剤、内部離型剤を含有してもよい。

[0071] 導電性粒子として、ポリアセチレン粒子、ポリアニリン粒子、ポリピロール粒子、ポリチオフェン粒子、ポリイソチアナフテン粒子およびポリエチレンジオキシチオフェン粒子等の導電性ポリマー粒子；カーボン粒子；炭素繊維粒子；金属粒子；無機材料または有機材料から成るコア材を導電性物質で被覆した粒子を例示することができる。

[0072] 難燃剤として、リン系難燃剤を例示することができる。このリン系難燃剤は分子中にリン原子を含むものであればよく、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ポリリン酸塩といった有機リン化合物や赤リンを例示することができる。

[0073] 無機系充填剤材として、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、ケイ酸塩鉱物を例示することができる。特に、ケイ酸塩鉱物を用いることが好ましい。ケイ酸塩鉱物の市販品として、THIXOTROPIC AGENT DT 5039（ハンツマン・ジャパン株式会社製）を挙げることができる。

[0074] 内部離型剤として、例えば、金属石鹼、ポリエチレンワックスやカルバナワックスといった植物ワックス、脂肪酸エステル系離型剤、シリコンオイル、動物ワックス、フッ素系非イオン界面活性剤を例示することができる。

[0075] 内部離型剤の市販品として、MOLD WIZ（登録商標）、INT1846（AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC. 製）、Licowax S、Licowax P、Licowax OP、Licowax PE190、Licowax PED（クラリアントジャパン社製）、ステア ril ステアレート（SL-900A；理研ビタミン（株）製）を例示することができる。

[0076] [熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の製造方法]

本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、硬化剤Aと硬化剤Bと硬化剤Cと、必要に応じてその他の成分と、を混合することにより、製造することができる。混合の順序は問わない。

[0077] 混合のときの組成物の温度は、好ましくは50～200℃、さらに好ましくは50～150℃、特に好ましくは80～120℃である。温度が200℃を超えると、添加する成分が熱分解してしまう場合があり好ましくない。他方、50℃未満であると、固体である硬化剤Aおよび硬化剤Cが融解せず、硬化剤Bへ溶解しにくくなるため、液状の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物を得ることが困難となり好ましくない。

[0078] 硬化剤の混合に用いる装置として、ロールミル、プラネタリーミキサー、ニーダー、エクストルーダー、バンバリーミキサー、攪拌翼を備えた混合容

器、横型混合槽を例示することができる。混合は、大気中で行ってもよく、不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

[0079] 大気中で混合する場合は、温度および湿度が管理された雰囲気が行うことが好ましい。この場合、例えば30℃以下の一定温度に管理された温度で混合するか、相対湿度50%以下の低湿度雰囲気で混合することが好ましい。

[0080] [エポキシ樹脂組成物]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上述の本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物とエポキシ樹脂主剤とを含んで成る。

[0081] エポキシ樹脂主剤は、下記のエポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂Eを含む。

エポキシ樹脂主剤は、さらにその他の任意成分を含んでもよい。エポキシ樹脂主剤におけるエポキシ樹脂の含有量は、全エポキシ樹脂主剤の質量を基準として、好ましくは30～100質量%、さらに好ましくは50～100質量%である。

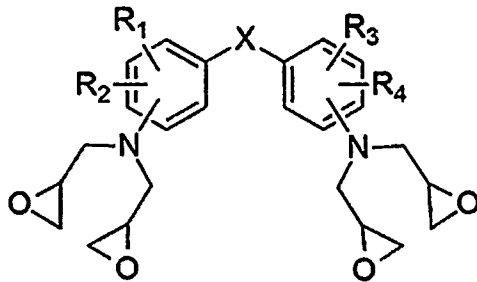
[0082] [エポキシ樹脂D]

エポキシ樹脂Dは、グリシジル基を4つ以上含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂Dは、1種類のモノマーから構成されるホモポリマーであってもよく、2種類以上のモノマーから構成されるコポリマーであってもよく、ホモポリマーおよび/またはコポリマーの混合物であってもよい。

[0083] グリシジル基を4つ以上含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂Dの構成モノマーは、好ましくは下記化学式(13)で示される。

[0084]

[化6]



化学式 (13)

[0085] (ただし、化学式(13)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基およびハロゲン原子からなる群から選択される1つを表し、 X は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ および $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される1つを表す。)

$R_1 \sim R_4$ が、脂肪族炭化水素基または脂環式炭化水素基である場合、その炭素数は1~4であることが好ましい。

[0086] エポキシ樹脂Dの構成モノマーとして、テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-3,4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびテトラグリシジル-3,3'-ジアミノジフェニルメタンからなる群から選択される1種または2種以上の組み合わせであることが特に好ましい。

[0087] エポキシ樹脂Dは、これらのモノマーから構成されるホモポリマー、コポリマー、またはそれらの混合物であることが好ましい。 $R_1 \sim R_4$ が水素原子であると、樹脂硬化物の特殊な立体構造形成が阻害され難いため好ましい。また、化合物の合成が容易になるため、 X は $-\text{O}-$ であることが好ましい。

[0088] エポキシ樹脂Dの構成モノマーは、どのような方法で合成してもよい。例えば、原料である芳香族ジアミンとエピクロロヒドリンなどのエピハロヒドリンとを、好ましくは酸触媒の存在下で反応させてテトラハロヒドリン体を得た後、次いでアルカリ性化合物を用いて環化反応することにより得ること

ができる。具体的には、後述の実施例の方法で合成することができる。

[0089] 芳香族ジアミンとして、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、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、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを例示することができる。

[0090] これらの中でも、耐熱性の観点からアミノ基を有する2つの芳香環がエーテル結合により連結している芳香族ジアミンが好ましく、エーテル結合に対して一方のアミノ基がパラ位、もう一方のアミノ基がオルト位に位置している芳香族ジアミンであることがより好ましい。このような芳香族ジアミンとして、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを例示することができる。

[0091] エピハロヒドリンとして、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、エピフルオロヒドリンを例示することができる。これらの中でも、反応性や取扱性の観点から、エピクロロヒドリンおよびエピブロモヒドリンが特に好ましい。

[0092] 原料である芳香族ジアミンとエピハロヒドリンとの質量比は、好ましくは1 : 1 ~ 1 : 20、さらに好ましくは1 : 3 ~ 1 : 10である。

[0093] 反応時に用いる溶媒として、エタノールやn-ブタノールなどのアルコール系溶媒、メチルイソブチルケトンやメチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、アセトニトリルやN, N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒を例示することができる。特に、エタノールやn-ブタノールなどのアルコール系溶媒、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。

[0094] 溶媒の使用量は芳香族ジアミンに対して、好ましくは1 ~ 10質量倍である。酸触媒としてはブレンステッド酸とルイス酸のいずれも好適に用いることができる。ブレンステッド酸としてはエタノールや水、酢酸が好ましく、ルイス酸としては四塩化チタンや硝酸ランタン六水和物、三フッ化ホウ素ジ

エチルエーテル錯体が好ましい。

[0095] 反応時間は、好ましくは0.1～180時間、さらに好ましくは0.5～24時間である。反応温度は、好ましくは20～100℃、さらに好ましくは40～80℃である。

[0096] 環化反応時に用いるアルカリ性化合物として、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが例示される。アルカリ性化合物は固体として添加しても水溶液として添加してもよい。

[0097] 環化反応時には相間移動触媒を用いてもよい。相間移動触媒として、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウムなどの第四級アンモニウム塩、臭化トリブチルヘキサデシルホスホニウム、臭化トリブチルドデシルホスホニウムなどのホスホニウム化合物、18-クラウン-6-エーテルなどのクラウンエーテル類を例示することができる。

[0098] [エポキシ樹脂E]

エポキシ樹脂Eは、グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂である。このエポキシ樹脂Eを含むことで、エポキシ樹脂組成物の粘度を低下させて強化繊維基材への樹脂含浸性を向上させることができ、可使時間を長くすることができ、RTM成形法に使用する金型の設計自由度を高めることができる。

[0099] エポキシ樹脂Eとエポキシ樹脂Dとを組み合わせることで、強化繊維基材への樹脂含浸性を向上させるとともに、耐熱性および高弾性率を維持した樹脂硬化物および繊維強化複合材料を得ることができる。

[0100] エポキシ樹脂Eの構成モノマーとして、グリシジル基を2つまたは3つ有するモノマーを用いる。これは、芳香族化合物であることが好ましい。

[0101] グリシジル基を2つ有するモノマーは、ジグリシジルアニリンやその誘導体であるジグリシジル-*o*-トルイジン、ジグリシジル-*m*-トルイジン、ジグリシジル-*p*-トルイジン、ジグリシジル-キシリジン、ジグリシジル-メシジン、ジグリシジル-アニシジン、ジグリシジル-フェノキシアニリ

ン、ジグリシジル-ナフチルアミン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびその誘導体を用いることが好ましい。

[0102] 特にジグリシジル-アニリン、ジグリシジル-*o*-トルイジン、ジグリシジル-*m*-トルイジン、ジグリシジル-*p*-トルイジン、ジグリシジル-フェノキシアニリン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルを用いることがより好ましく、ジグリシジル-アニリンまたはジグリシジル-*o*-トルイジンを用いることがさらに好ましい。

[0103] グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂として、多環芳香族炭化水素骨格を有するエポキシ樹脂が好ましい。

[0104] 多環芳香族環化水素骨格として、例えば、ナフタレン骨格、アントラセン骨格を例示することができ、樹脂硬化物の物性の観点から、ナフタレン骨格が好ましい。

[0105] 多環芳香族炭化水素基は、グリシジル基の他に置換基を有していてもよい。ナフタレン骨格を有するモノマーとして、1, 6-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン、1, 5-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン、2, 6-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン、2, 7-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン、2, 2'-ビス(グリシジルオキシ)-1, 1'-ビナフタレン、2, 7-ビス(グリシジルオキシ)-1-[2-(グリシジルオキシ)-1-ナフチルメチル]ナフタレンを例示することができる。

[0106] これらの化合物を構成モノマーとするエポキシ樹脂を用いることによって、エポキシ樹脂組成物の粘度を低下させ、かつ樹脂硬化物の耐熱性を向上させることができる。

[0107] グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂として、多環芳香族炭化水素骨格を有するエポキシ樹脂を用いると、硬化物の架橋密度が過剰に上昇することがないため、樹脂硬化物の靱性低下を防ぐことができ好ましい。

[0108] グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂のなかでも、エポキシ樹脂Eの構成モノマーとして、グリシジル基を3つ有

する芳香族化合物が好ましい。このエポキシ樹脂として、トリグリシジルアミノフェノール誘導体エポキシ樹脂が好ましい。

[0109] トリグリシジルアミノフェノール誘導体エポキシ樹脂として、トリグリシジルー m -アミノフェノール、トリグリシジルー p -アミノフェノールを例示することができる。このエポキシ樹脂Eを含有することで、エポキシ樹脂組成物の粘度を低下させることができ、さらに樹脂硬化物の耐熱性を向上させることができる。

[0110] グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂のなかでも、エポキシ樹脂Eの構成モノマーとして、グリシジル基を3つ有するヘテロ芳香族化合物も好ましい。すなわち、エポキシ樹脂Eは、トリグリシジルイソシアヌレート誘導体エポキシ樹脂を含んでいることも好ましい。

[0111] トリグリシジルイソシアヌレート誘導体エポキシ樹脂として、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリ(エチルグリシジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリ(ペンチルグリシジル)イソシアヌレートを例示することができる。

[0112] これらを含有することで、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性と弾性率を向上させることができる。このため、エポキシ樹脂Dと組み合わせて用いることにより、耐熱性および高弾性率を維持した樹脂硬化物および繊維強化複合材料を得ることができる。

[0113] エポキシ樹脂Eの構成モノマーとして、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルー o -トルイジン、トリグリシジルー p -アミノフェノール、トリグリシジルー m -アミノフェノール、1, 6-ビス(2, 3-エポキシプロパン-1-イルオキシ)ナフタレン、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレートおよびビスフェノールAジグリシジルエーテルから選択される1種類または2種以上の組み合わせが特に好ましい。

[0114] エポキシ樹脂Eは、これらのモノマーから構成されるホモポリマー、コポリマーおよびそれらの混合物であることが特に好ましい。

[0115] エポキシ樹脂Eのその他の例としては、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、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を例示することができる。

[0116] [樹脂粒子F]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、好ましくは樹脂粒子Fを含有する。この場合、樹脂粒子Fは、エポキシ樹脂組成物に溶解せずに分散して存在し、かつエポキシ樹脂組成物が硬化した後の樹脂硬化物においても分散した状態で樹脂硬化物中に存在する。樹脂硬化物を海成分としたときに、樹脂粒子Fは島成分として樹脂硬化物中に存在する。

[0117] 樹脂粒子Fが含有されることで、樹脂硬化物や繊維強化複合材料において高い破壊靱性と耐衝撃性を得ることができる。

[0118] 樹脂粒子Fとして、例えば熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子、ゴム粒子を用いることができ、好ましくはゴム粒子を用いる。ゴム粒子として、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、メタクリル酸メチル?ブタジエン?スチレンゴムを例示することができる。

[0119] 樹脂粒子Fとして用いるゴム粒子の市販品として、MX-153（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、33質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-257（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、37質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-154（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、40質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-960（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、25質量%のシリコーンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-136（ビスフェノールF型エポキシ樹脂に、25質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-965（ビスフェノールF型エポキシ樹脂に、25質量%のシリコーンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-217（フェノールノボラック型エポキシ樹脂に、25質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-227M75（

ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂に、25質量%のスチレンブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-334M75（臭素化エポキシ樹脂に、25質量%のスチレンブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-416（4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂に、25質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-451（3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂に、25質量%のスチレンブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、を例示することができる。

[0120] 樹脂粒子Fの平均粒子径は、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下である。そして、平均粒子径は、好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上である。

[0121] なお、平均粒子径は、以下の方法で測定して算出した数値である。樹脂硬化物の断面を走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により2万5000倍で観察し、少なくとも50個以上の粒子の直径を測定して樹脂粒子の粒子径として、それを平均することにより平均粒子径を求める。前記観察において、粒子が真円状でない場合、即ち粒子が楕円状のような場合は、粒子の最大径をその粒子の粒子径とする。

[0122] 平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であることで、強化繊維基材へのエポキシ樹脂組成物含浸工程において、樹脂粒子Fが強化繊維基材表面で濾されることがなく、強化繊維束内部への含浸が容易になる。これにより、樹脂の含浸不良を防ぐことができ、優れた物性を有する繊維強化複合材料を得ることができる。

[0123] 樹脂粒子Fは、エポキシ樹脂に高濃度で分散させたマスターバッチとして用いることもできる。この場合、樹脂粒子Fをエポキシ樹脂組成物に対して高度に分散させることが容易になる。

[0124] [エポキシ樹脂主剤の組成比]

本発明のエポキシ樹脂組成物における、エポキシ樹脂の総量（エポキシ樹

脂主剤) に対する、エポキシ樹脂Dが占める割合は、好ましくは50～90質量%、特に好ましくは60～80質量%である。エポキシ樹脂Dの割合が50質量%以上であることで、得られる樹脂硬化物の耐熱性および弾性率をより向上させることができる。その結果、得られる繊維強化複合材料の各種力学特性も向上する。

[0125] 本発明のエポキシ樹脂組成物における、エポキシ樹脂の総質量（エポキシ樹脂主剤）あたりのエポキシ樹脂Eの含有率は、好ましくは10～50質量%、さらに好ましくは20～40質量%である。エポキシ樹脂の総質量に対するエポキシ樹脂Eの含有率をこの範囲とすることにより、RTM成形法に適した粘度や可使時間を有し、かつ耐熱性の高いエポキシ樹脂組成物を作製することができる。

[0126] [エポキシ樹脂組成物の組成比]

エポキシ樹脂組成物に含まれる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の総量は、エポキシ樹脂組成物中に配合されている全てのエポキシ樹脂を硬化させるのに適した量であり、用いられるエポキシ樹脂や熱硬化性樹脂用硬化剤の種類に応じて適宜調節される。

[0127] 具体的には、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の総エポキシ基の数と熱硬化性樹脂用硬化剤組成物に含まれる活性水素の数の比率は、好ましくは0.7～1.3、さらに好ましくは0.8～1.2、特に好ましくは0.9～1.1である。活性水素の数の比率が0.7未満であるか1.3を超えると、エポキシ基と活性水素のモルバランスが崩れ、得られる樹脂硬化物の架橋密度が不十分となり、耐熱性や、弾性率や破壊靱性などの力学特性が低くなり好ましくない。

[0128] 本発明のエポキシ樹脂組成物における、樹脂粒子Fの含有量は、エポキシ樹脂組成物全量のうち、好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.5～20質量%、特に好ましくは1～15質量%である。0.1質量%以上の含有量とすることで、樹脂硬化物や繊維複合材料の破壊靱性や耐衝撃性を十分に向上させることができる。

[0129] 〔その他の任意成分〕

本発明のエポキシ樹脂組成物には、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤C以外の硬化剤が含まれていてもよく、エポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂E以外のエポキシ樹脂や、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂が含まれていてもよく、樹脂粒子F以外の熱可塑性樹脂やその他の添加剤が含まれていてもよい。

[0130] 硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤C以外の硬化剤として、脂肪族ポリアミン、芳香族アミン系硬化剤の各種異性体、アミノ安息香酸エステル、酸無水物を例示することができる。

[0131] 脂肪族ポリアミンとして、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、m-キシリレンジアミンを例示することができる。

[0132] アミノ安息香酸エステルとして、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエートやネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエートを例示することができる。これらの硬化剤を用いて硬化させた硬化物や繊維強化複合材料は引張伸度が高い。

[0133] 酸無水物として、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を例示することができる。これらの硬化剤を用いた場合、未硬化樹脂組成物の可使用時間が長く、電気的特性、化学的特性、機械的特性などに比較的バランスがとれた硬化物を得ることができる。

[0134] エポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂E以外のエポキシ樹脂として、例えば、1官能のエポキシ樹脂を用いることができる。中でも、好ましくは芳香族基を含有するエポキシ樹脂、さらに好ましくはグリシジルアミン構造およびグリシジルエーテル構造のいずれかの構造を含むエポキシ樹脂を用いる。脂環族エポキシ樹脂も好適に用いることができる。

[0135] これらのエポキシ樹脂は、必要に応じて、芳香族環構造などに、非反応性置換基を有していてもよい。非反応性置換基として、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基、フェニル基などの芳香族基、アルコキシ

ル基、アラルキル基、塩素や臭素などのハロゲン基を例示することができる。

[0136] エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂として、ビニルエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂を例示することができる。

[0137] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、樹脂粒子F以外にも、エポキシ樹脂組成物中に溶解させる成分として、熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。熱可塑性樹脂は、得られる繊維強化複合材料の破壊靱性や耐衝撃性を向上させる。かかる熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂組成物の硬化過程でエポキシ樹脂組成物中に溶解させてもよい。

[0138] 熱可塑性樹脂として、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートを例示することができる。これらは、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0139] この熱可塑性樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量 (M_w) が8000~100000の範囲のポリエーテルスルホンまたはポリスルホンが特に好ましい。重量平均分子量 (M_w) が8000以上であることで、得られるFRPの耐衝撃性が十分となり、100000以下であることで、粘度が著しく高くなることなく、良好な取扱性を示すエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

[0140] この熱可塑性樹脂の分子量分布は均一であることが好ましく、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比である多分散度 (M_w/M_n) は好ましくは1~10、さらに好ましくは1.1~5である。

[0141] この熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂と反応性を有する反応基または水素結合を形成する官能基を有していることが好ましい。このような熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂の硬化過程における溶解安定性を向上させることができる。また、硬化後に得られる繊維強化複合材料に破壊靱性、耐薬品性、耐熱性および耐湿熱性を付与することができる。

[0142] エポキシ樹脂との反応性を有する反応基として、水酸基、カルボン酸基、

イミノ基、アミノ基などが好ましい。水酸基末端のポリエーテルスルホンを用いると、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性、破壊靱性および耐溶剤性が特に優れるためより好ましい。

[0143] エポキシ樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂の含有量は、粘度に応じて適宜調整される。熱可塑性樹脂が含有される場合、繊維強化基材への含浸の観点から、エポキシ樹脂組成物に含有されるエポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、されに好ましくは0.5~5質量部である。0.1質量部以上含有されることで、得られる繊維強化複合材料は十分な破壊靱性や耐衝撃性を示す。含有量が10質量部以下であることで、エポキシ樹脂組成物の粘度が著しく高くなることなく、繊維強化基材への含浸が容易となり、得られる繊維強化複合材料の特性が向上する。

[0144] 熱可塑性樹脂には、アミン末端基を有する反応性芳香族オリゴマー（以下、単に「芳香族オリゴマー」ともいう）を含むことが好ましい。

[0145] エポキシ樹脂組成物は、加熱硬化時にエポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応により高分子量化する。高分子量化により二相域が拡大することによって、エポキシ樹脂組成物に溶解していた芳香族オリゴマーは、反応誘起型の相分離を引き起こす。この相分離により、硬化後のエポキシ樹脂と、芳香族オリゴマーと、が共連続となる樹脂の二相構造をマトリックス樹脂内に形成する。

[0146] また、芳香族オリゴマーはアミン末端基を有していることから、エポキシ樹脂との反応も生じる。この共連続の二相構造における各相は互いに強固に結合しているため、耐溶剤性も向上している。

[0147] この共連続の構造は、繊維強化複合材料に対する外部からの衝撃を吸収してクラック伝播を抑制する。その結果、アミン末端基を有する反応性芳香族オリゴマーを含むエポキシ樹脂組成物を用いて作製される繊維強化複合材料は、高い耐衝撃性および破壊靱性を有する。

[0148] この芳香族オリゴマーとしては、公知のアミン末端基を有するポリスルホン、アミン末端基を有するポリエーテルスルホンを用いることができる。ア

ミン末端基は第一級アミン（ $-NH_2$ ）末端基であることが好ましい。

- [0149] エポキシ樹脂組成物に芳香族オリゴマーを配合する場合、芳香族オリゴマーはゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量が8000~40000であることが好ましい。重量平均分子量が8000以上であると、マトリクス樹脂の靱性向上効果が高い。また、重量平均分子量が40000以下であると、樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎることなく、強化繊維基材へ樹脂組成物が含浸しやすくなる等の加工上の利点が得られる。
- [0150] 芳香族オリゴマーとしては、「Virantage DAMS VW-30500 RP（登録商標）」（Solvay Specialty Polymers社製）のような市販品を好ましく用いることができる。
- [0151] エポキシ樹脂組成物に配合する前の熱可塑性樹脂の形態は、粒子状であることが好ましい。粒子状の熱可塑性樹脂は、樹脂組成物中に均一に配合、溶解することができる。
- [0152] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、その他の添加剤として、例えば導電性粒子や難燃剤、無機系充填剤、内部離型剤が配合されてもよい。
- [0153] 導電性粒子として、ポリアセチレン粒子、ポリアニリン粒子、ポリピロール粒子、ポリチオフェン粒子、ポリイソチアナフテン粒子およびポリエチレンジオキシチオフェン粒子等の導電性ポリマー粒子；カーボン粒子；炭素繊維粒子；金属粒子；無機材料または有機材料から成るコア材を導電性物質で被覆した粒子を例示することができる。
- [0154] 難燃剤として、リン系難燃剤を例示することができる。リン系難燃剤としては、分子中にリン原子を含むものであればよく、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ポリリン酸塩などの有機リン化合物や赤リンを例示することができる。
- [0155] 無機系充填剤として、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、塩基性硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、ケイ酸塩鉱物を例示することができる。特に、ケイ酸塩鉱物を用いることが好

ましい。ケイ酸塩鉱物の市販品として、THIXOTROPIC AGENT DT 5039（ハンツマン・ジャパン株式会社 製）を挙げることができる。

[0156] 内部離型剤として、金属石鹼、ポリエチレンワックスやカルバナワックス等の植物ワックス、脂肪酸エステル系離型剤、シリコンオイル、動物ワックス、フッ素系非イオン界面活性剤を例示することができる。これらの内部離型剤を配合する場合、その配合量は、前記エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部、さらに好ましくは0.2~2質量部である。この範囲内において金型からの離型効果が好適に発揮される。

[0157] 内部離型剤の市販品として、“MOLD WIZ（登録商標）” INT1846（AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC. 製）、Licowax S、Licowax P、Licowax OP、Licowax PE190、Licowax PED（クラリアントジャパン社製）、ステア ril ステアレート（SL-900A；理研ビタミン（株）製）を例示することができる。

[0158] [エポキシ樹脂組成物の性質]

本発明のエポキシ樹脂組成物、以下の性質を持つことができる。

[0159] エポキシ樹脂組成物は、100℃または120℃における初期粘度が、好ましくは300 mPa・s以下、さらに好ましくは0.1~100 mPa・s、さらに好ましくは0.5~50 mPa・sさらに好ましくは0.5~30 mPa・s、特に好ましくは0.5~20 mPa・sである。100℃または120℃における初期粘度が、300 mPa・s以下であるとエポキシ樹脂組成物の強化繊維基材への含浸が容易であり、得られる繊維強化複合材料において物性の低下を引き起こすボイドの形成を防ぐことができる。

[0160] 粘度と含浸性の関係は強化繊維基材構成にも左右される。100℃または120℃における初期粘度が300 mPa・sを超えると、エポキシ樹脂組成物の強化繊維基材への含浸が困難になり好ましくない。この場合には、得られる繊維強化複合材料においてボイド等が形成され易くなり、物性の低下

を引き起こす。粘度と含浸性の関係は強化繊維基材構成にも左右されるものであり、上記の粘度範囲外でも強化繊維基材への含浸が良好になる場合もある。

[0161] また、エポキシ樹脂組成物の可使用時間は、複合材料の成形条件によって異なるが、例えば大型の複合材料を、レジントランスファー成形法（RTM法）を用いて、比較的低い含浸圧力で繊維基材に含浸させる場合、可使用時間として、100℃で保持した際の粘度が50 mPa・sを超えるまでの時間は、好ましくは20分間以上、さらに好ましくは40分間以上、さらに好ましくは60分間以上、さらに好ましくは90分間以上、さらに好ましくは100分間以上、さらに好ましくは120分間以上、さらに好ましくは180分間以上、特に好ましくは300分間以上である。また、可使用時間として、120℃で保持した際の粘度が50 mPa・sを超えるまでの時間は、好ましくは20分間以上、さらに好ましくは40分間以上、さらに好ましくは60分間以上である。可使用時間が20分間以上であることで、含浸工程で安定して用いることができる。

[0162] [エポキシ樹脂組成物の製造方法]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂主剤液と硬化剤液とを混合することにより製造することができる。ここで、硬化剤液は、上述の硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有する。そして、エポキシ樹脂主剤液は、上述のエポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂Eを含有する。

[0163] エポキシ樹脂組成物に樹脂粒子Fが含有される場合、樹脂粒子Fは、硬化剤液および／またはエポキシ樹脂主剤液に含有させておくことができる。

[0164] エポキシ樹脂組成物は、各成分が均一に混和した一液の状態であってもよく、一部の成分が固体状であり、他の成分が液状であり、固体状の成分が液体状の成分に分散したスラリーの状態でもあってもよい。

[0165] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来公知の方法を用いて製造することができる。各成分を混合するときの温度、すわなち混合温度は、例えば40～180℃、好ましくは50～160℃、さらに好ましくは50～120℃で

ある。180℃を超えると即座に硬化反応が進行して強化繊維基材への含浸性が低下したり、硬化物の物性が低下したりする場合がある。40℃未満であると、エポキシ樹脂主剤の粘度が高く、実質的に混合が困難となる場合がある。

[0166] 各成分を混合するために用いる機械装置として、従来公知のものを用いることができ、ロールミル、プラネタリーミキサー、ニーダー、エクストルーダー、バンバリーミキサー、攪拌翼を備えた混合容器、横型混合槽を例示することができる。

[0167] 各成分の混合は、大気中または不活性ガス雰囲気下で行うことができる。大気中で混合を行う場合、温度および湿度が管理された雰囲気が好ましい。この雰囲気として、30℃以下の一定温度に管理された温度、相対湿度50%RH以下の湿度が好ましい。

[0168] [エポキシ樹脂主剤液]

エポキシ樹脂主剤液は、エポキシ樹脂を含有し、好ましくは、このエポキシ樹脂はエポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂Eである。エポキシ樹脂主剤は、好ましくは、さらに樹脂粒子Fを含有する。エポキシ樹脂主剤は、これらの他に、その他の任意成分を含んでもよい。

[0169] エポキシ樹脂主剤液におけるエポキシ樹脂の含有量は、全エポキシ樹脂主剤の質量を基準として、好ましくは30～100質量%、さらに好ましくは50～100質量%である。

[0170] [エポキシ樹脂主剤液の製造方法]

エポキシ樹脂主剤液は、好ましくは、エポキシ樹脂Dおよびエポキシ樹脂Eと、必要に応じて樹脂粒子Fとその他の任意成分とを混合することにより製造することができる。これらの混合の順序は問わない。

[0171] エポキシ樹脂主剤液は、各成分が均一に混和した一液の状態であってもよく、一部の成分が固体状であり、他の成分が液状であり、固体状の成分が液体状の成分に分散したスラリーの状態でもあってもよい。

[0172] エポキシ樹脂主剤液の製造方法は、従来公知のいずれの方法を用いてもよ

い。混合温度は、例えば40～200℃、好ましくは50～100℃、さらに好ましくは50～90℃である。200℃を超えると、部分的にエポキシ樹脂の自己重合反応が進行して強化繊維基材への含浸性が低下したり、得られるエポキシ樹脂主剤液を用いて製造される硬化物の物性が低下したりする可能性がある。40℃未満であると、エポキシ樹脂主剤の粘度が高く、実質的に混合が困難となる場合がある。

[0173] 混合機械装置として、従来公知のものを用いることができる。具体的な例として、ロールミル、プラネタリーミキサー、ニーダー、エクストルーダー、バンバリーミキサー、攪拌翼を備えた混合容器、横型混合槽を例示することができる。

[0174] 各成分の混合は、大気中または不活性ガス雰囲気下で行うことができる。大気中で混合を行う場合は、温度および湿度が管理された雰囲気が好ましい。例えば、30℃以下の一定温度に管理された温度や、相対湿度50%RH以下の低湿度雰囲気中で混合することが好ましい。

[0175] [硬化剤液]

硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cは、混合して、硬化剤液とする。このとき、必要に応じて樹脂粒子Fとその他の任意成分とを添加してもよい。

[0176] 硬化剤液は、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有する液体状の組成物である。この硬化剤液は、各成分が均一に混和した一液の状態であってもよく、一部の成分が固体状であり、他の成分が液状であり、固体状の成分が液体状の成分に分散したスラリーの状態でもあってもよい。

[0177] [硬化剤液の製造方法]

硬化剤液は、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを混合することで製造することができる。このとき、従来公知の方法を用いることができる。各成分を混合するときの温度は、例えば50～200℃、好ましくは50～150℃、さらに好ましくは80～120℃である。200℃を超えると、添加する成分が熱分解してしまう場合がある。他方、50℃未満であると、固体である硬化剤Aおよび硬化剤Cが融解せず、硬化剤Bへ融解しにくくなるため

、液状の硬化剤液を得ることが困難となる。

[0178] 硬化剤液の製造は、上述のエポキシ樹脂主剤液の製造装置と同様のものを用いて、同様の条件で行うことができる。

[0179] [樹脂硬化物]

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより、樹脂硬化物を得ることができる。得られる樹脂硬化物は、以下の好ましい性質を備えることができる。

[0180] 樹脂硬化物の硬化度は、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。この範囲であると、繊維強化複合材料を高い生産性で製造することができる。この硬化度は、誘電硬化度測定によって評価されるエポキシ樹脂組成物の180℃40分間加熱後の樹脂硬化物の硬化度である。

[0181] 樹脂硬化物の乾燥状態でのガラス転移温度 ($d r y - T g$) は、得られる繊維強化複合材料の耐熱性の観点から、好ましくは140℃以上、さらに好ましくは170℃以上、特に好ましくは180℃以上である。

[0182] 樹脂硬化物の飽和吸水時におけるガラス転移温度 ($w e t - T g$) は、得られる繊維強化複合材料の耐熱性の観点から、好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150~200℃である。

[0183] 樹脂硬化物のJ I S K 7 1 7 1法で測定する室温乾燥曲げ弾性率 ($R T D - F M$) は、好ましくは3.0 G P a以上、さらに好ましくは3.3~10.0 G P a、さらに好ましくは3.5~9.0 G P aである。この弾性率が3.0 G P a以上であることで、本発明のエポキシ樹脂組成物を使用して得られる繊維強化複合材料は優れた力学特性を有する。他方、この弾性率が3.0 G P a未満であると、エポキシ樹脂組成物を使用して得られる繊維強化複合材料の特性が低下し易く好ましくない。

[0184] 樹脂硬化物のA S T M D 5 0 4 5で測定された変形モードI臨界応力拡大係数 $K I c$ は、好ましくは0.7 M P a · m^{1/2}以上、さらに好ましくは0.8 M P a · m^{1/2}以上、さらに好ましくは0.85 M P a · m^{1/2}以上、特

に好ましくは $0.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である。 K_{Ic} が $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 未満であると、エポキシ樹脂組成物を使用して得られる繊維強化複合材料の特性が低下し易く好ましくない。なお、 K_{Ic} は高ければ高い程好ましく、上限は、例えば $3.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ である。

[0185] 〔繊維強化複合材料〕

繊維強化基材と、本発明のエポキシ樹脂組成物とを複合化して硬化させることにより、繊維強化複合材料を得ることができる。

[0186] 強化繊維基材の繊維として、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、セラミック繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、鈳物繊維、岩石繊維、スラッグ繊維を例示することができる。

[0187] これらの強化繊維の中でも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。比強度および比弾性率が良好で、軽量かつ高強度の繊維強化複合材料が得られることから、炭素繊維がより好ましい。炭素繊維のなかでも引張強度に優れることからポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維が特に好ましい。

[0188] 強化繊維にPAN系炭素繊維を用いる場合、その引張弾性率は、好ましくは $100 \sim 600 \text{ GPa}$ 、さらに好ましくは $200 \sim 500 \text{ GPa}$ 、さらに好ましくは $230 \sim 450 \text{ GPa}$ である。

[0189] 強化繊維にPAN系炭素繊維を用いる場合、その引張強度は、好ましくは $2000 \sim 10000 \text{ MPa}$ 、さらに好ましくは $3000 \sim 8000 \text{ MPa}$ である。

[0190] 強化繊維として炭素繊維を用いる場合、炭素繊維の直径は、好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。この直径の炭素繊維を用いることにより、得られる繊維強化複合材料の機械的性質を向上させることができ好ましい。

[0191] 本発明において、強化繊維は、好ましくはサイジング剤で処理されている。この場合、サイジング剤が付着した強化繊維の質量に対して、サイジング

剤の付着量は、好ましくは0.01～10質量%、さらに好ましくは0.05～3.0質量%、さらに好ましくは0.1～2.0質量%である。この範囲のサイジング剤の付着量であることで、強化繊維とマトリクス樹脂の接着性と、得られる複合材料の層間靱性とを両立させることができ、好ましい。サイジング剤の付着量が多い方が強化繊維とマトリクス樹脂の接着性が強くなる傾向がある。付着量が少ない方が、得られる複合材料の層間靱性が優れる傾向にある。

[0192] 繊維強化基材として、好ましくは強化繊維シートを用いる。これは、強化繊維をシート状に形成したものである。この強化繊維シートとして、一方向引き揃えシートや、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維を抄紙した紙を例示することができる。

[0193] 機械的特性に優れた繊維強化複合材料を得る観点から、好ましくは、一方向引揃えシート、二方向織物または多軸織物を用いる。なお、一方向引き揃えシートは、多数本の強化繊維を一方向に引き揃えたシートである。

[0194] 二方向織物や多軸織物基材は、複数の一方向引揃えシートを積層してステッチしたものであってもよい。この場合、得られる繊維強化複合材料の層間靱性を向上させる観点から、一方向引揃えシートの片面に熱可塑性樹脂繊維不織布を配置した後に積層した織物であってもよい。

[0195] この熱可塑性樹脂繊維不織布の熱可塑性樹脂繊維として、ポリエステル樹脂繊維、ポリアミド樹脂繊維、ポリエーテルスルホン樹脂繊維、ポリスルホン樹脂繊維、ポリエーテルイミド樹脂繊維、ポリカーボネート樹脂繊維を例示することができる。これらの混合物の不織布を用いてもよい。

[0196] 一方向引揃えシートの目付および積層数は、繊維強化複合材料の用途に応じて適宜設定することができる。一方向引揃えシートの目付は、繊維強化基材の賦形性、繊維強化複合材料の成形効率および得られる繊維強化複合材料の機械特性のバランスの観点から、好ましくは100～300g/m²、さらに好ましくは150～250g/m²である。強化繊維基材の一方向引揃えシートの1層あたりの厚さは、好ましくは0.01～3mm、さらに好ましく

は0.05～1.5mmである。

[0197] 本発明によれば、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化して成る樹脂硬化物と、繊維強化基材と、を含んで構成される繊維強化複合材料が提供される。

[0198] 本発明により提供される繊維強化複合材料は、ASTM D7136で測定される衝撃後圧縮強度CAI（衝撃エネルギー30.5J）が、好ましくは240MPa以上、さらに好ましくは250～400MPa、さらに好ましくは270～380MPaである。

[0199] 本発明により提供される繊維強化複合材料は、SACMA SRM3で測定される室温乾燥有孔圧縮強度（RTD-OHC）が、好ましくは260MPa以上、さらに好ましくは280～450MPa、さらに好ましくは315～400MPaである。

[0200] 本発明により提供される繊維強化複合材料は、SACMA SRM3で測定される昇温吸水後有孔圧縮強度（HTW-OHC）が、好ましくは200MPa以上、さらに好ましくは220～400MPa、さらに好ましくは240～350MPaである。

[0201] [繊維強化複合材料の製造方法]

本発明はまた、上記のエポキシ樹脂硬化物および繊維強化基材を含む繊維強化複合材料である。この繊維強化複合材料は、繊維強化基材と、本発明のエポキシ樹脂組成物とを複合化して硬化させることにより得ることができる。繊維強化基材として、好ましくは炭素繊維強化基材を用いる。硬化は加熱により行うことができる。

[0202] 繊維強化基材とエポキシ樹脂組成物との複合化では、繊維強化基材とエポキシ樹脂組成物とを、成型前に予め複合化してもよく、成形時に複合化してもよい。例えば、レジントランスファー成形法（RTM法）、ハンドレイアップ法、フィラメントワインディング法、プルトルージョン法、オートクレーブ成形法、プレス成形法を用いることができる。

[0203] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、特にRTM法に適している。ここで、RTM法は、型内に配置した繊維強化基材に液状のエポキシ樹脂組成物を含浸

、硬化して繊維強化複合材料を得る方法である。複雑形状の繊維強化複合材料を効率よく得る観点からRTM法は好ましい成型方法である。

[0204] すなわち本発明ではさらに、本発明のエポキシ樹脂組成物を、型内に配置した繊維強化基材へ含浸させ、加熱硬化する工程を含む繊維強化複合材料の製造方法が提供される。

[0205] 本発明において、RTM法において用いられる型として、剛性材料からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛性材料のオープンモールドと可撓性のフィルム（バッグ）を用いてもよい。後者の場合、繊維強化基材は、剛性材料のオープンモールドと可撓性フィルムの上に設置することができる。

[0206] 剛性材料として、例えばスチールやアルミニウムなどの金属、繊維強化プラスチック（FRP）、木材、石膏を用いることができる。可撓性のフィルムの材料として、例えばポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、フッ素樹脂、シリコン樹脂を用いることができる。

[0207] RTM法において剛性材料のクローズドモールドを用いる場合には、加圧して型締めし、エポキシ樹脂組成物を加圧して注入する。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、これを真空ポンプに接続して吸引してもよい。吸引を行うと、特別な加圧手段を用いることなく大気圧のみでエポキシ樹脂組成物を注入することができる。この方法では、複数の吸引口を設けることにより大型の部材を製造することができるため好ましい。

[0208] RTM法において、剛性材料のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合には、吸引を行い、特別な加圧手段を用いることなく大気圧のみでエポキシ樹脂を注入してもよい。大気圧のみでの注入で良好な含浸を実現するために、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。さらに、繊維強化基材の設置に先立ち、剛性材料の表面にゲルコート塗布してもよい。

[0209] RTM法では、繊維強化基材にエポキシ樹脂組成物を含浸した後、加熱硬化を行う。加熱硬化時の型温は、通常、エポキシ樹脂組成物の注入時における型温より高い温度が選ばれる。加熱硬化時の型温は、例えば80～200℃である。加熱硬化の時間は、例えば1分間～20時間である。

- [0210] 加熱硬化が完了した後、脱型して、繊維強化複合材料を取り出す。その後、得られた繊維強化複合材料を、より高い温度で加熱することにより後硬化を行ってもよい。後硬化の温度は、例えば150～200℃、時間は例えば1分間～4時間である。
- [0211] エポキシ樹脂組成物をRTM法で繊維強化基材に含浸させる際の含浸圧力は、その樹脂組成物の粘度や樹脂フローなどを勘案して適宜決定すればよい。具体的な含浸圧力は、好ましくは0.001～10MPa、さらに好ましくは0.01～1MPaである。
- [0212] 繊維強化基材に含浸させるエポキシ樹脂組成物は、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の硬化剤液とエポキシ樹脂主剤液とを混合して製造される。この混合は、好ましくは、エポキシ樹脂組成物が繊維強化基材に含浸される直前に行う。
- [0213] すなわち、本発明の製造方法において、本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物とエポキシ樹脂主剤とを、型内に配置した繊維強化基材へ含浸させる直前に混合してエポキシ樹脂組成物を得る工程をさらに含むことが好ましい。
- [0214] 本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物は、エポキシ樹脂との反応性が高い。エポキシ樹脂組成物が強化繊維基材に含浸される直前に硬化剤液とエポキシ樹脂主剤とが混合されてエポキシ樹脂組成物とされることで、エポキシ樹脂組成物の粘度が上昇するよりも前に、強化繊維基材の内部に十分な量のエポキシ樹脂組成物を含浸させることができる。このため、得られる繊維強化複合材料は、ボイド等の欠陥を含まず、圧縮性能および損傷許容性に優れる。
- [0215] このように本発明によれば、繊維強化複合材料の製造方法が提供される。すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維強化基材に含浸して含浸基材とする工程、および該工程で得られた含浸基材を硬化する工程を含む、繊維強化複合材料の製造方法である。
- [0216] この製造方法において、本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維強化基材に含浸して含浸基材とする工程が、本発明のエポキシ樹脂組成物を、型内に配置

した繊維強化基材に含浸して含浸基材とする工程であり、その工程で得られた含浸基材を硬化する工程が含浸基材を加熱硬化する工程であることが好ましい。

[0217] そして、本発明のエポキシ樹脂組成物を繊維強化基材に含浸して含浸基材とする工程の直前に、本発明のエポキシ樹脂組成物を調製する工程が含まれることが好ましい。

実施例

[0218] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。実施例および比較例において使用した成分および評価方法を以下に記載する。

1. エポキシ樹脂組成物の原料

(1) 硬化剤

(1-1) 硬化剤A

・ 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン (ロンザ社製 Lonzacure M-MIPA (製品名)、以下「M-MIPA」と略記する、融点70℃、25℃で固体)

(1-2) 硬化剤B

・ ジエチルトルエンジアミン (クマイイ化学社製 ハートキュア10 (製品名)、以下「DETD A」と略記する、25℃で液体)

(1-3) 硬化剤C

・ 2, 5-ジメチルアニリン (東京化成工業社製、以下「25DMA」と略記する、融点11℃、25℃で液体)

・ 4-メトキシベンジルアミン (東京化成工業社製、以下「4MxBA」と略記する、25℃で液体)

・ 3, 4-ジメトキシベンジルアミン (東京化成工業社製、以下「34DMxBA」と略記する、25℃で液体)

・ 3-メトキシベンジルアミン (東京化成工業社製、以下「3MxBA」と略記する、25℃で液体)

・ 4-メチルベンジルアミン (東京化成工業社製、以下「4MBA」と略記

する、融点13℃、25℃で液体)

(1-4) その他の硬化剤

・ m-フェニレンジアミン (富士フィルム和光純薬社製、以下「MPD」と略記する、融点65℃、25℃で固体)

・ m-トルイジン (東京化成工業社製、以下「mTOL」と略記する、25℃で液体)

・ 4-フェノキシアニリン (東京化成工業社製、以下「PxAN」と略記する、融点85℃、25℃で固体)

・ 3-イソプロピルアニリン (東京化成工業社製、以下「iPrAN」と略記する、25℃で液体)

・ 3-エチルアニリン (東京化成工業社製、以下「EtAN」と略記する、25℃で液体)

・ m-キシリレンジアミン (cis-, trans-混合物) (東京化成工業社製、以下「mXDA」と略記する、25℃で液体)

(2) エポキシ樹脂

(2-1) エポキシ樹脂D

・ テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (ハンツマン社製 Araldite MY721 (製品名)、以下「4,4'-TGDDM」と略記する)

・ テトラグリシジル-3,4'-ジアミノジフェニルエーテル

これは後述の合成例1の方法で合成した。以下「3,4'-TGDD E」と略記する。

[0219] (2-2) エポキシ樹脂E

・ N,N-ジグリシジル-o-トルイジン (日本化薬社製 GOT (製品名)、以下「GOT」と略記する)

・ N,N-ジグリシジルアニリン (日本化薬社製 GAN (製品名)、以下「GAN」と略記する)

・ トリグリシジル-p-アミノフェノール (ハンツマン社製 Araldi

t e MY0510 (製品名)、以下「TG-pAP」と略記する)

・ 1, 6-ビス (グリシジルオキシ) ナフタレン (DIC社製 HP-4032SS (製品名)、以下「1, 6-DON」と略記する)

・ 1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート (日産化学社製 TEPIC-C-S (製品名)、以下「TEPIC」と略記する)

・ ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル (三菱化学社製 JER825 (製品名)、以下「DGEBA」と略記する)

・ テトラグリシジル-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

これは下記の合成例1の方法で合成した。以下「3, 4'-TGDD E」と略記する。

[0220] (2-3) 3, 4'-TGDD E

以下の方法で合成した。

[0221] [合成例1] 3, 4'-TGDD Eの合成

温度計、滴下漏斗、冷却管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、エピクロロヒドリン1110.2g (12.0mol)を仕込み、窒素パージを行いながら温度を70℃まで上げて、これにエタノール1000gに溶解させた3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル200.2g (1.0mol)を4時間かけて滴下した。

[0222] さらに6時間攪拌し、付加反応を完結させ、N, N, N', N'-テトラキス (2-ヒドロキシー-3-クロロプロピル) -3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを得た。続いて、フラスコ内温度を25℃に下げた後、これに48%NaOH水溶液500.0g (6.0mol)を2時間で滴下してさらに1時間攪拌した。

[0223] 環化反応が終わってからエタノールを留去して、400gのトルエンで抽出を行い5%食塩水で2回洗浄を行った。有機層からトルエンとエピクロロヒドリンを減圧下で除くと、3, 4'-TGDD Eを主成分とする褐色の粘性液体が361.7g (収率85.2%)得られた。

(3) 樹脂粒子F (粒子状ゴム成分)

・MX-416（株式会社カネカ製 MX-416（製品名）これは、グリシジルアミン型4官能エポキシ樹脂へ粒子状ブタジエンゴム成分を25質量%の濃度となる様に分散させたマスターバッチである。MX-416中のグリシジルアミン型4官能エポキシ樹脂はエポキシ樹脂Dに相当する。）

（4）炭素繊維ストランド

・炭素繊維1：テナックス（登録商標）IMS65 E23 830tex（炭素繊維ストランド、引張強度 5.8GPa、引張弾性率 290GPa、サイジング剤付着量 1.2質量%、帝人（株）製）

（5）熱可塑性樹脂不織布

・不織布1：ポリアミド12樹脂を使用し、スパンボンド法で作製した繊維目付が5g/m²の不織布

（6）炭素繊維多層織物

・炭素繊維多軸織物1：一方向に引き揃えた炭素繊維1を1層あたり190g/m²のシート状にして、このシート状炭素繊維の片面に不織布1を配置し、（+45/V/90/V/-45/V/0/V）の角度で4枚積層しステッチしたもの（織物基材の炭素繊維総目付760g/m²）。

・炭素繊維多軸織物2：一方向に引き揃えた炭素繊維1を1層あたり190g/m²のシート状にして、シート状炭素繊維の片面に不織布1を配置し、（-45/V/90/V/+45/V/0/V）の角度で4枚積層しステッチしたもの（織物基材の炭素繊維総目付760g/m²）。

[0224] ここでは、Vは不織布1を示す。

2. 評価方法（実施例1～9および11～18ならびに比較例1～2および11～17の評価方法）

（1）硬化剤組成物の特性

（1-1）硬化剤組成物の調製

表1に記載する割合で硬化剤を計量し、攪拌機を用いて90～110℃の適切な温度で60分間混合し、硬化剤組成物を調製した。

[0225] （1-2）硬化剤組成物の液状保持確認

上記の(1-1)で調製した硬化剤組成物を、室温(25℃)で1週間保管し、目視で固体成分の析出を確認した。析出がないものを「○」、析出の認められたものを「×」とした。

(2) 樹脂組成物の特性

(2-1) エポキシ樹脂組成物の調製

上記(1-1)で調製した硬化剤組成物と、エポキシ樹脂、粒子状ゴム成分を表1、表2または表3に記載する割合で計量し、攪拌機を用いて80℃で60分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、表1、表2または表3に記載の組成においては、エポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤の活性水素は当量となる。

[0226] (2-2) 初期粘度および可使用時間

粘度測定は、東機産業株式会社製B型粘度計TVB-15Mを用い、100℃の条件にて行った。測定開始直後の最小測定値を初期粘度とし、粘度が50 mPa・sに到達した時間を可使用時間とした。

(3) 樹脂硬化物の特性

(3-1) 樹脂硬化物の作成

上記(2-1)で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、4 mm厚のシリコン樹脂製スペーサーにより厚み4 mmになるように設定したステンレス製モールド中に注入した。180℃の温度で30分間硬化させ、厚さ4 mmの樹脂硬化物を得た。

[0227] (3-2) 吸水後ガラス転移温度(wet-Tg)

SACMA 18R-94法に準じて、ガラス転移温度を測定した。

[0228] 樹脂試験片の寸法は50 mm×6 mm×2 mmで準備した。プレッシャークッカー(エスベック社製、HASTEST PC-422R8)を用い、121℃、24時間の条件にて準備した樹脂試験片の吸水処理を行った。UBM社製動的粘弾性測定装置Rheogel-E400を用い、測定周波数1 Hz、昇温速度5℃/分、ひずみ0.0167%の条件で、チャック間の距離を30 mmとし、50℃からゴム弾性領域まで、吸水処理した樹脂試験

片の貯蔵弾性率 E' を測定した。 $\log E'$ を温度に対してプロットし、 $\log E'$ の平坦領域の近似直線と、 E' が転移する領域の近似直線との交点から求められる温度をガラス転移温度 ($w e t - T g$) として記録した。

[0229] (3-3) 室温乾燥曲げ弾性率 (RTD-FM)

JIS K7171法に準じて、試験を実施した。その際の、樹脂試験片の寸法は80mm×10mm×4mm (厚み h) で準備した。支点間距離 L は、 $16 \times h$ (厚み)、試験速度2m/minで曲げ試験を行い、室温乾燥曲げ弾性率 (RTD-FM) を測定した。

[0230] (3-4) 変形モードI臨界応力拡大係数 $K1c$

ASTM D5045法に準じて、試験を実施した。その際の、樹脂試験片の寸法は50mm×8mm (幅 W) ×4mmで準備した。クラック長 a は、 $0.45 \leq a/W \leq 0.55$ となるように調整した。なお、クラック長 a は破壊試験後の破断面を光学顕微鏡を用いて観察し、クラックの先端までの長さ、および試験片両表面におけるクラック長さの平均値を採用した。

(4) CFRPの特性

(4-1) CFRPの作成

炭素繊維多軸織物1および炭素繊維多軸織物2を300×300mmにカットし、500×500mmの離型処理したアルミ板の上に、炭素繊維多軸織物1を3枚、炭素繊維多軸織物2を3枚、合計6枚重ねて積層体とした。

[0231] さらに積層体の上に、離型性機能を付与した基材であるピールクロス (AIRTECH社製) の Release Ply C (AIRTECH社製) と樹脂拡散基材の Resin Flow 90HT (AIRTECH社製) を積層した。その後、樹脂注入口と樹脂排出口形成のためのホースを配置し、全体をナイロンバッグフィルムで覆い、シーラントテープで密閉し、内部を真空にした。続いてアルミ板を120℃に加熱し、バック内を5torr以下に減圧した後、上記の(2)(2-1)で調製したエポキシ樹脂組成物を100℃に加熱し、樹脂注入口を通して真空系内へ注入した。

[0232] 注入したエポキシ樹脂組成物がバック内に充満し、積層体に含浸した状態

で180℃に昇温し、180℃で40分間保持して、炭素繊維強化複合材料（CFRP）を得た。

[0233] (4-2) 衝撃後圧縮強度（CAI）

上記の(4-1)で得られたCFRPを、幅101.6mm×長さ152.4mmの寸法に切断し、衝撃後圧縮強度（CAI）試験の試験片を得た。試験はASTM D7136に従い実施した。供試体（サンプル）は各試験片の寸法測定後、衝撃試験は落錘型衝撃試験機（インストロン社製 Dynatup）を用いて、30.5Jの衝撃エネルギーを与えた。衝撃後、供試体の損傷面積は、超音波探傷試験機（クラウトクレマー社製 SDS3600、HIS3/HF）にて測定した。衝撃後、供試体の強度試験は、供試体の上から25.4mmでサイドから25.4mmの位置に、歪みゲージを左右各1本ずつ貼付し、同様に表裏に合計4本/体の歪みゲージを貼付けた後、試験機（島津製作所製オートグラフ）のクロスヘッド速度を1.27mm/minとし、供試体の破断まで荷重を負荷した。

[0234] (4-3) 室温乾燥有孔圧縮強度（RTD-OHC）

上記の(4-1)で得られたCFRPを、幅38.1mm×長さ304.8mmの寸法に切断し、試験片中心に直径6.35mmの穴あけ加工を施し、室温乾燥有孔圧縮強度（RTD-OHC）試験の試験片を得た。

[0235] 試験は、SACMA SRM3に則って、25℃の環境温度で実施し、最大点荷重から有孔圧縮強度を算出した。

3. 評価方法（実施例21～29の評価方法）

(1) 樹脂組成物の特性

(1-1) エポキシ樹脂組成物の調製

表4に記載する割合でエポキシ樹脂および樹脂粒子を計量し、攪拌機を用いて80℃で30分間混合し、エポキシ樹脂主剤液を調製した。表4に記載する割合で硬化剤成分を計量し、攪拌機を用いて80℃で30分間混合し、硬化剤液を調製した。これら別々に調製したエポキシ樹脂主剤液と硬化剤液とを、攪拌機を用いて80℃で30分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製

した。なお、表4に記載の組成において、エポキシ樹脂のグリシジル基と硬化剤のアミノ基は当量となる。

[0236] (1-2) 硬化剤液の液状保持特性

上記の(1-1)で調製した硬化剤液を、25℃で1週間静置保管し、目視で固体成分の析出を確認した。析出がないものを「○」、析出の認められたものを「×」とした。

[0237] (1-3) 初期粘度および可使用時間

粘度測定は、東機産業株式会社製B型粘度計TVB-15Mを用い、120℃の条件にて行った。測定開始直後の最小測定値を初期粘度とし、粘度が50 mPa・sに到達した時間を可使用時間とした。

(2) 樹脂硬化物の特性

(2-1) 樹脂硬化物の作成

上記の(1-1)で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で60分間脱泡した後、4mm厚のテフロン(登録商標)樹脂製スペーサーにより厚み4mmになるように設定したステンレス製モールド中に注入した。180℃の温度で40分間、加熱硬化させ、厚さ4mmの樹脂硬化物を得た。

[0238] (2-2) 吸水後ガラス転移温度(wet-Tg)

SACMA 18R-94法に準じて、ガラス転移温度を測定した。

[0239] 樹脂試験片の寸法は50mm×6mm×2mmで準備した。プレッシャークッカー(エスペック社製、HASTEST PC-422R8)を用い、121℃、24時間の条件にて準備した樹脂試験片の吸水処理を行った。UBM社製動的粘弾性測定装置Rheogel-E400を用い、測定周波数1Hz、昇温速度5℃/分、ひずみ0.0167%の条件で、チャック間の距離を30mmとし、50℃からゴム弾性領域まで、吸水処理した樹脂試験片の貯蔵弾性率E'を測定した。log E'を温度に対してプロットし、log E'の平坦領域の近似直線と、E'が転移する領域の近似直線との交点から求められる温度をガラス転移温度(wet-Tg)として記録した。

[0240] (2-3) 室温乾燥樹げ弾性率(RTD-FM)

J I S K 7 1 7 1 法に準じて、試験を実施した。上記の (2 - 1) で得た樹脂硬化板を用いて、樹脂試験片を寸法 8 0 m m × 1 0 m m × 4 m m (厚み h) で準備した。2 5 ° C の環境温度で、支点間距離 L は、1 6 × h (厚み) 、試験速度 2 m m / m i n で曲げ試験を行い、室温乾燥曲げ弾性率 (R T D - F M) を測定した。

[0241] (2 - 4) 樹脂硬化物靱性 (変形モード I 臨界応力拡大係数 K I c)

A S T M D 5 0 4 5 に従い、万能試験機 (島津製作所製オートグラフ) を用いて靱性 (K I c) を測定した。A S T M D 5 0 4 5 法に準じて、試験を実施した。上記の (2 - 1) で得た樹脂硬化板を用いて、樹脂試験片を寸法 5 0 m m × 8 m m (幅 W) × 4 m m で準備した。クラック長 a は、 $0.45 \leq a / W \leq 0.55$ となるように調整した。なお、クラック長 a は破壊試験後の破断面を光学顕微鏡を用いて観察し、クラックの先端までの長さ、および試験片両表面におけるクラック長さの平均値を採用した。

(3) C F R P の特性

(3 - 1) C F R P の作成

炭素繊維多軸織物 1 および炭素繊維多軸織物 2 を 3 0 0 × 3 0 0 m m にカットし、5 0 0 × 5 0 0 m m の離型処理したアルミ板の上に、炭素繊維多軸織物 1 を 3 枚、炭素繊維多軸織物 2 を 3 枚、合計 6 枚重ねて積層体とした。

[0242] さらに積層体の上に、離型性機能を付与した基材であるピールクロス (R e l e a s e P l y C (A I R T E C H 社製) と樹脂拡散基材の R e s i n F l o w 9 0 H T (A I R T E C H 社製) を積層した。その後、樹脂注入口と樹脂排出口形成のためのホースを配置し、全体をナイロンバッグフィルムで覆い、シーラントテープで密閉し、内部を真空にした。続いてアルミ板を 1 2 0 ° C に加温し、バック内を 5 t o r r 以下に減圧した後、上記の (1 - 1) で調製したエポキシ樹脂組成物を 1 0 0 ° C に加熱し、樹脂注入口を通して真空系内へ注入した。

[0243] 注入したエポキシ樹脂組成物がバック内に充満し、積層体に含浸した状態で 1 8 0 ° C に昇温し、1 8 0 ° C で 4 0 分間保持して、炭素繊維強化複合材料

(CFRP)を得た。

[0244] (3-2) 衝撃後圧縮強度 (CAI)

上記の(3-1)で得られたCFRPを、幅101.6mm×長さ152.4mmの寸法に切断し、衝撃後圧縮強度(CAI)試験の試験片を得た。試験はASTM D7136に従い実施した。供試体(サンプル)は各試験片の寸法測定後、衝撃試験は落錘型衝撃試験機(インストロン社製 Dynatup)を用いて、30.5Jの衝撃エネルギーを与えた。衝撃後、供試体の損傷面積は、超音波探傷試験機(クラウトクレマー社製 SDS3600、HIS3/HF)にて測定した。衝撃後、供試体の強度試験は、供試体の上から25.4mmでサイドから25.4mmの位置に、歪みゲージを左右各1本ずつ貼付し、同様に表裏に合計4本/体の歪みゲージを貼付した後、試験機(島津製作所製オートグラフ)のクロスヘッド速度を1.27mm/minとし、供試体の破断まで荷重を負荷した。

[0245] (3-3) 室温乾燥有孔圧縮強度 (RTD-OHC)

上記の(3-1)で得られたCFRPを、幅38.1mm×長さ304.8mmの寸法に切断し、試験片中心に直径6.35mmの穴あけ加工を施し、室温乾燥有孔圧縮強度(RTD-OHC)試験の試験片を得た。

[0246] 試験は、SACMA SRM3に則って、25℃の環境温度で実施し、最大点荷重から有孔圧縮強度を算出した。

[0247] [実施例1]

(硬化剤組成物の調製)

表1に記載する割合で硬化剤を計量し、攪拌機を用いて90℃の温度で60分間混合し、硬化剤組成物を調製した。

[0248] (エポキシ樹脂組成物の調製)

上記で調製した硬化剤組成物と、エポキシ樹脂、粒子状ゴム成分を表1に記載する割合で計量し、攪拌機を用いて80℃で60分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、表1に記載の組成においては、エポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤の活性水素は当量となる。

[0249] (樹脂硬化物の作成)

上記で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、4 mm厚のシリコン樹脂製スペーサーにより厚み4 mmになるように設定したステンレス製モールド中に注入した。180℃の温度で30分間硬化させ、厚さ4 mmの樹脂硬化物を得た。

[0250]

[表1]

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2		
熱硬化性樹脂用硬化剤組成物	硬化剤A	M-MIPA	(質量部)	9.7	9.8	9.9	12.4	9.7	9.7	9.8	9.8	9.7	9.4	23.5
	硬化剤B	DETA	(質量部)	8.8	8.8	8.9	6.2	7.8	8.7	8.8	8.8	8.8	8.4	
	硬化剤C	25DMA	(質量部)	1.0	1.0	1.0	1.9	1.6						
		MPD	(質量部)				0.2	0.4					0.9	
	その他の硬化剤	mTOL	(質量部)						1.0					
		PxAN	(質量部)							1.0				
		iPrAN	(質量部)								1.0			
		EtAN	(質量部)									1.0		
エポキシ樹脂D	3,4'-TGDE	(質量部)	17.5	19.6	21.6	23.0	19.5	17.5	17.3	17.5	17.5	17.8	14.7	
エポキシ樹脂E	GAN	(質量部)	11.4	11.5	11.6	9.5	11.4	11.4	11.3	11.4	11.4	11.5	10.2	
樹脂粒子F	MX-416	(質量部)	12.1	9.7	7.2	7.3	9.6	12.1	12.1	12.1	12.1	12.0	12.1	
硬化剤各成分の比率	硬化剤Aの比率	(質量%)	50	50	50	60	50	50	50	50	50	50	50	100
	硬化剤Bの比率	(質量%)	45	45	45	30	40	45	45	45	45	45	45	0
	硬化剤Cの比率	(質量%)	5	5	5	9	8	0	0	0	0	0	0	0
	その他の硬化剤の比率	(質量%)	0	0	0	1	2	5	5	5	5	5	5	0
エポキシ樹脂主剤液の各成分の比率	エポキシ樹脂Dの比率	(質量%)	70	70	70	75	70	70	70	70	70	70	70	70
	エポキシ樹脂Eの比率	(質量%)	30	30	30	25	30	30	30	30	30	30	30	30
エポキシ樹脂と硬化剤の総量を100質量%としたときの樹脂粒子Fの比率		(質量%)	5	4	3	3	4	5	5	5	5	5	5	5
エポキシ基の総数に対するアミン基の活性水素の総数の比率			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の特性	液状保持		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
エポキシ樹脂組成物の特性	初期粘度 (100℃)	(mPa·s)	27	27	26	28	25	29	28	26	29	32	-	
	可使用時間 (100℃)	(分間)	108	110	130	118	114	106	106	108	115	72	-	
エポキシ樹脂硬化物の特性	wet-Tg	(℃)	153	144	143	157	155	158	159	155	160	162	-	
	RTD-FM	(GPa)	3.6	3.6	3.7	3.7	3.6	3.5	3.5	3.4	3.4	3.7	-	
	K1c	(MPa·m ^{1/2})	0.95	0.90	0.88	0.88	0.92	0.95	0.93	0.92	0.97	0.84	-	
CFRPの特性	CAI	(MPa)	325	314	300	292	303	290	282	309	314	278	-	
	RTD-OHC	(MPa)	329	320	337	333	325	314	311	314	326	330	-	

[0251] 硬化剤組成物、樹脂組成物および樹脂硬化物の特性を表1に示した。硬化剤組成物は、1週間以上液状を保持していた。樹脂組成物は、100℃において27 mPa・sの低粘度を示し、可使用時間は108分間となった。曲げ弾性率は3.6 GPa、K1cは0.95 MPa・m^{1/2}と高い力学特性を示した。

[0252] [実施例2～5]

表1に記載のとおり組成を変更して実施例1と同様に実施した。硬化剤組成物、樹脂組成物および樹脂硬化物の特性を表1に示した。硬化剤組成物は、1週間以上液状を保持していた。樹脂組成物は、100℃において28 mPa・s以下の低粘度を示し、可使用時間は110分間以上となった。曲げ弾性率は3.6 GPa以上、K1cは0.88 MPa・m^{1/2}以上と高い力学特性を示した。

[0253] [実施例6～9]

表1に記載のとおり組成を変更して実施例1と同様に実施した。樹脂硬化物の特性を表1に示した。

[0254] [比較例1]

表1に記載のとおり組成を変更して実施例1と同様に実施した。硬化剤組成物の特性を表1に示した。可使用時間が72分間と短くなった。またK1cが0.84 MPa・m^{1/2}となり、靱性が不十分であった。

[0255] [比較例2]

表1に記載のとおり組成を変更して実施例1と同様に実施した。硬化剤組成物の特性を表1に示した。1週間以内に固体が析出してきたため、液状を保持することが困難であった。

[0256] [実施例11]

(硬化剤組成物の調製)

表2に記載する割合で硬化剤を計量し、攪拌機を用いて90℃の温度で60分間混合し、硬化剤組成物を調製した。

[0257] (エポキシ樹脂組成物の調製)

上記で調製した硬化剤組成物と、エポキシ樹脂、粒子状ゴム成分を表2に記載する割合で計量し、攪拌機を用いて80℃で60分間混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。なお、表2に記載の組成においては、エポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤の活性水素は当量となる。

[0258] (樹脂硬化物の作成)

上記で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、4mm厚のシリコン樹脂製スペーサーにより厚み4mmになるように設定したステンレス製モールド中に注入した。180℃の温度で30分間硬化させ、厚さ4mmの樹脂硬化物を得た。

[0259] 硬化剤組成物、樹脂組成物および樹脂硬化物の特性を表2に示した。硬化剤組成物は、1週間以上液状を保持していた。樹脂組成物は、100℃において30mPa・sの低粘度を示し、可使用時間は58分間となった。曲げ弾性率は3.5GPa、K1cは0.96MPa・m^{1/2}と高い力学特性を示した。

[0260] [実施例12～18]

表2に記載のとおり組成を変更して実施例11と同様に実施した。硬化剤組成物、樹脂組成物および樹脂硬化物の特性を表1に示した。硬化剤組成物は、1週間以上液状を保持していた。樹脂組成物は、100℃において39mPa・s以下の低粘度を示し、可使用時間は22分間以上となった。曲げ弾性率は3.4GPa以上、K1cは0.91MPa・m^{1/2}以上と高い力学特性を示した。

[0261]

[表2]

		実施例									
		1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
熱硬化性樹脂用硬化剤組成物	硬化剤A	9.8	10.0	9.8	10.1	9.8	9.9	9.7	9.8		
	硬化剤B	8.8	8.0	8.8	8.0	8.8	7.9	8.7	7.8		
	硬化剤C	4MxBA	1.0	2.0							
		34DMxBA			1.0	2.0					
		3MxBA					1.0	2.0			
		4MBA							1.0	2.0	
	その他の硬化剤	mXDA									
		MPD									
	エポキシ樹脂D	4, 4'-TGDDM	17.5	17.4	17.3	17.2	17.5	17.3	17.5	17.3	
	エポキシ樹脂E	GAN	11.4	11.4	11.3	11.3	11.4	11.3	11.4	11.3	
樹脂粒子F	MX-416	硬化剤Aの比率	50	50	50	50	50	50	50	50	
		硬化剤Bの比率	45	40	45	40	45	40	45	40	
		硬化剤Cの比率	5	10	5	10	5	10	5	10	
		その他の硬化剤の比率	0	0	0	0	0	0	0	0	
エポキシ樹脂主剤液の各成分の比率	エポキシ樹脂Dの比率	70	70	70	70	70	70	70	70		
	エポキシ樹脂Eの比率	30	30	30	30	30	30	30	30		
	エポキシ樹脂と硬化剤の総量を100質量%としたときの樹脂粒子Fの質量の比率	5	5	5	5	5	5	5	5		
エポキシ樹脂の総数に対するアミン基の活性水素の総数の比率	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の特性	液状保持	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	初期粘度 (100℃)	30	34	30	34	30	33	32	39		
	可使用時間 (100℃)	58	26	65	33	57	32	50	22		
	wet-Tg (°C)	159	138	149	144	149	142	150	146		
	RTD-FM (MPa·m ^{1/2})	3.5	3.6	3.4	3.4	3.4	3.7	3.5	3.6		
CFRPの特性	K1c (MPa·m ^{1/2})	0.96	0.97	0.91	0.97	0.93	0.94	0.93	0.93		
	CAI (MPa)	315	299	281	295	289	322	312	300		
	RTD-OHC (MPa)	328	330	310	313	306	340	321	319		

[0262]

[比較例11~12]

表3に記載のとおり組成を変更して実施例11と同様に実施した。樹脂硬化物の特性を表3に示した。いずれも可使時間が18分間未満と短くなり、またK1cが $0.89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 未満となり、靱性が不十分であった。

[0263] [比較例14]

表3に記載のとおり組成を変更して実施例11と同様に実施した。樹脂硬化物の特性を表3に示した。いずれもK1cが $0.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 未満なり、靱性が不十分であった。

[0264] [比較例15～16]

表3に記載のとおり組成を変更して実施例11と同様に実施した。樹脂硬化物の特性を表3に示した。いずれも曲げ弾性率が 3.3 GPa 未満と低く剛性が不十分であり、またK1cが $0.89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 未満となり、靱性が不十分であった。

[0265] [比較例17]

表3に記載のとおり組成を変更して実施例11と同様に実施した。硬化剤組成物の特性を表3に示した。1週間以内に固体が析出してきたため、液状を保持することが困難であった。

[0266]

[表3]

		比較例																				
		比較例 1.1	比較例 1.2	比較例 1.4	比較例 1.5	比較例 1.6	比較例 1.7	比較例 1.8	比較例 1.9	比較例 2.0	比較例 2.1											
熱 硬化性 樹脂用 硬化剤 組成物	硬化剤A	M-MIP A	(質量部)	9.6	9.4	9.2	10.3															
	硬化剤B	DETD A	(質量部)	8.6	7.5	7.3	9.1															
	硬化剤C	4M x BA	(質量部)																			
		3 4 DM x BA	(質量部)																			
		3 M x BA	(質量部)																			
		4 M BA	(質量部)																			
	その他の 硬化剤	mXDA	(質量部)	1.0	1.9																	
		MPD	(質量部)			1.8																
	エポキシ樹脂D	4, 4'-TGDDM	(質量部)	18.0	18.0	18.5	17.5	19.6	14.7													
	エポキシ樹脂E	GAN	(質量部)	11.6	11.6	11.8	11.4	12.3	10.2													
樹脂粒子F	MX-416	(質量部)	12.2	12.1	12.2	12.1	12.0	12.1														
硬化剤 各成分 の比率	硬化剤Aの比率	(質量%)	50	50	50	53	0	100														
	硬化剤Bの比率	(質量%)	45	40	40	47	100	0														
	硬化剤Cの比率	(質量%)	0	0	0	0	0	0														
	その他の硬化剤の比率	(質量%)	5	10	10	0	0	0														
	エポキシ樹脂主剤液 の各成分の比率	エポキシ樹脂Dの比率	(質量%)	70	70	70	70	70	70													
	エポキシ樹脂Eの比率	(質量%)	30	30	30	30	30	30														
	エポキシ樹脂と硬化剤の総量を100質量% としたときの樹脂粒子Fの質量の比率	(質量%)	5	5	5	5	5	5														
	エポキシ樹脂の総数に対するアミン基の活性水素の総数の比率		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0														
熱硬化性樹脂用 硬化剤組成物の特性	液状保持		○	○	○	○	○	○														
エポキシ樹脂 組成物の特性	初期粘度 (100℃)	(mPa·s)	36	34	30	27	23	-														
	可使用時間 (100℃)	(分間)	18	10	56	111	91	-														
	wet-Tg	(℃)	162	158	163	163	154	-														
	RTD-FM	(GPa)	3.5	3.5	3.4	3.3	3.2	-														
	K1c	(MPa·m ^{1/2})	0.89	0.88	0.76	0.89	0.79	-														
CFRPの特性	CAI	(MPa)	-	-	261	288	268	-														
	RTD-OHC	(MPa)	-	-	322	310	304	-														

[0267]

[実施例 2 1]

(硬化剤組成物の調製)

表4に記載する割合で硬化剤を計量し、攪拌機を用いて90℃の温度で60分間混合し、硬化剤組成物を調製した。

[0268] (エポキシ樹脂組成物の調製)

表4に記載する割合でエポキシ樹脂、樹脂粒子Fを計量し、攪拌機を用いて80℃で30分間混合し、エポキシ樹脂主剤液を調製した。表4に記載する割合で硬化剤を計量し、攪拌機を用いて80℃で30分間混合し、硬化剤液を調製した。これら別々に調製したエポキシ樹脂主剤液と硬化剤液とを、攪拌機を用いて80℃で30分間混合して、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0269] 得られたエポキシ樹脂組成物の特性を表4に示す。なお、表4に記載の組成においては、エポキシ樹脂のグリシジル基と硬化剤のアミノ基とは当量となる。

[0270] 得られた硬化剤組成物およびエポキシ樹脂組成物の特性を表4に示した。硬化剤組成物は、1週間以上液状を保持していた。エポキシ樹脂組成物は、120℃において30 mPa・sの低粘度を示し、可使用時間は68分間となった。

[0271] (樹脂硬化物の作成)

上記で得られたエポキシ樹脂組成物を真空中で60分間脱泡した後、4 mm厚のテフロン（登録商標）樹脂製スペーサーにより厚み4 mmになるように設定したステンレス製モールド中に注入した。180℃の温度で40分間、加熱硬化させ、厚さ4 mmの樹脂硬化物を得た。

[0272] 得られた樹脂硬化物の特性を表4に示す。樹脂硬化物のwet-Tgは162℃、曲げ弾性率は3.7 GPa、K1cは0.87 MPa・m^{1/2}となり、高い力学的特性を示した。

[0273] (繊維強化複合材料の作成)

つぎに、炭素繊維多軸織物1および炭素繊維多軸織物2を300×300 mmにカットし、500×500 mmの離型処理したアルミ板の上に、炭素繊維多軸織物1を3枚、炭素繊維多軸織物2を3枚、合計6枚重ねて積層体とした。

[0274] さらに積層体の上に、離型性機能を付与した基材であるピールクロス(R

release Ply C (AIRTECH社製) と樹脂拡散基材の Resin Flow 90HT (AIRTECH社製) を積層した。その後、樹脂注入口と樹脂排出口形成のためのホースを配置し、全体をナイロンバッグフィルムで覆い、シーラントテープで密閉し、内部を真空にした。続いてアルミ板を120℃に加熱し、バック内を5 torr以下に減圧した後、上記で調製したエポキシ樹脂組成物を100℃に加熱し、樹脂注入口を通して真空系内へ注入した。

[0275] 注入したエポキシ樹脂組成物がバック内に充満し、積層体に含浸した状態で180℃に昇温し、180℃で40分間保持して、炭素繊維強化複合材料 (CFRP) を得た。

[0276] 得られたCFRPの特性を表4に示す。CFRPのCAIは293 MPa、RTD-OHCは338 MPaとなり、高い力学的特性を示した。

[0277] [実施例22～29]

表4に記載のとおり組成を変更して実施例21と同様に実施した。硬化剤組成物、エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物およびCFRPの特性を表4に示す。

[0278]

[表4]

		実施例									
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	
熱硬化性樹脂用硬化剤組成物	硬化剤A	8.0	8.0	12.0	12.0	12.0	8.0	10.0	10.0	9.0	
	硬化剤B	11.0	11.0	7.0	7.0	7.0	10.0	8.0	8.0	10.0	
	硬化剤C			1.0	1.0	1.0		2.0	2.0	1.0	
	硬化剤D	26.9	26.9	23.5	23.5	23.5	17.3	17.3	19.3	17.7	
	硬化剤E	8.7	8.7	7.7	7.7	7.7	4.0	7.5			
	硬化剤F	10.6	10.6	9.7	9.7	9.7	10.0	10.2	9.4	10.5	
	硬化剤G	40	40	60	60	60	40	50	40	45	
	硬化剤H	55	55	35	35	35	50	40	40	50	
	硬化剤I	5	5	5	5	5	10	10	10	5	
	硬化剤J	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
エポキシ樹脂	エポキシ樹脂A	80	80	80	80	80	80	60	70	60	
	エポキシ樹脂B	20	20	20	20	20	20	40	30	40	
	エポキシ樹脂C	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	エポキシ樹脂D	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	エポキシ樹脂E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	エポキシ樹脂F	18	16	25	22	20	26	19	18	23	
	エポキシ樹脂G	68	62	43	42	51	45	38	49	59	
	エポキシ樹脂H	162	159	163	163	158	161	165	161	166	
	エポキシ樹脂I	3.7	3.5	3.8	3.5	3.7	3.5	3.6	3.6	3.5	
	エポキシ樹脂J	0.87	0.85	0.86	0.85	0.85	0.85	0.85	0.90	0.91	
CFRPの特性	CFRPの特性	293	289	297	284	295	281	307	301	316	
	CFRPの特性	338	322	343	329	332	318	326	329	327	
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										
	CFRPの特性										

[0279] 硬化剤組成物はいずれも、1週間以上液状を保持していた。エポキシ樹脂組成物はいずれも、120℃において50 mPa・s以下の低粘度を示し、可使時間は20分間以上となった。樹脂硬化物はいずれも、曲げ弾性率において3.5 GPa以上、K1cにおいて0.85 MPa・m^{1/2}以上となり、

高い力学特性を示した。CFRPはいずれも、CAIにおいて281MPa以上、RTD-OHCにおいて318MPa以上となり、高い力学特性を示した。

産業上の利用可能性

[0280] 本発明の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物およびエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料の製造に用いることができる。本発明で得られる繊維強化複合材料は、例えば飛行機や自動車の部材として用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Aは、アミノ基に対する2つのオルト位にそれぞれ置換基を有する芳香族ポリアミンであり、該置換基はアルキル基、芳香族基およびハロゲン基から選択され、硬化剤Bは、25℃で液体である芳香族ポリアミンであり、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項2] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンが、2つ以上の置換基を有する、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項3] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンの置換基がいずれも脂肪族基および／またはアルコキシ基である、請求項2に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項4] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンの置換基がいずれも炭素数1～4の脂肪族基である、請求項2に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項5] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンの置換基がいずれもメチル基である、請求項2に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項6] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンが、ベンジルアミン誘導体である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項7] 硬化剤Cのベンジルアミン誘導体が、脂肪族基および／またはアルコキシ基を有するベンジルアミン誘導体である、請求項6に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項8] 硬化剤Aの芳香族ポリアミンが芳香族ジアミンである、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項9] 硬化剤Aの芳香族ポリアミンが4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項10] 硬化剤Bの芳香族ポリアミンが、フェニレンジアミン誘導体または

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン誘導体である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。

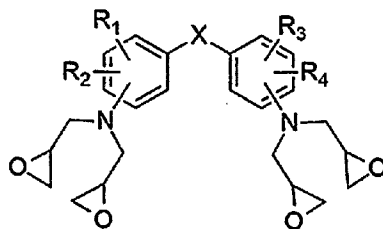
[請求項11] 熱硬化性樹脂用硬化剤組成物の全質量を基準として、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cの合計が70～100質量%を占め、硬化剤Aと硬化剤Bとの質量比率が1：99～99：1であり、硬化剤Aと硬化剤Bとの合計100質量部に対して硬化剤Cが1～43質量部である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。

[請求項12] 80～200℃の温度で均一な液体となり、かつ液温を200℃に昇温後に25℃に降温させて25℃で1週間静置した後において均一な液体である、請求項1に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。

[請求項13] 請求項1乃至12のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物、ならびにエポキシ樹脂D、エポキシ樹脂Eを含有するエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂Dは、グリシジル基を4つ以上含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂であり、エポキシ樹脂Eは、グリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーから構成されるエポキシ樹脂である、エポキシ樹脂組成物。

[請求項14] エポキシ樹脂Dのグリシジル基を4つ以上含むモノマーが、下記化学式で表される、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]



(ただし、化学式中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基およびハロゲン原子からなる群から選択される1つを表し、 X は、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ および $-SO_2-$ からなる群から選択される1つを表す。)

- [請求項15] エポキシ樹脂Dのグリシジル基を4つ以上含むモノマーが、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびテトラグリシジル-3, 3'-ジアミノジフェニルメタンからなる群から選択される1種または2種以上の組み合わせである、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項16] エポキシ樹脂Eのグリシジル基を2つまたは3つ含むモノマーが、ジグリシジルアニリン、ジグリシジル-ortho-トルイジン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、1, 6-ビス(2, 3-エポキシプロパン-1-イルオキシ)ナフタレン、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレートおよびビスフェノールAジグリシジルエーテルからなる群から選択される1種または2種以上の組み合わせである、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項17] エポキシ樹脂組成物中の総エポキシ基の数と熱硬化性樹脂用硬化剤組成物に含まれる活性水素の数の比率が0.7~1.3である、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項18] エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂の全質量を基準として、エポキシ樹脂Dが50~90質量%含有される、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項19] エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の全質量を基準として、硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cの合計が70~100質量%を占め、硬化剤Aと硬化剤Bの質量比率が1:99~99:1であり、硬化剤Aと硬化剤Bとの合計100質量部に対して硬化剤Cが1~43質量部である、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項20] 請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるエポキシ樹脂硬化物。

- [請求項21] 請求項20に記載のエポキシ樹脂硬化物および繊維強化基材を含む繊維強化複合材料。
- [請求項22] 繊維強化基材が炭素繊維強化基材である、請求項21に記載の繊維強化複合材料。
- [請求項23] 繊維強化基材と、請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物を複合化して硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項24] 請求項13に記載のエポキシ樹脂組成物を、型内に配置した繊維強化基材へ含浸させ、加熱硬化する工程を含む繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項25] 請求項24に記載の繊維強化複合材料の製造方法において、請求項1～12のいずれかに記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物とエポキシ樹脂主剤とを、型内に配置した繊維強化基材へ含浸させる直前に混合してエポキシ樹脂組成物を得る工程をさらに含む、繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項26] 硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項27] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンが、2つ以上の置換基を有する、請求項26に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。
- [請求項28] 硬化剤Cの芳香族置換基を有するモノアミンが、ベンジルアミン誘導体である、請求項26に記載の熱硬化性樹脂用硬化剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 59/50</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/32</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/04</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i FI: C08G59/50; C08J5/04 CFC; C08G59/32; C08J5/24 CFC		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/32; C08G59/50; C08J5/04; C08J5/24		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/208618 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29 December 2016 (2016-12-29) claims, paragraphs [0062]-[0089], examples	1-2, 6-26, 28
A		3-5, 27
A	JP 2009-227907 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 October 2009 (2009-10-08) paragraph [0020]	1-28
X	JP 62-292823 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 19 December 1987 (1987-12-19) claims, examples	26-28
A		1-25
A	JP 2019-157096 A (TEIJIN LTD) 19 September 2019 (2019-09-19) entire text	1-28
A	JP 2012-041486 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 March 2012 (2012-03-01) entire text	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 February 2023		Date of mailing of the international search report 07 March 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-25

Claims 1-25 have the special technical feature of a “curing agent composition for a thermosetting resin, the composition containing a curing agent A, a curing agent B, and a curing agent C, wherein: the curing agent A is an aromatic polyamine having a substituent at each of the two ortho positions with respect to the amino group, in which the substituent is selected from an alkyl group, an aromatic group, and a halogen group; the curing agent B is an aromatic polyamine which is a liquid at 25 °C; and the curing agent C is a monoamine having an aromatic substituent,” and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 26-28

Claims 26-28 share, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of a “curing agent composition for a thermosetting resin, the composition containing a curing agent C, wherein the curing agent C is a monoamine having an aromatic substituent.” However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1 or 3, and thus cannot be said to be a special technical feature. Also, there are no other same or corresponding special technical features between claims 26-28 and claim 1. In addition, claims 26-28 are not dependent on claim 1. Furthermore, claims 26-28 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1. Therefore, claims 26-28 cannot be classified as invention 1, and are thus classified as invention 2.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant’s protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/047536

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/208618	A1	29 December 2016	US 2018/0186946 A1 claims, paragraphs [0085]- [0112], examples	
				US 2020/0239648 A1	
				US 2020/0239649 A1	
				EP 3315530 A1	
				CN 107709399 A	
				KR 10-2018-0022778 A	
				CN 111154072 A	
				CN 111138634 A	
				CN 111187395 A	
JP	2009-227907	A	08 October 2009	(Family: none)	
JP	62-292823	A	19 December 1987	US 4861810 A claims, examples	
				EP 249263 A2	
				CA 1290483 A	
JP	2019-157096	A	19 September 2019	US 2020/0407548 A1 entire text	
				EP 3766912 A1	
				TW 201945462 A	
				AU 2019233463 A	
				CA 3094280 A	
JP	2012-041486	A	01 March 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/50(2006.01)i; C08G 59/32(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i FI: C08G59/50; C08J5/04 CFC; C08G59/32; C08J5/24 CFC		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/32; C08G59/50; C08J5/04; C08J5/24 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/208618 A1 (東レ株式会社) 29.12.2016 (2016-12-29) 特許請求の範囲、[0062]-[0089]、実施例	1-2, 6-26, 28
A		3-5, 27
A	JP 2009-227907 A (東レ株式会社) 08.10.2009 (2009-10-08) [0020]	1-28
X	JP 62-292823 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベ ー・ウイ) 19.12.1987 (1987-12-19) 特許請求の範囲、実施例	26-28
A		1-25
A	JP 2019-157096 A (帝人株式会社) 19.09.2019 (2019-09-19) 全文	1-28
A	JP 2012-041486 A (東レ株式会社) 01.03.2012 (2012-03-01) 全文	1-28
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
21.02.2023	07.03.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 吉田 早希 4J 1589 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-25

請求項1-25は、「硬化剤A、硬化剤Bおよび硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Aは、アミノ基に対する2つのオルト位にそれぞれ置換基を有する芳香族ポリアミンであり、該置換基はアルキル基、芳香族基およびハロゲン基から選択され、硬化剤Bは、25℃で液体である芳香族ポリアミンであり、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項26-28

請求項26-28は、は、発明1に区分された請求項1と、「硬化剤Cを含有してなる熱硬化性樹脂用硬化剤組成物であって、硬化剤Cは、芳香族置換基を有するモノアミンであることを特徴とする、熱硬化性樹脂用硬化剤組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1や文献3の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項26-28と請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。さらに、請求項26-28は請求項1の従属請求項ではない。また、請求項26-28は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。したがって、請求項26-28は発明1に区分できないので、発明2に区分する。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/047536

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2016/208618	A1	29.12.2016	US 2018/0186946 A1 特許請求の範囲、[0085] - [0112]、実施例	
				US 2020/0239648 A1	
				US 2020/0239649 A1	
				EP 3315530 A1	
				CN 107709399 A	
				KR 10-2018-0022778 A	
				CN 111154072 A	
				CN 111138634 A	
				CN 111187395 A	
JP	2009-227907	A	08.10.2009	(ファミリーなし)	
JP	62-292823	A	19.12.1987	US 4861810 A 特許請求の範囲、実施例	
				EP 249263 A2	
				CA 1290483 A	
JP	2019-157096	A	19.09.2019	US 2020/0407548 A1 全文	
				EP 3766912 A1	
				TW 201945462 A	
				AU 2019233463 A	
				CA 3094280 A	
JP	2012-041486	A	01.03.2012	(ファミリーなし)	