

(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9月21日(21.09.2023)

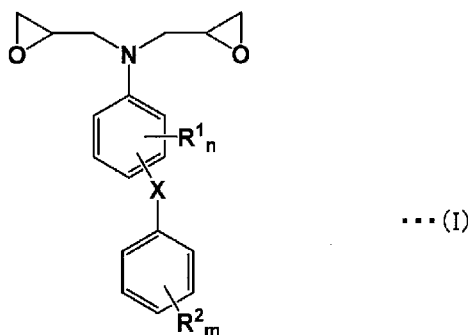


(10) 国際公開番号
WO 2023/176935 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/38 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010373
- (22) 国際出願日: 2023年3月16日(16.03.2023)
- (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 2022-042541 2022年3月17日(17.03.2022) JP
特願 2022-117799 2022年7月25日(25.07.2022) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小西 大典 (KONISHI Daisuke); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 平野 啓之 (HIRANO Noriyuki); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 土田 紘也 (TSUCHIDA Hiroya); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 富岡 伸之 (TOMIOKA Nobuyuki); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 渡 遼平 (WATARI Ryohei);

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR RESIN TRANSFER MOLDING, CURED RESIN PRODUCT, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: R T M用エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物、繊維強化複合材料およびその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide an epoxy resin composition for resin transfer molding having low viscosity and volatility, a cured resin product of which will have excellent balance among elastic modulus under damp heat conditions, heat resistance under wet conditions, and fracture toughness, and to provide a large, high-Vf fiber-reinforced composite material comprising said epoxy resin composition. [Solution] An epoxy resin composition for resin transfer molding including components [A], [B], and [C] and satisfying all of conditions 1-4. [A] A tetrafunctional glycidylamine epoxy resin [B] At least one aromatic amine curing agent selected from the group consisting of alkyl benzenediamines and methylene bisanilines [C] An aniline epoxy resin represented by formula (I) (In formula (I), R¹ and R² represent at least one selected from aliphatic hydrocarbon groups having a carbon number of 1-4, inclusive. R¹ and R² may each be the same or different if in a plurality. n is an integer 0-4, inclusive, and m is an integer 0-5, inclusive. X represents -O- or -S-) Condition 1: The viscosity at 110 ° C is 1-200 mPa · s, inclusive Condition 2: The rate of mass loss after 30 min of heating at 110 ° C is 0.3 mass% or less Condition 3: The rubber modulus of elasticity of a cured resin product obtained by curing for two hours at 180 ° C is 2-8 MPa, inclusive Condition 4: The water absorption rate of a cured resin product obtained by curing

〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の
1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (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, MU, 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, SC, 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))

for two hours at 180°C is 1-3%, inclusive

(57) 要約: 【課題】低粘度で揮発性が小さく、その樹脂硬化物が湿熱時の弾性率、湿潤時の耐熱性、および破壊靱性のバランスに優れるRTM用エポキシ樹脂組成物、および、当該エポキシ樹脂組成物からなる大型かつ高Vfの繊維強化複合材料を提供すること。【解決手段】次の成分[A]、[B]、および[C]を含み、下記条件1~4を全て満たすRTM用エポキシ樹脂組成物。[A] 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 [B] アルキルベンゼンジアミン、およびメチレンビスアニリンからなる群から選択される、少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤 [C] 式(1)で示されるアニリン型エポキシ樹脂 (式(1)において、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1以上4以下の脂肪族炭化水素基から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なっていてもよい。 n は0以上4以下の整数、 m は0以上5以下の整数である。 X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。) 条件1: 110°Cにおける粘度が1 mPa·s以上200 mPa·s以下である 条件2: 110°Cで30分間加熱後の質量減少率が0.3質量%以下である 条件3: 180°Cで2時間硬化させて得られる樹脂硬化物のゴム状態弾性率が2 MPa以上8 MPa以下である 条件4: 180°Cで2時間硬化させて得られる樹脂硬化物の吸水率が1%以上3%以下である

明 細 書

発明の名称：

R T M用エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物、繊維強化複合材料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、航空・宇宙用部材、一般産業用途に好ましく用いられるR T M用エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物およびそれを用いた繊維強化複合材料ならびにその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂組成物は、高い耐熱性、接着性、および機械強度に優れるという特徴を生かし、繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として汎用される。繊維強化複合材料は強化繊維とマトリックス樹脂を複合一体化して製造され、その製造方法としては、あらかじめ強化繊維とマトリックス樹脂を含浸させたプリプレグを積層成形する方法や、賦形された強化繊維基材に低粘度のマトリックス樹脂を注入して硬化する方法等がある。一般に、プリプレグを用いる方法は高い力学特性を発現するため、産業、航空機分野で広く使われていたが、プリプレグの作製および賦形等、製造工程に時間がかかる欠点があった。

[0003] 近年、航空機や自動車等の構造材用途においても高生産性への要求が高まり、大型の複合材料部材を高速に生産し、かつ、高い力学特性と耐熱性を具備した繊維強化複合材料を得る技術が求められている。そこで、レジン・トランスファー・モールドイング（R T M法）等の注入成形法が適用可能で、優れた特性を示す繊維強化複合材料の要求が高まっている。

[0004] 注入成形法では、成形加工性の観点で2液型エポキシ樹脂組成物が用いられることが多い。2液型エポキシ樹脂組成物とは、エポキシ樹脂を主成分として含むエポキシ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、使用直前にエポキシ主剤液と硬化剤液の2液を混合して得られるエポキ

シ樹脂組成物のことである。それに対し主剤、硬化剤を含めすべての成分が1つに混合され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。

[0005] 注入成形法において、大型の繊維強化複合材料を得るためには、注入工程ではマトリックス樹脂が低粘度である必要がある。また、繊維強化複合材料を航空機用途等の一次構造材に使用するためには、湿熱時の弾性率と耐熱性、および破壊靱性をバランス良く具備することが望まれる。湿熱時の弾性率と耐熱性を両立しつつ、マトリックス樹脂を低粘度とするためには、多官能かつ低分子量のエポキシ樹脂を多量に配合する方法があるが、樹脂硬化物の架橋密度が上がりすぎるため、破壊靱性が低下して繊維強化複合材料の耐衝撃性が低下する課題があった。また、低分子量の樹脂成分が成形工程で揮発することにより、成形品の繊維体積含有率（V f）が低下し、力学特性が発現しにくくなる課題があった。そこで、湿熱時の弾性率、耐熱性、および破壊靱性を損なうことなく、注入成形にて大型かつ高V fの繊維強化複合材料を得るための、樹脂設計技術の構築が望まれている。

[0006] 特許文献1には、熱可塑性樹脂とコアシェル型ゴム粒子を特定の比率で併用することにより、破壊靱性の高いエポキシ樹脂硬化物を得る技術が記載されている。

[0007] 特許文献2には、低粘度のエポキシ樹脂とコアシェル型ゴム粒子を含有することで、破壊靱性の高い樹脂硬化物を得ることと、樹脂注入工程におけるエポキシ樹脂組成物の強化繊維基材への良好な含浸性を有することとを両立する技術が開示されている。

[0008] 特許文献3には、エポキシ樹脂の硬化剤として4, 4-メチレンビス（イソプロピルー6-メチルアニリン）とコアシェル型ゴム粒子を併用することで、樹脂硬化物の破壊靱性を、併用しないものに対して高いものとする技術が開示されている。

[0009] 特許文献4には、揮発性の低いN, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンを配合した、ボイドの少ない成形品の得られるプリプレグを与えるエポキシ樹脂組成物が開示されており、レジン・トランスファー・モールドイ

ング法等を用いることもできるとの一般例示もある。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第5808057号
特許文献2：国際公開第2021/241734号
特許文献3：特開2010-150310号公報
特許文献4：国際公開第2010/109929号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献1に記載のエポキシ樹脂組成物は、当該エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の破壊靱性に優れるが、硬化剤としてM-CDEAを使用するため硬化反応が遅く、繊維強化複合材料の製造サイクルが長いという課題があった。また、湿熱時の弾性率が不十分であった。
- [0012] 特許文献2に記載のエポキシ樹脂組成物は、樹脂注入工程においては低粘度で、かつ耐熱性の高い樹脂硬化物を得ることができるが、湿熱時の弾性率が著しく不足していた。
- [0013] 特許文献3に記載のエポキシ樹脂組成物は、樹脂注入工程においては低粘度で強化繊維基材への含浸性に優れるが、当該エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の弾性率が著しく低く、また、破壊靱性も向上するものの求められるレベルまでは届かないものであった。
- [0014] 特許文献4に記載のエポキシ樹脂組成物は、当該エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の吸水率が高く湿熱時の弾性率やガラス転移温度の低下が著しく、また樹脂注入工程においては高粘度で強化繊維基材への含浸性に劣り、RTM法への適用は困難であった。
- [0015] 本発明は、かかる従来技術の欠点を改良したRTM用エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物ならびにこれを用いた繊維強化複合材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成からなるRTM用エポキシ樹脂組成物を見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、以下の構成からなる。

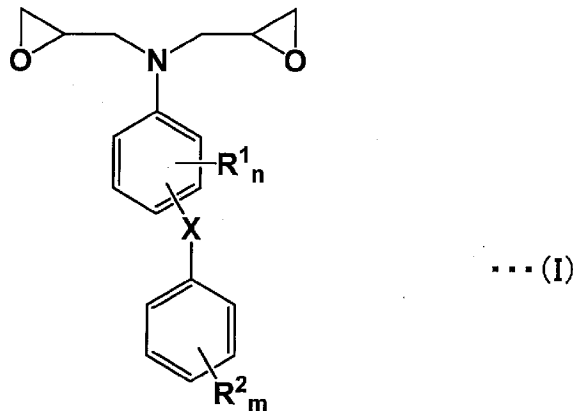
[1] 次の成分[A]、[B]、および[C]を含み、下記条件1～4を全て満たすRTM用エポキシ樹脂組成物。

[A] 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂

[B] アルキルベンゼンジアミン、およびメチレンビスアニリンからなる群から選択される、少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤

[C] 式(1)で示されるアニリン型エポキシ樹脂

[0017] [化1]



[0018] (式(1)において、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1以上4以下の脂肪族炭化水素基から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は0以上4以下の整数、 m は0以上5以下の整数である。 X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。)

条件1：110℃における粘度が1mPa・s以上200mPa・s以下である

条件2：110℃で30分間加熱後の質量減少率が0.3質量%以下である

条件3：180℃で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物のゴム状態弾性率が2MPa以上8MPa以下である

条件4：180℃で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物の吸水率が1%以上3%以下である

[2] 全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分[C]を10質量部以上50質量部以下含む[1]に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[3] 全エポキシ樹脂100質量部に対し、成分[D]として、コアシェル型ゴム粒子を1質量部以上10質量部以下含む[1]または[2]に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[4] 全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分[E]として、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、およびナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、少なくとも1つの固形エポキシ樹脂を10質量部以上50質量部以下含む[1]～[3]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[5] 成分[B]として、アルキルベンゼンジアミンとメチレンビスアニリンを共に含む[1]～[4]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[6] 成分[B]が、アルキルベンゼンジアミンである[1]～[4]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[7] 前記アルキルベンゼンジアミンとして、ジメチルチオトルエンジアミンを含む[1]～[6]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[8] 前記メチレンビスアニリンとして、4,4-メチレンビス(イソプロピル-6-メチルアニリン)を含む[1]～[5]、[7]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[9] 成分[B]に含まれる活性水素モル数の総和(M_h)を、全エポキシ樹脂に含まれる活性基モル数の総和(M_e)で除した値(M_h/M_e)が0.8以上1.1以下である[1]～[8]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。

[10] [1]～[9]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物を熱硬化して得られる樹脂硬化物。

[11] [10]に記載の樹脂硬化物と、強化繊維基材から構成される繊維強化複合材料。

[12] 前記強化繊維基材が炭素繊維基材である[11]に記載の繊維強化複合材料。

[13] [1]～[9]のいずれかに記載のRTM用エポキシ樹脂組成物を、70℃以上190℃以下に加熱した成形型内に配置した強化繊維基材に注入し、含浸させ、当該成形型内で硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。

[14] 前記強化繊維基材が炭素繊維基材である[13]に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、湿熱環境下での弾性率、耐熱性、および破壊靱性のバランスに優れる樹脂硬化物を得ることのできるRTM用エポキシ樹脂組成物を提供することができる。また、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物において上記特性を維持しつつ、樹脂注入工程においては低粘度で揮発性も小さいため、注入成形により大型かつ高Vfの繊維強化複合材料を製造するのに適したRTM用エポキシ樹脂組成物として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、[A] 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、[B] アルキルベンゼンジアミン、およびメチレンビスアニリンからなる群から選択される、少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤、[C] 式(1)で示されるアニリン型エポキシ樹脂を必須成分として含む。また、成分[D]として、コアシェル型ゴム粒子を、成分[E]として、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、およびナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、少なくとも1つの固形エポキシ樹脂を含むことが好ましい。まず、これらの構成要素について説明する。

[0021] (成分[A])

本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、成分[A]として4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を含む必要がある。成分[A]を含むことにより、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物が高い耐熱性を発現し、かつ、湿熱弾性率が優れたものとなる。成分[A]を含まない場合、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の耐熱性が不足する。また、成分[A]は、全エポキシ樹脂100質量部のうち、20質量部以上80質量部以下含むことが好ましく、40質量部以上60質量部以下含むことがより好ましく、40質量部以上50質量部以下含むことがさらに好ましい。ここで、全エポキシ樹脂100質量部のうち、20質量部以上80質量部以下含むとは、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂を100質量部としたときに20質量部以上80質量部以下含むことを表す（以下同様の表現も同じである）。ここで全エポキシ樹脂とは、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂成分の全てを表す。上記範囲を満たすことで、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化すると、耐熱性が高く、同時に湿熱時の弾性率が高いエポキシ樹脂硬化物を得ることができるため、当該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とすることで、湿熱時の圧縮強度が優れた繊維強化複合材料が得られる。

[0022] かかる成分[A]の例としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0023] 上記テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品には、“スミエポキシ（登録商標）”ELM-434、“スミエポキシ（登録商標）”ELM-434VL（以上、住友化学（株）製）、YH434L（日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）、“jER（登録商標）”604（三菱ケミカル（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY720、“アラルダイト（登録商標）”MY721（以上、ハンツマン・ジャパン（株）製）等がある。

[0024] 上記テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホンの市販品には、TG3DAS（小西化学工業（株）製）等がある。

[0025] （成分[C]）

本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、成分[C]として式(1)で示されるアニリン型エポキシ樹脂を含む必要がある。成分[C]を含むことにより、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の弾性率を維持しつつ、ゴム状態弾性率を低いものとすることができる。成分[C]を含まない場合、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の弾性率が低いものとなる。また、成分[C]は全エポキシ樹脂100質量部のうち、10質量部以上50質量部以下含むことが好ましく、20質量部以上40質量部以下含むことがより好ましい。上記範囲を満たすことで、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化すると耐熱性が高く、同時に湿熱時の弾性率が高いエポキシ樹脂硬化物を得ることができる。

[0026] かかる成分[C]の例としては、ジグリシジル-p-フェノキシアニリン、ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリンおよびジグリシジル-4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリン等が挙げられる。なかでも、分子量の小さいジグリシジル-p-フェノキシアニリン(式(1)において、 $n=0$ 、 $m=0$ 、 $X=-O-$)が、低粘度である特性を生かし、樹脂注入工程において好適に用いられる。

[0027] かかるジグリシジル-p-フェノキシアニリンの市販品には、“TORE P(登録商標)”A-204E(ジグリシジル-p-フェノキシアニリン)(東レ・ファインケミカル(株)製)等が挙げられる。

[0028] (成分[D])

本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、成分[D]としてコアシェル型ゴム粒子を、全エポキシ樹脂100質量部に対し1質量部以上10質量部以下含むことが好ましく、3質量部以上6質量部以下含むことがより好ましい。上記範囲の成分[D]を含むことにより、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化したときに得られる樹脂硬化物の弾性率を損なうことなく、破壊靱性をより高いものとすることができるため、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とすることで、圧縮特性と耐衝撃性がより優

れた繊維強化複合材料が得られる。成分 [D] の配合量が 1 質量部未満の場合、得られる樹脂硬化物において十分な靱性向上の効果が得られない場合がある。成分 [D] の配合量が 10 質量部を超える場合、樹脂注入工程においては R T M 用エポキシ樹脂組成物の粘度が高いものとなる場合があり、また得られる樹脂硬化物においては弾性率が低いものとなる場合がある。

[0029] かかる成分 [D] の市販品は、“カネエース（登録商標）” MX-125、“カネエース（登録商標）” MX-150、“カネエース（登録商標）” MX-154、“カネエース（登録商標）” MX-257、“カネエース（登録商標）” MX-267、“カネエース（登録商標）” MX-416、“カネエース（登録商標）” MX-451（以上、カネカ（株）製）、“PARALOID（登録商標）” EXL-2655、“PARALOID（登録商標）” EXL-2668（以上、Dow Chemical社製）等を用いることができる。

[0030] また、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物の樹脂靱性値は、たとえば、ASTM D5045-99に記載のSENB試験から得たK1c値から評価することができる。

[0031] （成分 [B]）

本発明における成分 [B] は、アルキルベンゼンジアミン、およびメチレンビスアニリンからなる群から選択される、少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤である。

[0032] かかるアルキルベンゼンジアミンは、ベンゼン環上に1つ以上のアルキル基と2つのアミノ基を有する芳香族アミン化合物であり、ジエチルトルエンジアミンやジメチルチオトルエンジアミン等のトルエンジアミンが好適に使用される。アルキルベンゼンジアミンをエポキシ樹脂の硬化剤として使用することにより、樹脂注入工程においては R T M 用エポキシ樹脂組成物の粘度を抑えつつ、弾性率に優れる樹脂硬化物を得ることができる。中でも、ジメチルチオトルエンジアミンが、弾性率と靱性のバランスに優れる樹脂硬化物を得ることができる点で特に好ましい。

- [0033] かかるアルキルベンゼンジアミンの市販品には、“jERキュア（登録商標）”WA（三菱ケミカル（株）製）、“Ethacure（登録商標）”100（Albemarle社製）、“ハートキュア（登録商標）”10（クミアイ化学工業（株）製）、“Lonzacure（登録商標）”DETD A80（Lonza社製）、“Ethacure（登録商標）”300（Albemarle社製）、“ハートキュア（登録商標）”30（クミアイ化学工業（株）製）等がある。
- [0034] かかるメチレンビスアニリンは、2つのアニリン化合物がメチレン架橋で連結された芳香族アミン化合物であり、それぞれのベンゼン環上に各種置換基が存在していても構わない。メチレンビスアニリンをエポキシ樹脂の硬化剤として使用することにより、低吸水性や靱性に優れた樹脂硬化物を得ることができる。
- [0035] かかるメチレンビスアニリンの例としては、4，4-メチレンビス（イソプロピル-6-メチルアニリン）（M-MIPA）、メチレンビス（ジエチルアニリン）（M-DEA）、メチレンビス（クロロジエチルアニリン）（M-CDEA）、メチレン（メチルエチルアニリン）-（クロロジエチルアニリン）（M-MEACDEA）等が挙げられる。中でも、4，4-メチレンビス（イソプロピル-6-メチルアニリン）が、弾性率と靱性のバランスに優れた樹脂硬化物を得ることができる点で特に好ましい。
- [0036] かかるメチレンビスアニリンの市販品には、MDA-220（三井化学（株）製）、“Lonzacure（登録商標）”M-MIPA、“Lonzacure（登録商標）”M-DEA、“Lonzacure（登録商標）”M-CDEA、“Lonzacure（登録商標）”M-DIPA（以上、Lonza社製）、“カヤハード（登録商標）”A-A（PT）（日本化学（株）製）等がある。
- [0037] 本発明における成分[B]が、アルキルベンゼンジアミンであることは好ましく、また成分[B]として、アルキルベンゼンジアミンとメチレンビスアニリンを共に含むこともまた好ましい。

[0038] 本発明における成分 [B] が、アルキルベンゼンジアミンである場合、樹脂注入工程においては R T M 用エポキシ樹脂組成物の粘度を十分に抑えつつ、弾性率に優れる樹脂硬化物を得ることができる点で好ましい。

[0039] 一方、本発明における成分 [B] として、アルキルベンゼンジアミンとメチレンビスアニリンを共に含む場合、樹脂注入工程においては R T M 用エポキシ樹脂組成物の粘度を抑えつつ、弾性率、低吸水性、靱性のバランスに優れる樹脂硬化物を得ることができる点で好ましい。

[0040] また、本発明では、成分 [B] は 23℃ で液状であることが好ましい。当該成分 [B] が液状であることで、本発明の R T M 用エポキシ樹脂組成物の粘度を下げることができ、繊維強化複合材料の注入成形に好適に使用することができる。

[0041] (成分 [E])

本発明では、成分 [E] としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、およびナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、少なくとも 1 つの固形エポキシ樹脂を、10 質量部以上 50 質量部以下含むことが好ましく、20 質量部以上 40 質量部以下含むことがより好ましい。上記範囲の成分 [E] を含むことで、当該エポキシ樹脂硬化物の吸水率を下げるため、湿熱弾性率を高めることができる。

[0042] なお、成分 [E] として用い得るジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂に分類され得る骨格を有するエポキシ樹脂であって、同時に成分 [A] または成分 [C] に該当し得るエポキシ樹脂については、それぞれ成分 [A] または成分 [C] として扱うこととする。

[0043] 成分 [E] として、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂とナフタレン型エポキシ樹脂が、弾性率と靱性のバランスに優れる点で好ましく用いられる。特に好ましく用いられるのは、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂である。エポキシ樹脂硬化物の吸水率を下げる効果に加え、樹脂硬化物の破壊靱

性を高めることができる。

[0044] 成分 [E] として用い得るジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品には、“EPICLON (登録商標)” HP-7200L, “EPICLON (登録商標)” HP-7200, “EPICLON (登録商標)” HP-7200H, “EPICLON (登録商標)” HP-7200HH (以上、DIC (株) 製) 等が挙げられる。

[0045] 成分 [E] として用い得るビフェニル型エポキシ樹脂の市販品には、“JER (登録商標)” YX-4000 (三菱ケミカル (株) 製) 等が挙げられる。

[0046] 成分 [E] として用い得るフェノールアラルキル型エポキシ樹脂の市販品には、NC-3000H、NC-3000、NC-3000L、NC-7000、NC-7300、NC-2000、NC-2000L (以上、日本化学 (株) 製) 等が挙げられる。

[0047] 成分 [E] として用い得るナフタレン型エポキシ樹脂の市販品には、“EPICLON (登録商標)” HP-4770, “EPICLON (登録商標)” HP-4700 (以上、DIC (株) 製) 等が挙げられる。

[0048] 本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、下記条件1~4を全て満たす必要がある。

条件1: 110°Cにおける粘度が1 mPa・s以上200 mPa・s以下である

条件2: 110°Cで30分間加熱後の質量減少率が0.3質量%以下である

条件3: 180°Cで2時間硬化させて得られる樹脂硬化物のゴム状態弾性率が2 MPa以上8 MPa以下である

条件4: 180°Cで2時間硬化させて得られる樹脂硬化物の吸水率が1%以上3%以下である。

[0049] 上記条件1について、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、110°Cにおける粘度が、1 mPa・s以上200 mPa・s以下である必要があり、2 mPa・s以上100 mPa・s以下であることが好ましく、5 mPa

・s以上45mPa・s以下であることがより好ましく、さらに好ましくは5mPa・s以上40mPa・s以下である。かかる範囲であることで、樹脂注入工程においてRTM用エポキシ樹脂組成物が強化繊維基材への含浸性に優れるものとなるため、大型の構造材料に対し、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を好適に使用することができる。

[0050] かかるRTM用エポキシ樹脂組成物の粘度は、動的粘弾性装置を用いて、測定モード：平行プレート（25mmφ、ギャップ1.0mm）、剪断速度：100s⁻¹、設定温度110℃の条件で測定する。この際、エポキシ樹脂組成物は調製後5分以内に110℃に加熱した平行プレート上にギャップ1.0mmとなるようにセットし測定を開始する。サンプル温度が上昇し、110℃となった時点の複素粘度を η_0 とする。

[0051] 上記条件2について、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、110℃で30分間加熱後の質量減少率が0.3質量%以下である必要があり、0.2質量%以下であることが好ましく、0.15質量%以下であることがより好ましい。かかる範囲であることで、樹脂成分の成形工程での揮発が抑えられることにより、高Vfの繊維強化複合材料が得られ、優れた力学特性が発現する。

[0052] かかるRTM用エポキシ樹脂組成物の質量減少率は、エポキシ樹脂組成物を内径50mmのアルミカップに2g程度投入し、電子天秤で秤量した後、110℃にセットした送風式オーブンの中で加熱し、30分後に取り出し常温に冷却後、再度秤量し、樹脂の質量減少率を算出して得られるものである。

[0053] 上記条件3について、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、当該エポキシ樹脂組成物を180℃で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物のゴム状態弾性率が2MPa以上8MPa以下の範囲である必要があり、2MPa以上6MPa以下の範囲であることが好ましく、2MPa以上5MPa以下の範囲であることがより好ましい。かかる範囲であることで、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物が弾性率と耐熱性を維

持しつつ優れた破壊靱性を発現するため、当該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が優れたものとなる。ゴム状態弾性率が8MPaより大きい場合、上記効果が得られない。ゴム状態弾性率が2MPaより小さい場合、破壊靱性は向上するが、エポキシ樹脂硬化物の弾性率や耐熱性が低下するため、繊維強化複合材料の湿熱時圧縮強度等が低下する。

[0054] かかる樹脂硬化物のゴム状態弾性率は、動的粘弾性測定装置を用い、固体ねじり治具に厚み2.0mm、幅12.7mm、長さ45mmの試験片をセットし、昇温速度5℃/min、周波数1Hz、ひずみ量0.08%にて、40℃以上260℃以下の温度範囲について測定して得られるものである。かかるゴム状態弾性率は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス転移温度を50℃上回る温度における貯蔵弾性率である。かかるガラス転移温度は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス状態に引いた接線と、ガラス転移温度領域に引いた接線との交点における温度である。

[0055] 上記条件4について、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、当該エポキシ樹脂組成物を180℃で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物の吸水率が1%以上3%以下の範囲である必要があり、1%以上2.5%以下の範囲であることが好ましく、1.5%以上2.2%以下の範囲であることがより好ましく、1.5%以上1.9%以下の範囲であることがさらに好ましい。かかる範囲であることで、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の湿熱時弾性率が高いものとなるため、当該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として得られる繊維強化複合材料の湿熱時圧縮強度が優れたものとなる。吸水率が3%より大きい場合、上記効果が得られない。吸水率が1%より小さい場合、繊維強化複合材料においてエポキシ樹脂硬化物と強化繊維との接着性が低下するため、繊維強化複合材料の耐衝撃性が低下する。

[0056] かかる樹脂硬化物の吸水率は、厚み2.0mm、幅10mm、長さ60mm

mの試験片を沸騰水に48時間浸漬し、その前後の質量の差分から算出されるものである。

[0057] 本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物に含まれる成分[B]の活性水素モル数の総和(Mh)を、全エポキシ樹脂に含まれる活性エポキシ基モル数の総和(Me)で除した値(Mh/Me)は、0.8以上1.1以下の範囲になることが好ましく、より好ましくは0.9以上1.0以下の範囲である。ここで全エポキシ樹脂とは、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂成分の全てを表す。かかる範囲とすることで、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を硬化する際にエポキシ樹脂と硬化剤の反応が効率的に起きることにより樹脂硬化物の吸水率が下がるため、樹脂硬化物の湿熱弾性率が高いものとなり、これをマトリックス樹脂として用いた場合により高い湿熱時圧縮特性を示す繊維強化複合材料が得られる。加えて、湿潤後の耐熱性も優れたものとなるため、構造材料向けの繊維強化複合材料として好適に用いられる。

[0058] なお、全エポキシ樹脂に含まれる活性エポキシ基モル数の総和(Me)とは、RTM用エポキシ樹脂組成物に含まれる各エポキシ樹脂活性基のモル数の和のことであり、下式で表される。

$$Me = (\text{エポキシ樹脂Aの質量} / \text{エポキシ樹脂Aのエポキシ当量}) + (\text{エポキシ樹脂Bの質量} / \text{エポキシ樹脂Bのエポキシ当量}) + \dots + (\text{エポキシ樹脂Wの質量} / \text{エポキシ樹脂Wのエポキシ当量})。$$

[0059] また、成分[B]の活性水素モル数の総和(Mh)は、RTM用エポキシ樹脂組成物に含まれる成分[B]の質量をその活性水素当量で除することにより求められる。下式で表される。

$$Mh = (\text{成分[B]}_1\text{の質量} / \text{成分[B]}_1\text{の活性水素当量}) + (\text{成分[B]}_2\text{の質量} / \text{成分[B]}_2\text{の活性水素当量}) + \dots + (\text{成分[B]}_n\text{の質量} / \text{成分[B]}_n\text{の活性水素当量})。$$

[0060] ここで、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、当該エポキシ樹脂組成物を180℃で120分硬化させてなる樹脂硬化物の湿潤時の耐熱性(湿潤

T_g) が、乾燥時の耐熱性 (乾燥 T_g) と比較して、低下の度合いが小さいという特徴を有する。繊維強化複合材料を航空機向けに代表される構造材料として適用する場合、湿潤 T_g の低下が小さいほど好ましい。その指標として、湿潤 T_g と乾燥 T_g の比 (湿潤 T_g / 乾燥 T_g) から低下率を表すことができるが、湿潤 T_g / 乾燥 T_g は、0.9 以上 1.0 以下の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 0.93 以上 1.0 以下である。湿潤 T_g は、たとえば、樹脂硬化物を沸騰水中で 48 時間浸漬した試験片を用い、以下の DMA 測定から評価することができる。

[0061] 本発明の樹脂硬化物のガラス転移温度 (T_g) は、DMA 測定 (動的粘弾性測定) の昇温測定を実施して得られる、貯蔵弾性率と温度の散布図から算出することができる。ガラス転移温度は、上記散布図において、ガラス領域に引いた接線と、ガラス転移領域に引いた接線との交点における温度である。また、ゴム状態の貯蔵弾性率 (ゴム状態弾性率) は、ガラス転移温度を 50°C 上回る温度における貯蔵弾性率である。

[0062] また、本発明の RTM 用エポキシ樹脂組成物は、当該エポキシ樹脂組成物を 180°C で 120 分硬化させてなる樹脂硬化物の湿熱 82°C の曲げ弾性率 (E₈₂) が、23°C、50%RH の曲げ弾性率 (E₂₃) と比較して、低下の度合いが小さいという特徴も有する。その指標として、E₈₂ と E₂₃ の比 (E₈₂ / E₂₃) から低下率を表すことができるが、E₈₂ / E₂₃ は、0.75 以上が好ましく、より好ましくは 0.80 以上であり、さらに好ましくは 0.85 以上である。

[0063] 本発明に用いられる RTM 用エポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を失わない範囲において、成分 [F] として、成分 [A]、[C]、および [E] とは異なるエポキシ樹脂を用いてもよい。

[0064] かかるエポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらを単独で用いても、複数種を組み合わせてもよい。

- [0065] 上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“jER（登録商標）”828、“jER（登録商標）”825（以上、三菱ケミカル（株）製）等が挙げられる。
- [0066] 上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“EPICLON（登録商標）”830、“EPICLON（登録商標）”807（以上、DIC（株）製）、“jER（登録商標）”806（三菱ケミカル（株）製）等が挙げられる。
- [0067] 上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“jER（登録商標）”152、“jER（登録商標）”154、“jER（登録商標）”180S（以上、三菱ケミカル（株）製）等が挙げられる。
- [0068] 上記トリグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）”ELM100、ELM120（住友化学工業（株）製）、“アラルナイト（登録商標）”MY0500、“アラルナイト（登録商標）”MY0510、“アラルナイト（登録商標）”MY0600（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、“jER（登録商標）”630（三菱ケミカル（株）製）等が挙げられる。
- [0069] 本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物の調製には、例えばニーダー、プラネタリーミキサー、3本ロールおよび2軸押出機といった機械を用いて混練してもよいし、均一な混練が可能であれば、ピーカーとスパチュラ等を用い、手で混ぜてもよい。
- [0070] 本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、比較的高温で長時間の粘度安定性を示し、強化繊維基材への含浸特性に優れるため、特にRTM法に好適に用いられる。RTM法とは、強化繊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を注入して強化繊維に含浸させ、その後に加熱して当該エポキシ樹脂組成物を硬化させて、成形品である繊維強化複合材料を得る方法である。本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の製造方法におけるマトリックス樹脂の注入時の温度は、特に限定されないが、あらかじめ70℃～190℃に加熱した

成形型内に強化繊維基材を設置し、本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物を注入することが好ましい。あらかじめ成形型を加熱しておくことにより、エポキシ樹脂組成物が低粘度化し、注入時間が短くなるために量産性に優れる。なお、熱硬化温度は注入時の温度と同一である必要はなく、適宜、昇温して熱硬化に要する時間を短縮してもよい。

[0071] 本発明において、RTM法に用いる型は、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）を用いることも可能である。後者の場合、強化繊維基材は、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。剛性材料としては、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、石膏等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、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が用いられる。

[0072] 本発明の繊維強化複合材料に用いられる強化繊維基材に使用される強化繊維は特に限定されないが、本発明に用いられる強化繊維は特に限定されるものではなく、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等が使用できる。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。軽量かつ高剛性な繊維強化複合材料が得られる観点から、炭素繊維を用いることが好ましい。

[0073] 本発明の繊維強化複合材料は優れた機械特性、湿熱時圧縮強度、耐衝撃性を有するため、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席、内装材等の航空機部材、モーターケース、主翼等の宇宙機部材、構体、アンテナ等の人工衛星部材、外板、シャーシ、空力部材、座席等の自動車部材、構体、座席等の鉄道車両部材、船体、座席等の船舶部材等多くの構造材料に好ましく用いることができる。

実施例

[0074] 以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

[0075] 本実施例で使用した材料、試料等の作製方法および評価方法は以下の通りである。

[0076] <使用した材料>

(1) 成分 [A] : 4官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂

[A] - 1 “スミエポキシ (登録商標)” ELM434VL (住友化学 (株) 製、エポキシ当量 : 115 g / eq)、

[A] - 2 “アラルダイト (登録商標)” MY721 (ハンツマン・ジャパン (株) 製、エポキシ当量 : 115 g / eq)、

[A] - 3 “スミエポキシ (登録商標)” ELM434 (住友化学 (株) 製、エポキシ当量 : 120 g / eq)。

[0077] (2) 成分 [B] : アルキルベンゼンジアミン、およびメチレンビスアニリンからなる群から選択される、少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤

(2-1) アルキルベンゼンジアミン

[B] - 1 : “jERキュア (登録商標)” WA (三菱ケミカル (株) 製、活性水素当量 : 45 g / eq)、

[B] - 2 : “Ethacure (登録商標)” 300 (Albemarle社製、活性水素当量 : 54 g / eq)、

(2-2) メチレンビスアニリン

[B] - 3 : “Lonzacure (登録商標)” M-MIPA (Lonza社製、活性水素当量 : 78 g / eq)、

[B] - 4 : “Lonzacure (登録商標)” M-CDEA (Lonza社製、活性水素当量 : 95 g / eq)。

[0078] (3) 成分 [D] : コアシェル型ゴム粒子と、成分 [A] または成分 [F] との混合物

[D] - 1 “カネエース (登録商標)” MX-416 (グリシジルアミン型エポキシ樹脂 (成分 [A] に該当) 75質量%、および、ブタジエン系コアシェル型ゴム粒子25質量%、エポキシ当量 : 148 g / eq)、

[D] - 2 “カネエース (登録商標)” MX-267 (ビスフェノール

F型エポキシ樹脂（成分[F]に該当）63質量%、および、ブタジエン系コアシェル型ゴム粒子37質量%、エポキシ当量：270g/eq）、（以上、カネカ（株）製）。

[0079] (4) 成分[C]：式(1)で示されるグリシジルアニリン型エポキシ樹脂

“TOREP（登録商標）”A-204E（東レ・ファインケミカル（株）製、エポキシ当量：162g/eq）。

[0080] (5) 成分[E]：ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、およびナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、少なくとも1つの固形エポキシ樹脂

(5-1) ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂

[E]-1 “EPICLON（登録商標）”HP-7200L（DIC（株）製、エポキシ当量：246g/eq）、

[E]-2 “EPICLON（登録商標）”HP-7200H（DIC（株）製、エポキシ当量：278g/eq）、

(5-2) ビフェニル型エポキシ樹脂

[E]-3 “JER（登録商標）”YX-4000（三菱ケミカル（株）製、エポキシ当量：186g/eq）、

(5-3) フェノールアラルキル型エポキシ樹脂

[E]-4 NC-3000L（日本化薬（株）製、エポキシ当量：272g/eq）。

[0081] (6) 成分[F]：その他のエポキシ樹脂

[F]-1 GAN（日本化薬（株）製、エポキシ当量：125g/eq）、

[F]-2 “JER（登録商標）”828（三菱ケミカル（株）製、エポキシ当量：189g/eq）、

[F]-3 “EPICLON（登録商標）”830（DIC（株）製、

エポキシ当量：171 g / eq)、

[F] - 4 “jER (登録商標)” 630 (三菱ケミカル (株) 製、エポキシ当量：98 g / eq)。

[0082] (7) その他の硬化剤成分

[G] - 1 : “セイカキュア (登録商標)” S (和歌山精化 (株) 製、活性水素当量：62 g / eq)。

[0083] <RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法>

ステンレスビーカーに、成分 [B] およびその他の硬化剤成分、以外の成分を所定量入れ、60~150℃まで昇温し、各成分が相溶するまで適宜混練してエポキシ主剤液を得た。

[0084] 別の容器に、成分 [B] およびその他の硬化剤成分を添加し、必要に応じて加熱して相溶化させ、硬化剤液を得た。

[0085] 所定量のエポキシ主剤液と硬化剤液を約60℃程度で混合し、プラネタリーミキサーで3分間混練することにより、RTM用エポキシ樹脂組成物を得た。組成は、表1~4に示した通りである。

[0086] <繊維強化複合材料の作製方法>

(1) 不織布付き強化繊維基材の作製

強化繊維として炭素繊維“トレカ (商標登録)” T700G-12K-31Eからなる平織織物 (繊維目付：285 g / m²) の片面に、ポリアミド12からなる不織布 (繊維目付：6 g / m²) を付着させた。その後、遠赤外線ヒーターを使用して不織布を融着させることで、片側表面に不織布が付与された不織布付き強化繊維基材を得た。

[0087] (2) 繊維強化複合材料の作製

上記 (1) 不織布付き強化繊維基材の作製に従って得られた不織布付き強化繊維基材を、繊維方向が0° / 90° および45° / -45° となるように400 mm × 400 mmに切り出した。金型中に切り出した不織布付き強化繊維基材を [(45° / -45°) / (0° / 90°)] 4sの構成で積層した。続いて、金型を110℃に加温し、別途あらかじめ110℃に加温

した上記<エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従って得られたエポキシ樹脂組成物を金型内に注入した。その後、180℃まで1.5℃/分の速度で昇温して、180℃で2時間硬化させ、繊維強化複合材料を得た。

[0088] <評価方法>

以下実施例における評価方法を記す。評価方法において、測定n数が1のものについては、測定n数の記載を省略している。

[0089] (1) RTM用エポキシ樹脂組成物の110℃における粘度(η_0)の評価方法

上記<RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従って得られたRTM用エポキシ樹脂組成物を混合後5分以内に下記装置において、110℃に設定した平行プレート上に1.0mmとなるようにセットし、下記の条件にて測定を開始し、RTM用エポキシ樹脂組成物が110℃到達時の複素粘度を η_0 とした。

測定装置：動的粘弾性測定装置 (Discovery HR-2、TAインスツルメント社製)

測定モード：平行プレート (25mm ϕ 、ギャップ1.0mm)

剪断速度：100 s⁻¹

設定温度：110℃。

[0090] (2) RTM用エポキシ樹脂組成物の110℃における質量減少率の評価方法

上記<RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従って得られたRTM用エポキシ樹脂組成物を内径50mmのアルミカップに2g程度投入し、電子天秤で秤量した後、110℃にセットした送風式オーブン (DKM400、ヤマト科学(株)製)の中で加熱し、30分後に取り出し常温に冷却後、再度秤量し、樹脂の質量減少率を算出した。サンプル数n=5とし、その平均値を質量減少率の値として採用した。

[0091] (3) 樹脂硬化物の曲げ弾性率 (23℃、50%RH) : E₂₃の評価方法

上記<RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従って得られたRTM

用エポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2 mm厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み2 mmになるように設定したモールド中で、180℃の温度で2時間硬化させ、厚さ2 mmの板状の樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物から、幅10 mm、長さ60 mmの試験片を切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、スパンを32 mm、クロスヘッドスピードを10 mm/分とし、JIS K7171（1994）に従って、室温環境下（23℃、50%RH）で、3点曲げを実施し、曲げ弾性率（23℃、50%RH）を測定した。この際、サンプル数 $n=6$ とし、その平均値を曲げ弾性率の値として採用した。

[0092] （4）樹脂硬化物の曲げ弾性率（湿熱82℃）： E_{82} および吸水率の評価方法

上記（3）樹脂硬化物の曲げ弾性率（23℃、50%RH）： E_{23} の評価方法と同様の方法で樹脂硬化物を得て、幅10 mm、長さ60 mmの試験片を切り出した後、沸騰水に48時間浸漬した。取り出した試験片を、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、スパンを32 mm、クロスヘッドスピードを10 mm/分とし、JIS K7171（1994）に従って、高温環境下（82℃）で、3点曲げを実施し、曲げ弾性率（湿熱82℃）を測定した。なお、上記試験片を沸騰水に48時間浸漬する前後の質量を量っておき、質量の差分から、吸水率を算出した。これらの際、サンプル数 $n=6$ とし、その平均値を曲げ弾性率の値として採用した。

[0093] （5）樹脂硬化物のガラス転移温度（乾燥Tg）の評価方法

上記<RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従って得られたRTM用エポキシ樹脂組成物を未硬化の状態で行脱泡した後、2 mm厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み2 mmになるように設定したモールド中で、180℃の温度で2時間硬化させ、厚さ2 mmの板状の樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物から、幅12.7 mm、長さ45 mmの試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置（ARES-G2、TAインスツルメント社製）を用い、固体ねじり治具にチャック間距離30 mmで試験片をセ

ットし、固体ねじり治具に試験片をセットし、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、周波数 1Hz 、ひずみ量 0.08% にて、 $40\sim 260^{\circ}\text{C}$ の温度範囲について測定を行った。この際、ガラス転移温度（乾燥 T_g ）は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス状態に引いた接線と、ガラス転移温度領域に引いた接線との交点における温度とした。ゴム状態弾性率は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス転移温度を 50°C 上回る温度における貯蔵弾性率とした。

[0094] （6）樹脂硬化物のガラス転移温度（湿潤 T_g ）の評価方法

上記（5）樹脂硬化物のガラス転移温度（乾燥 T_g ）の評価方法と同様の方法で樹脂硬化物を得て、幅 12.7mm 、長さ 45mm の試験片を切り出した後、沸騰水に 48 時間浸漬した。上記＜樹脂硬化物のガラス転移温度（乾燥 T_g ）の評価方法と同様の方法で粘弾性測定を行い、ガラス転移温度（湿潤 T_g ）を得た。

[0095] （7）樹脂硬化物の破壊靱性値の評価方法

上記＜RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法＞に従って得られたRTM用エポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、 6mm 厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み 6mm になるように設定したモールド中で、 180°C の温度で 2 時間硬化させ、厚さ 6mm の板状の樹脂硬化物を得た。得られた樹脂硬化物を、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SENB試験を実施した。この際、サンプル数 $n=16$ とし、その平均値を破壊靱性値 $K1c$ 値として採用した。

[0096] （8）繊維強化複合材料の有孔圧縮強度（ 23°C 、 $50\%\text{RH}$ ）： OHC_2 ₃の評価方法

上記＜繊維強化複合材料の作製＞に従って得られた繊維強化複合材料から、 0° 方向に 304.8mm 、 90° 方向に 38.1mm の長さの長方形に切り出し、直径 6.35mm の円形の孔を中央にあげ試験片を得た。この試験片について、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、AS

TM-D6484に従って、室温環境下（23℃、50%RH）で、有孔圧縮強度（23℃、50%RH）を測定した。この際、サンプル数 $n=5$ とし、その平均値を OHC_{23} 値として採用した。

[0097] （9）繊維強化複合材料の有孔圧縮強度（湿熱82℃）： OHC_{82} の評価方法

上記（8）繊維強化複合材料の有孔圧縮強度（23℃、50%RH）の評価方法と同様の方法で試験片を得た。この試験片について、72℃温水中に14日間浸漬した後、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、ASTM-D6484に従って、高温環境下（82℃）で、有孔圧縮強度（湿熱82℃）を測定した。この際、サンプル数 $n=5$ とし、その平均値を OHC_{82} 値として採用した。

[0098] （10）繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度（CAI）の評価方法

上記＜繊維強化複合材料の作製＞に従って得られた繊維強化複合材料から、0°方向に150mm、90°方向に100mmの長さの長方形に切り出し、試験片を得た。この試験片について、JIS K7089（1996）に従って、試験片の中心に6.7J/mmの落水衝撃を与え、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、JIS K7089（1996）に従って、衝撃後圧縮強度を測定した。この際、サンプル数 $n=5$ とし、その平均値をCAI値として採用した。

[0099] 以下に各実施例におけるサンプルの作成方法、樹脂硬化物特性、および樹脂未硬化物特性の測定結果について記載する。

[0100] （実施例1）

エポキシ樹脂として“スミエポキシ（登録商標）”ELM-434VL（成分[A]）を25質量部、“TOREP（登録商標）”A-204E（成分[C]）、を30質量部、“EPICLON（登録商標）”HP-7200H（成分[E]）を30質量部、“カネエース（登録商標）”MX-416を20質量部（成分[D]を5質量部および成分[A]を15質量部）、“jERキュア（登録商標）”WA（成分[B]）を9.5質量部、“Lo

n z a c u r e (登録商標) ” M-M I P A (成分 [B]) を 28.4 質量部用い、上記<RTM用エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従ってRTM用エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0101] このRTM用エポキシ樹脂組成物について、上記(3)樹脂硬化物の曲げ弾性率(23℃、50%RH) : E_{23} の評価方法ならびに(4)樹脂硬化物の曲げ弾性率(湿熱82℃) : E_{82} および吸水率の評価方法に従い、曲げ特性を取得したところ、 E_{23} は 3.75 GPa、 E_{82} は 3.20 GPa であり、 E_{82}/E_{23} は 0.85 と優れた湿熱弾性率を示した。また、上記(5)樹脂硬化物のガラス転移温度(乾燥Tg)の評価方法ならびに(6)樹脂硬化物のガラス転移温度(湿潤Tg)の評価方法に従い、耐熱性を評価したところ、乾燥Tgは178℃、湿潤Tgは170℃であり、湿潤Tg/乾燥Tgは0.96と優れた耐熱性を示した。なお、吸水率は1.7%と極めて良好であり、ゴム状態弾性率は4.2 MPaであった。また、上記(7)樹脂硬化物の破壊靱性値の評価方法に従い、破壊靱性値を評価したところ1.2 MPa \cdot m^{0.5}と良好であった。

[0102] また、粘度について、上記(1)RTM用エポキシ樹脂組成物の110℃における粘度(η_0)の評価方法に従って η_0 を評価したところ、40 mPa \cdot sであった。また、上記(2)RTM用エポキシ樹脂組成物の110℃における質量減少率の評価方法に従って質量減少率を評価したところ、0.12質量%であった。

[0103] (実施例2~21)

樹脂組成をそれぞれ表1~3に示したように変更した以外は、実施例1と同じ方法でRTM用エポキシ樹脂組成物、樹脂硬化物を作製した。

[0104] 各実施例のRTM用エポキシ樹脂組成物の湿熱および室温弾性率、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値を評価したところ、全ての水準で良好な物性が得られた。また、各実施例の η_0 は18 mPa \cdot s以上50 mPa \cdot s以下、質量減少率は0.07質量%以上0.20質量%以下、ゴム状態弾性率は3.5 MPa以上8.0 MPa以下の範囲内であった。

[0105] (比較例1)

表4に示した樹脂組成で、特許文献1(特許第5808057号)の実施例2に記載の方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を調製した。当該エポキシ樹脂組成物の硬化剤(M-CDEA)は固形である。

[0106] このRTM用エポキシ樹脂組成物について、上記(3)樹脂硬化物の曲げ弾性率(23℃、50%RH): E_{23} の評価方法ならびに(4)樹脂硬化物の曲げ弾性率(湿熱82℃): E_{82} および吸水率の評価方法に従い、曲げ特性を取得したところ、 E_{23} は3.80GPaと高いが、 E_{82} が2.60GPaと著しく低く、 E_{82}/E_{23} は0.68となった。また、上記(5)樹脂硬化物のガラス転移温度(乾燥Tg)の評価方法ならびに(6)樹脂硬化物のガラス転移温度(湿潤Tg)の評価方法に従い、耐熱性を評価したところ、乾燥Tgは175℃、湿潤Tgは155℃であり、湿潤Tg/乾燥Tgは0.89と、湿潤後の耐熱性低下が大きく、吸水率は3.0%と高めであった。また、上記(7)樹脂硬化物の破壊靱性値の評価方法に従い、破壊靱性値を評価したところ0.9MPa·m^{0.5}と不足した。ゴム状態弾性率は10.0MPaと範囲外であった。 η_0 は50mPa·s、質量減少率は0.22質量%であった。

[0107] (比較例2)

表4に示した樹脂組成で、特許文献2(国際公開第2021/241734)の実施例26に記載の方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0108] 当該エポキシ樹脂組成物について、実施例1と同じ方法で、 E_{82} および E_{23} 、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値、ゴム状態弾性率、 η_0 、および質量減少率を評価した。

[0109] 当該エポキシ樹脂組成物は成分[A]、成分[B]を含むが、成分[C]を含まず、代わりにその他のエポキシ樹脂であるビスフェノールF型エポキシ樹脂とTGPAを含む。 E_{82} が2.40GPaと低く、 E_{82}/E_{23} は0.71と湿潤後の弾性率低下が大きかった。また、乾燥Tgは184℃、湿潤Tgは160℃であり、湿潤Tg/乾燥Tgは0.87と湿潤後の耐熱性

低下が大きく、吸水率も2.8%と高めであった。また、破壊靱性値は0.8 MPa・m^{0.5}と不十分であった。ゴム状態弾性率は12.0 MPaと範囲外であった。

[0110] (比較例3)

表4に示した樹脂組成で、特許文献2(特開2010-150310)の実施例24に記載の方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0111] 当該エポキシ樹脂組成物について、実施例1と同じ方法で、E₈₂およびE₂₃、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値、ゴム状態弾性率、η₀、および質量減少率を評価した。

[0112] 当該エポキシ樹脂組成物は成分[A]、成分[B]を含むが、成分[C]を含まない。E₈₂が2.40 GPaと低く、E₈₂/E₂₃は0.73と湿潤後の弾性率低下が大きかった。また、乾燥Tgは182℃、湿潤Tgは158℃であり、湿潤Tg/乾燥Tgは0.87と、湿潤後の耐熱性低下が大きく、吸水率も2.7%と高めであった。また、破壊靱性値は0.9 MPa・m^{0.5}と不十分であった。ゴム状態弾性率は10.1 MPaと範囲外であった。

[0113] (比較例4)

表4に示した樹脂組成で、実施例1と同じ方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を作製し、E₈₂およびE₂₃、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値、ゴム状態弾性率、η₀、および質量減少率を評価した。

[0114] 当該エポキシ樹脂組成物は成分[C]を含まない代わりに低分子量のグリシジルアニリンを含むため、質量減少率は0.41質量%と範囲外であった。

[0115] (比較例5)

表4に示した樹脂組成で、特許文献4(国際公開第2010/109929)の実施例3に記載の方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0116] 当該エポキシ樹脂組成物について、実施例1と同じ方法で、E₈₂およびE₂₃、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値、ゴム状態弾性率、η₀、および質量減少率を評価した。

[0117] 当該エポキシ樹脂組成物は成分 [B] を含まない代わりに極性の高い4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンを含むため、 η_0 が230 mPa·sと範囲外であり、樹脂硬化物の吸水率も3.5%と範囲外であった。

[0118] (比較例6)

表4に示した樹脂組成で、実施例1と同じ方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を作製し、 E_{82} および E_{23} 、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値、ゴム状態弾性率、 η_0 、および質量減少率を評価した。

[0119] 当該エポキシ樹脂組成物は成分 [A] を含まないかわりに“jER (登録商標)”630を含むため、ゴム状態弾性率は10.0 MPaと範囲外であった。当該エポキシ樹脂組成物の湿熱時の弾性率ならびに湿潤時の耐熱性は低く、吸水率も2.7%と高めであった。また、破壊靱性値は0.8 MPa·m^{0.5}と不十分であった。

[0120] (比較例7)

表4に示した樹脂組成で、実施例1と同じ方法でRTM用エポキシ樹脂組成物を作製し、 E_{82} および E_{23} 、湿潤および乾燥Tg、吸水率、破壊靱性値、ゴム状態弾性率、 η_0 、および質量減少率を評価した。

[0121] 当該エポキシ樹脂組成物は成分 [C] を含まないかわりに“EPICLON (登録商標)”830を含むため、ゴム状態弾性率は9.8 MPaと範囲外であった。破壊靱性値は0.8 MPa·m^{0.5}と不十分であった。また、湿熱時の弾性率が2.40 GPaと不十分なものであった。

[0122]

[表1]

[表1]		エポキシ樹脂組成物の原料							
成分	樹脂名	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
成分 [A] : 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	"EPI"社製 "ELM-434VL"	25	25	25	65	55	45	64	43
	"アラル"社製 "MY721"								
	"EPI"社製 "ELM434"								
	"TOREP"社製 "A-204E"	30	30	30	20	30	40	30	30
	"EPICLON"社製 "HP-7200L"								
	"EPICLON"社製 "HP-7200H"	30	30	30					
	"JER"社製 "YX-4000"								
	NC-3000L								
	GAN								
	"JER"社製 "828"								
成分 [B] : その他エポキシ樹脂	"EPICLON"社製 "830"								
	"JER"社製 "630"								
	"住友"社製 "MX-416"	5	5	5	5	5	5	5	2
	コアエポキシ樹脂の混合物	15	15	15	15	15	15	15	6
	コアエポキシ樹脂の混合物								
	コアエポキシ樹脂の混合物								
	コアエポキシ樹脂の混合物								
	コアエポキシ樹脂の混合物								
	コアエポキシ樹脂の混合物								
	コアエポキシ樹脂の混合物								
成分 [C] : 式 (I) で示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂	"住友"社製 "MX-267"								
	コアエポキシ樹脂の混合物								
	"JER"社製 "WA"	9.5	16.4	21.6	17.3	16.8	16.2	16.7	16.9
	"Ethacure"社製 "300"								
	"Lonzacure"社製 "M-MIPA"	28.4	16.4	7.2	33.6	32.6	31.5	32.4	32.7
	"Lonzacure"社製 "M-CDEA"								
	"住友"社製 "S"								
	その他の硬化剤								
	MH/Me								
	樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (23℃, 5.0%RH) : E ₂₃	0.90	0.90	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00
曲げ弾性率 (湿熱82℃) : E ₈₂		3.75	3.60	3.50	3.70	3.75	3.80	3.85	3.60
E ₈₂ /E ₂₃		3.20	3.00	2.90	2.90	2.90	2.95	3.00	2.90
乾燥Tg		0.85	0.83	0.83	0.78	0.77	0.78	0.78	0.81
湿潤Tg		1.78	1.81	1.84	1.97	1.86	1.78	1.85	1.86
Tg/乾燥Tg		1.70	1.70	1.70	1.76	1.67	1.59	1.66	1.68
ガラス転移温度		0.96	0.94	0.92	0.89	0.90	0.89	0.90	0.90
吸水率		4.2	6.4	7.2	8.0	6.8	4.9	6.9	7.0
K1c		1.7	2.0	2.2	2.5	2.4	2.5	2.4	2.4
110℃30分後の質量減少率		1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	0.9	1.4
樹脂未硬化物特性	質量%	0.12	0.16	0.20	0.18	0.17	0.16	0.16	0.15
	粘度@110℃ : η ₀	40	31	25	24	22	18	20	34

[表2]

成分 [A] : 4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	エポキシ樹脂組成物の原料		実施例 9	実施例 10	実施例 25	実施例 25	実施例 25	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
	グリシジルアミン型エポキシ樹脂	テトラグリシジルジアミン/ジフェニルエタン										
成分 [A] : 4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	"エポ" 社®"ELM-434VL" "アロ" 社®"MY721" "エポ" 社®"ELM434"		50	25	25	25	25					25
成分 [C] : 式 (1) で示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂	"TOREP®"A-204E	ジグリシジル-p-フェニレンジアミン	20	20	30	30	30	30	30	30	30	30
成分 [E] : ジクロロベンタジエン型エポキシ樹脂、ヒフェニル型エポキシ樹脂、フェニルアラ ルキル型エポキシ樹脂、ナフタリン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、 少なくとも 1 つの固形エポキシ樹脂	"EPICLON®"HP-7200L	ジクロロベンタジエン型エポキシ樹脂	15	40				30	30		10	10
	"EPICLON®"HP-7200H "JER®"MX-4000 NC-3000L	ビフェニル型エポキシ樹脂 フェニルアラルキル型エポキシ樹脂										20
成分 [F] : その他エポキシ樹脂	GAN	グリシジルアミン										
	"JER®"828	ビスフェノールA 型エポキシ樹脂										
	"EPICLON®"830	ビスフェノールF 型エポキシ樹脂										
	"JER®"630	トリグリシジル-p-アミノフェノール										
コアエポキシ樹脂とエポキシ樹脂の混合物	"エポ" 社®"MX-416" コアエポキシ樹脂 25 質量% 配合剤 A-D 7 質量%	[D] : コアエポキシ樹脂 4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 (成分 [A])	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
コアエポキシ樹脂とエポキシ樹脂の混合物	"エポ" 社®"MX-267" コアエポキシ樹脂 37 質量% 配合剤 A-D 7 質量%	[D] : コアエポキシ樹脂 ビスフェノールF 型エポキシ樹脂 (成分 [F])	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
成分 [B] : アルキルベンジジアミン、メチレンジアミンから選択される、 少なくとも 1 つの芳香族アミン硬化剤	"JER"社®"WA"	ジエチルトリエタミン	14.3	12.1	10.8	16.3	13.0	12.3				
	"Ethacure®"300	ジメチルチオトルエンジアミン										
	"Lonzacure®" M-MIPA	4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)	27.7	23.5	21.0	31.6	25.2	23.9	44.9			
	"Lonzacure®" M-CDEA	4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)										
その他の硬化剤	"エポ" 社®"S"	4,4'-ジアミノジフェニルエタン										
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (2.3℃, 5.0%RH) : E ₂₃	GPa	0.90	0.90	0.80	1.20	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
	曲げ弾性率 (過熱 8℃) : E ₈₂	GPa	3.60	3.30	3.60	3.90	3.90	3.85	3.85	3.85	3.85	3.85
	E ₈₂ /E ₂₃	-	3.00	2.90	2.95	3.00	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.20
	乾燥 Tg	℃	0.83	0.88	0.82	0.77	0.81	0.82	0.82	0.83	0.82	0.83
	過熱 Tg	℃	190	184	170	167	173	175	175	175	175	175
樹脂未硬化物特性	過熱 Tg / 乾燥 Tg	-	173	175	155	152	166	165	165	165	165	164
	ゴム状弾性率	MPa	0.91	0.95	0.91	0.91	0.96	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
	吸水率	%	8.0	6.2	4.2	4.1	5.0	5.5	5.5	5.5	5.5	3.5
	K1c	MPa·m ^{0.5}	2.3	1.7	2.1	2.2	1.8	1.7	1.5	1.5	1.5	1.5
	110℃30分後の質量減少率	質量%	1.0	1.2	1.0	1.0	1.1	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3
粘度@110℃ : η ₀	mPa·s	0.14	0.13	0.10	0.16	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.07
粘度@110℃ : η ₀	mPa·s	29	47	41	38	34	30	30	30	30	30	50

[表3]

[表3]		エポキシ樹脂組成物の原料		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
				16	17	18	19	20	21	25
成分 [A] : 4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	"EIM-434VL"			40	40	40	25	40	25	
	"MY721"		テトラグリシジルジアミン/ジエポキシ樹脂							
	"ELM434"									
成分 [C] : 式 (1) で示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂	"TOREP@A-204E"		ジグリシジル-p-アミノキシアニン	20	20	20	30	30	30	
	"EPICLON@HP-7200L"		ジクロロベンゾエジン型エポキシ樹脂	25	10	10				
	"EPICLON@HP-7200H"		ジクロロベンゾエジン型エポキシ樹脂				30	30	30	
成分 [E] : ジクロロベンゾエジン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、少なくとも1つの固形エポキシ樹脂	"JER@YX-4000"		ピフェニル型エポキシ樹脂			15				
	NC-3000L		フェノールアルキル型エポキシ樹脂		15					
	GAN		グリシジルアニン							
成分 [F] : その他エポキシ樹脂	"JER@828"		ビスフェノールA型エポキシ樹脂							
	"EPICLON@830"		ビスフェノールF型エポキシ樹脂							
	"JER@630"		トリグリシジル-p-アミノフェノール							
コアエポキシ樹脂とエポキシ樹脂の混合物	"JER-7@MX-416"		[D] : コアエポキシ樹脂粒子	5	5	5	5	5	5	
	"JER-7@MX-267"		4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 (成分 [A])	15	15	15	15	15	15	
	"JER-7@MX-267"		[D] : コアエポキシ樹脂粒子							
コアエポキシ樹脂とエポキシ樹脂の混合物	"JER-7@MX-267"		ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (成分 [F])							
	"JER-7@MX-267"		ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (成分 [F])							
	"JER-7@MX-267"		ジエチルトリエタミン							
成分 [B] : アルキルベンゼンジアミン、メチルビスアニンから選択される、少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤	"Ethacure@300"		ジメチルチオトルエンジアミン	41.6	42.7	41.2	22.8	22.8	25.7	
	"Lonzacure@M-MIPA"		4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)				21.9	21.9		
	"Lonzacure@M-CDEA"		4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチルアニリン)							
その他の硬化剤	"Lonzacure@M-CDEA"		4,4'-ジアミノジフェニルメタン							
Mh/Me	"Lonzacure@M-CDEA"			1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.00
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (23℃, 5.0%RH) : E ₂₃	GPa		3.80	3.90	3.85	3.80	4.00	3.80	3.80
	曲げ弾性率 (運転熱82℃) : E ₈₂	GPa		3.25	3.20	3.25	3.25	3.40	3.30	3.30
	E ₈₂ /E ₂₃	-		0.86	0.82	0.84	0.86	0.85	0.87	0.87
樹脂硬化物特性	乾燥Tg	℃		168	169	167	163	164	168	168
	湿潤Tg	℃		158	157	156	155	156	161	161
	湿潤Tg/乾燥Tg	-		0.94	0.93	0.93	0.95	0.95	0.96	0.96
樹脂硬化物特性	ゴム状弾性率	MPa		5.2	5.8	6.1	6.3	6.5	5.0	5.0
	吸水率	%		2.0	2.2	1.8	1.7	1.6	1.8	1.8
	K1c	MPa·m ^{0.5}		1.2	1.2	1.1	1.1	0.8	1.1	1.1
樹脂硬化物特性	110℃30分後の質量減少率	質量%		0.16	0.15	0.16	0.10	0.11	0.19	0.19
	粘度@110℃ : η ₀	mPa·s		20	22	27	40	33	37	37

[表4]

成分	エポキシ樹脂組成物の原料	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	
成分 [A] : 4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	"タリ"社®"ELM-434VL"				25				25
	"アム"社®"MY721"		25	45					
	"タリ"社®"ELM434"					70			
	"TOREP®"A-204E					30	20		
成分 [C] : 式 (1) で示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂	"EPICLON®"HP-7200L								
	"EPICLON®"HP-7200H			30			25	30	
成分 [E] : ジクロロベンゼン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェニルアラ ルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、 少なくとも 1 つの固形エポキシ樹脂	"JER®"YX-4000								
	NC-3000L								
成分 [F] : その他エポキシ樹脂	GAN				30				
	"JER®"828			40					
	"EPICLON®"830	17	30						30
	"JER®"630	70	30				31		
コアシェル型ゴム粒子とエポキシ樹脂の混合物	"タリ"社®"MX-416 コアシェル"粒子25質量%配合"カ"-"フ"	4.27	5	5	5				5
	"タリ"社®"MX-267 コアシェル"粒子37質量%配合"カ"-"フ"	12.81	15	15	15				15
コアシェル型ゴム粒子とエポキシ樹脂の混合物	"タリ"社®"WA コアシェル"粒子37質量%配合"カ"-"フ"								5
	"JER"社®"WA								8.5
	"Ethacure®"300								14.9
	"Lonzacure®"M-MIPA		18.0	15.0	9.5				13.5
成分 [B] : アルキルベンゼンジアミン、メチルビスアミンから選択される、 少なくとも 1 つの芳香族アミン硬化剤	"Lonzacure®"M-CDEA	104.0		40.0	28.9			29.0	26.1
	"カ"社®"S"								
その他の硬化剤					50.0				
Mt/Me		1.18	1.09	1.04	0.90	1.05	1.00	1.00	1.00
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (2.3℃、5.0%RH) : E ₂₃	GPa	3.80	3.40	3.30	3.80	4.20	3.15	3.20
	曲げ弾性率 (通気 8.2℃) : E ₈₂	GPa	2.60	2.40	2.40	3.00	3.00	2.30	2.40
	E ₈₂ /E ₂₃	-	0.68	0.71	0.73	0.79	0.71	0.73	0.75
	乾燥 Tg	℃	175	184	182	179	194	153	176
	湿潤 Tg	℃	155	160	158	163	145	134	156
	湿潤 Tg / 乾燥 Tg	-	0.89	0.87	0.87	0.91	0.75	0.88	0.89
	ゴム状弾性率	MPa	10.0	12.0	10.1	4.6	6.2	10.0	9.8
	吸水率	%	3.0	2.8	2.7	2.1	3.5	2.7	2.4
	K1c	MPa·m ^{0.5}	0.9	0.8	0.9	1.0	0.6	0.8	0.8
	110℃30分後の質量減少率	質量%	0.22	0.19	0.16	0.41	0.11	0.17	0.14
樹脂未硬化物特性	粘度@110℃ : η ₀	mPa·s	50	14	19	32	230	20	32

[0126] なお、表中の各成分の単位は質量部である。

[0127] 各実施例の繊維強化複合材料特性については、下記のとおりである。

[0128] (実施例 1')

表 5 に示した樹脂組成物で、上記<繊維強化複合材料の作製>に従い、繊維強化複合材料を作製した。

[0129] この繊維強化複合材料について、上記(8)繊維強化複合材料の有孔圧縮強度(23℃、50%RH):OHC₂₃の評価方法ならびに(9)繊維強化複合材料の有孔圧縮強度(湿熱82℃):OHC₈₂の評価方法に従い、有孔圧縮強度を取得したところ、OHC₂₃が316MPa、OHC₈₂が250MPaであり、OHC₈₂/OHC₂₃は0.79と優れた湿熱時の圧縮特性を示した。衝撃後圧縮強度を取得したところ、307MPaと優れた耐衝撃性を示した。

[0130] (実施例 6'、12'、16'、18')

樹脂組成をそれぞれ表 5 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で繊維強化複合材料の作製と評価を行った。

[0131] 各実施例の繊維強化複合材料のOHC₂₃、OHC₈₂、CAIを評価したところ、全ての水準で優れた湿熱時の圧縮特性、および衝撃後圧縮強度を示した。

[0132] (比較例 1')

樹脂組成をそれぞれ表 5 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で繊維強化複合材料の作製と評価を行った。

[0133] この繊維強化複合材料について、OHC₂₃が311MPa、OHC₈₂が200MPaであり、OHC₈₂/OHC₂₃は0.64と低いものであった。また、CAIが269MPaであり、耐衝撃性も不十分であった。

[0134] (比較例 7')

樹脂組成をそれぞれ表 5 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で繊維強化複合材料の作製と評価を行った。

[0135] この繊維強化複合材料について、OHC₂₃が264MPaであり室温環境下の圧縮強度が低く、またOHC₈₂が191MPaであり、湿熱時圧縮特性

も低いものであった。また、CAIが255MPaであり、耐衝撃性も不十分であった。

[0136]

[表5]

エポキシ樹脂組成物の原料		実施例 1'	実施例 6'	実施例 12'	実施例 16'	実施例 18'	比較例 1'	比較例 7'
成分 [A] : 4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	"エポキシ"®"ELM-434VL	25	45	25	40	40		
	"アロカ"®"MY721							
	"エポキシ"®"ELM434							
成分 [C] : 式 (1) で示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂	"TOREP®"A-204E	30	40	30	20	20		
	"EPICLON®"HP-7200L				25	10		
	"EPICLON®"HP-7200H	30		30				30
成分 [E] : ジシクロペンタン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、フェノールア ルキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、 少なくとも1つの固形エポキシ樹脂	"JER®"YX-4000					15		
	NC-3000L							
	GAN							
成分 [F] : その他エポキシ樹脂	"JER®"828							
	"EPICLON®"830						17	30
	"JER®"630						70	
コアシェル型エポキシ樹脂とエポキシ樹脂の混合物	"カト"®"MX-416	5	5	5	5	5	4.27	5
	"アロカ"®"粒子25質量%配合70カ"®	15	15	15	15	15	12.81	15
	"カト"®"MX-267							
コアシェル型エポキシ樹脂とエポキシ樹脂の混合物	"アロカ"®"粒子37質量%配合70カ"®							
	"JERコア"®"WA	9.5	16.2	16.3				13.5
	"Ethacure®"300				41.6	41.2		
成分 [B] : アルキルベンゼンジアミン、マチレンビスアミンから選択される、 少なくとも1つの芳香族アミン硬化剤	"Lonzacure®" M-MIPA	28.4	31.5	31.6				26.1
	"Lonzacure®" M-CDEA						104.0	
	"カト"®"S							
その他の硬化剤								
Mh/Me		0.90	1.00	1.20	1.10	1.10	1.18	1.00
繊維強化複合材料特性	OHC(23°C, 50%RH): OHC ₂₃	316	321	329	317	324	311	264
	OHC(温度82°C): OHC ₈₂	250	231	236	248	255	200	191
	OHC ₈₂ /OHC ₂₃	0.79	0.72	0.72	0.78	0.79	0.64	0.72
CAI		307	295	284	310	295	269	255

産業上の利用可能性

[0137] 本発明のRTM用エポキシ樹脂組成物は、低粘度で揮発性が小さく、湿熱時の弾性率と破壊靱性が高いエポキシ樹脂硬化物を提供することが可能である。当該エポキシ樹脂組成物からなる繊維強化複合材料は、湿熱時の圧縮特性や耐衝撃性にも優れるため、航空・宇宙部材、および、一般産業用の構造部材に好適に使用することができる。

請求の範囲

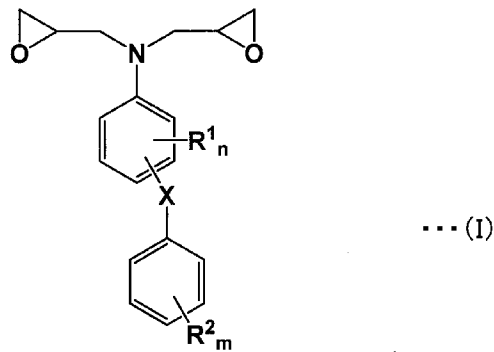
[請求項1] 次の成分 [A]、[B]、および [C] を含み、下記条件 1～4 を全て満たす R T M 用エポキシ樹脂組成物。

[A] 4 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂

[B] アルキルベンゼンジアミン、およびメチレンビスアニリンからなる群から選択される、少なくとも 1 つの芳香族アミン硬化剤

[C] 式 (1) で示されるアニリン型エポキシ樹脂

[化1]



(式 (1) において、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数 1 以上 4 以下の脂肪族炭化水素基から選ばれた少なくとも一つを表す。 R^1 と R^2 はそれぞれ、複数の場合、同じであっても異なってもよい。 n は 0 以上 4 以下の整数、 m は 0 以上 5 以下の整数である。 X は、 $-O-$ または $-S-$ を表す。)

条件 1 : 110℃における粘度が 1 m P a · s 以上 200 m P a · s 以下である

条件 2 : 110℃で 30 分間加熱後の質量減少率が 0.3 質量% 以下である

条件 3 : 180℃で 2 時間硬化させて得られる樹脂硬化物のゴム状態弾性率が 2 M P a 以上 8 M P a 以下である

条件 4 : 180℃で 2 時間硬化させて得られる樹脂硬化物の吸水率が 1 % 以上 3 % 以下である

- [請求項2] 全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分[C]を10質量部以上50質量部以下含む請求項1に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 全エポキシ樹脂100質量部に対し、成分[D]として、コアシェル型ゴム粒子を1質量部以上10質量部以下含む請求項1または2に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分[E]として、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、およびナフタレン型エポキシ樹脂からなる群から選択される、少なくとも1つの固形エポキシ樹脂を10質量部以上50質量部以下含む請求項1に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 成分[B]として、アルキルベンゼンジアミンとメチレンビスアニリンを共に含む請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 成分[B]が、アルキルベンゼンジアミンである請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 前記アルキルベンゼンジアミンとして、ジメチルチオトルエンジアミンを含む請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項8] 前記メチレンビスアニリンとして、4,4-メチレンビス(イソプロピル-6-メチルアニリン)を含む請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 成分[B]に含まれる活性水素モル数の総和(M_h)を、全エポキシ樹脂に含まれる活性基モル数の総和(M_e)で除した値(M_h/M_e)が0.8以上1.1以下である請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物を熱硬化して得られる樹脂硬化物。
- [請求項11] 請求項10に記載の樹脂硬化物と、強化繊維基材から構成される繊維

強化複合材料。

[請求項12] 前記強化繊維基材が炭素繊維基材である請求項11に記載の繊維強化複合材料。

[請求項13] 請求項1または4に記載のRTM用エポキシ樹脂組成物を、70℃以上190℃以下に加熱した成形型内に配置した強化繊維基材に注入し、含浸させ、当該成形型内で硬化させる繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項14] 前記強化繊維基材が炭素繊維基材である請求項13に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 59/38</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/50</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/04</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>C08L 21/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i FI: C08G59/38; C08G59/50; C08J5/04 CFC; C08J5/24 CFC; C08L21/00; C08L63/00 A		
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) C08G59/38; C08G59/50; C08J5/04; C08J5/24; C08L21/00; C08L63/00		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/110919 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29 June 2017 (2017-06-29) claims 1-35, paragraphs [0003], [0025], [0096]-[0098], [0139], example 17	1-4, 6, 9-14
Y		5, 7-8
Y	WO 2021/241734 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 December 2021 (2021-12-02) example 1	5, 8
Y	WO 01/42330 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 14 June 2001 (2001-06-14) example 5	7
<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 12 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/010373

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/110919	A1	29 June 2017	US 2021/0198417 A1 claims 1-35, paragraphs [0004], [0038], [0133]-[0135], [0188], example 17	
				EP 3395851 A1	
				CN 108431073 A	
				KR 10-2018-0097592 A	
WO	2021/241734	A1	02 December 2021	(Family: none)	
WO	01/42330	A1	14 June 2001	US 2003/0065095 A1 example 5	
				EP 1302495 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/38(2006.01)i; C08G 59/50(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08L 21/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08G59/38; C08G59/50; C08J5/04 CFC; C08J5/24 CFC; C08L21/00; C08L63/00 A		
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）） C08G59/38; C08G59/50; C08J5/04; C08J5/24; C08L21/00; C08L63/00 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）		
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 2017/110919 A1（東レ株式会社）29.06.2017（2017-06-29） [請求項1]-[請求項35], 段落[0003], [0025], [0096]-[0098], [0139], 実施例17	1-4, 6, 9-14
Y		5, 7-8
Y	WO 2021/241734 A1（東レ株式会社）02.12.2021（2021-12-02） 実施例1	5, 8
Y	WO 01/42330 A1（三菱レイヨン株式会社）14.06.2001（2001-06-14） 実施例5	7
<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、一般的な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 12.04.2023	国際調査報告の発送日 25.04.2023	
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） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2023/010373

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/110919	A1	29.06.2017	US	2021/0198417	A1	
					請求項1-35,段落[0004], [0038],[0133]-[0135], [0188],実施例17		
				EP	3395851	A1	
				CN	108431073	A	
				KR	10-2018-0097592	A	
WO	2021/241734	A1	02.12.2021	(ファミリーなし)			
WO	01/42330	A1	14.06.2001	US	2003/0065095	A1	
					実施例5		
				EP	1302495	A1	