(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116157443 A
(43)申请公布日 2023.05.23

(21)申请号 202180061964.5
(22)申请日 2021.09.06
(30)优先权数据
2020-152699 2020.09.11 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/032603 2021.09.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/054747 JA 2022.03.17
(71)申请人 东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 高本达也 石川德多 富冈伸之
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 田欣 段承恩
(51)Int.Cl.
C08G 59/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

环氧树脂组合物、成型材料及纤维增强复合材料

(57)摘要

本发明的目的在于提供即使在高温时也能够高效地表现出添加剂的添加效果的环氧树脂组合物、表现出添加剂的效果的同时固化后的物性的不均少的成型材料、以及表现出添加剂的效果的同时机械特性优异的纤维增强复合材料。为了达到上述目的，本发明的环氧树脂组合物为下述环氧树脂组合物，其为包含以下的成分(A)～(E)的环氧树脂组合物，将环氧树脂组合物在固化温度下加热处理2小时而得到的固化物中的成分(B)的分散直径为0.01～5μm。成分(A)：25℃下的粘度为0.1～1000Pa·s并且在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂，成分(B)：25℃下的粘度为0.01～20Pa·s的添加剂，成分(C)：在固化温度以下时与环氧树脂进行增粘反应的化合物，成分(D)：环氧固化剂，成分(E)：使触变性表现出来的粒子。

CN 116157443 A

1.一种环氧树脂组合物,其为包含以下的成分(A)～(E)的环氧树脂组合物,将环氧树脂组合物在固化温度下加热处理2小时而得到的固化物中的成分(B)的分散直径为0.01～5μm,

成分(A):25℃下的粘度为0.1～1000Pa·s并且在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂,

成分(B):25℃下的粘度为0.01～20Pa·s的添加剂,

成分(C):在固化温度以下时与环氧树脂进行增粘反应的化合物,

成分(D):环氧固化剂,

成分(E):使触变性表现出来的粒子。

2.根据权利要求1所述的环氧树脂组合物,相对于100质量份成分(A),成分(E)的含量为0.01～5质量份。

3.根据权利要求1或2所述的环氧树脂组合物,利用流变仪以10℃/min的升温速度从25℃升温至200℃时,最低时的粘度为0.1～10000Pa·s。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的环氧树脂组合物,25℃下的粘度为0.1～100Pa·s。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的环氧树脂组合物,在25℃下向100质量份成分(A)中混合1质量份成分(B)而得到的混合物中的成分(B)的分散直径为0.01～5μm。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的环氧树脂组合物,在固化温度下加热处理2小时而得到的固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs为1.00～1.50。

7.根据权利要求6所述的环氧树脂组合物,在固化温度下加热处理2小时而得到的固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc为1.00～1.50,由真圆度Rs及真圆度Rc通过Rr＝Rs/Rc算出的、Rc与Rs之比Rr为0.50～1.40。

8.一种成型材料,其是由权利要求1～7中任一项所述的环氧树脂组合物及增强纤维形成的。

9.根据权利要求8所述的成型材料,增强纤维为碳纤维。

10.一种纤维增强复合材料,其是将权利要求8或9所述的成型材料成型而形成的。

环氧树脂组合物、成型材料及纤维增强复合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及适合用于航空/航天用构件、汽车用构件等的纤维增强复合材料中的环氧树脂组合物、和使用其的成型材料以及纤维增强复合材料。

背景技术

[0002] 由增强纤维和环氧树脂组合物构成的纤维增强复合材料能够进行发挥了增强纤维和环氧树脂组合物的优点的材料设计，因此在以航空航天领域、汽车领域为代表的运动领域、一般产业领域等中扩大了用途。

[0003] 纤维增强复合材料通过手糊成型法、纤维缠绕法、拉挤成型法、树脂传递模塑成型(RTM)法、预浸料坯的热压罐成型法、纤维增强复合材料用成型材料的加压成型法等进行制造。

[0004] 作为加压成型法中使用的纤维增强复合材料用成型材料，可举出预浸料坯、丝束预浸料(towpreg)、团状模塑料(BMC)、片状模塑料(SMC)等。这些纤维增强复合材料用成型材料是在增强纤维中含浸环氧树脂组合物而得到的。

[0005] 作为增强纤维，可使用玻璃纤维、芳族聚酰胺纤维、碳纤维、硼纤维等。作为基体树脂，可使用热固性树脂、热塑性树脂中的任意树脂。其中，使用易于向增强纤维中含浸的热固性树脂的情况较多。作为热固性树脂，可使用环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、酚醛树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等。其中，从与增强纤维的粘接性、尺寸稳定性、以及所得到的纤维增强复合材料的强度、刚性之类的机械特性的观点考虑，广泛使用了环氧树脂。

[0006] 环氧树脂也有时直接使用，但在大多情况下，出于提高环氧树脂组合物的特性的目的而使用各种添加剂。例如，进行了为提高成型品的脱模性而预先混合内部脱模剂的研究。

[0007] 一般而言，当不同的成分分散在环氧树脂组合物中时，环氧树脂组合物与一种成分之间的界面面积减小，并且变得难以表现出一种成分即此处称为添加剂的特性。另外，若添加剂的分散直径变大，则会在分散结构中形成不均，损害环氧树脂组合物的特性、例如耐热性、机械特性。即，分散直径越小，则界面面积越增大，可以不损害环氧树脂组合物的特性地有效地表现添加剂的效果。鉴于这样的情况，作为控制添加剂的分散直径的方法，进行了控制添加剂的溶解度参数的研究(专利文献1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2018/216524号

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 根据专利文献1所记载的方法，可在室温下控制添加剂的相分离结构，但存在如下

课题:在环氧树脂组合物能进行固化反应的高温时,添加效果降低。另外,由于溶解度参数受到限定,因此存在不能广泛地应用于其他添加剂的课题。

[0013] 如上所述,在现有技术中,不存在能够在高温区域控制所有添加剂的相分离结构的技术。因此,本发明的目的在于:提供即使在高温时也能够高效地表现出添加剂的添加效果的环氧树脂组合物;进一步,通过使用该环氧树脂组合物来提供表现出添加剂的效果并且固化后的物性的不均少的成型材料;进一步,通过使用该成型材料来提供表现出添加剂的效果并且机械特性优异的纤维增强复合材料。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 为了解决上述课题,本发明的发明人反复进行了深入研究,发现在现有技术中,在高温时添加效果降低的原因是由于在高温时环氧树脂组合物的粘度大幅降低,相分离结构发生变化。并且,进一步反复进行了深入研究,发现通过利用使触变性表现出来的粒子来抑制高温时的环氧树脂组合物的粘度降低,可以为低粘度且向增强纤维之间的含浸性优异,可以抑制在固化时形成的相分离结构的粗大化,由此能够在不损害环氧树脂组合物的特性的情况下高效地表现出添加剂的添加效果,从而完成了具有以下构成的本发明。即,本发明的环氧树脂组合物为包含以下的成分(A)～(E)的环氧树脂组合物,将环氧树脂组合物在固化温度下加热处理2小时而得到的固化物中的成分(B)的分散直径为0.01～5μm。

[0016] 成分(A):25℃下的粘度为0.1～1000Pa·s并且在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂

[0017] 成分(B):25℃下的粘度为0.01～20Pa·s的添加剂

[0018] 成分(C):在固化温度以下时与环氧树脂进行增粘反应的化合物

[0019] 成分(D):环氧固化剂

[0020] 成分(E):使触变性表现出来的粒子。

[0021] 另外,本发明的成型材料是由本发明的环氧树脂组合物及增强纤维形成的。

[0022] 另外,本发明的纤维增强复合材料是将本发明的成型材料成型而形成的。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明的环氧树脂组合物即使在高温时也能够高效地表现出添加剂的添加效果。本发明的成型材料表现出添加剂的效果的同时,固化后的机械特性的不均少。本发明的纤维增强复合材料表现出添加剂的效果的同时,机械特性优异。

具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的优选实施方式进行说明。首先,对本发明的环氧树脂组合物进行说明。在本发明中,成分(A)是25℃下的粘度为0.1～1000Pa·s并且在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂。通过包含成分(A),能够表现出耐热性、机械特性。如果举出成分(A)的具体例,作为具有2个环氧基的环氧树脂,可例示双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、及将它们改性而得到的环氧树脂等。作为具有3个以上环氧基的环氧树脂,可例示例如脂肪族环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基氨基苯酚、四缩水甘油基胺等缩水甘油基胺型环氧树脂、苯二甲胺型环氧树脂、四(缩水甘油基氧基苯基)乙烷、三(缩水甘油基氧基甲烷)这样的缩水甘油醚型环氧树脂及

将它们改性而得到的环氧树脂、将这些环氧树脂溴化而得到的溴化环氧树脂，但并不限定于这些。另外，也可以将这些环氧树脂组合使用2种以上。其中，可以特别优选使用双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂。若使用这些环氧树脂，则与例如使用在1分子中具有萘骨架的环氧树脂等刚性高的环氧树脂的情况相比，实现在制成纤维增强复合材料时的力学强度提高这样更进一步的效果。推测这是因为，刚性高的环氧树脂在短时间内固化时交联密度上升，因此容易产生应变，与之相对，使用上述的环氧树脂时，发生那样的问题的可能性低。

[0026] 作为脂肪族环氧树脂的市售品，可例示“デナコール(注册商标)”EX-313、EX-314、EX-321、EX-411、EX-421、EX-512、EX-521、EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622(以上为ナガセケムテックス(株)制)等。

[0027] 作为双酚A型环氧树脂的市售品，可例示“jER(注册商标)”825、“jER(注册商标)”826、“jER(注册商标)”827、“jER(注册商标)”828、“jER(注册商标)”834、“jER(注册商标)”1001、“jER(注册商标)”1002、“jER(注册商标)”1003(以上为三菱ケミカル(株)制)、“エピクロン(注册商标)”850(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YD-128、YD-128G、YD-128S(以上为日铁ケミカル&マテリアル(株)制)、“DER(注册商标)”-331(ダウ・ケミカル日本(株)制)等。

[0028] 作为双酚F型环氧树脂的市售品，可例示“jER(注册商标)”806、“jER(注册商标)”807、“jER(注册商标)”1750(以上为三菱ケミカル(株)制)、“エピクロン(注册商标)”830(DIC(株)制)、“エポトート(注册商标)”YDF-170、“エポトート(注册商标)”YDF2001(以上为日铁ケミカル&マテリアル(株)制)等。另外，关于作为烷基取代物的四甲基双酚F型环氧树脂的市售品，可例示“エポトート(注册商标)”YSLV-80Y/X(新日铁住金化学(株)制)等。

[0029] 作为双酚S型环氧树脂的市售品，可例示“エピクロン(注册商标)”EXA-1515(DIC(株)制)等。

[0030] 作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品，可例示“jER(注册商标)”152、“jER(注册商标)”154(以上为三菱ケミカル(株)制)、“エピクロン(注册商标)”N-740、“エピクロン(注册商标)”N-770、“エピクロン(注册商标)”N-775(以上为DIC(株)制)等。

[0031] 作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂的市售品，可例示“エピクロン(注册商标)”N-660、“エピクロン(注册商标)”N-665、“エピクロン(注册商标)”N-670、“エピクロン(注册商标)”N-673、“エピクロン(注册商标)”N-695(以上为DIC(株)制)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上为日本化药(株)制)等。

[0032] 作为苯二甲胺型环氧树脂的市售品，可举出TETRAD-X(三菱ガス化学(株)制)等。它们可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0033] 成分(A)优选在1个大气压、25℃下为液体。通过使成分(A)为液体，成分(A)与除成分(A)以外的成分容易被均匀地混合。在本发明中，成分(A)的25℃下的粘度为0.1～1000Pa·s。成分(A)可以单独在上述的粘度范围内，也可以将2种以上的在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂混合从而设定为上述的粘度范围。通过为上述粘度范围，混合效率提高。上述粘度的上限优选为100Pa·s以下，进一步优选为50Pa·s以下，最优选为15Pa·s以下。另外，上述粘度的下限优选为0.3Pa·s以上，更优选为0.5Pa·s以上。通过使成分(A)的25℃下的粘度为1000Pa·s以下，能够减小与除成分(A)以外的液体成分之间的粘度差，

容易均匀地混合。另外，通过使成分(A)的25℃下的粘度为0.1Pa·s以上，剪切力提高，容易将除成分(A)以外的固体成分均匀地混合。在此，成分(A)的粘度可利用后述的方法测定。

[0034] 本发明的环氧树脂组合物包含25℃下的粘度为0.01～20Pa·s的添加剂作为成分(B)。作为成分(B)的例子，可举出阻燃剂、内部脱模剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、分散剂、导电性赋予剂、振动阻尼剂、抗菌剂、防虫剂、防臭剂、防着色剂、热稳定剂、抗静电剂、增塑剂、润滑剂、着色剂、颜料、染料、发泡剂、制泡剂、偶联剂等。从与成分(A)的相容性的观点考虑，成分(B)优选为液体。成分(B)的25℃下的粘度的上限优选为10Pa·s以下，更优选为5Pa·s以下，进一步优选为3Pa·s以下。另外，上述粘度的下限优选为0.05Pa·s以上，更优选为0.1Pa·s以上，进一步优选为0.2Pa·s以上。通过使成分(B)的25℃下的粘度为20Pa·s以下，可以在不损害与成分(A)的相容性的情况下，使成分(B)高效地分散。在此，成分(B)的粘度可利用后述的方法测定。

[0035] 作为阻燃剂的例子，可举出磷酸酯系化合物等。作为市售的阻燃剂，可举出例如，TCP、TXP、PX-110、CR-733S、CR-741、TMCPP、CR-570、CR-504L(以上为大八化学工业(株)制)、“アデカスタブ(注册商标)”FP-600、PFR、FP-900L((株)ADEKA制)等。

[0036] 作为内部脱模剂的例子，可举出有机脂肪酸与醇形成的酯化合物、多元羧酸与醇形成的酯化合物、脂肪族醇化合物、脂肪酸酰胺、硅油、植物蜡、动物蜡、氟系化合物等。作为市售品，可举出例如，“MOLD WIZ(注册商标)”INT-1846、INT-1836、INT-1850、INT-1854、INT-1888LE(以上为AXEL PLASTICS RESEARCH LABORATORIES INC.制)、“ケムリース(注册商标)”IC-35(ケムリースジャパン(株)制)、Licowax S、Licowax P、Licowax OP、Licowax PE190、Licowax PED(以上为クラリアントジャパン社制)、ステアリルステアレートSL-900A(理研ビタミン(株)制)、“レオドール(注册商标)”430V、440V、SP-030V、“エキセパール(注册商标)”PE-MO、BP-DL(以上为花王(株)制)、KF-96、KF-965、KF-54(以上为信越化学工业(株)制)等。

[0037] 作为紫外线吸收剂的例子，可举出苯并三唑系化合物、三嗪系化合物、受阻酚系化合物等。作为市售品，可举出例如，“Tinuvin(注册商标)”384-2、400、477、“Irganox(注册商标)”1135(以上为BASFジャパン(株)制)等。

[0038] 作为光稳定剂的例子，可举出受阻胺系化合物等。作为市售品，可举出例如，“Tinuvin(注册商标)”123、249、292、5100(BASFジャパン(株)制)、“アデカスタブ(注册商标)”LA-72、LA-81((株)ADEKA制)等。

[0039] 作为抗氧化剂的例子，可举出苯基胺系化合物、酚系化合物、硫醚系化合物等。作为市售品，可举出例如，“NA-LUBE(注册商标)”AO-130、AO-142、AO-242(KING INDUSTRIES社制)、“アデカスタブ(注册商标)”AO-503、AO-26((株)ADEKA制)等。

[0040] 作为分散剂的例子，可举出表面活性剂与高分子量分散剂、表面活性剂与离子性液体等。

[0041] 表面活性剂主要被分为阴离子性、阳离子性、非离子性、两性。表面活性剂可以根据要求特性而适宜地选择使用合适的种类、混配量。

[0042] 作为阴离子性表面活性剂的例子，可举出硫酸酯系化合物或磺酸盐系化合物、脂肪酸酯等。

[0043] 作为阳离子性表面活性剂的例子，可举出烷基胺盐类、季铵盐类等。更具体而言，

可举出硬脂基胺乙酸酯、椰油基三甲基氯化铵(トリメチルヤシアンモニウムクロリド)、牛脂基三甲基氯化铵、二甲基二油基氯化铵、甲基油基二乙醇氯化物、四甲基氯化铵、月桂基氯化吡啶鎓、月桂基溴化吡啶鎓、月桂基二硫酸吡啶鎓盐、鲸蜡基溴化吡啶鎓、4-烷基巯基吡啶、聚(乙烯基吡啶)-十二烷基溴化物、十二烷基苄基三乙基氯化铵、十四烷基二甲基苄基氯化铵等。

[0044] 作为两性表面活性剂的例子,可举出氨基羧酸盐等。

[0045] 作为非离子性活性剂的例子,可举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧化烯衍生物、聚氧乙烯苯基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、烷基烯丙基醚等。更具体而言,可举出聚氧乙烯月桂基醚、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯辛基苯基醚等。

[0046] 作为高分子量分散剂的例子,可使用聚氨酯、聚丙烯酸酯等聚羧酸酯、不饱和聚酰胺、聚羧酸、聚羧酸(部分)胺盐、聚羧酸铵盐、聚羧酸烷基胺盐、聚硅氧烷、长链聚氨基酰胺磷酸盐、含羟基的聚羧酸酯、它们的改性物、通过聚(低级亚烷基亚胺)与具有游离羧基的聚酯的反应而形成的酰胺、其盐等油性分散剂、(甲基)丙烯酸-苯乙烯共聚物、(甲基)丙烯酸-(甲基)丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂、水溶性高分子化合物、聚酯系树脂、改性聚丙烯酸酯系树脂、环氧乙烷/环氧丙烷加成化合物、磷酸酯系树脂等,它们可以单独使用或者混合2种以上使用,但不一定限定于此。

[0047] 作为市售的分散剂的例子,可举出DISPERBYK-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155或Anti-Terra-U、203、204、或BYK-P104、P104S、P9920、220S、6919、9076、9077或Lactimon、Lactimon-WS或Bykumen(以上为ビックケミー社制)、SOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500(以上为日本ルーブリゾール(株)制)、EFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503(以上为チバ・ジャパン社制)、“アジスパー(注册商标)”PA111、PB711、PB821、PB822、PB824(以上为味の素ファインテクノ(株)制)等。

[0048] 作为离子性液体的例子,可举出在常温下为液体的咪唑鎓盐、吡啶鎓盐、铵盐、鏻盐等有机化合物盐等。

[0049] 离子性液体也可以直接使用市售品。作为市售品,可举出例如“3M(注册商标)”离子液体型抗静电剂FC4400(スリーエムジャパン(株)制)、CIL-313、CIL-312(以上为日本カーリット(株)制)、IL-A2、IL-A5、IL-A12、IL-AP1、IL-AP3、IL-C1、IL-C3、IL-C5、IL-C6、IL-IM1、IL-IM4、IL-MA1、IL-MA2、IL-MA3、IL-P14、IL-P18、IL-OH9(以上为广荣化学工业(株)制)等。

[0050] 这些添加剂可以单独使用或者混合2种以上使用,但不一定限定于此。

[0051] 在本发明中,在25℃下向100质量份成分(A)中混合1质量份成分(B)而得到的混合物中的成分(B)的分散直径优选为0.01～5μm。通过使成分(B)的分散直径为0.01μm以上,能够进一步引发出成分(B)所具有的特性。成分(B)的分散直径更优选为1μm以下,进一步优选为0.5μm以下,最优选为0.2μm以下。通过使成分(B)的分散直径为5μm以下,可以在不损害树

脂的机械特性的情况下进一步引发出成分(B)所具有的特性。需要说明的是，在本发明中，在25℃下向100质量份成分(A)中混合1质量份成分(B)而得到的混合物中的成分(B)的分散直径，可利用后述的<成分(A)中的成分(B)的分散直径的评价>中记载的方法进行测定。

[0052] 本发明中的成分(C)是在固化温度以下时与环氧树脂进行增粘反应的化合物，只要是通过与环氧树脂共价键合而使环氧树脂增粘的成分即可，没有特别限定，但优选为脂肪族胺、酸酐、异氰酸酯化合物或其衍生物。需要说明的是，在本发明中，所谓固化温度，是指增粘后的树脂组合物显示出最低粘度的温度+20℃的温度。最低粘度的定义如后述的那样。所谓增粘反应，是指在25℃下环氧树脂成为半固化状态的固体。

[0053] 脂肪族胺是不具有芳香环的胺，只要在分子中具有1个以上氨基，就没有特别限定，作为其例子，可举出多亚烷基多胺、异佛尔酮二胺、3,3'-二亚甲基二(环己基胺)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、正氨基乙基哌嗪、降冰片烷二胺、二乙二醇二氨基丙基醚、己二酸二酰肼、肼、氰胺及它们的衍生物。氨基优选键合于伯碳原子、仲碳原子、叔碳原子，为了容易地使树脂增粘，更优选键合于伯碳原子、仲碳原子。

[0054] 酸酐是在分子中具有1个以上酸酐基的化合物。作为酸酐，可举出例如，甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐等。

[0055] 作为异氰酸酯化合物，只要是在一分子中具有平均为1个以上的异氰酸酯基的化合物即可，没有特别限定，可以使用公知的脂肪族异氰酸酯、芳香族异氰酸酯。作为脂肪族异氰酸酯，可举出例如亚乙基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-丙二异氰酸酯、2,3-二甲基四亚甲基二异氰酸酯、1,2-丁二异氰酸酯、1,3-丁二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基己烷、环戊烯-1,3-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,2,3,4-四异氰酸酯基丁烷、丁烷-1,2,3-三异氰酸酯等。关于可作为成分(C)的多异氰酸酯化合物来使用的芳香族异氰酸酯，可举出例如对苯二异氰酸酯、1-甲基亚苯基-2,4-二异氰酸酯、萘-1,4-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基-4,4-二异氰酸酯、苯-1,2,4-三异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二苯基丙烷二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯等芳香族异氰酸酯、具有将这些芳香族异氰酸酯用亚甲基等连接而成的结构的化合物等。

[0056] 在本发明中，为了充分地表现出环氧树脂组合物的低粘度化，成分(C)的25℃下的粘度优选为1mPa·s～10000mPa·s，更优选为10mPa·s～10000mPa·s。

[0057] 成分(C)的各化合物优选满足下述的条件。

[0058] $1.5 \leqslant \alpha/\beta \leqslant 10$

[0059] α:成分(A)的环氧基总数

[0060] β:成分(C)的与环氧树脂反应的官能团数。

[0061] 更优选$3 \leqslant \alpha/\beta \leqslant 10$。通过满足上述的条件，成分(A)的环氧基与成分(C)的官能团反应，固化前的环氧树脂组合物的操作性提高。

[0062] 本发明中的成分(D)是通过与环氧树脂共价键合而使环氧树脂固化的成分，并且是不属于成分(C)的成分。只要能使环氧树脂固化，就没有特别限定，可举出胺系、酚系、酸

酐系、硫醇系、咪唑类、叔胺、有机磷化合物、脲化合物、铵盐、锍盐等。胺系的固化剂可以例示双氰胺、芳香族多胺、氨基苯甲酸酯类、硫脲加成胺等。酚系的固化剂可以例示双酚、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、多酚化合物等。酸酐系的固化剂可以例示邻苯二甲酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐、羧酸酐等。硫醇系的固化剂可以例示聚硫醇、聚硫化物树脂等。在例示的固化剂中，优选为胺系固化剂。进一步，在它们之中，特别优选为双氰胺或其衍生物。双氰胺在对环氧树脂固化物赋予高的机械特性、耐热性的方面优异，被广泛用作环氧树脂的固化剂。另外，从树脂组合物的保存稳定性优异的方面考虑，可以合适地使用。另外，所谓双氰胺的衍生物，是指使双氰胺与各种化合物键合而得到的化合物，其与双氰胺同样地在对环氧树脂固化物赋予高的机械特性、耐热性的方面优异，另外，树脂组合物的保存稳定性也优异。作为双氰胺的衍生物，可举出例如使双氰胺与环氧树脂、乙烯基化合物、丙烯酸系化合物、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等各种化合物键合而得到的化合物等。它们可以单独使用1种，也可以组合2种以上使用。另外，也可以与双氰胺并用。作为上述双氰胺的市售品，可举出双氰胺(日本カーバイド工业(株)制)等。

[0063] 本发明的环氧树脂组合物可以含有催化剂作为固化促进剂。通过含有催化剂，能够缩短固化时间。在此，所谓催化剂，是使主剂的单独固化反应、及利用主剂与固化剂的键形成性进行的固化反应快速且顺利的成分。可举出例如，咪唑类、叔胺、有机磷化合物、脲化合物、铵盐、锍盐等。这些催化剂中，可以组合使用2种以上。

[0064] 本发明中的成分(E)是使触变性表现出来的粒子。从树脂向增强纤维中的含浸性、在固化时形成的相分离结构的控制的观点考虑，成分(E)优选在与树脂成分进行了混合时表现出触变性。作为在与树脂成分进行了混合时表现出触变性的粒子，可举出例如，非溶解性聚酰亚胺粒子、由聚(甲基)丙烯酰胺或其交联体形成的粒子、由聚(甲基)丙烯酸(盐)或其交联体形成的粒子、由(甲基)丙烯酰胺烷基磺酸(盐)或其交联体形成的粒子、羟甲基纤维素粒子、羟乙基纤维素粒子、黄原胶粒子、瓜耳胶粒子、卡拉胶粒子、明胶粒子、淀粉粒子、硅烷醇粒子、有机膨润土粒子、海泡石粒子、绿坡缕石粒子、二氧化硅粒子、碳酸钙粒子、二氧化钛粒子、碳粒子等。其中，从操作性、维持树脂的机械特性的观点考虑，成分(E)优选为二氧化硅粒子或碳粒子。

[0065] 在此，所谓触变性，是通过在等温状态下施加变形而使表观粘度暂时降低的性质。在本发明中，从赋予触变性的方面考虑，成分(E)的比表面积优选为50m^2/g以上，更优选为100m^2/g以上。关于比表面积的上限，没有特别限制，但从粒子的分散性的方面考虑，优选为1500m^2/g以下。比表面积可以利用所谓的BET法进行测定，即如下方法：在液氮的温度下使吸附占有面积已知的分子吸附于粉体粒子表面，由其量求出试样的比表面积。

[0066] 作为上述二氧化硅粒子，具体而言可举出干式二氧化硅、湿式二氧化硅微粒。作为上述碳粒子，可举出炭黑、石墨(graphite)、石墨(黑铅)、活性炭、碳纤维、碳纳米管、富勒烯等。另外，也可以使用将例如炭黑、活性炭等作为原料、在非活性气氛下以1000℃以上的高温进行热处理并进行石墨化处理而得到的产物。作为二氧化硅粒子的市售品，可举出“アエロジル(注册商标)”200、RY200S、R972、R976、R976S(以上为日本アエロジル(株)制)等。作为碳粒子的市售品，可举出“ケッチェンブラック(注册商标)”EC-300J、EC-600JD(以上为ライオンスペシャリティケミカル(株)制)等。

[0067] 在本发明中，相对于100质量份成分(A)，成分(E)的含量优选为0.01～5质量份。从

赋予触变性、抑制由增粘导致的相分离结构的粗大化的方面考虑，相对于100质量份成分(A)，成分(E)的含量优选为0.01质量份以上，更优选为0.05质量份以上，进一步优选为0.1质量份以上。另外，在使环氧树脂组合物含浸于增强纤维时，若过度增粘，则操作性降低，因此，成分(E)的含量优选为5质量份以下，更优选为1质量份以下。

[0068] 本发明的环氧树脂组合物的25℃下的粘度优选为0.1～100Pa·s。25℃下的粘度更优选为50Pa·s以下，进一步优选为25Pa·s以下，特别优选为10Pa·s以下。通过使25℃下的粘度为0.1Pa·s以上，树脂含浸时的粘度不会过度变低，树脂不会向外部流出，容易均匀地含浸于增强纤维中。另外，通过使25℃下的粘度为100Pa·s以下，容易抑制含浸性的降低从而在制成碳纤维增强复合材料时抑制空隙的产生。需要说明的是，在本发明中，25℃下的环氧树脂组合物的粘度可利用后述的<25℃下的环氧树脂组合物的粘度的测定>中记载的方法进行测定。作为用于满足上述粘度范围的手段，可举出例如，减少环氧树脂组合物中的固体成分的含量、使用粘度更低的成分(A)。

[0069] 在本发明的环氧树脂组合物中，将环氧树脂组合物在固化温度下加热处理2小时而得到的固化物中的成分(B)的分散直径为0.01～5μm。通过使固化物中的成分(B)的分散直径为0.01μm以上，能够表现出成分(B)所具有的特性。成分(B)的分散直径优选为2μm以下，进一步优选为1μm以下，最优选为0.5μm以下。通过使成分(B)的分散直径为5μm以下，不会损害树脂的机械特性，并且能够表现出成分(B)所具有的特性。

[0070] 本发明的环氧树脂组合物，利用流变仪以10℃/min的升温速度从25℃升温至200℃时，最低时的粘度优选为0.1～10000Pa·s。需要说明的是，在本发明中，有时将“利用流变仪将固化前的环氧树脂组合物以10℃/min的升温速度从25℃升温至200℃时、最低时的粘度”称为最低粘度。最低粘度更优选为5000Pa·s以下。另外，最低粘度更优选为0.5Pa·s以上，进一步优选为1Pa·s以上，最优选为10Pa·s以上。通过使最低粘度为10000Pa·s以下，成型时的粘度不会过度变高，能够抑制成型品的缺损从而提高成型品的品质。另外，通过使最低粘度为0.1Pa·s以上，可抑制环氧树脂组合物的粘度降低，能够抑制成分(B)的结构粗大化，能够使成分(B)的特性表现出。作为用于使最低粘度在上述范围内的手段，可举出例如，通过增粘反应而在25℃下使环氧树脂成为半固化状态的固体的方法。

[0071] 固化物中的成分(B)的分散直径可如下获得：利用光学显微镜、扫描型电子显微镜、透射型显微镜等，观察从在固化温度下加热2小时而成型得到的成型片截面的长边侧的最外表面起算的500μm内层的TD方向的截面，由所得到的观察图像，使用メディアサイバネティクス制图像处理软件“Image Pro Premier 3D 64-bit Ver 9.2”提取成分(B)的粒子，算出所提取出的粒子的平均粒径。

[0072] 在本发明的环氧树脂组合物中，在固化温度下加热2小时而得到的树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs优选为1.00～1.50。树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs更优选为1.30以下，进一步优选为1.20以下，最优选为1.10以下。通过使固化物中的成分(B)的真圆度Rc为1.50以下，可以在不损害树脂组合物的机械特性的情况下表现出成分(B)所具有的特性。作为用于使Rs在上述范围内的手段，可举出例如，使环氧树脂组合物的最低粘度在上述的范围内。

[0073] 另外，在树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs为1.00～1.50的情况下，优选的是，在固化温度下加热2小时而得到的树脂固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc为

1.00～1.50，由树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs及真圆度Rc通过Rr＝Rs/Rc算出的、Rc与Rs之比Rr为0.50～1.40。作为用于使Rc在上述范围内的手段，可举出例如使在25℃下向100质量份成分(A)中混合1质量份成分(B)而得到的混合物中的成分(B)的分散直径在上述的范围内。作为用于使Rr在上述范围内的手段，可举出例如使Rs、Rc在上述的范围内。

[0074] 树脂固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc更优选为1.20以下，进一步优选为1.10以下，最优选为1.08以下。通过使固化物中的成分(B)的真圆度Rc为1.50以下，可以在不损害树脂组合物的机械特性的情况下表现出成分(B)所具有的特性。

[0075] 另外，Rc与Rs之比Rr更优选为1.30以下，进一步优选为1.20以下，最优选为1.10以下。另外，Rc与Rs之比Rr更优选为0.60以上，进一步优选为0.80以上，最优选为0.90以上。通过使Rr在0.50～1.40的范围内，成分(B)均匀地分散，可以在不损害树脂固化物的机械特性的情况下表现出成分(B)的特性。

[0076] 在此，真圆度是越接近1则表示越为真圆的值。在本发明中，Rs、Rc、Rr可利用后述的<树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs的评价>、<树脂固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc的评价>、<树脂固化物中的成分(B)的Rc与Rs之比Rr的评价>中记载的方法进行测定。所谓树脂固化物的表层部，是指从在固化温度下加热2小时而成型得到的成型片截面的长边侧的最外表面起算的20μm内层的TD方向的截面，所谓中心部，是指成型片的从成型片截面的长边侧起算的500μm内层的TD方向的截面。成型片的制作方法如实施例中记载的那样。

[0077] 通过使树脂固化物中的成分(B)的分散直径、树脂固化物的Rs、Rc、Rr各自成为上述的范围，在制成纤维增强复合材料时，能够控制纤维增强复合材料中的成分(B)的分散结构，能够进一步引发出成分(B)的特性。

[0078] 使用了本发明的环氧树脂组合物的纤维增强复合材料的耐热性取决于使环氧树脂组合物固化而形成的树脂固化物的玻璃化转变温度(Tg)。为了得到具有高耐热性的纤维增强复合材料，例如在固化温度下加热2小时来进行固化而得到的树脂固化物的玻璃化转变温度优选为110℃以上。作为用于使玻璃化转变温度在上述范围内的手段，可举出例如，通过使环氧树脂组合物中含有更多的芳香族等的刚性分子结构来提高玻璃化转变温度。在此，树脂固化物的固化度可如下求出：由使用差示扫描量热测定装置以10℃/分钟的升温速度得到的环氧树脂组合物的总发热量QT、和其固化物的残存发热量QR，计算固化度(%)＝(QT-QR)/QT×100。

[0079] 关于玻璃化转变温度的上限，没有特别限定，但玻璃化转变温度优选为250℃以下。玻璃化转变温度为120℃～220℃时是进一步优选的。玻璃化转变温度为110℃以上时，容易对使环氧树脂组合物固化而形成的树脂固化物赋予高耐热性。玻璃化转变温度为250℃以下时，使环氧树脂组合物固化而形成的树脂固化物的三维交联结构的交联密度不会过度变高，容易表现出高机械特性。在此，使环氧树脂组合物固化而形成的环氧树脂固化物的玻璃化转变温度可通过使用了动态粘弹性测定装置(DMA)的测定而求出。即，使用从树脂固化板切出的矩形试验片，在升温条件下进行DMA测定，将所得到的储能弹性模量G'的拐点的温度作为Tg。

[0080] 使用了本发明的环氧树脂组合物的纤维增强复合材料的机械特性，取决于使环氧

树脂组合物固化而形成的树脂固化物的机械特性。为了得到具有高机械特性的纤维增强复合材料，例如在固化温度下加热2小时来进行固化而得到的树脂固化物的弯曲强度优选为110MPa以上，更优选为120MPa以上。树脂固化物的弯曲强度为110MPa以上时，使用了本发明中的环氧树脂组合物的纤维增强复合材料可用作即使在从外部受到强大的应力的环境下也不会发生断裂或变形的优异构件。

[0081] 本发明的成型材料是由本发明的环氧树脂组合物及增强纤维形成的。通过使用本发明的成型材料，在加压成型时不会仅树脂先流动，不依赖于成型温度地表现出优异的流动性，可得到纤维与树脂的均质性非常高的纤维增强复合材料。在本发明的成型材料中，增强纤维的种类、长度、增强纤维和树脂的含有比率等没有特别限定，可例示玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、芳族聚酰胺纤维、硼纤维、氧化铝纤维及碳化硅纤维等。也可以混合使用2种以上这些增强纤维，但为了得到更轻量且耐久性更高的成型品，优选使用碳纤维、石墨纤维。尤其是在材料的轻量化、高强度化的要求高的用途中，增强纤维优选为碳纤维，这是因为其优异的比弹性模量和比强度。作为碳纤维，可根据用途而使用所有种类的碳纤维，但从耐冲击性的方面考虑，至高具有400GPa的拉伸弹性模量的碳纤维是优选的。另外，从强度的观点考虑，为了得到具有高的刚性及机械强度的复合材料，可使用拉伸强度优选为4.4～6.5GPa的碳纤维。另外，拉伸伸长率也是重要的要素，优选为1.7～2.3％的高强度高伸长率碳纤维。因此，兼具拉伸弹性模量至少为230GPa、拉伸强度至少为4.4GPa、拉伸伸长率至少为1.7％这样的特性的碳纤维是最合适的。

[0082] 作为碳纤维的市售品，可例示“トレカ(注册商标)”T800G-24K、“トレカ(注册商标)”T800S-24K、“トレカ(注册商标)”T700G-24K、“トレカ(注册商标)”T300-3K、及“トレカ(注册商标)”T700S-12K(以上为東レ(株)制)等。

[0083] 作为本发明中的增强纤维的形态，可使用例如，单向并纱的长纤维、丝束、织物、毡、针织物、编带、以小于10mm的长度切碎而得到的短纤维等。在此所谓长纤维，是指实质上连续有10mm以上的单纤维或纤维束。另外，所谓短纤维，是以小于10mm的长度切断而得到的纤维束。

[0084] 本发明的纤维增强复合材料是将本发明的成型材料成型而形成的。在纤维增强复合材料的情况下，尤其是在汽车领域中使用的纤维增强复合材料的情况下，要求高的耐热性、弯曲强度等机械特性等。本发明的纤维增强复合材料的耐热性及机械特性优异，因此也适合用于汽车领域中。

[0085] 作为制造本发明的纤维增强复合材料的方法，没有特别限定，适合使用手糊成型法、纤维缠绕法、拉挤成型法、树脂传递模塑成型(RTM)法、预浸料坯的热压罐成型法、以及预浸料坯、丝束预浸料(towpreg)、团状模塑料(BMC)、片状模塑料(SMC)等成型材料的加压成型法。

[0086] 实施例

[0087] 以下，利用实施例对本发明的环氧树脂组合物以及成型材料、纤维增强复合材料进行更详细地说明，但本发明并不限定于这些实施例。

[0088] <树脂原料>

[0089] 为了得到各实施例、比较例的环氧树脂组合物，使用了以下的树脂原料。需要说明的是，表中的环氧树脂组合物一栏中的各成分的数值表示含量，只要没有特别说明，则其单

位(“份”)是“质量份”。

[0090] 1.成分(A):25℃下的粘度为0.1～1000Pa·s并且在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂

[0091] •“エポトート(注册商标)”YD128(日铁ケミカル&マテリアル(株)制):双酚A型环氧树脂(25℃下的粘度:14Pa·s)

[0092] •“jER(注册商标)”827(三菱ケミカル(株)制):双酚A型环氧树脂(25℃下的粘度:10Pa·s)

[0093] •“jER(注册商标)”807(三菱ケミカル(株)制):双酚A型环氧树脂(25℃下的粘度:4Pa·s)

[0094] •“jER(注册商标)”154(三菱ケミカル(株)制):苯酚酚醛清漆型环氧树脂(25℃下的粘度:1950Pa·s)

[0095] •YED216M(三菱ケミカル(株)制):烷基二缩水甘油基醚(25℃下的粘度:0.02Pa·s)

[0096] •TETRAD-X(三菱ガス化学(株)制)(25℃下的粘度:2Pa·s)

[0097] •デナコール(注册商标)”EX-212(ナガセケムテックス(株)制):1,6-己二醇二缩水甘油基醚(25℃下的粘度:0.02Pa·s)

[0098] •“デナコール(注册商标)”EX-614(ナガセケムテックス(株)制):山梨糖醇多缩水甘油基醚(25℃下的粘度:21Pa·s)。

[0099] 2.成分(B):25℃下的粘度为0.01～20Pa·s的添加剂(内部脱模剂)

[0100] •“ケムリース(注册商标)”IC-35(ケムリースジャパン(株)制)(25℃下的粘度:0.4Pa·s)

[0101] •“レオドール(注册商标)”430V(花王(株)制)(25℃下的粘度:0.2Pa·s)

[0102] •“エキセパール(注册商标)”,BP-DL(花王(株)制)(25℃下的粘度:0.4Pa·s)。

[0103] 3.成分(C):在固化温度以下时与环氧树脂进行增粘反应的化合物

[0104] •1,4-丁二胺(东京化成工业(株)制)

[0105] •异佛尔酮二胺(东京化成工业(株)制)

[0106] •HN-2200(日立化成(株)制):3或4-甲基-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐

[0107] •“ルプラネート(注册商标)”M20S(BASF INOACポリウレタン(株)制):聚合MDI(聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯)

[0108] •“デスモジュール(注册商标)”N3400(住化コベストロウレタン(株)制):HDI脲二酮

[0109] •“デスモジュール(注册商标)”I(住化コベストロウレタン(株)制):异佛尔酮二异氰酸酯。

[0110] 4.成分(D):环氧固化剂

[0111] •双氰胺(日本カーバイド工业(株)制)

[0112] •“キュアゾール(注册商标)”2MZA-PW(四国化成工业(株)制)

[0113] •“アミキュア(注册商标)”PN-23J(味の素ファインテクノ(株)制)。

[0114] 5.成分(E):使触变性表现出来的粒子

[0115] •“アエロジル(注册商标)”R976(日本アエロジル(株)制)

[0116] •“ケッチェンブラック(注册商标)”EC-300J(ライオンスペシャリティケミカル(株)制)。

[0117] <环氧树脂组合物的调制>

[0118] 以表1、2中记载的含量将各成分混合,调制成环氧树脂组合物。

[0119] <25℃下的环氧树脂组合物的粘度的测定>

[0120] 对于上述<环氧树脂组合物的调制>中调制成的环氧树脂组合物,使用Anton Paar制流变仪“Physica MCR501”,使用25Φ的平行板,测定了间隙间1mm、振动模式、摆角Φ=0.0025rad、频率1Hz、25℃下的复数粘度。需要说明的是,作为检体,使用了将各成分混合并搅拌5分钟后的环氧树脂组合物。

[0121] <成分(A)、(B)的25℃下的粘度的测定>

[0122] 使用Anton Paar制流变仪“Physica MCR501”,使用25Φ的平行板,测定了间隙间1mm、振动模式、摆角Φ=0.0025rad、频率1Hz、25℃下的复数粘度。

[0123] <成分(A)中的成分(B)的分散直径的评价>

[0124] 在室温下相对于100质量份成分(A)混合1质量份成分(B)从而调制成成分(A)与成分(B)的混合物。在载置于载玻片上的盖玻片上,涂布上述的成分(A)与成分(B)的混合物0.5mg,盖上盖玻片。从盖玻片的上方对成分(A)与成分(B)的混合物进行压延,使用Nikon制光学显微镜“OPTIPHOT”、Zeiss制照相机“AxioCam MRc”进行观察,取得分散图像。对于所取得的分散图像,利用メディアサイバネティクス制图像处理软件“Image Pro Premier 3D 64-bit Ver 9.2”提取成分(B)的粒子。算出所提取出的成分(B)的各粒子的平均直径,将所提取出的全部粒子的平均直径的平均值作为成分(B)的分散直径。

[0125] <增粘后的树脂组合物的最低粘度的评价>

[0126] 对于待测定的检体,使用DMA(TAインスツルメンツ社制ARES),向温度已调整为25℃的工作台中投入样品,以10℃/分钟升温至200℃,测定了粘度。需要说明的是,作为检体,使用了将使各成分混合而成的环氧树脂组合物在40℃下保持24小时而得到的组合物。例如,70℃的粘度是检体达到70℃时的粘度,同样地操作而测定各温度下的粘度,将变得最低的粘度作为最低粘度。

[0127] <树脂固化物的制作>

[0128] 在真空中将上述<环氧树脂组合物的调制>中调制成的环氧树脂组合物脱泡后,注入到利用2mm厚的“テフロン(注册商标)”制垫片以厚度成为2mm的方式设定而成的模具中。在固化温度下进行2小时固化,得到厚度为2mm的树脂固化物。

[0129] <树脂固化物的弯曲强度测定>

[0130] 对于上述<树脂固化物的制作>中得到的树脂固化物的弯曲强度,按照JIS K7074:1988,以成为宽度15mm、长度100mm的方式切出。使用インストロン万能试验机(インストロン社制),通过三点弯曲试验对所切出的成型片进行测定。在十字头速度5mm/分钟、跨距80mm、厚部直径5mm、支点直径2mm的条件下进行测定,测定了弯曲强度。弯曲强度是对5个试样进行测定而得到的值的平均。

[0131] <树脂固化物中的成分(B)的分散直径的评价>

[0132] 利用扫描型电子显微镜观察从上述<树脂固化物的弯曲强度测定>中制成的成型片截面的长边侧的最外表面起算的500μm内层的TD截面,由所得到的观察图像,使用メディ

アサイバネティクス制图像处理软件“Image Pro Premier 3D 64-bit Ver 9.2”提取成分(B)的粒子,算出所提取出的各粒子的平均直径。将所提取出的全部粒子的平均直径的平均值作为成分(B)的分散直径。

[0133] <树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs的评价>

[0134] 利用扫描型电子显微镜观察上述<树脂固化物的弯曲强度测定>中制成的成型片的从成型片截面的长边侧的最外表面起算的20μm内层的TD截面,由所得到的观察图像,使用メディアサイバネティクス制图像处理软件“Image Pro Premier 3D 64-bit Ver 9.2”提取成分(B)的粒子,算出所提取出的各粒子的真圆度。将所提取出的全部粒子的真圆度的平均值作为树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs。

[0135] <树脂固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc的评价>

[0136] 利用扫描型电子显微镜观察上述<树脂固化物的弯曲强度测定>中制成的成型片的从成型片截面的长边侧的最外表面起算的500μm内层的TD截面,由所得到的观察图像,使用メディアサイバネティクス制图像处理软件“Image Pro Premier 3D 64-bit Ver 9.2”提取成分(B)的粒子,算出所提取出的各粒子的真圆度。将所提取出的全部粒子的真圆度的平均值作为树脂固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc。

[0137] <树脂固化物中的成分(B)的Rc与Rs之比Rr的评价>

[0138] 将由上述<树脂固化物的表层部中的成分(B)的真圆度Rs的评价>、<树脂固化物的中心部中的成分(B)的真圆度Rc的评价>中得到的Rs和Rc通过公式Rr＝Rs/Rc算出的值作为Rr。

[0139] <环氧树脂组合物的脱模性评价方法>

[0140] 将按照上述<环氧树脂组合物的调制方法>得到的环氧树脂组合物填充至内径为3cm、厚度为4mm的氟橡胶制O形环(ESCO社制)中,将所得到的制品夹入已事先预热至各固化温度的小型热压机(アズワン(株)制)中,以1.0MPa的压力进行3小时加压。经过2小时后,从加压模具脱模,得到环氧树脂固化物。将从环氧树脂固化物的中心通过的直线作为直线(1),将从中心通过并且与直线(1)垂直相交的直线作为直线(2)。使用表面粗糙度测量仪サーフコム480A((株)东京精密制),测定了直线(1)、直线(2)中各直线上的与环氧树脂固化物的两端部相距5mm的内侧的2个点间的表面粗糙度。作为测定条件,在测定行程20mm、十字头速度0.3mm/s的条件下测定了直线(1)、直线(2)各自的算术平均粗糙度Ra(1)、Ra(2)。将Ra(1)、Ra(2)的平均值作为环氧树脂固化物的平均粗糙度Ra,按以下的基准对脱模性进行了判定。

[0141] A:环氧树脂固化物表面的平均粗糙度Ra小于1μm,不存在变形、翘曲,是平滑的。

[0142] B:环氧树脂固化物表面的平均粗糙度Ra为1μm以上且小于5μm,略微存在变形、翘曲。

[0143] C:环氧树脂固化物的平均粗糙度Ra为5μm以上,存在显著的变形、翘曲及裂纹。

[0144] (实施例1)

[0145] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量,按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物,测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板,测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外,树脂

固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例1相比提高，能够确认到添加效果。

[0146] (实施例2)

[0147] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例2相比提高，能够确认到添加效果。

[0148] (实施例3、4)

[0149] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例3相比提高，能够确认到添加效果。

[0150] (实施例5～7)

[0151] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例4相比提高，能够确认到添加效果。

[0152] (实施例8、9)

[0153] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例5相比提高，能够确认到

添加效果。

[0154] (实施例10～13)

[0155] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例6相比提高，能够确认到添加效果。

[0156] (实施例14)

[0157] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。树脂固化物的弯曲强度为110MPa以上。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例7相比提高，能够在维持弯曲强度的同时确认到添加剂的添加效果。

[0158] (实施例15)

[0159] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)为表1中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。表层部中的成分(B)的真圆度Rs在1.00～1.50的范围内，中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，Rc与Rs之比Rr在0.50～1.40的范围内。树脂固化物的弯曲强度为110MPa以上。脱模性与未添加成分(B)、(E)的比较例8相比提高，能够在维持弯曲强度的同时确认到添加剂的添加效果。

[0160] (比较例1～6)

[0161] 使成分(A)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。脱模性均为C。

[0162] (比较例7、8)

[0163] 使成分(A)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。树脂固化物的弯曲强度为110MPa以上。脱模性均为C。

[0164] (比较例9)

[0165] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与

Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。脱模性与未添加成分(B)的比较例1相比未提高，不能确认到添加效果。

[0166] (比较例10)

[0167] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。脱模性与未添加成分(B)的比较例2相比未提高，不能确认到添加效果。

[0168] (比较例11)

[0169] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。脱模性与未添加成分(B)的比较例3相比未提高，不能确认到添加效果。

[0170] (比较例12～14)

[0171] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。脱模性与未添加成分(B)的比较例4相比未提高，不能确认到添加效果。

[0172] (比较例15)

[0173] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。脱模性与未添加成分(B)的比较例5相比未提高，不能确认到添加效果。

[0174] (比较例16～18)

[0175] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的

固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。脱模性与未添加成分(B)的比较例6相比未提高，不能确认到添加效果。

[0176] (比较例19)

[0177] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。树脂固化物的弯曲强度为106MPa，与比较例7相比机械特性差。脱模性与未添加成分(B)的比较例7相比未提高，不能确认到添加效果。

[0178] (比较例20)

[0179] 使成分(A)、(B)、(C)、(D)为表2中记载的含量，按照上述的树脂组合物的调制来制作树脂组合物，测定了25℃下的粘度、增粘后的最低粘度。利用上述方法制作树脂组合物的固化板，测定了树脂固化物中的成分(B)的分散直径、中心部中的成分(B)的真圆度Rc、Rc与Rs之比Rr。树脂组合物的增粘后的最低粘度在0.1～10000Pa·s的范围内。另外，树脂固化物中的成分(B)的分散直径在0.01～5μm的范围内。中心部中的成分(B)的真圆度Rc在1.00～1.50的范围内，但Rc与Rs之比Rr为大于1.50的值。树脂固化物的弯曲强度为105MPa，与比较例8相比机械特性差。脱模性与未添加成分(B)的比较例8相比未提高，不能确认到添加效果。

[0180]

表1

				成分(A)中的成分(B)的分散直径[μm]	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
环氧树脂组合物	成分(A)		YD128	-	60	60			95	95	95			60	60	60	60	60
			jER827	-			85	85											
			jER807	-								96	96						
			jER154	-	10	10								10	10	10	20	20
			YED216M	-			15	15											
			TETRAD-X	-								4	4						
			デナコールEX-212	-										30	30	30			
			デナコールEX-614	-	30	30			5	5	5						20	20	20
		成分(B)	IC-35	0.8	1	1	1	1	1			1	1	1		1	1	1	1
			レオドール430V	0.8						1					1				
			エキセパールBP-DL	0.7							1					1			
		成分(C)	1,4-丁二胺	-	13														
			异佛尔酮二胺	-	6	11	11	11											
			HN-2200	-					13	13	13	14	14						
			M20S	-										15	15	15	15		
			デスモジュールN3400	-														20	
			デスモジュールI	-															20
		成分(D)	双氰胺	-	6.4	6.4	4	4	2	2	2			8	8	8	8	10	8
			2MZA-PW	-			4	4	6	6	6	4	4						
			PN-23J	-								4	4						
		成分(E)	R976	-	0.8	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8	-	0.8	0.8	0.8		0.8	0.8
			EC-300J	-				0.8					0.8				0.8		
	成分(A)整体的25℃粘度[Pa·s]			-	15.0	15.0	7.0	7.0	14.0	14.0	14.0	3.8	3.8	11.0	11.0	11.0	11.0	16.0	16.0
树脂特性	固化前	25℃粘度[Pa·s]		-	2.7	3.7	6.5	6.5	2.7	2.8	2.8	1.8	1.8	2.8	2.8	2.8	2.8	3	2.3
		最低粘度[Pa·s]		-	1.1	2.1	3.4	3.3	1.2	1.3	1.2	0.3	0.2	1.6	1.5	1.5	1.2	1.4	0.8
	固化后	分散直径[μm]		-	1.2	1.0	0.9	0.9	1.3	1.2	0.9	1.8	1.8	1.2	1.3	0.9	1.6	1.5	1.4
		表层部中的成分(B)的真圆度Rs			1.30	1.18	1.12	1.10	1.28	1.31	1.07	1.42	1.35	1.27	1.25	1.10	1.21	1.18	1.25
		中心部中的成分(B)的真圆度Rc		-	1.09	1.08	1.06	1.04	1.15	1.13	1.05	1.11	1.13	1.08	1.09	1.05	1.10	1.10	1.08
		Rc与Rs之比 Rr=Rs/Rc		-	1.19	1.09	1.06	1.06	1.12	1.16	1.02	1.28	1.19	1.18	1.15	1.05	1.10	1.07	1.16
		弯曲强度[MPa]		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	116	115
添加剂效果	脱模性			-	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A	A	A

[0181]

表2

				成分(A)中的成分(B)的分散直径[μm]	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12	比较例13	比较例14	比较例15	比较例16	比较例17	比较例18	比较例19	比较例20
环氧树脂组合物	成分(A)		YD128	-	60	60		95		60	60	60	60	60		95	95	95		60	60	60	60
			jER827	-			85								85								
			jER807	-		-			96										96					
			jER154	-	10	10				10	20	20	10	10						10	10	10	20	20
			YED216M	-			15								15									
			TETRAD-X	-					4										4					
			デナコールEX-212	-						30										30	30	30		
			デナコールEX-614	-	30	30		5			20	20	30	30		5	5	5					20	20
		成分(B)	IC-35	0.8									1	1	1	1			1	1		1	1
			添加剂(内部脱模剂)	レオドール430V	0.8												1				1			
				エキセパールBP-DL	0.7													1				1		
		成分(C)	脂肪族胺	1,4-丁二胺	-	13							13											
				异佛尔酮二胺	-	6	11	11					6	11	11									
			酸酐	HN-2200	-				13	14						13	13	13	14					
			异氰酸酯	M20S	-						15									15	15	15		
				デスモジュールN3400	-							20											20	
				デスモジュールI	-																			20
		成分(D)	双氰胺		-	6.4	6.4	4	2		8	10	8	6.4	6.4	4	2	2		8	8	8	10	8
			2MZA-PW		-			4	6	4						4	6	6	4					
			PN-23J		-					4									4					
		成分(E)	R976		-																			
			EC-300J		-																			
	成分(A)整体的25℃粘度[Pa·s]			-	15.0	15.0	7.0	14.0	3.8	11.0	16.0	16.0	15.0	15.0	7.0	14.0	14.0	14.0	3.8	11.0	11.0	11.0	16.0	16.0
树脂特性	固化前	25℃粘度[Pa·s]		-	2.5	3.5	6.2	2.5	1.2	2.6	2.7	2.5	2.4	3.5	6.1	2.5	2.4	2.5	1.2	2.5	2.3	2.4	2.7	2
		最低粘度[Pa·s]		-	1.1	1.9	3	1	0.09	1.2	1.2	0.6	1.1	1.8	3	0.9	1.1	1	0.07	1.2	1.1	1.2	1.1	0.5
	固化后	分散直径[um]		-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	2.1	2.1	2.7	2.5	2.5	6.2	2.8	2.6	2.4	2.8	3.5
		表层部中的成分(B)的真圆度Rs		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.59	1.58	1.56	1.67	1.66	1.54	1.68	1.66	1.64	1.63	1.65	1.63
		中心部中的成分(B)的真圆度Rc		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.09	1.09	1.07	1.15	1.13	1.06	1.18	1.11	1.13	1.10	1.13	1.10
		Rc与Rs之比 Rr=Rs/Rc		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.46	1.45	1.45	1.45	1.47	1.45	1.42	1.50	1.45	1.48	1.46	1.48
		弯曲强度[MPa]		-	-	-	-	-	-	-	118	116	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	106	105
添加剂效果	脱模性			-	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

[0182] 产业上可利用性

[0183] 与以往的环氧树脂组合物相比,本发明的环氧树脂组合物在如下方面是优异的:固态固化剂的分散性、向增强纤维中的含浸性优异,因此,能提供固化后的物性的不均少、

并且外观品质良好的纤维增强复合材料用成型材料，进一步，通过使用该纤维增强复合材料用成型材料，能提供外观品质和机械特性优异的纤维增强复合材料。由此，除了航空/航天用途、汽车用途以外，还适合用于运动/产业用途的全部用途中的纤维等。