

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7622627号
(P7622627)

(45)発行日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(24)登録日 令和7年1月20日(2025.1.20)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 59/40 (2006.01)

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

C 0 8 L 63/00 (2006.01)

C 0 8 G 59/40

C 0 8 J 5/24

C 0 8 L 63/00

C F C

請求項の数 9 (全24頁)

(21)出願番号	特願2021-505430(P2021-505430)	(73)特許権者	000003159
(86)(22)出願日	令和3年1月27日(2021.1.27)		東レ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/002755		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87)国際公開番号	WO2021/153584	(72)発明者	高本 達也
(87)国際公開日	令和3年8月5日(2021.8.5)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1
審査請求日	令和5年10月18日(2023.10.18)		東レ株式会社 名古屋事業場内
(31)優先権主張番号	特願2020-13249(P2020-13249)	(72)発明者	石川 徳多
(32)優先日	令和2年1月30日(2020.1.30)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東レ株式会社 名古屋事業場内
		(72)発明者	富岡 伸之
			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
		審査官	佐藤 貴浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、繊維強化複合材料用成形材料および繊維強化複合材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の成分(A)～(C)を全て含むエポキシ樹脂組成物であって、成分(A)における成分(B)の分散度が0.1～0.8であり、25における粘度が0.1～100Pa・sであり、かつ、85～95%のいずれかの硬化度におけるエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度が110以上であるエポキシ樹脂組成物。

成分(A)：1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂

成分(B)：固形硬化剤

成分(C)：成分(A)に相溶する分散剤

【請求項2】

成分(C)の含有量が成分(A)100質量部に対し0.1～10質量部である、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

成分(B)の平均粒子径が0.5～50μmである、請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】

成分(B)の含有量が成分(A)100質量部に対し1～50質量部である、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】

不揮発成分が95質量%以上である、請求項1～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成

物。

【請求項 6】

増粘後樹脂および強化繊維からなる繊維強化複合材料用成形材料であって、増粘後樹脂が請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を半硬化状態としたものである繊維強化複合材料用成形材料。

【請求項 7】

増粘後樹脂中の成分 (B) の分散度が 0 . 1 ～ 1 . 0 である請求項 6 に記載の繊維強化複合材料用成形材料。

【請求項 8】

強化繊維が炭素繊維である、請求項 6 または 7 に記載の繊維強化複合材料用成形材料。

10

【請求項 9】

請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用成形材料が成形されてなる、繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、航空・宇宙用部材、自動車用部材等の繊維強化複合材料に好適に用いられるエポキシ樹脂組成物、およびそれを用いた繊維強化複合材料用成形材料ならびに繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

20

【 0 0 0 2】

強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、強化繊維とマトリックス樹脂の利点を生かした材料設計ができるため、航空宇宙分野を始め、スポーツ分野および一般産業分野などに用途が拡大されている。

【 0 0 0 3】

強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、強化繊維とマトリックス樹脂の利点を生かした材料設計が出来るため、航空宇宙分野、自動車分野を始め、スポーツ分野、一般産業分野等に用途が拡大している。繊維強化複合材料は、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、レジントランスファーモールドイング (R T M) 法、プリプレグのオートクレーブ成形法、繊維強化複合材料用成形材料のプレス成形法等により製造される。

30

【 0 0 0 4】

プレス成形法に用いられる繊維強化複合材料用成形材料としては、プリプレグやトウプレグ、バルクモールドイングコンパウンド (B M C) 、シートモールドイングコンパウンド (S M C) 等が挙げられる。これらの繊維強化複合材料用成形材料は強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させたものである。

【 0 0 0 5】

強化繊維としては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ポロン繊維等が用いられる。マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも用いられるが、強化繊維への含浸が容易な熱硬化性樹脂が用いられることが多い。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂等が用いられる。この中で、強化繊維との接着性、寸法安定性、および、得られる繊維強化複合材料の強度や剛性といった機械特性の観点から、エポキシ樹脂が広く用いられている。

40

【 0 0 0 6】

エポキシ樹脂組成物、あるいはプリプレグ等の繊維強化複合材料用成形材料を室温で長期間に渡り保存しておく、意図しない硬化反応が進行するため、保管安定性の観点から、室温で固体の固形硬化剤が用いられる。しかしながら、固形硬化剤を用いると室温での樹脂の粘度が高くなり、強化繊維への含浸性が低下し、強化繊維束内に十分にマトリックス樹脂が入り込まず、強化繊維の有する優れた機械特性を十分に発揮させるためには、樹

50

脂の粘度を低下させる必要があった。このような状況に対し、溶媒で希釈したマトリックス樹脂溶液を強化繊維に含浸させる手法が開示されている（特許文献１）。

【０００７】

また、固形硬化剤同士がマトリックス樹脂中で凝集し、強化繊維束内の硬化剤の量が少なくなり、部分的に硬化反応が不完全となり機械特性にムラが生じる課題があった。さらに、強化繊維中に入り込まない硬化剤は、強化繊維上に堆積し表面外観を損ねることから、固形硬化剤をマトリックス樹脂中に均一に分散させる必要があった。このような状況に対し、固形硬化剤を均一に混合する手法として固形硬化剤をジメチルホルムアミド等の溶媒に予め均一に溶解させ用いる方法が開示されている（特許文献２）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【文献】特開２００３－２１３０１５号公報

【文献】特開平２－２８６７２２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

特許文献１に記載の手法によれば、溶媒の除去が容易なプリプレグのような薄い繊維強化複合材料用成形材料であれば溶媒の除去が容易であるため適用できる。しかし、ＳＭＣのような厚物のシートでは、溶媒の除去が困難であり、内部に溶媒が残存するため、成形時にボイドが発生し、得られる繊維強化複合材料の機械特性にムラが生じる課題がある。

【００１０】

また、特許文献２に記載の手法によれば、固形硬化剤をジメチルホルムアミド等の溶媒に予め均一に溶解させることで、固形硬化剤をマトリックス樹脂中に均一に分散させることができる。しかし、内部に溶媒が残存し、成形時にボイドが発生し、得られる繊維強化複合材料の機械特性にムラが生じる課題がある。

【００１１】

このように、従来技術では、強化繊維への良好な含浸性を維持しつつ、固形硬化剤をマトリックス樹脂中に均一に分散させることができる技術は存在しなかった。そこで、本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、固形硬化剤の分散性、及び強化繊維への含浸性に優れるエポキシ樹脂組成物を提供すること、さらに、かかるエポキシ樹脂組成物を用いることで、増粘後樹脂中の固形硬化剤の分散性に優れる繊維強化複合材料用成形材料を提供すること、さらには、かかる繊維強化複合材料用成形材料を用いることで、外観品位と機械特性に優れ、物性のムラが少ない繊維強化複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

かかる課題を解決するため、本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記の成分（Ａ）～（Ｃ）を全て含むエポキシ樹脂組成物であって、成分（Ａ）における成分（Ｂ）の分散度が０．１～０．８であり、２５℃における粘度が０．１～１００Pa・sであり、かつ、８５～９５％のいずれかの硬化度におけるエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度が１１０℃以上である。

成分（Ａ）：１分子中にエポキシ基を２個以上有するエポキシ樹脂

成分（Ｂ）：固形硬化剤

成分（Ｃ）：成分（Ａ）に相溶する分散剤。

【００１３】

また、本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、増粘後樹脂および強化繊維からなる繊維強化複合材料用成形材料であって、増粘後樹脂が本発明のエポキシ樹脂組成物を半硬化状態としたものである。さらに、本発明の繊維強化複合材料は、本発明の繊維強化複合材料用成形材料が成形されてなる。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 4 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂組成物に比べ、固形硬化剤の分散性、及び強化繊維への含浸性に優れることから、増粘後樹脂中の固形硬化剤の分散性に優れる繊維強化複合材料用成形材料を与えることができる。また、かかる繊維強化複合材料用成形材料を用いることで、外観品位と機械特性に優れ、物性のムラが少ない繊維強化複合材料を与えることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下に、本発明の望ましい実施の形態について説明する。まず、本発明にかかるエポキシ樹脂組成物について説明する。

10

【 0 0 1 6 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分（A）：1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂を含む。成分（A）は、耐熱性や機械特性発現のために必要な成分である。成分（A）の具体例を挙げると、エポキシ基を2個有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、およびこれらを変性したエポキシ樹脂等が例示される。エポキシ基を3個以上有するエポキシ樹脂としては、例えば脂肪族エポキシ樹脂、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、クレゾール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルアミン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンやトリス（グリシジルオキシメタン）のようなグリシジルーテル型エポキシ樹脂及びこれらを変性したエポキシ樹脂やこれらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂が例示されるが、これらに限定はされない。また、これらエポキシ樹脂を2種類以上組み合わせて使用しても構わない。

20

【 0 0 1 7 】

中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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が特に好適に使用できる。これらのエポキシ樹脂を用いると、例えば、1分子中にナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂など剛直性の高いエポキシ樹脂を用いた場合と比較して、繊維強化複合材料としたときの機械特性が向上するという更なる効果を奏する。これは、剛直性の高いエポキシ樹脂は短時間で硬化させると架橋密度が上がるため歪みが生じやすくなるのに対し、上述のエポキシ樹脂を用いると、そういった問題が起こる可能性が低いと推測される。

30

【 0 0 1 8 】

脂肪族エポキシ樹脂の市販品としては、“デナコール（登録商標）”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、ナガセケムテックス（株）製）などが例示される

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）”825、“jER（登録商標）”826、“jER（登録商標）”827、“jER（登録商標）”828、“jER（登録商標）”834、“jER（登録商標）”1001、“jER（登録商標）”1002、“jER（登録商標）”1003（以上三菱ケミカル（株）製）、“エピクロン（登録商標）”850（DIC（株）製）、“エポトート（登録商標）”YD-128、YD-128G、YD-128S（日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）、“DER（登録商標）”-331（Dow Plastics製）などが例示される。

40

【 0 0 1 9 】

ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては“jER（登録商標）”806、“jER（登録商標）”807、“jER（登録商標）”1750、“エピクロン（登録商標）”830（DIC（株）製）、“エポトート（登録商標）”YDF-170、“エポトート（登録商

50

標) "YDF2001"などが例示される。また、アルキル置換体であるテトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“エポトート(登録商標)"YSLV-80Y/X(新日鉄住金化学(株))などが例示される。

【0020】

ビスフェノールS型エポキシ樹脂としては、“エピクロン(登録商標)"EXA-1515(DIC(株)製)などが例示される。

【0021】

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(以上三菱ケミカル(株)製)、“エピクロン(登録商標)"N-740、“エピクロン(登録商標)"N-770、“エピクロン(登録商標)"N-775(以上DIC(株)製)などが例示される。 10

【0022】

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン(登録商標)"N-660、“エピクロン(登録商標)"N-665、“エピクロン(登録商標)"N-670、“エピクロン(登録商標)"N-673、“エピクロン(登録商標)"N-695(以上DIC(株)製)、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S(以上日本化薬(株)製)などが例示される。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(B):固形硬化剤を含む。成分(B)は、成分(A)の硬化剤であって、25において固体状態の硬化剤である。 20

【0024】

成分(B)は、25において固体状態の硬化剤であれば特に限定されないが、芳香族アミン硬化剤、ジシアンジアミドまたはその誘導体であることが好ましい。芳香族アミン硬化剤としては、エポキシ樹脂硬化剤として用いられる芳香族アミン類であれば特に限定されるものではないが、具体的には、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(3,3'-DDS)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(4,4'-DDS)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、3,3'-ジイソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジ-t-ブチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-5,5'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジイソプロピル-5,5'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジイソプロピル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジイソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル(DADPE)、ビスアニリン、ベンジルジメチルアニリン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-10)、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの2-エチルヘキサン酸エステル等を例示することができる。これらは、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。 30 40

【0025】

芳香族アミン硬化剤の市販品としては、セイカキュアS(和歌山精化工業(株)製)、MDA-220(三井化学(株)製)、“jERキュア(登録商標)"W(ジャパンエポキシレジン(株)製)、および3,3'-DAS(三井化学(株)製)、“Lonzacure(登録商標)"M-DEA(Lonza(株)製)、“Lonzacure(登録商標)"M-DIPA(Lonza(株)製)、“Lonzacure(登録商標)"M-MIPA(Lonza(株)製)および“Lonzacure(登録商標)"DETDA 80(Lonza(株)製)などが挙げられる。

【0026】

ジシアンジアミドの市販品としては、“j E R キュア（登録商標）” D I C Y 7、“j E R キュア（登録商標）” D I C Y 1 5、“j E R キュア（登録商標）” D I C Y 5 0（以上、三菱ケミカル（株）製）、“D Y H A R D（登録商標）” 1 0 0、“D Y H A R D（登録商標）” 1 0 0 S、“D Y H A R D（登録商標）” 1 0 0 S F、（以上、A l z C h e m製）、“A m i c u r e（登録商標）” C g - 3 2 5 G、“A m i c u r e（登録商標）” C G - 1 2 0 0 G、“D i c y a n e x（登録商標）” 1 4 0 0 F（以上、E V O N I K製）などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

成分（B）の含有量は、耐熱性や機械特性の観点から、成分（A）1 0 0 質量部に対し1 ~ 5 0 質量部であることが好ましく、2 ~ 5 0 質量部であることがより好ましく、3 ~ 2 5 質量部であることがさらに好ましい。成分（B）の含有量が1 質量部以上であれば、十分な硬化性向上の効果が得られやすくなる。また、成分（B）の含有量が5 0 質量部以下であれば、エポキシ樹脂組成物が硬化してなるエポキシ樹脂硬化物が、より高い耐熱性を有しやすくなる。

10

【 0 0 2 8 】

成分（B）の平均粒子径は0 . 5 ~ 5 0 μm であることが好ましい。平均粒子径の上限は2 5 μm であることがより好ましく、1 0 μm であることがさらに好ましく、3 μm であることが最も好ましい。本発明における成分（B）の平均粒子径は光学顕微鏡、電子顕微鏡等の観察手段により観察される観察像内で抽出した各粒子の平均粒子径の算術平均値である。各粒子の平均粒子径は各粒子の外周の2 点を結び、かつ重心を通る径の平均で算出される。本発明においては光学顕微鏡、電子顕微鏡等の観察手段により取得した分散画像をメディアサイバネティクス製画像処理ソフト「Image Pro Premier 3 D 6 4 - b i t V e r 9 . 2」にて各粒子の平均粒子径とその平均値から（B）の平均粒子径を算出する。成分（B）の平均粒子径が5 0 μm 以下であると、例えばプリプレグ用途で使用する場合、加熱加圧により炭素繊維束に樹脂組成物を含浸させる際、成分（B）が炭素繊維束中に入り込みやすく、炭素繊維束表層に残されにくくなる。

20

【 0 0 2 9 】

室温での長期保管安定性や、プリプレグ化時の粘度安定性の観点から、成分（B）がジシアンジアミドまたはその誘導体であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

上記に説明した硬化剤以外の硬化剤としては、脂環式アミンなどのアミン、フェノール化合物、酸無水物、ポリアミノアミド、有機酸ヒドラジド、イソシアネートなどが挙げられる。これらの硬化剤を、芳香族アミン硬化剤、ジシアンジアミドまたはその誘導体と併用してもよい。

30

【 0 0 3 1 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分（C）：成分（A）に相溶する分散剤を含む。成分（C）は、成分（A）における成分（B）を均一に分散させる効果を有する。成分（C）の具体例として、界面活性剤、高分子量分散剤、イオン性液体などが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

成分（C）は、成分（A）との相溶性の観点から、2 5 度で液体であることが好ましく、レオメーターで測定した2 5 度における粘度が0 . 0 1 ~ 5 0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあることが好ましい。粘度の上限は2 5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましく、3 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ であることが最も好ましい。成分（C）の2 5 度における粘度を5 0 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下とすることで、成分（A）との相溶性を損なうことなく、成分（B）を効率的に分散させることができる。ここで成分（C）の粘度は、Anton Paar製レオメーター「Physica MCR 5 0 1」を用い、2 5 ϕ の平行プレートを使用し、ギャップ間1 mm、振動モード、振り角 $\phi = 0 . 0 0 2 5 \text{ rad}$ 、周波数1 Hz、2 5 度における複素粘度を読みとったものをいう。

40

【 0 0 3 3 】

成分（C）の重量平均分子量は1 5 0 ~ 1 0 万の範囲であることが好ましい。重量平均

50

分子量の上限は5万がより好ましく、1万がさらに好ましい。重量平均分子量を10万以下とすることで成分(A)との相溶性を高めることができる。また、重量平均分子量を150以上とすることで成分(B)に安定して吸着することができ、分散効果を向上させることができる。

【0034】

成分(C)は、1種類の分散剤に限定されるものではなく、界面活性剤と高分子量分散剤、界面活性剤とイオン性液体など2種以上の分散剤を併用することも可能である。

【0035】

界面活性剤は主にアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性に分類され、要求特性に応じて適宜好適な種類、配合量を選択して使用することができる。

10

【0036】

アニオン性界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、具体的には脂肪酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸スルホン酸塩、グリセロールポレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルなどが挙げられ、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩、β-ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩などが挙げられる。市販のアニオン性界面活性剤としては、ライポン LS-250(ライオン(株)製)などが挙げられる。

20

【0037】

カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類などが挙げられる。具体的にはステアリン酸アンモニウム、ステアリルアミンアセテート、トリメチルヤシアンモニウムクロリド、トリメチル牛脂アンモニウムクロリド、ジメチルジオレイルアンモニウムクロリド、メチルオレイルジエタノールクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、ラウリルピリジニウムクロリド、ラウリルピリジニウムブロマイド、ラウリルピリジニウムジサルフェート、セチルピリジニウムブロマイド、4-アルキルメルカプトピリジン、ポリ(ビニルピリジン)-ドデシルブロマイド、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラデシルジメチルベンジル・アンモニウムクロリド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。市販のカチオン性界面活性剤としては、“ニッサンカチオン(登録商標)” M-100R(日油(株)製)、リポカード 2HPフレーク(ライオン(株)製)などが挙げられる。

30

【0038】

両性界面活性剤としては、アミノカルボン酸塩などが挙げられる。

【0039】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン誘導体、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、アルキルアリールエーテルなどが挙げられ、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等などが挙げられる。

40

【0040】

界面活性剤の選択に際しては1種類に限定されるものではなく、2種以上の界面活性剤を併用して使用することも可能である。

【0041】

高分子量分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖

50

ポリアミノアミドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリアルキレンポリアミン、ポリ（低級アルキレンイミン）と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤、（メタ）アクリル酸 - スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸 - （メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系樹脂、変性ポリアクリレート系樹脂、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、リン酸エステル系樹脂等が挙げられる。これらは単独または２種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

市販の高分子量分散剤としては、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またはAnti - Terra - U、203、204、またはBYK - P104、P104S、P9920、220S、6919、9076、9077またはLactimon、Lactimon - WSまたはBykumen（ビッケミー社製）、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（日本ルーブリゾール（株）製）、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、1200、150、1501、1502、1503（チバ・ジャパン社製）、“アジスパー（登録商標）”PA111、PB711、PB821、PB822、PB824（味の素ファインテクノ（株）製）、“フィラノール（登録商標）”PA - 075F、PA - 085C、PA - 107Pまたは“エスリーム（登録商標）”AD - 3172M、AD - 374M、AD - 508E（日油（株）製）、“Hypermer（登録商標）”KD - 1、KD - 2、KD - 3（CRODA社製）、“Phospholan（登録商標）”PS - 131、PS - 220、PS - 222、PS - 236（Akzo Nobel社製）等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

イオン性液体としては、常温で液体のイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等の有機化合物塩などである。

【 0 0 4 4 】

イミダゾリウム塩であるイオン性液体としては、例えば、1,3 - ジメチルイミダゾリウム・メチルスルファート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・ビス（トリフルオロエチルスルホニル）イミド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・プロミド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムナイトレイト、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェイト、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・クロリド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・ニトラート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスファート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボラート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・トシラート、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム・トリフルオロメタンズルホナート、1 - n - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・トリフルオロメタンズルホナート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・ビス（トリフルオロ

10

20

30

40

50

メチルスルホニル)イミド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・プロミド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・クロリド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスファート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・2 - (2 - メトキシエトキシ)エチルスルファート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・メチルスルファート、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボラート、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム・クロリド、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスファート、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム・テトラフルオロボラート、1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム・クロリド、1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム・テトラフルオロボラート、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルオクチルイミダゾリウム・トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム・クロリド、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム・ヘキサフルオロホスファート、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム・テトラフルオロボラート、1 - メチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム・ヘキサフルオロホスファート、および1 - ブチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウム・ヘキサフルオロホスファート等が挙げられる。

10

【0045】

ピリジニウム塩であるイオン性液体としては、例えば、3 - メチル - 1 - プロピルピリジニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウム・ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1 - プロピル - 3 - メチルピリジニウム・トリフルオロメタンスルホナート、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウム・トリフルオロメタンスルホナート、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム・プロミド、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム・クロリド、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム・ヘキサフルオロホスファートおよび1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウム・テトラフルオロボラート等が挙げられる。

20

【0046】

アンモニウム塩であるイオン性液体としては、例えば、テトラブチルアンモニウム・ヘプタデカフルオロオクタンスルホナート、テトラブチルアンモニウム・ノナフルオロブタンスルホナート、テトラペンチルアンモニウム・メタンスルホナート、テトラペンチルアンモニウム・チオシアナート、およびメチル - トリ - n - ブチルアンモニウム・メチルスルファート等が挙げられる。

30

【0047】

ホスホニウム塩であるイオン性液体としては、例えば、テトラブチルホスホニウム・メタンスルホナート、テトラブチルホスホニウム・p - トルエンシルホナート、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・ビス(トリフルオロエチルスルホニル)イミド、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・ビス(2, 4, 4 - トリメチルペンチル)ホスフィナート、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・プロミド、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・クロリド、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・デカノアート、トリヘキシルテトラデシルホスホニウム・ヘキサフルオロホスフィナート、トリエチルテトラデシルホスホニウム・テトラフルオロボラートおよびトリブチルメチルホスホニウム・トシラート等が挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

40

【0048】

イオン性液体は市販品をそのまま用いることも可能であり、例えば3M(商標)イオン液体型帯電防止剤FC4400(スリーエム ジャパン(株)製)、CIL - 313、CIL - 312(以上、日本カーリット(株)製)、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、広栄化学工業(株)製)などが挙げられる。

50

【0049】

成分(C)の含有量は、耐熱性や機械特性の観点から、成分(A)100質量部に対して0.1~10質量部であることが好ましく、0.5~5質量部であることがより好ましく、1~3質量部であることがさらに好ましい。成分(C)の含有量が0.1質量部以上であれば、成分(B)をより効率的に分散させることができる。また、成分(C)の含有量が10質量部以下であれば、エポキシ樹脂組成物が硬化してなるエポキシ樹脂硬化物が、より高い耐熱性を有しやすくなる。

【0050】

本願の繊維強化複合材料の機械特性を維持しやすくする観点から、エポキシ樹脂組成物全体中に(A)~(C)の合計含有量が30~95質量%であることが好ましく、50~85質量%がより好ましく、60~80質量%であることがさらに好ましい。(A)~(C)の合計含有量が30質量%以上であれば機械特性がより向上する。95質量%以下であれば十分な曲げ強度向上の効果が得られやすくなる。

10

【0051】

成分(A)における成分(B)を効率的に分散させる観点から、成分(C)は成分(A)と混合した際に相溶する。成分(A)100質量部に対し成分(C)2質量部を室温、すなわち25℃で混合し、混合物の観察画像全体の面積に対する成分(C)の形成する相の面積比が0~1.5%となる場合を相溶状態とする。成分(C)の形成する相の面積比は0~1%であることが好ましく、0~0.7%がさらに好ましい。成分(C)の形成する相の面積比を1.5%以下とすることで、成分(C)を成分(A)中に均一に存在させることが可能となり、分散効果を効率的に発現させることができる。本発明において、成分(A)に対する成分(C)の相溶性の評価は、後述の方法により行う。

20

【0052】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、25℃における粘度が0.1~100Pa・sである。粘度の上限は50Pa・sであることが好ましく、25Pa・sであることがより好ましく、20Pa・sであることがさらに好ましい。25℃における粘度を0.1Pa・s以上とすることでエポキシ樹脂組成物含浸時の粘度が低くなりすぎず、エポキシ樹脂組成物が外部へ流れ出ることなく、均一に強化繊維に含浸しやすい。また、25℃における粘度が100Pa・s以下とすることで、含浸性の低下を抑制し、炭素繊維強化複合材料とした際にボイドの発生を抑制することが出来る。なお、粘度は各成分を混合し、1分間攪拌後のエポキシ樹脂組成物を測定するものとする。本発明において、エポキシ樹脂組成物の粘度は、後述の方法で測定する。上記粘度範囲を満たすための手段としては、例えば、エポキシ樹脂組成物中の固形成分の含有量を少なくすることや、より低粘度の成分(A)を用いることが挙げられる。

30

【0053】

成分(A)における成分(B)の分散度は、0.1~0.8であり、0.1~0.7であることが好ましく、0.1~0.5であることがより好ましい。成分(B)の分散度を0.1以上とすることで成分(B)の効果が効率的に発現させることができる。成分(B)の分散度を0.8以下とすることで成分(B)を均一に分散させることができることから、強化繊維への含浸性向上、硬化後の物性のムラが少なく、外観品位の良好な繊維強化複合材料用成形材料が得られる。本発明において、成分(B)の分散度は、後述の方法により測定する。成分(A)における成分(B)の分散度を上記範囲とするための手段としては、例えば、成分(B)として、より表面張力の低い固形硬化剤を用いることが挙げられる。

40

【0054】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、ガスの発生を抑制するという観点から、不揮発成分量が多い方が好ましい。具体的には、95質量%以上であることが好ましく、中でも97質量%以上であることが好ましく、さらに98質量%以上であることがより好ましく、特に98.5質量%以上であることが最も好ましい。上限は100質量%程度である。

【0055】

50

なお、ここでいう不揮発成分とは、25、ゲージ圧力が-0.1MPaの圧力で24時間真空乾燥した場合の残量割合を表す。ここでゲージ圧力とは、大気圧をゼロとした際の圧力を示し、低いほど真空度が高く揮発成分を除去する能力が高いことを表す。

【0056】

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の耐熱性は、エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度(T_g)に依存する。高い耐熱性を有した繊維強化複合材料を得るためには、85～95%のいずれか(例えば、90%)の硬化度におけるエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度が110以上である。ガラス転移温度を上記範囲とするための手段としては、例えば、エポキシ樹脂組成物中に芳香族等の剛直な分子構造をより多く含有せしめることにより、ガラス転移温度を高くすることが挙げられる。エポキシ樹脂組成物の硬化条件の例としては、例えば、180の温度下で3時間加熱することが挙げられる。本発明において、エポキシ樹脂硬化物の硬化度は、後述の方法により求める。

10

【0057】

ガラス転移温度の上限については特に限定されないが、250以下であることが好ましい。ガラス転移温度は120以上220以下であればさらに好ましい。ガラス転移温度が110以上であれば、エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物に高い耐熱性が付与されやすくなる。ガラス転移温度が250以下であれば、エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物の3次元架橋構造の架橋密度が高くなりすぎず、高い機械特性が発現されやすくなる。ここで、エポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度は、動的粘弾性測定装置(DMA)を用いた測定により求められる。すなわち、樹脂硬化板から切り出した矩形の試験片を用いて、昇温下DMA測定を行い、得られた貯蔵弾性率G'の変曲点の温度をT_gとする。測定条件は、実施例に記したとおりである。

20

【0058】

本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、増粘後樹脂および強化繊維からなる繊維強化複合材料用成形材料であって、増粘後樹脂が本発明のエポキシ樹脂組成物を半硬化状態としたものである。増粘後樹脂の定義等については、後述のとおりである。

【0059】

本発明の繊維強化複合材料用成形材料において、増粘後樹脂中の成分(B)の分散度は0.1～1.0であることが好ましく、0.1～0.9であることがより好ましく、0.1～0.8であることがさらに好ましく、0.1～0.7であることが最も好ましい。成分(B)の分散度を0.1以上とすることで成分(B)の硬化剤としての効果を効率的に発現させることができる。成分(B)の分散度を1.0以下とすることで、硬化後の物性のムラが少なく、外観品位の良好な繊維強化複合材料用成形材料が得られる。本発明において、成分(B)の分散度は、後述の方法により測定する。繊維強化複合材料用成形材料における増粘後樹脂中の成分(B)の分散度を上記範囲とするための達成手段としては、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いること、特に強化繊維に含浸させる前のエポキシ樹脂組成物において、成分(A)における成分(B)の分散度を上述の範囲とすることが挙げられる。

30

40

【0060】

本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、エポキシ樹脂組成物中の固形硬化剤の分散性、強化繊維への含浸性に優れることから、硬化後の物性のムラが少なく、機械特性に優れた繊維強化複合材料を与えるという点で優れている。本発明の繊維強化複合材料の物性ムラは、曲げ強度のばらつき(CV値)が15%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

【0061】

ここで、曲げ強度のCV値は、任意に選択された10個の試験片から曲げ強度の平均値を算出し、この平均値と各試験片の曲げ強度との差を平均値で除したものをパーセント化し、平均化した値である。

50

【 0 0 6 2 】

本発明の繊維強化複合材料用成形材料において、強化繊維の種類や長さ、強化繊維と樹脂の含有比率等は、特に限定されないが、ガラス繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維等が例示される。これらの強化繊維を2種以上混合して用いても構わない。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るために、炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが好ましい。特に、材料の軽量化や高強度化の要求が高い用途においては、その優れた比弾性率と比強度のため、強化繊維が炭素繊維であることが好ましい。炭素繊維としては、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維を用いることが可能であるが、耐衝撃性の点から高くとも400 GPaの引張弾性率を有する炭素繊維であることが好ましい。また、強度の観点からは、高い剛性および機械強度を有する複合材料が得られることから、引張強度が好ましくは4.4~6.5 GPaの炭素繊維が用いられる。また、引張伸度も重要な要素であり、1.7~2.3%の高強度高伸度炭素繊維であることが好ましい。従って、引張弾性率が少なくとも230 GPaであり、引張強度が少なくとも4.4 GPaであり、引張伸度が少なくとも1.7%であるという特性を兼ね備えた炭素繊維が最も適している。

10

【 0 0 6 3 】

炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）” T800G-24K、“トレカ（登録商標）” T800S-24K、“トレカ（登録商標）” T700G-24K、“トレカ（登録商標）” T300-3K、および“トレカ（登録商標）” T700S-12K（以上東レ（株）製）等が例示される。

20

【 0 0 6 4 】

本発明における強化繊維は、連続繊維、不連続繊維のいずれも用いることができる。

【 0 0 6 5 】

強化繊維が連続繊維である場合、強化繊維の形態としては、たとえば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐などの繊維構造物が例示される。強化繊維が連続繊維である場合、平均繊維径が3 μm以上12 μm以下、強化繊維質量分率が40%以上90%以下の範囲にある強化繊維が好適に使用される。強化繊維質量分率が40%以上であれば、得られる繊維強化複合材料の質量が過大とならず、比強度および比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が十分に発揮でき、また、強化繊維質量分率が90%以下であれば、エポキシ樹脂組成物の強化繊維への含浸性に優れる。かかる連続繊維を用いて得られる繊維強化複合材料としては、プリプレグやトウプレグ等が例示される。

30

【 0 0 6 6 】

強化繊維が不連続繊維である場合、繊維長が5 mm以上100 mm以下、平均繊維径が3 μm以上12 μm以下、強化繊維質量分率が40%以上90%以下の範囲にある強化繊維が好適に使用される。強化繊維質量分率が40%以上であれば、得られる繊維強化複合材料の質量が過大とならず、比強度および比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が十分に発揮でき、また、強化繊維質量分率が90%以下であれば、エポキシ樹脂組成物の強化繊維への含浸性に優れる。かかる不連続繊維を用いて得られる繊維強化複合材料用成形材料としては、BMCやSMC等が例示される。これらのうち、生産性や成形体の形状自由度といった観点で、特にSMCが好適に用いられる。

40

【 0 0 6 7 】

かかる不連続繊維の束状集合体の形態としては、特に限定されることはなく、公知の技術が適用可能である。前記束状集合体は、その強化繊維の配列方向に直角な方向の幅が最大となる面において、前記強化繊維の配列方向に対して、前記束状集合体中の強化繊維の両側の端部の配列が形成する辺がとる鋭角の角度を、それぞれ角度aおよび角度bとすると、角度aおよび角度bのそれぞれが2°以上30°以下であることが好ましい。束状集合体中の強化繊維の端部の配列が形成する辺の強化繊維の配列方向に対する角度aおよび角度bは、小さいほど、束状集合体と樹脂の均質性が高いSMCとなるため、これを用いて成形される繊維強化複合材料において表面品位及び強度向上の効果が大きい。角度aおよび角度bが30°以下の場合、その効果が著しい。しかし、一方において、角度aおよ

50

び角度 b は、小さくなるほど、束状集合体自体の取り扱い性は、低下する。また、強化繊維の配列方向と切断する刃との角度が小さければ小さいほど、切断工程における安定性が低下する。そのため、角度 a および角度 b は 2° 以上であることが好ましい。角度 a および角度 b は、 3° 以上 25° 以下であることがより好ましい。繊維強化複合材料の表面品位および強度向上効果と束状集合体の製造工程におけるプロセス性と兼ね合いから、角度 a および角度 b は、 5° 以上 15° 以下であることがさらに好ましい。

【0068】

不連続繊維の束状集合体を製造するための連続強化繊維束の切断手段としては、例えば、ギロチンカッター、ローピングカッター等のロータリーカッターが挙げられる。連続強化繊維束は、連続強化繊維束の長手方向と切断手段に装備されている切断刃の方向とが相対的に斜行する状態において、切断手段に挿入され、切断される。

10

【0069】

本発明の繊維強化複合材料用成形材料を製造する方法は特に限定されるものではないが、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物を、成分(D)：エポキシ樹脂と増粘反応する化合物（以下、単に成分(D)という場合がある）の存在下、強化繊維の形態に合った公知の方法により強化繊維に含浸させた後、室温～ 80°C 程度の温度に数時間～数日間保持することにより、エポキシ樹脂組成物の粘度上昇が飽和した半硬化状態とすることで、本発明の繊維強化複合材料用成形材料が得られる。ここで、エポキシ樹脂組成物の粘度上昇が飽和し半硬化状態となったものを増粘後樹脂という。増粘反応するとは、エポキシ樹脂組成物が半硬化状態となることを指す。本発明においては、エポキシ樹脂組成物を40で24時間保持することにより、樹脂組成物の粘度上昇を飽和させ半硬化状態とする増粘条件を採るものとする。成分(D)はエポキシ樹脂と共有結合することによりエポキシ樹脂組成物を増粘させる成分であれば特に限定されないが、脂肪族アミン、酸無水物、イソシアネート化合物またはその誘導体であることが好ましい。

20

【0070】

脂肪族アミンは、芳香環を持たないアミンであり、分子中にアミノ基を1つ以上有するものであれば特に限定されないが、具体例としては、ポリアルキレンポリアミン、イソホロンジアミン、3,3'-ジメチレンジ(シクロヘキシルアミン)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、n-アミノエチルピペラジン、ノルボルナジアミン、ジエチレングリコールジアミノプロピルエーテル、アジピン酸ジヒドラジド、ヒドラジン、シアナミドおよびこれらの誘導体などが挙げられる。アミノ基は第1級、第2級、または第3級の炭素原子に結合されていることが好ましく、エポキシ樹脂組成物を容易に増粘するためには、第1級、または第2級の炭素原子に結合されていることがより好ましい。

30

【0071】

酸無水物は、分子中に酸無水物基を1個以上有する化合物である。酸無水物としては、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などが挙げられる。

40

【0072】

イソシアネート化合物としては、一分子中に平均して1個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に限定されず、例えば、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネートなどが挙げられる。脂肪族イソシアネートとしては、例えばエチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、2,3-ジメチルテトラメチレンジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,3-ジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートヘキサン、シクロペンテン-1,3-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,2,3,4-テトライソシアネートブタン、ブタン-1,2

50

、3 - トリイソシアネート等が挙げられる。芳香族イソシアネートとしては、例えば、p - フェニレンジイソシアネート、1 - メチルフェニレン - 2 , 4 - ジイソシアネート、ナフタレン - 1 , 4 - ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニル - 4 , 4 - ジイソシアネート、ベンゼン - 1 , 2 , 4 - トリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)、ジフェニルプロパンジイソシアネート、テトラメチレンキシレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、およびこれらの芳香族イソシアネートをメチレン基等で連結した構造を有するもの等が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

本発明において、成分 (D) の 2 5 における粘度が $1 \text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以上 $1 0 0 0 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以上 $1 0 0 0 0 \text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。成分 (D) の粘度が上記範囲であることにより、エポキシ樹脂組成物が十分に低粘度化されやすくなる。

【 0 0 7 4 】

本発明の繊維強化複合材料は、本発明の繊維強化複合材料用成形材料が成形されてなる。

【 0 0 7 5 】

本発明の繊維強化複合材料を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、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、レジントランスファーマーモルディング (R T M) 法、プリプレグのオートクレーブ成形法、さらには、プリプレグやトウプレグ、バルクモルディングコンパウンド (B M C)、シートモルディングコンパウンド (S M C) 等の繊維強化複合材料用成形材料のプレス成形法が好適に用いられる。

【 0 0 7 6 】

繊維強化複合材料、特に自動車分野で用いられる繊維強化複合材料の場合には、高い耐熱性や曲げ強度等の機械特性等が要求される。本発明の繊維強化複合材料は、耐熱性および機械特性に優れるため、自動車分野にも好適に用いられる。また、本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、プレス成形時に樹脂のみが先行して流動することなく、成形温度によらず優れた流動性を発現し、繊維と樹脂の均質性が非常に高い繊維強化複合材料が得られる。

【 実施例 】

【 0 0 7 7 】

以下、実施例により、本発明のエポキシ樹脂組成物、および繊維強化複合材料用成形材料、繊維強化複合材料についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【 0 0 7 8 】

< 樹脂原料 >

各実施例、比較例のエポキシ樹脂組成物を得るために、以下の樹脂原料を用いた。なお、表中のエポキシ樹脂組成物の欄における各成分の数値は含有量を示し、その単位 (「 部 」) は、特に断らない限り「質量部」である。

【 0 0 7 9 】

- 1 . 成分 (A) : 1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ樹脂
- ・ “ j E R (登録商標) ” 8 2 8 (三菱ケミカル (株) 製) : 液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂。
 - ・ “ j E R (登録商標) ” 1 5 4 (三菱ケミカル (株) 製) : フェノールノボラック型固形エポキシ樹脂。
 - ・ “ エポトート (登録商標) ” Y D - 1 2 8 S (日鉄ケミカル & マテリアル株式会社 (株) 製)
 - ・ “ デナコール (登録商標) ” E X - 4 1 1 (ナガセケムテックス (株) 製) 。
 - ・ “ デナコール (登録商標) ” E X - 6 1 4 (ナガセケムテックス (株) 製) : ソルビトールポリグリシジルエーテル。

【 0 0 8 0 】

2．成分（B）：固形硬化剤

- ・ “ j E R キュア（登録商標） ” D I C Y 7（平均粒子径：3 μ m）（三菱ケミカル（株）製）：ジシアンジアミド。
- ・ “ j E R キュア（登録商標） ” D I C Y 5 0（平均粒子径：4 5 μ m）（三菱ケミカル（株）製）
- ・ “ D Y H A R D（登録商標） ” 1 0 0 S F（平均粒子径：1 . 5 μ m）（A l z C h e m 製）
- ・ “ A m i c u r e（登録商標） ” C g - 3 2 5 G（平均粒子径：1 5 μ m）（E V O N I K 製）。

10

【 0 0 8 1 】

3．成分（C）：成分（A）に相溶する分散剤

- ・ “ 3 M（登録商標） ” イオン液体型帯電防止剤 F C 4 4 0 0（スリーエム ジャパン（株）製）
- ・ “ ニッサンカチオン（登録商標） ” M - 1 0 0 R（日油（株）製）
- ・ C I L - 3 1 2（日本カーリット（株）製）
- ・ リポカード 2 H P フレーク（ライオン（株）製）
- ・ ライボン L S - 2 5 0（ライオン（株）製）
- ・ I L - A 2（広栄化学工業（株）製）
- ・ I L - O H 9（広栄化学工業（株）製）
- ・ ステアリン酸アンモニウム（ナカライテスク（株）製）
- 成分（C）に該当しないアンモニウム塩
- ・ 安息香酸アンモニウム（富山薬品工業（株）製）。

20

【 0 0 8 2 】

4．成分（D）：エポキシ樹脂と増粘反応する化合物

- ・ 1 , 4 - ブタンジアミン（東京化成工業（株）製）
 - ・ “ ルプラネート（登録商標） ” M 2 0 S（B A S F I N O A C ポリウレタン（株）製）
- ：ポリメリック M D I（ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート）。

【 0 0 8 3 】

< 成分（A）に対する成分（C）の相溶性の評価 >

30

成分（A）1 0 0 質量部に対し成分（C）2 質量部を室温（2 5 ）で混合した成分（A）、成分（C）の混合物を調製し、スライドガラス上に載せたカバーガラスに、前述の成分（A）、成分（C）の混合物を0 . 5 m g 塗布し、カバーガラスを被せ、カバーガラスの上からエポキシ樹脂組成物を押し延ばし、N i k o n 製光学顕微鏡「O P T I P H O T」、Z e i s s 製カメラ「A x i o C a m M R c」を用いて観察し、分散画像を取得した。取得した分散画像をメディアサイバネティクス製画像処理ソフト「I m a g e P r o P r e m i e r 3 D」にて成分（C）の粒子を抽出し、成分（C）の形成する相の面積 / 観察画像全体の面積 × 1 0 0 を算出した。

【 0 0 8 4 】

< エポキシ樹脂組成物の調製 >

40

表 1 - 1、表 1 - 2、表 2 に記載した含有量で各成分を混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

【 0 0 8 5 】

< 繊維強化複合材料用成形材料（S M C）用エポキシ樹脂組成物の調製 >

表 3 に記載した含有量で各成分を混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

【 0 0 8 6 】

< 調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度の測定 >

上記 < エポキシ樹脂組成物の調製 >、< 繊維強化複合材料用成形材料（S M C）用エポキシ樹脂組成物の調製 > で調製したエポキシ樹脂組成物を、A n t o n P a a r 製レオメーター「P h y s i c a M C R 5 0 1」を用い、2 5 φ のパラレルプレートを使用し

50

、ギャップ間 1 mm、振動モード、振り角 $\varphi = 0.0025 \text{ rad}$ 、周波数 1 Hz、25 における複素粘度を測定した。

【0087】

＜成分（A）における成分（B）の分散度の測定＞

スライドガラス上に載せたカバーガラスに、上記＜エポキシ樹脂組成物の調製＞、＜繊維強化複合材料用成形材料（SMC）用エポキシ樹脂組成物の調製＞で調製したエポキシ樹脂組成物を 0.5 mg 塗布し、カバーガラスを被せ、カバーガラスの上からエポキシ樹脂組成物を押し延ばし、Nikon 製光学顕微鏡「OPTIPHOT」、Zeiss 製カメラ「AxioCam MRC」を用いて観察倍率 200 倍で観察し、分散画像を取得した。取得した分散画像をメディアサイバネティクス製画像処理ソフト「Image Pro Premier 3D」にて成分（B）の粒子を抽出し、成分（B）の粒子に対しボロノイ分割した領域の平均面積とその標準偏差を算出し、標準偏差を平均面積で除した値を分散度とした。

10

【0088】

＜含浸性評価＞

長さ 3 mm、平均繊維径 7 μm の炭素繊維 2 mg をテルモ製 1 mL シリンジ「SS-01T」の筒口から挿入し、0.1 mL の目盛り部分までプランジャーで押し込み、プランジャーを抜いた後、上記＜エポキシ樹脂組成物の調製＞、＜繊維強化複合材料用成形材料（SMC）用エポキシ樹脂組成物の調製＞で調製したエポキシ樹脂組成物を筒口から 0.6 mL 滴下し、樹脂が 0.1 mL の目盛りに到達してから、シリンジ先端に到達するまでの時間を計測した。

20

【0089】

＜エポキシ樹脂硬化物の作製＞

上記＜エポキシ樹脂組成物の調製＞、＜繊維強化複合材料用成形材料（SMC）用エポキシ樹脂組成物の調製＞で調製した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に注入した。180 の温度で 3 時間硬化させ、厚さ 2 mm のエポキシ樹脂硬化物を得た。

【0090】

＜硬化度の測定＞

上記＜エポキシ樹脂硬化物の作製＞で得たエポキシ樹脂硬化物を 5 mg 採取し、示差走査熱量測定装置（DSC 2910：TA インスツルメンツ社製）を用いて、10 / 分の昇温速度で 30 から 350 まで昇温測定し、発熱カーブを取得し、その発熱ピークを積分することにより、熱硬化性樹脂の総発熱量 Q_T とそのエポキシ樹脂硬化物の残存発熱量 Q_R を算出した。分解反応などによる発熱または吸熱のピークが見られる場合は、それらピーク以下の温度範囲で測定を行った。

ここで、DSC により得られる硬化度（％）は、 $\text{硬化度（％）} = (Q_T - Q_R) / Q_T \times 100$ で求めた。

30

【0091】

＜エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度 T_g 測定＞

上記＜エポキシ樹脂硬化物の作製＞で得た、上記＜硬化度の測定＞で測定された硬化度のエポキシ樹脂硬化物から幅 12.7 mm、長さ 40 mm の試験片を切り出し、DMA（TA インスツルメンツ社製 ARES）を用いて T_g 測定を行った。測定条件は、昇温速度 5 / 分である。測定で得られた貯蔵弾性率 G' の変曲点での温度を T_g とした。

40

【0092】

＜SMC の作製＞

炭素繊維として、“トレカ（登録商標）” T700S-12K（東レ（株）製）を使用した。前記連続炭素繊維ストランドを所望の角度で切断して炭素繊維の束状集合体を均一分散するように散布することにより、繊維配向が等方的である不連続炭素繊維不織布を得た。切断装置にはロータリー式カッターを用いた。刃の間隔は 30 mm とした。また、不連

50

続炭素繊維不織布の目付は $1 \text{ kg} / \text{m}^2$ であった。不連続炭素繊維不織布を、得られる SMC の炭素繊維重量含有率が 40 % となるように、上記＜繊維強化複合材料用成形材料（SMC）用エポキシ樹脂組成物の調製＞で得たエポキシ樹脂組成物が塗布されたポリエチレンフィルムで挟み込み、ローラーで押圧し、上記エポキシ樹脂組成物を含浸させることによりシート状の SMC 前駆体を得た。この SMC 前駆体を 40 で 24 時間保持し、樹脂を増粘させることで、SMC を得た。

【0093】

＜繊維強化複合材料用成形材料の増粘後樹脂中の成分（B）の分散度の測定＞

上記＜SMC の作製＞で得た SMC の表面におけるエポキシ樹脂組成物部分を、デジタルマイクロスコープ VHX - 7000（（株）キーエンス製）を用いて倍率 1000 倍で観察し得られた画像を画像解析ソフトウェア Image Pro Premier 3D（（株）メディアサイバネティクス製）にて成分（B）の粒子を抽出し、成分（B）の粒子に対しボロノイ分割した領域の平均面積とその標準偏差を算出し、標準偏差を平均面積で除した値を分散度とする。

10

【0094】

＜SMC 含浸性評価＞

上記＜SMC の作製＞で得た SMC の表面と裏面を持ち 2 枚に割り、厚み方向の中心部まで樹脂が含浸している場合を含浸性：良、含浸していない場合を含浸性：不良とした。

【0095】

＜繊維強化複合材料の外観品位評価＞

20

上記 SMC を用いて加圧型プレス機により 10 MPa の加圧のもと、 150×30 分間の条件により硬化させ、 $300 \times 400 \text{ mm}$ 、厚み 1.6 mm の平板状の繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の表面を 9 カ所に均等に分割し各点の光沢度をデジタル変角光沢計 UGV - 5D（スガ試験機（株）製）を用いて入射角 60° で測定した。各点の平均値を算出し、この平均値と各点の光沢度との差を平均値で除したものをパーセント化し、平均化した値から CV 値を算出した。CV 値が 5 % 未満のものを良、CV 値が 5 % 以上のものを不良とした。

【0096】

＜SMC 使用繊維強化複合材料の曲げ強度測定＞

前記のようにして得られた平板状の繊維強化複合材料より 0 度（平板長手方向を 0 度）と 90 度方向から、それぞれ $100 \times 25 \times 1.6 \text{ mm}$ の試験片を 5 片（合計 10 片）切り出し、JIS K 7074（1988 年）に準拠し測定を実施した。

30

【0097】

（実施例 1 ~ 8）

成分（C）の種類を変更して、表 1 - 1 に記載した含有量で、上記した樹脂組成物の調製方法にしたがって樹脂組成物を作製し、調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度、分散度、含浸性を測定した。また、それぞれのエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂硬化物を作成した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は $0.1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内であった。また、成分（A）における成分（B）の分散度は $0.1 \sim 0.8$ の範囲内であった。含浸時間は成分（C）を添加しない比較例 1 と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。

40

【0098】

（実施例 11 ~ 16）

成分（B）、成分（C）の種類、含有量を変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度、分散度、含浸性を測定した。また、それぞれのエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂硬化物を作成した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は $0.1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内であった。また、成分（A）における成分（B）の分散度は $0.1 \sim 0.8$ の範囲内であった。含浸時間は成分（C）を添加しない比較例 1 と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。

【0099】

50

(比較例 1)

成分(A)、成分(B)を表2に記載した含有量で、上記した樹脂組成物の調製方法にしたがって樹脂組成物を作製し、調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度、含浸性を測定した。また、それぞれのエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂硬化物を作成した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は1.0、含浸時間は680秒であり、含浸性に劣るものであった。

【0100】

(実施例 9)

成分(B)の含有量を変更した以外は実施例1と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は0.1~0.8の範囲内であった。含浸時間は成分(C)を添加しない比較例3と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。

10

【0101】

(実施例 10)

成分(A)の種類、含有量を変更した以外は実施例9と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は0.1~0.8の範囲内であった。含浸時間は成分(C)を添加しない比較例3と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。

【0102】

20

(比較例 3)

成分(C)を除いた以外は実施例9と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は1.0、含浸時間は564秒であり、実施例9、10と比較し含浸性に劣るものであった。

【0103】

(実施例 17)

成分(B)の含有量を変更した以外は実施例1と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は0.1~0.8の範囲内であった。含浸時間は成分(C)を添加しない比較例5と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。

30

【0104】

(比較例 5)

成分(C)を除いた以外は実施例17と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は1.3、含浸時間は823秒であり、実施例17と比較し含浸性に劣るものであった。

【0105】

(比較例 2)

成分(C)の種類を変更した以外は実施例1と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は0.1~100Pa・sの範囲内であった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は1.2、含浸時間は1070秒であり、含浸性に劣るものであった。

40

【0106】

(比較例 4)

成分(A)の種類、成分(B)の含有量を変更した以外は実施例1と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の25における粘度は100Pa・sより高かった。また、成分(A)における成分(B)の分散度は0.8、含浸時間は2951秒であり、含浸性に劣るものであった。

【0107】

50

(比較例 6)

成分 (B) の含有量を変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 100 Pa・s より高かった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 1.4、含浸時間は 4100 秒であり、含浸性に劣るものであった。

【0108】

(比較例 7)

成分 (C) の含有量を変更した以外は実施例 1 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 0.1 ~ 100 Pa・s の範囲内であった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 1.2、含浸時間は 930 秒であり、含浸性に劣るものであった。

10

【0109】

(実施例 18、19)

成分 (C) の種類を変更して、表 3 に記載した含有量で、上記した SMC 用エポキシ樹脂組成物の調製方法にしたがってエポキシ樹脂組成物を作製し、調製直後のエポキシ樹脂組成物の粘度、分散度、含浸性を測定した。また、それぞれのエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂硬化物を作成した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 0.1 ~ 100 Pa・s の範囲内であった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 0.1 ~ 0.8 の範囲内であった。含浸時間は成分 (C) を添加しない比較例 8 と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。またそれぞれの SMC を作成し、繊維強化複合材料用成形材料の増粘後樹脂中の成分 (B) の分散度および SMC 含浸性を評価した。分散度は 0.1 ~ 1.0 の範囲内であり、SMC 含浸性、外観品位は良であった。

20

【0110】

(比較例 8)

成分 (C) を除いた以外は実施例 18、19 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 0.1 ~ 100 Pa・s の範囲内であった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 1.1、含浸時間は 421 秒であり、実施例 9、10 と比較し含浸性に劣るものであった。繊維強化複合材料用成形材料の増粘後樹脂中の成分 (B) の分散度は 1.1 であり、SMC 含浸性、外観品位は不良であった。

【0111】

30

(実施例 20)

成分 (A) ~ (D) の種類、含有量を変更した以外は実施例 18、19 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 0.1 ~ 100 Pa・s の範囲内であった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 0.1 ~ 0.8 の範囲内であった。含浸時間は成分 (C) を添加しない比較例 9、10 と比較し短くなり、含浸性の向上が確認できた。またそれぞれの SMC を作成し、繊維強化複合材料用成形材料の増粘後樹脂中の成分 (B) の分散度を測定した。分散度は 0.1 ~ 1.0 の範囲内であり、SMC 含浸性、外観品位は良であった。

【0112】

(比較例 9)

40

成分 (C) を除いた以外は実施例 20 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 0.1 ~ 100 Pa・s の範囲内であった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 1.2、含浸時間は 540 秒であり、実施例 20 と比較し含浸性に劣るものであった。繊維強化複合材料用成形材料の増粘後樹脂中の成分 (B) の分散度は 1.3 であり、SMC 含浸性、外観品位は不良であった。

【0113】

(比較例 10)

成分 (C) の種類を変更した以外は実施例 20 と同様に実施した。調製直後のエポキシ樹脂組成物の 25 における粘度は 0.1 ~ 100 Pa・s の範囲内であった。また、成分 (A) における成分 (B) の分散度は 1.3、含浸時間は 793 秒であり、実施例 20

50

と比較し含浸性に劣るものであった。繊維強化複合材料用成形材料の増粘後樹脂中の成分（B）の分散度は1.5であり、SMC含浸性、外観品位は不良であった。

【0114】

【表1-1】

【表1-1】

組成	成分 (A)	成分 (B)	成分 (C)	成分 (A) 中の成分 (C) の面積比 [%]	25℃粘度 [Pa・s]	実施例							
						1	2	3	4	5	6	7	8
樹脂特性	硬化前	成分 (A) における成分 (B) の分散度	JER828	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100
			EX-411	-	-								
	硬化後	硬化度 [%]	YD-128S	-	-								
			DICY7	-	-	10	10	10	10	10	10	10	10
	耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	含浸性 (含浸時間) [s]	DYHARD 100SF	-	-								
			Amicure Cp-325G	-	-								
	不揮発分 [%]	粘度 [Pa・s]	DICY50	-	-								
			FC4400	0.6	0.15	2							
	成分 (A) における成分 (B) の分散度	含浸性 (含浸時間) [s]	M2-100R	固体	0.8	2							
			CIL-312	0.45	0.8		2						
	硬化度 [%]	耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	リボカード 2HPフレーク	固体	1.4			2					
			IL-A2	0.6	0.1					2			
	含浸性 (含浸時間) [s]	硬化度 [%]	IL-OH9	2	0.7						2		
			LS-250	11	1.3							2	
樹脂特性	硬化前	成分 (A) における成分 (B) の分散度	ステアリン酸アンモニウム	固体	1.5								2
			安息香酸アンモニウム	固体	2.0								
	硬化後	硬化度 [%]	不揮発分 [%]	-	-	99.9	99.9	99.9	99.8	99.9	99.9	99.9	99.8
			粘度 [Pa・s]	-	-	22.8	24.0	24.1	24.8	22.2	22.2	25.1	24.8
	耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	含浸性 (含浸時間) [s]	成分 (A) における成分 (B) の分散度	-	-	0.6	0.7	0.7	0.8	0.3	0.8	0.8	0.8
			含浸性 (含浸時間) [s]	-	-	400	450	480	570	350	630	622	610
	硬化度 [%]	耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	硬化度 [%]	-	-	90	90	90	90	91	90	90	93
			耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	-	-	120	119	119	118	120	118	119	111

【0115】

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

【表 1 - 2】		成分 (A) 中の 成分 (C) 面積比 [%]	25℃粘度 [Pa・s]	組成	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
樹脂特性	硬化前	成分 (A)	-	組成	100	50	100	100	100	100	100	100	100
		EX-411	-			50							
	硬化後	YD-128S	-		5	5				10	10	10	30
		DICY7	-										
		DYHARD 100SF	-										
		Amicure Cg-325G	-				10						
		DICY50	-					3					
		FC4400	0.6		2	2	2	2		0.5	5	8	2
		M2-100R	固体										
		CIL-312	0.45										
		リボカード 2HPフレーク	固体										
樹脂特性	硬化前	IL-A2	0.6	組成					2				
		IL-OH9	2										
	硬化後	LS-250	11										
		ステアリン酸アンモニウム	固体										
		安息香酸アンモニウム	固体										
		不揮発分 [%]	-		99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		粘度 [Pa・s]	-		18.5	0.9	30.5	32.1	22.2	22.1	21.3	21.2	62.6
		成分 (A) における成分 (B) の 分散度	-		0.5	0.6	0.8	0.8	0.2	0.8	0.7	0.8	0.8
		含浸性 (含浸時間) [s]	-		373	40	655	672	320	600	550	630	720
樹脂特性	硬化後	硬化度 [%]	-		89	91	93	88	90	90	90	90	93
		耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	-		118	113	128	116	121	119	118	116	111

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

【表 2】			25℃粘度 [Pa・s]	成分 (A) 中の 成分 (C) 面積比 [%]	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成	成分 (A)	JER828	-	-	100	100	100		100	100	100
		EX-411	-	-							
		YD-128S	-	-			100				
	成分 (B)	DICY7	-	-	10	10	5	20	30	55	10
		DYHARD 100SF	-	-							
		Amicure Cg-325G	-	-							
		DICY50	-	-							
		FC4400	0.6	0.15				2		2	15
	成分 (C)	M2-100R	固体	0.8							
		CIL-312	0.45	0.8							
		リボカード 2HPフレーク	固体	1.4							
		IL-A2	0.6	0.1							
		IL-OH9	2	0.7							
		LS-250	11	1.3							
		ステアリン酸アンモニウム	固体	1.5							
		安息香酸アンモニウム	固体	2.0		2					
樹脂特性	硬化前	不揮発分 [%]	-	-	99.9	99.7	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
		粘度 [Pa・s]	-	-	22.6	25.1	18.8	110.2	62.1	140.7	19.6
		成分 (A) における成分 (B) の 分散度	-	-	1.0	1.2	1.0	0.8	1.3	1.4	1.2
		含浸性 (含浸時間) [s]	-	-	680	1070	564	2951	823	4100	930
	硬化後	硬化度 [%]	-	-	90	90	92	92	93	95	87
		耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	-	-	120	119	123	123	111	101	108

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

【表 3】

【表3】	組成	成分 (A) 中の成分 (C) 面積比 [%]	25℃粘度 [Pa・s]	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 8	比較例 9	比較例 10
樹脂特性	成分 (A)	JER828	-	70	70	100	70	100	100
		JER154	-	20	20		20		
		EX-411	-						
	成分 (B)	YD-128S	-						
		EX-614	-	10	10		10		
		DICY7	-	8	8	10	8	10	10
	成分 (C)	FC4400	0.6	2		2			
		M2-100R	固体						
		CLL-312	0.45						
		リポカード 2HPフレーク	固体						
SMC特性	成分 (D)	IL-A2	0.6		2				
		IL-OH9	2						
		LS-250	11						
	安曇香酸アンモニウム	ステアリン酸アンモニウム	固体						
		安曇香酸アンモニウム	固体						2
		1,4-ブタンジアミン	-	11	11		11		
	硬化前	M20S	-			10		10	10
		不揮発分 [%]	-	99.8	99.9	99.9	99.8	99.7	99.7
		粘度 [Pa・s]	-	5.7	5.8	17.9	5.7	18.4	20.6
		成分 (A) における成分 (B) の分散度	-	0.6	0.4	0.7	1.1	1.2	1.3
繊維強化複合材料特性	硬化後	含浸性 (含浸時間) [s]	-	305	313	370	421	540	793
		硬化度 [%]	-	90	91	91	90	90	90
		耐熱性 (ガラス転移温度) [℃]	-	131	132	136	131	134	134
	SMC特性	増粘樹脂中の成分 (B) の分散度	-	0.7	0.6	0.8	1.3	1.3	1.5
		SMC含浸性	-	良	良	良	不良	不良	不良
		外観品位	-	良	良	良	不良	不良	不良
	繊維強化複合材料特性	曲げ強度 [MPa]	-	328	330	333	318	321	310
		曲げ強度のCV値 [%]	-	7.1	6.4	8.5	17.4	18.3	19.6

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、従来のエポキシ樹脂組成物に比べ、固形硬化剤の分散性、強化繊維への含浸性に優れることから、硬化後の物性のムラが少なく、外観品位の良好な繊維強化複合材料用成形材料を与え、さらには、かかる繊維強化複合材料用成形材料を用いることで、外観品位と機械特性に優れる繊維強化複合材料を与えるという点で優れている。これにより、航空・宇宙用途、自動車用途の他、スポーツ・産業用途全般に繊維等に好適に用いられる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 2 2 5 4 4 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 7 - 0 1 9 9 7 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 8 / 1 8 1 8 4 9 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 8 / 0 6 6 6 0 0 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 9 / 1 8 1 4 0 2 (W O , A 1)
 特開平 0 2 - 2 8 6 7 2 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 2 2 0 4 3 2 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 8 J 5 / 2 4