

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181849 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013517
- (22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)
- (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 2017-072187 2017年3月31日(31.03.2017) JP
特願 2017-184993 2017年9月26日(26.09.2017) JP
特願 2017-250670 2017年12月27日(27.12.2017) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社
(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三宅 力(MIYAKE Chikara); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP). 中西 哲也(NAKANISHI Tetsuya); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 新日鉄住金化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIALS, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、繊維強化複合材料及び成形体

(57) Abstract: Provided is an epoxy resin composition for fiber-reinforced composite materials, which has a good balance between storage stability and impregnation ability during the production of a prepreg, and which enables the achievement of a molded article that has excellent mechanical characteristics. An epoxy resin composition for fiber-reinforced composite materials, which contains, as essential ingredients, (A) an epoxy resin, (B) dicyandiamide, (C) an imidazole-based curing assistant and (D) a core-shell rubber, and which is characterized in that the imidazole-based curing assistant (C) makes the epoxy resin composition have an exothermic onset temperature of 135 °C or higher as determined by DSC at a heating rate of 10 °C/minute. Also, an epoxy resin composition which contains, as essential ingredients, (A) an epoxy resin, (B) an epoxy resin curing agent and (C) an imidazole compound, and which is characterized in that: the epoxy resin (A) contains a liquid bisphenol A epoxy resin and/or a liquid bisphenol F epoxy resin, while having a viscosity (25 °C) of from 1 Pa · s to 100 Pa · s (inclusive); and both of the epoxy resin curing agent (B) and the imidazole compound (C) are solids that have a melting point or a decomposition temperature of 200 °C or higher, while having an average particle diameter (D50) of 2 μm or less.

(57) 要約: プリプレグ製造時の含浸性と貯蔵安定性を両立させながら成形物の力学特性に優れる、繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供する。エポキシ樹脂(A)、ジシアンジアミド(B)、イミダゾール系硬化助剤(C)、及びコアシェルゴム(D)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、イミダゾール系硬化助剤(C)が、エポキシ樹脂組成物をDSCにて昇温速度10℃/分の条件で測定したときの発熱開始温度が135℃以上になるものであることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。また、エポキシ樹脂(A)、エポキシ樹脂硬化剤(B)、イミダゾール化合物(C)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂(A)が、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂および/または液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有し、粘度(25℃)1Pa·s以上100Pa·s以下であり、エポキシ樹脂硬化剤(B)およびイミダゾール化合物(C)が、いずれも、融点または分解温度200℃以上の固形であり、平均粒径(D50)2μm以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))

明 細 書

発明の名称：

繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、繊維強化複合材料及び成形体 技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化複合材料及びそれに用いるエポキシ樹脂組成物に関する。本発明は、トウプリグレグにしたときの巻き付け性に優れボイドの発生を低減することのできるエポキシ樹脂組成物及びそれを用いた繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭素繊維、ガラス繊維などの強化繊維と、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、また耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。特に、高性能が要求される用途では、連続した強化繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、そしてマトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、中でも特に炭素繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。しかし、一般にエポキシ樹脂（硬化物）は脆い、すなわち靱性や伸びが低いことが欠点であるため、これをそのまま用いた繊維強化複合材料の力学特性は低くなってしまい満足するものではなかった。

[0003] エポキシ樹脂の靱性や伸びを向上させる方法として、靱性に優れるゴム成分や熱可塑性樹脂を配合する方法などが試されてきた。例えば、カルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴムのようなゴム成分をエポキシ樹脂に配合することにより、エポキシ樹脂の靱性が改善されることは1970年代から検討されており、一般によく知られている。しかしながら、ゴム成分は、耐熱性低下や弾性率低下を引き起こす上、ゴム成分による靱性改質効果を十分に得るためには、ゴム成分を多量に配合する必要がある。こ

のため、エポキシ樹脂本来の耐熱性や力学特性が低下し、良好な物性を有する複合材料が得られないという欠点があった。

[0004] また、エポキシ樹脂に熱可塑性樹脂を配合する方法としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンおよびポリエーテルイミドのような熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に溶解、あるいは微粉末で配合し溶解することにより、エポキシ樹脂中に熱可塑性樹脂を均一に分散させる方法があり、エポキシ樹脂の持つ機械物性を損なうことなしに靱性を向上し、耐衝撃性に優れた繊維強化複合材料が得られることが知られている（特許文献１）。

[0005] しかしながら、この方法では、靱性改質効果を十分に得るためには、これらの熱可塑性樹脂を多量に配合する必要がある。その結果、エポキシ樹脂組成物の粘度が大幅に上昇し、プリプレグを得る際のプロセス性の大幅な低下や、得られるプリプレグにおける樹脂未含浸部を生じたり、プリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料にボイドが生じるというような欠点があった。

[0006] この問題に対して、エポキシ樹脂に実質的に不溶なポリマー粒子を用いる方法が提案されている。中でも、ポリマーを主成分とする粒子状のコア部分と、コア部分とは異なるポリマーをグラフト重合などの方法でコア部分の表面の一部あるいは全体を被覆したコアシェルゴム粒子を配合する方法が提案されている（例えば、特許文献２、３）。この方法ではエポキシ樹脂組成物の粘度上昇、エポキシ樹脂硬化物のＴｇ低下を抑制できることが知られている。

[0007] しかしながら、十分な靱性向上効果を得るためには大量のコアシェルゴム粒子の配合が必要であり、この結果エポキシ樹脂硬化物の弾性率が低下し、ひいては繊維強化複合材料の力学特性の低下を引き起こすという問題が依然として残されていた。

[0008] それらを補う手段として、コアシェルゴムと分子量の大きい長鎖エポキシ樹脂を併用する手法も提案されている（特許文献４）。しかしながら、長鎖エポキシ樹脂は組成物の粘度を上昇させる上、貯蔵安定性の悪化を招き、靱

性の向上も満足のいくものではなかった。

[0009] エポキシ樹脂は熱硬化性樹脂に分類される樹脂のひとつである。材料に対する接着性が強いことが特徴として挙げられ、その用途は塗料、電子材料、土木・接着その他に対して広く用いられている。また、炭素繊維、ガラス繊維などの強化繊維との複合化された繊維強化複合材料は軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築及びスポーツ用品などの数多くの分野に応用されている。

[0010] 繊維強化複合材料の加工はオートクレーブ法、プルトリュージョン法、フィラメントワインディング法、組みひも法、レジントランスファーモールディング法などの方法が挙げられるが、加工方法は目的とする構造体の形状や、要求される生産性などによって選択される。

[0011] フィラメントワインディング法はマンドレルと呼ばれる型に対して、エポキシ樹脂またはその他の硬化性樹脂を含浸した炭素繊維束またはその他の繊維束（フィラメント）を巻きつけて（ワインド）成型するプロセスであり、これを硬化して複合材料を得ることができる。この方法は、ドライ法とウェット法の2つに大別できる。

[0012] ウェット法は、フィラメントワインディング工程の中で、炭素繊維を巻出し、マンドレルに巻き付けるまでの間に樹脂含浸槽を設置する手法である。この方法はプロセスとしてシンプルである一方で、巻きつけ速度に合わせて樹脂を含浸する必要があるため、粘度が低く、含浸性に優れる樹脂に限定される問題がある。また、目付量にばらつきが生じるために、余分に樹脂を使用しなければならないこと、樹脂が工程中で落下して汚染すること、巻きつける速度や角度によっては狙った場所からずれるなどの問題がある。

[0013] 一方のドライ法は、炭素繊維にあらかじめ樹脂を含浸したトウプリプレグを用いる。このプロセスは含浸工程と巻付工程に分けることにより、それぞれを精度よく実施することができる代わりに、中間部材としてのトウプリプレグの貯蔵安定性が必要になる。貯蔵安定性に優れる樹脂は通常、硬化反応

性が犠牲になるトレードオフが知られている。このトレードオフは当業界において広く認識されている課題である。

[0014] エポキシ樹脂の貯蔵安定性と硬化反応性を両立するための技術として、粉末の硬化剤や硬化促進剤（以下、硬化剤等）を用いる方法が一般的に知られている。硬化剤等に固体のものを採用することにより、エポキシ樹脂と硬化剤等が接触する機会を固液界面のみに限定することができる。また、加熱により硬化剤等が溶解、拡散して反応が起こるため、トレードオフの解消が可能な技術として知られている。

[0015] この技術を複合材料に適用しようとした場合、成型するタイミングと硬化剤等の粒子が溶解するタイミングにより、適用の可否が全く異なってしまう。すなわち、粉末を多く含有する場合であっても、オートクレーブ成型をする場合には欠陥の少ない硬化物を得ることができる一方で、フィラメントワインディング法においてはボイドなどの欠陥が多い硬化物となる問題があり、特に樹脂含有率（ R_c ）が小さくなるに従い、この問題が大きくなる傾向にある。

[0016] 特許文献5には、貯蔵安定性と速硬化性の両立可能なエポキシ樹脂組成物に関して記載があり、実施例に樹脂含有率41重量%の炭素繊維クロスプリプレグを開示する。特許文献6には、特定の尿素誘導体とジシアンジアミドとを組み合わせた促進剤について記載があるが、繊維複合材料の実施例は無い。特許文献7にも貯蔵安定性と速硬化性の両立が可能な樹脂組成物について記載があり、実施例に樹脂含有率66重量%のガラス繊維プリプレグを開示する。

いずれの特許文献においても樹脂含有率を低減した場合におけるボイド低減技術については何ら記載がない。

[0017] 特許文献8には、保存安定性及び硬化性が良好なエポキシ樹脂組成物として、エポキシ樹脂に平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のアミン系化合物を含有する粒子、及びホウ酸エステル化合物を含有するものを開示するが、実施例等を参照しても、プリプレグにしたときの樹脂含有率の記載は無い。

先行技術文献

特許文献

- [0018] 特許文献1：特公平6－43508号公報
特許文献2：特開平5－65391号公報
特許文献3：特開2003－277579号公報
特許文献4：特許第5293629号
特許文献5：特開2004－075914号公報
特許文献6：特表2007－504341号公報
特許文献7：特表2015－516497号公報
特許文献8：特開平9－157498号公報

発明の概要

- [0019] 本発明ではプリプレグ製造時の含浸性と貯蔵安定性を両立させながら成形物の力学特性に優れる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供するもので、特にフィラメントワインディング法において使用するトウプリプレグの保存安定性を向上できる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供する。

また、炭素繊維複合材料に用いるエポキシ樹脂組成物であって、貯蔵安定性と硬化反応性に優れ、低い樹脂含有率 R_c においてもボイドなどの欠陥を低減できる樹脂組成物を提供することである。

- [0020] すなわち、第一の本発明は、エポキシ樹脂（A）、ジシアンジアミド（B）、イミダゾール系硬化助剤（C）、及びコアシェルゴム（D）を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、イミダゾール系硬化助剤（C）が、エポキシ樹脂組成物をDSCにて昇温速度10℃／分の条件で測定したときの発熱開始温度が135℃以上になるものであることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物である。

- [0021] 第一の本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、以下のいずれかを満たすことが望ましい。

1) エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量に対し、ジシアンジアミド（B）を

0. 2～0.8当量含有し、ジシアンジアミド（B）100質量部に対し、イミダゾール系硬化助剤（C）を50～250質量部含有すること、
- 2）エポキシ樹脂（A）が1分子中に2個のエポキシ基を有し、E型粘度計を使用して測定した25℃における粘度が1～50Pa・sであること、
- 3）イミダゾール系硬化助剤（C）が2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-5-トリアジンイソシアヌル酸付加物または2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールであること、
- 4）コアシェルゴム（D）の体積平均粒子径が1～500nmであること、
- 5）E型粘度計を使用して測定した25℃における粘度が1～50Pa・sであること。

[0022] 第一の本発明の別の態様は、上記エポキシ樹脂組成物に、強化繊維を配合してなることを特徴とする繊維強化複合材料である。強化繊維の体積含有率が30～75%であることが好ましい。

本発明のさらに別の態様は、上記繊維強化複合材料を、フィラメントワインディング法で成形及び硬化して得られる成形体である。

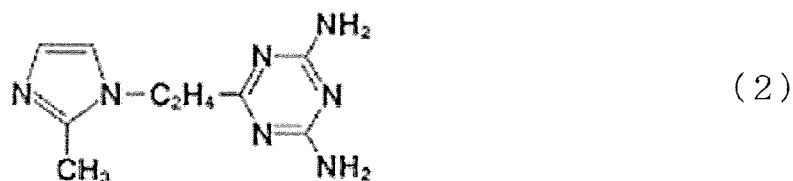
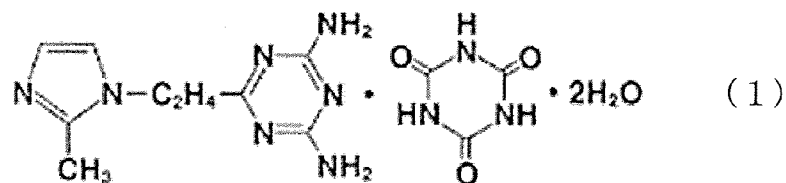
[0023] また、本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討をおこなった結果、エポキシ樹脂として低粘度の液状エポキシ樹脂を使用し、エポキシ樹脂に配合される硬化剤および硬化促進剤として、いずれも、融点等が高い固形であって平均粒子径が一定値以下のものを必須成分として配合することにより、ボイドを十分に低減することが可能になることを見出し、第二の本発明を完成させるに至った。

[0024] すなわち、第二の本発明は、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、イミダゾール化合物（C）を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂（A）が、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂および／または液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有し、粘度（25℃）1Pa・s以上100Pa・s以下であり、エポキシ樹脂硬化剤（B）およびイミダゾール化合物（C）が、いずれも、融点または分解温度200℃以上

の固形であり、平均粒径（ D_{50} ） $2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

[0025] 第二の本発明において、上記エポキシ硬化剤（B）はジシアンジアミドであることができる。上記イミダゾール化合物（C）は下記式（1）又は式（2）示される化合物であることができる。また、エポキシ硬化剤（B）とイミダゾール化合物（C）の合計量が、エポキシ樹脂組成物に対して10重量％以下とすることが好ましい。

[化1]



[0026] 第二の本発明のエポキシ樹脂組成物は、ゴム成分（D）を含有することができる。このゴム成分（D）としては、コアシェル構造を有するゴム粒子であることが適する。また、安定剤を少量含有することも好ましい。

[0027] 第二の本発明の他の態様は、上記エポキシ樹脂組成物を炭素繊維（E）に含浸してなるトウプリプレグである。炭素繊維（E）としては、平均直径が $7.5\mu\text{m}$ 以下であることが適する。

[0028] 第二の本発明の他の態様は、上記トウプリプレグを成型し、硬化してなる炭素繊維強化プラスチックである。

図面の簡単な説明

[0029] [図1] DSCチャートから求められる発熱開始温度と発熱ピーク温度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、まず、第一の本発明の実施の形態について説明する。

[0031] 第一の本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物（以下、単にエポキシ樹脂組成物とも言う）は、エポキシ樹脂（A）、ジシアンジアミド（B）、イミダゾール系硬化助剤（C）、コアシェルゴム（D）を必須成分とする。以下、エポキシ樹脂（A）、ジシアンジアミド（B）、イミダゾール系硬化助剤（C）、コアシェルゴム（D）を、それぞれ（A）成分、（B）成分、（C）成分及び（D）成分ともいう。

[0032] 本発明で使用するエポキシ樹脂（A）の配合量は、（A）～（D）成分の合計100質量部の内、40～75質量部、好ましくは40～70質量部、より好ましくは50～70質量部である。

エポキシ樹脂としては、1分子中に2つのエポキシ基を有するビスフェノール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E型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、イソホロンビスフェノール型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂や、これらビスフェノール型エポキシ樹脂のハロゲン、アルキル置換体、水添品、単量体に限らず複数の繰り返し単位を有する高分子量体、アルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルや、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂や、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂や、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリオキシアлкレンジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂や、フタル酸ジグリシジルエステルや、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルや、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステルや、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、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシリレンジアミン等のグリシジルアミン類等を用いることができる。これらのエポキシ樹脂中、粘度増加率の観点から1分子中に2つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましく、それよりエポキシ基が多い多官能のエポキシ樹脂は好ましくない。その中でビスフェノールF型エポキシ樹脂が最も好ましい。これらは1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 本発明で使用するエポキシ樹脂(A)は、25℃におけるE型粘度計(コーンプレートタイプ)を使用して測定した粘度が1~50 Pa・sの範囲が好ましく、より好ましくは5~30 Pa・s、さらに好ましくは6~25 Pa・s、特に好ましくは7~20 Pa・sである。これにより良好な強化繊維への含浸性を有し、含浸後にも繊維から樹脂の液垂れが起きにくいものとなる。また、エポキシ樹脂(A)は数種類の混合物でも良く、その混合物の粘度が上記範囲であることが好ましい。

[0034] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、硬化剤としてジシアンジアミド(B)が用いられる。ジシアンジアミドは常温で固体の硬化剤であり、室温ではエポキシ樹脂にほとんど溶解しないが、180℃以上まで加熱すると溶解し、エポキシ基と反応するという特性を有する室温での保存安定性に優れた潜在性硬化剤である。使用する量としてはエポキシ樹脂(A)のエポキシ当量に対して0.2~0.8当量(ジシアンジアミド1モルを4当量として計算)の範囲で配合することが好ましい。より好ましくは0.2~0.5当量である。エポキシ当量に対して0.2当量未満では硬化物の架橋密度が低くなり、破壊靱性が低くなりやすくなり、0.8当量を超えると未反応のジシアンジアミドが残り易くなるため、機械物性が悪くなる傾向にある。

[0035] 本発明のエポキシ樹脂組成物の製造は、様々な公知の方法で製造することができる。例えば、各成分をニーダーにて混練する方法がある。また、二軸の押出機を用いて混練してもよい。ジシアンジアミド(B)は、固形状態のまま各成分中に分散されるが、一度に全ての成分を混練した場合、ジシアン

ジアミドが凝集して分散不良となる場合がある。分散不良のエポキシ樹脂組成物は、硬化物中に物性ムラが生じたり、硬化不良を生じたりするため好ましくない。よって、ジシアンジアミドはエポキシ樹脂の一部を使用し、三本ロールにて予備混練を行い、マスターバッチとして使用することが好ましい。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるイミダゾール系硬化助剤（C）の配合量は、ジシアンジアミド（B）の量100質量部に対し、好ましくは50～250質量部、より好ましくは50～100質量部とする。イミダゾール系硬化助剤が50質量部より少ない場合、速硬化性の発現が困難となり、250質量部より多くなると速硬化性に変化はないものの、硬化物が脆くなる傾向にある。

[0037] イミダゾール系硬化助剤（C）としては、粘度増加率の抑制（保存安定性）を向上させるために、エポキシ樹脂組成物としたときのDSC（示差走査熱量分析）発熱開始温度が135℃以上であるものを使用する。イミダゾール系硬化助剤（C）は、その発熱開始温度が好ましくは137℃以上、より好ましくは140℃以上であるものがよい。発熱開始温度が135℃より低いと室温での保存安定性が低下するばかりでなく、含浸時に硬化反応が進行してしまい流動性向上効果が十分に発現されない。このDSC発熱開始温度は、硬化触媒としてのイミダゾール系硬化助剤（C）を配合したエポキシ樹脂組成物を、昇温速度10℃／分の条件でDSC測定したときの時間当たりの発熱量の外挿で表される温度であり、図1に実測値より求められる温度を示す。

図1において、時間当たりの発熱量を外挿し、その交点を発熱開始温度と定義し、また発熱量の最大値を示す温度を発熱ピーク温度とした。

[0038] 更にイミダゾール系硬化助剤（C）としては、硬化時の発熱を抑制させるために、エポキシ樹脂組成物としたときのDSC発熱ピーク温度が、好ましくは145℃～160℃、より好ましくは148℃～155℃であるものがよい。イミダゾール系硬化助剤（C）の発熱ピーク温度が145℃より低い

と室温での保存安定性が低下するばかりでなく、含浸時に硬化反応が進行してしまい流動性向上効果が十分に発現されない。また、160℃を超えると硬化時の硬化発熱により樹脂自体の異常発熱、分解が起こるため好ましくない。このDSC発熱ピーク温度は、硬化触媒としてのイミダゾール系硬化助剤（C）を配合したエポキシ樹脂組成物を、昇温速度10℃/分の条件でDSC測定したときの、発熱ピーク温度である。

[0039] イミダゾール系硬化助剤（C）として、本発明における混合時での強化繊維への含浸性に加え、硬化時における耐熱性をより満足させるためには、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが好ましい。また、発熱ピーク温度が145℃以上を示す組成となるものであれば、その他のイミダゾール系化合物を、硬化助剤成分の一部として1種又は2種以上を組み合わせてもよい。例えばこれら他のイミダゾール系硬化助剤（C1）としては、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル6-4', 5'-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物を用いることが良い。更に、トリアジン環を含有するイミダゾール化合物としては、例えば、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン等が挙げられる。

[0040] イミダゾール系硬化助剤（C）も固形であるため、分散不良を起こしやすいためジシアンジアミド（B）と同様にエポキシ樹脂の一部を使用し、三本ロールにて予備混練を行い、マスターバッチとして使用することが好ましい。

- [0041] コアシェルゴム（D）としては、架橋されたゴム状ポリマーまたはエラストマーを主成分とする粒子状コア成分の表面に、コア成分とは異種のシェル成分ポリマーをグラフト重合することで粒子状コア成分の表面の一部あるいは全体をシェル成分で被覆したものである。
- [0042] コアシェルポリマーを構成するコア成分としては、ビニルモノマー、共役ジエン系モノマー、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーより選ばれる１種または複数種から重合されたポリマーまたはシリコーン樹脂などを使用することができるが、芳香族系ビニルモノマーと共役ジエン系モノマー、中でもスチレンとブタジエンから構成される架橋ゴム状ポリマーが、靱性向上効果が高く好ましく用いることができる。
- [0043] コアシェルポリマーを構成するシェル成分は、前記したコア成分にグラフト重合されており、コア成分を構成するポリマーと化学結合していることが好ましい。このようなシェル成分を構成する成分としては、例えば（メタ）アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物等から選ばれた１種または複数種から重合された重合体を用いることができる。コア成分としてスチレンとブタジエンから構成される架橋ゴム状ポリマーを使用する場合、（メタ）アクリル酸エステルであるメタクリル酸メチルと芳香族ビニル化合物であるスチレンの混合体を好適に用いることができる。
- [0044] また、シェル成分には分散状態を安定化させるために、本発明のエポキシ樹脂組成物と反応する官能基が導入されていることが好ましい。このような官能基としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基が挙げられ、中でもエポキシ基が好ましい。エポキシ基を導入する方法としては、シェル成分に、例えばメタクリル酸２，３－エポキシプロピルを併用して、コア成分にグラフト重合する方法がある。
- [0045] 本発明のエポキシ樹脂組成物に適用できるコアシェルポリマーとしては、上述されるものであれば特に制限はなく、周知の方法で製造されたものを使用できる。しかしながら、通常コアシェルポリマーは塊状で取り出されたものを粉砕して粉体として取り扱われており、粉体状コアシェルポリマーを再

度エポキシ樹脂中に分散させることが多いが、この方法では、一次粒子の状態で安定に分散させることが難しい。よって、コアシェルポリマーの製造過程から一度も塊状で取り出すことなく、最終的にはエポキシ樹脂中に一次粒子で分散したマスターバッチの状態を取り扱うことができるものが好ましい。例えば、特開2004-315572号公報に記載の方法、すなわち、コアシェルポリマーを乳化重合、分散重合、懸濁重合に代表される水媒体中で重合する方法で重合を行い、コアシェルポリマーが分散した懸濁液を得て、得られた懸濁液に水と部分溶解性を示す有機溶媒、例えば、アセトンやメチルエチルケトンなどのエーテル系溶媒を混合後、水溶性電解質、例えば塩化ナトリウムや塩化カリウムを接触させ、有機溶媒層と水層を相分離させ、水層を分離除去して得られたコアシェルポリマー分散有機溶媒に適宜エポキシ樹脂を混合した後、有機溶媒を蒸発除去する方法などが使用できる。例えば、コアシェルポリマー分散エポキシマスターバッチとしては、カネカ社から市販されている“カネエース”を好適に使用できる。

[0046] 本発明のエポキシ樹脂組成物にコアシェルポリマーを適用する場合、コアシェルポリマーは平均粒子径が体積平均粒子径で1～500nmであることが好ましく、3～300nmであればさらに好ましい。なお、体積平均粒子径はナノトラック粒度分布測定装置（日機装製）を用いて測定することができる。本発明で使用されるコアシェルポリマーの体積平均粒子径が1nm以下では製造することが困難であるか、または非常に高価となり実質的に使用することができず、体積平均粒子径が500nm以上ではトウプリプレグの製造工程において、エポキシ樹脂組成物を含浸させる工程において、数千本レベルで存在する強化繊維が網のような状態になるため、この強化繊維で濾別され、トウプリプレグ中において分散状態が不均一になる場合があるので好ましくない。

[0047] コアシェルゴム（D）の配合量は、エポキシ樹脂組成物100質量部中に、0.5～15質量部配合されることが好ましく、1～10質量部であればさらに好ましい。配合量が0.5質量部以上であれば、成形後の繊維強化複

合材料に必要とされる破壊靱性が得られやすく、さらに、配合量が15質量部以下であれば、得られるエポキシ樹脂組成物の粘度が高くなることを抑え、強化繊維に無理なく含浸できるため、繊維強化複合材料用により適したものとなる。

[0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに他の安定剤、改質剤等を含んでも良い。好ましい安定剤としては、 $B(OR)_3$ （但し、Rは水素原子、アルキル基あるいはアリール基を表す。）で表されるホウ酸化合物が好ましい。ホウ酸化合物の配合量は、樹脂組成物全体を100質量部に対して0.01～10質量部であり、好ましくは0.1～3質量部である。0.01質量部未満の添加量では貯蔵時の安定性を確保することができず、また10質量部を越えると硬化反応を阻害する効果のほうが大きくなってしまい、硬化不良を誘発するので好ましくない。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、添加剤として表面平滑性を向上させる目的で消泡剤、レベリング剤を添加することが可能である。これら添加剤は樹脂組成物全体を100質量部に対して0.01～3質量部、好ましくは0.01～1質量部を配合することができる。配合量が0.01質量部未満では表面を平滑にする効果が表れず、3質量部を超えると添加剤が表面にブリードアウトを起こしてしまい、逆に平滑性を損なう要因となるため好ましくない。

[0050] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の（A）成分～（D）成分等を均一に混合することにより製造される。得られた繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、良好な強化繊維への含浸性を有し、含浸後にも繊維から樹脂の液垂れが起きにくい。さらに本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、室温23℃では安定で粘度変化がほとんどなく、温度40℃、大気雰囲気または不活性ガス雰囲気の下において、72時間経過後の粘度増加率が20%以下であり、長時間の含浸工程を有するプリプレグの製造時に安定した強化繊維への含浸性を担保できるだけでなく、保管時に増粘することがないことから、樹脂流れ性が悪くなることに起因する硬化時に空隙が少な

く、表面平滑性に優れた繊維強化複合材料が得られる。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、他の硬化性樹脂を配合することもできる。このような硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、硬化性アクリル樹脂、硬化性アミノ樹脂、硬化性メラミン樹脂、硬化性ウレア樹脂、硬化性シアネートエステル樹脂、硬化性ウレタン樹脂、硬化性オキセタン樹脂、硬化性エポキシ／オキセタン複合樹脂等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、E型粘度計を使用して測定した粘度が好ましくは $1 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $5 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $6 \sim 25 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $7 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ である。粘度が高すぎると炭素繊維への含浸性が悪化し、粘度が低すぎる場合、ジシアンジアミドやイミダゾール系硬化助剤の沈降を招く。

[0053] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、トウプリプレグ繊維強化複合材料に好適に用いられる。ここで用いられるトウプリプレグの製造方法は特に限定されないが、該エポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトンやメタノールなどの有機溶媒に溶解させて低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させた後、オープンなどを用いて有機溶媒を蒸発させてトウプリプレグとするウェット法、あるいは、有機溶媒を用いずに加熱して低粘度化した該エポキシ樹脂組成物をロールや離型紙上にフィルム化し、次いで強化繊維束の片面、あるいは両面に転写したあと、屈曲ロールあるいは圧力ロールを通すことで加圧して含浸させるホットメルト法、該エポキシ樹脂組成物を、加熱により低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させるフィラメントワインディング法などで製造でき、トウプリプレグ中に残留する有機溶媒が実質的に皆無であり、生産性が高く高品位なトウプリプレグが製造できることから、フィラメントワインディング法を好ましく用いることができる。このような製造法を用いることで樹脂含浸されたトウプリプレグを得ることができる。

[0054] 本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に用いられる強化繊維と

しては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ボロン繊維等から選ばれるが、強度に優れた繊維強化複合材料を得るためには炭素繊維を使用するのが好ましい。

[0055] 本発明のエポキシ樹脂組成物と強化繊維より構成された成形体において、強化繊維の体積含有率は、好ましくは30～75%、より好ましくは45～75%であり、この範囲であると空隙が少なく、かつ強化繊維の体積含有率が高い成形体を得られるため、優れた強度の成形材料が得られる。

[0056] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、80～180℃、好ましくは135℃以上の温度の任意温度で、0.5～10時間の範囲の任意時間で加熱することで架橋反応を進行させて硬化物を得ることができる。加熱条件は1段階でも良く、複数の加熱条件を組み合わせた多段階条件でも良い。特に燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器を想定した場合は、80～150℃の温度の範囲の任意温度で、0.5～5時間の範囲の任意時間で加熱硬化することにより、所望する硬化物の物性を得ることができる。

[0057] 次に、第二の本発明の実施形態について説明する。

[0058] 第二の本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びイミダゾール化合物（C）を必須成分として含む。以下、エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、及びイミダゾール化合物（C）を、それぞれ（A）成分、（B）成分、及び（C）成分ともいう。

[0059] エポキシ樹脂（A）は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂または両者を含有し、25℃における粘度が1Pa・s以上100Pa・s以下であるエポキシ樹脂である。

この粘度は、25℃におけるE型粘度計（コーンプレートタイプ）を使用して測定した粘度である。好ましい粘度は、30Pa・s以下、より好ましくは15Pa・s以下である。また、4Pa・s以上、さらに好ましくは8Pa・s以上である。粘度が100Pa・sを超える場合、炭素繊維への含浸時に十分に含浸することができず、またフィラメントワインディング成形

時にボイドが発生し易くなる。1 Pa・s 未満であると通糸時や巻きつけ時の液だれ、巻きつけ時の巻きずれ等があり好ましくない。

[0060] エポキシ樹脂（A）は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂、液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂を単独または両者を含む成分であるが、25℃における粘度が上記範囲を満足すれば、他の液状または固形エポキシ樹脂を含有しても良い。

[0061] 他のエポキシ樹脂としては、1分子中に2つのエポキシ基を有するビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、イソホロンビスフェノール型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂や、これらビスフェノール型エポキシ樹脂のハロゲン、アルキル置換体、水添品、単量体に限らず複数の繰り返し単位を有する高分子量体、アルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルや、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂や、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂や、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレンジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ樹脂や、フタル酸ジグリシジルエステルや、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルや、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステルや、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、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシリレンジアミン等のグリシジルアミン類等を用いることができる。これらは1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] エポキシ樹脂硬化剤（B）は、融点または熱分解温度が200℃以上であ

る固形エポキシ樹脂硬化剤である。固形であることで、室温ではエポキシ樹脂にほとんど溶解しないが、100℃以上まで加熱すると溶解し、エポキシ基と反応するという特性を有する、室温での保存安定性に優れた潜在性硬化剤となり得る。

エポキシ樹脂硬化剤としてはたとえば、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、グアニジン化合物、ジアミノジフェニルスルホンなどが好ましく用いられる。ジシアンジアミドを使用する場合、配合量としてはエポキシ樹脂(A)のエポキシ基1モルに対して0.3～1.2当量(ジシアンジアミドの場合、1モルを4当量として計算)の範囲で配合することが好ましい。より好ましくは0.4～0.6当量である。0.3当量未満では硬化物の架橋密度が低くなり、破壊靱性が低くなり易くなり、1.2当量を超えると未反応のジシアンジアミドが残り易くなるため、機械物性が悪くなる傾向にある。別の観点からは、エポキシ樹脂組成物に対して1～15wt%が好ましく、3～7wt%が更に好ましい。

[0063] イミダゾール化合物(C)は、硬化促進剤として作用し、混合時での強化繊維への含浸性に加え、硬化時における耐熱性をより満足させるためには、例えば2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル6-4',5'-ジヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物を用いることが良い。更に、トリアジン環を含有するイミダゾール化合物も好ましく使用でき、例えば、式(2)で表される2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、式(1)で表される2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル

ルー（１'）]ーエチルーＳートリアジンイソシアヌル酸付加物等が挙げられる。これらは１種又は２種以上を組み合わせ用いてもよく、特に式（１）または式（２）に示されるイミダゾール化合物が好ましく用いられる。化学的に安定で、かつ、常温ではエポキシ樹脂に溶解しないものであれば上記に限定されるものではない。

イミダゾール化合物（Ｃ）の使用量は、エポキシ樹脂組成物１００重量部に対して０．０１～７重量部が好ましい。より好ましくは、１～５重量部である。７重量部を超える場合、粉末成分が多くなるため、ボイドが多くなり易くなる問題が生じる。０．０１重量部未満の場合、速硬化性を実現できない問題が生じる。

[0064] エポキシ樹脂硬化剤（Ｂ）およびイミダゾール化合物（Ｃ）の合計の添加量は、ボイド低減効果からエポキシ樹脂組成物に対して１０重量％以下であることが好ましい。より好ましくは、エポキシ樹脂組成物に対して１～５重量％である。

[0065] エポキシ樹脂硬化剤（Ｂ）およびイミダゾール化合物（Ｃ）はともに、平均粒径 D_{50} が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは D_{90} が $3\mu\text{m}$ 以下とすることで、良好な含浸性を示し、硬化物作成時にはボイドの低減が可能となる。しかしながら粒径が細かすぎる場合、具体的には D_{90} が $1\mu\text{m}$ 以下となる場合には貯蔵安定性が著しく損なわれる恐れがある。その場合はホウ酸トリブチルなどのルイス酸を添加することにより技術的には改善することが可能である。フィラメントワインディング時に硬化剤粉末が炭素繊維の空隙に収まるため、トウプリプレグからの樹脂成分のしみ出しを阻害することなく、フィラメントワインディングプロセスにおいて必然的に生じる炭素繊維の段差を樹脂で埋めることができる。結果として、低 R_c 条件においてもボイドの生成を抑制することができる。理想的には、硬化剤等の粒子直径は、炭素繊維の直径に対して $(2/\sqrt{3}-1)$ 以下とすることにより、炭素の巻き締めに影響しなくなる。そのため、 D_{50} がこの直径以下であることが好ましく、 D_{90} がこの直径以下であることが更に望ましい。理想的には D_{100} がこの

直径以下にあることであるが、精度よくこれを実現するのは難しく、また粒径が細くなりすぎると貯蔵安定性が悪化する。D50がこの直径よりも大きい場合には、フィラメントワインディング工程において十分な樹脂の滲み出しを得ることができず、炭素繊維の段差を樹脂によって埋めることができない。そのために空気が残りやすくなり、硬化物中にボイドが残る恐れがある。

[0066] 硬化剤等の粉碎は、たとえばジェットミルによりおこなうことができる。粉碎した硬化剤等の粒度分布は、たとえば日機装製マイクロトラック粒度分布測定装置MT3300EXIIを用いて評価をおこなうことができる。分散剤は粉末の種類によって選択されるが、本明細書では2-プロパノールに分散し、測定を行う。

[0067] 硬化剤等は粉末の粒径を小さくすることにより、表面積が増大するために、貯蔵安定性が低下する懸念がある。その場合、公知慣用の手法により貯蔵安定性を改善することができる。安定剤として、具体的にはホウ酸トリブチルなどのルイス酸を少量、例えばエポキシ樹脂組成物100重量部に対し1.0重量部以下添加する方法が挙げられる。

[0068] 本発明のエポキシ樹脂組成物にはゴム成分(D)を含むことができる。ゴム成分としては、アクリロニトリルとブタジエンを原料とする共重合体がエポキシ樹脂に対する溶解性に優れるため好ましく用いられる。特に、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基などのエポキシ樹脂またはその硬化剤と反応しうる官能基を有するものを用いると、硬化物の靱性向上効果が大きいため、特に好ましい。

また、エポキシ樹脂不溶のゴム成分を含有する粒子も好ましく用いることができる。架橋したゴム粒子そのものを用いることもできるが、特にエポキシ樹脂不溶のゴム粒子の表面を非ゴム成分で被覆したコアシェル構造を有するゴム粒子が適する。この場合、被覆する成分はポリメタクリル酸メチルのようにエポキシ樹脂に溶解、あるいは膨潤するものでもよく、むしろ粒子のエポキシ樹脂中への分散が良好になるため好ましい。エポキシ樹脂不溶のコ

アシェル構造を有するゴム粒子を用いた場合は、樹脂硬化物の耐熱性が通常のゴム成分より優れるという利点がある。

[0069] ゴム成分の添加には、靱性の向上効果、およびプリプレグのタック性の向上効果があり、平均粒子径が体積平均粒子径で1～500nmであることが好ましく、3～300nmであればさらに好ましい。

コアシェルゴム等のゴム成分(D)の配合量は、エポキシ樹脂組成物100重量部中に、0.5～15重量部配合されることが好ましく、1～10重量部であればさらに好ましい。配合量が0.5重量部以上であれば、成形後の繊維強化複合材料に必要とされる破壊靱性が得られやすく、さらに、配合量が15重量部以下であれば、得られる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなることを抑え、強化繊維に無理なく含浸できるため、繊維強化複合材料用により適したものとなる。

[0070] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、添加剤として表面平滑性を向上させる目的で消泡剤、レベリング剤を添加することが可能である。これら添加剤は樹脂組成物全体100重量部に対して0.01～3重量部、好ましくは0.01～1重量部を配合することができる。配合量が0.01重量部未満では表面を平滑にする効果が現れず、3重量部を超えると添加剤が表面にブリードアウトを起こしてしまい、逆に平滑性を損なう要因となる。また、必要により顔料その他の添加剤を配合することも可能である。しかし、本発明のエポキシ樹脂組成物は、全体として液状を保つように(A)成分の配合量を50wt%以上、好ましくは80wt%以上とすることが良い。なお、溶剤は添加剤としては扱わない。

[0071] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、他の硬化性樹脂を配合することもできる。このような硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、硬化性アクリル樹脂、硬化性アミノ樹脂、硬化性メラミン樹脂、硬化性ウレア樹脂、硬化性シアネートエステル樹脂、硬化性ウレタン樹脂、硬化性オキセタン樹脂、硬化性エポキシ／オキセタン複合樹脂等が挙げられるがこれらに限定されない。

[0072] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記の（Ａ）成分～（Ｃ）成分等を均一に混合することにより製造される。原料の混合は公知慣用の方法により混合できる。たとえば自転公転式遠心攪拌装置を用いてもよいし、ディスパーなどで分散してもよく、ロール分散を行ってもよい。他の方法でもよいし、これらを組み合わせてもよい。ただし、温度が高くなる場合は、硬化剤等がエポキシ樹脂中に溶解するため、貯蔵安定性が悪化する。好ましくは４０℃以下、望ましくは３０℃以下の条件で速やかに混合する。

[0073] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、（Ａ）成分が液状で存在し、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分の少なくとも一部が粉末状で存在する。（Ｂ）成分、（Ｃ）成分の一部は液体中に溶解してもよいが、エポキシ樹脂の硬化が十分には進行しない程度に制御される。したがって、プリプレグの製造に使用されるエポキシ樹脂組成物として、またはプリプレグ中に存在するエポキシ樹脂組成物として有用である。

[0074] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、加熱により低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させるフィラメントワインディング法などでトウプリプレグを製造でき、トウプリプレグ中に残留する有機溶媒が実質的に皆無とすることが可能であるので、生産性が高く高品位なトウプリプレグが製造できる。ここで使用する強化繊維束は炭素繊維が挙げられ、好ましくは１０．０μm以下、より好ましくは平均直径が７．５μm以下、特に好ましくは６．５μm以下である炭素繊維が用いられる。平均直径がより大きい場合、本発明の効果についての有意差が小さくなる。

[0075] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、トウプリプレグ繊維強化複合材料に好適に用いられる。ここで用いられるトウプリプレグの製造方法は特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトンやメタノールなどの有機溶媒に溶解させて低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させた後、オープンなどを用いて有機溶媒を蒸発させてトウプリプレグとするウェット法、あるいは、有機溶媒を用いずに加熱して低粘度化したエポキシ樹脂組成物をロールや離型紙上にフィルム化し、次いで強化繊維束の片面、あるいは

両面に転写したあと、屈曲ロールあるいは圧力ロールを通すことで加圧して含浸させるホットメルト法、エポキシ樹脂組成物を加熱により低粘度化し、強化繊維束を浸漬させながら含浸させるフィラメントワインディング法などで製造でき、有機溶媒を使用せずまたは低沸点の溶媒を使用する場合は、トウプリプレグ中に残留する有機溶媒が実質的に皆無であり、生産性が高く高品位なトウプリプレグが製造できることから、フィラメントワインディング法を好ましく用いることができる。このような製造法を用いることで樹脂含浸されたトウプリプレグを得ることができる。

[0076] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料として有用であり、ここで用いられる強化繊維としては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ボロン繊維等から選ばれるが、強度に優れた繊維強化複合材料を得るためには炭素繊維を使用するのが好ましい。

[0077] 炭素繊維はたとえば、東レ製 T700SC-12000-50C（直径 $7\mu\text{m}$ 、密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、織度 802TEX）、東レ製 T720SC-36000-50C（直径 $6\mu\text{m}$ 、密度 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、織度 1650TEX）などが挙げられるが、本発明においてはこれらに限られるものではない。

[0078] 本発明のトウプリプレグは、上記のエポキシ樹脂組成物を炭素繊維に含浸して得ることができる。その方法は炭素繊維を樹脂バスに漬けてもよいし、ドラムに塗布した樹脂を炭素繊維に転写してもよい。その他公知慣用の手法により得ることができる。

[0079] 本発明のエポキシ樹脂組成物と強化繊維より構成された成形体において、強化繊維の含有率は、目的とする材料によって異なるが、車載用の高圧ガス容器においては軽量化を実現するため、Rc は 18～28 重量%、好ましくは 20～26 重量%、より好ましくは 21～24 重量%である。Rc が 18 重量% よりも低いとボイドが多くなり易く、28 重量% よりも高いと、製品重量が大きくなるため、例えば車載用のガス容器としては好ましくない。

[0080] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、80～180℃、好ましくは 135℃ 以上の温度の任意温度で、0.5～10 時間の範囲の任意時間で加熱すること

で架橋反応を進行させて硬化物を得ることができる。加熱条件は１段階でも良く、複数の加熱条件を組み合わせた多段階条件でも良い。特に燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器を想定した場合は、 $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度の範囲の任意温度で、 $0.5 \sim 5$ 時間の範囲の任意時間で加熱硬化することにより、所望する硬化物の物性を得ることができる。

実施例

[0081] 以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

[0082] まず、第一の本発明について、実施例により具体的に説明する。

第一の本発明において、各実施例の樹脂組成物を得るために、下記の樹脂原料を用いた。

[0083] (A) エポキシ樹脂

・液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂：YDF-170（新日鉄住金化学製）（エポキシ当量 $160 \sim 180 \text{ g/eq}$ ，粘度 $2 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）

・液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂：YD-128（新日鉄住金化学製）（エポキシ当量 $184 \sim 194 \text{ g/eq}$ ，粘度 $11 \sim 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）

(B) ジシアンジアミド

・ジシアンジアミド：DICYANEX1400F（AIRPRODUCT社製）

(C) イミダゾール系硬化助剤

・2MZA-PW（四国化成工業製） 2，4-ジアミノ-6-〔2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-（1'）〕-エチル-s-トリアジン

・2MAOK-PW（四国化成工業製） 2，4-ジアミノ-6-〔2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-（1'）〕-エチル-s-トリアジン
イソシアヌル酸付加物

・2P4MHZ-PW（四国化成工業製） 2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール

・PN-23J（味の素ファインテクノ製）

・PN-50J（味の素ファインテクノ製）

(D) コアシェルゴム

・MX-154（カネカ製）：エポキシマスターバッチ

（コアシェルゴム配合量40wt%、BPA型エポキシ樹脂配合量60wt%、平均粒径100nm）

[0084] 測定方法を以下に示す。

（1）エポキシ当量：JIS K 7236規格に準拠して測定した。具体的には、電位差滴定装置を用い、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、臭素化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加え、0.1mol/L過塩素酸一酢酸溶液を用いた。

（2）粘度：JIS K 7117-1に準じた。具体的には硬化前樹脂組成物の25℃における粘度をE型粘度計で測定した。

（3）増粘率：40℃の熱風循環式オーブンに3日間静置した後、JIS K 7177-1に準じて測定した。

（4）反応ピーク温度：示差走査熱量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー製 EXSTAR6000 DSC6200）にて10℃/分の昇温条件で測定を行った時の時間辺りの発熱量が最大になったときの温度で表した。

（5）反応開始温度：示差走査熱量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー製 EXSTAR6000 DSC6200）にて10℃/分の昇温条件で測定を行った時の時間当たりの発熱量の外挿で表した。

（6）T_g：示差走査熱量測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー製 EXSTAR6000 DSC6200）にて10℃/分の昇温条件で測定を行った時のDSC外挿値の温度で表した。

（7）破壊靱性（K1c）：ASTM E399に準じた。具体的には、幅10mm、厚み4mm、長さ50mmの試験片を作成し、室温23℃下、クロスヘッドスピード0.5mm/分で測定した。

（8）引張り弾性率、引張り強度、引張り伸び：JIS K7161に準じた。具体的には、万能材料試験機（島津サイエンス製 オートグラフAGS

ーH)を使用した。室温にて、掴み部を含めた全長215mm、幅10mm、厚み4mmの寸法のダンベル試験片を、チャック間114mm、速度50mm/min.で引張試験し、得られた応力-歪線図から引っ張り強度、引っ張り弾性率、引っ張り伸びを求めた。

[0085] 参考例

イミダゾール系硬化助剤の発熱開始温度及び反応ピーク温度の測定に使用するエポキシ樹脂組成物は、以下に従い調製した。

YD-128(A)/ジシアンジアミド(B)/イミダゾール系硬化助剤(C)を、表1Aの配合(wt%)で加え混練して、エポキシ樹脂組成物とした。示差走査熱量測定装置にて10℃/分の昇温条件で測定を行った時の時間辺りの発熱量から外挿した発熱開始温度及び発熱ピーク温度の測定結果を合わせて表1Aに示す。

[0086] [表1A]

参考例	1	2	3	4	5
YD-128	93.7	93.7	93.7	93.7	93.7
DICYANEX1400F	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
2MZA-PW	1				
2MAOK-PW		1			
2P4MHZ-PW			1		
PN-23J				1	
PN-50J					1
発熱開始温度(℃)	127	143	144	127	130
発熱ピーク温度(℃)	141	154	153	150	148

[0087] 実施例1A～4A、比較例1A～8A

(1) エポキシ樹脂組成物の調製

(A) エポキシ樹脂、(B) ジシアンジアミド、(C) イミダゾール系硬化助剤および(D) コアシェルゴムを加えTHINKY PLANETARY VACUUM MIXER(シンキー製)を用いて2000rpm、4

、 0 m m h g の条件下で 6 分混練して、表 1 A および 2 A に示す組成 (w t %) のエポキシ樹脂組成物を調製した。(B) ジシアンジアミドは、エポキシ樹脂の一部と予備混練したものを使用し、(D) コアシエルゴムもコアシエルポリマーの製造過程でエポキシ樹脂中に分散したマスターバッチを使用した。

[0088] (2) 試験片の作製

上記 (1) で作製したエポキシ樹脂組成物を、80℃の温度に加熱して、モールドに注入し、50℃の温度のオーブンで3／分で150℃まで昇温後45分硬化して、厚さ4mmのエポキシ樹脂硬化物の板を作製した。次に、得られたエポキシ樹脂硬化物の板を切り出して試験分析に使用した。結果を表2Aおよび3Aに示す。

[0089]

[表2A]

実施例	1 A	2 A	3 A	4 A
YDF-170	69.7	69.7	69.7	72.3
DICYANEX1400F	5.3	5.3	5.3	2.7
2MZA-PW				
2MAOK-PW		3	5	5
2P4MHZ-PW	3			
PN-23J				
PN-50J				
MX-154	25	25	25	25
組成物中のJ'含量	10	10	10	10
粘度 初期 (Pa·s/25°C)	9.1	6.8	7.2	7.1
粘度 40°C3days後 (Pa·s/25°C)	10.1	7.2	8.4	8.1
破壊靱性 K1c (MPa·m ^{0.5})	2.4	2.19	2.95	2.73
T g (°C)	123.0	122.0	118.0	120.0
引張弾性率 (GPa)	2.29	2.65	2.65	2.57
引張強度 (MPa)	70.3	74.9	73.0	70.4
引張伸び (%)	5.3	7.1	7.9	5.7

[0090]

[表3A]

比較例	1 A	2 A	3 A	4 A	5 A	6 A	7 A	8 A
YDF-170	45.4	69.7	69.7	69.7	69.7	69.7	69.7	69.7
DICYNEX1400F	4.6	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	0.0	5.3
2MZA-PW	1	3						
2MAOK-PW					1	10	5	0
2P4MHZ-PW								
PN-23J			3					
PN-50J				3				
MX-154	50	25	25	25	25	25	25	25
組成物中の γ - Δ 含量	20	10	10	10	10	10	10	10
粘度 初期 (Pa·s/25°C)	22.8	8.6	9.17	8.78	6.3	11.1	7.4	
粘度 40°C3days 後 (Pa·s/25°C)	36.5	18.8	25.6	10.4	6.4	16.7	8.6	
破壊靱性 K1c (MPa·m ^{0.5})	1.5	1.94	1.78	1.77	1.73	成型不良 (発泡)	1.35	未硬化
T g (°C)	134.5	125.0	120.0	125.0	129.0		119.0	
引張弾性率 (GPa)	2.5	2.9	2.2	2.2	2.38		2.29	
引張強度 (MPa)	57.8	68.0	75.0	73.1	72.8		63.0	
引張伸び (%)	5.0	3.4	6.4	6.8	7.2		4.3	

[0091] 次に、第二の本発明について、実施例により具体的に説明する。

第二の本発明において、各実施例及び比較例で使用了材料を次に示す。
樹脂組成物を得るために、下記の樹脂原料を用いた。

[0092] (A) 成分

- ・液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂：YDF-170（新日鉄住金化学製）（エポキシ当量160～180 g/eq，粘度2～5 Pa・s）
- ・液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂：YD-128（新日鉄住金化学製）（エポキシ当量184～194 g/eq，粘度11～15 Pa・s）
- ・コアシェルゴム含有液状BPA型エポキシ樹脂：カネエースMX-154（カネカ社製）（ゴム含量40重量%、エポキシ当量301 g/eq，粘度30 Pa・s-50℃）

(B) 成分

- ・ジシアンジアミド：DICYANEX1400F（分解温度250℃以上；AIRPRODUCT社製）
- ・ジエチルメチルベンゼンジアミン：エタキュア100（室温液状；Albemarle社製）

(C) 成分

- ・2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-5-トリアジンイソシアヌル酸付加物：2MAOK-PW（分解温度250℃以上；四国化成工業製）

[0093] 炭素繊維

T7 μm ：東レ製T700SC-12000-50C（直径7 μm ）

T6 μm ：東レ製SC-36000-50C（直径6 μm ）

[0094] 測定方法を以下に示す。

平均粒径の測定：

分散剤として2-プロパノールを使用し、日機装製マイクロトラック粒度分布測定装置MT3300EXIIを用いて評価した。

[0095] 粘度:

J I S K 7 1 1 7 - 1 に準じ、東機産業製 E 型粘度計 R E - 8 5 を用いて行った。

[0096] 貯蔵安定性:

粘度の変化を追跡して評価した。その条件は、樹脂組成物を 5 0 g 作成し、5 0 m L のバイアル瓶に入れ、2 5 ° C での初期粘度、および所定の時間 (2 4 h 、 4 8 h 、 9 6 h 又は 1 6 8 h) 保管した後の粘度を測定し、粘度上昇率で評価した。粘度上昇率 Z は、2 5 ° C で所定時間保管後の粘度 V_z と、初期粘度 V_i から、次式で計算される値である。保管時間 2 4 h 、 4 8 h 、 9 6 h 又は 1 6 8 h について、各々、粘度上昇率を求めた。

$$\text{粘度上昇率 (\%)} = (V_z / V_i - 1) \times 100$$

なお、全体としての貯蔵安定性を、◎ : 優、○ : 良、× : 不可で評価した。

[0097] 硬化性 (硬化発熱残量) :

示差走査熱量分析 (D S C) により行った。樹脂組成物をサンプルパンに封入したのち 1 0 ° C / m i n の昇温速度で 3 0 0 ° C まで昇温し、基準となる硬化発熱量 A を測定した。同様に、樹脂組成物をサンプルパンに封入したのち 1 0 ° C / m i n の昇温速度で所定の温度 (1 4 0 ° C 、 1 5 0 ° C 又は 1 6 0 ° C) まで昇温し、3 0 分間保持したのちに室温まで急冷して、硬化物を得た。これらの硬化物を、1 0 ° C / m i n の昇温速度で 3 0 0 ° C まで昇温し、硬化発熱量 B を測定した。得られた各硬化物の硬化発熱量 B を、基準となる樹脂組成物の硬化発熱量 A で除し、下記式により硬化発熱残量を求めた。硬化発熱残量 (%) が低いほど、硬化性が良好であることを示す。

$$\text{硬化発熱残量 (\%)} = B / A \times 100$$

なお、全体としての硬化性を、◎ : 優、○ : 良、× : 不可で評価した。

[0098] 樹脂含有率

以下の計算により求めた。

$$\text{樹脂含有率 } R_c = (\text{樹脂付き炭素繊維 } g - \text{炭素繊維 } g) / \text{樹脂付き炭素繊維 } g$$

[0099] ボイド率:

以下の式により求めた。

$$\text{ボイド率} = 1 - (\text{実測密度}) / (\text{理論密度})$$

ここで、実測密度はアルキメデス法にて評価を行った。

理論密度は以下により計算により求めた。

$$\text{理論密度} = \text{エポキシ樹脂硬化物の密度} \times R_c + \text{炭素繊維の密度} \times (1 - R_c)$$

[0100] 実施例 1 B

混練容器にMX-154 25重量部、YDF-170 66.9重量部、ジシアンジアミド(DICYANEX 1400Fの微粉碎品、粒径D50=1.2 μm, D90=2.1 μm) 5.1重量部、2MAOK(2MAOK-PWの微粉碎品、粒径D50=1.2 μm, D90=2.3 μm) 3重量部を混合・分散し、エポキシ樹脂組成物(C1)を得、貯蔵安定性と硬化発熱残量の評価を行った。結果を表1Bに示す。

[0101] 実施例 2 B

安定剤としてホウ酸トリブチルO.3重量部を加えた以外は実施例1Bと同様にしてエポキシ樹脂組成物(C2)を得、評価した。結果を合わせて表1Bに示す。

[0102] 比較例 1 B～4 B

表1Bに示す組成とし、実施例1Bと同様の手法にて、エポキシ樹脂組成物(R1、R2、R3、R4)を得、物性を評価した。結果を合わせて表1Bに示す。

なお、表中、硬化剤およびイミダゾール化合物の粒径は、以下のとおり。ジシアンジアミド(D50=2.5)は、D50=2.5 μm, D90=4.7 μm、ジシアンジアミド(D50=1.2)は、D50=1.2 μm, D90=2.1 μm、2MAOK(D50=3.5)は、D50=3.5 μm, D90=5.5 μm、2MAOK(D50=1.2)は、D50=1.2 μm, D90=2.3 μm。

[0103] [表1B]

樹脂組成物	実施例		比較例			
	1 B	2 B	1 B	2 B	3 B	4 B
YD-128						80
YDF-170	66.9	66.9	66.9	66.9	66.9	
MX-154	25	25	25	25	25	
ジシアンジアミド (D50=2.5)			5.1		5.1	20
ジシアンジアミド (D50=1.2)	5.1	5.1		5.1		
エタキュア 100 (液状)						
2MAOK (D50=3.5)			3	3		
2MAOK (D50=1.2)	3	3			3	
ホウ酸トリブチル		0.3				
初期粘度	8.8	8.6	8.3	8.4	8.6	6.9
貯蔵安定性	○	◎	◎	◎	○	×
粘度上昇率 (24h)	1	0	0	0	1	45
粘度上昇率 (48h)	2	0	0	1	2	227
粘度上昇率 (96h)	5	1	2	3	4	*1
粘度上昇率 (168h)	12	3	5	4	10	*2
硬化性	◎	◎	○	○	◎	×
硬化発熱残量 (140℃)	<0.1	0.1	1	0.7	0.1	27.1
硬化発熱残量 (150℃)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	15.3
硬化発熱残量 (160℃)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	9.8

注) *1 : 測定不可、*2 : ゲル化

[0104] 実施例 3 B ~ 8 B

実施例 1 B で得られたエポキシ樹脂組成物 (C 1) を直径 6 μ m または 7 μ m の炭素繊維に含浸し、樹脂含有率 R_c が 0.20 ~ 0.28 の樹脂付き炭素繊維を得た。さらに、得られた樹脂付き炭素繊維を、バックテンション 10 kN をかけながら、直径 140 mm のパイプ状のマンドレルに巻きつけトラバースおよび繰り返し積層により 6 mm の厚さの積層体を得た。120℃×2 時間 + 160℃×1 時間の条件で硬化して繊維強化プラスチックを得、ポイド率を測定した。結果を表 2 B に示す。

[0105]

[表2B]

実施例	樹脂組成物	炭素繊維	R c	ボイド率
3 B	C 1	T7μm	0.20	0.058
4 B	C 1	T7μm	0.24	0.039
5 B	C 1	T7μm	0.28	0.030
6 B	C 1	T6μm	0.20	0.065
7 B	C 1	T6μm	0.24	0.042
8 B	C 1	T6μm	0.28	0.039

[0106] 比較例 5 B ～ 1 6 B

使用するエポキシ樹脂組成物を比較例 1 B ～ 4 B の樹脂組成物（R 1 ～ R 4）に変更した以外は実施例 3 B と同様の手法にて、樹脂付き炭素繊維および繊維強化プラスチックを得、ボイド率を測定した。結果を表 3 B に示す。

[0107] [表3B]

比較例	樹脂組成物	炭素繊維	R c	ボイド率
5 B	R 1	T7μm	0.20	0.102
6 B		T7μm	0.24	0.070
7 B		T7μm	0.28	0.056
8 B		T6μm	0.20	0.132
9 B		T6μm	0.24	0.093
1 0 B		T6μm	0.28	0.071
1 1 B	R 2	T7μm	0.24	0.067
1 2 B		T6μm	0.24	0.095
1 3 B	R 3	T7μm	0.24	0.069
1 4 B		T6μm	0.24	0.092
1 5 B	R 4	T7μm	0.24	0.034
1 6 B		T6μm	0.24	0.036

[0108] 第二発明の実施例は比較例と比べてボイド率が低減されているという結果

を得た。また、炭素繊維の直径が細くなった場合、ボイド率が高くなりやすい傾向にあるものの、実施例は比較例と比べてボイド率の上昇が抑制される結果を得た。

[0109] 実施例 1 B のエポキシ樹脂組成物は比較例 4 B のエポキシ樹脂組成物に近いボイド率であるという結果を得た。実施例 1 B のエポキシ樹脂組成物は比較例 4 B よりも明らかに粘度の上昇が抑制され、貯蔵安定性が改善している結果を得た。さらに、硬化反応に要する時間も明らかに短縮している結果を得た。

[0110] 実施例 1 B のエポキシ樹脂組成物は比較例 1 B ～ 3 B のエポキシ樹脂組成物と比べて、貯蔵安定性が若干低下しているが、ごく少量のホウ酸トリブチルを系に添加した実施例 2 B はこれを改善できるという結果を得た。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明によれば、プリプレグ製造時の含浸性に優れ、高い貯蔵安定性及び高い破壊靱性と伸びを両立する繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を得る。また、高い貯蔵安定性と高い硬化反応性を両立し、かつ、低い樹脂含有率を実現しつつ、硬化物中のボイド等の欠陥を抑制できる繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を提供することができる。

よって、各種の繊維強化複合材料用途に好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂（A）、ジシアンジアミド（B）、イミダゾール系硬化助剤（C）、及びコアシェルゴム（D）を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、イミダゾール系硬化助剤（C）が、エポキシ樹脂組成物をDSCにて昇温速度10℃／分の条件で測定したときの発熱開始温度が135℃以上になるものであることを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項2] エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量に対し、ジシアンジアミド（B）を0.2～0.8当量含有し、ジシアンジアミド（B）100質量部に対し、イミダゾール系硬化助剤（C）を50～250質量部含有する請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] エポキシ樹脂（A）が1分子中に2個のエポキシ基を有し、E型粘度計を使用して測定した25℃における粘度が1～50Pa・sである請求項1または2に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] イミダゾール系硬化助剤（C）が2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物または2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールである請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] コアシェルゴム（D）の体積平均粒子径が1～500nmである請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] E型粘度計を使用して測定した25℃における粘度が1～50Pa・sである請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1に記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物に、強化繊維を配合してなることを特徴とする繊維強化複合材料。
- [請求項8] 強化繊維の体積含有率が30～75％である請求項7に記載の繊維

強化複合材料。

[請求項9] 請求項7に記載の繊維強化複合材料を、フィラメントワインディング法で成形及び硬化して得られる成形体。

[請求項10] エポキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、イミダゾール化合物（C）を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、

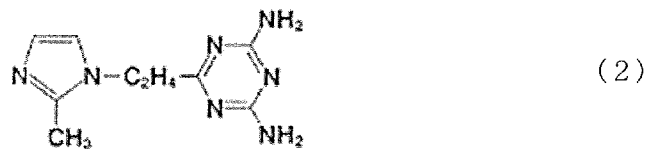
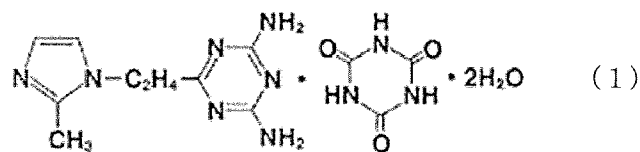
エポキシ樹脂（A）が、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂および／または液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有し、粘度（25℃）1Pa・s以上100Pa・s以下であり、

エポキシ樹脂硬化剤（B）およびイミダゾール化合物（C）が、いずれも、融点または分解温度200℃以上の固形であり、平均粒径（D50）2μm以下であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[請求項11] エポキシ樹脂硬化剤（B）が、ジシアンジアミドである請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項12] イミダゾール化合物（C）が、式（1）または式（2）で示される化合物である請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化1]

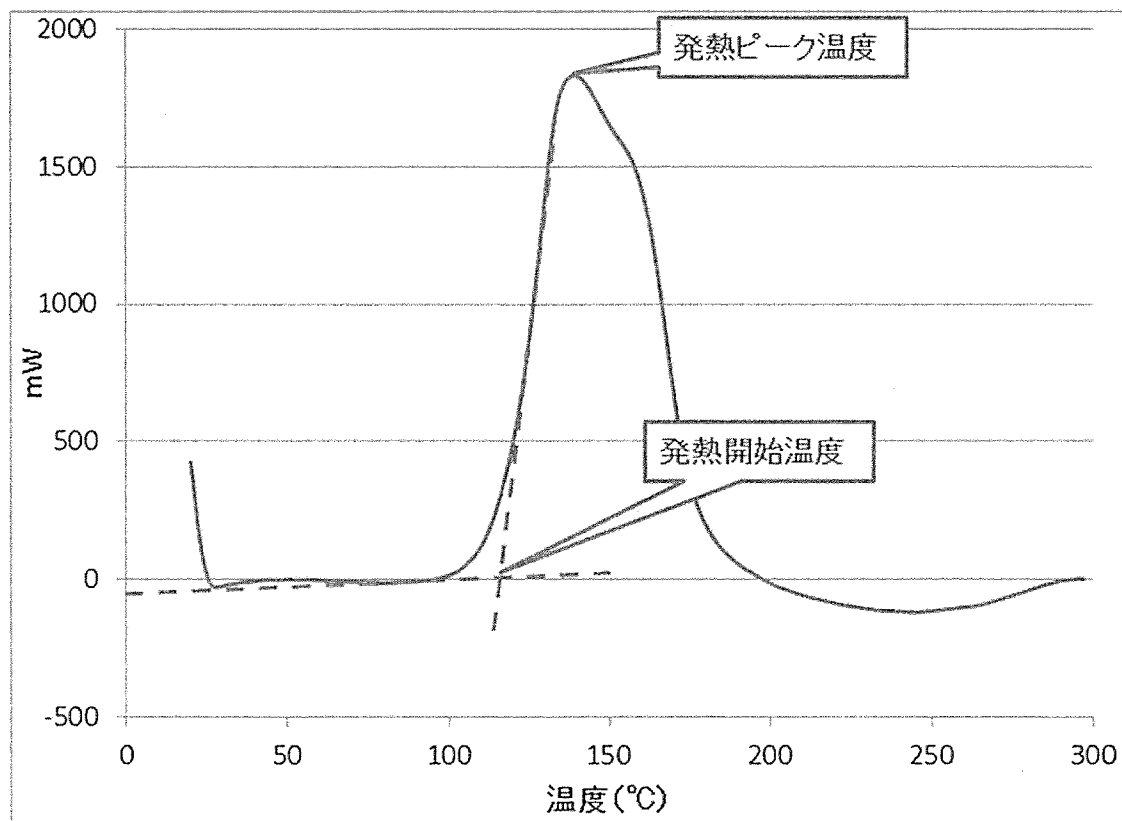


[請求項13] さらにゴム成分（D）を含有する請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項14] エポキシ樹脂硬化剤（B）とイミダゾール化合物（C）の合計量が、エポキシ樹脂組成物に対して10重量%以下である請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。

- [請求項15] ゴム成分（D）が、コアシェル構造を有するゴム粒子である請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項16] 安定剤を含有する請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項17] 請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物を炭素繊維（E）に含浸してなるトウプリプレグ。
- [請求項18] 炭素繊維（E）の平均直径が7.5 μm 以下である請求項17に記載のトウプリプレグ。
- [請求項19] 請求項17に記載のトウプリプレグを成型し、硬化してなる炭素繊維強化プラスチック。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G59/50 (2006.01) i, C08G59/40 (2006.01) i, C08L63/00 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2016/199857 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 15 December 2016, claims, paragraphs [0006], [0031], [0038], [0039], [0044], [0045], [0053], [0060], [0061], [0071]-[0118], tables 1-11 & TW 201708349 A	1-19
A	JP 2006-143759 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 08 June 2006, entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2016-511314 A (LG CHEM, LTD.) 14 April 2016, entire text & US 2015/0191588 A1, entire text & WO 2014/204173 A1	1-19
A	JP 2016-017122 A (KYOCERA CHEMICAL CORP.) 01 February 2016, entire text (Family: none)	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
11.05.2018

Date of mailing of the international search report
22.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-117869 A (KYOCERA CHEMICAL CORP.) 30 June 2016, entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2008-031390 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 14 February 2008, entire text (Family: none)	1-19
A	JP 61-210076 A (SHIKOKU CHEMICALS CORPORATION) 18 September 1986, entire text & US 4658009 A, entire text & EP 194895 A2	1-19
A	JP 2009-079128 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 16 April 2009, entire text (Family: none)	1-19
A	WO 2015/080035 A1 (TOHO TENAX CO., LTD.) 04 June 2015, entire text & US 2016/0280871 A1, entire text & EP 3075785 A1	1-19
A	JP 2005-126658 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 19 May 2005, entire text & US 2006/0154078 A1, entire text & EP 1584657 A1 & WO 2004/060996 A1	1-19
A	JP 2015-101607 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 04 June 2015, entire text & US 2016/0298008 A1, entire text & WO 2015/077419 A1 & EP 3071611 A1	1-19
A	JP 2010-248479 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 November 2010, entire text (Family: none)	1-19
A	JP 06-093084 A (TORAY THIOKOL KK) 05 April 1994, entire text (Family: none)	1-19
A	WO 2017/014203 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 26 January 2017, entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2009-149878 A (TAIYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 09 July 2009, entire text & US 2009/0141504 A1, entire text	1-19
A	JP 2015-048453 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 16 March 2015, entire text (Family: none)	1-19
A	WO 2010/109957 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 September 2010, entire text & US 2011/0319525 A1, entire text & EP 2412741 A1	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/013517

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/047579 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 04 April 2013, entire text & CN 103827741 A & KR 10- 2014-0081806 A & TW 201329153 A	1-19
A	WO 2013/081058 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 06 June 2013, entire text & US 2014/0235757 A1, entire text & EP 2787018 A1	1-19
A	WO 2013/183667 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 12 December 2013, entire text & US 2015/0148451 A1, entire text & EP 2857428 A1	1-19
A	JP 2016-148021 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 August 2016, entire text & EP 3257884 A1, entire text & WO 2016/129167 A1	1-19
A	WO 2016/182077 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 17 November 2016, entire text & CN 107531985 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/50(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

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））

Int.Cl. C08G59/00 - 59/72, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2016/199857 A1（三菱レイヨン株式会社）2016.12.15, 請求の範囲, 段落 [0006], [0031], [0038] - [0039], [0044] - [0045], [0053], [0060] - [0061], [0071] - [0118], [表1] - [表11] & TW 201708349 A	1-19
A	JP 2006-143759 A（横浜ゴム株式会社）2006.06.08, 全文 （ファミリーなし）	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

11.05.2018

国際調査報告の発送日

22.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松浦 裕介

4 J

5579

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
A	JP 2016-511314 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2016.04.14, 全文 & US 2015/0191588 A1, 全文 & WO 2014/204173 A1	1-19
A	JP 2016-017122 A (京セラケミカル株式会社) 2016.02.01, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2016-117869 A (京セラケミカル株式会社) 2016.06.30, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2008-031390 A (住友ベークライト株式会社) 2008.02.14, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 61-210076 A (四国化成工業株式会社) 1986.09.18, 全文 & US 4658009 A, 全文 & EP 194895 A2	1-19
A	JP 2009-079128 A (積水化学工業株式会社) 2009.04.16, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2015/080035 A1 (東邦テナックス株式会社) 2015.06.04, 全文 & US 2016/0280871 A1, 全文 & EP 3075785 A1	1-19
A	JP 2005-126658 A (積水化学工業株式会社) 2005.05.19, 全文 & US 2006/0154078 A1, 全文 & EP 1584657 A1 & WO 2004/060996 A1	1-19
A	JP 2015-101607 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2015.06.04, 全文 & US 2016/0298008 A1, 全文 & WO 2015/077419 A1 & EP 3071611 A1	1-19
A	JP 2010-248479 A (東レ株式会社) 2010.11.04, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 06-093084 A (東レチオコール株式会社) 1994.04.05, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2017/014203 A1 (東京応化工業株式会社) 2017.01.26, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2009-149878 A (太陽インキ製造株式会社) 2009.07.09, 全文 & US 2009/0141504 A1, 全文	1-19

C (続き) . 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
A	JP 2015-048453 A (三菱レイヨン株式会社) 2015.03.16, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2010/109957 A1 (東レ株式会社) 2010.09.30, 全文 & US 2011/0319525 A1, 全文 & EP 2412741 A1	1-19
A	WO 2013/047579 A1 (日本化薬株式会社) 2013.04.04, 全文 & CN 103827741 A & KR 10-2014-0081806 A & TW 201329153 A	1-19
A	WO 2013/081058 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2013.06.06, 全文 & US 2014/0235757 A1, 全文 & EP 2787018 A1	1-19
A	WO 2013/183667 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2013.12.12, 全文 & US 2015/0148451 A1, 全文 & EP 2857428 A1	1-19
A	JP 2016-148021 A (東レ株式会社) 2016.08.18, 全文 & EP 3257884 A1, 全文 & WO 2016/129167 A1	1-19
A	WO 2016/182077 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2016.11.17, 全文 & CN 107531985 A	1-19