(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119948078 A
(43)申请公布日 2025.05.06

(21)申请号 202380069423.6
(22)申请日 2023.09.13
(30)优先权数据
2022-160339 2022.10.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/033282 2023.09.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/075480 JA 2024.04.11
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 池内孝介 若原大晖 松本信彦
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞
(51)Int.Cl.
*C08G 59/72*(2006.01)
*C08J 5/04*(2006.01)
*C08J 5/24*(2006.01)
*C08L 63/00*(2006.01)
*F16J 12/00*(2006.01)
*F17C 1/02*(2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54)发明名称

# 热固性树脂组合物和其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、高压气体容器

(57)摘要

一种热固性树脂组合物、其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、以及包含该纤维增强复合材料的高压气体容器，所述热固性树脂组合物含有：成分(A)：环氧树脂、成分(B)：(甲基)丙烯酸酯化合物、成分(C)：环氧树脂固化剂、和成分(D)：热自由基聚合引发剂，前述成分(B)包含两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1)以及除成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)，前述成分(C)包含硼胺络合物。

CN 119948078 A

1.一种热固化性树脂组合物,其含有:

成分(A):环氧树脂,

成分(B):(甲基)丙烯酸酯化合物,

成分(C):环氧树脂固化剂,和

成分(D):热自由基聚合引发剂,

所述成分(B)包含两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1)以及除成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2),

所述成分(C)包含硼胺络合物。

2.根据权利要求1所述的热固化性树脂组合物,其中,所述成分(B2)包含含有芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯。

3.根据权利要求1或2所述的热固化性树脂组合物,其中,相对于所述热固化性树脂组合物中的所述成分(A)100质量份,所述成分(B)的含量为5~50质量份。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的热固化性树脂组合物,其中,所述成分(B)中的所述成分(B1)的含量为1~70质量%。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的热固化性树脂组合物,其中,所述硼胺络合物为三氯化硼胺络合物。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的热固化性树脂组合物,其中,所述硼胺络合物中的胺成分为三烷基胺。

7.一种固化物,其为权利要求1~6中任一项所述的热固化性树脂组合物的固化物。

8.一种预浸料,其包含权利要求1~6中任一项所述的热固化性树脂组合物和增强纤维。

9.根据权利要求8所述的预浸料,其中,所述预浸料为丝束预浸料。

10.一种纤维增强复合材料,其是使权利要求8或9所述的预浸料固化而得到的。

11.一种高压气体容器,其包含权利要求10所述的纤维增强复合材料。

# 热固性树脂组合物和其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、高压气体容器

## 技术领域

[0001] 本发明涉及热固性树脂组合物和其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、以及包含该纤维增强复合材料的高压气体容器。

## 背景技术

[0002] 近年来,考虑到环境的天然气汽车(CNG车)、燃料电池汽车(FCV)正在普及。燃料电池汽车以燃料电池为动力源,将作为其燃料的氢压缩成高压而向汽车填充的加氢站的配备是不可缺少的。

[0003] 作为用作燃料电池汽车用的加氢站、或者CNG车、燃料电池汽车等的车载用燃料罐的高压气体贮藏罐,迄今为止使用钢制的罐,但正在进行罐的衬里(liner)或其外层使用树脂材料的更轻量的高压气体贮藏罐的开发。通过使车载用燃料罐轻量化,具有能够改善搭载车的油耗等优点。

[0004] 高压气体贮藏罐等压力容器通常具有金属制的衬里和以覆盖该衬里的外表面的方式设置的外层,但近年来,为了制作更轻量的压力容器,也研究了塑料衬里的压力容器、无衬里的压力容器的制作。

[0005] 作为压力容器的制造方法,已知有使用在增强纤维中预先浸渗有环氧树脂组合物的丝束预浸料(也称为Towpreg),通过长丝缠绕成形(filament winding molding)来制造压力容器的方法。

[0006] 也研究了预浸料和适于预浸料的固化性树脂组合物。例如在专利文献1中,作为对成形高强度且高韧性的纤维增强塑料有用的预浸料,公开了一种包含碳纤维和基体树脂的预浸料,基体树脂为包含双酚型环氧树脂、2官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物类以及固化剂而成的固化性树脂组合物,该固化剂包含双氰胺和自由基聚合剂,该固化性树脂组合物的固化物具有规定的弯曲弹性模量和断裂伸长率。另外,还记载了将该预浸料卷绕于心轴(mandrel)来制作管状体的方法。

[0007] 在专利文献2中,作为对成形高强度且高韧性的纤维增强塑料有用的预浸料用的固化性树脂组合物,公开了包含满足规定要件的2种环氧树脂、2官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物类和固化剂而成的固化性树脂组合物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第6993549号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2022-27815号公报

## 发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 对于预浸料的基体树脂中使用的热固性树脂组合物,为了确保预浸料的长期保存

性,要求长适用期(long pot life)。另外,为了在使预浸料固化而得到的纤维增强复合材料中确保耐热性和高韧性,对于用于预浸料的基体树脂的热固性树脂组合物,要求固化物的玻璃化转变温度和伸长率均高。但是,在专利文献1、2的公开技术中,难以满足全部这些要求特性。

[0014] 本发明的课题在于提供可得到玻璃化转变温度和伸长率高的固化物、且具有长适用期的热固性树脂组合物、其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、以及包含该纤维增强复合材料的高压气体容器。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等发现,通过在含有环氧树脂、(甲基)丙烯酸酯化合物、环氧树脂固化剂和热自由基聚合引发剂的热固性树脂组合物中使用规定的(甲基)丙烯酸酯化合物和环氧树脂固化剂,能够解决上述课题。

[0017] 即,本发明涉及下述内容。

[0018] [1]一种热固性树脂组合物,其含有:成分(A):环氧树脂、成分(B):(甲基)丙烯酸酯化合物、成分(C):环氧树脂固化剂、和成分(D):热自由基聚合引发剂,前述成分(B)包含两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1)以及除成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2),前述成分(C)包含硼胺络合物。

[0019] [2]根据上述[1]所述的热固性树脂组合物,其中,前述成分(B2)包含含有芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0020] [3]根据上述[1]或[2]所述的热固性树脂组合物,其中,相对于前述热固性树脂组合物中的前述成分(A)100质量份,前述成分(B)的含量为5~50质量份。

[0021] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,前述成分(B)中的前述成分(B1)的含量为1~70质量%。

[0022] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,前述硼胺络合物为三氯化硼胺络合物。

[0023] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的热固性树脂组合物,其中,前述硼胺络合物中的胺成分为三烷基胺。

[0024] [7]一种固化物,其为上述[1]~[6]中任一项所述的热固性树脂组合物的固化物。

[0025] [8]一种预浸料,其包含上述[1]~[6]中任一项所述的热固性树脂组合物和增强纤维。

[0026] [9]根据上述[8]所述的预浸料,其中,前述预浸料为丝束预浸料。

[0027] [10]一种纤维增强复合材料,其是使上述[8]或[9]所述的预浸料固化而得到的。

[0028] [11]一种高压气体容器,其包含上述[10]所述的纤维增强复合材料。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,能够提供可得到玻璃化转变温度和伸长率高的固化物、且具有长适用期的热固性树脂组合物、其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、以及包含该纤维增强复合材料的高压气体容器。该高压气体容器可以使用本发明的预浸料通过长丝缠绕成形来制造,也可以制成塑料衬里的高压气体容器、无衬里的高压气体容器。

## 具体实施方式

[0031] [定义]

[0032] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯这两者。

[0033] 在本说明书中,只要没有特别说明,“常温”是指25℃。

[0034] [热固性树脂组合物]

[0035] 本发明的热固性树脂组合物(以下也称为“本发明的组合物”)含有:

[0036] 成分(A):环氧树脂,

[0037] 成分(B):(甲基)丙烯酸酯化合物,

[0038] 成分(C):环氧树脂固化剂,和

[0039] 成分(D):热自由基聚合引发剂,前述成分(B)包含两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1)以及除成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2),前述成分(C)包含硼胺络合物。

[0040] 本发明的组合物通过具有上述构成,可得到玻璃化转变温度(Tg)和伸长率高的固化物,进而具有长适用期。

[0041] 在本发明中得到上述效果的理由尚不确定,但认为如下。

[0042] 本发明的热固性树脂组合物含有环氧树脂(A)和(甲基)丙烯酸酯化合物(B)作为热固性树脂。环氧树脂固化剂(C)为环氧树脂(A)的固化剂,热自由基聚合引发剂(D)作为用于使(甲基)丙烯酸酯化合物(B)固化的热自由基聚合引发剂发挥作用。

[0043] 包含环氧树脂和环氧树脂固化剂的热固性(环氧)树脂组合物通常固化性、耐热性等优异,但在用于要求高韧性的高压气体容器等时,固化物的伸长率低成为课题。另外,环氧树脂组合物通常固化快,因此,特别是为了用于常温保存的预浸料,还需要改善适用期。

[0044] 通过使本发明的热固性树脂组合物中使用的成分(C)包含硼胺络合物,适用期提高。另外,认为通过使本发明的组合物为成分(A)-成分(C)的环氧树脂固化系与成分(B)-成分(D)的(甲基)丙烯酸酯固化系的混合物,组合物中的成分(A)与成分(C)的接触概率变低,适用期进一步提高。

[0045] 进而,本发明中使用的成分(B)包含两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1)和成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)。认为通过使成分(B)包含具有橡胶结构的特定的二丙烯酸酯即成分(B1),从而固化物的伸长率提高,通过使成分(B)包含成分(B2),能够抑制由使用成分(B1)导致的固化物Tg的过度降低。

[0046] <成分(A):环氧树脂>

[0047] 本发明中使用的环氧树脂(A)只要是具有2个以上环氧基的多官能环氧树脂就没有特别限制,从提高固化物Tg的观点出发,优选分子内含有芳香环或脂环式结构的多官能环氧树脂。

[0048] 作为环氧树脂(A)的具体例,可列举选自由由间苯二甲胺衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由对苯二甲胺衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由1,3-双(氨基甲基)环己烷衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由1,4-双(氨基甲基)环己烷衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由二氨基二苯基甲烷衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由对氨基苯酚衍生的具有缩水甘油基氨基和/或缩水甘油醚氧基的环氧树脂、由间苯二酚衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂、由双酚A衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树

脂、由双酚F衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂及由苯酚酚醛清漆衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种。上述环氧树脂也可以使用1种或2种以上。

[0049] 上述之中,从提高固化物Tg的观点出发,环氧树脂(A)优选以选自由由间苯二甲胺衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由对苯二甲胺衍生的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、由双酚A衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂、和由双酚F衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种作为主成分,更优选以选自由由双酚A衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂、和由双酚F衍生的具有缩水甘油醚氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种作为主成分。

[0050] 需要说明的是,这里所说的“主成分”是指在不脱离本发明的主旨的范围内可以包含其它成分,优选为整体的50~100质量%,更优选为70~100质量%,进一步优选为90~100质量%。

[0051] 环氧树脂(A)可以为固体环氧树脂、液状环氧树脂中的任意者,从应用于预浸料时容易向增强纤维浸渗的观点出发,环氧树脂(A)优选包含液状环氧树脂作为主成分。“固体环氧树脂”是指在25℃下不具有流动性的环氧树脂,“液状环氧树脂”是指在25℃下具有流动性的环氧树脂。

[0052] 环氧树脂(A)的环氧当量(官能团当量)没有特别限制,从应用于预浸料时容易向增强纤维浸渗的观点出发,优选为1,500g/当量以下、更优选为1,200g/当量以下、进一步优选为1,000g/当量以下、更进一步优选为800g/当量以下、更进一步优选为500g/当量以下、更优选为300g/当量以下、进一步优选为250g/当量以下、更进一步优选为220g/当量以下、更进一步优选为200g/当量以下,从固化性的观点出发,优选为120g/当量以上。

[0053] 使用2种以上的环氧树脂的混合物作为环氧树脂(A)时,环氧树脂(A)的环氧当量是指该混合物的环氧当量。

[0054] <成分(B):(甲基)丙烯酸酯化合物>

[0055] 本发明中使用的(甲基)丙烯酸酯化合物(B)包含两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1)以及除成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2)。

[0056] (两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈)(B1))

[0057] 本发明中使用的成分(B1)是在包含丁二烯与丙烯腈的共聚结构的主链的两末端具有丙烯酰氧基的二丙烯酸酯。

[0058] 从提高固化物Tg和伸长率的观点出发,成分(B1)中的源自丙烯腈的结构单元的含量优选为5~50质量%,更优选为10~30质量%,进一步优选为10~25质量%。

[0059] 成分(B1)的重均分子量(Mw)优选为1,000~30,000,更优选为2,000~10,000,进一步优选为3,000~8,000。若Mw为1,000以上,则容易有助于固化物的伸长率提高,若为30,000以下,则容易抑制固化物Tg的降低。

[0060] 作为成分(B1)的市售品,可举出蝶理GLEX株式会社制“Hypro1300X33LC”等。

[0061] 成分(B)中的成分(B1)的含量优选为1~70质量%,更优选为5~60质量%,进一步优选为10~60质量%,更进一步优选为15~60质量%,更进一步优选为15~50质量%。若成分(B)中的成分(B1)的含量为1质量%以上,则容易有助于固化物的伸长率提高,若为70质量%以下,则能够抑制固化物Tg的降低,并且能够降低固化物的物性的偏差。

[0062] (除成分(B1)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯(B2))

[0063] 本发明中使用的成分(B2)只要是具有2个以上(甲基)丙烯酰基的除成分(B1)以外的(甲基)丙烯酸酯即可。另外,成分(B2)优选为不具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯。

[0064] 作为除成分(B1)以外的(甲基)丙烯酸酯,可列举出具有源自环氧化合物的主骨架的环氧(甲基)丙烯酸酯、具有源自多异氰酸酯和多元醇的主骨架的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、具有源自多元醇的主骨架的聚酯(甲基)丙烯酸酯等。其中,从提高固化物Tg和伸长率的观点出发,优选选自由氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少1种。

[0065] 成分(B2)所具有的(甲基)丙烯酸基数优选为2～6,更优选为2～4,进一步优选为2～3,更进一步优选为2。若成分(B2)所具有的(甲基)丙烯酸基数为2以上,则容易有助于固化物Tg的提高,若为6以下,则能够维持固化物的伸长率。

[0066] 从提高固化物Tg的观点出发,成分(B2)优选包含含有芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯。

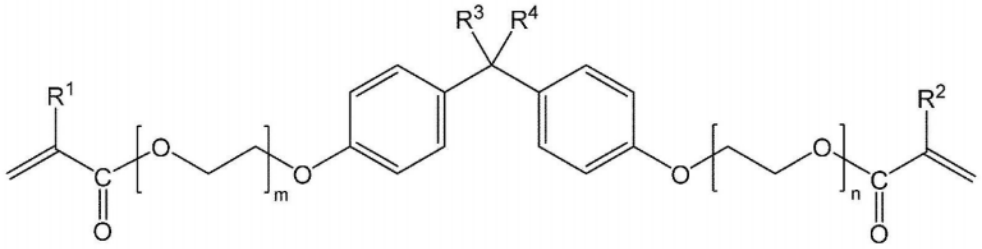
[0067] 前述芳香环可为单环也可为稠合环,可例示苯环、萘环、蒽环及并四苯环,但并不限定于这些。这些之中,优选为选自由苯环和萘环组成的组中的至少1种,更优选为苯环。

[0068] 成分(B2)所具有的芳香环数为1以上即可,从提高固化物Tg的观点考虑,优选为2以上。

[0069] 作为用作成分(B2)的含有芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯的具体例,可举出具有源自联苯酚的结构的二(甲基)丙烯酸酯、具有源自双酚A的结构的二(甲基)丙烯酸酯、具有源自双酚F的结构的二(甲基)丙烯酸酯、具有芴结构的二(甲基)丙烯酸酯、具有源自芳香族烃甲醛树脂的结构的二(甲基)丙烯酸酯等,可以使用它们中的1种或2种以上。上述二(甲基)丙烯酸酯可以为环氧二(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(甲基)丙烯酸酯中的任意者。

[0070] 上述芳香族烃甲醛树脂是通过使芳香族烃与甲醛反应而得到的树脂。作为该芳香族烃,可举出选自由苯、二甲苯、甲苯、均三甲苯、偏三甲苯、乙基苯、丙基苯、癸基苯、环己基苯、联苯、甲基联苯、萘、甲基萘、二甲基萘、乙基萘、蒽、甲基蒽、二甲基蒽、乙基蒽及联萘组成的组中的至少1种,优选为选自由二甲苯、甲苯及均三甲苯组成的组中的至少1种,更优选为二甲苯。需要说明的是,二甲苯甲醛树脂也称为“二甲苯树脂”,甲苯甲醛树脂也称为“甲苯树脂”,均三甲苯甲醛树脂也称为“均三甲苯树脂”。

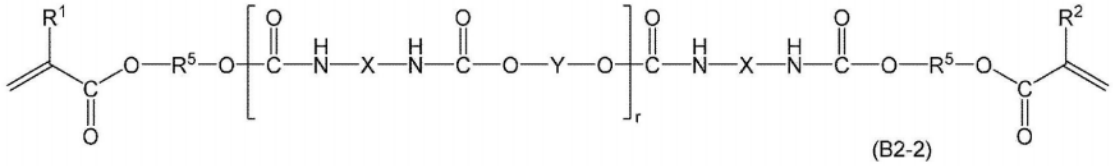
[0071] 作为用作成分(B2)的含有芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯,从提高固化物Tg和伸长率的观点出发,进一步优选为选自由下述通式(B2-1)所示的化合物、下述通式(B2-2)所示的化合物和具有源自芳香族烃甲醛树脂的结构的二(甲基)丙烯酸酯组成的组中的至少1种。

[0072] 

(B2-1)

[0073] 式中,$R^1$和$R^2$各自独立地表示氢原子或甲基,$R^3$和$R^4$各自独立地表示氢原子或甲

基。m和n表示重复单元数,各自独立地表示0～20的数。

[0074] 


[0075] 式中,$R^1$和$R^2$与前述相同,$R^5$为碳原子数2～6的亚烷基。X为二异氰酸酯的残基,Y为二醇的残基。X、Y中的任意者含有芳香环。r表示重复单元数,且为1以上的数。r+1个X和r个Y可以全部相同,也可以相互不同。

[0076] 前述通式(B2-1)中,$R^1$和$R^2$优选为甲基,$R^3$和$R^4$优选为甲基。

[0077] 从进一步提高固化物Tg和伸长率的观点出发,前述通式(B2-1)中,m和n各自独立地优选为1～15、更优选为1～10、进一步优选为2～6的数。另外,m+n为0～40的数,从进一步提高固化物Tg和伸长率的观点出发,优选为2～30、更优选为2～20、进一步优选为4～12的数。

[0078] 所述通式(B2-2)中,$R^1$及$R^2$优选为甲基。$R^5$为碳原子数2～6的亚烷基,该亚烷基可以为直链或支链中的任意者。$R^5$优选为碳原子数2～4、更优选为碳原子数2～3的亚烷基。

[0079] 前述通式(B2-2)中的X为2价基团,为OCN-X-NCO所示的二异氰酸酯的残基。作为该二异氰酸酯,可以举出三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、1,3-五亚甲基二异氰酸酯、1,5-五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-亚丁基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、2-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯、3-甲基-1,5-五亚甲基二异氰酸酯等链状脂肪族二异氰酸酯;1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、1,2-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯等包含脂环式结构的脂肪族二异氰酸酯;间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、对苯二亚甲基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、亚萘基-1,4-二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯等含有芳香环的二异氰酸酯。这些二异氰酸酯可以使用1种或2种以上。

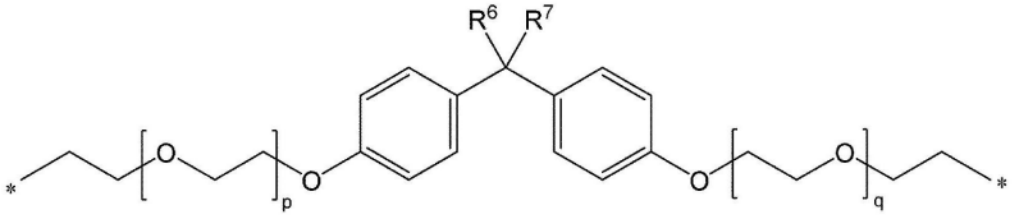
[0080] 前述通式(B2-2)中的Y不含芳香环时,所述二异氰酸酯为含有芳香环的二异氰酸酯。前述通式(B2-2)中的Y含有芳香环时,从提高固化物的伸长率的观点出发,前述二异氰酸酯优选为选自由链状脂肪族二异氰酸酯和包含脂环式结构的脂肪族二异氰酸酯组成的组中的至少1种,更优选为选自由六亚甲基二异氰酸酯、1,2-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷和异佛尔酮二异氰酸酯组成的组中的至少1种,进一步优选为六亚甲基二异氰酸酯。

[0081] 前述通式(B2-2)中的Y为2价基团,为HO-Y-OH所示的二醇的残基。作为该二醇,可列举出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等链状脂肪族二醇;环己烷二甲醇、三环癸烷二甲醇等包含脂环式结构的二醇;联苯酚、双酚A、双酚F、双苯氧基芴乙醇、以及对这些二醇加成环氧乙烷、环氧丙烷或己内酯而得到的二醇等含有芳香环的二醇。这些二醇可以使用1种或2种以上。

[0082] 从提高固化物Tg和伸长率的观点出发,前述二醇优选为选自由链状脂肪族二醇和

含有芳香环的二醇组成的组中的至少1种,更优选为含有芳香环的二醇,进一步优选为选自由双酚A、双酚F、以及对它们加成环氧乙烷或环氧丙烷而得到的二醇组成的组中的至少1种。

[0083] 前述通式(B2-2)中的Y更优选为下述通式(Y1)所示的2价基团。

[0084] 

(Y1)

[0085] 式中,$R^6$和$R^7$各自独立地表示氢原子或甲基,优选为甲基。p和q表示重复单元数,各自独立地表示0～20的数。*表示连接键。

[0086] 前述通式(B2-2)中的r为1以上的数,优选为1以上且200以下的数。

[0087] 另外,作为用作成分(B2)的、具有源自芳香族烃甲醛树脂的结构的二(甲基)丙烯酸酯的市售品,可列举出Fudow Co.,Ltd.制"NIKANOL XUAT"(氨基甲酸酯丙烯酸酯二甲苯树脂)等。

[0088] 从提高固化物Tg的观点出发,成分(B2)中、含有芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯的含量优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,且为100质量%以下。

[0089] 作为成分(B2),也可以使用α,ω-烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯等不含芳香环的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0090] 成分(B)中的成分(B2)的含量优选为30～99质量%,更优选为40～95质量%,进一步优选为40～90质量%,更进一步优选为40～85质量%,更进一步优选为50～85质量%。若成分(B)中的成分(B2)的含量为30质量%以上,则容易有助于固化物Tg的提高,若为99质量%以下,则能够维持固化物的伸长率,并且能够降低固化物的物性的偏差。

[0091] 成分(B)除了成分(B1)和成分(B2)以外,以组合物的低粘度化等为目的,还可以包含单官能(甲基)丙烯酸酯等除成分(B1)和(B2)以外的(甲基)丙烯酸酯。

[0092] 其中,从提高固化物Tg的观点出发,成分(B)中的成分(B1)及成分(B2)的合计含量优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,且为100质量%以下。

[0093] 热固性树脂组合物中的成分(B)的含量相对于成分(A)100质量份优选为5～50质量份,更优选为5～45质量份,进一步优选为10～45质量份。若热固性树脂组合物中的成分(B)的含量相对于成分(A)100质量份为5质量份以上,则容易达成长适用期,若为50质量份以下,则容易维持固化物Tg。

[0094] <环氧树脂固化剂(C)>

[0095] 从达成长适用期的观点出发,本发明中使用的环氧树脂固化剂(C)包含硼胺络合物。

[0096] 从达成长适用期的观点出发,成分(C)中的硼胺络合物的含量优选为30质量%以

上、更优选为50质量％以上、进一步优选为70质量％以上、更进一步优选为80质量％以上、更进一步优选为90质量％以上，且为100质量％以下。

[0097] 作为硼胺络合物，可举出卤化硼胺络合物等。作为卤化硼胺络合物，可列举出三氟化硼胺络合物、三氯化硼胺络合物，从实现长适用期的观点出发，优选为三氯化硼胺络合物。

[0098] 作为硼胺络合物中的胺成分，可举出烷基胺、烷醇胺、环状脂肪族胺等。

[0099] 作为烷基胺，可列举出单乙胺、单丙胺、单丁胺、单己胺、单辛胺、单月桂胺等单烷基胺；二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二己胺、二辛胺、二月桂胺等二烷基胺；三乙胺、三丙胺、三丁胺、三己胺、三辛胺、三月桂胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基丙胺、N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基己胺、N,N-二甲基辛胺、N,N-二甲基月桂胺等三烷基胺。

[0100] 作为烷醇胺，可以举出单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基异丙醇胺、N-丁基乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、N-甲基二异丙醇胺等。

[0101] 作为环状脂肪族胺，可列举出哌啶、N,N-二环己基甲胺等。

[0102] 上述之中，从达成长适用期的观点出发，硼胺络合物中的胺成分优选为叔烷基化胺、即三烷基胺，更优选为选自由N,N-二甲基乙基胺、N,N-二甲基丙基胺、N,N-二甲基丁基胺、N,N-二甲基己基胺、N,N-二甲基辛基胺和N,N-二甲基月桂基胺组成的组中的至少1种，进一步优选为N,N-二甲基辛基胺。

[0103] 作为用作成分(C)的硼胺络合物的市售品，可列举出HUNTSMAN制“Accelerator DY 9577”(三氯化硼胺络合物、胺成分:N,N-二甲基-正辛胺)等。

[0104] 成分(C)也可以包含硼胺络合物以外的环氧树脂固化剂。作为硼胺络合物以外的环氧树脂固化剂，可以举出胺系固化剂、酚系固化剂、酸酐系固化剂、酰肼系固化剂等，可以使用它们中的1种或2种以上。

[0105] 但是，从达成长适用期的观点出发，成分(C)中的硼胺络合物以外的环氧树脂固化剂的含量优选为70质量％以下、更优选为50质量％以下、进一步优选为30质量％以下、更进一步优选为20质量％以下、更进一步优选为10质量％以下、更进一步优选为5质量％以下，下限为0质量％。

[0106] 热固性树脂组合物中的成分(C)的含量相对于成分(A)100质量份优选为0.1～40质量份，更优选为0.5～20质量份，进一步优选为1～10质量份。若热固性树脂组合物中的成分(C)的含量相对于成分(A)100质量份为0.1质量份以上，则容易确保固化性，若为40质量份以下，则容易实现长适用期。

[0107] <成分(D):热自由基聚合引发剂>

[0108] 本发明中使用的成分(D)只要是能够通过加热产生自由基，使成分(B)固化的化合物即可，例如可列举出偶氮化合物、有机过氧化物。

[0109] 作为偶氮化合物，可以举出偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2’-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(ABVN)、4,4’-偶氮双(4-氰基戊酸)(ABCVA)、2,2’-偶氮双(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2’-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐(AAPH)、2,2’-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、2,2’-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐等，可以使用它们中的1种或2种以上。

[0110] 作为有机过氧化物，可以举出2,2-双(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷、1,1-二

(叔己基过氧化)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、正丁基-4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸酯、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷等过氧化缩酮;叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、二异丙苯过氧化氢、过氧化氢对薄荷烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢等氢过氧化物;叔丁基枯基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二叔己基过氧化物等二烷基过氧化物;二异丁基过氧化物、二(3,5,5-三甲基己醇)过氧化物、过氧化二月桂酰、二琥珀酸过氧化物、过氧化苯甲酰等二酰基过氧化物;过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、过氧化二碳酸二(-2-乙基己基)酯、过氧化二碳酸二仲丁酯等过氧化二碳酸酯;过氧化新癸酸枯基酯、过氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔己酯、过氧化新戊酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧化)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过氧化月桂酸叔丁酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔己基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯;2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔己酯、过氧化苯甲酸叔丁酯等过氧化酯;过氧化二异丙苯、α,α'-二(叔丁基过氧化)二异丙基苯、过氧化叔丁基异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔-3等二烷基过氧化物,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0111] 上述之中,从成分(B)的固化性的观点、及实现组合物的常温保存时的长适用期的观点出发,作为成分(D),优选有机过氧化物,更优选选自由过氧化缩酮、氢过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧化酯及二烷基过氧化物组成的组中的至少1种,进一步优选二烷基过氧化物,更进一步优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷。

[0112] 热固性树脂组合物中的成分(D)的含量相对于成分(B)100质量份优选为0.01~5质量份,更优选为0.05~2质量份,进一步优选为0.1~2质量份,更进一步优选为0.5~2质量份。若热固性树脂组合物中的成分(D)的含量相对于成分(B)100质量份为0.01质量份以上,则容易确保固化性,若为5质量份以下,则容易实现长适用期。

[0113] <成分(E):天然硅石粉碎物>

[0114] 热固性树脂组合物可以进一步含有天然硅石粉碎物作为成分(E)。通过使热固性树脂组合物含有成分(E),能够在抑制所得固化物的伸长率降低的同时提高硬度。

[0115] 天然硅石是指在日本国内、世界各地产出的天然硅质岩的总称,例如可举出含有$SiO_2$、进而含有Al、Fe等杂质的石英砂。天然硅石粉碎物是将上述天然硅石微粉碎而成的。

[0116] 从提高所得到的固化物的硬度的观点出发,利用激光散射/衍射法测定的成分(E)的D50优选为0.5~10μm,且以D60/D10表示的均匀系数K优选为2~8。

[0117] 热固性树脂组合物含有成分(E)时,热固性树脂组合物中的成分(E)的含量优选为0.01~10质量%,更优选为0.05~5.0质量%,进一步优选为0.1~3.0质量%。若热固性树脂组合物中的成分(E)的含量为0.01质量%以上,则有助于所得到的固化物的硬度提高,如果为10质量%以下,则可以在抑制固化物的伸长率降低的同时提高硬度。

[0118] 需要说明的是,成分(E)的含量不仅包括有意地配混在热固性树脂组合物中的天然硅石粉碎物,还包括在源自组合物的原料、或者在组合物的制造过程中混入的天然硅石粉碎物。

[0119] <其他成分>

[0120] 在热固性树脂组合物中,还可以根据用途含有填充材料、增塑剂等改性成分、触变剂等流动调整成分、反应性或非反应性稀释剂、颜料、流平剂、增粘剂、应力缓和成分等其他成分。

[0121] 上述中,作为应力缓和成分,可举出有机硅系弹性体颗粒、丙烯酸丁酯系弹性体颗粒、聚醚胺系弹性体颗粒、其他橡胶颗粒等弹性体颗粒。另外,也可以使用环氧化聚丁二烯等液状的橡胶成分。作为应力缓和成分的市售品,可列举出株式会社钟化制的“KaneAce”B系列、FM系列、M系列、MX系列、株式会社大赛璐制的液状环氧化聚丁二烯即“EPOLEAD PB3600”、“EPOLEAD PB4700”等。

[0122] 热固性树脂组合物含有应力缓和成分时,其含量在热固性树脂组合物的固体成分中优选为0.1～15质量%,更优选为0.5～10质量%。需要说明的是,“热固性树脂组合物的固体成分”是指从热固性树脂组合物的总量中除去水和有机溶剂后的量。

[0123] <溶剂>

[0124] 从提高对增强纤维的浸渗性的观点出发,本发明的热固性树脂组合物可以进一步含有溶剂。

[0125] 作为溶剂,可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇等醇系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;二乙醚、二异丙醚等醚系溶剂:甲苯等烃系溶剂等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0126] 从配混成分的溶解性的观点、以及溶剂的除去容易性的观点出发,作为溶剂,优选选自由碳原子数为8以下的、醇系溶剂、酯系溶剂、酮系溶剂和烃系溶剂组成的组中的至少1种,更优选选自由甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、乙酸乙酯、甲乙酮、甲基异丁基酮和甲苯组成的组中的至少1种。

[0127] 从有效地表现出本发明的效果的观点出发,热固性树脂组合物中的成分(A)～(D)的总含量在热固性树脂组合物的固体成分中优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,更进一步优选为95质量%以上,且为100质量%以下。

[0128] 热固性树脂组合物含有溶剂时,其含量没有特别限制,从提高对增强纤维的浸渗性的观点出发,在热固性树脂组合物中,优选为5质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为15质量%以上,从溶剂的除去容易性的观点出发,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下。

[0129] 热固性树脂组合物可以是实质上不含溶剂的无溶剂型的组合物。无溶剂型的热固性树脂组合物是指,热固性树脂组合物中的溶剂的含量优选小于5质量%,更优选为2质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.5质量%以下,更进一步优选为0质量%。

[0130] 热固性树脂组合物的制备方法没有特别限制,可以使用公知的方法和装置将成分(A)～(D)和根据需要使用的其它成分混合来制备。热固性树脂组合物中所含的各成分的混合顺序也没有特别限制,在成分(A)和成分(B)为高粘度的情况下,优选预先将成分(A)和成分(B)在80℃～120℃下加热混合后,冷却至低于80℃,接着将成分(C)和成分(D)混合。这是为了避免在热固性树脂组合物的制备中进行成分(C)的热聚合。

[0131] [固化物]

[0132] 本发明的热固性树脂组合物的固化物(以下,也简称为“本发明的固化物”)是利用公知的方法使上述本发明的热固性树脂组合物热固化而成的。热固性树脂组合物的固化条件可以根据用途、形态适当选择,固化温度优选为90℃～160℃,更优选为100℃～150℃。

[0133] 本发明的固化物的形态也没有特别限定,可以根据用途进行选择。例如在热固性树脂组合物的用途为涂料的情况下,该组合物的固化物通常为膜状。需要说明的是,从有效地发挥本发明的效果的观点出发,本发明的固化物优选为后述的纤维增强复合材料的基体树脂。

[0134] 从用于后述的纤维增强复合材料的基体树脂以及高压气体容器等的观点考虑,本发明的固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为80℃以上,更优选为85℃以上,进一步优选为87℃以上,更进一步优选为90℃以上,通常为200℃以下。固化物Tg具体而言可以利用实施例中记载的方法进行测定。

[0135] [预浸料]

[0136] 本发明的预浸料包含前述热固性树脂组合物和增强纤维。

[0137] 作为预浸料中使用的增强纤维的形态,可举出短纤维、长纤维、连续纤维。其中,从将得到的预浸料用作构成后述的高压气体容器的材料的观点出发,优选长纤维或连续纤维,更优选连续纤维。

[0138] 需要说明的是,在本说明书中,短纤维是指纤维长度为0.1mm以上且小于10mm的纤维,长纤维是指纤维长度为10mm以上且100mm以下的纤维。另外,连续纤维是指具有超过100mm的纤维长度的纤维束。

[0139] 作为连续纤维的形状,可举出丝束、片、带等,作为构成片或带的连续纤维,可举出单向(UD)材、织物、无纺布等。

[0140] 从使用预浸料并通过纤维缠绕(filament winding)法、带缠绕法来制造高压气体容器的观点出发,作为连续纤维的形状,优选丝束或带,更优选丝束。从容易得到高强度和高弹性模量的观点出发,构成丝束的连续纤维束的根数(纤维数)优选为3K～50K,更优选为6K～40K。

[0141] 连续纤维中,连续纤维束的平均纤维长度没有特别限制,从成形加工性的观点出发,优选为1～10,000m、更优选为100～10,000m。

[0142] 从成形加工性的观点、容易得到高强度和高弹性模量的观点出发,连续纤维束的平均纤度优选为50～2000tex(g/1000m),更优选为200～1500tex,进一步优选为500～1500tex。

[0143] 另外,连续纤维束的平均拉伸弹性模量优选为50～1000GPa。

[0144] 作为增强纤维的材质,例如可列举出碳纤维、玻璃纤维、玄武岩纤维、金属纤维、硼纤维、陶瓷纤维等无机纤维;芳纶纤维、聚甲醛纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚对苯撑苯并二噁唑纤维、超高分子量聚乙烯纤维等有机纤维。其中,从得到高强度的观点出发,优选无机纤维,从轻量且高强度、高弹性模量的观点出发,优选为选自由碳纤维、玻璃纤维和玄武岩纤维组成的组中的至少1种,从强度和轻量性的观点出发,更优选为碳纤维。

[0145] 作为碳纤维,可举出聚丙烯腈系碳纤维、沥青系碳纤维等。另外,也可以使用木质素、纤维素等植物来源原料的碳纤维。

[0146] 增强纤维可以用处理剂处理。作为处理剂,可例示表面处理剂或集束剂。

[0147] 作为上述表面处理剂,优选硅烷偶联剂。例如可列举出具有乙烯基的硅烷偶联剂、具有氨基的硅烷偶联剂、具有环氧基的硅烷偶联剂、具有(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂、具有巯基的硅烷偶联剂等。

[0148] 作为上述集束剂,例如可以举出氨基甲酸酯系集束剂、环氧系集束剂、丙烯酸系集束剂、聚酯系集束剂、乙烯基酯系集束剂、聚烯烃系集束剂、聚醚系集束剂和羧酸系集束剂等,可以使用它们中的1种或组合2种以上使用。作为组合了2种以上的集束剂,例如可以举出氨基甲酸酯/环氧系集束剂、氨基甲酸酯/丙烯酸系集束剂、氨基甲酸酯/羧酸系集束剂等。

[0149] 从提高与热固性树脂组合物的固化物的界面粘接性、进一步提高所得预浸料和复合材料的强度、耐冲击性的观点出发,前述处理剂的量相对于增强纤维优选为0.001～5质量%、更优选为0.1～3质量%、进一步优选为0.5～2质量%。

[0150] 作为增强纤维,也可以使用市售品。作为连续碳纤维(丝束)的市售品,例如可举出东丽株式会社制的TORAYCAYARN“T300”、“T300B”、“T400HB”、“T700SC”、“T800SC”、“T800HB”、“T830HB”、“T1000GB”、“T100GC”、“M35JB”、“M40JB”、“M46JB”、“M50JB”、“M55J”、“M55JB”、“M60JB”、“M30SC”、“Z600”的各系列等;帝人株式会社制的Tenax“HTA40”系列、“HTS40”系列、“HTS45”系列、“HTS45P12”系列、“STS40”系列、“UTS50”系列、“ITS50”系列、“ITS55”系列、“IMS40”系列、“IMS60”系列、“IMS65”系列、“IMS65P12”系列、“HMA35”系列、“UMS40”系列、“UMS45”系列、“UMS55”系列、“HTS40MC”系列等;三菱化学株式会社制的PYROFIL“HT”、“IM”、“HM”系列、GRAFIL“HT”系列、“DIALEAD”系列的碳纤维丝束等。

[0151] 另外,作为丝束以外的连续碳纤维的市售品,可举出东丽株式会社制的TORAYCACLOTH“CO6142”、“CO6151B”、“CO6343”、“CO6343B”、“CO6347B”、“CO6644B”、“CK6244C”、“CK6273C”、“CK6261C”、“UT70”系列、“UM46”系列、“BT70”系列、“T300”系列、“T300B”系列、“T400HB”系列、“T700SC”系列、“T800SC”系列、“T800HB”系列、“T1000GB”系列、“M35JB”系列、“M40JB”系列、“M46JB”系列、“M50JB”系列、“M55J”系列、“M55JB”系列、“M60JB”系列、“M30SC”系列、“Z600GT”系列;三菱化学株式会社制的PYROFIL“TR3110M”、“TR3523M”、“TR3524M”、“TR6110HM”、“TR6120HM”、“TRK101M”、“TRK510M”、“TR3160TMS”、“TRK979PQRW”、“TRK976PQRW”、“TR6185HM”、“TRK180M”等碳纤维织物等。

[0152] 对于预浸料中的增强纤维的含量而言,从得到高强度及高弹性模量的观点出发,预浸料中的增强纤维的体积分数优选为0.10以上、更优选为0.20以上、进一步优选为0.30以上、更进一步优选为0.40以上的范围。另外,从阻气性、耐冲击性和成形加工性的观点出发,优选为0.85以下、更优选为0.80以下、进一步优选为0.70以下的范围。

[0153] 预浸料中的增强纤维的体积分数$Vf_1$可以由下式算出。

[0154] $Vf_1$=｛增强纤维的质量(g)/增强纤维的比重｝÷[｛增强纤维的质量(g)/增强纤维的比重｝+｛浸渗的热固性树脂组合物的固体成分的质量(g)/热固性树脂组合物的固体成分的比重｝]

[0155] 另外,从得到本发明的效果的观点出发,构成预浸料的热固性树脂组合物的固体成分和增强纤维的总含量优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,上限为100质量%。

[0156] 〈预浸料的形状、制造方法〉

[0157] 预浸料的形状根据所使用的增强纤维的形态而不同,从通过纤维缠绕法制造高压气体容器的观点出发,优选为丝束预浸料。

[0158] 此外,在使用单向(UD)材、织物、无纺布等形态的连续纤维的情况下,也可以制成带形状或片形状的预浸料。其中,从通过带缠绕法制造高压气体容器的观点出发,优选带形状的预浸料,更优选为UD带。

[0159] 预浸料的制造方法没有特别限制,可以按照常规方法制造。例如,使前述热固性树脂组合物浸渗于增强纤维后,根据需要供于干燥工序而除去溶剂,可以得到预浸料。

[0160] 使热固性树脂组合物浸渗于增强纤维的方法没有特别限制,可以根据增强纤维的形态等适当使用公知的方法。例如在制造丝束预浸料的情况下,可以举出如下方法:使从卷退卷出的连续纤维束浸渍于填充有前述热固性树脂组合物的树脂浴中,使该组合物浸渗后从树脂浴中提起。然后,可以进行使用挤压辊等除去剩余的热固性树脂组合物的工序。

[0161] 热固性树脂组合物的浸渗也可以根据需要在加压条件下或减压条件下进行。

[0162] 接着,根据需要,将浸渗有热固性树脂组合物的上述增强纤维供于干燥工序而除去溶剂。干燥工序中的干燥条件没有特别限制,优选为能够除去溶剂、且热固性树脂组合物的固化不过度进行的条件。从该观点出发,例如干燥温度可以在30℃～120℃的范围内选择,干燥时间可以在10秒～5分钟的范围内选择。

[0163] 经过上述干燥工序得到的预浸料可以暂时进行卷取等而制成预浸料制品,也可以不进行卷取等而在进行干燥工序后连续地供于纤维增强复合材料的制造。

[0164] [纤维增强复合材料]

[0165] 本发明的纤维增强复合材料(以下也简称为“复合材料”)是使前述预浸料固化而得到的,包含前述热固性树脂组合物的固化物和增强纤维。本发明的纤维增强复合材料通过含有前述热固性树脂组合物的固化物,耐热性和耐冲击性高。

[0166] 关于复合材料的制造中使用的预浸料、热固性树脂组合物、增强纤维、以及它们的优选方式,与前述相同。

[0167] 〈含量〉

[0168] 关于纤维增强复合材料中的增强纤维的含量,从得到高强度和高弹性模量的观点出发,纤维增强复合材料中的增强纤维的体积分数优选为0.10以上、更优选为0.20以上、进一步优选为0.30以上、更进一步优选为0.40以上的范围。另外,从阻气性、耐冲击性和成形加工性的观点出发,优选为0.85以下、更优选为0.80以下、进一步优选为0.70以下的范围。

[0169] 纤维增强复合材料中的增强纤维的体积分数Vf可以由下式算出。

[0170] Vf＝{增强纤维的质量(g)/增强纤维的比重}÷[{增强纤维的质量(g)/增强纤维的比重}+{热固性树脂组合物的固化物的质量(g)/热固性树脂组合物的固化物的比重}]

[0171] 〈纤维增强复合材料的制造方法〉

[0172] 复合材料的制造可以通过使用前述预浸料以成为期望的形状的方式进行预成形后,使该预浸料固化来进行。例如,在将本发明的复合材料应用于管、轴、储气瓶、罐等具有中空形状的成形体的情况下,可以使用丝束或带形状的预浸料,通过纤维缠绕法、带缠绕法、编织法、3D打印机等进行成形,制造复合材料。

[0173] 在纤维缠绕法或带缠绕法中,具体而言,通过将丝束或带形状的预浸料卷绕于气

囊(balloon)、心轴或衬里的外表面,接着使其加热固化,能够制造所期望的形状的复合材料。

[0174] 在编织法中,例如进行如下工序:使用气囊或心轴,将丝束或带形状的预浸料以单向或成为编带结构的方式利用编带机进行编织而成形预浸料,接着,使该预浸料加热固化。需要说明的是,在编织法中,也可以不使用气囊或心轴而将丝束或带形状的预浸料制带并成形。

[0175] 在使用采用单向(UD)材料、织物、无纺布等作为连续纤维的片形状的预浸料的情况下,可以在模具内载置1片或重叠载置多片预浸料,在真空条件下或加压条件下使其加热固化,制造复合材料。

[0176] 复合材料的制造中的预浸料的固化方法也没有特别限制,在足以使预浸料中包含的热固性树脂组合物固化的温度和时间下,通过公知的方法进行。预浸料的固化条件也依赖于预浸料和所形成的复合材料的厚度等,例如固化温度可以在10℃～180℃的范围内选择,固化时间可以在5分钟～200小时的范围内选择,从生产率的观点出发,优选固化温度为80℃～180℃、固化时间为10分钟～5小时的范围。

[0177] 从使用丝束或带形状的预浸料制造的观点出发,本发明的复合材料适合用于管、轴、储气瓶、罐等具有中空形状的成形体。该复合材料适合作为形成高压气体容器的材料。

[0178] [高压气体容器]

[0179] 本发明的高压气体容器包含前述纤维增强复合材料。本发明的高压气体容器只要至少一部分由前述纤维增强复合材料构成即可。例如,如果是具有衬里和以覆盖该衬里的外表面的方式设置的外层的高压气体容器,则可以举出衬里和外层中的至少一者由前述纤维增强复合材料构成者。另外,如果是无衬里的高压气体容器,则可以列举该容器整体由前述纤维增强复合材料构成的容器。

[0180] 作为包含纤维增强复合材料的高压气体容器的具体方式,可列举出(1)具有金属制的衬里和由本发明的纤维增强复合材料形成的外层的构成、(2)具有树脂制的衬里和由本发明的纤维增强复合材料形成的外层的构成、(3)具有由本发明的纤维增强复合材料形成的衬里和由该纤维增强复合材料以外的材料形成的外层的构成、(4)仅包括由本发明的纤维增强复合材料形成的容器(无衬里)的构成等。

[0181] 作为前述(1)的“金属制的衬里”中使用的金属,可以例示铝合金、镁合金等轻合金。

[0182] 作为前述(2)的“树脂制的衬里”中使用的树脂,只要是阻气性和耐压性优异的树脂就没有特别限制,可以举出热塑性树脂、热固性树脂的固化物、光固化性树脂的固化物等。其中,从能够容易地成形衬里的观点出发,优选为热塑性树脂。

[0183] 作为该热塑性树脂,例如可以举出聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚烯烃树脂、聚酰亚胺树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚苯醚酰亚胺树脂、聚苯硫醚树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、液晶聚合物、聚醚醚酮树脂、聚醚酮树脂、聚醚酮酮树脂、聚醚醚酮酮树脂、聚苯并咪唑树脂等,可以使用它们中的1种或组合2种以上使用。

[0184] 从阻气性和耐压性的观点出发,热塑性树脂中优选为选自由聚酰胺树脂和聚烯烃树脂组成的组中的至少1种,更优选为聚酰胺树脂。

[0185] 此外,从提高耐冲击性的观点出发,树脂衬里中也可以含有上述应力缓和成分。

[0186] 从提高增强性的观点出发,前述(3)的“由该纤维增强复合材料以外的材料形成的

外层”优选列举出由本发明的纤维增强复合材料以外的纤维增强复合材料形成的外层。

[0187] 在前述(1)～(3)的方式中,外层可以形成为无间隙地覆盖衬里的主体部分的外表面。

[0188] 外层也可以直接设置在衬里外表面。或者,也可以在衬里的外表面设置一层或两层以上的其他层,并设置在该其他层的表面。例如,为了提高衬里与外层的密合性,可以在衬里与外层之间设置粘接层。

[0189] 在高压气体容器为前述(1)或(2)的方式的情况下,由本发明的纤维增强复合材料形成的外层的厚度可以根据高压气体容器的容量、形状等适当选择,从赋予高的阻气性和耐冲击性的观点出发,优选为100μm以上、更优选为200μm以上、进一步优选为400μm以上,从高压气体容器的小型化和轻量化的观点出发,优选为80mm以下、更优选为60mm以下。

[0190] 在高压气体容器为前述(3)的方式的情况下,由本发明的纤维增强复合材料形成的衬里的厚度可以根据高压气体容器的容量、形状等适当选择,从阻气性和耐压性的观点出发,优选为100μm以上、更优选为200μm以上、进一步优选为400μm以上,从高压气体容器的小型化和轻量化的观点出发,优选为60mm以下、更优选为40mm以下。

[0191] 在高压气体容器为前述(4)的方式的情况下,由本发明的纤维增强复合材料形成的容器的厚度可以根据高压气体容器的容量、形状等适当选择,从阻气性和耐压性的观点出发,优选为1mm以上、更优选为2mm以上、进一步优选为5mm以上,从高压气体容器的小型化和轻量化的观点出发,优选为80mm以下、更优选为60mm以下。

[0192] 关于由本发明的纤维增强复合材料形成的衬里、外层或高压气体容器中的增强纤维的含量,从得到高强度和高弹性模量的观点出发,增强纤维的体积分数优选为0.10以上、更优选为0.20以上、进一步优选为0.30以上、更进一步优选为0.40以上的范围。另外,从阻气性、耐冲击性和成形加工性的观点出发,优选为0.85以下、更优选为0.80以下、进一步优选为0.75以下、更进一步优选为0.70以下的范围。

[0193] 前述增强纤维的体积分数可以通过与前述同样的方法算出。

[0194] 前述之中,从轻量性的观点、以及对纤维增强复合材料要求高的阻气性的观点出发,高压气体容器优选为前述(2)、(3)或(4)中的任一方式,更优选为(3)或(4)的方式。

[0195] 需要说明的是,高压气体容器也可以还具有接头、阀等由纤维增强复合材料以外的材料构成的部件。另外,也可以在高压气体容器的表面形成保护层、涂料层、含防锈剂层等任意的层。

[0196] 成为高压气体容器的储藏对象的气体只要是在25℃、1atm下为气体的气体即可,除了氢气以外,还可以举出氧气、二氧化碳、氮气、氩气、LPG、氟利昂替代物、甲烷等。其中,从本发明的有效性的观点出发,优选为氢气。

[0197] <高压气体容器的制造方法>

[0198] 作为本发明的高压气体容器的制造方法,根据所使用的增强纤维或预浸料的形态,可以适当使用上述纤维增强复合材料的制造方法中记载的制造方法。在使用丝束或带形状的预浸料制造高压气体容器的情况下,可以通过纤维缠绕法、带缠绕法、编织法、3D打印机法等成形丝束或带形状的预浸料,制造高压气体容器。

[0199] 在高压气体容器为前述(1)或(2)的方式的情况下,可以使用纤维缠绕法或带缠绕法,将丝束或带形状的预浸料以覆盖金属制或树脂制的衬里的外表面的方式卷绕,接着使其加热固化,由此形成由纤维增强复合材料构成的外层,制造高压气体容器。

[0200] 在高压气体容器为前述(3)或(4)的方式的情况下,可以通过纤维缠绕法、带缠绕法、编织法、3D打印机法等将丝束或带形状的预浸料成形为容器形状,接着使其加热固化,由此制造高压气体容器。

[0201] 实施例

[0202] 以下列举实施例及比较例详细说明本发明,但本发明并不限定于下述实施例。需要说明的是,本实施例中的测定和评价通过以下的方法进行。

[0203] 〈玻璃化转变温度(Tg)〉

[0204] 使用差示扫描量热计“DSC25”(TAInstruments制),将各例的热固性树脂组合物约5mg在升温速度10℃/分钟的条件下加热至30℃～250℃,使其完全固化。重复进行2次将该固化物冷却至30℃并再次在升温速度10℃/分钟的条件下加热至30℃～225℃这样的操作,由第二次加热时的测定图求出固化物的Tg。

[0205] 〈伸长率〉

[0206] 将各例中制备的热固性树脂组合物成形为200mm×200mm×2mm厚的平板,在130℃的热风烘箱内热固化180分钟,制作固化物。从该固化物切出180mm×15mm×2mm厚的尺寸的条形片,作为拉伸试验片。

[0207] 使用前述试验片,使用精密万能试验机(株式会社岛津制作所制“Autograph AGX-plus”),在下述条件下进行拉伸试验(N=3),通过下述式算出伸长率。断裂时的试验片的长度由断裂时的测力传感器的位移量算出。

[0208] 伸长率(%)=(断裂时的试验片的长度-初始的试验片的长度)/(初始的试验片的长度)×100

[0209] 夹具间距离:115mm

[0210] 测力传感器(拉伸力):1kN

[0211] 拉伸速度:1mm/分钟(拉伸方向:试验片的长度方向)

[0212] 〈伸长率的标准偏差〉

[0213] 求出使用3个试验片进行3次前述伸长率测定时的标准偏差,示于表中。值越小,意味着固化物的物性的偏差越少,越良好。

[0214] 〈肖氏D硬度〉

[0215] 通过与前述伸长率测定同样的方法,制作热固性树脂组合物的固化物(试验片)。将试验片载置于23℃环境下的水平的场所,按压ASKER橡胶硬度计D型(高分子计器株式会社制),测定肖氏D硬度,示于表中。值越大,意味着硬度越高。

[0216] 〈适用期〉

[0217] 测定各例中制备的热固性树脂组合物在23℃下的初始粘度后,将该热固性树脂组合物10g放入塑料杯(直径46mm)中,在23℃下保管。测定热固性树脂组合物的粘度达到初始粘度的2倍以上的时间(周),示于表中。

[0218] 热固性树脂组合物的粘度使用E型粘度计“TVE-22H型粘度计锥板型”(东机产业株式会社制)进行测定。

[0219] 实施例1～15、比较例1～2(热固性树脂组合物的制备及评价)

[0220] 将表1所示的各成分以表1所示的质量份配混并混合,得到热固性树脂组合物。

[0221] 对于得到的热固性树脂组合物,用上述方法进行评价。将结果示于表1。

[0222] 需要说明的是,表1中的配混量(质量份)均为有效成分量。

[0223] [表1]

[0224]

表 1

| (质量份) | | 实施例 | | | | | | | | | | | | | | | 比较例 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 1 | 2 |
| (A) | jER807 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | jER828 | | | | | | | | | | 85 | | | | | | | |
| | jER1004 | | | | | | | | | | 15 | | | | | | | |
| (B) | (B1)两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-co-丙烯腈) | 5 | 5 | 10 | 10 | 20 | 5 | 5 | 20 | 25 | 5 | 5 | 7 | 5 | 5 | 5 | | |
| | (B2-1)乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯 | 5 | 10 | 10 | 20 | 20 | | | 10 | 25 | | | | | | | | 20 |
| | (B2-2)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯 | | | | | | 10 | | | | | | | | | | | |
| | (B2-3)氨基甲酸酯丙烯酸酯二甲苯树脂 | | | | | | | 10 | | | | | | | | | | |
| | (B2-4)乙氧基化(5)双酚A二甲基丙烯酸酯 | | | | | | | | | | 25 | 25 | 36 | 25 | 25 | 25 | | |
| (C) | DY-9577 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| (D) | PERHEXA 25B | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | | 0.3 |
| (E) | (E-1)天然硅石粉碎物 | | | | | | | | | | | | | 1.5 | | | | |
| | (E-2)天然硅石粉碎物 | | | | | | | | | | | | | | 1.5 | | | |
| | (E-3)天然硅石粉碎物 | | | | | | | | | | | | | | | 1.5 | | |
| 相对于成分(A)100质量份的成分(B)的含量(质量份) | | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 15 | 15 | 30 | 50 | 30 | 30 | 43 | 30 | 30 | 30 | 0 | 20 |
| 成分(B)中的成分(B1)的含量 (质量%) | | 50.0 | 33.3 | 50.0 | 33.3 | 50.0 | 33.3 | 33.3 | 66.7 | 50.0 | 16.7 | 16.7 | 16.3 | 16.7 | 16.7 | 16.7 | – | 0.0 |
| 成分(B)中的成分(B2)的含量 (质量%) | | 50.0 | 66.7 | 50.0 | 66.7 | 50.0 | 66.7 | 66.7 | 33.3 | 50.0 | 83.3 | 83.3 | 83.7 | 83.3 | 83.3 | 83.3 | – | 100.0 |
| 相对于成分(B)100质量份的成分(D)的含量(质量份) | | 0.77 | 1.02 | 0.77 | 1.02 | 0.77 | 1.02 | 1.02 | 0.51 | 0.77 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | 1.53 | – | 1.53 |
| 热固性树脂组合物中的成分(E)的含量(质量%) | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 0 | 0 |
| 评价结果 | Tg (℃) | 91 | 95 | 88 | 90 | 85 | 92 | 93 | 86 | 81 | 125 | 113 | 113 | 113 | 113 | 113 | 150 | 90 |
| | 伸长率 (%) | 4.3 | 4.6 | 5.4 | 6.2 | 6.6 | 4.3 | 4.5 | 5.4 | 9.4 | 6.4 | 6.2 | 7.8 | 6.2 | 6.2 | 6.1 | 3.3 | 3.2 |
| | 伸长率的标准偏差(N=3) | 0.13 | 0.07 | 0.10 | 0.09 | 0.15 | 0.10 | 0.16 | 1.4 | 5.3 | 0.14 | 0.12 | 0.15 | 0.18 | 0.17 | 0.20 | 0.10 | 0.41 |
| | 肖氏D硬度 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 83 | 83 | 83 | 85 | 80 |
| | 适用期 23℃保管(周) | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | >24 | 20 | >24 |

[0225] 表1中记载的成分如下。

[0226] 〈环氧树脂(A)〉

[0227] • (A) jER807:双酚F二缩水甘油醚(液状环氧树脂)、三菱化学株式会社制“jER807”、环氧当量:168g/当量

[0228] • (A) jER828:双酚A二缩水甘油醚(液状环氧树脂)、三菱化学株式会社制“jER828”、环氧当量:186g/当量

[0229] • (A) jER1004:双酚A(高分子型)二缩水甘油醚(高分子型/固体环氧树脂)、三菱化学株式会社制“jER1004”、环氧当量:1026g/当量

[0230] 〈(甲基)丙烯酸酯化合物(B)〉

[0231] • (B1)两末端有丙烯酰氧基的聚(丁二烯-CO-丙烯腈):蝶理GLEX株式会社制“Hypro1300X33LC”

[0232] • (B2-1)乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯、前述通式(B2-1)中$R^1=R^2=CH_3$、$R^3=R^4=CH_3$、m=n=1(m+n=2)的化合物

[0233] • (B2-2)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯:前述通式(B2-2)中,$R^5$为碳原子数3的亚烷基、X为六亚甲基、Y为前述通式(Y1)所示的2价基团($R^6$和$R^7$为甲基)的氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯

[0234] • (B2-3)氨基甲酸酯丙烯酸酯二甲苯树脂:具有源自二甲苯树脂的结构的氨基甲酸酯丙烯酸酯、Fudow Co.,Ltd.制“NIKANOL XUAT”

[0235] • (B2-4):乙氧基化(5)双酚A二甲基丙烯酸酯、前述通式(B2-1)中$R^1=R^2=CH_3$、$R^3=R^4=CH_3$、m=n=5(m+n=10)的化合物、Arkema公司制“SR-480”

[0236] 〈环氧树脂固化剂(C)〉

[0237] • (C) DY-9577:三氯化硼胺络合物(胺成分:N,N-二甲基正辛胺)、HUNTSMAN制“Accelerator DY 9577”

[0238] 〈热自由基聚合引发剂(D)〉

[0239] • (D) PERHEXA25B:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、日油株式会社制“PERHEXA25B”

[0240] 〈天然硅石粉碎物(E)〉

[0241] • (E-1)天然硅石粉碎物、D50:1.13μm、均匀系数K:3.38

[0242] • (E-2)天然硅石粉碎物、D50:4.00μm、均匀系数K:3.99

[0243] • (E-3)天然硅石粉碎物、D50:5.67μm、均匀系数K:5.83

[0244] 由表1可知,本发明的热固性树脂组合物的固化物能够实现玻璃化转变温度为80℃以上且伸长率为4%以上。另外,热固性树脂组合物的适用期长。

[0245] 其中,实施例1～7、10～15的热固性树脂组合物的伸长率的测定值的偏差少,进而可达成固化物Tg85℃以上。

[0246] 与此相对,不含有成分(B)和成分(D)的比较例1的热固性树脂组合物(环氧树脂组合物)的适用期短,固化物的伸长率达不到4%。另外,不含成分(B1)的比较例2的热固性树脂组合物的固化物的伸长率也未达到4%。

[0247] 产业上的可利用性

[0248] 根据本发明,能够提供可得到玻璃化转变温度和伸长率高的固化物、且具有长适

用期的热固性树脂组合物、其固化物、预浸料、纤维增强复合材料、以及包含该纤维增强复合材料的高压气体容器。该高压气体容器可以使用本发明的预浸料通过纤维缠绕成形来制造,也可以制成塑料衬里的高压气体容器、无衬里的高压气体容器。