

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6812671号
(P6812671)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月21日(2020.12.21)

(51) Int.Cl.	F I	
C O 8 G 59/50 (2006.01)	C O 8 G 59/50	
C O 8 J 5/04 (2006.01)	C O 8 J 5/04	C F C
F 1 7 C 1/06 (2006.01)	F 1 7 C 1/06	
F 1 6 J 12/00 (2006.01)	F 1 6 J 12/00	C
B 2 9 C 70/02 (2006.01)	F 1 6 J 12/00	A
請求項の数 5 (全 42 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-124179 (P2016-124179)	(73) 特許権者	000003159
(22) 出願日	平成28年6月23日(2016.6.23)		東レ株式会社
(65) 公開番号	特開2017-119812 (P2017-119812A)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(43) 公開日	平成29年7月6日(2017.7.6)	(72) 発明者	森 亜弓
審査請求日	令和1年6月19日(2019.6.19)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
(31) 優先権主張番号	特願2015-127390 (P2015-127390)		東レ株式会社愛媛工場内
(32) 優先日	平成27年6月25日(2015.6.25)	(72) 発明者	三好 雅幸
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
(31) 優先権主張番号	特願2015-127391 (P2015-127391)	(72) 発明者	平野 啓之
(32) 優先日	平成27年6月25日(2015.6.25)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東レ株式会社愛媛工場内
		審査官	藤井 明子
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料、成形品および圧力容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構成要素〔A〕および下記構成要素〔B〕を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる繊維強化複合材料であって、以下の測定条件で測定した該エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物の動的粘弾性評価におけるゴム状態弾性率が10MPa以下であり、かつ該硬化物のガラス転移温度が95℃以上であることを特徴とする、繊維強化複合材料。

〔A〕下記構成要素〔a1〕および下記構成要素〔a2〕を含むエポキシ樹脂

〔a1〕3官能以上の芳香族エポキシ樹脂

〔a2〕置換されていてもよいグリシジルアニリン

〔B〕下記構成要素〔b1〕および下記構成要素〔b2〕を含む硬化剤

〔b1〕各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたは各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルアミン

〔b2〕4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、N-シクロヘキシル-1,3-プロパンジアミン、およびイソホロンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つのアミン

(硬化物の動的粘弾性評価におけるゴム状態弾性率の測定条件)

エポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚の“テフロン(登録商標)”製スパーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中で硬化させ、厚さ2mmの板状の樹脂硬化物を得る。硬化条件は、使用する硬化剤に応じて以下のAまたはBを適用す

る。

・硬化条件 A： 100℃で2時間硬化した後、150℃で4時間硬化。

・硬化条件 B： 80℃で2時間硬化した後、110℃で4時間硬化。

この樹脂硬化物から、幅12.7mm、長さ45mmの試験片を切り出し、粘弾性測定装置（ARES、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、ねじり振動周波数1.0Hz、昇温速度5.0℃/分の条件下で、30～250℃の温度範囲でDMA測定を行い、ガラス転移温度およびゴム状態弾性率を読み取る。ガラス転移温度は、貯蔵弾性率G'曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点における温度とする。また、ゴム状態弾性率は、ガラス転移温度を上回る温度領域で、貯蔵弾性率が平坦になった領域での貯蔵弾性率であり、ここではガラス転移温度から40℃上の温度での貯蔵弾性率とする。

10

【請求項2】

エポキシ樹脂組成物が、全エポキシ樹脂100質量部中、構成要素[a1]を20～40質量部含み、構成要素[a2]を20～60質量部含む、請求項1に記載の繊維強化複合材料。

【請求項3】

エポキシ樹脂組成物の25℃における粘度が2,000mPa・s以下である、請求項1または2に記載の繊維強化複合材料。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化複合材料からなる成形品。

20

【請求項5】

請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化複合材料からなる圧力容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂組成物、その硬化物をマトリックス樹脂としてなる繊維強化複合材料、成形品および圧力容器に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エポキシ樹脂はその優れた機械的特性を活かし、塗料、接着剤、電気電子情報材料、先端複合材料などの産業分野に広く使用されている。特に炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維などの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では、エポキシ樹脂が多用されている。

30

【0003】

繊維強化複合材料の製造方法としては、プリプレグ法、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、RTM（Resin Transfer Molding）法等の工法が適宜選択される。これらの工法のうち、液状樹脂を用いるフィラメントワインディング法、プルトルージョン法、RTM法は、圧力容器、電線、自動車などの産業用途への適用が特に活発化している。

【0004】

一般にプリプレグ法により製造された繊維強化複合材料は、強化繊維の配置が精緻に制御されるため、優れた機械特性を示す。一方で近年の環境への関心の高まり、温室効果ガスの排出規制の動きを受け、プリプレグ以外の、液状樹脂を用いた繊維強化複合材料でも、さらなる高強度化が求められている。

40

【0005】

特許文献1は、脂肪族アミン系硬化剤と芳香族アミン系硬化剤を併用し、低温で硬化が早く、耐熱性に優れるRTM向け樹脂を開示している。また、芳香族アミン系硬化剤として、2,6-ジエチルアニリンの使用が開示されている。

【0006】

特許文献2は、特定の2官能エポキシ樹脂や芳香族ジアミン硬化剤を用い、耐熱性や圧

50

縮強度、韌性に優れる繊維強化複合材料を与えるエポキシ樹脂組成物を開示している。

【0007】

特許文献3は、2種の異なる硬化剤を用いた、低粘度でプロセス性に優れたエポキシ樹脂組成物を開示している。

【0008】

特許文献4は、反応性化合物として、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルを含む、耐熱性と圧縮特性に優れるエポキシ樹脂組成物を開示している。

【0009】

特許文献5は、ゴム状平坦部剛性率が10MPa以下であることを特徴とする、ハニカムコアとの接着性と引張強度に優れるプリプレグを与える、エポキシ樹脂組成物を開示している。

10

【0010】

特許文献6は、3または4官能エポキシ樹脂と、異なる反応性を有する硬化剤とから構成される樹脂を用い、プロセス性と圧縮特性を向上させる樹脂組成物を開示している。また、硬化剤として芳香族ジアミンである4-アミノジフェニルアミンの使用が開示されている。

【0011】

特許文献7は、硬化剤に酸無水物を用いた、耐熱性と破壊靱性に優れるトウプリプレグ向けエポキシ樹脂組成物を開示している。

20

【0012】

特許文献8は、耐熱性に優れる多官能エポキシ樹脂と、硬化剤に酸無水物を用いた、耐熱性と速硬化性に優れる低粘度のエポキシ樹脂組成物を開示している。

【0013】

特許文献9は、脂環式エポキシ樹脂を用い、強度、伸度のバランスに優れたRTM向けエポキシ樹脂組成物を開示している。

【0014】

特許文献10は、置換フェニルグリシジルエーテルを用いた、作業性と機械強度に優れた繊維強化複合材料を与えるRTM向け樹脂を開示している。

【0015】

特許文献11は、単官能のエポキシ、特にグリシジルフタルイミドと3官能以上のエポキシ樹脂を用い、耐衝撃性と低温下での力学特性を向上させる樹脂組成物を開示している。

30

【0016】

特許文献12および13は、ペンダント骨格を有するエポキシまたは単官能エポキシと多官能エポキシを用い、耐熱性と強度特性に優れるFRP向けのエポキシ樹脂組成物を開示している。

【0017】

特許文献14は、熱可塑性樹脂を配合することで、耐熱性と機械特性を両立するエポキシ樹脂組成物を開示している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特表2015-508125号公報

【特許文献2】特開2010-150311号公報

【特許文献3】特表2014-521824号公報

【特許文献4】特許第4687167号公報

【特許文献5】特開2001-323046号公報

【特許文献6】特表2008-508113号公報

【特許文献7】特開2012-56980号公報

【特許文献8】特開2015-3938号公報

50

【特許文献 9】特開 2013-1711 号公報

【特許文献 10】特開 2005-120127 号公報

【特許文献 11】特開 2010-59225 号公報

【特許文献 12】特開 2012-67190 号公報

【特許文献 13】国際公開第 2011/118106 号

【特許文献 14】特開昭 63-86758 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

特許文献 1 には、優れた硬化性と耐熱性を有する低粘度の樹脂は開示されているものの、炭素繊維強化プラスチック（以下、CFRP という場合がある）としての機械特性は十分とはいえず、引張強度も十分とはいえない。

10

【0020】

特許文献 2 は繊維強化複合材料の有孔板引張強度や圧縮強度が優れるとされているが、引張強度は十分とはいえない。

【0021】

特許文献 3 は繊維強化複合材料の引張強度などの力学特性への、具体的な言及はなされていない。

【0022】

特許文献 4 は、圧縮強度に優れる繊維強化複合材料の成形品を与えるが、引張強度は十分とはいえない。

20

【0023】

特許文献 5 はプリプレグ向けの樹脂設計であり、粘度が高く液状樹脂を用いるプロセスには適用できない。さらに、高い耐熱性を有するものの、繊維強化複合材料の引張強度は十分とはいえなかった。

【0024】

特許文献 6 には、低粘度で耐熱性を有する樹脂は開示されているものの、繊維強化複合材料の引張強度は十分とはいえない。

【0025】

特許文献 7 には、低粘度で耐熱性と破壊靱性に優れる樹脂は開示されているものの、CFRP としての機械特性は十分とは言えず、引張強度も十分とは言えない。

30

【0026】

特許文献 8 および 9 においても、低粘度で耐熱性を有する樹脂は開示されているものの、CFRP としての機械特性は十分とはいえず、引張強度も十分とはいえない。

【0027】

特許文献 10 には、低粘度で耐熱性を有する樹脂は開示されているものの、CFRP としての機械特性は十分とはいえず、引張強度も十分とはいえない。

【0028】

特許文献 11 で開示されている樹脂組成物はプリプレグ向けの粘度が高いものであり、液状樹脂を用いるプロセスには適用できない。また、熱可塑性粒子の配置を制御して性能を向上させるが、このような積層体独自の設計は、液状樹脂を用いるプロセス、特にプルトレージョン法やフィラメントワインディング法への適用は困難である。

40

【0029】

特許文献 12、13 および 14 においても、耐熱性に優れる樹脂は開示されているものの、繊維強化複合材料の引張強度は十分とはいえない。

【0030】

また、特許文献 14 は、熱可塑性樹脂を配合することで引張強度などの機械特性を向上させたものであり、液状樹脂を用いるプロセスへの適用は困難である。

【0031】

そこで、本発明は、耐熱性と引張強度を高いレベルで両立する繊維強化複合材料を得る

50

ための、エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。また、このエポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料、その成形品および圧力容器を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0032】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成からなるエポキシ樹脂組成物を見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明のエポキシ樹脂組成物は、以下の構成からなる。

【0033】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記構成要素〔A〕および下記構成要素〔B〕を含むエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物の動的粘弾性評価におけるゴム状態弾性率が10MPa以下であり、かつ該硬化物のガラス転移温度が95℃以上であることを特徴とする。

〔A〕芳香環を含む2官能以上のエポキシ樹脂

〔B〕アミン系硬化剤または酸無水物系硬化剤。

【0034】

また、本発明の繊維強化複合材料は、上記エポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる。

【0035】

さらに、本発明の成形品および圧力容器は、上記繊維強化複合材料からなる。

【発明の効果】

【0036】

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いることで、耐熱性と引張強度に優れる繊維強化複合材料を提供できる。また、前記繊維強化複合材料からなる成形品および圧力容器を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0037】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、下記構成要素〔A〕および下記構成要素〔B〕を含むエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物の動的粘弾性評価におけるゴム状態弾性率が10MPa以下であり、かつ該硬化物のガラス転移温度が95℃以上であることを特徴とする。

〔A〕芳香環を含む2官能以上のエポキシ樹脂

〔B〕アミン系硬化剤または酸無水物系硬化剤

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記構成要素〔A〕および前記構成要素〔B〕を含む。

【0038】

構成要素〔A〕は、芳香環を含む2官能以上のエポキシ樹脂である。2官能以上のエポキシ樹脂とは、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物である。かか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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を含むエポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、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などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラキル型やザイロック型のエポキシ樹脂、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-4-アミノ-3-メチルフェノール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-2, 2'-ジエチル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂などを挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせても良い。

【0039】

構成要素〔B〕は、アミン系硬化剤または酸無水物系硬化剤である。アミン系硬化剤とは、分子内に１級または２級のアミノ基を１個以上有する化合物であり、脂肪族ポリアミンや芳香族ポリアミンが挙げられる。

【００４０】

酸無水物系硬化剤とは、分子中に酸無水物基を１個以上有する化合物であり、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。

【００４１】

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物の動的粘弾性評価におけるゴム状態弾性率は１０ＭＰａ以下であり、かつ該硬化物のガラス転移温度は９５℃以上である。ゴム状態弾性率とガラス転移温度を該範囲とすることで、得られる繊維強化複合材料が、優れた耐熱性と引張強度利用率を示す。

10

【００４２】

なお、本発明において、繊維強化複合材料の耐熱性は、繊維強化複合材料のガラス転移温度で評価する。また、繊維強化複合材料の引張強度は、引張強度利用率により評価する。引張強度利用率は、繊維強化複合材料が、強化繊維の強度をどれだけ活用しているかの指標である。引張強度利用率が高い繊維強化複合材料は、同じ種類と量の強化繊維を用いた場合、より高い強度が得られる。

【００４３】

20

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物の動的粘弾性評価により得られるゴム状態弾性率を１０ＭＰａ以下とすることで、引張強度利用率に優れる、すなわち引張強度に優れる繊維強化複合材料が得られる。ここで、ゴム状態弾性率とは、架橋密度と相関がある指標であり、一般的に架橋密度が低いほど、ゴム状態弾性率も低くなる。引張強度利用率は、繊維強化複合材料の引張強度／（強化繊維のストランド強度×繊維体積含有率）×１００で示され、この数値が高いことは強化繊維の性能をより高く引き出していることを表し、軽量化効果が大きいといえる。

【００４４】

また、エポキシ樹脂組成物を硬化した硬化物のガラス転移温度を９５℃以上とすることで、繊維強化複合材料に発生するゆがみや、変形が原因となる力学特性の低下を抑制でき、耐環境性に優れた繊維強化複合材料が得られる。本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化する条件は特に規定されず、硬化剤の特性に応じて適宜選択される。

30

【００４５】

ゴム状態弾性率とガラス転移温度は、いずれもエポキシ樹脂硬化物の架橋密度と関連する指標である。ゴム状態弾性率が高いと架橋密度が高くなり、ガラス転移温度が上昇する。一方、ゴム状態弾性率が低いと架橋密度が低くなり、ガラス転移温度が低下する。本発明では、ゴム状態弾性率が低い、すなわち架橋密度が低いほど繊維強化複合材料の引張強度が向上することを見出した。また、同時に、ゴム状態弾性率を低くすると耐熱性が低下する問題も克服した。

【００４６】

40

すなわち、一般に低いゴム状態弾性率と高いガラス転移温度はトレードオフの関係にあるが、本発明のエポキシ樹脂組成物は、このトレードオフを打破し、優れた耐熱性と引張強度を両立した繊維強化複合材料を与える、液状のエポキシ樹脂組成物である。

【００４７】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第一の好ましい態様は、構成要素〔Ａ〕として下記構成要素〔a１〕および下記構成要素〔a２〕を含み、構成要素〔Ｂ〕として下記構成要素〔b１〕および下記構成要素〔b２〕を含むことが好ましい。

〔a１〕３官能以上の芳香族エポキシ樹脂

〔a２〕置換されていてもよいグリシジルアニリン

〔b１〕各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたは各アミノ基に結合

50

する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルアミン

〔b 2〕 4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、N-シクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミン、およびイソホロンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つのアミン。

【0048】

構成要素〔a 1〕は、3官能以上の芳香族エポキシ樹脂である。3官能以上のエポキシ樹脂とは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する化合物である。かかるエポキシ樹脂としては、例えば3官能以上のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、3官能以上のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの3官能以上のノボラック型エポキシ樹脂、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-4-アミノ-3-メチルフェノール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-2, 2'-ジエチル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂などを挙げることができる。特に室温で液状のエポキシ樹脂は、強化繊維への含浸性を向上させるため、好適に用いられる。

10

【0049】

構成要素〔a 2〕は、置換されていてもよいグリシジルアニリンである。置換基としては、例えば、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、フェノキシ基などが挙げられる。炭素数1~4のアルキル基は、エポキシ樹脂の粘度上昇を抑えるため好ましい。かかるエポキシ樹脂としては、例えばジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジンなどが挙げられる。

20

【0050】

本発明のエポキシ樹脂の第一の好ましい態様は、全エポキシ樹脂100質量部中、構成要素〔a 1〕を20~40質量部含み、構成要素〔a 2〕を20~60質量部含むことが好ましい。構成要素〔a 1〕および構成要素〔a 2〕を当該範囲とすることで、耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、エポキシ樹脂の硬化物が得られやすくなる。

【0051】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第一の好ましい態様にはさらに、本発明の効果を損わない範囲、特に粘度の許容される範囲において、構成要素〔a 1〕および構成要素〔a 2〕以外のエポキシ樹脂を含有してもよい。構成要素〔a 1〕および構成要素〔a 2〕以外のエポキシ樹脂は、機械特性、耐熱性、耐衝撃性などのバランスや、粘度などのプロセス適合性を目的に応じて調節することができ、好適に用いられる。

30

【0052】

構成要素〔a 1〕および構成要素〔a 2〕以外のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、単官能エポキシなどの、エポキシ基を有する反応性希釈剤などが挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせても良い。

40

【0053】

構成要素〔b 1〕は、各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたは各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンである。

【0054】

構成要素〔b 1〕のジアミンは、2つのアミノ基の近傍に置換基を配置し、反応点となるアミノ基付近に立体障害性を持たせたものである。それぞれの置換基は同一でも異なってもよい。置換基としては、炭素数が1~4のアルキル基が好適に用いられる。

【0055】

各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンとしては、例えば、2, 6-ジ

50

アミノトルエン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルメタンが挙げられる。

【0056】

各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンとしては、例えば、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンが挙げられる。これらのアミン系硬化剤は、単独または組み合わせて使用することができる。

【0057】

構成要素 [b 2] は、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、N-シクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミン、イソホロンジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1つのアミンである。構成要素 [b 2] のアミンは、分子内にシクロヘキサン環を含み、アミノ基の近傍に一定の立体的拘束を有するアミンである。

【0058】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第一の好ましい態様はさらに、本発明の効果を損なわない範囲で、構成要素 [b 1] または構成要素 [b 2] 以外のアミンを含有してもよい。このようなアミンとしては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、キシリレンジアミン、アルキレングリコール構造を有する脂肪族ポリアミンなどが挙げられる。アルキレングリコール構造には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの共重合体などが挙げられる。

【0059】

また、構成要素 [b 2] の含有量は、全硬化剤100質量部中に20～40質量部の範囲とすることが好ましい。構成要素 [b 2] 成分を当該範囲とすることで、耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、エポキシ樹脂の硬化物が得られやすくなる。

【0060】

硬化剤となるアミンの総量は、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分のエポキシ基に対し、活性水素当量を0.6～1.2当量とすることが好ましい。この範囲とすることで、耐熱性と機械特性のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、エポキシ樹脂の硬化物が得られやすくなる。

【0061】

本発明のエポキシ樹脂の第一の好ましい態様が、耐熱性と引張強度利用率の両立に優れる理由、言い換えると耐熱性と低いゴム状態弾性率の両立に優れる理由は定かではないが、各構成要素が含む立体的な特徴が、共有結合による架橋と立体障害による分子鎖の拘束を適切なバランスに整えているためと推測している。具体的には、架橋密度を上げて耐熱性を向上させる構成要素 [a 1]、高い立体障害で分子鎖の運動を制限する構成要素 [a 2] および構成要素 [b 1] が、適度な立体障害と架橋密度で構成要素 [a 1] および構成要素 [a 2] を含む構成要素 [A] と構成要素 [b 1] の立体的な干渉を調節し、共有結合による架橋と立体障害による分子鎖の拘束のバランスをよくする構成要素 [b 2] が、それぞれ有効に寄与すると考えられる。つまり、構成要素 [a 1]、構成要素 [a 2]、構成要素 [b 1]、構成要素 [b 2] の組み合わせにより硬化されたエポキシ樹脂硬化物は、低いゴム状態弾性率と高いガラス転移温度の両立に優れる。さらに、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いることで、耐熱性と引張強度利用率に優れる繊維強化複合材料が得られやすくなる。

【0062】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第二の好ましい態様は、構成要素 [A] として下記構成要素 [a 1] を含み、構成要素 [B] として下記構成要素 [b 1] および下記構成要素 [

b 3] を含むことが好ましい。

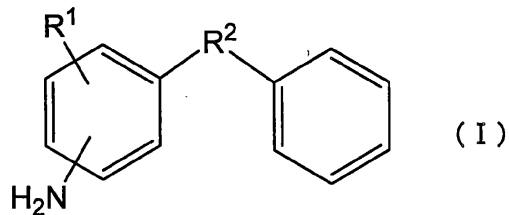
[a 1] 3 官能以上の芳香族エポキシ樹脂

[b 1] 各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたは各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミン

[b 3] 次の一般式 (I) または (I I) で表される芳香族モノアミン

【0063】

【化1】



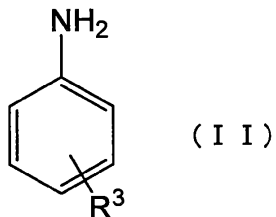
10

【0064】

(上記化学式中 R^1 は、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基から選ばれる置換基であり、 R^2 は、酸素原子、スルホニル基、メチレン基から選ばれる置換基である。)

【0065】

【化2】



20

【0066】

(上記化学式中 R^3 は、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基から選ばれる置換基である。)

構成要素 [a 1] である 3 官能以上の芳香族エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性を高めるために含有される。かかるエポキシ樹脂としては、例えば 3 官能以上のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、3 官能以上のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの 3 官能以上のノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型やザイロック型の 3 官能以上のエポキシ樹脂、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-4-アミノ-3-メチルフェノール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-2, 2'-ジエチル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-p-キシリレンジアミンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂などを挙げることができ、特に室温で液状のエポキシ樹脂は、強化繊維への含浸性を向上させるため、好適に用いられる。

30

40

【0067】

また、低いゴム状態弾性率と優れた耐熱性を両立したエポキシ樹脂組成物を得られやすくするためには、構成要素 [a 1] の含有量は、全エポキシ樹脂 100 質量部中に 20～70 質量部の範囲とすることが好ましい。構成要素 [a 1] の含有量を当該範囲とすることで、ゴム状態弾性率とガラス転移温度のバランスに優れた硬化物を与える、エポキシ樹脂組成物を得られやすくなる。

【0068】

さらに、本発明の効果を失わない範囲において、構成要素 [a 1] 以外のエポキシ樹脂を含有してもよい。構成要素 [a 1] 以外のエポキシ樹脂は、機械特性、耐熱性、耐衝撃性などのバランスや、粘度などのプロセス適合性を目的に応じて調節することができ、好

50

適に用いられる。

【0069】

構成要素〔a1〕以外のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジルーオートルイジンが挙げられる。エポキシ樹脂は、これらを単独で用いても、複数種を組み合わせても良い。

【0070】

構成要素〔b1〕のジアミンは、各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたは各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンであり、2つのアミノ基の近傍に置換基を配置し、反応点となるアミノ基付近に立体障害性を持たせたものである。それぞれの置換基は同一でも異なってもよい。

10

【0071】

置換基としては、立体障害が大きいという観点から炭素数が1～4のアルキル基が好適に用いられる。このなかでも、高いガラス転移温度の硬化物が得られやすくなるという観点から、メチル基またはエチル基が特に好適に用いられる。

【0072】

各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたは各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンの適用は、構成要素〔b1〕および構成要素〔b3〕との立体障害による分子鎖の拘束が大きくなり、より耐熱性と引張強度利用率に優れた繊維強化複合材料が得られやすくなる。

20

【0073】

各アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンとしては、例えば、2，6-ジアミノトルエン、ジエチルトルエンジアミン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジエチルジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジメチルジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'，5，5'-テトラメチルジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'，5，5'-テトラエチルジフェニルメタンが挙げられる。

【0074】

各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンとしては、例えば、2，2'-ジメチル-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が挙げられる。

30

【0075】

構成要素〔b3〕である芳香族モノアミンは、耐熱性と引張強度利用率の両立に優れるため、好適に用いられる。構成要素〔b3〕は、構成要素〔b1〕と組み合わせることで、優れた耐熱性と引張強度利用率を示す。

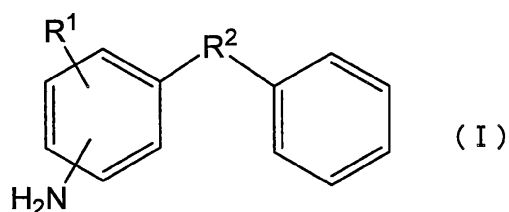
【0076】

構成要素〔b3〕は、次の一般式（I）または（II）で表される芳香族モノアミンのいずれか、またはそれらを組み合わせて用いる。これらの構成要素は、構成要素〔a1〕と組み合わせると、耐熱性と引張強度利用率により優れた繊維強化複合材料を与える。

40

【0077】

【化3】



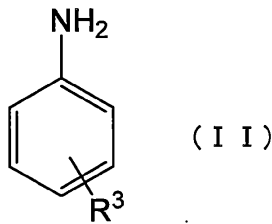
50

【0078】

(上記化学式中 R^1 は、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基から選ばれる置換基であり、 R^2 は、酸素原子、スルホニル基、メチレン基から選ばれる置換基である。)

【0079】

【化 4】



10

【0080】

(上記化学式中 R^3 は、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基から選ばれる置換基である。)

【0081】

ここで一般式 (I) で表される芳香族モノアミンとしては、例えば 2-アミノジフェニルメタン、4-アミノジフェニルメタン、2-アミノジフェニルスルホン、4-アミノジフェニルスルホン、4-アミノジフェニルエーテルなどを挙げることができる。特に、4-アミノジフェニルエーテルは、アニリンよりも立体障害の大きなフェノキシアニリンを有するため、構成要素 [b 1] と組み合わせて用いると、特異的に架橋密度の上昇を抑えながら、耐熱性を向上させることができる。

20

【0082】

一般式 (I I) で表される芳香族モノアミンとしては、例えば p-トルイジン、3-メチルアニリン、3-エチルアニリン、3-イソプロピルアニリン、3-ヒドロキシ-4-メチルアニリンなどを挙げることができ、特に室温で液状の芳香族モノアミンは、強化繊維への含浸性を向上させるため、好適に用いられる。

【0083】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第二の好ましい態様は、構成要素 [b 3] が一般式 (I) で示される芳香族モノアミンであることが好ましい。構成要素 [b 3] の一般式 (I) で表される芳香族モノアミンは、一般式 (I I) で表される芳香族モノアミンよりも大きな立体障害を有することから、後述の立体障害による効果がさらに大きくなるためである。

30

【0084】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第二の好ましい態様はさらに、本発明の効果を失わない範囲において、構成要素 [b 1] と構成要素 [b 3] 以外の芳香族アミン、脂肪族アミンを含有することができる。

【0085】

かかる脂肪族アミンとしては、アルキレングリコール構造を有する脂肪族ポリアミンなどが挙げられる。アルキレングリコール構造には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの共重合体などが挙げられる。中でも、末端にアミノ基を有する脂肪族ポリアミンが、エポキシ樹脂との反応性に優れ、エポキシ樹脂とのネットワークに取り込まれやすい。末端にアミノ基を有する脂肪族ポリアミンとしては、2-アミノプロピルエーテル構造、2-アミノエチルエーテル構造、または 3-アミノプロピルエーテル構造を有する脂肪族ポリアミンが挙げられる。

40

【0086】

また、構成要素 [b 3] の含有量は、全硬化剤中 100 質量部中に 10～60 質量部の範囲とすることが好ましい。構成要素 [b 3] を当該範囲とすることで、耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、エポキシ樹脂組成物が得られやすくなる。

50

【0087】

硬化剤となるアミンは、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分のエポキシ基に対し、活性水素基が0.6～1.2当量とすることが好ましい。この範囲とすることで、耐熱性と機械特性のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、樹脂硬化物を得られやすくなる。

【0088】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第二の好ましい態様が、耐熱性と引張強度利用率の両立に優れる理由、言い換えると耐熱性と低いゴム状態弾性率の両立に優れる理由は定かではないが、構成要素〔b3〕が有する立体障害の大きい置換基が構成要素〔b1〕の硬化反応に干渉し、共有結合による架橋と立体障害による分子鎖の拘束がバランスよく含まれるためと推測している。エポキシ樹脂組成物の硬化物中で、構成要素〔b3〕の一般式（I）または（I I）で表される芳香族モノアミンの芳香環は立体障害として、構成要素〔b1〕の各アミノ基のオルト位にある置換基または、各アミノ基に結合する炭素原子に隣接する置換基と干渉し、分子鎖の運動を制限する。その結果、共有結合に由来する架橋密度が低くとも、高い耐熱性を示す。

10

【0089】

また、構成要素〔a1〕は、一般に架橋密度を上昇させて耐熱性を向上させる成分であるが、構成要素〔b1〕と構成要素〔b3〕と併用した場合、一部のエポキシ樹脂が立体障害の影響を受けて未反応となり、これがさらなる立体障害となるため、架橋密度が低い状態で分子鎖の運動が制限される。つまり、構成要素〔a1〕、構成要素〔b1〕および構成要素〔b3〕の組み合わせにより硬化されたエポキシ樹脂硬化物は、低いゴム状態弾性率と優れた耐熱性を両立できる。さらに、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いることで、耐熱性と引張強度利用率に優れる繊維強化複合材料が得られやすくなる。

20

【0090】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第三の好ましい態様は、構成要素〔A〕として下記構成要素〔a3〕を含み、構成要素〔B〕として下記構成要素〔b4〕および下記構成要素〔b5〕を含むことが好ましい。

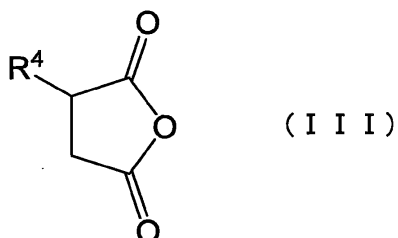
〔a3〕フルオレン構造を有する2官能以上のエポキシ樹脂

〔b4〕次の一般式（I I I）で表される酸無水物

30

【0091】

【化5】



【0092】

（R⁴は、炭素数が6～16の直鎖または分岐のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基のいずれかを示す。）

40

〔b5〕テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸無水物。

【0093】

構成要素〔a3〕は、フルオレン構造を有する2官能以上のエポキシ樹脂である。かかるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスヒドロキシフェニルフルオレンのジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0094】

50

構成要素 [b 4] である一般式 (I I I) で表される酸無水物は、耐熱性と引張強度利用率に優れるため、好適に用いられる。構成要素 [b 4] は、耐熱性の低下を抑えつつ、引張強度利用率を高めるために含有される。また、耐熱性と引張強度利用率の両立させるため、構成要素 [b 4] の R^4 で表される置換基の炭素数は、6～16 の範囲とする必要があり、その中でも 8～12 の範囲とすることが好ましい。かかる酸無水物としては、例えば、3-ドデセニル無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸などが挙げられる。

【0095】

構成要素 [b 5] は、構成要素 [b 4] と組み合わせることで、優れた耐熱性と引張強度利用率を示す。

【0096】

構成要素 [b 5] は、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、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からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸無水物である。

【0097】

構成要素 [b 4] および構成要素 [b 5] の総量は、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分のエポキシ基に対し、酸無水物当量が 0.6～1.2 当量の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることにより、耐熱性と機械特性のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える樹脂硬化物が得られやすくなる。

【0098】

酸無水物を硬化剤として使用する場合は、一般に硬化促進剤を併用する。硬化促進剤としては、イミダゾール系硬化促進剤、DBU塩、三級アミン、ルイス酸などが用いられる。

【0099】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第三の好ましい態様は、構成要素 [b 4] と構成要素 [b 5] との質量部の合計に対する構成要素 [b 4] の質量部の割合が、0.3～0.6 であることが好ましい。構成要素 [b 4] の含有割合を当該範囲とすることで、ゴム状態弾性率とガラス転移温度のバランスに優れた硬化物を与える、エポキシ樹脂組成物が得られやすくなる。

【0100】

構成要素 [A] が構成要素 [a 3] を含むことで、この効果はさらに大きくなる。エポキシ樹脂組成物の硬化物中で、構成要素 [a 3] のフルオレン環は、立体障害として構成要素 [b 4] の R^4 や構成要素 [b 5] のシクロアルカンまたはシクロアルケン部分と干渉し、分子鎖の運動を制限する。その結果、共有結合に由来する架橋密度が低くとも、高い耐熱性を示す。また、構成要素 [a 3] は、固形であるため、エポキシ樹脂組成物の粘度上昇の要因となるため、通常低粘度樹脂が要求されるフィラメントワイディング法やプルトルージョン法での適用は困難である。しかし、本発明では、硬化剤として用いる構成要素 [b 4] および構成要素 [b 5] が非常に低粘度であるため、構成要素 [a 3] のような固形成分を含んでも十分に低粘度なエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

【0101】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第三の好ましい態様はさらに、本発明の効果を損なわない範囲において、構成要素 [a 3] 以外のエポキシ樹脂を含有することができる。構成要素 [a 3] 以外のエポキシ樹脂は、機械特性、耐熱性、耐衝撃性などのバランスや、粘度などのプロセス適合性を目的に応じて調節することができ、好適に用いられる。

【0102】

構成要素 [a 3] 以外のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を含むエポキシ樹脂、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などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルアラキル型やザイロック型のエポキシ樹脂、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-p

10

20

30

40

50

ーアミノフェノール、N，N，Oートリグリシジルー4ーアミノー3ーメチルフェノール、N，N，N'，N'ーテトラグリシジルー4，4'ーメチレンジアニリン、N，N，N'，N'ーテトラグリシジルー2，2'ージエチルー4，4'ーメチレンジアニリン、N，N，N'，N'ーテトラグリシジルーmーキシリレンジアミンなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0103】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第三の好ましい態様が、耐熱性と引張強度利用率の両立に優れる理由、言い換えると耐熱性と低いゴム状態弾性率の両立に優れる理由は定かではないが、以下のように推測している。構成要素〔b4〕の置換基部分、つまり式（I I I）中のR⁴で表される部分の可撓性により、ゴム状態弾性率が低下すると同時に、構成要素〔b4〕のR⁴と構成要素〔b5〕のシクロアルカンまたはシクロアルケン部分が干渉し、分子鎖の運動を制限するためと推測している。つまり、構成要素〔b4〕および構成要素〔b5〕の組み合わせにより硬化されたエポキシ樹脂硬化物は、低いゴム状態弾性率と優れた耐熱性を両立できる。さらに、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いることで、耐熱性と引張強度利用率に優れる繊維強化複合材料が得られやすくなる。

10

【0104】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素〔A〕として、下記構成要素〔a2〕と下記構成要素〔a4〕との少なくとも一方を含み、さらに下記構成要素〔C〕を含むことが好ましい。

〔a2〕置換されていてもよいジグリシジルアニリン

20

〔a4〕テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

〔C〕tertーブチル基、secーブチル基、イソプロピル基またはフェニル基で置換されたフェニルグリシジルエーテルである単官能エポキシ樹脂。

【0105】

構成要素〔C〕であるtertーブチル基、secーブチル基、イソプロピル基またはフェニル基で置換されたフェニルグリシジルエーテルである単官能エポキシ樹脂は、耐熱性と引張強度利用率に優れるため、好適に用いられる。構成要素〔C〕は、耐熱性の低下を抑えつつ、引張強度利用率を高めるために含有される。かかるエポキシ樹脂としては、例えば、pーtertーブチルフェニルグリシジルエーテル、pーイソプロピルフェニルグリシジルエーテル、pーsecーブチルフェニルグリシジルエーテル、oーフェニルフェノールグリシジルエーテルなどが挙げられる。

30

【0106】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素〔C〕を、全エポキシ樹脂100質量部中20～50質量部含むことが好ましい。構成要素〔C〕を当該範囲とすることで、耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、エポキシ樹脂硬化物が得られやすくなる。

【0107】

構成要素〔a2〕または構成要素〔a4〕は、構成要素〔C〕と組み合わせることで、得られる繊維強化複合材料が、より優れた耐熱性と引張強度利用率を示す。

【0108】

40

構成要素〔a2〕は、置換されていてもよいジグリシジルアニリンである。構成要素〔a2〕のエポキシ樹脂としては、例えばジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジンなどが挙げられる。

【0109】

構成要素〔a4〕は、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンである。

【0110】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素〔A〕として、構成要素〔a2〕および構成要素〔a4〕を含むことが好ましい。液状樹脂としての作業性に優れ、より耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れた繊維強化複合材料が得られやすくなるためである。

50

【0111】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様はさらに、本発明の効果を損なわない範囲、特に粘度の許容される範囲において、構成要素[a2]、構成要素[a4]および構成要素[C]以外のエポキシ樹脂を含有することができる。構成要素[a2]、構成要素[a4]および構成要素[C]以外のエポキシ樹脂は、機械特性、耐熱性、耐衝撃性などのバランスや、粘度などのプロセス適合性を目的に応じて調節することができ、好適に用いられる。

【0112】

構成要素[a2]、構成要素[a4]および構成要素[C]以外のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を含むエポキシ樹脂、構成要素[C]以外のフェニルグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、エポキシ基を有する反応性希釈剤などが挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせても良い。

【0113】

構成要素[B]は、アミン系硬化剤または酸無水物系硬化剤である。脂肪族アミン系硬化剤としては、例えば、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、キシリレンジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、シクロヘキサンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、アルキレングリコール構造を有する脂肪族ポリアミンなどが挙げられる。アルキレングリコール構造には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンの共重合体などが挙げられる。中でも、末端にアミノ基を有する脂肪族ポリアミンが、エポキシ樹脂との反応性に優れ、エポキシ樹脂とのネットワークに取り込まれやすく、繊維強化複合材料の引張強度利用率を向上させるため、好適に用いられる。末端にアミノ基を有する脂肪族ポリアミンとしては、2-アミノプロピルエーテル構造、2-アミノエチルエーテル構造、または3-アミノプロピルエーテル構造を有する脂肪族ポリアミンが挙げられる。

【0114】

芳香族アミン系硬化剤としては、例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-тетраметилдифенилметан、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-тетраэтилдифенилметанなどが挙げられる。

【0115】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素[B]が、酸無水物系硬化剤であることが好ましい。酸無水物硬化剤は、エポキシ樹脂組成物の低粘度化と樹脂の硬化物の耐熱性をバランス良く両立できるので好ましい。

【0116】

酸無水物系硬化剤としては、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。

【0117】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素[B]として、ノルボルネン骨格またはノルボルナン骨格を有する化合物を含むことが好ましい。ノルボルネン骨格またはノルボルナン骨格を有する酸無水物は、該骨格による立体障害性により、分子鎖の拘束が大きくなり、より耐熱性と引張強度利用率に優れた繊維強化複合材料が得られやすくなるため、好適に用いられる。ノルボルネン骨格またはノルボルナン骨格を有する酸無水物としては、具体的には、無水メチルエンドメチレントトラヒドロフタル酸、無水

エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルビスクロヘプタンジカルボン酸無水物、ビスクロヘプタンジカルボン酸無水物が挙げられる。

【0118】

酸無水物を硬化剤として使用する場合は、一般に硬化促進剤を併用する。硬化促進剤としては、イミダゾール系硬化促進剤、DBU塩、三級アミン、ルイス酸などが用いられる。

【0119】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素[B]がアミン系硬化剤であって、構成要素[B]として下記構成要素[b1]を含むことが好ましい。

[b1] アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたはアミノ基を有する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミン。

10

【0120】

アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたはアミノ基を有する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンは、構成要素[a2]または構成要素[a4]と構成要素[C]との組み合わせで、立体障害による分子鎖の拘束が大きくなり、より耐熱性と引張強度利用率に優れた繊維強化複合材料が得られやすくなるため好適に用いられる。このような硬化剤としては、具体的には、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン、2,2'-ジメチル-4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。なかでも、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンまたはジエチルトルエンジアミンが好ましい。

20

【0121】

これらのアミン系硬化剤は、単独または組み合わせて使用することができる。

【0122】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素[B]として、さらにアルキレングリコール構造を有する脂肪族ポリアミンを含むことが好ましい。アミノ基のオルト位に置換基を有する芳香族ジアミンまたはアミノ基を有する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンと、アルキレングリコール構造を有する脂肪族ポリアミンとを併用することにより、エポキシ樹脂組成物の粘度および硬化物のガラス転移温度とゴム状態弾性率のバランスが向上しやすくなる。

30

【0123】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の好ましい態様は、構成要素[B]として、さらにイソホロンジアミンを含むことが好ましい。アミノ基を有する炭素原子に隣接する炭素原子が置換基を有するシクロアルキルジアミンに加え、イソホロンジアミンを加えることにより、引張強度利用率に優れた繊維強化複合材料が得られやすくなることに加え、プロセス安定性が改善される。イソホロンジアミンを加えることで、樹脂バス中のアミンが空気中の二酸化炭素と塩を形成する現象（アミンブラッシュ）を抑え、プロセス安定性を改善するためである。

40

【0124】

構成要素[B]の総量は、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂成分のエポキシ基に対し、活性水素当量または酸無水物当量を0.6～1.2当量とすることが好ましい。この範囲とすることで、耐熱性と機械特性のバランスに優れた繊維強化複合材料を与える、エポキシ樹脂の硬化物が得られやすくなる。

【0125】

本発明のエポキシ樹脂組成物の第四の態様が、耐熱性と引張強度利用率の両立に優れる理由、言い換えると耐熱性と低いゴム状態弾性率の両立に優れる理由は定かではないが、構成要素[C]が有する立体障害の大きい置換基が構成要素[a2]または構成要素[a4]の硬化反応に干渉し、共有結合による架橋と立体障害による分子鎖の拘束がバランス

50

よく硬化物に含まれるためと推測している。エポキシ樹脂組成物の硬化物中で、構成要素 [a 2] の芳香環は、立体障害として構成要素 [C] の *tert*-ブチル基やイソプロピル基などと干渉し、分子鎖の運動を制限する。その結果、共有結合に由来する架橋密度が低くとも、高い耐熱性を示す。また、構成要素 [a 4] は、一般に架橋密度を上昇させて耐熱性を向上させる成分であるが、構成要素 [C] と併用した場合、一部のエポキシ樹脂が立体障害の影響を受けて未反応となり、これがさらなる立体障害となるため、構成要素 [a 2] と同様に、架橋密度が低い状態で分子鎖の運動が制限される。つまり、構成要素 [a 2] または構成要素 [a 4] を含む構成要素 [A]、構成要素 [B]、構成要素 [C] の組み合わせにより硬化されたエポキシ樹脂硬化物は、低いゴム状態弾性率と高いガラス転移温度を両立できる。さらに、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として用いることで、耐熱性と引張強度利用率に優れる繊維強化複合材料が得られやすくなる。

10

【0126】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、フィラメントワインディングやプルトルージョン法などの液状プロセスに製造される繊維強化複合材料に好適に用いられる。該エポキシ樹脂組成物は強化繊維束への含浸性を向上させるため、液状であることが好ましい。具体的には、本発明のエポキシ樹脂組成物の第二の好ましい態様は、25℃における粘度が3000 mPa・s 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、2000 mPa・s 以下である。一方、本発明のエポキシ樹脂組成物の第一、第三および第四の好ましい態様は、25℃における粘度が2000 mPa・s 以下であることが好ましい。粘度がこの範囲にあることで、樹脂バスに特段の加温機構や、有機溶剤などによる希釈を必要とせず、エポキシ樹脂組成物を強化繊維束に含浸させることができる。

20

【0127】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を失わない範囲において、熱可塑性樹脂を含有することができる。熱可塑性樹脂としては、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂や、ゴム粒子および熱可塑性樹脂粒子等の有機粒子等を含有することができる。

【0128】

エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂としては、例えばポリビニルホルマールやポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリビニルピロリドン、ポリスルホンを挙げることができる。

30

【0129】

ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、および架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子を挙げることができる。

【0130】

本発明のエポキシ樹脂組成物の調製には、例えばプラネタリーミキサー、メカニカルスターラーといった機械を用いて混練しても良いし、ビーカーとスパチュラなどを用い、手で混ぜても良い。

【0131】

本発明の繊維強化複合材料は、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維とからなる。本発明の繊維強化複合材料は、耐熱性と引張強度利用率を高いレベルで両立できるため好ましい。

40

【0132】

上記方法で調製された本発明のエポキシ樹脂組成物を、強化繊維と複合一体化した後、硬化させることにより、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物をマトリックス樹脂として含む繊維強化複合材料を得ることができる。

【0133】

本発明に用いられる強化繊維は特に限定されるものではなく、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。この中で、軽量かつ高剛性な繊維強化複合材料が得られる炭素繊維を用いることが好ましい。

50

【0134】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、フィラメントワインディング法、プルトルージョン法に好適に使用できる。フィラメントワインディング法は、マンドレルまたはライナーに、強化繊維に樹脂を付着させながら巻きつけ、硬化させて成形品を得る成形法である。プルトルージョン法は、強化繊維のロービングに樹脂を付着させ、金型を通過させながら樹脂を連続的に硬化させて成形品を得る成形法である。本発明のエポキシ樹脂組成物は、いずれの工法においても、調製後に樹脂バスに投入して用いることができる。

【0135】

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は、圧力容器、プロペラシャフト、ドライブシャフト、電線ケーブルコア材、自動車、船舶および鉄道車両などの移動体の構造体、ケーブル用途に好ましく用いられる。なかでも、フィラメントワインディングによる圧力容器の製造に、好適に用いられる。

10

【0136】

本発明の成形品は、本発明の繊維強化複合材料からなる。本発明の成形品は、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・モールドイング法などの一般的な成形方法により成形される。それらの中でも、フィラメントワインディング法やプルトルージョン法により好適に成形される。

【0137】

本発明の圧力容器は、本発明の繊維強化複合材料からなる。本発明の圧力容器は、フィラメントワインディング法により好ましく製造される。フィラメントワインディング法は、ライナーに、強化繊維に熱硬化性樹脂組成物を付着させながら巻きつけた後、硬化させることで、ライナーと、ライナーを被覆する、熱硬化性樹脂組成物の硬化剤と強化繊維から成る繊維強化複合材料により構成される繊維強化複合材料層を備える成形品を得る成形法である。圧力容器の製造には、金属製やポリエチレンやポリアミドなどの樹脂製のライナーが用いられ、所望の素材を適宜選択できる。また、ライナー形状においても、所望の形状に合わせ適宜選択できる。

20

【実施例】

【0138】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。ここで、実施例1～12が本発明の実施例であり、実施例13～61は参考実施例である。

30

【0139】

本実施例で用いた構成要素は以下の通りである。

【0140】

<使用した材料>

構成要素 [A]

([a1] : 3官能以上の芳香族エポキシ樹脂)

- ・ [a1] - 1 “アラルダイト (登録商標)” MY0500 (トリグリシジル-p-アミノフェノール、ハンツマン・ジャパン (株) 製)
- ・ [a1] - 2 “ARALDITE (登録商標)” MY0510 (トリグリシジル-p-アミノフェノール、ハンツマン・ジャパン (株) 製)
- ・ [a1] - 3 “ARALDITE (登録商標)” PY307-1 (フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハンツマン・ジャパン (株) 製)
- ・ [a1] - 4 “jER (登録商標)” 630 (p-アミノフェノール型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)
- ・ [a1] - 5 “TETRAD (登録商標)” -X (N, N, N', N' -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、三菱ガス化学 (株) 製)。

40

([a2] : 置換されてもよいグリシジルアニリン)

- ・ [a2] - 1 GOT (N, N' -ジグリシジルオルソトルイジン、日本化薬 (株) 製)

50

)

- ・ [a 2] - 2 GAN (N, N' - ジグリシジルアニリン、日本化薬 (株) 製)。
- ([a 3] : フルオレン構造を有する 2 官能以上のエポキシ樹脂)
- ・ [a 3] - 1 “オグソール (登録商標)” PG - 100 (フルオレン系エポキシ樹脂、大阪ガスケミカル (株) 製)
- ・ [a 3] - 2 “オグソール (登録商標)” EG - 200 (フルオレン型エポキシ樹脂、大阪ガスケミカル (株) 製)。
- ([a 4] : テトラグリシジルジフェニルジアミノメタン) → [a 1] に内包される。
- ・ [a 4] - 1 “スミエポキシ (登録商標)” ELM434 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、住友化学 (株) 製)
- ・ [a 4] - 2 “ARALDITE (登録商標)” MY721 (N, N, N', N' - テトラグリシジール - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ハンツマン・ジャパン (株) 製)

10

(その他の構成要素 [A])

- ・ [A] - 1 “jER (登録商標)” 825 (液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)
- ・ [A] - 2 “jER (登録商標)” 828 (液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)
- ・ [A] - 3 “jER (登録商標)” 806 (液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)
- ・ [A] - 4 “jER (登録商標)” 830 (液状ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)
- ・ [A] - 5 “jER (登録商標)” YDF2001 (固形ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学 (株) 製)
- ・ [A] - 6 “jER (登録商標)” YX4000 (ビフェニル型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)。
- ・ [A] - 7 “エピコート (登録商標)” YX4000H (ビフェニル型エポキシ樹脂、三菱化学 (株) 製)
- ・ [A] - 8 “HyPox (登録商標)” RA95 (エラストマー変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、CVC スペシャルティケミカルズ社製)。

20

30

【0141】

構成要素 [B]

([b 1] : 立体障害ジアミン)

- ・ [b 1] - 1 “Aradur (登録商標)” 5200 (ジエチルトルエンジアミン、ハンツマン・ジャパン (株) 製)
- ・ [b 1] - 2 “Etacure (登録商標)” 100 (ジエチルトルエンジアミン、アルベマール (株) 製)
- ・ [b 1] - 3 “jER キュア (登録商標)” W (ジエチルトルエンジアミン、三菱化学 (株) 製)。
- ・ [b 1] - 4 “KAYABOND (登録商標)” C - 300S (4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラエチルジフェニルメタン、日本化薬 (株) 製)
- ・ [b 1] - 5 2, 6 - ジアミノトルエン (東京化成工業 (株) 製)。
- ・ [b 1] - 6 “Baxxodur (登録商標)” EC331 (3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、BASF ジャパン (株) 製)。

40

([b 2] : 脂環式アミン)

- ・ [b 2] - 1 “Baxxodur (登録商標)” EC201 (イソホロンジアミン、BASF ジャパン (株) 製)
- ・ [b 2] - 2 4, 4' - メチレンビスシクロヘキシルアミン (東京化成工業 (株) 製)
- ・ [b 2] - 3 1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン (三菱ガス化学 (株) 製)

50

・ [b 2] - 4 N-シクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミン (東京化成工業 (株) 製)。

([b 3] : 芳香族モノアミン)

(一般式 (I) で表される芳香族モノアミン)

・ [b 3] - 1 4-アミノジフェニルエーテル (活性水素当量: 93)

・ [b 3] - 2 4-アミノジフェニルメタン (活性水素当量: 92)

・ [b 3] - 3 2-アミノジフェニルスルホン (活性水素当量: 117)

(一般式 (II) で表される芳香族モノアミン)

・ [b 3] - 4 p-トルイジン (活性水素当量: 54)

・ [b 3] - 5 3-メチルアニリン (活性水素当量: 54)

・ [b 3] - 6 3-エチルアニリン (活性水素当量: 61)

・ [b 3] - 7 3-イソプロピルアニリン (活性水素当量: 66)。

([b 4] : 柔軟基を有する酸無水物)

・ [b 4] - 1 “リカシッド (登録商標)” DDSA (3-ドデセニル無水コハク酸、新日本理化 (株) 製)。

【0142】

構成要素 [b 5] : 一般的な酸無水物

・ [b 5] - 1 HN2200 (メチルテトラヒドロ無水フタル酸、日立化成 (株) 製)

・ [b 5] - 2 “KAYAHARD (登録商標)” MCD (無水メチルナジック酸、日本化薬 (株) 製)。

(その他の構成要素 [B])

・ [B] - 1 3, 3'-DAS (3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン (株) 製)

・ [B] - 2 “セイカキュア (登録商標)” S (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、セイカ (株) 製)

・ [B] - 3 4-アミノジフェニルアミン

・ [B] - 4 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (和歌山精化工業 (株) 製)

・ [B] - 5 “JEFFAMINE (登録商標)” D230 (ポリプロピレングリコールジアミン、ハンツマン・ジャパン (株) 製)

・ [B] - 6 “JEFFAMINE (登録商標)” D400 (ポリプロピレングリコールジアミン、ハンツマン・ジャパン (株) 製)。

【0143】

構成要素 [C]

・ [C] - 1 “デナコール (登録商標)” EX-146 (p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ナガセケムテックス (株) 製)

・ [C] - 2 “デナコール (登録商標)” EX-142 (o-フェニルフェノールグリシジルエーテル、ナガセケムテックス (株) 製)。

【0144】

構成要素 [A]、[C] 以外のエポキシ樹脂

・ [A'] - 1 “セロキサイド (登録商標)” 2021P (脂環式エポキシ樹脂、(株) ダイセル製)

・ [A'] - 2 “エポトート (登録商標)” YH-300 (脂肪族ポリグリシジルエーテル、新日鉄住金化学 (株) 製)

・ [A'] - 3 “デナコール (登録商標)” EX-141 (フェニルグリシジルエーテル、ナガセケムテックス (株) 製)。

【0145】

硬化促進剤 [E]

・ [E] - 1 DY070 (イミダゾール、ハンツマン・ジャパン (株) 製)

・ [E] - 2 “キュアゾール (登録商標)” 1B2MZ (イミダゾール、四国化成工業 (株) 製)

10

20

30

40

50

- ・ [E] - 3 “カオーライザー（登録商標）” No. 20（N，N-ジメチルベンジルアミン、花王（株）製）
- ・ [E] - 4 “UCAT（登録商標）” SA102（DBU-オクチル酸塩、サンアプロ（株））
- ・ [E] - 5 “キュアゾール（登録商標）” 2E4MZ（2-エチル-4-メチルイミダゾール、四国化成工業（株））。

【0146】

その他の成分 [F]

- ・ [F] - 1 “カネエース（登録商標）” MX-416（コアシェルゴム25質量%／“ARALDITE（登録商標）” MY721（構成要素 [A]）75質量%、カネカ（株）製）
- ・ [F] - 2 DIC-TBC（4-tert-ブチルカテコール、DIC（株）製）。

【0147】

・強化繊維

“トレカ（登録商標）” T700SC-12K-50C（引張強度：4.9GPa、東レ（株）製）。

【0148】

＜エポキシ樹脂組成物の調製方法＞

エポキシ樹脂組成物の主剤として、ビーカー中に構成要素 [A] のエポキシ樹脂および必要に応じて構成要素 [C] やそれ以外のエポキシ樹脂を投入し、80℃の温度まで昇温させ30分加熱混練を行った。次に硬化剤として、別のビーカー中に構成要素 [B] および必要に応じてそれ以外の硬化剤や硬化促進剤を投入した。なお、固形の硬化剤は、事前に液状の硬化剤に溶解させるため25～120℃の温度で30～60分混練を行った。

【0149】

その後、それぞれ混練を続けたまま30℃以下の温度まで降温させ、主剤と硬化剤を混合して10分間攪拌させることにより、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0150】

各実施例および比較例の成分含有比について表1～13に示した。

【0151】

＜エポキシ樹脂組成物の粘度測定＞

上記＜エポキシ樹脂組成物の調製方法＞に従い調製したエポキシ樹脂組成物の粘度を、JIS Z 8803（2011）における「円すい-平板形回転粘度計による粘度測定方法」に従い、標準コーンローター（1°34'×R24）を装着したE型粘度計（東機産業（株）製、TVE-30H）を使用して、回転速度10回転／分で測定した。なお、エポキシ樹脂組成物を調製後、25℃に設定した装置に投入し、1分後の粘度を測定した。

【0152】

＜繊維強化複合材料の作製方法＞

上記＜エポキシ樹脂組成物の調製方法＞に従い調製したエポキシ樹脂組成物を、一方向に引き揃えたシート状にした炭素繊維“トレカ（登録商標）” T700SC-12K-50C（東レ（株）製、目付150g/m²）に常温で含浸させ、エポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを得た。得られたシートを繊維方向が同じになるよう8枚重ねた後、金属製スペーサーにより厚み1mmになるよう設定した金型に挟み、その金型をプレス機で2時間加熱硬化を実施した。その後、プレス機から金型を取り出し、さらにオーブンで4時間加熱硬化し、繊維強化複合材料を得た。硬化条件は、使用する硬化剤に応じて以下のAまたはBを適用した。

- ・硬化条件A： 100℃で2時間硬化した後、150℃で4時間硬化。
- ・硬化条件B： 80℃で2時間硬化した後、110℃で4時間硬化。

【0153】

＜樹脂硬化物の特性評価方法＞

エポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚の“テフロン（登録商標）”製ス

ペーサーにより厚み 2 mm になるように設定したモールド中で硬化させ、厚さ 2 mm の板状の樹脂硬化物を得た。硬化条件は、使用する硬化剤に応じて以下の A または B を適用した。

・硬化条件 A： 100℃で2時間硬化した後、150℃で4時間硬化。

・硬化条件 B： 80℃で2時間硬化した後、110℃で4時間硬化。

この樹脂硬化物から、幅 12.7 mm、長さ 45 mm の試験片を切り出し、粘弾性測定装置（ARE S、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、ねじり振動周波数 1.0 Hz、昇温速度 5.0℃/分の条件下で、30～250℃の温度範囲でDMA測定を行い、ガラス転移温度およびゴム状態弾性率を読み取った。ガラス転移温度は、貯蔵弾性率 G' 曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点における温度とした。また、ゴム状態弾性率は、ガラス転移温度を上回る温度領域で、貯蔵弾性率が平坦になった領域での貯蔵弾性率であり、ここではガラス転移温度から 40℃上の温度での貯蔵弾性率とした。

10

【0154】

＜繊維強化複合材料の引張強度測定＞

上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞に従い作製した繊維強化複合材料から、幅 12.7 mm、長さ 229 mm になるように切り出し、両端に 1.2 mm、長さ 50 mm のガラス繊維強化プラスチック製タブを接着した試験片を用い、ASTM D 3039 に準拠して、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用いてクロスヘッドスピード 1.27 mm/分で引張強度を測定した。サンプル数 $n = 6$ で測定した値の平均値を引張強度とした。

20

【0155】

引張強度利用率は、繊維強化複合材料の引張強度 / （強化繊維のストランド強度 × 繊維体積含有率） × 100 により算出した。

【0156】

なお、繊維体積含有率は、ASTM D 3171 に準拠し、測定した値を用いた。

【0157】

＜繊維強化複合材料のガラス転移温度測定＞

上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞に従い作製した繊維強化複合材料から、小片（5～10 mg）を採取し、JIS K 7121（1987）に従い、中間点ガラス転移温度（ T_{mg} ）を測定した。測定には示差走査熱量計 DSC Q2000（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、窒素ガス雰囲気下において Modulated モード、昇温速度 5℃/分で測定した。

30

【0158】

（実施例 1）

構成要素 [A] として“スミエポキシ（登録商標）”ELM434 を 25 質量部、GAN を 30 質量部、“jER（登録商標）”828 を 45 質量部、構成要素 [B] として“Aradur（登録商標）”5200 を 19 質量部、“Baxxodur（登録商標）”EC201 を 10 質量部用い、上記＜エポキシ樹脂組成物の調製方法＞に従ってエポキシ樹脂組成物を調製した。

40

【0159】

このエポキシ樹脂組成物を上記方法で硬化して硬化物を作製し、動的粘弾性評価を行ったところ、ガラス転移温度は 131℃、ゴム状態弾性率は 8.2 MPa であり、耐熱性とゴム状態弾性率は良好であった。

【0160】

得られたエポキシ樹脂組成物から、＜繊維強化複合材料の作製方法＞に従って繊維強化複合材料を作製し、繊維体積含有率が 65% 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引張強度を上記方法で測定し、引張強度利用率を算出したところ、78% であった。また、得られた繊維強化複合材料のガラス転移温度は、132℃であった。

【0161】

50

(実施例 2 ～ 6 1)

樹脂組成をそれぞれ表 1 ～ 1 0 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同じ方法（ただし、硬化条件は表中に記載の硬化条件 A または B に従う）でエポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物、および繊維強化複合材料を作製した。評価結果は表 1 ～ 1 0 に示した。得られたエポキシ樹脂硬化物は、いずれも良好な耐熱性、ゴム状態弾性率を示した。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率および耐熱性も良好であった。

【0 1 6 2】

(比較例 1)

樹脂組成を表 1 1 に示したように変更し、実施例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 1 に示した。ガラス転移温度は 1 1 5 °C であり、ゴム状態弾性率が 1 1 . 0 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 7 2 % と、不十分であった。

10

【0 1 6 3】

(比較例 2)

樹脂組成を表 1 1 に示したように変更し、実施例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 1 に示した。ガラス転移温度は 1 4 6 °C と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 5 . 2 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 6 8 % と、不十分であった。

【0 1 6 4】

(比較例 3)

樹脂組成を表 1 1 に示したように変更し、実施例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 1 に示した。ガラス転移温度は 1 3 3 °C と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 4 . 1 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 6 8 % と、不十分であった。

20

【0 1 6 5】

(比較例 4)

樹脂組成を表 1 1 に示したように変更し、実施例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 1 に示した。ガラス転移温度は 1 3 1 °C と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 2 . 9 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 7 1 % と、不十分であった。

30

【0 1 6 6】

(比較例 5)

樹脂組成を表 1 2 に示したように変更し、実施例 1 3 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 2 に示した。ゴム状態弾性率が 9 . 5 M P a と良好であったが、ガラス転移温度が 9 2 °C であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度が 9 4 °C と、耐熱性が不十分であった。

【0 1 6 7】

(比較例 6)

樹脂組成を表 1 2 に示したように変更し、実施例 1 3 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 2 に示した。ゴム状態弾性率が 7 . 8 M P a 以下であり良好であったが、ガラス転移温度が 9 0 °C であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度が 9 3 °C と、耐熱性が不十分であった。

40

【0 1 6 8】

(比較例 7)

樹脂組成を表 1 2 に示したように変更し、実施例 1 3 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 2 に示した。ガラス転移温度が 1 5 7 °C であり、耐熱性は良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 3 . 0 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 7 1 % であり、不十分であった。

【0 1 6 9】

(比較例 8)

50

樹脂組成を表 1 2 に示したように変更し、実施例 1 3 と同様にエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。なお、固形のアミンは、事前に液状のアミンに溶解させてから、エポキシ樹脂と混合させた。評価結果を表 1 2 に示した。ガラス転移温度が 1 6 5℃であり、耐熱性は良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 5 . 0 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 6 7 % であり、不十分であった。

【0 1 7 0】

(比較例 9)

樹脂組成を表 1 2 に示したように変更し、実施例 3 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 2 に示した。ガラス転移温度は 1 3 4℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 2 . 1 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 7 1 % と、不十分であった。

10

【0 1 7 1】

(比較例 1 0)

樹脂組成を表 1 2 に示したように変更し、実施例 3 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 2 に示した。ゴム状態弾性率は 4 . 0 M P a と良好であったが、ガラス転移温度が 7 3℃であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度が 7 5℃と、耐熱性が不十分であった。

【0 1 7 2】

(比較例 1 1)

樹脂組成を表 1 3 に示したように変更し、実施例 3 5 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 3 に示した。ガラス転移温度は 1 1 6℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 2 . 4 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 6 9 % と、不十分であった。

20

【0 1 7 3】

(比較例 1 2)

樹脂組成を表 1 3 に示したように変更し、実施例 3 5 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 3 に示した。ガラス転移温度は 1 3 6℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 1 . 8 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 6 9 % と、不十分であった。

【0 1 7 4】

(比較例 1 3)

樹脂組成を表 1 3 に示したように変更し、実施例 3 5 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 3 に示した。ガラス転移温度は 1 2 5℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が 1 1 . 0 M P a と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 7 0 % と、不十分であった。

30

【0 1 7 5】

(比較例 1 4)

樹脂組成を表 1 3 に示したように変更し、実施例 3 5 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 3 に示した。ゴム状態弾性率は 6 . 7 M P a と良好であったが、ガラス転移温度が 6 6℃であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度は 6 8℃と、耐熱性が不十分であった。

40

【0 1 7 6】

(比較例 1 5)

樹脂組成を表 1 3 に示したように変更し、実施例 5 5 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 1 3 に示した。ゴム状態弾性率は 3 . 3 M P a と良好であったが、ガラス転移温度が 8 6℃であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度が 8 9℃と、耐熱性が不十分であった。

【0 1 7 7】

(比較例 1 6)

樹脂組成を表 1 3 に示したように変更し、実施例 5 5 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物

50

および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 13 に示した。ガラス転移温度は 145℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が 13.2 MPa と高い値を示した。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 70% と、不十分であった。

【0178】

(比較例 17)

樹脂組成を表 13 に示したように変更し、実施例 55 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 13 に示した。ゴム状態弾性率は 5.2 MPa と良好であったが、ガラス転移温度が 85℃であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度が 87℃と、耐熱性が不十分であった。

【0179】

(比較例 18)

樹脂組成を表 13 に示したように変更し、実施例 55 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物および樹脂硬化物を作製した。評価結果は表 13 に示した。ゴム状態弾性率は 6.4 MPa と良好であったが、ガラス転移温度が 70℃であった。その結果、繊維強化複合材料のガラス転移温度が 72℃と、耐熱性が不十分であった。

【0180】

(比較例 19)

特許文献 1 (特表 2015-508125 号公報) の実施例 2 に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は 170℃と高かったが、ゴム状態弾性率は 16.9 MPa と高い値を示した (表 14)。このエポキシ樹脂組成物は粘度が高く、上記<繊維強化複合材料の作製方法>では樹脂が繊維に含浸せず、繊維強化複合材料に多量のボイドが含まれた。そこで、エポキシ樹脂組成物を 70℃に加熱して手早く含浸させ、エポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを得た。以降は上記<繊維強化複合材料の作製方法>と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は 65% と、不十分であった。

【0181】

(比較例 20)

特許文献 2 (特開 2010-150311 号公報) の実施例 9 に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は 180℃と良好であったが、ゴム状態弾性率は 14.2 MPa と高い値を示した (表 14)。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 69% と、不十分であった。

【0182】

(比較例 21)

特許文献 2 (特開 2010-150311 号公報) の実施例 15 に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は 185℃と高かったが、ゴム状態弾性率は 16.0 MPa と高い値を示した (表 14)。その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は 65% と、不十分であった。

【0183】

(比較例 22)

特許文献 6 (特表 2008-508113 号公報) の例 1 に記載された樹脂および硬化剤について、該特許文献にはエポキシ樹脂組成物の調製条件は記載されていなかったため、上記<エポキシ樹脂組成物の調製方法>に従ってエポキシ樹脂組成物を調製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は 182℃と高かったが、ゴム状態弾性率は 19.2 MPa と高い値を示した (表 14)。このエポキシ樹脂組成物は粘度が高かったため、比較例 5 と同じ方法でエポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを得た。以降は上記<繊維強化複合材料の作製方法>と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は 63% と、不十分であった。

【0184】

(比較例 23)

特許文献 5 (特開 2001-323046 号公報) の実施例 6 に記載の方法に従い、エ

10

20

30

40

50

ポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は173℃と高かったが、ゴム状態弾性率は18.0MPaと非常に高い値を示した(表14)。このエポキシ樹脂組成物は非常に粘度が高く、上記<繊維強化複合材料の作製方法>や比較例5に示した方法ではエポキシ樹脂含浸炭素繊維シートが作製できなかった。そこで、エポキシ樹脂組成物をアセトンに溶解し、液状とせしめた後に炭素繊維に含浸させ、その後減圧乾燥してアセトンを留去することで、エポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを作製した。以降は上記<繊維強化複合材料の作製方法>と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は63%と、不十分であった。

【0185】

(比較例24)

10

特許文献6(特表2008-508113号公報)の実施例3に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物(ベース樹脂組成物)を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は140℃と高かったが、ゴム状態弾性率は13.8MPaと非常に高い値を示した(表14)。得られたエポキシ樹脂組成物から繊維強化複合材料を作製し、引張試験を実施したところ、引張強度利用率は70%であり、不十分であった。

【0186】

(比較例25)

特許文献7(特開2012-56980号公報)の実施例4に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は128℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が13.2MPaと高い値を示した。(表15)その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は70%と、不十分であった。

20

【0187】

(比較例26)

特許文献8(特開2015-3938号公報)の実施例7に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は184℃と高かったが、ゴム状態弾性率が18.8MPaと非常に高い値を示した。(表15)その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は65%と、不十分であった。

【0188】

(比較例27)

特許文献9(特開2013-1711号公報)の実施例2に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は121℃と良好であったが、ゴム状態弾性率が13.0MPaと高い値を示した。(表15)その結果、繊維強化複合材料の引張強度利用率は70%と、不十分であった。

30

【0189】

(比較例28)

特許文献10(特開2005-120127号公報)の実施例1に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は203℃と高かったが、ゴム状態弾性率は25.0MPaと非常に高い値を示した(表15)。このエポキシ樹脂組成物は粘度が高く、上記<繊維強化複合材料の作製方法>では樹脂が繊維に含浸せず、繊維強化複合材料に多量のボイドが含まれた。そこで、エポキシ樹脂組成物を70℃に加温して含浸させ、エポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを得た。以降は上記<繊維強化複合材料の作製方法>と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は61%と、不十分であった。

40

【0190】

(比較例29)

特許文献11(特開2010-59225号公報)の実施例14に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物(ベース樹脂組成物)を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は193℃と高かったが、ゴム状態弾性率は21.1MPaと非常に高い値を示した(表15)。このエポキシ樹脂組成物は非常に粘度が高く、上記<繊維強化複合材料の作製方法>や比較例28に示した方法ではエポキシ樹脂含浸炭素繊維シ

50

トが作製できなかった。そこで、エポキシ樹脂組成物をアセトンに溶解し、液状とせしめた後に炭素繊維に含浸させ、その後減圧乾燥してアセトンを留去することで、エポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを作製した。以降は上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は61%と、不十分であった。

【0191】

(比較例30)

特許文献4（特許第4687167号公報）の実施例6に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は105℃であり、ゴム状態弾性率は11.2MPaと高い値を示した（表15）。このエポキシ樹脂組成物は非常に粘度が高かったため、比較例29と同様の方法でエポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを作製した。以降は上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は70%と、不十分であった。

10

【0192】

(比較例31)

特許文献12（特開2012-67190号公報）の実施例18に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は169℃であり、ゴム状態弾性率は15.0MPaと高い値を示した（表16）。このエポキシ樹脂組成物は、非常に粘度が高かったため、比較例29と同様の方法でエポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを作製した。以降は、上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は67%と、不十分であった。

20

【0193】

(比較例32)

特許文献13（国際公開第2011/118106号）の実施例5に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は162℃であり、ゴム状態弾性率は13.2MPaと高い値を示した（表16）。このエポキシ樹脂組成物は、非常に粘度が高かったため、比較例29と同様の方法でエポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを作製した。以降は、上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は72%と、不十分であった。

30

【0194】

(比較例33)

特許文献14（特開昭63-86758号公報）の実施例2に記載の方法に従い、エポキシ樹脂組成物を作製した。これを硬化させて得られた樹脂硬化物のガラス転移温度は205℃であり、ゴム状態弾性率は19.3MPaと高い値を示した（表16）。このエポキシ樹脂組成物は、非常に粘度が高かったため、比較例29と同様の方法でエポキシ樹脂含浸炭素繊維シートを作製した。以降は、上記＜繊維強化複合材料の作製方法＞と同様にして、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料の引張強度利用率は61%と、不十分であった。

40

【0195】

【表 1】

構成要素	成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
[A]	[a1]	25	10	25	25	25	25
	[a2]				30		
		30	30	30		30	30
[A]					20		
		45	60	45		45	45
					25		
[B]	[b1]	19	18		18		
				24		25	24
	[b2]	10	9	12	9		
						13	11
硬化条件	硬化条件	A	A	A	A	A	A
樹脂特性	粘度 (mPa・s)	1244	1203	1325	1305	1318	1337
	硬化物T _g (°C)	131	116	125	138	130	129
	ゴム状態弾性率 (MPa)	8.2	8.3	7.5	8.9	8.0	8.5
	T _g (°C)	132	117	125	137	131	130
CFRP特性	引張強度利用率 (%)	78	77	78	76	78	77

【0196】

10

20

30

40

【表 2】

構成要素	成分	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
[a1]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®" ELM434)	25	30	50		20	25
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルダイト®" MY0500)				20		
	ジグリシジルオルソトルイジン (GOT)				30	30	
	ジグリシジルアニリン (GAN)	30	10	30			30
	フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール®" PG-100)						
[a1]、[a2] 以外の構成 要素[A]	Bis-A型エポキシ樹脂 ("JER®" 828)	45	60			25	45
	Bis-F型エポキシ樹脂 ("JER®" 830)			20	25		
	ビフェニル型エポキシ樹脂 ("JER®" YX4000)				25	25	
	ジエチルトリエングリアミン ("Aradur®" 5200)		18	23	20	20	
	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン ("Baxxodur®" EC331)	26					
[b1]	2,6-ジアミノトルエン						17
	インホロンジアミン ("Baxxodur®" EC201)		9	11			
	4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン						8
	1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン						
	N-シクロヘキシル-1,3-プロパンジアミン	12			11	10	
硬化条件	硬化条件	A	A	A	A	A	A
	粘度 (mPa·s)	1324	1577	1223	824	1203	1280
	硬化物Tg (°C)	126	135	140	122	124	128
	ゴム状態弾性率 (MPa)	7.3	9.8	10.0	5.1	5.1	8.4
	Tg (°C)	128	136	139	122	125	129
CFRP特性	引張強度利用率 (%)	79	76	75	81	81	78

【0197】

10

20

30

40

【表 3】

構成要素	成分	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
[a]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("ARALDITE®" MY721)	60			60	
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®" 630)		60			70
	N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン ("TETRAD®" -X)			60		
	液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ("JER®" 825)		40			
[a1]以外の 構成要素 [A]	液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ("JER®" 806)	40		40	40	30
	グリシジルアニン (GAN)					
	グリシジルオルソトルイジン (GOT)					
	ジエチルトリエングジアミン ("Etacure®" 100)	25.8		36.1		24.6
[b]	2,2'-ジメチル-4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン ("Baxxodur®" EC331)		24.0		28.5	
	4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン ("KAYABOND®" C-300S)					
	4-アミノジフェニルエーテル	25.8			28.5	
	4-アミノジフェニルメタン		36.0			36.9
硬化条件	2-アミノジフェニルスルホン			15.5		
樹脂特性	硬化条件	A	A	A	A	A
	硬化物T _g (°C)	139	131	146	132	128
	ゴム状態弾性率 (MPa)	6.8	7.8	9.8	6.3	5.2
	T _g (°C)	140	133	146	134	129
CFRP特性	引張強度利用率 (%)	80	78	75	81	82

【 0 1 9 8 】

10

20

30

40

【表 4】

構成要素	成分	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
[A]	[a1]	テトラグリシジルジアミノフェニルメタン ("ARALDITE®" MY721)	35	60		70
		トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®" 630)				
		N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン ("TETRAD®" -X)	70	35	60	
		液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ("JER®" 825)			10	
	[a1]以外の 構成要素[A]	液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ("JER®" 806)	30	30	20	
[B]		グリシジルアニリン (GAN)		20	30	
		グリシジルオルソトルイジン (GOT)				30
		ジエチルトルエンジアミン ("Etacure®" 100)	18.0			40.0
	[b1]	2,2'-ジメチル-4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン ("Baxxodur®" EC331)	42.7	38.5		
		4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン ("KAYABOND®" C-300S)			32.8	
[b3]		4-アミノジフェニルエーテル		18.0	16.5	
		4-アミノジフェニルメタン		24.0		
		2-アミノジフェニルスルホン	18.3		32.8	10.0
	硬化条件	硬化条件	A	A	A	A
	樹脂特性	硬化物Tg (°C)	130	126	133	134
CFRP特性		ゴム状態弾性率 (MPa)	5.9	3.8	4.0	8.3
		Tg (°C)	131	127	134	134
		引張強度利用率 (%)	81	84	84	83
						77

【0199】

10

20

30

40

【表5】

構成要素		成分	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
[A]	[a1]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("ARALDITE®" MY721)			80	80	70		60	60
		トリグリシジル-p-アミノフェノール ("IER®" 630)						60		
	[a1]以外の 構成要素 [A]	N,N,N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン ("TETRAD®" -X)	80	80						
		液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ("IER®" 825)		20	20	20		10	20	20
[B]	[b1]	液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ("IER®" 806)	20							
		グリシジルアエリン (GAN)					30	30	20	20
	[b3]	ジエチルトルエンジアミン ("Etacure®" 100)	21.0			14.3			12.8	
		2,2'-ジメチル-4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン ("Baxxodur®" EC331)			14.4			36.1	17.0	29.4
硬化条件	樹脂特性	4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラエチルジフェニルメタン ("KAYABOND®" C-300S)		19.2			35.7			
		p-トルイジン	21.0				15.3			
	CFRP特性	3-メチルアエリン		28.8				15.5		
		3-エチルアエリン			33.7				12.8	
CFRP特性	硬化条件	3-イソプロピルアエリン				33.3				19.6
		硬化物T _g (°C)	A	A	A	A	A	A	A	A
	樹脂特性	硬化物T _g (°C)	123	113	124	116	124	125	128	112
		ゴム状態弾性率 (MPa)	6.6	5.7	5.0	4.1	6.9	5.3	5.5	3.6
CFRP特性	引張強度利用率 (%)	T _g (°C)	124	115	125	117	126	125	129	115
		引張強度利用率 (%)	80	81	83	83	79	82	82	84

【0200】

10

20

30

40

【表6】

構成要素		成分	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
[a3]		フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール®"PG-100)		30	25	
		フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール®"EG-200)	30			25
	[A]	液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ("JER®"828)	70	70	50	
		液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ("JER®"830)				50
[b4]	[a3]以外の 構成要素[A]	ジグリシジルアニン (GAN)			25	
		テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)				25
		3-ドデセニル無水コハク酸 ("リカシッド®"DDSA)	28	57	42	59
	[B]	メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN-2200)	57		62	
無水メチルナジック酸 ("KAYAHARD®" MCD)			43		59	
硬化促進剤		DBU-オクチル酸塩 ("U-CAT®" SA102)	2	2	2	2
硬化条件		硬化条件	A	A	A	A
樹脂特性		粘度(mPa・s)	1224	1810	751	1120
		ガラス転移温度(°C)	120	125	116	135
		ゴム状態弾性率(MPa)	4.6	5.1	4.0	6.3
CFRP特性		Tg (°C)	121	126	117	137
		引張強度利用率(%)	82	82	82	80

【0201】

10

20

30

【表 7】

【表7】

構成要素	成分	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
[A]	[a2]	ジグリシジルアニン (GAN)	50	60	50	50	50	25
		ジグリシジルオルソトルイジン (GOT)		25				
	[a4]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ" ELM434)			15			
	[a2]、[a4] 以外の構成 要素[A]	フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール" PG-100)					25	25
		Bis-A型エポキシ樹脂 ("JER" 828)	35	50				25
[C]		Bis-F型エポキシ樹脂 ("JER" 830)						
		p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル ("デナコール" EX-146)	15	40	25	35	25	25
[B]		メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN-2200)	119	100	90	90	90	83
		無水メチルナジック酸 ("KAYAHARD" MCD)			106			
硬化促進剤		DBU塩 ("U-CAT" SA102)	2	2	2	2	2	2
硬化条件		硬化条件	A	A	A	A	A	A
樹脂特性		粘度 (mPa・s)	374	64	558	206	190	452
		硬化物Tg (°C)	130	104	112	111	126	116
		ゴム状態弾性率 (MPa)	10.0	4.6	5.7	4.7	5.5	4.3
CFRP特性		Tg (°C)	132	106	114	113	127	118
		引張強度利用率 (%)	74	82	81	80	81	82
								80

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

【表 8】

構成要素	成分	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48
[A]	[a2]	ジグリシジルアエリン (GAN)	30	30			25	
		ジグリシジルオルソトルイジン (GOT)			35	35		
	[a4]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®" ELM434)					10	10
	[a2]、[a4] 以外の構成要素[A]	フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール®" PG-100)	30					
		Bis-A型エポキシ樹脂 ("JER®" 828)		40			30	55
[C]		Bis-F型エポキシ樹脂 ("JER®" 830)			35	35		
		p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-146)	40			30	35	
		o-フェニルフェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-142)		30	30			
	構成要素[A]・[C]以外の エポキシ樹脂	フェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-141)						35
	[B]	メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN-2200)			93		94	
硬化促進剤		無水メチルナジック酸 ("KAYAHARD®" MCD)	89	96		99		101
		DBU塩 ("U-CAT®" SA102)						2
		NN-ジメチルベンジルアミン ("カオラーイザー®" No.20)	4	3	4	4		
		2-エチル-4-メチルイミダゾール ("キューゾール®" 2E4MZ)					1	
	硬化条件	硬化条件	A	A	A	A	A	A
樹脂特性		粘度 (mPa・s)	642	235	252	318	562	687
		硬化物Tg (°C)	97	125	109	124	128	97
		ゴム状態弾性率 (MPa)	6.5	5.2	4.7	4.8	5.2	10.0
CFRP特性		Tg (°C)	98	127	109	127	129	98
		引張強度利用率 (%)	80	81	80	80	81	75

【 0 2 0 3 】

10

20

30

40

【表 9】

構成要素	成分	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
[A]	[a2]	ジグリシジルアニン (GAN)	25	30	25		30	
	[a4]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スエポキシ®" ELM434)		40		30	45	30
	[a2]、[a4] 以外の構成 要素[A]	フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール®" PG-100)					30	
		Bis-A型エポキシ樹脂 ("JER®" 828)	50		50	40		
[C]		Bis-F型エポキシ樹脂 ("JER®" 830)						100
		トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルタイト®" MY0500)						
		p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-146)	25	30	25	30	25	40
		ジエチルトリエングリアミン ("ARADUR®" 5200)	25	29		26	32	22
[B]		ポリ(プロピレングリコール)ジアミン ("JEFFAMINE®" D230)						20.7
		ポリ(プロピレングリコール)ジアミン ("JEFFAMINE®" D400)				10	10	13
		イソホロンジアミン ("Baxxodur®" EC201)						8.9
		3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン ("Baxxodur®" EC331)			34			
硬化条件	硬化条件	A	A	B	A	A	A	A
樹脂特性	粘度 (mPa・s)	872	857	1027	1187	872	1265	562
	硬化物T _g (°C)	110	122	97	113	120	106	97
	ゴム状態弾性率 (MPa)	4.6	5.1	3.1	5.3	4.5	3.4	9.9
CFRP特性	T _g (°C)	111	124	98	115	123	107	98
	引張強度利用率 (%)	82	82	83	81	82	82	75

【 0 2 0 4 】

10

20

30

40

【表10】

構成要素	成分	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61
[A]	[a2]	25	25	50	25	35	40
	[a4]						10
	[a2]、[a4] 以外の構成 要素[A]					5	
		50	50	35	15	30	15
[C]	ジグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルダイト®" MY0500)						
	p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-146)	25	25	15	60	30	25
[B]	ジエチルトリエングジアミン ("ARADUR®" 5200)	16			25		
	イソホロンジアミン ("Baxxodur®" EC201)	8	12			20.1	15.1
	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン ("Baxxodur®" EC331)		18	40		8.6	15.1
硬化条件	硬化条件	A	B	B	A	B	B
	粘度 (mPa·s)	865	950	587	568	859	786
樹脂特性	硬化物Tg (°C)	101	108	131	96	117	120
	ゴム状態弾性率 (MPa)	4.7	3.0	9.8	5.5	4.3	4.4
CFRP特性	Tg (°C)	104	107	134	98	118	122
	引張強度利用率 (%)	81	84	75	80	83	83

【0205】

10

20

30

40

【表 1 1】

構成要素		成分	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
[A]	[a1]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ" ELM434)		55	25	25
	[a2]	ジグリシジルアニン (GAN)	55		30	30
	[a1]・[a2] 以外の 構成要素[A]	Bis-A型エポキシ樹脂 ("JER" 828)	45	45	45	45
[B]	[b1]	ジエチルトリエングジアミン ("Aradur" 5200)	19	20		30
	[b2]	イソホロンジアミン ("Baxxodur" EC201)	10	10	28	
硬化条件		硬化条件	A	A	A	A
樹脂特性	粘度 (mPa・s)		784	1785	1225	1252
	硬化物Tg (°C)		115	146	133	131
	ゴム状態弾性率 (MPa)		11.0	15.2	14.1	12.9
CFRP特性	Tg (°C)		116	148	136	133
	引張強度利用率 (%)		72	68	68	71

【 0 2 0 6 】

10

20

30

【表 1 2】

【表 12】

構成要素	成分	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
[A]	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("ARALDITE®" MY721)		60		19		
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("IER®" 630)			60	10		
	Bis-A型エポキシ樹脂 ("IER®" 828)					100	100
	液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂 ("IER®" 825)	100		40			
	液状ビスフェノールF型エポキシ樹脂 ("IER®" 806)		40		35		
	グリシジルアニン (GAN)				15		
[B]	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン ("Baxxodur®" EC331)	18.1		51.3			
	ジエチルトリエンジアミン ("IERキユア®" W)				27.1		
	4-アミノジフェニルメタン						
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)	27.1	71.1				
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン ("セイカキユア®" S)				3.9		
	3-ドデセニル無水コハク酸 ("リカシッド®" DDSA)						134
	メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN-2200)					83	
	硬化促進剤 DBU-オクチル酸塩 ("U-CAT®" SA102)					2	2
	コアシエルゴム含有テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("カネエース®" MX-416)				28.0		
	4-tert-ブチルカルデコール (DIC-TBC)				1.0		
硬化条件	硬化条件	A	A	A	A	A	A
樹脂特性	硬化物Tg (°C)	92	90	157	165	134	73
	ゴム状態弾性率 (MPa)	9.5	7.8	13.0	15.0	12.1	4.0
CFRP特性	Tg (°C)	94	93	158	166	136	75
	引張強度利用率 (%)	76	78	71	67	71	82

【0 2 0 7】

10

20

30

40

【表 13】

構成要素	成分	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18
[A]	ジグリシジルアニン (GAN)	25	50			25	50		
	テトラグリシジリアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®" ELM434)						30		
	フルオレン系エポキシ樹脂 ("オグソール®" PG-100)	25	25						
	Bis-A型エポキシ樹脂 ("JER®" 828)	25	25	75	50	50	20	60	50
[C]	p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-146)			25				40	
[A]・[C]以外の エポキシ樹脂	フェニルグリシジルエーテル ("デナコール®" EX-141)	25			50	25			50
	メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN-2200)	91	95	84	98				
	ジエチルトルエンジアミン ("ARADUR®" 5200)								27
	イソホロンジアミン ("Baxxodur®" EC201)					14			
硬化促進剤	3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジクロロヘキシルメタン ("Baxxodur®" EC331)					19	46	30	
	DBU塩 ("U-CAT®" SA102)	2	2	2	2				
	硬化条件	A	A	A	A	B	B	B	A
	硬化物Tg (°C)	116	136	125	66	86	145	85	70
樹脂特性	ゴム状態弾性率 (MPa)	12.4	11.8	11.0	6.7	3.3	13.2	5.2	6.4
	Tg (°C)	118	138	126	68	89	148	87	72
CFRP特性	引張強度利用率 (%)	69	69	70	79	82	70	82	80

【表 1 4】

【表14】

		比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24
樹脂特性	硬化物T _g (°C)	170	180	185	182	173	140
	ゴム状態弾性率 (MPa)	16.9	14.2	16.0	19.2	18.0	13.8
CFRP特性	T _g (°C)	172	183	189	185	175	142
	引張強度利用率 (%)	65	69	65	63	63	70

【 0 2 0 9】

【表 1 5】

10

【表15】

	成分	比較例25	比較例26	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30
樹脂特性	硬化物T _g (°C)	128	184	121	203	193	105
	ゴム状態弾性率 (MPa)	13.2	18.8	13.0	25.0	21.1	11.2
CFRP特性	T _g (°C)	129	187	122	205	195	108
	引張強度利用率 (%)	70	65	70	61	61	70

【 0 2 1 0】

【表 1 6】

20

【表16】

	成分	比較例31	比較例32	比較例33
樹脂特性	硬化物T _g (°C)	169	162	205
	ゴム状態弾性率 (MPa)	15.0	13.2	19.3
CFRP特性	T _g (°C)	171	163	204
	引張強度利用率 (%)	67	72	61

【産業上の利用可能性】

【 0 2 1 1】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性と引張強度利用率を高いレベルで両立する繊維強化複合材料を作製するために好適に用いられる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料は、スポーツ用途、一般産業用途および航空宇宙用途に好ましく用いられる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 B 2 9 C 70/32 (2006.01) B 2 9 C 70/02
 B 2 9 C 70/32

(31)優先権主張番号 特願2015-127392(P2015-127392)

(32)優先日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2015-127393(P2015-127393)

(32)優先日 平成27年6月25日(2015.6.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2015-253486(P2015-253486)

(32)優先日 平成27年12月25日(2015.12.25)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(56)参考文献 特表2014-517126(JP, A)

国際公開第2015/005411(WO, A1)

特開2015-078302(JP, A)

国際公開第2014/112180(WO, A1)

国際公開第2010/109929(WO, A1)

国際公開第2015/082613(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2

B 2 9 C 4 1 / 0 0 - 4 1 / 3 6、4 1 / 4 6 - 4 1 / 5 2、
 7 0 / 0 0 - 7 0 / 8 8

C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0、5 / 2 4

B 2 9 B 1 1 / 1 6、1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4

F 1 6 J 1 2 / 0 0 - 1 3 / 2 4

F 1 7 C 1 / 0 6

F 1 7 C 1 / 0 6