



(10) 申请公布号 CN 118984844 A

(43) 申请公布日 2024.11.19

(21) 申请号 202380032801.3

(22) 申请日 2023.03.02

(30) 优先权数据

2022-069571 2022.04.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/007853 2023.03.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/203891 JA 2023.10.26

(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 大西展义

冈田佳奈 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 59/50 (2006.01)

C08J 5/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物及其固化物、纤维增强复合材料、高压气体容器

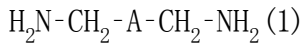
(57) 摘要

为环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物、其固化物、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,所述环氧树脂固化剂含有下述成分(A-1)和成分(A-2): (A-1)包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物(A-2)包含苯乙烯与下述通式(1)所示的化合物的反应物的反应组合物 $H_2N-CH_2-A-CH_2-NH_2$ (1) (式(1)中,A为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、或1,4-亚苯基。),前述环氧树脂固化剂中的前述成分(A-1)的含量为50~95质量%,前述成分(A-2)的含量为5~50质量%。

1. 一种环氧树脂固化剂,其含有下述成分(A-1)和成分(A-2):

(A-1) 包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物

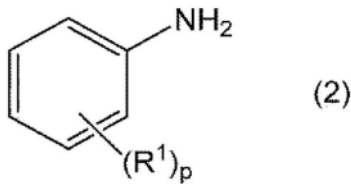
(A-2) 包含苯乙烯与下述通式(1)所示的化合物的反应物的反应组合物



式(1)中,A为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、或1,4-亚苯基,

所述环氧树脂固化剂中的所述成分(A-1)的含量为50~95质量%,所述成分(A-2)的含量为5~50质量%。

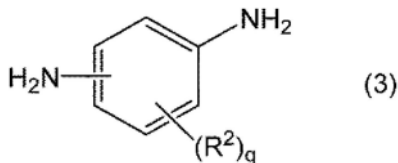
2. 根据权利要求1所述的环氧树脂固化剂,其中,所述苯胺衍生物为下述通式(2)所示的化合物,



式(2)中, R^1 为碳数1~6的烷基或芳基,p为1~3的数。

3. 根据权利要求1或2所述的环氧树脂固化剂,其中,所述通式(1)中,A为1,3-亚苯基或1,4-亚苯基。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的环氧树脂固化剂,其中,所述环氧树脂固化剂还含有下述通式(3)所示的化合物作为成分(A-3),



式(3)中, R^2 为碳数1~6的烷基、烷氧基、或烷硫基,q为0~3的数。

5. 一种环氧树脂组合物,其含有:环氧树脂、和权利要求1~4中任一项所述的环氧树脂固化剂。

6. 根据权利要求5所述的环氧树脂组合物,其中,所述环氧树脂包含:衍生自间苯二酚的具有缩水甘油基的环氧树脂(B1)10~80质量%、和含有芳香环的除(B1)以外的环氧树脂(B2)20~90质量%,所述环氧树脂(B2)包含:选自由衍生自双酚F的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-1)和衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-2)组成的组中的至少1种。

7. 根据权利要求6所述的环氧树脂组合物,其中,所述环氧树脂(B2)中的所述环氧树脂(b2-1)和所述环氧树脂(b2-2)的总含量为50质量%以上。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的环氧树脂组合物,其中,所述环氧树脂组合物的固化物的氢气透过系数为 1.0×10^{-10} [cc · cm / (cm² · sec · cmHg)] 以下。

9. 一种固化物,其为权利要求5~8中任一项所述的环氧树脂组合物的固化物。

10. 一种纤维增强复合材料,其包含:增强纤维和权利要求5~8中任一项所述的环氧树脂组合物的固化物。

11. 根据权利要求10所述的纤维增强复合材料,其中,所述增强纤维为选自由碳纤维、玻璃纤维、和玄武岩纤维组成的组中的至少1种。

12. 根据权利要求10或11所述的纤维增强复合材料,其中,所述纤维增强复合材料是通过长丝缠绕成型而得到的。

13. 一种高压气体容器,其包含权利要求10~12中任一项所述的纤维增强复合材料。

环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物及其固化物、纤维增强复合材料、高压气体容器

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物及其固化物、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)的普及正在推进。燃料电池汽车将燃料电池作为动力源,将成为其燃料的氢压缩为高压并填充至汽车的氢站的维护必不可少。

[0003] 对于作为燃料电池汽车用的氢站、或者作为CNG车、燃料电池汽车等的车载用燃料罐使用的高压气体贮藏罐,迄今为止使用了钢制的罐,但正在推进罐的内衬或者其外层中使用树脂材料的、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,从而有可以改善搭载车的燃料效率等优点。

[0004] 高压气体贮藏罐等压力容器通常具有金属制的内衬和以覆盖该内衬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,还研究了制作无内衬的压力容器。

[0005] 作为压力容器的制造方法,已知有如下方法:使用增强纤维中有预先浸渗环氧树脂组合物的丝束预浸料(也称为tow preg),通过长丝缠绕成型,来制造压力容器。

[0006] 例如专利文献1中公开了如下方案:包含在主成分的化学结构中不具有羟基的环氧树脂、25℃下为液态的芳香族胺、和强韧化剂、且满足规定条件的环氧树脂组合物浸渗于增强纤维束而成的丝束预浸料在长丝缠绕成型时的丝束的扩展性良好,且所浸渗的环氧树脂组合物的适用期、断裂韧性和伸长率良好。另外,作为液态芳香族胺,专利文献1的实施例中使用了二乙基甲苯二胺、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2021-116403号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 燃料电池汽车用的氢站、或者CNG车、燃料电池汽车等的车载用燃料罐等氢气贮藏用的高压气体容器中,要求对氢气的高阻隔性。特别是高压气体容器为无内衬的情况下,该高压气体容器中使用的材料需要更高的氢气阻隔性。另外,也如专利文献1中所记载,对于长丝缠绕成型中使用的丝束预浸料用的环氧树脂组合物,要求适用期长。

[0012] 除上述之外,通常有树脂材料若吸湿则阻气性降低的倾向,因此,高压气体容器的制造中使用树脂材料的情况下,还产生在高湿度环境来自于外部的氧、水蒸气等侵入的担心。专利文献1的公开技术中,在这一点存在改善的余地。

[0013] 本发明的课题在于,提供:具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现长适用期的环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物、其固化物、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。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等发现:通过以规定比例包含含有芳香环的特定结构的2种多胺的环氧树脂固化剂,可以解决上述课题。

[0016] 即,本发明涉及下述。

[0017] [1]一种环氧树脂固化剂,其含有下述成分(A-1)和成分(A-2):

[0018] (A-1)包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物

[0019] (A-2)包含苯乙烯与下述通式(1)所示的化合物的反应物的反应组合物

[0020] $H_2NCH_2-A-CH_2-NH_2$ (1)

[0021] (式(1)中,A为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、或1,4-亚苯基。)

[0022] 前述环氧树脂固化剂中的前述成分(A-1)的含量为50~95质量%,前述成分(A-2)的含量为5~50质量%。

[0023] [2]一种环氧树脂组合物,其含有:环氧树脂、和上述[1]所述的环氧树脂固化剂。

[0024] [3]一种固化物,其为上述[2]所述的环氧树脂组合物的固化物。

[0025] [4]一种纤维增强复合材料,其包含:增强纤维和上述[2]所述的环氧树脂组合物的固化物。

[0026] [5]一种高压气体容器,其包含上述[4]所述的纤维增强复合材料。

[0027] 发明的效果

[0028] 根据本发明,可以提供:具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现长适用期的环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物、其固化物、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通过长丝缠绕成型而制造,也可以形成无内衬的高压气体容器。另外,该高压气体容器具有高的氢气阻隔性,因此,适合作为高压氢气贮藏用的容器。

具体实施方式

[0029] [定义]

[0030] 本说明书中“包含X与Y的反应物的反应组合物”是指:使X与Y反应而得到的组合物,且除X与Y的反应物(加成物)之外,还可包含该反应物以外的副产物、作为未反应原料的X、Y等的组合物。

[0031] 本说明书中,对于高湿度条件下的阻气性降低抑制效果,将由环氧树脂组合物的固化物的23℃的干燥条件(0%R.H.)下的透氧系数和23℃80%R.H.下的透氧系数根据下述式而算出的透氧系数的上升率作为指标来评价。透氧系数可以根据实施例中记载的方法而测定。

[0032] 透氧系数的上升率(%) = [(23℃、80%R.H.下的透氧系数) - (23℃、0%R.H.下的透氧系数)] / (23℃、0%R.H.下的透氧系数) × 100

[0033] [环氧树脂固化剂]

[0034] 本发明的环氧树脂固化剂(以下也称为“本发明的固化剂”)含有下述成分(A-1)和

成分(A-2)：

[0035] (A-1) 包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物

[0036] (A-2) 包含苯乙烯与下述通式(1)所示的化合物的反应物的反应组合物

[0037] $H_2NCH_2-A-CH_2-NH_2$ (1)

[0038] (式(1)中,A为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、或1,4-亚苯基。)

[0039] 前述环氧树脂固化剂中的前述成分(A-1)的含量为50~95质量%,前述成分(A-2)的含量为5~50质量%。

[0040] 本发明的固化剂通过具有上述构成,从而可以提供具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现长适用期的环氧树脂组合物。

[0041] 对于本发明中得到上述效果的理由不确定,但如下考虑。

[0042] 作为成分(A-1)的、包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物发挥胺系的环氧树脂固化剂的作用。成分(A-1)为低粘度的组合物,且容易实现长适用期,因此,适合于长丝缠绕成型中使用的丝束预浸料用的环氧树脂组合物。另外,成分(A-1)为胺系固化剂,因此,体现较高的阻气性(特别是高氢气阻隔性)。

[0043] 另一方面判定:将成分(A-1)作为环氧树脂固化剂使用的环氧树脂组合物的固化物在高湿度条件下产生阻气性的降低。因此,本发明人等进行了研究,结果发现:通过形成以特定的比例配混有成分(A-1)与成分(A-2)的环氧树脂固化剂,从而维持低粘度性、高氢气阻隔性和长适用期,且可以抑制高湿度条件下的阻气性降低。作为胺系固化剂的成分(A-2)与成分(A-1)同样地具有低粘度性和高阻气性。成分(A-2)为速固化性,在确保适用期的方面是不利的,但通过使固化剂中的成分(A-2)的含量为特定的范围,从而可以维持长适用期。进一步认为通过成分(A-2)为低吸水性,从而可以抑制高湿度条件下的阻气性的降低。

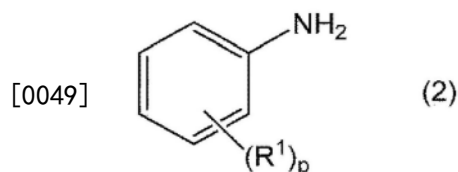
[0044] <成分(A-1):包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物>

[0045] 成分(A-1)为包含苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的反应组合物。成分(A-1)为低粘度、高氢气阻隔性、且为能实现长适用期的胺系固化剂。

[0046] 对于成分(A-1)中使用的苯胺衍生物,从与甲醛的反应性的观点、和作为胺系固化剂的作用的观点出发,优选:在苯胺的氮原子上不具有取代基、且苯胺的芳香环上的至少1个氢原子被取代基所取代的化合物。作为该取代基,可以举出选自由烷基、烯基、芳基、芳烷基、烷氧基和羟基组成的组中的至少1种。从与甲醛的反应性的观点、和作为胺系固化剂的作用的观点出发,该取代基优选选自由烷基和芳基组成的组中的至少1种。

[0047] 需要说明的是,本发明中限定的苯胺衍生物中不含苯胺。作为苯胺与甲醛的缩聚反应物的二氨基二苯基甲烷在室温(25℃)下为固体的化合物,因此,包含二氨基二苯基甲烷的环氧树脂固化剂和环氧树脂组合物成为固体或高粘性的液体,不适于长丝缠绕成型。

[0048] 从得到低粘度、高氢气阻隔性、和能实现长适用期的固化剂的观点出发,作为前述苯胺衍生物,更优选下述通式(2)所示的化合物。



[0050] (式(2)中, R^1 为碳数1~6的烷基或芳基。 p 为1~3的数。)

[0051] 式(2)中, R^1 中的烷基优选碳数1~4、更优选碳数1~3、进一步优选碳数1~2的烷基。作为该烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基等,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基,更优选甲基、乙基、正丙基或异丙基,进一步优选甲基或乙基。

[0052] 式(2)中,作为 R^1 中的芳基,可以举出苯基、甲苯甲酰基(toluy l group)、均三甲苯基、联苯基、萘基等,优选苯基。

[0053] 式(2)中,p优选1~2、更优选1。p为2或3的情况下,多个 R^1 任选相同或不同,但优选为相同。

[0054] 作为成分(A-1)中使用的苯胺衍生物的具体例,可以举出2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、4-乙基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2-丙基苯胺、3-丙基苯胺、4-丙基苯胺、2-异丙基苯胺、3-异丙基苯胺、4-异丙基苯胺、2-乙基-6-甲基苯胺、2-仲丁基苯胺、2-叔丁基苯胺、4-正丁基苯胺、4-仲丁基苯胺、4-叔丁基苯胺、2,3-二乙基苯胺、2,4-二乙基苯胺、2,5-二乙基苯胺、2,6-二乙基苯胺、2-异丙基-6-甲基苯胺、4-氨基联苯等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0055] 上述中,从得到低粘度、高氢气阻隔性、和能实现长适用期的环氧树脂组合物的观点出发,作为苯胺衍生物,优选自由2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、4-乙基苯胺、3-丙基苯胺、4-丙基苯胺、2-异丙基苯胺、3-异丙基苯胺、4-异丙基苯胺、2-仲丁基苯胺、2-叔丁基苯胺、4-正丁基苯胺、4-仲丁基苯胺和4-叔丁基苯胺组成的组中的至少1种,更优选自由2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺、4-乙基苯胺、3-丙基苯胺、4-丙基苯胺、2-异丙基苯胺、3-异丙基苯胺和4-异丙基苯胺组成的组中的至少1种,进一步优选自由2-甲基苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺、2-乙基苯胺、3-乙基苯胺和4-乙基苯胺组成的组中的至少1种,更进一步优选自由2-乙基苯胺、3-乙基苯胺和4-乙基苯胺组成的组中的至少1种,更进一步优选2-乙基苯胺。

[0056] 成分(A-1)通过利用公知的方法使苯胺衍生物与甲醛进行缩聚反应而得到。对于作为成分(A-1)的反应组合物中的、苯胺衍生物与甲醛的缩聚反应物的含量,从有效地得到本发明的效果的观点出发,优选50质量%以上、更优选70质量%以上、进一步优选80质量%以上、更进一步优选90质量%以上,为100质量%以下。例如苯胺衍生物为2-乙基苯胺的情况下,2-乙基苯胺与甲醛的缩聚反应物是指3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0057] 作为成分(A-1),也可以使用市售品。作为成分(A-1)的市售品,可以举出日本化药株式会社制的“KAYAHARD AA”(包含2-乙基苯胺与甲醛的缩聚反应物(3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷)的反应组合物)等。

[0058] <成分(A-2):包含苯乙烯与通式(1)所示的化合物的反应物的反应组合物>

[0059] 成分(A-2)为包含苯乙烯与下述通式(1)所示的化合物的反应物的反应组合物。成分(A-2)为具有低粘度性和高氢气阻隔性、且为能抑制高湿度条件下的阻气性的降低的胺系固化剂。

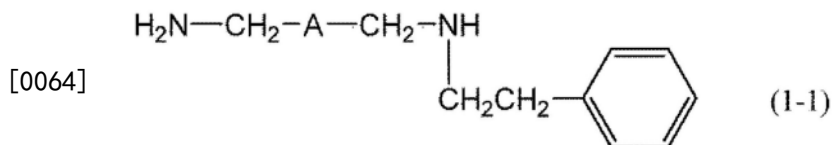
[0060] $H_2NCH_2-A-CH_2-NH_2$ (1)

[0061] (式(1)中,A为1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、或1,4-亚苯基。)

[0062] 通式(1)中,A优选为1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,更优选为1,3-亚苯基。即,通式(1)

所示的化合物为选自邻苯二甲胺、间苯二甲胺 (metaxylylene diamine; MXDA) 和对苯二甲胺 (paraxylylene diamine; PXDA) 组成的组中的1种以上的苯二甲胺, 优选选自间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的1种以上, 更优选间苯二甲胺。

[0063] 成分 (A-2) 优选包含下述通式 (1-1) 所示的化合物10质量%以上。



[0065] (式 (1-1) 中, A 与前述相同。)

[0066] 上述通式 (1-1) 所示的化合物是苯乙烯与前述通式 (1) 所示的化合物 (以下也称为“原料多胺”) 的反应物中、苯乙烯1摩尔与原料多胺1摩尔加成而得到的反应物 (以下也称为“1:1加成体”)。

[0067] 成分 (A-2) 除含有作为上述通式 (1-1) 所示的化合物的苯乙烯与原料多胺的1:1加成体之外, 还可以含有苯乙烯与原料多胺的2:1加成体、3:1加成体、4:1加成体等多加成体, 但上述加成体中, 苯乙烯与原料多胺的1:1加成体的活性氢当量最低。活性氢当量 (以下也称为“AHEW”) 是指, 能与作为环氧树脂组合物的主剂的环氧树脂反应的每1当量活性氢的分子量。因此, 使用了包含上述通式 (1-1) 所示的化合物作为主成分的成分 (A-2) 的环氧树脂固化剂即使对环氧树脂组合物的配混量少, 也可以体现良好的固化性能。

[0068] 从得到上述效果的观点出发, 成分 (A-2) 中的上述通式 (1-1) 所示的化合物的含量更优选20质量%以上、进一步优选30质量%以上、更进一步优选45质量%以上, 另外, 为100质量%以下。

[0069] 成分 (A-2) 中的上述通式 (1-1) 所示的化合物的含量可以由气相色谱 (GC) 分析求出。

[0070] 对于成分 (A-2) 的活性氢当量 (AHEW), 从对环氧树脂组合物的配混量即使少也体现良好的固化性能的观点出发, 优选130以下、更优选120以下、进一步优选110以下。另外, 从制造容易性等的观点出发, 优选80以上、更优选90以上。

[0071] 成分 (A-2) 的AHEW例如可以根据滴定法而求出。

[0072] 成分 (A-2) 通过利用公知的方法使苯乙烯与前述通式 (1) 所示的化合物反应而得到。更详细地, 通过使苯乙烯与原料多胺在碱金属、碱金属酰胺 (用通式 MNR' 表示, M 为碱金属, N 为氮, R 和 R' 各自独立地为氢或烷基)、烷基化碱金属等碱性催化剂下、优选在 50 ~ 120 °C、更优选在 70 ~ 100 °C 下进行加成反应而得到。

[0073] 苯乙烯与原料多胺的加成反应中, 将使用的原料多胺与苯乙烯的总量设为100摩尔%的情况下, 碱性催化剂的用量优选0.1 ~ 20摩尔%、更优选0.5 ~ 15摩尔%、进一步优选1.0 ~ 12摩尔%、更进一步优选1.5 ~ 10摩尔%。

[0074] 另外, 从以高选择率得到前述通式 (1-1) 所示的化合物的观点出发, 加成反应中的苯乙烯与原料多胺的用量为相对于原料多胺1摩尔的苯乙烯的摩尔比成为优选0.1 ~ 5.0摩尔、更优选0.4 ~ 3.0摩尔、进一步优选0.5 ~ 1.5摩尔、更进一步优选0.8 ~ 1.2摩尔的范围。

[0075] 作为成分 (A-2), 也可以使用三菱瓦斯化学株式会社制“Gaskamine 240”等市售品。

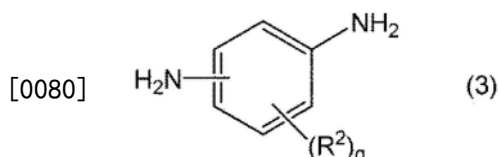
[0076] 从得到具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现

长适用期的环氧树脂组合物的观点出发,本发明的环氧树脂固化剂中的成分(A-1)的含量为50~95质量%,成分(A-2)的含量为5~50质量%。环氧树脂固化剂中的成分(A-1)的含量为50质量%以上、成分(A-2)的含量为50质量%以下时,容易实现长适用期。另外,环氧树脂固化剂中的成分(A-1)的含量为95质量%以下、成分(A-2)的含量为5质量%以上时,可以抑制高湿度条件下的阻气性的降低。

[0077] 从得到具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现长适用期的环氧树脂组合物的观点出发,环氧树脂固化剂中的成分(A-1)的含量优选60~95质量%、更优选70~95质量%、进一步优选75~92质量%。另外,环氧树脂固化剂中的成分(A-2)的含量优选5~40质量%、更优选5~30质量%、进一步优选8~25质量%。

[0078] 本发明的环氧树脂固化剂可以为仅由成分(A-1)和成分(A-2)形成的固化剂,也可以含有其他环氧树脂固化剂。作为其他环氧树脂固化剂,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,从阻气性的观点出发,优选胺系固化剂。

[0079] 例如本发明的固化剂可以还含有下述通式(3)所示的化合物作为成分(A-3)。本发明的固化剂通过含有成分(A-3),从而可以进一步改善阻气性。



[0081] (式(3)中, R^2 为碳数1~6的烷基、烷氧基、或烷硫基。 q 为0~3的数。)

[0082] 式(3)中,作为 R^2 中的碳数1~6的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基等。这些之中,优选碳数1~4的烷基、更优选碳数1~2的烷基。

[0083] 式(3)中,作为 R^2 中的烷氧基,优选碳数1~4的烷氧基,例如可以举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基等。

[0084] 式(3)中,作为 R^2 中的烷硫基,优选碳数1~4的烷硫基,例如可以举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基等。

[0085] 式(3)中, q 优选0~2、更优选0。 q 为2的情况下,多个 R^2 任选相同或不同,但优选为相同。

[0086] 作为成分(A-3)的具体例,可以举出1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺、4-甲基-1,2-苯二胺、4-乙基-1,2-苯二胺、2-甲基-1,4-苯二胺、2-乙基-1,4-苯二胺、5-甲基-1,3-苯二胺、5-乙基-1,3-苯二胺、二甲基甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、二甲硫基甲苯二胺等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0087] 上述中,从得到的环氧树脂组合物的固化物的硬度改善的观点、以及获得性的观点出发,作为成分(A-3),优选选自1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、和1,4-苯二胺组成的组中的至少1种,更优选1,3-苯二胺。

[0088] 本发明的环氧树脂固化剂含有成分(A-3)的情况下,固化剂中的成分(A-3)的含量优选1~30质量%、更优选2~25质量%、进一步优选3~20质量%、更进一步优选5~15质量%。如果固化剂中的成分(A-3)的含量为1质量%以上,则容易有助于改善得到的环氧树脂组合物的阻气性,如果为30质量%以下,则可以维持高湿度条件下的阻气性的降低抑制

效果和长适用期。

[0089] 本发明的环氧树脂固化剂也可以含有除成分(A-1)~(A-3)以外的胺系固化剂。作为该胺系固化剂,可以举出在分子内具有2个以上氨基的多胺化合物或其改性体。作为该多胺化合物,例如可以举出乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、三甲基六亚甲基二胺等链状脂肪族多胺化合物;邻苯二甲胺、间苯二甲胺(MXDA)、对苯二甲胺(PXDA)等含芳香环的脂肪族多胺化合物;异佛尔酮二胺(IPDA)、薄荷烷二胺、降冰片烷二胺、三环癸烷二胺、金刚烷二胺、二氨基环己烷、1,2-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,4-二氨基-2-甲基环己烷、1,4-二氨基-3,6-二乙基环己烷、二氨基二乙基甲基环己烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷)、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷等具有脂环式结构的多胺化合物;二氨基二苯基砜等芳香族多胺化合物;N-氨基乙基哌嗪、N,N'-双(氨基乙基)哌嗪等具有杂环式结构的多胺化合物;聚醚多胺化合物等。另外,作为该多胺化合物的改性体,可以举出上述化合物的曼尼希改性物、环氧改性物、迈克尔加成物、迈克尔加成/缩聚物、苯乙烯改性物(排除成分(A-2))、聚酰胺改性物等。它们可以单独使用1种,或组合2种以上而使用。

[0090] 其中,对于本发明的环氧树脂固化剂中的成分(A-1)和成分(A-2)的总含量,从得到具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现长适用期的环氧树脂组合物的观点出发,优选50质量%以上、更优选60质量%以上、进一步优选70质量%以上、更进一步优选75质量%以上、更进一步优选80质量%以上、更进一步优选85质量%以上、更进一步优选90质量%以上,为100质量%以下。

[0091] 另外,本发明的环氧树脂固化剂中的成分(A-1)~(A-3)的总含量优选70质量%以上、更优选75质量%以上、进一步优选80质量%以上、更进一步优选85质量%以上、更进一步优选90质量%以上、更进一步优选95质量%以上,为100质量%以下。

[0092] [环氧树脂组合物]

[0093] 本发明的环氧树脂组合物含有:环氧树脂、和前述本发明的环氧树脂固化剂。

[0094] 本发明的环氧树脂组合物通过含有前述本发明的环氧树脂固化剂,从而具有高的氢气阻隔性,在高湿度条件下阻气性的降低也少,进一步能实现长适用期。

[0095] <环氧树脂>

[0096] 本发明的环氧树脂组合物中使用的环氧树脂只要为具有2个以上环氧基的多官能环氧树脂就没有特别限制,从高氢气阻隔性的观点、和抑制高湿度条件下的阻气性降低的观点出发,优选分子内包含芳香环或脂环式结构的多官能环氧树脂。

[0097] 另外,从具有低粘度性、容易用于长丝缠绕成型的观点出发,本发明中使用的环氧树脂优选包含液态环氧树脂。“液态环氧树脂”是指,在25℃下具有流动性者。

[0098] 作为该多官能环氧树脂的具体例,可以举出选自自由衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自1,3-双(氨基甲基)环己烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自1,4-双(氨基甲基)环己烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自二氨基二苯基甲烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对氨基苯酚的具有缩水甘油基氨基和/或缩水甘油基氧基的环氧树脂、衍生自间苯二酚的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂、衍生自双酚A的具有缩水甘油基氧基的

环氧树脂、衍生自双酚F的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂、和衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基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。

[0099] 上述中,从低粘度性和高氢气阻隔性的观点、抑制适用期的降低、以及抑制成型时的烧焦的发生的观点出发,环氧树脂优选包含:衍生自间苯二酚的具有缩水甘油基的环氧树脂(B1)10~80质量%和含有芳香环的除(B1)以外的环氧树脂(B2)20~90质量%,更优选前述环氧树脂(B2)包含选自由衍生自双酚F的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-1)和衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-2)组成的组中的至少1种。

[0100] 衍生自间苯二酚的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂(B1)(以下、也简称为“环氧树脂(B1)”或“成分(B1)”) 在环氧树脂中为低粘度,且体现高的氢气阻隔性。另一方面,环氧树脂(B1)的环氧当量低,有加热固化时与环氧树脂固化剂急剧地反应而容易放热的倾向。因此,环氧树脂中的环氧树脂(B1)的含量如果过多,则有适用期降低、发生固化物的变色、烧焦等的担心。

[0101] 此处,含有芳香环的除(B1)以外的环氧树脂(B2)(以下,也简称为“环氧树脂(B2)”或“成分(B2)”) 在环氧树脂中较容易体现氢气阻隔性,也可以抑制源自环氧树脂(B1)的加热固化时的放热。进而,环氧树脂(B2)中,衍生自双酚F的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-1)和衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-2)不有损源自环氧树脂(B1)的低粘度性和高氢气阻隔性,因此认为,通过以规定的比例使用环氧树脂(B1)和环氧树脂(B2),从而维持低粘度性和高氢气阻隔性,可以抑制适用期的降低和成型时的烧焦的发生。

[0102] (环氧树脂(B1))

[0103] 环氧树脂(B1)是衍生自间苯二酚的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂。通过环氧树脂含有环氧树脂(B1),从而得到低粘度、且能实现高的氢气阻隔性的环氧树脂组合物。

[0104] 环氧树脂(B1)典型地为间苯二酚二缩水甘油醚,除间苯二酚二缩水甘油醚以外也可以含有低聚物。

[0105] 作为环氧树脂(B1),可以使用Nagase ChemteX Corporation制“Denacol EX-201”等市售品。

[0106] 环氧树脂中的环氧树脂(B1)的含量优选10~80质量%、更优选20~80质量%、进一步优选30~80质量%、更进一步优选35~80质量%、更进一步优选40~80质量%、更进一步优选50~80质量%、更进一步优选60~80质量%、更进一步优选70~80质量%。如果环氧树脂中的环氧树脂(B1)的含量为10质量%以上,则容易体现高的氢气阻隔性,如果为80质量%以下,则可以抑制适用期的降低和成型时的烧焦的发生。

[0107] (环氧树脂(B2))

[0108] 环氧树脂(B2)为含有芳香环的、除(B1)以外的环氧树脂。

[0109] 环氧树脂(B2)优选包含选自由衍生自双酚F的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-1)和衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基的环氧树脂(b2-2)组成的组中的至少1种。认为由此可以实现低粘度性和高氢气阻隔性以及长适用期,还可以抑制成型时的烧焦的发生。

[0110] (环氧树脂(b2-1))

[0111] 环氧树脂(b2-1)为衍生自双酚F的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂。环氧树脂(b2-1)典型地为双酚F二缩水甘油醚,除双酚F二缩水甘油醚以外还可以含有低聚物。

[0112] 作为环氧树脂 (b2-1), 可以使用三菱化学株式会社制“jER807”等市售品。

[0113] (环氧树脂 (b2-2))

[0114] 环氧树脂 (b2-2) 为衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基的环氧树脂。环氧树脂 (b2-2) 典型地为使苯酚酚醛清漆树脂与环氧氯丙烷反应而得到的多官能环氧树脂。

[0115] 作为环氧树脂 (b2-2), 可以使用DIC株式会社制的“EPICLON”系列的苯酚酚醛清漆型环氧树脂 (N-730A、N-740、N-770、N-775、N-740-80M、N-770-70M、N-865-80M) 等市售品。

[0116] 环氧树脂 (B2) 可以仅包含环氧树脂 (b2-1) 和环氧树脂 (b2-2) 中的任1种, 也可以同时包含2种。

[0117] 对于环氧树脂 (B2) 中的环氧树脂 (b2-1) 和环氧树脂 (b2-2) 的总含量, 从实现低粘度性和高氢气阻隔性和长适用期、抑制成型时的烧焦的发生的观点出发, 优选50质量%以上、更优选60质量%以上、进一步优选70质量%以上、更进一步优选80质量%以上、更进一步优选90质量%以上, 为100质量%以下。

[0118] 作为除环氧树脂 (b2-1) 和环氧树脂 (b2-2) 以外的环氧树脂 (B2) 的具体例, 可以举出选自前述的、衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自二氨基二苯基甲烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对氨基苯酚的具有缩水甘油基氨基和/或缩水甘油基氧基的环氧树脂、和衍生自双酚A的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种。

[0119] 环氧树脂中的环氧树脂 (B2) 的含量优选20~90质量%、更优选20~80质量%、进一步优选20~70质量%、更进一步优选20~65质量%、更进一步优选20~60质量%、更进一步优选20~50质量%、更进一步优选20~40质量%、更进一步优选20~30质量%。环氧树脂中的环氧树脂 (B2) 的含量如果为20质量%以上, 则容易实现长适用期、且抑制成型时的烧焦的发生, 如果为90质量%以下, 则可得到不有损源自环氧树脂 (B1) 的低粘度性和高氢气阻隔性的环氧树脂组合物。

[0120] 环氧树脂也可以包含除环氧树脂 (B1) 和环氧树脂 (B2) 以外的环氧树脂。作为该环氧树脂, 可以举出不具有芳香环的脂肪族环氧树脂。作为不具有芳香环的脂肪族环氧树脂, 可以举出链状脂肪族环氧树脂、具有脂环式结构的脂肪族环氧树脂等。

[0121] 其中, 从体现高的氢气阻隔性的观点出发, 环氧树脂中的环氧树脂 (B1) 和环氧树脂 (B2) 的总含量优选70质量%以上、更优选80质量%以上、进一步优选90质量%以上、更进一步优选95质量%以上, 为100质量%以下。

[0122] 对于环氧树脂的环氧当量 (官能团当量), 从环氧树脂组合物的低粘度性的观点出发, 优选500g/当量以下、更优选300g/当量以下、进一步优选250g/当量以下、更进一步优选220g/当量以下、更进一步优选200g/当量以下、更进一步优选180g/当量以下、更进一步优选160g/当量以下、更进一步优选150g/当量以下。另外, 从抑制成型时烧焦的发生的观点出发, 优选120g/当量以上、更优选125g/当量以上。

[0123] <其他成分>

[0124] 本发明的环氧树脂组合物中, 可以根据用途还含有填充材料、增塑剂等改性成分、触变剂等流动调整成分、固化促进剂、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。

[0125] 上述中, 作为固化促进剂, 可以举出双酚A、苯乙烯化苯酚等酚系化合物及其盐; 对

甲苯磺酸、甲磺酸等磺酸系化合物及其盐或者酯化物；水杨酸、苯甲酸等羧酸系化合物及其盐；硫醇封端的多硫化合物；胍系化合物；烷醇胺系化合物等。它们可以单独使用1种，或组合2种以上而使用。

[0126] 环氧树脂组合物含有固化促进剂的情况下，其含量在环氧树脂组合物的固体成分中、优选0.01~15质量%、更优选0.1~10质量%。需要说明的是，“环氧树脂组合物的固体成分”是指，从环氧树脂组合物的总量中去掉了水和有机溶剂的量。

[0127] 上述中，作为应力缓和成分，可以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态的橡胶成分。作为应力缓和成分的市售品，可以举出KANEKA CORPORATION制的“Kaneace”B系列、FM系列、M系列、MX系列、Daicel Corporation制的作为液态环氧化聚丁二烯的“EPOLEAD PB3600”、“EPOLEAD PB4700”等。

[0128] 环氧树脂组合物含有应力缓和成分的情况下，其含量在环氧树脂组合物的固体成分中、优选0.1~15质量%、更优选0.5~10质量%。

[0129] <溶剂>

[0130] 从提高对增强纤维的浸渗性的观点出发，本发明的环氧树脂组合物可以还含有溶剂。

[0131] 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；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。

[0132] 从配混成分的溶解性的观点、以及溶剂的去除容易性的观点出发，作为溶剂，优选选自由碳数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。

[0133] <含量>

[0134] 本发明的环氧树脂组合物中的环氧树脂与环氧树脂固化剂的含量比为环氧树脂固化剂中的活性氢数相对于环氧树脂中的环氧基的数量之比（环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数）优选成为1/0.5~1/2、更优选成为1/0.75~1/1.5、进一步优选成为1/0.8~1/1.2的量。该比只要最终成为上述范围即可，可以在环氧树脂组合物的成型中恒定，也可以在成型中变动。

[0135] 对于本发明的环氧树脂组合物中的环氧树脂的含量，只要为环氧树脂与环氧树脂固化剂的含量比优选成为前述范围的范围就无限制，但从体现低粘度性和高氢气阻隔性的观点出发，在环氧树脂组合物的固体成分中，优选为40~90质量%、更优选为50~85质量%、进一步优选为60~80质量%。

[0136] 环氧树脂组合物不含有溶剂的情况下，环氧树脂组合物中的环氧树脂的含量优选为40~90质量%、更优选为50~85质量%、进一步优选为60~80质量%。

[0137] 对于本发明的环氧树脂组合物中的环氧树脂固化剂的含量，只要为环氧树脂与环氧树脂固化剂的含量比优选成为前述范围的范围就无限制，但从体现低粘度性和高氢气阻隔性的观点出发，优选为10~60质量%、更优选为15~50质量%、进一步优选为20~40质

量%。环氧树脂组合物不含有溶剂的情况下,环氧树脂组合物中的环氧树脂固化剂的含量优选为10~60质量%、更优选为15~50质量%、进一步优选为20~40质量%。

[0138] 对于本发明的环氧树脂组合物中的环氧树脂与环氧树脂固化剂的总含量,从有效地体现本发明的效果的观点出发,在环氧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,为100质量%以下。

[0139] 环氧树脂组合物含有溶剂的情况下,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,在环氧树脂组合物中,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,从溶剂的去除容易性的观点出发,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下。

[0140] 本发明的环氧树脂组合物也可以为实质上不含有溶剂的、无溶剂型的组合物。无溶剂型的环氧树脂组合物是指,环氧树脂组合物中的溶剂的含量优选低于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%。

[0141] <氢气透过系数>

[0142] 本发明的环氧树脂组合物的固化物体现高的氢气阻隔性。厚度1mm的环氧树脂组合物的固化物的氢气透过系数优选为 1.0×10^{-10} [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下、更优选为 8.0×10^{-11} [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下、进一步优选为 7.0×10^{-11} [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下、更进一步优选为 5.0×10^{-11} [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下。

[0143] 环氧树脂组合物的固化物的氢气透过系数可以在23℃的干燥条件下、根据实施例记载的方法而测定。

[0144] <透氧系数>

[0145] 本发明的环氧树脂组合物的固化物体现高的氧阻隔性。具体而言,厚度1mm的环氧树脂组合物的固化物的23℃、干燥状态下的透氧系数优选为1.5 [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下、更优选为1.0 [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下、进一步优选为0.8 [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下、更进一步优选为0.6 [cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]以下。

[0146] 环氧树脂组合物的固化物的透氧系数可以在23℃的干燥条件下、根据实施例记载的方法而测定。

[0147] <适用期>

[0148] 本发明的环氧树脂组合物的适用期(可使用时间)长。例如45℃下的环氧树脂组合物的适用期优选50分钟以上、更优选60分钟以上、进一步优选120分钟以上、更进一步优选150分钟以上。环氧树脂组合物的适用期具体而言可以用实施例记载的方法测定。

[0149] <粘度>

[0150] 从用于长丝缠绕成型的观点出发,本发明的环氧树脂组合物优选为低粘度。具体而言,环氧树脂组合物的60℃下的粘度优选为1Pa·s以下、更优选为0.8Pa·s以下、进一步优选为0.5Pa·s以下。该粘度的下限没有特别限制,通常为50mPa·s以上。环氧树脂组合物的粘度可以用E型粘度计来测定。

[0151] 对本发明的环氧树脂组合物的制备方法没有特别限制,使用公知的方法和装置,将环氧树脂、环氧树脂固化剂、和根据需要使用的其他成分进行混合,从而可以制备。对环

氧树脂组合物中所含的各成分的混合顺序也没有特别限制。

[0152] 从避免使用前凝胶化进行的观点出发,优选环氧树脂组合物中所含的各成分在即将使用前接触并混合。混合环氧树脂组合物中所含的各成分时的温度可以根据环氧树脂的粘度而适宜调整,从抑制粘度上升的观点出发,优选为120℃以下、更优选为100℃以下,从环氧树脂的混溶性的观点出发,优选为20℃以上、更优选为25℃以上。另外,混合时间优选为0.1~15分钟、更优选为0.2~10分钟、进一步优选为0.3~5分钟的范围。

[0153] [固化物]

[0154] 本发明的环氧树脂组合物的固化物(以下,也简称为“本发明的固化物”)是用公知的方法使上述本发明的环氧树脂组合物固化而成的。环氧树脂组合物的固化条件根据用途、形态而适宜选择,没有特别限定。

[0155] 本发明的固化物的形态也没有特别限定,可以根据用途而选择。例如环氧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质树脂。

[0156] [纤维增强复合材料]

[0157] 本发明的纤维增强复合材料(以下,也简称为“复合材料”)包含:前述环氧树脂组合物的固化物和增强纤维,可以通过使前述环氧树脂组合物浸渗于增强纤维后,使该组合物固化,从而得到。本发明的纤维增强复合材料通过包含前述环氧树脂组合物的固化物,从而具有高的氢阻隔性,高湿度条件下阻气性的降低也变少。

[0158] 作为增强纤维的形态,可以举出短纤维、长纤维、连续纤维。这些之中,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。

[0159] 需要说明的是,本说明书中,短纤维是指纤维长度0.1mm以上且低于10mm者,长纤维是指纤维长度为10mm以上且100mm以下者。另外,连续纤维是指具有超过100mm的纤维长度的纤维束。

[0160] 作为连续纤维的形状,可以举出使单丝或复丝沿单向排列或以交替交差的方式排列而成的单向(UD)材料、编织物等布帛、无纺布、垫等各种形态。

[0161] 从用于长丝缠绕成型的观点出发,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条数(长丝数)优选3K~50K、更优选6K~40K。

[0162] 连续纤维中,对连续纤维束的平均纤维长度没有特别限制,从成型加工性的观点出发,优选1~10000m、更优选100~10000m。

[0163] 从成型加工性的观点、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50~2000tex(g/1000m)、更优选200~1500tex、进一步优选500~1500tex。

[0164] 另外,连续纤维束的平均拉伸模量优选50~1000GPa。

[0165] 作为增强纤维的材质,例如可以举出碳纤维、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;芳族聚酰胺纤维、聚氧亚甲基纤维、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。这些之中,从得到高强度的观点出发,优选无机纤维,从轻量、且为高强度、高弹性模量的方面出发,优选自由碳纤维、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,更优选碳纤维。即,

本发明的纤维增强复合材料更优选为包含前述环氧树脂组合物的固化物和碳纤维的碳纤维增强复合材料(CFRP)。

[0166] 作为碳纤维,可以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。

[0167] 增强纤维可以用处理剂进行处理。作为处理剂,示例表面处理剂或集束剂。

[0168] 作为上述表面处理剂,优选硅烷偶联剂。例如可以举出: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。

[0169] 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种以上而使用。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。

[0170] 从改善与环氧树脂组合物的固化物的界面粘接性、进一步改善得到的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%。

[0171] 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,例如可以举出东丽株式会社制的Torayca丝“T300”、“T300B”、“T400HB”、“T700SC”、“T800SC”、“T800HB”、“T830HB”、“T1000GB”、“T100GC”、“M35JB”、“M40JB”、“M46JB”、“M50JB”、“M55J”、“M55JB”、“M60JB”、“M30SC”、“Z600”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。

[0172] 另外,作为除丝束以外的连续碳纤维的市售品,可以举出东丽株式会社制的Torayc布“C06142”、“C06151B”、“C06343”、“C06343B”、“C06347B”、“C06644B”、“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。

[0173] <含量>

[0174] 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含量为纤维增强复合材料中的增强纤维的体积分率优选成为0.10以上、更优选成为0.20以上、进一步优选成为0.30以上、更进一步优选成为0.40以上的范围。另外,从氢气阻隔性、耐冲击性和成型加工性的观点出发,为优选成为0.85以下、更优选成为0.80以下、进一步优选成为0.70以下的范围。

[0175] 纤维增强复合材料中的增强纤维的体积分率 V_f 可以由下述式算出。

[0176] $V_f = \{ \text{增强纤维的质量 (g)} / \text{增强纤维的比重} \} \div [\{ \text{增强纤维的质量 (g)} / \text{增强纤维的比重} \} + \{ \text{环氧树脂组合物的固化物的质量 (g)} / \text{环氧树脂组合物的固化物的比重} \}]$

[0177] <纤维增强复合材料的制造方法>

[0178] 纤维增强复合材料的制造方法只要为包括使前述环氧树脂组合物浸渗于增强纤维,接着,使该环氧树脂组合物固化并成型的工序的方法就没有特别限制。

[0179] 从具有长适用期的方面出发,本发明的环氧树脂组合物适合作为用于长丝缠绕成型的丝束预浸料用的环氧树脂组合物。从该观点出发,纤维增强复合材料优选由长丝缠绕成型得到。即,本发明的纤维增强复合材料的制造方法优选为包括长丝缠绕成型法的方法。

[0180] 长丝缠绕成型法中,首先,使含有环氧树脂、环氧树脂固化剂、和根据需要使用的溶剂的环氧树脂组合物优选浸渗于增强纤维丝束后,供于干燥工序,去除溶剂。接着,将浸渗有环氧树脂组合物的丝束卷绕在球、芯棒、或内衬的外表面,接着,进行加热固化,从而可以制造期望形状的复合材料。

[0181] 作为除长丝缠绕成型法以外的纤维增强复合材料的制造方法,还可以使用公知的编织法、3D打印法等。

[0182] 环氧树脂组合物的加热固化条件没有特别限制,在使该环氧树脂组合物固化所需的充分的温度和时间下,根据公知的方法来进行。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。

[0183] 从根据长丝缠绕成型法而制造的观点出发,本发明的复合材料适合用于管道、轴、气瓶、罐等具有中空形状的成型体。从氢气阻隔性优异、高湿度条件下阻气性的降低也少的方面出发,该复合材料特别适合作为形成高压气体容器的材料。

[0184] [高压气体容器]

[0185] 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,如果为具有内衬和以覆盖该内衬的外表面的方式设置的外层的高压气体容器,则可以举出内衬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,如果为无内衬的高压气体容器,则可以举出该容器整体由前述纤维增强复合材料构成者。

[0186] 作为包含纤维增强复合材料的高压气体容器的具体的方式,可以举出如下工序:
(1) 具有金属制的内衬和由本发明的纤维增强复合材料形成的外层的构成;
(2) 具有树脂制的内衬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内衬和由除该纤维增强复合材料以外的材料形成的外层的构成;
(4) 仅由本发明的纤维增强复合材料形成的容器的(无内衬)的构成;等。

[0187] 作为前述(1)的“金属制的内衬”中使用的金属,可以示例铝合金、镁合金等轻合金。

[0188] 作为前述(2)的“树脂制的内衬”中使用的树脂,只要为氢气阻隔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。这些之中,从能容易地成型为内衬的观点出发,优选热塑性树脂。

[0189] 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种以上而使用。

[0190] 从氢气阻隔性和耐压性的观点出发,热塑性树脂中,优选选自由聚酰胺树脂和聚烯烃树脂组成的组中的至少1种,更优选聚酰胺树脂。

[0191] 此外,从提高耐冲击性的观点出发,树脂内衬中也可以含有前述应力缓和成分。

[0192] 从改善增强性的观点出发,前述(3)的“由除该纤维增强复合材料以外的材料形成的外层”优选可以举出由除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。

[0193] 前述(1)~(3)的方式中,外层可以以无间隙地覆盖内衬的主体部分的外表面的方式形成。

[0194] 外层可以直接设置于内衬外表面。或者,也可以在内衬的外表面设置1层或2层以上的其他层,设置于该其他层的表面。例如为了改善内衬与外层的密合性,可以在内衬与外层之间设置粘接层。

[0195] 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、形状等而适宜选择,从赋予高的氢气阻隔性和耐冲击性的观点出发,优选为100 μm 以上、更优选为200 μm 以上、进一步优选为400 μm 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。

[0196] 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内衬的厚度可以根据高压气体容器的容量、形状等而适宜选择,从氢气阻隔性和耐压性的观点出发,优选为100 μm 以上、更优选为200 μm 以上、进一步优选为400 μm 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。

[0197] 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、形状等而适宜选择,从氢气阻隔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。

[0198] 从得到高强度和高弹性模量的观点出发,由本发明的纤维增强复合材料形成的内衬、外层或高压气体容器中的增强纤维的含量为增强纤维的体积分率优选成为0.10以上、更优选成为0.20以上、进一步优选成为0.30以上、更进一步优选成为0.40以上的范围。另外,从氢气阻隔性、耐冲击性和成型加工性的观点出发,为优选成为0.85以下、更优选成为0.80以下、进一步优选成为0.75以下、更进一步优选成为0.70以下的范围。

[0199] 上述增强纤维的体积分率可以以与前述同样的方法算出。

[0200] 上述中,从轻量性的观点、和对纤维增强复合材料要求高的氢阻隔性的观点出发,高压气体容器优选为前述(2)、(3)或(4)的任意方式,更优选(3)或(4)的方式。

[0201] 需要说明的是,高压气体容器也可以还具有喷嘴、阀等由除纤维增强复合材料以外的材料构成的部件。另外,可以在高压气体容器的表面形成保护层、涂料层、含防锈的层等任意的层。

[0202] 成为高压气体容器的贮藏对象的气体只要在25 $^{\circ}\text{C}$ 、1atm下为气体即可,除氢气之外,还可以举出氧气、二氧化碳、氮气、氩气、LPG、氟利昂替代品、甲烷等。这些之中,从本发明的有效性的观点出发,优选氢气。

[0203] 作为本发明的高压气体容器的制造方法,可以使用前述纤维增强复合材料的制造方法中记载的制造方法。

[0204] 高压气体容器为前述(1)或(2)的方式的情况下,用长丝缠绕成型法,将浸渗有环氧树脂组合物的增强纤维丝束以覆盖金属制或树脂制的内衬的外表面的方式进行卷绕,接着,进行加热固化,从而形成由纤维增强复合材料形成的外层,可以制造高压气体容器。

[0205] 高压气体容器为前述(3)或(4)的方式的情况下,根据长丝缠绕成型法、编织法、3D打印法等,将浸渗有环氧树脂组合物的增强纤维丝束成型为容器形状,接着,进行加热固化,从而可以制造高压气体容器。

[0206] 实施例

[0207] 以下,列举实施例和比较例,对本发明详细进行说明,但本发明不限于下述实施例。需要说明的是,本实施例中的测定和评价以以下的方法进行。

[0208] <氢气透过系数[cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]>

[0209] 将各例中制备的环氧树脂组合物注入到涂布有脱模剂(Henkel公司制“FREKOTE 770-NC”)的模具(120mm×120mm×1mm)中,在120℃下加热1小时并固化,得到板状的试验片(厚度1mm)。对于该试验片,使用气体透过率测定装置(GTR Tec制“GTR-30X”),以差压法,在23℃的干燥状态下测定氢气透过系数[cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]。表中,用科学计数法表示。具体而言,“9.8E-11”是指“9.8×10⁻¹¹”。

[0210] <透氧系数[cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]>

[0211] 将各例中制备的环氧树脂组合物注入到涂布有脱模剂(Henkel公司制“FREKOTE 770-NC”)的模具(120mm×120mm×1mm)中,在120℃下加热1小时并固化,得到板状的试验片(厚度1mm)。对于该试验片,使用气体透过率测定装置(GTR Tec制“GTR-30X”),以差压法,在23℃下,在干燥状态(0%R.H.)和高湿度状态(80%R.H.)下分别测定透氧系数[cc·cm/(cm²·sec·cmHg)]。

[0212] <透氧系数的上升率>

[0213] 根据下述式,算出高湿度条件下的透氧系数的上升率。值小是指,形成高湿度条件时的氧阻隔性的降低少。

[0214] 透氧系数的上升率(%)=[(23℃、80%R.H.下的透氧系数)-(23℃、0%R.H.下的透氧系数)]/(23℃、0%R.H.下的透氧系数)×100

[0215] <适用期>

[0216] 测定各例中制备的环氧树脂组合物的45℃下的初始粘度后,将该环氧树脂组合物10g放入到塑料杯(直径46mm)中,在45℃下保管。测定环氧树脂组合物的粘度成为初始粘度的2倍以上的时间[分钟],示于表。

[0217] 环氧树脂组合物的粘度用E型粘度计“TVE-22H型粘度计锥板型”(东机产业株式会社制)而测定。

[0218] <成型体的外观>

[0219] 将各例中制备的环氧树脂组合物用甲乙酮稀释,制备浓度50质量%的溶液。另外,作为连续增强纤维,使用东丽株式会社制的单向无卷曲纤维“UT70-30G”(300g/m²),用下述方法制作成型体(纤维增强复合材料),对烧焦的发生的有无进行评价。

[0220] 使浓度50质量%的环氧树脂组合物溶液浸渗于上述纤维中,在80℃下加热20分

钟,将溶剂去除,制作预浸料。以长丝方向交替交差的方式($0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}$)层叠得到的预浸料总计6层。对其用真空压机、在温度 160°C 、压力 0.3MPa 的条件下进行2小时加热加压成型,制作增强纤维的体积分率 V_f 为 0.50 、厚度 4mm 的成型体。对得到的成型体的外观进行目视观察,以下述基准进行评价。

[0221] (评价基准)

[0222] A无成型体的烧焦、变色,外观良好

[0223] B可见成型体的变色,但烧焦基本被抑制

[0224] C成型体中可见烧焦,变为褐色,破坏外观性

[0225] 实施例1(环氧树脂组合物的制备和评价)

[0226] 使用包含2-乙基苯胺与甲醛的缩聚反应物(3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷)的反应组合物(日本化药株式会社制“KAYAHARD AA”)作为成分(A-1),和使用包含苯乙烯与间苯二甲胺的反应物的反应组合物(三菱瓦斯化学株式会社制“Gaskamine 240”)作为成分(A-2)。

[0227] 另外,使用作为成分(B1)的间苯二酚二缩水甘油醚(Nagase Chemtex Corporation制“Denacol EX-201”)、和作为成分(b2-1)的双酚F二缩水甘油醚(三菱化学株式会社制“jER807”)作为环氧树脂。

[0228] 以表1所示的质量份配混上述成分并混合,得到环氧树脂组合物。环氧树脂固化剂中的活性氢数相对于环氧树脂中的环氧基的数量之比(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数)为 $1/1$ 。

[0229] 对于得到的环氧树脂组合物,用前述方法进行评价。将结果示于表1。

[0230] 实施例2~10、比较例1~2

[0231] 如表1中的记载变更配混成分的种类和配混量,除此之外,以与实施例1同样的方法进行环氧树脂组合物的制备和评价。将结果示于表1。

[0232] 需要说明的是,表1中的配混量(质量份)均为有效分量。

[0233] [表1]

[0234]

表 1

	官能团当量 (g/当量)	实施例										比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2			
环氧树脂	(B1) Denacol EX-201 *1	117	40	40	80	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	(b2-1) JER807 *2	168	60	60	20		30	60	55	100	10	60	60	60	60	60
	(b2-2) EPICLON N730-A *3	176				60	30									
环氧树脂 固化剂	(A-1) KAYAHARD AA *4	64	42.2	27.8	48.8	41.2	41.7	33.0	43.2	35.6	50.4	45.1	23.3			
	(A-2) G-240 *5	103	4.1	4.7	5.4	4.6	4.6	4.1	4.8	4.0	5.6		34.9			
	(A-3) 1,3-苯二胺 *6	27						4.1								
应力缓和 成分	Kanece MX136 *7	-							5							
环氧树脂固化剂中的 (A-1) 含量 (质量%)		90.0	90.0	50.0	90.0	90.0	90.0	80.1	90.0	90.0	90.0	100.0	40.0			
环氧树脂固化剂中的 (A-2) 含量 (质量%)		10.0	10.0	50.0	10.0	10.0	10.0	9.95	10.0	10.0	10.0		60.0			
环氧树脂固化剂中的 (A-3) 含量 (质量%)								9.95								
固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数		1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
环氧树脂组合物中的环氧树脂的含量 (质量%)		70.7	68.1	64.3	64.8	68.6	68.3	70.8	64.2	71.7	64.1	68.9	63.2			
环氧树脂组合物中的环氧树脂固化剂的含量 (质量%)		29.3	31.9	35.7	35.2	31.4	31.7	29.2	32.4	28.3	35.9	31.1	36.8			
评价结果	固化物的氢气透过系数 (cc·cm/cm ² · sec·cmHg)	9.8E-11	7.3E-11	7.1E-11	3.0E-11	7.2E-11	7.2E-11	6.8E-11	9.6E-11	1.2E-10	2.5E-11	7.5E-11	7.0E-11			
	固化物的透氧系数(0%RH) (cc·cm/cm ² · sec·cmHg)	0.92	0.69	0.68	0.29	0.68	0.68	0.64	0.90	1.13	0.24	0.93	0.66			
	固化物的透氧系数(80%RH) (cc·cm/cm ² · sec·cmHg)	1.24	0.92	0.77	0.38	0.91	0.91	0.86	1.20	1.54	0.31	1.39	0.74			
	透氧系数的上升率 %	35	33	13	31	34	34	34	33	36	29	50	12			
	适用期(45℃) 分钟	195	179	61	168	175	173	186	180	192	160	285	41			
成型体的外观	-	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A			

[0235] 表1中记载的成分为下述。

[0236] <环氧树脂>

[0237] *1: (B1)Denacol EX-201、间苯二酚二缩水甘油醚、Nagase Chemtex Corporation

制“Denacol EX-201”、环氧当量:117g/当量

[0238] *2: (b2-1) jER807、双酚F二缩水甘油醚、三菱化学株式会社制“jER807”、环氧当量:168g/当量

[0239] *3: (b2-2) EPICLON N730-A、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、DIC株式会社制“EPICLON N730-A”、环氧当量:176g/当量

[0240] <环氧树脂固化剂>

[0241] *4: (A-1) KAYAHARD AA、包含2-乙基苯胺与甲醛的缩聚反应物(3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷)的反应组合物、日本化药株式会社制“KAYAHARD AA”、纯度>95质量%、AHEW:64

[0242] *5: (A-2) G-240、包含苯乙烯与间苯二甲胺的反应物的反应组合物、三菱瓦斯化学株式会社制“Gaskamine 240”、AHEW:103

[0243] *6: (A-3) 1,3-苯二胺、东京化成工业株式会社制、AHEW:27

[0244] <应力缓和成分>

[0245] *7: Kaneace MX136、使核壳橡胶颗粒(聚丁二烯)以浓度25%单一颗粒分散于双酚F型环氧树脂中而得到的液态母料、KANEKACORPORATION制“Kaneace MX136”

[0246] 根据表1可知,含有本发明的环氧树脂固化剂的环氧树脂组合物的固化物的氢气阻隔性高,且在高湿度条件下氧阻隔性的降低也少。另外,得到的环氧树脂组合物的适用期长。

[0247] 与此相对,使用了仅含有成分(A-1)作为环氧树脂固化剂的环氧树脂固化剂的比较例1的环氧树脂组合物在高湿度条件下的阻气性降低。另外,使用了成分(A-1)和成分(A-2)的含量为本发明的限定范围之外的环氧树脂固化剂的比较例2的环氧树脂组合物,得不到充分的适用期。

[0248] 产业上的可利用性

[0249] 根据本发明,可以提供:具有高的氢气阻隔性、在高湿度条件下阻气性的降低也少、进一步能实现长适用期的环氧树脂固化剂、环氧树脂组合物、其固化物、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通过长丝缠绕成型而制造,也能形成无内衬的高压气体容器。另外,该高压气体容器具有高的氢气阻隔性,因此,适合作为高压氢气贮藏用的容器。