

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-126702

(P2010-126702A)

(43) 公開日 平成22年6月10日(2010.6.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 59/32 (2006.01)</b>	CO8G 59/32	4F072
<b>CO8G 59/22 (2006.01)</b>	CO8G 59/22	4F205
<b>CO8G 59/50 (2006.01)</b>	CO8G 59/50	4J036
<b>CO8J 5/04 (2006.01)</b>	CO8J 5/04 CFC	
<b>B29C 70/06 (2006.01)</b>	B29C 67/14 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 10 OL (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-306028 (P2008-306028)  
 (22) 出願日 平成20年12月1日 (2008.12.1)

(71) 出願人 000003159  
 東レ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
 (72) 発明者 河内 真二  
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
 東レ株式会社愛媛工場内  
 (72) 発明者 三好 雅幸  
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
 東レ株式会社愛媛工場内  
 (72) 発明者 三原 真由美  
 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地  
 東レ株式会社愛媛工場内  
 Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB10 AB28  
 AB33 AD28 AD30 AD52 AE04  
 AF28 AG02 AH21 AL01  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、繊維強化複合材料およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ樹脂組成物と強化繊維が高い接着性を有しており、耐衝撃性および疲労特性に優れた、航空機一次構造部材などの部材として最適な繊維強化複合材料を提供すること。

【解決手段】 少なくとも次の構成要素 [ A ]、[ B ]、[ C ]、[ D ] および [ E ] を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[ A ] 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

[ B ] 1分子中にジグリシジルアニリン骨格を1個有し、エポキシ基が2個のエポキシ樹脂

[ C ] 繰り返し単位数 n が5以上であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテル

[ D ] 70 における粘度が500 mPa・s以下である液状芳香族ジアミン

[ E ] コアシェルポリマー粒子

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも次の構成要素 [ A ]、[ B ]、[ C ]、[ D ] および [ E ] を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

[ A ] 1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

[ B ] 1 分子中にジグリシジルアニリン骨格を 1 個有し、エポキシ基が 2 個のエポキシ樹脂

[ C ] 繰り返し単位数  $n$  が 5 以上であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテル

[ D ] 70 における粘度が 500 mPa・s 以下である液状芳香族ジアミン

[ E ] コアシェルポリマー粒子

10

## 【請求項 2】

構成要素 [ D ] において、全芳香族ジアミン 100 重量部中にジアミノジフェニルスルホンが 10 ~ 40 重量部配合されている、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 3】

構成要素 [ D ] に配合されるジアミノジフェニルスルホンが 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホンと 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンを併用したものである、請求項 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 4】

構成要素 [ D ] において、硬化促進剤が全エポキシ樹脂 100 重量部に対し 0.5 ~ 3 重量部配合されている、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

20

## 【請求項 5】

構成要素 [ D ] に配合される硬化促進剤が *t* - ブチルカテコールである、請求項 4 に記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 6】

70 において、測定開始から 5 分以内の粘度が 500 mPa・s 以下であり、かつ粘度が 1000 mPa・s に達する時間が 60 分以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

## 【請求項 7】

少なくとも次の構成要素 [ A ]、[ B ]、[ C ] および [ E ] を含み、70 における粘度が 500 mPa・s 以下である主剤と、少なくとも次の構成要素 [ D ] を含み、70 における粘度が 500 mPa・s 以下である硬化剤を混合する工程を含む、二液型エポキシ樹脂組成物の製造方法。

30

[ A ] 1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

[ B ] 1 分子中にジグリシジルアニリン骨格を 1 個有し、エポキシ基が 2 個のエポキシ樹脂

[ C ] 繰り返し単位数  $n$  が 5 以上であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテル

[ D ] 70 における粘度が 500 mPa・s 以下である液状芳香族ジアミン

[ E ] コアシェルポリマー粒子

## 【請求項 8】

少なくとも請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、または請求項 7 に記載の方法で製造された二液型エポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維から構成される繊維強化複合材料。

40

## 【請求項 9】

前記炭素繊維を有してなる繊維基材が、該炭素繊維のストランドからなる経系とこれに平行に配列されたガラス繊維または化学繊維からなる繊維束の補助経系と、これらと直交するように配列されたガラス繊維または化学繊維からなる緯系からなり、該補助経系と該緯系が互いに交差することにより、炭素繊維のストランドが一体に保持されて織物が形成されているノンクランプ構造の織物である、請求項 8 に記載の繊維強化複合材料。

## 【請求項 10】

前記炭素繊維のストランドからなる経系とこれに平行に配列されたガラス繊維または化学

50

繊維からなる繊維束の補助経系と、これらと直交するように配列されたガラス繊維または化学繊維からなる緯系からなり、該補助経系と該緯系が互いに交差することにより、炭素繊維のストランドが一体に保持されて織物が形成されているノンクリンプ構造の織物を型内に配置し、請求項 1～6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、または請求項 7 に記載の方法で製造された二液型エポキシ樹脂組成物を注入して含浸させた後、加熱硬化させる、繊維強化複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材および船舶部材などに用いられる繊維強化複合材料への適用に好適なエポキシ樹脂組成物、特にレジン・トランスファー・モールドディング成形法に適したエポキシ樹脂組成物に関するものであり、さらに、低粘度、高耐熱性、高弾性率であり、強化繊維との接着性が極めて優れたエポキシ樹脂組成物と、該エポキシ樹脂組成を用いたことで強化繊維とエポキシ樹脂組成物の接着性が高く、耐疲労特性に優れた繊維強化複合材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ガラス繊維、炭素繊維およびアラミド繊維などの強化繊維と、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂およびビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの機械物性や耐熱性、さらには耐食性に優れているため、航空機、宇宙機、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。特に、高性能が要求される用途では、連続した強化繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、そしてマトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、中でも機械特性、耐熱性および耐薬品性のバランスに優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。

【0003】

炭素繊維を強化繊維とした繊維強化複合材料は、優れた機械特性のため金属に対して軽量化することができる。そのため、近年では航空機部材への適用が進んでいる。

【0004】

繊維強化複合材料を航空機部材に適用する場合、耐衝撃性や疲労特性、特に加熱成形時に発生する熱応力や熱サイクル試験（環境疲労試験）により発生するクラックの抑制が重要である。耐衝撃性や疲労特性により発生するクラックは、得てして繊維強化複合材料中における強度の一番低い強化繊維とエポキシ樹脂の界面近傍において発生することが多い。そのため、耐衝撃性および疲労特性を向上させるためには、強化繊維とエポキシ樹脂の接着性を高めることが有効である。

【0005】

強化繊維とエポキシ樹脂の接着性を評価する方法としては、90度引張強度試験や層内剪断強度試験（ILSS）などがあるが、中でも90度引張強度が純粋に接着性を評価できるので好ましく用いられている。

【0006】

強化繊維とエポキシ樹脂の接着性を改善する方法としては、例えば特定の熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に溶解させる方法（特許文献1～3）や、特殊な骨格を持ったエポキシ樹脂を添加させる方法（特許文献4）が提案されている。

【0007】

しかしながら、これらの方法ではマトリックス樹脂の粘度を著しく増加させてしまい、繊維強化複合材料の製造方法が、強化繊維に予めマトリックス樹脂を含浸させたプリプレグを使用する方法に限定されてしまう。

【0008】

近年では、繊維強化複合材料を製造するための工程が少なく、オートクレーブのような

高価な設備を必要としない低コストの製造方法、例えば、レジン・トランスファー・モールドディング法が注目されている。レジン・トランスファー・モールドディング法では強化繊維を含む織物に液状マトリックス樹脂を加圧もしくは減圧して注入含浸させるためマトリックス樹脂の粘度には制限があり、上記した接着性向上方法は適用できない。

【0009】

そのため、粘度を著しく増加させない強化繊維とエポキシ樹脂の接着性向上方法が望まれていた。

【特許文献1】特開昭63-37135号公報

【特許文献2】特開昭63-37136号公報

【特許文献3】特開昭63-37137号公報

【特許文献4】特開平9-100358号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、かかる従来技術の背景に鑑み、耐熱性、弾性率が高く、低粘度でありながら強化繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂組成物、および該エポキシ樹脂組成物を適用することによる優れた接着特性を有し、航空機一次構造などの部材として最適な繊維強化複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、かかる課題を解決するために次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、少なくとも次の構成要素[A]、[B]、[C]、[D]および[E]を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

[A] 1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂

[B] 1分子中にジグリシジルアニリン骨格を1個有し、エポキシ基が2個のエポキシ樹脂

[C] 繰り返し単位数nが5以上であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテル

[D] 70における粘度が500 mPa・s以下である液状芳香族ジアミン

[E] コアシェルポリマー粒子。

【0012】

本発明のエポキシ樹脂組成物の好ましい態様によれば、少なくとも構成要素[A]、[B]、[C]および[E]を含む主剤と、少なくとも構成要素[D]を含む硬化剤から構成され、使用する際に主剤と硬化剤を混合する二液型のエポキシ樹脂組成物であり、該主剤の70における粘度が500 mPa・s以下、該硬化剤の70における粘度が500 mPa・s以下であり、該主剤と該硬化剤を混合した組成物の、70において、測定開始から5分以内の粘度が500 mPa・s以下であり、かつ粘度が1000 mPa・sに達する時間が60分以上である。ここで、70における該混合物の粘度の測定は、JIS Z 8803(1991)における「円すい-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' x R24)を装備したE型粘度計((株)トキメック製、TVE-30H)を使用して、回転速度50回転/分にて行われる。

【0013】

本発明の好ましい繊維強化複合材料は、少なくとも該エポキシ樹脂組成物と炭素繊維で構成されており、さらに好ましい態様によれば、用いられる炭素繊維基材が、該炭素繊維のストランドからなる経系とこれに平行に配列されたガラス繊維または化学繊維からなる繊維束の補助経系と、これらと直交するように配列されたガラス繊維または化学繊維からなる緯系からなり、該補助経系と該緯系が互いに交差することにより、炭素繊維ストランドが一体に保持されて織物が形成されているノンクランプ構造の織物である。

【0014】

さらに、本発明の繊維強化複合材料の好ましい製造方法は、前記した炭素繊維を含むノンクランプ構造の織物を型内に配置し、該エポキシ樹脂組成物を注入して含浸させた後、

10

20

30

40

50

加熱硬化させる、いわゆるレジン・トランスファー・モールドイング（RTM）法である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、レジン・トランスファー・モールドイング法に適した低粘度を保ちつつ、耐熱性および弾性率に優れ、さらに強化繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られ、これにより該エポキシ樹脂組成物と強化繊維から構成される繊維強化複合材料は、耐衝撃性および耐疲労特性に優れているため、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材および船舶部材などの構造部材に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、少なくとも分子内に特定の骨格を有するエポキシ樹脂と液状芳香族ジアミンから構成される。

【0017】

本発明において、エポキシ樹脂とは1分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を指す。また、エポキシ樹脂組成物とはエポキシ樹脂、エポキシ樹脂を硬化させる成分（一般的には硬化剤、硬化触媒または硬化促進剤という。）および必要に応じて適宜添加される改質剤（可塑剤、染料、有機顔料や無機充填材、高分子化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、カップリング剤、界面活性剤など）を含んだ未硬化状態の混合物を指し、エポキシ樹脂硬化物あるいは硬化物とはエポキシ樹脂組成物を加熱して架橋反応させ、ガラス転移温度が少なくとも50以上を有するまで高分子量化した高分子量体を指す。

【0018】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる構成要素[A]である、1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂は、本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化して得られる硬化物の耐熱性を高めるために配合される。構成要素[A]としては、例えば、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、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等を、1種または複数種を混合して用いても良い。特に、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンジアニリンは耐熱性を高める効果が高く、硬化物の耐薬品性に優れており、また、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノールは耐熱性を高める効果があるエポキシ樹脂の中で粘度が非常に低く、エポキシ樹脂組成物の粘度を低下させる効果があるので好ましく用いることができる。

【0019】

本発明において、構成要素[A]の配合量は、全エポキシ樹脂100重量部中に40~85重量部が好ましく、より好ましくは45~75重量部配合することである。かかるエポキシ樹脂の配合量を全エポキシ樹脂100重量部中に40重量部以上とすることにより、得られる硬化物、ひいては該エポキシ樹脂硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料のガラス転移温度を高くすることができ、さらにかかるエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂100重量部に対し85重量部以下とすることにより、エポキシ樹脂硬化物の破壊靱性の低下を抑え、繊維強化複合材料に適したものとなる。

【0020】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる構成要素[B]である、1分子中にジグリシジルアニン骨格を1個有し、エポキシ基が2個のエポキシ樹脂は本発明のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化して得られる硬化物の粘度を下げ、加熱硬化して得られる硬化物の弾性率を高めるために配合される。構成要素[B]としては、例えば、N, N-ジグリシジル

10

20

30

40

50

アニリン、N, N - ジグリシジル - o - トルイジンが挙げられる。

【0021】

本発明において、構成要素 [ B ] の配合量は、全エポキシ樹脂 100 重量部中に 10 ~ 55 重量部が好ましく、より好ましくは 15 ~ 50 重量部配合することである。かかるエポキシ樹脂の配合量を全エポキシ樹脂 100 重量部中に 10 部以上とするにより、得られるエポキシ樹脂組成物の粘度を下げ、加熱硬化して得られる硬化物の弾性率を高め、ひいては該エポキシ樹脂硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料の圧縮特性を向上することができ、さらにかかるエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂 100 重量部に対し 55 重量部以下とすることにより、エポキシ樹脂の耐熱性、破壊靱性の低下を抑え繊維強化複合材料に適したものとなる。

10

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる構成要素 [ C ] である、繰り返し単位数 n が 5 以上であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテルは本発明のエポキシ樹脂組成物と炭素繊維および少なくとも炭素繊維を含む織物に用いられる材料、具体的にはガラス繊維やポリアミド繊維、アラミド繊維等との接着性を向上するために配合される。なお、構成要素 [ C ] における繰り返し単位数とは、1 分子中に存在するエチレン基の繰り返し数である。

【0023】

ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、ナガセケムテックス (株) 社製の “ デナコール (登録商標) ” EX - 850 および EX - 851 ( n = 2 )、EX - 821 ( n = 4 )、EX - 830 および EX - 832 ( n = 9 )、EX - 841 ( n = 13 )、EX - 861 ( n = 22 ) が、阪本薬品工業 (株) 社製の SR - 2EG ( n = 2 )、SR - 8EG ( n = 9 ) があり、本発明の目的である接着性向上効果が得られるのは、繰り返し単位数 n が 5 以上、好ましくは n が 6 ~ 22、より好ましくは n が 7 ~ 13、もっとも好ましくは n が 9 のものである。

20

【0024】

また、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのような直鎖脂肪族エポキシ樹脂、例えばネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、脂肪酸変性エポキシ樹脂などを用いても、本発明の構成要素 [ C ] 程の接着性向上効果は発現しない。

【0025】

本発明の構成要素 [ C ] が強化繊維との接着性を向上させる理由は、強化繊維、特にエポキシ樹脂との接着性を高めるためにエポキシ樹脂と反応し得る官能基、例えば水酸基やカルボキシル基等を表面処理により導入した炭素繊維の場合、表面エネルギーが極めて高いことから、表面エネルギーの低い成分が近寄りやすくなる。本発明を構成する構成要素の中で表面エネルギーが低い成分が構成要素 [ C ] を含む脂肪族系のエポキシ樹脂である。

30

【0026】

しかしながら、脂肪族系のエポキシ樹脂であっても、分子量が低いもの、すなわち本発明においてポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの繰り返し単位数 n が 5 より小さいものやネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等では、強化繊維とエポキシ樹脂組成物の界面近傍における硬化物の架橋密度が高くなりことから、靱性が低下して脆性破壊しやすくなり強度が低下する。一方で分子量が高いもの、すなわち、本発明においてポリエチレングリコールジグリシジルエーテルの繰り返し単位数 n が 22 より大きいものや、脂肪酸変性エポキシ樹脂、例えばヒマシ油変性エポキシ樹脂やダイマー酸変性エポキシ樹脂などでは、架橋密度が低くなりすぎて剛性が保てないため強度が低下する。

40

【0027】

本発明者は、鋭意検討した結果、本発明の構成要素 [ C ] である繰り返し単位数 n が 5 以上、好ましくは n が 6 ~ 22、より好ましくは n が 7 ~ 13、もっとも好ましくは n が 9 であるポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが強化繊維との接着性を向上させ、かつ適度な強度を保つことを見出したものである。

50

## 【0028】

本発明において、構成要素 [ C ] の配合量は、全エポキシ樹脂 100 重量部中に 5 ~ 10 重量部が好ましく、より好ましくは 6 ~ 8 重量部配合することである。かかるエポキシ樹脂の配合量を全エポキシ樹脂 100 重量部中に 5 重量部以上とすることで得られるエポキシ樹脂組成物と、強化繊維および少なくとも強化繊維を含む織物に用いられる材料との接着性を向上でき、ひいては該硬化物と強化繊維からなる繊維強化複合材料の接着特性や圧縮特性を向上することができ、さらに、かかるエポキシ樹脂が全エポキシ樹脂 100 重量部に対し 10 重量部以下とすることで、加熱硬化して得られる硬化物の耐熱性が低下するのを抑え、繊維強化複合材料に適したものとなる。

## 【0029】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる構成要素 [ D ] である液状芳香族ジアミンは、構成要素 [ A ]、[ B ] および [ C ] のエポキシ樹脂を架橋して硬化させるための硬化剤であり、70 における粘度が 500 mPa · s 以下であり、より好ましい粘度は 400 mPa · s 以下である。なお、粘度の測定は J I S Z 8 8 0 3 ( 1 9 9 1 ) における「円すい - 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 ° 3 4 ' × R 2 4 ) を装備した E 型粘度計 ( (株) トキメック製、T V E - 3 0 H ) を使用して、回転速度 5 0 回転 / 分で測定する。70 における粘度が 500 mPa · s より高い場合は得られるエポキシ樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、レジン・トランスファー・モールディング法による繊維強化複合材料の成形を行う場合、強化繊維を含む織物に加圧あるいは減圧注入することができなくなり、得られた繊維強化複合材料中にエポキシ樹脂組成物の未含浸部が発生し、機械物性が低下することがあるので好ましくない。70 における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどレジン・トランスファー・モールディング成形におけるエポキシ樹脂組成物の注入含浸が容易になり好ましい。

## 【0030】

構成要素 [ D ] としては、例えばジエチルトルエンジアミン ( 2 , 4 - ジエチル - 6 - メチル - m - フェニレンジアミンと 4 , 6 - ジエチル - 2 - メチル - m - フェニレンジアミンを主成分とする混合物 ) や 2 , 2 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - メチレンジアニリン、2 , 2 ' - イソプロピル - 6 , 6 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - メチレンジアニリン、2 , 2 ' , 6 , 6 ' テトライソプロピル - 4 , 4 ' - メチレンジアニリン等のジアミノジフェニルメタンのアルキル基誘導体およびポリオキシトラメチレンビス ( p - アミノベンゾエート ) を挙げることができる。中でも、低粘度でガラス転移温度などの硬化物としての物性に優れたジエチルトルエンジアミンが好ましく使用できる。構成要素 [ D ] には前述した粘度を超えない範囲で固形の芳香族ポリアミンを配合することができる。固形の芳香族ポリアミンとしては 3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホンおよび 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホンが耐熱性、弾性率に優れた硬化物が得られ、さらに線膨張係数および吸湿による耐熱性の低下が小さいので好ましく使用できる。一般に、ジアミノジフェニルスルホンは結晶性が強く、液状芳香族ポリアミンと高温で混合して液体としても、冷却過程で結晶として析出しやすいが、ジアミノジフェニルスルホンの 2 種の異性体と液状芳香族ポリアミンを混合した場合、単一のジアミノジフェニルスルホンと液状芳香族ポリアミンの混合物より遙かに結晶の析出が起こりにくく好ましい。ジアミノジフェニルスルホンの配合量は、全芳香族アミン 100 重量部中に 10 ~ 40 重量部が好ましく、20 ~ 35 重量部であればさらに好ましい。配合量が 10 重量部以上であれば前述したような硬化物の効果が得られやすく、さらに配合量が 40 重量部以下であれば結晶の析出を抑制しやすくなり好ましい。3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホンと 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホンを、結晶の析出を抑制するために併用する場合は、両者の重量比は 10 : 90 ~ 90 : 10 であることが好ましく、両者の比率が近いほど、結晶析出の抑制効果は高くなる。

## 【0031】

本発明において、構成要素 [ D ] の配合量は、全エポキシ樹脂のエポキシ基 1 個に対し、構成要素 [ D ] 中の活性水素が 0 . 7 ~ 1 . 3 個の範囲になる量であることが好ましく

10

20

30

40

50

、より好ましくは0.8~1.2個になるように配合することである。活性水素とは有機化合物において窒素、酸素、硫黄と結合していて、反応性の高い水素原子をいう。エポキシ基と活性水素の比率が前記範囲を外れた場合、得られた樹脂硬化物の耐熱性や弾性率が低下する可能性がある。

#### 【0032】

本発明の構成要素[D]に使用される芳香族ジアミンは、一般的に架橋反応の進行が遅いことが知られている。そこで、本発明の構成要素[D]には反応を促進するため硬化促進剤を配合することができる。硬化促進剤を構成要素[D]に配合する場合は、本発明の繊維強化複合材料を使用して繊維強化複合材料を製造する際に、強化繊維束の中にまで硬化促進剤の濃度が均一のまま含浸できるほど形状が小さいことが好ましい。具体的には体積平均粒子径で0.5 $\mu$ m以下、より好ましくは0.1 $\mu$ m以下であり、もっとも好ましくは、本発明の構成要素[D]に用いられる芳香族ジアミンに固形分が存在しないまで完全に溶解した状態であることである。前記要件を満たすことにより、安定な機械物性を示す繊維強化複合材料を得ることができる。ここで、完全に溶解した状態とは、溶解して固形成分を有せず、濃度分布が無い液状物を形成し、さらには該液状物を25℃で1ヶ月以上静置保管した場合でも結晶が析出しない状態に保たれていることを意味する。

10

#### 【0033】

本発明の構成要素[D]に配合する硬化促進剤としては、例えば三級アミン、ルイス酸錯体、オニウム塩、イミダゾールなどの硬化促進剤を配合することがあるが、レジン・トランスファー・モールディング法による繊維強化複合材料の成形の場合、樹脂を注入する間の粘度増加を抑えなければならない。t-ブチルカテコールは樹脂注入時の温度(50~80℃)では反応促進効果は少なく、100℃以上の温度域で促進効果が増加する特徴があるのでレジン・トランスファー・モールディング法に適している。

20

#### 【0034】

本発明において、構成要素[D]に硬化促進剤を配合する場合の配合量は全エポキシ樹脂100重量部に対し、0.5~3重量部であることが好ましく、より好ましくは1~2.5重量部配合することである。t-ブチルカテコールの配合量がこの範囲から外れると、樹脂注入時の粘度増加と高温時の反応速度のバランスが崩れるので好ましくない。

#### 【0035】

本発明のエポキシ樹脂組成物に用いられる構成要素[E]であるコアシェルポリマー粒子とは、架橋されたゴム状ポリマーまたはエラストマーを主成分とする粒子状コア成分の表面にコア成分とは異種のシェル成分ポリマーをグラフト重合することで粒子状コア成分の表面の一部あるいは全体をシェル成分で被覆したものであり、少量添加で硬化物の破壊靱性を大きく向上することが可能である。

30

#### 【0036】

コアシェルポリマーを構成するコア成分としては、共役ジエン系モノマー、アクリル酸および/またはメタクリル酸エステル系モノマーより選ばれる1種または複数種から重合されたポリマーまたはシリコーン樹脂などがあるが、特に共役ジエン系モノマーであるブタジエンを重合した架橋ポリブタジエンをコア成分として適用したものが、極低温下における破壊靱性の向上に優れているため好適に用いることができる。

40

#### 【0037】

コアシェルポリマーを構成するシェル成分は、前記したコア成分にグラフト重合されており、コア成分を構成するポリマーと化学結合していることが好ましい。かかるシェル成分を構成する成分としては、例えば(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物等から選ばれた1種または複数種から重合された重合体である。

#### 【0038】

また、該シェル成分には分散状態を安定化させるために、本発明のエポキシ樹脂組成物と反応する官能基が導入されていることが好ましい。かかる官能基としては、例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基が挙げられる。

#### 【0039】

50



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

10

20

30

40

50

#### 【0040】

本発明のエポキシ樹脂組成物にコアシェルポリマーを適用する場合、コアシェルポリマーは平均粒子径が体積平均粒子径で1~500nmであることが好ましく、3~300nmであればさらに好ましい。なお、体積平均粒子径はナノトラック粒度分布測定装置（日機装（株）製）を用いて測定することができる。本発明で使用されるコアシェルポリマーの体積平均粒子径が1nm以下では製造することが困難であるか、または非常に高価となり実質的に使用することができず、体積平均粒子径が500nm以上では繊維強化複合材料の成形プロセスにおけるエポキシ樹脂組成物を注入、含浸させる工程において強化繊維で濾別され、繊維強化複合材料中において分散状態が不均一になる場合があるので好ましくない。

#### 【0041】

本発明において、構成要素[E]の配合量は全エポキシ樹脂100重量部中に0.5~10重量部配合されることが好ましく、より好ましくは1~8重量部配合することである。配合量が0.5重量部以上であれば、成形後の繊維強化複合材料に必要とされる破壊靱性が得られやすく、さらに、配合量が10重量部以下であれば、得られるエポキシ樹脂組成物の粘度が高くなることを抑え、強化繊維に注入、含浸するレジン・トランスファー・モールドイング法による繊維強化複合材料の成形により適したものとなる。

#### 【0042】

本発明のエポキシ樹脂組成物には構成要素[A]、[B]および[C]以外にも、粘度増加および各種物性低下させない範囲で他のエポキシ樹脂を配合することができる。かかるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテルなどのビスフェノール型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテルなどの臭素化エポキシ樹脂、ピフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレート等を1種または複数種を混合して使用することができる。

#### 【0043】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には耐熱性や機械物性に対し著しい低下を及ぼさない範囲で1分子中に1個のエポキシ基しか有していないモノエポキシ化合物、脂環式エポキシ樹脂などを適宜配合することができる。

#### 【0044】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、加熱硬化して得られる硬化物、ひいては該硬化物と

強化繊維とで構成される繊維強化複合材料の物性を著しく低下させない範囲で可塑剤、染料、有機顔料や無機充填材、高分子化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤、カップリング剤、界面活性剤などを適宜配合することもできる。

【0045】

エポキシ樹脂組成物には一般に、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂を硬化させる成分である硬化剤を予め配合している一液型のものと、エポキシ樹脂と硬化剤を別々に保管し、使用直前に両者を混合して使用する二液型のものが存在する。

【0046】

一液型のエポキシ樹脂組成物の場合、保管中にも硬化反応が進行するため硬化剤成分は反応性の低く、固形状のものを選択する機会が多い。しかしながら、室温中では少しずつ硬化反応が進行するため冷凍保管が必要になるため、管理費用が増加する。また、固形状の硬化剤を使用するため、強化繊維に一液型エポキシ樹脂組成物を含浸させるためにはプレスロールを使用して高い圧力で押し込む必要があり製造コストも増加する。

10

【0047】

一方、二液型のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂から構成される主剤と硬化剤を別々に保管するため、保管条件に特に制限なく長期保管も可能である。また、主剤および硬化剤とも液状のものとするので、該主剤と該硬化剤を混合した混合物も低粘度な液状とすることができ、レジン・トランスファー・モールディング法などの簡便な方法強化繊維に含浸、成形まで行うことができる。

【0048】

本発明のエポキシ樹脂組成物は一液型および二液型に特に限定されるものではないが、前述した利点から二液型が推奨される。

20

【0049】

本発明のエポキシ樹脂組成物を二液型とする場合、本発明に使用される構成要素 [ A ]、[ B ]、[ C ] および [ E ] を混合したものを主剤とし、本発明に使用される構成要素 [ D ] および構成要素 [ D ] に均一溶解可能な硬化促進剤を硬化剤とすることが望ましい。また、前述したその他の成分は主剤成分および硬化剤成分と反応性を示さない限りどちらに配合しても問題ない。主剤および硬化剤のどちらかと反応性を示す場合は、反応性を示さない方に配合することが望ましい。

【0050】

本発明のエポキシ樹脂組成物を二液型とする場合、主剤の粘度は70 において500 mPa・s 以下であり、好ましい粘度は400 mPa・s 以下である。なお、粘度の測定はJIS Z 8803 ( 1991 ) における「円すい - 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' x R24 ) を装備したE型粘度計 ( (株) トキメック製、TVE - 30H ) を使用して、回転速度50回転/分で測定する。70 における粘度が500 mPa・s より高い場合は、容器からの取り出し、計量、硬化剤との混合、あるいは脱気処理などの作業性が悪くなることがある。該主剤の70 における粘度を500 mPa・s 以下にするためには、分子量が500 以上のエポキシ樹脂を、主剤100重量部中に好ましくは30重量部以上配合せず、コアシェルポリマーのような粒子状添加剤を15重量部以上配合しないことである。主剤の70 における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどレジン・トランスファー・モールディング法におけるエポキシ樹脂組成物の注入含浸が容易になり好ましい。

30

40

【0051】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物を二液型とする場合、硬化剤の粘度は70 において500 mPa・s 以下であり、好ましい粘度は400 mPa・s 以下である。なお、粘度の測定は前述した主剤粘度の測定方法と同様である。硬化剤の70 における粘度が500 mPa・s より高い場合は、容器からの取り出し、計量、主剤との混合、あるいは脱気処理などの作業性が悪くなることがある。70 における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどレジン・トランスファー・モールディング法におけるエポキシ樹脂組成物の注入含浸が容易になり好ましい。該硬化剤の70 における粘度を500 mPa・s 以

50

下にするためには、前述したように本発明に使用する構成要素 [ D ] において、ジアミノジフェニルスルホンの配合量を全芳香族アミン 100 重量部中に 40 重量部以上配合せず、コアシェルポリマーのような粒子状添加剤を 15 重量部以上配合しないことである。硬化剤の 70 における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどレジン・トランスファー・モールディング法におけるエポキシ樹脂組成物の注入含浸が容易になり好ましい。

#### 【 0052 】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、50 ~ 200 の範囲の任意温度で 0.5 ~ 10 時間の範囲の任意時間で加熱することで架橋反応を進行させて硬化物を得ることができる。加熱条件は 1 段階でも良く、複数の加熱条件を組み合わせた多段階条件でも良い。硬化温度が高い方が繊維強化複合材料の耐熱性が高くなるが、成形において型内での加熱温度が高いと、設備・熱源等のコストが高くなり、また型の占有時間が長くなるため経済性が悪くなる。そのため、初期硬化は 50 ~ 140 の範囲の任意温度で行った後、成形物を型から脱型し、オープンなどの装置を用いて比較的高温で最終硬化を行うことが好ましい。

10

#### 【 0053 】

航空機用の構造部材を想定した場合は、最終硬化条件は、例えば、180 の温度で 1 ~ 10 時間硬化の範囲で硬化することにより所望する樹脂硬化物を得ることができる。

#### 【 0054 】

本発明のエポキシ樹脂組成物を 180 の温度下で 2 時間かけて加熱硬化した硬化物は 25 における曲げ弾性率が 2.5 ~ 4.5 GPa であることが好ましく、より好ましくは 3.0 ~ 4.0 GPa である。なお、曲げ弾性率の測定は JIS K 7171 - 1994 に従い行う。25 における乾燥状態の曲げ弾性率が 2.5 GPa 以上とすることで圧縮特性に優れた繊維強化複合材料が得られる。25 におけるまで曲げ弾性率が 2.5 GPa より低い場合、本発明のエポキシ樹脂組成物を使用した繊維強化複合材料の圧縮特性が低下してしまう可能性があるため、構造部材として用いる場合に設計厚みが厚くなることから部材の重量が重くなる場合がある。他方、曲げ弾性率が 4.5 GPa より高すぎると硬化物の脆性が増大し耐衝撃性、耐疲労特性が低下する傾向にある。

20

#### 【 0055 】

本発明のエポキシ樹脂組成物を 180 の温度下で 2 時間かけて加熱硬化した硬化物のガラス転移温度は 160 ~ 230 であることが好ましく、より好ましくは 170 ~ 220 以上である。なお、ガラス転移温度は JIS K 7121 - 1987 に記載のある中間点ガラス転移温度求め方に従い行う。硬化物のガラス転移温度が 160 以上とすることで、硬化物が吸水した状態においても高い弾性率を保持することができ、ひいては高温・吸水時圧縮特性の優れた繊維強化複合材料を得ることができる。他方、一般的にエポキシ樹脂組成物の硬化物は 240 付近で熱分解を開始するため、230 以上で力学物性の著しい低下が起こる可能性がある。

30

#### 【 0056 】

本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた繊維強化複合材料の製造方法として、例えばハンドレイアップ法、ホットメルト含浸プリプレグ法、ウェット含浸プリプレグ法、フィラメントワインディング法などの方法を用いることは可能であるが、本発明のエポキシ樹脂組成物は、特にレジン・トランスファー・モールディング法を利用した繊維強化複合材料の製造に好適に用いることができる。レジン・トランスファー・モールディング法とは、強化繊維からなる繊維基材あるいはプリフォームを成形型内に設置し、その成形型内に液状のマトリックス樹脂を注入して強化繊維に含浸させ、その後加熱して該二液型エポキシ樹脂組成物を硬化させて、成形品である繊維強化複合材料を得る方法である。

40

#### 【 0057 】

本発明で用いられる強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維等が挙げられ、特に軽量かつ高性能な繊維強化複合材料が得られる点で、炭素繊維が好ましく用いられる。

#### 【 0058 】

本発明における炭素繊維としては、具体的にはアクリル系、ピッチ系およびレーヨン系

50

等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。炭素繊維の形態としては、有燃系、解燃系および無燃系等を使用することができるが、繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良いため、解燃系または無燃系が好ましく用いられる。

【0059】

炭素繊維の弾性率は、成形された構造部材の特性と重量との観点から、200 GPa ~ 400 GPaの範囲であることが好ましい。弾性率がこの範囲より低いと、構造部材の剛性が不足し軽量化が不十分となる場合があり、逆に弾性率がこの範囲より高いと、一般に炭素繊維の強度が低下する傾向がある。より好ましい弾性率は、250 GPa ~ 370 GPaの範囲内であり、さらに好ましくは290 GPa ~ 350 GPaの範囲内である。

10

【0060】

本発明において強化繊維からなる繊維基材は、強化繊維単独または複数種、さらには必要に応じ他の化学繊維などと組み合わせたものから成り、その形態としては、繊維方向がほぼ同方向に引き揃えられたものや、織物、ニット、ブレードおよびマット等を使用することができるが、特に、高力学物性および強化繊維の体積含有率が高い繊維強化複合材料が得られるという点で、強化繊維が実質的に一方向に配向されており、ガラス繊維または化学繊維で固定されたいわゆる一方向織物が好ましく用いられる。

【0061】

一方向織物としては、例えば、炭素繊維からなるストランドを経糸として一方向に互いに平行に配置し、それと直交するガラス繊維または化学繊維からなる緯糸とが、互いに交差して平織組織をなしたものや、炭素繊維のストランドからなる経糸とこれに平行に配列されたガラス繊維または化学繊維からなる繊維束の補助経糸と、これらと直交するように配列されたガラス繊維または化学繊維からなる緯糸からなり、該補助経糸と該緯糸が互いに交差することにより、炭素繊維ストランドが一体に保持されて織物が形成されているノンクリンプ構造の織物等が挙げられる。

20

【0062】

平織組織をなした織物の場合、炭素繊維のストランドと緯糸が直交するため、炭素繊維のストランドが屈曲するが、ノンクリンプ構造の織物の場合、直交するのはガラス繊維または化学繊維からなる繊維束の補助経糸とガラス繊維または化学繊維からなる緯糸であるため炭素繊維のストランドは屈曲しない。炭素繊維のストランドが屈曲した場合、ストランド内において炭素繊維が占める体積分布のムラが生じ、炭素繊維の単系同士の接触が発生する可能性がある。炭素繊維の単系同士の接触が発生した場合、その部分にはエポキシ樹脂組成物が含浸しないため欠陥となり接着性や力学物性を低下させる可能性がある。

30

【0063】

よって、炭素繊維のストランドが屈曲しないノンクリンプ構造の織物を繊維基材とし、本願のエポキシ樹脂組成物を組み合わせる場合に接着性の向上効果が最大に発揮されるため特に好ましい。

【0064】

繊維基材には、強化繊維の配向ズレ防止、繊維基材同士の仮接着および得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上させるなどの目的のため、バインダーを適宜付着させておくことができる。

40

【0065】

バインダーの組成に特に制限がなく既存のものが使用できるが、熱可塑性樹脂を主成分としたものが前述した目的に加え、保管時の物性変化が少ないので好ましく用いることができる。

【0066】

本発明の繊維強化複合材料を航空機用構造部材として用いる場合、優れた耐熱性が要求されるため、バインダーに使用される熱可塑性樹脂としては高いガラス転移温度を有するエンジニアリングプラスチックが好ましい。特に、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等は好適に用いることができる。

50

## 【0067】

バインダーは繊維基材の片面または両面に付着されていてもよく、付着量は目付で5～50g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは10～45g/m<sup>2</sup>である。5g/m<sup>2</sup>以上とすることで前述した目的を満たすことができ、50g/m<sup>2</sup>以下とすることで本発明のエポキシ樹脂組成物の含浸を妨げず、ポイドのない成形体を得ることができる。

## 【0068】

本発明において、繊維強化複合材料は、強化繊維の体積含有率が50～65%であることが好ましく、体積含有率はより好ましくは53～60%である。体積含有率が上記範囲より少ないと繊維強化複合材料の重量が重くなり、また、応力集中の影響で強度が低下する傾向がある。また、強化繊維の体積含有率が上記範囲より多いと繊維強化複合材料内部に未含浸部分やポイドのような欠陥部分が発生することが非常に多く、物性低下を起こしてしまうことがある。

10

## 【0069】

本発明における繊維強化複合材料の好ましい成形方法としては、型内に配置した強化繊維基材からなるプリフォームに、本発明のエポキシ樹脂組成物を好適には40～90の範囲での任意温度において注入する。そのため、本発明のエポキシ樹脂組成物は二液型の場合、主剤と硬化剤を混合してから5分以内の粘度は70において500mPa・s以下であることが好ましく、より好ましい粘度は300mPa・s以下である。尚、本発明において粘度測定にはJIS Z8803(1991)における「円すい-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)を装備したE型粘度計(株)トキメック製、TVE-30H)を使用して、回転速度50回転/分にて測手下粘度である。混合開始から5分以内の粘度が上記の範囲より高いとエポキシ樹脂組成物の含浸性が不十分になることがある。70における粘度の下限は特に制限なく、粘度が低いほどレジン・トランスファー・モールドイング法において本発明のエポキシ樹脂組成物の注入含浸が容易になる。

20

## 【0070】

また、注入温度において、本発明のエポキシ樹脂組成物の反応性が高いと、注入過程で粘度が増加してしまい成形が困難になる場合がある。そのため、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘度が70の温度において1000mPa・sに達する時間が60分以上であることが好ましく、より好ましくは90分以上である。70の温度で1000mPa・sに達する時間の上限に制限はなく、時間が長いほど繊維強化複合材料の成形性に優れる。本発明の反応性の制御は、本発明で使用する構成要素[E]の配合量の規定で行っている。

30

## 【0071】

本発明において、レジン・トランスファー・モールドイング法に用いられる型は、剛体からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛体のオープンモールドと可撓性のフィルム(バッグ)を用いることも可能である。後者の場合、強化繊維からなる繊維基材は、剛体オープンモールドと可撓性フィルムの間に設置することができる。

## 【0072】

剛体型の材料としては、スチールやアルミニウム等の金属、繊維強化プラスチック(FRP)、木材および石膏など既存の各種のものが用いられる。可撓性のフィルムの材料には、ナイロン、フッ素樹脂およびシリコン樹脂等が用いられる。

40

## 【0073】

剛体のクローズドモールドを用いる場合は、加圧して型締めし、本発明のエポキシ樹脂組成物を加圧して注入することが通常行われる。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプに接続して吸引することも可能である。吸引を行い、かつ、特別な加圧手段を用いることなく、大気圧のみで本発明のエポキシ樹脂組成物を注入することも可能である。

## 【0074】

剛体のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合は、通常、吸引と大気圧による

50

注入を用いる。大気圧による注入で、良好な含浸を実現するためには、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。さらに、強化繊維からなる繊維基材あるいはプリフォームの設置に先立って、剛体型の表面にゲルコート塗布することも好ましく行われる。

#### 【0075】

強化繊維からなる繊維基材あるいはプリフォームの設置が完了した後、型締めあるいはバギングが行われ、続いて本発明のエポキシ樹脂組成物の注入が行われた後に、加熱硬化が行われる。加熱硬化時の型の温度は、通常、エポキシ樹脂組成物の注入時における型の温度より高い温度が選ばれる。加熱硬化時の型の温度は、80～180 であることが好ましい。加熱硬化の時間は、1～20時間が好ましい。加熱硬化が完了した後、脱型して繊維強化複合材料を取り出す。その後、得られた繊維強化複合材料を、硬化温度より高い温度で加熱する後硬化を行ってもよい。後硬化の温度は150～200 が好ましく、時間は1～4時間が好ましい。

10

#### 【0076】

本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維および繊維基材を構成する材料と本発明のエポキシ樹脂組成物との接着性に優れる。

#### 【0077】

本発明の繊維強化複合材料を航空機用の構造部材として使用するためには、接着性の指標である90度引張強度が45～70MPaであることが好ましく、より好ましくは50～65MPaである。なお、繊維強化複合材料の90度引張強度の測定はASTM D3039に従い行う。90度引張強度が45MPa以上とすることで優れた接着性が得られ、圧縮特性の優れた繊維強化複合材料が得られる。他方、70MPa以上まで接着性を高めると、0度引張強度が低下する可能性がある。

20

#### 【0078】

本発明の繊維強化複合材料は強化繊維の体積含有率が高いため軽く、機械物性に優れており、特に強化繊維とマトリックス樹脂の接着性優れていることから、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席および内装材などの航空機部材、モーターケースおよび主翼などの宇宙機部材、構体およびアンテナなどの人工衛星部材、外板、シャーシー、空力部材および座席などの自動車部材、構体および座席などの鉄道車両部材、船体および座席などの船舶部材など多くの構造材料に好適に用いることができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0079】

以下、実施例によって、本発明のエポキシ樹脂組成物について、さらに具体的に説明する。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り「重量部」を意味する。

#### 【0080】

##### <樹脂粘度測定>

実施例で得られたエポキシ樹脂組成物において、該エポキシ樹脂組成物を構成する主剤、硬化剤およびそれらの混合物の各粘度は、JIS Z8803(1991)における「円すい-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)を装備したE型粘度計((株)トキメック製、TVE-30H)を使用して、回転速度50回転/分にて所定温度の粘度を測定した。

40

#### 【0081】

混合物の主剤と硬化剤を混合してから5分以内に行ったものを初期粘度とした。

#### 【0082】

##### <樹脂硬化物の曲げ弾性率の測定方法>

実施例で得られたエポキシ樹脂組成物を所定の型枠内に注入し、熱風オープン中で室温から130の温度まで1分間に1.5ずつ昇温した後、130の温度下で2時間保持し、次いで180の温度まで1分間に1.5ずつ昇温した後、180の温度下で2時間保持して2mm厚の樹脂硬化板を作製した。作製した樹脂硬化板から幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、試験速度2.5mm/分、支点間距離32mmで3点曲げ試験を行い、JIS K7171-1994に従い、曲げ弾性率を測定した。

50

## 【0083】

<樹脂硬化物のガラス転移温度の測定方法>

得られた樹脂硬化物の小片(5~10mg)をJIS K7121-1987に従い、DSC法で中間点ガラス転移温度を求めた。測定装置にはPyris1 DSC(Perkin Elmer社製)を用いて窒素ガス雰囲気下において昇温速度40 /分で測定した。

## 【0084】

<炭素繊維からなる繊維基材1の製造>

各実施例で用いた炭素繊維からなる繊維基材1は次のように作製した。PAN系の無撚糸である炭素繊維束“トレカ(登録商標)”T800S-24K-10C(東レ(株)製、24000フィラメント)を経糸として1.8本/cmの密度で引き揃えて一方向性シート状強化繊維束群を形成した。緯糸としてガラス繊維ECE225 1/0 1Z(日東紡(株)製)を用い、前記一方向性シート状強化繊維束群に直交する方向に3本/cmの密度で配列し、織機を用いて該経糸と該緯糸が互いに交差するように織り込み、実質的に炭素繊維が一方向に配列された平織組織の織物を作製し、繊維基材1とした。得られた繊維基材1の炭素繊維目付は190g/m<sup>2</sup>であった。 <炭素繊維からなる繊維基材2の製造>

10

各実施例で用いた炭素繊維からなる繊維基材2は次のようにして作製した。PAN系の無撚糸である炭素繊維束“トレカ(登録商標)”T800S-24K-10C(東レ(株)製、24000フィラメント)を経糸として1.8本/cmの密度で引き揃え、これに平行、かつ交互に配列された補助経糸としてガラス繊維束ECE225 1/0 1Z(日東紡(株)製、200フィラメント)を1.8本/cmの密度で引き揃えて一方向性シート状強化繊維束群を形成した。緯糸としてポリアミド繊維束(ポリアミド66、7フィラメント)を用い、前記一方向性シート状強化繊維束群に直交する方向に3本/cmの密度で配列し、織機を用いて該補助経糸と該緯糸が互いに交差するように織り込み、実質的に炭素繊維束が一方向に配列されクリンプの無い、一方向性ノンクリンプ織物を作製し、繊維基材2とした。繊維基材2の炭素繊維目付は192g/m<sup>2</sup>であった。

20

## 【0085】

<バインダー付き繊維基材の製造>

ポリエーテルスルホン“スミカエクセル(登録商標)”5003P(住友化学工業(株)製)60部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂“エピコート(登録商標)”(ジャパンエポキシレジン(株)製)23.5部、ピフェニルアラールキル型エポキシ樹脂NC-3000(日本化薬(株)製)12.5部およびトリグリシジルイソシアヌレートTEPIC-P(日産化学工業(株)製)4部を二軸押出機にて210 で熔融混練し、得られた組成物を冷凍粉碎後に分級して、体積平均粒子径100μm、ガラス転移温度73 のバインダー粒子を得た。なお、体積平均粒子径はJIS K5600-9-3(2006)に従い、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器(LMS-24、(株)セイシン企業製)を用いて測定し、ガラス転移温度は前記した樹脂硬化物のガラス転移温度の測定方法と同様に測定した。

30

40

## 【0086】

得られたバインダー粒子を前記の繊維基材1および繊維基材2の片側表面にエンボスロールとドクターブレードにて計量しながら自然落下させ、振動ネットを介して均一分散させながら、バインダー目付が約25g/m<sup>2</sup>となるように散布した。その後、200、0.3m/分の条件にて遠赤外線ヒーターを通過させ、バインダーを繊維基材の片側全面に融着させてバインダー付き繊維基材1および2を得た。

## 【0087】

<繊維強化複合材料の試験体の製造>

各実施例で使用した繊維強化複合材料は、レジン・トランスファー・モールドイング法で作製したものである。前記で得られた繊維基材1および2の炭素繊維の長手方向を0度

50

とし、同配向方向に12枚積層してプリフォームを作製した。得られたプリフォームに、70の温度下において各実施例で得られたエポキシ樹脂組成物を注入含浸した後、1分間に1.5ずつ130の温度まで昇温して130の温度下で2時間予備硬化する。予備硬化品を型から取り出した後、熱風オープン中で1分間に1.5ずつ、180の温度まで昇温して180の温度下で2時間硬化して試験体の繊維強化複合材料とした。

#### 【0088】

< 繊維強化複合材料の90度引張強度の測定 >

前記の製造方法で得られた繊維強化複合材料から、試験片の長手方向を炭素繊維配向角90度として縦190mm、横25.4mmの短形試験片を切り出し、ASTM D3039に従い測定した。サンプル数は5とした。

10

#### 【0089】

< 実施例1 >

下記の処方により、エポキシ樹脂組成物を得た。なお、得られたエポキシ樹脂組成物は二液型の形態であり、使用前に主剤と硬化剤を混合して使用した。

「主剤」

・ “アラルダイト（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：61部

・ GAN（N，N - ジグリシジルアニリン、分子量：205、日本化薬工業（株）製）：10部

・ “デナコール（登録商標）” EX - 830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n = 9$ 、分子量：536、ナガセケムテックス（株））：5部

20

・ “カネエース（登録商標）” MX416（“アラルダイト” MY721：75部 / コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70）、シェル：PMMMA / グリシジルメタクリレート / スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：32部

「硬化剤」

・ “jERキュア（登録商標）” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：34.0部

・ 3,3' - DAS（3,3' - ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：6.0部

30

・ TBC（t - ブチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：0.5部。

#### 【0090】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70における粘度は320mPa・s、硬化剤の70における粘度は80mPa・sであり、主剤108部に対して硬化剤40.5部混合した混合物の70における初期粘度は223mPa・sであり、70の温度下で1000mPa・sに達する時間は210分であった。

#### 【0091】

得られた混合物を用いて、前記方法にて樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度を測定した結果195、25における曲げ弾性率は3.7GPaであり、レジン・トランスファー・モールディング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

40

#### 【0092】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記したバインダーの無い繊維基材1を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、45MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

#### 【0093】

< 実施例2 >

実施例1で得られた二液型のエポキシ樹脂組成物を前記したバインダーの無い繊維基材2を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、

50



47MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

【0094】

<実施例3>

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

- ・ “アラルナイト（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：37部
- ・ GAN（N,N-ジグリシジルアニリン、分子量：205、日本化薬工業（株）製）：55部
- ・ “デナコール（登録商標）” EX-830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n=9、分子量：536、ナガセケムテックス（株））：5部
- ・ “カネエース（登録商標）” MX416（“アラルナイト” MY721：75部/コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70℃）、シェル：PMPMA/グリシジルメタクリレート/スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：4部

10

「硬化剤」

- ・ “jERキュア（登録商標）” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：27.9部
- ・ 3,3'-DAS（3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：6.0部
- ・ “セイカキュア（登録商標）” S（4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製）：6.0部
- ・ TBC（t-ブチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：1.5部。

20

【0095】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70における粘度は103mPa・s、硬化剤の70における粘度は72mPa・sであり、主剤101部に対して硬化剤41.4部混合した混合物の70における初期粘度は95mPa・sであり、70の温度下で1000mPa・sに達する時間は162分であった。

【0096】

実施例1と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度162℃、25における曲げ弾性率は3.9GPaであり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

30

【0097】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例2と同様に繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、47MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

【0098】

<実施例4>

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

- ・ “アラルナイト（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：41部
- ・ GAN（N,N-ジグリシジルアニリン、分子量：205、日本化薬工業（株）製）：40部
- ・ “デナコール（登録商標）” EX-830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n=9、分子量：536、ナガセケムテックス（株））：10部
- ・ “カネエース（登録商標）” MX416（“アラルナイト” MY721：75部/コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70℃）、シェル：PMPMA/グリシジルメタクリレート/スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：12部

40

50

## 「硬化剤」

- ・ “j E R キュア (登録商標)” W (ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン (株) 製) : 27.5 部
- ・ 3,3'-D A S (3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業 (株) 製) : 5.9 部
- ・ “セイカキュア (登録商標)” S (4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ (株) 製) : 5.9 部
- ・ T B C (t-ブチルカテコール、大日本インキ化学工業 (株) 製) : 1.5 部。

## 【0099】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70 における粘度は105 m P a · s、硬化剤の70 における粘度は70 m P a · sであり、主剤103部に対して硬化剤40.8部混合した混合物の70 における初期粘度は83 m P a · sであり、70 の温度下で1000 m P a · sに達する時間は165分であった。

10

## 【0100】

実施例1と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度174、25 における曲げ弾性率は3.4 G P aであり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

## 【0101】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例2と同様に繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、52 M P aと高い値であり、構造部材に適していた。

20

## 【0102】

## &lt;実施例5&gt;

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

## 「主剤」

- ・ “アラルダイト (登録商標)” M Y 7 2 1 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量: 450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製) : 16 部
- ・ “j E R (登録商標)” 6 3 0 (N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、分子量: 277、ジャパンエポキシレジン (株) 製) : 25 部
- ・ G A N (N, N-ジグリシジルアニリン、分子量: 205、日本化薬工業 (株) 製) : 40 部
- ・ “デナコール (登録商標)” E X - 8 3 0 (ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n = 9、分子量: 536、ナガセケムテックス (株) ) : 10 部
- ・ “カネエース (登録商標)” M X 4 1 6 (“アラルダイト” M Y 7 2 1 : 75 部 / コアシェルポリマー (体積平均粒子径: 100 nm、コア成分: 架橋ポリブタジエン (ガラス転移温度: -70)、シェル: P M M A / グリシジルメタクリレート / スチレン共重合物) : 25 部のマスターバッチ) : 12 部

30

## 「硬化剤」

- ・ “j E R キュア (登録商標)” W (ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン (株) 製) : 28.7 部
- ・ 3,3'-D A S (3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業 (株) 製) : 8.2 部
- ・ “セイカキュア (登録商標)” S (4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ (株) 製) : 4.1 部
- ・ T B C (t-ブチルカテコール、大日本インキ化学工業 (株) 製) : 3.0 部。

40

## 【0103】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70 における粘度は96 m P a · s、硬化剤の70 における粘度は73 m P a · sであり、主剤103部に対して硬化剤44.0部混合した混合物の70 における初期粘度は90 m P a · sであり、70 の温度下で1000 m P a · sに達する時間は120分であった。

50

## 【0104】

実施例1と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度172、25における曲げ弾性率は3.5GPaであり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

## 【0105】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例2と同様に繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、57MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

## 【0106】

<実施例6>

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

10

「主剤」

- ・ “JER（登録商標）” 152（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、分子量：360、ジャパンエポキシレジン（株）製）：16部
- ・ “jER（登録商標）” 630（N，N，O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、分子量：277、ジャパンエポキシレジン（株）製）：25部
- ・ GAN（N，N-ジグリシジルアニリン、分子量：205、日本化薬工業（株）製）：40部
- ・ “デナコール（登録商標）” EX-830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n=9、分子量：536、ナガセテムテックス（株））：10部
- ・ “カネエース（登録商標）” MX416（“アラルダイト” MY721：75部/コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70）、シェル：PMMA/グリシジルメタクリレート/スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：12部

20

「硬化剤」

- ・ “jERキュア（登録商標）” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：26.9部
- ・ 3,3'-DAS（3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：7.7部
- ・ “セイカキュア（登録商標）” S（4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製）：3.8部
- ・ TBC（t-ブチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：3.0部。

30

## 【0107】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70における粘度は90mPa・s、硬化剤の70における粘度は73mPa・sであり、主剤103部に対して硬化剤41.5部混合した混合物の70における初期粘度は78mPa・sであり、70の温度下で1000mPa・sに達する時間は118分であった。

## 【0108】

実施例1と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度165、25における曲げ弾性率は3.4GPaであり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

40

## 【0109】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例2と同様に繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、50MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

## 【0110】

<実施例7>

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

- ・ “JER（登録商標）” 152（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、分子量：360、ジャパンエポキシレジン（株）製）：21部
- ・ “jER（登録商標）” 630（N，N，O-トリグリシジル-p-アミノフェノール

50

- 、分子量：277、ジャパンエポキシレジン（株）製）：30部
- ・GAN（N，N - ジグリシジルアニリン、分子量：205、日本化薬工業（株）製）：20部
- ・“デナコール（登録商標）”EX - 830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n = 9、分子量：536、ナガセテムテックス（株））：20部
- ・“カネエース（登録商標）”MX416（“アラルダイト”MY721：75部 / コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70℃）、シェル：PMMA / グリシジルメタクリレート / スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：12部

「硬化剤」

- ・“jERキュア（登録商標）”W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：25.5部
- ・3,3'-DAS（3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：7.3部
- ・“セイカキュア（登録商標）”S（4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製）：3.6部
- ・TBC（t - ブチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：3.0部。

【0111】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70における粘度は82mPa・s、硬化剤の70における粘度は74mPa・sであり、主剤103部に対して硬化剤39.4部混合した混合物の70における初期粘度は75mPa・sであり、70の温度下で1000mPa・sに達する時間は118分であった。

【0112】

得られた混合物を用いて、前記方法にて樹脂硬化物を作製し、ガラス転移温度を測定した結果、ガラス転移温度142℃、25℃における曲げ弾性率は2.8GPaであった。

【0113】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例2と同様に繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、53MPaと高い値であった。

【0114】

<実施例8>

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

- ・“アラルダイト（登録商標）”MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：41部
- ・GOT（N，N - ジグリシジル - O - トルイジン、分子量：219、日本化薬工業（株）製）：40部
- ・“デナコール（登録商標）”EX - 830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n = 9、分子量：536、ナガセテムテックス（株））：10部
- ・“カネエース（登録商標）”MX416（“アラルダイト”MY721：75部 / コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70℃）、シェル：PMMA / グリシジルメタクリレート / スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：12部

「硬化剤」

- ・“jERキュア（登録商標）”W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：26.7部
- ・3,3'-DAS（3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：5.7部
- ・“セイカキュア（登録商標）”S（4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製）：5.7部
- ・TBC（t - ブチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：1.5部。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 5 】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の 70 における粘度は 102 mPa・s、硬化剤の 70 における粘度は 72 mPa・s であり、主剤 103 部に対して硬化剤 39.6 部混合した混合物の 70 における初期粘度は 86 mPa・s であり、70 の温度下で 1000 mPa・s に達する時間は 160 分であった。

## 【 0 1 1 6 】

実施例 1 と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度 168、25 における曲げ弾性率は 3.4 GPa であり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

10

## 【 0 1 1 7 】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例 2 と同様に繊維強化複合材料を作製し、90 度引張強度を測定した結果、55 MPa と高い値であり、構造部材に適していた。

## 【 0 1 1 8 】

< 実施例 9 >

下記の処方により、実施例 1 と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

- ・ “アラルダイト（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：31部
- ・ GOT（N, N - ジグリシジル - O - トルイジン、分子量：219、日本化薬工業（株）製）：40部
- ・ “デナコール（登録商標）” EX - 830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、n = 9、分子量：536、ナガセケムテックス（株））：5部
- ・ “カネエース（登録商標）” MX416（“アラルダイト” MY721：75部 / コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100 nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70）、シェル：PMMA / グリシジルメタクリレート / スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：12部
- ・ “EPON（登録商標）” 825（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、分子量：380、ジャパンエポキシレジン（株）製）：15部

20

「硬化剤」

- ・ “jERキュア（登録商標）” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：25.9部
- ・ 3, 3' - DAS（3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：5.6部
- ・ “セイカキュア（登録商標）” S（4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製）：5.6部
- ・ TBC（t - プチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：1.5部。

30

## 【 0 1 1 9 】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の 70 における粘度は 105 mPa・s、硬化剤の 70 における粘度は 72 mPa・s であり、主剤 103 部に対して硬化剤 38.6 部混合した混合物の 70 における初期粘度は 93 mPa・s であり、70 の温度下で 1000 mPa・s に達する時間は 162 分であった。

40

## 【 0 1 2 0 】

実施例 1 と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度 175、25 における曲げ弾性率は 3.3 GPa であり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

## 【 0 1 2 1 】

得られたエポキシ樹脂組成物を、前記したバインダー付き繊維基材 1 を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、90 度引張強度を測定した結果、49 MPa と高い値

50

であり、構造部材に適していた。

【0122】

<実施例10>

実施例9で得られた二液型のエポキシ樹脂組成物を前記したバインダー付き繊維基材2を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、52MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

【0123】

<実施例11>

下記の処方により、実施例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

- ・ “アラルナイト（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：26部
- ・ GOT（N,N-ジグリシジル-O-トルイジン、分子量：219、日本化薬工業（株）製）：25部
- ・ “デナコール（登録商標）” EX-830（ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=9$ 、分子量：536、ナガセケムテックス（株））：10部
- ・ “カネエース（登録商標）” MX416（“アラルナイト” MY721：75部/コアシェルポリマー（体積平均粒子径：100nm、コア成分：架橋ポリブタジエン（ガラス転移温度：-70℃）、シェル：PMMA/グリシジルメタクリレート/スチレン共重合物）：25部のマスターバッチ）：32部
- ・ “EPON（登録商標）” 825（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、分子量：380、ジャパンエポキシレジン（株）製）：15部

「硬化剤」

- ・ “jERキュア（登録商標）” W（ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン（株）製）：25.8部
- ・ 3,3'-DAS（3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製）：5.5部
- ・ “セイカキュア（登録商標）” S（4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製）：5.5部
- ・ TBC（t-ブチルカテコール、大日本インキ化学工業（株）製）：1.5部。

【0124】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70℃における粘度は119mPa・s、硬化剤の70℃における粘度は71mPa・sであり、主剤108部に対して硬化剤38.3部混合した混合物の70℃における初期粘度は105mPa・sであり、70℃の温度下で1000mPa・sに達する時間は157分であった。

【0125】

実施例1と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度170℃、25℃における曲げ弾性率は3.1GPaであり、レジン・トランスファー・モールディング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

【0126】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例10と同様に繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、60MPaと高い値であり、構造部材に適していた。

【0127】

<比較例1>

下記の処方により、エポキシ樹脂組成物を得た。なお、得られたエポキシ樹脂組成物は二液型の形態であり、使用前に主剤と硬化剤を混合して使用した。

「主剤」

- ・ “アラルナイト（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製）：85部

・ G A N ( N , N - ジグリシジルアニリン、分子量：205、日本化薬工業(株)製)：15部

「硬化剤」

・ “ j E R キュア (登録商標) ” W (ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン(株)製)：34.6部

・ 3,3'-D A S (3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業(株)製)：6.1部

・ T B C (t-ブチルカテコール、大日本インキ化学工業(株)製)：0.5部。

【0128】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の70における粘度は323 m P a · s、硬化剤の70における粘度は80 P a · sであり、主剤100部に対して硬化剤41.2部混合した混合物の70における初期粘度は234 m P a · sであり、70の温度下で1000 m P a · sに達する時間は215分であった。

10

【0129】

得られた混合物を用いて、前記方法にて樹脂硬化物を作製し、樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度210、25における曲げ弾性率は4.2 G P aであり、レジン・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

【0130】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、前記したバインダーの無い繊維基材1を用いて繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、33 M P aと低い値であり、構造部材に不適であった。

20

【0131】

<比較例2>

比較例1で得られた二液型のエポキシ樹脂組成物を前記したバインダーの無い繊維基材2を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、90度引張強度を測定した結果、37 M P aと低い値であり、構造部材に不適であった。

【0132】

<比較例3>

下記の処方により、比較例1と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

30

「主剤」

・ “ アラルダイト (登録商標) ” M Y 7 2 1 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量：450、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製)：31部

・ G O T (N, N - ジグリシジル - O - トルイジン、分子量：219、日本化薬工業(株)製)：40部

・ S R - N P G (ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、分子量：216、阪本薬品工業(株))：5部

・ “ カネエース (登録商標) ” M X 4 1 6 (“アラルダイト” M Y 7 2 1：75部/コアシェルポリマー(体積平均粒子径：100 nm、コア成分：架橋ポリブタジエン(ガラス転移温度：-70)、シェル：P M M A / グリシジルメタクリレート/スチレン共重合物)：25部のマスターバッチ)：12部

40

・ “ E P O N (登録商標) ” 8 2 5 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂、分子量：380、ジャパンエポキシレジン(株)製)：15部

「硬化剤」

・ “ j E R キュア (登録商標) ” W (ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン(株)製)：26.6部

・ 3,3'-D A S (3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業(株)製)：5.7部

・ “ セイカキュア (登録商標) ” S (4,4'-ジアミノジフェニルメタン、セイカ(株)

50

製) : 5 . 7 部

・ T B C ( t - ブチルカテコール、大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 ) : 1 . 5 部。

【 0 1 3 3 】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の 7 0 における粘度は 1 0 3 m P a ・ s 、硬化剤の 7 0 における粘度は 7 2 m P a ・ s であり、主剤 1 0 3 部に対して硬化剤 3 9 . 5 部混合した混合物の 7 0 における初期粘度は 9 4 m P a ・ s であり、 7 0 の温度下で 1 0 0 0 m P a ・ s に達する時間は 1 6 3 分であった。

【 0 1 3 4 】

比較例 1 と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度 1 7 8 、 2 5 における曲げ弾性率は 3 . 2 G P a であり、レジソ・トランスファー・モールドイング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

【 0 1 3 5 】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、前記したバインダー付き繊維基材 1 を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、 9 0 度引張強度を測定した結果、 3 7 M P a と低い値であり、構造部材に不適であった。

【 0 1 3 6 】

< 比較例 4 >

比較例 3 で得られた二液型のエポキシ樹脂組成物を前記したバインダー付き繊維基材 2 を用いて、前記方法にて繊維強化複合材料を作製し、 9 0 度引張強度を測定した結果、 3 7 M P a と低い値であり、構造部材に不適であった。

【 0 1 3 7 】

< 比較例 5 >

下記の処方により、比較例 1 と同様に二液型のエポキシ樹脂組成物を得た。

「主剤」

・ “ アラルダイト ( 登録商標 ) ” M Y 7 2 1 ( テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、分子量 : 4 5 0 、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ製 ) : 2 6 部

・ G O T ( N , N - ジグリシジル - O - トルイジン、分子量 : 2 1 9 、日本化薬工業 ( 株 ) 製 ) : 4 0 部

・ “ デナコール ( 登録商標 ) ” E X - 8 2 1 ( ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n = 4$ 、分子量 : 3 7 0 、ナガセケムテックス ( 株 ) ) : 1 0 部

・ “ カネエース ( 登録商標 ) ” M X 4 1 6 ( “ アラルダイト ” M Y 7 2 1 : 7 5 部 / コアシェルポリマー ( 体積平均粒子径 : 1 0 0 n m 、コア成分 : 架橋ポリブタジエン ( ガラス転移温度 : - 7 0 ) 、シェル : P M M A / グリシジルメタクリレート / スチレン共重合物 ) : 2 5 部のマスターバッチ ) : 1 2 部

・ “ E P O N ( 登録商標 ) ” 8 2 5 ( ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、分子量 : 3 8 0 、ジャパンエポキシレジン ( 株 ) 製 ) : 1 5 部

「硬化剤」

・ “ j E R キュア ( 登録商標 ) ” W ( ジエチルトルエンジアミン、ジャパンエポキシレジン ( 株 ) 製 ) : 2 5 . 6 部

・ 3 , 3 ' - D A S ( 3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業 ( 株 ) 製 ) : 5 . 5 部

・ “ セイカキュア ( 登録商標 ) ” S ( 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、セイカ ( 株 ) 製 ) : 5 . 5 部

・ T B C ( t - ブチルカテコール、大日本インキ化学工業 ( 株 ) 製 ) : 1 . 5 部。

【 0 1 3 8 】

得られたエポキシ樹脂組成物を前記方法にて粘度測定を行った結果、主剤の 7 0 における粘度は 1 2 0 m P a ・ s 、硬化剤の 7 0 における粘度は 7 2 m P a ・ s であり、主剤 1 0 3 部に対して硬化剤 3 8 . 1 部混合した混合物の 7 0 における初期粘度は 1 0 5 m P a ・ s であり、 7 0 の温度下で 1 0 0 0 m P a ・ s に達する時間は 1 5 7 分であっ

10

20

30

40

50



た。

【 0 1 3 9 】

比較例 1 と同様に樹脂硬化物の物性を測定した結果、ガラス転移温度 1 7 1 、 2 5 における曲げ弾性率は 3 . 0 G P a であり、レジン・トランスファー・モールディング成形により作製される繊維強化複合材料のマトリックス樹脂に適していた。

【 0 1 4 0 】

得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、比較例 4 と同様に繊維強化複合材料を作製し、9 0 度引張強度を測定した結果、4 1 M P a と低い値であり、構造部材に不適であった。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
B 2 9 K 63/00 (2006.01) B 2 9 K 63:00

Fターム(参考) 4F205 AA31 AA39 HA06 HB01 HC05 HC16 HC17 HC20  
4J036 AA06 AH01 AH19 AK19 DB06 DC10 FB01 JA08 JA11