

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年12月26日(26.12.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/244829 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/50 (2006.01) C08L 81/06 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C08G 59/32 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C08G 59/38 (2006.01)
C08L 63/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/023850

(22) 国際出願日: 2019年6月17日(17.06.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-115109 2018年6月18日(18.06.2018) JP
特願 2018-115110 2018年6月18日(18.06.2018) JP
特願 2018-115111 2018年6月18日(18.06.2018) JP
特願 2018-138178 2018年7月24日(24.07.2018) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小西大典 (KONISHI, Daisuke); 〒7913193 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 Ehime (JP). 山北雄一 (YAMAKITA, Yuichi); 〒7913193 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 Ehime (JP). 平野啓之 (HIRANO, Noriyuki); 〒7913193 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 Ehime (JP). 高橋英喜 (TAKAHASHI, Eiki); 〒7913193 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 Ehime (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an epoxy resin composition capable of giving cured resins which combine flexural modulus with flexural strain on a high level and have excellent heat resistance; a prepreg comprising the epoxy resin composition and reinforcing fibers; and a fiber-reinforced composite material obtained by curing the prepreg and excellent especially in terms of 0 ° and 90 ° bending strength. An embodiment of the epoxy resin composition of the present invention for achieving such purpose is an epoxy resin composition which comprises the following components [A], [B], and [C] and satisfies a specific requirement. Component [A]: a trifunctional amine type epoxy resin. Component [B]: a bisphenol F type epoxy resin which is solid at 25 ° C. Component [C]: an aromatic amine compound.

(57) 要約: 本発明は、曲げ弾性率と曲げひずみを高いレベルで両立し、かつ、耐熱性に優れる樹脂硬化物を得ることができるエポキシ樹脂組成物、および、該エポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなるプリプレグ、ならびに該プリプレグを硬化させてなる、とくに0°および90°曲げ強度に優れる繊維強化複合材料を提供することを目的とする。かかる目的を達成するための本発明のエポキシ樹脂組成物の一態様は、次の成分[A]、成分[B]、成分[C]を含み、特定の条件を満たすエポキシ樹脂組成物である。成分[A]: 3官能のアミン型エポキシ樹脂 成分[B]: 25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂 成分[C]: 芳香族アミン化合物

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、スポーツ用途、一般産業用途、および航空宇宙用途に適した繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として好ましく用いられるエポキシ樹脂組成物、ならびに、これをマトリックス樹脂としたプリプレグおよび繊維強化複合材料に関するものである。

背景技術

[0002] 繊維強化プラスチックの製造には、強化繊維に熱硬化性樹脂を含浸したシート状の中間基材（プリプレグ）が汎用される。プリプレグを積層、加熱して熱硬化性樹脂を硬化する方法で成形体を得られ、航空機やスポーツなど、様々な分野へ適用されている。プリプレグのマトリックス樹脂として用いられる熱硬化性樹脂としては、耐熱性、接着性、機械強度に優れることから、エポキシ樹脂が汎用される。近年、構造部材への繊維強化複合材料の適用が拡大するにつれて、部材のさらなる軽量化の要求が高まり、プリプレグに用いられるエポキシ樹脂の高性能化が望まれている。具体的には、エポキシ樹脂硬化物の弾性率と変形能力を同時に高めることで、軽量かつ高性能な繊維強化複合材料を設計することが可能となる。

[0003] 特許文献 1 には、多官能ビスフェノール型エポキシ樹脂とアミン型エポキシ樹脂を併用することにより、エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率と破壊強度を両立する技術が開示されている。

[0004] 特許文献 2 には、3 官能型以上のアミン型エポキシ樹脂と、高分子量のビスフェノール F 型エポキシ樹脂を用いることにより、エポキシ樹脂硬化物の弾性率を高める技術が開示されている。

[0005] 特許文献 3 には、アミノフェノール型エポキシ樹脂を、芳香族アミン化合物にて硬化させることにより、エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率と破壊強度

を高める技術が記載されている。

[0006] 特許文献4には、アミン型エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂を必須成分としたエポキシ樹脂組成物を、芳香族アミンで硬化させる事により、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を維持したまま、変形能力を高める技術が記載されている。

[0007] 特許文献5には、分子内にオキサゾリドン環型構造を有するエポキシ樹脂とトリブロック共重合体を併用することで、繊維強化複合材料の耐熱性と破壊靱性を高める技術が開示されている。

[0008] 特許文献6には、CFRP管状体の破壊強度を高めるため、CFRP90度曲げを向上させるための樹脂・プリプレグが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2017-226745号公報

特許文献2：特開2012-197413号公報

特許文献3：特開2010-275493号公報

特許文献4：国際公開第2016/067736号

特許文献5：国際公開第2014/030638号

特許文献6：特開2016-222935号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 一般に、繊維強化複合材料の破壊強度を高めるためには、エポキシ樹脂硬化物の弾性率と変形能力を同時に高める必要がある。しかしながら、一般にエポキシ樹脂硬化物の弾性率を高めると変形能力が低下する。また、エポキシ樹脂硬化物の変形能力を高めるとガラス転移温度が低下し、耐熱性が要求される用途への適用が困難であった。そこで、弾性率と変形能力と耐熱性を同時に高める技術の構築が望まれている。

[0011] しかしながら、特許文献1に記載のエポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物の曲げ弾性率が不足しており、繊維強化複合材料の0°方向の曲げ強度が十分

とはいえなかった。

[0012] 特許文献2に記載のエポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物が比較的高い曲げ弾性率を示すものの、曲げひずみが不足するため、繊維強化複合材料の90°方向の曲げ強度が不十分なものであった。

[0013] 特許文献3に開示されているエポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げ強度が、ともに不足しており、繊維強化複合材料の機械特性が低いものであった。

[0014] 特許文献4に開示されているエポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物の耐熱性は高いが、曲げ弾性率が不足しており、繊維強化複合材料の機械特性が低いものであった。

[0015] 特許文献5に開示されているエポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物の変形量が高いが、曲げ弾性率が不足しているため、繊維強化複合材料の0°方向の曲げ強度が低いものであった。

[0016] 特許文献6に記載のエポキシ樹脂組成物は、樹脂硬化物の曲げ弾性率および強度が不足しており、繊維強化複合材料の0°方向の曲げ強度が十分とはいえなかった。

[0017] 本発明は、かかる従来技術の欠点を改良し、曲げ弾性率と曲げひずみを高いレベルで両立し、かつ、耐熱性に優れる樹脂硬化物を得ることができるエポキシ樹脂組成物、および、該エポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなるプリプレグ、ならびに該プリプレグを硬化させてなる、とくに0°および90°曲げ強度に優れる繊維強化複合材料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

[0018] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成を有するエポキシ樹脂組成物を見出し、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、以下の態様1～4のいずれかの構成を有する。

[0019] 態様1は、次の成分[A]、成分[B]、成分[C]を含み、下記条件1、条件2、条件3を全て満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分 [C] : 芳香族アミン化合物

条件 1 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ弾性率が 4.4 GPa 以上

条件 2 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ強度が 190 MPa 以上

条件 3 : 成分 [A] の平均エポキシ当量 (E_a) と成分 [B] の平均エポキシ当量 (E_b) が、下式 (1) を満たす

$$6 \leq E_b / E_a \leq 10 \quad \cdots (1)。$$

[0020] 態様 2 は、次の成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、下記条件 4、条件 5、条件 6 を全て満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分 [C] : 芳香族アミン化合物

条件 4 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げひずみ量が 6% 以上

条件 5 : 成分 [B] の平均エポキシ当量が 600 ~ 1000 g / eq

条件 6 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるガラス転移温度 X (℃) と、ゴム状態の貯蔵弾性率 Y (MPa) が、下式 (2) を満たす

$$0.087X - 6 \leq Y \leq 0.087X - 4 \quad \cdots (2)。$$

[0021] 態様 3 は、次の成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、下記条件 5 および条件 7 を満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分 [C] : 芳香族アミン化合物

条件 5 : 成分 [B] の平均エポキシ当量が 600 ~ 1000 g / eq

条件 7 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるゴム状態の貯蔵弾性率 Y (MPa) と、全エポキシ樹脂 100 質量部の活性基モル数 (Ma) が、下式 (3) を満たす

$$1100 \leq Y / Ma \leq 2000 \quad \cdots (3)。$$

[0022] 態様 4 は、次の成分 [A]、成分 [E]、成分 [F] を含み下記条件 8、条件 9、条件 10 を全て満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [E] : ソルビトール型エポキシ樹脂

成分 [F] : ジシアンジアミドまたはその誘導体

条件 8 : エポキシ樹脂組成物を 130℃で 90 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ弾性率が 4.3 GPa 以上

条件 9 : エポキシ樹脂組成物を 130℃で 90 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ強度が 190 MPa 以上

条件 10 : エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂 100 質量部のうち、成分 [A] と成分 [E] の合計が 40 質量部以上。

[0023] また、本発明のプリプレグは、前記エポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなるプリプレグである。

[0024] また、本発明の繊維強化複合材料は、前記プリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料である。

発明の効果

[0025] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、曲げ弾性率と曲げひずみを高いレベルで両立し、かつ、耐熱性に優れる樹脂硬化物を得ることができるエポキシ樹脂組成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料は、優れた 0° 方向と 90° 方向の曲げ強度を発現する。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様 1 ～ 態様 3 は、成分 [A] 3 官能のアミン型エポキシ樹脂、成分 [B] 25℃において固形のビスフェノール F 型

エポキシ樹脂、成分〔C〕芳香族アミン化合物を必須成分として含む。本発明のエポキシ樹脂組成物の態様１～態様３をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料は、層間靱性にも優れる。

[0027] また、本発明のエポキシ樹脂組成物の態様４は、成分〔A〕３官能のアミン型エポキシ樹脂、成分〔E〕ソルビトール型エポキシ樹脂、成分〔F〕ジシアンジアミドまたはその誘導体を必須成分として含む。

[0028] まず、本発明のエポキシ樹脂組成物の態様１～態様３について説明する。なお、本明細書において、本発明のエポキシ樹脂組成物の態様１～態様４を、単に本発明の態様１～態様４と称する場合がある。また、態様を特定せずに、単に「本発明」という場合は、態様１～態様４の全ての態様を表す。

[0029] (成分〔A〕)

本発明における成分〔A〕は３官能のアミン型エポキシ樹脂である。

[0030] かかる成分〔A〕としては、トリグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂、トリグリシジルアミノクレゾール型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0031] 前記トリグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂としては、“スミエポキシ（登録商標）” ELM100、ELM120（住友化学工業（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY0500、MY0510、MY0600（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）などが挙げられる。

[0032] 中でも、成分〔A〕が、アミノフェノール型エポキシ樹脂であることが好ましい。成分〔A〕がアミノフェノール型エポキシ樹脂である場合、樹脂硬化物の曲げ弾性率が高くなり、高い０°曲げ強度を有する繊維強化複合材料が得られやすくなる。

[0033] さらに、エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率を高めるためには、全エポキシ１００質量部のうち、成分〔A〕を５０～８０質量部含むことが好ましく、さらに好ましくは、５５～６５質量部の範囲である。上記範囲を満たすことで、樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げ強度のバランスが良いエポキシ樹脂硬化物を得られやすくなる。

[0034] (成分 [B])

本発明の態様 1～態様 3 における成分 [B] は、25℃において固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂である。

[0035] 前記ビスフェノール F 型エポキシ樹脂としては、“JER (登録商標)” 4004P、4005P、4010P (以上、三菱ケミカル (株) 製)、“エポトート (登録商標)” YDF-2001、YDF-2004、YDF-2005RD (以上、東都化成 (株) 製) などが挙げられる。

[0036] 本発明の態様 1～態様 3 において、全エポキシ 100 質量部のうち、成分 [B] を 20～40 質量部含むことが好ましい。上記範囲を満たすことで、樹脂硬化物の曲げ弾性率を損なうことなく、曲げ強度を高めやすくすることができる。

[0037] (成分 [C])

本発明の態様 1～態様 3 における成分 [C] は芳香族アミン化合物である。

[0038] かかる成分 [C] としては、アニリン、ジエチルトルエンジアミン、4,4'-メチレンービス (2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、ジアミノジフェニルスルホンなどが挙げられる。

[0039] 前記ジエチルトルエンジアミンとしては、“JERキュア (登録商標)” W (三菱ケミカル社製) などを使用することができる。4,4'-メチレンービス (2-イソプロピル-6-メチルアニリン) としては、“Lonzacure (登録商標)” M-MIPA (Lonza 社製) などを使用することができる。ジアミノジフェニルスルホンとしては、“セイカキュア (登録商標)” -S (セイカ (株) 製)、3,3'-DAS (三井化学ファイン (株) 製) などが挙げられる。

[0040] 中でも、成分 [C] が、ジアミノジフェニルスルホンであることが好ましく、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンであることがより好ましい。成分 [C] がジアミノジフェニルスルホンである場合、樹脂硬化物の曲げ弾性率が高くなりやすく、さらに高い 0° 曲げ強度を有する繊維強化複合材料が

得られやすくなる。

- [0041] 本発明の態様 1 ～ 態様 3 における、成分 [C] の活性水素モル数 (M_c) と全エポキシ樹脂 100 質量部中の活性エポキシ基モル数 (M_a) の関係は、下式 (4) に示す範囲となることが好ましい。

$$0.95 \leq M_a / M_c \leq 1.05 \quad \dots (4)$$

かかる範囲とすることで、エポキシ樹脂と硬化剤の反応が効率的に起きやすくなるため、樹脂硬化物の曲げ強度が高いものとなりやすくなり、より高い 90° 曲げ強度を有する繊維強化複合材料が得られやすくなる。

- [0042] なお、全エポキシ樹脂 100 質量部中の活性エポキシ基モル数 (M_a) とは、各エポキシ樹脂活性基のモル数の和のことであり、下式で表される。

$$M_a = (\text{エポキシ樹脂 A の質量} / \text{エポキシ樹脂 A のエポキシ当量}) + (\text{エポキシ樹脂 B の質量} / \text{エポキシ樹脂 B のエポキシ当量}) + \dots + (\text{エポキシ樹脂 W の質量} / \text{エポキシ樹脂 W のエポキシ当量})。$$

- [0043] また、成分 [C] の活性水素モル数 (M_c) は、芳香族アミン化合物の質量を芳香族アミン化合物の活性水素当量で除することにより求められ、下式で表される。

$$M_c = \text{芳香族アミン化合物の質量} / \text{芳香族アミン化合物の活性水素当量}。$$

- [0044] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様 1 は、上記成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、以下の条件 1、条件 2、条件 3 を全て満たす。

- [0045] 該エポキシ樹脂組成物を 180℃ で 120 分硬化させてなる樹脂硬化物の曲げ弾性率が 4.4 GPa 以上 (条件 1)、かつ、曲げ強度が 190 MPa 以上 (条件 2) である。樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げ強度が上記範囲にあることで、0° 曲げ強度と 90° 曲げ強度とを、高いレベルで両立する繊維強化複合材料が得られやすくなる。曲げ弾性率が 4.4 GPa 以上であることにより、十分な 0° 方向の曲げ特性が得られやすくなる。曲げ強度が 190 MPa 以上であることにより、十分な 0° および 90° 方向の曲げ特性が得られやすくなる。

- [0046] 前記条件 1 および条件 2 は、前記成分 [A]、成分 [B]、および成分 [

C] を適切な比率で配合することで、満たすことができる。

[0047] ここで、本発明の樹脂硬化物の曲げ弾性率および曲げ強度は、例えば、JIS K 7171 (1994) に従って3点曲げ試験を実施することにより、評価することができる。

[0048] 本発明の態様1における、成分[A]の平均エポキシ当量(E_a)と成分[B]の平均エポキシ当量(E_b)の関係は、下式(1)を満たす必要がある(条件3)。

$$6 \leq E_b / E_a \leq 10 \quad \cdots (1)$$

E_b / E_a の値が6以上であると、十分なエポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率が得られやすくなり、繊維強化複合材料の0°曲げ強度が十分なものとなりやすい。 E_b / E_a が10以下であると、樹脂硬化物の変形能力が失われにくく、曲げ強度が低下しにくいため、十分な繊維強化複合材料の90°曲げ強度が得られやすくなる。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様1は、成分[A]と成分[B]の平均エポキシ当量が、上記範囲を満たすことで、より高いレベルで樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げ強度を両立しやすくすることが可能となる。その理由は定かではないが、 E_b / E_a が特定の範囲にあることで、エポキシ樹脂と硬化剤の反応によって形成する結合点の数が多くなり、エポキシ樹脂硬化物を変形させた際に発生する、破壊の起点となる脆弱部分が減少し、変形能力が向上したためと推測している。

[0050] ここで、成分[A]および成分[B]の平均エポキシ当量は、例えば、JIS K 7236 (2001) に従って電位差滴定を実施することにより、評価することができる。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様2は、上記成分[A]、成分[B]、成分[C]を含み、以下の条件4、条件5、条件6を全て満たす。

[0052] 該エポキシ樹脂組成物を180℃で120分硬化させてなる樹脂硬化物の曲げひずみ量が6%以上(条件4)である。樹脂硬化物の曲げひずみが上記範囲にあることで、該エポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とする繊維強

化複合材料の90° 曲げ強度が優れたものとなりやすい。曲げひずみ量が6%以上であると、十分な90° 方向の曲げ特性が得られやすくなる。

[0053] 前記条件4は、前記の成分[A]、成分[B]、および成分[C]を適切な比率で配合することで、達成することができる。

[0054] ここで、本発明の樹脂硬化物の曲げひずみ量は、例えば、JIS K7171(1994)に従って3点曲げ試験を実施することにより、評価することができる。ここで、本発明における曲げひずみ量は、3点曲げ試験において最大の荷重を示した際の変位量から計算することができる。

[0055] 成分[B]の平均エポキシ当量(以下、EEW)は600~1000g/eqの範囲である(条件5)。成分[B]のEEWが600g/eq以上であると、十分な曲げ弾性率が得られやすい。成分[B]のEEWが1000g/eq以下であると、曲げ弾性率とひずみ量が向上しやすくなる。

[0056] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様2は、180℃で120分硬化させて得られる樹脂硬化物について、動的粘弾性測定より得たガラス転移温度X(℃)とゴム状態の貯蔵弾性率Y(MPa)が、下式を満たす(条件6)。

$$0.087X - 6 \leq Y \leq 0.087X - 4 \quad \dots (2)$$

ゴム状態の貯蔵弾性率が0.087X-6以上であると、曲げひずみ量と耐熱性を両立しやすくなる。また、0.087X-4以下であると、十分な曲げ弾性率が得られやすくなり、十分な繊維強化複合材料の0° 方向の曲げ強度が得られやすくなる。

[0057] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様2は、ゴム状態の貯蔵弾性率Yが上記範囲を満たすことで、曲げ強度と耐熱性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。その理由は定かではないが、ゴム状態の貯蔵弾性率とガラス転移温度の関係が特定の範囲となることで、エポキシ樹脂硬化物中の架橋点の密度が適切なものとなるためと推測している。

[0058] ここで、本発明の樹脂硬化物のガラス転移温度とゴム状態の貯蔵弾性率は、DMA測定(動的粘弾性測定)の昇温測定を実施して得られる、貯蔵弾性率と温度の散布図から算出することができる。ガラス転移温度は、上記散布

図において、ガラス領域に引いた接線と、ガラス転移領域に引いた接線との交点における温度である。また、ゴム状態の貯蔵弾性率は、ガラス転移温度を50℃上回る温度における貯蔵弾性率である。

[0059] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様3は、上記成分[A]、成分[B]、成分[C]を含み、前記条件5および、下記条件7を同時に満たす。

[0060] 180℃で120分硬化させて得られる樹脂硬化物について、動的粘弾性測定より得たゴム状態の貯蔵弾性率Y(MPa)と、全エポキシ樹脂100質量部中の活性エポキシ基モル数(Ma)が、下式を満たす(条件7)。

[0061] $1100 \leq Y/Ma \leq 2000 \quad \dots (3)$

Y/Maの値が1100以上であると、十分なエポキシ樹脂硬化物の曲げ強度が得られやすくなるため、十分な繊維強化複合材料の90°曲げ強度および層間靱性が得られやすくなる。Y/Maが2000以下であると、樹脂硬化物の曲げ強度に加えて十分な弾性率も得られやすいため、十分な繊維強化複合材料の曲げ強度が得られやすくなる。

[0062] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様3は、ゴム状態の貯蔵弾性率と全エポキシ樹脂100質量部中の活性エポキシ基モル数が、上記範囲を満たすことで、より高いレベルで曲げ弾性率と曲げ強度を両立しやすくなる。その理由は定かではないが、Y/Maが特定の範囲にあることで、硬化反応にともなうエポキシ基の消費が効率的に進行するためと推測している。該エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物は、未反応のエポキシ樹脂の残存量が少なく、均質な架橋状態を示す、すなわち、変形時に発生する応力を分散できるためと考えている。

[0063] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様3は、該エポキシ樹脂組成物を180℃で120分硬化させてなる樹脂硬化物の曲げ弾性率が4.6GPa以上、かつ、曲げひずみ量が6%以上であることが好ましい。樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げひずみ量が、かかる範囲となることで、曲げ強度が優れたものとなりやすいため、該エポキシ樹脂組成物からなる繊維強化複合材料は、高い曲げ強度と層間靱性を併せ持ちやすい。

[0064] ここで、本発明のエポキシ樹脂組成物の態様 1 は、成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、既述の条件 1、条件 2、条件 3 に加え、さらに以下 (i)、(ii)、(iii) で示される条件のいずれかを満たすことが好ましい。

(i) 条件 4、条件 5、および条件 6 を満たす。

(ii) 条件 5 および条件 7 を満たす。

(iii) 条件 4、条件 5、条件 6、および条件 7 を満たす。

以下、各条件について説明する。

[0065] (i) について

条件 1、条件 2、条件 3 に加え、条件 4、条件 5、および条件 6 を同時に満たすことで、高い樹脂曲げ弾性率と曲げ強度を両立し、さらに耐熱性とのバランスに優れるエポキシ樹脂組成物が得られやすくなる。該エポキシ樹脂組成物からなる繊維強化複合材料は、高い 0° と 90° 曲げ強度を発現するとともに、耐熱性が要求される用途に好ましく用いられる。

[0066] (ii) について

条件 1、条件 2、条件 3 に加え、条件 5 および条件 7 を同時に満たすことで、該エポキシ樹脂組成物からなる繊維強化複合材料は、0° と 90° 曲げ強度を両立することに加え、層間靱性にも優れる。

[0067] (iii) について

条件 1 ～条件 7 の全てを同時に満たすことで、高い樹脂曲げ弾性率と強度に加え、耐熱性とのバランスに優れ、さらに該エポキシ樹脂組成物からなる繊維強化複合材料の層間靱性が向上するため、特に好ましい。

[0068] 続いて、本発明の態様 4 について説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物の態様 4 は、成分 [A] 3 官能のアミン型エポキシ樹脂、成分 [E] ソルビトール型エポキシ樹脂、成分 [F] ジシアンジアミドを必須成分として含む。本発明のエポキシ樹脂組成物の態様 4 をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料は、層間靱性に優れることが好ましい。

[0069] かかる成分 [A] としては、既述の本発明の態様 1 ～態様 3 と同様に、ト

リグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂、トリグリシジルアミノクレゾール型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0070] 中でも、成分〔A〕が、アミノフェノール型エポキシ樹脂であることが好ましい。成分〔A〕がアミノフェノール型エポキシ樹脂である場合、樹脂硬化物の曲げ弾性率が高くなりやすく、高い 0° 曲げ強度を有する繊維強化複合材料が得られやすくなる。

[0071] さらに、エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率を高めるためには、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分〔A〕を50～80質量部含むことが好ましい。この範囲を満たすことで、樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げ強度のバランスを高めることができる。

[0072] 以下、成分〔E〕および成分〔F〕について説明する。

[0073] (成分〔E〕)

本発明の態様4における成分〔E〕は、ソルビトール型エポキシ樹脂である。

[0074] 成分〔E〕としては、“デナコール（登録商標）” EX-614、EX-614B（以上、ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。

[0075] 本発明の態様4において、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分〔E〕を20～40質量部含むことが好ましい。この範囲を満たすことで、樹脂硬化物の曲げひずみと曲げ強度のバランスをより高めることができる。

[0076] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様4において、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分〔A〕と成分〔E〕の合計は40質量部以上である（条件10）。

[0077] 成分〔A〕と成分〔E〕の合計が40質量部以上であると、エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率とひずみのバランスが十分となりやすく、十分な曲げ強度が得られやすくなる。その理由は定かではないが、主鎖が柔軟で多官能なソルビトール型エポキシが、3官能アミノフェノール型エポキシとジシアンジアミドが形成するネットワーク構造の欠陥を効果的に補完しているものと

推測している。

[0078] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様4は、該エポキシ樹脂組成物を130℃で90分硬化させてなる樹脂硬化物の曲げ弾性率が4.3GPa以上（条件8）、かつ、曲げ強度が190MPa以上（条件9）である。樹脂硬化物の曲げ弾性率と曲げ強度が上記範囲にあることで、0°曲げ強度と90°曲げ強度とを、高いレベルで両立する繊維強化複合材料が得られやすくなる。曲げ弾性率が4.3GPa以上であると、十分な0°方向の曲げ特性が得られやすくなる。曲げ強度が190MPa以上であると、十分な0°および90°方向の曲げ特性が得られやすくなる。

[0079] 前記の条件8および条件9は、前記の成分[A]、成分[E]、および成分[F]を適切な比率で配合することで、満たすことができる。

[0080] （成分[D]）

本発明の態様4では、成分[D]として、下記成分[D]－1および／または成分[D]－2を含むことが好ましい。成分[D]を含むことで、樹脂硬化物の曲げ弾性率、曲げ強度に加え、ガラス転移温度とのバランスを高めやすくすることができる。ガラス転移温度はエポキシ樹脂硬化物の耐熱性の指標となる温度で、樹脂硬化物のDMAまたはDSC測定により評価することができる。

成分[D]－1：ナフタレン型エポキシ樹脂

成分[D]－2：イソシアヌル酸型エポキシ樹脂。

[0081] 本発明の態様4における成分[D]－1は、ナフタレン型エポキシ樹脂である。

[0082] ナフタレン型エポキシ樹脂としては、“EPICLON（登録商標）”HP-4032D、HP-4700、HP-4770、HP-5000、HP-4710（以上、DIC（株）製）などが挙げられる。

[0083] 本発明の態様4における成分[D]－2は、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂である。

[0084] イソシアヌル酸型エポキシ樹脂としては、“TEPIC（登録商標）”－S

、－G、－L、－PAS、－UC、－FL（以上、日産化学（株）製）などが挙げられる。

[0085] （成分〔F〕）

本発明の態様4における成分〔F〕は、ジシアンジアミドまたはその誘導体である。ジシアンジアミドは、化学式 $(H_2N)_2C=N-CN$ で表される化合物である。ジシアンジアミドは、それを硬化剤として得られるエポキシ樹脂硬化物に高い力学特性や耐熱性を与えることができる点で優れており、エポキシ樹脂の硬化剤として広く用いられる。かかるジシアンジアミドの市販品としては、DICY7、DICY15（以上、三菱ケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0086] 成分〔F〕は、芳香族ウレアなどの成分〔I〕硬化促進剤との併用で、成分〔F〕を単独で配合した場合と比較し、エポキシ樹脂組成物の硬化温度を下げることができる。成分〔I〕硬化促進剤としては、例えば、3－（3，4－ジクロロフェニル）－1，1－ジメチルウレア（DCMUと略記することもある）、3－（4－クロロフェニル）－1，1－ジメチルウレア、フェニルジメチルウレア（PDMUと略記することもある）、トルエンビスジメチルウレア（TBDMUと略記することもある）などが挙げられる。また、芳香族ウレアの市販品としては、DCMU99（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“Omicure（登録商標）”24（ピー・ティ・アイ・ジャパン（株）製）、“Dyhard（登録商標）”UR505（4，4’－メチレンビス（フェニルジメチルウレア、CVC製））などが挙げられる。

[0087] 本発明のエポキシ樹脂組成物の態様1～態様4は、本発明の効果を失わない範囲において、成分〔G〕として、成分〔A〕、成分〔B〕、成分〔C〕、成分〔D〕、成分〔E〕とは異なるエポキシ樹脂を用いても良い。

[0088] かかるエポキシ樹脂としては、例えば、アニリン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、25℃において液状のビスフェノールF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

ペンタジエン型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらを単独で用いても、複数種を組み合わせてもよい。

[0089] 前記アニリン型エポキシ樹脂の市販品としては、GAN（N，N－ジグリシジルアニリン）、GOT（N，N－ジグリシジルーオートルイジン）（以上、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0090] 前記ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂の市販品としては、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434（住友化学工業（株）製）、YH434L（新日鉄住金化学（株）製）、“jER（登録商標）” 604（三菱ケミカル（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY720、MY721（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）などが挙げられる。

[0091] 前記ジアミノジフェニルスルホン型エポキシの市販品としては、TG3DAS（小西化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0092] 前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“jER（登録商標）” 828、1001、1007（以上、三菱ケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0093] 前記25℃において液状のビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“EPICLON（登録商標）” 830、807（以上、大日本インキ化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0094] 前記フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、jER（登録商標）” 152、154、180S（以上、三菱ケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0095] 前記ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、HP720OL、HP7200、HP7200H、HP7200HH、HP7200HHH（以上、DIC（株）製）などが挙げられる。

[0096] また、本発明のエポキシ樹脂組成物の態様1～態様3は、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂を用いてもよく、既述の成分[D]－2に例示されるエポキシ樹脂を使用することができる。

[0097] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、繊維強化複合材料を製造する工程に適した粘度に調節する目的、粘弾性を調整し、タッグやドレープ特性を調節する目的や、樹脂組成物の機械特性や靱性を高めるなどの目的で、成分〔H〕として、熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。かかる熱可塑性樹脂としては、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、ポリエーテルスルホンなどが挙げられる。特に、本発明のエポキシ樹脂組成物の態様4は、樹脂硬化物の曲げ弾性率、強度を損なうことなくその他の特性を調節できる観点から、成分〔H〕として、熱可塑性樹脂を含むことが好ましく、前記熱可塑性樹脂が、ポリエーテルスルホンであることがより好ましい。

[0098] 次に、本発明の繊維強化複合材料について説明する。

[0099] 本発明の繊維強化複合材料は、本発明のプリプレグを硬化させてなる。具体的には、例えば、本発明のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなるプリプレグ、すなわち、本発明のプリプレグを積層した後、加熱し硬化させることにより、本発明の繊維強化複合材料を得ることができる。以下に、具体的に説明する。

[0100] 本発明のエポキシ樹脂組成物の調製には、例えばニーダー、プラネタリーミキサー、3本ロールおよび2軸押出機といった機械を用いて混練しても良いし、均一な混練が可能であれば、ピーカーとスパチュラなどを用い、手で混ぜても良い。

[0101] 本発明のプリプレグは、本発明のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなる。本発明のプリプレグは、例えば、前記の方法にて調製したエポキシ樹脂組成物を、強化繊維基材に含浸させて得ることができる。含浸させる方法としては、ホットメルト法（ドライ法）などを挙げることができる。ホットメルト法は、加熱により低粘度化した熱硬化性樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、または離型紙などの上にエポキシ樹脂組成物をコーティングしたフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の両側または片側からこのフ

ィルムを重ね、加圧加熱することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法である。この際、離型紙に塗布する樹脂の量を変えることで、プリプレグの繊維質量含有率を調整することができる。

[0102] 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使用できる。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。軽量かつ高剛性な繊維強化複合材料が得られる観点から、炭素繊維を用いることが好ましい。

[0103] プリプレグ積層成形法において、熱および圧力を付与する方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法などを適宜使用することができる。

[0104] 本発明の繊維強化複合材料は、スポーツ用途、航空宇宙用途および一般産業用途に好ましく用いられる。より具体的には、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケットなどに好ましく用いられる。また、航空宇宙用途では、主翼、尾翼およびフロアビーム等の航空機一次構造材用途、および内装材等の二次構造材用途に好ましく用いられる。さらに一般産業用途では、自動車、自転車、船舶および鉄道車両などの構造材に好ましく用いられる。なかでも、高い0° および90° 方向の曲げ強度を有する繊維強化複合材料が得られるという特徴を活かし、様々な構造部材に好適に用いられる。

実施例

[0105] 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。

[0106] 本実施例で用いる構成要素は以下の通りである。

[0107] <使用した材料>

・成分[A]：3官能のアミン型エポキシ樹脂

成分[A]－1 “アラルダイト（登録商標）” MY0500（アミノフェノール型エポキシ樹脂、ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製）、

成分 [A] - 2 “アラルダイト（登録商標）” MY0600（アミノフェノール型エポキシ樹脂、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）。

[0108] ・成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂

成分 [B] - 1 “エポトート（登録商標）” YDF-2001（東都化成（株）製）、

成分 [B] - 2 “jER（登録商標）” 4004P（三菱ケミカル（株）製）、

成分 [B] - 3 “エポトート（登録商標）” YDF-2004（東都化成（株）製）、

成分 [B] - 4 “エポトート（登録商標）” YDF-2005RD（東都化成（株）製）、

成分 [B] - 5 “jER（登録商標）” 4007P（三菱ケミカル（株）製）、

成分 [B] - 6 “jER（登録商標）” 4010P（三菱ケミカル（株）製）。

[0109] ・成分 [C] : 芳香族アミン化合物

成分 [C] - 1 セイカキュアーS（4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、セイカ（株）製）、

成分 [C] - 2 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）、

成分 [C] - 3 “Lonzacure（登録商標）” M-MIPA（4, 4'-メチレンービス（2-イソプロピル-6-メチルアニリン）、Lonza社製）、

成分 [C] - 4 “jERキュア（登録商標）” W（ジエチルトルエンジアミン、三菱ケミカル（株）製）。

[0110] ・成分 [D] - 1 : ナフタレン型エポキシ樹脂

“EPICLON” HP-4032D（DIC（株）製）。

[0111] ・成分 [D] - 2 : イソシアヌル酸型エポキシ樹脂

“TEPIC”-S（日産化学（株）製）。

[0112] ・成分[E]：ソルビトール型エポキシ樹脂

“デナコール（登録商標）” EX-614B（ナガセケムテックス（株）製）。

[0113] ・成分[F]：ジシアンジアミドまたはその誘導体

DICY7（三菱ケミカル（株）製）。

[0114] ・成分[G]：その他のエポキシ樹脂

成分[G]-1 GAN（ジグリシジルアニリン型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製）、

成分[G]-2 “スミエポキシ（登録商標）” ELM434（ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、住友化学工業（株）製）、

成分[G]-3 TG3DAS（ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、小西化学工業（株）製）、

成分[G]-4 “jER（登録商標）” 828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製）、

成分[G]-5 “jER（登録商標）” 1001（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製）、

成分[G]-6 “jER（登録商標）” 1004（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製）、

成分[G]-7 “jER（登録商標）” 154（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、三菱ケミカル（株）製）、

成分[G]-8 “EPICLON（登録商標）” 830（ビスフェノールF型エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業（株）製）、

成分[G]-9 “EPICLON（登録商標）” 807（ビスフェノールF型エポキシ樹脂、大日本インキ化学工業（株）製）、

成分[G]-10 NER-7604（多官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂、日本化薬（株）製）、

成分[G]-11 EHPE-3150（固形脂環式エポキシ樹脂、ダイセ

ル（株）製）、

成分 [G] - 1 2 A E R - 4 1 5 2（オキサゾリドン環型エポキシ樹脂、旭化成イーマテリアルズ（株）製）。

[0115] ・成分 [H]：熱可塑性樹脂

成分 [H] - 1 “ビニレック（登録商標）” K（ポリビニルホルマール、JNC（株）製）、

成分 [H] - 2 “ビニレック（登録商標）” E（ポリビニルホルマール、JNC（株）製）、

成分 [H] - 3 “スミカエクスル（登録商標）” PES 2 6 0 3 P（ポリエーテルスルホン、住友化学（株）製）、

成分 [H] - 4 “スミカエクスル（登録商標）” PES 5 0 0 3 P（ポリエーテルスルホン、住友化学（株）製）、

成分 [H] - 5 “Virantage（登録商標）” VW-1 0 7 0 0 R F P（ポリエーテルスルホン、Solvay社製）。

[0116] ・成分 [I]：硬化促進剤

DCMU 9 9（3-（3, 4-ジクロロフェニル）-1, 1-ジメチルウレア、保土ヶ谷化学工業（株）製）。

[0117] <エポキシ樹脂の平均エポキシ当量の測定方法>

ガラスビーカーに、成分 [A] または成分 [B] を、約 3 0 0 m g となるように秤量、投入し、さらに 1 0 m L のクロロホルムを添加した。秤量した成分がクロロホルムに溶解するまで、マグネティックスターを用いて攪拌した。前記溶液に対し、酢酸を 2 0 m L 添加し、つづいて臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液（0. 4 g / m L 酢酸）を 1 0 m L 添加し、攪拌した。前記溶液に電極を浸漬し、過塩素酸-酢酸標準液（0. 1 m o l / L）にて電位差滴定を実施し、J I S K 7 2 3 6（2 0 0 1）に従って、成分 [A] および成分 [B] の平均エポキシ当量を算出した。平均エポキシ当量は、表 1、2、6、7 に示した通りである。なお、本明細書において、表 1 とは、表 1 - 1、表 1 - 2 を指す。表 2、表 6、表 7 についても同様である。

[0118] <エポキシ樹脂組成物の調製方法>

ニーダーに、成分〔C〕芳香族アミン化合物、成分〔F〕その他の硬化剤、および成分〔I〕硬化促進剤以外の成分を所定量入れ、60～150℃まで昇温し、各成分が相溶するまで適宜混練した。すなわち、実施例、比較例中のそれぞれの組成に応じて各成分が相溶可能な温度まで昇温したところ、いずれの組成においても60～150℃の範囲のいずれかの温度で、各成分を相溶させることができた。60℃まで降温させた後、成分〔C〕または、成分〔F〕および成分〔I〕を添加し、60℃において30分間混練することにより、エポキシ樹脂組成物を得た。エポキシ樹脂組成は、表1～8に示した通りである。

[0119] <エポキシ樹脂硬化物の曲げ特性の評価方法>

未硬化の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2mmになるように設定したモールド中で、硬化剤の種類に応じて180℃または130℃の温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの板状の樹脂硬化物を得た。なお、実施例、比較例で使用されていない硬化剤を用いる場合の硬化させる温度については、示差走査熱量分析測定にて、発熱ピークが現れる温度よりも高い温度から適宜選択される。この樹脂硬化物から、幅10mm、長さ60mmの試験片を切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、スパンを32mm、クロスヘッドスピードを10mm/分とし、JIS K7171（1994）に従って3点曲げを実施し、曲げ弾性率、曲げひずみ、および曲げ強度を測定した。この際、サンプル数n＝6で測定した値を曲げ弾性率、曲げひずみ、および曲げ強度の値として採用した。

[0120] <エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度と貯蔵弾性率の評価方法>

未硬化の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2mmになるように設定したモールド中で、硬化剤の種類に応じて180℃または130℃の温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの板状の樹脂硬化物を得た。なお、実施例、比較例で使用されて

いない硬化剤を用いる場合の硬化させる温度については、示差走査熱量分析測定にて、発熱ピークが現れる温度よりも高い温度から適宜選択される。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、動的粘弾性測定装置（ARES W/FCO：TAインスツルメント社製）を用い、固体ねじり治具に試験片をセットし、昇温速度5℃/min、周波数1 Hz、ひずみ量0.08%にて、40～260℃の温度範囲について測定を行った。この際、ガラス転移温度は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス状態に引いた接線と、ガラス転移温度領域に引いた接線との交点における温度とした。ゴム状態の貯蔵弾性率は、得られた貯蔵弾性率と温度のグラフにおいて、ガラス転移温度を50℃上回る温度における貯蔵弾性率とした。

[0121] <プリプレグの作製方法>

前記<エポキシ樹脂組成物の調製方法>に準じて得られたエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布し、所定の目付の樹脂フィルムを2枚作製した。樹脂フィルムの目付は、39 g/m²となるように調整した。次に、シート状に一方向に配列させた炭素繊維“トレカ（登録商標）” T700S-12K-60E（東レ（株）製、目付150 g/m²）に、得られた樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね、温度110℃、圧力2 MPaの条件で加圧加熱してエポキシ樹脂組成物を含浸させ、一方向プリプレグを得た。得られたプリプレグの繊維質量含有率は、67%であった。

[0122] <コンポジット特性の測定方法>

(1) CFRPの0° 曲げ強度

上記<プリプレグの作製方法>により作製した一方向プリプレグの繊維方向を揃え、13プライ積層し、オートクレーブにて、180℃または130℃の温度で2時間、0.6 MPaの圧力下、昇温速度1.7℃/分で成形して、厚み2 mmの一方向材のCFRPを作製した。この積層板から、幅15 mm、長さ100 mmとなるように切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、JIS K7017（1988）に従って3点曲

げを実施した。クロスヘッド速度 5.0 mm/分、スパン 80 mm、厚子径 10 mm、支点径 4 mm で測定を行い、曲げ強度を測定した。かかる 0° 曲げ強度は、6 個の試料について測定し、繊維質量含有率を 60 質量%とした換算値を算出して、その平均を 0° 曲げ強度として求めた。

[0123] (2) CFRP の 90° 曲げ強度

上記(1)と同様の方法で、一方向材の CFRP を作製した。得られた厚み 2 mm の一方向積層板を、幅 15 mm、長さ 60 mm となるように切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い JIS K 7017（1988）に従って 3 点曲げを実施した。クロスヘッド速度 1.0 mm/分、スパン 40 mm、厚子径 10 mm、支点径 4 mm で測定を行い、曲げ強度を測定した。かかる 90° 曲げ強度は、6 個の試料について測定し、繊維質量含有率を 60 質量%とした換算値を算出して、その平均を 90° 曲げ強度として求めた。

[0124] (3) 層間靱性値 G_{1c} の評価方法

上記<プリプレグの作製方法>により作製した一方向プリプレグの繊維方向を揃え、13 プライ積層し、2 対の積層体を作製した。前記積層体の間に“トヨフロン（登録商標）”E（東レ(株)製）を、端部から 40 mm、繊維方向に沿って挟み、オートクレーブにて、180℃または 130℃の温度で 2 時間、0.6 MPa の圧力下、昇温速度 1.7℃/分で成形して、厚み 3 mm の一方向材の CFRP を作製した。なお、実施例、比較例で使用されていない硬化剤を用いる場合の硬化させる温度については、示差走査熱量分析測定にて、発熱ピークが現れる温度よりも高い温度から適宜選択される。この積層板から、幅 20 mm、長さ 200 mm となるように切り出し、フィルムを挿入した端部に、繊維方向と垂直になるようにアルミブロックを接着し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、JIS K 7086（1993）に従って、双片持ちはり試験を実施した。クロスヘッド速度 1.0 mm/分で測定を行い、破壊靱性値を測定した。かかる破壊靱性値は、6 個の試料について測定し、その平均値を G_{1c} として求めた。

[0125] (4) 層間靱性値 G_{2c} の評価方法

上記(3) G_{1c} の評価方法、に記載の方法と同様の方法でCFRPを作製した。この積層板から、幅20mm、長さ400mmとなるように切り出し、インストロン万能試験機(インストロン社製)を用い、JIS K7086(1993)に従って、3点曲げにて端面切欠き曲げ試験を実施した。クロスヘッド速度0.5mm/分、スパン100mm、厚子径10mm、支点径4mmで測定を行い、破壊靱性値を測定した。かかる破壊靱性値は、6個の試料について測定し、その平均を G_{2c} として求めた。

[0126] (実施例1)

エポキシ樹脂として“アラルダイト(登録商標)”MY0500を10質量部、“アラルダイト(登録商標)”MY0600を45質量部、“エポトート(登録商標)”YDF-2004を18質量部、“スミエポキシ(登録商標)”ELM434を10質量部、EPICLON(商標登録)”830を17質量部、芳香族アミン化合物としてセイカキュア-Sを41.5質量部、熱可塑性樹脂として“ビニレック(登録商標)”Kを5.0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。

[0127] <エポキシ樹脂の平均エポキシ当量の測定方法>に従って、成分[A]および成分[B]の平均エポキシ当量を測定したところ、成分[A]は117g/eq、成分[B]は980g/eqであり、式(1)に示される成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量は8.4であった。

[0128] このエポキシ樹脂組成物について、<エポキシ樹脂硬化物の曲げ特性の評価方法>に従い、180℃にて硬化したエポキシ樹脂硬化物の曲げ特性を取得したところ、曲げ弾性率は4.7GPa、曲げ強度は205MPa、曲げひずみ量は6.9%であった。

[0129] <エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度と貯蔵弾性率の評価方法>に従いガラス転移温度およびゴム状態の貯蔵弾性率を測定したところ、それぞれ、

175℃、10.0MPaであった。式(2)に示されるガラス転移温度(X)とゴム状態の貯蔵弾性率(Y)の関係(式(2): $0.087X - 6 \leq Y \leq 0.087X - 4$)において、 $X = 175^\circ\text{C}$ であるため、 $9.2 \leq Y \leq 11.2$ となり、該エポキシ樹脂硬化物のゴム状態の貯蔵弾性率は、式(2)の範囲を満たした。

[0130] <エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度と貯蔵弾性率の評価方法>に従いゴム状態の貯蔵弾性率を測定したところ、10.0MPaであり、式(3)に示される全エポキシ樹脂100質量部中の活性エポキシ基モル数(Ma)とゴム状態の貯蔵弾性率(Y)の比率(Y/Ma)は、1489であった。

[0131] 得られたエポキシ樹脂組成物から、<プリプレグの作製方法>に従って、繊維質量含有率67質量%のプリプレグを作製し、得られたプリプレグを13プライ積層し、180℃で硬化せしめて、一方向の繊維強化複合材料(CFRP)を作製した。

[0132] CFRPの機械特性を測定した結果、0°曲げ強度は1810MPa、90°曲げ強度は132MPaと、良好であった。

[0133] また、CFRPの層間靱性を評価した結果、 G_{1c} は520J/m²、 G_{2c} は610J/m²と、良好な値を示した。

[0134] (実施例2～15)

樹脂組成をそれぞれ表1および2に示したように変更した以外は、実施例1と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量(式(1))、ガラス転移温度とゴム状態の貯蔵弾性率の関係(式(2))、 $1100 \leq Y/Ma \leq 2000$ の関係(式(3))を取得したところ、式(1)～(3)の全てを満たした。

[0135] 各実施例のエポキシ樹脂組成物に関して、曲げ特性とCFRP特性を評価した結果、全ての水準で良好な物性が得られた。

[0136] (実施例16～38)

樹脂組成をそれぞれ表3～5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、プリプレグを作製した。前記＜エポキシ樹脂硬化物の曲げ特性の評価方法＞に従い、 130°C で硬化してエポキシ樹脂硬化物を取得し、前記＜コンポジット特性の評価方法＞に準じてCFRPを得た。

[0137] 各実施例のエポキシ樹脂組成物に関して、曲げ特性とCFRP特性を評価した結果、全ての水準で良好な物性が得られた。

[0138] (比較例1)

表6-1に示した樹脂組成について、実施例1と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグを作製した。

[0139] 式(1)の値は20.1であり、＜エポキシ樹脂硬化物の曲げ特性の評価方法＞に従い、 130°C にて硬化したエポキシ樹脂硬化物の曲げ特性を取得したところ、樹脂硬化物の曲げ弾性率は4.5GPaであったが、曲げ強度が180MPaと低いものであった。

[0140] 実施例1と同じ方法で、ガラス転移温度とゴム状態の貯蔵弾性率を取得した。このエポキシ樹脂硬化物について、式(2)の関係を調べたところ、式(2)を満たさず、またガラス転移温度は 93°C であり、曲げひずみ量が4.3%と低いものであった。また、このエポキシ樹脂硬化物について、式(3)の関係を調べたところ満たさなかった。

[0141] 得られたエポキシ樹脂組成物から、＜プリプレグの作製方法＞に従って、繊維質量含有率67質量%のプリプレグを作製し、得られたプリプレグを13プライ積層し、 130°C で硬化せしめて、一方向の繊維強化複合材料(CFRP)を作製した。

[0142] CFRPの機械特性を測定した結果、 0° 曲げ強度は1701MPa、 90° 曲げ強度は113MPaであり、 90° 曲げ強度が低いものであった。

[0143] また、CFRPの層間靱性を評価した結果、 G_{1c} は 228 J/m^2 、 G_{2c} は 483 J/m^2 と、不十分なものとなった。

[0144] (比較例2～3)

表6-1に示した樹脂組成について、比較例1と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物

の曲げ特性、式（２）、式（３）の関係、および、CFRPの特性を取得した。また、各エポキシ樹脂組成物は、成分〔Ｂ〕を含まない。各樹脂硬化物は式（２）および式（３）の関係を満たさないため、樹脂硬化物の曲げ弾性率が低く、また、耐熱性も不十分なものであった。また、CFRPの曲げ特性と層間靱性値が不十分であった。

[0145] （比較例４）

表６－２に示した樹脂組成について、比較例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式（２）、式（３）の関係、および、CFRPの特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分〔Ｂ〕を含まない。樹脂硬化物は式（２）および（３）の関係を満たさず、ガラス転移温度は１７０℃であったが、曲げ弾性率が３．７ＧＰａ、曲げひずみ量が５．８％、曲げ強度が１８１ＭＰａと低いものとなった。また、CFRPの０°、９０°曲げ強度、および層間靱性値も低いものであった。

[0146] （比較例５）

表６－２に示した樹脂組成について、比較例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式（２）、式（３）の関係、および、CFRPの特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分〔Ｂ〕を含まないが、２５℃において液状のビスフェノールＦを４０質量部含む。樹脂硬化物は式（２）および（３）の関係を満たさず、曲げ弾性率、曲げひずみ量、曲げ強度は不十分なものであり、また、CFRPの９０°曲げ強度も９８ＭＰａと低く、層間靱性値も不十分であった。

[0147] （比較例６）

表６－２に示した樹脂組成について、比較例１と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式（２）、式（３）の関係、および、CFRPの特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は成分〔Ｂ〕の平均エポキシ当量は２２７３ｇ／

e q であり、樹脂硬化物は式 (2) および (3) の関係を満たさない。樹脂硬化物の曲げ弾性率は 4.5 GPa だが、曲げ強度が 180 MPa と低いいため、CFRP の 90° 曲げ強度が 89 MPa と不十分なものとなった。

[0148] また、CFRP の層間靱性を評価した結果、 G_{1c} は 199 J/m²、 G_{2c} は 365 J/m² と、不十分なものとなった。

[0149] (比較例 7)

表 7-1 に示した樹脂組成について、比較例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRP を作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式 (2)、式 (3) の関係、および、CFRP の特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分 [B] の平均エポキシ当量は 4190 g/e q であり、樹脂硬化物は式 (2) および (3) を満たさないため、曲げひずみ量が低く、CFRP の 0°、90° 曲げ強度、および層間靱性値が不十分なものとなった。

[0150] (比較例 8)

表 7-1 に示した樹脂組成について、比較例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRP を作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式 (2)、式 (3) の関係、および、CFRP の特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分 [B] の平均エポキシ当量は 480 g/e q であり、樹脂硬化物は式 (2) および (3) を満たさず、曲げ弾性率が不十分であり、CFRP の 0°、90° 曲げ強度、および層間靱性値も低いものであった。また、耐熱性も不足した。

[0151] (比較例 9)

表 7-1 に示した樹脂組成について、比較例 1 と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRP を作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式 (2)、式 (3) の関係、および、CFRP の特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分 [B] を含まないが、25℃で固形のビスフェノール A 型エポキシ樹脂を 40 質量部含む。樹脂硬化物は式 (2) および (3) の関係を満たさず、ガラス転移温度は 180℃と高いが、曲げ弾

性率が4.0 GPaと低いものであった。また、CFRPの0°、90°曲げ強度、および層間靱性値も不十分なものであった。

[0152] (比較例10)

表7-2に示した樹脂組成について、比較例1と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式(2)、式(3)の関係、および、CFRPの特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分[B]を含まないが、25℃で固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂を30質量部含む。樹脂硬化物は式(2)および(3)を満たさず、樹脂硬化物は式(1)を満たさず、曲げ弾性率および曲げ強度は低いものであった。また、CFRPの曲げ強度および層間靱性値も不足した。

[0153] (比較例11)

表7-2に示した樹脂組成について、比較例1と同じ方法でエポキシ樹脂組成物、プリプレグ、樹脂硬化物、および、CFRPを作製し、樹脂硬化物の曲げ特性、式(2)、式(3)の関係、および、CFRPの特性を取得した。該エポキシ樹脂組成物は、成分[A]を含まないが、4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂であるELM434を60質量部含む。樹脂硬化物は式(1)および(2)を満たさず、ガラス転移温度は190℃と高いが、曲げ弾性率は4.0 GPa、曲げ強度は160 MPaと低いものであった。また、CFRPの曲げ強度および層間靱性値も不足した。

[0154] (比較例12、13)

表8に示した樹脂組成について、実施例16と同じ方法で樹脂硬化物およびCFRPを作製し、曲げ特性を評価した。

[0155] 比較例12は、成分[E]を含まないため、曲げ弾性率とひずみが不十分であり、曲げ強度も不足した。

[0156] 比較例13は、成分[A]が含まれておらず、曲げ弾性率が不足した結果、曲げ強度も不足した。また、CFRPの0°および90°物性も低いものであった。

[0157] (比較例 1 4)

表 8 に示した樹脂組成について、実施例 1 6 と同じ方法で樹脂硬化物および C F R P を作製し、曲げ特性を評価した。該樹脂組成物は、成分 [A] と成分 [E] の合計が 4 0 質量部未満であり、曲げ弾性率とひずみが両方不足したため、曲げ強度が不十分なものとなった。また、C F R P の曲げ特性も不足した。

[0158] (比較例 1 5)

表 8 に示した樹脂組成について、実施例 1 6 と同じ方法で樹脂硬化物および C F R P を作製し、曲げ特性を評価した。曲げ弾性率とひずみが両方不足したため、曲げ強度が不十分であった。また、C F R P の曲げ特性も不足した。

[0159] (比較例 1 6)

表 8 に示した樹脂組成について、実施例 1 6 と同じ方法で樹脂硬化物および C F R P を作製し、曲げ特性を評価した。曲げ弾性率とひずみのバランスが悪く、曲げ強度が不十分なものとなった。また、C F R P の曲げ特性も不足した。

[0160]

[表1-1]

【表1-1】		成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アララタイト®" MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂	10			
	"アララタイト®" MY0600	エポキシ樹脂	45	55	60	65
	"JER®" 4004P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	18	18	22	22
	"エポトート®" YDF2004	エポキシ樹脂				
成分[G]その他のエポキシ樹脂	GAN	2官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂			8	5
	"スミエポキシ®" ELM434 TG3DAS	4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	10			
	"EPICLON®" 830	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	17	27	10	8
	"TEPIC®" -S	イソシアヌル酸型エポキシ樹脂				
成分[D]-2 イソシアヌル酸型エポキシ樹脂	セイカキュア-S	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン	41.5			
	3,3'-DAS	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン		40	40.5	41
	"Lonzacure®" M-MIPA	4,4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチル7-オリン)				
	"ビニレック®" K	ポリビニルホルマール	5	5	5	5
成分[H]熱可塑性樹脂	"スミカエクスセル®" PES5003P	ポリエーテルスルホン				
	成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)		980	980	980	980
	成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)		117	118	118	118
	式(1): 成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)		8.4	8.3	8.3	8.3
エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数 (Ma/Mc)	ガラス転移温度(°C): X		100	100	100	100
	ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa): Y		175	175	170	172
	式(2): 0.087X-6 ≤ Y ≤ 0.087X-4		10.0	10.5	10.0	10.1
	式(3): ゴム状態の貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基モル数 (Y/Ma)		9.2 ≤ Y ≤ 11.2	9.2 ≤ Y ≤ 11.2	8.8 ≤ Y ≤ 10.8	9.0 ≤ Y ≤ 11.0
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率(GPa)		1489	1627	1529	1529
	曲げ強度(MPa)		4.7	4.9	5.0	5.2
	曲げひずみ(%)		205	215	225	230
	0° 曲げ強度(MPa)		6.9	7.0	7.1	7.2
コンポジット特性	90° 曲げ強度(MPa)		1810	1871	1860	1920
	G ₁₀ (J/m ²)		132	162	153	157
	G ₂₀ (J/m ²)		520	547	550	523
	G _{2C} (J/m ²)		610	672	730	670

[0161]

[表1-2]

【表1-2】		成分		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アラルダイト [®] MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂		15	15	15	15
	"アラルダイト [®] MY0600	エポキシ樹脂		30	30	30	30
	"IER [®] 4004P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂				18	
	"エポトート [®] YDF2004	エポキシ樹脂		18	18		18
成分[G]その他のエポキシ樹脂	GAN	2官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂				7	
	"スミエポキシ [®] ELM434	4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂		10	10	10	10
	"TG3DAS	エポキシ樹脂					
	"EPICLON [®] 830	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		22	22	20	22
成分[D]-2 イソシアヌル酸型エポキシ樹脂	"TEPIC [®] -S	イソシアヌル酸型エポキシ樹脂		5	5		5
成分[C]芳香族アミン化合物	セイカキュア-S	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン					
	3,3'-DAS	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン					
	"Lonzacure [®] M-MIPA	4,4'-メチレン-ビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)		55	48	51	27.5
	"ビニレック [®] K	ポリビニルホルマール					
成分[H]熱可塑性樹脂	"スミカエクスセル [®] PES5003P	ポリエーテルスルホン		4	4	4	4
成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)				980	980	850	980
成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)				116	116	116	116
式(1):成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量(Eb/Ea)				8.4	8.4	7.3	8.4
エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数(Ma/Mc)				0.93	1.07	1.00	1.07
ガラス転移温度(°C):X				157	150	169	150
ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa):Y				8.0	7.4	9.4	7.3
式(2):0.087X-6≤Y≤0.087X-4				7.7≤Y≤9.7	7.1≤Y≤9.1	8.7≤Y≤10.7	7.1≤Y≤9.1
式(3):ゴム状態の貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基モル数(Y/Ma)				1213	1122	1432	1107
曲げ弾性率(GPa)				4.4	4.5	4.5	4.5
曲げ強度(MPa)				196	193	205	195
曲げひずみ(%)				6.1	6.0	6.7	6.1
0° 曲げ強度(MPa)				1750	1727	1781	1790
90° 曲げ強度(MPa)				131	133	130	127
G _{IC} (J/m ²)				512	497	510	495
G _{2C} (J/m ²)				597	581	607	590

[0162]

[表2-1]

【表2-1】		成分		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アララダイト®"MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂		15	15	15	15
	"アララダイト®"MY0800	エポキシ樹脂		30	30	30	30
	"JER®"4004P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		18	18	18	18
	"エポトート®"YDF2004	エポキシ樹脂					
成分[G]その他のエポキシ樹脂	GAN	2官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂		7	7	7	
	TG3DAS	4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂		10	10	10	10
	"EPICLON®"830	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		20	20	20	22
	"TEPIC®"-S	イソシアヌル酸型エポキシ樹脂					5
成分[D]-2 イソシアヌル酸型エポキシ樹脂	セイカキュア-S	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン			37.0	45.0	41.0
	3,3'-DAS	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン					
	"JER®"キュアW	ジエチルトリエンジアミン		29.2			
	"ビニレック®"K	ポリビニルホルマール					
成分[H]熱可塑性樹脂	"スミカエクスセル®"PES5003P	ポリエーテルスルホン		4	4	4	4
	成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)			850	850	850	980
	成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)			116	116	116	116
	式(1):成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)			7.3	7.3	7.3	8.4
樹脂硬化物特性	エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数 (Ma/Mc)			1.00	1.10	0.90	1.00
	ガラス転移温度(°C):X			157	155	167	175
	ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa):Y			9.0	7.6	8.7	10.5
	式(2):0.087X-6≤Y≤0.087X-4			7.7≤Y≤9.7	7.5≤Y≤9.5	8.5≤Y≤10.5	9.2≤Y≤11.2
コンポジット特性	式(3):ゴム状態の貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基モル数 (Y/Ma)			1371	1158	1326	1593
	曲げ弾性率(GPa)			4.5	4.7	4.4	4.5
	曲げ強度(MPa)			200	198	195	208
	曲げひずみ(%)			6.4	6.0	6.1	6.9
コンポジット特性	0° 曲げ強度(MPa)			1775	1801	1760	1780
	90° 曲げ強度(MPa)			131	135	125	139
	G _{IC} (J/m ²)			513	520	510	541
	G _{2C} (J/m ²)			618	640	622	630

[0163]

[表2-2]

【表2-2】		成分	実施例13	実施例14	実施例15
成分[A]3官能の アミン型エポキシ樹脂	成分[B]25°Cにおいて固形の ビスフェノールF型エポキシ樹脂	"アララダイト®"MY0500 エポキシ樹脂			
		"アララダイト®"MY0600 エポキシ樹脂	80	40	20
		"JER®"4004P エポキシ樹脂		40	25
		"エポトート®"YDF2004 エポキシ樹脂	10		
成分[G]その他のエポキシ樹脂		GAN エポキシ樹脂		20	5
		TG3DAS エポキシ樹脂			
		"EPICLON®"830 エポキシ樹脂	10		20
		ビスフェノールF型 エポキシ樹脂			
成分[D]ー2 インシアンル酸型 エポキシ樹脂		"TEPIC®"ーS エポキシ樹脂			25
		セイカキュアーS エポキシ樹脂		31.0	
		3,3'ーDAS エポキシ樹脂	46.5		37
		"JER®"キュアW エポキシ樹脂			
成分[H]熱可塑性樹脂		"ビニレック®"K ポリビニルホルマール	4	5	5
		"スミカエクスセル®"PES5003P ポリエーテルスルホン			
		成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)	980	850	850
		成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	118	118	118
樹脂硬化物特性		式(1):成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)	8.3	7.2	7.2
		エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数 (Ma/Mc)	1.00	1.09	1.01
		ガラス転移温度(°C):X	173	140	185
		ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa):Y	9.2	6.3	11.9
コンポジット特性		式(2):0.087X-6≤Y≤0.087X-4	9.1≤Y≤11.1	6.2≤Y≤8.2	10.1≤Y≤12.1
		式(3):ゴム状態の貯蔵弾性率/ エポキシ樹脂の活性基モル数 (Y/Ma)	1230	1156	1966
		曲げ弾性率(GPa)	5.1	4.5	4.5
		曲げ強度(MPa)	200	194	194
コンポジット特性		曲げひずみ(%)	6.0	6.0	6.1
		0° 曲げ強度(MPa)	1900	1760	1782
		90° 曲げ強度(MPa)	135	133	127
		G _{IC} (J/m ²)	510	528	529
		G _{2C} (J/m ²)	642	600	613

[0164]

[表3]

【表3】		成分		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂		"アラルダイト®"MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂	30	70	50	50	40			50
		"アラルダイト®"MY0800							40	50	
	成分[E]ソルビトール型エポキシ樹脂	"テナコール®"EX-614B	ソルビトール型エポキシ樹脂	10	10	10	10	35	35	50	50
	成分[B]25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂	"エポト®"YDF2001						15	15		
成分[G]その他のエポキシ樹脂		"JER®"4007P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂					10	10		
		"JER®"828	ビスフェノールA型エポキシ樹脂			20					
		"EPICLON®"830	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	60	20	20	20				
		"JER®"154	フェノールノボラック型エポキシ樹脂				20				
成分[F]ジシアジアンアミドまたはその誘導体		DICY7	ジシアジアンアミド	8.3	10.1	9.0	9.1	7.2	7.4	9.1	8.9
成分[I]硬化促進剤		DOMU99	ジクロロジメチルウレア	5.4	6.5	6.0	5.9	4.7	4.8	6.0	5.8
成分[A]と成分[E]の合計				40	80	60	60	75	75	100	100
樹脂硬化物特性		曲げ弾性率 (GPa)		4.3	4.9	4.4	4.5	4.4	4.4	5	4.6
		曲げ強度 (MPa)		190	194	195	195	194	196	205	199
		曲げひずみ (%)		6.9	5.0	6.3	6.2	6.7	6.7	6.6	6.7
		ガラス転移温度 (°C)		125	153	150	154	131	117	126	136
コンポジット特性		0° 曲げ強度 (MPa)		1751	1863	1760	1770	1770	1765	1880	1800
		90° 曲げ強度 (MPa)		137	130	133	137	140	141	148	140

[0165]

[表4]

【表4】											
	成分	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	実施例31		
成分[A] 3官能のアミン型エポキシ樹脂	アラルダイト [®] MY0800	50	70	50	50	50	70	80	70		
	“デナコール [®] EX-614B	25	20	40	40	40	10	10	20		
	“EPICLON [®] HP-4032D						20		10		
	“TEPIC [®] S							10			
	イソシアヌル酸型エポキシ樹脂				10						
成分[B] 25℃において固形の ビスフェノールF型エポキシ樹脂	“エポト [®] YDF2001										
	“EPICLON [®] 830	25	10	10							
成分[G] その他のエポキシ樹脂	“JER [®] 164					10					
	DICY7	9.1	10.0	9.1	8.7	9.1	10.3	11.0	10.2		
成分[F] ジシアンジアミドまたはその誘導体	ジシアンジアミド	6.0	6.5	6.0	5.7	5.9	6.7	7.1	6.6		
	ジクロロジメチルウレア										
成分[A]と成分[E]の合計		75	90	90	90	90	80	90	90		
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (GPa)	4.8	5.0	4.9	4.9	4.9	5.0	5.4	5.1		
	曲げ強度 (MPa)	203	203	201	205	199	192	194	210		
	曲げひずみ (%)	6.3	5.7	5.9	6.0	6.0	5.4	5.0	6.0		
	ガラス転移温度 (℃)	124	147	129	124	133	162	175	155		
コンポジット特性	0° 曲げ強度 (MPa)	1862	1900	1887	1890	1880	1910	2050	1910		
	90° 曲げ強度 (MPa)	142	143	140	141	137	135	140	147		

[0166]

[表5]

【表5】		成分	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	アラルダイト [®] MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂				50			
	アラルダイト [®] MY0600		50	60	50		50	50	60
	デナコール [®] EX-614B	ソルビトール型エポキシ樹脂	25	20	40	25	25	25	40
	EPICLON [®] HP-4032D	ナフタレン型エポキシ樹脂	25		10	25	25	25	
	TEPIC [®] -S	イソシアヌル酸型エポキシ樹脂		20					
成分[D]-1 ナフタレン型エポキシ樹脂									
成分[D]-2 イソシアヌル酸型エポキシ樹脂									
成分[F]ジシアジアミドまたはその誘導体		ジシアジアミド	9.5	10.6	9.3	9.3	9.5	9.5	9.5
成分[H]熱可塑性樹脂	スミカエクスセル [®] PES2603P	ポリエーテルスルホン						20	20
	ビニレック [®] K	ポリビニルホルマール					10		
	DCMU99	ジクロロジメチルウレア	6.2	6.9	6.1	6.1	6.2	6.2	6.2
成分[I]硬化促進剤			75	80	90	75	75	75	100
成分[A]と成分[E]の合計			4.9	5.4	4.9	4.7	4.3	4.8	5.0
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (GPa)		225	208	222	213	195	203	195
	曲げ強度 (MPa)		6.5	5.0	6.4	6.5	6.0	6.6	6.0
	曲げひずみ (%)		145	171	136	153	141	144	136
	ガラス転移温度 (°C)		1880	1910	1893	1850	1790	1870	1904
コンポジット特性	0° 曲げ強度 (MPa)		143	140	137	135	141	158	151
	90° 曲げ強度 (MPa)								

[0167]

[表6-1]

【表6-1】		成分		比較例1	比較例2	比較例3
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アララライト®"MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂		50	15	
	"アララライト®"MY0600					
成分[B]25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂	"JER®"4007P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		30		
	"JER®"828				10	46
成分[G]その他のエポキシ樹脂	"JER®"1001	ビスフェノールA型エポキシ樹脂				45
	"EPICLON®"830	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		20	10	
	NER-7604	多官能ビスフェノール型エポキシ樹脂			25	
	EHPE3150	脂環式エポキシ樹脂			25	
	AER4152	オキサゾリドン環型エポキシ樹脂			15	9
成分[C]芳香族アミン化合物	セイカキュア-S	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン				
	3,3'-DAS	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン				
成分[H]熱可塑性樹脂	"ビニレック®"K	ポリビニルホルマール		2		1
	"ビニレック®"E	ポリビニルホルマール			3	
	"Virantage®"VW-10700RFP	ポリエーテルスルホン				
成分[F]ジシアジアミドまたはその誘導体	DICY7	ジシアジアミド		6.2	10	5
	DCMU99	ジクロロジメチルウレア		2	7	1.5
成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)				2273	0	0
成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)				113	118	0
式(1):成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)				20.1	0.0	0.0
エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数 (Ma/Mc)				1.11	0.58	0.86
ガラス転移温度(°C):X				93	140	128
樹脂硬化物特性	ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa):Y			5.9	4.9	9.0
	式(2):0.087X-6≤Y≤0.087X-4			2.1≤Y≤4.1	6.2≤Y≤8.2	5.1≤Y≤7.1
	式(3):ゴム状態の貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基モル数 (Y/Ma)			1027	1007	2502
	曲げ弾性率(GPa)			4.5	4.1	3.0
	曲げ強度(MPa)			180	180	131
	曲げひずみ(%)			4.3	7.4	7.0
コンポジット特性	0° 曲げ強度(MPa)			1701	1615	1420
	90° 曲げ強度(MPa)			113	101	112
	G _{IC} (J/m ²)			228	270	227
	G _{2C} (J/m ²)			483	428	354

[0168]

[表6-2]

成分		比較例4	比較例5	比較例6
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アララライト [®] "MY0500			
	"アララライト [®] "MY0600	100	60	50
成分[B]25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂	"JER [®] "4007P			30
	"JER [®] "828			
成分[G]その他のエポキシ樹脂	"JER [®] "1001			
	"EPICLON [®] "830		40	20
	NER-7604			
	EHPE3150			
	AER4152			
成分[C]芳香族アミン化合物	セイカキュア-S		88	
	3,3'-DAS	54.5		34.5
	"ビニレック [®] "K			4
成分[H]熱可塑性樹脂	"ビニレック [®] "E			
	"Virantage [®] "VW-10700RFP		19	
成分[F]ジシアジアミドまたはその誘導体	DICY7			
成分[I]硬化促進剤	DCMU99			
成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)		0	0	2273
成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)		118	118	118
式(1):成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量(Eb/Ea)		0.0	0.0	19.3
エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数(Ma/Mc)		0.96	0.53	1.00
樹脂硬化物特性	ガラス転移温度(℃):X	170	182	158
	ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa):Y	8.0	7.1	5.5
	式(2): $0.087X-6 \leq Y \leq 0.087X-4$	$8.8 \leq Y \leq 10.8$	$9.8 \leq Y \leq 11.8$	$7.7 \leq Y \leq 9.7$
	式(3):ゴム状態の貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基モル数(Y/Ma)	944	951	989
	曲げ弾性率(GPa)	3.7	4.3	4.5
	曲げ強度(MPa)	181	181	180
	曲げひずみ(%)	5.8	5.8	5.0
	0° 曲げ強度(MPa)	1510	1675	1667
	90° 曲げ強度(MPa)	107	98	89
	G _{IC} (J/m ²)	242	218	199
コンポジット特性	G _{2C} (J/m ²)	421	312	365

[0169]

[表7-1]

【表7-1】		成分		比較例7	比較例8	比較例9
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アララダイト [®] "MY0500	アミノフェノール型エポキシ樹脂	比較例8	比較例9	比較例8	比較例9
	"アララダイト [®] "MY0600					
	"エポトート [®] "YDF2001					
	"エポトート [®] "YDF2004					
成分[B]25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂	"JER [®] "4010P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	"スミエポキシ [®] "ELM434					
	"JER [®] "1001					
	"JER [®] "1004					
成分[G]その他のエポキシ樹脂	"4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	"JER [®] "1001					
	"JER [®] "1004					
	"EPICLON [®] "830					
成分[C]芳香族アミン化合物	セイカキュア-S	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	3,3'-DAS					
	"ビニレック [®] "K					
	"スミカエクスセル [®] "PES5003P					
成分[H]熱可塑性樹脂	ポリビニルホルマール	ポリビニルホルマール	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	ポリエーテルスルホン					
	ポリエーテルスルホン					
	ポリエーテルスルホン					
成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)	成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)					
	成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq)					
	成分[C]の活性基数/成分[C]の活性基数 (Ma/Mc)					
エポキシ樹脂の活性基数/成分[C]の活性基数 (Ma/Mc)	ガラス転移温度(°C):X	ガラス転移温度(°C):X	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	ゴムの貯蔵弾性率(MPa):Y					
	式(2): $0.087X-6 \leq Y \leq 0.087X-4$					
	式(3): $0.087X-6 \leq Y \leq 0.087X-4$					
樹脂硬化物特性	ゴムの貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基数 (Y/Ma)	ゴムの貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基数 (Y/Ma)	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	曲げ弾性率(GPa)					
	曲げ強度(MPa)					
	曲げひずみ(%)					
コンポジット特性	0° 曲げ強度(MPa)	0° 曲げ強度(MPa)	比較例7	比較例8	比較例9	比較例9
	90° 曲げ強度(MPa)					
	G _{IC} (J/m ²)					
	G _{2C} (J/m ²)					

[0170]

[表7-2]

【表7-2】

成分	成分		比較例10	比較例11
	アミン型エポキシ樹脂	アミノフェノール型エポキシ樹脂		
成分[A] 3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アララダイト®" MY0500 "アララダイト®" MY0600 "エポトート®" YDF2001 "エポトート®" YDF2004 "JER®" 4010P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	10 50	
成分[B] 25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂	"JER®" 4010P	ビスフェノールF型エポキシ樹脂		30
成分[G] その他のエポキシ樹脂	"スミエポキシ®" ELM434 "JER®" 1001 "JER®" 1004 "EPICLON®" 830 セイカエポア-S 3,3'-DAS "ビニレック®" K "スミカエクスセル®" PES5003P	4官能グリジリアミン型エポキシ樹脂 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 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン ポリビニルホルマール ポリエーテルスルホン	30 10 40 5	60 10 38 8
成分[H] 熱可塑性樹脂	成分[B]の平均エポキシ当量(g/eq) 成分[A]の平均エポキシ当量(g/eq)		0 117	0 0
式(1): 成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)	式(1): 成分[B]の平均エポキシ当量/成分[A]の平均エポキシ当量 (Eb/Ea)		0.0	0.0
エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数 (Ma/Mc)	エポキシ樹脂の活性基モル数/成分[C]の活性基モル数 (Ma/Mc)		0.98	0.95
樹脂硬化物特性	ガラス転移温度(°C): X		175	190
	ゴム状態の貯蔵弾性率(MPa): Y		15.3	15.6
	式(2): $0.087X - 6 \leq Y \leq 0.087X - 4$		$9.2 \leq Y \leq 11.2$	$10.5 \leq Y \leq 12.5$
	式(3): ゴム状態の貯蔵弾性率/エポキシ樹脂の活性基モル数 (Y/Ma)		2411	2681
	曲げ弾性率(GPa)		4.2	4.0
	曲げ強度(MPa)		170	160
コンポジット特性	曲げひずみ(%)		4.9	4.2
	0° 曲げ強度(MPa)		1590	1531
	90° 曲げ強度(MPa)		88	85
	G _{IC} (J/m ²)		235	240
	G _{2C} (J/m ²)		455	460

[0171]

[表8]

成分	成分	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
成分[A]3官能のアミン型エポキシ樹脂	"アラルダイト [®] MY0500					50
成分[E]ソルビトール型エポキシ樹脂	"アラルダイト [®] MY0800	40		20		
成分[B]25°Cにおいて固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂	"デナコール [®] EX-614B		40	15		
	"JER [®] 4007P					30
	"JER [®] 828				10	
	"JER [®] 1002				12	
	"EPICLON [®] 830	60	60	65		20
	"JER [®] 807				16	
成分[G]その他のエポキシ樹脂	NER-7804					
	EHPE3150					
	AER4152				45	
	GOT				3	
成分[F]ジシアングリアミドまたはその誘導体	DICY7	8.7	7.0	7.8	5.0	6.3
成分[H]熱可塑性樹脂	"ビニレック [®] E					
	YP-70				4	
成分[I]硬化促進剤	DCMU99	5.8	4.5	5.1	3.0	2.0
成分[A]と成分[E]の合計		40	40	35	-	50
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率 (GPa)	4.2	3.8	4.0	3.4	4.5
	曲げ強度 (MPa)	170	163	170	161	178
	曲げひずみ (%)	5.4	6.6	6.2	7.0	4.5
	ガラス転移温度 (°C)	133	95	115	141	133
コンポジット特性	0° 曲げ強度 (MPa)	1613	1589	1593	1670	1820
	90° 曲げ強度 (MPa)	91	100	94	102	85

[0172] なお、表中の各成分の単位は質量部である。

産業上の利用可能性

[0173] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、高い弾性率と曲げひずみを高いレベルで両立し、かつ耐熱性に優れる樹脂硬化物を与えるため、該エポキシ樹脂組成物

を用いた繊維強化複合材料は、優れた 0° 曲げ強度と 90° 曲げ強度を有する。これにより、繊維強化複合材料の軽量化が可能となるため、構造設計の自由度が高くなり、様々な構造体への適用の可能性が広がることが期待される。

請求の範囲

【請求項1】 次の成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、下記条件 1、条件 2、条件 3 を全て満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分 [C] : 芳香族アミン化合物

条件 1 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ弾性率が 4.4 GPa 以上

条件 2 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ強度が 190 MPa 以上

条件 3 : 成分 [A] の平均エポキシ当量 (E_a) と成分 [B] の平均エポキシ当量 (E_b) が、下式 (1) を満たす

$$6 \leq E_b / E_a \leq 10 \quad \cdots (1)$$

【請求項2】 次の成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、下記条件 4、条件 5、条件 6 を全て満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノール F 型エポキシ樹脂

成分 [C] : 芳香族アミン化合物

条件 4 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げひずみ量が 6% 以上

条件 5 : 成分 [B] の平均エポキシ当量が 600~1000 g/eq

条件 6 : エポキシ樹脂組成物を 180℃で 120 分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるガラス転移温度 X (℃) と、ゴム状態の貯蔵弾性率 Y (MPa) が、下式 (2) を満たす

$$0.087X - 6 \leq Y \leq 0.087X - 4 \quad \cdots (2)$$

【請求項3】 次の成分 [A]、成分 [B]、成分 [C] を含み、下記条件 5 および条件 7 を満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [B] : 25℃において固形のビスフェノールF型エポキシ樹脂

成分 [C] : 芳香族アミン化合物

条件5 : 成分 [B] の平均エポキシ当量が600～1000 g / eq

条件7 : エポキシ樹脂組成物を180℃で120分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるゴム状態の貯蔵弾性率 Y (MPa) と、全エポキシ樹脂100質量部の活性基モル数 (Ma) が、下式 (3) を満たす

$$1100 \leq Y / Ma \leq 2000 \quad \dots (3)$$

[請求項4] 下記条件4、条件5、条件6を全て満たす、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

条件4 : エポキシ樹脂組成物を180℃で120分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げひずみ量が6%以上

条件5 : 成分 [B] の平均エポキシ当量が600～1000 g / eq

条件6 : エポキシ樹脂組成物を180℃で120分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるガラス転移温度 X (℃) と、ゴム状態の貯蔵弾性率 Y (MPa) が、下式 (2) を満たす

$$0.087X - 6 \leq Y \leq 0.087X - 4 \quad \dots (2)$$

[請求項5] 下記条件5および条件7を満たす、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

条件5 : 成分 [B] の平均エポキシ当量が600～1000 g / eq

条件7 : エポキシ樹脂組成物を180℃で120分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるゴム状態の貯蔵弾性率 Y (MPa) と、全エポキシ樹脂100質量部の活性基モル数 (Ma) が、下式 (3) を満たす

$$1100 \leq Y / Ma \leq 2000 \quad \dots (3)$$

[請求項6] 下記条件7を満たす、請求項4に記載のエポキシ樹脂組成物。

条件7 : エポキシ樹脂組成物を180℃で120分反応させて得られる樹脂硬化物の、動的粘弾性測定より得られるゴム状態の貯蔵弾性率

Y (MPa) と、全エポキシ樹脂 100 質量部の活性基モル数 (Ma) が、下式 (3) を満たす

$$1100 \leq Y / Ma \leq 2000 \quad \dots (3)$$

[請求項7] 次の成分 [A]、成分 [E]、成分 [F] を含み下記条件 8、条件 9、条件 10 を全て満たすエポキシ樹脂組成物。

成分 [A] : 3 官能のアミン型エポキシ樹脂

成分 [E] : ソルビトール型エポキシ樹脂

成分 [F] : ジシアンジアミドまたはその誘導体

条件 8 : エポキシ樹脂組成物を 130℃ で 90 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ弾性率が 4.3 GPa 以上

条件 9 : エポキシ樹脂組成物を 130℃ で 90 分反応させて得られる樹脂硬化物の曲げ強度が 190 MPa 以上

条件 10 : エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂 100 質量部のうち、成分 [A] と成分 [E] の合計が 40 質量部以上

[請求項8] 成分 [A] が、アミノフェノール型エポキシ樹脂である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項9] 全エポキシ樹脂 100 質量部のうち、成分 [A] を 50 ～ 80 質量部含む、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 全エポキシ樹脂 100 質量部のうち、成分 [B] を 20 ～ 40 質量部含む、請求項 1 ～ 6、8、9 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項11] 成分 [C] が、3, 3' -ジシアミノジフェニルスルホンである、請求項 1 ～ 6、8 ～ 10 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項12] 全エポキシ樹脂 100 質量部のうち、成分 [E] を 20 ～ 40 質量部含む、請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項13] 成分 [D] として、下記成分 [D] - 1 および／または成分 [D] - 2 を含む請求項 7 ～ 9、12 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

成分〔D〕－１：ナフタレン型エポキシ樹脂

成分〔D〕－２：イソシアヌル酸型エポキシ樹脂

〔請求項14〕 成分〔H〕として、熱可塑性樹脂を含む、請求項 7 ～ 9、12、13 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

〔請求項15〕 前記熱可塑性樹脂が、ポリエーテルスルホンである、請求項 14 に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔請求項16〕 請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物と強化繊維とからなるプリプレグ。

〔請求項17〕 請求項 16 に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/50 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i, C08K5/17 (2006.01) i,
C08L63/00 (2006.01) i, C08L63/02 (2006.01) i, C08L81/06 (2006.01) i,
C08L101/00 (2006.01) i, C08G59/32 (2006.01) n, C08G59/38 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G59/50, C08J5/24, C08K5/17, C08L63/00, C08L63/02, C08L81/06,
C08L101/00, C08G59/32, C08G59/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Aplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/107697 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 September 2009, claims, paragraphs [0016], [0041]- [0049], [0078]-[0082], examples 7, 11 & US 2011/0009528 A1 claims, paragraphs [0038], [0068]- [0074], [0103]-[0107], examples 7, 11 & EP 2248838 A1 & CN 101945916 A & KR 10-2010-0133963 A	1-6, 8-11, 14- 17 7, 12-13
X A	JP 2016-169381 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23 September 2016, comparative example 4 (Family: none)	1-6, 8-9, 14, 16-17 7, 10-13, 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September 2019 (04.09.2019)

Date of mailing of the international search report
17 September 2019 (17.09.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-144110 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 26 June 2008 & US 2010/0062211 A1 & WO 2008/072769 A1 & EP 2097481 A1	1-17
A	JP 2010-505990 A (HEXCEL COMPOSITES LIMITED) 25 February 2010 & US 2008/0081170 A1 & EP 2084205 A1 & KR 10-2009-0074736 A & CN 101522750 A	1-17
A	WO 2010/035859 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 April 2010 & US 2011/0184091 A1 & EP 2333010 A1 & CN 102165010 A & KR 10-2011-0081237 A	1-17
A	WO 2017/056653 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 April 2017 & US 2018/0265625 A1 & EP 3357951 A1 & CN 107949593 A & KR 10-2018-0063044 A	1-17
A	JP 2014-145018 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14 August 2014 (Family: none)	1-17
A	JP 2012-197413 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 October 2012 & US 2013/0217805 A1 & EP 2623533 A1 & CN 103140536 A & KR 10-2013-0108351 A	1-17
A	JP 2012-52051 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 15 March 2012 (Family: none)	1-17
A	JP 4-275383 A (CIBA-GEIGY AG.) 30 September 1992 & EP 488949 A2	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023850

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023850

<Continuation of Box No. III>

Document 1: WO 2009/107697 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 September 2009, claims, paragraphs [0016], [0041]-[0049], [0078]-[0082], examples 7, 11 & US 2011/0009528 A1 claims, paragraphs [0038], [0068]-[0074], [0103]-[0107], examples 7, 11 & EP 2248838 A1 & CN 101945916 A & KR 10-2010-0133963 A

The claims are classified into the two inventions below.

(Invention 1) Claims 1-6 and 8-17

Document 1 discloses a prepreg for a fiber reinforced composite material, having an epoxy resin composition as a matrix, the epoxy resin composition including [A] a diglycidyl ether type epoxy resin having a molecular weight of 1500 or more, [B] an amine type epoxy resin, [C] a diglycidyl ether type epoxy resin having a molecular weight of 500-1200, and [D] an epoxy resin curing agent (corresponding to "component (C)" in the invention of this application) such as diaminodiphenyl sulfone, or the like. In addition, document 1 indicates that a bisphenol F type epoxy resin (corresponding to "component (B)" in the invention of this application) may be used as component [A], a trifunctional amine type epoxy resin (corresponding to "component (A)" in the invention of this application) is preferably used as component [B], and a thermosetting resin such as polyvinyl formal or polyethersulfone may be mixed with the epoxy resin composition.

In addition, document 1 indicates in an example that an epoxy resin composition (which satisfies "condition 3" and "condition 5" in the invention of this application) including: a diglycidyl ether type epoxy resin (equivalent thereof is $(30+40)/((30/475)+(40/880))=644.6$ g/eq.) including 30 parts by weight of a bisphenol F type epoxy resin (Epototo YDF2001, epoxy equivalent: 475) and 40 parts by weight of a bisphenol F type epoxy resin (jER4004P, epoxy equivalent: 880); 30 parts by weight of triglycidyl-m-aminophenol (epoxy equivalent: 118); 30 parts by weight of 4,4'-diaminodiphenylsulfone; and 3 parts by weight of polyvinyl formal is produced.

Here, document 1 does not indicate clearly that the obtained epoxy resin composition satisfies "conditions 1-2, 4, 6, and 7" in the invention of this application. However, the epoxy resin composition produced in document 1 has a very similar structure to the epoxy resin composition produced in an example of the description of this application. In addition, referring to an example of the description of this application, it can be understood that when conditions 3 and 5 are satisfied, a composition which satisfies even "conditions 1-2, 4, 6, and 7" is obtained, and conversely when conditions 3 and 5 are not satisfied, a composition which does not satisfy even "conditions 1-2, 4, 6, and 7" is obtained. Considering these matters, the invention which is disclosed in document 1 and satisfies conditions 3 and 5 can be said to have an extremely high probability to satisfy conditions "1-2, 4, 6, and 7" in the invention of this application.

Thus, the invention in claims 1-6, 8-11, and 14-17 lacks novelty in light of document 1, and thus does not have a special technical feature.

However, claim 12 dependent on claim 1 has the special technical feature of "including 20-40 parts by mass of component [E] in 100 parts by mass of all the epoxy resin," and claim 13 also has the same special technical feature as claim 12. Thus, claims 1-6 and 8-17 are classified as invention 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023850

(Invention 2) Claim 7

Claim 7 cannot be said to have an identical or corresponding special technical feature to claim 12 classified as invention 1.

In addition, claim 7 is not dependent on any of claims 1 and 12 classified as invention 1. In addition, claim 7 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claim 7 cannot be classified as invention 1.

In addition, claim 7 has the special technical feature of an "epoxy resin composition which contains component [A], component [E], and component [F] and satisfies all of condition 8, condition 9, and condition 10," and is thus classified as invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L63/02(2006.01)i, C08L81/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C08G59/32(2006.01)n, C08G59/38(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/50, C08J5/24, C08K5/17, C08L63/00, C08L63/02, C08L81/06, C08L101/00, C08G59/32, C08G59/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAlplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/107697 A1（東レ株式会社）2009.09.03, 請求の範囲, [0016], [0041]-[0049], [0078]-[0082], 実施例 7, 実施例 11 & US 2011/0009528 A1 Claims, [0038], [0068]-[0074], [0103]-[0107], Example 7, Example 11 & EP 2248838 A1 & CN 101945916 A & KR 10-2010-0133963 A	1-6, 8-11, 14-17 7, 12-13
X A	JP 2016-169381 A（東レ株式会社）2016.09.23, 比較例 4（ファミリーなし）	1-6, 8-9, 14, 16-17 7, 10-13, 15

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

山▲崎▼ 真奈

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

7884

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-144110 A (横浜ゴム株式会社) 2008. 06. 26 & US 2010/0062211 A1 & WO 2008/072769 A1 & EP 2097481 A1	1-17
A	JP 2010-505990 A (ヘクセル コンポジット、リミテッド) 2010. 02. 25 & US 2008/0081170 A1 & EP 2084205 A1 & KR 10-2009-0074736 A & CN 101522750 A	1-17
A	WO 2010/035859 A1 (東レ株式会社) 2010. 04. 01 & US 2011/0184091 A1 & EP 2333010 A1 & CN 102165010 A & KR 10-2011-0081237 A	1-17
A	WO 2017/056653 A1 (東レ株式会社) 2017. 04. 06 & US 2018/0265625 A1 & EP 3357951 A1 & CN 107949593 A & KR 10-2018-0063044 A	1-17
A	JP 2014-145018 A (東レ株式会社) 2014. 08. 14 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2012-197413 A (東レ株式会社) 2012. 10. 18 & US 2013/0217805 A1 & EP 2623533 A1 & CN 103140536 A & KR 10-2013-0108351 A	1-17
A	JP 2012-52051 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2012. 03. 15 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 4-275383 A (チバガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1992. 09. 30 & EP 488949 A2	1-17

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

〈第 III 欄の続き〉

文献 1: WO 2009/107697 A1 (東レ株式会社) 2009.09.03, 請求の範囲, [0016], [0041]-[0049], [0078]-[0082], 実施例 7, 実施例 11 & US 2011/0009528 A1 Claims, [0038], [0068]-[0074], [0103]-[0107], Example 7, Example 11 & EP 2248838 A1 & CN 101945916 A & KR 10-2010-0133963 A

請求の範囲は、以下の 2 つの発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1-6、8-17

文献 1 には、[A] 分子量が 1500 以上であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と、[B] アミン型エポキシ樹脂と、[C] 分子量が 500-1200 であるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂と、[D] ジアミノジフェニルスルホン等のエポキシ樹脂硬化剤(本願発明における「成分(C)」に相当する。)を含むエポキシ樹脂組成物をマトリックスとした繊維強化複合材料用プリプレグが開示されている。また、該[A]成分としてはビスフェノール F 型エポキシ樹脂(本願発明における「成分(B)」に相当する。)を使用することができること、該[B]成分としては 3 官能アミン型エポキシ樹脂(本願発明における「成分(A)」に相当する。)を用いることが好ましいこと、該エポキシ樹脂組成物には、ポリビニルホルマール、ポリエーテルスルホン等の熱可塑性樹脂を配合することができることも開示されている。

また、文献 1 の実施例においては、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂(エポトート YDF2001、エポキシ当量: 475) 30 重量部及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂(jER4004P、エポキシ当量: 880) 40 重量部とからなるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂(エポキシ当量が、 $(30+40)/((30/475)+(40/880))=644.6\text{g/eq}$ である。)と、トリグリシジル-m-アミノフェノール(エポキシ当量: 118) 30 重量部と、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン 30 重量部と、ポリビニルホルマール 3 重量部とからなるエポキシ樹脂組成物(本願発明における「条件 3」及び「条件 5」を満たす。)が製造されている。

ここで、文献 1 には、得られるエポキシ樹脂組成物が本願発明における「条件 1-2、4、6、7」を満足することは明記されていない。しかしながら、文献 1 にて製造されるエポキシ樹脂組成物は、本願明細書の実施例において製造されているエポキシ樹脂組成物と、その構成が極めて近似するものとなっている。さらに、本願明細書の実施例を参照すると、条件 3、5 を満足する場合には「条件 1-2、4、6、7」をも満足する組成物が得られ、逆に条件 3、5 を満足しない場合には「条件 1-2、4、6、7」も満足しない組成物が得られることが理解できる。これらのことを勘案すれば、条件 3、5 を満足する文献 1 に開示された発明は、本願発明における「条件 1-2、4、6、7」を満足する蓋然性が極めて高いといえる。

したがって、請求項 1-6、8-11、14-17 に係る発明は、文献 1 により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

しかしながら、請求項 1 の従属請求項である請求項 12 は、「全エポキシ樹脂 100 質量部のうち、成分[E]を 20-40 質量部含む」という特別な技術的特徴を有しており、請求項 13 も、請求項 12 と同一の特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項 1-6、8-17 を発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 7

請求項 7 は、発明 1 に区分された請求項 12 と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項 7 は、発明 1 に区分された請求項 1 及び請求項 12 のいずれの従属請求項でもない。さらに、請求項 7 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 7 は、発明 1 に区分できない。

そして、請求項 7 は、「次の成分[A]、成分[E]、成分[F]を含み下記条件 8、条件 9、条件 10 を全て満たすエポキシ樹脂組成物。」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。