

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/252878 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018042
- (22) 国際出願日: 2024年5月15日(15.05.2024)
- (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 2023-093277 2023年6月6日(06.06.2023) JP

(71) 出願人: ナガセケムテックス株式会社(NAGASE CHEMTEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 植田 哲平(UEDA Teppei); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社 播磨事業所内 Hyogo (JP).
梅木 鉄平(UMEKI Teppei); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社 播磨事業所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITION AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱硬化性エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料

(57) **Abstract:** Provided is a thermosetting epoxy resin composition containing a main agent and a curing agent, wherein the biomass degree is 50% or more, and the main agent contains a sorbitol-type epoxy resin and can form a cured product having a glass transition temperature of 90°C or higher.

(57) 要約: 主剤および硬化剤を含む熱硬化性エポキシ樹脂組成物であって、バイオマス度が50%以上であり、主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、90°C以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し得る、熱硬化性エポキシ樹脂組成物。



WO 2024/252878 A1

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料

関連出願の相互参照

[0001] 本開示は、日本国特許庁において2023年6月6日出願された特願2023-093277号についての優先権の利益を主張するものであり、前記特許出願の内容全体を参照により本明細書に援用する。

技術分野

[0002] 本発明は、熱硬化性エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0003] 特許文献1は、天然由来多官能カルボン酸と、水酸基含有溶媒と、エポキシ化トリグリセリドとの反応生成物から成る硬化剤であって、前記水酸基含有溶媒と前記天然由来多官能カルボン酸との間に形成されたエステル結合を含むことを特徴とする硬化剤を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2021-532199号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、バイオマス度が高く、かつ優れた強度を有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料を提供することを目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一側面は、主剤および硬化剤を含む熱硬化性エポキシ樹脂組成物であって、バイオマス度が50%以上であり、前記主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、90℃以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し

得る、熱硬化性エポキシ樹脂組成物に関する。

[0007] 本開示の別の側面は、繊維と、前記繊維に含浸された熱硬化性エポキシ樹脂組成物と、を含み、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、主剤および硬化剤を含み、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物のバイオマス度が50%以上であり、前記主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、90℃以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し得る、繊維強化複合材料に関する。

発明の効果

[0008] バイオマス度が高く、かつ優れた強度を有する熱硬化性エポキシ樹脂組成物および繊維強化複合材料を提供する。

本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

発明を実施するための形態

[0009] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などに関する数値の下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかを任意に組み合わせることができる。

[0010] 本開示は、以下に関する。

[1] 主剤および硬化剤を含む熱硬化性エポキシ樹脂組成物であって、
バイオマス度が50%以上であり、
前記主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、
90℃以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し得る、熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [0011] [2] 前記バイオマス度が、70%以上100%以下である、[1]に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0012] [3] 前記バイオマス度が、90%以上100%以下である、[1]または[2]に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0013] [4] 前記ソルビトール型エポキシ樹脂のエポキシ当量が、162 g/eq以上200 g/eq以下である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0014] [5] 前記ソルビトール型エポキシ樹脂のエポキシ当量が、162 g/eq以上182 g/eq以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0015] [6] 前記硬化剤が、アミン化合物および酸無水物化合物の少なくとも1種を含む、[1]～[5]のいずれか1つに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0016] [7] 前記アミン化合物が、ルイス酸との錯体を形成している、[1]～[6]のいずれか1つに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0017] [8] 前記錯体の活性化温度が90℃以上である、[7]に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0018] [9] 前記錯体が、炭素数6以上のアルキル基を少なくとも1つ含む3級アミンと、ルイス酸との錯体であり、
前記ルイス酸が、ホウ素およびアルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、[7]または[8]に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0019] [10] 前記アミン化合物が、2つ以上の1級アミノ基を有し、かつエーテル結合を有さない1級ポリアミン化合物である、[1]～[9]のいずれか1つに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [0020] [11] 前記1級ポリアミン化合物が、芳香族ジアミン化合物および脂環式ジアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種である、[10]に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[0021] [12] 前記1級ポリアミン化合物が、分岐構造を有する炭素数6以上の主鎖を有する脂肪族ジアミン化合物である、[10]に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[0022] [13] 繊維強化複合材料に用いる、[1]～[12]のいずれか1つに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[0023] [14] 繊維と、前記繊維に含浸された熱硬化性エポキシ樹脂組成物と、を含み、

前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、主剤および硬化剤を含み、

前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物のバイオマス度が50%以上であり、

前記主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、

前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、90℃以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し得る、繊維強化複合材料。

[0024] (熱硬化性エポキシ樹脂組成物)

本開示に係る熱硬化性エポキシ樹脂組成物（以下、「樹脂組成物（HB）」とも称する。）は、主剤および硬化剤を含み、主剤の少なくとも一部としてソルビトール型エポキシ樹脂を含む。ソルビトール型エポキシ樹脂のバイオマス度は、例えば、70%以上100%以下、もしくは90%以上100%以下であり、99%以上100%以下にもなり得る。

[0025] ソルビトール型エポキシ樹脂を主剤の主成分として用いることで、樹脂組成物（HB）の全体としてのバイオマス度が顕著に高められる。樹脂組成物（HB）のバイオマス度は、例えば、70%以上100%以下、もしくは90%以上100%以下であり、95%以上100%以下や、99%以上100%以下にもなり得る。例えば、ソルビトール型エポキシ樹脂以外の成分を10質量%以下、更には9%以下もしくは8%以下とすることで、樹脂組成物（HB）のバイオマス度は容易に90%以上になり得る。ソルビトール型エポキシ樹脂以外の成分は、主に硬化剤であり、少量の添加剤を含み得る。

[0026] なお、樹脂組成物（HB）の一態様において、「主剤」を「エポキシ樹脂」と言い換えてもよい。主剤の「主成分」とは、主剤（もしくはエポキシ樹脂

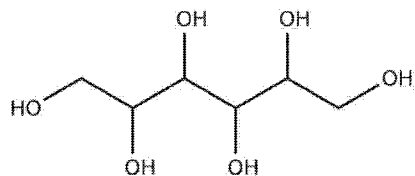
脂) 中の 60 質量%以上、好ましくは 70 質量%以上もしくは 90 質量%以上を占める成分をいう。つまり、樹脂組成物 (HB) の一態様が含む主剤の 60 質量%以上、好ましくは 70 質量%以上もしくは 90 質量%以上 (100%でもよい) は、ソルビトール型エポキシ樹脂である。

[0027] バイオマス度は、ASTM D6866-22 Method Bに基づき、放射性炭素測定によるバイオベース製品のバイオベース炭素含有率試験によって測定できる。

[0028] ソルビトール型エポキシ樹脂は、下記構造式 (1) で示されるソルビトールを母骨格とするエポキシ樹脂である。

[0029] 構造式 (1) :

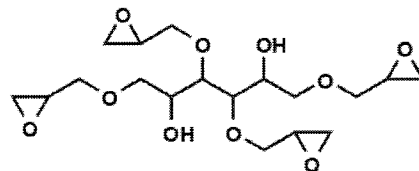
[0030] [化1]



[0031] ソルビトール型エポキシ樹脂は、例えば、ソルビトールにエピクロロヒドリンを反応させて水酸基をエポキシ化することによって得ることができる。下記構造式 (2) に 4 つの水酸基がエポキシ化されたソルビトール型エポキシ樹脂の一例を示す。

[0032] 構造式 (2) :

[0033] [化2]



2個（好ましくは平均4.0個）のエポキシ基（グリシジルエーテル基）を有することが好ましい。このようなソルビトール型エポキシ樹脂は、高T_gかつ高い弾性率を有する硬化物を実現する観点から好ましい。

[0035] 別観点では、ソルビトール型エポキシ樹脂のエポキシ当量は、例えば162g/eq以上200g/eq以下でもよい。エポキシ当量がこの範囲内であれば、高T_gかつ高い弾性率を有する硬化物を実現し得る。

[0036] ソルビトール型エポキシ樹脂のエポキシ当量は、162g/eq以上182g/eq以下が好ましい。エポキシ当量がこの範囲のソルビトール型エポキシ樹脂は、高T_gと高い弾性率をバランスよく有する硬化物を実現し得る。

[0037] なお、バイオマス度が高いソルビトール型エポキシ樹脂は、石油由来のバイオマス度が低いエポキシ樹脂とは異なり、一般的に、耐熱性が低く、高T_gの硬化物を得ることは難しいと考えられる。しかし、実際には、ソルビトール型エポキシ樹脂は、石油由来のエポキシ樹脂の代替材料として有望である。特に、分子内に約4個のエポキシ基を導入したソルビトール型エポキシ樹脂は、T_g、弾性率、繊維との接着性などの物性バランスに優れた硬化物を形成し得る。そして、硬化剤の種類を適切に選択することで、所望の用途に応じて、物性の設計が可能である。

[0038] 本開示では、硬化剤は、樹脂組成物（HB）が90℃以上のガラス転移温度（T_g）を有する硬化物を形成し得るように選択される。樹脂組成物（HB）の硬化物のT_gが90℃以上であれば、その硬化物は一般的に要求される機械的強度と耐熱性を満足するといえる。T_gが90℃以上の樹脂組成物（HB）の硬化物は、例えば構造物の材料（建材、筐体、車体など）として好適である。硬化物のT_gが90℃以上になる樹脂組成物（HB）は、特に繊維強化複合材料の材料として好適である。樹脂組成物（HB）の硬化物のT_gは高いほど好ましく、100℃以上でもよく、120℃以上でもよく、150℃以上でもよい。

[0039] 樹脂組成物（HB）が90℃以上のガラス転移温度（T_g）を有する硬化

物を形成し得る場合とは、例えば、樹脂組成物（HB）を140℃で3時間加熱して硬化させた硬化物の示差走査熱量計（DSC）で測定されるT_gが90℃以上である場合をいう。樹脂組成物（HB）の硬化条件は、代表的には、140℃で3時間であるが、これに限定されない。

[0040] 硬化剤として用いるアミン化合物は、ルイス酸との錯体を形成していてもよい。笠高い錯体は、液状の樹脂組成物（HB）中で析出しにくく、溶解し得る。すなわち、錯体が所定の活性化温度に達するまでは、アミン化合物の非共有電子対がルイス酸の空軌道に配位した安定状態の錯体が液状の樹脂組成物（HB）中に溶解している。樹脂組成物（HB）中の錯体が所定の活性化温度に達すると、アミン化合物とルイス酸が解離し、アミン化合物とルイス酸がエポキシ樹脂の重合反応を促進する触媒作用を発現する。このような性質を有するアミン化合物とルイス酸との錯体は、いわゆる一液型（主剤と硬化剤が混合された液状）のエポキシ樹脂組成物に適している。

[0041] 錯体の活性化温度（すなわち、アミン化合物とルイス酸が解離する温度）は、例えば90℃以上であってもよい。活性化温度が高いほど樹脂組成物（HB）は安定であり、保存特性に優れている。その場合、樹脂組成物（HB）は、一液型の液状の樹脂組成物であってもよい。

[0042] 錯体を構成するアミン化合物は、立体障害を有しつつ、解離後には速やかに反応に寄与することが望ましい。そのようなアミン化合物は、例えば、炭素数6以上のアルキル基を少なくとも1つ含むアミンであってもよい。そのようなアミン化合物として、ジメチルオクチルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミンなどが挙げられる。中でも、常温での反応性を抑制する観点から、炭素数6以上のアルキル基を少なくとも1つ含む3級アミンが好ましい。炭素数6以上のアルキル基は、炭素数6～20のアルキル基でもよく、炭素数6～15のアルキル基でもよい。炭素数6以上のアルキル基は、分岐構造を有することが好ましい。アミン化合物は、更に、2つ以下の炭素数3以下のアルキル基を有してもよい。

[0043] ルイス酸は、特に限定されないが、ホウ素およびアルミニウムからなる群

より選択される少なくとも1種の元素の化合物が挙げられる。ホウ素化合物の具体例としては、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三ヨウ化ホウ素などが挙げられる。アルミニウム化合物の具体例としては、三フッ化アルミニウム、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三ヨウ化アルミニウムなどが挙げられる。その他、四フッ化ケイ素、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、五フッ化リン、五フッ化アンチモンなどを用い得る。

[0044] 硬化剤としてアミン化合物とルイス酸との錯体を用いる場合、硬化剤の使用量は少量でもよい。錯体の使用量は、樹脂組成物（HB）100質量部あたり、例えば3質量部以上20質量部以下であり、4質量部以上17質量部以下であり、8質量部以上17質量部以下でもよい。その場合、樹脂組成物（HB）のバイオマス度は、例えば、85%以上であり、90%以上もしくは95%以上に達し得る。

[0045] 錯体の具体例として、三塩化ホウ素・ジメチルオクチルアミン錯体、三塩化ホウ素・モノメチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体などが挙げられる。

[0046] アミン化合物は、2つ以上の1級アミノ基を有する1級ポリアミン化合物であってもよい。ただし、より高いT_gを実現する観点から、1級ポリアミン化合物は、エーテル結合を有さないことが望ましい。以下、2つ以上の1級アミノ基を有し、かつエーテル結合を有さない1級ポリアミン化合物を、「非エーテル1級ポリアミン」とも称する。非エーテル1級ポリアミンの分子量は、樹脂組成物（HB）の粘度、安定性、バイオマス度のバランスを考慮すると、例えば、150以上300以下であり、150以上270以下でもよい。

[0047] 非エーテル1級ポリアミンは、例えば、芳香族ジアミン化合物および脂環式ジアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種であり得る。芳香族ジアミン化合物および脂環式ジアミン化合物は、いずれも高T_gの硬化物を得る場合に適している。

- [0048] 芳香族ジアミン化合物は、芳香環を1個または2個有することが、樹脂組成物（HB）の粘度、バイオマス度などのバランスを考慮すると好ましい。芳香環はベンゼン環でもよく、ナフタレン環でもよい。芳香族ジアミン化合物は、芳香環もしくはベンゼン環1個あたり、 NH_2 基を2つ以上有することが高Tg化の点で好ましい。 NH_2 基の窒素原子は、芳香環に直接結合していることが好ましい。具体的には、芳香族ジアミン化合物として、4,4'-メチレンビス（2-メチルアニリン）、ジエチルメチルベンゼンジアミンなどを用い得る。
- [0049] 脂環式ジアミン化合物は、モノシクロアミン化合物でもよく、ビスシクロアミン化合物でもよい。脂環式ジアミン化合物は、脂肪族環1個あたり、 NH_2 基を2つ以上有することが高Tg化の点で好ましい。 NH_2 基の窒素原子は、脂肪族環に直接結合していてもよく、メチレン基などのアルキレン基を介して、例えば、 CH_2-NH_2 基のような基として結合していてもよい。脂環式ジアミン化合物は、笠高いことが望ましく、脂肪族環に直接結合するメチル基などのアルキル基を有することが好ましい。アルキル基数は2以上5以下であってもよい。具体的には、脂環式ジアミン化合物としては、2,2'-ジメチルー4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、イソホロンジアミンなどを用い得る。
- [0050] 具体的には、芳香族ジアミン化合物もしくは脂環式ジアミン化合物として、4,4'-メチレンビス（2-メチルアニリン）、ジエチルメチルベンゼンジアミン、2,2'-ジメチルー4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、イソホロンジアミンなどを用い得る。
- [0051] あるいは、非エーテル1級ポリアミンは、例えば、分岐構造を有する炭素数6以上の主鎖を有する脂肪族ジアミン化合物であってもよい。主鎖の炭素数は、6以上13以下でもよく、6以上10以下でもよい。分岐構造における側鎖の炭素数は、主鎖と同じか、それよりも少なく、かつ1以上であればよい。側鎖の炭素数は、例えば1～3でもよく、1または2でもよい。より具体的には、そのような脂肪族ジアミン化合物として、トリメチルヘキサメ

チレンジアミンなどを用い得る。

[0052] 硬化剤として非エーテル1級ポリアミンを用いる場合、硬化剤の使用量は、ソルビトール型エポキシ樹脂の1エポキシ当量あたり、例えばアミン化合物の窒素原子に結合する水素（以下、「活性水素」とも称する。）の当量が0.7当量以上1.5当量以下であり、0.8当量以上1.3当量以下でもよく、0.8当量以上1.1当量以下でもよい。樹脂組成物（HB）のバイオマス度を高める観点からは、1エポキシ当量に対する活性水素当量を1.1以下にすることが好ましい。

[0053] 硬化剤として用い得る酸無水物化合物としては、環構造を有する酸無水物が望ましい。環構造は、脂肪族環でもよく、芳香環でもよい。環構造には、官能基が結合していてもよく、アルキル基が結合していてもよい。アルキル基の炭素数は、例えば1～5でもよく、1～3でもよく、1または2でもよい。より具体的には、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0054] E型粘度計を用いて、温度25℃で測定される樹脂組成物（HB）の粘度は、例えば20000 mPa・s以下であり、16000 mPa・s以下が好ましく、粘度が低いほど好ましい。また、繊維強化複合材料を提供する場合、樹脂組成物（HB）の硬化温度が高いほど、繊維への含浸速度が速くなる点で好ましい。

[0055] ただし、硬化反応は、過度に急激に進行しないことが望まれる。例えば、25℃における倍粘までの時間（粘度が2倍に増粘するまでの時間）は、10分以上であることが好ましく、50分以上であることがより好ましい。

[0056] 樹脂組成物（HB）を用いることで、バイオマス度の高い繊維強化複合材料を得ることができる。繊維強化複合材料は、繊維と、繊維に含浸された樹脂組成物（HB）を含む。バイオマス度を更に高めるために、繊維自身のバイオマス度を50%以上としてもよく、90%以上としてもよく、繊維自身のバイオマス度を99%以上もしくは100%まで高めてもよい。これによ

り、繊維強化複合材料のバイオマス度は、例えば、70%以上もしくは90%以上もしくは99%以上にもなり得る。

[0057] バイオマス度の高い繊維は、植物由来の繊維であり、麻、バサルト、ヤシ、竹などが挙げられる。その他、デンプン由来の乳酸を原料とするポリ乳酸繊維、デンプン由来の1,3-プロパンジオールを原料とするポリトリメチレンテレフタレート（PTT）繊維、ヒマシ油由来のポリアミド繊維などの脂肪族系ポリエステル繊維、再生セルロース繊維や酢酸セルロース繊維などのセルロース系繊維などが挙げられる。藁、い草、棕櫚（シュロ）などの植物繊維を用いてもよい。なお、繊維については植物由来の繊維に限らず、炭素繊維やガラス繊維を用いてもよい。

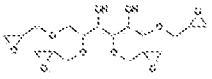
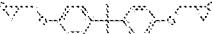
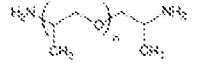
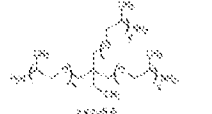
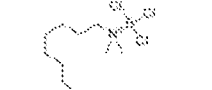
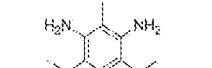
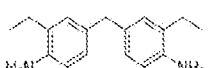
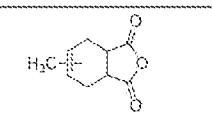
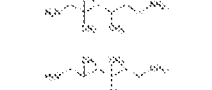
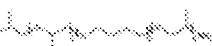
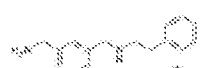
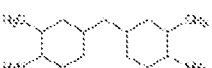
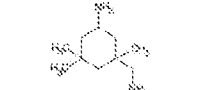
[0058] 繊維強化複合材料中の繊維の含有率は、特に制限されないが、一例として、20体積%以上70体積%以下でもよく、30体積%以上60体積%以下でもよい。

[0059] [実施例]

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。表Aに、使用した原材料の成分、役割、構造式を示す。

[0060]

[表A]

成分	役割	構造
7A6 トロ型254-49樹脂	主剤	
ビスタマ-8A型147樹脂	主剤	
8-EP-EP-EP-EP-EP-EP	硬化剤	
8-EP-EP-EP-EP-EP-EP	硬化剤	
1,4-bis(4-epoxyphenyl)-2,3-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	
三塩化の素・ジノル樹脂の混合物	硬化剤	
ジエポキシベンゾフェノン(ジエポキシベンゾフェノン)	硬化剤	
4,4'-bis(4-aminophenyl)-2,2'-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	
4,4'-bis(4-aminophenyl)-2,2'-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	
1,4-bis(4-aminophenyl)-2,3-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	
ポリエポキシ	硬化剤	
4,4'-bis(4-aminophenyl)-2,2'-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	
2,2'-bis(4-aminophenyl)-4,4'-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	
4,4'-bis(4-aminophenyl)-2,2'-bis(4-aminophenyl)benzene	硬化剤	

[0061] <実施例 A 1>

主剤として、既述の構造式（２）で示されるソルビトール型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス株式会社製の「G E X－６００番シリーズ」）を用いた。

[0062] 硬化剤として、アミン化合物とルイス酸との錯体である三塩化ホウ素・ジメチルオクチルアミン錯体を用いた。

[0063] 主剤であるソルビトール型エポキシ樹脂（G E X－６００番シリーズ）１００質量部に、４．２質量部の三塩化ホウ素・ジメチルオクチルアミン錯体（硬化剤）を配合し、硬化剤を溶解させて、一液型の液状の樹脂組成物（H B）（以下、「樹脂組成物 A １」とも称する。）を調製した。

[0064] （粘度）

樹脂組成物 A １の粘度を２５℃で E 型粘度計を用いて測定したところ、１５０００ m P a ・ s であった。

[0065] （ゲルタイム）

樹脂組成物 A １のゲルタイムを測定した。ゲルタイムは、樹脂組成物 A １が加熱によって硬化する中間段階で急激に粘度が増大してゲル状になるまでの時間である。ゲルタイムは、株式会社安田精機製作所のトルク式ゲルタイムテスターで計測した。具体的には、樹脂組成物 A １の試料 ２ m L をガラス管に入れガラス棒を挿入し、１４０℃の油槽中に入れてローターを回転させ、樹脂組成物 A １の反応が進んでトルク検出部に規定トルクがかかるまでの時間を計測した。同一試料について２回ゲルタイムを測定して平均値を求めた。ゲルタイムは１７分であった。

[0066] （T g）

樹脂組成物 A １を１４０℃で３時間加熱して硬化物を得た。その硬化物の T g を D S C で測定したところ、９０℃であった。

[0067] ＜実施例 A ２、A ３、比較例 A １、A ２＞

主剤に対する硬化剤の配合量を表 １に示す配合量（質量部）に変更した点以外、実施例 A １と同様に、実施例 A ２、A ３の樹脂組成物 A ２、A ３および比較例 A １、A ２の樹脂組成物 C A １、C A ２を調製し、同様に評価した

。結果を表 1 に示す。

[0068] <参考例 1>

主剤としてソルビトール型エポキシ樹脂の代わりに、石油由来のビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いた点以外、実施例 A 1 と同様に、参考例 1 の樹脂組成物 R E 1 を調製し、同様に評価した。結果を表 1 に示す。

[0069] [表1]

成分	含有率	A1	CA1	CA2	A2	A3	RE1
ソルビトール型エポキシ樹脂	99.8%	100	100	100	100	100	
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	0%						100
三塩化ホウ素・シメチルオクチルアミン錯体	0%	4.20	1.05	2.10	8.40	16.8	4.20
評価項目	単位						
粘度	mPa・s	15000					8300
ゲルタイム	min	17					7
含有率	%	96	99	98	92	85	0
T _g	°C	90	50	60	100	110	125

[0070] <実施例 B 1>

主剤として、既述の構造式 (2) で示されるソルビトール型エポキシ樹脂 (ナガセケムテックス株式会社製の「G E X - 6 0 0 番シリーズ」) を用いた。

[0071] 硬化剤として、ジエチルメチルベンゼンジアミン (別称ジエチルトルエンジアミン) を用いた。

[0072] 主剤であるソルビトール型エポキシ樹脂 (G E X - 6 0 0 番シリーズ) の第 1 液 1 0 0 質量部に、3 0 . 3 3 質量部のジエチルメチルベンゼンジアミン (硬化剤) を第 2 液として配合し、二液型の液状の樹脂組成物 (H B) (以下、「樹脂組成物 B 1」とも称する。) を調製した。1 エポキシ当量当たりの活性水素当量 (e q / e q 比) は 1 . 0 6 であった。

[0073] 粘度、ゲルタイム、T_g を、実施例 A 1 と同様に評価したところ、2 5 °C における粘度は 1 5 5 0 0 m P a ・ s 、 1 4 0 °C におけるゲルタイムは 7 . 1 分、T_g は 1 5 5 °C であった。

[0074] <実施例 B 2 ~ B 7>

主剤に対する硬化剤の配合量を表 2 に示す配合量（質量部）に変更し、実施例 B 6、B 7 では硬化剤の種類を変更した点以外、実施例 B 1 と同様に、実施例 B 2 ～ B 7 の樹脂組成物 B 2 ～ B 7 を調製し、同様に評価した。結果を表 2 に示す。

[0075] [表2]

成分	ハ ⁺ イオマス度	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
ソルビ ⁺ トール型 エポ ⁺ キシ樹脂	99.8%	100	100	100	100	100	100	100
ジ ⁺ エチルメチル ヘンセンジ ⁺ アミン	0%	30.3	20.2	25.3	35.4	40.4		
ホルムアルデ ⁺ ヒド ⁺ ・ 2-エチルアニリン 重縮合物	0%						40	
メチルテトラヒド ⁺ ロ 無水フタル酸	0%							90
ジ ⁺ メチルヘンジ ⁺ ル アミン	0%							0.1
eq/eq 比		1.06	0.70	0.88	1.23	1.41	1.00	0.99
評価項目	単位							
粘度	mPa・s	15500					28000	1650
ゲルタイム	min	7.1					4.4	3.5
ハ ⁺ イオマス度	%	77	83	80	74	71	71	53
Tg	°C	155	90	125	133	120	115	128

[0076] <実施例 C 1 ～ C 5、比較例 C 1 ～ C 5>

以下に示す硬化剤を表 3 に示す配合量（質量部）で用いた点以外、実施例 1 B と同様に、実施例 C 1 ～ C 5 の樹脂組成物 C 1 ～ C 5 および比較例 C 1 ～ C 5 の樹脂組成物 C C 1 ～ C C 5 を調製し、同様に T g を評価した。また、安定性、接着強度を評価した。結果を表 3 に示す。

[0077] （安定性）

樹脂組成物を 2 5 °C で放置し、粘度が 2 倍に増粘するまでの時間を求めた。粘度が 2 倍になるまでの安定性は 1 0 分以上が好ましく、5 0 分以上が理想的である。

[0078] （接着強度）

引張せん断接着強度で評価した。樹脂組成物を被着体 1 に塗布し、塗布し

た樹脂組成物上に被着体 2 を貼り合わせた。被着体としては、1.5 mm 厚 × 25 mm 幅 × 150 mm 長の、接着部分の表面が研磨されたアルミニウム板を用いた。その後、140℃で3時間加熱して硬化させた。引張り試験機（インストロン社製）により引張速度 5 mm/min で引張せん断接着強度を測定した。樹脂組成物を例えば繊維強化複合材料に用いる場合、繊維との接着性を考慮すると、接着強度は 2 MPa 以上が好ましく、5 MPa 以上が理想的である。

[0079]

[表3]

成分	ハ イオヌ度	A1	B1	C1	C2	CC1	CC2	CC3	C3	CC4	CC5	C4	C5
ソルビ トール型エポキシ樹脂	99.8%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
三塩化ホスホリル・ジメチルオクテチルアミン錯体	0%	4.2											
ジエチルメチルヘンゼンジ アミン	0%		30.3										
ホムルアルデヒド・2-エチルアニリン重縮合物	0%			40									
メチルトリヒドロキシ無水フタル酸	0%				90								
ジメチルヘンゼンジ アミン	0%				1								
ホ リオキソプロピレンジ アミン	0%					35							
ホ リ (フ ロピレングリコール) ジ アミン	0%						70						
トリメチロールプロパンホ リ (オキソプロピレン) トリアミン	0%							50					
トリメチルヘキサメチレンジ アミン	0%								25				
ホ リエチルアミン	0%									155			
メタキシレンジ アミン変性品	0%										60		
2,2'-ジメチル-4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)	0%											35	
イソホロンジ アミン	0%												28
eq/eq 比			1.06	1.00	0.99	0.97	1.02	1.03	1.04	1.00	0.97	0.97	1.02
評価項目	単位												
ハ イオヌ度	%	96	77	71	52	74	59	67	80	39	62	74	78
安定性	分	>120	103	73	50	18	38	18	<10	75	10	<10	<10
接着強度	MPa	22	10	9.0	9.5	14	18	11	7.5	2.8	18	7.5	7.0
Tg	℃	90	155	125	120	65	35	73	100	5	60	140	140

産業上の利用可能性

[0080] 本開示に係る熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、バイオマス度が高く、かつ繊維強化複合材料に好適である。

[0081] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

請求の範囲

- [請求項1] 主剤および硬化剤を含む熱硬化性エポキシ樹脂組成物であって、
バイオマス度が50%以上であり、
前記主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、
90℃以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し得る、熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項2] 前記バイオマス度が、70%以上100%以下である、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 前記バイオマス度が、90%以上100%以下である、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ソルビトール型エポキシ樹脂のエポキシ当量が、162 g / eq以上200 g / eq以下である、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ソルビトール型エポキシ樹脂のエポキシ当量が、162 g / eq以上182 g / eq以下である、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 前記硬化剤が、アミン化合物および酸無水物化合物の少なくとも1種を含む、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項7] 前記アミン化合物が、ルイス酸との錯体を形成している、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項8] 前記錯体の活性化温度が90℃以上である、請求項7に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 前記錯体が、炭素数6以上のアルキル基を少なくとも1つ含む3級アミンと、ルイス酸との錯体であり、
前記ルイス酸が、ホウ素およびアルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、請求項7または8に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 前記アミン化合物が、2つ以上の1級アミノ基を有し、かつエーテ

ル結合を有さない１級ポリアミン化合物である、請求項１に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項11] 前記１級ポリアミン化合物が、芳香族ジアミン化合物および脂環式ジアミン化合物からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１０に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項12] 前記１級ポリアミン化合物が、分岐構造を有する炭素数６以上の主鎖を有する脂肪族ジアミン化合物である、請求項１０に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項13] 繊維強化複合材料に用いる、請求項１～１２のいずれか１項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項14] 繊維と、前記繊維に含浸された熱硬化性エポキシ樹脂組成物と、を含み、

前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、主剤および硬化剤を含み、

前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物のバイオマス度が５０％以上であり、

前記主剤は、ソルビトール型エポキシ樹脂を含み、

前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、９０℃以上のガラス転移温度を有する硬化物を形成し得る、繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 59/20*(2006.01)i; *C08J 5/04*(2006.01)i

FI: C08G59/20; C08J5/04 CFC

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)

C08G59/20; C08J5/04

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-320303 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 03 December 1993 (1993-12-03) claims, examples	1, 4-14
A	JP 2020-019932 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 February 2020 (2020-02-06)	1-14
A	WO 2015/046030 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 April 2015 (2015-04-02)	1-14
A	JP 2012-007036 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 12 January 2012 (2012-01-12)	1-14
A	WO 2022/100926 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 19 May 2022 (2022-05-19)	1-14
P, A	WO 2024/029233 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 08 February 2024 (2024-02-08)	1-14



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

21 June 2024

Date of mailing of the international search report

09 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/018042

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	5-320303	A	03 December 1993	(Family: none)	
JP	2020-019932	A	06 February 2020	US 2021/0253843	A1
				EP 3808789	A1
				KR 10-2021-0020883	A
				CN 112218904	A
WO	2015/046030	A1	02 April 2015	US 2016/0237273	A1
				EP 3053941	A1
				CN 105593261	A
				KR 10-2016-0065870	A
JP	2012-007036	A	12 January 2012	(Family: none)	
WO	2022/100926	A1	19 May 2022	US 2023/0312911	A1
				EP 4001339	A1
				CN 116547336	A
				KR 10-2023-0107243	A
WO	2024/029233	A1	08 February 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 59/20(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i

FI: C08G59/20; C08J5/04 CFC

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））

C08G59/20; C08J5/04

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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）

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	JP 5-320303 A（住友化学工業株式会社）03.12.1993（1993 - 12 - 03） 特許請求の範囲、実施例等	1, 4-14
A	JP 2020-019932 A（東レ株式会社）06.02.2020（2020 - 02 - 06）	1-14
A	WO 2015/046030 A1（東レ株式会社）02.04.2015（2015 - 04 - 02）	1-14
A	JP 2012-007036 A（ナガセケムテックス株式会社）12.01.2012（2012 - 01 - 12）	1-14
A	WO 2022/100926 A1（HENKEL AG & CO, KGAA）19.05.2022（2022 - 05 - 19）	1-14
P, A	WO 2024/029233 A1（東レ株式会社）08.02.2024（2024 - 02 - 08）	1-14

☐ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

21.06.2024

国際調査報告の発送日

09.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

中落 臣諭 4J 1202

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018042

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	5-320303	A	03.12.1993	(ファミリーなし)	
JP	2020-019932	A	06.02.2020	US 2021/0253843	A1
				EP 3808789	A1
				KR 10-2021-0020883	A
				CN 112218904	A
WO	2015/046030	A1	02.04.2015	US 2016/0237273	A1
				EP 3053941	A1
				CN 105593261	A
				KR 10-2016-0065870	A
JP	2012-007036	A	12.01.2012	(ファミリーなし)	
WO	2022/100926	A1	19.05.2022	US 2023/0312911	A1
				EP 4001339	A1
				CN 116547336	A
				KR 10-2023-0107243	A
WO	2024/029233	A1	08.02.2024	(ファミリーなし)	