

(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
2021年9月10日(10.09.2021)

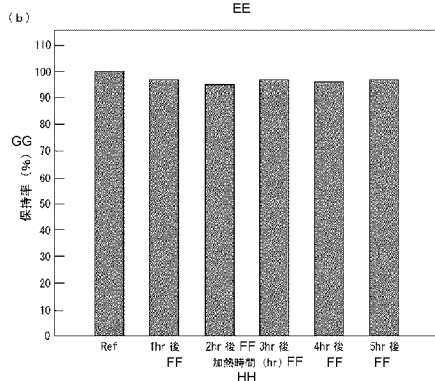
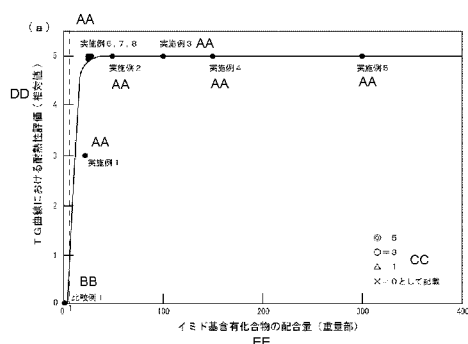


(10) 国際公開番号
WO 2021/177054 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)
C08G 59/00 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/006279
- (22) 国際出願日: 2021年2月19日(19.02.2021)
- (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 2020-037743 2020年3月5日(05.03.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社仲田コーティング(NAKATA COATING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2400041 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町 8 2 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 松野 竹己 (MATSUNO Takemi); 〒2400041 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町 8 2 株式会社仲田コーティング内 Kanagawa (JP). 山田 良隆 (YAMADA Yoshitaka); 〒2400041 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町 8 2 株式会社仲田コーティング内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 江森 健二, 外 (EMORI Kenji et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1-11-3 エクセル新宿御苑ビル 5 F Tokyo (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,

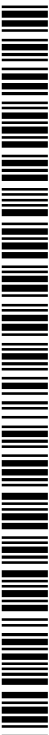
(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND FIBER REINFORCED RESIN

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂



AA Example
 BB Comparative example
 CC Read as
 DD Heat resistance evaluation
 in TG curve (relative values)
 EE Imide group-containing compound
 content (parts by weight)
 FF After __ hour(s)
 GG Retention (%)
 HH Heating time (hours)

(57) Abstract: Provided are a thermosetting resin composition which is relatively inexpensive, has outstanding heat resistance, etc., and has an epoxy compound as a curing component and a prescribed polyimide compound as at least a cross-linking agent, and a fiber reinforced resin that uses the same. The thermosetting resin composition, etc., containing an epoxy compound as a curing component and an imide group-containing compound which functions as at least a cross-linking agent and has a plurality of functional groups which can react with the epoxy group, wherein, relative to



WO 2021/177054 A1

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, IT, 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, 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, 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).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

100 parts by weight of the epoxy compound, the imide group-containing compound quantity is a value within the range of 10,000-50,000 parts by weight and the reinforcing fiber quantity is a value within the range of 10,000-1,000,000 parts by weight.

(57) 要約 : エポキシ化合物を硬化成分とし、所定のポリイミド化合物を少なくとも架橋剤としてなる、耐熱性に優れ、かつ、比較的安価な熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いてなる繊維強化樹脂を提供する。硬化成分としてのエポキシ化合物と、少なくとも架橋成分として機能する、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、を含む熱硬化性樹脂組成物等であって、エポキシ化合物 100 重量部に対して、イミド基含有化合物の配合量を 1~5 万重量部の範囲内の値とし、かつ、強化繊維の配合量を 1~100 万重量部の範囲内の値とする。

明 細 書

発明の名称：熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂に関する。

特に、エポキシ化合物を硬化成分とし、所定のポリイミド化合物を少なくとも架橋剤としてなる、耐熱性等に優れ、かつ、比較的安価な熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂（これらの硬化物からなる成形品も含む。以下、同様である。）に関する。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ化合物を主成分とした熱硬化性樹脂組成物及びそれを用いてなる繊維強化樹脂は、相当の耐熱性（ガラス転移温度 T_g で 200°C 程度）を有している。

また、かかる熱硬化性樹脂組成物であれば、各種強化繊維や、各種樹脂基材に対する密着性等に優れており、しかも、比較的値段が安く、経済的に有利であるという利点があった。

したがって、エポキシ化合物を主成分とした熱硬化性樹脂組成物は、カーボンファイバー等の強化繊維を更に含んでなるプリプレグや、それを用いた電気回路用の積層板等に多用されてきた（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 一方、ポリイミドフィルムに代表されるポリイミド成形品は、他の樹脂と比較して、更に優れた耐熱性（ガラス転移温度 T_g で 300°C 程度）や電気特性等を有しているという特徴がある。

したがって、ポリイミド化合物を主成分とした熱硬化性樹脂組成物やカーボンファイバー等の強化繊維等を更に含んでなるプリプレグは、エポキシ化合物を主成分とした熱硬化性樹脂組成物等と比較して、より厳しい環境用途、例えば、宇宙航空分野における耐熱材料等としての使用が検討されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2007-262198号公報（特許請求の範囲等）
特許文献2：特開2006-312700号（特許請求の範囲等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、特許文献1のエポキシ化合物を主成分とした熱硬化性樹脂組成物等では、得られる熱硬化物の耐熱性（ガラス転移点が約150℃以下）が不十分であって、かつ、紫外線等の影響による耐候性等にも乏しいという問題が見られた。

したがって、少なくとも航空宇宙分野等の厳しい環境用途においては、事実上、使用するのが困難であるという問題が見られた。

- [0006] また、特許文献2のポリイミド化合物を主成分とした熱硬化性樹脂組成物等は、相当の耐熱性を有するものの、特定の無水フタル酸を用いて変性する必要等があって、ますますコストが高くなって、経済的に不利になりやすいという問題が見られた。

- [0007] そこで、本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、エポキシ化合物の種類によらず、それらを硬化成分としながらも、所定のポリイミド化合物を少なくとも架橋剤として機能させ、所定量用いることによって、耐熱性や密着性等に優れた熱硬化性樹脂組成物等が、安価に得られることを見出し、本発明を完成させたものである。

すなわち、本発明は、耐熱性や密着性等に優れ、かつ、コストが安く、経済的に有利な熱硬化性樹脂組成物及びそのような熱硬化性樹脂組成物を用いてなる繊維強化樹脂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

- [0008] 本発明によれば、硬化成分としてのエポキシ化合物と、少なくとも架橋成分として機能する架橋成分としての、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、を含む熱硬化性樹脂組成物であって、エポ

キシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物の配合量を1～5000重量部の範囲内の値とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物が提供され、上述した問題点を解決することができる。

すなわち、エポキシ化合物を硬化成分としながらも、所定量のポリイミド化合物を少なくとも架橋剤（一部、自己架橋して、硬化成分としての機能を発揮する場合もある。）として用いることによって、耐熱性や密着性等に優れた熱硬化性樹脂組成物等を、極めて安価に得ることができる。

[0009] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、エポキシ化合物が、水性エマルジョンであって、かつ、イミド基含有化合物が、水性イミド基含有化合物であることが好ましい。

このように構成すると、硬化成分のエポキシ化合物自体の取り扱いが容易になるとともに、環境安全性を高めることができる。また、液状の架橋成分としてのイミド基含有化合物等との混合も容易になり、ひいては、より均一な特性を示す熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0010] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、エポキシ系化合物が、ノボラックエポキシ化合物であることが好ましい。

このように構成すると、エポキシ系化合物の水性化（エマルジョンを含む。以下、同様である。）が容易になる。また、ノボラックエポキシ樹脂（例えば、オルソクレゾールエポキシ樹脂）であれば、所定のイミド基含有化合物との混合が容易になり、かつ、より均一な特性を示す熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0011] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、イミド基含有化合物が、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物（部分的加水分解物）であることが好ましい。

このように構成すると、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物であれば、低温（120℃以下）での自己架橋性も有するため、得られる硬化物において、更に、耐熱性や耐候性を高めることができる。

また、部分的加水分解物を得るのに、いわゆるポリイミド成形品をリサイクルして使用することができる。したがって、コストを更に低下させることができ、ひいては、経済的に有利な熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0012] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、イミド基含有化合物が、水性イミド基含有化合物であることが好ましい。

このように構成すると、水性の硬化成分のエポキシ化合物との混合が容易になり、ひいては、より均一な特性を示す、水性熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

なお、水性イミド基含有化合物は、後述するように、部分的加水分解物等を、アミン水に溶解させる方法等によって、容易に得ることができる。

[0013] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、粘度安定剤として、オルトギ酸エステル化合物、フィチン酸化合物、ダクロ化合物、及びEDTAの少なくとも一つを含むとともに、当該粘度安定剤の配合量を、エポキシ化合物及びイミド基含有化合物の合計量を100重量部としたときに、0.01～20重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成すると、所定の粘度安定剤が寄与して、熱硬化性樹脂組成物の保存安定性を著しく高めることができる。

[0014] また、本発明の熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、カーボン粒子、無機粒子、ナノ粒子の少なくとも一つの粒子状物を更に含み、当該粒子状物の配合量を、エポキシ化合物及びイミド基含有化合物の合計量を100重量部としたときに、1～300重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

このように構成すると、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性や流動性等の調整が容易になるばかりか、得られる硬化物の機械的特性、電気特性、密度等を所望範囲内に容易に調整することができる。

[0015] また、本発明の別の態様は、硬化成分としてのエポキシ化合物と、少なくとも架橋成分として機能する、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、強化繊維と、を含む繊維強化樹脂であって、硬化

成分のエポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物の配合量を1～50000重量部の範囲内の値とし、かつ、強化繊維の配合量を1～1000000重量部の範囲内の値することを特徴とする繊維強化樹脂である。

すなわち、繊維強化樹脂（硬化前は、プリプレグと称する場合もある。）のバインダーとして、エポキシ化合物を硬化成分としながらも、所定量のポリイミド化合物を少なくとも架橋剤（一部、自己架橋して、硬化成分としての機能を発揮する場合もある。）として含む熱硬化性樹脂組成物を用いることによって、耐熱性や密着性等に優れた繊維強化樹脂等を安価に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] 図1(a)は、硬化成分としてのエポキシ化合物と、イミド基含有化合物との配合比率の、TG-DTAにおけるTG曲線に基づく耐熱性評価（10%減量温度の相対値）に対する影響を説明するために供する図であり、図1(b)は、強化繊維を含む硬化物における耐熱性（300℃、保持率）を説明するために供する図である。

図2は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物（表1中、化合物A）の硬化前のFT-IRチャートである。

図3は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物（表1中、化合物A）の硬化後（150℃、30分硬化品）のFT-IRチャートである。

図4は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物の低温硬化性を説明するための図である。

図5は、熱硬化性樹脂組成物（硬化物）におけるミクロ相分離現象を説明するために供する図である。

図6は、熱硬化性樹脂組成物を用いてなる繊維強化樹脂（硬化物成形品）の硬化方法を説明するために供する図（写真）である。

図7(a)は、熱硬化性樹脂組成物を用いてなる繊維強化樹脂（250℃

、30分硬化品)の外観と、図7(b)は、熱硬化性樹脂組成物を用いてなる繊維強化樹脂(500℃、60分硬化品)の外観と、をそれぞれ説明するために供する図(写真)である。

図8(a)は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物(表1中、化合物B)の硬化前のFT-IRチャートであり、図8(b)は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物(表1中、化合物C)の硬化前のFT-IRチャートである。

発明を実施するための形態

[0017] [第1の実施形態]

第1の実施形態は、硬化成分としてのエポキシ化合物と、少なくとも架橋成分として機能する、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、を含む熱硬化性樹脂組成物であって、エポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物の配合量を1~50000重量部の範囲内の値とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物(硬化物も含む。)である。

以下、第1の実施形態の熱硬化性樹脂組成物につき、構成要件ごとに、具体的に説明する。

[0018] 1. エポキシ化合物

(1) 種類

エポキシ化合物の種類は特に制限されるものでなく、ビスフェノール型、ジアミノジフェニルメタン型、ジアミノジフェニルスルホン型、アミノフェノール型、メタキシレンジアミン型、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型、イソシアヌレート型、ヒダントイン型、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型及びテトラフェニロールエタン型等の少なくとも一つを使うことができる。

[0019] 特に、エポキシ化合物が、ノボラックエポキシ化合物(オルソクレゾールノボラック型エポキシ化合物と称する場合もある。)であることが好ましい。

この理由は、ノボラックエポキシ化合物であれば、エポキシ系化合物の水酸化（エマルジョンを含む。以下、同様である。）が容易になるためである。

また、エポキシ化合物と、イミド基含有化合物との混合が容易になり、かつ、より均一な特性を示す熱硬化性樹脂組成物を得ることができるためである。

[0020] また、エポキシ化合物が、水性エマルジョンであることが好ましい。

この理由は、硬化成分のエポキシ化合物自体の取り扱いが容易になるとともに、環境安全性を高めることができるためである。

また、液状の架橋成分としてのイミド基含有化合物等との混合も容易になり、ひいては、より均一な特性を示す熱硬化性樹脂組成物を得ることができるためである。

したがって、上述したように、水性化の観点からも、エポキシ化合物中、特に、オルソクレゾールノボラックエポキシ化合物が好ましいと言える。

[0021] (2) 数平均分子量／エポキシ当量

また、エポキシ化合物の数平均分子量は特に制限されるものではないが、通常、 400 g/mol 以下の値とすることが好ましい。

但し、数平均分子量が過度に小さいと、イミド基含有化合物等との反応性が著しく低下する場合がある。

したがって、エポキシ化合物の数平均分子量を $30\sim 350\text{ g/mol}$ 以下の範囲内の値とすることがより好ましく、 $100\sim 300\text{ g/mol}$ 以下の範囲内の値とすることが更に好ましい。

[0022] また、エポキシ化合物のエポキシ当量についても特に制限されるものではないが、通常、 300 g/eq 以下の値とすることが好ましい。

但し、エポキシ当量が過度に小さいと、イミド基含有化合物等との反応性が著しく低下する場合がある。

したがって、エポキシ当量を $50\sim 200\text{ g/eq}$ の範囲内の値とすることがより好ましく、 $100\sim 150\text{ g/eq}$ の範囲内の値とすることが更に

好ましい。

[0023] 2. イミド基含有化合物

(1) 種類

イミド基含有化合物は、その種類に関し、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有することを特徴とする。

すなわち、かかるイミド基含有化合物は、カルボキシル基、アミノ基、水酸基等を複数有し、少なくともエポキシ化合物の架橋剤として機能するためである。

また、かかるイミド基含有化合物は、このような複数の官能基を有することにより、低温加熱での自己架橋も可能となるためである。

[0024] したがって、図1(a)に示すように、所定の熱硬化性樹脂組成物において、優れた耐熱性を示すことができる。

ここで、図1(a)の横軸には、熱硬化性樹脂組成物における、エポキシ化合物100重量部に対する、所定のイミド基含有化合物の配合量(重量部)が採って示してある。また、縦軸に、TG-DTAにおけるTG曲線に基づく耐熱性評価(10%減量温度の相対値)における相対値が採って示してある。

この図1(a)中の特性曲線から、エポキシ化合物100重量部に対して、所定のイミド基含有化合物の配合量が1重量部以上であれば、相当の耐熱性評価が得られることが理解され、所定のイミド基含有化合物の配合量が10~50000重量部の範囲であれば、更に、安定的に、相当の耐熱性評価が得られることが理解される。

[0025] また、図1(b)に示すように、実施例1に相当する強化繊維を含む熱硬化性樹脂組成物(硬化物)についても、熱重量減少試験(300℃、5時間まで)における保持率から判断して、優れた耐熱性を示すことができる。

ここで、図1(b)の横軸には、加熱炉における放置時間(5時間まで)が1時間ごと採って示してあり、カーボン繊維を含む硬化物における、放置時間における保持率(%)が採って示してある。

この図1 (b) 中の質量減少変化から、カーボン繊維を含む硬化物において、300℃の高温に、5時間放置しても、初期値からの保持率は95重量%以上であって、初期値と、ほとんど差異がないことから、長期間にわたって、優れた耐熱性を維持することが理解される。

なお、カーボン繊維を含む硬化物の保持率は、化学天秤hj-II4200 (新光電子株製) を用いて測定したカーボン繊維を含む硬化物の質量に基づいている。

[0026] (2) 部分的加水分解物

また、イミド基含有化合物は、ポリイミド成形品を部分的に加水分解して得られる、所定のイミド基含有化合物 (単に、部分的加水分解物と称する場合がある。) であることが好ましい。

この理由は、部分的加水分解物であれば、低温 (120℃以下) での自己架橋性も有するため、得られる硬化物において、更に、耐熱性や耐候性を高めることができるためである。

すなわち、部分的加水分解物であれば、一つの分子内に、官能基として、カルボキシル基、アミノ基 (アミド基も含む、以下、同様である。)、水酸基等を複数有しており、エポキシ基と反応可能であるとともに、低温加熱での自己架橋が可能となる。

[0027] ここで、図2に、部分的加水分解物における硬化前の赤外分光スペクトルチャートの一例 (ATR法で測定) を示すが、カルボキシル基、アミノ基 (アミド基)、水酸基等を有する所定構造のポリイミド化合物 (表1中、化合物A) である。

また、図3に、150℃、30分の条件で熱硬化後の部分的加水分解物 (表1中、化合物A) の赤外分光スペクトルチャートの一例 (ATR法で測定) を示す。すなわち、図2及び図3の比較から、カルボキシル基やアミノ基 (アミド基) 等のピークが減少し、イミド環 (ピークA) が形成されていることが理解される。

[0028] そして、図2に示す部分的加水分解物は、波数1375 cm⁻¹に、イミド基

に由来した吸収ピーク（ピークA）と、波数 1600 cm^{-1} に、アミド基に由来した吸収ピーク（ピークB）と、波数 1413 cm^{-1} に、カルボキシル基に由来した吸収ピーク（ピークC）と、を有するイミド基含有化合物である。

したがって、かかるイミド基含有化合物は、その赤外分光チャートにおいて、波数 1500 cm^{-1} に、ベンゼン環の炭素に由来した吸収ピーク（ピークD）と、波数 1710 cm^{-1} に、カルボニル基に由来した吸収ピーク（ピークE）を有しており、化合物の定性分析（特定）を行う際の基準ピークとすることができる。

[0029] また、部分的加水分解物は、所定大きさのポリイミド成形品を、水及び塩基性化合物の存在下に、例えば、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ の温度条件で部分的に加水分解して得られるイミド基含有化合物であることが好ましい。

そして、かかる部分的加水分解物は、炭素原子からなる分子内等に、少なくともイミド基、アミド基、及びカルボキシル基、更にはカルボニル基等を有することによって、図4に示すように、相対的に低温硬化（自己架橋）や、エポキシ化合物のエポキシ基との反応が可能である。

また、このような部分的加水分解物であれば、各種有機溶剤に対する良好な溶解性や、各種機材に対して良好な密着性を示すイミド基含有化合物である。

[0030] なお、図4は、横軸に、部分的加水分解物を単独で加熱して硬化させる温度、すなわち、硬化温度（ $^\circ\text{C}$ ）が採って示してあり、縦軸に、部分的加水分解物のイミド化率が採って示してある。

すなわち、FT-IRチャートから、 250°C で、30分加熱したときのイミド化率を100%とし、加熱温度 $80\sim 250^\circ\text{C}$ で、30分加熱した場合のイミド基のピーク高さ変化から、イミド化率を算出したものである。

そして、図4中の特性曲線から、加熱温度が 100°C で、30分程度加熱すれば、40%程度のイミド化率が得られ、加熱温度が 150°C 以上であれば、30分程度の加熱によって、ほぼ100%のイミド化率が得られることが理解される。

[0031] ここで、部分的加水分解物の所定官能基は、エポキシ化合物のエポキシ基と反応するとともに、所定官能基に起因して自己架橋した場合、図5に示すように、エポキシ領域（EP）と、ポリイミド領域（PI）とが、ミクロ相分離現象を生じ、ラメラ構造等を形成していると推認される。

よって、エポキシ化合物／ポリイミド化合物の反応物として、良好な耐熱性や密着性等を示すことができる。

そればかりか、エポキシ化合物／ポリイミド化合物の反応物に結合した、ポリイミド化合物領域を所定位置になるように含むことによって、ポリイミド化合物単体と同程度の良好な耐熱性や耐候性等をバランス良く発揮していると考えられる。

[0032] なお、加水分解してなるイミド基含有化合物であれば、いわゆるポリイミド成形品をリサイクルして使用することができる。

したがって、部分的加水分解物の製造コストを更に低下させることができ、ひいては、経済的に更に有利な熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0033] そして、リサイクルする好適なポリイミド成形品として、例えば、ポリイミド製フィルム、ポリイミド塗膜、ポリイミド製レジスト、ポリイミド製電気部品筐体、ポリイミド製電子部品材料、ポリイミド製容器、ポリイミド製機械部品、ポリイミド製自動車部品等が、ポリイミドフィルム表面に金属回路パターンが形成された回路基板やTABテープ等の複合積層体等が挙げられる。

[0034] (3) 平均重量分子量

また、イミド基含有化合物の平均重量分子量を1000～100000の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、このような平均重量分子量とすることによって、所定の低温硬化性が得られるとともに、有機溶剤に対する良好な溶解性が得られるためである。

したがって、イミド基含有化合物の平均重量分子量を3000～60000の範囲内の値とすることがより好ましく、5000～30000の範囲内

の値とすることが更に好ましい。

なお、かかるイミド基含有化合物の平均重量分子量は、他の化合物と同様であるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによって、ポリスチレン換算分子量として、測定することができる。

[0035] (4) 配合量

また、イミド基含有化合物の配合量を、エポキシ化合物100重量部に対して、1～50000重量部の範囲内の値とすることを特徴とする。

この理由は、かかるイミド基含有化合物の配合量が1重量部未満になると、均一に混合することが困難になって、架橋反応が不十分になったり、あるいは、ミクロ相分離効果が得られなかったりする場合があるためである。

一方、かかるイミド基含有化合物の配合量が50000重量部を超えると、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性や流動性等の調整が困難になるばかりか、得られる硬化物の機械的特性、電気特性、密度等を所望範囲内に調整することが困難となるためである。

したがって、イミド基含有化合物の配合量を、エポキシ化合物100重量部に対して、5～10000重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、20～1000重量部の範囲内の値とすることが更に好ましく、30～300重量部の範囲内の値とすることがその上好ましい。

[0036] (5) 性状

また、イミド基含有化合物が液体であって、より具体的には、水やアルコールを含む水性溶剤を溶媒として、当該水性溶剤の配合量を、イミド基含有化合物の全体量に対して、通常、0.01～25重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、このようなイミド基含有化合物が、水溶液の状態であれば、取り扱いが容易となるばかりか、水性エポキシ化合物等であっても、正確な割合で配合することができ、より均一な熱硬化性樹脂組成物とできるためである。

[0037] また、イミド基含有化合物をより短時間で溶解させられることから、水性

溶剤として、水やアルコール等に対して、予めアミン化合物の一部又は全部を溶解させてなる水性溶剤（アミン化合物の濃度は、例えば、0.1～10重量%）を用いることも好ましい。

このようなアミン化合物としては、芳香族アミン、ジアミン化合物、芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン等が挙げられる。

より具体的には、ジメチルアミノエタノール、N,N-ジメチルベンジルアミン、フェニルアミン（=アニリン）、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、2-アミノピリジン、テトラヒドロ-1,4-オキサジジン（=モルホリン）、ピリジン、ヘキサヒドロピリジン（=ピペリジン）、ピロリジン等の少なくとも一種が挙げられる。

なお、アミン化合物を配合する場合、その配合量を、固形分換算で、イミド基含有化合物に含まれるイミド基含有化合物100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

[0038] 3. 溶媒

(1) 種類1

熱硬化性樹脂組成物の溶媒（分散液も含む）の種類としては、基本的に水単独、あるいはアミン化合物を0.1～30重量%含んでなる水（アミン含有水）とすることが好ましい。

この理由は、溶媒がこのような水であれば、熱硬化性樹脂組成物の塗布後、少なくとも100℃以上、更には、150℃以上の温度で加熱することにより、容易かつ迅速に飛散して、表面処理膜中に残留するのを有効に防止できるためである。

また、所定量のアミン化合物を含む水であれば、イミド基含有化合物を容易に溶解させて、所定濃度のイミド基含有化合物水溶液を得ることができるためである。

[0039] (2) 種類2

一方、熱硬化性樹脂組成物の用途によっては、水に有機溶剤を配合したり

、あるいは、水を使用することなく、有機溶剤単体を溶媒としたりすることも好ましい。

このような有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルジグリム、メチルトリグリム、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、γ-ブチロラクトン、トルエン、エチルアセテート、ブチルアセテート、セロソルブ、メチルエチルケトン (MEK)、アニソール等の少なくとも一つが挙げられる。

[0040] (3) 配合量

また、熱硬化性樹脂組成物の溶媒の配合量に関して、熱硬化性樹脂組成物の全体量 (100重量%) に対して、溶媒の配合量を、40~99重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる溶媒の配合量を所定範囲に調整することによって、取り扱いが容易になるためである。また、塗布乾燥が容易になって、更には、他の配合成分、例えば、熱可塑性樹脂成分、熱硬化性樹脂組成物成分、光硬化性樹脂成分、金属材料、セラミック材料等を均一かつ迅速に配合できるためである。

[0041] より具体的には、かかる溶媒の配合量が40重量%未満の値になると、イミド基含有化合物の溶解性やエポキシ化合物との混合性が不十分となって、取り扱い性が著しく低下する場合があるためである。

一方、かかる溶媒の配合量が99重量%を超えた値になると、粘度が過度に低下し、所定膜厚でかつ均一な表面処理膜を形成するのが困難となったり、沈殿物が生じやすくなったりする場合があるためである。

したがって、溶媒の配合量を、熱硬化性樹脂組成物の全体量に対して、50~90重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、60~80重量%の範囲内の値とすることが更に好ましい。

[0042] 4. 粘度安定剤

(1) 種類

また、熱硬化性樹脂組成物に、所定の粘度安定剤を添加することが好ましい。

したがって、オルトギ酸エステル化合物（オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル等）、フィチン酸化合物、ダクロ化合物、あるいはEDTA等の少なくとも一つを添加することが好ましい。

すなわち、所定の粘度安定剤を配合することによって、カルボキシル基や水酸基に由来した疑似架橋の原因となると思われる金属イオンを捕捉してキレート化させ、高粘度化を抑制させることができる。したがって、低粘度（100～100000 mP s e c、測定温度20℃）であって、容易にろ過したり、あるいは、容易に塗布可能な状態にすることができる。

[0043] (2) 配合量

したがって、所定の粘度安定剤の配合量としては、イミド基含有化合物（疑似架橋状態前）100重量部あたり、0.01～10重量部の範囲内の値とすることが好ましく、0.1～7重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、0.5～5重量部の範囲内の値とすることが更に好ましい。

[0044] 5. 粒子状物

(1) 種類

また、熱硬化性樹脂組成物を構成するにあたり、カーボン粒子、無機粒子、ナノ粒子の少なくとも一つの粒子状物（繊維状物を含む。）を更に含むことが好ましい。

この理由は、例えば、平均粒径（球相当径）が0.01～500 μ mの粒子状物を含むことにより、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性や流動性等の調整が容易になるばかりか、得られる硬化物の機械的特性、電気特性、密度等を所望範囲内に容易に調整することができるためである。

[0045] より具体的には、ポリアセチレン粒子、ポリアニリン粒子、ポリピロール粒子、ポリチオフェン粒子、ニッケル粒子、銀粒子、銅粒子、半田粒子、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、シリカナノ粒子、ガラスナノ粒子、セラミックナノ粒子、ナノポリエステル

繊維、ナノセルロース繊維、ナノポリアミド繊維等の少なくとも一つを配合することが好ましい。

[0046] (2) 配合量

また、粒子状物の配合量を、エポキシ化合物及びイミド基含有化合物の合計量を100重量部としたときに、1～100重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる粒子状物の配合量が1重量部未満になると、均一に混合することが困難になって、配合効果が得られない場合があるためである。

一方、かかる粒子状物の配合量が100重量部を超えると、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性や流動性等の調整が困難になるばかりか、得られる硬化物の機械的特性、電気特性、密度等を所望範囲内に調整することが困難となるためである。

したがって、粒子状物の配合量を、エポキシ化合物及びイミド基含有化合物の合計量を100重量部としたときに、5～80重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、10～50重量部の範囲内の値とすることが更に好ましい。

[0047] 6. 粘度

また、熱硬化性樹脂組成物の粘度を、通常、10～50000 mPa・sec（測定温度：25℃、固形分濃度：20～60重量%、以下同様である。）の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる粘度を所定範囲に制限することによって、取り扱いが容易になるばかりか、良好な貯蔵安定性が得られるためである。

また、塗布性が向上し、更には、他の配合成分、例えば、熱可塑性樹脂成分、熱硬化性樹脂組成物成分、光硬化性樹脂成分、金属材料、セラミック材料等を均一かつ迅速に配合できるためである。

したがって、熱硬化性樹脂組成物の粘度を、100～10000 mPa・secの範囲内の値とすることがより好ましく、300～5000 mPa・secの範囲内の値とすることが更に好ましい。

[0048] 7. 添加剤

また、熱硬化性樹脂組成物中に、エポキシ化合物の硬化剤、エポキシ化合物の硬化促進剤、イミド基含有化合物の硬化剤、イミド基含有化合物の硬化促進剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、導電材料、帯電防止剤、赤外線吸収剤、各種エラストマー、接着力向上剤、分散剤、撥水剤等の少なくとも一つの添加剤を配合することが好ましい。

例えば、熱硬化性樹脂組成物の機械的強度や耐熱性を向上させるためには、エポキシ化合物の硬化剤や硬化促進剤、あるいは、イミド基含有化合物の硬化剤や硬化促進剤を配合することが好ましいが、その場合、通常、熱硬化性樹脂組成物の全体量（100重量%）に対して、0.01～30重量%の範囲内の値とすることが好ましく、0.1～10重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0049] 又、例えば、熱硬化性樹脂組成物の導電性や帯電防止性等を向上させるためには、導電材料や帯電防止剤を配合することが好ましいが、その場合、通常、熱硬化性樹脂組成物の全体量（100重量%）に対して、0.5～30重量%の範囲内の値とすることが好ましく、1～20重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、5～10重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0050] 更に、例えば、熱硬化性樹脂組成物の保存安定性を向上させたり、得られた塗膜の表面平滑性を調整したりするために、上記粘度安定剤とは異なる、所定の界面活性剤を配合することが好ましい。

そのような場合、所定の界面活性剤の配合量を、通常、熱硬化性樹脂組成物の全体量（100重量%）に対して、0.005～10重量%の範囲内の値とすることが好ましく、0.01～8重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、0.1～5重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

この理由は、かかる界面活性剤の配合量が、0.005重量%未満の値になると、添加効果が発現しない場合があるためであり、かかる界面活性剤の配合量が、10重量%を超えると、得られるポリイミド樹脂膜の耐熱性や機

械的強度が低下する場合があるためである。

[0051] 8. 用途

本発明の熱硬化性樹脂組成物の用途については、特に制限されるものではないが、例えば、各種樹脂フィルム、樹脂成形品、金属フィルム、金属成形品、セラミックフィルム、セラミック成形品の原料、あるいは紙や木材含侵用熱硬化性樹脂組成物としても用いることができる。

すなわち、熱硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂と、ポリイミド樹脂との配合比率にもよるが、比較的安価なエポキシ樹脂を多く、かつ、比較的高価なポリイミド樹脂を少なくしても、所定の耐熱性等を示す熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を得ることができる。

そして、強化繊維やフィルム形成剤等を配合した場合、長尺化も可能であって、その場合、通常、10m～3000mの範囲のロール状の長尺とすることも好ましい。

[0052] よって、第1の実施形態の熱硬化性樹脂組成物は、耐熱用熱硬化性樹脂組成物、耐紫外線用熱硬化性樹脂組成物、高誘電率用熱硬化性樹脂組成物、耐電気絶縁用熱硬化性樹脂組成物、装飾材用熱硬化性樹脂組成物等の少なくとも一つに好適である。

そして、そのような熱硬化性樹脂組成物及び強化繊維に由来した繊維強化樹脂は、所定温度で熱硬化させることによって、耐熱性電気部品筐体、耐熱性電気テープ、耐熱性光反射テープ、耐熱性電子部品成形品、耐熱性回路基板、耐熱性容器、耐熱性機械部品、耐熱性自動車部品、紫外線吸収性成形品、紫外線吸収フィルム等を好適に得ることができる。

[0053] [第2の実施形態]

第2の実施形態は、硬化成分としてのエポキシ化合物と、少なくとも架橋成分として機能する、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、強化繊維と、を含む繊維強化樹脂であって、エポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物の配合量を1～50000重量部の範囲内の値とし、かつ、強化繊維の配合量を1～1000000重量

部とすることを特徴とする繊維強化樹脂（硬化物も含む。）である。

以下、第2の実施形態の繊維強化樹脂につき、構成要件ごとに、具体的に説明する。

[0054] 1. エポキシ化合物

硬化成分としてのエポキシ化合物については、第1の実施形態で述べたのと、同様の内容とすることができるため、ここでの再度の説明を省略する。

[0055] 2. イミド基含有化合物

少なくとも架橋剤として機能するイミド基含有化合物については、第1の実施形態で述べたのと、同様の内容とすることができるため、ここでの再度の説明を省略する。

[0056] 3. 強化繊維

(1) 種類

強化繊維（高強度繊維等と称する場合もある。）の種類は特に制限されるものではないが、通常、高強度ガラス繊維、低強度ガラス繊維、カーボン繊維（炭素繊維）、アラミド繊維、芳香族ポリエステル繊維、高強度ポリエチレン繊維、及び高強度ナイロン繊維、ナノ繊維、セラック繊維等の少なくとも1種であることが好ましい。

また、このような強化繊維として、2種類以上の炭素繊維や、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維及び炭化ケイ素繊維などを組み合わせて用いることも好ましい。

そして、ガラス繊維やカーボン繊維等の強化繊維の場合、有撚糸、解撚糸及び無撚糸等のいずれの態様も使用することができる。

[0057] さらに言えば、ガラス繊維等の強化繊維の場合、所定の熱硬化性樹脂との密着性を向上させ、ひいては、機械的特性や耐熱性等がより均一な硬化物を得ることができることから、少なくとも強化繊維の表面に、カップリング剤処理、珪酸化炎処理、プライマー処理等を施すこともより好ましい。

より具体的には、所定の表面処理（積層処理以外に、加熱処理も含む）によって、厚さ1nm～3mmの表面処理層を形成することが好ましく、厚さ

10 nm～1 mmの表面処理層を形成することがより好ましく、厚さ100 nm～300 μmの表面処理層を形成することがさらに好ましい。

[0058] そして、プリプレグを作成するためには、強化繊維がシート状であることが好ましい。

すなわち、シート状の強化繊維における繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、及び組紐などの繊維構造物が用いられる。

[0059] また、シート状の強化繊維を複数枚用い、その間に、所定樹脂からなる不織布を挟み込んでなる複数異種構造も好ましい。

このような複数層構造の強化繊維であれば、熱硬化性樹脂が、特に、不織布を介して、均一かつ迅速に注入され、ひいては、機械的特性や耐熱性等がより均一な、大面積（例えば、 $1 \times 1 \text{ m}^2 \sim 10 \times 10 \text{ m}^2$ の繊維強化樹脂に由来したシート状物を得ることができる。

なお、不織布を構成する所定樹脂としては、ポリプロピレン樹脂（メチルポリプロピレン樹脂、アイソタクチックポリプロピレンやシンジオタクチックポリプロピレン等の結晶性ポリプロピレン樹脂、非結晶性ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂混合ポリプロピレン樹脂等を含む。）が典型的であるが、その他、PET樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂の少なくとも一つに由来した不織布を挟み込んでなる複数異種構造も好ましい。

[0060] また、かかる強化繊維が、カーボン繊維の場合、JIS R 7601（2006）に準拠して測定される引張弾性率を200～440 GPaの範囲内の値とすることが好ましい。

カーボン繊維の引張弾性率は、カーボン繊維を構成する黒鉛構造の結晶度に影響され、結晶度が高いほど弾性率は向上する。この範囲であるとカーボン繊維強化複合材料に剛性、強度のすべてが高いレベルでバランスするために好ましい。

したがって、より好ましいカーボン繊維の引張弾性率は、230～400

G P a の範囲内の値であり、更に好ましくは 2 6 0 ~ 3 7 0 G P a の範囲内の値である。

[0061] 更にまた、強化繊維の表面に、サイジング処理（ポリマー処理のみならず、カップリング処理やケイ酸化炎処理等も含む）が施してあることが好ましい。

この理由は、かかるサイジング処理によって、熱硬化性樹脂組成物との間の密着性が向上し、更に良好な耐熱性や機械的特性が得られるためである。

[0062] (2) 配合量

また、強化繊維の配合量を、硬化成分としてのエポキシ化合物に対して、1 ~ 1 0 0 0 0 0 0 重量部の範囲内の値とすることを特徴とする繊維強化樹脂（硬化物も含む。）である。

この理由は、かかる強化繊維の配合量が 1 重量部未満となると、強化繊維の配合効果が生じずに、硬化物にした場合の機械的強度が不足したり、軽量化効果が発現しなかったりする場合があるためである。

一方、かかる強化繊維の配合量が 1 0 0 0 0 0 0 重量部（1 0 0 万重量部）を超えると、シート状に加工したり、エポキシ化合物／イミド基含有化合物と強化繊維とを均一に、混合することが困難になったりする場合があるためである。

したがって、用途にもよるが、強化繊維の配合量を、硬化成分としてのエポキシ化合物に対して、1 0 ~ 1 0 0 0 0 重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、3 0 ~ 3 0 0 0 重量部の範囲内の値とすることが更に好ましく、5 0 ~ 5 0 0 重量部の範囲内の値とすることがその上好ましい。

実施例

[0063] 以下、実施例にもとづき、本発明を更に詳細に説明する。

[0064] [実施例 1]

1. 熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の製造

(1) 工程 (1)

ポリイミド成形品としてのカプトンフィルム（カプトン-1 0 0 H が主体

であるが、他のカプトンフィルムの混合品、東レ・デュポン（株）製）を、チョッパーを用いて、幅10mm以下の短冊状に切断した。

次いで、ドライアイスを添加して冷却しながら、直径3mmのパンチングメタルを備えた樹脂用粉砕機（型番P-1314、株式会社ホーライ）に投入して、当該パンチングメタルを通過するポリイミド成形品（平均粒径：約3mm）を、部分的に加水分解する対象としてのポリイミド粉砕品とした。

[0065] 次いで、攪拌装置付きの1000ml容器内に、得られたポリイミド粉砕品5gと、イオン交換水400gと、塩基性物質として、水酸化カリウム2gと、を収容した。

次いで、容器内の温度を50℃に加温した後、収容物を攪拌しながら、24時間の条件で、加水分解処理を行い、粗製イミド基含有化合物を含む溶液を得た。

[0066] 次いで、粗製イミド基含有化合物を含む溶液につき、酸処理、水洗、アルカリ処理、及び水洗の一連工程を、5回繰り返して行い、粗製イミド基含有化合物を精製して、粒状のイミド基含有化合物（平均粒径：5 μ m）とした。

なお、粒状のイミド基含有化合物中に、カリウムが約0.2重量%、Siが約0.02重量%、Caが約0.02重量%、Feが0.005重量%、それぞれ含まれていることを、定量分析によって、確認した。

[0067] 次いで、攪拌装置付きの容器内に、300gの水性溶媒を収容した後、100gの粒状（平均粒径：0.3mm）のイミド基含有化合物を投入し、攪拌機を用いて均一なイミド基含有化合物水溶液となるまで攪拌した。

次いで、イミド基含有化合物水溶液の希釈剤として、100gの水を追加配合し、更に、粘度安定剤として、オルトギ酸トリエチルを8.2g投入した。

[0068] (2) 工程 (2)

次いで、熱硬化性樹脂組成物を製造した。すなわち、固形分が60重量%となるように、トリエタノールアミンと水（20/100）を配合し、均一

に混合して、水性熱硬化性樹脂組成物とした。

そして、固形分換算で、水性エマルジョンのエポキシ化合物（オルソクレゾールノボラック樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）製、商品番号：W1115（表1中、Typ1））100重量部に対して、イミド基含有化合物（加水分解イミド基含有化合物／化合物A）の配合量が30重量部と、所定量の水とを配合し、均一になるまで攪拌して水性熱硬化性樹脂組成物（固形分：約30重量%）を得た。

[0069] (3) 工程 (3)

得られた水性熱硬化性樹脂組成物（固形分：約30重量%）を、エポキシ化合物100重量部あたり、配合割合が1000重量部となるように、カーボン繊維（トレカ（登録商標）、T300-3K、東レ株式会社製）に含浸させて、プリプレグを作成した。

[0070] (4) 工程 (4)

得られたプリプレグを、図6に示すような、上下方向に二分割する、所定の金型50内に、2枚のフッ素系樹脂フィルム52a, 52bで上下方向に挟んで、投入した。すなわち、繊維強化樹脂成形品の立ち上げ（L1）が約10mm、中央幅（L2）が約50mm、両翼幅（L3）が、それぞれ約20～30mmとなるように、プリプレグを金型内に、投入し、左右の押圧部材54で、加圧固定した。

[0071] 次いで、250℃、30分の加熱条件で、金型内のプリプレグを加熱処理して、図7（a）に示すような繊維強化樹脂成形品を作成した。

なお、500℃、60分の加熱条件では、金型内プリプレグを加熱処理した場合、図7（b）に示すような、熱硬化性樹脂組成物が一部分解した繊維強化樹脂成形品となることも確認した。

[0072] 2. 熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂（繊維強化樹脂成形品を含む）の評価

(1) 熱硬化性樹脂組成物の安定性（評価1）

得られた熱硬化性樹脂組成物を、25℃、3か月の条件で静置し、保存安

定性を、下記基準にて、目視にて評価した。

◎：着色透明であって、顕著な沈殿物が観察されなかった。

○：一部混濁しているが、顕著な沈殿物が観察されなかった。

△：一部混濁しているが、顕著な沈殿物が少々観察された。

×：混濁し、顕著な沈殿物が観察される。

[0073] (2) 繊維強化樹脂の金型成形性 (評価2)

得られたプリプレグを、200℃及び300℃で、それぞれ60分の金型による加熱条件で、図7(a)に示す所定の繊維強化樹脂を成形し、その外観を、下記基準にて、目視評価した。

○：300℃×60分の条件で、均一表面を有する所定の繊維強化樹脂 (成形品) が得られた。

△：200℃×60分の条件で、均一表面を有する所定の繊維強化樹脂 (成形品) が得られた。

×：200℃×60分未満の条件で、均一表面を有する所定の繊維強化樹脂 (成形品) が得られなかった。

[0074] (3) 密着性 (評価3)

得られたプリプレグを、300℃×60分の加熱条件で、所定金型を用いて成形した。次いで、JIS K 5600に準拠して、碁盤目試験を実施し、硬化した熱硬化性樹脂組成物と、強化繊維との間の密着性を、下記基準に沿って評価した。

◎：残留碁盤目が100個/100個である。

○：残留碁盤目が95個以上/100個である。

△：残留碁盤目が80個以上/100個である。

×：残留碁盤目が80個未満/100個である。

[0075] (4) 耐熱性 (評価4)

JIS K 7120に準拠して、熱天秤 (メトラー社製、TG-DTA分析装置) を用い、100ml/分の窒素気流中で、30~500℃まで加熱 (昇温速度10℃/分) し、TG-DTA曲線を得た。そして、TG-D

TA曲線のうち、TG曲線をもとに、以下の基準で、得られた表面処理膜を備えたポリイミド樹脂フィルムの耐熱性評価を行った。

◎：10%重量減少温度が350℃以上である。

○：10%重量減少温度が300℃以上である。

△：10%重量減少温度が200℃以上である。

×：10%重量減少温度が200℃未満である。

[0076] [実施例2]

実施例2では、固形分換算で、硬化成分としてのエポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物（部分的加水分解物、化合物A）の配合量を50重量部にし、かつ、エポキシ化合物100重量部あたり、配合割合が10000重量部となるように、カーボン繊維を含浸させた以外は、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

[0077] [実施例3]

実施例3では、固形分換算で、エポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物（部分的加水分解物、化合物A）の配合量を100重量部にし、かつ、エポキシ化合物100重量部あたり、配合割合が50000重量部となるように、カーボン繊維を含浸させた以外は、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

[0078] [実施例4]

実施例4では、固形分換算で、エポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物（部分的加水分解物、化合物A）の配合量を150重量部にし、かつ、カーボン繊維を、トレカ（登録商標）、M-46J（東レ株式会社製）にするとともに、エポキシ化合物100重量部あたり、配合割合が10000重量部となるように、カーボン繊維を含浸させた以外は、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

[0079] [実施例5]

実施例5では、固形分換算で、エポキシ化合物100重量部に対して、イミド基含有化合物（部分的加水分解物、化合物A）の配合量を300重量部

にし、かつ、カーボン繊維を、エポキシ化合物100重量部あたり、配合割合が3000重量部となるように、トレカ（登録商標）、T400-3K（東レ株式会社製）にした以外は、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

[0080] [実施例6]

実施例6では、ポリイミド成形品をカプトンH（東レ・デュポン（株）製）に変えるとともに、その加水分解時間を36時間に変更して、ポリイミド成形品の加水分解の程度を変えて、所定のイミド基含有化合物（表1中、化合物Bと記載。）とした。さらに、所定のイミド基含有化合物の溶媒をNMPにしたほかは、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

なお、図8（a）に、所定のイミド基含有化合物（硬化前の化合物B）のFT-IRチャートを示す。

[0081] [実施例7]

実施例7では、硬化成分としてのエポキシ化合物の種類を、市販のオルソクレゾールノボラック樹脂を80重量部（ナガセケムテックス（株）製、商品番号：EM160、表1中、Typ2）と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製「エピクロン1055」）を20重量部の混合物（表1中、Typ2）にした。

また、ポリイミド成形品をカプトンEN（東レ・デュポン（株）製）に変えるとともに、加水分解時間を12時間に短縮して、ポリイミド成形品の加水分解の程度を変えてなる部分的加水分解物（化合物C）を用いたほかは、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

なお、図8（b）に、所定のイミド基含有化合物（硬化前の化合物C）のFT-IRチャートを示す。

[0082] [実施例8]

実施例8では、硬化成分としてのエポキシ化合物の種類を、市販のオルソクレゾールノボラック樹脂（吉村油化学（株）製、商品番号：KE278）

70重量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業社製「エピクロン850」）を30重量部の混合物（表1中、Typ3）にし、かつ、部分的加水分解物（化合物A）の配合量を40重量部とした以外は、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

[0083] [比較例1]

比較例1では、硬化成分としてのエポキシ化合物100重量部に対して、所定のイミド基含有化合物の配合量を0重量部としたかわりに、ジアミノ架橋剤として、パラフェニルジアミンを10重量部配合した以外は、実施例1と同様に熱硬化性樹脂組成物及び繊維強化樹脂の評価を実施した。

[0084] [表1]

	エポキシ樹脂 (重量部)	イミド基含有化合物 (重量部)	評価1	評価2	評価3	評価4
実施例1	Typ1 100	化合物A 25	◎	○	◎	○
実施例2	Typ1 100	化合物A 50	◎	○	◎	◎
実施例3	Typ1 100	化合物A 100	◎	○	◎	◎
実施例4	Typ1 100	化合物A 150	◎	○	◎	◎
実施例5	Typ1 100	化合物A 300	◎	○	○	◎
実施例6	Typ1 100	化合物B 化合物25	◎	○	○	◎
実施例7	Typ2 100	化合物C 25	◎	○	○	◎
実施例8	Typ3 100	化合物A 40	◎	○	◎	◎
比較例1	Typ1 100	0	◎	△	◎	×

評価1：保存安定性

評価2：金型成形性

評価3：密着性（基盤目試験）

評価4：耐熱性

産業上の利用可能性

[0085] 以上の説明の通り、本発明によれば、硬化成分としてのエポキシ樹脂と、架橋剤（一部、単独で、硬化成分としての機能を発揮する場合もある。）としての特定構造のイミド基含有化合物と、を所定割合で配合してなる熱硬化性樹脂組成物によって、耐熱性や密着性等に優れるばかりか、熱硬化性樹脂組成物等を供給できるようになった。

[0086] また、本発明によれば、相当安価で、経済性に優れた熱硬化性樹脂組成物等を供給できるようになった。

したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物等において、単位重量あたり、比較的価格が安いエポキシ化合物の配合量が多く、逆に、単位重量あたり、比較的価格が高いイミド基含有化合物の配合量が多いほど、得られる熱硬化性樹脂組成物の価格が安くなると言える。

[0087] 更に言えば、本発明において、所定のイミド基含有化合物が、いわゆるリサイクル品としてのポリイミド成形品を部分的に加水分解してなる部分的加水分解物であれば、架橋成分としてのイミド基含有化合物のコストを更に低下させることができるようになった。

その上、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなる部分的加水分解物であれば低温（120℃以下）での自己架橋性も有するため、得られる硬化物において、更に、耐熱性や耐候性についても、ポリイミド単独品以上に、高めることができるようになった。

請求の範囲

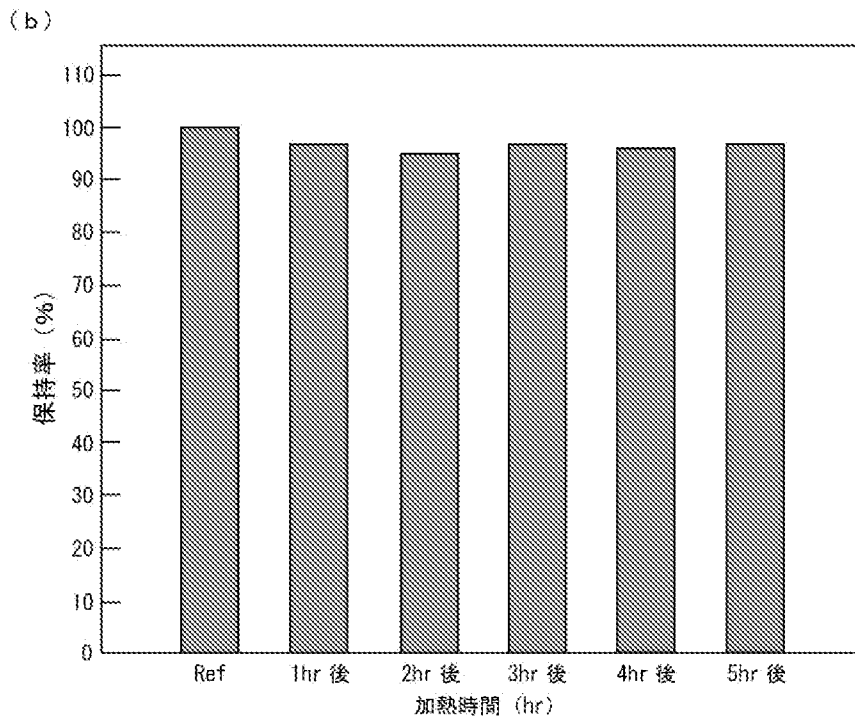
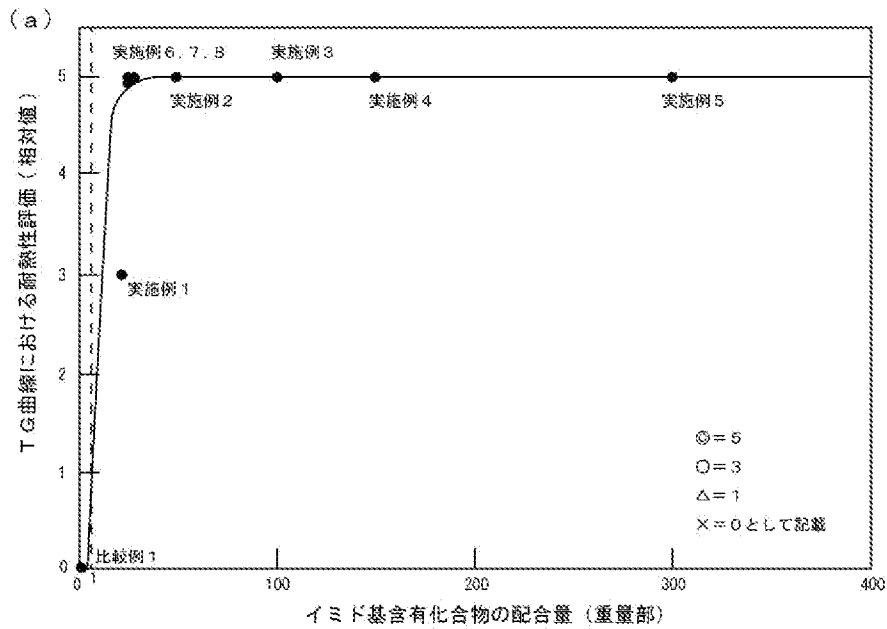
- [請求項1] 硬化成分としてのエポキシ化合物と、
少なくとも架橋成分として機能する、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、を含む熱硬化性樹脂組成物であって、
前記エポキシ化合物100重量部に対して、前記イミド基含有化合物の配合量を1～50000重量部の範囲内の値とすることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記エポキシ化合物が、水性エマルジョンであって、かつ、前記イミド基含有化合物が、水性イミド基含有化合物であることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記エポキシ系化合物が、ノボラックエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記イミド基含有化合物が、ポリイミド成形品を部分的に加水分解してなるイミド基含有化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記イミド基含有化合物が、水性イミド基含有化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 粘度安定剤として、オルトギ酸エステル化合物、フィチン酸化合物、ダクロ化合物、及びEDTAの少なくとも一つを含むとともに、当該粘度安定剤の配合量を、前記エポキシ系化合物及び前記イミド基含有化合物の合計量を100重量部としたときに、0.01～20重量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] カーボン粒子、無機粒子、ナノ粒子の少なくとも一つの粒子状物を含み、当該粒子状物の配合量を、前記エポキシ系化合物及び前記イミド基含有化合物の合計量を100重量部としたときに、1～300重

量部の範囲内の値とすることを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

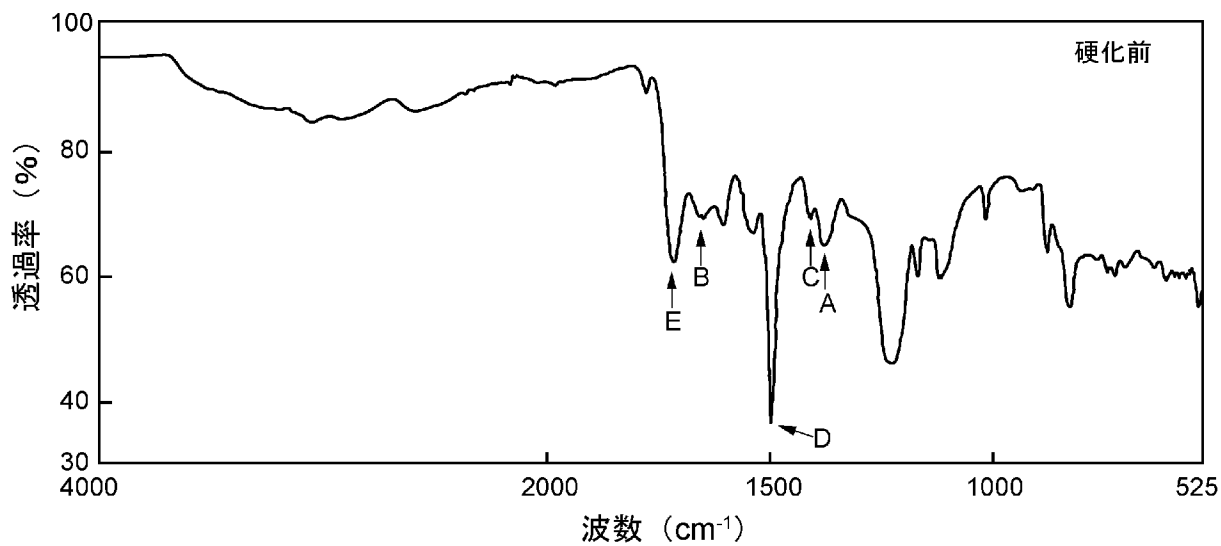
[請求項8]

硬化成分としてのエポキシ化合物と、
少なくとも架橋成分として機能する、エポキシ基と反応可能な複数の官能基を有するイミド基含有化合物と、
強化繊維と、を含む繊維強化樹脂であって、
前記エポキシ化合物100重量部に対して、前記イミド基含有化合物の配合量を1～50000重量部の範囲内の値とし、
かつ、
前記強化繊維の配合量を1～1000000重量部の範囲内の値とすることを特徴とする繊維強化樹脂。

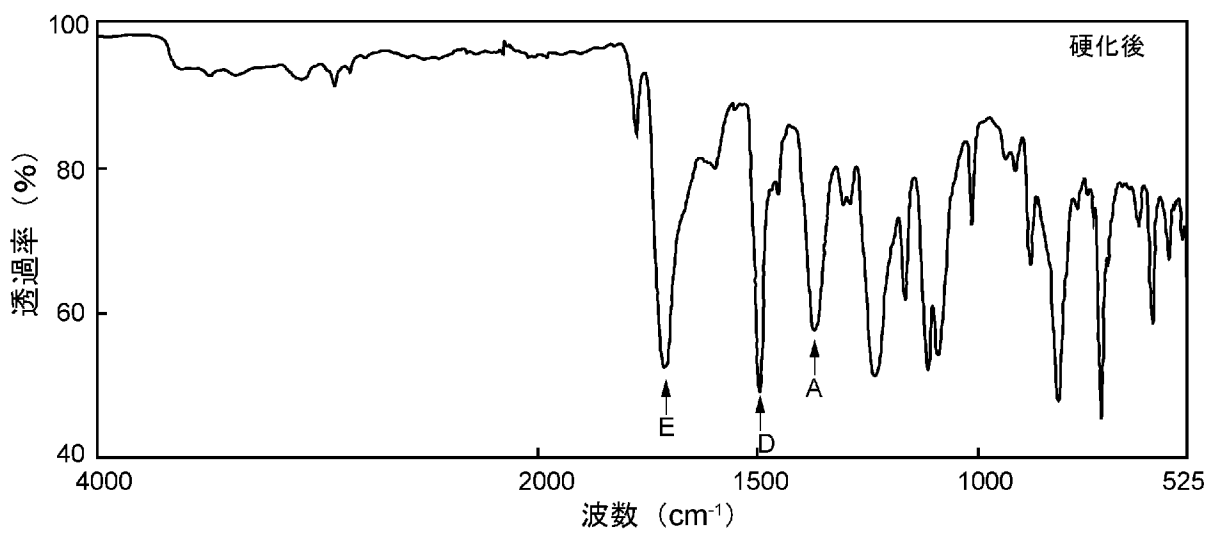
[図1]



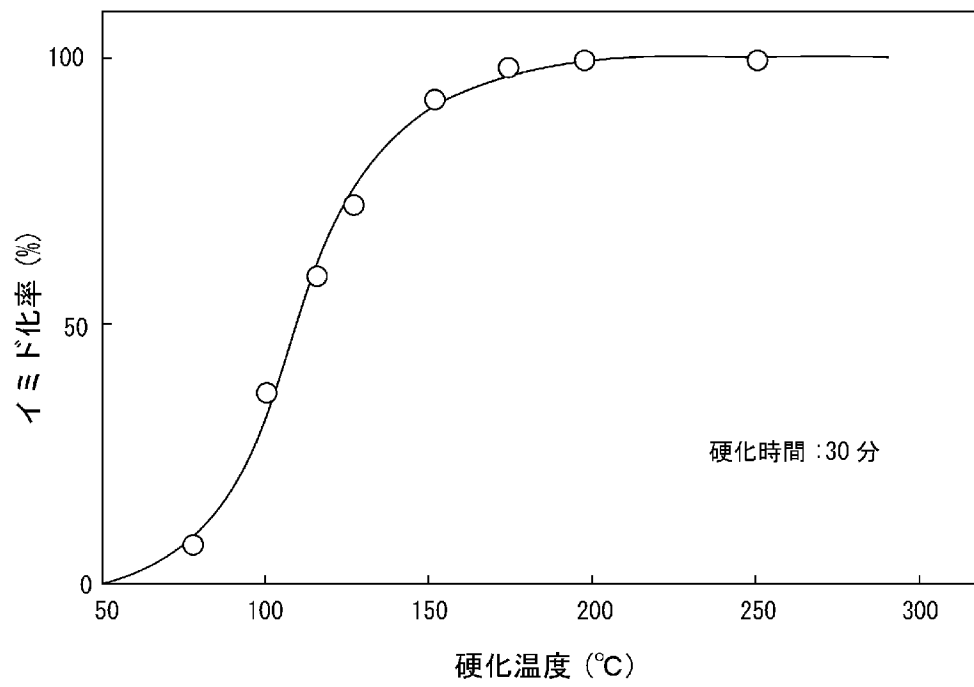
[図2]



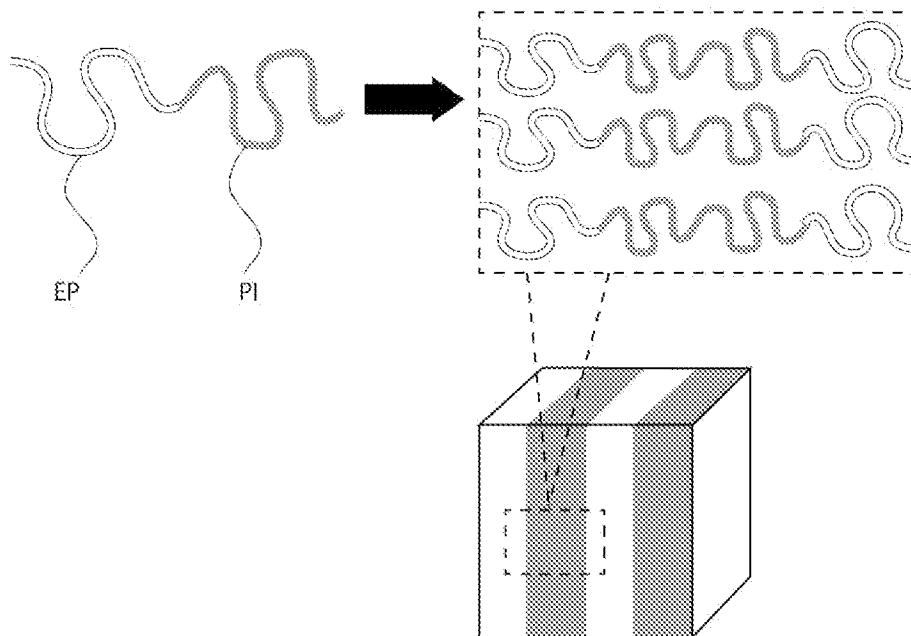
[図3]



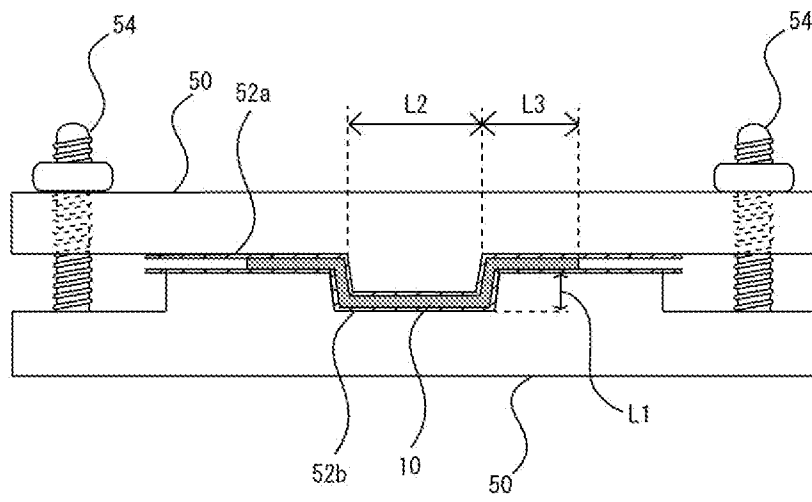
[図4]



[図5]

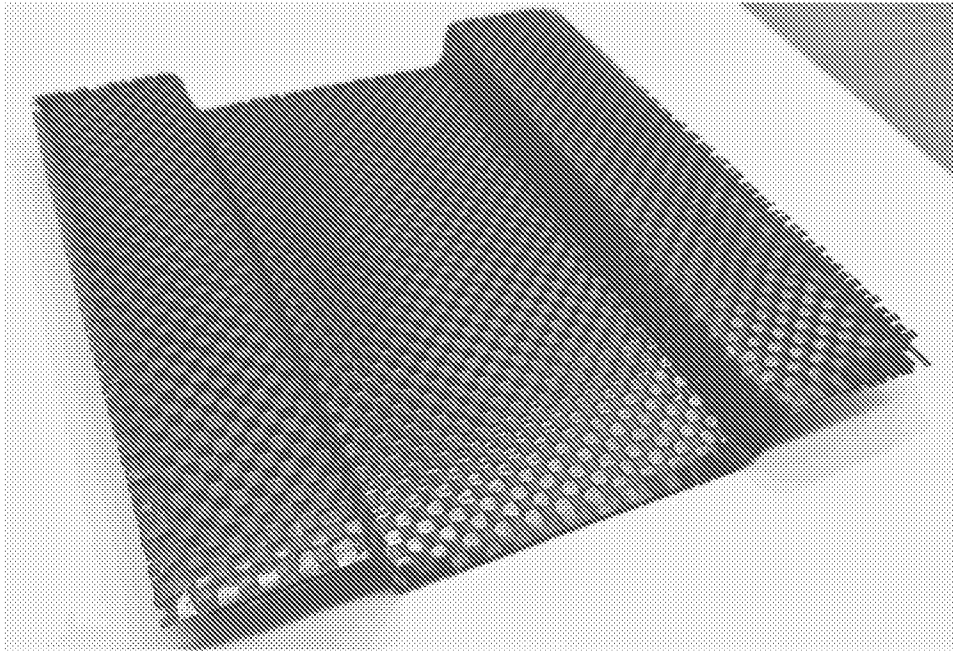


[図6]

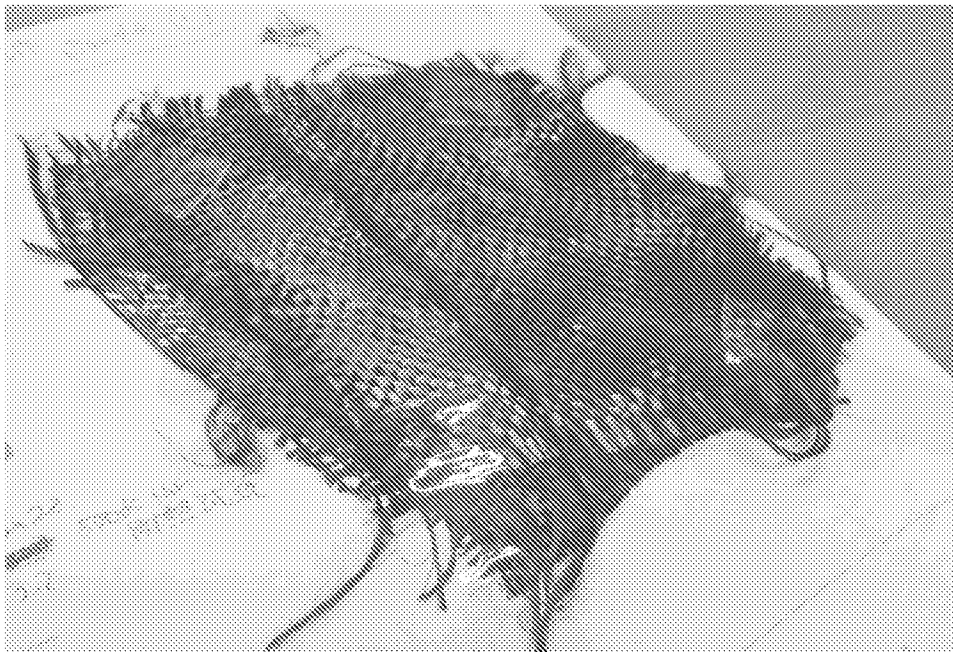


[図7]

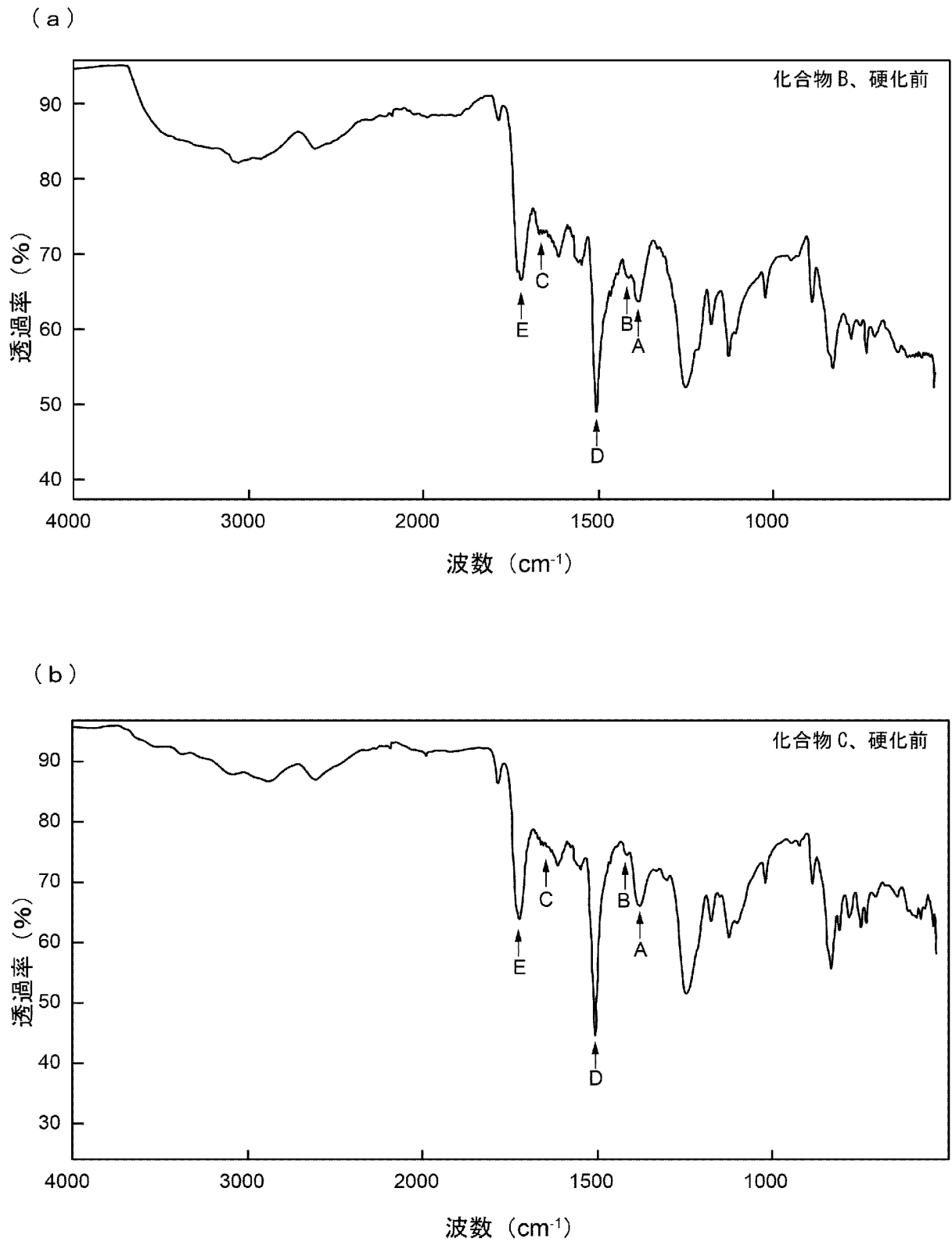
(a)



(b)



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08G 59/40(2006.01)i; C08G 59/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 5/10(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i
 FI: C08G59/ 40; C08G59/00; C08L63/00 Z; C08K7 /02; C08L 79/08; C08K3/04; C08K5/10; C08J5/24 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)
 C08G59/40; C08G59/00; C08J5/24; C08K3/04; C08K5/10; C08K7/02; C08L63/00; C08L79/08

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 A	JP 2016-199749 A (TOYOBO CO., LTD.) 01 December 2016 (2016-12-01) claims, paragraphs [0015], [0031], [0036]-[0039], [0041]-[0049], [0058], [0059], [0066], table 1	1-3, 5, 7 4, 6, 8
X A	JP 2017-14386 A (NAKATA COATING CO., LTD.) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, paragraphs [0009], [0025]-[0028], [0046], [0053], [0062]-[0080]	1, 3-8 2
X A	JP 2007-91799 A (KANEKA CORP.) 12 April 2007 (2007-04-12) claims, paragraphs [0195]-[0202], table 1	1, 3, 7, 8 2, 4-6
A	US 4760105 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) 26 July 1988 (1988-07-26) entire text	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 April 2021 (22.04.2021)	Date of mailing of the international search report 11 May 2021 (11.05.2021)
---	--

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
Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2021/006279

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-199749 A	01 Dec. 2016	(Family: none)	
JP 2017-14386 A	19 Jan. 2017	(Family: none)	
JP 2007-91799 A	12 Apr. 2007	(Family: none)	
US 4760105 A	26 Jul. 1988	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 59/40(2006.01)i; C08G 59/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08K 5/10(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i FI: C08G59/40; C08G59/00; C08L63/00 Z; C08K7/02; C08L79/08; C08K3/04; C08K5/10; C08J5/24 CFC</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G59/40; C08G59/00; C08J5/24; C08K3/04; C08K5/10; C08K7/02; C08L63/00; C08L79/08</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2016-199749 A（東洋紡株式会社）01.12.2016（2016-12-01） 特許請求の範囲、[0015]、[0031]、[0036]-[0039]、[0041]-[0049]、[0058]、 [0059]、[0066]、[表1]</td> <td>1-3, 5, 7 4, 6, 8</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2017-14386 A（株式会社仲田コーティング）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、[0009]、[0025]-[0028]、[0046]、[0053]、[0062]-[0080]</td> <td>1, 3-8 2</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2007-91799 A（株式会社カネカ）12.04.2007（2007-04-12） 特許請求の範囲、[0195]-[0202]、[表1]</td> <td>1, 3, 7, 8 2, 4-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4760105 A（WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.）26.07.1988（1988-07-26） 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 2016-199749 A（東洋紡株式会社）01.12.2016（2016-12-01） 特許請求の範囲、[0015]、[0031]、[0036]-[0039]、[0041]-[0049]、[0058]、 [0059]、[0066]、[表1]	1-3, 5, 7 4, 6, 8	X A	JP 2017-14386 A（株式会社仲田コーティング）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、[0009]、[0025]-[0028]、[0046]、[0053]、[0062]-[0080]	1, 3-8 2	X A	JP 2007-91799 A（株式会社カネカ）12.04.2007（2007-04-12） 特許請求の範囲、[0195]-[0202]、[表1]	1, 3, 7, 8 2, 4-6	A	US 4760105 A（WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.）26.07.1988（1988-07-26） 全文	1-8
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	JP 2016-199749 A（東洋紡株式会社）01.12.2016（2016-12-01） 特許請求の範囲、[0015]、[0031]、[0036]-[0039]、[0041]-[0049]、[0058]、 [0059]、[0066]、[表1]	1-3, 5, 7 4, 6, 8															
X A	JP 2017-14386 A（株式会社仲田コーティング）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、[0009]、[0025]-[0028]、[0046]、[0053]、[0062]-[0080]	1, 3-8 2															
X A	JP 2007-91799 A（株式会社カネカ）12.04.2007（2007-04-12） 特許請求の範囲、[0195]-[0202]、[表1]	1, 3, 7, 8 2, 4-6															
A	US 4760105 A（WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.）26.07.1988（1988-07-26） 全文	1-8															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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				
* 引用文献のカテゴリー	“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																
“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	“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																
“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	“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																
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“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																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>22.04.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.05.2021</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>尾立 信広 4J 8380</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/006279

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2016-199749 A	01.12.2016	(ファミリーなし)	
JP 2017-14386 A	19.01.2017	(ファミリーなし)	
JP 2007-91799 A	12.04.2007	(ファミリーなし)	
US 4760105 A	26.07.1988	(ファミリーなし)	