

(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
2010年12月9日(09.12.2010)

PCT

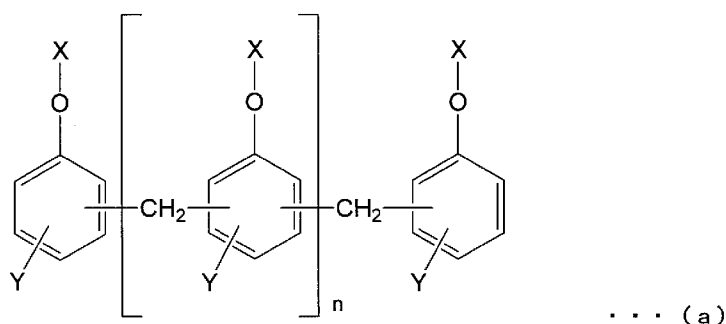
(10) 国際公開番号
WO 2010/140351 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/08 (2006.01) C08K 5/3445 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) C08L 63/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003667
- (22) 国際出願日: 2010年6月1日(01.06.2010)
- (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 2009-132226 2009年6月1日(01.06.2009) JP
特願 2009-132227 2009年6月1日(01.06.2009) JP
特願 2009-148204 2009年6月23日(23.06.2009) JP
特願 2010-123147 2010年5月28日(28.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社(Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野原敦(NOHARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi (JP). 金子学(KANEKO, Manabu) [JP/JP]; 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社
- (74) 代理人: 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(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: Disclosed is an epoxy resin composition with excellent flame retardant properties that contains no halogen-based flame retardants, red phosphorus or organophosphates. Also disclosed are a prepreg and a fiber-reinforced composite material using said epoxy resin composition. Said epoxy resin composition must contain: a phosphorus-containing epoxy resin (A) that comprises a compound represented by formula (a); a novolac epoxy resin (C); and an epoxy resin curing agent (D). A prepreg that contains said epoxy resin composition, and the fiber-reinforced composite material obtained by curing said prepreg are also disclosed.

(57) 要約: ハロゲン系難燃材、赤リン、リン酸エステルを含有せずに優れた難燃性を有する複合材料を提供するエポキシ樹脂組成物、ならびに前記エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグおよび繊維強化複合材料を提供する。下記式(a)で示される化合物(a)からなるリン含有エポキシ樹脂(A)、ノボラック型エポキシ樹脂(C)、エポキシ樹脂用硬化剤(D)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。前記エポキシ樹脂組成物を含有してなるプリプレグ。前記プリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料。



WO 2010/140351 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 國際調查報告 (條約第 21 條(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] この発明は、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に関する。

本願は、2009年6月1日に日本に出願された特願2009-132226号、2009年6月1日に日本に出願された特願2009-132227号、2009年6月23日に日本に出願された特願2009-148204号、および2010年5月28日に日本に出願された特願2010-123147号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、繊維強化複合材料の難燃化方法としては、複合材料のマトリックス樹脂に臭素化エポキシ樹脂等のハロゲン系難燃剤を配合する方法が広く用いられてきたが、燃焼時に発生するガス等の問題があることから、その代替技術が検討され、採用されるようになってきている。

臭素化エポキシ樹脂を代替する難燃化方法として、赤リンやリン酸エステル化合物をエポキシ樹脂に添加する方法（特許文献1）が主流となってきている。

しかし、この方法は、以下の問題が依然として残っていた。

- 1) 機械的強度が低下する。
- 2) 貯蔵安定性が不良である。
- 3) 長期間に亘って赤リンやリン酸エステル化合物が徐々に染み出す。
- 4) 赤リンやリン酸エステル化合物が容易に加水分解されるため、絶縁性や耐水性が高く求められるプリント配線基板や電子材料などでの採用が難しい。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2005/082982号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、ハロゲン系難燃剤、赤リン、リン酸エステルを含有せずに優れた難燃性を有する複合材料を提供するエポキシ樹脂組成物、ならびに前記エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグおよび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

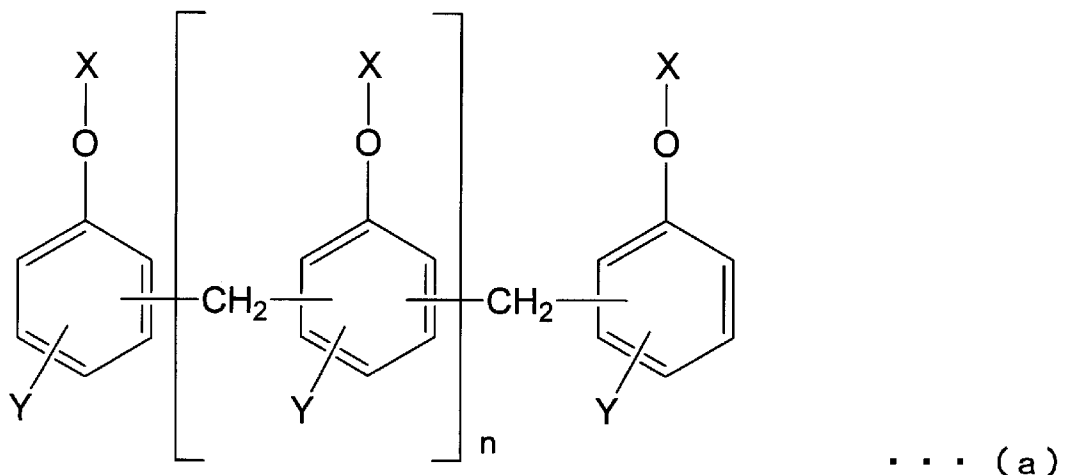
[0005] 上記課題を解決する本発明は、以下の態様を有する。

[1] 下記式(a)で示される化合物(a)からなるリン含有エポキシ樹脂(A)、

ノボラック型エポキシ樹脂(C)、

エポキシ樹脂用硬化剤(D)を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

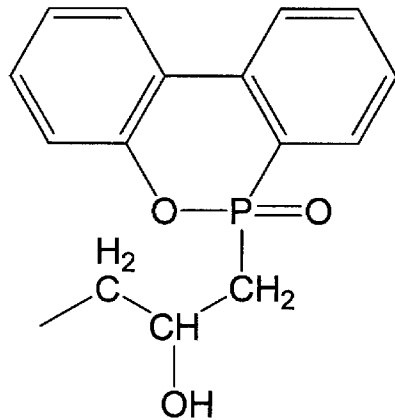
[0006] [化1]



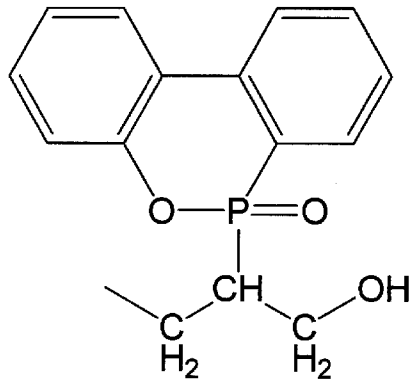
[式中、nは1以上の整数である。Xは下記式(I)、(II)または(III)で示される基であり、式中の(n+2)個のXはそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全Xのうち少なくとも1つは前記式(I)または(II)で示される基であり、少なくと

も1つは前記式 (I I I) で示される基である。Yは—Hまたは—CH₃であり、式中の (n + 2) 個のYはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

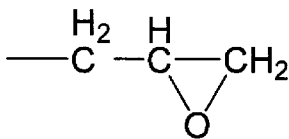
[0007] [化2]



... (I)



... (II)



... (III)

[0008] [2] 下記式 (a) で示される化合物 (a) からなるリン含有エポキシ樹脂 (A) 、

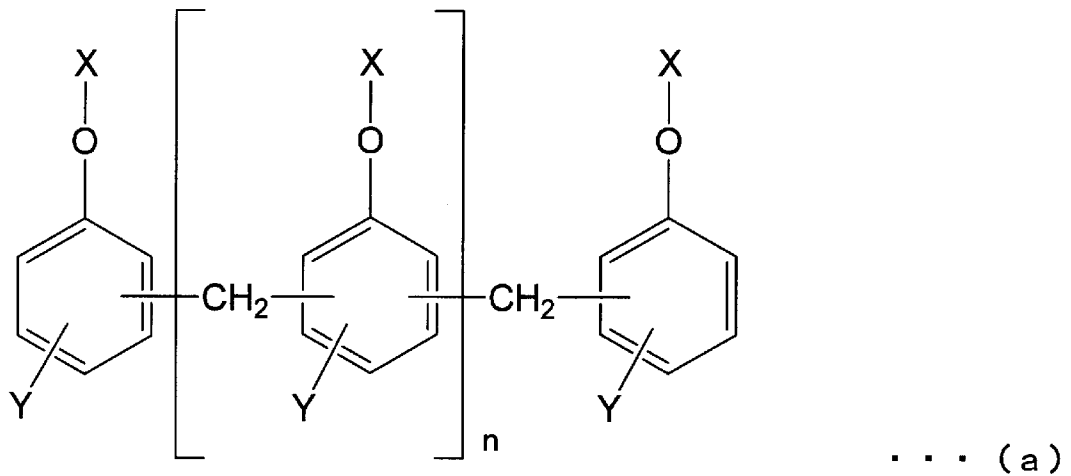
下記式 (b) で示される化合物 (b) からなるリン含有エポキシ樹脂 (B) 、

ノラック型エポキシ樹脂 (C) 、

エポキシ樹脂用硬化剤 (D) を必須成分とし、

前記 (B) と前記 (C) の質量比が 2 : 8 ~ 7 : 3 であるエポキシ樹脂組成物。

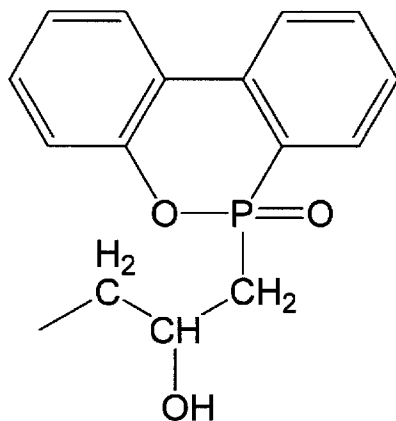
[0009] [化3]



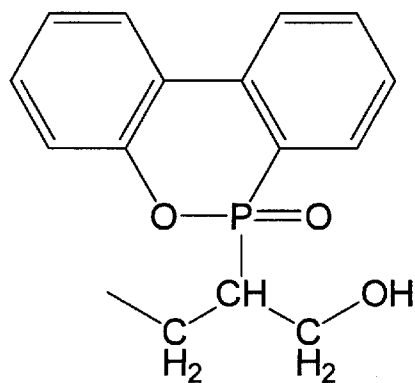
[式中、 n は1以上の整数である。Xは下記式(I)、(II)または(III)で示される基であり、式中の $(n+2)$ 個のXはそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全Xのうちの少なくとも1つは前記式(I)または(II)で示される基であり、少なくとも1つは前記式(III)で示される基である。Yは-Hまたは-CH₃であり、式中の $(n+2)$ 個のYはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0010]

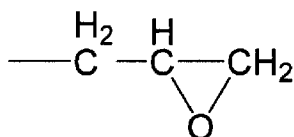
[化4]



... (I)

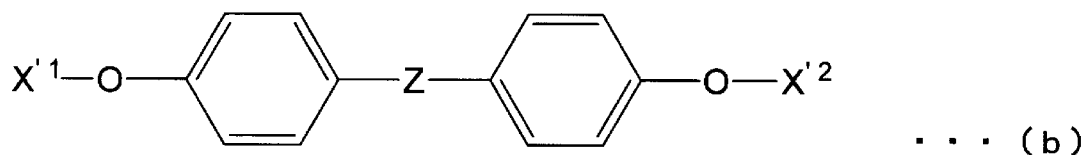


... (II)



... (III)

[0011] [化5]



... (b)

[式中、 X'^1 、 X'^2 は、それぞれ独立して、前記式 (I)、(II) または (III) で示される基である。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全 X'^1 、 X'^2 のうちの少なくとも1つは前記式 (I) または (II) で示される基であり、少なくとも1つは前記式 (III) で示される基である。Z は $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ または $-SO_2-$ である。]

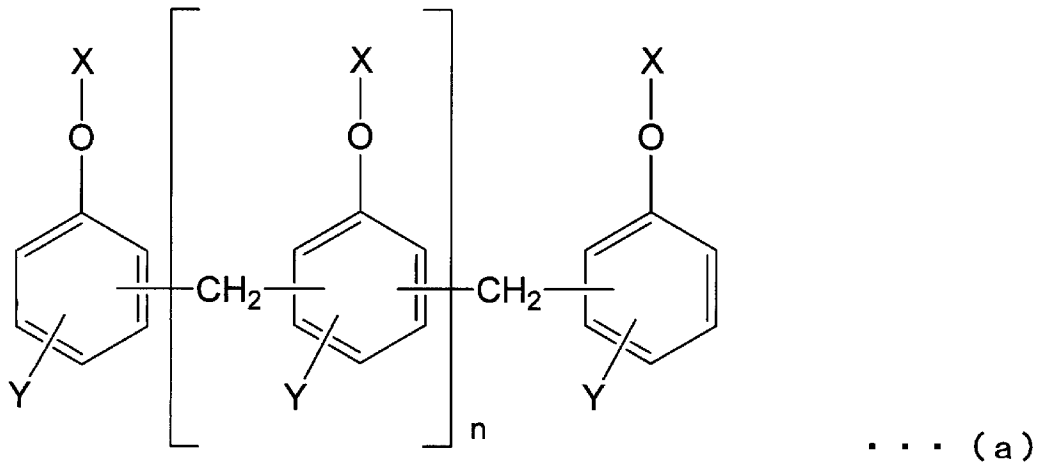
[0012] [3] 下記式 (a) で示される化合物 (a) からなるリン含有エポキシ樹脂 (A)、

ノボラック型エポキシ樹脂 (C)、

トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂 (F)、

エポキシ樹脂用硬化剤 (D) を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

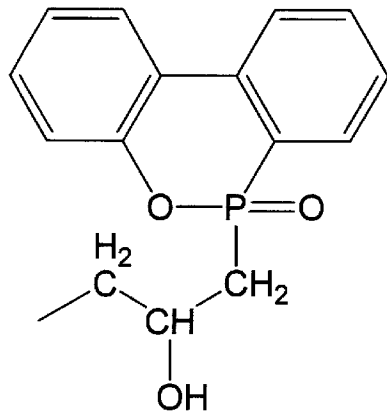
[0013] [化6]



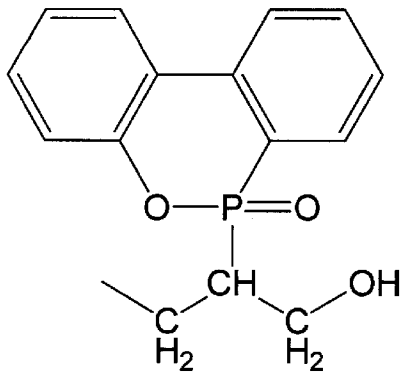
[式中、 n は1以上の整数である。Xは下記式 (I)、(II) または (III) で示される基であり、式中の $(n+2)$ 個の X はそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全 X のうちの少なくとも1つは前記式 (I) または (II) で示される基であり、少なくとも1つは前記式 (III) で示される基である。Yは-Hまたは-CH₃であり、式中の $(n+2)$ 個の Y はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

[0014]

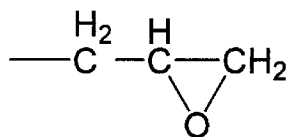
[化7]



... (I)



... (II)



... (III)

[0015] [4] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、10～50質量%である [1] ～ [3] のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[5] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、19～50質量%である [1] または [2] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[6] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、19～31質量%である [1] または [2] に記載のエポキシ樹脂組成物。

[7] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組

成物の総質量に対し、15～30質量%である〔3〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔8〕前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、17～25質量%である〔3〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔9〕前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、前記リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂の合計量100質量%に対し、35～60質量%である〔1〕または〔2〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔10〕前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、前記リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂の合計量100質量%に対し、15～40質量%である〔3〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔11〕前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、前記リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂の合計量100質量%に対し、17～31質量%である〔3〕に記載のエポキシ樹脂組成物。

〔12〕炭素繊維に〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグ。

〔13〕炭素繊維に〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料。

〔14〕炭素繊維に〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、0.6mm厚の成形板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。

〔15〕炭素繊維に〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0またはV-1である繊維強化複合材料。

[16] 炭素繊維に [1] ~ [11] のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。

発明の効果

[0016] 本発明の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は、ハロゲン系難燃剤、赤リン、リン酸エステルを含有せずに優れた難燃性を有する。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について、詳細に説明する。

《第一の態様のエポキシ樹脂組成物》

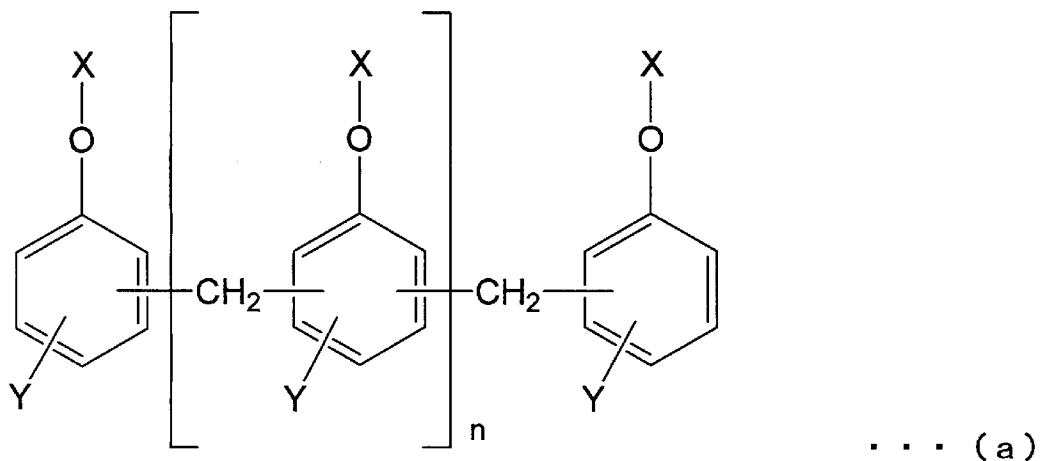
本発明の第一の態様のエポキシ樹脂組成物は、以下のリン含有エポキシ樹脂(A)、ノボラック型エポキシ樹脂(C)、エポキシ樹脂用硬化剤(D)を必須成分とする。

本明細書および特許請求の範囲において、「エポキシ樹脂」は、エポキシ基を1個以上有する化合物である。

[0018] <リン含有エポキシ樹脂(A)>

リン含有エポキシ樹脂(A)は、下記式(a)で示される化合物(a)からなる。

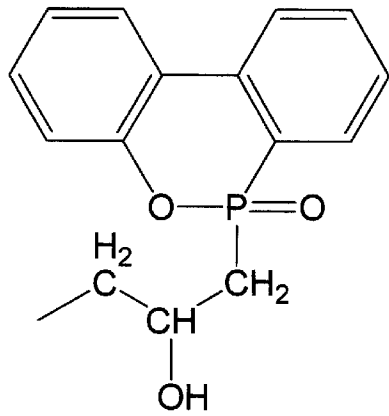
[0019] [化8]



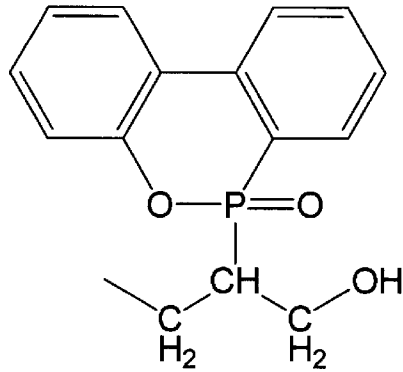
[式中、nは1以上の整数である。Xは下記式(I)、(II)または(I

I I) で示される基であり、式中の (n + 2) 個の X はそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全 X のうちの少なくとも 1 つは前記式 (I) または (I I) で示される基であり、少なくとも 1 つは前記式 (I I I) で示される基である。Y は -H または -CH₃ であり、式中の (n + 2) 個の Y はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

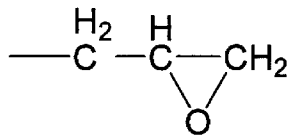
[0020] [化9]



... (I)



... (II)



... (III)

[0021] 式 (a) 中、n は 1 以上の整数であり、1 ~ 10 の整数が好ましく、1 ~ 5 の整数がより好ましい。10 以下であれば耐熱性と流動性のバランスに優れる。

リン含有エポキシ樹脂 (A) は、式 (a) 中の (n + 2) 個の X のうちの一部が前記式 (I) または (I I) で示される基であり、一部が前記式 (I

I I) で示される基である化合物のみから構成されてもよく、式 (a) 中の (n + 2) 個の X のうちの一部または全部が前記式 (I) または (I I) で示される基である化合物と、全部が前記式 (I I I) で示される基である化合物との混合物であってもよい。

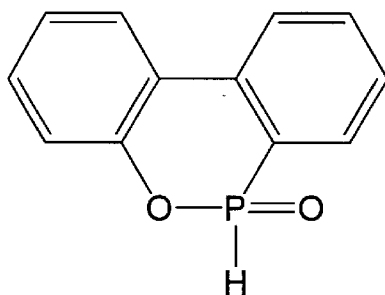
リン含有エポキシ樹脂 (A) のリン含有率は、1 ~ 8 質量% が好ましい。前記リン含有率が高いほど、得られる樹脂組成物の硬化物の難燃性が向上する。前記リン含有率が低いほど、得られる樹脂組成物の耐熱性が向上する。

[0022] リン含有エポキシ樹脂 (A) は、市販品を用いてもよく、公知の製造方法により合成したものをを用いてもよい。

市販品としては、たとえば東都化成株式会社製 F X - 2 8 9 F A が挙げられる。

リン含有エポキシ樹脂 (A) の製造方法としては、たとえば、式 (a) 中の (n + 2) 個の X のすべてが式 (I I I) で示される基であるエポキシ樹脂 (たとえばフェノールノボラック型エポキシ樹脂またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂) に、下記式 (c) で表される化合物 (9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド (以下、DOPO ということがある。)) を高温・触媒存在下で反応させる方法が挙げられる。このとき、DOPO の使用量は、反応後、原料のエポキシ樹脂中のエポキシ基の一部が残存する量とする。

[0023] [化10]



... (c)

[0024] 本態様のエポキシ樹脂組成物に含まれるリン含有エポキシ樹脂 (A) は 1 種でも 2 種以上でもよい。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量は、エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、10～50質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましく、19～50質量%がさらに好ましく、19～31質量%が特に好ましい。10質量%以上とすることでエポキシ樹脂組成物のリン含有率が高まり、十分な難燃性を付与することができる。50質量%以下であればエポキシ樹脂組成物に適度な粘性、取扱性を付与することができる。

エポキシ樹脂組成物のリン含有率は、0.5～3質量%が好ましく、1～2.5質量%がより好ましい。

また、本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量は、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂（後述するノボラック型エポキシ樹脂（C）、その他のエポキシ樹脂等）の合計量100質量%に対し、35～60質量%が好ましく、35～50質量%がより好ましい。この範囲内であると、樹脂硬化物の靱性と耐熱性と難燃性を高度にそれぞれ達成できる。

[0025] <ノボラック型エポキシ樹脂（C）>

ノボラック型エポキシ樹脂（C）としては、リンを含有しないものであればよく、特に限定されないが、化学構造上、難燃性に優れるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも1種が好適である。

本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるノボラック型エポキシ樹脂（C）は1種でも2種以上でもよい。

[0026] <その他のエポキシ樹脂（G）>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、前記リン含有エポキシ樹脂（A）、ノボラック型エポキシ樹脂（C）、および後述するリン含有エポキシ樹脂（B）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）以外の他のエポキシ樹脂（G）を含有することができる。

このようなエポキシ樹脂（G）として、たとえばビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジル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、ナフタレン型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂等が挙げられる。これらはいずれか1種を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。中でもビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

[0027] <エポキシ樹脂用硬化剤（D）>

エポキシ樹脂用硬化剤（D）としては、エポキシ樹脂を硬化させるものであればどのような構造のものでもよく、公知の硬化剤が使用可能である。具体例として、アミン、酸無水物、ノボラック樹脂、フェノール、メルカプタン、ルイス酸アミン錯体、オニウム塩、イミダゾールなどが挙げられる。これらの中でも、アミン型の硬化剤が好ましい。アミン型の硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミンなど、およびそれらの異性体、変成体を用いることができる。これらの中なかでもジシアンジアミドは、プリプレグの保存性に優れるため特に好ましい。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、エポキシ樹脂用硬化剤（D）の配合量は、エポキシ樹脂用硬化剤（D）以外のエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量に対する当該エポキシ樹脂用硬化剤（D）の活性水素当量の比が0.5～1となる量が好ましい。前記比は0.6～0.8がより好ましい。0.5以上にすることで十分に硬化することができる。1以下にすることで硬化物の靱性を高くできる。

[0028] <硬化促進剤（E）>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化促進剤（E）を含有してもよい。硬化促進剤（E）としては、使用するエポキシ樹脂硬化剤（D）による硬化反応を促進する効果を有するものであればよく、特に制限するものではない。このような硬化促進剤（E）として、たとえばエポキシ樹脂用硬化剤（D）がジシアンジアミドであ

る場合、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素(DCMU)、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1, 1-ジメチル尿素、2, 4-ビス(3, 3-ジメチルウレイド)トルエン等の尿素誘導体が好ましい。また、エポキシ樹脂用硬化剤(D)が酸無水物やノボラック樹脂である場合、三級アミンが好ましい。また、エポキシ樹脂用硬化剤(D)がジアミノジフェニルスルホンである場合、イミダゾール化合物、フェニルジメチルウレア(PDMU)等のウレア化合物、三フッ化モノエチルアミン、三塩化アミン錯体等のアミン錯体が好ましい。これらの中でもジシアンジアミドとDCMUの組み合わせが特に好ましい。

[0029] <熱可塑性樹脂>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂を含有してもよい。

熱可塑性樹脂の種類については特に限定されず、たとえばポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテル、ポリオレフィン、液晶ポリマー、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリアクリロニトリルスチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ABS、AES、ASA、ポリ塩化ビニル、ポリビニルフォルマール等が挙げられる。中でも硬化物の耐熱性、韌性に優れる点から、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリビニルフォルマールから選ばれる少なくとも1種が好適に用いられる。

[0030] <添加剤>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の様々な添加剤を含有してもよい。前記添加剤としては、たとえば、シリコンオイル、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤、結晶質シリカ

、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の粉体やガラス繊維、炭素繊維等の無機充填剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、シランカップリング剤等を使用することができる。

[0031] <<第二の態様のエポキシ樹脂組成物>>

本発明の第二の態様のエポキシ樹脂組成物は、以下のリン含有エポキシ樹脂（A）、リン含有エポキシ樹脂（B）、ノボラック型エポキシ樹脂（C）、エポキシ樹脂用硬化剤（D）を必須成分とし、前記（B）と前記（C）の質量比が2：8～7：3である。

[0032] <リン含有エポキシ樹脂（A）>

本態様に用いられるリン含有エポキシ樹脂（A）としては、前記第一の態様で挙げたリン含有エポキシ樹脂（A）と同様のものが挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるリン含有エポキシ樹脂（A）は1種でも2種以上でもよい。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量は、エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、10～50質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましく、19～50質量%がさらに好ましく、19～31質量%が特に好ましい。10質量%以上とすることでエポキシ樹脂組成物のリン含有率が高まり、十分な難燃性を付与することができる。50質量%以下であればエポキシ樹脂組成物に適度な粘性、取扱性を付与することができる。

エポキシ樹脂組成物のリン含有率は、0.5～3質量%が好ましく、2～2.8質量%がより好ましい。

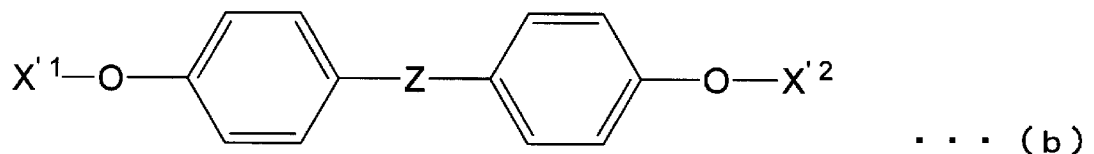
また、本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量は、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂（後述するリン含有エポキシ樹脂（B）、ノボラック型エポキシ樹脂（C）、その他のエポキシ樹脂等）の合計量100質量%に対し、35～60質量%が好ましく、35～50質量%がより好ましい

。この範囲内であると、樹脂硬化物の韌性と耐熱性と難燃性を高度にそれぞれ達成できる。

[0033] <リン含有エポキシ樹脂 (B)>

リン含有エポキシ樹脂 (B) は、下記式 (b) で示される化合物 (b) からなる。

[0034] [化11]



[式中、 X'^1 、 X'^2 は、それぞれ独立して、前記式 (I)、(II) または (III) で示される基である。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全 X'^1 、 X'^2 のうち少なくとも1つは前記式 (I) または (II) で示される基であり、少なくとも1つは前記式 (III) で示される基である。Z は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ または $-\text{SO}_2-$ である。]

[0035] リン含有エポキシ樹脂 (B) は、 X'^1 、 X'^2 のうち的一方が前記式 (I) または (II) で示される基であり、他方が式 (III) で表される化合物のみから構成されてもよく、 X'^1 、 X'^2 のうち的一方または両方が前記式 (I) または (II) で示される基である化合物と、両方が前記式 (III) で示される基である化合物との混合物であってもよい。

リン含有エポキシ樹脂 (B) は、市販品を用いてもよく、公知の製造方法により合成したものを用いてもよい。

市販品としては、たとえば東都化成株式会社製 FX-289Z-1 が挙げられる。

リン含有エポキシ樹脂 (B) の製造方法としては、たとえば、式 (b) 中の X'^1 、 X'^2 の両方が式 (III) で示される基であるエポキシ樹脂 (たとえばビスフェノール型エポキシ樹脂) に、前記式 (c) で表される化合物 (DOPO) を高温・触媒存在下で反応させる方法が挙げられる。このとき

、DOPPOの使用量は、反応後、原料のエポキシ樹脂中のエポキシ基の一部が残存する量とする。

[0036] 本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるリン含有エポキシ樹脂（B）は1種でも2種以上でもよい。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（B）の配合量は、当該リン含有エポキシ樹脂（B）と後述するノボラック型エポキシ樹脂（C）の質量比（（B）：（C））が2：8～7：3の範囲内となる量である。リン含有エポキシ樹脂（B）を、前記質量比が2：8となるより多く配合することで、エポキシ樹脂組成物に適度な粘性を付与することができる。逆に、リン含有エポキシ樹脂（B）を、前記質量比が7：3となるより少なく配合することで、エポキシ樹脂組成物を成形して得られる複合材料の機械強度の低下を防ぐことができる。

[0037] <ノボラック型エポキシ樹脂（C）>

本態様に用いられるノボラック型エポキシ樹脂（C）としては、前記第一の態様で挙げたノボラック型エポキシ樹脂（C）と同様のものが挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるノボラック型エポキシ樹脂（C）は1種でも2種以上でもよい。

[0038] <その他のエポキシ樹脂（G）>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、前記リン含有エポキシ樹脂（A）、リン含有エポキシ樹脂（B）、ノボラック型エポキシ樹脂（C）、および後述するトリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）以外の他のエポキシ樹脂（G）を含有することができる。

このようなエポキシ樹脂（G）としては、前記第一の態様で挙げたエポキシ樹脂（G）と同様のものが挙げられる。

[0039] <エポキシ樹脂用硬化剤（D）>

エポキシ樹脂用硬化剤（D）としては、前記第一の態様で挙げたエポキシ

樹脂硬化剤（D）と同様のものが挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、エポキシ樹脂用硬化剤（D）の配合量は、エポキシ樹脂用硬化剤（D）以外のエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量に対する当該エポキシ樹脂用硬化剤（D）の活性水素当量の比が0.5～1となる量が好ましい。前記比は0.6～0.8がより好ましい。0.5以上にするだけで十分に硬化することができる。1以下にすることで硬化物の靱性を高くできる。

[0040] <硬化促進剤（E）>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化促進剤（E）を含有してもよい。硬化促進剤（E）としては、前記第一の態様で挙げた硬化促進剤（E）と同様のものが挙げられる。

[0041] <熱可塑性樹脂>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂を含有してもよい。

熱可塑性樹脂の種類については特に限定されず、たとえば、前記第一の態様で挙げた熱可塑性樹脂と同様のものが挙げられる。

[0042] <添加剤>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の様々な添加剤を含有してもよい。前記添加剤としては、たとえば、前記第一の態様で挙げた添加剤と同様のものが挙げられる。

[0043] <<第三の態様のエポキシ樹脂組成物>>

本発明の第三の態様のエポキシ樹脂組成物は、以下のリン含有エポキシ樹脂（A）、ノボラック型エポキシ樹脂（C）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）、エポキシ樹脂用硬化剤（D）を必須成分とする。

[0044] <リン含有エポキシ樹脂（A）>

本態様に用いられるリン含有エポキシ樹脂（A）としては、前記第一の態様で挙げたリン含有エポキシ樹脂（A）と同様のものが挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるリン含有エポキシ樹脂（A）は

1種でも2種以上でもよい。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量は、エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、10～50質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましく、15～30質量%がさらに好ましく、17～25質量%が特に好ましい。10質量%以上とすることでエポキシ樹脂組成物のリン含有率が高まり、十分な難燃性を付与することができる。50質量%以下であればエポキシ樹脂組成物に適度な粘性、取扱性を付与することができる。

エポキシ樹脂組成物のリン含有率は、0.5～3質量%が好ましく、1～2質量%がより好ましい。

また、本態様のエポキシ樹脂組成物中、リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量は、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂（後述するノボラック型エポキシ樹脂（C）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）、その他のエポキシ樹脂等）の合計量100質量%に対し、15～40質量%が好ましく、17～31質量%がより好ましい。この範囲内であると、樹脂硬化物の靱性と耐熱性と難燃性とをそれぞれ高度に達成できる。

[0045] <ノボラック型エポキシ樹脂（C）>

本態様に用いられるノボラック型エポキシ樹脂（C）としては、前記第一の態様で挙げたノボラック型エポキシ樹脂（C）と同様のものが挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるノボラック型エポキシ樹脂（C）は1種でも2種以上でもよい。

[0046] <トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）>

トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）としては、たとえば、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンのグリシジルエーテル等が挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中に含まれるトリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）は1種でも2種以上でもよい。

[0047] <その他のエポキシ樹脂 (G)>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、前記リン含有エポキシ樹脂 (A)、リン含有エポキシ樹脂 (B)、ノボラック型エポキシ樹脂 (C) およびトリスフェノールメタン型エポキシ樹脂 (F) 以外の他のエポキシ樹脂 (G) を含有することができる。

このようなエポキシ樹脂 (G) としては、前記第一の態様で挙げたエポキシ樹脂 (G) と同様のものが挙げられる。

[0048] <エポキシ樹脂用硬化剤 (D)>

エポキシ樹脂用硬化剤 (D) としては、前記第一の態様で挙げたエポキシ樹脂硬化剤 (D) と同様のものが挙げられる。

本態様のエポキシ樹脂組成物中、エポキシ樹脂用硬化剤 (D) の配合量は、エポキシ樹脂用硬化剤 (D) 以外のエポキシ樹脂組成物のエポキシ当量に対する当該エポキシ樹脂用硬化剤 (D) の活性水素当量の比が 0.5 ~ 1 となる量が好ましい。前記比は 0.6 ~ 0.8 がより好ましい。0.5 以上にすることで十分に硬化することができる。1 以下にすることで硬化物の靱性を高くできる。

[0049] <硬化促進剤 (E)>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化促進剤 (E) を含有してもよい。硬化促進剤 (E) としては、前記第一の態様で挙げた硬化促進剤 (E) と同様のものが挙げられる。

[0050] <熱可塑性樹脂>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂を含有してもよい。

熱可塑性樹脂の種類については特に限定されず、たとえば、前記第一の態様で挙げた熱可塑性樹脂と同様のものが挙げられる。

[0051] <添加剤>

本態様のエポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の様々な添加剤を含有してもよい。前記添加剤としては、た

例えば、前記第一の態様で挙げた添加剤と同様のものが挙げられる。

[0052] <<エポキシ樹脂組成物の調製方法>>

前記第一～第三の態様のエポキシ樹脂組成物は、それぞれ、各成分を混合することにより調製できる。各成分の混合方法としては、三本ロールミル、プラネタリミキサー、ニーダー、万能かくはん機、ホモジナイザー、ホモディスペーなどの混合機を用いる方法が挙げられる。

[0053] <<プリプレグ>>

前記第一～第三の態様のエポキシ樹脂組成物は、それぞれ、強化繊維に含浸させてプリプレグとして使用することができる。

強化繊維としては、炭素繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、高強度ポリエステル繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維などの各種の無機繊維または有機繊維を用いることができる。中でも難燃性の観点から、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維が好ましく、比強度および比弾性に優れる点から炭素繊維が特に好ましい。

強化繊維の形態としては、一方向に引き揃えてもよく、織物、またノンクリンプファブリックでもよい。

プリプレグは、前記第一～第三のいずれか一態様のエポキシ樹脂組成物と前記強化繊維とを用いて、公知の方法で製造することができる。

[0054] <<繊維強化複合材料>>

繊維強化複合材料は、前記プリプレグを硬化して得られる。

本発明において、繊維強化複合材料は、強化繊維として炭素繊維を含む炭素繊維強化複合材料であることが好ましい。

前記炭素繊維強化複合材料によれば、優れた難燃性（たとえば0.6mm厚の繊維強化複合材料成形板としたときの難燃性がUL-94VでV-0）と機械特性とを両立できる。

実施例

[0055] 次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

以下の各例で使用した原料（樹脂等）、評価方法を以下に示す。

<原料（樹脂等）>

リン含有エポキシ樹脂（A）、リン含有エポキシ樹脂（B）、ノボラック型エポキシ樹脂（C）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）、その他のエポキシ樹脂（G）、エポキシ樹脂用硬化剤（D）、硬化促進剤（E）として、表1に記載の製品を用意した。

[0056]

[表1]

略称	製造会社	一般名・化学名	製品名
リン含有エポキシ樹脂(A)	A-1 東都化成(株)	リン含有エポキシ樹脂	FX-289FA
リン含有エポキシ樹脂(B)	B-1 東都化成(株)	リン含有エポキシ樹脂	FX-289Z-1
ノボラック型エポキシ樹脂(C)	C-1 ジャパンエポキシレジン(株)	液状フェノールノボラック型 エポキシ樹脂	jER152
ノボラック型エポキシ樹脂(C)	C-2 DIC(株)	固形フェノールノボラック型 エポキシ樹脂	N775
ノボラック型エポキシ樹脂(C)	C-3 東都化成(株)	液状フェノールノボラック型 エポキシ樹脂	TX-0911
トリフェノールメタン型 エポキシ樹脂(F)	F-1 ジャパンエポキシレジン(株)	トリフェノールメタン型 エポキシ樹脂	jER1032H60
その他のエポキシ樹脂(G)	G-1 ジャパンエポキシレジン(株)	液状ビスフェノールA型 エポキシ樹脂	jER828
エポキシ樹脂用硬化剤(D)	D-1 ジャパンエポキシレジン(株)	ジシアンジアミド	DICY15
硬化促進剤(E)	E-1 保土ヶ谷化学工業(株)	3-(3,4-ジクロロフェニル)- 1,1-ジメチルウレア	DCMU99

[0057] 表1に示す原料のうち、エポキシ樹脂（A-1、B-1、C-1～C-3、F-1、G-1）のエポキシ当量（g/e q）、リン含有率（質量%）はそれぞれ以下の通りのものを用意した。

A-1：エポキシ当量7740 g/e q、リン含有率7.4質量%。

B-1：エポキシ当量227 g/e q、リン含有率2.0質量%。

C-1：エポキシ当量177 g/e q、リン含有率0質量%。

C-2：エポキシ当量188 g/e q、リン含有率0質量%。

C-3：エポキシ当量172 g/e q、リン含有率0質量%。

F-1：エポキシ当量169 g/e q、リン含有率0質量%。

G-1：エポキシ当量189 g/e q、リン含有率0質量%。

また、D-1の活性水素当量は、分子式中の水素数と分子量から21 g/e qと計算された。

[0058] <評価>

(1) ガラス転移温度 T_g の測定：

測定機器はTAインスツルメント社製ARES-RDSを用いた。

2mm厚の樹脂板を試験片（長さ55mm×幅12.7mm）に加工し、測定周波数1Hz、昇温速度5°C/分で、貯蔵弾性率 G' を温度に対して対数プロットし、 $\log G'$ の平坦領域の近似直線と、 G' が転移する領域の近似直線との交点から求まる温度をガラス転移温度（ $G'-T_g$ ）として記録した。

[0059] (2) 樹脂板の曲げ物性の測定：

2mm厚の樹脂板を試験片（長さ60mm×幅8mm）に加工し、3点曲げ治具（圧子、サポートとも3.2mmR、サポート間距離32mm）を設置したインストロン社製万能試験機を用い、クロスヘッドスピード2mm/分の条件で曲げ特性（曲げ強度、曲げ弾性率、最大荷重時伸度、破断伸度）を測定した。

[0060] (3) UL-94V燃焼試験（樹脂板）：

2mm厚の樹脂板を試験片（長さ127mm×幅12.7mm）に加工し

、スガ試験機製燃焼試験機を用いてUL-94V規格に従って燃焼試験を実施した。総燃焼時間 [秒] と判定結果 [V-0、V-1またはV-2] を記録した。

[0061] (4) UL-94V燃焼試験 (炭素繊維複合材料板) :

0. 6mm厚の炭素繊維複合材料板 ([0/90] s) を試験片 (長さ127mm×幅12.7mm) に加工し、スガ試験機製燃焼試験機を用いてUL-94V規格に従って燃焼試験を実施した。総燃焼時間 [秒] と判定結果 [V-0、V-1またはV-2] を記録した。

[0062] (実施例1)

C-1の17.5質量部、D-1の7.5質量部、E-1の5質量部を容器に計量し攪拌、混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合し、硬化剤マスターバッチを得た。

A-1の60質量部、C-1の82.5質量部をフラスコに計量し、オイルバスを用いて150℃に加熱し溶解混合した。その後60℃程度まで冷却し、前記硬化剤マスターバッチを攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を得た。

[0063] 得られたエポキシ樹脂組成物を2mm厚のポリテトラフルオロエチレンのスペーサーを挟んだ2枚のガラス板の間に注入、130℃×2時間、昇温速度2℃/分の硬化条件で加熱硬化し、2mm厚の樹脂板を得た。

[0064] 得られたエポキシ樹脂組成物を、(株)ヒラノテクシード製M-500コンマコーターでフィルム状にし、40g/m²のレジンフィルムを作製した。このレジンフィルムと三菱レイヨン(株)製炭素繊維TR50S15Lを用い、ドラムワインド方式によって繊維目付150g/m²、樹脂含有率35質量%の炭素繊維プリプレグを得た。

得られた炭素繊維プリプレグを200mm×200mmの大きさにカットし、繊維方向が[0°/90°] s=0°/90°/90°/0°となるように4枚積み重ね、130℃×90分、昇温速度2℃/分、圧力0.6MPaの条件でオートクレーブにて硬化し0.6mm厚の炭素繊維複合材料板(

[0/90] s) を得た。

[0065] 得られた樹脂板、炭素繊維複合材料板について、(1) ガラス転移温度 T_g の測定、(2) 樹脂板の曲げ物性の測定、(3) UL-94V 燃焼試験 (樹脂板)、(4) UL-94V 燃焼試験 (炭素繊維複合材料板) を実施した。結果を表 2 に合わせて示した。

[0066] (実施例 2、3)

組成比を表 2 に示すように替えた他は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調整した。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例 1 と同様に行った。表 2 に評価結果を合わせて示した。

[0067] (実施例 4)

C-1 の 17.5 質量部、D-1 の 7.5 質量部、E-1 の 5 質量部を容器に計量し攪拌、混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合し、硬化剤マスターバッチを得た。

A-1 の 50 質量部、C-1 の 67.5 質量部、G-1 の 15 質量部をフラスコに計量し、オイルバスを用いて 150°C に加熱し溶解混合した。その後 60°C 程度まで冷却し、前記硬化剤マスターバッチを攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を得た。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例 1 と同様に行った。表 2 に評価結果を合わせて示した。

[0068] (実施例 5)

C-1 を C-3 に替え、組成比を表 2 に示すように替えた他は実施例 4 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を得た。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例 1 と同様に行った。表 2 に評価結果を合わせて示した。

[0069] (実施例 6)

C-3 の 17.5 質量部、D-1 の 7.5 質量部、E-1 の 5 質量部を容器に計量し攪拌、混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合し

、硬化剤マスターバッチを得た。

A-1の32質量部、C-3の50.5質量部、F-1の17質量部、G-1の15質量部をフラスコに計量し、オイルバスを用いて150℃に加熱し溶解混合した。その後60℃程度まで冷却し、前記硬化剤マスターバッチを攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を得た。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例1と同様に行った。表2に評価結果を合わせて示した。

[0070] (実施例7、8)

組成比を表2に示すように替えた他は実施例6と同様にして、エポキシ樹脂組成物を得た。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例1と同様に行った。表2に評価結果を合わせて示した。

これらのうち、実施例8の樹脂板は、総燃焼時間はV-0の規定を満たしていたが、5片の試験片それぞれの燃焼時間うち、最大の燃焼時間が12秒であったため、V-1と判定された。表2中の※(maxが12秒)は、最大の燃焼時間が12秒であったことを示す。

[0071] (実施例9)

C-1の17.5質量部、D-1の7.5質量部、E-1の5質量部を容器に計量し攪拌、混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合し、硬化剤マスターバッチを得た。

A-1の35質量部とB-1の50質量部、C-1の10質量部、C-2の22.5質量部をフラスコに計量し、オイルバスを用いて150℃に加熱し溶解混合した。その後60℃程度まで冷却し、前記硬化剤マスターバッチを攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を得た。

[0072] 得られたエポキシ樹脂組成物を2mm厚のポリテトラフルオロエチレンのスペーサーを挟んだ2枚のガラス板の間に注入、130℃×2時間、昇温速度2℃/分の硬化条件で加熱硬化し、2mm厚の樹脂板を得た。

[0073] 得られたエポキシ樹脂組成物を、(株)ヒラノテクシード製M-500コ

ンマコーターでフィルム状にし、 40 g/m^2 のレジンフィルムを作製した。このレジンフィルムと三菱レイヨン（株）製炭素繊維TR50S15Lを用い、ドラムwind方式によって繊維目付 150 g/m^2 、樹脂含有率35質量%の炭素繊維プリプレグを得た。

得られた炭素繊維プリプレグを $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ の大きさにカットし、繊維方向が $[0^\circ / 90^\circ]_s = 0^\circ / 90^\circ / 90^\circ / 0^\circ$ となるように4枚積み重ね、 $130^\circ\text{C} \times 90\text{分}$ 、昇温速度 2°C/分 、圧力 0.6 MPa の条件でオートクレーブにて硬化し 0.6 mm 厚の炭素繊維複合材料板（ $[0/90]_s$ ）を得た。

[0074] 得られた樹脂板、炭素繊維複合材料板について、（1）ガラス転移温度 T_g の測定、（2）樹脂板の曲げ物性の測定、（3）UL-94V燃焼試験（樹脂板）、（4）UL-94V燃焼試験（炭素繊維複合材料板）を実施した。結果を表3に合わせて示した。

[0075] （実施例10）

C-1の12.5質量部、G-1の5質量部、D-1の7.5質量部、E-1の5質量部を容器に計量し攪拌、混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合し、硬化剤マスターバッチを得た。

A-1の35質量部とB-1の50質量部、C-2の22.5質量部、G-1の10質量部をフラスコに計量し、オイルバスを用いて 150°C に加熱し溶解混合した。その後 60°C 程度まで冷却し、前記硬化剤マスターバッチを攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を得た。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例9と同様に行った。表3に評価結果を合わせて示した。

[0076] （実施例11～13）

組成比を表3に示すように替えた他は実施例9と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例9と同様に行った。表3に評価結果を合わせて示した。

[0077] (比較例 1 ~ 3)

組成比を表 3 に示すように替えた他は実施例 9 と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。ただし、A-1 を含まない組成では、混合温度を 90 °C にした。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例 9 と同様に行った。表 3 に評価結果を合わせて示した。

[0078] (比較例 4)

B-1 の 17.5 質量部、D-1 の 7.5 質量部、E-1 の 5 質量部を容器に計量し攪拌、混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合し、硬化剤マスターバッチを得た。

A-1 の 35 質量部と B-1 の 82.5 質量部をフラスコに計量し、オイルバスを用いて 150 °C に加熱し溶解混合した。その後 60 °C 程度まで冷却し、前記硬化剤マスターバッチを攪拌混合することによりエポキシ樹脂組成物を得た。樹脂板の作製、プリプレグの作製、炭素繊維複合材料板の作製およびそれらの評価は実施例 9 と同様に行った。表 3 に評価結果を合わせて示した。

[0079]

[表2]

組成	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
A-1	60	50	35	50	40	32	25.6	19.2
B-1								
C-1	100	100	100	85				
C-2								
C-3					85	68	54.4	40.8
F-1						17	30.6	44.2
G-1				15	15	15	15	15
D-1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
E-1	5	5	5	5	5	5	5	5
活性水素当量とエポキシ当量との比								
	0.62	0.62	0.63	0.63	0.62	0.62	0.62	0.62
リン含有率(質量%)								
	2.5	2.2	1.7	1.9	1.9	1.6	1.4	1.1
曲げ強度 [MPa]								
	197	205	195	203	184	194	198	160
曲げ弾性率 [GPa]								
	4.1	4.2	3.9	4.2	4.0	3.9	4.0	3.9
最大荷重時伸度 [%]								
	5.9	6.6	6.9	7.1	5.9	7.2	7.0	4.6
破断伸度 [%]								
	5.9	7.2	8.3	7.9	6.4	7.5	7.0	4.6
樹脂板G'-Tg(°C)								
	110	116	124	115	129	137	143	151
UL-94V燃焼試験(2mm樹脂板)								
上段:総燃焼時間[秒]	5	8	18	9	5	1	6	37
下段:判定	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1※
UL-94V燃焼試験(炭素繊維複合材料板)								
上段:総燃焼時間[秒]	19	23	21	-	-	-	-	-
下段:判定	V-0	V-0	V-0	-	-	-	-	-

※maxが12秒

[0080]

[表3]

産業上の利用可能性

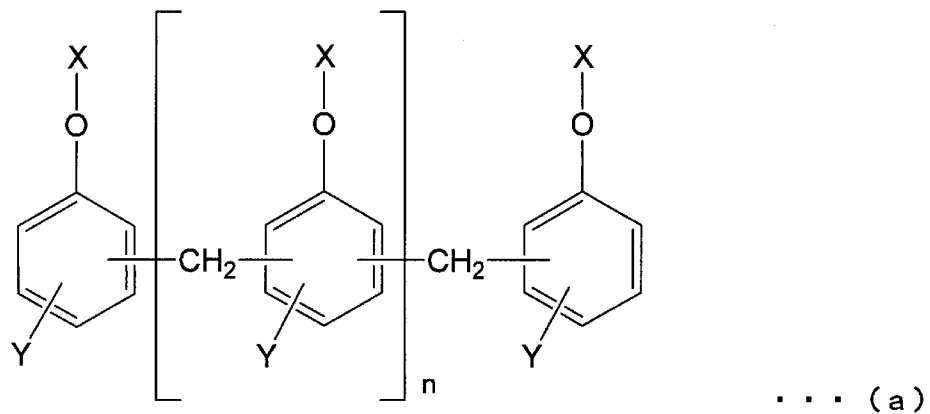
[0081] 本発明のエポキシ樹脂組成物、前記エポキシ樹脂組成物を用いたプリプレグによれば、ハロゲン系難燃剤、赤リン、リン酸エステルを含有せずに優れた難燃性を有する複合材料を提供できる。

本発明の繊維強化複合材料によれば、優れた難燃性（たとえば0.6mm厚の繊維強化複合材料成形板としたときの難燃性がUL-94VでV-0）と機械特性とを両立できる。

請求の範囲

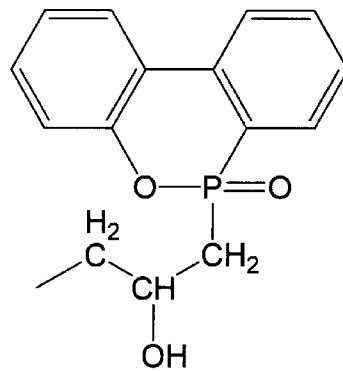
[請求項1] 下記式 (a) で示される化合物 (a) からなるリン含有エポキシ樹脂 (A)、
ノボラック型エポキシ樹脂 (C)、
エポキシ樹脂用硬化剤 (D) を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。
。

[化12]

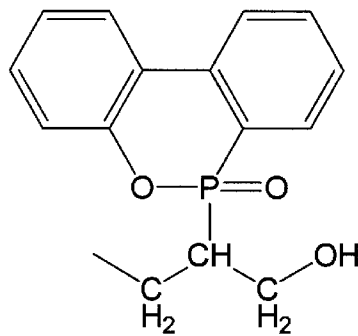


[式中、 n は1以上の整数である。Xは下記式 (I)、(II) または (III) で示される基であり、式中の $(n+2)$ 個の X はそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全 X のうちの少なくとも1つは前記式 (I) または (II) で示される基であり、少なくとも1つは前記式 (III) で示される基である。Yは-Hまたは-CH₃であり、式中の $(n+2)$ 個の Y はそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

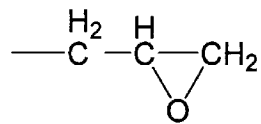
[化13]



... (I)



... (II)



... (III)

[請求項2]

下記式 (a) で示される化合物 (a) からなるリン含有エポキシ樹脂 (A)、

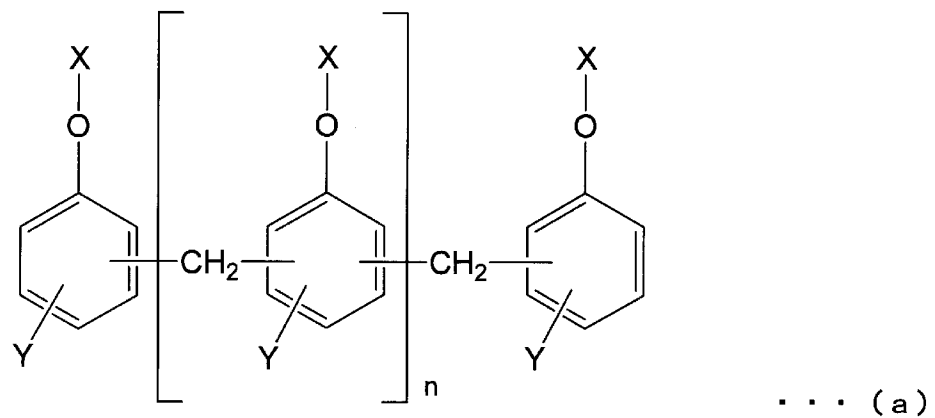
下記式 (b) で示される化合物 (b) からなるリン含有エポキシ樹脂 (B)、

ノボラック型エポキシ樹脂 (C)、

エポキシ樹脂用硬化剤 (D) を必須成分とし、

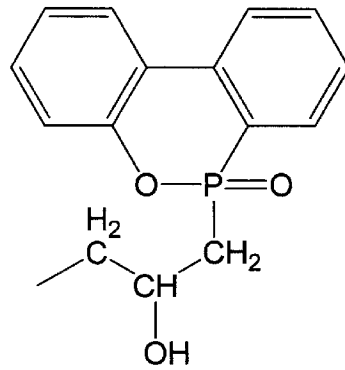
前記 (B) と前記 (C) の質量比が 2 : 8 ~ 7 : 3 であるエポキシ樹脂組成物。

[化14]

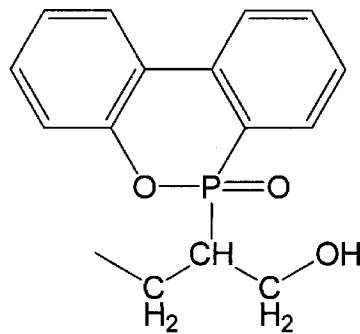


[式中、 n は1以上の整数である。Xは下記式(I)、(II)または(III)で示される基であり、式中の $(n+2)$ 個のXはそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全Xのうちの少なくとも1つは前記式(I)または(II)で示される基であり、少なくとも1つは前記式(III)で示される基である。Yは-Hまたは-CH₃であり、式中の $(n+2)$ 個のYはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

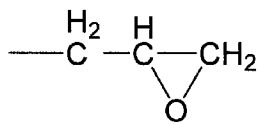
[化15]



... (I)

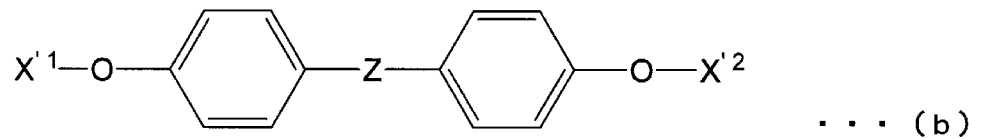


... (II)



... (III)

[化16]



... (b)

[式中、X' 1、X' 2は、それぞれ独立して、前記式 (I)、(II) または (III) で示される基である。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全 X' 1、X' 2のうち少なくとも1つは前記式 (I) または (II) で示される基であり、少なくとも1つは前記式 (III) で示される基である。Zは-CH₂-、-C(CH₃)₂-または-SO₂-である。]

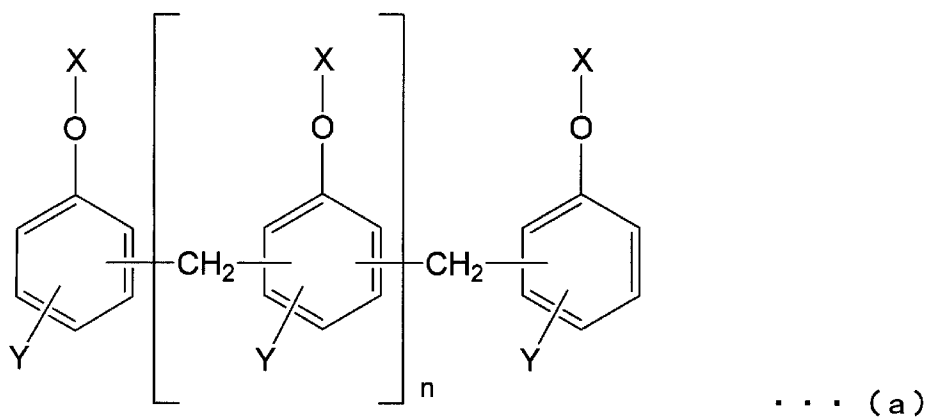
[請求項3]

下記式 (a) で示される化合物 (a) からなるリン含有エポキシ樹脂 (A)、

ノボラック型エポキシ樹脂（C）、
 トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（F）、
 エポキシ樹脂用硬化剤（D）を必須成分とするエポキシ樹脂組成物

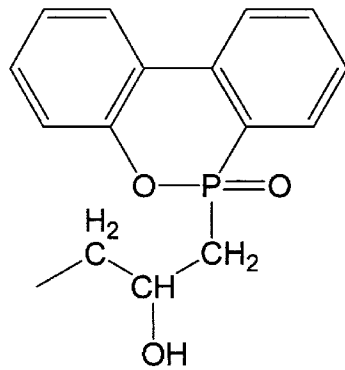
。

[化17]

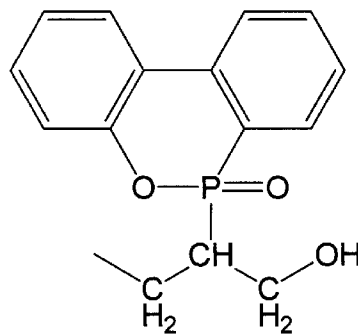


[式中、 n は1以上の整数である。Xは下記式（I）、（II）または（III）で示される基であり、式中の $(n+2)$ 個のXはそれぞれ同じであっても異なってもよい。ただし、当該エポキシ樹脂組成物中の全Xのうちの少なくとも1つは前記式（I）または（II）で示される基であり、少なくとも1つは前記式（III）で示される基である。Yは-Hまたは-CH₃であり、式中の $(n+2)$ 個のYはそれぞれ同じであっても異なってもよい。]

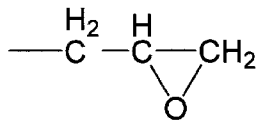
[化18]



... (I)



... (II)



... (III)

[請求項4] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、10～50質量%である請求項1～3のいずれか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、19～50質量%である請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、19～31質量%である請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 前記リン含有エポキシ樹脂 (A) の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、15～30質量%である請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。

- [請求項8] 前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物の総質量に対し、17～25質量%である請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項9] 前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、前記リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂の合計量100質量%に対し、35～60質量%である請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項10] 前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、前記リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂の合計量100質量%に対し、15～40質量%である請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項11] 前記リン含有エポキシ樹脂（A）の配合量が、当該エポキシ樹脂組成物中に含まれる、前記リン含有エポキシ樹脂（A）以外の他のエポキシ樹脂の合計量100質量%に対し、17～31質量%である請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項12] 炭素繊維に請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグ。
- [請求項13] 炭素繊維に請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料。
- [請求項14] 炭素繊維に請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、0.6mm厚の成形板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。
- [請求項15] 炭素繊維に請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0またはV-1である繊維強化複合材料。
- [請求項16] 炭素繊維に請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。

- [請求項17] 炭素繊維に請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグ。
- [請求項18] 炭素繊維に請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグ。
- [請求項19] 炭素繊維に請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料。
- [請求項20] 炭素繊維に請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料。
- [請求項21] 炭素繊維に請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、0.6mm厚の成形板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。
- [請求項22] 炭素繊維に請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、0.6mm厚の成形板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。
- [請求項23] 炭素繊維に請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0またはV-1である繊維強化複合材料。
- [請求項24] 炭素繊維に請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0またはV-1である繊維強化複合材料。
- [請求項25] 炭素繊維に請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。
- [請求項26] 炭素繊維に請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物を含浸してなるプリプレグを硬化して得られ、2mm厚の樹脂板としたときの難燃性が、UL-94VでV-0である繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/08(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K5/3445(2006.01)i, C08L63/04(2006.01)i

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)

C08G59/08, C08J5/24, C08K5/3445, C08L63/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2008-74929 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraphs [0008], [0018], [0021], [0027] to [0030]; examples (Family: none)	1, 2, 4-6, 9, 12-17, 19, 21, 23, 25 1-26
Y		
X	JP 2000-239525 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0009] to [0012]; examples (Family: none)	1, 2, 4-6, 9

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
23 June, 2010 (23.06.10)

Date of mailing of the international search report
06 July, 2010 (06.07.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003667

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-516455 A (Dow Global Technologies Inc.), 13 May 2003 (13.05.2003), claims; paragraphs [0001], [0002], [0037], [0038], [0054] to [0056]; examples & US 2002/0119317 A1 & EP 1268665 A	1, 4-6, 9, 12-16
X	JP 2000-129090 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims; paragraphs [0001], [0007], [0009], [0011], [0016], [0020]; examples (Family: none)	1, 2, 4-6, 9, 12-17, 19, 21, 23, 25 3, 7, 8, 10, 11, 18, 20, 22, 24, 26
Y	JP 11-166035 A (Tohto Kasei Co., Ltd.), 22 June 1999 (22.06.1999), claims; paragraphs [0008] to [0013]; examples (Family: none)	1-26
Y	JP 2002-12740 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 January 2002 (15.01.2002), claims; paragraphs [0001], [0009] to [0011], [0035]; examples (Family: none)	1-26
Y	JP 2000-143942 A (Tohto Kasei Co., Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims; paragraphs [0001], [0008]; examples (Family: none)	1-26
Y	JP 8-92347 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 April 1996 (09.04.1996), claims; paragraph [0001]; paragraph [0004], examples (Family: none)	1-26
P, X	JP 2010-77262 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraphs [0038] to [0040], [0045], [0056]; examples (Family: none)	1, 4-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G59/08(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08K5/3445(2006.01)i, C08L63/04(2006.01)i

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. C08G59/08, C08J5/24, C08K5/3445, C08L63/04

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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 Y	JP 2008-74929 A (松下電工株式会社) 2008.04.03, 【特許請求の範囲】、【0008】、【0018】、【0021】、【0027】 - 【0030】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9, 12-17, 19, 21, 23, 25 1-26
X	JP 2000-239525 A (住友ベークライト株式会社) 2000.09.05, 【特許請求の範囲】、【0009】 - 【0012】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9

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、一般的な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 23.06.2010	国際調査報告の発送日 06.07.2010
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) 赤澤 高之 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X	JP 2003-516455 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド) 2003.05.13, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0002】、【0037】、【0038】、【0054】－【0056】、実施例 & US 2002/0119317 A1 & EP 1268665 A	1, 4-6, 9, 12-16
X	JP 2000-129090 A (住友ベークライト株式会社) 2000.05.09, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0007】、【0009】、【0011】、【0016】、【0020】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 9, 12-17, 19, 21, 23, 25
Y		3, 7, 8, 10, 11, 18, 20, 22, 24, 26
Y	JP 11-166035 A (東都化成株式会社) 1999.06.22, 【特許請求の範囲】、【0008】－【0013】、実施例 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 2002-12740 A (日本化薬株式会社) 2002.01.15, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0009】－【0011】、【0035】、実施例 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 2000-143942 A (東都化成株式会社) 2000.05.26, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0008】、実施例 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 8-92347 A (日本化薬株式会社) 1996.04.09, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0004】 実施例 (ファミリーなし)	1-26
PX	JP 2010-77262 A (パナソニック電気株式会社) 2010.04.08, 【特許請求の範囲】、【0038】－【0040】、【0045】、【0056】、実施例 (ファミリーなし)	1, 4-6