(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
2017 年 10 月 19 日(19.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/179359 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
B29C 39/18 (2006.01) *B29K 63/00* (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01) *B29K 105/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010411

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 15 日(15.03.2017)

(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 2016-079549 2016 年 4 月 12 日(12.04.2016) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 浅井 唯我(ASAI, Yuiga); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 和田 友孝(WADA, Tomotaka); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/179359 A1

(54) **Title**: EPOXY RESIN CURING AGENT, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND CARBON FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 : エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、炭素繊維強化複合材

(57) **Abstract**: Provided are: an epoxy resin curing agent containing an addition reaction product obtained when more than 0.100 mols and less than 0.200 mols of a compound (B) is reacted with 1 mol of an amine compound (A) indicated by general formula (1), said compound (B) having at least one epoxy group per molecule; an epoxy resin composition including same; and a carbon fiber-reinforced composite material including a cured product of said epoxy resin composition and carbon fibers. H_2N-H_2C-A-CH_2-NH_2 (1) (In formula (1), A is a cyclohexylene group or a phenylene group.)

(57) 要約: 下記一般式（１）で示されるアミン化合物（Ａ）１モルに対し、分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する化合物（Ｂ）を０．１００モル超０．２００モル未満の割合で反応させた付加反応物を含有するエポキシ樹脂硬化剤、これを含むエポキシ樹脂組成物、並びに、該エポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維とを含む炭素繊維強化複合材である。 $H_2N-H_2C-A-CH_2-NH_2$ （１） （式（１）中、Ａはシクロヘキシレン基又はフェニレン基である。）

明　細　書

発明の名称 ：

エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂組成物、炭素繊維強化複合材

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂硬化剤、該エポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂とを含有するエポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂組成物の硬化物と、炭素繊維とを含む炭素繊維強化複合材に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維強化複合材（以下「ＣＦＲＰ（Ｃａｒｂｏｎ Ｆｉｂｅｒ Ｒｅｉｎｆｏｒｃｅｄ Ｐｌａｓｔｉｃｓ）」ともいう）は、非常に高い弾性率、強度を有し、かつ軽量であることから金属代替材料として注目されている。ＣＦＲＰは特に自動車構造材用途、風力発電ブレード用途、圧力容器用途、航空宇宙用途への需要が加速することが見込まれており、ＣＦＲＰに用いられる炭素繊維と、エポキシ樹脂等のマトリクス樹脂の需要も近年増大している。

[0003] ところで、自動車構造材用途、風力発電ブレード用途、圧力容器用途、航空宇宙用途それぞれにおいてＣＦＲＰの成形方法が異なることから、ＣＦＲＰ用のマトリクス樹脂に対する要求特性も用途によって異なっている。

例えば風力発電ブレードは、インフュージョン成形、Ｖａ－ＲＴＭ法（Ｖａｃｕｕｍ Ａｓｓｉｓｔ Ｒｅｓｉｎ Ｔｒａｎｓｆｅｒ Ｍｏｌｄｉｎｇ）又はＬｉｇｈｔ－ＲＴＭ法にて成形されるようになってきた。これらの方法では、例えば、フィルムやＦＲＰを使用した上型と、下型とからなる型内に予め強化繊維を配置し、この金型内を真空引きし、マトリクス樹脂となるエポキシ樹脂組成物を常圧で充填して強化繊維へ含浸させ、次いで、該エポキシ樹脂を硬化させて成形する。

インフュージョン成形やＶａ－ＲＴＭ法、Ｌｉｇｈｔ－ＲＴＭ法による成形では、その成形法の特徴上、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを混合

したエポキシ樹脂組成物を金型内へ充填するのに、通常は数十分程度かかる。そのため、これらの成形法に使用されるエポキシ樹脂組成物には低粘度でかつポットライフが長いことが要求される。エポキシ樹脂硬化剤としては、イソホロンジアミン、ポリエーテル骨格のポリアミン化合物等が使用されている。

[0004] また、圧力容器用途のＣＦＲＰにおいては、フィラメントワインディング法による成形が用いられる。フィラメントワインディング法は、強化繊維糸にエポキシ樹脂組成物などのマトリクス樹脂を含浸させた強化繊維糸を用いてライナーの外表面を被覆した後、該マトリクス樹脂を硬化させる方法である。この方法に用いるエポキシ樹脂組成物は、ポットライフが短く速硬化性であると、成形前の段階でエポキシ樹脂が硬化してしまう。したがってフィラメントワインディング法には速硬化性のエポキシ樹脂組成物は適用できない。

[0005] これに対し自動車構造材用途のＣＦＲＰは、ハイサイクルＲＴＭ法にて成形されている。これは従来のＲＴＭ法を改良したものである。

従来のＲＴＭ法は上下一対の金型を使用した密閉型成形の一つであり、該金型内に繊維強化プリフォームを配置し、金型をクランプして密閉した後、注入孔からエポキシ樹脂組成物等の樹脂を金型内に注入して繊維強化プリフォームに含浸させ、次いで該樹脂を硬化させた後、離型するという方法である。しかしながら従来のＲＴＭ法では、成形時間（プリフォームの配置、樹脂含浸、樹脂硬化、及び離型まで）に数時間を要するため、自動車構造材用途のＣＦＲＰの製造では、より生産性の高いハイサイクルＲＴＭ法が用いられている。

[0006] ハイサイクルＲＴＭ法による成形技術は、繊維強化プリフォームの配置時間、樹脂の含浸時間、樹脂の硬化時間、及び離型時間のすべてを大幅に短縮し、トータルの成形時間を１０分程度まで短縮したものである。ハイサイクルＲＴＭ法において、樹脂の含浸から硬化までの工程では、例えばハイサイクルＲＴＭ法の一種である高圧ＲＴＭ法において、上下一対の金型内に強化

繊維を配置して密閉し、金型内を減圧にする。次いで、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを、別々のタンクからミキシングヘッドへミスト状態で圧送し、衝突混合後に速やかに金型内に注入して炭素繊維に含浸させ、エポキシ樹脂を硬化させる。衝突混合後のエポキシ樹脂組成物は、金型内への充填速度及び炭素繊維への含浸速度を高めるため、複数の注入孔から高圧注入される。

[0007] ハイサイクルＲＴＭ法では、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤とを混合後速やかに金型内に注入することから、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との混合物であるエポキシ樹脂組成物のポットライフはそれほど必要とされない。一方で、生産性の観点から、強化繊維への含浸性や金型への充填速度が高く、かつ硬化が速いことが要求されるため、ハイサイクルＲＴＭ法に用いるエポキシ樹脂組成物には、低粘度でかつ速硬化性であることが要求される。

[0008] エポキシ樹脂硬化剤としてポリアミン化合物やその変性物を用いることは知られている。例えば特許文献１～３には、ビス（アミノメチル）シクロヘキサンやキシリレンジアミンなどのポリアミン化合物の変性物を含有するエポキシ樹脂硬化剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平８－３２８２号公報

特許文献2：特開２００１－１６３９５５号公報

特許文献3：特開２００７－１８６６９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ハイサイクルＲＴＭ法などによる成形に用いられるエポキシ樹脂硬化剤、及び該硬化剤とエポキシ樹脂とを含有するエポキシ樹脂組成物においては、速硬化性と低粘度とを両立する必要がある。しかしながら上記成形法に適用

するには、従来のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は速硬化性と低粘度との両立において満足のいくものではなかった。速硬化性を高めるために、例えば硬化促進剤を多量に添加する方法も考えられるが、この場合、エポキシ樹脂組成物のポットライフが短くなり、大型部材の成形に適さないおそれがある。

[0011] 本発明の課題は、速硬化性でかつ低粘度であり、ハイサイクルＲＴＭ法などによる成形に好適に用いられるエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物、並びに、該エポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維とを含む炭素繊維強化複合材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定構造のアミン化合物と、所定量のエポキシ化合物との付加反応物を含有するエポキシ樹脂硬化剤により、上記課題を解決できることを見出した。

[0013] すなわち、本発明は下記［１］～［１３］に関する。

［１］下記一般式（１）で示されるアミン化合物（Ａ）１モルに対し、分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する化合物（Ｂ）を０．１００モル超０．２００モル未満の割合で反応させた付加反応物を含有するエポキシ樹脂硬化剤。

$$H_2N-H_2C-A-CH_2-NH_2 \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａはシクロヘキシレン基又はフェニレン基である。）

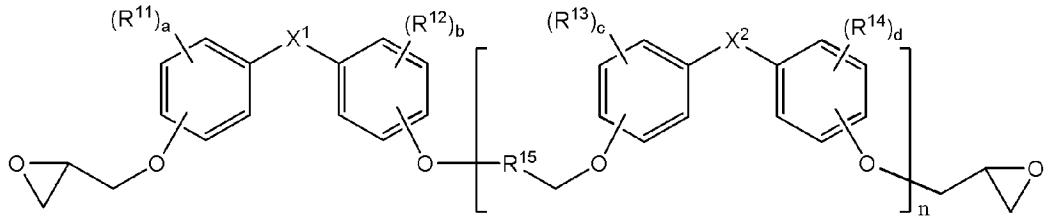
［２］前記一般式（１）において、Ａがシクロヘキシレン基である、上記［１］に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

［３］前記化合物（Ｂ）が分子内に芳香環を有するジグリシジルエーテル化合物である、上記［１］又は［２］に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

［４］前記化合物（Ｂ）が下記一般式（２）で示される化合物である、上記［３］に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[0014]

[化1]



(2)

[0015] （式（２）中、Ｒ^{11}～Ｒ^{14}はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄはそれぞれ独立に０～４の整数である。複数のＲ^{11}、複数のＲ^{12}、複数のＲ^{13}、及び複数のＲ^{14}はすべて同一でもよく、互いに異なってもよい。Ｘ^{1}及びＸ^{2}はそれぞれ独立に、単結合、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、又は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－である。Ｒ^{15}は－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）－、又は－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－である。ｎは平均繰り返し単位数を示し、０～１．０の数である。）

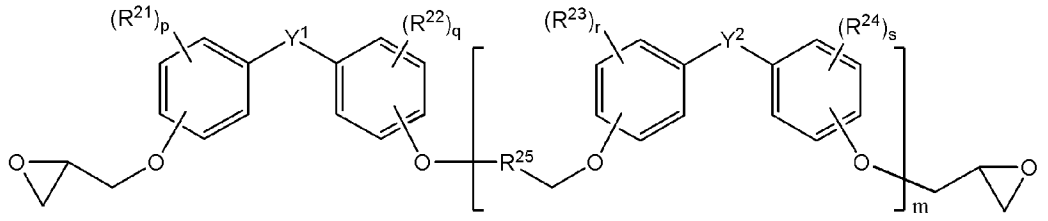
［５］さらに硬化促進剤を含有する、上記［１］～［４］のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

［６］上記［１］～［５］のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂とを含有するエポキシ樹脂組成物。

［７］前記エポキシ樹脂が分子内に芳香環又は脂環式構造を含むエポキシ樹脂である、上記［６］に記載のエポキシ樹脂組成物。

［８］前記エポキシ樹脂が下記一般式（４）で示されるエポキシ樹脂である、上記［７］に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0016] [化2]



(4)

[0017] （式（４）中、Ｒ^{21}～Ｒ^{24}はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基であり、ｐ、ｑ、ｒ、及びｓはそれぞれ独立に０～４の整数である。複数のＲ^{21}、複数のＲ^{22}、複数のＲ^{23}、及び複数のＲ^{24}はすべて同一でもよく、互いに

異なってもよい。Y^1及びY^2はそれぞれ独立に、単結合、－CH_2－、－CH（CH_3）－、又は－C（CH_3）$_2$－である。R^{25}は－CH_2CH（OH）－、又は－CH（OH）CH_2－である。mは平均繰り返し単位数を示し、０～０．２の数である。）

［９］温度４０℃における粘度が５，０００mPａ・ｓ以下である、上記［６］～［８］のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。

［１０］炭素繊維強化複合材用である上記［６］～［９］のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。

［１１］上記［６］～［１０］のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、炭素繊維とを含む炭素繊維強化複合材。

［１２］自動車用構造材である、上記［１１］に記載の炭素繊維強化複合材。

［１３］低圧ＲＴＭ法、中圧ＲＴＭ法、高圧ＲＴＭ法、コンプレッションＲＴＭ法、リキッドコンプレッションモールディング法、リキッドレイダウン法、スプレーレイダウン法、サーフェイスＲＴＭ法、プリプレグコンプレッションモールディング法又はリキッドキャストモールディング法により成形する工程を有する、上記［１１］又は［１２］に記載の炭素繊維強化複合材の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、ハイサイクルＲＴＭ法などによって自動車用構造材や建材などのＣＦＲＰを生産性よく製造できる、速硬化性でかつ低粘度のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を提供することができる。当該エポキシ樹脂組成物をＣＦＲＰのマトリクス樹脂として用いると、炭素繊維への含浸性に優れ、かつ速硬化性であることから金型からの離型が可能になるまでの時間も短く、ＣＦＲＰの生産性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0019] ［エポキシ樹脂硬化剤］

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、下記一般式（１）で示されるアミン化合

物（Ａ）１モルに対し、分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する化合物（Ｂ）を０．１００モル超０．２００モル未満の割合で反応させた付加反応物を含有することを特徴とする。

$$H_2N-H_2C-A-CH_2-NH_2 \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａはシクロヘキシレン基又はフェニレン基である。）

アミン化合物（Ａ）を、前記化合物（Ｂ）との付加反応により変性した付加反応物とすることで、エポキシ樹脂硬化剤として用いた際の硬化性を向上させることができる。一方で、アミン化合物（Ａ）を化合物（Ｂ）で変性すると粘度が向上する傾向がある。そこで本発明においては、アミン化合物（Ａ）に対する化合物（Ｂ）の付加量を上記所定の範囲とすることで、速硬化性と低粘度とを両立したエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を得たものである。

[0020] （アミン化合物（Ａ））

アミン化合物（Ａ）は、前記一般式（１）で示される化合物である。式（１）中、Ａはシクロヘキシレン基又はフェニレン基であり、シクロヘキシレン基が好ましい。具体的には、Ａは１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、及び１，４－フェニレン基からなる群から選ばれる１種以上であり、耐熱性及び耐候性、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物性の観点からは１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、及び１，４－シクロヘキシレン基からなる群から選ばれる１種以上が好ましく、１，３－シクロヘキシレン基がより好ましい。なお本明細書におけるシクロヘキシレン基には、シス体、トランス体のいずれも含まれる。

[0021] アミン化合物（Ａ）の具体例としては、１，２－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ｏ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン（ＭＸＤＡ）、及びｐ－キシリレンジアミン（ＰＸＤＡ）が挙げられる。

上記の中でも、アミン化合物（Ａ）としては、耐熱性及び耐候性、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物性能の観点からは１，２－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、及び１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンからなる群から選ばれる１種以上が好ましく、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンがより好ましい。アミン化合物（Ａ）は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

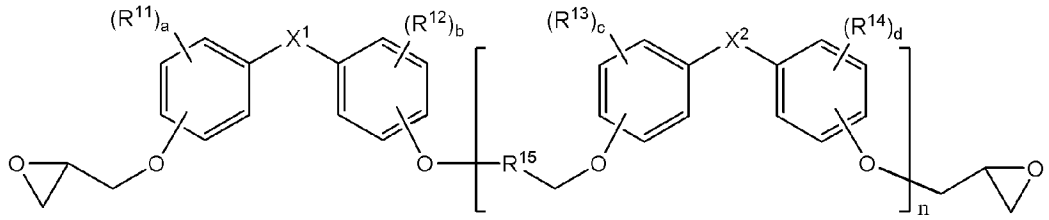
[0022]（分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する化合物（Ｂ））

本発明において用いられる化合物（Ｂ）は、分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する化合物であればよく、アミン化合物（Ａ）との反応性の点から、分子内に２つ以上のエポキシ基を有する化合物がより好ましい。

分子内に２つ以上のエポキシ基を有する化合物の中でも、ジグリシジルエーテル化合物が好ましく、耐熱性、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物性能の点からは、分子内に芳香環又は脂環式構造を含むジグリシジルエーテル化合物がより好ましく、分子内に芳香環を含むジグリシジルエーテル化合物がさらに好ましい。

中でも、耐熱性、得られるエポキシ樹脂組成物の硬化物性能の観点から、化合物（Ｂ）としては下記一般式（２）で示される化合物が好ましい。

[0023] [化3]



(2)

[0024]（式（２）中、R^{11}～R^{14}はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄはそれぞれ独立に０～４の整数である。複数のR^{11}、複数のR^{12}、複数のR^{13}、及び複数のR^{14}はすべて同一でもよく、互いに異なってもよい。X^1及びX^2はそれぞれ独立に、単結合、－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、又は－Ｃ（CH_3）$_2$－である。R^{15}は－CH_2ＣＨ（ＯＨ）－、又

は－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－である。ｎは平均繰り返し単位数を示し、０～１．０の数である。）

Ｒ^{11}～Ｒ^{14}は炭素数１～４のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、及びｔ－ブチル基からなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

ａ、ｂ、ｃ、及びｄはいずれも０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましく、すべて０であることがさらに好ましい。

Ｘ^{1}及びＸ^{2}は－ＣＨ$_2$－、又は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－であることが好ましく、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－であることがより好ましい。

また、得られる付加反応物の粘度及び硬化性の観点から、ｎは０～０．７であることが好ましく、０～０．５であることがより好ましく、０～０．３であることがさらに好ましく、０．０１～０．２であることがよりさらに好ましい。

[0025] 本発明に用いられる化合物（Ｂ）のうち、前記一般式（２）で示される化合物以外の化合物の具体例としては、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ｍ－クレジルグリシジルエーテル、ｐ－クレジルグリシジルエーテル、ｏ－クレジルグリシジルエーテル、ネオデカン酸グリシジルエステル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，３－プロパンジオールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

前記化合物（Ｂ）は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また前記化合物（Ｂ）は、後述する本発明のエポキシ樹脂組成物の主剤として用いるエポキシ樹脂と同じ化合物でもよく、異なっていてもよい。

[0026] 前記アミン化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加反応物は、該アミン化合物（Ａ）１モルに対し、化合物（Ｂ）を０．１００モル超０．２００モル未満の割合で反応させた付加反応物であることを特徴とする。

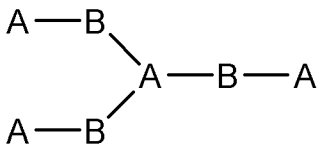
化合物（Ｂ）の反応割合がアミン化合物（Ａ）１モルに対し０．１００モル以下であると、得られる付加反応物を含有するエポキシ樹脂硬化剤の硬化速度向上効果が十分でない。一方、化合物（Ｂ）の反応割合がアミン化合物（Ａ）１モルに対し０．２００モル以上であると、得られる付加反応物を含有するエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物が高粘度になり、特に、ハイサイクルＲＴＭ法により成形されるＣＦＲＰに用いた際に、成形性及び生産性が低下する。さらに、得られるＣＦＲＰの機械的強度や耐熱性も低下する。上記観点から、アミン化合物（Ａ）１モルに対する化合物（Ｂ）の反応割合は、好ましくは０．１１０モル以上、より好ましくは０．１１５モル以上であり、好ましくは０．１８０モル未満、より好ましくは０．１７０モル以下、さらに好ましくは０．１６０モル以下、よりさらに好ましくは０．１５０モル以下、よりさらに好ましくは０．１４０モル以下である。

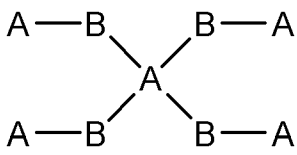
[0027] 前記化合物（Ｂ）として分子内に２つのエポキシ基を有する化合物を使用した場合の、前記アミン化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加反応物の例としては、下記の構造（ａ）～（ｄ）を有するものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、下記構造式（ａ）～（ｄ）中、Ａはアミン化合物（Ａ）の残基、Ｂは化合物（Ｂ）の残基を表す。

[0028] [化4]

(a)

(b)

(c) 

(d) 

[0029] 前記アミン化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加反応物の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。例えば、反応器内にアミン化合物（Ａ）を仕込み、ここに所定量の化合物（Ｂ）を一括添加、又は滴下等により分割添加して加熱し、反応させる方法が挙げられる。該付加反応は窒素ガス等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

付加反応時の温度及び反応時間は、使用する化合物（Ｂ）の種類等に応じて適宜選択することができる。反応速度及び生産性、並びに原料の分解等を防止する観点からは、付加反応時の温度は好ましくは５０～１５０℃、より好ましくは７０～１２０℃である。また反応時間は、化合物（Ｂ）の添加が終了してから、好ましくは０．５～１２時間、より好ましくは１～６時間である。

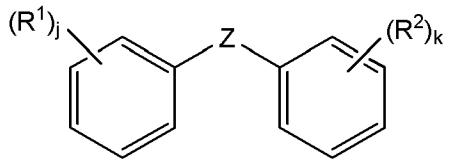
[0030]（硬化促進剤）

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、さらに硬化促進剤を含有してもよい。硬化促進剤は前記付加反応物とは反応せず、エポキシ樹脂中のエポキシ基の反応性を高める機能を有する。したがって本発明のエポキシ樹脂硬化剤に硬化促進剤を配合すると、硬化速度をより向上させることができる。

当該硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、フェノール化合物、有機酸類、有機酸塩類、３級アミン類、４級アンモニウム塩類、イミダゾール類、有機リン系化合物、４級ホスホニウム塩類、ジアザビシクロアルケン類、有機金属塩化合物、ホウ素化合物、及び金属ハロゲン化物等が挙げられる。中でも、速硬化性及び低粘度を両立する観点から、フェノール化合物、有機酸類及び有機酸塩類からなる群から選ばれる１種以上が好ましい。

[0031] 上記フェノール化合物としては、フェノール性水酸基を分子中に少なくとも１つ有する化合物であれば特に制限なく用いることができる。配合量が少なくても効果を発揮する観点、及び前記付加反応物や後述するエポキシ樹脂との混和性の観点から、分子量１，０００未満のフェノール化合物が好ましく、下記一般式（３）で示される化合物がより好ましい。

[0032] [化5]



(3)

[0033]（式（３）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立にＯＨ基、又は炭素数１～４のアルキル基である。ｊ及びｋはそれぞれ独立に０～５の整数であり、かつｊ＋

ｋは１以上である。複数のＲ[1]、及び複数のＲ[2]はすべて同一でもよく互いに異なってもよいが、このうち少なくとも１つはＯＨ基である。Ｚは単結合、炭素数１～６のアルキレン基、炭素数２～６のアルキリデン基、炭素数５～１０のシクロアルキレン基、炭素数５～１０のシクロアルキリデン基、炭素数７～１５のアリールアルキレン基、炭素数７～１５のアリールアルキリデン基、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、－ＣＨ（CF_3）－、－CF_2－、－ＣＯＮＨ－、又は－ＣＯＯ－である。）

式（３）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はＯＨ基であることが好ましく、ｊ及びｋはそれぞれ独立に０～２の整数であり、かつｊ＋ｋが１～３であることが好ましい。

式（３）中のＺにおいて、炭素数１～６のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基が挙げられ、炭素数１～３のアルキレン基が好ましい。炭素数２～６のアルキリデン基としては、エチリデン基（－ＣＨ（CH_3）－）、プロピリデン基（－Ｃ（CH_3）$_2$－）等が挙げられ、炭素数２～３のアルキリデン基が好ましい。

炭素数５～１０のシクロアルキレン基としては、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロオクタンジイル基等が挙げられる。炭素数５～１０のシクロアルキリデン基としては、シクロヘキシリデン基、３，５，５－トリメチルシクロヘキシリデン基等が挙げられる。また、炭素数７～１５のアリールアルキレン基及び炭素数７～１５のアリールアルキリデン基のアリール部位としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基などの環形成炭素数６～１４のアリール基が挙げられる。

上記の中でも、Ｚは単結合、炭素数１～３のアルキレン基、及び炭素数２～３のアルキリデン基からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、単結合、メチレン基、エチリデン基、又はプロピリデン基であることが好ましく、メチレン基、エチリデン基、又はプロピリデン基であることがより好

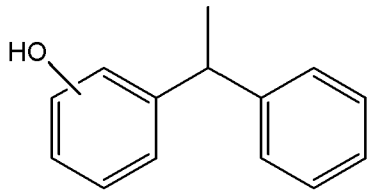
ましい。

[0034] 前記一般式（３）で示される化合物の具体例としては、ビスフェノールＡ〔４，４’－（プロパン－２，２－ジイル）ジフェノール〕、ビスフェノールＦ〔ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン〕、ビスフェノールＡＰ〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン〕、ビスフェノールＡＦ〔２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン〕、ビスフェノールＢ〔２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン〕、ビスフェノールＢＰ〔ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン〕、ビスフェノールＳ〔ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン〕、ビスフェノールＥ〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン〕、スチレン化フェノール、ヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシビフェニル等が挙げられる。これらの中でも、硬化剤への溶解性の点からはビスフェノールＡ〔４，４’－（プロパン－２，２－ジイル）ジフェノール〕、ビスフェノールＦ〔ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン〕、ビスフェノールＥ〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン〕、及びスチレン化フェノールからなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、配合量が少なくても効果を発揮する観点からはビスフェノールＡ〔４，４’－（プロパン－２，２－ジイル）ジフェノール〕、ビスフェノールＦ〔ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン〕、及びビスフェノールＥ〔１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン〕からなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

なお、スチレン化フェノールは、好ましくはスチレンとフェノールとの１：１付加物であり、下記式（３－１）で示される化合物である。スチレン化フェノールは下記式（３－１）で示される化合物が主成分であることが好ましいが、スチレンとフェノールとの２：１付加物、スチレンとフェノールとの３：１付加物等の多付加体を含有していてもよい。なお本明細書において「主成分」とは、全構成成分を１００質量％とした場合、その含有量が５０質量％以上、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上（上限は１００質量％）である成分をいう。市販のスチレン化フェノールとし

ては、ｋｕｍｈｏ　Ｐｅｔｒｏｃｈｅｍｉｃａｌ製の「Ｋｕｍａｎｏｘ－３１１０」、「Ｋｕｍａｎｏｘ－３１１１」、「Ｋｕｍａｎｏｘ－３１１４」、「Ｋｕｍａｎｏｘ－３１２０」、「Ｋｕｍａｎｏｘ－ＳＰ」等が挙げられる。

[0035] [化6]



(3-1)

[0036] 前記一般式（３）で示される化合物以外のフェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、ハイドロキノン、１－ナフトール、２－ナフトール、レゾルシン、フェノールノボラック樹脂、ｐ－イソプロピルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ノニルフェノール等が挙げられる。

[0037] また、硬化促進剤として用いられる有機酸類としては、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物等が挙げられる。

カルボン酸系化合物としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、２－エチルヘキサン酸、安息香酸等のモノカルボン酸；乳酸、サリチル酸等のヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸；等が挙げられる。

スルホン酸系化合物としては、ｐ－トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

上記の中でも、有機酸類としてはスルホン酸系化合物が好ましく、ｐ－トルエンスルホン酸がより好ましい。

有機酸塩類としては、上記有機酸の塩が挙げられ、例えば、上記カルボン酸系化合物又はスルホン酸系化合物の、イミダゾール塩、置換イミダゾール塩、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）塩、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）塩、ジアザビシクロオクタン（ＤＡＢＣＯ）塩、テトラエチルアンモニ

ウム塩、及びテトラブチルアンモニウム塩等が挙げられる。

[0038] 上記以外の硬化促進剤として、３級アミン類としては、トリエチレンジアミン、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール等が挙げられる。４級アンモニウム塩類としては、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等が挙げられる。

イミダゾール類としては、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール等が挙げられる。

有機リン系化合物としては、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、亜リン酸トリフェニル等が挙げられ、４級ホスホニウム塩類としては、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラ－ｎ－ブチルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

ジアザビシクロアルケン類としては、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７等が挙げられる。

有機金属塩化合物としては、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫等が挙げられる。ホウ素化合物としては三フッ化ホウ素、トリフェニルボレート等が挙げられる。また、金属ハロゲン化物としては塩化亜鉛、塩化第二錫等が挙げられる。

硬化促進剤は、１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0039] エポキシ樹脂硬化剤中の硬化促進剤の含有量は、前記付加反応物１００質量部に対し、好ましくは１～２０質量部である。前記付加反応物１００質量部に対する硬化促進剤の含有量が１質量部以上であると硬化性向上効果が得られる。また、２０質量部以下であればエポキシ樹脂硬化剤及びこれを含有するエポキシ樹脂組成物が高粘度にならず、特に、ハイサイクルＲＴＭ法により成形されるＣＦＲＰに好適であり、得られるＣＦＲＰの機械的強度や耐

熱性も低下しない。上記観点から、エポキシ樹脂硬化剤中の硬化促進剤の含有量は、前記付加反応物１００質量部に対し、より好ましくは２質量部以上、さらに好ましくは３質量部以上であり、より好ましくは１５質量部以下、さらに好ましくは１０質量部以下である。

[0040] 本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、前記付加反応物以外の公知の硬化剤、公知の添加剤、及び溶剤等を含有していてもよい。前記付加反応物以外の硬化剤としては、前記（Ａ）成分以外のポリアミン化合物、又はその変性体などが挙げられる。当該ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、２－メチルペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等の鎖状脂肪族ポリアミン化合物；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、トリシクロデカンジアミン、アダマンタンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－メチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－３，６－ジエチルシクロヘキサン、ジアミノジエチルメチルシクロヘキサン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂環式構造を有するポリアミン化合物；フェニレンジアミン、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ポリアミン化合物；Ｎ－アミノメチルピペラジン、Ｎ－アミノエチルピペラジン等の複素環式構造を有するポリアミン化合物；ポリエーテルポリアミン化合物、及びこれらのマンニッヒ変性物、エポキシ変性物、マイケル付加物、マイケル付加・重縮合物、スチレン変性物、ポリアミド変性物等が挙げられる。これらは１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

但し、本発明の効果を効率的に発現する観点から、前記付加反応物の含有量が、本発明のエポキシ樹脂硬化剤全量に対して好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０質量％以上、よりさらに好ましくは８５質量％以上、よりさらに好ましくは９０質量％以上（

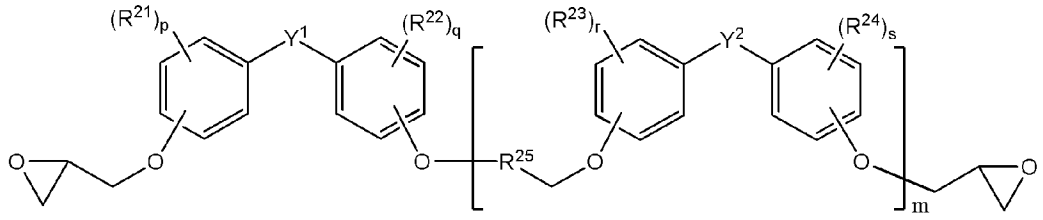
上限は１００質量％）となるようにする。

[0041] 本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、温度２５℃における粘度が好ましくは１０，０００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは８，０００ｍＰａ・ｓ以下、さらに好ましくは５，０００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは３，０００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは２，０００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは１，０００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは８００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは５００ｍＰａ・ｓ以下である。温度２５℃における粘度が１０，０００ｍＰａ・ｓ以下であると、エポキシ樹脂との混和が容易であり、ＣＦＲＰ用途に用いた際には生産性が向上する。エポキシ樹脂硬化剤の温度２５℃における粘度の下限値には特に制限はないが、エポキシ樹脂への混和性の点から、好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上、さらに好ましくは１００ｍＰａ・ｓ以上である。

[0042] ［エポキシ樹脂組成物］

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記本発明のエポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂とを含有するものである。該エポキシ樹脂としては、本発明のエポキシ樹脂硬化剤中の活性アミン水素と反応するグリシジル基を持つエポキシ樹脂であればいずれも使用することができるが、硬化物の機械的強度に優れる観点からは、分子内に芳香環又は脂環式構造を含むエポキシ樹脂であることが好ましく、分子内に芳香環を含むエポキシ樹脂がより好ましい。中でも、低粘度でかつ硬化物の機械的強度を確保できる観点から下記一般式（４）で示されるエポキシ樹脂が特に好ましい。

[0043] [化7]



(4)

[0044] （式（４）中、Ｒ２１～Ｒ２４はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基であ

り、ｐ、ｑ、ｒ、及びｓはそれぞれ独立に０～４の整数である。複数のＲ^{21}、複数のＲ^{22}、複数のＲ^{23}、及び複数のＲ^{24}はすべて同一でもよく、互いに異なってもよい。Ｙ^{1}及びＹ^{2}はそれぞれ独立に、単結合、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、又は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－である。Ｒ^{25}は－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）－、又は－ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$－である。ｍは平均繰り返し単位数を示し、０～０．２の数である。）

Ｒ^{21}～Ｒ^{24}は炭素数１～４のアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、及びｔ－ブチル基からなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

ｐ、ｑ、ｒ、及びｓはいずれも０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましく、すべて０であることがさらに好ましい。

Ｙ^{1}及びＹ^{2}は－ＣＨ$_2$－、又は－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－であることが好ましく、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－であることがより好ましい。

また、低粘度でかつ硬化物の機械的強度を確保できる観点から、ｍは０～０．１５であることが好ましく、０．０１～０．１であることがより好ましい。

[0045] また、エポキシ樹脂のエポキシ当量は、エポキシ樹脂組成物の低粘度性及び速硬化性を両立する観点から、好ましくは３００ｇ／当量以下、より好ましくは２２０ｇ／当量以下、さらに好ましくは２００ｇ／当量以下、よりさらに好ましくは１８０ｇ／当量以下である。

エポキシ樹脂は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0046] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに、充填材、可塑剤などの改質成分、揺変剤などの流動調整成分、顔料、レベリング剤、粘着付与剤、エラストマー微粒子などのその他の成分を用途に応じて含有させてもよい。

[0047] 本発明のエポキシ樹脂組成物中の前記エポキシ樹脂硬化剤の含有量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性アミン水素数の比（エポキシ樹脂硬化剤中の活性アミン水素数／エポキシ樹脂中の

エポキシ基数）が、好ましくは１／０．８～１／１．２、より好ましくは１／０．９～１／１．１、さらに好ましくは１／１となる量である。

本発明のエポキシ樹脂組成物の温度４０℃における粘度は、好ましくは５，０００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは２，０００ｍＰａ・ｓ以下、さらに好ましくは１，５００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは１，２００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは１，０００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは８００ｍＰａ・ｓ以下、よりさらに好ましくは７５０ｍＰａ・ｓ以下である。温度４０℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であると、ＣＦＲＰ用途に用いた際には生産性が向上する。エポキシ樹脂組成物の温度４０℃における粘度の下限値には特に制限はないが、ＣＦＲＰの成形において、レイノルズ数の上昇により金型内で乱流が生じて炭素繊維に乱れが生じることを抑制する点から、好ましくは１５０ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは３００ｍＰａ・ｓ以上である。

[0048] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、速硬化性の観点から、温度８０℃におけるゲル化時間が、好ましくは１２分以下、より好ましくは１０分以下、さらに好ましくは９．０分以下である。また、作業性の観点からは、当該ゲル化時間は、好ましくは０．５分以上、より好ましくは１．０分以上である。

上記ゲル化時間はレオメーターを用いて、実施例に記載の方法で測定できる。具体的には、レオメーターを用いて温度８０℃、周波数１Ｈｚ、プレート間距離０．５ｍｍでエポキシ樹脂組成物の貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’を測定し、Ｇ’とＧ’’とが交差する点をゲル化時間とする。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物の製造方法には特に制限はなく、エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂、及び必要に応じ他の成分を公知の方法及び装置を用いて混合し、製造することができる。エポキシ樹脂組成物に含まれる各成分の混合順序にも特に制限はない。

[0050] 本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びこれを含有するエポキシ樹脂組成物は、速硬化性でかつ低粘度であるという特徴を有することから、繊維強化複合材用であることが好ましく、特に、炭素繊維強化複合材用であることが好まし

い。

繊維強化複合材（ＦＲＰ）は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と、強化繊維とを含むものであり、強化繊維に前記エポキシ樹脂組成物を含浸させた後、該組成物を硬化させることにより得ることができる。ＦＲＰは、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と強化繊維の他に、さらに発泡材を含んでもよい。

強化繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維及び金属繊維などが挙げられる。強化繊維は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、得られる複合材の強度及び軽量性の観点からは炭素繊維が好ましい。

発泡材としては特に制限はないが、例えばポリ塩化ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂材料から構成される発泡材が挙げられる。

以下、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と、炭素繊維とを含む炭素繊維強化複合材について説明する。

[0051] ［炭素繊維強化複合材（ＣＦＲＰ）］

本発明の炭素繊維強化複合材（ＣＦＲＰ）は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と、炭素繊維とを含むものであり、炭素繊維に前記エポキシ樹脂組成物を含浸させた後、該組成物を硬化させることにより得ることができる。ＣＦＲＰはエポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維の他に、さらに炭素繊維以外の強化繊維や前記発泡材を含んでもよい。

[0052] （炭素繊維）

本発明のＣＦＲＰに用いられる炭素繊維は、レーヨンやポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）などを原料として製造したものであってもよいし、石油や石炭などのピッチを原料として紡糸して製造したものであってもよい。炭素繊維の形態は、例えば単にモノフィラメント又はマルチフィラメントを一方向または交互の交差するように並べたもの、編織物等の布帛、不織布あるいは

マット等の種々の形態が挙げられる。これらのうち、モノフィラメント、布帛、不織布あるいはマットの形態が好ましく、布帛の形態がより好ましい。また、炭素繊維の端材を再利用した再生品や、ＣＦＲＰから樹脂を除去した再生品の炭素繊維を用いることもできる。

[0053] 炭素繊維の平均繊維径は、１～１００μｍであることが好ましく、３～５０μｍがより好ましく、４～２０μｍであることがさらに好ましい。平均繊維径がこの範囲であると、加工が容易であり、得られるＣＦＲＰの弾性率及び強度が優れたものとなる。なお、平均繊維径は走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）などによる観察によって測定することが可能である。５０本以上の繊維を無作為に選んで長さを測定し、個数平均の平均繊維径を算出することができる。

[0054] 炭素繊維の繊度は、２０～４，５００ｔｅｘが好ましく、５０～４，０００ｔｅｘがより好ましい。繊度がこの範囲であると、エポキシ樹脂組成物の含浸が容易であり、得られる複合材の弾性率及び強度が優れたものとなる。なお、繊度は任意の長さの長繊維の重量を求めて、１，０００ｍ当たりの重量に換算して求めることができる。フィラメント数は通常、５００～６０，０００程度の炭素繊維を好ましく用いることができる。

[0055] ［炭素繊維強化複合材の製造方法］

本発明の炭素繊維強化複合材の製造方法には特に制限はないが、本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は速硬化性であるため、エポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂とを成形の直前に混合した後、好ましくは１０分以内、より好ましくは５分以内に、炭素繊維への含浸及び硬化を行うことが好ましい。

この観点から、本発明の炭素繊維強化複合材の製造方法は、低圧ＲＴＭ法、中圧ＲＴＭ法、高圧ＲＴＭ法、コンプレッションＲＴＭ法、リキッドコンプレッションモールディング法、リキッドレイダウン法、スプレーレイダウン法、サーフェイスＲＴＭ法、プリプレグコンプレッションモールディング法又はリキッドキャストモールディング法により成形する工程を有すること

が好ましい。これらの成形法の中でも、ハイサイクルＲＴＭ法に適用する観点から、低圧ＲＴＭ法、中圧ＲＴＭ法、又は高圧ＲＴＭ法が好ましく、中圧ＲＴＭ法又は高圧ＲＴＭ法がより好ましく、成形速度の観点からは高圧ＲＴＭ法がさらに好ましい。

なお本明細書において、低圧ＲＴＭ法における「低圧」とは、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを圧送して混合する際の圧送時の圧力が０．５ＭＰａ未満であることをいう。同様に、中圧ＲＴＭ法における「中圧」とは上記圧力が０．５ＭＰａ以上、７ＭＰａ未満、高圧ＲＴＭ法における「高圧」とは上記圧力が７ＭＰａ以上、２０ＭＰａ以下であるものを指す。

上記成形法では、本発明のエポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂とを成形の直前に混合して使用することが可能であるため、該エポキシ樹脂組成物のポットライフはそれほど必要とされない。また、当該エポキシ樹脂組成物は速硬化性でかつ低粘度であるため、金型内への充填及び炭素繊維への含浸が速く、速やかに硬化するため、成形時間を大幅に短縮できる。したがって本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は、上記成形法に特に好適である。また、上記成形法を用いることにより、本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を適用して、自動車用構造材や建材用などの中～大型のＣＦＲＰを生産性よく製造することができる。

[0056] 高圧ＲＴＭ法では、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを混合する装置として衝突混合ミキサーを使用することが好ましい。例えば、上下一対の金型内に炭素繊維を配置して密閉し、金型内を減圧にする。次いで、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを別々のタンクに充填し、それぞれを非常に小さい穴（オリフィス）から高速で吐出し、衝突混合ミキサーのミキシングチャンバー内で衝突混合させる。このようにして調製したエポキシ樹脂組成物を金型内に高圧注入して炭素繊維に含浸させ、次いで、エポキシ樹脂を硬化させる。

[0057] 低圧ＲＴＭ法では、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを混合する装置としてダイナミックミキサーを使用することが好ましい。ダイナミックミキサーは、表面に凹凸を有する筒状の高速回転体を備えている。例えば、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを別々のタンクに充填し、それぞれをダイナミックミキサーに送液して前記回転体により主剤と硬化剤の２液を混合する。このようにして調製したエポキシ樹脂組成物を金型内に注入して炭素繊維に含浸させ、次いで、エポキシ樹脂を硬化させる。低圧ＲＴＭ法は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との配合比が大きく異なる場合や、装置コスト、装置の省スペース化の観点で有利である。

中圧ＲＴＭ法では、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを混合する装置としてスタティックミキサーを使用することが好ましい。スタティックミキサーは、多数のミキシングエレメントからなる静止型混合器を１個以上組み込んだ管型反応器である。例えば、エポキシ樹脂組成物の主剤であるエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂硬化剤とを別々のタンクに充填し、それぞれをスタティックミキサーに送液する。スタティックミキサーのねじれたエレメントに主剤と硬化剤の２液を通すことで、分割・転換・反転等の作用より２液が混合される。このようにして調製したエポキシ樹脂組成物を金型内に注入して炭素繊維に含浸させ、次いで、エポキシ樹脂を硬化させる。中圧ＲＴＭ法は、金型内にエポキシ樹脂組成物を圧送できること、及び、装置コストの観点で有利である。

[0058] ＣＦＲＰが前記エポキシ樹脂組成物の硬化物と炭素繊維の他にさらに発泡材を含む場合は、前記金型内に炭素繊維及び発泡材を配置して、前記と同様にＣＦＲＰの製造を行うことができる。

[0059] リキッドコンプレッションモールディング（ＬＣＭ）法、リキッドレイダウン法にも本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を好適に用いることができる。ＬＣＭ法及びリキッドレイダウン法では、炭素繊維上（ＣＦＲＰがさらに発泡材を含む場合は、炭素繊維及び発泡材上）にエポキシ

樹脂組成物を流延させて含浸させた後、加熱圧縮してエポキシ樹脂を硬化させる。

[0060] ＣＦＲＰの成形において、エポキシ樹脂組成物を金型内に注入、又は炭素繊維に含浸させる際の温度は、好ましくは３０～１２０℃、より好ましくは５０～１００℃である。エポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂とを別々のタンクから供給して成形直前に混合する場合、エポキシ樹脂硬化剤とエポキシ樹脂との混合時の温度は、個別に設定することもできる。エポキシ樹脂硬化剤の混合時の温度は、粘度上昇を抑制する観点から、好ましくは５～３０℃、より好ましくは１０～２５℃である。またエポキシ樹脂の混合時の温度は、エポキシ樹脂の粘度に応じて適宜調整できるが、好ましくは３０～１２０℃、より好ましくは５０～１００℃である。

エポキシ樹脂組成物の炭素繊維への含浸時間は、成形性及び生産性の観点から、好ましくは０．１～１５分、より好ましくは０．２～１０分、さらに好ましくは０．５～５分である。

[0061] エポキシ樹脂組成物の硬化温度は、好ましくは５０～２００℃、より好ましくは８０～１５０℃、さらに好ましくは１００～１５０℃である。硬化温度が５０℃以上であれば、エポキシ樹脂の硬化が十分に進み、得られるＣＦＲＰの機械的特性が優れたものとなる。また、２００℃以下であれば、金型温度調整にかかるコストが低く済む。エポキシ樹脂組成物の硬化時間は、成形性及び生産性の観点から、好ましくは０．１～１５分、より好ましくは０．２～１０分、さらに好ましくは０．５～５分である。

[0062] 本発明のエポキシ樹脂硬化剤又はエポキシ樹脂組成物を用いて、上記の成形法によりＣＦＲＰを生産性よく製造することができる。本発明の炭素繊維強化複合材は、自動車用構造材や建材、特に自動車用構造材であることが好ましい。自動車用構造材としては、バンパー、スポイラー、カウリング、フロントグリル、ガーニッシュ、ボンネット、トランクリッド、フェンダーパネル、ドアパネル、ルーフパネル、インストルメントパネル、ドアトリム、クオータートリム、ルーフライニング、ピラーガーニッシュ、デッキトリム

、トノボード、パッケージトレイ、ダッシュボード、コンソールボックス、キッキングプレート、スイッチベース、シートバックボード、シートフレーム、アームレスト、サンバイザ、インテークマニホールド、エンジンヘッドカバー、エンジンアンダーカバー、オイルフィルターハウジング等が挙げられる。

実施例

[0063] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂硬化物の各種評価及び測定は、以下の方法に従って行った。

[0064] （粘度）

Ｅ型粘度計「ＴＶＥ－２２Ｈ型粘度計　コーンプレートタイプ」（東機産業（株）製）を用いて、エポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物の粘度を測定した。エポキシ樹脂硬化剤は２５℃、エポキシ樹脂組成物は４０℃にてそれぞれ測定を実施した。粘度が低いほど、成形時の充填性が高く成形性が良好であることを示す。

[0065] （ゲル化時間）

レオメーター「ＡＲＥＳ－Ｇ２」（ＴＡインスツルメント製）を用いて評価を行った。８０℃に加温したアルミプレート間にエポキシ樹脂組成物を充填し、温度８０℃、周波数１Ｈｚ、プレート間距離０．５ｍｍで貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ’’を測定して、Ｇ’とＧ’’とが交差する点をゲル化時間とした。ゲル化時間が短いほど速硬化性であることを示す。

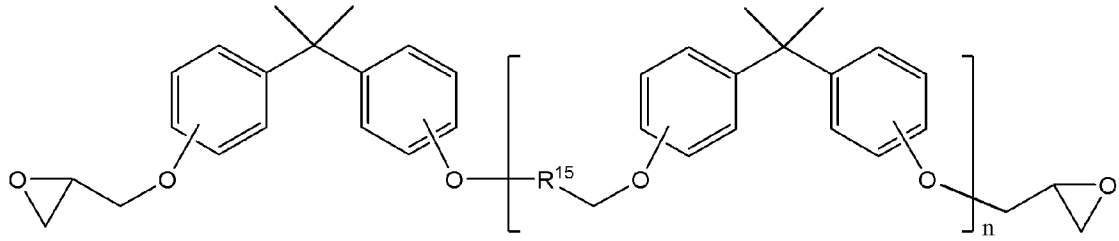
[0066] 実施例１（付加反応物の製造）

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗及び冷却管を備えた内容積２リットルのセパラブルフラスコに、アミン化合物（Ａ）である１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（１，３－ＢＡＣ、三菱瓦斯化学（株）製、シス／トランス比＝７７／２３）５６９ｇ（４．０モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら８０℃に昇温した。８０℃に保ちながら、化合物（Ｂ）であるビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（「ｊＥＲ８２８」、三菱化学

（株）製）１８６ｇ（１，３－ＢＡＣ　１モルに対し０．１２５モルとなる量）を２時間かけて滴下した。滴下終了後、１００℃に昇温して２時間反応を行い、１，３－ＢＡＣのｊＥＲ８２８付加反応物７５５ｇ（活性水素当量５０．３）を得た。

なお、化合物（Ｂ）として用いたエポキシ樹脂ｊＥＲ８２８は下記構造式で示され、ｎ＝０．１１、エポキシ当量は１８６ｇ／当量である。

[0067] [化8]



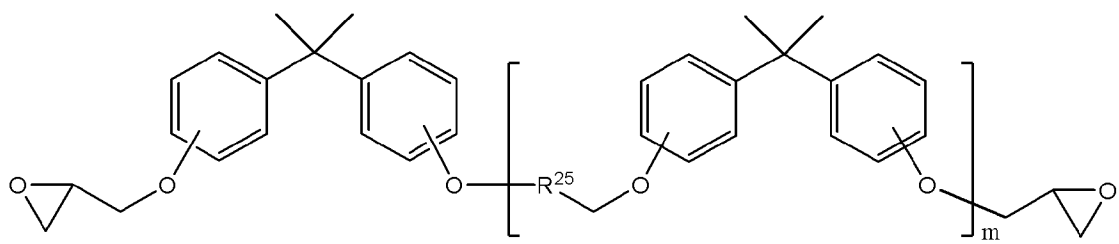
[0068] 上記式中、R^{15}は－CH_2CH（ＯＨ）－、又は－ＣＨ（ＯＨ）CH_2－である。

[0069] （エポキシ樹脂組成物の調製）

上記のようにして得られた付加反応物をエポキシ樹脂硬化剤として用いた。このエポキシ樹脂硬化剤と、主剤であるビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（「ｊＥＲ８２５」、三菱化学（株）製）とを、エポキシ樹脂硬化剤中の活性アミン水素数と、主剤であるエポキシ樹脂のエポキシ基数とが等モルとなるよう配合して混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。なお、エポキシ樹脂ｊＥＲ８２５は下記構造式で示され、ｍ＝０．０３５、エポキシ当量は１７５ｇ／当量である。

[0070] [化9]



[0071] 上記式中、R^{25}は－CH_2CH（OH）－、又は－CH（OH）CH_2－である。

[0072] 実施例２

上記実施例１で得られた付加反応物１００ｇに対し、硬化促進剤としてビスフェノールＡ（４，４’－（プロパン－２，２－ジイル）ジフェノール、関東化学（株）製）を１０ｇ配合して混合し、エポキシ樹脂硬化剤を得た。

このエポキシ樹脂硬化剤と、主剤であるビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（「ｊＥＲ８２５」、三菱化学（株）製）とを、エポキシ樹脂硬化剤の活性アミン水素数と、主剤であるエポキシ樹脂中のエポキシ基数とが等モルとなるよう配合して混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0073] 実施例３～４

実施例１において、化合物（Ｂ）であるｊＥＲ８２８の使用量（付加量）を表１に示すとおりに変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で付加反応物を得た。また、この付加反応物をエポキシ樹脂硬化剤として用いて、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0074] 実施例５

実施例１において、アミン化合物（Ａ）として１，３－ＢＡＣの代わりにメタキシリレンジアミン（ＭＸＤＡ、三菱瓦斯化学（株）製）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で付加反応物を得た。また、この付加反応物をエポキシ樹脂硬化剤として用いて、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0075] 実施例６～７

実施例１において、化合物（Ｂ）としてｊＥＲ８２８の代わりに前述したビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂「ｊＥＲ８２５」（三菱化学（株）製）を用い、その使用量（付加量）を表１に示す量としたこと以外は、実施例１と同様の方法で付加反応物を得た。また、この付加反応物をエポキシ樹脂硬化剤として用いて、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0076] 実施例８

実施例６で得られた付加反応物１００ｇに対し、硬化促進剤としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物を３ｇ配合して混合し、エポキシ樹脂硬化剤を得た。

このエポキシ樹脂硬化剤と、主剤であるビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（「ｊＥＲ８２５」、三菱化学（株）製）とを、エポキシ樹脂硬化剤中の活性アミン水素数と、主剤であるエポキシ樹脂中のエポキシ基数とが等モルとなるよう配合して混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0077] 比較例１

実施例１で得られた付加反応物の代わりに、エポキシ樹脂硬化剤として１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（１，３－ＢＡＣ、三菱瓦斯化学（株）製、シス／トランス比＝７７／２３）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0078] 比較例２～３

実施例１において、化合物（Ｂ）であるｊＥＲ８２８の使用量（付加量）を表１に示すとおりに変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で付加反応物を得た。また、この付加反応物をエポキシ樹脂硬化剤として用いて、実

施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製した。

得られたエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0079] 比較例４

実施例１で得られた付加反応物の代わりに、エポキシ樹脂硬化剤としてメタキシリレンジアミン（ＭＸＤＡ、三菱瓦斯化学（株）製）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、前述の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

[0080] [表1]

表1

	硬化剤						主剤	評価結果(組成物)	
	付加反応物			硬化促進剤		硬化剤粘度(mPa・s)@25℃	エポキシ樹脂	組成物粘度(ml'a・s)@40℃	ゲル化時間(分)@80℃
	アミン化合物(A)	化合物(B)							
	種類	種類	付加量*1	種類	含有量(質量部)*2		種類		
実施例1	1,3 BAC	jER828	0.125			410	jER825	450	9.0
実施例2	1,3-BAC	jER828	0.125	ビスフェノールA	10	1500	jER825	740	6.0
実施例3	1,3-BAC	jER828	0.100	—	—	180	jER825	350	10.0
実施例4	1,3-BAC	jER828	0.200	—	—	7000	jER825	1100	8.0
実施例5	MXDA	jER828	0.125	—	—	260	jER825	390	10.5
実施例6	1,3-BAC	jER825	0.125	—	—	340	jER825	440	9.0
実施例7	1,3-BAC	jER825	0.200	—	—	4600	jER825	900	8.5
実施例8	1,3-BAC	jER825	0.125	p-トルエンスルホン酸一水和物	3	660	jER825	630	6.0
比較例1	1,3-BAC	—	0	—	—	8	jER825	150	11.5
比較例2	1,3-BAC	jER828	0.050	—	—	40	jER825	250	11.0
比較例3	1,3-BAC	jER828	0.250	—	—	40000	jER825	1600	7.5
比較例4	MXDA	—	0	—	—	7	jER825	140	14.0

*1: 化合物(A)1モルに対する化合物(B)のモル比である。

*2: 付加反応物100質量部に対する含有量(質量部)である。

[0081] 表１より、本発明のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物は速硬化性であり、かつ、比較的低粘度であることがわかる。そのため、ハイサイクルＲＴＭ法などの成形法を用いて各種成形体を製造するのに好適である。これに対し比較例１～４のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物では、速硬化性と低粘度とを両立することが困難であった。

[0082] （ＣＦＲＰの製造及び離型性評価）

実施例１，２，６，８、及び比較例１のエポキシ樹脂組成物を、室温でのハンドレイアップ成形により、炭素繊維織物（東レ（株）製「ＣＯ６３４３

」、Ｔ３００平織りクロス、３Ｋ、１９８ｇ／ｍ²、０．２５ｍｍ厚、４ｐｌｙ）に含浸させてＣＦＲＰ基材を作製した。続いて、オーブン内で予め１２０℃に加熱したアルミ上下型にＣＦＲＰ基材を載せ、速やかに型を閉じ、所定時間経過後の硬化挙動及び離型性を評価した。

ＣＦＲＰ基材が完全に硬化して離型可能となるまでの時間を表２に示す。この時間が短いほど短時間で硬化及び離型可能となり、ＣＦＲＰの生産性に優れることを示す。

[0083] [表2]

表2

	硬化剤					主剤	評価結果
	付加反応物			硬化促進剤		エポキシ樹脂	離型可能時間（分）
	アミン化合物(A)	化合物(B)		種類	含有量（質量部）*2	種類	
	種類	種類	付加量*1				
実施例1	1,3-BAC	jER828	0.125	―	―	jER825	6.0
実施例2	1,3-BAC	jER828	0.125	ビスフェノールA	10	jER825	2.5
実施例6	1,3-BAC	jER825	0.125	―	―	jER825	6.0
実施例8	1,3-BAC	jER825	0.125	p トルエンスルホン酸一水和物	3	jER825	2.5
比較例1	1,3-BAC	―	0	―	―	jER825	8.0

*1: 化合物(A)1モルに対する化合物(B)のモル比である。

*2: 付加反応物100質量部に対する含有量(質量部)である。

[0084] 表２より、本願実施例のエポキシ樹脂硬化剤及びこれを用いたエポキシ樹脂組成物はＣＦＲＰ用途に適用した際にも速硬化性であり離型可能となるまでの時間が速いため、ＣＦＲＰの生産性にも優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明によれば、ハイサイクルＲＴＭ法などによって自動車用構造材や建材などのＣＦＲＰを生産性よく製造できる、速硬化性でかつ低粘度のエポキシ樹脂硬化剤及びエポキシ樹脂組成物を提供することができる。当該エポキシ樹脂組成物をＣＦＲＰのマトリクス樹脂として用いると、炭素繊維への含浸性に優れ、かつ速硬化性であることから金型からの離型が可能になるまでの時間も短く、ＣＦＲＰの生産性を向上させることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で示されるアミン化合物（Ａ）１モルに対し、分子中に少なくとも１つのエポキシ基を有する化合物（Ｂ）を０．１００モル超０．２００モル未満の割合で反応させた付加反応物を含有するエポキシ樹脂硬化剤。

$$H_2N-H_2C-A-CH_2-NH_2 \qquad (1)$$

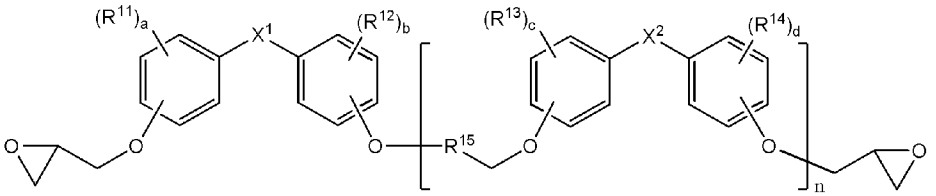
（式（１）中、Ａはシクロヘキシレン基又はフェニレン基である。）

[請求項2] 前記一般式（１）において、Ａがシクロヘキシレン基である、請求項１に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[請求項3] 前記化合物（Ｂ）が分子内に芳香環を有するジグリシジルエーテル化合物である、請求項１又は２に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[請求項4] 前記化合物（Ｂ）が下記一般式（２）で示される化合物である、請求項３に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[化1]



(2)

（式（２）中、R^{11}～R^{14}はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄはそれぞれ独立に０～４の整数である。複数のR^{11}、複数のR^{12}、複数のR^{13}、及び複数のR^{14}はすべて同一でもよく、互いに異なってもよい。X^1及びX^2はそれぞれ独立に、単結合、$-CH_2-$、$-CH(CH_3)-$、又は$-C(CH_3)_2-$である。R^{15}は$-CH_2CH(OH)-$、又は$-CH(OH)CH_2-$である。ｎは平均繰り返し単位数を示し、０～１．０の数である。）

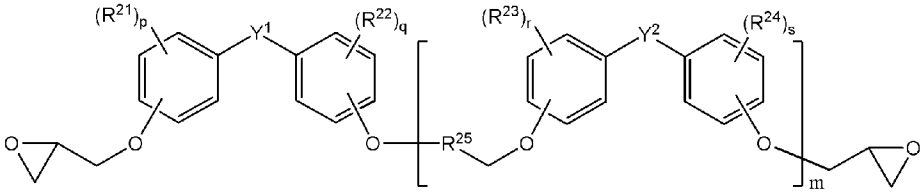
[請求項5] さらに硬化促進剤を含有する、請求項１～４のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂硬化剤と、エポキシ樹脂とを含有するエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 前記エポキシ樹脂が分子内に芳香環又は脂環式構造を含むエポキシ樹脂である、請求項６に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 前記エポキシ樹脂が下記一般式（４）で示されるエポキシ樹脂である、請求項７に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化2]



(4)

（式（４）中、R^{21}～R^{24}はそれぞれ独立に炭素数１～６のアルキル基であり、ｐ、ｑ、ｒ、及びｓはそれぞれ独立に０～４の整数である。複数のR^{21}、複数のR^{22}、複数のR^{23}、及び複数のR^{24}はすべて同一でもよく、互いに異なってもよい。Y^1及びY^2はそれぞれ独立に、単結合、－CH_2－、－CH（CH_3）－、又は－C（CH_3）$_2$－である。R^{25}は－CH_2CH（OH）－、又は－CH（OH）CH_2－である。ｍは平均繰り返し単位数を示し、０～０．２の数である。）

[請求項9] 温度４０℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下である、請求項６～８のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 炭素繊維強化複合材用である、請求項６～９のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項11] 請求項６～１０のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物と、炭素繊維とを含む炭素繊維強化複合材。

[請求項12] 自動車用構造材である、請求項１１に記載の炭素繊維強化複合材。

[請求項13] 低圧ＲＴＭ法、中圧ＲＴＭ法、高圧ＲＴＭ法、コンプレッションＲＴＭ法、リキッドコンプレッションモールディング法、リキッドレイダウン法、スプレーレイダウン法、サーフェイスＲＴＭ法、プリプレ

グコンプレッションモールディング法又はリキッドキャストモールディング法により成形する工程を有する、請求項１１又は１２に記載の炭素繊維強化複合材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/50(2006.01)i, *B29C39/18*(2006.01)i, *C08G59/24*(2006.01)i, *C08J5/24*(2006.01)i, *B29K63/00*(2006.01)n, *B29K105/08*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/50, B29C39/18, C08G59/24, C08J5/24, B29K63/00, B29K105/08

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-186693 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims; paragraphs [0019], [0028]; example 1 & US 2007/0142572 A1 claims; paragraphs [0064], [0091], [0092]; example 1 & EP 1798249 A1 & KR 10-2007-0064397 A	1-9 10-13
X A	JP 2006-070125 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims; paragraphs [0022], [0024]; preparation examples 3, 6; examples 1, 5, 12, 16 (Family: none)	1-9 10-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 April 2017 (24.04.17)	09 May 2017 (09.05.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/010411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-003282 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 09 January 1996 (09.01.1996), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 49-099198 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 19 September 1974 (19.09.1974), (Family: none)	1-13
A	WO 2013/081895 A2 (DOW GLOBAL TECNOLOGIES LLC), 06 June 2013 (06.06.2013), entire text & US 2014/0296381 A1 entire text & CN 103974993 A	1-13
A	JP 5-310890 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 November 1993 (22.11.1993), entire text (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１０４１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50(2006.01)i, B29C39/18(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, B29K63/00(2006.01)n, B29K105/08(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/50, B29C39/18, C08G59/24, C08J5/24, B29K63/00, B29K105/08

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2007-186693 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007.07.26, 【特許請求の範囲】,【0019】,【0028】, 実施例 1 & US 2007/0142572 A1, Claim, [0064], [0091], [0092], EXAMPLE1 & EP 1798249 A1 & KR 10-2007-0064397 A	1-9 10-13
X A	JP 2006-070125 A (旭電化工業株式会社) 2006.03.16, 【特許請求の範囲】,【0022】,【0024】, 製造例 3, 6, 実施例 1, 5, 12, 16 (ファミリーなし)	1-9 10-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０４．２０１７	０９．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　３８５０
藤代　亮
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
A	JP 8-003282 A（三菱瓦斯化学株式会社）1996.01.09, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 49-099198 A（旭電化工業株式会社）1974.09.19, (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2013/081895 A2 (DOW GLOBAL TECNOLOGIES LLC) 2013.06.06, 全文 & US 2014/0296381 A1,全文 & CN 103974993 A	1-13
A	JP 5-310890 A（三菱レイヨン株式会社）1993.11.22, 全文 (ファミリーなし)	1-13