

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176883 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01) SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010073
- (22) 国際出願日: 2023年3月15日(15.03.2023)
- (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 2022-043410 2022年3月18日(18.03.2022) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 明彦 (**ITO Akihiko**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 坂田 宏明 (**SAKATA Hiroaki**); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** 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:** A cured resin product obtained by curing the epoxy resin composition containing an epoxy resin of the present invention for two hours at 180°C has a thermal diffusivity at 25°C, measured based on ASTM E1461-01 (2001), of from 0.17 mm²/s to less than 0.30 mm²/s and a 600°C char production rate in air of from 20% to less than 50%. The present invention provides: an epoxy resin composition that, by being cured, is capable of yielding a cured resin product having prominent char-forming effects and thermal conductivity as well as exceptional mechanical properties; and a prepreg as well as an exceptionally fire-resistant fiber-reinforced composite material in which this epoxy resin composition is used.

(57) 要約: 本発明のエポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物は、180°Cの温度で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物について、ASTM E1461-01 (2001) に基づいて測定される25°Cでの熱拡散率が0.17 mm²/s以上0.30 mm²/s未満であって、かつ、空気下の600°Cチャー生成率が20%以上50%未満のものである。本発明は、硬化させることにより高いチャー形成効果と熱伝導性を有し、力学特性に優れた樹脂硬化物を得ることができるエポキシ樹脂組成物、ならびに、それを用いたプリプレグおよび耐火性に優れた繊維強化複合材料を提供する。

WO 2023/176883 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび耐火性に優れた繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維、ガラス繊維などを強化繊維とし、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とした複合材料が、釣竿、テニスやバドミントンのラケットなどスポーツ・レジャー用品から、各種工業機器、土木建築、航空宇宙分野まで、幅広い用途に使用されている。しかし、大抵の複合材料に用いられる熱硬化性樹脂は燃えやすく、火災の原因となるため、特に航空機や車両などの構造材料においては、着火燃焼による事故を防ぐために、難燃性の複合材料が求められている。また、電子・電気機器においても内部からの発熱により、筐体や部品が発火燃焼して、事故に繋がるのを防ぐために、材料の難燃化が求められている。

[0003] 複合材料を難燃化する手段としては、マトリックス樹脂のチャー形成を促進して、樹脂が熱分解した際の分解ガスの拡散を抑制する方法、もしくは、吸熱剤を含む無機フィラーによる吸熱効果により燃焼初期の樹脂の分解を抑制する方法が挙げられる。

[0004] マトリックス樹脂のチャー形成を促進する手段として、多くの場合、材料を燃えにくくする添加剤、いわゆる難燃剤を添加する。難燃剤として、リン化合物が一般的に用いられ、いくつかのリン化合物が工業的に利用されている。リン化合物は、燃焼中に脱水炭化作用のあるポリリン酸に変化し、これにより、チャー形成が促進されると考えられている。その様なリン化合物を用いた難燃化技術として、赤リンやリン酸エステルなどの添加型難燃剤をエポキシ樹脂組成物に添加する技術、あるいは分子内にリン原子を含み、樹脂

と反応する反応型難燃剤を用いることにより、架橋構造にリン原子を導入する技術がある。

[0005] また、吸熱剤として、金属水酸化物が一般的に用いられ、工業的に利用されている。

[0006] また、特許文献1では、特定の構造を有する反応性希釈剤と特定の構造を有するリン原子を含むアミン系硬化剤を含む樹脂組成物を用いた難燃化技術により、優れた粘度安定性とチャー形成促進効果を有すると共に、力学特性にも優れる樹脂硬化物を得る技術が報告されている。

[0007] 特許文献2には、特定の構造を有するリン原子を含むエポキシ樹脂を含む耐火性樹脂を得る技術が報告されている。

[0008] 特許文献3には、特定のエポキシ樹脂と赤リン、および水酸化アルミニウムを含む難燃性樹脂、およびこれを用いた耐火性繊維強化複合材料を得る技術が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：再表2019-082595号公報

特許文献2：特開2016-510355号公報

特許文献3：国際公開2021-153644号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 航空機や車両などの構造材料においては、軽量化による燃費低減への要求から、材料の厚みを薄くすることが有利である。しかしながら、材料厚みを薄くするほど燃焼において材料の垂直方向に火炎が拡がりやすくなる。上記の特許文献に記載されるリン系難燃剤や無機フィラーを用いる場合には、厚みが薄い材料において十分な耐火性を得ることは困難であった。

[0011] 本発明は優れた力学特性および優れた耐火性を有する繊維強化複合材料を得ることができるエポキシ樹脂組成物、ならびに、それを用いたプリプレグ

および繊維強化複合材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

- [0012] 本発明では、高いチャー形成促進効果と熱伝導性を有する樹脂硬化物を繊維強化複合材料のマトリックス樹脂とすることで、分解ガスの拡散抑制と厚み方向の放熱促進による相乗効果により、耐火性に優れ、かつ、力学特性にも優れた繊維強化複合材料を提供できることを見出した。
- [0013] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物であって、 180°C の温度で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物について、ASTM E1461-01(2001)に基づいて測定される 25°C での熱拡散率が $0.17\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $0.30\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満、かつ空気下の 600°C チャー生成率が20%以上50%未満であるエポキシ樹脂組成物である。
- [0014] かかるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂以外の成分として、窒化ホウ素または黒鉛からなる無機フィラーを含むことが好ましい。
- [0015] また、本発明のプリプレグは、上記のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグである。
- [0016] さらに、本発明の繊維強化複合材料は、上記のプリプレグを硬化してなる繊維強化複合材料、または、上記のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる樹脂硬化物と、強化繊維とを含む繊維強化複合材料であり、繊維強化複合材料の厚みが 0.5 mm 以上 2 mm 未満である。

発明の効果

- [0017] 本発明により、硬化させることにより、高いチャー形成効果と熱伝導性を有し、力学特性に優れた樹脂硬化物を得ることができるエポキシ樹脂組成物、ならびに、それを用いたプリプレグを提供することが可能となる。また、本発明により力学特性および耐火性に優れた繊維強化複合材料を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、該エポキシ樹脂組成物を 180°C

の温度で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物について、25℃での熱拡散率が $0.17\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $0.30\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である。熱拡散率がこの範囲であると、厚み方向の放熱が十分に促進されて耐火性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。ここで、上記熱拡散率とは、樹脂硬化物をASTM E1461-01(2001)の規格に基づいて測定した場合の、厚み方向の熱拡散率である。熱拡散率の下限は、好ましくは $0.18\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上、より好ましくは $0.19\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。もっとも好ましくは、熱拡散率が $0.20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $0.30\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である。

[0019] また、本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、得られる樹脂硬化物について、空気下の600℃チャー生成率が20%以上50%未満である。チャー生成率がこの範囲であると、分解ガスの熱拡散が十分に抑制されて耐火性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。ここで、空気下の600℃におけるチャー生成率とは、熱重量測定装置を用いて、空気雰囲気下で室温から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で樹脂硬化物を加熱した場合の600℃到達時における熱分解残渣の残存率である。チャー生成率の下限は、好ましくは25%以上、より好ましくは30%以上である。もっとも好ましくは、上記チャー生成率が35%以上50%未満である。

[0020] このように、樹脂硬化物の熱拡散率とチャー生成率が共に高い樹脂組成物を繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として用いた場合に、チャー形成促進による分解ガスの熱拡散抑制効果と、厚み方向の放熱効果による相乗効果が得られ、繊維強化複合材料の耐火性が向上する。

[0021] さらに、本発明の繊維強化複合材料は、エポキシ樹脂硬化物および強化繊維からなる繊維強化複合材料であって、樹脂硬化物のASTM E1461-01(2001)に基づいて測定される、25℃での熱拡散率が $0.17\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $0.30\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満、かつ、空気下の600℃チャー生成率が20%以上50%未満であって、繊維強化複合材料の厚みが0.5 mm以上2 mm未満である。

[0022] 航空機や車両などの構造部材においては軽量化のために材料の厚みを薄く

することが求められるが、厚みを薄くした場合には、構造部材に要求される垂直燃焼試験において、火炎が垂直方向に拡がりやすくなるという問題が懸念されている。これに対して本発明の繊維強化複合材料は、厚み方向への放熱効果が優れることから、材料の厚みが上記のような範囲の場合においても耐火性向上の効果を発現することが可能となる。

[0023] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂以外に、成分〔A〕として、窒化ホウ素または黒鉛からなる無機フィラーを含むことが好ましい。

[0024] 両者の内では、黒鉛からなる無機フィラーがより好ましい。このような無機フィラーを添加することにより、樹脂の熱伝導性が向上する。

[0025] 成分〔A〕の具体例として、鱗片状窒化ホウ素、球状黒鉛、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛が挙げられる。なかでも鱗片状黒鉛は、黒鉛化が進んでおり、熱伝導性が高いため、特に好ましい。これらの成分〔A〕の窒化ホウ素、および黒鉛は単独で無機フィラーとして用いてもよく、両者を併用してもよい。また2種類以上の窒化ホウ素、黒鉛または両者の組合せを混合して用いることも可能である。

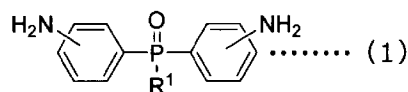
[0026] 本発明における成分〔A〕のレーザー回折法による粒度分布測定装置によって求められる体積平均粒径は10nm～100μmであることが、高い熱伝導性および力学特性が得られる点で好ましく、さらに好ましくは1μm～20μmである。

[0027] 本発明における成分〔A〕の含有量は、全エポキシ樹脂組成物中の0.5質量%～50質量%であることが、高い熱伝導性および力学特性が得られる点で好ましく、さらに好ましくは1質量%～10質量%である。

[0028] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに成分〔B〕として、下記一般式（1）で表される構造を有するアミン系硬化剤、下記一般式（2）で表される構造を有するアミン系硬化剤、および一般式（3）で表される構造を有するアミン系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1つのアミン系硬化剤を含むことが好ましい。かかるアミン系硬化剤をエポキシ樹脂組成物に添加す

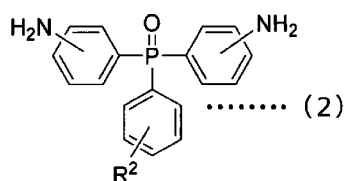
ることにより、チャー形成が促進される。また、エポキシ樹脂の硬化剤として機能し、硬化度の高い硬化物が得られる。

[0029] [化1]



[0030] 一般式(1)中、R¹は、炭素数1～4の炭化水素基を表す。

[0031] [化2]

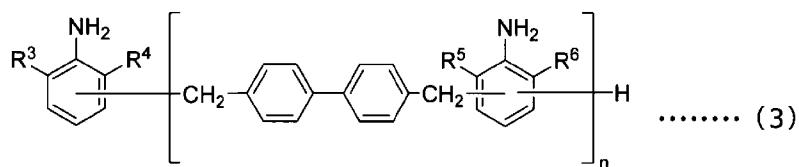


[0032] 一般式(2)中、R²は、水素原子、またはアミノ基を表す。

[0033] 一般式(1)において、R¹の炭素数が減少すると、一般式(1)で表される構造を有するアミン系硬化剤の疎水性が低下するため、得られる樹脂硬化物の耐吸湿性が低下することがある。そのため、R¹の炭素数は4であることが好ましい。

[0034] 炭素数1～4の炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

[0035] [化3]



[0036] 一般式(3)中、R³～R⁶は、それぞれ水素原子および炭素数1～4の脂肪族炭化水素基から選ばれる一つを表す。n=1～4を表す。

[0037] 炭素数1～4の脂肪族炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブ

チル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

[0038] 一般式(3)において、 $R^3 \sim R^6$ の炭素数が増加すると、脂肪族炭化水素基の分子鎖が長くなることにより、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られた樹脂硬化物や繊維強化複合材料の難燃性と力学特性が低下することがある。そのため、 $R^3 \sim R^6$ は水素原子、または炭素数1の基、すなわちメチル基であることが好ましい。なお、 $R^3 \sim R^6$ は、全て同一である必要はない。

[0039] 本発明における成分[B]の前記一般式(1)で表される構造を有するアミン系硬化剤の例として、ビス(4-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス(3-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス(2-アミノフェニル)エチルホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)*n*-プロピルホスフィンオキサイド、ビス(3-アミノフェニル)*n*-プロピルホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)イソプロピルホスフィンオキサイド、ビス(3-アミノフェニル)イソプロピルホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)*n*-ブチルホスフィンオキサイド、ビス(3-アミノフェニル)*n*-ブチルホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)イソブチルホスフィンオキサイド、ビス(3-アミノフェニル)イソブチルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0040] 前記一般式(2)で表される構造を有するアミン系硬化剤の例として、トリス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(3-アミノフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(2-アミノフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(4-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(3-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0041] 前記一般式(3)で表される構造を有するアミン系硬化剤の例として、 $R^3 \sim R^6$ を水素原子としたビフェニルアラキル型芳香族アミン(BAN、日本化薬(株)製)および $R^3 \sim R^6$ をメチル基としたビフェニルアラキル型芳香族アミン(BXN、日本化薬(株)製)が挙げられる。

- [0042] なかでも、力学特性および耐熱性に優れる点から、トリス（３－アミノフェニル）ホスフィンオキサイド、あるいはビス（３－アミノフェニル）フェニルホスフィンオキサイドが好ましく用いられる。この両化合物のうち後者がさらに好ましく用いられる。
- [0043] 本発明における成分〔Ｂ〕の含有量は、エポキシ樹脂総量１００質量部に対して、１０～１００質量部であることが、樹脂組成物の粘度安定性、得られる硬化物や繊維強化複合材料の難燃性と力学特性を確保する点から好ましく、さらに好ましくは２５～１００質量部である。
- [0044] 本発明において、成分〔Ｂ〕として前記一般式（１）または一般式（２）で表される構造を有するアミン系硬化剤を用いる場合は、エポキシ樹脂組成物中のリン原子含有率が０．１～５．０質量％であると、得られる硬化物や繊維強化複合材料の難燃性と力学特性を両立できるので好ましい。リン原子含有率は、好ましくは、０．３～４．０質量％である。ここでいうリン原子含有率（質量％）は、全エポキシ樹脂組成物中のリン原子の質量（ｇ）／全エポキシ樹脂組成物の質量（ｇ）×１００で求められる。リン原子の質量は、成分〔Ｂ〕の化合物の１分子あたりのリン原子の質量を、リン原子の原子量から求め、これに、全エポキシ樹脂組成物中に含まれる、成分〔Ｂ〕の化合物の分子数をモル数から求めて掛け算することにより得られる。
- [0045] 本発明のエポキシ樹脂組成物は上記成分〔Ｂ〕以外の硬化剤を含有することもできる。ここでいう硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤であり、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物である。成分〔Ｂ〕以外の硬化剤の例として、ジシアンジアミド、芳香族ポリアミン、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタンおよび三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などが挙げられる。このなかでも、芳香族ポリアミンを硬化剤として用いると

、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られやすくなる。特に、芳香族ポリアミンのなかでも、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンなど、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体を用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られやすくなる。

[0046] 上記成分[B]以外の硬化剤の含有量は、成分[B]と成分[B]以外の硬化剤を含む硬化剤総量100質量部に対して、90質量部以下であることが、得られる硬化物や繊維強化複合材料の難燃性を確保しやすくなる点から好ましい。

[0047] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、得られる樹脂硬化物に優れた難燃性および力学特性を付与するために、成分[C]として、2官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂を含むことができる。なかでも、アニリン系化合物が好ましく用いられる。アニリン系化合物として、下記一般式(4)で表されるエポキシ樹脂成分[C]を用いると、耐熱性、難燃性および力学特性に優れた樹脂硬化物が得られることから、特に好ましい。

[0048] [化4]



[0049] 一般式(4)中、R⁷は、水素原子、炭素数1～4の炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基から選ばれる一つを表す。Xは、水素原子、または4員環以上の環構造を有する置換基を表す。4員環以上の環構造を有する置換基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基、ビフェニル基、フェニルスルホニル基、ベンジル基などが挙げられる。R⁷が脂肪族炭化水素基の場合、炭素数の増加に伴い、易燃性が高いメチレン基が増加する。そのため、難燃性の観点から、R⁷が水素原子またはメチル基であることが好ましい。また、同じく難燃性の観点から、R⁷がBrやClと

いったハロゲン原子であることも好ましい。Xは、炭素数の増加に伴い、樹脂組成物の粘度が増加して取り扱いにくくなる場合がある観点、および、難燃性の観点から、ベンゼン環を1つ有する置換基が好ましい。

[0050] 成分[C]の具体例として、N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジルーorthoトルイジン、N，N-ジグリシジルーmetaトルイジン、N，N-ジグリシジルーparaトルイジン、N，N-ジグリシジルー2，3-キシリジン、N，N-ジグリシジルー2，4-キシリジン、N，N-ジグリシジルー3，4-キシリジン、N，N-ジグリシジルー4-フェノキシアニリンなどのモノアミン型エポキシ樹脂が挙げられる。なかでもN，N-ジグリシジルアニリンおよびN，N-ジグリシジルー4-フェノキシアニリンは、難燃性および力学特性に優れており、特に好ましい。これらの成分[C]のエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、また2種類以上を混合して用いることも可能である。

[0051] 本発明における成分[C]の含有量は、エポキシ樹脂総量100質量部に対して10～60質量部が、優れた耐熱性と力学特性を確保する点から好ましい。さらに好ましくは、25～40質量部である。

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記成分[C]以外の、以下に挙げるエポキシ樹脂を含有することもできる。まず、2官能以下のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、が挙げられる。次に、3官能エポキシ樹脂として、N，N，O-トリグリシジルーmeta-アミノフェノール、N，N，O-トリグリシジルーpara-アミノフェノール、N，N，O-トリグリシジルー4-アミノ-3-メチルフェノール、などのアミノフェノール型エポキシ樹脂が挙げられる。4官能エポキシ樹脂として、N，N，N'，N'-テトラグリシジルー4，4'-ジアミノジフェニルメタン、N，N，N'，N

’-テトラグリシジル-2, 2’-ジエチル-4, 4’-ジアミノジフェニルメタン、N, N, N’, N’-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、などのジアミン型エポキシ樹脂を挙げることができる。

[0053] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、得られるプリプレグのタック性の制御、エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸する際の樹脂の流動性の制御、および得られる繊維強化複合材料に靱性を付与するために、さらに成分[D] エポキシ樹脂組成物に可溶な熱可塑性樹脂を含むことができる。かかる成分[D]の熱可塑性樹脂としては、ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、例えば、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホンなどを挙げることができる。これらのポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、適宜併用して用いてもよい。なかでも、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルイミドは、得られる繊維強化複合材料の耐熱性や力学物性を低下することなく靱性を付与することができるため好ましく用いることができる。

[0054] 本発明における成分[D]の配合量は、エポキシ樹脂総量100質量部に対して、好ましくは5～40質量部であり、より好ましくは10～35質量部、さらに好ましくは14～30質量部である。成分[D]の配合量をこのような範囲とすることで、エポキシ樹脂の粘度、得られるプリプレグのタック性、および得られる繊維強化複合材料の力学特性のバランスを確保することができる。

[0055] 本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグのマトリックス樹脂として用いる場合、プリプレグのタックやドレープの観点から、エポキシ樹脂組成物の80℃における粘度は0.5～200 Pa・sの範囲にあることが好ましい。80℃における粘度が0.5 Pa・s未満であると、繊維強化複合材料の成形時に過剰な樹脂フローが生じやすくなり、強化繊維の目付のばらつきが大きくなる。また、80℃における粘度が200 Pa・sを超えると、プリ

プレグを製造するときに、強化繊維にエポキシ樹脂組成物が含浸しにくくなり、得られる繊維強化複合材料の中にボイドが生じやすくなり、繊維強化複合材料の強度低下が起こりやすくなる。ここでいう80℃における粘度は、次の方法によって求められる。すなわち、ARES:TA Instruments Japan社製などの動的粘弾性測定装置を用い、直径40mmの平板の平行プレートを用い、上部と下部のプレートの間に、プレート間距離が1mmとなるようにエポキシ樹脂組成物をセットして、40℃への到達を確認後、ねじりモード（角周波数：3.14 rad/s）、昇温速度1.5℃/minの単純昇温で測定を行い、温度が80℃に到達した時点における複素粘度 η^* を求めるものとする。

[0056] 本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上させるために、成分[E]として、熱可塑性樹脂を主成分とする粒子（熱可塑性樹脂粒子）を含有することが好ましい。かかる熱可塑性樹脂粒子は、エポキシ樹脂組成物に不溶であり、エポキシ樹脂組成物をプリプレグ化して、さらに繊維強化複合材料とした後も、粒子として存在するものである。なお、ここでいう熱可塑性樹脂を主成分とする粒子とは、粒子を構成する成分のうち、熱可塑性樹脂の質量%が最も高い粒子のことをいい、熱可塑性樹脂のみからなる熱可塑性樹脂粒子も含む。

[0057] 熱可塑性樹脂粒子の材料としては、ポリアミドが最も好ましく、ポリアミドのなかでも、ポリアミド12、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド66、ポリアミド6/12共重合体、エポキシ樹脂とセミIPN化されたポリアミド（セミIPNポリアミド）が好ましい。エポキシ樹脂とセミIPN化されたポリアミドからなる粒子を用いることにより、優れた耐熱性と耐衝撃性をプリプレグに付与することができる。ここで、IPNとは相互侵入高分子網目構造体（Interpenetrating Polymer Network）の略称で、ポリマーブレンドの一種であり、ブレンド成分ポリマーが橋架けポリマーであって、それぞれの異種橋架けポリマーが部分的あるいは全体的に相互に絡み合って多重網目構造を形成しているものをい

う。セミIPNとは、橋架けポリマーと直鎖状ポリマーによる重網目構造が形成されたものである。セミIPN化した熱可塑性樹脂粒子は、例えば熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ、均一に混合した後、再沈等により得ることができる。例えば、特開平1-104624号公報の実施例1記載の方法により、セミIPNポリアミド粒子が得られる。

[0058] これら熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよいが、球状の方が樹脂の流動特性を低下させないため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点で好ましい態様である。ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80、“トレパール（登録商標）”TN（以上、東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）”1002D、2001UD、2001EXD、2002D、3202D、3501D、3502D、（以上、アルケマ社製）等を使用することができる。これらのポリアミド粒子は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0059] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、上記以外の成分、例えば、カップリング剤や、熱硬化性樹脂粒子、あるいはシリカゲル、カーボンブラック、クレイ、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボン粒子、金属粉体といった無機フィラー等を配合することができる。

[0060] 本発明のプリプレグは、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなる。すなわち、上述したエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とし、このエポキシ樹脂組成物を強化繊維と複合させたものである。強化繊維の例としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等を好ましく挙げることができる。なかでも力学特性の点から炭素繊維が特に好ましい。炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）”T700SC-24K、“トレカ（登録商標）”T800SC-24K、“トレカ（登録商標）”T1100GC-24K（以上東レ（株）製）などが挙げられる。

[0061] 本発明のプリプレグは、様々な公知の方法、例えばウエット法やホットメ

ルト法などにより製造することができる。中でも、ホットメルト法が本発明の効果を発揮しやすい点において好ましい。

[0062] ホットメルト法とは、溶媒を用いずに、加熱によりマトリックス樹脂を低粘度化し、強化繊維に含浸させる方法である。ホットメルト法には、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を、直接強化繊維に含浸する方法、または一旦マトリックス樹脂を離型紙などの上に塗布した樹脂フィルム付きの離型紙シートをまず作製し、次いで、これを強化繊維の両側あるいは片側から重ねて、加熱加圧してマトリックス樹脂を強化繊維に含浸させる方法などがある。

[0063] 本発明のプリプレグにおいては、強化繊維の目付が $100 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。強化繊維目付が 100 g/m^2 未満では、繊維強化複合材料成形の際に所定の厚みを得るために積層枚数を多くする必要があり、積層作業が煩雑になることがある。一方、強化繊維目付が 1000 g/m^2 を超える場合は、プリプレグのドレープ性が悪くなる傾向がある。また、プリプレグの繊維質量含有率は、好ましくは $40 \sim 90$ 質量%であり、より好ましくは $50 \sim 80$ 質量%である。繊維質量含有率が 40 質量%未満では樹脂の比率が多すぎるため、強化繊維の優れた機械特性の利点を活かすことができないことや、繊維強化複合材料の硬化時の発熱量が高くなりすぎる可能性がある。また、繊維質量含有率が 90 質量%を超える場合、樹脂の含浸不良を生じるため、得られる繊維強化複合材料はボイドが多いものとなる恐れがある。

[0064] 本発明のプリプレグの形態は、UniDirection (UD) プリプレグ、織物プリプレグ、シートモールディングコンパウンド等の不織布プリプレグ等のいずれでもよい。

[0065] 本発明の繊維強化複合材料の第一の態様は、本発明のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料である。かかる繊維強化複合材料は、例えば、前記本発明のプリプレグを所定の形態で積層した後、加熱加圧してマトリックス樹脂を硬化させることにより得ることができる。ここで、熱および圧力を

付与する方法としては、オートクレーブ成形法、プレス成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法など公知の方法を用いることができる。

[0066] 本発明の繊維強化複合材料の第二の態様は、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなる樹脂硬化物と、強化繊維とを含む繊維強化複合材料である。かかる繊維強化複合材料は、プリプレグを用いずに、強化繊維基材に液状のエポキシ樹脂を直接に含浸させ、硬化させる方法により得ることができる。具体的には、例えば、レジントランスファーモールドディング法、フィラメントワインディング法、プルトルージョン法、ハンド・レイアップ法などにより、かかる繊維強化複合材料を得ることができる。

[0067] 本発明の繊維強化複合材料の厚みは0.5 mm以上2 mm未満であり、好ましくは0.5 mm以上1 mm未満である。繊維強化複合材料の厚みが0.5 mm未満では、火炎が材料の垂直方向に伝播しやすくなり、耐火性が悪化する傾向がある。一方、厚みが2 mm以上では、部材の重量が大きくなりすぎて、構造部材の十分な軽量化ができない。また、材料の厚みが厚いと、本発明の繊維強化複合材料を用いなくとも火炎が垂直方向に伝播しにくくなるため、本発明の繊維強化複合材料の耐火性の効果を活かせない。すなわち、本発明の繊維強化複合材料は、厚みを薄くした場合であっても十分な耐火性を有することが特徴である。

[0068] また、本発明の繊維強化複合材料は、JIS T 8022 火炎伝播性試験（A法（表面着火）、50秒接炎）における表面燃焼長さについて、10 mm以上、50 mm未満であることが好ましい。さらに好ましくは、10 mm以上、46 mm未満である。また、裏面損傷長さについて、10 mm以上、60 mm未満であることが好ましい。さらに好ましくは、10 mm以上、56 mm未満である。ここでいう表面燃焼長さとは、測定サンプルの接炎側の表面において樹脂が分解した領域の垂直方向の最大長さであり、この領域には煤が付いた部分は含まれない。また、ここでいう裏面損傷長さとは、測定サンプルの接炎側と反対側の表面の変色した領域の垂直方向の最大長さであ

る。表面燃焼長さおよび裏面損傷長さがこの範囲であると、火炎の垂直方向への伝播が十分抑制されているため、航空機や車両などの構造部材として優れた耐火性を発現することが可能となる。

[0069] 以上に記した数値範囲の上限および下限は、任意に組み合わせることができる。

実施例

[0070] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

本発明の実施例および比較例において用いられた材料を次に示す。

[0071] <成分[A]：窒化ホウ素または黒鉛>

- ・鱗片状窒化ホウ素 (P l a t e l e t s 003、スリーエムジャパン (株) 製)
 - ・鱗片状黒鉛 (B F - 3 A K (体積平均粒径 $3 \mu m$)、(株)中越黒鉛工業所製)
 - ・鱗片状黒鉛 (C B R (体積平均粒径 $18 \mu m$)、(株)中越黒鉛工業所製)
- 。

[0072] <成分[B]：一般式(2)で表される構造を有するアミン系硬化剤>

- ・ビス(3-アミノフェニル)フェニルホスフィンオキサイド (B A P P O、片山化学工業(株)製)
- ・トリス(3-アミノフェニル)ホスフィンオキサイド (T A P P O、片山化学工業(株)製)

<成分[B]：一般式(3)で表される構造を有するアミン系硬化剤>

- ・ビフェニルアラルキル型芳香族アミン (B A N)
- ・ビフェニルアラルキル型芳香族アミン (B X N)

<成分[B]以外の硬化剤>

- ・4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュア S、和歌山精化工業(株)製)。

[0073] <成分[C]：一般式(4)で表される構造を有するエポキシ樹脂>

- ・ N, N-ジグリシジルアニリン (GAN、日本化薬 (株) 製)
- ・ N, N-ジグリシジルー4-フェノキシアニリン (TOREP A-204E、東レファインケミカル(株)製)

＜成分 [C] 以外のエポキシ樹脂＞

- ・ ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (“JER (登録商標)” 825、三菱ケミカル (株) 製)
 - ・ N, N, N', N'-テトラグリシジルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (“アラルダイト (登録商標)” MY721、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製)
 - ・ N, N, O-トリグリシジルーp-アミノフェノール (“アラルダイト (登録商標)” MY510、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製)
- 。

[0074] ＜成分 [D] : 熱可塑性樹脂＞

- ・ ポリエーテルスルホン (“VIRANTAGE (登録商標)” VW-10700RFP、Solvay Advanced Polymers 社製)
- ・ ポリエーテルイミド (“ULTEM (登録商標)” EXUM9990、SABIC 社製)。

[0075] ＜成分 [E] : 熱可塑性樹脂を主成分とした粒子＞

- ・ ポリアミド粒子 (“トレパール (登録商標)” TN、東レ(株)製)

＜その他の成分＞

- ・ 赤燐 (“ノーバレッド (登録商標)” 120UF、燐化学工業 (株) 製)
 - ・ 炭素繊維 (“トレカ (登録商標)” T800SC-24K 東レ(株)製)
- 。

[0076] (1) エポキシ樹脂組成物の調製方法

成分 [A] に該当する無機フィラー、エポキシ樹脂、成分 [D] に該当する熱可塑性樹脂、およびその他添加剤を表 1～4 に記載された量に従って、混練装置中に投入後、140℃以上の温度まで昇温させ、加熱混練を行い、[D] 熱可塑性樹脂を溶解させた。次いで、混練装置中の樹脂組成物を 80

℃以下の温度まで降温させ、成分[B]および成分[B]以外の硬化剤を表1～4に記載された量に従って、混練装置に投入して攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。なお、成分[E]熱可塑性樹脂を主成分とした粒子を用いる場合は、混練装置中の樹脂組成物を80℃以下の温度まで降温させた後、硬化剤を添加する前に混練装置に投入して攪拌した。

[0077] (2) 樹脂硬化物のチャー生成率測定

熱重量測定TGAによるチャー生成率の測定は以下の様にして行った。

[0078] (1) で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中で、所定の硬化条件で硬化させて、厚さ2mmのエポキシ樹脂硬化物を得た。難燃性の評価は熱重量測定装置TG-DSC（パーキンエルマー社STA6000システム）を用いて行った。エポキシ樹脂硬化物から約10mgの試験片を切り出し、空気下で、昇温速度10℃/minで単純昇温し、600℃におけるチャー生成率（%）を難燃性の指標とした。ここでいうチャー生成率とは、（600℃における熱分解残渣の質量（g））／（測定前のエポキシ樹脂硬化物の質量（g））×100で表される値である。

[0079] (3) 樹脂硬化物の熱拡散率測定

熱拡散率の測定は、以下の様にして行った。

[0080] (2) で作製したエポキシ樹脂硬化物を10mm×10mm角のサイズにカットし、ブラックガードスプレー（ファインケミカルジャパン(株)製）を用いて表面に黒化処理を施して測定サンプルとした。ASTM E1461-01（2001）に基づいて、熱拡散率測定装置LFA467HyperFlash（NETZSCH社製）を用いて、該サンプルの25℃での熱拡散率を測定した。

[0081] (4) 樹脂硬化物の力学特性評価

樹脂硬化物の力学特性の評価は以下の様にして行った。

[0082] (2) で作製したエポキシ樹脂硬化物を10mm×60mm角のサイズに

カットして試験片とした。JIS K7171 (2006)に基づいて、インストロン5565万能試験機（インストロン社製）を用いて、クロスヘッドスピード2.5 mm/min、スパン長40 mm、圧子径10 mm、支点径4 mmの条件で、該試験片の3点曲げ試験を行い、曲げ弾性率を測定した。

[0083] (5) エポキシ樹脂組成物の粘度測定

エポキシ樹脂組成物の粘度は動的粘弾性装置ARES-G2（テュー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。直径40 mmの平板の平行プレートを用い、上部と下部のプレートの上に、プレート間距離が1 mmとなるようにエポキシ樹脂組成物をセットして、40℃への到達を確認後、ねじりモード（角周波数：3.14 rad/s）、昇温速度1.5℃/minの単純昇温で測定した。

[0084] (6) 炭素繊維強化複合材料の難燃性評価（火炎伝播性試験）

UDプリプレグを、[0/90/0]の構成で3層積層し、オートクレーブを用いて、圧力6 kg/cm²、昇温速度1.7℃/分で180℃まで昇温し、180℃の温度で2時間、圧力6 kg/cm²で成形して複合材料を作成した。この複合材料から、縦200 mm×横160 mm（厚み約0.6 mm）のサンプルを切り出し、JIS T8022火炎伝播性試験（A法（表面着火））に従い、50秒間接炎した際の表面燃焼長さおよび裏面損傷長さを求めた。

[0085] (実施例1～14、比較例1～5)

各成分を表1～3に示すとおりの比率（質量部）で用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製方法により、エポキシ樹脂組成物の調製を行った。得られたエポキシ樹脂組成物について、180℃の温度で2時間硬化させて得られた樹脂硬化物のチャー生成率および熱拡散率の測定を行った。評価結果は表1～3のとおりであった。

[0086]

[表2]

成分【A】 窒化ホウ素または黒鉛	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
銅片状窒化ホウ素 (Platelets 003)							
銅片状黒鉛 (BF-3AK)	10	11	20		10	10	8.8
銅片状黒鉛 (CBR)				9.5			
成分【B】 リン含有アミン系硬化剤またはフェノールアラキル型硬化剤							
ビス (3-アミノフェニル) フェニルホスフィンオキシド (BAPPO)			30	28	77	29	
トリス (3-アミノフェニル) ホスフィンオキシド (TAPPO)							27
ビスフェノールアラキル型芳香族アミン (BAN)	79						
ビスフェノールアラキル型芳香族アミン (BXN)		84					
成分【B】 以外の硬化剤							
4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン			32	33		34.5	22
成分【C】 一般式 (4) で表される構造を有するエポキシ樹脂							
N, N-ジグリシジルアニリン (GAN)			35	35	35	10	35
N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン (TOREP A-204E)	35	35					
成分【C】 以外のエポキシ樹脂							
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (EP825)							
N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン ("アラルダイト®MY721")	65	65	65	65	65	90	65
N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルダイト®MY510")							
成分【D】 熱可塑性樹脂							
ポリエーテルスルホン ("VIRANTAGE®VW-10700RFP")	15	16	20	19	21	19	18
ポリエーテルイミド ("ULTEM®EXUM9990")							
その他添加剤							
赤燐 ("ノーノレッド (登録商標) *120UF)							
エポキシ樹脂組成物中のリン原子含有率 (%)							
60℃におけるチャ-生成率 (%)	0	0	1.5	1.5	3.8	1.5	1.5
熱収縮率 (mm ² /s)	23	26	32	31	38	37	32
熱収縮率 (mm ² /s)	0.205	0.208	0.254	0.194	0.179	0.186	0.191
曲げ弾性率 (GPa)	4.6	3.6	5.3	4.6	5.0	4.4	5.0

[0088]

[表3]

【表 3】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エポキシ樹脂組成物	成分 [A] 硬化剤または黒鉛					
	鱗片状硬化剤 (Platelets 003)			9.2		
	鱗片状黒鉛 (BF-3AK)		9			10
	鱗片状黒鉛 (CBR)					
	成分 [B] リン含有アミン系硬化剤またはフェノールアララルキル型硬化剤					
	ビス (3-アミノフェニル) フェニルホスフィンオキシサイド (BAPPO)	28				
	ビスフェニルアララルキル型芳香族アミン (BAN)					77
	ビスフェニルアララルキル型芳香族アミン (BXN)				84	
	成分 [B] 以外の硬化剤					
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン	33	53	53		
	成分 [C] 一般式 (4) で表される構造を有するエポキシ樹脂					
	N, N-ジグリシジルアニリン (GAN)					
	N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン (TOREP A-204E)	35	35	35	35	
	成分 [C] 以外のエポキシ樹脂					
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (JER825)					35
	N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン ("アラルダイト®"MY721)	65	65	65	65	65
	N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルダイト®"MY510)					
成分 [D] 熱可塑性樹脂						
ポリエーテルスルホン ("VIRANTAGE®"VW-10700RFP)	18	18	18.5	20	15	
ポリエーテルイミド ("ULTEM®"EXUM9990)						
その他添加剤						
赤燐 ("ゾーパレッド (登録商標)"120UF)			3.6			
	エポキシ樹脂組成物中のリン原子含有率 (%)	1.5	0	1.5	0	0
600℃におけるチャー生成率 (%)		29	18	17	23	35
熱拡散率 (mm ² /s)		0.148	0.214	0.200	0.158	0.116
曲げ弾性率 (GPa)		4.4	4.6	4.6	3.2	3.5
樹脂硬化物の特性						

および19質量部の“VIRANTAGE（登録商標）” VW-10700 RFP（成分〔D〕）を混練、溶解した後、28質量部のビス（3-アミノフェニル）フェニルホスフィンオキサイド（BAPPO）（成分〔B〕）および33質量部の4,4'-ジアミノジフェニルスルホンを投入して混練し、1次樹脂組成物を作製した。この1次樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を主成分とした粒子（成分〔E〕）を含まない。得られた1次樹脂組成物の80℃粘度は15.5 Pa・sであった。得られた1次樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて樹脂目付29 g/m²で離型紙上にコーティングして、1次樹脂フィルムを作製した。この1次樹脂フィルムをプリプレグ作製機にセットし、一方向に引き揃えた炭素繊維（目付190 g/m²）の両側に重ね合わせて1次樹脂組成物を含浸させ、一次プリプレグを得た。次に、1次樹脂組成物と合わせて、最終的なプリプレグのエポキシ樹脂組成が表4の配合量になるように、“トレパール（登録商標）” TN（熱可塑性樹脂を主成分とした粒子（成分〔E〕））を加えて組成を調整した2次樹脂組成物を調整した。2次樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて樹脂目付20 g/m²で離型紙上にコーティングし、2次樹脂フィルムを作製した。この2次樹脂フィルムを一次プリプレグの両側に重ね合わせて貼付けて、最終的なプリプレグを得た。得られたプリプレグについて上記の（6）炭素繊維強化複合材料の難燃性評価（火炎伝播性試験）に記載の方法に従い、表面燃焼長さおよび裏面損傷長さを測定した。結果を表4に示す。

[0090] また、樹脂硬化物のチャー生成率と熱拡散率を上記の方法に従って、測定した。結果を表4に示す。

[0091] （比較例6）

実施例15において、鱗片状黒鉛（成分〔A〕）の配合量を0質量部として、全樹脂組成物中の“トレパール（登録商標）” TN（熱可塑性樹脂を主成分とした粒子（成分〔E〕））の質量%および“VIRANTAGE（登録商標）” VW-10700 RFP（成分〔D〕）の質量%が一定となるように表4に示す組成としたこと以外は、実施例15と同様にしてプリプレグ

を作製した。得られたプリプレグについて上記の（６）炭素繊維強化複合材料の難燃性評価（火炎伝播性試験）に記載の方法に従い、表面燃焼長さおよび裏面損傷長さを測定した。結果を表４に示す。

[0092] また、樹脂硬化物のチャー生成率と熱拡散率を上記の方法に従って、測定した。結果を表４に示す。

[0093] （比較例７）

実施例１５において、ビス（３－アミノフェニル）フェニルホスフィンオキサイド（ＢＡＰＰＯ）（成分〔Ｂ〕）の配合量を０質量部として、全樹脂組成物中の鱗片状黒鉛（成分〔Ａ〕）の質量％、“トレパール（登録商法）”ＴＮ（熱可塑性樹脂を主成分とした粒子（成分〔Ｅ〕））の質量％および“ＶＩＲＡＮＴＡＧＥ（登録商標）”ＶＷ－１０７００ＲＦＰ（成分〔Ｄ〕）の質量％が一定となるように、かつ硬化剤の活性水素モル数（Ｈ）とエポキシ樹脂中のエポキシ基モル数（Ｅ）の比 H/E が一定となるように、表４に示す組成としたこと以外は、実施例１５と同様にしてプリプレグを作製した。得られた１次樹脂組成物の８０℃粘度は $9.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。得られたプリプレグについて上記の（６）炭素繊維強化複合材料の難燃性評価（火炎伝播性試験）に記載の方法に従い、表面燃焼長さおよび裏面損傷長さを測定した。結果を表４に示す。

[0094] また、樹脂硬化物のチャー生成率と熱拡散率を上記の方法に従って、測定した。結果を表４に示す。

[0095]

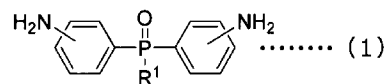
[表4]

		実施例15	比較例6	比較例7
エポキシ樹脂組成物	成分 [A] 窒化ホウ素または黒鉛			
	鱗片状窒化ホウ素 (Platelets 003)			
	鱗片状黒鉛 (BF-3AK)	9.5		9
	鱗片状黒鉛 (CBR)			
	成分 [B] リン含有アミン系硬化剤またはフェノールアルキル型硬化剤			
	ビス (3-アミノフェニル) フェニルホスフィンオキシサイド (BAPPO)	28	28	
	トリス (3-アミノフェニル) ホスフィンオキシサイド (TAPPO)			
	ビスフェノールアルキル型芳香族アミン (BAN)			
	ビスフェノールアルキル型芳香族アミン (BXN)			
	成分 [B] 以外の硬化剤			
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン	33	33	53
	成分 [C] 一般式 (4) で表される構造を有するエポキシ樹脂			
	N, N-ジグリシジルアニリン (GAN)	35	35	35
	N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン (TOREP A-204E)			
	成分 [C] 以外のエポキシ樹脂			
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (JER825)			
	N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン ("アラルタイト®"MY721)	65	65	65
	N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルタイト®"MY510)			
	成分 [D] 熱可塑性樹脂			
	ポリエーテルスルホン ("VIRANTAGE®"VW-10700RFP)	19	18	18
	ポリエーテルイミド ("ULTEM®"EXUM9990)			
	成分 [E] 熱可塑性樹脂を主成分とした粒子			
	ポリアミド粒子 ("トレパール (登録商標)"TN)	12	12	12
	その他添加剤			
	赤燐 ("ノーバレッド (登録商標)"120UF)			
エポキシ樹脂組成物中のリン原子含有率 (%)		1.5	1.5	0
樹脂硬化物の特性	600℃におけるチャー生成率 (%)	34	27	17
	熱拡散率 (mm ² /s)	0.191	0.163	0.203
繊維強化複合材料の特性	板厚み (mm)	0.585	0.587	0.582
	火炎伝播性試験における表面の燃焼長さ (mm)	46	44	52
	火炎伝播性試験における裏面の損傷長さ (mm)	56	71	68

請求の範囲

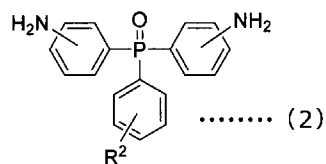
- [請求項1] エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物であって、
 該エポキシ樹脂組成物を 180℃の温度で2時間硬化させて得られる樹脂硬化物について、
 ASTM E1461-01 (2001) に基づいて測定される、
 25℃での熱拡散率が0.17 mm²/s 以上0.30 mm²/s 未満、
 かつ、空気下の600℃チャー生成率が20%以上50%未満である、エポキシ樹脂組成物。
- [請求項2] 成分[A]として、窒化ホウ素または黒鉛からなる無機フィラーを含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 成分[A]が黒鉛からなる無機フィラーである、請求項2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 成分[B]として、一般式(1)で表される構造を有するアミン系硬化剤、一般式(2)で表される構造を有するアミン系硬化剤、および一般式(3)で表される構造を有するアミン系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1つのアミン系硬化剤を含む、請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物；

[化1]



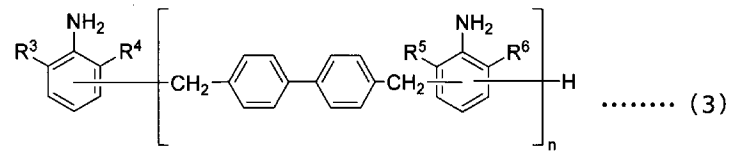
一般式(1)中、R¹は、炭素数1～4の炭化水素基を表す；

[化2]



一般式(2)中、R²は、水素原子、またはアミノ基を表す；

[化3]

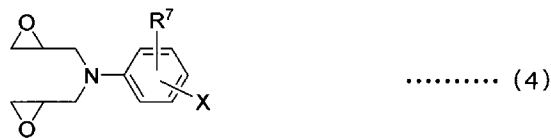


一般式 (3) 中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ水素原子および炭素数 1 ～ 4 の脂肪族炭化水素基から選ばれる一つを表す。 $n = 1 \sim 4$ を表す。

[請求項5] さらに成分 [C] : 2 官能のグリシジルアミン型エポキシ樹脂を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 成分 [C] が下記一般式 (4) で表される構造を有する、請求項 5 に記載のエポキシ樹脂組成物；

[化4]



一般式 (4) 中、 R^7 は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 の炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基から選ばれる一つを表す； X は、水素原子、または 4 員環以上の環構造を有する置換基を表す。

[請求項7] エポキシ樹脂総量 100 質量部に対して、成分 [C] の含有量が 10 ～ 60 質量部である、請求項 5 または 6 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] さらに成分 [D] 熱可塑性樹脂を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項9] さらに成分 [E] 熱可塑性樹脂を主成分とした粒子を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。

[請求項11] 請求項 10 に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料

。

[請求項12] 請求項1～9のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させる樹脂硬化物および強化繊維を含む、繊維強化複合材料。

[請求項13] エポキシ樹脂硬化物および強化繊維からなる繊維強化複合材料であって、

樹脂硬化物のASTM E1461-01(2001)に基づいて測定される、25℃での熱拡散率が $0.17\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $0.30\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満、

かつ、空気下の600℃チャー生成率が20%以上50%未満であって、

繊維強化複合材料の厚みが0.5 mm以上2 mm未満である、繊維強化複合材料。

[請求項14] エポキシ樹脂硬化物が、成分[A]として、窒化ホウ素または黒鉛からなる無機フィラーを含む、請求項13に記載の繊維強化複合材料。

[請求項15] エポキシ樹脂硬化物が、成分[B]として、一般式(1)で表される構造を有するアミン系硬化剤、一般式(2)で表される構造を有するアミン系硬化剤、および一般式(3)で表される構造を有するアミン系硬化剤からなる群から選ばれる少なくとも1つのアミン系硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物から得られる、請求項14に記載の繊維強化複合材料。

[請求項16] JIS T8022火炎伝播性試験(A法(表面着火)、50秒接炎)における表面燃焼長さが10 mm以上、50 mm未満であり、かつ、裏面損傷長さが10 mm以上、60 mm未満である、請求項13～15のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 59/40*(2006.01)i; *C08J 5/24*(2006.01)i

FI: C08G59/40; 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; C08J5/24

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	WO 2019/082595 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 May 2019 (2019-05-02) claims 1-3, 6, 7, 9-12, paragraphs [0009], [0062], [0068], [0071]-[0074], examples	1-16
Y	WO 2021/161757 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 19 August 2021 (2021-08-19) claims 1-7, paragraphs [0009], [0023], [0027], [0033]-[0037], examples	1-16
Y	WO 2016/063855 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 April 2016 (2016-04-28) claims 1, 4, 6, 7, paragraphs [0003], [0006], [0159], examples	1-16
Y	JP 2016-190922 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 November 2016 (2016-11-10) claims 1-4, 9, 10, paragraphs [0003], [0006], examples	1-16
Y	WO 2015/152007 A1 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 08 October 2015 (2015-10-08) claims 1, 6, paragraph [0005], examples	4
A		1-3, 5-16
A	JP 2002-249641 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 06 September 2002 (2002-09-06)	1-16

☒ 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

11 May 2023

Date of mailing of the international search report

30 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010073

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-206932 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD) 31 July 2001 (2001-07-31)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010073

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/082595	A1	02 May 2019	US 2020/0247986 A1 claims 1-3, 6, 7, 9-12, paragraphs [0012], [0065], [0071], [0074]-[0077], examples EP 3702389 A1 CN 111164124 A KR 10-2020-0062179 A	
WO	2021/161757	A1	19 August 2021	US 2022/0372209 A1 claims 1-7, paragraphs [0010], [0026], [0029], [0036], [0037], examples EP 4105257 A1	
WO	2016/063855	A1	28 April 2016	US 2017/0225373 A1 claims 12, 15, 17, 18, paragraphs [0003], [0005], [0177], examples EP 3178870 A1 TW 201612220 A KR 10-2017-0039197 A CN 106661242 A	
JP	2016-190922	A	10 November 2016	(Family: none)	
WO	2015/152007	A1	08 October 2015	KR 10-2016-0140586 A CN 106103534 A TW 201605923 A	
JP	2002-249641	A	06 September 2002	(Family: none)	
JP	2001-206932	A	31 July 2001	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/40(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i FI: C08G59/40; C08J5/24 CFC										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/40; C08J5/24										
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										
<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>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023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								
Y	WO 2019/082595 A1（東レ株式会社）02.05.2019（2019-05-02） 請求項1-3、6、7、9-12、[0009]、[0062]、[0068]、[0071] - [0074]、実施例	1-16								
Y	WO 2021/161757 A1（東レ株式会社）19.08.2021（2021-08-19） 請求項1-7、[0009]、[0023]、[0027]、[0033] - [0037]、実施例	1-16								
Y	WO 2016/063855 A1（東レ株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 請求項1、4、6、7、[0003]、[0006]、[0159]、実施例	1-16								
Y	JP 2016-190922 A（東レ株式会社）10.11.2016（2016-11-10） 請求項1-4、9、10、[0003]、[0006]、実施例	1-16								
Y	WO 2015/152007 A1（日本化薬株式会社）08.10.2015（2015-10-08） 請求項1、6、[0005]、実施例	4								
A		1-3、5-16								
A	JP 2002-249641 A（松下電工株式会社）06.09.2002（2002-09-06）	1-16								
☒ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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の日の後に公表された文献 </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 “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 </td> </tr> </table>			* 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の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 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の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 11.05.2023	国際調査報告の発送日 30.05.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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
A	JP 2001-206932 A (住友ベークライト株式会社) 31.07.2001 (2001 - 07 - 31)	1 - 1 6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010073

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/082595	A1	02.05.2019	US 2020/0247986 A1 請求項 1 - 3、6、7、 9 - 12、[0012]、 [0065]、[0071]、 [0074] - [0077]、実施 例 EP 3702389 A1 CN 111164124 A KR 10-2020-0062179 A	
WO	2021/161757	A1	19.08.2021	US 2022/0372209 A1 請求項 1 - 7、[0010]、 [0026]、[0029]、 [0036]、[0037]、実施 例 EP 4105257 A1	
WO	2016/063855	A1	28.04.2016	US 2017/0225373 A1 請求項 12、15、1 7、18、[0003]、 [0005]、[0177]、実施 例 EP 3178870 A1 TW 201612220 A KR 10-2017-0039197 A CN 106661242 A	
JP	2016-190922	A	10.11.2016	(ファミリーなし)	
WO	2015/152007	A1	08.10.2015	KR 10-2016-0140586 A CN 106103534 A TW 201605923 A	
JP	2002-249641	A	06.09.2002	(ファミリーなし)	
JP	2001-206932	A	31.07.2001	(ファミリーなし)	