

(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
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124191 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 18/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01) C08L 53/00 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044244

(22) 国際出願日: 2021年12月2日(02.12.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2020-203126 2020年12月8日(08.12.2020) JP
特願 2021-122175 2021年7月27日(27.07.2021) 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: 林慎也 (HAYASHI, Shinya); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 松川滉 (MATSUKAWA, Ko); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 富岡伸之 (TOMIOKA, Nobuyuki); 〒4558502 愛知県名古屋

屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(54) Title: THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE FROM THERMOSETTING EPOXY RESIN, MOLDING MATERIAL FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱硬化性エポキシ樹脂組成物、熱硬化性エポキシ樹脂成形品、繊維強化複合材料用成形材料、繊維強化複合材料、および繊維強化複合材料の製造方法

(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a thermosetting epoxy resin composition giving cured objects which have excellent toughness and can stably retain high rigidity in a temperature range from a low to a high temperature. This thermosetting epoxy resin composition comprises the following constituent elements [a], [b], [c], and [d], wherein the stoichiometric ratio between the constituent elements [a] and [b], [b]/[a], is in the range of 0.7-2.0. Constituent element [a]: An epoxy resin Constituent element [b]: An isocyanate hardener Constituent element [c]: An elastomeric toughening agent Constituent element [d]: A catalyst for oxazolidone cyclization reaction

(57) 要約: 本発明の目的は、硬化物が靱性に優れ、かつ低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性を保つことのできる熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。上記目的を達するため、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、次の構成要素 [a]、[b]、[c]、および [d] を含有し、かつ構成要素 [a] と [b] の化学量論量比 [b] / [a] が 0.7 ~ 2.0 の範囲にある熱硬化性エポキシ樹脂組成物である。[a] エポキシ樹脂 [b] イソシアネート硬化剤 [c] エラストマー系高靱性化剤 [d] オキサゾリドン環化反応触媒

WO 2022/124191 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

熱硬化性エポキシ樹脂組成物、熱硬化性エポキシ樹脂成形品、繊維強化複合材料用成形材料、繊維強化複合材料、および繊維強化複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性エポキシ樹脂組成物、熱硬化性エポキシ樹脂成形品、繊維強化複合材料用成形材料、繊維強化複合材料、および繊維強化複合材料の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 熱硬化性樹脂は、硬化前は液状で取り扱いやすく、加熱硬化により架橋を形成し、不溶不融の樹脂となり、優れた耐熱性や耐薬品性を発現することから、様々な分野で使用されている。中でも、エポキシ樹脂は、硬化時のアウトガスがなく、硬化収縮も小さく、硬化後に優れた接着性、剛性、靱性等を発現することから、塗料、電気電子材料、土木建築材料、接着剤、繊維強化複合材料等に幅広く使用されるようになっている。

[0003] エポキシ樹脂には使用する硬化剤に応じて幾つかのタイプがあり、最も一般的で高い力学特性を発現するアミン硬化系、固形や粉体で用いられることが多くポットライフや耐湿熱性に優れるフェノール硬化系、低粘度でポットライフも良好な酸無水物硬化系等が汎用的に用いられている。ただ、いずれの硬化剤系についても、十分な耐熱性を得るためには架橋密度が高くなり、その結果、十分な靱性が得られなかった。特許文献1では、特定のアミン硬化系エポキシに多量のコアシエルゴム粒子を配合することにより、靱性が良好な硬化物が得られることが示されているが、一方で高温域での剛性が低下してしまう問題があった。

[0004] これに対し、イソシアネートを硬化剤とするエポキシ樹脂が提案されており、耐熱性に優れると共に、力学特性も良好であることが示されている。特

許文献2では、DBU（登録商標）およびその誘導体から選ばれる触媒を用いてエポキシとイソシアネートを反応させることにより、高温での引張強度や伸びに優れる硬化物が得られることが示されている。特許文献3では、特定のイミダゾリウム塩から選ばれる触媒を用いてエポキシとイソシアネートを反応させる事例が示されており、強靱化剤を含有し得ることが言及されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2009-280669号公報
特許文献2：国際公開第2014/184082号
特許文献3：国際公開第2016/102358号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化物の靱性は改善されたものの、コアシェルゴム粒子による剛性の変化が大きく、低温から高温領域に渡る剛性の変化が許容できないものであった。
- [0007] 特許文献2に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化物にウレタン構造やイソシアヌレート構造が多く生成することから、耐熱性と靱性のバランスが依然として不十分であった。
- [0008] 特許文献3に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化物にウレタン構造やイソシアヌレート構造が多く生成することから、耐熱性と靱性のバランスが依然として不十分であり、強靱化剤を含有させた場合でも、剛性の低下を免れるものではなかった。
- [0009] これに対し、本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、硬化物が靱性に優れ、かつ低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性を保つことのできる熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、上記目的を達成するために、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、次の構成要素 [a]、[b]、[c]、および [d] を含有し、かつ構成要素 [a] と [b] の化学量論量比 [b] / [a] が 0.7 ~ 2.0 の範囲にある。

[a] エポキシ樹脂

[b] イソシアネート硬化剤

[c] エラストマー系高靱性化剤

[d] オキサゾリドン環化反応触媒。

[0011] また、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第一の態様は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物が熱硬化されてなる。

[0012] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第二の態様は、吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が 0.55 ~ 1 の範囲にあり、かつガラス転移温度 T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する。

(ここで、前記吸光度比は、FT-IR (ATR法) において、オキサゾリドン環のカルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 二重結合に起因する吸収の吸光度 D_a と、イソシアヌレート環のカルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 二重結合に起因する吸収の吸光度 D_b から吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ を算出することにより特定される。)

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第三の態様は、ガラス転移温度 T_g とゴム状態弾性率 G_r の関係が式 1 を満たし、かつガラス転移温度 T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する。

$$T_g \geq 10 \times G_r + 130 \quad (\text{式 1})$$

また、本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物と、強化繊維とを含む。

[0013] また、本発明の繊維強化複合材料の第一の態様は、本発明の繊維強化複合材料用成形材料が熱硬化されてなる。

[0014] 本発明の繊維強化複合材料の第二の態様は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品と、強化繊維を含む。

[0015] また、本発明の繊維強化複合材料の製造方法の第一の態様は、強化繊維に、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂を含浸させたあと、熱硬化させる。

[0016] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法の第二の態様は、強化繊維を主成分とする織物を型内に配置し、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を注入して含浸させたあと、熱硬化させる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、硬化物が靱性に優れ、かつ低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性を保つことのできる熱硬化性エポキシ樹脂組成物が得られる。なお、本発明において、「硬化物が靱性に優れ、かつ低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性を保つことのできる」ことは、後述の靱性と剛性保持率のバランスを評価する式2により判断される。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物（以下、単に「エポキシ樹脂組成物」と称することもある。）、およびその成形品について詳細に説明する。

[0019] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、次の構成要素 [a]、[b]、[c]、および [d] を含有し、かつ構成要素 [a] と [b] の化学量論量比 [b] / [a] が 0.7 ~ 2.0 の範囲にある。

[a] エポキシ樹脂

[b] イソシアネート硬化剤

[c] エラストマー系高靱性化剤

[d] オキサゾリドン環化反応触媒。

[0020] 本発明の構成要素 [a] は、エポキシ樹脂である。かかるエポキシ樹脂は、分子内にオキシラン基を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内に少なくとも2つのオキシラン基を有することが好ましい。かかる構造を有することにより、成形品の耐熱性や靱性を発現しやすくすることができる。中でも、低粘度で強化繊維への含浸性に優れ、また繊維強化複合材料とした際の耐熱性と弾性率等の力学物性に優れることから、構成要素 [a] の数

平均分子量が200～800の範囲にあり、かつ骨格に芳香族を含むエポキシ樹脂が好ましく用いられる。なお、エポキシ樹脂の数平均分子量は、ポリスチレン標準サンプルを用いて、GPC (Gel Permeation Chromatography) により求められる。エポキシ当量が既知のエポキシ樹脂については、エポキシ当量とエポキシ官能基数の積から算出した数値を用いることもできる。

[0021] 本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0022] 本発明で用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、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、もしくはこれらのハロゲン、アルキル置換体、水添品などが挙げられる。中でも、高弾性率と高靱性のバランスが優れている点で、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。かかるエポキシ樹脂の具体例として以下のものが挙げられる。

[0023] ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“jER (登録商標)” 825、“jER (登録商標)” 827、“jER (登録商標)” 828 (以上、三菱ケミカル (株) 製)、“EPICLON (登録商標)” 840、“EPICLON (登録商標)” 850 (以上、DIC (株) 製)、“エポトート (登録商標)” YD-128、“エポトート (登録商標)” YD-8125、“エポトート (登録商標)” YD-825GS (以上、日鉄ケミカル&マテリアル (株) 製)、“DER (登録商標)” 331、“DER (登録商標)” 332 (以上、ダウケミカル (株) 製) などを使用することができる。

[0024] ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、“jER (登録商標)” 806、“jER (登録商標)” 807、“jER (登録商標)” 4004P (以上、三菱ケミカル (株) 製)、“EPICLON (登録商標)” 830 (DIC (株) 製)、“エポトート (登録商標)” YD-170、“エポトート (登録商標)” YDF-8170C、“エポトート (登

録商標)” YDF-870GS (以上、日鉄ケミカル&マテリアル(株)製)などを使用することができる。

[0025] ビスフェノールAD型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、EPOX-MK R710、EPOX-MK R1710 (以上、プリンテック(株)製)などを使用することができる。

[0026] 本発明で用いられるアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルキシリレンジアミン、もしくはこれらのハロゲン、アルキル置換体、水添品などが挙げられる。かかるエポキシ樹脂の具体例として以下のものが挙げられる。

[0027] テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品としては、“スミエポキシ(登録商標)” ELM434 (住友化学(株)製)、YH434L (日鉄ケミカル&マテリアル(株)製)、“jER(登録商標)” 604 (三菱ケミカル(株)製)、“アラルダイド(登録商標)” MY720、“アラルダイド(登録商標)” MY721 (以上、ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製)などが挙げられる。

[0028] テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホンの市販品としては、TG3DAS (三井化学ファイン(株)製)などが挙げられる。

[0029] トリグリシジルアミノフェノール又はトリグリシジルアミノクレゾールの市販品としては、“スミエポキシ(登録商標)” ELM100、“スミエポキシ(登録商標)” ELM120 (以上、住友化学(株)製)、“アラルダイド(登録商標)” MY0500、“アラルダイド(登録商標)” MY0510、“アラルダイド(登録商標)” MY0600 (以上、ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製)、“jER(登録商標)” 630 (三菱ケミカル(株)製)などが挙げられる。

[0030] アミン型エポキシ樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂を併用することは

、上記高弾性率、高耐熱性、および高靱性のバランスを向上できる観点から好ましい。

[0031] 本発明の構成要素 [a] は、水酸基量の少ないエポキシ樹脂であることが好ましい。エポキシ樹脂には、その副成分も含めて、少量の水酸基を含有するケースが多く、この水酸基がイソシアネート硬化剤とウレタン化反応を起こし、ポットライフの悪化や成形品の耐熱性や靱性の悪化を引き起こす場合がある。構成要素 [a] に含まれる水酸基量は、好ましくは 0.50 mmol/g 以下、より好ましくは 0.30 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.24 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.16 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.10 mmol/g 以下、さらに好ましくは 0.07 mmol/g 以下であることが望ましい。 0.50 mmol/g を上回る場合、エポキシ樹脂組成物が高粘度でポットライフが不足する場合があります、成形品の耐熱性や靱性も不足する場合があります。

[0032] 構成要素 [a] に含まれる水酸基量は、例えば JIS K 0070 (1992) に準拠したピリジン-塩化アセチル法を用いて測定することができる。かかるピリジン-塩化アセチル法は、具体的には、試料をピリジンに溶かし、塩化アセチル-トルエン溶液を加えて加熱し、水を加えて冷却後、さらに煮沸し過剰の塩化アセチルを加水分解させた後、生成した酢酸を水酸化カリウムエタノール溶液で滴定して測定するものである。

[0033] 本発明における構成要素 [b] は、イソシアネート硬化剤である。かかるイソシアネート硬化剤は、分子内にイソシアネート基を有する化合物であれば特に限定されないが、分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有することが好ましい。かかるイソシアネート基が、加熱硬化により、構成要素 [a] のオキシラン基と反応し、剛直なオキサゾリドン環構造を形成することにより、成形品が優れた耐熱性と靱性を発現する。

[0034] かかるイソシアネート硬化剤は、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネート等が使用できる。中でも、分子骨格に芳香族を含む芳香族イソシアネートは、硬化反応性に優れ、かつ優れた耐熱性を発

現することから好ましく用いられる。

[0035] 本発明で好ましく用いられるイソシアネート硬化剤としては、例えば、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、2, 3-ジメチルテトラメチレンジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 3-ジイソシアネート、1, 4-ジイソシアネートヘキサン、シクロペンテン-1, 3-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 2, 3, 4-テトライソシアネートブタン、ブタン-1, 2, 3-トリイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1-メチルフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニル-4, 4-ジイソシアネート、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ジフェニルプロパンジイソシアネート、テトラメチレンキシレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等の芳香族イソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、メチレンビス (4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環式イソシアネート等が挙げられる。なお、これらのイソシアネート硬化剤を単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。

[0036] 脂肪族イソシアネートの市販品としては、HDI (東ソー (株) 製)、“デュラネート (登録商標)” D101、“デュラネート (登録商標)” D201 (以上、旭化成 (株) 製) 等が挙げられる。

[0037] 芳香族イソシアネートの市販品としては、“ルプラネート (登録商標)”

MS、“ルプラネート（登録商標）” M1、“ルプラネート（登録商標）” M20S、“ルプラネート（登録商標）” M11S、“ルプラネート（登録商標）” M5S、“ルプラネート（登録商標）” T-80、“ルプラネート（登録商標）” MM-103、“ルプラネート（登録商標）” MM-102、“ルプラネート（登録商標）” MM-301（以上、BASF INOAC ポリウレタン（株）製）、“ミリオネート（登録商標）” MT、“ミリオネート（登録商標）” MT-F、“ミリオネート（登録商標）” MT-NBP、“ミリオネート（登録商標）” NM、“ミリオネート（登録商標）” MR-100、“ミリオネート（登録商標）” MR-200、“ミリオネート（登録商標）” MR-400、“コロネート（登録商標）” T-80、“コロネート（登録商標）” T-65、“コロネート（登録商標）” T-100（以上、東ソー（株）製）、“コスモネート（登録商標）” PH、“コスモネート（登録商標）” M-50、“コスモネート（登録商標）” T-80（以上、三井化学（株）製）等が挙げられる。

[0038] 脂環式イソシアネートの市販品としては、“タケネート（登録商標）” 600（三井化学（株）製）、“フォルティモ（登録商標）” 1,4-H6XD1（三井化学（株）製）等が挙げられる。

[0039] これらエポキシ樹脂とイソシアネート硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効な場合がある。

[0040] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、構成要素 [a] に対する構成要素 [b] の化学量論量比 [b] / [a] が 0.7~2.0 の範囲にある。かかる化学量論量比とは、構成要素 [a] に含まれるオキシラン基のモル数に対する、構成要素 [b] に含まれるイソシアネート基のモル数の比率であり、H/Eとも表記する。かかるH/Eは、0.9~1.8の範囲にあることが好ましく、1.1~1.6の範囲にあることがより好ましい。かかるH/Eが0.7以上である場合は、耐熱性や靱性が向上するため好ましい。一方、かかるH/Eが2.0以下である場合についても、耐熱性や靱性が向上す

るため好ましい。

[0041] 本発明における構成要素 [c] は、エラストマー系高靱性化剤である。エラストマー系高靱性化剤は、成形品の靱性を向上させる機能を有する添加剤であり、かつその化学構造にエラストマー構造を含むものである。かかるエラストマー系高靱性化剤としては、例えば、コアシェルゴム粒子などの架橋ゴム粒子、ブロックコポリマーなどの熱可塑エラストマー、カルボキシル基末端ブタジエンニトリルゴム (CTBN) などの末端反応性ゴム、CTBN 変性エポキシなどのゴム変性エポキシなどが挙げられる。中でも、形成させるドメインの構造や形態を制御しやすく、剛性低下等の副作用を抑えつつ高い靱性向上効果が得られることから、構成要素 [c] が、ブロックコポリマー、およびコアシェルゴム粒子からなる群から選ばれる少なくとも1つのエラストマー系高靱性化剤であることが好ましい。

[0042] 本発明における構成要素 [c] の総量は、エポキシ樹脂組成物の総量 100 質量%中に、0.2 質量%以上 8 質量%以下の範囲で含有されることが好ましく、0.2 質量%以上 4 質量%以下の範囲で含有されることがより好ましく、0.2 質量%以上 2 質量%以下の範囲で含有されることがさらに好ましい。0.2 質量%以上含有されることにより、靱性向上効果が十分に得られやすくなる。一方、8 質量%以下含有されることにより、常温での剛性が向上すると共に、使用温度環境による剛性の変化が小さくなりやすい。

[0043] 本発明における構成要素 [d] は、オキサゾリドン環化反応触媒である。オキサゾリドン環化反応触媒は、構成要素 [a] のオキシラン基と構成要素 [b] のイソシアネート基とのオキサゾリドン環化反応を優先的に促進する硬化反応触媒である。かかる触媒を含有することにより、加熱硬化の過程でオキサゾリドン環化反応がより優先的に進行し、耐熱性と靱性に優れた成形品が得られるようになる。

[0044] 本発明で用いられる構成要素 [d] は、かかる機能を発揮する触媒であれば特に限定されないが、好ましくは酸塩基錯体であり、より好ましくは、ブレンステッド酸塩基錯体、およびハロゲン化オニウム塩からなる群から選ば

れる少なくとも1つの触媒である。これら触媒は単独で含有されても良いし、2種類以上含有されても良い。

[0045] 本発明におけるブレンステッド酸塩基錯体は、ブレンステッド酸とブレンステッド塩基からなる錯体である。

[0046] 本発明におけるブレンステッド塩基は、酸との中和反応においてプロトンを受容しうる塩基である。かかるブレンステッド塩基としては、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンなどが挙げられる。

[0047] 本発明におけるブレンステッド酸は、塩基との中和反応においてプロトンを供出しうる酸である。かかるブレンステッド酸としては、例えばカルボン酸、スルホン酸、ハロゲン化水素が好適に用いられる。

[0048] かかるカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、ショウ酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ニトロ酢酸、トリフェニル酢酸などが挙げられる。

[0049] かかるスルホン酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが挙げられる。

[0050] かかるハロゲン化水素としては、例えば、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素などが挙げられる。

[0051] 本発明におけるハロゲン化オニウム錯体は、カウンターアニオンがハロゲン化物イオンであるオニウム錯体である。かかるオニウム錯体は特に限定されるものではないが、四級アンモニウム錯体、四級ホスホニウム錯体であることが好ましい。

[0052] かかるハロゲン化四級アンモニウムとしては、例えば、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロリド、トリメチルオクタデシルアンモニウムブロミ

ド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、(2-メトキシエトキシメチル)トリエチルアンモニウムクロリド、(2-メトキシエトキシメチル)トリエチルアンモニウムブロミド、(2-アセトキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド、(2-アセトキシエチル)トリメチルアンモニウムブロミド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムクロリド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムブロミド、ビス(ポリオキシエチレン)ジメチルアンモニウムクロリド、ビス(ポリオキシエチレン)ジメチルアンモニウムブロミド、1-ヘキサデシルピリジニウムクロリド、1-ヘキサデシルピリジニウムブロミドなどが挙げられる。

[0053] かかるハロゲン化四級ホスホニウムとしては、例えば、トリメチルオクタデシルホスホニウムクロリド、トリメチルオクタデシルホスホニウムブロミド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、(2-メトキシエトキシメチル)トリエチルホスホニウムクロリド、(2-メトキシエトキシメチル)トリエチルホスホニウムブロミド、(2-アセトキシエチル)トリメチルホスホニウムクロリド、(2-アセトキシエチル)トリメチルホスホニウムブロミド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルホスホニウムクロリド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルホスホニウムブロミド、ビス(ポリオキシエチレン)ジメチルホスホニウムクロリド、ビス(ポリオキシエチレン)ジメチルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、アセトニルトリフェニルホスホニウムクロリド、(4-カルボキシブチル)トリフェニルホスホニウムブロミド、(4-カルボキシプロピル)トリフェニルホスホニウムブロミド、(2,4-ジクロロベンジル)トリフェニルホスホニウムクロリド、2-ジメチルアミノエチルトリフェニルホスホニウムブロミド、エトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド、(ホルミルメチル)トリフェニル

ルホスホニウムクロリド、N-メチルアニリノトリフェニルホスホニウムヨージド、フェナシルトリフェニルホスホニウムブロミドなどが挙げられる。

[0054] かかる構成要素 [d] の総量は、構成要素 [a] の総量 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 10 質量部以下含まれることが好ましく、0.2 質量部以上 5 質量部以下含まれることがより好ましく、0.5 質量部以上 3 質量部以下含まれることがさらに好ましい。0.1 質量部未満の場合、エポキシ樹脂組成物の低温速硬化性が不足する場合がある。一方、10 質量部を上回る場合、エポキシ樹脂組成物のポットライフが不足すると共に、成形品の耐熱性や靱性が不足する場合がある。

[0055] かかる構成要素 [d] は、硬化過程で均一に触媒作用を発現させるために、エポキシ樹脂に溶解し得る触媒であることが好ましい。ここでエポキシ樹脂に溶解し得る触媒とは、構成要素 [a] のエポキシ樹脂に触媒を、構成要素 [a] の総量 100 質量部に対して 1 質量部加え、室温または触媒の融点付近まで昇温後、30 分間攪拌し、室温で 1 時間放置したときに、両者が均一に相溶していることを意味する。均一に相溶しているか否かを確認する手段としては、例えば位相差顕微鏡を用い、触媒の不溶物の有無から判断する。

[0056] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに構成要素 [e] を含有し、下記条件 (1) を満たすことが好ましい。

[e] 水酸基キャップ剤

(1) 構成要素 [e] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_e が、構成要素 [b] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_b より 15°C 以上低い、

T_e は、1-フェノキシ-2-プロパノールと構成要素 [e] を質量比 10 : 1 で混合し、昇温速度 10°C/分にて示差走査熱量測定を実施し得られる反応発熱カーブのピーク温度である。 T_b は、1-フェノキシ-2-プロパノールと構成要素 [b] を質量比 10 : 1 で混合し、昇温速度 10°C/分にて示差走査熱量測定を実施し得られる反応発熱カーブのピーク温度である。

[0057] 構成要素 [e] は、水酸基キャップ剤である。水酸基キャップ剤は、水酸

基と反応してこれをキャップし得る、言い換えれば保護し得る官能基を分子内に含む化合物である。かかる水酸基キャップ剤は、構成要素 [b] とは化学構造が異なる別の化合物である。かかる水酸基キャップ剤が配合されることにより、熱硬化性エポキシ樹脂組成物中に存在する水酸基、特に構成要素 [a] のエポキシ樹脂に少量含まれていることが多い水酸基がキャップされる。これにより、別途配合される構成要素 [b] のイソシアネート硬化剤が水酸基とウレタン化反応を起こしにくく、エポキシとの硬化反応に優先的に消費されるようになる。その結果、エポキシ樹脂組成物の低温速硬化性を悪化させることなくポットライフが向上する。また、成形品中にウレタン構造が形成されにくいため、湿熱環境下においても吸水量が少なく、また加水分解を生じにくい、耐湿熱性に優れた成形品が得られる。さらに、副反応が抑えられ、剛直なオキサゾリドン環構造が優先的に形成される結果、より韌性に優れた成形品となる。

[0058] 本発明における構成要素 [e] は、水酸基との反応発熱ピーク温度 T_e が、構成要素 [b] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_b より 15°C 以上低く、 30°C 以上低いことが好ましく、 45°C 以上低いことがより好ましい。これにより、熱硬化性エポキシ樹脂組成物中に存在する水酸基は、イソシアネート硬化剤より先に水酸基キャップ剤と優先的に反応しキャップされる。その結果、イソシアネート硬化剤が水酸基とウレタン化反応を起こすことなく、エポキシとの硬化反応に消費されるようになり、エポキシ樹脂組成物の硬化反応性を低下させることなくポットライフ大きく向上する。また、硬化後の分子骨格中に剛直なオキサゾリドン環構造がより優先的に形成されるため、より耐湿熱性や韌性に優れた成形品となる。かかる反応発熱ピーク温度が、 T_b より 15°C 低い温度を上回る場合、熱硬化性エポキシ樹脂組成物中に存在する水酸基は、水酸基キャップ剤より先にイソシアネート硬化剤と反応するケースも生じるため、イソシアネート硬化剤が水酸基とウレタン化反応を起こすことにより、ポットライフと低温速硬化性の両立が不十分となる場合がある。また、成形品中に耐湿性に劣るウレタン構造も形成されるようにな

るため、成形品の耐湿熱性や靱性が不十分となる場合がある。

[0059] 本発明における構成要素 [e] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_e は、構成要素 [e] と特定の水酸基含有化合物を混合し、一定速度で昇温していった場合に、かかる水酸基がキャップされる反応が最も激しく進行する温度を意味する。具体的には、水酸基を含有するエポキシ樹脂を模した水酸基含有化合物として、1-フェノキシ-2-プロパノールを用意する。かかる水酸基含有化合物と構成要素 [e] を質量比 10 : 1 で混合し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて示差走査熱量測定 (DSC) を実施し得られる反応発熱カーブにおける、水酸基キャップ反応の発熱ピーク温度が T_e である。

[0060] 本発明における構成要素 [b] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_b は、構成要素 [b] と特定の水酸基含有化合物を混合し、一定速度で昇温していった場合に、かかる水酸基と構成要素 [b] のイソシアネート基とのウレタン化反応が最も激しく進行する温度を意味する。具体的には、水酸基を含有するエポキシ樹脂を模した水酸基含有化合物として、1-フェノキシ-2-プロパノールを用意する。かかる水酸基含有化合物と構成要素 [b] を質量比 10 : 1 で混合し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて示差走査熱量測定 (DSC) を実施し得られる反応発熱カーブにおける、ウレタン化反応の発熱ピーク温度が T_b である。

[0061] 本発明における構成要素 [e] の総量は、構成要素 [a] の総量 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 20 質量部以下含まれることが好ましく、1 質量部以上 15 質量部以下含まれることがより好ましく、1 質量部以上 10 質量部以下含まれることがさらに好ましい。0.5 質量部未満の場合、ポットライフが不足したり、成形品の耐湿熱性や靱性が不十分となる場合がある。一方、20 質量部を上回る場合、低温速硬化性が不足したり、成形品の耐湿熱性が不十分となる場合がある。

[0062] 本発明における構成要素 [e] としては、水酸基との反応性の観点から分子内に少なくとも 1 つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物、分子内に少なくとも 1 つのカルボジイミド基を有する化合物、分子内に少な

くとも1つの酸無水物構造を有する化合物、オルトエステル化合物、アルコキシシラン化合物、オキサゾリジン化合物であることが好ましい。また、水酸基をキャップした際の粘度上昇を抑制できることから、構成要素[e]が、次の[I]～[III]からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含むことがより好ましい。

[I] 分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有する化合物

[II] 分子内に少なくとも1つのカルボジイミド基を有する化合物

[III] 分子内に少なくとも1つの酸無水物構造を有する化合物。

[0063] 中でも、構成要素[e]が、[I]分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有する化合物を含むことがさらに好ましい。

[0064] [I]分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、イソブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、クロロスルホニルイソシアネート、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、2,3-ジメチルテトラメチレンジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,3-ジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートヘキサン、シクロペンテン-1,3-ジイソシアネート、1,2,3,4-テトライソシアネートブタン、ブタン-1,2,3-トリイソシアネート等の脂肪族イソシアネートや、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、キシリルイソシアネート、トリメチルフェニルイソシアネート、アセチルフェニルイソシアネート、エトキシフェニルイソシアネート、シアノフェニルイソシアネート、ジメトキシフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、ピフェニルイソシアネート、フェノキシフェニルイソシアネート、フルオロフェニルイソシアネート、クロロフ

エニルイソシアネート、プロモフェニルイソシアネート、ベンゼンスルホニルイソシアネート、*o*-トルエンスルホニルイソシアネート、*p*-トルエンスルホニルイソシアネート、*p*-フェニレンジイソシアネート、1-メチルフェニレン-2,4-ジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニル-4,4-ジイソシアネート、ベンゼン-1,2,4-トリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ジフェニルプロパンジイソシアネート、テトラメチレンキシレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等の芳香族イソシアネート、メチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソプロピリデンジシクロヘキシルジイソシアネート等の脂環式イソシアネート等が挙げられる。

[0065] 中でも、水酸基をキャップした際の粘度上昇を抑制できることから、構成要素 [e] が、分子内に1つのイソシアネート基を有する化合物を含むことが好ましい。かかる分子内に1つのイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、*n*-プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、*n*-ブチルイソシアネート、イソブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、クロロスルホニルイソシアネート、フェニルイソシアネート、クロロフェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、キシリルイソシアネート、トリメチルフェニルイソシアネート、アセチルフェニルイソシアネート、エトキシフェニルイソシアネート、シアノフェニルイソシアネート、ジメトキシフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、ビフェニルイソシアネート、フェノキシフェニルイソシアネート、フルオロフェニルイソシアネート、プロモフェニルイソシアネート、ベンゼンスルホ

ニルイソシアネート、*o*-トルエンスルホニルイソシアネート、*p*-トルエンスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。中でも、耐熱性の観点から、クロロスルホニルイソシアネート、ベンゼンスルホニルイソシアネート、*o*-トルエンスルホニルイソシアネート、*p*-トルエンスルホニルイソシアネート、などのスルホニルイソシアネート化合物がより好適に用いられる。

[0066] [II] 分子内に少なくとも1つのカルボジイミド基を有する化合物としては、例えば、*N, N'*-ジイソプロピルカルボジイミド、*N, N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド、*N, N'*-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドなどのジカルボジイミドや、ポリ(1, 6-ヘキサメチレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルカルボジイミド)、ポリ(1, 3-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(1, 4-シクロヘキシレンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド)、ポリ(4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ(ナフタレンカルボジイミド)、ポリ(*p*-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(*m*-フェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリルカルボジイミド)、ポリ(ジイソプロピルカルボジイミド)、ポリ(メチル-ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、ポリ(1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、ポリ(1, 5-ジイソプロピルベンゼン)ポリカルボジイミド、ポリ(トリエチルフェニレンカルボジイミド)、ポリ(トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド)などのポリカルボジイミド、などが挙げられる。

[0067] [III] 分子内に少なくとも1つの酸無水物構造を有する化合物としては、例えば、無水酢酸、無水クロロ酢酸、無水ジクロロ酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水安息香酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テ

トラヒドロ無水フタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルビスクロヘプタンジカルボン酸無水物、ビスクロヘプタンジカルボン酸無水物、などが挙げられる。

[0068] なお、水酸基キャップ剤はこれらに限定されるものではない。また、これら水酸基キャップ剤は単独で使用しても良いし、2種類以上併用しても良い。

[0069] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品（以下、単に「成形品」と称することもある。）について詳細に説明する。

[0070] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第一の態様は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物が熱硬化されてなる。本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物が熱硬化されることで、優れた靱性や、低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性が発現される。硬化温度や硬化時間などの硬化条件は、触媒種や触媒量に応じて適宜決定される。

[0071] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第二の態様は、吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が $0.55 \sim 1$ の範囲にあり、かつ T_g' が -30°C 以下のミクロドメインを有する。

[0072] 吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が $0.55 \sim 1$ の範囲、好ましくは $0.6 \sim 1$ の範囲、より好ましくは $0.7 \sim 1$ の範囲であれば、成形品がオキサゾリドン環を十分に多く含有しているため、架橋密度が十分に低く、塑性変形能力に優れるものとなる。これにより、構成要素 [c] の配合による靱性向上効果が顕著となり、また構成要素 [c] の配合量が少ない場合でも十分に靱性が向上するようになる。吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が 0.55 より低い場合、成形品が含有するオキサゾリドン環が少なすぎるため、架橋密度が高すぎ、靱性に劣るものとなる。なお、吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が 1 に近いほど、低架橋密度でかつ耐熱性に優れる傾向にあり好ましい。

[0073] ここで、前記吸光度比は、FT-IR (ATR法) において、オキサゾリドン環のカルボキシル基の $\text{C}=\text{O}$ 二重結合に起因する吸収の吸光度 D_a と、

イソシアヌレート環のカルボキシル基のC=O二重結合に起因する吸収の吸光度 D_b から吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ を算出することにより特定される。

[0074] 吸光度比についてより詳細に説明すると、吸光度比とは、Attenuated Total Reflection (全反射測定法、以下、単に「ATR法」と言うこともある)のFT-IRを用い、エポキシ樹脂組成物の硬化物の、オキサゾリドン環のカルボキシル基のC=O二重結合に起因する吸収の吸光度 D_a と、イソシアヌレート環のカルボキシル基のC=O二重結合に起因する吸収の吸光度 D_b から吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ で算出した値を意味している。例えば、FT-IR (ATR法)により、分解能を 4 cm^{-1} 、積算回数を32回で測定した際に、 1760 cm^{-1} 付近の吸収の吸光度を D_a 、 1710 cm^{-1} 付近の吸収の吸光度を D_b とすることから算出することができる。

[0075] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第三の態様は、ガラス転移温度 T_g とゴム状態弾性率 G_r の関係が式1を満たし、かつ T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する。

$$T_g \geq 10 \times G_r + 130 \quad (\text{式1})$$

T_g と G_r の関係が式1を、好ましくは式1aを、より好ましくは式1bを満たせば、成形品の架橋密度が比較的低く、耐熱性と塑性変形能力のバランスに優れるものとなる。これにより、耐熱性が高い割に、構成要素[c]の配合による靱性向上効果が顕著となり、また構成要素[c]の配合量が少ない場合でも十分に靱性が向上するようになる。かかる G_r と T_g の関係は、併せて式1'も満たすことが好ましい。

$$T_g \geq 10 \times G_r + 140 \quad (\text{式1a})$$

$$T_g \geq 10 \times G_r + 144 \quad (\text{式1b})$$

$$T_g \leq 10 \times G_r + 230 \quad (\text{式1'})$$

また、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品において、ゴム状態弾性率 G_r が $0.5 \sim 15\text{ MPa}$ の範囲にあることが好ましい。ゴム状態弾性率 G_r

が0.5～15MPaの範囲に、より好ましくは0.5～10MPaの範囲に、さらに好ましくは0.5～5MPaの範囲にあることにより、成形品の架橋密度が低く、構成要素〔c〕の配合による靱性向上効果が顕著となり、また構成要素〔c〕の配合量が少ない場合でも十分に靱性が向上するようになる。Grが0.5MPaを下回る場合、成形品の耐熱性が不足する場合がある。一方、Grが15MPaを上回る場合、成形品の靱性が不足する場合がある。

[0076] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品の第二の態様および第三の態様が有するマイクロドメインは、そのTg'が-30℃以下であれば特に限定されるものではない。かかるマイクロドメインは、常温でゴム状態にあるため、例えば開口モードの応力負荷により先行して破壊されることにより系の平面歪み状態を解消し、成形品の靱性を大きく向上させる。

[0077] かかるマイクロドメインのTg'は、動的粘弾性測定装置を用いて、低温域より昇温しながら成形品の動的粘弾性測定を行い、得られた貯蔵弾性率や損失正接より導出することができる。また、何らかの理由により上記方法で明確なTg'を導出できない場合は、原子間力顕微鏡を用いたナノスケール熱分析で、マイクロドメインのガラス転移温度を直接的に測定することも可能である。

[0078] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品において、マイクロドメインの体積分率は0.2～8体積%であることが好ましく、0.2～4体積%であることがより好ましく、0.2～2体積%であることがさらに好ましい。かかる体積分率が0.2体積%に満たない場合、靱性の向上が不十分となる場合がある。一方、8体積%を上回る場合、耐熱性や剛性の低下が問題となる場合がある。かかるマイクロドメインの体積分率は、成形品を任意の断面で切断した際の断面積を100としたときに、断面中に観察されるマイクロドメインが占める面積比率を測定することで求めることができる。

[0079] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品において、マイクロドメインは、0.01～30ミクロンの分散相であることが好ましく、0.01～3ミクロン

の分散相であることがより好ましく、0.01~0.3ミクロンの分散相であることがさらに好ましい。かかる分散相のサイズが0.01ミクロンに満たない場合、耐熱性や剛性の低下が問題となる場合がある。一方、30ミクロンを上回る場合、靱性の向上が不十分となる場合がある。また、かかるミクロドメインが分散相ではなく連続相であった場合、剛性の低下が問題となる場合がある。

[0080] 本発明における分散相とは、マトリックス樹脂の連続相の中に分散して存在する非連続相を指し、その形状は、球状に限らず、不定形状であっても構わない。かかる分散相のサイズは、成形品の断面において観察される分散相の最小内包円の直径を指す。

[0081] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品において、ミクロドメインの分散度は1.0以下であることが好ましく、0.8以下であることがより好ましく、0.6以下であることがさらに好ましい。分散度の数値が小さいほど偏りなく均一に分散していることを表す。かかる分散度が1.0を上回る場合、成形品の靱性が不十分となる場合がある。

[0082] ミクロドメインの分散度は、成形品の断面において観察されるミクロドメインの重心をX-Y平面上で座標化し、これをボロノイ分割し得られた各領域の面積の標準偏差を平均面積で除した変動係数を指す。具体的な手法としては、成形品の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、得られた画像を画像解析ソフトウェアImage Pro Premier 3D（（株）メディアサイバネティクス製）にてミクロドメインの座標を抽出し、これをボロノイ分割し得られた各領域の面積の標準偏差を平均面積で除した変動係数から分散度を算出することができる。

[0083] かかる成形品の断面観察方法は特に限定されるものではないが、例えば、成形品の断面を研磨し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡で観察する方法や、成形品の断面から超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡で観察する方法などが挙げられる。

[0084] 本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂

組成物と、強化繊維とを含む。強化繊維を含むことで、軽量でありながら優れた力学物性が発現される。

[0085] 本発明の繊維強化複合材料の第一の態様は、本発明の繊維強化複合材料用成形材料が熱硬化されてなる。本発明の繊維強化複合材料用成形材料に含まれる熱硬化性エポキシ樹脂組成物が熱硬化されることで、優れた靱性や、低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性が発現される。硬化温度や硬化時間などの硬化条件は、触媒種や触媒量に応じて適宜決定される。

[0086] 本発明の繊維強化複合材料の第二の態様は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂成形品と、強化繊維を含む。強化繊維を含むことで、軽量でありながら優れた力学物性が発現される。

[0087] 本発明の繊維強化複合材料用成形材料は、強化繊維と熱硬化性エポキシ樹脂組成物を含むものであれば特に限定されず、強化繊維にエポキシ樹脂組成物が含浸された状態でも、未含浸の状態でも構わない。また、エポキシ樹脂組成物が未反応の状態でも、一部が反応しBステージ化された状態でも構わない。

[0088] 本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維と、熱硬化性エポキシ樹脂組成物が加熱硬化されてなる成形品を含むものであれば特に限定されないが、上記の繊維強化複合材料用成形材料が加熱硬化されてなることが好ましい。

[0089] 本発明の繊維強化複合材料を製造する方法は特に限定されないが、生産性に優れるRTM (Resin Transfer Molding: 樹脂注入成形) 法、フィルムバッグ成形法、プルトルージョン法、プレス成形法などの方法が好ましく用いられる。中でも、RTM法、プルトルージョン法がより好ましく用いられ、RTM法が特に好ましく用いられる。

[0090] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法の第一の態様は、強化繊維に、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂を含浸させたあと、熱硬化させる。かかる繊維強化複合材料の製造方法においては、強化繊維を熱硬化性エポキシ樹脂組成物の含浸槽に連続的に通し、スクイズダイ及び、加熱金型を通して引張機によって連続的に引き抜き成形しつつ硬化させることが好ましい。また、耐熱

性を高めたり、エポキシ基の反応を完結させたりするために、アフターキュアを行っても良い。アフターキュアは、金型を通過後、巻き取るまでの間に、アフターキュアオープンを設置して、オンラインでキュアしても良いし、巻き取り後、オープンに入れてキュアしてもよい。

[0091] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法の第二の態様は、強化繊維を主成分とする織物を型内に配置し、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を注入して含浸させたあと、熱硬化させる。ここでいう主成分とは、織物の構成要素のうち、質量で最も大きな割合を占めるものを指す。

[0092] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法の第二の態様においては、熱硬化性エポキシ樹脂組成物を、成形型内に配置した強化繊維を主成分とする織物に注入するに際して、当該熱硬化性エポキシ樹脂組成物を当該成形型に設けられた複数の箇所から注入することが好ましい。具体的には、成形型に複数の注入口を有するものを用い、当該熱硬化性エポキシ樹脂組成物を当該複数の注入口から同時に、または時間差を設けて順次注入するなど、得ようとする繊維強化複合材料に応じて適切な条件を選んで注入することが、様々な形状や大きさの成形品に対応できるため好ましい。注入口の数や形状に制限はないが、短時間での注入を可能にするために注入口は多い程良く、その配置は、成形品の形状に応じて樹脂の流動長を短くできる位置が好ましい。

[0093] 熱硬化性エポキシ樹脂組成物を注入する際の注入圧力は、通常0.1～1.0 MPaで、注入時間と設備の経済性の点から0.1～0.6 MPaが好ましい。また、型内を真空吸引して当該熱硬化性エポキシ樹脂組成物を注入するVaRTM (Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding) 法も用いることができる。加圧注入を行う場合でも、当該熱硬化性エポキシ樹脂組成物を注入する前に型内を真空に吸引しておくこと、ボイドの発生が抑えられ好ましい。

[0094] 本発明で用いられる強化繊維は、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ボロン繊維などが好適に用いられる。中でも、軽量でありながら、強度や、弾性率などの力学物性に優れる繊維強化複合材料が得られるという理由から

、炭素繊維が好適に用いられる。

[0095] かかる炭素繊維は、実質的に真円状の断面を有することが好ましい。ここで、断面形状が実質的に真円状であるとは、光学顕微鏡を用いて測定される単糸の断面の長径 R と短径 r の比 (r/R) が 0.9 以上であることをいう。ここで、長径 R とは、単糸の断面形状の外接円の直径を指し、短径 r とは、単糸の断面形状の内接円の直径を指す。真円状であることにより、熱硬化性エポキシ樹脂組成物のかかる炭素繊維を用いた基材への含浸性が良好となり、未含浸部分の発生リスクを低減することができる。

[0096] かかる炭素繊維は、光学顕微鏡を用いて測定される平均繊維径が 4.0 ~ 8.0 μm の範囲にあることが好ましく、5.0 ~ 7.0 μm の範囲にあることがより好ましく、5.3 ~ 7.0 μm の範囲にあることがさらに好ましい。平均繊維径が上記範囲であることにより、かかる炭素繊維を用いた繊維強化複合材料の耐衝撃性と引張強度を両立することができる。

[0097] かかる炭素繊維は、さらに下記条件 [c] を満たすことが好ましい。

[c] 表面比酸素濃度 O/C が 0.03 ~ 0.22 の範囲にある。

[0098] ここで、表面比酸素濃度は、X線光電子分光法において、 O_{1s} ピーク面積 [O_{1s}] と、 C_{1s} ピーク面積 [C_{1s}] から表面比酸素濃度 $O/C = ([O_{1s}] / [C_{1s}]) / (\text{感度補正值})$ を算出することにより特定される。表面比酸素濃度 O/C は、0.05 ~ 0.22 の範囲にあることがより好ましく、0.08 ~ 0.22 の範囲にあることがさらに好ましい。 O/C が 0.22 以下であると、かかる炭素繊維を用いた繊維強化複合材料が十分な引張強度を有しやすくなる。 O/C が 0.03 以上であると、かかる炭素繊維と熱硬化性エポキシ樹脂組成物の接着性が向上し、かかる炭素繊維を用いた繊維強化複合材料が十分な力学特性を有しやすくなる。表面比酸素濃度 O/C を前記範囲とするための手段としては、例えば、電解酸化処理時の電解液の種類、濃度を変更する、電気量を変更するといった方法が挙げられる。

[0099] かかる炭素繊維は、本発明の効果を損なわない程度に、例えば、ガラス繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル

ル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ノボロイド繊維等の有機合成繊維、金、銀、銅、青銅、黄銅、リン青銅、アルミニウム、ニッケル、スチール、ステンレススチール等からなる金属線、金属メッシュ、金属不織布等と組み合わせ用いることができる。

[0100] かかる炭素繊維の全繊維中における含有率は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。炭素繊維の含有率が上記範囲であれば、軽量であつ、力学特性に優れる繊維強化複合材料が得られるため好ましい。

[0101] 自動車や航空機、風車発電用ブレードのような大型部材向けには、低コスト化かつ軽量化が可能であることから、強化繊維としてガラス繊維も好適に用いられる。

[0102] かかるガラス繊維は、イソシアネート基と共有結合を形成可能である表面官能基を有することが好ましい。ガラス繊維の表面には、シラノール基と呼ばれる水酸基が結合したケイ素（Si-OH）が存在することが知られ、シラノール基に対して必要に応じて様々な官能基を有するカップリング剤等を結合させることで、ガラス繊維表面の化学的特性を改良できることが知られている。ここで、イソシアネート基と共有結合を形成可能である表面官能基を有するとは、ガラス繊維の表面に、イソシアネート基と化学反応により共有結合を形成することが可能な官能基が少なくとも1つ以上存在することをいう。ガラス繊維がイソシアネート基と共有結合を形成可能である表面官能基を有する場合、熱硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれる〔b〕イソシアネート硬化剤と、ガラス繊維が化学的に結合することが可能となり、得られる繊維強化複合材料においてガラス繊維と熱硬化性エポキシ樹脂組成物との接着性が向上し、高強度を発現しやすくなる。ただし、ガラス繊維とエポキシ樹脂組成物との接着性が向上しすぎると、後述のように耐衝撃性が低下することがあり、ガラス繊維の表面はカップリング剤等で適度に処理されていることが好ましい。

[0103] かかるガラス繊維の表面官能基は、水酸基、オキシラン基、アミノ基、チ

オール基、およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基であることが好ましい。ガラス繊維が上記のような表面官能基を有することで、ガラス繊維と熱硬化性エポキシ樹脂組成物との界面において優れた接着性を発現しやすくなる。中でも、エポキシ樹脂組成物となじみやすく、
[b] イソシアネート硬化剤と適度に共有結合を形成しやすいことから、ガラス繊維の表面官能基がアミノ基であることが好ましい。

[0104] かかるガラス繊維は、その表面に活性水素を有する官能基が存在することが好ましい。ここで活性水素とは、有機化合物において窒素、酸素、硫黄と結合していて、反応性の高い水素原子のことをいう。例えば、1つのアミノ基は活性水素を2つ有する。活性水素を有する官能基の例として、水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシ基等が挙げられる。

[0105] かかるガラス繊維の表面官能基は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、およびジルコニウムカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一つで処理されて形成されることが好ましい。カップリング剤は、1種を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いても良い。ガラス繊維表面の表面にシラノール基が多すぎると、エポキシ樹脂組成物に含まれる [b] イソシアネート硬化剤と、ガラス繊維が化学的に強固に結合され接着性は向上するが、引張応力が加わって破断する際に繊維の強度を利用できずエポキシ樹脂が破壊してしまうため、引張強度が低下することがある。このため、ガラス繊維の表面は適度にカップリング剤等で処理されていることが好ましい。

[0106] かかるガラス繊維に用いられるシランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロ

ピルメチルジエトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルト
リイソプロポキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-
フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -ア
ミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピ
ルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピル
トリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メ
ルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチル
ジエトキシシラン等のチオール基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピル
トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -
グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシ
クロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロ
ヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のオキシラン基含有シラン類； β -
カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス
（2-メトキシエトキシ）シラン、N- β -（カルボキシメチル）アミノエ
チル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシ基含有シラン
類；などを挙げることができる。

[0107] チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリ（N-アミノエチルー
アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）
チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチルー1-ブチル）ビ
ス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホス
フェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェ
ート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イ
ソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリド
デシルベンゼンスルホンチタネート、イソプロピルイソステアロイルジア
クリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネ
ート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス
（ジオクチルホスファイト）チタネート等が挙げられる。

[0108] 中でも、エポキシ樹脂組成物となじみやすく、適度に接着強度を向上させ

耐衝撃性を向上することができるため、アミノ基含有シラン類のシランカップリング剤が好ましい。

[0109] かかるガラス繊維がカップリング剤を含む場合、ガラス繊維100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましく、0.05～4質量部であることがより好ましく、0.1～3質量部であることがさらに好ましい。カップリング剤の含有率が上記範囲であれば、ガラス繊維に対する熱硬化性エポキシ樹脂組成物の濡れ性が向上し、適度に接着性および含浸性が向上し力学特性を向上可能であるため好ましい。

[0110] カップリング剤層の形成方法としては、例えば、カップリング剤を含む溶液をガラス繊維基材の表面に塗布した後、熱処理する方法が挙げられる。カップリング剤の溶液化に用いる溶媒としては、カップリング剤と反応しないものであれば特に限定されないが、例えば、ヘキサンのような脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族系溶媒、テトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒、メタノール、プロパノールのようなアルコール系溶媒、アセトンのようなケトン系溶媒、水等が挙げられ、これらの溶媒の1種または2種以上の混合物が用いられる。

[0111] かかるガラス繊維は、用途に応じてあらゆる種類のガラス繊維を使用することができる。ガラス繊維の例としては、Eガラス、Aガラス、Cガラス、Dガラス、Rガラス、Sガラス、ECRガラス、NEガラス、石英およびフッ素フリーおよび／またはホウ素フリーのEガラス誘導体として一般に知られる繊維化可能なガラス組成物から調製したものなどが挙げられる。

[0112] かかるガラス繊維は、本発明の効果を損なわない程度に、例えば、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維等の無機繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ノボロイド繊維等の有機合成繊維、金、銀、銅、青銅、黄銅、リン青銅、アルミニウム、ニッケル、スチール、ステンレススチール等からなる金属線、金属メッシュ、金属不織布等を組み合わせて用いることができる。

[0113] かかるガラス繊維の全繊維中における含有率は、30質量%以上であるこ

とが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。ガラス繊維の含有率が前記範囲であれば、軽量でかつ、力学特性や耐候性に優れる繊維強化複合材料が得られるため好ましい。

[0114] かかる強化繊維は、短繊維、連続繊維いずれであってもよく、両者を併用してもよい。力学特性に優れる、高い繊維体積含有率（ V_f ）の繊維強化複合材料を得るためには、連続繊維が好ましい。

[0115] 本発明の繊維強化複合材料では、強化繊維はストランドの形態で用いられることもあるが、強化繊維をマット、織物、ニット、ブレード、一方向シートなどの形態に加工した強化繊維からなる基材が好適に用いられる。中でも、高 V_f の繊維強化複合材料が得やすく、かつ取扱い性に優れた織物が好適に用いられる。

実施例

[0116] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0117] 実施例1～14、比較例1～7については以下（表1を含む）のとおりである。なお、本明細書において、表1には表1-1～表1-4が含まれる。

[0118] (1) エポキシ樹脂組成物の原料

実施例のエポキシ樹脂組成物を得るために、以下の原料を用いた。

[0119] [a] エポキシ樹脂

- ・ “エポトート（登録商標）” YD-8125（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量：173、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）
- ・ “アラルガイド（登録商標）” MY721（テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、エポキシ当量：113、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）。

[0120] [b] イソシアネート硬化剤

- ・ “ルプラネート（登録商標）” M20S（ポリメリックMDI、イソシアネート当量：134、BASF INOAC ポリウレタン（株）製）

- ・ “ルプラネート（登録商標）” MI（モノメリックMDI、イソシアネート当量：126、BASF INOAC ポリウレタン（株）製）。

[0121] [c] エラストマー系高靱性化剤

- ・ “ナノストレングス” E20F（SBM型ブロックコポリマー、アルケマ社製）
- ・ “ナノストレングス” M22N（MAM型ブロックコポリマー、アルケマ社製）
- ・ “カネエース” MX-154（ポリブタジエン骨格を有するコアシェルゴム粒子をビスフェノールA型エポキシに40重量%分散させたマスターバッチ、エポキシ当量：301、（株）カネカ製）。

[0122] [d] オキサゾリドン環化反応触媒

- ・ TBAB（テトラブチルアンモニウムブロミド、東京化成工業（株）製）
- ・ TBD／ジクロロ酢酸
TBD（1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、東京化成工業（株）製）に同モルのジクロロ酢酸（東京化成工業（株）製）を配合し、均一に混合して得られる白色固体である。

[0123] [e] 水酸基キャップ剤

- ・ クロロフェニルイソシアネート（4-クロロフェニルイソシアネート、東京化成工業（株）製）
- ・ トルエンスルホニルイソシアネート（p-トルエンスルホニルイソシアネート、東京化成工業（株）製）
- ・ 無水クロロ酢酸（東京化成工業（株）製）。

[0124] [a] ~ [e] 以外

- ・ “ロンザキュア（登録商標）” M-DEA（テトラエチルジアミノジフェニルメタン、ロンザ・ジャパン（株）製）
- ・ “DBU（登録商標）”（1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、サンアプロ（株）製）
- ・ イミダゾリウム塩（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジエチルホス

ファート、東京化成工業（株）製）。

[0125] (2) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製

表1に記載した配合比（質量比）で熱硬化性エポキシ樹脂組成物を調製した。具体的には、エポキシ樹脂とエラストマー系高靱性化剤を配合し、150℃で1時間攪拌し、常温に戻した。ここにオキサゾリドン環化反応触媒を配合し、オキサゾリドン環化反応触媒の融点以上の温度で攪拌し溶解させた後、イソシアネート硬化剤を配合し、均一に溶解させた。

[0126] (3) 熱硬化性エポキシ樹脂成形品の作製

上記(2)で調製したエポキシ樹脂組成物を真空中で脱泡した後、密閉式のプレス成形機を用いて、プレス圧1MPaの下、常温から10℃/分の速度で昇温し、230℃に到達後脱型し、厚み2mmおよび6mmの平板形状の成形品を作製した。

[0127] (4) 熱硬化性エポキシ樹脂成形品のガラス転移温度 T_g およびゴム状態弾性率 G_r の測定

上記(3)で作製した厚み2mmの成形品から、幅10mm、長さ40mmの試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置（ARES：TAインスツルメント社製）を用い、固体ねじり治具に試験片をセットし、昇温速度5℃/分、周波数1Hz、歪み量0.1%にて30～300℃の温度範囲について動的粘弾性測定を行った。縦軸が貯蔵弾性率の常用対数、横軸が温度の散布図において、ガラス領域に引いた接線と、ガラス転移領域に引いた接線との交点における温度をガラス転移温度 T_g とした。また、かかる測定で得られた T_g を50℃上回った温度における貯蔵弾性率 G' をゴム状態弾性率 G_r とした。

[0128] (5) ミクロドメインの分散サイズ、体積分率、分散度の測定

上記(3)で作製した厚み2mmの成形品から、ウルトラマイクロームで超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡を用いて形態観察を行った。観察されたミクロドメインの最小内包円を描き、この直径を算出した。任意に100個のミクロドメインについてこの作業を実施し、上記直径の平均値をミク

ロドメインの分散サイズとした。

[0129] 上記の透過型電子顕微鏡像から、マイクロドメインを100個以上含む領域を任意に抽出し、この領域の中でマイクロドメインの占める面積比率をマイクロドメインの体積分率とした。

[0130] 上記の透過型電子顕微鏡像から、マイクロドメインを100個以上含む領域を任意に抽出し、この領域の画像から、メディアサイバネティクス製画像処理ソフト「Image Pro Premier 3D」を用いてマイクロドメインを抽出し、これをボロノイ分割し得られた各領域の面積の標準偏差を平均面積で除した変動係数をマイクロドメインの分散度とした。

[0131] (6) ミクロドメインのガラス転移温度 T_g' の測定

上記(3)で作製した厚み2mmの成形品から、幅10mm、長さ40mmの試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置(ARES:TAインスツルメント社製)を用い、固体ねじり治具に試験片をセットし、昇温速度5°C/分、周波数1Hz、歪み量0.1%にて-100~120°Cの温度範囲について動的粘弾性測定を行った。縦軸が損失正接の常用対数、横軸が温度の散布図において、マイクロドメインに由来する損失正接のピーク温度をマイクロドメインのガラス転移温度 T_g' とした。

[0132] (7) 熱硬化性エポキシ樹脂成形品の剛性の測定

上記(3)で作製した厚み2mmの成形品から、幅10mm、長さ40mmの試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置(ARES:TAインスツルメント社製)を用い、固体ねじり治具に試験片をセットし、昇温速度5°C/分、周波数1Hz、歪み量0.1%にて-100~120°Cの温度範囲について動的粘弾性測定を行った。-50°Cにおける貯蔵弾性率 G' を低温剛性、25°Cにおける貯蔵弾性率 G' を常温剛性、120°Cにおける貯蔵弾性率 G' を高温剛性とした。かかる低温剛性に対する高温剛性の保持率(%)を剛性保持率とした。

[0133] (8) 熱硬化性エポキシ樹脂成形品の靱性の測定

上記(3)で作製した厚み6mmの成形品から、幅12.7mm、長さ1

50 mmの試験片を切り出し、ASTM D5045-1999に従い、切り欠き入り樹脂の3点曲げ試験を実施し、得られた臨界応力拡大係数 K_{IC} を靱性とした。

[0134] かかる靱性と剛性保持率のバランスは、式2を満たせば問題ないレベルであり、式2aを満たせば良好であり、式2bを満たせば優れている。なお、表1の靱性と剛性保持率のバランスにおいて、式2を満たさないものを「C」、式2を満たし、式2aを満たさないものを「B」、式2aを満たし、式2bを満たさないものを「A」、式2bを満たすものを「S」とした。

$$K \geq -0.03 \times R + 3.4 \quad (\text{式2})$$

$$K \geq -0.03 \times R + 3.8 \quad (\text{式2a})$$

$$K \geq -0.03 \times R + 4.0 \quad (\text{式2b})$$

(ここで、 K は靱性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)、 R は剛性保持率 (%) である)

(実施例1)

前記のようにして、表1の組成欄に記載した配合部数(質量部)でエポキシ樹脂組成物を調製した。得られた成形品は、吸光度比が十分に高く、 T_g とゴム状態弾性率のバランスは式1を満たし問題ないレベルであり、エラストマー系高靱性化剤に由来するマイクロドメインを含む結果、靱性と剛性保持率のバランスは式2を満たし問題ないレベルであった。

[0135] (実施例2)

実施例1から構成要素[c]をMAM系ブロックコポリマーに変更した。マイクロドメインが $0.04 \mu\text{m}$ に微細化した結果、靱性と剛性保持率のバランスは式2aを満たし良好なレベルとなった。

[0136] (実施例3)

実施例1から構成要素[d]をブレンステッド酸塩基錯体に、構成要素[c]をコアシェルゴム粒子に変更した。マイクロドメインが $0.1 \mu\text{m}$ に微細化した結果、靱性と剛性保持率のバランスは式2aを満たし良好なレベルとなった。

[0137] (実施例4)

実施例3から構成要素 [b] を減量しH/Eを0.8とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスがやや悪化した結果、靱性と剛性保持率のバランスもやや悪化したが無問題なレベルとなった。

[0138] (実施例5)

実施例3から構成要素 [b] を増量しH/Eを1.2とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスが向上した結果、靱性と剛性保持率のバランスも向上し優れるレベルとなった。

[0139] (実施例6)

実施例3から構成要素 [b] を増量しH/Eを1.5とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスが向上した結果、靱性と剛性保持率のバランスも向上し優れるレベルとなった。

[0140] (実施例7)

実施例3から構成要素 [b] を増量しH/Eを1.7とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスは良好なレベルを維持した結果、靱性と剛性保持率のバランスも良好なレベルを維持した。

[0141] (実施例8)

実施例3から構成要素 [b] を増量しH/Eを1.9とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスがやや悪化した結果、靱性と剛性保持率のバランスもやや悪化したが無問題なレベルとなった。

[0142] (実施例9)

実施例5から構成要素 [c] を0.2質量%に減量した。靱性は低下したものの、靱性と剛性保持率のバランスは式2を満たし無問題なレベルであった。

[0143] (実施例10)

実施例5から構成要素 [c] を4.0質量%に増量した。靱性が向上し、靱性と剛性保持率のバランスは式2bを満たし優れるレベルであった。

[0144] (実施例11)

実施例5から構成要素 [a] にアミン型エポキシを併用し、構成要素 [b]

] を2官能タイプに変更し、構成要素 [c] を7.7質量%に増量した。剛性保持率は低下したものの、靱性と剛性保持率のバランスは式2を満たし問題ないレベルであった。

[0145] (実施例12)

実施例3から構成要素 [e] としてクロロフェニルイソシアネートを追加した。T_gとゴム状態弾性率のバランスがさらに向上した結果、靱性と剛性保持率のバランスは式2bを満たし優れるレベルであった。

[0146] (実施例13)

実施例12から構成要素 [e] をスルホニルイソシアネートに変更した。靱性と剛性保持率のバランスは式2bを満たし優れるレベルであった。

[0147] (実施例14)

実施例12から構成要素 [e] を酸無水物に変更した。靱性と剛性保持率のバランスは式2bを満たし優れるレベルであった。

[0148] (比較例1)

構成要素 [b] の代わりにアミン硬化剤を配合した。T_gとゴム状態弾性率のバランスは許容できないレベルとなった結果、靱性と剛性保持率のバランスも許容できないレベルであった。

[0149] (比較例2)

実施例3から構成要素 [c] を排除した。靱性が大きく低下した結果、靱性と剛性保持率のバランスは許容できないレベルとなった。

[0150] (比較例3)

実施例13から構成要素 [c] を排除した。靱性が大きく低下した結果、靱性と剛性保持率のバランスは許容できないレベルとなった。

[0151] (比較例4)

実施例3から構成要素 [b] を減量しH/Eを0.6とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスが悪化した結果、靱性と剛性保持率のバランスは許容できないレベルとなった。

[0152] (比較例5)

実施例3から構成要素 [b] を増量しH/Eを2.1とした。T_gとゴム状態弾性率のバランスがやや悪化した結果、靱性と剛性保持率のバランスは許容できないレベルとなった。

[0153] (比較例6)

実施例3から構成要素 [d] を排除し、代わりに強塩基触媒を配合した。靱性が低下した結果、靱性と剛性保持率のバランスは許容できないレベルとなった。

[0154] (比較例7)

実施例3から構成要素 [a] の組成を変更し、さらに構成要素 [d] を排除し、代わりにルイス酸塩基錯体触媒を配合した。靱性が低下した結果、靱性と剛性保持率のバランスは許容できないレベルとなった。

[0155]

[表1-1]

		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	実施例 9	実施例 10	実施例 11	
組成	[a] エポキシ樹脂	100	100	94.6	95.1	94.2	93.4	93.0	92.5	99.4	88.0	21.5	
				5.4	5.0	5.9	6.6	7.1	7.5	0.6	12.0	28.5	
												50	
	[b] イソシアネート硬化剤	78	78	78	62	93	116	131	147	93	93		
												110	
	[c] エラストマー系高粘性化剤	3.6											
			3.6										
					3.6	3.3	3.9	4.4	4.7	5.0	0.4	8.0	19
	[d] オキサリドン環化反応触媒	1	1										
					1	1	1	1	1	1	1	1	
	[e] 水酸基キャップ剤												
	[a]~[e]以外												
樹脂組成物の性状													
	樹脂組成物中の[c]の配合量 [質量%]	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.2	4.0	7.7	
	[a]に対する[b]の化学量論量比 H/E	1.0	1.0	1.0	0.8	1.2	1.5	1.7	1.9	1.2	1.2	1.2	

[0156]

[表1-2]

【表1-2】

組成	実施例														比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7										
[a]エポキシ樹脂	"エポト"YD-8125	94.6	94.6	94.6	93.7	100	94.6	94.6	100	100	94.6	94.6	100	100	100					
	"カネエース"MX-154 エポキシ成分	5.4	5.4	5.4	6.3						5.4	5.4								
	"アラルタイド"MY721				50															
[b]イソシアネート硬化剤	"ルプラネート"MI	78	78	78		78	78	78	78	78	46	163	78	78	78					
	"ナノストレンクス"E20F																			
	"ナノストレンクス"MI22N																			
[c]エラストマー系高靱性化剤	"カネエース"MX-154 主成分	3.6	3.6	3.6	4.2						3.6	3.6	3.6	3.6	3.6					
	テトラブチルアンモニウムプロミド																			
	TBD/ジクロロ酢酸	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
[d]オキサゾリドン環化反応触媒	クロロエチルイソシアネート	5																		
	トルエンホルミルイソシアネート	5	5							5										
	無水クロロ酢酸			5																
[e]水酸基キャップ剤	"ロンザキエア"MI-DEA				60															
	"DBU"															1				
	イミダゾリウム塩																	1		
樹脂組成物の性状	樹脂組成物中の[c]の配合量 [質量%]	2.0	2.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	[a]に対する[b]の化学量論量比 H/E	1.0	1.0	1.0	-	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	0.6	2.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		

[0157]

[表1-3]

	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	実施例 9	実施例 10	実施例 11
成形品の 性状	吸光度比 $D a / (D a + D b)$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.55	0.7	0.7	0.7
	ガラス転移温度 T_g [°C]	175	178	177	170	182	186	184	179	183	180
	ゴム状態弾性率 G_r [MPa]	3.7	3.3	3.5	3.2	3.8	4	4.2	4.3	3.9	3.7
	マイクロドメインのガラス転移温度 T_g' [°C]	-50	-40	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50
	マイクロドメインの体積分率 [体積%]	2	2	2	2	2	2	2	2	0.2	4
	マイクロドメインの分散相サイズ [μm]	3	0.04	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	マイクロドメインの分散度	0.8	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	靱性 [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$]	1.2	1.4	1.5	1.3	1.7	1.6	1.5	1.3	1.1	1.9
	低温剛性 (-50°C) [GPa]	1.45	1.52	1.50	1.49	1.51	1.50	1.46	1.44	1.48	1.44
	常温剛性 (25°C) [GPa]	1.24	1.33	1.32	1.29	1.36	1.37	1.39	1.34	1.41	1.20
成形品の 力学特性	高温剛性 (120°C) [GPa]	1.12	1.23	1.17	1.13	1.22	1.23	1.14	1.14	1.26	1.13
	剛性保持率 (高温/低温) [%]	77	81	78	76	81	82	82	79	85	78
	靱性と剛性保持率のバランス	B	A	A	B	S	S	A	B	B	S

[0158]

[表1-4]

	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
成形品の 性状	吸光度比 Da / (Da + Db)	0.8	0.8	0.75	-	0.7	0.8	0.9	0.4	0.5
	ガラス転移温度 Tg [°C]	175	175	173	172	184	177	155	175	176
	ゴム状態弾性率 Gr [MPa]	3	3	3.2	8.6	4	3	3	5	5.9
	マイクロメインのガラス転移温度 Tg' [°C]	-50	-50	-50	-50	-	-	-50	-50	-50
	マイクロメインの体積分率 [体積%]	2	2	2	2	-	-	2	2	2
	マイクロメインの分散相サイズ [μm]	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	0.1	0.1
	マイクロメインの分散度	0.6	0.6	0.6	1.1	-	-	0.6	0.6	0.6
	弾性 [MPa·m ^{0.5}]	2	2	1.7	0.8	0.7	0.9	1	1.5	1
	低温剛性 (-50°C) [GPa]	1.50	1.50	1.50	1.79	1.49	1.49	1.50	1.50	1.53
	常温剛性 (25°C) [GPa]	1.33	1.33	1.32	1.39	1.42	1.42	1.30	1.32	1.31
成形品の 力学特性	高温剛性 (120°C) [GPa]	1.20	1.20	1.18	0.99	1.29	1.11	1.17	1.04	1.05
	剛性保持率 (高温/低温) [%]	80	80	79	55	87	74	78	68	70
	弾性と剛性保持率のバランス	S	S	S	C	C	C	C	C	C

[0159] 実施例15~20、比較例8、9については以下（表2を含む）のとおりである。

[0160] (9) 炭素繊維の作製

下記製法により、炭素繊維 [I] ~ [V] を作製した。

[0161] <炭素繊維 [I]>

アクリロニトリル 99.4 mol% とメタクリル酸 0.6 mol% からなる共重合体を用いて、乾湿式紡糸法により単繊維繊度 0.08 tex、フィラメント数 12000 のアクリル系前駆体繊維を得た。

[0162] この前駆体繊維を空气中 240 ~ 280 °C で、延伸比 1.05 で加熱し、耐炎化繊維に転換し、さらに窒素雰囲気中 300 ~ 900 °C の温度領域での昇温速度を 200 °C / 分とし、延伸比 1.10 で加熱した後、1400 °C まで焼成し炭化を進めた。得られた炭素繊維の目付は 0.50 g / m、密度は 1.80 g / cm³ であった。

[0163] 次に、濃度 1.0 mol / L の炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として電気量 3 C / g ・槽で電解酸化処理した。次いで、この電解酸化処理後の炭素繊維を水洗し、150 °C の空气中で乾燥し、炭素繊維 [I] を得た。

[0164] 炭素繊維 [I] の表面比酸素濃度 O / C は 0.08、平均繊維径は 5.5 μm であり、断面形状は r / R が 0.95 であり実質的に真円状であった。

[0165] <炭素繊維 [II]>

電解酸化処理時の電気量を 30 C / g ・槽とした以外は、炭素繊維 [I] と同一の条件で作製し、炭素繊維 [II] を得た。

[0166] 炭素繊維 [II] の表面比酸素濃度 O / C は 0.18、平均繊維径は 5.5 μm であり、断面形状は r / R が 0.95 であり実質的に真円状であった。

[0167] <炭素繊維 [III]>

電解酸化処理時の電気量を 1 C / g ・槽とした以外は、炭素繊維 [I] と同一の条件で作製し、炭素繊維 [III] を得た。

[0168] 炭素繊維 [III] の表面比酸素濃度 O / C は 0.03、平均繊維径は 5.5 μm であり、断面形状は r / R が 0.95 であり実質的に真円状であった。

[0169] <炭素繊維 [IV]>

電解酸化処理時の電気量を 100 C / g ・槽とした以外は、炭素繊維 [I]

] と同一の条件で作製し、炭素繊維 [IV] を得た。

[0170] 炭素繊維 [IV] の表面比酸素濃度 O/C は 0.22、平均繊維径は 5.5 μm であり、断面形状は r/R が 0.95 であり実質的に真円状であった。

[0171] <炭素繊維 [V]>

アクリル系前駆体繊維の紡糸法を湿式紡糸法に変更し、得られたアクリル系前駆体繊維の単繊維繊度が 0.09 tex であった以外は、炭素繊維 [I] と同一の条件で作製し、炭素繊維 [V] を得た。得られた強化繊維の目付は 0.50 g/m、密度は 1.80 g/cm³ であった。

[0172] 炭素繊維 [V] の表面比酸素濃度 O/C は 0.05、平均繊維径は 5.4 μm であり、断面形状は r/R が 0.8 の扁平なものであった。

[0173] (10) 炭素繊維織物の作製

上記 (9) 炭素繊維の作製で得られた炭素繊維を経糸および緯糸とし、目付が 190 g/m² の平織の炭素繊維織物を得た。

[0174] (11) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製

表 2 に記載した組成 (質量比) で、上記 (2) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製と同様にエポキシ樹脂組成物を調製した。

[0175] (12) G_{1c} の測定

板状キャビティーを持つ金型に、上記 (10) 炭素繊維織物の作製のとおり作製した炭素繊維織物を 400 mm × 400 mm のサイズにカットしたものを 5 枚 2 組積層し、2 対の積層体を作成した。当該積層体の間に “トヨフロン (登録商標)” E (東レ(株)製) を、端部から 40 mm、繊維方向に沿って挟み、プレス装置で型締めを行った。その際、キャビティーの厚みは、繊維強化複合材料の繊維体積含有率が 40% となるように設定した。次に、金型内を真空ポンプにより大気圧 -0.1 MPa に減圧し、上記 (11) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製のとおり調製した熱硬化性エポキシ樹脂組成物を樹脂注入機を用いて 0.2 MPa の圧力で注入した。その後、常温から 10°C/分の速度で昇温し、200°C に到達後速やかに脱型し、繊維強化複合材料を得た。この繊維強化複合材料から、幅 20 mm、長さ 200 mm と

なるように切り出し、フィルムを挿入した端部に、繊維方向と垂直になるようにアルミブロックを接着し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、JIS K7086（1993）に従って、双片持ちはり試験を実施した。クロスヘッド速度1.0mm/分で測定を行い、破壊靱性値を測定した。かかる破壊靱性値は、6個の試料について測定し、その平均値を G_{1c} として求めた。

[0176] （実施例15）

上記（11）熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製のとおり、熱硬化性エポキシ樹脂を調製した後、上記（12） G_{1c} の測定のとおり繊維強化複合材料を成形し G_{1c} を測定した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は450J/m²と優れていた。

[0177] （実施例16）

実施例15から構成要素[c]の品種を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は440J/m²と優れていた。

[0178] （実施例17）

実施例15から構成要素[a]の組成と構成要素[c]の品種を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は460J/m²と優れていた。

[0179] （実施例18）

実施例17から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は600J/m²と特に優れていた。

[0180] （実施例19）

実施例17から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は400J/m²と問題ないレベルであった。

[0181] （実施例20）

実施例17から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は650J/m²と特に優れていた。

[0182] （実施例21）

実施例17から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は3

80 J/m²と問題ないレベルであった。

[0183] (比較例8)

実施例15から構成要素[c]を排除した。かかる繊維強化複合材料のG_{1c}は300 J/m²と劣っていた。

[0184] (比較例9)

比較例8から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料のG_{1c}は290 J/m²と劣っていた。

[0185]

- [0187] (13) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の原料
実施例の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得るために用いた原料は、上記(1) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の原料と同様である。
- [0188] (14) ガラス繊維の作製
下記製法により、ガラス繊維 [I] ~ [VII] を作製した。
- [0189] <ガラス繊維 [I]>
ガラス繊維織物KS2700 (日東紡績 (株) 製) を用いた。
- [0190] <ガラス繊維 [II]>
ガラス繊維織物KS2700 (日東紡績 (株) 製) を、カップリング剤KBM-403 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業 (株) 製) のメタノール溶液 (1質量%) に7時間浸漬後、110℃の熱風オープン内で5時間乾燥させて溶媒を除去し、表面にオキシラン基を有するガラス繊維 [II] を得た。
- [0191] <ガラス繊維 [III]>
カップリング剤をKBM-903 (3-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業 (株) 製) とした以外は、ガラス繊維 [II] と同一の条件で作製し、表面にアミノ基を有するガラス繊維 [III] を得た。
- [0192] <ガラス繊維 [IV]>
カップリング剤をKBM-803 (3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業 (株) 製) とした以外は、ガラス繊維 [II] と同一の条件で作製し、ガラス繊維表面にチオール基を有する [IV] を得た。
- [0193] <ガラス繊維 [V]>
カップリング剤をX-12-967C (3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、信越化学工業 (株) 製) とした以外は、ガラス繊維 [II] と同一の条件で作製し、表面にカルボキシ基を有するガラス繊維 [V] を得た。
- [0194] <ガラス繊維 [VI]>
カップリング剤をKBM-1003 (ビニルトリメトキシシラン、信越化

学工業（株）製）とした以外は、ガラス繊維 [II] と同一の条件で作製し、表面にビニル基を有するガラス繊維 [VI] を得た。

[0195] <ガラス繊維 [VII] >

カップリング剤をメチルトリメトキシシラン（関東化学（株）製）とした以外は、ガラス繊維 [II] と同一の条件で作製し、表面にメチル基を有するガラス繊維 [VII] を得た。

[0196] (15) 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製

表3に記載した組成（質量比）で、上記（2）熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製と同様にエポキシ樹脂組成物を調製した。

[0197] (16) ガラス繊維織物の作製

上記（14）ガラス繊維の作製で得られたガラス繊維を経糸および緯糸とし、目付が190 g/m²の平織のガラス繊維織物を得た。

[0198] (17) 繊維強化複合材料の作製

板状キャビティーを持つ金型に、上記（16）ガラス繊維織物の作製のとおり作製したガラス繊維織物を400 mm×400 mmのサイズにカットしたものを10枚積層し、プレス装置で型締めを行った。その際、キャビティーの厚みは、繊維強化複合材料の繊維体積含有率が40%となるように設定した。次に、金型内を真空ポンプにより大気圧-0.1 MPaに減圧し、上記（15）熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製のとおり調製した熱硬化性エポキシ樹脂組成物を樹脂注入機を用いて0.2 MPaの圧力で注入した。その後、常温から10℃/分の速度で昇温し、200℃に到達後速やかに脱型し、繊維強化複合材料を得た。

[0199] (18) G_{1c}の測定

板状キャビティーを持つ金型に、上記（16）ガラス繊維織物の作製のとおり作製したガラス繊維織物を400 mm×400 mmのサイズにカットしたものを5枚2組積層し、2対の積層体を作成した。当該積層体の間に“トヨフロン（登録商標）”E（東レ（株）製）を、端部から40 mm、繊維方向に沿って挟み、プレス装置で型締めを行った。その際、キャビティーの厚みは

、繊維強化複合材料の繊維体積含有率が40%となるように設定した。次に、金型内を真空ポンプにより大気圧-0.1MPaに減圧し、上記(15)熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製のとおり調製した熱硬化性エポキシ樹脂組成物を樹脂注入機を用いて0.2MPaの圧力で注入した。その後、常温から10℃/分の速度で昇温し、200℃に到達後速やかに脱型し、繊維強化複合材料を得た。この繊維強化複合材料から、幅20mm、長さ200mmとなるように切り出し、フィルムを挿入した端部に、繊維方向と垂直になるようにアルミブロックを接着し、インストロン万能試験機(インストロン社製)を用い、JIS K 7086(1993)に従って、双片持ちはり試験を実施した。クロスヘッド速度1.0mm/分で測定を行い、破壊靱性値を測定した。かかる破壊靱性値は、6個の試料について測定し、その平均値を G_{1c} として求めた。

[0200] (19) 引張強度の測定

上記(17)繊維強化複合材料の作製のとおり作製した繊維強化複合材料に対して、JIS K 7164:2005に従って引張試験を行い、引張強度を求めた。

[0201] (実施例22)

上記(15)熱硬化性エポキシ樹脂組成物の調製のとおり、熱硬化性エポキシ樹脂を調製した後、上記(17)繊維強化複合材料の作製のとおり、繊維強化複合材料を作製した。また、上記(18) G_{1c} の測定のとおり繊維強化複合材料を成形し G_{1c} を測定した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は750J/m²と優れており、引張強度は220MPaと問題ないレベルであった。

[0202] (実施例23)

実施例22から構成要素[c]の品種を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は740J/m²と優れており、引張強度は220MPaと問題ないレベルであった。

[0203] (実施例24)

実施例 2 2 から構成要素 [a] と構成要素 [c] の品種を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 760 J/m^2 と優れており、引張強度は 225 MPa と問題ないレベルであった。

[0204] (実施例 2 5)

実施例 2 4 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 700 J/m^2 と優れており、引張強度は 235 MPa と優れていた。

[0205] (実施例 2 6)

実施例 2 4 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 800 J/m^2 と特に優れており、引張強度は 235 MPa と優れていた。

[0206] (実施例 2 7)

実施例 2 4 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 700 J/m^2 と優れており、引張強度は 235 MPa と優れていた。

[0207] (実施例 2 8)

実施例 2 4 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 650 J/m^2 と優れており、引張強度は 235 MPa と優れていた。

[0208] (実施例 2 9)

実施例 2 4 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 600 J/m^2 と問題ないレベルであり、引張強度は 240 MPa と優れていた。

[0209] (実施例 3 0)

実施例 2 4 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 600 J/m^2 と問題ないレベルであり、引張強度は 240 MPa と優れていた。

[0210] (比較例 1 0)

実施例 2 2 から構成要素 [c] を排除した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 500 J/m^2 と劣っており、引張強度は 200 MPa と劣っていた。

[0211] (比較例 1 1)

比較例 1 0 から強化繊維を変更した。かかる繊維強化複合材料の G_{1c} は 4

60 J/m²と劣っており、引張強度は190MPaと劣っていた。

[0212] [表3]

【表3】		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
組成	[a]エポキシ樹脂	22	23	24	25	26	27	28	29	30	10	11		
	脂	100	100	94.6	94.6	94.6	94.6	94.6	94.6	94.6	100	100		
	[b]インシアネート硬化剤			5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4				
	[c]エラストマー系高粘性化剤													
	[d]オキサリドン環化反応触媒													
	[a]~[e]以外													
	ガラス繊維													
	G _{1c} [J/m ²]	750	740	760	700	800	700	700	650	600	600	500	460	
	引張強度[MPa]	220	220	225	235	235	235	235	235	240	240	200	190	

産業上の利用可能性

[0213] 本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、その硬化物が靱性に優れ、かつ低温から高温領域に至るまで安定した高い剛性を保つことができることから、多様な環境下で安定した性能を発揮できる成形材料として、運輸部門や一般産業部門といった広範な分野や用途において利用可能である。特に、繊維強化複合材料の生産性向上や高性能化に大きく貢献するものであり、これにより、自動車や航空機の構造材料の他、各種産業用材料への繊維強化複合材料の適用が進み、これらの軽量化による省エネ性能の向上による地球温暖化ガス排出削減への貢献が期待できる。

請求の範囲

- [請求項1] 次の構成要素 [a]、[b]、[c]、および [d] を含有し、かつ構成要素 [a] と [b] の化学量論量比 [b] / [a] が 0.7 ~ 2.0 の範囲にある熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [a] エポキシ樹脂
- [b] イソシアネート硬化剤
- [c] エラストマー系高韌性化剤
- [d] オキサゾリドン環化反応触媒
- [請求項2] 構成要素 [d] がブレンステッド酸塩基錯体、およびハロゲン化オニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1つの触媒である、請求項1に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 構成要素 [c] が、ブロックコポリマー、およびコアシェルゴム粒子からなる群から選ばれる少なくとも1つのエラストマー系高韌性化剤である、請求項1または2に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 構成要素 [c] が、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の総量100質量%中に、0.2質量%以上8質量%以下の範囲で含有される、請求項1~3のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [請求項5] さらに構成要素 [e] を含有し、下記条件(1)を満たす、請求項1~4のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [e] 水酸基キャップ剤
- (1) 構成要素 [e] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_e が、構成要素 [b] と水酸基の反応発熱ピーク温度 T_b より 15°C 以上低い、
- (T_e は、1-フェノキシ-2-プロパノールと構成要素 [e] を質量比 10 : 1 で混合し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて示差走査熱量測定を実施し得られる反応発熱カーブのピーク温度である。 T_b は、1-フェノキシ-2-プロパノールと構成要素 [b] を質量比 10 : 1 で混合し、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ にて示差走査熱量測定を実施し得られる反応発熱カーブのピーク温度である。)

[請求項6] 構成要素 [e] が、次の [I] ~ [III] からなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項1~5のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[I] 分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有する化合物

[II] 分子内に少なくとも1つのカルボジイミド基を有する化合物

[III] 分子内に少なくとも1つの酸無水物構造を有する化合物

[請求項7] 構成要素 [e] が、分子内に1つのイソシアネート基を有する化合物を含む、請求項1~6のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1~7のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物が熱硬化されてなる熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

[請求項9] 吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が0.55~1の範囲にあり、かつガラス転移温度 T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する請求項8に記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

(ここで、前記吸光度比は、FT-IR (ATR法)において、オキサゾリドン環のカルボキシル基のC=O二重結合に起因する吸収の吸光度 D_a と、イソシアヌレート環のカルボキシル基のC=O二重結合に起因する吸収の吸光度 D_b から吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ を算出することにより特定される。)

[請求項10] ガラス転移温度 T_g とゴム状態弾性率 G_r の関係が式1を満たし、かつガラス転移温度 T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する請求項8または9に記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

$$T_g \geq 10 \times G_r + 130 \quad (\text{式1})$$

[請求項11] 吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ が0.55~1の範囲にあり、かつガラス転移温度 T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

(ここで、前記吸光度比は、FT-IR (ATR法)において、オキサゾリドン環のカルボキシル基のC=O二重結合に起因する吸収の吸

光度 D_a と、イソシアヌレート環のカルボキシル基の $C=O$ 二重結合に起因する吸収の吸光度 D_b から吸光度比 $D_a / (D_a + D_b)$ を算出することにより特定される。)

[請求項12] ガラス転移温度 T_g とゴム状態弾性率 G_r の関係が式1を満たし、かつガラス転移温度 T_g' が -30°C 以下のマイクロドメインを有する熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

$$T_g \geq 10 \times G_r + 130 \quad (\text{式1})$$

[請求項13] ゴム状態弾性率 G_r が $0.5 \sim 15 \text{ MPa}$ の範囲にある、請求項8～12のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

[請求項14] ミクロドメインの体積分率が $0.2 \sim 8$ 体積%である、請求項9～13のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

[請求項15] ミクロドメインが $0.01 \sim 30$ ミクロンの分散相である、請求項9～14のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

[請求項16] ミクロドメインの分散度が 1.0 以下である、請求項9～15のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品。

[請求項17] 請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物と、強化繊維とを含む繊維強化複合材料用成形材料。

[請求項18] 前記強化繊維が、下記条件 [A] および [B] を満たす炭素繊維を含む、請求項17に記載繊維強化複合材料用成形材料。

[A] 実質的に真円状の断面を有する

[B] 平均繊維径が $4.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ の範囲にある

[請求項19] 前記炭素繊維が、下記条件 [C] を満たす、請求項17または18に記載の繊維強化複合材料用成形材料。

[C] 表面比酸素濃度 O/C が $0.03 \sim 0.22$ の範囲にある

(ここで、表面比酸素濃度は、X線光電子分光法において、 O_{1s} ピーク面積 $[O_{1s}]$ と、 C_{1s} ピーク面積 $[C_{1s}]$ から表面比酸素濃度 $O/C = ([O_{1s}] / [C_{1s}]) / (\text{感度補正值})$ を算出することにより特定される。)

- [請求項20] 前記強化繊維が、イソシアネート基と共有結合可能である表面官能基を有するガラス繊維を含む、請求項17に記載の繊維強化複合材料用成形材料。
- [請求項21] 前記ガラス繊維の表面官能基が、水酸基、オキシラン基、アミノ基、チオール基、およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含む、請求項17または20に記載の繊維強化複合材料用成形材料。
- [請求項22] 前記ガラス繊維の表面官能基が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、およびジルコニウムカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1つで処理されることで形成される、請求項17、20、21のいずれかに記載の繊維強化複合材料用成形材料。
- [請求項23] 請求項17～22のいずれかに記載の繊維強化複合材料用成形材料が熱硬化されてなる繊維強化複合材料。
- [請求項24] 強化繊維に、請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂を含浸させたあと、熱硬化させる、繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項25] 強化繊維を主成分とする織物を型内に配置し、請求項1～7のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を注入して含浸させたあと、熱硬化させる、繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項26] 前記強化繊維が、下記条件[A]および[B]を満たす炭素繊維である、請求項24または25に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
[A] 実質的に真円状の断面を有する
[B] 平均繊維径が4.0～8.0 μ mの範囲にある
- [請求項27] 前記炭素繊維が、下記条件[C]を満たす、請求項24～26のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。
[C] 表面比酸素濃度O/Cが0.03～0.22の範囲にある
(ここで、表面比酸素濃度は、X線光電子分光法において、O_{1s}ピーク面積 [O_{1s}] と、C_{1s}ピーク面積 [C_{1s}] から表面比酸素濃度

$O/C = ([O_{1s}] / [C_{1s}]) / (\text{感度補正值})$ を算出することにより特定される。)

- [請求項28] 前記強化繊維が、イソシアネート基と共有結合可能である表面官能基を有するガラス繊維を含む、請求項24または25に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項29] 前記ガラス繊維の表面官能基が、水酸基、オキシラン基、アミノ基、チオール基、およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含む、請求項24、25、28のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項30] 前記ガラス繊維の表面官能基が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、およびジルコニウムカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1つで処理されることで形成される、請求項24、25、28、29のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項31] 請求項8～16のいずれかに記載の熱硬化性エポキシ樹脂成形品と、強化繊維を含む繊維強化複合材料。
- [請求項32] 前記強化繊維が、下記条件[A]および[B]を満たす炭素繊維である、請求項31に記載の繊維強化複合材料。
[A] 実質的に真円状の断面を有する
[B] 平均繊維径が4.0～8.0 μmの範囲にある
- [請求項33] 前記炭素繊維が、下記条件[C]を満たす、請求項31または32に記載の繊維強化複合材料。
[C] 表面比酸素濃度 O/C が0.03～0.22の範囲にある
(ここで、表面比酸素濃度は、X線光電子分光法において、 O_{1s} ピーク面積 $[O_{1s}]$ と、 C_{1s} ピーク面積 $[C_{1s}]$ から表面比酸素濃度 $O/C = ([O_{1s}] / [C_{1s}]) / (\text{感度補正值})$ を算出することにより特定される。)
- [請求項34] 前記強化繊維が、イソシアネート基と共有結合可能である表面官能基

を有するガラス繊維を含む、請求項31に記載の繊維強化複合材料。

[請求項35] 前記ガラス繊維の表面官能基が、水酸基、オキシラン基、アミノ基、チオール基、およびカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基を含む、請求項31または34に記載の繊維強化複合材料。

[請求項36] 前記ガラス繊維の表面官能基が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、およびジルコニウムカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1つで処理されることで形成される、請求項31、34、35のいずれかに記載の繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 18/00</i>(2006.01)i; <i>C08G 18/58</i>(2006.01)i; <i>C08G 59/40</i>(2006.01)i; <i>C08J 5/04</i>(2006.01)i; <i>C08K 7/02</i>(2006.01)i; <i>C08L 51/04</i>(2006.01)i; <i>C08L 53/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 63/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 75/04</i>(2006.01)i FI: C08G18/00 030; C08G18/58; C08G59/40; C08J5/04 CFC; C08K7/02; C08L51/04; C08L53/00; C08L63/00 C; C08L75/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G18/00-18/87; C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C08J3/00-7/18		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 5-43650 A (TEIJIN, LTD.) 23 February 1993 (1993-02-23) claims, paragraphs [0037]-[0038], [0075], example column (e.g., example 19), etc.	1-36
X	JP 2018-504510 A (HENKEL AG & CO. KGAA) 15 February 2018 (2018-02-15) claims, paragraphs [0054], [0057], [0074], example column, etc.	1-36
X	JP 2019-521216 A (HENKEL AG & CO. KGAA) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, paragraphs [0053]-[0055], example column, etc.	1-36
P, A	WO 2021/100649 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 May 2021 (2021-05-27)	11-12
A	JP 2020-132833 A (KANEKA CORP.) 31 August 2020 (2020-08-31)	1-36
A	JP 2016-501922 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 21 January 2016 (2016-01-21)	1-36
A	JP 2016-500724 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 14 January 2016 (2016-01-14)	1-36
A	JP 11-171974 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 29 June 1999 (1999-06-29)	1-36
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 February 2022		Date of mailing of the international search report 22 February 2022
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/JP2021/044244

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-283216 A (BAYER AG) 08 October 1992 (1992-10-08)	1-36
A	JP 62-89717 A (ASHLAND OIL, INC.) 24 April 1987 (1987-04-24)	1-36
A	US 5686541 A (NATIONAL SCIENCE COUNCIL) 11 November 1997 (1997-11-11)	1-36
A	CN 107936778 A (TIANJIN RUI YUAN POWDER COATING CO., LTD.) 20 April 2018 (2018-04-20)	1-36

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention as in claim 1 and the invention as in claims 2-10 and 13-16 citing claim 1 (first invention) includes the composition content set forth in claim 1.

However, the invention as in claim 11 (second invention) does not delimit composition content.

Thus, it cannot be said that there is a shared feature between the first invention and the second invention, and accordingly, it cannot be said that these inventions have the same or corresponding special technical feature.

Furthermore, the invention as in claim 12 (third invention) also does not delimit composition content.

Similarly to as above, it cannot be said that there is a shared feature between the first invention and the third invention, and accordingly, it cannot be said that these inventions have the same or corresponding special technical feature.

Accordingly, the present international application can be said to have three inventions (first, second, third).

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/044244

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5-43650 A	23 February 1993	US 5304612 A claims, 10th column, lines 11-25, 13th column, line 8 to 15th line from the bottom, example column (e.g., example 19), etc. EP 492562 A2	
JP 2018-504510 A	15 February 2018	US 2017/0283543 A1 claims, paragraphs [0061], [0074], [0092], example column, etc. WO 2016/102358 A1	
JP 2019-521216 A	25 July 2019	US 2017/220437 A1 claims, paragraphs [0059]-[0061], example column, etc. WO 2017/220437 A1 EP 3260481 A1	
WO 2021/100649 A1	27 May 2021	(Family: none)	
JP 2020-132833 A	31 August 2020	(Family: none)	
JP 2016-501922 A	21 January 2016	US 2015/0210906 A1 WO 2014/062475 A2	
JP 2016-500724 A	14 January 2016	US 2015/0225576 A1 WO 2014/062531 A2	
JP 11-171974 A	29 June 1999	(Family: none)	
JP 4-283216 A	08 October 1992	US 5206287 A EP 482331 A1	
JP 62-89717 A	24 April 1987	US 4614786 A EP 217037 A2	
US 5686541 A	11 November 1997	(Family: none)	
CN 107936778 A	20 April 2018	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/58(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 53/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i FI: C08G18/00 030; C08G18/58; C08G59/40; C08J5/04 CFC; C08K7/02; C08L51/04; C08L53/00; C08L63/00 C; C08L75/04</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G18/00-18/87; C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/16; C08K3/00-13/08; C08J3/00-7/18</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 5-43650 A（帝人株式会社）23.02.1993（1993-02-23） 特許請求の範囲, [0037]~[0038], [0075], 実施例欄(例えば[実施例19])等</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-504510 A（ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン）15.02.2018（2018-02-15） 特許請求の範囲, [0054], [0057], [0074], 実施例欄等</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-521216 A（ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲, [0053]~[0055], 実施例欄等</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2021/100649 A1（東レ株式会社）27.05.2021（2021-05-27）</td> <td>11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-132833 A（株式会社カネカ）31.08.2020（2020-08-31）</td> <td>1-36</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-501922 A（ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー）21.01.2016 （2016-01-21）</td> <td>1-36</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 5-43650 A（帝人株式会社）23.02.1993（1993-02-23） 特許請求の範囲, [0037]~[0038], [0075], 実施例欄(例えば[実施例19])等	1-36	X	JP 2018-504510 A（ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン）15.02.2018（2018-02-15） 特許請求の範囲, [0054], [0057], [0074], 実施例欄等	1-36	X	JP 2019-521216 A（ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲, [0053]~[0055], 実施例欄等	1-36	P, A	WO 2021/100649 A1（東レ株式会社）27.05.2021（2021-05-27）	11-12	A	JP 2020-132833 A（株式会社カネカ）31.08.2020（2020-08-31）	1-36	A	JP 2016-501922 A（ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー）21.01.2016 （2016-01-21）	1-36	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																	
X	JP 5-43650 A（帝人株式会社）23.02.1993（1993-02-23） 特許請求の範囲, [0037]~[0038], [0075], 実施例欄(例えば[実施例19])等	1-36																																	
X	JP 2018-504510 A（ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン）15.02.2018（2018-02-15） 特許請求の範囲, [0054], [0057], [0074], 実施例欄等	1-36																																	
X	JP 2019-521216 A（ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コ マンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン）25.07.2019（2019-07-25） 特許請求の範囲, [0053]~[0055], 実施例欄等	1-36																																	
P, A	WO 2021/100649 A1（東レ株式会社）27.05.2021（2021-05-27）	11-12																																	
A	JP 2020-132833 A（株式会社カネカ）31.08.2020（2020-08-31）	1-36																																	
A	JP 2016-501922 A（ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー）21.01.2016 （2016-01-21）	1-36																																	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																			
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14.02.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>22.02.2022</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 孝泰 4J 9456</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																																		

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2016-500724 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 14.01.2016 (2016 - 01 - 14)	1-36
A	JP 11-171974 A (東レ株式会社) 29.06.1999 (1999 - 06 - 29)	1-36
A	JP 4-283216 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 08.10.1992 (1992 - 10 - 08)	1-36
A	JP 62-89717 A (アシユランド・オイル・インコーポレーテッド) 24.04.1987 (1987 - 04 - 24)	1-36
A	US 5686541 A (NATIONAL SCIENCE COUNCIL) 11.11.1997 (1997 - 11 - 11)	1-36
A	CN 107936778 A (TIANJIN RUI YUAN POWDER COATING CO., LTD.) 20.04.2018 (2018 - 04 - 20)	1-36

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1及びこれと引用関係にある請求項2-10, 13-36に係る発明〔第一発明〕は、請求項1規定のおおりの組成内容を備えた発明である。

一方、請求項11に係る発明〔第二発明〕は、組成内容が限定されない発明である。

このように、第一発明と第二発明との、両発明間には、共通の技術的特徴が存在しているとは言えず、よって、これら両発明は、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとは言えない。

また、請求項12に係る発明〔第三発明〕も、組成内容が限定されない発明である。

上記同様に、第一発明と第三発明との、両発明間には、共通の技術的特徴が存在しているとは言えず、よって、これら両発明は、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとは言えない。

以上のとおりであるから、この国際出願には、三つの発明〔第一・第二・第三〕が存在していると言えることができる。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2021/044244

引用文献	公表日	特許請求の範囲	特許請求の範囲
JP 5-43650 A	23.02.1993	US 5304612 A 特許請求の範囲, 第10欄第11 ~25行, 第13欄第8行~同欄 下から第15行, 実施例欄(例 えば[EXAMPLE 19])等	EP 492562 A2
JP 2018-504510 A	15.02.2018	US 2017/0283543 A1 特許請求の範囲, [0061], [0074], [0092], 実施例欄等	WO 2016/102358 A1
JP 2019-521216 A	25.07.2019	US 2019/0112437 A1 特許請求の範囲, [0059]~ [0061], 実施例欄等	WO 2017/220437 A1 EP 3260481 A1
WO 2021/100649 A1	27.05.2021	(ファミリーなし)	
JP 2020-132833 A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2016-501922 A	21.01.2016	US 2015/0210906 A1	WO 2014/062475 A2
JP 2016-500724 A	14.01.2016	US 2015/0225576 A1	WO 2014/062531 A2
JP 11-171974 A	29.06.1999	(ファミリーなし)	
JP 4-283216 A	08.10.1992	US 5206287 A	EP 482331 A1
JP 62-89717 A	24.04.1987	US 4614786 A	EP 217037 A2
US 5686541 A	11.11.1997	(ファミリーなし)	
CN 107936778 A	20.04.2018	(ファミリーなし)	