

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199656 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 61/10 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052744
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 6 日(06.02.2014)
- (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 2013-123709 2013 年 6 月 12 日(12.06.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今田 知之(IMADA Tomoyuki); 〒2908585
千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式
会社 千葉工場内 Chiba (JP). 鹿毛 孝和(KAGE
Takakazu); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1
2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba
(JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESOL-TYPE PHENOLIC RESIN COMPOSITION AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: レゾール型フェノール樹脂組成物及び繊維強化複合材料

(57) Abstract: Provided are: a heat-curable resin composition which has a long pot life, enables the reduction in the amount of a surplus of the curable composition to be discarded, and enables the production of a fiber-reinforced composite material, i.e., a cured product, which is rarely colored and rarely undergoes the formation of blisters on the surface thereof when a fibrous base material is impregnated with the composition and then the resultant product is cured; and a fiber-reinforced composite material which is produced using the heat-curable resin composition. A resol-type phenolic resin composition characterized by comprising a water-soluble resol-type phenolic resin (A) produced by reacting a phenol (a1) with an aldehyde (a2) in the presence of an amine-type catalyst (a3), a water-soluble solvent (B) having a boiling point of 110 to 300°C and water, and also characterized by having a pH value of 7 to 10; and a fiber-reinforced composite material characterized by being produced by impregnating a fibrous base material with the resol-type phenolic resin composition and then curing the resultant product.

(57) 要約: ポットライフが長く、余剰な硬化性組成物の廃棄物を削減でき、繊維基材に含浸・硬化させ繊維強化複合材料を得る際に、硬化物が着色しにくく、且つ、繊維強化複合材料の表面にフクレも発生しにくい熱硬化型樹脂組成物とこれを用いた繊維強化複合材料を提供すること。フェノール類 (a1) とアルデヒド類 (a2) とを、アミン系触媒 (a3) の存在下で反応させて得られる水溶性レゾール型フェノール樹脂 (A)、沸点が 110~300°C である水溶性溶剤 (B) 及び水を含有し、pH が 7~10 であることを特徴とするレゾール型フェノール樹脂組成物、前記レゾール型フェノール樹脂組成物を繊維基材に含浸し、硬化させて得られることを特徴とする繊維強化複合材料。

WO 2014/199656 A1

明 細 書

発明の名称：

レゾール型フェノール樹脂組成物及び繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、ポットライフが長く、余剰な硬化性組成物の廃棄物を削減でき、繊維基材に含浸・硬化させ繊維強化複合材料を得る際に、硬化物が着色しにくく、且つ、繊維強化複合材料の表面にフクレも発生しにくい熱硬化型樹脂組成物とこれを用いた繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] レゾール型フェノール樹脂は、その優れた耐熱性、接着性、機械的特性、電気的特性、価格優位性等を有する。その為、レゾール型フェノール樹脂は、有機、無機のマットやクロス、粉末などの充填材や熱硬化性促進剤、離型剤、可塑剤などを添加し複合材料として、車両部品、航空機部品、船舶部品、ダクト、天井材、壁材、タンク、パイプなどの用途に使用されている。また、近年では上記の優れた特性が再注目されレゾール型フェノール樹脂はガラス基材やカーボンナノファイバー等の繊維基材に含浸・加熱硬化させて繊維強化複合材料を製造するのに用いられている。これらの繊維強化複合材料としては、具体的には、カーボンナノファイバーとの複合化による導電性複合材、燃料電池セパレーター、電気二重層キャパシターの絶縁層など、広く検討されている。

[0003] レゾール型フェノール樹脂を用いた繊維強化複合材料は、通常、レゾール型フェノール樹脂を含む樹脂組成物にパラトルエンスルホン酸等の有機酸を硬化触媒として添加した組成物としておき、これを繊維基材に含浸させ、硬化させる事により製造される。この製造方法において、硬化触媒の添加によりレゾール型フェノール樹脂の硬化が始まる為、硬化触媒を添加した後は数分から数十分の間に全量使用しなければ樹脂組成物が供給ライン中で固まる等の問題が存在する。

[0004] 可使時間が長い（ポットライフが長い）レゾール型フェノール樹脂組成物として、例えば、レゾール型フェノール樹脂と酸とを含有し、該レゾール型フェノール樹脂がアルデヒド類とフェノール類とアルカリ性物質とを触媒として反応させて得た後、残留するアルカリ性物質を pK_a が 0 以下の酸と pK_a が 1 以上の酸とを併用して中和されたレゾールフェノール樹脂であるレゾール型フェノール樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 で開示されたレゾール型フェノール樹脂組成物は、硬化触媒を添加した後の可使時間が、70 分程度ある。しかしながら、前記特許文献 1 で開示されたレゾール型フェノール樹脂組成物は、使用する当日に調製し、当日中に使いきれなかった組成物は全て廃棄する必要がある、経済性、環境適応性の面から問題視されている。よって、更に可使時間が長いレゾール型フェノール樹脂組成物が求められている。

[0005] また、環境への配慮や労働安全衛生的観点から上記レゾール型フェノール樹脂組成物は水性であることも要求されている。しかしながら、水性のレゾール型フェノール樹脂組成物は、溶剤である水が硬化時に加えられる熱によりガス化するため、得られる繊維複合強化材料表面のフクレ、変形が起こる問題がある。前記フクレ、変形を防ぐためには、例えば、室温での 24 時間程度の養生乾燥や多段階プレスなどの特殊な処置を施す必要がある、製造効率が悪化してしまう。加えて、繊維強化複合材料に対して裁断等の加工を施す際に、加工性を良好とする為に硬化しても着色しないレゾール型フェノール樹脂も求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2004-091600 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、ポットライフが長く、余剰な硬化性組

成物の廃棄物を削減でき、製造効率を落とすことなく表面にフクレがなく着色も少ない繊維複合強化材料などの成形物を提供できるレゾール型フェノール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

[0008] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、レゾール型フェノール樹脂を含む組成物のpHを7～10とすることにより、硬化が良好で、触媒等を必要としない組成物となる為、ポットライフが長くなること、該組成物に水より高い沸点を有する溶剤、具体的には沸点が110～300℃の溶剤を添加することにより、室温での24時間程度の養生乾燥や多段階プレスなどの特殊な処置を施すことなく、フクレ、変形のない繊維複合強化材料等の成形物が得られること、前記レゾール型フェノール樹脂の調製の際に、触媒としてアミン系触媒を用いることにより硬化の際に着色の少ない組成物となること等を見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、フェノール化合物(a1)とアルデヒド化合物(a2)とを、アミン系触媒(a3)の存在下で反応させて得られるレゾール型フェノール樹脂(A)、沸点が110～300℃である水溶性溶剤(B)、及び水を含む、pHが7～10の範囲であることを特徴とするレゾール型フェノール樹脂組成物を提供するものである。

[0010] また、本発明は、前記レゾール型フェノール樹脂組成物を繊維基材に含浸し、硬化させて得られることを特徴とする繊維強化複合材料を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物は、硬化触媒を入れずとも熱による硬化性に優れ、一液型の組成物として硬化物を得ることが出来る為、ポットライフに優れる組成物となる。また、本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物を用いることにより、室温での24時間程度の養生乾燥や多段階プレスなど、特殊な処置を施すことなく、表面にフクレのない繊維強化複合材料を提供することができる。更に、本発明のレゾール型フェノール樹脂組成

物は硬化させる際に発生する着色も少なく、着色の少ない繊維強化複合材料を提供することもできる。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物は、フェノール化合物（a 1）とアルデヒド化合物（a 2）とを、アミン系触媒（a 3）の存在下で反応させて得られるレゾール型フェノール樹脂（A）、沸点が110～300℃である水溶性溶剤（B）、及び水を含有し、pHが7～10の範囲であることを特徴とする。このようなレゾール型フェノール樹脂は、例えば、水溶媒中、アミン系触媒（a 3）を用いてフェノール化合物（a 1）とアルデヒド化合物（a 2）とを反応させてレゾール型フェノール樹脂（A）の水溶液を得、これに水溶性溶剤（B）を添加する方法により得ることができる。
- [0013] 本発明で用いるレゾール型フェノール樹脂（A）は、フェノール化合物（a 1）とアルデヒド化合物（a 2）とを、アミン系触媒（a 3）の存在下で反応させて得られる。
- [0014] 前記フェノール化合物（a 1）は、例えば、フェノール；クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノールなどのアルキルフェノール化合物；レゾルシン、カテコールなどの多価フェノール化合物；ハロゲン化フェノール、フェニルフェノール、アミノフェノール等が挙げられる。これらフェノール化合物（a 1）は1種類を単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、硬化性、水溶性に優れたレゾール型フェノール樹脂が得られ、また、経済性にも優れることからフェノールが好ましい。
- [0015] 前記アルデヒド化合物（a 2）は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のホルムアルデヒド；アセトアルデヒド等が有効であり、ウロトロピンも用いることが出来る。これらアルデヒド化合物（a 2）は1種類を単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、性能及び経済性の面でホルムアルデヒドが好ましい。
- [0016] 前記アミン系触媒（a 3）は、例えば、アンモニア、モノエタノールアミ

ン等の第1級アミン化合物；ジエタノールアミン等の第2級アミン化合物；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロウンデセン等の第3級アミン化合物等が挙げられる。これらアミン系触媒（a 3）は1種類を単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、アゾメチン基の生成による着色が少なくと、分子量制御が容易なことから第3級アミン化合物が好ましく、トリエチルアミンが特に好ましい。

[0017] 本発明で用いるレゾール型フェノール樹脂（A）の調製においては、本発明の効果を損なわない範囲でアミン系触媒（a 3）以外のその他の触媒（a 4）を使用しても良い。その他の触媒（a 4）は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物またはその水和物；カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物；炭酸ナトリウム、ヘキサメチレンテトラミン等のアルカリ性物質等が挙げられる。これらは1種類を単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、その他の触媒（a 4）としてアルカリ金属の水酸化物またはその水和物を用いる場合には、より硬化性に優れる水溶性レゾール型フェノール樹脂（A）を調製できることが期待される。これらその他の触媒の使用量は、前記アミン系触媒（a 3）の添加量に対し50モル％以下で用いることが好ましい。

[0018] フェノール化合物（a 1）とアルデヒド化合物（a 2）との反応割合は、反応が円滑に進行することから両者のモル比〔アルデヒド類／フェノール類〕が1.0／1.0～3.0／1.0の範囲であることが好ましい。また、前記アミン系触媒（a 3）や前記その他の触媒（a 4）の添加量は、フェノール化合物（a 1）1モルに対して0.05モル～0.5モルの範囲であることが好ましく、0.1～0.4モルの範囲であることがより好ましい。

[0019] フェノール化合物（a 1）とアルデヒド化合物（a 2）との反応は、例えば、水を溶媒として用い、40～100℃の温度条件下、1～12時間反応させることにより行うことができる。水の使用量は、フェノール化合物（a

1) とアルデヒド化合物 (a 2) との合計 100 質量部に対し、20~100 質量部の範囲であることが好ましい。

[0020] 反応終了後は、適宜濃縮操作や水の追加により樹脂固形分量を調整しても良いし、得られたレゾール型フェノール樹脂 (A) の水溶液をそのまま用いても良い。また、最終的に得られるレゾール型フェノール樹脂組成物の pH を 7~10 の範囲に調整するため、pH 調整剤として前記アミン系触媒 (a 3) や前記その他の触媒 (a 4) を適宜添加しても良い。

[0021] 本発明で用いる水溶性溶剤 (B) は、沸点が 110~300℃である。このような、水と比較して高沸点を有する水溶性溶剤 (B) を含有させることにより、硬化の際に大量に発生する水蒸気を効率よく硬化物の外に放出させることができることから、表面にフクレのない繊維強化複合材料が得られる。水溶性溶剤 (B) としては、例えば、テトラヒドロフルフリルアルコールのようなヒドロキシアシル基置換の環状エーテル；

[0022] エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、ジグリセリン、アセチレンジオール等の多価アルコール類；

[0023] エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル等のモノエーテルアルコール類；

[0024] ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコ

ールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のジエーテルグリコール類；

[0025] エチレンフリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルラクテート等が挙げられる。水溶性溶剤（B）は、沸点が150～300℃の溶剤が好ましく、入手しやすく、経済性にも優れることからエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びプロピレングリコールからなる群から選ばれる一種以上の水溶性溶剤が好ましく、ジエチレングリコールがより好ましい。

[0026] 水溶性溶剤（B）の使用量は、乾燥性に優れ、得られる硬化物の物性が低下しにくい樹脂材料となることから、レゾール型フェノール樹脂組成物100質量部中0.1～20質量部の範囲となる割合であることが好ましく、1～15質量部の範囲であることがより好ましい。

[0027] 本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物のpHは7～10の範囲であり、より硬化性が良好で、且つ、ポットライフの長い組成物となることから8～10の範囲であることがより好ましい。pHの調整は、前述の通り、レゾール型フェノール樹脂（A）水溶液の時点で適宜調整しても良いし、前記水溶性溶剤（B）の添加後に調整しても良い。

[0028] 本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物には、硬化性を向上させる為に2価のフェノール類を加えても良い。2価のフェノール類としては、例えば、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(ジヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(ジヒドロキシナフチル)メタン、テトラメチルビフェノール、ビフェノール、ヘキサメチルビフェノール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン

、 1, 7-ジヒドロキシナフタレン、 1, 8-ジヒドロキシナフタレン、 2, 3-ジヒドロキシナフタレン、 2, 6-ジヒドロキシナフタレン、 2, 7-ジヒドロキシナフタレン等のナフタレンジオール類等が挙げられる。

[0029] 本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物には、繊維基材との密着性を付与するカップリング剤、繊維強化複合材料に難燃性を付与する難燃剤や、型からの離型性を付与する離型剤、等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

[0030] 前記カップリング剤としては、例えば、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等が挙げられ、シラン系カップリング剤が好ましい。シラン系カップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するシラン系カップリング剤； 2-（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、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基を有するシラン系カップリング剤；

[0031] ρ -スチリルトリメトキシシラ等のスチリル基を有するシラン系カップリング剤； 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリル基を有するシラン系カップリング剤； 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル基を有するシラン系カップリング剤；

[0032] N-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）

ー２－アミノエチルー３－アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩等のアミノ基を有するシラン系カップリング剤；

[0033] ３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基を有するシラン系カップリング剤；３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基を有するシラン系カップリング剤；ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィド基を有するシラン系カップリング剤；３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基を有するシラン系カップリング剤等が挙げられる。これらのカップリング剤は一種類を用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

[0034] 前記難燃剤としては、例えば、赤燐、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホルフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビスフェニルホスフェート、ビスフェノールＡビスジフェニルホスフェート等のリン酸エステルや、ホウ酸エステル等が挙げられる。これらの難燃剤は一種類を用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

[0035] 前記離型剤としては、例えば、シリコンオイル、ステアリン酸エステル、カルナウバワックス等が挙げられる。これらの離型剤は一種類を用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

[0036] 本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物は、繊維基材への含浸性に優れることから、樹脂固形分量が６０～８０質量％の範囲であることが好ましい。また、２５℃条件下での粘度が５０～１５０ｍＰａ・ｓの範囲であることが好ましい。

[0037] 本発明の繊維強化複合材料は、本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物を繊維基材に含浸し、硬化させて得られることを特徴とする。繊維基材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等が用いられ、これらの繊維を２種以上混合して用いても構わない。かかる繊維基材の形態は特に限定されるものではなく、た

例えば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐、10mm未満の長さにチョップした短繊維などが用いられる。ここでいう、長繊維とは、実質的に10mm以上連続な単繊維もしくは繊維束のことを指す。また、短繊維とは、10mm未満の長さに切断された繊維束である。

[0038] 本発明の繊維強化複合材料は、通常、繊維基材に本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物を含浸させた後、100～200℃で10分～12時間加熱させることにより得られる。硬化させる際は、例えば、170℃等の高温で硬化させても良いし、100℃と比較的低温で予め硬化させた後、温度を高温に上げて硬化させても良い。

実施例

[0039] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。例中、断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0040] 合成例1〔水溶性レゾール型フェノール樹脂（A）の調製〕

冷却管を設置した1000ml 4口フラスコにフェノール154g、42%ホルマリン水溶液213g、トリエチルアミン5gを仕込み、70℃のオイルバス中で2時間加熱、攪拌し反応させた。減圧脱水とともに50℃まで降温し、水溶性レゾール型フェノール樹脂（A1）400gを得た。水溶性レゾール型フェノール樹脂（A1）のpHは8.2で、135℃における不揮発分は72%であった。

[0041] 合成例2（同上）

反応後に49%水酸化ナトリウム水溶液でpHを9.6に調整した以外は合成例1と同様にして合成を行い、水溶性レゾール型フェノール樹脂（A2）413gを得た。水溶性レゾール型フェノール樹脂（A2）樹脂の135℃における不揮発分は72%であった。

[0042] 合成例3〔比較対照用水溶性レゾール型フェノール樹脂（a）の調製〕

冷却管を設置した1000ml 4口フラスコにフェノール154g、42%ホルマリン水溶液213g、48%水酸化カリウム水溶液105gを仕込み、70℃のオイルバス中で2時間加熱、攪拌し反応させた。減圧脱水とと

もに50℃まで降温し、比較対照用水溶性レゾール型フェノール樹脂（A¹）400gを得た。水溶性レゾール型フェノール樹脂（A¹）のpHは8.9で、135℃における不揮発分は73%であった。

[0043] 実施例1

第1表に示す配合で水溶性レゾール型フェノール樹脂（A）、水溶性溶剤（B）を配合し、本発明のレゾール型フェノール樹脂組成物（1）を得た。レゾール型フェノール樹脂組成物（1）の硬化性、硬化物の外観、ポットライフを評価すると共に、レゾール型フェノール樹脂組成物（1）を用いて繊維強化複合材料を製造し、曲げ特性の評価を行った。評価方法を下記に示す。また、評価結果を第1表に示す。

[0044] <硬化性の評価方法>

JIS K6910 5.14.2ゲル化時間B法に従い、150℃におけるレゾール型フェノール樹脂組成物のゲル化時間を測定した。この時間が短い程、硬化性に優れる。

[0045] <硬化物外観の評価方法>

硬化物の外観は、硬化時に発生するフクレの有無及び硬化物の色相を観察することにより行った。フクレの有無の評価は、110℃×5分+170℃×10分の条件で恒温乾燥機によるレゾール型フェノール樹脂組成物（1）の試験片の乾燥を行い、乾燥した試験片の取り出し時の外観のフクレ発生を目視で観察した。乾燥した試験片の外観にフクレが全くないものを◎、フクレは確認できるもののその直径は1mmよりも小さいものを○、直径1mm以上のフクレが1個でもあるものを×とした。色相は乾燥した試験片の着色の程度を目視で観察した。乾燥した試験片が黄色であるものを◎、赤色であるものを○、赤褐色～黒色であるものを×とした。

[0046] <ポットライフの評価方法>

100mlビーカーにレゾール型フェノール樹脂組成物を投入した後ガラス棒で攪拌を行った。ビーカー内の組成物が白濁し透明性がなくなった時点までの経過時間を測定し、ポットライフとした。この時間が長い程、ポット

ライフに優れる。

[0047] <曲げ特性の評価方法>

ガラス板上に300g/m²目付の150×150mmガラスマット2枚を置き、それぞれのガラスマットにレゾール型フェノール樹脂組成物を650g/m²になるようにローラーで塗布した。110℃×5分+170℃×10分の条件で恒温乾燥機による試験片の乾燥を行った後、得られた硬化物をJIS K7017 A法に従い曲げ特性を測定した。

尚、フクレ試験でフクレが発生したものと硬化条件を揃えるため、曲げ試験に使用するサンプルは48時間室温で養生後、上記条件で乾燥を行いフクレのない試験片を作成した。

[0048] 実施例2～4及び比較例1～2

第1表及び第2表に示す配合以外は実施例1と同様にしてレゾール型フェノール樹脂組成物2～4及び比較対照用レゾール型フェノール樹脂組成物1'～2'を得た。実施例1と同様の評価を行い、評価結果を第1表及び第2表に示す。

[0049] [表1]

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
樹脂組成物	1	2	3	4
(A1)	100		100	100
(A2)		100		
(A'1)				
DEG	5	5	5	5
添加剤A			0.5	
添加剤B				0.5
酸硬化剤				
樹脂組成物のpH	8.2	9.6	8.2	8.2
硬化性(秒)	66	136	67	66
25℃ポットライフ	>24時間	>24時間	>24時間	>24時間
硬化物外観(色相)	◎	○	◎	◎
硬化物外観(フクレ)	○	○	○	○
曲げ強度(MPa.s)	60	57	64	72
伸度(%)	2.6	2.7	2.8	2.9
弾性率(MPa)	2820	3050	3140	3120

[0050]

[表2]

第 2 表

	比較例1	比較例2
樹脂組成物	1′	2′
(A1)		
(A2)		
(A′1)	100	100
DEG		
添加剤A		
添加剤B		
酸硬化剤		10
樹脂組成物のpH	8.9	8.9
硬化性(秒)	133	32
25℃ポットライフ	>24時間	10分
硬化物外観(色相)	×	○
硬化物外観(フクレ)	×	○
曲げ強度(MPa.s)	26	24
伸度(%)	1.2	0.9
弾性率(MPa)	2650	3210

[0051] 第1表及び第2表の脚注

(A 1) : 水溶性レゾール型フェノール樹脂 (A 1)

(A 2) : 水溶性レゾール型フェノール樹脂 (A 2)

(A ′ 1) : 比較対照用水溶性レゾール型フェノール樹脂 (A ′ 1)

D E G : ジエチレングリコール

添加剤A : 信越化学工業 (株) 製シランカップリング剤「K B M − 4 0 3」
 (3 − グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

添加剤B : 信越化学工業 (株) 製シランカップリング剤「K B E − 9 0 3」
 (3 − アミノプロピルトリエトキシシラン)

酸硬化剤 : 6 5 % パラトリエンスルホン酸水溶液

請求の範囲

- [請求項1] フェノール化合物（a 1）とアルデヒド化合物（a 2）とを、アミン系触媒（a 3）の存在下で反応させて得られるレゾール型フェノール樹脂（A）、沸点が110～300℃である水溶性溶剤（B）、及び水を含む、pHが7～10の範囲であることを特徴とするレゾール型フェノール樹脂組成物。
- [請求項2] 前記アミン系触媒（a 3）がトリエチルアミンである請求項1記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。
- [請求項3] 樹脂固形分量が60～80質量％の範囲である請求項1記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。
- [請求項4] 前記水溶性溶剤（B）がエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びプロピレングリコールからなる群から選ばれる一種以上の水溶性溶剤である請求項1記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。
- [請求項5] 水溶性溶剤（B）の含有量が、レゾール型フェノール樹脂組成物100質量部中0.1～20質量部の範囲である請求項1記載のレゾール型フェノール樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか1項記載のレゾール型フェノール樹脂組成物を繊維基材に含浸し、硬化させて得られることを特徴とする繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L61/10(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14, C08G8/00-16/06, C08J5/00-5/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-77916 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 08 April 1988 (08.04.1988), claims 1 to 4; page 3, upper right column to lower right column (Family: none)	1-5 6
A	JP 54-26860 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 28 February 1979 (28.02.1979), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2003-292556 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 15 October 2003 (15.10.2003), claims 1 to 9; examples (Family: none)	1-6

☒ 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
01 May, 2014 (01.05.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052744

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-16969 A (BASF AG.), 24 January 1986 (24.01.1986), claims 1 to 4; examples & US 4623679 A & EP 168870 A1	1-6
A	JP 61-115920 A (Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.), 03 June 1986 (03.06.1986), claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-6
A	JP 3-177057 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 01 August 1991 (01.08.1991), claims 1 to 7; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2010-138273 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims 1 to 5; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2012-72217 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1 to 4; examples (Family: none)	1-6
A	JP 52-112694 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 21 September 1977 (21.09.1977), claims 1, 2; examples & JP 52-50361 A & JP 52-112696 A & US 4079113 A & GB 1513636 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L61/10(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L 1/00-101/14, C08G 8/00-16/06, C08J5/00-5/24

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 63-77916 A（関西ペイント株式会社） 1988.04.08, 特許請求の範囲1-4, 第3頁右上欄-右下欄 (ファミリーなし)	1-5 6
A	JP 54-26860 A（松下電工株式会社） 1979.02.28, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2003-292556 A（大日本インキ化学工業株式会社） 2003.10.15, 請求項1-9, 実施例（ファミリーなし）	1-6

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-16969 A (バスフ アクチェン ゲゼルシャフト) 1986.01.24, 特許請求の範囲 1 - 4, 実施例 & US 4623679 A & EP 168870 A1	1-6
A	JP 61-115920 A (旭有機材工業株式会社) 1986.06.03, 特許請求の範囲 1 - 6, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 3-177057 A (日立化成工業株式会社) 1991.08.01, 特許請求の範囲 1 - 7, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-138273 A (住友ベークライト株式会社) 2010.06.24, 請求項 1 - 5, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-72217 A (住友ベークライト株式会社) 2012.04.12, 請求項 1 - 4, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 52-112694 A (三菱化成工業株式会社) 1977.09.21, 特許請求の範囲 1, 2, 実施例 & JP 52-50361 A & JP 52-112696 A & US 4079113 A & GB 1513636 A	1-6