

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4133561号  
(P4133561)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 73/10 (2006.01)** CO8G 73/10  
**CO8J 5/24 (2006.01)** CO8J 5/24 CFG

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-129115 (P2003-129115)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成15年5月7日(2003.5.7)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2004-331801 (P2004-331801A)		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成16年11月25日(2004.11.25)	(73) 特許権者	000000206
審査請求日	平成17年10月6日(2005.10.6)		宇部興産株式会社
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(74) 代理人	100090398
			弁理士 大淵 美千栄
		(74) 代理人	100090387
			弁理士 布施 行夫
		(74) 代理人	100090479
			弁理士 井上 一
		(72) 発明者	横田 力男
			埼玉県入間市豊岡2丁目3番6号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミック酸オリゴマー、ポリイミドオリゴマー、溶液組成物、および繊維強化複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/または2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、

芳香族ジアミン化合物と、

末端架橋剤と

を反応させて得られ、

分子末端に架橋性基を有する、ポリアミック酸オリゴマー。

【請求項2】

請求項1において、

対数粘度 ( $\eta_{inh}$ ) [濃度; 0.5 g/dL、溶媒; N-メチルピロリドン(30) で測定] が 0.03 ~ 0.5 dL/g である、ポリアミック酸オリゴマー。

【請求項3】

請求項1または2において、

最小溶融粘度が 10 ~ 100,000 ポイズである、ポリアミック酸オリゴマー。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれかにおいて、

前記末端架橋剤がビニルアニリン、アミノスチレン、エチルアニリン、フェニルエチルアニリン、プロパギルアミン、マレイン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカ

ルボン酸無水物、フェニルエチニルフタル酸無水物から選ばれる少なくとも1種以上からなる、ポリアミック酸オリゴマー。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれかにおいて、硬化後のガラス転移温度が300以上でかつ曲げ強度が130MPa以上となる、ポリアミック酸オリゴマー。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれかのポリアミック酸オリゴマーを縮合して得られ、前記ポリアミック酸オリゴマーの対数粘度( $\eta_{inh}$ )〔濃度; 0.5g/dL、溶媒; N-メチルピロリドン(30)で測定〕が0.03~0.5dL/gである、ポリイミドオリゴマー。

10

【請求項7】

請求項1ないし5のいずれかのポリアミック酸オリゴマーおよび/または請求項6のポリイミドオリゴマーと、有機溶媒とを含む、溶液組成物。

【請求項8】

請求項7において、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーの濃度が20wt%以上である、溶液組成物。

【請求項9】

請求項1ないし5のいずれかのポリアミック酸オリゴマーおよび/または請求項6のポリイミドオリゴマーの有機溶媒溶液に繊維状補強材を含浸させてなるプレプリグを熱硬化して得られた、繊維強化複合材料。

20

【請求項10】

請求項9において、前記繊維状補強材が炭素繊維である、繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン化合物と、末端架橋剤とを反応させて得られる末端架橋性ポリイミドオリゴマーに関する。特に、航空機用機器、宇宙産業用機器、車両用機器等の過酷な耐熱環境下で使用される複合材料の母材樹脂の成形材料や、絶縁材料、耐熱性接着剤などの機能材料として有用なポリアミック酸オリゴマーおよびポリイミドオリゴマーに関する。

30

【0002】

また、本発明は、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーの溶液組成物、ならびに前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーから得られる繊維強化複合材料に関する。

【0003】

【従来の技術】

ポリイミドは耐熱性高分子材料として知られているが、不溶、不融構造を有するものが比較的多いため、熱成形によって成形体が確実に得られるわけではない。というのは、多くのポリイミドが耐熱性に優れているのは、分子間の相互作用が大きく、流動するような高温領域においても熔融粘度が大きく、熔融成型性に欠けるためである。また、ポリイミドに熱成形性を付与するために、一般的な手法のポリイミドの分子構造中に屈曲性基等を導入したり、あるいはイミド基の濃度が低減したりすると、T<sub>g</sub>で示される物理的耐熱性が低下する傾向がある。すなわち、ポリイミドにおいては、熱成形性と耐熱性とが二律背反性を示す。

40

【0004】

しかしながら、熱硬化性ポリイミドは熱成形性および耐熱性の両方を具備させることが可

50

能である。具体的には、この熱硬化性ポリイミドは、分子間相互作用を低減するモノマー構造の選択およびオリゴマー構造化により、成型に必要な高温での流動性を確保することができる。

【0005】

この熱硬化性ポリイミドの分子末端には架橋性基が導入されている。前記架橋性基としては、例えばマレイミド構造、プロパギル構造、フェニルエチニル構造等が知られている。例えば無水マレイン酸やナジック酸無水物等の末端架橋剤を用いて、ポリイミドオリゴマーの分子末端にマレイミド構造を導入することができる。

【0006】

例えば特許文献1に開示された末端変性イミドオリゴマーは、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン化合物と、マレイミド構造に代表される、不飽和結合を有する基を含む末端架橋剤とを反応させることにより得られる。

10

【0007】

また、架橋性基がフェニルエチニル構造を有する場合、得られる架橋物の耐熱性が良好であることが知られている。ポリイミドオリゴマーの分子末端にフェニルエチニル構造を導入するためには、例えば、4-(2-フェニルエチニル)無水フタル酸や3-フェニルエチニルアニリン、3-エチニルアニリン、4-エチニルアニリンが末端架橋剤として用いられる。

【0008】

例えば非特許文献1には、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、およびp-フェニレンジアミンから得られたポリイミド前駆体オリゴマーの分子末端に、末端架橋剤として4-(2-フェニルエチニル)無水フタル酸を反応させることにより、フェニルエチニル構造を有する架橋性基が分子末端に導入された、末端変性イミドオリゴマーおよびその熱硬化物が開示されている。

20

【0009】

また、例えば特許文献2には、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミン化合物から得られたイミドオリゴマーの分子末端に、末端架橋剤として4-(2-フェニルエチニル)無水フタル酸を反応させることにより、分子末端に架橋性基が導入された末端変性イミドオリゴマーおよびその熱硬化物が開示されている。

【0010】

これらの熱硬化物において、1)耐熱性の向上(例えば、物理的耐熱性を示すTgの向上、および化学的耐熱性を示す熱分解温度の向上)を達成するだけでなく、2)得られる硬化物の強度、弾性率、靱性などの強度的性質を向上させること、ならびに3)末端変性イミドオリゴマーを用いて繊維強化複合材料を調製する際に、プレプリグ中の樹脂量を制御したり、欠陥の少ない成形物を得るためにプレプリグ時の樹脂濃度を向上させることも重要である。特に、3)において、プレプリグ時の樹脂濃度が低い原因は、末端変性イミドオリゴマーのイミド構造に由来して、末端変性イミドオリゴマーが有機溶媒への溶解性が低いことに起因する。ポリイミドよりも有機溶媒への溶解性が優れたポリアミック酸を用いれば、ポリイミドと比較してより高濃度化された溶液が得られる可能性は大きい。しかしながら、イミド環形成時の脱水反応に伴うボイドの生成や、蒸発潜熱の大きな水の発生により、硬化温度の制御が困難となり硬化物が不均一化するという問題がある。また、ポリアミック酸の高濃度溶液は非常に不安定であり、保存安定性に問題がある。

30

40

【0011】

また、前述した熱硬化物では、それぞれの性質、例えば、加工性(例えば高温時の流動性や溶解性)と耐熱性、強度的性質(靱性)と耐熱性とを両立するのが困難である。

【0012】

【特許文献1】

特開平6-32854号公報

【特許文献2】

特開2000-219741号公報

50

## 【非特許文献1】

ポリマー(Polymer), 35巻, p. 4865, 1994年

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、1)耐熱性(特に300以上の高Tg)、2)靱性、3)溶媒に対して良好な溶解性を有し、かつ高濃度化できるポリアミック酸オリゴマー、ならびに前記ポリアミック酸オリゴマーより得られるポリイミドオリゴマーを提供することである。

## 【0014】

また、本発明の目的は、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーの溶液組成物、ならびに前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーから得られる繊維強化複合材料を提供することである。

10

## 【0015】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、第一に、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン化合物と、末端架橋剤とを反応させて得られ、分子末端に架橋性基を有するポリアミック酸オリゴマーを提供する。

## 【0016】

ここで、本発明のポリアミック酸オリゴマーにおいて、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物はさらに、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および/または2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含むことができる。

20

## 【0017】

また、ここで、本発明のポリアミック酸オリゴマーにおいて、対数粘度( $\eta_{inh}$ )〔濃度; 0.5g/dL、溶媒; N-メチルピロリドン(30)で測定〕が0.03~0.5dL/gであることができる。

## 【0018】

また、ここで、本発明のポリアミック酸オリゴマーにおいて、最小熔融粘度が10~100,000ポイズであることができる。

## 【0019】

また、ここで、本発明のポリアミック酸オリゴマーにおいて、前記末端架橋剤がビニルアニリン、アミノスチレン、エチルアニリン、フェニルエチルアニリン、プロパギルアミン、マレイン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、フェニルエチルフタル酸無水物から選ばれる少なくとも1種以上からなることができる。

30

## 【0020】

また、ここで、本発明のポリアミック酸オリゴマーにおいて、硬化後のガラス転移温度が300以上でかつ曲げ強度が130MPa以上となることができる。

## 【0021】

本発明は、第二に、前記ポリアミック酸オリゴマーを縮合して得られ、前記ポリアミック酸オリゴマーの対数粘度( $\eta_{inh}$ )〔濃度; 0.5g/dL、溶媒; N-メチルピロリドン(30)で測定〕が0.03~0.5dL/gであるポリイミドオリゴマーを提供する。

40

## 【0022】

本発明は、第三に、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーと、有機溶媒とを含む、溶液組成物を提供する。

## 【0023】

ここで、本発明の溶液組成物において、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーの濃度が20wt%以上であることができる。

## 【0024】

本発明は、第四に、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーの有機溶媒溶液に繊維状補強材を含浸させてなるプレプリグを熱硬化して得られた、繊維強化複合材料を提供する。

50

## 【 0 0 2 5 】

ここで、本発明の繊維強化複合材料において、前記繊維状補強材が炭素繊維であることができる。

## 【 0 0 2 6 】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含む芳香族テトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミン化合物と、末端架橋剤とを反応させて得られ、分子末端に架橋性基を有するポリアミック酸オリゴマー、前記ポリアミック酸オリゴマーを縮合して得られるポリイミドオリゴマー、前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーの溶媒組成物、ならびに前記ポリアミック酸オリゴマーおよび/または前記ポリイミドオリゴマーを含む繊維強化複合材料に関する。

10

## 【 0 0 2 7 】

## [ ポリイミドオリゴマー ]

まず、本発明のポリイミドオリゴマーを合成するにあたり、用いられる各化合物について説明する。

## 【 0 0 2 8 】

## ( 芳香族テトラカルボン酸二無水物 )

芳香族テトラカルボン酸二無水物として、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は必須成分であるが、必要に応じて併用できる芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( s - B P D A )、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( a - B P D A )、ピロメリット酸二無水物 ( P M D A )、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 ( B T D A )、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 ( a - B T D A )、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物 ( O D P A )、2, 2 - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパン二無水物 ( 6 F D A )、m - ターフェニル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、p - ターフェニル - 3, 4, 3', 4' - テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェニル ) メタン二無水物を挙げることができる。これらのうち、耐熱性、機械的特性、加工性の関係を満足させるためには、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と異性体の関係にある3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1種を併用することが好ましい。特に、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の存在下で、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を併用することは、要求される物性 ( 耐熱性、機械的特性、加工性 ) のバランスを維持する上で好ましい。

20

30

## 【 0 0 2 9 】

2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の使用量は、芳香族テトラカルボン酸二無水物総量の5 ~ 100モル%であることが好ましく、10 ~ 90モル%の範囲であることがより好ましく、20 ~ 90モル%の範囲であることが特に好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

また、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を併用する場合、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の使用量は、芳香族テトラカルボン酸二無水物総量の5 ~ 95モル%であることが好ましく、10 ~ 90モル%の範囲であることがより好ましく、10 ~ 80モル%の範囲であることが特に好ましい。

40

## 【 0 0 3 1 】

## ( 芳香族ジアミン化合物 )

芳香族ジアミン化合物としては、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノトルエン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル ( 4, 4' - O D A )、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル ( 3, 4' - O D A )、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル ( 3, 3' - O D A )、3, 3

50

' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル、 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル、 2 , 2 ' - ビス (トリフルオロメチル) 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル、 3 , 7 - ジアミノ - ジメチルジベンゾチオフエン - 5 , 5 - ジオキシド、 4 , 4 ' - ジアミノベンゾフェノン、 3 , 3 ' - ジアミノベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビス ( 4 - アミノフェニル ) スルフィド、 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン、 4 , 4 ' - ジアミノベンズアニリド、 1 , n - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) アルカン、 1 , 3 - ビス [ 2 - ( 4 - アミノフェノキシエトキシ ) ] エタン、 9 , 9 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) フルオレン、 9 , 9 - ビス ( 4 - アミノフェノキシフェニル ) フルオレン、 5 ( 6 ) - アミノ - 1 - ( 4 - アミノメチル ) - 1 , 3 , 3 - トリメチルインダン、 1 , 4 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ( T P E - Q ) 、 1 , 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ( T P E - R ) 、 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ( A P B ) 、 2 , 5 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ピフェニル ( P - T P E Q ) 、 4 , 4 ' - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ピフェニル、 4 , 4 ' - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ピフェニル、 2 , 2 - ビス ( 4 - アミノフェノキシフェニル ) プロパン、 2 , 2 - ビス ( 4 - アミノフェノキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパン、 ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、 ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、 2 , 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ヘキサフルオロプロパン、 ベンチジン、 ビス ( 2 , 2 ' - トリフルオロメチル ) ベンチジン、 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノプロピル ) - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン、 3 , 3 - ジメトキシ - 4 , 4 - ジアミノピフェニル、 3 , 3 - ジメチル - 4 , 4 - ジアミノピフェニル、 2 , 2 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノ - 5 , 5 ' - ジメトキシピフェニル、 2 , 2 ' , 5 , 5 ' - テトラクロロ - 4 , 4 ' - ジアミノピフェニル、 4 , 4 ' - メチレン - ビス ( 2 - クロロアニリン ) 、 9 , 10 - ビス ( 4 - アミノフェニル ) アントラセン、 o - トリジンスルホンを挙げる  
ことができる。これらは単独使用もしくは複数併用することができる。これらのうち、 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ( 4 , 4 ' - O D A ) 、 2 , 5 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ピフェニル ( P - T P E Q ) 、 3 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル ( 3 , 4 ' - O D A ) 、 1 , 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ( T P E - R ) 、 1 , 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン ( A P B ) が、得られる特性と加工性から好ましい芳香族ジアミン化合物である。

#### 【 0 0 3 2 】

( 末端架橋剤 )

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物および前記芳香族ジアミン化合物の少なくとも一方に、アミンまたはジカルボン酸無水物と反応する官能基と、架橋性基とを有する末端架橋剤を反応させることにより、分子末端に架橋性基が導入されたポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーが得られる。

#### 【 0 0 3 3 】

架橋性基は、例えば、不飽和結合 ( 例えば二重結合、三重結合 ) を含む。すなわち、本発明で使用される末端架橋剤は、不飽和結合を含む基を有する。この不飽和結合を含む基は、ポリイミド合成の際に使用可能なモノマーが有する官能基 ( 例えば、酸無水物、アミノ基 ) を有していることが、導入の際の反応性の観点から好ましい。したがって、不飽和結合を含む基を有する末端架橋剤を用いることにより、不飽和結合を含む架橋性基が分子末端に導入されたポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーを得ることができる。

#### 【 0 0 3 4 】

二重結合を含む基を有する末端架橋剤としては、例えば、マレイン酸無水物、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物、ビニルアニリン、および p - アミノスチレンが挙げられる。これにより、二重結合を含む末端架橋性基が分子末端に導入されたポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーを得ることができる。なお、マレイン酸無水物を用いる場合、それ自身が重合に関与するだけでなく、アミン末端のポリイミドとともに付加反応に関与することができる。

#### 【 0 0 3 5 】

また、三重結合を含む基を有する末端架橋剤としては、例えば、プロパギルアミン、エチニルアニリン（例えば、4 - エチニルアニリン、3 - エチニルアニリン）、フェニルエチニルアニリン（例えば、3 - フェニルエチニルアニリン）、フェニルエチニルフタル酸無水物（例えば、4 - (2 - フェニルエチニル)フタル酸無水物）が挙げられる。これにより、三重結合を含む架橋性基が分子末端に導入されたポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーを得ることができる。

【0036】

なお、これらの末端架橋剤は、単独あるいは組み合わせて用いることができるが、架橋密度を均質に制御するという観点からすると、単独で用いるのが好ましい。

【0037】

末端架橋剤の使用量は、例えばアミンと反応し得るフェニルエチニルフタル酸無水物の使用量（モル％）は、{（芳香族ジアミン化合物の使用量（モル％）） - （芳香族テトラカルボン酸二無水物（ここではフェニルエチニルフタル酸無水物）の使用量（モル％））} × 2で規定される。

【0038】

末端架橋剤が、末端がアミンと反応し得る官能基を有する場合、末端架橋剤の使用量は、芳香族テトラカルボン酸二無水物総量に対して、5 ~ 300モル％であることが好ましく、特に5 ~ 200モル％の範囲であることがより好ましい。また、末端架橋剤が、末端が酸無水物と反応し得る官能基を有する場合、末端架橋剤の使用量は、芳香族ジアミン化合物総量に対して、5 ~ 200モル％、特に5 ~ 150モル％の範囲であるのが好ましい。

【0039】

本発明のポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーにおいて、芳香族ジアミン化合物もしくは芳香族テトラカルボン酸二無水物総量に対する末端架橋剤の割合が5モル％未満であると、そのような組成物から得られる硬化物はその表面に多数のポイドや膨れ等を形成し、機械的物性が著しく低下するおそれがある。一方、芳香族ジアミン化合物総量に対する末端架橋剤の割合が200モル％を超える場合もしくは芳香族テトラカルボン酸二無水物総量に対する末端架橋剤の割合が300モル％を超える場合、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、非常に脆くなる。

【0040】

[ポリイミドオリゴマーの製造方法]

本発明のポリイミドオリゴマーは、ポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーを加熱することにより、脱水・閉環させてイミド化することができる。これにより、分子末端に架橋性基を有する本発明のポリイミドオリゴマーを得ることができる。

【0041】

ポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーを生成する際の反応温度は、通常、0 ~ 80、好ましくは5 ~ 60であり、反応時間は、通常、0.5 ~ 48時間、好ましくは1 ~ 24時間である。

【0042】

また、ポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーをイミド化する方法としては、例えば、i) 0 ~ 140の温度でイミド化剤の存在下加熱する方法や、ii) 120 ~ 300（特に好ましくは150 ~ 250）の温度で5 ~ 180分間加熱する方法が挙げられる。

【0043】

なお、本発明のポリイミド前駆体のポリアミック酸オリゴマーの合成は、芳香族ジアミン化合物および架橋性基がアミン構造の場合、これを含めたアミンの総当量数を考慮して、芳香族テトラカルボン酸二無水物の使用量を決定する。あるいは、芳香族テトラカルボン酸二無水物および架橋性基がいずれもカルボン酸無水物構造である場合、これを含めた酸無水物の総当量数比を考慮した量の原料を使用して、通常のポリイミド合成に準じて前記溶媒中で調製することができる。

【0044】

なお、分子末端に架橋性基を確実に導入するためには、末端架橋剤を除いた原料を用いて末端反応性オリゴマーを予め調製し、その後、末端架橋剤を添加して反応させるのが好ましい。

【0045】

また、調製するオリゴマーの分子量は、使用する芳香族ジアミン化合物と芳香族テトラカルボン酸二無水物との当量比によって調整することができる。

【0046】

なお、本発明のポリアミック酸オリゴマーおよびポリイミドオリゴマーの合成には、通常のポリイミドの合成、例えばポリアミック酸を経由するポリイミドの合成で使用可能な溶媒を使用できる。例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、スルホラン、N-メチルピロリドン(NMP)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、フェノール、クレゾールなどの溶媒を使用できる。これらは単独で使用もしくは2種以上を併用してもよい。

【0047】

[ポリイミドオリゴマーの物性]

(1) 対数粘度

本発明のポリアミック酸オリゴマー、ならびに前記ポリアミック酸オリゴマーを縮合して得られるポリイミドオリゴマーの分子量は、耐熱性と機械的性質を支配する架橋密度を制御するので重要である。本発明のポリアミック酸オリゴマーおよびポリイミドオリゴマーの分子量は対数粘度  $\eta_{inh}$  で規定でき、その範囲は  $0.03 \sim 0.5 \text{ dL/g}$  [濃度;  $0.5 \text{ g/dL}$ 、溶媒; N-メチルピロリドン(30 )] で測定] であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \text{ dL/g}$  であることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.4 \text{ dL/g}$  であることが特に好ましい。対数粘度  $\eta_{inh}$  は下記の計算式から算出された値である。

【0048】

対数粘度  $\eta_{inh} = \ln(\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) / \text{溶液の濃度}$

(2) 最小溶融粘度および最小弾性率

本発明のポリイミドオリゴマーを硬化させる際には加温して流動させ、流動領域を経由して熱硬化反応を進める。その際、本発明のポリイミドオリゴマーが硬化する前に、温度上昇による溶融粘度の低下と、架橋が進行することによる粘度上昇とが生じる。本願における「最小溶融粘度」は、この場合における最小の粘度をいう。すなわち、本発明のポリイミドオリゴマーが最小弾性率を有する温度では、本発明のポリイミドオリゴマーは最小溶融粘度を有する。末端変性オリゴマーの硬化前の溶融粘度が最低になる温度とその温度での溶融粘度は、ダイナミックスペクトロメーターRDSII(レオメトリックス社製、測定条件パラプレート、周波数1Hz、温度スイープ測定)を使用して測定した。また、「最小弾性率」とは、動的貯蔵弾性率の温度依存性で示される最小弾性率をいう。

【0049】

本発明のポリイミドオリゴマーにおいては、最小溶融粘度が  $10 \sim 100,000$  ポイズの範囲にあることができる。なお、測定温度はそれぞれのオリゴマーの構造で異なる。当然のことながら、最小溶融粘度を示す温度と、硬化反応が起こる温度上昇を示す温度との差は必要である。

【0050】

(3) 熱特性

本発明のポリイミドオリゴマーは、硬化後のガラス転移温度  $300$  以上でありかつ曲げ強度が  $130 \text{ MPa}$  以上である。

【0051】

[溶媒組成物]

本発明の溶媒組成物は、本発明のポリアミック酸オリゴマーおよび/または本発明のポリイミドオリゴマーと、有機溶媒とを含む。ここで、有機溶媒としては、本発明のポリイミドオリゴマーの合成の際に使用可能な溶媒を用いることができる(具体的な溶媒については、前述の[ポリイミドオリゴマーの製造方法]の欄参照)。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 2 】

本発明の溶媒組成物中のポリアミック酸オリゴマーおよび/またはポリイミドオリゴマーは、溶媒に対する溶解性が高く、溶媒組成物中の濃度を20wt%以上に調製できるという特長を有する。溶媒組成物において前記オリゴマーの濃度が高ければ、複合材料（後述する）作成時に力学的欠陥となる内部空洞の発生を抑制することができ、力学的性質の低下を防ぐのに有利である。また、溶液組成物中のポリイミドオリゴマーを高濃度化できることにより、繊維に含浸できる樹脂量を制御することができる。本発明の溶媒組成物をプリプレグの作成に用いる場合、通常、本発明の溶媒組成物におけるポリイミドオリゴマーの濃度は、20wt%以上である。

## 【 0 0 5 3 】

また、本発明の溶媒組成物は目的によってはさらに、短繊維や充填剤などを含んでいてもよい。ここで、充填剤としては、例えば、珪酸塩類や窒化珪素塩類等の酸化物、窒化珪素や炭化珪素等の非酸化物、グラファイト、テフロン（登録商標）等の粉末物質を挙げることができる。

## 【 0 0 5 4 】

## [ 繊維強化複合材料 ]

本発明の繊維強化複合材料は、本発明のポリイミドオリゴマーの有機溶媒溶液に繊維状補強材を含浸させてなるプリプレグを熱硬化して得ることができる。

## 【 0 0 5 5 】

繊維状補強材としては、特に限定されないが、ポリアゾール繊維、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、アルミナ繊維、シリコンカーバイド繊維、Si-Ti-C-O系繊維（宇部興産株式会社製；チラノ繊維）等が例示できる。これらの繊維を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。前記の補強繊維は、公知の表面処理（例えば、サイジング処理）がされていてもよい。また、前記繊維状補強材が炭素繊維である場合、本発明の繊維強化複合材料は先端複合材料(Advanced Composite Material)であることができる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明のポリイミドオリゴマーを用いて形成されたプリプレグから繊維強化複合材料を製造する方法としては、例えば、本発明のポリイミドオリゴマーを繊維状補強材に含浸させてプリプレグを形成した（レイ・アップした）後、公知の方法（例えば、減圧バッグ/オートクレーブ硬化法、ホットプレス成形法、シートワインディング法）によって、このプリプレグを複数積層して積層体を形成し、この積層体を約3~1000kg/cm<sup>2</sup>程度の加圧下で200~500 に加熱して成形する。これにより、本発明の繊維強化複合材料を得ることができる。

## 【 0 0 5 7 】

この方法において、レイアップは通常、30~300、好ましくは100~275の加熱下で行うことができる。この温度範囲内でレイアップすることにより、得られるプリプレグのタック性およびドレープ性が発現するため、作業性が優れている。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の繊維強化複合材料における繊維状複合材の含有率（体積繊維含有率）は、20~80容量%、好ましくは30~75容量%である。

## 【 0 0 5 9 】

本発明の繊維強化複合材料は、含有されるポリイミドオリゴマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が300以上でありかつ曲げ強度が130MPaであるため、優れた耐熱性を有するとともに、繊維状補強材によって補強されているので、優れた機械的強度を有している。

## 【 0 0 6 0 】

## [ その他の用途 ]

本発明のポリイミドオリゴマーは、繊維強化複合材料の製造に使用されるだけでなく、例えば、絶縁材料、金属箔等を接合するための耐熱性接着剤などの機能材料としても使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 1 】

例えば、本発明のポリイミドオリゴマーを成形材料用樹脂として使用する場合、本発明のポリイミドオリゴマーを熱硬化させずにポリイミドを得た後、必要に応じて分離精製した後、粉末にする。このポリイミド粉末を用いて成形品を作製することができる。成形法としては、プレス成形法、トランスファー成形法、射出成形法などの公知の方法を適用することができる。

## 【 0 0 6 2 】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各実施例における評価項目は、下記のようにして測定した。

10

## 【 0 0 6 3 】

(ガラス転移温度 ( T g ) の測定)

ダイナミック・メカニカル・アナライザ ( Dynamic Mechanical Analyzer ; D M A ) により、窒素雰囲気下 0 . 5 / 分の昇温速度で測定した。

## 【 0 0 6 4 】

(熱分解温度)

熱重量分析 ( T G A ) を用い、窒素雰囲気下 2 0 / 分の昇温速度で測定し、5 % 重量損失温度を熱分解温度 T d <sub>5 %</sub> とした。

## 【 0 0 6 5 】

(曲げ弾性率・曲げ強度)

曲げ弾性率および曲げ強度は A S T M D - 7 9 0 に準拠して測定した。

20

## 【 0 0 6 6 】

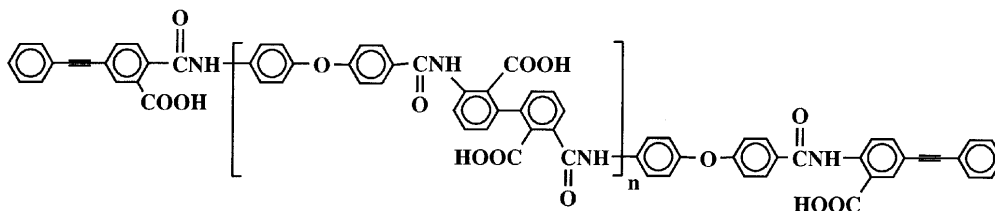
## [実施例 1]

表 1 に示した重合処方、すなわち、電磁攪拌装置を備えた反応器にオキシジアニリン (以後、O D A と略、別名 ; 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル) 4.005 g ( 0.020mol ) を入れ、さらに脱水蒸留精製した N , N - ジメチルアセトアミド (以後、D M A c と略) 40m L を加えて攪拌しながら溶解させた。次いで、十分に乾燥した 2 , 2 ' , 3 , 3 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以後 i - B P D A と略) 2.942 g ( 0.020mol ) を粉体のまま反応系に加えて、室温で 1 時間重合反応を行った。さらに、末端架橋剤として 4 - フェニルエチニルフタル酸無水物 (以後 P E P A と略) 4.965 g ( 0.020mol ) を粉体のまま加え、室温で 1 時間反応させて、ポリアミック酸オリゴマーを得た。下記の化学式 ( 1 ) に示される本実施例のオリゴマーの繰り返し単位 n の計算値は 1 . 5 である。また、 $\eta_{inh}$  は 0 . 0 4 d L / g であった。

30

## 【 0 0 6 7 】

## 【化 1】



40

..... ( 1 )

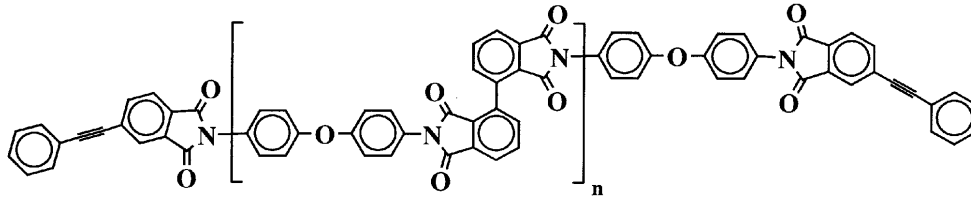
得られたポリアミック酸オリゴマーの重合溶液をガラス板に塗布し、60 で 1 時間続いて 1 5 0 で 1 時間乾燥させた後、真空乾燥器で 2 0 0 で 0 . 5 時間続いて 2 5 0 で 1 時間熱処理を行った。この工程により、下記の化学式 ( 2 ) で表されるポリイミドオリゴマーが得られた。また、このポリイミドオリゴマーの N M P への溶解度の上限 ( 溶解上

50

限濃度)は25~30wt%であった。次いで、得られたポリイミドオリゴマーを乳鉢ですり潰して粉末にし、この粉末を温度370、圧力5MPa、時間1時間の条件下で圧縮熱硬化成形して、薄片(硬化試験片)を得た。

【0068】

【化2】



..... (2)

前記硬化試験片に関して、熱的性質、加工特性、および強度的性質を調べた結果、ガラス転移温度は337であった。また、加工性の指標となる最小熔融粘度を示す温度は425であり、最小熔融粘度を示す温度における弾性率(最小弾性率、すなわち動的貯蔵弾性率の温度依存性で示される最小弾性率)は50MPaを示した。

【0069】

[実施例2, 3]

実施例1で用いたモノマー、末端架橋剤の組成を表2に示すように変えたほかは、実施例1と同様に操作および加工を行い、硬化試験片を作成した。結果を表2に示す。

【0070】

[比較例1]

実施例2で用いた芳香族テトラカルボン酸無水物(i-BPDA)のかわりに、異性体である3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDAと略)を用いた。評価結果を表3に示す。

【0071】

[比較例2]

実施例2で用いた芳香族テトラカルボン酸無水物(i-BPDA)のかわりに、異性体である2,3,3',4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDAと略)を用いた。評価結果を表3に示す。

【0072】

【表1】

実施例	芳香族テトラカルボン酸二無水物		芳香族ジアミン化合物		末端架橋剤		繰り返し単位 n (計算値)	対数粘度 $\eta_{inh}$ (dL/g)
	モノマー		モノマー		PEPA			
	i-BPDA		4,4'-ODA		PEPA			
	使用量		使用量		使用量			
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)		
1	2.942	0.01	4.005	0.02	4.965	0.02	1.5	0.04
2	11.769	0.04	10.012	0.05	4.965	0.02	4	0.09
3	10.592	0.036	8.001	0.04	1.986	0.008	9	0.15

【0073】

【表2】

実施例	溶解上限濃度 (NMP) (wt%)	加工性			硬化物特性				
		最小溶融粘度 (ホイス)	最小溶融粘度を示す温度 (°C)	最小弾性率 (MPa)	Tg (DMA) (°C)	Td5% (TGA) (°C)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ強度 (MPa)	伸び (%)
1	25-30	350	425	50	337	524	2.4	215	3
2	25-30	800	400	4	335	520	2.1	185	8
3	25-30	12000	440	3	327	527	1.8	180	10

【 0 0 7 4 】

10

【表 3】

比較例	溶解上限濃度 (NMP) (wt%)	加工性			硬化物特性				
		最小溶融粘度 (ホイス)	最小溶融粘度を示す温度 (°C)	最小弾性率 (MPa)	Tg (DMA) (°C)	Td5% (TGA) (°C)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ強度 (MPa)	伸び (%)
1	≤10	2800	385	75	284	527	2.8	140	10
2	≤15	700	395	4	343	530	2.2	160	10

【 実施例 4 - 8 】

20

実施例 2 において、芳香族テトラカルボン酸二無水物 ( i - B P D A ) を単独で用いるかわりに、芳香族テトラカルボン酸二無水物として i - B P D A および s - B P D A の混合物を用いた。各モノマーおよび末端架橋剤の組成を表 4 に示す。その他については、実施例 1 と同様に操作および加工を行い、硬化試験片を作成した。結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 4】

実施例	芳香族テトラカルボン酸二無水物					芳香族ジアミン化合物		末端架橋剤		繰り返し単位 n (計算値)	対数粘度 $\eta_{inh}$ (dL/g)
	モノマー					モノマー					
	i-BPDA		s-BPDA		i/s 組成比	4,4'-ODA		PEPA			
	使用量		使用量			使用量		使用量			
	(g)	(mol)	(g)	(mol)		(g)	(mol)	(g)	(mol)		
4	1.177	0.004	4.708	0.016	20/80	5.006	0.025	2.482	0.01	4	0.10
5	1.177	0.006	4.119	0.014	30/70	5.006	0.025	2.482	0.01	4	0.09
6	2.942	0.010	2.942	0.010	50/50	5.006	0.025	2.482	0.01	4	0.11
7	4.119	0.014	1.765	0.006	70/30	5.006	0.025	2.482	0.01	4	0.12
8	5.296	0.018	0.588	0.002	90/10	5.006	0.025	2.482	0.01	4	0.11

30

【 0 0 7 6 】

【表 5】

実施例	溶解上限濃度 (NMP) (wt%)	加工性			硬化物特性				
		最小溶融粘度 (ホイス)	最小溶融粘度を示す温度 (°C)	最小弾性率 (MPa)	Tg (DMA) (°C)	Td5% (TGA) (°C)	曲げ弾性率 (GPa)	曲げ強度 (MPa)	伸び (%)
4	≥40	850	400	5	304	528	2.7	165	13
5	≥40	700	430	4	329	534	2.7	165	12
6	≥40	780	420	4	339	531	2.5	170	13
7	≥40	900	400	5	331	529	2.4	160	9
8	≥40	840	410	7	329	538	2.3	160	8

40

【 実施例 9 - 1 1 】

50

実施例 4 - 8 において、芳香族テトラカルボン酸二無水物として用いた *i*-BPDA および *s*-BPDA の混合物のうち、*s*-BPDA の代わりに異性体の *a*-BPDA を使用した。実施例 9 - 11 における重合処方を表 6 に示す。重合溶媒は他の実施例と同様に同様に DMAc を用い、使用量は 55 mL であった。その他については、実施例 1 と同様に操作および加工を行い、硬化試験片を作成した。結果を表 7 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 6】

実施例	芳香族テトラカルボン酸 二無水物					芳香族ジアミン 化合物		末端架橋剤		繰り返し 単位 <i>n</i> (計算値)	対数 粘度 $\eta_{inh}$ (dL/g)
	モノマー					モノマー					
	<i>i</i> -BPDA		<i>a</i> -BPDA			4,4'-ODA		PEPA			
	使用量		使用量			使用量		使用量			
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	<i>i/a</i> 組成比	(g)	(mol)	(g)	(mol)		
9	2.942	0.01	8.8266	0.03	25/75	10.012	0.05	0.02	4.965	4	0.10
10	5.884	0.02	5.884	0.02	50/50	10.012	0.05	0.02	4.965	4	0.11
11	8.827	0.03	2.942	0.01	75/25	10.012	0.05	0.02	4.965	4	0.10

10

【 0 0 7 8 】

【表 7】

実施例	溶解上限 濃度 (NMP) (wt%)	加工性			硬化物特性				
		最小溶融 粘度 (ポイズ)	最小溶融 粘度を 示す温度 (°C)	最小 弾性率 (MPa)	T <sub>g</sub> (DMA) (°C)	T <sub>d5%</sub> (TGA) (°C)	曲げ 弾性率 (GPa)	曲げ 強度 (MPa)	伸び (%)
9	≥50	1100	430	5	323	518	2.5	164	10
10	≥40	1200	420	6	329	530	2.6	148	9
11	≥40	1300	420	7	318	517	2.6	153	7

20

[ 比較例 3 - 5 ]

実施例 4, 6, 7 で用いた *i*-BPDA の代わりに *a*-BPDA を用いた。重合、処理、加工成形の方法は実施例 4, 6, 7 に準じて行い、硬化サンプルを調製し、評価を行った。結果を表 8 に示す。

30

【 0 0 7 9 】

【表 8】

比較例	<i>a/s</i> 組成比	溶解上限 濃度 (NMP) (wt%)	加工性			硬化物特性				
			最小溶融 粘度 (ポイズ)	最小溶融 粘度を 示す温度 (°C)	最小 弾性率 (MPa)	T <sub>g</sub> (DMA) (°C)	T <sub>d5%</sub> (TGA) (°C)	曲げ 弾性率 (GPa)	曲げ 強度 (MPa)	伸び (%)
3	20/80	≤15	1500	385	10	295	526	2.5	145	12
4	50/50	≤15	1200	395	8	310	534	3.2	152	10
5	70/30	≤15	1400	415	7	305	531	2.8	157	6

40

[ 実施例 12 - 15 ]

実施例 1 において、芳香族ジアミン化合物として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を単独で用いる代わりに、ODA とビス (2,4-(4-アミノフェノキシ)ピフェニル (PTPEQ) との混合物を用いた。実施例 12 - 15 における重合処方表 9 に示す。重合溶媒は他の実施例と同様に同様に DMAc を用い、使用量は 55 mL であった。その他については、実施例 1 と同様に操作および加工を行い、硬化試験片を

50

作成した。結果を表 10 に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 9】

実施例	芳香族テトラ カルボン酸 二無水物		芳香族ジアミン 化合物				末端架橋剤		繰り返し 単位 n (計算値)	対数 粘度 $\eta_{inh}$ (dL/g)
	モノマー		モノマー							
	i-BPDA		4,4'-ODA		P-TPEQ		PEPA			
	使用量		使用量		使用量		使用量			
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)		
12	11.7688	0.04	9.0099	0.045	1.8421	0.005	4.9648	0.02	4	0.11
13	11.7688	0.04	8.0096	0.040	3.6842	0.010	4.9648	0.02	4	0.13
14	11.7688	0.04	6.0072	0.030	7.3684	0.020	4.9648	0.02	4	0.12
15	11.7688	0.04	4.0048	0.020	11.0526	0.030	4.9648	0.02	4	0.16

10

【 0 0 8 1 】

【表 10】

実施例	溶解上限 濃度 (NMP) (wt%)	加工性			硬化物特性				
		最小溶融 粘度 ( $10^3$ Pa·s)	最小溶融 粘度を 示す温度 ( $^{\circ}$ C)	最小 弾性率 (MPa)	Tg (DMA) ( $^{\circ}$ C)	Td5% (TGA) ( $^{\circ}$ C)	曲げ 弾性率 (GPa)	曲げ 強度 (MPa)	伸び (%)
12	$\geq 40$	1800	370	9	306	522	2.5	150	9
13	$\geq 40$	1400	365	8	308	526	2.6	164	9
14	$\geq 40$	1900	380	8	305	528	2.8	160	11
15	$\geq 40$	1600	385	7	302	520	2.8	153	10

20

【実施例 16】

実施例 9 と同様の方法により、ポリイミドオリゴマー - 溶液 (DMAc 溶液、固形分 50%) を得た。この溶液を含浸液として、湿度 50%、温度 25 $^{\circ}$ C の条件で炭素繊維 (東邦レ - ヨン社、ベスファイト HTS 3000) に含浸させ、ドラムワインダ - を用いて巻き取り、一方向に引きそろえて、さらに 100 $^{\circ}$ C で 30 分間乾燥した後、窒素気流下 270 $^{\circ}$ C で 30 分間イミド化を行い、複合材を作成した。

30

【 0 0 8 2 】

次いで、この複合材 (厚さ: 150  $\mu$ m) を 150 mm の正方形に裁断し、同じ方向に 8 枚重ねて、380、20 kg/cm<sup>2</sup> の条件で 30 分プレスした後、圧力を保持したまま 100 $^{\circ}$ C まで冷却して、本実施例の繊維強化複合材料からなる平板を得た。得られた平板から所定の試験片を切り出し、曲げ強度および曲げ弾性率を ASTM D - 790 に準拠して測定した。また、この平板の体積空洞含有率を測定した。体積空洞含有率は、平板の比重および繊維含有重量分率から算出した。結果を次に示す。

曲げ弾性率 1.45 GPa

曲げ強度 2.6 GPa

体積繊維含有率 60%

体積空洞含有率 なし

40

【 0 0 8 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、1) 耐熱性 (特に 300 $^{\circ}$ C 以上の高 Tg)、2) 靱性、3) 溶媒に対して良好な溶解性を有するポリアミック酸オリゴマー、ならびに前記ポリアミック酸オリゴマーより得られるポリイミドオリゴマーを提供することが可能である。具体的には、本発明のポリアミック酸オリゴマーおよびポリイミドオリゴマーは、航空機用機器、宇宙産業用機器、車両用機器等の過酷な耐熱環境下で使用される複合材料の母材樹脂の成形材料や

50

、絶縁材料、耐熱性接着剤などの機能材料として有用である。

【 0 0 8 4 】

また、本発明のポリアミック酸オリゴマーおよび/またはポリイミドオリゴマーは、有機溶媒に溶解させて溶液組成物として利用することができる。

【 0 0 8 5 】

さらに、本発明のポリアミック酸オリゴマーおよび/またはポリイミドオリゴマーの有機溶媒溶液に繊維状補強材を含浸させてなるプレプリグを熱硬化して得られた繊維強化複合材料は、耐熱性および靱性を有する。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 後藤 幸平  
東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 小澤 秀生  
千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社内

審査官 小出 直也

- (56)参考文献 特開平09-104755(JP,A)  
特表平08-510496(JP,A)  
特開2000-219741(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G73/00-73/26