(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11月24日(24.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/244432 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 73/04 (2006.01) *E04G 23/02* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/012140

(22) 国際出願日： 2022年3月17日(17.03.2022)

(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 2021-083694 2021年5月18日(18.05.2021) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：新地 智昭 (**SHINCHI Tomoaki**)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人：小川 眞治(**OGAWA Shinji**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ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, 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, JM, 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:** METHOD FOR REINFORCING AND REPAIRING STRUCTURE, AND STRUCTURE

(54) 発明の名称： 構造物の補強・補修方法、及び、構造物

(57) **Abstract:** Provided is a method for reinforcing and repairing a structure, the method being characterized by comprising: a) a step for stacking and shaping a prepreg according to the surface shape of the structure; b) a step for vacuum-pressurizing the stacked and shaped prepreg; c) a step for heating and curing the vacuum-pressurized prepreg to manufacture a cured product of the prepreg; and d) a step for adhering the cured product to the surface of the structure, wherein the prepreg contains a resin composition containing an ethylenically unsaturated group-containing resin (A) and a polymerization initiator (B), and a reinforcing fiber (C), and the 10-hour half-life temperature of the polymerization initiator (B) is 60-75°C. With this method for reinforcing and repairing a structure, a structure having excellent workability and excellent mechanical strength is obtained and can thus be used for a housing or the like of one of an automobile member, a railway vehicle member, an aerospace plane member, a marine vessel member, a housing facility member, a sport member, a light vehicle member, a construction and civil engineering member, and OA equipment.

(57) 要約：構造物の補強・補修方法において、ａ）プリプレグを前記構造物の表面の形状に合わせて、積層・賦形する工程と、ｂ）前記積層・賦形した前記プリプレグを真空加圧する工程と、ｃ）前記真空加圧した前記プリプレグを加熱硬化し、前記プリプレグの硬化物を製造する工程と、ｄ）前記硬化物を、前記構造物の前記表面に接着する工程と、を含み、前記プリプレグが、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、及び、重合開始剤（Ｂ）を含有する樹脂組成物、並びに、強化繊維（Ｃ）を含有し、前記重合開始剤（Ｂ）の１０時間半減期温度が、６０～７５℃であることを特徴とする構造物の補強・補修方法を提供する。この構造物の補強・補修方法は、作業性に優れ、優れた機械的強度を有する構造物が得られることから、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、ＯＡ機器等の筐体等に用いることができる。

WO 2022/244432 A1

［続葉有］

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 ： 構造物の補強・補修方法、及び、構造物

技術分野

[0001] 本発明は、構造物の補強・補修方法、及び、前記構造物の補強・補修方法により得られる構造物に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維やガラス繊維等の強化繊維にて強化した強化繊維複合材料は、軽量でありながら、耐熱性や機械的強度に優れる特徴が注目され、自動車や航空機の筐体或いは各種部材をはじめ、様々な構造体用途での利用や、土木・建築材の補修用途で需要が拡大している。

[0003] 強化繊維複合材料の成形方法としては、強化繊維に熱硬化性樹脂を含浸させたプリプレグと呼ばれる中間材料を用いて、オートクレープ成形、プレス成形により、硬化・成形させる方法が用いられる。

[0004] また、土木・建築材の補修用途では、炭素繊維シートを補修箇所に貼り付けて常温硬化の樹脂を含浸させるハンドレイアップ成形や、成形した強化繊維複合材料の成形板を補修箇所に接着材で貼り付ける成形方法が用いられている。

[0005] 前記プリプレグ用の樹脂としては、通常、常温での安定性と加熱等による硬化性を兼ね備えた樹脂であることが必要であるため、一般には、エポキシ樹脂組成物を始めとする熱硬化性樹脂が多用されている。しかしながら、エポキシ樹脂を用いたプリプレグは、硬化反応が遅いため、高い成形温度が必要となるとともに、常温でも徐々に硬化が進行してしまうため、硬化を遅延させるために冷蔵保管する必要があった。そこで、高い生産性と常温での安定性を実現できるラジカル重合性樹脂組成物の開発が進められている。

[0006] また、既存あるいは新設の構造物の補強・補修方法として、その表面に熱硬化性樹脂が含浸されてなる補強繊維シートを貼り付けたり、巻き付けたりした後、常温硬化することで、構造物の補強・補修することが行われている

（特許文献１参照）。

[0007] また、近年、強化繊維シートを貼り付けたり、巻き付けたりした後、エポキシ樹脂等の接着含浸樹脂を含浸させながら、補強・補修する工法も実用化されているが、十分に構造物を補強するには強化繊維シートを何層も重ねて貼り付ける必要があり、工期に長期間を要する。また、施工現場にて強化繊維シートに樹脂を含浸させるため、作業者の熟練度等により、樹脂の含浸具合が異なるなどの補強・補修効果が安定して得られないといった課題が生じている。

[0008] また、未硬化のマトリクス樹脂を連続繊維束に含浸させた繊維シートを接着した後に硬化させる工法もあるが、この工法では、マトリックス樹脂を熱硬化させる場合、高温、あるいは、低温で長時間の硬化が必要となり、高温では加熱装置や高温保持の必要性から現場施工が困難であり、低温硬化では工期に長期間を要する等の課題があった。

[0009] 更には、現場での樹脂の含浸を省略するため、工場生産した板状の繊維強化プラスチック材を、パテ状接着樹脂を用いて接着するＦＲＰプレート接着工法も開発されている。しかしながら、こちらの工法では、板状の繊維強化プラスチック材を使用するため、凹凸や曲面を有する構造物の補強・補修に対して、対応できないといった課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平９－２９６６１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明が解決しようとする課題は、工期の短縮、作業性の向上に優れる構造物の補強・補修方法、及び、前記構造物の補強・補修方法を用いて得られる機械的強度に優れる構造物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者等は、構造物に対して、特定のプリプレグを特定条件下で硬化させて得られる硬化物を、前記構造物と接着することで、プリプレグの速硬化性(短時間硬化性)や低温硬化性に基づく工期の短縮、作業性の向上、及び、前記硬化物を前記構造物の表面に接着し、一体化することにより、補強・補修に必要な機械的強度を有する構造物が得られる構造物の補強・補修方法を見出し、本発明を完成した。

[0013] すなわち、本発明は、構造物の補強・補修方法において、

ａ）プリプレグを前記構造物の表面の形状に合わせて、積層・賦形する工程と、

ｂ）前記積層・賦形した前記プリプレグを真空加圧する工程と、

ｃ）前記真空加圧した前記プリプレグを加熱硬化し、前記プリプレグの硬化物を製造する工程と、

ｄ）前記硬化物を、前記構造物の前記表面に接着する工程と、を含み、

前記プリプレグが、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、及び、重合開始剤（Ｂ）を含有する樹脂組成物、並びに、強化繊維（Ｃ）を含有し、

前記重合開始剤（Ｂ）の１０時間半減期温度が、６０～７５℃であることを特徴とする構造物の補強・補修方法に関する。

[0014] 本発明の構造物の補強・補修方法は、前記エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）が、ウレタン（メタ）アクリレート、及び／又は、エポキシ（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0015] 本発明の構造物の補強・補修方法は、前記ウレタン(メタ)アクリレートが、ポリイソシアネート化合物と、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを含有する水酸基を有する化合物との反応物であることが好ましい。

[0016] 本発明の構造物の補強・補修方法は、前記ポリイソシアネート化合物が、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、及び、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートか

らなる群より選択される少なくとも１種以上のポリイソシアネートであることが好ましい。

[0017] 本発明の構造物の補強・補修方法は、前記プリプレグのゲルタイム(１００℃)が、５０～３５０秒であることが好ましい。

[0018] 本発明の構造物の補強・補修方法は、前記プリプレグが、１２０℃以下で、かつ、１５分以内で硬化することが好ましい。

[0019] 本発明の構造物の補強・補修方法は、前記樹脂組成物の溶融粘度(１００℃)が、昇温速度１５℃／分、及び、周波数１Ｈｚの条件での動的粘弾性測定において、０．４～９００Ｐａ・ｓであることが好ましい。

[0020] 本発明は、前記構造物の補強・補修方法により得られることを特徴とする構造物に関する。

発明の効果

[0021] 本発明の構造物の補強・補修方法は、構造物に対して、特定のプリプレグを用いて、特定条件下で、前記構造物と前記プリプレグを用いて得られる硬化物を一体化することで、作業性の向上、更に、補強・補修に必要な機械的強度が得られる構造物が得られ、有用である。

発明を実施するための形態

[0022] [プリプレグ]

本発明で用いられるプリプレグは、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、及び、重合開始剤（Ｂ）を含有する樹脂組成物、並びに、強化繊維（Ｃ）を含有し、前記重合開始剤（Ｂ）の１０時間半減期温度が、６０～７５℃であることを特徴とする。前記プリプレグは、強化繊維（Ｃ）を使用することで、前記プリプレグより得られる硬化物と構造物が一体化し、優れた機械的強度が得られ、また、樹脂組成物に含有される重合開始剤（Ｂ）の半減期温度が前記範囲内であることで、施工に有利な低温硬化性と、速硬化性(短時間硬化性)を実現することができ、有用である。

[0023] [エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）]

前記エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）は、特に制限されず、ポリマーで

あってもモノマーであっても構わないが、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、及び／又は、エポキシ（メタ）アクリレートであることが好ましく、更に、前記ウレタン（メタ）アクリレートやエポキシ（メタ）アクリレートと共に、スチレン化合物、単官能（メタ）アクリレート化合物、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物、ジ（メタ）アクリレート化合物、及び、不飽和ポリエステル等を含有することができる、これらは単独で用いることも、２種以上併用することもできる。これらのエチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）を使用することで、得られるプリプレグは、作業性及び成形性に優れ、耐熱性等の各種物性に優れる成形品が得られることから、好ましい。

[0024] ［エポキシ（メタ）アクリレート］

前記エポキシ（メタ）アクリレートとしては、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸及び／又は（メタ）アクリル酸無水物とを反応させて得ることができる。前記エポキシ（メタ）アクリレートを用いることで、得られるプリプレグは作業性及び成形性に優れ、耐熱性等の各種物性に優れる成形品が得られることから、好ましい。前記エポキシ（メタ）アクリレートに使用す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、ノボラック型エポキシ樹脂、及び、オキサゾリドン変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

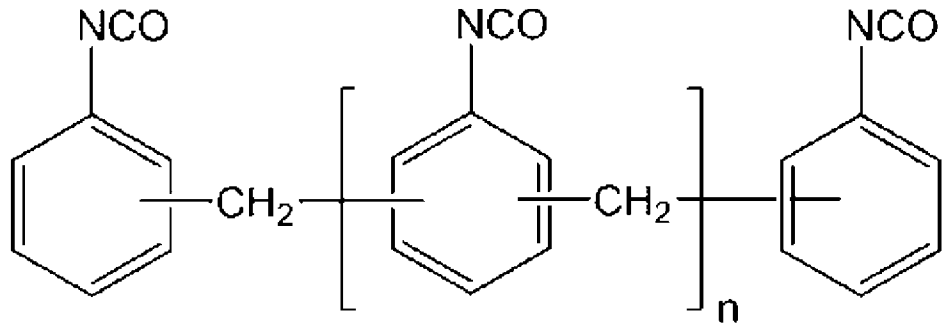
[0025] ［ウレタン（メタ）アクリレート］

前記ウレタン(メタ)アクリレートが、ポリイソシアネート化合物と、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含有する水酸基を有する化合物との反応物であることが好ましい。前記ウレタン（メタ）アクリレートを用いることで、得られるプリプレグは、作業性及び成形性に優れ、耐熱性等の各種物性に優れる成形品が得られることから、好ましい。前記ウレタン（メタ）アクリレートとしては、耐熱性等の各種物性に優れる成形品が得られる観点から、例えば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４－ジフェニルメタンジイソシアネートとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物からなるウレタン（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0026] 前記ポリイソシアネート化合物としては、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、及び、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートからなる群より選択される少なくとも１種以上のポリイソシアネートであることが好ましい。前記ポリイソシアネートを使用することで、得られるウレタン（メタ）アクリレートが耐熱性等の各種物性に優れる成形品が得られることから、好ましい。また、前記ポリイソシアネート化合物の中でも、前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを使用することで、前記強化繊維（Ｃ）の表面と親和性の高いポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの芳香環多核体構造により、強化繊維（Ｃ）との密着性が向上したプリプレグ、及び、前記プリプレグを用いた硬化物が得られる。

[0027] 前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、下記一般式（１）で表されるものである。なお、これらのポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0028] [化1]



(1)

（式中、ｎは１以上の整数である。）

[0029] 前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを含むポリイソシアネート化合物として用いることのできる市販品としては、東ソー株式会社製の「ミリオネート　ＭＲ－１００」、「ミリオネートＭＲ－２００」、万華ジャパン株式会社製の「ＷＡＮＮＡＴＥ　ＰＭ－２００」、「ＷＡＮＮＡＴＥ

ＰＭ－４００」、三井化学株式会社製の「コスモネートＭ－１５００」、ダウケミカル株式会社製の「ボラネートＭ－５９５」等が挙げられる。

[0030] 前記ポリイソシアネート化合物としては、前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート以外に、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を含有することができる。前記ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）を使用することで、得られるウレタン（メタ）アクリレートの架橋密度を調整することができ、靭性に優れた硬化物が得られ、好ましい。

[0031] 前記ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）としては、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、及び、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0032] また、前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、及び、前記ジフェニルメタンジイソシアネート以外には、前記ジフェニルメタンジイソシアネートのヌレート変性体、ビュレット変性体、ウレタンイミン変性体、ジエチレングリコールやジプロピレングリコール等の数平均分子量１０００以下のポリオールで変性したポリオール変性体等のジフェニルメタンジイソシアネート変性体、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、トリジ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、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；ヘキサ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のヌレート変性体、ビュレット変性体、アダクト体、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートなどを用いることができる。

[0033] 前記水酸基を有する化合物は、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含有することが好ましい。前記水酸基及び（メタ）アクリロイル

基を有する化合物を使用することで、得られるウレタン（メタ）アクリレートは、作業性及び成形性に優れ、耐熱性等の各種物性に優れ、有用である。

[0034] 前記水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。なお、これらの水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0035] 前記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシ－ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシ－ｎ－ブチル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。なお、これらのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0036] 前記水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物は、前記水酸基を有する化合物中、耐熱性の観点から、３５～７５質量％の範囲であることが好ましく、４０～７０質量％であることがより好ましい。

[0037] 前記水酸基を有する化合物は、本発明のプリプレグに用いられる樹脂組成物(固形分)中、耐熱性の観点から、３０～８０質量％の範囲であることが好ましく、３５～７５質量％であることがより好ましい。

[0038] また、前記水酸基を有する化合物としては、得られる硬化物の靭性等がより向上することから、前記水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物以外のその他ポリオールを併用することが好ましい。

[0039] 前記その他ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物、芳香族ジオールのアルキレンオキサイド付加物、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアルキレンポリオール等を使用することができる。これらのポリオールは、単独で用いることも２種

以上併用することもできる。

[0040] 前記ウレタン（メタ）アクリレートの原料となる、前記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基（ＮＣＯ）と前記水酸基を有する化合物の水酸基（ＯＨ）とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、プリプレグの硬さの安定性の観点から、０．７～１．２が好ましく、０．９～１．０がより好ましい。

[0041] ［その他のエチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）］

前記ウレタン（メタ）アクリレートやエポキシ（メタ）アクリレートと共に含有（使用）することができるその他のエチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）である前記スチレン化合物としては、スチレン、メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、前記単官能（メタ）アクリレート化合物としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メチルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、モルホリン（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチルアクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フェニルメタクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート等が挙げられ、前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられ、前記ジ（メタ）アクリレート化合物としては、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、１，１２－ドデカンジオールジメタクリレート、水素添加ビスフェノールＡジメタクリレート、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート、９，９－ビス[４－（２－メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン、イソソルバイドのエチレンオキ

サイド付加物のジメタクリレート、水素添加ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキサイド付加物のトリメタクリレート、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物のテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加物のヘキサメタクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、前記不飽和ポリエステルとしては、α，β－不飽和二塩基酸を含む二塩基酸成分と多価アルコール成分、モノアルコール類の脱水縮合反応等によって、公知の方法で合成し、得られるものであり、好ましくは数平均分子量（Ｍｎ）が４００～５０００の範囲のものを用いることができる。

[0042] 前記不飽和ポリエステルを調整するにあたって使用される前記α，β－不飽和二塩基酸としては、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。飽和二塩基酸としては、例えばフタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、ダイマー酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸無水物、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキルエステル等の、芳香族二塩基酸、ハロゲン化飽和二塩基酸等を挙げることができる。上記飽和二基酸は、単独で使用しても、２種以上併用して用いても良く、また、全二塩基酸中、不飽和二塩基酸成分が７０～１００モル％に対し、飽和二塩基酸が０～３０モル％であることが好ましい。多価アルコールとしては、例えば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、ポリ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、ポリプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３

－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールＡ、１，４－ブタンジオール、２－メチル－１，４－ブタンジオール、２－エチル－１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、テトラブロモビスフェノールＡ等に代表される２価フェノールとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドとの付加物、１，２，３，４－テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、１，２－シクロヘキサングリコール、１，３－シクロヘキサングリコール、１，４－シクロヘキサングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビシクロヘキシル－４，４’－ジオール、２，６－デカリングリコール、２，７－デカリングリコール、２－エチル－２－ブチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール等を挙げることができる。上記多価アルコールは、好ましくは、２種以上併用して用いられる。

[0043] ［重合開始剤（Ｂ）］

前記重合開始剤（Ｂ）としては、１０時間半減期温度が、６０～７５℃であり、好ましくは６０～７０℃である。前記重合開始剤（Ｂ）であれば、特に制限されないが、例えば、常温（２３℃）での安定性や、前記重合開始剤（Ｂ）を含有するプリプレグにより得られる硬化物の低温硬化性や成形時間短縮（速硬化性）の観点から、有機過酸化物が好ましい。

[0044] 前記有機過酸化物としては、例えば、ジアシルパーオキサイド化合物、パーオキシエステル化合物、ハイドロパーオキサイド化合物、ケトンパーオキサイド化合物、アルキルパーエステル化合物、パーカーボネート化合物、パーオキシケタール等が挙げられ、成形条件に応じて適宜選択できる。なお、これらの重合開始剤（Ｂ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0045] 前記有機過酸化物の１０時間半減期温度が、６０～７５℃の範囲内であれば、プリプレグの常温でのライフが長く、また加熱により短時間（１５分以内）で硬化(速硬化性)ができ、施工時に有利な低温硬化性を有するため好ましく、本発明のプリプレグを使用することで、硬化性と成形性がより優れたものとなる。このような重合開始剤としては、例えば、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－アミルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－アミルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジイソノナノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジコハク酸ペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジイル＝ビス（２－エチルペルオキシヘキサノアート）、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシジエチルアセテート等が挙げられるが、これらの中でも、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジラウロイルパーオキサイド、ジコハク酸ペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジイル＝ビス（２－エチルペルオキシヘキサノアート）、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート等の１０時間半減期温度が６０～７０℃である有機過酸化物が好ましく、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートが特に好ましい。

[0046] 前記重合開始剤（Ｂ）の含有量としては、硬化特性と保存安定性が共に優れることから、本発明のプリプレグに用いられる樹脂組成物(固形分)中、０．３～３．０質量％の範囲が好ましく、０．５～２．５質量％がより好ましい。

[0047] ［樹脂組成物］

本発明のプリプレグに用いられる樹脂組成物の溶融粘度(１００℃)としては、粘弾性測定装置（ＭＣＲ３０２、株式会社アントンパール・ジャパン製、測定治具径２５ｍｍ）を用いて、昇温速度１５℃／分、及び、周波数１Ｈ

ｚの条件での動的粘弾性測定において、０．４～９００Ｐａ・ｓであることが好ましく、より好ましくは、１～４５０Ｐａ・ｓである。前記溶融粘度が、前記範囲内であることにより、前記強化繊維（Ｃ）に前記樹脂組成物を塗工・含浸した際に、製品目付（質量）が安定し、得られるプリプレグの製品の品質が安定（製品安定性）し、有用となる。

[0048] ［強化繊維（Ｃ）］

前記強化繊維（Ｃ）としては、特に制限されないが、機械的強度や耐久性の観点から、炭素繊維が好ましく、より好ましくは、高強度の炭素繊維が得られることからポリアクリロニトリル系、ピッチ系、レーヨン系などの各種のものが使用でき、中でも、容易に高強度の炭素繊維が得られることから、ポリアクリロニトリル系のものが好ましい。

[0049] 前記強化繊維（Ｃ）の形状としては特に制限はなく、強化繊維フィラメントを収束させた強化繊維トウや、強化繊維トウを一方向に引き揃えた一方向材、製織した織物又は短く裁断した強化繊維からなる不織布等が挙げられるが、強化繊維として一方向材を用い、積層させ成形することで高い機械物性が得られるため好ましい。

[0050] 織物の場合は、平織、綾織、朱子織、若しくはノン・クリンプト・ファブリックに代表される、繊維束を一方向に引き揃えたシートや角度を変えて積層したようなシートをほぐれないようにステッチしたステッチングシート等が挙げられる。

[0051] 本発明のプリプレグ中の、前記強化繊維（Ｃ）の含有率は、得られる硬化物の機械的強度がより向上することから、３５～８５質量％の範囲が好ましく、４５～７５質量％の範囲がより好ましい。

[0052] 本発明のプリプレグの成分としては、上記した以外のものを使用してもよく、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、重合禁止剤、硬化促進剤、充填剤、低収縮剤、離型剤、増粘剤、減粘剤、顔料、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、抗菌剤、紫外線安定剤、補強材、光硬化剤等を含有することができる。

[0053] ［プリプレグ］

本発明のプリプレグは、前記樹脂組成物を反応させて用いることで、未硬化あるいは半硬化の状態に形成したものであり、本発明のプリプレグを使用することで、得られる硬化物は、低温硬化性や速硬化性(短時間硬化性)などを実現でき、工期の短縮や作業性に優れたものとなり、好ましい。

[0054] [プリプレグの製造方法]

前記プリプレグの製造方法として、特に制限されず、公知の方法を使用できるが、例えば、プラネタリーミキサー、液体混合装置などの公知の混合機を用いて、前記エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）(例えば、ポリイソシアネート化合物と、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含有する水酸基を有する化合物との反応物であるウレタン(メタ)アクリレート)、重合開始剤（Ｂ）(例えば、有機過酸化物)、及び、その他成分(例えば、前記水酸基を有する化合物に相当するポリオール)を混合した樹脂組成物（溶液）に、強化繊維（Ｃ）(例えば、炭素繊維)を含浸させ、さらに、上面から離型紙または離型フィルムで挟み込み、圧延機によって圧延し、シートを得る工程（工程１）、続いて、前記ポリイソシアネート化合物の有するイソシアネート基と、前記水酸基を有する化合物（例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートや、更に、前記ポリオールなど）の有する水酸基とを反応させる工程（工程２）により、プリプレグを得ることができる。前記反応条件としては、反応温度は、４０～８０℃程度であり、反応時間は、１～３０分程度である。また、工程１において、強化繊維（Ｃ）への含浸性を害しない範囲で、前記ポリイソシアネート、前記水酸基を有する化合物を、あらかじめ一部反応させたものを用いることもできる。更に、離型紙等で挟み込んだプリプレグを、１０～５０℃で、１２時間～４８時間熟成(エージング)(工程３)し、硬化物の調製に使用するプリプレグを得ることができる。

[0055] 本発明のプリプレグの厚みとしては、１５～１０００μｍであることが好ましく、

２０～５００μｍであることがより好ましい。前記厚みに調製することで、プリプレグを積層する際に、取り扱いが容易となり、樹脂組成物の含浸が良

好になるため好ましい。

[0056] 前記プリプレグとしては、加熱温度が１２０℃以下で、かつ、加熱時間が１５分以内で硬化することが好ましく、より好ましくは、１１５℃以下で、かつ、１２分以内に硬化するプリプレグである。前記硬化における加熱温度及び加熱時間が、前記範囲内であることで、低温硬化性や速硬化性(短時間硬化性)などを実現でき、工期の短縮や作業性に優れたものとなり、好ましい。

[0057] 前記プリプレグのゲルタイム(１００℃)としては、５０～３５０秒であることが好ましく、より好ましくは、７０～３２０秒である。前記ゲルタイムが、前記範囲内であることで、作業性や成形性に優れたものとなり、好ましい。

[0058] [構造物]

本発明は、前記構造物の補強・補修方法により得られることを特徴とする構造物に関する。前記構造物は、前記プリプレグの硬化物が一体することで、機械的強度や、耐久性に優れ、好ましい。

[0059] [構造物の補強・補修方法]

本発明は、構造物の補強・補修方法において、

ａ）プリプレグを前記構造物の表面の形状に合わせて、積層・賦形する工程と、

ｂ）前記積層・賦形した前記プリプレグを真空加圧する工程と、

ｃ）前記真空加圧した前記プリプレグを加熱硬化し、前記プリプレグの硬化物を製造する工程と、

ｄ）前記硬化物を、前記構造物の前記表面に接着する工程と、を含むことを特徴とする構造物の補強・補修方法に関する。

[0060] 前記構造物の補強・補修方法として、より詳細に説明すると、まず、強化繊維を含む前記プリプレグを、構造物の表面の形状に合わせて、積層または賦形することで、前記表面の形状に整合するプリプレグを調製する(工程ａ))。

続いて、前記表面の形状に整合するプリプレグを、真空パック等に入れ、

真空加圧することで、プリプレグの形状を維持しつつ、真空パックされたプリプレグを調製する(工程ｂ))。

前記真空加圧したプリプレグを加熱することで、硬化反応を促進し、前記プリプレグの硬化物を調製する（工程ｃ））。

得られた前記硬化物は、真空パック内に存在するため、前記硬化物を真空パックから取り出す。なお、真空パックし、硬化させることで、前記表面形状に整合する硬化物を得ることができる。

そして、補強や補修を必要とする構造物の前記表面に、前記表面の形状に整合する硬化物を、接着剤を用いて、接着(接合)し、構造物と硬化物とを一体化する(工程ｄ))。

前記工程ａ）～ｄ）を含む構造物の補強・補修方法により、例えば、欠陥や欠損箇所の表面形状に合わせて硬化物を接着することで、構造物の補強・補修を行うことができ、機械的強度に優れ、有用である。

また、従来のように、強化繊維シートを貼り付けたり、巻き付けたりした後、エポキシ樹脂等の接着含浸樹脂を含浸させる必要がないため、作業性に優れて工期を短縮でき、また、すでに樹脂が含浸したプリプレグを用いるため、安定した補強・補修効果が得られ、有用である。

[0061] ［接着剤］

前記接着剤として、公知の接着剤を使用でき、例えば、エポキシ樹脂などを用いた、２液タイプの接着剤を使用することができる。前記接着剤として、具体的には、スリーボンド製の常温硬化型２液性エポキシ接着剤や、コニシ製のエポキシ樹脂とシリコンポリマーを主成分とした２液混合型常温硬化接着剤などが挙げられる。

[0062] ［硬化物の作製］

前記プリプレグを用いて、最終硬化を行い、硬化物を調製する方法としては、プリプレグを複数枚用いて、構造物の表面の形状に合わせて、積層または賦形し、これを真空パックし、前記表面の形状に整合したプリプレグを真空パックごと加熱し、最終硬化を行うことで、複数枚のプリプレグが密着し

、前記表面の形状に整合した硬化物（積層体）を調製することができる。また、真空パックの真空到達度は、－５０ｋＰａ以下が好ましく、より好ましくは－９０ｋＰａ以下である。

[0063] 前記プリプレグを用いて硬化物を得る方法としては、具体的には、前記プリプレグを２～３０枚積層した後、－５０ｋＰａ～－９０ｋＰａで真空パックし、加熱オーブン等を予め１００℃～１６０℃に加熱し、前記加熱オーブン等に前記真空パックした積層したプリプレグを投入し、１～１５分間加熱・保持することによって、前記表面の形状に整合したプリプレグを硬化させ、硬化物を得ることができる。その後、真空パック内から硬化物を取り出し、前記表面の形状に整合した硬化物を得る方法等が用いられる。

実施例

[0064] 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。

[0065] [水酸基当量]

使用するポリオール等の水酸基当量（ｇ／ｅｑ）の測定は、ＪＩＳ　Ｋ００７０（１９９２）に規定される中和滴定法に準拠した方法で測定した値を用いた。なお、前記ポリオール等の水酸基当量として、耐熱性の観点から、５０～４００ｇ／ｅｑであることが好ましく、９０～３００ｇ／ｅｑであることがより好ましい。

[0066] [樹脂組成物の溶融粘度（１００℃）]

本発明で使用される樹脂組成物の１００℃における溶融粘度としては、粘弾性測定装置（ＭＣＲ３０２、株式会社アントンパール・ジャパン製、測定治具径２５ｍｍ）を用い動的粘弾性測定により評価した。なお、前記動的粘弾性測定の測定条件としては、以下の条件で行った。

温度条件：室温（２３℃）～１５０℃

昇温速度：１５℃／分

周波数：１Ｈｚ

前記樹脂組成物の溶融粘度(１００℃)としては、０．４～９００Ｐａ・ｓであることが好ましく、より好ましくは、１～４５０Ｐａ・ｓである。

[0067] ［ゲルタイムの評価］

プリプレグの両面から、離型フィルムを剥がし、離型フィルムを剥がしたプリプレグのゲルタイムを、１００℃と１１０℃おそれぞれにおいて、ＪＡＳＯ　Ｍ　４０６－８７に規定される硬化特性試験に準拠した方法で５ｃｍ×５ｃｍに切り出したサンプルを２４枚積層して、積層したプリプレグを用いて、ゲルタイム（秒）を測定した。

１００℃におけるゲルタイムとしては、好ましくは、５０～３５０秒であり、より好ましくは、７０～３２０秒である。

１１０℃におけるゲルタイムとしては、好ましくは、２０～３００秒であり、より好ましくは、３０～２００秒である。

[0068] ［成形性の評価］

プリプレグを２０枚積層した後、真空パック装置を用いて真空パックし、予め１００℃と１１０℃に加熱したオーブンにそれぞれ１０分間入れて、それぞれ得られた硬化物の表面を下記の基準に基づき確認し、成形性を評価した。

○：膨れ、及び、未硬化部分なし

×：膨れ、または、未硬化部分あり

[0069] ［層間せん断強度の評価］

上記で得られた硬化物から、幅１０ｍｍ、長さ２２ｍｍの試験片を切り出し、この試験片について、ＪＩＳ　Ｋ７０７８に従い、層間せん断強度（ＭＰａ）を測定し、下記の基準に基づき、硬化物の層間の接着性を評価した。

○：５０ＭＰａ以上

×：５０ＭＰａ未満

[0070] ［実施例１］

（プリプレグ用樹脂組成物（１）の調製）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（東ソー株式会社製「ミリオネートＭＲ－２００」）５０質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０

質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６６質量部、ニューポールＢＰＥ－２０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；１６４ｇ／ｅｑ）２５質量部、ニューポールＢＰＥ－４０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；２０４ｇ／ｅｑ）３１質量部、及び、重合開始剤（化薬ヌーリオン株式会社「カヤエステルＴＭＰＯ－７０」、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１０時間半減期温度６５℃）３質量部を室温（２３℃）で混合し、ポリエチレン製袋に入れ、４５℃にて２４時間エージングすることでプリプレグ用樹脂組成物（１）（１００℃での溶融粘度：３７０Ｐａ・ｓ)を得た。

[0071] （プリプレグ（１）の作製及び評価）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（東ソー株式会社製「ミリオネートＭＲ－２００」）５０質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６６質量部、ニューポールＢＰＥ－２０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；１６４ｇ／ｅｑ）２５質量部、ニューポールＢＰＥ－４０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；２０４ｇ／ｅｑ）３１質量部、及び、重合開始剤（化薬ヌーリオン株式会社「カヤエステルＴＭＰＯ－７０」、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１０時間半減期温度６５℃）３質量部を室温（２３℃）で混合し、離型処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルム(ニッパ社製、５０μｍ、シリコン離型処理)の片面に塗布した後、ハンドレイアップ法により炭素繊維（三菱ケミカル社製「ＴＲＫ９７９ＰＱＲＷ」）を炭素繊維含有量が５０質量％となるように含浸させ、同じフィルムをかぶせた後、２５℃１週間の条件にて、エージングさせることでプリプレグ（１）を作製した。このプリプレグ（１）のゲルタイムは、１００℃で９０秒、１１０℃で３０秒であった。

[0072] （硬化物の作成及び評価）

前記プリプレグ（１）を２０枚積層した後、真空パック装置を用いて真空到達度－９０ｋＰａで真空パックし、予め１００℃と１１０℃にそれぞれ加熱したオーブンに１０分入れて、保持することによってプリプレグを硬化させ、硬化物を得た後、それぞれの温度による硬化物の成形性を評価した。

[0073] ［実施例２］

（プリプレグ用樹脂組成物（２）の調製）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（東ソー株式会社製「ミリオネートＭＲ－２００」）５０質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６６質量部、ニューポールＢＰＥ－２０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；１６４ｇ／ｅｑ）２５質量部、ニューポールＢＰＥ－４０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；２０４ｇ／ｅｑ）３１質量部、及び、重合開始剤（化薬ヌーリオン株式会社「カヤエステルＯ」、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１０時間半減期温度７２℃）３質量部を室温（２３℃）で混合し、ポリエチレン製袋に入れ、４５℃にて２４時間エージングすることでプリプレグ用樹脂組成物（２）（１００℃での溶融粘度：３７５Ｐａ・ｓ）を得た。

[0074] （プリプレグ（２）の作製及び評価）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（東ソー株式会社製「ミリオネートＭＲ－２００」）５０質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６６質量部、ニューポールＢＰＥ－２０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；１６４ｇ／ｅｑ）２５質量部、ニューポールＢＰＥ－４０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；２０４ｇ／ｅｑ）３１質量部、及び、重合開始剤（化薬ヌーリオン株式会社「

カヤエステルＯ」、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、１０時間半減期温度７２℃）３質量部を室温（２３℃）で混合し、離型処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルム(ニッパ社製、５０μｍ、シリコン離型処理)の片面に塗布した後、ハンドレイアップ法により炭素繊維（三菱ケミカル社製「ＴＲＫ９７９ＰＱＲＷ」）を炭素繊維含有量が５０質量％となるように含浸させ、同じフィルムをかぶせた後、２５℃１週間の条件にて、エージングさせることでプリプレグ（２）を作製した。このプリプレグ（２）のゲルタイムは、１００℃で３００秒、１１０℃で１１０秒であった。

[0075] （硬化物の作成及び評価）

プリプレグ（２）を２０枚積層した後、真空パック装置を用いて真空到達度－９０ｋＰａで真空パックし、予め１００℃と１１０℃にそれぞれ加熱したオーブンに１０分入れて、保持することによってプリプレグを硬化させ、硬化物を得た後、それぞれの温度による硬化物の成形性を評価した。

[0076] [比較例１]

（硬化物の作成及び評価）

前記プリプレグ（１）を２０枚積層した後、ガラス板に貼り付けて、予め１００℃と１１０℃にそれぞれ加熱したオーブンに１０分入れて、保持することによってプリプレグを硬化させ、硬化物を得た後、それぞれの温度による硬化物の成形性を評価した。

[0077] [比較例２]

（硬化物の作成及び評価）

前記プリプレグ（２）を２０枚積層した後、ガラス板に貼り付けて、予め１００℃と１１０℃にそれぞれ加熱したオーブンに１０分入れて、保持することによってプリプレグを硬化させ、硬化物を得た後、それぞれの温度による硬化物の成形性を評価した。

[0078] [比較例３]

（プリプレグ用樹脂組成物（Ｒ１）の調製）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（東ソー株式会社製「ミリオネートＭＲ－２００」）５０質量部、と、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６６質量部、ニューポールＢＰＥ－２０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；１６４ｇ／ｅｑ）２５質量部、ニューポールＢＰＥ－４０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；２０４ｇ／ｅｑ）３１質量部、及び、重合開始剤（化薬ヌーリオン株式会社「トリゴノックス１２２－８０Ｃ」、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－アミルパーオキシ）シクロヘキサン、１０時間半減期温度８７℃）３質量部を室温（２３℃）で混合し、ポリエチレン製袋に入れ、４５℃にて２４時間エージングすることでプリプレグ用樹脂組成物（Ｒ１）（１００℃での溶融粘度：３７５Ｐａ・ｓ)を得た。

[0079] （プリプレグ（Ｒ１）の作製及び評価）

ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートと４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物（東ソー株式会社製「ミリオネートＭＲ－２００」）５０質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート５０質量部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート（ＨＥＭＡ）６６質量部、ニューポールＢＰＥ－２０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；１６４ｇ／ｅｑ）２５質量部、ニューポールＢＰＥ－４０（三洋化成株式会社製：ビスフェノールＡのＥＯ付加物、水酸基当量；２０４ｇ／ｅｑ）３１質量部、及び、重合開始剤（化薬ヌーリオン株式会社「トリゴノックス１２２－８０Ｃ」、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－アミルパーオキシ）シクロヘキサン、１０時間半減期温度８７℃）３質量部を室温（２３℃）で混合し、離型処理をしたポリエチレンテレフタレートフィルム(ニッパ社製、５０μｍ、シリコン離型処理)の片面に塗布した後、ハンドレイアップ法により炭素繊維（三菱ケミカル社製「ＴＲＫ９７９ＰＱＲＷ」）を炭素繊維含有量が５０質量％となるように含浸させ、同じフィルムをかぶせた後、２

５℃１週間の条件にて、エージングさせることでプリプレグ（Ｒ１）を作製した。このプリプレグ（Ｒ１）のゲルタイムは、１００℃及び１１０℃では硬化せず、測定・評価できなかったため、更に１２０℃、１３０℃、及び、１４０℃と昇温したところ、１２０℃では依然として硬化せず、１３０℃でのゲルタイムは８０秒であり、１４０℃でのゲルタイムは５０秒であった。

[0080] （硬化物の作成及び評価）

プリプレグ（Ｒ１）を２０枚積層した後、真空パック装置を用いて真空到達度－９０ｋＰａで真空パックし、予め１００℃と１１０℃にそれぞれ加熱したオーブンに１０分入れて、保持することによってプリプレグを硬化させ、硬化物を得た後、それぞれの温度による硬化物の成形性を評価した。

[0081] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
プリプレグ	(1)	(2)	(1)	(2)	(R1)
100℃ゲルタイム(秒)	90	300	90	300	測定不能
110℃ゲルタイム(秒)	30	110	90	110	測定不能
100℃での成形性	○	×	×	×	×
110℃での成形性	○	○	×	×	×
100℃硬化板の層間せん弾強度(MPa)	○ 65	硬化物得られず	× 39	硬化物得られず	硬化物得られず
110℃硬化板の層間せん弾強度(MPa)	○ 65	○ 58	× 39	× 32	硬化物得られず

[0082] 上記評価結果より、実施例１においては、所望のプリプレグを用いて、１００℃で真空加圧する工程を経ることにより、硬化物の成形性や層間せん断強度に優れた硬化物を得られることが確認できた。また、実施例２においては、所望のプリプレグを用いて、有機過酸化の分解温度に応じた１１０℃で真空加圧する工程を経ることにより、硬化物の成形性や層間せん断強度に優れた硬化物を得られることが確認できた。

一方、比較例１及び比較例２は、それぞれ実施例１及び実施例２と同じプリプレグを使用したが、真空加圧する工程を行わなかったため、硬化物の成形性に劣り、層間せん断強度に劣ることが確認された。実施例２と比較例２では、プリプレグを１００℃で加熱して硬化物(硬化板)を得ようと試みたが、有機過酸化物の１０時間半減期温度が、実施例１と比較して高いため、低温硬化性に劣り、硬化物自体を得ることができなかった。

また、比較例３では、プリプレグを製造する際に使用する重合開始剤（Ｂ）の１０時間半減期温度が所望の範囲に含まれず、高い温度を示すものを使用したため、１２０℃以下の硬化温度では有機過酸化の性能不足となり、ゲルタイムが測定できず、また、硬化物自体を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、特定のプリプレグを特定条件下で硬化させて得られる硬化物を、前記構造物と接着することで、プリプレグの速硬化性(短時間硬化性)や低温硬化性に基づく工期の短縮、作業性の向上、及び、前記硬化物を前記構造物の表面に接着し、一体化することにより、補強・補修に必要な機械的強度を有する構造物が得られることから、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、ＯＡ機器等の筐体等に用いることができ、特に、住宅設備部材、建築土木部材等の使用に好適である。

請求の範囲

[請求項1] 構造物の補強・補修方法において、

ａ）プリプレグを前記構造物の表面の形状に合わせて、積層・賦形する工程と、

ｂ）前記積層・賦形した前記プリプレグを真空加圧する工程と、

ｃ）前記真空加圧した前記プリプレグを加熱硬化し、前記プリプレグの硬化物を製造する工程と、

ｄ）前記硬化物を、前記構造物の前記表面に接着する工程と、を含み、

前記プリプレグが、エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）、及び、重合開始剤（Ｂ）を含有する樹脂組成物、並びに、強化繊維（Ｃ）を含有し、

前記重合開始剤（Ｂ）の１０時間半減期温度が、６０～７５℃であることを特徴とする構造物の補強・補修方法。

[請求項2] 前記エチレン性不飽和基含有樹脂（Ａ）が、ウレタン（メタ）アクリレート、及び／又は、エポキシ（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項１に記載の構造物の補強・補修方法。

[請求項3] 前記ウレタン(メタ)アクリレートが、ポリイソシアネート化合物と、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを含有する水酸基を有する化合物との反応物であることを特徴とする請求項２に記載の構造物の補強・補修方法。

[請求項4] 前記ポリイソシアネート化合物が、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートのカルボジイミド変性体、及び、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートからなる群より選択される少なくとも１種以上のポリイソシアネートであることを特徴とする請求項３に記載の構造物の補強・補修方法。

[請求項5] 前記プリプレグが、１２０℃以下で、１５分以内で硬化することを

特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の構造物の補強・補修方法。

[請求項6] 前記プリプレグのゲルタイム(１００℃)が、５０～３５０秒であることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の構造物の補強・補修方法。

[請求項7] 前記樹脂組成物の溶融粘度(１００℃)が、昇温速度１５℃／分、及び、周波数１Ｈｚの条件での動的粘弾性測定において、０．４～９００Ｐａ・ｓであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の構造物の補強・補修方法。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の構造物の補強・補修方法により得られることを特徴とする構造物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/012140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 73/04(2006.01)i; ***C08J 5/24***(2006.01)i; ***E04G 23/02***(2006.01)i
FI: B29C73/04; C08J5/24; E04G23/02 D

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)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88, B29C73/00-73/34, C08J5/04-5/10, C08J5/24, E04G23/02

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/054220 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 19 March 2020 (2020-03-19) paragraphs [0023]-[0053], claims, fig. 3, 4	1-3, 5-8
A		4
Y	JP 8-57971 A (THREE BOND CO LTD) 05 March 1996 (1996-03-05) claims, paragraphs [0004], [0011], [0012], [0015], [0016], [0021]-[0024]	1-3, 5-8
Y	JP 9-184305 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 15 July 1997 (1997-07-15) claims, paragraphs [0019]-[0024]	3, 5-8
A	JP 2000-334874 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 05 December 2000 (2000-12-05) claims, paragraphs [0025]-[0029], [0058]	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 April 2022	**19 April 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/012140

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/054220 A1	19 March 2020	(Family: none)	
JP 8-57971 A	05 March 1996	US 5591784 A column 2, lines 22-25, column 3, line 45 to column 4, line 14, column 4, line 57 to column 5, line 33, column 6, line 19 to column 10, line 7	
JP 9-184305 A	15 July 1997	US 2001/0004492 A1 paragraphs [0042]-[0054], p. 17, right column to p. 18, right column EP 0859085 A1 CA 2399416 A1	
JP 2000-334874 A	05 December 2000	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/012140

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29C 73/04(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; E04G 23/02(2006.01)i
FI: B29C73/04; C08J5/24; E04G23/02 D

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88, B29C73/00-73/34, C08J5/04-5/10, C08J5/24, E04G23/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２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

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
Y	WO 2020/054220 A1（三菱重工業株式会社）19.03.2020（2020-03-19） [0023]ないし[0053]、請求の範囲、図３及び４	1-3,5-8
A		4
Y	JP 8-57971 A（株式会社スリーボンド）05.03.1996（1996-03-05） 特許請求の範囲、段落０００４、００１１、００１２、００１５、００１６、００２１ないし００２４	1-3,5-8
Y	JP 9-184305 A（三菱レイヨン株式会社）15.07.1997（1997-07-15） 特許請求の範囲、段落００１９ないし００２４	3,5-8
A	JP 2000-334874 A（大日本インキ化学工業株式会社）05.12.2000（2000-12-05） 特許請求の範囲、段落００２５ないし００２９、００５８	1-8

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.04.2022	19.04.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
神田　和輝 4R 3439

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

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/JP2022/012140

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/054220 A1	19.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 8-57971 A	05.03.1996	US 5591784 A 第２欄第２２ないし２５行、第３欄第４５行ないし第４欄第１４行、第４欄第５７行ないし第５欄第３３行、第６欄第１９行ないし第１０欄第７行	
JP 9-184305 A	15.07.1997	US 2001/0004492 A1 [0042]ないし[0054]、第１７頁右欄ないし第１８頁右欄 EP 0859085 A1 CA 2399416 A1	
JP 2000-334874 A	05.12.2000	（ファミリーなし）	