

(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
2024年4月11日(11.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/075480 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/72 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) F16J 12/00 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) F17C 1/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033282

(22) 国際出願日: 2023年9月13日(13.09.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-160339 2022年10月4日(04.10.2022) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 池内 孝介 (IKEUCHI Kousuke); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 若原 大暉(WAKAHARA Daiki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 松本 信彦(MATSUMOTO Nobuhiko); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E Sビル7階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT OF SAME, PREPREG, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND HIGH-PRESSURE GAS CONTAINER

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、高圧ガス容器

(57) Abstract: Disclosed are: a thermosetting resin composition which contains an epoxy resin (component (A)), a (meth)acrylate compound (component (B)), an epoxy resin curing agent (component (C)) and a thermal radical polymerization initiator (component (D)), wherein the component (B) contains a poly(butadiene-CO-acrylonitrile) having acryloyloxy groups at both ends (component (B1)) and a multifunctional (meth)acrylate (component (B2)) other than the component (B1), and the component (C) contains a boron amine complex; a cured product of this thermosetting resin composition; a prepreg; a fiber-reinforced composite material; and a high-pressure gas container which comprises this fiber-reinforced composite material.

(57) 要約: 成分 (A): エポキシ樹脂、成分 (B): (メタ) アクリレート化合物、成分 (C): エポキシ樹脂硬化剤、及び成分 (D): 熱ラジカル重合開始剤、を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、前記成分 (B) がアクリロイルオキシ基両末端ポリ(ブタジエン- α - β -オキシアクリロニトリル) (B1)、及び、成分 (B1) 以外の多官能(メタ)アクリレート (B2) を含み、前記成分 (C) がホウ素アミン錯体を含む熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、並びに、該繊維強化複合材を含む高圧ガス容器である。

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：

熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、高圧ガス容器

技術分野

[0001] 本発明は、熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、並びに、該繊維強化複合材を含む高圧ガス容器に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境に配慮した天然ガス自動車（ＣＮＧ車）や燃料電池自動車（ＦＣＶ）の普及が進んでいる。燃料電池自動車は燃料電池を動力源としており、その燃料となる水素を高圧に圧縮して自動車に充填する水素ステーションの整備が不可欠である。

燃料電池自動車用の水素ステーション、あるいは、ＣＮＧ車、燃料電池自動車等の車載用燃料タンクとして用いられる高圧ガス貯蔵タンクとして、これまで鋼製のタンクが使用されてきたが、タンクのライナーあるいはその外層に樹脂材料を用いた、より軽量な高圧ガス貯蔵タンクの開発が進められてきている。車載用燃料タンクを軽量化することにより、搭載車の燃費を改善できるなどのメリットがある。

[0003] 高圧ガス貯蔵タンク等の圧力容器は通常、金属製のライナーと、該ライナーの外表面を覆うように設けられる外層とを有するが、近年、より軽量な圧力容器を作製するため、プラスチックライナーの圧力容器や、ライナーレスの圧力容器の作製も検討されている。

[0004] 圧力容器の製造方法として、強化繊維にエポキシ樹脂組成物を予め含浸させたトウプリプレグ（トウプレグともいう）を用いて、フィラメントワインディング成形により圧力容器を製造する方法が知られている。

[0005] プリプレグ及びプリプレグに好適な硬化性樹脂組成物も検討されている。例えば特許文献１には、高強度かつ高靱性な繊維強化プラスチックを成形す

るために有用なプリプレグとして、炭素繊維とマトリクス樹脂を含むプリプレグであって、マトリクス樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、2官能以上の（メタ）アクリレート化合物類、および、ジシアンジアミドとラジカル重合剤とを含む硬化剤を含んでなる硬化性樹脂組成物であり、該硬化性樹脂組成物の硬化物が所定の曲げ弾性率及び破断伸度を有するものが開示されている。また、該プリプレグをマンドレルに巻き付け、管状体を作製する方法も記載されている。

特許文献2には、高強度かつ高靱性な繊維強化プラスチックを成形するために有用なプリプレグ用の硬化性樹脂組成物として、所定の要件を満たす2種のエポキシ樹脂、2官能以上の（メタ）アクリレート化合物類、および硬化剤を含んでなる硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第6993549号公報

特許文献2：特開2022-27815号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] プリプレグのマトリクス樹脂に用いる熱硬化性樹脂組成物には、プリプレグの長期保存性を確保するため、ロングポットライフが求められる。また、プリプレグを硬化させて得られる繊維強化複合材において耐熱性及び高靱性を確保するため、プリプレグのマトリクス樹脂に用いる熱硬化性樹脂組成物には、硬化物のガラス転移温度及び伸び率が共に高いことが求められる。しかしながら特許文献1，2の開示技術では、これらの要求特性をすべて満たすことが困難であった。

[0008] 本発明の課題は、ガラス転移温度及び伸び率が高い硬化物が得られ、ロングポットライフを有する熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、並びに、該繊維強化複合材を含む高圧ガス容器を提供するこ

とにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、エポキシ樹脂、（メタ）アクリレート化合物、エポキシ樹脂硬化剤、及び熱ラジカル重合開始剤を含有する熱硬化性樹脂組成物において、所定の（メタ）アクリレート化合物及びエポキシ樹脂硬化剤を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち本発明は、下記に関する。

[1] 成分（A）：エポキシ樹脂、成分（B）：（メタ）アクリレート化合物、成分（C）：エポキシ樹脂硬化剤、及び成分（D）：熱ラジカル重合開始剤、を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、前記成分（B）がアクリロイルオキシ基両末端ポリ（ブタジエン- $C O$ -アクリロニトリル）（B1）、及び、成分（B1）以外の多官能（メタ）アクリレート（B2）を含み、前記成分（C）がホウ素アミン錯体を含む、熱硬化性樹脂組成物。

[2] 前記成分（B2）が芳香環を含む多官能（メタ）アクリレートを含む、上記[1]に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[3] 前記熱硬化性樹脂組成物中の前記成分（A）100質量部に対する前記成分（B）の含有量が5～50質量部である、上記[1]又は[2]に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[4] 前記成分（B）中の前記成分（B1）の含有量が1～70質量%である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[5] 前記ホウ素アミン錯体が三塩化ホウ素アミン錯体である、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[6] 前記ホウ素アミン錯体におけるアミン成分がトリアルキルアミンである、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[7] 上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物。

[8] 上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物と、強化繊維とを含むプリプレグ。

〔 9 〕 前記プリプレグがトウプリプレグである、上記〔 8 〕に記載のプリプレグ。

〔 1 0 〕 上記〔 8 〕又は〔 9 〕に記載のプリプレグを硬化させて得られる繊維強化複合材。

〔 1 1 〕 上記〔 1 0 〕に記載の繊維強化複合材を含む、高圧ガス容器。

発明の効果

〔 0010 〕 本発明によれば、ガラス転移温度及び伸び率が高い硬化物が得られ、ロングポットライフを有する熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、並びに、該繊維強化複合材を含む高圧ガス容器を提供できる。該高圧ガス容器は、本発明のプリプレグを用いてフィラメントワインディング成形により製造することができ、プラスチックライナーの高圧ガス容器や、ライナーレスの高圧ガス容器とすることも可能である。

発明を実施するための形態

〔 0011 〕 〔定義〕

本明細書において「（メタ）アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートの両方を包含する。

本明細書において「常温」とは、特に断りがない限り、25℃を意味する。

〔 0012 〕 〔熱硬化性樹脂組成物〕

本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下「本発明の組成物」ともいう）は、

成分（A）：エポキシ樹脂、

成分（B）：（メタ）アクリレート化合物、

成分（C）：エポキシ樹脂硬化剤、及び

成分（D）：熱ラジカル重合開始剤、を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、前記成分（B）がアクリロイルオキシ基両末端ポリ（ブタジエンーC Oーアクリロニトリル）（B1）、及び、成分（B1）以外の多官能（メタ）アクリレート（B2）を含み、前記成分（C）がホウ素アミン錯体を含む。

本発明の組成物は上記構成を有することにより、ガラス転移温度（ T_g ）及び伸び率が高い硬化物が得られ、さらにロングポットライフを有する。

[0013] 本発明において上記効果が得られる理由については定かではないが、次のように考えられる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂（A）及び（メタ）アクリレート化合物（B）を含有する。エポキシ樹脂硬化剤（C）はエポキシ樹脂（A）の硬化剤であり、熱ラジカル重合開始剤（D）は（メタ）アクリレート化合物（B）を硬化させるための熱ラジカル重合開始剤として作用する。

エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤からなる熱硬化性（エポキシ）樹脂組成物は一般に硬化性、耐熱性等に優れるが、高靱性が要求される高圧ガス容器等に用いるには硬化物の伸び率の低さが課題であった。また、エポキシ樹脂組成物は通常硬化が速いことから、特に、常温保存されるプリプレグに用いるためにはポットライフの改善も必要であった。

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いる成分（C）がホウ素アミン錯体を含むことで、ポットライフが向上する。また、本発明の組成物を成分（A）－成分（C）のエポキシ樹脂硬化系と、成分（B）－成分（D）の（メタ）アクリレート硬化系とのハイブリッドとすることにより、組成物中での成分（A）と成分（C）との接触確率が低くなり、ポットライフがより向上したと考えられる。

さらに本発明で用いる成分（B）は、アクリロイルオキシ基両末端ポリ（ブタジエン－CO－アクリロニトリル）（B1）、及び、成分（B1）以外の多官能（メタ）アクリレート（B2）を含む。成分（B）がゴム構造を有する特定のジアクリレートである成分（B1）を含むことで硬化物の伸び率が向上し、成分（B）が成分（B2）を含むことで、成分（B1）を用いることによる硬化物 T_g の過度な低下を抑制できたと考えられる。

[0014] <成分（A）：エポキシ樹脂>

本発明に用いるエポキシ樹脂（A）は、エポキシ基を2つ以上有する多官

能エポキシ樹脂であれば特に制限されないが、硬化物T_gの向上の観点から、芳香環又は脂環式構造を分子内に含む多官能エポキシ樹脂が好ましい。

[0015] エポキシ樹脂（A）の具体例としては、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミノ基及び／又はグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、レゾルシノールから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、及びフェノールノボラックから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。上記エポキシ樹脂は、1種又は2種以上を用いることもできる。

[0016] 上記の中でも、硬化物T_gの向上の観点から、エポキシ樹脂（A）は、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、及びビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とするものが好ましく、ビスフェノールAから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、及びビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とするものがより好ましい。

なお、ここでいう「主成分」とは、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の

成分を含みうることを意味し、好ましくは全体の50～100質量%、より好ましくは70～100質量%、さらに好ましくは90～100質量%を意味する。

[0017] エポキシ樹脂（A）は固体エポキシ樹脂、液状エポキシ樹脂のいずれでもよいが、プリプレグに適用する際に強化繊維への含浸が容易であるという観点から、エポキシ樹脂（A）は液状エポキシ樹脂を主成分として含むことが好ましい。「固体エポキシ樹脂」とは、25℃において流動性を有さないエポキシ樹脂をいい、「液状エポキシ樹脂」とは、25℃において流動性を有するエポキシ樹脂をいう。

[0018] エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量（官能基当量）は特に制限されないが、プリプレグに適用する際に強化繊維への含浸を容易にする観点から、好ましくは1,500g/当量以下、より好ましくは1,200g/当量以下、さらに好ましくは1,000g/当量以下、よりさらに好ましくは800g/当量以下、よりさらに好ましくは500g/当量以下、より好ましくは300g/当量以下、さらに好ましくは250g/当量以下、よりさらに好ましくは220g/当量以下、よりさらに好ましくは200g/当量以下であり、硬化性の観点から、好ましくは120g/当量以上である。

エポキシ樹脂（A）として2種以上のエポキシ樹脂の混合物を用いる場合、エポキシ樹脂（A）のエポキシ当量とは、該混合物のエポキシ当量を意味する。

[0019] <成分（B）：（メタ）アクリレート化合物>

本発明に用いる（メタ）アクリレート化合物（B）は、アクリロイルオキシ基両末端ポリ（ブタジエン- CO -アクリロニトリル）（B1）、及び、成分（B1）以外の多官能（メタ）アクリレート（B2）を含む。

[0020] （アクリロイルオキシ基両末端ポリ（ブタジエン- CO -アクリロニトリル）（B1））

本発明に用いる成分（B1）は、ブタジエンとアクリロニトリルとの共重合構造を含む主鎖の両末端にアクリロイルオキシ基を有するジアクリレート

である。

成分（B 1）中のアクリロニトリル由来の構成単位の含有量は、硬化物 T_g と伸び率とを向上させる観点から、好ましくは 5～50 質量%、より好ましくは 10～30 質量%、さらに好ましくは 10～25 質量%である。

成分（B 1）の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは 1,000～30,000、より好ましくは 2,000～10,000、さらに好ましくは 3,000～8,000 である。M_w が 1,000 以上であれば硬化物の伸び率向上に寄与しやすく、30,000 以下であれば硬化物 T_g の低下を抑制しやすい。

成分（B 1）の市販品としては、蝶理 G L E X 製「H y p r o 1 3 0 0 X 3 3 L C」等が挙げられる。

[0021] 成分（B）中の成分（B 1）の含有量は、好ましくは 1～70 質量%、より好ましくは 5～60 質量%、さらに好ましくは 10～60 質量%、よりさらに好ましくは 15～60 質量%、よりさらに好ましくは 15～50 質量% である。成分（B）中の成分（B 1）の含有量が 1 質量%以上であれば硬化物の伸び率向上に寄与しやすく、70 質量%以下であれば硬化物 T_g の低下を抑制できるとともに、硬化物の物性のばらつきを低減できる。

[0022] （成分（B 1）以外の多官能（メタ）アクリレート（B 2））

本発明に用いる成分（B 2）は、（メタ）アクリル基を 2 つ以上有する、成分（B 1）以外の（メタ）アクリレートであればよい。なお成分（B 2）は、好ましくはグリシジル基を有さない（メタ）アクリレートである。

成分（B 1）以外の（メタ）アクリレートとしては、エポキシ化合物由来の主骨格を有するエポキシ（メタ）アクリレート、ポリイソシアネート及びポリオール由来の主骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、ポリオール由来の主骨格を有するポリエステル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、硬化物 T_g と伸び率とを向上させる観点から、ウレタン（メタ）アクリレート及びポリエステル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましい。

[0023] 成分（Ｂ２）が有する（メタ）アクリル基数は、好ましくは２～６、より好ましくは２～４、さらに好ましくは２～３であり、よりさらに好ましくは２である。成分（Ｂ２）が有する（メタ）アクリル基数が２以上であれば硬化物Ｔｇの向上に寄与しやすく、６以下であれば硬化物の伸び率を維持できる。

[0024] 硬化物Ｔｇの向上の観点から、成分（Ｂ２）は、芳香環を含む多官能（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。

前記芳香環は単環でも縮合環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びテトラセン環が例示されるが、これらに限定されるわけではない。これらの中でも、好ましくはベンゼン環及びナフタレン環からなる群から選ばれる少なくとも１種であり、より好ましくはベンゼン環である。

成分（Ｂ２）が有する芳香環数は１以上であればよく、硬化物Ｔｇの向上の観点から、好ましくは２以上である。

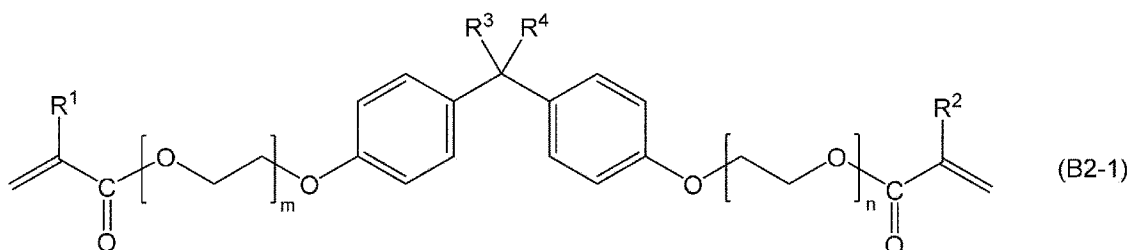
[0025] 成分（Ｂ２）として用いられる、芳香環を含む多官能（メタ）アクリレートの具体例としては、ビフェノール由来の構造を有するジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡ由来の構造を有するジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦ由来の構造を有するジ（メタ）アクリレート、フルオレン構造を有するジ（メタ）アクリレート、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂由来の構造を有するジ（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらのうち１種又は２種以上を用いることができる。上記ジ（メタ）アクリレートは、エポキシジ（メタ）アクリレート、ウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレートのいずれでもよい。

[0026] 上記芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂は、芳香族炭化水素とホルムアルデヒドとを反応させることにより得られる樹脂である。該芳香族炭化水素としては、ベンゼン、キシレン、トルエン、メシチレン、プソイドクメン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、デシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、メチルビフェニル、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、エチルナフタレン、アントラセン、メチルアントラセン

、ジメチルアントラセン、エチルアントラセン、及びビナフチルからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられ、好ましくはキシレン、トルエン、及びメシチレンからなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはキシレンである。なお、キシレンホルムアルデヒド樹脂を「キシレン樹脂」、トルエンホルムアルデヒド樹脂を「トルエン樹脂」、メシチレンホルムアルデヒド樹脂を「メシチレン樹脂」ともいう。

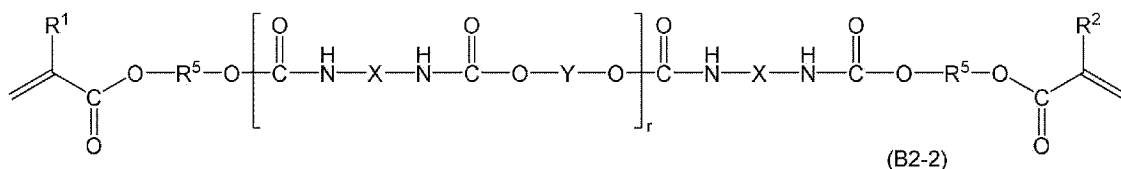
[0027] 成分(B2)として用いられる、芳香環を含む多官能(メタ)アクリレートとしては、硬化物T_gと伸び率とを向上させる観点から、下記一般式(B2-1)で示される化合物、下記一般式(B2-2)で示される化合物、及び、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂由来の構造を有するジ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種がさらに好ましい。

[化1]



式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。m及びnは繰り返し単位数を示し、それぞれ独立に、0～20の数を示す。

[化2]



式中、R¹及びR²は前記と同じであり、R⁵は炭素数2～6のアルキレン基である。Xはジイソシアネートの残基であり、Yはジオールの残基である。X、Yのいずれかは、芳香環を含む。rは繰り返し単位数を示し、1以上の数である。r+1個のX、及び、r個のYは、すべて同一でもよく、互いに異なってもよい。

[0028] 前記一般式 (B 2 - 1) 中、 R^1 及び R^2 は好ましくはメチル基であり、 R^3 及び R^4 は好ましくはメチル基である。

硬化物 T g と伸び率とをより向上させる観点から、前記一般式 (B 2 - 1) 中、 m 及び n はそれぞれ独立に、好ましくは 1 ~ 15、より好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 2 ~ 6 の数である。また、 $m + n$ は、0 ~ 40 の数であり、硬化物 T g と伸び率とをより向上させる観点から、好ましくは 2 ~ 30、より好ましくは 2 ~ 20、さらに好ましくは 4 ~ 12 の数である。

[0029] 前記一般式 (B 2 - 2) 中、 R^1 及び R^2 は好ましくはメチル基である。 R^5 は炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基であり、該アルキレン基は直鎖又は分岐鎖のいずれでもよい。 R^5 は、好ましくは炭素数 2 ~ 4、より好ましくは炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基である。

[0030] 前記一般式 (B 2 - 2) 中の X は 2 価の基であり、O C N - X - N C O で示されるジイソシアネートの残基である。該ジイソシアネートとしては、トリ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、1, 3 - ペンタメチレンジイソシアネート、1, 5 - ペンタ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、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 2 - ブチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、2 - メチル - 1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート、3 - メチル - 1, 5 - ペンタメチレンジイソシアネート等の鎖状脂肪族ジイソシアネート；1, 3 - シクロペンタンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 2 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 3 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式構造を含む脂肪族ジイソシアネート； m - フェニレンジイソシアネート、 p - フェニレンジイソシアネート、 m - キシリレンジイソシアネート、 p - キシリレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネ

ート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート等の芳香環を含むジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネートは、1種又は2種以上を用いることができる。

[0031] 前記一般式 (B 2-2) 中の Y が芳香環を含まない場合、前記ジイソシアネートは芳香環を含むジイソシアネートである。前記一般式 (B 2-2) 中の Y が芳香環を含む場合、前記ジイソシアネートは、硬化物の伸び率向上の観点から、好ましくは鎖状脂肪族ジイソシアネート及び脂環式構造を含む脂肪族ジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、及びイソホロンジイソシアネートからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートである。

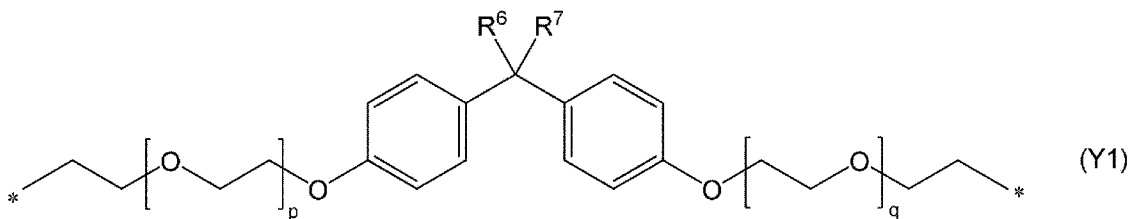
[0032] 前記一般式 (B 2-2) 中の Y は2価の基であり、 $\text{HO}-\text{Y}-\text{OH}$ で示されるジオールの残基である。該ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の鎖状脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環式構造を含むジオール；ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノキシフルオレンエタノール、並びに、これらジオールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド又はカプロラク톤を付加して得られるジオール等の芳香環を含むジオールが挙げられる。これらのジオールは、1種又は2種以上を用いることができる。

[0033] 前記ジオールは、硬化物 T_g と伸び率とを向上させる観点から、好ましく

は鎖状脂肪族ジオール及び芳香環を含むジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは芳香環を含むジオールであり、さらに好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールF、並びに、これらにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加して得られるジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0034] 前記一般式 (B 2 - 2) 中の Y は、より好ましくは、下記一般式 (Y 1) で示される2価の基である。

[化3]



式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、好ましくはメチル基である。 p 及び q は繰り返し単位数を示し、それぞれ独立に、0～20の数を示す。 $*$ は結合手を示す。

[0035] 前記一般式 (B 2 - 2) 中の r は1以上の数であり、好ましくは1以上200以下の数である。

[0036] また、成分 (B 2) として用いられる、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂由来の構造を有するジ (メタ) アクリレートの市販品としては、フドー (株) 製「NIKANOL XUAT」 (ウレタンアクリレートキシレン樹脂) 等が挙げられる。

[0037] 成分 (B 2) 中、芳香環を含む多官能 (メタ) アクリレートの含有量は、硬化物 T_g の向上の観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%以下である。

[0038] 成分 (B 2) として、 α , ω -アルカンジオールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコ

ールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の、芳香環を含まない多官能（メタ）アクリレートを用いることもできる。

[0039] 成分（Ｂ）中の成分（Ｂ２）の含有量は、好ましくは３０～９９質量％、より好ましくは４０～９５質量％、さらに好ましくは４０～９０質量％、よりさらに好ましくは４０～８５質量％、よりさらに好ましくは５０～８５質量％である。成分（Ｂ）中の成分（Ｂ２）の含有量が３０質量％以上であれば硬化物Ｔｇの向上に寄与しやすく、９９質量％以下であれば硬化物の伸び率を維持するとともに、硬化物の物性のばらつきを低減できる。

[0040] 成分（Ｂ）は、成分（Ｂ１）及び成分（Ｂ２）以外に、組成物の低粘度化等を目的として、単官能（メタ）アクリレート等の、成分（Ｂ１）及び（Ｂ２）以外の（メタ）アクリレートを含むこともできる。

但し成分（Ｂ）中の成分（Ｂ１）及び成分（Ｂ２）の合計含有量は、硬化物Ｔｇの向上の観点から、好ましくは７０質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上であり、１００質量％以下である。

[0041] 熱硬化性樹脂組成物中の成分（Ｂ）の含有量は、成分（Ａ）１００質量部に対し、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは５～４５質量部、さらに好ましくは１０～４５質量部である。熱硬化性樹脂組成物中の成分（Ｂ）の含有量が成分（Ａ）１００質量部に対し５質量部以上であればロングポットライフを達成しやすく、５０質量部以下であれば硬化物Ｔｇを維持しやすい。

[0042] ＜エポキシ樹脂硬化剤（Ｃ）＞

本発明に用いるエポキシ樹脂硬化剤（Ｃ）は、ロングポットライフを達成する観点から、ホウ素アミン錯体を含む。

成分（Ｃ）中のホウ素アミン錯体の含有量は、ロングポットライフを達成

する観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、よりさらに好ましくは80質量%以上、よりさらに好ましくは90質量%以上であり、100質量%以下である。

[0043] ホウ素アミン錯体としては、ハロゲン化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。ハロゲン化ホウ素アミン錯体としては、三フッ化ホウ素アミン錯体、三塩化ホウ素アミン錯体が挙げられ、ロングポットライフを達成する観点から、好ましくは三塩化ホウ素アミン錯体である。

[0044] ホウ素アミン錯体におけるアミン成分としては、アルキルアミン、アルカノールアミン、環状脂肪族アミン等が挙げられる。

アルキルアミンとしては、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノヘキシルアミン、モノオクチルアミン、モノラウリルアミン等のモノアルキルアミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジラウリルアミン等のジアルキルアミン；トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、N，N-ジメチルエチルアミン、N，N-ジメチルプロピルアミン、N，N-ジメチルブチルアミン、N，N-ジメチルヘキシルアミン、N，N-ジメチルオクチルアミン、N，N-ジメチルラウリルアミン等のトリアルキルアミンが挙げられる。

アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルイソプロパノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジイソプロパノールアミン等が挙げられる。

環状脂肪族アミンとしては、ピペリジン、N，N-ジシクロヘキシルメチルアミン等が挙げられる。

[0045] 上記の中でも、ロングポットライフを達成する観点から、ホウ素アミン錯

体におけるアミン成分は3級アルキル化アミン、すなわちトリアルキルアミンであることが好ましく、N，N－ジメチルエチルアミン、N，N－ジメチルプロピルアミン、N，N－ジメチルブチルアミン、N，N－ジメチルヘキシルアミン、N，N－ジメチルオクチルアミン、及びN，N－ジメチルラウリルアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、N，N－ジメチルオクチルアミンがさらに好ましい。

[0046] 成分（C）として用いられるホウ素アミン錯体の市販品としては、HUNTSMAN製「Accelerator DY 9577」（三塩化ホウ素アミン錯体、アミン成分：N，N－ジメチル－n－オクチルアミン）等が挙げられる。

[0047] 成分（C）は、ホウ素アミン錯体以外のエポキシ樹脂硬化剤を含むこともできる。ホウ素アミン錯体以外のエポキシ樹脂硬化剤としては、アミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

但しロングポットライフを達成する観点から、成分（C）中のホウ素アミン錯体以外のエポキシ樹脂硬化剤の含有量は、好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、よりさらに好ましくは20質量%以下、よりさらに好ましくは10質量%以下、よりさらに好ましくは5質量%以下であり、下限は0質量%である。

[0048] 熱硬化性樹脂組成物中の成分（C）の含有量は、成分（A）100質量部に対し、好ましくは0.1～40質量部、より好ましくは0.5～20質量部、さらに好ましくは1～10質量部である。熱硬化性樹脂組成物中の成分（C）の含有量が成分（A）100質量部に対し0.1質量部以上であれば硬化性を担保しやすく、40質量部以下であればロングポットライフを達成しやすい。

[0049] <成分（D）：熱ラジカル重合開始剤>

本発明に用いる成分（D）は、加熱によりラジカルを発生し、成分（B）を硬化させることができる化合物であればよく、例えば、アゾ化合物、有機

過酸化物が挙げられる。

[0050] アゾ化合物としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (ABVN)、4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸) (ABCV A)、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) (AMBN)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 (AAP H)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸) ジメチル、2, 2'-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] 二塩酸塩等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

[0051] 有機過酸化物としては、2, 2-ビス (4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1-ジ (tert-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ジ (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ジ (tert-ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ブタン等のパーオキシケタール; tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド; tert-ブチルクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジ-tert-ヘキシルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド; ジイソブチルパーオキシド、ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノール) パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジコハク酸パーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド; ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジn-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス (4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート; クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3, -テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、tert

ーヘキシルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシピバレート、*tert*-ブチルパーオキシピバレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、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*-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-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、*tert*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*tert*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、*tert*-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキシノー3等のジアルキルパーオキサイドが挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

[0052] 上記の中でも、成分(B)の硬化性の観点、及び、組成物の常温保存時のロングポットライフを達成する観点から、成分(D)としては有機過酸化物が好ましく、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、及びジアルキルパーオキサイドからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ジアルキルパーオキサイドがさらに好ましく、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサンがよりさらに好ましい。

[0053] 熱硬化性樹脂組成物中の成分(D)の含有量は、成分(B)100質量部に対し、好ましくは0.01~5質量部、より好ましくは0.05~2質量

部、さらに好ましくは0.1～2質量部、より更に好ましくは0.5～2質量部である。熱硬化性樹脂組成物中の成分(D)の含有量が成分(B)100質量部に対し0.01質量部以上であれば硬化性を担保しやすく、5質量部以下であればロングポットライフを達成しやすい。

[0054] <成分(E)：天然珪石粉砕物>

熱硬化性樹脂組成物は、さらに成分(E)として天然珪石粉砕物を含有することができる。熱硬化性樹脂組成物が成分(E)を含有することで、得られる硬化物の伸び率低下を抑制しつつ、硬度を向上させることができる。

天然珪石とは、日本国内や世界各地で産出される天然珪質岩の総称であり、例えば、 SiO_2 を含有し、さらにAl、Fe等の不純物を含む石英砂が挙げられる。天然珪石粉砕物は上記天然珪石を微粉砕したものである。

レーザー散乱・回折法にて測定される成分(E)のD50は、得られる硬化物の硬度向上の観点から、好ましくは0.5～10 μm であり、且つD60/D10で表される均等係数Kは、好ましくは2～8である。

[0055] 熱硬化性樹脂組成物が成分(E)を含有する場合、熱硬化性樹脂組成物中の成分(E)の含有量は、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5.0質量%、さらに好ましくは0.1～3.0質量%である。熱硬化性樹脂組成物中の成分(E)の含有量が0.01質量%以上であれば、得られる硬化物の硬度向上に寄与し、10質量%以下であれば、硬化物の伸び率低下を抑制しつつ硬度を向上させることができる。

なお成分(E)の含有量には、熱硬化性樹脂組成物に意図的に配合した天然珪石粉砕物だけでなく、組成物の原料由来、あるいは、組成物の製造過程で混入した天然珪石粉砕物も含まれるものとする。

[0056] <その他の成分>

熱硬化性樹脂組成物には、さらに、充填材、可塑剤などの改質成分、揺変剤などの流動調整成分、反応性又は非反応性希釈剤、顔料、レベリング剤、粘着付与剤、応力緩和成分などのその他の成分を用途に応じて含有させてもよい。

[0057] 上記のうち、応力緩和成分としては、シリコン系エラストマー粒子、ブチルアクリレート系エラストマー粒子、ポリエーテルアミン系エラストマー粒子、その他ゴム粒子等の、エラストマー粒子が挙げられる。また、エポキシ化ポリブタジエン等の液状のゴム成分も用いることができる。応力緩和成分の市販品としては、(株)カネカ製の「カネエース」Bシリーズ、FMシリーズ、Mシリーズ、MXシリーズ、(株)ダイセル製の液状エポキシ化ポリブタジエンである「エボリード PB3600」、「エボリード PB4700」等が挙げられる。

熱硬化性樹脂組成物が応力緩和成分を含有する場合、その含有量は、熱硬化性樹脂組成物の固形分中、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。なお、「熱硬化性樹脂組成物の固形分」とは、熱硬化性樹脂組成物の全量から水及び有機溶剤を除いた量である。

[0058] <溶剤>

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、強化繊維への含浸性を高める観点から、さらに溶剤を含有することができる。

溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶剤；トルエン等の炭化水素系溶剤等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を用いることができる。

配合成分の溶解性の観点、並びに溶剤の除去し易さの観点からは、溶剤としては炭素数8以下の、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタ

ノール、2-ブタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びトルエンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

[0059] 熱硬化性樹脂組成物中の成分（A）～（D）の合計含有量は、本発明の効果を有効に発現する観点から、熱硬化性樹脂組成物の固形分中、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、よりさらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%以下である。

[0060] 熱硬化性樹脂組成物が溶剤を含有する場合、その含有量は特に制限されないが、強化繊維への含浸性を高める観点から、熱硬化性樹脂組成物中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上であり、溶剤の除去し易さの観点から、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。

熱硬化性樹脂組成物は、実質的に溶剤を含有しない、無溶剤型の組成物でもよい。無溶剤型の熱硬化性樹脂組成物とは、熱硬化性樹脂組成物中の溶剤の含有量が、好ましくは5質量%未満であり、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、よりさらに好ましくは0.5質量%以下であり、よりさらに好ましくは0質量%である。

[0061] 熱硬化性樹脂組成物の調製方法には特に制限はなく、成分（A）～（D）、及び必要に応じ用いられる他の成分を公知の方法及び装置を用いて混合し、調製することができる。熱硬化性樹脂組成物に含まれる各成分の混合順序にも特に制限はないが、成分（A）及び成分（B）が高粘度である場合には、予め成分（A）と成分（B）を80～120℃で加熱して混合した後、80℃未満に冷却し、次いで、成分（C）及び成分（D）を混合することが好ましい。熱硬化性樹脂組成物の調製中に成分（C）の熱重合が進行することを避けるためである。

[0062] [硬化物]

本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化物（以下、単に「本発明の硬化物」と

もいう)は、上述した本発明の熱硬化性樹脂組成物を公知の方法で熱硬化させたものである。熱硬化性樹脂組成物の硬化条件は用途、形態に応じて適宜選択されるが、硬化温度は好ましくは90～160℃、より好ましくは100～150℃である。

本発明の硬化物の形態も特に限定されず、用途に応じて選択することができる。例えば熱硬化性樹脂組成物の用途が塗料である場合、当該組成物の硬化物は通常、膜状である。なお、本発明の効果を有効に発揮する観点からは、本発明の硬化物は後述する繊維強化複合材のマトリクス樹脂であることが好ましい。

[0063] 本発明の硬化物のガラス転移温度(T_g)は、後述する繊維強化複合材のマトリクス樹脂、並びに高圧ガス容器等に用いる観点から、好ましくは80℃以上、より好ましくは85℃以上、さらに好ましくは87℃以上、よりさらに好ましくは90℃以上であり、通常、200℃以下である。硬化物T_gは、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

[0064] [プリプレグ]

本発明のプリプレグは、前記熱硬化性樹脂組成物と、強化繊維とを含む。

プリプレグに用いる強化繊維の形態としては、短繊維、長繊維、連続繊維が挙げられる。これらの中でも、得られるプリプレグを、後述する高圧ガス容器を構成する材料として用いる観点からは、長繊維又は連続繊維が好ましく、連続繊維がより好ましい。

なお本明細書において、短繊維とは繊維長が0.1mm以上10mm未満、長繊維とは繊維長が10mm以上100mm以下のものをいう。また連続繊維とは、100mmを超える繊維長を有する繊維束をいう。

[0065] 連続繊維の形状としては、トウ、シート、テープ等が挙げられ、シート又はテープを構成する連続繊維としては、一方向(UD)材、織物、不織布等が挙げられる。

プリプレグを用いて、フィラメントワインディング法やテープワインディング法により高圧ガス容器を製造する観点からは、連続繊維の形状としては

トウ又はテープが好ましく、トウがより好ましい。トウを構成する連続繊維束の本数（フィラメント数）は、高強度及び高弾性率が得られやすいという観点から、好ましくは3 K～50 K、より好ましくは6 K～40 Kである。

[0066] 連続繊維において、連続繊維束の平均繊維長には特に制限はないが、成形加工性の観点から、好ましくは1～10,000 m、より好ましくは100～10,000 mである。

連続繊維束の平均繊度は、成形加工性の観点、高強度及び高弾性率が得られやすいという観点から、好ましくは50～2000 tex（g/1000 m）、より好ましくは200～1500 tex、さらに好ましくは500～1500 texである。

また連続繊維束の平均引張弾性率は、好ましくは50～1000 GPaである。

[0067] 強化繊維の材質としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、バサルト繊維、金属繊維、ボロン繊維、セラミック繊維等の無機繊維；アラミド繊維、ポリオキシメチレン繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維、超高分子量ポリエチレン繊維等の有機繊維が挙げられる。これらの中でも、高強度を得る観点からは無機繊維が好ましく、軽量で且つ高強度、高弾性率であることから、好ましくは炭素繊維、ガラス繊維、及びバサルト繊維からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、強度及び軽量性の観点からは、より好ましくは炭素繊維である。

炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等が挙げられる。また、リグニンやセルロースなど、植物由来原料の炭素繊維も用いることができる。

[0068] 強化繊維は、処理剤で処理されたものでもよい。処理剤としては、表面処理剤又は集束剤が例示される。

上記表面処理剤としては、シランカップリング剤が好ましい。例えば、ビニル基を有するシランカップリング剤、アミノ基を有するシランカップリング剤、エポキシ基を有するシランカップリング剤、（メタ）アクリル基を有

するシランカップリング剤、メルカプト基を有するシランカップリング剤等が挙げられる。

[0069] 上記集束剤としては、例えば、ウレタン系集束剤、エポキシ系集束剤、アクリル系集束剤、ポリエステル系集束剤、ビニルエステル系集束剤、ポリオレフィン系集束剤、ポリエーテル系集束剤、及びカルボン酸系集束剤等が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を組み合わせた集束剤としては、例えば、ウレタン／エポキシ系集束剤、ウレタン／アクリル系集束剤、ウレタン／カルボン酸系集束剤等が挙げられる。

[0070] 前記処理剤の量は、熱硬化性樹脂組成物の硬化物との界面接着性を向上させ、得られるプリプレグ及び複合材の強度、耐衝撃性をより向上させる観点から、強化繊維に対し、好ましくは0.001～5質量%、より好ましくは0.1～3質量%、さらに好ましくは0.5～2質量%である。

[0071] 強化繊維として市販品を用いることもできる。連続炭素繊維（トウ）の市販品としては、例えば東レ（株）製のトレカ系「T300」、「T300B」、「T400HB」、「T700SC」、「T800SC」、「T800HB」、「T830HB」、「T1000GB」、「T100GC」、「M35JB」、「M40JB」、「M46JB」、「M50JB」、「M55J」、「M55JB」、「M60JB」、「M30SC」、「Z600」の各シリーズ等；帝人（株）製のテナックス「HTA40」シリーズ、「HTS40」シリーズ、「HTS45」シリーズ、「HTS45P12」シリーズ、「STS40」シリーズ、「UTS50」シリーズ、「ITS50」シリーズ、「ITS55」シリーズ、「IMS40」シリーズ、「IMS60」シリーズ、「IMS65」シリーズ、「IMS65P12」シリーズ、「HMA35」シリーズ、「UMS40」シリーズ、「UMS45」シリーズ、「UMS55」シリーズ、「HTS40MC」シリーズ等；三菱ケミカル（株）製のPYROFIL「HT」、「IM」、「HM」シリーズ、GRAFIL「HT」シリーズ、「DIALEAD」シリーズの炭素繊維トウ；等

が挙げられる。

また、トウ以外の連続炭素繊維の市販品としては、東レ（株）製のトレカクロス「CO6142」「CO6151B」、「CO6343」、「CO6343B」、「CO6347B」、「CO6644B」、「CK6244C」、「CK6273C」、「CK6261C」、「UT70」シリーズ、「UM46」シリーズ、「BT70」シリーズ、「T300」シリーズ、「T300B」シリーズ、「T400HB」シリーズ、「T700SC」シリーズ、「T800SC」シリーズ、「T800HB」シリーズ、「T1000GB」シリーズ、「M35JB」シリーズ、「M40JB」シリーズ、「M46JB」シリーズ、「M50JB」シリーズ、「M55J」シリーズ、「M55JB」シリーズ、「M60JB」シリーズ、「M30SC」シリーズ、「Z600GT」シリーズ；三菱ケミカル（株）製のPYROFIL「TR3110M」、「TR3523M」、「TR3524M」、「TR6110HM」、「TR6120HM」、「TRK101M」、「TRK510M」、「TR3160TMS」、「TRK979PQRW」、「TRK976PQRW」、「TR6185HM」、「TRK180M」等の炭素繊維ファブリック；等が挙げられる。

[0072] プリプレグ中の強化繊維の含有量は、高強度及び高弾性率を得る観点から、プリプレグ中の強化繊維の体積分率が、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.20以上、さらに好ましくは0.30以上、よりさらに好ましくは0.40以上となる範囲である。また、ガスバリア性、耐衝撃性及び成形加工性の観点からは、好ましくは0.85以下、より好ましくは0.80以下、さらに好ましくは0.70以下となる範囲である。

プリプレグ中の強化繊維の体積分率 Vf_1 は下記式から算出することができる。

$$Vf_1 = \{ \text{強化繊維の質量 (g)} / \text{強化繊維の比重} \} \div [\{ \text{強化繊維の質量 (g)} / \text{強化繊維の比重} \} + \{ \text{含浸させた熱硬化性樹脂組成物の固形分の質量 (g)} / \text{熱硬化性樹脂組成物の固形分の比重} \}]$$

[0073] また、プリプレグを構成する熱硬化性樹脂組成物の固形分及び強化繊維の合計含有量は、本発明の効果をj得る観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、上限は100質量%である。

[0074] <プリプレグの形状、製造方法>

プリプレグの形状は、使用する強化繊維の形態によっても異なるが、フィラメントワインディング法により高压ガス容器を製造する観点からは、トウプリプレグであることが好ましい。

その他、一方向（UD）材、織物、不織布等の形態の連続繊維を用いた場合には、テープ形状、又はシート形状のプリプレグとすることもできる。これらの中でも、テープワインディング法により高压ガス容器を製造する観点からは、テープ形状のプリプレグが好ましく、UDテープであることがより好ましい。

[0075] プリプレグの製造方法には特に制限されず、常法に従って製造できる。例えば、前記熱硬化性樹脂組成物を強化繊維に含浸させた後、必要に応じ乾燥工程に供して溶剤を除去し、プリプレグを得ることができる。

[0076] 熱硬化性樹脂組成物を強化繊維に含浸させる方法は特に制限されず、強化繊維の形態等に応じて、適宜、公知の方法を用いることができる。例えばトウプリプレグを製造する場合は、前述した熱硬化性樹脂組成物を充填した樹脂浴に、ロールから巻き出した連続繊維束を浸漬させ、該組成物を含浸させた後に樹脂浴から引き上げる方法が挙げられる。その後、絞りロール等を用いて余剰の熱硬化性樹脂組成物を除去する工程を行ってもよい。

熱硬化性樹脂組成物の含浸は、必要に応じ加圧条件下、又は減圧条件下で行うこともできる。

[0077] 次に、必要に応じ、熱硬化性樹脂組成物を含浸させた上記強化繊維を乾燥工程に供して溶剤を除去する。乾燥工程における乾燥条件は特に制限されないが、溶剤を除去することが可能であって、且つ熱硬化性樹脂組成物の硬化が過度に進行しない条件であることが好ましい。この観点から、例えば乾

燥温度は30～120℃の範囲で、乾燥時間は10秒～5分の範囲で選択できる。

[0078] 上記乾燥工程を経て得られたプリプレグは、一旦巻き取り等を行ってプリプレグ製品としてもよく、巻き取り等を行わず、乾燥工程を行った後に連続的に繊維強化複合材の製造に供することもできる。

[0079] [繊維強化複合材]

本発明の繊維強化複合材（以下、単に「複合材」ともいう）は、前記プリプレグを硬化させて得られ、前記熱硬化性樹脂組成物の硬化物と、強化繊維とを含む。本発明の繊維強化複合材は前記熱硬化性樹脂組成物の硬化物を含むことにより、耐熱性及び耐衝撃性が高いものとなる。

複合材の製造に用いるプリプレグ、熱硬化性樹脂組成物、強化繊維、並びにこれらの好適態様については、前記と同じである。

[0080] <含有量>

繊維強化複合材中の強化繊維の含有量は、高強度及び高弾性率を得る観点から、繊維強化複合材中の強化繊維の体積分率が、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.20以上、さらに好ましくは0.30以上、よりさらに好ましくは0.40以上となる範囲である。また、ガスバリア性、耐衝撃性及び成形加工性の観点からは、好ましくは0.85以下、より好ましくは0.80以下、さらに好ましくは0.70以下となる範囲である。

繊維強化複合材中の強化繊維の体積分率 V_f は下記式から算出することができる。

$$V_f = \{ \text{強化繊維の質量 (g)} / \text{強化繊維の比重} \} \div [\{ \text{強化繊維の質量 (g)} / \text{強化繊維の比重} \} + \{ \text{熱硬化性樹脂組成物の硬化物の質量 (g)} / \text{熱硬化性樹脂組成物の硬化物の比重} \}]$$

[0081] <繊維強化複合材の製造方法>

複合材の製造は、前記プリプレグを用いて所望の形状となるようプレ成形を行った後、該プリプレグを硬化させることにより行うことができる。例えば、本発明の複合材をパイプ、シャフト、ポンペ、タンク等の中空形状を有

する成形体に適用する場合は、トウ又はテープ形状のプリプレグを用いて、フィラメントワインディング法、テープワインディング法、ブレードイング法、３Ｄプリンター法等により成形し、複合材を製造することができる。

フィラメントワインディング法又はテープワインディング法では、具体的には、トウ又はテープ形状のプリプレグをバルーン、マンドレル、又はライナーの外表面に巻き付け、次いで加熱硬化させることにより、所望の形状の複合材を製造できる。

ブレードイング法では、例えば、バルーン又はマンドレルを用いて、トウ又はテープ形状のプリプレグを一方向あるいは組紐構造となるようブレードによりブレードイングしてプリプレグを成形し、次いで、該プリプレグを加熱硬化させる工程を行う。なお、ブレードイング法においては、バルーン又はマンドレルを使用せずにトウ又はテープ形状のプリプレグを製紐し、成形することもできる。

[0082] 連続繊維として一方向（ＵＤ）材、織物、不織布等を用いた、シート形状のプリプレグを用いる場合には、金型内にプリプレグを１枚又は複数枚重ねて載置し、真空条件下、又は加圧条件下で加熱硬化させ、複合材を製造することができる。

[0083] 複合材の製造におけるプリプレグの硬化方法も特に制限されず、プリプレグに含まれる熱硬化性樹脂組成物を硬化させるのに十分な温度及び時間において、公知の方法により行われる。プリプレグの硬化条件はプリプレグ及び形成される複合材の厚さ等にも依存するが、例えば、硬化温度は１０～１８０℃の範囲で、硬化時間は５分～２００時間の範囲で選択でき、生産性の観点から、好ましくは、硬化温度は８０～１８０℃、硬化時間は１０分～５時間の範囲である。

[0084] 本発明の複合材は、トウ又はテープ形状のプリプレグを用いて製造する観点からは、パイプ、シャフト、ポンプ、タンク等の中空形状を有する成形体に好適に用いられる。該複合材は、高圧ガス容器を形成する材料として好適である。

[0085] [高圧ガス容器]

本発明の高圧ガス容器は、前記繊維強化複合材を含むものである。本発明の高圧ガス容器は、少なくとも一部が前記繊維強化複合材で構成されていればよい。例えば、ライナーと、該ライナーの外表面を覆うように設けられる外層とを有する高圧ガス容器であれば、ライナー及び外層の少なくとも一方が前記繊維強化複合材で構成されたものが挙げられる。また、ライナーレスの高圧ガス容器であれば、該容器全体が前記繊維強化複合材で構成されたものが挙げられる。

[0086] 繊維強化複合材を含む高圧ガス容器の具体的な態様としては、（１）金属製のライナーと、本発明の繊維強化複合材からなる外層とを有する構成、（２）樹脂製のライナーと、本発明の繊維強化複合材からなる外層とを有する構成、（３）本発明の繊維強化複合材からなるライナーと、該繊維強化複合材以外の材料からなる外層とを有する構成、（４）本発明の繊維強化複合材からなる容器のみ（ライナーレス）の構成、等が挙げられる。

[0087] 前記（１）の「金属製のライナー」に用いる金属としては、アルミニウム合金やマグネシウム合金等の軽合金を例示することができる。

[0088] 前記（２）の「樹脂製のライナー」に用いる樹脂としては、ガスバリア性及び耐圧性に優れる樹脂であれば特に制限されず、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の硬化物、光硬化性樹脂の硬化物等が挙げられる。これらの中でも、ライナーを容易に成形できるという観点から、好ましくは熱可塑性樹脂である。

当該熱可塑性樹脂としては、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリフェニレンエーテルイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトンケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトンケトン樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂等が挙げら

れ、これらのうち1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

ガスバリア性及び耐圧性の観点から、熱可塑性樹脂の中でも好ましくはポリアミド樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはポリアミド樹脂である。

その他、耐衝撃性を高める観点から、樹脂ライナーには前述した応力緩和成分を含有させることもできる。

[0089] 前記(3)の「該繊維強化複合材以外の材料からなる外層」とは、補強性向上の観点から、好ましくは、本発明の繊維強化複合材以外の繊維強化複合材からなる外層が挙げられる。

[0090] 前記(1)～(3)の態様において、外層は、ライナーの本体部分の外表面を隙間なく覆うように形成することができる。

外層は、ライナー外表面に直接設けてもよい。あるいは、ライナーの外表面に1層又は2層以上の他の層を設け、該他の層の表面に設けてもよい。例えば、ライナーと外層の密着性を向上させるため、ライナーと外層との間に接着層を設けることができる。

[0091] 高圧ガス容器が前記(1)又は(2)の態様である場合、本発明の繊維強化複合材からなる外層の厚さは、高圧ガス容器の容量、形状等に応じて適宜選択することができるが、高いガスバリア性及び耐衝撃性を付与する観点から、好ましくは100 μ m以上、より好ましくは200 μ m以上、さらに好ましくは400 μ m以上であり、高圧ガス容器の小型化及び軽量化の観点からは、好ましくは80mm以下、より好ましくは60mm以下である。

[0092] 高圧ガス容器が前記(3)の態様である場合、本発明の繊維強化複合材からなるライナーの厚さは、高圧ガス容器の容量、形状等に応じて適宜選択することができるが、ガスバリア性及び耐圧性の観点から、好ましくは100 μ m以上、より好ましくは200 μ m以上、さらに好ましくは400 μ m以上であり、高圧ガス容器の小型化及び軽量化の観点からは、好ましくは60mm以下、より好ましくは40mm以下である。

[0093] 高圧ガス容器が前記(4)の態様である場合、本発明の繊維強化複合材か

らなる容器の厚さは、高圧ガス容器の容量、形状等に応じて適宜選択することができるが、ガスバリア性及び耐圧性の観点から、好ましくは1 mm以上、より好ましくは2 mm以上、さらに好ましくは5 mm以上であり、高圧ガス容器の小型化及び軽量化の観点からは、好ましくは80 mm以下、より好ましくは60 mm以下である。

[0094] 本発明の繊維強化複合材からなるライナー、外層又は高圧ガス容器中の強化繊維の含有量は、高強度及び高弾性率を得る観点から、強化繊維の体積分率が、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.20以上、さらに好ましくは0.30以上、よりさらに好ましくは0.40以上となる範囲である。また、ガスバリア性、耐衝撃性及び成形加工性の観点からは、好ましくは0.85以下、より好ましくは0.80以下、さらに好ましくは0.75以下、よりさらに好ましくは0.70以下となる範囲である。

上記強化繊維の体積分率は、前記と同様の方法で算出することができる。

[0095] 上記の中でも、軽量性の観点、及び、繊維強化複合材に対し高いガスバリア性が要求されるという観点からは、高圧ガス容器は前記(2)、(3)又は(4)のいずれかの態様であることが好ましく、(3)又は(4)の態様がより好ましい。

[0096] なお、高圧ガス容器は口金、バルブ等の、繊維強化複合材以外の材料で構成される部品をさらに有していてもよい。また高圧ガス容器の表面には、保護層、塗料層、錆止含有層等の任意の層が形成されていてもよい。

[0097] 高圧ガス容器の貯蔵対象となるガスは、25℃、1 atmで気体のものであればよく、水素の他、酸素、二酸化炭素、窒素、アルゴン、LPG、代替フロン、メタン等が挙げられる。これらの中でも、本発明の有効性の観点から、好ましくは水素である。

[0098] <高圧ガス容器の製造方法>

本発明の高圧ガス容器の製造方法としては、使用する強化繊維又はプリプレグの形態に応じて、前述した繊維強化複合材の製造方法において記載した製造方法を適宜用いることができる。トウ又はテープ形状のプリプレグを用

いて高圧ガス容器を製造する場合は、フィラメントワインディング法、テープワインディング法、ブレードイング法、3Dプリンター法等によりトウ又はテープ形状のプリプレグを成形し、高圧ガス容器を製造することができる。

高圧ガス容器が前記（１）又は（２）の態様である場合には、フィラメントワインディング法又はテープワインディング法を用いて、トウ又はテープ形状のプリプレグを金属製又は樹脂製のライナーの外表面を覆うように巻き付け、次いで加熱硬化させることにより、繊維強化複合材からなる外層を形成し、高圧ガス容器を製造することができる。

高圧ガス容器が前記（３）又は（４）の態様である場合には、フィラメントワインディング法、テープワインディング法、ブレードイング法、3Dプリンター法等によりトウ又はテープ形状のプリプレグを容器形状に成形し、次いで加熱硬化させることにより、高圧ガス容器を製造できる。

実施例

[0099] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、本実施例における測定及び評価は以下の方法で行った。

[0100] ＜ガラス転移温度（ T_g ）＞

示差走査熱量計「DSC25」（TAインスツルメント製）を用いて、各例の熱硬化性樹脂組成物約5mgを昇温速度10℃／分の条件で30～250℃まで加熱して完全硬化させた。この硬化物を30℃まで冷却し、再度昇温速度10℃／分の条件で30～225℃まで加熱する操作を2回繰り返し、2回目の加熱時の測定チャートから硬化物の T_g を求めた。

[0101] ＜伸び率＞

各例で調製した熱硬化性樹脂組成物を200mm×200mm×2mm厚の平板となるよう成形し、130℃の熱風オーブン内で180分熱硬化させて硬化物を作製した。該硬化物から180mm×15mm×2mm厚のサイズに短冊片を切り出し、引張試験片とした。

前記試験片を用い、精密万能試験機（（株）島津製作所製「オートグラフ A G X - p l u s」）を用いて、下記の条件で引張試験を行い（N = 3）、下記式によって伸び率を算出した。破断時の試験片の長さは、破断時のロードセルの変位量より算出した。

$$\text{伸び率 (\%)} = (\text{破断時の試験片の長さ} - \text{初期の試験片の長さ}) / (\text{初期の試験片の長さ}) \times 100$$

つかみ具間距離：115 mm

ロードセル（引張力）：1 k N

引張速度：1 mm / 分（引張方向：試験片の長手方向）

[0102] <伸び率の標準偏差>

前記伸び率測定を3つの試験片を用いて3回行った際の標準偏差を求め、表に示した。値が小さいほど、硬化物の物性のばらつきが少なく良好であることを意味する。

[0103] <ショアD硬度>

前記伸び率測定と同様の方法で、熱硬化性樹脂組成物の硬化物（試験片）を作製した。試験片を23℃環境下の水平な場所に載置し、アスカーゴム硬度計D型（高分子計器（株）製）を押し当ててショアD硬度を測定し、表に示した。値が大きいほど、硬度が高いことを意味する。

[0104] <ポットライフ>

各例で調製した熱硬化性樹脂組成物の23℃における初期粘度を測定した後、該熱硬化性樹脂組成物10gをプラスチックカップ（径46mm）に入れ、23℃で保管した。熱硬化性樹脂組成物の粘度が初期粘度の2倍以上となる時間（週）を測定し、表に示した。

熱硬化性樹脂組成物の粘度は、E型粘度計「TVE-22H型粘度計 コーンプレートタイプ」（東機産業（株）製）を用いて測定した。

[0105] 実施例1～15、比較例1～2（熱硬化性樹脂組成物の調製及び評価）

表1に示す各成分を、表1に示す質量部で配合して混合し、熱硬化性樹脂組成物を得た。

得られた熱硬化性樹脂組成物について、前述の方法で評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお表 1 における配合量（質量部）は、いずれも有効成分量である。

[0106]

[0107] 表 1 に記載の成分は下記である。

<エポキシ樹脂 (A)>

- ・ (A) j E R 8 0 7 : ビスフェノール F ジグリシジルエーテル (液状エポキシ樹脂)、三菱ケミカル (株) 製「j E R 8 0 7」、エポキシ当量 : 1 6 8 g / 当量
- ・ (A) j E R 8 2 8 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (液状エポキシ樹脂)、三菱ケミカル (株) 製「j E R 8 2 8」、エポキシ当量 : 1 8 6 g / 当量
- ・ (A) j E R 1 0 0 4 : ビスフェノール A (高分子型) ジグリシジルエーテル (高分子型 / 固体エポキシ樹脂)、三菱ケミカル (株) 製「j E R 1 0 0 4」、エポキシ当量 : 1 0 2 6 g / 当量

[0108] <(メタ) アクリレート化合物 (B)>

- ・ (B 1) アクリロイルオキシ基両末端ポリ (ブタジエン- CO -アクリロニトリル) : 蝶理 G L E X 製「H y p r o 1 3 0 0 X 3 3 L C」
- ・ (B 2 - 1) エトキシ化 (2) ビスフェノール A ジメタクリレート、前記一般式 (B 2 - 1) において $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ 、 $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ 、 $m = n = 1$ ($m + n = 2$) である化合物
- ・ (B 2 - 2) ウレタンジメタクリレート : 前記一般式 (B 2 - 2) において、 R^5 が炭素数 3 のアルキレン基、 X がヘキサメチレン基であり、 Y が前記一般式 (Y 1) で示される 2 価の基 (R^6 及び R^7 はメチル基) であるウレタンジメタクリレート
- ・ (B 2 - 3) ウレタンアクリレートキシレン樹脂 : キシレン樹脂由来の構造を有するウレタンアクリレート、フドー (株) 製「N I K A N O L X U A T」
- ・ (B 2 - 4) : エトキシ化 (5) ビスフェノール A ジメタクリレート、前記一般式 (B 2 - 1) において $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ 、 $R^3 = R^4 = \text{CH}_3$ 、 $m = n = 5$ ($m + n = 10$) である化合物、アルケマ社製「S R - 4 8 0」

[0109] <エポキシ樹脂硬化剤 (C)>

- ・ (C) DY-9577 : 三塩化ホウ素アミン錯体 (アミン成分 : N, N-ジメチル-n-オクチルアミン)、HUNTSMAN製「Accelerator DY 9577」

[0110] <熱ラジカル重合開始剤 (D)>

- ・ (D) PERHEXA 25B : 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、日油 (株) 製「パーヘキサ25B」

[0111] <天然珪石粉砕物 (E)>

- ・ (E-1) 天然珪石粉砕物、D50 : 1. 13 μm 、均等係数K : 3. 38
- ・ (E-2) 天然珪石粉砕物、D50 : 4. 00 μm 、均等係数K : 3. 99
- ・ (E-3) 天然珪石粉砕物、D50 : 5. 67 μm 、均等係数K : 5. 83

[0112] 表1より、本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化物はガラス転移温度が80℃以上で且つ伸び率4%以上を達成できたことがわかる。また、熱硬化性樹脂組成物のポットライフも長い。

中でも実施例1~7、10~15の熱硬化性樹脂組成物は、伸び率の測定値のばらつきが少なく、さらに硬化物Tg85℃以上を達成できた。

これに対し、成分(B)及び成分(D)を含有しない比較例1の熱硬化性樹脂組成物(エポキシ樹脂組成物)はポットライフが短く、硬化物の伸び率が4%に達しなかった。また、成分(B1)を含有しない比較例2の熱硬化性樹脂組成物も硬化物の伸び率が4%に達しなかった。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明によれば、ガラス転移温度及び伸び率が高い硬化物が得られ、ロングポットライフを有する熱硬化性樹脂組成物、その硬化物、プリプレグ、繊維強化複合材、並びに、該繊維強化複合材を含む高圧ガス容器を提供できる。該高圧ガス容器は、本発明のプリプレグを用いてフィラメントワインディング成形により製造することができ、プラスチックライナーの高圧ガス容器

や、ライナーレスの高圧ガス容器とすることも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 成分（Ａ）：エポキシ樹脂、
成分（Ｂ）：（メタ）アクリレート化合物、
成分（Ｃ）：エポキシ樹脂硬化剤、及び
成分（Ｄ）：熱ラジカル重合開始剤、
を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、
前記成分（Ｂ）がアクリロイルオキシ基両末端ポリ（ブタジエンー
ＣＯーアクリロニトリル）（Ｂ１）、及び、成分（Ｂ１）以外の多官
能（メタ）アクリレート（Ｂ２）を含み、
前記成分（Ｃ）がホウ素アミン錯体を含む、熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記成分（Ｂ２）が芳香環を含む多官能（メタ）アクリレートを含
む、請求項１に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記熱硬化性樹脂組成物中の前記成分（Ａ）１００質量部に対する
前記成分（Ｂ）の含有量が５～５０質量部である、請求項１又は２に
記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記成分（Ｂ）中の前記成分（Ｂ１）の含有量が１～７０質量％で
ある、請求項１～３のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ホウ素アミン錯体が三塩化ホウ素アミン錯体である、請求項１
～４のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ホウ素アミン錯体におけるアミン成分がトリアルキルアミンで
ある、請求項１～５のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物の硬化物
。
- [請求項8] 請求項１～６のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物と、強化
繊維とを含むプリプレグ。
- [請求項9] 前記プリプレグがトウプリプレグである、請求項８に記載のプリプ
レグ。
- [請求項10] 請求項８又は９に記載のプリプレグを硬化させて得られる繊維強化

複合材。

[請求項11] 請求項10に記載の繊維強化複合材を含む、高圧ガス容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 59/72</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/04</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i; <i>F16J 12/00</i> (2006.01)i; <i>F17C 1/02</i> (2006.01)i FI: C08G59/72; C08J5/04; C08J5/24 CFC; C08L63/00 A; F16J12/00 C; F17C1/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/16; C09D1/00-201/10; C09J1/00-201/10; C08J3/00-7/18; F16J12/00; F17C1/00-13/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/084553 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 11 June 2015 (2015-06-11) claims, examples column, etc.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2010/007148 A2 (SIKA TECHNOLOGY AG) 21 January 2010 (2010-01-21) claims, examples column (for example, tables, [2], [3]), etc.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 98/23658 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL LTD.) 04 June 1998 (1998-06-04) claims, examples column (for example, examples 3-5), etc.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 3-294329 A (CEMEDINE CO., LTD.) 25 December 1991 (1991-12-25) claims, examples column (for example, table [1]), etc.</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 57-153046 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 21 September 1982 (1982-09-21) claims, p. 3, upper left column, lines 6-8, example column (for example, example 3), etc.</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2015/084553 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 11 June 2015 (2015-06-11) claims, examples column, etc.	1-11	X	WO 2010/007148 A2 (SIKA TECHNOLOGY AG) 21 January 2010 (2010-01-21) claims, examples column (for example, tables, [2], [3]), etc.	1-11	X	WO 98/23658 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL LTD.) 04 June 1998 (1998-06-04) claims, examples column (for example, examples 3-5), etc.	1-11	X	JP 3-294329 A (CEMEDINE CO., LTD.) 25 December 1991 (1991-12-25) claims, examples column (for example, table [1]), etc.	1-11	X	JP 57-153046 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 21 September 1982 (1982-09-21) claims, p. 3, upper left column, lines 6-8, example column (for example, example 3), etc.	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	WO 2015/084553 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 11 June 2015 (2015-06-11) claims, examples column, etc.	1-11																		
X	WO 2010/007148 A2 (SIKA TECHNOLOGY AG) 21 January 2010 (2010-01-21) claims, examples column (for example, tables, [2], [3]), etc.	1-11																		
X	WO 98/23658 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL LTD.) 04 June 1998 (1998-06-04) claims, examples column (for example, examples 3-5), etc.	1-11																		
X	JP 3-294329 A (CEMEDINE CO., LTD.) 25 December 1991 (1991-12-25) claims, examples column (for example, table [1]), etc.	1-11																		
X	JP 57-153046 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 21 September 1982 (1982-09-21) claims, p. 3, upper left column, lines 6-8, example column (for example, example 3), etc.	1-11																		
☒ 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 24 November 2023		Date of mailing of the international search report 05 December 2023																		
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033282**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/178105 A1 (ZEPHYROS, INC.) 10 September 2020 (2020-09-10) claims (in particular, claim 35, 48), examples column (for example, examples 9, 10, 12), etc.	1-11
X	JP 63-81139 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 12 April 1988 (1988-04-12) claims, p. 2, lower right column, lines 1, 2, p. 3, lower right column, lines 12-16, examples column (for example, example -3), etc.	1-11
A	JP 2004-104042 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 02 April 2004 (2004-04-02)	1-11
A	JP 2004-107415 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 08 April 2004 (2004-04-08)	1-11
A	JP 2004-107416 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 08 April 2004 (2004-04-08)	1-11
A	JP 2022-22548 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 07 February 2022 (2022-02-07)	1-11
A	WO 2022/118827 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 June 2022 (2022-06-09)	1-11
A	JP 64-20216 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 24 January 1989 (1989-01-24)	1-11
A	JP 7-224149 A (HITACHI CHEM. CO., LTD.) 22 August 1995 (1995-08-22)	1-11
A	US 7714037 B1 (HENKEL CORP.) 11 May 2010 (2010-05-11)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/033282

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2015/084553	A1	11 June 2015	(Family: none)	
WO	2010/007148	A2	21 January 2010	US	2012/0022183 A1
				US	2013/0079437 A1
				EP	2189500 A1
WO	98/23658	A1	04 June 1998	CN	1244874 A
JP	3-294329	A	25 December 1991	(Family: none)	
JP	57-153046	A	21 September 1982	US	4403073 A
				claims, column 6, lines 64, 65, examples column, etc.	
				DE	3117903 A1
WO	2020/178105	A1	10 September 2020	US	2022/0135844 A1
				CN	113767120 A
JP	63-81139	A	12 April 1988	(Family: none)	
JP	2004-104042	A	02 April 2004	(Family: none)	
JP	2004-107415	A	08 April 2004	(Family: none)	
JP	2004-107416	A	08 April 2004	(Family: none)	
JP	2022-22548	A	07 February 2022	(Family: none)	
WO	2022/118827	A1	09 June 2022	(Family: none)	
JP	64-20216	A	24 January 1989	(Family: none)	
JP	7-224149	A	22 August 1995	(Family: none)	
US	7714037	B1	11 May 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/72(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; F16J 12/00(2006.01)i; F17C 1/02(2006.01)i FI: C08G59/72; C08J5/04; C08J5/24 CFC; C08L63/00 A; F16J12/00 C; F17C1/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/16; C09D1/00-201/10; C09J1/00-201/10; C08J3/00-7/18; F16J12/00; F17C1/00-13/12		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/084553 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 11.06.2015 (2015-06-11) 特許請求の範囲, 実施例欄等	1-11
X	WO 2010/007148 A2 (SIKA TECHNOLOGY AG) 21.01.2010 (2010-01-21) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば表中の[2], [3])等	1-11
X	WO 98/23658 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL LIMITED) 04.06.1998 (1998-06-04) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[EXAMPLE 3]~[EXAMPLE 5])等	1-11
X	JP 3-294329 A (セメダイン株式会社) 25.12.1991 (1991-12-25) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[第1表])等	1-11
X	JP 57-153046 A (三菱瓦斯化学株式会社) 21.09.1982 (1982-09-21) 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第6~8行, 実施例欄(例えば[実施例3])等	1-11
X	WO 2020/178105 A1 (ZEPHYROS, INC.) 10.09.2020 (2020-09-10) 特許請求の範囲(特に請求項35, 請求項48), 実施例欄(例えば[Ex. 9], [Ex. 10], [Ex. 12])等	1-11
☒ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 11. 2023		国際調査報告の発送日 05. 12. 2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 63-81139 A (三菱瓦斯化学株式会社) 12.04.1988 (1988 - 04 - 12) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第1～2行, 第3頁右下欄第12～16行, 実施例欄(例えば [実施例-3])等	1-11
A	JP 2004-104042 A (住友ベークライト株式会社) 02.04.2004 (2004 - 04 - 02)	1-11
A	JP 2004-107415 A (住友ベークライト株式会社) 08.04.2004 (2004 - 04 - 08)	1-11
A	JP 2004-107416 A (住友ベークライト株式会社) 08.04.2004 (2004 - 04 - 08)	1-11
A	JP 2022-22548 A (ナガセケムテックス株式会社) 07.02.2022 (2022 - 02 - 07)	1-11
A	WO 2022/118827 A1 (東レ株式会社) 09.06.2022 (2022 - 06 - 09)	1-11
A	JP 64-20216 A (松下電工株式会社) 24.01.1989 (1989 - 01 - 24)	1-11
A	JP 7-224149 A (日立化成工業株式会社) 22.08.1995 (1995 - 08 - 22)	1-11
A	US 7714037 B1 (HENKEL CORPORATION) 11.05.2010 (2010 - 05 - 11)	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/033282

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2015/084553	A1	11.06.2015	(ファミリーなし)	
WO	2010/007148	A2	21.01.2010	US	2012/0022183 A1
				US	2013/0079437 A1
				EP	2189500 A1
WO	98/23658	A1	04.06.1998	CN	1244874 A
JP	3-294329	A	25.12.1991	(ファミリーなし)	
JP	57-153046	A	21.09.1982	US	4403073 A
				特許請求の範囲, 第6欄第64 ～65行, 実施例欄等	
				DE	3117903 A1
WO	2020/178105	A1	10.09.2020	US	2022/0135844 A1
				CN	113767120 A
JP	63-81139	A	12.04.1988	(ファミリーなし)	
JP	2004-104042	A	02.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2004-107415	A	08.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2004-107416	A	08.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2022-22548	A	07.02.2022	(ファミリーなし)	
WO	2022/118827	A1	09.06.2022	(ファミリーなし)	
JP	64-20216	A	24.01.1989	(ファミリーなし)	
JP	7-224149	A	22.08.1995	(ファミリーなし)	
US	7714037	B1	11.05.2010	(ファミリーなし)	