

(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
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

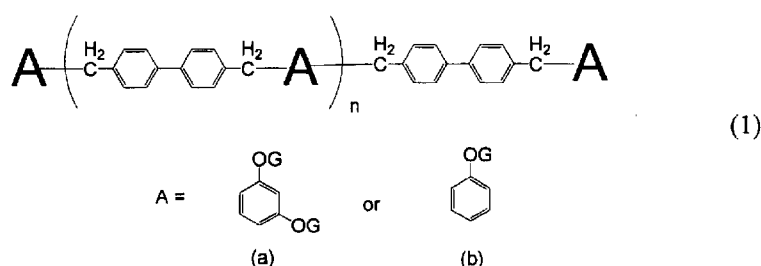
WO 2016/017747 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/32 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071628
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015)
- (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 2014-157631 2014 年 8 月 1 日(01.08.2014) JP
特願 2015-014980 2015 年 1 月 29 日(29.01.2015) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中西 政隆(NAKANISHI Masataka); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 長谷川 篤彦(HASEGAWA Atsuhiko); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 窪木 健一(KUBOKI Kenichi); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所(SHIN-EI PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 8 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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).

[続葉有]

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR CARBON-FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, RESIN SHEET, PREPREG, CARBON-FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an epoxy resin composition for a carbon-fiber-reinforced composite material. When used as an epoxy resin composition for a carbon-fiber-reinforced composite material, the epoxy resin composition can be cured to provide a carbon-fiber-reinforced composite material that demonstrates high heat resistance and dimensional stability as well as high toughness and rigidity. The purpose of the present invention is also to provide a superior prepreg, a superior resin sheet, and a superior carbon-fiber-reinforced composite material that use the resin composition. This epoxy resin composition for a carbon-fiber-reinforced composite material contains as essential components an epoxy resin represented by general formula (1) and a curing agent. (In the formula, the ratio ((a)/(b)) of (a) and (b) is 1-3, G represents a glycidyl group, and n represents the number of repetitions and is 0-5.)

(57) 要約: 本発明は、炭素繊維強化複合材料のエポキシ樹脂組成物として使用したときに、その硬化物として高い耐熱性、寸法安定性、さらには高い靱性、剛性を示す炭素繊維強化複合材料を与えることのできる炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を用いた優れたプリプレグ、樹脂シート、炭素繊維強化複合材料を提供することを目的とする。本発明の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分とする。(式中、(a)(b)の比率は(a)/(b)=1~3である。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、0~5である。)

WO 2016/017747 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、樹脂シート、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維強化複合材料に好適なエポキシ樹脂組成物および、これを用いた樹脂シート、プリプレグ、それを硬化させた炭素繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。これらの中でも特に繊維強化複合材料の分野においては、エポキシ樹脂および硬化剤をマトリックス樹脂として強化繊維に含浸、硬化させることで、軽量化・高強度化といった特性を付与できることから、航空機構造用部材、風車の羽根、自動車外板およびＩＣトレイやノートパソコンの筐体（ハウジング）などのコンピュータ用途等に広く展開され、その需要は年々増加しつつある。

[0003] 近年、上述のように炭素繊維強化複合材料（ＣＦＲＰ）の適用範囲が大きくなり、様々な形状の成型体に使用されてきている。この場合、単一の基材、もしくは複数の基材を貼り合わせることでこれらの複雑な形状を成型する必要がある。

こういった成型体は車や飛行機といった温度環境の厳しい環境下で使用されることが想定され、そのＣＦＲＰの厚みや形状により炭素繊維との線膨張量による歪みが大きく出やすい。具体的には例えば、厚みの厚い部分と薄い部分とでは線膨張量が異なり、お互いに引っ張り合うため内部の応力がたまりやすくなってしまふ。これが起因し、クラックやカーボン繊維とのはがれ

等の問題が生じる。

また、一般にCFRPのような強化繊維プラスチックはその繊維と硬化マトリックスの樹脂との線膨張係数の差が大きく、特にカーボンファイバーの場合、線膨張がマイナスであり、温度サイクルによる線膨張歪は大きくなる。

このようなことからできるだけ樹脂自体の線膨張変化が少なく、かつこの応力に耐えるために、強度・強靱性の高いマトリックス樹脂が求められている。

[0004] 従来、ビフェニル骨格を有するフェノールノボラック樹脂及びこれをエポキシ化することで得られるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、および硬化剤を必須成分とする電子部品封止用エポキシ樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1）。しかしながら、該特許文献1では、電子部品封止用エポキシ組成物の耐熱性、難燃性が優れていることは記載されているものの、線膨張特性を低減する具体的な樹脂組成について何ら記載されておらず、炭素繊維強化複合材料用途の有用性についても記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2013-43958号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑み、炭素繊維強化複合材料のエポキシ樹脂組成物として使用したときに、その硬化物として高い耐熱性、寸法安定性、さらには高い靱性、剛性を示す炭素繊維強化複合材料を与えることのできる炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を用いた優れたプリプレグ、樹脂シート、炭素繊維強化複合材料を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

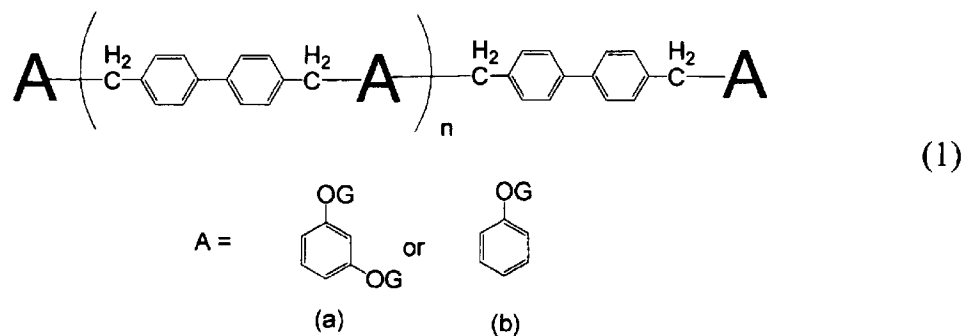
[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意研究した結果、特定の構造を有する

フェノールノボラック型エポキシ樹脂と硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物が高耐熱性かつ低線膨張性に優れた樹脂硬化物を与える繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物として優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち本発明は

(1) 下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分とする炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、

[0009] [化1]



[0010] (式中、(a)(b)の比率は(a)/(b)=1~3である。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、0~5である。)

(2) 前記硬化剤がアミン系硬化剤である前項(1)に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、

(3) さらに他のエポキシ樹脂を含む前項(1)又は(2)に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、

(4) 前項(1)及至(3)のいずれか一項に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を用いた樹脂シート、

(5) 前項(1)及至(3)のいずれか一項に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、又は前項(4)に記載の樹脂シートを炭素繊維に含浸してなるプリプレグ、

(6) 前項(5)に記載のプリプレグを硬化してなる炭素繊維強化複合材料、

を提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、その硬化物が低い線膨張係数（優れた寸法安定性）、高い耐熱性ならびに高い靱性、剛性を示す炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、それを用いた樹脂シート、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例5により得られた炭素繊維強化複合材料のTMAチャートである。

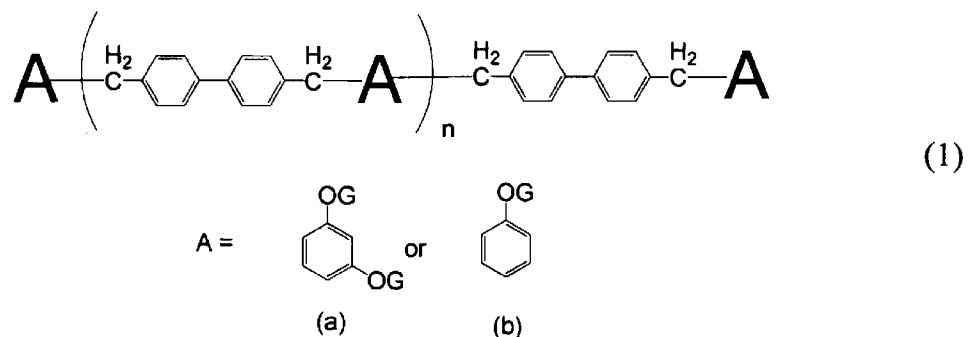
[図2]比較例3により得られた炭素繊維強化複合材料のTMAチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物について説明する。

本発明の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物（以下、「本発明のエポキシ樹脂組成物」という。）は、下記一般式（1）で表されるエポキシ樹脂を必須成分として含有する。

[0014] [化2]



[0015] （式中、（a）（b）の比率は（a）／（b）＝1～3である。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、0～5である。）

[0016] 本発明において用いられる上記一般式（1）で表されるエポキシ樹脂は、

日本国特開2011-252037号公報、日本国特開2008-156553号公報、日本国特開2013-043958公報、国際公開WO2012/053522、WO2007/007827に記載されている手法で合成できるが、前記式(1)の構造をもてばどのような手法のものを用いても構わない。

ただし、本発明においては特に前記式(a)と前記式(b)の割合が(a)/(b)=1~3の物を使用する。(a)の構造が多いと耐熱性があるがその分吸水特性が悪くなるばかりか、脆く硬くなってしまう。そこで上述の範囲内の多官能化率とする。

[0017] 使用するエポキシ樹脂の軟化点(環球法)は50~150℃が好ましく、さらに好ましくは52~100℃、特に好ましくは52~95℃である。50℃以下ではべた付きが激しく、取り扱いが困難であり生産性に課題が生じる場合がある。また150℃以上の場合、成型温度に近い温度であり、成型時の流動性が確保できない恐れがあることから好ましくない。

[0018] 使用するエポキシ樹脂のエポキシ当量は180~350g/eq.であることが好ましい。特に190~300g/eq.であることが好ましい。エポキシ当量が180g/eq.を下回る場合、官能基が多すぎるため、硬化後の硬化物において吸水率が高くなる、また脆くなりやすい場合がある。エポキシ当量が350g/eq.を超える場合、軟化点が非常に大きくなるか、きれいにエポキシ化が進行していないことが考えられ、塩素量が非常に多くなってしまう恐れがあることから好ましくない。

[0019] なお、本発明において用いられるエポキシ樹脂の塩素量は全塩素(加水分解法)で好ましくは200~1500ppmであり、特に好ましくは200~900ppmとなる。JPCAの規格からエポキシ単体でも900ppmを超えないことが望まれている。さらには塩素量が多いとその分電気信頼性に影響する恐れがあるので好ましくない。200ppmを下回る場合、過度な精製工程が必要となり、生産性に課題が生じる傾向にあるため好ましくない。

[0020] なお、本発明において用いられるエポキシ樹脂の150℃における溶融粘度は、好ましくは0.05～5 Pa・sである。特に好ましくは0.05～2.0 Pa・sである。粘度が高いと流動性に課題が生じ、プレス時のフロー性や埋め込み性に問題が生じる恐れがある。0.05 Pa・sを下回る場合、分子量が小さすぎるため、耐熱性が足りない場合がある。

[0021] 前記式(1)中(a)と(b)の比率は $(a)/(b)=1\sim3$ である。すなわち、半分以上がレゾルシン構造のグリシジルエーテル体であることを特徴とする。本比率は結晶の析出および耐熱性の向上には重要であり、 $(a)/(b)$ は1を超えることが好ましい。また、 $(a)/(b)$ が3以下であることでレゾルシン構造のグリシジルエーテル体の量を制限することで、吸水率と強靱性を改善することができる。

前記式(1)中、nは繰り返し単位であり、0～5である。nが5を超えないことでプリプレグや樹脂シートにした際のフロー性や流動性をコントロールする。これが5を超えた場合、流動性ばかりか、溶剤への溶解性に課題が生じる。

本発明で用いられるエポキシ樹脂は溶剤への溶解性が重要となる。同様の骨格を有するビフェニルアラルキルタイプのエポキシ樹脂を併用する場合、これらの樹脂についてもメチルエチルケトンやトルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤に対し、溶解性が重要となる。

特にメチルエチルケトンへの溶解性が重要であり、5℃、室温等で2か月以上、結晶が析出しないことが求められる。前述の $(a)/(b)$ の比率にも関与するが、(a)の値が大きいと結晶が出やすくなってしまうため、 $(a)/(b)$ が1以上であることが重要となる。

[0022] 本発明のエポキシ樹脂組成物において用い得る硬化剤としては、例えばアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミド系硬化剤及びフェノール系硬化剤等が挙げられる。中でもアミン系硬化剤は、エポキシ樹脂組成物の低線膨張と樹脂硬化物の耐熱性をバランス良く両立できるので好ましい。

[0023] 本発明で好ましく含有されるアミン系硬化剤としては、ジアミノジフェニ

ルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ナフタレンジアミン、アニリンノボラック、オルソエチルアニリンノボラック、アニリンとキシリレンクロライドとの反応により得られるアニリン樹脂、アニリンと置換ビフェニル類（4，4′-ビス（クロルメチル）-1，1′-ビフェニル及び4，4′-ビス（メトキシメチル）-1，1′-ビフェニル等）、若しくは置換フェニル類（1，4-ビス（クロルメチル）ベンゼン、1，4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン及び1，4-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン等）等との重縮合により得られるアニリン樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

特に、強靱性と耐熱性の面から、芳香族アミン化合物が好ましく、中でも3，3′-ジアミノジフェニルスルホン、4，4′-ジアミノジフェニルスルホン、アニリンノボラック、オルソエチルアニリンノボラック、アニリンとキシリレンクロライドとの反応により得られるアニリン樹脂、アニリンと置換ビフェニル類（4，4′-ビス（クロルメチル）-1，1′-ビフェニル及び4，4′-ビス（メトキシメチル）-1，1′-ビフェニル等）、若しくは置換フェニル類（1，4-ビス（クロルメチル）ベンゼン、1，4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン及び1，4-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン等）等との重縮合により得られるアニリン樹脂は、そのたわみや応力に対する強度が高く、その架橋密度から高温での弾性率を向上させることができ、CFRPとしての強度を向上させる面からも好ましく、さらには耐熱性の面から好ましい。

[0024] また、他に含有されうる硬化剤の例を挙げる。

酸無水物系硬化剤としては無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

アミド系硬化剤としては、ジシアンジアミド、若しくはリノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0025] フェノール系硬化剤としては、多価フェノール類（ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-（4-ヒドロキシフェニル）メタン及び1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン等）；フェノール類（例えば、フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン及びジヒドロキシナフタレン等）と、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド及びフルフラール等）、ケトン類（p-ヒドロキシアセトフェノン及びo-ヒドロキシアセトフェノン等）、若しくはジエン類（ジシクロペンタジエン及びトリシクロペンタジエン等）との縮合により得られるフェノール樹脂；前記フェノール類と、置換ビフェニル類（4, 4'-ビス（クロルメチル）-1, 1'-ビフェニル及び4, 4'-ビス（メトキシメチル）-1, 1'-ビフェニル等）、若しくは置換フェニル類（1, 4-ビス（クロロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン及び1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）ベンゼン等）等との重縮合により得られるフェノール樹脂；前記フェノール類及び／又は前記フェノール樹脂の変性物；テトラブロモビスフェノールA及び臭素化フェノール樹脂等のハロゲン化フェノール類が挙げられる。

その他イミダゾール硬化剤としては、BF₃-アミン錯体、グアニジン誘導体等が挙げられる。

[0026] 本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して0.7当量に満たない場合、或いは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全になり、良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0027] また本発明のエポキシ樹脂組成物においては必要に応じて、硬化促進剤を

配合しても良い。硬化促進剤を使用することによりゲル化時間を調整することも出来る。使用できる硬化促進剤の例としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物が挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.01~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

[0028] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、前記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂は単独でも他のエポキシ樹脂を配合して二種以上で併用しても良い。一般式(1)のエポキシ樹脂と併用し得る他のエポキシ樹脂の具体例としては、フェノール類(フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等)と各種アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等)との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物(ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソプレン等)との重合物、フェノール類とケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等)との重縮合物、フェノール類と置換ビフェニル類(4,4'-ビス(クロロメチル)-1,1'-ビフェニル及び4,4'-ビス(メトキシメチル)-1,1'-ビフェニル等)、若しくは置換フェニル類(1,4-ビス(クロロメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メトキシメチル)ベンゼン及び1,4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン等)等との重縮合により得られ

るフェノール樹脂、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、4-ビニル-1-シクロヘキサジエポキシドや3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラートなどを代表とする脂環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（TGDDM）やトリグリシジル-p-アミノフェノールなどを代表とするグリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常用いられるエポキシ樹脂であればこれらに限定されるものではない。

[0029] 他のエポキシ樹脂と併用する場合、前記一般式（1）のエポキシ樹脂の全エポキシ樹脂中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。前記一般式（1）のエポキシ樹脂の割合が30重量%より少ないと、高耐熱性、寸法安定性、強靱性、耐水性などの物性が得られない場合がある。

[0030] 更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を配合することが出来る。用いうる添加剤の具体例としては、ポリブタジエン及びこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、マレイミド系化合物、シアネートエステル系化合物、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレイ、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末等の無機充填材、シランカップリング剤等の充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤が挙げられる。

[0031] また本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて公知のマレイミド系化合物を配合することができる。用いうるマレイミド化合物の具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、2,2'-ビス〔4-（4-マレ

イミドフェノキシ)フェニル]プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、4-メチル-1, 3-フェニレンビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、4, 4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。マレイミド系化合物を配合する際は、必要により硬化促進剤を配合するが、前記硬化促進剤や、有機化酸化物、アゾ化合物などのラジカル重合開始剤など使用できる。

[0032] 本発明のエポキシ樹脂組成物に有機溶剤を添加しワニス状の組成物（以下、単にワニスという）とすることができる。用いられる溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。溶剤は、得られたワニス中の溶剤を除く固形分濃度が通常10～80重量%、好ましくは20～70重量%となる範囲で使用する事ができる。

[0033] 本発明の樹脂シート、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料について説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物を支持基材の片面または両面に塗布し、樹脂シートとして用いてもよい。塗布方法としては、例えば、注型法、ポンプや押し出し機等により樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚さを調整する方法、ロールによりカレンダー加工して厚さを表製する方法、スプ

レー等を用いて噴霧する方法等が挙げられる。なお、層を形成する工程においては、エポキシ樹脂組成物の熱分解を回避可能な温度範囲で加熱しながら行ってもよい。また、必要に応じて圧延処理、研削処理等を施してもよい。支持基材としては、例えば紙、布、不織布等からなる多孔質基材、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルムあるいはシート、ネット、発泡体、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。支持基材に厚さは特に制限されず、用途に応じて適宜に決定される。

[0034] 本発明のエポキシ樹脂組成物および／または樹脂シートを加熱溶融して低粘度化して繊維基材に含浸させることにより本発明のプリプレグを得ることができる。

[0035] また、ワニス状のエポキシ樹脂組成物を、繊維基材に含浸させて加熱乾燥させることにより本発明のプリプレグを得ることもできる。上記のプリプレグを所望の形に裁断、積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながらエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させることにより本発明の炭素繊維強化複合材料を得ることができる。また、プリプレグの積層時に銅箔や有機フィルムを積層することもできる。

[0036] さらに、本発明の炭素繊維強化複合材料の成形方法は、上記の方法のほかに、公知の方法にて成形して得ることもできる。例えば、炭素繊維基材（通常、炭素繊維織物を使用）を裁断、積層、賦形してプリフォーム（樹脂を含浸する前の予備成形体）を作製、プリフォームを成形型内に配置して型を閉じ、樹脂を注入してプリフォームに含浸、硬化させた後、型を開いて成形品を取り出すレジントランスファー成形技術（RTM法）を用いることもできる。

また、RTM法的一种である、例えば、VaRTM法、SCRIMP（Seeman's Composite Resin Infusion M

olding Process) 法、日本国特表2005-527410記載の樹脂供給タンクを大気圧よりも低い圧力まで排気し、循環圧縮を用い、かつ正味の成形圧力を制御することによって、樹脂注入プロセス、特にVaRTM法をより適切に制御するCAPRI (Controlled Atmospheric Pressure Resin Infusion) 法なども用いることができる。

[0037] さらに、繊維基材を樹脂シート（フィルム）で挟み込むフィルムスタッキング法や、含浸向上のため強化繊維基材にパウダー状の樹脂を付着させる方法、繊維基材に樹脂を混ぜる過程において流動層あるいは流体スラリー法を用いる成形方法（Powder Impregnated Yarn）、繊維基材に樹脂繊維を混織させる方法も用いることができる。

[0038] 炭素繊維としては、アクリル系、ピッチ系、レーヨン系などの炭素繊維が挙げられ、なかでも引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。これらの繊維を2種以上混合して用いても構わない。炭素繊維の形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐、10mm未満の長さにチョップした短繊維などが用いられる。ここでいう、長繊維とは実質的に10mm以上連続な短繊維もしくは繊維束のことをいう。また、短繊維とは10mm未満の長さに切断された繊維束をいう。特に、比強度、比弾性率が高いことを要求される用途には繊維束が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取扱いの容易なクロス（織物）状の配列も適している。

実施例

[0039] 以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

・エポキシ当量

JIS K-7236に記載された方法で測定し、単位はg/eq. であ

る。

・軟化点

J I S K - 7 2 3 4 に準拠した方法で測定し、単位は℃である。

[0040] 合成例 1

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、フェノール 3 1 6 部、レゾルシン 1 5 8 部を仕込み、1 0 0℃に昇温した後、4, 4' -ビスクロロメチルビフェニル 2 0 1 部を 2 時間かけて分割添加し、同温度でさらに 5 時間反応させた。その後、1 6 0℃に昇温し、4, 4' -ビスクロロメチルビフェニルを全て反応させた。その間、生成する H C l をアルカリでトラップでして留去した。反応終了後、ロータリーエバポレーターを用いて 1 8 0℃で減圧下に未反応フェノール及び未反応レゾルシンを留去することにより 2 6 6 部のフェノール樹脂 (P - 1) を得た。得られたフェノール樹脂 (P - 1) の水酸基当量は 1 3 7 g / e q. 、軟化点は 9 4℃、I C l 粘度は 4 7 0 m P a · s 、2 価フェノール導入割合は 6 4 %であった。

[0041] 合成例 2

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながら合成例 1 で得られたフェノール樹脂 (P - 1) 2 6 6 部、エピクロロヒドリン 7 1 9 部、メタノール 7 2 部、水 2 1 部を加え、7 5℃にまで昇温した。次いでフレーク状の水酸化ナトリウム 8 3 部を 9 0 分かけて分割添加した後、さらに 7 5℃で 7 5 分間反応を行った。反応終了後水洗を行い、有機層からロータリーエバポレーターを用いて 1 4 0℃で減圧下、過剰のエピクロロヒドリン等の溶剤を留去した。残留物にメチルイソブチルケトン 7 5 0 部を加え溶解し、7 5℃にまで昇温した。攪拌下で 3 0 %水酸化ナトリウム水溶液 5 2 部を加え、1 時間反応を行った後、洗浄水が中性になるまで有機層を水洗し得られた有機層からロータリーエバポレーターを用いて 1 8 0℃で減圧下にメチルイソブチルケトン等の溶剤を留去することでエポキシ樹脂 (E P 1) を 3 3 8 部得た。得られたエポキシ樹脂 (E P 1) のエポキシ当量は 2 0 9 g / e q. 、軟化点は 7 1℃、1 5 0℃における粘度は 3 7 0 m

P a ・ s、2価グリシジル置換フェニル基の導入割合は68%であった。

[0042] 実施例1、比較例1

合成例2で得られたエポキシ樹脂（EP1）、及び比較用のエポキシ樹脂（EP2 日本化薬製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 RE-310S）を用いて、硬化剤をエポキシ樹脂に対し、活性水素当量で1当量、さらに硬化促進剤である触媒をエポキシ樹脂の重量に対し1phrをエポキシ樹脂と同量のメチルエチルケトンで希釈し、室温で混合した後、ポリイミド（ユープレックス）に100ミクロンのアプリケータを用いて塗布後、120℃5分、窒素ガスを流しながら熱風乾燥器で乾燥をおこない、それぞれ樹脂シートを得た。合成例2で得られたエポキシ樹脂（EP1）を用いた本発明の樹脂シートは膜厚が平均32μm、比較用のエポキシ樹脂を用いた比較用樹脂シートは半固形状であり、膜厚の測定ができなかった。得られた本発明の樹脂シートはテトラヒドロフランに溶解可能であり、硬化前であることを確認した。

[0043] 実施例2～4、比較例2

合成例2で得られたエポキシ樹脂（EP1）21部、及び比較用のエポキシ樹脂（EP2 日本化薬製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 RE-310S）18部をそれぞれ用いて、硬化剤をエポキシ樹脂に対し、活性水素当量で1当量をアルミカップ中で140℃で溶融しながら攪拌していき均一にし、さらに硬化促進剤である触媒をエポキシ樹脂の重量に対し1phrを加えて攪拌し、冷却した。これにより、樹脂プレートを得た。

得られた樹脂プレートをアルミカップのまま180℃のオーブンに入れ、そのまま180℃で10時間加熱し、本発明のエポキシ樹脂組成物の成型体と比較用の成型体（表2中の硬化剤H-1：明和化成工業（株）製 フェノールノボラック樹脂）を得た。得られた樹脂プレートから2mm×10mm×5mmの評価用のサンプルを切り出し、下記の項目及び方法でその特性の測定を行った。測定結果を表1及び表2に示す。

・耐熱性、寸法安定性（線膨張変化率）：TMA（熱機械測定装置 TAI

ンスツルメント TMA-Q400EM 昇温速度 2℃/min)

・弾性率 (DMA)

動的粘弾性測定器: TA-instruments、DMA-2980

測定温度範囲: -30~280℃

昇温速度: 2℃/分

試験片サイズ: 5mm×50mmに切り出した物を使用した

T_g: DMA測定に於けるTan-δのピーク点をT_gとした

[0044] [表1]

[表 1]

		EEW	硬化剤	活性水素 当量	触媒	線膨張変化 (50~200℃)	線膨張変化 (50~250℃)
実施例2	EP1	211	アミン化合物1	97.5	サリチル酸 1phr	1.2%	1.9%
比較例2	EP2	188	アミン化合物1	97.5	サリチル酸 1phr	1.7%	2.4%

EP1 合成例2のエポキシ
EP2 ビスフェノールA型エポキシ樹脂 日本化薬製 RE-310S
アミン化合物1 特開2009-001783号に係る合成例1に記載の樹脂を合成

[0045] 表1より、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた場合は、比較用エポキシ樹脂組成物に比べて、線膨張変化が小さいため、寸法安定性に優れていることが確認できる。

[0046] [表2]

[表 2]

			実施例3	実施例4	比較例2
配 合	エポキシ樹脂	アイテム	EP1	EP1	EP2
		EEW	211	211	183
	硬化剤	アイテム	H-1	アミン化合物1	アミン化合物1
		活性水素当量	106	97.5	97.5
	触媒	触媒	TPP 1phr	サリチル酸 1phr	サリチル酸 1phr
硬化物性		T _g (DMA tan δ MAX) °C	209	256	155
		TMA °C	167	211	146
		150℃弾性率 GPa	1.5	1.6	0.2
		200℃弾性率 Gpa	0.4	1.3	0.03

[0047] 表2より、本発明のエポキシ樹脂組成物は、同じ程度の活性水素当量を有する他の硬化剤と比較しても、高い耐熱性を有し、かつ吸水率が低く、さら

には高温での弾性率が高い材料であることが確認できる。

[0048] 実施例 5、比較例 3

合成例 2 で得られたエポキシ樹脂 (EP1) 6.8 部、及び比較用のエポキシ樹脂 (EP2 日本化薬製 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 RE-310S) 6.5 部をそれぞれ用いて、硬化剤をエポキシ樹脂に対し、活性水素当量で 1 当量、溶剤にメチルエチルケトン (MEK) 6.7 部を用いて、アルミカップ中で攪拌し、樹脂濃度が 60 重量%になるように均一な樹脂ワニスを作製した。調製した樹脂ワニスに、厚さ 150 μ m、綿密度 18 本/inch のカーボクロスを含浸させた後、表 3 の乾燥条件で溶剤を揮発させて、プリプレグを作製した。続いて、プリプレグを熱板プレスにおいて、175℃で 10 分間、10 kg の荷重を加えてプレキュアさせた後、160℃で 2 時間、180℃で 6 時間ポストキュアすることにより、炭素繊維強化複合材料 (CFRP) を得た。得られた CFRP から 4 mm $\times$ 16 mm 四方の評価用サンプルを切り出し、下記の方法で耐熱性の測定を行った。測定結果を表 3 に示す。

・耐熱性、寸法安定性 (線膨張変化率) : TMA (熱機械測定装置 TAI ンスツルメント TMA-Q400EM 昇温速度 2℃/min)

[0049] [表 3]

[表 3]

		EEW	硬化剤	炭素繊維	溶剤乾燥条件	活性水素当量	線膨張変化 (50-250℃)
実施例 5	EP1	211	アミン化合物 1	カーボクロス 1	170℃、5 分	97.5	0.24%
比較例 3	EP2	188	アミン化合物 1	カーボクロス 1	170℃、10 分	97.5	0.42%

EP1
EP2
アミン化合物 1
カーボクロス 1

合成例 2 のエポキシ
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 日本化薬製 RE-310S
特開 2009-001783 号に係る合成例 1 に記載の樹脂を合成
平織カーボクロス 商品番号 (PL140-N)

[0050] 表 3 より、本発明のエポキシ樹脂組成物を炭素繊維と組み合わせて調製した、炭素繊維強化複合材料 (CFRP) は、比較用エポキシ樹脂組成物を用いて調製した CFRP に比べて、線膨張変化が小さいため、寸法安定性に優

れていることが確認できる。

[0051] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2014年8月1日付で出願された日本国特許出願（特願2014-157631）および2015年1月29日付で出願された日本国特許出願（特願2015-14980）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

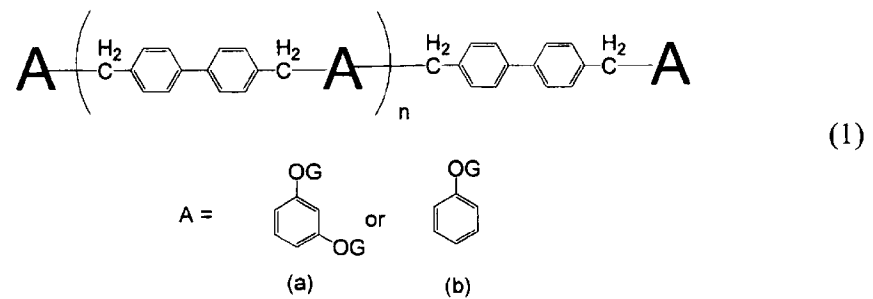
産業上の利用可能性

[0052] 本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて製造した炭素繊維強化複合材料は、軽量であり、かつ、外部からの衝撃に対し優れた耐性を有しているため、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席および内装材などの航空機部材；モーターケースおよび主翼などの宇宙機部材；構体およびアンテナなどの人工衛星部材；外板、シャシー、空力部材および座席などの自動車部材；構体および座席などの鉄道車両部材；船体および座席などの船舶部材など多くの構造材料に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂及び硬化剤を必須成分とする炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[化1]



（式中、（a）（b）の比率は（a）／（b）＝１～３である。Gはグリシジル基を表す。nは繰り返し数であり、０～５である。）

[請求項2] 前記硬化剤がアミン系硬化剤である請求項１に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

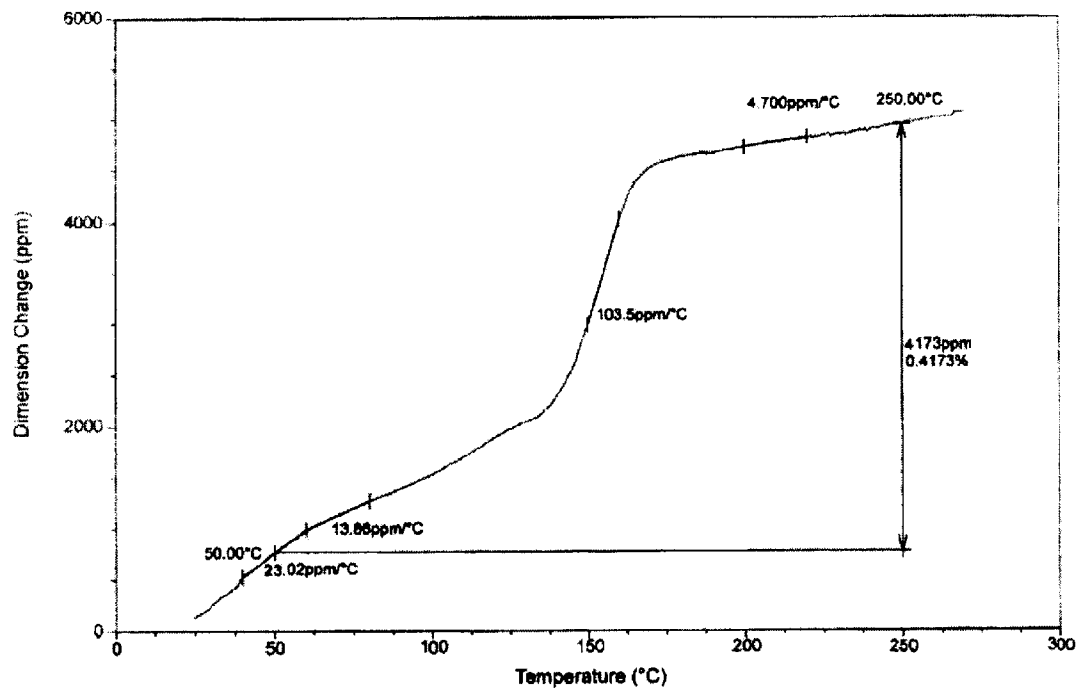
[請求項3] さらに他のエポキシ樹脂を含む請求項１又は請求項２に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１及至請求項３のいずれか一項に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を用いた樹脂シート。

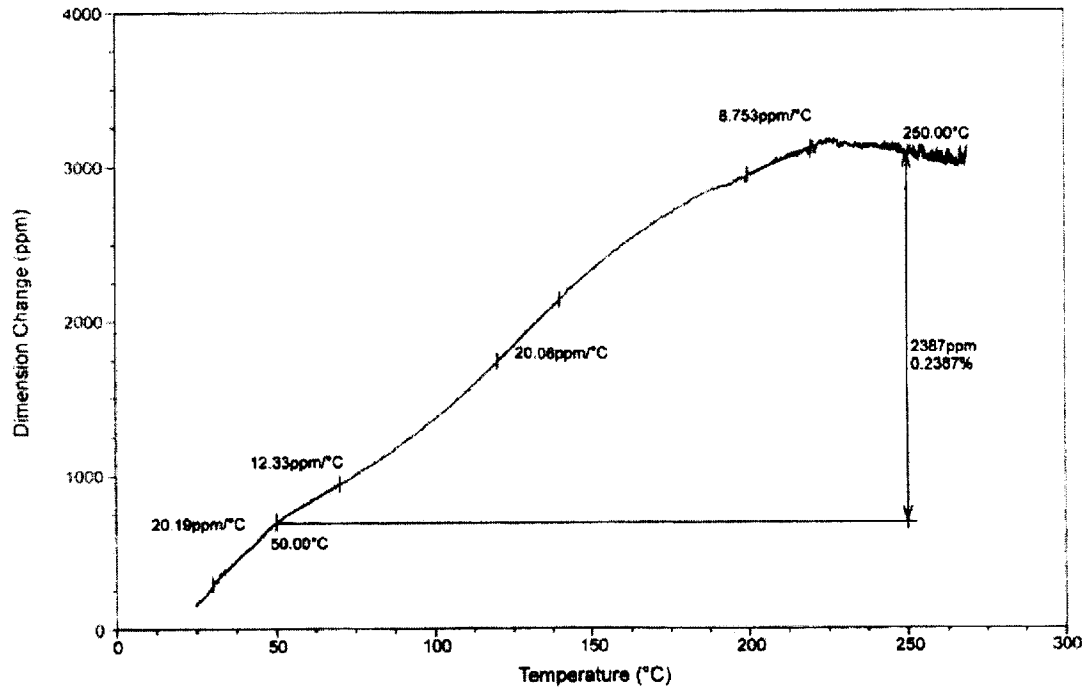
[請求項5] 請求項１及至請求項３のいずれか一項に記載の炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、又は請求項４に記載の樹脂シートを炭素繊維に含浸してなるプリプレグ。

[請求項6] 請求項５に記載のプリプレグを硬化してなる炭素繊維強化複合材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/32(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/32, C08G59/50, C08J5/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	JP 07-292066 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 07 November 1995 (07.11.1995), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0003], [0030], [0034], [0037] to [0054] (Family: none)	1-6
Y	JP 2013-043958 A (Meiwa Plastic Industries, Ltd.), 04 March 2013 (04.03.2013), claims 1, 4, 5; paragraphs [0023], [0024], [0054] (Family: none)	1-6
Y	JP 2004-189811 A (Toho Tenax Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), paragraph [0004] (Family: none)	4-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September 2015 (24.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071628

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/132674 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims 1, 8 to 10; paragraphs [0032] to [0049] & US 2013/0101863 A1 & EP 2562196 A1 & CN 102939316 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/32(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/32, C08G59/50, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 07-292066 A（日本化薬株式会社）1995. 11. 07 請求項 1-3、[0001]、[0003]、[0030]、[0034]、[0037]-[0054] （ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2013-043958 A（明和化成株式会社）2013. 03. 04 請求項 1、4、5、[0023]、[0024]、[0054] （ファミリーなし）	1-6

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 英司

4 J

4 7 7 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-189811 A (東邦テナックス株式会社) 2004. 07. 08 [0004] (ファミリーなし)	4-6
A	WO 2011/132674 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2011. 10. 27 請求項 1、8-10、[0032]-[0049] & US 2013/0101863 A1 & EP 2562196 A1 & CN 102939316 A	1-6