

(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
2021年2月4日(04.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/020109 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/02 (2006.01) C08G 59/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/027367
- (22) 国際出願日: 2020年7月14日(14.07.2020)
- (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 2019-138580 2019年7月29日(29.07.2019) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今津直樹 (IMAZU, Naoki); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 平野公則 (HIRANO, Masanori); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 佐藤謙一 (SATO, Kenichi); 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 東レ株式会社 東京事業場内 Tokyo (JP). 富岡伸之 (TOMIOKA, Nobuyuki); 〒4558502 愛

知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (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, 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,

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND DIAMINE CURING AGENT COMPOSITION USED THEREIN

- (54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物およびその硬化物、ならびにそれに用いられるジアミン硬化剤組成物
- (57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an epoxy resin composition endowed with high storage stability, an epoxy resin cured product having high heat resistance and high strength obtained by using the epoxy resin composition, and a diamine curing agent endowed with high solubility in epoxy resins. To achieve the aforementioned purpose, the present invention has the following configuration. Specifically, an epoxy resin composition comprising at least a main agent (A) and a curing agent composition (B), wherein the epoxy resin composition includes 20-100 parts by mass (inclusive) of the curing agent composition (B) per 100 parts by mass of epoxy resin components in the epoxy resin composition. Main agent (A): bifunctional or higher epoxy resin. Curing agent composition (B): diamine curing agent composition that has a single melting point and includes at least two selected from the group consisting of four diamine curing agents represented by specific chemical formulas.
- (57) 要約: 本発明は、高い貯蔵安定性を備えたエポキシ樹脂組成物、それを用いてなる高耐熱かつ高強度なエポキシ樹脂硬化物、およびエポキシ樹脂への高溶解性を備えたジアミン硬化剤を提供することを目的とする。上記目的を達するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、少なくとも次の主剤(A)および硬化剤組成物(B)を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、硬化剤組成物(B)を20質量部以上100質量部以下含むエポキシ樹脂組成物。主剤(A): 2官能以上のエポキシ樹脂 硬化剤組成物(B): 特定の化学式で表される4種のジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン硬化剤組成物

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物およびその硬化物、ならびにそれに用いられるジアミン硬化剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物およびその硬化物、ならびにそれに用いられるジアミン硬化剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、強化繊維とマトリックス樹脂の利点を生かした材料設計ができるため、航空宇宙分野を始め、スポーツ分野および一般産業分野などに用途が拡大されている。

[0003] 強化繊維としては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維およびボロン繊維などが用いられる。また、マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のいずれも用いられるが、強化繊維への含浸が容易な熱硬化性樹脂が用いられることが多い。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂およびシアネート樹脂などが用いられる。

[0004] 一般的に繊維強化複合材料の成形方法としては、プリプレグ法、ハンドレイアップ法、フィラメントワインディング法、プルトルージョン法、RTM (Resin Transfer Molding) 法等の方法が適用される。プリプレグ法は、強化繊維にエポキシ樹脂組成物を含浸したプリプレグを所望の形状に積層し、加熱することによって成形物を得る方法である。しかし、このエポキシ樹脂組成物、あるいはプリプレグを室温で長期間に渡り保存しておく、意図しない硬化反応が進行するため、貯蔵安定性に問題があった。これまでにこの貯蔵安定性を確保する手段としてジシアンジアミド、 BF_3 -アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤を、エポキシ樹脂に配合したものが知られている。しかし、これらのエポキ

シ樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れているものは硬化性に劣る傾向となり、硬化性に優れるものは貯蔵安定性に劣る傾向となる。

[0005] このような事情のもと、フルオレン型硬化剤を固体状で分散させたエポキシ樹脂組成物（特許文献１）が提案されている。また、フルオレン型硬化剤とナフタレン型エポキシ樹脂を併用したエポキシ樹脂組成物（特許文献２）が提案されている。また、特許文献３には、高融点の結晶性アミンを一旦溶融後、急冷することによりガラス状固体として、エポキシ樹脂に相溶させやすくしたアミン硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特表平１１－５１１５０３号公報

特許文献２：国際公開第２０１４／０４９０２８号

特許文献３：国際公開第２０１６／０８９７２４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１に記載のエポキシ樹脂組成物は、高い貯蔵安定性を実現することはできておらず、未だ改善の余地がある。

[0008] また、特許文献２に記載のエポキシ樹脂組成物も、高い貯蔵安定性を実現することはできていない。また、フルオレン型硬化剤のエポキシ樹脂への溶解温度が高いため用途や成形法に制限があり、そのエポキシ樹脂組成物から得られる繊維強化複合材料の強度も不十分なものであった。

[0009] 特許文献３に記載のエポキシ樹脂組成物は、ガラス状固体としたアミン硬化剤が昇温加熱時に徐々に粘度低下するため、繊維強化基材への含浸時にムラが発生しやすい材料であった。

[0010] このように高い貯蔵安定性およびエポキシ樹脂への高溶解性を兼ね備え、さらに飛行機や自動車等の構造材用途で要求される高耐熱かつ高強度な繊維強化複合材料が得られるエポキシ樹脂組成物は、これまで存在しなかった。

[0011] そこで、本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、高い貯蔵安定性を備えたエポキシ樹脂組成物、それを用いてなる高耐熱かつ高強度なエポキシ樹脂硬化物、およびエポキシ樹脂への高溶解性を備えたジアミン硬化剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

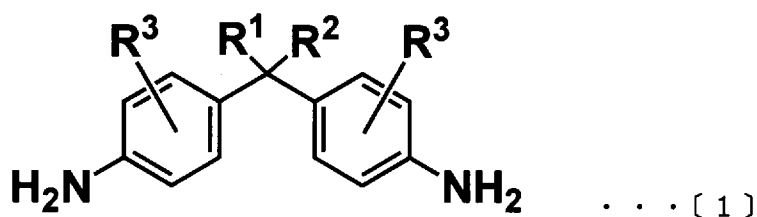
[0012] 上記課題を解決するための本発明は以下の構成からなる。

(1) 少なくとも次の主剤 (A) および硬化剤組成物 (B) を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分 100 質量部に対して、硬化剤組成物 (B) を 20 質量部以上 100 質量部以下含むエポキシ樹脂組成物。

[0013] 主剤 (A) : 2 官能以上のエポキシ樹脂

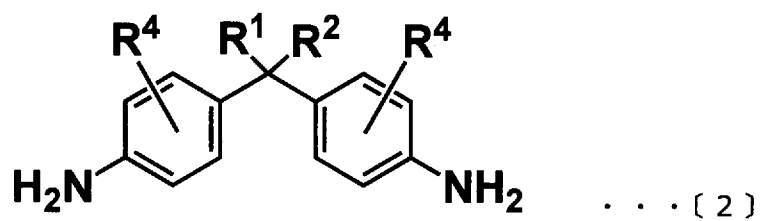
硬化剤組成物 (B) : 下記一般式 [1] で表されるジアミン硬化剤、下記一般式 [2] で表されるジアミン硬化剤、下記式 [3] で表されるジアミン硬化剤、および下記式 [4] で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも 2 つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン硬化剤組成物 (ただし、式中、 R^1 , R^2 は、それぞれ独立に炭素数 6 ~ 16 の芳香族炭化水素基であり、これらが互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 , R^4 は、炭素数 1 ~ 4 の脂肪族炭化水素基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも 1 つであり、 R^3 と R^4 は異なる基である。)

[0014] [化1]

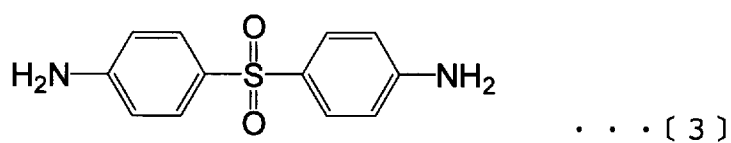


[0015]

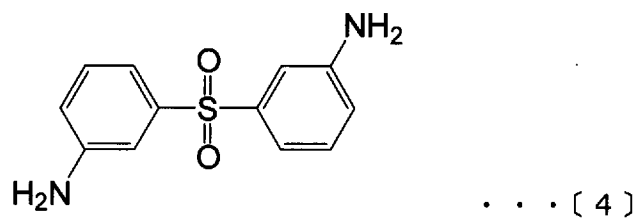
[化2]



[0016] [化3]



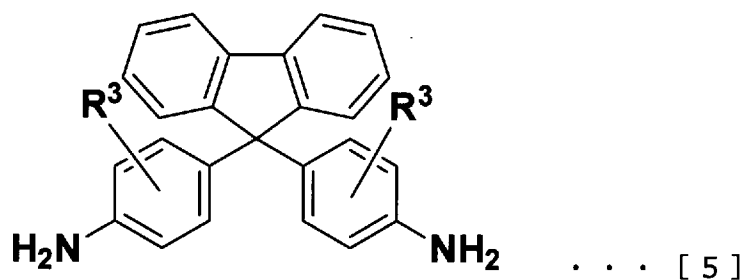
[0017] [化4]



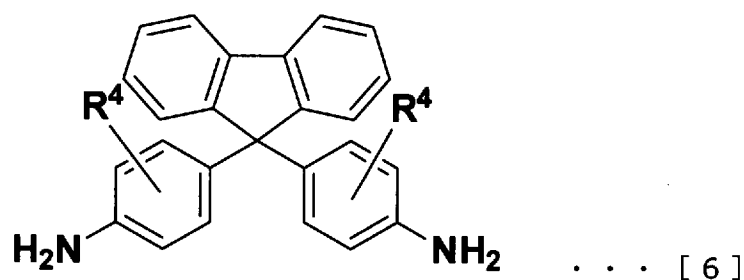
[0018] (2) 一般式 [1] で表されるジアミン硬化剤が下記一般式 [5] で表されるジアミン硬化剤である、および／または、一般式 [2] で表されるジアミン硬化剤が下記一般式 [6] で表されるジアミン硬化剤である、上記 (1) 記載のエポキシ樹脂組成物。

[0019]

[化5]



[0020] [化6]



[0021] (3) R^3 , R^4 のいずれか一方または両方がメチル基またはエチル基のいずれかである、上記(1)または(2)記載のエポキシ樹脂組成物。

(4) 一般式[1]で表されるジアミン硬化剤、一般式[2]で表されるジアミン硬化剤、式[3]で表されるジアミン硬化剤および式[4]で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つの各ジアミン硬化剤を、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、それぞれ10質量部以上80質量部以下含む、上記(1)～(3)のいずれか記載のエポキシ樹脂組成物。

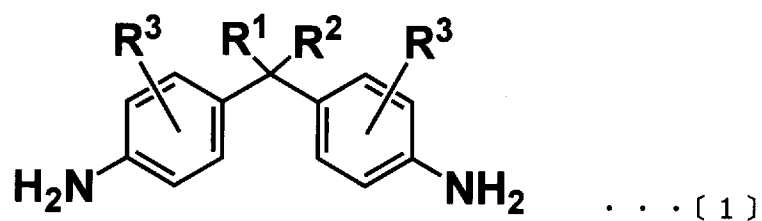
(5) 上記(1)～(4)のいずれか記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。

(6) 下記一般式[1]で表されるジアミン硬化剤、下記一般式[2]で表されるジアミン硬化剤、下記式[3]で表されるジアミン硬化剤および下記式[4]で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン硬化剤組成物。

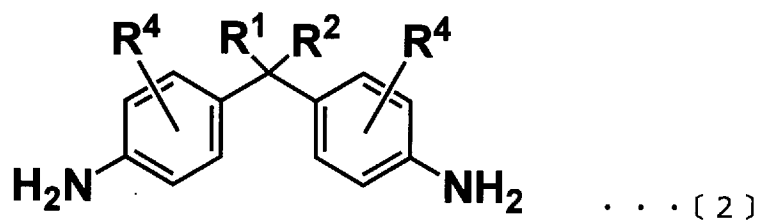
(ただし、式中、 R^1 , R^2 は、それぞれ独立に炭素数6～16の芳香族炭化

水素基であり、これらが互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも1つであり、 R^3 と R^4 は異なる基である。)

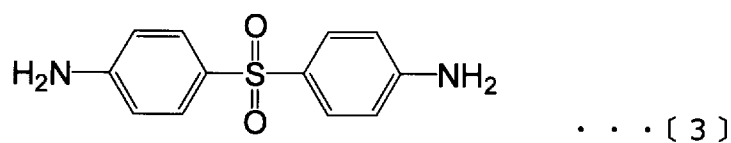
[0022] [化7]



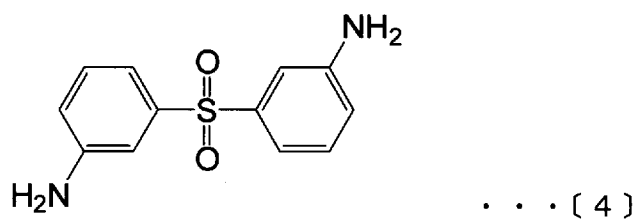
[0023] [化8]



[0024] [化9]

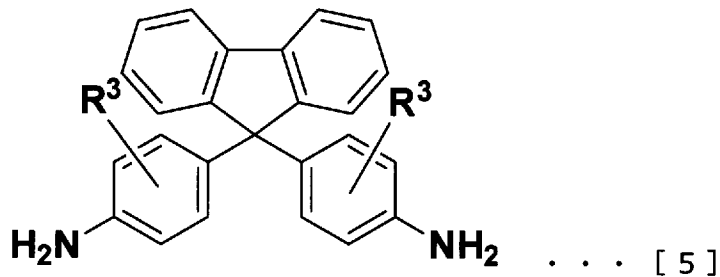


[0025] [化10]

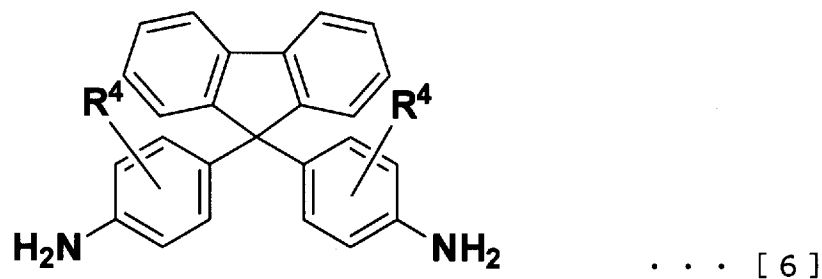


[0026] (7) 一般式 [1] で表されるジアミン硬化剤が下記一般式 [5] で表されるジアミン硬化剤である、および／または、一般式 [2] で表されるジアミン硬化剤が下記一般式 [6] で表されるジアミン硬化剤である、上記 (6) 記載のジアミン硬化剤組成物。

[0027] [化11]



[0028] [化12]



[0029] (8) R³, R⁴のいずれか一方または両方がメチル基またはエチル基のいずれかである、上記 (6) または (7) 記載のジアミン硬化剤組成物。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、高い貯蔵安定性を備えたエポキシ樹脂組成物、それを用いてなる高耐熱かつ高強度なエポキシ樹脂硬化物、およびエポキシ樹脂への高溶解性を備えたジアミン硬化剤を提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0031] 以下に、本発明の望ましい実施の形態について説明する。

[0032] 本発明において、エポキシ樹脂とは、分子内にエポキシ基を1つ以上含む化合物を意味する。また、本発明におけるエポキシ樹脂は、そのような化合

物を2種類以上含んでいてもよい。

[0033] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、少なくとも次の主剤（A）および硬化剤組成物（B）を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、硬化剤組成物（B）を20質量部以上100質量部以下含む。

[0034] 主剤（A）：2官能以上のエポキシ樹脂

硬化剤組成物（B）：上記一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、上記一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、上記式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および上記式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン硬化剤組成物。

[0035] ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数6～16の芳香族炭化水素基であり、これらが互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも1つであり、 R^3 と R^4 は異なる基である。

[0036] 本発明のエポキシ樹脂組成物の構成要素である主剤（A）は、2官能以上のエポキシ樹脂である。主剤（A）の具体例としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、チオエーテル型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テレフタル酸型エポキシ樹脂、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、フタルイミド型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0037] 本発明のエポキシ樹脂組成物の構成要素である硬化剤組成物（B）、または本発明のジアミン硬化剤組成物は、上記一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、上記一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、上記式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および上記式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン

硬化剤組成物である。かかる硬化剤組成物は、エポキシ樹脂への溶解性に優れる。また、かかる硬化剤組成物を用いることにより、貯蔵安定性に優れたエポキシ樹脂組成物や、高強度、高耐熱のエポキシ樹脂硬化物が得られやすくなる。さらに、かかる硬化剤組成物は硬化性に優れることが多いため、エポキシ樹脂組成物を高速で硬化しやすい。

[0038] 本発明において、単一の融点を有するとは、J I S K 7 1 2 1 : 2 0 1 2 に従って、示差走査熱量測定（D S C）により結晶性成分を窒素雰囲気下において昇温測定を行い、得られたD S C曲線における吸熱ピークが2つ以上に分離しないことを指す。吸熱ピークが2つに分離しないとは、吸熱ピークの両端がベースラインまで落ち込まず連続的な吸熱ピークとなることを指し、2つ以上のピークの頂点を有してもベースラインまで落ち込まない場合は単一の融点を有するとする。

[0039] 上記一般式〔1〕、一般式〔2〕中の R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数6～16の芳香族炭化水素基である。 R^1 、 R^2 の具体例としては、フェニル基、フルオレン基、アントラセン基などが挙げられる。 R^1 、 R^2 は、互いに結合して環を形成してもよい。中でも、硬化物の耐熱性の観点より、一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤が上記一般式〔5〕で表されるジアミン硬化剤である、および／または、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤が上記一般式〔6〕で表されるジアミン硬化剤であることが好ましい。

[0040] 上記一般式〔1〕、一般式〔2〕中の R^3 、 R^4 は、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも1つであり、 R^3 と R^4 は異なる基である。 R^3 、 R^4 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。中でも、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性をより向上させる観点より、 R^3 、 R^4 のいずれか一方または両方がメチル基またはエチル基であることが好ましい。

[0041] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、硬化剤組成物（B）を20質量部以上100質量部以下含み、好ましくは30質量部以上100質量部以下である。エポキシ

樹脂成分に対する硬化剤組成物（B）の含有量を前記した範囲内とすることで、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物の強度が向上し、耐熱性が良好になる。かかるエポキシ樹脂成分とは、エポキシ樹脂組成物中の全てのエポキシ樹脂を併せた成分である。

[0042] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、式〔3〕で表されるジアミン硬化剤および式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つの各ジアミン硬化剤を、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、それぞれ10質量部以上80質量部以下含むことが好ましく、15質量部以上75質量部以下含むことがより好ましく、25質量部以上50質量部以下含むことが特に好ましい。前記の各成分それぞれを前記した範囲内とすることで、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を向上し、さらにエポキシ樹脂への溶解温度を低下させることができる。なお、前記2つの各ジアミン硬化剤の合計含有量は、硬化剤組成物（B）の含有量の範囲である20質量部以上100質量部以下である。

[0043] 本発明において、主剤（A）と硬化剤組成物（B）との合計の含有量は、エポキシ樹脂組成物100質量%中に、75質量%以上であることが好ましく、80質量%以上がより好ましく、85質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が一層好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0044] 本発明において、主剤（A）以外のエポキシ樹脂が、主剤（A）100質量部に対して20質量部以下であれば、エポキシ樹脂組成物に含まれていても良い。また、本発明において、硬化剤組成物（B）以外の硬化剤が、主剤（A）100質量部に対して20質量部以下であれば、エポキシ樹脂組成物に含まれていても良い。

[0045] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらにアルミニウム塩化物、アルミニウム臭化物、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモン、五フッ化リン、四フッ化チタン等のルイス酸、脂肪族あるいは芳香族の第三級アミン、イミダゾール類、アルコール類、フェノール類を含んでいても良い。かかる成分を含むこ

とにより、反応が促進されやすくなる。

[0046] エポキシ樹脂組成物において、硬化剤組成物（B）を含む全ての硬化剤の含有量は、硬化剤の全活性水素数（H）と、全てのエポキシ樹脂成分中のエポキシ基総数（E）との比、いわゆるH／Eで示すことができる。全ての硬化剤の含有量は、H／Eが0.80以上1.10以下の範囲を満たす含有量であることが好ましく、0.85以上1.05以下の範囲を満たす含有量であることがより好ましい。H／Eが0.80以上であると、エポキシ樹脂硬化物の反応率が十分高くなりやすく、耐熱性や材料強度が向上しやすい。また、H／Eが1.10以下であると、塑性変形能力が向上しやすくなり、繊維強化複合材料の耐衝撃性が十分なものとなりやすい。

[0047] 硬化剤組成物（B）の含有量は、エポキシ樹脂組成物中の硬化剤の全活性水素数（H）に対する硬化剤組成物（B）由来の活性水素数の割合、いわゆる硬化剤組成物（B）の活性水素割合で示すことができる。本発明において、硬化剤組成物（B）の活性水素割合は20%以上100%以下であることが好ましい。硬化剤組成物（B）の活性水素割合をかかる範囲とすることにより、硬化剤組成物（B）が有するエポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性やエポキシ樹脂硬化物の耐熱性を高める効果が十分に発揮されやすい。

[0048] 硬化剤組成物（B）を構成する単一の融点を有するジアミン硬化剤は、結晶性を有することが好ましい。結晶性を有するとは、常温以上の温度に融点を有し、常温で固体の成分のことである。融点は、JIS K 7121：2012に従って、示差走査熱量測定（DSC）により求めることができる。結晶性成分を窒素雰囲気下において昇温測定を行い、得られたDSC曲線における吸熱ピークの頂点温度を融点として得ることができる。なお、常温とは25℃を指す。

[0049] ジアミン硬化剤が結晶性を有する化合物である場合であって、当該結晶性を有する化合物2種類以上が混ざり合った結晶混合物（共晶）では、その融点が結晶性を有する化合物単一の融点よりも低下する融点降下の現象が見られる場合がある。融点降下の現象を利用して、結晶性成分の融点を制御する

ことにより、樹脂組成物とした時の融解挙動を制御でき、強化繊維基材への含浸性を向上させやすくなる。

[0050] 共晶化の方法は、例えば、一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを一旦融解して均一混合後にゆっくりと結晶化温度付近に冷却し結晶化させる方法、一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを溶媒に溶解後に温度低下や貧溶媒滴下などにより結晶析出させる方法などで調製することができる。共晶の均一性の点から、一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを一旦融解して均一混合後にゆっくりと結晶化温度付近に冷却し結晶化させることが好ましい。このとき、硬化剤組成物（B）は不可逆的である（すなわち、得られた結晶混合物は、加熱、混合などの物理的な操作によって、一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つの状態に戻らない）が、本発明では、かかる結晶混合物を含めて少なくとも2つのジアミン硬化剤を含む硬化剤組成物（B）であるとする。

[0051] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性およびエポキシ樹脂への溶解性に優れるため、繊維強化複合材料を得るために強化繊維基材とともに用いられる、エポキシ樹脂硬化物（エポキシ樹脂組成物を硬化してなるもの）に好適である。

実施例

[0052] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0053] (樹脂原料)

各実施例の樹脂組成物を得るために、以下の樹脂原料を用いた。なお、表 1 中の樹脂組成物の含有割合の単位は、特に断らない限り「質量部」を意味する。

[0054] 1. 主剤 (A)

- ・ “アラルダイト (登録商標)” MY 7 2 1 (ハンツマン・アドバンスド・マテリアルズ社製) : テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (T G D D M)
- ・ Y D - 1 2 8 (東都化成 (株) 製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂)。

[0055] 2. 硬化剤組成物 (B)

- ・ F M M A : 9, 9 - ビス (3 - メチルー 4 - アミノフェニル) フルオレン

以下に記載の方法で合成した。

[0056] 温度計、滴下漏斗、冷却管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、9 - フルオレノン (東京化成工業 (株) 製) 14.4 g (0.08 モル)、オルトートルイジン (東京化成工業 (株) 製) 112.1 g (1.05 モル) およびトルエン 57.6 g (4 質量倍 / 9 - フルオレノン) を仕込んだ。窒素パージ攪拌下、溶液を 15℃ 以下に冷却し、35% 塩酸 25.0 g (0.24 モル) を滴下した。発熱が収まった後、液温 90 ~ 110℃ に昇温し、系中の水とトルエンを共沸させた。留出が収まった後、さらにトルエン 14.4 g (1 質量倍 / 9 - フルオレノン) を投入し、再度系中の水とトルエンを共沸させながら、液温を 130 ~ 140℃ まで昇温し、22 時間攪拌しながら熟成することにより縮合反応を行った。

[0057] 縮合反応後、反応液を冷却し、50℃ で 17 質量% 苛性ソーダ水 56.4 g を投入し、反応液を中和した。下層から水相を払出し、取得した油相に 2 - プロパノール 21.6 g と水 10.8 g を投入し、9, 9 - ビス (3 - メチルー 4 - アミノフェニル) フルオレンを晶析させた。得られたスラリーを室温まで冷却し、固液分離を行った。得られたケーキに 2 - プロパノ

ール 21.6 g でリンスし、粗 9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレンを得た。これをトルエン 43.2 g でリフラックス下、1 時間、リスラリーを行い、室温に冷却後、ろ過し、得られたケーキにトルエン 7.2 g でリンスを行った。これを温度 60℃、減圧度 0.01 kPa 以下で一晩真空乾燥した。9,9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン 28.0 g (収率 93%/9-フルオレノン)を取得した。液体クロマトグラフィー分析による化学純度は、98.8%であった。

[0058] ・FMEA: 9,9-ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)フルオレン

以下に記載の方法で合成した。

[0059] 温度計、滴下漏斗、冷却管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、9-フルオレノン(東京化成工業(株)製) 14.4 g (0.08 モル)、2-エチルアニリン(東京化成工業(株)製) 115.6 g (1.05 モル)およびトルエン 57.6 g (4 質量倍/9-フルオレノン)を仕込んだ。窒素パージ攪拌下、溶液を 15℃以下に冷却し、35%塩酸 25.0 g (0.24 モル)を滴下した。発熱が収まった後、液温 90~110℃に昇温し、系中の水とトルエンを共沸させた。留出が収まった後、さらにトルエン 14.4 g (1 質量倍/9-フルオレノン)を投入し、再度系中の水とトルエンを共沸させながら、液温を 130~140℃まで昇温し、66 時間攪拌しながら熟成することにより縮合反応を行った。

[0060] 縮合反応後、反応液を冷却し、50℃で 17 質量%苛性ソーダ水 56.4 g を投入し、反応液を中和した。下層から水相を払出し、取得した油相に 2-プロパノール 21.6 g と水 10.8 g を投入し、9,9-ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)フルオレンを晶析させた。得られたスラリーを室温まで冷却し、固液分離を行った。得られたケーキに 2-プロパノール 21.6 g でリンスし、粗 9,9-ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)フルオレンを得た。これをトルエン 43.2 g でリフラックス下

、1時間、リスラリーを行い、室温に冷却後、ろ過し、得られたケーキにトルエン 7.2 gでリンスを行った。これを温度60℃、減圧度0.01 kPa以下で一晩真空乾燥した。9,9-ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)フルオレン 25.4 g(収率 78%/9-フルオレノン)を取得した。液体クロマトグラフィー分析による化学純度は、99.2%であった。

[0061] ・セイカキュアS(和歌山精化工業(株)製):4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

・3,3'-DAS(小西化学工業(株)製):3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

(硬化剤組成物(B)の融点の測定)

JIS K 7121:2012に従って、示差走査熱量測定(DSC)により測定した。測定装置としてはPyris1 DSC(Perkin Elmer社製)を使用した。硬化剤組成物(B)をアルミサンプルパンに採取し、窒素雰囲気下において、10℃/minの昇温速度で測定を行った。得られたDSC曲線において、成分の融解による吸熱ピークの頂点の温度を融点として測定した。また、吸熱ピークの両端がベースラインまで落ち込まず連続的な吸熱ピークとなり、2つ以上のピークの頂点を有してもベースラインまで落ち込まない場合は、吸熱ピークの頂点の強度が大きいものを融点とした。なお、表1に記載の共晶化処理:有りの記載の硬化剤組成物(B)は、表1に記載の2種類の硬化剤を一旦融解して均一混合後に結晶化温度付近で再結晶化して調製した。

[0062] (エポキシ樹脂組成物の調製)

主剤(A)、硬化剤組成物(B)を表1に記載した含有比で混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0063] (発熱開始温度の測定)

調製したエポキシ樹脂組成物を、示差走査熱量測定(DSC)により測定した。測定装置としてはPyris1 DSC(Perkin Elmer

社製)を使用した。アルミサンプルパンに採取し、窒素雰囲気下において、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定を行った。得られたDSC曲線において、発熱反応が開始した温度を発熱開始温度として測定した。なお、表1に記載の共晶化処理：有りの記載の硬化剤組成物(B)は、表1に記載の2種類の硬化剤を一旦融解して均一混合後に結晶化温度付近で再結晶化して調製した。

[0064] (発熱ピーク温度の測定)

調製したエポキシ樹脂組成物を、示差走査熱量測定(DSC)により測定した。測定装置としてはPyris1 DSC(Perkin Elmer社製)を使用した。アルミサンプルパンに採取し、窒素雰囲気下において、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定を行った。得られたDSC曲線において、発熱反応のピークの頂点の温度を発熱ピーク温度として測定した。なお、表1に記載の共晶化処理：有りの記載の硬化剤組成物(B)は、表1に記載の2種類の硬化剤を一旦融解して均一混合後に結晶化温度付近で再結晶化して調製した。

[0065] (エポキシ樹脂への溶解温度の測定)

調製したエポキシ樹脂組成物を10g、バイアルに採取し、ホットプレート上で加熱しホットプレートの設定温度に到達してから10分間静置した。ホットプレートの設定温度を 10°C ずつ変えて確認し、固体状の硬化剤がエポキシ樹脂に溶解し透明化した温度をエポキシ樹脂への溶解温度とした。なお、表1に記載の共晶化処理：有りの記載の硬化剤組成物(B)は、表1に記載の2種類の硬化剤を一旦融解して均一混合後に結晶化温度付近で再結晶化して調製した。

[0066] (樹脂硬化板の作製)

上記で調製したエポキシ樹脂組成物を 80°C 、 0.2 kPa の条件で脱泡した後、2mm厚の“テフロン(登録商標)”製スペーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中に注入した。 180°C の温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの樹脂硬化板を得た。

[0067] (エポキシ樹脂硬化物の曲げ弾性率測定)

樹脂硬化板の中央付近から幅 10 mm、長さ 60 mm の試験片を 3 枚切り出し、それぞれの試験片について、スパン間 32 mm の 3 点曲げを測定し、JIS K 7171-1994 に従い、3 枚の試験片の平均値から曲げ弾性率を求めた。

[0068] (エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度 (T_g) 測定)

樹脂硬化板の中央付近から幅 12.7 mm、長さ 40 mm の試験片を切り出し、DMA (TA インスツルメンツ社製、ARES) を用いてガラス転移温度 (T_g) 測定を行った。測定条件は、昇温速度 5℃/分である。測定で得られた貯蔵弾性率 G' の変曲点での温度をガラス転移温度 (T_g) とした。

[0069]

[表1]

[表1]		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂原料	主剤 (A)	100	100		100	100	100	100	100
	硬化剤 組成物 (B)			100					
		18	43	28		84			
		75	46	30	38		93		
								55	
					28				55
硬化剤組成物 (B) の特性	共晶化処理	有り	有り	有り	有り	-	-	-	-
	硬化剤組成物 (B) の融点	174	190	190	150	234	193	180	174
エポキシ樹脂 組成物の特性	エポキシ樹脂への溶解温度 [°C]	170	180	150	150	190	180	150	150
	発熱開始温度 [°C]	145	159	130	130	180	162	144	120
	発熱ピーク温度 [°C]	221	220	200	224	218	224	242	225
エポキシ樹脂 硬化物の特性	曲げ弾性率 [GPa]	4.5	4.8	4.1	4.6	5.1	4.2	3.7	5.0
	ガラス転移温度 (Tg) [°C]	260	263	200	248	264	258	256	237

産業上の利用可能性

- [0070] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れるため、プリプレグ法等によって高耐熱かつ高強度な繊維強化複合材料を提供可能となる。これにより、特に航空機、自動車用途への繊維強化複合材料の適用が進み、更なる軽量化による燃費向上、地球温暖化ガス排出削減への貢献が期待できる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、半導体封止剤等の電子材料用途に好適に用いることができる、高耐熱かつ高強度なエポキシ樹脂硬化物を得ることが可能となる。
- [0071] 本発明のジアミン硬化剤は、例えば芳香族ポリアミドおよびポリイミド等のジアミン原料として用いることで、高耐熱かつ高強度なフィルムや繊維等を得ることが期待できる。

請求の範囲

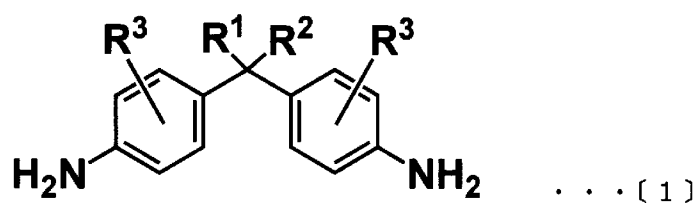
〔請求項1〕 少なくとも次の主剤（A）および硬化剤組成物（B）を含んでなるエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、硬化剤組成物（B）を20質量部以上100質量部以下含むエポキシ樹脂組成物。

主剤（A）：2官能以上のエポキシ樹脂

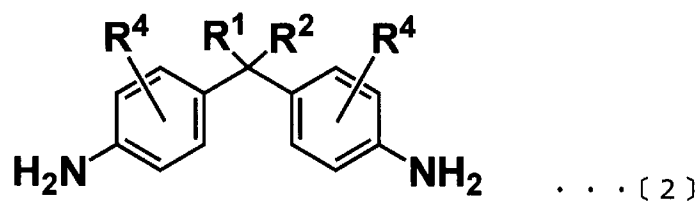
硬化剤組成物（B）：下記一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、下記一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、下記式〔3〕で表されるジアミン硬化剤、および下記式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン硬化剤組成物

（ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数6～16の芳香族炭化水素基であり、これらが互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも1つであり、 R^3 と R^4 は異なる基である。）

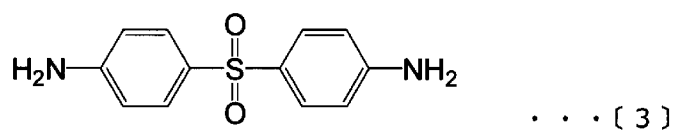
〔化1〕



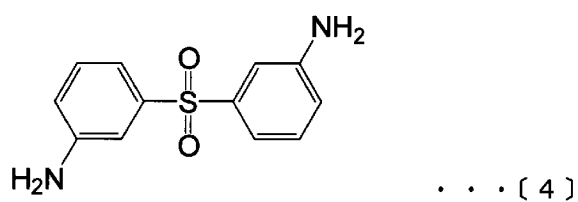
〔化2〕



[化3]



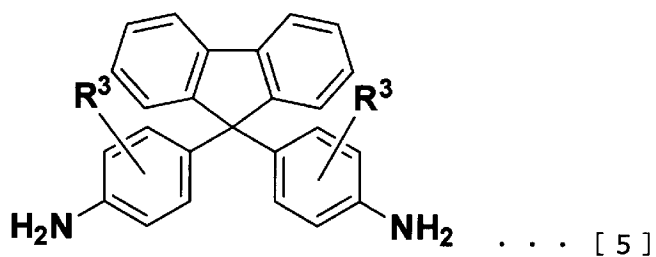
[化4]



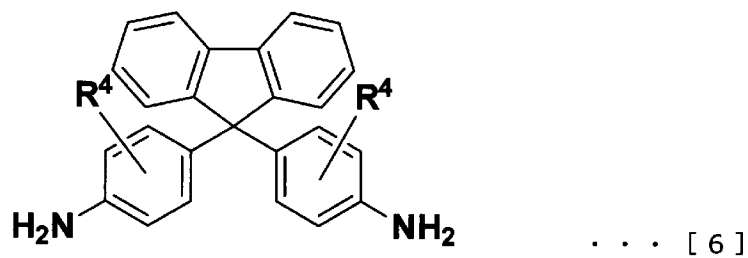
[請求項2]

一般式 [1] で表されるジアミン硬化剤が下記一般式 [5] で表されるジアミン硬化剤である、および／または、一般式 [2] で表されるジアミン硬化剤が下記一般式 [6] で表されるジアミン硬化剤である、請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

[化5]



[化6]



[請求項3]

R^3 、 R^4 のいずれか一方または両方がメチル基またはエチル基のい

ずれかである、請求項 1 または 2 記載のエポキシ樹脂組成物。

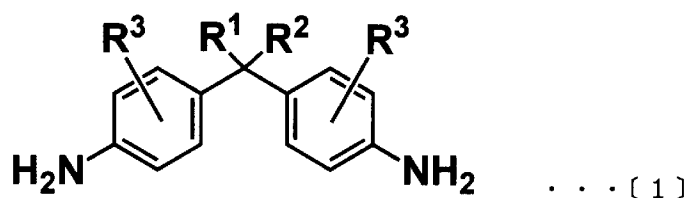
[請求項4] 一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、式〔3〕で表されるジアミン硬化剤および式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つの各ジアミン硬化剤を、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂成分100質量部に対して、それぞれ10質量部以上80質量部以下含む、請求項1～3のいずれか記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなるエポキシ樹脂硬化物。

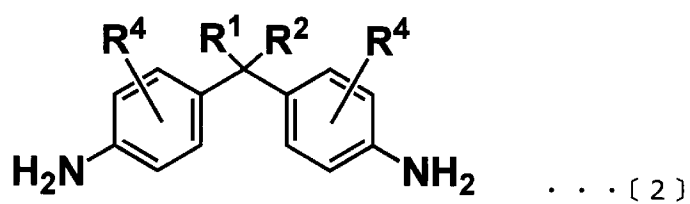
[請求項6] 下記一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤、下記一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤、下記式〔3〕で表されるジアミン硬化剤および下記式〔4〕で表されるジアミン硬化剤からなる群から選ばれた少なくとも2つを含み、かつ単一の融点を有するジアミン硬化剤組成物。

(ただし、式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に炭素数6～16の芳香族炭化水素基であり、これらが互いに結合して環を形成してもよい。 R^3 、 R^4 は、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、およびハロゲン原子からなる群から選ばれた少なくとも1つであり、 R^3 と R^4 は異なる基である。)

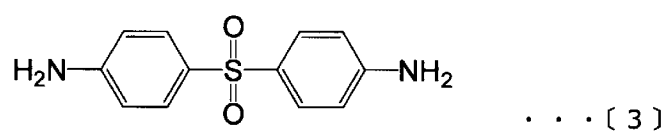
[化7]



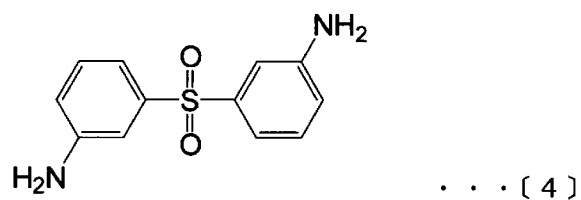
[化8]



[化9]



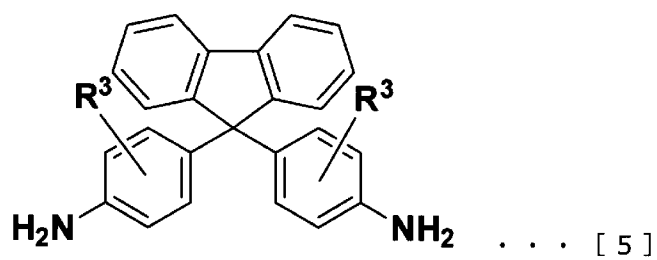
[化10]



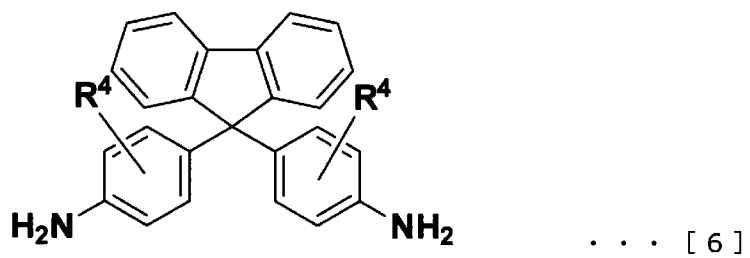
[請求項7]

一般式〔1〕で表されるジアミン硬化剤が下記一般式〔5〕で表されるジアミン硬化剤である、および／または、一般式〔2〕で表されるジアミン硬化剤が下記一般式〔6〕で表されるジアミン硬化剤である、請求項6記載のジアミン硬化剤組成物。

[化11]



[化12]



[請求項8] R^3 , R^4 のいずれか一方または両方がメチル基またはエチル基のいずれかである、請求項6または7記載のジアミン硬化剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/027367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/02 (2006.01) i; C08G 59/56 (2006.01) i

FI: C08G59/56; C08G59/02

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)

C08G59/02; C08G59/56

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-74922 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 12.05.2016 (2016-05-12) tables 1-2, 4, examples 1-32, 36-38, etc.	1-8
X	JP 2016-147925 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18.08.2016 (2016-08-18) table 2, examples 11-12, etc.	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

"I" 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
16 September 2020 (16.09.2020)

Date of mailing of the international search report
29 September 2020 (29.09.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/027367

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-74922 A	12 May 2016	US 2013/0330478 A1 tables 1-2, 4, examples 1-32, 36-38, etc. EP 2676984 A1 CA 2827464 A CN 103380161 A (Family: none)	
JP 2016-147925 A	18 Aug. 2016		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/02(2006.01)i; C08G 59/56(2006.01)i FI: C08G59/56; C08G59/02														
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）） C08G59/02; C08G59/56														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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	JP 2016-74922 A（三菱レイヨン株式会社）12.05.2016（2016 - 05 - 12） 表1-2、4、実施例1-32、36-38等	1-8												
X	JP 2016-147925 A（東レ株式会社）18.08.2016（2016 - 08 - 18） 表2、実施例11-12等	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 16.09.2020	国際調査報告の発送日 29.09.2020													
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） 中落 臣諭 4J 1202 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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/JP2020/027367

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-74922	A	12.05.2016	US 2013/0330478 A1 表1-2、4、実施例 1-32、36-38等 EP 2676984 A1 CA 2827464 A CN 103380161 A	
JP	2016-147925	A	18.08.2016	(ファミリーなし)	