

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/126253 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/62 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053708
- (22) 国際出願日: 2014年2月18日(18.02.2014)
- (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 2013-029438 2013年2月18日(18.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中村亮太(NAKAMURA, Ryota); 〒7390695 広島県大竹市東栄2丁目1番4号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 坂根正憲(SAKANE, Masanori); 〒7390695 広島県大竹市東栄2丁目1番4号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF, PREPREG, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物及びその硬化物、プリプレグ、並びに繊維強化複合材料

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an epoxy resin composition, of which the property and viscosity can be controlled easily, and which can be cured at a low temperature within a short time and enables the formation of a cured article having excellent mechanical properties including high tensile elongation at break and also having high heat resistance; and a cured product of the epoxy resin composition (i.e., a resin cured article). The epoxy resin composition according to the present invention is characterized by comprising (A) an alicyclic epoxy compound, (B) at least one compound selected from the group consisting of (B1) a lactone adduct compound having a hydroxy group and (B2) a polycarbonate polyol, and (C) a phenolic resin. It is preferred that the epoxy resin composition according to the present invention additionally contains (D) a curing catalyst.

(57) 要約: 本発明の目的は、性状及び粘度の制御が容易であり、低温かつ短時間での硬化が可能であって、引張破断伸度が高いなど機械特性に優れ、高い耐熱性を有する硬化物を形成できるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物(樹脂硬化物)を提供することにある。本発明のエポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物(A)、水酸基を有するラクトン付加化合物(B1)及びポリカーボネートポリオール(B2)からなる群より選択される少なくとも1種の化合物(B)、並びにフェノール樹脂(C)を含むことを特徴としている。本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに硬化触媒(D)を含むことが好ましい。



WO 2014/126253 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物及びその硬化物、プリプレグ、並びに繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物、上記エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグ、並びに該プリプレグを硬化して得られる繊維強化複合材料に関する。本願は、2013年2月18日に、日本に出願した特願2013-029438号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）は、接着剤や構造材などの多種多様な用途に広く使用されている。近年、上記エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物をさらに炭素繊維などの強化繊維によって強化することにより得られる、繊維強化複合材料の開発が精力的に進められている。上記繊維強化複合材料は、その軽量である特性及び強靱である特性等を活かし、例えば、自動車部品、土木建築用品、風力発電のブレード、スポーツ用品、航空機、船舶、ロボット、ケーブル材料、高圧タンクなどの各種構成材としての応用が期待されている。

[0003] 上記繊維強化複合材料を形成するためのエポキシ樹脂組成物としては、例えば、母材樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ビスフェノールAジグリシジルエーテル）と硬化剤とエポキシ樹脂用反応性希釈剤とを含むエポキシ樹脂組成物などが知られている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-12729号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのグリシジル基を有するエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物は、硬化させるために高温・長時間の加熱が必要であり、繊維強化複合材料の生産性の点で問題を有していた。さらに、上記エポキシ樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物は、耐熱性が低く、伸び（引張破断伸度）が小さいなど機械強度に劣っており、繊維強化複合材料の機械特性の点で問題を有していた。

[0006] さらに、繊維強化複合材料を形成するためのエポキシ樹脂組成物には、多様な成形方法に適用できるようにするため、液体のものから固体のものまで、液体の場合には低粘度のものから高粘度のものまでといったように、所望の性状及び粘度への制御を容易に行うことができることが求められている。

[0007] 従って、本発明の目的は、性状及び粘度の制御が容易であり、低温かつ短時間での硬化が可能であって、引張破断伸度が高いなど機械特性に優れ、高い耐熱性を有する硬化物を形成できるエポキシ樹脂組成物及びその硬化物（樹脂硬化物）を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、上記エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグを硬化させることにより得られる、生産性、耐熱性、及び強靱性に優れた繊維強化複合材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のエポキシ化合物と、水酸基を有する特定の化合物と、フェノール樹脂とを含むエポキシ樹脂組成物が、性状及び粘度の制御が容易であり、低温かつ短時間での硬化が可能であって、さらに硬化させることによって、引張破断伸度が高いなど機械特性に優れ、高い耐熱性を有する硬化物を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、脂環式エポキシ化合物（A）、水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）及びポリカーボネートポリオール（B2）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（B）、並びにフェノール樹脂（

C) を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物を提供する。

[0010] さらに、硬化触媒 (D) を含む前記のエポキシ樹脂組成物を提供する。

[0011] さらに、繊維強化複合材料用樹脂組成物である前記のエポキシ樹脂組成物を提供する。

[0012] また、本発明は、前記のエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物を提供する。

[0013] また、本発明は、前記のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグを提供する。

[0014] また、本発明は、前記のプリプレグを硬化させることにより得られる繊維強化複合材料を提供する。

[0015] すなわち、本発明は以下に関する。

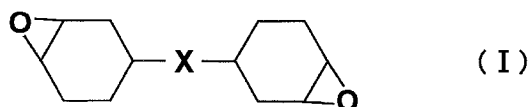
(1) 脂環式エポキシ化合物 (A)、水酸基を有するラクトン付加化合物 (B1) 及びポリカーボネートポリオール (B2) からなる群より選択される少なくとも1種の化合物 (B)、並びにフェノール樹脂 (C) を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) 脂環式エポキシ化合物 (A) が、(i) 脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物、及び (ii) 脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物からなる群より選択される少なくとも1つである (1) に記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) 前記脂環エポキシ基がシクロヘキセンオキシド基である (2) に記載のエポキシ樹脂組成物。

(4) 脂環式エポキシ化合物 (A) が、式 (1)

[化1]

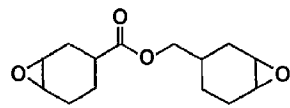


(上記式 (1) 中、X は単結合又は連結基 (1 以上の原子を有する 2 価の基) を示す。)

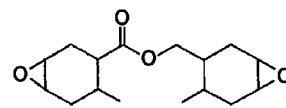
で表される化合物である (1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(5) 式 (1) で表される化合物が、式 (1-1) ~ (1-10) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つである (4) に記載のエポキシ樹脂組成物。

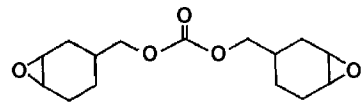
[化2]



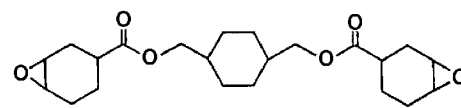
(I-1)



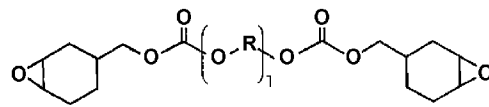
(I-2)



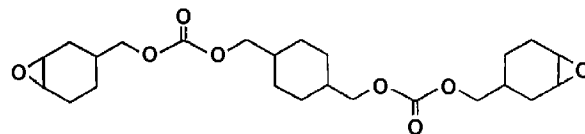
(I-3)



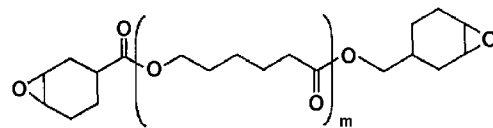
(I-4)



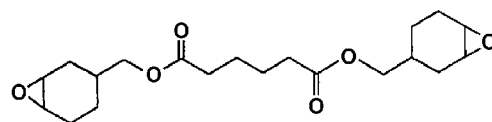
(I-5)



(I-6)

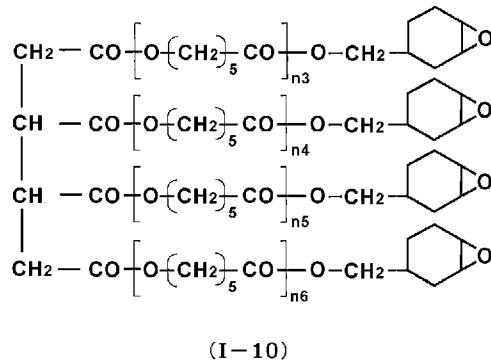
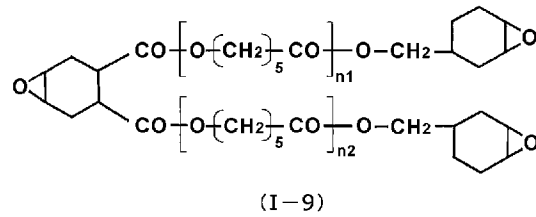


(I-7)



(I-8)

[化3]



(式 (I-5)、(I-7) 中の l 、 m は、それぞれ 1～30 の整数を表す。式 (I-5) 中の R は炭素数 1～8 のアルキレン基を示す。式 (I-9)、(I-10) 中の n_1 ～ n_6 は、それぞれ 1～30 の整数を示す。)

(6) エポキシ樹脂組成物における、脂環式エポキシ化合物 (A) の含有量が、エポキシ樹脂組成物 100 重量% に対して、25～95 重量% である (1)～(5) のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(7) 脂環式エポキシ化合物 (A)、化合物 (B)、及びフェノール樹脂 (C) の全量 (100 重量%) に対する脂環式エポキシ化合物 (A) の割合が、25～95 重量% である (1)～(6) のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(8) 化合物 (B) が、水酸基を有するラクトン付加化合物 (B1) 及びポリカーボネートポリオール (B2) からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である (1)～(7) のいずれか 1 つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(9) エポキシ樹脂組成物における化合物 (B) の含有量 (配合量) が、脂環式エポキシ化合物 (A) 100 重量部に対して、5～60 重量部である (

1) ~ (8) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(10) フェノール樹脂 (C) の水酸基当量が、50~800 g / e qである(1) ~ (9) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(11) エポキシ樹脂組成物におけるフェノール樹脂 (C) の含有量 (配合量) が、脂環式エポキシ化合物 (A) 100重量部に対して、5~40重量部である(1) ~ (10) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(12) さらに、硬化触媒 (D) を含む(1) ~ (11) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(13) 硬化触媒 (D) の含有量 (配合量) が、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量100重量部に対して、0.01~15重量部である(12) に記載のエポキシ樹脂組成物。

(14) 繊維強化複合材料用樹脂組成物である(1) ~ (13) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物。

(15) (1) ~ (14) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物。

(16) (1) ~ (14) のいずれか1つに記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグ。

(17) (16) に記載のプリプレグを硬化させることにより得られる繊維強化複合材料。

発明の効果

[0016] 本発明のエポキシ樹脂組成物は上記構成を有するため、低温かつ短時間で硬化が可能であり、なおかつ性状及び粘度の制御が容易である。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより、引張破断伸度が高いなどの機械特性に優れ、高い耐熱性を有する硬化物を高い生産性で形成できる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に塗工又は含浸して得られるプリプレグを硬化させることによって、生産性、耐熱性、及び強靱性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0017] <エポキシ樹脂組成物>

本発明のエポキシ樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）は、脂環式エポキシ化合物（A）、水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）及びポリカーボネートポリオール（B2）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（B）、並びにフェノール樹脂（C）を必須成分として含む樹脂組成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記必須成分のほかにも、例えば、後述の硬化触媒（D）などのその他の成分を含んでいてもよい。

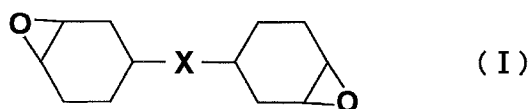
[0018] [脂環式エポキシ化合物（A）]

本発明のエポキシ樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物（A）は、分子内（一分子中）に脂環（脂肪族炭化水素環）構造とエポキシ基とを少なくとも有する化合物である。脂環式エポキシ化合物（A）としては、具体的には、（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（「脂環エポキシ基」と称する場合がある）を有する化合物、（ii）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物などが挙げられる。

[0019] 上述の（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する化合物としては、公知乃至慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。中でも、上記脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。

[0020] 上述の（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する化合物としては、透明性、耐熱性の観点で、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物が好ましく、特に、下記式（I）で表される化合物（脂環式エポキシ化合物）が好ましい。

[化4]



[0021] 上記式（I）中、Xは単結合又は連結基（1以上の原子を有する2価の基

)を示す。上記連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基などが挙げられる。

[0022] 上記式(1)中のXが単結合である化合物としては、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビシクロヘキサンなどが挙げられる。

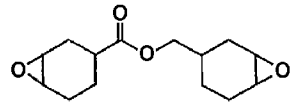
[0023] 上記2価の炭化水素基としては、炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基などが挙げられる。炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基などが挙げられる。上記2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基などの2価のシクロアルキレン基(シクロアルキリデン基を含む)などが挙げられる。

[0024] 上記連結基Xとしては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、 $-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ ；これらの基が複数個連結した基；これらの基の1又は2以上と2価の炭化水素基の1又は2以上とが連結した基などが挙げられる。2価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げられる。

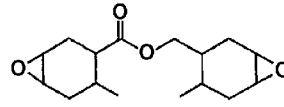
[0025] 上記式(1)で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式(1-1)~(1-10)で表される化合物などが挙げられる。なお、下記式(1-5)、(1-7)中のl、mは、それぞれ1~30の整数を表す。下記式(1-5)中のRは炭素数1~8のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基などの直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基などの炭素数1~3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式(1

-9)、(I-10)中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ1~30の整数を示す。

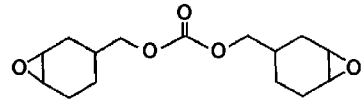
[化5]



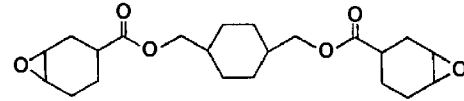
(I-1)



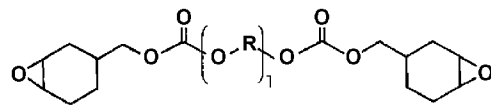
(I-2)



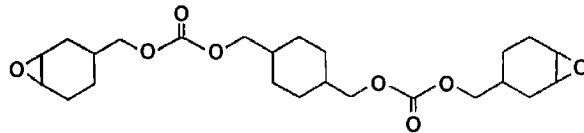
(I-3)



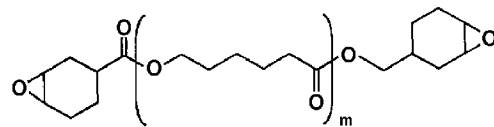
(I-4)



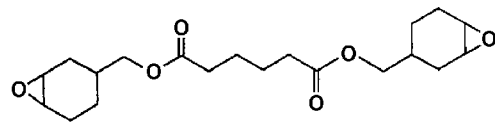
(I-5)



(I-6)

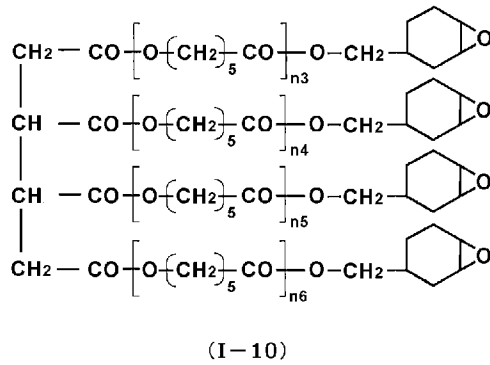
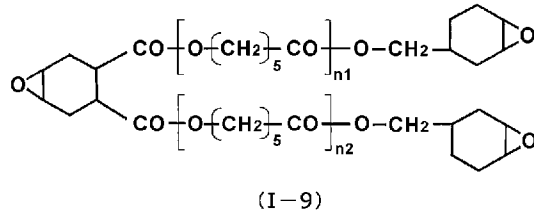


(I-7)



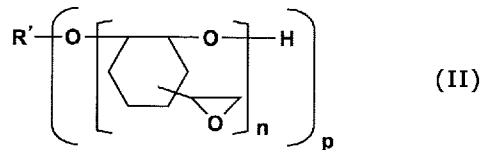
(I-8)

[化6]



[0026] 上述の (i i) 脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式 (I I) で表される化合物などが挙げられる。

[化7]



[0027] 式 (I I) 中、 R' は p 価のアルコールから p 個の水酸基 ($-OH$) を除いて形成される有機基 (有機残基) であり、 p 、 n はそれぞれ自然数を表す。 p 価のアルコール [$R' (OH)_p$] としては、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールなどの多価アルコール (炭素数 1~15 のアルコールなど) などの、後述の分子内に 1 個以上の水酸基を有する化合物などが挙げられる。 p は 1~6 が好ましく、 n は 1~30 が好ましい。 p が 2 以上の場合、それぞれの () 内 (丸括弧内) の基における n は同一でもよく異なってもよい。上記式 (I I) で表される化合物としては、具体的には、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの 1, 2-エポキシ

－ 4 － (2 - オキシラニル) シクロヘキサン付加物 [例えば、商品名「 E H P E 3 1 5 0 」 ((株) ダイセル製) など] などが挙げられる。

[0028] 本発明のエポキシ樹脂組成物において脂環式エポキシ化合物 (A) は、 1 種を単独で使用することもできるし、 2 種以上を組み合わせることもできる。また、脂環式エポキシ化合物 (A) としては、例えば、商品名「セロキサイド 2 0 2 1 P」、 「セロキサイド 2 0 8 1」 (以上、 (株) ダイセル製) などの市販品を使用することもできる。

[0029] 脂環式エポキシ化合物 (A) としては、上記式 (1 - 1) で表される化合物 [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レート ; 例えば、商品名「セロキサイド 2 0 2 1 P」 ((株) ダイセル製) など] が特に好ましい。

[0030] 本発明のエポキシ樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物 (A) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物 (1 0 0 重量 %) に対して、 2 5 ~ 9 5 重量 % が好ましく、より好ましくは 3 5 ~ 8 5 重量 %、さらに好ましくは 4 5 ~ 7 5 重量 % である。脂環式エポキシ化合物 (A) の含有量が上記範囲を外れると、エポキシ樹脂組成物の硬化性が低下したり、硬化物の耐熱性や機械強度が低下する場合がある。

[0031] 本発明のエポキシ樹脂組成物における、脂環式エポキシ化合物 (A) 、化合物 (B) 、及びフェノール樹脂 (C) の全量 (1 0 0 重量 %) に対する脂環式エポキシ化合物 (A) の割合は、特に限定されないが、 2 5 ~ 9 5 重量 % が好ましく、より好ましくは 3 5 ~ 8 5 重量 %、さらに好ましくは 4 5 ~ 7 5 重量 % である。脂環式エポキシ化合物 (A) の割合が 2 5 重量 % 未満であると、エポキシ樹脂組成物の硬化性が低下したり、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、脂環式エポキシ化合物 (A) の割合が 9 5 重量 % を超えると、硬化物の引張破断伸度が小さくなるなど機械特性に劣る場合がある。

[0032] [化合物 (B)]

本発明のエポキシ樹脂組成物における化合物 (B) は、水酸基を有するラ

クトン付加化合物（B1）及びポリカーボネートポリオール（B2）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。本発明のエポキシ樹脂組成物が化合物（B）を必須成分として含むことにより、特に、引張破断伸度が高くなるなど硬化物の機械強度が向上する傾向がある。

[0033] 水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）は、分子内に1個以上の水酸基を有し、かつラクトン化合物（ラクトン類）の開環付加反応（開環付加重合も含まれる）により形成される構造単位 $[-C(O)-R^1-O-]$ （ R^1 は、アルキレン基を示す）（「ラクトン単位」と称する場合がある）を分子内に少なくとも有する化合物である。上記ラクトン化合物としては、公知乃至慣用のラクトン化合物が挙げられ、特に限定されないが、例えば、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの4～10員環のラクトン化合物などが挙げられる。中でも、上記ラクトン化合物としては、 ϵ -カプロラクトンが好ましい。即ち、水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）としては、分子内に1個以上の水酸基を有し、かつ ϵ -カプロラクトンの開環付加反応（開環付加重合も含まれる）により形成される構造単位 $[-C(O)-(CH_2)_5-O-]$ を分子内に少なくとも有する化合物（ ϵ -カプロラクトン付加化合物）が好ましい。なお、水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）は、上記ラクトン単位を1種のみ有するものであってもよいし、2種以上有するものであってもよい。

[0034] 水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）が分子内に有するラクトン単位の数（総数）は、1個以上であればよく特に限定されないが、2個以上（例えば、2～40個）が好ましい。また、水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）が2以上のラクトン単位が繰り返し直接結合（重合）した構造を有する場合、当該構造におけるラクトン単位の繰り返し数（重合度）は、特に限定されないが、2～20が好ましい。また、上記構造におけるラクトン単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0035] 水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）が分子内に有する水酸基の数

(総数)は、1個以上であればよく特に限定されないが、2個以上(例えば、2~10個)が好ましく、より好ましくは2~4個である。

[0036] 水酸基を有するラクトン付加化合物(B1)は、特に限定されないが、例えば、分子内に1個以上の水酸基を有する化合物(開始剤)の存在下、ラクトン化合物を開環付加反応(開環付加重合も含まれる)させることにより得られる。上記分子内に1個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノールなどの脂肪族アルコール;ベンジルアルコールなどの芳香族アルコール;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、2,4-ジエチルペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールSなどの多価アルコール;フェノール、ビスフェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物、ビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などのフェノール類;ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、アクリルポリオール、スチレン-アリルアルコール共重合樹脂、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール、水酸基を有するポリブタジエン、セルロー

ス、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系ポリマーなどの水酸基を有するオリゴマー又はポリマーなどが挙げられる。特に、脂環式エポキシ化合物（A）との反応性の観点で、水酸基を有するラクトン付加化合物（B 1）としては、分子内に2個以上の水酸基を有するラクトン付加化合物（特に、 ϵ -カプロラクトン付加化合物）が好ましく、より好ましくはラクトン単位の末端が水酸基となっている構造（即ち、 $-C(O)-R^1-OH$ ）を分子内に2個以上有するラクトン付加化合物である。

[0037] なお、ラクトン化合物の開環付加反応は、公知乃至慣用の方法により実施することができ、特に限定されないが、例えば、開始剤の存在下、必要に応じて加熱しながらラクトン化合物を攪拌混合することによって実施できる。なお、開始剤とラクトン化合物の使用量（仕込み量）は、目的とするラクトン付加物の分子量などに応じて適宜調整可能であり、特に限定されない。また、上記開環付加反応に際しては、必要に応じて、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラエチルチタネート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、オクチル酸スズ、塩化第一スズなどの公知乃至慣用の触媒を使用することもできる。触媒の使用量は、開始剤やラクトン化合物の種類、反応条件等に応じて適宜選択可能であり、特に限定されない。

[0038] ポリカーボネートポリオール（B 2）は、分子内に2個以上の水酸基を有し、かつカーボネート骨格を分子内に少なくとも有する化合物である。ポリカーボネートポリオール（B 2）は、通常のカーボネートポリオールを製造する方法と同じくホスゲン法又は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのようなジアルキルカーボネート若しくはジフェニルカーボネートを用いるカーボネート交換反応（特開昭62-187725号公報、特開平2-175721号公報、特開平2-49025号公報、特開平3-220233号公報、特開平3-252420号公報など）などにより合成される。カーボネート結合は熱分解を受けにくいいため、ポリカーボネートポリオール

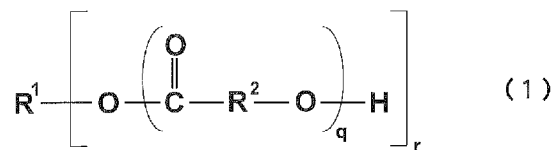
(B2)を含む樹脂組成物の硬化物は、高温高湿下でも優れた安定性を示す傾向がある。

[0039] ジアルキルカーボネートと共にカーボネート交換反応で用いられるポリオールとしては、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,12-ドデカンジオール、ブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどが挙げられる。

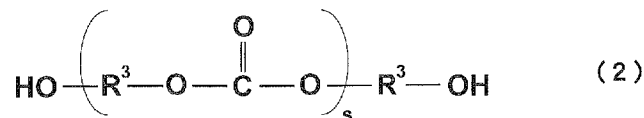
[0040] ポリカーボネートポリオール(B2)が分子内に有する水酸基の数(総数)は、2個以上であればよく特に限定されないが、2~10個が好ましく、より好ましくは2~4個である。

[0041] より具体的には、化合物(B)としては、下記式(1)で表される化合物、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。

[化8]



[化9]



[0042] 式(1)中、rは、1~20の整数を示す。式(1)中、R¹は、分子内にr個の水酸基を有する化合物[R¹(OH)_r]からr個の水酸基を除いて形成される有機基(有機残基)を示す。上記有機基としては、例えば、上述の分子内に1個以上(r個とする)の水酸基を有する化合物からr個の水酸基を

除いて形成される有機基などが挙げられる。

[0043] 式(1)中、 q は、 q が付された括弧内の構造(ラクトン単位)の繰り返し数を意味し、0~10の整数を示す。但し、式(1)における q の総数は、1以上の整数である。なお、 r が2以上の整数の場合、複数の q は同一であってもよいし、異なってもよい。

[0044] 式(1)中の R^2 は、アルキレン基を示し、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などの炭素数が1~18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基などが挙げられる。中でも、 R^2 としては、ペンタメチレン基が好ましい。なお、式(1)中に複数の R^2 が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。また、 q が付された括弧内の構造(ラクトン単位)の付加形態は、特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0045] 式(2)中、 s は、2~50の整数を示す。式(2)中の R^3 は、同一又は異なって、アルキレン基を示し、式(1)における R^2 と同様のものが例示される。なお、 s が付された括弧内の複数の R^3 は、同一であってもよいし、異なってもよい。また、 s が付された括弧内の構造(カーボネート骨格)の付加形態は、特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0046] 化合物(B)の水酸基価は、特に限定されないが、10~800mg KOH/gが好ましく、より好ましくは50~600mg KOH/gである。水酸基価が10mg KOH/g未満であると、硬化物の耐熱性が不十分となる場合がある。一方、水酸基価が800mg KOH/gを超えると、硬化物の機械特性が不十分となる場合がある。なお、化合物(B)の水酸基価は、JIS K0070に準じて測定することができる。

[0047] 化合物(B)の分子量は、特に限定されないが、200~10000が好ましく、より好ましくは300~3000である。分子量が200未満であると、低弾性率化、曲げ強度向上の効果が低下する場合がある。一方、分子

量が10000を超えると、硬化物の耐熱性、機械強度が不十分となる場合がある。なお、化合物(B)の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量として測定することができる。

[0048] 化合物(B)は、25℃で液体であってもよいし、固体であってもよい。化合物(B)が25℃で液体である場合、その粘度(25℃)は、特に限定されないが、100~25000 mPa・sが好ましく、より好ましくは500~10000 mPa・sである。

[0049] 本発明のエポキシ樹脂組成物において化合物(B)は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、化合物(B)としては、例えば、商品名「プラクセル205」、「プラクセル205U」、「プラクセルL205AL」、「プラクセル208」、「プラクセル210」、「プラクセル210N」、「プラクセル212」、「プラクセルL212AL」、「プラクセル220」、「プラクセル220N」、「プラクセル220NP1」、「プラクセルL220AL」、「プラクセル230」、「プラクセル230N」、「プラクセル240」、「プラクセル303」、「プラクセル305」、「プラクセル308」、「プラクセル312」、「プラクセルL320AL」、「プラクセルCD205」、「プラクセルCD210」、「プラクセルCD220」、「プラクセルCD205PL」、「プラクセルCD205HL」、「プラクセルCD210PL」、「プラクセルCD210HL」、「プラクセルCD220PL」、「プラクセルCD220HL」、「プラクセルCD220EC」、「プラクセルCD221T」(以上、(株)ダイセル製)；商品名「ETERNACOLL UH-CARB50」、「ETERNACOLL UH-CARB100」、「ETERNACOLL UH-CARB300」、「ETERNACOLL UH-CARB90(1/3)」、「ETERNACOLL UH-CARB90(1/1)」、「ETERNACOLL UH-CARB100」(以上、宇部興産(株)製)；商品名「デュラノールT6002」

、「デュラノールT5652」、「デュラノールT4672」、「デュラノールT4692」、「デュラノールG3452」（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）などの市販品を使用することもできる。

[0050] 本発明のエポキシ樹脂組成物における化合物（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、脂環式エポキシ化合物（A）100重量部に対して、5～60重量部が好ましく、より好ましくは15～55重量部、さらに好ましくは20～50重量部である。化合物（B）の含有量が5重量部未満であると、硬化物の引張破断伸度が低くなり過ぎ、機械強度が不十分となる場合がある。一方、化合物（B）の含有量が60重量部を超えると、硬化物のガラス転移温度が低くなり過ぎ、耐熱性が不十分となる場合がある。

[0051] [フェノール樹脂（C）]

本発明のエポキシ樹脂組成物におけるフェノール樹脂（C）としては、公知乃至慣用のフェノール樹脂を使用することができ、特に限定されない。フェノール樹脂（C）は、フェノール、クレゾール、ビスフェノールAなどのフェノール化合物と、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド化合物とを縮合反応させて得られる化合物（樹脂）である。本発明のエポキシ樹脂組成物はフェノール樹脂（C）を必須成分として含むことにより、特に、高い引張破断伸度などの硬化物の優れた機械強度が保持されつつ、ガラス転移温度や熱分解温度が高くなるなど硬化物の耐熱性が向上する傾向がある。さらに、フェノール樹脂（C）の性状及び粘度を選択することにより、エポキシ樹脂組成物の性状及び粘度を容易に制御することができる。

[0052] フェノール樹脂（C）としては、例えば、酸触媒の存在下でフェノール化合物とアルデヒド化合物とを縮合反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂、塩基触媒の存在下でフェノール化合物とアルデヒド化合物とを縮合反応させて得られるレゾール型フェノール樹脂、これらフェノール樹脂のメチロール基の一部又は全部がアルコール（例えば、炭素数1～6のアルコール）によりアルキルエーテル化されたフェノール樹脂などが挙げられ、より具体的には、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹

脂、フェノールレゾール樹脂、アルキルフェノールレゾール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ザイロック型フェノール樹脂、クレゾール／ナフトール樹脂、フェノール／ナフトール樹脂、ポリビニルフェノール類、アラルキル型フェノール樹脂、アルキルエーテル化フェノール樹脂などが挙げられる。中でも、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂などのノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

[0053] フェノール樹脂(C)の水酸基当量は、特に限定されないが、50~800g/eqが好ましく、より好ましくは80~400g/eqである。水酸基当量が50g/eq未満であると、引張破断伸度が小さくなるなど硬化物の機械特性が不十分となる場合がある。一方、水酸基当量が800g/eqを超えると、ガラス転移温度が低くなるなど硬化物の耐熱性が不十分となる場合がある。なお、フェノール樹脂(C)の水酸基当量は、JIS K0070に準じて測定される水酸基価に基づいて算出できる。

[0054] フェノール樹脂(C)は、25℃で液体であってもよいし、固体であってもよい。フェノール樹脂(C)の軟化点は、特に限定されないが、50~200℃が好ましく、より好ましくは100~150℃である。軟化点が50℃未満であると、硬化物の耐熱性や機械強度が不十分となる場合がある。一方、軟化点が200℃を超えると、エポキシ樹脂組成物として室温で低粘度の液体のものが得られにくく、適用できる成形方法が限定されてしまう場合がある。なお、フェノール樹脂(C)の軟化点は、JIS K6910に準じて測定できる。

[0055] なお、本発明のエポキシ樹脂組成物においてフェノール樹脂(C)は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。また、フェノール樹脂(C)としては、例えば、商品名「PHENOLITE TD-2131」、「PHENOLITE TD-2106」、「PHENOLITE TD-2093」、「PHENOLITE TD-2091」、「PHENOLITE TD-2090」、「PHENO

LITE VH-4150」、[PHENOLITE VH-4170]、
[PHENOLITE VH-6021]、[PHENOLITE KA-
1160]、[PHENOLITE KA-1163]、[PHENOLITE
KA-1165]（以上、DIC（株）製）；商品名「SUMILITERESIN PR-HF-3」、
「SUMILITERESIN PR-HF-6」、
「SUMILITERESIN PR-53194」、
「SUMILITERESIN PR-53195」、
「SUMILITERESIN PR-54869」、
「SUMILITERESIN PR-16382」、
「SUMILITERESIN PR-51939」、
「SUMILITERESIN PR-53153」、
「SUMILITERESIN PR-53364」、
「SUMILITERESIN PR-53365」、
「SUMILITERESIN PR-50702」（以上、住友ベークライト（株）製）；商品名「ショウノールBRG-555」、
「ショウノールBRG-556」、
「ショウノールBRG-558」、
「ショウノールCKM-923」、
「ショウノールCKM-983」、
「ショウノールBKM-2620」、
「ショウノールBRL-2854」、
「ショウノールBRG-5590M」、
「ショウノールCKS-3898」、
「ショウノールCKS-3877A」、
「ショウノールCKM-937」（以上、昭和電工（株）製）；商品名「ニカノールNP-100」、
「ニカノールP-100」、
「ニカノールHP-150」、
「ニカノールPR-1440」（以上、フドー（株）製）などが挙げられる。

[0056] 本発明のエポキシ樹脂組成物におけるフェノール樹脂（C）の含有量（配合量）は、所望するエポキシ樹脂組成物の性状や粘度などに応じて適宜調整することができ、特に限定されないが、脂環式エポキシ化合物（A）100重量部に対して、5～40重量部が好ましく、より好ましくは10～35重量部、さらに好ましくは15～30重量部である。フェノール樹脂（C）の含有量が5重量部未満であると、エポキシ樹脂組成物の粘度が低くなり過ぎて適用できる成形方法が限定されてしまったり、硬化物の機械強度が不十分

となる場合がある。一方、フェノール樹脂（C）の含有量が40重量部を超えると、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎたり固体となったりすることで、適用できる成形方法が限定されてしまう場合がある。

[0057] [硬化触媒（D）]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに、硬化触媒（D）を含んでいてもよい。硬化触媒（D）は、エポキシ基を有する化合物の硬化反応を開始及び／又は促進する機能を有する化合物である。硬化触媒（D）としては、特に限定されないが、紫外線照射又は加熱処理を施すことによりカチオン種を発生して、重合を開始させるカチオン触媒（カチオン重合開始剤）が挙げられる。なお、硬化触媒（D）は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

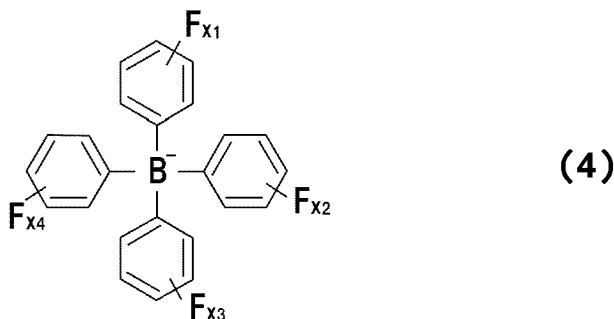
[0058] 紫外線照射によりカチオン種を発生するカチオン触媒としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアнтиモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩などが挙げられる。上記カチオン触媒としては、例えば、商品名「UVACURE 1590」（ダイセル・サイテック（株）製）；商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」（以上、米国サートマー製）；商品名「イルガキュア264」（BASF製）；商品名「CIT-1682」（日本曹達（株）製）などの市販品を好ましく使用することもできる。

[0059] 加熱処理を施すことによりカチオン種を発生するカチオン触媒としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレンーイオン錯体などが挙げられ、商品名「PP-33」、「CP-66」、「CP-77」（以上、（株）ADEKA製）；商品名「FC-509」（スリーエム製）；商品名「UVE1014」（G. E. 製）；商品名「サンエイド S1-60L」、「サンエイド S1-80L」、「サンエイド S1-100L」、「サンエイド S1-110L」、「サンエイド S1-150L」、「S1-B3」（以上、三新化学工業（株）製）；商品名「CG-24-61」（BASF製）；商品名「TA-60

$F_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ などが挙げられる。

[0063] 上記テトラ（置換又は無置換フェニル）ボレートイオンとしては、例えば、下記式（４）で表されるアニオンが挙げられ、より好ましくはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオンが挙げられる。

[化10]



（式中、 $x_1 \sim x_4$ は0～5の整数を示す。但し、 $x_1 \sim x_4$ の合計値は1以上である）

[0064] 上記ヨードニウムイオンとしては、例えば、ジフェニルヨードニウムイオン、ジ-p-トリルヨードニウムイオン、ビス（4-ドデシルフェニル）ヨードニウムイオン、ビス（4-メトキシフェニル）ヨードニウムイオン、（4-オクチルオキシフェニル）フェニルヨードニウムイオン、ビス（4-デシルオキシフェニル）ヨードニウムイオン、4-（2-ヒドロキシテトラデシルオキシフェニル）フェニルヨードニウムイオン、4-イソプロピルフェニル（p-トリル）ヨードニウムイオン、4-イソブチルフェニル（p-トリル）ヨードニウムイオンなどのアリールヨードニウムイオン（特に、ビスアリールヨードニウムイオン）などが挙げられる。

[0065] 上記スルホニウムイオンとしては、例えば、トリフェニルスルホニウムイオン、ジフェニル〔4-（フェニルチオ）フェニル〕スルホニウムイオン、トリ-p-トリルスルホニウムイオンなどのアリールスルホニウムイオン（特に、トリアリールスルホニウムイオン）などが挙げられる。

[0066] 上記非アンチモン系化合物としては、具体的には、例えば、4-メチルフェニル〔4-（1-メチルエチル）フェニル〕ヨードニウム テトラキス（

ペンタフルオロフェニル) ボレート; 4-イソプロピルフェニル (p-トリル) ヨードニウム トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェート、[1, 1'-ビフェニル]-4-イル [4-(1, 1'-ビフェニル)-4-イルチオ) フェニル] フェニルスルホニウム トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェート、ジフェニル[4-(フェニルスルホニル) フェニル]スルホニウム トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェート、[4-(4-ビフェニルチオ) フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウム トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスフェートなどが挙げられる。

[0067] 硬化触媒 (D) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量 100 重量部に対して、0.01~15 重量部が好ましく、より好ましくは 0.01~12 重量部、さらに好ましくは 0.05~10 重量部、特に好ましくは 0.05~8 重量部である。硬化触媒 (D) を上記範囲内で使用することにより、耐熱性、耐光性に優れた硬化物を得ることができる。

[0068] [硬化剤 (E)]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに (例えば、硬化触媒 (D) の代わりに)、硬化剤 (E) を含んでもよい。硬化剤 (E) は、エポキシ基を有する化合物と反応してエポキシ樹脂組成物を硬化させる働きを有する化合物である。硬化剤 (E) としては、エポキシ樹脂用硬化剤として公知乃至慣用の硬化剤を使用することができる。硬化剤 (E) としては、中でも、25℃で液状の酸無水物が好ましく、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。また、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などの常温 (約 25℃) で固体状の酸無水物についても、常温 (約 25℃) で液状の酸無水物に溶解させて液状の

混合物とすることで、本発明のエポキシ樹脂組成物における硬化剤（E）として好ましく使用することができる。なお、硬化剤（E）は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせで使用することもできる。上述のように、硬化剤（E）としては、硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性の観点で、飽和単環炭化水素ジカルボン酸の無水物（環にアルキル基等の置換基が結合したのも含む）が好ましい。

[0069] また、本発明においては、硬化剤（E）として、商品名「リカシッド MH-700」、「リカシッド MH-700F」（以上、新日本理化（株）製）；商品名「HN-5500」（日立化成工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0070] 硬化剤（E）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量100重量部に対して、50～200重量部が好ましく、より好ましくは100～145重量部である。より具体的には、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合で使用することが好ましい。硬化剤（E）の含有量が50重量部未満であると、硬化が不十分となり、硬化物の強靱性が低下する傾向がある。一方、硬化剤（E）の含有量が200重量部を超えると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。なお、硬化剤（E）として2種以上を使用する場合には、これらの硬化剤（E）の総量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0071] [硬化促進剤（F）]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、特に硬化剤（E）を含む場合には、さらに、硬化促進剤（F）を含んでいてもよい。硬化促進剤（F）は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤（E）により硬化する際に、硬化速度を促進する機能を有する化合物である。硬化促進剤（F）としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用することができ、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）又はその塩（例えば、フェノール塩、オク

チル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩) ; 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン-5 (DBN) 又はその塩 (例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩) ; ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンなどの3級アミン ; 2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール ; リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類 ; テトラフェニルホスホニウムテトラ (p-トリル) ボレートなどのホスホニウム化合物 ; オクチル酸亜鉛やオクチル酸スズなどの有機金属塩 ; 金属キレートなどが挙げられる。硬化促進剤 (F) は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0072] また、本発明においては、硬化促進剤 (F) として、商品名「U-CAT SA 506」、「U-CAT SA 102」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「12XD」(開発品) (以上、サンアプロ (株) 製) ; 商品名「TPP-K」、「TPP-MK」(以上、北興化学工業 (株) 製) ; 商品名「PX-4ET」(日本化学工業 (株) 製) などの市販品を使用することもできる。

[0073] 硬化促進剤 (F) の含有量 (配合量) は、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量100重量部に対して、0.01~5重量部が好ましく、より好ましくは0.03~3重量部、さらに好ましくは0.03~2重量部である。硬化促進剤 (F) の含有量が0.01重量部未満であると、硬化促進効果が不十分となる場合がある。一方、硬化促進剤 (F) の含有量が5重量部を超えると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。

[0074] [添加剤]

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を含有していてもよい。上記添加剤として、例えば、

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの水酸基を有する化合物を含有させると、反応を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性を損なわない範囲内で、シリコン系やフッ素系消泡剤、レベリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランや3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、界面活性剤、シリカ、アルミナなどの無機充填剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体（例えば、YAG系の蛍光体微粒子、シリケート系蛍光体微粒子などの無機蛍光体微粒子など）、離型剤、溶剤（例えば、 γ -ブチロラクトンなど）などの慣用の添加剤を使用することができる。

[0075] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、さらに、分子内に1個以上のオキセタンル基を有する化合物（「オキセタン化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。上記オキセタン化合物を含む場合には、硬化速度が速くなる、転換率や重合度が高くなる、硬化物の耐熱性や破断強度が向上するなどの効果が得られる傾向がある。上記オキセタン化合物としては、公知乃至慣用のオキセタン化合物を使用でき、特に限定されないが、例えば、3, 3-ビス（ビニルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-（2-エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（ヒドロキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-[（フェノキシ）メチル]オキセタン、3-エチル-3-（ヘキシルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（クロロメチル）オキセタン、3, 3-ビス（クロロメチル）オキセタン、1, 4-ビス [（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル] ベンゼン、ビス { [1-エチル（3-オキセタニル）] メチル } エーテル、4, 4'-ビス [（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル] ビシクロヘキシル、1, 4-ビス [（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル] シクロヘキサン、1, 4-ビス { [（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシ] メチル } ベンゼン、3-エチル-3- { [（3-エチルオキセタン-3-イル）メトキシ] メチル } オキ

セタンなどが挙げられる。なお、オキセタン化合物は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0076] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、特に限定されないが、上述の各成分を、必要に応じて加熱した状態で、攪拌して混合することにより調製することができる。なお、本発明のエポキシ樹脂組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する1液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に調製した2以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、2液系）の組成物として使用することもできる。上記攪拌・混合の方法は、特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザーなどの各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置などの公知乃至慣用の攪拌・混合手段を使用できる。また、攪拌及び混合後、真空下にて脱泡してもよい。

[0077] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、25℃において液体であってもよいし、固体であってもよい。本発明のエポキシ樹脂組成物が25℃で液体の樹脂組成物である場合、その粘度（25℃）は特に限定されないが、5000～50000 mPa・sが好ましく、より好ましくは10000～30000 mPa・sである。25℃における粘度が5000 mPa・s未満又は50000 mPa・sを超えると、適用できる成形方法が限定されてしまう傾向がある。なお、エポキシ樹脂組成物の25℃における粘度は、例えば、デジタル粘度計（型番「DVU-E11型」、（株）トキメック製）を用いて、ローター：標準1°34'×R24、温度：25℃、回転数：0.5～10 rpmの条件で測定することができる。なお、本発明のエポキシ樹脂組成物が25℃で固体である場合には、例えば、熱を加えて溶融させる成形法（例えば、トランスファー成形法など）によって硬化物や繊維強化複合材料の成型体を得ることができる。

[0078] <繊維強化複合材料>

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上述のように、性状及び粘度の制御が容易であり、低温かつ短時間での硬化が可能であって、さらに、硬化させるこ

とにより耐熱性及び機械特性に優れた硬化物が得られるため、特に、該硬化物と強化繊維との複合材料（繊維強化複合材料）を形成するための樹脂組成物（繊維強化複合材料用樹脂組成物）として好ましく使用できる。具体的には、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグ（「本発明のプリプレグ」と称する場合がある）を硬化させることによって、繊維強化複合材料（「本発明の繊維強化複合材料」と称する場合がある）を得ることができる。本発明の繊維強化複合材料は、上記構成を有するため、生産性、耐熱性、及び強靱性に優れる。

[0079] 上記強化繊維としては、公知乃至慣用の強化繊維を使用することができ、特に限定されないが、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、高強度ポリエチレン繊維、タングステンカーバイド繊維、ポリパラフェニレンベンズオキサゾール繊維（PBO繊維）などが挙げられる。上記炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維などが挙げられる。中でも、機械物性（強靱性等）の観点で、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましく、特に好ましくは炭素繊維である。即ち、本発明のエポキシ樹脂組成物は、特に、炭素繊維強化複合材料を形成するための樹脂組成物（炭素繊維強化複合材料用樹脂組成物）として好ましく使用できる。なお、上記強化繊維は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0080] 上記強化繊維の形態は、特に限定されず、例えば、フィラメント（長繊維）の形態、トウの形態、トウを一方向に配列させた一方向材の形態、織物の形態、不織布の形態などが挙げられる。強化繊維の織物としては、例えば、平織、綾織、朱子織、又はノンクリンプファブリックに代表される繊維束を一方向に引き揃えたシートや角度を変えて積層したようなシートをほぐれないようにステッチしたステッチングシートなどが挙げられる。

[0081] 本発明のプリプレグにおける強化繊維の含有量は、特に限定されず、適宜調整可能である。

[0082] 本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工する方法は特に限定されず、公知乃至慣用のプリプレグの製造方法における含浸又は塗工の方法により実施することができる。

[0083] なお、本発明のプリプレグは、本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工した後、さらに、加熱や活性エネルギー線照射などを行って、エポキシ樹脂組成物中の化合物（例えば、脂環式エポキシ化合物（A）、化合物（B）、フェノール樹脂（C）など）の一部を硬化（即ち、半硬化）させたものであってもよい。

[0084] 本発明の繊維強化複合材料は、上述のように、本発明のプリプレグを硬化させることにより得ることができ、その製造方法は特に限定されないが、公知乃至慣用の方法、例えば、ハンドレイアップ法、プリプレグ法、RTM法、SMC成形法、プルトルージョン法、フィラメントワインディング法、スプレーアップ法、引抜成形法などによって製造できる。即ち、本発明の繊維強化複合材料としては、プリプレグ法により成形された材料、RTM法により成形された材料、SMC成形法により成形された材料（例えば、C-SMC；Carbon-fiber-reinforced Sheet Molding Compound）などが挙げられる。

[0085] 本発明の繊維強化複合材料は、各種の構造物の材料として使用することができ、特に限定されないが、例えば、航空機の胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドアなど；宇宙機のモーターケース、主翼など；人工衛星の構体；自動車のシャシーなどの自動車部品；鉄道車両の構体；自転車の構体；船舶の構体；風力発電のブレード；圧力容器；釣り竿；テニスラケット；ゴルフシャフト；ロボットアーム；ケーブル（例えば、ケーブルの芯材など）などの構造物の材料として好ましく使用することができる。また、本発明の繊維強化複合材料は、例えば、水素タンク、液化天然ガス（LNG）タンクなどの高圧タンクの構成材料としても好ましく使用することができる。

実施例

[0086] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0087] 実施例 1

表 1 に示すように、脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド 2021 P」、（株）ダイセル製）100 重量部、水酸基を有するラクトン付加化合物（商品名「PCL 305」、ポリカプロラクトントリオール、（株）ダイセル製）30 重量部、及びノボラック型フェノール樹脂（商品名「TD-2090」、DIC（株）製）23 重量部をフラスコに張り込み、120℃で2時間加熱攪拌して混ぜ合わせた後、室温に戻し、次いで、硬化触媒（商品名「サンエイド S1-100L」、三新化学工業（株）製）1.00 重量部を加え、自転公転型ミキサー（商品名「あわとり練太郎」、（株）シンキー製）を用いて、室温で5分間攪拌しながら混合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物の25℃における粘度を、上述の方法により測定した。

次に、上記で得たエポキシ樹脂組成物を、成型型（厚さ4mm及び0.5mmの注型用型枠）に入れ、表1に示すように70℃で1.5時間加熱し、続いて、90℃で1時間加熱することによって、硬化物を調製した。

[0088] 比較例 1～7

エポキシ樹脂組成物の構成成分及び配合比を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂組成物を調製した。

次に、上記で得たエポキシ樹脂組成物を、成型型（厚さ4mm及び0.5mmの注型用型枠）に入れ、表1に示す硬化条件で加熱することによって、硬化物を調製した。

[0089] [評価]

実施例及び比較例で得られた硬化物について、下記の評価を実施した。

[0090] (1) 引張特性（引張破断強度、引張弾性率、引張破断伸度）

実施例及び比較例で得られた硬化物（厚さ4mm）を加工し、厚さ4mm×幅10mm×長さ80mmのサイズの試験片を作製した。テンシロン万能

材料試験機（（株）オリエンテック製）を用いて、上記試験片について、JIS K 7161の測定方法に準じて、引張試験〔引張速度：5 mm/min、ロードFS：5 kN、チャック間距離（標線間距離）：50 mm〕を行い、硬化物の引張破断強度、引張弾性率、及び引張破断伸度を測定した。結果をそれぞれ、表1の「引張特性」の欄に示す。

[0091] (2) 耐熱性 (DMA)

実施例及び比較例で得られた硬化物（厚さ0.5 mm）より、厚さ0.5 mm×幅8 mm×長さ40 mmのサイズの試験片を切り出し、動的粘弾性測定装置 (DMA)（セイコーインスツルメント（株）製）を用いて、上記試験片の損失正接 ($\tan \delta$) のピークトップ温度 ($T_g(\tan \delta)$)、単位：°C) を測定した。なお、測定は、窒素気流下、測定温度範囲：-50~300°C、昇温速度：3°C/分、変形モード：引張モードの条件で実施した。結果を表1の「耐熱性 (DMA)」の欄に示す。ガラス転移温度として2つの値が記載されているのは、上記測定においてガラス転移温度を示すピークが2箇所存在したことを示す。

[0092] (3) 耐熱性 (TG/DTA)

実施例及び比較例で得られた硬化物（厚さ4 mm）より、10 mgの試験片を切り出し、示差熱-熱重量同時測定装置 (TG-DTA)（セイコーインスツルメント（株）製）を用いて上記試験片の5%重量減少温度 ($T_d(5\%)$)、単位：°C)、及び10%重量減少温度 ($T_d(10\%)$)、単位：°C) を測定した。なお、測定は、窒素気流下、測定温度範囲：30~400°C、昇温速度：10°C/分の条件で実施した。結果をそれぞれ、表1の「耐熱性 (TG/DTA)」の欄に示す。

[0093]

[表1]

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
エポキシ樹脂組成物	エポキシ化合物	100	100	100	100	100	100	100	100
	セロキサイド2021P	重量部							
	水酸基を有するアト付加化合物	30	-	30	30	30	-	-	30
硬化触媒	フェノール樹脂	23	-	-	-	-	18	-	-
	チンクド Si-100L	1.00	0.60	1.00	0.80	0.60	1.00	0.15	0.15
エポキシ樹脂組成物の粘度(25°C)(初期粘度)		17197	227	329	329	329	25498	227	337
硬化条件		70°C x 1.5h 90°C x 1h	70°C x 1.25h 90°C x 1h	70°C x 1h 90°C x 1h	70°C x 1.25h 90°C x 1h	70°C x 1.5h 90°C x 1h	70°C x 1h 90°C x 1h	80°C x 24h	80°C x 24h
硬化物	引張破断強度	MPa	81.4	20.6	56.6	68.0	66.4	35.3	24.8
	引張弾性率	MPa	1955.8	1852.0	1612.5	1658.3	1591	1959.0	1779.4
	引張破断伸び	%GL	7.0	1.3	4.9	6.8	6.6	1.9	1.7
	耐熱性(DMA)	Tg(tanδ)	°C	120.2/143.2	120.5 / 175.2	115.7/155.3	112.0/164.7	117.4 / 212.1	156.6
耐熱性(TG/DTA)	Td(5%)	°C	343.2	335.6	317.7	321.9	337.8	338.4	329.9
	Td(10%)	°C	367.9	353.7	341.5	344.4	359.8	361.3	346.8

(表 1)

[0094] 表1に示すように、実施例で得られたエポキシ樹脂組成物は、低温かつ短時間で硬化させて硬化物を調製することができた。また、得られた硬化物は、引張特性などの機械特性と、耐熱性（ガラス転移温度及び熱分解温度）とに優れていた。これに対して、比較例で得られたエポキシ樹脂組成物は、硬化物を得るためには長時間の加熱が必要であったり、得られた硬化物は機械特性や耐熱性に劣っていた。

[0095] なお、実施例、比較例で使用した成分は、以下の通りである。

[エポキシ化合物]

セロキサイド2021P：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レート、（株）ダイセル製

[水酸基を有するラクトン付加化合物]

PCL 305（プラクセル 305）：ポリカプロラクトントリオール、（株）ダイセル製

[フェノール樹脂]

TD-2090：ノボラック型フェノール樹脂、DIC（株）製

[硬化触媒]

サンエイド SI-100L：硬化触媒、三新化学工業（株）製

産業上の利用可能性

[0096] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、特に、繊維強化複合材料用樹脂組成物として好ましく使用できる。本発明のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグを硬化させることによって、繊維強化複合材料を得ることができる。本発明の繊維強化複合材料は、生産性、耐熱性、及び強靱性に優れる。

請求の範囲

- [請求項1] 脂環式エポキシ化合物（A）、水酸基を有するラクトン付加化合物（B1）及びポリカーボネートポリオール（B2）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（B）、並びにフェノール樹脂（C）を含むことを特徴とするエポキシ樹脂組成物。
- [請求項2] さらに、硬化触媒（D）を含む請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 繊維強化複合材料用樹脂組成物である請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸又は塗工して得られるプリプレグ。
- [請求項6] 請求項5に記載のプリプレグを硬化させることにより得られる繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/62(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L63/00(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)

C08G59/62, C08J5/24, C08L63/00

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 1996-2014

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 2005-187810 A (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims; paragraphs [0027], [0033], [0040], [0044]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2008-189709 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1-6

 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

15 April, 2014 (15.04.14)

Date of mailing of the international search report

22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-172368 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 26 June 2001 (26.06.2001), entire text & US 2003/0032729 A1 & EP 1172393 A1 & EP 1889862 A1 & WO 2001/044344 A1 & DE 60036933 D & DE 60036933 T	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08G59/62(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i, C08L63/00(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（IPC）） Int.Cl. C08G59/62, C08J5/24, C08L63/00		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 2005-187810 A（株式会社有沢製作所）2005.07.14, 特許請求の範囲、【0027】【0033】【0040】【0044】、 実施例 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2008-189709 A（ダイセル化学工業株式会社）2008.08.21, 全文 （ファミリーなし）	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 15.04.2014	国際調査報告の発送日 22.04.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 久保 道弘 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4514

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
A	JP 2001-172368 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001. 06. 26, 全文 & US 2003/0032729 A1 & EP 1172393 A1 & EP 1889862 A1 & WO 2001/044344 A1 & DE 60036933 D & DE 60036933 T	1 - 6