

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159574 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/56 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/007114

(22) 国際出願日: 2018年2月27日(27.02.2018)

(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 2017-038990 2017年3月2日(02.03.2017) 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: 三角潤 (MISUMI, Jun); 〒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). 坂田宏明 (SAKATA, Hiroaki); 〒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).

(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, 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, 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).

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

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an epoxy resin composition which enables the achievement of an epoxy resin cured product that exhibits excellent heat resistance, and which has both good pot life at production process temperatures and excellent curability that enables curing in a short time; and a prepreg and a fiber-reinforced composite material, each of which uses this epoxy resin composition. In order to achieve the above-described purpose, the present invention has the following configurations. Namely, an epoxy resin composition which contains at least the constituent elements [A]-[C] described below, and wherein the functional group equivalent ratio of the amino groups of the constituent element [B] to the epoxy groups of the constituent element [A] is from 0.7 to 1.5 and the blending amount of the constituent element [C] relative to 100 parts by mass of the constituent element [A] is 1-10 parts by mass; and a prepreg and a fiber-reinforced composite material, each of which uses this epoxy resin composition. [A] an epoxy resin [B] an amine curing agent [C] a phenolic compound that is composed of one or more phenolic compounds having a specific structure

(57) 要約: 本発明の目的は、耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができ、製造プロセス温度での良好なポットライフと短時間で硬化する優れた硬化性とを兼ね備えたエポキシ樹脂組成物、それを使用したプリプレグおよび繊維強化複合材料を提供することにある。かかる目的を達成するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、少なくとも次の構成要素[A]～[C]を含み、構成要素[B]のアミノ基と構成要素[A]のエポキシ基との官能基の当量比が0.7～1.5であり、構成要素[A]100質量部に対して、構成要素[C]の配合量が1～10質量部であるエポキシ樹脂組成物、およびそれを用いたプリプレグ、繊維強化複合材料である。[A] エポキシ樹脂 [B] アミン硬化剤 [C] 特定の構造を有するフェノール化合物のいずれか1つ以上より構成される、フェノール化合物

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、プリプレグおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭素繊維、ガラス繊維などの強化繊維と、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、また耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。特に、高性能が要求される用途では、連続した強化繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、そしてマトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、中でも特に炭素繊維との接着性、耐熱性、弾性率および耐薬品性を有し、硬化収縮が最小限であるエポキシ樹脂が多く用いられている。近年、繊維強化複合材料の使用例が増えるに従い、その要求特性は厳しくなっている。特に航空宇宙用途や車両などの構造材料に適用する場合は、高温および／または高温条件下でも物性を十分保持することが要求される。しかし、一般的にポリマー系複合材料は軽量という利点を有するものの耐熱性は高くはなく、適用可能な用途が制限されることがあった。

[0003] エポキシ樹脂の硬化剤として、耐熱性が必要される航空宇宙用途には、芳香族アミン化合物、酸無水物、フェノールノボラック化合物が使用されることが多い。しかしながら、これら硬化剤は、成形時に180℃近辺の高い硬化温度で長時間の加熱が必要とされる傾向にある。このようにエポキシ樹脂組成物の反応性が低いと成形に長時間を要し、成形時のエネルギーコストが高くなる等の欠点が顕在化する。そのため、低温・短時間でのエポキシ樹脂

組成物の硬化を可能とする技術が望まれていた。

[0004] ここで、特許文献 1、2 では、3 フッ化ホウ素－アミン錯体またはスルホニウム塩等のカチオン重合性硬化促進剤を用いることで、エポキシ樹脂の硬化時間を短縮できることが示されている。

[0005] また、特許文献 3 では、マイクロカプセル化されたイミダゾール化合物を硬化促進剤として用いることで、25℃での良好なポットライフを示しつつ、硬化時間の短縮がなされることが示されている。

[0006] 特許文献 4 では、マイクロカプセル化されたリン系硬化促進剤を用いることで、50℃での良好なポットライフを保ちつつ、高い耐熱性を有する硬化物が得られている。

[0007] 特許文献 5 では、エポキシ樹脂にマイクロカプセル型のカチオン重合開始剤を配合することで、良好なポットライフを保ちつつ、硬化時間の短縮がなされることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2001-261783号公報

特許文献2：特開2002-003581号公報

特許文献3：国際公開第01/081445号

特許文献4：特開平8-73566号公報

特許文献5：特開2012-140574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献 1、2 に記載される硬化促進剤を用いた場合は、ポットライフ（粘度上昇の抑制）が乏しく、樹脂混練工程や、プリプレグ等の中間基材製造工程等でエポキシ樹脂の硬化反応が進行してしまうために、作業性やエポキシ樹脂硬化物の物性を低下させるといった欠点があり、いずれも実用性に乏しいものであった。

[0010] また、特許文献3に示される技術では、イミダゾールとエポキシの反応が起こるため、得られたエポキシ樹脂硬化物の耐熱性は低い値であった。また、80℃を超える高温でのポットライフは十分ではなかった。

[0011] 特許文献4についても、エポキシ樹脂組成物の硬化時間の短縮は十分ではなく、速硬化性に課題があった。

[0012] また、特許文献5についても、エポキシ樹脂のカチオン重合による硬化反応であるため、得られたエポキシ樹脂硬化物の耐熱性は低い値であった。

[0013] そこで、本発明の目的は、耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができ、製造プロセス温度での良好なポットライフと短時間で硬化する優れた硬化性とを兼ね備えたエポキシ樹脂組成物、それを使用したプリプレグおよび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

[0014] 本発明の発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討を重ね、エポキシ樹脂とアミン硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物に、下記構成要素[C]の化合物を硬化促進剤として含有することで、短時間で硬化する優れた硬化性とプリプレグ製造プロセス温度での良好なポットライフとを両立できることを見出した。また、構成要素[C]の化合物を用いることにより、アミン硬化剤中のアミノ基の、エポキシ基への求核反応が促進されるため、及び、構成要素[C]の化合物が剛直な化学構造を有するため、エポキシ樹脂組成物を硬化したエポキシ樹脂硬化物が高い耐熱性を有することを見出した。これらの知見に基づいて完成された発明は、次の構成を有するものである。すなわち、少なくとも次の構成要素[A]～[C]を含み、構成要素[B]のアミノ基と構成要素[A]のエポキシ基との官能基の当量比が0.7～1.5であり、構成要素[A]100質量部に対して、構成要素[C]の配合量が1～10質量部であるエポキシ樹脂組成物である。

[A] エポキシ樹脂

[B] アミン硬化剤

[C] 次の(c1)～(c3)のいずれか1つ以上より構成される、フェノ

ール化合物

(c 1) 1 分子内にカルボニル基を 1 つ以上有するフェノール化合物

(c 2) 1 分子内にスルホニル基を 2 つ以上有するフェノール化合物

(c 3) 1 分子内にスルホニル基を 1 つかつ芳香環を 3 つ以上有するフェノール化合物。

[0015] 本発明のプリプレグは、上記のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなる。

[0016] 本発明の繊維強化複合材料の第一の態様は、上記のプリプレグを硬化させてなる。

[0017] 本発明の繊維強化複合材料の第二の態様は、上記のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなるエポキシ樹脂硬化物、および、強化繊維を含んでなる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができ、製造プロセス温度での良好なポットライフと短時間で硬化する優れた硬化性とを兼ね備えたエポキシ樹脂組成物、それを使用したプリプレグおよび繊維強化複合材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、次の構成を有するものである。

少なくとも構成要素 [A] ～ [C] を含み、構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能基の当量比が 0.7 ～ 1.5 であり、構成要素 [A] 100 質量部に対して、構成要素 [C] の配合量が 1 ～ 10 質量部であるエポキシ樹脂組成物。

[A] エポキシ樹脂

[B] アミン硬化剤

[C] 次の (c 1) ～ (c 3) のいずれか 1 つ以上より構成される、フェノール化合物

(c 1) 1 分子内にカルボニル基を 1 つ以上有するフェノール化合物

(c 2) 1 分子内にスルホニル基を 2 つ以上有するフェノール化合物

(c 3) 1 分子内にスルホニル基を 1 つかつ芳香環を 3 つ以上有するフェノール化合物。

[0020] 本発明で用いる構成要素 [A] は、1 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。1 分子中にグリシジル基が 2 個未満のエポキシ樹脂の場合、後述する硬化剤と混合した混合物を加熱硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が低くなるため好ましくない。

[0021] 本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノール A ジグリシジルエーテルなどの臭素化エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-4-アミノ-3-メチルフェノール、N, N, N', N'-テトラグリシジル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-2, 2'-ジエチル-4, 4'-メチレンジアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、N, N-ジグリシジリアニリン、N, N-ジグリシジルーo-トルイジンなどのグリシジリアミン型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0022] なかでも、構成要素 [A] が、全エポキシ樹脂 100 質量部に対してグリシジリアミン型エポキシ樹脂を 40~100 質量部含むことが好ましい。グリシジリアミン型エポキシ樹脂をかかえる比率で含むことで、より高いガラス転移温度を有するエポキシ樹脂硬化物（以下、単に樹脂硬化物という場合がある）、すなわち、耐熱性に優れたエポキシ樹脂硬化物が得られやすくなる。

[0023] これらのエポキシ樹脂は、単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせて用いてもよい。任意の温度において流動性を示すエポキシ樹脂と、任意の温度において流動性を示さないエポキシ樹脂とを組み合わせることは、得られるプリプレグを熱硬化する時のマトリックス樹脂の流動性制御に有効である。例えば、熱硬化時において、マトリックス樹脂がゲル化するまでの間に示す流動性が大きいと、強化繊維の配向に乱れを生じたり、マトリックス樹脂が系外に流れ出すことにより、繊維質量含有率が所定の範囲から外れたりすることがある。その結果、得られる繊維強化複合材料の力学物性が低下する可能性がある。また、任意の温度において様々な粘弾性挙動を示すエポキシ樹脂を複数種組み合わせることは、得られるプリプレグのタック性やドレープ性を適切なものとするためにも有効である。

[0024] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、耐熱性や機械物性に対して著しい低下を及ぼさない範囲であれば、構成要素〔A〕以外のエポキシ樹脂、例えば１分子中に１個のみのエポキシ基を有するモノエポキシ樹脂や、脂環式エポキシ樹脂などを適宜含有させることができる。

[0025] 本発明に含まれる構成要素[B]のアミン硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミド、ヒドラジド化合物、アミン化合物などが挙げられる。

[0026] なかでも、構成要素[B]の硬化剤として芳香族アミン化合物を用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られやすくなる。芳香族アミン化合物としては、例えば、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジ-*t*-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、3, 3'-ジ-*t*-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 3'-ジイソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェ

ニルスルホン、3, 3'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-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、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミンなどが挙げられる。

[0027] 中でも、航空、宇宙機用途などの場合、耐熱性、弾性率に優れ、さらに線膨張係数および吸水による耐熱性の低下が小さい硬化物が得られやすくなることから、構成要素[B]が、ジアミノジフェニルスルホンまたはジアミノジフェニルケトンを含むことが好ましい。これらの芳香族アミン化合物は単独で用いてもよいし、適宜2種類以上混合して用いてもよい。また、他成分との混合時は粉体、液体いずれの形態でもよく、粉体と液体の芳香族アミン化合物を混合して用いても良い。

[0028] 本発明における構成要素[C]は、上述の(c1)～(c3)のいずれか1つ以上より構成される、フェノール化合物である。構成要素[C]は構成要素[A]のエポキシ樹脂と構成要素[B]のアミン硬化剤との反応の促進剤として用いられる。構成要素[C]の化合物は酸性を有するため、構成要素[A]中のエポキシ基の開環を促し、構成要素[B]中のアミノ基の、構成要素[A]中のエポキシ基への求核反応が促進されるため、硬化反応が完了するまでに要する時間を短縮することが可能となるものと推測される。また、構成要素[C]のフェノール化合物は強酸性ではないため、反応促進効果が適度に抑制され、プリプレグ製造プロセス温度での良好なポットライフが得られるものと推測される。酸性の強いフェノール化合物を硬化促進剤として用いた場合は、硬化時間の短縮は可能となるが、プリプレグ製造プロセス温度での良好なポットライフが得られない。さらに、構成要素[C]のフェノール化合物は剛直な化学構造を有するため、高い耐熱性を有するエポキシ樹脂硬化物が得られる。

[0029] 構成要素[C]のフェノール化合物において、(c1)に該当するものとしては、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 4'-ジヒドロキシ

ベンゾフェノン、3, 3' -ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4' -ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジメチルベンゾフェノン、2, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジメチルベンゾフェノン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' , 5, 5' -テトラエチルベンゾフェノン、2, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' , 5, 5' -テトラエチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0030] 構成要素 [C] のフェノール化合物において、(c 2) に該当するものとしては、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、2, 5-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、3, 5-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、2-メチル-4, 6-ビス(フェニルスルホニル)フェノールなどが挙げられる。

[0031] 構成要素 [C] のフェノール化合物において、(c 3) に該当するものとしては、3, 3' -ジフェニル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジフェニル-3, 3' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3' -ジフェニル-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジフェニル-3-ヒドロキシジフェニルスルホンなどが挙げられる。

[0032] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、構成要素 [C] が、次の(c 4)より構成されるフェノール化合物であることが好ましい。かかる場合、より良好なポットライフが得られやすくなる。

(c 4) 1分子内にカルボニル基を1つかつフェノール性ヒドロキシル基を1つ有するフェノール化合物

(c 4) に該当するフェノール化合物は、(c 1) に該当するフェノール化合物の一部である。すなわち、(c 4) に該当するフェノール化合物は、(c 1) にも該当する。(c 4) に該当するフェノール化合物としては、4-ヒドロキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-メチルベンゾフェノンなどが挙

げられる。

[0033] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、次の（１）と（２）を同時に満たすものである。

（１）構成要素〔Ｂ〕のアミノ基と構成要素〔Ａ〕のエポキシ基の官能基の当量比が０．７～１．５である。

（２）構成要素〔Ｃ〕の含有量が、構成要素〔Ａ〕１００質量部に対して、１～１０質量部である。

[0034] 構成要素〔Ｂ〕のアミノ基と構成要素〔Ａ〕のエポキシ基の官能基の当量比を、０．７以上１．５以下とすることで、優れた速硬化性と耐熱性が得られる。また、構成要素〔Ａ〕１００質量部に対する構成要素〔Ｃ〕の含有量を、１質量部以上にすることによりエポキシ樹脂組成物の硬化反応を促進する効果が得られ、１０質量部以下にすることによりエポキシ樹脂組成物のポットライフの悪化を抑制することができる。ここで、構成要素〔Ｂ〕のアミノ基と構成要素〔Ａ〕のエポキシ基の官能基の当量比は以下の通り計算する。

当量比＝（構成要素〔Ｂ〕の質量部数／構成要素〔Ｂ〕の活性水素当量）／（構成要素〔Ａ〕の質量部数／構成要素〔Ａ〕のエポキシ当量）。

[0035] 構成要素〔Ａ〕または構成要素〔Ｂ〕を２成分以上含む場合は、各成分の官能基のモル数の和で計算する。例えば、２成分を含む場合は、以下の通り計算する。

当量比＝（構成要素〔Ｂ〕成分１の質量部数／構成要素〔Ｂ〕成分１の活性水素当量＋構成要素〔Ｂ〕成分２の質量部数／構成要素〔Ｂ〕成分２の活性水素当量）／（構成要素〔Ａ〕成分１の質量部数／構成要素〔Ａ〕成分１のエポキシ当量＋構成要素〔Ａ〕成分２の質量部数／構成要素〔Ａ〕成分２のエポキシ当量）。

[0036] なお、上述のとおり、構成要素〔Ｃ〕が、（ｃ１）に該当するフェノール化合物の一部である（ｃ４）より構成されるフェノール化合物であることが好ましいが、このときでも、構成要素〔Ｃ〕として用いられる（ｃ４）と、

含まれる場合には、それ以外の（c 1）（ただし、（c 4）に該当するものを除く）、（c 2）、（c 3）の合計の配合量が、構成要素〔A〕100質量部に対して1～10質量部である必要がある。

[0037] 本発明における構成要素〔C〕に加えて、エポキシ樹脂組成物の耐熱性と熱安定性を損ねない範囲で他の硬化促進剤と併用しても良い。他の硬化促進剤としては、例えば、カチオン重合開始剤、三級アミン、イミダゾール化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物などが挙げられる。

[0038] 本発明のエポキシ樹脂組成物においては、熱可塑性樹脂を含有させることも好ましい形態の1つである。熱可塑性樹脂は、得られるプリプレグのタック性の制御、プリプレグを加熱硬化する時のマトリックス樹脂の流動性の制御および得られる繊維強化複合材料の耐熱性や弾性率を損なうことなく靱性を付与するために含有させることができる。かかる熱可塑性樹脂としては、ポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂が好ましく、例えば、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホンなどを挙げることができる。これらのポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、適宜併用して用いてもよい。中でも、ポリエーテルスルホンおよびポリエーテルイミドは得られる繊維強化複合材料の耐熱性や力学物性を低下することなく靱性を付与することができるため、好ましく用いることができる。

[0039] これらのポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂の末端官能基としては、第1級アミン、第2級アミン、水酸基、カルボキシル基、チオール基、酸無水物やハロゲン基（塩素、臭素）などのものが使用できる。このうち、エポキシ樹脂との反応性が少ないハロゲン基の場合、ポットライフに優れたプリプレグを得ることができる。一方、ハロゲン基以外の官能基の場合、エポキシ樹脂との高い反応性を有することから、エポキシ樹脂と該熱可塑性樹脂の接着に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができるため好ましい。

- [0040] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、80℃で2時間保持した時の粘度が、80℃における初期粘度の4.0倍以下であることが好ましく、より好ましくは3.0倍以下である。下限については、特に限定されないが、通常、1.0倍程度である。ここで、80℃で2時間保持した時の増粘倍率は、80℃で1分間保持した時の粘度（80℃における初期粘度） η^*_{1} 、80℃で2時間保持した時の粘度 η^*_{120} を測定し、増粘倍率を $\eta^*_{120} \div \eta^*_{1}$ より求める。ここで粘度とは、動的粘弾性測定装置（ARESレオメーター：TAインスツルメント社製）を用い、直径40mmの平行プレートを用い、周波数0.5Hz、Gap1mmで測定を行った複素粘性率 η^* のことを指す。
- [0041] 80℃で保持した時の増粘倍率は、エポキシ樹脂組成物の混練工程や、プリプレグの製造工程でのエポキシ樹脂組成物のポットライフの指標とすることができ。即ち、80℃で保持したときの増粘倍率が小さい程、ポットライフが良好ということになる。エポキシ樹脂組成物を80℃で2時間保持した時の増粘倍率が4.0倍以下であると、エポキシ樹脂組成物の熱安定性が高く、プリプレグ製造工程において強化繊維への樹脂の含浸性が低下しにくく、成形物にボイドが生じにくい。
- [0042] 航空宇宙用途や車両などの構造材料に適用する場合、エポキシ樹脂硬化物が高い耐熱性を有する必要がある。耐熱性は動的粘弾性測定によりガラス転移温度を測定することで評価できる。本発明のエポキシ樹脂組成物は、180℃で2時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が190℃以上であることが好ましい。硬化物のガラス転移温度の上限については特に限定されず、高ければ高いほど好ましいが、通常、300℃程度である。エポキシ樹脂組成物のガラス転移温度が高いほど、より高い耐熱性が求められる部材への適用が可能となるため好ましい。
- [0043] 本発明においては、熱可塑性樹脂を主成分とする粒子（以下、熱可塑性樹脂粒子という場合がある）を含有させることも好適である。熱可塑性樹脂粒子を含有させることにより、繊維強化複合材料としたときに、繊維強化複合材料の強化繊維からなる層と層の間に形成される樹脂層（以降、「層間樹脂

層」と表すこともある)の靱性が向上するため、耐衝撃性が向上する。

[0044] 熱可塑性樹脂粒子の熱可塑性樹脂としては、エポキシ樹脂組成物に混合して用い得る熱可塑性樹脂を使用することができる。中でも、ポリアミドは最も好ましく、ポリアミドの中でも、ポリアミド12、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド6/12共重合体や特開2009-221460号公報の実施例1~7に記載のエポキシ化合物にてセミIPN(高分子相互侵入網目構造)化されたポリアミド(セミIPNポリアミド)は特に良好なエポキシ樹脂との接着強度を与える。

[0045] 熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよい。樹脂の流動特性を低下させないため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点で、球状粒子が好ましい。

[0046] ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80(以上、東レ(株)製)、“オルガソール(登録商標)”1002D、2001UD、2001EXD、2002D、3202D、3501D、3502D、(以上、アルケマ(株)製)等を使用することができる。これらのポリアミド粒子は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0047] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、カップリング剤や、熱硬化性樹脂粒子、あるいはシリカゲル、カーボンブラック、クレー、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボン粒子、金属粉体といった無機フィラー等を含有させることができる。

[0048] 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させてなる。すなわち、本発明のプリプレグは、上述したエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂とし、このエポキシ樹脂組成物を強化繊維と複合させたものである。強化繊維として、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等を好ましく挙げることができる。中でも炭素繊維が特に好ましい。

[0049] 炭素繊維の市販品としては、“トレカ(登録商標)”T800G-24K

、“トレカ（登録商標）” T800S-24K、“トレカ（登録商標）” T700G-24K、“トレカ（登録商標）” T300-3K、および“トレカ（登録商標）” T700S-12K（以上、東レ（株）製）などが挙げられる。

[0050] 炭素繊維の形態や配列については、一方向に引き揃えた長繊維や織物等から適宜選択できる。軽量で耐久性がより高い水準にある炭素繊維強化複合材料を得るためには、炭素繊維が、一方向に引き揃えた長繊維（繊維束）や織物等連続繊維の形態であることが好ましい。

[0051] 本発明のプリプレグは、様々な公知の方法で製造することができる。例えば、マトリックス樹脂をアセトン、メチルエチルケトンおよびメタノールなどから選ばれる有機溶媒に溶解させて低粘度化し、強化繊維に含浸させるウェット法、あるいは、マトリックス樹脂を、有機溶媒を用いずに加熱により低粘度化し、強化繊維に含浸させるホットメルト法などの方法により、プリプレグを製造することができる。

[0052] ウェット法では、マトリックス樹脂を含む液体に強化繊維を浸漬した後に引き上げ、オープンなどを用いて有機溶媒を蒸発させてプリプレグを得ることができる。

[0053] また、ホットメルト法では、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を、直接、強化繊維に含浸させる方法、あるいは一旦マトリックス樹脂を離型紙などの上にコーティングした樹脂フィルム付きの離型紙シート（以降、「樹脂フィルム」と表すこともある）をまず作製し、次いで強化繊維の両側あるいは片側から樹脂フィルムを強化繊維側に重ね、加熱加圧することにより強化繊維にマトリックス樹脂を含浸させる方法などを用いることができる。

[0054] 本発明のプリプレグの製造方法としては、プリプレグ中に残留する有機溶媒が実質的に皆無となるため、有機溶媒を用いずにマトリックス樹脂を強化繊維に含浸させるホットメルト法が好ましい。

[0055] 本発明のプリプレグは、単位面積あたりの強化繊維量が $30 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。かかる強化繊維量が 30 g/m^2 以上であると

、繊維強化複合材料成形の際に所定の厚みを得るための積層枚数を少なくすることができ、作業が簡便となりやすい。一方で、強化繊維量が 2000 g/m^2 以下であると、プリプレグのドレープ性が向上しやすくなる。

[0056] 本発明のプリプレグの繊維質量含有率は、好ましくは30～90質量%であり、より好ましくは35～85質量%であり、更に好ましくは40～80質量%である。繊維質量含有率が30質量%以上であると、樹脂の量が多くなりすぎず、比強度と比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が得られやすくなり、また、繊維強化複合材料の成形の際、硬化時の発熱量が高くなりすぎにくい。また、繊維質量含有率が90質量%以下であると、樹脂の含浸不良が生じにくく、得られる繊維強化複合材料のボイドが少なくなりやすい。

[0057] 本発明の繊維強化複合材料の第一の態様は、本発明のプリプレグを硬化させてなる。この態様の繊維強化複合材料は、上述した本発明のプリプレグを所定の形態で積層し、加圧・加熱して樹脂を硬化させる方法を一例として製造することができる。ここで熱及び圧力を付与する方法には、例えば、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用される。

[0058] 本発明の繊維強化複合材料の第二の態様は、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなるエポキシ樹脂硬化物、および、強化繊維を含んでなる。この態様の繊維強化複合材料は、プリプレグを用いずに、本発明のエポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後、加熱硬化する方法、例えば、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、レジン・インジェクション・モールドイング法、レジン・トランスファー・モールドイング法などの成形法によって作製することができる。

[0059] 本発明の繊維強化複合材料は、硬化促進剤を含有しない従来の繊維強化複合材料と比較して短時間での成形が可能となるため、航空機構造部材、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などのコンピュータ用途等の適用製品の成形時間および成形コストを大きく低減させるこ

とが可能である。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量部を意味する。また、各種特性の測定は、特に注釈のない限り温度23℃、相対湿度50%の環境下で行った。

[0061] <実施例および比較例で用いた材料>

(1) 構成要素[A]: エポキシ樹脂

・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (“JER (登録商標)” 825、三菱化学(株)製) エポキシ当量: 175 (g/eq.)

・ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (“EPICLON (登録商標)” 830、DIC(株)製) エポキシ当量: 172 (g/eq.)

・テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (“アラルダイト (登録商標)” MY721、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製) エポキシ当量: 113 (g/eq.)

・トリグリシジルー-m-アミノフェノール (“アラルダイト (登録商標)” MY0600、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製) エポキシ当量: 106 (g/eq.)

・トリグリシジルー-p-アミノフェノール (“アラルダイト (登録商標)” MY0500、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製) エポキシ当量: 106 (g/eq.)

・トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル (TACTIX 742、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製) エポキシ当量: 160 (g/eq.)。

[0062] (2) 構成要素[B]: アミン硬化剤

・4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS、和歌山精化工業(株)製) 活性水素当量: 62 (g/eq.)

・3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (3, 3'-DAS、三井化学フ

アイン（株）製）活性水素当量：62（g/eq.）。

[0063] （3）構成要素〔C〕：（c1）～（c4）に該当するフェノール化合物

・ 4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン（c1に該当）

・ 4-ヒドロキシベンゾフェノン（c4に該当）

・ 2, 4-ビス（フェニルスルホニル）フェノール（c2に該当）

・ 3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（c3に該当）。

[0064] （4）化合物X：構成要素〔C〕に含まれないフェノール化合物

・ 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン。

[0065] （5）熱可塑性樹脂

・ ポリエーテルスルホン（“スミカエクセル（登録商標）” PES5003P、住友化学（株）社製）。

[0066] <エポキシ樹脂組成物の作製方法および評価方法>

以下の方法にて各実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物を作製、測定した。

[0067] （1）エポキシ樹脂組成物の作製

混練装置中に、表1～6に記載の構成要素〔A〕に該当するエポキシ樹脂および必要に応じて熱可塑性樹脂を投入し、加熱混練を行い、熱可塑性樹脂を溶解させた。次いで、混練を続けたまま100℃以下の温度まで降温させ、表1～6に記載の構成要素〔B〕と構成要素〔C〕（ただし、比較例においては、構成要素〔C〕を加えない場合や、構成要素〔C〕の代わりに化合物Xを加える場合もある。）を加えて攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0068] （2）エポキシ樹脂組成物を80℃で1分保持した時の粘度および2時間保持した時の粘度の測定方法

エポキシ樹脂組成物の粘度は、動的粘弾性測定装置ARESレオメーター（TAインスツルメント社製）を用いた。上下部測定冶具に直径40mmの平板の平行プレートを用い、平行プレートを70℃に加温後、上部と下部の冶具間距離が1mmとなるように該エポキシ樹脂組成物をセットし

、ねじりモード（測定周波数：0.5 Hz）で測定した。「70℃から80℃まで2℃/分の速度で昇温し、80℃に到達後、1分間保持した時の粘度」を η^*_{1} 、「70℃から80℃まで2℃/分の速度で昇温し、80℃に到達後、2時間保持した時の粘度」を η^*_{120} と定め、増粘倍率（ポットライフ）を $\eta^*_{120} \div \eta^*_{1}$ より求めた。ここで粘度とは、動的粘弾性測定における複素粘性率 η^* のことを指す。ポットライフの評価に関し、表1～6において、増粘倍率が3.0倍以下をA、3.0倍超、4.0倍以下をB、4.0倍超、5.0倍以下をC、5.0倍超をDで表記した。

[0069] （3）エポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度の測定方法

エポキシ樹脂組成物を、縦15 cm、幅13 cm、厚さ2 mmのモールドに注入した後、熱風乾燥機中で30℃から速度1.5℃/分で昇温し、180℃で2時間加熱硬化した後、30℃まで速度2.5℃/分で降温して厚さ2 mmの樹脂硬化板を作製した。作製した樹脂硬化板から幅12.7 mm、長さ55 mmの試験片を切り出し、SACMA SRM18R-94に従い、DMA法によりガラス転移温度を求めた。貯蔵弾性率 G' 曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点温度値をガラス転移温度とした。ここでは、昇温速度5℃/分、周波数1 Hzで測定した。耐熱性の評価に関し、表1～6において、ガラス転移温度が190℃以上をA、180℃以上190℃未満をB、170℃以上180℃未満をC、170℃未満をDで表記した。

[0070] （4）エポキシ樹脂組成物のゲルタイムの測定方法

回転トルクの経時変化からエポキシ樹脂組成物の硬化反応性を評価した。ここでは、Rubber Process Analyzer RPA2000（ALPHA TECHNOLOGIES社製）を用い、直径4 cm、深さ3 mmの円孔にエポキシ樹脂組成物を4.5 g 流し入れ、40℃から180℃まで1.7℃/分の速度で昇温し、180℃で2時間加熱した。ゲルタイムは、40℃で加熱開始時点からトルクが1 dNmを超えるまでの時間とした。速硬化性の評価に関し、表1～6において、ゲルタイムが80分以

下をA、80分超、90分以下をB、90分超、95分以下をC、95分超をDで表記した。

[0071] <実施例1～4および比較例1>

構成要素[C]として、表1に記載の(c1)～(c4)のフェノール化合物を用いた結果、表5に記載の比較例1(構成要素[C]非含有)と比べ、増粘倍率の大幅な増加を抑制しつつ、ゲルタイムが大きく短縮され、優れた速硬化性を示した。ガラス転移温度に関しては、実施例1～4とも比較例1に比べて大幅な低下はなく、190℃以上の高い値を示した。

[0072] <実施例5～18および比較例2～6>

表1、2、5に示すように、種々のエポキシ樹脂組成物を用いた。実施例5～9および実施例15～18では、構成要素[C]として(c1)に該当する4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを含むことにより、比較例2～6(構成要素[C]非含有)に比べて、増粘倍率の大幅な増加を抑制しつつ、ゲルタイムが大きく短縮された。また、実施例10～14では、構成要素[C]として(c4)に該当する4-ヒドロキシベンゾフェノンを含むことにより、(c1)を用いた実施例5～9に比べて、増粘倍率が小さくなっており、好ましい傾向を示した。実施例5～9に比べて、ゲルタイムの若干の増加および耐熱性の若干の低下が見られたが、実用上問題のない優れた値を示した。

実施例5～9および実施例10～14において、1分子中にグリシジル基を3個以上含むエポキシ樹脂であるテトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの含有量が増えることで、速硬化性、ポットライフへの悪影響なく、ガラス転移温度の向上が見られ、好ましい傾向を示した。

[0073] <実施例19～22および比較例7、8>

表2、3、5に示すように、実施例19～22では、比較例7、8(構成要素[C]非含有)に比べて、増粘倍率の大幅な増加を抑制しつつ、ゲルタイムの短縮が見られた。さらに、ガラス転移温度の大幅な低下も抑えられており、好ましい特性であった。実施例1、2、9、14から実施例19～2

2へ、構成要素[B]のアミン硬化剤を変更した結果、ポットライフおよび耐熱性が若干低下する傾向が見られたが、実用上問題のない優れた値を示した。

[0074] <実施例23～26>

表3に示すように、実施例23～26では、実施例1、2における構成要素[B]のアミン硬化剤を変更した結果、増粘倍率の大幅な増加を抑制しつつ、ゲルタイムが短縮しており、優れた特性を示した。

[0075] <実施例27～34>

表3、4に示すように、実施例27～34において構成要素[C]の含有量を変更した結果、含有量の増加により、ゲルタイムの短縮と共に増粘倍率が上昇する傾向が見られたが、実用上問題のない優れた特性を示した。

[0076] <実施例35～38>

表4に示すように、構成要素[B]のアミン硬化剤の含有量を変更した結果、含有量の増加に伴い、ゲルタイムが短縮される傾向を示した。

[0077] <比較例9、10>

表5に示すように、硬化促進剤として構成要素[C]に含まれない化合物Xを用いた結果、増粘倍率が高く、好ましくない特性であった。

[0078] <比較例11～18>

表6の比較例11、13、15、17に示すように、構成要素[A]100質量部に対し、構成要素[C]の含有量が1質量部未満であった結果、ゲルタイムの短縮効果が十分ではなく、好ましくない結果であった。比較例12、14、16、18に示すように、構成要素[A]100質量部に対し、構成要素[C]の含有量が10質量部より大きい場合、増粘倍率の上昇が著しく、好ましくない特性であった。

[0079] <実施例39、40および比較例19>

構成要素[C]として、表4に記載の(c1)と(c4)のフェノール化合物を用いた結果、実施例39と40では、表6に記載の比較例19（構成要素[C]非含有）と比べ、増粘倍率の大幅な増加を抑制しつつ、ゲルタイ

ムが大きく短縮され、優れた速硬化性を示した。ガラス転移温度に関しては、実施例 39、40とも比較例 19に比べて大幅な低下はなく、190℃以上の高い値を示した。

[0080] [表1]

【表1】	構成要素 [A] エポキシ樹脂	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
		40	40	40	40	100	80	60	20		
エポキシ樹脂 組成物	ビスフェノールA型エポキシ (EPICLON®825)										100
	ビスフェノールA型エポキシ (EPICLON®830)										
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (アラルダイト®MY721)	60	60	60	60		20	40	80	100	
	トリグリシジル- <i>m</i> -アミノフェノール (アラルダイト®MY0600)										
	トリグリシジル- <i>p</i> -アミノフェノール (アラルダイト®MY0500)										
	トリフェニロメタントリグリシジルエーテル (TACTIX742)										
	構成要素 [B] アミン硬化剤										
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュア S)	47	47	47	47	35	39	43	51	55	35
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)										
	4,4'-ジアミノジフェニルケトン										
熱可塑性樹脂	構成要素 [C] (c1)~(c4)に該当するフェノール化合物										
	4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (c1に該当)	3				3	3	3	3	3	
	4-ヒドロキシベンゾフェノン (c4に該当)		3								3
	2,4-ビス (フェニル)スルホン (c2に該当)			3							
	3,3'-ジフェニル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (c3に該当)				3						
樹脂硬化物特性	ポリエーテルスルホン (スミカエクスセル®PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能基の当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	増粘係数 (—)	2.8	2.3	2.6	3.0	3.5	3.3	3.0	2.6	2.5	2.9
	ポットライフ	A	A	A	A	B	B	A	A	A	A
	ゲルタイム (min)	75	80	78	73	70	72	74	77	80	75
樹脂硬化物特性	速硬化性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ガラス転移温度 (°C)	199	195	198	203	180	187	192	210	222	180
	耐熱性	A	A	A	A	B	B	A	A	A	B

[0081] [表2]

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
エポキシ樹脂 組成物	構成要素 [A] エポキシ樹脂										
	ビスフェノールA型エポキシ ("EPICLON®825")	80	60	20		40	40			40	40
	ビスフェノールF型エポキシ ("EPICLON®830")								40		
	デトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("アラリタイト®MY721")	20	40	80	100			60	60	60	100
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラリタイト®MY0600")					60					
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラリタイト®MY0500")						60				
	トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル (TACTIX742)							40			
	構成要素 [B] アミン硬化剤										
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキユア S)	39	43	51	55	49	49	48	47		
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (3, 3'-DAS)									47	55
エポキシ樹脂 組成物	4, 4'-ジアミノジフェニルケトン										
	構成要素 [C] (c1)~(c4)に該当するフェニル化合物										
	4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (c1に該当)					3	3	3	3	3	3
	4-ヒドロキシベンゾフェノン (c4に該当)	3	3	3	3						
	2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノール (c2に該当)										
	3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン (c3に該当)										
	熱可塑性樹脂										
	ポリエーテルスルホン ("スミカエクス®PES5003P")	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能量の当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	増粘倍率 (-)	2.8	2.4	2.1	1.9	3.0	3.0	2.9	2.9	3.2	3.0
樹脂組成物特性	ポットライフ	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A
	ゲルタイム (min)	77	79	82	85	73	74	75	75	70	74
	速硬化性	B	A	B	B	A	A	A	A	A	A
樹脂硬化物特性	ガラス転移温度 (°C)	185	190	207	219	191	195	224	190	190	215
	耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0082]

[表3]

		実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	実施例 3 0
エポキシ樹脂 組成物	構成要素 [A] エポキシ樹脂										
	ビスフェノールA型エポキシ ("EPICLON®830")	40		40	40	40	40	40	40	40	40
	ビスフェノールF型エポキシ ("EPICLON®830")										
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("アラリタイト®MY721")	60	100	60	60	60	60	60	60	60	60
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラリタイト®MY0600")										
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラリタイト®MY0500")										
	トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル (TACTIX742)										
	構成要素 [B] アミン硬化剤										
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュア S)			41	20	41	20	47	47	47	47
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (3, 3'-DAS)	47	55								
エポキシ樹脂 組成物	4, 4'-ジアミノジフェニルケトン			5	25	5	25				
	構成要素 [C] (c1)~(c4)に該当するフェノール化合物										
	4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (c1に該当)			3	3			1	10		
	4-ヒドロキシベンゾフェノン (c4に該当)	3	3			3	3			1	10
	2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノール (c2に該当)										
	3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (c3に該当)										
	熱可塑性樹脂										
	ポリエーテルスルホン ("スミカエクス®PES5003P")	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能基の当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
樹脂組成物特性	増粘倍率 (-)	2.7	2.5	2.9	3.8	2.4	3.2	2.2	4.6	1.8	3.8
	ポットライフ	A	A	A	B	A	B	A	C	A	B
	ゲルタイム (min)	75	79	70	60	73	64	85	65	89	71
	速硬化性	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A
樹脂硬化物特性	ガラス転移温度 (°C)	189	212	200	203	196	200	201	197	199	190
	耐熱性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0083]

[表4]

実施例 31										実施例 32										実施例 33										実施例 34										実施例 35										実施例 36										実施例 37										実施例 38										実施例 39										実施例 40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
構成要素 [A] エポキシ樹脂										40										40										40										40										40										40										40										40										40										40										40																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
ビスフェノールA型エポキシ ("JER®825")																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			

[0084]

[表5]

		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	比較例 8	比較例 9	比較例 10
エポキシ樹脂組成物	構成要素 [A] エポキシ樹脂										
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®825")	40	100	60		40	40	40		40	40
	ビスフェノールF型エポキシ ("EPICLON®830")										
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("アラルタイト®MY721")	60		40	100			60	100	60	60
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルタイト®MY0600")					60					
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("アラルタイト®MY0500")						60				
	トリフェニルメタントリグリシジルエーテル (TACTIX742)										
	構成要素 [B] アミン硬化剤										
	4,4'-ジシアミノジフェニルスルホン (セイカキュア S)	47	35	43	55	49	49			47	47
	3,3'-ジシアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)							47	55		
樹脂組成物特性	化合物 X 構成要素 [C] に含まれないフェノール化合物										
	4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン									1	3
	熱可塑性樹脂										
	ポリエーテルスルホン ("スミカイクセル®PES5003P")	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能基の当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	増粘倍率 (-)	1.2	1.4	1.3	1.1	1.4	1.4	1.2	1.1	4.1	5.1
	ポットライフ	A	A	A	A	A	A	A	A	C	D
	ゲルタイム (min)	105	98	103	113	100	102	105	113	85	70
	速硬化性	D	D	D	D	D	D	D	D	B	A
	ガラス転移温度 (°C)	201	178	193	222	191	195	201	222	201	200
樹脂硬化物特性	耐熱性	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A

[0085]

[表6]

[表6]

		比較例 1 1	比較例 1 2	比較例 1 3	比較例 1 4	比較例 1 5	比較例 1 6	比較例 1 7	比較例 1 8	比較例 1 9
エポキシ樹脂 組成物	構成要素 [A] エポキシ樹脂									
	ビスフェノールA型エポキシ (JER®825)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	ビスフェノールF型エポキシ (EPICLON®830)									
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン (アラルダイト®MY721)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	トリグリシジル-m-アミノフェノール (アラルダイト®MY0600)									
	トリグリシジル-p-アミノフェノール (アラルダイト®MY0500)									
	トリフェニロールメタントリグリシジルエーテル (TACTIX742)									
	構成要素 [B] アミン硬化剤									
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュア S)	47	47	47	47	47	47	47	47	47
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)									
エポキシ樹脂 組成物	構成要素 [C] (c1)~(c4)に該当するフェノール化合物									
	4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (c1に該当)	0.5	15							
	4-ヒドロキシベンゾフェノン (c4に該当)			0.5	15					
	2,4-ビス (フェニルスルホニル) フェノール (c2に該当)					0.5	15			
	3,3'-ジフェニル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (c3に該当)							0.5	15	
	熱可塑性樹脂									
	ポリエーテルスルホン (スミカエクス®PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能基の当量比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	増粘倍率 (-)	1.8	5.8	1.5	5.1	1.5	5.6	1.9	6.1	1.2
	ポットライフ	A	D	A	D	A	D	A	D	A
樹脂組成物特性	ゲルタイム (min)	97	60	102	65	100	65	96	59	105
	速硬化性	D	A	D	A	D	A	D	A	D
	ガラス転移温度 (°C)	201	195	200	186	201	188	201	199	201
樹脂硬化物特性	耐熱性	A	A	A	B	A	B	A	A	A

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも次の構成要素 [A] ～ [C] を含み、構成要素 [B] のアミノ基と構成要素 [A] のエポキシ基との官能基の当量比が0.7～1.5であり、構成要素 [A] 100質量部に対して、構成要素 [C] の配合量が1～10質量部であるエポキシ樹脂組成物。
- [A] エポキシ樹脂
- [B] アミン硬化剤
- [C] 次の (c1) ～ (c3) のいずれか1つ以上より構成される、フェノール化合物
- (c1) 1分子内にカルボニル基を1つ以上有するフェノール化合物
- (c2) 1分子内にスルホニル基を2つ以上有するフェノール化合物
- (c3) 1分子内にスルホニル基を1つつ芳香環を3つ以上有するフェノール化合物
- [請求項2] 構成要素 [A] が、全エポキシ樹脂 100質量部に対してグリシジルアミン型エポキシ樹脂を40～100質量部含む、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項3] 構成要素 [B] が、ジアミノジフェニルスルホンまたはジアミノジフェニケトンを含む、請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項4] 構成要素 [C] が、次の (c4) より構成されるフェノール化合物である、請求項1から3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- (c4) 1分子内にカルボニル基を1つつフェノール性ヒドロキシル基を1つ有するフェノール化合物
- [請求項5] 180℃で2時間硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が190℃以上である、請求項1から4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項6] 80℃で2時間保持した時の粘度が、80℃における初期粘度の4.0倍以下である、請求項1から5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

- [請求項7] 請求項 1 から 6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてなるプリプレグ。
- [請求項8] 請求項 7 に記載のプリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。
- [請求項9] 請求項 1 から 6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させてなるエポキシ樹脂硬化物、および、強化繊維を含んでなる繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/56(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i, C08J5/04(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)

Int.Cl. C08G59/56, C08G59/62, C08J5/04, C08J5/24

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAlplus/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 2003-286395 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 10 October 2003, claims, paragraphs [0010], [0012], [0015], [0017] (Family: none)	1-6
X	JP 2004-269714 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 30 September 2004, claims (Family: none)	5-6
A	JP 2013-058284 A (DEXERIALS CORPORATION) 28 March 2013, claims (in particular, claims 1, 6) (Family: none)	5-6
A	JP 60-28420 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 13 February 1985, claims, page 2, lower left column, line 5 to upper right column, line 1 (Family: none)	5-6
P, A	JP 2016-210860 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 15 December 2016, claims (in particular, claim 9) (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
09 April 2018 (09.04.2018)

Date of mailing of the international search report
24 April 2018 (24.04.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/56(2006.01)i, C08G59/62(2006.01)i, C08J5/04(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（IPC））

Int.Cl. C08G59/56, C08G59/62, C08J5/04, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 A	JP 2003-286395 A（住友ベークライト株式会社）2003.10.10, 特許請求の範囲, 段落[0010], [0012], [0015], [0017] （ファミリーなし）	1-3 4-9
A	JP 2004-269714 A（住友ベークライト株式会社）2004.09.30, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2013-058284 A（デクセリアルズ株式会社）2013.03.28, 特許請求の範囲（特に請求項1、6）（ファミリーなし）	1-9

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

18.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

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）

佐久 敬

4 J

3037

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 60-28420 A (横浜ゴム株式会社) 1985. 02. 13, 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 5 行～右上欄第 1 行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2016-210860 A (三菱レイヨン株式会社) 2016. 12. 15, 特許請求の範囲 (特に請求項 9) (ファミリーなし)	1-9