



(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2015/146504**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2015 001 407.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2015/056154**
(86) PCT-Anmeldetag: **03.03.2015**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **01.10.2015**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **22.12.2016**

(51) Int Cl.: **C08G 59/32 (2006.01)**
C08G 59/50 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2014-061716 **25.03.2014** **JP**
2014-061715 **25.03.2014** **JP**
2014-208984 **10.10.2014** **JP**

(74) Vertreter:
**Kraus & Weisert Patentanwälte PartGmbB, 80539
München, DE**

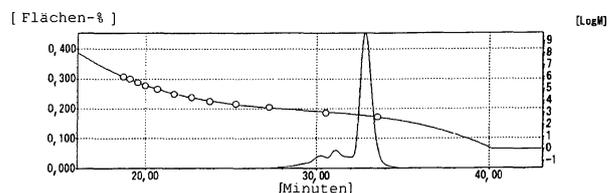
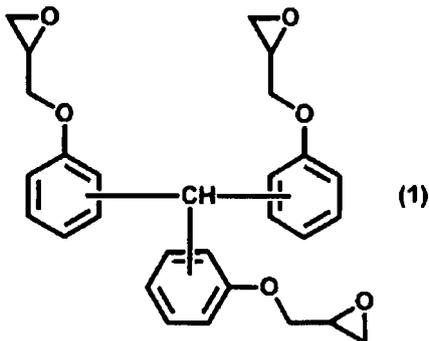
(71) Anmelder:
DIC CORPORATION, Tokyo, JP

(72) Erfinder:
**Hayashi, Koji, Ichihara-shi, Chiba, JP; Kimura,
Makoto, Ichihara-shi, Chiba, JP; Morinaga,
Kunihiro, Ichihara-shi, Chiba, JP; Matsui, Shigeki,
Ichihara-shi, Chiba, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Epoxidharz, Verfahren zur Herstellung von Epoxidharz, härtbare Harzzusammensetzung und gehärtetes Produkt davon, faserverstärktes Verbundmaterial und geformter Gegenstand**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Epoxidharz bereitgestellt, das eine niedrige Viskosität und ausgezeichnete Imprägnierungsfähigkeit in Verstärkungsfasern hat und das ein gehärtetes Produkt mit einem hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichneter Wärmebeständigkeit bereitstellt, wenn das Epoxidharz für ein faserverstärktes Harzmaterial verwendet wird; bereitgestellt wird ferner ein Verfahren zur Herstellung des Epoxidharzes, eine härtbare Harzzusammensetzung und ein gehärtetes Produkt davon, ein faserverstärktes Verbundmaterial und ein geformter Gegenstand. Ein Epoxidharz, das ein Polyglycidylether ist, der ein Polykondensationsprodukt von Phenol und Hydroxybenzaldehyd ist, umfasst den trinukleären Körper (X), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1), wobei der Gehalt eines [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-1), in dem trinukleären Körper (X) im Bereich von 5% bis 18% als Flächenverhältnis, wie es durch Flüssigchromatographie gemessen wird, ist.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Epoxidharz, das eine niedrige Viskosität und ausgezeichnetes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern hat und das ein gehärtetes Produkt, das einen hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit hat, bereitstellt, wenn das Epoxidharz für ein faserverstärktes Harzmaterial verwendet wird, und auf ein Verfahren zur Herstellung des Epoxidharzes, auf eine härtbare Harzzusammensetzung und ein gehärtetes Produkt davon, auf ein faserverstärktes Verbundmaterial und einen geformten Gegenstand.

Stand der Technik

[0002] Da die Merkmale eines faserverstärkten Verbundmaterials, zum Beispiel ausgezeichnete Wärmebeständigkeit oder mechanische Festigkeit sowie auch ein leichtes Gewicht hervorgehoben wurden, hat sich die Verwendung eines faserverstärkten Verbundmaterials für verschiedene Strukturen, einschließlich Gehäusen oder verschiedenen Elementen eines Automobils oder Flugzeugs ausgedehnt. Was ein Matrixharz des faserverstärkten Verbundmaterials angeht, so werden verschiedene Leistungen, zum Beispiel ein hohes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern, ausgezeichnete Lagerungsstabilität und hohe Härtungseigenschaften ohne Verursachung von Poren und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, mechanische Festigkeit und Bruchzähigkeit eines gehärteten Produktes daraus verlangt. Die Entwicklung eines Harzmaterials, das ein ausgezeichnetes Gleichgewicht zwischen diesen verschiedenen Leistungen hat, wird gefordert.

[0003] Als eine Harzzusammensetzung, die hohe Wärmebeständigkeit und hohe Zähigkeit hat, wurde zum Beispiel eine Epoxidharzzusammensetzung offenbart, welche ein Epoxidharz des Trisphenolmethan-Typs, in welchem das Verhältnis eines Peaks (a), der einem ortho-Orientierungsgerüst entspricht, zu einem Peak (b), der einem para-Orientierungsgerüst entspricht, gemessen durch ¹³C-NMR, 0,25 bis 0,27 ist, und ein Härtungsmittel enthält (PTL 1). Allerdings tendiert das Imprägnierungsvermögen dieser härtbaren Zusammensetzung in ein Basismaterial dazu, sich zu verschlechtern, wenn die Viskosität erhöht wird, und außerdem wird in einem gehärteten Produkt kein genügender Elastizitätsmodul erreicht.

[0004] Mittlerweile wurden als eine Harzzusammensetzung mit ausgezeichneter Wärmebeständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit ein Novolakharz, das ein Gerüst vom Trisphenolmethan-Typ hat, in dem der Verhältnisanteil einer ortho-ortho-ortho-Bindung 70 mol% oder mehr, bezogen auf alle Bindungen, ist, und eine Zusammensetzung, die das Novolakharz umfasst, offenbart (PTL 2). Allerdings hat diese härtbare Zusammensetzung keine genügende Wärmebeständigkeit, wenn sie als ein gehärtetes Produkt produziert wird, und ist dementsprechend für eine Anwendung, welche hohe Wärmebeständigkeit erfordert, nicht geeignet.

Literaturliste

Patentliteratur

[0005]

[PTL 1] JP-A-2008-074898

[PTL 2] JP-A-2010-180400

Zusammenfassung der Erfindung

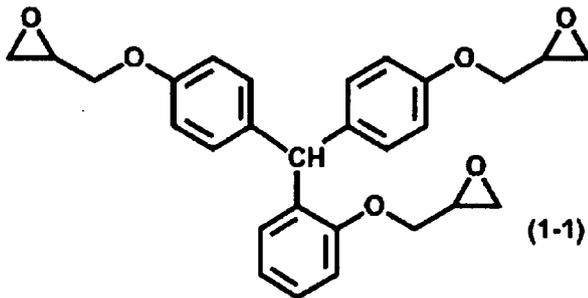
Technisches Problem

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Epoxidharzes, das eine niedrige Viskosität und ausgezeichnetes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern hat und das ein gehärtetes Produkt mit einem hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichneter Wärmebeständigkeit bereitstellt, wenn das Epoxidharz für ein faserverstärktes Harzmaterial verwendet wird, und eines Verfahrens zur Herstellung des Epoxidharzes, einer härtbaren Harzzusammensetzung und eines gehärteten Produktes daraus, eines faserverstärkten Verbundmaterials und eines geformten Gegenstands.

Lösung für das Problem

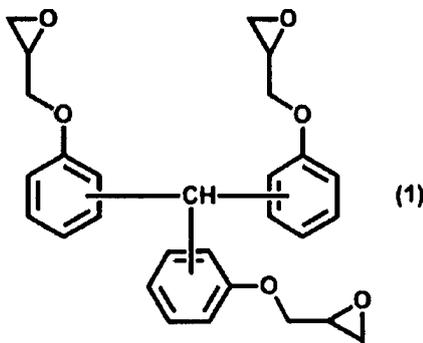
[0007] Als Resultat einer eingehenden Studie zur Lösung des vorstehend genannten Problems haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass in einem Epoxidharz, das durch Durchführen einer Polyglycidylveretherung eines Polykondensationsproduktes von Phenol und Hydroxybenzaldehyd, eine geeignete Einstellung des Gehalts eines [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-1), in allen drei nukleären Körperkomponenten ein Epoxidharz bereitstellt, das eine niedrige Viskosität und ein ausgezeichnetes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern hat und das ein gehärtetes Produkt mit einem hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit bereitstellt, wenn das Epoxidharz für ein faserverstärktes Harzmaterial verwendet wird, dadurch vervollständigen sie die vorliegende Erfindung.

[Chem. 1]



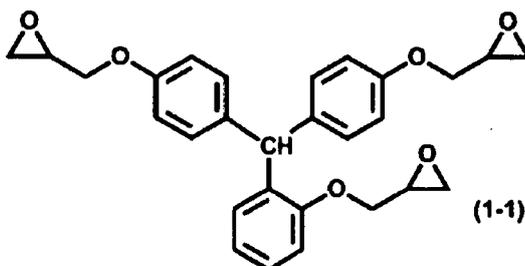
[0008] Mit anderen Worten, die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Epoxidharz, das ein Polyglycidylether ist, welcher ein Polykondensationsprodukt von Phenol und Hydroxybenzaldehyd ist, wobei das Harz einen trinukleären Körper (X), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1), umfasst:

[Chem. 2]



wobei der Gehalt eines [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-1), in dem trinukleären Körper (X) im Bereich von 5% bis 18%, als Flächenverhältnis, gemessen durch Flüssigchromatographie, ist.

[Chem. 3]



[0009] Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines Epoxidharzes, umfassend: Umsetzen von Phenol mit ortho-Hydroxybenzaldehyd in einem Molverhältnis zwischen

den beiden (Phenol:Hydroxybenzaldehyd) von 1:0,05 bis 1:0,25, um dadurch ein Phenolharzintermediat zu erhalten, und Umsetzen des erhaltenen Phenolharzintermediats mit Epichlorhydrin.

[0010] Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine härtbare Harzzusammensetzung, welche das Epoxidharz und ein Härtungsmittel umfasst.

[0011] Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein gehärtetes Produkt, das durch Härten der härtbaren Harzzusammensetzung geformt wurde.

[0012] Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein faserverstärktes Verbundmaterial, das das Epoxidharz, ein Härtungsmittel und eine Verstärkungsfasern umfasst.

[0013] Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen geformten Gegenstand, der durch Härten des faserverstärkten Verbundmaterials geformt wurde.

Vorteilhafte Effekte der Erfindung

[0014] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, ein Epoxidharz, das eine niedrige Viskosität und ein ausgezeichnetes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern hat und das ein gehärtetes Produkt mit einem hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichneter Wärmebeständigkeit bereitstellt, wenn das Epoxidharz für ein faserverstärktes Harzmaterial eingesetzt wird, und ein Verfahren zur Herstellung des Epoxidharzes, eine härtbare Harzzusammensetzung und ein gehärtetes Produkt daraus, ein faserverstärktes Verbundmaterial und einen geformten Gegenstand bereitzustellen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] Fig. 1 ist ein GPC-Diagramm des Epoxidharzes (1), das in Beispiel 1 erhalten wurde.

[0016] Fig. 2 ist ein HPLC-Diagramm des Epoxidharzes (1), das in Beispiel 1 erhalten wurde.

[0017] Fig. 3 ist ein GPC-Diagramm des Epoxidharzes (2), das in Beispiel 2 erhalten wurde.

[0018] Fig. 4 ist ein HPLC-Diagramm des Epoxidharzes (2), das in Beispiel 2 erhalten wurde.

[0019] Fig. 5 ist ein GPC-Diagramm des Epoxidharzes (1'), das in Vergleichsherstellungsbeispiel 1 erhalten wurde.

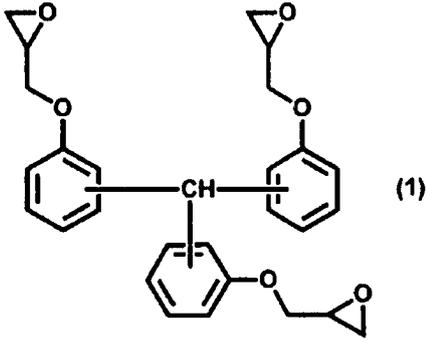
[0020] Fig. 6 ist ein HPLC-Diagramm des Epoxidharzes (1'), das in Vergleichsherstellungsbeispiel 1 erhalten wurde.

Beschreibung von Ausführungsformen

[0021] Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung im Detail beschrieben werden.

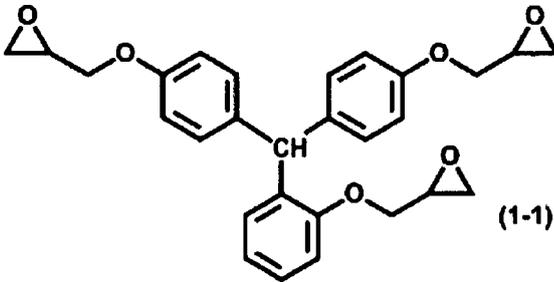
[0022] Das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung ist Polyglycidylether, der ein Polykondensationsprodukt von Phenol und Hydroxybenzaldehyd ist, wobei das Harz einen trinukleären Körper (X), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1), umfasst:

[Chem. 4]



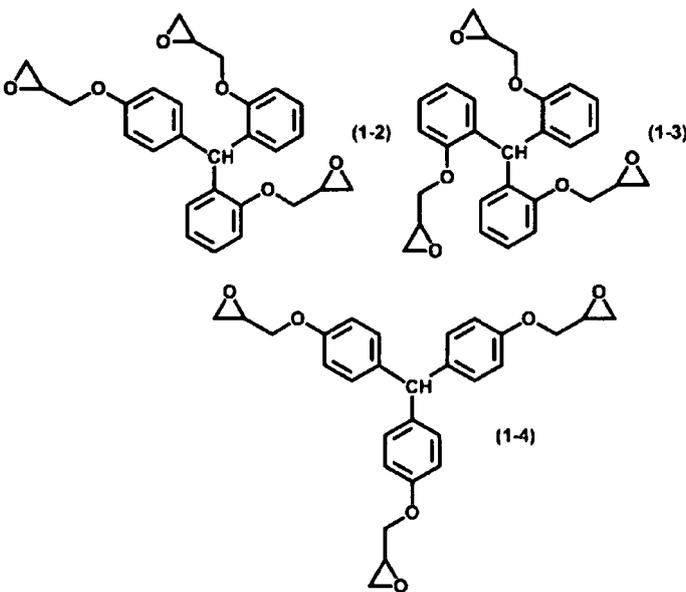
wobei der Gehalt eines [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-1), in dem trinukleären Körper (X) im Bereich von 5% bis 18%, als Flächenverhältnis, gemessen durch Flüssigchromatographie, liegt.

[Chem. 5]



[0023] Als der trinukleäre Körper (X), der durch Durchführen einer Polyglycidylveretherung des Polykondensationsproduktes von Phenol und Hydroxybenzaldehyd erhalten wird, können beispielsweise ein [o, o, p]-Bindungskörper (x2), ein [o, o, o]-Bindungskörper (x3) und ein [p, p, p]-Bindungskörper (x4), dargestellt durch die folgenden Strukturformeln (1-2) bis (1-4) zusätzlich zu dem [o, p, p]-Bindungskörper (x1), dargestellt durch die obige Strukturformel (1-1), genannt werden.

[Chem. 6]



[0024] Unter diesen ist der Abstand zwischen den Bindungspunkten des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die Strukturformel (1-1), und dem [p, p, p]-Bindungskörper (x4), dargestellt durch die Strukturformel (1-4), genannt werden.

mel (1-4), mit anderen Worten, der Abstand zwischen Epoxidgruppen in Verbindungen, relativ lang, und dementsprechend zeigt das Epoxidharz, das diese Bindungskörper in einer großen Menge enthält, die Tendenz, einen niedrigen Elastizitätsmodul in einem gehärteten Produkt und eine hohe Viskosität zu verursachen. In dem Fall, in dem diese Verbindungen überhaupt nicht enthalten sind, ist dagegen die Glasübergangstemperatur des gehärteten Produktes erniedrigt und die Wärmebeständigkeit ist verschlechtert. In der vorliegenden Erfindung kann ein gehärtetes Produkt, das eine niedrige Viskosität hat und sowohl bezüglich der Wärmebeständigkeit als auch des Elastizitätsmoduls ausgezeichnet ist, erhalten werden, indem der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die Strukturformel (1-1), in dem trinukleären Körper (X) auf 5% bis 18%, als Flächenverhältnis, gemessen durch Flüssigchromatographie, eingestellt wird.

[0025] Das Gehaltsverhältnis jeder Komponente in dem trinukleären Körper (X), gemessen durch Flüssigchromatographie, ist ein Wert, der aus dem Flächenverhältnis in einem Flüssigchromatographie(HPLC)-Diagramm, das unter den folgenden Bedingungen gemessen wurde, errechnet wird.

„Agilent 1220 Infinity LC“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
Säule: „TSK-GEL ODS-120T“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
Detektor: VWD,
Datenverarbeitung: „Agilent EZChrom Elite“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
Messbedingung: Säulentemperatur 40°C,
Entwicklungslösungsmittel:
A-Flüssigkeit: Wasser/Acetonitril = 50/50 Gew.-%;
B-Flüssigkeit: Acetonitril,
Entwicklungsbedingungen:
A-Flüssigkeit/B-Flüssigkeit = 95/5 (15 min);
linearer Gradient (20 min);
A-Flüssigkeit/B-Flüssigkeit = 0/100 (20 min),
Durchflussgeschwindigkeit: 1,0 ml/min,
Messwellenlänge: 254 nm.

[0026] Von dem trinukleären Körper (X) ist der [o, o, p]-Bindungskörper (x2), dargestellt durch Strukturformel (1-2), eine Verbindung, die ein ausgezeichnetes Gleichgewicht des Abstands zwischen Bindungspunkten und Dichte hat, und dementsprechend umfasst das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung vorzugsweise den [o, o, p]-Bindungskörper (x2). Der Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) in dem trinukleären Körper (X) liegt insbesondere vorzugsweise im Bereich von 53% bis 60%, als Flächenverhältnis, gemessen durch Flüssigchromatographie, und zwar unter dem Gesichtspunkt des Erhalts eines ausgezeichneten Gleichgewichts von Wärmebeständigkeit und Elastizitätsmodul eines gehärteten Produktes.

[0027] Das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung ist Polyglycidylether, welcher ein Polykondensationsprodukt von Phenol und Hydroxybenzaldehyd ist. Unter diesen wird ortho-Hydroxybenzaldehyd vorzugsweise als Hydroxybenzaldehyd verwendet, und zwar unter dem Gesichtspunkt der einfachen Einstellung des Gehalts des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1) auf den bevorzugten Bereich.

[0028] In diesem Fall ist der trinukleäre Körper (X) ein Gemisch des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) und des [o, o, o]-Bindungskörpers (x3). Zu dieser Zeit ist im Hinblick auf den Gehalt jeder Komponente in dem trinukleären Körper (X) unter dem Gesichtspunkt des Erhalts eines gehärteten Produktes mit ausgezeichneter Wärmebeständigkeit und einem hohen Elastizitätsmodul, der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1) vorzugsweise im Bereich von 5% bis 18%, ist der Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) vorzugsweise im Bereich von 53% bis 60% und ist der Gehalt des [o, o, o]-Bindungskörpers (x3) vorzugsweise im Bereich von 28% bis 40%, wobei der Gesamtgehalt dieser drei Komponenten als 100% genommen wird.

[0029] Da das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung den trinukleären Körper (X) als essentielle Komponente umfasst, hat außerdem das Epoxidharz eine niedrige Viskosität und ein ausgezeichnetes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern. Unter dem Gesichtspunkt des Erhalts eines ausgezeichneteren Imprägnierungsvermögens in Verstärkungsfasern ist dabei der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Epoxidharz vorzugsweise 70% oder mehr, als Flächenverhältnis, gemessen durch GPC.

[0030] In der vorliegenden Erfindung ist der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Epoxidharz ein Wert, der aus dem Flächenverhältnis in einem GPC-Diagramm, gemessen unter den folgenden Bedingungen, errechnet wird.

Messapparatur: „HLC-8220 GPC“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 Säule: Guard-Säule „HXL-L“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 + „TSK-GEL G2000HXL“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 + „TSK-GEL G2000HXL“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 + „TSK-GEL G3000HXL“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 + „TSK-GEL G4000HXL“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 Detektor: RI (Differentialrefraktometer),
 Datenverarbeitung: „GPC-8020 Model II Version 4.10“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 Messbedingungen: Säulentemperatur 40°C,
 Entwicklungslösungsmittel: Tetrahydrofuran,
 Durchflussgeschwindigkeit: 1,0 ml/Minute.
 Standard: Das monodispergierte Polystyrol, das unten beschrieben wird, dessen Molekulargewicht gut bekannt ist, wurde entsprechend dem Messhandbuch von „GPC-8020 Model II Version 4.10“ verwendet.

(Verwendetes Polystyrol)

„A-500“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „A-1000“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „A-2500“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „A-5000“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-1“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-2“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-4“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-10“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-20“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-40“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-80“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-128“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 Probe: erhalten durch Filtration von 1,0 Massenprozent Tetrahydrofuranlösung, umgewandelt in Harzfeststoffgehalt, durch ein Mikrofilter (50 µl).

[0031] Das Epoxidäquivalent des Epoxidharzes der vorliegenden Erfindung liegt vorzugsweise im Bereich von 160 bis 170 g/Äquivalent, und zwar unter dem Gesichtspunkt des Erhalts von sowohl ausgezeichneter Wärmebeständigkeit des gehärteten Produktes als auch Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern.

[0032] Das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung wird durch Durchführen einer Polyglycidylveretherung eines Polykondensationsproduktes von Phenol und Hydroxybenzaldehyd unter Verwendung von Epichlorhydrin und dergleichen erhalten, und das Verfahren zur Herstellung desselben ist nicht besonders darauf beschränkt.

[0033] Die Reaktion von Phenol und Hydroxybenzaldehyd kann zum Beispiel in Gegenwart eines Säurekatalysators von Phenolhydroxybenzaldehyd unter der Temperaturbedingung von 100°C bis 130°C durchgeführt werden.

[0034] Das Reaktionsverhältnis von Phenol und Benzaldehyd ist normalerweise 1 Mol oder weniger Hydroxybenzaldehyd zu 1 Mol Phenol. In der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis zwischen beiden (Phenol:Hydroxybenzaldehyd) vorzugsweise im Bereich von 1:0,05 bis 1:0,25. Dadurch kann der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Epoxidharz oder der Gehalt jeder Komponente in dem trinukleären Körper (X) leicht auf den vorteilhaften Wert eingestellt werden.

[0035] Beispiele für den sauren Katalysator bzw. Säurekatalysator, der für die Reaktion von Phenol und Hydroxybenzaldehyd verwendet wird, umfassen eine anorganische Säure, zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure; eine organische Säure, zum Beispiel Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure und Oxalsäure, Lewis-Säure, zum Beispiel Bortrifluorid, wasserfreies Aluminiumchlorid und Zinkchlorid. Jeder von diesen kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden. Unter diesen ist p-Toluolsulfonsäure bevorzugt, da sie eine hohe die Reaktion fördernde Fähigkeit hat. Außerdem liegt die Verwendungsmenge des Säurekatalysators vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 5 Massenteile, bezogen auf 100 Massenteile der Gesamtmenge an Phenol und Hydroxybenzaldehyd, und zwar unter dem Gesichtspunkt, dass bewirkt wird, dass die Reaktion effektiv abläuft.

[0036] Die Reaktion von Phenol und Hydroxybenzaldehyd kann, falls erforderlich, in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Das hierin zu verwendende organische Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt, solange wie das organische Lösungsmittel unter der vorstehend genannten Temperaturbedingung verwendet werden kann, und spezifische Beispiele dafür umfassen Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Toluol, Xylol und Methylisobutylketon. In dem Fall, in dem dieses organische Lösungsmittel verwendet wird, wird das organische Lösungsmittel vorzugsweise im Bereich von 10 bis 500 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile der Gesamtmenge an Phenol und Hydroxybenzaldehyd verwendet.

[0037] Nachdem die Reaktion beendet worden ist, wird ein Reaktionsgemisch mit einer basischen Substanz, zum Beispiel Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Ammoniak, Triethylentetramin und Anilin, neutralisiert und überschüssiges Phenol wird durch einen geeigneten Vorgang, zum Beispiel Dampfdestillation oder dergleichen, entfernt, um ein Phenolharzintermediat zu erhalten.

[0038] Als ein spezifisches Beispiel des Polyglycidylveretherungs-Schritts für das Phenolharzintermediat wird beispielsweise ein Verfahren genannt, in dem 2 bis 10 Mol Epihalogenhydrin pro 1 Mol einer Hydroxylgruppe in dem Phenolharzintermediat zugesetzt werden, und außerdem Epihalogenhydrin und die Hydroxylgruppe in dem Phenolharzintermediat für 0,5 bis 10 Stunden bei einer Temperatur von 20°C bis 120°C miteinander umgesetzt werden, während 0,9 bis 2,0 Mol eines basischen Katalysators zu 1 Mol der Hydroxylgruppe in dem Phenolharzintermediat zusammen oder allmählich zugesetzt werden.

[0039] Beispiele für das hierin verwendete Epihalogenhydrin umfassen Epichlorhydrin, Epibromhydrin und β -Methylepichlorhydrin. Jedes dieser kann alleine verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden. Unter diesen ist Epichlorhydrin unter dem Gesichtspunkt einer einfachen industriellen Verfügbarkeit bevorzugt. Zum Zeitpunkt einer industriellen Produktion sind bei der Anfangscharge der Epoxidharzproduktion alle zur Herstellung verwendeten Epihalogenhydrine neu, aber nach den anschließenden Chargen ist es bevorzugt, Epihalogenhydrin zu verwenden, das aus einem rohen Reaktionsprodukt, welches während des Herstellungsschrittes erzeugt wurde, gesammelt wurde, zu verwenden und neues Epihalogenhydrin in der Menge zu verwenden, die dem Mengenverlust und dem Verbrauch während der Reaktion zusammen entspricht, zu verwenden.

[0040] Außerdem umfassen spezifische Beispiele des basischen Katalysators Erdalkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydroxide. Die Alkalimetallhydroxide sind unter dem Gesichtspunkt des Erhalts ausgezeichneter katalytischer Aktivität für eine Epoxidharzsynthesereaktion besonders vorteilhaft, und Beispiele dafür umfassen Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Zur Zeit der Verwendung kann dieser basische Katalysator in der Form einer wässrigen Lösung in der Menge von etwa 10 bis 55 Massenprozent eingesetzt werden oder kann in der Form eines Feststoffs eingesetzt werden. Wenn der basische Katalysator in der Form einer wässrigen Lösung verwendet wird, kann ein Verfahren eingesetzt werden, bei dem der basische Katalysator kontinuierlich in ein Reaktionssystem gegeben wird, Wasser und Epihalogenhydrin kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch unter reduziertem Druck oder Normaldruck als zwei Flüssigkeiten abdestilliert werden, um Wasser zu entfernen, und Epihalogenhydrin kontinuierlich in das Reaktionsgemisch zurückgeführt wird.

[0041] Außerdem wird die Reaktionsgeschwindigkeit für das Phenolharzintermediat und Epihalogenhydrin erhöht, indem bewirkt wird, dass das Phenolharzintermediat und Epihalogenhydrin in einem organischen Lösungsmittel reagieren, und so kann das Zielepoxidharz effektiv produziert werden. Das hierin verwendete organische Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt, und Beispiele dafür umfassen Ketone, zum Beispiel Aceton und Methylethylketon; Alkoholverbindungen, zum Beispiel Methanol, Ethanol, 1-Propylalkohol, Isopropylalkohol, 1-Butanol, sec-Butanol und tert-Butanol; Cellosolve, zum Beispiel Methylcellosolve und Ethylcellosolve; Etherverbindungen, zum Beispiel Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxan und Diethoxyethan; aprotische polare Lösungsmittel, zum Beispiel Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid. Jedes dieser organischen Lösungsmittel kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden, um die Polarität einzustellen.

[0042] Nachdem die Reaktion beendet worden ist, wird das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und dann wird nicht umgesetztes Epihalogenhydrin oder das organische Lösungsmittel, die in Kombination eingesetzt werden, unter Bedingungen des Erhitzens und reduzierten Drucks destilliert. Um darüber hinaus hydrolytisches Halogen in dem erhaltenen Epoxidharz weiter zu verringern, wird das Epoxidharz erneut in einem organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Toluol, Methylisobutylketon und Methylethylketon, gelöst, und die Alkalimetallhydroxide, zum Beispiel Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, werden zugegeben, so dass die Reaktion weiter durchgeführt werden kann. Zu dieser Zeit kann ein Phasentransferkatalysator, zum Beispiel quaternäres Ammoniumsalz oder Kronenether, zum Zweck der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vor-

liegen. Die Verwendungsmenge im Fall der Verwendung des Phasentransferkatalysators ist vorzugsweise 0, 1 bis 3,0 Massenteile, bezogen auf 100 Massenteile des verwendeten Epoxidharzes. Nachdem die Reaktion beendet worden ist, wird das erzeugte Salz durch Filtration oder Waschen mit Wasser und Destillieren des organischen Lösungsmittels unter Bedingungen des Erhitzens und verringerten Drucks entfernt, so dass das Zielepoxidharz erhalten werden kann.

[0043] Das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung hat vorzugsweise eine Schmelzviskosität bei 150°C im Bereich von 1 bis 100 mPa·s und bevorzugter im Bereich von 1 bis 90 mPa·s, und zwar unter dem Gesichtspunkt der Erzielung eines ausgezeichneten Imprägnierungsvermögens in Verstärkungsfasern.

[0044] Die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung umfasst das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung und ein Härtungsmittel.

[0045] Beispiele des Härtungsmittels, das hierin verwendet wird, umfassen eine Aminverbindung, eine Amidverbindung, ein Säureanhydrid und ein Phenolharz. Jedes von diesen kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden. Beispiele der Aminverbindung umfassen eine Dicyandiamid-Verbindung, eine aromatische Aminverbindung, Diethylentriamin, Triethyltetramin, Iso-phorondiamin, Imidazol, einen BF₃-Amin-Komplex und ein Guanidinderivat. Beispiele der Amid-basierten Verbindung umfassen Dicyandiamid und ein Polyamidharz, das durch ein Dimer von Linolensäure und Ethylendiamin synthetisiert wird. Beispiele für das Säureanhydrid umfassen Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylnadinsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid. Beispiele für das Phenolharz umfassen ein Phenol-Novolak-Harz, ein Cresol-Novolak-Harz, ein mit aromatischem Kohlenwasserstoff-Formaldehyd-Harz modifiziertes Phenolharz, ein Harz, das mit Dicyclopentadienphenol versetzt ist, ein Phenol-Aralkyl-Harz (XYLOC-Harz), ein mehrwertiges Phenol-Novolak-Harz, synthetisiert aus einer mehrwertigen Hydroxyverbindung und Formaldehyd, repräsentiert durch ein Resorcin-Novolak-Harz, ein Naphthol-Aralkyl-Harz, ein Trimethylolmethanharz, ein Tetraphenylethanharz, ein Naphthol-Novolak-Harz, ein Naphthol-Phenol-cokondensiertes Novolakharz, ein Naphthol-Cresol-cokondensiertes Novolakharz, ein Biphenyl-modifiziertes Phenolharz (eine mehrwertige Phenolverbindung, in der ein Phenolkern durch eine Bismethylengruppe gebunden ist), ein Biphenyl-modifiziertes Naphtholharz (eine mehrwertige Naphtholverbindung, in der ein Phenolkern durch eine Bismethylengruppe gebunden ist), eine mehrwertige Phenolverbindung, zum Beispiel ein Aminotriazin-modifiziertes Phenolharz (eine mehrwertige Phenolverbindung, in der ein Phenolkern durch Melamin, Benzoguanamin oder dergleichen gebunden ist) und ein mit Alkoxygruppe-enthaltendem aromatischem Ring modifiziertes Novolakharz (eine mehrwertige Phenolverbindung, in der ein Phenolkern und ein Alkoxygruppe-enthaltender aromatischer Ring durch Formaldehyd verknüpft sind).

[0046] Außerdem wird unter den obigen in dem Fall, in dem eine härtbare Harzzusammensetzung mit niedriger Viskosität und ausgezeichneter Lagerungsstabilität gewünscht wird, vorzugsweise ein Säureanhydrid verwendet, und ein alicyclisches Säureanhydrid, zum Beispiel Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Methylnadinsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, wird bevorzugter verwendet.

[0047] In diesem Fall ist bei einem Mischungsverhältnis des Härtungsmittels zu der Epoxidharzkomponente eine aktive Gruppe in dem Härtungsmittel 0,5 bis 1,5 Äquivalente bezogen auf 1 Äquivalent der Gesamtmenge der Epoxidgruppe in der Epoxidharzkomponente, und zwar unter dem Gesichtspunkt des Erhaltens eines gehärteten Produktes, das ausgezeichnete Härtungseigenschaften, einen hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit hat.

[0048] Außerdem wird unter den obigen in einem Fall, in dem eine härtbare Harzzusammensetzung gewünscht wird, die eine niedrige Viskosität und einen hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit hat, wenn sie zu einem gehärteten Produkt hergestellt wird, und bei der hohe Leistungen ohne Verschlechterung dieser Eigenschaften aufrechterhalten werden können, selbst wenn sie feuchten und heißen Bedingungen ausgesetzt wird, wird vorzugsweise eine Dicyandiamidverbindung eingesetzt. Die Dicyandiamidverbindung, die als Härtungsmittel des Epoxidharzes verwendet wird, ist Dicyandiamid oder eine Verbindung, die durch Modifizieren einer funktionellen Gruppe in Dicyandiamid, d. h. einer Aminogruppe, einer Iminogruppe oder einer Cyanogruppe, erhalten wird. Beispiele dafür umfassen o-Tolylbiguanid und Diphenylbiguanid. Jede dieser kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden.

[0049] In diesem Fall ist in einem Mischungsverhältnis der Dicyandiamidverbindung zu der Epoxidharzkomponente die Molzahl von aktiven Wasserstoff in der Dicyandiamidverbindung 0,5 bis 1,0 Äquivalente bezogen auf 1 Äquivalent der Gesamtmenge der Epoxidgruppe in der Epoxidharzkomponente, und zwar unter dem Gesichtspunkt des Erhaltens eines gehärteten Produktes, das ausgezeichnete Härteigenschaften, einen hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit hat.

[0050] Außerdem wird unter den obigen in einem Fall, in dem eine härtbare Harzzusammensetzung gewünscht wird, welche ausgezeichnetes Imprägnierungsvermögen in Verstärkungsfasern und einen hohen Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit hat, wenn sie als ein gehärtetes Produkt produziert wird, und bei der eine Verschlechterung dieser Eigenschaften unterdrückt werden kann, selbst wenn sie feuchten und heißen Bedingungen ausgesetzt wird, vorzugsweise eine aromatische Aminverbindung verwendet. Die als das Härtungsmittel des Epoxidharzes verwendete aromatische Aminverbindung ist nicht besonders beschränkt, solange die aromatische Aminverbindung aromatische Amine ist, allerdings ist eine Verbindung, die eine Vielzahl von aromatischen Ringen mit einer direkt daran gebundenen Aminogruppe hat, vorteilhaft. Als ein spezifisches Beispiel kann 3,3'-Diaminodiphenylsulfon (3,3'-DDS), 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (4,4'-DDS), Diaminodiphenylmethan (DDM), 3,3'-Diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Di-t-butyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Diethyl-5,5'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Diisopropyl-5,5'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetraethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Diisopropyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-diethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetraisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3'-Di-t-butyl-5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetra-t-butyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenylether (DADPE), Bisaniilin oder Benzoldimethylanilin verwendet werden. Jedes von diesen kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon gemischt werden, um verwendet zu werden.

[0051] In der härtbaren Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ist, bei einem Mischungsverhältnis der aromatischen Aminverbindung zu der Epoxidharzkomponente, die Molzahl von aktivem Wasserstoff in der aromatischen Aminverbindung vorzugsweise 0,7 bis 1,3 Äquivalente, bezogen auf 1 Äquivalent der Gesamtmenge der Epoxidgruppe in dem Epoxidharz, das in der härtbaren Harzkomponente enthalten ist, und zwar unter dem Gesichtspunkt des Erhaltens eines gehärteten Produktes, das ausgezeichnete Härteigenschaften, ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul hat.

[0052] In der härtbaren Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können zusätzlich andere Epoxidharze als das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung als die Epoxidharzkomponente verwendet werden. Spezifisch können andere Epoxidharze in Kombination innerhalb eines Bereichs verwendet werden, so dass das Epoxidharz der vorliegenden Erfindung 30 Massenprozent oder mehr und vorzugsweise 40 Massenprozent oder mehr, bezogen auf die Gesamtmasse der Epoxidharzkomponente, ist.

[0053] Als die anderen Epoxidharze können verschiedene Epoxidharze verwendet werden und Beispiele dafür umfassen ein Epoxidharz vom Bisphenoltyp, zum Beispiel ein Epoxidharz des Bisphenol-A-Typs und ein Epoxidharz des Bisphenol-F-Typs; ein Epoxidharz des Biphenyltyps, zum Beispiel ein Epoxidharz des Biphenyltyps und ein Epoxidharz des Tetramethylbiphenyl-Typs; ein Epoxidharz des Novolak-Typs, zum Beispiel ein Epoxidharz des Phenol-Novolak-Typs, ein Epoxidharz des Cresol-Novolak-Typs, ein Epoxidharz des Naphthol-Novolak-Typs, ein Epoxidharz des Naphthol-Phenol-cokondensierten Novolak-Typs, ein Epoxidharz des Bisphenol-A-Novolak-Typs und ein Epoxidharz des Biphenyl-Novolak-Typs; ein Epoxidharz des Aralkyl-Typs, zum Beispiel ein Epoxidharz des Phenol-Aralkyl-Typs und ein Epoxidharz des Naphthol-Aralkyl-Typs; ein Epoxidharz des Tetraphenylethan-Typs, ein Epoxidharz des Dicyclopentadien-Phenol-Additionsreaktionstyps und ein Epoxidharz des mit aromatischem Kohlenwasserstoff-Formaldehyd-Harz modifizierten Phenolharztyps. Jedes von diesen kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden. Unter diesen ist ein Epoxidharz des Bisphenoltyps unter dem Gesichtspunkt des Erhaltens eines gehärteten Produktes, das einen hohen Elastizitätsmodul hat, vorteilhaft.

[0054] Außerdem kann die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung, falls erforderlich, verschiedene Additive, zum Beispiel einen Härtungsbeschleuniger, ein Flammverzögerungsmittel oder dergleichen enthalten.

[0055] Beispiele des Härtungsbeschleunigers umfassen eine Phosphor-basierte Verbindung, ein tertiäres Amin, Imidazol, ein Metallsalz einer organischen Säure, eine Lewis-Säure und ein Aminkomplexsalz. Wenn die Dicyandiamidverbindung oder aromatisches Amin als das Härtungsmittel verwendet wird, umfassen Beispiele für den Härtungsbeschleuniger insbesondere eine Imidazolverbindung, zum Beispiel 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Ethyl-2-phenylimidazol und 1-Cyanoethyl-

2-ethyl-4-methylimidazol; eine tertiäre Aminverbindung, zum Beispiel Triethylamin und 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol; einen Lewis-Säure-Komplex von Borhalogenid, zum Beispiel einen Bortrifluorid-Piperidin-Komplex, einen Bortrifluorid-Monoethylamin-Komplex, einen Bortrifluorid-Triethanolamin-Komplex und einen Bortrichlorid-Octylamin-Komplex; ein Dicyandiamidderivat; ein Oniumsalz, zum Beispiel ein Ammoniumsalz und ein Phosphoniumsalz, und ein Harnstoffderivat, zum Beispiel N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)harnstoff, N,N-Dimethyl-N'-(4-chlorphenyl)harnstoff, N,N-Dimethyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff, N,N-Dimethyl-N'-(3,4-dichlormethylphenyl)harnstoff, 2,4-(N',N'-Dimethylureido)toluol und 1,4-Bis(N',N'-dimethylureido)benzol. Jeder von diesen kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr von ihnen in Kombination verwendet werden. Die Zugabemenge desselben liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 Massenteile bis 5 Massenteile in 100 Massenteilen der härtbaren Harzzusammensetzung.

[0056] Beispiele des Flammverzögerungsmittels umfassen eine anorganische Phosphorverbindung, zum Beispiel roten Phosphor, Ammoniumphosphat, einschließlich Monoammoniumphosphat, Diammoniumphosphat, Triammoniumphosphat und Ammoniumpolyphosphat, und Amidphosphat; eine organische Phosphorverbindung, zum Beispiel eine Phosphatverbindung, eine Phosphonsäureverbindung, eine Phosphinsäureverbindung, eine Phosphinoxidverbindung, eine Phosphoranverbindung, eine organische Stickstoff-enthaltende Phosphorverbindung und ein Derivat, erhalten durch Reaktion einer cyclischen organischen Phosphorverbindung, einschließlich 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, 10-(2,5-Dihydrooxyphenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid und 10-(2,7-Dihydrooxynaphthyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid, mit einer Verbindung, zum Beispiel einem Epoxidharz oder einem Phenolharz; ein Flammverzögerungsmittel auf Stickstoffbasis, zum Beispiel eine Triazinverbindung, eine Cyanursäureverbindung, eine Iso-cyanursäureverbindung und Phenothiazin; ein Flammverzögerungsmittel auf Siliconbasis, zum Beispiel Siliconöl, ein Siliconkautschuk und Siliconharz; und ein anorganisches Flammverzögerungsmittel, zum Beispiel Metallhydroxide, Metalloxide, Metallcarbonatverbindungen, Metallpulver, Borverbindungen und ein Glas mit niedrigem Schmelzpunkt. Falls dieses Flammverzögerungsmittel verwendet wird, wird das Flammverzögerungsmittel vorzugsweise in dem Bereich von 0,1 bis 20 Massen% in der härtbaren Harzzusammensetzung eingesetzt.

[0057] Außerdem kann die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung, falls erforderlich, ein thermoplastisches Harz enthalten. Das thermoplastische Harz ist nicht besonders beschränkt, sondern ein thermoplastisches Harz, das in dem Epoxidharz löslich ist und eine funktionelle Gruppe mit Wasserstoffbindungseigenschaften hat. Wenn die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung das vorstehend genannte thermoplastische Harz enthält, werden das Epoxidharz und das thermoplastische Harz miteinander kombiniert, um die Haftung der härtbaren Harzzusammensetzung an den Verstärkungsfasern zu erhöhen.

[0058] Beispiele des thermoplastischen Harzes, das eine funktionelle Gruppe mit Wasserstoffbindungseigenschaften hat, umfassen ein thermoplastisches Harz, das eine funktionelle Gruppe, zum Beispiel eine Hydroxylgruppe, eine Amidgruppe und eine Sulfonylgruppe, hat. Beispiele für das thermoplastische Harz, das eine Hydroxylgruppe hat, umfassen ein Polyvinylacetalharz, zum Beispiel Polyvinylformal und Polyvinylbutyral, Polyvinylalkohol und ein Phenoxyharz. Beispiele des thermoplastischen Harzes, das eine Amidbindung hat, umfassen Polyamid, Polyimid und Polyvinylpyrrolidon. Beispiele des thermoplastischen Harzes, das eine Sulfonylgruppe hat, umfassen Polysulfon. Unter den oben beispielhaft genannten Harzen können Polyamid, Polyimid und Polysulfon eine funktionelle Gruppe, zum Beispiel eine Etherbindung und eine Carbonylgruppe, an einer Hauptkette haben. Unter den obigen kann ferner Polyamid einen Substituenten an einem Stickstoffatom der Amidgruppe haben.

[0059] Das oben beschriebene thermoplastische Harz kann nach einem gut bekannten Verfahren hergestellt werden, allerdings ist es zweckmäßig, ein im Handel verfügbares Produkt zu verwenden. Unter den thermoplastischen Harzen können als das im Handel erhältliche thermoplastische Harz Denkabutyral und „Denkaformal (eingetragene Marke)“ (hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd.) und „Vinylec (eingetragene Marke)“ (hergestellt von Chisso. Corp) als sein Polyvinylacetalharz beispielhaft genannt werden, „UCAR (eingetragene Marke)“ und PKHP (hergestellt von Union Carbide Corporation) können beispielsweise als ein Phenoxyharz genannt werden, „Macromelt (eingetragene Marke)“ (hergestellt von Henkel Hokusui Corporation) und „Amilan (eingetragene Marke)“ CM4000 (hergestellt von TORAY INDUSTRIES, INC.) kann beispielhaft als Polyamidharz genannt werden, „Ultem (eingetragene Marke)“ (hergestellt von General Electric Company) und „Matrimid (eingetragene Marke)“ 5218 (hergestellt von Ciba. Co) können beispielhaft als Polyimid genannt werden, „Vicat (eingetragene Marke)“ (hergestellt von Mitsui Chemicals, Inc.) und „UDEL (eingetragene Marke)“ (hergestellt von Union Carbide Corporation) können beispielhaft als Polysulfon genannt werden und „Luviskol (eingetragene Marke)“ (hergestellt von BASF Japan Ltd.) kann als Beispiel für Polyvinylpyrrolidon genannt werden.

[0060] Darüber hinaus kann die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung ein anderes thermoplastisches Harz als das oben beschriebene Harz enthalten. Beispiele für ein derartiges thermoplastisches Harz umfassen ein Acrylharz. Das Acrylharz ist in dem Epoxidharz löslich und hat eine hohe Kompatibilität mit dem Epoxidharz. Daher ist das Acrylharz zur Unterdrückung der Viskoelastizität der härtbaren Harzzusammensetzung geeignet. Beispiele für das im Handel erhältliche Produkt des Acrylharzes umfassen "Dianal (eingetragene Marke)" BR-Reihe (hergestellt von Mitsubishi Rayon co., Ltd.) und "Matsumoto Microsphere (eingetragene Marke)" M, M100 und M500 (hergestellt von Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.).

[0061] Die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann, falls erforderlich, andere Additive enthalten. Beispiele für die anderen Additive umfassen organische und anorganische Partikel. Beispiele der organischen und anorganischen Partikel umfassen Kautschukpartikel und thermoplastische Harzpartikel. Die Kautschukpartikel sind nicht besonders beschränkt, allerdings sind Partikel von vernetztem Kautschuk und Kern-Mantel-Kautschukpartikel, in welchen verschiedene Polymere an der Oberfläche der vernetzten Kautschukpartikel pfpfopolymerisiert sind, unter dem Gesichtspunkt der Handhabbarkeit vorteilhaft.

[0062] Beispiele der Partikel aus vernetztem Kautschuk umfassen FX501P, bestehend aus einem vernetzten Produkt eines Carboxyl-modifizierten Butadien-Acrylnitril-Copolymers (hergestellt von JSR Corporation), CX-MN-Reihe, bestehend aus feinen Acrylkautschukpartikeln (hergestellt von Nippon Shokubai Co., Ltd.) und YR-500-Reihe (hergestellt von NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.).

[0063] Beispiele der Kern-Mantel-Kautschukpartikel umfassen "Paraloid (eingetragene Marke)" EXL-2655, bestehend aus einem Copolymer von Butadien-Alkylmethacrylat-Styrol (hergestellt von KUREHA CORPORATION), "Stafyroid (eingetragene Marke)" AC-3355 und TR-2122, bestehend aus einem Copolymer von Acrylester-Methacrylester (hergestellt von Takeda Pharmaceutical Company), "PARALOID (eingetragene Marke)" EXL-2611 und EXL-3387, bestehend aus einem Copolymer von Butylacrylat-Methylmethacrylat (hergestellt von Rohm & Haas Co.) und "Kaneace (eingetragene Marke)" MX-Reihe (hergestellt von Kaneka Corporation).

[0064] Als die thermoplastischen Harzpartikel sind zum Beispiel Polyamidpartikel oder Polyimidpartikel vorteilhaft. Beispiele für die Polyamidpartikel umfassen SP-500 (hergestellt von TORAY INDUSTRIES, INC.), "Orgasol (eingetragene Marke)" (hergestellt von ARKEMA K. K.).

[0065] Unter dem Gesichtspunkt der Erzielung sowohl eines Elastizitätsmoduls als auch Zähigkeit des erhaltenen gehärteten Produktes ist die Einmischungsmenge der organischen Partikel, zum Beispiel thermoplastischen Harzpartikel und der Kautschukpartikel, vorzugsweise 0,1 Massenteile bis 30 Massenteile und bevorzugter 1 Massenteil bis 15 Massenteile, wenn die Gesamtmasse der härtbaren Harzzusammensetzung als 100 Massenteile angenommen wird.

[0066] Die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann für verschiedene Zwecke eingesetzt werden, indem die Merkmale, zum Beispiel ausgezeichnete Fluidität und ein hoher Elastizitätsmodul und ausgezeichnete Wärmebeständigkeit genutzt werden, wenn daraus ein gehärtetes Produkt hergestellt wird. Spezifische Beispiele dafür umfassen einen faserverstärkten geformten Harzgegenstand, zum Beispiel CFRP, repräsentiert durch Gehäuse oder verschiedene Elemente eines Kraftfahrzeugs oder eines Flugzeugs, ein Harzmaterial, das für eine elektronische Leiterplatte verwendet wird, zum Beispiel eine laminierte Platte für eine gedruckte Leiterplatte, ein Zwischenschichtisolierungsmaterial für ein Einbausubstrat, ein Klebefilm zum Einbau, ein Halbleiterdichtungsmaterial, ein Chipbefestigungsklebstoff, ein Unterfüllungsmaterial zum Montieren eines Flip-Chips, Glob-Top-Material, ein verflüssigtes Dichtungsmaterial für TCP, ein leitfähiger Klebstoff, ein Flüssigkristall-Dichtungsmaterial, ein Cover-Lay für flexibles Substrat und eine Resisttinte; ein Beschichtungsmaterial, zum Beispiel ein optisches Material, das einen optischen Wellenleiter und einen optischen Film einschließt, ein Gießharzmaterial, ein Klebstoff und ein isolierendes Beschichtungsmaterial; und verschiedene optische Halbleitervorrichtungen, zum Beispiel LED, ein Phototransistor, eine Photodiode, ein Photokuppler, eine CCD, EPROM und ein Photosensor. Die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann insbesondere in geeigneter Weise für einen faserverstärkten geformten Harzgegenstand verwendet werden, zum Beispiel CFRP, repräsentiert durch Gehäuse oder verschiedene Elemente eines Kraftfahrzeugs oder Flugzeugs.

[0067] Wenn die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung normal verwendet wird, wird sie in einem organischen Lösungsmittel verdünnt, zum Beispiel bei Verwendung als laminierte Platte oder Film; das organische Lösungsmittel kann entsprechend dem Bedarf in geeigneter Weise eingemischt werden. Beispiele des organischen Lösungsmittels, das hierin verwendet wird, umfassen Aceton, Methylethylketon

und Ethylacetat, und unter diesen wird vorzugsweise ein organisches Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 100°C oder niedriger verwendet. Die Verwendungsmenge des organischen Lösungsmittels hängt von dem Zweck ab, allerdings ist die organische Lösungsmittelmenge in der härtbaren Harzzusammensetzung vorzugsweise 60 Massen% oder weniger.

[0068] In dem Fall, in dem die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung für ein faserverstärktes Verbundmaterial verwendet wird, ist es im Wesentlichen nicht vorteilhaft, ein organisches Lösungsmittel zu verwenden, und wenn das organische Lösungsmittel verwendet wird, ist die organische Lösungsmittelmenge in dem faserverstärkten Verbundmaterial vorzugsweise 5 Massen% oder weniger. Beispiele für das hierin verwendete organische Lösungsmittel umfassen Aceton, Methylethylketon und Ethylacetat, und unter diesen wird ein organisches Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 100°C oder niedriger bevorzugt verwendet.

[0069] Die Verstärkungsfasern, die für das faserverstärkte Verbundmaterial der vorliegenden Erfindung verwendet werden, können beliebige von einem gezwirnten Garn, einem ungezwirnten Garn und einem Garn mit null Zwirnung sein. Unter dem Gesichtspunkt der Erzielung von Formbarkeit und mechanischer Festigkeit von Elementen, die aus faserverstärkten Kunststoffen hergestellt sind, ist das ungezwirnte Garn oder das Garn mit null Zwirnung bevorzugt. Als Form der Verstärkungsfasern können ferner Fasern, die in einer Richtung parallel ausgerichtet sind oder gewebte Fasern verwendet werden, die Fasern können frei entsprechend dem zu verwendenden Teil oder dem Zweck als gewebte Fasern ausgewählt werden, zum Beispiel Leinenbindung oder Satinbindung. Spezifische Beispiele des Materials umfassen eine Kohlenstofffaser, eine Glasfaser, eine Aramidfaser, eine Borfaser, eine Aluminiumoxidfaser und eine Siliciumcarbidgefaser, und zwar unter dem Gesichtspunkt der Erzielung ausgezeichneter mechanischer Festigkeit oder Haltbarkeit. Jede von diesen kann allein verwendet werden oder es können zwei oder mehr davon in Kombination verwendet werden. Unter diesen ist die Kohlenstofffaser unter dem Gesichtspunkt der Erzielung zufriedenstellender Festigkeit eines geformten Gegenstands vorteilhaft, und als die Kohlenstofffasern können verschiedene Fasern, zum Beispiel Polyacrylnitril-basierte, Pech-basierte Fasern oder eine Rayon-basierte Faser verwendet werden. Unter diesen ist die Polyacrylnitril-basierte Faser vorteilhaft, und zwar unter dem Gesichtspunkt der einfachen Herstellung der Kohlenstofffaser mit hoher Festigkeit.

[0070] Als Verfahren zur Herstellung des faserverstärkten Verbundmaterials aus der härtbaren Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann geeigneterweise ein nasses Verfahren, bei dem ein Lack, erhalten durch gleichmäßiges Mischen jeder Komponente, die die härtbare Harzzusammensetzung bildet, unter Verwendung des organischen Lösungsmittels, hergestellt wird, danach dieser Lack in eine Faserfolie, die aus den Verstärkungsfasern besteht, imprägniert wird und danach das organische Lösungsmittel unter Verwendung eines Ofens oder dergleichen unter Erhalt des faserverstärkten Verbundmaterials verdampft wird, oder ein Heißschmelzverfahren, bei dem eine Folie durch Laminieren der härtbaren Harzzusammensetzung mit einer verringerten Viskosität mittels Erhitzen ohne Verwendung des organischen Lösungsmittels auf ein Rollenpapier oder ein Trennpapier laminiert wird und danach eine Oberfläche der Folie mit der härtbaren Harzzusammensetzung erhalten wird, an beiden Seiten oder einer Seite der Faserfolie, die aus den Verstärkungsfasern besteht, unter Erhitzen und Druckanwendung überlappt wird, um eine Imprägnierung durchzuführen, verwendet werden. Allerdings wird das Heißschmelzverfahren, in dem kein organisches Lösungsmittel in dem faserverstärkten Verbundmaterial zurückbleibt, bevorzugt verwendet.

[0071] In dem Fall, in dem das faserverstärkte Verbundmaterial gemäß dem Heißschmelzverfahren hergestellt wird, ist die Temperatur, die die härtbare Harzzusammensetzung erreicht, vorzugsweise im Bereich von 50°C bis 250°C, um die Handhabbarkeit des faserverstärkten Verbundmaterials auf einen geeigneten Bereich einzustellen, und es ist bevorzugt, die härtbare Harzzusammensetzung vorläufig bei einer Temperatur von 50°C bis 100°C zu härten. Wenn die Temperatur, die die härtbare Harzzusammensetzung erreicht, 100°C oder niedriger ist, findet in der härtbaren Harzzusammensetzung teilweise eine Härtingsreaktion statt, so dass es möglich ist, eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur zu unterdrücken, und dementsprechend kann das erhaltene faserverstärkte Verbundmaterial geeignete Schmiegsamkeitseigenschaften (drape properties) aufrecht erhalten. Wenn die Temperatur, die die härtbare Harzzusammensetzung erreicht, 50°C oder höher ist, wird eine Imprägnierung in die Verstärkungsfasern in genügender Weise durchgeführt.

[0072] In dem faserverstärkten Verbundmaterial der vorliegenden Erfindung muss außerdem die härtbare Harzzusammensetzung nicht notwendigerweise in das Innere eines Faserbündels imprägniert werden, und die härtbare Harzzusammensetzung kann sich in der Peripherie der Oberfläche der Harzfolie befinden.

[0073] In dem faserverstärkten Verbundmaterial der vorliegenden Erfindung ist außerdem der Volumengehalt der Verstärkungsfasern vorzugsweise 40% bis 85%, bezogen auf das Gesamtvolumen des faserverstärkten Verbundmaterials, und liegt unter dem Gesichtspunkt der Festigkeit besonders vorteilhaft im Bereich von 50% bis 70%. Wenn der Volumengehalt 40% oder mehr ist, hat ein gehärtetes Produkt, das aus dem faserverstärkten Verbundmaterial erhalten wurde, ausgezeichnetes Flammverzögerungsvermögen. Wenn außerdem der Volumengehalt 85% oder weniger ist, ist die Haftung der härtbaren Harzzusammensetzung an den Verstärkungsfasern ausgezeichnet, und wenn eine Vielzahl der faserverstärkten Verbundmaterialien laminiert wird, ist die Haftung zwischen den faserverstärkten Verbundmaterialien zufriedenstellend.

[0074] Als Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten geformten Harzgegenstandes unter Verwendung des faserverstärkten Verbundmaterials der vorliegenden Erfindung können als Beispiele genannt werden: ein Handlaminierverfahren, bei dem das Faseraggregat auf ein Werkzeug gelegt wird, um den Lack in mehrfacher Art zu laminieren, ein Aufsprühverfahren, ein Vakuumbutelverfahren, bei dem die härtbare Harzzusammensetzung in einer überlappenden Art auf ein Basismaterial, das aus den Verstärkungsfasern besteht, laminiert wird, während die Zusammensetzung unter Formen imprägniert wird, wobei eine männliche Form und eine weibliche Form verwendet werden, eine flexible Form, die bewirkt, dass ein zu pressendes geformtes Produkt darauf aufgetragen wird und ein luftdicht versiegeltes Material im Vakuum geformt wird (verringertes Druck), ein SMC-Pressverfahren, bei dem das faserverstärkte Verbundmaterial, das die Verstärkungsfasern enthält, in eine Folienform gebracht wird, bevor ein Kompressionsformen des Materials in einem Formwerkzeug erfolgt, ein RTM-Verfahren, bei dem die härtbare Harzzusammensetzung in ein Kombinationswerkzeug eingespritzt wird, in dem die Fasern ausgelegt sind, und ein Verfahren, bei dem die härtbare Harzzusammensetzung in die Verstärkungsfasern imprägniert wird, um ein Prepreg zu produzieren, danach die Zusammensetzung in einem großen Autoklaven gebrannt und verfestigt wird. Was den faserverstärkten geformten Gegenstand angeht, der durch die oben genannten Verfahren hergestellt wird, so ist spezifisch der Volumengehalt der Verstärkungsfasern in dem faserverstärkten geformten Gegenstand vorzugsweise im Bereich von 40% bis 85% und besonders bevorzugt im Bereich von 50% bis 70%, und zwar unter dem Gesichtspunkt der Festigkeit.

[0075] Für die Verwendung des faserverstärkten geformten Gegenstands, der in der obigen Art erhalten wird, umfassen Sportgeräte, z. B. Angelrute, Golfschläger und Krafffahrzeugrahmen, ein Rahmen- oder ein Karosseriematerial eines Kraftfahrzeugs oder eines Flugzeugs, Raumfahrzeugelemente, ein Flügel einer Windenergieerzeugungsanlage, Teile eines Automobils, z. B. ein vorderer Hilfsrahmen, ein hinterer Hilfsrahmen, eine vordere Kabinensäule, eine mittlere Kabinensäule, ein Seitenelement, ein Querelement, eine Seitenschwelle, eine Dachprofilschiene und eine Propellerwelle, ein Kernelement eines Drahtes und Kabels, ein Rohrmaterial für ein Offshore-Ölfeld, ein Walzenrohrmaterial für einen Drucker und ein Robotergabelmaterial, da aber das Element eines Kraftfahrzeugs, das Element eines Flugzeugs und das Element eines Raumfahrzeugs hohe Bruchzähigkeit und mechanische Festigkeit haben müssen, wird der faserverstärkte geformte Harzgegenstand der vorliegenden Erfindung vorzugsweise für diese Zwecke angewendet.

[0076] Die härtbare Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann zu anderen Zwecken als den vorstehend genannten Zwecken als ein gehärtetes Produkt eingesetzt werden. Ein Verfahren zum Erhalten eines gehärteten Produktes aus der härtbaren Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann auf einem allgemeinen Härtungsverfahren der härtbaren Harzzusammensetzung basieren, und die Erwärmungstemperaturbedingungen können beispielsweise in geeigneter Weise abhängig von dem Typ des Härtungsmittels, das kombiniert werden soll, oder dem Zweck ausgewählt werden. Beispielsweise kann ein Verfahren des Erwärmens der härtbaren Harzzusammensetzung im Temperaturbereich von etwa Raumtemperatur bis 250°C genannt werden. Als Formungsverfahren kann ein allgemeines Verfahren zum Formen der härtbaren Harzzusammensetzung eingesetzt werden, und es sind insbesondere keine spezifischen Bedingungen für die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung notwendig.

Beispiele

[0077] Als nächstes wird die vorliegende Erfindung unter Verwendung von Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben werden, allerdings basieren die „Teile“ und „%“, die unten angegeben werden, auf der Masse, wenn nichts anderes angegeben ist.

[0078] Der Gehalt jeder Komponente in dem trinukleären Körper (X) im Beispiel der vorliegenden Anmeldung wurde aus einem Flächenverhältnis des Flüssigchromatographie(HPLC)-Diagramms errechnet, welches unter den unten beschriebenen Bedingungen gemessen worden war.

„Agilent 1220 Infinity LC“, hergestellt von TOSOH CORPORATION,
 Säule: „TSK-GEL ODS-120T“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 Detektor: VWD
 Datenverarbeitung: „Agilent EZChrom Elite“, hergestellt von TOSOH CORPORATION
 Messbedingung: Säulentemperatur 40°C
 Entwicklungslösungsmittel
 A-Flüssigkeit: Wasser/Acetonitril = 50/50 Gewichts
 B-Flüssigkeit: Acetonitril
 Entwicklungsbedingung:
 A-Flüssigkeit/B-Flüssigkeit = 95/5 (15 min),
 Linearer Gradient (20 min)
 A-Flüssigkeit/B-Flüssigkeit = 0/100 (20 Mm),
 Durchflussgeschwindigkeit 1,0 ml/min,
 Messwellenlänge 254 nm,

Standard: Das unten beschriebene monodispergierte Polystyrol, dessen Molekulargewicht gut bekannt ist, wurde nach dem Messhandbuch von „GPC-8020 Model II Version 4.10“ verwendet.

(Verwendetes Polystyrol)

„A-500“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „A-1000“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „A-2500“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „A-5000“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-1“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-2“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-4“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-10“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-20“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-40“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-80“ hergestellt von TOSOH CORPORATION
 „F-128“ hergestellt von TOSOH CORPORATION

Probe: Abfiltrieren einer Lösung von 1,0 Massen-% in Tetrahydrofuran, umgewandelt als Harzfeststoffgehalt, durch einen Mikrofilter (50 µl)

[0079] Die Schmelzviskosität des Epoxidharzes wurde durch ein ICI-Viskosimeter basierend auf ASTM D4287 gemessen.

[0080] Der Erweichungspunkt des Epoxidharzes wurde auf der Basis von IS K7234 gemessen.

Beispiel 1

Herstellung von Epoxidharz (1)

[0081] 1128 g Phenol (12,0 Mol), 122 g Salicylaldehyd (1,0 Mol) und 12,5 g p-Toluolsulfonsäure wurden in einen Kolben gegeben, in den ein Stickstoffeinlassrohr, ein Kühlrohr, ein Thermometer, eine Dean-Stark-Apparatur und ein Rührer eingesetzt waren, und die Temperatur wurde über 45 Minuten unter Rühren auf 120°C erhöht. Die Inhalte wurden bei einer Temperatur von 120° für 3 Stunden umgesetzt, während das kondensierte Wasser, das durch die Reaktion gebildet wurde, mittels einer Dean-Stark-Apparatur durch Destillation entfernt wurde. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, wurden 5,1 g 49%-ige wässrige Natriumhydroxidlösung zugegeben, um das Resultierende zu neutralisieren und auf einen Entwässerungskreislauf umzuschalten, dann wurde die Temperatur über 3 Stunden auf 180°C erhöht. Überschüssiges Phenol wurde teilweise entfernt, während Dampf kräftig in das System eingeblasen wurde, um so 280 g eines Phenolharzintermediats (1) zu erhalten, das einen Erweichungspunkt von 108°C und ein Hydroxyläquivalent von 98 g/eq hatte.

[0082] Als nächstes wurden 98 g des vorstehend erhaltenen Phenolharzintermediats (1) (1,0 Mol), 463 g Epichlorhydrin (5,0 Mol), 139 g n-Butanol und 2 g Tetraethylbenzylammoniumchlorid in einen Kolben gegeben, in welchen ein Stickstoffeinlassrohr, ein Kühlrohr, ein Thermometer und ein Rührer eingesetzt waren gegeben und gelöst. Nachdem die Temperatur auf 65°C erhöht worden war, wurde der Druck auf einen azeotropen

Druck reduziert, und 90 g einer wässrigen 49%-igen Natriumhydroxidlösung (1,1 Mol) wurden tropfenweise über 5 Stunden zugegeben. Nach der tropfenweisen Zugabe der Lösung wird eine destillierte Fraktion, die durch azeotrope Destillation erzeugt wurde, durch eine Dean-Stark-Falle abgetrennt, eine wässrige Schicht wurde entfernt und die Reaktion wurde für 30 Minuten durchgeführt, während nur eine ölige Schicht in das Reaktionssystem zurückgeführt wurde. Das nicht umgesetzte Epichlorhydrin wurde durch Destillation unter reduziertem Druck destilliert, 59 g Methylethylketon und 177 g n-Butanol wurden zu dem erhaltenen rohen Produkt gegeben, um es aufzulösen, und dann wurden 10 g einer wässrigen 10%-igen Natriumhydroxidlösung unter Erhöhung der Temperatur auf bis zu 80°C zugesetzt, und die Reaktion wurde für 2 Stunden durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 150 g Wasser gewaschen und das Waschen wurde drei Mal in der gleichen Art durchgeführt, bis der pH der Waschflüssigkeit neutral anzeigte. Nachdem eine Entwässerung durch azeotrope Destillation durchgeführt worden war und eine sorgfältige Hydratation durchgeführt worden war, wurde Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert, wodurch ein bei Raumtemperatur halbfestes Epoxidharz (1) erhalten wurde. **Fig. 1** stellt ein GPC-Diagramm des Epoxidharzes (1) dar und **Fig. 2** stellt ein HPLC-Diagramm dar. Das Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (1) war 164 g/eq und die Schmelzviskosität bei einer Temperatur von 150°C war 0,2 dPa·s. Außerdem war der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Epoxidharz (1), errechnet aus dem GPC-Diagramm, 75,9%, war der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1) in dem trinukleären Körper (X) 13,4%, war der Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) 56,1% und war der Gehalt des [o, o, o]-Bindungskörpers (x3) 30,5%, jeweils errechnet aus dem HPLC-Diagramm. Die Resultate sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

Herstellung eines Epoxidharzes (2)

[0083] 940 g Phenol (10,0 Mol), 122 g Salicylaldehyd (1,0 Mol), 10,7 g p-Toluolsulfonsäure und 1062 g Toluol wurden in einen Kolben gegeben, in den ein Stickstoffeinlassrohr, ein Kühlrohr, ein Thermometer, eine Dean-Stark-Apparatur und ein Rührer eingesetzt waren, und die Temperatur wurde über 45 Minuten unter Rühren auf 120°C erhöht. Die Inhalte wurden bei einer Temperatur von 120° für 3 Stunden umgesetzt, während das kondensierte Wasser mittels einer Dean-Stark-Apparatur durch Destillation entfernt wurde. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen war, wurden 5,1 g einer 49%-igen wässrigen Natriumhydroxidlösung zugegeben, um das Resultierende zu neutralisieren und auf einen Entwässerungskreislauf umzuschalten, dann wurde die Temperatur über 3 Stunden auf 180°C erhöht. Überschüssiges Phenol wurde teilweise entfernt, während Dampf kräftig in den Kolben geblasen wurde, um so 277 g eines Phenolharzintermediats (2) zu erhalten, das einen Erweichungspunkt von 117°C und ein Hydroxyläquivalent von 98 g/eq hatte.

[0084] Es wurde dasselbe wie in Herstellungsbeispiel 1 durchgeführt, so dass bei Raumtemperatur ein festes Epoxidharz (2) erhalten wurde, mit der Ausnahme, dass 98 g des Phenolharzintermediats (1) (1,0 Mol) in 98 g des Phenolharzintermediats (2) (1,0 Mol) geändert wurden. **Fig. 3** stellt ein GPC-Diagramm des Epoxidharzes (2) dar und **Fig. 4** stellt ein HPLC-Diagramm dar. Das Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (2) war 166 g/eq, die Schmelzviskosität bei einer Temperatur von 150°C war 0,6 dPa·s und der Erweichungspunkt war 56°C. Außerdem war der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Epoxidharz (2), errechnet aus dem GPC-Diagramm, 56,9%, war der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1) in dem trinukleären Körper (X) 5,5%, war der Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) 55,1% und war der Gehalt des [o, o, o]-Bindungskörpers (x3) 39,4%, jeweils errechnet aus dem HPLC-Diagramm. Die Resultate sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsherstellungsbeispiel 1

Herstellung von Epoxidharz (1')

[0085] Es wurde wie in Beispiel 1 unter Erhalt eines Epoxidharzes (1') vorgegangen, mit der Ausnahme, dass 98 g des Phenolharzintermediats (1) (1,0 Mol) in „TPM-113“ geändert wurden. **Fig. 5** stellt ein GPC-Diagramm des Epoxidharzes (1') dar und **Fig. 6** stellt ein HPLC-Diagramm dar. Das Epoxidäquivalent des Epoxidharzes (1') war 169 g/eq und die Schmelzviskosität bei einer Temperatur von 150°C war 1,0 dPa·s. Außerdem war der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Epoxidharz (1'), errechnet aus dem GPC-Diagramm, 65,8%, war der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x) in dem trinukleären Körper (X) 20,2%, war der Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) 52,1% und war der Gehalt des [o, o, o]-Bindungskörpers (x3) 27,7%, jeweils errechnet aus dem HPLC-Diagramm. Die Resultate sind in Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

	Epoxidharz (1)	Epoxidharz (2)	Epoxidharz (1')
Gehalt an trinukleärem Körper (X) in dem Epoxidharz [%]	75,9	56,9	65,8
Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1) in dem trinukleären Körper (X) [%]	13,4	5,5	20,2
Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2) in dem trinukleären Körper (X) [%]	56,1	55,1	52,1
Gehalt des [o, o, o]-Bindungskörpers (x3) in dem trinukleären Körper (X) [%]	30,5	39,4	27,7
Schmelzviskosität bei einer Temperatur von 150°C [dPa·s]	0,2	0,6	1,0

[0086] Beispiele 3 bis 8 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3 Die härtbare Harzzusammensetzung wurde in der unten beschriebenen Art gemischt und es wurden verschiedene Evaluierungen an dem gehärteten Produkt daraus durchgeführt. Die Mischmengen und die Resultate verschiedener Evaluierungen sind in Tabellen 2 bis 4 gezeigt. Außerdem sind die Einzelheiten jeder Komponente in den Tabellen wie folgt.

Epoxidharz (1): Epoxidharz, hergestellt in Beispiel 1

Epoxidharz (2): Epoxidharz, hergestellt in Beispiel 2

Epoxidharz (1'): Epoxidharz, hergestellt in Vergleichsherstellungsbeispiel 1.

Säureanhydrid-Härtungsmittel:

Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid („EPICLON B-570H“, hergestellt von DIC Corporation, Säureanhydridgruppenäquivalent 166 g/eq)

1,2-DMZ: 1,2-Dimethylimidazol

Dicyandiamid: „JERCure DICY-7“ hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation

DCMU: N,N-Dimethyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)harnstoff

(„DCMU“, hergestellt von HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.)

4,4'-Diaminodiphenylsulfon: „SEIKACURE-S“, hergestellt von Wakayama Seika Kogyo Co., Ltd.

<Herstellung einer härtbaren Harzzusammensetzung>

[0087] Die entsprechenden Komponenten wurden gemäß dem in den folgenden Tabellen 2 bis 4 gezeigten Verhältnis vermengt und durch Schmelzkneten gleichmäßig vermischt, um dadurch härtbare Harzzusammensetzungen von Beispiel 3 bis Vergleichsbeispiel 3 herzustellen.

<Evaluierung der Wärmebeständigkeit>

[0088] Die in den Beispielen 3 bis 4 und im Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen härtbaren Harzzusammensetzungen wurden in einen Formwerkzeugrahmen („die frame“), der eine Breite von 90 mm, eine Länge von 110 mm und eine Höhe von 2 mm hatte, gegossen, und bei einer Temperatur von 150°C für 1 Stunde pressgeformt, um ein gehärtetes Produkt zu erhalten. Das gehärtete Produkt wurde mit einem Diamantschneider auf eine Breite von 5 mm und eine Länge von 50 mm geschnitten, und die dynamische Viskoelastizität wurde unter den folgenden Bedingungen in einem Doppelkrakarm-Biegemodus unter Verwendung von „DMS 6100“, hergestellt von SII NanoTechnology Inc., gemessen. Die Evaluierung wurde durchgeführt, indem die Anfangstemperatur des elastischen Speichermoduls (E') als Glasübergangstemperatur (Tg) genommen wurde. Die Resultate sind in Tabelle 2 gezeigt.

[Messbedingungen]

Messtemperaturbereich: Raumtemperatur bis 260°C

Temperaturanstiegsrate: 3°C/min

Frequenz: 1 Hz (Sinuswelle)

Dehnungsamplitude: 10 µm

<Evaluierung der Wärmebeständigkeit>

[0089] Die in den Beispielen 5 bis 8 und in Vergleichsbeispielen 2 und 3 erhaltenen härtbaren Harzzusammensetzungen wurden in einen Formwerkzeugrahmen, der eine Breite von 90 mm, eine Länge von 110 mm und eine Höhe von 2 mm hatte, gegossen, und bei einer Temperatur von 150°C für 1 Stunde pressgeformt, um ein gehärtetes Produkt zu erhalten. Das gehärtete Produkt wurde mit einem Diamantschneider auf eine Breite von 5 mm und eine Länge von 50 mm geschnitten, und die dynamische Viskoelastizität wurde unter den folgenden Bedingungen in einem Doppelkrakarm-Biegemodus unter Verwendung von „DMS 6100“, hergestellt von SII NanoTechnology Inc., gemessen. Die Evaluierung wurde durchgeführt, indem die Temperatur, bei welcher $\tan\delta$ das Maximum ist, als Glasübergangstemperatur (T_g) genommen wurde. Die Resultate sind in Tabellen 3 und 4 gezeigt.

[Messbedingungen]

Messtemperaturbereich: Raumtemperatur bis 260°C

Temperaturanstiegsrate: 3°C/min

Frequenz: 1 Hz (Sinuswelle)

Dehnungsamplitude: 10 μm

<Messung der Biegefestigkeit und des Biegeelastizitätsmoduls>

[0090] Die in den Beispielen 3 bis 6 und in Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhaltenen härtbaren Harzzusammensetzungen wurden in einen Formwerkzeugrahmen, der eine Breite von 90 mm, eine Länge von 110 mm und eine Höhe von 2 mm hatte, gegossen, und bei einer Temperatur von 150°C für 1 Stunde pressgeformt, um ein gehärtetes Produkt zu erhalten. Die Biegefestigkeit und das Biegeelastizitätsmodul des gehärteten Produktes wurden gemäß JIS K6911 gemessen. Die Resultate sind in Tabellen 2 und 3 gezeigt.

<Messung der Biegefestigkeit und des Biegeelastizitätsmoduls>

[0091] Die in den Beispielen 7 bis 8 und in Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen härtbaren Harzzusammensetzungen wurden in einen Formwerkzeugrahmen, der eine Breite von 90 mm, eine Länge von 110 mm und eine Höhe von 2 mm hatte, gegossen, und bei einer Temperatur von 150°C für 1 Stunde pressgeformt. Dann wurden die Zusammensetzungen weiter für 3 Stunden erwärmt, um ein gehärtetes Produkt zu erhalten (Probe 2). Die Biegefestigkeit und der Biegeelastizitätsmodul der erhaltenen Probe 2 wurden gemäß JIS K6911 gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 4 gezeigt.

<Beibehaltungsrate der physikalischen Eigenschaften nach Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest>

[0092] Das gehärtete Produkt, das aus der härtbaren Harzzusammensetzung, erhalten in Beispielen 3 bis 8 und Vergleichsbeispielen 2 und 3, erhalten worden war, wurde allein für 6 Stunden in eine Umgebung mit einer Temperatur von 121°C und einer Feuchtigkeit von 100% gestellt. Danach wurden nach demselben Verfahren wie das vorstehende die Glasübergangstemperatur, die Biegefestigkeit und der Biegeelastizitätsmodul gemessen. Außerdem wurde der Wert nach dem Feuchtigkeits- und Wärmetest zu dem Wert vor dem Feuchtigkeits- und Wärmetest errechnet, um diesen Wert als die Beibehaltungsrate der physikalischen Eigenschaften zu evaluieren. Die Resultate sind in Tabellen 3 und 4 gezeigt.

[Tabelle 2]

	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel 1
Epoxidharz (1)	50,3		
Epoxidharz (2)		50,3	
Epoxidharz (1')			50,3
Säureanhydrid-Härtungsmittel	49,7	49,7	49,7
1,2-DMZ	1,0	1,0	1,0

Wärmebeständigkeit Tg [°C]	196	192	190
Biegeelastizität [MPa]	138	117	115
Biegeelastizitätsmodul [Mpa]	3700	3800	3400

[Tabelle 3]

		Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel 2
Epoxidharz (1)		92		
Epoxidharz (2)			92	
Epoxidharz (1')				92
Dicyandiamid		8	8	8
DCMU		1	1	1
Evaluierung vor Feuchtigkeits- und Wärmetest	Wärmebeständigkeit Tg [°C]	272	273	270
	Biegefestigkeit [MPa]	123	110	113
	Biegeelastizitätsmodul [Mpa]	3600	3500	3300
Evaluierung nach Feuchtigkeits- und Wärmetest	Wärmebeständigkeit Tg [°C]	258 (94,8%)	256 (93,8%)	249 (92,1%)
	Biegefestigkeit [MPa]	118 (96,3%)	104 (94,3%)	102 (90,3%)
	Biegeelastizitätsmodul [Mpa]	3500 (97,2%)	3400 (97,2%)	3000 (90,9%)

[Tabelle 4]

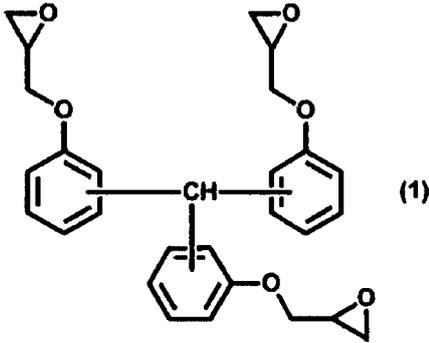
		Beispiel 7	Beispiel 8	Vergleichsbeispiel 3
Epoxidharz (1)		73		
Epoxidharz (2)			73	
Epoxidharz (1')				73
4,4'-Diaminodiphenylsulfon		27	27	27
Evaluierung vor Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest	Wärmebeständigkeit Tg [°C]	356	360	350
	Biegefestigkeit [MPa]	129	130	125
	Biegeelastizitätsmodul [Mpa]	3900	3300	3200
Evaluierung nach Feuchtigkeits- und Wärmebeständigkeitstest (Beibehaltungsrate)	Wärmebeständigkeit Tg [°C]	349 (98,0%)	351 (97,5%)	333 (95,1%)
	Biegefestigkeit [MPa]	127 (98,5%)	128 (98,1%)	118 (94,4%)
	Biegeelastizitätsmodul [Mpa]	3340 (98,2%)	3230 (97,9%)	3040 (95,0%)

Patentansprüche

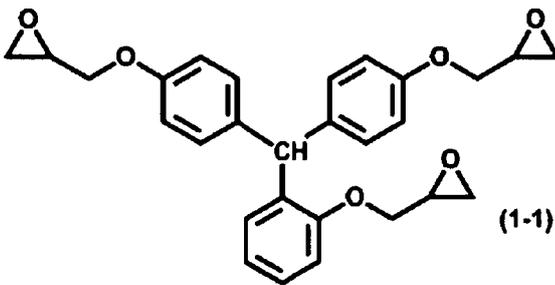
1. Epoxidharz, das ein Polyglycidylether ist, der ein Polykondensationsprodukt von Phenol und Hydroxybenzaldehyd ist,

wobei das Harz einen trinukleären Körper (X), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1), umfasst, wobei der Gehalt eines [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-1), in dem trinukleären Körper (X) im Bereich von 5% bis 18%, als Flächenverhältnis, wie es durch Flüssigchromatographie gemessen wird, ist:

[Chem. 1]



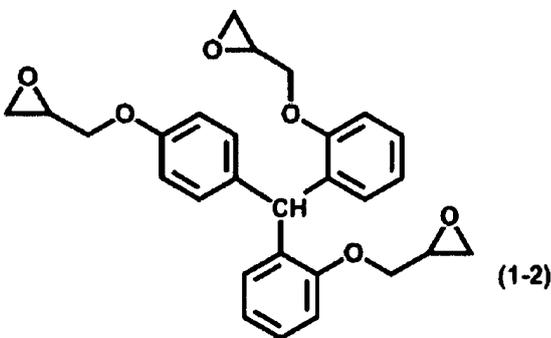
[Chem. 2]



2. Epoxidharz nach Anspruch 1, wobei der Gehalt des trinukleären Körpers (X) in dem Harz 70% oder mehr, als Flächenverhältnis, wie es durch GPC gemessen wird, ist.

3. Epoxidharz nach Anspruch 1, wobei in dem trinukleären Körper (X) der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die obige Strukturformel (1-1), im Bereich von 5% bis 18%, als Flächenverhältnis, wie es durch Flüssigchromatographie gemessen wird, ist und der Gehalt eines [o, o, p]-Bindungskörpers (x2), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-2), im Bereich von 53% bis 60%, als Flächenverhältnis, wie es durch Flüssigchromatographie gemessen wird, ist:

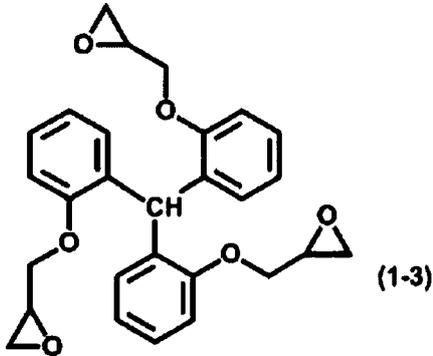
[Chem. 3]



4. Epoxidharz nach Anspruch 1, das ein Epoxid-Äquivalent von 160 bis 170 g/Äquivalent hat.

5. Epoxidharz nach Anspruch 1, wobei der Hydroxybenzaldehyd ortho-Hydroxybenzaldehyd ist.

6. Epoxidharz nach Anspruch 5, wobei in dem trinukleären Körper (X) der Gehalt des [o, p, p]-Bindungskörpers (x1), dargestellt durch die obige Strukturformel (1-1), im Bereich von 5% bis 18% liegt, der Gehalt des [o, o, p]-Bindungskörpers (x2), dargestellt durch die obige Strukturformel (1-2), im Bereich von 53% bis 60% liegt und der Gehalt eines [o, o, o]-Bindungskörpers (x3), dargestellt durch die folgende Strukturformel (1-3), im Bereich von 28% bis 40% liegt, und zwar als Flächenverhältnis, wie es durch Flüssigchromatographie gemessen wird: [Chem. 4]



7. Epoxidharz nach Anspruch 5, das durch Umsetzen von Phenol mit ortho-Hydroxybenzaldehyd in einem Molverhältnis zwischen den beiden (Phenol:Hydroxybenzaldehyd) von 1:0,05 bis 1:0,25 unter Erhalt eines Phenolharzintermediats und danach Umsetzen des erhaltenen Phenolharzintermediates und Epichlorhydrin erhalten wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines Epoxidharzes, umfassend:
Umsetzen von Phenol mit ortho-Hydroxybenzaldehyd in einem Molverhältnis zwischen den beiden (Phenol:Hydroxybenzaldehyd) von 1:0,05 bis 1:0,25 unter Erhalt eines Phenolharzintermediates, und
Umsetzen des erhaltenen Phenolharzintermediates mit Epichlorhydrin.

9. Epoxidharz nach Anspruch 1, das eine Schmelzviskosität bei einer Temperatur von 150°C von 1 mPa·s bis 100 mPa·s hat.

10. Härtbare Harzzusammensetzung, umfassend:
das Epoxidharz nach Anspruch 1 und ein Härtungsmittel.

11. Härtbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei das Härtungsmittel ein beliebiges aus einem Säureanhydrid, einer Dicyandiamidverbindung und einer aromatischen Aminverbindung ist.

12. Gehärtetes Produkt, gebildet durch Härten der härtbaren Harzzusammensetzung nach Anspruch 10.

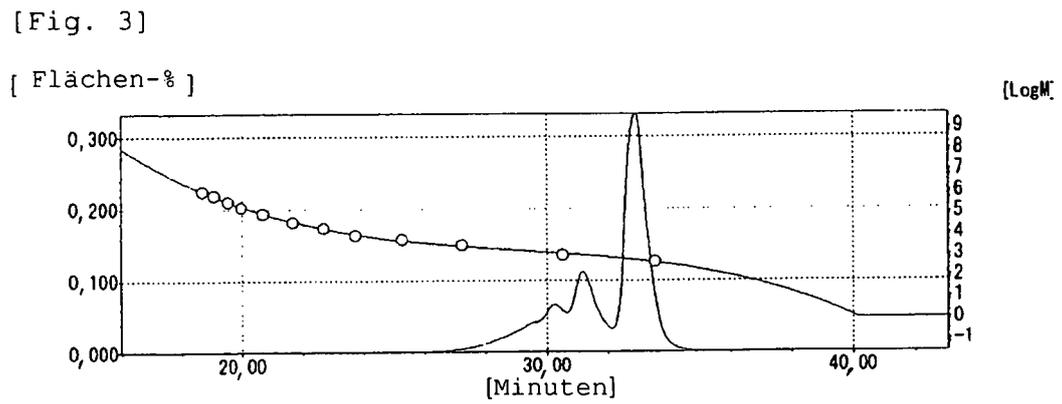
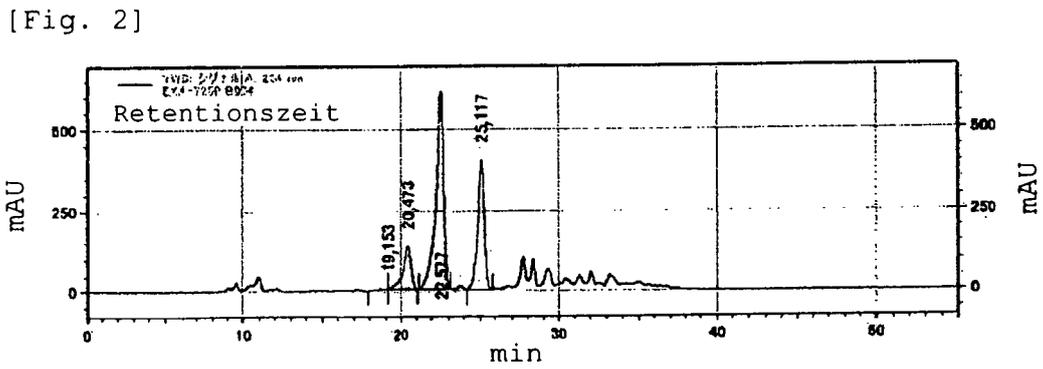
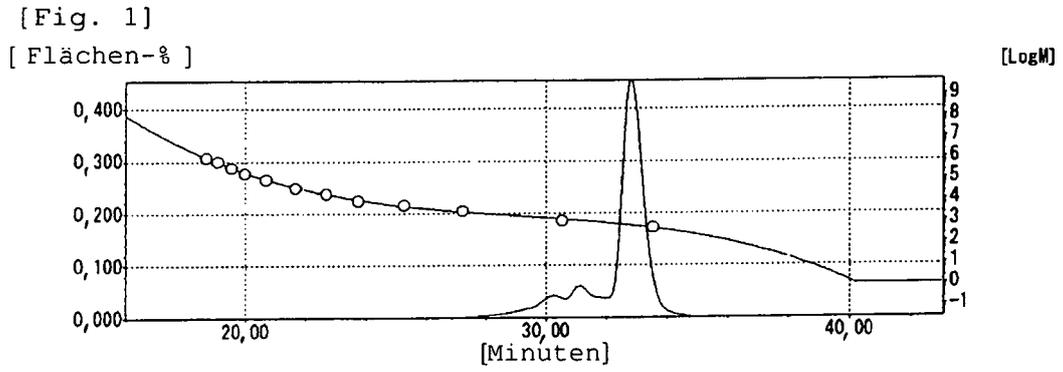
13. Faserverstärktes Verbundmaterial, umfassend:
das Epoxidharz nach Anspruch 1;
ein Härtungsmittel und
eine Verstärkungsfaser.

14. Faserverstärktes Verbundmaterial nach Anspruch 13, wobei das Härtungsmittel ein beliebiges aus einem Säureanhydrid, einer Dicyandiamidverbindung und einer aromatischen Aminverbindung ist.

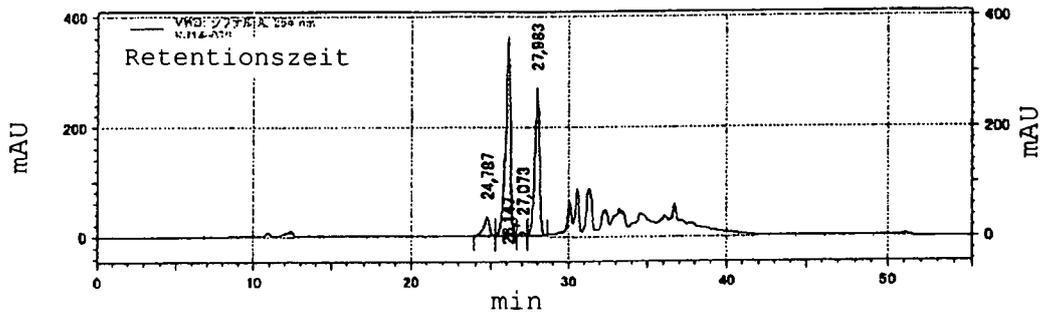
15. Geformter Gegenstand, der durch Härten des faserverstärkten Verbundmaterials nach Anspruch 13 geformt wurde.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

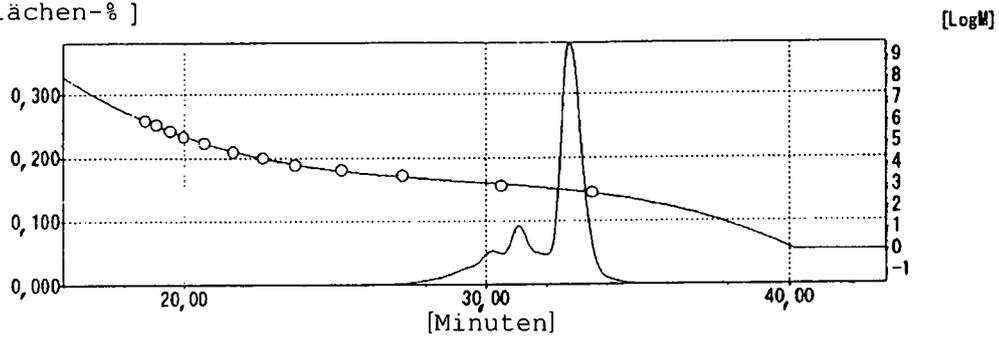
Anhängende Zeichnungen



[Fig. 4]



[Fig. 5]
[Flächen-%]



[Fig. 6]

