

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年1月14日(14.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/006114 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/18 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/025662
- (22) 国際出願日: 2020年6月30日(30.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-125901 2019年7月5日(05.07.2019) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 河内真二(KOCHI, Shinji); 〒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). 城戸大輔(KIDO, Daisuke); 〒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). 小森谷あや(KOMORIYA, Aya); 〒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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: PREPREG AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract: The present invention provides a prepreg characterized by comprising the following constituent elements [A] to [E] and giving a cured object composed of a reinforcing-fiber layer lying from 8% to 92% in terms of thickness-direction depth from a surface and surface resin layers lying respectively from both surfaces to less than 8% in terms of thickness-direction depth, the reinforcing-fiber layer including both a first epoxy resin composition and 90 mass% or more of the constituent element [A] and the surface resin layers including both a second epoxy resin composition and 85 mass% or more of the constituent element [E]. [A] Carbon fibers [B] Epoxy resins comprising the following constituent elements [b1] and [b2]: [b1] a bi- or lower-functional epoxy resin having, in the molecule, at least one cyclic structure including four or more ring-forming members and having a glycidylamine group bonded to the cyclic structure; and [b2] a tri- or higher-functional epoxy resin [C] A thermoplastic resin having a weight-average molecular weight of 2,000-30,000 g/mol [D] Diaminodiphenyl sulfone [E] Particles having a volume-average particle diameter of 5-50 μm and insoluble in the constituent element [B]

(57) 要約: 本発明は、下記構成要素 [A] ~ [E] を含み、その硬化物において、表面から厚み方向上の8%から92%までの間に位置する強化繊維層には、第1エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素 [A] の90質量%以上が存在し、かつ、両表面から厚み方向上のそれぞれ8%未満の範囲に位置する表面樹脂層には、第2エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素 [E] の85質量%以上が存在することを特徴とするプリプレグを提供する。 [A] 炭素繊維 [B] 以下の構成要素 [b1] および [b2] を含むエポキシ樹脂 [b1] 1分子中に、4員環以上の環構造を少なくとも1つ以上有し、かつ、環構造に結合したグリシジルアミン基を有する2官能以下のエポキシ樹脂 [b2] 3官能以上のエポキシ樹脂 [C] 重量平均分子量が2000~30000 g/molの熱可塑性樹脂 [D] ジアミノジフェニルスルホン [E] 体積平均粒径が5~50 μmである、構成要素 [B] に不溶な粒子

WO 2021/006114 A1

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 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、自動積載機における優れた工程通過性を持ち、硬化後に優れた靱性と耐衝撃性を備えたプリプレグ、ならびにその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの強化繊維と、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化物からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度、弾性率などの機械特性や耐熱性、さらには耐食性に優れるため、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材、スポーツ用品などの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、マトリックス樹脂としては、機械特性、耐熱性および耐薬品性が高く、炭素繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。

[0003] また、近年、航空機のような大型複合材料を製造する場合には、ハンドレイアップよりも生産性に優れる自動積層機を用いたプリプレグの積層法として、ATL (Automated Tape Layup) 法、AFP (Automated Fiber Placement) 法などが用いられる。中でもAFP法は、航空機胴体など比較的曲面の多い部品を製造することに適しており、材料の歩留まりもよいことから、近年多く用いられる方法となってきた。AFP法では、プリプレグを強化繊維の方向にテープ状に切断した約十から数十本の3～13mm幅のスリットテーププリプレグをガイドロールに通し、マシンヘッドに集束させて基材に積層する。この際、ガイドロールとスリットテーププリプレグが擦過することによって、スリットテ

プリプレグに含まれるマトリックス樹脂がガイドロールに付着し、生産性が低下する問題があった。特許文献1には、プリプレグの両表面に存在するエポキシ樹脂組成物の粘度やガラス転移温度、および厚み方向の中心部に存在するエポキシ樹脂組成物の粘度を制御することによる、ハンドリング性や工程通過性、コンポジットの力学特性に優れたプリプレグ、およびその製造方法が記載されている。

[0004] さらに、プリプレグのタック性を適正化して成形作業性を向上することを目的として、特許文献2には、粘度の高いマトリックス樹脂を用いて、プリプレグの粘着性を下げる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-229211号公報

特許文献2：特開平09-194611号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載のプリプレグは、粘着性の低減が不十分で、自動積層装置の工程通過性が十分に改善されているとはいえない。また、特許文献2に記載のプリプレグは、粘着性が下がりすぎているため、プリプレグ同士の接着性に課題があった。

[0007] そこで、本発明が解決しようとする課題は、優れた靱性、耐衝撃性を有する繊維強化複合材料を、自動積層装置を用いて製造する場合において、本装置に強化繊維またはマトリックス樹脂の一部が堆積することなく、連続積層可能なプリプレグを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するために、本発明は次の構成をとる。

(1) 下記構成要素 [A] ~ [E] を含むプリプレグであって、以下の条件 (i)、(ii) および (iii) を満たし、

その硬化物において、

表面から厚み方向上の8%から92%までの間に位置する強化繊維層には、第1エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素[A]の90質量%以上が存在し、かつ、

両表面から厚み方向上のそれぞれ8%未満の範囲に位置する表面樹脂層には、第2エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素[E]の85質量%以上が存在する、プリプレグ。

(i) 第2エポキシ樹脂組成物は、構成要素[B]～[E]を含み、第2エポキシ樹脂組成物100質量部に対して構成要素[C]を8～24質量部含む。

(ii) 第2エポキシ樹脂組成物は25℃、角周波数3.14 rad/sでの測定時における貯蔵弾性率G'が $1.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^6$ Paである。

(iii) プリプレグを温度 25 ± 2 ℃、湿度 $50 \pm 5\%$ RHの環境下で24時間放置後に貼り合わせた、プリプレグ同士の35℃におけるピール強度が0.1 N/mm以上である。

[A] 炭素繊維

[B] 以下の構成要素[b1]および[b2]を含むエポキシ樹脂

[b1] 1分子中に、4員環以上の環構造を少なくとも1つ以上有し、かつ、環構造に結合したグリシジルアミン基を有する2官能以下のエポキシ樹脂

[b2] 3官能以上のエポキシ樹脂

[C] 重量平均分子量が2000～30000 g/molの熱可塑性樹脂

[D] ジアミノジフェニルスルホン

[E] 体積平均粒径が5～50 μmである、構成要素[B]に不溶な粒子

本発明のプリプレグの好ましい態様によれば、第2エポキシ樹脂組成物100質量部に対して構成要素[C]を8～20質量部含むものであり、別の好ましい態様は、第2エポキシ樹脂組成物の25℃、角周波数3.14 rad

d/s での測定時における貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ Paであることである。

(2) 前記プリプレグを硬化させてなる繊維強化複合材料。

発明の効果

[0009] 本発明のプリプレグを用いることにより、自動積層装置を用いて優れた耐衝撃性、層間靱性を有する繊維強化複合材料を製造する場合において、スリットテープ加工性およびスプライス性が良好である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]スリットしたプリプレグを擦過させた時のパスラインへの樹脂/毛羽の付着量を測定している状態を示す概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明における構成要素[A]は、比強度、比弾性率の観点から、炭素繊維である必要がある。かかる炭素繊維としては、特に限定されないが、ピッチ系、アクリル系などが好ましく用いられ、アクリル系の炭素繊維がより好ましく用いられる。

[0012] 炭素繊維の形態としては、有撚糸、解撚糸、および無撚糸などを用いることが出来るが、解撚糸、または無撚糸は、フィラメントの配向が平行であることから繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良いため好ましく用いられる。

[0013] 本発明における構成要素[B]は、構成要素[b1]および[b2]を含むエポキシ樹脂である。

[0014] 構成要素[b1]は、1分子中に4員環以上の環構造を少なくとも1つ以上有し、かつ、環構造に結合したグリシジルアミン基を有する2官能以下のエポキシ樹脂である。かかるエポキシ樹脂は、官能基であるグリシジル基が少ないことから、硬化させて得られる硬化物において、架橋密度を適度に緩めるため、高い塑性変形能力を得ることができる。一方、架橋密度を緩めると弾性率が低下する問題が発生するが、かかるエポキシ樹脂は、グリシジルアミン基に結合する環構造が、分子内であたかもペンダントのようにぶら下

がっており、該環構造が架橋構造の隙間を埋めることで自由体積が減少し、高い弾性率を両立した硬化物を得ることが可能となる。

[0015] 構成要素 [b 1] のエポキシ樹脂としては、N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン、N, N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、N, N-ジグリシジル-4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリンおよびN, N-ジグリシジル-4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリンなどが挙げられる。

これらのエポキシ樹脂は、多くの場合、フェノキシアニリン誘導体にエピクロロヒドリンを付加し、アルカリ化合物により環化して得られる。フェノキシアニリン誘導体としては、具体的には、4-フェノキシアニリン、4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、4-(3-メチルフェノキシ)アニリン、4-(2-メチルフェノキシ)アニリン、4-(4-エチルフェノキシ)アニリン、4-(3-エチルフェノキシ)アニリン、4-(2-エチルフェノキシ)アニリン、4-(4-プロピルフェノキシ)アニリン、4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリン、4-(4-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(3-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(2-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(4-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(3-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(2-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(3-フェノキシフェノキシ)アニリン、4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリン、4-[4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[2-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-(2-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、4-(1-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、4-[(1, 1'-ビフェニル-4-イル)オキシ]アニリン、4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(3-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(2-ニトロフェノキシ)アニリン、3-ニトロ-4-アミノフェニルフェニルエーテル、2-ニトロ-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(2, 4-ジニトロフェノキシ)アニリン、3-

ニトロ-4-フェノキシアニリン、4-(2-クロロフェノキシ)アニリン、4-(3-クロロフェノキシ)アニリン、4-(4-クロロフェノキシ)アニリン、4-(2,4-ジクロロフェノキシ)アニリン、3-クロロ-4-(4-クロロフェノキシ)アニリン、および4-(4-クロロ-3-トリルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

[0016] 構成要素 [b 1] のエポキシ樹脂の市販品としては、“デナコール (登録商標)” EX-731 (グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス (株) 製)、OPP-G (o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、三光 (株) 製)、GAN (N-ジグリシジルアニリン、日本化薬 (株) 製) や “TOREP (登録商標)” A-204E (ジグリシジル-p-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル (株) 製) などが挙げられる。

[0017] 構成要素 [b 2] は、3官能以上のエポキシ樹脂、すなわち1分子中に3個以上のエポキシ基を有する化合物である。構成要素 [b 2] として、かかるエポキシ樹脂を用いることにより、高いガラス転移温度や弾性率を有する硬化物を得ることができる。

[0018] 構成要素 [b 2] としては、3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、3官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、3官能以上のアミノフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも物性のバランスが良いことから、3官能以上のジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂とアミノフェノール型エポキシ樹脂が、好ましく用いられる。

[0019] 構成要素 [b 2] として好ましく用いられる3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、メタキシレンジアミン型エポキシ樹脂、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂などが挙げられる。かかるエポキシ樹脂の市販品としては、“アラルダイト (登録商標)” MY720、“アラルダイト (登録商標)” MY721、“アラルダイト (登録商標)” MY9512、“アラルダイト (登録商標)” MY9663 (以上、Huntsman Cor

poration製)、“スミエポキシ(登録商標)”ELM434(住友化学(株)製)、“エポトート(登録商標)”YH-434(日鉄ケミカル&マテリアル(株)製)、“jER(登録商標)”604(三菱ケミカル(株)製)等が挙げられる。

[0020] 構成要素 [b2] として好ましく用いられる3官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂およびテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が挙げられる。かかるエポキシ樹脂の市販品としては、“D. E. N. (登録商標)”431、“D. E. N. (登録商標)”438(以上、The Dow Chemical Company製)、“jER(登録商標)”152(三菱ケミカル(株)製)、EOCN-1020(日本化薬(株)製)、“EPICLON(登録商標)”N-660(DIC(株)製)、“Tactix(登録商標)”742(Huntsman Corporation製)、“jER(登録商標)”1031S(三菱ケミカル(株)製)、“EPICLON(登録商標)”HP-7200(DIC(株)製)などが挙げられる。

[0021] 構成要素 [b2] として好ましく用いられる3官能以上のアミノフェノール型エポキシ樹脂としては、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノクレゾール、トリフルオロメチルヒドロキシアニリン、ヒドロキシフェニルアニリン、メトキシヒドロキシアニリン、ブチルヒドロキシアニリン、ヒドロキシナフチルアニリンなどのトリグリシジル化物などが挙げられる。かかるエポキシ樹脂の市販品としては、“スミエポキシ(登録商標)”ELM120、“スミエポキシ(登録商標)”ELM100(以上、住友化学(株)製)、MY0500、“アラルライト(登録商標)”MY0510(以上、Huntsman Corporation製)“jER(登録商標)”630(三菱ケミカル(株)製)などが挙げられる。

[0022] 構成要素 [b2] として用いられるエポキシ樹脂の一分子あたりの官能基

数は、好ましくは3～4である。かかる官能基数が、この範囲であるとマトリックス樹脂の硬化物の耐熱性や弾性率が十分である傾向がある。

[0023] また、構成要素 [B] の総量100質量部に対して、構成要素 [b 1] を20～50質量部、構成要素 [b 2] を50～80質量部含むことが好ましい。かかる構成要素 [b 1] の構成要素 [B] の総量100質量部に対する質量部数が20以上の場合、樹脂の弾性率が十分となり、構成要素 [B] の総量100質量部に対する質量部数が50以下の場合、ガラス転移温度と弾性率が十分である傾向がある。また、構成要素 [B] の総量100質量部に対する構成要素 [b 2] の質量部数が50以上の場合、耐熱性や力学特性が十分である傾向があり、構成要素 [B] の総量100質量部に対する質量部数が80以下の場合、樹脂硬化物の伸度と靱性が十分である傾向がある。

[0024] 本発明における構成要素 [B] は、発明の効果を損なわない範囲において、構成要素 [b 1]、[b 2] 以外のエポキシ樹脂を含んでも差し支えない。構成要素 [b 1]、[b 2] 以外のエポキシ樹脂としては、フェノールを前駆体とする2官能のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。かかるエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびビスフェノールS型エポキシ樹脂等のいわゆるビスフェノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0025] 構成要素 [b 1]、[b 2] 以外のエポキシ樹脂として用いられるビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R (登録商標)” 825、“j E R (登録商標)” 827、“j E R (登録商標)” 828、“j E R (登録商標)” 834、“j E R (登録商標)” 1001、“j E R (登録商標)” 1004、“j E R (登録商標)” 1004 A Fおよび“j E R (登録商標)” 1007 (以上、三菱ケミカル (株) 製)、“E P I C L O N (登録商標)” 850 (D I C (株) 製)、“エポトート (登録商標)” Y D - 1 2 8 (日鉄ケミカル&マテリアル (株) 製)、および“D. E. R. (登録商標)” 331や“D. E. R. (登録商標)” 332 (以上、The Dow Chemical Company製)などが挙げられ

る。

[0026] 構成要素 [b 1]、[b 2] 以外のエポキシ樹脂として用いられるビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R (登録商標)” 806、“j E R (登録商標)” 807および“j E R (登録商標)” 1750 (以上、三菱ケミカル (株) 製)、“E P I C L O N (登録商標)” 830 (D I C (株) 製) および“エポトート (登録商標)” Y D F - 170 (日鉄ケミカル&マテリアル (株) 製) などが挙げられる。

[0027] 構成要素 [b 1]、[b 2] 以外のエポキシ樹脂として用いられるビスフェノールS型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン (登録商標)” E X A - 1514 (D I C (株) 製) などが挙げられる。

[0028] 構成要素 [B] において、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の両方を含有することは、得られるプリプレグを熱硬化するときのマトリックス樹脂の流動性制御に有効である。マトリックス樹脂の流動性を制御することにより、強化繊維へのマトリックス樹脂の含浸具合を調節可能であり、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にするためにも有効である。

[0029] 構成要素 [C] は、重量平均分子量が2000~30000 g/molの熱可塑性樹脂である。ここでいう重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、ポリスチレンで換算した重量平均分子量を指す。重量平均分子量が2000 g/mol以上である構成要素 [C] を含むことで、樹脂硬化物の靱性を改善させ、プリプレグのタックを低下させることができる。また、重量平均分子量が30000 g/mol以下である構成要素 [C] を含むことで、マトリックス樹脂が過度に粘度の高いものとなることを避けることができ、取り扱い性の優れたプリプレグを得ることができる。

[0030] 構成要素 [C] は、繊維強化複合材料の力学特性、およびマトリックス樹脂の粘度を調整する観点から、構成要素 [B] に可溶性であることが好ましい。ここでいう「構成要素 [B] に可溶性である」とは、構成要素 [C] を

構成要素 [B] に混合し、加熱攪拌することで均一相をなす温度領域があることを指す。「均一相をなす」とは、目視で分離のない状態が得られることを指す。ある温度領域で均一相が形成可能であれば、それ以外の温度領域で分離が起こっても構わず、たとえば 120℃ で均一相を形成すれば、23℃ で分離が起こっても構わない。また、以下の方法で確認し溶解したと判断してもよい。すなわち、構成要素 [C] が粉体として得られる場合に、その粉体を構成要素 [B] に混合し、構成要素 [B] のガラス転移温度より低い温度で数時間、例えば 2 時間等温保持したときの粘度変化を評価したときに、構成要素 [B] のみを同様の条件で等温保持したときの粘度から 5% 以上増粘した場合、構成要素 [C] がエポキシ樹脂に溶解可能であると判断してよい。

- [0031] また、構成要素 [A] と構成要素 [B] との接着性改善効果が期待できることから、構成要素 [C] として水素結合性の官能基を有する熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。水素結合性の官能基としては、アルコール性水酸基、アミド結合、スルホニル基、カルボキシル基などを挙げることができる。
- [0032] アルコール性水酸基を有する構成要素 [C] としては、ポリビニルホルマールやポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂などを挙げることができる。
- [0033] アミド結合を有する構成要素 [C] としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルピロリドンなどを挙げることができる。
- [0034] スルホニル基を有する構成要素 [C] としては、ポリスルホンやポリエーテルスルホンなどを挙げることができる。
- [0035] カルボキシル基を有する構成要素 [C] としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミドなどを挙げることができる。カルボキシル基は、主鎖または末端のいずれか、あるいはその両方に有していてもよい。
- [0036] 上記のうち、ポリアミド、ポリイミドおよびポリスルホンは主鎖にエーテル結合、カルボニル基などの官能基を有してもよい。また、ポリアミドは、

アミド基の窒素原子に置換基を有してもよい。

[0037] 構成要素 [C] として、構成要素 [B] に可溶性であり、かつ水素結合性官能基を有する熱可塑性樹脂の市販品としては、例えば次のものを挙げることができる。ポリビニルアセタール樹脂として“Mowital (登録商標)” ((株)クラレ製)、“ビニレック (登録商標)” K (JNC (株)製)、ポリビニルアルコール樹脂として“デンカ ポバール (登録商標)” (デンカ (株)製)、ポリアミド樹脂として“マクロメルト (登録商標)” (Henkel製)、“アミラン (登録商標)” CM4000 (東レ (株)製)、ポリイミドとして“ウルテム (登録商標)” (SABIC製)、“オーラム (登録商標)” (三井化学 (株)製)、“ベスペル (登録商標)” (DuPont製) PEEKポリマーとして“Victrex (登録商標)” (Victrex製)、ポリスルホンとして“UDELL (登録商標)” (Solvay Specialties Polymers製)、ポリビニルピロリドンとして、“ルビスコール (登録商標)” (BASF製)などを挙げることができる。

[0038] 構成要素 [C] として、構成要素 [B] に可溶性である熱可塑性樹脂の別の好適な例として、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挙げられる。ポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂を用いることで、得られるプリプレグのタックの制御、プリプレグを加熱硬化するとき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ことができる。

[0039] 構成要素 [C] として好ましく用いられるポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂としては、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、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、2種以上を併用してもよい。なかでも、良好な耐熱性を得るためには、前記ポリアリールエーテル骨格で構成される熱可

塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）が、少なくとも 150°C 以上であることが好ましく、 170°C 以上であることがより好ましい。前記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ガラス転移温度が、 150°C 以上であると、成形体として用いた時に熱による変形を抑えられる傾向がある。

[0040] 前記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は、カチオン重合性化合物と反応することができることから、水酸基、カルボキシル基、チオール基、酸無水物などが好ましい。かかる末端官能基を有する、ポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂で重量平均分子量が $2000\sim 30000\text{g/mol}$ の市販品としては、“スミカエクセル（登録商標）” PES3600P（住友化学工業（株）製）、“Virantage（登録商標）” VW-10700RFP（Solvay Specialties Polymers製）などを使用することができ、また、特表2004-506789号公報に記載されるようなポリエーテルスルホンとポリエーテルエーテルスルホンの共重合体オリゴマー、さらにポリエーテルイミドの市販品である“ウルテム（登録商標）” 1040（SABIC製）などが挙げられる。なお、ここでいうオリゴマーとは10個から100個程度の有限個のモノマーが結合した重合体を指す。中でも、構成要素[B]への可溶性、耐熱性、耐溶剤性、靱性付与の観点から、ポリスルホンまたはポリエーテルスルホンが好ましい。

[0041] 構成要素[D]は、ジアミノジフェニルスルホンである。構成要素[D]は、構成要素[B]の硬化剤であり、エポキシ基と反応し得る活性水素を有する化合物である。ジアミノジフェニルスルホンの異性体としては、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられ、なかでも4,4'-ジアミノジフェニルスルホンが、保存安定性の観点から好ましく用いられる。

[0042] ジアミノジフェニルスルホンの市販品としては、セイカキュアS（和歌山精化工業（株）製）、MDA-220（三井化学（株）製）、3,3'-DAS（三井化学（株）製）等が挙げられる。

[0043] また、かかる構成要素 [D] であるジアミノジフェニルスルホンの総量は、分子内に含まれる活性水素のモル数が、第2エポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05~2.0倍になるよう配合されることが好ましく、より好ましくは1.1~1.8倍、さらに好ましくは1.2~1.5倍になるよう配合されることが望ましい。かかる活性水素のモル数が第2エポキシ樹脂組成物全体に含まれるエポキシ基のモル数の1.05倍に満たないと、その硬化物の架橋密度が高くなるために樹脂伸度が低下する場合がある。一方、2.0倍を超えると、その硬化物の耐熱性が低下し、また、第2エポキシ樹脂組成物の粘度が上昇する傾向にあるため、プリプレグの作製が困難となる場合がある。

[0044] 構成要素 [D] であるジアミノジフェニルスルホンは単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0045] また、本発明の効果を損なわない限り、ジアミノジフェニルスルホン以外の硬化剤を併用しても良い。ジアミノジフェニルスルホン以外の硬化剤としては、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノベンゾフェノン、ジシアンジアミド、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタンおよび三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体等が挙げられる。また、構成要素 [B] と構成要素 [D] の一部を予備反応させたものを組成物中に配合することもできる。この方法は、エポキシ樹脂組成物の粘度調節や保存安定性向上に有効な場合がある。

[0046] また、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進させることを目的に、硬化促進剤を配合することもできる。硬化促進剤としては、ウレア化合物、第三級アミンとその塩、イミダゾールとその塩、トリフェニルホスフィンまたはその誘導体、カルボン酸金属塩や、ルイス酸類やブレンステッド酸類とその塩

類などが挙げられる。なかでも、保存安定性と触媒能力のバランスから、ウレア化合物が好適に用いられる。特に、ウレア化合物とジアミノジフェニルスルホンのジシアンジアミドとの組合せが好適に用いられる。

[0047] 本発明における構成要素 [E] は、体積平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、構成要素 [B] に不溶な粒子である。ここで体積平均粒径は、9%の質量濃度で分散媒に粒子を分散させ、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（好ましくは、LA-750：（株）堀場製作所製）を用いて体積平均径を算出し、2回測定した平均値とする。また、構成要素 [B] に不溶であるとは、構成要素 [B]、[C]、[D] を含む組成物に構成要素 [E] である粒子を分散したエポキシ樹脂組成物を加熱硬化した際に、構成要素 [E] である粒子が構成要素 [B] に実質的に溶解しないことを意味しており、例えば、透過型電子顕微鏡を用い、樹脂硬化物の中で熱可塑性樹脂粒子 [E] が元のサイズから実質的に縮小することなく、熱可塑性樹脂粒子 [E] とマトリックス樹脂の間に明確な界面をもって観察できる状態を指す。なお、このとき、構成要素 [E] である粒子以外のエポキシ樹脂組成物の組成としては、後述の実施例 1 の第 2 エポキシ樹脂組成物の組成を用いることができる。ただし、溶解特性に変化がなければ、別の組成を用いても差し支えない。

[0048] 構成要素 [E] である粒子の体積平均粒径は、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、 $7 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。上記の上限のいずれかと下限のいずれかとを組み合わせた範囲であってもよい。体積平均粒径を $5 \mu\text{m}$ 以上とすることで、後述する本発明のプリプレグの表面樹脂層を構成する第 2 エポキシ樹脂組成物中に含まれる構成要素 [E] が、構成要素 [A] である炭素繊維の束の中に侵入せず、得られる繊維強化複合材料の層間樹脂層に留まることができ、体積平均粒径を $50 \mu\text{m}$ 以下とすることで、プリプレグ表面のマトリックス樹脂からなる表面樹脂層の厚みを適正化し、ひいては得られる繊維強化複合材料において、優れた開口形（モード 1）層間破壊靱性 (G_{Ic}) が得られ、また、構成要素 [A] である炭素繊維の体積含有率を適正化できるためである。

[0049] 構成要素 [E] である粒子を構成する成分としては、例えば熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂およびそれらの混合物が挙げられるが、繊維強化複合材料の耐衝撃性を大きく向上できる点から、熱可塑性樹脂を主成分とすることが望ましい。なお、ここでいう熱可塑性樹脂を主成分とする粒子とは、粒子を構成する成分のうち、熱可塑性樹脂の質量比率が最も高い粒子のことをいい、熱可塑性樹脂のみからなる熱可塑性樹脂粒子も含むものとする。

[0050] 構成要素 [E] を構成する熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィドなどが挙げられるが、優れた耐衝撃性を有する繊維強化複合材料が得られることからポリアミド粒子が特に好ましい。また、ポリアミド粒子のなかでは、ポリアミド12、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド66、ポリアミド6/12共重合体が好ましいものとして挙げられる。さらに、熱可塑性樹脂を主成分とする粒子としては、例えば、エポキシ化合物にてセミIPN化されたポリアミドが良好なエポキシ樹脂組成物との接着強度を得ることができるため好ましい。ここで、IPNとは相互侵入高分子網目構造体 (Interpenetrating Polymer Network) の略称で、ポリマーブレンドの一種である。つまり、ブレンド成分ポリマーが橋架けポリマーであって、それぞれの異種橋架けポリマーが部分的あるいは全体的に相互に絡み合っており多重網目構造を形成しているものをいう。セミIPNとは、橋架けポリマーと直鎖状ポリマーによる多重網目構造が形成されたものである。セミIPN化した熱可塑性樹脂粒子は、例えば熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ、均一に混合した後、再沈等により得ることができる。エポキシ樹脂とセミIPN化したポリアミドからなる粒子を用いることにより、優れた耐熱性と耐衝撃性をプリプレグに付与することができる。

[0051] このようなポリアミド粒子の市販品として、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、“トレパール (登録商標)” TN、(以上、東レ (株) 製)、“オルガソル (登録商標)” 1002D、“オルガソル (登録商標)

)” 2001UD、“オルガソル（登録商標）” 2001EXD、“オルガソル（登録商標）” 2002D、“オルガソル（登録商標）” 3202D、“オルガソル（登録商標）” 3501D、“オルガソル（登録商標）” 3502D、（以上、Arkema製）等を使用することができる。

[0052] これら熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状でも非球状でも多孔質でも針状でもウイスキー状でも、フレーク状でも、または多孔質粒子でもよいが、球状が、エポキシ樹脂の流動特性を低下させないため、炭素繊維への含浸性が優れることや、繊維強化複合材料への落錘衝撃（または局所的な衝撃）時、局所的な衝撃により生じる層間剥離がより低減されるため、かかる衝撃後の繊維強化複合材料に応力がかかった場合において、応力集中による破壊の起点となる前記局所的な衝撃に起因して生じる層間剥離部分がより少なく、高い耐衝撃性を発現する繊維強化複合材料が得られることから好ましい。

[0053] また、構成要素[E]は、硬化の過程でマトリックス樹脂に溶解しないことで、より高い改質効果を発現できる。硬化の過程で溶解しないことは、硬化時の樹脂の流動性を保ち含浸性を向上させることにも効果的である。本発明のプリプレグは、その硬化物において、表面から厚み方向上の8%から92%までの間に位置する強化繊維層には、第1エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素[A]の90質量%以上が存在し、かつ、両表面から厚み方向上のそれぞれ8%未満の範囲に位置する表面樹脂層には、第2エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素[E]の85質量%以上が存在する。プリプレグの形態を、「その硬化物において」という表現で特定している意味は次のとおりである。すなわち、本発明のプリプレグは、硬化物としたとき、その両表面から厚み方向上のそれぞれ8%未満に表面樹脂層が位置し、プリプレグの表面からプリプレグの厚み方向上の8~92%に強化繊維層が位置する。ここで「硬化物としたとき」とは、プリプレグの断面は未硬化の状態では観察することが困難であるため、室温から徐々に反応を進めて硬化させた後に観察していることによる。強化繊維層には第1エポキシ樹脂組成物が含まれ、表面樹脂層には第2エポキシ樹脂組成物が含まれる。第2エポキシ樹脂

組成物は、[B]～[E]を含むものであり、その総量100質量部に対して、構成要素[C]を8～20質量部含むことが必須である。この範囲とすることで、室温下でのG'を改善させ、プリプレグ表面のタックを適正化し、さらに良好なタックを維持できる時間（タックライフと記す場合もある）を長く保つことができる。第1エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含むことの他に当該組成物中に含まれるエポキシ樹脂に化学構造上の制限はなく、第2エポキシ樹脂組成物のように構成要素[E]を含む必要もない。

[0054] 本発明のプリプレグは、エポキシ樹脂組成物と炭素繊維とを複合させたものである。本発明のプリプレグは本発明の効果を発揮できる点においてホットメルト法で作製されることが好ましい。ホットメルト法とは、溶媒を用いずに、加熱によりエポキシ樹脂組成物を低粘度化し、炭素繊維に含浸させる方法である。ホットメルト法には、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を直接炭素繊維に含浸する方法、または、マトリックス樹脂を離型紙等の上に塗布した樹脂フィルム付きの離型紙シートをまず作製し、次いで、これを炭素繊維の両側あるいは片側から重ねて、加熱加圧してマトリックス樹脂を炭素繊維に含浸させる方法等がある。上記の方法により、一般にはシート状のプリプレグが得られるが、炭素繊維ストランドを直接、低粘度化したエポキシ樹脂組成物に浸漬し、テープ状もしくは糸状のプリプレグを得てもよい。

[0055] 本発明のプリプレグでは、構成要素[A]の90質量%以上が、上記強化繊維層に存在する。また、上述のとおり、第1エポキシ樹脂組成物に構成要素[E]が含まれても含まれていなくてもよいが、構成要素[E]の85質量%以上は、上記表面樹脂層に存在する必要がある。かかる構成にすることにより、得られる繊維強化複合材料において強化繊維層の間に、高靱性化された層間樹脂層を形成することができる。

[0056] 本発明のプリプレグの断面は、例えば、下記の方法で観察することができる。すなわち、プリプレグを2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板の間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に硬化温度まで温度を上昇さ

せてゲル化、硬化させて板状のプリプレグ硬化物を作製する。このプリプレグ硬化物を、例えばデジタルマイクロスコープVHX-5000（（株）キーエンス製）にて200倍以上に拡大して観察を行う。

[0057] 構成要素[E]の存在割合は、例えば、下記の方法で評価することができる。プリプレグの断面観察から得られる断面写真において、プリプレグ全域に存在する構成要素[E]の合計面積と、特定の領域に存在する構成要素[E]の面積とから存在割合を計算する。ここで、構成要素[E]の合計面積は、断面写真から公知の画像解析手法で構成要素[E]の部分を切り抜き求めることができる。樹脂中に分散する構成要素[E]の写真撮影後の判別が困難な場合は、構成要素[E]を染色する手段も採用できる。

[0058] かかる構成要素[E]を表面樹脂層に局在化せしめる手段としては、あらかじめ構成要素[B]～[D]からなるエポキシ樹脂組成物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、単に「樹脂フィルム」と記すこともある）を作製し、次いで炭素繊維の両側あるいは片側からその樹脂フィルム付きの離型紙シートの樹脂フィルム面を炭素繊維側にして重ね、加熱加圧することにより炭素繊維にエポキシ樹脂組成物を含浸させた1次プリプレグを作製し、その後、前記の1次プリプレグを作製したときと同様にして、1次プリプレグの両面に構成要素[B]～[E]からなる第2エポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムを貼り付け、必要に応じて含浸させてプリプレグを得る2段階の含浸プロセスを挙げることができる。なお、1次プリプレグを一旦巻き取った後、巻出して第2エポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムを貼り付けまたは含浸させてもよいし、炭素繊維に第1エポキシ樹脂組成物を含浸させて1次プリプレグとした直後に引き続いて第2エポキシ樹脂組成物からなる樹脂フィルムを貼り付けまたは含浸させてもよい。

[0059] かかる表面樹脂層における構成要素[B]～[E]を含むエポキシ樹脂組成物(1)は、エポキシ樹脂組成物(1)100質量部に対して構成要素[C]を8～24質量部含むことが必要である。構成要素[C]を8～24質

量部含むことにより、強化繊維層への樹脂の沈み込みを抑え、得られるプリプレグ表面のタックライフを長く保つことができると共に、高い靱性を有した材料を得ることができる。

[0060] また、第2エポキシ樹脂組成物は、25℃における貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^6$ Paであり、好ましくは $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ Paである。かかる貯蔵弾性率 G' をこの範囲とすることで、自動積層法において、スリットテーププリプレグ中に含まれるエポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着を十分に低減させることができる。

[0061] なお、ここでいう25℃における貯蔵弾性率 G' とは、平行プレートを装着した動的粘弾性測定装置（例えば、ARES: TA Instruments製など）を用い、測定開始温度10℃、平行プレート直径8mm、平行プレート間隔1mm、角周波数 3.14 rad/s 、 1.7°C/分 の昇温速度でオートストレインモードでの昇温測定を行うことで得られる G' 曲線より、25℃における G' を読み取ったものをいう。また、該 G' 曲線上の任意の温度において読み取った G' を、その温度における G' という。

[0062] また、構造および割合が特定された構成要素[B]～[E]からなる第2エポキシ樹脂組成物を G' の測定対象とする。

[0063] さらに、本発明のプリプレグを室温下で24時間放置した後に貼り合わせた、プリプレグ同士の35℃におけるピール強度が、 0.1 N/mm 以上であることが必要である。このことにより、プリプレグ同士を貼り合わせるプライス時に、十分な接着性を得ることができる。ここで室温とは、温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\% \text{ RH}$ の環境をいうものとする。

[0064] 樹脂フィルム作製時の加工性の観点から、第2エポキシ樹脂組成物の85℃における粘度は $10 \sim 300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることが好ましい。より好ましくは $20 \sim 200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ である。上記の上限のいずれかと下限のいずれかとを組み合わせた範囲であってもよい。85℃における粘度が $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であると、樹脂フィルム付き

の離型紙シートを重ねて加圧しプリプレグにするとき、樹脂の流れ出しを十分に抑制できる傾向がある。85℃における粘度が300 Pa・s以下であれば、均一な厚みのフィルムが得られ、かつ、強化繊維への含浸性も十分得られる傾向がある。

[0065] なお、ここでいう25℃または85℃における粘度とは、平行プレートを装着した動的粘弾性測定装置（例えば、ARES:TA Instruments製など）を用い、測定開始温度20℃、平行プレート直径40mm、平行プレート間隔1mm、角周波数3.14 rad/s、1.7℃/分の昇温速度で、オートストレインモードでの昇温測定を行うことで得られる温度-粘度曲線より、25℃または85℃における粘度を読み取ったものをいう。

[0066] また、本発明のプリプレグは、上記のような2段階の含浸プロセスではなく、1段階の含浸プロセスで製造してもよい。例えば、あらかじめ第2エポキシ樹脂組成物の樹脂フィルムを作製し、次いで炭素繊維の両側あるいは片側からその樹脂フィルムを重ね、加熱加圧することにより炭素繊維に第2エポキシ樹脂組成物に含まれる構成要素[B]～[D]を選択的に含浸させ、強化繊維層に第1エポキシ樹脂組成物が含まれ、表面樹脂層に第2エポキシ樹脂組成物が含まれるプリプレグを得る方法が挙げられる。このとき、構成要素[E]の体積平均粒径が5～50μmの範囲であるため、構成要素[E]は、構成要素[A]である炭素繊維の束の中に侵入しないので、構成要素[B]～[D]を含み[E]を実質的に含まない第1エポキシ樹脂組成物と[A]から構成される強化繊維層の両表面に、構成要素[B]～[E]を含む第2エポキシ樹脂組成物から構成される表面樹脂層が存在するプリプレグを得ることができる。

[0067] 本発明のプリプレグにおいては、炭素繊維の目付が100～1000g/m²であることが好ましい。炭素繊維の目付が100g/m²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減少できる傾向がある。さらに、1000g/m²以下であれば、良好なドレープ性を

有した繊維強化複合材料を得られる傾向がある。また繊維質量含有率は、好ましくは40～90質量%であり、より好ましくは50～80質量%である。上記の上限のいずれかと下限のいずれかとを組み合わせた範囲であってもよい。この範囲であると、成形体中のボイド発生を抑え、炭素繊維の優れた力学特性を発現できる傾向がある。

[0068] 本発明のプリプレグの形態は、一方向繊維プリプレグでも、織物プリプレグのいずれでもよい。

[0069] 本発明のプリプレグは、公知の方法で所定の幅に切り分けることでテープ状もしくは糸状にして使用することができる。これらのテープや糸状のプリプレグは、自動積層機に好適に用いられる。

[0070] プリプレグの切断は、一般的に用いられているカッターを用いて行うことができる。例えば、超硬刃カッター、超音波カッターや丸刃カッター等が挙げられる。

[0071] 本発明の繊維強化複合材料は、前記本発明のプリプレグを所定の形態で積層した後、加熱して樹脂を硬化させることにより得ることができる。ボイドを抑制し均一な硬化体を得る観点から成形中に加圧することが好ましい。ここで、熱および圧力を付与する方法としては、オートクレーブ成形法、プレス成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等公知の方法を用いることができる。

[0072] 上記方法により成形された繊維強化複合材料のガラス転移温度は、100～250℃の範囲であることが、成形された材料の後処理工程の通過性の観点から好ましい。特に航空機用途であれば、170～250℃の範囲であれば、高温になる部材にも使用することが可能となるためにより好ましい。

実施例

[0073] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例のプリプレグの作製環境および評価は、特に断りがない限り、温度23℃±2℃、相対湿度50%の雰囲気で行ったものである。

[0074] 構成要素 [A] <炭素繊維>

- ・ “トレカ (登録商標)” T800G-24K (繊維数24,000本、引張強度5.9GPa、引張弾性率294GPa、引張伸度2.0%の炭素繊維、東レ (株) 製)。

[0075] 構成要素 [B] <エポキシ樹脂>

[b1] <1分子中に、4員環以上の環構造を少なくとも1つ以上 有し、かつ、環構造に結合したグリシジルアミン基を有する2官能以下のエポキシ樹脂>

- ・ “TOREP (登録商標)” A-204E (ジグリシジル-N-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル (株) 製)。

- ・ GAN (N-ジグリシジルアニリン、日本化薬 (株) 製)

[b2] <3官能以上のエポキシ樹脂>

- ・ “jER (登録商標)” 630 (トリグリシジル-p-アミノフェノール、三菱ケミカル (株) 製：エポキシ当量：98g/eq)

- ・ “アラルダイト (登録商標)” MY721 (テトラグリシジジアミノジフェニルメタン、Huntsman Corporation製：エポキシ当量112.5g/eq)。

[0076] 構成要素 [C] <熱可塑性樹脂>

- ・ “Virantage (登録商標)” 10700 (ポリエーテルスルホン、Solvay Specialties Polymers (株) 製) 重量平均分子量21,000g/mol)。

- ・ “スミカエクセル (登録商標)” PES5003P (ポリエーテルスルホン、住友化学 (株) 製、重量平均分子量47,000g/mol)。

[0077] 構成要素 [D] <硬化剤>

- ・ セイカキュア-5 (4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、セイカ (株) 製)。

- ・ 3,3'-DAS (3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学 (株) 製)

構成要素 [E] <熱可塑性樹脂を主成分とするエポキシ樹脂に不溶な粒子
>

- ・ “トレパール（登録商標）” TN（ポリアミド粒子、東レ（株）製：平均粒径 $13 \mu\text{m}$ ）
- ・ “オルガソル（登録商標）” 1002D（ポリアミド粒子、Arkema製：平均粒径 $21 \mu\text{m}$ ）

(1) 構成要素 [E] の平均粒径測定

構成要素 [E] の平均粒径は、9%の重量濃度で分散媒に粒子を分散させ、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（LA-750：（株）堀場製作所製）を用いて体積平均径を算出し、同じサンプルについて2回測定した平均値として求めた。

[0078] (2) エポキシ樹脂組成物の調製

ニーダー中に、表1～2に記載の組成と割合の構成要素 [b1] および [b2] のエポキシ樹脂、並びに構成要素 [C] の熱可塑性樹脂をそれぞれ添加し、混練しながら 160°C まで昇温し、そのまま1時間攪拌することで、構成要素 [C] を溶解させて透明な粘調液を得た。この液を混練しながら 70°C まで降温した後、構成要素 [D] の硬化剤を添加してさらに混練し、第1エポキシ樹脂組成物を得た。

[0079] また、上記構成要素 [b1] および [b2] に [C] を溶解させ 70°C まで降温させた粘調液に対し、構成要素 [E] を添加した後、構成要素 [D] を添加し、構成要素 [E] を含有した第2エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物（1））を得た。

[0080] (3) エポキシ樹脂組成物の貯蔵弾性率 G' 評価

第2エポキシ樹脂組成物について、動的粘弾性装置 ARES-G2（テイー・エイ・インスツルメント社製）で、上下部測定治具に直径 8mm の平板の平行プレートを用いて、上部と下部の治具間距離が 0.5mm となるようにエポキシ樹脂組成物を挟んでセット後、ねじりモード（測定周波数： 1.6Hz ）で、測定温度範囲 $10 \sim 60^\circ\text{C}$ として、 10°C から昇温速度 1

、5℃/分で60℃まで昇温して測定した。

[0081] (4) プリプレグの作製

本実施例において、プリプレグは以下のように作製した。シリコーンを塗布した離型紙上に、上記(2)で作製した第1エポキシ樹脂組成物または第2エポキシ樹脂組成物(エポキシ樹脂組成物(1))を均一に塗布して、それぞれ第1樹脂フィルム、第2樹脂フィルムとした。2枚の第1樹脂フィルムの上に均一に引き揃えた炭素繊維(T800G-24K:東レ(株)製)を挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、炭素繊維に第1エポキシ樹脂組成物が含浸した1次プリプレグを得た(炭素繊維目付145g/cm²、樹脂含有率23.6質量%)。その後、両方の離型紙を剥離した。次に、2枚の第2樹脂フィルムの上に1次プリプレグを挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、第1エポキシ樹脂組成物および第2エポキシ樹脂組成物の両方が含浸したプリプレグを得た(炭素繊維目付145g/cm²、樹脂含有率34.0質量%)。その後、片方の離型紙を剥離した。このとき、得られたプリプレグは、片面のみが離型紙で覆われた状態であった。

[0082] (5) プリプレグの平均厚みの評価

各実施例および比較例で得られたプリプレグを、2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に150℃迄昇温して硬化させて板状の硬化物を作製した。得られた板状硬化物を構成要素[A]である炭素繊維の断面が出るように切断した後、切断面を研磨した。デジタルマイクロスコープVHX-5000((株)キーエンス製)を用いて研磨した断面を200倍以上に拡大し、プリプレグの上下面が視野内に収まるようにして写真を撮影した。断面写真の表面樹脂層と強化繊維層の厚みを5か所測定し、表面樹脂層と強化繊維層の平均値の合算値を平均厚みとした。

[0083] (6) プリプレグの各表面からプリプレグの表面樹脂層に存在する構成要素[A]と構成要素[E]の存在率評価

前記(5)の手法にてプリプレグの平均厚みを測定した硬化物の写真に対

し、強化繊維層の厚み方向中心を通るように強化繊維層と表面樹脂層の境界と略平行な線を引き、その中心線から前記（５）の手法で測定したプリプレグ平均厚みの４２％の長さだけ厚み方向にそれぞれ離れた位置に、上記中心線と平行な線を２本引いた。このようにして、強化繊維層の中心線から両側に４２％の範囲、すなわち強化繊維層の領域を定め、その領域に存在する構成要素〔Ａ〕の合計面積と、プリプレグの厚み全体にわたって存在する構成要素〔Ａ〕の合計面積を求め、プリプレグ全体に対して、強化繊維層に存在する構成要素〔Ａ〕の存在率を求めた。同様に、強化繊維層以外の部分である表面樹脂層に存在する構成要素〔Ｅ〕の合計面積と、プリプレグの厚み全体に渡って存在する構成要素〔Ｅ〕の合計面積を求め、プリプレグ全体に対して、表面樹脂層に存在する構成要素〔Ｅ〕の存在率を求めた。

[0084] （７）プリプレグのピール強度評価

各実施例および比較例で作製したプリプレグを、片面に離型紙をつけたまま、強化繊維の方向がプリプレグサンプルの長手方向となるように、５０ｍｍ×２００ｍｍおよび５０ｍｍ×１５０ｍｍの大きさにカットした。

[0085] ５０ｍｍ×１５０ｍｍ×厚み１．５ｍｍのステンレス製プレートに、５０ｍｍ×１５０ｍｍのプリプレグサンプルを１枚両面テープで固定した。このとき、離型紙で覆われていない側のプリプレグ表面が、両面テープと接するように固定した。続いて、プリプレグサンプルの長手方向に対して、端から１０ｍｍだけ離型紙が残るように、それ以外の離型紙を取り除くことで、下側の測定サンプルを作製した。

[0086] 次に、５０ｍｍ×２００ｍｍのプリプレグサンプルを、離型紙面を上にして、下側の測定サンプルの離型紙で覆われていない方の端部にあわせ、それぞれのプリプレグに含まれる強化繊維の方向が長手方向に平行となるように、下側の測定サンプルの上に載せた。

さらに、湿度２５％RH、３５℃のチャンバー内で５分間静置し、そのままチャンバー内で直径３０ｍｍ×幅７５ｍｍのステンレス製のプレスロールを用いて、１００Nの荷重で５００ｍｍ／分の速度で２枚のプリプレグサンプ

ルを貼り合わせて、測定サンプルを作製した。

[0087] プリプレグのピール強度測定は、JIS Z 0237:2009「粘着テープ・粘着シート試験方法」を参考にした90°剥離試験により実施した。上記で作製した測定サンプルにおいて、ステンレス製プレートからはみ出したプリプレグの端部をデジタルフォースゲージ(ZTA-500N:(株)イマダ製)に固定し、湿度25%RH、35℃のチャンバー(SH-642:エスペック(株)製)内で5分間静置した。静置後、そのままチャンバー内で、リニアスライダ(オリエンタルモーター(株)製)を用いて、ステンレス製プレートに対して90°の角度に、150mm/分の速度でデジタルフォースゲージを引き上げ、プリプレグ同士を引き剥がした。引き剥がし開始後、最初の25mmの長さの測定値は無視し、その後、引き剥がされた30mmの長さの測定値を平均し、さらに50mmで除して35℃におけるピール強度(単位:N/mm)を算出した。なお、プリプレグは上記所定のサイズにカット後、室温(25±2℃、湿度50±5%RHの環境)下で、表面にポリエチレンのフィルムを貼り付けた状態で24時間放置したものを使用した。

[0088] (8) パスラインへの樹脂/毛羽の付着量測定(スリットテープ加工性の評価)

プリプレグを一定の速度で、該プリプレグの幅よりも狭い幅の隙間を通過させることで該プリプレグの両端部を擦過させ、その際に該プリプレグから脱落する樹脂/毛羽量を測定することで、自動積層機への樹脂付着を模擬し、自動積層法におけるプリプレグの工程通過性を評価した。

[0089] 本評価には、プリプレグを供給するためのボビンスタンド、該プリプレグを所定の位置で走行させるためのガイドロール、該プリプレグよりも狭い幅の隙間を形成する直径20mmのステンレス製の円柱ブロック、および該プリプレグの巻取装置を用いた。

[0090] 図1に示すように、ブロック間の隙間を6.1mmに設定した2個で1組のステンレス製のブロックをプリプレグ走行方向に100mm間隔で6箇所

配置し、各実施例および比較例で作製したプリプレグを幅6.35mmにスリットしたものを10m/分の速度で1,000m走行させ、その走行中にブロック表面に付着した付着物の重量を電子天秤で測定した。

[0091] 得られた結果をA～Dの4段階で判定した。250mg未満をA、250mg以上275mg未満をB、275mg以上300mg未満をC、300mg以上をDとした。

[0092] (9) カッター刃への樹脂/毛羽の付着量測定（スリットテープ加工性の評価）

プリプレグを連続カットした際にカッター刃に付着する樹脂/毛羽量を測定することで、自動積層機への樹脂付着を模擬し、自動積層法におけるプリプレグの工程通過性を評価した。

[0093] 合金（SKD11）製の往復運動する移動刃と固定刃により構成されるシェアカット方式のカッターを用いて、幅6.35mmにスリットした各実施例および比較例で作製したプリプレグを、同じ刃の位置で連続して500回切断し、切断前後の移動刃および固定刃の重量を電子天秤で測定し、切断前後の重量変化からカッター刃に付着した樹脂/毛羽の重量を算出した。

[0094] 得られた結果をA～Dの4段階で判定した。3.5mg未満をA、3.5mg以上7mg未満をB、7mg以上10.5mg未満をC、10.5mg以上をDとした。

[0095] (10) スプライス性評価

各実施例および比較例で得られたプリプレグを、強化繊維の方向に800mm、強化繊維と直行する方向に152.4mm幅に2枚切り出し、得られたプリプレグ試験片の強化繊維の方向が並行になるように、強化繊維の方向に40.0±10.0mm重なるように積層した。次いで、積層した箇所に27℃で550kgの荷重をかけ、圧着させた。圧着後のプリプレグ試験片から、強化繊維と直交する方向に3.2mm幅のプリプレグテープを切り出した。そのプリプレグテープの片方に2.5kgの重りをつけた状態で、直径25.4mmのロールにテープを掛け、スプライス部分をロール上に10往

復させて、10回往復しても破断しないものを合格とした。

[0096] (11) 繊維強化複合材料の開口形（モード1）層間破壊靱性（G_{Ic}）測定方法

各実施例および比較例で得られたプリプレグに含まれる炭素繊維の繊維方向を同方向に揃えて12ply積層し、初期亀裂を作製するため、厚み0.015mmのPTFEフィルムを半分に織り込んだものを6ply目と7ply目の間に配置した。積層したプリプレグをナイロンフィルムで隙間のないように覆い、オートクレーブ中で昇温速度1.5℃/分で180℃まで昇温した後、温度180℃、圧力700kPaで2時間加熱加圧して硬化させた。炭素繊維方向（0°）を長さ方向とし、幅25mm、長さ250mmに切り出し、JIS K 7086：1993に従い、ピン負荷用ブロック（長さ25mm、アルミ製）を試験片端（フィルム挟んだ側）に接着した。亀裂進展を観察しやすくするため、試験片両面に白色塗料を塗り、JIS K 7086：1993付属書1に従い、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用いて試験を行った。クロスヘッドスピードは亀裂進展が20mmに到達するまでは0.5mm/分、20mm到達後は1mm/分とした。JIS K 7086：1993に従い、荷重、変位およびき裂長さから、開口形（モード1）層間破壊靱性（G_{Ic}）を算出した。測定した試験片の数は5とし、平均値をG_{Ic}とした。

[0097] (12) 繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度（CAI）測定方法

各実施例および比較例で得られたプリプレグに含まれる炭素繊維の長手方向を0°とし、[+45°/0°/-45°/90°]を1組として3組積層した合計12plyの予備積層体を対称に積層し、合計24plyの疑似等方予備積層体とした。得られた疑似等方予備積層体をオートクレーブにセットし、0.6MPaの圧力で、室温から180℃の温度まで1分間に1.7℃ずつ昇温し、180℃の温度下で2時間かけて硬化して繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料から、縦150mm×横100mmの矩形試験片を切り出し、試験片の中心にJIS K 7089：1996に

従って試験片の厚さ1mmあたり6.7Jの落錘衝撃を与えた後、JISK 7089:1996に従い残存圧縮強度を測定した。測定は6回行い、平均値を衝撃後圧縮強度(CAI)(MPa)とした。

[0098] <実施例1>

表1の実施例1の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.08倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は 1.0×10^6 Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、20質量%となる量であった。

[0099] さらに、構成要素[A]として、“トレカ(登録商標)” T800G-24Kを用い、上記で調製した第1エポキシ樹脂組成物と第2エポキシ樹脂組成物を用いて、上記(4)に従い、プリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層(平均厚みの表面から8~92%の範囲)に構成要素[A]が96質量%存在し、表面樹脂層(表面から平均厚みの8%未満の範囲)に構成要素[E]が98質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインやカッター刃への樹脂・毛羽の付着量の評価は共にAであり、スリットテープ加工性は良好であった。24時間室温放置後のピール強度は0.2N/mmであり、スプライス試験では、10回ロール上を往復させても破断せず、合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は 621 J/m^2 、衝撃後圧縮強度(CAI)330MPaと高い値を得た。

[0100] <実施例2>

表1の実施例2の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.02倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は 9.8×10^5 Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、15質量%となる量であった。

[0101] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が97質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が96質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛羽の付着量はともにAであり良好であった。24時間室温放置後のピール強度は0.2N/mmであり、スプライス試験では、合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は675J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI)365MPaと高い値を得た。

[0102] <実施例3>

表1の実施例3の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.14倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は1.8×10⁵Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、15質量%となる量であった。

[0103] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が94質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が97質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスラインがC、カッター刃がBであったが問題なくスリットテープ化できた。が問題なくスリットテープ化できた。24時間室温放置後のピール強度は0.1N/mmであり、スプライス試験では、合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は525J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI)368MPaであった。

[0104] <実施例4>

表1の実施例4の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.08倍であっ

た。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は 1.0×10^5 Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、10質量%となる量であった。

[0105] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が92質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が95質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛羽の付着量はともにCであったが問題なくスリットテープ化できた。24時間室温放置後のピール強度は 0.1 N/mmであり、スプライス試験では、合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は 560 J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI) 378 MPaであった。

[0106] <実施例5>

表1の実施例5の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の 0.89 倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は 1.0×10^5 Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、8質量%となる量であった。

上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が95質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が96質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスラインがA、カッター刃がCであり良好であった。24時間室温放置後のピール強度は 0.1 N/mmであり、スプライス試験は、合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は 589 J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI) 366 MPaであった。

[0107] <実施例6>

表1の実施例6の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2

エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の0.96倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率 G' は 2.9×10^5 Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、15質量%となる量であった。

[0108] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が94質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が97質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスライン、カッター刃が共にBであり良好であった。24時間室温放置後のピール強度は 0.2 N/mmであり、スプライス試験は、合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は 590 J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI) 372 MPaであった。

[0109] <実施例7>

表1の実施例7の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.08倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率 G' は 3.0×10^5 Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、15質量%となる量であった。

[0110] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が95質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が96質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスライン、カッター刃が共にCであったが問題なく加工できた。24時間室温放置後のピール強度は 0.2 N/mmであり、スプライス試験は合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は 655 J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI) 346 MPaであった。

[0111] <実施例 8>

表 1 の実施例 8 の欄に記載した組成にて、第 1 エポキシ樹脂組成物、第 2 エポキシ樹脂組成物を調製した。第 2 エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第 2 エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の 1.08 倍であった。第 2 エポキシ樹脂組成物の 25℃における貯蔵弾性率 G' は 3.2×10^5 Pa であり、第 2 エポキシ樹脂組成物中の構成要素 [C] の含有量は、15 質量%となる量であった。

[0112] 上記の第 1 および第 2 エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素 [A] が 98 質量%存在し、表面樹脂層に構成要素 [E] が 98 質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスライン、カッター刃が共に B であり、良好だった。24 時間室温放置後のピール強度は 0.2 N/mm であり、スプライス試験は合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性 (G_{Ic}) は 651 J/m^2 、衝撃後圧縮強度 (CAI) 369 MPa であった。

[0113] <実施例 9>

表 1 の実施例 9 の欄に記載した組成にて、第 1 エポキシ樹脂組成物、第 2 エポキシ樹脂組成物を調製した。第 2 エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第 2 エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の 1.08 倍であった。第 2 エポキシ樹脂組成物の 25℃における貯蔵弾性率 G' は 3.0×10^6 Pa であり、第 2 エポキシ樹脂組成物中の構成要素 [C] の含有量は、24 質量%となる量であった。

[0114] 上記の第 1 および第 2 エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素 [A] が 93 質量%存在し、表面樹脂層に構成要素 [E] が 98 質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスライン、カッター刃が共に A であり、良好だった。24 時間室温放置後のピール強度は 0.1 N/mm であり、スプライス試験は合格した。炭素繊維複合材料の層

間破壊靱性 (G I c) は 689 J/m^2 、衝撃後圧縮強度 (C A I) 375 MPa であった。

[0115] <実施例10>

表1の実施例10の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.99倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素 [C] の含有量は、13質量%となる量であった。

[0116] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素 [A] が97質量%存在し、表面樹脂層に構成要素 [E] が97質量%存在した。また、スリットテープ加工中の樹脂・毛羽の付着量はパスライン、カッター刃が共にAであり、良好だった。24時間室温放置後のピール強度は 0.1 N/mm であり、スプライス試験は合格した。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性 (G I c) は 600 J/m^2 、衝撃後圧縮強度 (C A I) 370 MPa であった。

[0117] <比較例1>

表2の比較例1の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.08倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は $4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素 [C] の含有量は、7質量%となる量であった。

[0118] 上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素 [A] が95質量%存在し、表面樹脂層に構成要素 [E] が96質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛

羽の付着量が多く、加工できない状態だった。24時間室温放置後のピール強度は0N/mmであり、スプライス試験では10回中3回しか成功せず、不合格となった。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は501J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI)360MPaであった。

[0119] <比較例2>

表2の比較例2の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の0.89倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は1.2×10⁶Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、10質量%となる量であった。上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が95質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が97質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛羽の付着量はいずれもAであり良好であったが、24時間経過後のピール強度が0N/mmであり、スプライス試験でも10回中5回しか成功せず、不合格となった。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は715J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI)372MPaであった。

[0120] <比較例3>

表2の比較例3の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.08倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は3.0×10³Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、18質量%となる量であった。上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が93質量%存在した。また、スリットテ

ープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛羽の付着量が多く、加工できない状態だった。24時間室温放置後のピール強度は0N/mmであり、スプライス試験では10回中2回しか成功せず、不合格となった。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は615J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI)238MPaであり、構成要素[E]を使用しないことでCAIが著しく低下した。

[0121] <比較例4>

表2の比較例4の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の2.24倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は5.0×10⁶Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、16質量%となる量であった。上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素[A]が95質量%存在し、表面樹脂層に構成要素[E]が98質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛羽の付着量はいずれもBであり良好であったが、24時間経過後のピール強度が0N/mmであり、スプライス試験でも10回中2回しか成功せず、不合格となった。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性(GIc)は554J/m²、衝撃後圧縮強度(CAI)361MPaであった。

[0122] <比較例5>

表2の比較例5の欄に記載した組成にて、第1エポキシ樹脂組成物、第2エポキシ樹脂組成物を調製した。第2エポキシ樹脂組成物中の活性水素のモル数は第2エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基のモル数の1.09倍であった。第2エポキシ樹脂組成物の25℃における貯蔵弾性率G'は3.5×10⁶Paであり、第2エポキシ樹脂組成物中の構成要素[C]の含有量は、25質量%となる量であった。上記の第1および第2エポキシ樹脂組成物を用

いて、実施例1と同様にプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、強化繊維層に構成要素 [A] が93質量%存在し、表面樹脂層に構成要素 [E] が98質量%存在した。また、スリットテープ加工中のパスラインとカッター刃への樹脂・毛羽の付着量はいずれもAであり良好であったが、24時間経過後のピール強度が0N/mmであり、スプライス試験でも10回中3回しか成功せず、不合格となった。炭素繊維複合材料の層間破壊靱性 (G I c) は634 J/m²、衝撃後圧縮強度 (C A I) 374 MPaであった。

[0123]

[表1-1]

[表1-1]

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
構成要素[B]	1.第1エポキシ樹脂組成物 2.第2エポキシ樹脂組成物									
	[b1]	35	35	20	20	50	50	35	35	35
構成要素[C]	部数									
	[b2]	65	65	80	80	50	50	65	65	65
構成要素[D]	部数									
		35	52	35	45	35	45	35	27	35
構成要素[E]	部数									
		60	60	60	60	60	60	60	60	45
樹脂組成物中の構成要素[C]含有率	部数									
		18%	20%	20%	15%	20%	15%	20%	10%	20%
活性水そのモル数/エポキシ基のモル数	質量%									
		1.08	1.08	1.02	1.02	1.14	1.14	1.08	1.08	0.89
第2樹脂組成物性	貯蔵弾性率 G' @25°C									
		Pa	1.0 × 10 ⁶	9.8 × 10 ⁵	9.8 × 10 ⁵	1.8 × 10 ⁵	1.8 × 10 ⁵	1.0 × 10 ⁵	1.0 × 10 ⁵	1.0 × 10 ⁵
プリブレグ特性	質量%									
		96	96	97	94	94	94	92	92	95
スリットテープ加工性	質量%									
		98	98	96	96	97	97	95	95	96
繊維強化複合材料特性	N/mm									
		0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
樹脂毛羽の付着量	mg									
		213	213	217	217	295	295	295	295	292
加工性	評価 (A: <250, B: 250~275, C: 275~300, D: 300~)									
		A	A	A	A	C	C	C	C	A
層間剥離性 (G _{IC})	mg									
		2.1	2.1	2.2	2.2	5.7	5.7	9.7	9.7	8.5
CAI	評価 (A: ~3.5, B: 3.5~7.0, C: 7.0~10.5, D: 10.5~)									
		A	A	A	A	B	B	C	C	C
スプライス成功回数	回									
		10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
層間剥離性 (G _{IC})	評価 (○: 10回, x: 1回以上失敗)									
		○	○	○	○	○	○	○	○	○
CAI	J/m ²									
		621	621	675	675	525	525	560	560	589
CAI	MPa									
		330	330	365	365	368	368	378	378	366

[表1-2]

[表1-2]

	実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
構成要素[B]	1.第1エポキシ樹脂組成物 2.第2エポキシ樹脂組成物									
	[b1]	部数								
[b2]	部数									
	部数									
構成要素[C]	部数									
	部数									
構成要素[D]	部数									
	部数									
構成要素[E]	部数									
	部数									
樹脂組成物中の構成要素[C]含有率	質量%									
	質量%									
活性水そのモル数/エポキシ基のモル数	—									
	—									
第2樹脂組成物物性	貯蔵弾性率 G' @25°C									
	Pa									
プリブレグ特性	プリブレグ表面から厚み方向8~92%に位置する強化繊維層に存在する									
	質量%									
スリットテープ加工性	プリブレグ両表面からプリブレグの厚み方向8%未満に存在する									
	質量%									
繊維強化複合材料特性	ピール強度 (24時間後)									
	N/mm									
スリットテープ加工性	バスライン									
	質量%									
スリットテープ加工性	評価 (A: <250, B:250~275, C:275~300, D: 300≤)									
	質量%									
スリットテープ加工性	評価 (A: ~3.5, B: 3.5~7.0, C: 7.0~10.5, D: 10.5~)									
	質量%									
スリットテープ加工性	スプライス成功回数									
	回									
スリットテープ加工性	評価 (○: 10回, x: 1回以上失敗)									
	質量%									
スリットテープ加工性	層間剥離性 (G _{IC})									
	J/m ²									
スリットテープ加工性	CAI									
	MPa									

[表2]

	1.第1エポキシ樹脂組成物 2.第2エポキシ樹脂組成物									
	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
構成要素[B]	部数									
	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
構成要素[C]	部数									
	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
構成要素[D]	部数									
	35	20	25	26	35	35	35	35	35	35
構成要素[E]	部数									
	60	60	45	45	60	60	35	125	60	61
樹脂組成物中の構成要素[C]含有率	部数									
	18%	7%	15%	10%	18%	18%	21%	16%	18%	25%
活性水素のモル数/エポキシ基のモル数	質量%									
	1.08	1.08	0.89	0.89	1.08	1.08	2.24	1.09	1.09	1.09
第2樹脂組成物の物性	貯蔵弾性率 G' @25°C									
	Pa	4.0 × 10 ⁴	1.2 × 10 ⁵	1.2 × 10 ⁵	3.0 × 10 ³	3.0 × 10 ³	5.0 × 10 ⁵	5.0 × 10 ⁵	3.5 × 10 ⁶	3.5 × 10 ⁶
プリプレグ特性	質量%									
	95	95	95	95	93	93	95	95	93	93
	質量%									
	96	96	97	97	0	0	98	98	98	98
	N/mm									
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	mg									
	-	-	202	202	-	-	252	252	150	150
	-									
	不可	不可	A	A	不可	不可	B	B	A	A
	mg									
	-	-	1.0	1.0	-	-	5.3	5.3	0.2	0.2
	-									
	不可	不可	A	A	不可	不可	B	B	A	A
	回									
	3/10	3/10	5/10	5/10	2/10	2/10	2/10	2/10	3/10	3/10
	-									
	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	J/m ²									
	501	501	715	715	615	615	554	554	634	634
	MPa									
	360	360	372	372	238	238	361	361	374	374

符号の説明

- [0126] 1 プリプレグ
- 2 ブロック

請求の範囲

[請求項1]

下記構成要素 [A] ~ [E] を含むプリプレグであって、以下の条件 (i)、(ii) および (iii) を満たし、その硬化物において、

表面から厚み方向上の8%から92%までの間に位置する強化繊維層には、第1エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素 [A] の90質量%以上が存在し、かつ、両表面から厚み方向上のそれぞれ8%未満の範囲に位置する表面樹脂層には、第2エポキシ樹脂組成物が含まれ、構成要素 [E] の85質量%以上が存在する、プリプレグ。

(i) 第2エポキシ樹脂組成物は、構成要素 [B] ~ [E] を含み、第2エポキシ樹脂組成物100質量部に対して構成要素 [C] を8~24質量部含む。

(ii) 第2エポキシ樹脂組成物は25℃、角周波数3.14 rad/sでの測定時における貯蔵弾性率G' が $1.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^6$ Paである。

(iii) プリプレグを室温下で24時間放置後に貼り合わせた、プリプレグ同士の35℃におけるピール強度が0.1 N/mm以上である。

[A] 炭素繊維

[B] 以下の構成要素 [b1] および [b2] を含むエポキシ樹脂

[b1] 1分子中に、4員環以上の環構造を少なくとも1つ以上有し、かつ、環構造に結合したグリシジルアミン基を有する2官能以下のエポキシ樹脂

[b2] 3官能以上のエポキシ樹脂

[C] 重量平均分子量が2000~30000 g/molの熱可塑性樹脂

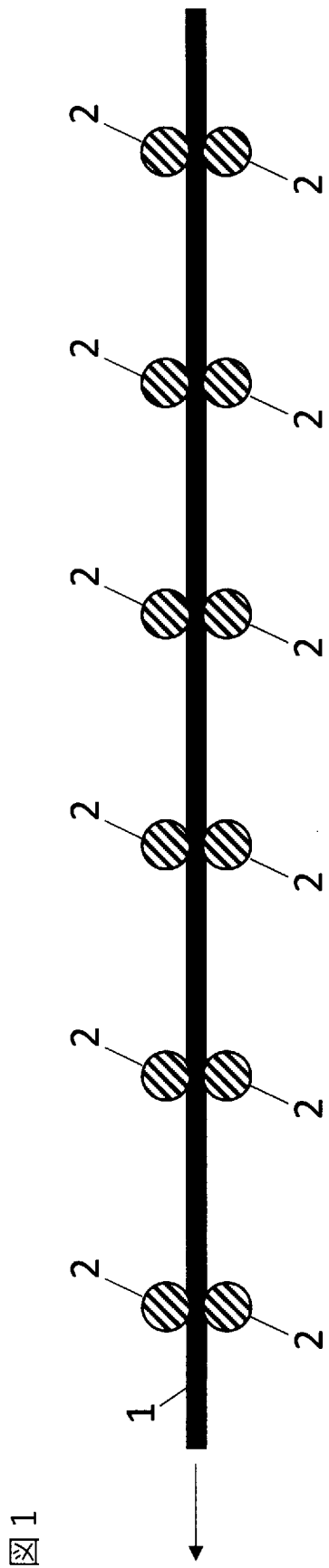
[D] ジアミノジフェニルスルホン

[E] 体積平均粒径が5~50 μmである、構成要素 [B] に不溶な

粒子

- [請求項2] 第2エポキシ樹脂組成物100質量部に対して構成要素[C]を8～20質量部含む、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項3] 第2エポキシ樹脂組成物の25℃、角周波数3.14rad/sでの測定時における貯蔵弾性率G'が $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^6$ Paである、請求項1または2に記載のプリプレグ。
- [請求項4] 構成要素[B]の総量100質量部に対して、構成要素[b1]を20～50質量部、構成要素[b2]を50～80質量部含む、請求項1～3のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項5] 構成要素[D]に含まれる活性水素のモル数が、第2エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基のモル数の1.05～2.0倍である、請求項1～4のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか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。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/025662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08K 5/18(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i
 FI: C08J5/24 CFC; C08L6:3/00 A; C08L101/00; C08K7/06; C08K5/18
 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)
 C08K5/18; C08K7/06; C08L101/00; C08L63/00; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-95557 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30.04.2010 (2010-04-30) claims, examples 1-7, fig. 1	1-6
A	WO 2019/107457 A1 (TEIJIN LTD.) 06.06.2019 (2019-06-06) claims, examples 1-12	1-6
A	JP 2019-77763 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23.05.2019 (2019-05-23) claims, examples 1-11	1-6
A	WO 2019/098243 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 23.05.2019 (2019-05-23) claims, examples 1-6	1-6
A	WO 2016/136052 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01.09.2016 (2016-09-01) claims, examples 1-10	1-6
A	US 5087657 A (AMOCO CORPORATION) 11.02.1992 (1992-02-11) claims, examples 1-5	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 August 2020 (20.08.2020)	Date of mailing of the international search report 01 September 2020 (01.09.2020)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/025662

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-95557 A	30 Apr. 2010	(Family: none)	
WO 2019/107457 A1	06 Jun. 2019	TW 201927873 A	
JP 2019-77763 A	23 May 2019	(Family: none)	
WO 2019/098243 A1	23 May 2019	(Family: none)	
WO 2016/136052 A1	01 Sep. 2016	US 2017/0342225 A1 claims, examples 1-10	
		EP 3263647 A1	
US 5087657 A	11 Feb. 1992	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/18(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i FI: C08J5/24 CFC; C08L63/00 A; C08L101/00; C08K7/06; C08K5/18		
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）） C08K5/18; C08K7/06; C08L101/00; C08L63/00; 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
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
A	JP 2010-95557 A（東レ株式会社）30.04.2010（2010-04-30） 特許請求の範囲、実施例1-7、図1	1-6
A	WO 2019/107457 A1（帝人株式会社）06.06.2019（2019-06-06） 請求の範囲、実施例1-12	1-6
A	JP 2019-77763 A（東レ株式会社）23.05.2019（2019-05-23） 特許請求の範囲、実施例1-11	1-6
A	WO 2019/098243 A1（東レ株式会社）23.05.2019（2019-05-23） 請求の範囲、実施例1-16	1-6
A	WO 2016/136052 A1（東レ株式会社）01.09.2016（2016-09-01） 請求の範囲、実施例1-10	1-6
A	US 5087657 A（AMOCO CORPORATION）11.02.1992（1992-02-11） Claims, Examples 1-5	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 20.08.2020	国際調査報告の発送日 01.09.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 増永 淳司 4F 4511 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/025662

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-95557 A	30.04.2010	(ファミリーなし)	
WO 2019/107457 A1	06.06.2019	TW 201927873 A	
JP 2019-77763 A	23.05.2019	(ファミリーなし)	
WO 2019/098243 A1	23.05.2019	(ファミリーなし)	
WO 2016/136052 A1	01.09.2016	US 2017/0342225 A1 Claims, Examples 1-10 EP 3263647 A1	
US 5087657 A	11.02.1992	(ファミリーなし)	