



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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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))

---

(57) 要約 : 本発明は、良好な機械特性を有し、特には良好な取扱い性を有する熱硬化性プリプレグを提供することを目的とする。本発明は、熱硬化性プリプレグに関し、これは、繊維シート、繊維シートの面方向に垂直な断面において繊維シートの厚み方向の中心領域に含浸している第1の熱硬化性樹脂組成物、及び繊維シートの面方向に垂直な断面において繊維シートの厚み方向の外側領域に含浸している第2の熱硬化性樹脂組成物、を有し、かつ第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、熱硬化性樹脂、及び硬化剤を含み、第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい、熱硬化性プリプレグ。

## 明 細 書

発明の名称：熱硬化性プリプレグ及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、熱硬化性プリプレグ及びその製造方法に関する。特に、本開示は、航空機等の用途に用いられる炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の製造に用いることができる熱硬化性プリプレグ及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 強化繊維としての炭素繊維とマトリックス樹脂とからなる炭素繊維強化複合材料（コンポジット、又はCFRPともいう）は、軽量、高強度、高弾性率などの特徴を有し、航空機、スポーツ・レジャー、一般産業などに広く応用されている。

[0003] この複合材料は、多くの場合、あらかじめ炭素繊維とマトリックス樹脂とが一体化されているプリプレグを用いて製造される。例えば、複数のプリプレグを積層することによって、複合材料を製造することができる。

[0004] プリプレグから製造される複合材料の性能を向上させるための開発が進められている。例えば、一般に、プリプレグを積層成形することによって製造される複合材料は、積層された炭素繊維層の層間にマトリックス樹脂からなる樹脂層を備えている。しかしながら、通常、複合材料に用いられるマトリックス樹脂は、導電性が低いため、複合材料の厚み方向の導電性が比較的低くなることがあった。

[0005] 特許文献1及び2は、複合材料のマトリックス樹脂に金属粒子、あるいはカーボン粒子を配合することを記載している。

[0006] プリプレグとしては、熱硬化性プリプレグがある。熱硬化性プリプレグは、例えば、炭素繊維シートなどの強化繊維シート中にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂が含浸した構成を有している。例えば、熱硬化性プリプレグを複数（例えば24層）積層し、その後で熱硬化処理を行うことによって、複合材料を製造することができる。

[0007] 特許文献3は、強化繊維と強化繊維層内に含浸された樹脂組成物(1)とからなる1次プリプレグと、この1次プリプレグの片面又は両面に形成される樹脂組成物(11)からなる表面層と、からなるプリプレグを記載している。特許文献3によれば、樹脂組成物(1)は、エポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含み、樹脂組成物(11)は、エポキシ樹脂及び導電性粒子を含む。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平6-344519号公報  
特許文献2：特開平8-34864号公報  
特許文献3：国際公開第2014/050896号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0009] 従来の熱硬化性プリプレグでは、優れた機械特性を達成することは容易ではなかった。また、特に、従来の熱硬化性プリプレグでは、優れた機械特性に加えて、良好な取扱い性を達成することは容易ではなかった。
- [0010] 本開示は、優れた機械特性を有し、特に良好な取扱い性をさらに有する、熱硬化性プリプレグ及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0011] 上記の課題は、本発明に係る下記の態様によって、解決することができる：

#### <態様1>

熱硬化性プリプレグであって、

繊維シート、

前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記繊維シートの厚み方向の中心領域に含浸している第1の熱硬化性樹脂組成物、及び

前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記繊維シートの厚み方向の外側領域に含浸している第2の熱硬化性樹脂組成物、

を有し、かつ

前記第 1 及び第 2 の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、熱硬化性樹脂及び硬化剤を含み、

前記第 1 の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比が、前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比よりも大きい、熱硬化性プリプレグ。

<態様 2 >

前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記中心領域と前記外側領域との合計厚さに対する前記中心領域の厚さの割合が、10～90%である、態様 1 に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 3 >

前記第 1 及び第 2 の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、熱可塑性樹脂及び導電材をさらに含む、態様 1 又は 2 に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 4 >

前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物が、前記繊維シートの外側領域に含浸しているのと合わせて、前記繊維シートの表面上に配置されている、態様 1～3 のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 5 >

前記繊維シートの表面上に配置されている前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物が、樹脂粒子を有している、態様 4 に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 6 >

前記繊維シートの表面上に配置されている前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物が、追加の導電材を含んでいる、態様 4 又は 5 に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 7 >

前記第 1 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度が、前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度よりも高い、態様 1～6 のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 8>

前記第 1 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度が、500～10000 Pa・sであり、

前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度が、100～1000 Pa・sである、

態様 1～7 のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 9>

前記熱硬化性プリプレグを 180℃で 120 分にわたって熱硬化処理した場合に、

前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記繊維シートの厚み方向の中心から表面に向かって、前記熱硬化性樹脂の架橋密度が減少する領域が存在する、

態様 1～8 のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 10>

前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である、態様 1～9 のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。

<態様 11>

態様 1～10 のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグが 2 つ以上積層された構造を有する、熱硬化性プリプレグ積層体。

<態様 12>

下記を含む、熱硬化性プリプレグを製造する方法：

(a) 熱硬化性プリプレグ前駆体シートを提供すること、ここで、この前駆体シートは、繊維シート、並びに、前記繊維シートに含浸されており熱硬化性樹脂及び硬化剤をそれぞれ含む第 1 及び第 2 の熱硬化性樹脂組成物を有しており、前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記第 1 の熱硬化性樹脂組成物が、前記繊維シートの厚み方向における第 1 の外側領域に含浸しており、前記第 2 の熱硬化性樹脂組成物が、前記繊維シートの厚み方向における、第 1 の外側領域とは反対側の第 2 の外側領域に含浸している、並

びに、

(b) 2つの前記熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせ、それにより、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域が、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域と向かい合うようにすること、

ここで、前記熱硬化性プリプレグ前駆体シートにおいて、前記第1の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比が、前記第2の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比よりも大きい。

<態様13>

熱硬化性プリプレグ前駆体シートを製造する方法であって、

繊維シートを提供すること、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第1の熱硬化性樹脂組成物を提供すること

、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第2の熱硬化性樹脂組成物を提供すること

、

前記繊維シートの一方の主表面に、前記第1の熱硬化性樹脂組成物を配置すること、

前記繊維シートの他方の主表面に、前記第2の熱硬化性樹脂組成物を配置すること、並びに、

前記第1の熱硬化性樹脂組成物及び前記第2の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、前記繊維シートに含浸させること、

を含み

前記第1の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比が、前記第2の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比よりも大きい、

方法。

<態様14>

シート状の前記第1の熱硬化性樹脂組成物の目付 ( $g/m^2$ ) M1の、シート状の前記第2の熱硬化性樹脂組成物の目付 ( $g/m^2$ ) M2に対する比 (M

1 / M 2) が、0.25 ~ 4.0である、態様13に記載の方法。

<態様15>

前記第2の熱硬化性樹脂組成物が、樹脂粒子をさらに含む、態様13又は14に記載の方法。

### 発明の効果

[0012] 本開示に係る発明によれば、優れた機械特性を有する熱硬化性プリプレグ、及びその製造方法を提供することができる。特に、本開示に係る発明によれば、優れた機械特性を有しつつ、かつ、良好な取扱い性を有する熱硬化性プリプレグ、及びその製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本開示に係る1つの実施態様に係る熱硬化性プリプレグの断面概略図を示す。

[図2]図2は、本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法の1つの実施態様の概念図を示す。

[図3]図3は、本開示に係る熱硬化性プリプレグ前駆体シートの製造方法の1つの実施態様の概念図を示す。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本開示に係る熱硬化性プリプレグは、

繊維シート、及び

繊維シートの面方向に垂直な断面において、繊維シートの厚み方向の中心領域に含浸している第1の熱硬化性樹脂組成物、及び

繊維シートの面方向に垂直な断面において、繊維シートの厚み方向の外側領域に含浸している第2の熱硬化性樹脂組成物、

を有し、かつ

第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、熱硬化性樹脂及び硬化剤を含み、

第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい。

[0015] 下記で、図面を用いて、本発明に係る熱硬化性プリプレグを具体的に説明する。図面は、本発明の理解を助けるための概略図であり、縮尺どおりではなく、本発明を限定するものではない。

[0016] 図1は、本開示に係る熱硬化性プリプレグの1つの実施態様に係る模式的な断面概略図であり、繊維シートの面方向に垂直な断面で切断したときの熱硬化性プリプレグの断面を示している。図1のTは、熱硬化性プリプレグの厚み方向を示している。

[0017] 図1に記載の熱硬化性プリプレグ100は、繊維シート110を有している。繊維シート110は、特に炭素繊維シートである。繊維シート110の厚み方向における中心領域(B)に、第1の熱硬化性樹脂組成物112が含浸している。第1の熱硬化性樹脂組成物112は、熱硬化性樹脂及び硬化剤を有しており、随意に熱可塑性樹脂及び導電材をさらに含有する。

[0018] また、熱硬化性プリプレグ100は、繊維シート110の厚み方向における外側領域(A)に含浸している第2の熱硬化性樹脂組成物122を有する。第2の熱硬化性樹脂組成物122は、熱硬化性樹脂及び硬化剤を有しており、随意に熱可塑性樹脂及び導電材をさらに含有する。

[0019] 図1に係る熱硬化性プリプレグ100では、さらに、第2の熱硬化性樹脂組成物122が、繊維シート110の表面上に配置されている。図1では、表面上に配置されている第2の熱硬化性樹脂組成物122が、樹脂層120を形成している。図1の樹脂層120は、樹脂粒子150を有している。

[0020] 図1の熱硬化性プリプレグ100では、第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい。したがって、熱硬化性プリプレグ100では、熱硬化性プリプレグの中心領域(B)における硬化剤の当量比が、外側領域(A)における硬化剤の当量比よりも大きくなっている。

[0021] なお、熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の「当量比」は、下記の式1によって算出することができる：

硬化剤の当量比 = (硬化剤の活性水素の総モル数) / (熱硬化性樹脂の重

合性基の総モル数) . . . (式 1)

[0022] 特に、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合、この硬化剤の当量比は、下記の式 1' によって算出することができる：

硬化剤の当量比 = (硬化剤の活性水素の総モル数) / (エポキシ樹脂のエポキシ基の総モル数) . . . (式 1')

[0023] 理論によって限定する意図はないが、上記のような本開示に係る熱硬化性プリプレグを熱硬化処理した場合には、繊維シートの内部で比較的高い熱硬化性樹脂の架橋密度を得ることができるので、マトリックス樹脂の弾性が向上し、結果として、機械特性が向上すると考えられる。

[0024] 特には、熱硬化性プリプレグ 100 では、繊維シートの面方向に垂直な断面において、中心領域と外側領域の合計厚さに対する中心領域の厚さの割合が、10~90%である。

[0025] 本開示に係る 1 つの実施態様では、第 1 の熱硬化性樹脂組成物 112 及び第 2 の熱硬化性樹脂組成物 122 のうちの少なくとも 1 つが、熱可塑性樹脂、及び/又は導電材（特には導電性粒子）をさらに含有している。導電材を含有することによって、熱硬化性プリプレグの導電性をさらに向上させることができる。また、熱可塑性樹脂を含有することによって、熱硬化性プリプレグの取扱い性をさらに向上させることができる。なお、熱硬化性プリプレグの取扱い性は、特には、複数の熱硬化性プリプレグを自動で積層する際の取扱い性（自動積層性）を意味する。

[0026] 本開示に係る別の実施態様では、第 1 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度が、第 2 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度よりも高い。この場合には、特に良好なタック性を得ることができるので、特に良好な熱硬化性プリプレグの取扱い性（特には自動積層性）を実現することができると考えられる。

[0027] 特には、第 1 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度が 500~1000 Pa·s であり、第 2 の熱硬化性樹脂組成物の 50℃での粘度が 100~1000 Pa·s である。

[0028] 本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法は、特に限定されないが、特には、下記の本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法によって製造することができる。

[0029] 本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法は、下記の工程（a）及び（b）を含む：

（a）熱硬化性プリプレグ前駆体シートを提供すること、ここで、この前駆体シートは、繊維シート、並びに、繊維シートに含浸されており熱硬化性樹脂及び硬化剤をそれぞれ含む第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物を有しており、繊維シートの面方向に垂直な断面において、第1の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートの厚み方向における第1の外側領域に含浸しており、第2の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートの厚み方向における、第1の外側領域とは反対側の第2の外側領域に含浸している、  
並びに、

（b）2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせ、それにより、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域が、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域と向かい合うようにすること、

ここで、熱硬化性プリプレグ前駆体シートにおいて、第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい。

[0030] 一般に、プリプレグのうち、例えば繊維シート部分と樹脂層部分とでは、要求される機能が異なるので、それぞれに必要な物性も異なる。従来の方法では、このような部位特異的に最適化された物性を実現することは容易ではなかった。

[0031] これに対して、本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法は、異なる組成を有する複数の樹脂組成物を含む前駆体シートを用いる。すなわち、本開示に係る製造方法によれば、異なる組成を有する複数の樹脂組成物で含浸された前駆体シートを用いて熱硬化性プリプレグを製造するので、部位特異的

に最適化された物性を有する熱硬化性プリプレグを実現することができる。

[0032] また、熱硬化性プリプレグを製造するための従来の方法では、繊維シートに樹脂組成物を含浸させる際に、樹脂組成物の含浸性に起因して、繊維シートの中心部分への樹脂組成物の含浸の度合いが低下する場合があった。特に、繊維シートの中心領域における硬化剤の含浸の度合いが低い場合、繊維シートの機械的特性が低下する場合がある。

[0033] これに対して、本開示に係る上記の方法では、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせることによって熱硬化性プリプレグを製造し、かつ、その際に、前駆体シートの厚み方向における2つの外側領域のうち、硬化剤の当量比が比較的大きい樹脂組成物を有する外側領域同士を重ね合わせる。このような方法によれば、結果として得られる熱硬化性プリプレグの中心部における硬化剤の分布量を高めることが可能となる。

[0034] 図2は、本開示の1つの実施態様に係る製造方法を概念的に示している。図2の熱硬化性プリプレグ前駆体シート200は、繊維シート210を有している。繊維シート210の厚み方向における第1の外側領域(B')は、第1の熱硬化性樹脂組成物212で含浸されている。また、繊維シート210の厚み方向における第2の外側領域(A')が、第2の熱硬化性樹脂組成物222で含浸されている。なお、図2の態様では、第2の熱硬化性樹脂組成物222が、繊維シート210の主表面上に配置されて、樹脂層220を形成している。樹脂層220が、樹脂粒子250を有している。図2の熱硬化性プリプレグ前駆体シート200では、第1の熱硬化性樹脂組成物212における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物222における硬化剤の当量比よりも大きい。

[0035] 図2に記載の方法では、さらに、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シート200a、200bを重ね合わせ、それにより、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シート200aの繊維シートの第1の外側領域が、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シート200bの繊維シートの第1の外側領域と向かい合うようにする。特に好ましくは、第1の外側領域に隣接する表面同士が、直接

に又は樹脂組成物を介して、互いに接するようにする。好ましくは、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シート200a及び200bを重ね合わせた後で、これらを一体化させるための処理、例えば加熱及び加圧処理を行うことができる。

[0036] 本開示に係るこのような製造方法によれば、シートの面方向に垂直な断面において、厚み方向の中心領域における硬化剤の量が厚み方向の外側領域における硬化剤の量よりも多い熱硬化性プリプレグ100を、得ることができる。

[0037] 熱硬化性プリプレグ前駆体シートを製造する方法は特に限定されないが、特には、下記の工程を含む、本開示に係る熱硬化性プリプレグ前駆体シートの製造方法によって、製造することができる：

繊維シートを提供すること、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第1の熱硬化性樹脂組成物を提供すること

、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第2の熱硬化性樹脂組成物を提供すること

、

繊維シートの一方の主表面に、第1の熱硬化性樹脂組成物を配置すること

、

繊維シートの他方の主表面に、第2の熱硬化性樹脂組成物を配置すること

、並びに、

第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、繊維シートに含浸させること、

ここで、第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい。

[0038] 図3は、本開示に係る熱硬化性プリプレグ前駆体シートの製造方法の1つの実施態様を示す概念図である。

[0039] 図3に係る方法では、第1主表面314及び第2主表面316を有する繊維シート310を提供し、第1主表面314に、第1の熱硬化性樹脂組成物

322から形成されるシート320を配置し、かつ、第2主表面316に、第2の熱硬化性樹脂組成物332から形成されるシート330を配置する。ここで、第1の熱硬化性樹脂組成物322に含有される硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物332に含有される硬化剤の当量比よりも大きい。なお、図3のシート330は、樹脂粒子350を含んでいる。

[0040] そして、このようにして形成される中間積層体340に対して、例えば熱ローラーを用いて熱及び／又は圧力を加えることによって、樹脂組成物322及び332をそれぞれ少なくとも部分的に繊維シート310に含浸させて、熱硬化性プリプレグ前駆体シート200を得ることができる。

[0041] この方法によれば、繊維シートに第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物を同時に含浸させることができるので、繊維シートに第1の熱硬化性樹脂組成物を含浸させた後で第2の熱硬化性樹脂組成物を含浸させる場合と比較して、繊維シートへの第2の熱硬化性樹脂組成物の含浸性がさらに向上しうる。

[0042] 以下、本発明の実施態様及び各構成要素についてについて、さらに詳細に説明する。

[0043] <<熱硬化性プリプレグ>>

本開示に係る熱硬化性プリプレグは、繊維シート、並びに、第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物を有する。

[0044] 本開示に関して、熱硬化性プリプレグの繊維目付は、例えば、50～1000g/m<sup>2</sup>、100～800g/m<sup>2</sup>、特には200～600g/m<sup>2</sup>であってよい。熱硬化性プリプレグの厚みは、例えば、0.02mm～3.6mm、0.04mm～2.9mm、又は0.08mm～2.2mmであってよい。

[0045] <繊維シート>

本開示に係る熱硬化性プリプレグに含有される繊維シートは、特には、強化繊維から構成される強化繊維シートである。強化繊維シートは、好ましくは炭素繊維シートである。

- [0046] 強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、セラミック繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、鈳物繊維、岩石繊維及びスラッグ繊維が挙げられる。これらの強化繊維のなかでも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましく、比強度、比弾性率が良好で軽量かつ高強度の複合材料が得られる炭素繊維がより好ましい。炭素繊維のなかでも、引張強度に優れるポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維が特に好ましい。
- [0047] 強化繊維として炭素繊維を用いる場合、その引張弾性率は170GPa～600GPaであることが好ましく、220GPa～450GPaであることが特に好ましい。また、引張強度は3920MPa以上であることが好ましい。引張強度の上限は特に限定されないが、例えば、10000MPa以下であってよい。このような炭素繊維を用いることにより、複合材料の機械的特性を向上させることができる。なお、炭素繊維の引張強度及び引張弾性率は、それぞれ、規格JIS R 7608に従って計測することができる。
- [0048] 繊維シートとしては、多数本の繊維（特には強化繊維）を一方向に引き揃えたシート状物、平織又は綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、繊維（特には強化繊維）を抄紙した紙、が挙げられる。
- [0049] 繊維シートの厚さは、0.02～3.6mm、0.04～2.9mm、又は0.08～2.2mmであってよい。繊維シートの目付は、50～1000g/m<sup>2</sup>であってよく、100～800g/m<sup>2</sup>が好ましく、200～600g/m<sup>2</sup>がより好ましい。繊維シートにおける繊維間の距離は、10μm未満であることが好ましい。
- [0050] 熱硬化性プリプレグにおける繊維シートの含有量は、熱硬化性プリプレグ全体に対して、40～80質量%、特には45～75質量%、さらに特には50～70質量%、であることが好ましい。
- [0051] <樹脂組成物>
- 繊維シートは、厚み方向におけるその中心領域において、第1の熱硬化性

樹脂組成物で含浸されており、かつ、厚み方向におけるその外側領域において、第2の熱硬化性樹脂組成物で含浸されている。

[0052] (中心領域及び外側領域)

本開示に係る1つの実施態様では、繊維シートの面方向に垂直な断面において、中心領域と外側領域との合計厚さに対する中心領域の厚さの割合が、10～90%である。一般に、繊維シートは2つの主表面を有しており、繊維シートの外側領域は、特に、繊維シートの2つの主表面に沿ってそれぞれ延在している領域である。

[0053] (粘度)

好ましくは、第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度 ( $V_1$  (単位:  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )) が、第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度 ( $V_2$  (単位:  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )) よりも高く、特に、これらの粘度の差 ( $V_1 - V_2$ ) が、10以上、25以上、50以上、75以上、100以上、150以上、200以上、250以上、300以上、400以上、又は500以上である。粘度の差 ( $V_1 - V_2$ ) の上限は、例えば、3000以下、2600以下、2000以下、1500以下、1000以下、又は750以下であってよい。

[0054] 第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度は、好ましくは500～1000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、又は550～5000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは600～3000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、又は600～2000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは650～1500  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  又は650～1000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、最も好ましくは700～900  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  である。第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度がこの範囲内である場合には、繊維シートへの樹脂組成物の特に良好な含浸性を得ることができる場合がある。

[0055] 第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度は、好ましくは100～1250  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、100～1000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、又は200～1000  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは400～800  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは500～750  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  である。第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度がこの範囲内である場合には、繊維シートへの樹脂組成物の特に良好な含浸性を得ること

ができ、また、熱硬化性プリプレグの特に良好な取扱い性を得ることができる。

[0056] 粘度は、レオメーターを用いて測定される温度－粘度曲線から得ることができる。

[0057] 熱硬化性樹脂組成物の粘度は、熱硬化性樹脂組成物に含有される熱硬化性樹脂及び／又は硬化剤の、量及び／又は種類を選択することによって、調節することができ、さらには、随意に含有される熱可塑性樹脂、樹脂粒子、及び／又は導電材料の、量及び／又は種類を選択することによって、調節することができる。

[0058] 第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物は、それぞれ、少なくとも、熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む。これらの樹脂組成物は、さらに、熱可塑性樹脂及び／又は導電材を含むことができる。

[0059] (熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂は、硬化剤の存在下で加熱されることによって架橋され、三次元状の分子構造（例えば網目構造）を形成することができる。熱硬化性樹脂は、熱硬化可能なモノマー及び／又はオリゴマー、並びに／又はプレポリマーを含みうる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂及びウレタン樹脂、特にエポキシ樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂は、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0060] エポキシ樹脂は、硬化剤との硬化反応により架橋して網目構造を形成する。エポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂が挙げられ、特に、分子内に芳香族基を有するエポキシ樹脂、特に、グリシジルアミン構造、グリシジルエーテル構造のいずれかを有する二官能又は三官能以上のエポキシ樹脂が挙げられる。また、脂環族エポキシ樹脂を挙げることもできる。

[0061] グリシジルアミン構造を有するエポキシ樹脂としては、N, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-3-メチル-4-アミノフェノール

ル、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体が挙げられる。

[0062] グリシジルエーテル構造を有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0063] これらのエポキシ樹脂は、必要に応じて、芳香族環構造などに非反応性の置換基を有していてもよい。このような非反応性の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基、フェニル基などの芳香族基、アルコキシル基、アラルキル基、ハロゲン基（塩素、臭素など）が挙げられる。

[0064] 三官能のエポキシ樹脂としては、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-m-アミノフェノールが挙げられる。

[0065] これらのエポキシ樹脂は、単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、エポキシ樹脂として、例えば、予め硬化剤などと予備反応させた、いわゆるBステージのエポキシ樹脂を用いることもできる。第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物のいずれもが熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を有する場合、それらは同一でも互いに異なってもよい。

[0066] 熱硬化性樹脂は、熱硬化性プリプレグに、良好な機械特性及びタック性を付与しうる。

[0067] (硬化剤)

硬化剤は、特には熱硬化性樹脂の硬化剤であり、例えばエポキシ樹脂又はウレタン樹脂の硬化剤である。エポキシ樹脂の硬化剤としては、ジシアンジアミド、芳香族アミン系硬化剤の各種異性体、アミノ安息香酸エステルが挙げられる。硬化剤は、1種でもよく2種以上を併用してもよい。また、第1の熱硬化性樹脂組成物と第2の熱硬化性樹脂組成物とが、同一の硬化剤を有していてもよく、互いに異なる硬化剤を有していてもよい。

- [0068] ジシアンジアミドは、プリプレグの保存安定性に優れるため、好ましい。また、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン化合物及びそれらの非反応性置換基を有する誘導体は、耐熱性の高い硬化物を与えるという観点から特に好ましい。非反応性置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基、フェニル基などの芳香族基、アルコキシル基、アラルキル基、ハロゲン基（塩素、臭素など）が挙げられる。
- [0069] アミノ安息香酸エステル類としては、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート、ネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエートが挙げられる。これらを硬化剤として用いた場合には、複合材料の耐熱性に関してはジアミノジフェニルスルホンに劣る場合がある一方で、引張伸度に特に優れる複合材料を得ることができることがある。
- [0070] 熱硬化性樹脂及び硬化剤は、熱硬化性プリプレグのマトリックス樹脂の機械特性（特に弾性率及び強度）、及び／又は耐熱性を向上させる作用を有しうる。
- [0071] （当量比）
- 第1の熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の当量比は、好ましくは0.70～1.00、より好ましくは0.75～0.90である。硬化剤の当量比がこの範囲内である場合には、特に良好な、熱硬化性プリプレグの取扱い性、及び、熱硬化性プリプレグから形成される複合材料の物性（特に機械的特性）を得ることができる。
- [0072] 第2の熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の当量比は、好ましくは0.50～0.90、より好ましくは0.60～0.80である。硬化剤の当量比がこの範囲内である場合には、特に良好な、熱硬化性プリプレグの取扱い性、及び、熱硬化性プリプレグから形成される複合材料の物性（特に機械的特性）を得ることができる。
- [0073] 第1の熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の当量比（E1）と、第2の熱硬化

性樹脂組成物中の硬化剤の当量比（E 2）との間の差異（E 1 - E 2）は、0.01以上、0.05以上、若しくは0.10以上、であってよく、かつ／又は、1.0以下、0.50以下、0.40以下、0.30以下、0.20以下、0.18以下、若しくは0.16以下であってよい。

[0074] 熱硬化性樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、熱硬化性樹脂100質量部に対して、5～70質量部、10～60質量部、20～50質量部、又は30～45質量部であってよい。

[0075] （架橋密度）

特には、本開示に係る熱硬化性プリプレグを180℃で120分にわたって熱硬化処理した場合に、繊維シートの面方向に垂直な断面において、繊維シートの厚み方向の中心から表面に向かって、前記熱硬化性樹脂の架橋密度が減少する領域が存在する。

[0076] 繊維シートの面方向に垂直な断面における熱硬化性樹脂の架橋密度（ $\rho_{\text{crosslink}}$ ）（単位： $\text{mol}/\text{m}^3$ ）は、樹脂組成物の硬化物についてDMA（動的粘弾性測定）によるガラス転移温度（ $T_g$ ）を測定した後、式（2）に示すゴム状態式によって算出することができる。

$$\rho_{\text{crosslink}} = E' / 3 \phi R T \quad \text{式 (2)}$$

[0077] 式（2）において、 $E'$  は $T_g + 50^\circ\text{C}$ のときの貯蔵弾性率（単位： $\text{Pa}$ ）、 $\phi$  はフロント係数（ここでは $\phi = 1$ （単位：無次元））、 $R$  は機体定数（ $8.31 \text{ J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ ）、 $T$  は $T_g + 50^\circ\text{C}$ における温度（単位： $\text{K}$ ）を示す。

[0078] DMA測定は、動的粘弾性測定装置、例えばRheogel-4000（株）ユービーエム社製）を用いて、両持ち曲げモード、歪振幅 $5 \mu\text{m}$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、空気下、周波数 $1 \text{ Hz}$ の条件で測定し、得られた貯蔵弾性率のオンセットを $T_g$ とする。

[0079] （熱可塑性樹脂）

熱可塑性樹脂は、好ましくは、熱硬化性樹脂に対して可溶性の熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂は、特には、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂であ

る。なお、樹脂組成物が、可溶性熱可塑性樹脂（特にはエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂）に加えて、熱硬化性樹脂に対して不溶性の不溶性熱可塑性樹脂組成物（特にはエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂組成物）を含有することもできる。熱可塑性樹脂は、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0080] 熱可塑性樹脂は、繊維シートへの熱硬化性樹脂組成物の含浸性を改善しうる。また、熱可塑性樹脂は、熱硬化性プリプレグのタック性を向上させる作用を有しうる。また、熱可塑性樹脂は、熱硬化性プリプレグのマトリックス樹脂の機械特性（特には靱性）を向上させる作用を有しうる。

[0081] 樹脂組成物中の熱可塑性樹脂の量は、特に限定されないが、熱硬化性樹脂組成物の所望の粘度などに応じて設定することができる。例えば、第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物中の熱可塑性樹脂の量は、それぞれ、熱硬化性樹脂（特にはエポキシ樹脂）100質量部に対して、1～60質量部であってよく、特には、2～50質量部、5～40質量部、10～30質量部、又は15～25質量部であってよい。

[0082] 本開示に係る1つの実施態様では、

第1の熱硬化性樹脂組成物が、熱硬化性樹脂（特にはエポキシ樹脂）100質量部に対して、1～50質量部、2～40質量部、5～30質量部、又は10～25質量部の可溶性熱可塑性樹脂（特にはエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂）を含有することができ、

かつ／又は、

第2の熱硬化性樹脂組成物が、熱硬化性樹脂（特にはエポキシ樹脂）100質量部に対して、1～50質量部、2～40質量部、5～30質量部、又は10～25質量部の可溶性熱可塑性樹脂（特にはエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂）、及び、1～50質量部、2～40質量部、5～30質量部、8～25質量部、又は10～20質量部の不溶性熱可塑性樹脂組成物（特にはエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂組成物）を含有することができる。

[0083] （エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂）

エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂の一部又は全部が加熱等により溶解し得る熱可塑性樹脂である。エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、190℃でエポキシ樹脂に80質量%以上溶解する樹脂であることが好ましい。エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートが挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。不溶性熱可塑性樹脂組成物（エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂組成物）については後述する。

[0084] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の形態は、特に限定されない。なお、特に熱硬化性プリプレグを製造する際に用いられる樹脂組成物においては、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂が粒子状であることが好ましく、その平均粒子径は、1～50μm、特に3～30μmであることが、好ましい。なお、粒子状の熱可塑性樹脂の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置によって計測することができる。

[0085] 第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物がいずれも熱可塑性樹脂を含有する場合、それらは互いに同一であってよく、又は互いに異なってもよい。

[0086] (導電材)

導電材は、繊維シート中に存在し、特に樹脂層中存在することによって、熱硬化性プリプレグの導電性を向上させることができる。

[0087] 導電材は、電氣的に良好な導体としてふるまう粒子であればよく、特に限定されないが、樹脂組成物中に分散させることができかつ熱硬化性プリプレグの導電性を向上させることができるものが好ましい。

[0088] 導電材は、特に導電性粒子である。導電性粒子は、好ましくは、体積固有抵抗が $10 \sim 10^{-9} \Omega \text{cm}$ であり、より好ましくは $1 \sim 10^{-9} \Omega \text{cm}$ であり、特に好ましくは $10^{-1} \sim 10^{-9} \Omega \text{cm}$ である粒子である。

[0089] 導電性粒子としては、導電性ポリマー粒子、カーボン粒子、金属粒子、被覆導電性粒子、及び炭素繊維粒子が挙げられる。これらは、単独又は組み合わせて用いることができる。

- [0090] 導電性ポリマー粒子としては、ポリアセチレン粒子、ポリアニリン粒子、ポリピロール粒子、ポリチオフェン粒子、ポリイソチアナフテン粒子、及びポリエチレンレンジオキシチオフェン粒子が挙げられる。
- [0091] カーボン粒子としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノ構造体（CNS）、カーボンナノファイバー、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛、黒鉛粉末、黒鉛粒子、グラフェンシート、カーボンミルドファイバーが挙げられる。カーボンミルドファイバーとしては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、のミルドファイバーが挙げられる。これらの中でも、ピッチ系炭素繊維のミルドファイバーが好ましい。カーボンミルドファイバーの炭素繊維含有率は、94質量%以上が好ましい。
- [0092] 金属粒子は、特に限定されないが、強化繊維として炭素繊維を用いる場合には、炭素繊維との電位差による腐食を防ぐ観点から、白金、金、銀、銅、錫、ニッケル、チタン、コバルト、亜鉛、鉄、クロム、アルミニウムの粒子、これらの金属を主成分とする合金の粒子、酸化錫、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）が好ましい。これらの中でも、高い導電性及び安定性を示すことから、白金、金、銀、銅、錫、ニッケル、チタンの各粒子、及びこれらの金属を主成分とする合金の粒子がより好ましく、銀、銅、ニッケルの各粒子が特に好ましい。
- [0093] 好ましい導電性粒子としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノ構造体、カーボンブラック、カーボンミルドファイバー、及び銀ナノ粒子が例示される。
- [0094] 導電材は、樹脂組成物の含浸に伴って繊維シート中に拡散することができるサイズを有することが好ましい。導電材は、好ましくは粒子状であり（すなわち導電性粒子であり）、例えば1～1000nm又は1～500nm、好ましくは2～200nm、3～100nm、4～50nm、又は5～25nmの平均粒子径を有する。
- [0095] 粒子径が比較的小さい（例えば粒子径が1μm以下である）導電性粒子は

、導電性粒子が繊維シート及び樹脂層の両方に分散する結果として、プリプレグから成形される複合材料の導電性をさらに向上させることができると考えられる。

[0096] 導電材の平均粒子径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定される粒度分布の50%粒子径 ( $D_{50}$ ) の値をいう。

[0097] 導電材（特に導電性粒子）の含有量は、樹脂組成物に含有される熱硬化性樹脂（特にエポキシ樹脂）100質量部に対して、0.01～10質量部であってよく、0.05～5質量部であることが好ましく、0.10～1質量部であることがより好ましい。0.01質量部以上の場合には、プリプレグ及び複合材料の導電性の向上効果が特に良好となりうる。10質量部以下である場合には、樹脂組成物の粘度が著しく高くなることが防止され、プリプレグの良好な取扱い性が確保されうる。

[0098] 第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物がいずれも導電材を含有する場合、それらは互いに同一であってよく、又は互いに異なるものであってもよい。

[0099] （追加の導電材）

熱硬化性プリプレグは、上記の導電材に加えて、追加の導電材を有することができる。この追加の導電材は、特に、繊維シートの表面に存在する第2の熱硬化性樹脂組成物（特に下記で説明する樹脂層）中に存在することが意図されている。換言すると、本開示に係る1つの実施態様では、繊維シートの表面上に配置されている第2の熱硬化性樹脂組成物が、追加の導電材を含んでいる。

[0100] 追加の導電材としては、炭素繊維、ピッチ炭素繊維、ミルドファイバー（特にカーボンミルドファイバー）、銀凝集体が挙げられる。これらは、単独又は組み合わせて用いることができる。

[0101] 追加の導電材は、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上、又は1.5  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは2  $\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは4  $\mu\text{m}$ 以上の平均長さを有する。追加の導電材の平均長さの上限は、特に限定されないが、例えば、10 mm以下、

1 mm以下、300 μm以下、200 μm以下、又は100 μm以下であってよい。追加の導電材がこのような長さを有する場合には、追加の導電材が繊維シート中に入り込み難くなる結果として、繊維シートの表面（特に樹脂層の中）に残存しやすくなる。繊維シートの表面（特に樹脂層の中）に存在する追加の導電材は、熱硬化性プリプレグの全体的な導電性をさらに向上させることができる。

[0102] 追加の導電材の平均長さは、電子顕微鏡又は光学顕微鏡を用いて取得した画像において、30以上の追加の導電材の長さを計測し、計測値を平均することによって、算出することができる。なお、追加の導電材が粒状である場合、その平均直径又は平均粒径を平均長さとすることができる。

[0103] 第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物がいずれも追加の導電材を含有する場合、それらは互いに同一であってよく、又は互いに異なるものであってもよい。

[0104] (樹脂層)

本開示に係る熱硬化性プリプレグの1つの実施態様では、第2の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートの外側領域に含浸しているのと合わせて、繊維シートの表面上に配置されている。特に、第2の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートの表面上で、樹脂層（表面樹脂層）を形成している。

[0105] 樹脂層は、好ましくは、繊維シートの主表面に積層されており、特に好ましくは、繊維シートの主表面に、直接に積層されている。

[0106] 樹脂層の厚さは、5～50 μm、特に10～40 μmであることが好ましい。5 μm以上の場合は、特に良好なタック性を有する熱硬化性プリプレグが得られることがある。50 μm以下の場合は、特に良好な取扱い性を有する熱硬化性プリプレグが得られることがあり、また、複合材料を製造する際の特に良好な成形性が確保されうる。

[0107] (樹脂粒子)

繊維シートの表面上に配置されている第2の熱可塑性樹脂組成物（特に樹脂層）は、樹脂粒子を含むことができる。樹脂粒子は、好ましくは、樹脂

層に分散して存在している。この樹脂粒子は、熱硬化性プリプレグを積層することによって作製される積層体において、繊維シートの中の樹脂層中に存在することができるので、特に、「層間粒子」としても言及される。

[0108] 樹脂層に含まれる樹脂粒子は、熱硬化性プリプレグから形成される複合材料（特に炭素繊維強化複合材料）の層間靱性を向上させる作用を有する。

[0109] 樹脂層に含まれる樹脂粒子は、熱可塑性樹脂から構成されてよい。樹脂粒子は、好ましくは、熱硬化性樹脂に対して難溶性であり、特に、エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂から構成される。

[0110] (エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂)

エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂は、複合材料を成形する温度又はそれ以下の温度において、エポキシ樹脂に実質的に溶解しない熱可塑性樹脂をいう。特に、複合材料を成形する温度において、樹脂粒子をエポキシ樹脂中に投入して攪拌した際に、粒子の大きさが変化しない熱可塑性樹脂をいう。なお、一般的に、複合材料を成形する温度は、100～190℃である。

[0111] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾールが挙げられる。これらの中でも、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドは、靱性及び耐熱性が高いため好ましい。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。また、これらの共重合体を用いることもできる。

[0112] 特に、非晶性ポリイミドや、ナイロン6（登録商標）（カプロラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン12（登録商標）（ラウリルラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、非晶性のナイロン（登録商標）のようなポリアミドを用いることができる。これらのポリアミドを用いることによって、複合材料の特に良好な耐熱性が得られる場合がある。

[0113] 樹脂層に含まれる樹脂粒子の平均粒径は、好ましくは、5～50 $\mu\text{m}$ 、特に10～40 $\mu\text{m}$ である。

[0114] 樹脂粒子の平均粒径は、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置によって計測することができる。

[0115] (その他の成分)

熱硬化性樹脂組成物は、本発明の目的・効果を損なわない限りにおいて、他の成分を含有することができる。他の成分としては、3級アミン、イミダゾールなどのアミン化合物、ホスフィン類、ホスホニウムなどのリン化合物、N,N-ジメチル尿素誘導体などの硬化促進剤、反応性希釈剤、充填剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、等の各種の添加物が挙げられる。これらその他の成分は、熱硬化性樹脂組成物に対して5質量%以下、又は1質量%以下であることが好ましい。

[0116] <ポリマーフィルム>

本開示に係る熱硬化性プリプレグは、その両面又は片面に、剥離紙又はポリマーフィルム、例えばポリエチレンフィルムを有することができる。この剥離紙又はポリマーフィルムは、熱硬化性プリプレグを保護する役割を有することができる。熱硬化性プリプレグから積層体（特に繊維強化複合材料）を製造する際などには、この剥離紙又はポリマーフィルムを取り除くことができる。

[0117] <積層体>

本開示に係る熱硬化性プリプレグを積層し、随意に熱硬化処理することによって、積層体を形成することができる。この積層体は、特に繊維強化複合材料であり、さらに特に炭素繊維強化複合材料である。この積層体（熱硬化性プリプレグ積層体）は、本発明に係る熱硬化性プリプレグが2つ以上積層された構造を有する。この積層体を形成する熱硬化性プリプレグの層数は、例えば2～200、5～100、又は10～50であってよい。

[0118] この積層体は、シート状の形状であってよく、例えば、1mm～100mm、2mm～50mm、3mm～25mm、又は4mm～10mmの厚みを

有することができる。

[0119] このような積層体は、従来公知の方法によって製造することができ、例えば、マニュアルレイアップ、自動テープレイアップ（ATL）、自動繊維配置、真空バギング、オートクレーブ硬化、オートクレーブ以外の硬化、流体援用加工、圧力支援プロセス、マッチモールドプロセス、単純プレス硬化、プレスクレーブ硬化及び連続ハンドプレスを使用する方法が挙げられる。

[0120] 具体的には、例えば、本発明に係る熱硬化性プリプレグを複数積層し、オートクレーブ中で0.2～1.0 MPaに加圧し、150～204℃で1～8時間加熱することによって、積層体（特には繊維強化複合材料）を成形することができる。

[0121] 本発明に係る積層体（特には繊維強化複合材料）は、好ましくは、実施例に記載の測定方法による厚み方向導電率で、3.5 kΩ・cm以下であり、好ましくは0.3 kΩ・cm以下、特に好ましくは0.2 kΩ・cm以下である。厚み方向導電率の下限は特に限定されないが、例えば、0.1 Ω・cm以上又は1.0 Ω・cm以上であってよい。

[0122] ≪熱硬化性プリプレグの製造方法≫

本開示に係る熱硬化性プリプレグを製造する方法は、特に限定されない。本開示に係る熱硬化性プリプレグは、例えば、下記の製造方法に従って、熱硬化性プリプレグ前駆体シートを製造し、かつ、熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせることによって、製造することができる。

[0123] <前駆体シートを重ね合わせて熱硬化性プリプレグを製造する方法>

本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法の1つの態様は、下記の工程（a）及び（b）を含む：

（a）熱硬化性プリプレグ前駆体シートを提供すること（前駆体提供工程）、ここで、この前駆体シートは、繊維シート、並びに、繊維シートに含浸されており熱硬化性樹脂及び硬化剤をそれぞれ含む第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物を有しており、繊維シートの面方向に垂直な断面において、第1の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートの厚み方向における第1の外側領域に

含浸しており、第2の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートの厚み方向における、第1の外側領域とは反対側の第2の外側領域に含浸している、並びに、

(b) 2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせ、それにより、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域が、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域と向かい合うようにして、熱硬化性プリプレグを形成すること（重ね合わせ工程）

ここで、熱硬化性プリプレグ前駆体シートにおいて、第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい。

[0124] （前駆体提供工程）

前駆体提供工程では、1又は複数の（特には2つの）熱硬化性プリプレグ前駆体シートを提供する。熱硬化性プリプレグ前駆体シートに含まれる繊維シート、第1の熱硬化性樹脂組成物、及び第2の熱硬化性樹脂組成物については、熱硬化性プリプレグに関する上記の記載を参照することができる。

[0125] （重ね合わせ工程）

重ね合わせ工程では、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせ、それにより、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域が、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域と向かい合うようにする。

[0126] すなわち、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートの重ね合わせによって得られる積層体において、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートの第1の外側領域が向かい合っており、一方で、2つの熱硬化性プリプレグの第2の外側領域が、互いから離れる方向に向いているようにする。

[0127] この際に、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートは、別個の2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートであってもよく、あるいは、1つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートの2つの部分であってもよい。すなわち、例えば、1

つの前駆体シートを折り曲げることによって、上記の重ね合わせを行ってもよい。

[0128] 好ましくは、重ね合わせ工程で2つの前駆体シートを互いに重ね合わせる際に、前駆体シートの繊維シートの繊維方向をそろえることが好ましい。特に、繊維シートが一方向に引き揃えられた繊維から構成されている場合に、2つの前駆体シートにおける繊維シートの繊維方向を、実質的に同じ方向に沿わせることが好ましい。このようにすることによって、重ね合わされた2つの前駆体シートの間に残存する樹脂組成物を低減し、又は実質的に無くすることができることがある。

[0129] 好ましくは、上記の重ね合わせの際に、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートの2つの第1の外側領域の間に存在する樹脂組成物の量が、低減されている。より好ましくは、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの、第1の外側領域に隣接する表面と、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの、第1の外側領域に隣接する表面との間に、樹脂組成物が実質的に存在しておらず、それにより、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シート同士が互いに接触するようになっている。

[0130] (加熱及び加圧処理)

本開示に係る好ましい態様では、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせた後で、これらを一体化させるための処理（例えば加熱及び加圧処理）を行って、熱硬化プリプレグを得る。この加熱及び加圧処理のために、例えば、熱ローラーを用いることができる。この加熱及び加圧の条件に関しては、加熱温度が40～140℃であることが好ましく、加圧条件が0.1～200N/cm、特に5～100N/cmであることが好ましい。

[0131] 2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせて熱硬化プリプレグを製造する上記の本開示に係る方法によれば、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートの外側領域のうち、硬化剤の当量比が比較的大きい側が、重ね合わせの結果として得られる熱硬化プリプレグの中心領域に存在することとなる。したがって、本開示に係るこの方法によれば、比較的簡便かつ効率的に

、本開示に係る熱硬化プリプレグを得ることができる。

[0132] 本開示に係る熱硬化性プリプレグの製造方法は、熱硬化性プリプレグの両面又は片面（1又は2つの主表面）上に剥離紙又はポリマーフィルムを配置する工程を含むことができる。すなわち、本開示の1つの実施態様では、2つの熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせて得られる熱硬化性プリプレグの提供形態が、両面又は片面が剥離紙又はポリマーフィルムで覆われた状態でもよい。剥離紙又はポリマーフィルムは、特に、熱硬化性プリプレグの両面又は片面（1又は2つの主表面）の全体が覆われるようにして、配置することができる。ポリマーフィルムとしては、例えばポリエチレンフィルムが挙げられる。

[0133] <熱硬化性プリプレグ前駆体シートを製造する方法>

上記の方法で用いることができる熱硬化性プリプレグ前駆体シートは、下記の方法によって製造することができる：

繊維シートを提供すること（シート提供工程）

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第1の熱硬化性樹脂組成物を提供すること（第1樹脂組成物提供工程）、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第2の熱硬化性樹脂組成物を提供すること（第2樹脂組成物提供工程）、

繊維シートの一方の主表面に、第1の熱硬化性樹脂組成物を配置すること（第1樹脂組成物配置工程）、

繊維シートの他方の主表面に、第2の熱硬化性樹脂組成物を配置すること（第2樹脂組成物配置工程）、並びに、

第1の熱硬化性樹脂組成物、及び第2の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、繊維シートに含浸させて、熱硬化性プリプレグ前駆体シートを形成すること（含浸工程）、

を含み

第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい、

方法。

[0134] (シート提供工程)

シート提供工程では、繊維シートを提供する。繊維シートについては、上記の熱硬化性プリプレグに関する記載を参照することができる。なお、この繊維シートについては、厚みが、0.01~1.8mm、0.02~1.5mm、又は0.04~1.1mmであってよい。また、この繊維シートの目付は、25~500g/m<sup>2</sup>であってよく、50~400g/m<sup>2</sup>が好ましく、100~300g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

[0135] (第1樹脂組成物提供工程、第2樹脂組成物提供工程)

第1樹脂組成物提供工程、及び第2樹脂組成物提供工程では、それぞれ、第1の熱硬化性樹脂組成物、及び第2の熱硬化性樹脂組成物を提供する。これらの樹脂組成物は、熱硬化性樹脂及び硬化剤を含み、随意に熱可塑性樹脂及び導電材をさらに含有することができる。樹脂組成物及びその構成要素については、熱硬化性プリプレグに関する上記の記載を参照することができる。

[0136] 熱硬化性樹脂組成物は、各構成成分を混練することによって製造することができる。混練温度は、配合する樹脂の粘度、熱特性、硬化温度等を考慮して適宜調節されるが、硬化開始温度以下であり、50~120℃であることが好ましい。混練は、1段で行ってもよく、多段で行ってもよい。樹脂組成物の構成成分の混合順序は、特に限定されない。

[0137] 混練のための混練機械装置としては、公知のものを用いることができ、例えば、ロールミル、プラネタリーミキサー、ニーダー、エクストルーダー、バンバリーミキサー等を用いることができる。

[0138] 提供工程で提供される熱硬化性樹脂組成物は、例えば、シート状の形態であってよい。

[0139] シート状の形態の熱硬化性樹脂組成物（以下「樹脂組成物シート」又は「樹脂シート」としても言及される）を作製する方法は特に限定されず、公知の方法によって作製することができる。例えば、ダイコーター、アプリーケー

ター、リバースロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター等を用いて、離型紙や離型シートなどの支持体上に適用（流延、キャストなど）することによって、作製することができる。

[0140] 具体的には、例えば、調製した熱硬化性樹脂組成物を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布・乾燥してシート状に成形し、離型紙から剥離させることによって、熱硬化性樹脂組成物のシートを作製することができる。

[0141] 熱硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有する場合、シートの作製の際の加工温度は、通常、70～160℃が好ましく、75～140℃がより好ましい。

[0142] 樹脂シートの厚さは、2～500 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～100 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。樹脂シートの目付は、10～200 $\text{g}/\text{m}^2$ であってよく、20～100 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、30～75 $\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

[0143] 好ましくは、第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度（ $V_1$ （単位： $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ））が、第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度（ $V_2$ （単位： $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ））よりも高く、特には、これらの粘度の差（ $V_1 - V_2$ ）が、10以上、25以上、50以上、75以上、100以上、150以上、200以上、250以上、300以上、400以上、又は500以上である。粘度の差（ $V_1 - V_2$ ）の上限は、例えば、3000以下、2600以下、2000以下、1500以下、1000以下、又は750以下であってよい。

[0144] 第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度は、好ましくは500～1000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、又は550～5000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは600～3000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、又は600～2000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 更に好ましくは650～1500 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 又は650～1000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、最も好ましくは700～900 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

[0145] 第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度は、好ましくは100～1250 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、100～1000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、又は200～1000 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは400～800 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、更に好ましくは500～750

Pa・sである。

[0146] (第1樹脂組成物配置工程、第2樹脂組成物配置工程)

第1樹脂組成物配置工程及び第2樹脂組成物配置工程では、繊維シートの第1の主表面及び第2の主表面に、それぞれ、第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物を配置する。この工程では、例えば、シート状の(例えば樹脂フィルムの形態の)第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物を、繊維シートの主表面上にそれぞれ積層することができ、特に直接に積層することができる。

[0147] 第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物がシート状である場合に、シート状の第1の熱硬化性樹脂組成物の目付 $M1$  ( $g/m^2$ )の、シート状の第2の熱硬化性樹脂組成物の目付 $M2$  ( $g/m^2$ )に対する比( $M1/M2$ )が、 $0.25\sim 4.0$ であってよく、好ましくは $0.3\sim 3.0$ 又はさらには $0.5\sim 2.0$ である。

[0148] 本発明の1つの実施態様では、シート状の第1の熱硬化性樹脂組成物の目付( $g/m^2$ ) $M1$ が、シート状の第2の熱硬化性樹脂組成物の目付( $g/m^2$ ) $M2$ よりも大きい。この場合には、特に良好なプリプレグのタック性及びコンポジット圧縮特性を示すプリプレグが得られることがある。この態様では、比( $M1/M2$ )が、例えば、 $1.2\sim 3.0$ 、 $1.4\sim 2.8$ 、又は $1.6\sim 2.6$ であってよい。

[0149] 本発明の別の実施態様では、シート状の第1の熱硬化性樹脂組成物の目付( $g/m^2$ ) $M1$ が、シート状の第2の熱硬化性樹脂組成物の目付( $g/m^2$ ) $M2$ よりも小さい。この場合には、特に良好なコンポジット衝撃後圧縮強度を示すプリプレグが得られることがある。また、この場合に、特に優れた導電性(特に厚み方向の導電性)が得られる場合がある。この態様では、比( $M1/M2$ )が、例えば、 $0.2\sim 0.9$ 、 $0.3\sim 0.8$ 、又は $0.4\sim 0.7$ であってよい。

[0150] (含浸工程)

含浸工程では、第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物

を、少なくとも部分的に、繊維シートに含浸させる。

- [0151] 熱硬化性樹脂組成物を繊維シート中に含浸させる方法は、特に限定されないが、好ましくは、加熱によって粘度を低下させた樹脂組成物を繊維シート内に含浸させる方法（乾式法）が挙げられる。
- [0152] この含浸工程では、例えば、上記の第1樹脂組成物配置工程及び第2樹脂組成物配置工程を経て得られる中間積層体、すなわち、第1の熱硬化性樹脂組成物のシートと、繊維シートと、第2の熱硬化性樹脂組成物のシートとからなる中間積層体に対して、随意に熱及び圧力を加えて、樹脂組成物を含浸させる。熱及び圧力の付与のために、例えば熱ローラー等を用いて熱プレスを行ってよく、例えば、当該中間積層体を加熱しつつ、2つのローラーの間を通過させることによって、含浸を行うことができる。
- [0153] 含浸処理の加熱温度は、熱硬化性樹脂組成物の粘度、硬化温度等を考慮して適宜決定することができる。熱硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有する場合、この加熱温度は、好ましくは、70～160℃であり、より好ましくは、90～140℃である。
- [0154] 含浸処理の時間は、好ましくは、10～300秒である。
- [0155] 含浸処理の加圧条件は、熱硬化性樹脂組成物の粘度、硬化温度等を考慮して適宜決定することができる。好ましくは、含浸処理の加圧条件は、線圧1～245 N/cm (0.1～25 kg/cm) であり、より好ましくは9.8～147 N/cm (1～15 kg/cm)、又は9.8～50 N/cm (1～5 kg/cm) である。
- [0156] 含浸処理は、1回で行ってもよく、複数回行ってもよい。
- [0157] 含浸工程では、第1の熱硬化性樹脂組成物及び第2の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、完全に繊維シート中に含浸されてもよく、又は、第1の熱硬化性樹脂組成物及び／若しくは第2の熱硬化性樹脂組成物の一部が、繊維シートの表面に残存してもよい。繊維シートの表面に残存した樹脂組成物は、樹脂層を形成することができる。
- [0158] 本開示に係る1つの実施態様では、第1の熱硬化性樹脂組成物の実質的に

すべてが繊維シート中に含浸される一方で、第2の熱硬化性樹脂組成物のうちの一部が繊維シート中に含浸されずに表面に残存し、そこで樹脂層を形成する。このために、繊維シートの目付、加熱・加圧条件、及び／又は樹脂組成物の粘度を適宜調節することができる。また、熱硬化樹脂組成物に層間粒子を加えることによって、樹脂層の形成を促進することもできる。

[0159] <第1及び第2の樹脂組成物を逐次含浸させて熱硬化性プリプレグを製造する方法>

本開示に係る上記の熱硬化性プリプレグは、第1及び第2の熱硬化性樹脂を繊維シートに順次含浸させることによって製造することもできる（以下で、この方法を「逐次含浸法」と呼ぶ）。

[0160] 具体的には、この方法は：

繊維シートを提供すること（シート提供工程）

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第1の熱硬化性樹脂組成物を提供すること（第1樹脂組成物提供工程）、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第2の熱硬化性樹脂組成物を提供すること（第2樹脂組成物提供工程）、

繊維シートの主表面に、第1の熱硬化性樹脂組成物を配置すること（第1樹脂組成物配置工程）、

第1の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、前記繊維シートに含浸させること（第1樹脂組成物含浸工程）、

第1の熱硬化性樹脂組成物が含浸された前記繊維シートの主表面に、第2の熱硬化性樹脂組成物を配置すること（第2樹脂組成物配置工程）、並びに、

第2の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、繊維シートに含浸させて、熱硬化性プリプレグを形成すること（第2樹脂組成物含浸工程）、  
を含み

第1の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比が、第2の熱硬化性樹脂組成物における硬化剤の当量比よりも大きい。

## [0161] (逐次含浸法：シート提供工程)

シート提供工程では、繊維シートを提供する。繊維シートについては、上記の熱硬化性プリプレグに関する記載を参照することができる。なお、この繊維シートについて、厚みが、0.01~4.0mm、0.05~2.0mm、又は0.1~1.0mmであってよい。また、この繊維シートの目付は、70~600g/m<sup>2</sup>であってよく、100~500g/m<sup>2</sup>が好ましく、200~450g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## [0162] (逐次含浸法：第1樹脂組成物提供工程、第2樹脂組成物提供工程)

第1樹脂組成物提供工程、及び第2樹脂組成物提供工程では、それぞれ、第1の熱硬化性樹脂組成物、及び第2の熱硬化性樹脂組成物を提供する。これらの樹脂組成物は、熱硬化性樹脂及び硬化剤を含み、随意に熱可塑性樹脂及び導電材をさらに含有することができる。これらの熱硬化性樹脂組成物は、例えば、シート状の形態であってよい。樹脂組成物及びその構成要素については、熱硬化性プリプレグに関する上記の記載を参照することができる。

[0163] シート状の熱硬化性樹脂組成物（樹脂組成物シート又は樹脂シート）は、上述したのと同様にして作製することができる。例えば、調製した硬化性樹脂組成物を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布・乾燥してシート状に成形し、離型紙から剥離させることによって、熱硬化性樹脂組成物のシートを作製することができる。

## [0164] (逐次含浸法：第1樹脂組成物配置工程)

第1樹脂組成物配置工程では、繊維シートの第1主表面及び／又は第2主表面（好ましくは第1及び第2の主表面上）に、第1の熱硬化性樹脂組成物を配置する。この工程では、例えば、2つのシート状の（例えば樹脂フィルムの形態の）第1の熱硬化性樹脂組成物を、それぞれ、繊維シートの2つの主表面上に積層することができる。

## [0165] (逐次含浸法：第1樹脂組成物含浸工程)

第1樹脂組成物含浸工程では、第1の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、繊維シートに含浸させる。この工程では、例えば、第1の熱硬化

性樹脂組成物のシートが両主面に配置された繊維シート（第1の中間積層体）に対して、熱及び圧力を加えて、樹脂組成物を含浸させる。熱及び圧力の付与のために、例えば熱ローラー等を用いて熱プレスを行ってよく、例えば、当該第1の中間積層体を加熱しつつ、2つのローラーの間を通過させることによって、含浸を行うことができる。

[0166]（逐次含浸法：第2樹脂組成物配置工程）

第2樹脂組成物配置工程では、第1の熱硬化性樹脂組成物が含浸された繊維シートの第1主表面及び／又は第2主表面（好ましくは第1及び第2の主表面上）に、第2の熱硬化性樹脂組成物を配置する。この工程では、例えば、2つのシート状の（例えば樹脂フィルムの形態の）第2の熱硬化性樹脂組成物を、それぞれ、繊維シートの2つの主表面上に積層することができる。

[0167]（逐次含浸法：第2樹脂組成物含浸工程）

第2樹脂組成物含浸工程では、第2の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、繊維シートに含浸させる。この工程では、例えば、第1の熱硬化性樹脂組成物で含浸されておりかつ第2の熱硬化性樹脂組成物のシートをその両面に有する繊維シート（第2の中間積層体）に対して、熱及び圧力を加えて、樹脂組成物を含浸させる。熱及び圧力の付与のために、例えば熱ローラー等を用いて熱プレスを行ってよく、例えば、加熱しつつ、2つのローラーの間を通過させることによって、含浸を行うことができる。

[0168] 以上の方法によれば、比較的高い硬化剤の当量比を有する樹脂組成物が含浸した繊維シートの外側領域に、比較的低い硬化剤の当量比を有する樹脂組成物が含浸されるので、中心領域における硬化剤の当量比が比較的大きい、本開示に係る上記の熱硬化性プリプレグを製造することができる。

[0169] 一般的に、すでに樹脂組成物で含浸されている繊維シートに対して追加の樹脂組成物シートを重ね、加熱及び加圧を行った場合には、繊維シート中にあらかじめ含浸されている樹脂組成物に起因して、繊維シート中への追加の樹脂組成物の含浸が妨げられると考えられる。

[0170] これに対して、第1の熱硬化性樹脂組成物が含浸された繊維シート中に、

第2の熱硬化性樹脂組成物を十分に含浸させるためには、例えば、繊維シート中に含浸している第1の熱硬化性樹脂組成物の量を低減することができる。この場合には、第2の熱硬化性樹脂組成物が含浸できる隙間が繊維シート中に存在しうるので、第2の熱硬化性樹脂組成物を比較的容易に含浸させることができる。

[0171] このために、例えば、繊維シートに含浸される第1の熱硬化性樹脂組成物が、繊維シートに対して、10質量%以上、12質量%以上、若しくは14質量%以上であってよく、かつ／又は、30質量%以下、30質量%未満、28質量%以下、26質量%以下、24質量%以下、若しくは22質量%以下であってよい。

[0172] また、例えば、第1樹脂組成物配置工程において繊維シートの上に配置される第1の熱硬化性樹脂組成物のシートの合計の目付 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) が、繊維シートの目付 ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) に対して、10%以上、12%以上、14%以上、若しくは16%以上であってよく、かつ／又は、30%以下、30%未満、28%以下、26%以下、若しくは24%以下であってよい。

[0173] また、第1の熱硬化性樹脂組成物が含浸された繊維シートに第2の熱硬化性樹脂組成物を含浸させるために、例えば、第2樹脂組成物含浸工程における加熱温度を70～140℃、加圧条件を9.8～245N/cmにすることもできる。この条件で含浸処理を行うことによって、熱硬化性樹脂組成物の粘度が低下し、第2の熱硬化性樹脂組成物の含浸が促進されることが考えられる。

## 実施例

[0174] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本実施例、比較例において使用する成分、試験方法を以下に記載する。

[0175] <粘度>

粘度については、TAインストルメント社製のレオメータ（製品名：ARE-S-G2）を用い、直径25mmの平行プレートを用い、平行ルプ

レート間の樹脂組成物の厚さを0.5mmとし、角速度10ラジアン/秒の条件で昇温速度2℃/分で180℃まで粘度測定を行い、温度-粘度曲線から、樹脂粘度を測定した。

[0176] <含浸レベル>

プリプレグの含浸レベル、すなわち繊維シートへの樹脂組成物の含浸の度合いは、吸水率試験に基づいて吸水率(WPU)を測定することによって調べることができる。具体的には、以下の工程に従う：

1プライのプリプレグを、100mm×100mmに切り出す。裏紙を取り除いた後、プリプレグ1プライの質量(W1)をサンプル毎に測定する。次に、このプリプレグを、0°の繊維方向が水面に対して垂直となるようにWPU装置中にしっかり固定する。固定したプリプレグを装置中に垂直に配置する際、23℃で相対湿度50%の実験室環境中、プリプレグの5mmを室温の水に浸漬する。浸漬5分後、サンプルを水から取り出し、外側の過剰の水を取り除き、試料の質量(W2)を再度測定して、以下の式(3)を用いて初期状態からの吸水率のパーセント(WPU)を得る。

$$WPU = (W1 - W2) / W1 \quad \text{式(3)}$$

吸水率のパーセントWPU(%)は、3つのサンプルに対して測定した重量の平均によって算出する。その後、下記の評価基準に従って評価した。

- ◎ : WPUが3%未満
- : WPUが3%以上5%未満
- △ : WPUが5%以上10%未満
- × : WPUが10%以上

[0177] <タック性>

プリプレグのタック性は、タッキング試験装置((株)レスカ社製、製品名:TAC-11)を用いて評価した。具体的には、27℃に保持された試験ステージにプリプレグをセットし、27℃に保持されたΦ5のステンレス製円柱形タックプローブで初期荷重100gfの荷重をかけて、10mm/secの試験速度で引き抜いた際の最大の荷重(F<sub>0</sub>及びF<sub>14</sub>)を求めた。

製造直後のプリプレグ ( $F_0$ ) と、温度 26.7°C、湿度 65% に 14 日間保存したプリプレグ ( $F_{14}$ ) に、それぞれタックプローブ試験を実施した。タック保持率は以下の式 (4) で算出し、算出結果は、以下の基準で表した：

$$\text{タック保持率} = 100 \cdot (F_0 - F_{14}) / F_0 \quad \text{式 (4)}$$

◎：製造直後の荷重が 500 gf 以上で、14 日間保存後のタック保持率が 80% 以上。

○：製造直後の荷重が 500 gf 以上で、14 日間保存後のタック保持率が 50% 以上 80% 未満。

△：製造直後の荷重が 500 gf 以上で、14 日間保存後のタック保持率が 25% 以上 50% 未満。

×：製造直後の荷重が 500 gf 以上で、14 日間保存後のタック保持率が 25% 未満。

#### [0178] <圧縮特性>

圧縮特性は、下記のとおりに行なった：

プリプレグを、一片 360 mm の正方形にカットし、積層し、積層構成 [ +45 / 0 / -45 / 90 ]<sub>n\_s</sub> の積層体を得た。通常の真空オートクレーブ成形法を用い、0.59 MPa の圧力下、180°C の条件で 2 時間にわたって成形した。得られた成形物を幅 38.10 mm × 長さ 304.8 mm の寸法に切断して試験片を作製した後、直径 6.35 mm の孔を試験片中央部に開けた孔あき圧縮強度 (OHC) 試験のための試験片を得た。この試験片を用いて、SACMA SRM 3R-94 に従い圧縮強度 (OHC) を測定した。試験片圧縮試験機のクロスヘッドスピードは 1 mm / 分とし、5 本の試験片測定を行なった。

#### [0179] <衝撃後圧縮強度>

衝撃後圧縮強度は、下記のとおりに行なった：

プリプレグを、一片 360 mm の正方形にカットし、積層し、積層構成 [ +45 / 0 / -45 / 90 ]<sub>n\_s</sub> の積層体を得た。通常の真空オートクレーブ

成形法を用い、0.59 MPaの圧力下、180℃の条件で2時間にわたって成形した。得られた成形物を幅100 mm×長さ150 mmの寸法に切断し、衝撃後圧縮強度（CAI）試験のための試験片を得た。この試験片を用いて、SACMA SRM 2R-94に従い、30 Jの衝撃を与えて損傷させた後、衝撃後圧縮強度（CAI）を測定した。試験片圧縮試験機のクロスヘッドスピードは1 mm/分とし、5本の試験片測定を行った。

[0180] <厚み方向の導電率>

厚み方向の導電率（体積抵抗率）は、下記のとおりにして製造したコンポジット（複合材料）に対して、Z方向（厚さ方向）の体積抵抗率を、デジタルオームメーター（アデックスエール（株）社製、AX-111A）を用いて測定することによって行った。体積抵抗率は、所与の材料の固有抵抗である。材料のZ方向体積抵抗率 $\rho$ は、下記式により計算した。

$$\rho = RA / L$$

R：材料からの均一な試験片の電気抵抗（ $\Omega$ ）

L：試験片の厚さ（m）

A：試験片の横断面積（ $m^2$ ）

[0181] コンポジットの製造、及び厚み方向の導電率の測定は、下記のとおりにして行った：

プリプレグをカット、積層し、積層構成 [+45/0/-45/90]<sub>2s</sub>の積層体を得た。真空オートクレーブ成形法を用い、0.59 MPaの圧力下、180℃の条件で2時間にわたって成形した。得られた成形物を幅40 mm×長さ40 mmの寸法に切断し、サンドペーパーを用いて、成形物の上下表面を炭素繊維が露出するまで研磨を行い、最終的に、2000番のサンドペーパーを用いて表面仕上げを行った。その後、研磨していない側面をフッ素テープで覆い、研磨した上下表面に、電解液として硫酸銅、電極板に銅を用いた電解メッキ法にて銅メッキ処理をして得られた試験片を、幅50 mm×長さ50 mmの金メッキを施した電極に挟み、試験片に0.06 MPaの荷重をかけて、デジタルオームメーターを用いてZ方向の抵抗値を測定し

、上式から厚み方向の導電率を求めた。

[0182] 〔成分〕

実施例及び比較例に係る各成分は、下記のとおりである。

(エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂 [A]

A-1 : テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (以下「TGDDM」と略記する) (日鉄ケミカル&マテリアル社製、製品名: YH-404)

A-2 : ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル (以下「DGBPA」と略記する) (日鉄ケミカル&マテリアル社製、製品名: YD-8125、)

A-3 : GAN (日本化薬社製)

A-4 : GOT (日本化薬社製)

A-5 : トリグリシジル-m-アミノフェノール (以下「m-TGAP」と略記する) (ハンツマン社製 Araldite、製品名: MY0600)

[0183] (硬化剤 (アミン系硬化剤))

B-1 : 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (以下、「44DDS」と略記する) (和歌山精化工業 (株) 社製、製品名: セイカキューア-S)

B-2 : 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (以下、「33DDS」と略記する) (小西化学工業 (株) 社製、製品名: 33DAS)

B-3 : 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン粉砕品 (粉砕機にて33DDSを平均粒径5 $\mu$ mに調整したもの、以下、「33DDS粉砕品」と略記する)

[0184] (エポキシ樹脂可溶熱可塑性樹脂)

C-1 : ポリエーテルスルホン (以下「PES」と略記する) (住友化学工業株式会社製、製品名: スミカエクセルPES-5003MP、平均粒子径50 $\mu$ m)

[0185] (エポキシ樹脂不溶熱可塑性樹脂 (層間粒子))

D-1: ポリアミド樹脂 (以下「PA1010」と略記する) (ダイセルエボニック社製、製品名: MSP-A7723、平均粒子径  $18 \mu\text{m}$ )

D-2: ポリアミド12 (以下「PA12」と略記する) (ダイセルエボニック社製、製品名: MSP-A7673、平均粒子径  $20 \mu\text{m}$ )

[0186] (導電材)

E-1: カーボンナノチューブ (以下「CNT」と略記する) (Nanocyl社製、製品名: NC7000、平均粒子径  $9.5 \text{nm}$ )

E-2: カーボンナノ構造体 (以下「CNS」と略記する) (Cabot社製、製品名: Athlos SR1200 CNS、平均粒子径  $10 \sim 20 \text{nm}$ )

E-3: ミルドファイバー (三菱樹脂 (株) 社製、製品名: DIALEAD K223HM、アスペクト比18のピッチ系炭素繊維ミルドファイバー、平均繊維長  $200 \mu\text{m}$  (カタログ値))

[0187] (炭素繊維)

・ “テナックス (登録商標)” IMS65 E23 830tex: (炭素繊維ストランド、引張強度  $5800 \text{MPa}$ 、引張弾性率  $290 \text{GPa}$ 、帝人 (株) 製)

・ “テナックス (登録商標)” ITS55 E23 1600tex: (炭素繊維ストランド、引張強度  $5200 \text{MPa}$ 、引張弾性率  $280 \text{GPa}$ 、帝人 (株) 製)

[0188] <<実施例1~4及び比較例1~3>>

実施例1~4及び比較例1~3に係る熱硬化性プリプレグを製造し、物性の評価を行った。

[0189] <実施例1>

(樹脂組成物1の調製)

混練装置で、エポキシ樹脂であるTGDDM (70質量部)、DGBPA (25質量部)、及びGAN (5質量部) に、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性

樹脂であるPES（18質量部）、を添加し、120℃で60分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しPESをエポキシ樹脂に完全溶解させた後、樹脂温度を80℃以下に冷まして、エポキシ樹脂組成物を調製した。その後、ロールミルを用いて、下記の表1に示す硬化剤（合計40質量部）を上記樹脂に添加混練して、樹脂組成物1を調製した。

[0190]（樹脂組成物1のシートの作製）

調製した樹脂組成物1を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布して、48g/m<sup>2</sup>の樹脂組成物1のシート（樹脂フィルム）を作製した。

[0191]（樹脂組成物2の調製）

混練装置で、エポキシ樹脂であるTGDDM（70質量部）、DGBPA（25質量部）、及びGAN（5質量部）に、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂であるPES（15質量部）、及び熱処理されたPA1010粒子（13質量部）を添加し、120℃で60分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しPESをエポキシ樹脂に完全溶解させた後、樹脂温度を80℃以下に冷まして、エポキシ樹脂組成物を調製した。その後、ロールミルを用いて、下記の表1に示す硬化剤（合計34質量部）を上記樹脂に添加混練して、樹脂組成物2を調製した。

[0192]（樹脂組成物2のシートの作製）

調製した樹脂組成物2を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布して、48g/m<sup>2</sup>の樹脂組成物2のシート（樹脂フィルム）を作製した。

[0193]（熱硬化性プリプレグ前駆体シートの作製）

次に、強化繊維としての炭素繊維（帝人社製、製品名：IMS65）の炭素繊維束を一方向に配列させた炭素繊維シートを用意し、炭素繊維シートの片側ずつに、上記作製した樹脂組成物1のシート、及び上記作製した樹脂組成物2のシートを、それぞれ重ねた。その後、熱ローラーを用いて110℃及び15N/cmの条件で加熱、加圧することにより、樹脂組成物1及び樹脂組成物2を炭素繊維シートに含浸させ、炭素繊維の目付が190g/m<sup>2</sup>で、マトリクス樹脂の質量分率が35.0%の一方向プリプレグ前駆体シート

(実施例 1 に係る熱硬化性プリプレグ前駆体シート) を作製した。

[0194] 上記作製した熱硬化性プリプレグ前駆体シートを 2 つ準備し、それらの主表面のうち、樹脂組成物 1 が含浸している側同士が向かい合うようにして重ね合わせ、熱ローラーを用いて 5 0 ° C 及び 1 5 N / c m の条件で加熱、加圧することによって 2 つの前駆体シートを一体化させて、炭素繊維の目付が 3 8 0 g / m<sup>2</sup> で、マトリクス樹脂の質量分率が 3 5 . 0 % の一方向プリプレグシート (実施例 1 に係る熱硬化性プリプレグ) を作製した。実施例 1 に係るプリプレグの特性の評価結果を、下記の表 1 に示す。

[0195] 作製した実施例 1 に係る熱硬化性プリプレグを用いて複合材料を製造した。具体的には、実施例 1 に係る熱硬化性プリプレグを積層構成 [ 4 5 ° / 0 ° / - 4 5 ° / 9 0 ° ] 3 s の 2 4 枚積層し、熱硬化処理することによって、複合材料を製造した。得られた複合材料に対する特性の評価結果を、下記の表 1 に記載する。

[0196] <実施例 2 A >

樹脂フィルムの目付を下記の表 1 に記載のとおりに変更したこと以外は、上記の実施例 1 と同様にして、実施例 2 A に係る熱硬化性プリプレグを製造した。得られた実施例 2 A に係る熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例 1 と同様にして複合材料を製造した。得られたプリプレグ及び複合材料に対する特性の評価結果を、下記の表 1 に記載する。

[0197] <実施例 2 B >

層間粒子の量、並びに樹脂組成物 1 及び 2 の目付量を下記の表 1 のとおりに変更したこと以外は、上記の実施例 2 A と同様にして、実施例 2 B に係る熱硬化性プリプレグを製造した。得られた実施例 2 B に係る熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例 1 と同様にして複合材料を製造した。得られたプリプレグ及び複合材料に対する特性の評価結果を、下記の表 1 に記載する。

[0198] <実施例 3 >

樹脂組成物の組成を、下記の表 1 に記載の種類及び添加量に変更したこと

以外は、実施例1と同様にして、実施例3に係る熱硬化性プリプレグを製造した。得られた熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例1と同様にして複合材料を製造した。得られたプリプレグ及び複合材料に対する特性の評価結果を、下記の表1に記載する。

[0199] <実施例4>

(樹脂組成物1'の調製)

混練装置で、エポキシ樹脂であるTGDDM(45質量部)、DGBPA(50質量部)、及びGAN(5質量部)に、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂であるPES(20質量部)、を添加し、120℃で60分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しPESをエポキシ樹脂に完全溶解させた後、樹脂温度を80℃以下に冷まして、エポキシ樹脂組成物を調製した。その後、ロールミルを用いて、下記の表1に示す硬化剤(合計36質量部)を上記樹脂に添加混練して、樹脂組成物1'を調製した。

[0200] (樹脂組成物1'のシートの作製)

調製した樹脂組成物1'を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布して、68g/m<sup>2</sup>の樹脂組成物1'のシートを作製した。

[0201] (樹脂組成物2'の調製)

混練装置で、エポキシ樹脂であるTGDDM(45質量部)、DGBPA(50質量部)、及びGOT(5質量部)に、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂であるPES(20質量部)、及び熱処理されたPA1010粒子(35質量部)を添加し、120℃で60分間、プラネタリーミキサーを用いて攪拌しPESをエポキシ樹脂に完全溶解させた後、樹脂温度を80℃以下に冷まして、エポキシ樹脂組成物を調製した。その後、ロールミルを用いて、下記の表1に示す硬化剤(合計32質量部)を上記樹脂に添加混練して、樹脂組成物2'を調製した。

[0202] (樹脂組成物2'のシートの作製)

調製した樹脂組成物2'を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布して、68g/m<sup>2</sup>の樹脂組成物2'のシートを作製した。

[0203] (熱硬化性プリプレグ前駆体シートの作製)

次に、強化繊維としての炭素繊維（帝人社製、製品名：IMS65）の炭素繊維束を一方向に配列させた炭素繊維シートを用意し、炭素繊維シートの片側ずつに、上記作製した樹脂組成物1'のシート、及び上記作製した樹脂組成物2'のシートを、それぞれ重ねた。その後、熱ローラーを用いて110℃及び15N/cmの条件で加熱、加圧することにより、樹脂組成物1'及び樹脂組成物2'を炭素繊維シートに含浸させ、炭素繊維の目付が260g/m<sup>2</sup>で、マトリクス樹脂の質量分率が35.0%の一方向プリプレグ前駆体シート（実施例4に係る熱硬化性プリプレグ前駆体シート）を作製した。

[0204] 上記作製した熱硬化性プリプレグ前駆体シートを2つ準備し、それらの主表面のうち、樹脂組成物1'が含浸している側同士が向かい合うようにして重ね合わせ、熱ローラーを用いて80℃及び50N/cmの条件で加熱、加圧することによって2つの前駆体シートを一体化させて、炭素繊維の目付が520g/m<sup>2</sup>で、マトリクス樹脂の質量分率が35.0%の一方向プリプレグシート（実施例4に係る熱硬化性プリプレグ）を作製した。

[0205] 作製した実施例4に係る熱硬化性プリプレグを用いて複合材料を製造した。具体的には、実施例4に係る熱硬化性プリプレグを積層構成[45°/0°/-45°/90°]2sの16枚積層し、熱硬化処理することによって、複合材料を製造した。得られた複合材料に対する特性の評価結果を、下記の表1に記載する。

[0206] <比較例1>

硬化剤の含有量を下記の表1に記載のとおりに変更したこと以外は、上記の実施例1と同様にして、比較例1に係る熱硬化性プリプレグを作成した。作製した熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例1と同様にして複合材料（コンポジット）を製造した。得られたプリプレグ及び複合材料の特性を下記の表1に記載する。

[0207] <比較例2>

実施例1と同様の方法により樹脂組成物1を調製した。

[0208] 調製した樹脂組成物 1 を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布・乾燥してシート状に成形し、離型紙から剥離させて、目付  $96 \text{ g/m}^2$  の樹脂組成物 1 のシートを、2 枚作製した。

[0209] 次に、強化繊維としての炭素繊維（帝人社製、製品名：IMS65）の炭素繊維束を一方向に配列させた炭素繊維シートの両面に、上記作製した樹脂組成物 1 のシート 2 枚を、それぞれ配置した。その後、熱ローラーを用いて  $110^\circ\text{C}$  及び  $15 \text{ N/cm}$  の条件で加熱、加圧することにより、樹脂組成物 1 を炭素繊維シートに含浸させ、炭素繊維の目付が  $380 \text{ g/m}^2$  で、マトリクス樹脂の質量分率が 35.0% の、比較例 2 に係る一方向プリプレグシート（比較例 2 に係る熱硬化性プリプレグ）を作製した。比較例 2 に係るプリプレグの特性の評価結果を、下記の表 1 に示す。

[0210] 作製した比較例 2 に係る熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例 1 と同様にして複合材料（コンポジット）を製造し、その特性を評価した。得られた複合材料の特性を下記の表 1 に記載する。

[0211] <比較例 3>

樹脂組成物 1 のシートの代わりに樹脂組成物 2 のシートを用いたこと以外は、上記の比較例 2 と同様にして、比較例 3 に係る熱硬化性プリプレグを作成した。作製した熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例 1 と同様にして複合材料（コンポジット）を製造した。得られたプリプレグ及び複合材料の特性を下記の表 1 に記載する。

[0212]

[表1]

表1

	成分		一般名	単位	実施例 1	実施例 2A	実施例 2B	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂組成物 1又は1' (第1の 樹脂 組成物) の組成	エポキシ 樹脂	A-1	TGDDM	質量 部	70	70	70	70	45	70	70	—
		A-2	DGBPA	"	25	25	25	25	50	25	25	—
		A-3	GAN	"	5	5	5	—	5	5	5	—
		A-4	GOT	"	—	—	—	5	—	—	—	—
	硬化剤	B-1	44DDS	"	20	20	20	20	18	15	20	—
		B-2	33DDS	"	20	20	20	20	18	15	20	—
	可溶性 熱可塑 性樹脂	C-1	PES	"	18	18	18	15	20	18	18	—
樹脂組成物 2又は2' (第2の 樹脂 組成物) の組成	エポキシ 樹脂	A-1	TGDDM	"	70	70	70	50	45	70	—	70
		A-2	DGBPA	"	25	25	25	40	50	25	—	25
		A-3	GAN	"	5	5	5	—	—	5	—	5
		A-4	GOT	"	—	—	—	10	5	—	—	—
	硬化剤	B-1	44DDS	"	17	17	17	16	16	20	—	17
		B-2	33DDS	"	17	17	17	16	16	20	—	17
	可溶性 熱可塑 性樹脂	C-1	PES	"	15	15	15	10	20	15	—	15
不溶性 熱可塑 性樹脂 (層間 粒子)	D-1	PA1010	"	13	13	22	—	35	13	—	13	
	D-2	PA12	"	—	—	—	45	—	—	—	—	
樹脂組成物1又は1'の樹脂フィルム目付				g/m <sup>2</sup>	48	61	35	48	68	48	96	—
樹脂組成物2又は2'の樹脂フィルム目付				g/m <sup>2</sup>	48	35	61	48	68	48	—	96
樹脂フィルム目付の比(M1/M2)				—	1.00	1.74	0.57	1.00	1.00	1.00	—	—
炭素繊維シートの日付				g/m <sup>2</sup>	190 x2	190 x2	190 x2	190 x2	260 x2	190 x2	380	380
樹脂組成物1又は1'の硬化剤の当量比				—	0.82	0.82	0.82	0.83	0.82	0.62	0.82	—
樹脂組成物2又は2'の硬化剤の当量比				—	0.70	0.70	0.70	0.71	0.73	0.82	—	0.70
樹脂組成物1又は1'の樹脂粘度(50°C)				Pa*s	813	813	813	718	883	772	813	—
樹脂組成物2又は2'の樹脂粘度(50°C)				Pa*s	592	592	758	663	720	717	—	592
プリプレグ作製方式				—	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	1層	1層
プリプレグ の特性	含浸レベル			—	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	△
	タック性			—	◎	◎	○	○	○	◎	○	△
コンポジット 特性	圧縮特性(OHC)			MPa	323	331	317	328	319	311	290	283
	衝撃後圧縮強度(CAI) 30J			MPa	242	238	251	283	264	229	174	235

[0213] 表1で示されているように、実施例1～4の熱硬化性プリプレグは、1つの樹脂組成物のみを用いて製造した比較例2及び3に係る熱硬化プリプレグと比較して、硬化剤の当量比が小さい樹脂による好ましい取り扱い性（含浸レベル及びタック性）と合わせて、硬化剤の当量比が大きい樹脂による好ましい機械的特性（圧縮特性及び衝撃後圧縮特性）を示した。

[0214] また、比較例 1 の熱硬化性プリプレグは、機械的特性の点で、実施例 1 ～ 4 よりも劣った特性を示した。比較例 1 のプリプレグでは、中心領域に含浸している第 1 の樹脂組成物の硬化剤の当量比が、外側領域に含浸している第 2 の樹脂組成物の硬化剤の当量比よりも小さい。理論によって限定する意図はないが、比較例 1 では、中心領域における熱硬化性樹脂の十分な架橋密度を確保することができないため、機械的特性が不十分となったと考えられる。

[0215] <<実施例 5 >>

実施例 5 に係る熱硬化性プリプレグを製造し、物性の評価を行った。実施例 5 では、1 つの繊維シートのみを用いて、下記のとおりにしてプリプレグを製造した。

[0216] 実施例 1 と同様の方法により樹脂組成物 1 を調製した。

[0217] 調製した樹脂組成物 1 を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布・乾燥してシート状に成形し、離型紙から剥離させて、目付  $48 \text{ g/m}^2$  の樹脂組成物 1 のシートを、2 枚作製した。

[0218] 実施例 1 と同様の方法により樹脂組成物 2 を調製した。

[0219] 調製した樹脂組成物 2 を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布・乾燥してシート状に成形し、離型紙から剥離させて、目付  $48 \text{ g/m}^2$  の樹脂組成物 2 のシートを、2 枚作製した。

[0220] 次に、強化繊維としての炭素繊維（帝人社製、製品名：IMS65）の炭素繊維束を一方向に配列させた炭素繊維シートの両面に、上記作製した樹脂組成物 1 のシート 2 枚を、それぞれ配置した。その後、熱ローラーを用いて  $110^\circ\text{C}$  及び  $15 \text{ N/cm}$  の条件で加熱、加圧することにより、樹脂組成物 1 を炭素繊維シートに含浸させ、炭素繊維の目付が  $380 \text{ g/m}^2$  で、マトリクス樹脂の質量分率が 20.5% の一方向プリプレグシートを作製した。

[0221] 次に、樹脂組成物 1 が含浸した上記炭素繊維シートの両面に、上記作製した樹脂組成物 2 のシートの 2 枚を、それぞれ配置した。そして、熱ローラーを用いて  $80^\circ\text{C}$  及び  $15 \text{ N/cm}$  の条件で加熱、加圧することにより、樹脂

組成物 2 を炭素繊維シートに含浸させ、炭素繊維の目付が  $380 \text{ g/m}^2$  で、マトリクス樹脂の質量分率が 35.0% の、実施例 5 に係る一方向プリプレグシート（実施例 5 に係る熱硬化性プリプレグ）を作製した。実施例 5 に係るプリプレグの特性の評価結果を、下記の表 2 に示す。

[0222] 作製した実施例 5 に係る熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例 1 と同様にして複合材料（コンポジット）を製造し、その特性を評価した。得られた複合材料の特性を下記の表 2 に記載する。

[0223]

[表2]

表2

	成分	一般名	単位	実施例5	比較例2	比較例3	
樹脂組成物1 (第1の樹脂組成物) の組成	エポキシ樹脂	A-1	TGDDM	質量部	70	70	—
		A-2	DGBPA	〃	25	25	—
		A-3	GAN	〃	5	5	—
		A-4	GOT	〃	—	—	—
	硬化剤	B-1	44DDS	〃	20	20	—
		B-2	33DDS	〃	20	20	—
	可溶性熱可塑性樹脂	C-1	PES	〃	18	18	—
樹脂組成物2 (第2の樹脂組成物) の組成	エポキシ樹脂	A-1	TGDDM	〃	70	—	70
		A-2	DGBPA	〃	25	—	25
		A-3	GAN	〃	5	—	5
		A-4	GOT	〃	—	—	—
	硬化剤	B-1	44DDS	〃	17	—	17
		B-2	33DDS	〃	17	—	17
	可溶性熱可塑性樹脂	C-1	PES	〃	15	—	15
	不溶性熱可塑性樹脂 (層間粒子)	D-1	PA1010	〃	13	—	13
		D-2	PA12	〃	—	—	—
樹脂組成物1の樹脂フィルム目付			g/m <sup>2</sup>	48	96	—	
樹脂組成物2の樹脂フィルム目付			g/m <sup>2</sup>	48	—	96	
樹脂フィルム目付の比(M1/M2)			—	1.00	—	—	
炭素繊維シートの日付			g/m <sup>2</sup>	380	380	380	
樹脂組成物1の硬化剤の当量比			—	0.82	0.82	—	
樹脂組成物2の硬化剤の当量比			—	0.70	—	0.70	
樹脂組成物1の樹脂粘度(50℃)			Pa*s	813	813	—	
樹脂組成物2の樹脂粘度(50℃)			Pa*s	592	—	592	
プリプレグ作製方式			—	1層	1層	1層	
プリプレグの特性	含浸レベル		—	○	×	△	
	タック性		—	○	○	△	
コンポジット特性	圧縮特性(OHC)		MPa	305	290	283	
	衝撃後圧縮強度(CAI) 30J		MPa	234	174	235	

[0224] 表2で見られるとおり、比較的大きい硬化剤当量比を有する樹脂組成物1を含浸させた後に比較的小さい硬化剤当量比を有する樹脂組成物2をさらに含浸させた実施例5に係るプリプレグは、単一の樹脂組成物のみを用いた比較例2及び比較例3と比較して、良好なプリプレグ特性及びコンポジット特性を示した。理論によって限定する意図はないが、実施例5のこれらの効果は、硬化剤含有量等が異なる2種類の樹脂組成物を用いたことによってもたらされたと考えられる。特に、実施例5のプリプレグでは、中心領域における熱硬化性樹脂の架橋密度が比較的高くなり、その結果として良好な機械的特性を示したと考えられる。なお、実施例5を製造する際には、繊維シート中に含浸させる樹脂組成物1の量を比較的低減していたため、樹脂組成物2は、樹脂組成物1が含浸している繊維シート中に、比較的良好に含浸した。

[0225] ≪実施例6A及び6B並びに実施例7～11≫

実施例6A及び6B並びに実施例7～11では、導電材を添加した場合の効果について評価した。

[0226] <実施例6A>

下記の表3に記載の成分及び分量で樹脂組成物を調製したと、強化繊維としての炭素繊維の種類を変更した（帝人社製、製品名：ITS55 E23 24K）こと以外は、上記の実施例1と同様にして、実施例6Aに係る熱硬化性プリプレグを製造した。得られた実施例6Aに係る熱硬化性プリプレグを用いて、上記の実施例1と同様にして、複合材料（コンポジット）を製造した。得られたプリプレグ及び複合材料に対する特性の評価結果を、下記の表3に記載する。

[0227] <実施例6B>

シート状の樹脂組成物1の目付M1（ $g/m^2$ ）とシート状の熱硬化性樹脂組成物2の目付M2（ $g/m^2$ ）の比（ $M1/M2$ ）が0.57となるように変更したこと以外は、実施例6Aと同様にして、実施例6Bに係る熱硬化性プリプレグを製造し、実施例6Aと同様にして評価を行った。結果を下記の表3に記載する。

## [0228] &lt;実施例 7～11&gt;

下記の表 3 に記載の成分及び分量で樹脂組成物を調製したこと及び下記の表 3 に記載の導電材（実施例 8 ではさらに追加の導電材）を添加したこと以外は、上記の実施例 6 A と同様にして、実施例 7～11 に係る熱硬化性プリプレグをそれぞれ製造した。なお、導電材は、ロールミルを用いて、下記の表 3 に示す硬化剤量を入れた後に、樹脂に添加した。得られた実施例 7～11 に係る熱硬化性プリプレグ、及びこれらのプリプレグから上記の実施例 1 と同様にして製造した複合材料（コンポジット）に対する特性の評価結果を、下記の表 3 に記載する。

## [0229] &lt;比較例 4～5&gt;

下記の表 3 に記載の成分及び分量で樹脂組成物を調製したこと以外は、上記の実施例 7 と同様にして、比較例 4～5 に係る熱硬化性プリプレグを製造した。得られた比較例 4～5 に係る熱硬化性プリプレグ、及びこれらのプリプレグから上記の実施例 1 と同様にして製造した複合材料（コンポジット）に対する特性の評価結果を、下記の表 3 に記載する。

## [0230]

[表3]

表3

成分	一般名	単位	実施例 6A	実施例 6B	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 4	比較例 5		
樹脂 組成物1 (第1の 樹脂 組成物) の組成	エポキシ 樹脂	A-1	TGDDM	質量 部	70	70	70	30	30	30	30	70	70
		A-2	DGBPA	"	25	25	25	65	—	—	65	25	25
		A-3	GAN	"	5	5	5	—	5	5	—	5	5
		A-4	GOT	"	—	—	—	5	—	—	5	—	—
		A-5	m-TGAP	"	—	—	—	—	65	65	—	—	—
	硬化剤	B-1	44DDS	"	20	20	20	16	—	—	16	13	17
		B-2	33DDS	"	20	20	20	16	48	—	16	13	17
		B-3	33DDS 粉碎品	"	—	—	—	—	—	48	—	—	—
	可溶性 熱可塑 性樹脂	C-1	PES	"	18	18	19	19	20	21	19	18	18
	導電材	E-1	CNT	"	—	—	0.5	0.5	0.12	0.12	—	0.24	0.24
		E-2	CNS	"	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—
	樹脂 組成物2 (第2の 樹脂 組成物) の組成	エポキシ 樹脂	A-1	TGDDM	"	70	70	70	30	30	30	30	70
A-2			DGBPA	"	25	25	25	65	—	—	65	25	25
A-3			GAN	"	5	5	5	—	5	5	—	5	5
A-4			GOT	"	—	—	—	5	—	—	5	—	—
A-5			m-TGAP	"	—	—	—	—	65	65	—	—	—
硬化剤		B-1	44DDS	"	17	17	17	15	—	—	15	13	20
		B-2	33DDS	"	17	17	17	15	42	—	15	13	20
		B-3	33DDS 粉碎品	"	—	—	—	—	—	42	—	—	—
可溶性 熱可塑 性樹脂		C-1	PES	"	15	15	15	15	19	19	15	15	15
不溶性 熱可塑 性樹脂 (層間 粒子)		D-1	PA1010	"	13	22	13	13	—	—	13	13	13
		D-2	PA12	"	—	—	—	—	40	40	—	—	—
導電材		E-1	CNT	"	—	—	0.5	0.5	—	—	—	0.5	0.5
	E-2	CNS	"	—	—	—	—	—	—	0.24	—	—	
追加の 導電材	E-3	ミルド ファイバー	"	—	—	—	1	—	—	—	—	—	
樹脂フィルムの目付の比 (M1/M2)				1.00	0.57	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
樹脂組成物1の硬化剤の当量比			—	0.82	0.82	0.82	0.78	0.86	0.86	0.78	0.54	0.70	
樹脂組成物2の硬化剤の当量比			—	0.70	0.70	0.70	0.73	0.75	0.75	0.73	0.54	0.82	
樹脂組成物1の樹脂粘度(50°C)			Pa*s	813	813	1031	923	2503	2817	1323	745	901	
樹脂組成物2の樹脂粘度(50°C)			Pa*s	592	672	817	851	626	602	971	485	637	
プリプレグ作製方式			—	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	2層 貼合せ	
コン ポジット 特性	圧縮特性(OHC)		MPa	312	308	315	309	342	357	298	269	286	
	厚み方向導電性		Ωcm	189	57	45	31	49	37	28	30	42	

[0231] 表3で示されているように、実施例6A及び実施例6B並びに実施例7～11の熱硬化性プリプレグは、十分な厚み方向導電性を示した。特に、導電材を含有していた実施例7～11は、導電材を有していなかった実施例6A

と比較して、特に良好な厚み方向導電性を示した。また、導電材に加えて比較的サイズの大きい追加の導電材をさらに有していた実施例 8 に係る熱硬化性プリプレグは、追加の導電材を有しない場合と比べて、さらに良好な厚み方向導電性を示した。

[0232] また、実施例 7～11 は、比較例 4 及び 5 と同等又はより優れた導電性を示すとともに、比較例 4 及び 5 よりも高いコンポジット特性を示した。比較例 4 では、第 1 の樹脂組成物と第 2 の樹脂組成物の硬化剤当量比が同じであり、プリプレグの外側領域における硬化剤当量比と中心領域における硬化剤当量比との間に差異がない。また、比較例 5 では、第 1 の樹脂組成物の硬化剤当量比が第 2 の樹脂組成物の硬化剤当量比よりも小さいため、比較的大きい硬化剤当量比を有する樹脂組成物が、プリプレグの外側領域に存在するようになっている。これに対して、実施例 7～11 では、比較的高い硬化剤当量比を有する樹脂組成物（第 1 の樹脂組成物）が、プリプレグの中心領域に存在するようになっている。理論によって限定する意図はないが、実施例 7～11 に係るコンポジットでは、コンポジットを構成するプリプレグの中心領域において架橋密度が比較的高くなる結果として、比較例 4 及び 5 のコンポジットよりも優れたコンポジット特性を示したと考えられる。

[0233] また、表 3 でみられるとおり、プリプレグを製造する際の樹脂フィルムの目付の比（M1/M2）を 0.57 とした実施例 6B では、この比が 1.00 であった実施例 6A と比較して、より優れた厚み方向導電性が確認された。

### 符号の説明

[0234]	100	熱硬化性プリプレグ
	110、210、310	繊維シート
	120、220	樹脂層
	112、212、322	第 1 の熱硬化性樹脂組成物
	122、222、332	第 2 の熱硬化性樹脂組成物
	150、250、350	樹脂粒子

200、200a、200b	熱硬化性プリプレグ前駆体シート
314	第1主表面
316	第2主表面
320	第1の熱硬化性樹脂組成物のシート
330	第2の熱硬化性樹脂組成物のシート
340	中間積層体
A	外側領域
B	中心領域
A'	繊維シートの第2の外側領域
B'	繊維シートの第1の外側領域
T	厚み方向

## 請求の範囲

- [請求項1] 熱硬化性プリプレグであって、  
繊維シート、  
前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記繊維シートの厚み方向の中心領域に含浸している第1の熱硬化性樹脂組成物、及び  
前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記繊維シートの厚み方向の外側領域に含浸している第2の熱硬化性樹脂組成物、  
を有し、かつ  
前記第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、熱硬化性樹脂及び硬化剤を含み、  
前記第1の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比が、前記第2の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比よりも大きい、熱硬化性プリプレグ。
- [請求項2] 前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記中心領域と前記外側領域との合計厚さに対する前記中心領域の厚さの割合が、10～90%である、請求項1に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項3] 前記第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物が、それぞれ、熱可塑性樹脂及び導電材をさらに含む、請求項1又は2に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項4] 前記第2の熱硬化性樹脂組成物が、前記繊維シートの外側領域に含浸しているのと合わせて、前記繊維シートの表面上に配置されている、請求項1～3のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項5] 前記繊維シートの表面上に配置されている前記第2の熱硬化性樹脂組成物が、樹脂粒子を有している、請求項4に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項6] 前記繊維シートの表面上に配置されている前記第2の熱硬化性樹脂組成物が、追加の導電材を含んでいる、請求項4又は5に記載の熱硬化性プリプレグ。

- [請求項7] 前記第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度が、前記第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度よりも高い、  
請求項1～6のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項8] 前記第1の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度が、500～1000 Pa・sであり、  
前記第2の熱硬化性樹脂組成物の50℃での粘度が、100～1000 Pa・sである、  
請求項1～7のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項9] 前記熱硬化性プリプレグを180℃で120分にわたって熱硬化処理した場合に、  
前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記繊維シートの厚み方向の中心から表面に向かって、前記熱硬化性樹脂の架橋密度が減少する領域が存在する、  
請求項1～8のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項10] 前記熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である、請求項1～9のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグ。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の熱硬化性プリプレグが2つ以上積層された構造を有する、熱硬化性プリプレグ積層体。
- [請求項12] 下記を含む、熱硬化性プリプレグを製造する方法：  
(a) 熱硬化性プリプレグ前駆体シートを提供すること、ここで、この前駆体シートは、繊維シート、並びに、前記繊維シートに含浸されており熱硬化性樹脂及び硬化剤をそれぞれ含む第1及び第2の熱硬化性樹脂組成物を有しており、前記繊維シートの面方向に垂直な断面において、前記第1の熱硬化性樹脂組成物が、前記繊維シートの厚み方向における第1の外側領域に含浸しており、前記第2の熱硬化性樹脂組成物が、前記繊維シートの厚み方向における、第1の外側領域とは反対側の第2の外側領域に含浸している、並びに、  
(b) 2つの前記熱硬化性プリプレグ前駆体シートを重ね合わせ、

それにより、一方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域が、他方の熱硬化性プリプレグ前駆体シートの繊維シートの第1の外側領域と向かい合うようにすること、

ここで、前記熱硬化性プリプレグ前駆体シートにおいて、前記第1の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比が、前記第2の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比よりも大きい。

[請求項13]

熱硬化性プリプレグ前駆体シートを製造する方法であって、  
繊維シートを提供すること、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第1の熱硬化性樹脂組成物を提供すること、

熱硬化性樹脂及び硬化剤を含む第2の熱硬化性樹脂組成物を提供すること、

前記繊維シートの一方の主表面に、前記第1の熱硬化性樹脂組成物を配置すること、

前記繊維シートの他方の主表面に、前記第2の熱硬化性樹脂組成物を配置すること、並びに、

前記第1の熱硬化性樹脂組成物及び前記第2の熱硬化性樹脂組成物を、少なくとも部分的に、前記繊維シートに含浸させること、  
を含み

前記第1の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比が、前記第2の熱硬化性樹脂組成物における前記硬化剤の当量比よりも大きい、方法。

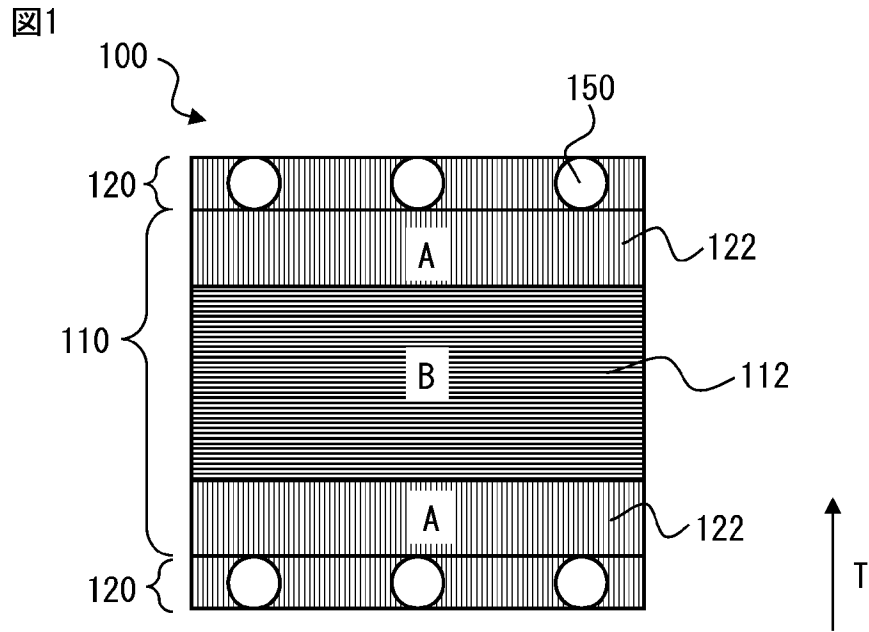
[請求項14]

シート状の前記第1の熱硬化性樹脂組成物の目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )  $M_1$  の、シート状の前記第2の熱硬化性樹脂組成物の目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )  $M_2$  に対する比 ( $M_1/M_2$ ) が、 $0.25 \sim 4.0$  である、請求項13に記載の方法。

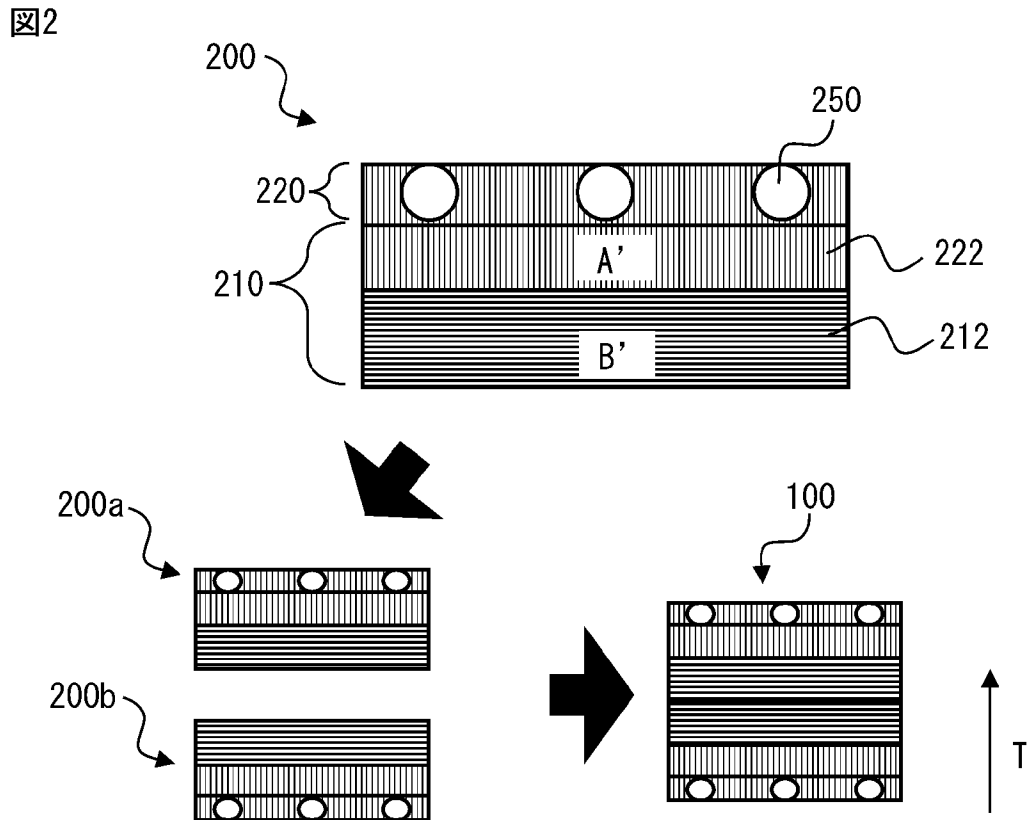
[請求項15]

前記第2の熱硬化性樹脂組成物が、樹脂粒子をさらに含む、請求項13又は14に記載の方法。

[図1]

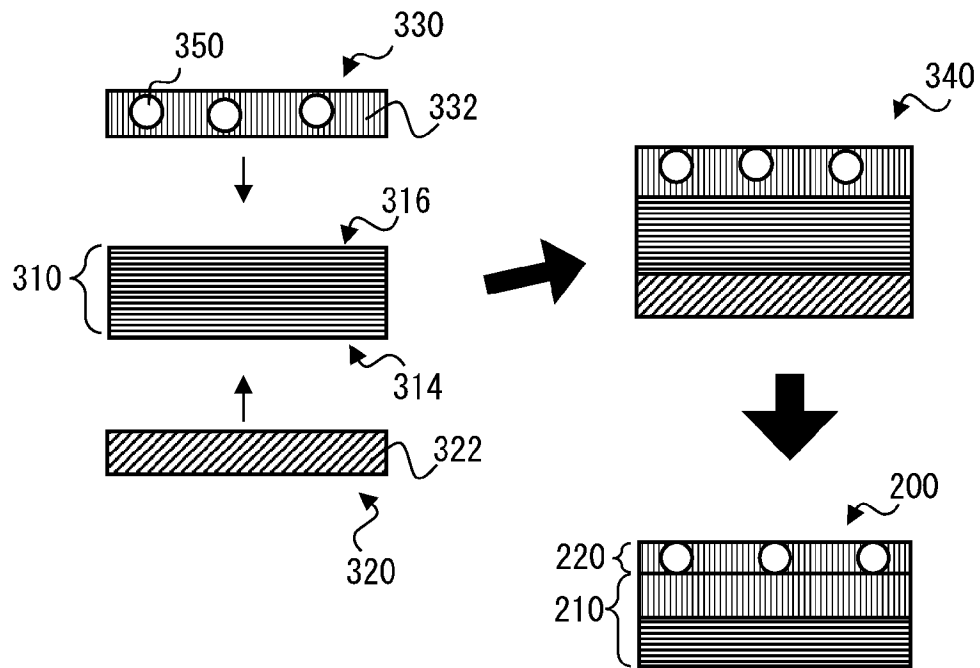


[図2]



[図3]

図3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011518

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08J 5/24</i> (2006.01)i; <i>B29B 11/16</i> (2006.01)i FI: C08J5/24 CFC; B29B11/16  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J5/24; B29B11/16		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-142122 A (TOHO TENAX CO., LTD.) 22 July 2013 (2013-07-22) claims, examples 1-8, fig. 1-3	1-2, 4-5, 7-15
Y		3, 6
Y	WO 2014/050896 A1 (TOHO TENAX CO., LTD.) 03 April 2014 (2014-04-03) claims, paragraphs [0006], [0007], [0093], [0101]	3, 6
A	WO 2017/183497 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 26 October 2017 (2017-10-26) paragraph [0206]	1-15
A	WO 2012/133033 A1 (TOHO TENAX CO., LTD.) 04 October 2012 (2012-10-04) comparative examples 1, 9	1-15
A	JP 2021-172694 A (TEIJIN LTD.) 01 November 2021 (2021-11-01) claims, example 1	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>07 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/011518**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-142122	A	22 July 2013	(Family: none)	
WO	2014/050896	A1	03 April 2014	US 2015/0274911	A1
				claims, paragraphs [0006], [0007], [0105], [0113]	
				EP 2902435	A1
				CN 105164192	A
WO	2017/183497	A1	26 October 2017	KR 10-2018-0126029	A
				CN 109071954	A
				TW 201809050	A
WO	2012/133033	A1	04 October 2012	US 2014/0057515	A1
				comparative examples 1, 9	
				EP 2692783	A1
				CN 103347939	A
				KR 10-2014-0016885	A
JP	2021-172694	A	01 November 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/24(2006.01)i; B29B 11/16(2006.01)i FI: C08J5/24 CFC; B29B11/16		
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）） C08J5/24; B29B11/16 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
X	JP 2013-142122 A（東邦テナックス株式会社）22.07.2013（2013-07-22） 特許請求の範囲、実施例1-8、図1-3	1-2, 4-5, 7-15
Y		3, 6
Y	WO 2014/050896 A1（東邦テナックス株式会社）03.04.2014（2014-04-03） 請求の範囲、段落 [0006] - [0007]、[0093]、[0101]	3, 6
A	WO 2017/183497 A1（昭和電工株式会社）26.10.2017（2017-10-26） 段落 [0206]	1-15
A	WO 2012/133033 A1（東邦テナックス株式会社）04.10.2012（2012-10-04） 比較例1、9	1-15
A	JP 2021-172694 A（帝人株式会社）01.11.2021（2021-11-01） 特許請求の範囲、実施例1	1-15
<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、一般的な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 07.06.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023	
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/JP2023/011518

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-142122 A	22.07.2013	(ファミリーなし)	
WO 2014/050896 A1	03.04.2014	US 2015/0274911 A1 Claims, [0006]-[0007], [0105], [0113] EP 2902435 A1 CN 105164192 A	
WO 2017/183497 A1	26.10.2017	KR 10-2018-0126029 A  CN 109071954 A TW 201809050 A	
WO 2012/133033 A1	04.10.2012	US 2014/0057515 A1 Comparative Examples 1,9 EP 2692783 A1 CN 103347939 A KR 10-2014-0016885 A	
JP 2021-172694 A	01.11.2021	(ファミリーなし)	