(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
2022年11月3日(03.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/230800 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/018694

(22) 国際出願日： 2022年4月25日(25.04.2022)

(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 2021-073874 2021年4月26日(26.04.2021) 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: 渡 遼平 (**WATARI, Ryohei**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町９番地の１ 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 越智隆志 (**OCHI, Takashi**); 〒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). 河野祥和(**KONO, Yoshikazu**); 〒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). 杉本篤希(**SUGIMOTO, Atsuki**); 〒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, IT, JM, 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, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

(54) **Title:** PREPREG

(54) 発明の名称： プリプレグ

(57) **Abstract:** A prepreg which contains at least the constituents (A) to (D) described below, and has a structure comprising a first layer that is obtained by impregnating the constituent (A) with a first resin composition that contains the constituents (B) and (C), and second layers that are formed on both surfaces of the first layer, while being formed of a second resin composition that contains the constituents (B) to (D). The average fiber diameter of the carbon fibers of the constituent (A) is from 6 μm 9 μm; and the content of a bifunctional amine-type epoxy resin (B1) in a total of 100 parts by mass of the epoxy resin of the constituent (B) is 15 parts by mass or more but less than 40 parts by mass. (A) Carbon fibers (B) An epoxy resin (C) A curing agent (D) Thermoplastic resin particles The present invention provides a prepreg which forms a carbon fiber composite material that has excellent tensile strength, heat resistance and impact resistance, while being suitable as a structural material for airframes; and this prepreg is excellent in terms of impregnation ability during the production and conveyability in an automatic stacking device.

(57) 要約：少なくとも下記に示す構成要素［A］～［D］を含むプリプレグであって、構成要素［A］に構成要素［B］および［C］を含む第１樹脂組成物が含浸されてなる第１層と、第１層の両面に形成された構成要素［B］～［D］を含む第２樹脂組成物からなる第２層とが隣接した構造であり、構成要素［A］の炭素繊維の平均繊維径は６μｍ以上９μｍ以下であり、構成要素［B］のエポキシ樹脂総量１００質量部のうち、２官能アミン型エポキシ樹脂［Ｂ１］の含有量が１５質量部以上４０質量部未満である、プリプレグ：［A］炭素繊維；［B］エポキシ樹脂；［C］硬化剤；［D］熱可塑性樹脂粒子。本発明は、引張強度、耐熱性、耐衝撃性に優れ、航空機機体の構造材料として好適な炭素繊維複合材料を与えるプリプレグであって、さらにプリプレグ製造時の含浸性と自動積層装置でのプリプレグの搬送性に優れるプリプレグを提供する。

WO 2022/230800 A1

［続葉有］

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

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維複合材料を製造するためのプリプレグに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、また耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数多くの分野に応用されてきた。特に、高耐熱性能が要求される用途では、連続した強化繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、中でも強化繊維に未硬化の熱硬化性樹脂組成物を含浸させたシート状中間基材であるプリプレグを用いる方法が一般的である。かかる方法では、プリプレグを積層した後、加熱によって熱硬化性樹脂組成物を硬化させることで、繊維強化複合材料の成形物が得られる。強化繊維としては比強度および比弾性率に優れた炭素繊維が好ましく用いられる。マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、中でも特に炭素繊維との接着性が高く、高い耐熱性および高い弾性率を有し、かつ、硬化収縮が小さいエポキシ樹脂が多く用いられている。近年、炭素繊維強化複合材料（以下、ＣＦＲＰと略す）は高い比強度および比剛性を有するため、特に軽量化を必要とする航空機の構造材料として注目されている。

[0003] プリプレグの積層法としては、ハンドレイアップ法、ＡＴＬ（Ａｕｔｏｍａｔｅｄ Ｔａｐｅ Ｌａｙｕｐ）法、ＡＦＰ（Ａｕｔｏｍａｔｅｄ Ｆｉｂｅｒ Ｐｌａｃｅｍｅｎｔ）法などが挙げられるが、航空機のような大型複合材料を製造する場合には、ハンドレイアップ法よりも生産性に優れるＡＴＬ法やＡＦＰ法といった自動積層法が用いられる（例えば、特許文献１参照）。中でもＡＦＰ法は、プリプレグを繊維方向にテープ状に切断したスリットテ

ーププリプレグ（以下、単にスリットテープと称する）を積層する手法であり、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、材料の歩留まりも良いことから、近年多く用いられる方法となってきた。

[0004] ＡＦＰ法では、積層効率向上のために、約十から数十本の３～１３ｍｍ幅の細幅スリットテープ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が擦過することによって、ガイドロールに樹脂が付着し、続いて通過するスリットテープに含まれる未含浸繊維が、ガイドロールに付着した樹脂に付着して引っ張られることで、その後の工程におけるスリットテープの工程通過性が低下する問題がある。

[0005] スリットテープ中の未含浸繊維がガイドロールに付着した樹脂に付着して引っ張られることを防ぐためには、スリットテープ中に含まれる未含浸繊維を減少させる必要がある。そのためには、マトリックス樹脂の粘弾性を調整し、炭素繊維に対する含浸性を向上するアプローチが考えられる。含浸性を向上させるためには、液状のエポキシ樹脂を多用し、マトリックス樹脂を低粘度化する方法が考えられる。

[0006] 航空機の構造材料向けには、材料強度向上、および耐久安定性が求められるため、架橋密度の高い樹脂硬化物が得られる液状の多官能の芳香族エポキシ樹脂が好適に用いられてきた。しかし、液状の多官能の芳香族エポキシを多用することで、高弾性率かつ耐熱性の高い樹脂設計が可能となる一方、変形能力が小さく靭性の低い樹脂硬化物となる傾向があった。

[0007] これに対し、靭性に優れるゴム成分や熱可塑性樹脂を配合し、エポキシ樹脂と相分離構造を形成させる方法などが試されてきた（例えば、特許文献２など）。特許文献３では、分子量の小さい熱可塑性樹脂を多量に配合することで、低粘度化を図りつつ、靭性を向上させる手法も検討されている。

[0008] また、特許文献４では、プリプレグ作製時の炭素繊維束の開繊性を高めることで、マトリックス樹脂の含浸性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特表２００８－５１７８１０号公報

特許文献2：特開２００１－１３９６６２号公報

特許文献3：国際公開第２０１２／０５１０４５号公報

特許文献4：特開２０００－３０９０２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献２に記載の方法では、樹脂粘度が高いため、プリプレグ作製時の炭素繊維への含浸性に課題があった。また、特許文献３に記載の手法では、マトリックス樹脂の粘度が十分に低減できない課題があった。特許文献４に記載の方法では、炭素繊維目付が３５ｇ／ｍ^{2}以下のプリプレグを実質的な対象としており、航空機用途向けのプリプレグに用いるのには適さない技術であった。

[0011] 本発明は、かかる背景技術に鑑み、引張強度、耐熱性および耐衝撃性に優れる炭素繊維複合材料を与えるプリプレグであって、プリプレグ製造時の含浸性と自動積層装置でのプリプレグの搬送性に優れるプリプレグを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、かかる課題を解決するために次の手段を採用するものである。すなわち、少なくとも下記に示す構成要素［Ａ］～［Ｄ］を含むプリプレグであって、構成要素［Ａ］に構成要素［Ｂ］および［Ｃ］を含む第１樹脂組成物が含浸されてなる第１層と、第１層の両面に形成された構成要素［Ｂ］～［Ｄ］を含む第２樹脂組成物からなる第２層とが隣接した構造であり、構成要素［Ａ］の炭素繊維の平均繊維径は６μｍ以上９μｍ以下であり、構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂総量１００質量部のうち、２官能アミン型エポキシ樹脂［Ｂ１］の含有量が１５質量部以上４０質量部未満である、プリプレグである。

［Ａ］炭素繊維

［Ｂ］エポキシ樹脂

［Ｃ］硬化剤

［Ｄ］熱可塑性樹脂粒子

ここで、少なくとも構成要素［Ｂ］～［Ｄ］を含有する樹脂組成物を、以下では単に「樹脂組成物」と記す場合がある。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、引張強度、耐熱性および耐衝撃性に優れ、航空機機体の構造材料として好適なＣＦＲＰを得るための中間基材であるプリプレグを提供することができる。さらに該プリプレグの製造工程中での炭素繊維に対する樹脂組成物の含浸性と、該プリプレグの搬送性にも優れるプリプレグを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明をさらに詳しく説明する。

[0015] 構成要素［Ａ］の炭素繊維としてはポリアクリロニトリル系、ピッチ系等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いポリアクリロニトリル系炭素繊維(ＰＡＮ)が好ましく用いられる。

[0016] 本発明に用いられる構成要素［Ａ］の炭素繊維の平均繊維径は、６μｍ以上９μｍ以下である。平均繊維径を上記範囲とすることで、プリプレグ製造過程での炭素繊維へのマトリックス樹脂の含浸が容易となり、プリプレグ中の炭素繊維層における未含浸領域を小さくできる効果が高い。そのため、スリット加工装置やＡＦＰ装置でプリプレグを搬送する過程において、未含浸領域の炭素繊維に由来する毛羽の発生を抑制することができ、プリプレグの搬送性が向上する。また、プリプレグ成形時の、プリプレグ中の炭素繊維の未含浸領域をマトリックス樹脂で十分に含浸させる過程においても、マトリックス樹脂の流動性を高くでき、ＣＦＲＰ中にボイドが発生するリスクを低減することができる。これは、繊維体積率が同じ場合に、平均繊維径が上記の範囲内にない炭素繊維を適用したプリプレグと比較した場合、本発明のプ

リプレグでは、マトリックス樹脂含浸過程でのマトリックス樹脂の流路を大きくすることができるためと考えられる。また、平均繊維径を９μｍ以下とすることで、繊維断面方向の耐炎化ムラの懸念が小さくなる。そのため、得られるＣＦＲＰの引張強度を高めることができ、加えて、得られるプリプレグのドレープ性にも優れる。一方、平均繊維径を６μｍ以上、さらに好ましくは７μｍ以上とすることで、上述した含浸性に優れ、得られるＣＦＲＰの引張強度も高くできる。なお、平均繊維径は以下の方法で測定される、単繊維の直径を複数計測し、得られる算術平均のことを指す。

[0017] 平均繊維径は、プリプレグから得られるＣＦＲＰの断面観察像から測定可能である。プリプレグ中における炭素繊維が一方向に引き揃えて配列された連続繊維である場合（以下、一方向プリプレグと呼ぶ）は、一方向プリプレグを［＋４５°／０°／－４５°／９０°］２ｓ構成で、擬似等方的に１６プライ積層し、オートクレーブにて１８０℃の温度で２時間、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度１．５℃／分で成形し、ＣＦＲＰを作製する。得られるＣＦＲＰサンプルを９０°の炭素繊維層に対して垂直方向（０°の炭素繊維層における炭素繊維方向と同一方向）に切断し、断面を得る。一方向プリプレグ以外のプリプレグ、例えば炭素繊維が織物であるプリプレグの場合や、短繊維が等方向に分散したプリプレグの場合は、任意の構成で積層してよく、上記と同じ条件にてＣＦＲＰを作製した後、任意の方向（織物プリプレグの場合は、繊維方向に直交する方向）に切断して断面を得る。得られる断面を、レーザー顕微鏡（例えば、ＶＨＸ－５０００、（株）キーエンス製）を用いて観察する。サンプルの切断方向に対して直交した炭素繊維層（９０°層）を観察した画像を、画像解析ソフト（例えば、ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｒｅｍｅｉｅｒ、（株）日本ローバー製）を用いて、画像解析して、単繊維の直径を算出する。断面画像中から１００本の単繊維を選んで直径を計測し、算術平均を算出し、平均繊維径とする。

[0018] また、平均繊維径は、プリプレグ自体の断面観察像からも測定することができる。上記ＣＦＲＰから断面を得る方法に準じて、炭素繊維に直交する方

向または任意の方向にプリプレグを鋭利な刃物で切断し、得られた断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察する。得られる断面を、上記と同様に画像解析ソフトを用いて画像解析して、単繊維の直径を算出する。断面画像中から１００本の単繊維を選んで直径を計測し、算術平均を計算することで、平均繊維径を算出できる。

[0019] なお、上記いずれの場合も、１００本の単繊維では算術平均を得るのに十分ではない場合は、２００本または３００本の単繊維を選んでその直径の算術平均を得てよい。

[0020] 本発明のプリプレグ中における炭素繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えて配列された連続繊維、単一のトウ；平織り、朱子織、綾織などの織物；ニット、不織布、マットおよび組紐などの繊維構造物を用いることができる。これらの中でも、一方向に引き揃えて配列された連続繊維の形態や、平織り、朱子織、綾織などの織物の形態が好ましい。ここで連続繊維とは平均１０ｍｍ以上の長さを有する繊維を指す。

[0021] 本発明に用いられる炭素繊維は、引張弾性率が２００～４４０ＧＰａの範囲であることが好ましい。この範囲であるとＣＦＲＰの剛性および強度が高いレベルでバランスするために好ましい。弾性率の下限は、２３０ＧＰａ以上であることがより好ましく、２５０ＧＰａ以上であることがさらに好ましい。弾性率の上限は、４００ＧＰａ以下であることがより好ましく、３７０ＧＰａ以下であることがさらに好ましい。

[0022] 炭素繊維の引張伸度は、０．８～３．０％の範囲であることが好ましい。炭素繊維の引張伸度が低いと、得られるＣＦＲＰの引張強度や耐衝撃性が低下する傾向にある。また、引張伸度が３．０％を超えると炭素繊維の引張弾性率は低下する傾向にある。炭素繊維の引張伸度の下限は、１．０％以上であることがより好ましく１．２％以上であることがさらに好ましい。炭素繊維の引張伸度の上限は、２．５％以下であることがより好ましく、２．３％以下であることがさらに好ましい。

[0023] ここで、炭素繊維の引張弾性率および引張伸度は、ＪＩＳ　Ｒ７６０１（

２００６）に従い測定された値である。

[0024] 本発明において用いられる炭素繊維は、一つの繊維束中のフィラメント数が１，０００～５０，０００本の範囲であることが好ましい。フィラメント数が１，０００本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となる場合がある。特に航空・宇宙用途に好適である観点からフィラメント数の下限は、２，５００以上であることがより好ましく、上限は４０，０００本以下であることがより好ましい。

[0025] なお、上記の炭素繊維の特性および本数について、上記記載の上限のいずれかと、下限のいずれかとの組み合わせによる範囲であってよい。

[0026] 本発明における構成要素［Ｂ］はエポキシ樹脂であり、ＣＦＲＰの力学特性、プリプレグの取扱性の根幹をなす。本発明におけるエポキシ樹脂は、１分子内に１個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。

[0027] 本発明において、構成要素［Ｂ］は、２官能アミン型エポキシ樹脂［Ｂ１］を含む。構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂とは、１分子中に２個のエポキシ基を含むグリシジルアミン型エポキシ樹脂を指す。例えば、ジグリシジルアニリンや、これらのハロゲン置換体、アルキル置換体、アラルキル置換体、アリル置換体、アルコキシ置換体、アラルコキシ置換体、アリロキシ置換体、水添品などを使用することができる。

[0028] 前記ジグリシジルアニリンとしては、ＧＡＮ（Ｎ，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（Ｎ，Ｎ－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）等を好ましく使用することができる。ジグリシジルトルイジンとしては、ＧＯＴ（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－ｏ－トルイジン、日本化薬（株）製）等を好ましく使用することができる。

[0029] 構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂は、マトリックス樹脂硬化物のゴム状態弾性率を低下させる効果がある。マトリックス樹脂硬化物のゴム状態弾性率を低下させることにより、プリプレグを硬化させてなるＣＦＲＰは、優れた引張強度を発現する。ところで、ゴム状態弾性率を低下させる

ための従来の手法としては、エポキシ当量が大きい長鎖のエポキシ（ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂やビスフェノールＦ型エポキシ樹脂）を用いる手法や、ジシクロペンタジエン型エポキシ、ビフェニル型エポキシといった骨格内に剛直骨格を有するエポキシを用いる手法がある。前者の場合には、マトリックス樹脂の弾性率や耐熱性が大幅にノックダウンしてしまうため、航空機用途として使用することが困難である。一方、後者は、分子内の剛直骨格により架橋密度を下げながら、それら剛直骨格の効果により、高い弾性率と高い耐熱性を発現できるため力学物性の観点では航空機用途として適した樹脂であることは知られている。

[0030] 航空機用途として一般的な平均繊維径６μｍ未満の炭素繊維に対して、構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂を含む樹脂組成物と、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のような剛直骨格を有するエポキシを含む樹脂組成物についてプリプレグ作製時の樹脂の含浸性を比較すると、同じ粘度であればほとんど差はみられず、どちらも樹脂を高含浸させることは困難である。ところが、本発明のプリプレグにおいては、構成要素［Ａ］平均繊維径６μｍ以上９μｍ以下の炭素繊維と前記構成要素［Ｂ１］を含む樹脂組成物を合わせて用いることで、相乗効果があり、プリプレグ作製時の樹脂の含浸性は大きく改善される。具体的には、本発明の［Ｂ１］を含む樹脂組成物と前記剛直骨格を有するエポキシ樹脂を含む樹脂組成物のそれぞれについて、平均繊維径が６μｍ以上の炭素繊維に含浸させようとした際、粘度が同程度であった場合において［Ｂ１］を含む樹脂組成物の方が含浸性の向上効果がより大きい特徴がある。特に、この含浸性の向上効果という観点で、構成要素［Ｂ］の炭素繊維の平均繊維径が７μｍ以上であることが好ましい。

[0031] 前記構成要素［Ｂ１］を含む樹脂組成物の含浸性がよい理由は、前記構成要素［Ｂ１］の分子構造が、分子間相互作用が起こりづらいものであることに加えて、炭素繊維表面環境との親和性がよいことが要因と推定している。プリプレグ作製時において、マトリックス樹脂含浸過程でのマトリックス樹脂の流路を大きく確保できない６μｍ未満の炭素繊維の場合には、そもそも

樹脂の含浸が困難であるため、どのような樹脂組成物を用いても含浸性に差は出ないが、流路を大きく確保できる平均繊維径６μｍ以上の炭素繊維の場合には、マトリックス樹脂として前記構成要素［Ｂ１］を含む樹脂組成物を用いた場合、より細部にまで樹脂が含浸しやすかったと推定できる。

[0032] 本発明において構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂の含有量は、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂総量１００質量部中、１５質量部以上、４０質量部未満である。構成要素［Ｂ］の含有量をこの範囲とすることで、得られるＣＦＲＰの引張強度などの力学特性と耐熱性のバランスを取ることができる。構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂の含有量として、さらに好ましくは、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂総量１００質量部中、２５質量部以上、３５質量部以下である。

[0033] また、本発明の樹脂組成物において、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂は前記構成要素［Ｂ１］以外のエポキシ樹脂を含むことができる。かかるエポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えばビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂；テトラブロモビスフェノールＡジグリシジルエーテルなどの臭素化エポキシ樹脂；３官能以上の多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂などが挙げることができる。

[0034] ここで多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂１分子内に３つ以上のエポキシ基を含むグリシジルアミン型エポキシ樹脂を指す。例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルキシリレンジアミンや、これらのハロゲン置換体、アルキル置換体、アラルキル置換体、アリル置換体、アルコキシ置換体、アラルコキシ置換体、アリロキシ置換体、水添品などを使用することができる。

[0035] 前記テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンとしては、“スミエポキシ（登録商標）”ＥＬＭ４３４（住友化学工業（株）製）、ＹＨ４３４Ｌ（

新日鉄住金化学（株）製）、“ｊＥＲ（登録商標）”６０４（三菱化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”ＭＹ７２０、ＭＹ７２１（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）等を使用することができる。トリグリシジルアミノフェノールおよびそのアルキル置換体としては、“スミエポキシ（登録商標）”ＥＬＭ１００、ＥＬＭ１２０（住友化学工業（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”ＭＹ０５００、ＭＹ０５１０、ＭＹ０６００（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、“ｊＥＲ（登録商標）”６３０（三菱化学（株）製）等を使用することができる。テトラグリシジルキシリレンジアミンおよびその水素添加品として、“ＴＥＴＲＡＤ（登録商標）”－Ｘ、“ＴＥＴＲＡＤ（登録商標）”－Ｃ（三菱ガス化学（株）製）等を使用することができる。

[0036] 本発明の構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂として、３官能以上の多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を用いる場合の含有量は、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂総量１００質量部中、３０質量部以上８５質量部以下が好ましい。本範囲とすることで、得られるＣＦＲＰの耐熱性、耐衝撃性、引張強度のバランスを取ることができる。

[0037] 本発明の構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂として、２５℃で固形のエポキシ樹脂を含有することもできるが、その含有量は、含浸性の観点から、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂総量を１００質量部とした際に、５質量部以下であることが好ましい。

[0038] 本発明の構成要素［Ｃ］である硬化剤は、エポキシ樹脂と反応しうる活性基を有する化合物であればよい。かかる活性基としては例えばアミノ基または酸無水基を有するものを用いることができる。

[0039] 構成要素［Ｃ］は芳香族アミン化合物であることが好ましく、耐熱性および力学特性の観点から、分子内に１～４個のフェニル基を有する芳香族アミン化合物が好ましい。さらに、分子骨格の屈曲性を付与することで樹脂弾性率が向上し力学特性向上に寄与できることから、硬化剤の骨格に含まれる少なくとも１個のフェニル基が、オルト位またはメタ位にアミノ基を有するフ

ェニル基である、芳香族アミン化合物であることが好ましい。また、耐熱性の観点から、２個以上のフェニル基がパラ位にアミノ基を有するフェニル基である芳香族ポリアミン化合物が、好ましく用いられる。このような芳香族アミン類の具体例を挙げると、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシリレンジアミン、（ｐ－フェニレンメチレン）ジアニリンやこれらのアルキル置換体などの各種誘導体やアミノ基の位置の異なる異性体などが挙げられる。

[0040] なかでも、航空機等の構造部材に用いる場合、耐熱性および弾性率に優れ、さらに線膨張係数および吸湿による耐熱性の低下が小さい硬化物が得られる観点から、４，４’－ジアミノジフェニルスルホンまたは３，３’－ジアミノジフェニルスルホンを用いることが好ましい。これらの芳香族アミン化合物は単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。また、他構成要素との混合時は粉体、液体いずれの形態でも良く、粉体と液体の両方の芳香族アミン化合物を混合して用いてもよい。

[0041] 芳香族アミン化合物の市販品としては、セイカキュア－Ｓ（セイカ（株）製）、ＭＤＡ－２２０（三井化学（株）製）、“ＬＯＮＺＡＣＵＲＥ（登録商標）”Ｍ－ＤＩＰＡ（Ｌｏｎｚａ製）、および“ＬＯＮＺＡＣＵＲＥ（登録商標）”Ｍ－ＭＩＰＡ（Ｌｏｎｚａ製）および３，３’－ＤＡＳ（三井化学（株）製）などが挙げられる。

[0042] 構成要素［Ｃ］として芳香族アミン化合物を用いる場合の含有量は、耐熱性や力学特性の観点から、芳香族アミン中の全活性水素数（Ｈ）と、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂中のエポキシ基総数（Ｅ）との比、いわゆるＨ／Ｅで示すことができる。Ｈ／Ｅが０．６以上であれば、十分な硬化度が得られ、硬化物の耐熱性を向上することができるため好ましい。一方、Ｈ／Ｅは１．３以下であれば、硬化剤の未反応部を減じることができ、耐熱性を向上できるため好ましい。

[0043] 本発明では、樹脂組成物の耐熱性と熱安定性を損ねない範囲で硬化促進剤をさらに含有してもよい。硬化促進剤としては、例えば、三級アミン、ルイ

ス酸錯体、オニウム塩、イミダゾール化合物、尿素化合物、ヒドラジド化合物、スルホニウム塩などが挙げられる。硬化促進剤の含有量は、使用する種類により適宜調整する必要があるが、エポキシ樹脂総量１００質量部に対して１０質量部以下、好ましくは５質量部以下である。硬化促進剤がかかる範囲で含有されている場合、ＣＦＲＰを成形する際の温度ムラが生じにくいために好ましい。

[0044] 本発明の構成要素［Ｄ］は熱可塑性樹脂粒子である。熱可塑性樹脂粒子を含有することにより、得られるＣＦＲＰのモードＩＩの層間靭性が向上し、耐衝撃性を向上させることができる。熱可塑性樹脂粒子に用いる熱可塑性樹脂としては、本発明の効果が得られるものであれば特に制限は無いが、得られるＣＦＲＰに安定した接着強度や耐衝撃性を与える観点から、エポキシ樹脂組成物中で形態を保持するものであることが好ましい。ここで、形態を保持するとは、かかる熱可塑性樹脂粒子［Ｄ］を分散したエポキシ樹脂組成物を加熱硬化した際に、熱可塑性樹脂粒子［Ｄ］がエポキシ樹脂組成物中に実質的に溶解しないことを意味している。実質的に溶解しないとは、例えば、透過型電子顕微鏡を用い、樹脂硬化物の中の熱可塑性樹脂粒子［Ｄ］を観察した際に、熱可塑性樹脂粒子［Ｄ］のサイズが、加熱硬化前のサイズから実質的に縮小することなく、かつ、熱可塑性樹脂粒子［Ｄ］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。熱可塑性樹脂粒子［Ｄ］に用いる熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリアミドイミドおよびポリフェニレンエーテルから選ばれた樹脂が好ましい。ポリアミドの中でも、ポリアミド１２、ポリアミド１１、ポリアミド６、ポリアミド６６やポリアミド６／１２共重合体、特開平１－１０４６２４号公報の実施例１記載のエポキシ化合物においてセミＩＰＮ（高分子相互侵入網目構造）化されたポリアミド（セミＩＰＮポリアミド）、シクロヘキサンなど脂環を分子骨格内に有するポリアミド共重合体などを好適に用いることができる。この熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよいが、球状の熱可塑性樹脂粒子が、樹脂組成物の流動特性を低下させな

いため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点でも好ましい態様である。熱可塑性樹脂粒子としては、真球状ではないが、“オルガソール（登録商標）”１００２Ｄ、２００１ＵＤ、２００１ＥＸＤ、２００２Ｄ、３２０２Ｄ、３５０１Ｄ，３５０２Ｄ、（以上、アルケマ（株）製）、“グリルアミド（登録商標）”ＴＲ９０（エムザベルケ（株）社製）、“ＴＲＯＧＡＭＩＤ（登録商標）”ＣＸ７３２３、ＣＸ９７０１、ＣＸ９７０４（Ｅｖｏｎｉｋ（株）社製）等を使用することができる。これらの熱可塑性樹脂粒子は、単独で使用しても複数を併用してもよい。ポリエーテルイミドの市販品としては“ウルテム（登録商標）”１０００、“ウルテム（登録商標）”１０１０、“ウルテム（登録商標）”１０４０（以上、ＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックス社製）などが挙げられる。

[0045] 本発明では、樹脂組成物中に構成要素［Ｄ］の熱可塑性樹脂粒子以外の熱可塑性樹脂を含むこともできる。構成要素［Ｄ］の熱可塑性樹脂粒子以外の熱可塑性樹脂は、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制御をすること、および得られるＣＦＲＰの耐衝撃性およびモードＩ層間靭性（G_{IC}）を向上させることなどを目的として含まれる。このとき熱可塑性樹脂は、構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂に可溶性であることが好ましい。マトリックス樹脂と炭素繊維との接着性を改善する効果が期待できることから、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、カルボニル基などを挙げることができる。

[0046] 本発明において熱可塑性樹脂が「エポキシ樹脂に可溶性である」とは、熱可塑性樹脂を構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂に混合し、加熱撹拌することで均一相をなす温度領域があることを指す。上記均一相をなす温度領域については、熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂に混合し、熱可塑性樹脂のガラス転移温度以下の温度で数時間、例えば２時間程度、加熱撹拌することで確認できる。均一相をなすとは、目視で相分離のない状態が得られることを指す。また、相溶性が向上することで、硬化過程でのエポキシ樹脂／熱可塑性樹脂の相

分離構造の形成も抑制され、硬化条件によらず一定品質のＣＦＲＰが得られる。さらに、取り得る硬化条件の幅が広くなるとともに、厚物成形時でも部位による構造差を抑制することができ、品質安定性を向上することができる。

[0047] アルコール性水酸基を有する熱可塑性樹脂としては、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。

[0048] アミド結合を有する熱可塑性樹脂としては、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。

[0049] スルホニル基を有する熱可塑性樹脂としては、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。

[0050] カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂としては、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。

[0051] カルボニル基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルエーテルケトンなどの芳香族ポリエーテルケトンなどを挙げることができる。

[0052] 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、主鎖にさらにエーテル結合、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。

[0053] エポキシ樹脂に可溶性である熱可塑性樹脂で、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、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社製）、“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イノベーティブプラスチックス社製）、“オーラム（登録商標）”（三井化学（株）製）、“ベスペル（登録商標）”（Ｄｕ Ｐｏｎｔ社製）

；ポリエーテルエーテルケトンポリマーとして“Ｖｉｃｔｒｅｘ（登録商標）”（Ｖｉｃｔｒｅｘ社製）；ポリスルホンとして“ＵＤＥＬ（登録商標）”（Ｓｏｌｖａｙ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（株）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社製）などを挙げることができる。

[0054] 前記エポキシ樹脂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性の制御、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炭素繊維強化複合材料の耐熱性や弾性率を損なうことなく靭性を付与することができる。

[0055] かか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る。これらのポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。

[0056] なかでも、エポキシ樹脂への可溶性、耐熱性、耐溶剤性および靭性付与の観点から、ポリスルホンまたはポリエーテルスルホン（以下、ＰＥＳと記載することもある）が好ましい。

[0057] ＰＥＳは、主鎖中にエーテル結合とスルホン結合を有し、プリプレグのタック性の制御をすること、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制御をすること、および、得られるＣＦＲＰの耐熱性や弾性率を損ないにくく、引張強度と耐衝撃性、モードＩ層間靭性（G_{IC}）を向上させることなどを目的として含有される。

[0058] ＰＥＳの市販品としては、“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０７００ＲＦＰ（重量平均分子量２１，０００ｇ／ｍｏｌ）、“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０２００ＲＦＰ（重量平均分子量４６，５

００ｇ／ｍｏｌ）（以上、Ｓｏｌｖａｙ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（株）製）が挙げられる。また“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０２００ＲＦＰと同程度の重量平均分子量を有するものとして“スミカエクセル（登録商標）”ＰＥＳ５００３Ｐ（住友化学（株）製）が挙げられる。

[0059] 構成要素［Ｄ］以外の熱可塑性樹脂の含有量は、構成要素［Ｂ］であるエポキシ樹脂総量１００質量部に対し、５質量部以上とすることで、ＣＦＲＰの引張強度や耐衝撃性、モードＩ層間靭性等の力学特性を高めることができ、好ましい。一方、構成要素［Ｄ］以外の熱可塑性樹脂の含有量は４０質量部以下とすることが、樹脂組成物の高粘度化を抑制でき、樹脂組成物製造や樹脂フィルム化、プリプレグ化などの工程における工程安定性を向上することができ、好ましい。また、タック性などのプリプレグの取り扱い性の面からも好ましい。

[0060] 本発明のプリプレグに用いられる樹脂組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、カップリング剤；シリカゲル、カーボンブラック、クレー、カーボンナノチューブ、カーボン粒子、金属粉体といった無機フィラー；赤リン、リン酸エステル等の難燃剤等を含有することができる。特にカーボン粒子などの導電性粒子を構成要素［Ｅ］として含有すると、ＣＦＲＰの導電性を飛躍的に向上させるため、航空機用途などにおける耐雷性等の点から好ましい。構成要素［Ｅ］導電性粒子の配合量は、構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂総量１００質量部に対し、１質量部以上とすることが好ましい。配合量をこの範囲とすることで、得られるＣＦＲＰの導電性に優れる。配合量の上限は３０質量部以下が好ましい。ＣＦＲＰの導電性は、厚み方向の体積抵抗率として求めることができ、好ましくは３００Ωｃｍ以下、より好ましくは３５Ωｃｍ以下、さらに好ましくは２０Ωｃｍ以下である。導電性粒子を用いる場合、例えば国際公開第２０１２／１２４４５０号パンフレットに示されるような導電性粒子を含有する方法を用いることができる。また、カーボン粒子の粒子径測定は光散乱法を適用し、例えば堀場製作所製Ｐａｒｔｉｃａ　Ｌ

Ａ－９５０Ｖ２やマイクロトラック社製ＭＴ３３００ＩＩなどを用いて行うことができる。

[0061] 本発明のプリプレグを硬化して得られるＣＦＲＰの耐熱性は、樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物のガラス転移温度に依存する。優れた耐熱性を有するＣＦＲＰを得るためには、プリプレグに用いられる樹脂組成物を温度１８０℃、２時間（１２０分）の条件で硬化させて得られる樹脂硬化物のガラス転移温度が１８０℃以上であることが好ましく、１８５℃以上であることがより好ましい。樹脂硬化物のガラス転移温度が１８０℃以上であることで、高温高湿条件下でのＣＦＲＰの力学物性に優れる。ここでガラス転移温度は、動的粘弾性測定装置（例えば、ＡＲＥＳ　Ｇ２、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、規定の大きさで切り出した樹脂組成物硬化板を昇温速度５℃／分、周波数１Ｈｚで測定を行い、得られた貯蔵弾性率Ｇ’の変曲点の温度のことである。

[0062] 樹脂硬化物のガラス転移温度を高くするためには、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂として、３官能以上の多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。特に、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂総量１００質量部中に、３官能以上の多官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を５０質量部以上含むと、樹脂硬化物のガラス転移温度を上記範囲内にすることが容易になるので好ましい。また、前述したように構成要素［Ｃ］としては、ジアミノジフェニルスルホンを用いることで樹脂硬化物のガラス転移温度を高くすることができ、樹脂硬化物のガラス転移温度を上記範囲内にすることが容易になるので好ましい。特に４，４’－ジアミノジフェニルスルホンが好ましい。

[0063] 本発明のプリプレグは、単位面積あたりの炭素繊維質量（目付）が７０～１，０００ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。かかる炭素繊維質量が７０ｇ／ｍ^{2}以上であると、炭素繊維束の開繊の程度にムラがある場合も、得られるプリプレグの炭素繊維の幅方向の目付が均一になりやすい。上記炭素繊維質量が２５０ｇ／ｍ^{2}以上であると、ＣＦＲＰ成形の際に所定の厚みを得るために積層枚数が少なくなり、ＣＦＲＰ成形の際の積層効率がより高くなるためによ

り好ましい。

[0064] プリプレグ中の炭素繊維質量割合は、５０質量％以上８０質量％以下であると、ＣＦＲＰの軽量性と成形によるボイド低減を両立でき、好ましい。

[0065] 本発明のプリプレグは、様々な公知の方法で製造することができる。例えば、エポキシ樹脂のフィルムを、炭素繊維束をシート状に配列した炭素繊維シートの表面に重ね、加圧加熱含浸するホットメルト法が挙げられる。

[0066] 本発明のプリプレグをホットメルト法にて作製する方法としては、樹脂組成物を多段階に分けて、構成要素［Ａ］の炭素繊維の両側あるいは片側から加熱加圧することにより含浸させる、多段含浸ホットメルト法が好ましい。多段含浸ホットメルト法では、樹脂組成物を構成要素［Ａ］の炭素繊維に含浸させる回数は制限されないが、回数が増えるほど製造コストがかかる。そのため、樹脂組成物を２段階に分けて、構成要素［Ａ］の炭素繊維の両側あるいは片側から加熱加圧することにより含浸させる、いわゆる２段含浸ホットメルト法が好ましく用いられる。

[0067] ２段含浸ホットメルト法を用いる場合、まず第１樹脂組成物からなる樹脂フィルムを、炭素繊維の両側から含浸させ、１次プリプレグを得る。さらに第２樹脂組成物からなる樹脂フィルムを、１次プリプレグ両面から含浸させることにより、プリプレグを得る。第２樹脂組成物からなる樹脂フィルムを１次プリプレグに含浸させる際、プリプレグ中の未含浸炭素繊維が樹脂フィルムを介して押されることにより、未含浸領域の炭素繊維の配置に疎密が生じる場合がある。得られたプリプレグを成形する際に、炭素繊維の配置が疎となる箇所が広い流路となり、成形時のマトリックス樹脂の流動性を高める場合があるため、このような観点からも、２段含浸ホットメルト法が好ましい。

[0068] 本発明のプリプレグを硬化して得られたＣＦＲＰの第１層の炭素繊維間の平均距離の変動係数は、１６％以上５０％未満が好ましい。より好ましくは、１６％以上３０％以下であり、さらに好ましくは１６％以上２５％以下である。変動係数を１６％以上とすることで、成形時のマトリックス樹脂の流

動性を高めることができるため好ましい。変動係数を５０％未満とすることで、炭素繊維層にワレが生じにくくなり、耐衝撃性が確保できるため好ましい。また、炭素繊維層のワレとは、炭素繊維層における炭素繊維が少ない部分において、第１層の一方の面に存在する第２層が、もう一方の面の第２層と連続する部分が存在することを指す。

[0069] なお、炭素繊維間の平均距離の変動係数は、以下の方法で測定される。一方向プリプレグの場合は、一方向プリプレグを［＋４５°／０°／－４５°／９０°］２ｓ構成で、擬似等方的に１６プライ積層し、オートクレーブにて１８０℃の温度で２時間、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度１．５℃／分で成形し、ＣＦＲＰを作製する。一方向プリプレグ以外のプリプレグの場合は、任意の構成で積層してよく、上記と同じ条件にてＣＦＲＰを作製する。得られるＣＦＲＰサンプルを０°方向に切断し、断面を得る。レーザー顕微鏡（例えば、ＶＨＸ－５０００、（株）キーエンス製）を用いて、サンプルの切断方向に対して直交した炭素繊維層（９０°層）を倍率２００倍、視野範囲１００μｍ×１５０μｍにて、観察する。本視野範囲では、例えば平均繊維径が７μｍの炭素繊維を適用したプリプレグの場合、４５０本程度の炭素繊維が断面画像に含まれる。得られる断面から、画像解析ソフト（例えば、ｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｒｅｍｅｉｅｒ、（株）日本ローバー製）にて、炭素繊維に最も近接している他の炭素繊維との距離を炭素繊維間距離とし、視野範囲に含まれる全ての炭素繊維について上記距離を測定し、その平均値と変動係数を算出する。

[0070] 本発明のプリプレグを硬化して得られたＣＦＲＰの第１層の炭素繊維間の平均距離の変動係数を上記の範囲にするためには、構成要素［Ａ］平均繊維径６μｍ以上９μｍ以下の炭素繊維を用いることが好ましい。炭素繊維の平均繊維径が６μｍ未満の場合には、プリプレグの製造時に、十分な樹脂フローが起こらないことにより、上記炭素繊維間の平均距離の変動係数の範囲に収まらない可能性がある。また、炭素繊維間の平均距離の変動係数を上記の範囲にするためには、第１樹脂組成物の最低粘度を１．０Ｐａ・ｓ以下にす

ることが好ましい。第１樹脂組成物の最低粘度については後述する。

[0071] 上記のようにして製造されたプリプレグは、構成要素［Ａ］の炭素繊維に、構成要素［Ｂ］および構成要素［Ｃ］を含み、かつ、構成要素［Ｄ］を含まない第１樹脂組成物が含浸されてなる第１層の両面に、構成要素［Ｂ］～［Ｄ］を含む第２樹脂組成物から構成される第２層が隣接するように形成されている構造を有する。多段階法を用いれば、上述したように、異なる樹脂組成物を段階的に炭素繊維に含浸させることができるため、第１層を構成する第１樹脂組成物と第２層を構成する第２樹脂組成物とに異なる粘弾性特性を付与し、プリプレグ製造時およびプリプレグ成形時の含浸性や、得られたプリプレグのタック性、自動積層装置におけるプリプレグの工程通過性に必要な特性を、樹脂組成物の成分の種類や各成分の含有量に制限されることなくプリプレグへ付与することが可能となり、工業的に有利である。

[0072] プリプレグの幅には、特に制限は無く、幅が数十ｃｍ～２ｍ程度の広幅でもよいし、幅数ｍｍ～数十ｍｍのテープ状でもよく、用途に応じ幅を選択することができる。近年では、プリプレグの積層工程を効率化するため、細幅プリプレグやプリプレグテープを自動積層していくＡＴＬやＡＦＰと呼ばれる装置が広く用いられるようになってきており、これに適合した幅とすることも好ましい。ＡＴＬでは幅が約７．５ｃｍ、約１５ｃｍ、約３０ｃｍ程度の細幅プリプレグが用いられることが多く、ＡＦＰでは約３ｍｍ～約２５ｍｍ程度のプリプレグテープが用いられることが多い。所望の幅のプリプレグを得る方法には特に制限は無く、幅１ｍ～２ｍ程度の広幅プリプレグを製造した後、細幅にスリットする方法を用いることができる。また、スリット工程を簡略化あるいは省略するため、トウプレグ等、最初から所望の幅となるようにプリプレグテープを製造することもできる。

[0073] スリット加工装置やＡＦＰ装置においてプリプレグテープを搬送する場合、小径ロール上や、プリプレグテープの折り返し箇所などプリプレグテープが大きく曲げられる箇所を通過する場合がある。この時にプリプレグテープが硬いと、前記した大きく曲げられる箇所でのプリプレグテープの形状追従

性が悪く、プリプレグテープが所望の搬送経路からズレたり、プリプレグテープがスプライス部で破断するといったトラブルが発生する場合がある。ここで、スプライスとは、複数のプリプレグテープ同士を圧着などで長手方向に接合することを言う。このため、プリプレグが軟らかいこと、すなわちドレープ性が良好であることが好ましい。プリプレグを軟らかくするためには、用いる炭素繊維の弾性率やサイジング剤の種類で調整することも可能であるが、本発明においては、構成要素［Ａ］平均繊維径６μｍ以上９μｍ以下の炭素繊維を用いることで調整する。平均繊維径が大き過ぎる場合は、プリプレグの剛性が高くなり、ドレープ性が悪化する。プリプレグに用いる炭素繊維の平均繊維径が９μｍ以下であれば、プリプレグの形状追従性が良く、スプライス部での破断などのトラブルを低減できる。炭素繊維の平均繊維径は、７μｍ以上８μｍ以下がより好ましい。

[0074] また、構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂を用いたプリプレグの方が、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂のような剛直骨格を有するエポキシ樹脂を用いたプリプレグよりもドレープ性に優れる。プリプレグのドレープ性は第１層に含浸されたマトリックス樹脂の貯蔵弾性率に影響されると考えられる。剛直骨格を有するエポキシを用いた場合には、剛直骨格部分が相互作用し貯蔵弾性率が高くなるのに対し、前記構成要素［Ｂ１］を用いた場合には分子間の相互作用は小さく貯蔵弾性率が低くなるためドレープ性が良好になると推定している。

[0075] 第１樹脂組成物の、角周波数３．１４ｒａｄ／ｓで測定した２５℃における貯蔵弾性率Ｇ’が、５．０×１０^{3}Ｐａ以上５．０×１０^{4}Ｐａ以下であることが好ましく、７．０×１０^{3}以上３．０×１０^{4}Ｐａ以下であることがより好ましい。第１樹脂組成物の２５℃におけるＧ’が上記範囲に入っている場合には、高い含浸性を満足しつつ、優れたドレープ性を発現するため、自動積層装置での取扱性が特に優れる。

[0076] 第１樹脂組成物の貯蔵弾性率Ｇ’を上記範囲内にするためには、第１樹脂組成物において、２５℃で固形のエポキシ樹脂の配合量を少なくすること、

および、エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂を配合することが好ましい。２５℃で固形のエポキシ樹脂の配合量は、第１樹脂組成物において、構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂総量１００質量部中１０質量部以下であることが好ましい。また、エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂の配合量は、第１樹脂組成物総量１００質量部に対して、６質量以上１２質量部以下の範囲が好ましい。

[0077] なお、プリプレグのドレープ性は、以下の方法で測定できるたわみ角をその指標とする。幅１２．７ｍｍ、長さ４００ｍｍにカットしたプリプレグの一端を水平な机に固定し、机の端からプリプレグが２００ｍｍはみ出した状態とした後、１０分後のプリプレグのたわみ角を測定する。このとき、机に固定されているプリプレグを水平に延長した直線と、プリプレグの自由端とプリプレグのはみ出した部分の根元を結んだ直線とによって形成される角をプリプレグのたわみ角とする。

[0078] このとき、測定したたわみ角が好ましくは１０°以上１７°以下、さらに好ましくは１２°以上１６°以下の範囲であると、プリプレグの形状追従性が良く、プリプレグテープのスプライス部での破断のトラブルが低減できる。

[0079] 本発明のプリプレグでは、プリプレグのタック性が低減されることで、プリプレグを搬送する場合の、プリプレグ中の樹脂組成物のガイドロールへの付着を十分に低減することができるために好ましい。

[0080] なお、タック性は、以下の方法で測定されるプリプレグと金属間のタック値を指標とする。プリプレグと金属間のタック値は、タックテスター（例えば、（株）イマダ社製のハンディタックテスター）の錘部分に両面テープで貼り付けた１０ｍｍ角のアルミ板を、プリプレグの表面に０．５ｋｇの荷重で０．１秒間押しつけた後、該アルミ板を１００ｍｍ／分の速度で引き上げるときにかかる力を測定することにより求めることができる。このとき、タック値が０．５Ｎ以下であるとＡＦＰ装置での搬送時にガイドロールへの樹脂付着が小さく、搬送性に優れる。タック値が０．１Ｎ以上０．４Ｎ以下で

あるとさらに好ましい。

[0081] タック値を上記の範囲にするためには、プリプレグの表層に存在する第２樹脂組成物の角周波数７７ｒａｄ／ｓで測定した２０℃における貯蔵弾性率Ｇ’が、２．０×１０^{7}Ｐａ以上であることが好ましい。より好ましくはＧ’が２．０×１０^{7}Ｐａ以上２．０×１０^{8}Ｐａ以下である。上記Ｇ’が２．０×１０^{7}Ｐａ以上であると、搬送時にガイドロールへ第２樹脂組成物が接触した際に、該樹脂組成物が変形しづらく、ガイドロールとの接触面積が増加せず、清掃頻度が低くなり、生産性が向上するため好ましい。Ｇ’が２．０×１０^{8}Ｐａ以下であると、プリプレグ搬送時にガイドロールへ擦過させた際に、プリプレグ表面に樹脂粉が発生しづらく、清掃頻度が低くなるため好ましい。

[0082] 第２樹脂組成物の貯蔵弾性率Ｇ’を上記範囲内にするためには、第２樹脂組成物に、エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂を配合することが好ましい。エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂の配合量は、第２樹脂組成物総量１００質量部に対して、１４質量部以上２０質量部以下が好ましい。

[0083] 本発明のプリプレグは、ウォーターピックアップ（ＷＰＵ：Ｗａｔｅｒ Ｐｉｃｋ Ｕｐ）法を用いて測定した含浸率が５．０％以下であることが好ましく、３．０％以下であるとより好ましく、２．０％以下であるとさらに好ましい。ＷＰＵ法を用いた含浸率が５．０％以下であると、プリプレグ中の樹脂組成物の付着していない未含浸領域の炭素繊維の量を小さくすることができ、スリット加工時の刃や、ＡＦＰでのプリプレグ搬送時のガイドロールへの毛羽の付着を抑制することができる。

[0084] なお、ここでいう含浸率は、ＷＰＵ法を用いて以下のように測定される。プリプレグの幅方向に等間隔の位置で、０°の方向と９０°の方向を２辺とした１００ｍｍ×１００ｍｍの正方形にカットしたプリプレグを５点作成し、試験片とする。該試験片の質量Ｗ１を測定する。当該試験片を試験片に含まれる繊維の方向が鉛直方向になるように配置し、端部から５ｍｍの範囲（すなわち１００ｍｍ×５ｍｍの範囲）を、水に５分間浸漬した後、試験片の

表面に付着した水分をウェス等でふき取った後の質量Ｗ２を求める。５点の試験片について求めた（Ｗ２－Ｗ１）／Ｗ１の値の平均値を百分率で表したものをＷＰＵ法を用いて測定した含浸率とする。

[0085] 本発明のプリプレグにおいて、第１樹脂組成物の最低粘度は、１．０Ｐａ・ｓ以下が好ましい。最低粘度の下限は、より好ましくは０．０１Ｐａ・ｓ以上、さらに好ましくは０．１Ｐａ・ｓ以上である。最低粘度の上限は、より好ましくは０．５Ｐａ・ｓ以下である。構成要素［Ａ］平均繊維径６μｍ以上９μｍ以下の炭素繊維を用いて、さらに、第１樹脂組成物の最低粘度を１．０Ｐａ・ｓ以下にすることで、プリプレグの含浸性を高めることができ、従来技術では樹脂の含浸が困難であった単位面積当たりの炭素繊維質量が、２５０ｇ/ｍ^{2}以上のプリプレグについても含浸が容易になるため、スリット加工装置やＡＦＰ装置でのプリプレグテープを搬送する過程において、未含浸領域の炭素繊維に由来する毛羽の発生を抑制することができ、プリプレグの搬送性に優れる。また、プリプレグ成形時において第１樹脂組成物の流動性を高くできるため、得られるＣＦＲＰ中のボイドを低減し、ＣＦＲＰの力学的強度の低下を防ぐことができるため好ましい。

[0086] 第１樹脂組成物の最低粘度を上記の範囲にするためには、第１樹脂組成物において、構成要素［Ｃ］としてジアミノジフェニルスルホンを用いることが好ましい。また、第１樹脂組成物におけるエポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂の配合量を多くしすぎないことが好ましい。エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂の配合量は、第１樹脂組成物総量１００質量部に対して、１６質量部以下の範囲が好ましい。また、最低粘度の下限を上記の範囲にするために、エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性樹脂の配合量は、第１樹脂組成物総量１００質量部に対して、６．５質量部以上とすることが好ましい。

[0087] 本発明のプリプレグを硬化して得られるＣＦＲＰは、例えば、上述した本発明のプリプレグを所定の形態で積層し、加圧・加熱して賦形すると共に樹脂を硬化させるいわゆる加熱加圧成形法により、製造することができる。加熱加圧成形法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッギング

成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等を用いることができる。

[0088] ＣＦＲＰを成形する温度としては、本発明のプリプレグを用いる場合、１５０℃～２２０℃の範囲が好ましい。成形温度をかかる温度範囲とすることで、十分な硬化性が得られる。

[0089] ＣＦＲＰをオートクレーブ成形法で成形するときの圧力としては、プリプレグの厚みや炭素繊維の体積含有率などにより異なるが、０．１から１ＭＰａの範囲が好ましい。成形圧力をかかる範囲とすることで、得られるＣＦＲＰ中にボイドのような欠点などがなく、反りなどの寸法変動の少ないＣＦＲＰを得ることができる。

[0090] 本発明のプリプレグを硬化して得られるＣＦＲＰは、優れた引張強度特性、耐熱性および耐衝撃性を有する。

[0091] かかる引張強度特性は０°引張強度測定にて評価することが可能である。ＣＦＲＰの０°方向とは、ＪＩＳ Ｋ７０１７（１９９９）に記載されているとおり、一方向繊維強化複合材料の繊維方向を軸方向とし、その軸方向を０°軸と定義し、軸と直交する方向を９０°と定義する。ＪＩＳ Ｋ７０７３（１９８８）の規格に準じて０°引張試験を室温（２３℃）にて実施する。なお、本発明において、ＣＦＲＰの引張強度は、引張強度利用率により評価する。引張強度利用率（％）は、ＣＦＲＰの０°引張強度／（炭素繊維のストランド強度×繊維体積含有率）×１００で示される値である。引張強度利用率が高いことは、ＣＦＲＰはが炭素繊維の性能をより高く引き出していることを表す。したがって、引張強度利用率が高い、引張強度特性に優れるといえる。ＣＦＲＰの引張強度利用率は８５％以上が好ましく、９０％以上がより好ましい。

[0092] またＣＦＲＰの耐衝撃性は衝撃後圧縮強度（以下、ＣＡＩと略する）にて評価することが可能である。本発明のプリプレグを硬化して得られるＣＦＲＰは、ＪＩＳ Ｋ ７０８９（１９９６）に従って試験片の厚さ１ｍｍあたり６．７Ｊの衝撃エネルギーを付与した後のＣＡＩが２５０ＭＰａ以上であることが好ましい。ＣＡＩがかかる範囲である場合は、適用可能な航空機等

の構造部材の幅が広くなり好ましい。

[0093] 本発明のプリプレグを含むプリプレグテープ、および本発明のプリプレグまたは本発明のプリプレグテープを硬化して得られる炭素繊維複合材料についても、例えば航空機等の構造部材に好ましく用いることができる。

実施例

[0094] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量部を意味する。また、各種特性（物性）の測定は、特に注釈のない限り温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で行った。

[0095] ＜実施例および比較例で用いられた原材料＞

（１）構成要素［Ａ］炭素繊維

・炭素繊維１：ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）を溶媒として、アクリロニトリル共重合体を重合させ紡糸溶液を得た。得られた紡糸溶液を、口金から一旦空気中に吐出し、空間を通過させた後、ＤＭＳＯの水溶液からなる凝固浴に導く乾湿式紡糸法により凝固させ、凝固糸を得た。得られた凝固糸を水洗した後、温水浴中で延伸し、シリコーン系油剤を付与し、延伸して、炭素繊維前駆体繊維束を得た。

[0096] 得られた炭素繊維前駆体繊維束を、熱風循環式オーブンを用いて２５０℃の空気中で熱処理し、耐炎化繊維束を得た。得られた耐炎化繊維束を温度３００～８００℃の窒素雰囲気中において予備炭素化し、その後、最高温度１３００℃の窒素雰囲気中で炭素化することで総フィラメント数２４，０００本、比重１．８、平均繊維径７μｍの炭素繊維１を得た。

[0097] ・炭素繊維２：口金からの紡糸溶液の吐出量を減らすことで、平均繊維径を変更した以外は炭素繊維１と同様にして作製し、総フィラメント数２４，０００本、比重１．８、平均繊維径５μｍの炭素繊維２を得た。

・炭素繊維３：口金からの紡糸溶液の吐出量を増やすことで、平均繊維径を変更した以外は炭素繊維１と同様にして作製し、総フィラメント数２４，０００本、比重１．８、平均繊維径１０μｍの炭素繊維３を得た。

[0098] ・炭素繊維４：口金からの紡糸溶液の吐出量を減らすことで、平均繊維径を変更した以外は炭素繊維１と同様にして作製し、総フィラメント数２４，０００本、比重１．８、平均繊維径６μｍの炭素繊維４を得た。

[0099] （２）構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂

・ＧＡＮ（Ｎ－ジグリシジルアニリン、日本化薬（株）製）

・“ＴＯＲＥＰ（登録商標）” Ａ－２０４Ｅ（Ｎ，Ｎ－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）

・ＧＯＴ（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－ｏ－トルイジン、日本化薬（株）製。

[0100] （３）構成要素［Ｂ１］以外のエポキシ樹脂

・“スミエポキシ（登録商標）”ＥＬＭ４３４（Ｎ，Ｎ，Ｎ’,Ｎ’－テトラグリシジジアミノジフェニルメタン、住友化学（株）製）

・“ＥＰＩＣＬＯＮ（商標登録）”８３０（ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ＤＩＣ（株）製）

・“アラルダイト（登録商標）”ＭＹ０５１０（Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）社製）

・“アラルダイト（登録商標）”ＭＹ０６００（Ｎ，Ｎ，Ｏ－トリグリシジル－ｍ－アミノフェノール型エポキシ樹脂、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）社製）

・“ＥＰＩＣＬＯＮ”ＨＰ－７２００Ｌ（ジシクロペンタジエン型エポキシ、ＤＩＣ（社）製）。

[0101] （４）構成要素［Ｃ］硬化剤

・セイカキュアーＳ（４，４’－ＤＤＳ、セイカ（株）製）

・３，３’－ＤＡＳ（３，３’－ＤＤＳ、三井化学ファイン（株）製）。

[0102] （５）構成要素［Ｄ］熱可塑性樹脂粒子

・ポリアミド粒子１：国際公開第２０１２／１２４４５０号パンフレットの実施例中（例えば実施例１、２）にて用いられているエポキシ変性ポリアミド粒子と同様の方法でエポキシ変性ポリアミド粒子を得た（モード径１４μ

ｍ、真球度９７）。原料は、透明ポリアミド（“グリルアミド（登録商標）”ＴＲ５５、エムスケミー・ジャパン（株）製）、エポキシ樹脂（“ｊＥＲ（登録商標）”８２８、三菱ケミカル（株）製）、硬化剤（“トーマイド（登録商標）”＃２９６、（株）ティーアンドケイ東華製）である。粒子径はマイクロトラック社製ＭＴ３３００ＩＩ（光源７８０ｎｍ－３ｍW、湿式セル（媒体：水））を用いて測定した。

[0103] （６）熱可塑性樹脂

・“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０７００ＲＦＰ（ＰＥＳ、ＳｏｌｖａｙＡｄｖａｎｃｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（株）製、重量平均分子量２１，０００ｇ／ｍｏｌ）

・“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０２００ＲＦＰ（ＰＥＳ、ＳｏｌｖａｙＡｄｖａｎｃｅｄ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（株）製、重量平均分子量４６，５００ｇ／ｍｏｌ）。

[0104] （７）導電性粒子

・導電性粒子

“三菱（登録商標）”導電性カーボンブラック＃３２３０Ｂ（１次粒子の粒子径２３ｎｍ（カーボンブラック粒子を電子顕微鏡で観察して求めた算術平均径）、三菱ケミカル（株）製）

・カーボン粒子“ニカビーズ（登録商標）”ＩＣＢ２０２０（平均粒子径：２０μｍ、日本カーボン（株）製）。

[0105] ＜各種評価法＞

（８）樹脂組成物の調製

上記構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂と（６）記載の熱可塑性樹脂を混練し、１５０℃以上に昇温し、そのまま１時間攪拌することで熱可塑性樹脂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降温した後、（４）記載の構成要素［Ｃ］の硬化剤を添加してさらに混練し、第１樹脂組成物を得た。

[0106] また、上記透明な粘調液を得た上で、この液を混練しながら降温した後、

（５）記載の構成要素［Ｄ］の熱可塑性樹脂粒子を添加して混練した後、さらに構成要素［Ｃ］を添加して混練し、第２樹脂組成物を得た。

[0107] （７）記載の構成要素［Ｅ］の導電性粒子を含む場合は、第１樹脂組成物、第２樹脂組成物ともに構成要素［Ｂ］と同タイミングで［Ｅ］を添加した。

[0108] 各実施例、比較例の樹脂組成物の組成比は表１～５に示すとおりであった。

[0109] （９）樹脂組成物の最低粘度の測定

樹脂組成物の最低粘度は、動的粘弾性装置ＡＲＥＳ－Ｇ２（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。上下部測定冶具として直径４０ｍｍの平板のパラレルプレートを用い、上部と下部の冶具間に、冶具間距離が１ｍｍとなるように樹脂組成物をセット後、角周波数１０ｒａｄ／ｓ、速度２．０℃／ｍｉｎで昇温しながら動的粘弾性を測定した際の、最低粘度を求めた。

[0110] （１０）第２樹脂組成物の貯蔵弾性率Ｇ’の測定

第２樹脂組成物の貯蔵弾性率Ｇ’は、動的粘弾性装置ＡＲＥＳ－Ｇ２（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。上下部測定冶具として直径８ｍｍの平板のパラレルプレートを用い、上部と下部の冶具間に、冶具間距離が０．５ｍｍとなるように樹脂組成物をセット後、角周波数７７ｒａｄ／ｓ、昇温速度２．０℃／ｍｉｎで昇温しながら動的粘弾性を測定した。温度２０℃における貯蔵弾性率Ｇ’を昇温測定により得られるＧ’曲線より読み取った。

[0111] （１１）樹脂硬化物のガラス転移温度の測定

各実施例および比較例で使用した第１樹脂組成物および第２樹脂組成物について、それぞれの例において用いた構成要素のうち、構成要素［Ｂ］および構成要素［Ｃ］のみを表１～３に記載の割合で配合したガラス転移温度測定用の樹脂組成物を調製した。

[0112] 該ガラス転移温度測定用の樹脂組成物をモールドに注入した後、熱風乾燥

機中で３０℃から速度１．５℃／ｍｉｎで昇温し、温度１８０℃で２時間加熱硬化し、厚さ２ｍｍの樹脂硬化板を作製した。

[0113] 作製した樹脂硬化板から幅１２．７ｍｍ、長さ５５ｍｍの試験片を切り出し、ＳＡＣＭＡ　ＳＲＭ１８Ｒ－９４に従い、ＤＭＡ法によりガラス転移温度を求めた。

[0114] 貯蔵弾性率Ｇ’曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点温度値をガラス転移温度とした。ここでは昇温速度５．０℃／分、周波数１Ｈｚで測定した。

[0115] （１２）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２段含浸法を用いて作製した。シリコーンを塗布した離型紙上に、上記（８）で作製した第１樹脂組成物および第２樹脂組成物をそれぞれ均一に塗布して、第１樹脂フィルム（樹脂質量３５ｇ／ｍ^2）および第２樹脂フィルム（樹脂質量３５ｇ／ｍ^2）を得た。２枚の第１樹脂フィルムの間に一方向に均一に引き揃えた炭素繊維を挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、炭素繊維に第１樹脂組成物が含浸された、主として第１層のベースとなる１次プリプレグを得た（単位面積当たりの炭素繊維質量２６８ｇ／ｍ^2、樹脂含有率２０質量％）。得られた１次プリプレグから、両方の離型紙を剥離した。次に、２枚の第２樹脂フィルムの間に前記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、１次プリプレグに主として第２の層のベースとなる第２樹脂組成物が含浸されたプリプレグを得た（単位面積当たりの炭素繊維質量２６８ｇ／ｍ^2、樹脂含有率３４質量％）。いずれの実施例および比較例も１次プリプレグ作製時、および２次プリプレグ作製時の加熱・加圧条件、プリプレグ作製のライン速度は同一の条件で実施した。

[0116] （１３）プリプレグの含浸率評価（ウォーターピックアップ法）

プリプレグの幅方向に等間隔の位置で、幅方向１００ｍｍ×長手方向１００ｍｍの正方形にカットしたプリプレグを５点作成し、試験片とした。該試験片の質量Ｗ１を測定した。当該試験片の一辺を試験片に含まれる繊維の方

向が鉛直方向になるように配置し、端部から５ｍｍの範囲（すなわち１００ｍｍ×５ｍｍの範囲）を、水に５分間浸漬した後、試験片の表面に付着した水分をウェス等でふき取った後の質量Ｗ２を求めた。５点の試験片について求めた（Ｗ２－Ｗ１）／Ｗ１の値の平均値を百分率で表したものを含浸率とした。含浸率５％以下の場合を合格とした。

[0117] （１４）プリプレグと金属間のタック測定

プリプレグと金属間のタックは、ハンディタックテスター（（株）イマダ社製）の錘部分に両面テープで貼り付けた１０ｍｍ角のアルミ板を、プリプレグの表面に０．５ｋｇの荷重で０．１秒間押しつけた後、該アルミ板を１００ｍｍ／分の速度で引き上げるときにかかる力を測定することにより求めた。測定は、温度２５℃、湿度５０ＲＨ％の環境で実施した。タック値が０．５Ｎ以下の場合を合格とした。

[0118] （１５）プリプレグのドレープ性評価

幅１２．７ｍｍ、長さ４００ｍｍにカットしたプリプレグの一端を水平な机に固定し、机の端からプリプレグが長さ方向に２００ｍｍはみ出した状態とした後、１０分後のプリプレグのたわみ角をドレープ性の指標とした。このとき、机に固定されているプリプレグを水平に延長した直線と、プリプレグの自由端とプリプレグのはみ出した部分の根元を結んだ直線とによって形成される角をプリプレグのたわみ角とした。たわみ角が１０°以上の場合を合格とした。

[0119] （１６）ＣＦＲＰの引張強度利用率の評価

一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、一方向に４枚積層した後、オートクレーブにて１８０℃の温度で２時間、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度１．５℃／分の条件で成形してＣＦＲＰを作製した。得られたＣＦＲＰを幅１２．７ｍｍ、長さ２３０ｍｍにカットし、両端に１．２ｍｍ、長さ５０ｍｍのガラス繊維強化プラスチック製のタブを接着し試験片を得た。この試験片について、インストロン万能試験機を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７０７３（１９８８）の規格に準じて０°引張試験を行った。測定温度は室温（２３℃）と

した。

[0120] 引張強度利用率（％）は、ＣＦＲＰの０°引張強度／（炭素繊維のストランド強度×繊維体積含有率）×１００により算出した。なお、繊維体積含有率は、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１７１（２００４）に準拠し、測定した値を用いた。

[0121] （１７）ＣＦＲＰの衝撃後圧縮強度（ＣＡＩ）測定

一方向プリプレグを［＋４５°／０°／－４５°／９０°］２ｓ構成で、擬似等方的に１６プライ積層し、オートクレーブにて１８０℃の温度で２時間、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度１．５℃／分の条件で成形してＣＦＲＰを作製した。得られたＣＦＲＰから、縦１５０ｍｍ×横１００ｍｍのサンプルを切り出し、ＳＡＣＭＡ　ＳＲＭ　２Ｒ－９４に従い、サンプルの中心部に６．７Ｊ／ｍｍの落錘衝撃を与え、衝撃後圧縮強度を求めた。

[0122] （１８）ＣＦＲＰの厚み方向の導電性測定方法

一方向プリプレグを［＋４５°／０°／－４５°／９０°］２ｓ構成で、擬似等方的に１６プライ積層し、オートクレーブにて１８０℃の温度で２時間、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度１．５℃／分の条件で成形してＣＦＲＰを作製した。得られたＣＦＲＰから、縦４０ｍｍ×横４０ｍｍのサンプルを切り出し、両表面の樹脂層を研磨除去後、両面に導電性ペーストＮ－２０５７（昭栄化学工業（株）製）を、バーコーターを用いて約７０μｍの厚さで塗布し、１８０℃の温度に調整した熱風オーブン中にて、３０分かけて硬化させ、導電性評価用のサンプルを得た。得られたサンプルの厚さ方向の抵抗を、アドバンテスト（株）製Ｒ６５８１デジタルマルチメーターを用いて四端子法により測定した。測定は６回行い、平均値をＣＦＲＰの厚み方向の体積抵抗率（Ωｃｍ）とした。

[0123] （１９）炭素繊維間距離の平均値および変動係数の測定

一方向プリプレグを［＋４５°／０°／－４５°／９０°］２ｓ構成で、擬似等方的に１６プライ積層し、オートクレーブにて１８０℃の温度で２時間、圧力６ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度１．５℃／分の条件で成形してＣＦＲＰを

作製した。得られたＣＦＲＰサンプルを０°方向に切断し、断面を得た。レーザー顕微鏡（ＶＨＸ－５０００：（株）キーエンス製）を用いて、サンプルの切断方向に対して直交した炭素繊維層（９０°層）を倍率２００倍、視野範囲１００μｍ×１５０μｍにて、観察した。断面画像を５点取得し、得られた断面から、ソフトウエアｉｍａｇｅ－Ｐｒｏ Ｐｒｅｍｅｉｅｒ（（株）日本ローバー製）を用いて、視野範囲に含まれる全ての炭素繊維について、各炭素繊維間の距離を測定し、炭素繊維間距離の平均値と変動係数を算出した。

[0124] （実施例１）

構成要素［Ｂ１］としてＧＡＮ、構成要素［Ｂ１］以外の構成要素［Ｂ］エポキシ樹脂として“スミエポキシ（登録商標）”ＥＬＭ４３４、構成要素［Ｃ］として、‘セイカキュアーＳ、熱可塑性樹脂として“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０７００ＲＦＰを用いて、上記「（８）樹脂組成物の調製」に従い、表１記載の組成比で第１樹脂組成物を調製した。次に、第１樹脂組成物と同じ構成要素に加え、構成要素［Ｄ］として、ポリアミド粒子１を用いて、上記「（８）樹脂組成物の調製」に従い、表１記載の組成比で第２樹脂組成物を調製した。

[0125] さらに、構成要素［Ａ］の炭素繊維として、炭素繊維１を用い、上記で調製した第１樹脂組成物および第２樹脂組成物を用いて、上記「（１２）プリプレグの作製」に従い、プリプレグを作製した（炭素繊維質量２６８ｇ／m^2、樹脂含有率３４質量％）。

[0126] 表１に示すとおり、構成要素［Ａ］炭素繊維の平均繊維径を適切な範囲とすることで、ＷＰＵ法で測定した含浸率、プリプレグのたわみ角度、タック値は全て合格し、プリプレグ搬送時の毛羽の発生が抑制された形状追従性の優れるプリプレグが得られた。また、プリプレグを成形した際の樹脂の含浸性も良いため、ＣＦＲＰ中のボイドが発生せず、耐熱性、引張強度利用率および耐衝撃性に優れるＣＦＲＰを得た。なお、このとき得られたＣＦＲＰの断面を観察した時の第１層における炭素繊維間距離の平均値は０．１５μｍ

、炭素繊維間距離の変動係数は２０％であり、炭素繊維の配置が密な箇所と疎となっている箇所が確認できた。炭素繊維の配置に疎となる部分があるため、マトリックス樹脂の含浸流路が確保でき、含浸性が高くなったと考えられる。

[0127] （比較例１～２）

表１に示す組成および組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。

[0128] 比較例１は、炭素繊維の平均繊維径が小さいため、得られたプリプレグの含浸性、プリプレグのたわみ角度がともに不合格であり、プリプレグ搬送時の取扱性に劣るものであった。なお、このとき得られたＣＦＲＰの断面を観察した時の第１層における炭素繊維間距離の変動係数は１２％であり、炭素繊維の配置が密な箇所と疎となっている箇所が少なかった。

[0129] 比較例２は、炭素繊維の平均繊維径が大きすぎるために、含浸性は合格であったが、プリプレグのたわみ角が不合格であり、形状追従性が悪いプリプレグであった。

[0130] （実施例２）

表１に示す組成比で、樹脂フィルムの目付を第１樹脂フィルム、第２樹脂フィルムともに３２ｇ／ｍ^{2}とした以外は、実施例１と同様にプリプレグを得た（炭素繊維質量２６８ｇ／ｍ^2、樹脂含有率３２質量％）。

[0131] 表１に示すとおり、構成要素［Ａ］炭素繊維の平均繊維径を適切な範囲とすることで、樹脂含有率が少ないにもかかわらず、含浸性は合格し、また、プリプレグたわみ角度、タック力ともに合格だった。プリプレグ搬送時の毛羽発生が抑制された形状追従性の優れるプリプレグが得られた。また、含浸率が高いため、ボイドが発生せず耐衝撃性に優れるＣＦＲＰを得た。なお、このとき得られたＣＦＲＰの断面を観察した時の第１層における炭素繊維間距離の変動係数は２０％であり、炭素繊維の配置が密な箇所と疎となっている箇所が確認できた。炭素繊維の配置に疎となる部分があるため、マトリックス樹脂の含浸流路が確保でき、含浸性が高くなったと考えられる。

[0132] （実施例１８）

構成要素［Ａ］として平均繊維径６μｍの炭素繊維を用いたこと以外は、実施例１と同様にプリプレグを得た（炭素繊維質量２６８ｇ／ｍ^2、樹脂含有率３４質量％）。表１に示すとおり、構成要素［Ａ］炭素繊維の平均繊維径を適切な範囲とすることで、含浸性、プリプレグのたわみ角度、タック力ともに合格した。プリプレグ搬送時の毛羽発生が抑制された形状追従性の優れるプリプレグが得られた。なお、このとき得られたＣＦＲＰの断面を観察した時の第１層における炭素繊維間距離の変動係数は１６％であり、炭素繊維の配置が密な箇所と疎となっている箇所が確認できた。炭素繊維の配置に疎となる部分があるため、マトリックス樹脂の含浸流路が確保でき、含浸性が高くなったと考えられる。

[0133] （比較例３）

表１に示す組成比で、実施例２と同様にプリプレグを作製した。比較例３は、炭素繊維の平均繊維径が小さいため、含浸率が不合格であった。含浸度が悪いため、プリプレグ搬送時の毛羽が発生し、加えてＣＦＲＰ中にボイドが発生し、得られたＣＦＲＰのＣＡＩが不十分であった。なお、このとき得られたＣＦＲＰの断面を観察した時の第１層における炭素繊維間距離の変動係数は１１％であり、炭素繊維の配置が密な箇所と疎となっている箇所が少なかった。

[0134] （比較例１０～１２）

構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂を用いず、構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂として“スミエポキシ（登録商標）”ＥＬＭ４３４、“ＥＰＩＣＬＯＮ”ＨＰ７２００Ｌおよび“ＥＰＩＣＬＯＮ”８３０を用い、構成要素［Ｃ］として、セイカキュアーＳ、熱可塑性樹脂として“Ｖｉｒａｎｔａｇｅ（登録商標）”ＶＷ－１０７００ＲＦＰを用いて、上記「（８）樹脂組成物の調製」に従い、表２記載の組成比で第１樹脂組成物を調製した。次に、第１樹脂組成物と同じ構成要素に加え、構成要素［Ｄ］として、ポリアミド粒子１を用いて、上記「（８）樹脂組成物の調製」に従い、表２記載の

組成比で第２樹脂組成物を調製した。

[0135] さらに、構成要素［Ａ］の炭素繊維として、表２に従った炭素繊維を用い、上記で調製した第１および第２樹脂組成物を用いて、上記「（１２）プリプレグの作製」に従い、プリプレグを作製した（炭素繊維質量２６８ｇ／ｍ^2、樹脂含有率３４質量％）。

[0136] 比較例１に対する実施例１の含浸性の向上に比べて、比較例１０に対する比較例１１の含浸性向上効果が小さいことが分かる。マトリックス樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシではなく構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂を含むことが重要であると分かる。

[0137] （実施例３～６）

表３に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂の配合量を変化させている。いずれの実施例も、プリプレグの含浸性、たわみ角度およびタック値いずれも合格だった。いずれの実施例も、プリプレグ搬送時の毛羽発生が抑制された形状追従性の優れるプリプレグが得られた。また、いずれの実施例も好ましい組成を有するため、耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れるＣＦＲＰを得た。

[0138] （比較例４）

表３に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。プリプレグ自体の含浸性、たわみ角度およびタック値は合格であったが、構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂の配合量が少ないため、得られたＣＦＲＰの引張強度利用率が不十分であった。

[0139] （比較例５、６）

表３に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。プリプレグ自体の含浸性、たわみ角度およびタック値は合格であったが、構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂の配合量が多すぎるため、樹脂硬化物のガラス転移温度が低く、得られたＣＦＲＰの耐熱性が不十分であった。

[0140] （実施例７、８）

表４に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。プリプレグ自体の含浸性、たわみ角度およびタック値は合格であった。プリプレグ搬送時の毛羽発生が抑制された形状追従性の優れるプリプレグが得られた。構成要素［Ｂ１］の２官能アミン型エポキシ樹脂が適切な配合量にあるため、耐熱性と引張強度利用率のバランスに優れるＣＦＲＰを得た。

[0141] （比較例７）

表４に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。構成要素［Ｂ１］２官能アミン型エポキシ樹脂を含まないため、得られたＣＦＲＰの引張強度利用率が低かった。

[0142] （比較例８）

表１の実施例１の第２樹脂組成物の組成比で、上記「（８）樹脂組成物の調製」に記載の方法で樹脂組成物を作製した。プリプレグは、上記「（１２）プリプレグの作製」の方法ではなく、以下のように１段含浸法を用いて作製した。すなわち、シリコーンを塗布した離型紙上に、作製した樹脂組成物を均一に塗布して、樹脂フィルム（樹脂質量７０ｇ／ｍ^2）を得た。２枚の樹脂フィルムの間に一方向に均一に引き揃えた炭素繊維を挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、炭素繊維に樹脂組成物が含浸されたプリプレグを得た（炭素繊維質量２６８ｇ／ｍ^2、樹脂含有率３４質量％）。このとき、構成要素［Ａ］の炭素繊維としては炭素繊維１を用いた。

[0143] 作製したプリプレグの含浸率は９％と高く（不合格）、プリプレグの搬送性に劣るものであった。また得られたＣＦＲＰの断面を観察すると、炭素繊維間距離の変動係数が９％と低かった。炭素繊維配置が均一に配置され、含浸流路となる炭素繊維の配置が疎となる箇所がないため、含浸性が不十分であったと考えられる。また含浸性が低いためＣＦＲＰ中にボイドが見られ、ＣＡＩは２０１ＭＰａと不十分であった。

[0144] （実施例１０～１３）

表５に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。構成要素［Ａ］炭素繊維の平均繊維径を適切な範囲とし、第１樹脂組成物の最低粘度

と第２樹脂組成物の貯蔵弾性率Ｇ’を適切な範囲とすることで、プリプレグの含浸性、たわみ角度およびタック値はともに合格であった。そのため得られたプリプレグを搬送した時、毛羽の付着が抑制され、プリプレグ搬送時のガイドロールへの樹脂付着も小さかった。特に実施例１３において、第１樹脂組成物の最低粘度が低く、第２樹脂組成物のＧ’が適度に高いため、含浸性とタック性が高度にバランスよく、プリプレグ搬送時の取り扱い性は優れるものであった。

[0145] （実施例１４、１５）

表６に示す組成比で、実施例１と同様にプリプレグを作製した。プリプレグの含浸性、たわみ角度およびタック値はともに合格であった。そのため得られたプリプレグを搬送した時、毛羽の付着が抑制され、プリプレグ搬送時のガイドロールへの樹脂付着も小さかった。本実施例では、導電性粒子を添加しているので、得られたＣＦＲＰ厚み方向の体積抵抗率が実施例１４は３０Ωｃｍ、実施例１５は２５Ωｃｍであった。一方、導電性粒子を添加していない実施例１では９５０Ωｃｍであり、実施例１と比較して導電性が向上していた。これにより、本材料を航空機に適用した場合、耐雷性が向上することが期待される。なお、得られたプリプレグの取扱性、ＣＦＲＰの力学物性とも良好であった。

[0146] （実施例１６）

カーボンブラックを含有させること以外は実施例１４と同様に樹脂組成物を調製しプリプレグを得た。プリプレグの含浸性、たわみ角度およびタック値はともに合格であった。そのため得られたプリプレグを搬送した時、毛羽の付着が抑制され、プリプレグ搬送時のガイドロールへの樹脂付着も小さかった。また、実施例１４同様、好ましい特性が得られた。また、ＣＦＲＰ厚み方向の体積抵抗率が１４Ωｃｍであった。

[0147] （実施例１７）

表１の実施例１と同様の組成比で、構成要素［Ａ］の炭素繊維として炭素繊維１を用い、炭素繊維質量を５４０ｇ／ｍ^2、第１樹脂フィルムの樹脂質量

７０ｇ／ｍ^2、第２樹脂フィルムの樹脂質量７０ｇ／ｍ^{2}とする以外は実施例１と同様にプリプレグを作製した。含浸率が４％（合格）、ドレープ性の指標であるたわみ角度が１２°（合格）のプリプレグが得られた。含浸率が小さく、またプリプレグを成形した際の樹脂の含浸性が良いため、ＣＦＲＰ中のボイドが発生せず、形状追従性の指標となるドレープ性が良好であり、得られたＣＦＲＰの引張強度利用率は９０％と力学特性も優れたものであった。

[0148] （比較例９）

表１の比較例１と同様の組成比で、構成要素［Ａ］の炭素繊維として炭素繊維２を用い、実施例１７と同様の方法でプリプレグを作製した。平均繊維径が小さい炭素繊維を適用していることに加えて、プリプレグの炭素繊維質量が大きいため、含浸率が１０％（不合格）と、含浸率が大きいものが得られた。得られたＣＦＲＰ中にボイドが見られ、ＣＡＩが１８７ＭＰａと不十分であった。

[0149]

[表1]

【表1】

			実施例1		実施例2		実施例18		比較例1		比較例2		比較例3	
炭素繊維	構成要素[A]		炭素繊維1		炭素繊維1		炭素繊維4		炭素繊維2		炭素繊維3		炭素繊維2	
1：第1樹脂組成物 2：第2樹脂組成物			1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
エポキシ樹脂	構成要素[B1]		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	[B1]以外の構成要素[B]	GAN	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		"スミエポキシ®"ELM434												
		"EPICLON®"HP7200L												
		"EPICLON®"830												
硬化剤	構成要素[C]	セイカキュアーS	51	51	-	-	51	51	51	51	51	51	-	-
		3，3'－DAS	-	-	51	51	-	-	-	-	-	-	51	51
熱可塑性樹脂粒子	構成要素[D]	ポリアミド粒子1	-	42	-	42	-	42	-	42	-	42	-	42
熱可塑性樹脂	その他成分	"Virantage®"VW－10700RFP	17	35	17	35	17	35	17	35	17	35	17	35
樹脂組成物の特性	最低粘度（Pa・s）		0.2	-	0.5	-	0.2	-	0.2	-	0.2	-	0.5	-
	G'［20℃、77 rad/s］(Pa)		-	3.5×10^7	-	3.6×10^7	-	3.5×10^7	-	3.5×10^7	-	3.5×10^7	-	3.5×10^7
	硬化物のガラス転移温度（℃）		195		183		195		195		195		183	
プリプレグ特性	含浸率(%)【含浸性の指標】		2		3		4		6		2		7	
	たわみ角度（°）【ドレープ性の指標】		15		14		17		21		8		22	
	タック値（N）【タック性の指標】		0.3		0.2		0.3		0.4		0.3		0.3	
	樹脂含有率（質量%）		34		32		34		34		34		32	
CFRP特性	引張強度利用率(%)		91		92		91		90		-		-	
	CAI (MPa)		290		280		286		286		-		191	

[0150]

[表2]

【表２】

				比較例10		比較例11		比較例12	
炭素繊維	構成要素[A]			炭素繊維２		炭素繊維１		炭素繊維4	
1：第１樹脂組成物		2：第２樹脂組成物		1	2	1	2	1	2
エポキシ樹脂	構成要素[B1]	GAN							
	[B1]以外の構成要素[B]	"スミエポキシ®"ELM434		50	50	50	50	50	50
		"EPICLON® "HP7200L		30	30	30	30	30	30
		"EPICLON®"830		20	20	20	20	20	20
硬化剤	構成要素[C]	セイカキュアーS		42	42	42	42	42	42
		3，3'－ＤＡＳ							
熱可塑性樹脂粒子	構成要素[D]	ポリアミド粒子１		-	42	-	42	-	42
熱可塑性樹脂	その他成分	"Virantage®"VW－10700RFP		12	12	12	12	12	12
樹脂組成物の特性	最低粘度 (Pa・s)			0.2		0.2	-	0.2	-
	G' [20°C、77 rad/s] (Pa)				5.0×10^{7}	-	5.0×10^{7}	-	5.0×10^{7}
	硬化物のガラス転移温度（°C）			205		205		205	
プリプレグ特性	含浸率(%)【含浸性の指標】			6		4		5	
	たわみ角度（°）【ドレープ性の指標】			15		9		12	
	タック値（N）【タック性の指標】			0.2		0.2		0.2	
	樹脂含有率（質量％）			34		34		34	
CFRP特性	引張強度利用率(%)			91		91		91	
	CAI (MPa)			—		—		—	

[0151]

[表3]

[表３]

炭素繊維			実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		比較例4		比較例5		比較例6	
			炭素繊維 1		炭素繊維 1		炭素繊維 1		炭素繊維 1		炭素繊維 1		炭素繊維 1		炭素繊維 1	
1：第１樹脂組成物	構成要素[A]	2：第２樹脂組成物	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
エポキシ樹脂	構成要素[B1]	GAN	25	25	38	38	15	15	35	35	10	10	50	50	70	70
	[B1]以外の構成要素[B]	"スミエポキシ®" ELM434	75	75	62	62	85	85	50	50	90	90	50	50	30	30
		"EPICLON®"830	-	-	-	-	-	-	15	15	-	-	-	-	-	-
硬化剤	構成要素[C]	セイカキュアーS	-	-	50	50	51	51	48	48	51	51	50	50	50	50
		3，3'－ＤＡＳ	51	51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
熱可塑性樹脂粒子	構成要素[D]	ポリアミド粒子1	-	42	-	42	-	20	-	50	-	42	-	42	-	42
熱可塑性樹脂	その他成分	"Virantage®"VW－10700RFP	17	35	17	33	17	33	17	37	17	35	17	39	17	41
樹脂組成物の特性	最低粘度 (Pa・s)		0.5	-	0.2	-	0.5	-	0.2	-	0.4	-	0.1	-	0.1	-
	G' [20°C、77 rad/s] (Pa)		-	3.7×10^7	-	3.5×10^7	-	2.6×10^7	-	3.6×10^7	-	3.9×10^7	-	2.1×10^7	-	2.1×10^7
	硬化物のガラス転移温度 (°C)		182		191		204		184		201		176		168	
プリプレグ特性	含浸率(%)【含浸性の指標】		3		2		3		2		3		2		2	
	たわみ角度（°）【ドレープ性の指標】		13		14		12		15		13		15		17	
	タック値（N）【タック性の指標】		0.3		0.3		0.4		0.3		0.3		0.4		0.4	
CFRP特性	引張強度利用率(%)		91		94		86		93		81		94		96	
	CAI (MPa)		289		292		257		303		-		-		-	

[0152]

[表4]

【表４】

				実施例7		実施例8		比較例7	
炭素繊維	構成要素[A]			炭素繊維１		炭素繊維１		炭素繊維１	
1：第１樹脂組成物　2：第２樹脂組成物				1	2	1	2	1	2
エポキシ樹脂	構成要素[B1]	"TOREP®"A-204E		30	30	-	-	-	-
		GOT		-	-	30	30	-	-
	[B1]以外の構成要素[B]	"スミエポキシ®" ELM434		70	70	70	70	70	70
		"EPICLON®"830		-	-	-	-	30	30
硬化剤	構成要素[C]	セイカキュアーS		47	47	49	49	47	47
熱可塑性樹脂粒子	構成要素[D]	ポリアミド粒子1		-	42	-	42	-	42
熱可塑性樹脂	その他成分	"Virantage®"VW－10700RFP		15	20	17	35	18	18
樹脂組成物の特性	最低粘度（Pa・s）			0.2	-	0.2	-	0.3	-
	G' [20°C、77 rad/s] (Pa)				3.7×10^7		3.6×10^7	-	3.4×10^7
	硬化物のガラス転移温度（°C）			194		193		197	
プリプレグ特性	含浸率(%) 【含浸性の指標】			2		2		2	
	たわみ角度（°）・【ドレープ性の指標】			15		17		16	
	タック値（N）【タック性の指標】			0.3		0.3		0.3	
CFRP特性	引張強度利用率(%)			92		90		83	

[0153]

[表5]

【表５】

			実施例10		実施例11		実施例12		実施例13	
炭素繊維	構成要素[A]		炭素繊維１		炭素繊維１		炭素繊維１		炭素繊維１	
1:第１樹脂組成物		2：第２樹脂組成物	1	2	1	2	1	2	1	2
エポキシ樹脂	構成要素[B1]	GAN	30	30	20	20	25	25	25	25
	[B1]以外の構成要素[B]	"スミエポキシ®"ELM434	70	70	80	80	50	50	50	50
		"アラルダイト"MY0510	-	-	-	-	25	25	25	25
硬化剤	構成要素[C]	セイカキュアーS	51	51	51	51	54	54	54	54
熱可塑性樹脂粒子	構成要素[D]	ポリアミド粒子1	-	42	-	40	-	40	-	40
熱可塑性樹脂	その他成分	“Virantage®”VW－10700RFP (重量平均分子量 21,000 g/mol)	11	42	-	-	17	28	11	-
		“Virantage®”VW－10200RFP (重量平均分子量 46,500 g/mol)	-	-	17	30	-	-	-	30
樹脂組成物の特性	最低粘度 (Pa・s)		0.1	-	0.7	-	0.2	-	0.1	-
	G' [20°C、77 rad/s] (Pa)		-	1.1×10^{8}	-	5.2×10^{7}	-	1.5×10^{7}	-	5.1×10^{7}
	硬化物のガラス転移温度（°C）		194		199		198		198	
プリプレグ特性	含浸率(%)【含浸性の指標】		1		5		2		1	
	たわみ角度（°）【ドレープ性の指標】		15		13		14		16	
	タック値（N）【タック性の指標】		0.1		0.2		0.5		0.2	
CFRP特性	引張強度利用率(%)		92		88		91		90	
	CAI (MPa)		294		-		-		291	

[0154]

[表6]

【表６】

			実施例14		実施例15		実施例16	
炭素繊維	構成要素[A]		炭素繊維１		炭素繊維１		炭素繊維１	
１：第１樹脂組成物　２：第２樹脂組成物			1	2	1	2	1	2
エポキシ樹脂	構成要素[B1]	GAN	30	30	30	30	30	30
	[B1]以外の構成要素[B]	"スミエポキシ®" ELM434	70	70	70	70	70	70
硬化剤	構成要素[C]	セイカキュアーS	51	51	51	51	54	54
熱可塑性樹脂粒子	構成要素[D]	ポリアミド粒子1	-	42	-	42	-	42
導電性粒子	カーボン粒子	"ニカビーズ®" "ICB2020	-	2	-	6	-	4
	カーボンブラック	#3230B	-	-	-	-	3	3
熱可塑性樹脂	その他成分	“Virantage®"VW－10700RFP	17	35	17	35	17	35
樹脂組成物の特性	最低粘度 (Pa・s)		0.2	-	0.2	-	0.3	-
	G' [20°C、77 rad/s] (Pa)		-	3.5×10^{7}	-	3.6×10^{7}	-	3.7×10^{7}
	硬化物のガラス転移温度（°C）		198		197		199	
プリプレグ特性	含浸率(%) 【含浸性の指標】		2		2		2	
	たわみ角度（°） 【ドレープ性の指標】		15		15		15	
	タック値（N） 【タック性の指標】		0.2		0.2		0.2	
CFRP特性	CAI (MPa)		286		280		284	

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも下記に示す構成要素［Ａ］～［Ｄ］を含むプリプレグであって、

構成要素［Ａ］に構成要素［Ｂ］および［Ｃ］を含む第１樹脂組成物が含浸されてなる第１層と、第１層の両面に形成された構成要素［Ｂ］～［Ｄ］を含む第２樹脂組成物からなる第２層とが隣接した構造であり、

構成要素［Ａ］の炭素繊維の平均繊維径は６μｍ以上９μｍ以下であり、

構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂総量１００質量部のうち、２官能アミン型エポキシ樹脂［Ｂ１］の含有量が１５質量部以上４０質量部未満である、プリプレグ：

［Ａ］炭素繊維

［Ｂ］エポキシ樹脂

［Ｃ］硬化剤

［Ｄ］熱可塑性樹脂粒子。

[請求項2] 構成要素［Ａ］の炭素繊維の平均繊維径が７μｍ以上である、請求項１に記載のプリプレグ。

[請求項3] 第１樹脂組成物の最低粘度が１．０Ｐａ・ｓ以下である、請求項１または２に記載のプリプレグ

[請求項4] 第２樹脂組成物の２０℃、７７ｒａｄ／ｓで測定した貯蔵弾性率Ｇ’が２．０×１０^{7}Ｐａ以上である、請求項１～３に記載のプリプレグ。

[請求項5] 幅１２．７ｍｍ、長さ４００ｍｍにカットしたプリプレグの一端を水平な机に固定し、机の端からプリプレグが２００ｍｍはみ出した状態とした後、１０分後のプリプレグのたわみ角が１０°以上１７°以下の範囲である、請求項１～４のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項6] プリプレグを硬化させて得られたＣＦＲＰの第１層の炭素繊維間の

平均距離の変動係数が１６％以上５０％未満である、請求項１～５のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項7] 前記第１樹脂組成物および前記第２樹脂組成物を構成する構成要素のうち、構成要素［Ｂ］および構成要素［Ｃ］のみを配合したガラス転移温度測定用の樹脂組成物を調製し、該ガラス転移温度測定用のエポキシ樹脂組成物を、温度１８０℃、２時間の条件にて硬化させて得られる樹脂硬化物のガラス転移温度が１８０℃以上である、請求項１～６のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項8] 構成要素［Ａ］の炭素繊維の単位面積当たりの炭素繊維質量が２５０ｇ／ｍ^{2}以上である、請求項１～７のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項9] 構成要素［Ｂ］のエポキシ樹脂総量１００質量部に対し、構成要素［Ｅ］導電性粒子を１質量部以上含有する、請求項１～８のいずれかに記載のプリプレグ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/018694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/24(2006.01)i
FI: C08J5/24 CFC

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)

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
Y	WO 2020/004421 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 January 2020 (2020-01-02) claims, paragraphs [0073]-[0078], examples 13, 14, 18, 19	1-9
Y	WO 2017/073483 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 May 2017 (2017-05-04) paragraph [0034], examples 1-9	1-9
Y	WO 2018/143067 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 August 2018 (2018-08-09) paragraphs [0029], [0119]	1-9
Y	JP 2020-169424 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 15 October 2020 (2020-10-15) paragraphs [0027]	1-9
Y	JP 2016-185704 A (TEIJIN LTD.) 27 October 2016 (2016-10-27) paragraphs [0046], [0068]	1-9
A	WO 2020/003662 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 January 2020 (2020-01-02) entire text	1-9

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 June 2022	**21 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **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/JP2022/018694

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/004421 A1	02 January 2020	US 2021/0122892 A1 claims, paragraphs [0084]-[0088], examples 13, 14, 18, 19 EP 3797991 A1 CN 112313078 A KR 10-2021-0022661 A	
WO 2017/073483 A1	04 May 2017	US 2018/0312648 A1 paragraph [0055], examples 1-9 EP 3369765 A1 KR 10-2018-0079345 A CN 108350192 A TW 201728647 A	
WO 2018/143067 A1	09 August 2018	US 2019/0352474 A1 paragraphs [0099], [0190] EP 3578711 A1 CN 110234805 A TW 201840393 A	
JP 2020-169424 A	15 October 2020	(Family: none)	
JP 2016-185704 A	27 October 2016	US 2016/0271860 A1 paragraphs [0103], [0154] WO 2016/002470 A1	
WO 2020/003662 A1	02 January 2020	US 2021/0363316 A1 EP 3798254 A1 CN 112292419 A KR 10-2021-0022664 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/018694

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
FI: C08J5/24 CFC

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

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
Y	WO 2020/004421 A1（東レ株式会社）02.01.2020（2020-01-02） 請求項の範囲、段落［００７３］－［００７８］、実施例１３－１４、１８－１９	1-9
Y	WO 2017/073483 A1（東レ株式会社）04.05.2017（2017-05-04） 段落［００３４］、実施例１－９	1-9
Y	WO 2018/143067 A1（東レ株式会社）09.08.2018（2018-08-09） 段落［００２９］、［０１１９］	1-9
Y	JP 2020-169424 A（三井化学株式会社）15.10.2020（2020-10-15） 段落［００２７］	1-9
Y	JP 2016-185704 A（帝人株式会社）27.10.2016（2016-10-27） 段落［００４６］、［００６８］	1-9
A	WO 2020/003662 A1（東レ株式会社）02.01.2020（2020-01-02） 全文	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
08.06.2022	21.06.2022

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/JP2022/018694

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/004421 A1	02.01.2020	US 2021/0122892 A1 Claims, [0084]-[0088], Examples 13-14, 18-19 EP 3797991 A1 CN 112313078 A KR 10-2021-0022661 A	
WO 2017/073483 A1	04.05.2017	US 2018/0312648 A1 [0055], Examples 1-9 EP 3369765 A1 KR 10-2018-0079345 A CN 108350192 A TW 201728647 A	
WO 2018/143067 A1	09.08.2018	US 2019/0352474 A1 [0099], [0190] EP 3578711 A1 CN 110234805 A TW 201840393 A	
JP 2020-169424 A	15.10.2020	（ファミリーなし）	
JP 2016-185704 A	27.10.2016	US 2016/0271860 A1 [0103], [0154] WO 2016/002470 A1	
WO 2020/003662 A1	02.01.2020	US 2021/0363316 A1 EP 3798254 A1 CN 112292419 A KR 10-2021-0022664 A	