

(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
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/181402 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/007549

(22) 国際出願日: 2019年2月27日(27.02.2019)

(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 2018-052156 2018年3月20日(20.03.2018) 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: 古川 浩 司 (FURUKAWA, Koji); 〒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). 川崎順子 (KAWASAKI, Junko); 〒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). 吉崎聡一 (YOSHIKAWA, Soichi); 〒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). 佐野健太郎 (SANO, Kentaro); 〒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). 釜江俊也 (KAMAE, Toshiya); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57) Abstract: An object of the present invention is to provide a prepreg excellent in tackiness, resin strength after curing and non-fiber-direction strength, and a fiber-reinforced composite material using the prepreg. The present invention provides a prepreg comprising a reinforcing fiber and a resin composition, wherein the resin composition includes the following components [A] to [C], and the viscosity of the resin composition at 25 ° C is 1000 Pa · s or more. [A]: an epoxy resin, [B]: dicyandiamide, and [C]: a compound having a melting point of 130 ° C or lower and a difference in solubility parameter with [B] of 8 or less.

(57) 要約: 本発明は、タック性と、硬化後の樹脂強度および非繊維方向強度に優れたプリプレグならびに該プリプレグを用いた繊維強化複合材料を提供することを課題とする。本発明は強化繊維と樹脂組成物からなるプリプレグであって、該樹脂組成物が下記構成要素 [A] ~ [C] を含み、該樹脂組成物の25°Cでの粘度が1000 Pa · s以上であるプリプレグである。 [A]: エポキシ樹脂 [B]: ジシアンジアミド [C]: 融点が130°C以下であり、[B]の溶解度パラメータとの差が8以内である溶解度パラメータを有する化合物

WO 2019/181402 A1

明 細 書

発明の名称： プリプレグおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、タック性と、硬化後の樹脂強度および非繊維方向強度に優れたプリプレグならびに該プリプレグを用いた繊維強化複合材料に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維やアラミド繊維などを強化繊維として用いた繊維強化複合材料は、その高い比強度、比弾性率を利用して、航空機や自動車などの構造材料や、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣り竿、自転車、筐体などのスポーツ、一般産業用途などに広く利用されている。繊維強化複合材料の製造方法には、強化繊維に未硬化の樹脂組成物が含浸されたシート状の成形材料であるプリプレグを複数枚積層した後、加熱硬化させる方法や、モールド中に配置した強化繊維に液状の樹脂を流し込み加熱硬化させるレジントランスファーモールド法などが用いられている。これらの製造方法のうちプリプレグを用いる方法は、強化繊維の配向を厳密に制御でき、また積層構成の設計自由度が高いことから、高性能な繊維強化複合材料を得やすい利点がある。このプリプレグに用いられる樹脂組成物としては、耐熱性や生産性の観点から、主に熱硬化性樹脂が用いられ、中でも強化繊維との接着性などの力学特性の観点からエポキシ樹脂が好ましく用いられる。また、得られる硬化物の機械特性や耐熱性に優れるため、硬化剤としてジシアンジアミドが用いられることが多い。

[0003] 近年、さらなる軽量化が求められるゴルフシャフト、釣り竿、自転車、自動車用部材、産業用部材等へ繊維強化複合材料を適用するには、各種物性の向上が求められるようになってきた。例えば、ゴルフシャフトや釣り竿等の円筒状成形体に用いるプリプレグには、円筒形状に賦形した際のプリプレグの巻き剥がれを防ぐため、表面に高いタック性が求められる。このようなプリプ

レグのタック性は強化繊維と組み合わせて用いる樹脂組成物の粘度特性が影響し、良好なタック性が発現するには樹脂組成物の粘度を一定値以上に調整する必要がある。

[0004] また、円筒状成形体において優れた曲げ強度を発現させるためには、用いる繊維強化複合材料に高い非繊維方向強度（以降、「90°引張強度」と表すこともある）が必要となるが、非繊維方向強度には樹脂硬化物自体の強度が大きく影響する。

[0005] 特許文献1には硬化剤としてジシアンジアミドを使用した樹脂組成物が使用され、良好なタック性を有するプリプレグ）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2017-20004号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら特許文献1に使用されている樹脂組成物は粘度が高く、樹脂が硬化する際に硬化剤として用いたジシアンジアミドが完全に溶解する前に流動性を喪失し、硬化物中にジシアンジアミドが残存して欠陥となることがあった。その結果、樹脂組成物の硬化物は強度が低くなり、ひいては得られる繊維強化複合材料の非繊維方向強度を損ねることがあった。また、樹脂組成物の粘度を低下させて硬化物中の硬化剤の溶け残りを低減させようとした場合、得られるプリプレグのタック性は所望のタック性よりも低く、取扱い性が劣ることがあった。このように従来はプリプレグの優れたタック性と硬化後の樹脂強度および非繊維方向強度の両立は極めて困難であった。

[0008] 本発明は、タック性が高く、硬化後の樹脂の強度および非繊維方向強度に優れたプリプレグならびに該プリプレグを用いた繊維強化複合材料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

[0009] 本発明は、かかる課題を解決するために次のような手段を採用するものである。すなわち、本発明のプリプレグは、強化繊維と樹脂組成物とからなるプリプレグであって、該樹脂組成物が下記構成要素 [A] ~ [C] を含み、該樹脂組成物の 25℃での粘度が 1000 Pa・s 以上であるプリプレグである。

[A] : エポキシ樹脂

[B] : ジシアンジアミド

[C] : 融点が 130℃以下であり、[B] の溶解度パラメータとの差が 8 以内である溶解度パラメータを有する化合物

また、本発明の繊維強化複合材料は、上記プリプレグが硬化されてなる繊維強化複合材料である。

発明の効果

[0010] 本発明よれば、タック性と、硬化後の樹脂強度および非繊維方向強度に優れたプリプレグならびに該プリプレグを用いた繊維強化複合材料が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のプリプレグ及び繊維強化複合材料に用いる強化繊維としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等を好ましく挙げることができ、炭素繊維が特に好ましい。強化繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、および組紐などの繊維構造物が用いられる。強化繊維として 2 種類以上の炭素繊維や、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO 繊維、高強度ポリエチレン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維などを組み合わせて用いても構わない。

[0012] 炭素繊維としては、具体的にはアクリル系、ピッチ系およびレーヨン系等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。

[0013] 炭素繊維の形態としては、有撚糸、解撚糸および無撚糸等を使用すること

ができるが、有撚糸の場合は炭素繊維を構成するフィラメントの配向が平行ではないため、得られる炭素繊維強化複合材料の力学特性の低下の原因となることから、炭素繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良い解撚糸または無撚糸が好ましく用いられる。

[0014] 炭素繊維は、引張弾性率が200～440 GPaの範囲であることが好ましい。炭素繊維の引張弾性率は、炭素繊維を構成する黒鉛構造の結晶度に影響され、結晶度が高いほど弾性率は向上する。この範囲であると炭素繊維強化複合材料の剛性、強度のすべてが高いレベルでバランスするために好ましい。より好ましい弾性率は、230～400 GPaの範囲内であり、さらに好ましくは260～370 GPaの範囲内である。ここで、炭素繊維の引張弾性率は、JIS R7601（2006）に従い測定された値である。

[0015] 本発明のプリプレグに含まれる樹脂組成物は、構成要素[A]～[C]を必須成分として含む。なお本発明において「構成要素」とは組成物に含まれる化合物を意味する。

[0016] 本発明における構成要素[A]は、本発明のプリプレグを構成する樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂である。構成要素[A]が1分子中にエポキシ基が2個以上のエポキシ樹脂である場合、樹脂組成物を加熱硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が高くなり、耐熱性が高くなるため好ましい。本発明のプリプレグや繊維強化複合材料の耐熱性や力学特性に著しい悪影響を及ぼさない範囲で、1分子中にエポキシ基が1個のエポキシ樹脂を配合してもよい。

[0017] かかるエポキシ樹脂としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン型、ジアミノジフェニルスルホン型、アミノフェノール型、メタキシレンジアミン型、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型、イソシアヌレート型およびヒダントイン型等のエポキシ樹脂、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型およびテトラフェニロールエタン型等のエポキシ樹脂が挙げられる。中でも物性のバランスが良いことから、ジアミノジフェニルメタン型とアミノフェノール型のエポキ

シ樹脂が特に好ましく用いられる。

[0018] これらのエポキシ樹脂は、単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよい。

[0019] 本発明における構成要素 [A] において、構成要素 [A] 100質量部のうち、分子内に窒素原子を有する3官能以上のエポキシ樹脂を40~90質量部含むことが好ましい。分子内に窒素原子を有する3官能以上のエポキシ樹脂の配合量を40質量部以上とすることで、弾性率や耐熱性に優れた硬化物が得られる。また、分子内に窒素原子を有する3官能以上のエポキシ樹脂の配合量を90質量部以下とすることで、伸度や強度、韌性に優れた硬化物が得られる。

[0020] 分子内に窒素原子を有する3官能以上のエポキシ樹脂としては、例えばイソシアヌル酸型エポキシ樹脂やアミノフェノール型エポキシ樹脂、ジアミノフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、メタキシレンジアミン型エポキシ樹脂、アミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0021] イソシアヌル酸型エポキシ樹脂の市販品としては、“TEPIC（登録商標）” S（日産化学工業（株）製）、G（日産化学工業（株）製）、アラルダイト（登録商標）” PT9810（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）などが挙げられる。

[0022] アミノフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、ELM120（住友化学（株）製）、ELM100（住友化学（株）製）、“jER（登録商標）” 630（三菱ケミカル（株）製）、および“アラルダイト（登録商標）” MY0510（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY0600（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）などが挙げられる。

[0023] ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂の市販品としては、ELM434（住友化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY720（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）、“アラルダイト（登録商

標) ” MY 7 2 1 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ (株) 製)、
“アラルダイト (登録商標) ” MY 9 5 1 2 (ハンツマン・アドバンスト・
マテリアルズ (株) 製)、 “アラルダイト (登録商標) ” MY 9 6 6 3 (ハ
ンツマン・アドバンスト・マテリアルズ (株) 製)、 および “エポトート (
登録商標) ” YH-434 (東都化成 (株) 製) などが挙げられる。

[0024] ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂の市販品としては、 T G 3 D
A S (三井化学ファイン (株) 製) などが挙げられる。

[0025] メタキシレンジアミン型エポキシ樹脂の市販品としては、 “T E T R A D
(登録商標) ” -X (三菱ガス化学 (株) 製) が挙げられる。

[0026] アミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂の市販品としては、 “T E T
R A D (登録商標) ” -C (三菱ガス化学 (株) 製) が挙げられる。

[0027] 本発明の構成要素 [B] は、ジシアンジアミドである。ジシアンジアミド
は、エポキシ樹脂硬化物に高い機械特性や耐熱性を与える点で優れており、
種々のエポキシ樹脂の硬化剤として広く用いられる。また、エポキシ樹脂組
成物の保存安定性に優れることから、好適に使用できる。かかるジシアンジ
アミドの市販品としては、 D I C Y 7 (三菱ケミカル (株) 製)、 D I C Y
1 5 (三菱ケミカル (株) 製) などが挙げられる。

[0028]

本発明の樹脂組成物において、構成要素 [A] 100質量部に対し、構成
要素 [B] を4~16質量部含むことが好ましく、より好ましくは6~10
質量部である。構成要素 [B] の配合量をかか範囲とすることで、耐熱性
と機械特性のバランスに優れたエポキシ樹脂硬化物を得ることができる。

[0029] 本発明における構成要素 [C] は、融点が130℃以下であり、構成要素
[B] の溶解度パラメータとの差が8以内である溶解度パラメータを有する
化合物である。その溶解度パラメータの差が小さいことにより、構成要素 [
B] であるジシアンジアミドの溶解が促進される。構成要素 [C] を配合す
ることで、ジシアンジアミドの溶解性が向上する。未溶解のジシアンジアミ
ドが低減することになり、欠陥が減少し、結果として強度に優れた樹脂硬化

物、および繊維強化複合材料が得られる。また、本発明の構成要素 [C] の融点は 130°C 以下であり、より好ましくは 100°C 以下、さらに好ましくは 80°C 以下である。ジシアンジアミドを硬化剤として配合した場合、樹脂組成物の硬化反応は 80°C ~ 130°C で開始するため、構成要素 [C] の融点がこのような温度範囲にあると、樹脂組成物やプリプレグが硬化する際に樹脂組成物中で構成要素 [C] が液状で存在し、ジシアンジアミドの溶解性が向上する。また、構成要素 [C] の融点が低温であるほど、樹脂組成物が硬化する際により低温から構成要素 [C] が液状となり、優れたジシアンジアミドの溶解効果が得られるため好ましい。

[0030] 本発明の構成要素 [B] の溶解度パラメータ B_{SP} と構成要素 [C] の溶解度パラメータ C_{SP} の差は 8 以内であり、より好ましくは 6 以内、さらに好ましくは 4 以内である。ここで、溶解度パラメータは 25°C における値であり、単位は $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。なお、 $1.00(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ は $2.05(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。

[0031] B_{SP} と C_{SP} の値が近いほど、構成要素 [B] と構成要素 [C] の親和性が高く、樹脂硬化物に残存する未溶解のジシアンジアミドが低減できるため、得られる硬化物の強度に優れる。

[0032] ここで、溶解度パラメータは、コンピュータソフトウェア Hansen Solubility Parameter in Practice (HSPiP) (<http://www.hansen-solubility.com>) を用いることにより、構成要素 [B] または構成要素 [C] の化学構造から、 25°C における値を一義的に算出することができる。本発明においては、HSPiP ver. 5.0.06 (映像工房クエスチョン社販売品) を用いて構成要素 [B]、および構成要素 [C] の化学構造から 25°C における溶解度パラメータ B_{SP} と C_{SP} をそれぞれ算出する。

[0033] 構成要素 [C] としては、例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチルフェニルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシ

ドなどのスルホキシド類、スクシンイミドなどのイミド類、などが挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種類以上を併用して用いても構わない。

[0034] 本発明の樹脂組成物において、構成要素 [A] 100質量部に対し、構成要素 [C] を1~10質量部含むことが好ましく、より好ましくは2~8質量部、さらに好ましくは3~6質量部である。構成要素 [A] 100質量部に対し、構成要素 [C] の好ましい下限の値以上とすることで、ジシアンジアミド溶解効果が有効に作用して硬化物中で欠陥となる未溶解のジシアンジアミドを低減でき、強度に優れた硬化物が得られる。また、構成要素 [A] 100質量部に対し、上で説明した構成要素 [C] の好ましい上限の値以下とすることで、樹脂組成物中のエポキシ樹脂と硬化剤の濃度低下による硬化反応阻害を防ぎ、硬化物の弾性率や耐熱性低下を抑制できる。

[0035] 本発明の樹脂組成物において、構成要素 [B] 100質量部に対し、構成要素 [C] を30~250質量部含むことが好ましく、より好ましくは50~150質量部、さらに好ましくは60~100質量部である。

[0036] 構成要素 [B] 100質量部に対し、上で説明した構成要素 [C] の好ましい下限の値以上とすることで、ジシアンジアミド溶解効果が有効に作用して硬化物中で欠陥となる未溶解のジシアンジアミドを低減でき、強度に優れた硬化物が得られる。また、構成要素 [B] 100質量部に対し、上で説明した化合物 [C] の上限の値以下とすることで、樹脂組成物中のエポキシ樹脂と硬化剤の濃度低下による硬化反応阻害を防ぎ、硬化物の弾性率や耐熱性低下を抑制できる。

[0037] 本発明の該樹脂組成物に含まれる全ての構成要素 [C] の沸点が125℃以上であることが好ましく、より好ましくは150℃以上である。構成要素 [C] の沸点をかける範囲とすることで、プリプレグが硬化する際に構成要素 [C] が揮発しにくくなり、ポイドが少なく機械強度に優れた硬化物が得られる他、構成要素 [C] の配合量が少量であっても硬化物の強度向上効果が得られる。

[0038] 本発明において、構成要素 [A] であるエポキシ樹脂平均エポキシ当量は 115～200 g/eq の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 115～150 g/eq の範囲内である。平均エポキシ当量を上で説明した好ましい下限の値以上とすることで、エポキシ樹脂が硬化時に反応暴走しにくくなるため、得られる硬化物の機械強度の低下を抑制でき、安定した品質の炭素繊維強化複合材料が得られる。また、平均エポキシ当量を上で説明した好ましい上限の値以下とすることで、弾性率や耐熱性に優れた硬化物が得られる。

[0039] 構成要素 [A] の平均エポキシ当量は、n 種類のエポキシ樹脂を併用し、エポキシ樹脂の総質量部が G であり、エポキシ当量が E_x (g/eq) のエポキシ樹脂 X が W_x 質量部配合されている場合に、次式 (1) によって算出することができる (ここで、 $x = 1, 2, 3, \dots, n$ である)。

[0040] [数1]

$$\text{平均エポキシ当量 [g/eq]} = \frac{G}{\left\{ \left(\frac{W_1}{E_1} \right) + \left(\frac{W_2}{E_2} \right) \dots + \left(\frac{W_x}{E_x} \right) \dots + \left(\frac{W_n}{E_n} \right) \right\}} \quad \dots \text{式 (1)}$$

[0041] 本発明の構成要素 [C] は、平均エポキシ当量が 200 g/eq 以下である構成要素 [A] に組み合わせて配合すると特に好適である。構成要素 [A] の平均エポキシ当量が 200 g/eq 以下である場合、樹脂組成物に含まれるエポキシ基数が多くなるため、硬化剤であるジシアンジアミドの好ましい配合量も多くなる。そのため、硬化物中で欠陥となる未溶解のジシアンジアミドが発生しやすくなるが、構成要素 [C] を配合することで未溶解のジシアンジアミドを低減でき、構成要素 [C] が未配合の場合と比べて樹脂硬化物および繊維強化複合材料の顕著な強度向上効果が得られる。

[0042] 本発明のプリプレグに用いる樹脂組成物は、硬化速度をコントロールするという観点から硬化促進剤を配合してもよい。硬化促進剤としては、ウレア化合物、イミダゾール化合物などが挙げられる。エポキシ樹脂組成物の保管安定性の観点から特にウレア化合物を好ましく用いることが出来る。

- [0043] ウレア化合物としては、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア、フェニルジメチルウレア、トルエンビスジメチルウレアなどが挙げられる。また、芳香族ウレア化合物の市販品としては、DCMU99（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“Omicure（登録商標）”24（ピー・ティ・アイ・ジャパン（株）製）などを使用することができる。
- [0044] 本発明のプリプレグに用いる樹脂組成物は熱可塑性樹脂を配合してもよい。樹脂組成物に熱可塑性樹脂を配合することにより、繊維強化複合材料の耐熱性を損なうことなく、樹脂組成物の粘度制御、プリプレグのタック性の制御、プリプレグを加熱硬化する時の樹脂組成物の流動性の制御ができる。かかる熱可塑性樹脂としては、エポキシ樹脂との相溶性が高く、樹脂と強化繊維との接着性を改善できる水素結合性官能基を有する熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。
- [0045] 本発明のプリプレグにおける、樹脂組成物の25℃での粘度は1000 Pa・s以上であり、より好ましくは10000 Pa・s以上、さらに好ましくは25000 Pa・s以上である。ここで粘度とは、動的粘弾性測定装置（例えばレオメーターRDA2（レオメトリックス社製）、レオメーターARES（TAインスツルメント社製））を用い、直径40mmの平行プレートを用い、周波数0.5 Hz、Gap 1 mmで測定を行った複素粘性率 η^* のことを指す。25℃における粘度をかかるとすることでプリプレグとした際に室温で樹脂が流動しにくくなり、強化繊維含有量のばらつきが抑制できることに加え、成形時の取り扱いに適切なタック性を有するプリプレグが得られる。タック性とはプリプレグとしたときの粘着性のことである。タック性が十分高いと、プリプレグを成型型に接着させた際や、プリプレグ同士を接着させた際の剥離を抑制でき、取り扱い性に優れるため好ましい。また、プリプレグ同士の接着性が高いと、積層したプリプレグ間にボイドが発生しづらいため好ましい。
- [0046] 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、有機溶媒を用いず、樹脂組成物を加熱により低粘度化し、強化繊維に含浸させるホットメルト法などの方法により、プリプレグを製造することができる。中でも、有機溶媒を使用するウェット法に比べて、成形品にボイドが発生しづらいためホットメルト法が好ましい。

[0047] またホットメルト法では、加熱により低粘度化した樹脂組成物を、直接、強化繊維に含浸させる方法、あるいは一旦樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングした樹脂フィルム付きの離型紙シート（以下単に「樹脂フィルム」ということもある）をまず作製し、次いで強化繊維の両側あるいは片側から樹脂フィルムを強化繊維側に重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂組成物を含浸させる方法などを用いることができる。

[0048] プリプレグ中の強化繊維の含有率は、好ましくは30～90質量%であり、より好ましくは35～85質量%であり、更に好ましくは65～85質量%である。繊維質量含有率が小さいと、樹脂の量が多すぎて、比強度と比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が得られにくい。また、繊維強化複合材料の成形の際、硬化時の発熱量が高くなりすぎることがある。一方、繊維質量含有率が大きすぎると、樹脂の含浸不良が生じ、得られる複合材料はボイドの多いものとなる恐れがある。またプリプレグのタック性を損ねる恐れがある。

[0049] 本発明の繊維強化複合材料は、上述した本発明のプリプレグを所定の形態で積層し、加圧・加熱して樹脂を硬化させる方法を一例として、製造することができる。ここで熱及び圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用される。

[0050] 本発明の繊維強化複合材料は、一般産業用途およびスポーツ用途に広く用いることができる。より具体的には、一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両などの構造体等に好適に用いられる。スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケット用途に好適に用いられる。

実施例

[0051] 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。

[0052] <実施例および比較例で用いられた材料>

(1) 強化繊維

・ “トレカ（登録商標）” T1100G-24K（繊維数24000本、引張弾性率：324GPa、密度1.8g/cm³、東レ（株）製）。

[0053] (2) 構成要素 [A] : エポキシ樹脂

・ “アラルダイト（登録商標）” MY0500（アミノフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：118g/eq、官能基数：3、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）

・ “アラルダイト（登録商標）” MY0600（アミノフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：118g/eq、官能基数：3、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）

・ “スミエポキシ（登録商標）” ELM434（ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、エポキシ当量：120g/eq、官能基数：4、住友化学工業（株）製）

・ “TEPIC（登録商標）” S（イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、エポキシ当量：100g/eq、官能基数：3、日産化学工業（株）製）

・ “AER（登録商標）” 4001（イソシアネート変性エポキシ樹脂、エポキシ当量：290g/eq、旭化成イーマテリアルズ（株）製）

・ “EHPE（登録商標）” 3150（脂環式エポキシ樹脂、エポキシ当量：180g/eq、（株）ダイセル製）

・ “jER（商標登録）” 828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量：170g/eq、三菱ケミカル（株）製）

・ “jER（商標登録）” 4004P（ビスフェノールF型エポキシ樹脂、

エポキシ当量：550g/e q、三菱ケミカル（株）製）。

[0054] (3) 構成要素 [B] : ジシアンジアミド

・ D I C Y 7 (ジシアンジアミド、 B_{SP} : 16.0、三菱ケミカル（株）製)。

[0055] (4) 構成要素 [C] :

・ ジエチレングリコールモノエチルエーテル (融点 : -80°C 、沸点 : 196°C 、 C_{SP} : 10.5、東京化成工業（株）製)

・ ジメチルホルムアミド (融点 : -61°C 、沸点 : 153°C 、 C_{SP} : 12.0、東京化成工業（株）製)

・ ジメチルスルホキシド (融点 : 19°C 、沸点 : 189°C 、 C_{SP} : 12.1、ナカライテスク（株）製)

・ エチルフェニルエーテル (融点 : -30°C 、沸点 : 173°C 、 C_{SP} : 9.4、東京化成工業（株）製)

・ エチレングリコールジエチルエーテル (融点 : -74°C 、沸点 : 121°C 、 C_{SP} : 8.3、東京化成工業（株）製)

・ スクシンイミド (融点 : 124°C 、沸点 : 287°C 、 C_{SP} : 15.5、東京化成工業（株）製)。

・ ジブチルエーテル (融点 : -98°C 、沸点 : 141°C 、 C_{SP} : 7.8、東京化成工業（株）製) (対比用。本発明で特定する構成要素 [C] には属しない。)

・ メチルシクロペンタン (融点 : -142°C 、沸点 : 72°C 、 C_{SP} : 7.8、東京化成工業（株）製) (対比用。本発明の構成要素 [C] には属しない。)

[0056] (5) 硬化促進剤

・ 2,4-トルエンビス (ジメチルウレア) (“Omicure (登録商標)” 24、Emerald Performance Materials, LLC製、融点 188°C)。

[0057] (6) 熱可塑性樹脂

・ “ビニレック（登録商標）” K（ポリビニルホルマール、JNC（株）製）。

[0058] <各種評価方法>

以下の測定方法を使用し、各実施例のエポキシ樹脂組成物およびプリプレグを測定した。

[0059] （１）樹脂組成物の粘度測定

樹脂組成物の粘度は、動的粘弾性装置 ARES-2KFRTN1-FCO-STD（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて測定した。上下部測定冶具に直径 25 mm の平板の平行プレートを用い、上部と下部の冶具間距離が 1 mm となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード（測定周波数：0.5 Hz）で測定した。20℃から30℃まで速度 1℃/分で昇温し、25℃での複素粘弾性率を樹脂組成物の25℃での粘度とした。

[0060] （２）樹脂硬化物の３点曲げ測定

未硬化の樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2 mm 厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み 2 mm になるように設定したモールド中で、30℃から速度 1.7℃/分で昇温して90℃の温度で60分間保持した後、速度 2.0℃/分で昇温して135℃の温度で120分間硬化させ、厚さ 2 mm の板状の樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物から、幅 10 mm、長さ 60 mm の試験片を切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、スパンを 32 mm、クロスヘッドスピードを 100 mm/分、サンプル数 $n = 6$ とし、JIS K7171（1994）に従って3点曲げを実施し、強度および弾性率の平均値をそれぞれ樹脂硬化物の曲げ強度、樹脂硬化物の曲げ弾性率とした。

[0061] （３）樹脂硬化物のガラス転移温度測定

エポキシ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 1.7℃/分で昇温して90℃の温度で60分間保持した後、速度 2.0℃/分で昇温して135℃の温度で120分間硬化させ、厚さ 2 mm の樹

脂硬化板を作製した。作製した樹脂硬化板から幅12.7mm、長さ55mmの試験片を切り出した後、SACMA SRM18R-94に従い、DMA法によりガラス転移温度を求めた。貯蔵弾性率 G' 曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点温度値をガラス転移温度とした。ここでは、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数1Hzで測定した。

[0062] (4) プリプレグのタック性測定

プリプレグのタック性を、タックテスト(PICMAタックテストII:東洋精機(株)製)を用いて測定した。18mm×18mmのカバーガラスを0.4kgf(3.9N)の力で5秒間プリプレグに圧着し、30mm/分の速度にて垂直に引張り、剥がれる際の抵抗力をタック値とした。

[0063] (5) 繊維強化複合材料の 90° の定義

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、軸方向を 0° 軸と定義したときの軸直交方向を 90° と定義した。

[0064] (6) 繊維強化複合材料の 90° 引張強度測定

一方向プリプレグの繊維方向を揃えて20プライ積層し、オートクレーブにて0.7MPaの圧力下、 30°C から速度 $1.7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して 90°C の温度で60分間保持した後、速度 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して 135°C の温度で120分間成形して、厚み2mmの一方向材のCFRPを作製した。 90° 引張強度は、JIS K7073(1988)に従い測定した。硬化板から、長さ $150\pm 0.4\text{mm}$ 、幅 $20\pm 0.2\text{mm}$ 、厚さ $2\pm 0.2\text{mm}$ の一方向 90° 引張試験片を作製した。試験片引張試験機のクロスヘッドスピードは $1\text{mm}/\text{分}$ として測定した。サンプル数 $n=5$ として測定し、平均値を 90° 引張強度とした

(7) 樹脂硬化物の偏光顕微鏡観察

未硬化の樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2mm厚の“テフロン(登録商標)”製スペーサーにより厚み2mmになるように設定したモールド中で、 30°C から速度 $1.7^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して 90°C の温度で60分間保持した

後、速度2.0℃/分で昇温して135℃の温度で120分間硬化させ、厚さ2mmの板状の観察用樹脂硬化物を得た。偏光光学顕微鏡（キーエンス（株）製；VHX-5000、偏光フィルター付き）にて樹脂硬化物の偏光透過観察を行い、複屈折を有する3μm以上の結晶性固形物をジシアンジアミドと見なしてその残存量を評価した。ジシアンジアミドの溶け残りの評価は3段階で判定し、1mm×1mmの観察範囲に残存するジシアンジアミドが0～60個であれば「A」、61～120個であれば「B」、121個以上であれば「C」とした。

[0065] <実施例1>

（樹脂組成物の作製）

次の手法にて、樹脂組成物を作製した。

[0066] 混練装置中に表1に記載の構成要素[A]に該当するエポキシ樹脂および熱可塑性樹脂を投入し、150℃まで昇温させ、150℃の温度で1時間加熱混練を行い、熱可塑性樹脂を溶解させた。次いで、混練を続けたまま55～65℃の温度まで降温させ、表1に記載の構成要素[B]、構成要素[C]、硬化促進剤を加えて30分間攪拌し、樹脂組成物を得た。

[0067] （プリプレグの作製）

前記にて得られた樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して、樹脂目付が21g/m²の樹脂フィルムを2枚作製した。次に、繊維目付が125g/m²のシート状となるように一方向に配列させた炭素繊維に、得られた樹脂フィルムを2枚、炭素繊維の両面から重ねて温度110℃、最大圧力1MPaの条件で加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを得た。

[0068] 得られたプリプレグ中に占める構成要素[A]～[C]の構成は次の通りであった。

・構成要素[A]；

“アラルダイト（登録商標）” MY0500：35部

“TEPIC（登録商標）” S：35部

“j E R (商標登録)” 8 2 8 : 1 0 部

“j E R (商標登録)” 4 0 0 4 P : 2 0 部

・構成要素 [B] ;

D I C Y 7 : 8 . 0 部

・構成要素 [C] ;

ジエチレングリコールモノエチルエーテル : 5 部。

[0069] このとき、構成要素 [A] 1 0 0 質量部に対し構成要素 [C] は 5 質量部、構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対し構成要素 [C] は 6 3 質量部であった。また、構成要素 [A] の平均エポキシ当量は $1 3 5 \text{ g/e q}$ 、[A] 1 0 0 質量部のうち、分子内に窒素原子を有する 3 官能以上のエポキシ樹脂の配合量は 7 0 質量部であった。

[0070] 得られた樹脂組成物について、前記した各種評価方法の「(1) 樹脂組成物の粘度測定」に従い測定を行った結果、樹脂組成物の $2 5 ^\circ\text{C}$ における粘度は $5 4 2 0 0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。

[0071] また、得られた樹脂組成物について前記した各種評価方法の「(2) 樹脂硬化物の 3 点曲げ測定」に従い測定したところ、曲げ弾性率は $5 . 3 \text{ GPa}$ 、曲げ強度は $1 8 7 \text{ MPa}$ であった。後記する比較例 1 (構成要素 [C] 未配合) と比較して弾性率を損ねることなく優れた樹脂曲げ強度が得られた。また、「(3) 樹脂硬化物のガラス転移温度測定」に従い測定を行ったところ、ガラス転移温度は $1 3 1 ^\circ\text{C}$ であった。

[0072] 得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(4) プリプレグのタック性測定」に従い測定したところ、プリプレグのタック値は $0 . 3 0 \text{ kg f/cm}^2$ ($0 . 0 2 9 \text{ MPa}$) であり、良好なタック性が得られた。また、プリプレグを積層する際にプリプレグ同士が適度に貼付きやすく、取扱い性は良好であった。

[0073] 得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(6) 繊維強化複合材料の $9 0^\circ$ 引張強度測定」に従い測定したところ、引張強度は $9 3 \text{ MPa}$ となり、良好な引張強度が得られた。後述する比較例 1 と比較すると、

構成要素[C]を配合することで繊維強化複合材料の90°引張強度が向上することが分かった。

[0074] <実施例2～22>

表1～4の配合比に従って上記実施例1と同様の手順で樹脂組成物およびプリプレグを得た。得られた樹脂組成物とプリプレグを用いて、上記の「(1)樹脂組成物の粘度測定」、「(2)樹脂硬化物の3点曲げ測定」、「(3)樹脂硬化物のガラス転移温度測定」、「(4)プリプレグのタック性測定」、「(6)繊維強化複合材料の90°引張強度測定」を行った。実施例の各種測定結果は表1、2に示す通りであり、実施例2～22のように樹脂組成物の配合を変更した場合においても、優れた樹脂硬化物の曲げ強度、プリプレグのタック性、および繊維強化複合材料の90°引張強度が得られた。

[0075] <比較例1～5>

表5の配合比に従って上記実施例1と同様の手順で樹脂組成物およびプリプレグを得た。得られた樹脂組成物とプリプレグを用いて、上記の「(1)樹脂組成物の粘度測定」、「(2)樹脂硬化物の3点曲げ測定」、「(3)樹脂硬化物のガラス転移温度測定」、「(4)プリプレグのタック性測定」、「(6)繊維強化複合材料の90°引張強度測定」を行った。

[0076] 比較例1では構成要素[C]に相当するものを配合していない。比較例1と実施例1を比較すると、構成要素[C]を配合することでジシアンジアミドの溶け残りが低減し、樹脂硬化物の曲げ強度、および繊維強化複合材料の90°引張強度が飛躍的に向上していることが分かる。比較例2、比較例3では、構成要素[C]の代わりにそれぞれジブチルエーテルとメチルシクロペンタンを配合した。これら化合物は、[B]の溶解度パラメータとの差が8以内である溶解度パラメータを有していない。比較例2と実施例1、比較例3と実施例1を比較すると、構成要素[C]が[B]の溶解度パラメータとの差が8以内である溶解度パラメータを有することでジシアンジアミドの溶け残りが低減し、樹脂硬化物の曲げ強度、および繊維強化複合材料の90°引張強度が飛躍的に向上していることが分かる。

[0077] 比較例4、比較例5では樹脂組成物の25℃での粘度が低い。比較例4で得られたプリプレグのタック値は低く、プリプレグを積層する際にプリプレグ同士が接着しづらく、取扱い性が劣るものであった。これより、本発明では特定の粘度を満たすことで得られるプリプレグに優れたタック性を付与できることが分かる。また、比較例5では構成要素[C]の配合量が過多である。そのため実施例1と同様の硬化条件では樹脂のゲル化が十分に進行せず、各種物性を測定することが不可能であった。また、樹脂組成物の粘度が低く、樹脂フィルムを作製することができなかつたため、プリプレグ特性を測定できなかつた。

[0078] [表1]

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
構成要素[A]	“アラルダイト”MY0500	35	35	35	35	35
	“アラルダイト”MY0600					
	“スミエポキシ”ELM434					
	“TEPIC”S	35	35	35	35	35
	“AER”4001					
	“EHPE”3150					
	“JER”154					
	“JER”828	10	10	10	10	10
	“JER”4004P	20	20	20	20	20
構成要素[B]	DICY7	8	8	8	8	8
構成要素[C]	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	5				
	ジメチルホルムアミド		5			
	ジメチルスルホキシド			5		
	エチルフェニルエーテル				5	
	エチレングリコールジエチルエーテル					5
	スクシンイミド					
	ジブチルエーテル (対比用) メチルシクロペンタン (対比用)					
硬化促進剤	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱可塑性樹脂	“ビニレック”K	13	13	13	13	13
材料特性 樹脂組成物特性	[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	135	135	135	135	135
	[B]のB _{SP} (cal/cm ³) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]のC _{SP} (cal/cm ³) ^{1/2}	10.5	12.0	12.1	9.4	8.3
	B _{SP} とC _{SP} の差 (cal/cm ³) ^{1/2}	5.5	4.0	3.9	6.6	7.7
	25℃での粘度(Pa·s)	54200	52600	54000	53700	55900
	硬化物の曲げ強度(MPa)	187	186	190	188	178
	硬化物の曲げ弾性率(GPa)	5.3	5.3	5.4	5.4	5.3
	硬化物のガラス転移温度(℃)	131	130	130	131	129
ジシアンジアミドの溶け残り	A	A	A	A	A	
プリプレグ特性	タック値(kgf/cm ²)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.31
繊維強化 複合材料特性	90° 引張強度(MPa)	93	93	95	94	88

[0079]

[表2]

【表2】		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
構成要素[A]	“アラルダイト”MY0500				35	35
	“アラルダイト”MY0600	35	35	35		
	“スミエポキシ”ELM434					
	“TEPIC”S	35	35	35	35	35
	“AER”4001					
	“EHPE”3150					
	“jER”154					
	“jER”828	10	10	10	10	30
“jER”4004P	20	20	20	20		
構成要素[B]	DICY7	8	8	8	8	6
構成要素[C]	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	1.5	8	13		
	ジメチルホルムアミド				2	15
	ジメチルスルホキシド					
	エチルフェニルエーテル					
	エチレングリコールジエチルエーテル					
	スクシニミド					
	ジブチルエーテル (対比用)					
	メチルシクロペンタン (対比用)					
硬化促進剤	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱可塑性樹脂	“ビニレック”K	13	13	13	13	15
材料特性 樹脂組成物特性	[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	135	135	135	135	121
	[B]の B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]の C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	10.5	10.5	10.5	12.0	12.0
	B_{SP} と C_{SP} の差 (cal/cm^3) ^{1/2}	5.5	5.5	5.5	4.0	4.0
	25°Cでの粘度(Pa·s)	67200	50200	37900	59200	48700
	硬化物の曲げ強度(MPa)	179	188	191	179	190
	硬化物の曲げ弾性率(GPa)	5.6	5.4	5.4	5.3	5.2
	硬化物のガラス転移温度(°C)	134	126	119	133	120
ジシアンジアミドの溶け残り	B	A	A	B	A	
プリプレグ特性	タック値(kgf/cm ²)	0.36	0.29	0.24	0.32	0.26
繊維強化 複合材料特性	90° 引張強度(MPa)	89	94	95	89	95

[0080]

[表3]

【表3】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
構成要素[A]	"アラルダイト"MY0500	35				35	35
	"アラルダイト"MY0600			50	40		
	"スミエポキシ"ELM434		50	10			
	"TEPIC"S	35	35			35	35
	"AER"4001				10		
	"EHPE"3150				20		
	"JER"154						
	"JER"828	30	15		30	15	10
"JER"4004P			40		15	20	
構成要素[B]	DICY7	6	8	8	9	8.0	8
構成要素[C]	ジエチレングリコールモノエチルエーテル					5	5
	ジメチルホルムアミド	17					
	ジメチルスルホキシド		5	5	5		
	エチルフェニルエーテル						
	エチレングリコールジエチルエーテル						
	スクシニミド						
	ジブチルエーテル (対比用)						
	メチルシクロペンタン (対比用)						
硬化促進剤	"Omicure"24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱可塑性樹脂	"ビニレック"K	15	16	10	13		6
材料特性 樹脂組成物特性	[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	121	117	172	151	135	135
	[B]の B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]の C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	12.0	12.1	12.1	12.1	10.5	10.5
	B_{SP} と C_{SP} の差 (cal/cm^3) ^{1/2}	4.0	3.9	3.9	3.9	5.5	5.5
	25°Cでの粘度(Pa·s)	44100	59600	46800	48300	1200	9800
	硬化物の曲げ強度(MPa)	190	188	184	187	192	190
	硬化物の曲げ弾性率(GPa)	5.3	5.4	4.8	5.0	5.2	5.3
	硬化物のガラス転移温度(°C)	118	134	135	130	132	130
	ジシアンジアミドの溶け残り	-	-	-	-	-	-
ブリブteg特性	タック値(kgf/cm ²)	0.24	0.33	0.27	0.28	0.10	0.14
繊維強化 複合材料特性	90° 引張強度(MPa)	95	94	91	94	96	95

[0081]

[表4]

【表4】

		実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
構成要素[A]	“アラルダイト”MY0500	35		50	25		35
	“アラルダイト”MY0600		25				
	“スミエポキシ”ELM434					60	
	“TEPIC”S	35	15	40	10	35	35
	“AER”4001		15		35		
	“EHPE”3150						
	“jER”154						
	“jER”828	10		10	5		10
“jER”4004P	20	45		25	5	20	
構成要素[B]	DICY7	8	6	10	6	10	8
構成要素[C]	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	5					
	ジメチルホルムアミド		5	5	5	5	
	ジメチルスルホキシド						
	エチルフェニルエーテル						
	エチレングリコールジエチルエーテル						
	スクシンイミド						5
	ジブチルエーテル (対比用) メチルシクロペンタン (対比用)						
硬化促進剤	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱可塑性樹脂	“ビニレック”K	10	8	15	10	13	13
材料特性 樹脂組成物特性	[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	135	202	113	197	116	135
	[B]の B_{SP} (cal/cm ³) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]の C_{SP} (cal/cm ³) ^{1/2}	10.5	12.0	12.0	12.0	12.0	15.5
	B_{SP} と C_{SP} の差 (cal/cm ³) ^{1/2}	5.5	4.0	4.0	4.0	4.0	0.5
	25°Cでの粘度(Pa·s)	24900	62100	55800	51600	52500	53100
	硬化物の曲げ強度(MPa)	190	178	176	184	175	173
	硬化物の曲げ弾性率(GPa)	5.3	4.5	5.4	4.7	5.5	5.3
	硬化物のガラス転移温度(°C)	131	121	129	120	136	134
ジシアンジアミドの溶け残り	-	-	B	-	-	B	
ブリブレッグ特性	タック値(kgf/cm ²)	0.21	0.34	0.31	0.29	0.29	0.30
繊維強化 複合材料特性	90° 引張強度(MPa)	95	87	87	91	86	86

[0082]

[表5]

【表5】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
構成要素[A]	“アラルダイト”MY0500	35	35	35	35	
	“アラルダイト”MY0600					
	“スミエポキシ”ELM434					
	“TEPIC”S	35	35	35	30	
	“AER”4001					
	“EHPE”3150					
	“JER”154					35
	“JER”828	10	10	10	35	35
“JER”4004P	20	20	20		30	
構成要素[B]	DIGY7	8	8	8	6	4
構成要素[C]	ジエチレングリコールモノエチルエーテル				5	
	ジメチルホルムアミド					113
	ジメチルスルホキシド					
	エチルフェニルエーテル					
	エチレングリコールジエチルエーテル					
	スクシンイミド					
	ジブチルエーテル (対比用)		3			
メチルシクロペンタン (対比用)			3			
硬化促進剤	“Omicure”24	1.5	1.5	1.5	1.5	4
熱可塑性樹脂	“ビニレック”K	8	8	8		5
材料特性 樹脂組成物特性	[A]の平均エポキシ当量(g/eq)	135	135	135	125	220
	[B]の B_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
	[C]の C_{SP} (cal/cm^3) ^{1/2}	—	7.8	7.8	10.5	12.0
	B_{SP} と C_{SP} の差 (cal/cm^3) ^{1/2}	—	8.2	8.2	5.5	4.0
	25°Cでの粘度(Pa·s)	62300	52900	53600	900	2
	硬化物の曲げ強度(MPa)	158	156	159	189	—
	硬化物の曲げ弾性率(GPa)	5.5	5.4	5.4	5.0	—
	硬化物のガラス転移温度(°C)	133	126	125	126	—
ジシアンジアミドの溶け残り	C	C	C	A	—	
プリプレグ特性	タック値(kgf/cm ²)	0.34	0.30	0.30	0.05	—
繊維強化 複合材料特性	90° 引張強度(MPa)	81	80	79	93	—

請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維と樹脂組成物とからなるプリプレグであって、該樹脂組成物が下記 [A] ~ [C] を含み、該樹脂組成物の25℃での粘度が100 Pa・s以上であるプリプレグ。
- [A] : エポキシ樹脂
- [B] : ジシアンジアミド
- [C] : 融点が130℃以下であり、[B] の溶解度パラメータとの差が8以内である溶解度パラメータを有する化合物
- [請求項2] 該樹脂組成物において、構成要素 [A] 100質量部に対し構成要素 [C] を1~10質量部含む請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項3] 該樹脂組成物において、構成要素 [B] 100質量部に対し構成要素 [C] を30~250質量部含む請求項1または2に記載のプリプレグ。
- [請求項4] 該樹脂組成物に含まれる全ての構成要素 [C] の沸点が125℃以上である請求項1~3のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項5] 構成要素 [A] の平均エポキシ当量が115~200 g/eq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] 構成要素 [A] 100質量部のうち、分子内に窒素原子を有する3官能以上のエポキシ樹脂を40~90質量部含む請求項1~5のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項7] 請求項1~6のいずれかに記載のプリプレグが硬化されてなる繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/007549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C08J5/24 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl. 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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X	JP 11-302412 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 November 1999, claims, paragraphs [0011]-[0015], [0018]-[0025], examples (Family: none)	1-7
X	JP 2017-226745 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 28 December 2017, claims, paragraphs [0024]-[0027], [0035], [0042]-[0046], [0055], examples (Family: none)	1, 4-7
X Y	JP 2007-537331 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 20 December 2007, claims, paragraphs [0014]-[0022], examples & US 2006/0057331 A1, claims, paragraphs [0020]- [0028], examples	1, 4-7 1-7

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

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

Date of the actual completion of the international search 10.05.2019	Date of mailing of the international search report 21.05.2019
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/007549

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-297487 A (FUJI HEAVY IND LTD.) 15 November 2007, claims, paragraphs [0042]-[0050], examples (Family: none)	1-7
A	JP 2014-122312 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 July 2014, claims, examples, table 1 & US 2015/0210813 A1, claims, examples, table 24	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 11-302412 A (東レ株式会社) 1999. 11. 02, 請求の範囲, 段落 0011-0015, 0018-0025, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2017-226745 A (三菱ケミカル株式会社) 2017. 12. 28, 請求の範囲, 段落 0024-0027, 0035, 0042-0046, 0055, 実施例 (ファミリーなし)	1, 4-7
X	JP 2007-537331 A (サイテック・テクノロジー・コーポレーション)	1, 4-7
Y	2007. 12. 20, 請求の範囲, 段落 0014-0022, 実施例 & US 2006/0057331 A1 請求の範囲, 段落 0020-0028, 実施例	1-7

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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.05.2019	国際調査報告の発送日 21.05.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3430
	4 F 9843

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-297487 A (富士重工業株式会社) 2007. 11. 15, 請求の範囲, 段落 0042-0050, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2014-122312 A (東レ株式会社) 2014. 07. 03, 請求の範囲, 実施例, 表 1 & US 2015/0210813 A1 請求の範囲, 実施例, 表 24	1 - 7