(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
2020年12月24日(24.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/255775 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 5/02 (2006.01) *B32B 27/24* (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/022511

(22) 国際出願日： 2020年6月8日(08.06.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-114358 2019年6月20日(20.06.2019) JP

(71) 出願人: フクビ化学工業株式会社 (**FUKUVI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒9188585 福井県福井市三十八社町３３字６６番地 Fukui (JP). 三菱ケミカル株式会社 (**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内１－１－１ Tokyo (JP).

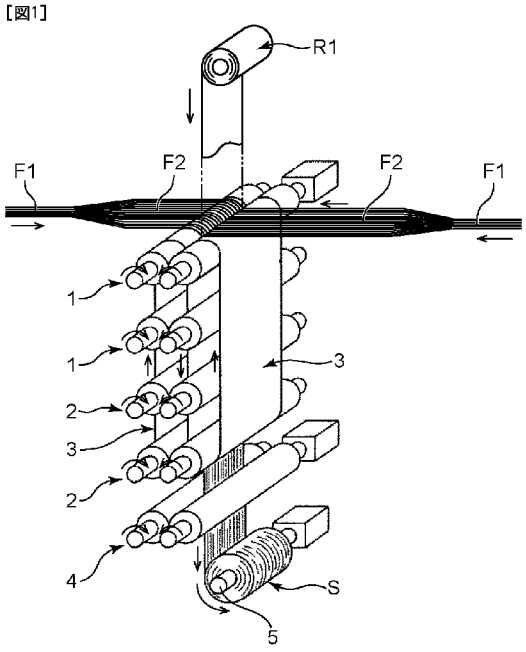
(72) 発明者: 田嶋 宗丈 (**TASHIMA, Munetake**); 〒9188585 福井県福井市三十八社町３３字６６番地 フクビ化学工業株式会社内 Fukui (JP). 金森 尚哲 (**KANAMORI, Naoaki**); 〒9188585 福井県福井市三十八社町３３字６６番地 フクビ化学工業株式会社内 Fukui (JP). 牛山 久也 (**USHIYAMA, Hisaya**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 渡邉 祐介 (**WATANABE, Yusuke**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小谷 昌崇, 外 (**KOTANI, Masataka** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島２丁目２番２号大阪中之島ビル２階 Osaka (JP).

(54) **Title:** FIBER-REINFORCED EPOXY RESIN COMPOSITE SHEET, FIBER-REINFORCED COMPOSITE PLATE AND FIBER-REINFORCED MOLDED ARTICLE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 繊維強化エポキシ樹脂複合シート、繊維強化複合板および繊維強化成形体、ならびにそれらの製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** The present invention pertains to a fiber-reinforced epoxy resin composite sheet which contains an epoxy resin film and reinforcing fibers layered on one or both surfaces thereof, wherein the opened fibers of the reinforcing fibers are oriented in a prescribed direction, and the content by volume Vf of the reinforcing fibers is 5-70%.

(57) 要約：本発明は、エポキシ樹脂フィルムと、その一方または両方の面に積層された強化繊維とを含む繊維強化エポキシ樹脂複合シートであり、前記強化繊維は、開繊した繊維が所定の方向に配向しており、前記強化繊維の体積含有率Ｖｆが５～７０％である、繊維強化エポキシ樹脂複合シートに関する。

WO 2020/255775 A1

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

繊維強化エポキシ樹脂複合シート、繊維強化複合板および繊維強化成形体、ならびにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化エポキシ樹脂複合シート、繊維強化複合板および繊維強化成形体、ならびにそれらの製造方法に関する。これらはスポーツおよびレジャー用途、一般産業用途、航空機用材料用途等に好適に使用される。

背景技術

[0002] 繊維強化樹脂複合材は、軽量で、高強度、高剛性であるため、スポーツ・レジャー用途から、自動車や航空機等の産業用途まで、幅広く用いられている。このような繊維強化樹脂複合材の製造方法としては、強化繊維等の長繊維（連続繊維）からなる補強材にマトリックス樹脂を含浸させた中間材料、すなわちプリプレグを使用する方法がある。この方法によれば、得られる繊維強化樹脂複合材の強化繊維の含有量を管理しやすくなるとともに、その含有量を高めに設計することが可能であるという利点がある。このプリプレグを複数枚積層して加熱硬化させることにより、繊維強化樹脂複合材の成形品を得ることができる。

[0003] 従来、軽量化のニーズから、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、マトリックス樹脂としては炭素繊維との接着性に優れた熱硬化性エポキシ樹脂が多く用いられている。

[0004] しかしながら、熱硬化性エポキシ樹脂は、一般的に、その硬化物が脆く、耐衝撃性が低い傾向にある。そのため、熱硬化性エポキシ樹脂を用いる場合、繊維強化樹脂複合材の耐衝撃性の向上が課題とされている。

[0005] 熱硬化性エポキシ樹脂を用いた繊維強化樹脂複合シートから成形品を製造する際、オートクレーブを使用し、高温、高圧下で長時間かけて硬化させるため、高い強度の成形品を得ることができる。しかしながら、この製造方法

では、成形時間が長く、かつ生産性が低いことが課題として存在する。さらに、オートクレーブの大きさによって製造可能な成形品の大きさが制限されてしまう。従って、このようなオートクレーブを用いた製造方法は高付加価値の繊維強化樹脂複合シートの生産には向いているが、一方で、汎用品の量産には不向きである（特許文献１参照）。

[0006] 一方、一般的に、熱可塑性樹脂複合材は熱硬化性樹脂複合材に比べて、短時間で成形できるので高生産性およびコストダウンに貢献できる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平８－１１８３８１号公報

発明の概要

[0008] 特許文献１の技術では、オートクレーブを用いるため成形物の大きさが制限され、かつ成形時間も長くなるため生産性が低くコストも高いという問題がある。

[0009] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、成形加工性に優れた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは上記課題を解決するために、様々な角度から検討した。その結果、エポキシ樹脂フィルムとその一方または両方の面に積層された所定の方向に配向した開繊した強化繊維により、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明の第１の態様における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂フィルムと、その一方または両方の面に積層された強化繊維とを含む繊維強化エポキシ樹脂複合シートであり、前記強化繊維は、開繊した繊維が所定の方向に配向しており、前記強化繊維の体積含有率Ｖｆが５～７０％である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本実施形態の繊維強化エポキシ樹脂複合シートを製造する際に

用いられる装置の構成例を示す概略図である。

[図2]図２は、本実施例におけるアルミニウム接着強度の評価に用いられる試験用サンプルを示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂フィルムと、その一方または両方の面に積層された強化繊維とを含む繊維強化エポキシ樹脂複合シートであり、前記強化繊維は、開繊した繊維が所定の方向に配向しており、前記強化繊維の体積含有率Ｖｆが５～７０％である。本実施形態の繊維強化エポキシ樹脂複合シートによれば、成形加工性等に優れる。

[0014] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートで用いる各素材について説明する。本明細書において、「エポキシ樹脂組成物」とは、エポキシ樹脂および溶剤、任意にて、硬化剤、硬化促進剤、エポキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂、添加剤等を含む樹脂組成物を意味する。本明細書において、「固形分」とは、溶剤を除いた成分を意味し、固体のエポキシ樹脂だけでなく、半固形または粘稠な液状物の成分も含まれる。

[0015] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートで用いるエポキシ樹脂とは、１分子内に２個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。エポキシ樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲル浸透クロマトグラフィーによってポリスチレン換算値として測定される値である。エポキシ樹脂の「エポキシ当量」は、「１当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量」と定義され、ＪＩＳ　Ｋ７２３６：２００１に準じて測定することができる。

[0016] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂組成物を用いて製造することができる。

[0017] エポキシ樹脂には、熱硬化性エポキシ樹脂と熱可塑性エポキシ樹脂とが一般的にある。本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートでは、熱硬化性エポキシを用いることが望ましい。しかし、本実施形態におけるエポキシ樹脂は硬化剤を使用せずに成形加工することも可能である。

[0018] エポキシ樹脂は、一般的には熱硬化性樹脂の代表的な樹脂である。熱硬化性エポキシ樹脂は、比較的低分子量である。これに対して、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートで用いられる熱可塑性エポキシ樹脂は、高分子量であると好ましい。

[0019] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートにおいて用いるエポキシ樹脂組成物は、硬化剤を含んでもよいが、硬化剤を含まない場合は何度も加熱成形が可能となる。本実施形態におけるエポキシ樹脂は硬化剤が入っていても常温で保管可能であるためハンドリング性が良好となる。さらにプレス成形で成形可能であることから従来のエポキシ樹脂では達成できない加工時間での成形が可能となる。その結果、高付加価値の繊維強化エポキシ樹脂複合シートの生産に最適となり、かつ汎用品の量産に寄与できる。

[0020] エポキシ樹脂は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。このようなエポキシ樹脂としては、重量平均分子量が１５００以上のエポキシ樹脂であることが好ましい。あるいは、エポキシ樹脂は、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂と、重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂との混合物であってもよい。

[0021] エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量は、好ましくは２５質量％以上、より好ましくは３０質量％以上である。さらに、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂の含有量は、好ましくは８５質量％以下、より好ましくは８０質量％以下である。エポキシ樹脂の含有量は、エポキシ樹脂の粘度、溶剤の種類、および必要によって含有される硬化剤の含有量等にもよるが、エポキシ樹脂の含有量が上記下限以上であれば、エポキシ樹脂組成物をフィルム化する際に溶剤を揮発させやすいため、好ましい。さらに、エポキシ樹脂の含有量が上記上限以下であれば、エポキシ樹脂組成物をフィルム化する際に取り扱いが容易であるため、好ましい。

[0022] （重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂）

エポキシ樹脂として重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂を用いることによって、優れた耐衝撃性を有する繊維強化エポキシ樹脂複合シートを

得ることができる。

[0023] エポキシ樹脂として、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂と、重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂を組み合わせて使用してもよい。この場合には、全エポキシ樹脂１００質量部に対する重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂の割合は、好ましくは６０質量部以上、より好ましくは６５質量部以上、さらに好ましくは７０質量部以上、よりさらに好ましくは９０質量部以上であり、その上限は好ましくは１００質量部である。重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂の割合が上記下限以上であることによって、耐衝撃性に優れた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを得ることができる傾向にある。

[0024] さらに、エポキシ樹脂のより多くを重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂で構成することによって、容易なフィルム化およびより優れた耐衝撃性を実現することができる。また、エポキシ樹脂の重量平均分子量を１００，０００以下にすることによって、樹脂を過度に高すぎない好ましい粘度にすることができるため、樹脂の取り扱いを容易にすることができる。

[0025] このように、フィルム化、耐衝撃性および樹脂の取り扱いの観点から、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは２０００以上である。さらに、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂の重量平均分子量は、好ましくは１００，０００以下、より好ましくは８０，０００以下である。

[0026] 重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂のエポキシ当量は８００ｇ／ｅｑ以上５０，０００ｇ／ｅｑ以下であることが好ましく、より好ましくは８５０ｇ／ｅｑ以上４０，０００ｇ／ｅｑ以下である。エポキシ当量を上記下限以上とすることによって、フィルム化がより容易になり、かつ耐衝撃性を発現しやすくなる。エポキシ当量を上記上限以下とすることによって、樹脂の取り扱いがより容易になるため好ましい。

[0027] 重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂は、一般的な熱可塑性エポキシ樹脂の製造方法を用いて製造することができる。例えば、芳香族構造およ

び／または脂環式構造を持つ２価フェノール化合物、好ましくは芳香族構造および脂環式構造を持つ２価フェノール化合物と、２官能エポキシ樹脂とを触媒の存在下で組み合わせて加熱付加反応させることによって得ることができる。

[0028] 芳香族構造および脂環式構造を持つ２価フェノール化合物としては、特に限定されないが、例えば１，１－ビス(４－ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等を好適に使用できる。これらは、１種単独で使用しても、または２種以上を組み合わせて使用してもよい。その中でも、特にビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンが好ましい。使用するビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンの純度は、好ましくは９６％以上であり、より好ましくは９８％以上である。純度を９６％以上にすることによって、十分な高分子量化の達成を容易にすることができる。

[0029] 原料２価フェノール化合物としては、上記の芳香族構造および脂環式構造を持つ２価フェノール化合物と共に、他の２価フェノール化合物を組み合わせて使用してもよい。他の２価フェノール化合物としては、２個の水酸基が芳香族環に結合した化合物であればどのような化合物でもよい。例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＡＤ等のビスフェノール類、ビフェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。また、これらの化合物が、アルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基等の非妨害性置換基で置換された化合物を用いてもよい。これらの２価フェノール化合物のうち、好ましくは、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、４，４’－ビフェノール、および３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノールから選択される１つ以上の化合物である。これらの他の２価フェノール化合物は、１種単独を使用しても、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0030] これらの他の２価フェノール化合物を組み合わせて使用する場合、その使用量は原料として用いる全２価フェノール化合物中の３０質量％以下とすることが好ましい。すなわち、原料２価フェノール化合物の７０質量％以上１００質量％以下は、芳香族構造および脂環式構造を持つ２価フェノール化合物であることが好ましい。

[0031] 一方、原料２官能エポキシ樹脂は、分子内に２個のエポキシ基を持つ化合物であればどのような化合物でもよい。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Ｓ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の単環２価フェノールのジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、２価アルコールのジグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラハイドロフタル酸、ヘキサハイドロフタル酸等の２価カルボン酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。さらに、これらの化合物が、アルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基等の非妨害性置換基で置換された化合物を用いてもよい。これらの原料２官能エポキシ樹脂は１種単独で使用してもよく、または２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0032] 原料２官能エポキシ樹脂と２価フェノール化合物との反応時の当量比は、エポキシ基：フェノール性水酸基＝１：０．９０～１．１０とすると好ましい。当量比をこの範囲内にすることによって、より確実かつ十分に高分子量化することができる。なお、反応条件等にもよるが、エポキシ基：フェノール水酸基＝１：ｘ＜１、すなわちエポキシ基１に対するフェノール水酸基ｘが１未満の場合、末端がエポキシ基になる確率が高くなる。さらに、エポキシ基：フェノール性水酸基＝１：ｘ＞１、すなわちエポキシ基１に対するフェノール水酸基ｘが１より大きい場合、末端がフェノール性水酸基になる確率が高くなる。

[0033] 重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂は、市販品を用いてもよい。市販品として入手可能なエポキシ樹脂としては、限定されないが、例えば、

ｊＥＲ１０５５、ｊＥＲ１００４、ｊＥＲ１００７、ｊＥＲ１００９、ｊＥＲ１０１０、ｊＥＲ１２５６、ｊＥＲ４２５０、ｊＥＲ４２７５、ｊＥＲ１２５６Ｂ４０、ｊＥＲ１２５５ＨＸ３０、ＹＸ８１００ＢＨ３０、ＹＸ６９５４ＢＨ３０、ＹＸ７２００Ｂ３５、ｊＥＲ４００５Ｐ、ｊＥＲ４００７Ｐおよびｊ ＥＲ４０１０Ｐ（いずれも商品名、かついずれも三菱ケミカル株式会社製）、ＥＰＩＣＬＯＮ３０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ４０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ７０５０、ＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＭ－０９１およびＥＰＩＣＬＯＮ　ＨＭ－１０１（いずれも商品名、かついずれもＤＩＣ株式会社製）、ＹＤ－９０３Ｎ、ＹＤ－９０４、ＹＤ－９０７、ＹＤ－７９１０、ＹＤ－６０２０、ＹＰ－５０、ＹＰ－５０Ｓ、ＹＰ－７０、ＺＸ－１３５６－２、ＦＸ－３１６、ＹＤＦ２００４およびＹＤＦ－２００５ＲＤ（いずれも商品名、かついずれも新日鉄住金ケミカル＆マテリアル株式会社製）等が挙げられる。

[0034] 重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂は、これらのうちの１種を単独で使用してもよく、または２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0035] （重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂）

エポキシ樹脂として、本発明の効果を損なわない限り、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂と共に、重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂を用いてもよい。重量平均分子量１５００未満、好ましくは１３００以下のエポキシ樹脂を用いることによって、得られる繊維強化エポキシ樹脂複合シートの強度、弾性率、耐熱性および取り扱い性の向上を図ることができる。

[0036] 重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂の分子量は、好ましくは２００以上、より好ましくは２５０以上である。重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂の分子量が２００以上であることによって、エポキシ樹脂が容易に揮発してしまうことを防ぐことができ、その結果、離形フィルムまたは離型紙の表面でエポキシ樹脂が弾かれることなく樹脂フィルムを好適に作製することができる。

[0037] 重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、９０ｇ／

ｅｑ以上８００ｇ／ｅｑ以下であることが好ましく、より好ましくは１００ｇ／ｅｑ以上７５０ｇ／ｅｑ以下である。エポキシ当量を上記下限以上にすることによって、樹脂フィルムをより作製し易くすることができる。エポキシ当量を上記上限以下にすることによって、樹脂フィルムに靭性を付与しつつも耐熱性、強度および弾性率を向上させることができる。

[0038] エポキシ樹脂として、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂と重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂とを組み合わせて使用する場合、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂を用いることによる前述の効果を有効に得るため、全エポキシ樹脂１００質量部に対する重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂の割合は、好ましくは４０質量部以下、より好ましくは３５質量部以下、さらに好ましくは３０質量部以下、よりさらに好ましくは１０質量部以下である。また、その下限値は、０質量部である。

[0039] 重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂は、特に制限されないが、好ましくは、２官能以上のエポキシ樹脂が用いられる。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ＡＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＥ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＺ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、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、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン樹脂、トリグリシジルアミノフェノール樹脂のようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂；テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、トリス（グリシジルオキシ）メタンのような上記以外のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、およびこれらを変性したエポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ等が挙げられる。

[0040] さらに好ましくは、より優れた強度、弾性率および耐熱性が得られることから、３官能以上のエポキシ樹脂が用いられる。例えは、パラ型またはメタ

型のトリグリシジルアミノフェノール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、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好ましく用いられる。

[0041] 重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂の市販品としては、限定されないが、例えばｊＥＲ８２５（エポキシ当量１７５ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ８２７（エポキシ当量１８５ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ８２８（エポキシ当量１８９ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ８３４（エポキシ当量２５０ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ８０６（エポキシ当量１６５ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ８０７（エポキシ当量１７０ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ６０４（エポキシ当量１２０ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ６３０（エポキシ当量９８ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ１０３２Ｈ６０（エポキシ当量１６９ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ１５２（エポキシ当量１７５ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ１５４（エポキシ当量１７８ｇ／ｅｑ）、ｊＥＲ１５７Ｓ７０（エポキシ当量２１０ｇ／ｅｑ）、ＹＸ－７７００（エポキシ当量２７３ｇ／ｅｑ）、ＹＸ－８０００（エポキシ当量２０５ｇ／ｅｑ）、ＹＸ－８８００（エポキシ当量１７９ｇ／ｅｑ）、ＹＸ－４０００（エポキシ当量１８６ｇ／ｅｑ）、ＹＸ－７１０５（エポキシ当量４８０ｇ／ｅｑ）およびＹＸ－７４００（エポキシ当量４４０ｇ／ｅｑ）（いずれも商品名、かついずれも三菱ケミカル株式会社製）、ＹＤ－１２７（エポキシ当量１８５ｇ／ｅｑ）、ＹＤ－１２８（エポキシ当量１８９ｇ／ｅｑ）、ＹＤＦ－１７０（エポキシ当量１７０ｇ／ｅｑ）、ＹＤＰＮ－６３８（エポキシ当量１８０ｇ／ｅｑ）およびＴＸ－０９１１（エポキシ当量１７２ｇ／ｅｑ）（いずれも商品名、かついずれも新日鉄住金ケミカル＆マテリアル株式会社製）、ＥＰＩＣＬＯＮ８４０（エポキシ当量１８５ｇ／ｅｑ）、ＥＰＩＣＬＯＮ８５０（エポキシ当量１８９ｇ／ｅｑ）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３０（エポキシ当量１７０ｇ／ｅｑ）、ＥＰＩＣＬＯＮ８３５（エポキシ当量１７２ｇ／ｅｑ）、ＨＰ－４０３２（エポキシ当量１５０ｇ／ｅｑ）、ＨＰ－４７００（エポキシ当量１６２ｇ／ｅｑ）、ＨＰ－４７７０（エポキシ当量２０４ｇ／ｅｑ）、ＨＰ－４７５０（エポキシ当量１８５ｇ／ｅｑ）、ＨＰ－７２００（エポキシ当量２６５ｇ／ｅｑ）、Ｎ

－７３０Ａ（エポキシ当量１７４ｇ／ｅｑ）、Ｎ－７４０（エポキシ当量１８１ｇ／ｅｑ）、Ｎ－７７０（エポキシ当量１８７ｇ／ｅｑ）およびＴＳＲ－４００（エポキシ当量３３８ｇ／ｅｑ）（いずれも商品名、かついずれもＤＩＣ株式会社製）、ＧＡＮ（エポキシ当量１２５ｇ／ｅｑ）、ＧＯＴ（エポキシ当量１３５ｇ／ｅｑ）、ＮＣ－２０００（エポキシ当量２４１ｇ／ｅｑ）およびＮＣ－３０００（エポキシ当量２７５ｇ／ｅｑ）（いずれも商品名、かついずれも日本化薬株式会社製）、ＭＹ－０５００（エポキシ当量１１０ｇ／ｅｑ）、ＭＹ－０６００（エポキシ当量１０６ｇ／ｅｑ）およびＥＣＮ－１２９９（エポキシ当量２３０ｇ／ｅｑ）（いずれも商品名、かついずれもハンツマンジャパン株式会社製）、Ｄ．Ｅ．Ｒ３３１、Ｄ．Ｅ．Ｒ３５４（エポキシ当量１７０ｇ／ｅｑ）（エポキシ当量１８７／ｅｑ）およびＤ．Ｅ．Ｒ３３２（エポキシ当量１７３ｇ／ｅｑ）（いずれも商品名、かついずれもＴＨＥ　ＤＯＷ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ　ＣＯＭＰＡＮＹ社製）等が挙げられる。

[0042] 重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂は、これらのうちの１種を単独で使用してもよく、または２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0043] （硬化剤）

本発明におけるエポキシ樹脂組成物は硬化剤を含有していてもよい。硬化剤は、強度、弾性率、耐熱性および強化繊維との接着性付与等のために用いられる。

[0044] 本発明で用いる硬化剤としては、特に限定されない。例えば、ジシアンジアミド、ウレア類、イミダゾール類、芳香族アミン類、その他のアミン系硬化剤、酸無水物、塩化ホウ素アミン錯体、フェノール類、有機ホスフィン化合物、ベンゾオキサジン類等を用いることができる。

[0045] ジシアンジアミドは融点が高く、低温領域でエポキシ樹脂との相溶性が抑えられる。そのため、硬化剤として用いると、ポットライフが優れたエポキシ樹脂組成物が得られる傾向にあるので好ましい。また、ジシアンジアミドを含むことによって、樹脂の硬化物の機械物性が向上する傾向にあり好まし

い。

[0046] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤としてジシアンジアミドを含む場合、その含有量は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂が有するエポキシ基の全モル数に対して、ジシアンジアミドの活性水素のモル数が０．４倍以上１倍以下となる量とすることが好ましい。このモル比を０．４倍以上にすることにより、耐熱性が良好であり、かつ機械物性が良好、具体的には強度および弾性率が高い硬化物が得られる傾向にある。また、このモル比を１倍以下にすることにより、機械物性、具体的には塑性変形能力および耐衝撃性に優れた硬化物が得られる傾向にある。さらに、このジシアンジアミドの活性水素のモル数を０．５倍以上０．８倍以下にすることによって、硬化物の耐熱性がより優れる傾向にあるため、より好ましい。

[0047] ジシアンジアミドの市販品としては、例えば、ＤＩＣＹ７およびＤＩＣＹ１５（いずれも商品名、かついずれも三菱ケミカル株式会社製）、ＤＩＣＹＡＮＥＸ１４００Ｆ（商品名、エアープロダクツ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0048] ウレア類は、分子内にジメチルウレイド基を有し、高温で加熱することによりイソシアネート基とジメチルアミンを生成し、これらが本発明におけるエポキシ樹脂を活性化するものであれば、特に制限されない。例えば、ジメチルウレイド基が芳香環に結合した芳香族ジメチルウレア、ジメチルウレイド基が脂肪族化合物に結合した脂肪族ジメチルウレア等を挙げることができる。これらの中でも、硬化速度を速くすることができ、かつ樹脂硬化物の耐熱性および曲げ強度を向上する傾向を付与することができるという観点から、芳香族ジメチルウレアが好ましい。

[0049] 芳香族ジメチルウレアとしては、例えば、フェニルジメチルウレア、メチレンビス（フェニルジメチルウレア）、トリレンビス（ジメチルウレア）等が好適に用いられる。具体例としては、４，４’－メチレンビス（フェニルジメチルウレア）（ＭＢＰＤＭＵ）、３－フェニル－１，１－ジメチルウレア（ＰＤＭＵ）、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウ

レア（ＤＣＭＵ）、３－（３－クロロ－４－メチルフェニル）－１，１－ジメチルウレア、２，４－ビス（３，３－ジメチルウレイド）トルエン（ＴＢＤＭＵ）、ｍ－キシリレンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレア等が挙げられる。これらの中でも、硬化速度を速くすることができ、かつ樹脂硬化物の耐熱性を向上する傾向を付与することができるという観点から、ＤＣＭＵ、ＭＢＰＤＭＵ、ＴＢＤＭＵ、ＰＤＭＵがより好ましい。これらは、１種を単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0050] 脂肪族ジメチルウレアとしては、例えばイソホロンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレア、ヘキサメチレンジイソシアネートとジメチルアミンとから得られるジメチルウレア等が挙げられる。

[0051] ウレア類は市販品を用いることもできる。ＤＣＭＵの市販品としては、例えばＤＣＭＵ－９９（商品名、保土谷化学工業社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0052] ＭＢＰＤＭＵの市販品としては、例えばＴｅｃｈｎｉｃｕｒｅ　ＭＤＵ－１１（商品名、Ａ＆Ｃ　Ｃａｔａｌｙｓｔｓ社製）、Ｏｍｉｃｕｒｅ（オミキュア）５２（商品名、ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0053] ＰＤＭＵの市販品としては、例えばＯｍｉｃｕｒｅ（オミキュア）９４（商品名、ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0054] ＴＢＤＭＵの市販品としては、例えばＯｍｉｃｕｒｅ（オミキュア）２４（商品名、ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）、Ｕ－ＣＡＴ　３５１２Ｔ（商品名、サンアプロ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] 脂肪族ジメチルウレアの市販品としては、例えばＵ－ＣＡＴ　３５１３Ｎ（商品名、サンアプロ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0056] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤としてウレア類を含有する場合、その含有量は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上１５質量部以下であり、より好ましくは２質量部以上１０質量部以下である。ウレア類の含有量が１質量部以上であることによって、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂を十分に硬化、および硬化促進することができ、かつエポキシ樹脂の機械物性および耐熱性を向上する傾向を付与することができる。一方、ウレア類の含有量が１５質量部以下であることによって、得られる硬化物の靭性を高く保持できる傾向にある。

[0057] イミダゾール類は、イミダゾールであってもよい。あるいは、イミダゾールアダクト、包接イミダゾール、マイクロカプセル型イミダゾール、安定化剤を配位させたイミダゾール化合物等を用いることもできる。

[0058] これらのイミダゾール類は、その構造の中に非共有電子対を有する窒素原子を有し、これによって本発明におけるエポキシ樹脂のエポキシ基を活性化させることができ、硬化および硬化促進をすることができる。

[0059] イミダゾールの具体例としては、例えば、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、２－ヘプタデシルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－フェニルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾリウムトリメリテイト、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、２，４－ジアミノ－６－（２’－メチルイミダゾリル－（１’））－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－ウンデシルイミダゾリル－（１’））－エチル－ｓ－トリアジン、

２，４－ジアミノ－６－（２’－エチル－４－メチルイミダゾリル－（１’））－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－（２’－メチルイミダゾリル－（１’））－エチル－ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２－フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、２－メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、１－シアノエチル－２－フェニル－４，５－ジ（２－シアノエトキシ）メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0060] アダクト処理、異分子による包接処理、マイクロカプセル処理、または安定化剤を配位させたイミダゾールは、前述したイミダゾールを修飾した物質または化合物である。これらは、イミダゾールに、アダクト処理、異分子による包接処理、マイクロカプセル処理または安定化剤を配位させることで活性を落とすことにより、低温領域で優れたポットライフを発現させると共に、硬化および硬化促進能力を高くすることができる。

[0061] イミダゾール類としては市販品を用いてもよい。イミダゾールの市販品としては、２Ｅ４ＭＺ、２Ｐ４ＭＺ、２ＰＺ－ＣＮ、Ｃ１１Ｚ－ＣＮＳ、Ｃ１１Ｚ－Ａ、２ＭＺＡ－ＰＷ、２ＭＡ－ＯＫ、２Ｐ４ＭＨＺ－ＰＷおよび２ＰＨＺ－ＰＷ（いずれも商品名、かついずれも四国化成工業社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0062] イミダゾールアダクトの市販品としては、例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基へイミダゾール化合物が開環付加した構造を有する、ＰＮ－５０、ＰＮ－５０Ｊ、ＰＮ－４０、ＰＮ－４０Ｊ、ＰＮ－３１、ＰＮ－２３およびＰＮ－Ｈ（いずれも商品名、かついずれも味の素ファインテクノ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0063] 包接イミダゾールの市販品としては、例えばＴＩＣ－１８８、ＫＭ－１８８、ＨＩＰＡ－２Ｐ４ＭＨＺ、ＮＩＰＡ－２Ｐ４ＭＨＺ、ＴＥＰ－２Ｅ４ＭＺおよびＨＩＰＡ－２Ｅ４ＭＺ、ＮＩＰＡ－２Ｅ４ＭＺ（いずれも商品名、かついずれも日本曹達株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されな

い。

[0064] マイクロカプセル型イミダゾールの市販品としては、例えばノバキュアＨＸ３７２１、ＨＸ３７２２、ＨＸ３７４２およびＨＸ３７４８（いずれも商品名、かついずれも旭化成イーマテリアルズ株式会社製）、ＬＣ－８０（商品名、Ａ＆Ｃ　Ｃａｔａｌｙｓｔｓ社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0065] 安定化剤を配位させたイミダゾール化合物は、例えば、四国化成工業株式会社製のイミダゾールアダクトであるキュアダクトＰ－０５０５（ビスフェノールＡジグリシジルエーテル／２－エチル－４－メチルイミダゾールアダクト）に、四国化成工業株式会社製の安定化剤であるＬ－０７Ｎ（エポキシ－フェノール－ホウ酸エステル配合物）を組み合わせることにより用意することができる。上記のキュアダクトＰ－０５０５の替わりに、先に挙げた各種イミダゾールまたはイミダゾールアダクト等のイミダゾール化合物を用いた場合であっても、同様の効果を得ることができる。安定化剤を配位させる前のイミダゾール化合物は、エポキシ樹脂に対する溶解性が低いイミダゾール化合物が好適に用いられ、この点から、当該イミダゾール化合物は、好ましくはキュアダクトＰ－０５０５である。

[0066] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤としてイミダゾール類を含有する場合、その含有量は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上１５質量部以下、より好ましくは２質量部以上１０質量部以下である。イミダゾール類の含有量が１質量部以上であることによって、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の硬化および硬化促進作用、ならびに耐熱性が十分に得られる傾向にある。一方、イミダゾール類の含有量が１５質量部以下であることによって、成形特性により優れた硬化物が得られる傾向にある。

[0067] 芳香族アミン類としては、例えば、３，３’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジエチル－５，５’－ジメチル－４，４

’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジイソプロピル－５，５’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－５，５’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトラエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジイソプロピル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトライソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジ－ｔ－ブチル－５，５’－ジイソプロピル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’，５，５’－テトラ－ｔ－ブチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、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、ｍ－フェニレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのうち、耐熱性および弾性率に優れ、かつ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という観点から、４，４’－ジアミノジフェニルスルホンおよび３，３’－ジアミノジフェニルスルホンから選択される１つ以上を用いることが好ましい。４，４’－ジアミノジフェニルスルホンは、プリプレグのタックライフを長い期間保持することができるという観点からも好ましい。３，３’－ジアミノジフェニルスルホンは、硬化物の弾性率および靭性を高くすることができるため、好ましい。さらに、４，４’－ジアミノジフェニルスルホンと３，３’－ジアミノジフェニルスルホンとを、エポキシ樹脂組成物に一緒に配合することによって、樹脂硬化物の耐熱性および弾性率を調整しやすいため、好ましい。これら芳香族アミン類は単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよい。

[0068] 芳香族アミン類は、市販品を用いてもよい。４，４’－ジアミノジフェニルスルホンの市販品としては、セイカキュアＳ（商品名、活性水素当量６２ｇ／ｅｑ、和歌山精化工業株式会社製）、スミキュアＳ（商品名、活性水素当量６２ｇ／ｅｑ、住友化学株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定

されない。３，３’－ジアミノジフェニルスルホンの市販品としては、３，３’－ＤＡＳ（商品名、活性水素当量６２ｇ／ｅｑ、三井化学ファイン株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0069] その他、芳香族アミン類の市販品としては、ＭＤＡ－２２０（商品名、活性水素当量５０ｇ／ｅｑ、三井化学株式会社製）、“ｊＥＲキュア（登録商標）”Ｗ（活性水素当量４５ｇ／ｅｑ、三菱ケミカル株式会社製）、Ｌｏｎｚａｃｕｒｅ（登録商標）Ｍ－ＤＥＡ（活性水素当量７８ｇ／ｅｑ）、“Ｌｏｎｚａｃｕｒｅ（登録商標）”Ｍ－ＤＩＰＡ（活性水素当量９２ｇ／ｅｑ）、“Ｌｏｎｚａｃｕｒｅ（登録商標）”Ｍ－ＭＩＰＡ（活性水素当量７８ｇ／ｅｑ）および“Ｌｏｎｚａｃｕｒｅ（登録商標）”ＤＥＴＤＡ　８０（活性水素当量４５ｇ／ｅｑ）（いずれも、かついずれもＬｏｎｚａ（株）製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0070] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤として芳香族アミン類を含有する場合、その含有量は、特にジアミノジフェニルスルホンにおいて、エポキシ性樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂のエポキシ当量数に対して、アミノ基の活性水素当量数は、好ましくは０．５倍以上１．５倍以下、より好ましくは０．６倍以上１．４倍以下である。このような範囲とすることによって、得られる硬化物の弾性率、靭性および耐熱性を良好な範囲にすることができる傾向にある。

[0071] 酸無水物の例としては、１分子中に環状の酸無水物基（－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－）を１つ有するジカルボン酸化合物、または１分子中に環状の酸無水物基を２つ有するテトラカルボン酸化合物を挙げることができる。具体的には、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、３－アセトアミドフタル酸無水物、４－ペンテン－１，２－ジカルボン酸無水物、６－ブロモ－１，２－ジヒドロ－４Ｈ－３，１－ベンゾオキサジン－２，４－ジオン、２，３－アントラセンジカルボン酸無

水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらは、１種を単独で使用しても、または２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0072] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤として酸無水物を含有する場合、その含有量は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂のエポキシ当量数に対する酸無水物の酸基の当量数の比率が、好ましくは０．５以上１．５以下であり、より好ましくは０．６以上１．４以下、さらに好ましくは０．７以上１．３以下である。

[0073] フェノール類は、一般的に硬化物の架橋密度を高める。そのため、フェノール類を用いることによって、耐熱性、耐湿性、耐薬品性等に優れる硬化物を得ることができる。

[0074] フェノール類は、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、ＴＤ－２１３１、ＴＤ－２１０６、ＴＤ－２０９３、ＴＤ－２０９１、ＴＤ－２０９０、ＶＨ－４１５０、ＶＨ－４１７０、ＫＨ－６０２１、ＫＡ－１１６０、ＫＡ－１１６３およびＫＡ－１１６５（いずれも商品名、かついずれもＤＩＣ株式会社製）等、ＭＲ－９７０Ｎ、ＭＲ－６００、ＭＲ－９７０、ＭＲ－５０６、ＭＲ－８６０、ＭＲ－３３０７、ＭＲ－５８３、ＭＲ－７５７、ＭＲ－５０８、ＭＲ－１１０、ＭＲ－７５０，ＭＲ－５５０Ｍ、ＭＲ－５８０９、ＭＲ－７５０Ｎ、Ｍ－１、ＭＲ－５５２、ＭＲ－１３０、ＭＲ－２０１５、ＭＲ－３２０、ＭＲ－２０１４、ＭＲ－２０１８、ＭＲ－３４１３、ＭＲ－３４０５、ＭＲ－５０６Ｃ、ＭＲ－３４２４、ＭＷＲ－２０４、ＭＷＲ－１０２Ｅ、ＭＷＲ－２０２Ｌ、ＭＲ－３３２、ＭＷＲ－１０２ＥＭ、ＭＷＲ－１２２３、ＭＷＲ－２０２、ＭＷＲ－２２０５、ＭＷＲ－１０２Ｇ、ＭＷＲ－１２０１およびＭＷ－２０１（いずれも商品名、かついずれも明和化成株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0075] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤としてフェノール類を含有する場合、その含有量は、エポキシ性樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ当量数に対するフェノール類の水酸基の活性水素当量数が、好ましく

は０．５倍以上１．５倍以下となるような量であり、より好ましくは０．６倍以上１．４倍以下となるような量である。含有量をこのような範囲とすることによって、得られる硬化物の弾性率、靭性および耐熱性を良好な範囲にすることができる傾向にある。

[0076] 有機ホスフィン化合物の具体例としては、トリ－ｎ－プロピルホスフィン、トリ－ｎ－ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラメチルホスホニウムアイオダイド、テトラメチルホスホニウムハイドロオキサイド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムクロライド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムクロライド、トリメチルベンジルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルエチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルエチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0077] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤として有機ホスフィン化合物を含有する場合、その含有量は、エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以上５質量部以下、より好ましくは０．５質量部以上３質量部以下である。有機ホスフィン化合物の含有量が０．１質量部以上であることによって、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ樹脂の硬化および硬化促進作用、ならびに耐熱性十分に得られる傾向にある。一方、有機ホスフィン化合物の含有量が５質量部以下であることによって、成形加工性により優れた硬化物が得られる傾向にある。

[0078] ベンゾオキサジン類は、熱によりオキサジン環が開環してフェノール性水酸基が生じ、フェノール類のように一般的に硬化物の架橋密度を高める。そのため、ベンゾオキサジン類を用いることによって、耐熱性、耐湿性、難燃性、耐薬品性等に優れる硬化物を得ることができる。

[0079] 入手可能なベンゾオキサジン類としては、ベンゾオキサジンＦ－ａおよびベンゾオキサジンＰ－ｄ（いずれも商品名、かついずれも四国化成工業株式会社製）、ＪＢＺ－ＯＰ１００ＮおよびＪＢＺ－ＢＰ１００Ｎ（いずれも商品名、かついずれもＪＦＥケミカル株式会社製）、ＢＦ－ＢＸＺおよびＢＳ－ＢＸＺ（いずれも商品名、かついずれも小西化学工業株式会社製）、ＣＲ－２７６（商品名、東北化工株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0080] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物が硬化剤としてベンゾオキサジン類を含有する場合、その含有量は、エポキシ性樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ当量数に対するベンゾオキサジン類を加熱した際に発生する水酸基の活性水素当量数が、好ましくは０．３倍以上３．０倍以下となるような量、より好ましくは０．４倍以上２．５倍以下となるような量である。含有量をこのような範囲とすることによって、得られる硬化物の弾性率、靭性および耐熱性を良好な範囲にすることができる傾向にある。

[0081] （溶剤）

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂フィルムと強化繊維との積層等の取り扱い時に、粘度を適度に調整するために、好ましくは溶剤を含有する。溶剤は、エポキシ樹脂フィルムを製造する際の取り扱い性、作業性を確保するために用いられる。溶剤の含有量は、特に制限はないが、通常、エポキシ樹脂組成物は固形分濃度が好ましくは２５質量％以上８５質量％以下、より好ましくは３０質量％以上８０質量％以下となるように調製される。

[0082] エポキシ樹脂組成物に含まれる溶剤としては特に制限はないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール等が挙げられる。これらの溶剤は適宜２種またはそれ以上の混合溶剤として使用することも可能である。

[0083] （その他の熱可塑性樹脂）

エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂フィルムと強化繊維との積層時の樹脂フロー制御、靭性等の機能の付与を目的として、必要に応じてエポキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂を含有してもよい。

[0084] エポキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテル、ポリオレフィン、液晶ポリマー、ポリアリレート、ポリスルフォン、ポリアクリロニトリルスチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ＡＢＳ、ＡＥＳ、ＡＳＡ、ポリ塩化ビニル、ポリビニルホルマール樹脂、ブロックポリマー等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0085] これらの中でも、樹脂フロー制御性等に優れるという観点から、エポキシ樹脂組成物は、好ましくは、ポリエーテルスルホンおよびポリビニルホルマール樹脂から選択される１つ以上を含む。ポリエーテルスルホンは、エポキシ樹脂組成物の耐熱性および難燃性をより高めるという観点から好ましい。ポリビニルホルマール樹脂は、エポキシ樹脂組成物の耐熱性を損なうことなく、得られるプリプレグのタックを適切な範囲に容易に制御でき、かつ強化繊維とエポキシ樹脂組成物の接着性を改善する観点から好ましい。さらに、ブロックポリマーは、硬化物の靭性および耐衝撃性を向上させるため、好ましい。

[0086] ポリビニルホルマール樹脂としては、ビニレック（登録商標）Ｋ（平均分子量：５９，０００）、ビニレック（登録商標）Ｌ（平均分子量：６６，０００）、ビニレック（登録商標）Ｈ（平均分子量：７３，０００）およびビニレック（登録商標）Ｅ（平均分子量：１２６，０００）（いずれも商品名、かついずれもＪＮＣ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0087] 得られる繊維強化エポキシ樹脂複合シートに１８０℃を超える耐熱性が必

要とされる場合、その他の熱可塑性樹脂としてポリエーテルスルホンおよびポリエーテルイミドから選択される１つ以上が、本発明におけるエポキシ樹脂組成物に含まれると好ましい。ポリエーテルスルホンの市販品としては、例えば、スミカエクセル（登録商標）３６００Ｐ（平均分子量：１６，４００）、スミカエクセル（登録商標）５００３Ｐ（平均分子量：３０，０００）、スミカエクセル（登録商標）５２００Ｐ（平均分子量：３５，０００）、スミカエクセル（登録商標）７６００Ｐ（平均分子量：４５，３００）（いずれも住友化学株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。ポリエーテルイミドの市販品としては、例えば、ＵＬＴＥＭ１０００（平均分子量：３２，０００）、ＵＬＴＥＭ１０１０（平均分子量：３２，０００）、ＵＬＴＥＭ１０４０（平均分子量：２０，０００）（いずれも商品名、かついずれもＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックス株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0088] ブロックポリマーとしては、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｍ５２、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｍ５２Ｎ、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｍ２２、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｍ２２Ｎ、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ １２３、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ ２５０、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ ０１２、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｅ２０およびＮａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ Ｅ４０（いずれも商品名、かついずれもＡＲＫＥＭＡ社製）、ＴＰＡＥ－８、ＴＰＡＥ－１０、ＴＰＡＥ－１２、ＴＰＡＥ－２３、ＴＰＡＥ－３１、ＴＰＡＥ－３８、ＴＰＡＥ－６３、ＴＰＡＥ－１００およびＰＡ－２６０（いずれも商品名、かついずれもＴ＆Ｋ ＴＯＫＡ社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0089] これらの熱可塑性樹脂は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0090] エポキシ樹脂組成物がエポキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂を含有する場合、その含有量は、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂１００質量部に対して、好ましくは１５質量部以下、より好ましくは１０質量部以下である。エ

ポキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂の含有量が１５質量部以下であることによって、耐衝撃性を維持しながら、樹脂フロー制御および成形加工性の改良効果が良好に発揮される傾向にある。

[0091] （任意成分）

エポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、公知の様々な添加剤を含有してもよい。具体的には、組成物の貯蔵安定性を向上するため、または硬化物の変色または変質を避けるために、エポキシ樹脂組成物に酸化防止剤または光安定剤を添加してもよい。

[0092] その具体例としては、各種市販されている、スミライザーＢＨＴ、スミライザーＳ、スミライザーＢＰ－７６、スミライザーＭＤＰ－Ｓ、スミライザーＧＭ、スミライザーＢＢＭ－Ｓ、スミライザーＷＸ－Ｒ、スミライザーＮＷ、スミライザーＢＰ－１７９、スミライザーＢＰ－１０１、スミライザーＧＡ－８０、スミライザーＴＮＰ、スミライザーＴＰＰ－ＲおよびスミライザーＰ－１６（いずれも住友化学（株）製）、アデカスタブＡＯ－２０、アデカスタブＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－４０、アデカスタブＡＯ－５０、アデカスタブＡＯ－６０ＡＯ－７０、アデカスタブＡＯ－８０、アデカスタブＡＯ－３３０、アデカスタブＰＥＰ－４Ｃ、アデカスタブＰＥＰ－８、アデカスタブＰＥＰ－２４Ｇ、アデカスタブＰＥＰ－３６、アデカスタブＨＰ－１０、アデカスタブ２１１２、アデカスタブ２６０、アデカスタブ５２２Ａ、アデカスタブ３２９Ｋ、アデカスタブ１５００、アデカスタブＣ、アデカスタブ１３５Ａおよびアデカスタブ３０１０（いずれも旭電化工業（株）製）、チヌビン７７０、チヌビン７６５、チヌビン１４４、チヌビン６２２、チヌビン１１１、チヌビン１２３およびチヌビン２９２（いずれもチバスペシャリティーケミカルズ（株）製）、ファンクリルＦＡ－７１１ＭおよびＦＡ－７１２ＨＭ（いずれも日立化成工業（株）製）等が挙げられる。

[0093] エポキシ樹脂組成物に、これらの酸化防止剤または光安定剤を含有させる場合、その添加量は特に限定されない。ただし、エポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．００１質量部以上２０

質量部以下の範囲、より好ましくは０．０１質量部以上１５質量部以下の範囲である。

[0094] その他の添加剤としては、熱硬化性エラストマー、熱可塑性エラストマー、難燃剤（例えば、リン含有エポキシ樹脂、赤燐、ホスファゼン化合物、リン酸塩類、リン酸エステル類等）、シリコーンオイル、湿潤分散剤、消泡剤、脱泡剤、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド、エステル類、パラフィン類等の離型剤、結晶質シリカ、溶融シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム等の粉体や金属酸化物、金属水酸化物、ガラス繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン等の無機フィラー、炭素繊維、セルロースナノファイバー等の有機フィラー、表面有機化処理した無機フィラー等、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、シランカップリング剤、導電材等の公知の添加剤が挙げられる。さらに必要に応じて、スリップ剤、レベリング剤、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤、紫外線吸収剤等を配合することもできる。

[0095] これらは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて併用してもよい。

[0096] ［エポキシ樹脂フィルム］

本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートの構成の一部をなすエポキシ樹脂フィルムは、エポキシ樹脂組成物からなるフィルムである。エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量は０．２質量％以上１０質量％以下であることが好ましい。エポキシ樹脂フィルムは、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートを製造する際の中間材料である。エポキシ樹脂フィルムの一方または両方の面に、開繊した繊維が所定の方向に配向している状態で、強化繊維が積層されて、繊維強化エポキシ樹脂複合シートが得られる。後に詳細に述べるが、強化繊維が積層される際、必要に応じて、加熱処理、加圧処理等がなされる。

[0097] エポキシ樹脂フィルムの製造方法は、特に限定されないが、エポキシ樹脂組成物をＰＥＴフィルム、離型紙等の基材の表面に塗布して成膜する方法が

好ましい。成膜方法には、例えば、ロールコート、リバースコート、コンマコート、ナイフコート、ダイコート、グラビアコート、溶融押出成形法、溶液流延法、Ｔダイ法、カレンダー法等が挙げられるが、これらのいずれの方法を用いても良い。さらに、共押出法またはラミネート法を用いることにより、厚さを厚くしたり、または樹脂組成の異なる層を積層してフィルムを製造することもできる。

[0098] このような方法でエポキシ樹脂フィルムを製造する際には、加熱等によりフィルム形状が保てる程度にエポキシ樹脂組成物の乾燥、硬化反応またはそれらの組み合わせを進行させればよい。エポキシ樹脂組成物が溶剤を含む場合、加熱、減圧、風乾等の手法を用いて大部分の溶剤を除去することにより、エポキシ樹脂フィルム全体を１００質量％とした場合のエポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量が０．２質量％以上１０質量％以下となるように溶剤を除去すると好ましい。エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量は、より好ましくは０．３質量％以上、さらに好ましくは０．５質量％以上、よりさらに好ましくは１．０質量％以上である。また、エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量は、より好ましくは８質量％以下、さらに好ましくは６質量％以下、よりさらに好ましくは３質量％以下である。

[0099] エポキシ樹脂フィルムの溶剤含有量が１０質量％以下であることによって、得られる繊維強化エポキシ樹脂複合シートの溶剤含有量が５質量％を超え難くなり（後述する）、ボイドが少なく、成形加工性等により優れた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを得ることができる。エポキシ樹脂フィルムの溶剤含有量は少ない程好ましいが、０．２質量％以上であることによって、エポキシ樹脂組フィルムに強化繊維を積層し易くなる。エポキシ樹脂フィルムの溶剤含有量は、エポキシ樹脂フィルムを２００℃のオーブンにて、１．５時間加熱して溶剤を揮発させ、重量測定することで求めることができる。

[0100] エポキシ樹脂フィルムの厚さは、特に制限はないが、好ましくは１０μｍ以上、より好ましくは１５μｍ以上、特に好ましくは２０μｍ以上である。また、当該エポキシ樹脂フィルムの厚さは、好ましくは２００μｍ以下、よ

り好ましくは１００μｍ以下、特に好ましくは５０μｍ以下である。エポキシ樹脂フィルムの厚さが上記下限以上であれば樹脂に弾かれにくくフィルムを製造することができる。エポキシ樹脂フィルムの厚さが上記上限以下であればフィルム製造時にフィルムの形態を容易に保持し易いため、好ましい。

[0101] ［強化繊維（開繊した繊維）］

本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、上記のようなエポキシ樹脂組成物からなるフィルムと、その一方または両方の面に積層された強化繊維とを含み、前記強化繊維は、開繊した繊維が所定の方向に配向している。また、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、前述の強化繊維が積層された面に、さらにエポキシ樹脂フィルムが積層されている形態も含む。換言すると、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、前述のエポキシ樹脂フィルムと、開繊した繊維が所定の方向に配向した前述の強化繊維と、前述のエポキシ樹脂フィルムとが、この順において積層された構成からなっていてもよい。このような構成によると、最終的に製造される各々の成形品に合わせた中間材料としての最適な構成を予め取らせておくことが可能となる。

[0102] ここで、本明細書全体において、「エポキシ樹脂フィルムの一方または両方の面に積層された強化繊維」において使用されている「積層」とは、エポキシ樹脂フィルムの物性値およびその形状、積層のために行われる処理の種類およびその条件等に応じて、「少なくとも一部において融着した上での積層」、「少なくとも一部において付着した上での積層」および「少なくとも一部において圧着した上での積層」の意味も含む。より具体的には、「積層された強化繊維」とは、必要に応じて加熱処理、加圧処理、冷却処理およびそれらの組み合わせの処理等がなされた後の状態での「積層された強化繊維」をも含まれる。さらに、本明細書において、「開繊した繊維が所定の方向に配向した状態」とは、強化繊維から開繊した複数の繊維について、例えば、各々の繊維が同一平面上の平行方向または略平行方向に、好ましくは同間隔または略同間隔を挟んで延びている状態を意味する。

[0103] 開繊した繊維が所定の方向に配向した強化繊維の素材としては、特に限定されず、繊維強化樹脂複合シートを構成する強化繊維として公知の素材から用途等に応じて適宜選択すればよい。強化繊維の素材の具体例としては、炭素繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、高強度ポリエステル繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維、バサルト繊維等の各種の無機繊維または有機繊維等を用いることができる。これらの中でも、比強度および比弾性の観点から、炭素繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、窒化珪素繊維が好ましい。さらに、これらの中でも、成形加工性、耐熱性、電磁波遮蔽性および軽量性の観点から、炭素繊維が特に好ましい。強化繊維として炭素繊維を用いる場合、金属による表面処理を施してもよい。

[0104] これら開繊した繊維が所定の方向に配向した強化繊維の素材は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて併用してもよい。

[0105] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートでは、強化繊維の体積含有率Ｖｆが５～７０％であることが必要である。強化繊維の体積含有率Ｖｆを５％以上にすることによって、強化繊維による十分な補強効果が発揮されるため、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、優れた強度、特に曲げ強度および引張強度を有する。一方で、強化繊維の体積含有率Ｖｆを７０％以下にすることによって、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、良好な成形加工性を保つことができる。

[0106] 強化繊維の体積含有率Ｖｆは、好ましくは２０％以上であり、より好ましくは４０％以上である。また、強化繊維の体積含有率Ｖｆは、好ましくは６５％以下であり、より好ましくは６０％以下である。強化繊維の体積含有率Ｖｆは、強化繊維の種類および太さ、繊維が配向する繊維幅、樹脂フィルムの厚さ等を調整することにより設定できる。そして、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの製造時に加える温度および圧力等を適宜制御することによって最終的な成形品の力学特性を良好とすることができる。本明細書における強化繊維の体積含有率Ｖｆは、燃焼法によって測定される値とする。

[0107] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂フィルムの一方または両方の面に、開繊した繊維が所定の方向に配向した強化繊維を加熱下で積層する工程を含むことによって、製造できる。この製造方法に関して、図に基づいて説明する。

[0108] 図１は、本実施形態の繊維強化エポキシ樹脂複合シートを製造する際に用いられる装置の構成例を示す概略図である。図１において各符号は、加熱ロール１、冷却ロール２、無端ベルト３、引き出しロール４、巻き取り用のボビン５、炭素繊維束Ｆ１、開繊繊維Ｆ２、エポキシ樹脂フィルムＲ１、および繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳを表している。図１に示す製造装置は、強化繊維束Ｆ１およびエポキシ樹脂フィルムＲ１を用いて、開繊した繊維が所定の方向に配向した強化繊維を含む繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳを連続的に製造する装置である。

[0109] 製造装置は、具体的には、互いに上下方向に並んで配置された複数対（図１では２対）の加熱ロール１と、当該加熱ロール１の群の下側に位置し、互いに上下方向に並んで配置された複数対（図１では２対）の冷却ロール２と、上下方向に並ぶ２本加熱ロール１および２本の冷却ロール２の縦列にそれぞれ掛け回された一対の無端ベルト３と、一対の無端ベルト３の下側に位置する一対の引き出しロール４と、巻き取り用のボビン５とを備えている。

[0110] 図示されていないが、最上段の加熱ロール１の近傍には、強化繊維束Ｆ１を開繊して帯状に広げることによって開繊繊維Ｆ２を連続的に形成する開繊機構が設けられている。開繊機構としては、例えば、繊維束を広げて、長繊維を同一方向または略同一方向に延びるように平たく広げる処理をすることが可能な機構であればよい。例えば、繊維束を叩いて広げる機構、または繊維束に風を当てて広げる機構等の種々の機構が用いられる。

[0111] ２対の加熱ロール１は、それぞれ電気ヒータまたは加熱流体等によって加熱される。２対の加熱ロール１は、無端ベルト３を介して開繊繊維Ｆ２とエポキシ樹脂フィルムＲ１とを互いに重ね合せた状態で両側から挟み込みながら加熱することにより、開繊繊維Ｆ２をエポキシ樹脂フィルムＲ１に連続的

に積層させる。

[0112] 複数対の冷却ロール２は、それぞれ冷却流体等に用いて冷却される。複数対の冷却ロール２は、無端ベルト３を介して開繊繊維Ｆ２が積層された状態のエポキシ樹脂フィルムＲ１を両側から挟み込みながら冷却して下方へ送り出すことにより、所定の厚さの繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳを連続的に成形する。

[0113] 一対の引き出しロール４は、製造された繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳに張力を加えながら連続的に下方へ引き出す。

[0114] 巻き取り用のボビン５は、モータ等の駆動源によって回転し、一対の引き出しロール４により引き出された繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳを順次巻き取る。その結果、ロール状の繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳが形成される。

[0115] なお、図１に示される無端ベルト３を用いずに、離型性の高いフィルムを用いてエポキシ樹脂フィルムＲ１と開繊した強化繊維とを所定の方向、例えば同一平面上において略同間隔を挟んだ略平行方向に一緒に流して巻き取る方法によっても、繊維強化樹エポキシ脂複合シートＳを製造することが可能である。

[0116] エポキシ樹脂フィルムＦ１の一方の面に、開繊した繊維が所定の方向に配向した強化繊維を積層する場合、図１で示した開繊繊維Ｆ２を両側から送らずに、片方側から送ればよい。これによって、エポキシ樹脂フィルムの一方の面に開繊繊維Ｆ２を加熱下で積層した繊維強化エポキシ樹脂複合シートＳが得られる。

[0117] 繊維強化エポキシ樹脂複合シートの厚さは、特に制限されないが、好ましくは２５μｍ以上、より好ましくは３０μｍ以上、さらに好ましくは３５μｍ以上である。また、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの厚さは、好ましくは２３０μｍ以下、より好ましくは１３０μｍ以下、さらに好ましくは８０μｍ以下である。本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートの厚さがこのような範囲内にあることによって、当該シートが成形加工性に優れ

、最終的に得られる成形品の力学特性も良好となるため好ましい。

[0118] 具体的には、均一に開繊されて薄く拡がった強化繊維とエポキシ樹脂とを加熱条件下で合わせることにより、繊維が樹脂に含浸しやすくなる。含浸性に優れた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを得ることで強化繊維が有する強度を十分に発揮できるようになる。また、応力がかかった際に、繊維強化エポキシ樹脂複合シートが複数積層された積層体（後述する構造体等）の層間剥離が発生し難く、疲労特性にも優れる。さらに、繊維強化エポキシ樹脂複合シートを用いる際の成形加工性をより優れたものにすることができる。なお、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの厚さは、樹脂フィルムの厚さも影響するが、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの製造時に加える温度および圧力等を適宜制御することによって上記範囲内にすることができる。

[0119] 繊維強化エポキシ樹脂複合シートの溶剤含有量は、０．０２質量％以上５質量％以下であることが好ましい。上述したように、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの溶剤含有量は、エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量に影響される。繊維強化エポキシ樹脂複合シートの溶剤含有量が前述の範囲であることによって、ボイドが少なく、かつ成形加工性等により優れた繊維強化エポキシ樹脂複合シートとなる。繊維強化エポキシ樹脂複合シートの溶剤含有量は、エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量の測定と同様にして求められる。

[0120] 本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、スポーツ用途、一般産業用途、および航空宇宙用途に好適に用いられる。より具体的には、スポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニスおよびバドミントンのラケット用途、ホッケー等のスティック用途、ならびにスキーポール用途に好適に用いられる。さらに、一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両等の移動体の構造材、ドライブシャフト、板バネ、風車ブレード、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、ならびに補修補強材料等に好適に用いられる。

[0121] ［構造体］

前述の実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートが複数積層され

た繊維強化複合板または繊維強化成形体は、各種用途に用いられる構造体として適用される。この構造体は、本実施形態における繊維強化複合板、繊維強化成形体またはこれらの組み合わせのみからなるものであってもよい。あるいは、当該繊維強化複合板、繊維強化成形体またはこれらの組み合わせと他の材料とから構成されるものであってもよい。他の材料としては、例えば金属、インジェクション成形された熱可塑性樹脂製部材等が挙げられる。

[0122] 構造体が、繊維強化複合板、繊維強化成形体またはこれらの組み合わせと金属とから構成される場合、繊維強化複合板等と金属、例えばアルミニウムとの接着強度がより大きいほど好ましい。後の実施例で示すように、本実施形態における繊維強化複合板または繊維強化成形体は、繊維強化ポリアミド６樹脂複合シートを用いる成形体と比較して、アルミニウム接着強度に優れている。具体的には、後の実施例で示すアルミニウム接着強度の測定方法と同じ方法で測定された場合、本実施形態における繊維強化複合板または繊維強化成形体のアルミニウム接着強度は、好ましくは０．３Ｎ以上、より好ましくは０．３４以上、さらに好ましくは０．４以上である。上限は特に限定されない。このように、繊維強化複合板または繊維強化成形体の構成において金属材料と優れた接着強度を有するという観点から、本発明の繊維強化エポキシ樹脂複合シートが汎用性に優れていることが分かる。

[0123] さらに、後の実施例で示すように、本発明の繊維強化エポキシ樹脂複合シートから製造される繊維強化複合板または繊維強化成形体は、繊維強化ポリアミド６樹脂複合シートおよび市販の熱硬化性エポキシ樹脂含浸炭素繊維プリプレグと比較して、より低吸水性である。具体的には、後の実施例で示す吸水率の測定方法と同じ方法で測定された場合、繊維強化複合板または繊維強化成形体の吸水率は、好ましくは１．５％以下、より好ましくは１％以下、さらに好ましくは０．８％以下である。このように、繊維強化複合板または繊維強化成形体の構成において低吸水性、すなわち中間材料の繊維強化エポキシ樹脂複合シートについても低吸水性であるという観点から、本発明の繊維強化エポキシ樹脂複合シートが性能安定性に優れていることが分かる。

[0124] このような構造体は、その一部または全部が本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シートで構成されているので、難燃性、耐熱性、汎用性および性能安定性に優れ、良好な力学特性も有する。このような構造体は、前述した用途だけでなく、例えば航空機または自動車の内装部材、電気機器用筐体、電子機器用筐体等にも適用できる。

[0125] 本実施形態における繊維強化複合板または繊維強化成形体は、繊維強化エポキシ樹脂複合シートを複数積層されて構成される。これらを製造する際、繊維強化エポキシ樹脂複合シートを複数積層した状態で、加熱および加圧、すなわちプレス成形される。このときの加熱温度は、好ましくは８０～３００℃、より好ましくは１８０～２２０℃である。さらに、加圧力は、好ましくは０．５～１５ＭＰａ、より好ましくは２～１０ＭＰａである。

[0126] 以上、本発明の概要について説明したが、本実施形態における繊維強化エポキシ樹脂複合シート等をまとめると下記の通りである。

[0127] 本発明の第１の態様における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂フィルムと、その一方または両方の面に積層された強化繊維とを含む繊維強化エポキシ樹脂複合シートであり、前記強化繊維は、開繊した繊維が所定の方向に配向しており、前記強化繊維の体積含有率Ｖｆが５～７０％である。

[0128] このような構成を採用することによって、成形加工性に優れた繊維強化エポキシ樹脂複合シートが得られる。

[0129] 第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、前記強化繊維が積層された面に、さらにエポキシ樹脂フィルムが積層されている形態も含む。換言すると、前記繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、前記エポキシ樹脂フィルムと、開繊した繊維が所定の方向に配向した前記強化繊維と、前記エポキシ樹脂フィルムとが、この順において積層された構成からなっていてもよい。

[0130] このような構成を採用することによって、最終的に製造される各々の成形品に合わせた中間材料としての最適な構成を予め取らせておくことが可能となる。

[0131] 第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートにおいて、前記エポキシ樹脂フィルムは、重量平均分子量が１５００以上のエポキシ樹脂からなることが好ましい。あるいは、前記エポキシ樹脂フィルムは、重量平均分子量が１５００以上のエポキシ樹脂と重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂との混合物であり、全エポキシ樹脂１００質量部に対する、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂の割合が６０質量部以上であってもよい。

[0132] このようにエポキシ樹脂フィルムのエポキシ樹脂における重量平均分子量およびその割合を調整することによって、繊維強化エポキシ樹脂複合シートに優れた耐衝撃性を付与することができる。

[0133] 第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートの厚さは、２５～２３０μｍであることが好ましい。このような厚さを確保することによって、当該シートが成形加工性に優れる。

[0134] 第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートにおいて、前記強化繊維は炭素繊維であることが好ましい。炭素繊維を用いることによって、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの成形加工性、耐熱性、電磁波遮蔽性、および軽量性を確保できる。

[0135] 第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートにおいて、前記エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量は、０．２質量％以上１０質量％以下であることが好ましい。溶剤含有量をこのような範囲内にすることによって、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの成形加工性等をより良好にできる。

[0136] 本発明の第２の態様の繊維強化複合板および第３の態様の繊維強化複合体は、上記第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートが複数積層されている。これらは各種用途で用いられる構造体の素材として好適である。

[0137] 本発明の第４の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートの製造方法は、上記第１の態様の繊維強化エポキシ樹脂複合シートの製造方法であって、エポキシ樹脂フィルムの一方または両方の面に、開繊した繊維が所定の方向に配向した強化繊維を加熱下で積層する工程を含む。

[0138] 本発明の第５の態様の繊維強化成形体の製造方法は、上記第３の態様の繊

維強化成形体の製造方法であって、前記繊維強化エポキシ樹脂複合シートを金型内で複数積層し、温度８０～３００℃、圧力０．５～１５ＭＰａでプレス成形する工程を含む。

実施例

[0139] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

［原料］

実施例で用いた原料、具体的にはエポキシ樹脂、炭素繊維および溶剤は以下の通りである。溶剤を用いることによって、後に述べるようにエポキシ樹脂組成物、具体的にはエポキシ樹脂のメチルエチルケトン溶液を調製した。

（エポキシ樹脂）

（ａ）ｊＥＲ１２５６：固形ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、Ｍｗ：約５０，０００、エポキシ当量：約８，０００ｇ／ｅｑ、三菱ケミカル株式会社製

（硬化剤）

（ｂ）ベンゾオキサジンＰ－ｄ、四国化成工業株式会社製

（ｃ）フェノールノボラックＨ－４、明和化成株式会社製

（炭素繊維）

（ｄ）ＴＲ５０Ｓ１５Ｌ（ＰＡＮ系炭素繊維）、１５Ｋ（１５０００フィラメント）、三菱ケミカル株式会社製

（ｅ）Ｔ－７００（ＰＡＮ系炭素繊維）、１２Ｋ（１２０００フィラメント）、東レ株式会社製

（溶剤）

メチルエチルケトン

[0140] ＜実施例１＞

エポキシ樹脂（ａ）（固形）と溶剤（液体）とを、固形物濃度が４０質量％になるように容器に計量した。容器中においてこれらを混合および溶解して、エポキシ樹脂の４０質量％メチルエチルケトン溶液を得た。この溶液を

シリコーン処理したＰＥＴフィルム上にスロットダイ式塗工装置（株式会社廉井精機製）により塗工速度２．０ｍ／分の速度で塗布し、乾燥温度１５０℃で６分乾燥させ、厚さ５０μｍのエポキシ樹脂フィルムを得た。このエポキシ樹脂フィルムには、溶剤が２．１質量％残存していた。

[0141] このエポキシ樹脂フィルムと上記炭素繊維（ｄ）とを用い、図１に示した製造装置によって、炭素繊維束を開繊しつつ本実施形態の繊維強化エポキシ樹脂複合シートを得た。このとき、ロール温度（図１に示した加熱ロール１の温度）は２２０℃とし、送り速度は１０ｍ／分とした。

[0142] 得られた繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂フィルムの片面に、開繊された炭素繊維束が積層されたものである。炭素繊維の体積含有率、すなわち繊維体積含有率Ｖｆは４３％であり、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの厚さは４０～６０μｍであった。

[0143] 得られた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを、０°方向に１５枚、４５°方向に１５枚、９０°方向に１５枚、－４５°方向に１５枚積層し、温度２２０℃、圧力２ＭＰａ、かつ３０分間の加熱加圧条件（プレス成形条件）で、３００ｍｍ×３００ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の成形体を得た。

[0144] ＜実施例２＞

エポキシ樹脂（ａ）（固形）と硬化剤（ｂ）および（ｃ）と溶剤（液体）とを、固形物濃度が４０質量％になるように容器に計量した。容器中においてこれらを混合および溶解して、エポキシ樹脂の４０質量％メチルエチルケトン溶液を得た。この溶液をシリコーン処理したＰＥＴフィルム上にスロットダイ式塗工装置（株式会社廉井精機製）により塗工速度２．０ｍ／分の速度で塗布し、乾燥温度１５０℃で６分乾燥させ、厚さ５０μｍのエポキシ樹脂フィルムを得た。このエポキシ樹脂フィルムには、溶剤が２．３質量％残存していた。

[0145] 得られた繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、エポキシ樹脂フィルムの片面に、開繊された炭素繊維束が積層されたものである。炭素繊維の体積含有率、すなわち繊維体積含有率Ｖｆは４０％であり、繊維強化エポキシ樹脂複

合シートの厚さは４０～６０μｍであった。

[0146] 得られた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを、０°方向に１５枚、４５°方向に１５枚、９０°方向に１５枚、－４５°方向に１５枚積層し、温度２２０℃、圧力２ＭＰａ、かつ３０分間の加熱加圧条件（プレス成形条件）で、３００ｍｍ×３００ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の成形体を得た。

[0147] ＜実施例３＞

炭素繊維（ｅ）を用いた以外は実施例１と同じ方法によって、繊維体積含有率Ｖｆが４３％であり、厚さが４０～６０μｍである繊維強化エポキシ樹脂複合シートを得た。得られた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを、０°方向に３０枚、９０°方向に３０枚積層し、温度１２０℃、圧力５ＭＰａ、かつ１５分間の加熱加圧条件（プレス成形条件）で、１１０ｍｍ×１１０ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の成形体を得た。

[0148] ＜実施例４＞

エポキシ樹脂フィルムの両面に開繊された炭素繊維束を積層させたこと以外は実施例１と同じ方法によって、繊維体積含有率Ｖｆが６０％であり、厚さが６０～８０μｍである繊維強化エポキシ樹脂複合シートを得た。

[0149] 得られた繊維強化エポキシ樹脂複合シートを、０°方向に１１枚、４５°方向に１１枚、９０°方向に１１枚、－４５°方向に１１枚積層し、温度２２０℃、圧力２ＭＰａ、かつ３０分間の加熱加圧条件（プレス成形条件）で、３００ｍｍ×３００ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の成形体を得た。

[0150] ＜比較例１＞

樹脂フィルムとしてポリアミド６樹脂（三菱ケミカル社製、「ダイアミロンＣ－Ｚ」）フィルムを用いた以外は実施例１と同じ方法によって、繊維体積含有率Ｖｆが４３％であり、厚さが４０～６０μｍである繊維強化樹脂複合シートを得た。さらに、実施例１と同様の方法によって、３００ｍｍ×３００ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の成形体を得た。

[0151] ＜比較例２＞

実施例１～４の繊維強化エポキシ樹脂複合シートの代替として熱硬化性エ

ポキシ樹脂に炭素繊維の集合体が含浸したプリプレグ（三菱ケミカル社製、「パイロフィル＃３５０」）を用いた。このプリプレグの炭素繊維の体積含有率、すなわち繊維体積含有率Ｖｆは５８％であり、厚さは１７０μｍであった。このプリプレグを、０°方向に３枚、４５°方向に３枚、９０°方向に３枚、－４５°方向に３枚積層した。次いで、この積層体を、オートクレーブで圧力５９０ＫＰａ、温度１３０℃、１２０分間の条件で加熱硬化させて、３００ｍｍ×３００ｍｍ×２ｍｍ（厚さ）の成形体を得た。

[0152] 実施例１～４および比較例１～２において得られた各成形体の曲げ破壊強度および曲げ弾性率、引張強度および引張弾性率（実施例３は除く）、吸水率、ならびにアルミニウム接着強度を、以下に示す条件で測定した。その結果を各繊維強化エポキシ樹脂複合シート（またはプリプレグ）および各成形体の特徴と共に後の表１に示す。

[0153] ［曲げ破壊強度および曲げ弾性率］

成形体の曲げ破壊強度および曲げ弾性率は、ＪＩＳ Ｋ７０７４：１９８８の４点曲げ試験（Ｂ法）に準じて測定した。

[0154] ［引張強度および引張弾性率］

成形体の引張強度および引張弾性率は、ＪＩＳ Ｋ７１６５：２００８に準じて測定した。

[0155] ［吸水率］

各成形体の２ｃｍ×２ｃｍ×２ｍｍのサイズの試験片を、８５℃、０．１ＭＰａの条件下において８時間にわたり乾燥させた。乾燥後、常圧に戻し、８５℃で１６時間保持した。その後、デシケーター内で室温に戻し、試験片の質量（Ａ）を測定した。その後、８５℃、８５％ＲＨの条件下において試験片を縦に配置して、７日間保持した。その後、常温下に戻し、直ちに試験片の質量（Ｂ）を測定した。成形体の質量変化率、すなわち吸湿率（％）を、式：（（Ｂ）－（Ａ））／（Ａ）×１００から求めた。この吸水率の評価試験は１つの実施例または比較例毎に３つの試験片を用いて実施して、平均値を吸湿率（％）とした。

[0156] ［アルミニウム接着強度］

１２．７（長辺長さ）ｃｍ×６ｃｍ（短辺長さ）×２ｍｍ（厚さ）の成形体の試験片の表面を無水エタノールでふき取り、８５℃、０．１ＭＰａの条件下で８時間にわたり乾燥した。次いで、常圧に戻して、８５℃で１６時間保持した後、デシケーター内で室温に戻した。その後、成形体の試験片の表面に、接着剤としてコニシ株式会社製クイック５を塗布して、１２．７（長辺長さ）ｃｍ×５ｃｍ（短辺長さ）×１５μｍ（厚さ）のアルミニウム箔（株式会社ＵＡＣＪ製箔製、製品名１Ｎ３０）を４ｃｍ（短辺長さ）貼り付け、１ｋｇのＳＵＳ板を載せて１時間にわたり圧着して、試験用サンプルを作製した（図２参照。図２において各符号は、アルミニウム箔６、成形体の試験片７を表している。）。試験用サンプルからはみ出した接着剤をカッターで取り除き、２３℃、５０％ＲＨにおいて２４時間保存した。その後、インストロン社製５５８２型万能試験機を用いて、９０°の角度で引張速度５０ｍｍ／分における剥離試験を実施した。この剥離試験は、成形体の試験片毎に各３点実施し、初期と終期の０．５ｃｍのデータを除外した平均値をアルミニウム接着強度（Ｎ）の値とした。

[0157]

[表1]

	樹脂の種類	炭素繊維の種類	繊維体積含有率 Vf (%)	樹脂複合シートの厚さ (プリプレグの厚さ) (μm)	成形体製造時の条件	曲げ破壊強度 (Mpa)	曲げ弾性率 (Gpa)	引張強度 (Mpa)	引張弾性率 (Gpa)	吸水率 (%)	アルミニウム接着強度 (N)
実施例1	エポキシ樹脂(a)	(d) (フィルム片面)	43	40-60	220℃ 2MPa	723.9	31.0	648.6	32.9	0.8	0.50
実施例2	エポキシ樹脂(a) (硬化剤(b)及び(c)含有)	(d) (フィルム片面)	40	40-60	220℃ 2MPa	734.4	32.4	648.1	33.5	0.8	0.34
実施例3	エポキシ樹脂(a)	(e) (フィルム片面)	43	40-60	120℃ 5MPa	423.2	30.5	—	—	0.8	0.50
実施例4	エポキシ樹脂(a)	(d) (フィルム両面)	60	60-80	220℃ 2MPa	923.7	46.3	917.0	45.9	0.6	0.50
比較例1	ポリアミド6樹脂	(d) (フィルム片面)	43	40-60	220℃ 2MPa	720.8	30.9	717.5	34.9	2.1	0.28
比較例2	熱硬化性エポキシ樹脂含浸炭素繊維プリプレグ (三菱ケミカル社製、「パイロフィル#350J」)		58	170	130℃ 590kPa	1010.0	40.5	810.3	47.1	1.2	0.34

[0158] この結果から明らかなように、実施例１～４における成形体は良好な曲げ破壊強度と曲げ弾性率を有しており、かつ、実施例１～２および４における成形体は良好な引張強度と引張弾性率の特性を有していた。すなわち、実施例１～４における繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、そのシート自体の厚さが比較的薄いことにより優れた成形加工性を有しているだけでなく、比較例２におけるプリプレグを用いた成形体の力学特性と比較することによって、実施例１～４における最終的な成形体の力学特性も同程度に良好となっていることが分かった。なお、表１において、「－」は未測定を示す。

[0159] さらに、実施例１～４における成形体は、比較例１におけるポリアミド６樹脂を代替に使用して製造された成形体および比較例２における成形体と比べて、顕著に吸水率が低く、かつアルミニウム接着強度が高かった。すなわち、本発明の繊維強化エポキシ樹脂複合シートによると、特に、吸水による成形体の強度等の物性値の低下および寸法変化を引き起こし難く、その上、金属材料、特にアルミニウムと組み合わせて構成される構造体等に好適に用いられることがわかる。

[0160] このように、本発明にかかる繊維強化エポキシ樹脂複合シートは、低吸水性を有し、かつ金属材料に対する接着強度、特にアルミニウム接着強度に優れているという点から、性能安定性および汎用性にも優れていることがわかった。

[0161] この出願は、２０１９年６月２０日に出願された日本国特許出願特願２０１９－１１４３５８号を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0162] 本発明を表現するために、前述において具体例等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更および／または改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態または改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態または当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括される

と解釈される。

産業上の利用可能性

[0163] 本発明は、繊維強化樹脂複合シートに関する技術分野において、スポーツ・レジャー用途、一般産業用途、航空機用材料用途等の広範な産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂フィルムと、その一方または両方の面に積層された強化繊維とを含む繊維強化エポキシ樹脂複合シートであり、

前記強化繊維は、開繊した繊維が所定の方向に配向しており、前記強化繊維の体積含有率Ｖｆが５～７０％である、繊維強化エポキシ樹脂複合シート。

[請求項2] 前記エポキシ樹脂フィルムは、重量平均分子量が１５００以上のエポキシ樹脂からなる、請求項１に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シート。

[請求項3] 前記エポキシ樹脂フィルムは、重量平均分子量が１５００以上のエポキシ樹脂と重量平均分子量１５００未満のエポキシ樹脂との混合物であり、全エポキシ樹脂１００質量部に対する、重量平均分子量１５００以上のエポキシ樹脂の割合が６０質量部以上である、請求項１に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シート。

[請求項4] 厚さが２５～２３０μｍである、請求項１～３のいずれか１項に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シート。

[請求項5] 前記強化繊維が炭素繊維である、請求項１～４のいずれか１項に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シート。

[請求項6] 前記エポキシ樹脂フィルム中の溶剤含有量が０．２質量％以上１０質量％以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シート。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シートが複数積層された繊維強化複合板。

[請求項8] 請求項１～６のいずれか１項に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シートが複数積層された繊維強化成形体。

[請求項9] 請求項１～６のいずれか１項に記載の繊維強化エポキシ樹脂複合シートの製造方法であって、

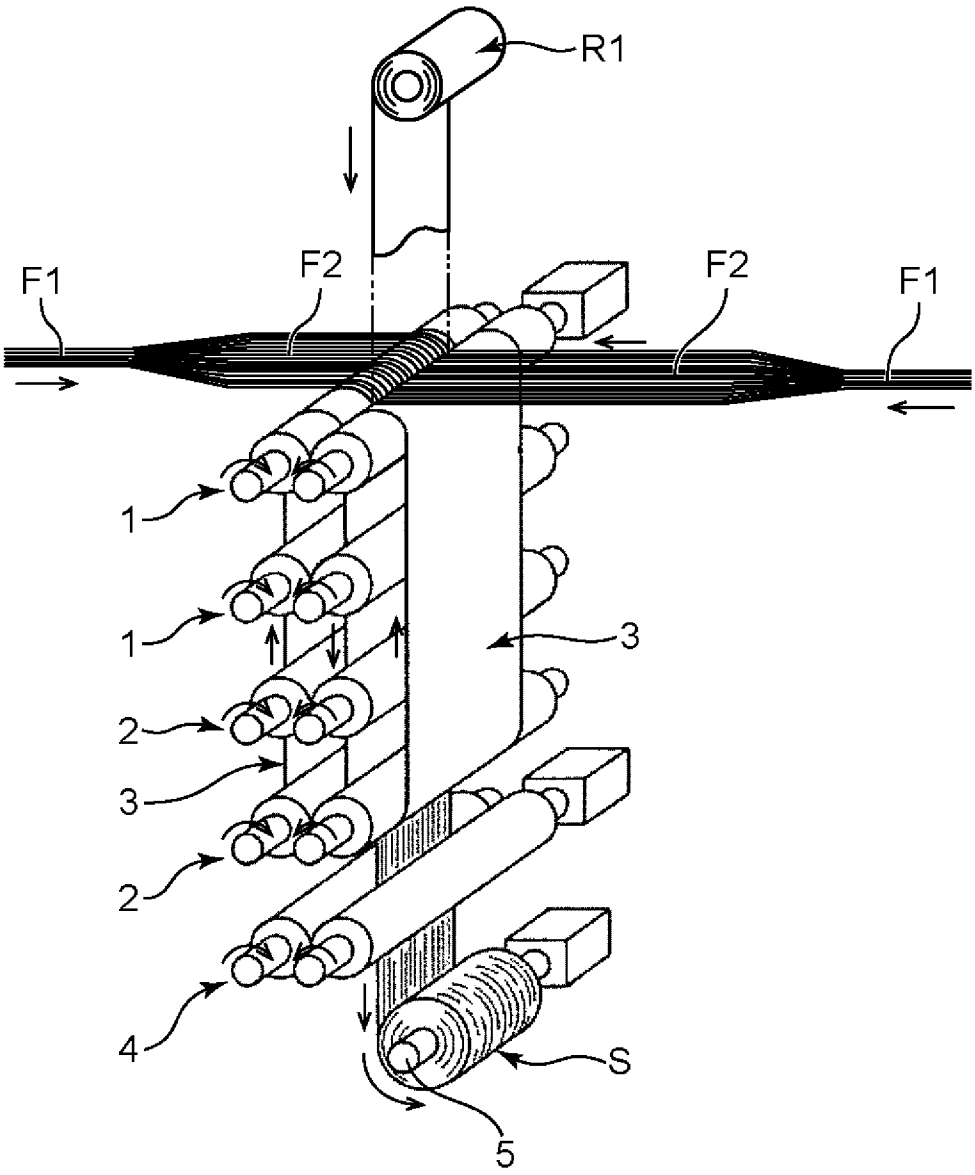
エポキシ樹脂フィルムの一方または両方の面に、開繊した繊維が所

定の方向に配向した強化繊維を加熱下で積層する工程を含む、繊維強化エポキシ樹脂複合シートの製造方法。

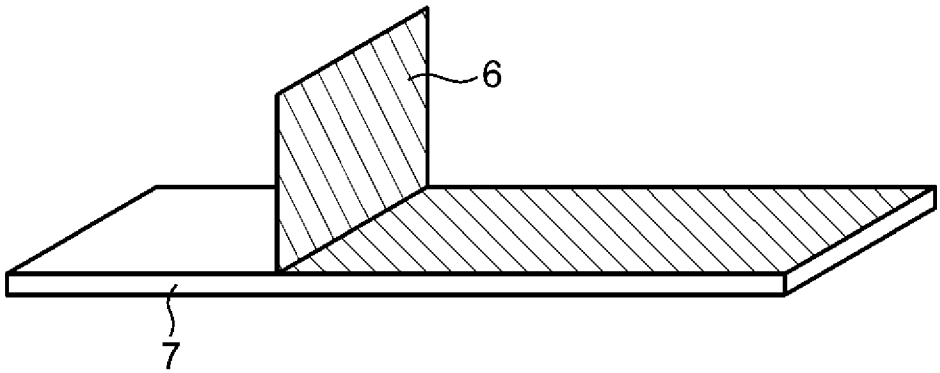
[請求項10] 請求項８に記載された繊維強化成形体の製造方法であって、

前記繊維強化エポキシ樹脂複合シートを金型内で複数積層し、温度８０～３００℃、圧力０．５～１５ＭＰａでプレス成形する工程を含む、繊維強化成形体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/022511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B 5/02(2006.01)i ; B32B 27/04(2006.01)i; B32B 27/12(2006.01)i; B32B 27/24(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i
FI: B32B27/04 Z; B32B27/12; B32B27/38; B32B5/02 B; B32B27/24; 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)
B32B5/02; B32B27/04; B32B27/12; B32B27/24; B32B27/38; C08J5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2016-006131 A (THE DOSHISHA et al.) 14.01.2016 (2016-01-14) claims, paragraphs [0001], [0011]-[0015], [0033]-[0034], example 1, comparative examples 1-3	1, 4-10 1-10
Y	JP 2016-130011 A (ADWELDS KK) 21.07.2016 (2016-07-21) claims, paragraphs [0013], [0043]-[0053], fig. 4-6	1-10
Y	JP 2005-330482 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02.12.2005 (2005-12-02) claims, paragraphs [0012]-[0015], [0024]	2-10
A	JP 2014-208457 A (FUKUI-KEN) 06.11.2014 (2014-11-06) claims, paragraph [0019], examples 1-4	1-10
A	JP 2012-192565 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD. et al.) 11.10.2012 (2012-10-11) claims, examples	1-10
A	WO 2017/022607 A1 (FUKUI-KEN) 09.02.2017 (2017-02-09) claims, fig. 1	1-10

☐ 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
14 August 2020 (14.08.2020)	25 August 2020 (25.08.2020)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/022511

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-006131 A	14 Jan. 2016	(Family: none)	
JP 2016-130011 A	21 Jul. 2016	(Family: none)	
JP 2005-330482 A	02 Dec. 2005	(Family: none)	
JP 2014-208457 A	06 Nov. 2014	US 2016/0039185 A claims, paragraph [0039], examples 1-4 WO 2014/156836 A1 EP 2979856 A1	
JP 2012-192565 A	11 Oct. 2012	(Family: none)	
WO 2017/022607 A1	09 Feb. 2017	US 2018/0215110 A1 claims, fig. 1 EP 3333214 A1 CN 107735433 A KR 10-2018-0033170 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/022511

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 5/02(2006.01)i; B32B 27/04(2006.01)i; B32B 27/12(2006.01)i; B32B 27/24(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i
FI: B32B27/04 Z; B32B27/12; B32B27/38; B32B5/02 B; B32B27/24; 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））

B32B5/02; B32B27/04; B32B27/12; B32B27/24; B32B27/38; C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-006131 A (学校法人同志社 ほか) 14.01.2016 (2016-01-14) 特許請求の範囲、[0001]、[0011]-[0015]、[0033]-[0034]、実施例１、比較例１-３	1, 4-10
Y		1－10
Y	JP 2016-130011 A (株式会社アドウェルズ) 21.07.2016 (2016-07-21) 特許請求の範囲、[0013]、[0043]-[0053]、図４-６	1-10
Y	JP 2005-330482 A (東レ株式会社) 02.12.2005 (2005-12-02) 特許請求の範囲、[0012]-[0015]、[0024]	2-10
A	JP 2014-208457 A (福井県) 06.11.2014 (2014-11-06) 特許請求の範囲、[0019]、実施例1-4	1-10
A	JP 2012-192565 A (三菱レイヨン株式会社 ほか) 11.10.2012 (2012-10-11) 特許請求の範囲、実施例	1-10
A	WO 2017/022607 A1 (福井県) 09.02.2017 (2017-02-09) 特許請求の範囲、図1	1-10

☐ 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
14.08.2020	25.08.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
鶴　剛史 4S 4670

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/022511

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-006131 A	14.01.2016	（ファミリーなし）	
JP 2016-130011 A	21.07.2016	（ファミリーなし）	
JP 2005-330482 A	02.12.2005	（ファミリーなし）	
JP 2014-208457 A	06.11.2014	US 2016/0039185 A1 Claims, [0039], Examples 1-4 WO 2014/156836 A1 EP 2979856 A1	
JP 2012-192565 A	11.10.2012	（ファミリーなし）	
WO 2017/022607 A1	09.02.2017	US 2018/0215110 A1 Claims, FIG. 1 EP 3333214 A1 CN 107735433 A KR 10-2018-0033170 A	