(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4月23日(23.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/080474 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/21 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/040933

(22) 国際出願日： 2019年10月17日(17.10.2019)

(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 2018-195636 2018年10月17日(17.10.2018) JP

(71) 出願人: 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一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 河村 奈緒 (**KAWAMURA Nao**); 〒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). 寺西 拓也(**TERANISHI Takuya**); 〒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: 田▲崎▼ 聡, 外 (**TAZAKI Akira** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (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：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** PREPREG, FIBER-REINFORCED COMPOSITE RESIN MOLDED BODY, METHOD FOR PRODUCING TUBULAR MOLDED BODY, EPOXY RESIN COMPOSITION, AND TUBULAR MOLDED BODY

(54) 発明の名称：プリプレグ、繊維強化複合樹脂成形体、管状成形体の製造方法、エポキシ樹脂組成物、および管状成形体

(57) **Abstract:** Provided is a prepreg from which a fiber-reinforced composite resin molded body, which is completely cured in a short time even at a low temperature and has excellent mechanical properties such as excellent flexural modulus, flexural strength, and breaking strain, and excellent heat resistance, can be obtained. A prepreg according to the present invention comprises an epoxy resin composition and a reinforcement fiber, wherein the epoxy resin composition includes: component (A) which is an oxazolidone-type epoxy resin; component (B) which is a novolac-type epoxy resin; component (C) which is a urea compound; and component (D) which is a curing agent, and the content of component (A) is 40-70 mass%, and the content of component (B) is 15-40 mass%, with respect to the total mass of total epoxy resins included in said epoxy resin composition.

(57) 要約：低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を得ることができるプリプレグを提供する。本発明のプリプレグは、エポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含み、前記エポキシ樹脂組成物は、成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂、成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂、成分（Ｃ）：尿素化合物、および成分（Ｄ）：硬化剤を含み、前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量に対して、前記成分（Ａ）の含有量が４０～７０質量％であり、前記成分（Ｂ）の含有量が１５～４０質量％である。

WO 2020/080474 A1

明　細　書

発明の名称 ：

プリプレグ、繊維強化複合樹脂成形体、管状成形体の製造方法、エポキシ樹脂組成物、および管状成形体

技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグ、繊維強化複合樹脂成形体、管状成形体の製造方法、エポキシ樹脂組成物、および管状成形体に関する。

本願は、２０１８年１０月１７日に、日本に出願された特願２０１８－１９５６３６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 繊維強化複合材料の１つである繊維強化複合樹脂成形体は、軽量で、高強度、高剛性であることから、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。繊維強化複合樹脂成形体の中でも、繊維強化複合樹脂管状体は、例えば、釣り竿、ゴルフクラブ用シャフト、スキーポール、自転車フレーム等のスポーツ・レジャー用途に多用されている。

[0003] 繊維強化複合樹脂成形体の製造方法としては、強化繊維等の長繊維からなる補強材にマトリ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、繊維強化複合樹脂成形体中の強化繊維の含有量を管理しやすいとともに、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。

[0004] プリプレグから繊維強化複合樹脂成形体を得る具体的な方法としては、例えば、オートクレーブを用いた成形方法、プレス成形、内圧成形、オーブン成形等が挙げられる。これらのいずれの方法においても、通常は、プリプレグを２枚以上積層し、目的の型状に賦型後、加熱硬化する際、硬化までに約１６０℃以上の条件で約２～６時間程度の時間が必要である。すなわち、繊維強化複合樹脂成形体の製造には、高温および長時間の処理が必要とされて

いる。

成形サイクルを向上するためには、１００～１４０℃程度の比較的低温で、数分から数十分程度の短時間で成形できることが求められる。

また、繊維強化複合樹脂成形体を金型から取り出す際の変形を避けるため、繊維強化複合樹脂成形体には耐熱性が求められる。具体的には、硬化後のプリプレグ、すなわち繊維強化複合樹脂成形体のガラス転移温度が、成形時の金型の温度よりも高いことが望まれる。

[0005] プリプレグに用いられるマトリクス樹脂としては、機械物性、耐熱性、取り扱い性に優れるエポキシ樹脂組成物が広く用いられる。特に、スポーツ・レジャー用途や産業用途等に使用されるエポキシ樹脂組成物は、破断歪と耐熱性の両立が求められている。エポキシ樹脂組成物の破断歪を向上させるには、例えばエポキシ樹脂組成物の架橋密度を低くすることが有効である。しかし、エポキシ樹脂組成物の架橋密度を低くすると、硬化物のガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下しやすくなる。エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が低くなると、繊維強化複合樹脂成形体のガラス転移温度も低くなる。そのため、繊維強化複合樹脂成形体の破断歪と耐熱性の両立は困難である。

従って、低温でも短時間で硬化が完了してハイサイクル成形が可能であり、かつ優れた機械物性、とりわけ優れた破断歪と、耐熱性とを備えた繊維強化複合樹脂成形体が得られるエポキシ樹脂組成物やプリプレグが求められている。

[0006] 強度に優れるゴルフシャフト用プリプレグとして、特許文献１には、破断歪に優れる潜在性硬化剤としてジシアンジアミドを用い、熱可塑性樹脂エラストマーとしてポリビニルホルマールを用いたエポキシ樹脂組成物をマトリクス樹脂と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

[0007] 特許文献1：日本国特開２０１５－１２９９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１に記載のエポキシ樹脂組成物が強化繊維に含浸したプリプレグは、１３０℃において２時間の硬化時間を必要とし、上述の要求に合致するものではない。

[0009] 本発明は、低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を得ることができるプリプレグと、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の態様を有する。

[0011] ［１］エポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含むプリプレグであって、

前記エポキシ樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）を含み、

前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量に対して、前記成分（Ａ）の含有量が４０～７０質量％であり、前記成分（Ｂ）の含有量が１５～４０質量％である、プリプレグ。

成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂

成分（Ｃ）：尿素化合物

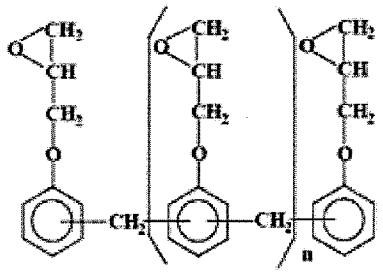
成分（Ｄ）：硬化剤

［２］前記エポキシ樹脂組成物中における前記成分（Ｂ）の含有量に対する前記成分（Ａ）の含有量の質量比（成分（Ａ）の含有量／成分（Ｂ）含有量）が１．２以上である、［１］に記載のプリプレグ。

［３］前記成分（Ｂ）が下記式（２）で示される構造に由来する構造単位を有する、［１］または［２］に記載のプリプレグ。

[0012]

[化1]



・・・（2）

[0013] （式（２）中、ｎは１～３０の整数を表す。）

［４］前記強化繊維が炭素繊維である、［１］～［３］のいずれかに記載のプリプレグ。

［５］前記成分（Ｄ）がアミン型の硬化剤である、［１］～［４］のいずれかに記載のプリプレグ。

［６］前記成分（Ｃ）がフェニルジメチルウレアである、［１］～［５］のいずれかに記載のプリプレグ。

［７］前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対して、前記成分（Ｃ）の含有量が１～１０質量部である、［１］～［６］のいずれかに記載のプリプレグ。

［８］前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対して、前記成分（Ｄ）の含有量が２～１５質量部である、［１］～［７］のいずれかに記載のプリプレグ。

［９］［１］～［８］のいずれかに記載のプリプレグの２枚以上が積層された積層体の硬化物である、繊維強化複合樹脂成形体。

［１０］管状成形体の製造方法であって、

樹脂組成物と強化繊維とを含む管状のプリプレグを金型に配置する工程、

１３０℃以上で前記管状のプリプレグを加熱する工程、

前記管状のプリプレグ内部から媒体が膨張することにより前記管状のプリプレグを金型に押し付けて成形する工程、を含み、

前記樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）を含む、管状成形体の製造方法。

成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂

成分（Ｄ）：硬化剤

［１１］前記管状成形体は環状の湾曲部を有し、

前記管状のプリプレグを環状に湾曲させる工程を含む、［１０］に記載の管状成形体の製造方法。

［１２］エポキシ樹脂および硬化剤を含み、ガラス転移点が１４０℃以上であるエポキシ樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂組成物を１３０℃～１５０℃で加熱して硬化樹脂板としたときの、以下の測定方法における硬化完了時間が１２分以下であり、

前記硬化樹脂板は、曲げ強度が１７４ＭＰａ以上、曲げ弾性率が３．６ＧＰａ以上、破断歪が９％以上である、エポキシ樹脂組成物。

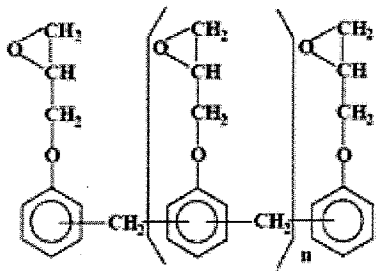
（測定方法）

ＪＩＳ　Ｋ　６３００に準じ、ダイ温度１４０℃でのトルク値（Ｎ・ｍ）の変化を測定し、トルク－時間曲線を得る。得られたトルク－時間曲線の接線の傾きが最大値となった後、その傾きが最大値の１／３０となるときの時間を硬化完了時間とする。

［１３］前記エポキシ樹脂が環構造を有する、［１２］に記載のエポキシ樹脂組成物。

［１４］前記エポキシ樹脂が下記式（２）で示される構造に由来する構造単位を有する、［１２］または［１３］に記載のエポキシ樹脂組成物。

[0014] [化2]



・・・（2）

[0015] （式（２）中、ｎは１～３０の整数を表す。）

［１５］前記エポキシ樹脂が尿素化合物を含む、［１２］～［１４］のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

［１６］湾曲部を有する管状成形体であって、

樹脂組成物の硬化物と炭素繊維とを含み、

前記樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）を含む、管状成形体。

成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂

成分（Ｄ）：硬化剤

発明の効果

[0016] 本発明のプリプレグは、低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を得ることができる。

本発明の繊維強化複合樹脂成形体は、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる。

発明を実施するための形態

[0017] ［プリプレグ］

本発明のプリプレグは、エポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含む。

[0018] ＜エポキシ樹脂組成物＞

エポキシ樹脂組成物は、以下に示す成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）、および成分（Ｄ）を含む。また、エポキシ樹脂組成物は、成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）以外の成分（任意成分）を含んでいてもよい。

[0019] （成分（Ａ））

成分（Ａ）は、オキサゾリドン型エポキシ樹脂である。オキサゾリドン型エポキシ樹脂は、オキサゾリドン環構造を有するエポキシ樹脂である。

エポキシ樹脂組成物が成分（Ａ）を含むことで、プリプレグの常温での作業性が良好となる。また、エポキシ樹脂組成物の硬化物（以下、「樹脂硬化

物」ともいう。）の耐熱性、破断歪、および強化繊維との接着性が高まり、耐熱性および破断歪に優れる繊維強化複合樹脂成形体が得られる。

なお、本明細書において「常温」とは、３０℃を意味する。

[0020] オキサゾリドン環構造は、イソシアネート基とエポキシ基の付加反応により生成する。

オキサゾリドン型エポキシ樹脂の製造方法としては特に限定されず、例えば、イソシアネート化合物とエポキシ樹脂とを、オキサゾリドン環形成に用いられる触媒の存在下で反応させることにより、ほぼ理論量で得ることができる。イソシアネート化合物とエポキシ樹脂は、当量比（イソシアネート化合物：エポキシ樹脂）１：２～１：１０の範囲で反応させることが好ましい。イソシアネート化合物とエポキシ樹脂の当量比が上記範囲であれば、樹脂硬化物の耐熱性および耐水性がより良好となる傾向にある。

[0021] 成分（Ａ）の原料となるイソシアネート化合物としては特に限定されないが、オキサゾリドン環構造をエポキシ樹脂の骨格に組み込むためには、複数のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物が好ましい。また、樹脂硬化物が高い耐熱性を有するためには、剛直な構造を持つジイソシアネートが好ましい。

イソシアネート化合物の具体例としては、メタンジイソシアネート、ブタン－１，１－ジイソシアネート、エタン－１，２－ジイソシアネート、ブタン－１，２－ジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、プロパン－１，３－ジイソシアネート、ブタン－１，４－ジイソシアネート、２－ブテン－１，４－ジイソシアネート、２－メチルブテン－１，４－ジイソシアネート、２－メチルブタン－１，４－ジイソシアネート、ペンタン－１，５－ジイソシアネート、２，２－ジメチルペンタン－１，５－ジイソシアネート、ヘキサン－１，６－ジイソシアネート、ヘプタン－１，７－ジイソシアネート、オクタン－１，８－ジイソシアネート、ノナン－１，９－ジイソシアネート、デカン－１，１０－ジイソシアネート、ジメチルシランジイソシアネート、ジフェニルシランジイソシアネート、ω，ω’－１，３－ジ

メチルベンゼンジイソシアネート、ω，ω’－１，４－ジメチルベンゼンジイソシアネート、ω，ω’－１，３－ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、ω，ω’－１，４－ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、ω，ω’－１，４－ジメチルナフタレンジイソシアネート、ω，ω’－１，５－ジメチルナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，３－ジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジイソシアネート、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、１－メチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、１－メチルベンゼン－２，５－ジイソシアネート、１－メチルベンゼン－２，６－ジイソシアネート、１－メチルベンゼン－３，５－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－２，４’－ジイソシアネート、ナフタレン－１，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、２，３’－ジメトキシビスフェニル－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメトキシジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジメトキシジフェニルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジフェニルサルファイト－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルフォン－４，４’－ジイソシアネート等の２官能イソシアネート化合物；ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等の３官能以上のイソシアネート化合物；前記イソシアネート化合物の２量体や３量体等の多量体、アルコールやフェノールによりマスクされたブロックイソシアネートおよびビスウレタン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらのイソシアネート化合物は１種を単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0022] 上記イソシアネート化合物の中でも、樹脂硬化物の耐熱性がより向上する傾向にある観点から、２官能イソシアネート化合物または３官能イソシアネート化合物が好ましく、２官能イソシアネート化合物がより好ましく、イソホロン、ベンゼン、トルエン、ジフェニルメタン、ナフタレン、ノルボルネンポリメチレンポリフェニレンポリフェニル、ヘキサメチレンから選ばれる骨格を有する２官能イソシアネート化合物がさらに好ましい。

イソシアネート化合物の官能基数が適度に多ければ、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性が低下しにくくなる。イソシアネート化合物の官能基数が適度に少なければ、樹脂硬化物の耐熱性が低下しにくくなる。

[0023] 成分（Ａ）の原料となるエポキシ樹脂としては、各種のエポキシ樹脂を用いることができるが、オキサゾリドン環構造を効率的にエポキシ樹脂の骨格に組み込むためには、分子の両末端にエポキシ基を持つエポキシ樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールＡ型、ビスフェノールＦ型、ビスフェノールＡＤ型、ビスフェノールＳ型、テトラメチルビスフェノールＡ型、テトラメチルビスフェノールＦ型、テトラメチルビスフェノールＡＤ型、テトラメチルビスフェノールＳ型、テトラブロモビスフェノールＡ型、ビフェニル型等の２価フェノール類由来のエポキシ樹脂；１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１，１－（４－ヒドロキシフェニル）エタン、４，４－〔１－〔４－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール等のトリス（グリシジルオキシフェニル）アルカン類等に由来するエポキシ樹脂；フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノールＡノボラック型等のノボラック由来のエポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらのエポキシ樹脂は１種を単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

エポキシ樹脂としては、成分（Ａ）の粘度が過度に上昇するのを抑制でき

る観点から、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、ビフェニル型エポキシ樹脂が好ましい。

[0024] イソシアネート化合物として、トリレンジイソシアネートのようなトルエン骨格を有する２官能イソシアネート（例えば、１－メチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、１－メチルベンゼン－２，５－ジイソシアネート、１－メチルベンゼン－２，６－ジイソシアネート、１－メチルベンゼン－３，５－ジイソシアネート）１分子と、エポキシ樹脂としてビスフェノールＡジグリシジルエーテル２分子とを、混合反応させて得られる付加反応物は、プリプレグの常温での作業性と樹脂硬化物の耐熱性を良好なものとするために特に好ましい。

[0025] 成分（Ａ）の市販品としては、例えば、ＡＥＲ４１５２、ＡＥＲ４１５１、ＬＳＡ３３０１、ＬＳＡ２１０２（いずれも商品名、旭化成イーマテリアルズ株式会社製）；ＡＣＲ１３４８（商品名、株式会社ＡＤＥＫＡ製）；ＤＥＲ（登録商標。以下同様。）の８５２、８５８（いずれも商品名、ダウ・ケミカル日本株式会社製）；ＴＳＲ－４００（商品名、ＤＩＣ株式会社製）；ＹＤ－９５２（商品名、新日鉄住金化学株式会社製）等が挙げられる。いずれも本発明に好ましく用いられるが、ＡＥＲ４１５２やＴＳＲ－４００が特に好ましい。

成分（Ａ）は１種を単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0026] エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ａ）の含有量は４０質量％以上であり、４１質量％以上が好ましく、４２質量％以上がより好ましい。また、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ａ）の含有量は７０質量％以下であり、６５質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５５質量％以下が特に好ましい。

エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ａ）の含有量は、例えば、４０～７０質量％が好ましく、４

０～６５質量％がより好ましく、４１～６０質量％がさらに好ましく、４２～５５質量％がことさら好ましい。

エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ａ）の含有量が上記下限値以上であれば、樹脂硬化物の耐熱性や炭素繊維への接着性、機械物性が向上する傾向にあり、耐熱性と機械物性を両立した繊維強化複合樹脂成形体が得られる。エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ａ）の含有量が上記上限値以下であれば、タックやドレープ性に優れたプリプレグを得ることができるとともに、破断歪が高くボイドの無い樹脂硬化物を得ることができる傾向にある。

[0027]（成分（Ｂ））

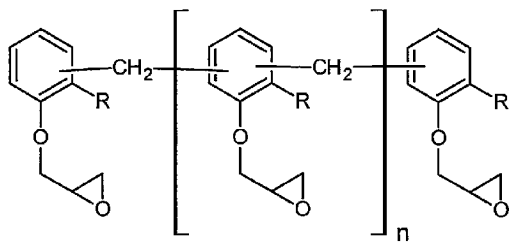
成分（Ｂ）は、ノボラック型エポキシ樹脂である。

エポキシ樹脂組成物が成分（Ｂ）を含むことで、樹脂硬化物の耐熱性を良好に維持することが可能となる。加えて、エポキシ樹脂組成物の速硬化性が向上し、低温でも短時間で硬化が完了するプリプレグが得られる。

[0028] 成分（Ｂ）としては、例えば、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等が挙げられる。

成分（Ｂ）が下記式（１）で示される構造に由来する構造単位を有することが好ましく、下記式（２）で示される構造に由来する構造単位を有することが耐熱性の観点からより好ましい。

[0029] [化3]



・・・（１）

[0030]（式（１）中、Ｒは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を表し、ｎは１～３０の整数を表す。）

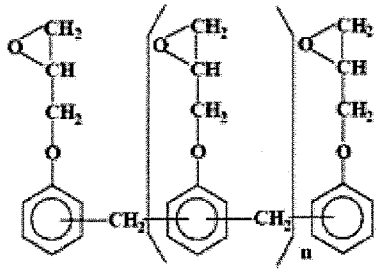
[0031] 式（１）のＲにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プ

ロピル基、イソプロピル基が挙げられ、メチル基が好ましい。

式（１）のＲにおけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基が挙げられ、メトキシ基が好ましい。

式（１）のＲにおけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0032] [化4]



・・・（２）

[0033] （式（２）中、ｎは１～３０の整数を表す。）

[0034] フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ｊＥＲ（登録商標。以下同様。）の１５２、１５４（いずれも商品名、三菱ケミカル株式会社製）；エピクロン（登録商標。以下同様。）のＮ－７４０、Ｎ－７７５（いずれも商品名、ＤＩＣ株式会社製）等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピクロンのＮ－６６０、Ｎ－６６５（いずれも商品名、ＤＩＣ株式会社製）；ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０２Ｓ（いずれも商品名、日本化薬株式会社製）；ＹＤＣＮ－７００、ＹＤＣＮ－７０１（いずれも商品名、新日鉄住金化学株式会社製）等が挙げられる。

成分（Ｂ）は１種を単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0035] エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ｂ）の含有量は１５質量％以上であり、２０質量％以上が好ましい。また、エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ｂ）の含有量は４０質量％以下であり、３５質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ｂ）の含有量は、例えば、１５～４０質量％が好ましく、１５～３５質量％がより好ましく、２０～３５質量％がさらに好ましく、２０～３０質量％がことさら好ましい。

エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ｂ）の含有量が上記下限値以上であれば、樹脂硬化物の耐熱性が向上する傾向にあり、耐熱性に優れた繊維強化複合樹脂成形体が得られる。加えて、エポキシ樹脂組成物の速硬化性が向上し、低温でも短時間で硬化が完了するプリプレグが得られる。エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量％）に対する成分（Ｂ）の含有量が上記上限値以下であれば、樹脂硬化物の機械物性が向上する傾向にあり、機械物性に優れた繊維強化複合樹脂成形体が得られる。加えて、破断歪が高くボイドの無い樹脂硬化物を得ることができる傾向にある。また、エポキシ樹脂組成物の粘度が過度に上昇するのを抑制でき、エポキシ樹脂組成物の調製が容易となる。

[0036] 耐熱性の観点から、エポキシ樹脂組成物中における成分（Ｂ）の含有量に対する成分（Ａ）の含有量の質量比（成分（Ａ）の含有量／成分（Ｂ）の含有量）は１．２以上が好ましく、１．６以上がより好ましい。

靭性及び強度の観点から、エポキシ樹脂組成物中における成分（Ｂ）の含有量に対する成分（Ａ）の含有量の質量比（成分（Ａ）の含有量／成分（Ｂ）の含有量）は５．０以下が好ましく、４．０以下がより好ましい。

[0037]（成分（Ｃ））

成分（Ｃ）は、尿素化合物である。

エポキシ樹脂組成物が成分（Ｃ）を含むことで、エポキシ樹脂組成物の速硬化性が向上し、低温でも短時間で硬化が完了するプリプレグが得られる。加えて、樹脂硬化物の破断歪を含む機械物性の低下を抑制できる。

[0038] 尿素化合物としては、３－フェニル－１，１－ジメチル尿素、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素（ＤＣＭＵ）、３－（３－

クロロ－４－メチルフェニル）－１，１－ジメチル尿素、２，４－ビス（３，３－ジメチルウレイド）トルエン等が挙げられる。

靭性と強度を両立する観点から、尿素化合物としてはフェニルジメチルウレア（ＰＤＭＵ）であることが好ましい。

[0039] 尿素化合物の市販品としては、例えば、２，４－ビス（３，３－ジメチルウレイド）トルエン（ＴＢＤＭＵ）は、オミキュア（登録商標。以下同様。）２４（ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられ、フェニルジメチルウレア（ＰＤＭＵ）は、オミキュア９４（ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられ、４，４’－メチレンビス（フェニルジメチルウレア）（ＭＤＭＵ）は、オミキュア５２、オミキュア５４（以上、ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製）等が挙げられ、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素は、ＤＣＭＵ９９（保土ヶ谷化学株式会社製）等が挙げられる。

[0040] エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対する成分（Ｃ）の含有量は１～１０質量部が好ましく、２～８質量部がより好ましい。

エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対する成分（Ｃ）の含有量が上記下限値以上であれば、硬化促進機能が充分に得られる。エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対する成分（Ｃ）の含有量が上記上限値以下であれば、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性が高まる。

[0041]（成分（Ｄ））

成分（Ｄ）は、硬化剤である。

成分（Ｄ）としては、アミン型の硬化剤が好ましい。アミン型の硬化剤は、粒子状の熱活性型の潜在性硬化剤であり、他の成分と組み合わせることにより、比較的低温での硬化が可能となる。また、アミン型の硬化剤は分散性に優れるため、硬化反応の速度が速まる。

[0042] アミン型の硬化剤としては、例えば、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等の芳香族アミン、脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、およびこれらの異性体、変成体等が挙げられる。アミン型の硬化剤としては、プリプレグの保存性に優れる観点から、ジシアンジアミドが特に好ましい。

これらのアミン型の硬化剤は１種を単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0043] 成分（Ｄ）の市販品としては、例えば、ＤＩＣＹＡＮＥＸ（登録商標。以下同様。）１４００Ｆ（商品名、エボニック　ジャパン株式会社製）；ｊＥＲキュア（登録商標）のＤＩＣＹ７、ＤＩＣＹ１５（いずれも商品名、三菱ケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0044] エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対する成分（Ｄ）の含有量は２～１５質量部が好ましく、５～９質量部がより好ましい。

エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対する成分（Ｄ）の含有量が上記下限値以上であれば、硬化反応が充分に進行する。エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対する成分（Ｄ）の含有量が上記上限値以下であれば、エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性が高まるとともに、樹脂硬化物の物性を良好に維持できる。

[0045] 反応性の観点から、エポキシ樹脂組成物中における成分（Ｄ）の含有量に対する成分（Ｃ）の含有量の質量比（成分（Ｃ）の含有量／成分（Ｄ）の含有量）は０．２以上が好ましく、０．４以上がより好ましい。

貯蔵安定性の観点から、エポキシ樹脂組成物中における成分（Ｄ）の含有量に対する成分（Ｃ）の含有量の質量比（成分（Ｃ）の含有量／成分（Ｄ）の含有量）は１．０以下が好ましく、０．８以下がより好ましい。

[0046]（任意成分）

任意成分としては、成分（Ａ）および成分（Ｂ）以外のエポキシ樹脂（以下、「他のエポキシ樹脂」ともいう。）、熱可塑性樹脂、添加剤等が挙げら

れる。

[0047] 他のエポキシ樹脂としては、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、これらを変性したエポキシ樹脂等の２官能エポキシ樹脂；ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂を変性したエポキシ樹脂等の３官能以上のエポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定はされない。

これらの他のエポキシ樹脂は１種を単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0048] ２官能エポキシ樹脂の市販品としては、以下に示すものが挙げられる。

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ｊＥＲの８２５、８２６、８２７、８２８、８３４、１００１（いずれも商品名、三菱ケミカル株式会社製）；エピクロン８５０（商品名、ＤＩＣ株式会社製）；エポトート（登録商標。以下同様。）ＹＤ－１２８（商品名、新日鉄住金化学株式会社製）；ＤＥＲの３３１、３３２（いずれも商品名、ダウ・ケミカル日本株式会社製）；Ｂａｋｅｌｉｔｅ（登録商標。以下同様。）のＥＰＲ１５４、ＥＰＲ１６２、ＥＰＲ１７２、ＥＰＲ１７３、ＥＰＲ１７４（いずれも商品名、Ｂａｋｅｌｉｔｅ　ＡＧ社製）等が挙げられる。

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ｊＥＲの８０６、８０７、１７５０（いずれも商品名、三菱ケミカル株式会社製）；エピクロン８３０（商品名、ＤＩＣ株式会社製）；エポトートのＹＤ－１７０、ＹＤ－１７５（いずれも商品名、新日鉄住金化学株式会社製）；ＢａｋｅｌｉｔｅＥＰＲ１６９（商品名、Ｂａｋｅｌｉｔｅ　ＡＧ社製）；ＧＹ２８１、ＧＹ２８２、ＧＹ２８５（いずれも商品名、ハンツマン・アドバンスト・マテリアル社製）等が挙げられる。

[0049] ３官能以上のエポキシ樹脂の市販品としては、以下に示すものが挙げられる。

ナフタレン型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ＨＰ－４０３２、ＨＰ－４７００（いずれも商品名、ＤＩＣ株式会社製）；ＮＣ－７３００（

商品名、日本化薬株式会社製）等が挙げられる。

グリシジルアミン型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ｊＥＲ６３０（商品名、三菱ケミカル株式会社製）、アラルダイト（登録商標）のＭＹ０５００、ＭＹ０５１０、ＭＹ０６００（いずれも商品名、ハンツマン・アドバンスト・マテリアル社製）等が挙げられる。

[0050] 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、ポリエーテルイミド、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、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、アクリロニトリル－エチレン－プロピレン－ジエン－スチレン共重合体（ＡＥＳ樹脂）、アクリロニトリル－スチレン－アルキル（メタ）アクリレート共重合体（ＡＳＡ樹脂）、ポリ塩化ビニル、ポリビニルホルマール、フェノキシ樹脂、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。

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

[0051] 上記熱可塑性樹脂の中でも、樹脂フロー制御性等に優れる観点から、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリビニルホルマール、ブロックポリマーが好ましい。

特に、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドを用いれば、樹脂硬化物の耐熱性や難燃性がより高まる。ポリビニルホルマールを用いれば、樹脂硬化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る。加えて、強化繊維と樹脂硬化物の接着性がより高まる。ブロックポリマーを用いれば、樹脂硬化物の靭性や耐衝撃性が向上する。

[0052] フェノキシ樹脂の市販品としては、例えば、ＹＰ－５０、ＹＰ－５０Ｓ、ＹＰ７０、ＺＸ－１３５６－２、ＦＸ－３１６（いずれも商品名、新日鉄住金化学株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

ポリビニルホルマールの市販品としては、例えば、ビニレック（登録商標）のＫ（平均分子量：５９，０００）、Ｌ（平均分子量：６６，０００）、Ｈ（平均分子量：７３，０００）、Ｅ（平均分子量：１２６，０００）（いずれも商品名、ＪＮＣ株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0053] 樹脂硬化物に１８０℃を超える耐熱性が必要とされる場合、熱可塑性樹脂としてはポリエーテルスルホンやポリエーテルイミドが好ましく用いられる。

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）の３６００Ｐ（平均分子量：１６，４００）、５００３Ｐ（平均分子量：３０，０００）、５２００Ｐ（平均分子量：３５，０００）、７６００Ｐ（平均分子量：４５，３００）（いずれも商品名、住友化学株式会社製）等が挙げられる。

ポリエーテルイミドの市販品としては、例えば、ＵＬＴＥＭ（登録商標）の１０００（平均分子量：３２，０００）、１０１０（平均分子量：３２，０００）、１０４０（平均分子量：２０，０００）（いずれも商品名、ＳＡＢＩＣイノベーティブプラスチックスジャパン合同会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0054] ブロックポリマーの市販品としては、例えば、Ｎａｎｏｓｔｒｅｎｇｔｈ（登録商標）のＭ５２、Ｍ５２Ｎ、Ｍ２２、Ｍ２２Ｎ、１２３、２５０、０１２、Ｅ２０、Ｅ４０（いずれも商品名、ＡＲＫＥＭＡ社製）、ＴＰＡＥ－８、ＴＰＡＥ－１０、ＴＰＡＥ－１２、ＴＰＡＥ－２３、ＴＰＡＥ－３１、ＴＰＡＥ－３８、ＴＰＡＥ－６３、ＴＰＡＥ－１００、ＰＡ－２６０（いずれも商品名、株式会社Ｔ＆Ｋ　ＴＯＫＡ製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] 添加剤としては、例えば、エポキシ樹脂の硬化促進剤、無機質充填材、内部離型剤、有機顔料、無機顔料等が挙げられる。

[0056] （エポキシ樹脂組成物の製造方法）

エポキシ樹脂組成物は、例えば、上述した各成分を混合することにより得られる。

各成分の混合方法としては、三本ロールミル、プラネタリミキサー、ニーダー、ホモジナイザー、ホモディスパー等の混合機を用いる方法が挙げられる。

エポキシ樹脂組成物は、例えば、後述するように、強化繊維の集合体に含浸させてプリプレグの製造に用いることができる。他にも、エポキシ樹脂組成物を離型紙等に塗布して硬化することで、エポキシ樹脂組成物のフィルムを得ることができる。

[0057] こうして得られるエポキシ樹脂組成物は、低温でも短時間で硬化が完了する。具体的には、エポキシ樹脂組成物の完全硬化時間は１２分以内となりやすい。

また、３０℃におけるエポキシ樹脂組成物の粘度は、１００～１，０００，０００Ｐａ・ｓとなりやすく、プリプレグ表面のタックの調整や作業性に優れる。

また、エポキシ樹脂組成物の硬化物（樹脂硬化物）は、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる。例えば、１４０℃、３０分で硬化して得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物の曲げ弾性率は３．６ＧＰａ以上となりやすく、曲げ強度は１７４ＭＰａ以上となりやすく、破断歪は９％以上となりやすい。また、同条件で得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性の指標となるガラス転移温度は１４０℃以上となりやすい。

なお、本発明の１つの態様において、「低温」とは、１００～１４０℃の温度のことを意味する。また、「短時間」とは、１０～３０分間のことを意味する。

[0058] ＜強化繊維＞

強化繊維は、プリプレグ中で強化繊維基材（強化繊維の集合体）として存在し、シート状であることが好ましい。

強化繊維は、強化繊維が単一方向に配列したものであってもよく、ランダム方向に配列したものであってもよい。

強化繊維の形態としては強化繊維の織物、強化繊維の不織布、強化繊維の長繊維が一方向に引き揃えられたシート等が挙げられる。強化繊維は、比強度や比弾性率が高い繊維強化複合材料を成形することができるという観点からは、長繊維が単一方向に引き揃えられた強化繊維の束からなるシートであることが好ましく、取り扱いが容易であるという観点からは、強化繊維の織物であることが好ましい。

[0059] 強化繊維の材質としては、ガラス繊維、炭素繊維（黒鉛繊維を含む。）、アラミド繊維、ボロン繊維等が挙げられる。

繊維強化複合樹脂成形体の機械物性および軽量化の観点から、強化繊維としては炭素繊維が好ましい。すなわち、強化繊維は炭素繊維を含む強化繊維基材が好ましい。

[0060] 炭素繊維の繊維径は、３～１２μｍが好ましい。

炭素繊維の繊維径が上記下限値以上であれば、炭素繊維を加工するためのプロセス、例えば、コーム、ロール等のプロセスにおいて、炭素繊維が横移動して炭素繊維同士が擦れたり、炭素繊維とロール表面等とが擦れたりするときに、炭素繊維が切断したり、毛羽だまりが生じたりしにくい。このため、安定した強度の繊維強化複合材料を好適に製造することができる。炭素繊維の繊維径が上記上限値以下であれば、通常の方法で炭素繊維を製造することができる。

炭素繊維束における炭素繊維の本数は、１，０００～７０，０００本が好ましい。

[0061] 繊維強化複合樹脂成形体の剛性の観点から、炭素繊維のストランド引張強度は１．５～９ＧＰａが好ましく、炭素繊維のストランド引張弾性率は１５０～２６０ＧＰａが好ましい。

炭素繊維のストランド引張強度およびストランド引張弾性率は、ＪＩＳＲ　７６０１：１９８６に準拠して測定される値である。

[0062] ＜プリプレグの製造方法＞

プリプレグは、例えば、上述したエポキシ樹脂組成物を強化繊維の集合体に含浸させることで得られる。このようにして得られるプリプレグは、エポキシ樹脂組成物が強化繊維の集合体に含浸したものである。

エポキシ樹脂組成物を強化繊維の集合体に含浸させる方法としては、例えばエポキシ樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化してから、強化繊維の集合体に含浸させるウェット法；エポキシ樹脂組成物を加熱により低粘度化してから、強化繊維の集合体に含浸させるホットメルト法（ドライ法）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0063] ウェット法は、強化繊維の集合体をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オーブン等を用いて溶媒を蒸発させる方法である。

ホットメルト法には、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物を直接、強化繊維の集合体に含浸させる方法と、一旦エポキシ樹脂組成物を離型紙等の基材の表面に塗布してフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の集合体の両側または片側から前記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維の集合体に樹脂を含浸させる方法がある。離型紙等の基材の表面に塗布して得られる塗布層は、未硬化のままでホットメルト法に用いてもよいし、塗布層を硬化させた後にホットメルト法に用いてもよい。

ホットメルト法によれば、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上存在しないため好ましい。

[0064] プリプレグの総質量（１００質量％）に対するプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の含有量（以下、「樹脂含有量」ともいう。）は１５～５０質量％が好ましく、２０～４５質量％がより好ましく、２５～４０質量％がさらに好ましい。

樹脂含有量が上記下限値以上であれば、強化繊維とエポキシ樹脂組成物との接着性を充分に確保することができる。樹脂含有量が上記上限値以下であ

れば、繊維強化複合樹脂成形体の機械物性がより高まる。

[0065] ＜作用効果＞

以上説明した本発明のプリプレグは、上述したエポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含む。本発明のプリプレグに含まれるエポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度の低下および硬化速度の低下を防ぐことができる。

よって、本発明のプリプレグは、低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を得ることができる。

また、本発明のプリプレグを用いれば、繊維強化複合樹脂成形体の成形において加工時間を短縮できるから、低コストでの繊維強化複合樹脂成形体の製造が可能である。

しかも、本発明のプリプレグに含まれるエポキシ樹脂組成物は、３０℃における粘度が制御されていることから、プリプレグ表面のタックの調整や作業性に優れる。

[0066] ［繊維強化複合樹脂成形体］

本発明の繊維強化複合樹脂成形体は、上述した本発明のプリプレグの２枚以上が積層された積層体の硬化物である。すなわち、本発明の繊維強化複合樹脂成形体は、プリプレグに含まれるエポキシ樹脂組成物の硬化物と、強化繊維とを含む。

繊維強化複合樹脂成形体は、例えば、本発明のプリプレグを２枚以上積層した後、得られた積層体に圧力を付与しながら、エポキシ樹脂組成物を加熱硬化させる方法等により成形して得られる。

[0067] 本発明の繊維強化複合樹脂成形体の成形方法としては、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、シートラップ成形法や、強化繊維のフィラメントやプリフォームにエポキシ樹脂組成物を含浸させて硬化し成形品を得るＲＴＭ（Ｒｅｓｉｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｍｏｌｄｉｎｇ）、ＶａＲＴＭ（Ｖａｃｕｕｍ　ａｓｓｉｓｔｅｄ　Ｒｅｓｉｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｍｏｌｄｉｎｇ：真空樹脂含浸製造

法）、フィラメントワインディング、ＲＦＩ（Ｒｅｓｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｉｎｆｕｓｉｏｎ）等が挙げられるが、これらの成形方法に限られるものではない。

[0068] ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを捲回して、管状の繊維強化複合樹脂成形体（繊維強化複合樹脂管状体）を成形する方法であり、ゴルフシャフト、釣り竿等の棒状体を作製する際に好ましく用いられる。より具体的には、マンドレルにプリプレグを捲回し、プリプレグの固定および圧力付与のため、プリプレグの外側に熱可塑性フィルムからなるラッピングテープを捲回し、オーブン中でプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、芯金を抜き取って繊維強化複合樹脂管状体を得る方法である。

[0069] 内圧成形法は、熱可塑性樹脂製のチューブ等の内圧付与体にプリプレグを捲回したプリフォームを金型中にセットし、次いで内圧付与体に高圧の気体を導入して圧力を付与すると同時に金型を加熱せしめ、成形する方法である。加熱する温度にも特に制限はないが、高い温度であるほど成形時間を短くすることができるので好ましい。具体的には１２０℃以上が好ましく、１４０℃以上がより好ましい。しかしながら温度が高すぎると成形型の温度を下げるのに非常に時間がかかる、または、温度を下げずにプリプレグをセットする場合は硬化が始まって最終成形物の隅々にまでエポキシ樹脂組成物が行き渡らないこともある。本方法は、ゴルフシャフト、バット、テニスやバドミントン等のラケットの如き複雑な形状物を成形する際に好ましく用いられる。

[0070] 以上説明した本発明の繊維強化複合樹脂成形体にあっては、本発明のプリプレグの２枚以上が積層された積層体の硬化物であるので、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる。

[0071] 本発明の繊維強化複合樹脂成形体は、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、テニスやバドミントンのラケット用途、ホッケー等

のスティック用途および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、ケーブルおよび補修補強材料等に好適に用いられる。

[0072] ［エポキシ樹脂組成物］

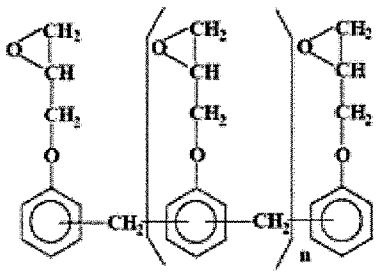
上記で説明した、本発明のプリプレグに用いられるエポキシ樹脂組成物とは別の態様の、本発明のエポキシ樹脂組成物について、以下説明する。

[0073] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂および硬化剤を含む。

[0074] 本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂としては、前述の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および任意成分として挙げた他のエポキシ樹脂を挙げることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂は、前述の成分（Ａ）または成分（Ｂ）を含むことが好ましく、前述の成分（Ａ）および成分（Ｂ）を含むことがより好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物における成分（Ａ）および成分（Ｂ）の具体的な成分や含有量、好ましい態様等は前述のとおりである。

[0075] 特に、本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂は、環構造を有することが好ましく、ナフタレン構造、ジシクロペンタジエン構造、または下記式（２）で示される構造に由来する構造単位を有することが耐熱性の観点から好ましい。

[0076] [化5]



・・・（２）

[0077] （式（２）中、ｎは１～３０の整数を表す。）

[0078] 本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤としては、前述の成分（Ｄ）を挙げることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物における成分（Ｄ）

の具体的な成分や含有量、好ましい態様等は前述のとおりである。

[0079] エポキシ樹脂組成物の速硬化性が向上し、低温でも短時間で硬化が完了するプリプレグが得られ、加えて、樹脂硬化物の破断歪の低下を抑制できることから、本発明のエポキシ樹脂組成物は尿素化合物を含んでもよい。尿素化合物としては、前述の成分（Ｃ）を挙げることができる。本発明のエポキシ樹脂組成物における成分（Ｃ）の具体的な成分や含有量、好ましい態様等は前述のとおりである。

[0080] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性の指標となるガラス転移温度は通常１２０℃以上であり、１３０℃以上が好ましく、１３５℃以上がより好ましく、１４０℃以上がさらに好ましい。また、靭性の観点から、２５０℃以下が好ましく、２００℃以下がより好ましく、１８０℃以下がさらに好ましい。

[0081] 本発明のエポキシ樹脂組成物を１３０℃～１５０℃で加熱して硬化樹脂板としたときの、以下の測定法における硬化完了時間は１２分以下であり、１１分以下が好ましく、８分以下がより好ましい。

（測定方法）

ＪＩＳ　Ｋ　６３００に準じ、ダイ温度１４０℃でのトルク値（Ｎ・ｍ）の変化を測定し、トルク－時間曲線を得る。得られたトルク－時間曲線の接線の傾きが最大値となった後、その傾きが最大値の１／３０となるときの時間を硬化完了時間とする。

[0082] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂組成物を１３０℃～１５０℃で加熱して得られる硬化樹脂板の曲げ強度が１７４ＭＰａ以上、好ましくは１７５ＭＰａ以上、より好ましくは１８０ＭＰａ以上であり、コストの観点からは２５０ＭＰａ以下が好ましく、曲げ弾性率が３．６ＧＰａ以上、好ましくは３．７ＧＰａ以上、より好ましくは３．８ＧＰａ以上であり、コストの観点からは５．０ＭＰａ以下が好ましく、破断歪が９％以上、好ましくは９．５％以上、より好ましくは１０％以上、コストの観点からは２０％以下が好ましい。

[0083] このように、本発明のエポキシ樹脂組成物は、低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる樹脂成形体を得ることができる。従って、プリプレグに用いられるマトリクス樹脂として有用である。

[0084] ［管状成形体の製造方法］

本発明の管状成形体の製造方法は、以下の工程を含む。

（１）樹脂組成物と強化繊維とを含む管状のプリプレグを金型に配置する工程、

（２）１３０℃以上で管状のプリプレグを加熱する工程、

（３）管状のプリプレグ内部から媒体が膨張することにより管状のプリプレグを金型に押し付けて成型する工程。

[0085] 管状のプリプレグは、たとえば、熱可塑性樹脂製のチューブ等の内圧付与体に、樹脂組成物と強化繊維とを含むプリプレグを捲回して得ることができる。

得られた管状のプリプレグは、金型にセットされ、１３０℃以上、好ましくは１４０℃以上に加熱して、成形される。成形に際しては、内圧付与体に高圧の気体を導入することにより膨張させ、管状のプリプレグ内部から金型に押し付けることによって行うことができる。

[0086] 本発明の管状成形体の製造方法において用いられる管状のプリプレグが含む樹脂組成物は、前述の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）を含む。本発明の管状成形体の製造方法における成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）の具体的な成分や含有量、好ましい態様等は前述のとおりである。

[0087] 樹脂組成物の速硬化性が向上し、低温でも短時間で硬化が完了する管状のプリプレグが得られ、加えて、樹脂硬化物の破断歪の低下を抑制できることから、本発明の管状成形体の製造方法において用いられる管状のプリプレグが含む樹脂組成物は尿素化合物を含んでもよい。尿素化合物としては、前述の成分（Ｃ）を挙げることができる。本発明の管状成形体の製造方法におけ

る成分（Ｃ）の具体的な成分や含有量、好ましい態様等は前述のとおりである。

[0088] 本発明の管状成形体の製造方法において用いられる管状のプリプレグが含む樹脂組成物は、前述の本発明のエポキシ樹脂組成物であってもよく、前述の本発明のプリプレグが含むエポキシ樹脂組成物であってもよい。

[0089] 本発明の管状成形体の製造方法において、管状成形体が環状の湾曲部を有している場合、管状のプリプレグを環状に湾曲させる工程を、さらに含んでいてもよい。

管状成形体が環状の湾曲部を有するとは、テニスやバドミントンのラケットのようなものを指す。

[0090] ［管状成形体］

本発明の管状成形体は、湾曲部、好ましくは環状の湾曲部を有し、樹脂組成物の硬化物と炭素繊維とを含む。

本発明の管状成形体が含む樹脂組成物は、前述の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）を含む。本発明の管状成形体の製造方法における成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）の具体的な成分や含有量、好ましい態様等は前述のとおりである。すなわち、本発明の管状成形体が含む樹脂組成物は、本発明の管状成形体の製造方法において用いられる管状のプリプレグが含む樹脂組成物と、具体的な成分や含有量、好ましい態様等が同様であってよい。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0092] ＜各成分＞

（成分（Ａ））

・ＴＳＲ－４００：オキサゾリドン型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製、商品名：ＴＳＲ－４００）。

[0093] （成分（Ｂ））

・Ｎ－７７５：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製、商品名：エピクロンＮ－７７５）。

・Ｎ－７４０：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製、商品名：エピクロンＮ－７４０）。

[0094]（成分（Ｃ））

・オミキュア９４：３－フェニル－１，１－ジメチルウレア（ピイ・ティ・アイ・ジャパン株式会社製、商品名：オミキュア９４）。

[0095]（成分（Ｄ））

・１４００Ｆ：ジシアンジアミド（エボニック　ジャパン株式会社製、商品名：ＤＩＣＹＡＮＥＸ１４００Ｆ）。

[0096]（他のエポキシ樹脂）

・ｊＥＲ８０７：ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、商品名：ｊＥＲ８０７）。

・ｊＥＲ８２８：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、商品名：ｊＥＲ８２８、数平均分子量３７０）。

・ｊＥＲ８２８＋ＤＤＳ：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、商品名：ｊＥＲ８２８、数平均分子量３７０）１００質量部と、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（４，４’－ＤＤＳ、和歌山精化工業株式会社製、商品名：セイカキュア（登録商標）－Ｓ）９質量部とを混合し、得られた混合物を１７０℃に加熱し、１時間反応（予備反応）させて得られたエポキシ樹脂（エポキシ当量２６６ｇ／ｅｑ、９０℃における粘度１．３Ｐａ・ｓ）。

[0097]（その他の成分）

・２ＭＺＡ－ＰＷ：（四国化成工業株式会社製、商品名：キュアゾール２ＭＺＡ－ＰＷ）

[0098]［実施例１～４、比較例１～８］

＜硬化樹脂板の製造＞

表１～３に示す配合に従い、以下のようにしてエポキシ樹脂組成物を調製

した。

まず、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）以外の成分をガラスフラスコに計量し、１００℃にて加熱混合することで均一なエポキシ樹脂主剤を得た。

得られたエポキシ樹脂主剤を６０℃以下に冷却した後、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）を計量して添加し、６０℃で加熱混合することによって均一に分散させ、エポキシ樹脂組成物を得た。

ついで、得られたエポキシ樹脂組成物を厚さ２ｍｍテフロン（登録商標。以下同様。）スペーサーと共にガラス板で挟んでキャストし、１４０℃で３０分加熱硬化させることにより、厚さ２ｍｍの硬化樹脂板（エポキシ樹脂組成物の硬化物）を得た。得られた硬化樹脂板について、下記の測定および評価を行った。

結果を表１～３に示す。

[0099] ［比較例９］

表３に示す配合に従い、以下のようにしてエポキシ樹脂組成物を調製した。

まず、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）以外の成分をガラスフラスコに計量し、１００℃にて加熱混合することで均一なエポキシ樹脂主剤を得た。

得られたエポキシ樹脂主剤を６０℃以下に冷却した後、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）を計量して添加し、６０℃で加熱混合することによって均一に分散させ、エポキシ樹脂組成物を得た。

ついで、得られたエポキシ樹脂組成物を厚さ２ｍｍテフロンスペーサーと共にガラス板で挟んでキャストし、７０℃で１０分保持した後、１４０℃で４０分加熱硬化させることにより、厚さ２ｍｍの硬化樹脂板（エポキシ樹脂組成物の硬化物）を得た。得られた硬化樹脂板について、下記の測定および評価を行った。

結果を表３に示す。

[0100] （硬化性の評価）

ＪＩＳ　Ｋ　６３００に準じ、以下に示す測定条件にてダイ温度１４０℃

でのトルク値（Ｎ・ｍ）の変化を測定し、トルク－時間曲線を得た。得られたトルク－時間曲線の接線の傾きが最大値となった後、その傾きが最大値の１／３０となるときの時間を硬化完了時間とした。

・測定機器：ＪＳＲトレーディング株式会社、製品名：キュラストメーター７ＴｙｐｅＰ

・振動数：１００ｃｐｍ

・振動角度：±１／４°

・ダイス形状：ＷＰ－１００

[0101]（機械物性の評価）

各例における硬化樹脂板を長さ６０ｍｍ×幅８ｍｍに加工して試験片とした。得られた試験片について、以下に示す測定条件にて３点曲げ試験を行い、硬化樹脂板の曲げ強度、曲げ弾性率、および破断歪を測定した。

・測定機器：ＩＮＳＴＲＯＮ社製、製品名：ＩＮＳＴＲＯＮ　５５６５

・治具：圧子Ｒ＝３．２ｍｍ、サポートＲ＝１．６ｍｍ、サポート間距離（Ｌ）と試験片の厚さ（ｄ）の比（Ｌ／ｄ）＝１６

・測定環境：温度２３℃、湿度５０％ＲＨ

[0102]（耐熱性の評価）

各例における硬化樹脂板を長さ５５ｍｍ×幅１２．５ｍｍに加工して試験片とした。得られた試験片について、以下に示す測定条件にて貯蔵弾性率（Ｇ’）を測定し、ｌｏｇＧ’を温度に対してプロットし、ｌｏｇＧ’の平坦領域の近似直線と、Ｇ’が転移する領域の近似直線との交点の温度をガラス転移温度（Ｇ’－Ｔｇ）として記録した。

・測定機器：ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社製、製品名：ＲＥＳ－ＲＤＡ

・周波数：１Ｈｚ

・昇温速度５℃／分

[0103]

[表1]

				実施例			
				1	2	3	4
樹脂組成／質量部	エポキシ樹脂	成分(A)	TSR400	45	50	50	60
		成分(B)	N-775	20	30	20	20
			N-740				
		その他	jER807	35	20	30	20
			jER828				
			jER828+DDS				
	硬化助剤	成分(C)	オミキュア94	3	3	3	2.8
		その他	2MZA-PW				
	硬化剤	成分(D)	1400F	6.8	6.8	6.5	6.3
		硬化完了時間 [min]		11.5	7.7	11.0	10.7
樹脂板物性		曲げ強度[Mpa]		176	177	180	174
		曲げ弾性率[Gpa]		3.7	3.7	3.8	3.6
		破断歪[%]		10.1	10.0	9.8	11.5
		G'-Tg [℃]		142	150	147	149

[0104] [表2]

				比較例			
				1	2	3	4
樹脂組成／質量部	エポキシ樹脂	成分(A)	TSR400		50	30	35
		成分(B)	N-775	40		20	20
			N-740				
		その他	jER807		50	50	45
			jER828	20			
			jER828+DDS	40			
	硬化助剤	成分(C)	オミキュア94	4.8	3.2	3	3
		その他	2MZA-PW				
	硬化剤	成分(D)	1400F	6	7	7.6	7.6
		硬化完了時間 [min]		4.46	19.65	12.9	11.3
樹脂板物性		曲げ強度[Mpa]		180	172	177	180
		曲げ弾性率[Gpa]		3.6	3.7	3.8	3.8
		破断歪[%]		7.8	11.8	12.2	11.4
		G'-Tg [℃]		161	131	136	135

[0105] [表3]

				比較例				
				5	6	7	8	9
樹脂組成／質量部	エポキシ樹脂	成分(A)	TSR400	50	50	71	40	45
		成分(B)	N-775	5	10			
			N-740			15	45	35
		その他	jER807	45	40	10	12	
			jER828					20
			jER828+DDS					
	硬化助剤	成分(C)	オミキュア94	3	3	2.7	2.8	
		その他	2MZA-PW					4
	硬化剤	成分(D)	1400F	6.8	6.8	6.3	7.6	2
		硬化完了時間 [min]		14.6	13.7	9.0	7.8	3.0
樹脂板物性		曲げ強度[Mpa]		164	167	169	171	143
		曲げ弾性率[Gpa]		3.5	3.5	3.7	3.6	3.5
		破断歪[%]		13.8	13.4	12.7	10.9	7.7
		G'-Tg [℃]		130	136	139	147	178

[0106] 実施例１～４で得られたエポキシ樹脂組成物は、いずれも硬化完了時間が

１２分以内であった。また、これらエポキシ樹脂組成物の硬化物である硬化樹脂板は、いずれも曲げ強度が１７４ＭＰａ以上、曲げ弾性率が３．６ＧＰａ以上、破断歪が９％以上であり、機械物性に優れていた。また、硬化樹脂板のガラス転移温度が１４０℃以上であり、耐熱性にも優れていた。

よって、実施例１～４で得られたエポキシ樹脂組成物を含むプリプレグであれば、低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を得ることができることが示された。

[0107] 成分（Ａ）を含まない比較例１のエポキシ樹脂組成物は、硬化物（硬化樹脂板）の破断歪が低く、機械物性に劣っていた。

成分（Ｂ）を含まない比較例２のエポキシ樹脂組成物は、硬化完了時間が長かった。また、エポキシ樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度が低く、耐熱性に劣っていた。

成分（Ａ）の含有量が４０質量％未満である比較例３、４のエポキシ樹脂組成物は、硬化物のガラス転移温度が低く、耐熱性に劣っていた。また、成分（Ａ）の含有量が少ないため、強化繊維への接着性が低下し、繊維強化複合樹脂成形体の物性が低下すると推測される。

成分（Ｂ）の含有量が１５質量％未満である比較例５、６のエポキシ樹脂組成物は、硬化物のガラス転移温度が低く、耐熱性に劣っていた。

成分（Ａ）の含有量が７０質量％より多い比較例７のエポキシ樹脂組成物は、硬化物のガラス転移温度が低く、耐熱性に劣っていた。また、硬化物の曲げ強度が低く、機械物性に劣っていた。

成分（Ｂ）の含有量が４０質量％より多い比較例８のエポキシ樹脂組成物は、硬化物の曲げ強度が低く、機械物性に劣っていた。

成分（Ｃ）を含まない比較例９のエポキシ樹脂組成物は、曲げ強度、曲げ弾性率、破断歪が低く、機械物性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明のプリプレグによれば、低温でも短時間で硬化が完了し、曲げ弾性

率、曲げ強度、破断歪等の機械物性および耐熱性に優れる繊維強化複合樹脂成形体を得ることができる。よって、本発明によれば、高生産性、高効率で、機械物性に優れた成形体、例えばゴルフクラブ用シャフト等のスポーツ・レジャー用途成形体から航空機等の産業用途の成形体まで、幅広く提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂組成物と強化繊維とを含むプリプレグであって、

前記エポキシ樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）および成分（Ｄ）を含み、

前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量に対して、前記成分（Ａ）の含有量が４０～７０質量％であり、前記成分（Ｂ）の含有量が１５～４０質量％である、プリプレグ。

成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂

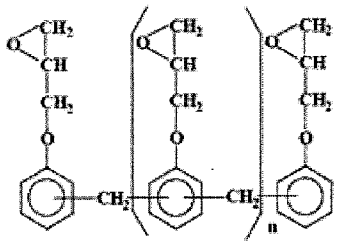
成分（Ｃ）：尿素化合物

成分（Ｄ）：硬化剤

[請求項2] 前記エポキシ樹脂組成物中における前記成分（Ｂ）の含有量に対する前記成分（Ａ）の含有量の質量比（成分（Ａ）の含有量／成分（Ｂ）含有量）が１．２以上である、請求項１に記載のプリプレグ。

[請求項3] 前記成分（Ｂ）が下記式（２）で示される構造に由来する構造単位を有する、請求項１または２に記載のプリプレグ。

[化1]



・・・（2）

（式（２）中、ｎは１～３０の整数を表す。）

[請求項4] 前記強化繊維が炭素繊維である、請求項１～３のいずれか１項に記載のプリプレグ。

[請求項5] 前記成分（Ｄ）がアミン型の硬化剤である、請求項１～４のいずれか１項に記載のプリプレグ。

[請求項6] 前記成分（Ｃ）がフェニルジメチルウレアである、請求項１～５の

いずれか１項に記載のプリプレグ。

[請求項7] 前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対して、前記成分（Ｃ）の含有量が１～１０質量部である、請求項１～６のいずれか１項に記載のプリプレグ。

[請求項8] 前記エポキシ樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂の総質量（１００質量部）に対して、前記成分（Ｄ）の含有量が２～１５質量部である、請求項１～７のいずれか１項に記載のプリプレグ。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載のプリプレグの２枚以上が積層された積層体の硬化物である、繊維強化複合樹脂成形体。

[請求項10] 管状成形体の製造方法であって、

樹脂組成物と強化繊維とを含む管状のプリプレグを金型に配置する工程、

１３０℃以上で前記管状のプリプレグを加熱する工程、

前記管状のプリプレグ内部から媒体が膨張することにより前記管状のプリプレグを金型に押し付けて成形する工程、を含み、

前記樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）を含む、管状成形体の製造方法。

成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂

成分（Ｄ）：硬化剤

[請求項11] 前記管状成形体は環状の湾曲部を有し、

前記管状のプリプレグを環状に湾曲させる工程を含む、請求項１０に記載の管状成形体の製造方法。

[請求項12] エポキシ樹脂および硬化剤を含み、ガラス転移点が１４０℃以上であるエポキシ樹脂組成物であって、

前記エポキシ樹脂組成物を１３０℃～１５０℃で加熱して硬化樹脂板としたときの、以下の測定方法における硬化完了時間が１２分以下であり、

前記硬化樹脂板は、曲げ強度が１７４ＭＰａ以上、曲げ弾性率が３．６ＧＰａ以上、破断歪が９％以上である、エポキシ樹脂組成物。

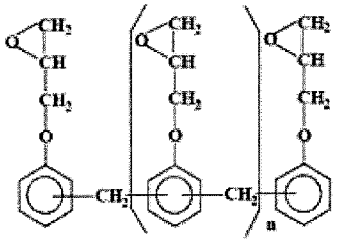
（測定方法）

ＪＩＳ　Ｋ　６３００に準じ、ダイ温度１４０℃でのトルク値（Ｎ・ｍ）の変化を測定し、トルク－時間曲線を得る。得られたトルク－時間曲線の接線の傾きが最大値となった後、その傾きが最大値の１／３０となるときの時間を硬化完了時間とする。

[請求項13] 前記エポキシ樹脂が環構造を有する、請求項１２に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項14] 前記エポキシ樹脂が下記式（２）で示される構造に由来する構造単位を有する、請求項１２または１３に記載のエポキシ樹脂組成物。

[化2]



・・・（2）

（式（２）中、ｎは１～３０の整数を表す。）

[請求項15] 前記エポキシ樹脂が尿素化合物を含む、請求項１２～１４のいずれか１項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項16] 湾曲部を有する管状成形体であって、

樹脂組成物の硬化物と炭素繊維とを含み、

前記樹脂組成物は、下記成分（Ａ）、成分（Ｂ）、および成分（Ｄ）を含む、管状成形体。

成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂

成分（Ｄ）：硬化剤

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/20(2006.01)i; C08K5/21(2006.01)i; C08L63/00(2006.01)i; C08J5/24(2006.01)i
FI: C08J5/24 CFC; C08G59/20; C08L63/00 Z; C08K5/21
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)
C08J5/04-5/10; C08J5/24; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08

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	JP 2016-222935 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 28.12.2016 (2016-12-28) paragraphs [0115]-[0121], table 4, comparative example 13	1-9
X	WO 2018/117214 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 28.06.2018 (2018-06-28) claims, paragraphs [0025], [0047], tables 3-5, examples	12-15
X	WO 2017/066056 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 20.04.2017 (2017-04-20) claims, page 7, lines 13-33, page 23, line 30 to page 29, line 28, table 1, examples 1-3	1-9
X	JP 2017-110194 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 22.06.2017 (2017-06-22) claims, paragraphs [0075]-[0096], examples 1-3, 5-11	10-11, 16

☐ 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
07 January 2020 (07.01.2020)	21 January 2020 (21.01.2020)

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

International application No.
PCT/JP2019/040933

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/040933

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-222935 A	28 Dec. 2016	US 2016/0297959 A1 paragraphs [0297]-[0307], table 4, comparative example 13 CN 105793315 A	
WO 2018/117214 A1	28 Jun. 2018	CN 110088163 A claims, paragraphs [0095], [0144], tables 3-5, examples TW 201829608 A	
WO 2017/066056 A1	20 Apr. 2017	JP 2018-532014 A claims, paragraphs [0035], [0111]-[0135], table 1, examples 1-3 EP 3362495 A1 CN 108026236 A	
JP 2017-110194 A	22 Jun. 2017	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040933

<Continuation of Box No. III>

As described below, the International Searching Authority acknowledged that there are two or more inventions in the present international application.

Document 1: JP 2016-222935 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 28.12.2016 (2016-12-28) paragraphs [0115]-[0121], table 4, comparative example 13

(Invention 1) Claims 1-9

Since document 1 discloses a prepreg using an epoxy resin composition containing components (A)-(D) and a carbon fiber, claims 1-9 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. Therefore, claims 1-9 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 10-11

Claims 10-11 and claim 1 classified as invention 1 share the common technical feature of "component (A): oxazolidone-type epoxy resin," "component (B): novolak-type epoxy resin," "component (D): a curing agent," "reinforcement fiber," "prepreg." However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1, and thus cannot be considered a special technical feature. Also, there are no other identical or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 10-11 are not dependent on claim 1. Also, claims 10-11 are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 10-11 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 10-11 have the special technical feature of a "method for manufacturing a tubular support having: a step for arranging a tubular prepreg containing a resin composition and a reinforcement fiber in the metal mold; a step for heating the tubular prepreg at 130 °C or higher; a step for pushing and molding the tubular prepreg in the metal mold by expansion of media from the inside of the tubular prepreg," and thus are classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 12-15

Claims 12-15 share the common technical feature of an "epoxy resin composition" and a "curing agent" with claim 1 classified as invention 1. However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1, and thus cannot be considered a special technical feature. Also, there are no other identical or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 12-15 are not dependent on claim 1. Also, claims 12-15 are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claims 12-15 cannot be classified as invention 1, and thus are classified as invention 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/040933

(Invention 4) Claim 16

Claim 16 and claim 1 classified as invention 1 share the common technical feature of "component (A): oxazolidone-type epoxy resin," "component (B): novolak-type epoxy resin," "component (D): a curing agent." However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosure of document 1, and thus cannot be considered a special technical feature. Also, there are no other identical or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claim 16 is not dependent on claim 1. In addition, claim 16 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 16 cannot be classified as invention 1.

In addition, claim 16 has the special technical feature of a "tubular molded body having a curved part," and thus is classified as invention 4.

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/040933

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 59/20(2006.01)i; C08K 5/21(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i
FI: C08J5/24 CFC; C08G59/20; C08L63/00 Z; C08K5/21

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））

C08J5/04-5/10; C08J5/24; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08G59/00-59/72; C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08

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 2016-222935 A (三菱レイヨン株式会社) 28.12.2016 (2016-12-28) ［０１１５］－［０１２１］、［表４］、比較例１３	1-9
X	WO 2018/117214 A1 (三菱ケミカル株式会社) 28.06.2018 (2018-06-28) ［請求の範囲］、［００２５］、［００４７］、[表３]－[表５]、実施例	12-15
X	WO 2017/066056 A1 (ＤＯＷ　ＧＬＯＢＡＬ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＩＥＳ　ＬＬＣ) 20.04.2017 (2017-04-20) ［特許請求の範囲］、７頁１３－３３行、２３頁３０行ー２９頁２８行、［表１］、実施例１－３	1-9
X	JP 2017-110194 A (三菱ケミカル株式会社) 22.06.2017 (2017-06-22) ［特許請求の範囲］、［００７５］－［００９６］、実施例１－３、５－１１	10-11,16

☐ 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
07.01.2020	21.01.2020

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）
石塚　寛和 4F 1203
電話番号 03-3581-1101 内線 3474

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献１：JP 2016-222935 A（三菱レイヨン株式会社）28.12.2016(2016-12-28)，［０１１５］－［０１２１］、［表４］、比較例１３

（発明１）請求項１－９
文献１には、成分（Ａ）～（Ｄ）を含有するエポキシ樹脂組成物及び炭素繊維を用いたプリプレグが記載されており、請求項１－９は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項１－９を発明１に区分する。

（発明２）請求項１０－１１
請求項１０－１１は、発明１に区分された請求項１と、「成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂」「成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂」「成分（Ｄ）：硬化剤」「強化繊維」「プリプレグ」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
さらに、請求項１０－１１は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項１０－１１は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項１０－１１は発明１に区分できない。
そして、請求項１０－１１は、「管状成形体の製造方法であって、樹脂組成物と強化繊維とを含む管状のプリプレグを金型に配置する工程、１３０℃以上で前記管状のプリプレグを加熱する工程、前記管状のプリプレグ内部から媒体が膨張することにより前記管状のプリプレグを金型に押し付けて成形する工程」を有するという特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。

（発明３）請求項１２－１５
請求項１２－１５は、発明１に区分された請求項１と、「エポキシ樹脂組成物」「硬化剤」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
さらに、請求項１２－１５は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項１２－１５は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項１２－１５は発明１に区分できないことから、発明３に区分する。

（発明４）請求項１６
請求項１６は、発明１に区分された請求項１と、「成分（Ａ）：オキサゾリドン型エポキシ樹脂」「成分（Ｂ）：ノボラック型エポキシ樹脂」「成分（Ｄ）：硬化剤」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
さらに、請求項１６は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項１６は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項１６は発明１に区分できない。
そして、請求項１６は、「湾曲部を有する管状成形体」という特別な技術的特徴を有しているので、発明４に区分する。

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/040933

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2019/040933

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-222935 A	28.12.2016	US 2016/0297959 A1 ［０２９７］－［０３０７］、［表４］、比較例１３ CN 105793315 A	
WO 2018/117214 A1	28.06.2018	CN 110088163 A ［特許請求の範囲］、［００９５］、［０１４４］、［表３］－［表５］、実施例 TW 201829608 A	
WO 2017/066056 A1	20.04.2017	JP 2018-532014 A ［特許請求の範囲］、［００３５］、［０１１１］－［０１３５］、［表１］、実施例１－３ EP 3362495 A1 CN 108026236 A	
JP 2017-110194 A	22.06.2017	（ファミリーなし）	