(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
2023年6月8日(08.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/101026 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/044637

(22) 国際出願日： 2022年12月2日(02.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-197313 2021年12月3日(03.12.2021) JP

(71) 出願人: 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社(**NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 江藤 和也(**ETO, Kazuya**); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/101026 A1

(54) **Title:** TOW PREPREG AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： トウプリプレグ及びその製造方法

(57) **Abstract:** A tow prepreg in which a reinforcing fiber bundle is impregnated with a matrix resin that is the reaction product of a resin composition containing a bifunctional epoxy resin (A), a bifunctional compound (B) having reactivity with an epoxy group, and a curing catalyst (C) selected from the group consisting of amine curing catalysts, phosphorus curing catalysts, and imidazole curing catalysts, wherein: the matrix resin has a weight-average molecular weight of 300-2,000 and a glass transition point of 15-35 ° C; the tow prepreg has an unraveling tension of not more than 8.0 N at an atmospheric temperature of 20-50 ° C; and pulling shear separation load for two tow prepregs under prescribed conditions is 1.0-24.5 N/mm.

(57) 要約：２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物の反応生成物であるマトリックス樹脂が強化繊維束に含浸されているトウプリプレグであり、マトリックス樹脂は、重量平均分子量が３００～２０００、かつガラス転移点が１５～３５℃であり、トウプリプレグの２０～５０℃の雰囲気温度における解舒張力が８．０Ｎ以下であり、２本のトウプリプレグの所定の条件での引張せん断剥離荷重が１．０～２４．５Ｎ／ｍｍであるトウプリプレグ。

明　細　書

発明の名称 ： トウプリプレグ及びその製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、トウプリプレグ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　ガラス繊維又は炭素繊維などの強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化プラスチック（ＦＲＰ）は、軽量で力学特性に優れることから、民生分野から産業用途まで広く利用されている。例えば、天然ガス又は水素ガスの貯蔵タンクには、タンクライナー（以下、「ライナー」という。）をＦＲＰで補強した圧力容器が利用されている。

[0003]　繊維強化プラスチックを製造するための中間材としてトウプリプレグが知られている。トウプリプレグは、炭素繊維又はガラス繊維の強化繊維の束（「トウ」と呼ばれる）にマトリックス樹脂を含浸させて構成されている。

[0004]　トウプリプレグには種々の用途があるが、例えば、紙管などのボビンに巻かれたトウプリプレグを巻き出し、回転するマンドレルに所定の張力、角度で巻きつけた後、強化繊維束に含浸されているマトリックス樹脂を硬化させる成形法（フィラメントワインディング：ＦＷ）により、軽量であり、耐圧性等に優れた成形体を製造することができる。

[0005]　トウプリプレグはマンドレルなどに巻き付けた際に滑りを防止するためのタック性のほか、ボビンから巻き出すための解舒性も重要である。

　マトリックス樹脂がエポキシ樹脂系のトウプリプレグを製造する場合、マトリックス樹脂の粘度を低粘度の原料の使用又は溶剤の添加などによって調整することでタック性と解舒性のバランスを取っている。

　また、最近では以下のような手法も提案されている。

[0006]　特許文献１では、エポキシ樹脂マトリックスに配合した熱可塑性樹脂が溶解して環境温度及び硬化開始時の粘度が制御されることで、解舒性、工程通過性、形態保持性を改善したトウプリプレグが提案されている。

特許文献２では、ＵＶなどのエネルギー線の照射による反応性を持たせることによってマトリックス樹脂表面の反応を進行させ、タック性と解舒性を改善したトウプリプレグが提案されている。

特許文献３では、ビニル系共重合粒子を炭素繊維間に配置させることにより、繊維間空隙に樹脂を保持することで、表層に露出するマトリックス樹脂組成物を減らしてタックの抑制が図られたトウプリプレグが提案されている。

[0007] また、トウプリプレグに類似する材料として、特許文献４では、開繊された強化繊維、及び、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物と、ビスフェノール化合物との重合物を含み、該重合物は５，０００～２５，０００の重量平均分子量を有し、厚み方向における強化繊維の平均含有数が１０本以下であるテープ状の一方向プリプレグが提案されている。

[0008] 特許文献１：特開２０１９－０８９９５１号公報

特許文献２：特開２０１９－２１８４８３号公報

特許文献３：特許６７２０５０８号

特許文献４：特許６８９５６８２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] トウプリプレグをボビンから巻き出す場合、巻き出し開始時のトウプリプレグと巻き出し終了時のトウプリプレグにおけるマトリックス樹脂含有量（含有率）が異なる。すなわち、トウプリプレグを製造する場合、通常、数百ｇから１ｋｇ程度の張力をかけて紙管等のボビンに巻き取るが、この際に、特に３００ｍ以上巻き付けると、トウプリプレグからマトリックス樹脂組成物が絞り出され、紙管側に位置するトウプリプレグより、他方（外周側）に位置するトウプリプレグの方がマトリックス樹脂の含有量が高くなってしまう。このようにマトリックス樹脂の含有率の差が大きいと、ライナーなどに巻き付けて加熱硬化させて成形体（複合材料）を製造した場合に厚さムラ又は物性のバラつきの原因となる。

[0010] トウプリプレグは紙管等のボビンに巻き取られ、使用する際には巻かれた状態から解舒されるが、生産性向上のため高速で解舒するためにはトウプリプレグのタック性（粘着性）が弱いことが必要である。

その一方で、トウプリプレグのタック性が少なすぎるとＦＷ工程においてライナーに巻き付けたトウプリプレグが滑ってしまい、加工トラブルが生じたり、成形品の性能又は品質に悪影響を及ぼすため、解舒性とタック性のバランスを取ることが重要である。

[0011] また、トウプリプレグの形態保持性が低い場合、ＦＷ工程中にトウプリプレグが折りたたまれたままライナーに巻き付けられる等の不具合が生じ易い。

[0012] また、マンドレルにトウプリプレグを巻きつけた後、トウプリプレグに含まれるマトリックス樹脂組成物を加熱し硬化させる工程（加熱硬化工程）においてマトリックス樹脂の過剰な粘度低下が生じると、重力及びトウプリプレグのライナーへの巻きつけ張力により樹脂が強化繊維束外へ流れ出てしまう（「樹脂フロー」とも呼ばれる）。このような樹脂フローが生じると、ライナーに巻きつけられたトウプリプレグ中のマトリックス樹脂が不足して、成形品（繊維強化複合材料）中にボイドが多く発生したり、繊維強化複合材料中のマトリックス樹脂組成物の量が変化したりして、得られる複合材料補強圧力容器の性能及び品質に悪影響を及ぼす。逆に加熱硬化時の樹脂粘度が高すぎる場合、樹脂の流動性不足によりトウプリプレグ巻き付け時のトウプリプレグ間の残存空気層が抜けきらずに成形品内部にボイドが多く残ったまま成形されるため、得られる複合材料補強圧力容器の性能及び品質に悪影響を及ぼす。

[0013] 例えば特許文献１～４に開示されているように、トウプリプレグあるいはトウプリプレグに類似する材料が種々提案されているが、解舒性と粘着性のバランスに加え、形態保持性、ボビンに巻き取られたトウプリプレグ中のマトリックス樹脂の含有率の差、及び加熱硬化工程における樹脂フローも考慮することが望ましい。

[0014] そこで、本開示は、解舒性と粘着性のバランスに加え、形態保持性を有し、ボビンに巻き取られたトウプリプレグ中のマトリックス樹脂の含有率の差、及び加熱硬化工程における樹脂フローも考慮したトウプリプレグを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0015] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

＜１＞ ２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物の反応生成物であるマトリックス樹脂が強化繊維束に含浸されているトウプリプレグであって、

前記マトリックス樹脂は、重量平均分子量が３００～２０００、かつガラス転移点が１５～３５℃であり、

前記トウプリプレグの２０～５０℃の雰囲気温度における解舒張力が８．０Ｎ／ｍｍ以下であり、２本の前記トウプリプレグを長さ１０ｍｍで重ねた部分を４０℃かつ９．８Ｎの荷重で３秒間圧着させた後の雰囲気温度２３℃での引張せん断剥離荷重が１．０～２４．５Ｎ／ｍｍであるトウプリプレグ。

＜２＞ 巻取張力９．８Ｎ以上でボビンに３００ｍ以上巻き取った後の巻始めの前記マトリックス樹脂の含有率（質量％）と巻き終わりの前記マトリックス樹脂の含有率（質量％）との差が２％未満である＜１＞に記載のトウプリプレグ。

＜３＞ 前記トウプリプレグを１６０℃で６０分間加熱して硬化させた後の前記マトリックス樹脂の重量平均分子量が４５０００以上、かつガラス転移点が８０～１６０℃である＜１＞又は＜２＞に記載のトウプリプレグ。

＜４＞ 前記エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）が、フェノール化合物及びアセチル化合物の少なくとも一方である＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のトウプリプレグ。

＜５＞　前記トウプリプレグにおける前記マトリックス樹脂の含有率が、２０～４０質量％である＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のトウプリプレグ。

＜６＞　前記樹脂組成物が、さらに可塑剤（Ｄ）を含む＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のトウプリプレグ

＜７＞　＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のトウプリプレグが硬化した繊維強化複合材料。

＜８＞　＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のトウプリプレグの硬化物の層を有する複合材料。

＜９＞　＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のトウプリプレグを製造する方法であって、

強化繊維束を準備する工程（ａ）と、

２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物から前記マトリックス樹脂の前駆体を得る工程（ｂ）と、

前記前駆体を前記強化繊維束に含浸させて前駆体含浸強化繊維束とする工程（ｃ）と、

前記前駆体含浸強化繊維束を加熱して前記前駆体を加熱重合させた前記マトリックス樹脂とすることにより前記トウプリプレグを得る工程（ｄ）と、を含むトウプリプレグの製造方法。

＜１０＞　前記工程（ｂ）における前記前駆体のガラス転移点をＴｇＡとし、前記トウプリプレグに含まれる前記マトリックス樹脂のガラス転移点をＴｇＢとした場合に、前記工程（ｄ）において、ＴｇＡ／ＴｇＢ＝０．８５～１．４０となるように前記前駆体を加熱重合させる＜９＞に記載のトウプリプレグの製造方法。

発明の効果

[0016]　本開示によれば、解舒性と粘着性のバランスに加え、形態保持性、ボビン

に巻き取られたトウプリプレグ中のマトリックス樹脂の含有率の差、及び加熱硬化工程における樹脂フローも考慮したトウプリプレグが提供される。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本開示に係るトウプリプレグの解舒張力の測定方法を説明する概略図である。

[図2]本開示に係るトウプリプレグを圧着させた場合のせん断剥離荷重の測定方法を説明する概略図である。

[図3]本開示に係るトウプリプレグの製造方法の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本開示の一例である実施形態について説明する。

なお、本明細書中において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階的な数値範囲の上限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値に置き換えてもよく、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、ある段階的な数値範囲の下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の下限値に置き換えてもよく、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0019] ［トウプリプレグ］

本開示に係るトウプリプレグは、２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物の反応生成物であるマトリックス樹脂が強化繊維束に含浸されている。

そして、本開示に係るトウプリプレグに含まれるマトリックス樹脂は、重量平均分子量が３００～２０００、かつガラス転移点が１５～３５℃である。

さらに、本開示に係るトウプリプレグは、トウプリプレグの２０～５０℃の雰囲気温度における解舒張力が８．０Ｎ／ｍｍ以下であり、２本の前記ト

ウプリプレグを長さ１０ｍｍで重ねた部分を４０℃かつ９．８Ｎの荷重で３秒間圧着させた後の雰囲気温度２３℃での引張せん断剥離荷重が１．０～２４．５Ｎ／ｍｍである。

[0020] 以下、本開示に係るトウプリプレグの強化繊維束、マトリックス樹脂、特性、製造方法などについて説明する。

[0021] ＜強化繊維束＞

強化繊維束は、フィラメントとも呼ばれる一本が直径５～１０μｍの連続した強化繊維が数千本～数万本の束となって構成されている。強化繊維束を構成する強化繊維は特に制限はないが、強度、マトリックス樹脂との親和性などの観点から、例えば、炭素繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイド繊維、ガラス繊維、アラミド繊維などが好ましく、炭素繊維がより好ましい。なお、炭素繊維は、一般的に、ポリアクリロニトリルを原料とするＰＡＮ系と、コールタールピッチ又は石油ピッチを原料とするピッチ系に分類される。本開示に係るトウプリプレグにおいて強化繊維束として用い得る炭素繊維は、ＰＡＮ系、ピッチ系のいずれも使用可能であり、目的又は用途に応じて、これらを単独で使用してもよいし、併用してもよい。

[0022] ＜マトリックス樹脂＞

マトリックス樹脂は、２官能エポキシ樹脂（Ａ）（成分（Ａ）と称する場合がある。）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）（成分（Ｂ）と称する場合がある。）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）（成分（Ｃ）と称する場合がある。）を含む樹脂組成物の反応生成物である。

以下、マトリックス樹脂を形成するための樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

[0023] 成分（Ａ）：２官能エポキシ樹脂

２官能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、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールアセトフェノン型エポキシ樹脂、ジフェニルスルフィド型エポ

キシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、など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、ジフェニルジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アルキレングリコール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂及びこれらのメチル基による置換体を挙げることができる。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及びこれらのメチル基による置換体が好ましい。

なお、これら２価エポキシ樹脂は単独でも。２種以上を組合わせて使用しても良い。

[0024] 成分（Ｂ）：エポキシ基と反応性を有する２官能化合物

エポキシ基と反応性を有する２官能化合物としては、成分（Ａ）の２官能エポキシ樹脂のエポキシ基と反応性を有する２官能化合物であれば特に限定されないが、２価のフェノール化合物及びアセチル化合物の少なくとも一方であることが好ましい。

[0025] （フェノール化合物）

２価フェノール化合物を以下に例示するが、２官能であれば下記に示す限りではない。ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ（以上、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製）、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン（以上、大阪ガスケミカル株式会社製）、Ｂｉｓ－Ｅ、Ｂｉｓ－Ｚ、ＢｉｓＯＣ－ＦＬ、ＢｉｓＰ－ＡＰ、ＢｉｓＰ－ＣＤＥ、ＢｉｓＰ－ＨＴＧ、ＢｉｓＰ－ＭＩＢＫ、ＢｉｓＰ－３ＭＺ、ＳＢＯＣ、Ｂｉｓ２５Ｘ－Ｆ（以上、本州化学工業株式会社製）、ビスフェノールＳなどのビスフェノール類、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、カテコール、メチルカテコールなどのベンゼンジオール類、ナフタレンジオールなどのナフタレンジオール類、ビフェノール、ジメチルビフェノール、テトラメチルビフェノールなどのビフェノール類などがあり、これらの内、ビスフェノール化合物類又はビフェノール化合物類が好ましい。

これら２価フェノール化合物は単独でも、２種以上を組合わせて使用しても良い。

[0026]（アセチル化合物）

本開示において成分（Ｂ）として使用し得るアセチル化合物は、１分子中に２つのアセチル基を有する２官能の化合物である。

[0027] ２官能アセチル化合物は、ビスフェノール化合物又はビフェノール化合物などの２官能フェノール化合物を原料とし、無水酢酸と反応させることで容易に得ることができる。

原料となるビスフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ（以上、日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製）、ビスフェノールフルオレン（大阪ガスケミカル株式会社製）、Ｂｉｓ－Ｅ、Ｂｉｓ－Ｚ、ＢｉｓＯＣ－ＦＬ、ＢｉｓＰ－ＡＰ、ＢｉｓＰ－ＣＤＥ、ＢｉｓＰ－ＨＴＧ、ＢｉｓＰ－ＭＩＢＫ、ＢｉｓＰ－３ＭＺ、Ｓ－ＢＯＣ（以上、本州化学工業株式会社製）、ビスフェノールＳなどが挙げられる。

原料となるビフェノール化合物としては、例えば、ビフェノール、ジメチルビフェノール、テトラメチルビフェノールなどが挙げられる。この他の２官能フェノール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、カテコール、メチルカテコールなどのベンゼンジオール類、ナフタレンジオールなどのナフタレンジオール類などが挙げられる。

２官能アセチル化合物は、上記のフェノール化合物をアセチル化したものを用いてもよいし、それ以外の方法で合成されたものを用いてもよい。

[0028] 成分（Ｃ）：アミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒

硬化触媒は、２官能エポキシ樹脂（Ａ）とエポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）との反応（重合）を促進させるために樹脂組成物に含まれる。

成分（Ｂ）として例えば２価のフェノール化合物を用いる場合、硬化触媒

（Ｃ）は、アミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒のうち、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応を進めるような触媒能を持つ化合物であればよい。

例えば、第３級アミン、第４級アンモニウム塩、環状アミン類、有機リン化合物、イミダゾール類などが挙げられる。中でもトリフェニルフォスフィン（ＴＰＰ）、トリ－ｏ－トリルホスフィン（ＴＯＴＰ）、トリス（ｐ－メトキシフェニル）ホスフィン（ＴＰＡＰ）等の有機リン化合物、２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ピロロ［１，２－ａ］ベンズイミダゾール（ＴＢ－Ｚ）等のイミダゾール類の使用が好ましい。

なお、これらの触媒は単独で使用してもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0029] 可塑剤（Ｄ）

樹脂組成物は、可塑剤を含んでもよい。樹脂組成物が可塑剤を含むことでトウプリプレグの柔軟性を向上させることができる。可塑剤としては、２官能エポキシ樹脂（Ａ）との相溶性を有するものが好ましく、例えば、単官能エポキシ化合物、単官能フェノール化合物、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂、スチレンなどが挙げられる。なお、可塑剤の使用については、トウプリプレグ又はトウプリプレグを成形したＣＦＲＰの機械特性の低下を招かない限り特に制限はないが、０．１～１０質量部とすることが望ましい。

[0030] （その他の成分）

樹脂組成物は、例えば反応遅延剤を含んでもよい。２液混合の際に前駆体組成物を均一液状化するとともに粘度をできるだけ低下させる必要性から、しばしば加温されるため、反応を遅らせて低粘度な状態を維持させることが好ましく、トリ－ｎ－ブチルボレート、トリ－ｎ－オクチルボレート、トリ－ｎ－ドデシルボレート等のトリアルキルボレート類、トリフェニルボレート等のトアリールボレート類が反応遅延剤として使用される。これらは、１種または２種以上を組み合わせて用いられる。

[0031] なお、成分（Ａ）及び成分（Ｂ）はいずれも２官能の化合物を用いるが、

３官能以上の化合物を含むと三次元架橋を引き起こし、加熱硬化時に熱可塑性が妨げられることになる。そのため、３官能以上の化合物は含まないか、含ませるにしても樹脂組成物全体に対して１質量％以下とすることが好ましい。

[0032]（マトリックス樹脂の重量平均分子量）

マトリックス樹脂は、重量平均分子量が３００～２０００である。マトリックス樹脂の重量平均分子量が３００以上であれば、２０～５０℃の雰囲気温度でトウプリプレグをマンドレル等に巻き付ける際に高い形状保持性を発揮し、２０００以下であればトウプリプレグを巻き付ける際に高いドレープ性を発揮する。

かかる観点から、マトリックス樹脂の重量平均分子量は、５００～１５００であることが好ましく、９００～１２００であることがより好ましい。

[0033]（マトリックス樹脂のガラス転移点）

マトリックス樹脂のガラス転移点は１５～３５℃である。マトリックス樹脂のガラス転移点が１５℃以上であれば、２０～５０℃の雰囲気温度でのタック性が過剰とならずトウプリプレグの解舒不良が発生せず、３５℃以下であれば適度なタック性によりトウプリプレグをマンドレル又はライナーに巻き付ける際のトウプリプレグの滑りを抑制する。

かかる観点から、マトリックス樹脂のガラス転移点は、１５～３０℃であることが好ましく、２０～２５℃であることがより好ましい。

[0034]（１６０℃で６０分間加熱硬化させた場合のマトリックス樹脂の物性）

本開示に係るトウプリプレグは、１６０℃、６０分間加熱して硬化させた後のマトリックス樹脂の重量平均分子量が４５０００以上、かつガラス転移点が８０～１６０℃であり、１６０℃、６０分間加熱して硬化させた後のマトリックス樹脂を昇温速度２℃／分で昇温して粘度測定した際に得られる最低粘度（「マトリックス樹脂の最低溶融粘度」と称する場合がある。）が、０．１～３．０Ｐａ・ｓとなることが好ましい。

本開示に係るトウプリプレグを上記条件（１６０℃×６０分）で加熱する

ことでマトリックス樹脂は一旦粘度が低下した後、硬化するが、硬化後のマトリックス樹脂の重量平均分子量及びガラス転移点、並びにマトリックス樹脂の最低溶融粘度がそれぞれ上記範囲内にあることで加熱硬化して複合材料（成形体）とする際に、樹脂フローを効果的に抑制し、かつ、樹脂の過剰流動又は流動性不足によるトウプリプレグ間のボイドの発生を抑制することができる。

[0035]（マトリックス樹脂の昇温粘度測定）

マトリックス樹脂の最低溶融粘度は、Ａｎｔｏｎ　Ｐｅａｒ社製のＭＣＲ１０２または同等の装置により、測定周波数３Ｈｚ、負荷ひずみ１％、２０ｍｍ直径の平プレート、プレート間ギャップは０．５ｍｍ、昇温速度２℃／分の条件で３０℃～１４０℃までの温度範囲で測定し、最低溶融粘度を求める。

[0036] 本開示に係るトウプリプレグに含まれるマトリックス樹脂は、フェノキシ樹脂が好ましい。

ここで「フェノキシ樹脂」とは、２価フェノール化合物とエピハロヒドリンとの縮合反応、あるいは２価フェノール化合物と２官能エポキシ樹脂との重付加反応から得られる線形の高分子であり、非晶質の熱可塑性樹脂である。

[0037] フェノキシ樹脂の平均分子量は、加熱硬化後の重量平均分子量（Ｍｗ）として、例えば１０，０００～２００，０００の範囲内であるが、複合部材の強度、作業性、加工性の観点から、好ましくは２０，０００～１００，０００の範囲内であり、より好ましくは３０，０００～８０，０００の範囲内である。フェノキシ樹脂のＭｗが低すぎると複合部材の強度が劣り、高すぎると作業性及び加工性に劣るものとなり易い。なお、Ｍｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値である。

[0038] フェノキシ樹脂は、溶液中あるいは無溶媒下にて原料化合物から公知の方法で製造されるが、無溶媒下で製造されるフェノキシ樹脂のうち、原料化合

物をｉｎ　ｓｉｔｕで重合させて得られるフェノキシ樹脂については、現場重合型フェノキシ樹脂もしくは熱可塑性エポキシ樹脂とも呼称される。

[0039] フェノキシ樹脂と現場重合型フェノキシ樹脂は、いずれも２官能フェノール化合物と２官能エポキシ樹脂による直鎖状のポリマーであるということは同じであるが、フェノキシ樹脂は分子量及び分子量分布が一定範囲内に制御され、加熱してもそれ以上重合が進まないのに対して、現場重合型フェノキシ樹脂は、加熱により分子量の増加が確認されることが異なる。

本開示では、マトリックス樹脂として、溶液中で製造したフェノキシ樹脂、無溶媒下で製造されたフェノキシ樹脂、現場重合型フェノキシ樹脂のいずれであっても使用することができる。

[0040] フェノキシ樹脂を溶液中で製造する場合、その反応溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されない。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、アルコール、ブチルアルコール、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ブチロラクトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトフェノン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの有機溶媒が挙げられる。これらを複数組み合わせた有機溶媒、または有機溶媒と無機系溶媒（水など）との混合溶媒であっても良い。

[0041] 重合反応は、使用する触媒が分解しない程度の反応温度で行う。反応温度は、５０～２４０℃、反応圧力は通常、常圧であり、反応熱の除去が必要な場合は、使用する溶剤のフラッシュ蒸発・凝縮還流法、間接冷却法、またはこれらの併用法により行われる。

また、メチルエチルケトンのような低沸点溶媒を使用する場合には、オートクレーブを使用して高圧下で反応を行うことで反応温度を確保することもできる。

[0042] 本方法で得られたフェノキシ樹脂はそのままワニスとして、または蒸発器等を用いた脱溶媒処理をすることにより、溶媒を含まない固形状の樹脂とさ

れる。

[0043] マトリックス樹脂のガラス転移点（Ｔｇ）が低いほど、複合部材の成形性は良くなるが、タック性が過剰になるためトウプリプレグの解舒不良が発生する。一方、Ｔｇが高くなると解舒性は良くなるがタック性が過小となりトウプリプレグ巻き付け時の滑りが生じたりドレープ性が低下するため、Ｔｇ以上の高温のプロセスが必要とされる。かかる観点から、マトリックス樹脂のＴｇは１５～３５℃の範囲内であることが好ましい。なお、マトリックス樹脂のＴｇは、示差走査熱量測定装置を用い、１０℃／分の昇温条件で、－２０～１００℃の範囲内の温度で測定し、ファーストスキャンのピーク値より計算された数値である。

[0044] フェノキシ樹脂は、ワニス状態であれば強化繊維束にそのまま含浸させたのちに乾燥工程を経てプリプレグ化され、固形状の樹脂であれば、溶融状態で強化繊維基材に含浸ダイなどを用いて含浸されてプリプレグ化される。

さらに、固形状の樹脂を繊維、フィルム、又はパウダーにして、強化繊維束と混織（コミングルド法）したり、フィルムと強化繊維束を重ねてロールプレス機などにより加圧含浸（フィルムスタック法）したり、粉体塗工法を用いて強化繊維束に塗工されることでトウプリプレグにしても良い。

[0045] 一方、フェノキシ樹脂を無溶媒下にて製造する場合は、原料化合物と反応触媒を混合して前駆体組成物とし、これを加熱により重付加反応させることによって行う。このとき、原料及び反応触媒の混合状態を最適化させるために予め加熱融解させた原料を混合してもよいし、最大で１０質量%程度のクロヘキサノンン又はメチルエチルケトン等の溶剤を添加してもよい。

[0046] 無溶媒下でのフェノキシ樹脂の製造も溶媒中でのフェノキシ樹脂の製造方法と大きく条件が変わるものではないが、反応器などを使わずにｉｎ　ｓｉｔｕでフェノキシ樹脂を得ることができる現場重合型フェノキシ樹脂は、その重合度合いを任意の範囲で調整できる。そのため、現場重合型フェノキシ樹脂は、オリゴマーの状態で強化繊維束に含浸させてトウプリプレグを作製することができ、好ましいフェノキシ樹脂である。

一般的に高分子量体（ポリマー）を強化繊維束に含浸するためにはそのままであれば高温高圧が必要となるため、含浸不良によるボイドの発生又は強化繊維の折損などが起きやすく、溶剤を使用する場合は残留溶媒によるボイドの発生が起こりやすいが、オリゴマーの場合はポリマーよりも溶融粘度が低いので、加熱溶融で容易に強化繊維束に含浸することができる。

[0047] 本開示に係るトウプリプレグの厚みは特に限定されず、用途、要求される機械特性などに応じて選択することができるが、例えば、０．０５～０．２ｍｍである。

[0048]（マトリックス樹脂の含有率）

本開示に係るトウプリプレグにおけるマトリックス樹脂の含有率は、２０～４０質量％であることが好ましい。トウプリプレグ全体に対するマトリックス樹脂の含有率が２０質量％以上であればマトリックス樹脂量不足による成形品のボイド発生を抑制し、４０質量％以下であれば繊維体積含有率が高く、機械物性に優れた成形品が得られる。

かかる観点から、トウプリプレグにおけるマトリックス樹脂の含有率は、２５～４０質量％であることが好ましく、３０～３５質量％であることがより好ましい。

[0049]（解舒張力）

本開示に係るトウプリプレグは、２０～５０℃の雰囲気温度における解舒張力が８．０Ｎ／ｍｍ以下である。

本開示に係るトウプリプレグは、上記雰囲気温度での解舒張力が８．０Ｎ／ｍｍ以下であるため、トウプリプレグ解舒時に繊維の裂け又は破断が起こり難く、ボビンから容易に巻き出すことができる。かかる観点から、上記解舒張力は、６．５Ｎ／ｍｍ以下であることが好ましく、５．４Ｎ／ｍｍ以下であることがより好ましい。

図１は、本開示に係るトウプリプレグの解舒張力の測定方法を説明する概略図である。図１に示すようにボビン２４に巻かれたトウプリプレグ２２をボビン２４から水平に引っ張って解舒する際の荷重を測定する。解舒する際

の荷重が解舒張力である。

[0050]（せん断剥離荷重）

本開示に係るトウプリプレグは、２本のトウプリプレグを長さ１０ｍｍで重ねた部分を４０℃かつ９．８Ｎの荷重で３秒間圧着させた後の雰囲気温度２３℃での引張せん断剥離荷重（本開示において単に「せん断剥離荷重」と称する場合がある。）が１．０～２４．５Ｎ／ｍｍである。

本開示に係るトウプリプレグは、上記せん断剥離荷重が１．０Ｎ／ｍｍ以上であることでライナー等に巻き付ける際に滑りを抑制することができ、２４．５Ｎ／ｍｍ以下であることでトウプリプレグの解舒力が低下し解舒不良の発生が抑制される。かかる観点から、本開示に係るトウプリプレグの上記せん断剥離荷重は、２．９～１９．６Ｎ／ｍｍであることが好ましく、４．９～１４．７Ｎ／ｍｍであることがより好ましい。

[0051] 図２は、本開示に係るトウプリプレグを圧着させた場合のせん断剥離荷重の測定方法を説明する概略図である。図２（Ａ）に示すように２本のトウプリプレグ２２Ａ，２２Ｂの長手方向における端部付近を１０ｍｍ重ね、重ねた部分をホットプレート３０Ａ，３０Ｂによって４０℃かつ９．８Ｎの荷重で３秒間圧着する。次いで、図２（Ｂ）に示すように２本のトウプリプレグ２２Ａ，２２Ｂのそれぞれの他端部を引き離すように逆方向に引張り、重なり部のせん断剥離荷重を測定する。

[0052] ［トウプリプレグの製造方法］

本開示に係るトウプリプレグの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の製造方法によって好適に製造することができる。

[0053] すなわち、本開示に係るトウプリプレグの好適な製造方法は、

強化繊維束を準備する工程（ａ）と、

２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物から前記マトリックス樹脂の前駆体を得る工程（ｂ）と、

前記前駆体を前記強化繊維束に含浸させて前駆体含浸強化繊維束とする工程（ｃ）と、

前記前駆体含浸強化繊維束を加熱して前記前駆体を加熱重合させた前記マトリックス樹脂とすることにより前記トウプリプレグを得る工程（ｄ）と、を含む。

以下、各工程について具体的に説明する。

[0054] 工程（ａ）：強化繊維束を準備する。

本開示に係るトウプリプレグを製造する際に使用する強化繊維束は、例えば、市販品の強化繊維束を開繊処理したものを使用することができる。強化繊維の市販品として、例えば、以下の各炭素繊維が挙げられるが、これらに限定されない。

[0055] ＜ピッチ系炭素繊維＞

ピッチ系炭素繊維（“ＧＲＡＮＯＣ（登録商標）”ＸＮ－６０－６０Ｓ、日本グラファイトファイバー（株）製、引張弾性率：６２０ＧＰａ、引張強度：３４３０ＭＰａ、密度：２．１２ｇ／ｃｍ^3）

ピッチ系炭素繊維（“ＤＩＡＬＥＡＤ（登録商標）”Ｋ６３７１２、三菱ケミカル（株）製、引張弾性率：６４０ＧＰａ、引張強度：２６００ＭＰａ、密度：２．１２ｇ／ｃｍ^3）

[0056] ＜ＰＡＮ系炭素繊維＞

ＰＡＮ系炭素繊維（“トレカ（登録商標）”Ｔ７００ＳＣ－１２０００、東レ（株）製、引張弾性率：２３０ＧＰａ、引張強度：４９００ＭＰａ、密度：１．８ｇ／ｃｍ^3）

ＰＡＮ系炭素繊維（“ＰＹＲＯＦＩＬ（登録商標）”ＴＲ５０Ｓ１２Ｌ、三菱ケミカル（株）製、引張弾性率：２３５ＧＰａ、引張強度：４９００ＭＰａ、密度：１．８ｇ／ｃｍ^3）

ＰＡＮ系炭素繊維（“テナックス（登録商標）”ＨＴＳ４０、帝人（株）製、引張弾性率：２４０ＧＰａ、引張強度：４４００ＭＰａ、密度：１．８ｇ／ｃｍ^3）

[0057] 本開示のトウプリプレグは、基本的に炭素繊維束の開繊処理を必須とするものではないが、使用する強化繊維束の種類及びフィラメント数などによっては開繊処理を行ってもよい。炭素繊維束の開繊方法は特に限定されず、例えば、繊維束に振動ロールを接触させる振動開繊方式、エアーを吹き付ける方法による空気開繊方式などの公知の方法を使用することができる。

[0058] 工程（ｂ）：２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物からマトリックス樹脂の前駆体（マトリックス樹脂前駆体）を得る。

[0059] 成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）は、それぞれトウプリプレグに関して前述したものであり、樹脂組成物に含み得るその他の成分についても前述したものと同様である。

なお、樹脂組成物における各成分の含有量は使用する化合物によるが、例えば、以下のような含有量が挙げられる。

２官能エポキシ樹脂（Ａ）：１モルに対して、

エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）：０．９５～１．０５モル

硬化触媒（Ｃ）：２官能エポキシ樹脂（Ａ）と２官能化合物（Ｂ）の総量に対して０．０５～５質量部

前述したように、マトリックス樹脂として、フェノキシ樹脂、特に現場重合型フェノキシ樹脂（熱可塑性エポキシ樹脂）を形成するための樹脂組成物を用いることが好ましい。

[0060] 成分（Ａ）～（Ｃ）の配合には、例えばプラネタリーミキサー又はニーダーなど従来公知の任意の装置を用いることができるが、温度制御機能を備えているものが好ましい。また、各成分の配合順番についても成分（Ａ）～（Ｃ）を一括で配合してもよいし、任意の順番で配合してもよい。

[0061] 各成分を含む樹脂組成物を養生して、２官能エポキシ樹脂（Ａ）とエポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）を部分的に反応（重合）させるこ

とで、強化繊維束に含浸させるためのマトリックス樹脂の前駆体（マトリックス樹脂前駆体）を得る。

マトリックス樹脂前駆体は、樹脂成分、重合触媒、養生条件、乾燥条件などにもよるが、重量平均分子量（Ｍｗ）が３００～２０００程度の範囲となるまで養生して重合を進めることが好ましい。養生は、例えば２３～６５℃の範囲の任意の温度で２４～２１６ｈｒ静置することによって行われる。なお、養生温度が低い場合は養生時間を長く、養生温度が高い場合は養生時間を短くすることで、前駆体の重量平均分子量（Ｍｗ）が上記範囲内となるように調整することが好ましい。

[0062] なお、次の工程（ｃ）において強化繊維束にマトリックス樹脂前駆体を含浸させるため、前駆体の粘度を調整することが好ましい。

[0063] 工程（ｃ）：マトリックス樹脂前駆体を強化繊維束に含浸させて前駆体含浸強化繊維束とする。

[0064] マトリックス樹脂前駆体の強化繊維束への含浸は、ミキサー又はニーダーを用い、２官能エポキシ樹脂（Ａ）及びエポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）を含むマトリックス樹脂原料化合物と、硬化触媒（Ｃ）とを混合したマトリックス樹脂前駆体組成物を重量平均分子量（Ｍｗ）が例えば３００～２０００程度の範囲となるまで重合を進めたのちに行う。

[0065] 樹脂前駆体の強化繊維束への含浸方法は、含浸ダイ又は樹脂浴等を用いて４０～８０℃にて前駆体組成物を加熱溶融した状態で強化繊維束に直接含浸させる。また、本開示のトウプリプレグは強化繊維束を溶剤希釈した前記マトリックス樹脂前駆体組成物に浸漬させることで強化繊維束内に樹脂を含浸させる、所謂「Ｗｅｔ法」によって製造することも可能である。

[0066] 含浸後のプリプレグはタッチロールなどを用いて余分な前駆体樹脂を除いたのち、工程（ｄ）に移行する。

なお、溝付きロールなどを使用して含侵後のプリプレグの断面形状を整えてもよい。断面形状は、丸、楕円、紡錘状、矩形、平板状など特に制限なく、任意の形状にすることができる。

[0067] 工程（ｄ）：前駆体含浸強化繊維束を加熱して前駆体を加熱重合させたマトリックス樹脂とすることによりトウプリプレグを得る。

工程（ｂ）におけるマトリックス樹脂前駆体のガラス転移点をＴｇＡとし、トウプリプレグに含まれるマトリックス樹脂のガラス転移点をＴｇＢとした場合に、工程（ｄ）において、ＴｇＡ／ＴｇＢ＝０．８５～１．４０となるようにマトリックス樹脂前駆体を加熱重合させることが好ましい。ＴｇＡ／ＴｇＢは、０．９０～１．３０であることがより好ましく、０．９５～１．２０であることがさらに好ましい。

[0068] 図３は、本開示に係るトウプリプレグの製造方法の一例を示す概略図である。１００はトウプリプレグ製造装置、１０はボビン巻き強化繊維、１２は強化繊維束、１４は樹脂浴、１６はフリーロール、１８は駆動ロール、２０は乾燥炉、２２はトウプリプレグである。

[0069] ボビン１０から巻き出された強化繊維束１２は、フリーロール１６及び駆動ロール１８により樹脂浴１４に導かれ、樹脂組成物（マトリックス樹脂の前駆体）が含浸される。

このとき、樹脂組成物の粘度は回転式粘度計にて５０～３０００ｍＰａ・ｓであることが好ましく、必要に応じてＭＥＫなどの有機溶剤を用いて粘度調整が行われるが、Ｗｅｔ法であればマトリックス樹脂前駆体を固形分濃度３０～５０％に希釈されることで粘度調整が行われる。

[0070] 次いで、樹脂組成物が含浸した強化繊維束は、余分に付着した樹脂組成物を除去したのち、１３０～１６０℃に調整した乾燥炉２０内で一定の張力を与えられながら連続的に０．５ｍｉｎ以上加熱乾燥される。乾燥炉内では強化繊維束に含浸した前駆体に含まれる溶媒が除去されるとともに重合反応が進み、マトリックス樹脂となる。これにより強化繊維束にマトリックス樹脂が含浸したトウプリプレグ２２を製造することができる。

[0071] その後、トウプリプレグ２２は、放冷されながら、巻取張力９．８～３９．２Ｎでボビンに３００～３０００ｍの範囲内の任意の長さで巻き付けられる。

[0072] このような方法により、２０～５０℃の雰囲気温度における解舒張力が８．０Ｎ／ｍｍ以下であり、２本のトウプリプレグを長さ１０ｍｍで重ねた部分を４０℃かつ９．８Ｎの荷重で３秒間圧着させた後の雰囲気温度２３℃での引張せん断剥離荷重が１．０～２４．５Ｎ／ｍｍである本開示のトウプリプレグを製造することができる。

[0073] （マトリックス樹脂の含有率の差）

本開示に係るトウプリプレグは、巻取張力９．８Ｎ以上でボビンに３００ｍ以上巻き取った後の巻始めのマトリックス樹脂の含有率（質量％）と巻き終わりのマトリックス樹脂の含有率（質量％）との差が２％未満とすることが可能である。ボビンに巻き取れたトウプリプレグにおけるマトリックス樹脂の含有率の差が２％未満であれば、ボビンから巻き出したトウプリプレグをライナーなどに巻き付けて加熱硬化させた場合にマトリックス樹脂の含有率の差によるムラが小さくなり、強度等の均一性が高い成形体を得ることができる。

[0074] ［用途］

本開示に係るトウプリプレグの用途は特に限定されず、トウプリプレグが硬化した繊維強化複合材料又はトウプリプレグの硬化物の層を有する複合材料として用いることもできる。

例えば、補強が必要な対象物（タンクなど）に本開示に係るトウプリプレグを巻き付けた後、加熱硬化させた繊維強化複合材料としてもよいし、マンドレルに巻き付けて加熱硬化させた後、引き抜くことでパイプ状の繊維強化複合材料を製造してもよい。

また、本開示に係るトウプリプレグを適当な長さに切断して堆積させたのち、加熱プレス機などを用いて圧縮硬化させて層状の硬化物としてもよい。このような硬化物の層を備えた複合材料を作製してもよい。

さらに、本開示に係るトウプリプレグを撚り糸等の紐状にした後に加熱硬化させた熱可塑性のストランドとして補強材又は３Ｄプリンタ用材料として使用しても良い。

実施例

[0075] 以下、本開示に係る複合部材について実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、本開示は、以下の実施例によって限定されるものではない。

まず、実施例で用いた材料について説明する。

[0076] ［エポキシ樹脂］

Ａ１：ビスフェノールＡ型液状エポキシ樹脂（日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製、ＹＤ－１２８）

Ａ２：テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、ＹＸ４０００）

［フェノール化合物］

Ｂ１：ビスフェノールＡ（日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社製）

Ｂ２：４，４’－（３，３，５－トリメチルシクロヘキシリデン）ビスフェノール（本州化学工業株式会社製、ＢｉｓＰ－ＨＴＧ）

［重合触媒］

Ｃ１：トリ－ｏ－トリルホスフィン（北興化学工業（株）製、商品名：「ＴＯＴＰ」）

Ｃ２：２，３－ジヒドロ－１Ｈ－ピロロ－［１，２－ａ］ベンズイミダゾール（四国化成工業株式会社製、ＴＢＺ）

Ｃ３：４－ジメチルアミノピリジン（東京化成工業株式会社製、ＤＭＡＰ）

［強化繊維基材］

Ｅ１：ＰＡＮ系炭素繊維（東レ株式会社製、Ｔ７００ＳＣ－１２Ｋ－６０Ｅ）

[0077] 〔実施例１〕

（トウプリプレグの製造）

Ａ１：１８８質量部、Ｂ１：１１２質量部を配合した混合物に、Ｃ１：３質量部をメチルエチルケトン（ＭＥＫ）３質量部に溶解した溶液を添加し、プラネタリーミキサーを用いて均一に混錬したのち、２３℃で１４４ｈｒ養

生して前駆体組成物（Ｆ１）を得た。前駆体組成物（Ｆ１）のガラス転移点温度（ＴｇＡ）、重量平均分子量を表１に示す。

[0078] 続いて、強化繊維束を、ＭＥＫで固形分濃度を４０％に希釈した前駆体組成物（Ｆ１）を入れた樹脂浴を通過させて前駆体組成物（Ｆ１）を含浸させた。前駆体含浸後、タッチロールで余分な樹脂を除去し、１４０℃に調整した乾燥炉内で溶剤を除去するとともに前駆体を加熱重合させて、巻取張力１９．６Ｎでボビンに巻取ることで、マトリックス樹脂が強化繊維束に含浸したトウプリプレグを製造した。このような連続工程により全長が１０００ｍのトウプリプレグをボビンに巻き付けた。

[0079] 〔実施例２～７及び比較例１～４〕

製造条件を表１に示す条件に変更したこと以外は、実施例１と同様にしてトウプリプレグを製造した。

[0080] 〔実施例８〕

Ａ２：１７８質量部、Ｂ１：６１質量部、Ｂ２：６１質量部を配合した混合物に、Ｃ１：３質量部をメチルエチルケトン（ＭＥＫ）３質量部に溶解した溶液を添加し、プラネタリーミキサーを用いて均一に混錬したのち、６０℃で２４ｈｒ養生して前駆体組成物（Ｆ１）を得た。前駆体組成物（Ｆ１）のガラス転移点温度（ＴｇＡ）、重量平均分子量を表１に示す。それ以外の製造条件は実施例７と同様にしてトウプリプレグを製造した。

[0081] 〔実施例９〕

重合触媒としてＣ２：３質量部をＭＥＫ３質量部に溶解した溶液を添加したこと以外は、実施例８と同様にして前駆体組成物（Ｆ１）を得た。前駆体組成物（Ｆ１）のガラス転移点温度（ＴｇＡ）、重量平均分子量を表１に示す。それ以外の製造条件は実施例７と同様にしてトウプリプレグを製造した。

[0082] 〔実施例１０〕

重合触媒としてＣ３：０．３質量部をＭＥＫ０．３質量部に溶解した溶液を添加したこと以外は、実施例８と同様にして前駆体組成物（Ｆ１）を得た

。前駆体組成物（Ｆ１）のガラス転移点温度（ＴｇＡ）、重量平均分子量を表１に示す。それ以外の製造条件は実施例７と同様にしてトウプリプレグを製造した。

[0083] ［評価］

製造したトウプリプレグについて、雰囲気温度２３℃にて、解舒性、粘着性、ドレープ性、形態保持性を評価した。

図１に示した方法により解舒力（解舒張力）を、図２に示した方法により粘着力（引張せん断剥離荷重）をそれぞれ測定した。各トウプリプレグについてそれぞれ４回測定し、平均値をそのトウプリプレグの解舒力、粘着力とした。

ドレープ性は、直径１０ｍｍのステンレス棒にトウプリプレグを巻き付けて評価した。

形態保持性は、１ｍにカットしたトウプリプレグを雰囲気温度２３℃にて両端を２９．４Ｎの張力で引張った時のトウ幅の変化により評価した。

粘着性、解舒性、ドレープ性、形態保持性の評価基準としては以下の通りとした。

（１）粘着性

Ａ：適度な粘着性（べたつきすぎず、体温程度で粘着性回復）

Ｂ：若干粘着性過多（解舒は可能であるがタック強め）

Ｃ：粘着性過多（粘着性がかなり強く解舒性も悪い）

Ｄ：タック無し

[0084] （２）解舒性

Ａ：容易に解舒可

Ｂ：解舒自体は可能であるが、解舒力としては高め

Ｃ：解舒が困難

[0085] （３）ドレープ性

Ａ：柔軟性があり巻き付け・積層も容易

Ｂ：加温による巻き付け・積層は可能なレベルだが若干弾力性がある

Ｃ：かなり硬く弾力性が強い、体温程度では柔軟性は回復しない

[0086] （４）形態保持性

Ａ：２９．４Ｎの張力をかける前後のトウ幅の変化量が１．５ｍｍ未満

Ｂ：２９．４Ｎの張力をかける前後のトウ幅の変化量が１．５ｍｍ以上３．０ｍｍ未満

Ｃ：２９．４Ｎの張力をかける前後のトウ幅の変化量が３．０ｍｍ以上

[0087] トウプリプレグの構成、製造条件及び評価結果を表１に示す。下線は本開示の範囲外であることを意味する。

表１において重量減少率は、トウプリプレグ（１ｍ）をステンレス棒に巻き付けて１８０℃、３０分間の加熱硬化させた前後のトウプリプレグの重量減少率である。重量減少率が大きいほど熱硬化時に気泡が生じやすいため、小さいほど好ましい。

その他、表１に示す各物性を評価した。なお、表１において強化繊維の「Ｔ７００－１２Ｋ」は「Ｔ７００ＳＣ－１２Ｋ－６０Ｅ」を意味する。

[0088]

[表1]

構成、製造条件など		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
強化繊維		–	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K	T700-12K
強化繊維繊度		tex	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
養生条件	温度	℃	23	23	23	23	23	23	23	60	60	60	23	23	40	23
	時間	hr	144	168	192	168	168	144	192	24	24	24	0	96	96	192
前駆体組成物（F1）	樹脂Tg（TgA）	℃	15	20	25	20	20	15	25	27	23	25	2	10	50	25
	重量平均分子量	Mw	925	1055	1185	1055	1055	925	1185	700	580	620	500	795	2100	1185
乾燥条件	乾燥温度	℃	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	150
	乾燥時間	分	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	1.32	0.50	0.50	0.50	0.50	0.90	0.90	0.50	1.97
トウプレグの幅		mm	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
繊維目付重量（FAW）		g/m²	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
樹脂重量含有率（Rc）	巻始め	wt%	32.6	33.1	31.9	28.5	35.2	32.5	32.2	33.1	32.5	32.6	32.1	31.9	32.2	30.0
	巻終り	wt%	33.4	33.8	33.5	30.0	36.7	33.5	33.0	33.9	33.6	33.9	33.9	33.2	33.0	31.4
	平均	wt%	33.0	33.3	33.2	29.5	36.2	33.2	32.6	33.5	33.0	33.3	33.3	32.5	32.6	31.0
	巻終り巻始めの差	wt%	0.8	0.7	1.6	1.5	1.5	1.0	0.8	0.8	1.1	1.3	1.8	1.3	0.8	1.4
トウプレグの評価	粘着性 @23℃	–	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	D	D
	解舒性 @23℃	–	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A
	粘着力 @23℃	N/mm	20.8	11.7	2.0	2.5	2.9	8.9	13.1	9.8	19.5	16.7	**36.3**	**32.3**	**0.0**	**0.0**
	解舒力 @23℃	N/mm	6.5	3.3	2.7	2.5	2.8	3.3	3.8	2.7	4.8	4.4	**10.9**	**8.7**	2.2	**2.2**
	ドレープ性 @23℃	–	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
ドライプレグの評価	マトリックス樹脂重量平均分子量	Mw	930	1065	1145	1104	1108	998	1094	748	608	650	730	730	**2200**	**2672**
	マトリックス樹脂Tg（TgB）	℃	15	20	24	22	21	18	24	29	26	27	**8**	**11**	**55**	**65**
	TgB/TgA	–	1.00	1.00	0.96	1.10	1.05	1.20	0.96	1.07	1.13	1.08	4.00	1.10	1.10	2.60
	形態保持性	–	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A
	重量減少率	wt%	3.3	3.9	3.2	3.8	3.2	3.4	3.1	3.8	3.2	3.6	3.3	3.5	5.5	1.3
硬化物評価	160℃×6Hの加熱後マトリックス樹脂の重量平均分子量	Mw	65,000	72,000	73,000	68,000	78,000	75,000	77,000	79,000	49,000	52,000	69,000	75,000	82,000	80,000
	160℃×6Hの加熱後マトリックス樹脂のガラス転移点	℃	92	94	93	93	95	91	92	127	130	131	92	94	96	95

[0089] 本開示の条件を満たす実施例１～７のトウプリプレグは、解舒性と粘着性のバランスに優れ、形態保持性の評価も高かった。また、ボビンに巻き取られたトウプリプレグ中のマトリックス樹脂の含有率の差は２％未満であり、加熱硬化前後の重量減少率はいずれも４．０ｗｔ％以下に抑えられていた。

[0090] 比較例１では、前駆体の養生を行わなかったため、マトリックス樹脂のＴｇが低く、解舒力、粘着力がいずれも高過ぎ、形態保持性も実施例に比べて劣っていた。

比較例２では、前駆体の養生が不足し、マトリックス樹脂のＴｇが低く、解舒力、粘着力がいずれも高過ぎ、形態保持性も実施例に比べて劣っていた。

比較例３では、前駆体の養生により重合が進み過ぎ、マトリックス樹脂の重量平均分子量、Ｔｇが過大となり、粘着力が得られなかった。

比較例４では、乾燥時間が長過ぎて、マトリックス樹脂の重量平均分子量、Ｔｇが過大となり、粘着力が得られなかった。

[0091] 実施例８～１０は、実施例１とは樹脂組成物の組成が異なり、養生条件、乾燥条件を調整することで、実施例１～７と同等レベルの特性が得られた。

[0092] ２０２１年１２月３日に出願された日本特許出願２０２１－１９７３１３の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0093] １０ ボビン巻き強化繊維

１２ 強化繊維束

１４ 樹脂浴

１６ フリーロール

１８ 駆動ロール

２０ 乾燥炉

２２　トウプリプレグ

１００　トウプリプレグ製造装置

請求の範囲

[請求項1] ２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物の反応生成物であるマトリックス樹脂が強化繊維束に含浸されているトウプリプレグであって、

前記マトリックス樹脂は、重量平均分子量が３００～２０００、かつガラス転移点が１５～３５℃であり、

前記トウプリプレグの２０～５０℃の雰囲気温度における解舒張力が８．０Ｎ／ｍｍ以下であり、

２本の前記トウプリプレグを長さ１０ｍｍで重ねた部分を４０℃かつ９．８Ｎの荷重で３秒間圧着させた後の雰囲気温度２３℃での引張せん断剥離荷重が１．０～２４．５Ｎ／ｍｍである、トウプリプレグ。

[請求項2] 巻取張力９．８Ｎ以上でボビンに３００ｍ以上巻き取った後の巻始めの前記マトリックス樹脂の含有率（質量％）と巻き終わりの前記マトリックス樹脂の含有率（質量％）との差が２％未満である請求項１に記載のトウプリプレグ。

[請求項3] 前記トウプリプレグを１６０℃で６０分間加熱して硬化させた後の前記マトリックス樹脂の重量平均分子量が４５０００以上、かつガラス転移点が８０～１６０℃である請求項１又は請求項２に記載のトウプリプレグ。

[請求項4] 前記エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）が、フェノール化合物及びアセチル化合物の少なくとも一方である請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のトウプリプレグ。

[請求項5] 前記トウプリプレグにおける前記マトリックス樹脂の含有率が、２０～４０質量％である請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のトウプリプレグ。

[請求項6] 前記樹脂組成物が、さらに可塑剤（Ｄ）を含む請求項１～請求項５のいずれか１項に記載のトウプリプレグ

[請求項7] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のトウプリプレグが硬化した繊維強化複合材料。

[請求項8] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のトウプリプレグの硬化物の層を有する複合材料。

[請求項9] 請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のトウプリプレグを製造する方法であって、

強化繊維束を準備する工程（ａ）と、

２官能エポキシ樹脂（Ａ）、エポキシ基と反応性を有する２官能化合物（Ｂ）、並びにアミン系硬化触媒、リン系硬化触媒、及びイミダゾール系硬化触媒からなる群より選択される硬化触媒（Ｃ）を含む樹脂組成物から前記マトリックス樹脂の前駆体を得る工程（ｂ）と、

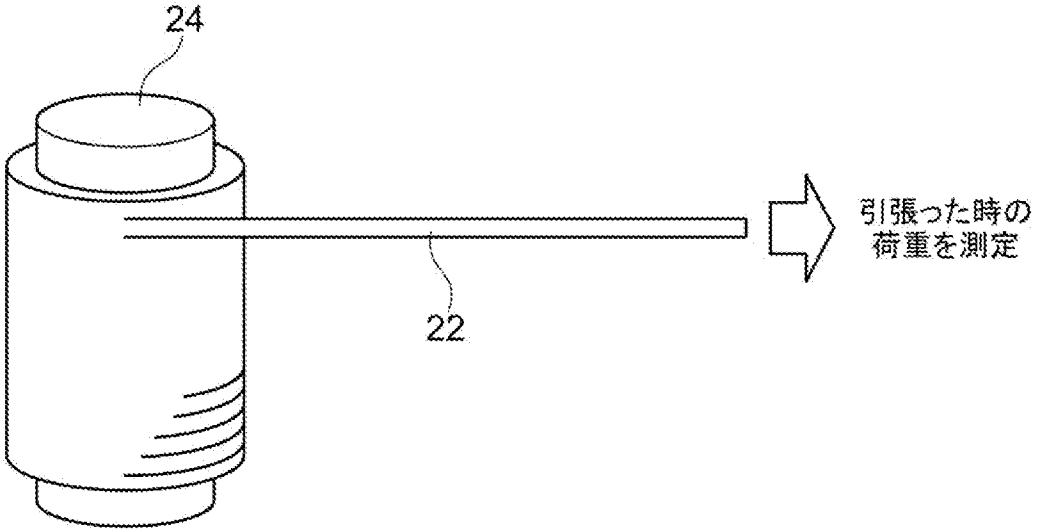
前記前駆体を前記強化繊維束に含浸させて前駆体含浸強化繊維束とする工程（ｃ）と、

前記前駆体含浸強化繊維束を加熱して前記前駆体を加熱重合させた前記マトリックス樹脂とすることにより前記トウプリプレグを得る工程（ｄ）と、

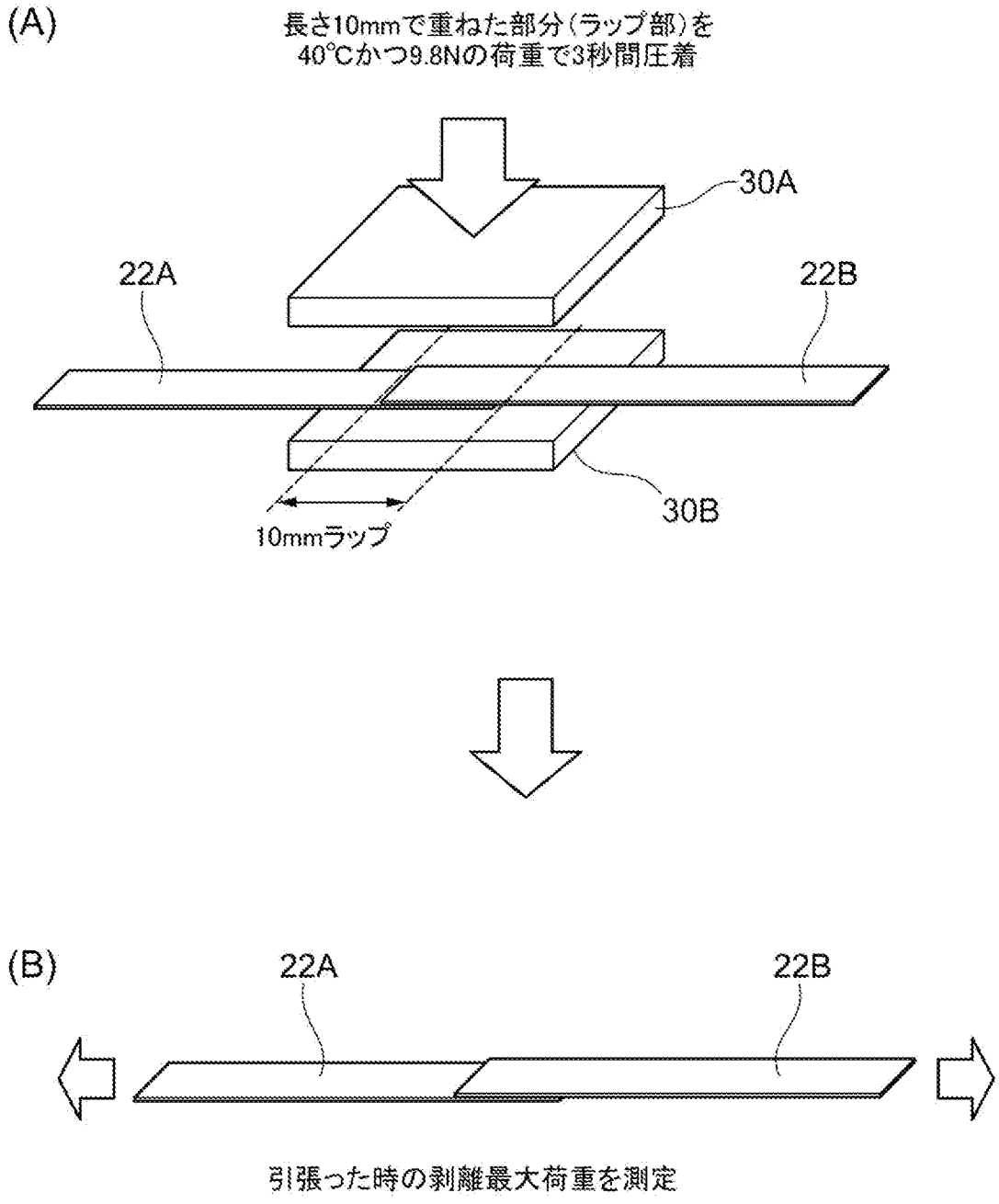
を含むトウプリプレグの製造方法。

[請求項10] 前記工程（ｂ）における前記前駆体のガラス転移点をＴｇＡとし、前記トウプリプレグに含まれる前記マトリックス樹脂のガラス転移点をＴｇＢとした場合に、前記工程（ｄ）において、ＴｇＡ／ＴｇＢ＝０．８５～１．４０となるように前記前駆体を加熱重合させる請求項９に記載のトウプリプレグの製造方法。

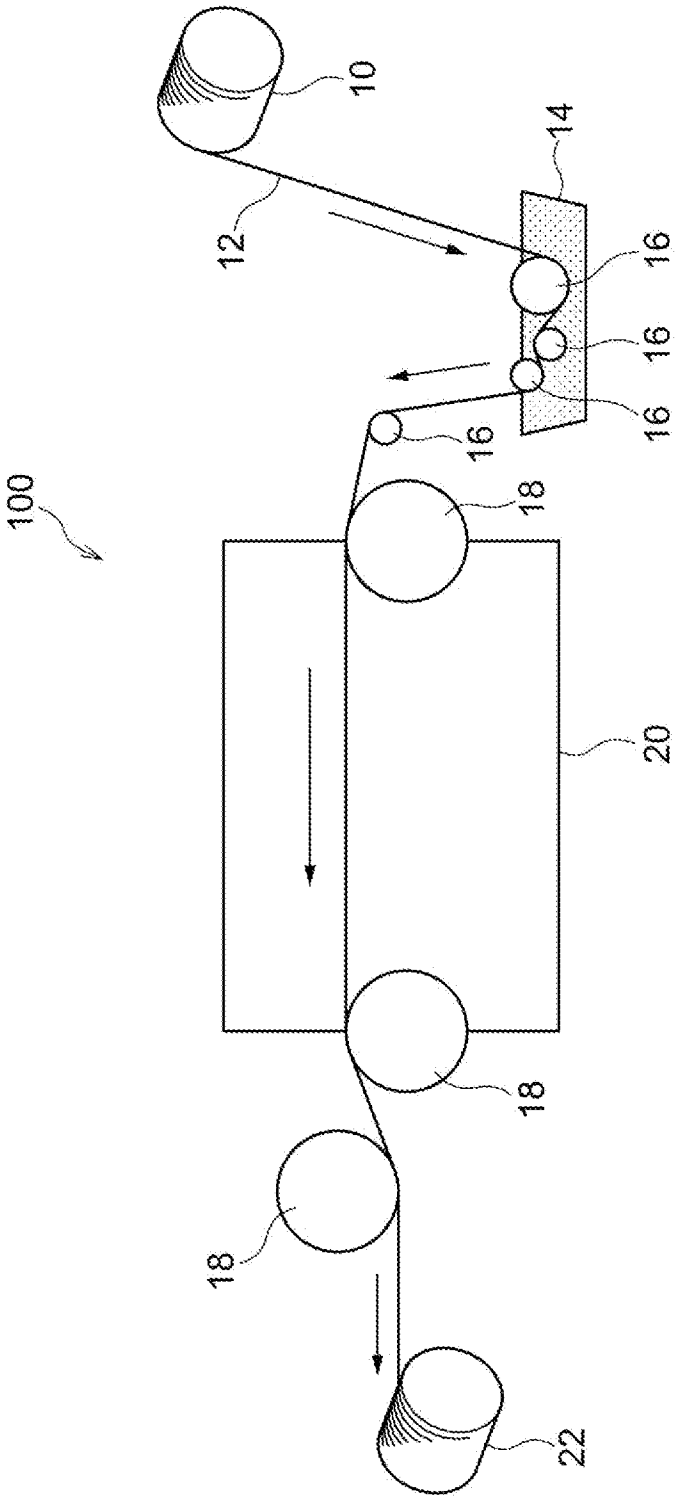
[図1]


24
22
引張った時の
荷重を測定

[図2]


(A)
長さ10mmで重ねた部分(ラップ部)を
40℃かつ9.8Nの荷重で3秒間圧着
30A
22A
22B
30B
10mmラップ
(B)
22A
22B
引張った時の剥離最大荷重を測定

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/24

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/094633 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN MAT CO) 08 June 2017 (2017-06-08) claims, examples	1-10
A	JP 2006-321897 A (NAGASE CHEMTEX CORP) 30 November 2006 (2006-11-30) claims, examples	1-10
A	JP 2006-321896 A (NAGASE CHEMTEX CORP) 30 November 2006 (2006-11-30) claims, examples	1-10
A	JP 2018-062641 A (SUNCORONA ODA CO LTD) 19 April 2018 (2018-04-19) claims, examples	1-10
A	WO 2020/115937 A1 (SUNCORONA ODA CO LTD) 11 June 2020 (2020-06-11) claims, examples	1-10
A	WO 2019/225442 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC) 28 November 2019 (2019-11-28) claims, examples	1-10
A	WO 2008/010823 A2 (L & L PRODUCTS, INC.) 24 January 2008 (2008-01-24) claims, examples	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 February 2023	**28 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/044637

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017/094633 A1	08 June 2017	US 2018/0346672 A1 claims, examples EP 3385314 A1 CN 108368280 A KR 10-2018-0089413 A TW 201736456 A	
JP 2006-321897 A	30 November 2006	(Family: none)	
JP 2006-321896 A	30 November 2006	(Family: none)	
JP 2018-062641 A	19 April 2018	US 2018/0100043 A1 claims, examples	
WO 2020/115937 A1	11 June 2020	US 2021/0171728 A1 claims, examples EP 3686235 A1 CN 111527135 A	
WO 2019/225442 A1	28 November 2019	US 2021/0230384 A1 claims, examples EP 3786218 A1 CN 112189031 A KR 10-2021-0013039 A	
WO 2008/010823 A2	24 January 2008	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/044637

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2017/094633 A1 (新日鉄住金マテリアルズ株式会社) 08.06.2017 (2017-06-08) 請求の範囲、実施例	1-10
A	JP 2006-321897 A (ナガセケムテックス株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30) [特許請求の範囲]、実施例	1-10
A	JP 2006-321896 A (ナガセケムテックス株式会社) 30.11.2006 (2006-11-30) [特許請求の範囲]、実施例	1-10
A	JP 2018-062641 A (サンコロナ小田株式会社) 19.04.2018 (2018-04-19) [特許請求の範囲]、実施例	1-10
A	WO 2020/115937 A1 (サンコロナ小田株式会社) 11.06.2020 (2020-06-11) 請求の範囲、実施例	1-10
A	WO 2019/225442 A1 (東レ株式会社) 28.11.2019 (2019-11-28) 請求の範囲、実施例	1-10
A	WO 2008/010823 A2 (L & L PRODUCTS, INC.) 24.01.2008 (2008-01-24) claims, examples	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
14.02.2023	28.02.2023

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

権限のある職員（特許庁審査官）
赤澤　高之 4F 4049

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/044637

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/094633 A1	08.06.2017	US 2018/0346672 A1 claims, examples EP 3385314 A1 CN 108368280 A KR 10-2018-0089413 A TW 201736456 A	
JP 2006-321897 A	30.11.2006	（ファミリーなし）	
JP 2006-321896 A	30.11.2006	（ファミリーなし）	
JP 2018-062641 A	19.04.2018	US 2018/0100043 A1 claims, examples	
WO 2020/115937 A1	11.06.2020	US 2021/0171728 A1 claims, examples EP 3686235 A1 CN 111527135 A	
WO 2019/225442 A1	28.11.2019	US 2021/0230384 A1 claims, examples EP 3786218 A1 CN 112189031 A KR 10-2021-0013039 A	
WO 2008/010823 A2	24.01.2008	（ファミリーなし）	