

(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
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/135594 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01) C08G 59/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001443

(22) 国際出願日: 2018年1月18日(18.01.2018)

(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 2017-007304 2017年1月19日(19.01.2017) JP
特願 2017-007305 2017年1月19日(19.01.2017) JP
特願 2017-201581 2017年10月18日(18.10.2017) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 博 (KOBAYASHI, Hiroshi); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 前山大樹 (MAEYAMA, Taiki); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 坂田宏明 (SAKATA, Hiroaki); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).

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

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PREPREG, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SLIT TAPE PREPREG

(54) 発明の名称: プリプレグおよびその製造方法、スリットテーププリプレグ

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a prepreg that imparts exceptional heat resistance after curing while providing exceptional processability and handling properties; and a method for producing the prepreg in an industrially advantageous manner without limiting the type of matrix resin components or the content ratio of each component. A prepreg including at least the following components [A]-[D] and furthermore including a preliminary reaction product which is the reaction product of component [B] and component [C], wherein the storage modulus G' of at least one surface resin of the prepreg measured at an angular frequency within the range of 0.06-314 rad/s at 40°C is within a range from 1.0×10^3 to 2.0×10^8 Pa. [A] Carbon fibers, [B] an epoxy resin, [C] a curing agent, [D] a thermoplastic resin.

(57) 要約: 優れた工程通過性やハンドリング性を備えつつ、硬化後に優れた耐熱性を与えるプリプレグおよびそのプリプレグを、マトリックス樹脂成分の種類や各成分の含有率に制限されることがなく、工業的に有利に製造する方法を提供することを課題とする。少なくとも下記に示す構成要素[A]～[D]を含み、さらに構成要素[B]と構成要素[C]の反応物である予備反応物を含むプリプレグであって、40°C、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定したプリプレグの少なくとも一方の表面樹脂の貯蔵弾性率G'が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲にある、プリプレグ。[A]炭素繊維 [B]エポキシ樹脂 [C]硬化剤 [D]熱可塑性樹脂

WO 2018/135594 A1

明 細 書

発明の名称：

プリプレグおよびその製造方法、スリットテーププリプレグ

技術分野

[0001] 本発明は優れた工程通過性やハンドリング性を備えつつ、硬化後に優れた耐熱性を与えるプリプレグ、ならびにその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ガラス繊維、炭素繊維、アラミド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複合材料は、競合する金属などに比べて軽量でありながら、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材、スポーツ用品などの多くの分野に用いられている。特に高い力学特性が要求される用途においては、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が多く用いられている。また、マトリックス樹脂としては不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネートエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられることが多く、中でも炭素繊維との接着性に優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。また、高い性能を要求される用途では、連続繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられ、中でも強化繊維に未硬化の熱硬化性樹脂組成物を含浸させたシート状中間基材であるプリプレグを用いる方法が一般的である。かかる方法では、プリプレグを積層した後、加熱によって硬化させることで、繊維強化複合材料の成形物が得られる。このようにして製造された繊維強化複合材料は、テニスラケット、ゴルフシャフト、釣竿等、様々な一般産業用途に利用されているが、高い比強度・比剛性を有するため、特に軽量化を必要とする航空機の構造材料として注目されている。

[0003] プリプレグの積層法としては、ハンドレイアップ法、ATL (Automated Tape Layup) 法、AFP (Automated Fi

ber Placement) 法などが挙げられるが、航空機のような大型複合材料を製造する場合には、ハンドレイアップよりも生産性に優れる ATL 法や AFP 法といった自動積層法が用いられる（例えば、特許文献 1 参照）。中でも AFP 法は、プリプレグを繊維方向にテープ状に切断したスリットテーププリプレグ（以下、単にスリットテープと称する）を積層する手法であり、航空機胴体など比較的曲面の多い部品を製造することに適しており、材料の歩留まりも良いことから、近年多く用いられる方法となってきた。

[0004] AFP 法では、積層効率向上のために、約十から数十本の 3～13 mm 幅の細幅スリットテープをガイドロールに通し、マシンヘッドに集束させて基材に積層する。この際、ガイドロールとスリットテープが擦過することによって、スリットテープに含まれるエポキシ樹脂組成物がガイドロールに付着し、その後のスリットテープの工程通過性が低下する問題があった。上記プロセスにおいて、スリットテープの解舒およびマシンヘッドへの集束は、エポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着を防ぐためにエポキシ樹脂組成物の貯蔵弾性率（以下、 G' と称する）がより高くなる低温条件、例えば 20℃以下で実施される。また、積層時には基盤とスリットテープ、またはスリットテープとスリットテープの間に十分な接着性を確保するため、赤外線ヒーター等でスリットテープを加熱して温度を上昇させて貼り付けることが多い。

[0005] 特許文献 2 において、強化繊維束に撚りを入れていない一方向プリプレグを、マトリックス樹脂組成物の樹脂反応率が 20～70% となるまで硬化させて半硬化プリプレグを得た後、強化繊維の繊維方向に沿って切断することで得られるスリットテープは、強化繊維の真直性に優れており、ねじれも生じにくく、また、テープ表面のべたつき（以下、タックと称する）が低減され、取り扱い性に優れることが記載されている。

[0006] 特許文献 3 において、プリプレグの厚み方向の両表面側に、25℃における粘度が $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ かつ、ガラス転移温度が 7～15℃であるエポキシ樹脂組成物が存在し、厚み方向の中心部に、25℃

における粘度が $5.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるエポキシ樹脂組成物が存在しているスリットテープが開示されており、前記エポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着が改善され、かつ優れたドレープ性を有することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2008-517810号公報

特許文献2：特開2016-155915号公報

特許文献3：特開2010-229211号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献2に記載の製造方法によって得られたスリットテープは、ねじれが生じにくくなる程度にまで硬化が進んでおりドレープ性が不足しているためにガイドロール曲面への追従性が不十分であり、AFP法への適用は困難である。

[0009] また、特許文献3に記載のスリットテープは、室温でプリプレグ同士が容易に接着する程度のタックが残存しており、タックの低減が十分とは言えず、分子量が比較的大きく、室温で固形となるエポキシ樹脂を用いて粘度調整を行っているため、硬化物の耐熱性を低下させずにタックを大きく低減させることは困難である。

[0010] 以上に鑑み、優れたドレープ性を有し、スリットテーププリプレグとした場合に、AFP法において、スリットテーププリプレグ中に含まれるエポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着を低減させ、炭素繊維強化複合材料の生産性を向上させると共に、硬化物（炭素繊維強化複合材料）の耐熱性を兼ね備えたプリプレグおよびその製造方法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

[0011] 上記課題を達成するために、本発明者らが鋭意検討した結果、下記発明に

到達した。すなわち、本発明のプリプレグは、少なくとも下記に示す構成要素 [A] ～ [D] を含み、さらに構成要素 [B] と構成要素 [C] の反応物である予備反応物を含むプリプレグであって、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定したプリプレグの少なくとも一方の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲にある。

[A] 炭素繊維

[B] エポキシ樹脂

[C] 硬化剤

[D] 熱可塑性樹脂

また、本発明のスリットテーププリプレグは、上記プリプレグがスリットされてなる。

[0012] さらに、本発明のプリプレグの製造方法は、少なくとも下記構成要素 [A] ～ [D] を含むプリプレグ前駆体に対して、熱処理もしくはエネルギー照射を行い、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定したとき、その少なくとも一方の表面の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲にあるプリプレグを得るプリプレグの製造方法である。

[A] 炭素繊維

[B] エポキシ樹脂

[C] 硬化剤

[D] 熱可塑性樹脂

また、本発明の別のプリプレグの製造方法は、少なくとも上記構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物に対して、熱処理もしくはエネルギー照射を行った後、下記構成要素 [A] に含浸させて、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定したとき、その少なくとも一方の表面の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲にあるプリプレグを得るプリプレグの製造方法である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、優れたドレープ性を有し、スリットテーププリプレグとした場合に、AFP法において、スリットテーププリプレグ中に含まれるエポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着を低減させ、炭素繊維強化複合材料の生産性を向上させると共に、硬化物（炭素繊維強化複合材料）の耐熱性を兼ね備えたプリプレグおよびその製造方法を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明をさらに詳しく説明する。

[0015] 本発明のプリプレグは、少なくとも下記に示す構成要素〔A〕～〔D〕を含み、さらに構成要素〔B〕と構成要素〔C〕の反応物である予備反応物を含むプリプレグであって、40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定したプリプレグの少なくとも一方の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲にある。

〔A〕炭素繊維

〔B〕エポキシ樹脂

〔C〕硬化剤

〔D〕熱可塑性樹脂

かかる構成を採ることにより、角周波数0.06～314rad/sの広範な測定周波数域において、プリプレグの少なくとも一方の表面樹脂の G' が $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paと適度に高いため、スリットテーププリプレグとした場合に、AFP法において、スリットテーププリプレグ中に含まれるエポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着を低減させ、炭素繊維強化複合材料の生産性を向上させることが可能となる。また、表面樹脂の G' が高すぎないため、優れたドレープ性を有する。さらにこれらの特性を構成要素〔B〕と構成要素〔C〕の反応物である予備反応物と構成要素〔D〕の熱可塑性樹脂の組み合わせにより調整したことで硬化物（炭素繊維強化複合材料）の耐熱性を兼ね備えたプリプレグとなる。

[0016] 本発明のプリプレグは、上述の通り構成要素〔A〕～〔D〕を含み、さらに構成要素〔B〕と構成要素〔C〕の反応物である予備反応物を含むプリプ

レグであるが、以下の第1～第3の好ましい実施態様を有する。

- [0017] 第1の好ましい実施態様では、構成要素[B]が、m-またはp-アミノフェノール型エポキシ樹脂[b1]および分子内に2個以上のグリシジル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂またはグリシジルアミン型エポキシ樹脂[b2]からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の[b1]の含有量が10～60質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の[b2]の含有量が40～90質量部である。かかる構成を採ることにより、耐熱性と力学特性のバランスに優れた炭素繊維強化複合材料を与え得るプリプレグとなる。
- [0018] 第2の好ましい実施態様では、プリプレグ硬化後に、構成要素[B]と構成要素[C]の反応物を主成分とする相と構成要素[D]を主成分とする相に相分離した相分離構造を有する。かかる構成を採ることにより、硬化後のマトリックス樹脂が均一構造を形成する場合と比較して、高い耐衝撃性を有する炭素繊維強化複合材料を与え得るプリプレグとなる。
- [0019] 第3の好ましい実施態様では、構成要素[B]が、4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂[b5]および3官能以上のエポキシ樹脂[b6]からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の含有量が5～60質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[C]の含有量が40～80質量部である。かかる構成を採ることにより、低温下での力学特性（引張強度）に優れた炭素繊維強化複合材料を与え得るプリプレグとなる。
- [0020] 以下、各構成要素について詳細を説明する。
- [0021] 本発明の構成要素[A]である炭素繊維は、比強度、比弾性率に優れ、かつ、高い導電性を有していることから、優れた力学特性と高導電性が求められる用途に好ましく用いられる。

- [0022] 構成要素 [A] の炭素繊維の具体例としては、アクリル系、ピッチ系およびレーヨン系等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。
- [0023] かかるアクリル系の炭素繊維は、例えば、次に述べる工程を経て製造することができる。
- [0024] まず、アクリロニトリルを主成分とするモノマーから得られるポリアクリロニトリルを含む紡糸原液を、湿式紡糸法、乾湿式紡糸法、乾式紡糸法、または熔融紡糸法などにより紡糸して凝固糸を得る。次に、凝固糸を、製糸工程を経て、プリカーサーとする。続いてプリカーサーを、耐炎化および炭化などの工程を経て、炭素繊維とすることにより、アクリル系の炭素繊維を得ることができる。なお、ここでいう主成分とはモノマー成分の質量比率が、最も高い成分をいう。
- [0025] 構成要素 [A] の炭素繊維の形態としては、有撚糸、解撚糸および無撚糸等を使用することができる。有撚糸は炭素繊維束を構成するフィラメントの配向が平行ではないため、得られる繊維強化複合材料の力学特性の低下の原因となることから、繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良い解撚糸または無撚糸が好ましく用いられる。
- [0026] 構成要素 [A] の炭素繊維の引張弾性率は、 $200 \sim 440 \text{ GPa}$ であることが好ましい。炭素繊維の引張弾性率は、炭素繊維を構成する黒鉛構造の結晶度に影響され、結晶度が高いほど弾性率は向上する。また、導電性も結晶度が高いほど高くなる。構成要素 [A] の炭素繊維の引張弾性率がこの範囲であると、繊維強化複合材料の導電性、剛性、強度のすべてが高いレベルでバランスするために好ましい。より好ましい炭素繊維の引張弾性率は、 $230 \sim 400 \text{ GPa}$ であり、さらに好ましい炭素繊維の引張弾性率は $260 \sim 370 \text{ GPa}$ である。ここで、炭素繊維の引張弾性率は、JIS R7601-2006に従い測定された値である。
- [0027] 構成要素 [A] に用いることができる炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）” T800G-24K、“トレカ（登録商標）” T800S

ー 24 K、“トレカ（登録商標）” T810G-24 K、“トレカ（登録商標）” T700G-24 K、“トレカ（登録商標）” T300-3 K、および“トレカ（登録商標）” T700S-12 K（以上、東レ（株）製）などが挙げられる。

[0028] 本発明におけるエポキシ樹脂 [B] は、一分子内に 1 個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。

[0029] 本発明におけるエポキシ樹脂 [B] の具体例としては、水酸基を複数有するフェノールから得られる芳香族グリシジルエーテル、水酸基を複数有するアルコールから得られる脂肪族グリシジルエーテル、アミンから得られるグリシジリアミン、カルボキシ基を複数有するカルボン酸から得られるグリシジルエステル、オキシラン環を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。

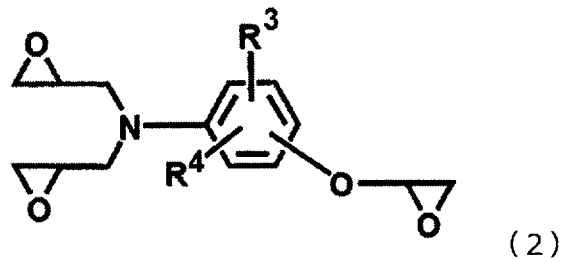
[0030] 本発明の第 1 の好ましい実施態様では、エポキシ樹脂 [B] として、m- または p- アミノフェノール型エポキシ樹脂 [b 1] および分子内に 2 個以上のグリシジル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂またはグリシジリアミン型エポキシ樹脂 [b 2] を用いる。これにより、優れた工程通過性やハンドリング性を備えつつ、硬化後に優れた耐熱性や力学特性を与えるプリプレグが得られる。

[0031] 前記構成要素 [b 1] の含有量は、樹脂硬化物の靱性、伸度と耐熱性の両立の観点から、構成要素 [B] の総量 100 質量部に対して 10～60 質量部であることが好ましく、より好ましくは 15～55 質量部であり、さらに好ましくは 20～50 質量部である。

[0032] 前記構成要素 [b 1] としては、下記式（2）で表される構造式を有するエポキシ樹脂およびその誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく用いられる。

[0033]

[化1]



[0034] ただし式(2)中、 R^3 および R^4 は、水素原子、炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数4以下の脂環式炭化水素基、ハロゲン原子からなる群から選ばれた一つを表す。

[0035] 式(2)において、 R^3 および R^4 の構造が大きすぎると、エポキシ樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて取扱性が低下したり、*m*-または*p*-アミノフェノール型エポキシ樹脂とエポキシ樹脂組成物中の他の構成要素との相溶性が損なわれ、得られる炭素繊維強化複合材料の力学特性を向上する効果が小さくなったりすることがある。

[0036] 前記構成要素[b1]の具体例としては、例えば、トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、トリグリシジル-*p*-アミノフェノールおよびそれらの誘導体もしくは異性体等が挙げられる。

[0037] 中でも、 R^3 および R^4 は、他のエポキシ樹脂への相溶性の点からは水素原子が好ましく、耐熱性の点から、トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、トリグリシジル-*p*-アミノフェノールがより好ましい。また、難燃性の点からは、 R^3 および/または R^4 がC1やBrといったハロゲン原子で置換されているものも好ましい形態である。

[0038] *m*-または*p*-アミノフェノール型エポキシ樹脂[b1]の市販品としては、以下に示すものが挙げられる。

[0039] アミノフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、“スミエポキシ(登録商標)” ELM120やELM100(以上、住友化学(株)製)、“jER(登録商標)” 630(三菱化学(株)製)、および“アラルダイト(登録商標)” MY0500、MY0510、MY0600(以上、ハンツマ

ン・アドバンスト・マテリアルズ社製）等が挙げられる。

[0040] 前記構成要素〔b 1〕と組み合わせて用いられる前記構成要素〔b 2〕は、分子内に2個以上のグリシジル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂またはグリシジルアミン型エポキシ樹脂であり、硬化物のガラス転移温度に代表される耐熱性や後述の予備反応物の粘度の観点から重要な構成要素である。なお、アミノフェノール型エポキシ樹脂は、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂またはグリシジルアミン型エポキシ樹脂に含まれないものとする。分子内のグリシジル基が2個未満のエポキシ樹脂の場合、後述する硬化剤と混合した混合物を加熱硬化して得られる硬化物のガラス転移温度が低くなる場合がある。かかる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AD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノールAジグリシジルエーテルなどの臭素化エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、や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、ジアミノジフェニルエーテル、キシレンジアミンや、それらの構造異性体、ハロゲンや炭素数3以下のアルキル置換基を有する誘導体を前駆体とし、グリシジル化したものが好ましく用いられる。具体的には、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、キシレンジアミンのグリシジル化合物、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン、テトラグリシジルジアミノジフェニルエーテルなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂を挙げることができる。

[0041] これらのエポキシ樹脂は、単独で用いてもよいし、本発明のプリプレグを硬化して得られる炭素繊維強化複合材料に所望の力学特性や耐熱性を付与するために適宜配合して用いてもよい。

[0042] 前記炭素繊維強化複合材料の靱性向上には、前記構成要素〔b 2〕としてビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことが好ましく、前記炭素繊維強化複合材料の耐熱性や弾性率の向上には、前記構成要素〔b 2〕としてグリシジルアミン型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0043] また、流動特性の異なる複数のエポキシ樹脂を含有することは、得られるプリプレグを熱硬化する時の、マトリックス樹脂の流動性制御に有効である。例えば、熱硬化時において、マトリックス樹脂がゲル化するまでの間に示す流動性が大きいと、炭素繊維の配向に乱れを生じたり、マトリックス樹脂が系外に流れ出すことにより、繊維体積含有率が所定の範囲から外れたりすることがあり、その結果、得られる炭素繊維強化複合材料の力学特性が低下する可能性がある。

[0044] 前記構成要素 [b 1] と前記構成要素 [b 2] を組み合わせて用いる場合、前記構成要素 [b 2] の含有量が少ないと、炭素繊維強化複合材料の力学特性への寄与がほとんどなく、含有量が多すぎると、前記構成要素 [b 2] がビスフェノール型エポキシ樹脂の場合耐熱性が低下する場合があります、前記構成要素 [b 2] がグリシジルアミン型エポキシ樹脂の場合靱性が低下する場合があります。したがって、前述の耐熱性や樹脂粘度の制御の観点、樹脂の伸度、靱性の観点から前記構成要素 [b 2] の含有量は、構成要素 [B] の総量 100 質量部に対して 40～90 質量部であることが好ましく、より好ましくは 45～85 質量部であり、さらに好ましくは 50～80 質量部である。

[0045] 本発明の第2の好ましい実施態様では、プリプレグ硬化後のマトリックス樹脂中で、構成要素 [B] と構成要素 [C] および構成要素 [B] と構成要素 [C] の反応物を主成分とする相と構成要素 [D] の熱可塑性樹脂を主成分とする相に相分離した相分離構造を形成する。これにより、硬化後のマトリックス樹脂が均一構造を形成する場合と比較して、炭素繊維強化複合材料に高い耐衝撃性を付与することができる。なお、ここでいう主成分とは、各相を構成する成分のうち、質量百分率が最も高いものを指す。

[0046] また、ここでいう構成要素 [B] と構成要素 [C] および構成要素 [B] と構成要素 [C] の反応物を主成分とする相と構成要素 [D] を主成分とする相に相分離した相分離構造とは、構成要素 [B] と構成要素 [C] の反応物を主成分とする相と構成要素 [D] を主成分とする相の2相に分かれた構

造のことをいい、構造周期が後述の範囲にあることが好ましい。前記相分離した2相間の界面強度が低下しない範囲であれば、主成分の質量百分率が高いほど前記相分離構造による耐衝撃性向上効果が高くなることから、主成分の質量百分率は、80質量%以上であることが好ましく、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0047] このような相分離構造としては、材料特性の等方性の観点から、海島構造や共連続構造が好ましく、耐溶剤性の観点から、海島構造が特に好ましい。ここで、海島構造とは、海成分を主成分とするマトリックス中に、島成分を主成分とする粒子状のドメインが複数個分散した分散構造のことをいう。

[0048] ここで、粒子状とは、球形状、楕円体状、赤血球状、または、球形状若しくは楕円体状の粒子が凝集した造粒物の形状、さらに不定形破碎状やその造粒物の形状が挙げられる。

[0049] このとき着目すべき事項として、海島構造におけるドメインの平均粒子径、または共連続構造における構造周期と均一性が挙げられる。サイズをある大きさ以下とすることにより、各々の樹脂成分が発揮する物性以上の物性を発揮でき、樹脂成分の短所を補い合うことが可能となる。また、サイズをある大きさ以上とすることにより、樹脂成分の特性そのものも活かすことができる。したがって、本発明におけるエポキシ樹脂組成物を硬化させた後の相分離構造の構造周期は0.01 μm ~ 50 μm が好ましく、0.03 ~ 10 μm がより好ましく、さらに好ましくは0.05 ~ 5 μm である。

[0050] ここで、相分離の構造周期は、次のように定義するものとする。海島構造の場合、ドメインの平均粒子径である。

[0051] 海島構造の存在は、例えば、プリプレグを硬化することで得られる炭素繊維強化複合材料を、電子顕微鏡用エポキシ樹脂で包埋して硬化させた後に、0.1 μm 厚で凍結切削を行い、透過型電子顕微鏡（例えば、（株）日立製作所社製 H-7100）を用いて断面観察を行うことで確認することができる。

[0052] なお、電子顕微鏡で相構造を観察する方法としては、相構造を明瞭に観察

するために、公知の各種染色剤を用いて、前処理してもよい。

[0053] 前記ドメインの平均粒子径は、海島構造化による靱性、耐衝撃性の向上効果発現の観点から、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、中でも好ましくは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、その下限は、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。ドメインの平均粒子径が、上記範囲以外の場合、靱性や耐衝撃性の向上効果が低い、または得られない可能性がある。

[0054] 本発明の第2の好ましい実施態様において、ドメインの平均粒子径を制御するために、公知の各種相溶化剤を用いることができる。

[0055] ここで、相溶化剤とは、相分離した相間における界面の自由エネルギーを低下させ、海島構造におけるドメインの平均粒子径およびドメイン間距離の制御を容易にするために好ましく用いられるブロックコポリマー、グラフトコポリマー、ランダムコポリマーなどが挙げられる。

[0056] なお、ドメインの平均粒子径は、以下の方法で得ることができる。

[0057] <ドメインの平均粒子径>

上記と同様にプリプレグを硬化することで得られる炭素繊維強化複合材料を電子顕微鏡用エポキシ樹脂で包埋して硬化させた後に、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 厚で凍結切削を行い、透過型電子顕微鏡（例えば、（株）日立製作所社製 H-7100）を用いて断面観察を行う。そこで得られた透過型電子顕微鏡写真から、無作為に選んだ50個のドメインの断面積を測定し、それと等面積になる真円の直径にそれぞれ換算したものを平均し、ドメインの平均粒子径とする。

[0058] 共連続構造の場合、顕微鏡写真の上に所定の長さの直線をランダムに3本引き、その直線と相界面の交点を抽出し、隣り合う交点間の距離を測定し、これらの数平均値を構造周期とする。かかる所定の長さとは、顕微鏡写真を基に以下のようにして設定するものとする。構造周期が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ オーダー（ $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満）と予想される場合、倍率を20,000倍で写真撮影し、写真上で引いた20mmの長さ（サンプル上 $1\text{ }\mu\text{m}$ の

長さ)をいい、同様にして、相分離構造周期が $0.1\mu\text{m}$ オーダー($0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を2,000倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上 $10\mu\text{m}$ の長さ)をいい、相分離構造周期が $1\mu\text{m}$ オーダー($1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を200倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上 $100\mu\text{m}$ の長さ)をいい、相分離構造周期が $10\mu\text{m}$ オーダー($10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 未満)と予想される場合、倍率を20倍で写真撮影し、写真上でランダムに20mmの長さ(サンプル上 $1000\mu\text{m}$ の長さ)をいうものとする。もし、測定した相分離構造周期が予想したオーダーより外れていた場合、該当するオーダーに対応する倍率にて再度測定する。

[0059] 本発明の第2の好ましい実施態様において、構成要素[B]と構成要素[C]の反応物を主成分とする相中に、構成要素[D]を主成分とする相が粒子状に分散した海島構造を形成することが、炭素繊維強化複合材料の力学特性および耐溶剤性の観点から好ましい。

[0060] また、プリプレグ硬化後のマトリックス樹脂中で、構成要素[B]と構成要素[C]の反応物を主成分とする相と構成要素[D]を主成分とする相に相分離した相分離構造を形成させる場合、耐熱性および力学特性と炭素繊維への含浸性といったプリプレグの製造プロセスの観点から、トリグリシジルアミノフェノール等のアミノフェノール型エポキシ樹脂[b3]とビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂[b4]を組み合わせる用いることが好ましい。構成要素[b3]の含有量は、樹脂硬化物の靱性、伸度と耐熱性の両立の観点から、構成要素[B]の総量100質量部に対して30~70質量部であることが好ましく、より好ましくは35~65質量部であり、さらに好ましくは40~60質量部である。

[0061] 前記構成要素[b4]の含有量が少ないと、炭素繊維強化複合材料の力学特性への寄与がほとんどなく、含有量が多すぎると、耐熱性を著しく損ねてしまうことがある。したがって、前述の耐熱性や樹脂粘度の制御の観点、樹脂の伸度、靱性の観点から、構成要素[b4]の含有量は、構成要素[B]

の総量100質量部に対して30～70質量部であることが好ましく、より好ましくは35～65質量部であり、さらに好ましくは40～60質量部である。

[0062] 中でも、液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂は低粘度であるため、プリプレグ化工程における炭素繊維へのエポキシ樹脂組成物の含浸しやすさの観点から特に好ましい。また、固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比較し架橋密度の低い構造を与えるため耐熱性は低くなるが、より靱性の高い構造が得られるため、グリシジルアミン型エポキシ樹脂や液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂と組み合わせて用いられる。

[0063] 前記構成要素[b3]のトリグリシジルアミノフェノールおよびそのアルキル置換体の市販品としては、前記構成要素[b1]と同様のものを使用することができる。

[0064] 前記構成要素[b4]のビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“EPON（登録商標）”825（三菱化学（株）製）、“EPICLON（登録商標）”850（DIC（株）製）、“エポトート（登録商標）”YD-128（新日鐵化学（株）製）、およびDER-331やDER-332（以上、ダウケミカル社製）などが挙げられる。

[0065] 前記ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“JER（登録商標）”806、“JER（登録商標）”807および“JER（登録商標）”1750（以上、三菱化学（株）製）、“EPICLON（登録商標）”830（DIC（株）製）および“エポトート（登録商標）”YD-170（新日鐵化学（株）製）などが挙げられる。

[0066] 本発明の第3の好ましい実施態様ではエポキシ樹脂[B]として、4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂[b5]および3官能以上のエポキシ樹脂[b6]を用いる。これにより、優れ

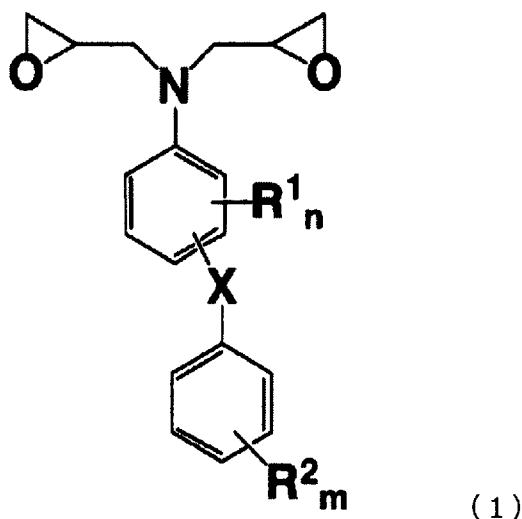
た工程通過性やハンドリング性を備えつつ、硬化後に優れた耐熱性および低温下での機械強度を与えるプリプレグが得られる。

[0067] 前記 [b 5] の、4員環以上の環構造を1つ以上有する、とは、シクロヘキサンやベンゼン、ピリジンなど4員環以上の単環構造を1つ以上有するか、フタルイミドやナフタレン、カルバゾールなどの各々4員環以上の環からなる縮合環構造を少なくとも1つ以上有することを示す。

[0068] 前記 [b 5] の環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基とは、ベンゼンやフタルイミドなどの環構造にアミン型グリシジル基ならばN原子、エーテル型グリシジル基ならばO原子が結合した構造を有することを示し、アミン型ならば1官能または2官能のエポキシ樹脂、エーテル型ならば1官能のエポキシ樹脂である。

好ましくは、前記の構成要素 [b 5] は式 (1) で示される構造を有する2官能エポキシ樹脂である。

[0069] [化2]



[0070] (式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 n は0～4の整数、 m は0～5の整数である。 R^1 と R^2 はそれぞれ、 n または m が2以上の整数の場合、同じであっても異なっ

ていてもよい。Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す)。

[0071] 前記 [b 5] の含有量が少ないと、炭素繊維強化複合材料の機械強度向上の効果がほとんどない場合があり、含有量が多すぎると、耐熱性を著しく損ねてしまう場合がある。したがって、予備反応物を含むプリプレグ中の [b 5] の含有量は、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の総量 100 質量部に対して 5～60 質量部であることが好ましい。また、構成要素 [B] のエポキシ樹脂において、1 官能エポキシ樹脂はより強度発現の効果に優れ、2 官能エポキシ樹脂はより耐熱性に優れる。ゆえに [b 5] の含有量は、1 官能エポキシ樹脂の場合は、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の総量 100 質量部に対して 10～40 質量部がより好ましく、さらに好ましくは 15～30 質量部である。2 官能エポキシ樹脂の場合は、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の総量 100 質量部に対して 20～55 質量部がより好ましく、さらに好ましくは 30～50 質量部である。

[0072] 本発明で用いられる [b 5] のエポキシ樹脂のうち 1 官能のものとしては、例えば、グリシジルフタルイミド、グリシジル-1, 8-ナフタルイミド、グリシジルカルバゾール、グリシジル-3, 6-ジブロモカルバゾール、グリシジルインドール、グリシジル-4-アセトキシインドール、グリシジル-3-メチルインドール、グリシジル-3-アセチルインドール、グリシジル-5-メトキシ-2-メチルインドール、*o*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、*p*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、*p*-(3-メチルフェニル)フェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジベンジルフェニルグリシジルエーテル、2-ベンジルフェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジフェニルフェニルグリシジルエーテル、4- α -クミルフェニルグリシジルエーテル、*o*-フェノキシフェニルグリシジルエーテル、*p*-フェノキシフェニルグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0073] 本発明で用いられる [b 5] のエポキシ樹脂のうち 2 官能のものとしては

、例えば、N，N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン、N，N-ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、N，N-ジグリシジル-4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリンおよびN，N-ジグリシジル-4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリンなどが挙げられる。これらの樹脂は、多くの場合、フェノキシアニリン誘導体にエピクロロヒドリンを付加し、アルカリ化合物により環化して得られる。分子量の増加に伴い粘度が増加していくため、取扱い性の点から、前記式(1)におけるR¹とR²がともに水素であるN，N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリンが特に好ましく用いられる。

[0074] フェノキシアニリン誘導体としては、具体的には、4-フェノキシアニリン、4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、4-(3-メチルフェノキシ)アニリン、4-(2-メチルフェノキシ)アニリン、4-(4-エチルフェノキシ)アニリン、4-(3-エチルフェノキシ)アニリン、4-(2-エチルフェノキシ)アニリン、4-(4-プロピルフェノキシ)アニリン、4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリン、4-(4-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(3-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(2-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、4-(4-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(3-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(2-メトキシフェノキシ)アニリン、4-(3-フェノキシフェノキシ)アニリン、4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリン、4-[4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-[2-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、4-(2-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、4-(1-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、4-[(1,1'-ビフェニル-4-イル)オキシ]アニリン、4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(3-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(2-ニトロフェノキシ)アニリン、3-ニトロ-4-アミノフェニルフェニルエーテル、2-ニトロ-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、4-(2,4-ジニトロフェノキシ)アニ

リン、3-ニトロ-4-フェノキシアニリン、4-(2-クロロフェノキシ)アニリン、4-(3-クロロフェノキシ)アニリン、4-(4-クロロフェノキシ)アニリン、4-(2,4-ジクロロフェノキシ)アニリン、3-クロロ-4-(4-クロロフェノキシ)アニリン、および4-(4-クロロ-3-トリルオキシ)アニリンなどが挙げられる。

[0075] 本発明で用いられる[b5]のエポキシ樹脂のうち1官能のエポキシ樹脂の市販品としては、“デナコール(登録商標)”EX-731(グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス(株)製)、OPP-G(オ-フェニルフェニルグリシジルエーテル、三光(株)製)、2官能のエポキシ樹脂の市販品としては、GAN(N-ジグリシジルアニリン、日本化薬(株)製)や“TOREP(登録商標)”A-204E(ジグリシジルー-p-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル(株)製)などが挙げられる。

[0076] 本発明の第3の好ましい実施態様で用いられる[b6]である3官能以上のエポキシ樹脂とは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する化合物である。[b6]としては、例えば、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0077] 前記[b6]において、官能基数は好ましくは3~7であり、より好ましくは3~4である。官能基数が多すぎると硬化後のマトリックス樹脂が脆くなってしまい、耐衝撃性を損ねる場合がある。

[0078] 3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン型、ジアミノジフェニルスルホン型、メタキシレンジアミン型、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型、イソシアヌレート型等のエポキシ樹脂が挙げられる。

[0079] また、3官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型およびテトラフェニロールエタン型等のエポキシ樹脂が挙げられる。

- [0080] また、上記の3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂、3官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂以外に、分子内にグリシジルアミン基とグリシジルエーテル基を両方含む、アミノフェノール型エポキシ樹脂も3官能以上のエポキシ樹脂として、挙げられる。
- [0081] 上記した3官能以上のエポキシ樹脂の中でも物性のバランスが良いことから、ジアミノジフェニルメタン型とアミノフェノール型のエポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。
- [0082] [b 6] の含有量が少なすぎると耐熱性を損ねてしまい、多すぎると架橋密度が高くなるため脆い材料となることがあり、炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性と強度を損ねてしまうことがある。したがって、予備反応物を含むプリプレグ中の[b 6] の含有量は、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B] の総量100質量部に対して40～80質量部であることが好ましく、より好ましくは45～75質量部であり、さらに好ましくは50～70質量部である。
- [0083] 前記[b 6] の市販品としてジアミノジフェニルメタン型のエポキシ樹脂は、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434（住友化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY720、“アラルダイト（登録商標）” MY721、“アラルダイト（登録商標）” MY9512、“アラルダイト（登録商標）” MY9663（以上ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、および“エポトート（登録商標）” YH-434（東都化成（株）製）などが挙げられる。
- [0084] [b 5]、[b 6] 以外のエポキシ樹脂として用いられるエポキシ樹脂のうち、2官能のエポキシ樹脂としては、フェノールを前駆体とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。このようなエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂およびビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。
- [0085] 液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂およびビスフェノールF型エポキシ樹脂は、低粘度であるために、他のエポキシ樹脂と組み合わせて使うこと

が好ましい。

[0086] また、固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂は、液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂に比較し架橋密度の低い構造を与えるため耐熱性は低くなるが、より靱性の高い構造が得られるため、グリシジルアミン型エポキシ樹脂や液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂と組み合わせて用いられる。

[0087] ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“E P O N（登録商標）” 8 2 5（ジャパンエポキシレジン（株）製）、“E P I C L O N（登録商標）” 8 5 0（D I C（株）製）、“エポトート（登録商標）” Y D - 1 2 8（東都化成（株）製）、および“D. E. R.（登録商標）” 3 3 1や“D. E. R.（登録商標）” 3 3 2（以上、ダウケミカル社製）などが挙げられる。

[0088] ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R（登録商標）” 8 0 6、“j E R（登録商標）” 8 0 7および“j E R（登録商標）” 1 7 5 0（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“E P I C L O N（登録商標）” 8 3 0（D I C（株）製）および“エポトート（登録商標）” Y D - 1 7 0（東都化成（株）製）などが挙げられる。

[0089] 本発明のプリプレグには、耐熱性や機械物性に対し著しい低下を及ぼさない範囲であれば、以下に挙げるエポキシ化合物の内、本発明の第1の好ましい実施態様において[b 1]および[b 2]以外のエポキシ化合物に該当するもの、本発明の第2の好ましい実施態様において[b 3]および[b 4]以外のエポキシ化合物に該当するもの、本発明の第3の好ましい実施態様において[b 5]および[b 6]以外のエポキシ化合物に該当するものを、それぞれの好ましい実施態様において含有してもよい。例えば、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ヒダントイン型およびレゾルシノール型エポキシ樹脂、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などのノボラック型エポキシ樹脂や分子内に1個のエポキシ基しか有していないモノエポキシ化合物などを挙げることができる。これらのうち好ましい各実施対応において、上記に該当するものを含有することによって、力学特性と耐熱性のバランスをとったり、樹脂の粘度を適宜調整したりすることが可能となる。

[0090] ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、低吸水率かつ高耐熱性の硬化樹脂を与える。また、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂およびジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂も、低吸水率の硬化樹脂を与えるため好適に用いられる。ウレタン変性エポキシ樹脂およびイソシアネート変性エポキシ樹脂は、破壊靱性と伸度の高い硬化樹脂を与える。

[0091] ビフェニル型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R（登録商標）” Y X 4 0 0 0（三菱化学（株）製）などが挙げられる。

[0092] ナフタレン型エポキシ樹脂の市販品としては、“E P I C L O N（登録商標）” H P - 4 0 3 2（D I C（株）製）などが挙げられる。

[0093] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、“E P I C L O N（登録商標）” H P - 7 2 0 0（D I C（株）製）などが挙げられる。

[0094] メタキシレンジアミン型のエポキシ樹脂の市販品としては、T E T R A D - X（三菱ガス化学社製）が挙げられる。

[0095] 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型のエポキシ樹脂の市販品としては、T E T R A D - C（三菱ガス化学社製）が挙げられる。

[0096] イソシアヌレート型のエポキシ樹脂の市販品としては、“T E P I C（登録商標）” - P（日産化学社製）が挙げられる。

[0097] トリスヒドロキシフェニルメタン型のエポキシ樹脂の市販品としては、“T a c t i x（登録商標）” 7 4 2（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）が挙げられる。

[0098] テトラフェニロールエタン型のエポキシ樹脂の市販品としては、“j E R（登録商標）” 1 0 3 1 S（ジャパンエポキシレジン（株）製）が挙げられ

る。

- [0099] 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、“D. E. N. (登録商標)” 431 や “D. E. N. (登録商標)” 438 (以上、ダウケミカル社製) および “J E R (登録商標)” 152 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) などが挙げられる。
- [0100] オルソクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂の市販品としては、E O C N-1020 (日本化薬社製) や “E P I C L O N (登録商標)” N-660 (D I C (株) 製) などが挙げられる。
- [0101] レゾルシノール型エポキシ樹脂の市販品としては、“デナコール (登録商標)” E X-201 (ナガセケムテックス (株) 製) などが挙げられる。
- [0102] ウレタン変性エポキシ樹脂の市販品としては、A E R 4152 (旭化成イーマテリアルズ (株) 製) などが挙げられる。
- [0103] ヒダントイン型のエポキシ樹脂の市販品としては、A Y 238 (ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製) が挙げられる。
- [0104] フェノールアラルキル型エポキシ樹脂の市販品としては、N C-3000 (日本化薬 (株) 製) などが挙げられる。
- [0105] 本発明の構成要素 [C] である硬化剤は、熱もしくはマイクロ波、可視光、赤外光、紫外光、電子線、放射線などによるエネルギー照射によって、エポキシ樹脂と反応しうる活性基を有する化合物であればよい。エポキシ樹脂と反応しうる活性基としては例えばアミノ基、酸無水基を有するものを用いることができる。エポキシ樹脂の硬化剤はそれを含有するプリプレグの保存安定性が高いほど好ましく、23℃で固形であることがプリプレグの保存安定性の向上の観点から好ましい。ここで固形であるとは、少なくともガラス転移温度もしくは融点のどちらか一方が23℃以上であり、23℃で実質的に流動性を示さないものを指す。
- [0106] 前記構成要素 [C] は芳香族アミン化合物であることが好ましく、耐熱性、および力学特性の観点から、分子内に1～4個のフェニル基を有することが好ましい。さらに、分子骨格の屈曲性を付与することで樹脂弾性率が向上

し力学特性向上に寄与できることから、エポキシ樹脂硬化剤の骨格に含まれる少なくとも1個のフェニル基がオルト位またはメタ位にアミノ基を有するフェニル基である芳香族ポリアミン化合物であることがさらに好ましい。また、耐熱性の観点から、2個以上のフェニル基がパラ位にアミノ基を有するフェニル基である芳香族ポリアミン化合物が好ましく用いられる。このような芳香族ポリアミン類の具体例を挙げると、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタキシリレンジアミン、(p-フェニレンメチレン)ジアニンやこれらのアルキル置換体などの各種誘導体やアミノ基の位置の異なる異性体などが挙げられる。中でも、航空、宇宙機用途などの場合、耐熱性、弾性率に優れ、さらに線膨張係数および吸湿による耐熱性の低下が小さい硬化物が得られる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が用いることが好ましい。これらの芳香族アミン化合物は単独で用いてもよいし、2種以上で用いてもよい。また、他構成要素との混合時は粉体、液体いずれの形態でも良く、粉体と液体の芳香族アミン化合物を混合して用いてもよい。

[0107] 芳香族アミン化合物の市販品としては、“セイカキュア（登録商標）”-S（セイカ（株）製）、MDA-220（三井化学（株）製）、“LONZACURE（登録商標）”M-DIPA（Lonza（株）製）、および“LONZACURE（登録商標）”M-MIPA（Lonza（株）製）および3, 3'-DAS（三井化学（株）製）などが挙げられる。

[0108] 構成要素[C]として芳香族アミンを用いる場合の含有量は、耐熱性や力学特性の観点から、芳香族アミン化合物の活性水素のモル数を、プリプレグ中に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数に対して0.6~1.2倍とすることが好ましく、0.8~1.1倍とすればより好ましい。0.6倍に満たない場合、硬化物の架橋密度が十分でない場合があるため、弾性率、耐熱性が不足し、炭素繊維強化複合材料の静的強度特性が不足する場合がある。1.2倍を超える場合、硬化物の架橋密度が高くなり、塑性変形能力が

ルコール、フェノキシ樹脂などを挙げることができる。

[0113] アミド結合を有する熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリビニルピロリドンなどを挙げることができる。

[0114] スルホン基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリスルホンやポリエーテルスルホンなどを挙げることができる。

[0115] カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミドなどを挙げることができる。カルボキシル基は、主鎖または末端のいずれか、あるいはその両方に有していてもよい。

[0116] 上記のうち、ポリアミド、ポリイミドおよびポリスルホンは主鎖にエーテル結合、カルボニル基などの官能基を有してもよい。また、ポリアミドは、アミド基の窒素原子に置換基を有してもよい。

[0117] エポキシ樹脂に可溶性である熱可塑性樹脂で、かつ水素結合性官能基を有する熱可塑性樹脂の市販品としては、ポリビニルアセタール樹脂として“Mowital（登録商標）”（（株）クラレ製）、“ビニレック（登録商標）” K（JNC（株）製）、ポリビニルアルコール樹脂として“デンカ ポバール（登録商標）”（デンカ（株）製）、ポリアミド樹脂として“マクロメルト（登録商標）”（ヘンケル株式会社製）、“アミラン（登録商標）” CM4000（東レ株式会社製）、ポリイミドとして“ウルテム（登録商標）”（サビックイノベティブプラスチックス社製）、“オーラム（登録商標）”（三井化学（株）製）、“ベスペル（登録商標）”（デュポン社製） PEEKポリマーとして“Vitrex（登録商標）”（ビクトレックス社製）、ポリスルホンとして“UDE L（登録商標）”（ソルベイ アドバンストポリマーズ（株）製）、ポリビニルピロリドンとして、“ルビスコール（登録商標）”（ビーエーエスエフジャパン（株）製）などを挙げることができる。

[0118] 前記エポキシ樹脂に可溶性である熱可塑性樹脂の別の好適な例として、ポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂が挙げられる。構成要素 [D] として、ポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂を用い

ることで、得られるプリプレグのタックの制御、プリプレグを加熱硬化する時のマトリックス樹脂の流動性の制御および得られる炭素繊維強化複合材料の耐熱性や弾性率を損なうことなく靱性を付与することができる。

[0119] かかるポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホンなどを挙げることができ、これらのポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上で用いてもよい。

[0120] なかでも、良好な耐熱性を得るためには、前記ポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g ）が少なくとも 150°C 以上であることが好ましく、 170°C 以上であることがより好ましい。前記ポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、 150°C 未満であると、成形体として用いた時に熱による変形を起こしやすくなる場合がある。

[0121] 前記ポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂の末端官能基は、カチオン重合性化合物と反応することができることから、水酸基、カルボキシル基、チオール基、酸無水物などが好ましい。かかる末端官能基を有する、ポリアリーールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂の市販品として、ポリエーテルスルホンの市販品である“スミカエクセル（登録商標）”PES3600P、“スミカエクセル（登録商標）”PES5003P、“スミカエクセル（登録商標）”PES5200P、“スミカエクセル（登録商標）”PES7200P（以上、住友化学工業（株）製）、“Virantage（登録商標）”VW-10200RFP、“Virantage（登録商標）”VW-10700RFP（以上、ソルベイアドバンスポリマーズ（株）製）などを使用することができ、また、特表2004-506789号公報に記載されるようなポリエーテルスルホンとポリエーテルエーテルスルホンの共重合体オリゴマー、さらにポリエーテルイミドの市販品である“

ウルテム（登録商標）” 1000、“ウルテム（登録商標）” 1010、“ウルテム（登録商標）” 1040（以上、SABIC（株）製）などが挙げられる。なお、ここでいうオリゴマーとは10個から100個程度の有限個のモノマーが結合した重合体を指す。

[0122] 前記構成要素[D]の含有量は、プリプレグに含まれるエポキシ樹脂の総量100質量部に対して、5～45質量部の範囲であることが好ましく、より好ましくは10～40質量部の範囲、さらに好ましくは15～35質量部の範囲である。該熱可塑性樹脂の含有量をかかるとして、構成要素[B]～[D]からなるエポキシ樹脂組成物の粘度とそれを硬化することで得られる炭素繊維強化複合材料の靱性や伸度に代表される力学特性のバランスをとることができる。

[0123] 本発明には、構成要素[A]～[D]に加えて、さらに構成要素[E]として有機粒子を加えてもよい。これによって、本発明のプリプレグを硬化することで得られる炭素繊維強化複合材料に優れた耐衝撃性を付与することができる。前記構成要素[E]としては、熱可塑性樹脂粒子やゴム粒子等が挙げられる。

[0124] 本発明で用いられる熱可塑性樹脂粒子としては、エポキシ樹脂に溶解して用いる熱可塑性樹脂として先に例示した各種の熱可塑性樹脂と同様の種類であり、かつ粒子状の形態のものをを用いることができる。なかでも、優れた靱性のため炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性を大きく向上できるポリアミド粒子は特に好ましい。ポリアミド粒子のなかでも、ポリアミド12、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド66、ポリアミド6/12共重合体、特開平1-104624号公報の実施例1記載のエポキシ化合物にてセミIPN化されたポリアミド（セミIPNポリアミド）は特に良好なエポキシ樹脂との接着強度を与える。ここで、IPNとは相互侵入高分子網目構造体（Interpenetrating Polymer Network）の略称で、ポリマーブレンドの一種である。ブレンド成分ポリマーが橋架けポリマーであって、それぞれの異種橋架けポリマーが部分的あるいは全体的に相

互に絡み合って多重網目構造を形成しているものをいう。セミIPNとは、橋かけポリマーと直鎖状ポリマーによる重網目構造が形成されたものである。セミIPN化した熱可塑性樹脂粒子は、例えば熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ、均一に混合した後、再沈等により得ることができる。エポキシ樹脂とセミIPN化したポリアミドからなる粒子を用いることにより、優れた耐熱性と耐衝撃性をプリプレグに付与することができる。これら熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、多孔質粒子でもよいが、球状粒子の方が樹脂の流動特性を低下させないため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点で好ましい。

[0125] 熱可塑性樹脂粒子として、さらにエポキシ樹脂を混合し作製した粒子を用いた場合、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂との接着性が向上し炭素繊維強化複合材料の耐衝撃性が向上することからさらに好ましい。このようなエポキシ樹脂を混合し作製したポリアミド粒子の市販品として、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2（以上、東レ（株）製）、“オルガソル（登録商標）”1002D、“オルガソル（登録商標）”2001UD、“オルガソル（登録商標）”2001EXD、“オルガソル（登録商標）”2002D、“オルガソル（登録商標）”3202D、“オルガソル（登録商標）”3501D、“オルガソル（登録商標）”3502D、（以上、Arkema（株）製）等を使用することができる。

[0126] これら熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状でも非球状でも多孔質でも針状でもウイスキー状でも、またはフレーク状でもよいが、球状の方が、エポキシ樹脂の流動特性を低下させないため、炭素繊維への含浸性が優れることや、炭素繊維強化複合材料への落錘衝撃（または局所的な衝撃）時、局所的な衝撃により生じる層間剥離がより低減されるため、かかる衝撃後の炭素繊維強化複合材料に応力がかかった場合において、応力集中による破壊の起点となる前記局所的な衝撃に起因して生じ層間剥離部分がより少なく、高い耐衝撃性を発現する炭素繊維強化複合材料が得られることから好ましい。

[0127] また、熱可塑性樹脂粒子の中には、硬化の過程でマトリックス樹脂に溶解しないことで、より高い改質効果を発現するものがある。硬化の過程で溶解しないことは、硬化時の樹脂の流動性を保ち含浸性を向上させることにも効果的である。

[0128] 本発明で用いられるゴム粒子としては、公知の天然ゴムや合成ゴムを用いることができる。特に熱硬化性樹脂に不溶な架橋ゴム粒子が好ましく用いられる。熱硬化性樹脂に不溶であれば、その硬化物の耐熱性が、粒子を含まない熱硬化性樹脂の硬化物の耐熱性と同等になる。また、熱硬化性樹脂の種類や硬化条件の違いによりモルホロジーが変化することがないため、靱性などの安定した熱硬化性樹脂硬化物の物性を得ることができる。架橋ゴム粒子としては、例えば、単独のあるいは複数の不飽和化合物との共重合体、あるいは、単独のあるいは複数の不飽和化合物と架橋性モノマーを共重合して得られる粒子を使用することができる。

[0129] 不飽和化合物としては、エチレン、プロピレンなどの脂肪族オレフィン、スチレン、メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ブタジエン、ジメチルブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの共役ジエン化合物、アクリル酸メチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルなどの不飽和カルボン酸エステル、アクリロニトリルなどのシアン化ビニルなどを使用することができる。さらにカルボキシ基、エポキシ基、水酸基およびアミノ基、アミド基などのエポキシ樹脂あるいは硬化剤と反応性を有する官能基を有する化合物を用いることもできる。例としては、アクリル酸、グリシジルメタクリレート、ビニルフェノール、ビニルアニリン、アクリルアミドなどを使用することができる。

[0130] 架橋性モノマーの例としては、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタアクリレートなどの分子内に重合性二重結合を複数個有する化合物を使用することができる。

[0131] これらの粒子は、例えば乳化重合法、懸濁重合法などの従来公知の各種重

合方法により製造することができる。代表的な乳化重合法は、不飽和化合物や架橋性モノマーを過酸化物などのラジカル重合開始剤、メルカプタン、ハロゲン化炭化水素などの分子量調整剤、乳化剤の存在下で乳化重合を行い、所定の重合転化率に達した後、反応停止剤を添加して重合反応を停止させ、次いで重合系の未反応モノマーを水蒸気蒸留などで除去することによって共重合体のラテックスを得る方法である。乳化重合法で得られたラテックスから水を除去して架橋ゴム粒子が得られる。

[0132] 架橋ゴム粒子の例としては、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム粒子、架橋スチレンブタジエンゴム粒子、アクリルゴム粒子、コアシェルゴム粒子などが挙げられる。コアシェル型ゴム粒子とは、中心部と表層部が異なるポリマーからなる球状ポリマー粒子で、単にコア相と単一のシェル相の二相構造からなるもの、あるいは例えば内側からソフトコア、ハードシェル、ソフトシェルおよびハードシェルとなる構造のように複数のシェル相を有する多相重構造からなるマルチコアシェルゴム粒子などが知られている。ここでソフトとは、上記記載のゴムの相であること、ハードとは、ゴムではない樹脂の相であることを意味する。

[0133] 架橋ゴム粒子の市販品として、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）粒子の具体例としては、XER-91（JSR（株）製）、“Duo Mod（登録商標）” DP5045（ゼオンコーポレーション（株）製）などが挙げられる。架橋スチレンブタジエンゴム（SBR）粒子の具体例としては、XSK-500（JSR（株）製）などが挙げられる。アクリルゴム粒子の具体例としては、“メタブレン（登録商標）” W300A、“メタブレン（登録商標）” W450A（以上、三菱レイヨン（株）製）、コアシェル型ゴム粒子の具体例としては、スタフィロイドAC3832、スタフィロイドAC3816N（以上、ガンツ化成（株）製）、“メタブレン（登録商標）” KW-4426（三菱レイヨン（株）製）、“PARALOID（登録商標）” EXL-2611、“PARALOID（登録商標）” EXL-3387、“PARALOID（登録商標）” EXL-2655、“PAR

ALOID（登録商標）” EXL-2314（以上、ローム・アンド・ハース（株）製）、スタフィロイドAC-3355、スタフィロイドTR-2105、スタフィロイドTR-2102、スタフィロイドTR-2122、スタフィロイドIM-101、スタフィロイドIM-203、スタフィロイドIM-301、スタフィロイドIM-401（以上、ガンツ化成（株）製）等が挙げられる。架橋ゴム粒子は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0134] 本発明のプリプレグを硬化することで得られる炭素繊維強化複合材料の層間樹脂層を選択的に高靱性化するためには、構成要素[E]の有機粒子を層間樹脂層に留めておく必要があり、そのためには構成要素[E]の数平均粒子径が5～50 μm の範囲であることが好ましく、より好ましくは7～40 μm の範囲、さらに好ましくは10～30 μm の範囲である。数平均粒子径を5 μm 以上とすることで、構成要素[E]が構成要素[A]である炭素繊維の束の中に侵入せず、得られる炭素繊維強化複合材料の層間樹脂層に留まることができる。また、数平均粒子径を50 μm 以下とすることでプリプレグ表面のマトリックス樹脂層の厚みを適正化し、ひいては得られる炭素繊維強化複合材料において、構成要素[A]である炭素繊維の体積含有率を適正化することができる。ここで、数平均粒子径は、構成要素[E]をレーザー顕微鏡（超深度カラー3D形状測定顕微鏡VK-9510：（株）キーエンス製）にて200倍以上に拡大して観察を行い、無作為に選んだ100個の粒子について、その粒子の外接する円の直径を粒子径として計測後、平均した値を用いるものとする。

[0135] 本発明のプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物には、本発明の効果を妨げない範囲で、カップリング剤や、熱硬化性樹脂粒子、あるいはシリカゲル、カーボンブラック、クレイ、カーボンナノチューブ、カーボン粒子、金属粉体といった無機フィラー等を含有することができる。カーボンブラックとしては、例えば、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラックおよびケッチェンブラック等が挙げられる。

- [0136] 本発明において、構成要素[B]と構成要素[C]の反応物である予備反応物（以後、単に[B]と[C]の予備反応物と称する）とは、構成要素[B]のエポキシ樹脂のグリシジル基と構成要素[C]の硬化剤の活性基が反応し、化学的に結合した二量体以上の重合体のことであり、[B]のエポキシ樹脂に可溶性を示す範囲であるものを指す。
- [0137] 前記重合体の好ましい分子量は構造によって異なるが、エポキシ樹脂への溶解速度の観点から、通常は重量平均分子量が10,000以下であることが好ましい。より好ましくは5,000以下であり、さらに好ましくは2,000以下である。
- [0138] ここで[B]と[C]の予備反応物が「エポキシ樹脂に可溶性である」とは、上記予備反応物をエポキシ樹脂に混合し、加熱攪拌することで均一相をなす温度領域があることを指す。「均一相をなす」とは、目視で分離のない状態が得られることを指す。ある温度領域で均一相が形成可能であれば、それ以外の温度領域、たとえば23℃で分離が起こっても構わない。また、以下の方法で確認し溶解したと判断してもよい。すなわち、予備反応物をエポキシ樹脂に80℃で混合したときの粘度変化を評価したときに、エポキシ樹脂のみの粘度から5%以上増加した場合、予備反応物がエポキシ樹脂に溶解可能であると判断してよい。
- [0139] 上記[B]と[C]の予備反応物を、プリプレグに含有させる方法としては、構成要素[A]～[D]を含むプリプレグの前駆体（[E]を含んでもよい）に熱処理もしくはマイクロ波、可視光、赤外光、紫外光、電子線、放射線などによるエネルギー照射を行うことによって、プリプレグ中に予備反応物を生成させる方法、[B]～[D]を含むエポキシ樹脂組成物（[E]を含んでもよい）に熱処理もしくはエネルギー照射を行うことによって、エポキシ樹脂組成物中に予備反応物を生成させた後、当該エポキシ樹脂組成物を用いてプリプレグを作製する方法、熱処理もしくはエネルギー照射を行うことによって予備硬化させた[B]と[C]含むエポキシ樹脂組成物（[D]および／または[E]を含んでもよい）を、[B]～[D]

含むエポキシ樹脂組成物（〔E〕を含んでいてもよい）に添加し、当該エポキシ樹脂組成物を用いてプリプレグを作製する方法等が挙げられる。

[0140] 上記熱処理の方法は、構成要素〔B〕のエポキシ樹脂のグリシジル基と構成要素〔C〕の硬化剤の活性基が反応し、化学的に結合させることができれば、特に限定されない。例えば、プリプレグ前駆体またはエポキシ樹脂組成物に温風を当てて加熱する方法、プリプレグ前駆体またはエポキシ樹脂組成物に加熱ロールや加熱板を押し当てて加熱する方法、プリプレグ前駆体またはエポキシ樹脂組成物に赤外線やマイクロ波を照射して加熱昇温する方法等が挙げられる。温度制御が容易であり、非接触のためプリプレグ前駆体の品位を悪化させにくく、一度に大量のプリプレグ前駆体やエポキシ樹脂組成物を処理可能なことから、温風を当てて加熱する方法が好ましい。

[0141] 温風を当てる方法としては、加温したセーフティーオープン内にロール状のプリプレグ前駆体やエポキシ樹脂組成物を設置する方法等が挙げられる。熱処理前のプリプレグ前駆体やエポキシ樹脂組成物が、冷凍もしくは冷蔵されていた場合には、結露を避けるために23℃、50%RHの室内に袋等で密封されたままの状態で放置し、室温に戻してから袋等から取り出し、セーフティーオープン内に設置することが好ましい。予備反応物を局所的に得るために、エネルギー線照射を併用ことも好ましく用いられる。

[0142] プリプレグ中の予備反応物の存在は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて、熱処理前後のプリプレグからの抽出物のクロマトグラムを比較し、予備反応物由来のピークについて、そのピーク面積の増加の有無を判断することで行う。この際、熱処理前のプリプレグ中に予備反応物が含まれていない場合には、新たなピークの出現の有無を判断することで確認できる。

[0143] HPLCの測定に供する測定試料は、アセトニトリルを用いて所定量のプリプレグからエポキシ樹脂組成物を抽出する。アセトニトリルで抽出できない場合については、テトラヒドロフランを用い、それでも抽出できない場合は、N-メチル-2-ピロリドンを用いる。

- [0144] HPLCの測定に用いる溶離液としては、アセトニトリルと水を用いる。
HPLCの溶離液として、アセトニトリルと水を用いた場合に、測定ができないときには、テトラヒドロフランと水を用い、それでも測定できないときは、N-メチル-2-ピロリドンと水を用いる。
- [0145] HPLCの検出器としては、紫外可視分光（UV/Vis）検出器、蛍光検出器、示差屈折（RI）検出器や蒸発光散乱検出器等の一般的な検出器の中から、適切なものを選択すればよい。
- [0146] 本発明において特定するG'を達成するために必要な予備反応物量は、エポキシ樹脂組成物の組成によって異なるため、適宜調整すればよい。
- [0147] 予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各エポキシ樹脂成分の質量比は、重水素化ジメチルホルムアミドを用いて所定量のプリプレグからエポキシ樹脂組成物を抽出したものを測定試料とし、 $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、求めればよい。
- [0148] 重水素化ジメチルホルムアミドで測定できない場合については、重水素化テトラヒドロフランを用い、それでも測定できない場合は、重水素化ヘキサフルオロ-2-プロパノールを用いて測定を行う。
- [0149] また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定のみでは質量比の算出が困難な場合には、適宜、ガスクロマトグラフィーやガスクロマトグラフィー質量分析法等の公知の分析法を組み合わせてもよい。
- [0150] プリプレグのタックが十分に低減されることでプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物のガイドロールへの付着が十分に改善され、かつ優れたドレープ性を有するという効果を奏するためには、本発明のプリプレグの少なくとも一方の表面樹脂のG'が、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した際に、 $1.0\times 10^3\sim 2.0\times 10^8\text{ Pa}$ の範囲にあることが必要である。好ましくは、 $2.0\times 10^3\sim 2.0\times 10^7\text{ Pa}$ の範囲であり、より好ましくは、 $4.0\times 10^3\sim 4.0\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲である。前記G'が、 $1.0\times 10^3\text{ Pa}$ より低いと、AFP法におけるガイドロールへのエポキシ樹脂組成物の付着量が多くなり、清掃頻度が高く生産性が低下する

のに加え、 G' が低いため、タック過剰による、貼りなおしの作業効率の悪化や、樹脂の沈み込みにより、良好なタックを維持できる時間（タックライフと記す場合もある）が減少する。2. $0 \times 10^8 \text{ Pa}$ より高いと、ガイドロールヘスリットテープを擦過させた際に、テープ表面に樹脂粉が発生し、脱落した樹脂粉の清掃が必要となるため、生産性が低下するのに加え、ドレープ性が低下し、ハンドリング性も低下する。

[0151] 本発明において、「表面樹脂」とは、プリプレグ表面からプリプレグの厚さの20%の深さの範囲に存在するエポキシ樹脂組成物のことを指す。

[0152] なお、ここでいう40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定したプリプレグの表面樹脂の G' とは、平行プレート装着した動的粘弾性測定装置（例えば、ARES：ティー・エイ・インスツルメント社製など）を用い、測定温度40℃、平行プレート間隔1mm、歪み0.5%、角周波数0.06 rad/sから314 rad/sまでの範囲で測定を行うことで得られる G' 曲線より、各周波数での G' を読み取ったものをいう。

[0153] AFP法等の自動積層時において、プリプレグの片面のみがガイドロールと接する場合には、少なくとも一方の表面樹脂のみが、プリプレグの工程通過性とハンドリング性が両立される上記 G' の条件を満たせばよく、両面がガイドロールと接する場合には、両側の表面樹脂が上記 G' の条件を満たすことが好ましい。

[0154] また、プリプレグの片面ともう一方の面で、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した、プリプレグ表面樹脂の貯蔵弾性率 G' を異なる値とすることで、プリプレグの工程通過性とハンドリング性をより両立しやすくなる。そのため、同程度のドレープ性の場合に、両面のプリプレグ表面樹脂の G' が等しい場合よりも G' が異なる値である場合の方が高い工程通過性をプリプレグに付与することができる。

[0155] プリプレグの一方の表面樹脂のみが、プリプレグの工程通過性とハンドリング性が両立される上記 G' の条件を満たす場合には、もう一方の面にカバ

ーフィルムを貼ることで、スリットテープの解舒性を向上させることができる。

[0156] 本発明のプリプレグは、プリプレグから構成要素〔A〕を除いた部分であるエポキシ樹脂組成物について、示差走査熱量計（DSC）で測定したガラス転移温度が $-5 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。より好ましくは、 $5 \sim 15^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは、 $7 \sim 13^{\circ}\text{C}$ の範囲である。ガラス転移温度がこの範囲にあると、プリプレグの工程通過性とハンドリング性が両立される上記G'の条件を達成しやすくなる。

[0157] なお、ここでいうガラス転移温度は、DSC（例えば、ティー・エイ・インスツルメント社製DSC Q-2000）を用い、窒素雰囲気下、 -50°C で1分間保持した後、 300°C までの温度範囲を、平均昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、モジュレーション周期40秒、モジュレーション振幅 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ で1回昇温させたときに得られるDSC曲線において、JIS-K7121（1987）に基づいて、低温側及び高温側のベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度である。

[0158] ここで、DSC曲線とは、縦軸に試験片と基準物質の温度が等しくなるように両者に加えた単位時間当たりの熱エネルギーの入力の差を、横軸に温度をとった示差走査熱量測定において描かれる曲線のことを指す。

[0159] 本発明のプリプレグにおいて、プリプレグから構成要素〔A〕を除いた部分であるエポキシ樹脂組成物の反応率は、20%以下であることが好ましい。より好ましくは、16%以下であり、さらに好ましくは、12%以下である。また、その下限としては、1%以上であることが好ましい。より好ましくは、2%以上であり、さらに好ましくは3%以上である。反応率がこの範囲にあると、プリプレグの工程通過性とハンドリング性が両立される上記G'の条件を達成しやすくなり、最終的に炭素繊維強化複合材料としたときに、積層したプリプレグ間の接着性が十分に得られプリプレグ層間の抱きこみ空気に由来するボイド発生を抑えることができるため好ましい。

[0160] なお、ここでいうエポキシ樹脂組成物の反応率は、以下のようにして算出される。まず、プリプレグを100℃で1時間、2時間および3時間加熱する。次に、これらのプリプレグについて、公知の分析手法によって予備反応物と未反応のエポキシ樹脂組成物の質量比 W （予備反応物／未反応のエポキシ樹脂組成物）を算出する。さらに、上記の加熱したプリプレグを、DSCを用いて、窒素雰囲気下、30℃で1分間保持した後、350℃までの温度範囲を、平均昇温速度5℃／分、モジュレーション周期40秒、モジュレーション振幅±0.5℃で1回昇温させたときに得られるDSC曲線において、発熱ピークを積分することにより、それぞれのプリプレグの単位質量あたりの総発熱量を算出し、 QC とする。この時、 X 軸に W を、 Y 軸に QC をプロットしたグラフにおける近似直線の切片を QB とする。また、加熱前のプリプレグを、DSCを用いて、窒素雰囲気下、30℃で1分間保持した後、350℃までの温度範囲を、平均昇温速度5℃／分、モジュレーション周期40秒、モジュレーション振幅±0.5℃で1回昇温させたときに得られるDSC曲線において、発熱ピークを積分することにより算出されるプリプレグの単位質量あたりの総発熱量を QA としたとき、エポキシ樹脂組成物の反応率（％）は、 $(QB - QA) / QB \times 100$ で求められる。

[0161] 上記質量比 W を算出するために用いられる公知の分析手法としては、HPLCや熱分解ガスクロマトグラフ質量分析等が挙げられる。

[0162] 例えば、100℃で1時間、2時間および3時間加熱したプリプレグから、アセトニトリルを用いてエポキシ樹脂組成物を抽出したものを測定試料とし、溶離液として、アセトニトリルと水を用いたHPLCを用いて、未反応のエポキシ樹脂組成物と予備反応物を分離し、予備反応物と未反応のエポキシ樹脂組成物の質量比 W （予備反応物／未反応のエポキシ樹脂組成物）をそれぞれ算出する。

[0163] 予備反応物のピークの判別は、上記で試料としたプリプレグを100℃で1時間加熱し、当該プリプレグからアセトニトリルを用いてエポキシ樹脂組成物を抽出したものを測定試料としたHPLC測定を行い、得られたクロマ

トグラムと元のプリプレグからの抽出物のクロマトグラムとを比較し、増加したピークを確認すればよい。

[0164] アセトニトリルで抽出できない場合については、テトラヒドロフランを用い、それでも抽出できない場合は、N-メチル-2-ピロリドンを用いる。

[0165] HPLCの溶離液として、アセトニトリルと水を用いた測定ができない場合については、テトラヒドロフランと水を用い、それでも測定できない場合は、N-メチル-2-ピロリドンと水を用いる。

[0166] HPLCの検出器としては、紫外可視分光（UV/Vis）検出器、蛍光検出器、示差屈折（RI）検出器や蒸発光散乱検出器等の一般的な検出器の中から、適切なものを選択すればよい。

[0167] 本発明のプリプレグおよびプリプレグ前駆体は、エポキシ樹脂組成物と炭素繊維とを複合させたものである。本発明のプリプレグおよびプリプレグ前駆体は本発明の効果を発揮できる点においてホットメルト法で作製される。ホットメルト法とは、溶媒を用いずに、加熱によりエポキシ樹脂組成物を低粘度化し、炭素繊維に含浸させる方法である。ホットメルト法には、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を直接炭素繊維に含浸する方法、または、マトリックス樹脂を離型紙等の上に塗布した樹脂フィルム付きの離型紙シートをまず作製し、次いで、これを炭素繊維の両側あるいは片側から重ねて、加熱加圧してマトリックス樹脂を炭素繊維に含浸させる方法等がある。上記の方法により、一般にはシート状のプリプレグおよびプリプレグ前駆体を得られるが、炭素繊維ストランドに直接、低粘度化した樹脂組成物に浸漬し、テープ状もしくは糸状のプリプレグおよびプリプレグ前駆体を得てもよい。ホットメルト法時の温度、時間を制御することで、樹脂を予備反応させつつプリプレグを作製してもよいし、樹脂を反応させずにプリプレグ前駆体を作製し、その後、シート状のプリプレグ前駆体の形態もしくは、後述の自動積層装置向けのテープの状態、前述の処理で予備反応を進めてもよい。局所的に粘弾性を制御する観点から、プリプレグ前駆体作製後に予備反応を進めることが好ましい。

- [0168] 本発明のプリプレグにおいては、炭素繊維の目付が $100 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。炭素繊維目付が 100 g/m^2 未満では、炭素強化複合材料成形の際に所定の厚みを得るために積層枚数を多くする必要があり、積層作業が煩雑になることがある。一方、 1000 g/m^2 を超える場合は、プリプレグのドレープ性が悪くなる傾向がある。また繊維質量含有率は、好ましくは $40 \sim 90$ 質量%であり、より好ましくは $50 \sim 80$ 質量%である。成形体中のボイド発生を抑え、炭素繊維の優れた力学特性を発現するために好ましい。また、成形プロセスに依存するが大型部材を成形する際に、樹脂の硬化発熱を制御し、均一な成形体を得る観点からも好ましい。
- [0169] 本発明のプリプレグの形態は、一方向プリプレグでも、織物プリプレグのいずれでもよい。
- [0170] 本発明のプリプレグは、公知の方法で所定の幅に切り分けることでテープ状もしくは糸状にして使用することができる。これらのテープや糸状のプリプレグは、自動積層装置に好適に用いられる。
- [0171] プリプレグの切断は、一般的に用いられているカッターを用いて行うことができる。例えば、超硬刃カッター、超音波カッターや丸刃カッター等が挙げられる。
- [0172] 本発明の炭素繊維強化複合材料は、前記本発明のプリプレグを所定の形態で積層した後、加熱して樹脂を硬化させることにより得ることができる。ボイドを抑制し均一な硬化体を得る観点から成形中に加圧することが好ましい。ここで、熱および圧力を付与する方法としては、オートクレーブ成形法、プレス成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等公知の方法を用いることができる。
- [0173] 上記方法により成形された炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲であることが成形された材料の後処理工程の通過性の観点から好ましい。特に航空機用途であれば、 $170 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲であれば、高温になる部材にも使用することが可能となるためにより好ましい。

実施例

[0174] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例のプリプレグの作製環境および評価は、特に断りのない限り、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 50% の雰囲気、測定 n 数 1 で行ったものである。

[0175] 構成要素 [A] <炭素繊維>

- ・ “トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E（繊維数 24, 000 本、引張強度 5.9 GPa 、引張弾性率 290 GPa 、引張伸度 2.0% の炭素繊維、東レ（株）製）。

[0176] 構成要素 [B] <エポキシ樹脂>

[アミノフェノール型エポキシ樹脂：エポキシ樹脂 [b 1]，[b 3]，[b 6] に該当]

- ・ “ARALDITE（登録商標）” MY0600（トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、ハンツマンアドバンスドマテリアル社製、エポキシ当量：105）

- ・ “JER（登録商標）” 630（トリグリシジル-*p*-アミノフェノール、三菱化学（株）製、エポキシ当量：100）。

[グリシジルエーテル型エポキシ樹脂：エポキシ樹脂 [b 2]，[b 4] に該当]

- ・ “JER（登録商標）” 819（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製、エポキシ当量：200）

- ・ “JER（登録商標）” 825（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製、エポキシ当量：175）

- ・ “JER（登録商標）” 1055（ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製、エポキシ当量：850）

- ・ “JER（登録商標）” 807（ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製、エポキシ当量：170）。

[グリシジリアミン型エポキシ樹脂：エポキシ樹脂 [b 2]，[b 6] に該当]

・ “スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4（テトラグリシジジアミノジフェニルメタン、住友化学（株）製：エポキシ当量 1 2 0 g / e q）。

[4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂：エポキシ樹脂 [b 2]，[b 5] に該当]

・ “デナコール（登録商標）” E X - 7 3 1（N-グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス（株）製）

・ G A N（N-ジグリシジルアニリン、日本化薬（株）製）

・ “T O R E P（登録商標）” A - 2 0 4 E（ジグリシジルーN-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル（株）製）。

[その他のエポキシ樹脂]

・ “E P I C L O N（登録商標）” H P - 7 2 0 0（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、D I C（株）製、エポキシ当量：2 6 5）

・ “j E R（登録商標）” Y X 4 0 0 0（ビフェニル型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製、エポキシ当量：1 8 6）

・ “E P I C L O N（登録商標）” H P - 4 0 3 2（ナフタレン型エポキシ樹脂、D I C（株）製、エポキシ当量：1 5 0）

構成要素 [C] <硬化剤>

・ セイカキュアー S（4，4’-ジアミノジフェニルスルホン、セイカ（株）製、活性水素当量：6 2）

・ 3，3’-D A S（3，3’-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製、活性水素当量：6 2）。

[0177] 構成要素 [D] <熱可塑性樹脂>

・ “スミカエクセル（登録商標）” P E S 5 0 0 3 P（水酸基末端ポリエーテルスルホン、住友化学（株）製、T g = 2 2 5℃）

・ “V i r a n t a g e（登録商標）” V W - 1 0 7 0 0 R P（水酸基末端ポリエーテルスルホン、S o l v a y A d v a n c e d P o l y m e r s（株）製、T g = 2 2 0℃）。

[0178] 構成要素 [E] <有機粒子>

・ “オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1（ポリアミド6粒子、Arkema（株）社製、数平均粒子径 $20\mu\text{m}$ ）。

[0179] （１）エポキシ樹脂組成物の調製

ニーダー中に、表 1～13 に記載の組成と割合の構成要素 [B] のエポキシ樹脂、構成要素 [D] の熱可塑性樹脂を添加し、混練しながら 160°C まで昇温し、そのまま 1 時間攪拌することで、構成要素 [D] を溶解させて透明な粘調液を得た。この液を混練しながら 70°C まで降温した後、構成要素 [C] の硬化剤を添加してさらに混練し、エポキシ樹脂組成物 1 を得た。

[0180] また、構成要素 [E] の有機粒子を添加する場合には、上記構成要素 [C] の添加前に構成要素 [E] を添加して混練した後、さらに構成要素 [C] を添加して混練し、構成要素 [E] を含有したエポキシ樹脂組成物 2 を得た。

[0181] （２）表面樹脂の貯蔵弾性率 G' 測定

表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、動的粘弾性測定装置 ARES（ティー・エイ・インスツルメント社製）に直径 8mm の平行プレート装着し、測定温度 40°C 、平行プレート間隔 1mm 、歪み 0.5% 、角周波数 0.06rad/s から 314rad/s までの範囲で測定を行った。表 14～26 には、代表値として、角周波数 0.06rad/s 、 6.28rad/s および 314rad/s で測定したときの G' の値を記載した。

[0182] （３）プリプレグ前駆体の作製

本実施例において、プリプレグ前駆体は以下のように作製した。シリコーンを塗布した離型紙上に、上記（１）で作製したエポキシ樹脂組成物 1、2 を均一に塗布して、それぞれ樹脂フィルム 1、樹脂フィルム 2 とした。2 枚の樹脂フィルム 1 の間に均一に引き揃えた炭素繊維（東レ社製：T800S-24K-10E）を挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、炭素繊維にエポキシ樹脂組成物 1 が含浸した 1 次プリプレグを得た（炭素繊維質量 190g/cm^2 、樹脂含有率 21% ）。1 次プリプレグはエポキシ樹脂

組成物 1 を含浸した後、両方の離型紙を剥離した。次に、2 枚の樹脂フィルム 1 または 2 の間に 1 次プリプレグを挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、1 次プリプレグにエポキシ樹脂組成物 1 または 2 が含浸したプリプレグ前駆体を得た（炭素繊維質量 190 g/cm^2 、樹脂含有率 35%）。

[0183] （4）プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物のガラス転移温度測定

約 10 mg のプリプレグを採取し、示差走査熱量計（DSC、ティー・エイ・インスツルメント社製 DSC Q-2000）を用い、窒素雰囲気下、 -50°C で 1 分間保持した後、 300°C までの温度範囲を、平均昇温速度 5°C/分 、モジュレーション周期 40 秒、モジュレーション振幅 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ で 1 回昇温させたときに得られる DSC 曲線において、JIS-K7121（1987）に基づいて、低温側及び高温側のベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線が交わる点の温度をガラス転移温度とした。

[0184] ここでいう DSC 曲線とは、縦軸に試験片と基準物質の温度が等しくなるように両者に加えた単位時間当たりの熱エネルギーの入力の差を、横軸に温度をとった示差走査熱量測定において描かれる曲線のことを指す。

[0185] （5）プリプレグ前駆体の熱処理

内温が 60°C のセーフティーオーブン（エスベック（株）社製 SPHH-102）内に、ロール状のプリプレグ前駆体を設置し、空気雰囲気下で所定の時間だけ加熱した。熱処理後、オーブンから取り出したプリプレグは、ポリエチレン製の袋に入れて密封し、 23°C 、50%RH の室内に放置し、室温まで冷却した。熱処理前のプリプレグ前駆体が、冷凍もしくは冷蔵されていた場合には、 23°C 、50%RH の室内に袋等で密封されたままの状態 で放置し、室温に戻してから、袋等から取り出し、前記オーブン内に設置した。

[0186] （6）プリプレグ中の予備反応物の存在確認

溶離液として、アセトニトリルと水を用いた高速液体クロマトグラフィー

(HPLC、Waters社製)を用いて、プリプレグ中の[B]と[C]の予備反応物の存在確認を行った。アセトニトリルを用いて所定量のプリプレグからエポキシ樹脂組成物を抽出したものを測定試料とし、セパレーションモジュールとして、2695(Waters社製)、UV検出器として、2487(Waters社製)、カラムとして、Nucleosil 4, 0×250mm(ジーエルサイエンス(株)社製)を用いて、流量1.5mL/分、注入量10μL、検出波長230nmの条件で測定を行った。当該予備反応物の存在確認は、熱処理前後のエポキシ樹脂抽出物のクロマトグラムを比較し、予備反応物由来のピークについて、そのピーク面積の増加の有無を判断することで行った。

[0187] (7) 予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比算出

重水素化ジメチルホルムアミドを用いて所定量のプリプレグからエポキシ樹脂組成物を抽出したものを測定試料とし、溶媒として重水素化ジメチルホルムアミドを使用し、¹H-NMR(日本電子(株)社製 JNM-AL400)測定を行い、構成要素[B]の各成分の質量比を算出した。

[0188] (8) プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率測定

まず、熱処理後のプリプレグまたは樹脂フィルムを100℃で1時間、2時間および3時間加熱した。これらのプリプレグから、アセトニトリルを用いてエポキシ樹脂組成物を抽出したもの、または樹脂フィルムを測定試料とし、溶離液として、アセトニトリルと水を用いたHPLC((6)の評価で使用した装置)を用いて、未反応のエポキシ樹脂組成物と予備反応物を分離し、予備反応物と未反応のエポキシ樹脂組成物の質量比W(予備反応物/未反応のエポキシ樹脂組成物)をそれぞれ算出した。さらに、上記の加熱したプリプレグまたは樹脂フィルムを、それぞれ約10mgまたは約5mg採取し、DSC((4)の評価で使用した装置)を用いて、窒素雰囲気下、30℃で1分間保持した後、350℃までの温度範囲を、平均昇温速度5℃/分、モジュレーション周期40秒、モジュレーション振幅±0.5℃で1回昇

温させたときに得られるDSC曲線において、発熱ピークを積分することにより、それぞれのプリプレグの単位質量あたりの総発熱量を算出した。このとき、X軸にWを、Y軸に上記プリプレグの単位質量あたりの総発熱量をプロットしたグラフにおける近似直線の切片をQBとした。また、加熱前のプリプレグまたは樹脂フィルムを、それぞれ約10mgまたは約5mg採取し、DSCを用いて、窒素雰囲気下、30℃で1分間保持した後、350℃までの温度範囲を、平均昇温速度5℃/分、モジュレーション周期40秒、モジュレーション振幅±0.5℃で1回昇温させたときに得られるDSC曲線において、発熱ピークを積分することにより算出されるプリプレグの単位質量あたりの総発熱量をQAとしたとき、エポキシ樹脂組成物の反応率(%)を、 $(QB - QA) / QB \times 100$ で求めた。

[0189] (9) プリプレグと金属間のタック測定 (プリプレグのドライ特性評価)

プリプレグと金属間のタックは、ハンディタックテスター((株)イマダ社製)の錘部分に両面テープで貼り付けた10mm角のアルミ板を、プリプレグの表面に0.5kgの荷重で0.1秒間押しつけた後、100mm/分の速度で引き上げるときの力を測定した。測定は、温度25℃、湿度50RH%の環境で実施した。測定したタックの値に応じて、A～Eの5段階でプリプレグのドライ特性を判定した。タック値が、0.0NのものをA、0.1～0.2NのものをB、0.3～0.4NのものをC、0.5～0.9NのものをD、1.0N以上をEとし、Aが最もドライ特性に優れ、Eはドライ特性が不十分で許容範囲外とした。

[0190] (10) プリプレグのドレープ性評価

幅12.7mm、長さ400mmにカットしたプリプレグの一端を水平な机に固定し、机の端からプリプレグが200mmはみ出した状態とした後、10分後のプリプレグのたわみ角をドレープ性の指標とした。このとき、机に固定されているプリプレグを水平に延長した直線とプリプレグの自由端とプリプレグのはみ出した部分の根元を結んだ直線によって形成される角をプリプレグのたわみ角とした。測定したたわみ角の値に応じて、A～Eの5段

階でプリプレグのドレープ性を判定した。たわみ角が、 31° 以上のものを A、 $25 \sim 30^{\circ}$ のものを B、 $19 \sim 24^{\circ}$ のものを C、 $10 \sim 18^{\circ}$ のものを D、 9° 以下を E とし、A が最もドレープ性に優れ、E はドレープ性が不十分で許容範囲外とした。

[0191] (11) 総合評価

プリプレグのドライ特性およびドレープ性について、A を 5 点、B を 4 点、C を 3 点、D を 2 点、E を 1 点としたとき、総合評価として、両特性の平均値が 4.5 点以上を A、4 点以上を B、3.5 点以上を C、3 点以上を D、どちらか一方でも E がある場合を E とした。

[0192] (12) プリプレグの硬化

一方向プリプレグを 100 mm 角にカットし、一方向に 10 枚積層した後、真空バッグを行い、オートクレーブを用いて、温度 180°C 、圧力 6 kg/cm^2 、2 時間で硬化させ、一方向炭素繊維強化複合材料からなる厚さ約 2 mm の板を得た。

[0193] (13) 炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度

上記 (12) で得られた板から、長さ 55 mm 、幅 12.7 mm の試験片を切り出し、JIS K7244-7 (2007) に従い、動的粘弾性測定装置 ARES を使用して、ねじり振動周波数 6.28 rad/s 、発生トルク $3.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-2}\text{ N}\cdot\text{m}$ 、昇温速度 5.0°C/min の条件下で、 $40 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で動的ねじり測定 (DMA 測定) を行い、 $50 \sim 290^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における G' を求める。得られた温度- G' 曲線において低温側のベースラインと、 G' 貯蔵弾性率が急激に変化する部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度とした。

[0194] (14) 炭素繊維強化複合材料の 0° の定義

JIS K7017 (1999) に記載されているとおり、一方向炭素繊維強化複合材料の繊維方向を軸方向とし、その軸方向を 0° 軸と定義し軸直交方向を 90° と定義する。

[0195] (15) 炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度測定

一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、一方向に6枚積層した後、真空バッグを行い、オートクレーブを用いて、温度 180°C 、圧力 6 kg/cm^2 、2時間で硬化させ、一方向炭素繊維強化複合材料（一方向強化材）を得た。この一方向強化材をASTM D3039-00に準拠してタブを接着した後、 0° 方向を試験片の長さ方向として、長さ 254 mm 、幅 12.7 mm の矩形試験片を切り出した。得られた 0° 方向引張試験片を -60°C 環境下においてASTM D3039-00に準拠し、材料万能試験機（インストロン・ジャパン（株）製、“インストロン（登録商標）”5565型P8564）を用いて、試験速度 1.27 mm/min で引張試験を実施した。サンプル数は $n=5$ とした。

[0196] (16) 炭素繊維強化複合材料の電子顕微鏡観察（相分離構造の有無の観察）

作製した炭素繊維強化複合材料を薄切片化した後に染色し、透過型電子顕微鏡（日立（株）製、H-7100）を用い、加速電圧 100 kV で適切な倍率にて透過電子像を取得し、相分離構造の有無を確認した。染色剤は、モルホロジーに十分なコントラストが付くよう、 OsO_4 と RuO_4 を樹脂組成に応じて使い分けた。また、適切な倍率とは、構造周期が 1 nm 以上 10 nm 未満の場合は $50,000$ 倍、構造周期が 10 nm 以上 100 nm 未満の場合は $20,000$ 倍、構造周期が 100 nm 以上 $1,000\text{ nm}$ 未満の場合は $2,000$ 倍、構造周期が $1,000\text{ nm}$ 以上の場合は $1,000$ 倍とした。

[0197]

[表1]

【表1】		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
エポキシ 樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂								
	トリグリシジル- <i>m</i> -アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)								
	トリグリシジル- <i>p</i> -アミノフェノール ("JER®"630)	50	50	50	50	50	50	50	50
	構成要素[B] グリジリエーテル型エポキシ樹脂								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)								
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)	50	50	50	50	50	50	50	50
	構成要素[B] グリジリアミン型エポキシ樹脂								
	テトラグリシジリアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)								
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、 環構造に直結したアミン型グリジジル基または エーテル型グリジジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂								
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)								
	N-ジグリシジリアニン (GAN)								
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)								
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂								
	ジクロペンタンジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)								
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)								
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)								
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤								
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイクユアス)	35	35	35	35	35	35	35	35
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)								
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂								
	ポリエーテルスルホン("スミカエクスセル®"PES5003P)								
	ポリエーテルスルホン("Virantag®"VW-10700RP)	35	35	35	35	35	35	35	35
	構成要素[E] 有機粒子								
	ポリアミド6粒子("オルガソール®"Orgasol 1002D Nat 1)	25	25	25	25	25	25	25	25
	熱処理時間(時間)	60	90	120	145	170	片面のみ 60	片面のみ 90	片面のみ 90 反対側60

[0198]

[表2]

【表2】		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂									
	トリグリシジル- <i>m</i> -アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)							50	50	50
	トリグリシジル- <i>p</i> -アミノフェノール ("JER®"630)	10	10	10	50	50	50			
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)							50	50	50
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)	30	30	30						
	構成要素[B] グリシジリアミン型エポキシ樹脂									
	テトラグリシジリアミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	60	60	60	50	50	50			
	構成要素[B] 4層環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂									
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)									
	N-ジグリシジリアニン (GAN)									
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)									
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂									
	ジシクロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)									
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)									
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)									
構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	35	35	35	5	5	5			
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)				40	40	40	35	35	35
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂									
	ポリエーテルスルホン("スミカイクセル®"PES6003P)	20	20	20	15	15	15			
	ポリエーテルスルホン("Virantage®"VW-10700RP)							35	35	35
	構成要素[E] 有機粒子									
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20				25	25	25
熱処理時間(時間)		60	90	120	90	120	145	90	120	145

[表3]

【表3】

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂								
トリグリシジル- <i>m</i> -アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)								
トリグリシジル- <i>p</i> -アミノフェノール ("JER®"630)	50	50	50	50	50	50	50	50
構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂								
ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)								
ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)								
ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)								
ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)	50	50	50	50	50	50	50	50
構成要素[B] グリシジリアミン型エポキシ樹脂								
テトラグリシジリアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)								
構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、 環構造に直結したアミン型グリシジル基または エーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂								
N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)								
N-ジグリシジルアニリン (GAN)								
N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®"A-204E)								
構成要素[B] その他のエポキシ樹脂								
ジクロペンタンジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)								
ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)								
ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)								
構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤								
4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	20	20	20	20	20	20	20	20
3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)								
構成要素[D] 熱可塑性樹脂								
ポリエーテルスルホン("スミカエクスセル®"PES5003P)	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリエーテルスルホン("Virantag®"VW-10700RP)	45	45	45	45	45	45	45	45
構成要素[E] 有機粒子								
ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)								
熱処理時間(時間)	30	60	90	115	140	60	90	115

[0200]

[表4]

【表4】	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
エポキシ 樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂							
	トリグリジル- <i>m</i> -アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)							
	トリグリジル- <i>p</i> -アミノフェノール ("JER®"630)	50	50					
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)			15	15	15	15	15
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)							
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)	50	50	50				
	構成要素[B] グリシジルアミン型エポキシ樹脂							
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)			60	60	60	60	60
	構成要素[B] 4島環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、 環構造に直結したアミン型グリシジル基または エーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂							
	N-グリシジルフルタルイミド ("デナコール®"EX-731)			25	25	25	25	25
	N-ジグリシジルアニリン (GAN)							
	N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)							
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂							
	ジクロロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)							
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)							
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)							
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤							
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	20	20	40	40	40	40	40
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (3, 3'-DAS)							
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂							
	ポリエーテルスルホン("スミカエクスセル®"PES5003P)	20	20	10	10	10	10	10
	ポリエーテルスルホン("Vrantage®"VW-10700RP)	45	45	45				
	構成要素[E] 有機粒子							
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)							
	熱処理時間(時間)	片面のみ 30	片面のみ 60	片面60 反応制30	20	20	20	片面のみ 30 片面のみ 75

[0201]

[表5]

【表5】	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂							
	トリグリシジル- <i>m</i> -アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)							
	トリグリシジル- <i>p</i> -アミノフェノール ("JER®"630)							
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)	15	35	15	15	30		
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)							
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)							
	構成要素[B] グリシジルアミン型エポキシ樹脂							
	テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	60	60	60	60	45	70	80
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂							
	N-グリシジルフルタリミド ("デナコール®"EX-731)	25	5	25	25	25	30	20
	N-ジグリシジルアニリン (GAN)							
	N, N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREPE®" A-204E)							
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂							
	ジクロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)							
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)							
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)							
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤							
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	40	40	40	40	40	44	44
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (3, 3'-DAS)							
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂							
	ポリエーテルスルホン("スミカエクセル®"PES5003P)	10	10	15	20	10	10	10
	ポリエーテルスルホン("Virantag®"VW-10700RP)							
	構成要素[E] 有機触媒							
	ポリアミド6粒子("オルガン®"Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20	20	20	20	20
	熱処理時間 (時間)	片重75 反側側30	75	75	75	75	75	75

[0202]

[表6]

【表6】	エポキシ樹脂組成	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂								
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)								
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®"630)								
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)	10	10	10	10	10	10	35	20
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)								
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)								
	構成要素[B] グリシジリアミン型エポキシ樹脂								
	テトラグリシジリアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	60	60	60	60	60	60	60	60
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂								
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)								
	N-ジグリシジルアニリン (GAN)	30	30	30	30	30	30	5	20
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREPE®" A-204E)								
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂								
	ジクロロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)								
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)								
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)								
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤								
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	45	45	45	45	45	45	45	45
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)								
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂								
	ポリエーテルスルホン("スミカエケセル®"PES5003P)	10	10	10	10	10	10	10	10
	ポリエーテルスルホン("Virantage®"VW-10700RP)								
	構成要素[E] 有機粒子								
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20	20	20	20	20	20
	熱処理時間 (時間)	30	75	150	30	片面のみ 75	片面のみ 75	75	75

[0203]

[表7]

【表7】	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂							
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルタイト®"MY600)							
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®"630)							
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)	10	30					
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)							
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)							
	構成要素[B] グリシジリアルミン型エポキシ樹脂							
	テトラグリシジリアルミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	60	40	60	80	60	60	60
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン基グリシジル基またはエーテル基グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂							
	N-グリシジルフルイミド ("デナコール®"EX-731)							
	N-ジグリシジリアルニン (GAN)	30	30	40	20			
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)					40	40	40
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂							
	ジクロロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)							
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)							
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)							
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤							
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキエツS)	45	45	50	50			
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)					45	45	45
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂							
	ポリエーテルスルホン("スミカエクスセル®"PES5003P)	15	20	10	10	10	10	10
	ポリエーテルスルホン("Virantage®"VW-10700RP)							
	構成要素[E] 有機粒子							
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20	20	20	20	20
	総処理時間(時間)	75	75	75	75	20	50	100

[0204]

[表8]

【表8】	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂							
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルダイト®" MY600)							
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®" 630)							
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®" 819)							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®" 825)			35	15			20
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®" 1055)							
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®" 807)							
	構成要素[B] グリシジリアミン型エポキシ樹脂							
	テトラグリシジリアミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®" ELM434)	60	60	60	60	60	60	40
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂							
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®" EX-731)							
	N-ジグリシジリアニン (GAN)							
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)	40	40	5	25	40	40	40
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂							
	ジシクロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®" HP-7200)							
エポキシ樹脂組成	ビフェニル型エポキシ ("JER®" YX4000)							
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®" HP-4032)							
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤							
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュア S)							
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)	45	45	45	45	45	45	38
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂							
	ポリエーテルスルホン ("スミカエクスセル®" PES5003P)	10	10	10	10	15	20	10
	ポリエーテルスルホン ("Virantag®" VW-10700RP)							
	構成要素[E] 有機粒子							
	ポリアミド6粒子 ("オルガソル®" Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20	20	20	20	20
熱処理時間 (時間)		片面のみ 20	片面のみ 50	片面50 反対側20	50	50	50	50

[0205]

[表9]

【表9】		実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73
		構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂							
エポキシ樹脂組成	トリグリシジル- <i>m</i> -アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)								
	トリグリシジル- <i>p</i> -アミノフェノール ("JER®"630)								
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)								
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)								
	構成要素[B] グリシジルアミン型エポキシ樹脂								
	テトラグリシジルジアミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	50	40	70	90	70	90	70	90
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂								
	N-グリシジルフルタルイミド ("デナコール®"EX-731)								
	N-ジグリシジルアニリン (GAN)								
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)	50	60						
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂								
	ジクロロベンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)			30	10		10		
	ビスフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)					30		30	10
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)								
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤								
	4, 4'-ジアミノジフェニルホン (セイクエス)			45	45	45	45	55	55
	3, 3'-ジアミノジフェニルホン (3, 3'-DAS)	45	41						
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂								
	ポリエーテルスルホン("スミカエセル®"PES5003P)	10	10						
	ポリエーテルスルホン("Virantage®"VW-10700RP)			20	20	20	20	20	20
	構成要素[E] 有機粒子								
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20	20	20	20	20	20
	熱処理時間 (時間)	50	50	75	75	75	75	60	60

[0206]

[表10]

【表10】	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂							
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)							
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®"630)	50	50	10	10	50	50	80
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)							
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)						50	20
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)	50	50	30	30			
	構成要素[B] グリシジリアミン型エポキシ樹脂							
	テトラグリシジリアミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)			60	60	50	50	
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂							
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)							
	N-ジグリシジリアニン (GAN)							
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)							
熱処理時間 (時間)	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂							
	ジシクロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)							
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)							
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)							
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤							
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイクアス)	35	35	35	35	5	35	35
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)					40	40	
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂							
	ポリエーテルスルホン ("スミカエクスセル®"PES5003P)							
	ポリエーテルスルホン ("Virantage®"VW-10700RP)	35	35	20	20	15	15	35
	構成要素[E] 有機粒子							
	ポリアミド6粒子 ("オルガソール®"Orgasol 1002D Nat 1)	25	25	20	20		25	25
		0	190	0	170	0	190	0
								0

[0207]

[表11]

【表11】	エポキシ樹脂組成	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂									
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)									
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®"630)	50	50	50	70					
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)									
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"1055)			50	30	15	15	10	10	
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)	50	50							
	構成要素[B] グリシジリアミン型エポキシ樹脂									
	テトラグリシジリアミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)					60	60	60	60	60
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミノグリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂									
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)					25	25			
	N-ジグリシジリアニン (GAN)							30	30	
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)									40
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂									
	ジシクロペンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)									
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)									
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)									
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤									
	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイキユア®S)	20	20	20	20	40	40	45	45	
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)									45
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂									
	ポリエーテルスルホン("スミカエクスセル®"PES5003P)	20	20	20	20	10	10	10	10	10
	ポリエーテルスルホン("Viantage®"VW-10700RP)	45	45	45	45					
	構成要素[E] 有機粒子									
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)					20	20	20	20	20
	熱処理時間 (時間)	0	90	0	0	0	250	0	250	0

[0208]

[表12]

【表12】		比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂									
	トリグリシジル-m-アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)									
	トリグリシジル-p-アミノフェノール ("JER®"630)									
	構成要素[B] グリシジルエーテル型エポキシ樹脂									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)									
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)	20	20	20	20					
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)									
	構成要素[B] グリジリアミン型エポキシ樹脂									
	テトラグリシジリアミンジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	60	60	60	60	70	70	70	70	70
	構成要素[B] 4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂									
	N-グリシジルフタルイミド ("デナコール®"EX-731)	20		20						
	N-ジグリシジリアニン (GAN)									
	N,N-ジグリシジル-4-フェノキシアニリン ("TOREP®" A-204E)	40			20					
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂									
	ジクロロベンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)					30	30	30	30	
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)									30
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)									
構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤	4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)		40	45		45	45	45	45	55
	3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DAS)	45			45					
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂									
	ポリエーテルスルホン("スミカエケセル®"PES5003P)	10	10	10	10					
	ポリエーテルスルホン("Virantag®"VW-10700RP)					20	20	20	20	20
	構成要素[E] 有機粒子									
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Nat 1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
熱処理時間(時間)		250	0	0	0	0	200	0	200	0

[0209]

[表13]

【表13】	成分	比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34
エポキシ樹脂組成	構成要素[B] アミノフェノール型エポキシ樹脂								
	トリグリジール-m-アミノフェノール ("アラルダイト®"MY600)								
	トリグリジール-p-アミノフェノール ("JER®"630)								
	構成要素[B] グリジールエーテル型エポキシ樹脂								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"819)								
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"825)						20	50	50
	ビスフェノールA型エポキシ ("JER®"1055)		20	20	20	40			
	ビスフェノールF型エポキシ ("JER®"807)								
	構成要素[B] グリジールアミン型エポキシ樹脂								
	テトラグリジールジアミノジフェニルメタン ("スミエポキシ®"ELM434)	70	80	80	80	60	80	50	50
	構成要素[B] 4官能以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直接したアミン型グリジール基またはエーテル型グリジール基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂								
	N-グリジールフルタリイミド ("デナコール®"EX-731)								
	N-ジグリジールアニン (GAN)								
	N, N-ジグリジール-4-フェノキシアニン ("TOREP®" A-204E)								
	構成要素[B] その他のエポキシ樹脂								
	ジクロロベンタジエン型エポキシ ("EPICLON®"HP-7200)								
	ビフェニル型エポキシ ("JER®"YX4000)								
	ナフタレン型エポキシ樹脂 ("EPICLON®"HP-4032)	30							
	構成要素[C] 芳香族アミン型硬化剤								
	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (セイカキュアS)	55	30	30	30	30	30	30	30
	3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (3, 3'-DAS)								
	構成要素[D] 熱可塑性樹脂								
	ポリエーテルスルホン("スミカエクスセル®"PES5003P)		14	11	16	14	14		
	ポリエーテルスルホン("Virantage®"VW-10700RP)	20							
	構成要素[E] 有機粒子								
	ポリアミド6粒子("オルガソル®"Orgasol 1002D Net 1)	20	20	20	20	20	20		
	熱処理時間(時間)	160	0	0	0	0	0	190	240

[0210]

[表14]

【表14】			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	
			40℃、0.06rad/s	6.7×10 ³	1.3×10 ⁴	3.3×10 ⁴	2.3×10 ⁵	2.1×10 ³	6.7×10 ³	6.7×10 ³	
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	5.2×10 ⁴	9.2×10 ⁴	2.6×10 ⁵	5.2×10 ⁵	1.2×10 ⁷	5.2×10 ⁴	9.2×10 ⁴	9.2×10 ⁴	
		40℃、314rad/s	1.2×10 ⁶	2.0×10 ⁶	5.6×10 ⁶	2.4×10 ⁷	1.6×10 ⁸	1.2×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	
		40℃、0.06rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	2.0×10 ¹	2.0×10 ¹	2.1×10 ³		
	40℃、6.28rad/s	1.2×10 ³					1.2×10 ³	5.2×10 ⁴			
	40℃、314rad/s	3.5×10 ⁴					3.5×10 ⁴	1.2×10 ⁶			
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、0.06rad/s	5.2	10.1	14.6	19.4	28.8	-1.4	1.5	7.5	
		40℃、314rad/s	5.7	7.9	9.7	11.8	15.2	3.5	4.9	6.9	
	プリブレグと金属間のタック (25℃)	エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
		タック値 (N)	優A B C D E不可	A	A	A	A	A	B	A	A
		たわみ角度	30	25	20	14	10	34	30	25	
	総合判断	ドレープ性 (25℃)	優A B C D E不可	B	B	C	D	D	A	B	B
優A B C D E不可			B	A	B	C	C	A	A	A	
硬化物のガラス転移温度 (℃)		200	200	200	200	200	200	200	200	200	
硬化物の特性	相分離構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
		引張強度 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0211]

[表15]

【表15】

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17		
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、0.06rad/s	1.7×10 ⁴	2.6×10 ⁴	6.2×10 ³	8.8×10 ³	2.3×10 ⁴	6.1×10 ³	8.0×10 ³	2.8×10 ⁴		
		40℃、6.28rad/s	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	5.3×10 ⁵	8.8×10 ⁴	2.4×10 ⁵	5.1×10 ⁵	8.7×10 ⁴	2.1×10 ⁵	4.7×10 ⁵	
		40℃、314rad/s	2.3×10 ⁶	7.0×10 ⁶	4.1×10 ⁷	1.6×10 ⁶	6.8×10 ⁶	3.8×10 ⁷	1.5×10 ⁶	5.1×10 ⁶	2.1×10 ⁷	
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、0.06rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ		
		40℃、6.28rad/s										
		40℃、314rad/s										
	プリブレグ の特性	プリブレグのガラス転移温度 (°C)	9.8	13.7	19.1	9.5	14.1	18.8	8.8	13.1	17.5	
		エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	5.1	7.4	10.5	8.5	10.4	12.1	7.2	9.3	11.4	
		プリブレグと金属間のタック (25℃)	タック値 (N)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			優A B C D E不可	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ドレープ性 (25℃)		たわみ角度	26	19	14	25	20	16	26	21	16	
		優A B C D E不可	B	C	D	B	C	D	B	C	D	
総合判断		優A B C D E不可	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
硬化物 の特性	硬化物のガラス転移温度 (°C)	205	205	205	190	190	190	185	185	185		
	相分離構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし		
	引張強度 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	

[0212]

[表16]

【表16】	プリプレグ の特性		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	
			40℃、0.06rad/s	6.5×10 ³	1.4×10 ⁴	3.2×10 ⁴	2.5×10 ⁵	5.5×10 ³	9.4×10 ³	4.2×10 ⁴	
		表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	5.4×10 ⁴	9.1×10 ⁵	9.4×10 ⁴	5.3×10 ⁵	1.4×10 ⁶	8.1×10 ⁵	8.4×10 ⁴	6.3×10 ⁵
			40℃、314rad/s	1.3×10 ⁶	2.1×10 ⁶	5.8×10 ⁶	2.3×10 ⁷	1.8×10 ⁸	1.1×10 ⁸	4.8×10 ⁶	3.3×10 ⁷
			40℃、0.06rad/s	両面同じ							
		反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	両面同じ							
			40℃、314rad/s	両面同じ							
		プリプレグと金属間のタック (25℃)	プリプレグのガラス転移温度 (℃)	5.3	9.5	14.4	19.7	24.8	10.4	16.1	21.3
			エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	1.5	3.4	5.6	8.1	10.4	3.7	5.8	8.7
			タック値 (N)	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
優A B C D E不可	B		A	A	A	A	A	A	A		
ドレープ性 (25℃)	たわみ角度	31	25	20	15	11	23	19	12		
	優A B C D E不可	A	B	C	D	D	B	C	D		
	優A B C D E不可	B	A	B	C	C	A	B	C		
	総合判断	205	205	205	205	205	185	185	185		
硬化物 の特性	硬化物のガラス転移温度 (℃)	205	205	205	205	205	185	185	185		
	相分離構造	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり		
	引張強度 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-		

[0213]

[表17]

【表17】			実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
			40°C、0.06rad/s	6.5×10 ³	6.5×10 ³	1.4×10 ³	4.7×10 ³	1.1×10 ⁴	1.4×10 ³	4.7×10 ³
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40°C、6.28rad/s	5.4×10 ⁴	9.1×10 ⁵	9.1×10 ⁵	1.1×10 ⁵	2.7×10 ⁵	9.0×10 ⁵	1.1×10 ⁵	2.7×10 ⁵
		40°C、314rad/s	1.3×10 ⁶	2.1×10 ⁶	2.1×10 ⁶	1.5×10 ⁶	3.8×10 ⁶	5.0×10 ⁷	1.5×10 ⁶	3.8×10 ⁶
		40°C、0.06rad/s	2.0×10 ¹	2.0×10 ¹	2.2×10 ³	両面同じ	両面同じ	両面同じ	4.5×10 ²	4.5×10 ²
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40°C、6.28rad/s	1.2×10 ³	1.2×10 ³	5.4×10 ⁴				4.5×10 ⁴	4.5×10 ⁴
		40°C、314rad/s	3.3×10 ⁴	3.3×10 ⁴	1.3×10 ⁶				5.0×10 ⁶	5.0×10 ⁶
		プリブレグのガラス転移温度 (°C)	3.9	6.4	8.5	5.3	10.3	19.7	3.5	5.8
		エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	0.8	1.6	2.5	2.3	7.0	14.1	1.3	3.7
	プリブレグと金属間のタック (25°C)	タック値 (N)	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.3	0.0
		優A B C D E不可	B	A	A	C	A	A	C	A
		たわみ角度	35	31	26	30	25	14	34	30
		優A B C D E不可	A	A	B	B	B	D	A	B
硬化物 の特性	総合判断	優A B C D E不可	A	A	A	C	A	C	B	A
		硬化物のガラス転移温度 (°C)	205	205	205	182	182	182	182	182
		相分離構造	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
		引張強度 (MPa)	-	-	-	2920	2910	2930	2920	2910

[0214]

[表18]

【表18】			実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
			40℃、0.06rad/s	2.8×10 ³	3.8×10 ³	1.4×10 ⁴	3.7×10 ⁴	3.3×10 ³	1.1×10 ⁴	9.8×10 ³
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	2.7×10 ⁵	1.6×10 ⁵	2.2×10 ⁵	8.1×10 ⁵	2.4×10 ⁶	1.6×10 ⁵	7.6×10 ⁵	7.2×10 ⁵
		40℃、314rad/s	3.8×10 ⁶	2.3×10 ⁶	3.0×10 ⁶	1.1×10 ⁷	3.1×10 ⁷	2.1×10 ⁶	9.8×10 ⁶	9.5×10 ⁶
		40℃、0.06rad/s	1.4×10 ³	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	1.1×10 ⁵							
		40℃、314rad/s	1.5×10 ⁵							
	プリブレグのガラス転移温度 (°C)		7.7	8.9	9.7	11.6	12.2	9.3	11.1	10.8
		エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	4.4	7.3	7.4	7.1	7.0	7.3	7.2	7.0
		タック値 (N)	0.0	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
	プリブレグと金属間のタック (25℃)	優A B C D E不可	A	B	B	A	A	B	A	A
		たわみ角度	25	25	25	24	22	31	24	25
硬化物 の特性	ドレープ性 (25℃)	優A B C D E不可	B	B	B	C	C	B	C	B
		優A B C D E不可	A	B	B	B	B	B	B	A
		硬化物のガラス転移温度 (°C)	182	198	191	182	183	175	181	188
	相分離構造		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		引張強度 (MPa)	2920	2780	2840	3080	3220	2990	2900	2790

[0215]

[表19]

【表19】			実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
			40℃、0.06rad/s	3.6×10 ³	8.4×10 ³	1.0×10 ³	3.6×10 ³	3.6×10 ³	4.8×10 ³	4.1×10 ³
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	7.2×10 ⁴	1.7×10 ⁵	5.7×10 ⁵	7.2×10 ⁴	1.7×10 ⁵	1.7×10 ⁵	2.6×10 ⁵	2.2×10 ⁵
		40℃、314rad/s	7.0×10 ⁵	1.6×10 ⁶	2.3×10 ⁷	7.0×10 ⁵	1.6×10 ⁶	1.6×10 ⁶	2.3×10 ⁶	2.0×10 ⁶
		40℃、0.06rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	3.5×10 ²	3.5×10 ²	1.0×10 ³	両面同じ	両面同じ
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s				3.0×10 ⁴	3.0×10 ⁴	7.2×10 ⁴		
		40℃、314rad/s				2.4×10 ⁵	2.4×10 ⁵	7.0×10 ⁵		
	プリブレグと金属間のタック (25℃)	プリブレグのガラス転移温度 (°C)	4.2	9.2	18.9	3.2	5.5	7.5	9.9	9.3
		エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	2.0	6.8	13.7	1.1	3.3	4.3	7.3	7.4
		タック値 (N)	0.3	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
		優A B C D E不可	C	A	A	C	A	A	A	A
		たわみ角度	31	27	16	36	32	27	27	27
硬化物 の特性	ドレープ性 (25℃)	優A B C D E不可	A	B	D	A	B	B	B	B
		優A B C D E不可	B	A	C	B	A	A	A	A
		硬化物のガラス転移温度 (°C)	190	190	190	190	190	190	204	196
		相分離構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
		引張強度 (MPa)	2800	2820	2810	2810	2820	2820	2670	2750

[0216]

[表20]

【表20】			実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57
			40℃、0.06rad/s	2.2×10 ⁴	2.6×10 ³	9.8×10 ³	1.2×10 ⁴	1.2×10 ³	4.7×10 ³	9.2×10 ³
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s	5.2×10 ⁵	1.0×10 ⁶	1.1×10 ⁵	4.8×10 ⁵	5.3×10 ⁵	7.2×10 ⁴	1.9×10 ⁵	6.3×10 ⁵
		40℃、314rad/s	5.1×10 ⁶	1.2×10 ⁷	9.0×10 ⁵	4.2×10 ⁶	4.7×10 ⁶	7.0×10 ⁵	2.0×10 ⁶	2.6×10 ⁷
		40℃、0.06rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、6.28rad/s								
		40℃、314rad/s								
	プリブレグのガラス転移温度 (°C)	エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	10.0	11.0	3.9	10.3	10.9	4.4	9.4	19.1
			7.4	7.5	7.7	7.6	7.8	2.2	6.9	13.9
	プリブレグと金属間のタック (25℃)	タック値 (N)	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
		優A B C D E不可	A	A	B	A	A	C	A	A
		たわみ角度	27	24	33	24	22	30	26	15
ドレープ性 (25℃)	優A B C D E不可	B	C	A	C	C	B	B	D	
	優A B C D E不可	A	B	B	B	B	C	A	C	
硬化物 の特性	総合判断	硬化物のガラス転移温度 (°C)	190	190	178	188	198	192	192	192
			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	相分離構造	引張強度 (MPa)	2930	3050	2870	2780	2700	2840	2830	2830

[0217]

[表21]

【表21】	プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	
			40℃、0.06rad/s	4.7×10 ³	4.7×10 ³	5.3×10 ³	5.0×10 ³	1.4×10 ⁴	2.6×10 ⁴	3.1×10 ³	
			40℃、6.28rad/s	7.2×10 ⁴	1.9×10 ⁵	1.9×10 ⁵	2.4×10 ⁵	2.1×10 ⁵	6.2×10 ⁵	1.2×10 ⁶	1.4×10 ⁵
			40℃、314rad/s	7.0×10 ⁵	2.0×10 ⁶	2.0×10 ⁶	2.5×10 ⁶	2.3×10 ⁶	5.9×10 ⁶	1.4×10 ⁷	1.1×10 ⁶
		反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、0.06rad/s	2.3×10 ²	2.3×10 ²	1.2×10 ³	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
			40℃、6.28rad/s	2.8×10 ⁴	2.8×10 ⁴	7.2×10 ⁴					
			40℃、314rad/s	3.2×10 ⁵	3.2×10 ⁵	7.0×10 ⁵					
		プリブレグのガラス転移温度 (℃)	3.3	5.6	7.6	10.1	9.6	10.2	11.3	4.2	
		エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	1.3	3.6	4.8	8.3	8.4	8.4	8.5	8.6	
		プリブレグと金属間のタック (25℃)	タック値 (N)	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
優A B C D E不可	C		A	A	A	A	A	A	B		
たわみ角度	35		31	26	26	26	25	23	32		
ドレープ性 (25℃)	優A B C D E不可	A	B	B	B	B	B	C	A		
	優A B C D E不可	B	A	A	A	A	A	B	B		
	総合判断	192	192	192	206	199	192	193	181		
硬化物のガラス転移温度 (℃)	硬化物のガラス転移温度 (℃)	2840	2820	2830	2690	2780	2960	3110	2930		
	相分離構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし		
	引張強度 (MPa)	2840	2820	2830	2690	2780	2960	3110	2930		

[0218]

[表22]

【表22】											
			実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73	
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40℃、0.06rad/s	1.2×10 ⁴	1.0×10 ⁴	1.5×10 ⁴	9.4×10 ³	1.9×10 ⁴	1.3×10 ⁴	1.7×10 ⁴	9.0×10 ³	
		40℃、6.28rad/s	6.2×10 ⁵	5.8×10 ⁵	8.1×10 ⁵	6.8×10 ⁵	8.5×10 ⁵	7.9×10 ⁵	8.0×10 ⁵	6.0×10 ⁵	
		40℃、314rad/s	5.5×10 ⁶	5.3×10 ⁶	1.1×10 ⁷	9.1×10 ⁶	1.5×10 ⁷	9.5×10 ⁶	9.4×10 ⁶	8.3×10 ⁶	
		40℃、0.06rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	
	40℃、6.28rad/s										
	40℃、314rad/s										
	プリブレグと金属間のタック (25℃)	プリブレグのガラス転移温度 (℃)	10.5	10.1	12.6	11.5	13.1	12.3	12.4	11.0	
			エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	8.6	8.1	4.3	4.0	4.8	4.2	5.3	5.1
		タック値 (N)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
			優A B C D E不可	A	A	A	A	A	A	A	A
ドレープ性 (25℃)		たわみ角度	24	25	22	25	20	22	21	23	
		優A B C D E不可	C	B	C	B	C	C	C	C	C
硬化物 の特性	総合判断	優A B C D E不可	B	A	B	A	B	B	B	B	
		硬化物のガラス転移温度 (℃)	191	183	204	202	206	203	203	201	
	相分離構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
		引張強度 (MPa)	2900	2960	-	-	-	-	-	-	-

[0219]

[表23]

【表23】			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
			40°C、0.06rad/s 40°C、6.28rad/s 40°C、314rad/s	9.1×10 ⁵ 2.5×10 ⁷ >10 ⁹	2.2×10 ¹ 1.3×10 ³ 3.6×10 ⁴	1.0×10 ⁶ 3.1×10 ⁷ >10 ⁹	2.1×10 ¹ 1.2×10 ³ 3.3×10 ⁴	8.8×10 ⁵ 2.4×10 ⁷ >10 ⁹	6.4×10 ³ 8.8×10 ⁴ 1.7×10 ⁶	9.5×10 ² 1.1×10 ⁴ 5.9×10 ⁵
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40°C、0.06rad/s	2.0×10 ¹	9.1×10 ⁵	2.2×10 ¹	1.0×10 ⁶	2.1×10 ¹	8.8×10 ⁵	6.4×10 ³	9.5×10 ²
		40°C、6.28rad/s	1.2×10 ³	2.5×10 ⁷	1.3×10 ³	3.1×10 ⁷	1.2×10 ³	2.4×10 ⁷	8.8×10 ⁴	1.1×10 ⁴
		40°C、314rad/s	3.5×10 ⁴	>10 ⁹	3.6×10 ⁴	>10 ⁹	3.3×10 ⁴	>10 ⁹	1.7×10 ⁶	5.9×10 ⁵
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40°C、0.06rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
		40°C、6.28rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
		40°C、314rad/s	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
硬化物 の特性	プリブレグのガラス転移温度 (°C)	プリブレグのガラス転移温度 (°C)	-7.5	40.5	0.0	39.4	-8.2	38.1	6.4	1.1
		エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	0.0	30.2	0.0	28.3	0.0	31.4	0.0	0.0
		プリブレグと金属間のタック (25°C)	1.5	0.0	1.2	0.0	1.4	0.0	0.3	1.1
	ドレープ性 (25°C)	タック値 (N)	優A B C D E不可	A	E	A	E	A	C	E
		たわみ角度	40	5	38	4	42	5	26	35
		優A B C D E不可	A	E	A	E	A	E	B	A
	総合判断	優A B C D E不可	E	E	E	E	E	E	C	E
		硬化物のガラス転移温度 (°C)	200	200	205	205	190	190	170	190
		相分離構造	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
硬化物 の特性	引張強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-
		引張強度 (MPa)	-	-	-	-	-	-	-	-

[0220]

[表24]

【表24】			比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
			40°C、0.06rad/s 40°C、6.28rad/s 40°C、314rad/s 40°C、0.06rad/s 40°C、6.28rad/s 40°C、314rad/s	8.6×10 ⁵ 2.1×10 ⁷ >10 ⁹	6.6×10 ³ 8.9×10 ⁴ 2.0×10 ⁶	9.8×10 ² 1.4×10 ⁴ 6.3×10 ⁵	4.5×10 ² 4.5×10 ⁴ 5.0×10 ⁵	1.2×10 ⁵ 8.8×10 ⁸ >10 ⁹	3.5×10 ² 3.0×10 ⁴ 2.4×10 ⁵	8.3×10 ² 5.5×10 ⁸ >10 ⁹	2.3×10 ² 2.8×10 ⁴ 3.2×10 ⁹
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)		2.0×10 ¹ 1.1×10 ³ 3.3×10 ⁴	8.6×10 ⁵ 2.1×10 ⁷ >10 ⁹	6.6×10 ³ 8.9×10 ⁴ 2.0×10 ⁶	9.8×10 ² 1.4×10 ⁴ 6.3×10 ⁵	4.5×10 ² 4.5×10 ⁴ 5.0×10 ⁵	1.2×10 ⁵ 8.8×10 ⁸ >10 ⁹	3.5×10 ² 3.0×10 ⁴ 2.4×10 ⁵	8.3×10 ² 5.5×10 ⁸ >10 ⁹	2.3×10 ² 2.8×10 ⁴ 3.2×10 ⁹
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)		2.0×10 ¹ 1.1×10 ³ 3.3×10 ⁴	8.6×10 ⁵ 2.1×10 ⁷ >10 ⁹	6.6×10 ³ 8.9×10 ⁴ 2.0×10 ⁶	9.8×10 ² 1.4×10 ⁴ 6.3×10 ⁵	4.5×10 ² 4.5×10 ⁴ 5.0×10 ⁵	1.2×10 ⁵ 8.8×10 ⁸ >10 ⁹	3.5×10 ² 3.0×10 ⁴ 2.4×10 ⁵	8.3×10 ² 5.5×10 ⁸ >10 ⁹	2.3×10 ² 2.8×10 ⁴ 3.2×10 ⁹
	プリブレグのガラス転移温度 (°C)		1.8	40.5	6.4	1.1	-1.5	41.2	-1.2	39.5	-1.0
	エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)		0.0	30.2	0.0	0.0	0.0	28.6	0.0	27.4	0.0
	プリブレグと金属間のタック (25°C)	タック値 (N)	1.0	0.0	0.3	1.1	2.0	0.0	2.2	0.0	2.5
		優A B C D E不可	E	A	C	E	E	A	E	A	E
硬化物 の特性	ドレープ性 (25°C)	たわみ角度	40	6	26	35	42	5	44	6	45
		優A B C D E不可	A	E	B	A	A	E	A	E	A
	総合判断	優A B C D E不可	E	E	C	E	E	E	E	E	E
	硬化物のガラス転移温度 (°C)		205	205	170	185	182	182	190	190	192
	相分離構造		あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	なし
	引張強度 (MPa)		-	-	-	-	2930	2920	2810	2820	2840

[0221]

[表25]

【表25】			比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例25	比較例26
			40°C、0.06rad/s	4.3×10 ³	1.3×10 ³	1.6×10 ³	8.8×10 ²	1.6×10 ⁶	9.7×10 ²	1.9×10 ⁵	9.2×10 ²
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40°C、6.28rad/s	6.1×10 ⁸	5.1×10 ⁵	2.1×10 ⁵	2.4×10 ⁵	8.9×10 ⁴	9.2×10 ⁶	1.2×10 ⁵	9.7×10 ⁵	9.7×10 ⁴
		40°C、314rad/s	>10 ⁹	8.0×10 ⁶	4.9×10 ⁶	5.3×10 ⁶	9.8×10 ⁵	>10 ⁹	1.5×10 ⁷	>10 ⁹	1.1×10 ⁷
		40°C、0.06rad/s	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)	40°C、6.28rad/s	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同
		40°C、314rad/s	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同
		40°C、0.06rad/s	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同	面同
	プリブレグのガラス転移温度 (°C)	エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)	40.6	10.3	9.2	9.6	5.6	43.1	8.2	44.7	7.4
		タック値 (N)	28.1	0.0	0.0	0.0	0.0	30.1	0.0	31.8	0.0
		優A B C D E不可	0.0	0.2	0.4	0.3	1.4	0.0	1.0	0.0	1.1
	プリブレグと金属間のタック (25°C)	たわみ角度	A	B	C	C	E	A	E	A	E
		優A B C D E不可	7	25	27	26	36	4	33	3	38
硬化物 の特性	ドレープ性 (25°C)	優A B C D E不可	E	B	B	B	A	E	A	E	A
		優A B C D E不可	E	B	C	C	E	E	D	E	D
		硬化物のガラス転移温度 (°C)	192	163	169	171	204	204	206	206	203
	相分離構造	引張強度 (MPa)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
			2840	2920	2840	2750	-	-	-	-	-

[0222]

[表26]

【表26】			比較例27	比較例28	比較例29	比較例30	比較例31	比較例32	比較例33	比較例34
			40°C、0.06rad/s 40°C、6.28rad/s 40°C、314rad/s 40°C、0.06rad/s 40°C、6.28rad/s 40°C、314rad/s	3.1×10 ⁴ 4.8×10 ⁵ 2.0×10 ⁷	1.8×10 ³ 4.6×10 ⁴ 1.0×10 ⁶	3.4×10 ⁵ 5.2×10 ⁶ 2.5×10 ⁸	1.5×10 ⁵ 2.3×10 ⁶ 1.1×10 ⁸	1.5×10 ³ 3.8×10 ⁴ 9.2×10 ⁶	1.2×10 ³ 3.6×10 ⁴ 8.5×10 ⁵	2.6×10 ³ 4.8×10 ⁴ 1.6×10 ⁶
プリブレグ の特性	表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)		9.3×10 ⁸ >10 ⁹	4.8×10 ⁵ 2.0×10 ⁷	4.6×10 ⁴ 1.0×10 ⁶	5.2×10 ⁶ 2.5×10 ⁸	2.3×10 ⁶ 1.1×10 ⁸	3.8×10 ⁴ 9.2×10 ⁶	3.6×10 ⁴ 8.5×10 ⁵	4.8×10 ⁴ 1.6×10 ⁶
	反対側の表面樹脂の貯蔵弾性率G' (Pa)		両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ	両面同じ
	プリブレグのガラス転移温度 (°C)		42.9	10.0	8.9	11.4	13.8	8.4	5.8	10.6
	エポキシ樹脂組成物の反応率 (%)		30.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.2	28.7
	プリブレグと金属間のタック (25°C)	タック値 (N)	0.0	0.5	0.7	0.3	0.2	1.0	0.3	0.1
	ドレープ性 (25°C)	優A B C D E不可 たわみ角度	A 5	D 30	D 32	C 28	B 25	E 34	C 24	B 18
硬化物 の特性	総合判断	優A B C D E不可	E	B	A	B	B	A	C	D
	硬化物のガラス転移温度 (°C)	優A B C D E不可	E	D	C	C	B	E	D	D
	相分離構造		202	195	195	195	180	210	190	190
	引張強度 (MPa)		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
			-	2280	2200	2340	2400	2260	2450	2440

[0223] <実施例1>

構成要素 [B] として、“j E R (登録商標)” 630を50部、“j E R (登録商標)” 807を50部、構成要素 [C] として、セイカキューアースを35部、構成要素 [D] として、“V i r a n t a g e (登録商標)”

VW-10700RPを35部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル(登録商標)”1002D Nat 1を25部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0224] さらに、構成要素[A]として、“トレカ(登録商標)”T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記(3)プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記(5)プリプレグ前駆体の熱処理に従って、60時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0225] 表14に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06~314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $2.1 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、5.2℃、上記(7)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は5.7%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0226] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、200℃であった。

[0227] <実施例2~5>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを作製した。

[0228] 表14に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $6.7 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6$ Paの範囲にある実施例2のプリプレグは、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られず、(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。また、40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.3 \times 10^4 \sim 5.6 \times 10^6$ Paの範囲にある実施例3のプリプレグは、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、実施例2と比較してわずかに悪化したが、問題ないレベルであった。40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲に含まれる実施例4および5のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、ドレープ性については、実施例1～3と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。その他の測定結果は表14に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0229] <実施例6>

構成要素[B]として、“jER(登録商標)”630を50部、“jER(登録商標)”807を50部、構成要素[C]として、セイカキュアースを35部、構成要素[D]として、“Virantage(登録商標)”VW-10700RPを35部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル(登録商標)”1002D Nat 1を25部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

- [0230] 上記で調製したエポキシ樹脂組成物2を用いて、上記(3)プリプレグ前駆体の作製に従い、樹脂フィルム2を作製した。作製した樹脂フィルム2を上記(5)プリプレグ前駆体の熱処理と同様の方法で60時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物を含む樹脂フィルム2'を作製した。
- [0231] さらに、構成要素[A]として、“トレカ(登録商標)”T800S-24K-10Eを用い、上記(3)プリプレグ前駆体の作製に従ってプリプレグを作製する際、1次プリプレグを樹脂フィルム2および2'で挟み込み、片方の表面樹脂が樹脂フィルム2からなり、もう一方の表面樹脂が樹脂フィルム2'からなるプリプレグを作製した。
- [0232] 表14に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06~314rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'のうち、高い方の表面樹脂のG'は、 $2.1 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、-1.4℃、上記(7)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は3.5%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。
- [0233] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、200℃であった。
- [0234] また、当該プリプレグの表面樹脂のG'が低い方の表面に、厚さ50μmのポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。
- [0235] <実施例7>

樹脂フィルム2'を作製する際の樹脂フィルム2の熱処理時間を60時間から90時間へと変更した以外は、実施例6と同様にしてプリプレグを作製した。

[0236] 表14に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'のうち、高い方の表面樹脂のG'は、 $6.7 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、1.5℃、上記(7)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は4.9%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0237] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、200℃であった。

[0238] また、当該プリプレグの表面樹脂のG'が低い方の表面に、厚さ50 μmのポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0239] <実施例8>

樹脂フィルム2の熱処理時間をそれぞれ60時間および90時間とし、予備反応物の含有量が異なる2種類の樹脂フィルム2'および2''を作製し、1次プリプレグを挟み込んだ以外は、実施例6と同様にしてプリプレグを作製した。

[0240] 表14に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'のうち、高い方の表面樹脂

脂の G' は、 $6.7 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 7.5°C 、上記（７）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 6.9% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0241] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 200°C であった。

[0242] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性がやや悪化していたが、問題のない範囲であった。

[0243] ＜実施例 9＞

構成要素〔Ｂ〕として、“j E R（登録商標）” 630を１０部、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4を６０部、“j E R（登録商標）” 807を３０部、構成要素〔Ｃ〕として、セイカキュア－Sを３５部、構成要素〔Ｄ〕として、“スミカエクセル（登録商標）” P E S 5 0 0 3 Pを２０部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物１を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物１に、構成要素〔Ｅ〕として、“オルガソル（登録商標）” 1002 D N a t 1を２０部添加したエポキシ樹脂組成物２を調整した。

[0244] さらに、構成要素〔Ａ〕として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物１および２を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製し

た。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、６０時間熱処理し、〔Ｂ〕と〔Ｃ〕の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0245] 表１５に示すとおり、作製したプリプレグの４０℃、角周波数０．０６～３１４ｒａｄ／ｓの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $7.0 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。また、このプリプレグのガラス転移温度は、９．８℃、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は５．１％であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0246] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、２０５℃であった。

[0247] ＜実施例１０、１１＞

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表２に示すように変更した以外は、実施例９と同様にしてプリプレグを作製した。

[0248] 表１５に示すとおり、４０℃、角周波数０．０６～３１４ｒａｄ／ｓの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.7 \times 10^4 \sim 7.0 \times 10^6$ Paの範囲にある実施例１０のプリプレグは、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、問題ないレベルであった。また、４０℃、角周波数０．０６～３１４ｒａｄ／ｓの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $2.6 \times 10^4 \sim 4.1 \times 10^7$ Paの範囲にあ

る実施例 11 のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、ドレープ性については、実施例 9 および 10 と比較して若干悪化したことが、許容されるレベルであった。その他の測定結果は表 15 に示した。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0249] <実施例 12>

構成要素 [B] として、“j E R (登録商標)” 630 を 50 部、“スミエポキシ (登録商標)” E L M 434 を 50 部、構成要素 [C] として、セイカキューアースを 5 部、3, 3' -D A S を 40 部、構成要素 [D] として、“スミカエクセル (登録商標)” P E S 5003P を 15 部用いて、上記 (1) エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。

[0250] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ (登録商標)” T 800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 を用いて、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記 (5) プリプレグ前駆体の熱処理に従って、90 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0251] 表 15 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $6.2 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記 (9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られず、(10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。また、このプリプレグのガラス転移温度は、9.5℃、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 8.5% であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前

の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0252] さらに、上記 (12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記 (13) に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、190℃であった。

[0253] <実施例13、14>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表2に示すように変更した以外は、実施例12と同様にしてプリプレグを作製した。

[0254] 表15に示すとおり、40℃、角周波数0.06~314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'が、 $8.8 \times 10^3 \sim 6.8 \times 10^6$ Paの範囲にある実施例13のプリプレグは、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、問題ないレベルであった。また、40℃、角周波数0.06~314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'が、 $2.3 \times 10^4 \sim 3.8 \times 10^7$ Paの範囲にある実施例14のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、ドレープ性については、実施例12および13と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。その他の測定結果は表15に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0255] <実施例15>

構成要素[B]として、“ARALDITE (登録商標)” MY0600を50部、“JER (登録商標)” 825を50部、構成要素[C]として、3,3'-DASを35部、構成要素[D]として、“Virantag e (登録商標)” VW-10700RPを35部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル (登録商標)”

1002D Nat 1を25部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0256] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）”T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、90時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0257] 表15に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $6.1 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られず、（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。また、このプリプレグのガラス転移温度は、8.8℃、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は7.2%であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0258] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、185℃であった。

[0259] <実施例16、17>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表2に示すように変更した以外は、実施例15と同様にしてプリプレグを作製した。

[0260] 表15に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $8.0 \times 10^3 \sim 5.1 \times 10^6$ Paの範囲にある実施例16のプリプレグは、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥が

し後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、問題ないレベルであった。また、４０℃、角周波数０．０６～３１４rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $2.8 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^7$ Paの範囲にある実施例１７のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、ドレープ性については、実施例１５および１６と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。その他の測定結果は表１５に示した。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0261] <実施例１８>

構成要素〔Ｂ〕として、“j E R（登録商標）” ６３０を５０部、“j E R（登録商標）” ８０７を５０部、構成要素〔Ｃ〕として、セイカキュアーズを２０部、構成要素〔Ｄ〕として、“スミカエクセル（登録商標）” P E S ５００３ P を２０部、“V i r a n t a g e（登録商標）” V W－１０７ ００ R P を４５部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0262] さらに、構成要素〔Ａ〕として、“トレカ（登録商標）” T ８００ S－２ ４ K－１０ E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、３０時間熱処理し、〔Ｂ〕と〔Ｃ〕との予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0263] 表１６に示すとおり、作製したプリプレグの４０℃、角周波数０．０６～３１４rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $2.2 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、（１０）プリ

プレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 5.3°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 1.5% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0264] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、 205°C であった。また、当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0265] <実施例１９～２２>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表３に示すように変更した以外は、実施例１８と同様にしてプリプレグを作製した。

[0266] 表１６に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $6.5\times 10^3\sim 2.1\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲にある実施例１９のプリプレグは、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られず、（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.4\times 10^4\sim 5.8\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲にある実施例２０のプリプレグは、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、実施例１９と比較してわずかに悪化したが、問題ないレベルであった。また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.0\times 10^3\sim 2.0\times 10^8\text{ Pa}$ の範囲に含まれる

実施例 21 および 22 のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、ドレープ性については、実施例 18～20 と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。その他の測定結果は表 16 に示した。

[0267] また、実施例 19～22 のプリプレグを硬化させたプリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0268] <実施例 23>

構成要素 [B] として、“ARALDITE（登録商標）” MY0600 を 50 部、“JER（登録商標）” 825 を 50 部、構成要素 [C] として、3,3'-DAS を 20 部、構成要素 [D] として、“スミカエクスル（登録商標）” PES5003P を 20 部、“Virantage（登録商標）” VW-10700RP を 45 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0269] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、60 時間熱処理し、[B] と [C] との予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0270] 表 16 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06～314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $5.5 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。

上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 10.4°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 3.7% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0271] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、 185°C であった。また、当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0272] <実施例２４、２５>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表３に示すように変更した以外は、実施例２３と同様にしてプリプレグを作製した。

[0273] 表１６に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $9.4\times 10^3\sim 4.8\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲にある実施例２４のプリプレグは、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、問題ないレベルであった。また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $4.2\times 10^4\sim 3.3\times 10^7\text{ Pa}$ の範囲にある実施例２５のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、ドレープ性については、実施例２３および２４と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。その他の測定結果は表１６に示した。

[0274] また、実施例２４および２５のプリプレグを硬化させたプリプレグ硬化物

は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0275] <実施例 26>

構成要素 [B] として、“j E R (登録商標)” 630 を 50 部、“j E R (登録商標)” 807 を 50 部、構成要素 [C] として、セイカキュアーズを 20 部、構成要素 [D] として、“スミカエクセル (登録商標)” P E S 5 0 0 3 P を 20 部、“V i r a n t a g e (登録商標)” V W - 1 0 7 0 0 R P を 45 部用いて、上記 (1) エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物を調製した。

[0276] 上記で調製したエポキシ樹脂組成物を用いて、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従い、樹脂フィルム 1 を作製した。作製した樹脂フィルム 1 を上記 (5) プリプレグ前駆体の熱処理と同様の方法で 30 時間熱処理し、[B] と [C] との予備反応物を含む樹脂フィルム 1' を作製した。

[0277] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ (登録商標)” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 E を用い、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従ってプリプレグを作製する際、1 次プリプレグを樹脂フィルム 1 および樹脂フィルム 1' で挟み込み、片方の表面樹脂が樹脂フィルム 1 からなり、もう一方の表面樹脂が樹脂フィルム 1' からなるプリプレグを作製した。

[0278] 表 17 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $2.2 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記 (9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、(10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記 (4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、3.9℃、上記 (8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 0.8% であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応

物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0279] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、 205°C であった。当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0280] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0281] <実施例２７>

樹脂フィルム１'を作製する際の樹脂フィルム１の熱処理時間を３０時間から６０時間へと変更した以外は、実施例２６と同様にしてプリプレグを作製した。

[0282] 表１７に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $6.5\times 10^3\sim 2.1\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も特に良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 6.4°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 1.6% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0283] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、 205°C であった。当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成

していることが明らかとなった。

[0284] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0285] <実施例28>

樹脂フィルム1の熱処理時間をそれぞれ30時間および60時間とし、予備反応物の含有量が異なる2種類の樹脂フィルム1'および1''を作製し、1次プリプレグを挟み込んだ以外は、実施例26と同様にしてプリプレグを作製した。

[0286] 表17に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $6.5\times 10^3\sim 2.1\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 8.5°C 、上記(8)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は2.5%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0287] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、 205°C であった。また、当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0288] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性がやや悪化していたが、問題のない範囲であった。

[0289] <実施例 29>

構成要素 [B] として、“デナコール（登録商標）” EX-731 を 25 部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 60 部、“jER（登録商標）” 825 を 15 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 40 部、構成要素 [D] として、“スミカエクスル（登録商標）” PES5003P を 10 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1 を 20 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0290] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、30 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0291] 表 17 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.4 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、5.3℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 2.3% であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0292] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）

に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 182°C であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2920MPa であった。

[0293] <実施例30、31>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表4に示すように変更した以外は、実施例29と同様にしてプリプレグを作製した。

[0294] 表17に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $4.7\times 10^3\sim 3.8\times 10^6\text{Pa}$ の範囲にある実施例30のプリプレグは、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。

[0295] また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.1\times 10^4\sim 5.0\times 10^7\text{Pa}$ の範囲にある実施例31のプリプレグは、プリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、ドレープ性については、実施例29および30と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0296] さらに、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、実施例30、31ともに実施例29と同等であった。その他の測定結果は表17に示した。

[0297] <実施例32>

構成要素[B]として、“デナコール（登録商標）”EX-731を25部、“スミエポキシ（登録商標）”ELM434を60部、“jER（登録商標）”825を15部、構成要素[C]として、セイカキュア-Sを40部、構成要素[D]として、“スミカエクス（登録商標）”PES500

3 P を 1 0 部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1 0 0 2 D N a t 1 を 2 0 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0298] 上記で調製したエポキシ樹脂組成物 2 を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、樹脂フィルム 2 を作製した。作製した樹脂フィルム 2 を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理と同様の方法で 3 0 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物を含む樹脂フィルム 2' を作製した。

[0299] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 E を用い、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従ってプリプレグを作製する際、１次プリプレグを樹脂フィルム 2 および 2' で挟み込み、片方の表面樹脂が樹脂フィルム 2 からなり、もう一方の表面樹脂が樹脂フィルム 2' からなるプリプレグを作製した。

[0300] 表 1 7 に示すとおり、作製したプリプレグの 4 0 °C、角周波数 0 . 0 6 ~ 3 1 4 r a d / s の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $1.4 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$ P a の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、3 . 5 °C、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 1 . 3 % であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0301] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、1 8 2 °C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0 ° 引

張強度は、 2920 MPa であった。

[0302] 当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0303] <実施例33>

樹脂フィルム2'を作製する際の樹脂フィルム2の熱処理時間を30時間から75時間へと変更した以外は、実施例32と同様にしてプリプレグを作製した。

[0304] 表17に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $4.7\times 10^3\sim 3.8\times 10^6\text{ Pa}$ の範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 5.8°C 、上記(8)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は3.7%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0305] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 182°C であった。また、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2910 MPa であった。

[0306] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0307] <実施例34>

樹脂フィルム2の熱処理時間をそれぞれ30時間および75時間とし、予備反応物の含有量が異なる2種類の樹脂フィルム2' および2'' を作製し、1次プリプレグを挟み込んだ以外は、実施例32と同様にしてプリプレグを作製した。

[0308] 表18に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'のうち、高い方の表面樹脂のG'は、 $4.7 \times 10^3 \sim 3.8 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、7.7℃、上記(8)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は4.4%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0309] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、182℃であった。また、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、2920 MPaであった。

[0310] また、当該プリプレグの表面樹脂のG'が低い方の表面に、厚さ50 μmのポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性がやや悪化していたが、問題のない範囲であった。

[0311] <実施例35>

構成要素[B]として、“デナコール(登録商標)” EX-731を25部から5部へ、“jER(登録商標)” 825を15部から35部へと変更した以外は、実施例30と同様にしてプリプレグを作製した。

[0312] 表18に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～

314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $2.8 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 8.9°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 7.3% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0313] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 198°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2780 MPa であり、実施例 30 よりも若干低くなった。

[0314] <実施例 36>

構成要素 [B] として、“デナコール（登録商標）” EX-731 を 25 部から 10 部へ、“jER（登録商標）” 825 を 15 部から 30 部へと変更した以外は、実施例 30 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0315] 表 18 に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $3.8 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 9.7°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 7.4% で

あった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0316] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 191°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2840MPa であり、実施例３０よりもわずかに低くなった。

[0317] <実施例３７、３８>

構成要素〔Ｄ〕として、“スミカエクスル（登録商標）” PES5003P を１０部から１５部、２０部へと変更した以外は、実施例３０と同様にしてプリプレグを作製した。

[0318] 表１８に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.4\times 10^4\sim 1.1\times 10^7\text{Pa}$ の範囲にある実施例３７のプリプレグおよび $3.7\times 10^4\sim 3.1\times 10^7\text{Pa}$ の範囲にある実施例３８のプリプレグは、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性については、実施例３０と比較してわずかに悪化したが、問題ないレベルであった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0319] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、それぞれ 182°C 、 183°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、それぞれ 3080MPa 、 3220MPa であり、実施例３０よりも高くなった。

[0320] <実施例３９>

構成要素 [C] として、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4 を 6 0 部から 4 5 部へ、“j E R（登録商標）” 8 2 5 を 1 5 部から 3 0 部へと変更した以外は、実施例 3 0 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0321] 表 1 8 に示すとおり、作製したプリプレグの 4 0 °C、角周波数 0. 0 6 ~ 3 1 4 r a d / s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $3. 3 \times 10^3 \sim 2. 1 \times 10^6$ P a の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、9. 3 °C、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 7. 3 % であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0322] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、1 7 5 °C であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2 9 9 0 M P a であり、実施例 3 0 よりもわずかに高くなった。

[0323] <実施例 4 0>

構成要素 [B] として、“デナコール（登録商標）” E X - 7 3 1 を 3 0 部、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4 を 7 0 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 4 4 部、構成要素 [D] として、“スミカエクスル（登録商標）” P E S 5 0 0 3 P を 1 0 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1 0 0 2 D N a t 1 を 2 0 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0324] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2

4 K-10 Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記 (5) プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0325] 表 18 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.1 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記 (9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記 (10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記 (4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、11.1℃、上記 (8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 7.2% であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0326] さらに、上記 (12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記 (13) に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、181℃ であった。また、上記 (15) に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2900 MPa であった。

[0327] <実施例 41>

構成要素 [B] として、“デナコール (登録商標)” EX-731 を 20 部、“スミエポキシ (登録商標)” ELM434 を 80 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 44 部、構成要素 [D] として、“スミカエクスル (登録商標)” PES5003P を 10 部用いて、上記 (1) エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキ

シ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1 を 20 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0328] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0329] 表 18 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $9.8 \times 10^3 \sim 9.5 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、10.8℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 7.0% であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0330] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、188℃であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2790 MPa であった。

[0331] <実施例 42>

構成要素 [B] として、GAN を 30 部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 60 部、“jER（登録商標）” 825 を 10 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 45 部、構成要素 [D] として、“スミ

カエクセル（登録商標）” P E S 5 0 0 3 P を 1 0 部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1 0 0 2 D N a t 1 を 2 0 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0332] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、30 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0333] 表 1 9 に示すとおり、作製したプリプレグの 4 0 ° C 、角周波数 0 . 0 6 ~ 3 1 4 r a d / s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.0 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^5$ P a の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、4 . 2 ° C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 2 . 0 % であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0334] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、1 9 0 ° C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0 ° 引張強度は、2 8 0 0 M P a であった。

[0335] <実施例 4 3、4 4>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表6に示すように変更した以外は、実施例42と同様にしてプリプレグを作製した。

[0336] 表19に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'が、 $3.6 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^6$ Paの範囲にある実施例43のプリプレグは、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。

[0337] また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'が、 $8.4 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^7$ Paの範囲にある実施例44のプリプレグは、プリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、ドレープ性については、実施例42および43と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0338] さらに、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、実施例43、44ともに実施例42と同等であった。その他の測定結果は表19に示した。

[0339] <実施例45>

構成要素[B]として、GANを30部、“スミエポキシ(登録商標)” ELM434を60部、“jER(登録商標)” 825を10部、構成要素[C]として、セイカキュアーSを45部、構成要素[D]として、“スミカエクセル(登録商標)” PES5003Pを10部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル(登録商標)” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

- [0340] 上記で調製したエポキシ樹脂組成物 2 を用いて、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従い、樹脂フィルム 2 を作製した。作製した樹脂フィルム 2 を上記 (5) プリプレグ前駆体の熱処理と同様の方法で 30 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物を含む樹脂フィルム 2' を作製した。
- [0341] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ (登録商標)” T800S-24K-10E を用い、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従ってプリプレグを作製する際、1 次プリプレグを樹脂フィルム 2 および 2' で挟み込み、片方の表面樹脂が樹脂フィルム 2 からなり、もう一方の表面樹脂が樹脂フィルム 2' からなるプリプレグを作製した。
- [0342] 表 19 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $1.0 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^5$ Pa の範囲にあり、上記 (9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記 (10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記 (4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、3.2℃、上記 (8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 1.1% であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。
- [0343] さらに、上記 (12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記 (13) に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、190℃であった。また、上記 (15) に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2810 MPa であった。
- [0344] 当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ 50 μm のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0345] <実施例 4 6>

樹脂フィルム 2' を作製する際の樹脂フィルム 2 の熱処理時間を 30 時間から 75 時間へと変更した以外は、実施例 4 5 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0346] 表 1 9 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $3.6 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記 (9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記 (10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記 (4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、5.5℃、上記 (8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 3.3% であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0347] さらに、上記 (12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記 (13) に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、190℃であった。また、上記 (15) に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2820 MPa であった。

[0348] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ 50 μm のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0349] <実施例 4 7>

樹脂フィルム 2 の熱処理時間をそれぞれ 30 時間および 75 時間とし、予備反応物の含有量が異なる 2 種類の樹脂フィルム 2' および 2'' を作製し、1 次プリプレグを挟み込んだ以外は、実施例 4 5 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0350] 表19に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'のうち、高い方の表面樹脂のG'は、 $3.6 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、7.5℃、上記(8)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は4.3%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0351] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、190℃であった。また、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、2820 MPaであった。

[0352] また、当該プリプレグの表面樹脂のG'が低い方の表面に、厚さ50 μmのポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性がやや悪化していたが、問題のない範囲であった。

[0353] <実施例48>

構成要素[B]として、GANを30部から5部へ、“jER（登録商標）”825を10部から35部へと変更した以外は、実施例43と同様にしてプリプレグを作製した。

[0354] 表19に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G'は、 $4.8 \times 10^3 \sim 2.3 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(1

0) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、9.9℃、上記(8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は7.3%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0355] さらに、上記(12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、204℃であった。また、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、2670MPaであり、実施例43よりも若干低くなった。

[0356] <実施例49>

構成要素[B]として、GANを30部から20部へ、“JER（登録商標）”825を10部から20部へと変更した以外は、実施例43と同様にしてプリプレグを作製した。

[0357] 表19に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $4.1 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記(4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、9.3℃、上記(8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は7.4%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0358] さらに、上記(12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)

に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 196°C であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2750MPa であり、実施例43よりもわずかに低くなった。

[0359] <実施例50、51>

構成要素[D]として、“スミカエクセル（登録商標）” PES5003Pを10部から15部、20部へと変更した以外は、実施例43と同様にしてプリプレグを作製した。

[0360] 表20に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.1\times 10^4\sim 5.1\times 10^6\text{Pa}$ の範囲にある実施例50のプリプレグおよび $2.2\times 10^4\sim 1.2\times 10^7\text{Pa}$ の範囲にある実施例51のプリプレグは、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、実施例50のプリプレグは、（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。一方、実施例51のプリプレグのドレープ性は、実施43と比較してわずかに悪化したが、問題ないレベルであった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0361] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、実施例50、51ともに 190°C であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、それぞれ 2930MPa 、 3050MPa であり、実施例43よりも高くなった。

[0362] <実施例52>

構成要素[B]として、GANを30部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を40部、“jER（登録商標）” 825を30部、構成要素[C]として、セイカキュアーSを38部、構成要素[D]として、“スミ

カエクセル（登録商標）” PES5003Pを10部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0363] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0364] 表20に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G'は、 $2.6 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^5$ Paの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、3.9℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は7.7%であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0365] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、178℃であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、2870 MPaであった。

[0366] <実施例53>

構成要素 [B] として、GAN を 40 部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 60 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 50 部、構成要素 [D] として、“スミカエクセル（登録商標）” PES5003P を 10 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1 を 20 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0367] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0368] 表 20 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $9.8 \times 10^3 \sim 4.2 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、10.3℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 7.6% であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0369] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、188℃であ

った。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、2780MPaであった。

[0370] <実施例54>

構成要素[B]として、GANを20部、“スミエポキシ（登録商標）”ELM434を80部、構成要素[C]として、セイカキュアーSを50部、構成要素[D]として、“スミカエクセル（登録商標）”PES5003Pを10部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）”1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0371] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）”T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0372] 表20に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G'は、 $1.2 \times 10^4 \sim 4.7 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、10.9℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は7.8%であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった

。

[0373] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 198°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2700MPa であった。

[0374] <実施例５５>

構成要素[B]として、“TOREP（登録商標）” A-204Eを40部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を60部、構成要素[C]として、3,3'-DASを45部、構成要素[D]として、“スミカエクスセル（登録商標）” PES5003Pを10部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物１を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物１に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物２を調整した。

[0375] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物１および２を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、20時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0376] 表20に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.2\times 10^3\sim 7.0\times 10^5\text{Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 4.4°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は2.2%であった。また、上記（７）に従って算出した予

備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0377] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 192°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2840MPa であった。

[0378] <実施例５６、５７>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表４に示すように変更した以外は、実施例５５と同様にしてプリプレグを作製した。

[0379] 表２０に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $4.7\times 10^3\sim 2.0\times 10^6\text{Pa}$ の範囲にある実施例５６のプリプレグは、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。

[0380] また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $9.2\times 10^3\sim 2.6\times 10^7\text{Pa}$ の範囲にある実施例５７のプリプレグは、プリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、ドレープ性については、実施例５５および５６と比較して若干悪化したが、許容されるレベルであった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0381] さらに、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、実施例５６、５７ともに実施例５５と同等であった。その他の測定結果は表２０に示した。

[0382] <実施例５８>

構成要素[B]として、“TOREP（登録商標）” A-204Eを40部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を60部、構成要素[C]として、3,3'-DASを45部、構成要素[D]として、“スミカエクス（登録商標）” PES5003Pを10部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0383] 上記で調製したエポキシ樹脂組成物2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、樹脂フィルム2を作製した。作製した樹脂フィルム2を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理と同様の方法で20時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物を含む樹脂フィルム2'を作製した。

[0384] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従ってプリプレグを作製する際、1次プリプレグを樹脂フィルム2および2'で挟み込み、片方の表面樹脂が樹脂フィルム2からなり、もう一方の表面樹脂が樹脂フィルム2'からなるプリプレグを作製した。

[0385] 表21に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'のうち、高い方の表面樹脂のG'は、 $1.2 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^5$ Paの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、3.3℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は1.3%であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0386] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 192°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2840MPa であった。

[0387] 当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0388] <実施例５９>

樹脂フィルム２'を作製する際の樹脂フィルム２の熱処理時間を２０時間から５０時間へと変更した以外は、実施例５８と同様にしてプリプレグを作製した。

[0389] 表２１に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $4.7\times 10^3\sim 2.0\times 10^6\text{Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 5.6°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 3.6% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0390] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 192°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2820MPa であった。

[0391] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ $50\mu\text{m}$

のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性は良好であった。

[0392] <実施例 60>

樹脂フィルム 2 の熱処理時間をそれぞれ 20 時間および 50 時間とし、予備反応物の含有量が異なる 2 種類の樹脂フィルム 2' および 2'' を作製し、1 次プリプレグを挟み込んだ以外は、実施例 58 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0393] 表 21 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の G' のうち、高い方の表面樹脂の G' は、 $4.7 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記 (9) プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記 (10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記 (4) プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、7.6℃、上記 (8) エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 4.8% であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0394] さらに、上記 (12) プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記 (13) に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、192℃であった。また、上記 (15) に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2830 MPa であった。

[0395] また、当該プリプレグの表面樹脂の G' が低い方の表面に、厚さ 50 μm のポリプロピレン製カバーフィルムを貼り付けたところ、貼り付き性がやや悪化していたが、問題のない範囲であった。

[0396] <実施例 61>

構成要素 [B] として、“TOREP (登録商標)” A-204E を 5 部

、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4 を 6 0 部、[B] および [C] 以外のエポキシ樹脂として、“j E R（登録商標）” 8 2 5 を 3 5 部、構成要素 [C] として、3, 3' -D A S を 4 5 部、構成要素 [D] として、“スミカエクス（登録商標）” P E S 5 0 0 3 P を 1 0 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1 0 0 2 D N a t 1 を 2 0 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0397] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、5 0 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0398] 表 2 1 に示すとおり、作製したプリプレグの 4 0 °C、角周波数 0. 0 6 ~ 3 1 4 r a d / s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $5. 3 \times 10^3 \sim 2. 5 \times 10^6$ P a の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、1 0. 1 °C、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 8. 3 % であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0399] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、2 0 6 °C であ

った。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2690MPa であり、実施例５６よりも若干低くなった。

[0400] <実施例６２>

構成要素[B]として、“TOREP（登録商標）” A-204Eを５部から２５部へ、“JER（登録商標）” 825を３５部から１５部へと変更した以外は、実施例６１と同様にしてプリプレグを作製した。

[0401] 表２１に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $5.0\times 10^3\sim 2.3\times 10^6\text{Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 9.6°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 8.4% であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0402] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 199°C であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、 2780MPa であり、実施例５６よりもわずかに低くなった。

[0403] <実施例６３、６４>

構成要素[D]として、“スミカエクスル（登録商標）” PES5003Pを１０部から１５部、２０部へと変更した以外は、実施例５６と同様にしてプリプレグを作製した。

[0404] 表２１に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' が、 $1.4\times 10^4\sim 5.9\times 10^6\text{Pa}$ の範囲

にある実施例63のプリプレグおよび $2.6 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^7 \text{ Pa}$ の範囲にある実施例64のプリプレグは、プリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、実施例63のプリプレグは、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。一方、実施例64のプリプレグのドレープ性は、実施例56と比較してわずかに悪化したが、問題ないレベルであった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0405] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、それぞれ 192°C 、 193°C であった。また、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、それぞれ 2960 MPa 、 3110 MPa であり、実施例56よりも高くなった。

[0406] <実施例65>

構成要素[B]として、“TOREP（登録商標）” A-204Eを40部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を40部、“JER（登録商標）” 825を20部、構成要素[C]として、3,3'-DASを38部、構成要素[D]として、“スミカエクス（登録商標）” PES5003Pを10部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0407] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記(3)プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記(5)プリプレグ前駆体の熱処理に従って、50時間熱処理し、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含

有させた。

[0408] 表21に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $3.1 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であった。上記(4)プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、4.2℃、上記(8)エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は8.6%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0409] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、181℃であった。また、上記(15)に従って測定した炭素繊維強化複合材料の0°引張強度は、2930MPaであった。

[0410] <実施例66>

構成要素[B]として、“TOREP（登録商標）”A-204Eを50部、“スミエポキシ（登録商標）”ELM434を50部、構成要素[C]として、3,3'-DASを45部、構成要素[D]として、“スミカエクスル（登録商標）”PES5003Pを10部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）”1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0411] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）”T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記(3)プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製し

た。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、５０時間熱処理し、〔Ｂ〕と〔Ｃ〕の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0412] 表２２に示すとおり、作製したプリプレグの４０℃、角周波数０．０６～３１４ｒａｄ／ｓの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.2 \times 10^4 \sim 5.5 \times 10^6$ Ｐａの範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、１０．５℃、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は８．６％であった。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0413] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、１９１℃であった。また、上記（１５）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の０°引張強度は、２９００ＭＰａであった。

[0414] ＜実施例６７＞

構成要素〔Ｂ〕として、“ＴＯＲＥＰ（登録商標）” Ａ－２０４Ｅを６０部、“スミエポキシ（登録商標）” ＥＬＭ４３４を４０部、構成要素〔Ｃ〕として、３，３’－ＤＡＳを４１部、構成要素〔Ｄ〕として、“スミカエクスル（登録商標）” ＰＥＳ５００３Ｐを１０部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物１を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物１に、構成要素〔Ｅ〕として、“オルガソル（登録商標）” １００２Ｄ Ｎａｔ １を２０部添加したエポキシ樹脂組成物２を調整した。

[0415] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、50 時間熱処理し、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0416] 表 22 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.0 \times 10^4 \sim 5.3 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、10.1℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 8.1% であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0417] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、183℃ であった。また、上記（15）に従って測定した炭素繊維強化複合材料の 0° 引張強度は、2960 MPa であった。

[0418] <実施例 68>

構成要素 [B] として、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 70 部、“EPICLON（登録商標）” HP-7200 を 30 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 45 部、構成要素 [D] として、“Virantage（登録商標）” VW-10700RP を 20 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した

。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1 を 20 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0419] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75 時間熱処理し、[B] および [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0420] 表 22 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.5 \times 10^4 \sim 1.1 \times 10^7$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、12.6℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 4.3% であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0421] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、204℃であった。

[0422] <実施例 69>

構成要素 [B] として、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 90 部、“EPICLON（登録商標）” HP-7200 を 10 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 45 部、構成要素 [D] として、“Vi

r a n t a g e（登録商標）” VW-10700RPを20部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0423] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75時間熱処理し、[B]および[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0424] 表22に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $9.4 \times 10^3 \sim 9.1 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性も良好であった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、11.5℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は4.0%であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0425] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、202℃であった。

[0426] <実施例70>

構成要素[B]として、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を7

0部、“j E R（登録商標）” Y X 4 0 0 0を30部、構成要素 [C] として、セイカキューアースを45部、構成要素 [D] として、“V i r a n t a g e（登録商標）” V W - 1 0 7 0 0 R Pを20部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1 0 0 2 D N a t 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0427] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、75時間熱処理し、[B] および [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0428] 表22に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G' は、 $1.9 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^7$ Paの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、13.1℃、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は4.8%であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0429] さらに、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、206℃であった。

[0430] <実施例 7 1>

構成要素 [B] として、“スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4 を 9 0 部、“j E R（登録商標）” Y X 4 0 0 0 を 1 0 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 4 5 部、構成要素 [D] として、“V i r a n t a g e（登録商標）” V W - 1 0 7 0 0 R P を 2 0 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1 0 0 2 D N a t 1 を 2 0 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0431] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、7 5 時間熱処理し、[B] および [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0432] 表 2 2 に示すとおり、作製したプリプレグの 4 0 °C、角周波数 0 . 0 6 ~ 3 1 4 r a d / s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1 . 3 \times 1 0^4 \sim 9 . 5 \times 1 0^6$ P a の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（4）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、1 2 . 3 °C、上記（8）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 4 . 2 % であった。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0433] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 203°C であった。

[0434] <実施例 7 2>

構成要素 [B] として、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 70 部、“EPICLON（登録商標）” HP-4032 を 30 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 55 部、構成要素 [D] として、“Virantage（登録商標）” VW-10700RP を 20 部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1 を 20 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0435] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、60 時間熱処理し、[B] および [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0436] 表 2 2 に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.7 \times 10^4 \sim 9.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 12.4°C 、上記（８）エポキシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は 5.3% であった。また、上記（７）に従って算出した予

備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0437] さらに、上記（１２）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（１３）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、 203°C であった。

[0438] <実施例 73>

構成要素〔B〕として、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を90部、“EPICLON（登録商標）” HP-4032を10部、構成要素〔C〕として、セイカキュアーSを55部、構成要素〔D〕として、“Virantage（登録商標）” VW-10700RPを20部用いて、上記（１）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物１を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物１に、構成要素〔E〕として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物２を調整した。

[0439] さらに、構成要素〔A〕として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物１および２を用いて、上記（３）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体を上記（５）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、60時間熱処理し、〔B〕および〔C〕の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0440] 表 22 に示すとおり、作製したプリプレグの 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $9.0 \times 10^3 \sim 8.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲にあり、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性が特に良好であり、引き剥がし後の金属板への表面樹脂の付着は見られなかった。また、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性についても、問題ないレベルであった。上記（４）プリプレグのガラス転移温度測定に従って測定したプリプレグのガラス転移温度は、 11.0°C 、上記（８）エポ

キシ樹脂組成物の反応率測定に従って測定したプリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は5.1%であった。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0441] さらに、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、201℃であった。

[0442] <比較例1、2>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表10に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを作製した。

[0443] 表23に示すとおり、40℃、角周波数0.06~314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例1のプリプレグは、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06~314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例2のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表23に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0444] <比較例3、4>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表10に示すように変更した以外は、実施例9と同様にしてプリプレグを作製した。

[0445] 表23に示すとおり、40℃、角周波数0.06~314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例3

のプリプレグは、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例4のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表23に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0446] <比較例5、6>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表10に示すように変更した以外は、実施例12と同様にしてプリプレグを作製した。

[0447] 表23に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例5のプリプレグは、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例6のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表23に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0448] <比較例7>

構成要素[B]として、“jER（登録商標）”630を50部、“jER（登録商標）”1055を50部、構成要素[C]として、セイカキュア

—Sを35部、構成要素[D]として、“Virantage（登録商標）” VW-10700RPを35部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1を25部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0449] さらに、構成要素[A]として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を行わず、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0450] 表23に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G'は、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲に含まれ、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。しかしながら、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、170℃であり、許容範囲外であった。その他の測定結果は表23に示した。また、上記（7）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0451] <比較例8>

構成要素[B]として、“jER（登録商標）” 630を50部から80部へ、“jER（登録商標）” 1055を50部から20部へと変更した以外は、比較例7と同様にしてプリプレグを作製した。

[0452] 表23に示すとおり、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、180℃であり、許容範囲であったが、作製したプリプレグの40℃、角周

波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' の最小値が、 1.0×10^3 未満となり、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。その他の測定結果は表 23 に示した。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0453] <比較例 9、10>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表 11 に示すように変更した以外は、実施例 18 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0454] 表 24 に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例 9 のプリプレグは、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。また、 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' の最大値が、 $2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 超となる比較例 10 のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。また、上記 (7) に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。その他の測定結果は表 24 に示した。また、比較例 1 および 2 のプリプレグを硬化させたプリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0455] <比較例 11>

構成要素 [B] として、“jER (登録商標)” 807 を 50 部から “jER (登録商標)” 1055 を 50 部へと変更した以外は、比較例 1 と同様にしてプリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を

行わず、[B]と[C]との予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0456] 表24に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8$ Paの範囲に含まれ、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定および(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したプリプレグのドライ特性問題ないレベルであり、ドレープ性は良好であった。しかしながら、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、170℃であり、比較例1と比較して35℃低下した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。その他の測定結果は表4に示した。また、当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0457] <比較例12>

構成要素[B]として、“jER（登録商標）”630を50部から70部へ、“jER（登録商標）”1055を50部から30部へと変更した以外は、比較例11と同様にしてプリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を行わず、[B]と[C]との予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0458] 表24に示すとおり、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定したプリプレグ硬化物のガラス転移温度は、185℃であり、許容範囲であったが、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' の最小値が、 1.0×10^3 未満となり、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。また、上記(7)

に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。その他の測定結果は表24に示した。また、当該プリプレグ硬化物は、電子顕微鏡観察から海島型の相分離構造を形成していることが明らかとなった。

[0459] <比較例13、14>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表11に示すように変更した以外は、実施例29と同様にしてプリプレグを作製した。

[0460] 表24に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例13のプリプレグは、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例14のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表13に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔B〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔B〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0461] <比較例15、16>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表11に示すように変更した以外は、実施例42と同様にしてプリプレグを作製した。

[0462] 表24に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例15のプリプレグは、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強す

ざるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は不十分であった。また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' の最大値が、 $2.0\times 10^8\text{ Pa}$ 超となる比較例１６のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表１３に示した。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0463] <比較例１７、１８>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表１１および１２に示すように変更した以外は、実施例５５と同様にしてプリプレグを作製した。

[0464] 表２４および２５に示すとおり、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例１７のプリプレグは、上記（１０）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、上記（９）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は不十分であった。また、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' の最大値が、 $2.0\times 10^8\text{ Pa}$ 超となる比較例１８のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表１３に示した。また、上記（７）に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素〔Ｂ〕の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素〔Ｂ〕の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0465] <比較例１９>

構成要素〔Ｂ〕として、“デナコール（登録商標）” EX-731を２０部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434を６０部、“jER（登録

商標)” 1055を20部、構成要素[C]として、セイカキュアーSを40部、構成要素[D]として、“スミカエクセル(登録商標)” PES5003Pを10部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル(登録商標)” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0466] さらに、構成要素[A]として、“トレカ(登録商標)” T800S-24K-10Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物1および2を用いて、上記(3)プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を行わず、[B]と[C]の予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0467] 表25に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06~314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G'は、 $4.3 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定および(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したプリプレグのドライ特性およびドレープ性は問題のないレベルであった。しかしながら、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、163℃であり、許容範囲外であった。その他の測定結果は表25に示した。

[0468] <比較例20>

構成要素[B]として、GANを20部、“スミエポキシ(登録商標)” ELM434を60部、“jER(登録商標)” 1055を20部、構成要素[C]として、セイカキュアーSを45部、構成要素[D]として、“スミカエクセル(登録商標)” PES5003Pを10部用いて、上記(1)エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物1を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物1に、構成要素[E]として、“オルガソル(登録商標)” 1002D Nat 1を20部添加したエポキシ樹脂組成物2を調整した。

[0469] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を行わず、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0470] 表 25 に示すとおり、作製したプリプレグの 40℃、角周波数 0.06 ~ 314 rad/s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.3 \times 10^3 \sim 4.9 \times 10^6$ Pa の範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、（10）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。しかしながら、上記（12）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（13）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、169℃であり、許容範囲外であった。その他の測定結果は表 25 に示した。

[0471] <比較例 21>

構成要素 [B] として、“TOREP（登録商標）” A-204E を 20 部、“スミエポキシ（登録商標）” ELM434 を 60 部、“jER（登録商標）” 1055 を 20 部、構成要素 [C] として、3,3'-DAS を 45 部、構成要素 [D] として、“スミカエクスル（登録商標）” PES5003P を 10 部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル（登録商標）” 1002D Nat 1 を 20 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0472] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を行わず、[B] と [C] の予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0473] 表25に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.6 \times 10^3 \sim 5.3 \times 10^6$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は問題のないレベルであった。また、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。しかしながら、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、171℃であり、許容範囲外であった。その他の測定結果は表25に示した。

[0474] <比較例22、23>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表12に示すように変更した以外は、実施例68と同様にしてプリプレグを作製した。

[0475] 表25に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例22のプリプレグは、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例23のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表25に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0476] <比較例24、25>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表12に示すように変更した以外は、実施例70と同様にしてプリプレグを作製した。

[0477] 表25に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例24のプリプレグは、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例25のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表25に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は、予備反応前の構成要素[B]の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0478] <比較例26、27>

プリプレグ前駆体の熱処理時間を表12および13に示すように変更した以外は、実施例72と同様にしてプリプレグを作製した。

[0479] 表25および26に示すとおり、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 未満となる比較例26のプリプレグは、上記(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は不十分であった。また、40℃、角周波数0.06～314 rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる比較例27のプリプレグは、プリプレグのドライ特性は特に良好であったが、プリプレグが固くなりすぎてドレープ性が悪化し、許容範囲外であった。その他の測定結果は表25および26に示した。また、上記(7)に従って算出した予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の各成分の質量比は

、予備反応前の構成要素 [B] の各成分の配合量に基づく質量比から変化がなかった。

[0480] <比較例 28>

構成要素 [B] として、“スミエポキシ (登録商標)” E L M 4 3 4 を 80 部、“j E R (登録商標)” 1 0 5 5 を 2 0 部、構成要素 [C] として、セイカキュアー S を 3 0 部、構成要素 [D] として、“スミカエクスル (登録商標)” P E S 5 0 0 3 P を 1 4 部用いて、上記 (1) エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。次に、エポキシ樹脂組成物 1 に、構成要素 [E] として、“オルガソル (登録商標)” 1 0 0 2 D N a t 1 を 2 0 部添加したエポキシ樹脂組成物 2 を調整した。

[0481] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ (登録商標)” T 8 0 0 S - 2 4 K - 1 0 E を用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 および 2 を用いて、上記 (3) プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグ前駆体は熱処理を行わず、[C] と [D] の予備反応物をプリプレグ中に含有させなかった。

[0482] 表 2 6 に示すとおり、作製したプリプレグの 4 0 °C、角周波数 0. 0 6 ~ 3 1 4 r a d / s の範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $3. 1 \times 10^4 \sim 2. 0 \times 10^7$ P a の範囲にあり、上記 (10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性は良好であった。一方、プリプレグと金属間のタックがやや強く、引き剥がし後の金属板に表面樹脂がわずかに付着した。その他の測定結果は表 2 6 に示した。

[0483] <比較例 29、30>

構成要素 [B] として、“スミカエクスル (登録商標)” P E S 5 0 0 3 P を表 7 に示す割合に変更した以外は、比較例 28 と同様にしてプリプレグを作製した。

[0484] 比較例 29 のプリプレグは、上記 (10) プリプレグのドレープ性評価に従って評価したドレープ性が特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックがやや強く、引き剥がし後の金属板に表面樹脂がわずかに付着した。

[0485] 比較例30のプリプレグについて、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定および(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したプリプレグのドライ特性およびドレープ性は、実施例29～67のプリプレグよりは劣った。

[0486] <比較例31>

構成要素[B]として、“スミエポキシ(登録商標)”ELM434を80部から60部へ、“jER(登録商標)”1055を20部から40部へと変更した以外は、比較例28と同様にしてプリプレグを作製した。

[0487] 表26に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率 G' は、 $1.5 \times 10^5 \sim 1.1 \times 10^8$ Paの範囲にあり、上記(9)プリプレグと金属間のタック測定および(10)プリプレグのドレープ性評価に従って評価したプリプレグのドライ特性およびドレープ性は良好であった。しかしながら、上記(12)プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記(13)に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、180℃であり、比較例28と比較して15℃低下した。その他の測定結果は表26に示した。

[0488] <比較例32>

構成要素[B]として、“jER(登録商標)”1055を20部から“jER(登録商標)”819を20部へと変更した以外は、比較例28と同様にしてプリプレグを作製した。

[0489] 表14に示すとおり、作製したプリプレグの40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂の G' は、 $1.5 \times 10^3 \sim 9.2 \times 10^5$ Paの範囲にあり、ドレープ性は特に良好であったが、プリプレグと金属間のタックが強すぎるため、引き剥がし後の金属板に表面樹脂が付着し、プリプレグのドライ特性は不十分であった。その他の測定結果は表26に示した。

[0490] <比較例33>

構成要素[B]として、“スミエポキシ(登録商標)”ELM434を5

0部、“j E R（登録商標）” 8 2 5を5 0部、構成要素 [C] として、セイカキューア－Sを3 0部用いて、上記（1）エポキシ樹脂組成物の調製に従い、エポキシ樹脂組成物 1 を調製した。

[0491] さらに、構成要素 [A] として、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S－2 4 K－1 0 Eを用い、上記で調製したエポキシ樹脂組成物 1 を用いて、上記（3）プリプレグ前駆体の作製に従い、プリプレグ前駆体を作製した。作製したプリプレグを上記（5）プリプレグ前駆体の熱処理に従って、1 9 0時間熱処理し、[C] と [D] の予備反応物をプリプレグ中に含有させた。

[0492] 表 2 6 に示すとおり、作製したプリプレグの4 0℃、角周波数0. 0 6～3 1 4 r a d／sの範囲で測定した表面樹脂の貯蔵弾性率G' は、 $1.2 \times 10^3 \sim 8.5 \times 10^5$ P aの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定および（1 0）プリプレグのドレープ性評価に従って評価したプリプレグのドライ特性およびドレープ性は、実施例 2 9～6 7のプリプレグよりは劣った。また、このプリプレグのガラス転移温度は、5. 8℃、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率は2 5. 2%であった。

[0493] さらに、上記（1 2）プリプレグの硬化に従って硬化させ、上記（1 3）に従って測定した炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度は、1 9 0℃であった。

[0494] <比較例 3 4>

プリプレグの熱処理時間を表 1 3 に示すように変更した以外は、比較例 3 3と同様にしてプリプレグを作製した。

[0495] 表 2 6 に示すとおり、作製したプリプレグの4 0℃、角周波数0. 0 6～3 1 4 r a d／sの範囲で測定した表面樹脂のG' は、 $2.6 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^6$ P aの範囲にあり、上記（9）プリプレグと金属間のタック測定に従って評価したプリプレグのドライ特性は良好であった。また、ドレープ性については、比較例 3 3と比較して若干悪化した。その他の測定結果は表 2 6に示した。

[0496] 実施例 1～8と比較例 1 および 2の対比、実施例 9～1 1と比較例 3およ

び4の対比、実施例12～14と比較例5および6の対比により、構成要素[A]～[E]からなるプリプレグであって、[B]と[C]の予備反応物を含むプリプレグにおいては、40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 Pa未満となる場合には、ドレープ性は良好であるが、プリプレグと金属間のタックが強すぎることをわかる。また、前記G'の最大値が、 2.0×10^8 Pa超となる場合には、プリプレグと金属間のタックは良好であるが、十分なドレープ性が確保できないことがわかる。

[0497] 実施例1～8と比較例7および8の対比により、予備反応物の含有によるG'の制御ではなく、ビスフェノールA型エポキシの高分子量化によるG'の制御では、プリプレグのドライ特性とドレープ性を両立するためには、炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度の低下が避けられないことがわかる。

[0498] 実施例1～17と比較例28～32の対比により、予備反応物の含有によるG'の制御ではなく、アミノフェノール型エポキシ樹脂の排除、ビスフェノールA型エポキシの高分子量化や熱可塑性樹脂の割合変更、およびそれらの組み合わせによるG'の制御では、炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度の低下なしに実施例1～17と同レベルのドライ特性とドレープ性の両立は困難であることがわかる。

[0499] 実施例1～17と比較例33および34の対比により、熱可塑性樹脂を含まないプリプレグ中に、熱処理によって予備反応物を含有させるのみでは、優れたドライ特性を確保するために、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率を20%以上にする必要があり、実施例1～17と同レベルのドレープ性の確保は困難であることがわかる。

[0500] 実施例18～28と比較例9および10の対比により、構成要素[A]～[D]からなるプリプレグであって、構成要素[B]と[C]との予備反応物を含むプリプレグにおいては、40℃、角周波数0.06～314rad/sの範囲で測定した表面樹脂のG'の最小値が、 1.0×10^3 Pa未満となる場合には、ドレープ性は良好であるが、プリプレグと金属間のタックが

強すぎることをわかる。また、前記 G' の最大値が、 $2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 超となる場合には、プリプレグと金属間のタックは良好であるが、十分なドレープ性が確保できないことが分かる。

[0501] 実施例 18～28 と比較例 11 および 12 の対比により、予備反応物の含有による G' の制御ではなく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の高分子量化による G' の制御では、プリプレグのドライ特性とドレープ性を両立するためには、プリプレグ硬化物のガラス転移温度の低下が避けられないことが分かる。

[0502] 実施例 18～28 と比較例 28～32 の対比により、予備反応物の含有による G' の制御ではなく、アミノフェノール型エポキシ樹脂の排除、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の高分子量化や熱可塑性樹脂の割合変更、およびそれらの組み合わせによる G' の制御では、プリプレグ硬化物のガラス転移温度の低下なしに実施例 18～28 と同レベルのドライ特性とドレープ性の両立は困難であることが分かる。

[0503] 実施例 18～28 と比較例 33 および 34 の対比により、熱可塑性樹脂を含まないプリプレグ中に、熱処理によって予備反応物を含有させるのみでは、優れたドライ特性を確保するために、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率を 20% 以上にする必要があり、実施例 18～28 と同レベルのドレープ性の確保は困難であることが分かる。

[0504] 実施例 29～41 と比較例 31 および 32 の対比、実施例 42～54 と比較例 33 および 34 の対比、実施例 55～67 と比較例 17 および 18 の対比により、構成要素 [A] ～ [E] からなるプリプレグであって、[B] と [C] の予備反応物を含むプリプレグにおいては、 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した表面樹脂の G' の最小値が、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 未満となる場合には、ドレープ性は良好であるが、プリプレグと金属間のタックが強すぎることをわかる。また、前記 G' の最大値が、 $2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 超となる場合には、プリプレグと金属間のタックは良好であるが、十分なドレープ性が確保できないことが分かる。

[0505] 実施例 29～41 と比較例 19 の対比、実施例 42～54 と比較例 20 の対比、実施例 55～67 と比較例 20 の対比により、予備反応物の含有による G' の制御ではなく、高分子量タイプのビスフェノール A 型エポキシの添加による G' の制御では、プリプレグのドライ特性とドレープ性を両立するために、炭素繊維強化複合材料のガラス転移温度の大幅な低下が避けられないことがわかる。

[0506] 実施例 29～67 と比較例 28～32 の対比により、予備反応物の含有による G' の制御ではなく、構成要素 [B] の排除、高分子量タイプのビスフェノール A 型エポキシの添加や熱可塑性樹脂の割合変更、およびそれらの組み合わせによる G' の制御では、優れた耐熱性と低温下での機械強度を両立しつつ、実施例 29～67 と同レベルのドライ特性とドレープ性の両立は困難であることがわかる。

[0507] 実施例 29～67 と比較例 33 および 34 の対比により、熱可塑性樹脂を含まないプリプレグ中に、熱処理によって予備反応物を含有させるのみでは、優れたドライ特性を確保するために、プリプレグ中のエポキシ樹脂組成物の反応率を 20% 以上にする必要があり、実施例 29～67 と同レベルのドライ特性とドレープ性の両立は困難であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0508] 本発明によれば、高い難燃性と耐熱性を有するとともに、力学特性に優れたプリプレグおよび炭素繊維強化複合材料を得ることができ、例えば、航空宇宙用途では主翼、胴体等の航空機一次構造材用途、尾翼、フロアビーム、フラップ、エルロン、カウル、フェアリングおよび内装材等の二次構造材用途、ロケットモーターケースおよび人工衛星構造材用途等に好適に用いられる。また、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、各種タービン、圧力容器、フライホイール、製紙用ローラ、屋根材、ケーブル、補強筋、および補修補強材料等の土木・建築材料用途等に好適に用いられる。さらにスポーツ用途では、ゴルフシャフト、釣り竿、テニス、バドミントンおよびスカッシュ

等のラケット用途、ホッケー等のスティック用途、およびスキーポール用途等に好適に用いられる。

請求の範囲

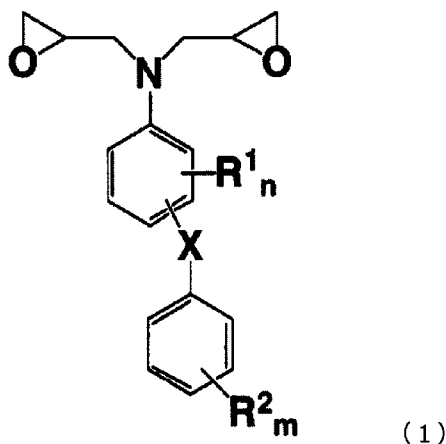
- [請求項1] 少なくとも下記に示す構成要素 [A] ～ [D] を含み、さらに構成要素 [B] と構成要素 [C] の反応物である予備反応物を含むプリプレグであって、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定したプリプレグの少なくとも一方の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0\times 10^3\sim 2.0\times 10^8\text{ Pa}$ の範囲にある、プリプレグ。
- [A] 炭素繊維
- [B] エポキシ樹脂
- [C] 硬化剤
- [D] 熱可塑性樹脂
- [請求項2] 構成要素 [B] が、*m*－または*p*－アミノフェノール型エポキシ樹脂 [b 1] および分子内に2個以上のグリシジル基を有するグリシジルーエーテル型エポキシ樹脂またはグリシジルアミン型エポキシ樹脂 [b 2] からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の [b 1] の含有量が10～60質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の [b 2] の含有量が40～90質量部である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項3] プリプレグ硬化後に、構成要素 [B] と構成要素 [C] の反応物を主成分とする相と構成要素 [D] を主成分とする相に相分離した相分離構造を有する、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項4] 相分離構造が、海島構造または共連続構造である、請求項3に記載のプリプレグ。
- [請求項5] 構成要素 [B] が、アミノフェノール型エポキシ樹脂 [b 3] およびビスフェノールA型またはビスフェノールF型エポキシ樹脂 [b 4] からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [B] の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の [b 3] の含有量が30～70質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の [

b 4] の含有量が30～70質量部である、請求項3または4に記載のプリプレグ。

[請求項6] 構成要素[B]が、4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂[b 5]および3官能以上のエポキシ樹脂[b 6]からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[b 5]の含有量が5～60質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[b 6]の含有量が40～80質量部である、請求項1に記載のプリプレグ。

[請求項7] 構成要素[b 5]が下記式(1)で示される構造を有する請求項6に記載のプリプレグ。

[化1]



(式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 n は0～4の整数、 m は0～5の整数である。 R^1 と R^2 はそれぞれ、 n または m が2以上の整数の場合、同じであっても異なってもよい。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す。)

- [請求項8] 式(1)において、 $n = 0$ 、 $m = 0$ である請求項7に記載のプリプレグ。
- [請求項9] プリプレグの片面ともう一方の面で、 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定した、プリプレグ表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が異なる、請求項1～8のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項10] プリプレグ表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が低い方の面がカバーフィルムと接している、請求項9に記載のプリプレグ。
- [請求項11] プリプレグから構成要素[A]を除いた部分であるエポキシ樹脂組成物について、示差走査熱量計(DSC)で測定したエポキシ樹脂組成物のガラス転移温度が $-5 \sim 20^{\circ}\text{C}$ である、請求項1～10のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項12] プリプレグから構成要素[A]を除いた部分であるエポキシ樹脂組成物について、明細書中で規定されるエポキシ樹脂組成物の反応率が20%以下である、請求項1～11のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のプリプレグがスリットされてなるスリットテーププリプレグ。
- [請求項14] 少なくとも下記に示す構成要素[A]～[D]を含むプリプレグ前駆体に対して、熱処理もしくはエネルギー照射を行い、 40°C 、角周波数 $0.06 \sim 314 \text{ rad/s}$ の範囲で測定したとき、その少なくとも一方の表面の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ の範囲にあるプリプレグを得るプリプレグの製造方法。
- [A] 炭素繊維
- [B] エポキシ樹脂
- [C] 硬化剤
- [D] 熱可塑性樹脂
- [請求項15] 下記に示す構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物に対して熱処理もしくはエネルギー照射を行った後、下記構成要素[A]に

含浸させて、 40°C 、角周波数 $0.06\sim 314\text{ rad/s}$ の範囲で測定したとき、その少なくとも一方の表面の表面樹脂の貯蔵弾性率 G' が、 $1.0\times 10^3\sim 2.0\times 10^8\text{ Pa}$ の範囲にあるプリプレグを得るプリプレグの製造方法。

[A] 炭素繊維

[B] エポキシ樹脂

[C] 硬化剤

[D] 熱可塑性樹脂

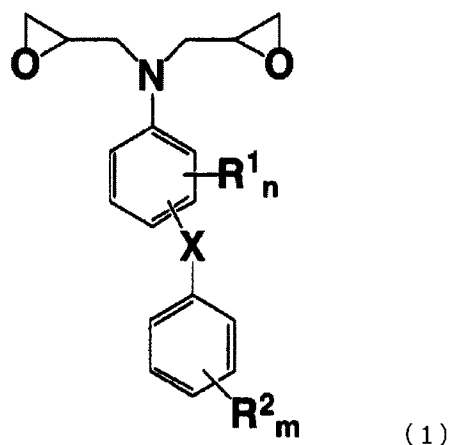
[請求項16] 構成要素[B]が、m-またはp-アミノフェノール型エポキシ樹脂 [b1] および分子内に2個以上のグリシジル基を有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂またはグリシジルアミン型エポキシ樹脂 [b2] からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の [b1] の含有量が10～60質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の [b2] の含有量が40～90質量部である、請求項14または15に記載のプリプレグの製造方法。

[請求項17] プリプレグ硬化後に、構成要素[B]と構成要素[C]の反応物を主成分とする相と構成要素[D]を主成分とする相に相分離した相分離構造を有する、請求項14または15に記載のプリプレグの製造方法。

[請求項18] 構成要素[B]が、4員環以上の環構造を1つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を少なくとも1つ有するエポキシ樹脂 [b5] および3官能以上のエポキシ樹脂 [b6] からなり、さらに予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素[B]の総量100質量部に対して、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [b5] の含有量が5～60質量部、予備反応物を含むプリプレグ中の構成要素 [b6] の含有量が40～80質量部である、請求項14または15に記載のプリプレグの製造方法。

[請求項19] 構成要素 [b 5] が下記式 (1) で示される構造を有する請求項 18 に記載のプリプレグの製造方法。

[化2]



(式中、 R^1 と R^2 は、それぞれ炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 n は0～4の整数、 m は0～5の整数である。 R^1 と R^2 はそれぞれ、 n または m が2以上の整数の場合、同じであっても異なってもよい。 X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す。)

[請求項20] 式 (1) において、 $n=0$ 、 $m=0$ である請求項 19 に記載のプリプレグの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/24 (2006.01) i, C08G59/28 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B29B11/16; 15/08-15/14, C08J5/04-5/10; 5/24, C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00, B29C70/00-70/88, B29C39/00-39/44, B29C43/00-43/58, B64B1/00-1/70, B64C1/00-99/00, B64D1/00-47/08, B64F1/00-5/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	JP 2008-030296 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 14 February 2008, whole document, particularly, paragraphs [0031], [0032] (Family: none)	1-20
A	JP 2010-229211A (TORAY INDUSTRIES) 14 October 2010, whole document, particularly, claims, paragraph [0046] (Family: none)	1-20
A	JP 2003-002990 A (TORAY INDUSTRIES) 08 January 2003, whole document, particularly, claims, paragraphs [0034]-[0036] (Family: none)	1-20



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
15.03.2018

Date of mailing of the international search report
27.03.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001443

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183476 A (TORAY INDUSTRIES) 03 July 2003, whole document, particularly, claims, paragraphs [0084], [0085] (Family: none)	1-20
A	JP 2003-277532 A (TORAY INDUSTRIES) 02 October 2003, whole document, particularly, paragraphs [0051], [0052] (Family: none)	1-20
A	JP 2016-510077 A (HEXCEL COMPOSITES LIMITED) 04 April 2016, whole document, particularly, claims, paragraph [0104] & US 2015/0344649 A1, paragraph [0139] & GB 2510835 A & GB 2512992 A & GB 201302545 D0 & WO 2014/125044 A1 & EP 2956497 A1 & AU 2014217885 A & CA 2899278 A & KR 10-2015-0119058 A & CN 105209528 A & RU 2015138922 A & ES 2620059 T	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/24(2006.01)i, C08G59/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00, B29C70/00-70/88, B29C39/00-39/44, B29C43/00-43/58, B64B1/00-1/70, B64C1/00-99/00, B64D1/00-47/08, B64F1/00-5/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2008-030296 A（三菱重工業株式会社）2008.02.14, 文献全体、特に段落【0031】－【0032】（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2010-229211 A（東レ株式会社）2010.10.14, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0046】（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2003-002990 A（東レ株式会社）2003.01.08, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0034】－【0036】（ファミリーなし）	1-20

☑ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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

15.03.2018

国際調査報告の発送日

27.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大村 博一

4 F

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-183476 A (東レ株式会社) 2003.07.03, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0084】－【0085】 (ファミリーなし)	1－20
A	JP 2003-277532 A (東レ株式会社) 2003.10.02, 文献全体、特に段落【0051】－【0052】 (ファミリーなし)	1－20
A	JP 2016-510077 A (ヘクセル コンポジット、リミテッド) 2016.04.04, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0104】 & US 2015/0344649 A1, [0139] & GB 2510835 A & GB 2512992 A & GB 201302545 D0 & WO 2014/125044 A1 & EP 2956497 A1 & AU 2014217885 A & CA 2899278 A & KR 10-2015-0119058 A & CN 105209528 A & RU 2015138922 A & ES 2620059 T	1－20