

(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
2024年2月8日(08.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/029233 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01) C08G 59/18 (2006.01) 予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023765 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2023年6月27日(27.06.2023)
- (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 2022-123191 2022年8月2日(02.08.2022) 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: 恩村 康之 (OMMURA Yasuyuki); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 平野 公則 (HIRANO Masanori); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 佐野 健太郎 (SANO Kentaro); 〒7913193 愛媛県伊
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: PREPREG, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, TUBULAR BODY MADE OF FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, GOLF CLUB SHAFT, AND FISHING ROD

(54) 発明の名称: プリプレグ、繊維強化複合材料、繊維強化複合材料製管状体、ゴルフクラブシャフトおよび釣り竿

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a prepreg which comprises a resin composition and has excellent elastic modulus and heat resistance and also has excellent appearance including weather resistance and transparency; and a fiber-reinforced composite material, a tubular body made of a fiber-reinforced composite material, a golf club shaft and a fishing rod in each of which the prepreg is used and each of which has excellent mechanical properties, heat resistance and appearance. As a solution for the problem, a prepreg is provided, which comprises reinforcing fibers and a resin composition, in which the resin composition comprises the components [A] to [D] mentioned below and satisfies the requirements (1) to (5) mentioned below. Component [A]: a novolac-type epoxy resin; component [B]: an oxazolidone-type epoxy resin; component [C]: one or both of a sorbitol-type epoxy resin and a glycerol-type epoxy resin; and component [D]: dicyandiamide. Requirement (1): the content of the component [A] is 20 to 50 parts by mass relative to 100 parts by mass that is the total amount of all of the epoxy resins. Requirement (2): the content of the component [B] is 10 to 40 parts by mass relative to 100 parts by mass that is the total amount of all of the epoxy resins. Requirement (3): the content of the component [C] is 10 to 40 parts by mass relative to 100 parts by mass that is the total amount of all of the epoxy resins. Requirement (4): the component [B] and the component [C] are contained in a total amount of 40 parts by mass or more in 100 parts by mass that is the total amount of all of the epoxy resins. Requirement (5): a component [E] that is a glycidylamine-type epoxy resin is not contained or, if contained, the component [E] is contained in an amount of 10 parts by mass or less relative to 100 parts by mass that is the total amount of all of the epoxy resins.

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)）

(57) 要約：本発明は、弾性率と耐熱性に優れ、かつ耐候性や透明性といった外観にも優れる樹脂組成物からなるプリプレグ、ならびに該プリプレグを用いた、機械特性や耐熱性、外観性に優れる繊維強化複合材料、繊維強化複合材料製管状体、ゴルフクラブシャフト、釣り竿を提供することを課題とし、その解決手段として、強化繊維と樹脂組成物とを含むプリプレグであって、該樹脂組成物は、次の成分[A]～成分[D]を含み、下記条件(1)～条件(5)を満たす、プリプレグを提供せんとするものである。成分[A]：ノボラック型エポキシ樹脂 成分[B]：オキサゾリドン型エポキシ樹脂 成分[C]：ソルビトール型エポキシ樹脂およびグリセロール型エポキシ樹脂のいずれかまたは両方 成分[D]：ジシアンジアミド 条件(1)：成分[A]の含有量が、全エポキシ樹脂100質量部に対し、20～50質量部である。条件(2)：成分[B]の含有量が、全エポキシ樹脂100質量部に対し、10～40質量部である。条件(3)：成分[C]の含有量が、全エポキシ樹脂100質量部に対し、10～40質量部である。条件(4)：全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分[B]と成分[C]を合計で40質量部以上含む。条件(5)：成分[E]：グリシジルアミン型エポキシ樹脂を含まないか、含んだとしても全エポキシ樹脂100質量部に対し、10質量部以下である。

明 細 書

発明の名称：

プリプレグ、繊維強化複合材料、繊維強化複合材料製管状体、ゴルフクラブシャフトおよび釣り竿

技術分野

[0001] 本発明は、航空宇宙用途、一般産業用途およびスポーツ用途などの繊維強化複合材料に好適に用いられる、プリプレグ、繊維強化複合材料、繊維強化複合材料製管状体に関するものであり、また、該繊維強化複合材料製管状体を用いてなるゴルフクラブシャフトや釣り竿に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維やアラミド繊維などを強化繊維として用いた繊維強化複合材料は、その高い比強度、比弾性率を利用して、航空機や自動車などの構造材料や、テニスラケット、ゴルフクラブシャフト、釣り竿、自転車、筐体などのスポーツ、一般産業用途などに広く利用されている。この繊維強化複合材料に用いられる樹脂組成物としては、耐熱性や生産性の観点から主に熱硬化性樹脂が用いられ、中でも強化繊維との接着性などの力学特性の観点からエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

[0003] 近年、さらなる軽量化が求められるゴルフクラブシャフト、釣り竿、自転車等の用途へ繊維強化複合材料を適用するには各種物性の向上が求められるようになってきた。例えば、ゴルフクラブシャフトや釣り竿等の管状体において優れた曲げ強度を発現させるためには、用いる繊維強化複合材料に高い繊維方向強度および非繊維方向強度が必要となるが、それらはマトリックス樹脂として用いるエポキシ樹脂自体の強度や弾性率が大きく影響する。また、繊維強化複合材料を最終製品へ加工する際に、加工熱に耐えられるだけの高い耐熱性も求められている。さらに、繊維強化複合材料表面をクリア塗装することによって強化繊維のクロス目等を意匠として用いる場合も増えている。そのため、マトリックス樹脂として用いられるエポキシ樹脂には、硬化

物が優れた機械特性や耐熱性を示すことに加え、硬化物の耐候性や透明性といった外観についても重要視されるようになってきた。

[0004] 特許文献1では、機械特性と耐熱性が両立できることから、オキサゾリドン型エポキシ樹脂とノボラック型エポキシ樹脂を配合した組成が検討されている。また、特許文献2では、平行光線透過率が30%以上のエポキシ樹脂組成物を用いることにより、吸湿による白濁がなく、繊維強化複合材料の外観が優れるプリプレグを検討している。さらに、特許文献3では、硬化剤として用いるジシアンジアミドが溶け残って欠陥となるのを低減するためにソルビトール型エポキシ樹脂などの溶解促進剤を配合し、樹脂組成物の破壊ひずみや透明度が優れるトウプレグを検討している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2020/080474号

特許文献2：特開2003-261744号公報

特許文献3：特開2020-158594号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1の技術を用いた場合、弾性率と耐熱性は両立できるが、耐候性や透明性といった外観について何ら考慮されておらず、優れた外観が安定的に得られなかった。また、特許文献2の技術を用いた場合、優れた透明性を持つ樹脂硬化物や吸湿による白濁のない成形品が得られるものの、樹脂硬化物の弾性率が低く、繊維強化複合材料において必ずしも優れた機械特性が得られるものではなかった。さらに、特許文献2では耐候性に関して何ら考慮されておらず、耐候性の点でも改善の余地があった。特許文献3では、優れた透明性を持つ樹脂硬化物が得られるものの、樹脂硬化物の弾性率や耐熱性が低く、繊維強化複合材料において必ずしも優れた機械特性や耐熱性が得られるものではなかった。また、特許文献3についても、耐候性に関して何ら

考慮されておらず、優れた耐候性が安定的に得られるものではなかった。

[0007] そこで本発明は、弾性率と耐熱性に優れ、かつ耐候性や透明性といった外観にも優れる樹脂組成物からなるプリプレグ、ならびに該プリプレグを用いた、機械特性や耐熱性、外観性に優れる繊維強化複合材料、繊維強化複合材料製管状体、ゴルフクラブシャフト、釣り竿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

[0008] 1. 強化繊維と樹脂組成物とを含むプリプレグであって、該樹脂組成物は、次の成分[A]～成分[D]を含み、かつ、下記条件(1)～条件(5)を満たす、プリプレグ。

成分[A]：ノボラック型エポキシ樹脂

成分[B]：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

成分[C]：ソルビトール型エポキシ樹脂およびグリセロール型エポキシ樹脂のいずれかまたは両方

成分[D]：ジシアンジアミド

条件(1)：成分[A]の含有量が、全エポキシ樹脂100質量部に対し、20～50質量部である。

条件(2)：成分[B]の含有量が、全エポキシ樹脂100質量部に対し、10～40質量部である。

条件(3)：成分[C]の含有量が、全エポキシ樹脂100質量部に対し、10～40質量部である。

条件(4)：全エポキシ樹脂100質量部のうち、成分[B]と成分[C]を合計で40質量部以上含む。

条件(5)：成分[E]：グリシジルアミン型エポキシ樹脂を含まないか、含んだとしても全エポキシ樹脂100質量部に対し、10質量部以下である。

2. 前記成分[E]を含まないか、含んだとしても全エポキシ樹脂100質量部に対し、1質量部以下である、上記1に記載のプリプレグ。

3. 成分[F]：沸点が130℃以上、かつ、分子量mが50以上250以

下の化合物であって、分子内にエポキシ基を有さず、かつエポキシ樹脂の硬化能を有さない化合物を含む、上記 1 または 2 に記載のプリプレグ。

4. 熱可塑性樹脂として、成分 [G] : フェノキシ樹脂を含む、上記 1 ~ 3 のいずれかに記載のプリプレグ。

5. 上記 1 ~ 4 のいずれかに記載のプリプレグを硬化させてなる、繊維強化複合材料。

6. 上記 1 ~ 4 のいずれかに記載のプリプレグを成形してなる、繊維強化複合材料製管状体。

7. 上記 6 に記載の繊維強化複合材料製管状体を用いてなる、ゴルフクラブシャフト。

8. 上記 6 に記載の繊維強化複合材料製管状体を用いてなる、釣り竿。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、弾性率と耐熱性に優れ、かつ耐候性や透明性といった外観にも優れる樹脂組成物からなるプリプレグ、ならびに該プリプレグを用いた、機械特性や耐熱性、外観性に優れる繊維強化複合材料、繊維強化複合材料製管状体、ゴルフクラブシャフト、釣り竿を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0011] 本発明のプリプレグは、樹脂組成物と強化繊維とを含む。樹脂組成物と強化繊維とからなることが好ましい。樹脂組成物は、成分 [A] ~ 成分 [D] を必須成分として含む。

[0012] 本発明における成分 [A] は、ノボラック型エポキシ樹脂である。成分 [A] を含むことにより、耐候性を損ねることなく樹脂硬化物の弾性率や耐熱性が向上し、優れた機械特性や耐熱性、外観を有する繊維強化複合材料が得られる。

[0013] 樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂 100 質量部に対し、成分 [A] を 20 ~ 50 質量部含むことが必要である。下限については 25 質量部以上であることが好ましく、30 質量部以上であることがさらに好ましい。上限に

については45質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがさらに好ましい。成分[A]をこの範囲で含むことにより、樹脂硬化物の透明性が優れ、機械特性や耐熱性、外観のバランスが良好となる。

[0014] また、樹脂硬化物の曲げ弾性率と耐熱性のバランスが良いものとするため、ノボラック型エポキシ樹脂は、その軟化点が、下限については50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがさらに好ましい。上記軟化点は、上限については、120℃以下であることが好ましく、110℃以下であることがさらに好ましい。

[0015] 成分[A]としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0016] 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、“JER（登録商標）”152、154（以上、三菱ケミカル（株）製）、EPPN-201（日本化薬（株）製）、“EPICLON（登録商標）”N-740、N-770（軟化点：70℃）、N-775（軟化点：75℃、以上、DIC（株）製）などが挙げられる。

[0017] クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、“EPICLON（登録商標）”N-660（軟化点：66℃）、N-665（軟化点：70℃）、N-670（軟化点：73℃）、N-673（軟化点：78℃）、N-680（軟化点：87℃）、N-690（軟化点：93℃）、N-695（軟化点：95℃、以上、DIC（株）製）などが挙げられる。

[0018] 本発明における成分[B]は、オキサゾリドン型エポキシ樹脂である。成分[B]を含むことにより、耐候性を損ねることなく樹脂硬化物の耐熱性の向上が可能である。また、成分[B]を含むことにより、成分[D]であるジシアンジアミドの溶解を促進し、樹脂硬化物の透明性を向上させることができる。つまり、成分[B]を含むことにより、優れた耐熱性や外観を有する繊維強化複合材料が得られる。

[0019] 樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、成分[B]を10～40質量部含むことが必要である。下限については15質量部以上で

あることが好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。上限については35質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。成分[B]の含有量が、上記下限値以上であれば樹脂硬化物の耐熱性や透明性が優れ、上記上限値以下であれば樹脂硬化物の曲げ弾性率が損なわれることがない。つまり、成分[B]をこの範囲で含むことにより、樹脂硬化物の透明性や耐熱性、曲げ弾性率のバランスが良好となる。

[0020] 成分[B]の市販品としては、AER4152、AER4151（以上、旭化成イーマテリアルズ（株）製）、“D.E.R.（登録商標）”852、858（以上、ダウ・ケミカル（株）製）、TSR-400（DIC（株）製）、ACR1348（ADEKA（株）製）等を使用することができる。

[0021] 本発明における成分[C]は、ソルビトール型エポキシ樹脂およびグリセロール型エポキシ樹脂のいずれかまたは両方である。なお、ソルビトール型エポキシ樹脂とグリセロール型エポキシ樹脂の両方を含む場合はあわせて成分[C]とする。これらは、単独で使用しても良いし、両者を組み合わせて使用しても良い。成分[C]を含むことにより、耐候性を損ねることなく樹脂硬化物の曲げ弾性率の向上が可能である。また、成分[C]は分子構造中に水酸基を有することから極性が高く、成分[D]であるジシアンジアミドの溶解を促進し、樹脂硬化物の透明性を向上させることができる。つまり、成分[C]を含むことにより、優れた曲げ弾性率や外観を有する繊維強化複合材料が得られる。

[0022] 樹脂組成物に含まれる全エポキシ樹脂100質量部に対し、成分[C]を10～40質量部含むことが必要である。下限については15質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。上限については35質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましい。成分[C]の含有量が、上記下限値以上であれば樹脂硬化物の曲げ弾性率や透明性が優れ、上記上限値以下であれば樹脂硬化物の耐熱性が損なわれることがない。つまり、成分[C]をこの範囲で含むことにより、樹脂硬化物の透明性や耐熱性、曲げ弾性率のバランスが良好となる。

- [0023] 成分 [C] のグリセロール型エポキシ樹脂としては、モノグリセロール型エポキシ樹脂、ジグリセロール型エポキシ樹脂、ポリグリセロール型エポキシ樹脂が挙げられる。
- [0024] ソルビト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）” EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622（以上、ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。
- [0025] グリセロ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）” EX-313、EX-314（以上、ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。ジグリセロ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）” EX-421（ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられ、ポリグリセロ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）” EX-512、EX-521（以上、ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。
- [0026] 本発明における条件（４）として、成分 [B] と成分 [C] の含有量が合計で、全エポキシ樹脂 100 質量部に対し、40 質量部以上であることが必要である。下限については 45 質量部以上であることが好ましく、50 質量部以上であることがさらに好ましい。また、上限については、条件（２）と条件（３）におけるそれぞれの成分の上限の合計である 80 質量部以下となるが、70 質量部以下であることが好ましく、60 質量部以下であることがさらに好ましい。全エポキシ樹脂 100 質量部に対する成分 [B] と成分 [C] の合計の含有量を上記範囲にすることで、樹脂硬化物の透明性が格段に向上し、優れた外観を有する（白濁が改善された）繊維強化複合材料が得られる。
- [0027] 本発明における条件（５）として、成分 [E] であるグリシジルアミン型エポキシ樹脂を含まないか、含んだとしても全エポキシ樹脂 100 質量部に対し、10 質量部以下であることが必要である。また、成分 [E] を含んだとしても 5 質量部以下であることがより好ましく、1 質量部以下であることがさらに好ましい。成分 [E] の配合量を 10 質量部以下にすることにより

、樹脂硬化物の耐候性の向上が妨げられることなく、優れた耐候性を有する繊維強化複合材料が得られる。

[0028] 成分[E]のグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、芳香環を有するグリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂肪族のグリシジルアミン型エポキシ樹脂があり、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂、アミノフェノール型エポキシ樹脂、メタキシレンジアミン型エポキシ樹脂、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0029] ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂の市販品としては、ELM434（住友化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY720、MY721、MY9512、MY9663（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）、“エポトート（登録商標）”YH-434（日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）、“jER（登録商標）”604（三菱ケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0030] ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂の市販品としては、TG3DAS（三井化学ファイン（株）製）などが挙げられる。

[0031] アミノフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、ELM120、ELM100（以上、住友化学（株）製）、“jER（登録商標）”630（三菱ケミカル（株）製）、“アラルダイト（登録商標）”MY0500、MY0510、MY0600、MY0610（以上、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）などが挙げられる。

[0032] メタキシレンジアミン型エポキシ樹脂の市販品としては、“TETRAD（登録商標）”-X（三菱ガス化学（株）製）が挙げられる。

[0033] 1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂の市販品としては、“TETRAD（登録商標）”-C（三菱ガス化学（株）製）が挙げられる。

[0034] 本発明に用いる樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記以外のエポキシ樹脂も適宜配合することができる。具体的には、ビスフェノ

ール型、イソシアヌル酸型、ジシクロペンタジエン型、ヒダントイン型、トリメチロールプロパン型、ペンタエリスリトール型、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のエポキシ樹脂が挙げられる。

[0035] 中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“j E R（登録商標）” 825、828、834、1001、1002、1003、1003F、1004、1004AF、1005F、1006FS、1007、1009、1010（以上、三菱ケミカル（株）製）、“E P I C L O N（登録商標）” 850（D I C（株）製）、“エポトート（登録商標）” Y D - 128（日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）、および“D. E. R.（登録商標）” - 331、332（以上、ダウ・ケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0036] ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“アラルダイト（登録商標）” G Y 282（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）、“j E R（登録商標）” 806、807、4005P、4007P、4010P（以上、三菱ケミカル（株）製）、“E P I C L O N（登録商標）” 830（D I C（株）製）および“エポトート（登録商標）” Y D - 170（日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）などが挙げられる。

[0037] 本発明における成分[D]は、ジシアンジアミドである。ジシアンジアミドは、エポキシ樹脂の硬化物に高い機械特性や耐熱性を与える点で優れており、種々のエポキシ樹脂の硬化剤として広く用いられている。また、エポキシ樹脂組成物の耐候性や保存安定性に優れることから、好適に使用できる。かかるジシアンジアミドの市販品としては、D I C Y 7、D I C Y 15（以上、三菱ケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0038] また本発明では、樹脂硬化物の機械特性や耐熱性、透明性のバランスが優れることから、成分[D]の含有量が全エポキシ樹脂100質量部に対し、4～12質量部であることが好ましい。下限については5質量部以上であることがさらに好ましく、上限については10質量部以下であることがさらに

好ましい。

[0039] 本発明のプリプレグに用いる樹脂組成物は、樹脂組成物の粘度や、プリプレグのタックをコントロールするという観点から、成分[G]であるフェノキシ樹脂を含むことが好ましい。フェノキシ樹脂は、樹脂硬化物の耐候性を損ねることなく、樹脂組成物の粘度や、プリプレグのタックを向上させることができるため、取り扱い性に優れたプリプレグを作製する上で配合されることが好ましい。

[0040] フェノキシ樹脂の市販品としては、“フェノトート（登録商標）” YP-50、YP-50S、YP-70（以上、日鉄ケミカル&マテリアル（株）製）などが挙げられる。

[0041] 本発明のプリプレグに用いる樹脂組成物には、硬化速度をコントロールするという観点から硬化促進剤を配合してもよい。硬化促進剤としては、ウレア化合物、イミダゾール化合物などが挙げられ、樹脂組成物の保管安定性の観点から特にウレア化合物を好ましく用いることができる。

[0042] ウレア化合物としては、3-（3，4-ジクロロフェニル）-1，1-ジメチルウレア、3-（4-クロロフェニル）-1，1-ジメチルウレア、フェニルジメチルウレア、トルエンビスジメチルウレアなどが挙げられる。また、芳香族ウレア化合物の市販品としては、DCMU99（保土ヶ谷化学工業（株）製）、“Omicure（登録商標）” 24（ピー・ティ・アイ・ジャパン（株）製）などを使用することができる。

[0043] 本発明に用いる樹脂組成物は、樹脂硬化物の弾性率が高くなることから、成分[F]である沸点が130℃以上、かつ、分子量mが50以上250以下の化合物であって、分子内にエポキシ基を有さず、かつ、エポキシ樹脂の硬化能を有さない化合物を含むことが好ましい。ここで、エポキシ樹脂と付加反応しうるアミンやフェノール、エポキシ樹脂と共重合しうる酸無水物、エポキシ樹脂の自己重合反応開始剤となり得るイミダゾール、芳香族ウレア化合物、三級アミン化合物などの化合物は、エポキシ樹脂の硬化能を有する化合物であり、成分[F]には含まれない。なおここで、「エポキシ樹脂の

硬化能を有さない」とは、エポキシ樹脂と化学反応せず、かつ、エポキシ樹脂の自己重合に関与しない性質をいう。

[0044] 成分[F]は、エポキシ樹脂とジシアンジアミドとが反応して形成される架橋構造において、架橋構造に取り込まれることなく、その空隙部に存在し、エポキシ樹脂の硬化後もその状態が保持されと考えられ、これにより、得られる樹脂硬化物の弾性率が高くなると考えられる。また、驚くべきことに、上記成分[F]を配合することで、高弾性率のみならず、高伸度で高強度な樹脂硬化物が得られる。

[0045] また、成分[F]の沸点は130℃以上、より好ましくは180℃以上であることで、樹脂組成物が硬化する際の成分[F]の揮発を抑制でき、機械特性に優れた樹脂硬化物や繊維強化複合材料が得られる。また、成分[F]の沸点をかける範囲とすることで、得られる繊維強化複合材料におけるボイドの発生や機械特性の低下を抑制できるため好ましい。また、成分[F]の沸点の上限は特にはないが、本発明に通常用いられる化合物の沸点は、400℃以下のものが多い。

[0046] 成分[F]は、全エポキシ樹脂100質量部に対し、1～15質量部含まれることが好ましく、2～10質量部含まれることが好ましく、3～6質量部含まれることがさらに好ましい。

[0047] 成分[F]の分子量mは50以上250以下であり、より好ましくは70以上120以下である。成分[F]の分子量をかける範囲とすることで、成分[F]はエポキシ樹脂とジシアンジアミドとが反応して形成される架橋構造の空隙部に適切に保持され、弾性率や強度、伸度に優れた硬化物が得られる。

[0048] 本発明において、成分[F]は、分子内にアミド基、ケトン基、水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1つの官能基を有する化合物であることが好ましい。成分[F]が分子内に上記のような高極性の官能基を有する場合、エポキシ樹脂とジシアンジアミドから形成される架橋構造中の水酸基と成分[F]との間に強い分子間相互作用が働き、成分[F]が架橋構造の空隙

部に適切に保持されやすくなるため、特に優れた伸度や強度の向上効果が得られる。また、成分〔F〕は上記のような高極性の官能基を有する場合、成分〔D〕であるジシアンジアミドの溶解を促進し、樹脂硬化物の透明性を向上させることができる。

[0049] かかる成分〔F〕としては、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルプロピオンアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルアセトアニリド、N, N'-ジフェニルアセトアミド等のアミド類、およびエタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール等のジオール類等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよい。

[0050] 本発明のプリプレグ及び繊維強化複合材料に用いる強化繊維としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ガラス繊維等を好ましく挙げることができるが、炭素繊維が特に好ましい。強化繊維の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、および組紐などの繊維構造物が用いられる。強化繊維として、2種類以上の炭素繊維や、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO繊維、高強度ポリエチレン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維などを組み合わせる用いても構わない。

[0051] 炭素繊維としては、具体的にはアクリル系、ピッチ系およびレーヨン系等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。

[0052] 炭素繊維の形態としては、有撚系、解撚系および無撚系等を使用することができるが、有撚系の場合は炭素繊維を構成するフィラメントの配向が平行ではないため、得られる炭素繊維強化複合材料の力学特性の低下の原因となることから、炭素繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良い解撚系または無撚系が好ましく用いられる。

[0053] 炭素繊維は、引張弾性率が200～440GPaの範囲であることが好ま

しい。炭素繊維の引張弾性率は、炭素繊維を構成する黒鉛構造の結晶度に影響され、結晶度が高いほど弾性率は向上する。この範囲であると炭素繊維強化複合材料の剛性、強度のすべてが高いレベルでバランスするために好ましい。より好ましい弾性率は、 $230 \sim 400 \text{ GPa}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $260 \sim 370 \text{ GPa}$ の範囲内である。ここで、炭素繊維の引張弾性率は、JIS R 7601 (2006) に従い測定された値である。

[0054] 本発明のプリプレグは、様々な公知の方法で製造することができる。例えば、有機溶媒を用いず、樹脂組成物を加熱により低粘度化し、強化繊維に含浸させるホットメルト法により、プリプレグを製造することができる。

[0055] ホットメルト法では、加熱により低粘度化した樹脂組成物を、直接、強化繊維に含浸させる方法、あるいは一旦樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングした樹脂フィルム付きの離型紙シートをまず作製し、次いで強化繊維の両側あるいは片側から樹脂フィルムを強化繊維側に重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂組成物を含浸させる方法などを用いることができる。

[0056] プリプレグ中の強化繊維の含有率は、好ましくは $30 \sim 90$ 質量%であり、より好ましくは $35 \sim 85$ 質量%であり、更に好ましくは $65 \sim 85$ 質量%である。繊維質量含有率が小さいと、樹脂の量が多すぎて、比強度と比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が得られにくい。また、繊維強化複合材料の成形の際、硬化時の発熱量が高くなりすぎることがある。一方、繊維質量含有率が大きすぎると、樹脂の含浸不良が生じ、得られる複合材料はボイドの多いものとなる恐れがある。またプリプレグのタック性を損ねる恐れがある。

[0057] 本発明の繊維強化複合材料、または繊維強化複合材料製管状体は、上述した本発明のプリプレグを所定の形態で積層し、加圧・加熱して樹脂を硬化させる方法を一例として、製造することができる。ここで熱及び圧力を付与する方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用される。

- [0058] 繊維強化複合材料製管状体の成形方法には、ラッピングテープ法が特に好ましく用いられる。ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを巻いて、円筒状成形体を得る方法である。具体的には、マンドレルにプリプレグを巻着し、プリプレグの固定及び圧力付与のため、その外周に熱可塑性樹脂フィルムからなるラッピングテープを巻着し、オーブン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き去ることにより円筒状成形体を得る方法であり、ゴルフクラブシャフト、釣り竿等の管状体を作製する際に好適である。
- [0059] 本発明に係る樹脂組成物を用いると、その硬化物は優れた機械特性や耐候性、透明度を有することから、本発明の繊維強化複合材料製管状体は優れた曲げ強度や耐候性、外観性を発現する。
- [0060] 本発明の繊維強化複合材料、または繊維強化複合材料製管状体は、航空宇宙用途、一般産業用途およびスポーツ用途に広く用いることができる。より具体的には、一般産業用途では、自動車、船舶および鉄道車両などの構造体等に好適に用いられる。スポーツ用途では、ゴルフクラブシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケット用途に好適に用いられる。中でも、本発明の繊維強化複合材料製管状体は、ゴルフクラブシャフトや釣り竿に好適に用いることができる。
- [0061] 以上に記した数値範囲の上限及び下限は、特に断りのない限り、任意に組み合わせることができる。

実施例

- [0062] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明の範囲はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量部を意味する。また、各種特性（物性）の測定は、特に注釈のない限り温度23℃、相対湿度50%の環境下で行った。また、表において各成分の量の単位はいずれも質量部である。
- [0063] <実施例および比較例で用いた材料>
- (1) 強化繊維
- “トレカ（登録商標）” T1100G-24K（繊維数24000本、引張

弾性率：324 GPa、密度：1.8 g/cm³、東レ（株）製）

（２）エポキシ樹脂

・成分〔Ａ〕：ノボラック型エポキシ樹脂

〔Ａ〕－１ “ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）” Ｎ－７７５（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１８９、ＤＩＣ（株）製）

〔Ａ〕－２ “ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）” Ｎ－６９５（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量：２１４、ＤＩＣ（株）製）

・成分〔Ｂ〕：オキサゾリドン型エポキシ樹脂

〔Ｂ〕－１ “Ｄ．Ｅ．Ｒ．（登録商標）” ８５８（エポキシ当量：４００、ダウ・ケミカル（株）製）

・成分〔Ｃ〕：ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセロール型エポキシ樹脂

〔Ｃ〕－１ “デナコール（登録商標）” ＥＸ－６１４Ｂ（ソルビトール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１７３、ナガセケムテックス（株）製）

〔Ｃ〕－２ “デナコール（登録商標）” ＥＸ－５１２（ポリグリセロール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１６８、ナガセケムテックス（株）製）

・成分〔Ｅ〕：グリシジルアミン型エポキシ樹脂

〔Ｅ〕－１ “アラルダイト（登録商標）” ＭＹ０６００（アミノフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１１８、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ（株）製）

・成分〔Ｈ〕：その他のエポキシ樹脂

〔Ｈ〕－１ “ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）” ８３０（ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量：１７２、ＤＩＣ（株）製）

〔Ｈ〕－２ “デナコール（登録商標）” ＥＸ－４１１（ペンタエリスリトール型エポキシ樹脂、エポキシ当量：２２９、ナガセケムテックス（株）製）

（３）成分〔Ｄ〕：ジシアンジアミド

〔Ｄ〕－１ ＤＩＣＹ７（ジシアンジアミド、三菱ケミカル（株）製）

（４）成分〔Ｆ〕：沸点が１３０℃以上、かつ、分子量ｍが５０以上２５

0以下の化合物であって、分子内にエポキシ基を有さず、かつエポキシ樹脂の硬化能を有さない化合物

[F] - 1 2-ピロリドン（沸点：245℃、分子量m：85、東京化成工業（株）製）

[F] - 2 1, 2-プロパンジオール（沸点：188℃、分子量m：76、東京化成工業（株）製）

（5）成分[G]：フェノキシ樹脂

[G] - 1 “フェノトート（登録商標）” YP-70（日鉄ケミカル＆マテリアル（株）製）

（6）硬化促進剤

DCMU99（3-（3, 4-ジクロロフェニル）-1, 1-ジメチルウレア、保土ヶ谷化学工業（株）製）。

[0064] <樹脂組成物の調製方法>

（1）硬化剤マスターの調製

常温で液状のエポキシ樹脂（[C] - 1、[C] - 2、[H] - 1、[H] - 2がこれにあたる）を10質量部（全てのエポキシ樹脂100質量部に対して10質量部）用意した。これに成分[D]であるジシアンジアミドをそれぞれ添加し、室温で混練した。混合物を三本ロールミルに2回通すことで、硬化剤マスターを調製した。

[0065] （2）樹脂組成物の調製

上記（1）で使用した液状のエポキシ樹脂10質量部を除いた、全エポキシ樹脂90質量部をビーカーに投入した。混練しながら、150℃まで昇温した後、成分[G]：フェノキシ樹脂を投入し、150℃の温度で1時間加熱混練を行い、溶解させた。次いで、混練を続けたまま55～65℃の温度まで降温した後、上記（1）で調製した硬化剤マスターと、表に示す成分と量の成分[F]、硬化促進剤を投入し、同温度で30分間混練することで、樹脂組成物を得た。表1～5に各実施例および比較例の組成を示した。

[0066] <樹脂硬化物の作製方法>

上記＜樹脂組成物の調製方法＞に従い調製した樹脂組成物を真空中で脱泡した後、2 mm厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み2 mmになるように設定したモールド中で、30℃から速度1.7℃/分で昇温して、90℃の温度に到達してから1時間保持した後、速度2.0℃/分で昇温して、135℃の温度に到達してから2時間硬化させ、厚さ2 mmの板状の樹脂硬化物を得た。

[0067] また、外観評価用には、1 mm厚の“テフロン（登録商標）”製スペーサーにより厚み1 mmになるように設定したモールド中で、上記硬化反応を行い、厚さ1 mmの板状の樹脂硬化物を得た。

[0068] ＜プリプレグの作製方法＞

上記＜樹脂組成物の調製方法＞に従い調製した樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して、樹脂目付が31 g/m²の樹脂フィルムを2枚作製した。次に、繊維目付が125 g/m²のシート状となるように一方方向に配列させた強化繊維（上記の“トレカ（登録商標）” T1100G-24K）の両面のそれぞれに、上記樹脂フィルムを重ねて、温度110℃、最大圧力2 MPaの条件で加熱加圧して樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを得た。

[0069] ＜各種評価方法＞

（1）樹脂硬化物の3点曲げ測定

上記＜樹脂硬化物の作製方法＞に従い作製した厚さ2 mmの樹脂硬化物から、幅10 mm、長さ60 mmの試験片を切り出し、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、スパンを32 mm、クロスヘッドスピードを2.5 mm/分、サンプル数n=6とし、JIS K7171（1994）に従って3点曲げを実施した時の、弾性率の平均値をそれぞれ樹脂硬化物の曲げ弾性率とした。

[0070] （2）樹脂硬化物のガラス転移温度測定

上記＜樹脂硬化物の作製方法＞に従い作製した厚さ2 mmの樹脂硬化物から、幅12.7 mm、長さ55 mmの試験片を切り出した。この試験片につ

いて、粘弾性測定装置（A R E S、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、ねじり振動周波数 1. 0 H z、昇温速度 5. 0℃／分の条件下で、4 0～2 5 0℃の温度範囲で D M A 測定を行い、ガラス転移温度を読み取った。ガラス転移温度は、貯蔵弾性率 G' 曲線において、ガラス状態での接線と転移状態での接線との交点における温度とした。

[0071] （３）樹脂硬化物の透明度評価

上記＜樹脂硬化物の作製方法＞に従い作製した厚さ 1 m m の樹脂硬化物を、文字が書かれた紙の上に置き、ランドルト環を用いて測定される視力 1. 0 程度の視力を有する測定者が、樹脂硬化物の透明度を確認した。樹脂硬化物を置く前と同様に文字が明確に読める場合を A、朧気ではあるが読むことができる場合を B、文字が読めない場合を C と表記した。

[0072] （４）樹脂硬化物の耐候性試験

上記＜樹脂硬化物の作製方法＞に従い作製した厚さ 1 m m の樹脂硬化物から、幅 3 7 m m、長さ 6 8 m m の試験片を切り出した。この試験片を対象として、促進耐候性試験機（スーパーキセノンウェザーメーター S X-7 5、スガ試験機（株）製）を用い、強度 1 8 0 W／m²、ブラックパネル温度 6 3℃、湿度 5 0 % R H の条件で、水噴射なしの照射 1 0 2 分間と、強度 1 8 0 W／m²、槽内温度 2 8℃、湿度 9 9 % R H の条件で、水噴射しながらの照射 1 8 分間とを 1 サイクルとし、これを 1 2 回（すなわち 2 4 時間）繰り返す耐候性試験を行った。

[0073] 耐候性の評価は、耐候性試験前後での硬化物の色差（Δ E）を多光源分光測色計 M S C-P（スガ試験機（株）製）を用いて測定することで行った。D 6 5 光源、1 0° 視野、正反射光を除く d / 8 の光学条件による反射法によって三刺激値（L*、a*、b*）を求め、耐候性試験前後での三刺激値の差分（Δ L*、Δ a*、Δ b*）を用いて、下記の式（１）により色差（Δ E）を算出した。

[0074]
$$\Delta E = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2}$$

・・・（１）。

[0075] (5) 繊維強化複合材料の耐候性試験

上記＜プリプレグの作製方法＞で作製したプリプレグの繊維方向を揃えて20プライ積層し、オートクレーブにて0.7MPaの圧力下、30℃から速度1.7℃/分で90℃まで昇温して、90℃の温度で60分間保持した後、速度2.0℃/分で135℃まで昇温して、135℃の温度で120分間成形して、厚み2mmの一方向材のCFRP板を作製し、幅37mm、長さ68mmの試験片を切り出した。この試験片を、屋根がなく太陽が出ている間は日陰にならない屋外の場所に設置し、2ヶ月間放置することで耐候性試験を行った。耐候性試験前後の試験片を横に並べ、10人の被験者に色の違いをヒアリングし、10人中8人以上の被験者が「色の変化がない」、または、「色の変化がわからない」と答えた場合を「○」、3人以上の被験者が「色の変化がある」と答えた場合を「×」とした。

[0076] ＜実施例1＞

エポキシ樹脂の内、成分[A]として“EPICLON（登録商標）”N-775を35質量部、成分[B]として“D.E.R.（登録商標）”858を25質量部、成分[C]として“デナコール（登録商標）”EX-614Bを20質量部、その他のエポキシ樹脂（成分[H]）として“EPICLON（登録商標）”830を20質量部、成分[D]としてジシアンジアミドとしてDICY7を5.8質量部、成分[G]：フェノキシ樹脂として“フェノート（登録商標）”YP-70を3質量部、硬化促進剤としてDCMU99を3質量部用い、上記＜樹脂組成物の調製方法＞に従って樹脂組成物を調製した。

[0077] 得られた樹脂組成物から、＜硬化物の作製方法＞に従って、樹脂硬化物を作製した。この樹脂硬化物について曲げ弾性率、ガラス転移温度、透明度、耐候性（色差 ΔE ）を測定したところ、曲げ弾性率は4.0GPa、ガラス転移温度は140℃、透明度はA、色差 ΔE は6.7であり、樹脂硬化物の物性と外観性は良好であった。

[0078] また、得られた樹脂組成物から＜プリプレグの作製方法＞に従ってプリプ

レグを作製し、＜各種評価方法＞の「（５）繊維強化複合材料の耐候性」に従い測定したところ、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。

[0079] ＜実施例 2 ～ 1 4＞

組成を表 1 に示したように変更した以外は、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。各実施例について、樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、透明度、耐候性（色差 ΔE ）、繊維強化複合材料の耐候性は表 1 に記載の通りであり、いずれも良好であった。

[0080] ＜比較例 1＞

表 2 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。物性評価結果は表 1 に併せて示した（以降の比較例において同様）。樹脂硬化物の透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [A] の含有量が 20 質量部に満たず、条件（１）を満たさないため、樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度が実施例 5 に比べて低かった。

[0081] ＜比較例 2＞

表 3 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [A] の含有量が 50 質量部を超え、条件（１）を満たさないため、樹脂硬化物の透明度が実施例 6 に比べて不良であった。

[0082] ＜比較例 3＞

表 4 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [B] の含有量が 10 質量部に満たず、条件（２）を満たさないため、ガラス転移温度が実施例 8 に比べて低かった。

[0083] ＜比較例 4＞

表 2 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを

作製した。樹脂硬化物のガラス転移温度、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [B] の含有量が 40 質量部を超え、条件 (2) を満たさないため、樹脂硬化物の曲げ弾性率が実施例 5 に比べて低かった。

<比較例 5>

表 2 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物のガラス転移温度、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [C] の含有量が 10 質量部に満たず、条件 (3) を満たさないため、曲げ弾性率が実施例 5 に比べて低かった。

[0084] <比較例 6>

表 4 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [C] の含有量が 40 質量部を超え、条件 (3) を満たさないため、樹脂硬化物のガラス転移温度が実施例 8 に比べて低かった。

[0085] <比較例 7>

表 3 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [B] と成分 [C] の含有量が合計で 40 質量部に満たず、条件 (4) を満たさないため、樹脂硬化物の透明度が実施例 6 に比べて不良であった。

[0086] <比較例 8>

表 4 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [C] の含有量が 40 質量部を超え、条件 (3) を満たさないことと、成分 [A] の含有量が 20 質量部に満たず、条件 (1) も満たさないため、樹脂硬化

物のガラス転移温度が実施例 9 に比べて低かった。

[0087] <比較例 9、比較例 10>

表 5 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物のガラス転移温度、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、成分 [C] が配合されておらず、条件 (3) を満たさないため、曲げ弾性率が全実施例に比べて低かった。

[0088] <比較例 11>

表 5 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、成分 [C] が配合されておらず、条件 (3) を満たさないため、透明度が全実施例に比べて不良であった。

[0089] <比較例 12>

表 3 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、成分 [C] が配合されておらず、代わりにペンタエリスリトール型エポキシ樹脂（水酸基を有さない脂肪族エポキシ樹脂）が配合されているが、これでは条件 (3) を満たさないため、透明度が実施例 6 に比べて不良であった。

[0090] <比較例 13>

表 3 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、透明度は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 100 質量部中、成分 [E] の含有量が 10 質量部を超え、条件 (5) を満たさないため、樹脂硬化物の耐候性、繊維強化複合材料の耐候性が実施例 6 や実施例 10 に比べて不良であった。

[0091] <比較例 14>

表 2 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物のガラス転移温度、透明度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、成分 [D] が配合されていないため、

樹脂硬化物の曲げ弾性率が実施例 5 に比べて低かった。

[0092] <比較例 1 5>

表 3 に示した組成とし、実施例 1 と同じ方法で樹脂硬化物、プリプレグを作製した。樹脂硬化物の曲げ弾性率、ガラス転移温度、耐候性、繊維強化複合材料の耐候性は良好であった。しかし、全エポキシ樹脂 1 0 0 質量部中、成分 [B] と成分 [C] の含有量が合計で 4 0 質量部に満たず、条件 (4) を満たさないため、樹脂硬化物の透明度が実施例 6 に比べて不良であった。

[0093]

[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	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
成分[A]		35					45	35	35		45	35		35	
成分[B]			35	35	35	25				25			25		35
成分[C]		25	25	25	35	35	25	25	15	40	25	25	35	25	25
成分[D]		20		15	15	15	20	35	35	35	20	20	15	20	
成分[E]			20												20
成分[F]											5				
成分[G]		20	20	25	15	25	10	5	15		5	20	25	20	20
成分[H]															
成分[I]		5.8	5.5	5.5	5.1	5.2	5.7	5.8	6.1	5.0	5.9	5.8	6.8	5.8	5.5
成分[J]														3	
成分[K]															3
成分[L]		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3
成分[M]		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化促進剤		4.0	3.9	4.0	3.9	3.8	4.0	4.2	4.2	4.0	4.1	4.0	4.0	4.2	4.1
樹脂硬化物特性		140	138	141	143	134	142	135	130	131	146	141	138	131	130
曲げ弾性率[GPa]		A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	A	A	A
ガラス転移温度[°C]		6.7	7.2	7.3	7.0	6.8	8.2	6.5	6.5	6.2	9.3	7.5	7.0	6.5	6.9
透明度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性(ΔE)															
耐候性															
コンポジット特性															

[表2]

【表2】

		実施例1	実施例5	実施例12	比較例1	比較例4	比較例5	比較例14
成分[A]	"EPICLON" N-775	35						
	"EPICLON" N-695		25	25	15	25	25	25
成分[B]	"D.E.R." 858	25	35	35	35	45	35	35
成分[C]	"デナコール" EX-614B	20	15	15	15	15	5	15
	"デナコール" EX-512							
成分[E]	"アラルダイト" MY0600							
成分[H]	"EPICLON" 830	20	25	25	35	15	35	25
	"デナコール" EX-411							
成分[D]	DICY7	5.8	5.2	6.8	5.4	4.8	5.2	
成分[F]	2-ピロリドン							
	1,2-プロパンジオール							
成分[G]	"フェノート" YP-70	3	3	3	3	3	3	3
硬化促進剤	DCMU99	3	3	3	3	3	3	3
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率[GPa]	4.0	3.8	4.0	3.6	3.6	3.6	3.3
	ガラス転移温度[°C]	140	134	138	125	139	137	132
	透明度	A	A	A	A	A	B	A
	耐候性(ΔE)	6.7	6.8	7.0	6.4	7.3	8.3	6.6
コンポジット特性	耐候性	○	○	○	○	○	○	○

[0095] [表3]

【表3】

		実施例1	実施例6	実施例10	比較例2	比較例7	比較例12	比較例13	比較例15
成分[A]	"EPICLON" N-775	35	45	45	55	45	45	45	45
	"EPICLON" N-695								
成分[B]	"D.E.R." 858	25	25	25	25	25	25	25	15
成分[C]	"デナコール" EX-614B	20	20	20	20	10		15	20
	"デナコール" EX-512								
成分[E]	"アラルダイト" MY0600			5				15	
成分[H]	"EPICLON" 830	20	10	5		20	10		20
	"デナコール" EX-411						20		
成分[D]	DICY7	5.8	5.7	5.9	5.6	5.7	5.0	6.3	6.1
成分[F]	2-ピロリドン								
	1,2-プロパンジオール								
成分[G]	"フェノート" YP-70	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化促進剤	DCMU99	3	3	3	3	3	3	3	3
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率[GPa]	4.0	4.0	4.1	4.1	3.7	4.0	4.2	4.1
	ガラス転移温度[°C]	140	142	146	147	144	136	157	134
	透明度	A	B	B	C	C	C	B	C
	耐候性(ΔE)	6.7	8.2	9.3	9.1	9.1	8.5	11.3	9.3
コンポジット特性	耐候性	○	○	○	○	○	○	×	○

[0096]

[表4]

【表4】

		実施例1	実施例8	実施例9	比較例3	比較例6	比較例8
成分[A]	"EPICLON" N-775	35	35		35	35	
	"EPICLON" N-695			25			15
成分[B]	"D.E.R." 858	25	15	40	5	15	40
成分[C]	"デナコール" EX-614B	20	35	35	35	45	45
	"デナコール" EX-512						
成分[E]	"アラルダイト" MY0600						
成分[H]	"EPICLON" 830	20	15		25	5	
	"デナコール" EX-411						
成分[D]	DICY7	5.8	6.1	5.0	6.5	6.1	5.3
成分[F]	2-ピロリドン						
	1,2-プロパンジオール						
成分[G]	"フェノート" YP-70	3	3	3	3	3	3
硬化促進剤	DCMU99	3	3	3	3	3	3
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率[GPa]	4.0	4.2	4.0	4.3	4.3	4.0
	ガラス転移温度[°C]	140	130	131	123	124	119
	透明度	A	A	A	B	A	A
	耐候性(ΔE)	6.7	6.5	6.2	8.0	6.6	6.4
コンポジット特性	耐候性	○	○	○	○	○	○

[0097] [表5]

【表5】

		実施例1	比較例9	比較例10	比較例11
成分[A]	"EPICLON" N-775	35	30	20	20
	"EPICLON" N-695				
成分[B]	"D.E.R." 858	25	35	20	50
成分[C]	"デナコール" EX-614B	20			
	"デナコール" EX-512				
成分[E]	"アラルダイト" MY0600				
成分[H]	"EPICLON" 830	20	35	60	30
	"デナコール" EX-411				
成分[D]	DICY7	5.8	5.4	2.0	6.5
成分[F]	2-ピロリドン				
	1,2-プロパンジオール				
成分[G]	"フェノート" YP-70	3	3	3	3
硬化促進剤	DCMU99	3	3	3	3
樹脂硬化物特性	曲げ弾性率[GPa]	4.0	3.6	3.3	3.7
	ガラス転移温度[°C]	140	145	130	147
	透明度	A	B	A	C
	耐候性(ΔE)	6.7	8.6	6.8	8.4
コンポジット特性	耐候性	○	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維と樹脂組成物とを含むプリプレグであって、該樹脂組成物は、次の成分〔A〕～成分〔D〕を含み、かつ、下記条件（１）～条件（５）を満たす、プリプレグ。
- 成分〔A〕：ノボラック型エポキシ樹脂
- 成分〔B〕：オキサゾリドン型エポキシ樹脂
- 成分〔C〕：ソルビトール型エポキシ樹脂およびグリセロール型エポキシ樹脂のいずれかまたは両方
- 成分〔D〕：ジシアンジアミド
- 条件（１）：成分〔A〕の含有量が、全エポキシ樹脂１００質量部に対し、２０～５０質量部である。
- 条件（２）：成分〔B〕の含有量が、全エポキシ樹脂１００質量部に対し、１０～４０質量部である。
- 条件（３）：成分〔C〕の含有量が、全エポキシ樹脂１００質量部に対し、１０～４０質量部である。
- 条件（４）：全エポキシ樹脂１００質量部のうち、成分〔B〕と成分〔C〕を合計で４０質量部以上含む。
- 条件（５）：成分〔E〕：グリシジルアミン型エポキシ樹脂を含まないか、含んだとしても全エポキシ樹脂１００質量部に対し、１０質量部以下である。
- [請求項2] 前記成分〔E〕を含まないか、含んだとしても全エポキシ樹脂１００質量部に対し、１質量部以下である、請求項１に記載のプリプレグ。
- [請求項3] さらに、成分〔F〕：沸点が１３０℃以上、かつ、分子量 m が５０以上２５０以下の化合物であって、分子内にエポキシ基を有さず、かつエポキシ樹脂の硬化能を有さない化合物を含む、請求項１に記載のプリプレグ。
- [請求項4] 熱可塑性樹脂として、成分〔G〕：フェノキシ樹脂を含む、請求項

1 に記載のプリプレグ。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のプリプレグを硬化させてなる、繊維強化複合材料。

[請求項6] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のプリプレグを成形してなる、繊維強化複合材料製管状体。

[請求項7] 請求項 6 に記載の繊維強化複合材料製管状体を用いてなる、ゴルフクラブシャフト。

[請求項8] 請求項 6 に記載の繊維強化複合材料製管状体を用いてなる、釣り竿。
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 5/24*(2006.01)i; *C08G 59/18*(2006.01)i

FI: C08J5/24 CFC; C08G59/18

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/24; C08G59/18

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-96749 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 30 June 2022 (2022-06-30) entire text	1-8
A	JP 2021-55103 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 08 April 2021 (2021-04-08) entire text	1-8
A	JP 2021-147550 A (TORAY INDUSTRIES) 27 September 2021 (2021-09-27) entire text	1-8



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

16 August 2023

Date of mailing of the international search report

29 August 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023765

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-96749	A	30 June 2022	(Family: none)	
JP	2021-55103	A	08 April 2021	US 2021/0214511 A1 entire text	
JP	2021-147550	A	27 September 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/24(2006.01)i; C08G 59/18(2006.01)i FI: C08J5/24 CFC; C08G59/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J5/24; C08G59/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-96749 A（三菱ケミカル株式会社）30.06.2022（2022-06-30） 全文	1-8
A	JP 2021-55103 A（三菱ケミカル株式会社）08.04.2021（2021-04-08） 全文	1-8
A	JP 2021-147550 A（東レ株式会社）27.09.2021（2021-09-27） 全文	1-8
☐ 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。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 16.08.2023	国際調査報告の発送日 29.08.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023765

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-96749	A	30.06.2022	(ファミリーなし)	
JP	2021-55103	A	08.04.2021	US 2021/0214511 A1	
				全文	
JP	2021-147550	A	27.09.2021	(ファミリーなし)	