

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7183793号
(P7183793)

(45)発行日 令和4年12月6日(2022.12.6)

(24)登録日 令和4年11月28日(2022.11.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

C 0 8 J

5/24

C F C

請求項の数 13 (全27頁)

(21)出願番号	特願2018-562149(P2018-562149)	(73)特許権者	000003159
(86)(22)出願日	平成30年11月14日(2018.11.14)		東レ株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/042163		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87)国際公開番号	WO2019/098243	(72)発明者	相澤凡
(87)国際公開日	令和1年5月23日(2019.5.23)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番
審査請求日	令和3年10月8日(2021.10.8)		地東レ株式会社愛媛工場内
(31)優先権主張番号	特願2017-218900(P2017-218900)	(72)発明者	北原龍一
(32)優先日	平成29年11月14日(2017.11.14)		愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		地東レ株式会社愛媛工場内
		(72)発明者	西村宜大
			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
		(72)発明者	河内真二
			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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プリプレグおよび繊維強化複合材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記構成要素〔A〕～〔E〕を含むプリプレグであって、構成要素〔E〕の85質量%以上が該プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの9%以内の範囲に存在しており、該プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの7%以内の範囲は構成要素〔B〕～〔E〕を含む第1樹脂組成物で構成され、かつ、下記条件(I)～(V)を満たすプリプレグ。

〔A〕炭素繊維

〔B〕1分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂

〔C〕芳香族アミン化合物

〔D〕ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂

〔E〕1次粒子の数平均粒径が5～50μm、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率(質量%)が95:5～70:30であり、メチルエチルケトンに浸漬して24時間沸騰還流したときに発生するクラックが20μm以下、かつ5個以内である粒子

条件(I): 構成要素〔B〕が、25における粘度が 2.0×10^4 mPa・s以上のエポキシ樹脂を80質量%以上含む。

条件(II): 構成要素〔B〕中のエポキシ基数に対する構成要素〔C〕中の活性水素数のモル比が0.7～1.3である。

条件(III): 構成要素〔B〕100質量%に対して構成要素〔D〕を15～25質量%含む。

条件 (I V) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量 % に対して構成要素 [E] を 5 0 ~ 8 0 質量 % 含む。

条件 (V) : 1 2 ~ 2 5 の温度範囲における第 1 樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1 . 0 以下である。

【請求項 2】

[A] 炭素繊維が含まれ、

また、任意的に、[E] 1 次粒子の数平均粒径が 5 ~ 5 0 μm 、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率 (質量 %) が 9 5 : 5 ~ 7 0 : 3 0 であり、メチルエチルケトンに浸漬して 2 4 時間沸騰還流したときに発生するクラックが 2 0 μm 以下、かつ 5 個以内である粒子が含まれた、

10

シート基材層の両面に、

下記構成要素 [B] ~ [E] が含まれた層が積層されたプリプレグであって、

[B] 1 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、

[C] 芳香族アミン化合物、

[D] ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂、

前記 [E] の粒子

該層にあっては下記条件 (I) ~ (V I) を充足し、

条件 (I) : 構成要素 [B] の 8 0 質量 % 以上が、2 5 における粘度が $2 . 0 \times 1 0^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂である。

条件 (I I) : 構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] 中の活性水素数の比が、モル比として 0 . 7 ~ 1 . 3 である。

20

条件 (I I I) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対して構成要素 [D] を 1 5 ~ 2 5 質量部含む。

条件 (I V) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対して構成要素 [E] を 5 0 ~ 8 0 質量部含む。

条件 (V) : 層を構成する樹脂組成物の 1 2 ~ 2 5 の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1 . 0 以下である。

条件 (V I) : 層の厚みは、プリプレグの平均厚みの 7 % 以上の厚みを有する。

かつ、前記 [E] の粒子の 8 5 質量 % 以上は、プリプレグの両表面からその平均厚みの 9 % までの領域に存在する、プリプレグ。

30

【請求項 3】

2 5 ~ 4 5 の温度範囲における第 1 樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最大値が 2 . 2 以上である、請求項 1 に記載のプリプレグ。

【請求項 4】

構成要素 [E] における熱可塑性樹脂がポリアミドを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 5】

構成要素 [E] のガラス転移温度が 1 7 0 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 6】

40

構成要素 [E] の引張破断伸度が 2 0 % 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 7】

第 1 樹脂組成物の 8 0 のときの複素粘性率 η^* が $3 . 0 \times 1 0^2 \sim 1 . 5 \times 1 0^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、請求項 1、3 ~ 6 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 8】

プリプレグから第 1 樹脂組成物を除いた部分のうち、構成要素 [A] を除いた部分は第 2 樹脂組成物で構成されており、第 2 樹脂組成物の 8 0 のときの複素粘性率 η^* が $1 . 0 \sim 1 . 5 \times 1 0^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、請求項 1、3 ~ 7 のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項 9】

50

構成要素〔Ａ〕の繊維体積含有率（ V_f ）が５０～６５体積％である、請求項１～８のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項１０】

プリプレグを繊維方向に８００ｍｍ、繊維と直交方向に６．３５ｍｍの大きさにカットしたプリプレグ試験片について、プリプレグ試験片をその長手方向端部に１．５ｋｇの負荷をかけながら、 $C_0.1$ で糸面取りされた１０ｍｍ厚みのアルミ板の端面に対して９０度の角度で５秒間かけて７００ｍｍ擦過させた場合のプリプレグ試験片の質量変化率が０．１％以下である、請求項１～９のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項１１】

プリプレグを繊維方向に８００ｍｍ、繊維と直交方向に６．３５ｍｍの大きさにカットしたプリプレグ試験片について、プリプレグ試験片を３５％、相対湿度５０％の環境下で、切り出したプリプレグ試験片を鏡面加工されたＳＵＳ４０４製の垂直板に張り付け、１時間後にプリプレグ試験片が板から剥がれずにいる、請求項１～１０のいずれかに記載のプリプレグ。

10

【請求項１２】

請求項１～１１のいずれかに記載のプリプレグを加熱硬化させて得られる開口形（モード１）層間破壊靱性（ G_{Ic} ）が４００Ｊ／ｍ^２以上である繊維強化複合材料。

【請求項１３】

衝撃後圧縮強度（ CAI ）が２８０ＭＰａ以上である、請求項１２に記載の繊維強化複合材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、優れた耐衝撃性と耐薬品性を兼ね備えた繊維強化複合材料を提供可能であり、繊維強化複合材料の製造にいたる自動積層装置を用いた積層工程においてプリプレグ端部からの毛羽発生や積層装置への樹脂付着が非常に少ないプリプレグに関するものである。

【背景技術】

【０００２】

従来、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの強化繊維と、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の硬化物からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度、弾性率などの機械特性や耐熱性、さらには耐食性に優れるため、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応用されてきた。特に、高性能が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、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維が、マトリックス樹脂としては機械特性、耐熱性および耐薬品性が高く、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。

30

【０００３】

繊維強化複合材料は様々な方法で製造されるが、強化繊維にマトリックス樹脂を予め含浸させた中間基材であるプリプレグを用いる方法が一般的に知られている。

40

【０００４】

エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化複合材料は、一般的に熱硬化性樹脂の硬化物の破壊靱性が低いため、繊維強化複合材料の耐衝撃性が低下する問題がある。特に航空機用構造部材の場合、組立中の工具落下や運用中の雹や鳥などの衝撃等に対して優れた耐衝撃性が要求されるため、耐衝撃性の向上は大きな課題であった。

【０００５】

繊維強化複合材料は一般に積層構造をとっており、これに衝撃が加わると層間に高い応力が発生し、クラックが発生する。繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上させるためには、衝撃により層間に発生したクラックの伝播を抑制することが有効であり、種々の技術が提案されている。

50

【 0 0 0 6 】

その中の一つとして、特許文献 1 および 2 で述べられているようにプリプレグの表面近傍に靱性に優れた熱可塑性樹脂を配置し、積層することでクラックの入りやすい層間に熱可塑性樹脂を配置する方法が知られている。しかしながら、該文献で検討されている熱可塑性樹脂に関し、例えばポリアミドやポリカーボネートは高温高湿および耐薬品性が弱いといった欠点があり特に高性能が要求される航空機向け材料には適していない。また、ポリイミドやポリアミドイミドはポリアミド等の欠点である高温高湿および有機溶媒には比較的強いもののポリアミドに比べ靱性が低く、繊維強化複合材料の耐衝撃性を改善するには不十分であることが分かっている。

【 0 0 0 7 】

一方、近年、特に航空機分野においては機体を軽量化して燃費向上すべく、航空機に占める繊維強化複合材料の適用比率が大幅に増加している。そのため、従来は人がプリプレグを積層していた、いわゆるハンドレイアップ法から自動積層装置を用いて高速で積層する ATL (Auto Tape Layup) 法や AFP (Auto Fiber Placement) 法の適用が飛躍的に進んでいる。自動積層装置を適用してプリプレグを積層する場合、シート状またはテープ状に加工されたプリプレグが装置内を走行するため、プリプレグが接触する部分に強化繊維またはマトリックス樹脂の一部が付着して堆積し、堆積物が再度プリプレグに付着して走行して積層され、得られた繊維強化複合材料の特性を低下させる欠点となる。また、堆積物は自動積層装置を詰まらせて動作停止する場合があります、その場合装置を分解して清掃する必要がある、作業時間が大幅に増大する問題がある。

【 0 0 0 8 】

これまで、プリプレグのタック性を適正化して成形作業性を向上することを目的として、特許文献 3 で述べられているように、マトリックス樹脂の粘度を上げ、プリプレグの粘着性 (タック) を下げることが主に行われてきたが、その場合、プリプレグ同士の接着性が損なわれて積層作業に支障をきたすことが知られている。

【 0 0 0 9 】

以上のような理由により、特に航空機分野に使用される優れた耐衝撃性を有する繊維強化複合材料を、自動積層装置を適用して製造する場合において、装置内に強化繊維またはマトリックス樹脂の一部が付着して堆積することなく積層可能な材料の開発が望まれていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 文献 】 国際公開第 WO 9 6 / 1 7 0 0 6 号

特許第 6 0 5 2 4 2 6 号 公報

特許第 3 5 3 9 6 0 3 号 公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、優れた耐衝撃性を有する繊維強化複合材料を、自動積層装置を用いて製造する場合において、装置内に強化繊維またはマトリックス樹脂の一部が付着して堆積することなく積層可能なプリプレグを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、かかる課題を解決するために次のような手段を採用するものである。すなわち、下記構成要素 [A] ~ [E] を含むプリプレグであって、構成要素 [E] の 8 5 質量 % 以上が該プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの 9 % 以内の範囲に存在しており、該プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲は構成要素 [B] ~ [E] を含む第 1 樹脂組成物で構成され、かつ、下記条件 (I) ~ (V) を満たす

10

20

30

40

50

プリプレグ。

〔A〕炭素繊維

〔B〕1分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂

〔C〕芳香族アミン化合物

〔D〕ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂

〔E〕1次粒子の数平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率（質量％）が $95 : 5 \sim 70 : 30$ であり、メチルエチルケトンに浸漬して24時間沸騰還流したときに発生するクラックが $20 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ5個以内である粒子

条件（I）：構成要素〔B〕が、 25 における粘度が $2.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂を80質量％以上含む。

条件（II）：構成要素〔B〕中のエポキシ基数に対する構成要素〔C〕中の活性水素数のモル比が $0.7 \sim 1.3$ である。

条件（III）：構成要素〔B〕100質量％に対して構成要素〔D〕を $15 \sim 25$ 質量％含む。

条件（IV）：構成要素〔B〕100質量％に対して構成要素〔E〕を $50 \sim 80$ 質量％含む。

条件（V）： $12 \sim 25$ の温度範囲における第1樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1.0 以下である。

【0013】

また、本発明の繊維強化複合材料は、上記プリプレグを加熱硬化させて得られる開口形（モード1）層間破壊靱性（ G_{Ic} ）が 400 J/m^2 以上である繊維強化複合材料である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のプリプレグを用いることにより、自動積層装置を用いて優れた耐衝撃性を有する繊維強化複合材料を製造する場合において、装置内に強化繊維またはマトリックス樹脂の一部が付着して堆積することなく積層可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明のプリプレグは、下記構成要素〔A〕～〔E〕を含む。

〔A〕炭素繊維

〔B〕1分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂

〔C〕芳香族アミン化合物

〔D〕ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂

〔E〕1次粒子の数平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率（質量％）が $95 : 5 \sim 70 : 30$ であり、メチルエチルケトンに浸漬して24時間沸騰還流したときに発生するクラックが $20 \mu\text{m}$ 以下、かつ5個以内である粒子。

【0016】

本発明の構成要素〔A〕である炭素繊維の種類は特に限定されないが、比強度、比弾性率に優れており、ピッチ系、アクリル系などが好ましく用いられ、特にアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。

【0017】

炭素繊維の形態としては、有撚系、解撚系、および無撚系などを用いることが出来るが、解撚系、または無撚系はフィラメントの配向が平行であ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ため好ましく用いられる。

【0018】

本発明の構成要素〔B〕は1分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂である。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、テトラブロモビスフェノールAジグリシ

10

20

30

40

50

ジルエーテルなどの臭素化エポキシ樹脂、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、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、N, N, O - トリグリシジル - m - アミノフェノール、N, N, O - トリグリシジル - p - アミノフェノール、N, N, O - トリグリシジル - 4 - アミノ - 3 - メチルフェノール、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - メチレンジアニリン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 2, 2' - ジエチル - 4, 4' - メチレンジアニリン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、N, N - ジグリシジルアニリン、N, N - ジグリシジル - o - トルイジンなどのグリシジリアルミン型エポキシ樹脂、レゾルシンジグリシジリアルエーテル、トリグリシジリアルイソシアヌレートなどを挙げることができる。中でも、航空、宇宙機用途などの場合、高いガラス転移温度や弾性率を有する硬化物が得られるグリシジリアルミン型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。また、25 における粘度が $2.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂を構成要素 [B] 中に 80 質量%以上含むことが必要で、これにより、得られるプリプレグのタック性が抑制され、自動積層装置を用いて繊維強化複合材料を製造する際に、樹脂の付着が抑制できる。

【0019】

これらのエポキシ樹脂は単独で用いても良いし、組み合わせて用いても良い。任意の温度において流動性を示すエポキシ樹脂と、任意の温度において流動性を示さないエポキシ樹脂を配合することは、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、強化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、得られる繊維強化複合材料の繊維体積含有率が所定の範囲から外れることがあり、その結果、得られる繊維強化複合材料の力学物性が低下することがある。また、任意の温度において様々な粘弾性挙動を示すエポキシ樹脂を複数種組み合わせることは、得られるプリプレグのタック性を適切なものとするためにも有効である。

【0020】

本発明のプリプレグには、本発明の効果や耐熱性や機械物性が著しく低下しない範囲であれば、構成要素 [B] 以外のエポキシ化合物、例えば 1 分子中に 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や、脂環式エポキシ樹脂などを適宜配合することができる。

【0021】

本発明の構成要素 [C] である芳香族アミン化合物は、構成要素 [B] のエポキシ樹脂を加熱硬化するための硬化剤として使用される。かかる芳香族アミン化合物としては、例えば、3, 3' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジエチル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 5, 5' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジイソプロピル - 5, 5' - ジエチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトライソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジ - t - ブチル - 5, 5' - ジイソプロピル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5' - テトラ - t - ブチル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、m - フェニレンジアミン、m - キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミンなどが挙げられる。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、適宜

配合して用いてもよい。また、他成分との混合時は粉体、液体いずれの形態でもよく、粉体と液体の芳香族アミン化合物を混合して用いても良い。

【 0 0 2 2 】

本発明において、構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] 中の活性水素数のモル比が 0 . 7 ~ 1 . 3 である必要があり、好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 2 である。ここで、活性水素とは有機化合物において窒素、酸素、硫黄と結合していて、反応性の高い水素原子をいう。エポキシ基と活性水素のモル比率が所定の範囲を外れた場合、得られた硬化物の耐熱性や弾性率が低下する可能性がある。

【 0 0 2 3 】

本発明の構成要素 [C] である芳香族アミン化合物は、一般的に架橋反応の進行が遅いことが知られている。そこで、本発明の構成要素 [C] には反応を促進するため硬化促進剤を配合することができる。かかる硬化促進剤としては、例えば、三級アミン、ルイス酸錯体、オニウム塩、イミダゾール化合物、尿素化合物などが挙げられる。硬化促進剤の配合量は、使用する種類により適宜調整する必要があるが、全エポキシ樹脂 1 0 0 質量 % に対し、1 0 質量 % 以下、好ましくは 5 質量 % 以下である。硬化促進剤がかかる範囲以上に配合されていると、過剰な硬化反応が起こり、反応を制御できない暴走反応を引き起こす可能性がある。

【 0 0 2 4 】

本発明の構成要素 [D] であるポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂は、得られるプリプレグのタック性の制御、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ために配合される。かかるポリアリールエーテル骨格を有す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る。特に、ポリエーテルスルホンは得られる繊維強化複合材料の耐熱性や力学物性を低下させることなく靱性を付与することができるため好ましく用いられる。これらのポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂は、単独、または組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 5 】

これらのポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂の末端官能基としては、第 1 級アミン、第 2 級アミン、水酸基、カルボキシル基、チオール基、酸無水物やハロゲン基（塩素、臭素）などのものが使用できる。

【 0 0 2 6 】

本発明の構成要素 [D] であるポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂の含有量は、構成要素 [B] 1 0 0 質量 % に対して 1 5 ~ 2 5 質量 % の範囲である。該熱可塑性樹脂の含有量をかかるとして、樹脂組成物の粘度、ひいては得られるプリプレグのタック性と、得られる繊維強化複合材料の力学物性のバランスをとることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の構成要素 [E] は、1 次粒子の数平均粒径が 5 ~ 5 0 μm であり、本発明で得られる繊維強化複合材料に耐衝撃性を付加するために配合される。一般的に繊維強化複合材料は積層構造をとっており、これに衝撃が加わると層間に高い応力が発生し、剥離損傷が生じる。よって、外部からの衝撃に対する耐衝撃性を向上させる場合は、繊維強化複合材料の構成要素 [A] からなる層間に形成される樹脂層（以降、「層間樹脂層」と表すこともある）の靱性を向上すればよい。本発明において、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂組成物に構成要素 [D] を配合して靱性を向上しているが、さらに、本発明で得られる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、構成要素 [E] は配合される。

【 0 0 2 8 】

本発明の構成要素 [E] は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子であり、かかる熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミドやポリイミドが挙げられ、特に優れた靱性のた

10

20

30

40

50

め耐衝撃性を大きく向上できるポリアミドがより好ましく用いられる。ポリアミドとしてはナイロン12、ナイロン11、ナイロン6やナイロン6/12共重合体などが好適に用いることができる。

【0029】

プリプレグに含まれる粒子が熱可塑性樹脂のみで構成された場合、しばしば耐溶剤性が問題になることがある。繊維強化複合材料を構造部材や外板として使用する場合、よく表面に塗装が施されたり、航空機用途や自動車用途などの場合、作動油や燃料にさらされたりする場合もあり、こうした薬品に熱可塑性樹脂のみで構成される粒子が膨潤劣化して性能が低下する場合がある。

【0030】

こうした熱可塑性樹脂の耐薬品性を向上する手段として、構成要素[E]に少量の熱硬化性樹脂を配合する方法がある。この場合、熱可塑性樹脂を構成する直鎖構造と熱硬化性樹脂が形成する三次元網目構造が相互に侵入しあった、相互侵入型高分子網目構造(以下、IPNと略記。)の一つであるセミIPNを形成することで飛躍的に耐溶剤性が向上するため、例えばメチルエチルケトンに浸漬して24時間沸騰還流したときに実質的にクラックが発生しない粒子を得ることができる。ここで、「メチルエチルケトンに浸漬して24時間沸騰還流したときに実質的にクラックが発生しない」とは、対象の粒子を金型に充填し、250で40kgf/cm²の圧力をかけて樹脂板を作製し、幅20mm、長さ20mmに切り出して得られた試験片をメチルエチルケトン(MEK)100mlに浸漬させ、24時間沸騰還流させた後、マイクロスコプVHX-5000(キーエンス社製)にて200倍以上に拡大して試験片表面全体の観察を行ったとき、発生するクラックが20μm以下であり、かつ5個以内であることを指す。

【0031】

本発明の構成要素[E]である熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子の形状としては、球状が好ましく、マトリックス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、かつ繊維強化複合材料への落錘衝撃時に、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た層間剥離部分がより少ないことから、高い耐衝撃性を発現する繊維強化複合材料が得られる。しかしながら、繊維強化複合材料内で粒子形状を維持しておくためには、構成要素[E]のガラス転移温度が成形温度と同等以上である必要があるため、170以上であることが好ましい。こうしたガラス転移温度を向上させる手段として、用いる熱硬化性樹脂にもよるが、十分に高いガラス転移温度(Tg)を有するものを用いることで、構成要素[E]自体のTgが上がり、耐熱性が向上する。

【0032】

本発明の構成要素[E]は、かかるセミIPN構造を形成していることが好ましく、耐溶剤性と耐衝撃性を発現させるためには、構成要素[E]の熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子が、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率(質量%)が95:5~70:30の範囲にあることが必要であり、好ましくは90:10~80:20の範囲にある粒子であることである。ここで、かかる熱硬化性樹脂としては、例えば、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、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂およびポリイミド樹脂等を挙げることができるが、本発明のマトリックス樹脂の主成分である構成要素[B]と同種のエポキシ樹脂が力学物性の低下なく使用できるため好ましい。

【0033】

本発明で得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上させるための手段として、衝撃が加えられたときに発生する応力を緩和する必要があるため、本発明の構成要素[E]の引張破断伸度は20%以上であることが好ましい。引張破断伸度を20%以上とすることで、層間に発生する応力を緩和し、優れた衝撃後圧縮強度(CAI)を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0034】

本発明で得られる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、本発明の構成要素[E]を層間樹脂層に留めておく必要があり、そのため、本発明の構成要素[E]の1次粒子の数平均粒径は5～50 μ mの範囲であることが必要であり、好ましくは7～40 μ mの範囲、より好ましくは10～30 μ mの範囲である。数平均粒径を5 μ m以上とすることで、構成要素[E]の粒子が構成要素[A]である炭素繊維の束の中に侵入せず得られる繊維強化複合材料の層間樹脂層に留まることができ、数平均粒径を50 μ m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、ひいては得られる繊維強化複合材料において、優れた開口形(モード1)層間破壊靱性(G_{IC})が得られ、また、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、1次粒子の数平均粒径は、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、任意の粒子50個以上の粒子について、その粒子の外接する円の直径を粒径として計測後、平均した値が用いられる。

10

【0035】

本発明の構成要素[E]である熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子の含有量は、構成要素[B]100質量%に対して50～80質量%の範囲であり、好ましくは65～75質量%の範囲である。該熱可塑性樹脂の配合量をかかる範囲とすることで、混合物の粘度、ひいては得られるプリプレグのタック性と、得られる繊維強化複合材料の力学物性のバランスをとることができる。

20

【0036】

一方、プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの7%以内の範囲に存在する第1樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ はプリプレグのタック性と相関があり、損失係数 $\tan \delta$ の小さいマトリックス樹脂を用いたプリプレグほど、低い粘性を示し、タック性が抑制される傾向にある。ここで第1樹脂組成物は、構成要素[B]～[E]を含む樹脂組成物であって、プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの7%以内の範囲に存在する組成物である。

【0037】

本発明で得られるプリプレグと自動積層装置を用いて繊維強化複合材料を製造する場合において、装置内に強化繊維または第1樹脂組成物の一部が付着して堆積することなく積層可能とするためには、12～25の温度範囲における第1樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最小値が1.0以下であることが必要である。構成要素[B]が、25における粘度が $2.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂を80質量%以上含むこと、構成要素[B]中のエポキシ基数に対する構成要素[C]中の活性水素数のモル比が0.7～1.3であること、構成要素[B]100質量%に対して構成要素[D]を15～25質量%含むこと、および構成要素[B]100質量%に対して構成要素[E]を50～80質量%であること、12～25の温度範囲における第1樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最小値を1.0以下にすることが可能である。12～25の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$ の最小値が1.0以下になることで、装置内に堆積物を発生させることなく、良好な繊維強化複合材料を得ることができ、効率の良い製造をすることができる。

30

40

【0038】

本発明のプリプレグは以下の構成をとることが好ましい。すなわち、[A]炭素繊維が含まれ、また、任意的に、[E]1次粒子の数平均粒径が5～50 μ m、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率(質量%)が95:5～70:30であり、メチルエチルケトンに浸漬して24時間沸騰還流したときに発生するクラックが20 μ m以下、かつ5個以内である粒子が含まれた、シート基材層の両面に、下記構成要素[B]～[E]が含まれた層(以下a層と称する)が積層されたプリプレグであって、

50

[B] 1 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂、
[C] 芳香族アミン化合物、
[D] ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂、
前記 [E] の粒子

該層にあっては下記条件 (I) ~ (V I) を充足し、

条件 (I) : 構成要素 [B] の 8 0 質量 % 以上が、2 5 における粘度が $2.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂である。

【 0 0 3 9 】

条件 (I I) : 構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] 中の活性水素数の比が、モル比として 0.7 ~ 1.3 である。

10

【 0 0 4 0 】

条件 (I I I) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対して構成要素 [D] を 1 5 ~ 2 5 質量部含む。

【 0 0 4 1 】

条件 (I V) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対して構成要素 [E] を 5 0 ~ 8 0 質量部含む。

【 0 0 4 2 】

条件 (V) : 層を構成する樹脂組成物の 1 2 ~ 2 5 の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1.0 以下である。

【 0 0 4 3 】

20

条件 (V I) : 層の厚みは、プリプレグの平均厚みの 7 % 以上の厚みを有する。
かつ、前記 [E] の粒子の 8 5 質量 % 以上は、プリプレグの両表面からその平均厚みの 9 % までの領域に存在する、
プリプレグ。

【 0 0 4 4 】

ここで、シート基材層とは、構成要素 [A] が含まれ、また任意的に構成要素 [E] が含まれたシート状物であり、この両表面に樹脂の層が積層される。積層される層は構成要素 [B] ~ [E] が含まれた樹脂組成物であり、条件 (I) ~ (V I) を充足する。条件 (V I) における厚みの上限に特に制限はないが、好ましくはプリプレグの平均厚みの 1 5 % 以下とすることであり、さらに好ましくはプリプレグの平均厚みの 9 % 以下とすることである。またシート基材層と a 層との間に更に別の層を設けることができる。
また、積層時のプリプレグと積層体の張り合わせ性が向上し、良好なプロセス性を得るためには、2 5 ~ 4 5 の温度範囲における第 1 樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最大値が 2.2 以上であることが好ましく、より好ましくは 2.4 以上であり、さらに好ましくは 2.6 以上である。

30

【 0 0 4 5 】

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、マトリックス樹脂をアセトン、メチルエチルケトンおよびメタノールなどから選ばれる有機溶媒に溶解させて低粘度化し、強化繊維に含浸させるウェット法、あるいは、マトリックス樹脂を、有機溶媒を用いずに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などの方法により、プリプレグを製造することができる。

40

【 0 0 4 6 】

ウェット法では、強化繊維を、マトリックス樹脂を含む液体に浸漬した後に引き上げ、オープンなどを用いて有機溶媒を蒸発させてプリプレグを得ることができる。

【 0 0 4 7 】

またホットメルト法では、加熱により低粘度化したマトリックス樹脂を、直接、強化繊維に含浸させる方法、あるいは一旦マトリックス樹脂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（以降、「樹脂フィルム」と表すこともある）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マトリックス樹脂を含浸させる方法などを用いることがで

50

きる。

【 0 0 4 8 】

本発明のプリプレグの製造方法としては、プリプレグ中に残留する有機溶媒が実質的に皆無となるため、有機溶媒を用いずにマトリックス樹脂を強化繊維に含浸させるホットメルト法が好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明のプリプレグをホットメルト法にて作製する方法としては、具体的には次に示す方法が挙げられるが、いずれの方法でも製造することが可能である。すなわち、1つ目の方法は、本発明の構成要素 [B] ~ [E] を含む樹脂フィルムを構成要素 [A] の両側あるいは片側から加熱加圧することにより、単段階でマトリックス樹脂を含浸させる、いわゆる1段含浸ホットメルト法である。2つ目の方法は、マトリックス樹脂を多段階に分けて、構成要素 [A] の両側あるいは片側から加熱加圧することにより含浸させる、多段含浸ホットメルト法である。多段含浸ホットメルト法では、マトリックス樹脂を構成要素 [A] に含浸させる回数は制限されないが、回数が増えるほど製造コストがかかる。そのため、マトリックス樹脂を2段階に分けて、構成要素 [A] の両側あるいは片側から加熱加圧することにより含浸させる、いわゆる2段含浸ホットメルト法が好ましく用いられる。2段含浸ホットメルト法の中でも、まず構成要素 [B] ~ [D] を含む樹脂フィルム1を、構成要素 [A] の両側あるいは片側から含浸させプリプレグ前駆体を得た後、構成要素 [B] ~ [E] を含む樹脂フィルム2を該プリプレグ前駆体の両側あるいは片側に貼付することでプリプレグを得る方法が好ましく用いられる。

【 0 0 5 0 】

1段含浸ホットメルト法を用いた場合は、本発明の構成要素 [B] ~ [E] を含む樹脂フィルムを構成要素 [A] に含浸させる過程において、構成要素 [A] が構成要素 [E] の粒子の侵入を遮断することにより、プリプレグの表面に選択的に構成要素 [E] が配置される。しかしながら、構成要素 [E] の粒子をすべて構成要素 [A] で遮断することは困難であり、構成要素 [E] の一部は、構成要素 [A] からなる層に侵入することがある。

【 0 0 5 1 】

一方、2段含浸ホットメルト法を用いた場合は、まず構成要素 [E] を含まない樹脂フィルム1を構成要素 [A] に含浸させ得られたプリプレグ前駆体に、構成要素 [E] を含む樹脂フィルム2を貼付することで、プリプレグ表面に構成要素 [E] の粒子を選択的に配置することができる。そのため、2段含浸ホットメルト法により得られたプリプレグは、後述する方法により測定されるプリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの9%以内に相当する範囲に構成要素 [E] の85質量%以上が存在する。本発明のプリプレグは、構成要素 [E] の粒子が、該プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの9%以内に相当する範囲に選択的に配置され、85質量%以上が存在することが必要であり、これにより高度な耐衝撃性を有する繊維強化複合材料を得ることができる。2段含浸ホットメルト法では、プリプレグ表面により多くの構成要素 [E] の粒子を配置できるため好ましい。

【 0 0 5 2 】

本発明で用いられる構成要素 [B] ~ [E] を含むマトリックス樹脂（以下、エポキシ樹脂組成物と表す）は、様々な公知の方法で製造することができる。例えば、各成分をニーダーにて混練する方法が挙げられる。また、各成分を二軸の押出機を用いて混練してもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明のプリプレグを前記した2段含浸ホットメルト法にて製造する場合、1段目に構成要素 [A] に含浸させる構成要素 [B] ~ [D] を含む第2樹脂組成物と、構成要素 [A] に第2樹脂組成物を含浸したプリプレグ前駆体の両側あるいは片側に貼り付ける構成要素 [B] ~ [E] を含む第1樹脂組成物を用いることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明のプリプレグにおいて、第2樹脂組成物は第1樹脂組成物を除いた部分のうち、

構成要素 [A] を除いた樹脂組成物である。第 2 樹脂組成物の 80 のときの複素粘性率 η^* が $1.0 \sim 1.5 \times 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。第 2 樹脂組成物は好ましくは前記した構成要素「 B 」、構成要素 [C] および構成要素 [D] を含むことができ、また任意に構成要素 [E] を含むことができる。

【 0055 】

かかる第 2 樹脂組成物をニーダーにて製造する場合、例えば、先ず構成要素 [B] と [D] を 130 ~ 160 の範囲の温度で加熱混合する。ここで、構成要素 [D] の固形物が存在しなくなるまで溶解させることが好ましい。50 の温度以下まで冷却した後に、構成要素 [C] である芳香族アミン化合物を加えて混練する。

【 0056 】

得られた第 2 樹脂組成物は、構成要素 [A] に含浸させるため、粘度特性が重要となる。得られた第 2 樹脂組成物の粘度が低すぎた場合、成形時の樹脂フローが多く発生し、樹脂量が少なくなることから力学物性が低下する場合がある。また、得られた第 2 樹脂組成物の粘度が高すぎた場合、ホットメルト法におけるエポキシ樹脂組成物のフィルム化工程でかすれを生じたり、強化繊維への含浸工程で未含浸部が発生したりする場合があるため、80 の温度のときの複素粘性率 η^* が $1.0 \sim 1.5 \times 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

【 0057 】

ここで 80 の温度における複素粘性率 η^* は、動的粘弾性装置 ARES - G2 (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用い、上下部測定治具に直径 40 mm の平板の平行プレートを用い、上部と下部の治具間距離が 1.0 mm となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード (測定周波数 : 0.5 Hz) で、測定温度範囲 40 ~ 140 を昇温速度 1.5 / 分で測定した。

【 0058 】

また、かかる第 1 樹脂組成物をニーダーにて製造する場合、例えば、先ず構成要素 [B] と [D] を 130 ~ 160 の範囲の温度で加熱混合する。ここで、構成要素 [D] の固形物が存在しなくなるまで溶解させることが好ましい。50 の温度以下まで冷却した後に、構成要素 [E] をこの段階で分散させる。ここで、構成要素 [E] である熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子は凝集体を形成している場合が多く、一度に全ての成分を混練した場合、分散不良となる場合がある。最後に構成要素 [C] である芳香族アミン化合物を加えて混練する。

【 0059 】

得られた第 1 樹脂組成物は、プリプレグ前駆体の両側あるいは片側に貼付けされ、粘度が低いと得られたプリプレグのタック性が強くなり、また、粘度が高いと逆にタック性が低くなり、プリプレグの取扱い性が低下する。そのため、第 1 樹脂組成物の粘度特性は次の条件 (I) ~ (V) を取る必要がある。すなわち、

条件 (I) : 構成要素 [B] が、25 における粘度が $2.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂を 80 質量 % 以上含む。

条件 (II) : 構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] 中の活性水素数のモル比が 0.7 ~ 1.3 である。

条件 (III) : 構成要素 [B] 100 質量 % に対して構成要素 [D] を 15 ~ 25 質量 % 含む。

条件 (IV) : 構成要素 [B] 100 質量 % に対して構成要素 [E] を 50 ~ 80 質量 % 含む。

条件 (V) : 12 ~ 25 の温度範囲における第 1 樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1.0 以下である。

【 0060 】

ここで、粘度とは、JIS Z 8803 (2011) における「円すい - 板形回転粘度計による粘度測定方法」に従い、標準コーンローター ($1^\circ 34' \times R24$) を装備した E 型粘度計 (東機産業 (株) 、 TVE - 30H) を使用して、25 において回転速度 10

10

20

30

40

50

回転 / 分で測定し、測定開始から 1 分後に得られる値である。

【 0 0 6 1 】

さらに、得られた第 1 樹脂組成物の 80 の温度のときの複素粘性率 η^* が、 $3.0 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。その η^* を 3.0×10^2 以上にするにより、プリプレグ表面での経時による樹脂フローが少なく、表面樹脂量が維持されることでタックの低下が少なく、取り扱い性が良好な傾向がある。また、その η^* を 1.5×10^3 以下にするにより、ホットメルト法におけるエポキシ樹脂組成物のフィルム化工程が良好な傾向がある。

【 0 0 6 2 】

ここで第 1 樹脂組成物の 80 の温度における複素粘性率 η^* は、第 2 樹脂組成物と同じ方法で測定することができる。

10

【 0 0 6 3 】

また、第 1 樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ は、動的粘弾性装置 ARES - G2 (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用い、上下部測定治具に直径 8 mm の平板の平行プレートを用い、上部と下部の治具間距離が 0.5 mm となるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード (測定周波数 : 1.6 Hz) で、測定温度範囲 10 ~ 100 を昇温速度 1.5 / 分で測定し、得られた温度 - 損失係数 $\tan \delta$ の曲線において、それぞれ 12 ~ 25 の温度範囲での最小の値、および 25 ~ 45 の温度範囲での最大の値を求めた。

【 0 0 6 4 】

20

本発明のプリプレグは、得られたプリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲は、構成要素 [B] ~ [D] を含む第 2 樹脂組成物で構成されている。すなわち、プリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲に構成要素 [A] を含まない。このような構造のプリプレグとすることで、得られる繊維強化複合材料に層間樹脂層を形成することができる。ここで、プリプレグ表面のマトリックス樹脂層の厚みは、次の方法で評価できる。すなわち、本発明で得られたプリプレグを 2 枚の平滑な支持板の間にはさんで密着させ、長時間かけて徐々に温度を挙げて硬化させる。この時に重要なのは可能な限り低温でゲル化させることである。ゲル化しないうちに温度を上げるとプリプレグ中の樹脂が流動し、正確なマトリックス樹脂層の厚みを評価できないので、ゲル化した後、さらに時間をかけて徐々に温度をかけてプリプレグを硬化させ、繊維強化複合材料とする。得られた繊維強化複合材料の断面を研磨し、落射照明型光学顕微鏡で倍率 200 倍以上に拡大して写真を撮る。この断面写真を用い、まずプリプレグの平均厚みを求める。プリプレグの平均厚みは写真上で任意に選んだ少なくとも 5 ヶ所で測り、その平均をとる。次いで、繊維強化複合材料表面に形成されているマトリックス樹脂層の厚みを求める。マトリックス樹脂層の厚みも写真上で任意に選んだ少なくとも 5 ヶ所で測り、その平均をとる。得られたプリプレグの平均厚みとマトリックス樹脂層の平均厚みから比率を算出することができる。

30

【 0 0 6 5 】

また、本発明のプリプレグは、好ましく次のような積層構成の態様をとる。すなわち、表面から内側に向かって構成要素 [B] ~ [E] が含まれた層 (a 層) が積層され、その内側に存在する層において構成要素 [A] が含まれ、また、任意的に、構成要素 [E] が含まれた層 (シート基材層) を有する。なおここで、構成要素 [A] ないし構成要素 [E] は前記した意味と同じ意味である。そして、a 層にあっては、下記条件 (I) ~ (V I) が充足される。また、通常、a 層に構成要素 [A] は含まれない。

40

【 0 0 6 6 】

条件 (I) : 構成要素 [B] の 80 質量 % 以上が、25 における粘度が $2.0 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂である。

【 0 0 6 7 】

条件 (I I) : 構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] 中の活性水素数の比が、モル比として 0.7 ~ 1.3 である。

50

【 0 0 6 8 】

条件 (I I I) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対して構成要素 [D] を 1 5 ~ 2 5 質量部含む。

【 0 0 6 9 】

条件 (I V) : 構成要素 [B] 1 0 0 質量部に対して構成要素 [E] を 5 0 ~ 8 0 質量部含む。

【 0 0 7 0 】

条件 (V) : 層を構成する樹脂組成物の 1 2 ~ 2 5 の温度範囲における損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1 . 0 以下である。

【 0 0 7 1 】

条件 (V I) : 層の厚みは、プリプレグの平均厚みの 7 % 以上の厚みを有する。

【 0 0 7 2 】

また、本発明のプリプレグを簡便に調製できることから、シート基材層は前記の構成要素 [B]、構成要素 [C]、及び構成要素 [D] のいずれかまたはすべてを含むことが好ましく、また、a 層 / シート基材層 / a 層の構成を採ることが好ましい。係るケースでは構成要素 [A] を含むか否かを確認することでシート基材層の特定が可能である。

【 0 0 7 3 】

係る積層構成を持ったプリプレグを得る方法としては、各成分でもって各層が形成できるよう調製するとともに、通常のラミネート法などの積層方法が採用可能である。なお、シート基材層において a 層を構成する前の状態では、好ましくは、構成要素 [E] を必ずしも含んでいる必要はない。

【 0 0 7 4 】

また、本発明のプリプレグは構成要素 [E] の 8 5 質量 % 以上が、得られたプリプレグの各表面から該プリプレグの平均厚みの 9 % 以内の範囲に存在することが必要である。すなわち、構成要素 [E] がプリプレグの表面に局在化していることが必要である。このような構造のプリプレグとすることで、得られる繊維強化複合材料に構成要素 [E] を局所的に配置した層間樹脂層を形成することが可能となり、高度な耐衝撃性を有する繊維強化複合材料を得ることができる。

【 0 0 7 5 】

なお、プリプレグ中の粒子の局在化の程度は次の方法で評価できる。すなわち、上述した方法にて繊維強化複合材料を得た後、断面を研磨し、落射照明型光学顕微鏡で倍率 2 0 0 倍以上に拡大して写真を撮る。この断面写真を用い、まずプリプレグの平均厚みを求める。プリプレグの平均厚みは写真上で任意に選んだ少なくとも 5 ヶ所で測り、その平均をとる。次に両方の支持板に接していた面からプリプレグの厚みの 9 % の位置にプリプレグの最表面と平行に線を引く。支持板に接していた面と 9 % の平行線の間が存在する各粒子の断面積の総和をプリプレグの両面について定量する。また、プリプレグ総厚みに渡って存在する構成要素 [E] の粒子の断面積の総和についても定量する。プリプレグの表面から該プリプレグの平均厚み 9 % に相当する範囲に存在する粒子の断面積の総和とプリプレグ総厚みに渡って存在する粒子の断面積の総和に対する比をプリプレグ表面からプリプレグの平均厚みの 9 % 以内に存在する粒子量とする。粒子断面積の定量はイメージアナライザーによってもよいし、断面写真から所定の領域に存在する粒子部分をすべて切り取りその質量を計ることによってもよい。粒子の部分的な分布のばらつきの影響を排除するため、この評価は得られた写真の幅全域に渡って行い、かつ、任意に選んだ 5 ヶ所以上の写真について同様の評価を行い、その平均をとる必要がある。粒子とマトリックス樹脂との見分けがつきにくい時は、一方を選択的に染色して観察する。顕微鏡は光学顕微鏡でも走査型電子顕微鏡でも良く、粒子の大きさや染色方法によって使い分けると良い。なお、本発明においては、上記のように面積比によって計算した比率を、プリプレグの表面から該プリプレグの平均厚み 9 % に相当する範囲に存在する微粒子の質量比と定義する。

【 0 0 7 6 】

なお、得られた繊維強化複合材料の断面観察を落射照明型光学顕微鏡で倍率 2 0 0 倍以

10

20

30

40

50

上に拡大して写真を撮り、構成要素 [E] の粒子について、直径を計測することで、構成要素 [E] の数平均粒径を得ることができる。具体的には構成要素 [E] の粒子について任意の粒子 100 個の粒径を計測後、平均した値を数平均粒径が用いられる。

【 0077 】

構成要素 [E] の数平均粒径の好ましい範囲は、前記した好ましい数平均粒径の範囲と同じである。

【 0078 】

さらに、本発明のプリプレグは、構成要素 [A] である炭素繊維の体積含有率（以下、 V_f と表す）が 50 ~ 65 体積 % の範囲であることが好ましく、より好ましくは 53 ~ 62 体積 % の範囲であり、さらに好ましくは 55 ~ 60 体積 % の範囲である。 V_f をかかる範囲とすることで得られる繊維強化複合材料の質量が増えるのを防ぎ、かつ、繊維強化複合材料内部に未含浸部分やポイドといった欠陥の発生を抑え力学物性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。ここで、プリプレグの V_f は次の方法で求めた値である。すなわち、本発明で得られたプリプレグから 100 × 100 mm の試験片を切り出し、マイクロメーターにより厚みを測定して体積を算出する。次いで JIS K 7071 (1988) に記載のある「単位面積当たりプリプレグ質量、単位面積当たり炭素繊維質量、樹脂質量含有率および繊維質量含有率」の試験方法に従い、単位面積当たり炭素繊維質量を測定し、炭素繊維メーカーから提示されている密度を使用して体積を算出し、試験片の体積で割返すことで算出した値が用いられる。

【 0079 】

一方、本発明のプリプレグは、プリプレグ各表面から該プリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲に存在している第 1 樹脂組成物が、自動積層装置の使用環境温度である 12 ~ 25 において、損失係数 $\tan \delta$ の最小値が 1.0 以下とすることが必要であり、好ましくは 0.8 以下であり、より好ましくは 0.6 以下である。このような構造とするプリプレグにすることにより、成形時においてタックが抑制されることにより、自動積層内での樹脂付着が抑制され、良好なプロセス性が得られる。なお、成形時におけるプリプレグ表面の樹脂付着性は次の方法で評価できる。すなわち、本発明で得られたプリプレグを繊維方向に 800 mm、繊維と直交方向に 6.35 mm の大きさに切り出し、得られたプリプレグ試験片の質量を電子天秤により測定する。次いで、切り出したプリプレグ試験片の長手方向端部に 1.5 kg の負荷をかけながら、C0.1 で糸面取りされた 10 mm 厚みのアルミ板の端面に対して 90° の角度で 5 秒間かけて 700 mm 擦過させる。擦過させたプリプレグ試験片の質量を先の電子天秤で測定し、次式 (1) で質量変化率を算出した値が 0.1 % 以下の範囲であることが好ましい。

$$W0 = (W1 - W2) / W1 \times 100 \cdots \cdots \text{式 (1)}$$

W0 : 質量変化率 (%)

W1 : 擦過前のプリプレグ質量 (g)

W2 : 擦過後のプリプレグ質量 (g)

一方、プリプレグを積層する際は、積層時に張り付けた状態を保持するために、張り付き性が良好であることが好ましい。ここで、張り付き性は、次の方法で評価できる。すなわち、本発明で得られたプリプレグを繊維方向に 800 mm、繊維と直交方向に 6.35 mm の大きさに切り出す。次いで、 35 ± 2 、相対湿度 50 ± 10 % の環境下で、切り出したプリプレグ試験片を鏡面加工された SUS 404 製の垂直板に張り付け、1 時間後にプリプレグ試験片が板から剥がれずにいる状態を張り付き性が良好と判断する。

【 0080 】

本発明の繊維強化複合材料は、本発明のプリプレグを硬化させることにより得ることができる。プリプレグを用いて繊維強化複合材料を成形する場合、様々な公知の方法を用いることができる。例えば、得られたプリプレグを所定の大きさに切断し、それを単独で、または所定枚数のプリプレグを積層後、圧力を付与しながら加熱硬化させる方法などを好ましく用いることができる。

【 0081 】

プリプレグの積層体に圧力を付与しながら加熱硬化させる方法には、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、および内圧成形法などがあり、使用用途により適宜使い分ける。中でも、航空機、宇宙機用途の場合、優れた性能と安定した品質の繊維強化複合材料が得られることから、しばしばオートクレーブ成形法が適用される。

【0082】

繊維強化複合材料を成形する温度としては、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の種類により、適宜、調整する必要があるが、本発明の場合、硬化剤として構成要素〔C〕である芳香族アミン化合物を使用していることから、通常、150～220の範囲の温度で成形が行われる。かかる成形温度が低すぎると、十分な速硬化性が得られない場合があり、逆に高すぎると、熱歪みによる反りが発生しやすくなったりする場合がある。

10

【0083】

繊維強化複合材料をオートクレーブ成形法で成形する圧力としては、プリプレグの厚みや炭素繊維の体積含有率などにより異なるが、通常、0.1～1MPaの範囲の圧力である。成形圧力をかかる範囲とすることで、得られる繊維強化複合材料中にボイドの様な欠点がなく、反りなどの寸法変動のない繊維強化複合材料を得ることができる。

【0084】

本発明で得られる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、本発明の構成要素〔E〕を層間樹脂層に留めていることから、優れた開口形（モード1）層間破壊靱性（ G_{Ic} ）を有することが特徴である。本発明の開口形（モード1）層間破壊靱性（ G_{Ic} ）はJIS K 7086（1993）に従って、厚さ3mmの中央にフィルムが挿入された繊維強化複合材料からなる、幅20mm、長さ250mmの試験片とインストロン万能試験機（インストロン社製）を用い、クロスヘッドスピードを亀裂進展が20mmに到達するまでは0.5mm/分、20mm到達後は1.0mm/分としたときの開口形（モード1）層間破壊靱性（ G_{Ic} ）は400J/m²以上であることが好ましい。

20

【0085】

本発明で得られる繊維強化複合材料は、構成要素〔E〕である熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子が配合されており、高度な耐衝撃性を有することが特徴である。

【0086】

かかる耐衝撃性は衝撃後圧縮強度（以下、CAIと表す）にて測定することが可能である。本発明の繊維強化複合材料のCAIはJIS K 7089（1996）に従って試験片の厚さ1mmあたり6.7Jの衝撃エネルギーを付与した後のCAIが280MPa以上であることが好ましく、より好ましくは300MPa以上であり、さらに好ましくは310MPa以上である。CAIがかかる範囲より低い場合は強度不足である場合があり、特に航空機等の構造部材には用いることが出来なくなる。CAIの上限値については特に制限はなく、数値が高いほど繊維強化複合材料を構造部材として適用した場合の安全性が高まる。

30

【実施例】

【0087】

以下、実施例によって、本発明のプリプレグおよび繊維強化複合材料について、さらに具体的に説明する。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量%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。

40

【0088】

<実施例で用いた材料>

（1）構成要素〔A〕：炭素繊維

・“トレカ（登録商標）” T800S-24K-10E（繊維数24000本、繊維度：1,033tex、引張弾性率：294GPa、密度1.8g/cm³、東レ（株）製）。

【0089】

（2）構成要素〔B〕：1分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂

50

・ “スミエポキシ（登録商標）” E L M 4 3 4（成分：テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、住友化学（株）製、25 の粘度： 2.2×10^4 m P a ・ s、エポキシ当量：119）。

・ “スミエポキシ（登録商標）” E L M 1 2 0（成分：トリグリシジル - m - アミノフェノール、住友化学（株）製、25 の粘度： 2.0×10^4 m P a ・ s、エポキシ当量：118）。

・ “E P I C L O N（登録商標）” H P - 4 0 3 2（成分：ナフタレン型エポキシ樹脂、D I C（株）製、25 の粘度： 2.4×10^4 m P a ・ s、エポキシ当量：153）。・ “E P I C L O N（登録商標）” 8 3 0（成分：ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、D I C（株）製、25 の粘度： 3500 m P a ・ s、エポキシ当量：172.5）。

・ G A N（N，N - ジグリシジルアニリン、日本化薬（株）製、25 の粘度： 130 m P a ・ s、エポキシ当量：125）。

【0090】

（3）構成要素 [C]：芳香族アミン化合物

・ “セイカキュア（登録商標）” S（4，4’ - ジアミノジフェニルメタン、セイカ（株）製、アミン当量：62）

・ 3，3’ - D A S（3，3’ - ジアミノジフェニルスルホン、小西化学工業（株）製、アミン当量：62）。

【0091】

（4）構成要素 [D]：ポリアリールエーテル骨格を有する熱可塑性樹脂

・ “V I R A N T A G E（商標登録）” V W - 1 0 7 0 0 R F P（成分；末端水酸基ポリエーテルスルホン、ソルベイ・スペシャリティ・ポリマーズ製）

・ “スミカエクセル（登録商標）” P E S 5 0 0 3 P（ポリエーテルスルホン、住友化学（株）製）。

【0092】

（5）構成要素 [E]：熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる粒子

・ 下記の製造方法で得られたエポキシ改質ナイロン粒子 A（数平均粒径： $13 \mu\text{m}$ ）

透明ポリアミド（“グリルアミド（登録商標）” T R 5 5、エムスケミー・ジャパン（株）製）90部、エポキシ樹脂（“j E R（登録商標）” 8 2 8、三菱化学（株）社製）7.5部および硬化剤（“トーマイド（登録商標）” # 2 9 6、（株）ティーアンドケイ東華製）2.5部を、クロロホルム300部とメタノール100部の混合溶媒中に添加して均一溶液を得た。次に、得られた均一溶液を塗装用のスプレーガンを用い、攪拌している3000部の n - ヘキサンの液面に向かって霧状に吹き付けて溶質を析出させた。析出した固体を濾別し、n - ヘキサンの液面で良く洗浄した後に、100 の温度で24時間の真空乾燥を行い、球状のエポキシ改質ナイロン粒子 A を得た。

【0093】

（6）構成要素 [E] 以外の樹脂粒子

・ “グリルアミド（登録商標）” T R - 5 5 粒子（“グリルアミド（登録商標）” - T R 5 5 を原料として作製した、数平均粒子径 $13 \mu\text{m}$ 、 $60 \mu\text{m}$ の粒子）

・ 東レナイロン微粒子 S P - 1 0（東レ（株）製、数平均粒径： $10 \mu\text{m}$ ）

・ “トーロン（登録商標）” 4 2 0 3 L（ポリアミドイミド、平均粒径： $15 \mu\text{m}$ ）

・ 下記の製造方法で得られたポリカーボネート粒子（数平均粒径： $13 \mu\text{m}$ ）

“タフロン（登録商標）” A 2 2 0 0（ポリカーボネート、出光興産（株）製）5 g、N - メチル - 2 - ピロリドン40 g、“ゴーセノール（登録商標）” G L - 0 5（ポリビニルアルコール、日本合成化学（株）製）5 gを加え80 に加熱し、ポリマーが溶解するまで攪拌を行った。溶解後、80 に温度を維持したまま450 r p mで攪拌しながら、貧溶液として100 gのイオン交換水を送液ポンプを経由し、1.64 g / 分で滴下した。得られた懸濁液を濾過し、イオン交換水100 gで洗浄し、濾別したものを10時間凍結乾燥を行い、球状のポリカーボネート粒子を得た。

【0094】

10

20

30

40

50

なお、数平均粒径は、後述する各種評価方法の「(1)構成要素[E]の数平均粒径測定」に従って測定したものである。

【0095】

<各種評価方法>

(1)構成要素[E]または樹脂粒子の数平均粒径測定

構成要素[E]または樹脂粒子について、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、任意の粒子100個の粒子について、その粒子の外接する円の直径を粒径として計測後、平均した値を構成要素[E]または樹脂粒子の数平均粒径とした。

【0096】

(2)構成要素[B]またはエポキシ樹脂の粘度測定

構成要素[B]またはエポキシ樹脂について、JIS Z 8803(2011)における「円すい-板形回転粘度計による粘度測定方法」に従い、標準コーンローター(1°34'×R24)を装備したE型粘度計(東機産業(株)、TVE-30H)を使用して、25において回転速度10回転/分で測定し、測定開始から1分後に得られた値を構成要素[B]またはエポキシ樹脂の粘度とした。

【0097】

(3)構成要素[E]または樹脂粒子のガラス転移温度(Tg)測定

構成要素[E]または樹脂粒子から質量10mgの試料を採取し、JIS K 7121(1987)に従い、中間点ガラス転移温度(Tmg)を測定した。測定には示差走査型熱量計DSC Q2000(ティー・エイ・インスツルメント社製)を用い、20~300の範囲の温度を10/分の昇温速度で2回測定し、平均値を求めた。

【0098】

(4)構成要素[E]または樹脂粒子の引張破断伸度測定

構成要素[E]または樹脂粒子を金型に充填し、250で40kgf/cm²の圧力をかけて樹脂板を作製し、JIS K 7161-2(2014)に記載の小形試験片1B B型に加工を行い、JIS K 7161-1(2014)に従い、インストロン万能試験機(インストロン社製)を用いて速度1mm/分で引張り、測定した値を引張破断伸度の値とした。

【0099】

(5)構成要素[E]または樹脂粒子の耐溶剤性測定

構成要素[E]または樹脂粒子を金型に充填し、250で40kgf/cm²の圧力をかけて樹脂板を作製し、幅20mm、長さ20mmに切り出した。得られた試験片をメチルエチルケトン(MEK)100mlに浸漬させ、24時間沸騰還流させた後、マイクロスコプVHX-5000(キーエンス社製)にて200倍以上に拡大して試験片表面全体の観察を行い、発生したクラックの数を測定した。

【0100】

(6)エポキシ樹脂組成物の複素粘性率測定

各実施例および比較例で得られた構成要素[B]~[D]を含む第2樹脂組成物の複素粘性率、および構成要素[B]~[E]を含む第1樹脂組成物は、動的粘弾性装置ARES-G2(ティー・エイ・インスツルメント社製)を用い、上下部測定治具に直径40mmの平板のパラレルプレートを用い、上部と下部の治具間距離が1.0mmとなるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード(測定周波数:0.5Hz)で、測定温度範囲40~140を昇温速度1.5/分で測定した。

【0101】

(7)エポキシ樹脂組成物の損失係数tanδ測定

各実施例および比較例で得られた構成要素[B]~[E]を含む第1樹脂組成物は、動的粘弾性装置ARES-G2(ティー・エイ・インスツルメント社製)を用い、上下部測定治具に直径8mmの平板のパラレルプレートを用い、上部と下部の治具間距離が0.5mmとなるように該エポキシ樹脂組成物をセット後、ねじりモード(測定周波数:1.6

10

20

30

40

50

H z) で、測定温度範囲 10 ~ 60 を昇温速度 1.5 / 分で測定した。

【0102】

(8) プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲に存在する構成要素の評価

各実施例および比較例で得られたプリプレグを、2 枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板間に挟持して密着させ、7 日間かけて徐々に 150 ℃ 迄温度を上昇させてプリプレグをゲル化および硬化させて板状の硬化物を作製した。硬化後、プリプレグを樹脂板との密着面と垂直な方向 (厚み方向) に切断し、断面を研磨した。落射照明型光学顕微鏡を用いてプリプレグ断面を 200 倍以上に拡大し、上下面が視野内に納まるようにして写真撮影した。断面写真の横方向の 5 ヲ所でポリ四フッ化エチレン樹脂板間の間隔を測定し、その平均値をプリプレグの平均厚みとした。

10

【0103】

また、この写真より、プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲において、構成要素 [A] である炭素繊維の有無を確認した。

【0104】

(9) プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 9 % 以内の範囲に存在する構成要素 [E] の粒子または樹脂粒子の存在率評価

各実施例および比較例で得られたプリプレグを、前記 (8) の手法によりプリプレグの平均厚みを測定した。このプリプレグ硬化物の写真に、プリプレグ硬化物の両表面から、プリプレグの平均厚みの 9 % の深さの位置に、プリプレグの表面と平行な線を 2 本引き、プリプレグの表面と該平行線の間に存在する構成要素 [E] の粒子または樹脂粒子について合計面積と、プリプレグの厚みに渡って存在する全粒子の合計面積を求め、プリプレグの厚さ 100 % に対して、プリプレグの表面から 9 % の深さの範囲に存在する粒子の存在率を計算した。ここで、粒子の合計面積は、断面写真から粒子部分を切り抜き、その質量から換算して求めた。

20

【0105】

(10) プリプレグ中の炭素繊維の体積含有率 (V f) 測定

先ず、JIS K 7071 (1988) に記載のある「単位面積当たりプリプレグ質量、単位面積当たり炭素繊維質量、樹脂質量含有率および繊維質量含有率」の試験方法に従い、単位面積当たり炭素繊維質量を測定した。具体的には各実施例および比較例で得られたプリプレグから 100 × 100 mm の試験片を切り出し、任意の 5 点の厚みを測定して平均値を平均厚みとし、体積を計算した。次いで、23 ℃ の温度において、試験片をビーカーに入れて約 200 ml のメチルエチルケトン (MEK) を入れ、15 分間超音波照射を行い攪拌した。予め質量を測定したガラスフィルタを用いて上澄み液をろ過した後、構成要素 [A] である炭素繊維が残っているビーカーに MEK を入れ、前記操作を 3 回繰り返し行った。3 回目の操作終了後、炭素繊維もガラスフィルタに移し、吸引濾過した。ろ過後、炭素繊維をガラスフィルタごと、105 ℃ の温度で 90 分間、乾燥機中で乾燥し、デシケーター中で 45 分間以上冷却した後、炭素繊維が入ったままのガラスフィルタの質量を測定し、予め測定していたガラスフィルタの質量を差し引いた値を炭素繊維の質量とした。炭素繊維メーカーから提示されている炭素繊維の密度を使用し、測定で得られた炭素繊維質量から体積を算出した。得られた炭素繊維の体積を、初めに算出した試験片の体積で割返すことで V f を算出した。測定は 3 回行い、平均値をプリプレグの V f (体積 %) とした。

30

40

【0106】

(11) プリプレグ擦過評価

各実施例および比較例で得られたプリプレグを、繊維方向に 800 mm、繊維と直交方向に 6.35 mm の大きさに切り出し、得られたプリプレグ試験片の質量を電子天秤により測定した。次いで、切り出したプリプレグ試験片の長手方向端部に 1.5 kg の負荷をかけながら、C0.1 で糸面取りされた 10 mm 厚みのアルミ板の端面に対して 90 ° の角度で 5 秒間かけて 700 mm 擦過させた。擦過させたプリプレグ試験片の質量を先の電

50

子天秤で測定し、次式(1)で質量変化率を算出した値をプリプレグ試験片の質量変化率(%)とした。

$$W0 = (W1 - W2) / W1 \times 100 \dots \dots \text{式(1)}$$

W0 : 質量変化率(%)

W1 : 擦過前のプリプレグ質量(g)

W2 : 擦過後のプリプレグ質量(g)。

【0107】

(12) プリプレグ張り付き性評価

各実施例および比較例で得られたプリプレグを、繊維方向に800mm、繊維と直交方向に6.35mmの大きさに切り出す。次いで、 35 ± 2 、相対湿度 $50 \pm 10\%$ の環境下で、切り出したプリプレグ試験片を鏡面加工されたSUS404製の垂直板にJIS Z 0237(2009)に従い、2kgの圧着ローラー(株式会社イマダ製APR-97)を用いて、10mm/sの速度で合計2往復圧着し、張り付けた。1時間後のプリプレグ試験片の剥がれ状況を評価し、プリプレグ試験片が板から剥がれずにいたものは「○」、一部でも剥がれていたものを「×」とそれぞれ判定した。

【0108】

(13) 繊維強化複合材料の開口形(モード1)層間破壊靱性(G_{Ic})測定方法

各実施例および比較例で得られたプリプレグに含まれる炭素繊維の繊維方向を同方向に揃えて12ply積層し、初期亀裂を作製するため、厚み0.015mm厚みPTFEフィルムを二つ折したものを6ply目と7ply目の間に配置した。積層したプリプレグをナイロンフィルムで隙間のないように覆い、オートクレーブ中で昇温速度 1.5 /分で 180 まで昇温した後、温度 180 、圧力 700 kPaで2時間加熱加圧して硬化した。炭素繊維方向(0°)を長さ方向とし、幅 25 mm、長さ 250 mmに切り出し、JIS K 7086(1993)に従い、ピン負荷用ブロック(長さ 25 mm、アルミ製)を試験片端(フィルム挟んだ側)に接着した。き裂進展を観察しやすくするため、試験片両面側に白色塗料を塗り、JIS K 7086(1993)付属書1に従い、インストロン万能試験機(インストロン社製)を用いて試験を行った。クロスヘッドスピードはき裂進展が 20 mmに到達するまでは 0.5 mm/分、 20 mm到達後は 1 mm/分とした。JIS K 7086(1993)に従い、荷重、変位およびき裂長さから、開口形(モード1)層間破壊靱性(G_{Ic})を算出した。測定した試験片の数は5とし、平均値を G_{Ic} とした。

【0109】

(14) 繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度(CAI)測定方法

各実施例および比較例で得られたプリプレグに含まれる炭素繊維の長手方向を 0° とし、 $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]$ を基本として3回繰り返したものを対称に積層し、合計 24 plyの疑似等方予備積層体とした。得られた予備積層体をオートクレーブにセットし、 0.6 MPaの圧力で、室温から 180 の温度まで1分間に 1.7 ずつ昇温し、 180 の温度下で2時間かけて硬化して繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料から、縦 150 mm×横 100 mmの矩形試験片を切り出し、試験片の中心にJIS K 7089(1996)に従って試験片の厚さ 1 mmあたり 6.7 Jの落錘衝撃を与えた後、JIS K 7089(1996)に従い残存圧縮強度を測定した。測定は6回行い、平均値を衝撃後圧縮強度(CAI)(MPa)とした。

【0110】

(15) 繊維強化複合材料の面内せん断弾性率(IPSM)測定方法

各実施例および比較例で得られたプリプレグに含まれる炭素繊維の長手方向を 0° とし、 $[+45^\circ/-45^\circ]$ を基本として2回繰り返したものを対象に積層し、合計 8 plyの積層体とした。得られた予備積層体をオートクレーブにセットし、 0.6 MPaの圧力で、室温から 180 の温度まで1分間に 1.7 ずつ昇温し、 180 の温度下で2時間かけて硬化して繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料から、縦 230 mm×横 25 mmの矩形試験片を切り出し、JIS K 7019(1999)に従い、面

10

20

30

40

50

内せん断弾性率を測定した。

【 0 1 1 1 】

(1 6) 繊維強化複合材料のガラス転移温度 (T_g) 測定

各実施例および比較例で得られたプリプレグに含まれる炭素繊維の繊維方向を同方向に揃えて 8 p l y 積層した。得られた予備積層体をオートクレーブにセットし、 0 . 6 M P a の圧力で、室温から 1 8 0 の温度まで 1 分間に 1 . 7 ずつ昇温し、 1 8 0 の温度下で 2 時間かけて硬化して繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料から、縦 5 0 m m × 横 1 2 m m の短形試験片を切り出し、メチルエチルケトン (M E K) 中に 7 日間曝露した。曝露後、取り出してから 1 時間以内に J I S K 7 0 9 5 (2 0 1 2) に従い、動的粘弾性装置 A R E S - G 2 (ティー・エイ・インスツルメント社製) を用いて測定した。昇温速度を 5 / 分、周波数は 1 H z とし得られた温度 - 貯蔵弾性率 G' 曲線におけるガラス状態での接線と転移状態での接線との交点温度の値を T_g とした。

10

【 0 1 1 2 】

< 実施例 1 >

次の手法にて、プリプレグを作製した。

【 0 1 1 3 】

(第 2 樹脂組成物の調製)

下記原料を混練装置を用いて混練し、第 2 樹脂組成物を調製した。

・構成要素 [B]

“ スミエポキシ (登録商標) ” E L M 4 3 4 (住友化学 (株) 製) 9 0 質量 %

20

(2 5 における粘度 : $2.2 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)

“ E P I C L O N (登録商標) ” 8 3 0 (D I C (株) 製) 1 0 質量 %

・構成要素 [C]

3 , 3 ' - D A S (小西化学工業 (株) 製) 3 5 質量 %

・構成要素 [D]

“ スミカエクセル (登録商標) ” P E S 5 0 0 3 P (住友化学 (株) 製) 1 0 質量 %。

【 0 1 1 4 】

また、前記した各種評価方法の「 (6) エポキシ樹脂組成物の複素粘弾性測定」に従って、粘度測定を行った結果、 8 0 の温度における複素粘性率 η^* が $1.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

30

【 0 1 1 5 】

(第 1 樹脂組成物の調製)

下記原料を混練装置を用いて混練し、第 1 樹脂組成物を調製した。

・構成要素 [B]

“ スミエポキシ (登録商標) ” E L M 4 3 4 (住友化学 (株) 製) 9 0 質量 %

(2 5 における粘度 : $2.2 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)

“ E P I C L O N (登録商標) ” 8 3 0 (D I C (株) 製) 1 0 質量 %

・構成要素 [C]

3 , 3 ' - D A S (小西化学工業 (株) 製) 6 6 質量 %

・構成要素 [D]

40

“ スミカエクセル (登録商標) ” P E S 5 0 0 3 P (住友化学 (株) 製) 2 5 質量 %。

・構成要素 [E]

エポキシ改質ナイロン粒子 A (数平均粒径 : $1.3 \mu\text{m}$) 8 0 質量 %

(熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率 : 9 0 : 1 0)

(ガラス転移温度 : 1 7 2 、引張破断伸度 : 2 0 %)

(2 4 時間 M E K 沸騰還流後のクラック発生数 : 0 個)。

【 0 1 1 6 】

また、前記した各種評価方法の「 (6) エポキシ樹脂組成物の複素粘弾性測定」に従って、粘度測定を行った結果、 8 0 の温度における粘度が $1.4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

50

【 0 1 1 7 】

さらに、前記した各種評価方法の「(7) エポキシ樹脂組成物の損失係数 $\tan \delta$ 測定」に従って、損失係数 $\tan \delta$ を測定した結果、1 2 ~ 2 5 における損失係数 $\tan \delta$ の最小値は 0 . 2 であり、本発明の条件 (V) を満足する結果であった。また、2 5 ~ 4 5 における損失係数 $\tan \delta$ の最大値は 2 . 4 であった。

【 0 1 1 8 】

なお、構成要素 [C] の含有量は、構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] の活性水素数のモル比が 1 . 3 となる量である。

【 0 1 1 9 】

(プリプレグの作製)

前記にて得られた第 2 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 3 9 . 5 g / m² の樹脂フィルム 1 を 2 枚作製した。同様に前記にて得られた第 1 樹脂組成物を離型紙上に塗布して、樹脂目付が 2 9 . 0 g / m² の樹脂フィルム 2 を 2 枚作製した。

【 0 1 2 0 】

次に、繊維目付が 2 6 8 g / m² のシート状となるように一方向に配列させた構成要素 [A] である炭素繊維に、得られた樹脂フィルム 1 を 2 枚、炭素繊維の両面から重ね、最高温度 1 4 5 、最大圧力 1 M P a の条件で加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させ、プリプレグ前駆体を得た。

【 0 1 2 1 】

得られたプリプレグ前駆体に、樹脂フィルム 2 を 2 枚プリプレグ前駆体の両面から重ね、最高温度 1 4 5 、最大圧力 1 M P a の条件で加熱加圧してプリプレグを得た。

【 0 1 2 2 】

(プリプレグ特性の評価)

得られたプリプレグを前記した各種評価方法の「(1 0) プリプレグ中の炭素繊維の体積含有率 (V f) 測定」に従い、V f を測定した結果、6 3 体積 % であり、構造用部材に適したものであった。

【 0 1 2 3 】

得られたプリプレグについて、プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲に存在する構成要素の評価を前記した各種評価方法の「(8) プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲に存在する構成要素の評価」に従い行った結果、プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 7 % 以内の範囲に構成要素 [A] を含まなかった。また、プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 9 % 以内の範囲に存在する構成要素 [E] の粒子の存在率を前記した各種評価方法の「(9) プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 9 % 以内の範囲に存在する構成要素 [E] の粒子または樹脂粒子の存在率評価」に従い行った結果、プリプレグの各表面からプリプレグの平均厚みの 9 % 以内の範囲に存在する構成要素 [E] は、構成要素 [E] の全量に対し 9 5 質量 % であった。

【 0 1 2 4 】

得られたプリプレグについて、プリプレグの擦過率を前記した各種評価方法の「(1 1) プリプレグ擦過評価」に従い行った結果、測定前のプリプレグ試験片との質量変化率が 0 . 0 1 % であった。また、前記した各種評価方法の「(1 2) プリプレグの張り付き性評価」に従い評価した結果、プリプレグ試験片が板から剥がれなかったため、良好な張り付き性であった。

【 0 1 2 5 】

(繊維強化複合材料特性の評価)

得られたプリプレグを用い、前記した各種評価方法の「(1 3) 繊維強化複合材料の開孔形 (モード 1) 層間破壊靱性 (G I c) 測定方法」、および「(1 4) 繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度 (C A I) 測定方法」に従い、繊維強化複合材料を作製して得られたパネルの G I c 測定および C A I 測定を行った結果、G I c は 4 5 5 J / m² と高く、C A

10

20

30

40

50

I は 3 8 7 M P a と高い値であった。

【 0 1 2 6 】

< 実施例 2 ~ 1 5 >

表 1 および表 2 に示すように第 1 樹脂組成物の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様に第 1 樹脂組成物、および第 2 樹脂組成物を作製し、2 段含浸ホットメルト法にてプリプレグを得た後、繊維強化複合材料を作製して各種評価を行った。なお、第 2 樹脂組成物は実施例 1 と同じとした。

【 0 1 2 7 】

各種測定の結果は表 1 および表 2 に示すとおりであり、配合比を特定の範囲内で変動させても樹脂特性、プリプレグ特性に問題なく、優れた耐衝撃性を有する繊維強化複合材料が得られた。

10

【 0 1 2 8 】

< 実施例 1 6 >

表 2 に示すように第 1 樹脂組成物の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様に第 1 樹脂組成物、および第 2 樹脂組成物を作製し、2 段含浸ホットメルト法にてプリプレグを得た後、繊維強化複合材料を作製して各種評価を行った。なお、第 2 樹脂組成物は実施例 1 と同じとした。

【 0 1 2 9 】

各種測定の結果は表 2 に示すとおりであり、樹脂特性、プリプレグ特性に問題なく、優れた耐衝撃性を有する繊維強化複合材料が得られた。ただし、2 5 ~ 4 5 における $\tan \delta$ の最大値が 2 . 0 と低く、プリプレグの張り付き性評価は不良であった。

20

【 0 1 3 0 】

< 比較例 1 ~ 1 2 >

表 3 に示すように、第 1 樹脂組成物の組成を変更した以外は、実施例 1 と同様に第 1 樹脂組成物、および第 2 樹脂組成物を作製し、2 段含浸ホットメルト法にてプリプレグを得た後、繊維強化複合材料を作製して各種評価を行った。なお、第 2 樹脂組成物は実施例 1 と同じとした。

【 0 1 3 1 】

実施例 1 と比較例 1 を比べると、比較例 1 は 2 5 における粘度が $2 . 0 \times 1 0^4 \text{ m P a} \cdot \text{s}$ 以上のエポキシ樹脂が 8 0 質量% 未満であるため、得られる第 1 樹脂組成物の 1 2 ~ 2 5 における $\tan \delta$ の最小値が 1 . 2 と高く、プリプレグの擦過率（試験片質量変化率）においても 0 . 3 8 % と樹脂が付着しやすいことが分かる。

30

【 0 1 3 2 】

比較例 2 ~ 5 は、樹脂粒子として本発明で規定する構成要素 [E] とは異なる材料を使用しているため、例えば実施例 1 と対比させると C A I、 G_{Ic} 、I P S M などの繊維強化複合材料特性が劣っていることが分かる。

【 0 1 3 3 】

比較例 6 および 7 は、構成要素 [B] 中のエポキシ基数に対する構成要素 [C] 中の活性水素数のモル比が、本発明で規定する範囲を外れているため、モル比が小さい場合は 1 2 ~ 2 5 における $\tan \delta$ の最小値が 1 . 0 を超え、モル比が大きい場合は、複素粘性率 η^* が本発明で規定する範囲から外れ、繊維強化複合材料の T_g が低くなることが分かる。

40

【 0 1 3 4 】

比較例 8 および 9 は、樹脂粒子（構成要素 [E] ）の含有量が本発明の規定から外れているため、含有量が低い場合は得られる繊維強化複合材料の C A I が低く、含有量が高い場合は複素粘性率 η^* が本発明で規定している範囲から外れることが分かる。

【 0 1 3 5 】

比較例 1 0 および 1 1 は、構成要素 [D] の含有量が本発明の規定から外れているため、含有量が低い場合は複素粘性率 η^* が低くなり、得られる第 1 樹脂組成物の 1 2 ~ 2 5 における $\tan \delta$ の最小値が 1 . 5 と高く、プリプレグの擦過率（試験片質量変化率）

50

においても0.41%と樹脂が付着しやすいことが分かる。含有量が高い場合は複素粘性率 η^* が本発明で規定する範囲から外れることが分かる。

【0136】

比較例12は、プリプレグの各表面から9%以内の範囲に存在する構成要素[E]の量が本特許の規定範囲外である83%であるため、得られた繊維強化複合材料のCAIが低く、耐衝撃性が劣っていることが分かる。

【0137】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
		質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
構成要素[B]	"スミエポキシ(登録商標)"ELM434 (25°Cの粘度: 2.2×10^4 mPa·s)	90	90	100	80	80	80	80	80
	"スミエポキシ(登録商標)"ELM120 (25°Cの粘度: 2.0×10^4 mPa·s)	0	0	0	0	0	0	0	0
	"EPICLON(登録商標)"HP-4032 (25°Cの粘度: 2.4×10^4 mPa·s)	0	0	0	0	0	0	0	0
	"EPICLON(登録商標)"830 (25°Cの粘度: 3500 mPa·s)	10	10	0	20	20	20	20	20
	GAN (25°Cの粘度: 130 mPa·s)	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[C]	3,3'-DAS	66	35	68	49	49	49	49	0
	"セリカキュア(登録商標)"S	0	0	0	0	0	0	0	49
構成要素[D]	"スミカエクスセル(登録商標)"PES5003P (数平均粒径: 13 μ m)	25	25	25	25	15	25	20	20
	"VIRANTAGE(商標登録)"VW-10700RFP (数平均粒径: 13 μ m)	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[E]	エポキシ改質ナイロン粒子A (数平均粒径: 13 μ m)	80	80	80	80	80	50	80	80
	"グリルアミド(登録商標)"TR-55粒子 (平均粒径: 13 μ m)	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[E]以外の樹脂粒子	ナイロン微粒子SP-10(平均粒径: 10 μ m)	0	0	0	0	0	0	0	0
	"トーロン(登録商標)"4203L(平均粒径: 15 μ m)	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[B]中のエポキシ基数に対する 構成要素[C]中の活性水素数のモル比	ポリカーボネート粒子(平均粒径: 13 μ m)	0	0	0	0	0	0	0	0
	25°Cにおける複素粘性率 η^*	1.3	0.7	1.3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
構成要素[B]または エポキシ樹脂の物性	熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$	2.2 $\times 10^4$
	数平均粒径	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10
構成要素[E]または 樹脂粒子の物性	ガラス転移温度	13	13	13	13	13	13	13	13
	引張破断強度	172	172	172	172	172	172	172	172
第1樹脂組成物	24時間MEK沸騰還流後のクラック発生数	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20
	80°Cにおける複素粘性率 η^*	0	0	0	0	0	0	0	0
第2樹脂組成物	12~25°Cにおけるtan δ の最小値	1.4 $\times 10^3$	1.1 $\times 10^3$	1.4 $\times 10^3$	1.3 $\times 10^3$	3.0 $\times 10^2$	1.0 $\times 10^3$	1.2 $\times 10^3$	1.2 $\times 10^3$
	25~45°Cにおけるtan δ の最大値	0.2	0.3	0.2	0.4	1.0	0.6	0.8	0.7
プリプレグ特性	80°Cにおける複素粘性率 η^*	2.4	2.6	2.2	2.3	3.2	3.3	3.3	2.2
	繊維堆積含有率(Vf)	14	13	13	14	13	17	15	15
繊維強化複合材料特性	透過率(試験片質量変化率)	63	60	61	61	58	60	59	55
	プリプレグの各表面から第1樹脂組成物が存在する範囲	0.01	0.03	0.01	0.03	0.08	0.05	0.05	0.07
CAI	プリプレグの各表面から9%以内の範囲に存在する構成要素[E]の量	7	7	7	7	7	7	7	7
	プリプレグの張り付き性	95	91	96	93	92	92	90	91
IPSM(MEK7日浸漬)	G _c	—	—	—	—	—	—	—	—
	CAI	455	464	453	446	425	431	429	439
OM-Tg(DMA)	IPSM(MEK7日浸漬)	387	376	391	381	383	305	375	342
	CAI	4.3	4.1	4.2	4.1	4.2	4.2	4.2	4.2
注: 構成要素[C]、構成要素[D]および構成要素[E]の含有率は、構成要素[C]の含有量、構成要素[B]中のエポキシ基数に対する構成要素[C]の活性水素数のモル比が上記値となる。	CAI	202	198	201	196	200	202	198	199
	CAI	—	—	—	—	—	—	—	—

【0138】

10

20

30

40

50

【表 2】

【表 2】		項目	単位	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
構成要素[B]	構成要素[B]	"スエポキン(登録商標)"ELM434 (25℃の粘度: 2.2×10^4 mPa·s)	質量%	90	90	100	80	80	80	80	80
		"スエポキン(登録商標)"ELM120 (25℃の粘度: 2.0×10^4 mPa·s)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
		"EPICLON(登録商標)"HP-4032 (25℃の粘度: 2.4×10^4 mPa·s)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
		"EPICLON(登録商標)"830 (25℃の粘度: 3500 mPa·s)	質量%	10	10	0	20	20	20	20	20
		GAN (25℃の粘度: 130 mPa·s)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[C]	構成要素[C]	3, 3'-DAS	質量%	66	49	49	49	49	64	34	49
		"セイクキア(登録商標)"S	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[D]	構成要素[D]	"スミカエクセル(登録商標)"PES5003P	質量%	25	25	25	25	25	25	25	25
		"VIRANTAGE(商標登録)"VW-10700RFP	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[E]	構成要素[E]	エポキシ改質ナイロン粒子A (数平均粒径: 13 μm)	質量%	80	80	80	65	75	80	80	80
		"グリアミド(登録商標)"TR-55粒子 (平均粒径: 13 μm)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
構成要素[E]以外の 樹脂粒子	構成要素[E]以外の 樹脂粒子	ナイロン微粒子SP-10(平均粒径: 10 μm)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
		"トロン(登録商標)"4203L(平均粒径: 15 μm)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
		ポリカーボネート粒子(平均粒径: 13 μm)	質量%	0	0	0	0	0	0	0	0
		構成要素[B]中のエポキシ基数に対する 構成要素[C]中の活性水素数のモル比	—	1.3	0.9	1.2	1.0	1.0	1.3	0.7	1.0
		25℃における複素粘性率 η^*	mPa·s	2.2×10^4	2.0×10^4	2.4×10^4	2.2×10^4	2.2×10^4	2.2×10^4	2.2×10^4	2.4×10^4
構成要素[E]または 樹脂粒子の物性	構成要素[E]または 樹脂粒子の物性	熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の含有比率	質量%	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10	90:10
		数平均粒径	μm	13	13	13	13	13	13	13	13
		ガラス転移温度	℃	172	172	172	172	172	172	172	172
		引張強断伸度	%	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20	≥ 20
		24時間MEK沸騰還流後のクラック発生数	個	0	0	0	0	0	0	0	0
第1樹脂組成物	第1樹脂組成物	80℃における複素粘性率 η^*	Pa·s	1.1×10^3	1.0×10^3	1.5×10^3	1.0×10^3	1.0×10^3	1.4×10^3	1.1×10^3	1.5×10^3
		12~25℃におけるtan δ の最小値	—	0.2	0.6	0.4	0.6	0.4	0.2	0.3	0.3
		25~45℃におけるtan δ の最大値	—	2.4	3.1	2.6	2.9	2.5	2.4	2.6	2.0
		80℃における複素粘性率 η^*	Pa·s	10	15	15	17	17	14	13	14
		繊維増粘含有率(Vf)	体積%	63	60	59	60	60	63	60	60
第2樹脂組成物	第2樹脂組成物	擦過率(試験片質量変化率)	%	0.01	0.05	0.02	0.05	0.05	0.01	0.03	0.02
		プリブレグの各表面から第1樹脂組成物が存在する範囲	質量%	7	7	7	7	7	7	7	7
		プリブレグの各表面から9%以内の範囲に 存在する構成要素[E]の量	質量%	85	86	87	91	95	95	91	91
		プリブレグの張り付き性	—	○	○	○	○	○	○	○	×
		G _{IC}	J/m ²	443	413	426	445	454	455	464	442
繊維強化 複合材料特性	繊維強化 複合材料特性	CAI	MPa	305	315	325	395	394	387	376	323
		IPSM(MEK7日浸漬)	GPa	4.3	4.2	4.1	4.2	4.2	4.3	4.1	4.2
		CM-Tg(DMA)	℃	202	195	203	202	202	202	200	200
		注: 構成要素[C]、構成要素[D]および構成要素[E]の含有率(質量%)は構成要素[B]の質量を100質量%とした値である。なお、構成要素[C]の含有量は、構成要素[B]中のエポキシ基数に対する 構成要素[C]の活性水素数のモル比が上記値となる。									

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 武田直也
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

審査官 磯部 洋一郎

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 4 1 6 5 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 6 1 5 0 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 6 7 8 1 (W O , A 1)
特表 2 0 1 2 - 5 2 8 2 2 4 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 0 1 9 0 4 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 8 3 1 6 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 1 6 4 8 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 8 2 3 9 4 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 7 4 3 5 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 4 4 5 0 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 0 / 1 0 9 9 2 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 J 5 / 2 4