

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133033 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01) *C08G 59/50* (2006.01)
B32B 5/00 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057160
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 21 日(21.03.2012)
- (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 2011-076090 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
特願 2011-076102 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦
テナックス株式会社 (TOHO TENAX CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目
2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 貴也
(SUZUKI Takaya) [JP/JP]; 〒4110941 静岡県駿東郡
長泉町上土狩 2 3 4 番地 東邦テナックス株式
会社内 Shizuoka (JP). 石渡 豊明 (ISHIWATA
Toyoaki) [JP/JP]; 〒4110941 静岡県駿東郡長泉町上
土狩 2 3 4 番地 東邦テナックス株式会社内
Shizuoka (JP). 鈴木 慶宜 (SUZUKI Yoshinori)
[JP/JP]; 〒4110941 静岡県駿東郡長泉町上土狩 2
3 4 番地 東邦テナックス株式会社内 Shizuoka
(JP). 沼田 博 (NUMATA Hiroshi) [JP/JP]; 〒4110941

静岡県駿東郡長泉町上土狩 2 3 4 番地 東邦テ
ナックス株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 高畑 靖世, 外 (TAKAHATA Yasuyo et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 3 丁目 1 番 4 号 メゾンサンシャイン 1004 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, HN, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PREPREG AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: プリプレグ及びその製造方法

[図1]

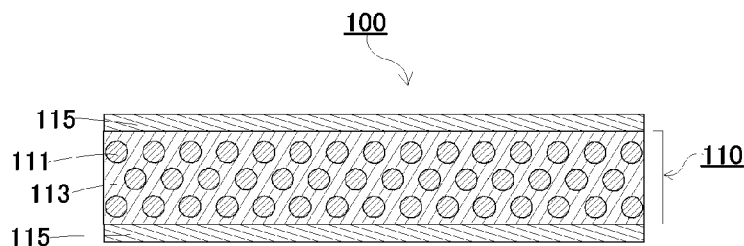


Fig.1

(57) Abstract: The present invention provides a prepreg comprising: a primary pre-preg made of a reinforced fiber substrate and an epoxy resin composition containing at least epoxy resin and thermoplastic resin impregnated into the reinforcing fiber that forms the reinforced fiber substrate; and a surface layer made of epoxy resin composition containing at least an epoxy resin and an epoxy resin-soluble thermoplastic resin that dissolves in the epoxy resin, the surface layer being formed on one or both surfaces of the primary prepreg; the prepreg being characterized in that only one of either the epoxy resin composition of the primary prepreg or the epoxy resin composition of the surface layer contains a hardening agent for an epoxy resin.

(57) 要約: 本発明により、強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸された、少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物とからなる 1 次プリプレグと、該 1 次プリプレグの片面又は両面に形成される、少なくともエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物からなる表面層と、からなるプリプレグであって、1 次プリプレグのエポキシ樹脂組成物と表面層のエポキシ樹脂組成物のどちらか一方のみがエポキシ樹脂の硬化剤を含むことを特徴とするプリプレグが提供される。

WO 2012/133033 A1

明 細 書

発明の名称： プリプレグ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、保存安定性が優れるプリプレグ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維と樹脂とからなる複合材料は、軽量、高強度、高弾性率である等の理由により、航空機、スポーツ・レジャー、一般産業に広く利用されている。複合材料は、炭素繊維と樹脂とが予め一体化されているプリプレグを経由して製造されることが多い。

[0003] プリプレグを構成する樹脂には、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が使用されている。特に、タック性及びドレープ性が高く、成形自由度が高い熱硬化性樹脂を用いたプリプレグが広く使用されている。しかし、熱硬化性樹脂は、一般に低靱性である。そのため、熱硬化性樹脂を用いるプリプレグを使用して作製される複合材料は、一般に耐衝撃性が低い。

[0004] 複合材料の耐衝撃性を改善する方法としては、特許文献 1～5 に記載の方法が知られている。

[0005] 特許文献 1 には、熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を溶解して靱性を向上させた樹脂組成物が開示されている。この樹脂組成物は、溶解する熱可塑性樹脂の量に応じて靱性が向上する。即ち、十分に高い靱性の樹脂組成物を得るためには、熱硬化性樹脂に多量の熱可塑性樹脂を溶解しなければならない。しかし、多量の熱可塑性樹脂が溶解している熱硬化性樹脂は、粘度が著しく高くなる。その結果、プリプレグの製造工程において、強化繊維基材内に十分な量の樹脂を含浸させることが困難となる。強化繊維基材内に十分な量の樹脂が含浸されていないプリプレグを用いて作製される複合材料は、ボイド等の多くの欠陥を内在する。その結果、複合材料の圧縮性能及び損傷許容性などに悪影響を及ぼす。

[0006] 特許文献 2～4 には、強化繊維と熱硬化性樹脂組成物とからなるプリプレ

グの表面に、熱可塑性樹脂の微粒子を局在化させたプリプレグが開示されている。これらのプリプレグは、その表面に粒子形状の熱可塑性樹脂が存在するため、初期のタック性が低い。また、熱硬化性樹脂組成物の硬化反応が経時的に進行するため、プリプレグのタック性やドレープ性が経時的に低下する。硬化反応が進行したプリプレグを用いて作製される複合材料は、ボイド等の欠陥を多く内在する。そのため、硬化反応が進行したプリプレグを用いて作製される複合材料の機械物性は著しく低い。

[0007] 特許文献5には、粒子、繊維又はフィルムの形態を有する熱可塑性樹脂が、プリプレグの片面又は両面の表面近傍に存在するプリプレグが開示されている。粒子又は繊維の形態を有する熱可塑性樹脂を用いる場合は、前述の特許文献2～4と同様の理由により、タック性が低かったり、得られる複合材料の機械物性が低かったりする。また、フィルムの形態を有する熱可塑性樹脂を用いる場合は、熱硬化性樹脂の利点であるタック性及びドレープ性が失われる。さらには、耐溶剤性が低いなどの熱可塑性樹脂に由来する欠点が、複合材料に顕著に反映される。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭60-243113

特許文献2：特開平07-41575

特許文献3：特開平07-41576

特許文献4：特開平07-41577

特許文献5：特開平08-259713

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、タック性、ドレープ性及び保存安定性が優れるプリプレグであって、耐衝撃性や層間靱性が高い複合材料を作製することができるプリプレグ及びその製造方法を提供すること

である。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、熱硬化性樹脂の硬化剤をプリプレグ内で局在化させることに想到した。そして、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂からなるエポキシ樹脂組成物を強化繊維層内に含浸させて1次プリプレグを作製した。この1次プリプレグの表面に、主としてエポキシ樹脂からなる表面層を一体化させた。このようにして得られるプリプレグの、1次プリプレグのエポキシ樹脂組成物と表面層のエポキシ樹脂組成物のどちらか一方のみにエポキシ樹脂の硬化剤を配合すると、エポキシ樹脂の硬化剤を配合された方のエポキシ樹脂組成物が、通常より高濃度のエポキシ樹脂硬化剤を含んでいるにもかかわらず、得られるプリプレグはタック性、ドレープ性及び保存安定性が優れることを見出した。さらには、該プリプレグは耐衝撃性及び層間靱性が優れる複合材料を作製できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明にかかるプリプレグは、

強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸された、少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成される、少なくともエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物からなる表面層と、

からなるプリプレグであって、

1次プリプレグのエポキシ樹脂組成物と表面層のエポキシ樹脂組成物のどちらか一方のみがエポキシ樹脂の硬化剤を含むことを特徴とするプリプレグである。

[0012] そして、本発明の第1の形態であるプリプレグは、

強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸されたエポキシ樹脂組成物〔A〕とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成されるエポキシ樹脂組成物〔B〕

からなる表面層と、

からなるプリプレグであって、エポキシ樹脂組成物〔A〕、〔B〕がそれぞれ、以下に示す配合であることを特徴とするプリプレグである。

エポキシ樹脂組成物〔A〕：少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、及び熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物

エポキシ樹脂組成物〔B〕：少なくともエポキシ樹脂、及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含み、かつエポキシ樹脂の硬化剤を含まないエポキシ樹脂組成物

[0013] また、本発明の第2の形態であるプリプレグは、

強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸されたエポキシ樹脂組成物〔C〕とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成されるエポキシ樹脂組成物〔D〕からなる表面層と、

とからなるプリプレグであって、エポキシ樹脂組成物〔C〕、〔D〕がそれぞれ、以下に示す配合であることを特徴とするプリプレグである。

エポキシ樹脂組成物〔C〕：少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含み、かつエポキシ樹脂の硬化剤を含まないエポキシ樹脂組成物

エポキシ樹脂組成物〔D〕：少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物

発明の効果

[0014] 本発明のプリプレグは、プリプレグ中でエポキシ樹脂の硬化剤が局在化している。そのため、長期間に亘り、優れたタック性及びドレープ性を示す。その結果、本発明のプリプレグは、長期間保管後においても、ボイドなどの構造欠陥が少ない複合材料を作製することができる。

[0015] 本発明のプリプレグが複数積層されて作製される複合材料は、主としてエポキシ樹脂からなるマトリクス樹脂層が熱可塑性樹脂により改質されている。その結果、衝撃時のクラック伝播が抑制され、耐衝撃性に優れた複合材料

を作製することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明の第1の形態のプリプレグの断面概略を示す説明図である。

[図2]図2(a)～(c)は、本発明の第1の形態のプリプレグが製造される過程を順次示す説明図である。

[図3]図3は、本発明の第2の形態のプリプレグの断面概略を示す説明図である。

[図4]図4(a)～(c)は、本発明の第2の形態のプリプレグが製造される過程を順次示す説明図である。

[図5]図5は、本発明のプリプレグの製造工程の一例を示す概念図である。

符号の説明

- [0017] 100、200・・・プリプレグ
110、210・・・1次プリプレグ
111、211・・・炭素繊維
112、212・・・強化繊維層
113・・・樹脂組成物[A]
213・・・樹脂組成物[C]
113a・・・樹脂Aフィルム
213a・・・樹脂Cフィルム
115・・・樹脂組成物[B]
215・・・樹脂組成物[D]
115a・・・樹脂Bフィルム
215a・・・樹脂Dフィルム
10・・・1次プリプレグ
13a・・・樹脂Aフィルム
14a・・・離型紙
15a・・・樹脂Bフィルム

2 1 . . . 強化繊維層

2 3 . . . 樹脂 A フィルム又は樹脂 C フィルムのロール

2 4 . . . 離型紙の巻き取りロール

2 5 . . . 樹脂 B フィルム又は樹脂 D フィルムのロール

4 0、4 1 . . . 熱ローラー

1 0 1 . . . プリプレグの巻き取りロール

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のプリプレグは、

強化繊維基材と、該強化繊維機材が形成する強化繊維層内に含浸された少なくともエポキシ樹脂と熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成される少なくともエポキシ樹脂とエポキシ樹脂に溶解した熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物からなる表面層と、

からなるプリプレグである。そして、本発明のプリプレグは、1次プリプレグのエポキシ樹脂組成物と表面層のエポキシ樹脂組成物のどちらか一方のみがエポキシ樹脂の硬化剤を含むことを特徴とするプリプレグである。

[0019] 本発明においては、プリプレグ中でエポキシ樹脂の硬化剤が局在化しているため、保管中に、意図しないエポキシ樹脂の硬化反応が進行しにくい。そのため、本発明のプリプレグは長期間に亘り、優れたタック性及びドレープ性を示す。その結果、本発明のプリプレグは、長期間保管後においても、ボイドなどの構造欠陥が少ない複合材料を作製することができる。

[0020] 本発明において、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物には、プリプレグに含まれる全てのエポキシ樹脂を硬化させるのに適した量の硬化剤が含まれている。そのため、本発明で用いる硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、通常のエポキシ樹脂組成物に含まれるよりも多量のエポキシ樹脂硬化剤が含まれている。しかし、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、例えエポキシ樹脂と硬化剤の反応が起こったとしても、硬化剤が過剰であるためかえって、エポキ

シ樹脂の架橋反応による樹脂組成物の硬化が抑えられる。また、プリプレグ中でエポキシ樹脂の硬化剤が局在化しているため、硬化剤が含まれないエポキシ樹脂組成物中では硬化反応が進行しない。そのため、本発明のプリプレグは長期間に亘り、タック性やドレープ性が低下しない。

[0021] 本発明において、硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の量は、用いるエポキシ樹脂や硬化剤の種類に応じて適宜調節される。例えば、芳香族ジアミン化合物を硬化剤として用いる場合、全エポキシ樹脂量 100 質量部に対して 25～55 質量部であることが好ましい。

[0022] 本発明のプリプレグにおいて、1次プリプレグのエポキシ樹脂組成物と表面層のエポキシ樹脂組成物との質量比は 9 : 1～1 : 1 であることが好ましい。

[0023] 以下、本発明のプリプレグについてさらに詳しく説明する。

[0024] [本発明の第 1 の形態] (1次プリプレグに硬化剤を含むプリプレグ)
以下、本発明の第 1 の形態のプリプレグについて説明する。

[0025] (1) プリプレグの構造

本発明の第 1 の形態のプリプレグは、強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸されたエポキシ樹脂組成物 [A] とからなる 1 次プリプレグと、

該 1 次プリプレグの片面又は両面に形成されるエポキシ樹脂組成物 [B] からなる表面層と、が一体化されてなるプリプレグである。

[0026] 図 1 は、本発明の第 1 の形態のプリプレグの断面概略を示す説明図である。図 1 中、100 は本発明の第 1 の形態のプリプレグであり、110 は 1 次プリプレグである。1 次プリプレグ 110 は、炭素繊維 111 からなる強化繊維層と、この強化繊維層内に含浸しているエポキシ樹脂組成物 [A] 113 とから構成されている。1 次プリプレグ 110 の表面には、樹脂組成物 [B] 115 からなる表面層が 1 次プリプレグ 110 と一体となって形成されている。

[0027] 本発明の第 1 の形態のプリプレグにおいて、エポキシ樹脂組成物 [A] に

含まれるエポキシ樹脂とエポキシ樹脂組成物〔B〕に含まれるエポキシ樹脂との質量比は9：1～1：1であることが好ましい。

[0028] (2) 1次プリプレグ

本発明の第1の形態において1次プリプレグは、プリプレグ断面における中央部の強化繊維層と、該強化繊維層に含浸されたエポキシ樹脂組成物〔A〕とからなる。1次プリプレグは、図2(b)及び図2(c)中、1次プリプレグ110として表される。

[0029] 1次プリプレグに用いられる強化繊維基材は、強化繊維を各種形状に加工した基材である。強化繊維基材は、シート状の形態であることが好ましい。強化繊維としては、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエステル繊維、セラミック繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、鈇物繊維、岩石繊維及びスラッグ繊維が使用できる。これらの強化繊維の中でも、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましい。比強度及び比弾性率が高く、軽量かつ高強度の複合材料が得られるため、炭素繊維が特に好ましく、引張強度が高いPAN系炭素繊維が最も好ましい。

[0030] 炭素繊維としては、引張弾性率が170～600GPaであることが好ましく、220～450GPaであることが特に好ましい。また、炭素繊維の引張強度は3920MPa(400kgf/mm²)以上であることが好ましい。このような炭素繊維を用いることにより、複合材料の機械的性質を特に向上できる。

[0031] シート状の強化繊維基材としては、多数本の強化繊維を一方向に引き揃えたシートや、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維を抄紙した紙などが挙げられる。シート状物の厚さは、0.01～3mmが好ましく、0.1～1.5mmがより好ましい。

[0032] (3) エポキシ樹脂組成物〔A〕

エポキシ樹脂組成物〔A〕は、少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤及び熱可塑性樹脂を含有する組成物である。以下、エポキシ樹脂組成物〔A〕に用いられる各成分について説明する。

[0033] (i) エポキシ樹脂

本発明の第1の形態に用いられるエポキシ樹脂は、従来公知のエポキシ樹脂である。これらの中でも、芳香族基を含有するエポキシ樹脂が好ましく、グリシジルアミン構造、グリシジルエーテル構造のいずれかを含有するエポキシ樹脂が特に好ましい。また、脂環族エポキシ樹脂も好適に用いることができる。具体的には、以下に例示されるものを用いることができる。

[0034] グリシジルアミン構造を含有するエポキシ樹脂としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、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-m-アミノフェノール、N, N, O-トリグリシジル-3-メチル-4-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体が例示される。

[0035] グリシジルエーテル構造を含有するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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例示される。

[0036] これらのエポキシ樹脂は、芳香族環構造などに、非反応性置換基を有していても良い。非反応性置換基としては、メチル、エチル、イソプロピルなどのアルキル基、フェニルなどの芳香族基、アルコキシル基、アラルキル基、塩素や臭素などのようなハロゲン基が例示される。

[0037] エポキシ樹脂組成物[A]は、3官能のエポキシ樹脂を1種類以上用いることが好ましい。エポキシ樹脂は、その硬化剤との熱硬化反応により架橋して網目構造を形成する。3官能のエポキシ樹脂を用いる場合、硬化後の架橋密度が高くなるため、優れた機械物性を有する複合材料が得られる。

[0038] エポキシ樹脂組成物[A]とエポキシ樹脂組成物[B]とに用いられているエポキシ樹脂の総量（以下、「全エポキシ樹脂量」ともいう）に対して、3官能のエポキシ樹脂が30質量%以上であることが好ましく、30～70質量%であることが特に好ましい。70質量%を超えると、得られるプリプレグの取扱い性が低下する場合がある。

[0039] 3官能のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂組成物〔A〕に含まれるエポキシ樹脂量に対して、10質量%以上であることが好ましく、20～75質量%であることが特に好ましい。

[0040] 3官能のエポキシ樹脂としては、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-m-アミノフェノールが例示される。

[0041] これらのエポキシ樹脂は単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0042] (i i) 硬化剤

本発明に用いられる硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させる公知の硬化剤である。具体的には、ジシアンジアミド、芳香族アミン系硬化剤の各種異性体、アミノ安息香酸エステル類が挙げられる。ジシアンジアミドは、プリプレグの保存安定性に優れるため好ましい。また、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、4，4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン化合物及びこれらの非反応性置換基を有する誘導体は、耐熱性が高い硬化物を得ることができるため、特に好ましい。さらに、3，3'-ジアミノジフェニルスルホンは、得られる硬化物の靱性が高いため最も好ましい。非反応性置換基とは、上記(i)エポキシ樹脂において説明した通りである。

[0043] アミノ安息香酸エステル類としては、トリメチレングリコール-p-アミノベンゾエートやネオペンチルグリコール-p-アミノベンゾエートが好ましく用いられる。これら硬化剤を用いて硬化させた複合材料は、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体を用いて硬化させた複合材料と比較して、耐熱性は低い、引張伸度が高い。そのため、複合材料の用途に応じて硬化剤は適宜選択される。

[0044] エポキシ樹脂組成物〔A〕に含まれる硬化剤の量は、エポキシ樹脂組成物〔A〕とエポキシ樹脂組成物〔B〕とに用いられている全てのエポキシ樹脂を硬化させるのに適した量であり、用いるエポキシ樹脂や硬化剤の種類に応

じて適宜調節される。例えば、芳香族ジアミン化合物を硬化剤として用いる場合、全エポキシ樹脂量 100 質量部に対して 25～55 質量部であることが好ましい。また、保存安定性の観点から、エポキシ樹脂組成物 [A] に含まれるエポキシ樹脂 100 質量部に対して、30～100 質量部であることが好ましく、30～70 質量部であることが特に好ましい。

[0045] (iii) 熱可塑性樹脂

本発明の第 1 の形態に用いられる熱可塑性樹脂は、従来公知の熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂とに大別される。

[0046] 複合材料の耐衝撃性を高くするためには、エポキシ樹脂組成物 [A] は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂又はエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂を含有していることが必須である。エポキシ樹脂組成物 [A] は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂及びエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の両者を含有していることが特に好ましい。

[0047] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂に完全に溶解する場合は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂とが配合されることが好ましい。一方、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂に一部溶解する場合は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂のみ、又はエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂とが配合されることが好ましい。

[0048] 本発明において、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂とは、複合材料を成形する温度又はそれ以下の温度で、エポキシ樹脂に一部又は全部が溶解し得る熱可塑性樹脂をいう。一部が溶解するとは、後述する「実質的に溶解しない熱可塑性樹脂」を除く意味である。エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート等が挙げられる。これらは、単独で用いても、2 種以上を併用して用いても良い。

[0049] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、プリプレグから複合材料を成形する

硬化過程においてエポキシ樹脂に溶解され、エポキシ樹脂組成物の粘度を増加させてプリプレグから樹脂が流出するのを防ぐ効果もある。

[0050] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂と反応性を有する反応基を有するものが好ましい。エポキシ樹脂と反応性を有する反応基を有するエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、靱性向上効果、耐薬品性、耐熱性、耐湿熱性、及びプリプレグから複合材料を成形する硬化過程における溶解安定性が高いので好ましい。

[0051] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、その全部又は一部を予めエポキシ樹脂に溶解させてから配合することもできるし、エポキシ樹脂に溶解させずに分散粒子として配合することもできる。エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、プリプレグから複合材料を成形する硬化過程において、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂中に溶解することが好ましい。なお、一般的に複合材料を成形する際の温度は100～190℃である。

[0052] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の配合量は、第1の形態のプリプレグに用いられる全エポキシ樹脂量100質量部に対して、5～50質量部が好ましく、15～40質量部がより好ましい。5質量部未満の場合、このプリプレグを用いて作製する複合材料の耐衝撃性が不十分になる場合がある。50質量部を超える場合、粘度が著しく高くなり、エポキシ樹脂組成物[A]の取扱い性が悪化する場合がある。

[0053] また、1次プリプレグの加工性の観点から、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂組成物[A]に含まれるエポキシ樹脂100質量部に対して、5～60質量部となるように配合することが好ましい。

[0054] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の形態は、特に限定されないが、粒子状であることが好ましい。粒子状のエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂組成物中に均質に配合することができる。また、得られるプリプレグの成形性が高い。エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の平均粒子径は、1～50μmであることが好ましく、3～30μmであることが特に好ましい。1μm未満である場合、エポキシ樹脂組成物の粘度が著しく増粘する。その

ため、エポキシ樹脂組成物に十分な量のエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を添加することが困難となる場合がある。50 μ mを超える場合、エポキシ樹脂組成物をシート状に加工する際、均質な厚みのシートが得られ難くなる場合がある。

[0055] 本発明において、エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂とは、複合材料を成形する温度又はそれ以下の温度において、エポキシ樹脂に実質的に溶解しない熱可塑性樹脂をいう。即ち、複合材料を成形する温度において、熱可塑性樹脂をエポキシ樹脂中に投入して攪拌した際に、粒子の大きさ又は形状が変化しない熱可塑性樹脂をいう。なお、一般的に複合材料を成形する際の温度は100～190℃である。

[0056] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂や上記エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の一部（硬化後のマトリクス樹脂において溶解せずに残存したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂）は、その粒子が複合材料のマトリクス樹脂中に分散する状態となる（以下、この分散している粒子を「層間粒子」ともいう）。この層間粒子は、複合材料が受ける衝撃の伝播を抑制する。その結果、複合材料の耐衝撃性が向上する。層間粒子は、複合材料に含まれる全エポキシ樹脂量100質量部に対して、5～60質量部存在することが好ましい。

[0057] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂としては、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアラミド、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾールが例示される。これらの中でも、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミドは、靱性及び耐熱性が高いため好ましい。ポリアミドやポリイミドは、複合材料に対する靱性向上効果が特に優れている。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。また、これらの共重合体を用いることもできる。

[0058] 非晶性ポリイミドや、ナイロン6（商標）（カプロラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン12（ラウリルラクタムの開環

重縮合反応により得られるポリアミド)、非晶性のナイロン(透明ナイロンとも呼ばれ、ポリマーの結晶化が起こらない、又はポリマーの結晶化速度が極めて遅いナイロンをいう)のようなポリアミドは、複合材料の耐熱性を向上させる効果が特に高い。

[0059] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の配合量は、第1の発明のプリプレグの全エポキシ樹脂量100質量部に対して、10~45質量部であることが好ましく、20~45質量部であることが特に好ましい。10質量部未満の場合は、得られる複合材料の耐衝撃性が不十分になる場合がある。また、エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の配合量が45質量部を超える場合、得られるプリプレグの樹脂含浸性、ドレープ性などが低下する場合がある。

[0060] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の形態は、特に限定されないが、粒子状であることが好ましい。粒子状のエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂組成物中に均質に配合することができる。また、得られるプリプレグの成形性が高い。該エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の平均粒子径は、1~50 μm であることが好ましく、3~30 μm であることが特に好ましい。1 μm 未満である場合、このエポキシ樹脂組成物の粘度が著しく増粘する。そのため、エポキシ樹脂組成物に十分な量のエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂を添加することが困難となる場合がある。50 μm を超える場合、エポキシ樹脂組成物をシート状に加工する際、均質な厚みのシートが得られ難くなる場合がある。

[0061] (4) エポキシ樹脂組成物[B]

エポキシ樹脂組成物[B]は、少なくともエポキシ樹脂と該エポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂とからなる。エポキシ樹脂組成物[B]は、硬化剤を含有しない。図2(c)中において、第1の形態のプリプレグの表面層115aを構成する成分である。以下、エポキシ樹脂組成物[B]に用いられる各成分について説明する。

[0062] (i) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂組成物[B]に配合されるエポキシ樹脂は、従来公知のエポ

キシ樹脂である。得られる複合材料が優れた機械特性を発揮するためには、芳香族基を含有するエポキシ樹脂が好ましく、グリシジルアミン構造、グリシジリエーテル構造のいずれかを含有するエポキシ樹脂が特に好ましい。また、脂環族エポキシ樹脂も好適に用いることができる。これらのエポキシ樹脂は単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0063] (i i) 硬化剤

エポキシ樹脂組成物[B]は、エポキシ樹脂を硬化させる化合物を含有しない。

[0064] (i i i) 熱可塑性樹脂

エポキシ樹脂組成物[B]は、エポキシ樹脂に溶解した熱可塑性樹脂を含有する。エポキシ樹脂組成物[B]に配合される熱可塑性樹脂は、既に説明したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂と同様である。

[0065] エポキシ樹脂組成物[B]に配合されるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂組成物[A]に配合されるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

[0066] エポキシ樹脂組成物[B]に含まれるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の含有量は、エポキシ樹脂組成物[B]に含まれるエポキシ樹脂100質量部に対して、5～50質量部であることが好ましく、15～40質量部であることが特に好ましい。5質量部未満の場合は、得られるプリプレグを用いて作製する複合材料の耐衝撃性が不十分となる場合がある。また、50質量部を超える場合、エポキシ樹脂組成物[B]の粘度が著しく高くなり取扱い性が悪化する場合がある。

[0067] (5) プリプレグの製造方法

本発明の第1の形態のプリプレグは、従来公知の方法を利用して製造できる。特に、樹脂組成物を加熱により粘度を低下させて強化繊維層内に含浸させる乾式法によって製造されることが好ましい。かかる乾式法は、樹脂組成物を有機溶媒に溶解させて強化繊維層内に含浸させた後に該有機溶媒を除去する湿式法と比べて、有機溶媒が残存しないため好ましい。以下、乾式法に

よる製造方法により第１の形態のプリプレグを製造する方法について説明する。

[0068] まず、エポキシ樹脂組成物〔Ａ〕からなるフィルム及びエポキシ樹脂組成物〔Ｂ〕からなるフィルム（以下、それぞれ「樹脂Ａフィルム」、「樹脂Ｂフィルム」という）が公知の方法によってそれぞれ作成される。次に、炭素繊維等からなる強化繊維層の厚さ方向片側又は両側に、樹脂Ａフィルムが積層され、熱ローラー等を用いて熱プレスされる。この熱プレスにより、樹脂Ａフィルムのエポキシ樹脂組成物〔Ａ〕が強化繊維層内に含浸されて、１次プリプレグが得られる。その後、この１次プリプレグの厚さ方向片側又は両側に、樹脂Ｂフィルムが積層され、熱ローラー等を用いて熱プレスされる。この熱プレスにより、１次プリプレグと樹脂Ｂフィルムとが積層された状態を保ちながら一体化され、第１の発明のプリプレグが得られる。

[0069] 図２（ａ）～（ｃ）は、本発明の第１の形態のプリプレグが製造される過程を順次示す説明図である。まず、強化繊維１１１からなる強化繊維層１１２の厚さ方向両側に、エポキシ樹脂組成物〔Ａ〕からなる樹脂Ａフィルム１１３ａが積層される（図２（ａ））。この強化繊維層１１２と樹脂Ａフィルム１１３ａとは、熱ローラー等を用いて熱プレスされる。この熱プレスにより、エポキシ樹脂組成物〔Ａ〕が強化繊維層１１２に含浸され、１次プリプレグ１１０が得られる（図２（ｂ））。その後、この１次プリプレグ１１０の厚さ方向の両側に、エポキシ樹脂組成物〔Ｂ〕からなる樹脂Ｂフィルム１１５ａが積層される（図２（ｃ））。この１次プリプレグ１１０と樹脂Ｂフィルム１１５ａとは、熱ローラー等を用いて熱プレスされる。この熱プレスにより、１次プリプレグ１１０と樹脂Ｂフィルム１１５ａとは一体化され、第１の形態のプリプレグ１００が得られる（図１）。

[0070] 図５は、第１の発明のプリプレグを製造する工程の一例を示す概念図である。図５中、２１は炭素繊維等の繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維層であり、矢印Ａ方向に走行している。この強化繊維層２１の厚さ方向両側には、フィルムロール２３から供給される離型紙１４ａ付きの樹脂Ａフィルム

13aが積層される。この強化繊維層21と樹脂Aフィルム13aとは、離型紙14aを介して熱ローラー40を用いて熱プレスされる。この熱プレスにより、1次プリプレグ10が形成される。その後、1次プリプレグの両面に積層されている離型紙14aは、1次プリプレグ10から剥離されてローラー24に巻き取られる。次いで、離型紙が除去された1次プリプレグ10の両面には、フィルムロール25から供給される離型紙付きの樹脂Bフィルム15aが積層される。この1次プリプレグ10と樹脂Bフィルム15aとは、離型紙を介して熱ローラー41を用いて熱プレスされる。この熱プレスにより、第1の発明のプリプレグ100が形成される。離型紙がその両面に貼付されているこのプリプレグ100は、ローラー101に巻き取られる。

[0071] 樹脂Aフィルムの熱プレス時の温度は、70～160℃であり、90～140℃が好ましい。70℃未満である場合、樹脂Aフィルムを構成するエポキシ樹脂組成物[A]の粘度が十分に低下しない。その結果、エポキシ樹脂組成物[A]を強化繊維層内に十分に含浸させ難い。160℃を超える場合、エポキシ樹脂組成物[A]が硬化しやすい。その結果、得られるプリプレグのドレープ性が悪化しやすい。

[0072] 樹脂Aフィルムの熱プレス時の線圧は、1～25kg/cmであり、2～15kg/cmが好ましい。1kg/cm未満である場合、樹脂Aフィルムを構成する樹脂組成物[A]を強化繊維層内に十分に含浸させ難い。25kg/cmを超える場合、強化繊維を損傷させやすい。

[0073] 樹脂Bフィルムの熱プレス時の温度は、50～90℃であり、60～80℃が好ましい。50℃未満である場合、表面のタックが強すぎるため、樹脂フィルムの離型性が悪化し、プリプレグの製造工程が安定しない場合がある。90℃を超える場合、樹脂Bフィルムを構成するエポキシ樹脂組成物[B]と、1次プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物[A]とが混ざり、硬化剤との反応が進行する。その結果、プリプレグを長期間保存すると、タック性及びドレープ性が低下する。

[0074] 樹脂Bフィルムの熱プレス時の線圧は、0.1～10kg/cmであり、

0.5～6 kg/cmが好ましい。0.1 kg/cm未満である場合、1次プリプレグと樹脂Bフィルムとが十分に接着されない。10 kg/cmを超える場合、樹脂Bフィルムを構成するエポキシ樹脂組成物[B]と、1次プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物[A]とが混ざり、硬化剤との反応が進行する。その結果、プリプレグを長期間保存すると、タック性及びドレープ性が低下する。

[0075] 上記製造方法により製造される第1の発明のプリプレグは、図1のように、強化繊維層内にエポキシ樹脂組成物[A] 113が含まれている。

[0076] プリプレグの生産速度は特に限定されないが、生産性や経済性を考慮すると、0.1 m/min以上であり、1 m/min以上であることが好ましく、5 m/min以上であることが特に好ましい。

[0077] 樹脂Aフィルム、樹脂Bフィルムはそれぞれ公知の方法で作製できる。例えば、ダイコーター、アプリケーター、リバースロールコーター、コンマコーター、ナイフコーターなどを用いて、離型紙や離型フィルムなどの支持体上に流延、キャストすることにより作製できる。フィルム化の際の樹脂温度は、その樹脂の組成や粘度に応じて適宜設定される。

[0078] 樹脂Bフィルムの厚さは、2～30 μmが好ましく、5～20 μmが特に好ましい。2 μm未満の場合は、得られるプリプレグのタック性が低下する。30 μmを超える場合は、得られるプリプレグの取扱い性や複合材料の成形精度が低下しやすい。

[0079] 本発明の第1の形態のプリプレグは、上記の製造方法に限らず、例えば、強化繊維層の厚さ方向片側又は両側に樹脂Aフィルム、樹脂Bフィルムを順次積層して、1段階で熱プレスして製造することもできる。この場合は、エポキシ樹脂組成物[A]内に含まれている硬化剤が、エポキシ樹脂組成物[B]に拡散しないように低温で熱プレスを行う必要がある。

[0080] 本発明の第1の形態のプリプレグは、強化繊維基材の含有量が40～80質量%であることが好ましく、50～70質量%であることが特に好ましい。40質量%未満の場合は、このプリプレグを用いて作製される複合材料の

強度等が低い。80質量%を超える場合は、強化繊維層内に含浸される樹脂量が不足する。その結果、このプリプレグを用いて作製される複合材料にボイド等を発生させる。

[0081] 本発明の第1の形態のプリプレグは、本発明の効果を妨げない範囲において安定剤や離型剤、フィラー、着色剤等が配合されていても良い。

[0082] 本発明の第1の形態のプリプレグは、硬化反応させる際に、加熱することによって、エポキシ樹脂組成物[A]中に含まれている硬化剤がエポキシ樹脂組成物[B]中に拡散される。これにより、エポキシ樹脂組成物[A]と、[B]とが共に硬化される。

[0083] [本発明の第2の形態] (表面層に硬化剤を含むプリプレグ)

以下、本発明の第2の形態のプリプレグについて説明する。

(1) プリプレグの構造

本発明の第2の形態のプリプレグは、強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸されたエポキシ樹脂組成物[C]とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成されるエポキシ樹脂組成物[D]からなる表面層と、が一体化されてなるプリプレグである。

[0084] 図3は、第2の形態のプリプレグの断面概略を示す説明図である。図3中、200は第2の形態のプリプレグであり、210は1次プリプレグである。1次プリプレグ210は、炭素繊維211からなる強化繊維層と、この強化繊維層内に含浸しているエポキシ樹脂組成物[C]213とから構成されている。1次プリプレグ210の表面には、樹脂組成物[D]215からなる表面層が1次プリプレグ210と一体となって形成されている。

[0085] 本発明の第2の形態のプリプレグにおいて、エポキシ樹脂組成物[C]に含まれるエポキシ樹脂とエポキシ樹脂組成物[D]に含まれるエポキシ樹脂との質量比は、9:1~1:1であることが好ましい。

[0086] (2) 1次プリプレグ

本発明の第2の形態において1次プリプレグは、プリプレグ断面における

中央部の強化繊維層と、該強化繊維層に含浸されたエポキシ樹脂組成物〔C〕とからなる。１次プリプレグは、図４（b）及び図４（c）中、１次プリプレグ２１０として表される。

[0087] １次プリプレグに用いられる強化繊維基材の種類、形態は、第１の形態において説明した強化繊維基材と同様である。

[0088] （３）エポキシ樹脂組成物〔C〕

エポキシ樹脂組成物〔C〕は、少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含有し、かつ硬化剤を含有しないエポキシ樹脂組成物である。以下、エポキシ樹脂組成物〔C〕に用いられる各成分について説明する。

[0089] （i）エポキシ樹脂

本発明の第２の形態に用いるエポキシ樹脂の種類、配合量、形態は、以下の点を除いて第１の形態において説明したエポキシ樹脂と同様である。

[0090] エポキシ樹脂組成物〔C〕とエポキシ樹脂組成物〔D〕とに用いられているエポキシ樹脂の総量（以下、「全エポキシ樹脂量」ともいう）に対して、３官能のエポキシ樹脂が３０質量％以上であることが好ましく、３０～８０質量％であることが特に好ましい。８０質量％を超えると、得られるプリプレグの取扱い性が低下する場合がある。

[0091] ３官能のエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂組成物〔C〕に含まれるエポキシ樹脂量に対して、１０質量％以上であることが好ましく、２０～８５質量％であることが特に好ましい。

[0092] （i i）硬化剤

エポキシ樹脂組成物〔C〕は、エポキシ樹脂を硬化させる化合物を含有しない。

[0093] （i i i）熱可塑性樹脂

本発明の第２の形態に用いる熱可塑性樹脂の種類、配合量、形態は、以下の点を除いて第１の形態において説明した熱可塑性樹脂と同様である。

[0094] 複合材料の耐衝撃性を向上させるためには、エポキシ樹脂組成物〔C〕は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂又はエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂を

含有していることが必須である。エポキシ樹脂組成物〔C〕は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂及びエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の両者を含有していることが特に好ましい。

[0095] エポキシ樹脂組成物〔C〕に含まれるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の量は、1次プリプレグの加工性の観点から、エポキシ樹脂組成物〔C〕に含まれるエポキシ樹脂100質量部に対して、5～60質量部となるように配合することが好ましい。

[0096] (4) エポキシ樹脂組成物〔D〕

エポキシ樹脂組成物〔D〕は、少なくともエポキシ樹脂、その硬化剤及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂からなる。図4(c)中において、第2の形態のプリプレグの表面層215aを構成する成分である。以下、エポキシ樹脂組成物〔D〕に用いられる各成分について説明する。

[0097] (i) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂組成物〔D〕に配合されるエポキシ樹脂の種類、配合量、形態は、第1の形態において説明したエポキシ樹脂と同様である。

[0098] (ii) 硬化剤

本発明の第2の形態に用いる硬化剤の種類は、第1の形態において説明した硬化剤と同様である。

[0099] エポキシ樹脂組成物〔D〕に含まれる硬化剤の量は、エポキシ樹脂組成物〔C〕とエポキシ樹脂組成物〔D〕両者の中に用いられている全エポキシ樹脂を硬化させるのに適した量である。用いるエポキシ樹脂や硬化剤の種類に応じて適宜調節される。例えば、芳香族ジアミン化合物を硬化剤として用いる場合、全エポキシ樹脂量100質量部に対して、25～55質量部であることが好ましい。また、保存安定性の観点から、エポキシ樹脂組成物〔D〕に含まれるエポキシ樹脂100質量部に対して、50～300質量部であることが好ましく、100～200質量部であることがより好ましい。

[0100] (iii) 熱可塑性樹脂

エポキシ樹脂組成物〔D〕は、エポキシ樹脂に溶解した熱可塑性樹脂を含有する。エポキシ樹脂組成物〔D〕に配合される熱可塑性樹脂はエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂である。

[0101] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の種類、形態は、第1の形態において説明したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂と同様である。

[0102] エポキシ樹脂組成物〔D〕に含まれるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の配合量は、エポキシ樹脂組成物〔D〕に含まれるエポキシ樹脂100質量部に対して、5～50質量部が好ましく、15～40質量部がより好ましい。配合量が5質量部未満の場合、得られるプリプレグを用いて作製する複合材料の耐衝撃性が不十分になる場合がある。また、50質量部を超える場合、エポキシ樹脂組成物〔D〕の粘度が著しく高くなり取扱い性が悪化する場合がある。

[0103] (5) プリプレグの製造方法

本発明の第2の形態におけるプリプレグの製造方法は、第1の形態におけるエポキシ樹脂組成物〔A〕、エポキシ樹脂組成物〔B〕、樹脂Aフィルム及び樹脂Bフィルムを、それぞれエポキシ樹脂組成物〔C〕、エポキシ樹脂組成物〔D〕、樹脂Cフィルム及び樹脂Dフィルムと読み替える他は、第1の発明において説明したプリプレグの製造方法と同様である。

[0104] 上記製造方法により、製造される本発明の第2の形態のプリプレグは、図3のように、強化繊維層内にエポキシ樹脂組成物〔C〕213が含浸されている。

[0105] 本発明の第2の形態のプリプレグは、本発明の効果を妨げない範囲において安定剤や離型剤、フィラー、着色剤等が配合されていても良い。

[0106] 本発明の第2の形態のプリプレグは、硬化反応させる際に、加熱することによって、エポキシ樹脂組成物〔D〕中に含まれている硬化剤がエポキシ樹脂組成物〔C〕中に拡散される。これにより、エポキシ樹脂組成物〔C〕と、〔D〕とが共に硬化される。

[0107] 本発明のプリプレグが複数枚積層されて得られる積層物を、常法より成形

硬化することによって複合材料が作製できる。成形方法としては、プレス成形法、オートクレーブ成形法、ラッピングテープ法及び内圧成形法などが挙げられる。

[0108] 本発明のプリプレグを用いて得られる複合材料は、航空機構造部材、風車の羽根、自動車外板及びＩＣトレイやノートパソコンの筐体（ハウジング）などのコンピュータ用途、さらにはゴルフシャフトやテニスラケットなどスポーツ用途に好ましく用いられる。

実施例

[0109] 以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。本実施例、比較例において使用する成分や試験方法は以下の通りである。

[0110] 〔成分〕

（強化繊維層）

強化繊維層には、引張強度 5800MPa (590kgf/mm^2)、弾性率 310GPa (32tf/mm^2) の炭素繊維ストランドを用いた。

[0111] （熱硬化性樹脂）

・ アラルダイトMY0600（商品名）（以後、「MY0600」と記載する）：ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製のグリシジルアミン型エポキシ樹脂（３官能基）

・ アラルダイトMY0510（商品名）（以後、「MY0510」と記載する）：ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製のグリシジルアミン型エポキシ樹脂（３官能基）

・ スミエポキシELM100（商品名）（以後、「ELM100」と記載する）：住友化学工業（株）製のグリシジルアミン型エポキシ樹脂（３官能基）

・ エピコート604（商品名）（以後、「JER604」と記載する）：ジャパンエポキシレジン（株）製のグリシジルアミン型エポキシ樹脂（４官能基）

・ エピコート828（商品名）（以後、「JER828」と記載する）：

ジャパンエポキシレジン（株）製のグリシジルアミン型エポキシ樹脂（２官能基）

[0112] （熱可塑性樹脂）

・ P E S - 5 0 0 3 P （商品名）：住友化学工業（株）製のポリエーテルスルホン（粒子径 3 ～ 4 0 μ m）

・ T R - 5 5 （商品名）：エムスケミージャパン社製のグリルアミド（粒子径 5 ～ 3 5 μ m）

[0113] （硬化剤）

・ 3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン（以後、「3, 3' - D D S」と記載する）：日本合成加工社製の芳香族アミン系硬化剤

・ 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン（以後、「4, 4' - D D S」と記載する）：和歌山精化社製の芳香族アミン系硬化剤

[0114] 〔吸水率〕

プリプレグを 1 0 0 × 1 0 0 m m にカットし、質量（W 1）を測定した。その後、デシケーター内で、プリプレグを水中に沈めた。デシケーター内を、1 0 k P a 以下に減圧することにより、プリプレグ内部の空気を水と置換させた。プリプレグを水中から取り出し、表面の水を拭き取り、プリプレグの質量（W 2）を測定した。これらの測定値から下記式

$$\text{吸水率（\%）} = [(W 2 - W 1) / W 1] \times 1 0 0$$

W 1：プリプレグの質量（g）

W 2：吸水後のプリプレグの質量（g）

を用いて吸水率を算出した。

[0115] 〔室温保存安定性〕

プリプレグを温度 2 6 . 7 $^{\circ}$ C、湿度 6 5 % に 1 0 日間保存した。その後、プリプレグをカットし、金型に積層することにより評価した。評価結果は以下の基準（○～×）で表した。

○：金型へ積層しても十分追従し、製造直後とほとんど変わらない。

△：プリプレグの硬化反応が進行し、タック性及び／又はドレープ性がやや

悪化しているが、金型へ積層しても追従し、使用には問題が無い。

×：プリプレグの硬化反応が進行し、タック性及び／又はドレープ性が著しく低下しており、金型へ積層することが困難。

[0116] [タック性]

プリプレグのタック性は、タッキング試験装置 TAC-11 (RHESSCA CO., LTD.) を用いて以下の方法により測定した。27℃に保持された試験ステージにプリプレグをセットし、27℃に保持された直径5mmのタックプローブ (SUS製) を初期荷重100gfでプリプレグに接触させた。このタックプローブを試験速度 (離脱速度) 10mm/secでプリプレグから離脱させる際にタックプローブが受ける抵抗の最大値を荷重値として取得した。製造直後のプリプレグと、温度26.7℃、湿度65%に10日間保存したプリプレグとについて、それぞれタックプローブ試験を実施した。評価結果は以下の基準 (○～×) で表した。

○：製造直後に測定するタックプローブ試験の荷重値が200gf以上であり、10日間保存後に測定するタックプローブ試験の荷重値がその50～100% (以下、この割合を「タック保持率」ともいう) である。

△：製造直後に測定するタックプローブ試験の荷重値が200gf以上であり、10日間保存後のタック保持率が25～50%である。

×：製造直後に測定するタックプローブ試験の荷重値が200gf以上であり、10日間保存後のタック保持率が0～25%である。

[0117] [ドレープ性]

プリプレグのドレープ性は、ASTM D1388に準拠して、以下の試験により評価した。プリプレグを0° 繊維方向に対し90° 方向にカットし、傾斜角度 41.5° の傾斜に対するドレープ性 (flexural rigidity, mg*cm) を評価した。この評価は、プリプレグの製造直後と、温度26.7℃、湿度65%で所定の期間保存した後とに、それぞれ実施した。評価結果は以下の基準 (○～×) で表した。

○：20日間経過後のドレープ性は製造直後と変わらない。

△：１０日間経過後のドレープ性は製造直後と変わらないが、１０日以降からは、若干ドレープ性が低下した。

×：１０日間経過後のドレープ性は製造直後よりも低下し、使用するには問題のあるレベルであった。

[0118] 〔衝撃後圧縮強度（CAI）〕

得られたプリプレグをカット、積層し、積層構成〔+45/0/-45/90〕_{3S}の積層体を得た。通常の真空オートクレーブ成形法を用い、0.59MPaの圧力下、180℃の条件で2時間成形した。得られた成形物を幅101.6mm × 長さ152.4mmに切断し、衝撃後圧縮強度（CAI）試験の試験片を得た。この試験片を用いて30.5J衝撃後のCAIを測定した。

[0119] 〔層間靱性（GIC）〕

得られたプリプレグを所定の寸法にカットした後、積層し、0°方向に10層積層した積層体を2つ作製した。初期クラックを発生させるために、離型フィルムを2つの積層体の間にはさみ、両者を組み合わせて、積層構成〔0〕₂₀のプリプレグ積層体を得た。通常の真空オートクレーブ成形法を用い、0.59MPaの圧力下、180℃の条件で2時間成形した。得られた成形物（複合材料）を幅12.7mm × 長さ304.8mmの寸法に切断し、層間破壊靱性モードI（GIC）の試験片を得た。試験方法として、双片持ちはり層間破壊靱性試験法（DCB法）を用い、き裂進展長さ、荷重、及びき裂開口変位を計測することにより、GIC算出した。

[0120] 〔層間破壊靱性モードII（GIIc）〕

得られたプリプレグを所定の寸法にカットした後、積層し、0°方向に10層積層した積層体を2つ作製した。初期クラックを発生させるために、離型フィルムを2つの積層体の間にはさみ、両者を組み合わせ、積層構成〔0〕₂₀のプリプレグ積層体を得た。通常の真空オートクレーブ成形法を用い、0.59MPaの圧力下、180℃の条件で2時間成形した。得られた成形物（複合材料）を幅12.7mm × 長さ304.8mmの寸法に切断し

、層間破壊靱性モードⅡ（GⅡc）の試験片を得た。この試験片を用いて、GⅡc試験を行った。

[0121] GⅡc試験方法として、3点曲げ荷重を負荷するENF（end notched flexure test）試験を行った。

[0122] 支点間距離101.6mm、厚さ25μmのPTFEフィルムにより作製したクラックの先端が、支点から38.1mmとなる位置に試験片を配置し、2.54mm/minの速度で曲げの負荷を与えて初期クラックを形成させた。

[0123] その後、初期クラックにより生じたクラックの先端が、支点から25.4mmの位置になるように試験片を配置し、2.54mm/minの速度で曲げの負荷を与えて試験を行った。

[0124] 同様に、クラック先端が、支点から25.4mmの位置になるように試験片を配置し、2.54mm/minの速度で曲げの負荷を与えて、3回の曲げ試験を実施し、それぞれの曲げ試験の荷重ストロークからGⅡcを算出した。

[0125] [実施例1～11、比較例1、2]

まず、表1又は表2に示す各成分を攪拌機を用いて80℃で30分間混合して、エポキシ樹脂組成物[A]及びエポキシ樹脂組成物[B]をそれぞれ調製した。このエポキシ樹脂組成物[A]及びエポキシ樹脂組成物[B]を、それぞれフィルムコーターを用いて離型フィルム上に塗布し、樹脂Aフィルム及び樹脂Bフィルムを得た。

次に、樹脂Aフィルム2枚の間に、前記炭素繊維ストランドを一方向に均一に配列（目付け（190g/m²））させて供給し、ローラーを用いて、10kg/cm、130℃で加圧及び加熱して、1次プリプレグを得た。

その後、樹脂Bフィルム2枚の間に前記1次プリプレグを供給し、ローラーを用いて、1.5kg/cm、70℃で加圧及び加熱してプリプレグを得た。

プリプレグ全体に対する樹脂の含有率は33質量%であった。得られたプリ

プレグの各種性能を表 1 又は表 2 に示した。

[0126] [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
樹脂組成物 [A] (質量部)	MY0600	35	20			35		50	35			
	MY0510			35								
	ELM100				35						35	
	JER604	65	80	65	65			50	65	100	65	
	JER828					65	65					100
	3,3'-DDS	65	65	65	65	60	60	65		63		60
	4,4'-DDS								65		65	
	PES5003P	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	TR-55	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	MY0600	100	100			100	100	50	100			
樹脂組成物 [B] (質量部)	MY0510			100							100	
	ELM100				100							
	JER604							50		100		
	JER828											100
	PES5003P	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
[A] と [B] との質量比 (エポキシ樹脂として)		10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:3	10:7
プリプレグの 全樹脂組成 (質量比)	3 官能のエポキシ樹脂	50	39	50	50	50	50	50	50	0	50	0
	3 官能以外エポキシ樹脂	50	61	50	50	50	50	50	50	100	50	100
	硬化剤	50	50	50	50	46	46	50	50	48	50	35
	熱可塑性樹脂	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	56
評価結果	吸水率 (%)	10	10	10	8	8	8	9	10	14	8	8
	室温保存安定性	△	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○
	タック性	○	○	○	△	△	△	△	○	○	○	○
	ドレープ性	△	△	△	△	△	○	△	○	○	○	○
	C A I (ksi)	51	48	46	46	45	46	51	42	43	41	37
	G I c (in-lb/in ²)	2.5	2.4	2.2	2.2	2.2	2.1	2.5	2.0	2.1	1.9	1.5
	G I I c (in-lb/in ²)	13	12	10.5	10.5	11	10.5	13	9.5	10.5	9.5	7.7

- [0127] 実施例 1 は、CAI、Glc、Gllc（以下、「コンポジット物性」ともいう）が非常に高く、10日間保存後のタック保持率が55%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0128] 実施例 2 は、コンポジット物性が非常に高く、10日間保存後のタック保持率が60%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0129] 実施例 3 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が55%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0130] 実施例 4 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が65%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0131] 実施例 5 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が45%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0132] 実施例 6 は、コンポジット物性が非常に高く、10日間保存後のタック保持率が40%であり、ドレープ性は良好であった。
- [0133] 実施例 7 は、コンポジット物性が非常に高く、10日間保存後のタック保持率が40%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0134] 実施例 8 は、10日間保存後のタック保持率が70%であり、ドレープ性も良好であったが、硬化剤に4, 4'-DD Sを用いたため、コンポジット物性が少し低下した。
- [0135] 実施例 9 は、10日間保存後のタック保持率が80%であり、ドレープ性も良好であったが、3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を用いていないため、コンポジット物性が少し低下した。
- [0136] 実施例 10 は、10日間保存後のタック保持率が55%であり、ドレープ性も良好であったが、硬化剤に4, 4'-DD Sを用いたため、コンポジット物性が少し低下した。
- [0137] 実施例 11 は、10日間保存後のタック保持率が80%であり、ドレープ性も良好であったが、3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂を用いていないため、コンポジット物性が少し低下した。
- [0138]

[表2]

(表 2)

			比較例 1	比較例 2
樹脂組成物 〔A〕 (質量部)	エポキシ樹脂	MY0600	70	50
		jER604	30	50
	硬化剤	3,3'-DDS	51	50
	熱可塑性樹脂	PES5003P	16	30
		TR-55	47	33
樹脂組成物 〔B〕 (質量部)	エポキシ樹脂	MY0600		50
		jER604	100	50
	硬化剤	3,3'-DDS	48	50
	熱可塑性樹脂	PES5003P	35	30
		TR-55	25	33
〔A〕と〔B〕との質量比(エポキシ樹脂として)			10:3	10:3
プリプレグの 全樹脂組成 (質量比)	3官能のエポキシ樹脂		54	50
	3官能以外のエポキシ樹脂		46	50
	硬化剤		50	50
	熱可塑性樹脂		62	63
評価結果	吸水率(%)		8	14
	室温保存安定性		×	×
	タック性		○	×
	ドレープ性		×	×
	CAI(ksi)		51	51
	GIc(in-lb/in ²)		2.4	2.4
	GIIc(in-lb/in ²)		13	13

[0139] 比較例 1 は、10 日間保存後のタック保持率が 52% と良好であったが、内層に高濃度の 3 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 MY0600 と、硬化剤 3, 3' - DDS とが存在するため、室温保存安定性とドレープ性が著しく悪化した。

[0140] 比較例 2 は、含浸層（内層）、タック層（表層）に、高濃度の MY0600 と、硬化剤 3, 3' - DDS とが存在するため、室温保存安定性とタック保持性、ドレープ性が著しく悪化した。10 日間保存後のタック保持率は、10% と非常に低い値であった。

[0141] [比較例 3 ～ 8]

先ず、表 3 に示す各成分を、攪拌機を用いて 80℃ で 30 分間混合して均一とし、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を、フィルムコーターを用いて離型フィルム上に塗布し、目付け 5 g / m² ～ 40 g / m² の樹脂フィル

ムを得た。

次に、樹脂フィルム2枚の間に、前記炭素繊維ストランドを一方向に均一に配列（目付け（ 190 g/m^2 ））させて供給し、ローラーを用いて 5 kg/cm 、 130°C で加圧及び加熱してプリプレグを得た。

プリプレグ全体に対する樹脂の含有率は33質量%であった。得られたプリプレグの各種性能を表3に示した。

[0142]

[表3]

(表3)		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
樹脂組成物 (質量部)	エポキシ樹脂	MY0600	50			25	10
		MY0510		50			
		ELM100			100		
		JER604	50	50		75	90
	硬化剤	3,3'-DDS	50	52	52	49	48
評価結果	熱可塑性樹脂	PES5003P	30	30	30	30	30
	吸水率 (%)	26	26	26	20	30	32
	室温保存安定性	×	×	×	×	△	○
	タック性	×	×	×	×	×	×
	ドレープ性	△	△	△	△	△	△
	C A I (ksi)	53	50	45	45	46	43
	Glc (in-lb/in ²)	2.5	2.3	2.2	2.2	2.2	2.0
	Glc (in-lb/in ²)	13	12	11	11	11	10.5

[0143] 比較例 3～6 は、一段階で含浸させたため、プリプレグの樹脂含浸性が悪い。また、3 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂が高濃度に存在し、3, 3' -DDS との硬化反応により、室温保存安定性、タック保持性、ドレープ性が著しく悪く、使用するのが困難な状態であった。比較例 3～6 のプリ

プレグは、10日間保存後のタック保持率が10%以下であった。

[0144] 比較例7～8は、一段階で含浸させたため、プリプレグの樹脂含浸性が悪い。また、表層樹脂が経時的に沈み込み、プリプレグのタック性が著しく悪化し、使用するのが困難な状態となった。比較例7～8のプリプレグは、10日間保存後のタック保持率が10%以下であった。

[0145] [実施例12～18、比較例9～10]

先ず、表4又は表5に示す各成分を攪拌機を用いて80℃で30分間混合して、エポキシ樹脂組成物[C]及びエポキシ樹脂組成物[D]をそれぞれ調製した。このエポキシ樹脂組成物[C]及びエポキシ樹脂組成物[D]を、それぞれフィルムコーターを用いて離型フィルム上に塗布し、樹脂Cフィルム及び樹脂Dフィルムを得た。

次に、樹脂Cフィルム2枚の間に、前記炭素繊維ストランドを一方向に均一に配列（目付け（190g/m²））させて供給し、ローラーを用いて、15kg/cm、130℃で加圧及び加熱して、1次プリプレグを得た。

その後、樹脂Dフィルム2枚の間に前記1次プリプレグを供給し、ローラーを用いて、1.5kg/cm、70℃で加圧及び加熱してプリプレグを得た。

プリプレグ全体に対する樹脂の含有率は33質量%であった。得られたプリプレグの各種性能を表4又は表5に示した。

[0146]

[表4]

(表 4)

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
樹脂組成物 [C] (質量部)	MY0600	100	50	80	70			60
	MY0510		50			100		20
	ELM100						100	
	jER604			20	30			20
	PES5003P	33	33	33	33	33	33	33
樹脂組成物 [D] (質量部)	熱可塑性樹脂 TR-55	48	48	48	48	48	48	48
	MY0600				10			20
	jER604	100	100	100	90	100	100	80
	3,3'-DDS	158	158	158	158	158	158	158
	熱可塑性樹脂 PES5003P	25	25	25	25	25	25	25
[C] と [D] との質量比 (エポキシ樹脂として)		13:6	13:6	13:6	13:6	13:6	13:6	13:6
アブリプレグの 全樹脂組成 (質量比)	3 官能のエポキシ樹脂	68	68	55	51	68	68	61
	3 官能以外エポキシ樹脂	32	32	45	49	32	32	39
	硬化剤	50	50	50	50	50	50	50
	熱可塑性樹脂	63	63	63	63	63	63	63
	吸水率 (%)	10	10	10	8	8	8	9
評価結果	室温保存安定性	○	○	○	○	△	○	△
	タック性	○	○	○	○	△	△	△
	ドレープ性	○	○	△	△	△	○	△
	C A I (ksi)	51	48	46	46	45	46	46
	Glc (in-lb/in ²)	2.5	2.4	2.2	2.2	2.2	2.1	2.5
	GIlc (in-lb/in ²)	13	12	11	10.5	11	11	12

- [0147] 実施例 1 2 は、コンポジット物性が非常に高く、10日間保存後のタック保持率が65%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0148] 実施例 1 3 は、コンポジット物性が非常に高く、10日間保存後のタック保持率が60%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0149] 実施例 1 4 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が55%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0150] 実施例 1 5 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が65%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0151] 実施例 1 6 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が45%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0152] 実施例 1 7 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が40%であり、ドレープ性は良好であった。
- [0153] 実施例 1 8 は、コンポジット物性が高く、10日間保存後のタック保持率が40%であり、ドレープ性も比較的良好であった。
- [0154]

[表5]

(表 5)

			比較例 9	比較例 10
樹脂組成物 〔C〕 (質量部)	エポキシ樹脂	MY0600	70	50
		jER604	30	50
	硬化剤	3,3'-DDS	51	50
		4,4'-DDS		
	熱可塑性樹脂	PES5003P	16	30
		TR-55	47	33
樹脂組成物 〔D〕 (質量部)	エポキシ樹脂	MY0600		50
		jER604	100	50
	硬化剤	3,3'-DDS	48	50
		PES5003P	35	30
	熱可塑性樹脂	TR-55	25	33
		〔C〕と〔D〕との質量比 (エポキシ樹脂として)		13:6
プリプレグの 全樹脂組成 (質量比)	3 官能以上のエポキシ樹脂		48	50
	3 官能未満のエポキシ樹脂		52	50
	硬化剤		50	50
	熱可塑性樹脂		62	63
評価結果	吸水率 (%)		8	14
	室温保存安定性		×	×
	タック性		○	×
	ドレープ性		×	×
	CAI (ksi)		51	51
	GIc (in-lb/in ²)		2.4	2.4
	GIIc (in-lb/in ²)		13	13

[0155] 比較例 9 は、10 日間保存後のタック保持率が 52% と良好であったが、内層に高濃度の 3 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 MY0600 と、硬化剤 3,3'-DDS とが存在するため、室温保存安定性とドレープ性が著しく悪い。

[0156] 比較例 10 は、含浸層（内層）、タック層（表層）に、高濃度の 3 官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂 MY0600 と、硬化剤 3,3'-DDS とが存在するため、室温保存安定性とタック保持性、ドレープ性が著しく悪い。10 日間保存後のタック保持率は、10% と非常に低い値であった。

[0157] 〔比較例 1 1 ～ 1 6〕

先ず、表 6 に示す各成分を、攪拌機を用いて 8 0℃で 3 0 分間混合して均一とし、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物をフィルムコーターを用いて離型フィルム上に塗布し、目付け 5 g / m² ～ 4 0 g / m² の樹脂フィルムを得た。

次に、樹脂フィルム 2 枚の間に、前記炭素繊維ストランドを一方向に均一に配列（目付け（1 9 0 g / m²））させて供給し、ローラーを用いて 5 k g / c m、1 3 0℃で加圧及び加熱してプリプレグを得た。

プリプレグ全体に対する樹脂の含有率は 3 3 質量%であった。得られたプリプレグの各種性能を表 6 に示した。

[0158]

[表6]

(表6)		比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16
樹脂組成物 (質量部)	エポキシ樹脂	MY0600	50			25	10
		MY0510		50			
		ELM100			100		
		JER604	50	50		75	90
	硬化剤	3,3'-DDS	50	52	52	49	48
	熱可塑性樹脂	PES5003P	31	31	31	31	31
		TR-55	32	32	32	32	32
評価結果	吸水率 (%)	26	26	26	20	30	32
	室温保存安定性	×	×	×	×	△	○
	タック性	×	×	×	×	×	×
	ドレープ性	△	△	△	△	△	△
	C A I (ksi)	53	50	45	45	46	43
	Gic (in-lb/in ²)	2.5	2.3	2.2	2.2	2.2	2.0
	GIIc (in-lb/in ²)	13	12	11	11	11	10.5

[0159] 比較例 11～16は、一段階で含浸させたため、プリプレグの樹脂含浸性が悪い。また、3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂が高濃度に存在し、

3, 3'-DDSとの反応により、室温保存安定性、タック保持性、ドレープ性が著しく悪く、使用するのが困難な状態であった。比較例11～16の10日間保存後のタック保持率は、10%以下であった。

[0160] 比較例15、16は、一段階で含浸させたため、プリプレグの樹脂含浸性が悪い。また、表層樹脂が経時的に沈み込むことにより、プリプレグのタック性が著しく悪化し、使用するのが困難な状態であった。比較例15～16の10日間保存後のタック保持率は、10%以下であった。

請求の範囲

[請求項1] 強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸された、少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成される、少なくともエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物からなる表面層と、
からなるプリプレグであって、

1次プリプレグのエポキシ樹脂組成物と表面層のエポキシ樹脂組成物のどちらか一方のみがエポキシ樹脂の硬化剤を含むことを特徴とするプリプレグ。

[請求項2] 強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸されたエポキシ樹脂組成物〔A〕とからなる1次プリプレグと、

該1次プリプレグの片面又は両面に形成されるエポキシ樹脂組成物〔B〕からなる表面層と、

からなるプリプレグであって、エポキシ樹脂組成物〔A〕、〔B〕がそれぞれ、以下に示す配合であることを特徴とするプリプレグ。

エポキシ樹脂組成物〔A〕：少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、及び熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物

エポキシ樹脂組成物〔B〕：少なくともエポキシ樹脂、及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含み、かつエポキシ樹脂の硬化剤を含まないエポキシ樹脂組成物

[請求項3] エポキシ樹脂組成物〔A〕及び〔B〕に含まれるエポキシ樹脂の総量の30質量%以上が3官能基のエポキシ樹脂である請求項2に記載のプリプレグ。

[請求項4] エポキシ樹脂組成物〔A〕に含まれる熱可塑性樹脂が、少なくともエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含む請求項2に記載のプリプレグ。

- [請求項5] 前記エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂が、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートのいずれか1種又は2種以上からなる請求項4に記載のプリプレグ。
- [請求項6] エポキシ樹脂組成物〔A〕が、さらにエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂を含有する請求項4又は5に記載のプリプレグ。
- [請求項7] 前記エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂が、非晶性ナイロン、ナイロン6、ナイロン12、非晶性ポリイミドのいずれか1種又は2種以上からなる請求項6に記載のプリプレグ。
- [請求項8] エポキシ樹脂組成物〔A〕に含まれる硬化剤が、芳香族ジアミン化合物である請求項2に記載のプリプレグ。
- [請求項9] 前記芳香族ジアミン化合物が、3, 3'-ジアニノジフェニルスルホンである請求項8に記載のプリプレグ。
- [請求項10] 強化繊維基材が形成する強化繊維層内に、以下に示す配合のエポキシ樹脂組成物〔A〕を含浸させて1次プリプレグを得、
次いで、1次プリプレグの片面又は両面に、以下に示す配合のエポキシ樹脂組成物〔B〕を1次プリプレグと一体化させることを特徴とするプリプレグの製造方法。
エポキシ樹脂組成物〔A〕：少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、及び熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物
エポキシ樹脂組成物〔B〕：少なくともエポキシ樹脂とエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含み、かつエポキシ樹脂の硬化剤を含まないエポキシ樹脂組成物
- [請求項11] 強化繊維基材と、該強化繊維基材が形成する強化繊維層内に含浸されたエポキシ樹脂組成物〔C〕とからなる1次プリプレグと、
該1次プリプレグの片面又は両面に形成されるエポキシ樹脂組成物〔D〕からなる表面層と、
とからなるプリプレグであって、エポキシ樹脂組成物〔C〕、〔D〕がそれぞれ、以下に示す配合であることを特徴とするプリプレグ。

エポキシ樹脂組成物〔C〕：少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含み、かつエポキシ樹脂の硬化剤を含まないエポキシ樹脂組成物

エポキシ樹脂組成物〔D〕：少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物

[請求項12] エポキシ樹脂組成物〔C〕及び〔D〕に含まれるエポキシ樹脂の総量の30質量%以上が3官能基のエポキシ樹脂である請求項11に記載のプリプレグ。

[請求項13] エポキシ樹脂組成物〔C〕に含まれる熱可塑性樹脂が、少なくともエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含む請求項11に記載のプリプレグ。

[請求項14] 前記エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂が、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートのいずれか1種又は2種以上請求項13に記載のプリプレグ。

[請求項15] エポキシ樹脂組成物〔C〕が、さらにエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂を含有する請求項13又は14に記載のプリプレグ。

[請求項16] 前記エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂が、非晶性ナイロン、ナイロン6、ナイロン12、非晶性ポリイミドのいずれか1種又は2種以上からなる請求項15に記載のプリプレグ。

[請求項17] エポキシ樹脂組成物〔D〕に含まれる硬化剤が、芳香族ジアミン化合物である請求項11に記載のプリプレグ。

[請求項18] 前記芳香族ジアミン化合物が、3,3'-ジアニノジフェニルスルホンである請求項17に記載のプリプレグ。

[請求項19] 前記強化繊維基材が炭素繊維である請求項2又は11に記載のプリプレグ。

[請求項20] 強化繊維基材が形成する強化繊維層内に、以下に示す配合のエポキシ樹脂組成物〔C〕を含浸させて1次プリプレグを得、

次いで、1次プリプレグの片面又は両面に、以下に示す配合のエポ

キシ樹脂組成物〔D〕を1次プリプレグと一体化させることを特徴とするプリプレグの製造方法。

エポキシ樹脂組成物〔C〕：少なくともエポキシ樹脂及び熱可塑性樹脂を含み、かつエポキシ樹脂の硬化剤を含まないエポキシ樹脂組成物

エポキシ樹脂組成物〔D〕：少なくともエポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、及びエポキシ樹脂に溶解したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂組成物

[図1]

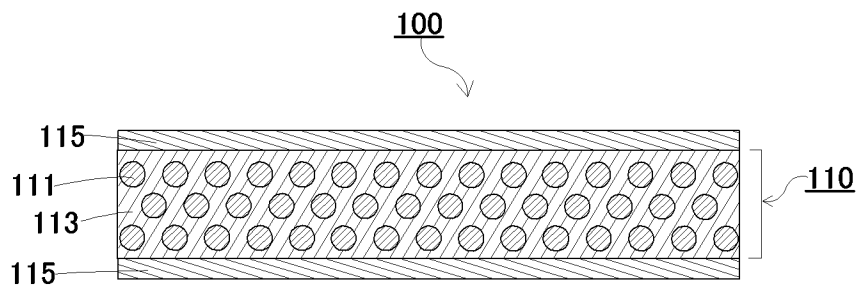


Fig.1

[図2]

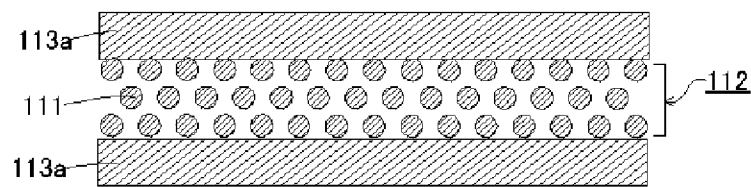


Fig.2(a)

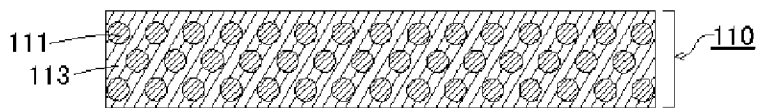


Fig.2(b)

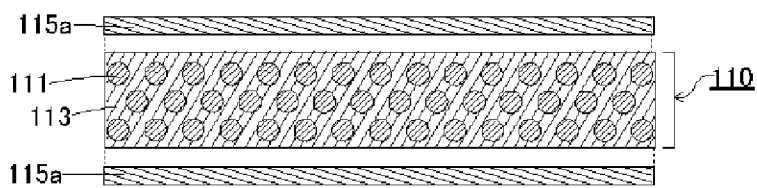


Fig.2(c)

[図3]

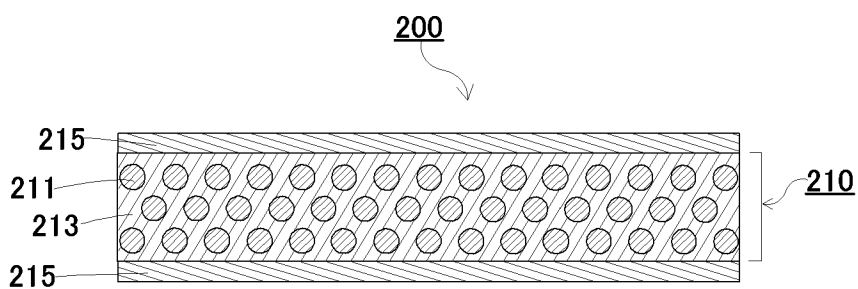


Fig.3

[図4]

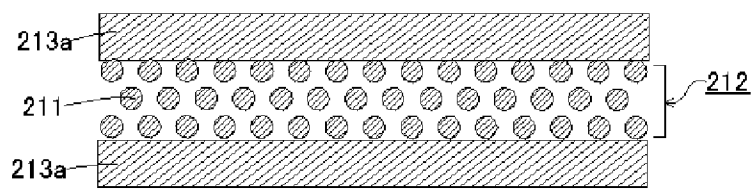


Fig.4(a)

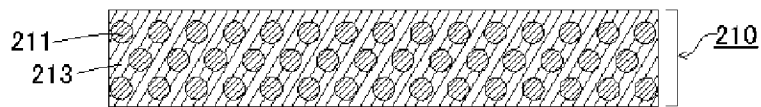


Fig.4(b)

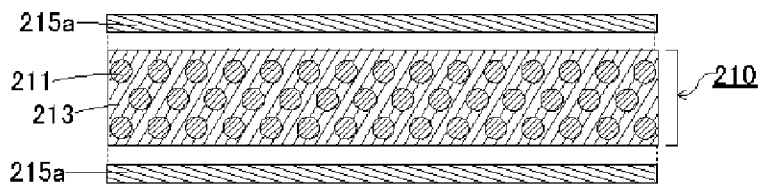


Fig.4(c)

[図5]

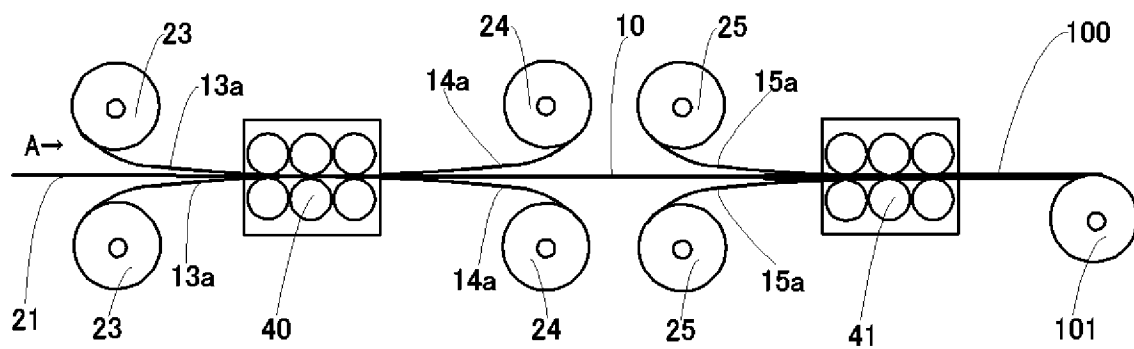


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/24(2006.01)i, B32B5/00(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08G59/50
(2006.01)i, C08L63/00(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)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/14, C08J5/24, B32B1/00-43/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2010-144118 A (Toho Tenax Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2000-334874 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 December 2000 (05.12.2000), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 5-38718 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 19 February 1993 (19.02.1993), entire text (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
11 June, 2012 (11.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057160

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 55-93613 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 16 July 1980 (16.07.1980), entire text (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J5/24(2006.01)i, B32B5/00(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08L63/00(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 (I P C))

Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/14, C08J5/24, B32B1/00-43/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2010-144118 A (東邦テナックス株式会社) 2010.07.01, 文献全体 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-334874 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000.12.05, 文献全体 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 5-38718 A (三菱化成株式会社) 1993.02.19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 55-93613 A (日東電気工業株式会社) 1980.07.16, 文献全体 (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

1 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川端 康之

4 S

9 1 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4