

(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
2016年12月22日(22.12.2016)

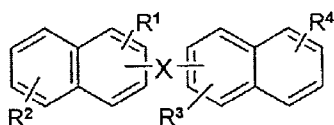


(10) 国際公開番号
WO 2016/204173 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/06 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
C08G 59/10 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067771
- (22) 国際出願日: 2016年6月15日(15.06.2016)
- (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 2015-123578 2015年6月19日(19.06.2015) JP
特願 2015-123579 2015年6月19日(19.06.2015) 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: 古川浩司(FURUKAWA, Koji); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 新井厚仁 (ARAI, Atsuhito); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 坂田宏明(SAKATA, Hiroaki); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料



(A-1)

(57) Abstract: An epoxy resin composition including [A]: a trifunctional or higher binaphthalene-type epoxy resin shown by general formula (A-1) and [B]: an aromatic amine compound, wherein a cured product obtained by curing the epoxy resin composition for two hours at 180°C has a glass transition temperature of 180°C or higher after being soaked for 48 hours in boiling water under 1 atm. Provided are an epoxy resin composition that makes it possible to form fiber-reinforced composite materials having excellent heat resistance under high humidity, and a prepreg.

(57) 要約: [A]: 下記一般式(A-1)で示される3官能以上のビナフタレン型エポキシ樹脂および[B]: 芳香族アミン化合物を含むエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を180°Cで2時間硬化して得られる硬化物を1気圧下における沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が180°C以上であるエポキシ樹脂組成物。高湿下での耐熱性に優れた繊維強化複合材料を形成することが可能なエポキシ樹脂組成物、およびプリプレグを提供する。

WO 2016/204173 A1

明 細 書

発明の名称：

エポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は繊維強化複合材料を成形するためのプリプレグおよび樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、炭素繊維、ガラス繊維などの強化繊維と、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性および耐食性に優れているため、航空・宇宙、自動車、鉄道車両、船舶、土木建築およびスポーツ用品などの数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、連続した強化繊維を用いた繊維強化複合材料が用いられている。強化繊維としては、比強度および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熱硬化性樹脂、中でも特に炭素繊維との接着性、耐熱性、弾性率および耐薬品性を有し、硬化収縮が小さいエポキシ樹脂が多く用いられている。

[0003] 近年、繊維強化複合材料の使用例が増えるに従い、その要求特性はより厳しくなっており、航空宇宙用途や車両などの構造材料に適用する場合は、高温および高温条件下でも物性を十分保持するために耐熱性の大幅な向上が求められる。特に、航空機のエンジン部材や戦闘機のスキン部材などは常時高温に曝されるため、通常の航空機構造部材と比較してもさらに高い180℃以上の耐熱性が必要となる。

[0004] 繊維強化複合材料の耐熱性を示す指標としてガラス転移温度がある。航空機部材として使用される複合材料は、実際の運用条件を想定し、乾燥状態だけでなく吸湿状態でも高い耐熱性が求められる。繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として用いられる一般的なエポキシ樹脂は、沸騰水中に浸漬すると4質量%程度吸水し、吸水後のガラス転移温度は、乾燥状態のガラス転移

温度から50～60℃程度低下することが知られている。航空機部材向け繊維強化複合材料には、吸湿条件下でも高いガラス転移温度を有するマトリックス樹脂を用いる必要がある。中でも航空機エンジン部材や戦闘機のスキン部材などの特に高い耐熱性が必要とされる部材には、180℃以上の高いガラス転移温度が求められる。

[0005] このような理由から、エポキシ樹脂に高耐熱性を付与する検討がなされている。繊維強化複合材料の耐熱性と圧縮強度を向上させる方法として、テトラグリシジルアミン型エポキシ樹脂とジアミノジフェニルスルホンマトリックス樹脂に適用する方法がある（特許文献1）。この樹脂組成物は優れた耐熱性と圧縮強度を有する繊維強化複合材料を与えるが、樹脂硬化物の伸度が低下するために引張強度が不足するという問題がある。一般にエポキシ樹脂の架橋密度を増加させると、その耐熱性は向上するが、伸度や引張強度などの機械特性が低下する傾向を示すため、優れた耐熱性と優れた機械特性を両立するのは困難である。

[0006] また、繊維強化複合材料の耐熱性と機械特性を向上させる方法としては、剛直骨格を有するビナフタレン型エポキシ樹脂を用いる方法がある（特許文献2）。この方法においても、耐熱性に優れた樹脂硬化物が得られるが、その伸度が十分でないため、得られる繊維強化複合材料の引張強度が十分でない。また、ビナフタレン型エポキシ樹脂に伸度を付与するため、オリゴマーや脂肪族エポキシ樹脂を用いて樹脂の架橋密度を低減する方法がある（特許文献3、4）。しかしながら、オリゴマーや脂肪族エポキシ樹脂を用いるこの方法では、架橋密度が低下するために樹脂の圧縮強度や、吸湿条件下での耐熱性が大幅に低下するという問題がある。このように、エポキシ樹脂をマトリックス樹脂とした場合、力学特性を維持しながら吸湿条件下で180℃以上の高いガラス転移温度を発現させることは困難であった。

[0007] エポキシ樹脂よりも耐熱性に優れた熱硬化性樹脂としてポリイミド樹脂や、シアネート樹脂、マレイミド樹脂などがある。しかしながら、これらの樹脂はエポキシ樹脂と比較して室温での粘度が高いため、プリプレグとした際

のタック性、ドレープ性などの取り扱い性が低くなる。通常、繊維強化複合材料の製造には、プリプレグを複数枚積層した後、加圧加熱する成形工程がとられる。プリプレグのタック性が低下すると、積層する際にプリプレグ同士の接着性が低くなり、プリプレグがすぐに剥離してしまうため、取り扱い性が著しく低下する。また、ドレープ性が低い場合はプリプレグが堅いため、積層作業性が著しく低下するほか、積層したプリプレグが金型の局面形状に正確に沿わず、しわが発生したり、強化繊維が折れたりして、成形品に欠陥が生じる問題があった。

[0008] さらに、マレイミド樹脂等の高耐熱樹脂は硬化反応が緩やかであるため、プリプレグの成形時に高温で長時間加熱する必要があるが、温度の上昇に伴いその粘度が大幅に低下する特徴がある。そのため、プリプレグを成形する際に多量の樹脂が流れ出て、複合材料の樹脂含有率の低下や樹脂中のボイドを引き起こし、機械特性や外観などに悪影響を及ぼすことがあった。近年では、マレイミド樹脂を使用したプリプレグの取り扱い性を向上させる検討もなされている。しかしながら、取り扱い性や粘度制御を目的としてマレイミド樹脂に配合したオリゴマー成分により、樹脂の耐熱性が低下してしまうため、マレイミド樹脂の高耐熱性を維持しつつ、エポキシ樹脂同等の取り扱い性を付与することは未だ達成されていない（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開昭60-28420号公報
特許文献2：特開2005-298815号公報
特許文献3：特開2009-242585号公報
特許文献4：特開2014-145017号公報
特許文献5：特開2014-114369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] このような理由から、プリプレグのタック性およびドレープ性や、成形時の樹脂フロー特性と、吸湿条件下で180℃以上の高いガラス転移温度を両立するマトリックス樹脂を開発することは極めて困難であった。

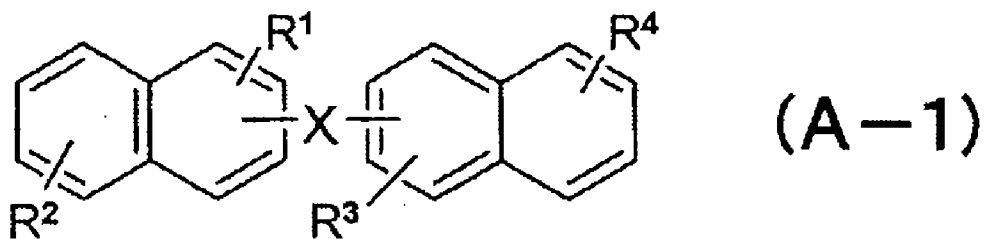
[0011] 本発明は吸湿条件下で優れた耐熱性を有する繊維強化複合材料を成形するためのプリプレグおよび樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記目的を達成するために以下の構成からなる。すなわち、下記構成要素 [A] および構成要素 [B] を含むエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を180℃で2時間硬化して得られる硬化物を1気圧下における沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が180℃以上であるエポキシ樹脂組成物；

[A]：下記一般式 (A-1) で示される3官能以上のビナフタレン型エポキシ樹脂；

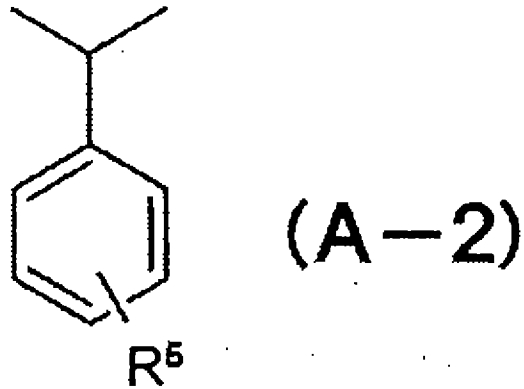
[0013] [化1]



[0014] 式中、Xは、炭素数が1～8のアルキレン基または下記的一般式 (A-2) で示される基のいずれかを表す；R¹～R⁵は、下記的一般式 (A-3)、または (A-4) で示される基、水素原子、ハロゲン原子、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す；R¹～R⁴は、ナフタレン骨格のいずれの環に付加してもよく両方の環に同時に付加してもよい；R⁵は、ベンゼン骨格のいずれの場所に付加してもよい；R¹～R⁵のうち、3つ以上が下記的一般式 (A-3) で示される基であるか、あるいはR¹～R⁵のうち、一般式 (A-3) と一般式 (A-4) で示される基を1つずつ以上含む必要

があり、それ以外のRは、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい；

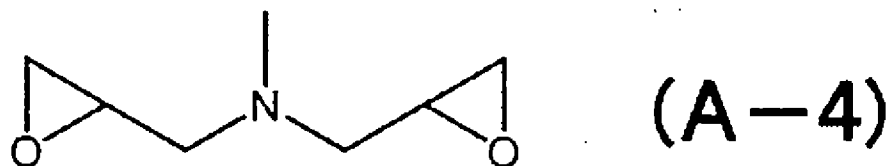
[0015] [化2]



[0016] [化3]



[0017] [化4]



[0018] [B] : 芳香族アミン化合物。

[0019] また、本発明のプリプレグは、前記エポキシ樹脂組成物および強化繊維を含むプリプレグである。

[0020] さらに、本発明の繊維強化複合材料は、前記エポキシ樹脂組成物の硬化物

および強化繊維を含む繊維強化複合材料である。

発明の効果

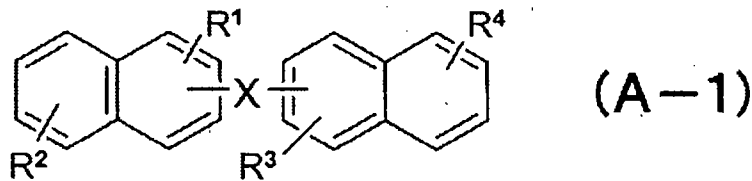
[0021] 本発明によれば、吸湿条件下での耐熱性に優れた繊維強化複合材料を形成することが可能なエポキシ樹脂組成物、およびプリプレグを与える。これを用いた複合材料は航空機部材、自動車部材、産業用部材等に有用である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明のエポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料について詳細に説明する。

[0023] 構成要素 [A] の3官能以上のビナフタレン型エポキシ樹脂は、次の一般式 (A-1) で示されるエポキシ樹脂である。構成要素 [A] は、得られる樹脂硬化物に優れた耐熱性を与える効果がある。

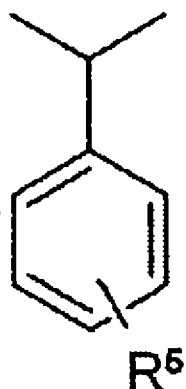
[0024] [化5]



[0025] 式中、Xは、炭素数が1～8のアルキレン基または下記の一般式 (A-2) で示される基のいずれかを表す。R¹～R⁵は、下記の一般式 (A-3)、または (A-4) で示される基、水素原子、ハロゲン原子、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す。R¹～R⁴は、ナフタレン骨格のいずれの環に付加してもよく両方の環に同時に付加してもよい。R⁵は、ベンゼン骨格のいずれの場所に付加してもよい。R¹～R⁵のうち、3つ以上が下記の一般式 (A-3) で示される基であるか、あるいは、R¹～R⁵のうち、一般式 (A-3) と一般式 (A-4) で示される基を1つずつ以上含む必要があり、それ以外のRは、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。

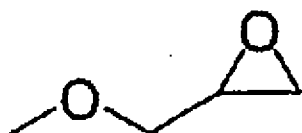
[0026]

[化6]



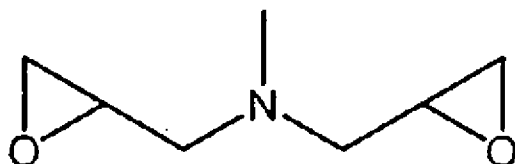
(A-2)

[0027] [化7]



(A-3)

[0028] [化8]



(A-4)

[0029] 構成要素 [A] において、官能基数は好ましくは3~10であり、より好ましくは3~5である。官能基数が多すぎると硬化後のマトリックス樹脂が脆くなり、耐衝撃性を損ねる場合がある。

[0030] 一般式 (A-1) で示されるエポキシ樹脂は、どのような製造方法で得られるものであってもよいが、例えば、ヒドロキシナフタレン類とエピハロヒドリンとの反応により得ることができる。

[0031] 構成要素 [A] は、全エポキシ樹脂 100 質量中に、30～80 質量%含まれることが好ましく、より好ましくは 40～70 質量%である。構成要素 [A] を 30 質量%以上とすることで、耐熱性に優れた樹脂硬化物が得られる。一方、構成要素 [A] を 80 質量%以下とすることで、伸度に優れた樹脂硬化物が得られる。

[0032] 構成要素 [A] の市販品としては、“エピクロン（登録商標）” EXA-4701、HP-4700、HP-4710、EXA-4750（以上、DIC（株）製）等が挙げられる。

[0033] 構成要素 [B] 芳香族アミン化合物は、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。芳香族アミン化合物 [B] を硬化剤として用いることにより、耐熱性の良好なエポキシ樹脂組成物が得られる。

[0034] 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'-ジ-*t*-ブチル-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', 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。

[0035] 中でも、航空、宇宙機用途などの場合、耐熱性および弾性率に優れ、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ことから、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンまたは3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン等のジアミノジフェニルスルホンが好ましい。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および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。

[0036] 構成要素 [B] の配合量は、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ基 1 個に対し、芳香族アミン化合物中の活性水素が 0.7~1.3 個の範囲になる量であることが好ましく、より好ましくは 0.8~1.2 個になるように配合することである。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比率が所定の前記の範囲内である場合、耐熱性や弾性率に優れた樹脂硬化物が得られる。

[0037] 構成要素 [B] の市販品としては、セイカキュア S (セイカ (株) 製)、MDA-220 (三井化学 (株) 製)、“jERキュア (登録商標)” W (三菱化学 (株) 製)、および 3, 3'-DAS (三井化学 (株) 製)、“Lonzacure (登録商標)” M-DEA、M-DIPA、M-MIPA、DETDA 80 (以上、Lonza (株) 製) などが挙げられる。

[0038] また、これらエポキシ樹脂と硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効な場合がある。

[0039] 構成要素 [B] に加えて、エポキシ樹脂組成物の耐熱性と熱安定性を損ねない範囲で硬化促進剤を併用しても良い。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、ヒドラジド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 100 質量部に対し、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下である。硬化促進剤の配合量をかかると、得られる樹脂組成物の熱安定性の低下

を抑制できる。

[0040] 繊維強化複合材料の耐熱性は、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物の耐熱性と正の相関があるため、高耐熱性の繊維強化複合材料を得るためには、樹脂硬化物の耐熱性が高いことが重要である。樹脂硬化物のガラス転移温度は、雰囲気温度がガラス転移温度を上回ると、樹脂硬化物、ひいては繊維強化複合材料の機械強度が大きく低下することから、耐熱性の指標としてよく用いられる。また、航空機などの構造部材として繊維強化複合材料を用いる際には、吸湿条件下での高い耐熱性が求められる。本発明の目的は、吸湿条件下での高耐熱性の繊維強化複合材料を得ることであるから、エポキシ樹脂組成物を180℃で2時間硬化して得られる硬化物を1気圧下における沸騰水中に48時間浸漬した後に、DMA（動的粘弾性測定）にて測定したガラス転移温度が180℃以上であることが必要であり、210℃以上であることが好ましい。

[0041] エポキシ樹脂組成物は、構成要素[C]エポキシ樹脂組成物に可溶性熱可塑性樹脂をさらに含んでも良い。構成要素[C]は、加熱によりエポキシ樹脂組成物に容易に溶解し、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効果がある。

[0042] ここで、熱可塑性樹脂がエポキシ樹脂組成物に可溶であるとは、熱可塑性樹脂を除いたエポキシ樹脂組成物100質量部に目的の熱可塑性樹脂20質量部を加え、150℃で60分間攪拌したときに、当該熱可塑性樹脂が分離すること無く溶解することを指す。

[0043] 構成要素[C]がエポキシ樹脂組成物に可溶であることは、得られる炭素繊維強化複合材料の機械特性、マイクロクラック耐性、さらには耐溶剤性を向上させるために重要である。かかる熱可塑性樹脂としては、ポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂が好ましい。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。これらのポリアリールエーテル骨格で構成される熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、複数を配合して用いてもよい。中でも、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することなく韌性を付与することができるため、好ましく用いることができる。エポキシ樹脂組成物に可溶性熱可塑性樹脂として好適に使用できるポリエーテルスルホンの市販品としては、“スミカエクスル（登録商標）” PES 5003P（住友化学（株）社製）、“VIRANTAGE（登録商標）” VW-10700RFPなどが挙げられる。

[0044] 構成要素 [C] の配合量は、全エポキシ樹脂 100 質量部に対し、好ましくは 5～40 質量部の範囲であり、より好ましくは 10～35 質量部の範囲、さらに好ましくは 15～30 質量部の範囲である。該熱可塑性樹脂の配合量をかかるとして、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。

[0045] エポキシ樹脂組成物は、構成要素 [D] 3 官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂をさらに含んでも良い。構成要素 [D] は、1 分子中に 3 個以上のエポキシ基を有する化合物であり、得られる樹脂硬化物の耐熱性や弾性率を高める効果がある。構成要素 [D] において、官能基数は好ましくは 3 から 7 であり、より好ましくは 3 から 4 である。官能基数が 7 以下とすることで硬化後のマトリックス樹脂の韌性に優れ、耐衝撃性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られる。

[0046] かかる構成要素 [D] は、全エポキシ樹脂 100 質量%中に、20～80 質量%含まれることが好ましく、より好ましくは 30～60 質量%である。構成要素 [D] が 20 質量%以上であると、樹脂硬化物の耐熱性や弾性率に優れるため好ましい。一方、構成要素 [D] が 70 質量%以下であると、樹脂硬化物の伸度に優れるため好ましい。

[0047] 3 官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、たとえば、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、イソシアヌレート型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が挙げられる。中でも得られる樹脂硬化物の物性のバランスが良いことから、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルスルホン型エポキシ樹脂およびアミノフェノール型エポキシ樹脂から選ばれたエポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

[0048] 構成要素 [D] 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・マテリアルズ社製）、“エポトート（登録商標）” YH-434（東都化成（株）製）、TG4DAS（テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製）、TG3DAS（テトラグリシジル-3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製）、ELM120やELM100（以上、住友化学（株）製）、“jER（登録商標）” 630（三菱化学（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY0510（ハンツマン（株）製）、“アラルダイト（登録商標）” MY0600（ハンツマン（株）製）、MY0610（以上、ハンツマン（株）製）、などが挙げられる。構成要素 [D] として、これらの中から選ばれる2種類以上の異なるエポキシ樹脂を配合しても良い。

[0049] エポキシ樹脂組成物は、構成要素 [E] として、2官能以上のエポキシ樹脂、ただし前記構成要素 [A] および [D] ならびに後述の構成要素 [F] を除く、をさらに含んでも良い。構成要素 [E] は、エポキシ樹脂組成物の弾性率、伸度および靱性などの樹脂硬化物の物性に良好な影響を及ぼす他、配合量を調整することでエポキシ樹脂組成物の粘度、およびプリプレグとした際のタック性とドレープ性を適切なものとする効果がある。

[0050] 構成要素 [E] の官能基数は2以上であり、好ましくは2~5である。官

能基数を2以上とすることで、エポキシ樹脂組成物の耐熱性の低下を抑制することができ、官能基数が5以下とすることで硬化後のマトリックス樹脂の靱性に優れ、耐衝撃性に優れたエポキシ樹脂組成物が得られるため好ましい。

[0051] 構成要素[E]は、全エポキシ樹脂100質量%中に、10～40質量%配合することが好ましく、より好ましくは20～30質量%である。構成要素[E]を10質量%以上とすることで、伸度に優れた樹脂組成物が得られる。一方、構成要素[E]を40質量%以下とすることで、耐熱性に優れた樹脂硬化物が得られる。

[0052] 構成要素[E]として以下のエポキシ樹脂を用いることで、高い耐熱性を有するエポキシ樹脂組成物が得られるため好ましい。構成要素[E]として用いられる2官能のエポキシ樹脂としては、フェノールを前駆体とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂やグリシジルアミン型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。このようなエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂およびレゾルシノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0053] 構成要素[E]として用いられる3官能以上のエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

[0054] ビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、“EPON（登録商標）”825（三菱化学（株）製）、“エピクロン（登録商標）”850（DIC（株）製）、“エポトート（登録商標）”YD-128（東都化成（株）製）、およびDER-331やDER-332（以上、ダウケミカル社製）などが挙げられる。

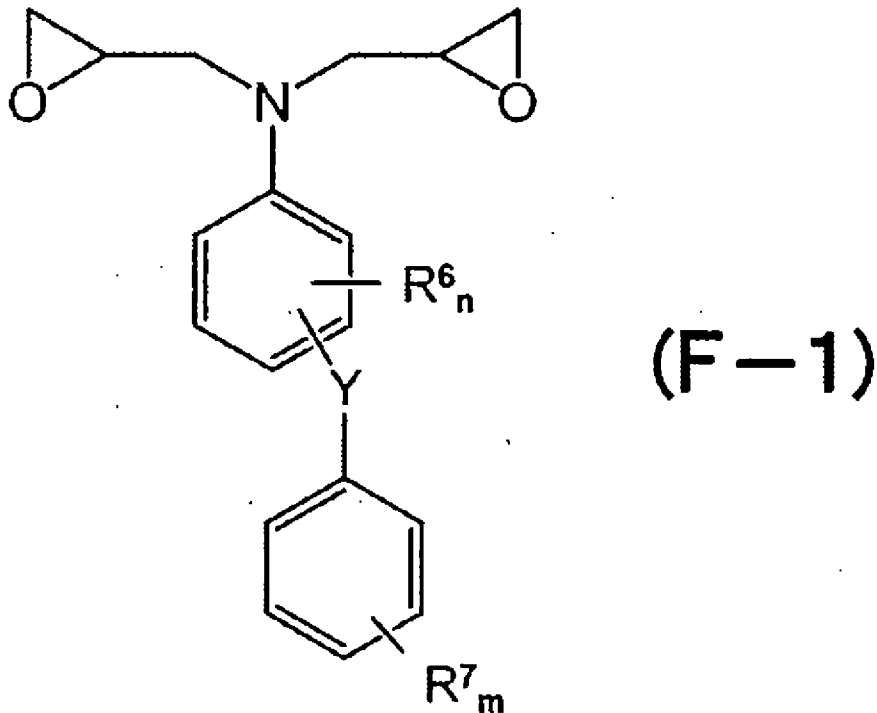
- [0055] ビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、“アラルダイト（登録商標）”GY282（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、“jER（登録商標）”806、“jER（登録商標）”807、“jER（登録商標）”1750（以上、三菱化学（株）製）、“エピクロン（登録商標）”830（DIC（株）製）および“エポトート（登録商標）”YD-170（東都化成（株）製）などが挙げられる。
- [0056] ナフタレン型エポキシ樹脂としては“エピクロン（登録商標）”HP-4032D（DIC（株）製）などが挙げられる。
- [0057] グリシジルアミン型エポキシ樹脂としてはPG-01（ジグリシジル-*p*-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル（株）製）などが挙げられる。
- [0058] レゾルシノール型エポキシ樹脂の市販品としては、“デコナール（登録商標）”EX-201（ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられる。
- [0059] 1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型のエポキシ樹脂の市販品としては、TETRAD-C（三菱ガス化学（株）製）が挙げられる。
- [0060] イソシアヌレート型のエポキシ樹脂の市販品としては、TEPIC-P（日産化学工業株製）が挙げられる。
- [0061] トリスヒドロキシフェニルメタン型のエポキシ樹脂の市販品としては、Tactix742（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）が挙げられる。
- [0062] テトラフェニロールエタン型のエポキシ樹脂の市販品としては、“jER（登録商標）”1031S（三菱化学（株）製）が挙げられる。
- [0063] ビフェニル型エポキシ樹脂の市販品としては、NC-3000（日本化薬（株）製）などが挙げられる。
- [0064] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、“エピクロン（登録商標）”HP7200（DIC（株）製）などが挙げられる。
- [0065] ウレタン変性エポキシ樹脂の市販品としては、AER4152（旭化成エポキシ（株）製）などが挙げられる。

- [0066] 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、DEN431やDEN438（以上、ダウケミカル社製）および“JER（登録商標）”152（三菱化学（株）製）などが挙げられる。
- [0067] オルソクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂の市販品としては、ECON-1020（日本化薬（株）製）や“エピクロン（登録商標）”N-660（DIC（株）製）などが挙げられる。
- [0068] ヒダントイン型のエポキシ樹脂の市販品としては、AY238（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）が挙げられる。
- [0069] エポキシ樹脂組成物は、構成要素[F]をさらに含んでも良い。構成要素[F]は、4員環以上の環構造を2つ以上有し、かつ、該環構造に直結したグリシジルアミノ基またはグリシジルエーテル基を有するエポキシ樹脂である。ここで、4員環以上の環構造を2つ以上有するとは、シクロヘキサンやベンゼン、ピリジンなど4員環以上の単環構造を2つ以上有するか、フタルイミドやナフタレン、カルバゾールなどの各々4員環以上の環からなる縮合環構造を1つ以上有することを示す。
- [0070] また、環構造に直結したグリシジルアミノ基とは、環構造に2官能のグリシジルアミノ基のN原子が結合した構造を有することを示す。環構造に直結したグリシジルエーテル基とは、環構造に1官能のグリシジルエーテル基のO原子が結合した構造を有することを示す。
- [0071] 構成要素[F]の配合量は、全エポキシ樹脂100質量%中に、5～40質量%であることが好ましい。また、構成要素[F]において、1官能エポキシ樹脂は強度発現の効果に優れ、2官能エポキシ樹脂は耐熱性に優れる。構成要素[F]が1官能エポキシ樹脂の場合は、配合量は全エポキシ樹脂総量に対して5～30質量%がより好ましい。構成要素[F]が2官能エポキシ樹脂の場合は、配合量は全エポキシ樹脂総量に対して10～40質量%がより好ましい。優れた耐熱性が得られる点で、構成要素[F]は2官能エポキシ樹脂である方がより好ましい。
- [0072] なお、エポキシ樹脂組成物中に、前記構成要素[F]を含む場合は、前記

構成要素 [D] の含有量は、全エポキシ樹脂 100 質量%中に、10～60 質量%であることが好ましく、より好ましくは 20～50 質量%である。構成要素 [D] が 10 質量%以上であると、樹脂硬化物の弾性率に優れるため好ましい。一方、構成要素 [D] が 60 質量%以下であると、樹脂硬化物の靱性に優れるため好ましい。

[0073] また、優れた耐熱性と機械特性が得られる点で、構成要素 [F] は下記一般式 (F-1) で示される構造を有する 2 官能エポキシ樹脂であることが好ましい。

[0074] [化9]



[0075] ただし式中、 R^6 と R^7 は、それぞれ独立に炭素数 1～4 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す。 n は 0～4 の整数、 m は 0～5 の整数である。 Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる 1 つを表す。

[0076] 構成要素 [F] の具体的な化合物を挙げると、グリシジルフタルイミド、グリシジル-1, 8-ナフタルイミド、グリシジルカルバゾール、グリシジル-3, 6-ジブプロモカルバゾール、グリシジルインドール、グリシジル-4-アセトキシインドール、グリシジル-3-メチルインドール、グリシジル-3-アセチルインドール、グリシジル-5-メトキシ-2-メチルインドール、*o*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、*p*-フェニルフェニルグリシジルエーテル、*p*-(3-メチルフェニル)フェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジベンジルフェニルグリシジルエーテル、2-ベンジルフェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジフェニルフェニルグリシジルエーテル、4- α -クミルフェニルグリシジルエーテル、*o*-フェノキシフェニルグリシジルエーテル、*p*-フェノキシフェニルグリシジルエーテル、ジグリシジル-1-アミノナフタレン、ジグリシジル-*p*-フェノキシアニリン、ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(2-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-エチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-エチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(2-エチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-プロピルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(2-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-メトキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-メトキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(2-メトキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-フェノキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-フェノキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-[4-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、ジグリシジル-4-[3-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、ジグリシジル-4-[2-(トリフルオロメチル)フェノキシ]アニリン、ジグ

リシジル-p-(2-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-p-(1-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-[(1, 1'-ビフェニル-4-イル)オキシ]アニリン、ジグリシジル-4-(4-ニトロフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-ニトロフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(2-ニトロフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(2-メチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-エチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(3-エチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-tert-ブチルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-4-(4-シクロヘキシルフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-p-(2-ナフチルオキシフェノキシ)アニリン、ジグリシジル-3-(フェニルスルホニル)アニリンなどが挙げられる。

[0077] 構成要素[F]の市販品としては、“デナコール(登録商標)”Ex-731(N-グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス(株)製)、OPP-G(o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、三光(株)製)、PG-01(ジグリシジル-p-フェノキシアニリン、東レ・ファインケミカル(株)製)などが挙げられる。

[0078] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、耐熱性や機械物性に対し著しい低下を及ぼさない範囲であれば、前記以外のエポキシ化合物も適宜配合することができる。

[0079] エポキシ樹脂組成物は、該エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物が高耐熱性と伸度とを両立し、高耐熱性で、かつ、引張強度に優れた繊維強化複合材料が得られることから、樹脂硬化物の理論架橋点間分子量 α が 220 g/mol 以上であることが好ましい。理論架橋点間分子量 α は、 $220\sim 350\text{ g/mol}$ の範囲内であることがより好ましく、 $230\sim 310\text{ g/mol}$ の範囲内であることがさらに好ましい。ここで、理論架橋点間分子量 α とは、エポキシ樹脂組成物を構成する各成分から計算によって導き

出される値であり、エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる全樹脂硬化物の重量 W を全樹脂硬化物が持つ架橋点の数 c で除した値である。ここで、全樹脂硬化物の重量 W とは、エポキシ樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ樹脂成分および芳香族アミン成分の合計重量を意味し、それ以外の構成要素については、計算に入れない。

[0080] 理論架橋点間分子量 α は、樹脂硬化物の架橋密度と反比例の関係にある。また、理論架橋点間分子量 α は、樹脂硬化物の靱性と正の相関があり、耐熱性の指標であるガラス転移温度とは負の相関がある。理論架橋点間分子量 α が 220 g/mol 以上であると、適切な樹脂硬化物の架橋密度が得られ、樹脂硬化物の靱性が高くなり、得られる繊維強化複合材料の引張強度などの機械特性が高くなる。

[0081] 理論架橋点間分子量 α は以下に述べる計算によって求められる。まず、エポキシ樹脂組成物中に、 k 種 (k は整数) のエポキシ樹脂成分が含まれる場合、このうち i 番目 (i は $1\sim k$ の整数) のエポキシ樹脂成分の配合量を a_i (単位: g) とする。また、エポキシ樹脂組成物中に、 l 種 (l は整数) の芳香族アミン成分が含まれる場合、このうち j 番目 (j は $1\sim l$ の整数) の芳香族アミンの配合量を b_j (単位: g) とすると、全樹脂硬化物の重量 W (単位: g) は式 (1) で求められる。

[0082] [数1]

$$W = \sum_{i=1}^k a_i + \sum_{j=1}^l b_j \quad \text{式 (1)}$$

[0083] i 番目のエポキシ樹脂成分のエポキシ当量を E_i (単位: g/mol)、 i 番目のエポキシ樹脂成分1分子が持つエポキシ基の数を x_i とする。また、 j 番目の芳香族アミン成分の活性水素当量を H_j (単位: g/mol)、 j 番目の芳香族アミン成分1分子が持つ活性水素の数を y_j とする。全樹脂硬化物に含まれる架橋点の数 c (単位: mol) は、エポキシ樹脂と芳香族アミンと

の配合比が、化学量論量の場合、芳香族アミンが過剰の場合、およびエポキシ樹脂が過剰の場合で求め方が異なる。どの求め方を採用するかは、式（2）により求められる、エポキシ樹脂と芳香族アミンとの配合比を表す配合比指数 β により決定する。

[0084] [数2]

$$\beta = \sum_{j=1}^l \frac{b_j}{H_j} / \sum_{i=1}^k \frac{a_i}{E_i} \quad \text{式 (2)}$$

[0085] ここで、 $\beta = 1$ である場合は、エポキシ樹脂と芳香族アミンとの配合比が化学量論量であり、架橋点の数 c は式（3）により求められる。この架橋点の数 c は、反応し得る全てのエポキシ基と全ての芳香族アミンの活性水素とが反応することによって生じる架橋点の数を表す。

[0086] [数3]

$$c = \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \text{式 (3)}$$

[0087] また、 $\beta > 1$ の場合は、芳香族アミンが化学量論量よりも過剰であり、架橋点の数 c は式（4）により求められる。

[0088] [数4]

$$c = \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \frac{1}{\beta} \times \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \text{式 (4)}$$

[0089] また、 $\beta < 1$ の場合は、エポキシ樹脂が化学量論量よりも過剰であり、架橋点の数 c は式（5）により求められる。

[0090] [数5]

$$c = \beta \times \sum_{i=1}^k \left\{ \frac{a_i}{E_i \times x_i} \times (x_i - 2) \right\} + \sum_{j=1}^l \left\{ \frac{b_j}{H_j \times y_j} \times (y_j - 2) \right\} \quad \text{式 (5)}$$

[0091] ここで、 $E_i \times x_i$ 、および $H_j \times y_j$ はそれぞれ*i*番目のエポキシ樹脂成分の平均分子量、および*j*番目の芳香族アミン成分の平均分子量を表す。また、 $(x_i - 2)$ は、*i*番目のエポキシ樹脂成分1分子中の全てのエポキシ基が芳香族アミンの活性水素と反応し、架橋構造に取り込まれることによって生じる架橋点の数を表す。また、 $(y_j - 2)$ は*j*番目の芳香族アミン1分子中の全ての活性水素がエポキシ基と反応し、架橋構造に取り込まれることによって生じる架橋点の数を表す。例えば、*i*番目のエポキシ樹脂成分が4官能エポキシ樹脂の場合、1分子は4個のエポキシ基を持ち、生じる架橋点の数は $4 - 2$ の2個となる。1官能エポキシ樹脂の場合、生じる架橋点の数は0個として計算する。また、*j*番目の芳香族アミン成分が1分子当たり2個の活性水素を持つ場合、生じる架橋点の数は $2 - 2$ の0個となる。上述した式により求められた W 、 c を用い、理論架橋点間分子量 α は式(6)により求められる。

[0092] [数6]

$$\alpha = \frac{W}{c} \quad \text{式 (6)}$$

[0093] ここで、例として、エポキシ樹脂1 (エポキシ基：3個、エポキシ当量：98 g / eq) 90 g、エポキシ樹脂2 (エポキシ基：2個、エポキシ当量：135 g / eq) 10 g、および芳香族アミン1 (活性水素：4個、活性水素当量：45 g / eq) 44.7 gからなるエポキシ樹脂組成物の樹脂硬化物について、理論架橋点間分子量 α を求めてみる。まず、全樹脂硬化物の重量 W は式(1)より144.7 gである。また、式(2)より求められる β は1であるので、全樹脂硬化物が有する架橋点の数 c は式(3)により、0.803 molと求められる。したがって、樹脂硬化物の理論架橋点間分子量 α は式(6)により、180 g / molと求められる。

[0094] エポキシ樹脂組成物は、全エポキシ樹脂100質量%中に、40℃で液状

であるエポキシ樹脂成分を20～60質量%含むことが好ましく、より好ましくは40～60質量%である。40℃で液状である成分の配合量をかかるとして、エポキシ樹脂組成物の耐熱性を損ねること無く、粘度を適切な範囲に調整することができ、プリプレグとした際の取り扱い性と機械特性を両立することができる。

[0095] エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂組成物に不溶な熱可塑性樹脂粒子を配合してもよい。熱可塑性樹脂粒子は、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上する効果がある。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強化繊維からなる層と層の間に形成される、強化繊維を含まない樹脂層（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。エポキシ樹脂に構成要素[C]を配合することによっても靱性が向上するが、繊維強化複合材料の層間樹脂層を高靱性化するため、エポキシ樹脂組成物に不溶な熱可塑性樹脂粒子をさらに配合してもよい。

[0096] かかる粒子の成分である熱可塑性樹脂としてはポリアミドやポリイミドを好ましく用いることができ、中でも、優れた靱性のため耐衝撃性を大きく向上できる、ポリアミドは最も好ましい。ポリアミドとしてはナイロン12、ナイロン11、ナイロン6、ナイロン66やナイロン6/12共重合体、特開平01-104624号公報の実施例1記載のエポキシ化合物にてセミIPN（高分子相互侵入網目構造）化されたナイロン（セミIPNナイロン）などを好適に用いることができる。この熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよいが、球状の方が樹脂の流動特性を低下させないため粘弾性に優れ、また応力集中の起点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点で好ましい態様である。

[0097] ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80（以上、東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）”1002D、2001UD、2001EXD、

2002D、3202D、3501D、3502D、（以上、アルケマ（株）製）、“グリルアミド（登録商標）”TR90（エムザベルケ（株）社製）、“TROGAMID（登録商標）”CX7323、CX9701、CX9704、（デグサ（株）社製）等を使用することができる。これらのポリアミド粒子は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0098] 繊維強化複合材料の層間樹脂層を高韌性化するためには、熱可塑性樹脂粒子を層間樹脂層に留めておくことが好ましい。そのため、熱可塑性樹脂粒子の数平均粒径は5～50 μm の範囲であることが好ましく、より好ましくは7～40 μm の範囲、さらに好ましくは10～30 μm の範囲である。数平均粒径を5 μm 以上とすることで、粒子が強化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る。数平均粒径を50 μm 以下とすることで、プリプレグ表面のマトリックス樹脂層の厚みを適正化し、ひいては得られる繊維強化複合材料において、繊維質量含有率を適正化することができる。

[0099] 本発明のプリプレグは、上述したエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として、強化繊維と複合させたものである。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。

[0100] 炭素繊維としては、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維を用いることが可能であるが、耐衝撃性の点から高くとも400GPaの引張弾性率を有する炭素繊維であることが好ましい。また、強度の観点からは、高い剛性および機械強度を有する複合材料が得られることから、引張強度が4.4～6.5GPaの炭素繊維が好ましく用いられる。また、引張伸度も重要な要素であり、引張伸度が1.7～2.3%の高伸度である炭素繊維が好ましい。引張弾性率が少なくとも230GPaであり、引張強度が少なくとも4.4GPaであり、かつ、引張伸度が少なくとも1.7%である炭素繊維が最も適している。

[0101] 炭素繊維の市販品としては、“トレカ（登録商標）”T1100G-24

K、“トレカ（登録商標）” T800S-24K、“トレカ（登録商標）” T300-3K、および“トレカ（登録商標）” T700S-12K（以上東レ（株）製）などが挙げられる。

- [0102] 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。
- [0103] 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ることによりプリプレグを得ることができる。
- [0104] 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きる。
- [0105] 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。
- [0106] プリプレグは、単位面積あたりの強化繊維量が $70 \sim 2000 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。かかる強化繊維量が 70 g/m^2 未満では、繊維強化複合材料成形の際に所定の厚みを得るために積層枚数を多くする必要があり、作業が繁雑となることがある。一方で、強化繊維量が 2000 g/m^2 を超えると、プリプレグのドレープ性が悪くなる傾向にある。
- [0107] プリプレグの繊維質量含有率は、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、さらに好ましくは $40 \sim 80$ 質量%

である。繊維質量含有率が30質量%未満では、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ず、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。また、繊維質量含有率が90質量%を超えると、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。

[0108] タック性およびドレープ性などのプリプレグの取り扱い性を良好にするために、マトリックス樹脂の粘度としては、50℃における粘度が50～5000 Pa・sにあることが好ましい。ここでいう粘度とは、動的粘弾性測定装置により求められる複素粘弾性率 η^* である。また、タック性とはプリプレグの使用時の粘着性のことである。ドレープ性とは、プリプレグの変形のしなやかさのことであり、積層時の型への賦形性などに影響する特性である。ドレープ性が低いと曲面に賦形するのが難しく、ドレープ性が高すぎると皺が寄り易くなる。樹脂の粘度を50 Pa・s以上とすることで、エポキシ樹脂組成物を強化繊維に含浸させてプリプレグとした場合に、タック性が強すぎたり、タック性の経変が大きくなったりすることを防止できる。樹脂の粘度が5000 Pa・sより小さいことにより、タック性が不十分となり成型型に十分に貼り付かないことや、ドレープ性が悪く曲率を持った成型型に賦形することが困難になることを防ぐことができる。

[0109] また、プリプレグを成形する際に良好なマトリックス樹脂の最低粘度は、0.01～1.5 Pa・sであることが好ましい。ここで、最低粘度とは後述する「(2) エポキシ樹脂組成物の粘度測定」の欄に記載の方法で測定したエポキシ樹脂組成物の最低複素粘弾性率 η^*_{min} を指す。マトリックス樹脂の最低粘度を0.01 Pa・s以上とすることで、成形中のマトリックス樹脂の流出による繊維強化複合材料の繊維質量含有率の増加を抑制することができる。また、最低粘度を1.5 Pa・s以下とすることで、マトリックス樹脂に流動性が付与され、プリプレグを積層した際に形成される層間のボイドによる繊維強化複合材料の力学的強度の低下を防ぐことができる。

[0110] 本発明の繊維強化複合材料は、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物およ

び強化繊維を含む。繊維強化複合材料は、上述した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ことにより、製造することができる。ここで熱およ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、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法等が採用される。

[0111] さらに、プリプレグを用いずに、エポキシ樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させた後、加熱硬化する方法、例えばハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、プルトルージョン法、レジン・インジェクション・モールドイング法、レジン・トランスファー・モールドイング法などの成形法によっても炭素繊維強化複合材料を作製することができる。

実施例

[0112] 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。

[0113] <実施例および比較例で用いられた材料>

- (1) 構成要素 [A] : 3官能以上のビナフタレン型エポキシ樹脂
 - ・ “エピクロン（登録商標）” EXA-4701（DIC（株）製、5官能、エポキシ当量：167、40℃で固体）
 - ・ “エピクロン（登録商標）” HP-4700（DIC（株）製、4官能、エポキシ当量：165、40℃で固体）
 - ・ “エピクロン（登録商標）” EXA-4750（DIC（株）製、3官能、エポキシ当量：185、40℃で固体）。

[0114] (2) 構成要素 [B] : 芳香族アミン化合物

- ・ セイカキュアS（4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン（4, 4'-DDS）、セイカ（株）製、アミン当量：62）
- ・ 3, 3'-DAS（3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン（株）製、アミン当量：62）。

- [0115] (3) 構成要素 [C] : エポキシ樹脂組成物に可溶な熱可塑性樹脂
- ・ “スミカエクセル (登録商標)” PES 5003P (ポリエーテルスルホン、住友化学 (株) 製)
 - ・ “VIRANTAGE (登録商標)” VW-10700RFP (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 (株) 社製)
 - ・ “ナノストレングス (Nanostrength) (登録商標)” M22N (ブチルアクリレート (T_g : -54℃とメタクリル酸メチル (T_g : 130℃) からなるブロック共重合体、アルケマ (株) 製)。
- [0116] (4) 構成要素 [D] : 3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂
- ・ “アラルダイト (登録商標)” MY0600 (トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製、3官能、エポキシ当量 : 118、40℃で液状)
 - ・ “アラルダイト (登録商標)” MY0510 (トリグリシジル-*p*-アミノフェノール、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製、3官能、エポキシ当量 : 118、40℃で液状)
 - ・ TG3DAS (テトラグリシジル-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、三井化学ファイン (株) 製、4官能、エポキシ当量 : 138、40℃で固体)
 - ・ ELM434 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、住友化学工業 (株) 製、4官能、エポキシ当量 : 120、40℃で液状)
 - ・ ELM120 (トリグリシジルアミノフェノール、住友化学工業 (株) 製、3官能、エポキシ当量 : 118、40℃で液状)
 - ・ “jER (登録商標)” 604 (テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、三菱化学 (株) 製、4官能、エポキシ当量 : 120、40℃で液状)。
- [0117] (5) 構成要素 [E] : 2官能以上のエポキシ樹脂
- ・ ナフタレン型エポキシ樹脂 (“エピクロン (登録商標)” HP-4032D、DIC (株) 製、2官能、エポキシ当量 : 142、40℃で液状)

- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂（“アラルダイト（登録商標）”GY282、ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製、2官能、エポキシ当量：172、40℃で液状）
- ・クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（“エピクロン（登録商標）”N-660、DIC（株）製、多官能、エポキシ当量：206、40℃で固体）
- ・ビスフェニル型エポキシ樹脂（“jER（登録商標）”YX4000、三菱化学（株）製、2官能、エポキシ当量：186、40℃で固体）
- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂（“jER（登録商標）”807、三菱化学（株）製、2官能、エポキシ当量：170、40℃で液状）
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂（“jER（登録商標）”825、三菱化学（株）製、2官能、エポキシ当量：175、40℃で液状）
- ・ビスフェノールF型エポキシ樹脂（“EPICLON（登録商標）”830、DIC（株）製、2官能、エポキシ当量：172、40℃で液状）
- ・グリシジルエーテル型エポキシ樹脂（“デナコール（登録商標）”EX-411、ナガセケムテックス（株）製、3官能、エポキシ当量：230、40℃で液状）。

[0118] （6）構成要素[F]：4員環以上の環構造を2つ以上有し、かつ、環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を有するエポキシ樹脂

- ・TORAY EPOXY PG-01（ジグリシジル-p-フェノキシアニリン、東レファインケミカル（株）製、2官能、エポキシ当量：167、40℃で液状）
- ・“デナコール（登録商標）”EX-731（N-グリシジルフタルイミド、ナガセケムテックス（株）製、1官能、エポキシ当量：216、40℃で液状）
- ・OPP-G（o-フェニルフェニルグリシジルエーテル、三光（株）製、1官能、エポキシ当量：226、40℃で液状）
- ・下記方法で合成したN,N-ジグリシジル-3-（フェニルスルホニル）

アニリン（2官能、エポキシ当量：173、40℃で液状）。

[0119] 温度計、滴下漏斗、冷却管および攪拌機を取り付けた四つ口フラスコに、エピクロロヒドリン610.6g(6.6mol)を仕込み、窒素パージを行いながら温度を70℃まで上げて、これにエタノール1020gに溶解させた3-アミノベンゼンスルホン酸フェニル273.9g(1.1mol)を4時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌して、付加反応を完結させ、3-フェニルスルホニル-N,N-ビス(2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル)アニリンを得た。続いて、フラスコ内温度を25℃に下げた後、これに48%NaOH水溶液229g(2.75mol)を2時間で滴下した後、さらに1時間攪拌した。環化反応が終わってからエタノールを留去して、408gのトルエンで抽出を行い5%食塩水で2回洗浄を行った。有機層からトルエンとエピクロロヒドリンを減圧下で除くと、N,N-ジグリシジル-3-(フェニルスルホニル)アニリンが得られた。

[0120] (7) 炭素繊維

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

[0121] (8) その他の成分

・ ジシアンジアミド（DICY7、三菱化学（株）製、アミン当量：12）
・ 3-(3,4-ジクロロフェニル)1,1-ジメチルウレア（DCMU99、保土ヶ谷化学工業（株）製）
・ オリゴマーA（jER807 390g、jER630（三菱化学（株）製） 260g、BXP（三井化学（株）製） 350gを100℃で1時間反応させた後、トリフェニルフォスフィン10gを加えてさらに100℃で3時間反応させたオリゴマー）
・ “jER”（登録商標）キュアW（2,4-ジエチル-6-メチル-m-フェニレンジアミンと4,6-ジエチル-2-メチル-m-フェニレンジアミンの混合物、三菱化学（株）製）

- ・ t-ブチルカテコール（東京化成工業（株）製）
- ・ イミダゾールシラン IS-1000（JX日鉱日石金属（株）製）。

[0122] <各種評価方法>

以下の測定方法を使用し、各実施例のエポキシ樹脂組成物およびプリプレグを測定した。

[0123] (1) エポキシ樹脂硬化物の吸水後のガラス転移温度の測定方法

エポキシ樹脂組成物をモールドに注入した後、熱風乾燥機中で30℃から速度1.5℃/分で昇温し、180℃で2時間加熱硬化した後、30℃まで速度2.5℃/分で降温して厚さ2mmの樹脂硬化板を作製した。作製した樹脂硬化板から幅12.7mm、長さ55mmの試験片を切り出し、1気圧下における沸騰水中に48時間浸漬した後、SACMA SRM18R-94に従い、DMA法によりガラス転移温度を求めた。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温度値をガラス転移温度とした。ここでは、昇温速度5℃/分、周波数1Hzで測定した。

[0124] (2) エポキシ樹脂組成物の粘度測定

エポキシ樹脂組成物の粘度は、動的粘弾性装置ARES-2KFRTN1-FCO-STD（ティー・エイ・インストゥルメント社製）を用いて測定した。上下部測定冶具に直径40mmの平板の平行プレートを用い、上部と下部の冶具間に、エポキシ樹脂組成物を、上下の冶具間の距離が1mmとなるようにセットした後、ねじりモード（測定周波数：0.5Hz）で測定した。40℃から150℃まで速度2℃/分で昇温し、50℃における複素粘弾性率を η^*_{50} 、40℃から150℃の範囲における最低複素粘弾性率を η^*_{min} とした。

[0125] (3) プリプレグのタック性測定

プリプレグのタック性を、タックテスタ（PICMAタックテスタII：東洋精機（株）製）を用いて測定した。18mm×18mmのカバーガラスを0.4kgfの力で5秒間プリプレグに圧着し、該カバーガラスを30mm/分の速度にて引張り、剥がれる際の抵抗力にてタック値を測定した。こ

ここで、タック性は、下記の3段階で評価した。測定数は $n = 5$ とし、測定結果が異なる場合は最低の評価を採用した。

A：タック値が0.3 kg以上、2.0 kg以下であり、程良い粘着性を示す。

B：タック値が0.1 kg以上0.3 kg未満、または2.0 kgより大きく3.0 kg以下であり、粘着性がやや強い、もしくはやや弱い。

C：タック値が0.1 kg未満、または3.0 kgより大きく、粘着性が強すぎるもしくは粘着性がない。

[0126] (4) 炭素繊維強化複合材料の0°の定義

JIS K 7017 (1999)に記載されているとおり、一方向繊維強化複合材料の繊維方向を軸方向とし、軸方向を0°軸と定義したときの軸直交方向を90°と定義した。

[0127] (5) 炭素繊維強化複合材料の0°引張強度測定

一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、一方向に6枚積層した後、真空バッグを行い、オートクレーブを用いて、温度180°C、圧力6 kg/cm²、2時間で硬化させ、一方向強化材（炭素繊維強化複合材料）を得た。この一方向強化材を幅12.7 mm、長さ230 mmでカットし、両端に1.2 mm、長さ50 mmのガラス繊維強化プラスチック製のタブを接着し、試験片を得た。この試験片を、インストロン万能試験機を用いて、JIS K 7073 (1988)の規格に準じて0°引張試験を行った。

[0128] (6) 炭素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度（OHC）測定

一方向プリプレグを所定の大きさにカットし、(+45°/0°/-45°/90°)_{2s}の構成となるように16枚積層した後、真空バッグを行い、オートクレーブを用いて、温度180°C、圧力6 kg/cm²、2時間で硬化させ、擬似等方強化材（炭素繊維強化複合材料）を得た。この擬似等方強化材を0°方向が30.4 mm、90°方向が38.1 mmの長方形に切り出し、中央部に直径6.35 mmの円形の孔を穿孔して有孔板に加工して試験片を

得た。この試験片を、インストロン万能試験機を用いて、ASTM-D6484の規格に準じて有孔圧縮試験（70℃の温水に2週間浸漬後、82℃で測定）を行った。

[0129] <実施例1>

（エポキシ樹脂組成物の作製）

次の手法にて、エポキシ樹脂組成物を作製した。

[0130] 混練装置中に、表1に記載の構成要素[A]、構成要素[D]に該当するエポキシ樹脂を投入し、100℃まで昇温し、100℃の温度で30分間加熱混練を行い、構成要素[A]を溶解させた。

[0131] 次に、混練を続けたまま55～65℃の温度まで降温し、表1に記載の構成要素[B]を加えて30分間攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。構成要素[B]の配合量は、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基1モルに対し、構成要素[B]に含まれる活性水素が0.9モルとなる量とした。なお、表1～10において、構成要素[B]の「当量」とは、エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基1モルに対し、構成要素[B]に含まれる活性水素のモル数のことを意味する。

[0132] 得られた樹脂組成物について、前記した各種評価方法の「(1)エポキシ樹脂硬化物の吸水後のガラス転移温度の測定方法」に従って測定を行った結果、吸水後のガラス転移温度は251℃であり、高い耐熱性が得られた。

[0133] また、得られた樹脂組成物について、前記した各種評価方法の「(2)エポキシ樹脂組成物の粘度測定」に従い粘度を測定した。その結果、 η^*_{50} は569 Pa·sとなり、後述するような良好なタック性を有するプリプレグが得られた。さらに、 η^*_{min} は0.29 Pa·sとなり、プリプレグ成形中の樹脂フローが適切に制御され、成形した繊維強化複合材料中にボイド等は観察されなかった。

[0134] （プリプレグの作製）

前記にて得られた樹脂組成物を、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51.2 g/m²の樹脂フィルムを2枚作製した。次に、織

維目付が190g/m²のシート状となるように一方向に配列させた炭素繊維に、得られた樹脂フィルムを2枚、炭素繊維の両面から重ね、温度130℃、最大圧力1MPaの条件で加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを得た。

[0135] (プリプレグ特性の評価)

得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(3)プリプレグのタック性測定」に従い測定したところ、1.10kgとなり、良好なタック性が得られた。また、成形時のドレープ性も適切であり、プリプレグの皺や折れが問題となることは無かった。

[0136] また、さらに、得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(5)炭素繊維強化複合材料の0°引張強度測定」に従い測定したところ、引張強度は2831MPaとなり、良好な引張強度が得られた。

[0137] さらに、得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(6)炭素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度(OHC)測定」に従い測定したところ、高温吸湿時の有孔圧縮強度は268MPaとなり、高温吸湿時においても優れた圧縮強度が得られた。

[0138] <実施例2>

混練装置中に、表1に記載の構成要素[A]、構成要素[D]に該当するエポキシ樹脂を投入し、100℃まで昇温し、100℃の温度で30分間加熱混練を行い、構成要素[A]を溶解させた。

[0139] 次に、混練を続けたまま55~65℃の温度まで降温し、表1に記載の構成要素[C]を加えた後に160℃まで昇温し、160℃の温度で60分間攪拌して構成要素[C]を溶解させた。

[0140] その後、混練を続けたまま55~65℃の温度まで降温し、表1に記載の構成要素[B]を加えて30分間攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてプリプレグを作製した。

[0141] 実施例2のように、構成要素[C]を配合しても、240℃の高い吸水後

のガラス転移温度と適度なタック性およびドレープ性を有するプリプレグが得られた。引張強度は2867 MPa、高温吸湿時の有孔圧縮強度は272 MPaとなり、高い機械強度が得られた。

[0142] <実施例3～15>

実施例3～15は、表1～2に示すように、エポキシ樹脂組成物に含まれる構成要素[A]、[C]および[D]の種類および配合量が異なる以外は実施例2と同様にしてエポキシ樹脂組成物とプリプレグを作製した。

[0143] 実施例3～15のように構成要素[A]、[C]および[D]の種類を変更しても、高い吸水後のガラス転移温度と、優れたタック性およびドレープ性、機械強度が得られた。

[0144] <実施例16～33>

実施例16～33は、表2～4に示す組成で、混練装置中に構成要素[A]、構成要素[D]を混練する際に、構成要素[E]を加える以外は実施例2と同様にして作製した。

[0145] 実施例16～33のように、構成要素[E]を加えた場合においても、高い吸水後のガラス転移温度と、優れたタック性およびドレープ性、および機械強度が得られた。

[0146] <比較例1～5>

比較例1～5は、表4に示すように組成を変更した以外は実施例2と同様に作製した。

[0147] 比較例1～3のように吸水後のガラス転移温度が180℃に満たない場合、実施例1と比較して高温吸湿時の有孔圧縮強度が低下した。

[0148] 比較例4～5のように、構成要素[B]の代わりにDICY7およびDCMUを配合して樹脂組成物を硬化させた場合は、構成要素[B]を配合した場合と比較して高温吸湿時の有孔圧縮強度が低下した。

[0149]

[表1]

		当量	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
構成要素[A]	EXA-4701	167	質量部		40			40			40		
	HP-4700	165	質量部	55			40			40			40
	EXA-4750	185	質量部			40			40			40	
構成要素[B]	セイカキュアS	62	当量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	3.3'-DAS	62	当量										
構成要素[C]	PES5003P		質量部		3	3	3	3	3	3			
	VW-10700RFP		質量部								3	3	3
構成要素[D]	MY0600	118	質量部	45	60	60							30
	MY0510	118	質量部				60	60	60				
	ELM434	120	質量部							60	60	60	
	TG3DAS	138	質量部										30
	HP-4032D	142	質量部										
構成要素[E]	GY282	172	質量部										
	N-660	206	質量部										
構成要素[F]	PG-01	167	質量部										
炭素繊維	"トレカ" T800S-24K-10E		-	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート
エポキシ樹脂物性	吸水後のガラス転移温度	°C		251	240	234	262	269	253	256	258	244	253
	50°Cにおける粘度 η_{50} *	Pa·s		569	653	1674	1099	678	1690	1162	760	2103	1328
	最低粘度 η_{min} *	Pa·s		0.29	0.35	0.72	0.53	0.39	0.76	0.62	0.41	0.88	0.65
プリプレグ	タック性	kg		1.10	1.15	1.13	1.25	1.23	1.07	1.10	1.13	0.71	1.01
		判定		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
繊維強化複合材料	引張強度	MPa		2831	2867	2851	2832	2897	2911	2846	2873	2855	2835
	高温吸湿時の有孔圧縮強度	MPa		268	272	270	276	277	282	276	277	273	279

[表2]

【表2】		当量	単位	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
構成要素[A]	EXA-4701	167	質量部	40									40
	HP-4700	165	質量部				80	40	40	40	40	40	
	EXA-4750	185	質量部		40	30							
構成要素[B]	セイカキュアS	62	当量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	3.3'-DAS	62	当量										
構成要素[C]	PES5003P		質量部										
	VW-10700RFP		質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	MY0600	118	質量部	30	30	30		20					40
構成要素[D]	MY0510	118	質量部				10						
	ELM434	120	質量部			40		40	40	40	40	40	
	TG3DAS	138	質量部	30	30								
構成要素[E]	HP-4032D	142	質量部					20	20				20
	GY282	172	質量部				10			20			
	N-660	206	質量部									20	
構成要素[F]	PG-01	167	質量部								20		
	“トレカ”T800S-24K-10E		-	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート
炭素繊維	吸水後のガラス転移温度	°C		257	247	241	260	247	245	237	245	250	241
	50°Cにおける粘度 η_{50} *	Pa·s		771	2143	282	3277	318	633	589	624	2733	327
	最低粘度 η_{min} *	Pa·s		0.46	0.86	0.25	1.12	0.2	0.35	0.42	0.36	0.98	0.21
プリプレグ	タック性	kg		1.20	0.94	1.07	0.16	1.47	1.52	1.39	1.51	0.98	1.62
	判定			A	A	A	B	A	A	A	A	A	A
繊維強化 複合材料	引張強度	MPa		2894	2931	3195	2863	3210	3154	3166	3187	3125	3201
	高温吸湿時の有孔圧縮強度	MPa		277	275	281	272	286	287	285	285	287	285

[表3]

[表3]

	当量	単位	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
構成要素[A]	167	質量部	40	40	40	40	40	40	40			
	165	質量部									60	30
	185	質量部								30		
構成要素[B]	62	当量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9		0.9
	62	当量									0.9	
構成要素[C]		質量部										
		質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
構成要素[D]	118	質量部	40	40	40	40	40	40	40	50	30	
	118	質量部				40	40	40	40			50
	120	質量部										
	138	質量部										
	142	質量部				20						10
構成要素[E]	172	質量部	20				20			20		20
	206	質量部			20				20			
	167	質量部		20				20				
炭素繊維		-										
エポキシ樹脂物性		°C	235	241	243	255	247	250	255	212	218	213
		Pa・s	575	440	1886	564	444	459	1446	447	1804	65
		Pa・s	0.31	0.26	0.81	0.29	0.35	0.31	0.68	0.24	0.78	0.04
		kg	1.56	1.37	1.21	1.41	1.40	1.62	1.48	1.38	1.23	1.89
プリプレグ		判定	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		MPa	3167	3182	3165	3149	3185	3125	3174	3205	2750	3224
繊維強化複合材料		MPa	284	284	286	289	287	288	290	277	289	271
		高温吸湿時の有孔圧縮強度										

[表4]

【表4】	当量	単位	実施例31	比較例1	比較例2	比較例3	実施例32	実施例33	比較例4	比較例5
構成要素[A]	EXA-4701	質量部		40						
	HP-4700	質量部	50		30	20			55	45
	EXA-4750	質量部					90	35		
構成要素[B]	セイカキュア7S	当量	0.9	0.9	1	0.9	0.9			
	3,3'-DAS	当量								
構成要素[C]	PES5003P	質量部								
	VW-10700RFP	質量部	10	3	3	3	10	3		
	MY0600	質量部				40				
	MY0510	質量部	50					25		
	ELM434	質量部					10			10
	TG3DAS	質量部								
構成要素[E]	HP-4032D	質量部								
	GY282	質量部		60	65	40		40	10	10
	N-660	質量部								
	YX4000	質量部							35	35
	EX-411	質量部			5					
	PG-01	質量部								
その他の成分	DICY7	当量							1	1
	DCMU99	質量部							3	3
炭素繊維	"トレカ" T800S-24K-10E	-	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート
	吸水後のガラス転移温度	°C	248	148	165	142	243	202	192	188
	50°Cにおける粘度 η_{50}	Pa·s	4268	296	237	400	8930	308	2670	1836
	最低粘度 η_{min}	Pa·s	1.34	0.08	0.06	0.06	0.21	0.07	0.89	0.77
プリブレグ	タック性	kg	0.16	1.51	1.62	1.90	0.06	1.42	0.36	0.42
	判定		B	A	A	A	C	A	A	A
繊維強化複合材料	引張強度	MPa	3144	3102	2798	2965	2561	2866	2751	2890
	高温吸湿時の有孔圧縮強度	MPa	282	232	236	257	261	241	240	245

[0153]

<実施例34>

(エポキシ樹脂組成物の作製)

次の手法にて、エポキシ樹脂組成物を作製した。

[0154] 混練装置中に、表5に記載の構成要素[A]、[D]および[F]に該当するエポキシ樹脂を投入し、100℃まで昇温し、100℃の温度で30分間加熱混練を行い、構成要素[A]を溶解させた。

[0155] 次に、混練を続けたまま55～65℃の温度まで降温し、表5に記載の構成要素[B]を加えて30分間攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0156] 構成要素[B]の配合量は、構成要素[A]、[D]および[F]に含まれるエポキシ基1モルに対し、構成要素[B]に含まれる活性水素が0.9モルとなる量とした。

[0157] 得られた樹脂組成物について、前記した各種評価方法の「(1)エポキシ樹脂硬化物の吸水後のガラス転移温度の測定方法」に従い、粘度測定を行った結果、吸水後のガラス転移温度は205℃であり、高い耐熱性が得られた。

[0158] また得られた樹脂組成物について、前記した理論架橋点間分子量を計算すると、255g/molとなり、220g/mol以上であった。

[0159] (プリプレグの作製)

前記にて得られた樹脂組成物を、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51.2g/m²の樹脂フィルムを2枚作製した。次に、繊維目付が190g/m²のシート状となるように一方向に配列させた炭素繊維に、得られた樹脂フィルムを2枚、炭素繊維の両面から重ね、温度130℃、最大圧力1MPaの条件で加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させ、繊維質量含有率65質量%のプリプレグを得た。

[0160] (プリプレグ特性の評価)

得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(5)炭素繊維強化複合材料の0°引張強度測定」に従い測定したところ、引張強度は3332MPaとなり、航空機用途の複合材料に適した高い引張強度が得られた。

[0161] また、得られたプリプレグについて、前記した各種評価方法の「(6)炭

素繊維強化複合材料の高温吸湿条件下の有孔圧縮強度（OHC）測定」に従い測定したところ、高温吸湿時の有孔圧縮強度は276MPaであり、高温吸湿時でも優れた圧縮強度が得られた。

[0162] <実施例35～64>

実施例35～64は、表5～8に示すように、エポキシ樹脂組成物に含まれる構成要素[A]～[F]の種類が異なる以外は実施例34と同様にしてエポキシ樹脂組成物とプリプレグを作製した。

[0163] 実施例35～64のように構成要素[A]～[F]の種類を変更しても、高い吸水後のガラス転移温度と、優れた引張強度および優れた高温吸湿時の有孔圧縮強度が得られた。

[0164] <実施例65～66>

混練装置中に、表8に記載の構成要素[A]、[D]および[F]に該当するエポキシ樹脂を投入し、100℃まで昇温し、100℃の温度で30時間加熱混練を行い、構成要素[A]を溶解させた。

[0165] 次に、混練を続けたまま55～65℃の温度まで降温し、表8に記載の構成要素[C]を加えた後に160℃まで昇温し、160℃の温度で60分間攪拌した。

[0166] その後、混練を続けたまま55～65℃の温度まで降温し、表8に記載の構成要素[B]を加えて30分間攪拌し、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0167] 得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、実施例34と同様にしてプリプレグを作製した。

[0168] 実施例65～66のように、構成要素[C]を配合しても、高い吸水後のガラス転移温度と、優れた機械強度が得られた。

[0169] <実施例67～71>

実施例67～71は、表8に示すように、エポキシ樹脂組成物に含まれる構成要素[A]～[F]の種類および配合量が異なる以外は実施例34と同様にしてエポキシ樹脂組成物とプリプレグを作製した。

[0170] 実施例67～71のように構成要素[A]～[F]の種類および配合量が

異なる場合でも、高い吸水後のガラス転移温度と、優れた引張強度、および優れた高温吸湿時の有孔圧縮強度が得られた。

[0171] <実施例 7 2 ~ 7 5 >

実施例 7 0 ~ 7 5 は、表 8 ~ 9 に示すように、エポキシ樹脂組成物に含まれる構成要素 [A] ~ [F] の種類および配量合が異なる他、その他のエポキシ樹脂成分を配合した以外は実施例 3 4 と同様にしてエポキシ樹脂組成物とプリプレグを作製した。

[0172] 実施例 7 2 のように、その他のエポキシ樹脂成分として HP-4032D を配合した場合でも、高い吸水後のガラス転移温度と、優れた引張強度、および優れた高温吸湿時の有孔圧縮強度が得られた。

[0173] また、実施例 7 3 のように、その他のエポキシ樹脂成分として GY282 を配合した場合でも、高い吸水後のガラス転移温度と、優れた引張強度、および優れた高温吸湿時の有孔圧縮強度が得られた。

[0174] <比較例 6 ~ 7 >

表 9 に示すように組成を変更した以外は実施例 3 4 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、ホットメルト法にてプリプレグを作製して各種測定を行った。各種測定の結果は表 9 に示す通りであった。

[0175] 比較例 6 では構成要素 [F] の配合量を 40 部とし、さらに構成要素 [B] として 3, 3'-DAS を 0.9 当量配合してエポキシ樹脂組成物を作製した。吸水後のガラス転移温度が 155℃まで低下し、実施例 3 2 と比較すると耐熱性が低下した。さらに、高温吸湿後の有孔圧縮強度も 243 MPa となり、実施例 3 2 に比べ著しく低下した。

[0176] 比較例 7 では構成要素 [F] の配合量を 60 部としてエポキシ樹脂組成物を作製した。比較例 6 と同様に吸水後のガラス転移温度が 137℃まで低下し、高温吸湿後の有孔圧縮強度も 237 MPa と低下した。

[0177] <比較例 8 ~ 1 2 >

表 10 に示すように組成を変更した以外は実施例 3 4 と同様にエポキシ樹脂組成物を調製し、ホットメルト法にてプリプレグを作製して各種測定を行

った。各種測定の結果は表10に示す通りであった。

[0178] 比較例8~12のように吸水後のガラス転移温度が180℃に満たない場合、実施例1と比較して高温吸湿時の有孔圧縮強度が低下した。

[0179] [表5]

		当量	単位	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43
構成要素[A]	EXA-4701	167	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
	HP-4700	165	質量部										40
	EXA-4750	185	質量部										
構成要素[B]	セイカキユアス	62	当量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	3,3'-DAS	62	当量										
構成要素[C]	PES5003P		質量部										
	VW-10700RFP		質量部										
	MY0600	118	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
構成要素[D]	MY0510	118	質量部				40	40	40				
	ELM434	120	質量部							40	40	40	
	PG-01	167	質量部	20			20			20			20
構成要素[F]	Ex-731	216	質量部		20			20			20		
	OPP-G	226	質量部			20			20				
	NN-ジグリニル-3-(フェニルホルニル)アミン	173	質量部										
炭素繊維	"トレカ" T800S-24K-10E			一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	
工ボキシ樹脂物性	理論架橋点間分子量		g/mol	255	258	258	255	258	258	235	237	237	263
	吸水後のガラス転移温度		°C	205	195	190	219	210	203	211	203	195	209
繊維強化複合材料	引張強度		MPa	3332	3284	3245	3302	3278	3233	3075	2989	3016	3291
	高温吸湿時の有孔圧縮強度		MPa	276	278	271	282	277	274	282	277	275	281

[0180] [表6]

【表6】

	当量	単位	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53
構成要素[A]	167	質量部										
	165	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40		
	185	質量部									40	40
構成要素[B]	62	当量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	62	当量										
構成要素[C]		質量部										
		質量部										
構成要素[D]	118	質量部	40	40							40	40
	118	質量部			40	40	40					
	120	質量部						40	40	40		
	167	質量部			20			20			20	
構成要素[F]	216	質量部	20			20			20			20
	226	質量部					20			20		
	173	質量部										
炭素繊維		-										
エポキシ樹脂物性	理論架橋点間分子量	g/mol	266	267	263	266	267	241	244	244	293	297
	吸水後のガラス転移温度	°C	198	193	220	211	207	216	208	200	199	190
	引張強度	MPa	3267	3169	3208	3160	3177	2857	2855	2925	3432	3298
	高温吸湿時の有孔圧縮強度	MPa	271	274	278	276	278	279	275	279	273	271

[0181]

[表7]

【表7】

	当量	単位	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63
構成要素[A]	EXA-4701	質量部										
	HP-4700	質量部										
	EXA-4750	質量部	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
構成要素[B]	セイカキユアス	当量	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	3,3'-DAS	当量										
構成要素[C]	PES5003P	質量部										
	VW-10700RFP	質量部										
構成要素[D]	MY0600	質量部	40	40								
	MY0510	質量部			40	40	40	40				
	ELM434	質量部							40	40	40	40
	PG-01	質量部			20				20			
構成要素[F]	Ex-731	質量部				20				20		
	OPP-G	質量部	20				20				20	
	N,N-ジグリシジル-3-(フェニルホニル)アミン	質量部		20				20				20
	“トレカ”T800S-24K-10E	-	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート	一方シート
炭素繊維	理論架橋点間分子量	g/mol	298	293	293	297	298	293	266	270	270	267
	吸水後のガラス転移温度	°C	182	197	212	203	197	198	205	198	191	204
繊維強化複合材料	引張強度	MPa	3351	3420	3354	3330	3267	3422	3348	3305	3219	3342
	高温吸湿時の有孔圧縮強度	MPa	266	272	283	276	277	273	278	272	276	274

[表8]

[表8]

	当量	単位	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73
構成要素[A]	167	質量部	40	40	40	45	50	30	80	80		
	165	質量部									60	60
	185	質量部										
構成要素[B]	62	当量				0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	62	当量	0.9	0.9	0.9							
構成要素[C]		質量部		19								
		質量部			19							
構成要素[D]	118	質量部										
	118	質量部		40	40	45	10	35	10			
	120	質量部	40							10		
	167	質量部					40	35			20	20
構成要素[F]	216	質量部	20	20	20	10			10	10		
	226	質量部										
	173	質量部										
	142	質量部									20	
炭素繊維	172	質量部										20
		-	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート
エポキシ樹脂物性		g/mol	237	258	258	242	288	280	240	235	290	292
		°C	189	206	204	246	187	185	243	237	189	206
繊維強化複合材料		MPa	2918	3245	3251	2988	3430	3570	2899	2746	3340	3412
		MPa	268	275	277	292	272	274	289	288	276	278

[0183] [表9]

【表9】

		当量	単位	実施例74	実施例75	比較例6	比較例7
構成要素[A]	EXA-4701	167	質量部	90	50	30	20
	HP-4700	165	質量部				
	EXA-4750	185	質量部				
構成要素[B]	セイカキュアS	62	当量	0.9	0.9		0.9
	3,3'-DAS	62	当量			0.9	
構成要素[C]	PES5003P		質量部				
	VW-10700RFP		質量部				
構成要素[D]	MY0600	118	質量部				20
	MY0510	118	質量部	10		30	
	ELM434	120	質量部		40		
構成要素[F]	PG-01	167	質量部				
	Ex-731	216	質量部		10	40	60
	OPP-G	226	質量部				
	N,N-ジグリシジル-3-(フェニルスルホニル)アニリン	173	質量部				
その他のエポキシ樹脂	HP-4032D	142	質量部				
	GY282	172	質量部				
炭素繊維	“トレカ”T800S-24K-10E		-	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート
エポキシ樹脂物性	理論架橋点間分子量		g/mol	226	223	298	355
	吸水後のガラス転移温度		°C	244	239	155	137
繊維強化複合材料	引張強度		MPa	2632	2701	3326	3411
	高温吸湿時の有孔圧縮強度		MPa	282	276	243	237

[0184]

[表10]

【表10】

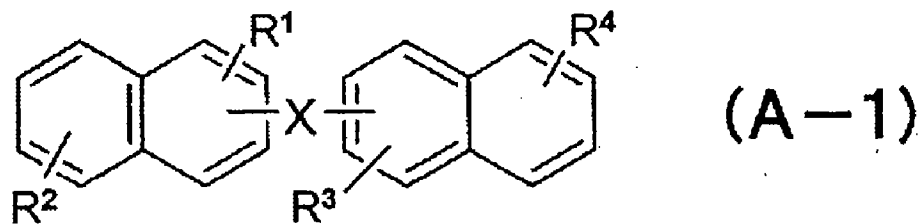
		当量	単位	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
構成要素[A]	EXA-4701	167	質量部		100			
	HP4700	165	質量部	25		30	50	
	EXA-4750	185	質量部					60
構成要素[B]	セイカキュアS	62	当量	1	0.1	1	1	0.5
	3,3'-DAS	62	当量		0.2			
構成要素[C]	PES5003P		質量部					20
	VW-10700RFP		質量部					
	M22N		質量部				4	
構成要素[D]	ELM120	118	質量部				30	
	jER604	120	質量部	6				
構成要素[E]	jER807	170	質量部	30				
	jER825	175	質量部			65		
	EX-411	230	質量部			5		
	EPICLON830	172	質量部				20	
構成要素[F]	PG-01	167	質量部					40
その他の成分	オリゴマーA	-	質量部	45				
	エピキュアW	-	質量部		21			
	トプチルカテコール	-	質量部		1			
	イミダゾールシラン	-	質量部					0.4
炭素繊維	“トレカ”T800S-24K-10E	-		一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート	一方向シート
エポキシ樹脂物性	理論架橋点間分子量	g/mol		286	181	347	248	346
	吸水後のガラス転移温度	°C		146	176	153	166	136
	50°Cにおける粘度 η^*_{50}	Pa·s		162	9160	240	2560	3466
	最低粘度 η^*_{min}	Pa·s		0.04	1.27	0.05	1.01	1.13
プリプレグ	タック性	kg		1.89	0.13	1.34	1.45	1.29
		判定		A	B	A	A	A
繊維強化複合材料	引張強度	MPa		3210	2580	3285	2760	3264
	高温吸湿時の有孔圧縮強度	MPa		224	229	231	223	221

請求の範囲

[請求項1] 下記構成要素 [A] および構成要素 [B] を含むエポキシ樹脂組成物であって、該エポキシ樹脂組成物を 180℃で2時間硬化して得られる硬化物を1気圧下における沸騰水中に48時間浸漬した後のガラス転移温度が180℃以上であるエポキシ樹脂組成物；

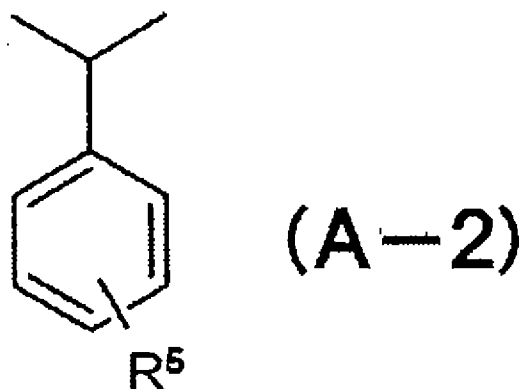
[A]：下記一般式 (A-1) で示される3官能以上のビナフタレン型エポキシ樹脂；

[化1]



式中、Xは、炭素数が1～8のアルキレン基または下記的一般式 (A-2) で示される基のいずれかを表す；R¹～R⁵は、下記的一般式 (A-3)、または (A-4) で示される基、水素原子、ハロゲン原子、フェニル基および炭素数1～4のアルキル基のいずれかを表す；R¹～R⁴は、ナフタレン骨格のいずれの環に付加してもよく両方の環に同時に付加してもよい；R⁵は、ベンゼン骨格のいずれの場所に付加してもよい；R¹～R⁵のうち、3つ以上が下記的一般式 (A-3) で示される基であるか、あるいはR¹～R⁵のうち、一般式 (A-3) と一般式 (A-4) で示される基を1つずつ以上含む必要があり、それ以外のRは、それぞれ互いに同一であっても異なっていてもよい；

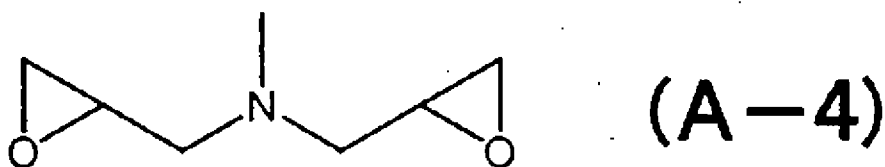
[化2]



[化3]



[化4]



[B] : 芳香族アミン化合物。

[請求項2] さらに構成要素 [C] : エポキシ樹脂組成物に可溶な熱可塑性樹脂を含む請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] さらに構成要素 [D] : 3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂を含み、かつ、全エポキシ樹脂100質量%中に、前記構成要素 [A] を30~80質量%含み、かつ、エポキシ樹脂組成物を180℃で2時間硬化して得られる硬化物を1気圧下における沸騰水中に4

8時間浸漬した後のガラス転移温度が210℃以上である請求項1～2のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項4] さらに構成要素[E]：2官能以上のエポキシ樹脂を、全エポキシ樹脂100質量%中に、10～40質量%含む請求項3に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 50℃における粘度が50～5000Pa・sである請求項3～4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 全エポキシ樹脂100質量%中に、40℃で液状であるエポキシ樹脂成分を20～60質量%含む請求項3～5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

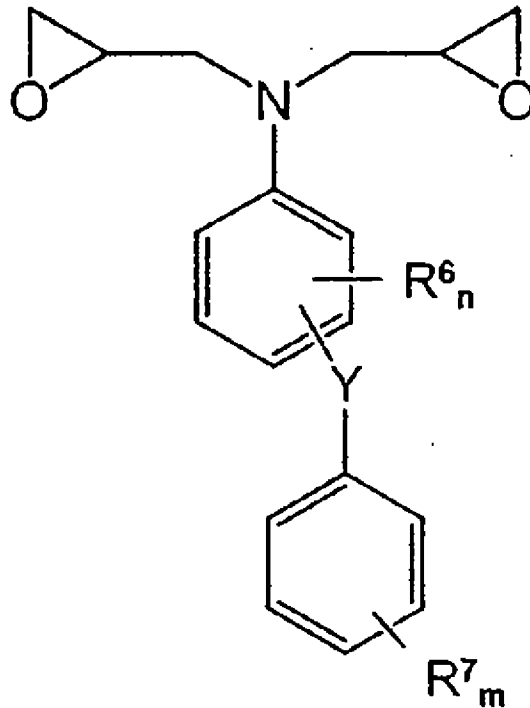
[請求項7] さらに構成要素[F]：4員環以上の環構造を2つ以上有し、かつ、該環構造に直結したアミン型グリシジル基またはエーテル型グリシジル基を有するエポキシ樹脂を含み、かつ、理論架橋点間分子量が220g/mol以上である請求項1～2のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 全エポキシ樹脂100質量%中に、構成要素[A]を30～80質量%、構成要素[F]を5～40質量%含む請求項7に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項9] さらに[D]：3官能以上のグリシジルアミン型エポキシ樹脂を含み、全エポキシ樹脂100質量%中に、構成要素[D]を10～60質量%含む請求項7～8のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 構成要素[F]が下記一般式(F-1)で示される構造を有する請求項7～9のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物；

[化5]



(F-1)

ただし式中、 R^6 と R^7 は、それぞれ独立に炭素数1～4の脂肪族炭化水素基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アシル基、トリフルオロメチル基およびニトロ基からなる群から選ばれた少なくとも一つを表す； n は0～4の整数、 m は0～5の整数である； Y は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-SO_2-$ から選ばれる1つを表す。

- [請求項11] 構成要素 [F] が1官能エポキシ樹脂である請求項10に記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項12] 構成要素 [B] がジアミノジフェニルスルホンである請求項1～11のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物および強化繊維を含むプリプレグ。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物お

よび強化繊維を含む繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/06(2006.01)i, C08G59/10(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(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)
C08G59/06, C08G59/10, C08G59/50, C08J5/24

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y	US 2011/0049426 A1 (PATEL et al.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0002], [0008], [0036] to [0069], [0072], [0073], [0082], [0106]; examples & WO 2009/138749 A1 & EP 2276808 A1	1-9, 12-14 10, 11
Y	WO 2015/005411 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 January 2015 (15.01.2015), claims; paragraphs [0104] to [0109] & CN 105392838 A & KR 10-2016-0030208 A	10, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 August 2016 (15.08.16)	Date of mailing of the international search report 23 August 2016 (23.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/047244 A1 (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 29 April 2010 (29.04.2010), claims; paragraph [0017] & JP 4775804 B2 & US 2011/0040111 A1 claims; paragraph [0010] & EP 2341092 A1 & CN 101910235 A & KR 10-2011-0071049 A	10
A	WO 2015/012348 A1 (Toray Industries, Inc.), 29 January 2015 (29.01.2015), entire text & CN 105408386 A	1-14
A	JP 2014-145017 A (Toray Industries, Inc.), 14 August 2014 (14.08.2014), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2014-145018 A (Toray Industries, Inc.), 14 August 2014 (14.08.2014), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2014/049028 A2 (HEXCEL COMPOSITES LTD.), 03 April 2014 (03.04.2014), entire text & JP 2015-529273 A & US 2015/0210847 A1 & EP 2900726 A2 & CN 104684955 A	1-14
A	JP 2012-82342 A (Henkel AG. & Co. KGaA), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text (Family: none)	1-14
A	WO 2007/037500 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & US 2009/0215943 A1 entire text & KR 10-2008-0049087 A & CN 101277992 A	1-14
A	WO 2005/083002 A1 (Toray Industries, Inc.), 09 September 2005 (09.09.2005), entire text & EP 1701610 A1 entire text & CN 1886041 A	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/040206 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 May 2003 (15.05.2003), entire text & US 2004/0247882 A1 entire text & EP 1454936 A1 & CN 1578799 A	1-14
A	JP 4-328115 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 17 November 1992 (17.11.1992), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 4-217675 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 07 August 1992 (07.08.1992), entire text & US 5302672 A entire text	1-14
P,A	WO 2016/080202 A1 (Toray Industries, Inc.), 26 May 2016 (26.05.2016), entire text (Family: none)	1-14
P,A	JP 2015-193713 A (Toray Industries, Inc.), 05 November 2015 (05.11.2015), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/06(2006.01)i, C08G59/10(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)i, C08J5/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/06, C08G59/10, C08G59/50, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y	US 2011/0049426 A1 (PATEL et al.) 2011.03.03, Claims, [0002], [0008], [0036]-[0069], [0072], [0073], [0082], [0106], Examples & WO 2009/138749 A1 & EP 2276808 A1	1-9, 12-14 10, 11
Y	WO 2015/005411 A1 (東レ株式会社) 2015.01.15, 請求の範囲、【0104】 - 【0109】 & CN 105392838 A & KR 10-2016-0030208 A	10, 11
Y	WO 2010/047244 A1 (東レ・ファインケミカル株式会社) 2010.04.29, 請求の範囲、【0017】 & JP 4775804 B2 & US 2011/0040111 A1,	10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.08.2016

国際調査報告の発送日

23.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保 智之

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3446

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	請求の範囲, [0010] & EP 2341092 A1 & CN 101910235 A & KR 10-2011-0071049 A	
A	WO 2015/012348 A1 (東レ株式会社) 2015.01.29, 全文 & CN 105408386 A	1-14
A	JP 2014-145017 A (東レ株式会社) 2014.08.14, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2014-145018 A (東レ株式会社) 2014.08.14, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2014/049028 A2 (HEXCEL COMPOSITES LIMITED) 2014.04.03, 全文 & JP 2015-529273 A & US 2015/0210847 A1 & EP 2900726 A2 & CN 104684955 A	1-14
A	JP 2012-82342 A (ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 2012.04.26, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2007/037500 A1 (住友ベークライト株式会社) 2007.04.05, 全文 & US 2009/0215943 A1, 全文 & KR 10-2008-0049087 A & CN 101277992 A	1-14
A	WO 2005/083002 A1 (東レ株式会社) 2005.09.09, 全文 & EP 1701610 A1, 全文 & CN 1886041 A	1-14
A	WO 2003/040206 A1 (東レ株式会社) 2003.05.15, 全文 & US 2004/0247882 A1, 全文 & EP 1454936 A1 & CN 1578799 A	1-14
A	JP 4-328115 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.11.17, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 4-217675 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.08.07, 全文 & US 5302672 A, 全文	1-14
P, A	WO 2016/080202 A1 (東レ株式会社) 2016.05.26, 全文 (ファミリーなし)	1-14
P, A	JP 2015-193713 A (東レ株式会社) 2015.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1-14