

(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  
2025年2月13日(13.02.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/033448 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2024/028210

(22) 国際出願日:

2024年8月7日(07.08.2024)

(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 2023-128983 2023年8月8日(08.08.2023) 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: 河野 祥和 (KONO Yoshikazu); 〒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). 杉本 篤希 (SUGIMOTO Atsuki); 〒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). 林 柚希 (HAYASHI Yuki); 〒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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PREPREG, CARBON FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND STRUCTURE

(54) 発明の名称: プリプレグ、炭素繊維強化複合材料および構造体

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a prepreg capable of stably obtaining at least a certain level of electrical conductivity between adjacent carbon fiber layers in a CFRP molded body while maintaining high impact resistance even when the thickness between the layers may vary. Suggested is a prepreg in which carbon fibers are impregnated with a matrix resin, wherein the matrix resin is an epoxy resin composition including at least an epoxy resin, a curing agent, and conductive particles, and the coefficient of variation in the particle size distribution of the conductive particles is 40% or more.

(57) 要約: 本発明は、高い耐衝撃性を保ちながら、CFRP成形体の隣接する炭素繊維での層間厚さのばらつきが生じ得る場合にも、該層間の導電率を安定して一定以上に得られるプリプレグを提供することを課題とするものであり、マトリックス樹脂が炭素繊維に含浸されたプリプレグであって、該マトリックス樹脂は、エポキシ樹脂、硬化剤および導電性粒子を少なくとも含んだエポキシ樹脂組成物であり、前記導電性粒子の粒度分布における変動係数が40%以上であるプリプレグを提案するものである。

WO 2025/033448 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：プリプレグ、炭素繊維強化複合材料および構造体 技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグ、炭素繊維強化複合材料および当該炭素繊維強化複合材料を用いた構造体に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量でありながら、強度や剛性などの力学特性や耐熱性、また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、高耐熱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、強化繊維としては比強度、比弾性率に優れた炭素繊維（以下、「CF」と略することがある）が用いられ、マトリックス樹脂としては熱硬化性樹脂、中でも特にCFとの接着性、耐熱性、弾性率に優れ、硬化収縮が小さいエポキシ樹脂が多く用いられている。近年、炭素繊維強化複合材料（以下、「CFRP」と略することがある）の使用例が増えるに従い、その要求特性は更に厳しくなっている。

[0003] CFRPは、CFをシート化したCFシートにマトリックス樹脂を含浸させプリプレグとした後、成形して得ることができる。CFシートとしては、CFを一方向（UD）面状に引き揃えたUDシート、CFを多方向に配列させたり、CFをランダムに配置したりしてシート化したCFファブリックなどが挙げられる。CFRPの力学特性を優先させる時にはUDシートが用いられ、複雑な形状を有したCFRPを作製する時にはCFファブリックが用いられる傾向があるが、それらを混合して用いる場合も有る。航空機の構造材の用途では、力学特性が優先されるため、UDシートを含むプリプレグを多方向に積層し、それを成形したCFRPが広く用いられている。

[0004] ところで、CFは導電体であり、マトリックス樹脂は一般に絶縁体である

ことが多い。そのため、CFRPでは隣接するCFシート間（層間）にマトリック樹脂の層が形成され、これが絶縁層となることがある。CFシートの層に着目すると、CFの繊維軸方向（以下、「繊維方向」と略す）は、CF自体が導電経路となることから、導電率は比較的高い。一方、CFRPの厚み方向（以後、直交方向と略す）は、CF同士の接触により導電経路が形成されるものの、直交方向の導電率は繊維方向の導電率の1,000分の1程度である。なお、CFRPの繊維方向の導電率であっても、アルミなどの金属の導電率と比較すると、1000分の1程度である。このように、CFRPは金属材料よりも導電性に劣る上、繊維方向と直交方向で導電率に異方性を有する。そのため、CFRPにある一定の電流が流入する場合には、金属材料よりも高電圧がかかり、さらに、繊維配向角度が異なる複数のCFシートからなるCFRPでは、電流分布は非常に複雑なものになる。

[0005] かかる複雑な電気特性を有するCFRPを材料に用いた航空機では、雷によるダメージが懸念される。その安全性の対策として、金属メッシュの付与、スパークが発生しうる場所のシーラントによるカバーといった耐雷システムが構築されている。しかしながら、これら耐雷システムには、重量増、コスト増となる問題があることから、CFRP自体の電気特性を安定して発現することが求められている。

[0006] 燃料タンク周辺でのスパークの1つに、エッジグロー、すなわち、部材の端部側面（エッジ）における発光現象（グロー）があり、発生メカニズム解明のための研究が行われている。非特許文献1では、CFRPの電位解析と、エッジグロー発生の実験結果を比較しており、層間において導電性を発現させることがエッジグロー抑制に有効であることが分かっている。

[0007] 層間の導電率を高めるためには、CFRPの厚さ方向の導電率の向上が有効であると一般的に考えられている。そのための材料設計が数多く提案されており、層間に導電性粒子を配置し導通させる手法が提案されている。特許文献1～5に示されている、層間厚さのばらつき、導電性粒子の粒度分布、導電助剤の添加により導通能を向上させる技術は、導電率の向上効果が大き

い。

[0008] 特許文献1、特許文献2には、CFRP中の隣接したCFシート間（層間）に粒度分布を狭くした導電性粒子を配置する技術が開示されている。特許文献3では、層間の厚さに対して導電性粒子の平均粒径を調整する技術が開示されている。これらの発明を用いることで、所望の厚さの層間のうちに、より多くの導電性粒子を導通の目的で配置させることができる。特許文献4には、プリプレグにて繊維層の外側を構成する樹脂層またはCFRPにおける層間厚さを、場所により上記厚さの平均値から変動させることで、かならずしも導電性粒子がなくとも、層間を導通させることができる技術が開示されている。特許文献5には、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の導電性粒子を粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の導電性粒子と併用したマトリックス樹脂を有するプリプレグとすることで、さらに導電性を向上できる技術が示されている。なお、特許文献3（第5頁第28～30行）、特許文献4（第6頁第9～11行）および特許文献5（段落[0034]～[0035]）のいずれにも、導電性や力学特性、工程通過性の観点から、導電性粒子の粒度分布を狭くすることが好ましいことが示唆されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2011-213991号公報  
特許文献2：国際公開第2008/056123号  
特許文献3：国際公開第2011/027160号  
特許文献4：国際公開第2012/084197号  
特許文献5：国際公開第2012/124450号

### 非特許文献

- [0010] 非特許文献1：R. B. Greegorら「Finite Element Simulation and Experimental Analysis of Edge Glow for a Generic, 16-Ply Carbon Fiber Reinforced Plast

ic Composite Laminate」 I COLSE15 Paper 2015年

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 高精度な分級により狭い粒度分布に制御された導電性粒子を用いて高い導電性を発現させる特許文献1～5の技術は、高い分級技術レベルの必要性や原料コストの大幅な増加という課題に加えて、成形体内でのマトリックス樹脂の流動に起因して起こりえる導電性ばらつきを十分考慮できていないという課題があった。導電性を、特定の条件下で高く発現することが可能であったとしても、成形体内で安定して発現できなければ、被雷時の構造体損傷リスクの増加につながる。また、ばらつきが大きければプリプレグのポテンシャルを正しく見積もることができず、結果として過剰な耐雷システムが導入されることとなれば、機体の重量増やコスト増につながる。

[0012] 特許文献1～5に共通して、導電性粒子を隣接するCF層の層間に配置して、隣接するCFの層に十分接触するように大きくすることで導通パスとして機能させるという考え方を鑑みると、成形体内での導電率ばらつき低減には、変動しうる隣接するCF層の層間の最大厚さに対して、十分に粒径が大きい導電性粒子を適用する手法が考えられる。しかし、粒径の大きな導電性粒子は、CFRP中においてCFの層に深くめり込むように存在することとなり、CFの配列の直線性を過度に乱すことで力学特性を悪化させることが分かっている。加えて、工程通過性の観点でも課題は多い。具体的には、プリプレグ作製工程として粒子を含有した樹脂組成物のフィルムを作製するプロセスを採用する場合に粒径の大きな粒子ほどコーターを通過しにくいため、粒径の大きな粒子が局在化しやすかったり、コーターのクリアランスに詰まることでフィルムスジの起点となり樹脂目付のはらつきに繋がったりと導電性に影響し得る要因に関するプロセス面の課題は多い。隣接するCFの層間において想定される最大厚み以上の粒径でなおかつ力学特性面やプロセス面を損なわない粒度分布の範囲にまで導電性粒子を高精度に分級する手法も

考えられるものの、前述した技術よりも更に高い分級レベルの必要性や原料コスト増加の問題があり、現実的な手法ではない。また、導電率がばらつくことを踏まえて、導電率を大幅に底上げすることも考えられるが、特許文献3に記載があるように、導電性粒子が多く含まれるとCFRPの力学特性に悪影響を与えるため配合量には限度があるためその手法の効果は限定的である。このように力学特性を保ちながら成形体の導電性ばらつきを低減することは困難であった。

[0013] 本発明の課題は、CFRPの力学特性、特に、航空機構造材用途として重要な耐衝撃性を高いレベルに保ちながら、CFRP成形体の隣接する炭素繊維の層の層間の導電率を安定して一定以上に得られるプリプレグを提供することで、従来の耐雷システムを簡素化し、航空機の軽量化・コストダウンに寄与することである。

#### 課題を解決するための手段

[0014] 前記の課題の解決のための本発明は以下のとおり提案される。

[1] 炭素繊維にマトリックス樹脂が含浸されたプリプレグであって、該マトリックス樹脂は、その全部または一部がエポキシ樹脂、硬化剤および導電性粒子を少なくとも含んだエポキシ樹脂組成物であり、前記導電性粒子は、その粒度分布において、変動係数が40%以上である、プリプレグ。

[2] 前記導電性粒子のメジアン径 ( $D_{50}$ ) が炭素繊維の平均半径以上である、前記 [1] に記載のプリプレグ。

[3] 前記導電性粒子の  $D_{99}$  ( $\mu\text{m}$ ) が  $0.33 \times A$  以下である、前記 [1] または [2] に記載のプリプレグ。ここで、 $A$  はプリプレグ中の炭素繊維の目付を  $\text{g}/\text{m}^2$  表記した時の小数点第1位を四捨五入した値である。

[4] 前記導電性粒子の  $D_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) が、 $0.18 \times A$  以下である、前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のプリプレグ。ここで、 $A$  はプリプレグ中の炭素繊維の目付を  $\text{g}/\text{m}^2$  表記した時の小数点第1位を四捨五入した値である。

[5] 前記エポキシ樹脂組成物について、角周波数  $10 \text{ rad/s}$ 、昇温

速度  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の条件で測定した時の最低粘度が  $0.6\text{Pa}\cdot\text{s}$  以上である、前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載のプリプレグ。

[6] プリプレグを  $[+45^{\circ}/0^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}]$  2 s 構成で擬似等方的に 16 プライ積層し、オートクレーブを用いて  $180^{\circ}\text{C}$  の温度で 2 時間、圧力  $0.6\text{MPa}$ 、昇温速度  $1.7^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の条件で加熱加圧して硬化して炭素繊維複合材料を得たとき、一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が、 $26\%$  以上  $45\%$  以下である、前記 [1] ～ [5] のいずれかに記載のプリプレグ。

[7] 前記導電性粒子は、粒度分布における尖度が 5 以下である、前記 [1] ～ [6] のいずれかに記載のプリプレグ。

[8] 前記導電性粒子がカーボン粒子または導電性のポリアミド粒子である、前記 [1] ～ [7] のいずれかに記載のプリプレグ。

[9] さらに、非導電性のポリアミド粒子を含む、前記 [1] ～ [8] のいずれかに記載のプリプレグ。

[10] 前記エポキシ樹脂組成物の質量を  $100\%$  とした時、非導電性のポリアミド粒子の質量割合が、 $4\%$  以上  $15\%$  以下である、前記 [9] に記載のプリプレグ。

[11] 2 シート以上積層された前記 [1] ～ [10] のいずれかに記載のプリプレグが加熱硬化された炭素繊維強化複合材料。

[12] 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が  $26\%$  以上  $45\%$  以下である、前記 [11] に記載の炭素繊維複合材料。

[13] 隣接する炭素繊維層間の導電率が  $0.1\text{S}/\text{m}$  以上である、前記 [11] または [12] に記載の炭素繊維複合材料。

[14] 前記 [11] ～ [13] のいずれかに記載の炭素繊維強化複合材料を用いて得られる構造体であって、その形状として、平板構造体、円筒構造体、箱形構造体、C 形構造体、H 形構造体、L 形構造体、T 形構造体、I 形構造体、Z 形構造体およびハット形構造体からなる群から選ばれる形状の構造体。

## 発明の効果

[0015] 本発明により、CFRPの優れた耐衝撃性を発現しながら、CFRPとした後において隣接する炭素繊維の層の層間厚さのばらつきが生じたときでも、当該層間の導電率を安定して一定以上とすることが可能なプリプレグを得ることができる。また、このようなプリプレグおよび炭素繊維強化複合材料を航空機に適用することで、耐雷システムをトータルで効率化することができる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例の項で作製したCFRPのパネルの上面図

## 発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明は以下に示す具体的な例に限定して解釈されるものではない。

[0018] <炭素繊維（CF）>

本発明のプリプレグにおいて、CFは、CFが束ねられたCF束として用いられるが、例えば、通常、1,000本～1,000,000本程度のCF単繊維がテープ状に集合したものを「トウ」と呼んでおり、このトウを配列させてシート状CF束を得ることができる。CFシートは、配列状態に応じて、CF長手方向に、一方向（UD）に配列させた物をUDシート、多方向に配列させた物をCFファブリックと呼ぶ。CFファブリックとしては、織物や編物などの他、CFを2次元で多軸配置したものや、不織布やマット、紙などCFをランダム配向させたものを用いることができる。

[0019] <エポキシ樹脂>

本発明のプリプレグは、マトリックス樹脂として、エポキシ樹脂、硬化剤および導電性粒子を少なくとも含むエポキシ樹脂組成物を用いる。なおここで、後述する2段含浸法の場合のように、エポキシ樹脂および硬化剤を含み導電性粒子を含まないエポキシ樹脂組成物をマトリックス樹脂として併用することもできる。エポキシ樹脂としては、アミン類、フェノール類、炭素-炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするものが好ましい。具体的には、

アミン類を前駆体とするエポキシ樹脂として、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルー p-アミノフェノール、トリグリシジルー m-アミノフェノール、トリグリシジリアルミノクレゾールの各種異性体、フェノール類を前駆体とする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、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、炭素-炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂等があげられるが、これに限定されない。CFRP の引張強度を向上させるためには、マトリックス樹脂の架橋密度を低減させることが有効であるが、耐熱性や弾性率が低下する傾向がある。このため、剛直骨格を有するジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂や、ペンダント型エポキシ樹脂であるグリシジリアルニン型エポキシ樹脂を用いると耐熱性や弾性率が向上するため好ましい。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（N, N, N', N'-テトラグリシジルー 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン）に代表される芳香族アミンを前駆体とするエポキシ樹脂は、耐熱性が良好で、強化繊維との接着性が良好なため本発明に最も適している。

[0020] <硬化剤>

硬化剤としては、エポキシ基と反応しうる活性基を有する化合物を用いることができる。好ましくは、アミノ基、酸無水物基またはアジド基を有する化合物が適している。具体的には、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類が適している。

[0021] <導電性粒子>

本発明では、CFシートに上記マトリックス樹脂を含浸させたプリプレグを作製する。これを成形することで、CFRPを得ることができる。このとき、プリプレグはCFシートの上面および下面にマトリックス樹脂の層を少なからず有することから、プリプレグの積層体およびCFRPにおいては、マトリックス樹脂とCFシートとが含まれた炭素繊維の層（以下、「CF層」と称することがある）と、隣接するCF層との間に挟まれた樹脂を有するこ

となる。従って、隣接する炭素繊維層間の厚みと当該炭素繊維の層間に存在する層間樹脂層の厚みは、同義である。そして、本発明にあっては、隣接するC F層の層間に存在する樹脂の層（係る樹脂層を「層間樹脂層」と称する）には導電性粒子が配置される。この導電性粒子が、隣接するC F層を電氣的に接続する部分を形成することで層間を導通させる。これは、導電性粒子が、層間樹脂層の上下に存在するC F層に実質的に接して、導電パスを形成することを意味している。

[0022] 本発明のプリプレグで用いる導電性粒子は、電氣的に良好な導体として振る舞う粒子であればよく、導体のみからなる粒子に限定されない。導電性粒子の体積固有抵抗は、好ましくは $10\ \Omega\text{cm}$ 以下であり、より好ましくは $5\ \Omega\text{cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\ \Omega\text{cm}$ 以下である。体積固有抵抗をかける範囲とすることで、層間樹脂層に導電経路を形成して厚み方向の導電性を高めることができる。ここで、体積固有抵抗は、4探針電極を有する円筒型セルに試料をセットし、試料に $60\text{MPa}$ の圧力を加えた状態で試料の厚さと抵抗値を測定し、算出できる。

[0023] かかる導電性粒子の具体例としては、金属粒子、金属酸化物粒子、金属コーティングを施した無機粒子や有機ポリマー粒子、ポリアセチレン粒子、ポリアニリン粒子、ポリピロール粒子、ポリチオフェン粒子、ポリイソチアナフテン粒子、ポリエチレンジオキシチオフェン粒子もしくはポリアミド粒子等の導電性ポリマー粒子またはカーボン粒子等を用いることができる。中でもカーボン粒子や導電性が付与されたポリアミド粒子（導電性ポリアミド粒子）が好ましい。

[0024] カーボン粒子は、航空機に用いたとしても腐食の問題がないので、好ましく用いられる。カーボン粒子としては、結晶質炭素、非晶質炭素が好ましく用いられる。非晶質炭素としては、例えば、“ベルパール（登録商標）” C-600、C-800、C-2000（エア・ウォーター（株）製）、“NICABEADS（登録商標）” ICB、PC、MC（日本カーボン（株）製）、グラッシーカーボン（東海カーボン（株）製）、高純度人造黒鉛SG

シリーズ、SGBシリーズ、SNシリーズ（SECカーボン（株）製）、真球状カーボン（群栄化学工業（株）製）などが具体的に挙げられる。

[0025] 導電性ポリアミド粒子は、導電性を有すると同時に後述するポリアミド粒子の機能としての耐衝撃性能をCFRPに与えられるため、好ましく用いられる。導電性のポリアミド粒子は、後述する非導電性のポリアミド粒子に導電性を付与することで得られる。ポリアミド粒子に導電性を付与する手段は特に限定されないが、金属、導電性ポリマーまたは導電性ナノマテリアルのコーティングや、導電性ポリマーまたは導電性ナノマテリアルのポリアミド粒子内への分散などが用いられる。このうち導電性と耐衝撃性の両立の観点から、金属をコーティングする方法や、粒子状の導電性ナノマテリアルを粒子内部に分散する方法が好適に用いられる。上記導電性ナノマテリアルとしては特に限定されないが、例えば、カーボンナノチューブやカーボンブラック、グラフェンが挙げられる。導電性粒子としては、好ましくアスペクト比が1.5以下のものが用いられる。

[0026] <導電性粒子の粒度分布>

本発明に用いる導電性粒子のメジアン径（D50とも称される）は、CFの平均半径以上であることが好ましい。なお、ここでいうCFの平均半径は単系の平均半径である。好ましくはCFの平均半径の2倍以上（すなわち、CFの平均直径以上）、さらに好ましくはCFの平均半径の4倍以上（すなわち、CFの平均直径の2倍以上）である。上限については特に制限はないが、層間の導電率ばらつきの低減及び高いCAI発現の観点から、CFの目付に応じて、後述する $0.18 \times A$ （ $\mu\text{m}$ ）以下であることを充たすことが望ましい。

[0027] なおここで、D50ならびに後述するD10、D90およびD99は、D50は粒径がD50以下の粒子の個数の割合が50%となる粒径であり、D10はD10以下の粒子の個数の割合が10%となる粒径であり、D90は粒径がD90以下の粒子の個数の割合が90%となる粒径であり、D99は粒径がD99以下の粒子の個数の割合が99%となる粒径である。これらは

、横軸に粒径、縦軸に累積相対度数（％）をとったグラフから求めることが簡便である。

- [0028] 上記範囲とすることで、小径の導電性粒子がCF層内に侵入することにより生じる隣接するCF層間の導電率のばらつきを小さくすることができる。また、CFRPにおいて、インパクト時のクラックがCF層に侵入した小径の導電性粒子に沿ってCF層内に伝搬することを防ぎ、後述するCAI（衝撃後圧縮強度）の低下を抑制することができる。
- [0029] また、一般的にCFRPを航空機の部材として使用するには、CFRPを適用する部位によりプリプレグ中の炭素繊維の目付（単位面積あたりの質量）を目的に応じて調整する必要がある、CFの目付が変更された場合、CFRP中のCFの体積含有率を一定にすると層間の厚みが変わる。本発明において、導電性粒子のD50（なお、ここでのD50の単位は $\mu\text{m}$ である）の上限としては、プリプレグ中の炭素繊維の目付について $\text{g}/\text{m}^2$ 表記した時の小数点第1位を四捨五入した値をAとした時、 $0.18 \times A$ 以下であることが好ましく、 $0.15 \times A$ 以下であることがより好ましく、 $0.13 \times A$ 以下であることが更に好ましい。下限として特に制限はないが、 $0.05 \times A$ 以上とすることが好ましく、 $0.06 \times A$ 以上とすることがより好ましい。なお、粒径と目付とは単位が異なるが、目付と粒径との相関関係から好ましいD50の範囲を定めるものである（下のD99とプリプレグ中の炭素繊維の目付との関係についても同じ）。
- [0030] D50の上限を上記範囲とすることで、CF層に過度に深くめり込みCFの配列の直線性を乱す導電性粒子の個数をより低減できて高いCAIが発現できるとともに、隣接するCF層間の導通パスとして機能し得る導電性粒子の個数が同一質量を想定すると増えることとなるので好ましい。
- [0031] 次に、導電性粒子のメジアン径の取得手順を示す。プリプレグの表面をレーザー顕微鏡（例えば、デジタルマイクロスコプVHX-5000：（株）キーエンス製）にて200倍以上に拡大して観察を行い、観察される画像における導電性粒子の外周に内接する円の直径を粒径として、小数点第2位

までマイクロメートル単位で求め、小数点第2位で四捨五入し、小数点第1位までの値を得る。任意に選ばれる1000個の粒子の各々についてこれを行う。但し、上記内接円の直径が $0.5\mu\text{m}$ 未満の粒子は計測対象外とする。なお、観察対象として、導電性粒子を含む2次樹脂組成物フィルムを入手できる場合は、それを観察対象としても構わない。当該プリプレグ、二次樹脂組成物フィルムにおける1000個の粒子の粒径について、中央値（つまり、1000個の粒子の粒径を小さい順に並べて、500番目と501番目の粒子の直径の平均）を対象の導電性粒子の粒度分布におけるメジアン径（D50）とする。

[0032] また、粒径を小さい順に並べて、100番目と101番目の粒子の直径の平均から、後述するD10も求めることができる。D10としては、CFの平均半径以上であることが好ましく、CFの平均半径の2倍以上（すなわち、CFの平均直径以上）であることがより好ましく、CFの平均半径の3倍以上（すなわち、CFの平均直径の1.5倍以上）が更に好ましい。

[0033] 上記範囲とすることで、粒径の小さな導電性粒子がCF層内に侵入したことにより生じる隣接する炭素繊維層間の導電率のばらつきを小さくすることができるので好適である。また、CFRPにおいて、インパクト時のクラックがCF層に侵入した粒径の小さい粒子に沿ってCF層内に伝搬することを防ぎ、後述するCAI（衝撃後圧縮強度）の低下を抑制することができるので好適である。

[0034] また、粒径を小さい順に並べて、900番目と901番目の粒子の直径の平均から、後述するD90も求めることができる。上記順序における990番目と991番目の粒子の直径の平均から、後述するD99が求められる。

[0035] D99（なお、ここでのD99の単位は $\mu\text{m}$ である）は、プリプレグ中の炭素繊維の目付について $\text{g}/\text{m}^2$ 表記した時の小数点第1位を四捨五入した値をAとした時、プロセス工程通過性の観点及びCF層へ過度に深くめり込んだ導電性粒子によるCAI低下を抑制できる観点から、D99は $0.33 \times A$ 以下であることが好ましく、 $0.30 \times A$ 以下であることがより好ましく

、 $0.27 \times A$ 以下であることが更に好ましい。下限として特に制限はないが、 $0.20 \times A$ 以上とすることが好ましく、 $0.23 \times A$ 以上とすることがより好ましい。 $D99$ をこの範囲とすることで、 $CAI$ の低下を抑制しつつ、CFRP成形体内にて層間厚さが変動しても、隣接するCF層を接続可能な導電性粒子の個数の変化が小さく、プリプレグ積層体の成形後に安定した層間の導電率を得ることがより容易にできるので好適である。

[0036] なお、複数種の導電性粒子が用いられた場合、特に断らない限り、これら $D10$ 、 $D50$ 、 $D90$ および $D99$ は、導電性粒子全体を対象とした値である。

[0037] 次に、CFの平均半径の取得手順を示す。CFの平均半径は、CFRPから求める場合は、CFRPの断面観察像を得て測定・算出可能である。CFRPに包埋されたCFの繊維軸方向に直交する方向にCFRPを切断して断面を得る。レーザー顕微鏡（例えば、VHX-5000、（株）キーエンス製）を用いて、サンプルの切断方向に対して直交したCF層（ $90^\circ$ 層）を観察する。得られたCFの断面外周に内接する円の直径を求める。断面画像中から300本のCFを選んで上記方法にて直径を計測し、算術平均を算出し、2で除することで、CFの平均半径とする。

[0038] CFの平均半径は、プリプレグから求める場合は、プリプレグの断面観察像から測定・算出することができる。上記CFRPから断面を得る方法に準じて、CFの繊維軸に直交する方向にプリプレグを鋭利な刃物で切断し、CFの直交方向の断面を得て、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察する。得られた断面からCFの平均半径を算出する方向は、上記CFRPの断面から算出する方法と同様である。プリプレグを構成する樹脂が上記切断時に流動せず、直交方向の断面を安定して正確に得られる場合は、当該方法を用いてもよい。

[0039] <導電性粒子の粒度分布の変動係数>

本発明のプリプレグにおける導電性粒子の粒度分布における変動係数は40%以上である。変動係数が40%以上であることで、CFRP成形体内に

て、層間の厚さにばらつきが生じた場合でも、安定した層間の導電率を有するCFRPを得ることができる。

[0040] かかる所定の粒度分布の導電性粒子を得る方法としては、例えば、単一の導電性粒子を所望の範囲への分級や、粒度分布が異なる2種類以上の導電性粒子の混合や、必要であれば混合した後に分級する方法があげられる。ここで、粒度分布が異なる2種類以上の導電性粒子を用いる場合は、材料が同一のものであっても、異なるものであっても構わない。所望の導電性粒子の粒度分布が得られている場合、必ずしも分級をしなくてもよいことはあり得る。

[0041] 粒度分布の異なる2種類以上の導電性粒子を用いる場合に、混合された導電性粒子として上記変動係数を有する粒度分布のものを得る方法の例としては、導電性粒子のうち配合割合が多い順で選択される2つの粒子において、D50が小さい方の側の粒子を粒子 $\alpha$ 、D50が大きい方の側の粒子を粒子 $\beta$ としたとき、下記(式1)を満たすような粒子を用いることが好ましい。

[0042] 粒子 $\beta$ のD10<粒子 $\alpha$ のD90 (式1)。

[0043] 粒度分布の変動係数を前記所定の値以上とすることの技術的意義について、以下、詳細に説明する。まず、変動係数を高くすることで、その粒度分布は、小径側に広幅の分布ともなり得て、あるいは、大径側に広幅の分布ともなり、または、小径側・大径側両方に広幅の分布となり得る。前記の通り、CFRPでは、隣接するCF層の層間に存在する導電性粒子が当該隣接するCF層を電氣的に接続することで、隣接するCF層間の導電が発現する。しかしながら、上記のとおり、プリプレグ積層体を成形するとき、マトリックス樹脂の流動に伴い、CFRP成形体内での層間樹脂層の厚みは変化することがある。また、CFRP成形体内での層間厚みばらつきに加えて、プリプレグの原材料、生産工程等に起因して、層間厚さが変動することがある。かかる要因により、層間厚さは部分的に薄くなることもあれば、部分的に厚くなることもあり得る。

[0044] 一方で、隣接するCF層間の導電性は、層間樹脂層に含まれた導電性粒子

の量を多くすれば高めることが可能である。しかしながら、CFRPの機械的特性を確保する上では、自ずと上限があり、後述するとおり、エポキシ樹脂組成物の総質量の10質量%以下とすることが好ましい。本発明は、特徴的な粒度分布をもった導電性粒子を適用することによって、かかる粒度分布を持たない導電性粒子を適用した場合に較べて用いる導電性粒子の量が少ない場合であっても、層間樹脂層の厚みのばらつきの影響を受けがたいプリプレグを提供することが可能であり、ひいては耐雷性に優れたCFRPを提供することができる。

[0045] すなわち、プリプレグのマトリクス樹脂に含まれる導電性粒子の質量を一定とする場合、粒子の個数は径の3乗に反比例するので、小径ほど導電性粒子の数は多くなる。つまり、薄い層間が生じ得る場合、導電性粒子の粒度分布を小径側に対して広くすることで、小径側の導電性粒子の個数を増やすことができる。この小径側の導電性粒子が、部分的に薄くなった層間において、隣接するCF層の層間を高頻度で接続できる。一方で、大径側に広幅の分布とした粒度分布とすることにより、部分的に厚くなった層間において、大径の粒子が隣接するCF層の層間を接続できる。また、粒径のばらつきが大きいことで、層間厚みのばらつきが大きくともそれぞれの層間厚みに対応した導電性粒子の存在確率を確保することができて、層間において電氣的な接続が確保できていない部分の面積を最小化できる。

[0046] 特許文献1～5で好ましく用いられている導電性粒子のように導電性粒子の粒度分布の変動係数が小さい場合、粒径に対して、粒子の存在頻度が大きく変化する領域を有する。粒度分布が狭いと、隣接するCF層を接続することが可能な粒径の導電性粒子の個数は、層間のCFRP成形体内の各位置にて変化する傾向が大きくなる。CFRPにおける層間に配置できる粒子の数が十分に多ければ、上記の粒子個数が層間の各位置で変化しても、CF層を接続して導電性を発現するための粒子数は確保され得るであろうが、粒子量が多過ぎると、上記した力学特性、工程通過性の問題が生じ得ることから、好ましく配置できる粒子の量には限りがある。本発明に係る樹脂組成物にお

いて、導電性粒子の好ましい量の割合は、マトリックス樹脂を構成するエポキシ樹脂組成物の質量100質量%に対して、0.05質量%以上10質量%以下であることが好ましく、より好ましく0.1質量%以上9質量%以下であり、0.5質量%以上8質量%以下であることが更に好ましい。

[0047] したがって、例えば、先のプリプレグ積層体の成形でCF層の層間の厚さにばらつきが発生し、かつ隣接するCF層を接続し得る導電性粒子の個数も大きく変化すると、層間の各位置にて導電性にばらつきが生じることがあり得る。本発明では、上記変動係数を40%以上と広幅の粒度分布することで、CFRP成形体内で層間厚さが変動しても、隣接するCF層を接続可能な導電性粒子の個数の変化が、粒度分布の変動係数が小さい導電性粒子を用いた場合よりも小さく、成形体内で安定した層間の導電率を得ることができる。上記粒度分布の変動係数は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは55%以上である。また工程通過性の観点から、粒度分布の変動係数は100%以下が好ましく、70%以下がより好ましい。

[0048] 次に、導電性粒子の粒度分布の変動係数の取得手順を示す。プリプレグの表面をレーザー顕微鏡（例えば、デジタルマイクロスコプVHX-5000：（株）キーエンス製）にて200倍以上に拡大して観察を行い、任意に選ばれる1000個の粒子の各々について、観察される画像における外周に内接する円の直径を粒径として導電性粒子径を、小数点第2位までマイクロメートル単位で求め、小数点第2位で四捨五入し、小数点第1位までの値を得る。任意に選ばれる粒子1000個の粒子の各々についてこれを行う。但し、上記内接円の直径が0.5  $\mu\text{m}$ 未満の粒子は計測対象外とする。その1000個の粒子について、導電性粒子の平均径（ $\mu\text{m}$ ）と標準偏差（ $\mu\text{m}$ ）を求める。上記平均径（ $\mu\text{m}$ ）は、各粒径の相加平均である。標準偏差（ $\mu\text{m}$ ）を平均径（ $\mu\text{m}$ ）で除することで、変動係数（%）を求める。観察対象として、導電性粒子を含む2次樹脂組成物フィルムが入手できる場合は、それを観察対象としても構わない。

[0049] <導電性粒子の粒度分布における尖度>

本発明の導電性粒子の粒度分布における尖度は、5.0以下であることが好ましい。より好ましくは4.6以下、さらに好ましくは4.0以下である。尖度が大きいときは粒度分布の尖りが急である傾向が強く、そのため、粒径によって粒子の存在頻度が大きく変化する領域を有する。そのためCFRP成形体内で層間厚さが変動したときに、層間の導電率がばらつきやすくなる。工程通過性の観点から、粒度分布の尖度は1.0以上であることが好ましい。

[0050] 次に、導電性粒子の粒度分布における尖度の好ましい取得手順を示す。プリプレグの表面をレーザー顕微鏡（例えば、デジタルマイクロスコープVHX-5000：（株）キーエンス製）にて200倍以上に拡大して観察を行い、任意に選ばれる1000個の粒子の各々について、観察される画像における外周に内接する円の直径を粒径として導電性粒子径を、小数点第2位までマイクロメートル単位で求め、小数点第2位で四捨五入し、小数点第1位までの値を得る。任意に選ばれる粒子1000個の粒子の各々についてこれを行う。但し、上記内接円の直径が0.5 μm未満の粒子は計測対象外とする。その1000個の粒子について、以下の式3を用いて粒度分布の尖度を計算できる。ここで、式3における $D_j$ は、1000個の導電性粒子を、上記した方法によって求められる粒径について小さい順に並べたときのj番目となる粒子の直径をあらわす。また $D_{ave}$ は、1000個の導電性粒子の粒径の平均値を表し、上記した粒度分布についての変動係数の算出において求める平均径（μm）と同じく、各粒径の相加平均径である。なお、観察対象として、導電性粒子を含む2次樹脂組成物フィルムが入手できる場合は、それを観察対象としても構わない。

[0051] [数1]

$$\text{尖度} = \frac{1000 \sum_{j=1}^{1000} (D_j - D_{ave})^4}{\left( \sum_{j=1}^{1000} (D_j - D_{ave})^2 \right)^2} \quad (\text{式 3})$$

[0052] <導電性粒子の粒度分布におけるD99／D50比>

本発明に用いる導電性粒子の粒度分布において、D99 ( $\mu\text{m}$ ) をD50 ( $\mu\text{m}$ ) で除した値 (D99／D50) は1.7以上であることが好ましい。D99／D50は、より好ましくは2.0以上、さらに好ましくは2.4以上である。この範囲とすることで、CFRP成形体内にて層間樹脂層の厚み変動しても、隣接するCF層を接続可能な導電性粒子の個数の変化が小さく、プリプレグ積層体の成形後に安定した層間の導電率を得ることがより容易にできる。プロセス工程通過性の観点及びCAIの観点からD99に好ましい上限があるため、D99／D50は8.0以下であることが好ましい。より好ましくは6.0以下であり、さらに好ましくは4.0以下である。

[0053] <D50以上の粒径を持つ導電性粒子の質量割合>

本発明における導電性粒子のD50以上の質量割合は、導電性粒子全体の質量を100質量%とした時、70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。上記範囲であると、隣接するCF層間で導電パスとして機能する導電性粒子の個数を担保することででき、CF層間の導電率のばらつきをより低減することができる。

[0054] D50以上の粒径を持つ導電性粒子の質量割合は以下の手順で求めることができる。前述した、導電性粒子の粒径を測定した手順と同様に、任意に選ばれる1000個の粒子について、粒径を算出し、小さい方から順番に1000個並べる。粒径を2で除した値を半径 $r$ として、 $4/3 \times \pi \times r^3$ から各粒子の体積を算出する。1番目から1000番目までの粒子の総体積に対する501番目から1000番目までの粒子の総体積を求めることでD50以上の粒径を持つ導電性粒子の質量割合を算出する。なお、2種以上の導電性粒子が用いられその比重が異なっていたとしても、同一比重であるとみなしてD50以上の粒径を持つ導電性粒子の質量割合は求められる。

[0055] <導電性粒子の形状>

本発明に用いる導電性粒子は真球度が90%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95%以上である。真球度が高い導電性粒子を用いること

で、プリプレグ積層体の成形時において、マトリックス樹脂の流動に起因するCFRP中層間での粒子長径の配向ばらつきの影響を抑制できる結果、プリプレグ積層体の成形後に層間の導電率のばらつきが小さくなる。

[0056] 真球度の好ましい取得手順を示す。まず、個々の導電性粒子の真球度を求める。前述した導電性粒子の粒径を測定した手順と同様に、当該プリプレグの表面を、粒径を測定するときと同様にレーザー顕微鏡にて観察を行い、任意に選ばれる1000個の粒子について、その外周に内接する円の直径と外接する円の直径を計測する。粒径の測定時と同様、上記内接円の直径が0.5  $\mu$ m未満の粒子は対象外とする。それぞれの粒子について、上記内接円の直径を外接円の直径で除し、100を乗じて個々の粒子の真球度(%)とする。次いで、これを1000個の粒子について行い、1000個の導電性粒子の真球度の中央値、すなわち真球度を小さい順から並べたときに500番目の粒子の真球度と501番目の粒子の真球度との平均値を、導電性粒子の真球度とする。なお、2次樹脂組成物フィルムが入手できる場合にはそれを用いても構わない。

[0057] <導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%までの存在率>

本発明に用いる導電性粒子について、以下のように定義される導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%までの存在率の指標である $S1/S2$ が、0.9以上であることが好ましい。ここで、 $S1$ は、プリプレグ硬化物の断面において、プリプレグの総厚みを100%とした際のプリプレグ表面からの深さ15%までに存在する粒子の合計面積であり、 $S2$ はプリプレグの厚み全体にわたって存在する粒子の合計面積である。 $S1/S2$ は、0.95以上であることがより好ましい。このような形態とすることで、積層体として成形した後に層間に安定して導電性粒子が存在できるようになり、上下のCF層を電氣的に接続する部分を形成する粒子の個数の変動が少なくなり、プリプレグ積層体の成形後に安定した層間の導電率を示すものとすることができる。

[0058]  $S1/S2$ は、次のようにして求めることができる。プリプレグを、互い

に平行に置いた2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板間に圧力を印加することなく挟持して密着させ、7日間かけて徐々に150℃迄温度を上昇させてゲル化および硬化させて板状の硬化物を作製する。硬化後、密着面と垂直な方向（厚み方向）に切断し、断面を研磨後、レーザー顕微鏡（例えば、デジタルマイクロスコープVHX-5000：（株）キーエンス製）で200倍以上に拡大し、プリプレグ硬化物の上下面が視野内に納まるようにして写真撮影する。断面写真の横方向（プリプレグの幅方向）にて任意に選ばれる5ヵ所でポリ四フッ化エチレン樹脂板間の間隔を測定し、その平均値をプリプレグ硬化物の平均厚みとする。このプリプレグ硬化物の写真に、プリプレグ硬化物の両表面から、プリプレグ硬化物の平均厚みの15%の深さの位置に、プリプレグ硬化物の表面と平行な線を2本引く。プリプレグ硬化物の表面と該平行線の間に存在する全導電性粒子の合計面積 $S_1$ と、プリプレグ硬化物の厚み全体にわたって存在する全導電性粒子の合計面積 $S_2$ を求める。なお、前記平行な線上にある粒子は $S_1$ の計測には含めない。 $S_1$ を $S_2$ で除することで、プリプレグ硬化物の表面から15%の深さの範囲に存在する粒子の存在率を計算する。上述の通り、上記のプリプレグ硬化物は、非常に低速の条件で硬化したものであることから、当該計算による算出値を、導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%までの存在率とみなす。

[0059] <熱可塑性樹脂>

また本発明では、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂組成物に熱可塑性樹脂を含ませることが好ましく、また、係る熱可塑性樹脂は用いるエポキシ樹脂と相溶性を有することが好ましい。エポキシ樹脂は、一般に脆い欠点を有しながらオートクレーブによる低圧成形が可能である。一方、熱可塑性樹脂は、一般に強靱である利点を有しながらオートクレーブによる低圧成形が困難である。すなわち、両者は、二律背反した特性を示す。しかしながら、これらを混合して用いることで、オートクレーブによる低圧成形において、物性と成形性のバランスをとることができる。プリプレグを硬化させてなるCFRPの力学特性の観点から、エポキシ樹脂に溶解して存在する熱可塑性

樹脂は、エポキシ樹脂組成物から導電性粒子や非導電性ポリアミド粒子などの固形質量分を除いた総量 100 質量%に対して 5 質量%以上含まれることが好ましく、10 質量%以上含まれることがより好ましい。上限としてはプロセス性の観点から 20 質量%以下であることが好ましい。

[0060] また、後述するような 1 次樹脂組成物と 2 次樹脂組成物に分けて 2 段階でエポキシ樹脂組成物を CF シートに含浸させるプリプレグの作製方法を用いる場合における熱可塑性樹脂の配合量としては、1 次樹脂組成物、2 次樹脂組成物ともにエポキシ樹脂 100 質量部に対して 7 質量部以上が好ましく、14 質量部以上がより好ましく、19 質量部以上が更に好ましい。上限としてはプロセス性の観点から 30 質量部以下であることが好ましい。

[0061] 上記熱可塑性樹脂の配合量の範囲であると、プリプレグ積層体を成形する過程でのマトリックス樹脂の流動を抑制することができる。したがって、CFRP 成形体内で一様な層間厚みが得られやすくなり、層間の導電率のばらつきを抑制できる。

[0062] 好適に用いる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素-炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有するポリマーを用いることができる。具体的には、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド (PA)、アラミド、ポリエステル、ポリカーボネート (PC)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリベンゾイミダゾール (PBI)、ポリイミド (PI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリスルホン (PSU)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK)、ポリアリールエーテルケトン (PAEK)、ポリアミドイミド (PAI) などを例示でき、PAEK としては、ポリエーテルケトン (PEK)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルケトンケトン (PEKK) などを例示できる。航空機用途などの耐熱性が要求される分野では、PPS、P

ES、PI、PEI、PSU、PEEK、PEKK、PAEKなどが好ましい。特に力学特性やエポキシ樹脂との相溶性の観点からPESが好ましい。これらはポリマーでも良いし、低粘度化、低温塗布の目的のため、オリゴマーやモノマーを用いても良い。もちろん、これらは目的に応じ、共重合されていても良いし、各種を混合しポリマーブレンド・アロイとして用いることもできる。

[0063] <エポキシ樹脂組成物の最低粘度>

本発明において、マトリックス樹脂として用いるエポキシ樹脂組成物は、角周波数 $10\text{ rad/s}$ 、昇温速度 $2^\circ\text{C/min}$ の条件で測定した時の最低粘度が $0.3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが好ましい。このような態様とすることで、マトリックス樹脂の流動を抑制することができる。したがって、CFRP成形体内で一様な層間厚みが得られやすくなり、層間の導電率のばらつきを抑制できる。上記最低粘度は、より好ましくは $0.6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上である。なお、ここでいう角周波数 $10\text{ rad/s}$ 、昇温速度 $2^\circ\text{C/min}$ の条件で測定した時の最低粘度とは、平行プレート装着した動的粘弾性測定装置（例えば、ARES : TA Instruments製など）を用い、測定開始温度 $40^\circ\text{C}$ 、平行プレート直径 $40\text{ mm}$ 、平行プレート間隔 $1\text{ mm}$ 、角周波数 $10\text{ rad/s}$ 、 $2^\circ\text{C/分}$ の昇温速度で樹脂組成物を加熱し、貯蔵弾性率と損失弾性率が同じ値になるまでオートストレインモードでの昇温測定を行うことで得られる粘度曲線より、最低値となるときの粘度をいう。

[0064] <非導電性のポリアミド粒子>

隣接するCF層に挟まれた層間には、じん性の観点から非導電性のポリアミド粒子を配置することが好ましい。かかるポリアミド粒子は、上記した導電性ポリアミド粒子と異なるものであり、非導電性（導電性付与の処理を施されていない）である。かかる非導電性のポリアミド粒子が、上記した導電性のポリアミド粒子と併用されていても構わない。非導電性のポリアミド粒子が用いられることにより、CFRPの層間靱性を向上できるとともに、航

空機用途で重要な後述するC A Iなどの耐衝撃性を向上させることができる。ポリアミドとしてはナイロン12、ナイロン11、ナイロン6、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。後述するC A Iを好ましい範囲とするために、非導電性のポリアミド粒子は、プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物の質量を100質量%とした際に、4質量%以上含まれていることが好ましく、一方、工程通過性の観点から、60質量%以下であることが好ましい。また、後述するCFRPにおける一つの層間樹脂層の厚さの変動係数を好適な範囲に制御しやすいという観点からは、プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物の質量100質量%に対して、非導電性ポリアミド粒子は4質量%以上15質量%以下含んでいることが好ましく、5質量%以上12質量%以下であるとより好ましく、6質量%以上10質量%以下であると更に好ましい。後述のような圧力をかける成形において、ポリアミド粒子がつぶれず、もとの粒子形状を保つことでより目的とする層間厚さが得られやすいため、ポリアミド粒子の性質としては、成形温度以上に融点をもつ結晶性であることがより好ましい。

[0065] <炭素繊維強化複合材料（CFRP）>

本発明のCFRPは、本発明のプリプレグを2シート以上積層し、加熱硬化することにより得ることができ、積層し、加熱硬化する方法として、様々な公知の方法を用いることができる。例えば、得られたプリプレグを所定の大きさに切断し、所定枚数のプリプレグを積層後、圧力を付与しながら加熱硬化させる方法などを好ましく用いることができる。

[0066] 積層されたプリプレグに圧力を付与しながら加熱硬化させる方法には、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バグging成形法、ラッピングテープ法、および内圧成形法などがあり、使用用途により適宜使い分ける。中でも、航空機、宇宙機用途の場合、優れた性能と安定した品質のCFRPが得られることから、しばしばオートクレーブ成形法が適用される。

[0067] C F R Pを成形する時の温度は、エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化剤の種類により調整する必要があり、硬化剤として芳香族アミン化合物を使用した場合、通常、150～220℃の範囲の温度で成形が行われる。かかる成形温度が低すぎると、十分な速硬化性が得られない場合があり、逆に高すぎると、熱歪みによる反りが発生しやすくなる場合がある。

[0068] C F R Pをオートクレーブ成形法で成形する圧力は、プリプレグの厚みや強化繊維の体積含有率などにより異なるが、通常、0.1 MPaから1 MPaの範囲である。これにより、得られるC F R P中にボイドのような欠点などがなく、反りなどの寸法変動の少ないC F R Pを得ることができる。

[0069] <C F R Pにおける一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数>

本発明のC F R Pにおいては、層間樹脂層の一層に着眼してみると、その厚さの変動係数は、26%以上45%以下であることが好ましい。より好ましくは、28%以上43%以下であり、更に好ましくは、30%以上40%以下である。上記一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が、26%以上であることで、本発明に用いられる導電性粒子における幅広い粒度分布に対して層間厚さの分布が好適となり、C F 層の層間に存在する大径側から小径側に至るより多くの導電性粒子が上下のC F 層を電氣的に接続することが可能となる。その結果、C F R P成形体内において、層間厚さが多少変動したとしても、隣接するC F 層間を接続可能な導電性粒子の個数の変動をより小さくでき、安定した層間の導電率を得ることができる。また、上記範囲であれば高いCAIを発現できるので好適である。ここで、一つの層間樹脂層の中での厚さの変動は、層間に存在する導電性粒子が、層間において上下のC F 層と接触するようなスペーサーとして機能することで生じるため、一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数は、導電性粒子の粒径や粒度分布に主に影響を受ける。ただ、前記非導電性のポリアミド粒子を含めた層間に配置される固形粒子にも影響を受ける可能性がある。本発明に用いられる導電性粒子の粒形分布、D50、D99及び前記プリプレグに含まれるエポキシ樹脂組成物中の非導電性ポリアミド粒子の質量割合によって、前記変動係数は好

適な範囲となりえる。

[0070] また、本発明のCFRPは、一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が26%以上45%以下、好ましく28%以上43%以下、更に好ましく30%以上40%以下である層間樹脂層が層間樹脂層の全層数の50%以上、好ましく70%以上、を占めることが好ましい。最も好ましくは全層間樹脂層がこれを充たすことである。

[0071] ここで、CFRPにおける一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数は次のように取得できる。本発明に関わるCFRPにおいて、0°層の炭素繊維の繊維軸に対して垂直方向の断面が得られるように切断し、その断面を研磨した後、光学顕微鏡で500倍に拡大して、隣接したCF層の間の層間樹脂層の境界領域が確認できる写真を、1層について面内方向に、撮像領域が重ならないようにして無作為に20領域（写真として20枚）取得する。各断面写真について、隣接するCF層間に配置された層間樹脂層の厚さ（各測定点におけるCFRP厚さ方向へのCF層間の距離）を、各層間の長手方向に5μm間隔で100点読み取る。読み取った計2000点から層間樹脂層の平均厚さ（μm）及び標準偏差（μm）を求める。層間樹脂層の平均厚さ（μm）は、各測定点での層間樹脂層の厚さの相加平均である。標準偏差（μm）を平均厚さ（μm）で除した値から測定対象とした層間樹脂層の厚さの変動係数（%）が求まる。

[0072] また、本発明のプリプレグは、 $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]$  2s構成で擬似等方的に16プライ積層し、オートクレーブを用いて180℃の温度で2時間、圧力0.6MPa、昇温速度1.7℃/分の条件で加熱加圧して硬化してCFRPを得た時に、一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が、26%以上45%以下であることが好ましい。そのようなプリプレグとすることによって、本発明に用いられる導電性粒子における粒度分布に対して層間厚さの分布が好適となり、隣接するCF層間を接続可能な導電性粒子の個数の変動をより小さくでき、安定した層間の導電率を得ることができる。

## [0073] &lt;CFRPの隣接するCF層の層間の導電率&gt;

上記隣接するCF層の層間（層間樹脂層）の導電率は、次の方法で測定することができる。CFRPから直方体の試験片を切り出す。この際、プリプレグが積層された厚み方向をz軸とし、直方体の厚み方向以外の他の2辺に平行な方向をx軸、y軸とする。試験片のx軸方向及びy軸方向の辺の長さを乗じて、試験片のxy平面の面積 $S_3$  (m<sup>2</sup>)を算出する。試験片のxy平面に平行な面を表面にCF層を露出するまで研磨する。次いで、研磨した面以外の4面をマスキングし、研磨した面に白金金属を蒸着して電極とし、マスキングを除去することで導電性評価用のサンプルを得る。次いでマスキングがされていた面から一面を任意に選択し（この面を便宜上、「電圧測定面」という）、この面が上面になるように移動ステージ上に載置する。載置された試験片に対して、前記白金電極にデジタルマルチメーター（例えば、アドバンテスト（株）製R6451Aデジタルマルチメーター）を接続し、前記白金電極間に一定の電流密度（電流値を $I_a$ とする）となるように電圧を印加する。一方、電圧計（前記デジタルマルチメーターを用いても良い）を準備し、一方の端子を前記白金電極（便宜上、「基部電極」と称する）の何れかに接続し、他方は探針（マイクロマニピュレータプローブ）として用いる。探針を電圧測定面の基部電極側から他方の白金電極の側に向かって当該他方の白金電極まで走査し、走査した距離に対する探針と基部電極間の電圧との関係をプロットし、得られたグラフから、CF層に対応する区間および層間樹脂層に対応する区間を割り出し、層間樹脂層に対応する区間の各々について、層間樹脂層の厚み（走査した長さ）と当該層間樹脂層に探針が入った時の電圧と当該層間樹脂層から探針が出る時の電圧の差の絶対値（便宜上、「電圧変化量」という）を求める。CFRPの層間の導電率は、下式で求められる。

[0074] CFRPの層間の導電率 (S/m) = { (走査がされた層間樹脂層の厚みの総和 (m)) ×  $I_a$  (A) } / { (走査がされた層間樹脂層の電圧変化量の総和 (V)) ×  $S_3$  (m<sup>2</sup>) }

この測定を探針の位置を変えて5回行い、得られたCFRPの層間の導電率の相加平均を最終的なCFRPの層間の導電率とする。

[0075] なお、探針の走査は5本の走査線および電圧測定面のz軸に平行な辺が等間隔になるよう行うものとする。また、CF層に対応する区間および層間樹脂層に対応する区間の割り出しは、観察することで行える場合は観察して行い、観察が困難な場合は走査した距離に対する探針と基部電極間の電圧との関係をプロットの変曲点を以て行うものとする。

[0076] 本発明のプリプレグを積層して成形した後のCFRPにおける隣接するCF層の層間（層間樹脂層）の導電率としては、 $0.1\text{ S/m}$ 以上であることが、航空機での耐雷システムを簡素化できる可能性があり好ましい。かかるCF層の層間の導電率は、より好ましくは、 $1.0\text{ S/m}$ 以上、さらに好ましくは $1.6\text{ S/m}$ 以上である。一方、隣接するCF層の層間の導電率を非常に大きくしようとすると、製造プロセスが複雑になりコストも多大となり得ることから、現実には $1000\text{ S/m}$ 以下が好ましい。

[0077] <CAI（耐衝撃性）>

本発明のCFRPは、航空機用途で重要な耐衝撃性の指標である衝撃後圧縮強度CAI（Compression strength After Impact）が、 $6.7\text{ J/mm}$ のインパクトを付与した後の圧縮強度が $230\text{ MPa}$ 以上であることが好ましく、 $230\text{ MPa}$ 以上であることで工具落下や小石の跳ね上げなどの弱い衝撃後にも強度を保てるため好ましい。CAIが $250\text{ MPa}$ 以上であることがさらに好ましく、より好ましくは $270\text{ MPa}$ 以上である。一方、CAIを非常に大きくしようとすると製造プロセスが複雑になりコストも多大となり得ることから、現実には $400\text{ MPa}$ 以下が好ましい。

[0078] <構造体>

本発明により得られるCFRPは航空機用構造体に好適に用いることができる。航空機用構造体としては、平板構造体、円筒構造体、箱形構造体、C形構造体、H形構造体、L形構造体、T形構造体、I形構造体、Z形構造体

、ハット形構造体から選ばれる形状のものが挙げられる。これらの構造体を組み合わせることにより、航空機の部品が構成される。上記形状の構造体については、詳しくは、例えば『飛行機の構造設計』第5版、鳥養・久世、日本航空技術協会（2003）に記載されている。このような構造体は、例えば、国際公開第2017/110991号（段落[0084]）や国際公開第2016/043156号（段落[0073]）、国際公開第2019/0314078号（段落[0088]）に記載の通りにプリプレグを賦形して得ることができる。また、前記の所望の形状を有する型にプリプレグテープを自動積層した後、硬化させることにより、所望の形状を有する構造体を得ることもできる。

[0079] 航空機を製造するにあたっては、上記の構造体が複数接合された接合構造体により胴体や主翼、中央翼、尾翼などが形成される。構造体の接合手段としては、ボルト、リベット等のいわゆるファスナー、接着フィルム等が用いられる。更に、未硬化またはセミキュアしたプリプレグ積層体を複数用いて、これらを接合した後、硬化するコキュア法を用いることもできる。

[0080] 次に、本発明のプリプレグを得る方法の一例について詳述する。本発明のプリプレグには、航空機の構造材に用いることを考慮すると、CFシートの形態として、UDシートを用いることが好ましい。もちろん、構造材用プリプレグの表面に貼るカバープリプレグや、複雑形状のCFRPに用いる際には、CFファブリックを用いることもできる。以下、熱硬化性樹脂を主体とするマトリックス樹脂を用いたUDプリプレグを例にとって説明する。なお、本発明は係る例に限定して解釈されるものではない。

[0081] 本発明では、CFRPとしたときに整然とした層間を形成させ、互いに隣接する複数のCF層を接続する導電性粒子の数をコントロールするため、樹脂の含浸を2回行う2段含浸法を用いることが好ましい。まず、1段目の含浸によって得られるプリプレグの中間材（以下、単に「プリプレグ中間材」と称することがある）用に、エポキシ樹脂、硬化剤、熱可塑性樹脂の組み合わせによる1次樹脂組成物をニーディングにより調製し、その1次樹脂組成

物を用いて、ロールコーターにより1次樹脂組成物フィルムを作製する。その後、CF束を引き揃え、UDシートとなし、これの上下から1次樹脂組成物フィルムを付与し、予熱後、ニップロールで加圧し、1次樹脂組成物をUDシートに含浸してプリプレグ中間材を得る。この時、プリプレグ中間材における樹脂の含浸度を高くしておくことが、好ましい。

[0082] 次に、2段目の含浸を行うため、エポキシ樹脂、硬化剤、熱可塑性樹脂に、更に、非導電性のポリアミド粒子、導電性粒子を添加した2次樹脂組成物を調製し、ロールコーターにより2次樹脂組成物フィルムを作製する。

[0083] そして、プリプレグ中間材の上下両面から2次樹脂組成物フィルムを付与し、予熱後、ニップロールで加圧シラミネートする。この時、予熱を十分行い、2次樹脂組成物の流動性を十分確保しておくことが望ましい。その後、巻き取り機で巻き取ってプリプレグを得る。かかる製法により得られたプリプレグでは、上記粒子は、そのD50が繊維の平均半径以上である場合、表面に偏在させることができる。

[0084] なおここで、1次樹脂組成物と2次樹脂組成物に分けて2段階でエポキシ樹脂組成物をCFシートに含浸させる場合、2次樹脂組成物にエポキシ樹脂、硬化剤および導電性粒子を少なくとも含んでいれば良く、例えば、1次樹脂組成物には導電性粒子を含まなくても構わない。1次樹脂組成物に導電性粒子を含まない態様では、プリプレグ全体としてみた時、導電性粒子の利用効率を高めることができ、あるいは、導電性粒子の使用量の抑制が可能であり、CFRPとした時の耐雷性や機械特性の点で有利である。また、熱可塑性樹脂は所望の特性に応じて任意的に用いることができる点は、1次樹脂組成物と2次樹脂組成物のそれぞれに対していえる。

## 実施例

[0085] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定して解釈されるものではない。なお、組成比の単位「部」は、特に注釈のない限り質量部を意味する。また、各種特性（物性）の測定は、特に注釈のない限り温度23℃、相対湿度50%の環境下で行った。

## [0086] &lt;原材料&gt;

## (1) 炭素繊維 (CF)

単繊維直径  $7\ \mu\text{m}$ 、フィラメント数 24,000 本/束、引張強度 5.8 GPa、引張弾性率 280 GPa の CF を準備した。

## (2) エポキシ樹脂

・ “スミエポキシ” ELM434 (テトラグリシジジアミノジフェニルメタン、住友化学 (株) 製)。

[0087] ・ “EPICLON (登録商標)” 830 (ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、DIC (株) 製)

・ “GOT (登録商標)” (グリシジルアニリン型エポキシ樹脂 (N, N-ジグリシジル-*o*-トリイジン)、日本化薬 (株) 製)。

## (3) 硬化剤

・ セイカキュアー S (4, 4'-DDS、セイカ (株) 製)。

## (4) 熱可塑性樹脂 (PES)

・ “スミカエクセル (登録商標)” 5003P (PES、住友化学 (株) 製)。

## (5) 非導電性のポリアミド粒子

国際公開第 2018/207728 号公報を参考に、ヘリカルリボン型の攪拌翼が付属した容量 3 L のオートクレーブに、 $\epsilon$ -カプロラクタム (東レ (株) 製) 200 g、ポリエチレングリコール (和光純薬工業 (株) 製 1 級ポリエチレングリコール 20,000、質量平均分子量 18,600) 800 g、水 1,000 g を加え均一な溶液を形成後に密封し、窒素で置換した。その後、攪拌翼の攪拌速度を 100 rpm に設定し、温度を 240°C まで昇温させた。この際、系の圧力が 1 MPa に達した後、圧力が 1 MPa を維持するよう水蒸気を微放圧させながら制御した。温度が 240°C に達した後に、0.02 MPa/分の速度で放圧させた。その後、窒素を流しながら 1 時間上記の温度を維持し重合を完了させ、2,000 g の水浴に吐出しスラリーを得た。未反応物を水浴中の水に溶かした後に、ろ過を行い、ろ上物に

水 2, 000 g を加え、80℃で洗浄を行った。洗浄後のスラリー液を、200 μm の篩を通過させて、凝集物を除くろ過を行った。凝集物を除いたろ液に対して、再度ろ過を行い、単離したろ上物を80℃で12時間乾燥させ、ポリアミド6粉末を140 g 作製した。得られた粉末の融点はポリアミド6と同様の218℃、結晶化温度は170℃であった。

(6) 導電性粒子（注：表の粒子名では、「導電性粒子」の記載を省略している）：

・導電性粒子A：粒度分布が異なる2種類のフェノール樹脂の粒子（マリリンHFタイプ、群栄化学工業（株）製）を混合して、2000℃で焼成し、分級して得た（成分：カーボン、D50：20.3 μm、D99：64.4 μm、粒度分布の変動係数62%）。後述する方法にて導電性粒子Aの体積固有抵抗を計算したところ0.05 Ωcmであった。後述の導電性粒子B、C、E、FおよびGも、導電性粒子Aと同一の体積固有抵抗を示した。

[0088] ・導電性粒子B、E、FおよびG：それぞれ異なる条件で分級し、表2に記載の物性・特性を有するものとした以外は導電性粒子Aと同一の方法で得た。

[0089] ・導電性粒子C：“グラッシーカーボン（登録商標）”（成分：カーボン、東海カーボン（株）製）を分級して得た。表2に物性・特性を示す。

[0090] ・導電性粒子D：導電性粒子Aの例とは別の種類の粒度分布が異なる2種類のフェノール樹脂の粒子（マリリンHFタイプ、群栄化学工業（株）製）を混合して用い、2000℃で焼成し、分級して得た（成分：カーボン、D50：27.6 μm、D99：66.4 μm、粒度分布の変動係数54%）。後述する方法にて導電性粒子Dの体積固有抵抗を計算したところ0.05 Ωcmであった。

[0091] ・導電性粒子H：1000 ml の無電解ニッケルメッキ液 ニッケルブーマーLP-26LL（日本化学産業（株）製）に（5）で得られた非導電性のポリアミド粒子を100 g 添加し、次いで50℃で60分間メッキ処理を行い、分級して、導電性粒子Hを作製した。後述する方法にて導電性粒子

の体積固有抵抗を計算したところ0.01  $\Omega \cdot \text{cm}$ であった。表2にメツキ処理前の粒子の特性を示す（メツキ処理前後で実質変動することはない）。

[0092] ・導電性粒子I、J、K、：それぞれ異なる条件で分級し、表2に記載の物性・特性を有するものとした以外は導電性粒子Dと同一の方法で得た。

[0093] <各種評価法>

(1) エポキシ樹脂組成物の調製

エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂（PES）を混練し、150℃以上に昇温し、そのまま1時間攪拌することでPESをエポキシ樹脂に溶解させて透明な粘調液を得た。この液を混練しながら降温した後、硬化剤を添加してさらに混練し、1次樹脂組成物を得た。

[0094] また、上記と同じ透明な粘調液を別途作製し、混練しながら降温した後、硬化剤、非導電性のポリアミド粒子および導電性粒子を添加して混練し、2次樹脂組成物を得た。

[0095] 各実施例、比較例に用いたエポキシ樹脂組成物の組成比を表1、表3、表4、表6、表7、表8に示す（なお、各表の単位は、質量部である）。

[0096] (2) プリプレグの作製

上記(1)で調製したエポキシ樹脂組成物を用いて、以下のように2段含浸法を用いて作製した。シリコンを塗布した離型紙上に、上記(1)で作製した1次樹脂組成物および2次樹脂組成物のそれぞれを、対向ロールを備えたロールコーターで巻取速度を15m/分として均一に塗布し、それぞれ1次樹脂組成物フィルム、2次樹脂組成物フィルムとした。そして、2枚の1次樹脂組成物フィルムの間に一方向に均一に引き揃えたCFを挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、CFに1次樹脂組成物が十分含浸したプリプレグ中間材を得た（CFの目付は268g/m<sup>2</sup>、樹脂含有率20質量%）。次に、プリプレグ中間材から両方の離型紙を剥離した。次に、2枚の2次樹脂組成物フィルムの間にプリプレグ中間材を挟み込み、プレスロールを用いて加熱、加圧して、プリプレグ中間材に2次樹脂組成物が含浸されたプリプレグを得た（CF目付268g/m<sup>2</sup>、樹脂含有率（Rc）34質量

%)。

[0097] (3) プリプレグの樹脂含有率（以下「R<sub>c</sub>」と略す）測定

JIS K7071（1988）に記載のある「単位面積当たりプリプレグ質量、単位面積当たり炭素繊維質量、樹脂質量含有率及び繊維質量含有率」の試験方法に従い、R<sub>c</sub>を測定した。具体的には、各実施例および比較例で得られたプリプレグから縦100×横100mmの試験片を切り出し、質量を測定した。次いで、23℃の温度において、試験片をビーカーに入れて約200mlのメチルエチルケトン（MEK）を入れ、15分間超音波照射を行い攪拌した後、CFをピンセットで採取し、別のビーカーに入れた。上記採取したCFに対して上記と同様の洗浄操作をあと2回繰り返し行い、計3回目の操作終了後、CFを予め質量を測定したガラスフィルタ上に移し、吸引ろ過した。吸引ろ過後、CFをガラスフィルタごと、105℃の温度で90分間、乾燥機中で乾燥し、デシケーター中で45分間以上冷却した後、CFが載せられたままのガラスフィルタの質量を測定し、予め測定していたガラスフィルタの質量を差し引いた値をCFの質量とした。次いで、はじめに測定したプリプレグの質量からCFの質量を引くことで、樹脂の質量とした。この樹脂の質量をプリプレグの質量で除することで、R<sub>c</sub>を算出した。測定は3回行い、平均値をプリプレグのR<sub>c</sub>とした。また、同様の測定をプリプレグ中間材についても行った。

[0098] (4) エポキシ樹脂組成物の最低粘度

(2) のプリプレグ作製に用いた1次樹脂組成物フィルムと2次樹脂組成物フィルムから同一面積の樹脂組成物をそれぞれのフィルムから採取し、混合してエポキシ樹脂組成物を準備した。そのエポキシ樹脂組成物について、動的粘弾性測定装置（ARES：TA Instruments製）で測定開始温度40℃、平行プレート直径40mm、平行プレート間隔1mm、角周波数10rad/s、2℃/分の昇温速度で、貯蔵弾性率と損失弾性率が同じ値になるまでオートストレインモードでの昇温測定を行った。得られた粘度曲線より、最低値となる粘度をエポキシ樹脂組成物の最低粘度

とした。

[0099] (5) 導電性粒子の粒径の測定、変動係数、尖度、D50、D99

2次樹脂組成物フィルムをレーザー顕微鏡（デジタルマイクロスコープVHX-5000：（株）キーエンス製、以下、VHX-5000）にて200倍以上に拡大して観察を行い、任意に選んだ粒子1000個の粒子（一次粒子）について、観察される画像における外周に内接する円の直径を粒径として計測した。但し、内接円の直径が0.5  $\mu\text{m}$ 未満である粒子は計測の対象外とした。粒径は、小数点第2位までマイクロメートル単位で求め、小数点第2位で四捨五入し、小数点第1位までの値を得た。その1000個の導電性粒子について、平均径（ $\mu\text{m}$ ）と標準偏差（ $\mu\text{m}$ ）を求めた。標準偏差（ $\mu\text{m}$ ）を平均径（ $\mu\text{m}$ ）で除することで、変動係数（%）を求めた。尖度はその1000個の粒子の粒径に基づいて、式3を用いて計算した。なお、上記平均径（ $\mu\text{m}$ ）は、1000個の粒子の粒径の相加平均であり、式3におけるD<sub>ave</sub>にも相当する。また、その1000個について、1000個の粒子の粒径を小さい順に並べて、500番目と501番目の粒子の径の平均をD50（ $\mu\text{m}$ ）、990番目と991番目の粒子の径の平均をD99（ $\mu\text{m}$ ）とした。

[0100] (6) 導電性粒子の体積固有抵抗

MCP-PD51型粉体抵抗測定システム（日東精工アナリティクス社製）を用いて、4探針電極を有する円筒型セルに、各導電性粒子の試料をサンプルとしてセットした。試料に60 MPaの圧力を加えた状態で試料の厚さと抵抗値を測定し、体積固有抵抗を計算した。

[0101] (7) 導電性粒子の真球度

2次樹脂組成物フィルムをVHX-5000にて200倍以上に拡大して観察を行い、任意に選んだ粒子1000個の粒子（一次粒子）について、観察される画像における外周に内接する円の直径と、外接する円の直径を計測した。但し、内接円の直径が0.5  $\mu\text{m}$ 未満の粒子は計測対象外とした。上記内接円の直径を外接円の直径で除し、100を乗じてその粒子の真球度（

%)とした。1000個の導電性粒子の真球度の中央値、すなわち真球度を小さい順から並べたときに500番目の粒子の真球度と501番目の粒子の真球度の平均値を、その導電性粒子の真球度とした。

[0102] (8) 導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%までの存在率

前記(2)で作製したプリプレグを、平行に置いた2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板間に圧力を印加することなく挟持して密着させ、7日間かけて徐々に150℃迄温度を上昇させてゲル化および硬化させて板状の硬化物を作製した。硬化後、密着面と垂直な方向(厚み方向)に切断し、断面を研磨後、VHX-5000で200倍以上に拡大し、プリプレグの硬化物の上下面が視野内に納まるようにして写真撮影した。断面写真の横方向に(プリプレグの硬化物の幅方向)で任意に選ばれる5ヵ所でポリ四フッ化エチレン樹脂板間の間隔を測定し、その平均値をプリプレグの硬化物の平均厚みとした。上記写真にて、プリプレグの硬化物の両表面から、プリプレグの平均厚みの15%の深さの位置に、プリプレグの硬化物の表面と平行な線を2本引き、プリプレグの硬化物の表面と該平行線間に存在する全導電性粒子の合計面積 $S_1$ と、プリプレグの硬化物の厚み全体にわたって存在する全導電性粒子の合計面積 $S_2$ を求めた。 $S_1$ を $S_2$ で除することで、導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%までの存在率とした。

[0103] (9) CF層の層間の導電率の測定

(2)で作製したプリプレグに含まれるCFの長手方向を $0^\circ$ とし、 $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]$ 2s構成で積層し、合計16プライの疑似等方予備積層体とした。得られた予備積層体をオートクレーブにセットし、0.6MPaの圧力で、室温から180℃の温度まで1分間に1.7℃ずつ昇温し、180℃の温度下で2時間かけて硬化して幅350mm、奥行350mmのCFRPを得た。重心を一定に保った状態で四辺を切り落とし幅300mm、奥行300mmの直方体のCFRPとした(図1のa)。また、同様にして、(3)で作製したプリプレグについても幅300mm、奥行300mmの直方体のCFRPを得た。

[0104] 得られたCFRPパネルのそれぞれについて、各辺の中点を対辺間で結ぶ線（図1のb、b'）の交点を頂点の1つとし、CFRPのパネルの外形に相似の長さ8mm×幅8mmの直方体4つ（図1のc）を切り出し（試験片A）、また、また、CFRPのパネルの角を頂点の1つとし、CFRPのパネルの外形に相似の長さ8mm×幅8mmの直方体4つ（図1のd）を切り出した（試験片B）。切り出した試験片Aおよび試験片Bのそれぞれについて、図1の位置関係におけるbと平行な2辺のうち右側に対応した辺を持つ断面を層間の導電率の測定面（電圧測定面）とした。試験片の厚み方向の両端部を研磨し、表面の樹脂を除去してCF層を露出させた。研磨面以外の測定面を含めた4つの断面をマスキングした後、研磨した両面に白金を蒸着して電極とし、マスキングを除去することで導電性評価用のサンプルを得た。次いで電圧測定面が上面になるように移動ステージ上に載置した。載置された試験片に対して、前記白金電極にデジタルマルチメーター（アドバンテスト（株）製R6451Aデジタルマルチメーター）を接続し、前記白金電極間に一定の電流密度（電流値：I<sub>a</sub>）となるように電圧を印加した。一方、電圧計（前記デジタルマルチメーターを用いた）を用い、一方の端子を前記白金電極（基部電極）の一方に接続し、他方は探針（マイクロマニピュレータプローブ）として用いた。探針を電圧測定面の基部電極側から他方の白金電極の側に向かって当該他方の白金電極まで走査し、走査した距離に対する探針と基部電極間の電圧との関係をプロットし、得られたグラフから、CF層に対応する区間および層間樹脂層に対応する区間を割り出し、層間樹脂層に対応する区間の各々について、層間樹脂層の厚み（走査した長さ）と当該層間樹脂層に探針が入った時の電圧と当該層間樹脂層から探針が出る時の電圧の差の絶対値（電圧変化量）を求めた。CFRPの層間の導電率は、下式で求めた。

[0105] CFRPの層間の導電率（S/m）＝{（走査がされた層間樹脂層の厚みの総和（m））×I<sub>a</sub>（A）}／{（走査がされた層間樹脂層の電圧変化量の総和（V））×S<sub>3</sub>（m<sup>2</sup>）}

ここで、 $S_3$ は試験片の断面積であり、 $64 \times 10^{-6} \text{ (m}^2\text{)}$ である。

[0106] この測定を探針の位置を変えて5回行い、得られたCFRPの層間の導電率の相加平均を最終的なCFRPの層間の導電率とした。

[0107] なお、探針の走査は走査線および電圧測定面の試料の厚み方向に平行な辺が等間隔になるよう行った。また、CF層に対応する区間および層間樹脂層に対応する区間の割り出しは、走査した距離に対する探針と基部電極間の電圧との関係をプロットし、その曲線の変曲点を以て行うものとする

4つの試験片A全てについて上記と同様の測定を行い、測定結果の算術平均値をパネル中央部のCFRPの層間の導電率( $P_{cc} \text{ (S/m)}$ )とした。また、4つの試験片B全てについても試験片Aと同様の測定を行い、測定結果の算術平均値をパネル端部のCFRPの層間の導電率( $P_{tc} \text{ (S/m)}$ )とした。

[0108] (10) 層間の導電率のばらつきの判定

(9)で得られた層間の導電率について、前記 $P_{cc}$ 、および、 $P_{tc}$ から、CFRP成形体内の導電率の変化率を式4により求めた。この値が、25%以下の場合が優、25%を超え35%以下の場合が良、35%を超え50%以下の場合が可、50%よりも大きい場合を不可とし、優、良、可、を合格とした。

[0109] 導電率の変化率(%) =  $|P_{tc} - P_{cc}| \div (P_{tc} \text{と} P_{cc} \text{との平均}) \times 100$  : (式4)

(11) 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数

(9)と同様の方法で幅300mm、長さ300mmの正方形のCFRPを作製し、CFRPのパネル中央部分(図1のc)の4つの試験片の中から、図1のb'に対して線対称な関係の任意な2つの試験片を選択し、図1のbに対応した辺を持つ断面を研磨し、その後光学顕微鏡で500倍に拡大して、パネル厚さ方向に対して7プライ目と8プライ目の層間を確認できる断面写真を撮像領域が重複しないよう無作為に1つの試験片当たり10領域の合計20領域(写真として20枚)取得した。取得した各断面写真について

、隣接するCF層間に存在する層間樹脂層の厚さ（層間における各測定点でのCFRP厚さ方向へのCF間距離）を、図1のbに対応した辺に沿って5  $\mu\text{m}$  間隔で100点読み取った。読み取った計2000点から層間樹脂層の平均厚さ（ $\mu\text{m}$ ）及び標準偏差（ $\mu\text{m}$ ）を求めた。層間樹脂層の平均厚さ（ $\mu\text{m}$ ）は、各層間樹脂層の厚さの相加平均として求めた。また、標準偏差（ $\mu\text{m}$ ）を層間樹脂層の平均厚さ（ $\mu\text{m}$ ）で除した値から変動係数（%）を求めた。

[0110]     (12) CAI（CFRPの衝撃後圧縮強度）

（2）で得られたプリプレグを $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]$  2s構成で、擬似等方的に16プライ積層し、オートクレーブにて180℃の温度で2時間、圧力0.6MPa、昇温速度1.7℃/分で成形してCFRPを作製した。このCFRPから、縦150mm×横100mmのサンプルを切り出し、SACMA SRM 2R-94に従い、サンプルの中心部に6.7J/mmの落錘衝撃を与えた後、圧縮破壊試験を行い、衝撃後圧縮強度（CAI）を求めた。

[0111]     (13) CFの平均半径

（2）で得られたプリプレグを $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]$  2s構成で、擬似等方的に16プライ積層し、オートクレーブにて180℃の温度で2時間、圧力0.6MPa、昇温速度1.7℃/分で成形してCFRPを作製した。得られたCFRPサンプルを0°方向に平行に切断し、断面を得た。VHX-5000を用いて、断面に直交してCFが延在するCF層（すなわち、90°層）を観察した。得られた断面から、CF単糸の外周に内接する円の直径を算出した。断面画像中から300本のCF単糸を選んで、上記内接円の直径を計測し、算術平均を算出し、2で除することで、CFの平均半径とした。

[0112]     (14) エポキシ樹脂組成物中の非導電性ポリアミド粒子の質量割合

（2）のプリプレグ作製に用いた1次樹脂組成物フィルムと2次樹脂組成物フィルムについて、100mm四方（100mm<sup>2</sup>）のフィルムの質量（g

）を測ることで  $1 \text{ m}^2$  当たりの樹脂目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を算出した。2次樹脂組成物フィルム樹脂目付に、表1、表3、表4、表6、表7、表8における2次樹脂組成物中の非導電性ポリアミド粒子の配合割合を掛けることで2次樹脂組成物フィルム  $1 \text{ m}^2$  当たりの非導電性ポリアミド粒子の目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を算出した。この非導電性ポリアミド粒子の目付を、上で求めた1次樹脂組成物フィルム樹脂目付と2次樹脂組成物フィルム樹脂目付の和で除することで、プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物中の非導電性ポリアミド粒子の質量割合を算出した。

[0113] (実施例1)

表1に示す組成で、＜各種評価法＞(1)、(2)の方法を用いて、エポキシ樹脂組成物を調製し、次いでプリプレグを作製し、評価を行った。導電性粒子は、導電性粒子Aを用いており、D50はCFの平均半径  $3.5 \mu\text{m}$  に対して十分大きく、導電性粒子の粒度分布の変動係数は62%と十分大きかった。また、エポキシ樹脂組成物の最低粘度は  $0.9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。

[0114] ＜各種評価法＞(9)の方法を用いて層間の導電率を測定すると、導電率  $P_{tc}$  に対して、導電率  $P_{cc}$  は若干低下したものの、いずれも非常に高かった。かかる層間の導電率の低下は、プリプレグ積層体の成形時にマトリックス樹脂が流動し、パネル中央部ではパネル端部対比で層間が厚くなり、CF層を接続する導電性粒子の数が減少したために起きたと考えられる。しかしながら、層間の導電率のばらつきを示す、＜各種評価法＞(10)の式4により算出される導電率の変化率は16%と非常に小さいものであった。導電性粒子の粒度分布の変動係数が大きいため、CFRP成形体内における、CF層を接続する導電性粒子数の変化が小さかったことの影響と考えられる。CAIも航空機の1次構造材用として非常に高いものであった。

[0115] (比較例1)

用いた導電性粒子を表2の通り、導電性粒子Bとした以外は、実施例1と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。導電性粒子Bは、導電性粒子の粒度分布の変動係数が非常に小さいもの

であった。

[0116] 実施例 1 と同様に層間の導電率を測定すると、パネル端部では非常に高い層間の導電率を示し、実施例 1 と比較しても高い値であるのに対して、パネル中央部では、大きく層間の導電率が低下し、実施例 1 と比較して低かった。プリプレグ積層体成形時のマトリックス樹脂の流動によって、パネル端部に対するパネル中央部の相対的な厚膜化が生じ、パネル中央部の C F 層を接続する導電性粒子数が減少したためと考えられる。

[0117] 導電性粒子 B の粒度分布の変動係数が小さいため、C F R P 成形体内の層間厚さの変化がある所で、C F 層を接続する導電性粒子の数が大きく変化したことの影響と考えられる。

[0118] (実施例 2)

用いた導電性粒子を表 2 の通り、導電性粒子 C とした以外は、実施例 1 と同様に、樹脂フィルムとプリプレグを作製し、評価を行った。層間の導電率のばらつきは非常に小さく、層間の導電率は非常に高く、C A I も航空機の 1 次構造材用として非常に高いものであった。

[0119] (比較例 2)

用いた導電性粒子を表 2 の通り、導電性粒子 E とした以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。導電性粒子 E の粒度分布の変動係数は 28 % と、導電性粒子 B より大きいものの、十分に大きくはないため、比較例 1 と同様にパネル中央部と端部の層間の導電率の差が大きいものであった。

[0120] (実施例 3)

用いた導電性粒子を表 2 の通り、導電性粒子 F とした以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。実施例 1 と同様に、層間の導電率のばらつきは非常に小さかった。層間の導電率は非常に高く、C A I も航空機の 1 次構造材用として十分高いものであった。実施例 3 では、導電性粒子 F と同等の D 50 を有する導電性粒子 E を用いた比較例 2 に比べて、層間の導電率のばらつきは減少しており、導

電性粒子の粒度分布の変動係数の寄与が影響していると考えられる。

[0121] (実施例4)

用いた導電性粒子を表2の通り、導電性粒子Gとした以外は、実施例1と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。層間の導電率のばらつきは十分小さいものであった。ただ、導電性粒子A、CまたはFを用いた実施例1ないし実施例3に比べると、粒度分布の変動係数はより高いにも関わらず、上記導電率について若干のばらつきの増加が見られた。これは、導電性粒子Gは、導電性粒子A、CまたはFに比べD50が小さいことから、小径の導電性粒子がプリプレグ作製時にCF層内に入り込むことにより、CFRPとしたときに層間の厚みばらつきが大きくなったことが一因と考えられる。さらに、一部の粒子がCF層内に入り込むことにより、CF層を接続する導電性粒子の数のばらつきに繋がり、層間の導電率のばらつきにつながったと考えられる。すなわち、D50をCFの平均半径に対して十分大きい値、例えば、CF平均半径の4倍とすることで、層間の導電率のばらつき増加をより高い精度で抑制できることが示されている。層間の導電率は十分に高く、CAIも航空機の1次構造材用として高いものであった。

[0122] (実施例5)

用いた導電性粒子を表2の通り、導電性粒子Hとした以外は、実施例1と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。導電性粒子Hは導電性のポリアミド粒子であり、粒度分布の変動係数を所定の範囲とすることで、層間の導電率のばらつきは十分小さいものとなった。層間の導電率は非常に高く、CAIも航空機の1次構造材用として十分高いものであった。

[0123] (実施例6)

用いた導電性粒子を表2の通り、導電性粒子Dとした以外は、実施例1と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。層間の導電率のばらつきは非常に小さく、層間の導電率は非常に高いも

のであった。C A I も航空機の 1 次構造材用として非常に高いものであった。

[0124] (実施例 7)

用いた導電性粒子を表 2 の通り、導電性粒子 I とした以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。層間の導電率のばらつきは非常に小さく、層間の導電率は非常に高いものであった。C A I も航空機の 1 次構造材用として非常に高いものであった。

[0125] (実施例 8)

用いた導電性粒子を表 2 の通り、導電性粒子 J とした以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。層間の導電率のばらつきは非常に小さく、層間の導電率は非常に高いものであった。C A I は、航空機の 1 次構造材用として非常に高いものであった。

[0126] (比較例 3)

用いた導電性粒子を表 2 の通り、導電性粒子 K とした以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。導電性粒子 K の粒度分布の変動係数は 25 % と、導電性粒子 B の粒度分布の変動係数より大きいものの、十分に大きくはないため、比較例 1、比較例 2 と同様にパネル中央部と端部の層間の導電率の差が大きいものであった。

[0127] (実施例 9)

表 3 の通り、1 次樹脂組成物における熱可塑樹脂量を変更した以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。結果を表 5 に示す。樹脂組成物の最低粘度は  $0.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。層間の導電率のばらつきは、実施例 1 に比べると大きかったが、十分小さいものとなった。層間の導電率は十分高く、C A I も航空機の 1 次構造材用として十分高いものであった。

## [0128] (実施例 10)

表 4 の通り、1 次樹脂組成物における熱可塑樹脂量を変更した以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。結果を表 5 に示す。樹脂組成物の最低粘度は  $0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であった。層間の導電率のばらつきは、実施例 1、実施例 9 に比べると大きかったが、許容範囲内であった。表 5 の通り、実施例 1、実施例 9、実施例 10 の順に層間の導電率のばらつきが大きくなっている。これは最低粘度が低くなるほど、マトリックス樹脂は成形時における流動が増し、パネル中央部と端部の層間厚みのばらつきが生じ、CF 層の層間を接続する導電性粒子の個数がばらついたためと考えられる。ただし層間の導電率は高く、CAI は航空機の 1 次構造材用として十分高いものであった。

## [0129] (実施例 11)

表 6 の通り、2 次樹脂組成物における非導電性ポリアミド粒子量を変更した以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。結果を表 9 に示す。層間の導電率のばらつきは、17% と非常に小さいものであった。CAI も航空機の 1 次構造材用として十分高いものであった。

## [0130] (実施例 12)

表 6 の通り、2 次樹脂組成物における非導電性ポリアミド粒子量を変更した以外は、実施例 2 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。結果を表 9 に示す。層間の導電率のばらつきは、17% と非常に小さいものであった。CAI も航空機の 1 次構造材用として十分高いものであった。

## [0131] (実施例 13)

表 7 の通り、2 次樹脂組成物における非導電性ポリアミド粒子量を変更した以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。結果を表 9 に示す。層間の導電率のばらつきは、同じ導電性粒子を使用した実施例 1、実施例 11 に比べると大きかったが、

許容範囲内であった。実施例 1 3 は、実施例 1、実施例 1 1 と比較して層間厚さの変動係数が小さいため、C F 層の層間を接続する導電性粒子の個数が相対的に少なくなった結果、パネル中央部と端部での層間厚さの変動に起因しての C F 層を接続する導電性粒子の個数の変化の影響を受けやすかったためと考えられる。ただし層間の導電率は高く、C A I は航空機の 1 次構造材用として十分高いものであった。

[0132] (実施例 1 4)

表 8 の通り、2 次樹脂組成物における非導電性ポリアミド粒子量を変更した以外は、実施例 1 と同様に、エポキシ樹脂組成物の調製とプリプレグの作製を行い、評価を行った。結果を表 9 に示す。層間の導電率のばらつきは非常に小さく、層間の導電率は非常に高いものであった。C A I は、航空機の 1 次構造材用として許容されるものであったが、同じ導電性粒子を使用した実施例 1、実施例 1 1、実施例 1 3 と比較して低い値であった。

[0133] [表 1]

表 1

|             |                        | 1 次樹脂組成物 | 2 次樹脂組成物 |
|-------------|------------------------|----------|----------|
| エポキシ樹脂      | ELM434                 | 55       | 55       |
|             | EPICLON830             | 20       | 20       |
|             | GOT                    | 25       | 25       |
| 熱可塑性樹脂      | 5003P                  | 19       | 22       |
| 非導電性ポリアミド粒子 | ポリアミド 6                | —        | 25       |
| 導電性粒子       | 表 2 参照                 | —        | 3.0      |
| 硬化剤         | 4, 4' -DDS<br>(セイカキュア) | 40.3     | 40.3     |

[0134]

[表2-1]

| 表 2                 |                                      | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|---------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| エポキシ樹脂組成物の最低粘度      | Pa・s                                 | 0.9   | 0.9   | 0.9   | 0.9   | 0.9   | 0.9   |
|                     | 粒子名                                  | A     | C     | F     | G     | H     | D     |
|                     | D50                                  | 20.3  | 17.1  | 19.7  | 8.2   | 12.1  | 27.6  |
|                     | D99                                  | 64.4  | 53.1  | 45.4  | 60.1  | 40.4  | 66.4  |
|                     | D99/D50                              | 3.2   | 3.1   | 2.3   | 7.3   | 3.3   | 2.4   |
|                     | 変動係数                                 | 62    | 56    | 41    | 130   | 67    | 54    |
|                     | 尖度                                   | 3.2   | 3.9   | 4.2   | 4.5   | 3.3   | 3.6   |
| 導電性粒子               | 真球度                                  | 98    | 98    | 99    | 97    | 98    | 98    |
|                     | 導電性粒子のプリブレグ表面から深さ15%の存在率             | 0.99  | 0.99  | 0.99  | 0.94  | 0.98  | 0.99  |
|                     | プリブレグを構成するエポキシ樹脂組成物中の非導電ポリアミド粒子の質量割合 | 6.8   | 6.8   | 7.0   | 6.7   | 6.8   | 6.7   |
| 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数 |                                      | 32    | 31    | 28    | -     | -     | 33    |
| 層間の導電率              | パネル端部Ptc                             | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 1.9   | 2.3   | 2.2   |
|                     | パネル中央Pcc                             | 1.7   | 1.8   | 1.6   | 1.3   | 1.7   | 1.9   |
| 層間の導電率のばらつきの判定      | %                                    | 16    | 11    | 22    | 38    | 30    | 15    |
|                     | 判定                                   | 優     | 優     | 優     | 可     | 良     | 優     |
|                     | CAI                                  | 275   | 274   | 277   | 253   | 280   | 280   |

[表2-2]

表 2 (つづき)

|                                      |                      | 実施例 7 | 実施例 8 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| エポキシ樹脂組成物の最低粘度                       | Pa・s                 | 0.9   | 0.9   | 0.9   | 0.9   | 0.9   |
|                                      | 粒子名                  | I     | J     | B     | E     | K     |
|                                      | D50                  | 29.5  | 41.3  | 20.2  | 20.1  | 36.2  |
|                                      | D99                  | 71.0  | 73.3  | 32.1  | 38.4  | 53.3  |
|                                      | D99/D50              | 2.4   | 1.8   | 1.6   | 1.9   | 1.5   |
|                                      | 変動係数                 | 53    | 42    | 10    | 28    | 25    |
|                                      | 尖度                   | 3.5   | 4.3   | 6.8   | 4.9   | 6.8   |
|                                      | 真球度                  | 98    | 98    | 98    | 97    | 98    |
| 導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%の存在率             |                      | 0.98  | 0.98  | 0.97  | 0.96  | 0.98  |
| プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物中の非導電ポリアミド粒子の質量割合 |                      | 6.9   | 6.8   | 6.7   | 6.8   | 6.8   |
| 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数                  |                      | 33    | 35    | 23    | 24    | 35    |
| 層間の導電率                               | パネル端部Pt <sub>c</sub> | 2.3   | 2.4   | 2.3   | 2.2   | 2.6   |
|                                      | パネル中央P <sub>cc</sub> | 2.0   | 1.9   | 1.2   | 1.3   | 1.5   |
| 層間の導電率のばらつきの判定                       |                      | 14    | 23    | 63    | 51    | 54    |
|                                      |                      | 優     | 優     | 不合格   | 不合格   | 不合格   |
| CAI                                  |                      | 271   | 254   | 275   | 276   | 273   |
|                                      |                      | MPa   |       |       |       |       |

[表3]

表 3

|             |                        | 1 次樹脂<br>組成物 | 2 次樹脂<br>組成物 |
|-------------|------------------------|--------------|--------------|
| エポキシ樹脂      | ELM434                 | 55           | 55           |
|             | EPICLON830             | 20           | 20           |
|             | GOT                    | 25           | 25           |
| 熱可塑性樹脂      | 5003P                  | 14           | 22           |
| 非導電性ポリアミド粒子 | ポリアミド 6                | —            | 25           |
| 導電性粒子       | 表 2 参照                 | —            | 3.0          |
| 硬化剤         | 4, 4' -DDS<br>(セイカキュア) | 40.3         | 40.3         |

[0137] [表4]

表 4

|             |                        | 1 次樹脂<br>組成物 | 2 次樹脂<br>組成物 |
|-------------|------------------------|--------------|--------------|
| エポキシ樹脂      | ELM434                 | 55           | 55           |
|             | EPICLON830             | 20           | 20           |
|             | GOT                    | 25           | 25           |
| 熱可塑性樹脂      | 5003P                  | 7            | 22           |
| 非導電性ポリアミド粒子 | ポリアミド 6                | —            | 25           |
| 導電性粒子       | 表 2 参照                 | —            | 3.0          |
| 硬化剤         | 4, 4' -DDS<br>(セイカキュア) | 40.3         | 40.3         |

[0138]

[表5]

表 5

|                                      |          | 実施例 1 | 実施例 9 | 実施例 10 |
|--------------------------------------|----------|-------|-------|--------|
| エポキシ樹脂組成物の最低粘度                       | Pa・s     | 0.9   | 0.6   | 0.3    |
| 導電性粒子のプリプレグ表面から深さ 15%の存在率            | %        | 99    | 99    | 99     |
| プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物中の非導電ポリアミド粒子の質量割合 | 質量%      | 6.8   | 6.8   | 6.8    |
| 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数                  | %        | 32    | 32    | —      |
| 層間の導電率                               | パネル端部Ptc | S/m   | 2     | 2.1    |
|                                      | パネル中央Pcc | S/m   | 1.7   | 1.3    |
| 層間の導電率のばらつきの判定                       | %        | 16    | 33    | 47     |
|                                      | 判定       | 優     | 良     | 可      |
| CAI                                  | MPa      | 275   | 275   | 275    |

[0139] [表6]

表 6

|             |                      | 1次樹脂組成物 | 2次樹脂組成物 |
|-------------|----------------------|---------|---------|
| エポキシ樹脂      | ELM434               | 55      | 55      |
|             | EPICLON830           | 20      | 20      |
|             | GOT                  | 25      | 25      |
| 熱可塑性樹脂      | 5003P                | 19      | 22      |
| 非導電性ポリアミド粒子 | ポリアミド6               | —       | 35      |
| 導電性粒子       | 表2参照                 | —       | 3.2     |
| 硬化剤         | 4,4'-DDS<br>(セイカキュア) | 40.3    | 40.3    |

[0140] [表7]

表 7

|             |                      | 1次樹脂組成物 | 2次樹脂組成物 |
|-------------|----------------------|---------|---------|
| エポキシ樹脂      | ELM434               | 55      | 55      |
|             | EPICLON830           | 20      | 20      |
|             | GOT                  | 25      | 25      |
| 熱可塑性樹脂      | 5003P                | 19      | 22      |
| 非導電性ポリアミド粒子 | ポリアミド6               | —       | 55      |
| 導電性粒子       | 表2参照                 | —       | 3.5     |
| 硬化剤         | 4,4'-DDS<br>(セイカキュア) | 40.3    | 40.3    |

[0141]

[表8]

表 8

|             |                      | 1 次樹脂<br>組成物 | 2 次樹脂<br>組成物 |
|-------------|----------------------|--------------|--------------|
| エポキシ樹脂      | ELM434               | 55           | 55           |
|             | EPICLON830           | 20           | 20           |
|             | GOT                  | 25           | 25           |
| 熱可塑性樹脂      | 5003P                | 19           | 22           |
| 非導電性ポリアミド粒子 | ポリアミド 6              | —            | 15           |
| 導電性粒子       | 表 2 参照               | —            | 2.9          |
| 硬化剤         | 4,4'-DDS<br>(セイカキュア) | 40.3         | 40.3         |

[0142]

[表9]

| 表 9                                  |                          | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 1 1 | 実施例 1 2 | 実施例 1 3 | 実施例 1 4 |
|--------------------------------------|--------------------------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|
| エポキシ樹脂組成物の最低粘度                       | Pa・s                     | 0.9   | 0.9   | 0.9     | 0.9     | 1.0     | 0.8     |
|                                      | 導電性粒子のプリプレグ表面から深さ15%の存在率 | 0.99  | 0.99  | 0.99    | 0.99    | 0.99    | 0.99    |
| プリプレグを構成するエポキシ樹脂組成物中の非導電ポリアミド粒子の質量割合 |                          | 質量%   | 6.8   | 9.0     | 8.9     | 12.8    | 4.3     |
| 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数                  |                          | %     | 32    | 31      | 30      | 27      | 33      |
| 層間の導電率                               | パネル端部Ptc                 | S/m   | 2.0   | 1.9     | 1.9     | 1.8     | 2.2     |
|                                      | パネル中央Poc                 | S/m   | 1.7   | 1.6     | 1.6     | 1.3     | 1.9     |
| 層間の導電率のばらつきの判定                       |                          | %     | 16    | 17      | 17      | 32      | 15      |
|                                      |                          | 判定    | 優     | 優       | 優       | 良       | 優       |
| CAI                                  |                          | MPa   | 275   | 280     | 280     | 280     | 232     |

産業上の利用可能性

[0143] 本発明のプリプレグおよび該プリプレグを用いたCFRPは、材料に導電性が必要な産業分野に広く適用可能である。特に、航空機の構造部材に用いると、金属フォイルや金属メッシュ等の従来の耐雷システムや除電システム、電磁波シールドシステム等を軽減できるため、当該分野に好適に用いることができる。

#### 符号の説明

[0144] a : 幅300mm、長さ300mmの正方形のCFRPパネル  
b、b' : CFRPパネルの辺の中点を対辺間で結んだ線  
c : CFRPパネル中央部の試験片に対応する部分  
d : CFRPパネル端部の試験片に対応する部分

## 請求の範囲

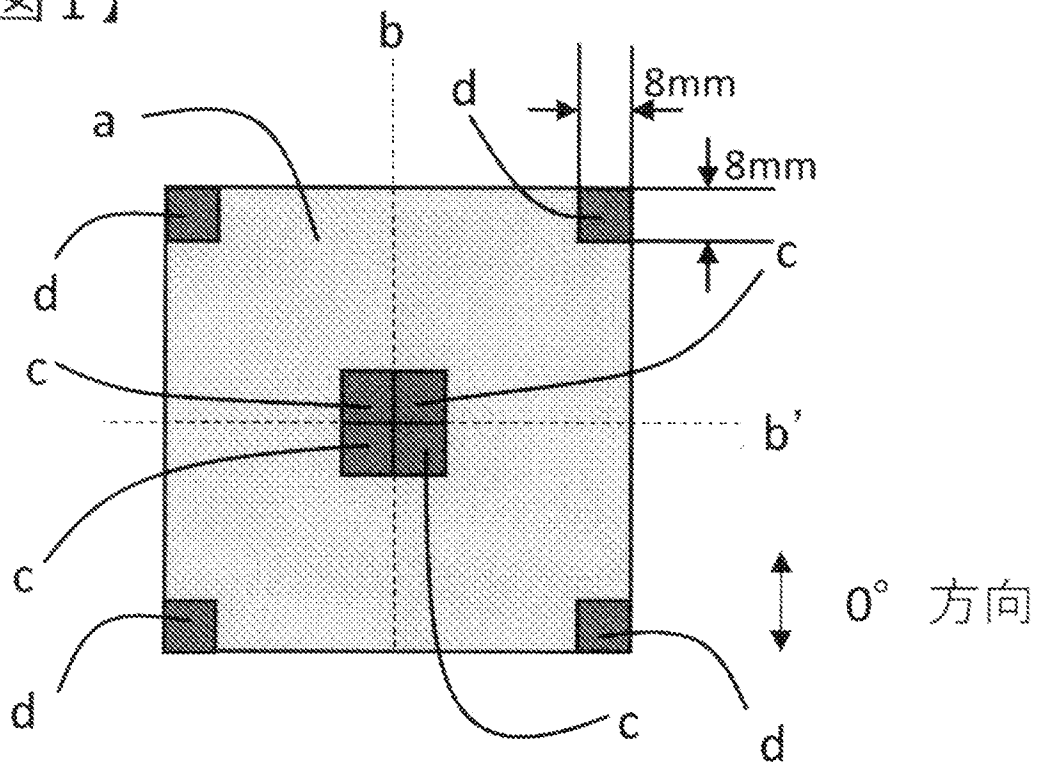
- [請求項1] 炭素繊維にマトリックス樹脂が含浸されたプリプレグであって、該マトリックス樹脂は、その全部または一部がエポキシ樹脂、硬化剤および導電性粒子を少なくとも含んだエポキシ樹脂組成物であり、前記導電性粒子は、その粒度分布において、変動係数が40%以上である、プリプレグ。
- [請求項2] 前記導電性粒子のメジアン径（D50）が炭素繊維の平均半径以上である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項3] 前記導電性粒子のD99（ $\mu\text{m}$ ）が $0.33 \times A$ 以下である、請求項1に記載のプリプレグ。ここで、Aはプリプレグ中の炭素繊維の目付を $\text{g}/\text{m}^2$ 表記した時の小数点第1位を四捨五入した値である。
- [請求項4] 前記導電性粒子のD50（ $\mu\text{m}$ ）が、 $0.18 \times A$ 以下である、請求項1に記載のプリプレグ。ここで、Aはプリプレグ中の炭素繊維の目付を $\text{g}/\text{m}^2$ 表記した時の小数点第1位を四捨五入した値である。
- [請求項5] 前記エポキシ樹脂組成物について、角周波数 $10\text{ rad/s}$ 、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で測定した時の最低粘度が $0.6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項6] プリプレグを $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]$ 2s構成で擬似等方的に16プライ積層し、オートクレーブを用いて $180^\circ\text{C}$ の温度で2時間、圧力 $0.6\text{ MPa}$ 、昇温速度 $1.7^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で加熱加圧して硬化して炭素繊維複合材料を得たとき、一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が、26%以上45%以下である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項7] 前記導電性粒子は、粒度分布における尖度が5以下である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項8] 前記導電性粒子がカーボン粒子または導電性のポリアミド粒子である、請求項1に記載のプリプレグ。
- [請求項9] さらに、非導電性のポリアミド粒子を含む、請求項1に記載のプリ

プレグ。

- [請求項10] 前記エポキシ樹脂組成物の質量を100質量%とした時、非導電性のポリアミド粒子の質量割合が、4質量%以上15質量%以下である、請求項9に記載に記載のプリプレグ。
- [請求項11] 請求項1記載のプリプレグが2シート以上積層され、加熱硬化された炭素繊維強化複合材料。
- [請求項12] 一つの層間樹脂層の中での厚さの変動係数が26%以上45%以下である、請求項11に記載の炭素繊維複合材料。
- [請求項13] 隣接する炭素繊維層間の導電率が0.1 S/m以上である、請求項11に記載の炭素繊維複合材料。
- [請求項14] 請求項11に記載の炭素繊維強化複合材料を用いて得られる構造体であって、その形状として、平板構造体、円筒構造体、箱形構造体、C形構造体、H形構造体、L形構造体、T形構造体、I形構造体、Z形構造体およびハット形構造体からなる群から選ばれる形状の構造体。

[図1]

【図 1】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/028210

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                             |                                                                              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>C08J 5/24</b> (2006.01)i<br>FI: C08J5/24 CFC<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                             |                                                                              |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B29B11/16;15/08-15/14; C08J5/04-5/10;5/24; B32B1/00-43/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08G59/00-59/72;<br>C08F 283/01;290/00-290/14;299/00-299/08; B29K63/00<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                             |                                                                              |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                             |                                                                              |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No.                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2012/124450 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 20 September 2012 (2012-09-20)<br>whole document, particularly, claims, examples | 1-14                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2013-173812 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 05 September 2013 (2013-09-05)<br>whole document                                  | 1-14                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2015-519459 A (HEXCEL COMPOSITES LIMITED) 09 July 2015 (2015-07-09)<br>whole document                                    | 1-14                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | JP 2011-168792 A (HEXCEL COMPOSITES LIMITED) 01 September 2011 (2011-09-01)<br>whole document                               | 1-14                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2015/146781 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 October 2015 (2015-10-01)<br>whole document                                   | 1-14                                                                         |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2022/004586 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 06 January 2022 (2022-01-06)<br>whole document                                   | 1-14                                                                         |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                             |                                                                              |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                             |                                                                              |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>09 October 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                             | Date of mailing of the international search report<br><b>22 October 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)</b><br><b>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</b><br><b>Japan</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                             | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/028210**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2023/074733 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 May 2023 (2023-05-04)<br>whole document | 1-14                  |
| -----     |                                                                                       |                       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/028210**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                                                                                                                                                                           | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| WO                                        | 2012/124450 | A1 | 20 September 2012                    | US 2013/0344305 A1<br>whole document, particularly,<br>claims, examples<br>EP 2687557 A1                                                                                                                                          |                                      |
| JP                                        | 2013-173812 | A  | 05 September 2013                    | (Family: none)                                                                                                                                                                                                                    |                                      |
| JP                                        | 2015-519459 | A  | 09 July 2015                         | US 2014/0217332 A1<br>whole document<br>GB 201210602 D<br>WO 2013/186389 A1<br>EP 2861657 A1<br>AU 2013276404 A<br>CA 2875635 A<br>CN 104379650 A<br>KR 10-2015-0023734 A<br>RU 2015100898 A<br>BR 112014031120 A<br>ES 2710929 T |                                      |
| JP                                        | 2011-168792 | A  | 01 September 2011                    | US 2008/0295955 A1<br>whole document<br>GB 622060 D<br>WO 2008/056123 A1<br>EP 2069138 A1<br>CN 101588919 A<br>ES 2874484 T                                                                                                       |                                      |
| WO                                        | 2015/146781 | A1 | 01 October 2015                      | US 2017/0226299 A1<br>whole document<br>EP 3093308 A1<br>KR 10-2016-0116021 A<br>CN 106133036 A                                                                                                                                   |                                      |
| WO                                        | 2022/004586 | A1 | 06 January 2022                      | US 2023/0339222 A1<br>whole document<br>EP 4140676 A1                                                                                                                                                                             |                                      |
| WO                                        | 2023/074733 | A1 | 04 May 2023                          | (Family: none)                                                                                                                                                                                                                    |                                      |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08J 5/24(2006.01)i

FI: C08J5/24 CFC

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））

B29B11/16;15/08-15/14; C08J5/04-5/10;5/24; B32B1/00-43/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C08G59/00-59/72; C08F 283/01;290/00-290/14;299/00-299/08; B29K63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年

日本国公開実用新案公報1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2012/124450 A1（東レ株式会社） 20.09.2012（2012-09-20）<br>文献全体、特に請求の範囲、実施例 | 1-14           |
| A               | JP 2013-173812 A（東レ株式会社） 05.09.2013（2013-09-05）<br>文献全体              | 1-14           |
| A               | JP 2015-519459 A（ヘクセル コンポジット、リミテッド） 09.07.2015（2015-07-09）<br>文献全体   | 1-14           |
| A               | JP 2011-168792 A（ヘクセル コンポジット、リミテッド） 01.09.2011（2011-09-01）<br>文献全体   | 1-14           |
| A               | WO 2015/146781 A1（東レ株式会社） 01.10.2015（2015-10-01）<br>文献全体             | 1-14           |
| A               | WO 2022/004586 A1（東レ株式会社） 06.01.2022（2022-01-06）<br>文献全体             | 1-14           |

☒ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“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

09.10.2024

国際調査報告の発送日

22.10.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

大村 博一 4F 3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

|                 |                                                                |                |
|-----------------|----------------------------------------------------------------|----------------|
| C. 関連すると認められる文献 |                                                                |                |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A               | WO 2023/074733 A1 (東レ株式会社) 04.05.2023 (2023 - 05 - 04)<br>文献全体 | 1-14           |
|                 |                                                                |                |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/028210

| 引用文献  |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献        |                 |    | 公表日 |
|-------|-------------|----|------------|--------------------|-----------------|----|-----|
| WO    | 2012/124450 | A1 | 20.09.2012 | US                 | 2013/0344305    | A1 |     |
|       |             |    |            | 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例 |                 |    |     |
|       |             |    |            | EP                 | 2687557         | A1 |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |
| JP    | 2013-173812 | A  | 05.09.2013 | (ファミリーなし)          |                 |    |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |
| JP    | 2015-519459 | A  | 09.07.2015 | US                 | 2014/0217332    | A1 |     |
|       |             |    |            | 文献全体               |                 |    |     |
|       |             |    |            | GB                 | 201210602       | D  |     |
|       |             |    |            | WO                 | 2013/186389     | A1 |     |
|       |             |    |            | EP                 | 2861657         | A1 |     |
|       |             |    |            | AU                 | 2013276404      | A  |     |
|       |             |    |            | CA                 | 2875635         | A  |     |
|       |             |    |            | CN                 | 104379650       | A  |     |
|       |             |    |            | KR                 | 10-2015-0023734 | A  |     |
|       |             |    |            | RU                 | 2015100898      | A  |     |
|       |             |    |            | BR                 | 112014031120    | A  |     |
|       |             |    |            | ES                 | 2710929         | T  |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |
| JP    | 2011-168792 | A  | 01.09.2011 | US                 | 2008/0295955    | A1 |     |
|       |             |    |            | 文献全体               |                 |    |     |
|       |             |    |            | GB                 | 622060          | D  |     |
|       |             |    |            | WO                 | 2008/056123     | A1 |     |
|       |             |    |            | EP                 | 2069138         | A1 |     |
|       |             |    |            | CN                 | 101588919       | A  |     |
|       |             |    |            | ES                 | 2874484         | T  |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |
| WO    | 2015/146781 | A1 | 01.10.2015 | US                 | 2017/0226299    | A1 |     |
|       |             |    |            | 文献全体               |                 |    |     |
|       |             |    |            | EP                 | 3093308         | A1 |     |
|       |             |    |            | KR                 | 10-2016-0116021 | A  |     |
|       |             |    |            | CN                 | 106133036       | A  |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |
| WO    | 2022/004586 | A1 | 06.01.2022 | US                 | 2023/0339222    | A1 |     |
|       |             |    |            | 文献全体               |                 |    |     |
|       |             |    |            | EP                 | 4140676         | A1 |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |
| WO    | 2023/074733 | A1 | 04.05.2023 | (ファミリーなし)          |                 |    |     |
| ----- |             |    |            |                    |                 |    |     |