

(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
2019年10月31日(31.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/208242 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/015807
- (22) 国際出願日: 2019年4月11日(11.04.2019)
- (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 2018-086158 2018年4月27日(27.04.2018) JP
特願 2018-173427 2018年9月18日(18.09.2018) 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: 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). 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). 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).
- (74) 代理人: 特許業務法人 酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

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

(54) 発明の名称: プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料

(57) Abstract: Provided are: a prepreg which can give a carbon-fiber-reinforced composite material excellent in terms of mode-I interlaminar toughness and mode-II interlaminar toughness; and the carbon-fiber-reinforced composite material. The prepreg comprises constituent elements [A] to [C] and satisfies requirements [I] to [III]. [A]: Carbon fibers coated with a sizing agent [B]: An epoxy resin having a specific structure [C]: A hardener for [B] [I]: An epoxy resin composition comprising constituent elements [B] and [C] has a nematic-isotropic phase transition temperature in the range of 130-180 °C. [II]: The prepreg, when isothermally held at 100°C for 30 minutes and then examined by wide-angle X-ray diffraction at 100°C, does not have a higher-order structure derived from a diffraction angle 2θ of 1.0-6.0°. [III]: The prepreg, when isothermally held at 180°C for 2 hours and then examined by wide-angle X-ray diffraction at 180°C, has a higher-order structure derived from a diffraction angle 2θ of 1.0-6.0°.

(57) 要約: モードI層間靱性とモードII層間靱性に優れた炭素繊維強化複合材料が得られるプリプレグ、および炭素繊維強化複合材料を提供するため、下記構成要素 [A] ~ [C] を含み、かつ条件 [I] ~ [III] を満たすプリプレグとする。 [A]: サイジング剤塗布炭素繊維 [B]: 特定の構造を有するエポキシ樹脂 [C]: [B] の硬化剤 [I]: 構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物が、ネマチック等方相転移温度を130~180°Cの温度範囲に有する。 [II]: 100°C、30分間等温保持した後のプリプレグが、100°Cにおける広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0 \sim 6.0^\circ$ に由来する高次構造を有さない。 [III]: 180°C、2時間等温保持した後のプリプレグが、180°Cにおける広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0 \sim 6.0^\circ$ に由来する高次構造を有する。

WO 2019/208242 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、優れたモードⅠ層間靱性、モードⅡ層間靱性を兼ね備えた炭素繊維強化複合材料が得られるプリプレグ、および炭素繊維強化複合材料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、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が、そして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に優れたエポキシ樹脂が多く用いられている。

[0003] 炭素繊維強化複合材料は、炭素繊維とマトリックス樹脂を必須の構成要素とする不均一材料であり、そのため炭素繊維の配列方向の物性とそれ以外の方向の物性に大きな差が存在する。例えば、炭素繊維層間破壊の進行し難さを示す層間靱性は、炭素繊維の強度を向上させるのみでは、抜本的な改良に結びつかないことが知られている。特に、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする炭素繊維強化複合材料は、マトリックス樹脂の低い靱性を反映し、炭素繊維の配列方向以外からの応力に対し、破壊され易い性質を持っている。そのため、航空機構造材のように高い強度と信頼性を必要とする用途に向けては、繊維方向強度を確保しつつ、層間靱性を始めとする炭素繊維の配列方向以外からの応力に対応することができる複合材料物性の改良を目的に、種々の技術が提案されている。

[0004] 近年、航空機構造材への炭素繊維強化複合材料の適用部位が拡大していることに加えて、発電効率やエネルギー変換効率の向上を目指した風車ブレードや各種タービンへの炭素繊維強化複合材料の適用も進んでおり、肉厚な部材、また3次元的な曲面形状を有する部材への適用検討が進められている。このような肉厚部材、あるいは曲面部材に引っ張りや圧縮の応力が負荷された場合、プリプレグ繊維層間への面外方向への引き剥がし応力が発生し、層間に開口モードによる亀裂が生じ、その亀裂の進展により部材全体の強度、剛性が低下し、全体破壊に到る場合がある。この応力に対抗するための、開口モード、すなわちモードⅠでの層間靱性が必要になる。高いモードⅠ層間靱性を有する炭素繊維強化複合材料を得るには、マトリックス樹脂自体の高い靱性が必要となる。マトリックス樹脂の靱性を改良するため、マトリックス樹脂にゴム成分を配合する方法（特許文献1参照。）、熱可塑性樹脂を配合する方法（特許文献2参照。）が知られていた。また、インターリーフと呼ばれる一種の接着層ないしは衝撃吸収層を層間に挿入する方法（特許文献3参照）、および粒子により層間を強化（特許文献4参照）する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2001-139662号公報
特許文献2：特開平7-278412号公報
特許文献3：特開昭60-231738号公報
特許文献4：特公平6-94515号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、特許文献1や特許文献2に記載の方法では、マトリックス樹脂の靱性改良効果は十分なものではなかった。また、特許文献3や特許文献4に記載の方法では、モードⅠ層間靱性に対しては効果があるものの、モード

I層間靱性に対しては、十分な効果が得られるものではなかった。そこで、本発明の目的は、モードI層間靱性およびモードII層間靱性ともに優れた炭素繊維強化複合材料が得られるプリプレグ、および炭素繊維強化複合材料を提供することにある。

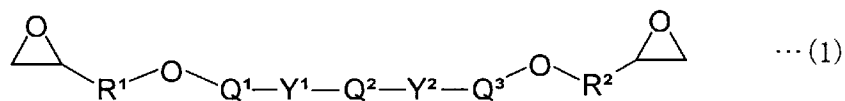
課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決する本発明のプリプレグは、下記構成要素 [A] ~ [C] を含み、かつ条件 [I] ~ [III] を満たすプリプレグである。

[A] : サイジング剤塗布炭素繊維

[B] : 一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂

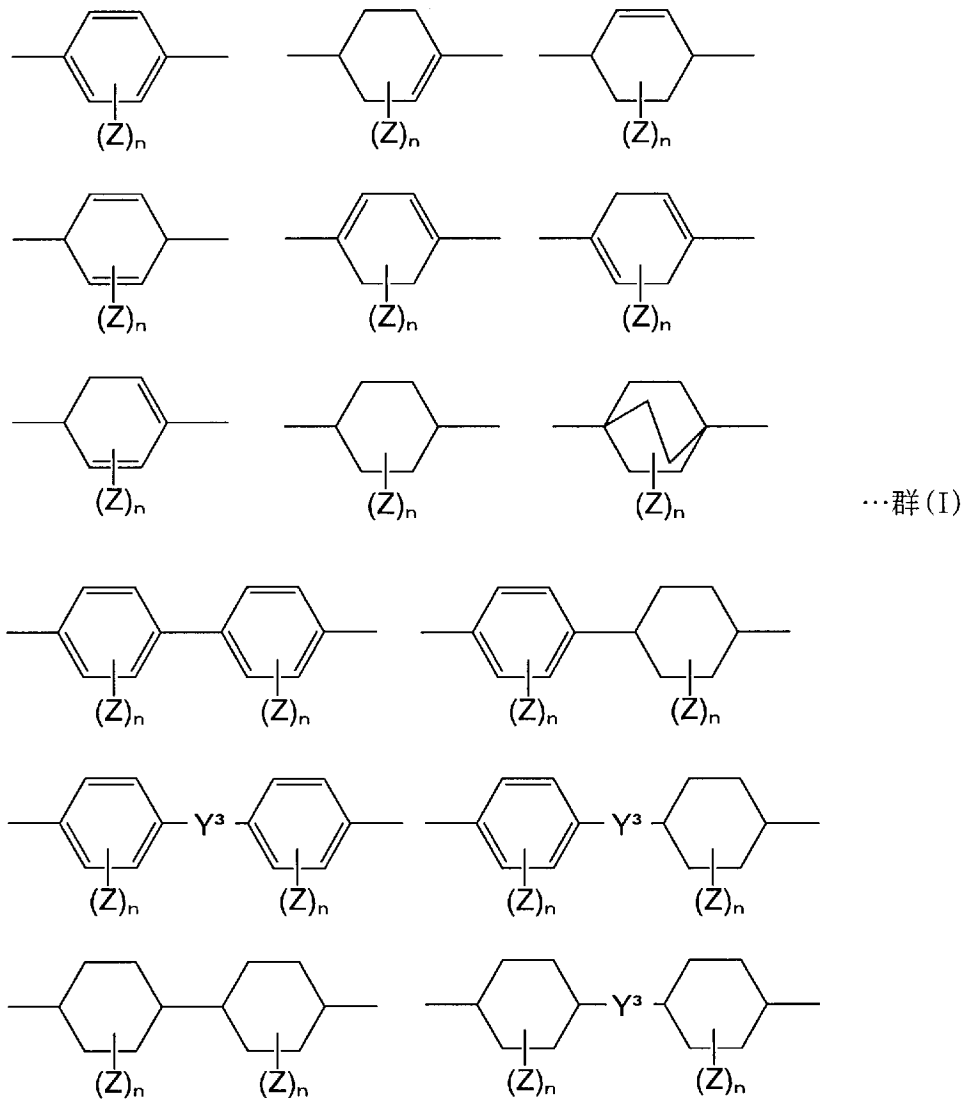
[0008] [化1]



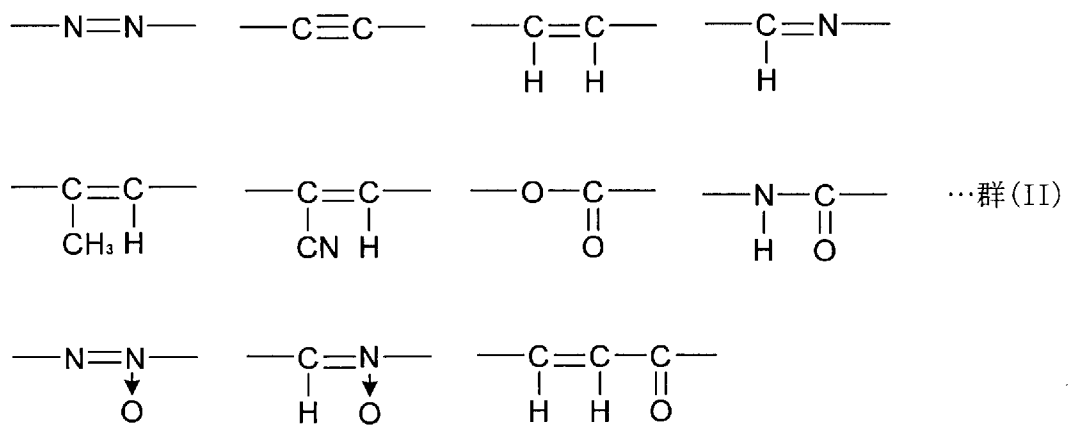
一般式 (1) 中 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 はそれぞれ群 (I) より選択される 1 種の構造を含む。一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。群 (I) 中の Z は各々独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。 n は各々独立に 0 ~ 4 の整数を示す。一般式 (1) および群 (I) 中の Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、単結合もしくは群 (II) から 1 つ選択される。

[0009]

[化2]



[化3]



[C] : [B] の硬化剤

[I] : 構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物が、ネマチックー等方相転移温度を $130 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に有する。

[II] : 100°C 、30分間等温保持した後のプリプレグが、 100°C における広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0 \sim 6.0^{\circ}$ に由来する高次構造を有さない。

[III] : 180°C 、2時間等温保持した後のプリプレグが、 180°C における広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0 \sim 6.0^{\circ}$ に由来する高次構造を有する。

[0010] また、本発明の炭素繊維強化複合材料は、上記プリプレグが硬化されてなる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、モードI層間靱性とモードII層間靱性ともに優れた炭素繊維強化複合材料が得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]モードI層間靱性 (G_{Ic}) の測定方法を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の構成要素 [A] サイジング剤塗布炭素繊維は、サイジング剤の効果によりハンドリング性が優れるとともに、炭素繊維表面に存在するサイジング剤とマトリックス樹脂が反応することで、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面接着性が優れた炭素繊維強化複合材料が得られる。本発明の構成要素 [A] は連続繊維であり、ここでいう連続繊維とは、平均繊維長が 100mm 以上であることを意味する。

[0014] 本発明の構成要素 [A] におけるサイジング剤の付着量は、サイジング剤塗布炭素繊維 100 質量部に対して、 0.1 質量部以上であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3.0$ 質量部、さらに好ましくは $0.2 \sim 3.0$ 質量部の範囲である。サイジング剤の付着率の測定方法は、サイジング剤塗布炭素繊維を $2 \pm 0.5\text{g}$ 採取し、窒素雰囲気中 450°C にて加熱処理を 15 分間行ったときの該加熱処理前後の質量変化量を加熱処理前の質量で除し

た値の質量%である。

[0015] 本発明の構成要素 [A] は、アセトニトリルとクロロホルムを体積比 9 対 1 で混合した溶液で洗浄した後に洗浄後炭素繊維に残留するサイジング剤付着率がサイジング剤塗布炭素繊維に対して 0.08 質量%以上であることが好ましい。より好ましくは 0.08 ~ 3.0 質量%、さらに好ましくは 0.14 ~ 0.30 質量%の範囲である。洗浄後のサイジング剤の付着率がかかる範囲であると、炭素繊維とサイジング剤の界面接着が良好となり、炭素繊維強化複合材料とした際に高い剪断靱性を発現させることができる。ここで言う「洗浄後のサイジング剤付着率」とは、次のように測定されて算出されるものである。サイジング剤塗布炭素繊維 2 ± 0.5 g をアセトニトリルとクロロホルムを体積比 9 対 1 で混合した溶液 10 ml に浸漬し、超音波洗浄を 20 分間行うことで炭素繊維からサイジング剤を溶出させた後、十分に乾燥させて洗浄後炭素繊維の質量を測定する。さらにこの洗浄後炭素繊維を窒素雰囲気中 450°C にて加熱処理を 15 分間行う。このときの該加熱処理前後の質量変化量を、加熱処理前のサイジング剤塗布炭素繊維の質量で除した値の質量%を洗浄後のサイジング剤付着率とする。

[0016] 本発明において、サイジング剤はエポキシ化合物を含むことが好ましい。サイジング剤に含まれるエポキシ化合物としては、例えば脂肪族エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物があり、これらを単独で用いてもよいし、併用してもよい。

[0017] 脂肪族エポキシ化合物のみからなるサイジング剤が塗布されてなる炭素繊維はマトリックス樹脂との接着性が高いことが確認されている。そのメカニズムは確かではないが、脂肪族エポキシ化合物は柔軟な骨格および自由度が高い構造に由来して、炭素繊維表面のカルボキシル基および水酸基との官能基と脂肪族エポキシ化合物が強い相互作用を形成することが可能であると考えられる。

[0018] 芳香族エポキシ化合物のみからなるサイジング剤が塗布されてなる炭素繊維は、サイジング剤とマトリックス樹脂との反応性が低く、プリプレグを長

期保管した場合の物性変化が小さいという利点がある。また、剛直な界面層を形成することができるという利点もある。

[0019] 脂肪族エポキシ化合物と芳香族エポキシ化合物を混合した場合、より極性の高い脂肪族エポキシ化合物が炭素繊維側に多く偏在し、炭素繊維と逆側のサイジング層の最外層に極性の低い芳香族エポキシ化合物が偏在しやすいという現象が見られる。このサイジング層の傾斜構造の結果として、脂肪族エポキシ化合物は炭素繊維近傍で炭素繊維と強い相互作用を有することで炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性を高めることができる。また、外層に多く存在する芳香族エポキシ化合物は、サイジング剤塗布炭素繊維をプリプレグにした場合には脂肪族エポキシ化合物をマトリックス樹脂から遮断する役割を果たす。このことにより、脂肪族エポキシ化合物とマトリックス樹脂中の反応性の高い成分との反応が抑制されるため、長期保管時の安定性が発現される。

[0020] サイジング剤塗布炭素繊維とマトリックス樹脂とからなる炭素繊維強化複合材料において、炭素繊維近傍のいわゆる界面層は、炭素繊維あるいはサイジング剤の影響を受け、マトリックス樹脂とは異なる特性を有する場合がある。サイジング剤に含まれるエポキシ化合物が芳香環を1個以上有すると、剛直な界面層が形成され、炭素繊維とマトリックス樹脂との間の応力伝達能力が向上し、炭素繊維強化複合材料の0°引張強度等の力学特性が向上する。また、芳香環により疎水性が向上することにより、脂肪族エポキシ化合物に比べて炭素繊維との相互作用が弱く、脂肪族エポキシ化合物を覆い、サイジング層外層に存在することができる。このことにより、サイジング剤塗布炭素繊維をプリプレグに用いた場合、長期間保管した場合の経時変化を抑制することができ好ましい。エポキシ化合物が芳香環を2個以上有することで、芳香環による長期安定性の向上するため好ましい。エポキシ化合物が有する芳香環の数の上限は特にないが、10個あれば力学特性およびマトリックス樹脂との反応の抑制の観点から十分である。

[0021] 本発明において、炭素繊維に塗布されたサイジング剤のエポキシ当量は3

50～550 g/m²であることが好ましい。550 g/m²以下であることで、サイジング剤が塗布されてなる炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性が向上するため好ましい。また、350 g/m²以上であることで、プリプレグに該サイジング剤塗布炭素繊維を用いた場合に、プリプレグに用いている樹脂成分とサイジング剤との反応を抑制することができるため、プリプレグを長期保管した場合にも得られた炭素繊維強化複合材料の物性が良好になるため好ましい。本発明におけるサイジング剤が塗布されてなる炭素繊維のエポキシ当量とは、サイジング剤塗布繊維をN，N-ジメチルホルムアミドに代表される溶媒中に浸漬し、超音波洗浄を行うことで繊維から溶出させたのち、塩酸でエポキシ基を開環させ、酸塩基滴定で求めることができる。エポキシ当量は360 g/m²以上が好ましく、380 g/m²以上がより好ましい。また、530 g/m²以下が好ましく、500 g/m²以下がより好ましい。なお、炭素繊維に塗布されたサイジング剤のエポキシ当量は、塗布に用いるサイジング剤のエポキシ当量および塗布後の乾燥での熱履歴などにより、制御することができる。

[0022] 本発明の構成要素 [A] の繊維形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、単一のトウ、織物、ニット、および組紐などの繊維構造物が用いられる。2種類以上の炭素繊維や、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、PBO繊維、高強力ポリエチレン繊維、アルミナ繊維および炭化ケイ素繊維などの他の強化繊維と組み合わせて用いても構わない。

[0023] 炭素繊維としては、具体的にはアクリル系、ピッチ系およびレーヨン系等の炭素繊維が挙げられ、特に引張強度の高いアクリル系の炭素繊維が好ましく用いられる。

[0024] かかるアクリル系の炭素繊維は、例えば、次に述べる工程を経て製造することができる。アクリロニトリルを主成分とするモノマーから得られるポリアクリロニトリルを含む紡糸原液を、湿式紡糸法、乾湿式紡糸法、乾式紡糸法、または熔融紡糸法により紡糸する。紡糸後の凝固糸は、製糸工程を経て

、プリカーサーとし、続いて耐炎化および炭化などの工程を経て炭素繊維を得ることができる。

[0025] 炭素繊維の形態としては、有撚糸、解撚糸および無撚糸等を使用することができるが、有撚糸の場合は炭素繊維を構成するフィラメントの配向が平行ではないため、得られる炭素繊維強化複合材料の力学特性の低下の原因となることから、炭素繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスが良い解撚糸または無撚糸が好ましく用いられる。

[0026] 本発明の構成要素 [A] は、表面に存在するサイジング剤との接着性を向上させるために、通常、酸化処理が施され、酸素含有官能基が導入されることが好ましい。酸化処理方法としては、気相酸化、液相酸化および液相電解酸化が用いられるが、生産性が高く、均一処理ができるという観点から、液相電解酸化が好ましく用いられる。

[0027] 本発明において、液相電解酸化で用いられる電解液としては、酸性電解液およびアルカリ性電解液が挙げられる。接着性の観点からアルカリ性電解液中で液相電解酸化した後、サイジング剤を塗布することがより好ましい。

[0028] 酸性電解液としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、および炭酸等の無機酸、酢酸、酪酸、シュウ酸、アクリル酸、およびマレイン酸等の有機酸、または硫酸アンモニウムや硫酸水素アンモニウム等の塩が挙げられる。なかでも、強酸性を示す硫酸と硝酸が好ましく用いられる。

[0029] アルカリ性電解液としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化バリウム等の水酸化物の水溶液、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムおよび炭酸アンモニウム等の炭酸塩の水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムおよび炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩の水溶液、アンモニア、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびヒドラジンの水溶液等が挙げられる。なかでも、マトリックス樹脂の硬化阻害を引き起こすアルカリ金属を含まないという観点から、炭酸アンモニウムおよび炭酸

水素アンモニウムの水溶液、あるいは、強アルカリ性を示す水酸化テトラアルキルアンモニウムの水溶液が好ましく用いられる。

[0030] 本発明において用いられる電解液の濃度は、0.01～5モル／リットルの範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.1～1モル／リットルの範囲内である。電解液の濃度が0.01モル／リットル以上であると、電解処理電圧が下げられ、運転コストに有利になる。一方、電解液の濃度が5モル／リットル以下であると、安全性の観点から有利になる。

[0031] 本発明において用いられる電解液の温度は、10～100℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10～40℃の範囲内である。電解液の温度が10℃以上であると、電解処理の効率が向上し、運転コストに有利になる。一方、電解液の温度が100℃以下であると、安全性の観点から有利になる。

[0032] 本発明において、液相電解酸化における電気量は、炭素繊維の炭化度に合わせて最適化することが好ましく、高弾性率の炭素繊維に処理を施す場合、より大きな電気量が必要である。

本発明において、液相電解酸化における電流密度は、電解処理液中の炭素繊維の表面積1m²当たり1.5～1000アンペアの範囲内であることが好ましく、より好ましくは3～500アンペア／m²の範囲内である。電流密度が1.5アンペア／m²以上であると、電解処理の効率が向上し、運転コストに有利になる。一方、電流密度が1000アンペア／m²以下であると、安全性の観点から有利になる。

[0033] また、本発明において、電解処理で採用する電解電気量の総量は、炭素繊維1g当たり3～300クーロンであることが好ましい。電解電気量の総量が3クーロン／g以上とすることで、炭素繊維表面に十分に官能基を付与でき、マトリックス樹脂と炭素繊維の界面接着性が優れたものとなる。一方、電解電気量の総量が300クーロン／g以下とすることで炭素繊維単繊維表面の欠陥拡大を抑制し、炭素繊維の強度低下を低減できる。

[0034] 本発明で用いる構成要素[A]は、引張弾性率が200～440GPaの

範囲であることが好ましい。炭素繊維の引張弾性率は、炭素繊維を構成する黒鉛構造の結晶度に影響され、結晶度が高いほど弾性率は向上する。この範囲であると炭素繊維強化複合材料に剛性、強度のすべてが高いレベルでバランスするために好ましい。より好ましい弾性率は、230～400 GPaの範囲内であり、さらに好ましくは260～370 GPaの範囲内である。ここで、炭素繊維の引張弾性率は、JIS R7601 (2006) に従い測定された値である。

炭素繊維の市販品としては、“トレカ (登録商標)” T800G-24K、“トレカ (登録商標)” T300-3K、“トレカ (登録商標)” T700G-12K、および“トレカ (登録商標)” T1100G-24K (以上東レ (株) 製) などが挙げられる。

[0035] 本発明において用いられる構成要素 [A] は、単繊維織度が0.2～2.0 dtexであることが好ましく、より好ましくは0.4～1.8 dtexである。単繊維織度が0.2 dtex以上であると、撚糸時においてガイドローラーとの接触による炭素繊維の損傷が起こり難く、またエポキシ樹脂組成物の含浸処理工程においても同様の損傷を抑制することができる。単繊維織度が2.0 dtex以下であると、炭素繊維にエポキシ樹脂組成物を充分に含浸することができ、耐疲労性の低下を防止することができる。

[0036] 本発明において用いられる構成要素 [A] は、一つの繊維束中のフィラメント数が2500～50000本の範囲であることが好ましい。フィラメント数が2500本以上であると、繊維配列の蛇行が起こり難く、強度低下を抑制することができる。また、フィラメント数が50000本以下であると、プリプレグ作製時あるいは成形時にエポキシ樹脂組成物の含浸が容易となる。フィラメント数は、より好ましくは2800～40000本の範囲である。

[0037] 本発明の構成要素 [A] は、X線光電子分光法により測定される繊維表面の酸素 (O) と炭素 (C) の原子数の比である表面酸素濃度 (O/C) が、0.10以上であることが好ましい。より好ましくは0.10～0.50の

範囲内のものであり、さらに好ましくは0.14~0.30の範囲内のものであり、特に好ましくは0.14~0.20の範囲内のものである。表面酸素濃度(O/C)が0.10以上であることにより、炭素繊維表面の酸素含有官能基を確保し、マトリックス樹脂との強固な接着を得ることができる。また、表面酸素濃度(O/C)が0.50以下であることにより、酸化による炭素繊維自体の強度の低下を抑えることができるため好ましい。

[0038] 炭素繊維の表面酸素濃度は、X線光電子分光法により、次の手順に従って求められるものである。まず、溶剤で炭素繊維表面に付着している汚れなどを除去した炭素繊維を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拵げて並べた後、X線源として $Al K_{\alpha 1, 2}$ を用い、試料チャンバー中を $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ に保ち、光電子脱出角度 90° で測定した。測定時の帯電に伴うピークの補正值として C_{1s} のメインピーク(ピークトップ)の結合エネルギー値を284.6 eVに合わせる。 C_{1s} ピーク面積は、282~296 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求め、 O_{1s} ピーク面積は、528~540 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求められる。表面酸素濃度(O/C)は、上記 O_{1s} ピーク面積の比を装置固有の感度補正值で割ることにより算出した原子数比で表す。X線光電子分光法装置として、アルバック・ファイ(株)製ESCA-1600を用いる場合、上記装置固有の感度補正值は2.33である。

[0039] 本発明における構成要素[A]について、次の方法で規定される界面剪断強度(IFSS)は25MPa以上であることが好ましく、より好ましくは29MPa以上、さらに好ましくは40MPa以上である。界面剪断強度が高いと、炭素繊維とエポキシ樹脂との接着性も高い傾向があり、高いモードI層間靱性およびモードII層間靱性を発現する。ここで、本発明における「界面剪断強度」は、炭素繊維の単繊維とビスフェノールA型エポキシ樹脂との界面剪断強度のことであり、次のように測定して算出される値である。

[0040] 以下、界面剪断強度の測定方法について説明する。測定にあたっては、D r z a l, L. T., M a s t e r, S c i, E n g. A 1 2 6, 2 8 9 (

1990)を参考にして行う。

すなわち、ビスフェノールA型エポキシ化合物“jER(登録商標)”828(三菱ケミカル(株)製)100質量部とメタフェニレンジアミン(シグマアルドリッチジャパン(株)製)14.5質量部を、それぞれ容器に入れ、その後、上記のjER828の粘度低下とメタフェニレンジアミンの溶解のため、75℃の温度で15分間加熱する。その後、両者をよく混合し、80℃の温度で約15分間真空脱泡を行う。

次に、炭素繊維束から単繊維を抜き取り、ダンベル型モールドの長手方向に単繊維に一定張力を与えた状態で両端を接着剤で固定する。その後、炭素繊維およびモールドに付着した水分を除去するため、80℃の温度で30分間以上真空乾燥を行う。ダンベル型モールドはシリコーンゴム製で、注型部分の形状は、中央部分巾5mm、長さ25mm、両端部分巾10mm、全体長さ150mmとする。

[0041] 上記の真空乾燥後のモールド内に、調製した樹脂を流し込み、オーブンをういて、昇温速度1.5℃/分で75℃の温度まで上昇し2時間保持後、昇温速度1.5℃/分で125℃の温度まで上昇し2時間保持後、降温速度2.5℃/分で30℃の温度まで降温する。その後、脱型して試験片を得る。

上記の手順で得られた試験片に繊維軸方向(長手方向)に歪速度0.3%/秒で引張力を与え、歪みを12%生じさせた後、偏光顕微鏡により試験片中心部22mmの範囲における繊維破断数N(個)を測定する。次に、平均破断繊維長laを、 $la(\mu m) = 22 \times 1000(\mu m) / N(\text{個})$ の式により計算する。次に、平均破断繊維長laから臨界繊維長lcを、 $lc(\mu m) = (4/3) \times la(\mu m)$ の式により計算する。さらに、ストランド引張強度 σ と炭素繊維単系の直径dを測定し、次式より算出した値を本発明における「界面剪断強度」とする。

・界面剪断強度IFSS(MPa) = $\sigma(\text{MPa}) \times d(\mu m) / (2 \times lc)(\mu m)$ 。

[0042] 本発明のプリプレグを硬化させてなる炭素繊維強化複合材料は、エポキシ

樹脂組成物の硬化物が高次構造を有することで、驚くべきことに優れたモードⅠ層間靱性、モードⅡ層間靱性を発現する。これは、炭素繊維強化複合材料内にクラックが進展する際、エポキシ樹脂組成物の硬化物中に存在する高次構造を崩すのにエネルギーを多く必要とするためと考えられる。

ここでいう高次構造とは、エポキシ樹脂組成物の硬化後又は半硬化後に分子が配向配列している状態を意味し、例えば、硬化物中に結晶構造又は液晶構造が存在する状態を意味する。

[0043] エポキシ樹脂組成物の硬化物中の高次構造の有無についても、前記したように偏光顕微鏡を用いた光学的異方性の有無を調べることで確かめることができる。光学的異方性を有する構造のサイズが可視光波長オーダー同等以上の場合には、クロスニコル状態での偏光顕微鏡にて干涉模様を観察される。高次構造を形成していない、もしくは形成された高次構造のサイズが可視光波長オーダーより小さい場合には、光学的異方性を有しないため干涉模様は観察されない。高次構造としてスメクチック構造形成の場合には、バトネ組織、フォーカルコニックファン組織、オイリーストリーク組織といった干涉模様が偏光顕微鏡により観察される。

[0044] 以下、本発明のプリプレグが充足する条件 [11]、[111] について説明する。本発明のプリプレグは、100℃、30分間の等温保持の条件では、エポキシ樹脂組成物中にスメクチック構造を形成せず（条件 [11]）、180℃、2時間の等温保持の条件では、エポキシ樹脂組成物中にスメクチック構造を形成する（条件 [111]）。エポキシ樹脂組成物が100℃でスメクチック構造を形成してしまう場合には、粘度が十分に低下せず、構成要素 [A] との濡れ性が悪化したり、構成要素 [A] の表面に存在するサイジング剤との反応が難しくなる。その結果、エポキシ樹脂と炭素繊維の接着性が低い炭素繊維強化複合材料となる。エポキシ樹脂組成物の粘度を十分に低下させ、構成要素 [A] 表面のサイジングと反応させるという観点から、エポキシ樹脂組成物は、100℃、30分間等温保持条件でスメクチック構造を形成しないことが重要である。

[0045] また、本発明のプリプレグは、180℃、2時間保持の条件で、エポキシ樹脂組成物中にスメクチック構造を形成することで、高いモードⅠ層間靱性、モードⅡ層間靱性を発現する。エポキシ樹脂組成物がスメクチック構造を形成している場合には、X線回折測定において一般的には回折角度 $2\theta \leq 10^\circ$ の領域にピークが観測される。この範囲のピークの有無により、エポキシ樹脂組成物中のスメクチック構造の有無を確認することができる。このピークは、構成要素[B]中、または、構成要素[C]中または、構成要素[B]、[C]両方中に存在するメソゲン構造（ビフェニル基、ターフェニル基、ターフェニル類縁基、アントラセン基、これらがアゾメチン基、又はエステル基で接続された基等）に基づく周期構造（高次構造）に起因する。

[0046] 本発明のプリプレグが、条件[11]、[111]を充足することを確かめる具体的な手法について説明する。本発明のプリプレグ1プライを長さ20mm、幅10mmにカットした測定試料を用意する。広角X線回折装置（D8 DISCOVER；BRUKER AXS社製）に取り付けられた温度制御装置（FP82；メトラートレド社製）内に測定試料をセットし、2次元での広角X線回折測定を行う。条件[11]は、温度制御装置を用いて40℃から2℃/分で100℃まで測定試料を昇温し、100℃到達から30分間保持し、30分間経過直後の広角X線回折測定によって得られた回折パターンについて、 $2\theta = 1.0^\circ \sim 6.0^\circ$ の間のピークの有無を確認する。条件[111]は、温度制御装置を用いて40℃から2℃/分で180℃まで測定試料を昇温し、180℃到達から2時間保持し、経過直後の広角X線回折測定によって得られた回折パターンについて、 $2\theta = 1.0^\circ \sim 6.0^\circ$ の間のピークの有無を確認する。

[0047] 条件[111]について、エポキシ樹脂組成物の高次構造は構成要素[A]の炭素繊維に対していずれの方向を向いても良いが、炭素繊維軸に対して垂直な方向のみ周期構造を有する場合、炭素繊維由来の強いピークにより、X線回折ではエポキシ樹脂組成物由来のピークが観測できないことがある。その場合、炭素繊維を除いた樹脂組成物にてX線回折により測定を行うこと

で、周期構造の有無の確認できる。別の確認手法としては、放射光の利用も有効である。ビーム径を数 μm 程度まで絞りこむことにより、構成要素 [A] を除いた、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物のみの測定が可能となり、高次構造形成の有無を確認することが可能となる。

[0048] 本発明のプリプレグおよび炭素繊維強化複合材料は、エポキシ樹脂組成物の硬化物が、分子異方性を示す樹脂領域を含むことが好ましい。ここでいう分子異方性を有する樹脂領域とは、 $1\mu\text{m}$ 径以上の大きさで分子が一方向配列した配向ドメインを示す。確認方法としては、例えば、炭素繊維強化複合材料中の樹脂領域の5～10箇所について、任意の方位を 0° とし、偏光方位を $0^\circ \sim 150^\circ$ まで 30° 間隔で変化させて偏光IRあるいは偏光ラマン分光を測定し、偏光方位に対して信号強度の変化の有無をみることで確認することができる。分子異方性を持たないエポキシ樹脂組成物では、偏光方位に対して強度変化は見られない。

[0049] X線回折によって観測される回折角度 $2\theta = 1.0^\circ \sim 6.0^\circ$ に由来する高次構造を、硬化後に樹脂組成物が有する範囲において本発明の炭素繊維強化複合材料の成形条件は特に限定されないが、成形温度が高すぎると、使用する装置や副資材に高い耐熱性が必要となり、炭素繊維強化複合材料の製造コストが高額となる。また、成形温度が低すぎると、構成要素 [B] [C] の反応に長時間を要し、これも製造コストの増加をまねく恐れがある。成形に用いる最高温度は、 $100 \sim 220^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

[0050] 本発明のプリプレグにおける構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物は、条件 [1] として、 $130^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲にネマチック一等方相転移温度を有する。一般的に、エポキシ樹脂組成物単独での熱伝導性や樹脂韌性は、エポキシ樹脂組成物の硬化物中に占める前記高次構造の割合が増えるに伴い向上する。硬化物中に占める高次構造の割合を増やすためには、硬化不良を引き起こさない温度範囲で、液晶状態を維持したまま非液

晶構造（等方的な構造）部分をなるべく含まないように硬化させることが有効である。多くの場合はネマチック相（液晶状態）から硬化開始しスメクチック相へと構造形成を進行させる。言い換えれば、樹脂靱性、熱伝導性向上のためには、ネマチックー等方相転移が起きず硬化後も液晶構造を維持するエポキシ樹脂組成物や、ネマチックー等方相転移温度がより高いエポキシ樹脂組成物の方が好ましいことになる。これに対して本発明では、エポキシ樹脂組成物単独ではなく、炭素繊維強化複合材料の特に、モードⅠ層間靱性やモードⅡ層間靱性といった力学試験の場合には、硬化物中に前記高次構造を十分大きな割合で存在させることに加えて、炭素繊維界面との接着性を向上させることの両方を同時に成立させると、エポキシ樹脂組成物の硬化物の高い樹脂物性が十分に生かされ、顕著に、モードⅠ層間靱性やモードⅡ層間靱性が向上することを見出した。条件〔Ⅰ〕は、その両方を満たすための条件である。条件〔Ⅰ〕を満たせば、硬化物が高い樹脂靱性を発現するとともに、ネマチック相から等方相への相転移に伴い、樹脂粘度が低下することで構成要素〔A〕との濡れ性が良くなり、構成要素〔A〕表面に存在するサイジング剤と十分に反応が可能となる。結果として、本発明のプリプレグを硬化して得られる炭素繊維強化複合材料において、樹脂と炭素繊維の界面接着性が向上する。ネマチックー等方相転移温度を180℃より高い温度にもつ場合には、樹脂粘度低下が十分にせず、構成要素〔A〕表面に存在するサイジング剤と樹脂との反応が十分に起こらないため、構成要素〔A〕とエポキシ樹脂組成物との界面接着性が十分に向上しない。その結果、条件〔Ⅰ〕を満たすエポキシ樹脂組成物と比較してモードⅡ層間靱性は低くなる。また、ネマチックー等方相転移温度が130℃より低い場合には、構成要素〔B〕および〔C〕を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物中に含まれる高次構造の割合が減り、樹脂靱性自体が低下してしまうため、条件〔Ⅰ〕を満たす場合と比較してモードⅠ層間靱性およびモードⅡ層間靱性は低くなる。

[0051] ネマチックー等方相転移温度は、構成要素〔B〕および〔C〕を含むエポキシ樹脂組成物について昇温過程におけるクロスニコル状態での偏光顕微鏡

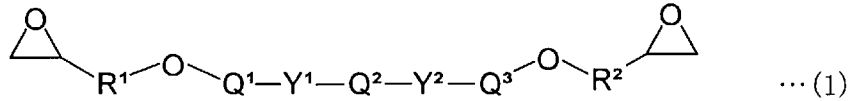
観察により決定できる。クロスニコル状態での偏光顕微鏡観察では、エポキシ樹脂組成物がネマチック相を形成している場合、シュリーレン組織、糸状組織、砂状組織、ドロプレット組織等の干渉模様が観察される。一方で、ネマチック相を形成していない場合（等方相の場合）には、樹脂の光学的等方性により光が透過せず、前記干渉模様は観察されない。等方相である場合、視野は暗い領域として観察される。本発明の構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物は、昇温に伴い、ネマチック相から等方相へ相転移していく様子が観察される。この時、ネマチック相から等方相への相転移が急激には起こらず、ネマチック相と等方相の共存状態を経ることがある。以下、ネマチックー等方相転移温度を決定する具体的な手法を示す。構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物の倍率 300 倍の偏光顕微鏡観察画像を 40℃～190℃まで、昇温速度 2℃/分の昇温過程を 5℃刻みで取得し、取得した画像の中で、等方相（干渉模様が観察されない領域）の占有する面積の割合が、ネマチック相と等方相を合わせたエポキシ樹脂組成物全体の面積の 40%以上となる最低温度を本発明の条件 [1] におけるネマチックー等方相転移温度と定義する。ここでは、ネマチック相もしくは等方相以外の領域、例えば、構成要素 [B] および [C] に不溶な成分を含む場合には、前記面積の算出にはそれら不溶な成分は関与しない。また、各面積は画像を二値化することで算出できる。

[0052] 構成要素 [B] は、本発明のプリプレグおよび炭素繊維強化複合材料中のエポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を有するために、メソゲン構造を分子内に有したエポキシ樹脂である。メソゲン構造（ビフェニル基、ターフェニル基、ターフェニル類縁基、アントラセン基、これらがアゾメチン基、又はエステル基で接続された基等）を有することで、その構造に由来する高次構造（周期構造ともいう）が形成される。

構成要素 [B] は、下記一般式（1）で表される構造を有するエポキシ樹脂である。

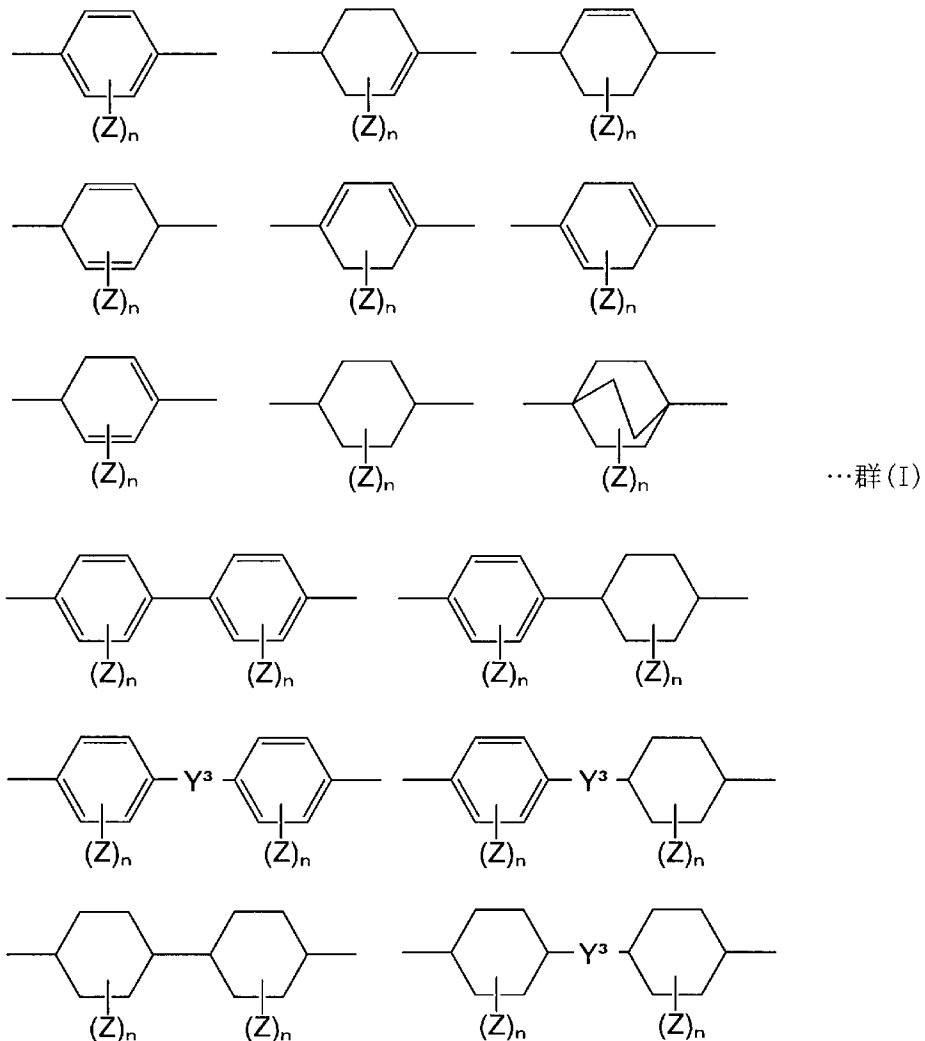
[0053]

[化4]

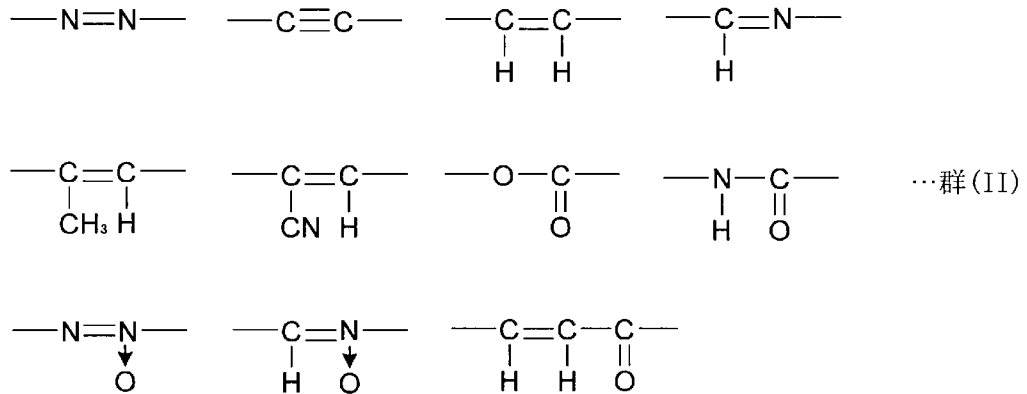


一般式 (1) 中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 はそれぞれ群 (1) より選択される1種の構造を含む。一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。一般式 (1) 中の Z は各々独立に、炭素数1~8の脂肪族炭化水素基、炭素数1~8の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。 n は各々独立に0~4の整数を示す。一般式 (1) および群 (1) 中の Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、単結合もしくは群 (11) より1つ選択される。

[0054] [化5]



[0055] [化6]



群(1)におけるZは、各々独立に、炭素数1~4の脂肪族炭化水素基、炭素数1~4の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、又は塩素原子であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが更に好ましい。群(1)におけるnは、各々独立に、0~2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。

[0056] 構成要素[B]が液晶性エポキシ樹脂である場合、エポキシ樹脂中のメソゲン構造の割合が多い方が硬化後に高次構造を形成し易いが、メソゲン構造の割合が多過ぎると軟化点が高くなり、ハンドリング性が低下する。そのため、一般式(1)中のメソゲン構造の数は2つが特に好ましい。ここで、本発明における軟化点とは、JIS-K7234(1986)規定の環球法により、リングに注型した試料を浴槽中にて昇温し、試料にセットした球が光センサーを横切ったときの温度を示す。

[0057] 一般式(1)中のQ¹、Q²、Q³がベンゼン環を含むと、構成要素[B]の構造が剛直になるため高次構造形成し易くなり、韌性向上に有利となるため好ましい。また、一般式(1)中のQ¹、Q²、Q³が脂環式炭化水素を含むと、軟化点が低くなりハンドリング性が向上するため、これも好ましい態様となる。構成要素[B]のエポキシ樹脂は、1種類単独で用いても良く、2種類以上を併用しても良い。

[0058] 構成要素 [B] は公知の方法により製造することができ、特許第4619770号公報、特開2005-206814、特開2010-241797、特開2011-98952号公報、特開2011-74366号公報、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, 3631 (2004) 等に記載の製造方法を参照することができる。

[0059] 構成要素 [B] の具体例としては、1, 4-ビス {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} シクロヘキサン、1- {3-メチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル-4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} シクロヘキサン、1, 4-ビス {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1- {3-メチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1- {2-メチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1- {3-エチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1- {2-エチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1- {3-n-プロピル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1- {3-イソプロピル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -1-シクロヘキセン、1, 4-ビス {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -2-シクロヘキセン、1- {3-メチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -2-シクロヘキセン、1, 4-ビス {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -2, 5-シクロヘキサジエン、1- {3-メチル-4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -4- {4- (オキシラニルメトキシ) フェニル} -2, 5-シクロヘキサジエン、1, 4-ビス {4- (オキシラニルメト

キシ) フェニル} - 1, 5-シクロヘキサジエン、 1 - {3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 4 - {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 1, 5-シクロヘキサジエン、 1, 4-ビス {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 1, 4-シクロヘキサジエン、 1 - {3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 4 - {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 1, 4-シクロヘキサジエン、 1, 4-ビス {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 1, 3-シクロヘキサジエン、 1 - {3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 4 - {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 1, 3-シクロヘキサジエン、 1, 4-ビス {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} ベンゼン、 1 - {3-メチル-4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} - 4 - {4-(オキシラニルメトキシ) フェニル} ベンゼン、 1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート}、 1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 2-メチルベンゾエート}、 1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 3-メチルベンゾエート}、 1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 3, 5-ジメチルベンゾエート}、 1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 2, 6-ジメチルベンゾエート}、 2-メチル-1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート}、 2-メトキシ-1, 4-フェニレン-ビス (4-ヒドロキシベンゾエート)、 2-メチル-1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 2-メチルベンゾエート}、 2-メチル-1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 3-メチルベンゾエート}、 2-メチル-1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 3, 5-ジメチルベンゾエート}、 2-メチル-1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) - 2, 6-ジメチルベンゾエート}、 2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン-ビス {4-(2, 3-エポキシプロポキシ) ベンゾエート}、 2, 6-ジメチル-1

, 4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3-メチルベンゾエート}、2,6-ジメチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンゾエート}、2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート}、2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2,6-ジメチルベンゾエート}、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート}、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3-メチルベンゾエート} および 2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンゾエート}、2-メチル-1,4-フェニレン-ビス {4-(3-オキサ-5,6-エポキシヘキシルオキシ)ベンゾエート} 4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル 4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル 4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2-メチルベンゾエート、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル 4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3-メチルベンゾエート、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル 4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3-エチルベンゾエート、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル 4-(2,3-エポキシプロポキシ)-2-イソプロピルベンゾエートおよび 4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル 4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンゾエート、1,4-ビス {4-(3-オキサ-5,6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1-{4-(3-オキサ-5,6-エポキシヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル}-4-{4-(3-オキサ-5,6-エポキシヘキシルオキシ)フェニル}-1-シクロヘキセン、1,4-ビ

ス {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} - 1 - シクロヘキセン、1 - {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) - 3 - メチルフェニル} - 4 - {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} - 1 - シクロヘキセン、1, 4 - ビス {4 - (4 - メチル - 4, 5 - エポキシペンチルオキシ) フェニル} - 1 - シクロヘキセン、1, 4 - ビス {4 - (3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} ベンゼン、1 - {4 - (3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) - 3 - メチルフェニル} - 4 - {4 - (3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} ベンゼン、1, 4 - ビス {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} ベンゼン、1 - {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) - 3 - メチルフェニル} - 4 - {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} ベンゼン、1, 4 - ビス {4 - (4 - メチル - 4, 5 - エポキシペンチルオキシ) フェニル} ベンゼン、1, 4 - ビス {4 - (3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} シクロヘキサンの、1 - {4 - (3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) - 3 - メチルフェニル} - 4 - {4 - (3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} シクロヘキサン、1, 4 - ビス {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} シクロヘキサン、1 - {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) - 3 - メチルフェニル} - 4 - {4 - (5 - メチル - 3 - オキサ - 5, 6 - エポキシヘキシルオキシ) フェニル} シクロヘキサン、1, 4 - ビス {4 - (4 - メチル - 4, 5 - エポキシペンチルオキシ) フェニル} シクロヘキサンなどが挙げられ、中でも、硬化後の高次構造の形成、ハンドリング性、原料の入手容易性から、1 - (3 - メチル - 4 - オキシラニルメトキシフェニル) - 4 - (4 - オキシラニルメトキシフェニル) - 1 - シクロヘキセン、2 - メチル - 1, 4 - フェニレン - ビス {4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) ベンゾエート}、

4 - {4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) ベンゾエート、4 - {4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル} シクロヘキシル 4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) - 3 - メチルベンゾエートが特に好ましい。

[0060] 構成要素 [B] は、一般式 (1) で表される構造を有するエポキシ樹脂の一部が硬化剤等により重合したプレポリマーを含んでもよい。一般式 (1) で表される構造を有するエポキシ樹脂は一般に結晶化し易く、炭素繊維に含浸させるためには高温を必要とするものが多い。構成要素 [B] として一般式 (1) で表される構造を有するエポキシ樹脂の一部を重合させたプレポリマーを含むことは、結晶化が抑制される傾向にあるためハンドリング性が良くなり、好ましい態様である。

[0061] 一般式 (1) で表される構造を有するエポキシ樹脂を部分的に重合する方法としては、エポキシ樹脂を三級アミン類やイミダゾール類といったアニオン重合触媒や、三フッ化ホウ素 - アミン錯体等のルイス酸といったカチオン重合触媒により重合させても良いし、エポキシと反応可能な官能基を有するプレポリマー化剤を用いてもよい。エポキシ樹脂を部分的に重合する場合、製造するプレポリマーの分子量を制御し易いことから、プレポリマー化剤を用いた方法が好ましい。プレポリマーの分子量が大きすぎると、炭素繊維強化複合材料内の樹脂の架橋密度が下がり、耐熱性や力学特性を損なう恐れがある。

[0062] 一般式 (1) で表される構造を有するエポキシ樹脂を部分的に重合するプレポリマー化剤としては、エポキシ樹脂と反応可能な活性水素を 2 ~ 4 個有する化合物であれば特に限定されない。例えば、フェノール化合物、アミン化合物、アミド化合物、スルフィド化合物、酸無水物が挙げられる。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。活性水素が 1 個の場合、プレポリマーを用いたエポキシ樹脂の硬化物の架橋密度が低下するため、耐熱性や力学特性が低くなる恐れがある。活性水素基が 5 個以上になると、エポキシ樹脂をプレポリマ

一化する際に反応の制御が困難となり、ゲル化する恐れがある。プレポリマー化剤として、2～3個の活性水素を有するフェノール化合物は、プレポリマー化反応中のゲル化抑制と、プレポリマーの貯蔵安定性から特に好適である。

[0063] 2～4個の活性水素を有するフェノール化合物の中でも、ベンゼン環を1～2個有するフェノール化合物は、プレポリマー化したエポキシ樹脂の構造が剛直になるため高次構造形成し易くなり、靱性向上する傾向があることに加えて、プレポリマー、および一般式(1)で表される構造を有するエポキシ樹脂を含む構成要素[B]、構成要素[C]の硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物の粘度を低く抑えることができ、ハンドリング性が良くなるため好適である。

[0064] 2～3個の活性水素を有するフェノール化合物としては、例えば、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールZ、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン及びこれらの誘導体が挙げられる。誘導体としては、ベンゼン環に炭素数1～8のアルキル基等が置換した化合物が挙げられる。これらのフェノール化合物は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0065] 構成要素[B]に含まれるプレポリマーの分子量は特に制限されない。エポキシ樹脂組成物の流動性の観点から、数平均分子量は15000以下であることが好ましく、10000以下であることが好ましく、350～5000であることがさらに好ましい。本発明の数平均分子量は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー、SEC: size exclusion chromatographyともいう)により、標準ポリスチレンを用いた換算分子量を示す。

[0066] 一般式(1)で表される構造を有するエポキシ樹脂を部分的に重合してプレポリマー化する方法としては、特に制限はないが、例えば、合成溶媒中にエポキシ樹脂、上記プレポリマー化剤を溶解し、熱をかけながら攪持して合

成することができる。プレポリマー化反応時にゲル化をしない範囲において、触媒を用いても良い。溶媒を使用せずに合成することは可能であるが、構成要素 [B] は融点が高く、無溶媒ではプレポリマー化反応に高温を必要とするため、安全性の観点から合成溶媒を使用した合成法が好ましい。

[0067] 構成要素 [B] がプレポリマーを含むと結晶化が抑制される傾向にあるためハンドリング性が良くなるが、プレポリマーの含有量が多すぎると、構成要素 [B] と [C] とを含むエポキシ樹脂組成物の熔融粘度が高くなり過ぎてしまい、炭素繊維への含浸が難しくなる恐れがある。構成要素 [B] がプレポリマーを含む場合、その含有量は、構成要素 [B] に含まれるプレポリマーおよび一般式 (1) で表される構造を有するエポキシ樹脂の合計 100 質量部に対して、好ましくは 80 質量部以下、より好ましくは 5~60 質量部の範囲である。前述の GPC あるいは HPLC (High performance Liquid chromatography) 測定における全エポキシ樹脂由来ピークの面積に占めるプレポリマー由来のピーク面積の割合 (プレポリマー由来のピーク面積/全エポキシ樹脂由来のピーク面積) では、好ましくは 0.80 以下であり、より好ましくは 0.05~0.60 の範囲である。

[0068] 本発明のプリプレグは、構成要素 [B] 以外のエポキシ樹脂、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂と熱硬化性樹脂の共重合体等を含んでも良い。上記の熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂およびポリイミド樹脂等が挙げられる。これらの樹脂組成物や化合物は、単独で用いてもよいし適宜配合して用いてもよい。少なくとも液晶性を示さないエポキシ樹脂や熱硬化性樹脂を配合することは、樹脂の流動性と硬化後の耐熱性を兼ね備えるものとする。

[0069] 構成要素 [B] 以外のエポキシ樹脂として、室温 (25℃) で液状のエポキシ樹脂が好適に用いられる。ここでいう液状とは、測定される熱硬化性樹脂と同じ温度状態にある比重 7 以上の金属片を、該熱硬化性樹脂の上に置き

、重力で瞬時に埋没するとき、その熱硬化性樹脂は液状であると定義する。比重7以上の金属片としては、例えば、鉄（鋼）、鋳鉄、銅などが挙げられる。

[0070] 構成要素 [B] 以外のエポキシ樹脂のうち、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、ヒダントイン型およびレゾルシノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0071] 構成要素 [B] 以外のエポキシ樹脂のうち、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、例えば、ジアミノジフェニルメタン型、ジアミノジフェニルスルホン型、アミノフェノール型、メタキシレンジアミン型、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン型、イソシアヌレート型等のエポキシ樹脂が挙げられる。中でも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とアミノフェノール型のエポキシ樹脂が特に好ましく用いられる。

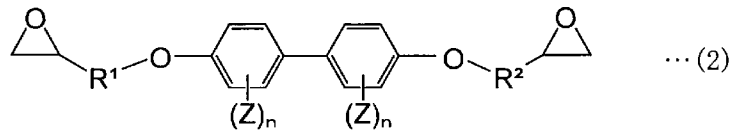
[0072] また、3官能以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型およびテトラフェニロールエタン型等のエポキシ樹脂が挙げられる。

[0073] 構成要素 [B] 以外のエポキシ樹脂として、25℃で液状のエポキシ樹脂を含む場合、構成要素 [B] をプリプレグ中のエポキシ樹脂全体100質量部に対して80～99質量部の範囲で含み、25℃で液状のエポキシ樹脂をプリプレグ中のエポキシ樹脂全体100質量部に対して1～20質量部含むことが好ましい。この範囲であれば、エポキシ樹脂組成物の硬化物中のスメックチック構造形成阻害を起こしづらく、加えて、エポキシ樹脂組成物の粘度を下げられることで、樹脂と構成要素 [A] 表面に存在するサイジング剤と

の反応性が向上し優れた接着強度をもつ炭素繊維強化複合材料が得られる。

[0074] また、次の一般式（２）で示される構造を有するエポキシ樹脂を用いることも好ましい。ビフェニル構造を分子内にもつことで、構成要素〔Ｂ〕と相溶しやすく、エポキシ樹脂組成物中およびエポキシ樹脂組成物の硬化物中における相分離を引き起こしにくい特徴がある。

[化7]



一般式（２）中の R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数１～６のアルキレン基を示す。Zは各々独立に、炭素数１～８の脂肪族炭化水素基、炭素数１～８の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。nは各々独立に０～４の整数を示す。

[0075] エポキシ樹脂組成物が、一般式（２）で表されるエポキシ樹脂を含有する場合、その配合量は、一般式（１）で表される構造を有するエポキシ樹脂、プレポリマー、その他のエポキシ樹脂の合計１００質量部に対して、１～３０質量部含むことが好ましく、１～２０質量部含むことが更に好ましい。

[0076] 本発明の構成要素〔Ｃ〕の硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤であり、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物である。硬化剤としては、具体的には、例えば、ジシアンジアミド、芳香族ポリアミン、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カルボン酸アミド、有機酸ヒドラジド、ポリメルカプタンおよび三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などが挙げられる。これらの硬化剤は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0077] 本発明の構成要素〔Ｃ〕の硬化剤は、構成要素〔Ｂ〕と構成要素〔Ｃ〕を

含むエポキシ樹脂組成物が、ネマチックー等方相転移温度を130-180℃の範囲に有するという観点から、構成要素[B]との組み合わせを考慮して選択することが好ましい。例えば、構成要素[B]単独でネマチックー等方相転移温度が130-180℃の範囲に入っていたとしても、構成要素[C]硬化剤の反応が速すぎる場合には、構成要素[B]と構成要素[C]を含むエポキシ樹脂組成物は、ネマチックー等方相転移温度を130-180℃の範囲に有するとは限らない。それは、構成要素[C]が構成要素[B]へ溶解もしくは反応開始温度に到達した瞬間に、瞬時に硬化反応が進行し、構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物が形成するネマチック相（液晶構造）が維持され、エポキシ樹脂組成物としてのネマチックー等方相転移温度が上昇する場合があるためである。その結果、樹脂粘度が十分低下せず、構成要素[A]表面のサイジング剤と十分に反応できず、エポキシ樹脂組成物と炭素繊維との界面接着性が向上しない。

[0078] 構成要素[C]として芳香族ポリアミンを用いることは、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られるため好ましい。また、芳香族ポリアミンは、エポキシ樹脂の硬化剤の中でも硬化反応が遅いため、構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物の前記した硬化進行に伴う液晶形成する時間が長くなり、高次構造を形成しやすいため好適である。芳香族ポリアミンの中でも、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物を得られることに加えて、他の芳香族ポリアミンと比べて硬化反応が遅いため、構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物の前記した硬化進行に伴う液晶形成が起こりやすい。そのため、硬化後の樹脂硬化物中に占める高次構造の割合を大きくすることができ、特に好適である。

[0079] また、ジシアンジアミドと尿素化合物、例えば、3,4-ジクロロフェニル-1,1-ジメチルウレアとの組合せ、あるいはイミダゾール類を硬化剤として用いることにより、比較的低温で硬化しながら高い耐熱耐水性が得られる。酸無水物を用いてエポキシ樹脂を硬化することは、アミン化合物硬化に比べ吸水率の低い硬化物を与える。その他、これらの硬化剤を潜在化した

もの、例えば、マイクロカプセル化したものを用いることにより、プリプレグの保存安定性、特にタック性やドレープ性が室温放置しても変化しにくい。

[0080] 構成要素 [C] としての硬化剤の添加量の最適値は、エポキシ樹脂と硬化剤の種類により異なる。例えば、芳香族ポリアミン硬化剤では、化学量論的に当量となるように添加することが好ましいが、エポキシ樹脂のエポキシ基量に対する芳香族ポリアミン硬化剤の活性水素量の比を 0.7~1.0 とすることにより、当量で用いた場合より高弾性率樹脂が得られることがあり、好ましい態様である。一方、エポキシ樹脂のエポキシ基量に対する芳香族ポリアミン硬化剤の活性水素量の比を 1.0~1.6 とすると、硬化速度の向上に加えて、高伸度樹脂が得られることがあり、これも好ましい態様である。したがって、エポキシ樹脂のエポキシ基量に対する硬化剤の活性水素量の比は、0.7~1.6 の範囲が好ましい。

[0081] 芳香族ポリアミン硬化剤の市販品としては、セイカキュア S (和歌山精化工業 (株) 製)、および 3, 3'-DAS (三井化学 (株) 製)、“Lonzacure (登録商標)” M-DEA (Lonza (株) 製)、“Lonzacure (登録商標)” M-DIPA (Lonza (株) 製)、“Lonzacure (登録商標)” M-MIPA (Lonza (株) 製) などが挙げられる。

[0082] ジシアンジアミドの市販品としては、DICY-7、DICY-15 (以上、三菱ケミカル (株) 製) などが挙げられる。ジシアンジアミドの誘導体は、ジシアンジアミドに各種化合物を結合させたものであり、エポキシ樹脂との反応物、ビニル化合物やアクリル化合物との反応物などが挙げられる。

[0083] 各硬化剤は、硬化促進剤や、その他のエポキシ樹脂の硬化剤と組み合わせても良い。組み合わせる硬化促進剤としては、ウレア類、イミダゾール類、ルイス酸触媒などが挙げられる。

かかるウレア化合物としては、例えば、N, N-ジメチル-N'-(3, 4-ジクロロフェニル)ウレア、トルエンビス(ジメチルウレア)、4, 4

’-メチレンビス（フェニルジメチルウレア）、3-フェニル-1, 1-ジメチルウレアなどを使用することができる。かかるウレア化合物の市販品としては、DCMU99（保土ヶ谷化学（株）製）、“Omicure（登録商標）”24、52、94（以上CVC Specialty Chemicals, Inc. 製）などが挙げられる。

[0084] イミダゾール類の市販品としては、2MZ、2PZ、2E4MZ（以上、四国化成（株）製）などが挙げられる。ルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素・ピペリジン錯体、三フッ化ホウ素・モノエチルアミン錯体、三フッ化ホウ素・トリエタノールアミン錯体、三塩化ホウ素・オクチルアミン錯体などの、ハロゲン化ホウ素と塩基の錯体が挙げられる。

[0085] 有機酸ヒドラジド化合物としては、硬化促進性と保存安定性から3-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸ヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボジヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、および、イソフタル酸ジヒドラジド等を好ましく挙げるることができる。これらの有機酸ヒドラジド化合物は、必要に応じて2種類以上を混合して配合して使用してもよい。有機酸ヒドラジド化合物の市販品としては、2, 6-ナフタレンジカルボジヒドラジド（（株）日本ファインケム製）、イソフタル酸ジヒドラジド（大塚化学（株）製）などが挙げられる。

[0086] 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エポキシ樹脂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。

[0087] 本発明において、構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物の130℃～150℃における最低粘度が、0.1～10.0Pa・sの範囲に入ることが好ましく、更に好ましくは、0.1～2.0Pa・sの範囲に入ることが好ましい。最低粘度がこの範囲に入ること、構成要素[A]表面に塗布されたサイジング剤と十分に反応し、樹脂と炭素繊維との間で優れた接着性を有した炭素繊維強化複合材料が得られる。

[0088] 本発明のプリプレグは、構成要素[A]～[C]だけでも、モードI層間

韌性およびモードⅠⅠ層間韌性の顕著な向上が見込めるが、更に、構成要素 [D] を後述する位置に配置させることにより、特にモードⅠⅠ層間韌性が大幅に向上する。この際のプリプレグは、構成要素 [A] に、構成要素 [B]、[C] および [D] を含むエポキシ樹脂組成物が含浸され、構成要素 [D] が片面または両面の表面近傍に局在化された構成をしている。ここでいう表面近傍に局在化とは、構成要素 [D] の90%以上が、プリプレグ表面からプリプレグ厚さの20%の深さの範囲内に存在していることを意味している。この存在率については、例えば、下記の方法で評価することができる。すなわち、プリプレグを2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板の間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に硬化温度まで温度を上昇させてゲル化、硬化させて板状のプリプレグ硬化物を作製する。得られた硬化物の、断面の顕微鏡写真を撮影する。この断面写真を用いて、構成要素 [D] がプリプレグの両面に存在している場合、プリプレグ硬化物の両面に、プリプレグ硬化物表面からプリプレグ厚さを100%とした時の20%深さ位置にプリプレグの表面と平行な線をそれぞれ、計2本引く。次に、プリプレグの表面と上記線との間に存在する構成要素 [D] の合計面積と、プリプレグの厚さに渡って存在する構成要素 [D] の合計面積をそれぞれ求め、プリプレグ厚さ100%に対して、プリプレグの表面両方から20%の深さの範囲に存在する構成要素 [D] の存在率を計算する。また、構成要素 [D] が片面に存在するプリプレグの場合、プリプレグ硬化物の片面にプリプレグ硬化物の表面から、厚さの20%の深さ位置にプリプレグ表面と平行な線を引く。次に、プリプレグ表面と上記線との間に存在する構成要素 [D] の合計面積と、プリプレグの厚みに渡って存在する構成要素 [D] の合計面積をそれぞれ求め、プリプレグ厚さ100%に対して、プリプレグの表面から20%の深さの範囲に存在する構成要素 [D] の存在率を計算する。ここで、構成要素 [D] の面積は、断面写真から構成要素 [D] 部分をくり抜き、その面積から換算して求める。また、一般に用いられる画像処理ソフトを用いて測定することも可能である。

[0089] 本発明のプリプレグとして構成要素 [D] を含む場合、プリプレグを積層、硬化させた炭素繊維強化複合材料は、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物ならびに構成要素 [A] を含む炭素繊維層と、隣接する炭素繊維層間に配置され、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物ならびに構成要素 [D] を含む層間樹脂層とを有する。炭素繊維強化複合材料は、少なくとも2層以上の炭素繊維層を有し、炭素繊維層と層間樹脂層が交互に配置された構成をしている。前記積層構成において、最上面および最下面は、炭素繊維層であっても、樹脂組成物の硬化物からなる樹脂層であっても構わない。

[0090] ここでいう層間樹脂層とは、隣接する炭素繊維層間に一様に適切な層間厚みを有する領域のことを意味し、この領域には構成要素 [A] は含まれない。なお、一様に適切な層間樹脂層厚みを有するとは、厚みが薄すぎたり、厚すぎたりする領域がなく、特に層間樹脂層厚みが1 μm 未満となり、実質的に層間樹脂層が確保されない領域の割合が30%以下であることをいう。

[0091] 本発明のプリプレグとして構成要素 [D] を含む場合、プリプレグを積層、硬化させた炭素繊維強化複合材料は、炭素繊維強化複合材料中に含まれる構成要素 [D] が層間樹脂層中に局在化した構成をしている。局在化とは、プリプレグに配合された構成要素 [D] 100%のうち90%以上が層間樹脂層中に存在していることを意味する。構成要素 [D] の局在化は以下の手法により確かめることができる。炭素繊維強化複合材料を炭素繊維に直交する方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で200倍以上に拡大し写真撮影する。写真上の無作為に選んだ領域について、炭素繊維の体積含有率（断面のためここでは面積含有率を示す）が50%となる、繊維層と平行に引いた1000 μm の長さに渡り平均化したラインを繊維層領域と層間樹脂層領域の境界とする。写真上における繊維層領域にある構成要素 [D] と、層間樹脂層領域にある構成要素 [D] を画像処理により切り抜き各面積を算出する。面積の比から炭素繊維強化複合材料中に含まれる構成要素 [D] の局在化率を求めることができる。

[0092] 層間樹脂層の平均厚みの下限は、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上である。層間樹脂層の平均厚みの上限は、好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下、さらに $70\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。層間樹脂層の厚みが薄すぎる場合には、モードⅠ層間靱性向上への効果は小さくなることがあり、また、厚すぎる場合には、相対的に炭素繊維の体積含有率を下げ、力学特性を低下させることがある。かかる層間樹脂層厚みは、例えば、以下の手順で測定することができる。炭素繊維強化複合材料を炭素繊維に直交する方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で 200 倍以上に拡大し写真撮影する。写真上の無作為に選んだ領域について、炭素繊維の体積含有率（断面のためここでは面積含有率を示す）が 50% となる、繊維層と平行に引いたラインを繊維層領域と層間樹脂層領域の境界として、 $1000\ \mu\text{m}$ の長さに渡り平均化した境界ラインを引き、その間の距離を層間樹脂層厚みとする。

[0093] 構成要素 [D] は、構成要素 [A]、[B]、[C] を用いて炭素繊維強化複合材料を製造する際に、層間樹脂層を形成するために必要な成分である。層間樹脂層を形成するスペーサーとしての役割を果たしていれば、その形態や、無機物、有機物といった物質の種類は、特に限定しない。構成要素 [B]、[C] を含む高靱性な層間樹脂層を形成することによって、本発明の炭素繊維強化複合材料は、非常に高い層間靱性を有する。

[0094] 構成要素 [D] が構成要素 [B] に不溶であると、様々な成型条件や硬化温度を用いても、層間樹脂層を安定的に形成することができるため好ましい。構成要素 [B] に不溶であるとは、構成要素 [D] を分散した構成要素 [B] からなるエポキシ樹脂組成物を加熱硬化した際に、[D] が実質的に溶解しないことを意味しており、例えば、光学顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用い、エポキシ樹脂硬化物の中で、該当成分が元のサイズから実質的に縮小することなく、エポキシ樹脂組成物との間に明確な界面を観察できるものであることを指す。

[0095] 本発明のプリプレグを積層、硬化させた炭素繊維強化複合材料は、力学物

性の観点から層間樹脂層1層あたりに占める、構成要素[D]の体積割合が、10~80%であることが好ましく、15~70%であることがより好ましく、20~60%であることが更に好ましい。層間樹脂層1層あたりに占める構成要素[D]の体積割合は、以下の手法により算出した値とする。炭素繊維強化複合材料を炭素繊維に直交する方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で200倍以上に拡大し写真撮影する。写真上、前記した定義に従って無作為に層間樹脂層1層について面内方向に200 μ mの長さに渡り、構成要素[D]領域とそれ以外の領域(構成要素[B]および[C]等)を二色化し、構成要素[D]領域をくり抜き、面積を計算する。各領域における面積比から、構成要素[D]の層間樹脂層1層あたりに占める面積割合を算出する。前記操作20回分の平均値を層間樹脂層1層あたりに占める構成要素[D]の体積割合と定義する。

[0096] 構成要素[D]の形態は、具体的には、粒子、不織布、短繊維、編物、ニット、フィルム、ベール、などのさまざまな形態をとることができる。炭素繊維強化複合材料とした時に安定した接着強度や耐衝撃性を与える観点から、粒子で形態を保持するものであることが特に好ましい。

[0097] 例えば、構成要素[D]が粒子形態の場合、粒子の形状は、特開平1-110537号公報に示されるような球状形状でも、特開平1-110536号公報に示されているような非球状粒子でも、特開平5-115号公報に示されるような多孔質粒子でも良いが、球状が、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形態である。構成要素[D]が粒子形態である場合、エポキシ樹脂組成物中に粒子が3~40質量%含有されることが必要であり、4~30質量%含有されるのが好ましく、5~20質量%含有されるのがさらに好ましい。本明細書において、「質量%」とは質量百分率のことを言う。構成要素[D]の含有量が少ない場合には、該プリプレグを積層、硬化して得られる炭素繊維強化複合材料において層間樹脂層が十分に形成されず、モードII層間靱性向上への効果はあまり得られない。一方、40質量%より

も多い場合、層間接着強度が低下して機能を果たすことができない場合がある。構成要素 [D] が粒子形態である場合、本明細書で開示した目的のためには、粒子の数平均粒径は $1\ \mu\text{m}$ から $100\ \mu\text{m}$ の範囲であるのが好ましく、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ から $40\ \mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ から $30\ \mu\text{m}$ の範囲である。数平均粒径が小さすぎると、炭素繊維の繊維間に粒子が入り込み、耐衝撃性やその他の力学特性を低下させることがある。また、数平均粒径が大きすぎると、大径の粒子の存在により炭素繊維の配列が乱れ、また、プリプレグを積層して得られる炭素繊維強化複合材料の厚さが厚くなり相対的に繊維の体積分率を下げ、その力学特性を低下させることがある。ここで、数平均粒径は構成要素 [D] をレーザー顕微鏡（超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 VK-9510：（株）キーエンス製）にて 200 倍以上に拡大して観察を行い、任意の粒子 50 個以上の粒子について、その粒子の外接する円の直径を粒径として計測後、平均した値が用いられる。また、素材は、無機物粒子であっても有機物粒子であっても良く、例えば、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子、熱硬化性ゴム粒子、架橋粒子、シリカ粒子、カーボンブラック粒子、カーボンナノチューブ、金属粒子を用いることができる。

[0098] 中でも、高靱性材料という観点から熱可塑性樹脂粒子は特に好ましい。具体的には、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフタルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリマー、及びこれらの誘導体、が挙げられる。また、上記に示した樹脂を架橋させた、例えば、架橋ポリエーテルスルホン-ポリエーテルエーテルスルホン粒子なども有効である。また、上記した樹脂粒子は 2 種類以上併用して用いることもできる。

[0099] これらの中で、ポリアミドが伸度、靱性、およびマトリックス樹脂との接着性が高いことから好ましく用いられる。ポリアミドとしては、3員環以上

のラクタム、重合可能なアミノカルボン酸、二塩基酸とジアミンまたはそれらの塩、あるいはこれらの混合物の重縮合によって得られるポリアミドが挙げられる。ガラス転移温度が40℃～300℃の範囲にあるポリアミドが好ましい。

[0100] ガラス転移温度が40℃～300℃の範囲にあるポリアミドの例としては、ポリカプラミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリノナンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリドデカミド（ナイロン12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリ-*m*-キシレンアジパミド（ナイロンMXD）、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と1,2-アミゾドデカン酸の共重合体（“グリルアミド（商標名）”TR55、エムザベルケ社製）、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体（“グリルアミド（商標名）”TR90、エムザベルケ社製）、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と1,2-アミゾドデカン酸の共重合体と3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体との混合物（“グリルアミド（商標名）”TR70LX、エムザベルケ社製）、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体（“トロガミド（商標名）”CX7323、デグサ社製）などが挙げられる。中でも、炭素繊維強化複合材料とした際の耐衝撃性、モードI層間靱性とモードII層間靱性に加えて、耐湿熱性、耐溶剤性にも優れた炭素繊維強化複合材料が得られる点で、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と1,2-アミゾドデカン酸の共重合体（“グリルアミド（商標名）”TR55、エムザベルケ社製）、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体（“グリルアミド（商標名）”TR90、エムザベルケ社製）、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と1,2-アミゾドデカン酸の共重合体と3,3'-ジメチル-4,4'

’ ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体との混合物（“グリルアミド（商標名）” TR70LX、エムザベルケ社製）、4, 4’-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体（“トロガミド（商標名）” CX7323、デグサ社製）などのポリアミドが好ましい。

[0101] 次に、構成要素 [D] の形態が不織布の場合について説明する。不織布の製法は紡糸直接製布と後加工製布の2つに大別でき、これらの手法で得ることができる。また、紡糸直接製布のうち、スパンボンド法とメルトブロー法、フラッシュ紡糸法などがあり、樹脂粘度に応じてこれらは使い分けられる。構成要素 [D] が不織布である場合、エポキシ樹脂組成物中に不織布が3～40質量%含有されることが必要であり、4～30質量%含有されるのが好ましく、5～20質量%含有されるのがさらに好ましい。構成要素 [D] の含有量が少ない場合、該プリプレグを積層、硬化して得られる炭素繊維強化複合材料において層間樹脂層が十分に形成されず、モードⅡ層間靱性向上への効果は得られない。一方で、構成要素 [D] の含有量が多い場合には、層間樹脂層が厚くなり、相対的に炭素繊維の含有割合を下げってしまうため得られる炭素繊維強化複合材料の力学物性が低下する。不織布の素材は、熱可塑性樹脂繊維のような有機物、ガラス繊維、炭素繊維、炭化ケイ素繊維のような無機物でもよい。粒子の場合と同様に、高靱性材料という観点からは熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフタルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリールエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶性ポリマー、及びこれらの誘導体、が挙げられる。上記した樹脂は2種類以上併用して用いることもできる。これらの中で、ポリアミドが伸度、靱性、およびマトリックス樹脂との接着性が高いことから好ましく用いられる。ポリアミドとしては、3員環以上のラクタム、重合可能なアミノカルボン酸、二塩基酸とジアミンまたはそれらの塩、あるいはこれらの混合物の重縮合によって得られるポリアミドが挙げられる。

[0102] 次に、構成要素 [D] の形態が短繊維の場合について説明する。短繊維は、モノフィラメントあるいはそれらを束にしたものを切断して短繊維化したものが好適に用いられ、繊維長を一定にしたものが好ましいが、必ずしもそれらに限定されるものではない。ここでいう短繊維とは、平均繊維長が30mm以下である繊維を意味する。短繊維の具体的な繊維長としては、平均繊維長が1mm以上、20mm以下の範囲が好ましく、2mm以上、15mm以下の範囲がより好ましい。1mm以下の場合には、繊維のネットワーク構造が十分に得られず、層間の強度が低下するため、脆弱層を有することとなり、得られる炭素繊維強化複合材料の力学物性が低下する。一方で、平均繊維長が長くなると層間が厚くなり、炭素繊維強化複合材料の力学物性が低下する。ここでいう短繊維の平均繊維長とは、繊維を無作為に400本選び出し、その長さを光学顕微鏡にて測定し、それらの平均値から算出される値である。短繊維の直径としては40 μ m以下が好ましく、20 μ m以下がより好ましい。

[0103] 構成要素 [D] が短繊維である場合には、エポキシ樹脂組成物中に短繊維が3~40質量%含有されることが必要であり、4~30質量%含有されるのが好ましく、5~20質量%含有されるのがさらに好ましい。構成要素 [D] の含有量が少ない場合、該プリプレグを積層、硬化して得られる炭素繊維強化複合材料において層間樹脂層が十分に形成されず、モードII層間靱性向上への効果は得られない。一方で、構成要素 [D] の含有量が多い場合には、層間樹脂層が厚くなり、相対的に炭素繊維の含有割合を下げてしまうため得られる炭素繊維強化複合材料の力学物性が低下する。また、プリプレグを作製する際、短繊維は、粒子と同様な手法として用いても、あらかじめマット状（短繊維ウェブ）にしたものを用いても良い。短繊維の素材としては、有機繊維、無機繊維であっても良い。有機繊維としては、例えば、ポリアラミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリアミド

、ポリアミドイミド等のいわゆるエンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチックが好ましいが、分子鎖中にアミノ基、アミド基、フェノール性水酸基等のエポキシ樹脂と反応しうる官能基を有するものが特に好ましい。また、無機繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、炭化ケイ素繊維が挙げられ、特に炭素繊維としては、サイジング処理されたものが好ましく用いられる。サイジング剤としては、エポキシ基、水酸基、アクリレート基、メタクリレート基、アミド基、カルボキシル基、カルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1種類の官能基をもつ成分からなるサイジング剤が、好ましく用いられる。

[0104] 本発明のプリプレグにおいて、上記したような構成要素 [D] は、1種類を用いても、複数を併用しても良い。

[0105] 本発明のプリプレグはいくつかの方法で製造することができる。

第一の方法は、構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを用いて、シート状にした炭素繊維の両側あるいは片側からエポキシ樹脂組成物を含浸させて一次プリプレグを作製し、構成要素 [D] をその両面、または片面に散布または貼着する方法である。ここで、構成要素 [D] が多孔質フィルム、織物、マット、不織布、編物などの樹脂が含浸可能なシート状物である場合は、あらかじめエポキシ樹脂組成物を含浸させて貼着させることも可能である。

[0106] 第二の方法は、構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを用いて、シート状にした炭素繊維の両側あるいは片側からエポキシ樹脂組成物を含浸させて一次プリプレグを作製し、構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングした別のフィルムの表面に構成要素 [D] を散布または貼り付けしたものを一次プリプレグの両面または片面に貼着する方法である。

[0107] 第三の方法は、構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを用いて、シート状にした炭素繊維の両側あるいは片側からエポキシ樹脂組成物を含浸させて一次プリプレグを

作製し、構成要素 [B]、[C]、[D] を混練したエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを一次プリプレグの両面または片面に貼着する方法である。

[0108] 第四の方法は、シート状にした炭素繊維の両面あるいは片面に構成要素 [B]、[C] を含むエポキシ樹脂組成物および [D] を同時に貼り合わせる方法で、構成要素 [D] がシート状（フィルム、織物、マット、編物、不織布など）あるいは、糸状（長繊維、紡績糸、テープ状フィルム）の場合に適用できる方法である。

[0109] 本発明のプリプレグにおいて、構成要素 [A] ~ [C] に加えて、更に [D] が規定された位置に配置されている場合には、プリプレグを積層、硬化してなる炭素繊維強化複合材料中に高次構造（スメクチック構造）の形成により樹脂靱性が高い、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物で層間樹脂層が形成されるため、特に、顕著なモード I 層間靱性向上効果が見られる。このとき、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造（スメクチック構造）形成すれば顕著な効果が見込めるため、条件 [I] よりもネマチックー等方相転移の下限温度が 20℃程度低くてもよく、具体的には、110℃~180℃の間にもつという条件 [I'] を満たすことで構成要素 [B] および [C] を含む樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成し、高いモード I 層間靱性に加えて、顕著なモード I 層間靱性向上が期待できる。

[0110] 本発明においては、上記の構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物に、熱可塑性樹脂を溶解させて用いることもできる。熱可塑性樹脂を用いることで、得られるプリプレグのタック性の制御、炭素繊維強化複合材料を成形する時のエポキシ樹脂組成物の流動性の制御することができるため、好ましく用いられる。このような熱可塑性樹脂としては、一般に、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、チオエーテル結合、スルホン結合およびカルボニル結合からなる群から選ばれた結合を有する熱可塑性樹脂であるこ

とが好ましい。また、この熱可塑性樹脂は、部分的に架橋構造を有していても差し支えなく、結晶性を有していても非晶性であってもよい。特に、ポリアミド、ポリカーボナート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、フェニルトリメチルインダン構造を有するポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリエーテルニトリルおよびポリベンズイミダゾールからなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂が、上記のエポキシ樹脂組成物に含まれるいずれかのエポキシ樹脂に混合または溶解していることが好適である。

[0111] 中でも、良好な耐熱性を得るためには、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) が少なくとも 150°C 以上であり、 170°C 以上であることが好ましい。配合する熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、 150°C 未満であると、成形体として用いた時に熱による変形を起こしやすくなる場合がある。さらに、この熱可塑性樹脂の末端官能基としては、水酸基、カルボキシル基、チオール基、酸無水物などのものがカチオン重合性化合物と反応することができ、好ましく用いられる。具体的には、ポリエーテルスルホンの市販品である“スミカエクセル (登録商標)” PES3600P、“スミカエクセル (登録商標)” PES5003P、“スミカエクセル (登録商標)” PES5200P、“スミカエクセル (登録商標)” PES7600P (以上、住友化学工業 (株) 製)、Virantage (登録商標) VW-10200RFP、“Virantage (登録商標) VW-10700RFP (以上、ソルベイアドバンスポリマーズ (株) 製) などを使用することができ、また、特表2004-506789号公報に記載されるようなポリエーテルスルホンとポリエーテルエーテルスルホンの共重合体オリゴマー、さらにポリエーテルイミドの市販品である“ウルテム (登録商標)” 1000、“ウルテム (登録商標)” 1010、“ウルテム (登録商標)” 1040 (以上、ソルベイアドバンスポリマーズ (株) 製) などが挙げられる。オリゴマー

とは10個から100個程度の有限個のモノマーが結合した比較的分子量が低い重合体を指す。

[0112] また、本発明においては、上記の構成要素 [B]、[C] を含むエポキシ樹脂組成物に、さらにエラストマーを配合してもよい。かかるエラストマーは、硬化後のエポキシマトリックス相内に微細なエラストマー相を形成させる目的で配合される。これにより、エポキシ樹脂硬化物への応力負荷時に生じる平面歪みを、エラストマー相の破壊空隙化（キャビテーション）により解消することができ、エポキシマトリックス相の塑性変形が誘発される結果、大きなエネルギー吸収を引き起こし、炭素繊維強化複合材料としての更なる層間靱性の向上に繋がる。

[0113] エラストマーとは、ガラス転移温度が20℃より低いドメインを有するポリマー材料のことであり、液状ゴム、固形ゴム、架橋ゴム粒子、コアシェルゴム粒子、熱可塑性エラストマー、ガラス転移温度が20℃より低いブロックを有するブロック共重合体などが挙げられる。中でも、エラストマーとしては、ガラス転移温度が20℃以下のブロックを含むブロック共重合体およびゴム粒子から選ばれたものが好ましい。これにより、エポキシ樹脂へのエラストマーの相溶を最小限に抑えつつ、微細なエラストマー相を導入できることから、耐熱性や弾性率の低下を抑えつつ、炭素繊維強化複合材料としての層間靱性を大きく向上させることができる。

[0114] ゴム粒子としては、架橋ゴム粒子、および架橋ゴム粒子の表面に異種ポリマーをグラフト重合したコアシェルゴム粒子が、取り扱い性等の観点から好ましく用いられる。かかるゴム粒子の一次粒子径は、50～300nmの範囲にあることが好ましく、特に80～200nmの範囲にあることが好ましい。また、かかるゴム粒子は使用するエポキシ樹脂との親和性が良好であり、樹脂調製や成形硬化の際に二次凝集を生じないものであることが好ましい。

[0115] 架橋ゴム粒子の市販品としては、カルボキシル変性のブタジエン-アクリロニトリル共重合体の架橋物からなるFX501P（日本合成ゴム工業（株

）製）、アクリルゴム微粒子からなるCX-MNシリーズ（日本触媒（株）製）、YR-500シリーズ（新日鐵住金化学（株）製）等を使用することができる。

コアシェルゴム粒子の市販品としては、例えば、ブタジエン・メタクリル酸アルキル・スチレン共重合体からなる“パラロイド（登録商標）”EXL-2655（（株）クレハ製）、アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体からなる“スタフィロイド（登録商標）”AC-3355、TR-2122（武田薬品工業（株）製）、アクリル酸ブチル・メタクリル酸メチル共重合体からなる“PARALOID（登録商標）”EXL-2611、EXL-3387（Rohm&Haas社製）、“カネエース（登録商標）”MXシリーズ（カネカ（株）製）等を使用することができる。

[0116] 本発明のプリプレグは、その炭素繊維質量分率は好ましくは40～90質量%であり、より好ましくは50～80質量%である。炭素繊維質量分率が低すぎると、得られる炭素繊維強化複合材料の質量が過大となり、比強度および比弾性率に優れる炭素繊維強化複合材料の利点が損なわれることがあり、また、炭素繊維質量分率が高すぎると、エポキシ樹脂組成物の含浸不良が生じ、得られる炭素繊維強化複合材料がボイドの多いものとなり易く、その力学特性が大きく低下することがある。

[0117] 本発明のプリプレグは、構成要素[B]と[C]等からなるエポキシ樹脂組成物を、メチルエチルケトンやメタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、炭素繊維に含浸させるウェット法と、エポキシ樹脂組成物を加熱により低粘度化し、炭素繊維に含浸させるホットメルト法等によって好適に製造することができる。

ウェット法は、炭素繊維をエポキシ樹脂組成物の溶液に浸漬した後、引き上げ、オープン等を用いて溶媒を蒸発せしめ、プリプレグを得る方法である。

[0118] ホットメルト法は、加熱により低粘度化したエポキシ樹脂組成物を直接炭素繊維に含浸させる方法、またはエポキシ樹脂組成物を離型紙等の上にコー

ティングした樹脂フィルムを作製しておき、次に炭素繊維の両側または片側からその樹脂フィルムを重ね、加熱加圧することによりエポキシ樹脂組成物を転写含浸せしめ、プリプレグを得る方法である。このホットメルト法では、プリプレグ中に残留する溶媒が実質的に皆無となるため好ましい態様である。

[0119] ホットメルト法でプリプレグを作製する場合、エポキシ樹脂組成物の粘度としては、後述する方法で測定される最低粘度で $0.01 \sim 30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とすることが好ましい。ここでいうエポキシ樹脂組成物の最低粘度とは、パラレルプレートを使用した動的粘弾性測定装置（ARE S, TA I n s t r u m e n t s 製）を使用し、温度を $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させながら角周波数 $3.14 \text{ rad}/\text{s}$ 、およびプレート間隔 1 mm の条件で測定した複素粘度 η^* について、 $40 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲での最も低い値を示す。

[0120] プリプレグは、単位面積あたりの炭素繊維量が $50 \sim 1000 \text{ g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。かかる炭素繊維量が $50 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満では、炭素繊維強化複合材料を成形する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、炭素繊維量が $1000 \text{ g}/\text{m}^2$ 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。

[0121] 本発明の炭素繊維強化複合材料は、上述した本発明のプリプレグを所定の形態で積層し、加圧・加熱して成形する方法を一例として製造することができる。熱および圧力を付与する方法としては、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および内圧成形法等が使用される。特にスポーツ用品の成形には、ラッピングテープ法と内圧成形法が好ましく用いられる。

[0122] ラッピングテープ法は、マンドレル等の芯金にプリプレグを捲回して、炭素繊維強化複合材料製の管状体を成形する方法であり、ゴルフシャフトや釣り竿等の棒状体を作製する際に好適な方法である。より具体的には、マンドレルにプリプレグを捲回し、プリプレグの固定および圧力付与のため、プリプレグの外側に熱可塑性樹脂フィルムからなるラッピングテープを捲回し、

オープン中でエポキシ樹脂組成物を加熱硬化させた後、芯金を抜き去って管状体を得る方法である。

[0123] また、内圧成形法は、熱可塑性樹脂製のチューブ等の内圧付与体にプリプレグを捲回したプリフォームを金型中にセットし、次いでその内圧付与体が高圧の気体を導入して圧力を付与すると同時に金型を加熱せしめ、管状体を成形する方法である。この内圧成形法は、ゴルフシャフト、バット、およびテニスやバドミントン等のラケットのような複雑な形状物を成形する際に、特に好ましく用いられる。

[0124] 本発明のプリプレグの積層体を硬化させて炭素繊維強化複合材料を得る場合、上記の製造方法以外に、オートクレーブ等の高価な加圧設備を使用せず、真空ポンプとオープンのみで行う脱オートクレーブ法を用いることもできる。脱オートクレーブ法を用いる場合には、エポキシ樹脂組成物の30℃における粘度は、プリプレグの取扱性の観点から、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であることが好ましい。30℃における粘度が低すぎると、プリプレグの作製に必要とされる樹脂フィルムが作製され得ない。また、30℃における粘度が低すぎると、保管時にエポキシ樹脂組成物がプリプレグ中の繊維未含浸部に沈み込みやすくなり、タック性が失われることに加え、揮発分除去のための未含浸部の連続性が確保し辛く、揮発分を効率的に除去することが困難であり、脱オートクレーブ成形の際に、炭素繊維強化複合材料中に多数のボイドが発生する恐れがある。

[0125] さらに、本発明のプリプレグを脱オートクレーブ法により硬化させて炭素繊維強化複合材料を得る場合、エポキシ樹脂組成物の最低粘度は110℃以上に存在し、 $0.1 \sim 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。最低粘度が低すぎると、エポキシ樹脂のフローが多くなりすぎるために、プリプレグの硬化の際に樹脂がプリプレグから流出してしまう。また、得られる炭素繊維強化複合材料において目的の樹脂比率が達成されえない。最低粘度が高すぎると、マトリックス樹脂中から放出される水蒸気、および積層時に閉じ込められた空気を硬化中に成形パネル外部に除去するこ

とを可能にする樹脂粘度を確保することが可能でなくなり、また成形中の未含浸繊維部へのエポキシ樹脂組成物の含浸が十分でなく、未含浸繊維部が空隙となり、得られる炭素繊維強化複合材料中に多くのボイドが形成される。

[0126] また、本発明のプリプレグを脱オートクレーブ法により硬化させて炭素繊維強化複合材料を得る場合、エポキシ樹脂組成物の軟化点は硬化温度以下にあることが好ましく、より好ましくは90℃以下であることが望ましい。軟化点が硬化温度以下にあることにより、室温保管時の繊維未含浸部へのエポキシ樹脂組成物の沈み込みを防ぐことができ、成形時に揮発分除去のための未含浸部の連続性が確保され、炭素繊維強化複合材料中のボイドが形成されにくくなる。加えて、未含浸部の連続性が保持されることにより、炭素繊維の拘束が少なくなり、ドレープ性が確保されやすくなる。軟化点が硬化温度以上であると、マトリックス樹脂の流動性が低く、成形過程における未含浸繊維領域への樹脂の流入が起こらず、未含浸繊維が成形体中に残存し、得られる炭素繊維強化複合材料中に多くのボイドが形成されやすくなる。ここでいう軟化点とは、エポキシ樹脂組成物の粘度測定より得られる複素粘度の変化曲線に対する2つの直線部を延長した交点の温度とする。複素粘度の最初に急激に低下する前の直線部を高温側に延長して、1本目の直線を引く。複素粘度が最初に急激に低下した後の中間部の直線部を低温側に延長して、2本目の直線を引く。両線の交点における垂直線を横座標の温度軸に引き、その温度を軟化点として求める。

[0127] 前記構成要素[B]および[C]を含むエポキシ樹脂組成物の軟化点は、液晶転移に由来することが好ましい。曲面形状を有するような炭素繊維強化複合材料を成形する際、プリプレグが剛直である場合に、成形型の曲面形状にプリプレグが追従しない場合がある。エポキシ樹脂組成物の軟化点がガラス転移点に由来する場合、ガラス状態のプリプレグは剛直であり、ドレープ性に劣る。一方、エポキシ樹脂組成物の軟化点が液晶の転移点に由来する場合、プリプレグ中の液晶状態のエポキシ樹脂組成物は曲面形状に沿わせるような変形に対して追従性に優れるために、ガラス状態のプリプレグに対し、

ドレープ性に優れる。

[0128] 脱オートクレーブ法に用いるプリプレグは、シート状の炭素繊維の一方の面のみにマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂組成物が被覆された形態であることが好ましい。一方の面がマトリックス樹脂で含浸されていない炭素繊維を含むことで脱気パスの機能を果たす。特にオープン等の低圧力下で加熱成形する際に、得られる炭素繊維強化複合材料中のボイドを低減させる効果がある。

[0129] 脱オートクレーブ法に用いるプリプレグは、エポキシ樹脂組成物が炭素繊維中の一部に含浸された形態が好ましい。プリプレグ中の炭素繊維へのエポキシ樹脂組成物の含浸の度合いは、吸水試験により算出されるプリプレグの吸水率WPUが1～15%であることが好ましく、3～15%がより好ましく、5～12%がさらに好ましい。本発明のWPUとは、吸水試験により算出されるプリプレグの吸水率であり、構成要素[B]および[C]を含むエポキシ樹脂組成物が、構成要素[A]の炭素繊維に含浸した度合いを表す指標である。WPUが1%以上であると、マトリックス樹脂中から放出される水蒸気および積層時に閉じ込められた空気を硬化中に成形パネル外部に除去するための繊維未含浸部が流路として機能し、ボイドの発生を抑制しやすくなる。またWPUが15%以下であると、プリプレグを積層する際に、プリプレグの面外方向への割れを抑制し、プリプレグの取り扱い性が容易となる。

[0130] プリプレグの吸水率WPUの測定は以下のように行われる。まず、一方向に炭素繊維を配列した100mm×100mmのプリプレグを準備し、質量を計測する。そのときの質量をW1とする。用意したプリプレグの両面から薄板のアルミ板で、プリプレグが5mm突出するように把持する。このとき突出したプリプレグは繊維方向が5mm、繊維に直交する面が100mmとなる。アルミ板をクランプで把持する。5mmの突出部を23℃の温度の水に、5分間浸漬する。浸漬後、プリプレグを取り出し、プリプレグ表面の水をすべて取り除き、吸水したプリプレグの質量を測定する。このときの質量

をW2とする。吸水率WPUは以下の式で計算される。

$$WPU (\%) = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

[0131] 本発明の炭素繊維強化複合材料は、前記したエポキシ樹脂組成物を用いて、プリプレグを経由しない方法によっても製造することができる。

このような方法としては、例えば、構成要素 [B]、[C] を含むエポキシ樹脂組成物を直接構成要素 [A] の炭素繊維に含浸させた後加熱硬化する方法、即ち、ハンド・レイアップ法、フィラメント・ワインディング法、ブルトルージョン法や、あらかじめ部材形状に賦形した連続炭素繊維基材にエポキシ樹脂組成物を含浸および硬化させるレジン・フィルム・インフュージョン法、レジン・インジェクション・モールディング法およびレジン・トランスファー・モールディング (RTM) 法等が用いられる。

[0132] 本発明によるエポキシ樹脂組成物は、RTM法に関する総説 (SAMPE Journal, Vol. 34, No. 6, pp7-19) に挙げられている、VARTM (Vacuum-assisted Resin Transfer Molding)、VIMP (Variable Infusion Molding Process)、TERTM (Thermal Expansion RTM)、RARTM (Rubber-Assisted RTM)、RIRM (Resin Injection Recirculation Molding)、CRTM (Continuous RTM)、CIRTM (Co-injection Resin Transfer Molding)、RLI (Resin Liquid Infusion)、SCRIMP (Seeman's Composite Resin Infusion Molding Process) 等の成形法にも好適に用いられる。

実施例

[0133] 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。

[0134] <実施例および比較例で用いられた原材料>

(1) 構成要素 [A]

・炭素繊維 1

アクリロニトリル系共重合体を乾湿式紡糸し、焼成し、総フィラメント数 24,000本、総繊度 1,000テックス、比重 1.8、ストランド引張強度 6.6 GPa、ストランド引張弾性率 324 GPa の炭素繊維を得た。次いで、その炭素繊維を、濃度 0.1モル/l の炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として、電気量を炭素繊維 1g 当たり 80クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、150℃の温度の加熱空気中で乾燥し、原料となる炭素繊維を得た。後述の(8)に記載の方法に従って測定したところ、表面酸素濃度 O/C は、0.16であった。

“jER (登録商標)” 152 (三菱化学(株)製)、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、乳化剤からなる水分散エマルジョンを調整しサイジング剤とした。このサイジング剤を浸漬法により表面処理された炭素繊維に塗布した後、乾燥処理をして、サイジング剤塗布炭素繊維束を得た。サイジング剤の付着量は、サイジング剤塗布炭素繊維に対して 0.6質量%となるように調整した。

このように作製したサイジング剤塗布炭素繊維を、後述の(10)に記載の方法に従って測定したところ、洗浄後のサイジング剤付着量は 0.16質量%であり、好ましい付着量であった。また、後述の(11)に記載の方法で測定した界面剪断強度は 44 MPa であった。

[0135] ・炭素繊維 2

アクリロニトリル系共重合体を乾湿式紡糸し、焼成し、総フィラメント数 12,000本、総繊度 1,000テックス、比重 1.8、ストランド引張強度 4.9 GPa、ストランド引張弾性率 230 GPa の炭素繊維を得た。次いで、その炭素繊維を、濃度 0.1モル/l の炭酸水素アンモニウム水溶

液を電解液として、電気量を炭素繊維 1 g 当たり 80 クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、150℃の温度の加熱空気中で乾燥し、原料となる炭素繊維を得た。このとき表面酸素濃度 O/C は、0.15 であった。

この炭素繊維を用い、炭素繊維 1 と同様の手法でサイジング剤塗布炭素繊維束を得た。サイジング剤の付着量は、サイジング剤塗布炭素繊維に対して 0.6 質量% となるように調整した。洗浄後のサイジング剤付着量は 0.17 質量% であり、好ましい付着量であった。また、界面接着強度は 43 MPa であった。

[0136] ・炭素繊維 3

アクリロニトリル系共重合体を乾湿式紡糸し、焼成し、総フィラメント数 24,000 本、総繊度 1,000 テックス、比重 1.8、ストランド引張強度 5.9 GPa、ストランド引張弾性率 294 GPa の炭素繊維を得た。次いで、その炭素繊維を、濃度 0.1 モル/l の炭酸水素アンモニウム水溶液を電解液として、電気量を炭素繊維 1 g 当たり 120 クーロンで電解表面処理した。この電解表面処理を施された炭素繊維を続いて水洗し、150℃の温度の加熱空気中で乾燥し、原料となる炭素繊維を得た。このとき表面酸素濃度 O/C は、0.20 であった。

この炭素繊維を用い、炭素繊維 1 と同様の手法でサイジング剤塗布炭素繊維束を得た。サイジング剤の付着量は、サイジング剤塗布炭素繊維に対して 0.6 質量% となるように調整した。洗浄後のサイジング剤付着量は 0.19 質量% であり、好ましい付着量であった。また、界面接着強度は 45 MPa であった。

[0137] ・炭素繊維 4

電気量を炭素繊維 1 g 当たり 80 クーロンで電解表面処理した以外は炭素繊維 3 と同様にして、サイジング剤塗布炭素繊維束を得た。表面酸素濃度 O/C は、0.15 であった。サイジング剤の付着量は、サイジング剤塗布炭素繊維に対して 0.6 質量% となるように調整した。洗浄後のサイジング剤

付着量は0.16質量%であり、好ましい付着量であった。また、界面接着強度は43MPaであった。

[0138] ・炭素繊維5

電気量を炭素繊維1g当たり40クーロンで電解表面処理した以外は炭素繊維3と同様にして、サイジング剤塗布炭素繊維束を得た。表面酸素濃度O/Cは、0.13であった。サイジング剤の付着量は、サイジング剤塗布炭素繊維に対して0.6質量%となるように調整した。洗浄後のサイジング剤付着量は0.12質量%であり、好ましい付着量であった。また、界面接着強度は29MPaであった。

[0139] ・炭素繊維6

炭素繊維3と同様にして、電解表面処理が施された原料の炭素繊維を得た。この炭素繊維を用い、炭素繊維1と同様の手法で、サイジング剤の付着量がサイジング剤塗布炭素繊維に対して0.2質量%となるサイジング剤塗布炭素繊維束を得た。洗浄後のサイジング剤付着量は0.08%であり、好ましい付着量であった。また界面接着強度は25MPaであった。

[0140] (2) 構成要素 [A] 以外の炭素繊維

・炭素繊維7

アクリロニトリル系共重合体を乾湿式紡糸し、焼成し、総フィラメント数24,000本、総繊度1,000テックス、比重1.8、ストランド引張強度5.9GPa、ストランド引張弾性率294GPaの炭素繊維を得た。表面酸素濃度O/Cは、0.15であった。この炭素繊維はサイジング剤を塗付しないで用いた。洗浄後のサイジング剤付着量は0質量%であった。また界面接着強度は22MPaであった。

[0141] (3) 構成要素 [B]

・エポキシ樹脂1

化合物名：2-メチル-1,4-フェニレン-ビス{4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート}、特開2010-241797号公報参照、エポキシ当量：245g/eq)を200℃に加熱融解し、そこへプレポ

リマー化剤としてレゾルシノール（水酸基当量：55 g/e q）をエポキシ当量数：水酸基当量数が100：25になるように加え、窒素雰囲気下、200℃で3時間加熱することでエポキシ樹脂1を得た。プレポリマーの含有量は、2-メチル-1,4-フェニレン-ビス{4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート}とそのプレポリマーの合計100質量部に対して53質量部であり、JIS K7236に従いエポキシ当量を測定したところ353 g/e qであった。

[0142] ・エポキシ樹脂2

化合物名：4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート、特許第5471975号公報参照、エポキシ当量：213 g/e q）を200℃に加熱融解し、そこへプレポリマー化剤としてレゾルシノール（水酸基当量：55 g/e q）をエポキシ当量数：水酸基当量数が100：25になるように加え、窒素雰囲気下、200℃で3時間加熱することでエポキシ樹脂2を得た。プレポリマーの含有量は、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエートとそのプレポリマーの合計100質量部に対して53質量部であり、JIS K7236に従いエポキシ当量を測定したところ320 g/e qであった。

[0143] ・エポキシ樹脂3

化合物名：4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエート、特許第5471975号公報参照、エポキシ当量：213 g/e q）を200℃に加熱融解し、そこへプレポリマー化剤としてビスフェノールF（水酸基当量：100 g/e q）を、エポキシ当量数：水酸基当量数が100：15になるように加え、窒素雰囲気下、200℃で3時間加熱することでエポキシ樹脂3を得た。プレポリマーの含有量は、4-{4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル}シクロヘキシル4-(2,3-エポキシプロポキシ)ベンゾエートとそのプレポリマーの合計100質量部に対して38質量部であり、J

IS K7236に従いエポキシ当量を測定したところ309g/eqであった。

[0144] (4) 構成要素 [B] 以外のエポキシ樹脂

25℃で液状のエポキシ樹脂

・ “アラルダイト (登録商標)” MY0610 (トリグリシジル-*m*-アミノフェノール、ハンツマン・ジャパン (株) 製)

・ “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、三菱ケミカル (株) 製)

・ “エピクロン (登録商標)” 830 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル (株) 製)

・ “jER (登録商標)” 828 (ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱ケミカル (株) 製)。

一般式 (2) のエポキシ樹脂

・ “jER (登録商標)” YX4000 (ビフェニル型エポキシ樹脂、三菱ケミカル (株) 製)

[0145] (5) 構成要素 [C]

・ 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)

・ “セイカキュア” (商標登録) -S (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、和歌山精化工業 (株) 製)

・ Lonzacure (登録商標) ” DETDA80 (Lonza (株) 製)。

・ KAYAHARD A-A (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、日本化薬 (株) 製)

・ MEH-7500 (フェノール樹脂、明和化成 (株) 製)

[0146] (6) 構成要素 [D]

粒子形態

・ 下記の製造方法で得られた粒子A (数平均粒径: 13 μm)

透明ポリアミド（“グリルアミド（登録商標）” TR 55、エムスケミー・ジャパン（株）製）90部、エポキシ樹脂（“jER（登録商標）” 828、三菱ケミカル（株）製）7.5部および硬化剤（“トーマイド（登録商標）” #296、（株）ティーアンドケイ東華製）2.5部を、クロロホルム300部とメタノール100部の混合溶媒中に添加して均一溶液を得た。次に、得られた均一溶液を塗装用のスプレーガンを用い、攪拌している3000部のn-ヘキサンの液面に向かって霧状に吹き付けて溶質を析出させた。析出した固体を濾別し、n-ヘキサンの液面で良く洗浄した後に、100℃の温度で24時間の真空乾燥を行い、球状のセミIPN構造を有するエポキシ改質ナイロンからなる粒子Aを得た。

[0147] ・粒子B：“オルガゾール（登録商標）” 1002D（アルケマ（株）製）。

・粒子C：“ULTEM（登録商標）” 1000F3SP-1000（SABICジャパン合同会社製、）。

[0148] 不織布形態

・下記の製造方法で得られた不織布1、2

オリフィス（ $\phi=0.5\text{mm}$ ）を1個もうけた口金から吐出した非晶質ポリアミド“グリルアミド（登録商標）” TR 55（エムスケミー・ジャパン（株）製、非晶性ポリアミド、ガラス転移温度157℃）の繊維を、金網上に先端に衝撃板を設けたアスピレータと空気圧縮を用いて延伸、散布して補修した。金網上に補修した繊維シートを加熱プレス機を用いて熱接着し、目付の異なる以下の2種類の“グリルアミド（登録商標）” TR 55の不織布1、2を得た（スパンボンド法）。

不織布1；TR 55、目付13g/m²、

不織布2；TR 55、目付6g/m²。

[0149] ・下記の製造方法で得られた不織布3、4

押出機で熔融したナイロン6、ナイロン12を口金をもつダイから、高温、高速の気流で糸状に吹き出し、繊維状に遠心された樹脂をベルトコンベア

ー上で集積することにより以下のナイロン6、ナイロン12の不織布3、4をそれぞれ作製した（メルトブロー法）。

不織布3；ナイロン6、目付17 g/m²

不織布4；ナイロン12、目付19 g/m²。

[0150] 短繊維ウェブ形態

・ 下記の製造方法で得られた短繊維ウェブ1、2、3、4

炭素繊維“トレカ（登録商標）” T700S-12K、（株）東レ製をカートリッジカッターで所定の長さにカットし、チョップド炭素繊維（炭素短繊維）を作製した。水と界面活性剤（ポリオキシエチレンラウリルアール（商品名）、ナカライタスク（株）製）からなる界面活性剤の濃度が0.1質量%の分散液を作製した。この分散液と上記のチョップド炭素繊維とから、炭素短繊維ウェブの製造装置を用いて以下の5種類の炭素短繊維ウェブを作製した。

短繊維ウェブ1（CF1）；平均繊維長3 mm、目付6 g/m²

短繊維ウェブ2（CF2）；平均繊維長6 mm、目付6 g/m²

短繊維ウェブ3（CF3）；平均繊維長12 mm、目付6 g/m²

短繊維ウェブ4（CF4）；平均繊維長6 mm、目付12 g/m²。

[0151] （7）その他の成分

・ 熱可塑性樹脂“スミカエクスセル（登録商標）” 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、ソルベイススペシャルティポリマーズジャパン（株）製）。

・ 添加剤 “TPP”（トリフェニルホスフィン、北興化学工業（株）製）。

[0152] <各種評価法>

（8）炭素繊維の表面酸素濃度O/Cの測定

炭素繊維の表面酸素濃度（O/C）は、次の手順に従いX線光電子分光法により求めた。まず、溶媒で表面に付着している汚れを除去した炭素繊維を

、約20mmにカットし、銅製の試料支持台に拵げた。次に、試料支持台を試料チャンバー内にセットし、試料チャンバー中を 1×10^{-8} Torrに保った。続いて、X線源として $Al K_{\alpha 1, 2}$ を用い、光電子脱出角度を 90° として測定を行った。なお、測定時の帯電に伴うピークの補正值として $C 1s$ のメインピーク（ピークトップ）の結合エネルギー値を284.6 eVに合わせた。 $C 1s$ メイン面積は、282~296 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。また、 $O 1s$ ピーク面積は、528~540 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求めた。ここで、表面酸素濃度とは、上記の $O 1s$ ピーク面積と $C 1s$ ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出したものである。X線光電子分光法装置として、アルバック・ファイ（株）製ESCA-1600を用い、上記装置固有の感度補正值は2.33であった。

[0153] （9）サイジング剤付着量の測定

サイジング塗布炭素繊維のサイジング剤の付着量は、次の手順に従い求めた。まず、サイジング塗布炭素繊維を 2 ± 0.5 g採取し、窒素雰囲気中 $450^\circ C$ にて加熱処理を15分間行った。このときの加熱処理前後の質量変化量を加熱処理前の質量で除した値の質量%をサイジング剤の付着量とした。

[0154] （10）洗浄後のサイジング剤付着量の測定

洗浄後のサイジング剤の付着量は次のように測定した。まず、サイジング剤塗布炭素繊維 2 ± 0.5 gをアセトニトリルとクロロホルムを体積比9対1で混合した溶液10mlに浸漬し、超音波洗浄を20分間行い、繊維からサイジング剤を溶出させた後、十分に乾燥させて質量を測定した。さらにこの洗浄後炭素繊維を窒素雰囲気中 $450^\circ C$ にて加熱処理を15分間行った。このときの加熱処理前後の質量変化量を、加熱処理前の質量で除した値の質量%を洗浄後のサイジング剤の付着量とした。

[0155] （11）界面剪断強度（IFSS）の測定

界面剪断強度（IFSS）の測定は、次の（イ）～（ニ）の手順で行った。

(イ) 樹脂の調製

ビスフェノールA型エポキシ化合物“jER（登録商標）”828（三菱ケミカル（株）製）100質量部とメタフェニレンジアミン（シグマアルドリッチジャパン合同会社製）14.5質量部を、それぞれ容器に入れた。その後、上記のjER828の粘度低下とメタフェニレンジアミンの溶解のため、75℃の温度で15分間加熱した。その後、両者をよく混合し、80℃の温度で約15分間真空脱泡を行った。

(ロ) 炭素繊維単糸を専用モールドに固定

炭素繊維束から単繊維を抜き取り、ダンベル型モールドの長手方向に単繊維に一定張力を与えた状態で両端を接着剤で固定した。その後、炭素繊維およびモールドに付着した水分を除去するため、80℃の温度で30分間以上真空乾燥を行った。ダンベル型モールドはシリコンゴム製で、注型部分の形状は、中央部分巾5mm、長さ25mm、両端部分巾10mm、全体長さ150mmであった。

(ハ) 樹脂注型から硬化まで

上記(ロ)の手順の真空乾燥後のモールド内に、上記(イ)の手順で調整した樹脂を流し込み、オーブンをを用いて、昇温速度1.5℃/分で75℃の温度まで上昇し2時間保持後、昇温速度1.5℃/分で125℃の温度まで上昇し2時間保持後、降温速度2.5℃/分で30℃の温度まで降温した。その後、脱型して試験片を得た。

(ニ) 界面剪断強度（IFSS）の測定

上記(ハ)の手順で得られた試験片に繊維軸方向（長手方向）に歪速度0.3%/秒で引張力を与え、歪みを12%生じさせた後、偏光顕微鏡により試験片中心部22mmの範囲における繊維破断数N（個）を測定した。次に、平均破断繊維長 l_a を、 $l_a (\mu\text{m}) = 22 \times 1000 (\mu\text{m}) / N$ （個）の式により計算した。次に、平均破断繊維長 l_a から臨界繊維長 l_c を、 $l_c (\mu\text{m}) = (4/3) \times l_a (\mu\text{m})$ の式により計算した。ストランド引張強度 σ と炭素繊維単糸の直径 d を測定し、炭素繊維と樹脂界面の接着強

度の指標である界面剪断強度 I F S S を、次式で算出した。実施例では、測定数 $n = 5$ の平均を試験結果とした。

$$\cdot \text{界面剪断強度 I F S S (MP a)} = \sigma \text{ (MP a)} \times d \text{ (}\mu\text{m)} / (2 \times l \text{ c) (}\mu\text{m)}。$$

[0156] (12) エポキシ樹脂組成物の調製 (構成要素 [D] を含まない場合)

ニーダー中に、表 1、2 に示す配合比 (質量部) で、硬化剤、添加剤以外の成分を所定量加え、混練しつつ、160℃まで昇温し、160℃で1時間混練することで、透明な粘調液を得た。混練しつつ90℃まで降温させた後、硬化剤、添加剤を所定量添加え、さらに混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。

[0157] (13) プリプレグの作製 (構成要素 [D] を含まない場合)

(12) で調製したエポキシ樹脂組成物を、ナイフコーターを用いて離型紙上に塗布して樹脂フィルムを作製した。次に、シート状に一方向に配列させた構成要素 [A] の炭素繊維に、樹脂フィルム2枚を炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧により樹脂を炭素繊維に含浸させ、炭素繊維の目付が190 g/m²、エポキシ樹脂組成物の質量分率が35%の一方向プリプレグを得た。

[0158] (14) 構成要素 [D] を含み、構成要素 [D] が粒子である場合のプリプレグの作製

次の手法にて、プリプレグを作製した。

(エポキシ樹脂組成物1の調合)

混練装置中に、表 3、4 に記載の構成要素 [B]、その他樹脂成分を投入して、混練しつつ、160℃まで昇温し、160℃で1時間混練した。混練しつつ80℃まで降温させた後、構成要素 [C] を投入、混練してエポキシ樹脂組成物1を得た。

(エポキシ樹脂組成物2の調合)

混練装置中に、表 3、4 に記載の構成要素 [B]、その他樹脂成分を投入して、混練しつつ、160℃まで昇温し、160℃で1時間混練した。混練

しつつ80℃まで降温させた後、構成要素 [D]、[C] の順に投入、混練してエポキシ樹脂組成物 2 を得た。

(プリプレグの作製)

前記にて得られたエポキシ樹脂組成物 1 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30 g/m²の樹脂フィルム 1 を2枚作製した。同様に前記にて得られたエポキシ樹脂組成物 2 を離型紙上に塗布して、樹脂目付が23 g/m²の樹脂フィルム 2 を2枚作製した。

次に、シート状となるように一方向に配列させた構成要素 [A] である炭素繊維に、得られた樹脂フィルム 1 を2枚、炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させて炭素繊維目付が192 g/m²のプリプレグ前駆体を得た。

得られたプリプレグ前駆体に、樹脂フィルム 2 を2枚プリプレグ前駆体の両面から重ね、加熱加圧してプリプレグを得た。ここで、表3、4中には、最終的なプリプレグ中におけるエポキシ樹脂組成物の組成割合を記載してある。

[0159] (15) 構成要素 [D] が不織布である場合のプリプレグの作製

次の手法にて、プリプレグを作製した。

(エポキシ樹脂組成物の調合)

混練装置中に、表5に記載の構成要素 [B]、その他樹脂成分を投入して、混練しつつ、160℃まで昇温し、160℃で1時間混練した。混練しつつ80℃まで降温させた後、構成要素 [C] を投入、混練してエポキシ樹脂組成物を得た。

(プリプレグの作製)

前記にて得られたエポキシ樹脂組成物を、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30 g/m²の樹脂フィルム 1 を作製した。また、不織布の目付が6 g/m²、12 g/m²、17 g/m²、19 g/m²用に、それぞれ樹脂目付が40 g/m²、34 g/m²、29 g/m²、27 g/m²の樹脂フィルム 2 も同様に作製した。

次に、シート状となるように一方向に配列させた構成要素 [A] である炭素繊維に、得られた樹脂フィルム 1 を 2 枚、炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させて炭素繊維目付が 192 g/m^2 のプリプレグ前駆体を得た。

得られたプリプレグ前駆体に、表 5 に記載の構成要素 [D] の不織布 1 枚をプリプレグ前駆体の上面に重ね、さらにその上面から、樹脂フィルム 2 を 1 枚重ね、加熱加圧してプリプレグを得た。

[0160] (16) 構成要素 [D] が短繊維ウェブである場合のプリプレグの作製
(エポキシ樹脂組成物の調合)

混練装置中に、表 6 記載の構成要素 [B]、その他樹脂成分を投入して、混練しつつ、 160°C まで昇温し、 160°C で 1 時間混練した。混練しつつ 80°C まで降温させた後、構成要素 [C] を投入、混練してエポキシ樹脂組成物を得た。

(プリプレグの作製)

前記にて得られたエポキシ樹脂組成物を、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 30 g/m^2 の樹脂フィルム 1 を作製した。また、短繊維ウェブの目付が 6 g/m^2 、 12 g/m^2 用に、それぞれ樹脂目付が 40 g/m^2 、 32 g/m^2 の樹脂フィルム 2 も同様に作製した。

次に、シート状となるように一方向に配列させた構成要素 [A] である炭素繊維に、得られた樹脂フィルム 1 を 2 枚、炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧してエポキシ樹脂組成物を含浸させて炭素繊維目付が 192 g/m^2 のプリプレグ前駆体を得た。

得られたプリプレグ前駆体に、表 6 に記載の構成要素 [D] の短繊維ウェブ 1 枚をプリプレグ前駆体の上面に重ね、さらにその上面から、樹脂フィルム 2 を 1 枚重ね、加熱加圧してプリプレグを得た。

[0161] (17) 構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物のネマチック
一等方相転移温度の測定

プリプレグから構成要素 [B] と [C] を含む樹脂組成物を採取して、約

1 mg 薄膜ガラス上に薄く広げた。それを温度制御装置（ジャパンハイテク（株）製；TH-600PM）加熱部分にセットした。構成要素 [B] と [C] を含む樹脂組成物の倍率300倍の偏光顕微鏡観察画像を40℃～190℃まで、昇温速度2℃/分、5℃刻みで取得した。取得した画像について、等方相（干渉模様が観察されない領域）の占有する面積、ネマチック相が占有する面積についてそれぞれ、画像を二値化することにより算出した。ネマチック相は、観察される干渉模様が、シュリーレン組織、糸状組織、砂状組織、ドロプレット組織である領域のことを指し、等方相は、樹脂組成物は存在するが、光学的等方性のため光が透過せず、視野が暗い領域を指す。等方相の占有する面積の割合が、ネマチック相と等方相を合わせた樹脂組成物全体の面積の40%以上となる最低温度（ネマチック-等方相転移温度）を決定した。

[0162] (18) モードI層間靱性 (G_{Ic}) 試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定

JIS K7086 (1993) に準じ、次の (a) ~ (e) の操作により G_{Ic} 試験用複合材料製平板を作製した。

(a) (13) ~ (16) で作製した一方向プリプレグを、繊維方向を揃えて20ply積層した。ただし、積層中央面（10ply目と11ply目の間）に、繊維配列方向と直角に、幅40mm、厚み50 μ mのフッ素樹脂製フィルムをはさんだ。

(b) 積層したプリプレグをナイロンフィルムで隙間のないように覆い、オートクレーブ中で180℃2時間、内圧0.59MPaで加熱加圧して硬化し、一方向炭素繊維強化複合材料を成形した。

(c) (b) で得た一方向炭素繊維強化複合材料を、幅20mm、長さ195mmにカットした。繊維方向は、試験片の長さ側と平行になるようにカットした。

(d) JIS K7086 (1993) に記載のピン負荷用ブロック（長さ25mm、アルミ製）では試験時に接着部が剥がれてしまったため、代わ

りにトライアングル状グリップを使用した（図1）。試験片端（フッ素樹脂製フィルムを挟んだ側）から4 mmの位置に幅方向両端に1 mm長さのノッチを入れ、トライアングル状グリップを引っかけた。試験はトライアングル状の治具をインストロン万能試験機（インストロン社製）のクロスヘッドで引っ張ることで試験片に荷重を与えた。

（e）亀裂進展を観察しやすくするため、試験片の両側面に白色塗料を塗った。

作製した複合材料製平板を用いて、以下の手順により、 G_{Ic} 測定を行った。JIS K 7086（1993）附属書1に従い、インストロン万能試験機（インストロン社製）を用いて試験を行った。クロスヘッドスピードは、亀裂進展が20 mmに到達するまでは0.5 mm/分、20 mm到達後は1 mm/分とした。試験は亀裂が100 mm進展するまで行い、試験中に取得した荷重-変位線図の面積から G_{Ic} を算出した。

[0163] （19）モードII層間靱性（ G_{IIc} ）の測定

（18）の G_{Ic} 試験の（a）から（c）と同様に試験片を作製し、幅20 mm、長さ195 mmの試験片を得た。この試験片をJIS K 7086（1993）附属書2に従って、 G_{IIc} 試験を行った。

[0164] （20）0°引張強度試験用複合材料製平板の作製と測定

（13）～（16）で作製した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、180°C 2時間、内圧0.59 MPaで加熱加圧して硬化し、一方向炭素繊維強化複合材料を得た。この一方向炭素繊維強化複合材料を幅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。この試験片は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。

[0165] （21）プレス成形によるモードI層間靱性（ G_{Ic} ）およびモードII層間靱性（ G_{IIc} ）試験用複合材料製平板成形方法と測定

(a) (13) ~ (16) で作製したプリプレグを、繊維方向を揃えて 20 ply 積層した。ただし、積層中央面 (10 ply 目と 11 ply 目の間) に、繊維配列方向と直角に、幅 40 mm、厚み 50 μ m のフッ素樹脂製フィルムをはさんだ。

(b) 積層したプリプレグを金型上に配置した後、加熱型プレス成形機により、1.0 MPa の加圧下、180°C 4 時間で流動・成形せしめ、一方向炭素繊維強化複合材料を成形した。

(c) (18) の G_{1c} 試験の (c) ~ (e) と同様にして G_{1c} 測定を、(19) の G_{11c} 試験と同様にして G_{11c} 測定を行った。

[0166] (22) プレス成形による 0° 引張強度試験用複合材料製平板の作製と測定

(13) ~ (16) で作製した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、それを金型上に配置し、加熱型プレス成形機により、1.0 MPa の加圧下、180°C 4 時間で流動・成形させることで、一方向炭素繊維強化複合材料を得た。この一方向炭素繊維強化複合材料を幅 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。この試験片はインストロン万能試験機を用いて、JIS K7073 (1988) の規格に準じて 0° 引張試験を行った。

[0167] (23) 炭素繊維強化複合材料の偏光顕微鏡観察

(13) ~ (16) で作製した一方向プリプレグを幅 50 mm、長さ 50 mm にカットし、プリプレグが幅 80 mm 以上となるように繊維間隔を手で広げた後、オープンにて 180°C 2 時間の条件で硬化し、観察用の炭素繊維強化複合材料の試験体を得た。試験体の樹脂領域を偏光顕微鏡 (キーエンス (株) 製; VHX-5000、偏光フィルター付き) により観察を行った。ファンシェイプ組織やフォーカルコニック組織といった高次構造形成が観察された場合を「A」、高次構造が観察されなかった場合を「B」と判定した。

[0168] (24) プリプレグの広角X線回折測定

(13) ~ (16) で作製したプリプレグを長さ20mm、幅10mmにカットした測定試料を用意した。広角X線回折装置(D8 DISCOVER; BRUKER AXS社製)に取り付けられた温度制御装置(FP82; メトラートレド社製)内に測定試料をセットし、2次元での広角X線回折測定を行った。条件[11]は、温度制御装置を用いて40℃から2℃/分で100℃まで測定試料を昇温し、100℃到達から30分間保持し、30分間経過直後の広角X線回折測定によって得られた回折パターンについて、 $2\theta = 1.0^\circ \sim 6.0^\circ$ の間のピークの有無を確認した。条件[111]は、温度制御装置を用いて40℃から2℃/分で180℃まで測定試料を昇温し、180℃到達から2時間保持し、経過直後の広角X線回折測定によって得られた回折パターンについて、 $2\theta = 1.0^\circ \sim 6.0^\circ$ の間のピークの有無を確認した。

- ・装置：D8 DISCOVER; BRUKER AXS社製
- ・X線源：CuK α 線(管電圧50kV、管電流22mA)
- ・検出器：Vantec500
- ・温度制御装置：FP82; メトラートレド社製

1.0~6.0° 範囲における回折角度 2θ のピークを有する場合は「A」、ピークを有さない場合は「B」と判定した。

[0169] (25) 偏光ラマン分光による樹脂硬化物中の分子異方性の測定

(13) ~ (16) で作製したプリプレグを硬化して得た炭素繊維強化複合材料から2cm角を切り出すことで、試験片を得た。測定は、炭素繊維強化複合材料内の樹脂部分について任意の5箇所に対して、以下の条件により行った。

- ・装置：PDP320((株)PHOTO Design製)
- ・ビーム径：1 μ m
- ・光源：YAGレーザー/1064nm
- ・回折格子：Single 300gr/mm

- ・スリット：100 μm
- ・検出器：CCD：Jobin Yvon 1024×256
- ・対物レンズ：×100。

測定した試験片の任意の方向を 0° とし、偏光方向を $0^\circ \sim 150^\circ$ まで 30° 間隔で変化させて偏光ラマン分光を測定。芳香環のC=C伸縮振動に由来する 1600 cm^{-1} 付近のラマンバンド強度について、 $\pm 20\%$ 以上変動した偏光方位を有する場合は分子異方性ありとして「A」と判定し、測定した5箇所について偏光方位 $0^\circ \sim 150^\circ$ のいずれも変動幅が 20% 以下だった場合は分子異方性なしとして「B」と判定した。結果を表1～6に示す。

- [0170] (26) 構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物の粘度測定
- 構成要素 [B] と [C] を含むエポキシ樹脂組成物の粘度挙動の評価を、動的粘弾性測定装置 (ARES-G2、TAインストルメント社製) を用いて行った。測定には、直径40mmの平行プレートを用い、測定条件は、角周波数 3.14 rad/s 、ギャップ1.0mmとした。測定は、エポキシ樹脂組成物を 90°C で3分間溶解させ、ギャップ1mmに設定した後、エポキシ樹脂の温度を 40°C まで降温し、 40°C から 160°C まで $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で上昇させた。 $130 \sim 150^\circ\text{C}$ における最低粘度の結果を、表1～6に示した。

- [0171] (27) X線回折による回折角度 2θ の測定
- (13)～(16)で作製した一方向プリプレグを厚さ約1mmとなるように積層した後、積層したプリプレグをナイロンフィルムで隙間のないように覆い、オートクレーブ中で 180°C 2時間、内圧 0.59 MPa で加熱加圧して硬化し、一方向炭素繊維強化複合材料を成形した。成形した炭素繊維強化複合材料を用いて、長さ40mm、幅10mmにカットし、試験片を得た。測定は以下の条件により、炭素繊維強化複合材料内の炭素繊維軸に対して平行(0°)、垂直(90°)、 45° に対して行った。

- ・装置：X'Pert Pro (スペクトリス (株) PANalytica)

Ⅰ事業部製)

- ・ X線源：CuK α 線（管電圧45kV、管電流40mA）
 - ・ 検出器：ゴニオメーター＋モノクロメーター＋シンチレーションカウンタ
 -
 - ・ 走査範囲： $2\theta = 1 \sim 90^\circ$
 - ・ 走査モード：ステップスキャン、ステップ単位 0.1° 、計数時間40秒
- 1 \sim 10 $^\circ$ 範囲における回折角度 2θ のピークを表1 \sim 6に記載した。また、ピークを有さない場合は「B」と記載した。

[0172] (28) プリプレグの厚み20%の深さの範囲に存在する構成要素 [D] の存在率

(13) \sim (16) で作製した一方向プリプレグを、2枚の表面の平滑なポリ四フッ化エチレン樹脂板間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に180 $^\circ$ Cまで温度を上昇させてゲル化、硬化させて板状の樹脂硬化物を作製する。硬化後、密着面と垂直な方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で200倍以上に拡大しプリプレグの上下面が視野内におさまるようにして写真を撮影した。断面写真の横方向の5カ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厚さとした。プリプレグの表面から、厚さの20%深さ位置にプリプレグの表面と平行な線を引いた。次に、プリプレグの表面と上記線との間に存在する構成要素 [D] の合計面積と、プリプレグ厚みに渡って存在する構成要素 [D] の合計面積を求め、プリプレグの厚さ100%に対して、プリプレグの表面から20%の深さの範囲に存在する構成要素 [D] の存在率を計算した。ここで、構成要素 [D] の合計面積は、断面写真から構成要素 [D] 部分をくり抜き、その質量から換算して求めた。

[0173] (29) 炭素繊維強化複合材料の層間樹脂層厚みの測定

(18) で作製した炭素繊維強化複合材料を炭素繊維に直交する方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で200倍以上に拡大し写真撮影した。写真上の無作為に選んだ繊維層領域について、炭素繊維の体積含有率が

50%となる、炭素繊維層と平行に引いたラインを繊維層領域と層間樹脂層領域の境界ラインとして、1000 μ mの長さに渡り平均化した境界ラインを引き、その間の距離を層間樹脂層の厚みとした。同様の操作を計5箇所の層間樹脂層領域について実施し、その平均値を採用した。

[0174] (30) 示差走査熱量分析による高次構造の相転移の測定

(13)～(16)で作製した一方向プリプレグを厚さ約1mmとなるように積層した後、積層したプリプレグをナイロンフィルムで隙間のないように覆い、オートクレーブ中で180 $^{\circ}$ C 2時間、内圧0.59MPaで加熱加圧して硬化し、一方向炭素繊維強化複合材料を成形した。成形し得られた炭素繊維強化複合材料5mgをサンプルパンに量り取り、示差走査熱量分析計(Q-2000:TAインスツルメント社製)を用い、窒素雰囲気下で昇温速度5 $^{\circ}$ C/分として50 $^{\circ}$ Cから400 $^{\circ}$ Cまで昇温した。熱流量の変化を記録し、250 $^{\circ}$ C以上の温度域の吸熱ピークの有無を確認した。250 $^{\circ}$ C以上のピークを有する場合は「A」、ピークを有さない場合は「B」と判定し、結果を表1～6に記載した。

[0175] (実施例1～9、比較例1～12)

表1、2の配合比に従って上記(12)エポキシ樹脂組成物の調製の手順で炭素繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物を作製した。得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、上記(17)の手順で構成要素[B]と[C]を含む樹脂組成物のネマチック等方相転移温度を測定し、(13)プリプレグの作製の手順でプリプレグを得た。得られたプリプレグを用いて、上記の(18)モードI層間靱性(G_{Ic})試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定、(19)モードII層間靱性(G_{IIc})試験用複合材料製平板の作製と G_{IIc} 測定、(23)炭素繊維強化複合材料の偏光顕微鏡観察、(24)プリプレグの広角X線回折測定、(25)偏光ラマン分光による樹脂組成物中の異方性の測定、(26)構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物の粘度測定を行った。結果を表1、2に示す。

[0176] 実施例の各種測定結果は表1に示す通りであり、実施例1～9のように、

サイジング剤が塗布された炭素繊維と、条件 [I] ~ [III] を満たす、好ましいエポキシ樹脂組成物との組合せにより、モード I 層間靱性 G_{Ic} 、モード II 層間靱性 G_{IIc} に優れる炭素繊維強化複合材料が得られた。

比較例 1 は、本発明における構成要素 [A]、[C] を用いているが、構成要素 [B] を含まず、条件 [I]、[III] を満たしていない場合である。比較例 1 は、同じ構成要素 [A] および [C] を用いた実施例 2 と比較して大幅にモード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} は低く、本発明のプリプレグは、特にモード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} が飛躍的に向上することが分かる。

比較例 2 は、条件 [I] ~ [III] を満たしているが、本発明における構成要素 [A] を満たさない炭素繊維を使用した場合である。比較例 2 は構成要素 [B] および [C] を含む同じ樹脂組成物を用いた実施例 2 と比較して、界面剪断強度、モード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} が低い。このことから炭素繊維の表面にサイジング剤が塗布されていることが重要であると分かる。

[0177] 比較例 3 および 4 は、本発明の構成要素 [A]、[B]、[C] を用いているが、条件 [I] のネマチックー等方相転移温度の要件を満たさない場合である。エポキシ樹脂組成物の硬化物中にスメクチック構造形成していることにより、モード I 層間靱性 G_{Ic} は、非高次構造形成の場合と比較して高い値である。しかし、ネマチックー等方相転移温度を条件 [I] の範囲内にもち、比較例 3 および 4 と構成要素 [A] および [C] が同一な実施例 4 および 2 と比較すると、特にモード II 層間靱性 G_{IIc} が低い。ネマチックー等方相転移温度が条件 [I] を満たすことでモード II 層間靱性 G_{IIc} が向上すると分かる。

[0178] 比較例 5 ~ 7 は、条件 [I] を満たさない場合である。同じ構成要素 [A]、[C] を用いた実施例 4、実施例 2 と比較して、モード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} 低いことが分かり、条件 [I] の要件を満たすことによりモード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} が向上す

ると分かる。

比較例 8 および 9 は、条件 [I]、[I I I] を満たさない場合である。エポキシ樹脂組成物の硬化物がスメクチック構造形成できないことで、モード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} が低くなることが分かる。

[0179] 比較例 10 は、条件 [I] および [I I] を満たさない場合である。同じ構成要素 [A]、[B] を使用した、実施例 2 と比較して、大幅にモード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} が低くなることが分かる。硬化過程において樹脂粘度が十分に低下しなかったことで、構成要素 [A] 表面に存在するサイジング剤とエポキシ樹脂組成物が十分に反応せず、その結果、樹脂と炭素繊維との接着性が悪くなったと考えられる。比較例 11 も比較例 10 と同様に、構成要素 [C] が構成要素 [B] へ溶解した後の硬化反応が高いため、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物が形成するネマチック相が維持されることでネマチックー等方相転移を 130～180℃の間にもたず、十分に粘度を低下させることができない。そのため、同じ構成要素 [A]、[B] を使用した、実施例 5 と比較して大幅にモード I 層間靱性 G_{Ic} およびモード II 層間靱性 G_{IIc} が低くなることが分かる。また、比較例 12 は、構成要素 [C] が構成要素 [B] への溶解した際の硬化反応が非常に速く、顕著に増粘するため、プリプレグを作製することができなかった。

[0180] (実施例 10～22、比較例 13～23)

表 3 および表 4 の配合比に従って上記 (14) の手順でプリプレグを得た。得られたプリプレグを用いて、上記の (28) プリプレグの厚み 20% の深さの範囲に存在する構成要素 [D] の存在率、(18) モード I 層間靱性 (G_{Ic}) 試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定、(19) モード II 層間靱性 (G_{IIc}) 試験用複合材料製平板の作製と G_{IIc} 測定、(23) 炭素繊維強化複合材料の偏光顕微鏡観察、(24) プリプレグの広角 X 線回折測定、(25) 偏光ラマン分光による樹脂組成物中の異方性の測定、(20) 0° 引張強度試験用複合材料製平板の作製と測定、(29) 炭素繊維強化複合材

料の層間樹脂層厚みの測定、(23) 偏光顕微鏡による観察、(27) X線回折による回折角度 2θ の測定を行った。加えて、上記構成要素 [B] と [C] を含む樹脂組成物のネマチック-等方相転移温度、(26) 構成要素 [B] と [C] を含む樹脂組成物の粘度測定も行った。

[0181] 実施例の各種測定結果は表3に示す通りであり、比較例の各種測定結果は表4に示す通りであった。実施例10~22のように炭素繊維層間に粒子をスペーサーとする層間樹脂層が配置されることにより、優れたモードI層間靱性 G_{Ic} 、モードII層間靱性 G_{IIc} 、引張強度が得られた。

比較例13、14はいずれも、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成し、かつ構成要素 [D] を含まず、層間樹脂層を形成していない場合である。比較例13、14は、同じ構成要素 [B]、[C] を用いた実施例12、13、16~19および20、21よりもモードII層間靱性 G_{IIc} は低く、本発明のプリプレグはモードII層間靱性 G_{IIc} が飛躍的に向上していることがわかる。また、比較例15は、条件 [I] を満たすように構成要素 [D] が配置されており、なおかつ構成要素 [B] および [C] を含む樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成するが、[D] のエポキシ樹脂組成物中での含有割合が少なく十分な厚さの層間樹脂層を形成していない場合である。この場合、モードII層間靱性 G_{IIc} 向上効果が見られなかった。比較例20~23は、エポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成せず、構成要素 [D] の存在により十分な厚みの層間樹脂層を形成する場合である。比較例20と実施例10、16との比較、比較例21と実施例11、17との比較、比較例22と実施例12、18との比較により、同じ構成要素 [A]、[D] を用いた各実施例と比較してモードI層間靱性 G_{Ic} 、モードII層間靱性 G_{IIc} 、引張強度はいずれも低く、本発明のプリプレグは特にモードI層間靱性 G_{Ic} とモードII層間靱性 G_{IIc} が飛躍的に向上していることが分かる。また、比較例23はエポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成せず、構成要素 [D] を含まず、層間樹脂層を形成しない場合である。比較例23を実施例10~22および、比較例13、14

と比較すると、高次構造を形成するエポキシ樹脂組成物の硬化物は、モードⅠ層間靱性 G_{Ic} とモードⅡ層間靱性 G_{IIc} が飛躍的に向上していることが確認できる。比較例17、18は、構成要素[B]および[C]を含むエポキシ樹脂組成物のネマチック-等方相転移温度が 110°C より低く、硬化物が高次構造(スメクチック構造)を形成しない場合である。この場合、モードⅠ層間靱性 G_{Ic} が十分に向上しないことが分かる。

[0182] (実施例23~28、比較例24~27)

表5の配合比に従って上記(15)の手順でプリプレグを得た。得られたプリプレグを用いて、上記の(28)プリプレグの厚み20%の深さの範囲に存在する構成要素[D]の存在率、(18)モードⅠ層間靱性(G_{Ic})試験用複合材料製平板の作製と G_{Ic} 測定、(19)モードⅡ層間靱性(G_{IIc})試験用複合材料製平板の作製と G_{IIc} 測定、(23)炭素繊維強化複合材料の偏光顕微鏡観察、(24)プリプレグの広角X線回折測定、(25)偏光ラマン分光によるエポキシ樹脂組成物中の異方性の測定、(20) 0° 引張強度試験用複合材料製平板の作製と測定、(29)炭素繊維強化複合材料の層間樹脂層厚みの測定、(23)偏光顕微鏡による観察、(27)X線回折による回折角度 2θ の測定を行った。加えて、上記構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物のネマチック-等方相転移温度、(26)構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物の粘度測定も行った。実施例の各種測定結果は表5に示す通りであり、実施例23~28のように炭素繊維層間に不織布をスペーサーとする高次構造形成をした層間樹脂層が配置されることにより、優れたモードⅠ層間靱性 G_{Ic} 、モードⅡ層間靱性 G_{IIc} 、引張強度が得られた。

[0183] 比較例24~27はいずれも、エポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成せず、不織布をスペーサーとして十分な厚みの層間樹脂層を形成している場合である。比較例25と実施例23および25、比較例26と実施例26、比較例27と実施例28との比較により、構成要素[A]、[C]、[D]を用いた各実施例と比較して本発明により特にモードⅠ層間靱性 G_{Ic} と

モードⅠ層間靱性 G_{IIC} が飛躍的に向上していることが分かる。また、実施例27、実施例28と比較例27との比較からも、エポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成した層間樹脂層を配置することにより効果的にモードⅠ層間靱性 G_{IIC} を向上させることが可能と分かる。比較例24は、構成要素[B]および[C]を含むエポキシ樹脂組成物のネマチック-等方相転移温度が 110°C より低い場合であり、硬化物が高次構造（スメクチック構造）を形成しない場合である。この場合、モードⅠ層間靱性 G_{IC} が十分に向上しないことが分かる。

[0184] （実施例29～37、比較例28～32）

表6の配合比に従って上記(16)の手順でプリプレグを得た。得られたプリプレグを用いて、上記の(28)プリプレグの厚み20%の深さの範囲に存在する構成要素[D]の存在率、(18)モードⅠ層間靱性(G_{IC})試験用複合材料製平板の作製と G_{IC} 測定、(19)モードⅠ層間靱性(G_{IIC})試験用複合材料製平板の作製と G_{IIC} 測定、(23)炭素繊維強化複合材料の偏光顕微鏡観察、(24)プリプレグの広角X線回折測定、(25)偏光ラマン分光によるエポキシ樹脂組成物中の異方性の測定、(20) 0° 引張強度試験用複合材料製平板の作製と測定、(29)炭素繊維強化複合材料の層間樹脂層厚みの測定、(23)偏光顕微鏡による観察、(27)X線回折による回折角度 2θ の測定を行った。加えて、上記構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物のネマチック-等方相転移温度、(26)構成要素[B]と[C]を含むエポキシ樹脂組成物の粘度測定も行った。実施例の各種測定結果は表6に示す通りであり、実施例29～37のように炭素繊維層間に短繊維ウェブをスペーサーとする高次構造形成をした層間樹脂層が配置されることにより、優れたモードⅠ層間靱性 G_{IC} 、モードⅠ層間靱性 G_{IIC} 、引張強度が得られた。

[0185] 比較例28～32はいずれも、エポキシ樹脂組成物の硬化物が高次構造を形成せず、短繊維ウェブをスペーサーとして十分な厚みの層間樹脂層を形成している場合である。比較例29と実施例29および33、比較例30と実

施例30および34、比較例31と実施例31および35、比較例32と実施例32および36、の比較により、本発明により特にモードI層間靱性 G_{Ic} とモードII層間靱性 G_{IIc} が飛躍的に向上していることが確認できる。比較例28は、構成要素[B]および[C]を含むエポキシ樹脂組成物のネマチック-等方相転移温度が110℃より低い場合であり、硬化物が高次構造（スメクチック構造）を形成しない場合である。この場合、モードI層間靱性 G_{Ic} が十分に向上しないことが分かる。

[0186]

[0187] [表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	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]												
炭素繊維1	●			●		●				●		
炭素繊維2												
炭素繊維3												
炭素繊維4			●		●		●		●			●
炭素繊維5								●				
炭素繊維6												
炭素繊維7		●										
構成要素[A]以外の炭素繊維												
構成要素[B]			100						70		97	
エポキシ樹脂1												
エポキシ樹脂2		97		100		90	85	80		97		97
エポキシ樹脂3					95							
構成要素[B]以外のエポキシ樹脂												
アラルダイト®MY0600		3					15	20		3	3	3
JER®YX4000						5						
JER®830						5						
JER®604	60				5							
JER®828	40								30			
3,3'-DAS	47	18	16	16	19	20	23	25	21			
セイキエス®S												
KAYAHARD A-A											18	
Lonzaure®DETD480										14		
MEH-7500												28
スミカセル®5003P	10											
TPP												
添加剤												
構成要素[A]の特性	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	0.15	0.15	0.16	0.15
表面酸素濃度O/C	0.17	0	0.16	0.17	0.16	0.17	0.16	0.12	0.16	0.17	0.15	0.16
洗浄後のサイジング剤付着率(質量%)	43	22	43	43	43	43	43	29	43	43	44	43
界面剪断強度(MPa)	※1	135	190<	190<	125	120	115	105	100	190<	190<	190<
ネマチック®等方相転移温度(°C)	0.3	0.7	0.9	0.9	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5	3	36	106
130-150°C間の最低粘度(Pa·s)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A
100°C, 30分間保持後	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
180°C, 2時間保持後	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
X線回折による2θ=1.0~6.0°のピークの有無												
偏光顕微鏡による観察結果												
偏光ラマン分光によるマトリックス樹脂中の分子異方性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
G _{1,c} (in-lb/in ²)	1.7	5.0	8.1	8.4	7.3	6.9	4.8	2.7	2.0	2.1	2.5	-
G _{1,c} (in-lb/in ²)	3.3	4.9	7.3	7.4	6.7	6.5	6.5	6.3	6.1	3.1	3.5	-

(※1)樹脂組成物がネマチック相を形成しない。

[0188]

[表3]

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
炭素繊維1					●							●	
炭素繊維2													
炭素繊維3	●	●	●	●			●	●	●	●			●
炭素繊維4													
炭素繊維5													
炭素繊維6													
炭素繊維7													
構成要素[A]以外の炭素繊維													
構成要素[B]	97	97	97	97	97	97	95	95	95	95			95
エポキシ樹脂1													
エポキシ樹脂2													
エポキシ樹脂3													
構成要素[B]以外のエポキシ樹脂													
エポキシ樹脂830													
"JER®" 604		3	3	3			5	5	5	5	5	5	
"アラライト®" MY0600							3						
"JER®" 828	3				3								
"セイカキア®" S													
3,3'-DDS	18	18	18	18	18	18	19	19	19	19	20	20	18
粒子A	16			6			16						
粒子B					7	7					16	7	7
粒子C			16						16				
平均粒子径(μm)	13	20	15	13	20	20	13	20	15	13	20	20	20
ガラス転移温度または融点(°C)	160	217	140	160	217	217	160	217	140	160	217	217	217
樹脂組成物総質量基準での[D]の含有割合(%)	12	12	12	5	5	5	12	12	12	12	5	5	5
スミカエセル® 5003P													
粒子表面積存在率(%)	98	98	98	98	98	99	98	98	98	98	99	98	99
表面積濃度O/C	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13
洗浄後のサイジング剤付着量(質量%)	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.12	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.12
界面粘着強度(MPa)	43	43	43	43	43	29	43	43	43	43	43	43	29
木マツクラー等方相転移温度(°C)	145	145	140	140	145	135	125	125	125	125	120	120	125
130-150°C間の最低粘度(Pa·s)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8
×線回折による2θ=1.0~6.0°Cのピークの有無	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
層間樹脂層の平均厚み(μm)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
層間樹脂層の平均厚み(μm)	26	34	32	23	28	29	24	33	31	22	32	27	28
粒子の層間樹脂層中への存在率(%)	98	97	98	98	98	98	98	97	98	98	98	98	98
偏光顕微鏡観察による観察結果	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
×線回折による回折角度2θ(°)	3.2	3.2	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
偏光ラマン分光によるマトリックス樹脂中の分子異方性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
樹脂硬化物のDSC測定における250°C以上のピーク	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
G _{IC} (m-lb/in ²)	8.5	8.2	8.4	8.3	7.8	7.9	7.3	7.2	7.4	7.3	7.0	6.6	6.8
G _{IC} (m-lb/in ²)	19.1	14.8	17.8	13.5	11.7	12.1	16.9	12.5	16.3	11.5	12.1	9.9	9.5
引張強度(ksi)	458	453	455	456	408	443	450	453	447	453	405	408	445

(※1)樹脂組成物が木マツクラー相を形成しない。

(※2)層間樹脂層を形成しない。

(表3)

[表4]

	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23
炭素繊維1										
炭素繊維2		●		●						
炭素繊維3										
炭素繊維4	●		●		●		●	●	●	●
炭素繊維5										
炭素繊維6										
炭素繊維7										
炭素繊維 [A] 以外の炭素繊維					●					
構成要素 [B]	95	90	95	80	80	97				
エポキシ樹脂1										
エポキシ樹脂2					80					
エポキシ樹脂3		90								
エポキシ樹脂	95	5								
"エポクロン®" 830	5	5	5	20	20	3	60	60	60	60
"JER®" 604										
"アラルダイト®" MY0600										
"JER®" 828							40	40	40	40
"セイカキュア®" S										
3,3'-DDES	19	20	19	25	25	18	47	47	47	47
粒子A	-	-	-	16			21			
粒子B	-	-	3		7	7		21		
粒子C	-	-	-						21	
平均粒子径 (μm)	-	-	20	13	20	20	13	20	15	-
ガラス転移温度または融点 (°C)	-	-	217	160	217	217	160	217	140	-
樹脂組成物総質量基準での [D] の含有割合 (%)	-	-	2	12	5	5	12	12	12	-
"スミカエクスセル®" 5003P	-	-	99	98	99	99	97	98	98	10
粒子表面存在率 (%)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
表面酸素濃度 O/C	0.16	0.17	0.16	0.16	0.17	0	0.16	0.16	0.16	0.16
洗浄後のサイジング剤付着量 (質量%)	43	43	43	43	43	22	43	43	43	43
界面剪断強度 (MPa)	125	120	125	105	105	135	※1	※1	※1	※1
ネマチック-等方相転移温度 (°C)	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3
130~150°C 間の最低粘度 (Pa·s)	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
X線回折による 2θ = 1.0 ~	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
100°C、30分間保持後	<1※2	<1※2	<1※2	25	31	32	23	32	29	<1※2
X線回折による 2θ = 1.0 ~	-	-	※2	97	97	97	97	97	98	-
180°C、2時間保持後	-	-	※2	97	97	97	97	97	98	-
6.0°C のピークの有無	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
層間樹脂層の平均厚み (μm)	<1※2	<1※2	<1※2	25	31	32	23	32	29	<1※2
層間樹脂層への存在率 (%)	-	-	※2	97	97	97	97	97	98	-
層間樹脂層の平均厚み (μm)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
層間樹脂層への存在率 (%)	3.3	3.3	3.3	-	-	3.3	B	B	B	B
X線回折による回折角度 2θ (°)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
偏光ラマン分光によるマトリックス樹脂中の分子異方性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
樹脂硬化物の DSC 測定における 250°C 以上のピーク	7.1	6.6	7.4	3.0	2.8	5.2	1.9	1.8	1.9	1.5
G _{IC} (m-lb/in ²)	6.6	6.5	6.8	15.4	9.3	8.2	13.5	10.1	12.8	3.3
G _{INC} (m-lb/in ²)	451	405	444	372	412	439	376	373	375	372
引張強度 (ksi)	(※1)樹脂組成物がネマチック相を形成しない。 (※2)層間樹脂層を形成しない。									

[表5]

	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	比較例 24	比較例 25	比較例 26	比較例 27
炭素繊維1	●		●	●					●	
炭素繊維2										
炭素繊維3		●				●				●
炭素繊維4										
炭素繊維5										
炭素繊維6										
炭素繊維7										
エポキシ樹脂1	97		90	90		80				
エポキシ樹脂2		97								
エポキシ樹脂3					95	95				
エポキシ樹脂830	3		10	10		20				
エポキシ樹脂604		3			5	5		60	60	60
アラライト®MY0600										
IER®828								40	40	40
セイクリア®S					9	9				24
3,3'-DDS	18	18	18	18	9	9	25	47	47	24
形成材料	不織布3	不織布2	不織布3	不織布4	不織布1	不織布2	不織布3	不織布3	不織布4	不織布2
単位面積当たりの重量 (g/m ²)	17	12	17	19	6	12	17	17	19	12
[B]と[B]以外のエポキシ合計100質量部に対する含有量(質量部)	22	15	22	25	7	15	30	30	33	19
樹脂組成物総質量基準での[D]の含有割合(%)	16	11	16	18	6	11	16	16	18	11
スミカエセル®5003P								10	10	10
不織布裏層存在率(%)	96	96	96	95	98	96	96	96	96	97
表面酸素濃度O/C	0.16	0.20	0.16	0.16	0.20	0.20	0.16	0.16	0.16	0.20
洗浄後のサイジング剤付着量(質量%)	0.15	0.19	0.15	0.15	0.19	0.19	0.15	0.15	0.15	0.19
界面剪断強度(MPa)	44	45	44	44	45	45	44	44	44	45
ネマチック®等方相転移温度(°C)	145	140	120	120	125	125	105	※1	※1	※1
130-150°C間の最低粘度(Pa·s)	1.0	1.0	0.7	0.7	0.8	0.8	0.6	0.3	0.3	0.3
×線回折による2θ=1.0~100°C、30分間保持後	B	A	B	B	B	B	B	B	B	B
180°C、2時間保持後	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
6.0°のピークの有無										
層間樹脂層の平均厚み(μm)	38	30	37	43	25	29	34	35	40	27
不織布の層間樹脂層中への存在率(%)	98	97	98	97	98	97	97	97	97	97
偏光顕微鏡による観察結果	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
×線回折による回折角度2θ(°)	3.2	3.3	3.2	3.2	3.3	3.3	3.2	B	B	B
偏光分光によるマトリックス樹脂中の分子異方性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
樹脂硬化物のDSC測定における250°C以上のピーク	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
G ₁₀ (in-lb/in ²)	8.6	8.4	8.1	7.8	7.8	7.9	3.5	2.6	4.3	2.5
G _{mc} (in-lb/in ²)	20.7	17.6	18.4	21.1	13.3	15.4	17.1	15.6	19.2	12.7
引張強度(ksti)	485	446	485	490	441	448	467	440	425	363

(※1)樹脂組成物がネマチック相を形成しない。

(※2)層間樹脂層を形成しない。

(表5)

構成要素[A]

構成要素[A]以外の炭素繊維

構成要素[B]

構成要素[B]以外のエポキシ

構成要素[C]

構成要素[D]

(不織布形態)

その他樹脂成分

プリプレグの構成

構成要素[A]

の特性

構成要素[B]および[C]を含む

樹脂組成物の特性[D]を除く

プリプレグの特性

炭素繊維強化

複合材料の

特性

[0191] [表6]

	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	比較例 28	比較例 29	比較例 30	比較例 31	比較例 32
構成要素[A]	炭素繊維1			●										
	炭素繊維2				●									
	炭素繊維3			●										
	炭素繊維4					●								
	炭素繊維5						●							
	炭素繊維6													
構成要素[A]以外の炭素繊維	炭素繊維7													
	エポキシ樹脂1	97	97	97	95	95	95	95	90					
	エポキシ樹脂2													
構成要素[B]以外のエポキシ	エポキシ樹脂3													
	エポクロン® 830													
	“JER® 604	3			5	5	5	5			60	60	60	60
	“アラルダイト® MY0600			3	3					20				
構成要素[C]	“JER® 828	3									40	40	40	40
	“セイカケア® S													
	“3:1-DDS	18	18	18	18	19	19	19	23	25	47	47	47	47
構成要素[D] (短繊維ウエブ形態)	形成材料	CF1	CF2	CF3	CF4	CF1	CF2	CF3	CF4	CF3	CF1	CF2	CF3	CF4
	平均繊維径 (mm)	3	6	12	6	3	6	12	6	12	12	3	6	12
	単位面積当たりの重量 (g/m ²)	6	6	6	12	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	平均繊維径 (μm)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	“[B]と[B]以外のエポキシ合計100質量部に対する含有量(質量部)	7	7	7	15	7	7	7	7	15	7	7	7	7
	樹脂組成物総質量基準での[D]の含有割合(%)	6	6	6	11	6	6	6	6	11	6	6	6	6
プリプレグの構成	“スミカケル® 5003P													
	短繊維含有率(%)	96	96	95	95	96	96	95	95	95	97	97	96	95
	表面積露度O/C	0.15	0.13	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	洗浄後のサイジング剤付着量(質量%)	0.17	0.12	0.16	0.17	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
	界面剥離強度(MPa)	43	29	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	構成要素[B]および[C]を含む樹脂組成物の特性[D]を除く	145	145	135	135	125	125	125	125	125	105	105	105	105
	130-150°C間の最低粘度(Pa·s)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3
	100°C、30分間保持後													
	180°C、2時間保持後													
	60°のピークの有無	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
炭素繊維強化複合材料の特性	炭素繊維強化複合材料の特性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	層間樹脂層の平均厚み(μm)	30	36	39	60	29	35	37	58	34	36	27	33	35
	短繊維の層間樹脂層中への存在率(%)	97	97	98	97	97	96	97	96	97	98	97	97	96
	紫外線照射による縮率短縮	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	X線回折による回折角度2θ(°)	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	偏光ラマン分光によるマトリックス樹脂中の分子異方性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	樹脂硬化物のDSC測定における250°C以上のピーク	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	G _{11c} (in-lb/m ²)	8.9	8.5	8.9	9.0	8.4	8.5	8.3	8.7	7.8	3.5	3.0	3.1	3.0
	G _{11c} (in-lb/m ²)	14.2	13.8	14.3	14.6	11.9	12.3	12.0	12.1	12.2	11.5	9.1	9.7	9.2
	引張強度(ksi)	390	435	432	389	432	435	431	435	433	378	342	345	343

(※1)樹脂組成物がネマチック相を形成しない。
(※2)層間樹脂層を形成しない。

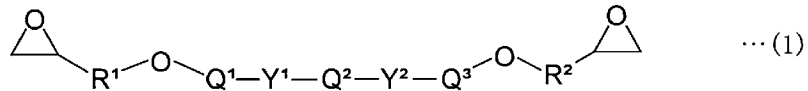
請求の範囲

[請求項1] 下記構成要素 [A] ~ [C] を含み、かつ条件 [I] ~ [III] を満たすプリプレグ。

[A] : サイジング剤塗布炭素繊維

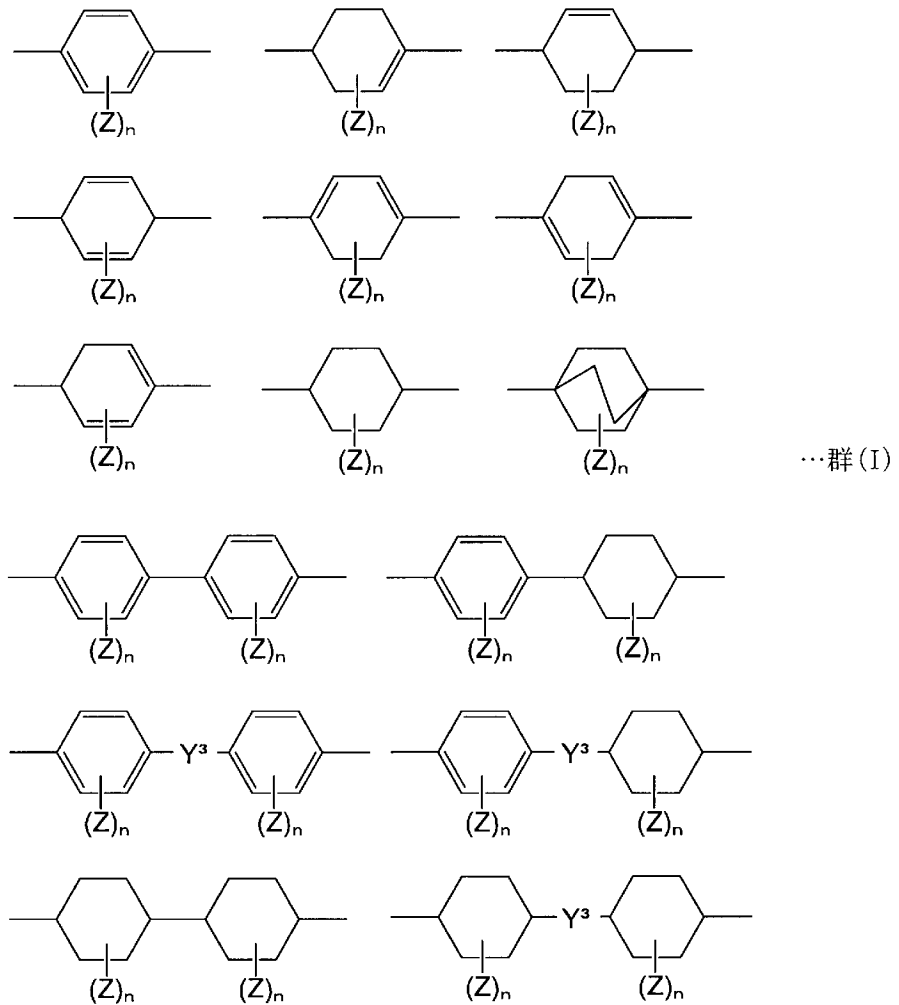
[B] : 一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂

[化1]

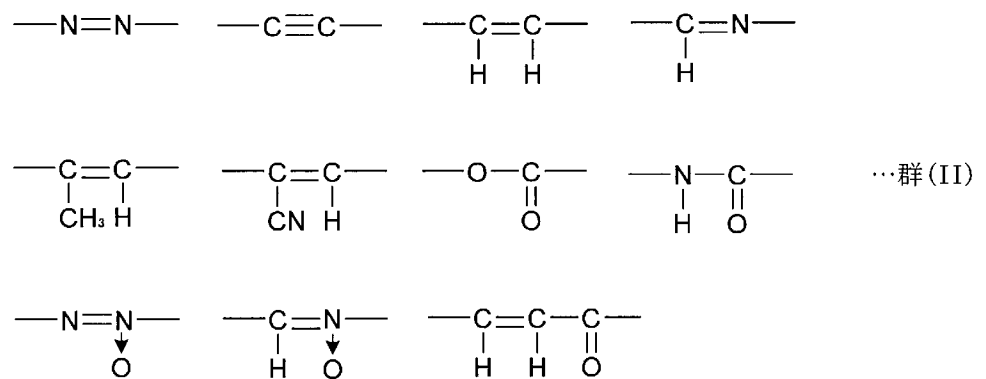


(一般式 (1) 中 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 はそれぞれ群 (I) より選択される 1 種の構造を含む。一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。群 (I) 中の Z は各々独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n は各々独立に 0 ~ 4 の整数を示す。一般式 (1) および群 (I) 中の Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、単結合もしくは群 (II) から 1 つ選択される。)

[化2]



[化3]



[C] : [B] の硬化剤

[I] : 構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物が、
ネマチック-等方相転移温度を 130~180℃ の温度範囲に有する

。

[I I] : 100℃、30分間等温保持した後のプリプレグが、100℃における広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0 \sim 6.0^\circ$ に由来する高次構造を有さない。

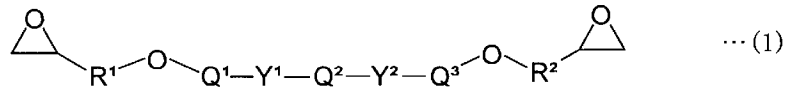
[I I I] : 180℃、2時間等温保持した後のプリプレグが、180℃における広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0 \sim 6.0^\circ$ に由来する高次構造を有する。

[請求項2] 下記構成要素 [A] ~ [D] を含み、かつ条件 [I']、[I I]、[I I I]、[I V] および [V] を満たすプリプレグ。

[A] : サイジング剤塗布炭素繊維

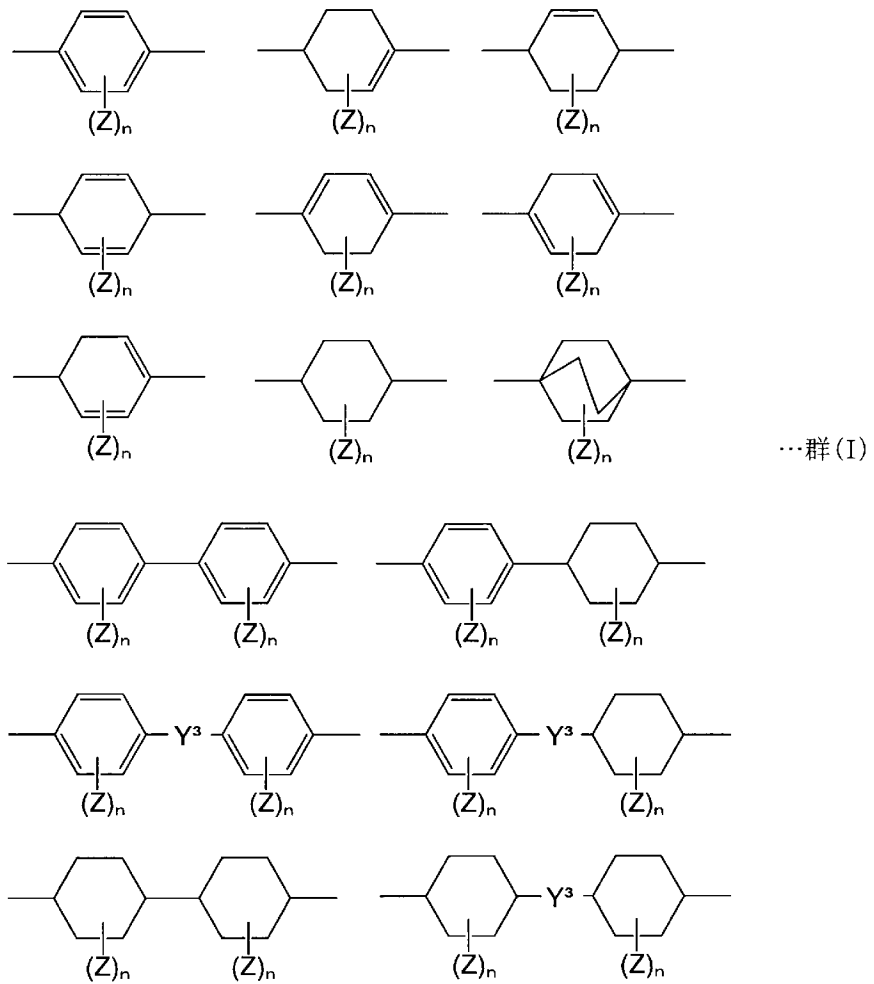
[B] : 一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂

[化4]

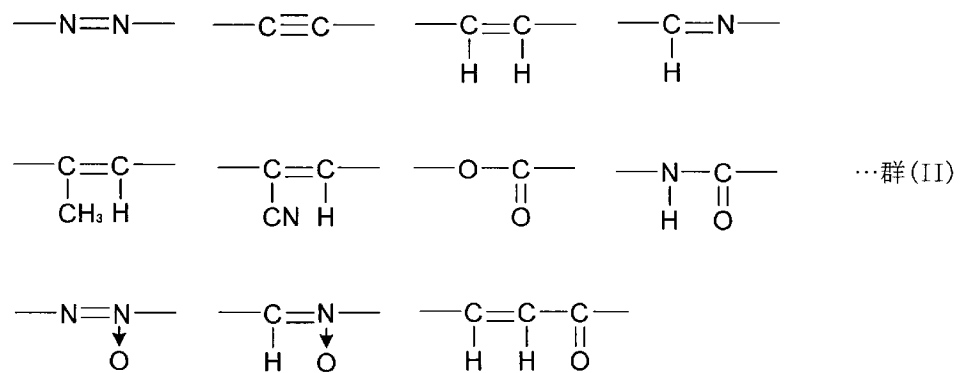


(一般式 (1) 中 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 はそれぞれ群 (I) より選択される 1 種の構造を含む。一般式 (1) 中の R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。群 (I) 中の Z は各々独立に、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n は各々独立に 0 ~ 4 の整数を示す。一般式 (1) および群 (I) 中の Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、単結合もしくは群 (II) から 1 つ選択される。)

[化5]



[化6]



[C] : [B] の硬化剤

[D] : スペース材

[I'] : 構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物が

、ネマチックー等方相転移温度を $110\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に有する。

[I I] : 100°C 、30分間等温保持した後のプリプレグが、 100°C における広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0\sim 6.0^{\circ}$ に由来する高次構造を有さない。

[I I I] : 180°C 、2時間等温保持した後のプリプレグが、 180°C における広角X線回折によって測定される回折角度 $2\theta = 1.0\sim 6.0^{\circ}$ に由来する高次構造を有する。

[I V] : 構成要素 [D] の90%以上がプリプレグ表面からプリプレグの厚さの20%の深さ以内に存在する。

[V] : エポキシ樹脂組成物中の構成要素 [D] の含有割合が3~40質量%である。

[請求項3] 下記条件 [V I] を満たす、請求項1または2に記載のプリプレグ。

[V I] : 明細書に規定する方法で測定される、サイジング剤塗布炭素繊維を洗浄後の炭素繊維のサイジング剤付着率が、サイジング塗布炭素繊維に対して0.08質量%以上である。

[請求項4] 前記構成要素 [B] が、前記一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂の一部が重合したプレポリマーを含む、請求項1~3のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項5] 下記条件 [V I I] を満たす、請求項1~4のいずれかに記載のプリプレグ。

[V I I] : 前記構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物を 40°C から $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ での昇温過程における角周波数 $3.14\text{ rad}/\text{s}$ で測定した $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ における最低粘度が、 $0.1\sim 10.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ の範囲にある。

[請求項6] 前記プリプレグは、前記一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂以外の 25°C で液状のエポキシ樹脂を含み、

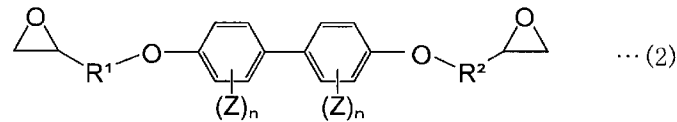
前記構成要素 [B] および前記 25℃ で液状のエポキシ樹脂の合計である樹脂 100 質量部に対して、前記構成要素 [B] を 80～99 質量部の範囲で含み、前記 25℃ で液状のエポキシ樹脂を 1～20 質量部の範囲で含む、請求項 1～5 のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項7]

前記プリプレグは、前記一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂以外の一般式 (2) で示される構造を有するエポキシ樹脂を含み、

前記構成要素 [B] および前記一般式 (2) で示される構造を有するエポキシ樹脂の合計である樹脂 100 質量部に対して、前記構成要素 [B] を 80～99 質量部の範囲で含み、前記一般式 (2) で示される構造を有するエポキシ樹脂を 1～20 質量部の範囲で含む、請求項 1～5 のいずれかに記載のプリプレグ。

[化7]



(一般式 (2) 中の R¹、R² はそれぞれ炭素数 1～6 のアルキレン基を示す。Z は各々独立に、炭素数 1～8 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～8 の脂肪族アルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、又はアセチル基を示す。n は各々独立に 0～4 の整数を示す。)

[請求項8]

前記構成要素 [C] が芳香族ポリアミンである、請求項 1～7 のいずれかに記載のプリプレグ。

[請求項9]

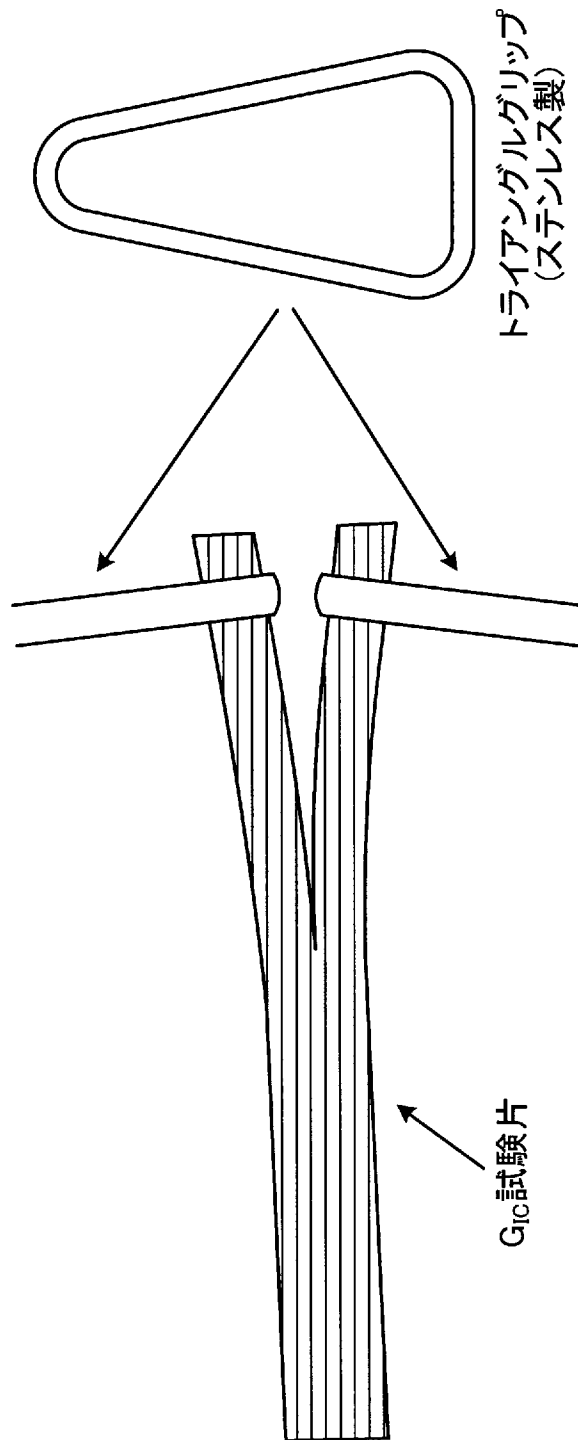
下記条件 [V I I I] を満たす、請求項 2～8 のいずれかに記載のプリプレグ。

[V I I I] : 該プリプレグを 2 つ積層し、加熱硬化して得られる炭素繊維強化複合材料において隣接する炭素繊維層間に配置された層間樹脂層を含み、前記層間樹脂層の平均厚みが 5～100 μm の範囲に

ある。

- [請求項10] 前記構成要素 [D] が、前記構成要素 [B] に不溶である、請求項 2～9 のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項11] 前記構成要素 [D] の形態が粒子である、請求項 2～10 のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項12] 前記構成要素 [D] の形態が不織布である、請求項 2～10 のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項13] 前記構成要素 [D] の形態が短繊維ウェブである、請求項 2～10 のいずれかに記載のプリプレグ。
- [請求項14] 前記粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である、請求項 11 に記載のプリプレグ。
- [請求項15] 前記粒子が熱可塑性樹脂からなる、請求項 11 または 14 に記載のプリプレグ。
- [請求項16] 前記不織布が熱可塑性樹脂からなる、請求項 12 に記載のプリプレグ。
- [請求項17] 前記粒子が、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフタルアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアリーールエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルフィド、液晶性ポリマー、およびこれらの誘導体、からなる群から選択される樹脂を含むことを特徴とする請求項 11、14 または 15 に記載のプリプレグ。
- [請求項18] 前記短繊維ウェブを構成する短繊維の平均繊維長が $2 \sim 20 \text{mm}$ の範囲である、請求項 13 に記載のプリプレグ。
- [請求項19] 請求項 1～18 のいずれかに記載のプリプレグを硬化させてなる炭素繊維強化複合材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. 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) Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-B29B15/14, C08J5/04-C08J5/10, C08J5/24 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1762686 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 26 April 2006, entire text (Family: none)	1-19
A	JP 4-233935 A (BAYER AG.) 21 August 1992, entire text & US 5266405 A, entire text & EP 475023 A2	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 July 2019 (04.07.2019)		Date of mailing of the international search report 16 July 2019 (16.07.2019)
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/JP2019/015807

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-84557 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 28 April 2011, entire text (Family: none)	1-19
A	WO 2006/068185 A1 (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 29 June 2006, entire text & US 2008/0153976 A1, entire text & CN 101084252 A & KR 10-2007-0098814 A	1-19
A	WO 2016/190323 A1 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 01 December 2016, entire text & US 2018/0148622 A1, entire text & EP 3305856 A1 & CN 107614620 A	1-19
A	WO 2018/070053 A1 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 19 April 2018, entire text & TW 201817760 A	1-19
A	WO 2017/221810 A1 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 28 December 2017, entire text & EP 3476878 A1, entire text & CN 109328203 A	1-19
A	JP 2013-227451 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 07 November 2013, entire text (Family: none)	1-19
P, A	JP 2018-162451 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 October 2018, entire text (Family: none)	1-19
P, A	WO 2019/021613 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 January 2019, entire text (Family: none)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015807

The invention in claim 1 of the present application specifies that, in a prepreg including: a sizing agent-coated carbon fiber; an epoxy resin [B] having a structure represented by general formula (1); and a curing agent [C] of [B], an epoxy resin composition including components [B] and [C] has a nematic-isotropic phase-transition temperature in a temperature range of 130-180°C (condition [I]).

In addition, the present description indicates that as a means for setting a nematic-isotropic phase-transition temperature within the specific range, a curing agent of component [C] is preferably selected considering combination with component [B] from the point of view that the epoxy resin composition including components [B] and [C] has a nematic-isotropic phase-transition temperature in a range of 130-180°C (paragraph [0077]).

However, for example, comparative examples 3-9 of the present description discloses those which are obtained by the same preparing method using the same epoxy resin (component [B]) and curing agent (component [C]) as examples 1-9 of the present application, and which do not satisfy condition [I] specified in claim 1 of the present application.

In addition, the present specification does not particularly disclose other means to set condition [I] within the specific range.

Moreover, it cannot be said that the means for setting condition [I] within the specific range is common technical knowledge at the time of filing.

Therefore, even with reference to the description of the present description and the common technical knowledge at the time of filing, a person skilled in the art cannot understand how to prepare a prepreg satisfying condition [I] specified in claim 1 of the present application by using those other than an epoxy resin composition described in examples of the present application.

In addition, although a person skilled in the art could understand how to do so, since it is necessary to prepare a prepreg optimizing preparation conditions by using an epoxy resin including very many kinds of structures represented by general formula (1), and to measure and verify whether or not to satisfy condition [I], it is recognized that trial and errors exceeding the expectation of a person skilled in the art should be undergone.

Accordingly, the description of the present application is not described clearly and sufficiently enough for a person skilled in the art to carry out the invention in claim 1 of the present application, and thus does not comply with the requirement regarding support stipulated in PCT Article 5.

In addition, based on the same reasoning, the invention in claims 2-19 of the present application also does not comply with the requirement regarding support stipulated in PCT Articles 5.

Therefore, when it comes to a prepreg described in the invention as in claims 1-19 of the present application, a meaningful examination could not be carried out regarding those other than a prepreg that is an epoxy resin composition used in examples of the present application. Thus, an examination was not carried out.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 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. B29B11/16, B29B15/08-B29B15/14, C08J5/04-C08J5/10, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 1762686 A (浙江大学) 2006.04.26, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 4-233935 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1992.08.21, 全文 & US 5266405 A, 全文 & EP 475023 A2	1-19

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

04.07.2019

国際調査報告の発送日

16.07.2019

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)

飛弾 浩一

4 F

5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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
A	JP 2011-84557 A (住友化学株式会社) 2011.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	WO 2006/068185 A1 (日本化薬株式会社) 2006.06.29, 全文 & US 2008/0153976 A1, 全文 & CN 101084252 A & KR 10-2007-0098814 A	1-19
A	WO 2016/190323 A1 (日立化成株式会社) 2016.12.01, 全文 & US 2018/0148622 A1, 全文 & EP 3305856 A1 & CN 107614620 A	1-19
A	WO 2018/070053 A1 (日立化成株式会社) 2018.04.19, 全文 & TW 201817760 A	1-19
A	WO 2017/221810 A1 (日立化成株式会社) 2017.12.28, 全文 & EP 3476878 A1, 全文 & CN 109328203 A	1-19
A	JP 2013-227451 A (日立化成株式会社) 2013.11.07, 全文 (ファミリーなし)	1-19
P, A	JP 2018-162451 A (東レ株式会社) 2018.10.18, 全文 (ファミリーなし)	1-19
P, A	WO 2019/021613 A1 (東レ株式会社) 2019.01.31, 全文 (ファミリーなし)	1-19

本願請求項 1 に係る発明には、サイジング剤塗布炭素繊維、一般式 (1) で示される構造を有するエポキシ樹脂 [B]、[B] の硬化剤 [C] を含むプリプレグにおいて、構成要素 [B] および [C] を含むエポキシ樹脂組成物が、ネマチックー等方相転移温度を 130～180℃ の温度範囲に有すること (条件 [I]) を特定する。

そして、本願明細書には、ネマチックー等方相転移温度を特定範囲にする手段として、構成要素 [C] の硬化剤は、構成要素 [B] と構成要素 [C] を含むエポキシ樹脂組成物が、ネマチックー等方相転移温度を 130～180℃ の範囲に有するという観点から、構成要素 [B] との組み合わせを考慮して選択することが好ましいことが記載されている (段落 [0077])。

しかしながら、例えば、本願明細書の比較例 3-9 には、本願実施例 1-9 と同じエポキシ樹脂 (構成要素 [B]) 及び硬化剤 (構成要素 [C]) を用い、かつ、同等の製造方法で得られたものでありながら、本願請求項 1 で特定する条件 [I] を満たしていないことが記載されている。

そして、本願明細書には、条件 [I] を特定範囲にするための他の手段が特段記載されていない。

さらに、条件 [I] を特定範囲にする手段が出願時における技術常識であるともいえない。

そうすると、本願明細書の記載及び出願時における技術常識を参酌しても、本願実施例に記載されたエポキシ樹脂組成物以外のものを用いて、どのようにして本願請求項 1 で特定する条件 [I] を満たすプリプレグを製造すれば良いのかを当業者が理解することができない。

また、理解できたとしても、一般式 (1) で示される極めて多種の構造を包含するエポキシ樹脂を用いて、製造条件を最適化しつつプリプレグを製造し、条件 [I] 満たすか否かを測定して確認する必要があることから、当業者に期待しうる程度を越える試行錯誤を行う必要があると認められる。

よって、本願明細書は、本願請求項 1 に係る発明を当業者が実施できる程度に明確かつ十分に記載されておらず、PCT 第 5 条に規定される裏付けに関する要件を満たしていない。

また、本願請求項 2-19 に係る発明についても同様の判断から、PCT 第 5 条規定される裏付けに関する要件をそれぞれ満たしていない。

よって、本願請求項 1-19 に係る発明に記載されたプリプレグは、本願実施例で用いられたエポキシ樹脂組成物であることを満たすプリプレグ以外については、有意義な調査を行うことができないため、調査を行わなかった。