

(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
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/019679 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063691
- (22) 国際出願日: 2014年5月23日(23.05.2014)
- (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 2013-163191 2013年8月6日(06.08.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 濱田 健一 (HAMADA Kenichi); 〒2858668
千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社
総合研究所内 Chiba (JP). 山崎 剛 (YAMAZAKI
Takeshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: REINFORCING MATERIAL, REINFORCED MATRIX RESIN, FIBER-REINFORCED RESIN COMPLEX, AND METHOD FOR PRODUCING REINFORCING MATERIAL

(54) 発明の名称: 補強材、強化マトリクス樹脂及び繊維強化樹脂複合体並びに補強材の製造方法

(57) Abstract: Provided is a fiber-reinforced resin complex having higher strength than the conventional fiber-reinforced resins. Also provided is a reinforced matrix resin for a fiber-reinforced resin, which is used for providing a fiber-reinforced resin complex having higher strength than fiber-reinforced resins. A reinforcing material is produced by adding a cellulose to an epoxy resin to impart mechanical shearing force to the epoxy resin, and then transforming the cellulose into nanofibers. The reinforcing material in which the cellulose nanofibers are contained in a fibrillated state in the epoxy resin is added to another matrix resin, and then reinforcing fibers are further added to the matrix resin.

(57) 要約: 従来の繊維強化樹脂よりもさらに強度が高い繊維強化樹脂複合体を提供すること、また、繊維強化樹脂よりもさらに強度が高い繊維強化樹脂複合体を提供するための繊維強化樹脂用強化マトリクス樹脂を提供する。エポキシ樹脂中にセルロースを添加し、機械的剪断力を与えて、セルロースをナノファイバー化して補強材を製造する。エポキシ樹脂中にセルロースナノファイバーが解繊された状態で含有されている補強材を他のマトリクス樹脂に含有させ、さらに強化繊維を含有させる。

WO 2015/019679 A1

明 細 書

発明の名称：

補強材、強化マトリクス樹脂及び繊維強化樹脂複合体並びに補強材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化樹脂に好適に使用することができる補強材とこの補強材を用いた強化マトリクス樹脂及び繊維強化樹脂複合体並びにこの補強材の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、軽量かつ高性能な材料として、繊維強化樹脂が注目されている。特に、自動車や航空機といった輸送機械や、各種電子部材において、金属の代替品としての用途が期待されている。

繊維強化樹脂は、合成樹脂にカーボン繊維やガラス繊維を複合化することで、軽量化と強度を両立するものであるが、さらなる高強度化が求められている。

[0003] そこで、引用文献 1 においては、繊維強化樹脂に対して植物由来の天然原料ナノフィラーであるセルロースナノファイバーを配合する発明が開示されている。セルロースを解繊して得られるセルロースナノファイバーを配合することで、繊維強化樹脂が強化されるものである。

[0004] 一方、水酸基を多く持つセルロースをナノレベルまで微細化するには、現在の技術では水中で解繊を行うか、樹脂に大量の水を混合して解繊する必要があり、解繊後のセルロースナノファイバーは水を多く含有する（特許文献 2 参照）。この含水解繊セルロースナノファイバーを各種樹脂へと複合化するには、製造されたセルロースナノファイバーの脱水工程または水分をアルコール置換した上での脱溶剤が必須となっている。また、セルロースは分子間水素結合を形成しやすいため、セルロースナノファイバー脱水工程中に再凝集してしまい、樹脂中での分散が不良となり、樹脂へ複合化するのが困難

であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 0 － 2 4 4 1 3 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 5 － 4 2 2 8 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑み、大量の水を使用することなく、実質的な非水系により、従来の繊維強化樹脂よりもさらに強度が高い繊維強化樹脂を製造することができる補強材を提供することを課題とする。さらに、この補強材を用いた強化マトリクス樹脂及び繊維強化樹脂複合体並びにこの補強材の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、水や有機溶媒を使用せずに、実質的な非水系により、直接エポキシ樹脂中でセルロースを解繊又は微細化することで得られたセルロースナノファイバーを補強材とすることで、繊維強化樹脂複合体の強度を高めることができることを見出した。また、この補強材とマトリクス樹脂を含有する強化マトリクス樹脂は、強化繊維との複合化が容易であり、かつ複合化させることで優れた繊維強化樹脂複合体が得られることを見出した。

[0008] すなわち本発明は、エポキシ樹脂中にセルロースナノファイバーが解繊された状態で含有されていることを特徴とする補強材を提供するものである。

[0009] また本発明は、上記補強材に、更にマトリクス樹脂を含有させたことを特徴とする強化マトリクス樹脂を提供するものである。

[0010] また本発明は、上記補強材と上記マトリクス樹脂を含有させた上記強化マトリクス樹脂に、更に強化繊維を含有させたことを特徴とする繊維強化樹脂複合体を提供するものである。

[0011] また本発明は、エポキシ樹脂中にセルロースを添加し、機械的剪断力を与えて、該セルロースをナノファイバー化することを特徴とする補強材の製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、水や有機溶媒を使用せずに、実質的な非水系により、直接エポキシ樹脂中でセルロースを解繊又は微細化することで得られたセルロースナノファイバーを補強材とすることで、繊維強化樹脂複合体の強度を高めることができる。これは、セルロースナノファイバーをエポキシ樹脂中で直接解繊することから、得られる補強材中のセルロースナノファイバーが、水系溶剤で解繊する時のように水和せず、樹脂に対して親和性が高い状態で保持される。そのため、マトリクス樹脂にセルロースナノファイバーを高濃度に配合でき、繊維強化樹脂がセルロースナノファイバーで効果的に強化され、繊維強化樹脂複合体の強度が高まるものである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0014] 〔補強材〕

本発明における補強材は、エポキシ樹脂中にセルロースナノファイバーが解繊された状態で含有されており、繊維強化樹脂を補強する。このセルロースナノファイバーは、エポキシ樹脂中でセルロースを解繊して得られるものであり、水や有機溶剤中で解繊されるセルロースナノファイバーと比べて、実質的な非水系により、直接エポキシ樹脂中で解繊されることから、水系溶剤で解繊する時のように水和せず、マトリクス樹脂と親和性が高い状態で保持される。そのため、高濃度でセルロースナノファイバーを複合化することができ、繊維強化樹脂を補強材で補強した繊維強化樹脂複合体は、高い強度の樹脂複合体となる。

[0015] 本発明において、セルロースナノファイバーが解繊された状態とは、厳密な定義は難しいが、例えば、セルロースの繊維径について5 nm～1000 nmの範囲内で解された状態にあり、その各繊維の間にエポキシ樹脂が存在

することが電子顕微鏡観察などで確認することができる。エポキシ樹脂を介して繊維同士が絡み合って補強構造となることを考慮すると、繊維径について5 nm～500 nmの範囲がより好ましく、5 nm～200 nmの範囲にあることが特に好ましい。

[0016] さらに、本発明においてセルロースナノファイバーが微細化された状態とは、厳密な定義は難しいが、例えば、解繊する前のセルロースの長さが、解繊した後に短くなった状態である。解繊後のセルロースナノファイバーの長さが、微細化されずに解繊する前と同じ長さであってもよいが、分散性を考慮すると、微細化され、セルロースナノファイバーの長さが解繊する前よりも短くなっていることが好ましい。したがって、エポキシ樹脂中でセルロースナノファイバーが解繊されているだけでも良いが、解繊及び微細化されていることがより好ましい。

[0017] 一方、セルロースナノファイバーが解繊されていない状態とは、セルロースの繊維径が1 μ mを超えて集合している状態をいい、電子顕微鏡観察などで確認することができる。

[0018] 本発明における補強材は、エポキシ樹脂中でセルロースを解繊して得られるセルロースナノファイバーを含有するため、そのまま補強材として用いることで、セルロースナノファイバーの精製工程が必要ないだけでなく、マトリクス樹脂との親和性が高まることから好適な補強材となる。

[0019] なお、上記補強材に対しては、さらに、各種樹脂、添加剤、有機及び無機フィラーなどを適宜添加する事も可能である。各種樹脂、添加剤、有機及び無機フィラーは、セルロースの解繊前に添加しても、解繊後に添加してもかまわない。

[0020] [セルロース]

本発明に使用し得るセルロースは、解繊材料及び／又は微細化材料として利用可能なものであればよく、パルプ、綿、紙、レーヨン・キュプラ・ポリノジック・アセテートなどの再生セルロース繊維、バクテリア産生セルロース、ホヤなどの動物由来セルロースなどが利用可能である。また、これらの

セルロースは必要に応じて表面を化学修飾処理したものであってもよい

[0021] パルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ双方を好適に使用できる。木材パルプとしては、機械パルプと化学パルプとあり、リグニン含有量の少ない化学パルプのほうが好ましい。化学パルプにはサルファイドパルプ、クラフトパルプ、アルカリパルプなどがあるが、いずれも好適に使用できる。非木材パルプとしては、藁、バガス、ケナフ、竹、葦、楮、亜麻などいずれも利用可能である。

[0022] 綿は主に衣料用繊維に用いられる植物であり、綿花、綿繊維、綿布のいずれも利用可能である。

[0023] 紙はパルプから繊維を取り出し漉いたもので、新聞紙や廃牛乳パック、コピー済み用紙などの古紙も好適に利用できる。

[0024] また、微細化材料としてのセルロースとして、セルロースを破砕し一定の粒径分布を有したセルロース粉末を用いても良く、日本製紙ケミカル社製のKCフロック（登録商標）、旭化成ケミカルズ社製のセオラス（登録商標）、FMC社製のアビセル（登録商標）などが挙げられる。

[0025] 本発明に使用し得るセルロースナノファイバーは修飾処理されていてもよい。本発明において、セルロースナノファイバーは、エポキシ樹脂中でセルロースを解繊及び／又は微細化してセルロースナノファイバーを製造したのち、修飾する化合物をさらに添加して、エポキシ樹脂中でセルロースナノファイバーと反応させることで得られる変性セルロースナノファイバーであってもよい。

[0026] 修飾する化合物としては、アルキル基、アシル基、アシルアミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、アリールオキシ基、シリル基、カルボキシ基等の官能基をセルロースナノファイバーに化学的に結合させて修飾する化合物等が挙げられる。

[0027] また、化学的に結合させなくても、修飾する化合物がセルロースナノファイバーに物理的に吸着する形でセルロースナノファイバーを修飾してもよい。物理的に吸着する化合物としては界面活性剤等が挙げられ、アニオン性、

カチオン性、ノニオン性いずれを用いてもよいが、カチオン性の界面活性剤を用いることが好ましい。

[0028] [エポキシ樹脂]

本発明に使用し得るエポキシ樹脂は、1分子中に1個以上のオキシラン環、すなわちエポキシ基を持ち、適当な試薬により3次元網状構造を与える化合物である。

[0029] 本発明で使用し得るエポキシ樹脂は、1分子中にオキシラン環、すなわちエポキシ基を有する化合物であって、その構造等に特に制限はない。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p-tert-ブチルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノニルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、t-ブチルカテコール型エポキシ樹脂等の多価エポキシ樹脂等が挙げられ、更に1価のエポキシ樹脂としては、ブタノール等の脂肪族アルコール、炭素数11～12の脂肪族アルコール、フェノール、p-エチルフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ターシャリブチルフェノール、s-ブチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール等の1価フェノール類とエピハロヒドリンとの縮合物、ネオデカン酸等の1価カルボキシル基とエピハロヒドリンとの縮合物等が挙げられ、グリシジルアミンとしては、ジアミノジフェニルメタンとエピハロヒドリンとの縮合物等、多価脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、大豆油、ヒマシ油等の植物油のポリグリシジルエーテルが挙げられ、多価アルキレングリコール型エポキシ樹脂としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、エリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、トリメチロールプロパンとエピハロヒドリンとの縮合物等、更には特開2005-239928号公報記載の水性エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは1種類で用いても、2種

類以上を併用しても良い。

[0030] 前記エポキシ樹脂は、必要に応じて非反応性希釈剤等を加えて液状化・低粘度化したものであってもよい。

[0031] 〔補強材の製造方法〕

セルロースの解繊及び／又は微細化は、エポキシ樹脂中にセルロースを添加し、機械的に剪断力を与えることにより行うことができる。剪断力を与える手段としては、ビーズミル、超音波ホモジナイザー、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリーミキサー、グラインダー、加圧ニーダー、2本ロール等の公知の混練機等が挙げられる。これらの中でも高粘度の樹脂中でも安定した剪断力が得られる観点から加圧ニーダーを用いることが好ましい。これらの剪断力を与える手段によれば、セルロースナノファイバーの繊維径を5 nm～1000 nmの範囲で解繊させることができ、繊維長を1 mm以下の範囲内で微細化することが可能であるが、それぞれ独立にそれぞれの範囲内にすることも可能ではあるが、それぞれが同時にそれぞれの範囲内となるように処理することが好ましい。

[0032] 本発明において、エポキシ樹脂とセルロースの比率は任意に変更が可能であるが、エポキシ樹脂とセルロースの混合物に剪断力をかけて、所望の解繊状態と所望の微細化状態を得る観点からは、エポキシ樹脂とセルロースの合計量に対して、セルロースの比率を10質量％～90質量％の範囲とすることが好ましく、30質量％～70質量％がより好ましく、40質量％～60質量％とすることが特に好ましい。このようにして、補強材を簡便に製造することができる。

[0033] 〔マトリクス樹脂〕

本発明に使用し得るマトリクス樹脂としては、後述する強化繊維と複合化できるものであれば特に制限が無く、モノマーであってもオリゴマーであってもポリマーであってもかまわず、ポリマーはホモポリマーであってもコポリマーであってもかまわない。また、これらは一種類でも複数種類を組み合わせ使用してもかまわない。ポリマーの場合、熱可塑性樹脂であっても熱

硬化性樹脂であっても、いずれも使用することができる。

[0034] 熱可塑性樹脂とは、加熱により溶融成形を行う樹脂を言う。その具体例としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ゴム変性ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリルスチレン（AS）樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、酢酸セルロース樹脂、アイオノマー樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアリレート樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリケトン樹脂、液晶ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、シンジオタクチックポリスチレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は1種または2種以上を併用して用いることができる。

[0035] 熱硬化性樹脂とは、加熱または光・紫外線、放射線や触媒などの手段によって硬化される際に実質的に不溶かつ不融性に変化し得る特性を持った樹脂である。その具体例としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリル（テレ）フタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は1種または2種以上を併用して用いることができる。また、本発明の樹脂の主成分が熱可塑性樹脂の場合、熱可塑性樹脂の特性を損なわない範囲で少量の熱硬化性樹脂を添加することや、逆に主成分が熱硬化性樹脂の場合に熱硬化性樹脂の特性を損なわない範囲で少量の熱可塑性樹脂やアクリル、スチレン等のモノマー

を添加することも可能である。

[0036] さらにマトリクス樹脂は、硬化剤を含有することもできる。エポキシ樹脂の場合、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ジシアンジアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸ヒドラジド、酸無水物、ポリメルカプタン、ポリフェノールなど、量論的反応を行う化合物と、イミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩のように触媒的に作用する化合物がある。量論的反応を行う化合物を用いる場合には、硬化促進剤、例えば各種アミン類、イミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩、ホスフィンなどを配合する場合がある。

[0037] ビニルエステル樹脂とポリエステル樹脂の場合、硬化剤として各種の有機過酸化物を配合してもよい。常温で硬化させる場合の有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、等が挙げられ、ナフテン酸コバルト等の金属石鹸類等の硬化促進剤と共に用いられる。加熱して硬化させる場合の有機過酸化物としては t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ビス-4- t -ブチルシクロヘキサンジカーボネート、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート等が挙げられる。これらの化合物は単独又は2種以上を併用してもよい。

[0038] 本発明の効果が損なわれない範囲であれば、マトリクス樹脂には従来公知の各種添加剤を含有しても良く、例えば、加水分解防止剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤（例えば、ヒンダードアミン等）、酸化防止剤、無機フィラー、有機フィラー等をあげることができる。

[0039] [強化マトリクス樹脂]

強化マトリクス樹脂は、上記補強材と上記マトリクス樹脂とを含有する。補強材は、マトリクス樹脂に対して親和性が高いため、任意の方法で混合することが可能である。後述する強化繊維との複合化に際し、粘度を比較的 low に設定することが好ましいが、このような観点からは、強化マトリクス樹脂中におけるセルロースナノファイバーの量を 0.1～30 質量%の範囲とす

ることが好ましく、0.1～20質量%の範囲とすることがより好ましく、0.1～10質量%の範囲とすることが特に好ましい。

[0040] 〔強化繊維〕

本発明に使用し得る強化繊維は、繊維強化樹脂に用いられるものであればよく、カーボン繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等の無機繊維のほか、有機繊維を用いてもよい。中でも、カーボン繊維とガラス繊維は、産業上利用範囲が広いため、好ましい。これらのうち、一種類のみ用いてもよく、複数種を同時に用いてもよい。

[0041] また、強化繊維は、繊維の集合体であってもよく、織布状であっても、不織布状であってもかまわない。また、繊維を一方方向に整列した繊維束でもよく、繊維束を並べたシート状であってもよい。また、繊維の集合体に厚みを持たせた立体形状であってもかまわない。

[0042] 〔繊維強化樹脂複合体〕

本発明の繊維強化樹脂複合体は、上記強化マトリクス樹脂と上記強化繊維とを含有するものであるが、予め、上記強化マトリクス樹脂を製造した後、上記強化繊維と複合化する方法が、製造工程上簡便となる。

[0043] 繊維強化樹脂複合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂中でセルロースを解繊して、セルロースナノファイバーが解繊された状態で含有された補強材を得る工程と、マトリクス樹脂とを配合して強化マトリクス樹脂を得る工程と、強化マトリクス樹脂と強化繊維を複合化して繊維強化樹脂複合体を得る工程を経て、繊維強化樹脂複合体とする方法である。この場合、エポキシ樹脂中でセルロースを解繊することで、セルロースナノファイバーが水和しない状態で得られるため、マトリクス樹脂へと高濃度で配合することができ、さらには強化マトリクス樹脂を予め作製した状態のほうが、強化繊維に対して複合化し易くなる。強化マトリクス樹脂と強化繊維とを複合化するには、混練、塗布、含浸、注入、圧着、等の方法が挙げられ、強化繊維の形態及び繊維強化樹脂複合体の用途によって適時選択することができる。

[0044] 繊維強化樹脂複合体における補強材とマトリクス樹脂の比率は、セルロースナノファイバーの分散性を考慮すると、マトリクス樹脂と補強材の合計を100質量部とした場合に、セルロースナノファイバー量を0.1～30質量%の範囲とすることが好ましく、0.1～20質量%の範囲とすることがより好ましく、0.1～10質量%の範囲とすることが特に好ましい。

[0045] [その他の添加剤]

繊維強化樹脂複合体には、その用途に応じて従来公知の各種添加剤を含有しても良く、例えば、加水分解防止剤、着色剤、難燃剤、酸化防止剤、重合開始剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤（例えば、ヒンダードアミン等）、酸化防止剤、無機フィラー、有機フィラー等をあげることができる。

[0046] 本発明の繊維強化樹脂複合体は、成形用材料、塗工用材料、塗料材料、接着剤として使用する事ができる。

[0047] [成形方法]

本発明の繊維強化樹脂複合体を使用して板状の製品を製造するのであれば、押し出し成形法が一般的であるが、平面プレスによっても可能である。この他、異形押し出し成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、真空成形法、射出成形法等を用いることが可能である。またフィルム状の製品を製造するのであれば、熔融押出法その他、溶液キャスト法を用いることができ、熔融成形方法を用いる場合、インフレーションフィルム成形、キャスト成形、押出ラミネーション成形、カレンダー成形、シート成形、繊維成形、ブロー成形、射出成形、回転成形、被覆成形等が挙げられる。また、活性エネルギー線で硬化する樹脂の場合、活性エネルギー線を用いた各種硬化方法を用いて成形体を製造する事ができる。特に、熱硬化性樹脂をマトリクス樹脂の主成分とする場合には、成形材料をプリプレグ化してプレスやオートクレーブにより加圧加熱する成形法が挙げられ、この他にもRTM (Resin Transfer Molding) 成形、VaRTM (Vacuum assist Resin Transfer Molding) 成形、積層成形、ハン

ドレイアップ成形等が挙げられる。

[0048] 〔用途〕

本発明の繊維強化樹脂複合体は、各種用途に好適に利用できる。例えば、産業用機械部品（例えば電磁機器筐体、ロール材、搬送用アーム、医療機器部材など）、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品（例えば外板、シャーシ、空力部材、座席など）、船舶部材（例えば船体、座席など）、航空関連部品（例えば、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席、内装材など）、宇宙機・人工衛星部材（モーターケース、主翼、構体、アンテナなど）、電子・電気部品（例えばパーソナルコンピュータ筐体、携帯電話筐体、OA機器、AV機器、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品など）、建築・土木材料（例えば鉄筋代替材料、トラス構造体、つり橋用ケーブルなど）、生活用品、スポーツ・レジャー用品（例えばゴルフクラブシャフト、釣り竿、テニスやバドミントンのラケットなど）、風力発電用筐体部材等が挙げられる。また容器・包装部材、例えば燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器にも好適に使用することができる。

実施例

[0049] 以下、本発明の態様を更に詳細に説明する。なお、「部」及び「%」は、特に明記がない場合、質量換算である。

[0050] （実施例1）

〔補強材1の製造〕

DIC株式会社製の液状のエポキシ樹脂製品「EPICLON（登録商標）850S」を600質量部、日本製紙ケミカル社製のセルロースパウダー製品「KCフロック（登録商標）W-50GK」（繊維径約20～30 μ m、繊維長約200～400 μ m）を400質量部準備し、森山製作所製加圧ニーダー（DS1-5GHH-H）を用いて60rpmで600分加圧混練を行ってセルロースの解繊処理を行い、マスタバッチの補強材1を得た。

[0051] 得られた補強材1を走査型電子顕微鏡で確認したところ、セルロース繊維

は、その繊維径が100nm～300nm程度の範囲で解繊されていることが確認できた。なお、任意の20本の平均繊維径は約180nmであった。また、セルロース繊維長は、元の繊維長よりも短くなっていることも確認できた。このように補強材1は、エポキシ樹脂中にセルロースナノファイバーが良好に解繊かつ微細化された状態で、均一に分散されていることが確認できた。

[0052] [強化マトリクス樹脂1の製造]

マトリクス樹脂としてのDIC株式会社製の液状のエポキシ樹脂「EPICLON（登録商標）850S」100質量部に、補強材1を1質量部混合し、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション（登録商標）」に同社製の攪拌翼「ネオミクサー（登録商標）4-2.5型」を装着して12000回転で5分間攪拌した。硬化剤としてBASF社製の「Laromin（登録商標）C260」を32質量部添加し、さらに攪拌を行い、強化マトリクス樹脂1を得た。強化マトリクス樹脂1中のセルロースナノファイバーの含有率は0.3質量%となる。

[0053] この強化マトリクス樹脂1中のセルロースナノファイバーを走査型電子顕微鏡で確認したところ、補強材1と同様に、セルロース繊維は、その繊維径が100nm～300nm程度の範囲で解繊されていることが確認できた。なお、任意の20本の平均繊維径は約180nmであった。また、セルロース繊維長は、元の繊維長よりも短くなっていることも確認できた。このように強化マトリクス樹脂1においても、セルロースナノファイバーが良好に解繊かつ微細化された状態で、均一に分散されていることが確認できた。

[0054] [繊維強化樹脂複合体1の製造]

強化マトリクス樹脂1を脱泡処理した後、50度に加温した金型（230mm×230mm×1.6mm）内で、強化繊維として三菱レイヨン社製のカーボン繊維「パイロフィル（登録商標）クロスTR-3110-MS」（230mm×230mm）に強化マトリクス樹脂1を含浸させた。この操作を8回繰り返し、カーボン繊維を8層積層した。金型を閉じ、80℃、面圧

1 MP a で 6 0 分加圧加熱後、1 5 0 °C、面圧 1 MP a で 3 時間加圧加熱し、繊維強化樹脂複合体 1 を得た。繊維強化樹脂複合体 1 の肉厚は 1 . 6 mm であった。

[0055] 〔曲げ強度試験〕

繊維強化樹脂複合体 1 に対して、J I S K 7 0 7 4 に基づき、曲げ強度試験をおこなった。繊維強化樹脂複合体 1 よりカーボクロスの織り目に沿って幅 1 5 mm、長さ 1 0 0 mm の試験片をダイヤモンドカッターにて切り出した。次にインストロン社製の万能試験機を用い、3 点曲げ方式でスパン 8 0 mm、試験速度 5 mm / m i n の曲げ試験を室温 2 3 °C、湿度 5 0 % の雰囲気下にて試験数 5 で行い、最大応力の平均値を曲げ強度とした。成形体 1 の曲げ強度は、8 5 0 MP a であった。

[0056] (実施例 2)

〔繊維強化樹脂複合体 2 の製造〕

実施例 1 において、補強材 1 の 1 質量部を 1 . 6 7 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、繊維強化樹脂複合体 2 を得た。繊維強化樹脂複合体 2 の曲げ強度は 8 7 0 MP a であった。

[0057] (実施例 3)

〔繊維強化樹脂複合体 3 の製造〕

実施例 1 において、補強材 1 の 1 質量部を 3 . 3 8 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、繊維強化樹脂複合体 3 を得た。繊維強化樹脂複合体 3 の曲げ強度は 8 9 0 MP a であった。

[0058] (実施例 4)

〔繊維強化樹脂複合体 4 の製造〕

実施例 1 において、補強材 1 の 1 質量部を 1 0 . 7 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、繊維強化樹脂複合体 4 を得た。繊維強化樹脂複合体 4 の曲げ強度は 9 6 0 MP a であった。

[0059] (実施例 5)

〔強化マトリクス樹脂 5 の製造〕

実施例 1 において、補強材 1 を 1.67 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして、強化マトリクス樹脂 5 を得た。強化マトリクス樹脂 5 中のセルロースナノファイバーの含有率は 0.5 質量%となる。

[0060] この強化マトリクス樹脂 5 中のセルロースナノファイバーを走査型電子顕微鏡で確認したところ、補強材 1 と同様に、セルロース繊維は、その繊維径が 100 nm ~ 300 nm 程度の範囲で解繊されていることが確認できた。なお、任意の 20 本の平均繊維径は約 180 nm であった。また、セルロース繊維長は、元の繊維長よりも短くなっていることも確認できた。このように強化マトリクス樹脂 1 においても、セルロースナノファイバーが良好に解繊かつ微細化された状態であることが確認できた。

[0061] [繊維強化複合体 5 の製造]

強化マトリクス樹脂 5 を脱泡処理した後、50 度に加温した金型 (230 mm × 40 mm × 2 mm) 内で、強化繊維としてサカイオーベックス社製の一方向のカーボン繊維で糸数 48 K (4800 本)、カーボン繊維径 6 μm、幅 40 mm の品番 BHH-48K40SW (繊維方向は 230 mm にカット、製品幅は 40 mm) に強化マトリクス樹脂 5 を含浸させた。この操作を 24 回繰り返し、カーボン繊維を 24 層積層した。金型を閉じ、80℃、面圧 1 MPa で 60 分加圧加熱後、150℃、面圧 1 MPa で 3 時間加圧加熱し、一方向のみがカーボン繊維で強化された繊維強化樹脂複合体 5 を得た。繊維強化樹脂複合体 5 の肉厚は 2 mm であった。

[0062] [曲げ強度試験]

実施例 1 における曲げ試験方法と同様の操作で、カーボン繊維方向が長さ 100 mm になるようカットし、カーボン繊維に対して平行方向の曲げ強度試験を行った。繊維強化樹脂複合体 5 の曲げ強度は 950 MPa であった。

[0063] (比較例 1)

[比較繊維強化複合体 1 の製造]

実施例 1 において、補強材 1 を混合しなかった (セルロースナノファイバーの含有率 0%) 以外は実施例 1 と同様にして、比較繊維強化複合体 1 を得

た。比較繊維強化複合体 1 の曲げ強度は 7 4 0 M P a であった。

[0064] (比較例 2)

〔比較強化マトリクス樹脂 2 の製造〕

セルロースナノファイバーとして、ダイセルファインケム株式会社製の「セリッシュ（登録商標）KY-100G」（繊維径約 0.01~0.1 μm ）を 4 質量部に対し、エタノールを 4 質量部添加し、攪拌後吸引濾過を行った。得られたセルロースナノファイバーのウェットケーキに対し、エタノールを添加して固形分 1% に調整し、超音波処理を行った。該セルロースナノファイバーのエタノール混濁液（1% 固形分）を 40 質量部、DIC 株式会社製の液状のエポキシ樹脂「EPICLON（登録商標）850S」100 質量部を、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション（登録商標）」に同社製の攪拌翼「ネオミクサー（登録商法）4-2.5 型」を装着して 12000 回転で 5 分間攪拌した。以上の処理をした樹脂を 90℃ の真空乾燥炉にて揮発分が無くなるまで処理をした。次に硬化剤として BASF 社製の「Laromin（登録商標）C260」を 32 質量部添加し、さらに攪拌を行い、セルロースナノファイバーを 0.3% 含有する比較強化マトリクス樹脂 2 を得た。

[0065] この比較強化マトリクス樹脂 2 中のセルロースナノファイバーを走査型電子顕微鏡で確認したところ、繊維径 1 μm 以上の凝集物が多数確認された。

[0066] 〔比較繊維強化樹脂複合体 2 の製造〕

比較強化マトリクス樹脂 2 を脱泡処理した後、50 度に加温した金型（230 mm × 230 mm × 1.6 mm）内で、強化繊維として三菱レイヨン社製のカーボン繊維「パイロフィル（登録商標）クロス TR-3110-MS」（230 mm × 230 mm）に比較強化マトリクス樹脂 2 を含浸させた。この操作を 8 回繰り返し、カーボン繊維を 8 層積層した。金型を閉じ、80℃、面圧 1 M P a で 60 分加圧加熱後、150℃、面圧 1 M P a で 3 時間加圧加熱し、比較繊維強化樹脂複合体 2 を得た。比較繊維強化樹脂複合体 2 の肉厚は 1.6 mm であった。比較繊維強化樹脂複合体 2 の曲げ強度は 7 9 0

MPaであった。

[0067] (比較例3)

〔比較繊維強化樹脂複合体3の製造〕

比較例2において、セルロースナノファイバーのエタノール混濁液（1%固形分）40質量部を66部に変えた以外は同様にして、セルロースナノファイバーを0.5%含有するゲル状の比較強化マトリクス樹脂3を得た。比較強化マトリクス樹脂3を、比較例2と同様にカーボン繊維に含浸させようとしたが含浸させることができず、比較繊維強化樹脂複合体3を得ることができなかった。

[0068] (実施例6)

〔強化マトリクス樹脂6の製造〕

マトリクス樹脂としてのDIC株式会社製の液状のビニルエステル樹脂「DICLITE（登録商標）UE-3505」100質量部に、補強材1を2.59質量部混合し、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション（登録商標）」に同社製の攪拌翼「ネオミクサー（登録商標）4-2.5型」を装着して8000回転で5分間攪拌した。硬化剤として化薬アクゾ製の「カヤカルボン（登録商標）AIC-75」を1質量部添加し、さらに攪拌を行い、強化マトリクス樹脂6を得た。この強化マトリクス樹脂6中のセルロースナノファイバーの含有率は1質量%となる。

[0069] この強化マトリクス樹脂6中のセルロースナノファイバーを走査型電子顕微鏡で確認したところ、補強材1と同様に、セルロース繊維は、その繊維径が100nm～300nm程度の範囲で解繊されていることが確認できた。なお、任意の20本の平均繊維径は約180nmであった。このように強化マトリクス樹脂6においても、セルロースナノファイバーが良好に解繊かつ微細化された状態で、均一に分散されていることが確認できた。

[0070] 〔繊維強化樹脂複合体6の製造〕

強化マトリクス樹脂6を脱泡処理した後、30度に加温した金型（230mm×230mm×2mm）内で、強化繊維として東レ株式会社製のカーボ

ン繊維「トレカ（登録商標）クロスC O 6 6 4 4 B」（230mm×230mm）に強化マトリクス樹脂6を含浸させた。この操作を5回繰り返し、カーボン繊維を5層積層した。金型を閉じ、125℃、面圧5MPaで15分間加圧加熱し、繊維強化樹脂複合体6を得た。繊維強化樹脂複合体6の肉厚は2.0mmであった。繊維強化樹脂複合体6の曲げ強度は、580MPaであった。

[0071]（実施例7）

〔繊維強化樹脂複合体7の製造〕

実施例6において、補強材1の2.59質量部を14.43質量部に変更した以外は実施例6と同様にして、繊維強化樹脂複合体7を得た。強化マトリクス樹脂7中のセルロースナノファイバーの含有率は5質量%となる。繊維強化樹脂複合体7の曲げ強度は630MPaであった。

[0072]（実施例8）

〔繊維強化樹脂複合体8の製造〕

実施例8において、補強材1の2.59質量部を33.67質量部に変更した以外は実施例6と同様にして、繊維強化樹脂複合体8を得た。強化マトリクス樹脂8中のセルロースナノファイバーの含有率は10質量%となる。繊維強化樹脂複合体8の曲げ強度は670MPaであった。

[0073]（比較例4）

〔比較繊維強化樹脂複合体4の製造〕

実施例6において、補強材1を混合しなかった以外は実施例6と同様にして、比較繊維強化樹脂複合体4（セルロースナノファイバーの含有率0%）を得た。比較繊維強化樹脂複合体4の曲げ強度は540MPaであった。

[0074]（比較例5）

〔比較繊維強化樹脂複合体5の製造〕

比較例2のセルロースナノファイバーのエタノール混濁液（1%固形分）102部を90℃の真空乾燥炉で重量変化が無くなるまで乾燥した。これをマトリクス樹脂としてのDIC株式会社製のビニルエステル樹脂「DICL

ITE（登録商標）UE-3505」100質量部に入れ、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション（登録商標）」を用いて8000回転で5分間攪拌したのち、硬化剤として化薬アクゾ製の「カヤカルボン（登録商標）AIC-75」を1質量部添加し、さらに攪拌を行なったが、セルロースナノファイバーが樹脂中で分散不良となり、成形出来なかった。さらに、樹脂中に目視確認できるほどのセルロースナノファイバーの凝集物が確認された。

[0075]（実施例9）

〔強化マトリクス樹脂9の製造〕

マトリクス樹脂としてのDIC株式会社製の液状のビニルエステル樹脂「DICLITE（登録商標）UE-3505」100質量部に、補強材1を2.59質量部混合し、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション（登録商標）」に同社製の攪拌翼「ネオミクサー（登録商標）4-2.5型」を装着して8000回転で5分間攪拌した。硬化剤として化薬アクゾ製の「カヤカルボン（登録商標）AIC-75」を1質量部添加し、さらに攪拌を行い、強化マトリクス樹脂9を得た。強化マトリクス樹脂9中のセルロースナノファイバーの含有率は1質量%となる。

[0076]〔繊維強化樹脂複合体9の製造〕

強化マトリクス樹脂9を脱泡処理した後、30度に加温した金型（230mm×230mm×1.6mm）内で、強化繊維として日東紡績株式会社製のガラス繊維「MC450A」（230mm×230mm）に強化マトリクス樹脂9を含浸させた。この該操作を2回繰り返し、ガラス繊維を2層積層した。金型を閉じ、125℃、面圧1MPaで15分間加圧加熱し、繊維強化樹脂複合体9を得た。繊維強化樹脂複合体9の肉厚は1.6mmであった。繊維強化樹脂複合体9の曲げ強度は、240MPaであった。

[0077]（比較例6）

〔比較繊維強化樹脂複合体6の製造〕

実施例9において、補強材1を混合しなかった以外は実施例9と同様にし

て、比較繊維強化樹脂複合体 6 を得た。比較繊維強化樹脂複合体 6 の曲げ強度は 208 MPa であった。

[0078] (比較例 7)

〔比較繊維強化樹脂複合体 7 の製造〕

比較例 2 のセルロースナノファイバーのエタノール混濁液 (1% 固形分) 102 部を 90℃ の真空乾燥炉で重量変化が無くなるまで乾燥した。これを D I C 株式会社製のビニルエステル樹脂「D I C L I T E (登録商標) U Eー3505」100 質量部に入れ、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション (登録商標)」を用いて 8000 回転で 5 分間攪拌したのち、硬化剤として化薬アクゾ製の「カヤカルボン (登録商標) A I Cー75」を 1 質量部添加し、さらに攪拌を行なったが、セルロースナノファイバーが樹脂中で分散不良となり成形出来なかった。さらに、樹脂中に目視確認できるほどのセルロースナノファイバーの凝集物が確認された。

[0079] (比較例 8)

〔比較繊維強化樹脂複合体 8 の製造〕

セルロースナノファイバーとして、ダイセルファインケム株式会社製の「セリッシュ (登録商標) K Yー100G」(繊維径約 0.01~0.1 μm) 10.2 重量部を蒸留水で 10 倍に希釈し、ドライアイスで凍結させた。更に凍結乾燥機で重量変化が無くなるまで乾燥させた。こうして得られた固形分 1.02 重量部を D I C 株式会社製のビニルエステル樹脂「D I C L I T E (登録商標) U Eー3505」100 質量部に入れ、プライミクス社製の攪拌装置「ラボリューション (登録商標)」を用いて 8000 回転で 5 分間攪拌したのち、硬化剤として化薬アクゾ製の「カヤカルボン (登録商標) A I Cー75」を 1 質量部添加し、さらに攪拌を行なったが、攪拌途中で急激な粘度上昇おこり、セルロースナノファイバーが分散しなくなった。得られた未分散樹脂はガラス繊維への浸透性が悪く、成形出来なかった。さらに、樹脂中に目視確認できるほどのセルロースナノファイバーの凝集物が確認された。

[0080] 上記実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 8 の結果を、表 1 ～ 3 に示す。

[0081] [表1]

カーボン繊維強化樹脂複合体 (エポキシ樹脂)	セルロースナノファイバー量 (重量%)	曲げ強度 (MPa)
実施例 1	0.3%	850
実施例 2	0.5%	870
実施例 3	1.0%	890
実施例 4	3.0%	960
実施例 5	0.5%	950
比較例 1	0%	740
比較例 2	0.3%	790
比較例 3	0.5%	成形不能

[0082] [表2]

カーボン繊維強化樹脂複合体 (ビニルエステル樹脂)	セルロースナノファイバー量 (重量%)	曲げ強度 (MPa)
実施例 6	1.0%	580
実施例 7	5.0%	630
実施例 8	10.0%	670
比較例 4	0%	540
比較例 5	1.0%	成形不能

[0083] [表3]

ガラス繊維強化樹脂複合体	セルロースナノファイバー量 (重量%)	曲げ強度 (MPa)
実施例 9	1.0%	240
比較例 6	0%	208
比較例 7	1.0%	成形不能
比較例 8	1.0%	成形不能

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の補強材を繊維強化樹脂用の強化マトリクス樹脂に用いることで、セルロースナノファイバーを繊維強化樹脂に高濃度で複合化することができる。また、本発明の繊維強化樹脂複合体は高強度なことから、産業用機械部品（例えば電磁機器筐体、ロール材、搬送用アーム、医療機器部材など）、一般機械部品、自動車・鉄道・車両等部品（例えば外板、シャシー、空力部材、座席など）、船舶部材（例えば船体、座席など）、航空関連部品（例えば、胴体、主翼、尾翼、動翼、フェアリング、カウル、ドア、座席、内装材など）、宇宙機、人工衛星部材（モーターケース、主翼、構体、アンテナな

ど）、電子・電気部品（例えばパーソナルコンピュータ筐体、携帯電話筐体、OA機器、AV機器、電話機、ファクシミリ、家電製品、玩具用品など）、建築・土木材料（例えば鉄筋代替材料、トラス構造体、つり橋用ケーブルなど）、生活用品、スポーツ・レジャー用品（例えばゴルフクラブシャフト、釣り竿、テニスやバトミントンのラケットなど）、風力発電用筐体部材等、また容器・包装部材、例えば燃料電池に使用されるような水素ガスなどを充填する高圧力容器にも好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エポキシ樹脂中にセルロースナノファイバーが解繊された状態で含有されていることを特徴とする補強材。
- [請求項2] 前記セルロースナノファイバーが、前記エポキシ樹脂中でセルロースを解繊して得られたものである請求項1に記載の補強材。
- [請求項3] 前記セルロースナノファイバーの繊維径が、5 nm～1000 nmの範囲にある請求項1又は2に記載の補強材。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の補強材に、更にマトリクス樹脂を含有させたことを特徴とする強化マトリクス樹脂。
- [請求項5] 請求項4に記載の強化マトリクス樹脂に、更に強化繊維を含有させたことを特徴とする繊維強化樹脂複合体。
- [請求項6] エポキシ樹脂中にセルロースを添加し、機械的剪断力を与えて、該セルロースをナノファイバー化することを特徴とする補強材の製造方法。
- [請求項7] 前記セルロースの含有量が、前記エポキシ樹脂と前記セルロースの合計質量に対して、10質量%～90質量%の範囲である請求項6に記載の補強材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08L1/02(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)

C08L63/00, C08J3/22, C08J5/04, C08L1/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/043558 A1 (DIC Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0005], [0019], [0024] to [0026], [0030], [0034]; examples; comparative examples & JP 5273313 B & EP 2623545 A1 & CA 2812868 A & CN 103140542 A	1-7
P, X	WO 2013/122209 A1 (DIC Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0006], [0014], [0018], [0019], [0022], [0030], [0059] to [0061], [0072] to [0074]; preparation example 4; reinforcing material 4; example 14 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 June, 2014 (12.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063691

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2013/147062 A1 (DIC Corp.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims; paragraphs [0005], [0014] to [0016], [0027] to [0029], [0044]; examples; comparative examples (Family: none)	1-7
X	WO 2011/125801 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0019], [0035], [0095] to [0110], [0154], [0155] to [0180], [0224] to [0226]; examples; comparative examples & US 2013/0025920 A1 & EP 2554588 A1 & CN 102834448 A	1-7
X	JP 2010-024413 A (the Doshisha), 04 February 2010 (04.02.2010), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0016], [0017], [0019] to [0023], [0026] to [0029]; examples; comparative examples (Family: none)	1, 3-5
X	WO 2010/055839 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0010] to [0013], [0031] to [0040]; examples 1A, 7A to 10A, 5C to 8C & JP 2010-116477 A & JP 2010-229586 A & JP 2010-285573 A & CN 102216393 A & KR 10-2011-0091744 A	1, 3, 4
X	WO 2012/011577 A1 (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; paragraphs [0014], [0019], [0022] to [0026], [0056] to [0058], [0083] to [0093]; examples 6, 7 & JP 2012-25833 A	1, 3, 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08J3/22(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08L1/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L63/00, C08J3/22, C08J5/04, C08L1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/043558 A1 (D I C株式会社) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲、[0 0 0 5]、[0 0 1 9]、[0 0 2 4] - [0 0 2 6]、[0 0 3 0]、[0 0 3 4]、実施例及び比較例 & JP 5273313 B & EP 2623545 A1 & CA 2812868 A & CN 103140542 A	1-7
P, X	WO 2013/122209 A1 (D I C株式会社) 2013. 08. 22, 特許請求の範囲、[0 0 0 6]、[0 0 1 4]、[0 0 1 8]、[0 0 1 9]、 [0 0 2 2]、[0 0 3 0]、[0 0 5 9] - [0 0 6 1]、[0 0 7 2] - [0 0 7 4]、製造例 4、補強材 4、実施例 1 4（ファミリーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 弘子

4 J

3 3 4 6

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

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
P, X	WO 2013/147062 A1 (D I C株式会社) 2013. 10. 03, 特許請求の範囲、[0005]、[0014] – [0016]、 [0027] – [0029]、[0044]、実施例及び比較例 (ファミリーなし)	1-7
X	WO 2011/125801 A1 (三菱化学株式会社) 2011. 10. 13, 特許請求の範囲、[0019]、[0035]、[0095] – [0110]、 [0154]、[0155] – [0180]、[0224] – [0226]、実施例及び比較例 & US 2013/0025920 A1 & EP 2554588 A1 & CN 102834448 A	1-7
X	JP 2010-024413 A (学校法人同志社) 2010. 02. 04, 特許請求の範囲、【0009】 – 【0012】、【0016】、【0017】、 【0019】 – 【0023】、【0026】 – 【0029】、 実施例及び比較例 (ファミリーなし)	1, 3-5
X	WO 2010/055839 A1 (住友ベークライト株式会社) 2010. 05. 20, 特許請求の範囲、[0010] – [0013]、[0031] – [0040]、 実施例1A、7A – 10A、5C – 8C & JP 2010-116477 A & JP 2010-229586 A & JP 2010-285573 A & CN 102216393 A & KR 10-2011-0091744 A	1, 3, 4
X	WO 2012/011577 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2012. 01. 26, 特許請求の範囲、[0014]、[0019]、[0022] – [0026]、 [0056] – [0058]、[0083] – [0093]、 実施例6, 7 & JP 2012-25833 A	1, 3, 4