

(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5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/076073 A1

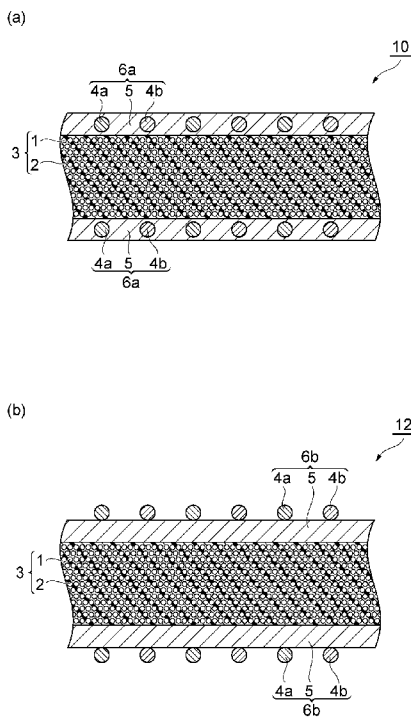
- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/24 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)  
B32B 5/28 (2006.01) C08L 77/02 (2006.01)  
C08K 7/04 (2006.01) C08L 79/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078620
- (22) 国際出願日: 2014年10月28日(28.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-238896 2013年11月19日(19.11.2013) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP). 富士重工業株式会社(FUJI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1608316 東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 南 昌樹(MINAMI Masaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 松本 隆之(MATSUMOTO Takayuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 福田 欣弘(FUKUDA Yoshihiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 関根 尚之(SEKINE Naoyuki); 〒1608316 東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 富士重工業株式会社内 Tokyo (JP). 中島 正憲(NAKAJIMA Masanori); 〒1608316 東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 富士重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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,

[続葉有]

(54) Title: PREPREG, FIBRE-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND PARTICLE-CONTAINING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: プリプレグ、繊維強化複合材料及び粒子含有樹脂組成物

[図1]



(57) Abstract: This prepreg is provided with: a reinforcement-fibre layer including reinforcement fibres and a resin composition which is used to impregnate the space between the reinforcement fibres, and which includes a benzoxazine resin (A), an epoxy resin (B), and a curing agent (C) having at least 2 phenolic hydroxyl groups per molecule thereof; and surface layers which are provided upon surfaces of the reinforcement-fibre layer, and which include components (A)-(C) and polyamide resin particles (D) having an average particle size of 5-50 μm. The polyamide resin particles include polyamide resin particles comprising copolymers obtained by respectively copolymerizing caprolactam and laurolactam at a molar ratio in the range of 1:9 to 3:7, and at a molar ratio in the range of 9:1 to 7:3.

(57) 要約: プリプレグは、強化繊維と、強化繊維の繊維間に含浸された、(A) ベンゾオキサジン樹脂、(B) エポキシ樹脂及び(C) 分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤を含有する樹脂組成物と、を含む強化繊維層と、強化繊維層の表面上に設けられた、(A) ~ (C) 成分及び(D) 平均粒子径が5 ~ 50 μmのポリアミド樹脂粒子を含有する表面層と、を備え、ポリアミド樹脂粒子がカプロラクタムとラウロラクタムとをそれぞれ1 : 9 ~ 3 : 7のモル比及び9 : 1 ~ 7 : 3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子を含む。

WO 2015/076073 A1



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, 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.

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:

(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,

— 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、繊維強化複合材料及び粒子含有樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグ、繊維強化複合材料及びこれらの作製に用いられる粒子含有樹脂組成物に関する。本発明は、特に、航空機用途、船舶用途、自動車用途、スポーツ用途、その他一般産業用途の繊維強化複合材料及び該複合材料を得るために利用されるプリプレグに関する。

### 背景技術

[0002] 各種繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性から、航空機、船舶、自動車、スポーツ用品やその他一般産業用途などに広く使われている。近年、その使用実績を積むに従い、繊維強化複合材料の適用範囲はますます広がっている。

[0003] このような繊維強化複合材料として、ベンゾオキサジン樹脂を利用したものが、例えば、特許文献1及び2に提案されている。ベンゾオキサジン樹脂は、優れた耐湿性及び耐熱性を有するが、韌性に劣る問題があり、エポキシ樹脂や各種樹脂微粒子等を配合してその欠点を補う工夫がなされている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-16121号公報

特許文献2：特開2010-13636号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、航空機用途の繊維強化複合材料は更なる軽量化が望まれている。材料の軽量化のためには、特に、航空機用途で必要とされる力学特性の中でも衝撃後圧縮強度（以下CAIと略す）及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成させることが必要であり、加えて、高温特性を維持するために、使用す

る樹脂材料のガラス転移温度も高く維持する必要がある。また繊維強化複合材料は、通常、プリプレグを複数積層し、これらを加熱することにより形成されるが、繊維層間での離れが発生しにくいことも重要な特性の一つとなっている。しかし、上記特許文献に具体的に記載された例では、必ずしもこれらが高次元で同時に達成できるとは言えない。

[0006] 本発明の課題は、優れた耐湿性及び耐熱性を有するベンゾオキサジン樹脂を利用しつつ、層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成でき、且つ樹脂材料のガラス転移温度も高く維持しうる繊維強化複合材料を得ることができるプリプレグ及び係るプリプレグを得るための粒子含有樹脂組成物、並びに、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ために、本発明は、強化繊維と、上記強化繊維の繊維間に含浸された、(A)ベンゾオキサジン樹脂、(B)エポキシ樹脂、及び、(C)分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤を含有する樹脂組成物と、を含む強化繊維層と、上記強化繊維層の少なくとも一方の表面上に設けられた、(A)ベンゾオキサジン樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤、及び、(D)平均粒子径が5～50 $\mu$ mのポリアミド樹脂粒子を含有する表面層と、を備え、ポリアミド樹脂粒子がカプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子を含むプリプレグを提供する。

[0008] 本発明のプリプレグによれば、複数積層し、加圧下で加熱することにより、優れた耐湿性及び耐熱性を有するベンゾオキサジン樹脂を利用しつつ、層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成でき、且つ樹脂材料のガラス転移温度も高く維持しうる繊維強化複合材料を得ることができる。

[0009] 上記プリプレグによって層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を向上させ

ることができる理由を本発明者らは以下のとおり考えている。ベンゾオキシジン樹脂の硬化剤であるフェノール性水酸基を有する化合物の存在により、ポリアミド樹脂粒子の融解温度の低下が生じる。ここで、ポリアミド樹脂粒子の融解温度が低くなり過ぎると、プリプレグを用いて繊維強化複合材料を作製する際の熱硬化樹脂の硬化時に、ポリアミド樹脂粒子が融解しやすくなり、融解したポリアミド樹脂粒子が強化繊維層に入り込みやすくなる。これに対し、上記特定のポリアミド樹脂粒子を2種類用いることにより、上記(A)～(C)成分を十分に硬化させる温度条件において、一方のポリアミド樹脂粒子が流動しにくい状態で他方のポリアミド樹脂粒子を適度に融解させることができ、その結果、繊維層間に接着性、はく離抵抗及び曲げ弾性に優れた樹脂硬化層が形成されたためと考えられる。

[0010] また、本発明者らの検討によれば、1種類のポリアミド樹脂粒子を用いたプリプレグの場合、これらの積層体を加熱する際の昇温条件によってはCAI、モードI層間破壊靱性(G1c)、モードII層間破壊靱性(G2c)などの評価結果に影響が出る場合があることが判明している。本発明のプリプレグによれば、このような加熱条件の違いに起因する物性のばらつきを抑制でき、安定的に高水準の層間破壊靱性及びCAIを得ることができる。

[0011] 上記表面層は、上記(A)成分と上記(B)成分との合計を100質量部としたときに、上記(A)成分を65～78質量部、上記(B)成分を22～35質量部、上記(C)成分を5～20質量部、及び上記(D)成分を15～45質量部含有することが好ましい。表面層における各成分の含有量が上記範囲内であることにより、表面層中でのカプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子の融解温度を適度な範囲とすることができ、カプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子が強化繊維層に入り込むことを十分に抑制しつつ適度な融解を起こすことができ、層間破

壊靱性、CAI及び曲げ弾性率をより向上させることができる。

[0012] 本発明はまた、上記本発明に係るプリプレグを複数積層し、加圧下で加熱して得られる繊維強化複合材料を提供する。

[0013] 本発明の繊維強化複合材料は、本発明に係るプリプレグから得られることにより、優れた耐湿性及び耐熱性を有するとともに、層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成できる。本発明の繊維強化複合材料によれば、上記の優れた物性によって材料の軽量化を図ることができる。

[0014] 本発明はまた、(A)ベンゾオキサジン樹脂と、(B)エポキシ樹脂と、(C)分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤と、(D)平均粒子径が5～50 $\mu$ mのポリアミド樹脂粒子と、を含有し、ポリアミド樹脂粒子がカプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子を含む、粒子含有樹脂組成物を提供する。

[0015] 本発明の粒子含有樹脂組成物によれば、上述した本発明に係るプリプレグの表面層を作製することができる。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、優れた耐湿性及び耐熱性を有するベンゾオキサジン樹脂を利用しつつ、層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成でき、且つ樹脂材料のガラス転移温度も高く維持しうる繊維強化複合材料を得ることができるプリプレグ及び係るプリプレグを得るための粒子含有樹脂組成物、並びに、繊維強化複合材料を提供することができる。

[0017] 本発明の繊維強化複合材料は、航空機用途、船舶用途、自動車用途、スポーツ用途、その他一般産業用途に好適に利用でき、特に、航空機用途に有用である。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係るプリプレグについて説明するための模式断面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るプリプレグを製造する方法について説明するための模式断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係るプリプレグを製造する方法について説明するための模式断面図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る繊維強化複合材料について説明するための模式断面図である。

[図5]実施例3の第2の樹脂組成物のDSCチャートである。

### 発明を実施するための形態

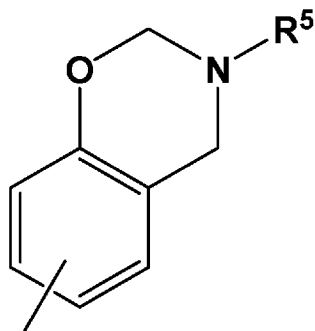
[0019] 以下本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0020] 図1は、本発明の一実施形態に係るプリプレグについて説明するための模式断面図である。図1の(a)に示されるプリプレグ10は、強化繊維1と、強化繊維1の繊維間に含浸された樹脂組成物2と、を含む強化繊維層3と、強化繊維層3の表面上に設けられた、カプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子4a及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子4b並びに樹脂組成物5を含有する表面層6aとを備える。プリプレグ10の表面層6aにおいては、カプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子4a及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子4bが樹脂組成物5の層内に含まれている。図1の(b)に示されるプリプレグ12は、プリプレグ10における表面層6aの代わりにカプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子4a及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子4bが樹脂組成物5の層の強化繊維層3とは反対側の表面に付着してなる表面層6bを備えること以外はプリプレグ10と同様の構成を備える。

[0021] 本実施形態に係るプリプレグ10, 12は、樹脂組成物2が(A)ベンゾオキサジン樹脂、(B)エポキシ樹脂、及び、(C)分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤を含有し、表面層6a, 6bが(A)ベンゾオキサジン樹脂、(B)エポキシ樹脂、(C)分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤、及び、(D)平均粒子径が5~50 $\mu$ mのポリアミド樹脂粒子を含有し、ポリアミド樹脂粒子がカプロラクタムとラウロラクタムとを1:9~3:7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9:1~7:3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子を含む。

[0022] 本実施形態で用いる(A)ベンゾオキサジン樹脂(以下、(A)成分という場合もある)としては、下記一般式(A-1)で表されるベンゾオキサジン環を有する化合物が挙げられる。

[0023] [化1]



(A-1)

[式(A-1)中、R<sup>5</sup>は、炭素数1~12の鎖状アルキル基、炭素数3~8の環状アルキル基、炭素数6~14のアリール基、又は炭素数1~12の鎖状アルキル基若しくはハロゲンで置換されたアリール基を示す。結合手には水素原子が結合されていてもよい。]

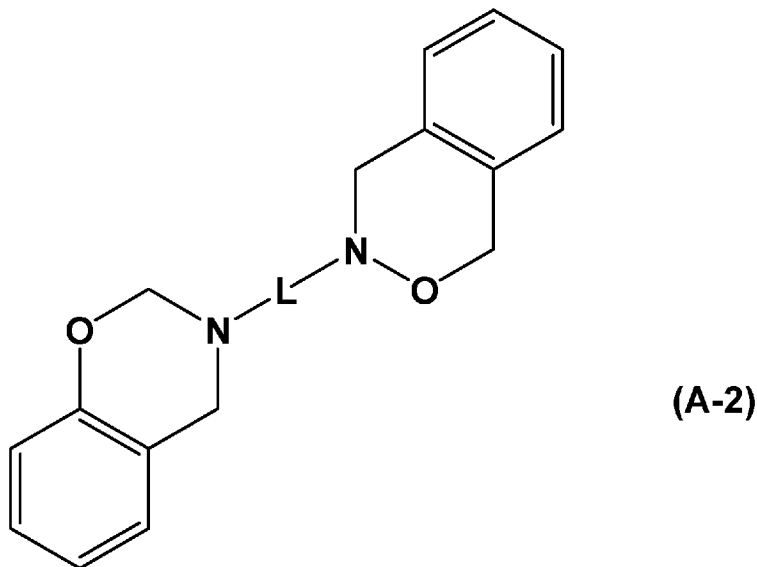
[0024] 炭素数1~12の鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基が挙げられる。炭素数3~8の環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。炭素数6~14のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フェナ

ントリル基、ビフェニル基が挙げられる。炭素数1～12の鎖状アルキル基若しくはハロゲンで置換されたアリール基としては、例えば、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、*o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-*t*-ブチルフェニル基、*m*-*t*-ブチルフェニル基、*p*-*t*-ブチルフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*o*-ブromoフェニル基が挙げられる。

[0025] R<sup>5</sup>としては、上記例示の中でも、良好な取り扱い性を与えることから、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、*o*-メチルフェニル基が好ましい。

[0026] また、(A) ベンゾオキサジン樹脂としては、下記一般式(A-2)で表されるベンゾオキサジン環を有する化合物が挙げられる。

[0027] [化2]

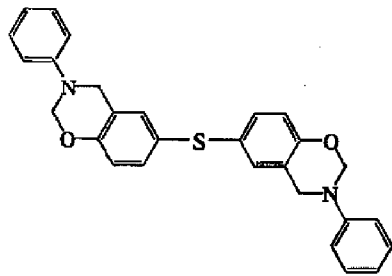
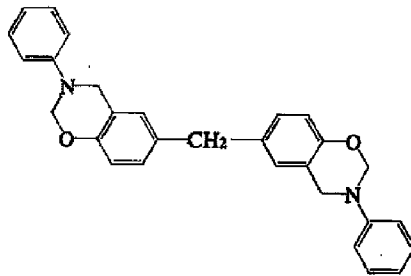
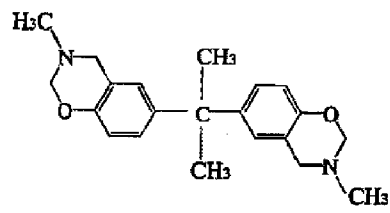


[式(A-2)中、Lは、アルキレン基又はアリーレン基を示す。]

[0028] (A) 成分のベンゾオキサジン樹脂としては、例えば、以下の式で表されるモノマー、該モノマーが数分子重合したオリゴマー、以下の式で表されるモノマーの少なくとも1種と、これらモノマーとは異なる構造を有するベンゾオキサジン環を有する化合物との反応物が好ましく挙げられる。

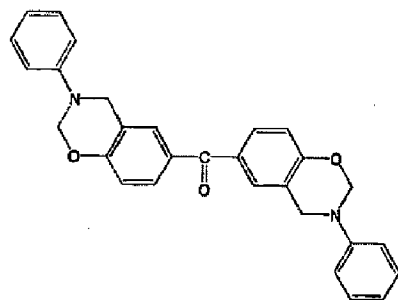
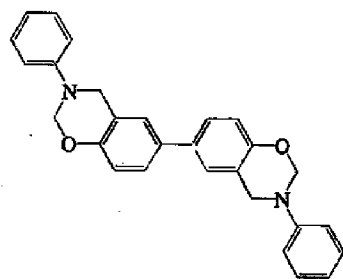
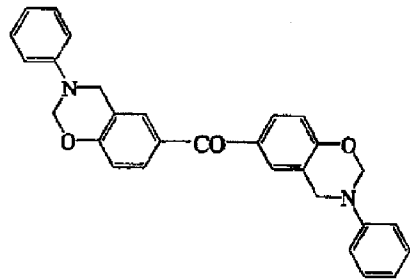
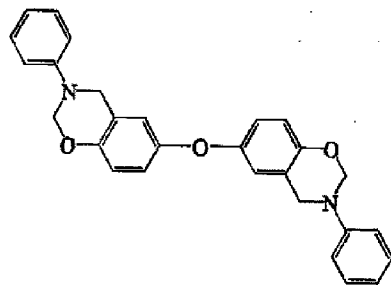
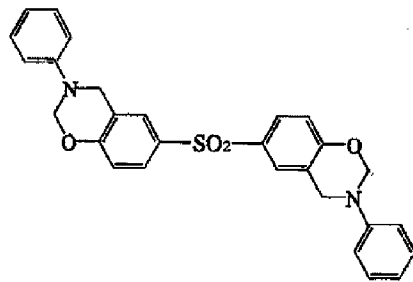
[0029]

[化3]



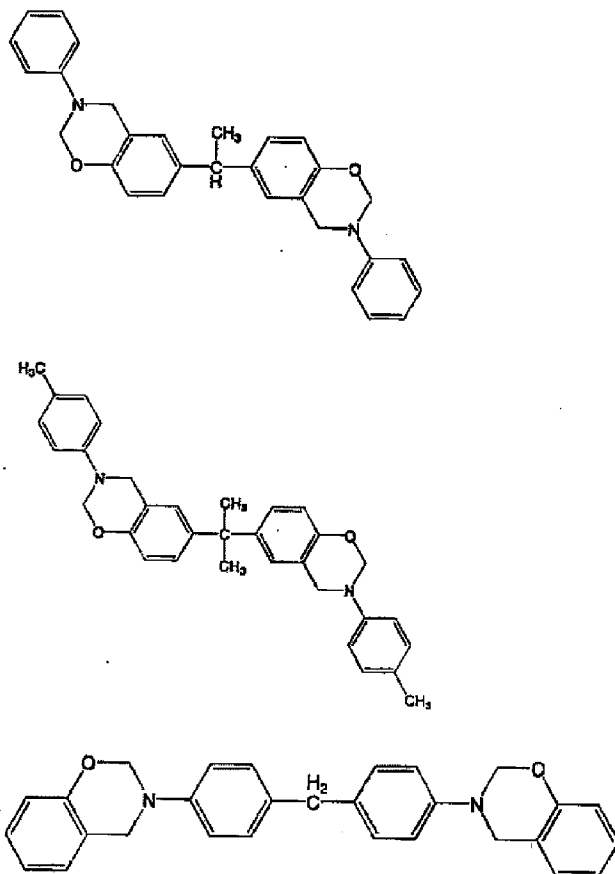
[0030]

[化4]

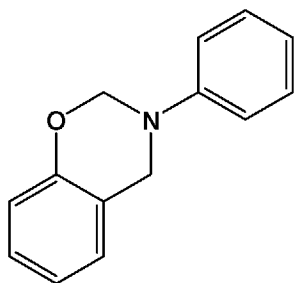


[0031]

[化5]



[0032] [化6]



[0033] (A) 成分は、ベンゾオキサジン環が開環重合することにより、フェノール樹脂と同様の骨格をつくるために、難燃性に優れる。また、その緻密な構造から、低吸水性や高弾性率といった優れた機械特性が得られる。

[0034] (A) 成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0035] 本実施形態で用いる (B) エポキシ樹脂 (以下、(B) 成分という場合も

ある)は、組成物の粘度をコントロールし、また、組成物の硬化性を高める成分として配合される。(B)成分としては、例えば、アミン類、フェノール類、カルボン酸、炭素-炭素二重結合を有する化合物等の化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。

[0036] アミン類を前駆体とするエポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、キシレンジアミンのグリシジル化合物、トリグリシジルアミノフェノール、及びグリシジルアニリン、並びに、それぞれの位置異性体及びアルキル基やハロゲンでの置換体が挙げられる。以下、市販品を例示する場合、液状のものには、後述の動的粘弾性測定装置により得られる25℃における複素粘弾性率 $\eta^*$ を粘度として記載している。

[0037] テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンの市販品としては、例えば、「スミエポキシ」(登録商標。以下同じ)ELM434(住友化学(株)製)、「アラルダイト」(登録商標、以下同じ)MY720、「アラルダイト」MY721、「アラルダイト」MY9512、「アラルダイト」MY9612、「アラルダイト」MY9634、「アラルダイト」MY9663(以上ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製)、「jER」(登録商標、以下同じ)604(三菱化学(株)製)が挙げられる。

[0038] トリグリシジルアミノフェノールの市販品としては、例えば、「jER」630(粘度:750mPa·s)(三菱化学(株)製)、「アラルダイト」MY0500(粘度:3500mPa·s)、MY0510(粘度:600mPa·s)(以上ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製)、ELM100(粘度:16000mPa·s)(住友化学製)が挙げられる。

[0039] グリシジルアニリン類の市販品としては、例えば、GAN(粘度:120mPa·s)、GOT(粘度:60mPa·s)(以上日本化薬(株)製)が挙げられる。

[0040] フェノール類を前駆体とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、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S型エポキシ樹脂、ビフェニル骨格を有するエポキシ

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、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、及びジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂、並びに、それぞれの各種異性体及びアルキル基やハロゲンでの置換体が挙げられる。また、フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂をウレタンやイソシアネートで変性したエポキシ樹脂も、このタイプに含まれる。

[0041] 液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「jER」825（粘度：5000mPa・s）、「jER」826（粘度：8000mPa・s）、「jER」827（粘度：10000mPa・s）、「jER」828（粘度：13000mPa・s）（以上三菱化学（株）製）、「エピクロン」（登録商標、以下同じ）850（粘度：13000mPa・s）（DIC（株）製）、「エポトート」（登録商標、以下同じ）YD-128（粘度：13000mPa・s）（新日鐵化学（株）製）、DER-331（粘度：13000mPa・s）、DER-332（粘度：5000mPa・s）（ダウケミカル社製）が挙げられる。固形もしくは半固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「jER」834、「jER」1001、「jER」1002、「jER」1003、「jER」1004、「jER」1004AF、「jER」1007、「jER」1009（以上三菱化学（株）製）が挙げられる。

[0042] 液状のビスフェノールF型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「jER」806（粘度：2000mPa・s）、「jER」807（粘度：3500mPa・s）、「jER」1750（粘度：1300mPa・s）（以上三菱化学（株）製）、「エピクロン」830（粘度：3500mPa・s）（DIC（株）製）、「エポトート」YD-170（粘度：3500mPa・s）、「エポトート」YD-175（粘度：3500mPa・s）（以上、新日鐵化学（株）製）が挙げられる。固形のビスフェノールF型エポ

キシ樹脂の市販品としては、例えば、4004P、「jER」4007P、「jER」4009P（以上三菱化学（株）製）、「エポトート」YDF2001、「エポトート」YDF2004（以上新日鐵化学（株）製）が挙げられる。

[0043] ビスフェノールS型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、EXA-1515（DIC（株）製）が挙げられる。

[0044] ビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「jER」YX4000H、「jER」YX4000、「jER」YL6616（以上、三菱化学（株）製）、NC-3000（日本化薬（株）製）が挙げられる。

[0045] フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「jER」152、「jER」154（以上三菱化学（株）製）、「エピクロン」N-740、「エピクロン」N-770、「エピクロン」N-775（以上、DIC（株）製）が挙げられる。

[0046] クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「エピクロン」N-660、「エピクロン」N-665、「エピクロン」N-670、「エピクロン」N-673、「エピクロン」N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S（以上、日本化薬（株）製）が挙げられる。

[0047] レゾルシノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「デナコール」（登録商標、以下同じ）EX-201（粘度：250mPa・s）（ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

[0048] ナфтаレン骨格を有するエポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「エピクロン」HP4032（DIC（株）製）、NC-7000、NC-7300（以上、日本化薬（株）製）が挙げられる。

[0049] トリスフェニルメタン型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、TMH-574（住友化学（株）製）が挙げられる。

[0050] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、「エピ

クロン」HP7200、「エピクロン」HP7200L、「エピクロン」HP7200H（以上、DIC（株）製）、「Tactix」（登録商標）558（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）、XD-1000-1L、XD-1000-2L（以上、日本化薬（株）製）が挙げられる。

[0051] ウレタンおよびイソシアネート変性エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、オキサゾリドン環を有するAER4152（旭化成イーマテリアルズ（株）製）が挙げられる。

[0052] カルボン酸を前駆体とするエポキシ樹脂としては、例えば、フタル酸のグリシジル化合物や、ヘキサヒドロフタル酸のグリシジル化合物、及びダイマー酸のグリシジル化合物、並びに、それぞれの各種異性体が挙げられる。

[0053] フタル酸ジグリシジルエステルの市販品としては、例えば、「エポミック」（登録商標、以下同じ）R508（粘度：4000mPa・s）（三井化学（株）製）、「デナコール」EX-721（粘度：980mPa・s）（ナガセケムテックス（株）製）が挙げられる。

[0054] ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルの市販品としては、例えば、「エポミック」R540（粘度：350mPa・s）（三井化学（株）製）、AK-601（粘度：300mPa・s）（日本化薬（株）製）が挙げられる。

[0055] ダイマー酸ジグリシジルエステルの市販品としては、例えば、「jER」871（粘度：650mPa・s）（三菱化学（株）製）、「エポトート」YD-171（粘度：650mPa・s）（新日鐵化学（株）製）が挙げられる。

[0056] 炭素-炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂としては、例えば、脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、（3'，4'-エポキシシクロヘキサン）メチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、（3'，4'-エポキシシクロヘキサン）オクチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-メチル-4-（2-メチルオキシラニル）-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプ

タンが挙げられる。

[0057] (3', 4'-エポキシシクロヘキサン)メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの市販品としては、例えば、「セロキサイド」(登録商標、以下同じ)2021P(粘度:250 mPa·s)(ダイセル化学工業(株)製)、CY179(粘度:400 mPa·s)(ハンツマン・アドバンスドマテリアルズ社製)、(3', 4'-エポキシシクロヘキサン)オクチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの市販品としては、例えば、「セロキサイド」2081(粘度:100 mPa·s)(ダイセル化学工業(株)製)、1-メチル-4-(2-メチルオキシラニル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタンの市販品としては、例えば、「セロキサイド」3000(粘度:20 mPa·s)(ダイセル化学工業(株)製)が挙げられる。

[0058] 本実施形態においては、タックやドレープ性の観点から、25℃で液状のエポキシ樹脂を配合することができる。25℃で液状のエポキシ樹脂の25℃における粘度は、低ければ低いほどタックやドレープ性の観点から好ましい。具体的には、エポキシ樹脂の市販品として得られる下限である5 mPa·s以上20000 mPa·s以下が好ましく、5 mPa·s以上15000 mPa·s以下がより好ましい。25℃における粘度が20000 mPa·sを超えると、タックやドレープ性が低下することがある。

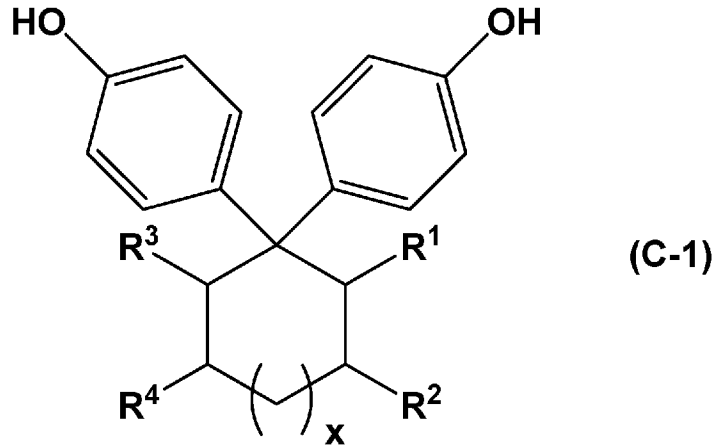
[0059] 一方、耐熱性の観点から、25℃で固形のエポキシ樹脂を配合することができる。25℃で固形のエポキシ樹脂としては、芳香族含有量の高いエポキシ樹脂が好ましく、例えば、ビフェニル骨格をもつエポキシ樹脂や、ナフタレン骨格をもつエポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0060] (B)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0061] 本実施形態で用いる(C)分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤(以下、(C)成分という場合もある)としては、ビスフェノール

類等の多官能フェノールが挙げられ、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、チオジフェノール、下記一般式（C-1）で表されるビスフェノール類が挙げられる。

[0062] [化7]

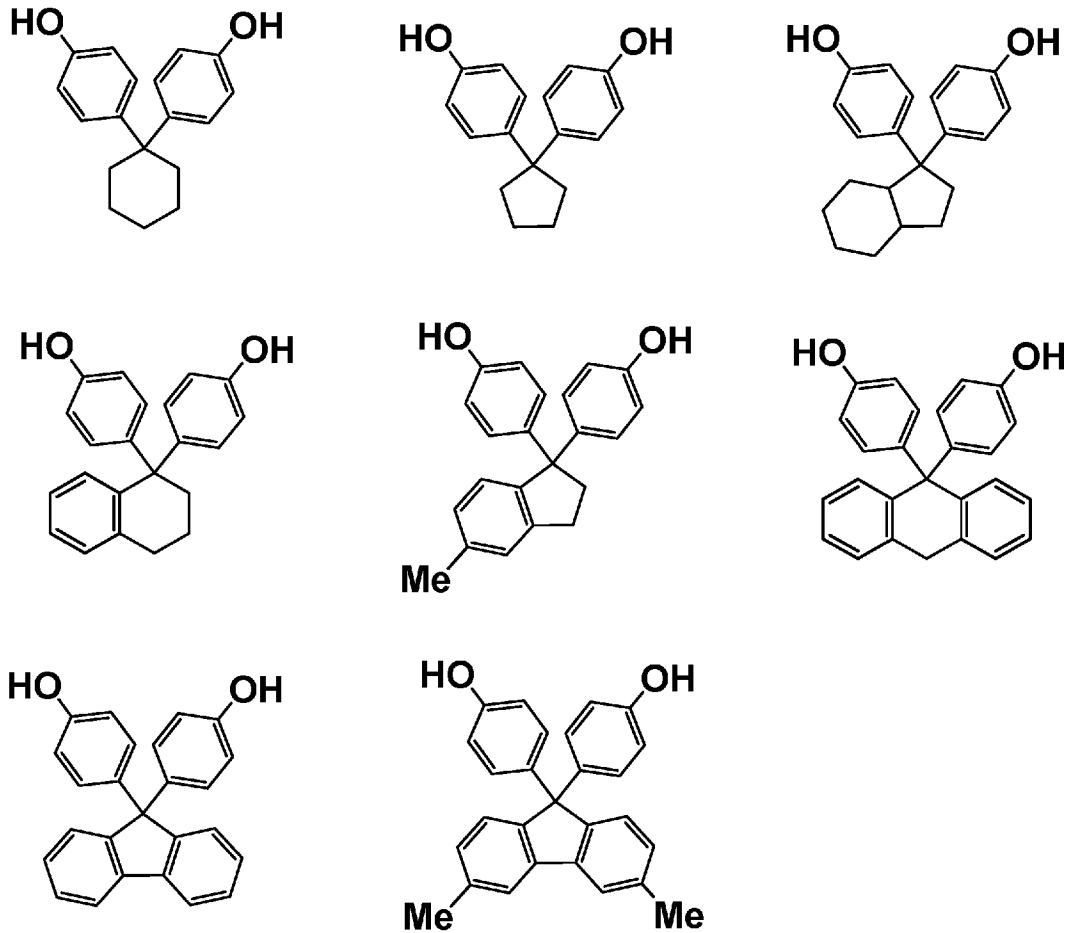


[式（C-1）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は水素原子又は炭化水素基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>又はR<sup>4</sup>が炭化水素基である場合、それらは炭素数1～4の直鎖若しくは分岐のアルキル基である、又は、隣り合うR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>若しくは隣り合うR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が結合して炭素数6～10の置換若しくは無置換の芳香環又は炭素数6～10の置換若しくは無置換の脂環構造を形成しており、xは、0又は1を示す。]

[0063] 上記一般式（C-1）で表される硬化剤としては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0064]

[化8]



[0065] 本実施形態においては、樹脂硬化物のガラス転移温度を十分高める観点から、ビスフェノールA、ビスフェノールF、チオビスフェノール（以下、TDPという場合もある）、9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（以下、BPFという場合もある）、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（以下、BPCという場合もある）が好ましい。

[0066] (C)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0067] 本実施形態においては、上記(C)成分以外の硬化剤を併用することができる。併用できる硬化剤としては、例えば、N,N-ジメチルアニリンを代表とする第3級芳香族アミン、トリエチルアミン等の第3級脂肪族アミン、イミダゾール誘導体、ピリジン誘導体等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

- [0068] 本実施形態で用いる (D) 平均粒子径が  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  のポリアミド樹脂粒子 (以下、(D) 成分という場合もある) は、(D1) カプロラクタムとラウロラクタムとを  $1 : 9 \sim 3 : 7$  のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子 (以下、(D1) 成分という場合もある) 及び (D2) カプロラクタムとラウロラクタムとを  $9 : 1 \sim 7 : 3$  のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子 (以下、(D2) 成分という場合もある) を含む。ここで、平均粒子径は、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて  $200 \sim 500$  倍に拡大した粒子の任意に選択した  $100$  個の粒子について測定した、各粒子の長径の長さの平均値を意味する。
- [0069] 上記カプロラクタムとラウロラクタムとを  $1 : 9 \sim 3 : 7$  のモル比で共重合させた共重合体、及びカプロラクタムとラウロラクタムとを  $9 : 1 \sim 7 : 3$  のモル比で共重合させた共重合体は、ポリアミド 6 / 12 等と呼ばれるものである。上記共重合体は、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。
- [0070] (D1) 成分において、カプロラクタムとラウロラクタムとの共重合比 (モル比) は、 $1 : 9 \sim 3 : 7$  の範囲内であることが必要であり、 $1 : 9 \sim 25 : 75$  の範囲内であることがより好ましく、 $1 : 9 \sim 2 : 8$  の範囲内であることが更に好ましい。共重合比を上記範囲内とすることにより、ポリアミド樹脂粒子の融点及び粒子含有樹脂組成物中でのポリアミド樹脂粒子の融解温度を適度な範囲に調整することができ、層間破壊靱性、CAI 及び曲げ弾性率を向上させることができる。
- [0071] (D1) 成分のポリアミド 6 / 12 樹脂粒子の融点は、繊維強化複合体の作製時に当該ポリアミド 6 / 12 樹脂粒子を適度に融解させる観点から、 $140^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$  であることが好ましく、 $145^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$  であることがより好ましく、 $150^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$  であることが更に好ましい。なお、本実施形態においてポリアミド樹脂粒子の融点は、示差熱量計 (DSC) を用いて、 $25^\circ\text{C}$  から  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  の速度で昇温し、得られた吸熱ピークのトップの温度を測定することで求められる。吸熱ピークが複数ある場合は、最も吸熱

の大きいピークのトップの温度を融点とする。

[0072] 本実施形態に用いる (D1) 成分のポリアミド6/12樹脂粒子としては、市販品を用いることができ、例えば、Orgasol4000EXD (登録商標、アルケマ株式会社製) が挙げられる。

[0073] (D2) 成分において、カプロラクタムとラウロラクタムとの共重合比 (モル比) は、9:1~7:3の範囲内であることが必要であり、9:1~75:25の範囲内であることがより好ましく、9:1~8:2の範囲内であることが更に好ましい。共重合比を上記範囲内とすることにより、ポリアミド樹脂粒子の融点及び粒子含有樹脂組成物中でのポリアミド樹脂粒子の融解温度を適度な範囲に調整することができ、層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を向上させることができる。

[0074] (D2) 成分のポリアミド6/12樹脂粒子の融点は、繊維強化複合材料の作製時に当該ポリアミド6/12樹脂粒子が融解して強化繊維層に入り込むことを適度に抑制する観点から、170℃~220℃であることが好ましく、175℃~210℃であることがより好ましく、180℃~205℃であることが更に好ましい。なお、本実施形態においてポリアミド樹脂粒子の融点は、示差熱量計 (DSC) を用いて、25℃から10℃/分の速度で昇温し、得られた吸熱ピークのトップの温度を測定することで求められる。吸熱ピークが複数ある場合は、最も吸熱の大きいピークのトップの温度を融点とする。

[0075] 本実施形態に用いる (D2) 成分のポリアミド6/12樹脂粒子としては、市販品を用いることができ、例えば、Orgasol3202D (登録商標、アルケマ株式会社製) が挙げられる。

[0076] (D1) 成分及び (D2) 成分のポリアミド6/12樹脂粒子の平均粒子径はいずれも、表面層厚みを制御する観点から、5~50µmが好ましく、10~30µmがより好ましい。

[0077] 本実施形態において、樹脂組成物2における (A) 成分及び (B) 成分の含有量は、(A) 成分と (B) 成分との合計を100質量部としたときに、

(A)成分が65～78質量部、(B)成分が22～35質量部であることが好ましい。(A)成分の含有割合が65質量部を下回る、即ち、(B)成分の含有割合が35質量部を超える場合には、得られる繊維強化複合体の弾性率・耐水性が低下する傾向にあり、また樹脂硬化物のガラス転移温度が低下する傾向にある。

[0078] また、樹脂組成物2における(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計を100質量部としたときに、5～20質量部であることが好ましく、7～15質量部がより好ましい。(C)成分の含有量が5質量部未満では、繊維強化複合材料における、層間破壊靱性、CAI及び曲げ弾性率を十分に高くすることが困難となる傾向にあり、20質量部を超えると、硬化物のガラス転移温度等の機械物性が低下する傾向にある。

[0079] 本実施形態において、表面層6a, 6bにおける(A)成分及び(B)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計を100質量部としたときに、(A)成分が65～78質量部、(B)成分が22～35質量部であることが好ましい。(A)成分の含有割合が65質量部を下回る、即ち、(B)成分の含有割合が35質量部を超える場合には、得られる繊維強化複合体の弾性率・耐水性が低下する傾向にあり、また樹脂硬化物のガラス転移温度が低下する傾向にある。

[0080] また、表面層6a, 6bにおける(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計を100質量部としたときに、5～20質量部であることが好ましく、7～15質量部がより好ましい。(C)成分の含有量が5質量部未満では、繊維強化複合材料におけるCAI及び曲げ弾性率を十分に高くすることが困難となる傾向にあり、20質量部を超えると、硬化物のガラス転移温度等の機械物性が低下する傾向にある。

[0081] 更に、表面層6a, 6bにおける(D)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との合計を100質量部としたときに、15～45質量部であることが好ましく、25～40質量部であることがより好ましい。(D)成分の含有量が15質量部未満では、繊維強化複合材料における層間破壊靱性、C

A I 及び曲げ弾性率を十分に高くすることが困難となる傾向にあり、45質量部を超えると曲げ弾性率が低下する傾向にある。本実施形態においては、(D 1)成分と(D 2)成分との合計含有量が、上記範囲であることが好ましい。

[0082] (D 1)成分と(D 2)成分との配合比は、CA I 及び層間破壊靱性を十分高くする点で、(D 1)成分100質量部に対し、(D 2)成分が10～1000質量部であることが好ましく、20～500質量部であることがより好ましく、30～300質量部であることが更に好ましい。

[0083] 本実施形態のプリプレグにおける表面層6 a, 6 bとはプリプレグ表面から強化繊維層の強化繊維までの間を指し、表面層における(D)成分の上記含有量は、例えば、プリプレグ表面から強化繊維層の強化繊維までの間に検出される(A)成分、(B)成分及び(C)成分の含有量に基づき算出することができる。

[0084] 本実施形態のプリプレグにおいて、表面層及び強化繊維層には、その物性を損なわない範囲で、例えば、(E)靱性向上剤などのその他の成分を配合することができる。(E)靱性向上剤としては、フェノキシ樹脂「YP-70」、「YP-50」、「FX-316」(以上、登録商標、新日鐵住金化学株式会社製)、ポリエーテルスルホン「スミカエクセルPES」(以上、登録商標、住友化学株式会社製)が挙げられる。

[0085] 更に他の成分としては、ナノカーボンや難燃剤、離型剤等を配合することができる。ナノカーボンとしては、例えば、カーボンナノチューブ、フラーレンやそれぞれの誘導体が挙げられる。難燃剤としては、例えば、赤燐、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホルフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビスフェニルホスフェート、ビスフェノールAビスジフェニルホスフェート等のリン酸エステルや、ホウ酸エステル等が挙げられる。離型剤としては、例えば、シリコンオイル、ステアリン酸エステル、カルナウバワックス等が挙げられる。

- [0086] 本実施形態でいう強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等を使用することができる。これらの繊維を2種以上混合して用いてもよい。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るために、炭素繊維又は黒鉛繊維を用いることが好ましく、炭素繊維を用いることが更に好ましい。
- [0087] 本実施形態で用いる炭素繊維としては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維のいずれも使用可能である。
- [0088] 本実施形態においては、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維又は黒鉛繊維を用いることが可能である。耐衝撃性に優れ、高い剛性及び機械強度を有する複合材料が得られることから、炭素繊維又は黒鉛繊維のストランド引張試験における引張弾性率は、150～650 GPaであることが好ましく、より好ましくは200～550 GPaであり、さらに好ましくは230～500 GPaである。なお、ストランド引張試験とは、束状の炭素繊維又は黒鉛繊維にエポキシ樹脂を含浸させ、130℃の温度で35分間硬化させた後、JIS R7601(1986)に基づいて行う試験をいう。
- [0089] 本実施形態のプリプレグ及び繊維強化複合材料において強化繊維の形態は特に限定されるものではなく、例えば、一方向に引き揃えた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐、10mm未満の長さにチョップした短繊維等を用いることができる。ここで、長繊維とは実質的に10mm以上連続な単繊維もしくは繊維束である。短繊維とは10mm未満の長さに切断された繊維束である。比強度、比弾性率が高いことを要求される用途には、本実施形態のプリプレグのように強化繊維束が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱いの容易なクロス（織物）状の配列も適用可能である。
- [0090] 本実施形態のプリプレグは、単位面積あたりの強化繊維量が25～3000 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。強化繊維量が25 g/m<sup>2</sup>未満では、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、強化繊維量が3000 g/

m<sup>2</sup>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。なお、プリプレグが平面もしくは単純な曲面であれば、強化繊維量は3000g/m<sup>2</sup>を超えてもよい。また、プリプレグにおける繊維含有率は、好ましくは30～90質量%であり、より好ましくは35～85質量%であり、更に好ましくは40～80質量%である。含有率が30質量%未満では、樹脂の量が多すぎて、比強度と比弾性率に優れる繊維強化複合材料の利点が得られなかったり、繊維強化複合材料の成形の際、硬化時の発熱量が大きくなりすぎることがある。含有率が90質量%を超えると、樹脂の含浸不良が生じ、得られる複合材料はボイドの多いものとなる傾向がある。

[0091] 次に、本発明の一実施形態に係るプリプレグを製造する方法について説明する。図2及び図3は、本発明の一実施形態に係るプリプレグを製造する方法について説明するための模式断面図である。図2に示される方法は、上述した本実施形態に係るプリプレグ10を製造する方法の一実施形態である。この方法では、強化繊維1を一方向に引き揃えた強化繊維束7を用意し(a)、強化繊維束7に上記(A)～(C)成分を含む第1の樹脂組成物2を含浸して強化繊維層3を形成し(b)、強化繊維層3の両面に上記(A)～(C)成分と(D)成分とを含む第2の樹脂組成物を含浸することにより表面層6aを形成することによりプリプレグ10が得られる(c)。

[0092] 図3に示される方法は、強化繊維1を一方向に引き揃えた強化繊維束7を用意し(a)、強化繊維束7の両面に上記(A)～(D)成分を含む樹脂組成物を1回含浸することにより、繊維に含浸しなかった(D)成分4a及び4b並びに(A)～(C)成分を含む樹脂組成物2からなる表面層6aが形成され、プリプレグ11が得られる(b)。

[0093] 図1(b)のプリプレグ12は、例えば、強化繊維束に(A)～(C)成分を含む樹脂組成物を含浸した後、樹脂組成物を含浸した強化繊維束の表面に(D)成分を散布することにより製造することができる。

[0094] 強化繊維束に含浸する各樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分及び必要に応じて他の成分、又は上記(A)～(D)成分及び必要に応じて他の成分

を混練することにより調製できる。

- [0095] 樹脂組成物の混練方法は、特に限定されず、例えば、ニーダーやプラネタリーミキサー、2軸押出機などが用いられる。また、(D)成分などの粒子成分の分散性の点から、予めホモミキサー、3本ロール、ボールミル、ビーズミルおよび超音波などで、粒子を液状の樹脂成分に拡散させておくことが好ましい。更に、マトリックス樹脂との混合時や、粒子の予備拡散時等には、必要に応じて加熱・冷却、加圧・減圧してもよい。保存安定性の観点から、混練後は、速やかに冷蔵・冷凍庫で保管することが好ましい。
- [0096] 樹脂組成物の粘度は、前駆体フィルム製造の観点から、50℃において、10~20000 Pa・sが好ましい。より好ましくは10~10000 Pa・s、最も好ましくは50~6000 Pa・sである。10 Pa・s未満では、樹脂組成物のタックが高くなり、塗布困難となることがある。また、20000 Pa・sを超えると、半固形化し塗布が困難となる。
- [0097] 樹脂組成物を含浸させる方法としては、樹脂組成物をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法（ドライ法）等を挙げることができる。
- [0098] ウェット法は、強化繊維を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させる方法である。ホットメルト法は、加熱により低粘度化した樹脂組成物を直接強化繊維に含浸させる方法、又は一旦樹脂組成物を離型紙等の上にコーティングしてフィルムを作製しておき、次いで強化繊維の両側又は片側から上記フィルムを重ね、加熱加圧することにより強化繊維に樹脂を含浸させる方法である。ホットメルト法は、プリプレグ中に残留する溶媒が実質上皆無となるため好ましい。
- [0099] 本実施形態に係るプリプレグは、積層後、積層物に圧力を付与しながら樹脂を加熱硬化させる方法等により、繊維強化複合材料とすることができる。ここで熱及び圧力を付与する方法には、例えば、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バッキング成形法、ラッピングテープ法、内圧成形法が挙げら

れる。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、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、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、プリプレグの固定及び圧力付与のため、プリプレグの外側に熱可塑性フィルムからなるラッピングテープを捲回し、オーブン中で樹脂を加熱硬化させた後、芯金を抜き取って管状体を得る方法である。

[0100] 内圧成型法は、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、次いで内圧付与体に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、成形する方法である。この方法は、ゴルフシャフト、バッド、テニスやバドミントン等のラケットの如き複雑な形状物を成形する際に好ましく用いられる。

[0101] 上記(A)～(D)成分及び必要に応じて他の成分を含む粒子含有樹脂組成物は、上述したプリプレグの作製に好適に用いることができる。(D)成分の含有量が(A)成分と(B)成分との合計を100質量部としたときに15～45質量部である、好ましくは25～40質量部である粒子含有樹脂組成物は、プリプレグの表面層を形成するための材料として好適に用いることができる。また、粒子含有樹脂組成物としては、これを室温から2.0℃/分の昇温速度で185℃まで昇温した後、同温度で2時間の条件で硬化させた硬化物のガラス転移温度が190℃以上であることが好ましい。

[0102] 上記積層物を加熱して樹脂硬化する温度としては、(D1)成分のポリアミド6/12樹脂粒子を適度に融解させ、(D2)成分のポリアミド6/12樹脂粒子が融解して強化繊維層に入り込むことを適度に抑制する観点から、160～190℃であることが好ましく、170～190℃であることがより好ましく、180～190℃であることが更に好ましい。なお、ここでいう加熱して樹脂硬化する温度とは、プリプレグの温度を指す。

[0103] 上記積層物を加熱して樹脂硬化する温度における保持時間としては、30分～10時間とすることができ、好ましくは1～6時間である。

- [0104] 上記加熱温度に至るまでの昇温速度は、任意に選択することができるが、生産性の観点から、 $0.3 \sim 3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ で行うことが好ましい。
- [0105] 上記加熱時の圧力としては、 $0.2 \sim 1.0 \text{ MPa}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 0.8 \text{ MPa}$ であることがより好ましい。
- [0106] 加熱硬化後、 $-0.3 \sim -3.0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で降温することができる。
- [0107] こうして繊維強化複合材料が得られる。
- [0108] 図4は、本発明の一実施形態に係る繊維強化複合材料について説明するための模式断面図である。図4に示される繊維強化複合材料100は、強化繊維1と、樹脂硬化物8と、ポリアミド樹脂粒子4a、4bとを含んでなる。繊維強化複合材料100は、プリプレグ10、11、12のいずれかを複数積層し、加圧下で加熱することにより得ることができる。なお、図4には各ポリアミド樹脂粒子がプリプレグの表面層におけるものと同様に示されているが、それらは加圧、加熱によって融解し、流動や粒子同士の結合により変形したものになる。
- [0109] 繊維強化複合材料において、強化繊維層間の樹脂硬化物に含まれるポリアミド樹脂の含有量 $C_1$ と、強化繊維層内に含まれるポリアミド樹脂の含有量 $C_2$ との合計量に占める $C_1$ の容量割合  $\{C_1 / (C_1 + C_2)\} \times 100$ は、70容量%以上であることが好ましく、80容量%以上であることがより好ましい。
- [0110] ポリアミド樹脂の含有量は、繊維強化複合材料中の任意の強化繊維が伸びる方向に直交する面で繊維強化複合材料を切断したときの切断面を顕微鏡観察により分析し、画像解析を行うことでポリアミド樹脂の分布を観察することにより求められる。
- [0111] また、本実施形態に係る繊維強化複合材料は、強化繊維基材に直接、樹脂組成物を含浸させ硬化させることによっても得ることができる。例えば、強化繊維基材を型内に配置し、その後、上記(A)～(D)成分を含む樹脂組成物を流し込み含浸させ硬化させる方法や、強化繊維基材および上記(A)～(D)成分を含む樹脂組成物からなるフィルムを積層し、該積層体を加熱

・加圧する方法によっても製造できる。上記フィルムは、予め離型紙や離型フィルム上に所定量の樹脂組成物を均一な厚みで塗布して得ることができる。強化繊維基材としては、一方向に引き揃えた長繊維、二方向織物、不織布、マット、ニット、組み紐などが挙げられる。また、ここでの積層は、単に繊維基材を重ね合わせる場合のみならず、各種型やコア材に貼り付けてプリフォームする場合も含む。コア材としては、フォームコアやハニカムコアなどが好ましく用いられる。フォームコアとしては、ウレタンやポリイミドが好ましく用いられる。ハニカムコアとしてはアルミコアやガラスコア、アラミドコアなどが好ましく用いられる。

- [0112] 本実施形態に係る繊維強化複合材料は、ASTM D 7 1 3 6 及び D 7 1 3 7 に従い測定した衝撃後圧縮強度 (C A I) が 2 1 0 M P a 以上であることが好ましく、2 2 0 M P a 以上であることがより好ましい。
- [0113] 本実施形態に係る繊維強化複合材料は、ASTM D 5 5 2 8 に従い測定したモード I 層間破壊靱性値 (G 1 c) が 2 1 0 J / m<sup>2</sup> 以上であることが好ましく、2 5 0 J / m<sup>2</sup> 以上であることがより好ましい。
- [0114] 本実施形態に係る繊維強化複合材料は、Composite Materials Handbook 17-1 に従い測定したモード II 層間破壊靱性値 (G 2 c) が 1 5 0 0 J / m<sup>2</sup> 以上であることが好ましく、1 8 0 0 J / m<sup>2</sup> 以上であることがより好ましい。
- [0115] 本実施形態に係る繊維強化複合材料は、樹脂硬化物のガラス転移温度が 1 8 0 °C 以上であることが好ましく、1 9 0 °C 以上であることがより好ましい。
- [0116] 上記物性を有する本発明に係る繊維強化複合材料は、鉄道車両、航空機、建築部材や、その他一般産業用途に好適に用いられる。

## 実施例

- [0117] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。各種物性の測定は以下の方法によった。結果を表 1 に示す。

## [0118] (実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 2)

各実施例、比較例について、表 1 に示す割合で原料を加熱混合し、粒子を含有しない第 1 の樹脂組成物（表中の「第 1」の組成）と、粒子を含有する第 2 の樹脂組成物（表中の「第 2」の組成）を得た。なお、ここで用いた原料は以下に示す通りである。

## [0119] (A) 成分：ベンゾオキサジン樹脂

F-a：ビスフェノールF-アニリン型（F-a型ベンゾオキサジン、四国化成（株）製）

P-a：フェノール-アニリン型（P-a型ベンゾオキサジン、四国化成（株）製）

## (B) 成分：エポキシ樹脂

2021P：「セロキサイド」（登録商標）2021P（ダイセル化学工業（株）製）

## (C) 成分：硬化剤

BPF（9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、大阪ガスケミカル製）

## (D) 成分：ポリアミド樹脂粒子

## (D1) 成分

PA6/12（20/80）：カプロラクタムとラウロラクタムとを20：80のモル比で共重合させたポリアミド6/12共重合体（ランダム共重合体）からなる粒子（平均粒子径25 μm）

## (D2) 成分

PA6/12（80/20）：カプロラクタムとラウロラクタムとを80：20のモル比で共重合させたポリアミド6/12共重合体（ランダム共重合体）からなる粒子（平均粒子径20 μm）

PA6/12（75/25）：カプロラクタムとラウロラクタムとを75：25のモル比で共重合させたポリアミド6/12共重合体（ランダム共重合体）からなる粒子（平均粒子径20 μm）

PA6/12 (90/10) : カプロラクタムとラウロラクタムとを90 : 10のモル比で共重合させたポリアミド6/12共重合体 (ランダム共重合体) からなる粒子 (平均粒子径20  $\mu\text{m}$ )

(E) 成分 : 韌性向上剤

YP70 : フェノキシ樹脂 (YP-70、新日鐵住金化学株式会社製)

[0120]

[表1]

成分	略称	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		比較例1		比較例2	
		第1	第2	第1	第2	第1	第2	第1	第2	第1	第2	第1	第2	第1	第2
(A)ベンゾオキサジン樹脂	F-a	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	P-a	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(B)エポキシ樹脂 (C)硬化剤	2021P	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	BPF	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(D)ポリアミド樹脂粒子	PA6/12(20/80)	-	10	-	10	-	10	-	14.5	-	19	-	-	-	29
	PA6/12(80/20)	-	19	-	-	-	-	-	14.5	-	-	-	29	-	-
	PA6/12(75/25)	-	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PA6/12(90/10)	-	-	-	-	-	19	-	-	-	-	10	-	-	-
(E)靱性向上剤	YP70	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリアミド樹脂粒子の融解温度(°C)		-	140	-	142	-	141	-	141	-	141	-	141	-	141
	(第2の樹脂組成物中)		178	-	179	-	184	-	181	-	184	-	180	-	180
ガラス転移温度(°C)		-	190	-	190	-	190	-	190	-	190	-	191	-	190
曲げ弾性率(MPa)		-	4600	-	4530	-	4610	-	4380	-	4240	-	4210	-	4020
CAI(MPa)		291	289	289	289	289	289	296	281	281	281	282	282	175	175
G1c(J/m <sup>2</sup> )		232	227	221	227	221	221	207	219	219	219	217	217	140	140
G2c(J/m <sup>2</sup> )		2300	2264	2195	2264	2195	2195	2290	2285	2285	2285	2262	2262	1651	1651
炭素繊維層間でのポリアミド樹脂存在率(容量%)		85	83	81	83	81	81	82	86	86	86	92	92	55	55

## [0121] &lt;プリプレグの製造&gt;

得られた第1及び第2の樹脂組成物をそれぞれ離型紙上に70~100℃で塗布し、18g/m<sup>2</sup>の第1の樹脂フィルム及び25g/m<sup>2</sup>の第2の樹脂フィルムを得た。得られた第1の樹脂フィルムを、一方向に引き揃えた炭素繊維の上下から供給して繊維間に含浸し、炭素繊維層を形成した。続いて、第2の樹脂フィルムを炭素繊維層の上下からラミネートして表面層を形成し、プリプレグを作製した。このプリプレグの単位面積当たりの炭素繊維量は150g/m<sup>2</sup>であり、炭素繊維層及び表面層中の合計の樹脂組成物量（マトリックス樹脂量）は86g/m<sup>2</sup>であった。

## [0122] &lt;ポリアミド樹脂粒子の融点の測定&gt;

上記(D1)成分であるポリアミド6/12樹脂粒子及び(D2)成分であるポリアミド6/12樹脂粒子を、示差熱量計(DSC)を用いて、25℃から10℃/分の速度で昇温し、得られた吸熱ピークのトップの温度をポリアミド樹脂粒子の融点とした。ポリアミド6/12樹脂粒子(20/80)の融点は162℃であり、ポリアミド6/12(80/20)樹脂粒子の融点は194℃であり、ポリアミド6/12(75/25)樹脂粒子の融点は187℃であり、ポリアミド6/12(90/10)樹脂粒子の融点は200℃であった。

## [0123] &lt;第2の樹脂組成物中でのポリアミド樹脂粒子の融解温度の測定&gt;

得られた第2の樹脂組成物を、示差熱量計(DSC)を用いて、25℃から10℃/分の速度で昇温し、得られた吸熱ピークのトップの温度を第2の樹脂組成物中でのポリアミド樹脂粒子の融解温度とした。結果を表1に示す。表1中の融解温度欄において、二つの融解温度が記載されている例において、上段は(D1)成分の融解温度、下段は(D2)成分の融解温度を示す。また、一例として、実施例3の第2の樹脂組成物のDSCチャートを図5に示す。

## [0124] &lt;ガラス転移温度の測定&gt;

得られた第2の樹脂組成物を、オープン中、室温から2.0℃/分の昇温

速度で185℃まで昇温し、同温度で2時間硬化して樹脂硬化物を得た。得られた硬化物を、示差熱量計（DSC）を用いて、JIS K7121（1987）に基づいて求めた中間点温度をガラス転移温度として測定した。結果を表1に示す。

[0125] <曲げ弾性率の測定>

得られた第2の樹脂組成物を、オーブン中、室温から2.0℃/分の昇温速度で185℃まで昇温し、同温度で2時間硬化させ、厚さ2mmの樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物について、JIS J 7171に従い曲げ弾性率測定を行った。結果を表1に示す。

[0126] <CAIの測定>

得られたプリプレグを、 $[+45^\circ / 0^\circ / -45^\circ / 90^\circ]_{4s}$ 構成で、擬似等方的に32プライ（層）積層し、オートクレーブにて、圧力0.6MPa、室温から2.0℃/分の昇温速度で185℃まで昇温した後、同温度で2時間加熱硬化し、繊維強化複合材料を得た。この繊維強化複合材料について、ASTM D7136及びD7137に従い、縦150mm×横100mmのサンプルを切り出し、サンプルの中心部に6.7J/mmの落錘衝撃を与え、衝撃後圧縮強度（CAI）を求めた。結果を表1に示す。

[0127] <モードI層間破壊靱性試験（G1c）>

得られたプリプレグを炭素繊維の方向が同じ方向になるように揃えて26プライ積層し、中央層間（13層目と14層目の間）の一部の領域に、炭素繊維の方向と垂直な積層体側面に予亀裂が導入されるように、カプトンフィルム（1mil）（東レ・デュポン社製）をはさんだ。なお、1milは、1/1000インチで、25.3995μmを示す。これをオートクレーブにて、圧力0.6MPa、室温から2.0℃/分の昇温速度で185℃まで昇温した後、同温度で2時間加熱硬化し、繊維強化複合材料を得た。この繊維強化複合材料について、縦（繊維方向）264.0mm×横25.4mmのサンプルを切り出し、端部にヒンジを接着した試験片を得た。この試験片に対して、ASTM D5528に従い、負荷速度1.0mm/minで、

ダブルカンチレバービーム試験を実施し、モードⅠ層間破壊靱性値 ( $G_{1c}$ ) を求めた。結果を表1に示す。

[0128] <モードⅡ層間破壊靱性試験 ( $G_{2c}$ ) >

得られたプリプレグを炭素繊維の方向が同じ方向になるように揃えて26プライ積層し、中央層間(13層目と14層目の間)の一部の領域に、炭素繊維の方向と垂直な積層体側面に予亀裂が導入されるように、カプトンフィルム(1mil)(東レ・デュポン社製)をはさんだ。なお、1milは、 $1/1000$ インチで、 $25.3995\mu\text{m}$ を示す。これをオートクレーブにて、圧力0.6MPa、室温から $2.0^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で $185^\circ\text{C}$ まで昇温した後、同温度で2時間加熱硬化し、繊維強化複合材料を得た。この繊維強化複合材料について、縦(繊維方向) $264.0\text{mm}\times$ 横 $25.4\text{mm}$ のサンプルを切り出し、試験片を得た。この試験片に対して、Composite Materials Handbook 17-1に従い、負荷速度 $1.0\text{mm}/\text{min}$ で端面切欠き曲げ試験を実施し、モードⅡ層間破壊靱性値 ( $G_{2c}$ ) を求めた。結果を表1に示す。

[0129] <炭素繊維層間でのポリアミド樹脂存在率(容量%) >

CAIの測定をする際に得られた繊維強化複合材料中の任意の炭素繊維が伸びる方向に直交する面で繊維強化複合材料を切断したときの切断面を顕微鏡観察(500倍)により分析し、 $500\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ の範囲について画像解析を行うことでポリアミド粒子の分布を観察することにより、炭素繊維層間の1つの樹脂硬化物に含まれるポリアミド樹脂の含有量 $C_1$ と、1つの炭素繊維層内に含まれるポリアミド樹脂の含有量 $C_2$ とを算出した。この測定を、異なる炭素繊維層及び樹脂硬化物の組み合わせとなる任意の5箇所について行い、 $C_1$ 及び $C_2$ の5箇所の平均値を用いて、1プリプレグ当たりの $C_1$ の容量割合  $\{C_1 / (C_1 + C_2)\} \times 100$  を求めた。結果を表1に示す。

[0130] <昇温速度別の評価>

更に、CAI、 $G_{1c}$ 及び $G_{2c}$ について、昇温速度を $0.3^\circ\text{C}/\text{分}$ に変更した以外は上記と同様の評価を行った。結果を、 $2.0^\circ\text{C}/\text{分}$ での評価結

果と合わせて表 2 に示す。

[0131] [表2]

評価 昇温速度 (°C/分)	CAI (MPa)		G1c (J/m <sup>2</sup> )		G2c (J/m <sup>2</sup> )	
	0.3	2.0	0.3	2.0	0.3	2.0
実施例 1	306	291	246	232	2816	2300
実施例 2	300	289	271	227	2555	2264
実施例 3	300	289	266	221	2561	2195
実施例 4	310	296	243	207	2710	2290
実施例 5	317	281	255	219	2688	2285
比較例 1	303	282	254	217	2363	2262
比較例 2	280	175	211	140	2100	1651

[0132] 表 1 に示される通り、特定のポリアミド樹脂粒子を 2 種類用いた実施例 1～5 では、G1c、G2c、CAI 及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成でき、且つ樹脂材料のガラス転移温度も高く維持できることが確認された。

[0133] また、表 2 に示される通り、特定のポリアミド樹脂粒子を 2 種類用いた実施例 1～5 では、プリプレグの積層体を加熱する際の昇温条件が異なる場合でも安定的に高水準の CAI、G1c 及び G2c を得ることができる。また、表 2 に記載の各条件下で得られた実施例 1～5 の繊維複合材料の断面写真を観察したところ、いずれの条件においても繊維層間にポリアミド樹脂が含まれる樹脂硬化層が十分な厚みで形成されていた。このことは、実施例 1～5 のプリプレグが広範囲の製造条件に対応可能でありながら、安定的に高水準の CAI、G1c 及び G2c を達成できる粒子含有樹脂組成物及び繊維強化複合材料を提供できることを示している。

### 産業上の利用可能性

[0134] 以上説明した通り、本発明によれば、優れた耐湿性及び耐熱性を有するベンゾオキサジン樹脂を利用しつつ、層間破壊靱性、CAI 及び曲げ弾性率を高次元で同時に達成でき、且つ樹脂材料のガラス転移温度も高く維持しうる繊維強化複合材料を得ることができるプリプレグ及び係るプリプレグを得るための粒子含有樹脂組成物、並びに、繊維強化複合材料を提供することができる。上記繊維強化複合材料は、航空機用途、船舶用途、自動車用途、スポーツ用途、その他一般産業用途に利用することができる。

## 符号の説明

[0135] 1…強化繊維、2…樹脂組成物、3…強化繊維層、4 a…(D1) ポリアミド6/12樹脂粒子、4 b…(D2) ポリアミド6/12樹脂粒子、5…樹脂組成物、6 a, 6 b…表面層、7…強化繊維束、8…樹脂硬化物、10, 11…プリプレグ、100…繊維強化複合材料。

## 請求の範囲

[請求項1] 強化繊維と、前記強化繊維の繊維間に含浸された、(A) ベンゾオキサジン樹脂、(B) エポキシ樹脂、及び、(C) 分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤を含有する樹脂組成物と、を含む強化繊維層と、

前記強化繊維層の少なくとも一方の表面上に設けられた、(A) ベンゾオキサジン樹脂、(B) エポキシ樹脂、(C) 分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤、及び、(D) 平均粒子径が5～50  $\mu\text{m}$ のポリアミド樹脂粒子を含有する表面層と、を備え、

前記ポリアミド樹脂粒子は、カプロラクタムとラウロラクタムとを1：9～3：7のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子及びカプロラクタムとラウロラクタムとを9：1～7：3のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子を含む、プリプレグ。

[請求項2] 前記表面層は、前記(A)成分と前記(B)成分との合計を100質量部としたときに、前記(A)成分を65～78質量部、前記(B)成分を22～35質量部、前記(C)成分を5～20質量部、及び前記(D)成分を15～45質量部含有する、請求項1に記載のプリプレグ。

[請求項3] 請求項1又は2に記載のプリプレグを複数積層し、加圧下で加熱して得られる繊維強化複合材料。

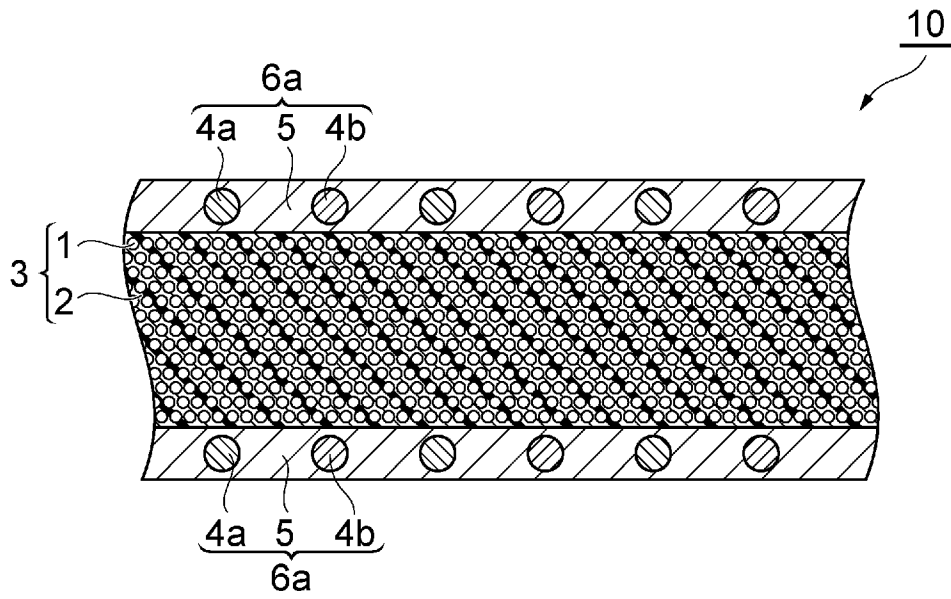
[請求項4] (A) ベンゾオキサジン樹脂と、  
(B) エポキシ樹脂と、  
(C) 分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する硬化剤と、  
(D) 平均粒子径が5～50  $\mu\text{m}$ のポリアミド樹脂粒子と、  
を含有し、

前記ポリアミド樹脂粒子は、カプロラクタムとラウロラクタムとを

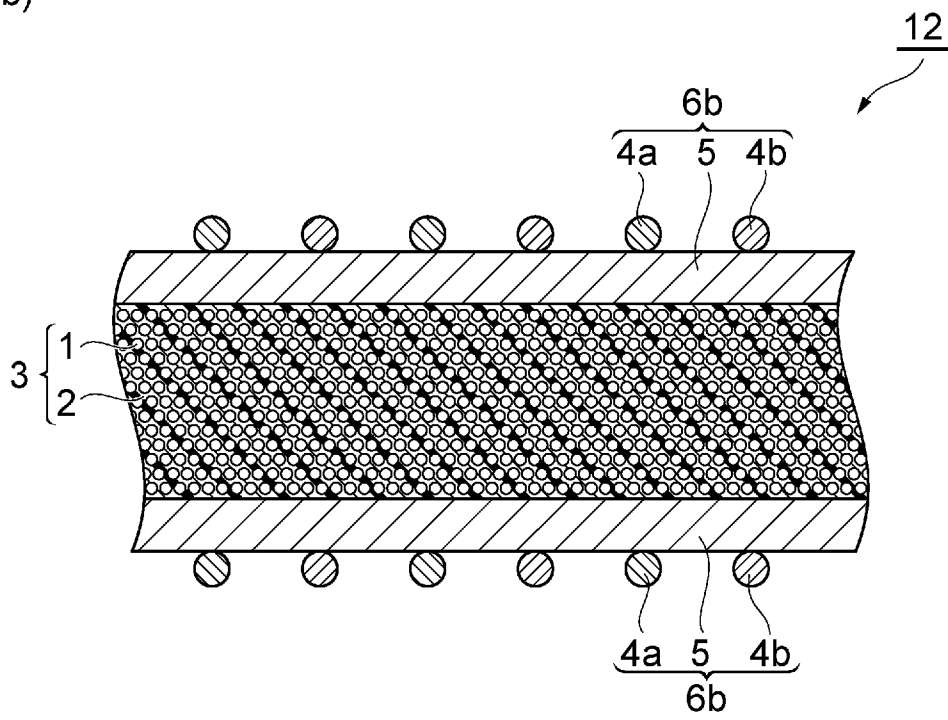
1 : 9 ~ 3 : 7 のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子及びカプロラクタムとラウロラクタムとを 9 : 1 ~ 7 : 3 のモル比で共重合させた共重合体からなるポリアミド樹脂粒子を含む、粒子含有樹脂組成物。

[図1]

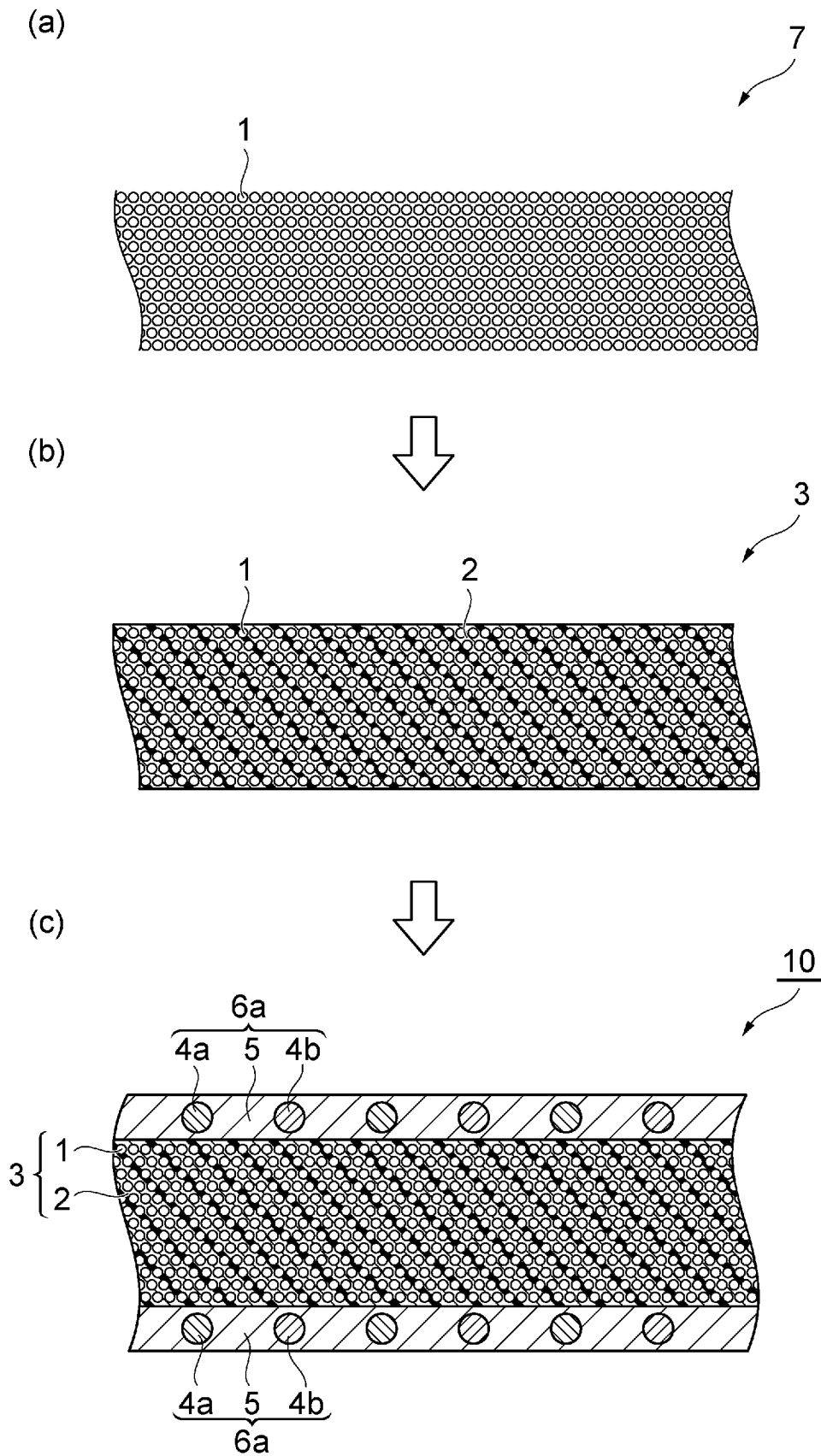
(a)



(b)

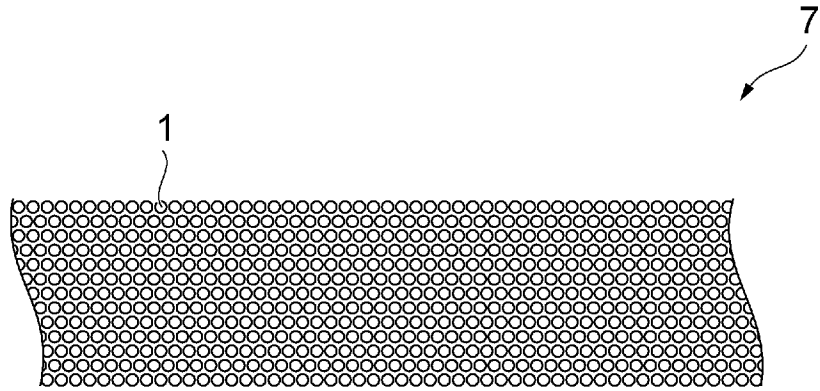


[図2]

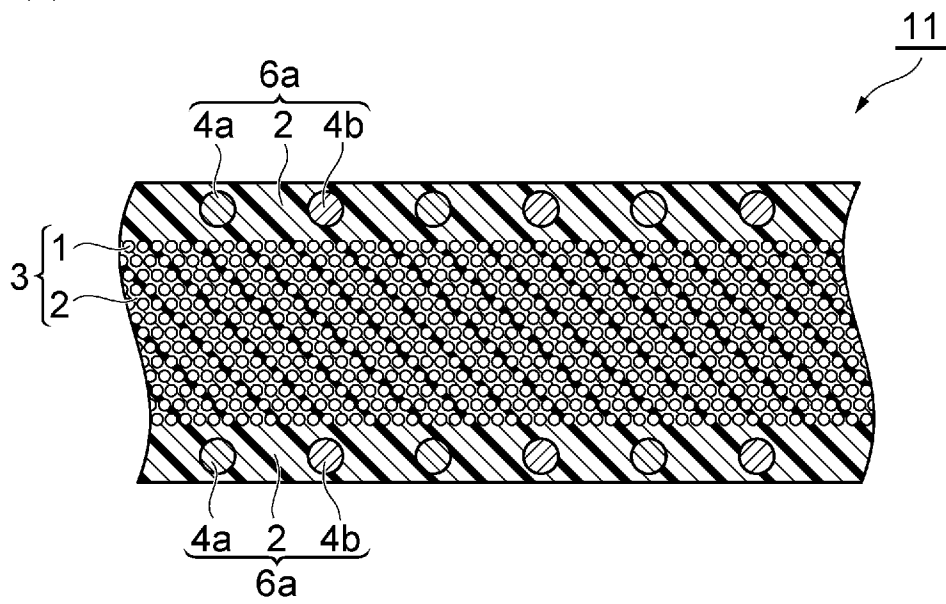


[図3]

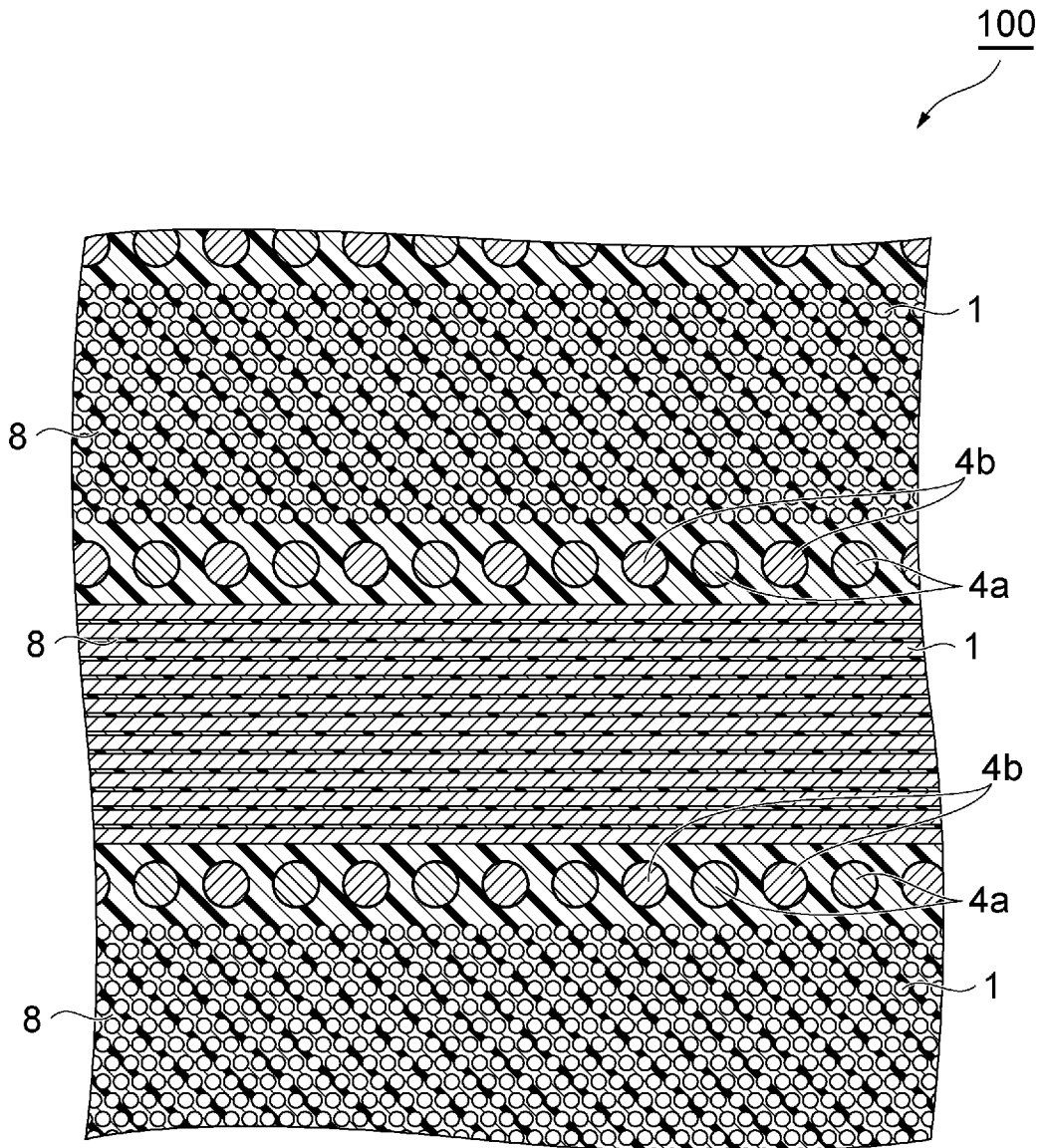
(a)



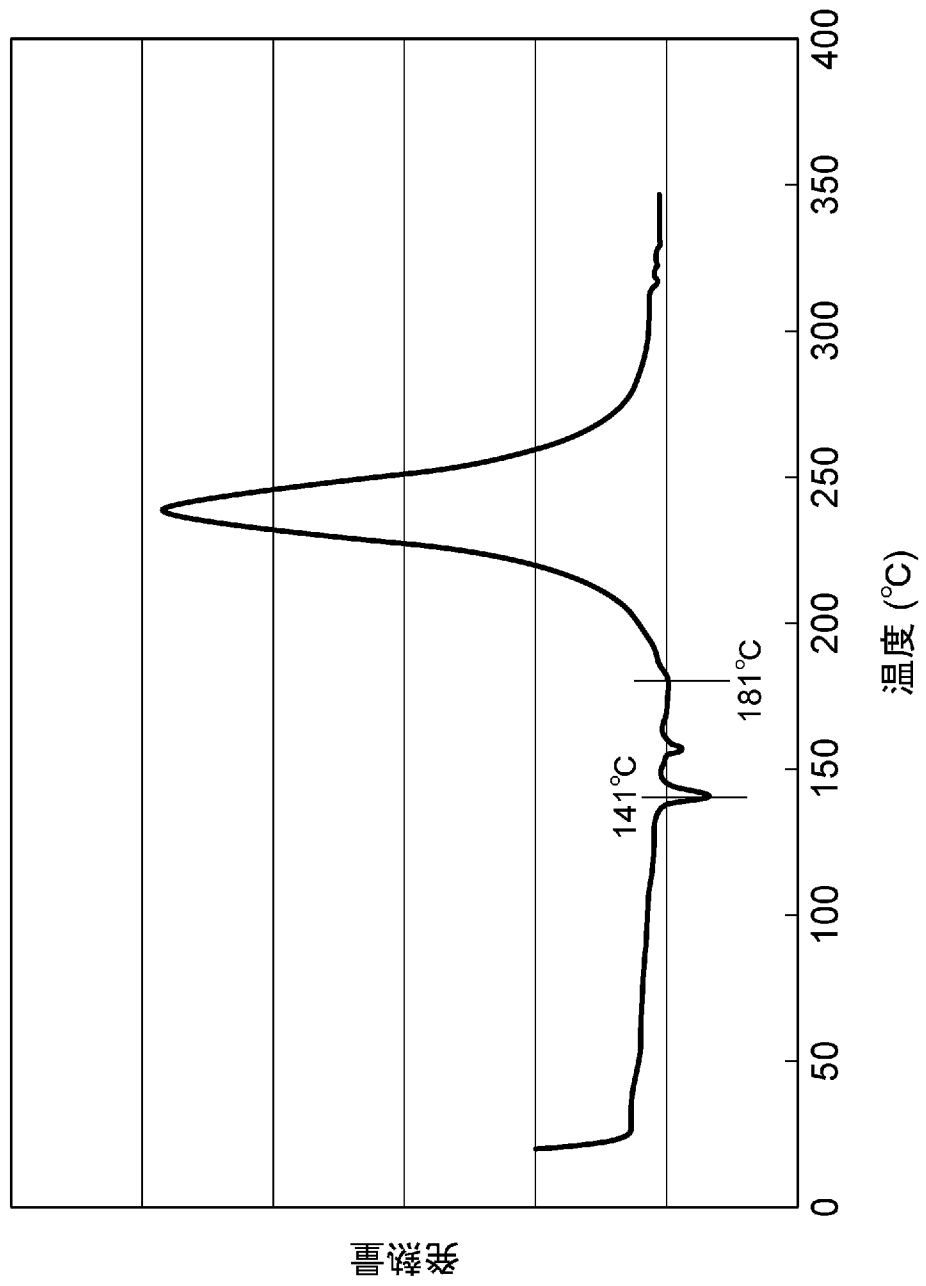
(b)



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/078620

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08J5/24(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L77/02(2006.01)i, C08L79/04(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)  
C08J5/24, B32B5/28, C08K7/04, C08L63/00, C08L77/02, C08L79/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2013-166854 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0035], [0038] to [0040]; examples & WO 2013-122033 A1	1-4
Y	JP 2013-166855 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0035] to [0037], [0040]; examples & WO 2013-122034 A1	1-4

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 January 2015 (13.01.15)	Date of mailing of the international search report 20 January 2015 (20.01.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/078620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-525101 A (Hexcel Corp.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraphs [0041], [0042]; examples & WO 2008-130484 A1	1-4

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, B32B5/28(2006.01)i, C08K7/04(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L77/02(2006.01)i, C08L79/04(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. C08J5/24, B32B5/28, C08K7/04, C08L63/00, C08L77/02, C08L79/04		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
Y	JP 2013-166854 A (J X日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.08.29 請求の範囲、段落0035、0038-0040、実施例 & WO 2013-122033 A1	1-4
Y	JP 2013-166855 A (J X日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.08.29 請求の範囲、段落0035-0037、0040、実施例 & WO 2013-122034 A1	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 13.01.2015	国際調査報告の発送日 20.01.2015	
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） 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4 F 9843

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2010-525101 A (ヘクセル コーポレイション) 2010.07.22 請求の範囲、段落0041、0042、実 施例 & WO 2008-130484 A1	1-4