

(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
2024年6月27日(27.06.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/134929 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023075

(22) 国際出願日: 2023年6月22日(22.06.2023)

(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 2022-205535 2022年12月22日(22.12.2022) 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58号 Tokyo (JP).

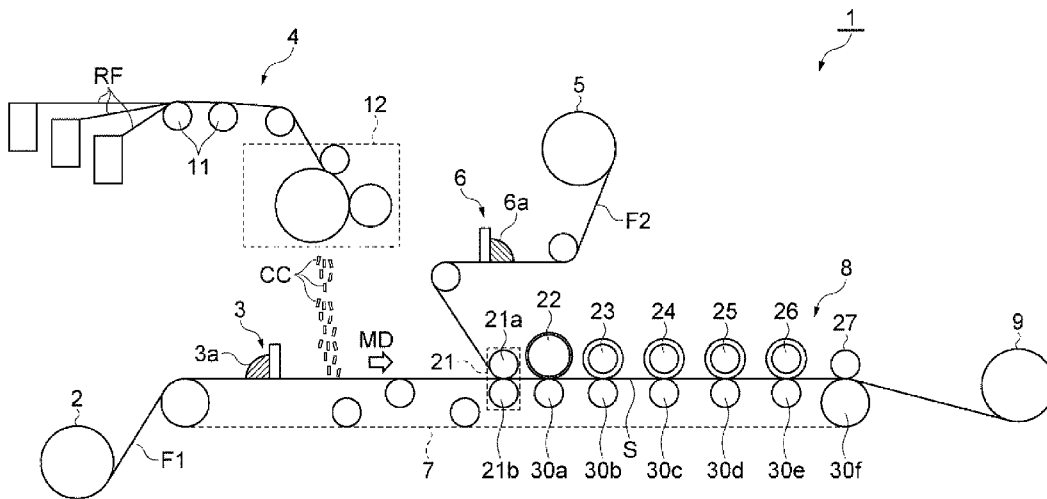
(72) 発明者: 人見 一迅 (HITOMI Kazutoshi);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 村中 泰之(MURANAKA Yasuyuki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: SHEET MOLDING COMPOUND AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: シートモールディングコンパウンド、及び成形品



(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide a sheet molding compound that has high moldability regardless of molded article thickness, and a molded article thereof. The sheet molding compound of the present invention contains a curable composition and carbon fibers and is characterized in that the carbon fiber content is 35 mass% or more and the surface roughness (Sdr) is in the 0.006 to 0.30 range. The sheet molding compound of the present invention has high moldability regardless of molded article thickness. The sheet molding compound and molded articles

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

of the present invention can be used suitably for various purposes, such as automobile parts, railroad car parts, aerospace vehicle parts, boat and ship parts, household equipment parts, sports equipment parts, light vehicle parts, building and civil engineering parts, exteriors and structures of office automation equipment, etc.

(57) 要約: 本発明の課題は、成形品の厚みに依らず高い成形性を有するシートモールディングコンパウンド、及びその成形品を提供することである。本発明は、硬化性組成物と炭素繊維とを含有し、炭素繊維含有率が35質量%以上であり、表面粗さ(S_dr)が0.006~0.30の範囲であることを特徴とする。本発明のシートモールディングコンパウンドは成形品の厚みに依らず高い成形性を有する。本発明のシートモールディングコンパウンド及び成形品は、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、OA機器等の外装や構造体等、様々な用途に好適に用いることができる。

明 細 書

発明の名称：シートモールディングコンパウンド、及び成形品 技術分野

[0001] 本発明は、成形品の厚みに依らず高い成形性を有するシートモールディングコンパウンド、及びその成形品に関するものである。

背景技術

[0002] 熱硬化性樹脂を炭素繊維で補強した炭素繊維強化プラスチック（以下、「CFRP」と略記する場合がある）は、軽量でありながら耐熱性や機械強度に優れる特徴が注目され、自動車や航空機、工業用部品等様々な用途での利用が拡大している。中でも、前記炭素繊維として不連続繊維を使用したシートモールディングコンパウンド（以下、「SMC」と略記する場合がある）は、連続炭素繊維を用いた場合と比較してより複雑な形状への成形が可能であり、また、端材も再利用が可能である、異素材の部材をインサートができるなど、生産性の高さや設計適用範囲の広さに利点がある。

[0003] 現在広く利用されているシートモールディングコンパウンドとしては、エポキシ樹脂とその硬化剤、ポリイソシアネート化合物を含有する硬化性組成物をマトリックス樹脂とするもの（例えば、特許文献1参照）、ビニルエステル樹脂を含有する硬化性組成物をマトリックス樹脂とするもの（例えば、特許文献2参照）等が知られている。これら現行のシートモールディングコンパウンドが抱える課題の一つとして、成形品の形状が複雑であったり、比較的厚肉或いは薄肉であったりする場合に生じる成形不良がある。特に比較的薄肉の成形品の場合には、シートモールディングコンパウンドの流動性が足りず所定の形状に成形できない、成形品の強度や均質性が低下する等の課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6447791号公報

特許文献2：特開 2 0 1 8 - 1 2 7 5 6 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] したがって、本発明が解決しようとする課題は、成形品の厚みに依らず高い成形性を有するシートモールディングコンパウンド、及びその成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者等は鋭意検討した結果、硬化性組成物と炭素繊維とを含有し、炭素繊維含有率が35質量%以上であり、表面粗さ（S d r）が0.006～0.30の範囲であることを特徴とするシートモールディングコンパウンドは成形品の厚みに依らず高い成形性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] すなわち本発明は、（I）硬化性組成物と炭素繊維とを含有し、炭素繊維含有率が35質量%以上であり、表面粗さ（S d r）が0.006～0.30の範囲であることを特徴とするシートモールディングコンパウンドに関する。
- [0008] 本発明は更に、（II）前記硬化性組成物の含気率が0.1～2.5体積%の範囲であるである前記（I）記載のシートモールディングコンパウンドに関する。
- [0009] 本発明は更に、（III）前記硬化性組成物がエポキシ樹脂組成物又はビニルエステル樹脂組成物である前記（I）又は（II）記載のシートモールディングコンパウンドに関する。
- [0010] 本発明は更に、（IV）前記（I）～（III）のいずれか一つに記載のシートモールディングコンパウンドの成形品に関する。
- [0011] 本発明のシートモールディングコンパウンドは、軽量で高強度、かつ、高い成形性を有することから、各種の複雑な形状の部材を製造できるため、自動車、船舶、航空機などの輸送機器構成用部材として好適である。特に、自動車のボンネット、フェンダー、アンダーカバー、トランクリッド、ピラー

、サイドシルなどの自動車外装部材やフロアパネル、エンジカバー、フェンダーサポート、パーティション、ドアインナー、フロアトンネルなどの自動車構造部材として好適である。

また、風力発電用風車、ロボット、医療機器などの構成部材としても好適である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、成形品の厚みに依らず高い成形性を有するシートモールドニングコンパウンド、及びその成形品を提供することができる。本発明のシートモールドニングコンパウンド及び成形品は、自動車部材、鉄道車両部材、航空宇宙機部材、船舶部材、住宅設備部材、スポーツ部材、軽車両部材、建築土木部材、OA機器等の外装や構造体等、様々な用途に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、シートモールドニングコンパウンド製造装置の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、クラウンロールの概略図である。

[図3]図3は、図1において隣り合う二つのロールのそれぞれが凹凸ロールである場合の概略図である。

[図4]図4は、シートモールドニングコンパウンドの加圧装置の模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のシートモールドニングコンパウンドは、硬化性組成物と炭素繊維とを含有し、炭素繊維含有率が35質量%以上であり、表面粗さ(S_{d r})が0.006~0.30の範囲であることを特徴とする。

[0015] 前記シートモールドニングコンパウンドの表面粗さ(S_{d r})は、ISO 25178に準拠して測定される値である。本願発明における表面粗さ(S_{d r})の詳細な測定条件は、実施例に記載した通りである。前記表面粗さ(S_{d r})は、具体的には、定義領域の展開面積(表面積)が、定義領域の面

積に対してどれだけ増大しているかを表すパラメータであり、完全に平坦な面の表面粗さ（ $S_d r$ ）は0となる。本発明のシートモールディングコンパウンドは表面粗さ（ $S_d r$ ）が0.006～0.30の範囲であることにより、成形品の厚みに依らず高い成形性を有する。前記表面粗さ（ $S_d r$ ）が0.006未満であると、フィルムの良好な剥離が困難である。前記表面粗さ（ $S_d r$ ）が0.30を超えると、成形時にシートモールディングコンパウンドへの熱伝導が不良となり、良好に成形できない。

[0016] 本発明のシートモールディングコンパウンドの厚みは、所望の成形品物性や用途に応じて任意に設定できる。中でも、成形品の厚みに依らず高い成形性を有するシートモールディングコンパウンドとなることから、1mm以上であることが好ましく、1.2mm以上であることがより好ましく、1.5mm以上であることが特に好ましい。また、10mm以下であることが好ましく、5mm以下であることがより好ましく、4mm以下であることが特に好ましい。

[0017] 本発明のシートモールディングコンパウンドは、硬化性組成物と炭素繊維とを含有し、炭素繊維含有率が35質量%以上である。炭素繊維含有率は所望の成形品物性や用途等に応じて任意に設定できるが、より高強度の成形品が得られることから、40質量%以上であることがより好ましい。また、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

[0018] 本発明で用いる炭素繊維は特に限定なく多種多様なものを用いることができる。また、炭素繊維は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。前記炭素繊維の例としては、例えば、ポリアクリロニトリル系繊維、ピッチ系繊維、レーヨン系繊維等が挙げられる。中でも、より高強度な成形品が得られることから、ポリアクリロニトリル系繊維が好ましい。

[0019] 前記炭素繊維の長さは特に限定なく、所望の成形品物性や用途等に応じて任意に設定できる。通常は2.5～50mmの長さにカットしたものをを用いるが、成形時の金型内流動性が高く成形性に優れることから、5～40mm

にカットした炭素繊維がより好ましい。

[0020] 前記炭素繊維の繊維束のフィラメント数は、前記硬化性組成物の含浸性に優れ、より高強度の成形品が得られることから、1,000以上であることが好ましく、5,000以上であることがより好ましい。また、60,000以下であることが好ましく、30,000以下であることがより好ましい。

[0021] 本発明で用いる硬化性組成物は、特に限定なく、所望の成形品物性や用途等に応じて任意に選択できる。中でも、より高強度な成形品が得られることから、エポキシ樹脂組成物又はビニルエステル樹脂組成物であることが好ましい。以下、両樹脂組成物の詳細について説明する。

[0022] 前記エポキシ樹脂組成物は、エポキシ基含有化合物と、硬化剤又は硬化促進剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物である。前記エポキシ基含有化合物は、分子構造中にエポキシ基を有するものであれば、その具体構造は特に制限なく、多種多様なものを用いることができ、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。中でも、硬化反応に優れるエポキシ樹脂組成物となることから、分子構造中にエポキシ基を2つ以上有する化合物が好ましい。前記エポキシ基含有化合物全体に占める前記分子構造中にエポキシ基を2つ以上有する化合物の割合は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

[0023] 前記エポキシ基含有化合物は、例えば、ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルオキシナフタレン、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ポリオールのパリグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、複素環型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェノール又はナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレン又はナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、オキゾリドリン変性エポキシ樹脂、これらを臭素化したエポキシ樹脂、及びこれらのエポキシ基含有化合物を伸長剤にて伸長したエポキシ樹脂等が挙げられる。

- [0024] 前記ビフェノール型エポキシ樹脂は、例えば、ビフェノール、テトラメチルビフェノール等のビフェノール化合物や、これらビフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物の一種乃至複数種をエピハロヒドリンでポリグリシジルエーテル化したものが挙げられる。
- [0025] 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、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、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン等のビスフェノール化合物や、これらビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物の一種乃至複数種をエピハロヒドリンでポリグリシジルエーテル化したものが挙げられる。
- [0026] 前記脂肪族ポリオールของポリグリシジルエーテルは、例えば、各種の脂肪族ポリオール化合物や、これらのアルキレンオキサイド付加物の一種乃至複数種をエピハロヒドリンでポリグリシジルエーテル化したものが挙げられる。脂肪族ポリオール化合物は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチルプロパンジオール、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘサン、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール化合物；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の脂環族ジオール化合物；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の3官能以上の脂肪族ポリオール化合物等が挙げられる。
- [0027] 前記ノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、フェノール、ジヒドロキシベンゼン、クレゾール、キシレノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、ビフェノール等、各種フェノール化合物の一種乃至複数

種からなるノボラック樹脂をエピハロヒドリンでポリグリシジルエーテル化したものが挙げられる。

[0028] 脂環式エポキシ樹脂は、例えば、前記ビフェノール化合物やビスフェノール化合物に水素添加したものや、そのアルキレンオキサイド付加物の一種乃至複数種をエピハロヒドリンでポリグリシジルエーテル化したものの他、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサノカルボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等が挙げられる。

[0029] 前記グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、例えば、N, N-ジグリシジルアニリン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルキシレンジアミン、4, 4'-メチレンビス[N, N-ジグリシジルアニリン]等が挙げられる。

[0030] 前記複素環型エポキシ樹脂は、例えば、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジルのイソシアヌレート等が挙げられる。

[0031] 前記グリシジルエステル型エポキシ樹脂は、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルー-p-オキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル等が挙げられる。

[0032] エポキシ樹脂の伸長剤としては、例えば、前記各種のビフェノール化合物やその水素添加物、前記各種のビスフェノール化合物やその水素添加物、二塩基酸化合物、酸基含有ポリエステル樹脂等が挙げられる。

[0033] これらの中でも、成形品の強度及び炭素繊維含浸性に優れることから、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、エポキシ当量が160～260 g/当量の範囲であるビスフェノール型エポキシ樹脂がより好ましい。前記エポキシ基含有化合物全体に占める前記ビスフェノール型エポキシ樹脂の割合は40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。更に、95質量%以下であることが好ましく、90%以下であることがより好ましい。

[0034] また、炭素繊維含浸性に一層優れる点では、前記脂肪族ポリオールのパリ

グリシジルエーテルが好ましく、炭素原子数 2～6 の脂肪族ポリオールのパリグリシジルエーテルがより好ましい。前記エポキシ基含有化合物全体に占める前記ビスフェノール型エポキシ樹脂の割合は 5 質量%以上であることが好ましく、10 質量%以上であることがより好ましい。更に、50 質量%以下であることが好ましく、35 質量%以下であることがより好ましい。

[0035] 前記ビスフェノール型エポキシ樹脂と前記脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテルとを併用する場合、両者の質量比（ビスフェノール型エポキシ樹脂）/（脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル）は 60/40～95/5 の範囲であることが好ましく、70/30～85/15 の範囲であることがより好ましい。

[0036] 前記硬化剤又は硬化促進剤は、エポキシ基含有化合物の硬化剤或いは硬化促進剤として一般に用いられている各種の化合物を特に制限なく用いることができる。また、当該硬化剤又は硬化促進剤は 1 種類を単独で用いてもよいし、2 種類以上を併用してもよい。

[0037] 前記硬化剤又は硬化促進剤は、例えば、アミン化合物、アミド化合物、酸無水物、フェノール性水酸基含有化合物、リン化合物、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物、尿素系化合物、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。

[0038] 前記アミン化合物は、例えば、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、グアニジン誘導体等の脂肪族アミン化合物；ピペリジン、ピペラジン、イソホロンジアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン（DBU）等の脂環式及び複素環式アミン化合物；フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジルメチルアミン、ジメチルベンジルアミン、キシレンジアミン、ピリジン等の芳香族アミン化合物；三フッ化ホウ素アミン錯体等が挙げられる。

[0039] 前記アミド化合物は、例えば、ジシアンジアミドやポリアミドアミン等が挙げられる。前記ポリアミドアミンは、例えば、コハク酸、グルタル酸、ア

ジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、脂肪酸、ダイマー酸等のカルボン酸化合物と、脂肪族ポリアミンやポリオキシアルキレン鎖を有するポリアミン等を反応させて得られるものが挙げられる。

[0040] 前記酸無水物は、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

[0041] 前記フェノール性水酸基含有樹脂は、例えば、各種のノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加型樹脂、フェノール又はナフトールアラールキル樹脂、トリフェノールメタン樹脂、フェノール又はナフトールアラールキル樹脂、フェニレン又はナフチレンエーテル樹脂、アミノトリアジン変性フェノール樹脂等が挙げられる。

[0042] 前記リン化合物は、例えば、エチルホスフィン、ブチルホスフィン等のアルキルホスフィン、フェニルホスフィン等の第1ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジプロピルホスフィン等のジアルキルホスフィン；ジフェニルホスフィン、メチルエチルホスフィン等の第2ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の第3ホスフィン等が挙げられる。

[0043] 前記イミダゾール化合物は、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、3-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、3-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、5-エチルイミダゾール、1-n-プロピルイミダゾール、2-n-プロピルイミダゾール、1-イソプロピルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-n-ブチルイミダゾール、2-n-ブチルイミダゾール、1-イソブチルイミダゾール、2-イソブチルイミダゾール、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-イミダゾール、1, 2-ジメチル

イミダゾール、1, 3-ジメチルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール塩酸塩等が挙げられる。

[0044] 前記イミダゾリン化合物は、例えば、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等が挙げられる。

[0045] 前記尿素化合物は、例えば、p-クロロフェニル-N, N-ジメチル尿素、3-フェニル-1, 1-ジメチル尿素、3-(3, 4-ジクロロフェニル)-N, N-ジメチル尿素、N-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-N', N'-ジメチル尿素、4, 4'-メチレンビスフェニルジメチル尿素等が挙げられる。

[0046] これらの中でも、硬化が早く、硬化物の強度にも優れることから、アミン化合物、アミド化合物、イミダゾール化合物、尿素化合物が好ましい。

[0047] 前記エポキシ樹脂組成物中の前記硬化剤又は硬化促進剤との配合量は、アミン化合物、アミド化合物、酸無水物、フェノール性水酸基含有化合物等、エポキシ基と反応し得る官能基を有する化合物を用いる場合には、前記エポキシ基含有化合物中のエポキシ基1モルに対し、硬化剤中の官能基或いは活性水素が0.5~1.2モルの範囲となる割合で配合することが好ましい。

また、リン化合物、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物、尿素系化合物等を用いる場合には、前記エポキシ基含有化合物 100 質量部に対し、0.5～20 質量部の割合で配合することが好ましい。

[0048] 前記エポキシ樹脂組成物は、エポキシ基含有化合物及び、硬化剤又は硬化促進剤以外のその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、前記エポキシ基含有化合物や硬化剤又は硬化促進剤以外の硬化性化合物、硬化触媒、吸水剤、熱可塑性樹脂、無機充填剤、低収縮剤、離型剤、増粘剤、減粘剤、顔料、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、抗菌剤、紫外線安定剤、補強材等が挙げられる。これらその他の成分はシートモールディングコンパウンドの所望の性能や用途に応じて適宜添加され、また、その添加量も任意である。

[0049] 中でも、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモールディングコンパウンドとなることから、更に、ポリヒドロキシ化合物、及びポリイソシアネート化合物を含有することが好ましい。この時、前記エポキシ樹脂組成物に占める前記エポキシ基含有化合物、前記硬化剤又は硬化促進剤、前記ポリヒドロキシ化合物、及びポリイソシアネート化合物の合計質量は80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

[0050] 前記ポリヒドロキシ化合物は、分子構造中に複数の水酸基を有するものであれば、その具体構造は特に制限なく、多種多様なものを用いることができる。前記ポリヒドロキシ化合物は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。また、本願発明では、ポリヒドロキシ化合物のうちエポキシ基を有するものは前記エポキシ基含有化合物として扱う。

[0051] 前記ポリヒドロキシ化合物は、例えば、脂肪族ポリオール化合物、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシナフタレン、トリフェノールアルカン、ビスフェノール化合物、ビスフェノール化合物、脂環式ポリオール化合物、ノボラック樹脂、フェノール又はナフトールアラルキル型樹脂、フェニレン又はナフチレンエーテル型

樹脂、これらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0052] 前記脂肪族ポリオール化合物は、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2-メチルプロパンジオール、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-3-イソプロピル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘサン、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール等の脂肪族ジオール化合物；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の脂環族ジオール化合物；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等の3官能以上の脂肪族ポリオール化合物等が挙げられる。

[0053] 前記ビフェノール化合物は、例えば、ビフェノール、テトラメチルビフェノール等が挙げられる。

[0054] 前記ビスフェノール化合物は、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、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン等のビスフェノール化合物が挙げられる。

[0055] 脂環式ポリオール化合物は、例えば、シクロヘキサジオールや、前記ビフェノール化合物やビスフェノール化合物に水素添加したもの等が挙げられる。

[0056] 前記ノボラック型樹脂は、例えば、フェノール、ジヒドロキシベンゼン、クレゾール、キシレノール、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、ビフェノール等、各種フェノール化合物の一種乃至複数種からなるノボラック樹脂が挙げられる。

[0057] 中でも、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモールドイングコンパウンドとなることから、水酸基当量が125～600 g/

当量の範囲であるポリヒドロキシ化合物を用いることが好ましく、ポリヒドロキシ化合物全体に対する水酸基当量が125～600g/当量の範囲であるポリヒドロキシ化合物の割合が70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが特に好ましい。また、前記ポリヒドロキシ化合物は分子構造中に（ポリ）アルキレンオキサイド構造を有するものが好ましく、前記脂肪族ポリオール化合物又は前記ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物であることがより好ましく、前記脂肪族ポリオール化合物は炭素原子数2～6のものがより好ましい。また、その水酸基当量は150～400g/当量の範囲であることがより好ましい。

[0058] また、前記ポリヒドロキシ化合物の配合量は、成形品の強度や、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモールディングコンパウンドとなることから、前記エポキシ基含有化合物100質量部に対して5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。また、50質量部以下であることが好ましく、30質量部以下であることがより好ましい。

[0059] 前記ポリイソシアネート化合物は、分子構造中に複数のイソシアネート基を有するものであれば、その具体構造は特に制限なく、多種多様なものを用いることができる。前記ポリイソシアネート化合物は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。具体例としては、例えば、ブタンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレン

ポリフェニルポリイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；これらのイソシアネート化合物の変性体であるイソシアヌレート変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、カルボジイミド変性体、ウレタンイミン変性体、ジエチレングリコールやジプロピレングリコール等の数平均分子量 1,000 以下のポリオールで変性したポリオール変性体等が挙げられる。

[0060] これらの中でも、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモールディングコンパウンドとなることから、芳香族ポリイソシアネート化合物又はその各種変性体が好ましい。更に、イソシアネート基含有量が 15 質量%以上であることが好ましく、20 質量%以上であることがより好ましい。また、40 質量%以下であることが好ましい。

[0061] 前記ポリイソシアネート化合物の添加量は、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモールディングコンパウンドとなることから、前記ポリヒドロキシ化合物中の水酸基 1 モルに対する前記ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基のモル数が 0.5 以上であることが好ましく、0.8 以上であることがより好ましい。また、3.0 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましく、1.2 以下であることが特に好ましい。

[0062] 前記エポキシ樹脂組成物が前記ポリイソシアネート化合物や前記ポリオール化合物を含有する場合、必要に応じてウレタン化触媒や吸水剤を添加してもよい。ウレタン化触媒は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン等のアミン化合物；トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン等のリン化合物；ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、オクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫等の有機錫化合物；亜鉛アミン、亜鉛カルボキシレート、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛等の有機亜鉛化合物；ビスマスカルボキシレート等の有機ビスマス化合物；ジルコニウムアセチルア

セトネート、ジルコニウムテトラエタノレート等の有機ジルコニウム化合物；アルミニウムトリエトキシド等の有機アルミニウム化合物；チタンテトラブチレート、チタンエチルアセトアセテート等の有機チタン化合物が挙げられる。中でも、生体への安全性および保存安定性により優れることから、有機亜鉛化合物、有機ビスマス化合物が好ましい。

[0063] 前記ウレタン化触媒を用いる場合、その添加量は、前記エポキシ基含有化合物、前記硬化剤又は硬化促進剤、前記ポリヒドロキシ化合物、及び前記ポリイソシアネート化合物の合計質量に対し前記0.002～1質量%の範囲であることが好ましく、0.01～0.8質量%の範囲であることがより好ましい。

[0064] 前記吸水剤は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。吸水剤としては、例えば、シリカゲル、活性アルミナ、モレキュラーシーブ等が挙げられる。これらの中でも吸水効率に優れる点から、モレキュラーシーブが好ましく、その細孔径は、0.1～0.5 nmの範囲であることが好ましく、0.2～0.4 nmの範囲であることがより好ましい。また、その粒径は50 μm以下であることが好ましく、10 μm以下であることがより好ましい。前記吸水剤を用いる場合、その添加量は、前記エポキシ基含有化合物、前記硬化剤又は硬化促進剤、前記ポリヒドロキシ化合物、及び前記ポリイソシアネート化合物の合計質量に対し0.1～5質量%の範囲であることが好ましい。

[0065] 前記エポキシ樹脂組成物は、炭素繊維の含浸性に優れることから、25℃での粘度が100 mPa・s以上であることが好ましく、300 mPa・s以上であることがより好ましい。また、10,000 mPa・s以下であることが好ましく、6,000 mPa・s以下であることがより好ましい。なお、本願発明において硬化性組成物の粘度測定は、硬化性組成物の配合物をすべて混合してから10分以内に測定した値とする。

[0066] 前記ビニルエステル樹脂組成物は、ビニルエステル樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物である。ビニルエステル樹脂は、例えば、エポキシ基含有化合

物と（メタ）アクリル酸とを反応原料とするもの等が挙げられる。ビニルエステル樹脂は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。本明細書において「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸のどちらか一方又は両方のことであり、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートのどちらか一方又は両方のことである。

[0067] 前記ビニルエステル樹脂の反応原料となるエポキシ基含有化合物としては、前記エポキシ樹脂組成物が含有するものとして先に例示した各種の化合物が挙げられる。中でも、成形品の強度及び炭素繊維含浸性に優れることから、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂又はこれを伸長剤にて伸長したエポキシ樹脂が好ましい。前記ビスフェノール型エポキシ樹脂又はこれを伸長剤にて伸長したエポキシ樹脂のエポキシ当量は160g/当量以上であることが好ましく、170g/当量以上であることがより好ましい。また、400g/当量以下であることが好ましく、380g/当量以下であることがより好ましい。

[0068] エポキシ基含有化合物と（メタ）アクリル酸との反応は、任意のエステル化触媒の存在下、60～140℃程度の温度条件下で加熱することにより行うことができる。必要に応じて反応溶媒を用いたり、重合禁止剤を添加したりしてもよい。また、エポキシ基含有化合物と（メタ）アクリル酸との反応比率は、硬化繊維への含浸性、硬化性等の性能バランスに優れるビニルエステル樹脂とするために、両者の官能基のモル比〔カルボキシ基／エポキシ基〕が0.6～1.1の範囲であることが好ましい。前記ビニルエステル樹脂を複数種併用する場合、複数のエポキシ基含有化合物を一括で（メタ）アクリレート化してもよいし、それぞれ別々に（メタ）アクリレート化したものを配合してもよい。

[0069] 前記ビニルエステル樹脂全体に占める前記ビスフェノール型エポキシ樹脂又はこれを伸長剤にて伸長したエポキシ樹脂を反応原料とするビニルエステル樹脂の割合は70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

[0070] 前記ビニルエステル樹脂組成物は、前記ビニルエステル樹脂組成物以外のその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、前記ビニルエステル樹脂以外の重合性不飽和基含有化合物、ポリイソシアネート化合物、硬化触媒、吸水剤、熱可塑性樹脂、無機充填剤、低収縮剤、離型剤、増粘剤、減粘剤、顔料、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、抗菌剤、紫外線安定剤、補強材等が挙げられる。これらその他の成分はシートモールディングコンパウンドの所望の性能や用途に応じて適宜添加され、また、その添加量も任意である。

[0071] 中でも、成形品の強度及び炭素繊維含浸性に優れることから、前記ビニルエステル樹脂以外の重合性不飽和基含有化合物を用いることが好ましい。当該重合性不飽和基含有化合物は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。重合性不飽和基含有化合物を用いる場合、両者の合計に対する前記ビニルエステル化合物の割合は30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが特に好ましい。また、85質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましい。

[0072] 前記重合性不飽和基含有化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレートアルキルエーテル、プロピレングリコール（メタ）アクリレートアルキルエーテル等の脂肪族モノ（メタ）アクリレート化合物；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチルモノ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート等の脂環式モノ（メタ）アクリレート化合物；グ

リシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の複素環含有モノ（メタ）アクリレート化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ベンジルベンジル（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香環含有モノ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のモノ（メタ）アクリレートモノマーの分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等のポリオキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のモノ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート化合物；1,4-シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の脂環式ジ（メタ）アクリレート化合物；ビフェノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート等の芳香環含有ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入したポリオキシアルキレン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性ジ（メタ）アクリレート化合物

物；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の4官能以上の脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した4官能以上の（ポリ）オキシアルキレン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入した4官能以上のラクトン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0073] 中でも、成形品の強度及び炭素繊維含浸性に優れることから、前記芳香環含有（メタ）アクリレート化合物が好ましく、芳香環含有モノ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0074] また、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモデルディングコンパウンドとなることから、前記ビニルエステル樹脂組成物はポリイソシアネート化合物を含有することが好ましい。ポリイソシアネート化合物は一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。ポリイソシアネート化合物の添加量は、前記ビニルエステル樹脂と前記重合性不飽和基含有化合物との合計質量に対し5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

[0075] 前記ポリイソシアネート化合物としては、前記エポキシ樹脂組成物が含有し得るものとして例示した各種の化合物が挙げられる。中でも、キャリアフィルムからの剥離性等の取り扱い性に優れるシートモールドイングコンパウンドとなることから、芳香族ポリイソシアネート化合物又はその各種変性体が好ましい。更に、イソシアネート基含有量が15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。また、40質量%以下であることが好ましい。

[0076] 前記ビニルエステル樹脂組成物は、重合開始剤を含有してもよい。当該重合開始剤は一般的なものを特に制限なく用いることができるが、特に有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、例えば、ジアシルパーオキサイド化合物、パーオキシエステル化合物、ヒドロパーオキサイド化合物、ケトンパーオキサイド化合物、アルキルパーエステル化合物、パーカーボネート化合物、パーオキシケタール等が挙げられる。これらの重合開始剤は、一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。保存安定性と硬化性とのバランスの観点から、重合開始剤の添加量は、ビニルエステル樹脂と重合性不飽和基含有化合物との総質量に対して、0.3～3質量%の範囲であることが好ましい。

[0077] 前記ビニルエステル樹脂組成物は、重合開始剤を含有してもよい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、*p*-*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルヒドロキノン、トルヒドロキノン、*p*-ベンゾキノン、ナフトキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ナフテン酸銅、塩化銅等が挙げられる。これらは一種類を単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。重合禁止剤の添加量は、前記ビニルエステル樹脂と前記重合性不飽和基含有化合物との総質量に対して、0.01～3質量%の範囲であることが好ましい。

[0078] 前記ビニルエステル樹脂組成物は、炭素繊維の含浸性に優れることから、25℃での粘度が100 mPa・s以上であることが好ましく、300 mPa・s以上であることがより好ましい。また、10,000 mPa・s以下

であることが好ましく、6,000 mPa・s以下であることがより好ましい。なお、本願発明において硬化性組成物の粘度測定は、硬化性組成物の配合物をすべて混合してから10分以内に測定した値とする。

[0079] 前記硬化性組成物は、シートモールディングコンパウンドの表面粗さ（Sd r）を上記範囲に制御することが容易となることから、硬化性組成物の含気率が0.1体積%以上であることが好ましく、0.5体積%以上であることがより好ましく、0.7体積%以上であることが特に好ましい。また、2.5体積%以下であることが好ましく、1.5体積%以下であることがより好ましい。なお、本発明において硬化性組成物の含気率は、実施例記載の方法にて算出される値である。硬化性組成物の含気率は、硬化性組成物の含気率は、真空状態にて脱気する、遠心脱泡機を用いる、空気や窒素等を吹き込む、攪拌にて含気させる等の方法にて調整することができる。

[0080] 硬化組成物の含気率の測定は、前記硬化性組成物がポリイソシアネート化合物等の反応性の高い成分を含有しない場合には、硬化性組成物が含有する全成分を混合した後、任意の方法で含気率を調整した硬化性組成物について測定した値とする。また、硬化性組成物がポリイソシアネート化合物等の反応性の高い成分を含有する場合には、当該成分以外を混合した硬化性組成物、及び当該成分（ポリイソシアネート化合物等）の両方について含気率を測定し、測定値と両者の配合質量比との積を合算した値とする。

[0081] 本発明のシートモールディングコンパウンドを製造する方法は特に制限されず、一般的な方法にて製造することができる。具体的には、各種のミキサーやロールミル、ニーダー、押し出し機等の混合機を用いて硬化性組成物を均一混合する工程、硬化性組成物をキャリアフィルムに均一な厚さで塗布する工程、得られた樹脂付きキャリアフィルムの樹脂面に炭素繊維を散布する工程、もう一つの樹脂付きキャリアフィルムの樹脂面で強化繊維を挟み込む工程、含浸ロールや含浸ベルト等により圧を加えて炭素繊維に硬化性組成物を含浸させる工程（以下、「含浸工程」という。）、含浸工程により得たシートをロール状に巻き取る又はつづら折りに畳むなどする工程、常温もしくは

は20～60℃の温度条件下で熟成させる工程等の一部乃至全部を有する方法にて製造することができる。

[0082] 前記含浸工程において用いる含浸ロールや含浸ベルトは、特に限定なく、様々な形状のものを用いることができるが、1又は複数のクラウンロールを用いることが好ましい。後述するように、含浸工程において、第1キャリアフィルム及び第2キャリアフィルムに挟まれた積層体を2つのロールの隙間を通すことによって加圧する際に、少なくとも一方にクラウンロールを用いると、第1キャリアフィルムと第2キャリアフィルムとの間に存在する気体が積層体の両端方向（言い換えると、積層体の搬送方向に略直交する方向）へ押し出され、積層体からの脱気が精度よく行われる。このため、得られるシートモールディングコンパウンドの表面粗さ（ $S_d r$ ）を0.006～0.30の範囲に容易に調整することができ、さらには、含気率も容易に調整することができる。また、クラウンロールは、含浸工程以降の工程、例えば熟成前に用いることもできる。

[0083] 本発明で用いるシートモールディングコンパウンド製造装置の一例を図1に示す。図1は製造装置の一例に過ぎず、本発明のシートモールディングコンパウンドの製造方法はこれを用いたものに限定されるものではない。以下、図1について説明する。図1に示される製造装置1は、第1送り出しロール2と、第1塗布部3と、炭素繊維供給部4と、第2送り出しロール5と、第2塗布部6と、搬送部7と、加圧部8と、巻取りロール9とを有する。以下では、製造装置1において、第1送り出しロール2から巻取りロール9へ向かうシートモールディングコンパウンドの流れ方向を、搬送方向MDとする。

[0084] 第1送り出しロール2は、第1キャリアフィルムF1が巻回されるロールであり、製造装置1の最も上流に位置する。第1キャリアフィルムF1は、SMC製造用部材の一つであり、搬送部7から引き出される。第1キャリアフィルムF1は、SMCを搬送するための支持部材の一つとして用いられる。第1キャリアフィルムF1は、単層構造を有してもよいし、積層構造を有

してもよい。第1キャリアフィルムF1が積層構造を有する場合、第1キャリアフィルムF1は、ラミネートフィルムでもよい。第1キャリアフィルムF1は、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンとポリプロピレンのラミネートフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンフィルムなどである。

[0085] 第1塗布部3は、搬送中の第1キャリアフィルムF1上に第1硬化性組成物3aを塗布する部分であり、第1送り出しロール2よりも下流に位置する。第1塗布部3を通過した第1キャリアフィルムF1上には、フィルム状の第1硬化性組成物（不図示）が設けられる。第1塗布部3による第1硬化性組成物3aの塗布量は、シートモールディングコンパウンドの所望の厚さや炭素繊維含有量等に応じて適宜調整される。本願発明では、前述したシートモールディングコンパウンドの好ましい厚さ、好ましい炭素繊維含有量に調整することが容易となることから、 $0.3\text{ kg/m}^2 \sim 2.0\text{ kg/m}^2$ の範囲であることが好ましい。

[0086] 炭素繊維供給部4は、塗布されるフィルム状の第1硬化性組成物3a上に炭素繊維RFの切断片CCを供給する部分である。このため、炭素繊維供給部4において切断片CCを供給する箇所は、第1塗布部3よりも下流に位置する。炭素繊維供給部4は、炭素繊維RFの束（例えば、ロービング）を引き出す引き出しロール11と、炭素繊維RFを切断する切断装置12とを有する。

[0087] 切断装置12は、炭素繊維RFを所定の寸法に切断することによって、複数の切断片CCを製造する。本実施形態では、炭素繊維供給部4は、第1送り出しロール2及び第1塗布部3よりも上側に位置する。これにより、切断片CCは、重力を利用して、フィルム状の第1硬化性組成物3a上に散布される。この場合、切断片CCが第1硬化性組成物3a上に配向性なく均一に落下可能であるので、特定方向におけるシートモールディングコンパウンドの脆弱性などが発生しにくくなり得る。

[0088] 第2送り出しロール5は、第2キャリアフィルムF2が巻回されるロール

である。第2キャリアフィルムF2は、シートモールディングコンパウンド製造用部材の別の一つであり、シートモールディングコンパウンドを搬送するための支持部材の別の一つとして機能する。第2キャリアフィルムF2は、例えば、第1キャリアフィルムF1と同一構造を有し得る。

[0089] 第2塗布部6は、搬送中の第2キャリアフィルムF2上に第2硬化性組成物6aを塗布する部分であり、第2送り出しロール5よりも下流に位置する。第2塗布部6を通過した第2キャリアフィルムF2上には、フィルム状の第2硬化性組成物（不図示）が設けられる。第2塗布部6による第2硬化性組成物6aの塗布量は、シートモールディングコンパウンドの所望の厚さや炭素繊維含有量等に応じて適宜調整される。本願発明では、前述したシートモールディングコンパウンドの好ましい厚さ、好ましい炭素繊維含有量に調整することが容易となることから、 $0.3\text{ kg/m}^2 \sim 2.0\text{ kg/m}^2$ の範囲であることが好ましい。

[0090] 搬送部7は、第1キャリアフィルムF1などを巻取りロール9へ搬送するための装置であり、第1塗布部3及び第2塗布部6よりも下流に位置する。搬送部7は、例えば、少なくとも第1キャリアフィルムF1を搬送するベルトコンベアであるが、これに限られない。本実施形態では、搬送部7は、第1キャリアフィルムF1だけでなく、第2キャリアフィルムF2も巻取りロール9へ搬送する。

[0091] 加圧部8は、切断片CCが供給された第1硬化性組成物3aと、当該第1硬化性組成物3aに対向する第2硬化性組成物6aとを挟む第1キャリアフィルムF1及び第2キャリアフィルムF2を加圧する部分であり、第1塗布部3及び第2塗布部6よりも下流に位置する。、加圧部8は、製造装置1に含まれる複数のロールを有する。これら複数のロールは、例えば、表面が平滑で軸方向に対し径の変化がない平滑ロール、表面に凹凸部を有する凹凸ロール、クラウンロール等を含み得る。また、加圧部8は、上記ロールの対となる受けロールを有し得る。加圧部8の少なくとも一部は、上下方向において搬送部7に重なっている。図1では、加圧部8のロール構成の一例として

、一对の受け入れロール21と、クラウンロール22と、ロール23～26と、平滑ロール27と、平滑受けロール30a～30fとを有するものを図示しているが、前述の通り本願発明で用いるシートモールディングコンパウンド製造装置はこれに限定されるものではない。例えば、加圧部8のロール本数がより少ないもの、多いもの、クラウンロールを使わないものなど、様々なロール構成を取り得る。

[0092] 一对の受け入れロール21は、第1硬化性組成物3aが塗布される第1キャリアフィルムF1と、第2硬化性組成物6aが塗布される第2キャリアフィルムF2とを受け入れる部材である。一对の受け入れロール21は、第1キャリアフィルムF1に接する第1平滑ロール21aと、第2キャリアフィルムF2に接する第2平滑ロール21bとを有する。一对の受け入れロール21を通過した第1キャリアフィルムF1と第2キャリアフィルムF2との間には、第1硬化性組成物3aと第2硬化性組成物6aと強化繊維RFとを含む積層体Sが設けられる。なお、積層体Sは、後にシートモールディングコンパウンドになるシート状部材である。

[0093] クラウンロール22は一对の受け入れロール21より下流に位置する。図2は、クラウンロールの概略図である。図2に示されるように、クラウンロール22は、搬送方向MDに直交する軸方向ADに延在する部材である。クラウンロール22の外径は、受け入れロール21、平滑ロール27、平滑受けロール30a～30fと異なり、軸方向ADにおいて不均一である。クラウンロール22の外径は、軸方向ADにおけるクラウンロール22の中心から両端に近づくほど小さい。よって、軸方向ADにおいて、クラウンロール22の中心の外径OD1（中心直径）が最も大きく、クラウンロール22の端部22aの外径OD2（端部の直径）が最も小さい。外径OD1は、製造装置としての取り扱いが容易となることから、100mm～200mmの範囲であることが好ましい。軸方向ADにおけるクラウンロール22の中央部には、外径が変化しない領域（すなわち、テーパが設けられない領域、外径が均一である領域とも呼称される）があってもよい。換言すると、クラウ

ンロール 22 の中央部には、平滑ロール領域が設けられてもよい。この場合、軸方向 A D に沿った上記領域の寸法は、例えば、軸方向 A D に沿ったクラウンロール 22 の寸法の半分以下である。

[0094] クラウンロール 22 のテーパ角度は、シートモールディングコンパウンドの厚さや炭素繊維含有量に応じて適宜調整されるが、得られるシートモールディングコンパウンドの表面粗さ (S d r) を 0.006~0.30 の範囲に調整することが容易になることから、 0.1° 以上であることが好ましく、 0.2° 以上であることがより好ましい。また 1.3° 以下であることが好ましく、 0.8° 以下であることがより好ましい。このテーパ角度は、図 2 に示されるクラウンロール 22 の勾配の角度 θ の倍数に相当する。また、軸方向 A D に沿ったクラウンロール 22 の寸法は、例えば 1000 mm 以上 2000 mm 以下である。当該寸法は、1100 mm 以上でもよいし、1200 mm 以上でもよいし、1300 mm 以上でもよいし、1800 mm 以下でもよいし、1600 mm 以下でもよいし、1500 mm 以下でもよい。もしくは、外径 O D 1 と外径 O D 2 との差は、例えば 0.5 mm 以上 8 mm 以下である。

[0095] クラウンロール 22 の材質は特に限定されないが、積層体 S の破損防止などの観点から、シリコン、エラストマー、ニトリルゴム、ウレタンゴムなどである。また、J I S K 6253-1997 に準拠して測定されるクラウンロール 22 の硬度は、例えば、40 以上 55 以下である。

[0096] クラウンロール 22 の下側には、平滑受けロール 30 a が設けられることが好ましい。平滑受けロール 30 a は、クラウンロール 22 に対応する受け部材であって、クラウンロール 22 に対して離間する。軸方向 A D に沿った平滑受けロール 30 a の寸法は、クラウンロール 22 と同程度である。平滑受けロール 30 a の材質は特に限定されず、例えば金属、ステンレス等の合金、ゴム、プラスチックなどである。平滑受けロール 30 a の外径は、特に限定されないが、例えばクラウンロール 22 の外径 O D 1 の 50% 以上 90% 以下である。以下では、平滑受けロール 30 a ~ 30 f は、互いに同一寸

法を有するものとするが、これに限られない。

[0097] クラウンロール 22 と平滑受けロール 30 a との隙間（ギャップ）は、第 1 キャリアフィルム F 1 と第 2 キャリアフィルム F 2 とによって挟まれる積層体 S が通過する領域であり、例えば、シートモールディングコンパウンドの厚さに実質的に相当する。このため、クラウンロール 22 と平滑受けロール 30 a との隙間（ギャップ）の通過時、積層体 S の少なくとも一部は、クラウンロール 22 と平滑受けロール 30 a とによって加圧される。ここで、当該隙間は、クラウンロール 22 と平滑受けロール 30 a との最小隙間とする。本実施形態では、平滑受けロール 30 a は、搬送部 7 内に設けられる。このため、クラウンロール 22 と平滑受けロール 30 a との間にはベルトが設けられる。よって、本実施形態における上記最小隙間は、SMC と第 1 キャリアフィルム F 1 と第 2 キャリアフィルム F 2 とベルトとの合計厚さに相当する。

[0098] ロール 23 ～ 26 のそれぞれは、積層体 S 内における第 1 硬化性組成物 3 a 及び第 2 硬化性組成物 6 a の強化繊維 R F への含浸を促進するために、積層体 S を加圧する部材であり、クラウンロール 22 よりも下流に位置する。ロール 23 ～ 26 のそれぞれは、搬送方向 MD に沿って順に配置される。ロール 23 ～ 26 は、略同一平面に位置する。ここで、「略」同一平面とは、ロール 23 ～ 26 の最大直径に対して ± 10 % 以内の上下差の違いを意味する。ロール 23 ～ 26 の材質は特に限定されず、例えば金属、ステンレス等の合金、ゴム、プラスチックなどである。

[0099] 図 3 は、図 1 において隣り合う二つのロール 23, 24 のそれぞれが凹凸ロールである場合の概略図である。図 3 に示されるように、搬送方向 MD において互いに隣り合うロール 23（第 1 凹凸ロール）とロール 24（第 2 凹凸ロール）とのそれぞれは、略同一平面に位置すると共に、クラウンロール 22 と同様に軸方向 AD に沿って延在している。軸方向 AD に沿ったロール 23, 24 の寸法は、例えばクラウンロール 22 と同程度である。

[0100] ロール 23 の表面 23 a には、軸方向 AD に沿って間欠的に配置される複

数の凸部23b（第1凸部）が設けられる。同様に、ロール24の表面24aには、軸方向ADに沿って間欠的に配置される複数の凸部24b（第2凸部）が設けられる。凸部23b、24bのそれぞれは、ロール23、24の径方向に沿って突出する部分である。凸部23b、24bのそれぞれは、軸方向ADから見て環形状を有するが、これに限られない。凸部23b、24bの先端は、丸みを帯びてもよいし、丸みを帯びなくてもよい。凸部23b、24bは、先細り形状を有してもよい。

[0101] 軸方向ADにおいて、複数の凸部23bと複数の凸部24bとが、交互に設けられる。このため、軸方向ADにおいて、複数の凸部23bのうち隣り合う2つの凸部23b同士の間には、複数の凸部24bのうち1つの凸部24bが配置され得る。すなわち、複数の凸部23b、24bは、くし形に配置される。これにより、積層体Sの一部に凸部23bが接触し、積層体Sの別の一部に凸部24bが接触できる。なお、ロール25はロール23と同様の形状を有し、ロール26はロール24と同様の形状を有してもよい。この場合、軸方向ADにおいて、ロール25に設けられる複数の凸部は、ロール24の複数の凸部24bと交互に設けられ、かつ、ロール26の複数の凸部と交互に設けられる。

[0102] ロール23、24の最大径は、例えば100mm以上200mm以下である。軸方向ADに沿った凸部23b、24bの寸法は、例えば2mm以上10mm以下である。軸方向ADにおいて、隣り合う2つの凸部23b同士の隙間と、隣り合う2つの凸部24b同士の隙間とのそれぞれは、例えば5mm以上20mm以下である。積層体Sへの均一な加圧の観点から、軸方向ADに沿った凸部23b、24bの寸法と、上記隙間とは、互いに同程度でもよい。凸部23b、24bの突出量は、例えば5mm以上15mm以下である。

[0103] ロール23～26による強化繊維RFへの含浸機能を良好に発揮させるため、ロール23～26の下側には、平滑受けロール30b～30eがそれぞれ設けられる。平滑受けロール30b～30eは、それぞれ、ロール23～

26に対応する受け部材であって、ロール23～26に対して離間する。ロール23と平滑受けロール30bとの隙間（ギャップ）は、クラウンロール22と平滑受けロール30aとの最小隙間と略同一である。本実施形態では、平滑受けロール30b～30eのそれぞれも、搬送部7内に設けられる。

[0104] 平滑ロール27は、積層体Sの表面を平坦化するために、積層体Sを均等に加圧する部材であり、ロール23～26よりも下流に位置する。平滑ロール27は、加圧部8における最下流に位置する。軸方向ADに沿った平滑ロール27の寸法は、例えばクラウンロール22と同程度である。平滑ロール27の材質は特に限定されず、例えば金属、ステンレス等の合金、ゴム、プラスチックなどである。平滑ロール27の外径は、特に限定されないが、例えばクラウンロール22の外径OD1の50%以上90%以下である。

[0105] 平滑ロール27による積層体Sの平坦化機能を良好に発揮させるため、平滑ロール27の下側には、平滑受けロール30fが設けられる。平滑受けロール30fは、平滑ロール27に対応する受け部材であって、平滑ロール27に対して離間する。平滑ロール27と平滑受けロール30fとの隙間（ギャップ）は、クラウンロール22と平滑受けロール30aとの最小隙間と略同一である。図1においては平滑受けロール30fも、搬送部7内に設けられる。

[0106] 巻取りロール9は、積層体Sを挟む第1キャリアフィルムF1及び第2キャリアフィルムF2を巻き取る部材であり、最下流に位置する。巻取りロール9は、加圧部8に含まれる全てのロールを通過した積層体Sを巻き取る。積層体Sを巻き取った巻取りロール9は、必要に応じて、恒温機などに搬送される。これにより、積層体Sに含まれる第1硬化性組成物3a及び第2硬化性組成物6aの化学反応（例えば、Bステージ化）などを促進できる。

[0107] 図1に示したシートモールドイングコンパウンド製造装置を利用した、シートモールドイングコンパウンドの製造方法の一例について説明する。まず、搬送中の第1キャリアフィルムF1上に第1硬化性組成物3aを塗布する（第1工程）。第1工程の実施によって、第1キャリアフィルムF1上には

、薄膜状の第1硬化性組成物3aが形成される。次に、第1硬化性組成物3a上に炭素繊維RFの切断片CCを供給する（第2工程）。第2工程では、切断装置12にて得られる切断片CCが空中に散布される。そして、散布される切断片CCが第1硬化性組成物3a上に、不規則に着地する。これにより、第1硬化性組成物3a上に、配向性なく、かつ、均一に切断片CCが設けられる。

[0108] また、搬送中の第2キャリアフィルムF2上に第2硬化性組成物6aを塗布する（第3工程）。第3工程の実施によって、第2キャリアフィルムF2上には、薄膜状の第2硬化性組成物6aが形成される。第3工程は、例えば第1工程及び第2工程と同期して実施される。このため、第3工程は、第1工程後に実施されなくてもよいし、第2工程後に実施されなくてもよい。

[0109] 第1工程～第3工程の実施後、第1キャリアフィルムF1及び第2キャリアフィルムF2を互いに近接させ、切断片CCが供給された前記第1硬化性組成物3a及び第2硬化性組成物6aを含む積層体Sを形成する（第4工程）。第4工程では、第1キャリアフィルムF1及び第2キャリアフィルムF2の受け入れロール21への搬送によって、積層体Sを形成する。次に、加圧部8によって積層体Sを加圧する（第5工程）。第5工程では、受け入れロール21、クラウンロール22、ロール23～26、平滑ロール27、及び平滑受けロール30a～30fによって、積層体Sを加圧する。これにより、硬化性組成物の強化繊維RFへの含浸、及び、積層体Sの平坦化が実施される。続いて、第1キャリアフィルムF1及び第2キャリアフィルムF2に挟まれる積層体Sを巻き取る。以上の工程が、製造装置1にて実施される。

[0110] 巻取りロール9にて巻き取られた積層体Sは、例えば恒温機などによって加熱（熟成）されてもよい。この場合、フィルムの剥離性等に一層優れるシートモールディングコンパウンドが得られる。

[0111] 図4は、シートモールディングコンパウンドの加圧装置の模式図であり、クラウンロールをシートモールディングコンパウンドの加圧工程に用いる場

合において利用可能な装置の一例である。図4に示される加圧装置100は、シートモールディングコンパウンド製造装置の別の一部であって、図1記載の製造装置1とは別体の装置である。加圧装置100は、送り出しロール101と、加圧部102と、巻取りロール103とを備える。なお、図示しないが、加圧装置100は、加圧部102と巻取りロール103との間に位置する平滑ロールをさらに備えてもよい。送り出しロール101は、例えば、図1に記載される巻取りロール9に相当する。

[0112] 加圧部102は送り出しロール101よりも下流に位置する。加圧部102は、クラウンロール110と、平滑受けロール30gとを有する。積層体S1を挟む第1キャリアフィルムF1と第2キャリアフィルムF2とが加圧部102を通過するとき、積層体S1が加圧部102に加圧される。クラウンロール110と、平滑受けロール30gとは、上記実施形態のクラウンロール22と平滑受けロール30aとそれぞれ同一であるが、これに限られない。

[0113] 巻取りロール103は、積層体S1を挟む第1キャリアフィルムF1及び第2キャリアフィルムF2を巻き取る部材であり、加圧装置100の最下流に位置する。巻取りロール103にて巻き取られる積層体S1は、シートモールディングコンパウンドに相当する。

[0114] 本発明のシートモールディングコンパウンドから成形品を得る方法は特に制限されず、一般的なシートモールディングコンパウンドと同様の方法により成形することができる。一例としては加熱圧縮成形が挙げられ、例えば、表裏にキャリアフィルムを有するシートモールディングコンパウンドから前記キャリアフィルムを剥離する工程、キャリアフィルムが剥離されたシートモールディングコンパウンドを1〜複数枚重ねる工程、シートモールディングコンパウンドを金型内に設置する工程、圧縮成形機にて成形する工程等の一部乃至全部を有する方法にて製造することができる。前述の通り、本発明のシートモールディングコンパウンドはベタ付きが少なくフィルム剥離性に優れることから、効率的に成形品を得ることができる。前記金型の温度は任意

に設定できるが、 $110 \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましく、予め同温度に加熱しておくことが好ましい。前記圧縮成形機の成形圧は任意に設定できるが、 $0.1 \sim 30 \text{ MPa}$ の範囲であることが好ましい。成形時間は任意に設定できるが、数十秒から数分かけて型締めして賦型させると共に、硬化性組成物を硬化させることが好ましい。

実施例

[0115] 以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0116] 硬化性組成物の含気率の算出方法

以下で製造した硬化性組成物の含気率は以下の方法にて算出した。

A：硬化性組成物の液比重 (g/cm^3)

B：硬化性組成物を 23°C で 2 時間、真空度 -0.1 MPa にて脱気した液比重 (g/cm^3)

含気率 (体積%) = $(1 - A/B) \times 100$

[0117] 硬化性組成物の粘度測定

デジタル粘度計 (株式会社アタゴ製「VISCO」) を用いて、以下で製造した硬化性組成物 25°C における粘度を測定した。粘度の測定は硬化性組成物の調製から 10 分以内におこなった。

[0118] 硬化性組成物 (1)、(2) の製造

下記表 1 に示す割合で、ポリイソシアネート化合物以外の配合し、「JFE コンテイナー株式会社製「ステンレスオープンドラム KD-200L」中に投入した。佐竹マルチミクス株式会社製「マルチミキサー ST24-GPR(S)-3.7 (HR700 インペラ)」を使用し、液温 23°C にて、3 分攪拌した後、1 分単位で含気率を測定し、所望の含気率に調整してプレ組成物を得た。更に、ポリイソシアネート化合物の含気率を測定し、プレ組成物及びポリイソシアネート化合物の含気率と配合質量比との積の和を硬化性組成物の含気率とした。

含気率測定後、プレ組成物とポリイソシアネート化合物とを混合し、硬化

性組成物（１）、（２）を得た。

表中の各成分の詳細は以下の通り。

エポキシ基含有化合物（１）：ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ＤＩＣ株式会社製「エピクロン８４０」、エポキシ当量１８０ｇ/当量、粘度１０，０００ｍＰａ・ｓ（２５℃）

エポキシ基含有化合物（２）：１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、ANHUI XINYUAN Chemical社製「XY－６２２」、エポキシ当量１１５ｇ/当量、粘度１４．９ｍＰａ・ｓ（２５℃）

エポキシ基含有化合物（３）：グリセロールポリグリシジルエーテル、ナガセケムテックス社製「デナコールEX－３１３」、エポキシ当量１４１ｇ/当量、粘度１５０ｍＰａ・ｓ（２５℃）

エポキシ基含有化合物用硬化剤又は硬化促進剤（１）：ジシアンジアミド、三菱ケミカル株式会社製「DICY7」

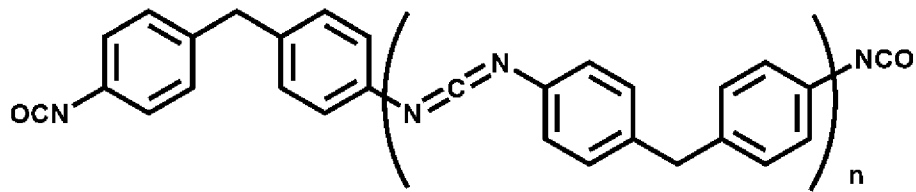
エポキシ基含有化合物用硬化剤又は硬化促進剤（２）：アルキル尿素系硬化促進剤、ＤＩＣ株式会社製「B－６０５－IM」

ポリヒドロキシ化合物（１）：ビスフェノールＡのエチレンオキシド付加物、三洋化成工業社製「ニューポールBPE－４０」、水酸基価２７６ｍｇＫＯＨ/ｇ、水酸基価から算出される水酸基当量２０３ｇ/当量、粘度２７８ｍＰａ・ｓ（６０℃）

ポリヒドロキシ化合物（２）：グリセロールのプロピレンオキシド付加物、三洋化成工業社製「サンニックスGP－６００」、水酸基価２８０ｍｇＫＯＨ/ｇ、水酸基価から算出される水酸基当量２００ｇ/当量、粘度２７５ｍＰａ・ｓ（２５℃）

ポリイソシアネート化合物：ジフェニルメタンジイソシアネートの一部を変性した混合物（ジフェニルメタンジイソシアネートの他、下記構造式であらわされるカルボジイミド変性体を一部含む）、三井化学SKCポリウレタン社製「コスモネートLL」、イソシアネート基含有量２９質量％、粘度２０～６０ｍＰａ・ｓ（２５℃、カタログ値）

[0119] [化1]



[0120] ウレタン化触媒：亜鉛アミン触媒、KING INDUSTRIES社製「K-KAT XK-614」

吸水剤：モレキュラーシーブ、ユニオン昭和株式会社製「モレキュラーシーブ4Aパウダー」

[0121] [表1]

表1	硬化性組成物(1)	硬化性組成物(2)
エポキシ基含有化合物(1) [質量部]	80	80
エポキシ基含有化合物(2) [質量部]	20	
エポキシ基含有化合物(3) [質量部]		20
硬化剤又は硬化促進剤(1) [質量部]	9	9
硬化剤又は硬化促進剤(2) [質量部]	5	5
ポリドキシ化合物(1) [質量部]	20	
ポリドキシ化合物(2) [質量部]		20
ポリイソシアネート化合物 [質量部]	36	25
ウレタン化触媒 [質量部]	0.05	0.05
吸水剤 [質量部]	2	2
NCO/OH比	2.5	1.7
粘度 [mPa·s]	2580	2180
含気率 [体積%]	0.94	0.93

[0122] ビニルエステル樹脂（1）の製造

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた2 Lフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（DIC株式会社製「エピクロン850」、エポキシ当量188 g/当量）677質量部、メタクリル酸310質量部、及びt-ブチルハイドロキノン0.29質量部を仕込んだ。次いで、窒素と空気とを1対1で

混合したガス流通下で、90℃まで加熱した。2-メチルイミダゾール0.60質量部を入れ、110℃に加熱して10時間反応させた。酸価が6mg KOH/g以下になったことを確認し、反応を終了した。60℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、水酸基価217mg KOH/gのビニルエステル樹脂(1)を得た。

[0123] ビニルエステル樹脂(2)の製造

温度計、窒素導入管、攪拌機を設けた2Lフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(DIC株式会社製「エピクロン850」、エポキシ当量188g/当量)656質量部、ビスフェノールA147質量部、及び2-メチルイミダゾール0.4質量部を仕込みんだ。次いで、120℃に加熱して3時間反応させた。エポキシ当量が365g/当量になったことを確認後、60℃付近まで冷却し、メタクリル酸185質量部、及びt-ブチルヒドロキノン0.29質量部を仕込んだ。窒素と空気とを1対1で混合したガス流通下で、90℃まで加熱した。2-メチルイミダゾール0.18質量部を入れ、110℃に加熱して10時間反応させた。酸価が6mg KOH/g以下になったことを確認し、反応を終了した。60℃付近まで冷却した後、反応容器より取り出し、水酸基価209mg KOH/gのビニルエステル樹脂(2)を得た。

[0124] 硬化性組成物(3)の製造

下記表2に示す割合で、ポリイソシアネート化合物以外の配合し、「JFEコンテナ株式会社製「ステンレスオープンドラムKD-200L」中に投入した。佐竹マルチミクス株式会社製「マルチミキサーST24-GPR(S)-3.7(HR700インペラ)」を使用し、液温23℃にて、3分攪拌した後、1分単位で含気率を測定し、所望の含気率に調整してプレ組成物を得た。更に、ポリイソシアネート化合物の含気率を測定し、プレ組成物及びポリイソシアネート化合物の含気率と配合質量比との積の和を硬化性組成物(3)の含気率とした。

含気率測定後、プレ組成物とポリイソシアネート化合物とを混合し、硬化

性組成物（３）を得た。

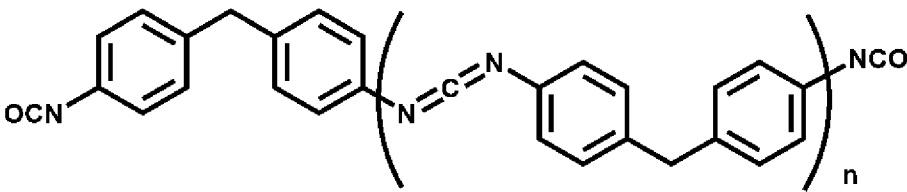
表中の各成分の詳細は以下の通り。

重合開始剤：化薬アクゾ株式会社製「カヤカルボン A I C－7 5」、有機過酸化物

重合禁止剤：パラベンゾキノン

ポリイソシアネート化合物：ジフェニルメタンジイソシアネートの一部を変性した混合物（ジフェニルメタンジイソシアネートの他、下記構造式であらわされるカルボジイミド変性体を一部含む）、三井化学 S K C ポリウレタン社製「コスモネート L L」、イソシアネート基含有量 2 9 質量％、粘度 2 0 ～ 6 0 m P a ・ s （ 2 5 ℃、カタログ値）

[0125] [化2]



[0126] 比較用硬化性組成物（１’）の製造

液温 2 3 ℃にて、3 分攪拌した後、追加の攪拌による含気率の調整を行わなかった以外は硬化性組成物（３）と同様にして比較用硬化性組成物（１’）を得た。

[0127] [表2]

表 2	硬化性組成物(3)	比較用硬化性組成物(1')
ビニルエステル樹脂(1) [質量部]	48	48
ビニルエステル樹脂(2) [質量部]	12	12
フェノキシエチルメタクリレート [質量部]	40	40
重合開始剤 [質量部]	1.2	1.2
重合禁止剤 [質量部]	0.03	0.03
ポリイソシアネート化合物 [質量部]	22	22
粘度 [mPa・s]	1287	1294
含気率 [体積％]	0.88	0.09

[0128] 実施例 1

下記要領でシートモールディングコンパウンド及び成形品を製造し、各種評価試験を行った。評価結果を表 3 に示す。

[0129] シートモールディングコンパウンドの製造装置

図 1 に示す製造装置 1 を用意した。積層体を通す加圧部には、工程手前から順に、クラウンロール 1 本、凹凸ロール 4 本、平滑ロール 1 本を設置した。各ロールに対しコンベアベルト下に設置される受けロールは全て平滑ロールを用いた。なお、隣り合う凹凸ロール同士の凸部が軸方向において互いに交互に位置するように、4 本の凹凸ロールは配置された。各ロールの詳細は以下の通りである。

クラウンロール：中心外径 1 3 6 m m、両端部外径 1 3 0 m m、軸方向長さ 1 3 0 0 m m、シリコンゴム製。

凹凸ロール：軸最大径 1 6 0 m m、方向長さ 1 3 0 0 m m、凸部幅 3 m m、凸部同士の間隔 9 m m、凸部高さ 1 0 m m、ステンレス鋼製。

平滑ロール：直径 1 0 0 m m、軸方向長さ 1 3 0 0 m m、ステンレス鋼製。

受けロール：直径 8 0 m m、軸方向長さ 1 3 0 0 m m、ステンレス鋼製。

[0130] シートモールディングコンパウンドの製造

製造装置 1 を用いてシートモールディングコンパウンドを製造した。図 1 に示される第 1 キャリアフィルム F 1 と第 2 キャリアフィルム F 2 として、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムとのラミネートフィルムを用いた。第 1 キャリアフィルム F 1 と第 2 キャリアフィルム F 2 とに塗布される硬化性組成物の塗布量は 860 g/m^2 とした。炭素繊維 R F としては、炭素繊維ロービング（東レ株式会社製「T 7 0 0 S C - 1 2 0 0 0 - 5 0 C」）が用いられ、切断装置 1 2 によって炭素繊維 R F を 1 2. 5 m m にカットし、切断片 C C を形成した。そして、切断片 C C を、繊維方向性が無く、かつ、得られるシートモールディングコンパウンドが均一な厚みになるように、空中から落下させた。シートモールディングコンパウンド中の炭素繊維含有率が 4 5 質量%になるように切断片 C C を落下させた。続いて、第 1 キ

キャリアフィルムF1と第2キャリアフィルムF2とを近接させ、炭素繊維である切断片CCが配置される第1硬化性組成物3aと、第2硬化性組成物6aとを含む積層体Sを形成した。この積層体Sを移送ベルトで搬送して加圧部8に通した後、巻取りロール9にて巻き取った。そして、巻き取り後の積層体Sを、25℃に設定される恒温機中に4時間静置して、厚さ1.7mmのシートモールディングコンパウンドを得た。シートモールディングコンパウンドの目付量は2kg/m²であった。

[0131] シートモールディングコンパウンドの表面粗さ (S_{d r}) 測定

ISO 25178に準拠し、キーエンス株式会社製「デジタルマイクロスコープVHX-5000」を用いて、シートモールディングコンパウンドの表面粗さ (S_{d r}) を測定した。

測定用サンプル：シートモールディングコンパウンドから80mm角のサンプルを切り出し、そのうち中心の60mm角の範囲を測定領域とした。シートモールディングコンパウンドの任意の場所から切り出した50個のサンプルについて表面粗さ (S_{d r}) を測定し、その算術平均をシートモールディングコンパウンドの表面粗さ (S_{d r}) とした。

<画像処理ツールの設定>

基準面設定：領域指定

面形状補正：平面傾き補正（領域指定）

面形状補正：うねり除去（強さ：5）

<表面粗さ (S_{d r}) 測定条件の設定>

フィルター設定

フィルター種別：ガウシアン

S-フィルター：なし

F-オペレーション：なし

L-フィルター：なし

終端効果の補正：ON

空間パラメータ特定値 s：0.2

S × p（極点高さ）：p = 2.5%、q = 50%

体積パラメータ：負荷長さ率1 = 10%、負荷長さ率2 = 80%

[0132] キャリアシート剥離性

シートモールディングコンパウンドからポリプロピレンフィルムから剥がす際の剥離性を確認し、下記の基準に従って評価した。

A：成形材料にべたつきがなく、フィルムに付着物が残らない。

B：成形材料にべたつきがあり、フィルムに一部付着物が残る。

C：成形材料とフィルムが密着しており、フィルムに多量の付着物が残る。

[0133] シートモールディングコンパウンドの成形性評価

先で得たシートモールディングコンパウンドからキャリアフィルムを剥離し、直径150mmφに切り出したものを2枚重ね、厚み1.3mmとなるように設定した金型内に設置した。金型温度150（上型）／140℃（下型）、型締め速度5.5mm/secの条件にてプレスし、成形品1を得た。

先で得た成形品1の面積を測定し、シートモールディングコンパウンドの初期面積（ $75 \times 75 \times \pi \text{ cm}^2$ ）からの拡大比率を計算し、下記の基準に従って評価した。拡大比率が高いほど成形性に優れる。

A：拡大比率が1.5以上

B：拡大比率が1.3以上、1.5未満

C：拡大比率が1.3未満

[0134] シートモールディングコンパウンドの表面性評価

シートモールディングコンパウンドからポリプロピレンフィルムから剥がした後の表面性を目視確認し、観察領域10cmあたり、直径2mm以上の窪み（凸部）の個数を下記の基準に従って評価した。

A：成形材料表面に0～2個

B：成形材料表面に3～8個

C：成形材料表面に9個以上

[0135] 実施例2～6及び比較例1

各種設定を表3～5に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様の要領でシートモールディングコンパウンド及び成形品を製造し、各種評価試験を行った。評価結果を表3～5に示す。

[0136] [表3]

	実施例1	実施例2	実施例3
硬化性組成物の種類	(1)	(2)	(3)
硬化性組成物の含気率 [体積%]	0.94	0.93	0.88
炭素繊維含有量 [wt%]	45	45	45
ロール構成(工程手前から順に)	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本⇒ 平滑ロール2本	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本⇒ 平滑ロール2本	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本⇒ 平滑ロール2本
SMCの表面粗さ (Sdr)	0.012	0.012	0.012
フィルム剥離性	A	A	A
SMCの成形性	A	A	A

[0137] [表4]

	実施例4	実施例5	実施例6
硬化性組成物の種類	(3)	(3)	(3)
硬化性組成物の含気率 [体積%]	0.88	0.88	0.88
炭素繊維含有量 [wt%]	45	45	55
ロール構成(工程手前から順に)	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本⇒ 平滑ロール2本	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本⇒ 平滑ロール3本	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本⇒ 平滑ロール2本
SMCの表面粗さ (Sdr)	0.24	0.007	0.13
フィルム剥離性	A	A	A
SMCの成形性	A	A	A

[0138]

[表5]

	実施例7	比較例1
硬化性組成物の種類	(3)	(1')
硬化性組成物の含気率 [体積%]	2.80	0.07
炭素繊維含有量 [wt%]	45	45
ロール構成 (工程手前から順に)	クラウンロール1本 ⇒凹凸ロール4本 ⇒平滑ロール2本	凹凸ロール4本 ⇒平滑ロール2本
SMCの表面粗さ (Sdr)	0.28	0.37
フィルム剥離性	A	C
SMCの成形性	A	C

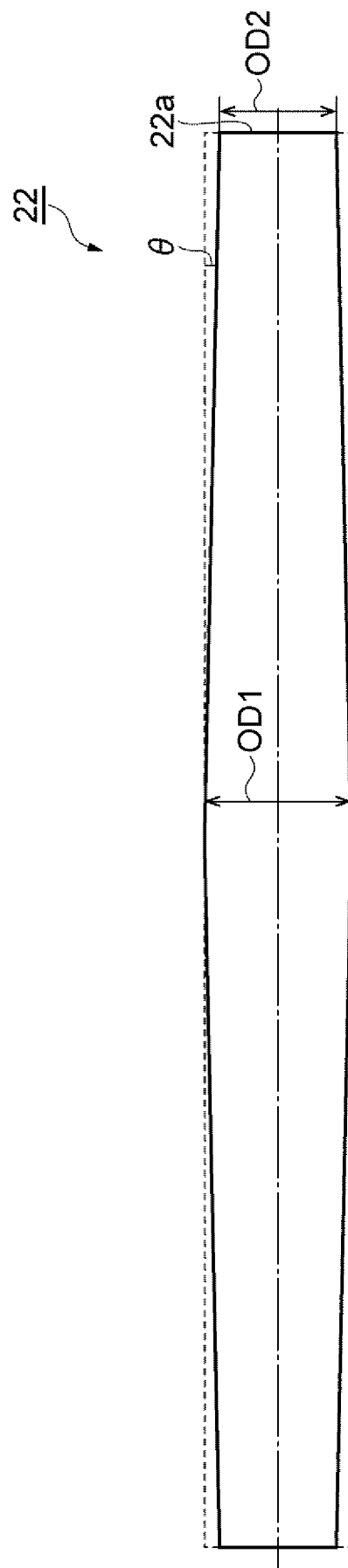
符号の説明

[0139] 1…製造装置（繊維強化複合材シート用製造装置）、2…第1送り出しロール、3…第1塗布部、3a…第1樹脂組成物、4…強化繊維供給部、5…第2送り出しロール、6…第2塗布部、6a…第2樹脂組成物、7…搬送部、8…加圧部、9…巻取りロール、11…引き出しロール、12…切断装置、21…受け入れロール、21a…第1平滑ロール、21b…第2平滑ロール、22…クラウンロール、22a…端部、23…ロール（第1凹凸ロール）、23a…表面、23b…凸部（第1凸部）、24…ロール（第2凹凸ロール）、24a…表面、24b…凸部（第2凸部）、27…平滑ロール、30a～30g…平滑受けロール、100…脱気装置、101…送り出しロール、102…脱気部、103…巻取りロール、110…クラウンロール、C…切断片、F1…第1キャリアフィルム、F2…第2キャリアフィルム、OD1…外径（中心径）、OD2…外径（端部の径）、RF…強化繊維、S, S1…積層体。

請求の範囲

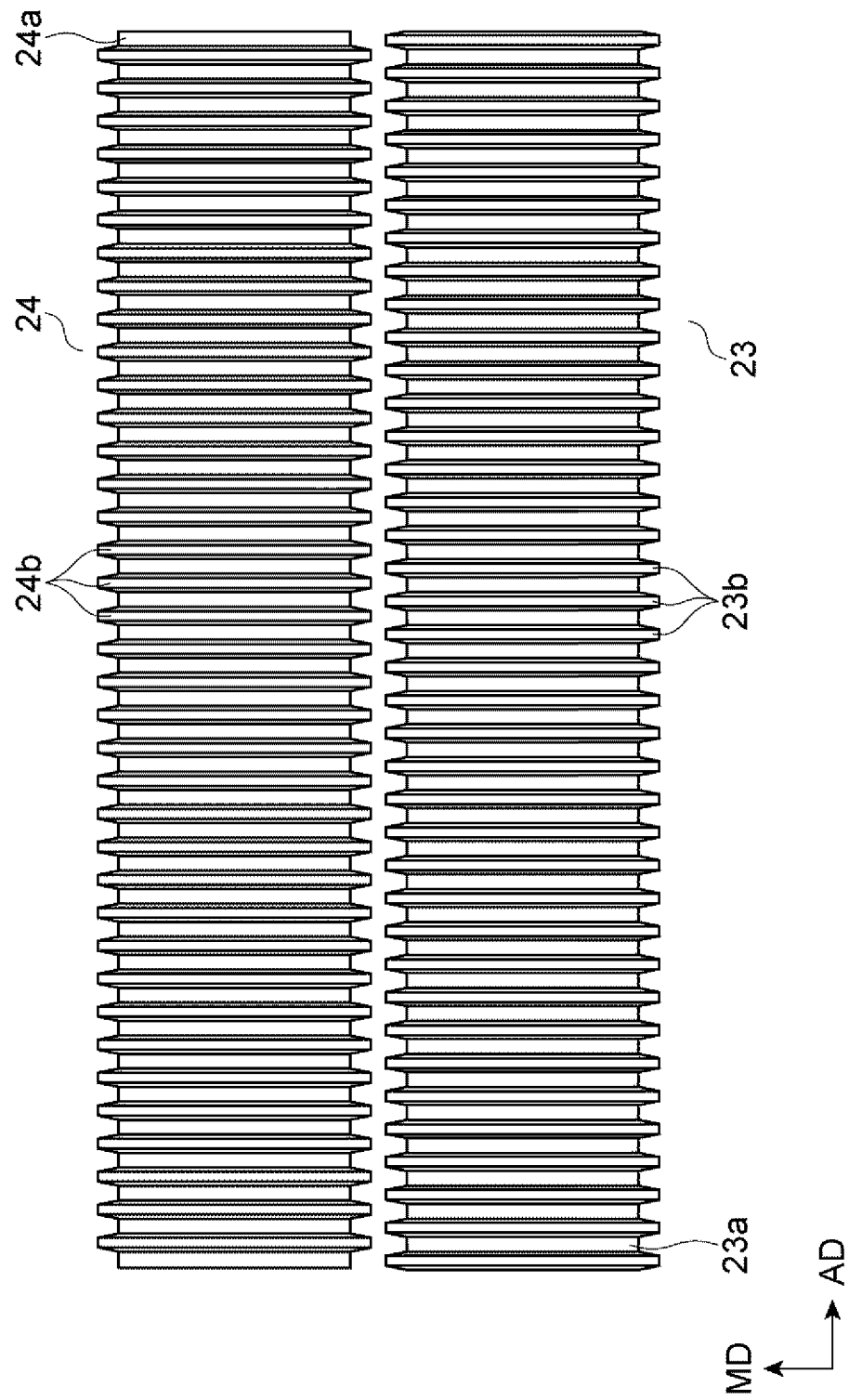
- [請求項1] 硬化性組成物と炭素繊維とを含有し、炭素繊維含有率が35質量%以上であり、表面粗さ（S_{d r}）が0.006～0.30の範囲であることを特徴とするシートモールディングコンパウンド。
- [請求項2] 前記硬化性組成物の含気率が0.1～2.5体積%の範囲である請求項1記載のシートモールディングコンパウンド。
- [請求項3] 前記硬化性組成物がエポキシ樹脂組成物又はビニルエステル樹脂組成物である請求項1記載のシートモールディングコンパウンド。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか一つに記載のシートモールディングコンパウンドの成形品。
- [請求項5] 請求項1～3の何れか一つに記載のシートモールディングコンパウンドからなる輸送機器構成用部材。
- [請求項6] 請求項1～3の何れか一つに記載のシートモールディングコンパウンドからなる自動車用部材。

[図2]

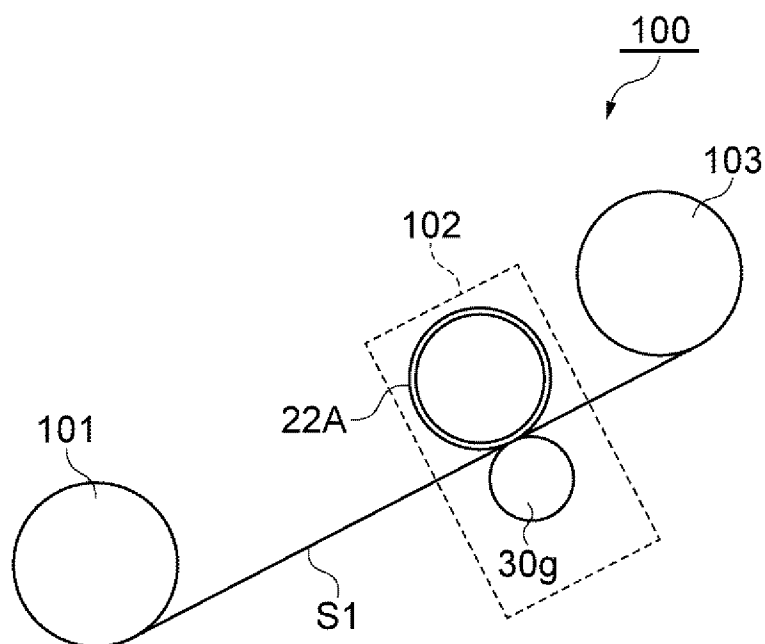


MD $\odot \rightarrow$ AD

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08J 5/04*(2006.01)i

FI: C08J5/04 CEZ

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)

C08J5/04

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2022/045329 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims, paragraphs [0001], [0116], [0117]-[0203], examples	1, 3-6
Y		2
Y	JP 2021-513578 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 May 2021 (2021-05-27) claims, paragraphs [0003], [0005], [0011], [0110]-[0118], examples	2
A	WO 2019/026724 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 February 2019 (2019-02-07) claims, examples, entire text	1-6
A	WO 2019/054074 A1 (USHIO ELECTRIC INC.) 21 March 2019 (2019-03-21) claims, examples, entire text	1-6
A	WO 2017/078142 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 11 May 2017 (2017-05-11) claims, examples, entire text	1-6
A	WO 2022/024773 A1 (DIC CORP.) 03 February 2022 (2022-02-03) claims, examples, entire text	1-6

☐ 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

06 September 2023

Date of mailing of the international search report

19 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/023075

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2022/045329	A1	03 March 2022	(Family: none)	
JP	2021-513578	A	27 May 2021	US 2021/0371612 A1 claims, paragraphs [0003], [0005], [0014], [0153]-[0164], examples WO 2019/150193 A1 EP 3746500 A1 CN 111699211 A KR 10-2020-0115452 A	
WO	2019/026724	A1	07 February 2019	JP 6447791 B1 US 2020/0207936 A1 claims, examples, entire text EP 3663338 A1 CN 110945061 A KR 10-2020-0035007 A	
WO	2019/054074	A1	21 March 2019	JP 2019-51653 A US 2020/0361187 A1 claims, examples EP 3656809 A1 KR 10-2020-0026943 A CN 111051430 A TW 201919888 A	
WO	2017/078142	A1	11 May 2017	US 2018/0245246 A1 claims, examples EP 3372728 A1 KR 10-2018-0057707 A CN 108350645 A KR 10-2020-0058608 A	
WO	2022/024773	A1	03 February 2022	CN 116096543 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/04(2006.01)i FI: C08J5/04 CEZ		
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）） C08J5/04		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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 2022/045329 A1（東レ株式会社）03.03.2022（2022-03-03） 請求の範囲、[0001]、[0116]、[0117] - [0203]、実施例	1,3-6
Y		2
Y	JP 2021-513578 A（東レ株式会社）27.05.2021（2021-05-27） 特許請求の範囲、[0003]、[0005]、[0011]、[0110] - [0118]、実施例	2
A	WO 2019/026724 A1（東レ株式会社）07.02.2019（2019-02-07） 請求の範囲、実施例及び全文	1-6
A	WO 2019/054074 A1（ウシオ電機株式会社）21.03.2019（2019-03-21） 請求の範囲、実施例及び全文	1-6
A	WO 2017/078142 A1（三菱レイヨン株式会社）11.05.2017（2017-05-11） 請求の範囲、実施例及び全文	1-6
A	WO 2022/024773 A1（DIC株式会社）03.02.2022（2022-02-03） 請求の範囲、実施例及び全文	1-6
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.09.2023		国際調査報告の発送日 19.09.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大▲わき▼ 弘子 4F 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/023075

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2022/045329	A1	03.03.2022	(ファミリーなし)	
JP	2021-513578	A	27.05.2021	US 2021/0371612	A1
				Claims、[0003]、	
				[0005]、[001	
				4]、[0153]－[0	
				164]、Examples	
				WO 2019/150193	A1
				EP 3746500	A1
				CN 111699211	A
				KR 10-2020-0115452	A
WO	2019/026724	A1	07.02.2019	JP 6447791	B1
				US 2020/0207936	A1
				請求の範囲、実施例及び全	
				文	
				EP 3663338	A1
				CN 110945061	A
				KR 10-2020-0035007	A
WO	2019/054074	A1	21.03.2019	JP 2019-51653	A
				US 2020/0361187	A1
				Claims and Examples	
				EP 3656809	A1
				KR 10-2020-0026943	A
				CN 111051430	A
				TW 201919888	A
WO	2017/078142	A1	11.05.2017	US 2018/0245246	A1
				Claims and Examples	
				EP 3372728	A1
				KR 10-2018-0057707	A
				CN 108350645	A
				KR 10-2020-0058608	A
WO	2022/024773	A1	03.02.2022	CN 116096543	A