

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137945 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 71/10 (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) *C08L 35/02* (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)

内 Tokyo (JP). ▲高▼橋 浩之(TAKAHASHI Hiroyuki); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050297

(22) 国際出願日: 2019年12月23日(23.12.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-242503 2018年12月26日(26.12.2018) JP

(71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原子 涼丞 (HARAKO Ryosuke); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社

(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDING MATERIAL, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、繊維強化プラスチック成形用材料および成形物

(57) **Abstract:** The present invention provides: an FRP molding material which is capable of suppressing the problem of changes in mechanical characteristics in a high temperature environment by means of a crosslinking reaction, while maintaining good moldability that is a characteristic of phenoxy resins, and which enables the achievement of an FRP molded article that has a heat resistance high enough for use in a harsh environment and excellent mechanical strength at room temperature and in a hot environment; and a method for producing this FRP molding material. A resin composition which is used, as a fiber-reinforced plastic molding material, together with a reinforcing fiber base material, and which is characterized by containing, as essential ingredients, (A) a phenoxy resin, (B) a maleic acid anhydride copolymer serving as a crosslinking agent and (C) a curing catalyst, and is also characterized in that: the maleic acid anhydride copolymer (B) has a weight average molecular weight of 100,000 or less and an acid value of 100-400 KOH-mg/g; and the components are blended so that the molar ratio of the secondary hydroxyl groups of the phenoxy resin (A) to the acid anhydride groups of the maleic acid anhydride copolymer (B) is from 1/0.1 to 1/1.6.

(57) 要約: フェノキシ樹脂の特徴である良成形性を持ちつつ、架橋反応によって課題であった高温環境下における力学特性の変化を抑えることができるFRP成形用材料であって、過酷な環境でも使用できる高い耐熱性と、優れた常温および熱間における機械強度を有するFRP成形体を得ることができるFRP成形用材料とその製造方法を提供する。繊維強化プラスチック成形用材料として強化繊維基材とともに使用される樹脂組成物であって、フェノキシ樹脂(A)と、架橋剤としての無水マレイン酸共重合体(B)と硬化触媒(C)を必須成分として含み、前記無水マレイン酸共重合体(B)の重量平均分子量が100000以下、かつ酸価が100~400KOH-mg/gであり、フェノキシ樹脂(A)の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体(B)の酸無水物基がモル比で1/0.1~1/1.6となるように配合されていることを特徴とする樹脂組成物である。

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、繊維強化プラスチック成形用材料および成形物

技術分野

[0001] 本発明は、強化繊維基材への含浸性、成形性が良好である樹脂組成物、その組成物をマトリックス樹脂とする繊維強化プラスチック成形用材料、およびその成形物に関する。

背景技術

[0002] ガラス繊維や炭素繊維とプラスチックとの複合材料である繊維強化プラスチック（FRP）材料は、軽量かつ高強度で高剛性な特徴を生かし、ノートPCやタブレットといった電子機器類の筐体から、産業用ロボット等のアーム、建築構造物の補強材料、自動車のバックドアやピラーなどの構造部材といったように、民生機器から産業機器、自動車分野にまでその適用が展開されている。

[0003] 一般的なFRP材料は、強化繊維からなる基材にエポキシ樹脂などの液状の熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂として含浸し、硬化・成形することによって作製されている。しかし、マトリックス樹脂として熱硬化性樹脂を使用する場合、一般的に硬化剤を併用することが必須であることから、こうした混合物の貯蔵負荷が大きい一方、硬化時間が長いために生産性が低く、その改善が強く求められている。

[0004] マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂の適用も検討されているが、ポリアミドなどのエンジニアリングプラスチックは高融点・高粘度であるために強化繊維基材への含浸が難しかったり、成形加工に高温プロセスを必要とするなどの問題がある。

[0005] 一方、フェノキシ樹脂などの比較的低温で溶融する熱可塑性樹脂は、加工性の面では問題ないものの、FRP材料としての耐熱性に劣り、焼付け塗装などの高温プロセスへの適合性の問題がある。

[0006] そのため、特許文献1、2では、フェノキシ樹脂の側鎖にある水酸基を利用した架橋反応によりガラス転移温度を上げる手法が提案されている。これは水酸基と酸無水物基とのエステル化反応を利用したフェノキシ樹脂の3次元架橋によるものであるが、架橋剤として使用される芳香族酸二無水物が吸湿しやすく、保管環境の条件によっては架橋反応の反応性が変動してしまう課題がある。さらに、架橋反応を完結させるために30～60分のポストキュアを行うことが推奨されるため、成形時のタクトタイムが長くなって製造コスト低減が難しい。

[0007] また、酸無水物と水酸基による架橋反応を利用した樹脂組成物として特許文献3のようにビスフェノールF型エポキシ樹脂に無水マレイン変性スチレン樹脂およびナフタレンエポキシ樹脂、潜在性硬化剤を配合した接着性樹脂組成物があり、実施例9にはビスフェノールF型フェノキシ樹脂と無水マレイン酸変性スチレン樹脂、イミダゾール硬化剤の配合物が開示されている。

しかし、特許文献3は、回路基板材料のための導電性の樹脂組成物であり、可とう性の発現とエポキシ樹脂の硬化反応の促進のためにビスフェノールF型フェノキシ樹脂を用い、スチレン共重合体は粘度調整と気泡の抑制に使用されていて、両者を組み合わせる目的については潜在性硬化剤とエポキシ樹脂の接触を常温域では阻害することにある。また、得られる樹脂組成物のT_gは130℃以下であって、FRPのマトリックス樹脂として使用するために必要な溶融粘度などの必要物性は一切開示されていない。

[0008] さらに、特許文献4においても、無水マレイン酸変性ポリプロピレンとフェノキシ樹脂を配合した接着剤用の樹脂組成物が開示されているが、フェノキシ樹脂は20wt%程度で変性ポリプロピレンが主成分となる配合であり、その評価も接着強度のみで、T_gの向上やFRPのマトリックス樹脂としての必要な物性については開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：WO2014/157132

特許文献2：WO 2 0 1 6 / 1 5 2 8 5 6

特許文献3：特開平 9 - 1 4 3 4 4 5

特許文献4：特開 2 0 1 4 - 2 1 8 6 3 3

発明の概要

- [0010] 本発明の目的は、フェノキシ樹脂の特徴である良成形性を持ちつつ、架橋反応によって課題であった高温環境下における力学特性の変化を抑えることができるFRP成形用材料であって、過酷な環境でも使用できる高い耐熱性と、優れた常温および熱間における機械強度を有するFRP成形体を得ることができるFRP成形用材料とその製造方法を提供することにある。
- [0011] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、繊維強化基材が連続繊維である場合に、熱可塑性のフェノキシ樹脂を主成分として使用すると共に、特定の架橋剤を組み合わせた樹脂組成物とすることによって上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0012] すなわち、本発明は、繊維強化プラスチック成形用材料として強化繊維基材とともに使用される樹脂組成物であって、フェノキシ樹脂（A）と、架橋剤としての無水マレイン酸共重合体（B）と、硬化触媒（C）とを必須成分として含み、前記無水マレイン酸共重合体（B）の重量平均分子量が10000以下、かつ酸価が150～400KOH-mg/gであり、フェノキシ樹脂（A）の2級水酸基と、無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基が、モル比で1/0.1～1/1.6となるように配合されていることを特徴とする樹脂組成物である。
- [0013] 樹脂組成物はエポキシ樹脂（D）が含まれていてもよく、架橋又は硬化した樹脂組成物は、そのガラス転移温度（T_g）が160℃以上を示すものが好適である。
- [0014] また、本発明は、強化繊維基材の少なくとも一部が上記樹脂組成物により被覆または含浸された繊維強化プラスチック成形用材料である。
- [0015] 更に、本発明は、この繊維強化プラスチック成形用材料を加熱成形させるなる繊維強化プラスチック成形物でもある。

[0016] 本発明の樹脂組成物は、繊維強化プラスチック成形用材料のマトリックス樹脂として使用され、強化繊維基材への含浸が良好に行われるため、これを成形体とした場合の成形体の内部にボイドなどの欠陥が発生しにくい。このため、成形体の機械特性を良好に保持できるという効果を有する。また、繊維強化プラスチック成形用材料としては、成形用材料のマトリックス樹脂が熱可塑性のフェノキシ樹脂を主成分とする樹脂組成物によって構成されているため、柔軟であり、様々な形状に賦形できるという特徴を有する他、異種材料との接着性にも優れる。更に、成形物にあっては、外観性状も良く、耐熱性に優れ、かつ低吸水性の成形品を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のFRP成形用材料として強化繊維とともに使用される樹脂組成物は、フェノキシ樹脂（A）と無水マレイン酸共重合体（B）と硬化触媒（C）を必須成分とする無溶剤系の常温固形のフェノキシ樹脂組成物である。さらにエポキシ樹脂（D）が含まれていてもよい。

[0018] 本発明の樹脂組成物の必須成分として使用されるフェノキシ樹脂（A）は、常温において固形であり、かつ160～280℃の温度域のいずれかにおいて4000Pa・s以下の溶融粘度を示すものである。溶融粘度は、好ましくは3500Pa・s以下であり、より好ましくは3000Pa・s以下である。160～280℃の温度域のいずれにおいても溶融粘度が4000Pa・sを超えると成形加工時のフェノキシ樹脂の流動性が悪くなるため、フェノキシ樹脂が繊維基材内に十分行き渡らずにボイドの原因となり、成形物の機械物性が低下してしまう。

[0019] フェノキシ樹脂は、2価フェノール化合物とエピハロヒドリンとの縮合反応、あるいは2価フェノール化合物と2官能エポキシ樹脂との重付加反応から得られる熱可塑性樹脂であり、溶液中あるいは無溶媒下に従来公知の方法で得ることができる。平均分子量は、質量平均分子量（Mw）として、通常10000～200000であるが、好ましくは20000～100000

であり、より好ましくは30000～80000である。Mwが低すぎると成形体の強度が劣り、高すぎると作業性や加工性に劣るものとなり易い。なお、Mwはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値を示す。

[0020] また、フェノキシ樹脂の水酸基当量（g/eq）は、通常50～1000であるが、好ましくは50～750であり、特に好ましくは50～500である。水酸基当量は低すぎると水酸基が増えることで吸水率が上がるため、機械物性が低下する懸念がある。水酸基当量が高すぎると水酸基が少ないので強化繊維基材を構成する炭素繊維との濡れ性が低下するほか、架橋剤を使用しても架橋密度を低いため機械物性が上がらない。ここで、本明細書でいう水酸基当量は2級水酸基当量を意味する。

[0021] フェノキシ樹脂のガラス転移温度（T_g）は、65℃～160℃のものが適するが、好ましくは70℃～150℃である。ガラス転移温度が65℃よりも低いと成形性は良くなるが、粉体の貯蔵安定性やプリフォームのタック性に問題が生じる。160℃よりも高いと熔融粘度も高くなり成形性や繊維への充填性が劣り、結果として、より高温のプレス成形が必要とされる。なお、フェノキシ樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定装置を用い、10℃／分の昇温条件で、20～280℃の範囲で測定し、セカンドスキンのピーク値より求められる数値である。

[0022] フェノキシ樹脂としては、上記の物性を満たしたものであれば特に限定されないが、ビスフェノールA型フェノキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製フェノトートYP-50、YP-50S、YP-55U）、ビスフェノールF型フェノキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製フェノトートFX-316）、またはビスフェノールAとビスフェノールFの共重合型フェノキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製YP-70）、前記以外の特種フェノキシ樹脂（例えば日鉄ケミカル&マテリアル製フェノトートYPB-43C、FX293等）等が挙げられ、これらを単独または2種以上を混合して使用することができる。

[0023] 本発明の樹脂組成物には、フェノキシ樹脂（A）とともに、マトリックス樹脂のT_gの向上等を目的に、無水マレイン酸共重合体が（B）が架橋剤として配合される。

無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基は、加水分解により1つの酸無水物基から2つのカルボキシ基を生じるので、フェノキシ樹脂（A）が有するOH基と反応する官能基を2つ以上有すると理解され、フェノキシ樹脂の2級水酸基とエステル結合を形成することによって、フェノキシ樹脂を三次元架橋させる。

このため、樹脂組成物の架橋硬化物のT_gをフェノキシ樹脂単独よりも大きく向上させることができるほか、形成された3次元架橋は加水分解反応により架橋を解くことができるので、FRP成形物にリサイクル性を与えることもできる。すなわち、架橋硬化した場合であっても、マトリックス樹脂の硬化にフェノキシ樹脂（A）と無水マレイン酸共重合体（B）とのエステル結合を利用しているため、加水分解反応を利用することにより、FRP成型物を強化繊維とマトリックス樹脂へと分別し、廃棄することなくリサイクルすることも可能となる。

[0024] 無水マレイン酸共重合体（B）は、フェノキシ樹脂の2級水酸基と反応する無水マレイン酸由来の酸無水物を2つ以上有し、常温で固体であって、昇華性がないものであれば特に限定されるものではないが、成形物の耐熱性付与や反応性、ハンドリング性の点から、無水マレイン酸と、ポリオレフィンやスチレン、重量平均分子量が5000～10000程度の高分子量エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂などとの共重合体が好ましく使用される。特に、無水マレイン酸とスチレンやポリプロピレンとの共重合体は、同じような架橋硬化が可能な酸無水物を2つ以上有する芳香族酸無水物よりも吸湿による反応性の変化が少なく、フェノキシ樹脂やエポキシ樹脂との相溶性も良いので最も好ましい。

[0025] 無水マレイン酸共重合体（B）は、その重量平均分子量（M_w）が10000以下であるものが良い。重量平均分子量が100000を超えると溶

融時の流動性が低下するために架橋反応が無水マレイン酸共重合体の周辺でしか起こらず、架橋密度が低下するためにFRP成形体の物性が低下してしまうために適さない。一方、重量平均分子量の下限值については特に限定はしないものの、重量平均分子量の低下は耐吸湿性の低下を招く恐れがあるため、少なくとも200以上あればよい。このため、無水マレイン酸共重合体の重量平均分子量は好ましくは200~100000であり、より好ましくは200~50000、さらに好ましくは200~20000である。

[0026] 無水マレイン酸共重合体(B)は、その酸価が150~400であるものが適する。好ましくは170~375であり、より好ましくは200~300である。ここで、酸価は、試料1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数($\text{KOH}-\text{mg/g}$)で表される。酸価が400を超えると溶融粘度が高くなるために架橋反応が起こりにくくなり、150を下回ると架橋点が少なくなるためにTgの上昇が抑えられてしまうため使用には適さない。また、軟化点又はTgは160℃以下であることが好ましく、100~155℃であることがより好ましい。軟化点又はTgが160℃を超えるとフェノキシ樹脂との架橋反応に時間を要することとなるため、高温かつ長時間のプレスが必要となり、FRPの生産性が低下するので好ましくない。

なお、架橋剤としての無水マレイン酸共重合体(B)は、本発明の効果を阻害しない限り、他の架橋剤、例えばピロメリット酸無水物(PMDA)などの芳香族酸二無水物を併用してもよい。ただし、架橋剤の50重量%未満とする。

[0027] 無水マレイン酸共重合体(B)の配合量は、通常、フェノキシ樹脂(A)の2級水酸基1モルに対して無水マレイン酸共重合体(B)の酸無水物基が0.1~1.6モルの範囲となる量であり、好ましくは0.2~1.4モルの範囲の量であり、より好ましくは0.6~1.2モルの範囲である。無水マレイン酸共重合体(B)の量が少なすぎると架橋密度が低いため、機械物性や耐熱性に劣り、多すぎると未反応の酸無水物基やカルボキシ基が架橋硬

化物の物性に悪影響を与える。

このため、必要に応じてエポキシ樹脂（D）を配合し、無水マレイン酸共重合体（B）の配合量に応じて、エポキシ樹脂（D）の配合量を調整することが好ましい。具体的には、エポキシ樹脂（D）により、フェノキシ樹脂（A）の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B）との反応による生じるカルボキシ基を反応させることを目的に、エポキシ樹脂（D）の配合量を無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基との当量比で0.5～1.2の範囲内となるようにするとよい。

[0028] 本発明の樹脂組成物は、フェノキシ樹脂（A）、もしくはフェノキシ樹脂（A）とエポキシ樹脂（D）を含む樹脂組成物に無水マレイン酸共重合体（B）を配合するだけでも、架橋樹脂成形物を得ることができるが、架橋反応が確実に行われT_gを160℃以上の耐熱性を発現するようにするために硬化触媒（C）の添加を必須とする。

[0029] 硬化触媒は、常温で固体であり、昇華性がないものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トリエチレンジアミン等の3級アミン、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルフォスフィン等の有機フォスフィン類、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩、4-ジメチルアミノピリジンなどのアミノピリジン類などが挙げられる。これらの硬化触媒（促進剤）は、単独で使用してもよいし、2種類以上併用しても良い。

[0030] 硬化触媒（C）の配合量は、フェノキシ樹脂（A）、無水マレイン酸共重合体（B）の合計量100重量部、または、フェノキシ樹脂（A）、無水マレイン酸共重合体（B）、エポキシ樹脂（D）の合計量100重量部に対して、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部である。

[0031] 本発明の樹脂組成物には、上述のとおり、エポキシ樹脂（D）を配合してもよい。エポキシ樹脂を配合することによって、マトリックス樹脂の溶融粘

度の低減による強化繊維基材への含浸性の向上や、マトリックス樹脂硬化物の架橋密度の向上を通じた耐熱性を図ることができる。

[0032] エポキシ樹脂（D）としては、固形のエポキシ樹脂であれば本発明に適用可能であり、例えば2官能性以上のエポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノールAタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製エポトートYD-011、YD-7011、YD-900）、ビスフェノールFタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製エポトートYDF-2001）、ジフェニルエーテルタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製YSLV-80DE）、テトラメチルビスフェノールFタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製YSLV-80XY）、ビスフェノールスルフィドタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製YSLV-120TE）、ハイドロキノントタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製エポトートYDC-1312）、フェノールノボラックタイプエポキシ樹脂、（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製エポトートYDPN-638）、オルソクレゾールノボラックタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製エポトートYDCN-701、YDCN-702、YDCN-703、YDCN-704）、アラキルナフタレンジオールノボラックタイプエポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル製ESN-355）、トリフェニルメタントタイプエポキシ樹脂（例えば、日本化薬株式会社製EPPN-502H）等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またこれらは2種類以上混合して使用しても良い。

[0033] エポキシ樹脂（D）は、更に好ましくは、室温で固体であり、融点が75℃～145℃で、160℃における粘度が1.0Pa・s以下である結晶性エポキシ樹脂が良い。結晶性エポキシ樹脂は、溶融粘度が低く、取り扱いが容易であり、フェノキシ樹脂を必須成分とするマトリックス樹脂の溶融粘度を低下させることができる。溶融粘度が1.0Pa・sを超えると、マトリックス樹脂の強化繊維基材への充填性が劣り、得られる繊維強化プラスチック

ク成形物（F R P成形物）の均質性に劣る。

[0034] エポキシ樹脂（D）が存在する場合は、フェノキシ樹脂（A）、無水マレイン酸共重合体（B）及びエポキシ樹脂（D）の反応は、フェノキシ樹脂（A）中の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基とのエステル化反応、更にはこのエステル化反応により生成したカルボキシ基とエポキシ樹脂（D）のエポキシ基との反応によって架橋、硬化される。フェノキシ樹脂（A）と無水マレイン酸共重合体（B）との反応によってフェノキシ樹脂架橋体を得ることができるが、エポキシ樹脂（D）の共存によって、フェノキシ樹脂の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基とが反応して生じるカルボキシ基がエポキシ樹脂のエポキシ基と結合して架橋反応の促進や、架橋密度の向上が生じる他、マトリックス樹脂の溶融粘度を低減化して強化繊維基材への含浸性を高められる。それにより、機械強度の向上など優れたF R P成形物を得るために好適なF R P成形用材料となる。

なお、本発明において、エポキシ樹脂（D）を共存している場合であっても、主成分は熱可塑性樹脂であるフェノキシ樹脂（A）であり、この2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基とのエステル化反応が優先していると考えられる。すなわち、無水マレイン酸共重合体（B）とエポキシ樹脂（D）、フェノキシ樹脂（A）が共存する場合、無水マレイン酸共重合体の酸無水物とフェノキシ樹脂の2級水酸基との反応が先ず起こり、次いで未反応の無水マレイン酸共重合体（B）が開環して生じるカルボキシ基とエポキシ樹脂（D）とが反応することで更なる架橋密度の向上が図られる。そのため、本発明のF R P成形用材料は、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を主成分とする通常のプリプレグとは異なり、成形性が良好であるとともに、湿度管理を行っていない状態での長期室温保管後でも成形性やF R P成形物の物性を維持しており、貯蔵安定性に優れる。

[0035] 本発明の樹脂組成物は、樹脂成分として、フェノキシ樹脂を30wt%より多く、好ましくは45wt%以上含む。ここで、樹脂成分としてはフェノキシ樹脂と無水マレイン酸共重合体の他にエポキシ樹脂を含むが、硬化触媒

等の非樹脂成分は含まない。また、マトリックス樹脂とは、樹脂成分の他に架橋剤や硬化触媒も含むが、強化繊維基材は含まれない。

[0036] フェノキシ樹脂（A）と共にエポキシ樹脂（D）を併用する場合、フェノキシ樹脂（A）、エポキシ樹脂（D）の配合量を、フェノキシ樹脂（A）100重量部に対して、エポキシ樹脂（D）を1～35重量部となるように配合するとよい。エポキシ樹脂（D）の配合量は、好ましくは3～30重量部であり、より好ましくは5～25重量部である。エポキシ樹脂（D）の配合量が35重量部を超えるとエポキシ樹脂の硬化に時間を要するため、脱型に必要な強度を短時間で得にくくなる他、FRPのリサイクル性が低下する。また、エポキシ樹脂（D）の配合量が1重量部未満になるとエポキシ樹脂の配合による架橋密度の向上効果が得られなくなり、マトリックス樹脂の硬化物が160℃以上のT_gを発現しにくくなる他、マトリックス樹脂の流動性が悪化するため、強化繊維基材への含浸が困難になるおそれがある。

[0037] 本発明の樹脂組成物は、フェノキシ樹脂及び無水マレイン酸共重合体と共にエポキシ樹脂を含む場合であっても、常温で固形であり、その溶融粘度は160～280℃の温度域のいずれかにおいて3000Pa・s以下であることが必要である。好ましくはその溶融粘度が2500Pa・s以下、30Pa・s以上であり、2200Pa・s以下、30Pa・s以上であるとより好ましい。溶融粘度が3000Pa・sを超えると熱プレスによる成形時に強化繊維基材へのマトリックス樹脂の含浸が不十分となり、内部ボイド等の欠陥を生じるほか、成形物のマトリックス樹脂の物性にバラつきも生じるため、FRP成形体の機械物性が低下する。また、溶融粘度が低すぎると樹脂組成物の流れ性が大きくなりすぎるためにFRP成形体の繊維体積含有量の制御が難しくなり、所望の数値からずれるような事態となるため、30Pa・s以上であることが好ましい。

[0038] 本発明の樹脂組成物は、温度上昇につれて溶融粘度が低下した後、架橋反応の開始によって溶融粘度が急上昇する。よって、通常は、成形温度である160～280℃の温度域において、架橋反応開始前の最低溶融粘度が30

00 Pa・s以下であればよい。上述したように、160～280℃温度範囲のいずれかにおいてマトリックス樹脂の溶融粘度が3000 Pa・s以下であれば、所望のFRP成形体を得ることができる。但し、フェノキシ樹脂単独の溶融粘度が160～280℃の温度範囲のいずれかにおいて3000 Pa・s以下であったとしても、無水マレイン酸共重合体によって架橋反応が早期に開始し、マトリックス樹脂としての溶融粘度が上記温度域のいずれにおいても3000 Pa・sを超える場合がある。よって、フェノキシ樹脂の溶融粘度ではなく、マトリックス樹脂の溶融粘度が、上記温度域のいずれかにおいて3000 Pa・s以下であることが必要である。

フェノキシ樹脂の種類によって、溶融粘度が3000 Pa・s以下となる温度が多少変動するが、少なくとも成形温度である160～280℃の温度域のいずれかにおいて、溶融粘度が3000 Pa・s以下であれば、FRP成形可能である。なお、成形温度はより高温、例えば300℃でも成形できるが、架橋反応が早まることによって3000 Pa・sを超える事態となり易い。

[0039] 本発明の樹脂組成物には、難燃剤および難燃助剤が配合されていてもよい。難燃剤は、常温で固体であり、昇華性がないものであればよく、例えば水酸化カルシウムといった無機系難燃剤や、リン酸アンモニウム類やリン酸エステル化合物といった有機系および無機系のリン系難燃剤、トリアジン化合物等の含窒素系難燃剤、臭素化フェノキシ樹脂等の含臭素系難燃剤などが挙げられる。なかでも臭素化フェノキシ樹脂やリン含有フェノキシ樹脂は、難燃剤兼マトリックス樹脂として使用することが可能なことから好ましく使用することができる。

難燃剤（および難燃助剤）の配合量については、難燃剤の種類や所望の難燃性の程度によって適宜選択されるが、マトリックス樹脂100重量部に対して概ね0.01～50重量部の範囲内で、マトリックス樹脂の付着性やFRP成形物の物性を損なわない程度で配合することが好ましい。

[0040] さらに、本発明の樹脂組成物には、マトリックス樹脂粉末の繊維基材への

良好な付着性や成形後のF R P成形物の物性を損なわない範囲において、フェノキシ樹脂以外の熱可塑性樹脂粉末、例えば、ポリ塩化ビニリデン樹脂、天然ゴム、合成ゴム等の粉末や、種々の無機フィラー、体質顔料、着色剤、酸化防止剤、紫外線防止剤等その他添加物を配合することもできる。

[0041] 本発明の樹脂組成物は、F R P成形用材料のマトリックス樹脂となるものであり、公知の方法を用いて強化繊維基材に付着もしくは含浸されるが、溶剤を使用しない方法を用いることが好ましい。このような方法として強化繊維基材にフィルム化した樹脂組成物を溶融合浸する方法（圧入法、フィルムスタック法）や、樹脂組成物を紡糸した連続繊維を強化繊維と混織する方法（コミング法）、粉末化した樹脂組成物を強化繊維基材に散布・塗工する方法（パウダーコーティング法、粉体塗装法）が挙げられる。なかでもパウダーコーティング法は、F R P成形用材料を作製する際に強化繊維が折損しにくく、柔軟性があり、通気性があるために高多層に積層されても内部気泡が発生しにくいF R P成形用材料が得られるのでより好ましい方法である。

[0042] 本発明の樹脂組成物を使用したF R P成形用材料（プリプレグ）におけるマトリックス樹脂の付着量（樹脂割合：R C）は、重量比で20～50%、好ましくは25～45%であり、より好ましくは25～40%である。R Cが50%を超えるとF R Pの引張・曲げ弾性率等の機械物性が低下してしまい、20%を下回ると樹脂の付着量が極端に少ないことから基材内部へのマトリックス樹脂の含浸が不十分になり、熱物性、機械物性ともに低くなる懸念がある。

[0043] 本発明の樹脂組成物を使用したF R P成形用材料は、強化繊維基材の少なくとも一部が樹脂組成物により被覆されている。あるいは、強化繊維基材の少なくとも一部に樹脂組成物が含浸されている。

[0044] 強化繊維基材を構成する繊維としては、炭素繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイト繊維、ガラス繊維及びアラミド繊維からなる群の中から選ばれる少なくとも1種の繊維であり、2種以上の繊維を含むものであってもよい。繊維は、強度が高く、熱伝導性の良い炭素繊維が好ましく、特に、ピッチ系

の炭素繊維は、高強度であるだけでなく高熱伝導性でもあり、発生した熱を素早く拡散することができるのでより好ましい。

[0045] 強化繊維基材の形態は、特に制限されるものではなく、例えば一方向材、平織りや綾織などのクロス、三次元クロス、チョップドストランドマット、数千本以上のフィラメントよりなるトウ、あるいは不織布等を使用することができる。これらの強化繊維基材は、1種類で用いることもできるし、2種類以上を併用することも可能である。本発明のFRP成形用材料は、少なくとも強化繊維基材の一部が上記熱可塑性樹脂組成物により被覆または含浸されている。強化繊維基材への被覆または含浸をパウダーコーティング法で行う場合、開繊処理された強化繊維基材を使用することが好ましい。開繊処理により、パウダーコーティングやフィルムスタック法による成形用材料作成時、及び、その後の成形加工時において、マトリックス樹脂の強化繊維基材の内部への含浸がより行われやすくなるため、成形物とした場合により高い物性が期待できる。

[0046] 強化繊維は、その表面にサイジング材（集束剤）やカップリング剤等を付着させたものがマトリックス樹脂の強化繊維への濡れ性や、取り扱い性を向上させることができるので好ましい。サイジング剤としては、例えば、無水マレイン酸系化合物、ウレタン系化合物、アクリル系化合物、エポキシ系化合物、フェノール系化合物またはこれら化合物の誘導体などが挙げられ、中でもエポキシ系化合物を含有するサイジング剤が好適に使用可能である。カップリング剤としては、例えば、アミノ系、エポキシ系、クロル系、メルカプト系、カチオン系のシランカップリング剤などが挙げられ、アミノ系シラン系カップリング剤が好適に使用可能である。サイジング材とカップリング剤の含有量は、強化繊維100重量部に対し、その合計量で0.1～10重量部、より好ましくは0.5～6重量部である。この含有量であれば、マトリックス樹脂との濡れ性、取り扱い性が優れる。

[0047] 本発明の樹脂組成物を使用したFRP成形用材料を、単独でもしくは複数積層し、加熱かつ加圧することにより、FRP成形物を簡便に製造すること

ができる。すなわち、熱プレスによる加圧成形により、賦形とマトリックス樹脂の強化繊維基材への完全な含浸を同時に行うことが可能となる。FRP成形用材料を使用した成形は、加熱加圧成形である限り、目的とするFRP成形物の大きさや形状に合わせて、オートクレーブ成型や金型を使用した熱プレス成型等の各種成形法を適宜選択して実施することができる。

[0048] 加熱加圧成形での成形温度は、例えば160～280℃、好ましくは180℃～270℃、より好ましくは180℃～260℃である。成形温度が上限温度を超えると、必要以上の過剰な熱を加えるため、樹脂の過剰な流れ出しや熱劣化の恐れがある他、昇温や冷却に時間を要するので成形時間（タクトタイム）が長くなり生産性が悪くなる。一方、下限温度を下回るとマトリックス樹脂の熔融粘度が高いため、強化繊維基材へのマトリックス樹脂の含浸性が悪くなる。成形時間については、通常10～60分で行うことができる。

[0049] 製造されたFRP成形物の脱型温度は、マトリックス樹脂の種類や配合、生産性などを考慮して設定されるが、例えば100～120℃である。本発明の樹脂組成物は、フェノキシ樹脂の2級水酸基を利用した架橋反応によって成形前よりも耐熱性が大きく上昇するため、このように脱型温度を高くすることができる。

また、フェノキシ樹脂と無水マレイン酸共重合体との架橋反応は熱履歴の長さに応じて進行するため、例えばプレス時間を短縮する代わりに、後工程で行われる熱処理を利用して、再度熱履歴を加えることによって架橋反応を完結させることもできる。

実施例

[0050] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。なお、各種物性の試験及び測定方法は、以下のとおりである。

[0051] 平均粒子径（ d_{50} ）

マトリックス樹脂などの微粉末等の平均粒子径は、レーザー回折－散乱式

粒子径分布測定装置（マイクロトラックMT3300EX、日機装社製）により、体積基準で累積体積が50%となるときの粒子径を測定した。

[0052] 溶融粘度

レオメータ（Anton Paar社製）を用いて、5 mm³のサンプルを平行プレートに挟み、5℃/minで昇温しながら、周波数：1 Hz、負荷ひずみ：0.5%の条件にて、30～270℃における溶融粘度を測定した。

なお、表1には前記測定温度範囲における溶融粘度の最小値を記載している。

[0053] 樹脂組成物の耐吸湿性

樹脂組成物粉末0.5 gをアルミカップに入れ、35℃、80%RHに調整した恒温恒湿試験器に放置し、1 hr、2 hr、5 hr、24 hr、48 hr、72 hr、168 hr経過後に都度取り出してその性状の変化を確認した。

吸湿により粉末にダマが生じていたり、性状が大きく変化したものは耐吸湿性が悪いということで×とし、粉末性状に特に変化が見られないものは耐吸湿性が良いということで○とした。

[0054] 樹脂組成物のガラス転移温度（T_g）

樹脂組成物粉末を圧縮成形して6 mmΦ×2 mm tのサイズの試験片を作製し、動的粘弾性測定装置（Perkin Elmer製 DMA 7e）を用いて、5℃/分の昇温条件、25～250℃の範囲で測定し、得られるtan δの極大ピークをガラス転移点とした。

[0055] 樹脂組成物の耐熱性

樹脂組成物のガラス転移点温度を動的粘弾性測定装置で測定した際の測定前後におけるプローブの移動量にて評価した。プローブの移動量が0.5 mm未満を◎、1 mm未満を○、1 mm以上を×とした。

[0056] FRP成形物のガラス転移温度（T_g）

FRP成形用材料を積層して熱プレスすることにより作製した厚さ2 mm

の積層板から、ダイヤモンドカッターを用いて幅 10 mm、長さ 10 mm の試験片を作製し、上記動的粘弾性測定装置を用いて 5℃/分の昇温条件、25～250℃の範囲で測定し、得られる $\tan \delta$ の極大ピークをガラス転移点とした。

[0057] 樹脂割合 (RC : %)

マトリックス樹脂付着前の強化繊維クロスの重量 (W1) と、樹脂付着後の FRP 成形用材料の重量 (W2) から下記の式を用いて算出した。

$$\text{樹脂割合 (RC : \%)} = (W2 - W1) / W2 \times 100$$

W1 : 樹脂付着前の強化繊維クロス重量

W2 : 樹脂付着後の FRP 成形用材料の重量

[0058] 繊維体積含有率 (Vf : %)

FRP の繊維体積含有量は、JIS K 7075 : 1991 炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率及び空洞率試験方法に基づいて燃焼法により測定した。

[0059] 機械強度

JIS K 7074 : 1988 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法に基づいて、得られた FRP 積層板の機械物性を測定した。

[0060] 保存安定性 (P/P 保存性)

温度 35℃、湿度 80% RH に設定した恒温恒湿器に FRP 成形用材料を 24 hr 放置後、フッ素樹脂シート上に 10 枚重ねて、200℃に加熱したプレス機で 5 MPa、5 分間プレスして積層板を作製し、熱物性や機械物性の評価を行った。放置前の FRP 成形材料を用いた積層板との比較を行い、物性の差が ±10% の範囲内であれば合格とし、表中に○と表記した。

[0061] ポストキュアの有無

熱プレス機で 5 MPa、260℃、10 min 成形した FRP 成形材料を 240℃のオーブンにて 1 時間熱処理を行い、熱処理前後の Tg を測定した。処理前の Tg が 160℃以上かつ、処理前後の Tg の差が 10℃以内であればポストキュアを不要とした。

[0062] 実施例及び比較例で使用した材料は、以下のとおりである。

[0063] フェノキシ樹脂 (A)

(A-1) フェノトートYP-50S (日鉄ケミカル&マテリアル製ビスフェノールA型、 $M_w = 60000$ 、水酸基当量 = 284)、 $T_g = 84^\circ\text{C}$ 、 200°C における溶融粘度 = $400\text{ Pa}\cdot\text{s}$

[0064] 無水マレイン酸共重合体 (B)

(B-1): SMAレジンEF-30 (川原油化社製、 $M_w : 9500$ 、酸価 : 282、 $T_g : 125^\circ\text{C}$)

(B-2): SMAレジンEF-40 (川原油化社製、 $M_w : 11000$ 、酸価 : 210、 $T_g : 115^\circ\text{C}$)

(B-3): SMAレジンEF-80 (川原油化社製、 $M_w : 14000$ 、酸価 : 120、 $T_g : 104^\circ\text{C}$)

(B-4): XIBOND160 (POLY SCOPE社製、酸価 : 250、 $M_w : 115000$ 、 $T_g : 150^\circ\text{C}$)

[0065] エポキシ樹脂 (D)

(D-1): YSLV-80XY (日鉄ケミカル&マテリアル製テトラメチルビスフェノールF型、エポキシ当量 : 192、融点 : 72°C)

[0066] 硬化触媒 (C)

(C-1) : 4-ジメチルアミノピリジン (DMAP、広栄化学工業社製)

(C-2) : 2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン (キュアゾール 2MZ-A、四国化成社製)

[0067] 芳香族酸二無水物

(E-1) : エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート (新日本理化学製、酸無水物当量 : 207、融点 : 160°C 、TEMG)

[0068] 実施例 1

フェノキシ樹脂 (A-1)、無水マレイン酸共重合体 (B-1)、硬化触媒 (C-1) をそれぞれ粉砕、分級して平均粒子径 d_{50} が $80\mu\text{m}$ (A、

B、Cの平均粒径はほぼ同じ）である粉体にしたものを、フェノキシ樹脂（A-1）の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B-1）の酸無水物基のモル比が1：1となるようにして、表1に示す割合（重量部）でドライブレンドし、マトリックス樹脂組成物粉末を作製した。次いで、炭素繊維（東邦テナックス社製、STANDARD Modulus type HTS40 3K）からなる開繊処理された平織の強化繊維基材に、静電場において、電荷100kV、吹き付け空気圧0.32MPaの条件で粉体塗装を行った。その後、オーブンで180℃、1分間加熱溶融して樹脂を熱融着させ、FRP成形用材料を得た。得られたFRP成形用材料の樹脂割合（RC）は33%であった。

上記FRP成形用材料を積層して熱プレス機で5MPa、260℃、10minの条件で加圧成形した厚み1mmのFRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表1に示す。

[0069] 実施例2

フェノキシ樹脂（A-1）の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B-1）の酸無水物基のモル比が1：0.2となるようにした以外は実施例1と同様に、マトリックス樹脂組成物およびFRP成形材料（RC：31%）、FRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表1に示す。

[0070] 実施例3

フェノキシ樹脂（A-1）の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B-1）の酸無水物基のモル比が1：1.4となるようにした以外は実施例1と同様に、マトリックス樹脂組成物およびFRP成形材料（RC：30%）、FRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表1に示す。

[0071] 実施例4

フェノキシ樹脂（A-1）、無水マレイン酸共重合体（B-1）、硬化触媒（C-1）に加え、エポキシ樹脂（D-1）をそれぞれ粉砕、分級して平

均粒子径 d_{50} が $80\ \mu\text{m}$ (A-1、B-1、C-1、D-1 の平均粒径はほぼ同じ) である粉体にしたものを、表 1 に示す割合 (重量部) でドライブレンドし、マトリックス樹脂組成物粉末を作製したこと以外は実施例 1 と同様にして、マトリックス樹脂組成物および FRP 成形材料 (RC : 32%)、FRP 硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

[0072] 実施例 5

硬化触媒 (C-1) の配合量を 3 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、マトリックス樹脂組成物および FRP 成形材料 (RC : 33%)、FRP 硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

[0073] 実施例 6

硬化触媒 (C-1) を (C-2) に変更し、配合量を 3 重量部とした以外は実施例 1 と同様にして、マトリックス樹脂組成物および FRP 成形材料 (RC : 33%)、FRP 硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

[0074] 実施例 7

フェノキシ樹脂 (A-1)、無水マレイン酸共重合体 (B-2)、硬化触媒 (C-1) に加え、エポキシ樹脂 (D-1) をそれぞれ粉砕、分級して平均粒子径 d_{50} が $80\ \mu\text{m}$ (A、B、C の平均粒径はほぼ同じ) である粉体にしたものを、フェノキシ樹脂 (A-1) の 2 級水酸基と無水マレイン酸共重合体 (B-2) の酸無水物基のモル比が 1 : 0.2 となるように配合してドライブレンドし、マトリックス樹脂組成物粉末を作製したこと以外は実施例 1 と同様にして FRP 成形材料 (RC : 33%)、FRP 硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

[0075] 比較例 1

フェノキシ樹脂 (A-1)、エポキシ樹脂 (D-1)、芳香族酸二無水物 (E-1) をそれぞれ粉砕、分級して平均粒子径 d_{50} が $80\ \mu\text{m}$ (A、D、E の平均粒径はほぼ同じ) である粉体にしたものを、フェノキシ樹脂 (A

－１）の２級水酸基と芳香族酸二無水物（Ｅ－１）の酸無水物基のモル比が１：１、エポキシ樹脂（Ｄ－１）のエポキシ基と芳香族酸二無水物（Ｅ－１）のモル比が１：０．６となるようにして、表２に示す割合（重量部）でドライブレンドし、マトリックス樹脂組成物粉末を作製した。次いで、炭素繊維（東邦テナックス社製、STANDARD Modulus type HTS403K）からなる開繊処理された平織の強化繊維基材に、静電場において、電荷１００ｋＶ、吹き付け空気圧０．３２ＭＰａの条件で粉体塗装を行った。その後、オーブンで１８０℃、１分間加熱溶融して樹脂を熱融着させ、FRP成形用材料を得た。得られたFRP成形用材料の樹脂割合（RC）は３０％であった。

上記FRP成形用材料を積層して熱プレス機で５ＭＰａ、２６０℃、１０minの条件で加圧成形した厚み１mmのFRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表２に示す。

[0076] 比較例２

フェノキシ樹脂（Ａ－１）の２級水酸基と無水マレイン酸共重合体（Ｂ－１）の酸無水物基のモル比が１：０．０５となるようにした以外は実施例１と同様にして、マトリックス樹脂組成物およびFRP成形材料（RC：２９％）、FRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表２に示す。

[0077] 比較例３

フェノキシ樹脂（Ａ－１）の２級水酸基と無水マレイン酸共重合体（Ｂ－１）の酸無水物基のモル比が１：９となるようにした以外は実施例１と同様にして、マトリックス樹脂組成物およびFRP成形材料（RC：２９％）、FRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表２に示す。

[0078] 比較例４

無水マレイン酸共重合体として（Ｂ－３）を用い、フェノキシ樹脂（Ａ－１）の２級水酸基と無水マレイン酸共重合体（Ｂ－３）の酸無水物基のモル比が１：０．２となるように配合してドライブレンドしたこと以外は実施例

1と同様にしてFRP成形材料（RC：33％）、FRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表2に示す。

[0079] 比較例5

無水マレイン酸共重合体として（B-4）を用い、フェノキシ樹脂（A-1）の2級水酸基と無水マレイン酸共重合体（B-4）の酸無水物基のモル比が1：1となるように配合してドライブレンドしたこと以外は実施例1と同様にしてFRP成形材料（RC：30％）、FRP硬化物について、各種物性を測定した。これらの結果を表2に示す。

[0080] [表1]

実施例	1	2	3	4	5	6	7
A-1	42	78	34	36	41	41	73
B-1	58	22	66	50	59	59	
B-2							27
B-3							
B-4							
モル比	1/1	1/0.2	1/1.4	1/1	1/1	1/1	1/0.2
E-1							
モル比							
C-1	5	5	5	5	3		3
C-2						3	
D-1				5			21
樹脂組成物							
Tg（℃）	176	178	174	176	173	170	173
熔融粘度（Pa・s）	645	1710	627	2160	610	617	1520
耐吸湿性	○	○	○	○	○	○	○
耐熱性	◎	○	○	◎	○	○	○
FRP							
繊維含有率（vol％）	56	58	56	60	59	64	60
P/P 保存性	○	○	○	○	○	○	○
ポストキュア	不要	不要	不要	不要	不要	不要	不要
曲げ強度（MPa）	786	825	683	627	732	688	613
曲げ弾性率（GPa）	68	72	69	72	70	68	70

[0081] [表2]

比較例	1	2	3	4	5
A-1	77	93	7	60	39
B-1		7	93		
B-3				40	
B-4					61
モル比		1/0.05	1/9	1/0.2	1/1
E-1	73				
モル比	1/1				
C-1		5	5	3	3
D-1	23				
樹脂組成物					
Tg (°C)	186	118	174	149	180
熔融粘度 (Pa·s)	250	301	28	810	1320
耐吸湿性	×	○	○	○	○
耐熱性	◎	×	×	◎	○
FRP					
繊維含有率 (vol%)	60	59	66	60	54
P/P 保存性	×	○	○	○	○
ポストキュア	要	不要	不要	不要	不要
曲げ強度 (MPa)	822	996	447	640	268
曲げ弾性率 (GPa)	65	67	74	62	48

[0082] 表1、表2より、本発明の実施例1～7は、比較例2～4よりもTgおよび耐熱性に優れ、比較例5よりも機械物性に優れるCFRPを提供することができる。また、比較例1の芳香族酸二無水物架橋剤を使用した樹脂組成物とほぼ同等のTgと耐熱性を示すとともに、耐湿性に優れ、ポストキュアを必要としないといった比較例1には見られなかった優れた効果を持つことが分かる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の繊維強化プラスチック成形用材料は、繊維強化プラスチック（FRP）材料として、ノートPCやタブレットといった電子機器類の筐体から、産業用ロボット等のアーム、建築構造物の補強材料、またスポーツレジャー分野など、幅広い分野で利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 繊維強化プラスチック成形用材料として強化繊維基材とともに使用される樹脂組成物であって、フェノキシ樹脂（A）と、架橋剤としての無水マレイン酸共重合体（B）と、硬化触媒（C）とを必須成分として含み、前記無水マレイン酸共重合体（B）は、重量平均分子量が10000以下、かつ酸価が150～400KOH-mg/gであり、フェノキシ樹脂（A）の2級水酸基と、無水マレイン酸共重合体（B）の酸無水物基が、モル比で1/0.1～1/1.6となるように配合されていることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 無水マレイン酸共重合体（B）が、スチレンとの共重合体である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 樹脂組成物がエポキシ樹脂（D）をさらに含む請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 架橋又は硬化された樹脂組成物のガラス転移温度（T_g）が160℃以上を示す請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 強化繊維基材の少なくとも一部が請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物により被覆または含浸された繊維強化プラスチック成形用材料。
- [請求項6] 強化繊維基材を構成する繊維が、炭素繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイト繊維、ガラス繊維及びアラミド繊維よりなる群の中から選ばれる1種または2種以上の繊維を含むものである請求項5に記載の繊維強化プラスチック成形用材料。
- [請求項7] 請求項5又は6に記載の繊維強化プラスチック成形用材料を成形させてなることを特徴とする繊維強化プラスチック成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08L71/10 (2006.01) i, C08G59/42 (2006.01) i, C08J5/24 (2006.01) i, C08K7/02 (2006.01) i, C08L25/08 (2006.01) i, G08L35/02 (2006.01) i, C08L63/00 (2006.01) i
FI: C08L71/10, C08L35/02, G08L25/08, C08L63/00 A, C08K7/02, C08J5/24 CEZ, C08G59/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G08L1/00-101/14, C08G59/42, C08J5/24, C08K3/00-13/08

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/173678 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 27 September 2018	1-7
A	JP 09-143445 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 03 June 1997	1-7
A	JP 2014-218633 A (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 20 November 2014	1-7
A	WO 2016/152856 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) 29 September 2016	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
06.02.2020

Date of mailing of the international search report
18.02.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050297

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/173678 A1	27.09.2018	JP 2018-159016 A CN 110431167 A TW 201843219 A (Family: none)	
JP 09-143445 A	03.06.1997	(Family: none)	
JP 2014-218633 A	20.11.2014	(Family: none)	
WO 2016/152856 A1	29.09.2016	US 2018/0079879 A1 EP 3275923 A1 CN 107428970 A KR 10-2017-0131442 A TW 201706476 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/10(2006.01)i; C08G 59/42(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 25/08(2006.01)i; C08L 35/02(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08L71/10; C08L35/02; C08L25/08; C08L63/00 A; C08K7/02; C08J5/24 CEZ; C08G59/42																	
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）） C08L1/00-101/14; C08G59/42; C08J5/24; C08K3/00-13/08 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/173678 A1（新日鉄住金化学株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 09-143445 A（日立化成工業株式会社）03.06.1997（1997 - 06 - 03）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-218633 A（藤森工業株式会社）20.11.2014（2014 - 11 - 20）</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/152856 A1（新日鉄住金化学株式会社）29.09.2016（2016 - 09 - 29）</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2018/173678 A1（新日鉄住金化学株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）	1-7	A	JP 09-143445 A（日立化成工業株式会社）03.06.1997（1997 - 06 - 03）	1-7	A	JP 2014-218633 A（藤森工業株式会社）20.11.2014（2014 - 11 - 20）	1-7	A	WO 2016/152856 A1（新日鉄住金化学株式会社）29.09.2016（2016 - 09 - 29）	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
A	WO 2018/173678 A1（新日鉄住金化学株式会社）27.09.2018（2018 - 09 - 27）	1-7															
A	JP 09-143445 A（日立化成工業株式会社）03.06.1997（1997 - 06 - 03）	1-7															
A	JP 2014-218633 A（藤森工業株式会社）20.11.2014（2014 - 11 - 20）	1-7															
A	WO 2016/152856 A1（新日鉄住金化学株式会社）29.09.2016（2016 - 09 - 29）	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 06.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020															
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） 横山 法緒 4J 6191 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

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/JP2019/050297

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/173678	A1	27.09.2018	JP	2018-159016	A	
				CN	110431167	A	
				TW	201843219	A	
JP	09-143445	A	03.06.1997	(ファミリーなし)			
JP	2014-218633	A	20.11.2014	(ファミリーなし)			
WO	2016/152856	A1	29.09.2016	US	2018/0079879	A1	
				EP	3275923	A1	
				CN	107428970	A	
				KR	10-2017-0131442	A	
				TW	201706476	A	