

(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  
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/125779 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/04 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)  
B32B 5/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053032
- (22) 国際出願日: 2016年2月2日(02.02.2016)
- (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 2015-021275 2015年2月5日(05.02.2015) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)  
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平野公則(HIRANO, Masanori); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 本遠和範(HONDO, Kazunori); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 富岡伸之(TOMIOKA, Nobuyuki); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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.
- (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:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PREFORM, FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: プリフォーム、繊維強化複合材料および繊維強化複合材料の製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a preform whereby it is possible to manufacture a fiber-reinforced composite material having excellent impact resistance, exhibiting stable physical properties regardless of molding conditions or the shape or size of a molded article thereof, an interlayer of the fiber-reinforced composite material having uniformly adequate thickness, and the fiber-reinforced composite material having few voids and excellent matrix resin impregnating ability; and a fiber-reinforced composite material which uses the preform. A preform in which a plurality of reinforcing fiber layers are connected by a binder resin therebetween, and spacer particles insoluble in the binder resin are present in the binder resin, the occupancy of spacer particles in the binder resin present between the reinforcing fiber layers being 10% to 80%.

(57) 要約: 耐衝撃性に優れ、成形条件や成形体の形状や大きさによらず安定した物性を出すべく、繊維強化複合材料の層間が一様に十分な厚みを有し、マトリックス樹脂の含浸性に優れたポイドの少ない繊維強化複合材料を製造することができるプリフォームおよびそれを用いた繊維強化複合材料を提供することを課題とする。複数の強化繊維層の層間がバインダー樹脂で連結され、かかるバインダー樹脂内に、バインダー樹脂に不溶なスペーサー粒子が存在するプリフォームであり、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率が10%~80%であるプリフォーム。



WO 2016/125779 A1

## 明 細 書

発明の名称：

プリフォーム、繊維強化複合材料および繊維強化複合材料の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、強化繊維のプリフォームおよび繊維強化複合材料に関するものである。

### 背景技術

[0002] 強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、強化繊維とマトリックス樹脂の利点を生かした材料設計が出来るため、航空宇宙分野を始め、自動車分野、スポーツ分野、一般産業分野などに用途が拡大されている。

[0003] 強化繊維としては、ガラス繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ボロン繊維などが用いられる。マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂のいずれも用いられるが、強化繊維への含浸が容易な熱硬化性樹脂が用いられることが多い。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂などに硬化剤または硬化触媒を加えた樹脂組成物が用いられる。

[0004] 繊維強化複合材料は様々な方法で製造されるが、型内に配置した強化繊維基材に液状の熱硬化性樹脂（マトリックス樹脂）を注入し、加熱硬化して繊維強化複合材料を得るRTM（Resin Transfer Molding：樹脂注入成形）法が、低コスト生産性に優れた方法として注目されている。

[0005] RTM法で繊維強化複合材料を製造する場合、強化繊維基材を所望の製品と近い形状に加工したプリフォームを予め作製し、このプリフォームを型内に設置して液状マトリックス樹脂を注入することが多い。

[0006] プリフォームの作製方法には、強化繊維から3次元ブレードを作製する方法や、強化繊維織物を積層してステッチする方法など、いくつかの方法が知

られているが、汎用性の高い方法として、ホットメルト性のバインダー（タッキファイヤー）を用いて強化繊維織物などのシート状基材を積層、賦形する方法が知られている。

[0007] ホットメルト性のバインダーには、室温では粘着性を持たず、高温で軟化して接着性を有するような樹脂が用いられる。ホットメルト性のバインダーとしては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂ともに適用可能である。

[0008] ホットメルト性のバインダーとして熱硬化性樹脂を使用する場合、バインダー単体で硬化性を有するタイプと、バインダー単体では硬化性を有さないタイプがある。前者は液状マトリックス樹脂に依存せずに硬化可能である点で優れ、後者は保存安定性に優れる。

[0009] 一方、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を液状マトリックス樹脂とした繊維強化複合材料は、熱硬化性樹脂の硬化物が熱可塑性樹脂に比べて、破壊靱性が一般的に低いため、繊維強化複合材料の耐衝撃性が相対的に低いものとなることが知られている。特に航空機用構造部材の場合、組立中の工具落下や運用中の雹の衝撃などに対して優れた耐衝撃性が要求されるため、耐衝撃性の向上は大きな課題であった。

[0010] 繊維強化複合材料は一般に積層構造をとっており、これに衝撃が加わると強化繊維層と強化繊維層との層間に高い応力が発生し、クラックが発生する。クラック発生を抑制するには熱硬化性樹脂の塑性変形能力を高めることが有効であり、その手段としては塑性変形能力に優れている熱可塑性樹脂を配合することが有効である。

[0011] 熱可塑性樹脂を配合したバインダーを使用して繊維強化複合材料を作製することにより、クラックの入りやすい積層層間に熱可塑性樹脂を存在させ、耐衝撃性を向上させる手法が知られている（特許文献1～5）。

[0012] 特許文献1、2ではマトリックス樹脂と相溶する熱可塑性樹脂を配合したバインダーが開示されている。

[0013] 特許文献3、4では、マトリックス樹脂と相溶する熱可塑性樹脂を配合し、硬化性を有するバインダーが開示されている。

[0014] 特許文献5には、マトリックス樹脂に不溶な熱可塑性樹脂であるポリアミドを他成分と熔融混練したバインダーが開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2005-194456号公報  
特許文献2：特表2010-510110号公報  
特許文献3：特表2001-524171号公報  
特許文献4：国際公開2014/007288号公報  
特許文献5：国際公開2011/034040号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0016] 特許文献1、2に開示されているバインダーでは繊維強化複合材料の成形時にバインダーがマトリックス樹脂と相溶するため、成形時の圧力により層間が薄く、不均一になりやすい。また、層間が薄くなることにより注入するマトリックス樹脂が含浸しにくく、ボイドが発生しやすい。このため、熱可塑性樹脂による高靱性化効果を十分に発揮できないとともに、成形条件や成形体の位置によって物性にムラが発生してしまう。
- [0017] 特許文献3、4では、プリフォーム時にバインダーを一部硬化させることにより、層間に熱可塑性樹脂が存在しやすくなるが、やはり繊維強化複合材料とした時の層間が不均一になり、層間が薄くなる部分やボイドが発生しやすい。
- [0018] 特許文献5では、マトリックス樹脂に不溶なポリアミドを含むことにより、成形後も熱可塑性樹脂成分が層間に局在的に残りやすく高靱性効果が得られるが、層間の厚みを一様に確保することは困難である。
- [0019] 本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を改良し、耐衝撃性に優れ、成形条件や成形体の形状や大きさによらず安定した物性を出すべく、繊維強化複合材料の層間が一様に十分な厚みを有し、マトリックス樹脂の含浸性に優れ

た、ボイドの少ない繊維強化複合材料を提供することにより、かかる繊維強化複合材料を製造することができるプリフォームを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するために、本発明に係るプリフォームは、複数の強化繊維層の層間がバインダー樹脂で連結され、かかるバインダー樹脂内に、バインダー樹脂に不溶なスペーサー粒子が存在するプリフォームであり、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率が10%~80%であることを特徴とする。

[0021] また、上記課題を解決するために、本発明の繊維強化複合材料は、前記したプリフォームにマトリックス樹脂を含浸、硬化させてなる繊維強化複合材料である。

[0022] さらに、上記課題を解決するために、本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、前記したプリフォームにマトリックス樹脂を含浸、硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、マトリックス樹脂の含浸、硬化の過程で、バインダー樹脂がマトリックス樹脂に溶解する一方、スペーサー粒子はマトリックス樹脂に溶解せず、層間に配置され、かかる層間厚みをスペーサー粒子の平均粒子径の1~3倍とすることを特徴とする。

### 発明の効果

[0023] 本発明によれば、耐衝撃性を改善し、成形条件や成形体の形状や大きさによらず安定した物性を出すべく、強化繊維基材層間に配置されるバインダー樹脂内に存在するスペーサー粒子により、繊維強化複合材料とした時の層間が一様に十分な厚みを有し、ボイドの少ない繊維強化複合材料を製造することができる。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下に、本発明の望ましい実施の形態について説明する。

[0025] 本発明に係るプリフォームは、複数の強化繊維層の層間がバインダー樹脂で連結され、かかるバインダー樹脂内に、バインダー樹脂に不溶なスペーサー粒子が存在するプリフォームであり、強化繊維層の層間に存在するバイン

ダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率（以降、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率をスペーサー粒子の占有率と記す場合もある）が特定割合であることを特徴とする。

[0026] 強化繊維層は、後述するような強化繊維基材により形成され、それらが積層され、その層間がバインダー樹脂で連結されて形成されている。そのバインダー樹脂内にスペーサー粒子が存在することにより、プリフォームにマトリックス樹脂を含浸、硬化する過程で、スペーサー粒子が成形時の加熱、圧力により層間に配置され、一様に適切な層間厚みを有するとともに、マトリックス樹脂の含浸時の流路が確保されることでボイドの少ない繊維強化複合材料が得られる。なお、一様に適切な層間厚みを有するとは、厚みが薄すぎたり、厚すぎたりする領域が少なく、特に層間厚みが10 $\mu$ m以下となり実質的に層間が確保されない領域の割合が30%以下であることをいう。

[0027] 本発明のプリフォームとするために、バインダー樹脂とスペーサー粒子とを含むバインダー樹脂組成物を使用することができる。バインダー樹脂組成物を強化繊維層の層間に配置することにより、バインダー樹脂が強化繊維基材同士を接着し、強化繊維層の層間が連結される。かかるバインダー樹脂は熱硬化性樹脂を含むことが好ましく、エポキシ樹脂を含むことがさらに好ましい。

[0028] 熱硬化性樹脂とは、加熱により硬化反応が進行し架橋構造を形成する樹脂材料であり、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネート樹脂などが挙げられる。本発明においては、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂が好適に用いられる。

[0029] エポキシ樹脂とは、一分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物を意味する。かかるエポキシ樹脂はエポキシ基を有する化合物1種類のみからなるものでも良く、複数種の混合物であっても良い。

[0030] エポキシ樹脂の具体例としては、水酸基を複数有するフェノール化合物から得られる芳香族グリシジルエーテル、水酸基を複数有するアルコール化合

物から得られる脂肪族グリシジルエーテル、アミン化合物から得られるグリシジルアミン、カルボキシル基を複数有するカルボン酸化合物から得られるグリシジルエステルなどのエポキシ基をグリシジル基の一部として有するエポキシ樹脂や、シクロヘキセンなどの不飽和脂環化合物を酸化することにより得られるオキシラン環を構造中に含むエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0031] 本発明において、エポキシ樹脂は、保管時安定性の観点から固形エポキシ樹脂を含むことが好ましい。固形エポキシ樹脂とは、ガラス転移温度が20℃以上であるエポキシ樹脂のことである。

[0032] なお、本発明において、ガラス転移温度は、JIS K 7121:1987に従って、示差走査熱量測定(DSC)により求めたものをいう。上記規格に用いる測定装置としては、例えばPyris 1 DSC (Perkin Elmer製)が挙げられる。測定すべき試料をアルミニウム製のサンプルパンに採取し、窒素雰囲気下において、40℃/minの昇温速度で測定を行う。こうして得られるDSC曲線におけるベースラインが吸熱側にシフトする領域の変位の間接点をガラス転移温度として採用する。

[0033] エポキシ樹脂としては、強化繊維基材層間の接着性およびマトリックス樹脂と相溶し繊維強化複合材料とした時の靱性、耐熱性のバランスに優れることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂およびアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つのエポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0034] ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例としては、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、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、およびそれらのアルキル置換体、ハロゲン置換体、水素添加物などが使用できるが、これらに限定されるものではない。

[0035] ノボラック型エポキシ樹脂の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂の市販品として、“jER” (登録商標) 152、154 (以上、三菱化学(株)製)、“エピクロン” (登録商標) N-740、N-77

0、N-775（以上、DIC（株）製）などが挙げられ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品として、“エピクロン”（登録商標）N-660、N-665、N-670、N-680、N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020、EOCN-102S（以上、日本化薬（株）製）、YDCN-700、YDCN-701（以上、新日鐵化学（株）製）などが挙げられる。

[0036] アラルキル型エポキシ樹脂の具体例としては、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂の市販品として、NC-2000シリーズ（日本化薬（株）製）、NC-7000シリーズ（日本化薬（株）製）、NC-3000シリーズ（日本化薬（株）製）などが挙げられ、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂の市販品として、NC-7300シリーズ（日本化薬（株）製）、ESN-165、ESN-175、ESN-185、ESN-195（以上、新日鐵住金化学（株）製）などが挙げられる。

[0037] バインダー樹脂が熱硬化性樹脂を含む場合、繊維強化複合材料とした時の層間靱性を向上させるため、バインダー樹脂は、当該バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂を含むことがさらに好ましい。

[0038] ここで、熱硬化性樹脂に可溶とは、かかる熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を分散させて加熱した際に、熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂と均一な相を形成しうることを意味する。

[0039] 具体的には、例えば熱硬化性樹脂100質量部に対し5質量部の熱可塑性樹脂を混合し、所定の温度で加熱攪拌した樹脂組成物を含むプレパラートを作製し、光学顕微鏡で観察した時に、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の間に明確な界面が観察されないことで判断できる。

[0040] バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂としては、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリウレタン

、尿素樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレートおよびフェノキシ樹脂などの内、バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶なものが具体的に挙げられる。特に、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアルコール、フェノキシ樹脂が好ましく用いられる。

[0041] バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂としては、得られた繊維強化複合材料の耐熱性、耐衝撃性、層間靱性の観点から、特にポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリビニルアセタール、ポリメチルメタクリレートおよびフェノキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

[0042] バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂は、そのガラス転移温度が150℃以上であることが好ましく、180℃以上であることがより好ましい。ガラス転移温度が150℃を下回る場合、得られた繊維強化複合材料の耐熱性が不足する場合がある。また、バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が280℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましい。ガラス転移温度が280℃を超える場合、熱硬化性樹脂との相溶性が低下する場合がある。

[0043] バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂は、バインダー樹脂の全質量に対して5～80質量%の割合で含まれることが好ましく、20～60質量%の割合で含まれることがさらに好ましい。バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂の割合が5質量%よりも少ない場合、層間靱性向上の効果が発現しない場合がある。一方、バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂の割合が80質量%よりも多い場合、プリフォームの接着性が低下する場合がある。なお、ここでいうバインダー樹脂の全質量にはスペーサー粒子の質量は含まれない。

[0044] スペーサー粒子はプリフォームに、マトリックス樹脂を含浸、硬化して得

られる繊維強化複合材料において、層間厚みを均一に確保する目的、およびボイドを抑制する目的で含まれる。

[0045] 本発明のプリフォームは、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率が、10～80%である。強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率が10%よりも小さい場合、繊維強化複合材料とした時に十分な厚みの層間を形成できず、層間厚みにムラが発生する。かかる観点から、スペーサー粒子の占有率は、15%以上であることが好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。スペーサー粒子の占有率が80%よりも大きい場合、バインダーとしての機能を果たすことができない場合がある。かかる観点から、スペーサー粒子の占有率は、60%以下であることが好ましく、50%以下であることがさらに好ましい。

[0046] ここで、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率は、例えばプリフォームの断面を走査型電子顕微鏡にて、任意に選択された100箇所について観察し、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂とスペーサー粒子全体の面積に対するスペーサー粒子の面積の割合の平均値を算出することで得られる。

[0047] 本発明のプリフォームは、強化繊維層の層間におけるスペーサー粒子の含有量が1層間当たり2～9 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、2～7 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。含有量が2 g/m<sup>2</sup>よりも少ない場合、繊維強化複合材料とした時のスペーサー粒子による層間確保が不十分となる場合があり、9 g/m<sup>2</sup>よりも多い場合、マトリックス樹脂の含浸性が低下しボイドが発生する場合がある。

[0048] 本発明のプリフォームは、強化繊維層の層間におけるバインダー樹脂とスペーサー粒子の総量の含有量、たとえば後述するバインダー樹脂組成物を用いる場合の強化繊維層の層間におけるバインダー樹脂組成物の含有量が、1層間当たり0.5～50 g/m<sup>2</sup>、好ましくは1～30 g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。かかる含有量が0.5 g/m<sup>2</sup>よりも少ない場合、プリフォームと

しての形態固定が難しく繊維強化複合材料とした時のスペーサー粒子による層間確保が不十分となる場合があり、 $50\text{ g/m}^2$ よりも多いと、マトリックス樹脂の含浸性が低くなりボイドが発生する場合がある。

[0049] なお、プリフォームにおける強化繊維層の層間におけるバインダー樹脂とスペーサー粒子の総量の含有量は、任意に選択された100箇所について測定した単位面積当たりのプリフォームの質量の平均値から、その後プリフォーム中のバインダー樹脂とスペーサー粒子を熱処理して焼き飛ばす、または溶媒に溶出させることで測定したプリフォーム中の強化繊維基材の質量の平均値との差を、プリフォームに存在する層間の数で除することにより算出することができる。

[0050] スペーサー粒子は、バインダー樹脂に不溶であり、後述する繊維強化複合材料に用いられるプリフォームに含浸させるマトリックス樹脂にも不溶であることが好ましい。

[0051] ここで、バインダー樹脂に不溶またはマトリックス樹脂に不溶とは、かかるスペーサー粒子を分散した、バインダー樹脂またはマトリックス樹脂を加熱・硬化した際に、スペーサー粒子と、バインダー樹脂またはマトリックス樹脂との間に、明確な界面を有することを意味する。

[0052] 具体的には、例えばバインダー樹脂またはマトリックス樹脂100質量部に対し5質量部のスペーサー粒子を分散した樹脂組成物を含むプレパラートを作製し、光学顕微鏡のホットステージ上で所望の温度で加熱した時の、スペーサー粒子と、バインダー樹脂またはマトリックス樹脂の界面を観察することで判断できる。

[0053] スペーサー粒子は、真球度が75～100の範囲にあることが好ましく、真球度が85～100の範囲にあることがより好ましい。このような比較的高い真球度とすることで、繊維強化複合材料とした時に層間が均一に形成されやすくなる。真球度が75に満たない場合、繊維強化複合材料とした時の層間厚みにムラが発生する場合がある。

[0054] ここで真球度は、走査型電子顕微鏡にてスペーサー粒子を観察し、任意に

選択された粒子  $m$  個（通常、30 個）について、それぞれの投影形状から個々に短径と長径を測定し、次の式（1）に従い算出されるものである。なお、短径、長径とは、それぞれ、粒子に外接する面積が最小となる外接長方形の短辺、長辺である。

[0055] [数1]

$$\text{真球度} = \frac{\sum_{i=1}^m (\text{短径} / \text{長径})}{m} \times 100 \cdots (1)$$

[0056] また、スペーサー粒子は、粒子径分布指数が 1～5 の範囲にあることが好ましく、粒子径分布指数が 1～2.5 の範囲にあることがさらに好ましい。このような比較的狭い粒子径分布とすることで、繊維強化複合材料とした時に、層間領域での粒子の充填率を効果的に高めることができる。また、一部の粗大な粒子の存在により層間厚みの過大な領域が発生することなく、均一な層間厚みを有する繊維強化複合材料を得ることが出来る。粒子径分布指数が 5 を上回ると、層間領域での粒子の充填率が向上しにくい場合や、層間厚みのムラが発生する場合がある。

[0057] ここで粒子径分布指数は、走査型電子顕微鏡にてスペーサー粒子を観察し、任意に選択された  $n$  個（通常、100 個）の粒子について粒子径を測長し、次の式（2）～（4）に基づき算出する。粒子の投影形状が真円でない場合、長径をその粒子径として測定する。

[0058]

[数2]

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n} \quad \dots (2)$$

$$D_v = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^4}{\sum_{i=1}^n D_i^3} \quad \dots (3)$$

$$PDI = D_v / D_n \quad \dots (4)$$

[0059] 尚、 $D_i$ ：粒子個々の粒子径、 $n$ ：測定数、 $D_n$ ：数平均粒子径、 $D_v$ ：体積平均粒子径、 $PDI$ ：粒子径分布指数とする。

[0060] スペーサー粒子は、その平均粒子径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。かかる平均粒子径は、走査型電子顕微鏡にてスペーサー粒子を $1000$ 倍で観察し、任意の $100$ 個の粒子径を測長したものの数平均粒子径を指す。尚、粒子の形状が真円でない場合は長径をその粒子径として測定し、径が $100 \text{nm}$ 以下となるものは含めない。平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ を下回る小さな粒子の場合、繊維強化複合材料を作製した時に、強化繊維層内にスペーサー粒子が入り込み、層間の厚みを確保できなくなる場合がある。平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ を上回る大きな粒子の場合、粗大な粒子の存在により層間厚みの過大な領域が発生し、層間の厚みにムラが発生しやすくなる。また、複数種のスペーサー粒子を混合して、使用することもできる

スペーサー粒子を構成する成分は、特に限定されるものではなく、ゴム粒子、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子などの有機粒子、およびシリカ、アルミナ、スメクタイト、合成マイカ、金属粒子などの無機粒子を使用することができる。

- [0061] 中でも、繊維強化複合材料とした時の硬化したマトリックス樹脂との接着性や層間靱性の観点で、スペーサー粒子は、熱可塑性樹脂および／または熱硬化性樹脂からなるポリマー粒子であることが好ましく、複数種で用いることもできる。ここで、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂からなるとは、両者を含む組成物を示す。
- [0062] スペーサー粒子に用い得る熱硬化性樹脂としては、具体的には、エポキシ樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、マレイミド樹脂、シアン酸エステル樹脂および尿素樹脂などが挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、未硬化の状態であっても、硬化物であってもよい。
- [0063] スペーサー粒子に用い得る熱可塑性樹脂として、具体的には、ビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアリレンスルフィド（ポリフェニレンスルフィドなど）、ポリアリレンエーテル（ポリフェニレンエーテルなど）、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、シリコーンおよびこれらの共重合体などのうちバインダー樹脂に不溶なものが挙げられる。中でも、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトンおよびこれらの共重合体などが伸度、靱性の観点からスペーサー粒子として好ましく用いられる。さらに、繊維強化複合材料とした際の耐衝撃性、層間靱性に加えて、耐湿熱性、耐溶剤性にも優れる点で、ポリアミドであることが特に好ましい。ポリアミドの例としては、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6 T）、ポリノナンテレフタルアミド（ナイロン9 T）、ポリ-*m*-キシレンアジパミド（ナイロンMXD）、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとイソフタル酸と1,2-アミノドデカン酸の共重合体（例示するならば、“グリルアミド”（登録商標） TR 5 5

、エムザベルケ社製）、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体（例示するならば、“グリルアミド”（登録商標）TR90、エムザベルケ社製）、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンとドデカ二酸の共重合体（例示するならば、“TROGAMID”（登録商標）CX7323、デグサ社製）などが挙げられる。

[0064] スペーサー粒子は、ガラス転移温度が80℃以上のポリマー粒子であることが好ましく、130℃以上のポリマー粒子であることがより好ましい。ガラス転移温度が80℃を下回る場合、マトリックス樹脂の含浸、硬化の際に粒子の変形が起こりやすく、層間厚みにムラが発生する場合がある。また、スペーサー粒子は、ガラス転移温度が350℃以下のポリマー粒子であることが好ましく、300℃以下のポリマー粒子であることがより好ましい。ガラス転移温度が350℃を超える場合、層間厚みにムラが発生する場合がある。

[0065] 本発明のバインダー樹脂組成物は、前記したプリフォームまたは後述するバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材に使用されるものであり、前記したバインダー樹脂と前記したスペーサー粒子を含んでなる。

[0066] スペーサー粒子は、プリカーサーに使用するバインダー樹脂組成物中にその全質量に対して5～80質量%の割合で含まれることが好ましく、10～50質量%の割合で含まれることがさらに好ましい。バインダー樹脂組成物中におけるスペーサー粒子の含有量が5質量%よりも少ない場合、十分な厚みの層間を形成できない場合がある。一方、バインダー樹脂組成物中におけるスペーサー粒子の含有量が80質量%よりも多い場合、プリフォームとした時の層間接着強度が低下してバインダーとしての機能を果たすことができない場合がある。

[0067] 本発明におけるバインダー樹脂組成物の形態としては、特に限定されるものではないが、フィルム、テープ、長繊維、短繊維、紡績糸、織物、ニット、不織布、網状体、粒子などの形態を採用することができる。中でも、粒子形態、または繊維形態が特に好適に使用できる。なお、バインダー樹脂組成

物が粒子形態である場合バインダー樹脂組成物からなる粒子をバインダー粒子、バインダー樹脂組成物が繊維形態である場合バインダー樹脂組成物からなる繊維をバインダー繊維という。

[0068] バインダー樹脂組成物の形態として粒子形態を採用する場合、その平均粒子径は10～500 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで平均粒子径はメディアン径を指し、バインダー粒子の平均粒子径は、例えばレーザー回折型粒度分布計などを用いて測定することができる。平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ よりも小さい場合は、プリフォームとした時の接着強度および作業性が低下する場合がある。かかる観点から、平均粒子径は30 $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。平均粒子径が500 $\mu\text{m}$ よりも大きい場合は、プリフォームとした時に強化繊維にうねりが生じ、得られる繊維強化複合材料の力学特性の低下が生じる場合がある。かかる観点から、平均粒子径は300 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0069] バインダー樹脂組成物の形態として繊維形態を採用する場合、その平均直径は10～300 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで平均直径は、走査型電子顕微鏡にてバインダー繊維の断面を観察し、任意に選択された100個のバインダー繊維について直径を測長し、その平均値を算出する。繊維の断面形状が真円でない場合、短径をその直径として測定する。平均直径が10 $\mu\text{m}$ よりも小さい場合は、プリフォームの接着強度が低下する場合がある。平均直径が300 $\mu\text{m}$ よりも大きい場合は、プリフォームの強化繊維にうねりが生じ、得られる繊維強化複合材料の力学特性の低下が生じる場合がある。かかる観点から、平均直径は100 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0070] 本発明のプリフォームに使用する強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、金属繊維など、あるいはこれらを組合せたものが使用できる。中でも、炭素繊維は、軽量性や強度に優れているため好適に用いることができる。

[0071] 強化繊維は、短繊維、連続繊維いずれであってもよく、両者を併用してもよい。高繊維体積含有率（以降、高Vfと記す）の繊維強化複合材料を得る

ためには、連続繊維を用いることが好ましい。

- [0072] 強化繊維はストランドの形態で用いられることもあるが、強化繊維をマット、織物、ニット、ブレード、一方向シート等の形態に加工した強化繊維基材が好適に用いられる。中でも、高Vfの繊維強化複合材料が得やすく、かつ取扱い性に優れた織物や一方向シートが強化繊維基材として好ましく用いられる。
- [0073] 強化繊維基材に織物を選択した場合の織組織としては、平織り、朱子織り、綾織り、ノンクリンクロスなどが適宜選択できるが、クリア塗装により織り目を意匠面に見せる場合には、平織りや綾織りを用いると意匠性が高くなる。また、朱子織りや綾織りの織物はドレープ性が良いため、奥行きが深い3次元形状を賦形する場合に好適に使用される。
- [0074] 強化繊維織物の見かけ体積に対する、強化繊維の正味の体積の比を強化繊維織物の充填率とする。強化繊維織物の充填率は、目付W（単位：g/m<sup>2</sup>）、厚みt（単位：mm）、強化繊維の密度ρf（単位：g/cm<sup>3</sup>）から $W / (1000 t \cdot \rho f)$ の式により求められる。強化繊維織物の目付と厚みはJIS R 7602：1995に準拠して求められる。織物の充填率が高い方が高繊維体積含有率の繊維強化複合材料を得やすいため、織物の充填率は、0.10～0.85が好ましく、0.40～0.85がより好ましく、0.50～0.85の範囲内であることがさらに好ましい。
- [0075] 本発明のバインダー樹脂組成物は強化繊維基材の少なくとも表面に付着させてバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材として用いられる。すなわち、本発明のバインダー樹脂組成物は前記したプリフォームに使用されるだけでなく、バインダー樹脂組成物付き強化繊維基材に使用されるものでもある。また、本発明のバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材は、前記したバインダー樹脂組成物を少なくとも表面に有しており、前記したプリフォームに使用される。
- [0076] バインダー樹脂組成物を表面に付着させる場合の付着量としては、片面または両面に、片面当たり0.5～50g/m<sup>2</sup>、好ましくは1～30g/m<sup>2</sup>

の目付で付着していることが好ましい。付着量が $0.5 \text{ g/m}^2$ よりも少ない場合、プリフォームとした時の形態固定が難しく、繊維強化複合材料とした時のスペーサー粒子による層間確保が不十分となる場合があり、 $50 \text{ g/m}^2$ よりも多い場合、マトリックス樹脂の含浸性が乏しくなり、ボイドが発生する場合がある。

[0077] 本発明のプリフォームは、前記したバインダー樹脂組成物を少なくとも表面に有するバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材を積層し、形態を固定してなる。バインダー樹脂組成物を、加熱により強化繊維基材の少なくとも片面の少なくとも表面に付着させてバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材とした後、これを複数枚積層することにより、バインダー樹脂組成物を少なくとも積層層間に有する積層体が得られる。これを加熱および冷却をし、バインダー樹脂組成物が基材層間を固着して形態を固定することで、バインダー樹脂組成物を少なくとも積層層間に有するプリフォームが得られる。

[0078] 通常、プリフォームは、バインダー樹脂組成物が付着したバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材を所定の形状に切り出し、型の上で積層し、適切な熱と圧力を加えて作製することができる。加圧の手段はプレスを用いることもできるし、真空バッグフィルムで囲って内部を真空ポンプで吸引して大気圧により加圧する方法を用いることもできる。

[0079] 本発明のプリフォームは、強化繊維層の層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1～5倍であることが好ましい。強化繊維層の層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1倍よりも小さい場合、繊維強化複合材料とした時の層間を確保できない場合がある。スペーサー粒子の平均粒子径の5倍よりも大きい場合、繊維強化複合材料とした時の層間厚みにムラが残る場合がある。

[0080] ここで、プリフォームにおける強化繊維層の層間厚みは、例えばプリフォームの断面を走査型電子顕微鏡にて任意に選択された100箇所について観察し、バインダー樹脂組成物の存在する部分の繊維層領域と繊維層間領域の境界ライン間の距離の平均値を測定することにより得られる。

- [0081] 本発明のプリフォームに、マトリックス樹脂を含浸させ、マトリックス樹脂を硬化させることにより、繊維強化複合材料を作製することができる。
- [0082] バインダー樹脂とスペーサー粒子の材質として前述した好ましいものを選択することによりマトリックス樹脂を含浸、硬化させる過程で、バインダー樹脂がマトリックス樹脂に溶解する一方、スペーサー粒子はマトリックス樹脂に溶解せず、層間に配置されることができる。スペーサー粒子が配置されることにより、得られる繊維強化複合材料の層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1～3倍となることが好ましい。層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1倍よりも小さい場合、スペーサー粒子により層間が確保できず、層間厚みにムラが発生する。平均粒子径の3倍よりも大きい場合、スペーサー粒子による効果が小さく、層間厚みにムラが発生する場合がある。
- [0083] また、本発明の繊維強化複合材料は、層間厚みが1～150 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。層間厚みが1 $\mu\text{m}$ よりも小さい場合、十分な層間が確保できていない。150 $\mu\text{m}$ よりも大きい場合、層間厚みにムラが発生する場合がある。
- [0084] 本発明における繊維強化複合材料の作製方法は特に限定されるものではないが、ハンドレイアップ法、RTM法などの、二液型樹脂を用いる成形方法が好適に用いられる。これらのうち、生産性や成形体の形状自由度といった観点で、特にRTM法が好適に用いられる。RTM法とは、成形型内に配置した強化繊維基材に液状のマトリックス樹脂を注入して含浸させ、硬化させて繊維強化複合材料を得るものである。
- [0085] マトリックス樹脂は、熱硬化性樹脂であり、主にモノマー成分からなる液状樹脂とモノマー成分を三次元架橋させてポリマー化する硬化剤あるいは硬化触媒を含む。
- [0086] モノマー成分としては、プリフォームへの含浸性や繊維強化複合材料とした時の力学特性などの点からエポキシ樹脂が好ましい。
- [0087] かかるエポキシ樹脂の具体例としては、水酸基を複数有するフェノールか

ら得られる芳香族グリシジルエーテル、水酸基を複数有するアルコールから得られる脂肪族グリシジルエーテル、アミンから得られるグリシジルアミン、カルボキシル基を複数有するカルボン酸から得られるグリシジルエステル、オキシラン環を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。

[0088] かかる硬化剤としては、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物、イミダゾール、ルイス酸錯体などが適しており、目的用途により適宜選択して用いる。

[0089] プリフォームにマトリックス樹脂を含浸、硬化させて繊維強化複合材料を製造する。通常、硬化は加熱により進む。加熱硬化時の成型型の温度は、マトリックス樹脂の注入・含浸時における成型型の温度と同じでも良いが、低温での硬化の場合、脱型の際に繊維強化複合材料が変形しない程度の剛性が得られるまで硬化を進めるのに時間がかかる場合があるため、注入時の成型型の温度より高い温度を選ぶことが好ましく、例えば60～180℃の範囲が好ましい。

[0090] そして、前記したように、マトリックス樹脂を含浸、硬化させる過程で、バインダー樹脂がマトリックス樹脂に溶解する一方、スペーサー粒子はマトリックス樹脂に溶解せず、層間に配置され、かかる層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1～3倍となることが好ましい。

[0091] 繊維強化複合材料が高い比強度、あるいは比弾性率をもつためには、その繊維体積含有率 $V_f$ が、40～85%、好ましくは45～85%の範囲内であることが好ましい。なお、ここで言う、繊維強化複合材料の繊維体積含有率 $V_f$ とは、ASTM D3171(1999)に準拠して、以下により定義され、測定される値であり、強化繊維基材に対して液状マトリックス樹脂を注入、硬化した後の状態でのものをいう。すなわち、繊維強化複合材料の繊維体積含有率 $V_f$ の測定は、繊維強化複合材料の厚み $h$ から、下記式(5)を用いて表すことができる。

[0092] 繊維体積含有率 $V_f$ (%) =  $(A_f \times N) / (\rho_f \times h) / 10 \dots$   
(5)

A f : 強化繊維基材 1 枚・1 m<sup>2</sup>当たりの質量 (g / m<sup>2</sup>)

N : 強化繊維基材の積層枚数 (枚)

$\rho f$  : 強化繊維の密度 (g / c m<sup>3</sup>)

h : 繊維強化複合材料 (試験片) の厚み (mm) 。

[0093] なお、強化繊維基材 1 枚・1 m<sup>2</sup>当たりの質量 A f や、強化繊維基材の積層枚数 N、強化繊維の密度  $\rho f$  が明らかでない場合は、J I S K 7 0 7 5 : 1 9 9 1 に基づく燃焼法もしくは硝酸分解法、硫酸分解法のいずれかにより、繊維強化複合材料の繊維体積含有率を測定する。この場合に用いる強化繊維の密度は、J I S R 7 6 0 3 : 1 9 9 9 に基づき測定した値を用いる。

## 実施例

[0094] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明する。

[0095] 1. バインダー樹脂組成物原料

各実施例のバインダー樹脂組成物を得るために、以下の樹脂原料を用いた。なお、表の樹脂組成物の含有割合の単位は、特に断らない限り「質量部」を意味する。

[0096] バインダー樹脂を構成する成分：エポキシ樹脂、エポキシ樹脂に可溶な熱可塑性樹脂

・ “j E R” (登録商標) 8 2 5 (三菱化学 (株) 製) : 液状 2 官能ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 7 5

・ “j E R” (登録商標) 1 0 0 7 (三菱化学 (株) 製) : 固形 2 官能ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 9 2 5

・ “E P I C L O N” (登録商標) N - 6 6 0 (D I C (株) 製) : 固形クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 2 0 7

・ N C - 7 3 0 0 (日本化薬 (株) 製) : 固形ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、エポキシ当量 2 2 0

・ “スミカエクセル” (商標登録) P E S 5 2 0 0 P (住友化学 (株) 製) : ポリエーテルスルホン、質量平均分子量 5 5 1 0 0

- ・ “ウルテム”（商標登録）1010（ジーイープラスチック（株）製）  
：ポリエーテルイミド、質量平均分子量55000
- ・ YP-50（新日鉄住金化学（株）製）：フェノキシ樹脂、重量平均分子量70000

スパーサー粒子：エポキシ樹脂に不溶なポリマー粒子

- ・ 粒子1（エムザベルケ（株）社製“グリルアミド”（登録商標）TR-55を原料として以下に記す製造方法にて作製した粒子、平均粒子径18.0  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.5、真球度85、Tg160℃）

（粒子1の製造方法）

4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンを必須構成成分として含有するポリアミド（エムザベルケ（株）社製“グリルアミド（登録商標）”TR-55）94質量部、エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）社製“jER（登録商標）”828）4質量部および硬化剤（富士化成工業（株）社製“トーマイド（登録商標）”#296）2質量部を、クロロホルム300質量部とメタノール100質量部の混合溶媒中に添加して均一溶液を得た。次に該溶液を塗装用のスプレーガンを用いて霧状にして、よく攪拌した3000質量部のn-ヘキサンの液面に向かって吹き付けて溶質を析出させた。析出した固体を濾別し、n-ヘキサンでよく洗浄した後、100℃24時間の真空乾燥を行い、さらに篩を用いて粒子径の小さい成分と大きい成分をそれぞれ取り除き、比較的粒子径分布の揃った粒子を得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて、観察したところ、平均粒子径18.0  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.5、真球度85であった。

- ・ 粒子2（“Orgasol”（登録商標）1002D、ポリアミド、アルケマ（株）社製、平均粒子径21  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.9、真球度78、ガラス転移温度53℃）

- ・ 粒子3（“トロガミド”（登録商標）CX7323を原料として以下に記す製造方法にて作製した粒子、平均粒子径13  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数1.2、真球度97、ガラス転移温度137℃）

(粒子3の製造方法：国際公開2009/142231号パンフレットを参考とした。)

1000mlの耐圧ガラスオートクレーブ(耐圧硝子工業(株)ハイパーグラスターTEM-V1000N)の中に、ポリマーAとしてポリアミド(質量平均分子量17,000、デグザ社製“TROGAMID”(登録商標)CX7323)を35g、有機溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン287g、ポリマーBとしてポリビニルアルコール28g(日本合成化学工業株式会社製“ゴセノール”(登録商標)GM-14 質量平均分子量29,000、酢酸ナトリウム含量0.23質量%、SP値32.8(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>)を加え、99体積%以上の窒素置換を行った後、180℃に加熱し、ポリマーが溶解するまで2時間攪拌を行った。その後、貧溶媒として350gのイオン交換水を、送液ポンプを経由して、2.92g/分のスピードで滴下した。約200gのイオン交換水を加えた時点で、系が白色に変化した。全量の水を入れ終わった後、攪拌したまま降温させ、得られた懸濁液を、ろ過し、イオン交換水700gを加えてリスラリー洗浄し、濾別したものを、80℃10時間真空乾燥を行い、灰色に着色した固体を34g得た。得られた粉体を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、真球状の微粒子形状であり、平均粒子径13μm、粒子径分布指数1.2であった。

・粒子4(SP-500、ポリアミド、東レ(株)製、平均粒子径5μm、粒子径分布指数1.1、真球度96、ガラス転移温度55℃)

・粒子5(“TORLON”(登録商標)4000TF、ポリアミドイミド、ソルベイアドバンストポリマーズ社製、平均粒子径15μmに分級、粒子径分布指数1.5、真球度91、ガラス転移温度53℃)

・粒子6(4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンを必須構成成分として含有するポリアミド(エムザベルケ(株)社製“グリルアミド”(登録商標)TR55をハンマーミルにて凍結粉碎・分級して作製した、平均粒子径45μm、粒子径分布指数3.2、真球度65、ガラス

転移温度 167°C : TR55 微粉碎品 (1) と記すこともある)

・粒子 7 (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタンを必須構成成分として含有するポリアミド (エムザベルケ (株) 社製 “グリルアミド” (登録商標) TR55 をハンマーミルにて凍結粉碎・分級して作製した、平均粒子径 55  $\mu\text{m}$ 、粒子径分布指数 2.4、真球度 76、ガラス転移温度 167°C : TR55 微粉碎品 (2) と記すこともある)

## 2. 炭素繊維織物

実施例で用いた強化繊維織物は以下のように作製した。炭素繊維束 “トレカ” (登録商標) T800S-24K-10E (東レ (株) 製、PAN 系炭素繊維、フィラメント数 : 24, 000 本、織度 : 1, 033  $\text{tex}$ 、引張弾性率 : 294  $\text{GPa}$ ) を経糸として 1.8 本/cm の密度で引き揃え、これに平行、かつ交互に配列された補助経糸としてガラス繊維束 ECDE-75-1/0-1.0Z (日東紡 (株) 製、フィラメント数 : 800 本、織度 : 67.5  $\text{tex}$ ) を 1.8 本/cm の密度で引き揃えて一方向性シート状強化繊維束群を形成した。緯糸としてガラス繊維束 E-glass ヤーン ECCE-225-1/0-1.0Z (日東紡 (株) 製、フィラメント数 : 200 本、織度 : 22.5  $\text{tex}$ ) を用い、前記一方向性シート状強化繊維束群に直交する方向に 3 本/cm の密度で配列し、織機を用いて該補助経糸と該緯糸が互いに交差するように織り込み、実質的に炭素繊維が一方向に配列されクrimpがない、一方向性ノンクrimp織物を作製した。なお、得られた強化繊維織物の炭素繊維束織度に対する緯糸の織度割合は 2.2%、補助経糸の織度割合は 6.5% であり、炭素繊維の目付は 192  $\text{g}/\text{m}^2$ 、強化繊維織物の充填率は 0.45 であった。

## [0097] 3. マトリックス樹脂

実施例で用いたマトリックス樹脂は、二液型のアミン硬化型エポキシ樹脂であり、以下のように調製した。

[0098] モノマー成分である “アラルダイト” (登録商標) MY721 (ハンツマン・ジャパン (株) 製、成分 : N, N, N', N' -テトラグリシジル-4

、4'-メチレンジアニリン) 50部およびGAN (日本化薬 (株) 製、成分: N,N-ジグリシジルアニリン) 50部を70℃の温度下で混合し、主剤とした。

[0099] 主剤とは別に、“JERキュア” (登録商標) W (三菱化学 (株) 製、成分: ジエチルトルエンジアミン) 29.3部、3,3'-DAS (小西化学工業 (株) 製、成分: 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン) 12.6部を130℃の温度下で攪拌しながら固形物が存在しない状態まで混合して硬化剤とした。

[0100] 4. スペーサー粒子の平均粒子径、真球度、粒子径分布指数の測定

スペーサー粒子の個々の粒子径は、走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡JSM-6301NF) にて、粒子を1000倍で観察し、径が100nmを超えるものを測長した。尚、粒子の投影形状が真円でない場合は長径をその粒子径として測定した。

[0101] 平均粒子径は、写真から任意に選択した100個の粒子径を測長し、その算術平均を求めることにより算出した。ここでいう平均粒子径は、数平均粒子径を指す。

[0102] 真球度は、写真から任意に選択した30個の粒子について短径と長径を測定し、 $m=30$ として下記式(1)に従い、算出した。

[0103] [数3]

$$\text{真球度} = \frac{\sum_{i=1}^m (\text{短径} / \text{長径})}{m} \times 100 \dots (1)$$

[0104] 粒子径分布を示す粒子径分布指数は、上記で得られた個々の粒子径の値を用い、 $n=100$ として下記式(2)~(4)に基づき算出した。

[0105]

[数4]

$$Dn = \frac{\sum_{i=1}^n Di}{n} \dots (2)$$

$$Dv = \frac{\sum_{i=1}^n Di^4}{\sum_{i=1}^n Di^3} \dots (3)$$

$$PDI = Dv / Dn \dots (4)$$

## [0106] 5. バインダー樹脂組成物の調製

表1に記載した原料（エポキシ樹脂、エポキシ樹脂に可溶性熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂に不溶性ポリマー粒子）と配合比で180℃の温度条件にて小型二軸押出機（S1KRCニーダー、（株）栗本鐵工所）を使用して混練を行ってバインダー樹脂組成物を調製した。

## [0107] 6. バインダー粒子の作製

調製したバインダー樹脂組成物をハンマーミル（PULVERIZER、ホソカワミクロン（株）製）にて、孔サイズ1mmのスクリーンを使用し、液体窒素を用いて凍結粉碎してバインダー粒子を得た。かかる粒子を目開きサイズ150μmと75μmの篩に通し、目開きサイズ75μmの篩に残ったバインダー粒子を評価に使用した。

## [0108] 7. バインダー粒子の平均粒子径測定

レーザー解析・散乱式粒子径・粒度分布測定装置MT3300II（日機装（株）製）を用い、取り込み回数500回で測定したメディアン径をバインダー粒子の平均粒子径とした。

## [0109] 8. スペーサー粒子、バインダー樹脂に可溶性熱可塑性樹脂、バインダー粒子のガラス転移温度測定

スペーサー粒子、バインダー樹脂に可溶な熱可塑性樹脂またはバインダー粒子を試料として、JIS K 7121:1987に従って、示差走査熱量計(DSC)を用いて中間点ガラス転移温度を測定した。測定装置にはPyris 1 DSC(Perkin Elmer製)を使用した。アルミニウム製サンプルパンに5~10mgの試料を採取し、窒素雰囲気下で-30~300℃の温度範囲、40℃/minの昇温速度で測定を行い、DSC曲線が吸熱側に階段状変化を示す部分において、各ベースラインの延長した直線から縦軸方向に等距離にある直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線とが交わる点の温度をガラス転移温度とした。

[0110] 9. バインダー樹脂組成物付き強化繊維基材の作製

得られたバインダー粒子を、前記の炭素繊維織物の片面に25g/m<sup>2</sup>の目付で散布した。その後、遠赤外線ヒーターを使用して加熱し、バインダー粒子を融着させ、片側表面にバインダー粒子が付与されたバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材を得た。

[0111] 10. プリフォームの作製

得られたバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材を所定の大きさにカットした後、4層のバインダー樹脂組成物付き強化繊維基材を、炭素繊維の長手方向が、[+45°/0°/-45°/90°]と積層し合計4層の積層体を得た。次に該4層の積層体2つを90度層同士が向かい合うように対称に積層し、合計8層の積層体を得た。得られた積層体をアルミニウム製の平面状成形型の面上に配置し、その上をバッグ材(ポリアミドフィルム)とシーラントにて密閉した。成形型とバッグ材により形成されたキャビティを真空にした後、成形型を熱風乾燥機に移し、室温から90℃の温度まで、1分間に3℃ずつ昇温した後、90℃の温度下で2時間加熱した。その後、キャビティの真空状態を保ちながら大気中にて60℃以下に冷却した後、キャビティを大気解放してプリフォームを得た。

[0112] 11. プリフォーム層間にあるバインダー樹脂内のスペーサー粒子占有率測定

作製したプリフォームを、バインダー樹脂が溶解しない条件でエポキシ樹脂に包埋し、中央の層間を挟む2層（90°層）に含まれる炭素繊維に交差する方向から研磨した後、その断面を光学顕微鏡で400倍に拡大し写真撮影した。写真上の無作為に選んだ繊維層間領域について、繊維層領域と繊維層間領域の境界ラインを引き、その境界ライン間に存在するバインダー樹脂組成物全体に対するスペーサー粒子の面積の割合をスペーサー粒子占有率測定とした。同様の操作を、任意の100箇所の繊維層間領域について実施し、その平均値を採用した。

[0113] 12. プリフォームの層間厚み測定

作製したプリフォームを中央の90°層に含まれる炭素繊維に直交する方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で400倍に拡大し写真撮影した。写真上の無作為に選んだ繊維層間領域のバインダー樹脂組成物の存在する部分について、繊維層領域と繊維層間領域の境界ラインを引き、その境界ライン間の距離を層間厚みとした。同様の操作を、任意の100箇所の繊維層間領域について実施し、その平均値を採用した。

[0114] 13. 繊維強化複合材料の作製

得られたプリフォームをアルミニウム製の平面状成形型の面上に配置し、その上にピールプライとして離型処理を施したポリエステル布帛、樹脂拡散媒体としてポリプロピレン製ニットを順に配置し、その上をバッグ材とシーラントを用いて、樹脂注入口と減圧吸引口を設けた以外は密閉してキャビティを形成した。そして、減圧吸引口から真空ポンプによってキャビティ内を吸引して、真空度を-90kPa以下になるよう調整した後、成形型およびプリフォームを70℃に温度調節した。温度調整には熱風乾燥機を使用した。

[0115] 別途、前記のマトリックス樹脂の主剤と硬化剤を、主剤100部に対して前記硬化剤41.9部の割合で混合して、マトリックス樹脂を作成した。マトリックス樹脂を70℃の温度下で30分間予備加熱を行い、真空脱気処理を行った。

[0116] 予備加熱および脱気処理を行ったマトリックス樹脂を成形型の樹脂注入口にセットし、真空にしたキャビティ内に、キャビティ内の圧力と大気圧との差圧を利用することによってマトリックス樹脂を注入し、プリフォームに含浸させた。マトリックス樹脂が減圧吸引口に到達したら樹脂注入口を閉じ、減圧吸引口から吸引を継続したままさらに1時間保持した後、減圧吸引口を閉じた。

[0117] 次いで、昇温し降下を行った。条件については以下の2条件を適用した。  
成形条件1：1分間に1.5℃ずつ140℃の温度まで昇温した後、140℃の温度下で2時間硬化した。型から取り出した後に、熱風乾燥機中で1分間に1.5℃ずつ、180℃の温度まで昇温した後、180℃の温度下で2時間硬化して繊維強化複合材料を得た。

成形条件2：1分間に1.5℃ずつ180℃の温度まで昇温した後、180℃の温度下で2時間硬化して繊維強化複合材料を得た。

得られた繊維強化複合材料の繊維体積含有率Vfは、いずれの条件においても55%~60%の間となった。

[0118] 14. 繊維強化複合材料の層間厚み測定

作製した繊維強化複合材料を中央の90°層に含まれる炭素繊維に直交する方向から切断し、その断面を研磨後、光学顕微鏡で400倍に拡大し写真撮影した。写真上の無作為に選んだ繊維層間領域について、繊維層領域と繊維層間領域の境界ラインを引き、その境界ライン間の距離を層間厚みとした。同様の操作を、任意の100箇所の繊維層間領域について実施し、その平均値を採用した。

[0119] また、100箇所で計測した層間厚みの内、厚みが10μm未満であり、実質的に層間が確保されない領域の割合を計測した。

[0120] 15. 繊維強化複合材料のボイド評価

得られた繊維強化複合材料の断面を観察し、ボイド量が1%未満と、ボイドが実質的に存在しないものをgood、繊維強化複合材料の外観に樹脂未含浸部分は認められないが、繊維強化複合材料中のボイド量が1%以上3%

未満であるものを *f a i r*、繊維強化複合材料の外観に樹脂未含浸部分が認められる、または繊維強化複合材料中のボイド量が3%以上であるものを *b a d*とした。

[0121] なお、繊維強化複合材料中のボイド量は、繊維強化複合材料の強化繊維層に直交する断面を平滑に研磨し、その断面を落斜型光学顕微鏡を使用して200倍の倍率で観察し、観察視野の面積に対するボイドの面積の割合(%)を算出することで得られる値である。

[0122] 16. 繊維強化複合材料の衝撃後圧縮強度(CAI)の測定

得られた繊維強化複合材料から、試験片の長手方向を炭素繊維配向角0度として縦150mm、横100mmの矩形試験片を切り出し、その矩形試験片の中心に、JIS K 7089:1996に従って、試験片の厚さ1mmあたり6.76Jの落錘衝撃を与えた後、JIS K 7089:1996に従い衝撃付与後の残存圧縮強度(CAI)を測定した。サンプル数は5とし、平均値を求めた。

[0123] <実施例1~7>

表1の配合比に従って、前記したようにして調製したバインダー粒子を用いた基材で、前記のようにして繊維強化複合材料を作製した。作製したそれぞれの繊維強化複合材料について、層間厚み測定を行った。

[0124] 実施例1では、表1に示したように、液状ビスフェノール型エポキシ樹脂25質量部、アラルキル型エポキシ樹脂15部、ポリエーテルスルホン60質量部が相溶したバインダー樹脂に、スペーサー粒子として粒子1(TR-55)が40質量部分散した平均粒子径110 $\mu$ mのバインダー粒子を使用して、繊維強化複合材料を作製した。このバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料は、成形条件を変更しても一様に十分な層間厚みが確保され、CAI強度にも優れていた。

[0125] 実施例2~7では、スペーサー粒子としてそれぞれ粒子2(1002D)、粒子3(CX7323)、粒子4(SP-500)、粒子5(4000TF)、粒子6(TR-55微粉碎品(1))、粒子7(TR-55微粉碎品

(2)) を使用した以外は実施例 1 と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。いずれのバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料においても、成形条件 1 と 2 とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAI も同等であった。

[0126] <実施例 8、9>

実施例 8、9 では、エポキシ樹脂に可溶性熱可塑性樹脂としてそれぞれポリエーテルイミド、フェノキシ樹脂を使用した以外は実施例 1 と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。いずれのバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料においても、成形条件 1 と 2 とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAI も同等であった。

[0127] <実施例 10>

実施例 10 は、バインダー樹脂の組成を固形ビスフェノール型エポキシ樹脂 85 質量部、アラルキル型エポキシ樹脂 15 部とし、エポキシ樹脂に可溶性熱可塑性樹脂を含まないこと以外は実施例 1 と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。このバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料は、成形条件 1 と 2 とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAI も同等であった。

[0128] <実施例 11>

実施例 11 は、バインダー樹脂成分としてアラルキル型エポキシ樹脂をクレゾールノボラック型エポキシ樹脂に置き換えた以外は実施例 1 と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。このバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料は、成形条件 1 と 2 とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAI も同等であった。

[0129] <実施例 12>

実施例 12 は、バインダー樹脂成分としてエポキシ樹脂を全て液状ビスフェノール型エポキシ樹脂に置き換えた以外は実施例 1 と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。このバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料は、成形条件 1 と 2 とを比較した時に層間厚み

に大きな差はなく、CAIも同等であった。

[0130] 〈実施例13〉

実施例13は、スペーサー粒子の配合量を10質量部とした以外は実施例1と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。このバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料は、層間厚みがやや薄くなるものの成形条件1と2とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAIも同等であった。

[0131] 〈実施例14、15〉

実施例11、12は、実施例1と同様の組成で作製したバインダー粒子の平均粒子径を30 $\mu$ m、300 $\mu$ mとしたものを使用した以外は、実施例1と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。これらのバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料は、成形条件1と2とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAIも同等であった。

[0132] 〈実施例16〉

実施例16では、スペーサー粒子として粒子1 (TR-55) と粒子4 (SP-500) をそれぞれ30質量部、10質量部を併せて使用した以外は実施例1と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。このバインダー粒子を使用して作製した繊維強化複合材料では、成形条件1と2とを比較した時に層間厚みに大きな差はなく、CAIも同等であった。

[0133] 〈比較例1〉

比較例1はスペーサー粒子を含まない以外は、実施例1と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。バインダー粒子中にスペーサー粒子を含まないため、より高温での成形を行った成形条件2を適用したものは成形条件1を適用したものに比較して、層間厚みが薄く、CAI強度が大幅に低いものであった。

[0134] 〈比較例2〉

比較例2では、スペーサー粒子の配合量を3質量部とした以外は、実施例

1と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。バインダー粒子中のスペーサー粒子が少ないため、より高温での成形を行った成形条件2を適用したものは成形条件1を適用したものに比較して、層間厚みが薄く、CAI強度が大幅に低いものであった。

[0135] 〈比較例3〉

比較例3では、スペーサー粒子の配合量を75質量部とした以外は、実施例1と同様にして、バインダー粒子および繊維強化複合材料を作製した。バインダー粒子中のスペーサー粒子が多すぎるため、マトリックス樹脂の含浸性が低下し、CAI強度が大幅に低いものであった。

[0136] 〈比較例4〉

比較例4はバインダー樹脂であるエポキシ樹脂を含まず、スペーサー粒子のみを使用して、実施例1と同様の条件でプリフォームを得ようとしたが、プリフォーム層間が接着せず、プリフォームおよび繊維強化複合材料の作製が不可能であった。

[0137]

[表1-1]

【表1-1】

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
バインダー 樹脂	エポキシ樹脂	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	N-660							
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	JER825	25	25	25	25	25	25	25
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	JER1007							
		アラルキル型 エポキシ樹脂	NC-7300	15	15	15	15	15	15	15
	エポキシ樹脂 に 可溶な 熱可塑性樹脂	ポリエーテルスルホン	PES5 200P	60	60	60	60	60	60	60
		ポリエーテルイミド	ウルテム 1010							
		フェノキシ樹脂	YP-50							
スペー サー粒子	エポキシ樹脂 に 不溶な ポリマー粒子	粒子1(TR-55)		40						
		粒子2(1002D)			40					
		粒子3(CX7323)				40				
		粒子4(SP-500)					40			
		粒子5(4000TF)						40		
		粒子6(TR-55微粉砕品①)							40	
		粒子7(TR-55微粉砕品②)								40
スペーサー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]		18	21	13	5	15	45	55	
	真球度 [-]		85	78	97	96	91	65	76	
	粒子径分布指数 [-]		1.5	1.9	1.2	1.1	1.5	3.2	2.4	
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]		160	53	140	55	265	167	167	
エポキシ樹脂に可溶な 熱可塑性樹脂の物性	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]		230	230	230	230	230	230	230	
バインダー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]		110	110	110	110	110	110	110	
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]		82	82	82	82	82	82	82	
プリフォーム形態	スペーサー粒子占有率 [%]		35	30	35	30	25	30	30	
	層間におけるスペーサー粒子の 含有量 [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]		7	7	7	7	7	7	7	
	プリフォーム層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]		80	90	65	80	75	100	100	
成形条件1で作製した 繊維強化複合材料の特性	層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]		36	36	30	28	29	51	65	
	層間厚み10 $\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]		3	9	3	12	5	14	12	
	ポイド		good	good	good	good	good	good	good	
	CAI [MPa]		240	230	235	245	230	220	220	
成形条件2で作製した 繊維強化複合材料の特性	層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]		34	32	30	24	26	48	55	
	層間厚み10 $\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]		5	10	4	13	9	14	14	
	ポイド		good	good	good	fair	good	good	good	
	CAI [MPa]		240	225	235	240	230	220	220	

[0138]

[表1-2]

【表1-2】

				実施例 1	実施例 8	実施例 9	実施例 10	
バインダー 樹脂	エポキシ樹脂	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	N-660					
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	jER825	25	25	25		
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	jER1007				85	
		アラルキル型 エポキシ樹脂	NC-7300	15	15	15	15	
	エポキシ樹脂 に 可溶な 熱可塑性樹脂	ポリエーテルスルホン	PES5 200P	60				
		ポリエーテルイミド	ウルテム 1010		60			
フェノキシ樹脂		YP-50			60			
スペー サー粒子	エポキシ樹脂 に 不溶な ポリマー粒子	粒子1(TR-55)		40	40	40	40	
		粒子2(1002D)						
		粒子3(CX7323)						
		粒子4(SP-500)						
		粒子5(4000TF)						
		粒子6(TR-55微粉碎品①)						
		粒子7(TR-55微粉碎品②)						
スペーサー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]			18	18	18	18	
	真球度 [-]			85	85	85	85	
	粒子径分布指数 [-]			1.5	1.5	1.5	1.5	
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			160	160	160	160	
エポキシ樹脂に可溶な 熱可塑性樹脂の物性		ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			230	217	88	-
バインダー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]			110	110	110	110	
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			82	77	71	74	
プリフォーム形態	スペーサー粒子占有率 [%]			35	30	30	30	
	層間におけるスペーサー粒子の 含有量 [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]			7	7	7	7	
	プリフォーム層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]			80	70	70	65	
成形条件1で作製した 繊維強化複合材料の特性	層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]			36	38	33	30	
	層間厚み10 $\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]			3	4	5	6	
	ポイド			good	good	good	good	
	CAI [MPa]			240	235	225	225	
成形条件2で作製した 繊維強化複合材料の特性	層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]			34	36	30	24	
	層間厚み10 $\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]			5	5	7	11	
	ポイド			good	good	good	good	
	CAI [MPa]			240	235	225	220	

[0139] [表1-3]

【表1-3】

				実施例 1	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	
バインダー 樹脂	エポキシ樹脂	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	N-660		15						
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	JER825	25	25	40	25	25	25	25	
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	JER1007								
		アラルキル型 エポキシ樹脂	NC-7300	15			15	15	15	15	
	エポキシ樹脂に 可溶な 熱可塑性樹脂	ポリエーテルスルホン	PES5 200P	60	60	60	60	60	60	60	
		ポリエーテルイミド	ウルテム 1010								
フェノキシ樹脂		YP-50									
スペー サー粒子	エポキシ樹脂に 不溶な ポリマー粒子	粒子1(TR-55)		40	40	40	10	40	40	30	
		粒子2(1002D)									
		粒子3(CX7323)									
		粒子4(SP-500)								10	
		粒子5(4000TF)									
		粒子6(TR-55微粉砕品①)									
		粒子7(TR-55微粉砕品②)									
スペーサー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]			18	18	18	18	18	18	18	5
	真球度 [-]			85	85	85	85	85	85	85	96
	粒子径分布指数 [-]			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.1
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			160	160	160	160	160	160	160	160
エポキシ樹脂に可溶な 熱可塑性樹脂の物性		ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]		230	230	230	230	230	230	230	
バインダー粒子 の物性		平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]		110	110	110	110	30	300	110	
		ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]		82	82	72	82	82	82	82	
プリフォーム形態		スペーサー粒子占有率 [%]		35	30	30	15	40	30	35	
		層間におけるスペーサー粒子の 含有量 [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]		7	7	7	2	7	7	7	
		プリフォーム層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]		80	80	65	75	50	120	85	
成形条件1で作製した 繊維強化複合材料の特性 1次硬化: $140^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$ 2次硬化: $180^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$		層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]		36	37	34	23	32	40	31	
		層間厚み $10\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]		3	5	6	12	3	8	2	
		ポイド		good	good	good	good	good	good	good	
		CAI [MPa]		240	240	230	225	240	235	250	
成形条件2で作製した 繊維強化複合材料の特性 1次硬化: $180^{\circ}\text{C} \times 2\text{hr}$		層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]		34	34	32	21	31	36	31	
		層間厚み $10\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]		5	6	7	14	4	15	4	
		ポイド		good	good	good	good	good	good	good	
		CAI [MPa]		240	240	225	220	240	230	250	

[0140]

[表1-4]

【表1-4】

				比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
バインダー 樹脂	エポキシ樹脂	クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂	N-660	15	15	15	
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	JER825	25	25	25	
		ビスフェノール型 エポキシ樹脂	JER1007				
		アラルキル型 エポキシ樹脂	NC-7300				
	エポキシ樹脂に 可溶な 熱可塑性樹脂	ポリエーテルスルホン	PES5 200P	60	60	60	
		ポリエーテルイミド	ウルテム 1010				
		フェノキシ樹脂	YP-50				
スペー サー粒子	エポキシ樹脂に 不溶な ポリマー粒子	粒子1(TR-55)			3	75	100 (粒子のみ)
		粒子2(1002D)					
		粒子3(GX7323)					
		粒子4(SP-500)					
		粒子5(4000TF)					
		粒子6(TR-55微粉砕品①)					
		粒子7(TR-55微粉砕品②)					
スペーサー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]			-	18	18	18
	真球度 [-]			-	85	85	85
	粒子径分布指数 [-]			-	1.5	1.5	1.5
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			-	160	160	160
エポキシ樹脂に可溶な 熱可塑性樹脂の物性	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			230	230	230	-
バインダー粒子 の物性	平均粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]			110	110	110	-
	ガラス転移温度 [ $^{\circ}\text{C}$ ]			75	78	89	-
プリフォーム形態	スペーサー粒子占有率 [%]			0	5	85	-
	層間におけるスペーサー粒子の 含有量 [ $\text{g}/\text{m}^2$ ]			0	1	11	-
	プリフォーム層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]			65	65	105	-
成形条件1で作製した 繊維強化複合材料の特性	層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]			13	15	58	-
	層間厚み10 $\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]			47	40	3	-
	ポイド			fair	fair	bad	-
	CAI [MPa]			200	200	185	-
成形条件2で作製した 繊維強化複合材料の特性	層間厚み [ $\mu\text{m}$ ]			5	10	50	-
	層間厚み10 $\mu\text{m}$ 未満の領域 [%]			82	56	3	-
	ポイド			fair	fair	bad	-
	CAI [MPa]			170	175	180	-

## 請求の範囲

- [請求項1] 複数の強化繊維層の層間がバインダー樹脂で連結され、かかるバインダー樹脂内に、バインダー樹脂に不溶なスペーサー粒子が存在するプリフォームであり、強化繊維層の層間に存在するバインダー樹脂内におけるスペーサー粒子の占有率が10%～80%であるプリフォーム。
- [請求項2] スペーサー粒子の真球度が75～100の範囲にあり、粒子径分布指数が1～5の範囲にある、請求項1に記載のプリフォーム。
- [請求項3] スペーサー粒子の平均粒子径が1～50 $\mu$ mである、請求項1または2に記載のプリフォーム。
- [請求項4] 強化繊維層の層間におけるスペーサー粒子の含有量が1層間当たり2～9g/m<sup>2</sup>である、請求項1～3のいずれかに記載のプリフォーム。
- [請求項5] スペーサー粒子は、ガラス転移温度が80℃以上のポリマー粒子である、請求項1～4のいずれかに記載のプリフォーム。
- [請求項6] スペーサー粒子が、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトンおよびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂からなる、請求項1～5のいずれかに記載のプリフォーム。
- [請求項7] バインダー樹脂が熱硬化性樹脂を含む、請求項1～6のいずれかに記載のプリフォーム。
- [請求項8] 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である、請求項7に記載のプリフォーム。
- [請求項9] エポキシ樹脂として固形エポキシ樹脂を含む、請求項8に記載のプリフォーム。
- [請求項10] エポキシ樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂およびアラルキル型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる

少なくとも1つのエポキシ樹脂を含む、請求項8または9に記載のプリフォーム。

- [請求項11] バインダー樹脂が、バインダー樹脂に含まれる熱硬化性樹脂に可溶な熱可塑性樹脂を含む、請求項7～10のいずれかに記載のプリフォーム。
- [請求項12] 前記熱可塑性樹脂が、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリビニルアセタール、ポリメチルメタクリレートおよびフェノキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項11に記載のプリフォーム。
- [請求項13] 前記熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度が150℃以上である、請求項11または12に記載のプリフォーム。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれかに記載のプリフォームに、マトリックス樹脂を含浸、硬化させてなる繊維強化複合材料。
- [請求項15] 層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1～3倍である、請求項14に記載の繊維強化複合材料。
- [請求項16] 層間厚みが1～150μmである、請求項14または15に記載の繊維強化複合材料。
- [請求項17] 請求項1～13のいずれかに記載のプリフォームにマトリックス樹脂を含浸、硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、マトリックス樹脂の含浸、硬化の過程で、バインダー樹脂がマトリックス樹脂に溶解する一方、スペーサー粒子はマトリックス樹脂に溶解せず、層間に配置され、かかる層間厚みがスペーサー粒子の平均粒子径の1～3倍となる繊維強化複合材料の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J5/04(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, B32B27/20(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) B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B32B1/00-43/00		
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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
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 A	JP 5655976 B1 (Toray Industries, Inc.), 05 December 2014 (05.12.2014), paragraphs [0008] to [0009], [0017], [0019], [0036] to [0043], [0054] to [0059], [0063] to [0069], [0083] to [0127]; tables 1 to 2 & US 2015/0344686 A paragraphs [0010] to [0017], [0029], [0031], [0048] to [0058], [0069] to [0073], [0077] to [0083], [0097] to [0167]; tables 1 to 2 & EP 2949689 A1 & CN 104955883 A & KR 10-2015-0113015 A	14-16 1-13, 17
A	JP 2013-541629 A (Cytec Technology Corp.), 14 November 2013 (14.11.2013), entire text & US 2012/0115388 A1 & EP 2637840 A & CN 103237649 A & KR 10-2013-0141522 A	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 April 2016 (13.04.16)		Date of mailing of the international search report 26 April 2016 (26.04.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08J5/04(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B32B1/00-43/00											
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>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016年										
国際調査で使用了電子データベース（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 A	JP 5655976 B1（東レ株式会社）2014.12.05, 段落[0008]-[0009], [0017], [0019], [0036]-[0043], [0054]-[0059], [0063]-[0069], [0083]-[0127], [表1]-[表2] & US 2015/0344686 A, 段落 [0010]-[0017], [0029], [0031], [0048]-[0058], [0069]-[0073], [0077]-[0083], [0097]-[0167], [表1]-[表2], & EP 2949689 A1, & CN 104955883 A, & KR 10-2015-0113015 A	14-16 1-13, 17									
<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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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）		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 13.04.2016	国際調査報告の発送日 26.04.2016										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号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） 松岡 美和	4 F	5 8 1 5								
電話番号 03-3581-1101 内線 3430											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-541629 A (サイテク・テクノロジー・コーポレーション) 2013.11.14, 全文 & US 2012/0115388 A1, & EP 2637840 A, & CN 103237649 A, & KR 10-2013-0141522 A	1-17