



## 明 細 書

発明の名称： 繊維強化プラスチック成形材料及びその成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、高温環境下に置かれてもスプリングバックが抑制されており、かつ優れた耐熱性をも兼ね備えた繊維強化プラスチック成形品を得ることができる、繊維強化プラスチック成形材料及びその成形体に関するものである。

### 背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする熱可塑性繊維強化プラスチック（FRTP）は、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする繊維強化プラスチック（FRP）よりも高い生産性や使用済み材料のリサイクルが可能となることから、実用化に向けた技術開発が進められている。

[0003] しかし、CFRTPは、特に炭素繊維の短繊維を抄紙した不織布を強化繊維基材とした場合において、加熱プレスによる成形加工を行う際の予熱工程や成形加工後の脱型時などのマトリックス樹脂が軟化している状態では強化繊維基材が復元力により体積膨張を起こすため、樹脂の分解や成形体の表面性状の悪化、成形体中のボイド発生などの問題がある。また、実使用においては、周辺温度が成形加工温度近辺となると強化繊維基材の復元力を抑えきれず成形体に想定以上の寸法変化が起きてしまうという問題がある。

[0004] 先述した強化繊維基材の復元力はスプリングバックとも呼ばれ、その低減のためにガラス転移温度（ $T_g$ ）や融点が非常に高いスーパーエンジニアリングプラスチックをマトリックス樹脂として使用するとともに強化繊維との配合比を調整する方法（特許文献1）、マトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂として200℃における動的粘弾性測定による貯蔵弾性率が一定値以上のものを使用する方法（特許文献2）、マトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂にカーボンブラックなどを配合して樹脂の強度を向上させる方法（特許文献3）が検討されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2016-190955  
特許文献2：特開2014-95034  
特許文献3：WO2015/016252

### 発明の概要

- [0006] しかし、 $T_g$ や融点が非常に高いスーパーエンジニアリングプラスチックの使用は、非常に高い温度（300℃程度）での加工を要し、FRTPの製造に技術的困難を伴う。また、樹脂の高温時における弾性率を上げる手法では、マトリックス樹脂に使用する熱可塑性樹脂の $T_g$ もしくは融点を超える環境においては弾性率が低下するためにスプリングバックの抑制効果が不十分になるという課題がある。
- [0007] そこで本発明では、加工が困難であるスーパーエンジニアリングプラスチックを使用することがなく、先行文献1～3とは異なる手法によって、成形品を加工温度近辺で使用してもスプリングバックが抑制されたFRTPを得ることができる樹脂組成物の提供を目的とする。
- [0008] 本発明者らは、強化繊維基材に熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物を含浸した繊維強化プラスチック成形材料について、これを成形体としたときに前記繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂となる樹脂組成物が220℃以下の温度域において熔融粘度が10000Pa・s以上となるようなマトリックス樹脂組成物を使用することにより成形体が優れた耐熱性と寸法安定性を兼ね備えることを見出し、本発明に到達したものである。
- [0009] 本発明は、強化繊維基材に含浸されたのち繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂となる、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物であって、  
樹脂組成物全体の50wt%以上がフェノキシ樹脂を必須成分とする熱可塑性樹脂であり、  
レオメーターを用いて室温から280℃まで昇温後、再び室温まで降温したときの熔融粘度が220℃以下の温度域にて10000Pa・sを超えて

いることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物である。

[0010] マトリックス樹脂の30wt%から70wt%以下がフェノキシ樹脂（A）であり、残りがポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂からなる群のいずれか1種以上から選択される第2の熱可塑性樹脂（B-1～3）との混合物であることが好適である。

また、マトリックス樹脂として、熱可塑性樹脂と共に、エポキシ樹脂（C）を含むことも好適である。

マトリックス樹脂となる樹脂組成物が相互に反応性又は架橋性を示すことが好適である。

[0011] 本発明は、上記樹脂組成物を強化繊維基材に含浸した繊維強化プラスチック成形材料および、前記繊維強化プラスチック成型材料を成形してなる成形体である。

本発明の成形体は、成形加工時の温度と同じ熱環境下に10分間放置後、常温まで放冷した繊維強化プラスチックの厚みの変化率が0%より大きく10%未満であることが好適である。

[0012] 本発明の樹脂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は、成形加工後においても成形温度以上の環境におかれてもマトリックス樹脂の軟化が非常に小さく、強化繊維のスプリングバックが抑制されるため、高温環境下の機械強度の保持率が高く、成形品の変形も起きにくい。このため、特に自動車や航空・宇宙といった過酷な環境下にて使用される構造部材用のFRTP材料、特にCFRTP材料として有用である。

また、マトリックス樹脂がスーパーエンジニアリングプラスチックではない汎用的な樹脂材料で構成されているため、材料面や製造面において低コストとなる。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0014] 本発明の繊維強化プラスチック成形材料で用いられるマトリックス樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含む。マトリックス樹脂は、MT樹脂ともいう。

熱可塑性樹脂は、フェノキシ樹脂（別称：熱可塑性エポキシ樹脂）、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、酸無水物にて変性されたポリプロピレン樹脂などのポリオレフィンなどが例示される。特に、強化繊維基材との親和性と含浸性が良好であり、分子鎖末端に残存エポキシ基が存在するほか、側鎖の2級水酸基を架橋反応に利用しやすいフェノキシ樹脂が好ましく使用される。

マトリックス樹脂は、熱可塑性樹脂とともに、エポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂を併用することもできるが、マトリックス樹脂総重量に対して、熱可塑性樹脂が50wt%以上であり、好ましくは60~100wt%、より好ましくは75~100wt%である。なお、マトリックス樹脂中の熱可塑性樹脂が50wt%未満となると熱硬化性樹脂の影響が強くなり現れるようになるため、繊維強化プラスチック成形材料の成形加工時間が長くなることや成形体の靱性やリサイクル性が低下する。

[0015] 本発明の繊維強化プラスチック成形材料は、レオメーターを用いて室温から280℃まで昇温し、その後再度室温まで降温したときに測定されるマトリックス樹脂（樹脂組成物）の溶融粘度が、220℃以下の温度域にて、10000Pa・sを超えるものである。マトリックス樹脂の溶融粘度は、好ましくは12000Pa・s以上、より好ましくは15000Pa・s以上である。マトリックス樹脂の溶融粘度が10000以下であると、成形体が高温度環境下に晒されたときマトリックス樹脂が必要以上に軟化してしまい、強化繊維基材の反発力に対して流動してしまうためにスプリングバック現象が発生してしまう。

なお、本発明において溶融粘度が10000Pa・sを超えている温度を220℃以下の温度域としているが、これは成形したCFRPがおよそ200℃の環境下に晒されても耐熱性能に余裕をもたせるためである。もちろん、220℃以上でも溶融粘度が10000Pa・sを超えていれば本発明の効果は得られるが、およそ280℃が上限となろう。

また、溶融粘度の測定において室温から280℃まで昇温した際の220

℃に到達したときの溶融粘度 ( $\rho_{220+}$ ) と、降温時の220℃以下の温度域における溶融粘度の最小値 ( $\rho_{220\geq}$ ) とを比較したときに、溶融粘度 ( $\rho_{220\geq}$ ) が溶融粘度 ( $\rho_{220+}$ ) より大きいことが望ましい。さらに、マトリックス樹脂を構成する主たる樹脂成分単独（構成成分が等量の場合は熱物性が低い樹脂成分単独）でのガラス転移点+100℃または融点より-5℃において、本発明のマトリックス樹脂の溶融粘度 ( $\rho_{Tg+100}$ 、 $\rho_{Tm-5}$ ) が、前記マトリックス樹脂を構成する主たる樹脂単独の溶融粘度よりも高いことがより望ましい。

このように、マトリックス樹脂組成物の昇温、降温時の溶融粘度パラメータの大小が前記関係を満たすことにより、本発明の繊維強化プラスチック成形材料より得られた繊維強化プラスチック成形体が200℃もの高温環境下に置かれた場合であっても、たとえマトリックス樹脂が軟化してもその流動性が大きく抑制されているためにスプリングバック現象が起こりにくく、さらに繊維強化プラスチック成形体の寸法精度や機械物性を維持することができる。

[0016] 一方、本発明の繊維強化プラスチック成形材料で用いられるマトリックス樹脂用組成物は、室温から280℃まで昇温したときの溶融粘度の最小値が3000 Pa·s以下であることが成形加工の際に強化繊維基材に対してマトリックス樹脂を良好に含浸するために適する。溶融粘度の最小値は、好ましくは50~3000 Pa·sであり、より好ましくは100~2500 Pa·sである。

[0017] マトリックス樹脂は、熱可塑性樹脂を含み、上述した所定の溶融粘度挙動を示すものであれば、特に限定されるものではないが、お互いに反応性を有する2種以上の樹脂の混合物であることが好ましく、架橋性を有する2種以上の樹脂の混合物であることがより好ましい。

なお、マトリックス樹脂組成物の反応性の有無については、レオメーターにて樹脂組成物を280℃まで昇温したのちに、そのまま280℃にて30分以上保持した際の溶融粘度の増加の有無により判定することができる。

280℃保持期間中に2倍以上の溶融粘度上昇 ( $\Delta\rho$ ) を確認できる反応性を示すことが好ましい。より好ましくは、5倍以上の溶融粘度上昇を確認できる反応性である。

[0018] お互いに反応性を有する2種以上の樹脂の混合物とは、高分子鎖末端の残存反応基が反応した樹脂組成物であり、例えばフェノキシ樹脂とポリアミド樹脂の組合せが挙げられる。

フェノキシ樹脂 (A) とポリアミド樹脂 (B) はいずれも極性基を有する樹脂であり、高分子鎖末端にはフェノキシ樹脂 (A) は残留エポキシ基、ポリアミド樹脂 (B-1) であれば残留アミン若しくはカルボキシル基を有しており、両者をブレンドすると相容性が良好であることから両者がある程度反応していることが推測される。

[0019] フェノキシ樹脂 (A) とポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂及び芳香族ポリエステル樹脂からなる群のいずれか1種から選択される第2の熱可塑性樹脂 (B) の配合比率については、両者の合計を合計100質量%とした場合において、フェノキシ樹脂 (A) の割合を30~70質量%、第2の熱可塑性樹脂 (B) の割合を30~70質量%とするとよい。すなわち、(A) / (B) で表される配合比 (質量比) にて30/70~70/30の割合で配合するとよい。配合比 (A) / (B) は、好ましくは70/30~40/60、より好ましくは70/30~50/50である。配合比 (A) / (B) が70/30を超えてさらにフェノキシ樹脂 (A) の割合が高くなると第2の熱可塑性樹脂の配合による耐熱性の向上効果が見られなくなる。また、配合比 (A) / (B) が30/70未満になって第2の熱可塑性樹脂 (B) の割合が高くなるとフェノキシ樹脂の配合による剛性の向上が見られなくなるため、高温環境下での剛性が低下する。

[0020] フェノキシ樹脂とは、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。なお、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂、熱可塑性

エポキシ樹脂と呼ばれる樹脂は、フェノキシ樹脂の別の呼び名であって、本発明のフェノキシ樹脂に該当する。

[0021] フェノキシ樹脂の平均分子量は、質量平均分子量 ( $M_w$ ) として、通常 10,000~200,000 であるが、好ましくは 20,000~100,000 であり、より好ましくは 30,000~80,000 である。 $M_w$  が低すぎると FRTP 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、 $M_w$  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である。

[0022] 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、特に炭素繊維との濡れ性が低下する。

[0023] フェノキシ樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) は、65°C~160°C のものが適するが、好ましくは 70°C~150°C である。ガラス転移点が 65°C よりも低いと成形性は良くなるが、ブロッキングによる粉体もしくはペレットの貯蔵安定性の悪化やプリフォーム時のべたつき (タック性悪化) などの問題が生じる。160°C よりも高いと熔融粘度も高くなり成形性や強化繊維基材への充填性が劣り、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点は、示差走査熱量測定装置を用い、10°C/分の昇温条件で、20~280°C の範囲で測定し、セカンドスキャンのピーク値より求められる数値である。

フェノキシ樹脂の熔融粘度は、 $T_g$  (~160°C) 以上の温度域で 3,000 Pa·s 以下であることが好ましい。より好ましくは 500 Pa·s 以下、さらに好ましくは 300 Pa·s 以下である。一方、熔融粘度の下限は 10 Pa·s 以上であることが好ましく、50 Pa·s 以上であることがより好ましい。なお、フェノキシ樹脂は融点 ( $T_m$ ) を持たないため、熔融粘度は温度に応じて緩やかに変化する。

- [0024] フェノキシ樹脂としては、上述した所定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&マテリアル社製の商品名フェノートト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&マテリアル社製の商品名フェノートトFX-316）、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&マテリアル社製の商品名YP-70）、あるいは特殊フェノキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル社製の商品名フェノートトYPB-43C、FX293）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。
- [0025] 第2の熱可塑性樹脂（B）としては、ポリアミド樹脂（B-1）、ポリカーボネート樹脂（B-2）及びポリエステル樹脂（B-3）からなる群のいずれか1種から選択され、これらの混合物であってもよい。
- [0026] ポリアミド樹脂は、アミド結合の繰り返しにより主鎖が構成される熱可塑性樹脂であり、ラクタムの開環重合もしくはラクタム同士の共縮合重合、ジアミンとジカルボン酸との脱水縮合等により得られる。
- [0027] ポリアミド樹脂は、主鎖が脂肪族骨格からなるナイロンとも呼称される全脂肪族ポリアミド樹脂（例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン610など）、主鎖に芳香族が含まれる半脂肪族ポリアミド樹脂又は半芳香族ポリアミド樹脂（例えば、ナイロン6I、ナイロン6T、ナイロン9T、ナイロンM5T、ナイロンMXD6など）、及び主鎖が芳香族骨格のみで構成されるアラミドとも呼称される全芳香族ポリアミド樹脂〔ケブラー、ノーメックス（東レ・デュポン株式会社製）、トワロン、コーネックス（帝人株式会社製）〕がある。本発明においては、これらのいずれも使用することができるが、全脂肪族ポリアミド樹脂及び／又は半脂肪族（半芳香族）ポリアミド樹脂を使用することが好ましい。より好ましくは全脂肪族ポリアミド樹脂であり、最も好ましくは、 $\epsilon$ -カプロラクタムを開環重合して得られるナイロン6（ポリアミド6）と呼称される全脂肪族

ポリアミド樹脂であることが良い。

[0028] ポリアミド樹脂は、融点又はガラス転移点が180℃以上で、250℃以上の温度において溶融粘度が1,000 Pa・s以下であることが良い。好ましくは融点又はガラス転移点が200℃以上であり、200~350℃における溶融粘度が1000 Pa・s以下であるものを用いることがよい。

[0029] ポリアミド樹脂は、その重量平均分子量 (Mw) が10,000以上であることが望ましく、より望ましくは25,000以上である。Mwが10,000以上のポリアミド樹脂を使用することによって、成形体の良好な機械強度が担保される。

[0030] フェノキシ樹脂 (A) と配合されるポリカーボネート樹脂 (B-2) は、ジヒドロキシ化合物とホスゲン又は炭酸ジエステルと反応させて得られる熱可塑性樹脂である。

本発明において好ましく使用されるポリカーボネート樹脂は、常温において固形であり、280℃における溶融粘度が3,000 Pa・s以下であることが好ましく、より好ましくは2,000 Pa・s以下であり、さらに好ましくは1,500 Pa・s以下である。溶融粘度が3,000 Pa・sを超えると、成形加工時の樹脂の流動性が低下し、樹脂が十分行き渡らずにボイドの原因となるため好ましくない。

[0031] ポリカーボネート樹脂の中でも、2官能型エポキシ樹脂若しくはフェノキシ樹脂との相溶性を考慮すると、芳香族ジヒドロキシ化合物を原料として得られる芳香族ポリカーボネート樹脂が好ましい。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチ

ルフェニル) プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパンなどが挙げられる。これらは単独または2種類以上混合して使用することができる。

[0032] ポリカーボネート樹脂の重量平均分子量(Mw)は、特に制限はなく、成形体の機械強度の確保の観点から、10,000~250,000の範囲内であることが好ましく、15,000~200,000の範囲内がより好ましい。ポリカーボネート樹脂のMwが低すぎると、成形体の機械物性や耐熱性が劣るものとなる恐れがあり、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。

[0033] ポリカーボネート樹脂のガラス転移温度(Tg)は、200℃以下であるとよい。好ましくは140℃~170℃、より好ましくは145℃~165℃である。ポリカーボネート樹脂のTgが200℃よりも高いと、熔融粘度が高くなり、本実施の形態の樹脂組成物を、例えばFRPに応用する場合に強化繊維基材にボイドなどの欠陥なく含浸させることが難しくなる。一方、Tgの下限値については加工性に問題が生じなければ特に制限はないが、およそ140℃以上にするとよい。

ポリカーボネート樹脂の融点(Tm)に関しては、あまり明瞭なTmを示さないものの、200~300℃の範囲内が良く、好ましくは220~280℃、より好ましくは240~260℃である。融点が200℃未満であると、例えばFRPに応用する場合にフェノキシ樹脂の強化繊維基材への含浸

が不十分な状態で架橋反応が開始してしまう恐れがあり、300℃以上となると加工に際してより高温仕様の成形機が必要となる。

[0034] 本発明に適したポリエステル樹脂（B-3）は、ジカルボン酸化合物とジオールの重縮合によって得られる融点が200℃以上である芳香族ポリエステル樹脂であり、半芳香族ポリエステル樹脂であってもよい。

[0035] これらジカルボン酸化合物とジオールの重縮合体を構造単位とする芳香族ポリエステル樹脂として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートなどが挙げられ、共重合体としては、ポリプロピレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート／ナフタレートなどの芳香族ポリエステル樹脂などが挙げられるが、機械物性および耐熱性をより向上させる観点から、芳香族ジカルボン酸化合物と脂肪族ジオールの重縮合体を主構造単位とする重合体または共重合体が発明ではより好ましく、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸から選ばれたジカルボン酸化合物と、エチレングリコール、プロピレングリコールおよび1,4-ブタンジオールから選ばれた脂肪族ジオールの重縮合体を主構造単位とするポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコールなどの芳香族ポリエステル樹脂が特に好ましく、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート又はポリブチレンナフタレートが最も好ましい。

[0036] ポリエステル樹脂は、機械物性をより向上させる点で、重量平均分子量（

Mw) が8,000以上であることが好ましい。また、重量平均分子量(Mw)が500,000以下の場合、機械物性と成形加工性のバランスに優れるため、好ましい。重量平均分子量は、より好ましくは300,000以下、さらに好ましくは250,000以下である。

[0037] ポリエステル樹脂の融点又はガラス転移点は、200℃以上、好ましくは200～300℃以下、さらに好ましくは220～260℃である。融点が高いほど、耐熱性や強度・剛性が向上し易いが、あまり高いと、溶融させるために高温を要し、成形時に熱劣化し易くなったり、溶融時の粘度が高くなり、流動性が低下したりする。

溶融粘度は融点以上の温度において100～2000 Pa・sの範囲内にあることが好ましい。融点以上の温度における溶融粘度がこの範囲内にある芳香族ポリエステル樹脂を使用することによって繊維強化プラスチック成形材料の成形加工を行う際に連続繊維シートに樹脂組成物を過不足なく含浸することができる。

[0038] 架橋性を有する樹脂の混合物とは、主に高分子鎖の側鎖の反応性官能基を利用した3次元架橋構造の発現が可能な樹脂組成物であり、架橋剤の有無は問わない。このような樹脂組成物として例えば、フェノキシ樹脂(A)とエポキシ樹脂(C)と酸無水物(D)からなる組成物、フェノキシ樹脂(A)とポリカーボネート樹脂(B-2)からなる組成物、またはフェノキシ樹脂(A)とポリエステル樹脂(B-3)からなる組成物が例示される。

[0039] フェノキシ樹脂(A)、エポキシ樹脂(C)及び架橋剤(D)からなる組成物の場合、フェノキシ樹脂(A)は、側鎖の2級水酸基を利用して3次元架橋構造を形成させることができ、酸無水物やイソシアネート化合物、カプロラクタム等が架橋剤として知られている。

本発明の目的を達成するうえではフェノキシ樹脂(A)と架橋剤(D)のみでも構わないが、これらの配合時に樹脂組成物がゲル化しやすいこともあり、エポキシ樹脂(C)と架橋剤(D)を併用することが好ましい。

[0040] エポキシ樹脂(C)は、2官能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、新日鉄住金化学株式会社製エポトートYD-011、エポトートYD-7011、エポトートYD-900）、ビスフェノールFタイプエポキシ樹脂（例えば、新日鉄住金化学株式会社製エポトートYDF-2001）、ジフェニルエーテルタイプエポキシ樹脂（例えば、新日鉄住金化学株式会社製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、新日鉄住金化学株式会社製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、新日鉄住金化学株式会社製YSLV-120TE）、ヒドロキノタイプエポキシ樹脂（例えば、新日鉄住金化学株式会社製エポトートYDC-1312）、フェノールノボラックタイプエポキシ樹脂、（例えば、新日鉄住金化学株式会社製エポトート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、新日鉄住金化学株式会社製エポトートYDCN-701、エポトートYDCN-702、エポトートYDCN-703、エポトートYDCN-704）、アラル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、新日鉄住金化学株式会社製ESN-355）、トリフェニルメタン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、これらの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。

[0041] マトリックス樹脂組成物を粉体として保存するために、エポキシ樹脂（C）についても、さらに好ましくは、室温で固体であり、融点が75℃～145℃で、160℃における溶融粘度が1.0Pa・s以下である結晶性エポキシ樹脂が良い。1.0Pa・sを超えると、マトリックス樹脂組成物の強化繊維基材への充填性が劣り、得られる成形体の均質性に劣るため好ましくない。

なお、結晶性エポキシ樹脂は、その溶融粘度が固形エポキシ樹脂よりも遙かに低いため、結晶性エポキシ樹脂を配合することによりマトリックス樹脂の含浸性を向上させることができる。そのため、高溶融粘度のフェノキシ樹脂との併用に好適である。

[0042] エポキシ樹脂 (C) を、フェノキシ樹脂 (A) 100重量部に対して、5～85重量部となるように配合するとよい。好ましくは9～83重量部であり、より好ましくは10～70重量部である。エポキシ樹脂 (C) の配合量が85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。一方、エポキシ樹脂 (C) の配合量が5重量部未満になるとエポキシ樹脂の配合による効果が得られなくなり、マトリックス樹脂組成物の硬化物が160℃以上のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を発現しにくくなる。

[0043] 架橋剤 (D) は、フェノキシ樹脂の側鎖の2級水酸基と反応して3次元架橋構造をとるものであれば酸二無水物やイソシアネート化合物、カプロラクタム等、特に限定されるものではないが、架橋反応が進みすぎたり、架橋距離が短くなり樹脂組成物がゲル化しやすくなる恐れもあるため、エポキシ樹脂 (C) と併用することが望ましい。

このため、エポキシ樹脂 (C) との反応性も有し、かつ多官能体である酸二無水物が好ましい。特に、ピロメリット酸無水物や4、4'-オキシジフタル酸無水物、ビスフェノールAフジフタル酸無水物 (BisDA) などの芳香族酸二無水物は反応点が多くなり架橋密度を向上させることができ、架橋硬化物のT<sub>g</sub>が大きく向上することから特に好ましく使用される。

[0044] 架橋剤 (D) の配合量は、通常、フェノキシ樹脂 (A) の2級水酸基1モルに対して酸無水物基0.6～1.3モルの範囲である。好ましくは0.9～1.3モルの範囲、より好ましくは0.9～1.1モルの範囲である。酸無水物基の量が少なすぎるとフェノキシ樹脂 (A) の2級水酸基に対して反応性の酸無水物基が不足するため、架橋密度が低く剛性が劣り、多すぎるとフェノキシ樹脂 (A) の2級水酸基に対して酸無水物が過剰になり未反応の酸無水物が硬化特性や架橋密度に悪影響を与える。なお、架橋剤の酸無水物基 (COOH) によって直接フェノキシ樹脂を架橋するだけでなく、エポキシ樹脂を介してフェノキシ樹脂を架橋する2種類の形態が併存していると考えられ、架橋剤のCOOHはフェノキシ樹脂の2級OHとエポキシ樹脂のエポキシ基で

消費され、硬化物中に残存するCOOHはほぼ無いと想定される。

[0045] フェノキシ樹脂（A）とポリカーボネート樹脂（B-2）または芳香族ポリエステル樹脂（B-3）からなる組成物の場合、いずれも熱可塑性樹脂であるにもかかわらず、樹脂組成物を280℃以上、例えば280～320℃、好ましくは280～300℃の範囲内の温度に加熱することによって、不可逆的に硬化し、その後はほぼ不融となるという特徴的な挙動を示す。

この場合の硬化機構は、未だ明らかではないが、フェノキシ樹脂中に含まれる主に2級水酸基と、ポリカーボネート樹脂または芳香族ポリエステル樹脂のエステル基の間でエステル交換反応が生じ、2官能型エポキシ樹脂鎖若しくはフェノキシ樹脂鎖と、ポリカーボネート樹脂鎖の間に架橋を形成して3次元ネットワーク構造をとるために硬化するものと推測される。

[0046] 本発明の繊維強化プラスチック材料のマトリックス樹脂組成物は、その効果を損なわない範囲であれば、その他熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の他、有機溶媒、架橋剤、無機フィラー、体質顔料、着色剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、難燃剤、難燃助剤等も配合してよい。

[0047] 本発明は、本発明の樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させてマトリックス樹脂とした強化繊維プラスチック成形材料（以下、「プリプレグ」と呼ぶ。）も含む。

[0048] マトリックス樹脂組成物となる樹脂組成物が含浸される強化繊維基材は、その材質に特に制限はなく、例えば、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、金属繊維、バサルト繊維などの無機または有機繊維が使用でき、これらは1種または2種以上を併用してもよい。中でも、比強度、比剛性が高く軽量化効果の観点から、PAN系、ピッチ系の炭素繊維が好ましく用いられる。

また、強化繊維は、連続繊維による一方向強化繊維基材や平織り、綾織り等のクロス材であってもよいし、不連続な強化繊維による不織布であってもよい。一般的にスプリングバック現象は、不連続な強化繊維、例えば短繊維を用いた不織布基材にて顕著に見られるが、連続繊維を使用した基材でも多

数のプリプレグを積層して加圧成形を行った場合などでは、不織布基材の場合と同様のスプリングバック現象が起こる。

[0049] 強化繊維基材のサイジング処理は任意で構わない。本発明の樹脂組成物は強化繊維との親和性が良好なため、サイジング処理を行わなくともマトリックス樹脂と強化繊維とが強固に接着するが、配合する樹脂種に合わせて最適なサイジング剤にて処理された強化繊維基材を使用することもできる。

[0050] 本発明のFRP成形用材料は、公知の方法を用いて強化繊維基材にマトリックス樹脂となる樹脂組成物を付着もしくは含浸するが、その際には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例えば連続繊維からなる強化繊維基材にフィルム化した樹脂組成物を溶融含浸する方法（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（コミングル法）、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、紛体塗装法）が挙げられる。なかでもコミングル法およびパウダーコーティング法は、FRP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FRP成形用材料が得られるのでより好ましい方法である。

また、強化繊維が短繊維である場合は、不織布の状態に加工した強化繊維基材に樹脂組成物を粉末もしくは溶融状態、エマルジョンとして含浸させる方法や、短繊維を樹脂組成物の粉末もしくは短繊維と一緒に攪拌混合しながら堆積もしくは集成してプリプレグ化する方法が挙げられる。

[0051] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を使用したFRP成形用材料におけるマトリックス樹脂の付着量（樹脂割合：RC）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。RCが50%を超えるとFRPの引張・曲げ弾性率等の機械物性が低下してしまい、10%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。

[0052] 本発明の熱可塑性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、オートクレーブ成形や金型を使用した熱プレス成形等の各種成形法を適宜選択して実施することができる。

[0053] 加熱加圧成形での成形温度は、例えば160～260℃、好ましくは180℃～250℃、より好ましくは180℃～240℃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30～60分で行うことができる。

[0054] 本発明の繊維強化プラスチック成形材料から得られるFRTP成形体は、300℃近い熱を受けてもほとんど変形しなくなり、高温における剛性が大きく向上することから、発熱の大きい電気・電子機器のための筐体や部品だけでなく、エンジンカバーなどのより高い耐熱性を要する自動車や産業機器のための成形部品として、広く好適に使用することが可能である。

## 実施例

[0055] 以下に実施例を示し、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、実施例及び比較例における各種物性の試験及び測定方法は、以下のとおりである。

[0056] 平均粒子径（D50）

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。

## [0057] 溶融粘度

( $\rho_{220\geq}$ 、 $\rho_{min}$ の測定)

レオメータ (Anton Paar社製) を用いて、150mm四方で厚み0.4mmのフィルム状に加工したマトリックス樹脂用組成物 (MT樹脂) を平行プレートに挟み、5°C/minで昇温、次いで降温しながら、周波数: 1Hz、負荷ひずみ: 0.2%の条件にて、室温~280°Cにおける昇温時及び280°Cから70°Cまでの降温時のMT樹脂の各種溶融粘度を測定した。

表1中、「 $\rho_{220\geq}$ 」は、降温時の220°C以下の温度域における溶融粘度の最小値を示し、「 $\rho_{(220+)}$ 」は、室温から280°Cまで昇温した際の220°Cに到達したときの溶融粘度を示し、「 $\rho_{min}$ 」は、昇温時の溶融粘度の最小値を示す。

( $\rho_{Tg+100}$ 、 $\rho_{Tm-5}$ の測定)

レオメータ (Anton Paar社製) を用いて、プリプレグのプレス成形加工時に染み出したマトリックス樹脂用組成物の粉砕物約100mgを平行プレートに挟み、5°C/minで昇温しながら、周波数: 1Hz、負荷ひずみ: 0.2%の条件にて、室温~280°Cにおける昇温時の各種溶融粘度を測定した。

表1中、「 $\rho_{(Tg+100)}$ 」は、樹脂組成物の主成分となる樹脂のガラス転移点+100°Cにおける溶融粘度を示し、「 $\rho_{(Tm-5)}$ 」は、樹脂組成物の主成分となる樹脂の融点-5°Cにおける溶融粘度を示す。

## [0058] 反応性の確認

レオメータ (Anton Paar社製) を用いて、粉末状のマトリックス樹脂用組成物 (MT樹脂) を平行プレートに挟み、5°C/minで280°Cまで昇温し、その後30分間280°Cに保持しながら周波数: 1Hz、負荷ひずみ: 0.2%の条件にて、MT樹脂の溶融粘度を測定した。表1に示した測定結果 ( $\Delta\rho$ ) の凡例は以下のとおりである。なお、基準溶融粘度は、280°C到達時点の溶融粘度である。

◎：280℃保持期間中に5倍以上の溶融粘度上昇が確認。

○：280℃保持期間中に2倍以上の溶融粘度上昇を確認

△：280℃保持期間中に2倍未満の溶融粘度上昇を確認

×：280℃保持期間で溶融粘度がほとんど上昇しなかった。

#### [0059] ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)

マトリックス樹脂用組成物を金型にて圧縮成形し、ダイヤモンドカッターを使用して厚さ2mm、直径6mmのサイズの試験片を切り出した。試験片は、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、25～280℃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。

#### [0060] 融点 (T<sub>m</sub>)

JIS K 7121 : 1987 プラスチックの転移温度測定方法に基づき、示差走査熱量測定装置 (DSC) を用いて測定した。

#### [0061] スプリングバック (S/B) 性評価

成形品のスプリングバックは、大気オープン中で200℃、30分の熱履歴を受けた後の成形品と、25℃における成形品の厚みの変化量にて判定した。

厚み測定はマイクロメーターを用いて3箇所行った平均値を使用し、下記式にてスプリングバック量を算出した。

$$S/B \text{ 量 } (\%) = \text{熱履歴後の成形体寸法厚み} / 25^\circ\text{Cの成形体厚み} \times 100$$

#### [0062] FRP曲げ試験

JIS K 7074 : 1988 繊維強化プラスチックの曲げ試験方法に準拠して、得られた金属-FRP複合体の機械物性 (曲げ強度及び曲げ弾性率) を測定した。

成形後の厚みが1.0mmとなるようにFRP成形用材料を積層し、各実施例・比較例に示す条件で加熱圧着した。次いでダイヤモンドカッターを用いて幅15mm、長さ60mmに整形することによって、曲げ試験用FRP

複合体のサンプルを作製した。

なお、測定に際しては、前処理としてサンプルを220℃に設定した大気オーブンに10min静置したのち取り出し、室温まで放冷することを行っている。

[0063] 荷重たわみ温度の測定

JIS K 7191 プラスチック-荷重たわみ温度の求め方を参考に、試験片となる繊維強化プラスチックの荷重たわみ温度を測定した。

[0064] 熱可塑性樹脂組成物を構成する樹脂成分を下記に示す。

フェノキシ樹脂 (A)

フェノトートYP-50S (新日鉄住金化学製ビスフェノールA型、 $M_w = 40,000$ 、水酸基当量 $= 284 \text{ g/eq}$ )、250℃における溶融粘度 $= 90 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

ポリアミド樹脂 (B-1)

CM1017 (東レ製、ポリアミド6)、250℃における溶融粘度 $= 125 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_m = 225^\circ\text{C}$

ポリカーボネート樹脂 (B-2)

ユーピロンS3000F (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製、 $M_w = 36,000$ )、280℃における溶融粘度 $= 1,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_g = 160^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 230 \sim 260^\circ\text{C}$

芳香族ポリエステル樹脂 (B-3)

NEH-2070 (ユニチカ社製、ポリエチレンテレフタレート)、270℃における溶融粘度 $= 914 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $T_g = 77^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 250^\circ\text{C}$

エポキシ樹脂 (C)

YSLV-80XY (新日鉄住金化学株式会社製テトラメチルビスフェノールF型、エポキシ当量 $= 192$ 、 $T_m = 72^\circ\text{C}$ )

架橋剤 (D)

BisDA (ビスフェノールA、ジフタル酸無水物、酸無水物当量 $: 260$ 、融点 $: 184^\circ\text{C}$ 、SABIC社)

## [0065] 作成例 1

YP-50S 50重量部及びS3000F 50重量部を準備し、それぞれ粉砕、分級して平均粒子径D50が100 $\mu$ m以下である粉体にしたものを、乾式粉体混合機によってドライブレンドすることによって樹脂組成物E1を調製した。

## [0066] 作成例 2

YP-50S 77重量部及びYSLV-80XY 23重量部を準備し、それぞれ粉砕、分級して平均粒子径D50が100 $\mu$ m以下である粉体に、BisDAをYP-50Sの水酸基当量に対して1.0等量となるように配合して、乾式粉体混合機を用いてドライブレンドすることによって樹脂組成物E2を調製した。

## [0067] 作成例 3

YP-50S 50重量部、及びCM1017 50重量部を準備し、それぞれ粉砕、分級して平均粒子径D50が100 $\mu$ m以下である粉体にしたものを、乾式粉体混合機（愛知電気社製、ロッキングミキサー）によってドライブレンドすることによって樹脂組成物E3を調製した。

## [0068] 作成例 4

YP-50S 70重量部、及びNEH-2070 30重量部を準備し、それぞれ粉砕、分級して平均粒子径D50が100 $\mu$ m以下である粉体にしたものを、乾式粉体混合機（愛知電気社製、ロッキングミキサー）によってドライブレンドすることによって樹脂組成物E4を調製した。

## [0069] 実施例 1

マトリックス用の樹脂として樹脂組成物E1の短繊維状樹脂繊維（繊維径29 $\mu$ m、平均繊維長50mm）と、強化繊維として短繊維状炭素繊維（三菱ケミカル社製、TR50S、繊維径7 $\mu$ m、平均繊維長50mm）を準備し、混合比率を50/50とした。これらを混合したものを前処理機に投入し、前処理工程を経てカード機に投入して、樹脂組成物E2の短繊維状樹脂繊維と短繊維状炭素繊維とが均一に混合したウェブを作製した。このウェブ

をニードルパンチ法で交絡一体化させて、厚み7mmのランダムマットからなるCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは5枚重ねで積層され、280℃に加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。

#### [0070] 実施例2

作成例1で得た樹脂組成物E1を、サイジング剤を除去したSA3202（サカイオーベックス株式会社製、平織りの開繊炭素繊維クロス材）を強化繊維基材として、静電場において、電荷60kV、吹き付け空気量60L/minの条件で、成形後のVfが60%となるように粉体塗装を行った。その後、オーブンで250℃、3分間加熱溶融させて樹脂組成物を炭素繊維に熱融着させ、厚みが0.9mmであり、樹脂割合（RC）は30%のCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは、280℃に加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。

#### [0071] 実施例3

マトリックス用の樹脂として作成例2で得た樹脂組成物E2と、強化繊維としてリサイクル炭素繊維（アイカーボン株式会社製、平均繊維長50mm）を利用しニードルパンチ法で作成した短繊維状炭素繊維基材製（目付量400g/m<sup>2</sup>）を準備し、粉体塗工装置を用いて、電荷60kV、吹き付け空気量60L/minの条件で、成形後のVfが60%となるように粉体塗装を行った。その後、オーブンで250℃、3分間加熱溶融させて樹脂組成物を炭素繊維に熱融着させ、厚み7mmのランダムマットからなるCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは5枚重ねで積層され、240℃に加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。

#### [0072] 実施例4

作成例2で得た樹脂組成物E2を、サイジング剤を除去したSA3202を強化繊維基材として、静電場において、電荷60kV、吹き付け空気量60L/minの条件で、成形後のVfが60%となるように粉体塗装を行った。その後、オーブンで250℃、3分間加熱溶融させて樹脂組成物を炭素繊維に熱融着させ、厚みが0.9mmであり、樹脂割合(RC)は30%のCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは、200℃に加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。

#### [0073] 実施例5

作成例1で得た樹脂組成物E1を、サイジング剤を除去したSA3202を強化繊維基材として、静電場において、電荷60kV、吹き付け空気量60L/minの条件で、成形後のVfが60%となるように粉体塗装を行った。その後、オーブンで250℃、3分間加熱溶融させて樹脂組成物を炭素繊維に熱融着させ、厚みが0.9mmであり、樹脂割合(RC)は30%のCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは、280℃に加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。得られたCFRP成形体X1に対し、冷却後、機械的強度(破断点応力及び弾性率)の測定を行った。その結果を表2に示した。

#### [0074] 実施例6

作成例4で得た樹脂組成物E4を、サイジング剤を除去したSA3202を強化繊維基材として、静電場において、電荷60kV、吹き付け空気量60L/minの条件で、成形後のVfが60%となるように粉体塗装を行った。その後、オーブンで270℃、3分間加熱溶融させて樹脂組成物を炭素繊維に熱融着させ、厚みが0.9mmであり、樹脂割合(RC)は30%のCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは、270℃に加熱したプレス機で、2MPaで15分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。得られたCFR

P成形体X1に対し、冷却後、機械的強度（破断点応力及び弾性率）の測定を行った。その結果を表2に示した。

[0075] 比較例1

D50が100 $\mu$ m以下となるように粉碎・分級したYP-50Sを単独で使用したこと以外は、実施例1と同様にして、厚みが0.9mmであり、樹脂割合（RC）は30%のCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは、280 $^{\circ}$ Cに加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。得られたCFRP成形体X1に対し、冷却後、機械的強度（破断点応力及び弾性率）の測定を行った。その結果を表2に示した。

[0076] 比較例2

D50が100 $\mu$ m以下となるように粉碎・分級したYP-50Sをサイジング剤除去したSA3202を強化繊維基材として、静電場において、電荷60kV、吹き付け空気量60L/minの条件で、成形後のVfが60%となるように粉体塗装を行った。その後、オーブンで250 $^{\circ}$ C、3分間加熱溶解させて樹脂組成物を炭素繊維に熱融着させ、厚みが0.9mmであり、樹脂割合（RC）は30%のCFRPプリプレグを作製した。

得られたCFRPプリプレグは、280 $^{\circ}$ Cに加熱したプレス機で、5MPaで10分間プレスすることでCFRP成形体を作製した。得られたCFRP成形体X1に対し、冷却後、機械的強度（破断点応力及び弾性率）の測定を行った。その結果を表2に示した。

[0077] 比較例3

樹脂組成物E2の代わりに、D50が100 $\mu$ m以下となるように粉碎・分級したCM1017を単独で用いたこと以外は、実施例2と同様にして、樹脂割合（RC）が30%のCFRTPプリプレグ及びCFRTP成形体を作製し、機械的強度（破断点応力及び弾性率）の測定を行った。

[0078]

[表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	比較例 1	比較例 2	比較例 3
フェキシ樹脂 (A)	50	50	77	77	50	50	100	100	—
ポリアミド (B-1)	—	—	—	—	50	—	—	—	—
ポリカーボネート (B-2)	50	50	—	—	—	—	—	—	100
芳香族ポリエステル樹脂 (B-3)	—	—	23	23	—	50	—	—	—
エポキシ樹脂 (C)	—	—	23	23	—	—	—	—	—
架橋剤 (D)	—	—	1.0	1.0	—	—	—	—	—
強化繊維基材	短繊維	連続繊維	短繊維	連続繊維	連続繊維	連続繊維	短繊維	連続繊維	連続繊維
ガラス転移点	—	クロス	—	クロス	クロス	クロス	—	クロス	クロス
融点 / °C	120	120	120	181	84	—	85	85	160
溶解粘度 / Pa·s	—	—	—	—	221	—	—	—	—
MT 樹脂	15000	15000	818000	818000	15200	12700	2422	2422	14800
MT 樹脂	8370	8370	48700	48700	6160	11700	2080	2080	15300
MT 樹脂	550	550	537	537	15	299	476	476	711
MT 樹脂	60700	60700	2700000	2700000	33700	14600	11900	11900	1800
MT 樹脂	—	—	—	—	6160	5850	—	—	—
MT 樹脂	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×	×
S/B	8.4	1.47	2.6	0.19	2.7	1.06	841.5	12.7	12.3
Vf	40	60	30	60	60	60	40	60	60
曲げ強度	231	712	355	1064	461	903	測定不能	181	364
曲げ弾性率	16	55	16	53	53	76	測定不能	86	47
荷重たわみ温度	> 300	> 300	> 300	163	206	160	100	115	145

[0079] 本発明の樹脂組成物をマトリックス樹脂として作成されたCFRPは、その構成材料を単独で使用した場合に比べると、高温環境下に置かれてもスプリングバック量が小さく、かつ荷重たわみ温度も高くなっていることが表1に示す結果から明らかである。

このように、CFRPのマトリックス樹脂となる樹脂組成物の熔融粘度パラメータを請求項の範囲となるようにすることで熱可塑性樹脂を主成分としながらも加工温度以上での高い耐熱性を発現させることができ、スーパーエンブラなどの高温加工が必要な高耐熱樹脂ではなくともそれに匹敵する性能を示すことから、熱間での耐熱性や機械強度が要求される自動車材料や航空宇宙分野において加工やコスト面などにおいて有用な材料として使用できる。

#### 産業上の利用可能性

[0080] 本発明の樹脂組成物は、自動車や航空・宇宙といった過酷な環境下にて使用される構造部材用のFRTP材料、特にCFRTP材料として有用である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維基材に含浸されたのち繊維強化プラスチックのマトリックス樹脂となる、熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物であって、  
樹脂組成物全体の50wt%以上がフェノキシ樹脂を必須成分とする熱可塑性樹脂であり、  
レオメーターを用いて室温から280℃まで昇温後、再び室温まで降温したときの熔融粘度が220℃以下の温度域にて10000Pa・sを超えていることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項2] マトリックス樹脂がフェノキシ樹脂(A)を30wt%以上70wt%以下含み、残りがポリアミド樹脂(B-1)、ポリカーボネート樹脂(B-2)及びポリエステル樹脂(B-3)からなる群のいずれか1種以上から選ばれる第2の熱可塑性樹脂(B-1~3)との混合物である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項3] マトリックス樹脂として、熱可塑性樹脂と共に、エポキシ樹脂(C)を含む請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項4] マトリックス樹脂となる樹脂組成物が相互に反応性又は架橋性を示す請求項1の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させた繊維強化プラスチック成形材料。
- [請求項6] 請求項5に記載の繊維強化プラスチック成形材料を成形してなる成形体。
- [請求項7] 成形加工時の温度と同じ熱環境下に10分間放置後、常温まで放冷した繊維強化プラスチックの厚みの変化率が0%より大きく10%未満である請求項5に記載の成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002152

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08J 5/04</i>(2006.01)i; <i>C08J 5/24</i>(2006.01)i; <i>C08K 7/02</i>(2006.01)i; <i>C08L 67/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 69/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 71/10</i>(2006.01)i; <i>C08L 77/00</i>(2006.01)i  FI: C08J5/04 CFD; C08L69/00; C08L77/00; C08L67/00; C08K7/02; C08L71/10; C08J5/24</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J5/04-5/10; C08J5/24; B29B11/16; B29B15/08-15/14; B29C70/00-70/88; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/196617 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 01 October 2020 (2020-10-01) claims 1, 7-8, paragraphs [0059], [0064], [0120], [0122], [0124], [0133], [0135], [0136]	1-7
X	JP 2019-048460 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 28 March 2019 (2019-03-28) claims 1, 6, paragraphs [0065]-[0096]	1, 3-7
A		2
X	JP 2019-119213 A (NIPPON STEEL CORP.) 22 July 2019 (2019-07-22) claims 2-3, paragraphs [0201], [0202]	1-7
X	WO 2019/189820 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) claim 1, paragraphs [0070], [0072]	1-2, 4-7
A		3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>28 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 April 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002152

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2021/200793 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 07 October 2021 (2021-10-07)	1-2, 4-7
P, A	claims, examples	3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/002152**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/196617	A1	01 October 2020	TW 202100650	A
JP	2019-048460	A	28 March 2019	US 2018/0079879	A1
				claims 1, 6, examples	
				WO 2016/152856	A1
				EP 3275923	A1
				TW 201706476	A
				CN 107428970	A
				KR 10-2017-0131442	A
JP	2019-119213	A	22 July 2019	US 2021/0187908	A1
				claims 2-3, example 3	
				WO 2019/132043	A1
				EP 3733402	A1
				KR 10-2020-0044881	A
				CN 111526984	A
WO	2019/189820	A1	03 October 2019	US 2021/0024714	A1
				claim 1, example 3	
				EP 3778776	A1
				CN 111971343	A
				KR 10-2020-0139141	A
				TW 202003688	A
WO	2021/200793	A1	07 October 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J 5/04(2006.01)i; C08J 5/24(2006.01)i; C08K 7/02(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 71/10(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i FI: C08J5/04 CFD; C08L69/00; C08L77/00; C08L67/00; C08K7/02; C08L71/10; C08J5/24</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J5/04-5/10; C08J5/24; B29B11/16; B29B15/08-15/14; B29C70/00-70/88; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14</p> <p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>X</td> <td>WO 2020/196617 A1（日鉄ケミカル&amp;マテリアル株式会社）01.10.2020（2020 - 10 - 01） 請求項1,7-8, [0059], [0064], [0120], [0122], [0124], [0133], [0135]-[0136]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-048460 A（日鉄ケミカル&amp;マテリアル株式会社）28.03.2019（2019 - 03 - 28） 請求項1,6, [0065]-[0096]</td> <td>1,3-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-119213 A（日本製鉄株式会社）22.07.2019（2019 - 07 - 22） 請求項2-3, [0201]-[0202]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2019/189820 A1（日鉄ケミカル&amp;マテリアル株式会社）03.10.2019（2019 - 10 - 03） 請求項1, [0070], [0072]</td> <td>1-2,4-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3</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	X	WO 2020/196617 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）01.10.2020（2020 - 10 - 01） 請求項1,7-8, [0059], [0064], [0120], [0122], [0124], [0133], [0135]-[0136]	1-7	X	JP 2019-048460 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）28.03.2019（2019 - 03 - 28） 請求項1,6, [0065]-[0096]	1,3-7	A		2	X	JP 2019-119213 A（日本製鉄株式会社）22.07.2019（2019 - 07 - 22） 請求項2-3, [0201]-[0202]	1-7	X	WO 2019/189820 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）03.10.2019（2019 - 10 - 03） 請求項1, [0070], [0072]	1-2,4-7	A		3
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 2020/196617 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）01.10.2020（2020 - 10 - 01） 請求項1,7-8, [0059], [0064], [0120], [0122], [0124], [0133], [0135]-[0136]	1-7																					
X	JP 2019-048460 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）28.03.2019（2019 - 03 - 28） 請求項1,6, [0065]-[0096]	1,3-7																					
A		2																					
X	JP 2019-119213 A（日本製鉄株式会社）22.07.2019（2019 - 07 - 22） 請求項2-3, [0201]-[0202]	1-7																					
X	WO 2019/189820 A1（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）03.10.2019（2019 - 10 - 03） 請求項1, [0070], [0072]	1-2,4-7																					
A		3																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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										
* 引用文献のカテゴリー	“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																						
“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	“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																						
“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	“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																						
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																						
“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																							
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																						
28.03.2022	12.04.2022																						
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																						
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	深谷 陽子 4F 4516																						
	電話番号 03-3581-1101 内線 3430																						

C. 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
P, X	WO 2021/200793 A1 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) 07.10.2021 (2021 - 10 - 07)	1-2, 4-7
P, A	請求の範囲, 実施例	3

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/JP2022/002152

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/196617	A1	01.10.2020	TW	202100650	A	
JP	2019-048460	A	28.03.2019	US	2018/0079879	A1	
				Claim1,6, Examples			
				WO	2016/152856	A1	
				EP	3275923	A1	
				TW	201706476	A	
				CN	107428970	A	
				KR	10-2017-0131442	A	
JP	2019-119213	A	22.07.2019	US	2021/0187908	A1	
				Claim2-3, Example3			
				WO	2019/132043	A1	
				EP	3733402	A1	
				KR	10-2020-0044881	A	
				CN	111526984	A	
WO	2019/189820	A1	03.10.2019	US	2021/0024714	A1	
				Claim1, Example3			
				EP	3778776	A1	
				CN	111971343	A	
				KR	10-2020-0139141	A	
				TW	202003688	A	
WO	2021/200793	A1	07.10.2021	(ファミリーなし)			