

(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
2021年2月25日(25.02.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/033423 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/024600
- (22) 国際出願日: 2020年6月23日(23.06.2020)
- (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 2019-149960 2019年8月19日(19.08.2019) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(71) 出願人: 森本 明夫 (MORIMOTO Akio) [JP/JP]; 〒6520813 兵庫県神戸市兵庫区兵庫町2-2-15 Hyogo (JP). 古庄 直之 (FURUSHO Naoyuki) [JP/JP]; 〒3998501 長野県北安曇郡松川村5722-31 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 坂田 一郎 (SAKATA Ichiro); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 古月 文志 (FUGETSU Bunshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 植木 貴之 (UEKI Takayuki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 柳野 隆生, 外 (YANAGINO Takao et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原1-15-1、ノスクマードビル Osaka (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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: CARBON FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化複合材料

(57) Abstract: The present invention can inexpensively provide a carbon fiber-reinforced composite material that has excellent mechanical characteristics, via a carbon fiber-reinforced composite material comprising carbon fibers and a thermosetting resin composition. The thermosetting resin composition is a cured product from a liquid composition that contains an unsaturated polyester, a curing agent, a polymerization initiator, and a nanocarbon/nanocellulose composite containing a functional group-modified nanocarbon and nanocellulose. The nanocarbon/nanocellulose composite is dispersed in the thermosetting resin composition, and the thermosetting resin composition contains 0.05-15 weight% of the nanocarbon/nanocellulose composite. The carbon fiber-reinforced composite material has a maximum stress in a tensile test according to JIS K 7164 of at least 410 N/mm² and a maximum stress in a three-point bending test according to JIS K 7171 of at least 310 N/mm².

(57) 要約: 炭素繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含む炭素繊維強化複合材料であって、前記熱硬化性樹脂組成物が、不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤、及び、官能基で修飾されたナノカーボンとナノセルロースを含むナノカーボン/ナノセルロース複合体を含む液状組成物の硬化物であり、前記熱硬化性樹脂組成物には、前記ナノカーボン/ナノセルロース複合体が分散されており、前記ナノカーボン/ナノセルロース複合体は、前記熱硬化性樹脂組成物中0.05~15重量%含まれ、前記炭素繊維強化複合材料の、JIS K 7164に準拠した引張試験の最大点応力が410 N/mm²以上、JIS K 7171に準拠した3点曲げ試験の最大点応力が310 N/mm²以上である、炭素繊維強化複合材料により、優れた機械的特性を有する炭素繊維強化複合材料を安価に提供することができる。

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：炭素繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維強化複合材料に関するものである。

背景技術

[0002] 炭素繊維とマトリックス樹脂とを組み合わせた炭素繊維強化複合材料は、軽量でありながら強度、剛性、寸法安定性等に優れることから、スポーツ用具、飛行機、自動車等で使用されている。しかし、この種の複合材料は、炭素繊維の配列方向の物性とそれ以外の方向の物性に大きな差が存在すること、複合材料の耐衝撃性は炭素繊維とマトリックス樹脂との層間靱性に支配されること、マトリックス樹脂の靱性が低いため炭素繊維の配列方向以外からの応力に対し、破壊され易い性質を有することが知られている。また、このように破壊された場合に、マトリックス樹脂が飛散して、破片による二次的被害が生じる可能性がある。

[0003] この改善策として、炭素繊維とマトリックス樹脂との界面接着性に優れ、炭素繊維強化複合材料に高度の靱性を発現させるサイジング剤塗布炭素繊維を用いて炭素繊維強化複合材料を作製することが提案されている（特許文献1）。

[0004] また、炭素繊維強化複合材料の安定的ないし均一的な機械的強度の増加効果を得る目的で、ナノカーボンと官能基で修飾されたナノセルロースを含むナノカーボン複合体が提案されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-119936号公報

特許文献2：特開2017-110114号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の発明では、数平均繊維径が1～1000nmであるナノセルロースおよびエポキシ基を有する化合物を含むサイジング剤が塗布された炭素繊維を用いるが、サイジング剤を炭素繊維に固着させるために炭素繊維を前処理する必要がある。このような処理を行うと、炭素繊維の強度が低下する恐れがある。また、このような処理工程が必要になり、製造コストが高くなる。また、特許文献2には、カーボンナノチューブと官能基で修飾されたナノセルロースを含むカーボンナノチューブ複合体は開示されているが、これを用いて複合材料を作製したことは開示されていない。

[0007] そこで、本発明の目的は、優れた機械的特性を有する炭素繊維強化複合材料を安価に提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前述の課題解決のために鋭意検討を行った。その結果、ナノカーボン、特に酸化グラフェンおよびナノセルロースの複合体を所定の熱硬化性樹脂と組み合わせて用いることで、優れた機械的特性を有する炭素繊維強化複合材料が簡便に得られることを見出し、本発明を完成させた。本発明の要旨は以下のとおりである。

[0009] (1) 炭素繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含む炭素繊維強化複合材料であって、

前記熱硬化性樹脂組成物が、不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤、及び、官能基で修飾されたナノカーボンとナノセルロースを含むナノカーボン／ナノセルロース複合体を含む液状組成物の硬化物であり、

前記熱硬化性樹脂組成物には、前記官能基で修飾されたグラフェンとナノセルロース複合体が分散されており、

前記ナノカーボン／ナノセルロース複合体は、前記熱硬化性樹脂組成物中0.05～15重量%含まれ、

前記炭素繊維強化複合材料の、JIS K 7164に準拠した引張試験の最大点応力が410N/mm²以上、JIS K 7171に準拠した3点

曲げ試験の最大点応力が 310 N/mm^2 以上である、炭素繊維強化複合材料。

(2) 前記ナノカーボンがグラフェンである、前記(1)の炭素繊維強化複合材料。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、優れた機械的特性を有する炭素繊維強化複合材料を安価に提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施形態に係る炭素繊維強化複合材料は、炭素繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含む。前記熱硬化性樹脂組成物は、不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤、及び、官能基で修飾されたナノカーボンとナノセルロースを含むグラフェン／ナノセルロース複合体（以下、「ナノカーボン／セルロース複合体」と称する。）を含む液状組成物の硬化物である。熱硬化性樹脂組成物には、前記ナノカーボン／セルロース複合体が分散されている。ナノカーボン／セルロース複合体は、前記熱硬化性樹脂組成物中 $0.05\sim 15$ 重量％含まれる。前記炭素繊維強化複合材料の、JIS K 7164に準拠した引張試験の最大点応力が 410 N/mm^2 以上、JIS K 7171に準拠した3点曲げ試験の最大点応力が 310 N/mm^2 以上である。

[0012] このように、特定成分を含有する液状組成物を硬化させた硬化物と炭素繊維とを組み合わせることで、上記のように機械的強度が優れる理由は必ずしも明らかではないが、(i)炭素繊維とマトリックス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂との接着性が向上する、(ii)ナノカーボン／セルロース複合体が液状組成物中で均一に分散して存在することで、不飽和ポリエステルと液状硬化剤とが反応する過程で、生成する不飽和ポリエステル樹脂と相互作用して、不飽和ポリエステル樹脂中に連続したナノカーボン／セルロースネットワーク構造を形成する、等が考えられる。また、(ii)の作用により、機械的強度の向上に加えて、マトリックス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂の破壊特性も改善され、破壊時の破片の飛散が抑制されると考えられる。

- [0013] 不飽和ポリエステルは、 α 、 β -不飽和二塩基酸若しくはその無水物からなる酸成分、又は、 α 、 β -不飽和二塩基酸若しくはその無水物及び飽和二塩基酸若しくはその無水物からなる酸成分と、多価アルコールと、を重縮合して得られ、分子主鎖中に不飽和結合とエステル結合を有する高分子化合物である。不飽和ポリエステルは、単独重合性に乏しいため、硬化剤と共重合させることで、硬化樹脂が得られる。本発明では、この硬化樹脂を、不飽和ポリエステル樹脂と称する。
- [0014] α 、 β -不飽和二塩基酸及びその無水物としては、一般的に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘット酸及びこれらの酸無水物等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせて用いてもよい。
- [0015] 飽和二塩基酸及びその無水物としては、一般的に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸及びこれらの酸無水物等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせて用いてもよい。
- [0016] 多価アルコールとしては、一般的に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロピル-3-ヒドロキシ-

2, 2-ジメチルプロパノエート、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1, 4-ブタンジオール、グリセリン、2, 5-ジヒドロキシメチルフラン、ビスフェノールAとアルキレンオキサイドとの付加物等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0017] 不飽和ポリエステルは、上記成分に加えて、必要に応じて飽和二塩基酸の低級アルキルエステルを用いて合成されたものでもよい。このような低級アルキルエステルは、一般的に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等が挙げられる。

[0018] 硬化剤としては、一般的に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、スチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエン、p-メチルスチレンメチルメタクリレート等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のメタクリル酸又はアクリル酸のアルキルエステル類、 β -ヒドロキシメタクリル酸エチル、 β -ヒドロキシアクリル酸エチル等のメタクリル酸又はアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレートなどの多官能のメタクリル酸又はアクリル酸のエステル類等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよい。このうち、スチレン誘導体が好ましく、スチレンが特に好ましい。

[0019] 重合開始剤は、一般的に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、熱による重合開始剤、エネルギー線による重合開始剤等が挙げられる。熱による重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、ベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、t-ブチルパーオキシベン

ゾエート等のパーオキシエステル類、クメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ジクミルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類等が挙げられる。また、エネルギー線による重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンジル、メチルオルソベンゾイルベンゾエート等のベンゾフェノン類、ベイゾイナルキルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0020] 重合開始剤の添加量は、不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤の種類等に応じて適宜決定することができるが、液状硬化剤の反応性官能基の残留抑制、硬化物の良好な機械的特性を確保する観点から、液状組成物中0.01~10重量%が好ましく、0.05~5重量%がより好ましく、0.1~3重量%がさらに好ましい。

[0021] 不飽和ポリエステルと硬化剤との反応をさらに促進するため、重合開始剤に加えて、促進剤を用いてもよい。このような促進剤としては、例えば、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸バナジウム、ナフテン酸銅、ナフテン酸バリウム等の金属石鹼類、バナジウムアセチルアセテート、コバルトアセチルアセテート、鉄アセチルアセトネート等の金属キレート類、アニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、4-(N, N-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、4-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]ベンズアルデヒド、4-(N-メチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンズアルデヒド、N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N-エチル-m-トルイジン、トリエタノールアミン、m-トルイジン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェニルモルホリン、ピペ

リジン、N，N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アニリン、ジエタノールアニリン等のN，N-置換アニリン、N，N-置換-p-トルイジン、4-（N，N-置換アミノ）ベンズアルデヒド等のアミン類等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0022] 不飽和ポリエステルと硬化剤を含む硬化性不飽和ポリエステル組成物は、市販のものを用いることができる。このような組成物としては、例えば、DICマテリアル株式会社製のサンドーマ 5595（A）PT、2915PT、FH-123-N、FH-123-W、FH-123-S、NR2907（A）PT、2198（A）PT、LP-921-N、LP-924-N、FG-283、FG-387、668PT、日本ユピカ株式会社製のユピカ 4015、4072、4075、4080、4083、4183、4190、4300、4350、4580、5027、5116、5126、22-34、22-44等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0023] 官能基で修飾されたナノカーボンに用いられるナノカーボンとしては、例えば、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラフェン、又はそれらの混合物等が挙げられる。このうち、グラフェンが好ましい。ナノカーボンを修飾する官能基としては、例えば、酸素原子を含む官能基が挙げられる。酸素原子を含む官能基としては、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基等が挙げられる。このような官能基で修飾されたナノカーボンのうち、複合材料の強度をより向上させる観点から、官能基で修飾されたグラフェンが好ましく、酸化グラフェンが特に好ましい。

[0024] 官能基で修飾されたグラフェンは、例えば、学術論文Mass production of graphene oxide from expanded graphite; Materials Letters, Volume 109, 15 October 2013, Pages 207-210:Ling Sun, Bunshi Fugetsuに記載のものを用いることができる。簡単に述べると以下のとおりである。

[0025] 官能基で修飾されたグラフェンは、エポキシ、カルボキシル基、水酸等の官能基で修飾された酸化グラフェンを含む。グラフェンは二次元ナノカーボ

ンであり、平均の幅及びびが数百 nm～数十 μ m 程度であり、好ましくは 300 nm～5 μ m 程度である。単層グラフェン、2 層～10 層グラフェンが好ましく、2～5 層グラフェンがより好ましい。

[0026] ナノセルロースは、例えば、 α -セルロースに不飽和ポリエステル樹脂と親和性のある極性官能基が導入されたものが挙げられる。このような官能基としては、親水性の官能基が例示でき、より具体的には、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基等が挙げられる。このうち、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基が好ましい。尚、カルボキシ基は、水素イオンが金属イオンで置換されたもの（カルボキシ基の金属塩と称する。）であってもよい。このような官能基で修飾されたナノセルロースは、例えば、TEMPO 触媒酸化セルロースナノファイバー（TEMPO-酸化ナノセルロースとも称する。）等が挙げられる。TEMPO 触媒酸化セルロースナノファイバーは、TEMPO 触媒にてパルプ等を酸化処理した後、微細化処理して得られるもので、カルボキシ基又はカルボキシ基の金属塩が α -セルロースに導入されたものである。ナノセルロースの大きさは、平均直径が 1 nm～800 nm 程度であり、平均長さが 100 nm～1000 μ m 程度である。尚、極性官能基が導入されたもの以外の従来公知の方法により得られるセルロースナノファイバーやセルロースナノクリスタル等のナノセルロースも使用することができる。

[0027] ナノカーボン／ナノセルロース複合体は、更に、架橋結合剤を含んだものであってもよい。このような架橋結合剤は、官能基で修飾されたナノカーボンとナノセルロースとの間の結合を高めることができるものであればよく、例えば、多級アルコール類、セルロース誘導体、リグニン、アミロース、アミロペクチンが挙げられる。このうち、セルロース誘導体が特に好ましい。また、このような架橋結合剤は、官能基で修飾されたナノセルロースを用いる場合により好適である。

[0028] ナノカーボン／ナノセルロース複合体は、例えば、官能基で修飾されたナノカーボンとナノセルロースを含む混合溶液をスプレイ乾燥等の工程によっ

て形成することができる。尚、このようなスプレイ乾燥工程により形成する方法は、酸化グラフェンとTEMPO触媒酸化セルロースナノファイバーを用いる場合に好適である。

[0029] 前記ナノカーボン／ナノセルロース複合体は、前記熱硬化性樹脂組成物中0.05～15重量%含まれる。これにより、炭素繊維と熱硬化性樹脂組成物との良好な接着性が得られ、不飽和ポリエステル樹脂中の分子が均質な構造を形成すると考えられる。また、不飽和ポリエステル及び液状硬化剤に由来する成分は、前記熱硬化性樹脂組成物中99.5～85重量%含まれるのが好ましい。

[0030] 熱硬化性樹脂組成物には、用途等に応じて、ナノカーボン／ナノセルロース複合体の分散性、機械的特性に影響を与えない範囲で、上記以外に他の添加剤が含まれていてもよい。このような添加剤としては、例えば、顔料等の着色剤、可塑剤、難燃剤、安定剤、帯電防止剤、耐衝撃強化剤、発泡剤、抗菌・防カビ剤、導電性フィラー、防曇剤、架橋剤、溶剤等が挙げられる。

[0031] 炭素繊維は、繊維強化複合材として一般に使用されるものを採用することができ、例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）系、ピッチ系およびレーヨン系等の炭素繊維が挙げられる。炭素繊維の形態としては、特に限定はなく、例えば、有撚糸、解撚糸、無撚糸等が挙げられる。炭素繊維強化複合材料の成形性と強度特性のバランスの観点からは、解撚糸、無撚糸が好ましい。炭素繊維をシート状に形成する場合、その形態は、織物、編物、不織布等が挙げられる。織物の組織は、特に限定はなく、各種の織物組織が採用され得る。例えば、一重組織、重ね組織、添毛組織、からみ組織等が挙げられる。一重組織としては、平織、綾織、朱子織の3原組織、これらの変化組織、3原組織と変化組織を混ぜた組織である混合組織、3原組織及び変化組織によらない組織、模様を浮き出した紋織が挙げられる。重ね組織としては、経二重織、緯二重織、二重織等が挙げられる。添毛組織としては、ビロード組織、タオル組織等が挙げられる。からみ組織としては、紹織、紗織等が挙げられる。編物としては、例えば、緯編、経編等が挙げられる。緯編としては

、例えば、平編、ゴム編、パール編、タック編、浮き編、レース編、ペレリン編、両面編、振り編、添え糸編等が挙げられる。経編としては、例えば、デンビー編、バンダイク編、コード編、鎖編、タック編、二目編、ダブル・デンビー編、ダブル・アトラス編、ダブル・コード編、-half・トリコット編、サテン編、シャークスキン編、クイーンズ・コード編、パイル編、パイナップル編、インレイ編、ミラニーズ編等が挙げられる。不織布は、例えば、J I S L O 2 2 2 の a) に規定される用語に基づく各種のものを採用することができる。

[0032] 炭素繊維強化複合材料における、前記熱硬化性樹脂組成物は、10～60重量%含まれるのが好ましく、40～50重量%がより好ましい。これにより、炭素繊維とバランスのとれた複合材料が形成される。また、炭素繊維強化複合材料における、炭素繊維は、90～40重量%含まれるのが好ましく、60～50重量%がより好ましい。

[0033] 炭素繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含む炭素繊維強化複合材料は、定法に従って製造することができる。例えば、前述の不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤、及び、ナノカーボン複合体並びに必要に応じて添加する添加剤を含む液状組成物を調製し、この液状組成物と炭素繊維とを用い、目的に応じて、従来公知の各種の成型方法により、炭素繊維とマトリックス樹脂である不飽和ポリエステル樹脂とを複合化し炭素繊維強化複合材料からなる成形体を得る。成型方法としては、例えば、ハンドレイアップ法、スプレーアップ法、コールドプレス法、引抜成形法、フィラメントワイディング法、回転成形法、SMC法、プリフォームマッチドダイ法等が挙げられる。また、シート状の炭素繊維に液状組成物を含浸してプリプレグを作製した後、プリプレグを複数枚積層して加熱圧着して炭素繊維強化複合材料からなる成形体を得ることもできる。プリプレグは、従来公知の方法を採用することができる。

[0034] 液状組成物の調製は、不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤、及び、ナノカーボン複合体並びに必要に応じて添加する添加剤を混合することで得

ることができる。ナノカーボン複合体を均一に分散させることができれば、混合する順序、時期、攪拌の態様等に限定はない。

[0035] 以上のように、所定の成分を単に混合し、攪拌するだけで、所望の液状組成物を調製することが可能であり、これと、一般的な炭素繊維とを組み合わせることで、優れた機械的特性を有する炭素繊維強化複合材料を作製することができる。そのため、安価に製造が可能である。また、以上のようにして得られる炭素繊維強化複合材料は、ナノカーボン複合体がマトリックス樹脂中に均一に分散し、不飽和ポリエステル樹脂の分子構造が均一であるため、JIS K 7164に準拠した引張試験の最大点応力が 410 N/mm^2 以上、JIS K 7171に準拠した3点曲げ試験の最大点応力が 310 N/mm^2 以上の優れた機械的特性を有する。また、破壊時の破片の飛散が抑制される。これにより、破壊したとしても、破片による二次的被害を抑制することも期待できる。そのため、飛行機、自動車（例えば、電気自動車の車体等）、自転車、船舶、コンテナ、ロボット等の各種の用途に適用され得る。

[0036] 以下、本発明の実施形態を実施例に基づき説明する。

実施例

[0037] (製造例1)

学術論文Mass production of graphene oxide from expanded graphite; Materials Letters, Volume 109, 15 October 2013, Pages 207-210:Ling Sun, Bunshi Fugetsuの記載に準拠して酸化グラフェンを調製した。TEMPO-酸化ナノセルロース0.3wt%を含むコロイドと、0.5wt%酸化グラフェンを含むコロイドとを1/1(体積)の比率で混合、均一に攪拌した後、スプレー乾燥処理装置によって、グラフェン/ナノセルロース複合体(ナノカーボン複合体)を得た。

[0038] (実施例1)

不飽和ポリエステル組成物(DICマテリアル株式会社製、サンドーマFH-123-W、スチレン含有):99重量部、製造例1で得られたナノカ

ーボン複合体：1重量部、開始剤（化薬アクゾ株式会社製、カヤメックM、メチルエチルケトンパーオキサイド）：1重量部を混合し、液体中にグラフェン／ナノセルロース複合体を分散させ、液状組成物を得た。

[0039] ハンドレイアップ法により、得られた液状組成物を6枚の炭素繊維の織物（台湾エレックインシュレータ社製、3Kヤーン、平織、 200 g/m^2 ）に含浸させながら積層した後、不飽和ポリエステルを硬化反応させて不飽和ポリエステル樹脂とし、炭素繊維と不飽和ポリエステル樹脂組成物との炭素繊維強化複合材料を得た。炭素繊維強化複合材料は、寸法 $300\times 250\times 2\text{ mm}$ の平板として得た。これから、後述する評価試験用の試験片を得た。尚、炭素繊維（A）と不飽和ポリエステル樹脂組成物（B）との重量比（A/B）は、50/50とした。

[0040] （実施例2）

不飽和ポリエステル樹脂組成物（DICマテリアル株式会社製、サンドーマFH-123-W）：97重量部、製造例1で得られたナノカーボン複合体：3重量部、開始剤（化薬アクゾ株式会社製、カヤメックM、メチルエチルケトンパーオキサイド）：1重量部を混合し、液体中にナノカーボン複合体を分散させた液状組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして炭素繊維強化複合材料を得、試験片を得た。

[0041] （比較例1）

不飽和ポリエステル樹脂組成物（DICマテリアル株式会社製、サンドーマFH-123-W）：100重量部、開始剤（化薬アクゾ株式会社製、カヤメックM、メチルエチルケトンパーオキサイド）：1重量部を混合した以外は、実施例1と同様にして炭素繊維強化複合材料を得、試験片を得た。

[0042] （評価）

<引張試験>

JIS K 7164に準拠して引張試験を行って、最大点応力を算出した。試験機は、株式会社島津製作所製、AG-300kN X plusを用い

た。引張速度は2 mm/min、温度は23℃とした。試験片は、JIS K 7164に準拠するタイプI B系試験片とした。試験は5回行い、その平均値を引張試験の最大点応力 [N/mm²] として採用した。算出結果を表1に示す。

[0043] <三点曲げ試験>

JIS K 7171に準拠して三点曲げ試験を行って、最大点応力を算出した。試験機は、株式会社島津製作所製、AG-1 100kNを用いた。支点間距離は60mm、押込み速度は5 mm/min、圧子の先端径は5 mmとした。試験片は、JIS K 7171に準拠する短冊形試験片とした。試験は5回行い、その平均値を三点曲げ試験の最大点応力 [N/mm²] として採用した。算出結果を表1に示す。

[0044] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1
引張試験 [N/mm ²]	460	479	381
三点曲げ試験 [N/mm ²]	342	430	273

[0045] 表1より、ナノカーボン複合体が不飽和ポリエステル樹脂組成物中に分散されることで、機械的強度が向上することが分かる。また、実施例1、2の引張試験及び三点曲げ試験における試験片の破壊状態は、破断片の飛散がなかったのに対して、比較例1では、破断片が散乱したことを確認した。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維と熱硬化性樹脂組成物とを含む炭素繊維強化複合材料であって、
- 前記熱硬化性樹脂組成物が、不飽和ポリエステル、硬化剤、重合開始剤、及び、官能基で修飾されたナノカーボンとナノセルロースを含むナノカーボン／ナノセルロース複合体を含む液状組成物の硬化物であり、
- 前記熱硬化性樹脂組成物には、前記ナノカーボン／ナノセルロース複合体が分散されており、
- 前記ナノカーボン／ナノセルロース複合体は、前記熱硬化性樹脂組成物中0.05～15重量%含まれ、
- 前記炭素繊維強化複合材料の、JIS K 7164に準拠した引張試験の最大点応力が410N/mm²以上、JIS K 7171に準拠した3点曲げ試験の最大点応力が310N/mm²以上である、炭素繊維強化複合材料。
- [請求項2] 前記ナノカーボンがグラフェンである、請求項1記載の炭素繊維強化複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/024600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/04 (2006.01) i

FI: C08J5/04CFD

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. B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B29C70/00-70/88

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/104609 A1 (NANO SUMMIT CO., LTD.) 22.06.2017 (2017-06-22)	1-2
A	JP 2018-012763 A (TAISEI KAKEN KK) 25.01.2018 (2018-01-25), whole document	1-2
A	JP 2019-001872 A (DOSHISHA) 10.01.2019 (2019-01-10), whole document	1-2
A	JP 2011-519986 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG) 14.07.2011 (2011-07-14), whole document	1-2
A	JP 2013-211108 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 10.10.2013 (2013-10-10), whole document	1-2

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

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

Date of the actual completion of the international search 13.08.2020	Date of mailing of the international search report 25.08.2020
---	--

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

International application No.

PCT/JP2020/024600

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108284619 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS) 17.07.2018 (2018-07-17), whole document	1-2
A	CN 108548020 A (TAIZHOU UNIVERSITY) 18.09.2018 (2018-09-18), whole document	1-2
A	CN 108752794 A (TAIZHOU UNIVERSITY) 06.11.2018 (2018-11-06), whole document	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/024600

WO 2017/104609 A1	22.06.2017	JP 2017-110114 A EP 3392301 A1 CN 108473719 A
JP 2018-012763 A	25.01.2018	(Family: none)
JP 2019-001872 A	10.01.2019	(Family: none)
JP 2011-519986 A	14.07.2011	US 2011/0046252 A1 WO 2009/129936 A1 EP 2268738 A1 DE 102008020135 A
JP 2013-211108 A	10.10.2013	(Family: none)
CN 108284619 A	17.07.2018	(Family: none)
CN 108548020 A	18.09.2018	(Family: none)
CN 108752794 A	06.11.2018	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 5/04(2006.01)i FI: C08J5/04 CFD		
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）） B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B29C70/00-70/88 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020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		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/104609 A1 (ナノサミット株式会社) 22.06.2017 (2017-06-22) 文献全体	1-2
A	JP 2018-012763 A (株式会社大成化研) 25.01.2018 (2018-01-25) 文献全体	1-2
A	JP 2019-001872 A (学校法人同志社) 10.01.2019 (2019-01-10) 文献全体	1-2
A	JP 2011-519986 A (バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト) 14.07.2011 (2011-07-14) 文献全体	1-2
A	JP 2013-211108 A (凸版印刷株式会社) 10.10.2013 (2013-10-10) 文献全体	1-2
A	CN 108284619 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS(SINANO), CAS) 17.07.2018 (2018-07-17) 文献全体	1-2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 13.08.2020	国際調査報告の発送日 25.08.2020	
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） 大村 博一 4F 3973 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
A	CN 108548020 A (台州学院) 18.09.2018 (2018 - 09 - 18) 文献全体	1-2
A	CN 108752794 A (台州学院) 06.11.2018 (2018 - 11 - 06) 文献全体	1-2

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/JP2020/024600

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/104609	A1	22.06.2017	JP	2017-110114	A	
				EP	3392301	A1	
				CN	108473719	A	
JP	2018-012763	A	25.01.2018	(ファミリーなし)			
JP	2019-001872	A	10.01.2019	(ファミリーなし)			
JP	2011-519986	A	14.07.2011	US	2011/0046252	A1	
				WO	2009/129936	A1	
				EP	2268738	A1	
				DE	102008020135	A	
JP	2013-211108	A	10.10.2013	(ファミリーなし)			
CN	108284619	A	17.07.2018	(ファミリーなし)			
CN	108548020	A	18.09.2018	(ファミリーなし)			
CN	108752794	A	06.11.2018	(ファミリーなし)			