

(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



(10) 国際公開番号

W O 2016/039326 A 1

(43) 国際公開日

2016年3月17日 (17.03.2016)

W P O | P C T

- (51) 国際特許分類 : C08J5/24 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 15/075440
 - (22) 国際出願日 : 2015年9月8日 (08.09.2015)
 - (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 2014-186195 2014年9月12日 (12.09.2014) JP
 - (71) 出願人 : 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者 : 秋山 浩一 (AKIYAMA Koichi); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 風早 祐二 (KAZEHAYA Yuji); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 西村 光史 (NISHIMURA Mitsushi); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 古屋 真一郎 (URUYA Shinichiro); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人 : 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, ML, 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))



W 2016/039326 A1

(54) Title: MOLDING MATERIAL, SHEET MOLDING COMPOUND, AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL OBTAINED USING SAME

(5) 発明の名称 : 成形材料、シートモールディングコンパウンドおよびそれを用いて得られる繊維強化複合材料

(57) Abstract: A molding material including: (A) a fiber substrate comprising carbon fibers 5 mm or more in length; (B) at least one of an epoxy (meth)acrylate resin and an unsaturated polyester resin; (C) (C-1) a fibrous inorganic filler having a cross-sectional area of 0.8 μm² or greater or (C-2) a flaky inorganic filler having a cross-sectional area of 0.05 μm² or greater, the fibrous inorganic filler or flaky inorganic filler having an aspect ratio of 2.0 or greater and a length of less than 3 mm; and (D) a polyisocyanate compound.

(57) 要約 : (A) 長さ5 mm以上の炭素繊維からなる繊維基材と、(B) エポキシ(メタ)アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、(C) アスペクト比が2.0以上であり、長さ3 mm未満である、(C-1) 断面積0.8 μm²以上の繊維状無機充填剤、又は(C-2) 断面積0.05 μm²以上の鱗片状無機充填剤と、(D) ポリイソシアネート化合物とを含む成形材料。

明 細 書

発明の名称 :

成形材料、シートモールディングコンパウンドおよびそれを用いて得られる繊維強化複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、成形材料、特にシートモールディングコンパウンド、およびそれを用いて得られる繊維強化複合材料に関する。

本願は、2014年9月12日に、日本に出願された特願2014_186195号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] シートモールディングコンパウンド (以下、SMCという) は繊維長が短い強化繊維を使用する。このため、強化繊維として連続繊維を使用するプリプレダに比べて、それを用いて得られる複合材料の機械物性が低くなるという問題があるものの、成形時にSMCを流動させて型内に充填させるため、連続繊維を使用するプリプレダでは成形が困難な細かい凹凸を有する複雑な形状を形成するのに好適である。

[0003] 強化繊維のなかでも、炭素繊維は比強度及び比弾性率が最も高く、成形品 (繊維強化複合材料) を大幅に軽量化できることから、様々な分野で実用化が進んでおり、SMCに使用される強化繊維も従来のガラス繊維から炭素繊維への置き換えが進んでいる (特許文献1)。しかし炭素繊維を用いたSMC成形品の表面品位の向上や、炭素繊維を用いることによるコスト上昇への対応 (低コスト化) を課題とした技術開発が行われている。

[0004] コスト低減策の一つとして、10000本以上の単繊維からなる繊維束を使用してSMCを調製することが挙げられる。このようなSMCを用いて作製された成形品が、十分な炭素繊維含有率にもかかわらず強度および弾性率が不十分なものとなるという課題に対して、特許文献2には、大きな単繊維繊維度と、好ましくは特定の真円度を持つ炭素繊維を用いることにより、これ

を解決できることが開示されている。

- [0005] また、SMCに含有させる強化繊維として炭素繊維とガラス繊維を併用する策も挙げられる。ガラス繊維を併用することにより、炭素繊維のみを使用した場合と比べて、得られる成形品の機械的物性が劣るという課題に対し、特許文献3には、各繊維の長さ、目付け、両繊維の体積比を適切に設定することで、ガラス繊維と炭素繊維の混合品で構成されるSMCであっても、炭素繊維だけで構成されるSMCと同等の機械的物性を有する成形品が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1 :特開2001—348440号公報
特許文献2 :特開2013_203773号公報
特許文献3 :特開2014_19707号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、特許文献2に用いられている大きな単繊維織度と特定の真円度を持つ炭素繊維は現在一般的には入手が困難であった。

本発明は、優れた機械的物性を有する繊維強化複合材料を作製できる成形材料を、大幅なコスト上昇を伴わずに実現する手段を提供することを目的とする。

- [0008] 本発明者らは鋭意検討の結果、ポリソシアネート化合物を含む成形材料に、特定形状の無機充填剤を含有させることにより、得られる成形品の機械的物性が著しく向上することを見出し本発明に至った。

- [0009] すなわち本発明は以下に存する。

[1] (A) 長さ5mm以上の炭素繊維からなる繊維基材と、(B) エポキシ(メタ)アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、(C) アスペクト比が2.0以上であり、長さ3mm未満であ

る、(C₁) 断面積 $0.8 \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤、又は (C₂) 断面積 $0.05 \mu\text{m}^2$ 以上の鱗片状無機充填剤と、(D) ポリイソシアネート化合物とを含む成形材料。

[2] 前記 (C) 成分が (C₁) 繊維状無機充填剤であり、(C₁) 成分の重量平均繊維長が $210 \mu\text{m}$ 以下であり、繊維長 $350 \mu\text{m}$ 以下の繊維の含有率が 85 質量%以上である、[1] に記載の成形材料。

[3] 前記 (C) 成分が (C₁) 繊維状無機充填剤であり、前記 (C₁) 成分が炭素繊維ミルドファイバーである、[1] 又は [2] に記載の成形材料。

[4] 前記 (C) 成分の含有率が 0.2 質量%以上である [1] ~ [3] のいずれか一項に記載の成形材料。

[5] 前記 (A) 成分が、長さが 5 mm 以上 60 mm 以下の短繊維である、[1] ~ [4] のいずれか一項に記載の成形材料。

[6] さらに (E) 重合開始剤を含む、[1] ~ [5] のいずれか一項に記載の成形材料。

[7] 前記 (A) 成分を 30 質量%以上 70 質量%以下、前記 (B) 成分を 30 質量%以上 70 質量%以下、前記 (C) 成分を 0.2 質量%以上 20 質量%以下、成分 (D) を 5 質量%以上 20 質量%以下、及び成分 (E) を 0.1 質量%以上 5 質量%以下含む、[6] に記載の成形材料。

[8] [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の成形材料からなるシートモールディングコンパウンド。

[9] [1] ~ [7] のいずれか一項に記載の成形材料を、加熱加圧成形して得られる繊維強化複合材料。

[10] [8] に記載のシートモールディングコンパウンドを、加熱加圧成形して得られる繊維強化複合材料。

[11] 成分 (A) : 長さ 5 mm 以上 60 mm 以下の炭素繊維からなる短繊維束と、成分 (B) : エポキシ (メタ) アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、成分 (C) : アスペクト比が 2

0以上であり、長さ3mm未満である無機充填剤と、成分(D)：ポリイソシアネート化合物とを含む成形材料の製造方法であり、前記成分(B)、(C)及び(D)を混合して樹脂組成物を調製する工程、ドクタープレートを用いて前記樹脂組成物をキャリアフィルム上に塗布し、樹脂組成物層を形成する工程、前記樹脂組成物層の表面に、前記成分(A)'を散布する工程、前記成分(A)'が散布された樹脂組成物層の表面に、前記樹脂組成物層が設けられた他のキャリアフィルムを、前記樹脂組成物層が対向するように積層し、積層フィルムを作製する工程、前記積層フィルムを加圧し、前記成分(A)'に前記樹脂組成物を含浸させる工程、及び含浸後の前記積層フィルムをほぼ等温で保持し、前記樹脂組成物を増粘させる工程を含む、成形材料の製造方法。

[12] 前記成分(C)が成分(C-1)及び(C-2)から選ばれる少なくとも一つである、[11]に記載の成形材料の製造方法。

(C-1) 断面積 $0.8\mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤

(C-2) 断面積 $0.05\mu\text{m}^2$ 以上の鱗片状無機充填剤

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高い機械的特性を有する繊維強化複合材料が得られる成形材料を提供することが可能となる。さらに、前記成形材料から得られる繊維強化複合材料の、機械的物性のバラつきを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] SMCの製造工程の一例を示す概念図である。

[図2] 実施例および比較例に用いた炭素繊維ミルドファイバーの質量積算分布図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の成形材料は、

(A) 長さ5mm以上の炭素繊維からなる繊維基材、(B) エポキシ(メタ)アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれか、(C) アスペクト比が2.0以上であり、長さ3mm未満である(すなわち長

さ3 mm以上の成分を含まない)、(C-1)断面積 $0.8 \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤、又は(C-2)断面積 $0.05 \mu\text{m}^2$ 以上の鱗片状無機充填剤、及び(D)ポリイソシアネート化合物、を含む。以下、各構成要件につき詳細に説明する。

[0013] (A)長さ5 mm以上の炭素繊維からなる繊維基材

本発明の成形材料は、(A)長さ5 mm以上の炭素繊維からなる繊維基材(以下「成分(A)」と称す)を含有する。

成分(A)を構成する炭素繊維としては、例えばポリアクリロニトリル(PAN)系、レーヨン系、及びピッチ系の炭素繊維が挙げられる。これらの中でも圧縮強度に優れることからPAN系炭素繊維が好ましい。

成分(A)の形態は、炭素繊維束(トウ)を特定の長さに切断してなる短繊維束であってもよく、また連続繊維を一方向に引き揃えた形態、連続繊維を経緯にして織物とした形態、トウを一方向に引き揃え横系補助糸で保持した形態、複数枚の一方向の強化繊維のシートを異なる方向に重ねて補助糸で留めてマルチアキシャルワープニットとした形態、不織布などであってもよい。

特に、前記成分(A)として炭素繊維トウを特定の長さに切断してなる短繊維束を使用し、これを含む成形材料、すなわちSMCとすることが好ましい。一般に、SMCを用いて作製された繊維強化複合材料は、プリプレグ等を用いて作製させた繊維強化複合材料より機械的特性に劣る傾向があるが、本発明により機械的特性を効果的に向上させることができる。

[0014] また、成分(A)として炭素繊維トウを特定の長さに切断してなる短繊維束と、前述した他の形態の炭素繊維基材を併用することもできる。併用することにより、SMCとプリプレグの長所を併せ持つ成形材料とすることができ、例えば細かい凹凸部を有する大型の成形品を作製する際に、成形品全体の機械的特性を向上させることができる。

成分(A)を構成する炭素繊維の長さは5 mm以上であり、好ましくは10 mm以上である。

成分 (A) として、特定の長さに切断してなる炭素繊維の短繊維束を使用する場合には、前記短繊維は 5 mm 以上 60 mm 以下であることが好ましい。5 mm 以上とすることにより、これを含む成形材料を用いて作製される繊維強化複合材料が、高い機械的特性を有することができる。60 mm 以下とすることにより、例えば成形材料をプレス成形する際に良好な流動性が得られるので好ましい。一般に SMC に使用される強化繊維の長さとして好ましく、より好ましくは 25 mm 以下である。

成分 (A) として、特定の長さに切断してなる炭素繊維の短繊維束を使用する場合、成形材料中に、好ましくは前記短繊維束の目付けが 50 mg/m 以上 4000 mg/m 以下、より好ましくは 1000 mg/m 以上 4000 mg/m 以下の束として二次元ランダムに分布し堆積している。短繊維束の目付けは、原料とした炭素繊維トウの目付けがそのまま、もしくは、それが分割されることにより決定される。短繊維束の目付けが、50 mg/m 以上 4000 mg/m 以下であれば、より均一で高物性の成形品が得られるので好ましい。特に、短繊維束の目付けが 1000 mg/m 以上の場合、本発明の成形材料を硬化して得られる繊維強化複合材料の弾性率はより高くなるため好ましい。

本発明の成形材料における成分 (A) の含有量は、30 質量% 以上 70 質量% 以下であることが好ましく、40 質量% 以上 60 質量% 以下であることがより好ましい。30 質量% 以上とすることにより、得られる繊維強化複合材料の機械的特性の向上効果が顕著になり、また 70 質量% 以下とすることで、成形材料をプレス成形する際に良好な流動性が得られるので好ましい。

[0015] (B) エポキシ (メタ) アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂

本発明の成形材料は、エポキシ (メタ) アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂のうち少なくとも一方 (以下 成分 (B)) と称する) を含有する。

本発明の成形材料における成分 (B) の含有量は、30 質量% 以上 70 質量% 以下であることが好ましく、40 質量% 以上 60 質量% 以下であること

がより好ましい。30質量%以上とすることにより、成形材料が十分な流動性を有し、成形性が良好となるため好ましく、また70質量%以下とすることで、得られる繊維強化複合材料の機械的特性が十分高くなるため好ましい。

[001 6] (B-1) エポキシ(メタ)アクリレート樹脂

エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、エポキシ樹脂成分と不飽和一塩基酸成分との反応から得られる不飽和酸エポキシエステルである。エポキシ樹脂成分としては1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物が使用され、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、プロム化ビスフェノールAで代表されるビスフェノール化合物を主骨格としたジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；フェノールもしくはクレゾールノボラック、プロム化フェノールノボラックで代表される多核フェノール化合物を主骨格としたポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ダイマー酸、トリメリット酸で代表される有機多塩基酸を主骨格とするポリグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物、グリコール、及び水添ビスフェノールA等のジオール化合物を主骨格としたグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、などのエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂はエポキシ樹脂成分として単独又は併用で使用することができる。

[001 7] 不飽和一塩基酸成分としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸などの重合性不飽和一塩基酸を持つ一塩基酸が挙げられ、これらの重合性不飽和一塩基酸は不飽和一塩基酸成分として単独又は併用で使用することができる。

エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、特定の樹脂を単独で使用してもよく、また複数種の樹脂を併用してもよい。

[001 8] エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は、一般に、反応性希釈剤としてスチレン等の重合性ビニル単量体を添加して使用される。

市販されているエポキシ(メタ)アクリレート樹脂としては、エポキシ

エステル 3002M」、 α -「エポキシエステル 3000M」（以上、共栄社化学（株）の製品）などが挙げられ、反応性希釈剤としてスチレンが添加された市販製品としては、「ネオポール 8051」、 α -「ネオポール 8101」（以上、日本ユピカ（株）の製品）などが挙げられる。

[0019] (B-2) 不飽和ポリエステル樹脂

不飽和ポリエステル樹脂は、 α 、 β -オレフィン系不飽和ジカルボン酸と2価のグリコールとの縮合で合成されるものである。前記ポリエステルの合成には、これら2成分のほか飽和ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸あるいはジカルボン酸と反応するジシクロペンタジエンなども併用することができる。

α 、 β -オレフィン系不飽和カルボン酸の例としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびこれらジカルボン酸の無水物が挙げられる。これら α 、 β -オレフィン系ジカルボン酸と併用されるジカルボン酸の例としては、例えばアジピン酸、セバシル酸、コハク酸、グルコン酸、フタル酸無水物、*o*-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸などが挙げられる。

2価のグリコールとしては、例えばアルカンジオール、オキサアルカンジオール、ビスフェノールAにエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキサイドを付加したジオール等が用いられる。これに加えてモノオールや3価トリオールを用いてもよい。

アルカンジオールの例としては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオールなどが挙げられる。オキサアルカンジオールとしては、例えばジオキシエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。これらグリコールと併用される1価あるいは3価のアルコールとしては、例えばオクチルアルコール、オレイルアルコール、トリメチロールプロパン等

が挙げられる。

不飽和ポリエステル樹脂は、特定の樹脂を単独で使用してもよく、また複数種の樹脂を併用してもよい。

不飽和ポリエステル樹脂も、前述のエポキシ（メタ）アクリレート樹脂と同様、一般に、反応性希釈剤としてスチレン等の重合性ビニル単量体を添加して使用される。

[0020] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂または不飽和ポリエステル樹脂を単独で使用してもよいし、両者を併用してもよい。併用する場合、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂と不飽和ポリエステル樹脂の配合量は、各々の樹脂の種類により適宜選択すればよいが、質量比で、通常 1 : 4 ~ 4 : 1、好ましくは 1 : 2 ~ 2 : 1 である。

[0021] (C) アスペクト比が 2.0 以上であり、長さ 3 mm 未満である（すなわち長さ 3 mm 以上の成分を含まない）無機充填剤

本発明の成形材料は、(C) アスペクト比が 2.0 以上であり、長さ 3 mm 以上の成分を含まない無機充填剤（以下「成分 (C)」と称することがある）を含有する。

成分 (C) は、以下の (C-1) 及び (C-2) のいずれかである。

(C-1) 断面積 $0.8 \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤

(C-2) 断面積 $0.05 \mu\text{m}^2$ 以上の鱗片状無機充填剤

成分 (C) は後述するように、本発明の成形材料の機械的特性を向上させる効果を有する。なお (C-1) 及び (C-2) は、各々単独で使用してもよく、両者を併用してもよい。

一般に、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を含む SMC は、マトリックス樹脂組成物を強化繊維基材に含浸させた後、酸化マグネシウムやポリソシアネート化合物等の増粘剤により増粘させて製造する。本発明者らの検討によると、本発明における成分 (C) は、酸化マグネシウムにより増粘される成形材料に配合しても、得られる繊維強化複合材料の機械的特性を向上させる効果を有しないが、ポリソシアネート化合

物により増粘される成形材料に配合すると、得られる繊維強化複合材料の機械的特性が大きく向上することが判明した。

[0022] その理由としては、例えば、

・酸化マグネシウムにより増粘させた成形材料を用いて作製された繊維強化複合材料は、ポリソシアネート化合物により増粘させた成形材料を用いて作製されたものより脆い傾向があり、成分 (C) による機械的特性向上効果が発揮される前に複合材料自体が破壊してしまう、

- 例えば成分 (C) として炭素繊維からなる無機充填剤を使用した場合。ポリソシアネート化合物は炭素繊維表面に存在する極性基と反応可能である。そのため、ポリソシアネート化合物を含むマトリックス樹脂組成物と、成分 (C) とは高い接着性を有する、

- 例えば成分 (C) として炭素繊維からなる無機充填剤を使用した場合。増粘工程において、ポリソシアネート化合物と成分 (B) が有する水酸基との反応により生じるウレタン結合は、炭素繊維との良好な接着性を有する。従って、ポリソシアネート化合物を含むマトリックス樹脂組成物と、成分 (C) とは高い接着性を有することなどが考えられ、結果として後述する (D) ポリソシアネート化合物を含む成形材料において、得られる繊維強化複合材料の強度・弾性率等の機械的特性の向上効果が得られると考えられる。

また成分 (C) は、これを含む成形材料により得られる繊維強化複合材料の機械的特性のバラつきを低減し、高品質の成形品を再現性よく製造することができる。

[0023] 成分 (C) のアスペクト比は、繊維強化複合材料の弾性率向上効果の観点から、通常2.0以上であり、好ましくは3.0以上、より好ましくは4.0以上である。また成分 (C) は長さ3 mm以上の成分を含まないが、成形材料の製造工程における工程通過性の点から、長さ1 mm以上の成分を含まないことが好ましい。

本発明の成形材料における成分 (C) の含有量は、好ましくは0.2質量

%以上20質量%以下であり、より好ましくは0.2質量%以上10質量%以下、特に好ましくは0.4質量%以上8質量%以下、最も好ましくは0.4質量%以上6質量%以下である。20質量%以下とすることにより、成形材料における成分(A)への他成分の含浸性が良好になり、また成形材料が十分な流動性を有するため成形性が良好になる。また0.2質量%以上とすることにより、上述した繊維強化複合材料の機械的特性の向上効果や、特性のばらつき低減効果が十分奏される。

[0024] (C-1) 断面積 $0.8\ \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤

本発明における成分(C)として、(C-1)断面積 $0.8\ \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤(以下成分(C-1))と称することがある)が挙げられる。

繊維強化複合材料において、引張りまたは圧縮により発生する応力は、繊維状無機充填剤に働く荷重をその繊維状無機充填剤の断面積で除したものになる。そのため、断面積を大きくして強度・弾性率を向上させる観点から、成分(C-1)断面積は $0.8\ \mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $20\ \mu\text{m}^2$ 以上である。

また、成形材料の製造工程におけるプロセス通過性の点から、断面積は $190000\ \mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $320\ \mu\text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $260\ \mu\text{m}^2$ 以下が特に好ましい。

[0025] なお繊維状無機充填剤の断面積は、繊維の半径Rから πR^2 で算出される。

[0026] 成分(C-1)の素材は、無機充填剤として通常使用されるものであれば特に制限は無く、例えばガラス繊維、炭素繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維などを必要に応じて微細に粉碎したものや、窒化ケイ素ウイスキー、アルミナウイスキー、炭化ケイ素ウイスキー、ニッケルウイスキー等の針状結晶等が挙げられる。

これらの中でも、先に説明したポリソシアネート樹脂やウレタン結合部分との接着性の観点から炭素繊維が特に好ましく、より具体的には炭素繊維ミルドファイバーが特に好ましい。なお、炭素繊維はPAN系及びピッチ系

のいずれであってもよい。

成分 (C₁) は、重量平均繊維長が 210 μm 以下であって、繊維長 350 μm 以下の繊維の含有率が 85 質量%以上であることが特に好ましい。成分 (C₁) の重量平均繊維長を 210 μm 以下とし、かつ繊維長 350 μm 以下の繊維の含有率を 85 質量%以上とすることにより、成形材料における均一な分散が容易になり、また得られる繊維強化複合材料の機械的特性の向上や、物性のバラつき低減につき高い効果が得られる。さらに後述する成形材料の製造においても、ドクタープレート等、一般的な装置を用いた製造プロセスへの適応性が高く、産業上も好ましい。

重量平均繊維長を 100 μm 以下とし、かつ繊維長 350 μm 以下の繊維の含有率を 95 質量%以上とすることが特に好ましい。

[0027] (C₂) 断面積 0.05 μm² 以上の鱗片状無機充填剤

本発明における成分 (C) として、(C₂) 断面積 0.05 μm² 以上の鱗片状無機充填剤 (以下 成分 (C₂)) と称することがある) が挙げられる。

繊維強化複合材料において、引張りまたは圧縮で発生する応力は、鱗片状無機充填剤に働く荷重をその鱗片状無機充填剤の断面積で除したものになる。そのため、断面積を大きくして強度・弾性率を向上させる観点から、断面積は 0.05 μm² 以上であることが好ましい。鱗片状無機充填剤は、これを含む繊維強化複合材料を二次元的に補強可能であるため、比較的小さな断面積を持つものでも、高い効果を奏する。断面積として、より好ましくは 0.2 μm² 以上である。

また成形材料の製造工程におけるプロセス通過性の点から、断面積は 50000 μm² 以下であることが好ましく、100 μm² 以下がより好ましく、1 μm² 以下が特に好ましい。

[0028] なお鱗片状無機充填剤の断面積は、平均粒径 b と厚み h の積 (b h) で算出される。

[0029] 成分 (C₂) の素材は、無機充填剤として通常使用されるものであれば

特に制限は無く、例えばタルク、マイカ、クレー、ガラスフレーク、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ベーマイト等が挙げられる。中でも繊維強化複合材料の機械的特性向上効果が高い点から、ベーマイトが特に好ましい。

[0030] (D) ポリイソシアネート化合物

本発明の成形材料において、ポリイソシアネート化合物（以下成分(D)）」と称することがある）は増粘剤として作用する。

ポリイソシアネート化合物としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのジイソシアネートあるいは多官能のポリイソシアネート、あるいは水酸基を持ったポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとジイソシアネート化合物との反応により得られる末端にイソシアネート基を有するイソシアネートプレポリマーなどが挙げられる。

[0031] ポリイソシアネート化合物の含有量は、(B-1) エポキシ(メタ)アクリレート樹脂または(B-2) 不飽和ポリエステル樹脂に含まれるエポキシアクリレートの水酸基1個に対してポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の数が0.1個以上1.5個以下、好ましくは0.5個以上1.2個以下の範囲である。

成形材料中の成分(D)を十分に増粘させるためには、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の数が0.1個以上であることが好ましい。また余分なイソシアネート基が水分と反応して発泡するのを防ぎ、成形後に発泡が成形物(すなわち繊維強化複合材料)内部に残らないために、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の数が1.5個以下であることが好ましい。

なお、本発明の成形材料における成分(D)の含有量は、通常5質量%以上20質量%以下程度となる。

[0032] (E) 重合開始剤

本発明の成形材料は、必要に応じて、通常のエポキシ（メタ）アクリレート樹脂や不飽和ポリエステル樹脂の硬化の際に使用される、重合開始剤および硬化促進剤を含んでいてもよい。

本発明に使用される重合開始剤としては、1,1-ジ（t-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-アミルパーオキシイソプロピルカーボネート、メチルエチルケトンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。重合開始剤は1種を用いても、複数種を併用しても良い。

重合開始剤の使用量は、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂組成物100重量部に対して、0.1重量部以上5重量部以下が好ましく、より好ましくは0.5重量部以上3重量部以下である。

[0033] (F) その他添加物

本発明の成形材料は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記成分(C)以外の無機充填剤、内部離型剤、安定剤（重合禁止剤）、顔料、着色料等の添加物を含むことができる。

[0034] 成分(C)以外の無機充填剤の種類は、特に制限は無く、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、シリカ、熔融シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、リン酸カルシウム、タルク、マイカ、クレー、ガラスパウダー等の公知の材料を使用することができる。これらは2種以上を併用することができる。

無機充填剤の含有量は軽量化の点から必要最小限の添加にすることが望ましい。

[0035] 内部離型剤の種類には、特に制限は無い。例えばステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩や、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等の界面活性剤など公知の材料を使用することができる。

[0036] (成形材料の製造方法)

本発明の成形材料の製造方法に特に制限は無く、前記成分 (B)、(C)、(D)、及び必要に応じて成分 (E) ほか任意の成分を含む樹脂組成物を調製し、これを成分 (A) に含浸させ、一定期間保持して増粘させることにより得ることが出来る。

中でも、成分 (A) として成分 (A)' :長さ5 mm以上60 mm以下の炭素繊維からなる短繊維束、を含有する成形材料は、以下の方法で製造することが好ましい。

すなわち、成分 (A)' :長さ5 mm以上60 mm以下の炭素繊維からなる短繊維束と、成分 (B) :エポキシ (メタ) アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、成分 (C) :アスペクト比が2.0以上であり、長さ3 mm未満である無機充填剤と、成分 (D) :ポリソシアネート化合物とを含む成形材料を製造するに際し、前記成分 (B)、(C) 及び (D) を混合して樹脂組成物を調製する工程、ドクタープレートを用いて前記樹脂組成物をキャリアフィルム上に塗布し、樹脂組成物層を形成する工程、前記樹脂組成物層の表面に、前記成分 (A)' を散布する工程、前記成分 (A)' が散布された樹脂組成物層の表面に、前記樹脂組成物層が設けられた他のキャリアフィルムを、前記樹脂組成物層が対向するように積層し、積層フィルムを作製する工程、前記積層フィルムを加圧し、前記成分 (A)' に前記樹脂組成物を含浸させる工程、及び含浸後の前記積層フィルムをほぼ等温で保持し、前記樹脂組成物を増粘させる工程を含む、成形材料の製造方法が好ましい。

このような製造方法は、例えば図1に示されるようなSMCマシン等の公知の装置にて実施することができる。詳しくは、前記樹脂組成物層の表面に、前記成分 (A)' を散布して、二次元ランダムに配向した短い炭素繊維束が堆積したシートを作製し、これに樹脂組成物を含浸させ、その後10℃以上50℃以下の温度で数日間熟成し、増粘させることで成形材料を製造することができる。

[0037] 図 1 に示されるような S M C マシンを用いる場合は、樹脂組成物は成分 (A) ' への含浸が可能でありかつキャリアフィルム 2 の脇から液ダレが起らないような粘度であることが好ましい。また熟成後、すなわちほぼ等温で保持し、増粘させた後の樹脂組成物の粘度は、キャリアフィルムを容易に剥がすことができるような粘度であることが好ましい。

実施例

[0038] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は実施例に限定されるものではない。また実施例および比較例の結果をまとめたものを表 1 ~ 5 に記載する。

[0039] ・炭素繊維 ミル ドファイバー の製造

(製造例 1)

フィラメント数が 6 0 0 0 0 本 (6 0 K) の炭素繊維束 (三菱レイヨン株式会社製 製品名 : T R H 5 0 6 0 M、単繊維の断面積 $28.3 \mu\text{m}^2$) を 5 本束ねて 1 0 m m 長にカットした。これを、スクリーン径 1 m m を設置した連続ミル装置 (セイシン企業製 製品名 : オリエンミル V M - 3 2) に供給量 5 0 k g / h で供給し、風量 3 0 m³ / 分の排出量で排出して、炭素繊維 ミル ドファイバー (M 1) を得た。

[0040] (製造例 2)

炭素繊維束を 5 本束ねて 3 0 m m 長にカットし、スクリーン径を 3 m m とした以外は、製造例 1 と同様にして、炭素繊維 ミル ドファイバー (M 2) を得た。

[0041] (製造例 3)

供給量を 2 5 k g / h とした以外は製造例 2 と同様にして、炭素繊維 ミル ドファイバー (M 3) を得た。

[0042] ・繊維長分布の測定

得られた炭素繊維 ミル ドファイバーを約 5 0 m g 秤量分取し、約 1 5 g のエタノール中に投入後、攪拌して分散させた。得られた分散液から速やかに 2 m l を取り、内部の直径 5 0 m m のシャーレに移して静置し、炭素繊維ミ

ルドファイバーが十分に沈殿したのちに、実体顕微鏡（Olympus製、SZX12）を用いて、エタノール中に沈殿した炭素繊維ミルドファイバーを50倍に拡大した画像を、透過光照明によって撮影した。

撮影した画像を、画像解析ソフト（三谷商事株式会社製二次元画像解析ソフトウェア、WinROOF）を用いて以下の手順で解析した。

画像における黒線（炭素繊維ミルドファイバーに含まれる個々の炭素繊維短繊維を示す）を直線であると規定し、画像解析ソフトの針状分離機能によって、画面内のすべての黒線（ i ）の長さ L_i （単位は μm ）を定義した。但し、画面の端と接触している黒線は、長さを定義する対象としなかった。

シャーレ内の重複しない任意の5か所について同様の顕微鏡画像撮影及び画像解析を実施した。

5か所分の画像に含まれる長さを定義したすべての黒線（ i ）の長さ L_i のリストから、繊維長の質量積算分布を求めるとともに、式（1）を用いて炭素繊維ミルドファイバーの重量平均繊維長 L_w を算出した。

[0043] [数1]

$$L_w = \frac{\sum (L_i)^2}{\sum L_i} \quad \dots \text{や})$$

但し、式（1）において記号 Σ は、長さを定義する対象とした全ての黒線について総和を求めることを意味する。

[0044] 製造例1～3でそれぞれ得られた炭素繊維ミルドファイバー（M1～M3）と、日本ポリマー産業株式会社製の炭素繊維ミルドファイバー（製品名：MP30X）の質量積算分布図を図2に示す。各炭素繊維ミルドファイバーの重量平均繊維長と350 μm 以下の繊維の含有率は以下のとおりである。なお、いずれも長さ3mm以上の繊維を含まない。

炭素繊維ミルドファイバー（M1）	:	192 μm	85 質量%
炭素繊維ミルドファイバー（M2）	:	256 μm	80 質量 q_0
炭素繊維ミルドファイバー（M3）	:	301 μm	73 質量 q_0

炭素繊維 ミルドファイバー (M P 3 O X) : 95 μ m 99 質量%

[0045] (実施例 1)

- 樹脂ペースト (樹脂組成物) の調製

エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (日本ユピカ株式会社製、製品名 : ネオポール 8051。ビスフェノール A ジグリシジルエーテルのメタクリル酸付加物) 100 質量部、硬化剤として 1, 1-ジ (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサンの 75% 溶液 (日本油脂株式会社製、製品名 : パーヘキサ C-75 (EB)) 0.5 質量部と t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートの 74% 溶液 (化薬アクゾ株式会社製、製品名 : キャカルボン BIC-75) 0.5 質量部、内部離型剤としてリン酸エステル系誘導体組成物 (アクセルプラスチックリサーチラボラトリー社製、製品名 : MOLD WIZ INT-EQ-6) 0.35 質量部、増粘剤として変性ジフェニルメタンジイソシアネート (三井化学株式会社製、製品名 : コスモネート LL) 15.5 質量部、安定剤として 1, 4-ベンゾキノ 0.02 質量部、および炭素繊維 ミルドファイバー (M 1) 5 質量部をそれぞれ用いて、それらを十分に混合攪拌し樹脂ペーストを得た。

[0046] ・ SMC の製造

得られた樹脂ペーストをドクタープレートを用いてポリエチレン製のキャリアフィルム上に厚さ 1.0mm になるように塗布し、その上に、フィラメント数が 15000 本の炭素繊維束 (三菱レイヨン株式会社製、TR50S 15L) を長さ 25mm にチョップしたものを炭素繊維の目付が略均一になるように、かつ、チョップした炭素繊維の方向がランダムになるように散布した。さらに、同じ樹脂ペーストを厚さ 1.0mm になるように塗布した、もう一方のポリエチレン製のキャリアフィルムとで樹脂ペースト側を内にして挟み込み、ロールの間を通して押圧して、樹脂ペーストを炭素繊維束に含浸させ SMC 前駆体を得た。得られた SMC 前駆体を室温 (23°C) にて 72 時間静置することにより、SMC 前駆体中の樹脂ペーストを十分に増粘させて、炭素繊維束にエポキシアクリレート樹脂組成物が良好に含浸した S

MCを得た。得られたSMCに対する炭素繊維ミルドファイバーを除く炭素繊維の含有率は50質量%であった。

[0047] なお、SMCの製造に関し、以下の基準で評価した。

a : ドクタープレートを用いて、キャリアフィルム上に均一厚さで樹脂ペーストの塗布が出来ている。

b : ドクタープレートの樹脂溜まり内で炭素繊維ミルドファイバーの一部が濃縮されて、ドクタープレートの隙間を通過できなかったため、キャリアフィルム上に均一厚さで樹脂ペーストの塗布が出来ていない。

また、樹脂ペーストを炭素繊維束に含浸させSMC前駆体を得た際に、含浸性を目視と触感で評価した。評価基準は以下のとおりである。

A : 樹脂ペーストが、炭素繊維束に十分に含浸している。

B : 樹脂ペーストが、炭素繊維束に部分的に含浸していない。

C : 樹脂ペーストが炭素繊維束に含浸していない。

[0048] ・平板状のCFRP成形体の成形

得られたSMCを、成形用金型にチャージ率（金型面積に対するSMCの面積の割合）65%でチャージし、金型温度140℃、圧力8MPaの条件で2分間加熱加圧硬化させ、厚さ2mm、300mm角の平板状のCFRP成形体（成形板）を得た。

[0049] ・成形板の機械特性の測定

得られた成形板より、長さ100mm、幅25mmの曲げ強度試験片を切り出した。5kNインストロン万能試験機を用い、LZD=40、クロスヘッド速度5mm/分で3点曲げ試験を実施した。5本の試験片について測定し、それぞれ求めた曲げ強度と弾性率の平均値を成形板の曲げ強度と弾性率とした。さらに標準偏差を平均値で割って変動係数（CV（%））を求めた。成形板の曲げ強度は375MPa（変動係数18.4%）、曲げ弾性率は26GPa（変動係数10.3%）と、良好な曲げ特性が得られた。

[0050] （実施例2）

炭素繊維ミルドファイバー（M1）に代えて炭素繊維ミルドファイバー（

M P 3 O X) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして S M C を得て、平板状の C F R P 成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。成形板の曲げ強度は 3 3 8 M P a (変動係数 2 1 %) 、曲げ弾性率は 2 6 . 4 G P a (変動係数 1 7 %) と、良好な曲げ特性が得られた。

[0051] (比較例 1)

炭素繊維ミルドファイバーを用いずに樹脂ペーストを調製した以外は、実施例 1 と同様にして S M C を得て、平板状の C F R P 成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。曲げ強度は 2 7 4 M P a (変動係数 2 6 . 1 %) 、曲げ弾性率は 1 9 . 8 G P a (変動係数 2 1 . 6 %) の曲げ特性が得られた。

[0052] (比較例 2)

エポキシアクリレート樹脂として M g ○ 増粘型エポキシアクリレート樹脂 (日本ユピカ株式会社製、製品名 : ネオポール 8 0 2 6) 1 0 0 質量部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛 (日本油脂株式会社製、製品名 : ジンクスステアレート) 2 質量部、増粘剤として酸化マグネシウム (協和化学製、製品名 : キヨウワマグ # 1 5 0) 6 質量部を用いた他は実施例 1 と同様にして S M C を得て、平板状の C F R P 成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。曲げ強度は 2 6 3 M P a (変動係数 1 0 . 6 %) 、曲げ弾性率は 2 2 . 7 G P a (変動係数 1 2 . 0 %) の曲げ特性が得られた。

[0053] (比較例 3)

炭素繊維ミルドファイバーを用いながつた以外は、比較例 2 と同様にして S M C を得て、平板状の C F R P 成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。曲げ強度は 2 7 2 M P a (変動係数 1 5 . 9 %) 、曲げ弾性率は 2 3 . 8 G P a (変動係数 1 7 . 8 %) の曲げ特性が得られた。

[0054] (比較例 4)

炭素繊維ミルドファイバーを用いず、得られた S M C における、炭素繊維ミルドファイバーを除く炭素繊維の含有率を 5 2 質量 % とした以外は、実施例 1 と同様にして (即ち、実施例 1 における炭素繊維ミルドファイバーを、

同量の炭素繊維チョップドファイバーに置き換えて) SMCを調製した。得られたSMCを用いて、平板状のCFRP成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。曲げ強度は325MPa(変動係数17.1%)、曲げ弾性率は22.1GPa(変動係数12.6%)の曲げ特性が得られた。

[0055] 実施例1、実施例2、比較例1〜比較例4の結果を表1に示す。

[0056]

[表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
炭素繊維ミルトファイバー	M1	MP30X	-	M1	-	-
重量平均繊維長 μm	192	95	-	192	-	-
繊維長350μm以下の 繊維の含有率	85.0	99.0	0.0	85.0	0.0	0
エポキシアクリレート樹脂 100部に対する添加量(重量部)	5	5	0	5	0	0
SMC中の含有率(重量%)	2	2	0	2	0	0
エポキシアクリレート樹脂	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8026	ネオポール 8026	ネオポール 8051
増粘方法	NCO	NCO	NCO	MgO	MgO	NCO
NCO:イソシアネート増粘						
MgO:酸化マグネシウム増粘						
炭素繊維束	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L
炭素繊維束カット長 mm	25	25	25	25	25	25
炭素繊維含有量	50	50	50	50	50	52
SMCの製造 (a:問題なし、b:困難)	a	a	a	a	a	a
含浸性	A	A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa	375	338	274	263	272
	CV(%)	18.4	21.0	26.1	10.6	15.9
曲げ弾性率	GPa	26.0	26.4	19.8	22.7	23.8
	CV(%)	10.3	17.0	21.6	12.0	17.8

[0057] (実施例 3)

炭素繊維ミルドファイバー (M P 3 0 X) と炭素繊維ミルドファイバー (M 3) を質量比 5 0 : 5 0 で均一に混合して、炭素繊維ミルドファイバー (M 4) (重量平均繊維長 1 9 8 μ m、繊維長 3 5 0 μ m以下が 8 6 質量%) を得た。

・樹脂ペーストの調整

炭素繊維ミルドファイバーとして、得られた炭素繊維ミルドファイバー (M 4) を用いたほかは実施例 1 と同様にして、樹脂ペーストを得、これを用いて S M C を製造した。

得られた S M C を用いて、実施例 1 と同様に平板状の C F R P 成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0058] (実施例 4 ~ 6)

炭素繊維ミルドファイバー (M P 3 0 X) 、 (M 1) 及び (M 2) を用い、表 2 に記載の混合比率 (質量比) で各々均一に混合し、炭素繊維ミルドファイバー (M 8) 、 (M 9) 及び (M 1 0) を調製した。

得られた炭素繊維ミルドファイバー (M 8) 、 (M 9) 及び (M 1 0) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂ペーストを得、これを用いて S M C を製造した。

得られた S M C を用いて、実施例 1 と同様に平板状の C F R P 成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0059]

[表2]

		比較例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
炭素繊維ミルドファイバー		—	M4	M8	M9	M10
混合比率	MP30X	—	50	20	60	60
	M1	—		80		40
	M2	—			40	
	M3	—	50			
重量平均繊維長	μm	—	198	173	159	134
繊維長350 μm以下の繊維の含有率	質量%	0.0	86.0	87.8	91.4	93.4
エポキシアクリレート樹脂 100部に対する添加量(重量部)		0	5	5	5	5
SMC中の含有率(重量%)		0	2	2	2	2
エポキシアクリレート樹脂		ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051
増粘方法 NCO:インシアネート増粘		NCO	NCO	NCO	NCO	NCO
炭素繊維束		TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L
炭素繊維束カット長	mm	25	25	25	25	25
炭素繊維含有量	質量%	50	50	50	50	50
SMCの製造 (a:問題なし、b:困難)		a	a	a	a	a
含浸性		A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa	274	347	337	333	352
	CV(%)	26.1	13.6	13.9	13.7	11.7
曲げ弾性率	GPa	19.8	24.2	23.8	24.6	23.0
	CV(%)	21.6	16.3	12.6	13.5	8.4

[0060] (実施例7-1)

炭素繊維ミルドファイバー(M1)の量を表3に記載の通り変更した以外は、実施例1と同様にして樹脂ペーストを得、これを用いてSMCを製造した。

得られたSMCを用いて、実施例1と同様に平板状のCFRP成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表3に示す。

[0061]

[表3]

	比較例1	実施例1	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
炭素繊維ミルトファイバー	—	M1	M1	M1	M1	M1	M1
重量平均繊維長 μm	—	192	192	192	192	192	192
繊維長350 μm以下の繊維の含有率 質量%	0.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
エポキシアクリレート樹脂 100部に対する添加量(重量部)	0	5	1	2.5	10	15	20
SMC中の含有率(重量%)	0	2	0.4	1	4	6	8
エポキシアクリレート樹脂	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051
増粘方法 NCO:イゾシアネート増粘	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO
炭素繊維束	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L
炭素繊維束カット長 mm	25	25	25	25	25	25	25
炭素繊維含有量 質量%	50	50	50	50	50	50	50
SMCの製造 (a:問題なし, b:困難)	a	a	a	a	a	a	a
含浸性	A	A	A	A	A	A	B
曲げ強度 MPa	274	375	315	348	340	363	316
CV(%)	26.1	18.4	12.1	20.7	13.2	15.4	13.9
曲げ弾性率 GPa	19.8	26.0	21.4	23.9	25.6	31.7	28.6
CV(%)	21.6	10.3	12.1	14.0	8.0	15.0	8.1

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（日本ユピカ株式会社製、製品名：ネオポール8051。ビスフェノールAジグリシジルエーテルのメタクリル酸付加物）の量を65質量部とし、不飽和ポリエステル樹脂（日本ユピカ株式会社製、製品名：ユピカ7579。）を35質量部配合した以外は、実施例1と同様にして樹脂ペーストを得、これを用いてSMCを製造した。

得られたSMCを用いて、実施例1と同様に平板状のCFRP成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表4に示す。

[0063]（比較例5）

炭素繊維ミルドファイバーを用いずに樹脂ペーストを調製した以外は、実施例12と同様にしてSMCを得て、平板状のCFRP成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表4に示す。

[0064]（実施例13）

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（日本ユピカ株式会社製、製品名：ネオポール8051。ビスフェノールAジグリシジルエーテルのメタクリル酸付加物）の代わりに、不飽和ポリエステル樹脂（日本ユピカ株式会社製、製品名：ユピカ7579。）を100質量部配合した以外は、実施例1と同様にして樹脂ペーストを得、これを用いてSMCを製造した。

得られたSMCを用いて、実施例1と同様に平板状のCFRP成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表4に示す。

[0065]（比較例6）

炭素繊維ミルドファイバーを用いずに樹脂ペーストを調製した以外は、実施例13と同様にしてSMCを得て、平板状のCFRP成形体を成形し、成形板の機械特性を評価した。結果を表4に示す。

[0066]

[表4]

	実施例1	比較例1	実施例12	比較例5	実施例13	比較例6
炭素繊維ミルトファイバー	M1	-	M1	-	M1	-
重量平均繊維長 μm	192	-	192	-	192	-
繊維長350 μm以下の 繊維の含有率 質量%	85.0	0.0	85.0	0.0	85.0	0.0
樹脂100部に対する添加量 (重量部)	5	0	5	0	5	0
SMC中の含有率(重量%)	2	0	2	0	2	0
エポキシアクリレート樹脂 ネオポール8051	100	100	65	65	-	-
不飽和ポリエステル樹脂 ユビカ7579	-	-	35	35	100	100
増粘方法 NCO:イソシアネート増粘	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO
炭素繊維束	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L	TR50S 15L
炭素繊維束カット長 mm	25	25	25	25	25	25
炭素繊維含有率 質量%	50	50	50	50	50	50
SMCの製造 (a:問題なし, b:困難)	a	a	a	a	a	a
含浸性	A	A	A	A	A	A
曲げ強度	MPa	375	274	331	229	208
	CV(%)	18.4	26.1	13.1	24.6	10.8
曲げ弾性率	GPa	26.0	19.8	24.2	17.3	22.6
	CV(%)	10.3	21.6	8.1	16.5	6.9

[0067] 成形材料の製造方法に関する比較例)

(比較例7)

・樹脂ベースの調整

炭素繊維 ミルドファイバー (M 1) に替えて炭素繊維 ミルドファイバー (M 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂ペーストを得た。

・ S M C の製造

樹脂ペーストを ドクタープレートを用いてポリエチレン製のキャリアフィルム上に厚さ 1. 0 mm になるように塗布したが、ドクタープレートの樹脂溜まり内で炭素繊維 ミルドファイバーの一部がドクタープレートの隙間を通過できず、ポリエチレン製のキャリアフィルム上への樹脂ペーストの塗布が困難で、良好な炭素繊維強化シートモールドイングコンパウンドを得ることが出来なかった。

[0068] (比較例 8)

・樹脂ペーストの調整

炭素繊維 ミルドファイバー (M 1) に替えて炭素繊維 ミルドファイバー (M 3) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして樹脂ペーストを得た。

・ S M C の製造

樹脂ペーストを ドクタープレートを用いてポリエチレン製のキャリアフィルム上に厚さ 1. 0 mm になるように塗布したが、ドクタープレートの樹脂溜まり内で炭素繊維 ミルドファイバーの一部がドクタープレートの隙間を通過できず、良好な炭素繊維シートモールドイングコンパウンドを得ることが出来なかった。

[0069] (比較例 9)

炭素繊維 ミルドファイバー (M P 3 0 X) と炭素繊維 ミルドファイバー (M 3) を質量比 4 0 : 6 0 で均一に混合して、炭素繊維 ミルドファイバー (M 5) (重量平均繊維長 2 1 9 μm 、繊維長 3 5 0 μm 以下が 8 3. 4 質量%) を得た。

・樹脂ペーストの調整

炭素繊維 ミルドファイバーとして、得られた炭素繊維 ミルドファイバー (M 5) を用いたほかは実施例 1 と同様にして、樹脂ペーストを得た。

・ S M C の製造

樹脂ペーストをドクタープレートを用いてポリエチレン製のキャリアフィルム上に厚さ1.0mmになるように塗布したが、ドクタープレートの樹脂溜まり内で炭素繊維ミルドファイバーの一部が濃縮されてドクタープレートの間隙を通過できなかった。

[0070] (比較例10)

炭素繊維ミルドファイバー(M1)と炭素繊維ミルドファイバー(M3)を質量比90:10で均一に混合して、炭素繊維ミルドファイバー(M6)(重量平均繊維長203 μ m、繊維長350 μ m以下が83.8質量%)を得た。

・樹脂ペーストの調整

炭素繊維ミルドファイバーとして、得られた炭素繊維ミルドファイバー(M6)を用いたほかは実施例1と同様にして、樹脂ペーストを得た。

・SMCの製造

樹脂ペーストをドクタープレートを用いてポリエチレン製のキャリアフィルム上に厚さ1.0mmになるように塗布したが、ドクタープレートの樹脂溜まり内で炭素繊維ミルドファイバーの一部が濃縮されてドクタープレートの間隙を通過できなかった。

[0071] (比較例11)

炭素繊維ミルドファイバー(MP30X)と炭素繊維ミルドファイバー(M2)を質量比27:73で均一に混合して、炭素繊維ミルドファイバー(M7)(重量平均繊維長213 μ m、繊維長350 μ m以下が85.1質量%)を得た。

・樹脂ペーストの調整

炭素繊維ミルドファイバーとして、得られた炭素繊維ミルドファイバー(M7)を用いたほかは実施例1と同様にして、樹脂ペーストを得た。

・SMCの製造

樹脂ペーストをドクタープレートを用いてポリエチレン製のキャリアフィルム上に厚さ1.0mmになるように塗布したが、ドクタープレートの樹脂

溜まり内で炭素繊維ミルドファイバーの一部が濃縮されてドクタープレードの隙間を通過できなかった。

[0072]

[表5]

	実施例1	比較例7	比較例8	実施例3	比較例9	比較例10	比較例11
炭素繊維ミルトファイバー	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
MP30X				50	40		27
混合比率	100					90	
		100					73
			100	50	60	10	
重量平均繊維長	192	256	301	198	219	203	213
繊維長350μm以下の繊維の含有率	85.0	80.0	73.0	86.0	83.4	83.8	85.1
エポキシアクリレート樹脂 100部に対する添加量(重量部)	5	5	5	5	5	5	5
SMC中の含有率(重量%)	2	2	2	2	2	2	2
エポキシアクリレート樹脂	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051	ネオポール 8051
増粘方法							
NCO:イソシアネート増粘	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO	NCO
MgO:酸化マグネシウム増粘							
SMCの製造 (a:問題なし、b:困難)	a	b	b	a	b	b	b

[0073] 本発明の成形材料は、増粘剤として酸化マグネシウムを用いた場合、もしくは特定形状の無機充填剤を用いない場合に比べて、強度および弾性率において優れた繊維強化複合材料を、再現性良く作製することができる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、高い機械的特性を有する繊維強化複合材料が得られる成形材料を提供することが可能となる。さらに、前記成形材料から得られる繊維強化複合材料の、機械的物性のバラつきを低減することができる。

符号の説明

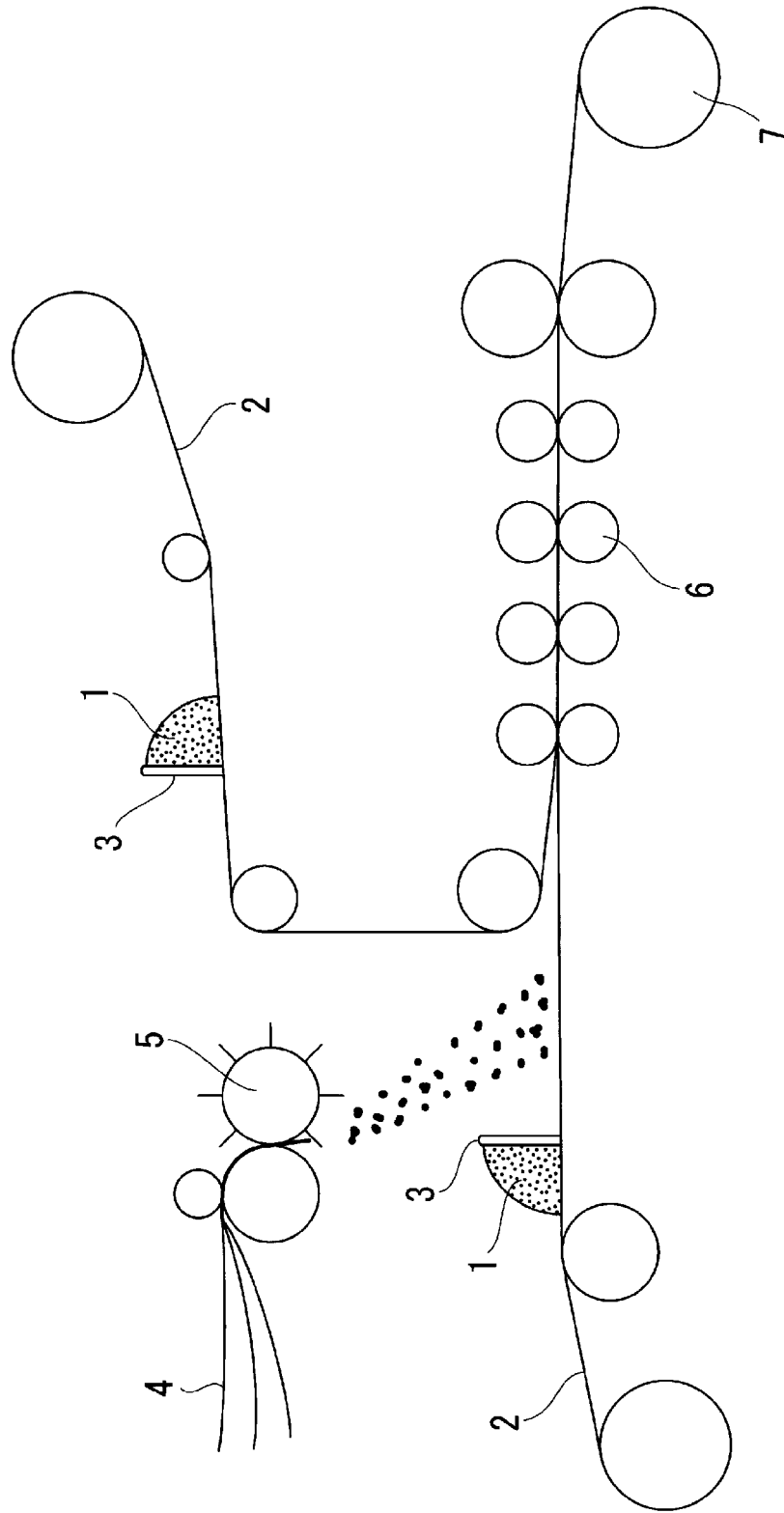
- [0075]
- 1 樹脂ペースト
 - 2 キャリアフィルム
 - 3 ドクタープレート
 - 4 炭素繊維束
 - 5 チヨッパー
 - 6 含浸ロール
 - 7 巻き取りロール

請求の範囲

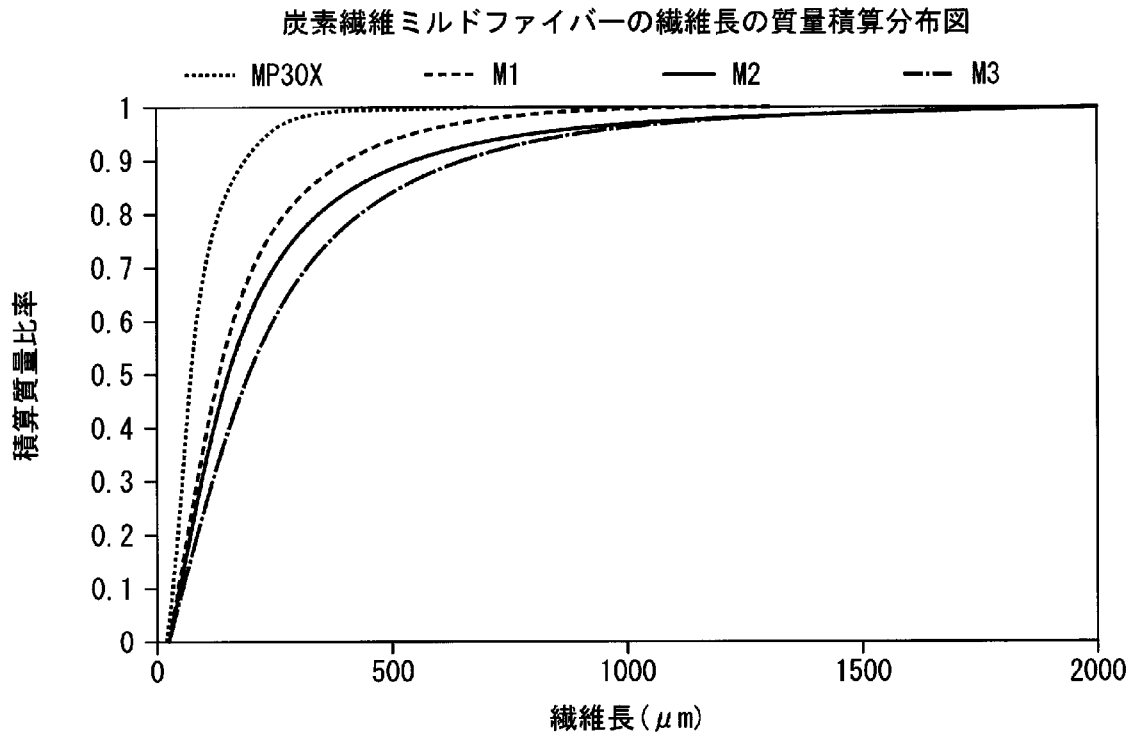
- [請求項1] (A) 長さ5 mm以上の炭素繊維からなる繊維基材と、
(B) エポキシ(メタ)アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、
(C) アスペクト比が2.0以上であり、長さ3 mm未満である、
(C-1) 断面積 $0.8 \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤、又は
(C-2) 断面積 $0.05 \mu\text{m}^2$ 以上の鱗片状無機充填剤と、
(D) ポリイソシアネート化合物とを含む成形材料。
- [請求項2] 前記(C)成分が(C-1)繊維状無機充填剤であり、(C-1)成分の重量平均繊維長が $210 \mu\text{m}$ 以下であり、繊維長 $350 \mu\text{m}$ 以下の繊維の含有率が85質量%以上である、請求項1に記載の成形材料。
- [請求項3] 前記(C)成分が(C-1)繊維状無機充填剤であり、前記(C-1)成分が炭素繊維ミルトファイバーである、請求項1又は2に記載の成形材料。
- [請求項4] 前記(C)成分の含有率が0.2質量%以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の成形材料。
- [請求項5] 前記(A)成分が、長さが5 mm以上60 mm以下の短繊維である、請求項1～4のいずれか一項に記載の成形材料。
- [請求項6] さらに(E)重合開始剤を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の成形材料。
- [請求項7] 前記(A)成分を30質量%以上70質量%以下、前記(B)成分を30質量%以上70質量%以下、前記(C)成分を0.2質量%以上20質量%以下、成分(D)を5質量%以上20質量%以下、及び成分(E)を0.1質量%以上5質量%以下含む、請求項6に記載の成形材料。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の成形材料からなるシートモールドディングコンパウンド。

- [請求項 9] 請求項 1～7 のいずれか一項に記載の成形材料を、加熱加圧成形して得られる繊維強化複合材料。
- [請求項 10] 請求項 8 に記載のシートモールディングコンパウンドを、加熱加圧成形して得られる繊維強化複合材料。
- [請求項 11] 成分 (A) ' :長さ 5 mm 以上 60 mm 以下の炭素繊維からなる短繊維束と、
成分 (B) :エポキシ (メタ) アクリレート樹脂及び不飽和ポリエステル樹脂の少なくともいずれかと、
成分 (C) :アスペクト比が 2.0 以上であり、長さ 3 mm 未満である無機充填剤と、
成分 (D) :ポリイソシアネート化合物とを含む成形材料の製造方法であり、
前記成分 (B)、(C) 及び (D) を混合して樹脂組成物を調製する工程、
ドクタープレートを用いて前記樹脂組成物をキャリアフィルム上に塗布し、樹脂組成物層を形成する工程、
前記樹脂組成物層の表面に、前記成分 (A) ' を散布する工程、
前記成分 (A) ' が散布された樹脂組成物層の表面に、前記樹脂組成物層が設けられた他のキャリアフィルムを、前記樹脂組成物層が対向するように積層し、積層フィルムを作製する工程、
前記積層フィルムを加圧し、前記成分 (A) ' に前記樹脂組成物を含浸させる工程、及び
含浸後の前記積層フィルムをほぼ等温で保持し、前記樹脂組成物を増粘させる工程を含む、成形材料の製造方法。
- [請求項 12] 前記成分 (C) が成分 (C-1) 及び (C-2) から選ばれる少なくとも一つである、請求項 11 に記載の成形材料の製造方法。
(C-1) 断面積 $0.8 \mu\text{m}^2$ 以上の繊維状無機充填剤
(C-2) 断面積 $0.05 \mu\text{m}^2$ 以上の鱗片状無機充填剤

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J5/24 (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) C08J5/24		
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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
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 Y	JP 2005-114140 A (Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims ; paragraphs [0024] to [0036] ; examples & WO 2005/035663 Δ1 claims	1, 4-10 1-12
Y	JP 59-220140 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 December 1984 (11.12.1984), claims ; page 2, upper left column to lower left column (Family : none)	1-12
Y	JP 2013-203773 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims ; paragraphs [0013], [0019] (Family : none)	1-12
<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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"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 November 2015 (13.11.15)	Date of mailing of the international search report 24 November 2015 (24.11.15)	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.	

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 8 - 3 0 1 9 9 8 A (Mitsubishi Motors Corp .) , 19 November 1996 (1 9 . 1 1 . 1 9 9 6) , claims ; paragraphs [0 0 4 6] t o [0 0 5 2] , [0 0 7 0] ; example s (Family : none)	1 - 1 2

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) IntCl. C08J5/24 (2006. 01) i		
B . 一調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) IntCl. C08J5/24		
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 1 9 2 2 - 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 1 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 1 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 0 1		
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) 年		
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 Y Y Y A	JP 2005-1 14140 A (旭有機材工業株式会社) 2005. 04. 28, 請求の範囲、段落 0024-0036、実施例 & Wo 2005/035663 AI CLAIMS, JP 59-220 140 A (三菱レイヨン株式会社) 1984. 12. 11, 請求の範囲、2 頁左上欄 - 左下欄 (ファミリーなし) JP 2013-203773 A (三菱レイヨン株式会社) 2013. 10. 07, 請求の範囲、段落 0013、0019 (ファミリーなし) JP 8-30 1998 A (三菱自動車工業株式会社) 1996. 11. 19, 請求の範囲、段落 0046-0052、0070、実施例 (ファミリーなし)	1, 4- 10 1-1 2 1-1 2 1-1 2 1-1 2
<input 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 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」 C 「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日の後に公表された文献」 R 「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」 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」 Z 「同一パテントファミリー文献」		
国際調査を完了した日 1 3 . 1 1 . 2 0 1 5	国際調査報告の発送日 2 4 . 1 1 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 ≡本 国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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) 加賀 直人 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0	4 F 9 8 4 3