

(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 6 月 30 日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104416 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 39/10 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
B29C 39/24 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B29C 43/18 (2006.01) *B29K 105/08* (2006.01)
B32B 5/28 (2006.01) *B29L 9/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085654
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 21 日(21.12.2015)
- (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 2014-264434 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) 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: 本橋 哲也(MOTOHASHI, Tetsuya); 〒
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). 橋本
貴史(HASHIMOTO, Takafumi); 〒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). 三好 且洋(MIYOSHI,
Katsuhiko); 〒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). 馬場 健太(BAMBA, Kenta); 〒5208558 滋
賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社

滋賀事業場内 Shiga (JP). 西崎昭彦(NISHIZAKI,
Akihiko); 〒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 Ai-
chi (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
ロピア (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: METHOD FOR MANUFACTURING CARBON-FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a carbon-fiber plastic molded article, the method having at least the two steps of: a step [I] for molding, by press molding, a carbon-fiber-reinforced resin molding material [C] including at least carbon fibers [A] and a thermosetting resin composition [B] and obtaining a press-molded article; and a step [II] for coating the surface of the press-molded article by in-mold coating; wherein an insulating layer or an electroconductive layer is formed on the surface of the press-molded article in the step [II]. The present invention provides a method for manufacturing a carbon-fiber-reinforced plastic molded article having an excellent surface appearance, in which coating spots are suppressed when electrodeposition coating is performed.

(57) 要約: [I] 少なくとも炭素繊維 [A] と熱硬化性樹脂組成物 [B] を含む炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を、プレス成形によって成形しプレス成形品を得る工程; [II] インモールドコーティングにより、前記プレス成形品の表面を塗装する工程; の少なくとも 2 つの工程を有する炭素繊維プラスチック成形品の製造方法であって、前記工程 [II] において、前記プレス成形品の表面に絶縁層または導電層が形成される炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。本発明は、電着塗装を施した際に塗装斑が抑制された、優れた表面外観を有する炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法を提供する。



WO 2016/104416 A1

明 細 書

発明の名称：炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 強化繊維と熱硬化性樹脂とを含む成形材料は、軽量で優れた力学特性を有するために、スポーツ用品用途、航空宇宙用途および一般産業用途などに広く用いられている。これらの成形材料に使用される強化繊維は、その用途によって様々な形態で成形品を強化している。これらの強化繊維としては、アルミニウム繊維やステンレス繊維などの金属繊維、アラミド繊維やPBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）繊維などの有機繊維、およびシリコンカーバイド繊維などの無機繊維や炭素繊維などが使用されている。比強度、比剛性および軽量性のバランスの観点から炭素繊維が好適であり、その中でもポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維が好適に用いられる。

[0003] ここで、炭素繊維と熱硬化性樹脂とから構成される炭素繊維強化プラスチックは、優れた力学特性と耐水性、耐食性等の特性から、自動車部材、住宅設備、電気・電子機器など様々な分野で用いられている。特に自動車部材については、金属部材と組み合わせた一体部材として、内外装問わず、広く用いられる傾向にある。

[0004] 金属部材側の防錆を目的として、このような部材の表面に樹脂塗膜を形成する場合がある。この樹脂塗膜を形成する手法としては、一般的なスプレー塗装や、霧状や粉末状の塗料を静電気力で基材に付着させる静電塗装、電着塗料の浴中に被塗装物を浸漬し、これに直接電流を通じて塗料成分（電着性樹脂）を被塗装物の表面に析出させる電着塗装が知られている。塗膜の均一形成、ピンホールなどの膜欠陥の少なさの観点から、電着塗装が特に有効な手法として採用されている。

- [0005] 金属部材と一体化された炭素繊維強化プラスチック表面にも電着塗装が施される。しかしながら、炭素繊維強化プラスチック表面への塗装は、炭素繊維の導電特性に起因して、炭素繊維の表面浮きや分散斑に影響された塗装斑が多く、意匠性が損なわれてしまう。
- [0006] そこで、炭素繊維強化プラスチック表面に電着塗装を施した際に、良好な表面平滑性および表面外観が得られる手法として、不飽和ポリエステル、ビニル単量体、熱可塑性樹脂、ポリイソシアネート、充填材、導電性カーボンブラック、および幅広炭素繊維束を所定の重量比率で含む炭素繊維強化シート状成形材料が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、この技術は、導電性カーボンブラックを用いて成形品に導電性を付与しているものの、導電性カーボンブラックと、炭素繊維の導電特性の差に起因して、電着塗装の均一性が不十分である課題があった。
- [0007] また、表面平滑性や塗膜密着性の高い成形品を得る手法として、所定の金型温度で熱可塑性炭素繊維強化複合材料からなる成形品を得、140℃における半減期が1秒以上2,000秒以下である開始剤を添加した塗料を金型内に注入・硬化させ、インモールドコーティングを行う熱可塑性炭素繊維強化複合材料の製造方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。また、SMC（Sheet Molding Compound）インモールド成形において、SMCを加圧・圧縮し、成形体を硬化させる過程でコート剤を注入して表面被覆を行うに際して、硬化過程の樹脂圧を測定し、この樹脂圧低下が止まった時点でコート剤を注入する成形方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、どちらの文献においても、電着塗装を行うことは想定されていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2009-13306号公報
特許文献2：特開2012-232506号公報
特許文献3：特開平4-44823号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] かかる状況において、成形品に電着塗装を施した際に、塗装斑が抑制された、優れた表面外観を有する炭素繊維強化プラスチックの開発が求められていた。

[0010] 本発明は従来技術の有する課題に鑑み、電着塗装を施した際に、塗装斑が抑制された、優れた表面外観を呈する成形品が得られる炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の課題を解決するため、本発明は以下の構成からなる。

[Ⅰ] 少なくとも炭素繊維 [A] と熱硬化性樹脂組成物 [B] を含む炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を、プレス成形によって成形しプレス成形品を得る工程；

[Ⅰ Ⅰ] インモールドコーティングにより、前記プレス成形品の表面を塗装する工程；

の少なくとも2つの工程を有する炭素繊維プラスチック成形品の製造方法であって、前記工程 [Ⅰ Ⅰ] において、前記プレス成形品の表面に絶縁層または導電層が形成される炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明により得られる炭素繊維強化プラスチック成形品は、成形時にインモールドコーティングによって、表層に絶縁層または導電層が形成されているため、成形品に電着塗装を施した際に、塗装斑が抑制され、優れた表面外観を有する成形品を得ることができる。さらに、熱硬化性樹脂組成物のゲル化時間から算出される特定のタイミングでインモールドコーティングを行った場合は、プレス成形品とコート剤の塗膜密着性が飛躍的に向上する。本発明の炭素繊維強化プラスチック成形品は、自動車の内外装部材、とりわけ金属部材と組み合わせて電着塗装を施す部品・部材に極めて有用である。

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。本発明において、炭素繊維強化プラスチック成形品は、少なくとも、炭素繊維〔A〕と熱硬化性樹脂組成物〔B〕を含む、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を所定の工程を経て成形して得られる。まずはこれらの構成成分について説明する。
- [0014] 本発明において、炭素繊維〔A〕とは、炭素繊維単糸〔a〕（以下、単繊維とも称する）がある一定以上の本数の束となったもの、もしくは単繊維そのものを指す。炭素繊維〔A〕は、繊維補強効果により、成形品の強度や衝撃特性などの力学特性を向上し得るものである。また、炭素繊維〔A〕は導電性や熱伝導性を有するため、成形品にこれらの性質を付与することもできる。
- [0015] 炭素繊維〔A〕としては、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などが挙げられる。得られる成形品の強度と弾性率とのバランスの観点から、PAN系炭素繊維が特に好ましい。また、より高い導電性を付与する目的では、ニッケルや銅やイッテルビウムなどの金属を被覆した金属被覆炭素繊維を用いることもできる。
- [0016] さらに、炭素繊維〔A〕は、X線光電子分光法により測定される繊維表面の酸素（O）と炭素（C）の原子数の比である表面酸素濃度比〔O／C〕が0.05～0.5であるものが好ましい。表面酸素濃度比が0.05以上であることにより、炭素繊維〔A〕表面の官能基量を確保し、マトリックス樹脂とより強固な接着を得ることができ、成形品の強度をより向上させることができる。表面酸素濃度比は、0.08以上がより好ましく、0.1以上がさらに好ましい。一方、表面酸素濃度比の上限には特に制限はないが、炭素繊維〔A〕の取扱い性および生産性のバランスから、一般的に0.5以下とすることが好ましい。表面酸素濃度比は、0.4以下がより好ましく、0.3以下がさらに好ましい。
- [0017] 炭素繊維〔A〕の表面酸素濃度比は、X線光電子分光法により、次の手順にしたがって求めることができる。まず、炭素繊維〔A〕表面にサイジング

剤などが付着している場合には、溶剤で炭素繊維表面に付着しているサイジング剤などを除去した後、炭素繊維 [A] を 20 mm にカットして、銅製の試料支持台に拵げて並べる。X線源として $Al K \alpha 1, 2$ を用い、試料チャンバー中を $1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$) に保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正值として C_{1s} の主ピークの運動エネルギー値 (K. E.) を 1202 eV に合わせる。K. E. として 1191 ~ 1205 eV の範囲で直線のベースラインを引くことにより、 C_{1s} ピーク面積を求める。また、K. E. として 947 ~ 959 eV の範囲で直線のベースラインを引くことにより、 O_{1s} ピーク面積を求める。ここで、表面酸素濃度比は、上記 O_{1s} ピーク面積と C_{1s} ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出する。X線光電子分光法装置として、国際電気社製モデル ES-200 を用いる場合には、感度補正值を 1.74 とする。

[0018] 表面酸素濃度比 $[O/C]$ を 0.05 ~ 0.5 に制御する手段としては、特に限定されるものではないが、例えば、電解酸化処理、薬液酸化処理および気相酸化処理などの手法を挙げることができ、中でも電解酸化処理が好ましい。

[0019] また、炭素繊維 [A] を構成する単繊維の平均繊維径は、特に限定されないが、得られる成形品の力学特性と表面外観の観点から、1 ~ 20 μm の範囲内であることが好ましく、3 ~ 15 μm の範囲内であることがより好ましい。

[0020] 炭素繊維 [A] を構成する単繊維数には、特に制限はないが、100 ~ 350,000 本の範囲内で好ましく使用することができる。とりわけ 1,000 ~ 250,000 本の範囲内で使用することが好ましく、生産性や成形時の流動性、成形品の力学特性のバランスの観点からも 1,000 ~ 100,000 本の範囲で使用することがより好ましい。

[0021] また、炭素繊維 [A] はサイジング剤 [b] を含むことが、集束性、耐屈曲性および耐擦過性を改良し、高次加工工程において、毛羽および糸切れの発生を抑制でき、高次加工性を向上させることもできることから好ましい。

また、炭素繊維〔A〕表面の官能基等の表面特性に適合したサイジング剤〔b〕を付与することで、接着性およびコンポジット総合特性を向上させることができる。

[0022] サイジング剤〔b〕の付着量は、特に限定しないが、炭素繊維単糸〔a〕とサイジング剤〔b〕を含む炭素繊維〔A〕100重量%中、0.01～10重量%が好ましい。サイジング剤〔b〕付着量が0.01重量%以上であれば、接着性向上効果が十分に奏される。付着量は、0.05重量%以上がより好ましく、0.1重量%以上がさらに好ましい。一方、サイジング剤〔b〕付着量が10重量%以下であれば、成形材料として用いた場合に、マトリックス樹脂の物性を十分維持することができる。付着量は、5重量%以下がより好ましく、3重量%以下がさらに好ましい。

[0023] サイジング剤〔b〕の成分としては、特に限定されず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレングリコール、ポリウレタン、ポリエステル、乳化剤あるいは界面活性剤などが挙げられる。中でもマトリックス樹脂との接着性を発揮しやすいエポキシ樹脂が好ましい。これらは1種または2種以上を併用してもよい。

[0024] サイジング剤〔b〕の付与手段としては、特に限定されるものではないが、例えばサイジング剤〔b〕を溶媒（分散させる場合の分散媒含む）中に溶解（分散も含む）したサイジング処理液を調製し、該サイジング処理液を炭素繊維〔A〕に付与した後に、溶媒を乾燥・気化させ、除去することにより、サイジング剤〔b〕を炭素繊維〔A〕に付与することが一般的に行われる。サイジング処理液を炭素繊維〔A〕に付与する方法としては、例えば、ローラーを介して炭素繊維〔A〕をサイジング処理液に浸漬する方法、サイジング処理液の付着したローラーに炭素繊維〔A〕を接する方法、サイジング処理液を霧状にして炭素繊維〔A〕に吹き付ける方法などがある。また、バッチ式および連続式のいずれでもよいが、生産性がよくバラツキが小さくできる連続式が好ましい。この際、炭素繊維〔A〕に対するサイジング剤〔b〕の付着量が適正範囲内で均一に付着するように、サイジング処理液濃度、

温度、糸条張力などをコントロールすることが好ましい。また、サイジング剤〔b〕付与時に炭素繊維〔A〕を超音波で加振させることは、より好ましい。

[0025] 乾燥温度と乾燥時間は化合物の付着量によって調整すべきであるが、サイジング剤〔b〕の付与に用いる溶媒の完全な除去に要する時間を短くし、一方、サイジング剤の熱劣化を防止し、サイジング処理された炭素繊維〔A〕が固くなって束の拡がり性が悪化することを防止する観点から、乾燥温度は、150℃以上350℃以下であることが好ましく、180℃以上250℃以下であることがより好ましい。

[0026] サイジング処理液に使用する溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン等が挙げられる。取扱いが容易である点および防災の観点から、水が好ましい。従って、水に不溶、もしくは難溶の化合物をサイジング剤として用いる場合には、乳化剤または界面活性剤を添加し、水分散して用いることが好ましい。具体的には、乳化剤または界面活性剤としては、スチレンー無水マレイン酸共重合体、オレフィンー無水マレイン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリアクリル酸ソーダ等のアニオン系乳化剤；ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾリン等のカチオン系乳化剤；ノニルフェノールエチレンオキシサイド付加物、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンエーテルエステル共重合体、ソルビタンエステルエチルオキシサイド付加物等のノニオン系乳化剤等を用いることができる。相互作用の小さいノニオン系乳化剤が、サイジング剤に含まれる官能基の接着性効果を阻害しにくく好ましい。

[0027] 熱硬化性樹脂組成物〔B〕としては、特に制限は無く、成形品としての力学特性を大きく低下させない範囲で組成や成分を適宜選択することができる。熱硬化性樹脂組成物〔B〕の構成成分として、例えば、熱硬化性樹脂、硬化剤、増粘剤、低収縮化剤、充填剤、内部離型剤などが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリ

エステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシアクリレート樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、フェノシキ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、マレイミド樹脂、シアネート樹脂などを用いることができる。中でも、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂のいずれか、もしくはこれらの混合物からなることが好ましく、ビニルエステル樹脂および不飽和ポリエステル樹脂のいずれか、もしくはこれらの混合物からなることがさらに好ましい。

[0028] これらの好ましい熱硬化性樹脂に対して、硬化剤としては一般的に有機過酸化物が用いられることが多い。例えば、ケトンパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシモノカーボネートなどが挙げられ、パーオキシエステルの中でも、ブチルパーオキシベンゾエート（TBPB）や、*t*-ブチルパーオキシオクテエート（TBPO）のいずれか、もしくはこれらの混合物が好ましく用いられる。

[0029] また、増粘剤としては、例えば、酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属の酸化物または水酸化物や、ポリイソシアネート化合物が好ましく用いられる。

[0030] 低収縮化剤としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカプロラクトン、ポリブタジエンなどを好ましく用いることができる。

[0031] 充填剤は、熱硬化性樹脂組成物〔B〕の分離抑制、流動性の均質化、成形収縮の低減および剛性の向上を目的として添加される。例えば、炭酸カルシウムや、水酸化アルミニウム、クレー、硫酸バリウムなどが好ましく用いられる。また、中空ガラスビーズも低比重化を目的として好ましく用いることができる。

[0032] 内部離型剤としては、例えば、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが好ましく用いられる。内部離型剤は過剰に添加する

と、力学特性や、塗膜密着性の低下を引き起こす場合があるため、離型性を維持する範囲で用いるのが好ましい。

[0033] 炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕は、炭素繊維〔A〕と熱硬化性樹脂組成物〔B〕を含む。炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕の形態としては、プレス成形によって成形品を得られれば特に制限はなく、成形品の形状および必要とする力学特性などに応じて適宜選択することができる。炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕に含まれる炭素繊維〔A〕の形態についても特に制限はなく、連続繊維および不連続繊維のいずれか、もしくはこれらの組み合わせからなるものであっても良い。ここで、本発明においては、繊維長が100mmを超えるものを連続繊維、繊維長が100mm以下のものを不連続繊維と呼ぶ。

[0034] 連続繊維の炭素繊維〔A〕を用いる場合、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕の例として、例えば、プリプレグや、多軸織物、織編物などに熱硬化性樹脂組成物〔B〕を含浸したものが挙げられる。なお、多軸織物とは、一方向に引き揃えた繊維強化材の束をシート状にして角度を変えて積層したもの（多軸織物基材）を、ナイロン糸、ポリエステル糸、ガラス繊維糸等のステッチ糸で、この積層体の積層体の表面と裏面の間を厚さ方向に貫通して、表面方向に沿って往復しステッチした織物をいう。

[0035] また、不連続繊維の炭素繊維〔A〕を用いる場合、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕としては、炭素繊維〔A〕のストランドを切断および分散して、重なるように配置したランダムマットに、熱硬化性樹脂組成物〔B〕を含浸させたものが用いられる。こうした炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕の例として例えば、SMC（Sheet Molding Compound）、BMC（Bulk Molding Compound）、および不織布に熱硬化性樹脂組成物〔B〕を含浸したものが挙げられる。

[0036] 上記に例示した炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕の形態の中でも、成形時の流動性、成形サイクルおよび得られる成形品の力学特性のバランスから、炭素繊維〔A〕が不連続繊維の形態で用いられるのが好ましく、SMCやB

MCがさらに好ましく用いられる。ここで、炭素繊維〔A〕の繊維長は、5～100mmであるのが好ましい。かかる範囲において、流動性と成形品の力学特性が効果的に発現するため好ましい。5～50mmがより好ましく、10～35mmがさらに好ましい。

[0037] 本発明の炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法は、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を、プレス成形によってプレス成形品を成形する工程〔I〕（以下、工程〔I〕とも称する）、インモールドコーティングにより、プレス成形品の表面を塗装する工程〔II〕（以下、工程〔II〕とも称する）の少なくとも2つの工程を有する。

[0038] 工程〔I〕において、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を、プレス成形によって成形し、プレス成形品を得る方法については、特に制限はなく、公知の手法で成形することができる。その一例として例えば、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を、あらかじめ熱硬化性樹脂組成物〔B〕の硬化温度に昇温した金型のキャビティに設置し、プレス機によって加圧して流動させ、圧力を保持したまま樹脂を金型内で硬化して成形品を得る方法が挙げられる。

[0039] 工程〔II〕においては、成形品の塗装を型内で行う。熱硬化性樹脂組成物〔B〕が完全に硬化した後、脱型した成形品に対して塗装を行うと、塗装面に炭素繊維目が転写されたり、工程が煩雑化するため好ましくない。

[0040] 工程〔II〕において、インモールドコーティングを行う手法については、特に制限はなく、公知の手法を用いることができる。その一例として例えば、あらかじめ金型にコート剤を塗布し、そこへ炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を配置してプレス成形し、成形と同時に塗膜を形成する、いわゆるプリモールドコート法や、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕をプレス成形した後、金型内にコート剤を注入して成形品表面に塗膜を形成する注入法が挙げられる。ここで、注入法としては、コート剤を注入する際、金型をわずかに上昇させて成形品と金型の間に隙間を作り、そこへコート剤を注入する手法や、成形品一金型間に隙間を作ることなく、コート剤を高圧注入する手法があり、いずれの手法も本発明において好ましく用いることができる。塗装の

均一性や、後述するインモールドコーティングを行うタイミングを容易に制御し、より塗膜密着性に優れた成形品が得られる観点から、注入法でインモールドコーティングを行うのがより好ましい。

[0041] 上記工程 [11] において、プレス成形品の表層に、コート剤による塗膜によって、絶縁層または導電層が形成される。絶縁層または導電層が形成されていることによって、得られた塗装済み成形品 [D] に、さらに電着塗装を施した際に、電着塗装斑が抑制された、表面外観に優れた成形品を得ることができる。具体的には、絶縁層または導電層が存在しない場合、炭素繊維 [A] の有する導電特性により、成形品表層の導電性は均一性を欠いた状態にある。すなわち、炭素繊維 [A] が表面に浮いていたり、凝集している箇所などは、成形品表層の導電性が高く、電着塗装が色濃く施され、炭素繊維 [A] の疎な領域は逆に電着塗装が薄くなることにより、電着塗装斑が形成される。

[0042] 成形品表層が絶縁層によって覆われている場合は、電着塗装を施しても塗料が表面に析出せず、インモールドコーティングによって形成された、均質な表面外観を維持することができる。また、成形品表層が導電層で覆われている場合は、一様にコート剤の有する導電特性を発現するため、表層に均一な電着塗装を施すことが可能となる。

[0043] ここで、絶縁層としては、塗装済み成形品 [D] の表面抵抗値を測定した際に、 10^7 (Ω) 以上であることが好ましい。より好ましくは表面抵抗値が 10^{10} (Ω) 以上である。かかる範囲において、電着塗装が施されず、均質な表面外観を維持することが可能となるので好ましい。

[0044] また、導電層としては、塗装済み成形品 [D] の表面抵抗値を測定した際に、 10^1 (Ω) 以下であることが好ましい。より好ましくは表面抵抗値が 10^{-1} (Ω) 以下である。かかる範囲において、塗装斑を抑制し、均一な表面外観を得られる塗装を施すことが可能となるので好ましい。

[0045] なお、表面抵抗値を測定する手法について、特に制限はないが、具体的に例示すると、JIS K 7194 (1994年) に準拠し、塗装済み成形品

[D] から80mm×50mm×2mm tの平板を切り出し、“ロレスタ”（登録商標）GP MCP-T600型（三菱化学アナリテック社製）を用いて、印加電圧10Vにて、四探針法により表面抵抗値（Ω）を測定する手法が挙げられる。また、本手法で測定できないレンジの表面抵抗値においては、JIS K6911（1995年）に準拠し、塗装済み成形品[D] から100mm×100mm×2mm tの平板を切り出し、“ハイレスタ”（登録商標）UP MCP-HT450（三菱化学アナリテック社製）を用いて、印加電圧1000Vにて、二重リング電極法により表面抵抗値（Ω）を測定する手法が挙げられる。

[0046] 上記好ましい範囲の絶縁特性、または導電特性を発現する手法としては、特に制限はないが、コート剤の導電性を制御するのが、制御の容易性および均一性の観点から好ましい。

[0047] ここで、コート剤の導電性を制御する手法に特に制限はないが、一般的なコート剤の主成分には、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが用いられており、コート剤自体が比較的高い絶縁特性を有している。さらにコート剤の絶縁性を向上させる、すなわち、絶縁層の表面抵抗値を増大させる手法として、本発明の効果を損なわない範囲で、コート剤にタルクや、マイカなどの無機粒子や、ガラスビーズなどの絶縁性粒子を添加してもよい。

[0048] また、コート剤に導電特性を付与する手法としては、例えば、導電性フィラーを添加する手法が挙げられる。ここで導電性フィラーとは、それ自身が導電性を有し、コート剤に分散させることによって、導電特性を向上することができ、本発明の効果を損なわないものであれば、特に限定されない。具体的には、例えば、カーボンブラックやミルドファイバーなどの炭素材料や、金、銀、ニッケル、銅、アルミニウムなどに代表される金属の粉などが挙げられる。好ましい導電性フィラーの形態としては、微粉末、あるいはフレーク状の粒状固体である。中でも、導電特性向上の効果と均一分散性およびコート剤の流動性のバランスの観点から、カーボンブラックが好ましい。

[0049] 本発明において、工程 [1] から工程 [1 1] へと移るタイミング、すなわち、プレス成形後、インモールドコーティングを開始するタイミングについては、熱硬化性樹脂組成物 [B] のゲル化時間が T_g (秒) であるとき、工程 [1] において、炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を加熱・加圧開始した時点から、 $2 T_g \sim 4 T_g$ (秒) 経過後に、工程 [1 1] を開始するのが好ましい。インモールドコーティングを開始するタイミングは、 $2 T_g \sim 3.5 T_g$ (秒) 経過後がより好ましく、 $2.5 T_g \sim 3.5 T_g$ (秒) 経過後がさらに好ましい。かかるタイミングにおいてインモールドコーティングを行うことで、熱硬化性樹脂組成物 [B] とコート剤とが混合および反応し、アンカー効果による物理的接着および化学反応による化学的接着が促進され、工程 [1] で得られた成形品の表面と、コート剤の塗膜との密着性が飛躍的に向上するため好ましい。

[0050] なお、熱硬化性樹脂組成物 [B] のゲル化時間 T_g (秒) は、次の手順によって求めることができる。すなわち、熱硬化性樹脂組成物 [B] を 2 cm^3 秤取し、(株)オリエンテック製の“キュラストメーター” (登録商標) V型を用いて、実際の成形工程と同じ温度条件にて硬化特性を測定し、測定開始からトルクが $0.001 \text{ N} \cdot \text{m}$ を超えるまでの時間を熱硬化性樹脂組成物 [B] のゲル化時間 T_g (秒) とした。このように事前に測定した T_g (秒) から、前記工程 [1 1] を開始するタイミングを決定すればよい。

[0051] 工程 [1] において、成形品のバーコル硬度が $10 \sim 20$ となるタイミングで前記工程 [1 1] を開始するのが好ましい。かかる範囲において、熱硬化性樹脂組成物 [B] とコート剤の塗膜との密着性が飛躍的に向上するため好ましい。なお、成形品のバーコル硬度は、JIS K7060 (1995年) に準拠して測定し、形式Aで測定した値を用いる。炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を用いて $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の平板を実際の成形工程と同じ条件にてプレス成形し、加熱・加圧開始から、所定の時間経過時点での成形品の表面硬度を、バーコル硬度計を用いて測定することにより、加熱・加圧時間と成形品のバーコル硬度との関係を求める。このようにし

て求めた加熱・加圧時間と成形品のバーコル硬度との関係から、前記工程〔ⅠⅠ〕を開始するタイミングを決定すればよい。

[0052] 成形品のバーコル硬度を上記好ましい範囲に制御する手法に特に制限はないが、前述の熱硬化性樹脂組成物〔B〕のゲル化時間を T_g （秒）とした時、工程〔Ⅰ〕において、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を加熱・加圧開始から、 $2T_g \sim 4T_g$ （秒）経過後、工程〔ⅠⅠ〕を開始することで、バーコル硬度をかかると好ましい範囲に制御することができるため好ましい。

[0053] 工程〔ⅠⅠ〕を経て得られた塗装済み成形品〔D〕は、前述の通り、電着塗装を施した際に、電着塗装斑が抑制された、表面外観に優れた成形品を得ることができるため、電着塗装を施す用途に好ましく用いることができる。塗装済み成形品〔D〕に塗装目的で電着塗装を行う場合、あらかじめ成形品表層に導電層を形成することで、斑のない表面外観に優れた成形品を得ることができる。また、塗装済み成形品〔D〕を他の部材と組み合わせた一体部材として電着塗装を施す場合、成形品表層に形成された層が絶縁層であれば、他の部材のみが電着塗装され、塗装済み成形品〔D〕には電着塗装が施されないことにより、成形品の表面品位を維持することができる。

[0054] したがって、本発明によって得られる炭素繊維強化プラスチック成形品の好ましい用途としては、インストルメントパネル、ドアビーム、アンダーカバー、ランプハウジング、ペダルハウジング、ラジエータサポート、スペアタイヤカバー、フロントエンドなどの各種モジュール；シリンダーヘッドカバー、ベアリングリテーナ、インテークマニホールド、ペダル等の自動車部品、部材および外板；ランディングギアポッド、ウィングレット、スポイラー、エッジ、ラダー、フェイリング、リブなどの航空機関連部品、部材および外板；モンキー、レンチ等の工具類；さらに電話、ファクシミリ、VTR、コピー機、テレビ、電子レンジ、音響機器、トイレタリー用品、レーザーディスク（登録商標）、冷蔵庫、エアコンなどの家庭・事務電気製品部品が挙げられる。またパーソナルコンピューター、携帯電話などに使用されるような筐体や、パーソナルコンピューターの内部でキーボードを支持する部材

であるキーボード支持体に代表されるような電気・電子機器用部材も挙げられる。中でも、金属部材と接合して用いられることの多い、自動車部材としてより好ましく用いることができる。

実施例

[0055] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定するものではない。

[0056] [評価手法]

(1) 熱硬化性樹脂組成物 [B] のゲル化時間 T_g 。

熱硬化性樹脂組成物 [B] を 2 cm^3 秤取し、(株)オリエンテック製の“キュラストメーター” (登録商標) V型を用いて、実際の成形工程と同じ温度条件にて硬化特性を測定し、測定開始から、トルクが $0.001\text{ N}\cdot\text{m}$ を超えるまでの時間を熱硬化性樹脂組成物 [B] のゲル化時間 T_g (秒) とした。

[0057] (2) 炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] のバーコル硬度

炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を用いて $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 2\text{ mm t}$ の平板を、実際の成形工程と同じ条件にてプレス成形し、加熱・加圧開始から、所定の時間経過時点での成形品の表面硬度を、バーコル硬度計 (バーバーコルマン社製 GYZJ934-1) を用いて、JIS K7060 (1995年) に準拠し測定した。

[0058] (3) 塗装済み成形品 [D] の表面抵抗値

JIS K7194 (1994年) に準拠し、塗装済み成形品 [D] から $80\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2\text{ mm t}$ の平板を切り出し、“ロレスタ” (登録商標) GP MCP-T600型 (三菱化学アナリテック社製) を用いて、印加電圧 10 V にて、四探針法により表面抵抗値 (Ω) を測定した。また、本手法で測定できないレンジにおいては、JIS K6911 (1995年) に準拠し、塗装済み成形品 [D] から $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 2\text{ mm t}$ の平板を切り出し、“ハイレスタ” (登録商標) UP MCP-HT450 (三菱化学アナリテック社製) を用いて、印加電圧 1000 V にて、二重リング

電極法により表面抵抗値 (Ω) を測定した。

[0059] (4) 塗装済み成形品 [D] の塗膜密着性

J I S K 5 6 0 0 (1999年) に準拠し、塗装済み成形品 [D] から 100mm×100mm×2mm t の平板を切り出し、その表面に専用治具を用いて、間隔 1mm の 6×6 マスの格子状の切り込みを入れ、テープを圧着して引きはがし試験を行う、クロスカット法にて塗膜密着性を評価した。その結果は、J I S K 5 6 0 0 記載の分類 0～5 (6段階) で評価し、以下の基準に基づき判定を行い、A、B、C を合格とした。

A : 分類 0 (カットの縁が滑らかで、どの格子目にもはがれがない)

B : 分類 1 (カット交点における塗膜の小さなはがれ)

C : 分類 2 (塗膜がカットの縁に沿って、および／または交点においてはがれている)

D : 分類 3～5 (塗膜がカットの縁に沿って部分的または全面的に大はがれを生じている)。

[0060] (5) 電着塗装斑評価

塗装済み成形品 [D] に後述の方法で電着塗装を施したものの電着塗装面について外観検査を行い、電着塗装性の評価を行った。その結果は、以下の基準に基づいて判定を行い、A、B を合格とした。

A : 成形品表層に形成された層が導電層である場合、塗装斑なく、成形品全面に渡って均一な塗装が施されている、もしくは成形品表層に形成された層が絶縁層である場合、塗料が全く付着していない

B : 成形品表層に形成された層が導電層である場合、成形品全面に渡って塗装が施されているが、一部に凹凸が存在する、もしくは成形品表層に形成された層が絶縁層である場合、塗料が全く付着していないが、一部に凹凸が存在する

C : 成形品表層に形成された層が導電層である場合、成形品の一部に電着塗装が施されていない領域が存在する、または成形品表層に形成された層が絶縁層である場合、成形品の一部に電着塗装が付着している領域が存在する。

[0061] (参考例1) 炭素繊維 [A] の作製

ポリアクリロニトリルを主成分とする共重合体を用いて、紡糸、焼成処理および表面酸化処理の各工程を経て、総単糸数24,000本、単繊維径7 μm 、単位長さ当たりの質量1.6g/m、比重1.8g/cm³、表面酸素濃度比 [O/C] 0.12の炭素繊維を得た。この炭素繊維のストランド引張強度は4880MPa、ストランド引張弾性率は225GPaであった。

[0062] ここで、表面酸素濃度比は、表面酸化処理を行ったあとの炭素繊維を用いて、X線光電子分光法により、次の手順にしたがって求めた。まず、炭素繊維束を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拵げて並べた。X線源としてAlK α 1,2を用い、試料チャンバー中を 1×10^{-8} Torrに保ち、測定を行った。測定時の帯電に伴うピークの補正值としてC_{1s}の主ピークの運動エネルギー値 (K. E.) を1202eVに合わせた。K. E. として1191~1205eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより、C_{1s}ピーク面積を求めた。また、K. E. として947~959eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより、O_{1s}ピーク面積を求めた。O_{1s}ピーク面積とC_{1s}ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて、表面酸素濃度比を原子数比として算出した。X線光電子分光法装置として、国際電気社製モデルES-200を用い、感度補正值を1.74とした。

[0063] サイジング剤として、グリセロールポリグリシジルエーテル (エポキシ当量: 140g/eq) を水に溶解させたサイジング処理液を調製した。上記炭素繊維を、ローラーを介して、サイジング処理液に浸漬する方法により、炭素繊維束にサイジング剤を付与した後、230℃で乾燥を行い炭素繊維 [A] を得た。

[0064] (参考例2) 炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] の作製

参考例1に従い得られた炭素繊維 [A] をロータリー式カッターにて所定の長さに切断し、均一分散するように散布することにより、繊維配向が等方的である不連続炭素繊維マット (目付1kg/m²) を得た。この不連続炭素繊維マットに、熱硬化性樹脂組成物 [B] を供給し、ローラーで含浸させる

ことにより、シート状の炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を得た。

[0065] (参考例3) 塗装済み成形品〔D〕の電着塗装法

インモールドコーティングを施した塗装済み成形品〔D〕を、電着塗装液中に浸漬し、塗装済み成形品〔D〕と対極との間に電圧を印加して成形品表面に塗料粒子を析出させた。なお、塗装条件は、印加電圧100Vまで昇圧速度2V/秒で昇圧した後に、180秒間通電した。通電後は、液切りし、イオン交換水にて洗浄後、焼き付け処理を行った。

[0066] [使用原料]

・炭素繊維〔A〕

〔A-1〕参考例1に従い得られたサイジング剤を付与した炭素繊維を用いた。

・熱硬化性樹脂組成物〔B〕

〔B-1〕熱硬化性樹脂として、ビニルエステル樹脂（ダウ・ケミカル（株）製“デラケン”（登録商標））100重量部、硬化剤として、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート（日本油脂（株）製、“パーブチル（登録商標）Z”）1重量部、増粘剤として、酸化マグネシウム（協和化学工業（株）製“MgO#40”）7重量部を配合したものを用いた。140℃にてゲル化時間 T_g を測定した結果、 $T_g=40$ 秒であった。

[0067] ・インモールドコート剤〔Coat〕

〔Coat-1〕2液アクリルウレタン樹脂系塗料（関西ペイント（株）製“レタン（登録商標）PG60”）を用いた。

〔Coat-2〕2液アクリルウレタン樹脂系塗料（関西ペイント（株）製“レタン（登録商標）PG60”）100重量部に対し、絶縁性向上を目的として、日本タルク（株）製“MICRO ACE（登録商標）P-4”を20重量部添加し、均質に分散したものを用いた。

〔Coat-3〕2液アクリルウレタン樹脂系塗料（関西ペイント（株）製“レタン（登録商標）PG60”）100重量部に対し、導電性フィラーとして、三菱化学（株）製カーボンブラック“#3050B”を10重量部

添加し、均質に分散したものをを用いた。

[C o a t - 4] 2液アクリルウレタン樹脂系塗料（関西ペイント（株）製“レタン（登録商標）P G 6 0”）100重量部に対し、導電性フィラーとして、三菱化学（株）製カーボンブラック“# 3 0 5 0 B”を35重量部添加し、均質に分散したものをを用いた。

[0068] （実施例1～6）

表1に記載の炭素繊維[A]、熱硬化性樹脂組成物[B]を用いて、参考例2に従い、シート状の炭素繊維強化樹脂成形材料[C]を得た。ここで、炭素繊維強化樹脂成形材料[C]の炭素繊維重量含有率は45%、基材目付は2kg/m²であった。

[0069] この炭素繊維強化樹脂成形材料[C]を、自動車部材形状を模した金型を用いて、金型温度140℃、型締圧力10MPaにて加熱・加圧し、プレス成形を行った（工程[I]）。

[0070] 続いて、事前に測定した熱硬化性樹脂組成物[B]のゲル化時間T_gを参考に、加熱・加圧開始の時点から、表1に記載の時間（注入時間）経過後に上型を0.5mm上昇させ、表1に記載のコート剤を注入し、再度加圧して、インモールドコーティングを行った（工程[II]）。

[0071] 得られた塗装済み成形品[D]の表面抵抗値、および塗膜密着性を評価した。続いて、得られた塗装済み成形品[D]に、参考例3に従い電着塗装を施し、外観検査を行った。各種測定結果および評価結果はまとめて表1に示した。

[0072] （比較例1）

表2に記載の炭素繊維[A]、熱硬化性樹脂組成物[B]を用いて、参考例2に従い、シート状の炭素繊維強化樹脂成形材料[C]を得た。ここで、炭素繊維強化樹脂成形材料[C]の炭素繊維重量含有率は45%、基材目付は2kg/m²であった。

[0073] この炭素繊維強化樹脂成形材料[C]を、自動車部材形状を模した金型を用いて、金型温度140℃、型締圧力10MPaにて加熱・加圧し、プレス

成形を行った（工程〔1〕）。この時、インモールドコーティングを施さずに、樹脂が硬化するまで加熱・加圧した後に脱型し、未塗装の成形品を得た。得られた未塗装の成形品の表面抵抗値を測定した。続いて、前記未塗装の成形品に、参考例3に従い電着塗装を施し、外観検査を行った。各種測定結果および評価結果はまとめて表2に示した。

[0074] （比較例2）

表2に記載の炭素繊維〔A〕、熱硬化性樹脂組成物〔B〕を用いて、参考例2に従い、シート状の炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を得た。ここで、炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕の炭素繊維重量含有率は45%、基材目付は2kg/m²であった。

[0075] この炭素繊維強化樹脂成形材料〔C〕を、自動車部材形状を模した金型を用いて、金型温度140℃、型締圧力10MPaにて加熱・加圧し、プレス成形を行った（工程〔1〕）。この時、インモールドコーティングを施さずに、樹脂が硬化するまで加熱・加圧した後に脱型し、未塗装の成形品を得た。

[0076] 得られた未塗装の成形品に、表2に記載のコート剤をスプレーで塗布し、乾燥および焼き付けを実施し、塗装済み成形品〔D〕を得た。得られた塗装済み成形品〔D〕の表面抵抗値および塗膜密着性を評価した。続いて、得られた塗装済み成形品〔D〕に、参考例3に従い電着塗装を施し、外観検査を行った。各種測定結果および評価結果はまとめて表2に示した。

[0077]

[表1]

[表1]

		単位	実施例					
			1	2	3	4	5	6
炭素繊維[A]	種類	—	[A-1]	[A-1]	[A-1]	[A-1]	[A-1]	[A-1]
	繊維長	mm	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4	25.4
熱硬化性樹脂組成物[B]	種類	—	[B-1]	[B-1]	[B-1]	[B-1]	[B-1]	[B-1]
	ゲル化時間 T_g	秒	40	40	40	40	40	40
コート剤	種類	—	[Coat-1]	[Coat-1]	[Coat-1]	[Coat-2]	[Coat-3]	[Coat-4]
	導電特性	—	絶縁	絶縁	絶縁	絶縁	導電	導電
工程[II]開始タイミング	注入時間	秒	100	80	160	100	100	100
	バーコル硬度(注1)	—	13	10	20	13	13	13
炭素繊維強化樹脂成形材料[C]	表面抵抗値	Ω	10^{12}	10^{12}	10^{12}	10^{14}	10^1	10^{-1}
塗装済み成形品[D]	塗膜密着性	—	A	A	C	A	A	A
評価	電着塗装	—	A	B	A	A	B	A

(注1) 工程[II]開始タイミングにおける炭素繊維強化樹脂成形材料[C]のバーコル硬度

[0078] [表2]

[表2]

		単位	比較例	
			1	2
炭素繊維[A]	種類	—	[A-1]	[A-1]
	繊維長	mm	25.4	25.4
熱硬化性樹脂組成物[B]	種類	—	[B-1]	[B-1]
	ゲル化時間 T_g	秒	40	40
コート剤	種類	—	—	[Coat-1]
	導電特性	—	—	絶縁
工程[II]開始タイミング	注入時間	秒	—	—
炭素繊維強化樹脂成形材料[C]	バーコル硬度(注1)	—	—	—
塗装済み成形品[D](注2)	表面抵抗値	Ω	10^3	10^{12}
評価	塗膜密着性	—	—	D
	電着塗装	—	C	B

(注1) 工程[II]開始タイミングにおける炭素繊維強化樹脂成形材料[C]のバーコル硬度

(注2) 比較例1においては、未塗装成形品の表面抵抗値を示す

[0079] 実施例1～6について、ピンホールのないインモールドコーティング表面を得ることができ、非常に平滑かつ均質な表面品位の絶縁層もしくは導電層を形成することができた。これにより、実施例1～4では電着塗装を施しても全く塗料の付着のない成形品を得ることができた。また、実施例5および6では全面に渡って均質に塗装粒子を析出させることができた。なお、実施例3については、他の実施例に比較して、コート剤注入時点で成形品の硬化が進んでいたため、塗膜密着性が低下する傾向が確認されたが、問題ないレベルであることを確認できた。

[0080] 一方、比較例1ではインモールドコーティングを施さずに電着塗装を行ったため、炭素繊維の導電性により、導電性の不均一性から斑の多い表面となった。

[0081] 比較例2では、インモールドコーティングではなく、脱型後にスプレーにてコート剤を塗布したため、スプレー塗装時に炭素繊維目が転写され、電着塗装後に塗料の凹凸が生じていた。また、成形品と塗膜との密着性が著しく低下していた。また、成形品を脱型後、前処理、スプレーによる塗布、乾燥

および焼き付けを行ったため、プレス成形から電着塗装に至るまでの工程が煩雑化し、成形効率を大きく落とす結果となった。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明により得られた炭素繊維強化プラスチック成形品は、表面の導電性が制御されており、電着塗装を施した際に塗装斑が抑制されているため、優れた表面外観を有しており、種々の用途に展開できる。特に、電気・電子機器、OA機器、家電機器、または自動車の部品、内部部材および筐体などの各種部品・部材に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] [1] 少なくとも炭素繊維 [A] と熱硬化性樹脂組成物 [B] を含む炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を、プレス成形によって成形しプレス成形品を得る工程；
- [1 1] インモールドコーティングにより、前記プレス成形品の表面を塗装する工程；
- の少なくとも2つの工程を有する炭素繊維プラスチック成形品の製造方法であって、前記工程 [1 1] において、前記プレス成形品の表面に絶縁層または導電層が形成される炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。
- [請求項2] 前記工程 [1 1] の絶縁層または導電層が、表面抵抗値が 10^7 乗 (Ω) 以上の絶縁層、または、表面抵抗値が 10^1 乗 (Ω) 以下の導電層である請求項1に記載の炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。
- [請求項3] 前記熱硬化性樹脂組成物 [B] のゲル化時間が T_g (秒) であるとき、前記工程 [1] において、前記炭素繊維強化樹脂成形材料 [C] を加熱・加圧開始した時点から $2T_g \sim 4T_g$ (秒) 経過後に前記工程 [1 1] を開始する、請求項1または2に記載の炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。
- [請求項4] 前記工程 [1] において、前記プレス成形品のバーコル硬度が $10 \sim 20$ となるタイミングで前記工程 [1 1] を開始する、請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。
- [請求項5] 前記工程 [1 1] で得られた成形品の塗装面上に、さらに電着塗装を施す工程を有する、請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。
- [請求項6] 前記炭素繊維 [A] が、繊維長 $5 \sim 100$ mm の不連続繊維である、請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維強化プラスチック成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C39/10(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, B29K105/08(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n

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)

B29C39/10, B29C39/24, B29C43/18, B32B5/28, B32B7/02, C08J5/04, C08J7/04, B29K105/08, B29L9/00

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 Y	JP 2013-184307 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), paragraphs [0018] to [0112] (Family: none)	1-6 2
X Y	JP 06-093132 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 05 April 1994 (05.04.1994), paragraphs [0007] to [0033] (Family: none)	1-6 2
A	JP 2012-232506 A (Teijin Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), paragraphs [0008] to [0033] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March 2016 (08.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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（IPC））											
Int.Cl. B29C39/10(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, B29K105/08(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n											
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））											
Int.Cl. B29C39/10, B29C39/24, B29C43/18, B32B5/28, B32B7/02, C08J5/04, C08J7/04, B29K105/08, B29L9/00											
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									
X Y	JP 2013-184307 A（関西ペイント株式会社）2013.09.19, 段落【0018】 - 【0112】（ファミリーなし）	1-6 2									
X Y	JP 06-093132 A（積水化学工業株式会社）1994.04.05, 段落【0007】 - 【0033】（ファミリーなし）	1-6 2									
A	JP 2012-232506 A（帝人株式会社）2012.11.29, 段落【0008】-【0033】 （ファミリーなし）	1-6									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> 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 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 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 「&」同一パテントファミリー文献						
* 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 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 08.03.2016		国際調査報告の発送日 22.03.2016									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 山本 雄一	4 R 3 1 2 3								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3471								