

(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
2019年2月7日(07.02.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/026328 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/06 (2006.01) D06M 13/184 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/010427

(22) 国際出願日: 2018年3月16日(16.03.2018)

(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 2017-149426 2017年8月1日(01.08.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 近藤 剛資(KONDO Takeshi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 香川 博之(KAGAWA Hiroyuki); 〒1008280 東京都千代田

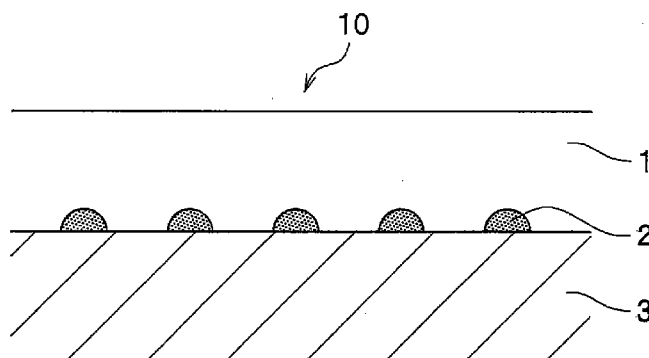
区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 諏訪 雄二(SUWA Yuji); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 石井 利昭(ISHII Toshiaki); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 北條 房郎(HOUJOU Fusao); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人磯野国際特許商標事務所(ISONO INTERNATIONAL PATENT OFFICE, P.C.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目1番18号 ヒューリック虎ノ門ビル 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,

(54) Title: FIBER-REINFORCED RESIN AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 繊維強化樹脂及びその製造方法



(57) Abstract: This fiber-reinforced resin (10) is a resin (1) having a dynamic covalent bond which is reversibly dissociated and bound by means of external stimulation, and a catalyst (2) for promoting the dissociation and binding of the dynamic covalent bond is carried on the surface of a fiber (3). The fiber-reinforced resin (10) is obtained by undergoing: a carrying step in which the catalyst (2) is carried on the surface of the fiber (3) by first bringing the fiber (3) into contact with an organic solvent in which the catalyst (2) is dispersed and then drying the fiber (3); and a resin contact curing step for first bringing a solution of the resin (1) into contact with the fiber (3) that was obtained through the carrying step and that carries the catalyst (2) on the surface thereof, and then curing the resin.

(57) 要約: 樹脂(1)は、外部刺激により可逆的に解離及び結合する動的共有結合を有し、繊維(3)の表面には、前記動的共有結合の解離及び結合を促進させる触媒(2)が担持されている繊維強化樹脂(10)とする。繊維強化樹脂(10)は、触媒(2)を分散させた有機溶液に繊維(3)を接触させた後に乾燥させることで、繊維(3)の表面に触媒(2)を担持させる担持工程と、当該担持工程を経て得られた、表面に触媒(2)を担持した繊維(3)に対し、樹脂(1)の溶液を接触させた後に硬化させる樹脂接触硬化工程と、を経ることで得られる。

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,
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))

明 細 書

発明の名称： 繊維強化樹脂及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化樹脂及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 樹脂を繊維で強化した繊維強化樹脂は、軽量でありながら、強度、弾性率に優れるため、自動車、鉄道、航空機、建築部材等の多くの分野に用いられている。その多くは、熱硬化性樹脂とガラス繊維又は炭素繊維とを複合した熱硬化性の繊維強化樹脂である。しかしながら、この繊維強化樹脂は、繊維－樹脂間のような異種の材料間での接合面を有する。そのため、繊維強化樹脂において、温度変化による熱膨張及び熱収縮が生じた場合、材料毎の膨張率の違いにより歪みが生じる。そして、ゆがみが生じる結果、接着界面においてクラックや剥離が生じ、繊維強化樹脂の信頼性が低下する。そこで、信頼性の高い繊維強化樹脂が求められている。

[0003] 繊維強化樹脂において、クラックや剥離を抑制するには、繊維と樹脂との接着性が優れることが好ましい。繊維と樹脂との界面接着性を向上させるため、通常、繊維に気相酸化や液相酸化等の酸化処理を施し、繊維表面に酸素含有官能基を導入する方法が行われる。この方法に関して、特許文献1には、ストランド弾性率が 30 t/mm^2 以上であり、かつ、X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面酸素濃度 O/C が 0.20 以下であり、かつ、 O/C と化学修飾X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面水酸基濃度指数 S 及び表面カルボキシル基濃度指数 K が所定の式を満足する炭素繊維が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平4－361619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、繊維強化樹脂の要求特性が向上し、酸化処理等で達成できる界面接着性では応力を緩和できず、クラックや剥離を防止する技術としては不十分である。そのため、従来の技術では、特にクラックや剥離抑制を目的とした場合に、繊維と樹脂との界面接着性は十分とはいえない。

[0006] 本発明はこのような課題に鑑みて為されたものであり、本発明が解決しようとする課題は、繊維と樹脂との界面接着性を従来よりも高めた繊維強化樹脂及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、以下の知見を見出して本発明を完成させた。即ち、本発明の要旨は、樹脂と繊維とを複合化した繊維強化樹脂であって、前記樹脂は、外部刺激により可逆的に解離及び結合する動的共有結合を有し、前記繊維の表面には、前記動的共有結合の解離及び結合を促進させる触媒、及び、前記樹脂の硬化剤、のうちの少なくとも一方が担持されていることを特徴とする、繊維強化樹脂に関する。その他の解決手段は発明を実施するための形態において後記する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、繊維と樹脂との界面接着性を従来よりも高めた繊維強化樹脂及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]繊維の表面に触媒を担持させた繊維強化樹脂の断面図である。
[図2]繊維の表面に硬化剤を担持させた繊維強化樹脂の断面図である。
[図3]繊維の表面に触媒及び硬化剤のいずれも担持させていない繊維強化樹脂の断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を適宜参照して、本発明を実施するための形態（本実施形態）を説明する。

- [0011] 図1は、繊維3の表面に触媒2を担持させた繊維強化樹脂10の断面図である。図1に示すように、繊維強化樹脂10は、樹脂1と繊維3とを備え、繊維3の表面に触媒2が担持される。樹脂1は、外部刺激（例えば熱や光）により可逆的に解離及び結合する動的共有結合を有する。そして、触媒2は、動的共有結合の解離及び結合を促進させるものである。
- [0012] 動的共有結合は、共有結合でありながら、外部刺激により可逆的な解離－結合が可能なものである。そして、繊維強化樹脂10では、動的共有結合が樹脂1のネットワーク構造に組み込まれている。動的共有結合を有する樹脂1では、ネットワーク構造が動的共有結合により変化する。そのため、樹脂1に歪等の応力が生じたときに、その応力を緩和し、クラックを抑制することが期待される。
- [0013] 動的共有結合を有する樹脂1としては、エステル結合、イミン結合、四級アンモニウム塩結合、オキサゾリン結合、スピロオルトエステル結合、ほう酸エステル結合、ジスルフィド結合等が挙げられる。具体的には例えばエポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、機械的強度の観点から、硬化時にエステル結合を形成するモノマー、あるいはモノマー骨格としてエステル結合を含む構造を有することが望ましい。
- [0014] 硬化時にエステル結合を形成するモノマーとしては、多官能のエポキシ基を有するエポキシ化合物、及び、硬化剤としてカルボン酸無水物、あるいは多価カルボン酸から成ることが好ましい。さらに、エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型樹脂、ノボラック型樹脂、脂環式樹脂、グリシジルアミン樹脂が好ましい。
- [0015] エポキシの例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテルフェノール、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、レゾシノールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌ

レート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル、テトラブロムビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフロロアセトンジグリシジルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0016] 触媒2としては、繊維強化樹脂10の原料溶液（後記する）に均一に分散するものであることが好ましい。例えば、前記のエステル交換反応を促進する触媒2として、酢酸亜鉛（II）、亜鉛（II）アセチルアセトナート、ナフテン酸亜鉛（II）、アセチルアセトン鉄（III）、アセチルアセトンコバルト（II）、アルミニウムイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシド、メトキシド（トリフェニルホスフィン）銅（I）錯体、エトキシド（トリフェニルホスフィン）銅（I）錯体、プロポキシド（トリフェニルホスフィン）銅（I）錯体、イソプロポキシド（トリフェニルホスフィン）銅（I）錯体、メトキシドビス（トリフェニルホスフィン）銅（II）錯体、エトキシドビス（トリフェニルホスフィン）銅（II）錯体、プロポキシドビス（トリフェニルホスフィン）銅（II）錯体、イソプロポキシドビス（トリフェニルホスフィン）銅（II）錯体、トリス（2，4-ペンタンジオナート）コバルト（III）、二酢酸すず（II）、ジ（2-エチルヘキサン酸）すず（II）、N，N-ジメチルー4-アミノピリジン、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、トリアザビシクロデセン、トリフェニルホスフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0017] 繊維3としては、例えば、無機繊維及び有機繊維が挙げられる。例えば無機繊維として、アラミド繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、チタン酸カリウム繊維、チラノ繊維、炭化ケイ素繊維、金属繊維等が挙げられる。また、例えば有機繊維として、高強度ポリエチレン繊維、ポリアセタール繊維、脂肪族又は芳香族ポリアミド繊維、ポリアクリレート繊維、フッ素繊維、ボロン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、アラミド繊維、PBO（ポリ-

p-フェニレンベンゾビスオキサゾール) 繊維等が挙げられる。これらの繊維は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0018] これらの繊維3のうち、機械的強度等の点から、有機繊維、特に炭素繊維が好ましい。炭素繊維は、その原料により、合成高分子由来の炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、レーヨン系炭素繊維等）と、鉱物由来の炭素繊維（ピッチ系炭素繊維等）とに分類できる。これらのうち、機械的強度の観点から合成高分子由来の炭素繊維が好ましい。

[0019] 繊維強化樹脂10では、樹脂1と繊維3の接着界面（即ち繊維3の表面）で触媒2が局在化しており、可逆的な解離及び結合が発現する。つまり、結合の組み換えを促進する触媒2、及び、動的共有結合に結合した官能基が繊維3の表面に局在化することで、樹脂1と繊維3との界面で発生する応力を緩和し、クラックや剥離が抑制される。

[0020] 図2は、繊維3の表面に硬化剤4を担持させた繊維強化樹脂20の断面図である。前記の図1では触媒2が担持されていたが、この図2に示す例では、触媒2に代えて、樹脂1を硬化させる硬化剤4が繊維3の表面に担持されている。このような構成によっても、樹脂1と繊維2との界面で発生する応力を緩和し、クラックや剥離が抑制される。

[0021] 硬化剤4としては、酸無水物、カルボン酸等が挙げられる。カルボン酸無水物、多価カルボン酸等である。具体的には、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-ドデセニル無水コハク酸、オクテニルコハク酸無水物、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメート）、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、多価脂肪酸等が挙げられるが、これらに限定されるもので

はない。なお、硬化剤 4 とともに、前記の触媒 2 が併用されてもよい。

[0022] 図 3 は、繊維 3 の表面に触媒 2 及び硬化剤 4 のいずれも担持させていない繊維強化樹脂 20 の断面図である。即ち、繊維強化樹脂 30 は、樹脂 1 及び繊維 3 を備えるほか、樹脂 1 と繊維 3 との接着界面には、応力がかかった際に応力が集中する応力集中部位 5 が存在する。なお、この応力集中部位 5 は、樹脂 1 の一部として存在するものである。従って、樹脂 1 の一部に応力集中部位 5 が存在すれば、樹脂 1 は一様に構成されていることから、この応力集中部位 5 と繊維 3 との間で、クラックや剥離が生じることになる。

[0023] 次に、本実施形態の繊維強化樹脂の製造方法を説明する。

[0024] 繊維強化樹脂は、硬化時に動的共有結合を形成するモノマー、及び、動的共有結合を含む構造を有し、かつ、架橋構造を形成可能なモノマー、のうちの少なくとも一方（双方を混合した混合物でもよい）を使用することで得られる。即ち、触媒及び硬化剤のうちの少なくとも一方（以下、触媒等という）を分散させた有機溶液に繊維を接触させた後に乾燥させることで、繊維の表面に触媒等を担持させる担持工程と、当該担持工程を経て得られた表面に触媒等を担持した前記繊維に対し、前記樹脂の溶液を接触させた後に硬化させる樹脂接触硬化工程とを経ることで、繊維強化樹脂が得られる。

[0025] より具体的な方法としては、繊維強化樹脂は、前記のモノマーを、前記触媒又は前記硬化剤（双方でもよい）を表面に担持した前記繊維に含浸させ、加熱等により硬化することで得られる。また、前記のモノマーと触媒又は硬化剤とを含む混合物を繊維に含浸させ、加熱し硬化させることでも得られる。ちなみに、硬化時間及び硬化温度は、それらの種類によっても異なるが、用途に応じて適宜調整することが好ましい。

[0026] 硬化後に得られた繊維強化樹脂は、内部に動的共有結合を有し、かつ、その動的供給結合の組み換えを促進する触媒を有する（前記の繊維強化触媒 10 の場合）。この触媒により、交換反応が生じる。例として以下に、動的共有結合の一つであるエステル交換反応の化学反応式を示す。なお、この化学反応式において、R、R' 及び R'' は任意の化学構造を表す。

[化1]



[0027] また、前記のように、本実施形態の繊維強化樹脂においては、繊維の表面に触媒等が担持される。繊維表面への触媒等の担持方法は特に制限されないが、例えば、触媒等の溶液を繊維に浸漬させ、乾燥させる方法や、繊維表面を酸化処理し、触媒等を化学的に結合させる方法が挙げられる。

[0028] 触媒等の溶液を繊維に浸漬させ、乾燥させる方法において、溶液に使用される溶媒としては、使用する触媒等の種類に応じて任意に選択でき、例えばアルコール類、ケトン類、エーテル類、炭化水素類、セロソルブ類、アミド類、スルホキシド類、ニトリル類、ニトロ化合物、有機酸類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0029] また、繊維表面を酸化処理し、触媒等を化学的に結合させる方法において、酸化処理の具体的な方法としては、繊維をオゾン、UV等を用いて表面を酸化させ、触媒等の構造を有するカップリング剤により、表面を化学的に結合させる方法が適用可能である。このようなカップリング剤としては、例えばイミダゾールシランカップリング剤等が挙げられる。

実施例

[0030] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

[0031] <実施例1> 炭素繊維（東レ社製C O 6 3 4 3）を、触媒として亜鉛（II）アセチルアセトナート（和光純薬社製）を溶解させた酢酸エチル溶液1 m o l / L に浸した後、4 0 ° C で2 4 時間乾燥させた。これにより、炭素繊維の表面に触媒を担持させた。次いで、エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製J E R 8 2 8）に対し、硬化剤（日立化成社製H N - 2 2 0 0）0. 5 モル等量、触媒として亜鉛（II）アセチルアセトナート（和光純薬社製）0. 1 モル等量を加え、大気中にて攪拌及び混合した。そして、この溶液を、触媒を担持した前記の炭素繊維に真空中で含浸させ、1 2 0 ° C で1 2 時間加熱し、混合物を硬化させた。以上の操作により、繊維表面に触媒を担持させた樹脂と

しての繊維強化樹脂の試験片を得た。

[0032] 得られた試験片について、温度サイクル試験機を用いて、 -50°C から 150°C まで、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温した後、 150°C から -50°C まで、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温した。以上のサイクルを1サイクルとし、合計で10サイクル後の試験片について、樹脂と繊維との接着界面の断面をX線CTで観察した。その結果、樹脂と繊維とは十分に接着しており、これらの界面での樹脂の剥離は認められなかった。

[0033] <実施例2>

炭素繊維（東レ社製C06343）を、硬化剤（日立化成社製HN-2200）を溶解させた酢酸エチル溶液 1mol/L に浸した後、 40°C で24時間乾燥させた。これにより、炭素繊維の表面に硬化剤を担持させた。次いで、エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製JER828）に対し、硬化剤（日立化成社製HN-2200）0.5モル等量、触媒として亜鉛（II）アセチルアセトナート（和光純薬社製）0.1モル等量を加え、大気中にて攪拌及び混合した。そして、この溶液を、触媒を担持した前記の炭素繊維に真空中で含浸させ、 120°C で12時間加熱し、混合物を硬化させた。以上の操作により、繊維表面に硬化剤を担持させた樹脂としての繊維強化樹脂の試験片を得た。

[0034] 得られた試験片について、前記の実施例1と同様にして温度サイクル試験を行い、10サイクル後の樹脂と繊維との接着界面の断面をX線CTで観察した。その結果、樹脂と繊維とは十分に接着しており、これらの界面での樹脂の剥離は認められなかった。

[0035] <実施例3>

炭素繊維（東レ社製C06343）を、硬化剤としてビス（ β -エピチオプロピル）ジスルフィドを溶解させた酢酸エチル溶液 1mol/L に浸した後、 40°C で24時間乾燥させた。これにより、炭素繊維の表面に硬化剤を担持させた。次いで、エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製JER828）に対し、硬化剤としてビス（ β -エピチオプロピル）ジスルフィド0.5モル等

量、触媒として亜鉛(II)アセチルアセトナート（和光純薬社製）0.1モル等量を加え、大気中にて攪拌及び混合した。そして、この溶液を、触媒を担持した前記の炭素繊維に真空中で含浸させ、120℃で12時間加熱し、混合物を硬化させた。以上の操作により、繊維表面に硬化剤を担持させた樹脂としての繊維強化樹脂の試験片を得た。

[0036] 得られた試験片について、前記の実施例1と同様にして温度サイクル試験を行い、10サイクル後の樹脂と繊維との接着界面の断面をX線CTで観察した。その結果、樹脂と繊維とは十分に接着しており、これらの界面での樹脂の剥離は認められなかった。

[0037] <実施例4>

ガラス繊維（日東紡社製WF110D100BS6）を、触媒として亜鉛(II)アセチルアセトナート（和光純薬社製）を溶解させた酢酸エチル溶液1mol/Lに浸した後、40℃で24時間乾燥させた。これにより、炭素繊維の表面に触媒を担持させた。次いで、エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製JER828）に対し、硬化剤（日立化成社製HN-2200）0.5モル等量、触媒として亜鉛(II)アセチルアセトナート（和光純薬社製）0.1モル等量を加え、大気中にて攪拌及び混合した。そして、この溶液を、触媒を担持した前記の炭素繊維に真空中で含浸させ、120℃で12時間加熱し、混合物を硬化させた。以上の操作により、繊維表面に硬化剤を担持させた樹脂としての繊維強化樹脂の試験片を得た。

[0038] 得られた試験片について、前記の実施例1と同様にして温度サイクル試験を行い、10サイクル後の樹脂と繊維との接着界面の断面をX線CTで観察した。その結果、樹脂と繊維とは十分に接着しており、これらの界面での樹脂の剥離は認められなかった。

[0039] <比較例1>

エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製JER828）に対し、硬化剤（日立化成社製HN-2200）0.5モル等量、触媒として亜鉛(II)アセチルアセトナート（和光純薬社製）0.1モル等量を加え、大気中にて攪拌及び混

合した。得られた溶液を炭素繊維（東レ社製C O 6 3 4 3）に真空中で含浸させ、120℃で12時間加熱し、混合物を硬化させた。以上の操作により、繊維表面に触媒を担持させた樹脂としての繊維強化樹脂の試験片を得た。

[0040] 得られた試験片について、前記の実施例1と同様にして温度サイクル試験を行い、10サイクル後の樹脂と繊維との接着界面の断面をX線CTで観察した。その結果、樹脂と繊維との界面で剥離が生じていることが確認された。

[0041] <比較例2>

エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製J E R 8 2 8）に対し、硬化剤（日立化成社製H N - 2 2 0 0）0.5モル等量、触媒として亜鉛（II）アセチルアセトナート（和光純薬社製）0.1モル等量を加え、大気中にて攪拌及び混合した。得られた溶液をガラス繊維（日東紡社製W F 1 1 0 D 1 0 0 B S 6）に真空中で含浸させ、120℃で12時間加熱し、混合物を硬化させた。以上の操作により、繊維表面に触媒を担持させた樹脂としての繊維強化樹脂の試験片を得た。

[0042] 得られた試験片について、前記の実施例1と同様にして温度サイクル試験を行い、10サイクル後の樹脂と繊維との接着界面の断面をX線CTで観察した。その結果、樹脂と繊維との界面で剥離が生じていることが確認された。

[0043] <まとめ>

以上の結果から、実施例1～4で作製した繊維強化樹脂においては、樹脂と繊維との界面での剥離は生じなかった。そのため、本発明によれば、繊維と樹脂との界面接着性を従来よりも高めた繊維強化樹脂及びその製造方法を提供することができる。

符号の説明

- [0044] 1 樹脂
2 触媒
3 繊維

4 硬化剤

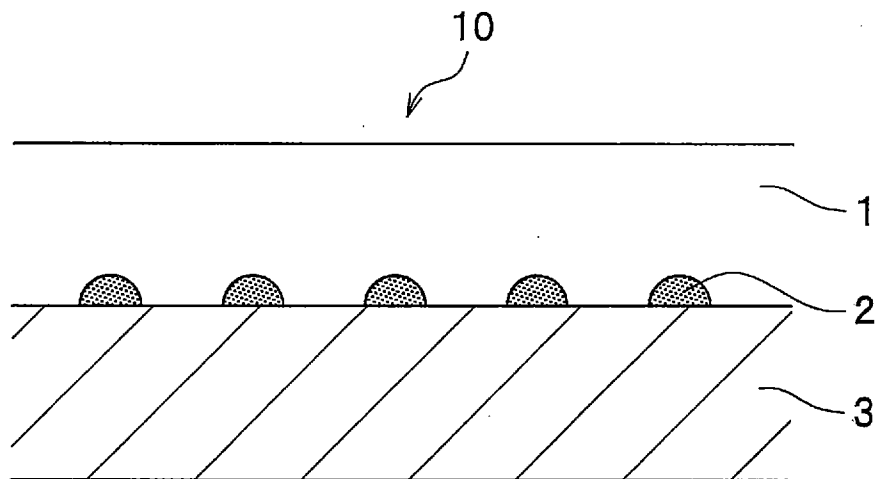
5 応力集中部位

10, 20, 30 繊維強化樹脂

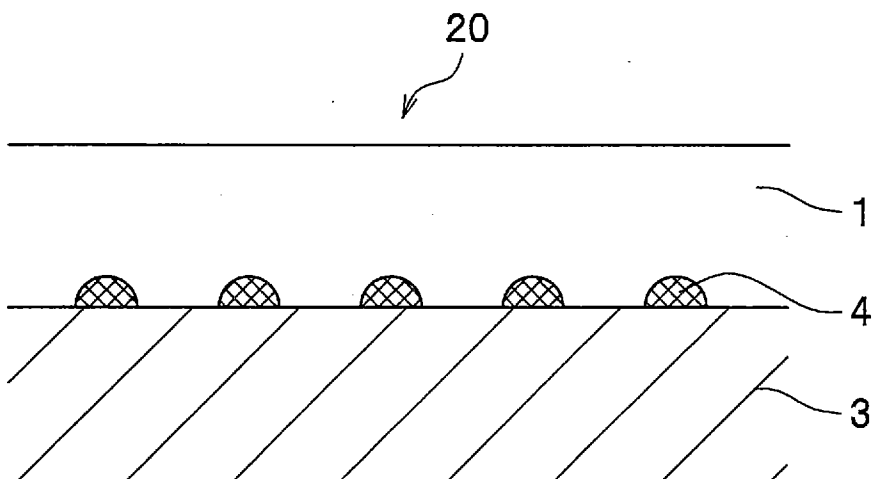
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂を繊維で強化した繊維強化樹脂であって、
 前記樹脂は、外部刺激により可逆的に解離及び結合する動的共有結合を有し、
 前記繊維の表面には、前記動的共有結合の解離及び結合を促進させる触媒、及び、前記樹脂の硬化剤、のうちの少なくとも一方が担持されていることを特徴とする、繊維強化樹脂。
- [請求項2] 前記繊維は、アラミド繊維、ガラス繊維、及び炭素繊維からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項1に記載の繊維強化樹脂。
- [請求項3] 前記繊維の表面には前記硬化剤が担持され、
 前記硬化剤は、酸無水物、及び、カルボン酸のうちの少なくとも一方であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の繊維強化樹脂。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の繊維強化樹脂を製造する方法であって、
 前記触媒及び前記硬化剤のうちの少なくとも一方を分散させた有機溶液に前記繊維を接触させた後に乾燥させることで、前記繊維の表面に前記触媒及び前記硬化剤のうちの少なくとも一方を担持させる担持工程と、
 当該担持工程を経て得られた、表面に前記触媒及び前記硬化剤のうちの少なくとも一方を担持した前記繊維に対し、前記樹脂の溶液を接触させた後に硬化させる樹脂接触硬化工程と、を含むことを特徴とする、繊維強化樹脂の製造方法。

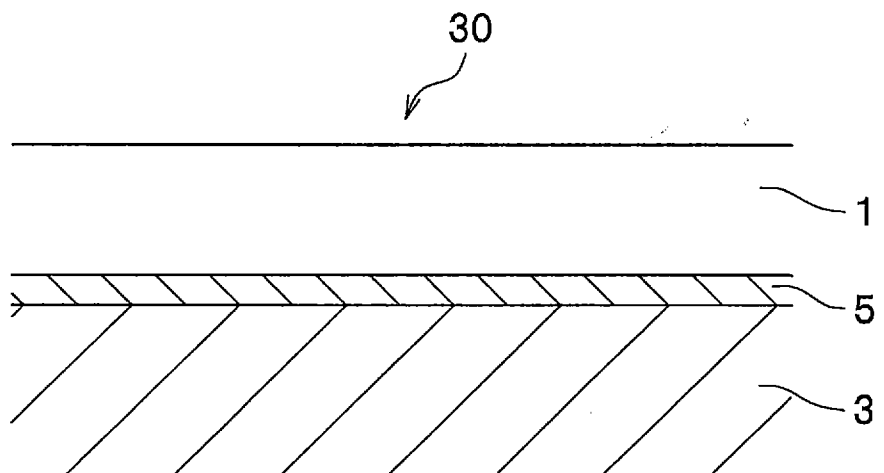
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/010427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08J5/06 (2006.01) i, D06M13/184 (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)

Int. Cl. B29B11/16; 15/08-15/14, C08J5/04-5/10; 5/24, B32B1/00-43/00, B29C70/00-70/88, B29C39/00-39/44, B29C43/00-43/58, D06M 13/00-15/715

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	US 2013/0059988 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 07 March	1, 2, 4
Y	2013, claims, paragraphs [0003]-[0009], [0036]-[0053], [0061]-[0066], [0077], fig. 1, 2 & WO 2011/146577 A2	1-4
Y	JP 2014-503670 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 13 February 2014, entire document, in particular, claims, paragraphs [0008]-[0020], [0107], [0119], [0142], fig. 1 & US 2013/0300020 A1, claims, paragraphs [0011]-[0021], [0131], [0149], [0173], fig. 1 & WO 2012/101078 A1 & EP 2668223 A1 & FR 2970712 A1 & CN 103314030 A & KR 10-2013-0118372 A & MX 2013007850 A & ES 2636919 T	1-4



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
23.05.2018

Date of mailing of the international search report
05.06.2018

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/JP2018/010427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-214661 A (HITACHI, LTD.) 03 December 2015, entire document (Family: none)	1-4
A	JP 2017-512244 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF COLORADO, A BODY CORPORATE) 18 May 2017, entire document & US 2015/0259458 A1 & US 2017/0237119 A1 & WO 2015/138804 A1 & EP 3116935 A1 & KR 10-2016-0132099 A	1-4
A	US 2010/0075134 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS) 25 March 2010, entire document (Family: none)	1-4
A	JP 2017-088739 A (HITACHI, LTD.) 25 May 2017, entire document (Family: none)	1-4
A	JP 2015-516994 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 18 June 2015, entire document & US 2015/0038649 A1 & WO 2013/134569 A1 & EP 2822999 A1	1-4
A	布重純, 梶原ゆり, 村木孝仁, アルキルボラン開始剤による熱硬化性樹脂の修復機能付与, ネットワークポリマー, 10 July 2015, 第36巻, 第4号, pp. 192-198, ISSN 1342-0577 (NUNOSHIGE, Jun, KAJIHARA, Yuri, MURAKI, Takahito. Restoration Function of Fractured Thermosetting Polymer via Living Radical Polymerization by Alkylborane Initiator. Journal of Network Polymer, Japan, 10 July 2015, vol. 36, no. 4, pp. 192-198, ISSN 1342-0577)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/06(2006.01)i, D06M13/184(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29B11/16;15/08-15/14, C08J5/04-5/10;5/24, B32B1/00-43/00, B29C70/00-70/88, B29C39/00-39/44, B29C43/00-43/58, D06M 13/00-15/715

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	US 2013/0059988 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 2013.03.07, Claims, [0003]-[0009], [0036]-[0053], [0061]-[0066], [0077], Figure 1-2 & WO 2011/146577 A2	1, 2, 4 1-4
Y	JP 2014-503670 A (サントル・ナショナル・ド・ラ・ルシエルシユ・シヤンティフィク) 2014.02.13, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0008】—【0020】、【0107】、【0119】、【0142】、【図1】 & US 2013/0300020 A1, Claims, [0011]-[0021], [0131], [0149], [0173], Figure 1 & WO 2012/101078 A1 & EP 2668223 A1 & FR 2970712 A1 &	1-4

☒ 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。

* 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

23.05.2018

国際調査報告の発送日

05.06.2018

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）

大村 博一

4 F

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	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
	CN 103314030 A & KR 10-2013-0118372 A & MX 2013007850 A & ES 2636919 T	
A	JP 2015-214661 A (株式会社日立製作所) 2015. 12. 03, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2017-512244 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ コロラド, ア ボディー コーポレート) 2017. 05. 18, 文献全体 & US 2015/0259458 A1 & US 2017/0237119 A1 & WO 2015/138804 A1 & EP 3116935 A1 & KR 10-2016-0132099 A	1 - 4
A	US 2010/0075134 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS) 2010. 03. 25, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2017-088739 A (株式会社日立製作所) 2017. 05. 25, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2015-516994 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 2015. 06. 18, 文献全体 & US 2015/0038649 A1 & WO 2013/134569 A1 & EP 2822999 A1	1 - 4
A	布重純, 梶原ゆり, 村木孝仁, アルキルボラン開始剤による熱硬化性樹脂の修復機能付与, ネットワークポリマー, 2015. 07. 10, 第 36 巻, 第 4 号, p. 192-198, ISSN 1342-0577	1 - 4