

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-308626

(P2008-308626A)

(43) 公開日 平成20年12月25日(2008.12.25)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
C08J	5/04	(2006.01)	C08J	5/04	CER	4F072
B32B	5/14	(2006.01)	C08J	5/04	CEZ	4F100
B32B	5/28	(2006.01)	B32B	5/14		4F204
B29C	43/18	(2006.01)	B32B	5/28	Z	
B29K	101/12	(2006.01)	B29C	43/18		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-159598 (P2007-159598)
 (22) 出願日 平成19年6月16日 (2007.6.16)

(71) 出願人 303013268
 帝人テクノプロダクツ株式会社
 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
 (74) 代理人 100077263
 弁理士 前田 純博
 (72) 発明者 大木 武
 静岡県駿東郡長泉町上土狩234番地
 東邦テナックス株式
 会社内
 (72) 発明者 内藤 猛
 静岡県駿東郡長泉町上土狩234番地
 東邦テナックス株式
 会社内

最終頁に続く

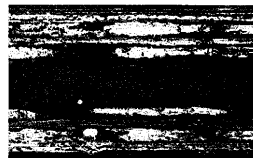
(54) 【発明の名称】 シート状の繊維強化複合材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の方法・手段よりも低コストで製造される、優れた機械的特性を有するシート状の繊維強化複合材料を提供すること。

【解決手段】織物等の繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなるシート状の繊維強化複合材料であって、繊維強化材が少なくとも片方の表層部分に偏在していることを特徴とするシート状の繊維強化複合材料。好ましいのは、シート状の繊維強化複合材料の中央部分に、繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）、又は表層部分に比べて繊維体積含有率（Vf）の低い層が存在し、該中央部分の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも10分の1であるシート状の繊維強化複合材料である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなるシート状の繊維強化複合材料であって、繊維強化材が少なくとも片方の表層部分に偏在していることを特徴とするシート状の繊維強化複合材料。

【請求項 2】

表層部分の繊維強化材が、織物である請求項 1 記載のシート状の繊維強化複合材料。

【請求項 3】

シート状の繊維強化複合材料の中央部分に、繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）が存在し、該繊維非含有層の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも 10 分の 1 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシート状の繊維強化複合材料。

10

【請求項 4】

シート状の繊維強化複合材料の中央部分に、表層部分に比べて繊維体積含有率の低い層が存在し、該繊維体積含有率の低い層の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも 10 分の 1 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のシート状の繊維強化複合材料。

【請求項 5】

繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）の両面又は片面に、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層を配置し積層体を形成せしめ、その後、該積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめることを特徴とするシート状の繊維強化複合材料の製造方法。

20

【請求項 6】

繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）の両面又は片面に配置される繊維強化材が、織物である請求項 5 記載のシート状の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 7】

繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層の両面又は片面に、該層よりも繊維体積含有率が高い、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層を配置し積層体を形成せしめ、その後、該積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめることを特徴とするシート状の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 8】

繊維強化材をと熱可塑性樹脂とからなる層の両面又は片面に配置される繊維強化材が、織物である請求項 7 記載のシート状の繊維強化複合材料の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化材とマトリックス樹脂とからなるシート状の繊維強化複合材料と、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維等の繊維強化材は、各種のマトリックス樹脂と複合化され、得られる繊維強化複合材料は種々の分野・用途に広く利用されるようになってきた。そして、高度の機械的特性や耐熱性等を要求される航空・宇宙分野や、一般産業分野では、従来、マトリックス樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されてきた。しかし、特に航空・宇宙分野では、これらのマトリックス樹脂は、脆く、耐衝撃性に劣るという欠点を有するため、その改善が求められてきた。また、熱硬化性樹脂の場合、これをプリプレグとしたとき、樹脂のライフ等によるプリプレグの保存管理上の問題点、製品形状に対して追従性が乏しい、成形時間が長く生産性が低い等の問題もあった。

40

【0003】

50

これに対して、熱可塑性樹脂プリプレグの場合は、複合材料としたときの耐衝撃性が優れ、プリプレグの保存管理が容易で、かつ成形時間が短く、成形コスト低減の可能性もある。熱可塑性樹脂プリプレグの製造法としては、従来、例えば、フィルム状の樹脂を加熱溶解して基材としての繊維強化材に含浸させる方法（溶解含浸法、特許文献1参照）、粉末状の樹脂を流動床法や懸濁法によって繊維強化材に塗布・融着させる方法（パウダー法、特許文献2参照）、樹脂を溶液化し、繊維強化材に含浸後溶媒を除去する方法（溶液含浸法）が知られている。また、多軸織物を使用した場合は、表面平滑性や均一性を向上させる方法として、多軸織物のステッチ系に低融点ポリマーを使用し、繊維強化プラスチック成形品を成形する際、低融点ポリマーの融点以上で加熱成形し、ステッチ系を溶解する方法も提案されている（特許文献3）。

10

【特許文献1】特開2002-19062号公報

【特許文献2】特公平4-12894号公報

【特許文献3】特開2002-227066号公報

【0004】

一方、繊維強化複合材料の成形方法は、従来、繊維強化材に予め樹脂を含浸したプリプレグを用いたオートクレーブ成形が主流であったが、近年は、成形品のコスト削減の要望が高く、従来のオートクレーブ成形方法の外に、前記溶解含浸法を用いたレジフィルムインフュージョン成形法(RFI法)も広く行われるようになった。しかしながら、いずれにしろ従来の方法・手段では、得られる繊維強化複合材料はコストの高いものであり、特に繊維強化材の低コスト化という点で改良技術の開発が望まれていた。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、従来の方法・手段よりも低コストで製造される、優れた機械的特性を有するシート状の繊維強化複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の請求項1に記載された発明は、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなるシート状の繊維強化複合材料であって、繊維強化材が少なくとも片方の表層部分に偏在していることを特徴とするシート状の繊維強化複合材料である。そして、表層部分の繊維強化材としては、織物が好ましい（請求項2の発明）。

30

【0007】

請求項1に記載された発明の中で好ましい態様は、シート状の繊維強化複合材料の中央部分に、繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）が存在し、該繊維非含有層の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも10分の1であるシート状の繊維強化複合材料である（請求項3の発明）。

【0008】

請求項1に記載された発明の中で好ましいもう一つの態様は、シート状の繊維強化複合材料の中央部分に、表層部分に比べて繊維体積含有率(Vf)の低い層が存在し、該繊維体積含有率の低い層の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも10分の1であるシート状の繊維強化複合材料である（請求項4の発明）。

40

【0009】

請求項1に記載された本発明のシート状の繊維強化複合材料の製造方法の一つは、繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）の両面又は片面に、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層を配置し積層体を形成せしめ、その後、該積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめる方法である（請求項5の発明）。

【0010】

本発明のシート状の繊維強化複合材料の製造方法のもう一つの態様は、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層の両面又は片面に、該層よりも繊維体積含有率が高い、繊維強化材

50

と熱可塑性樹脂とからなる層を配置し積層体を形成せしめ、その後、該積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめることを特徴とするシート状の繊維強化複合材料の製造方法である（請求項7の発明）。

【0011】

前記請求項5と7の製造方法の発明において、いずれの場合も、表層部分の繊維強化材としては、織物が好ましい（請求項6と8の発明）。

【発明の効果】

【0012】

本発明によって得られたシート状の繊維強化複合材料は、従来の方法・手段によるよりも低コストで製造でき、その機械的特性は、従来の方法・手段によって得られるものに比べ優るとも劣らないものである。また、本発明のシート状の繊維強化複合材料は、機械的特性が優れている割に材料の軽量化に資するものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の繊維強化複合材料は、シート状の繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなるものであって、繊維強化材が少なくとも片方の表層部分に偏在しているものである。本発明において表層部分とは、シート状物の上表面を含む部分（表面部分）又は下表面を含む部分（裏面部分）を意味し、中央部分とは、上表面を含む部分と下表面を含む部分に挟まれた部分を意味する。本発明は、繊維強化材が、少なくとも片方の表層部分、即ち、表面部分及び/又は裏面部分に偏在しているものである。

20

【0014】

本発明の好ましい態様の一つは、繊維強化材が、表面部分及び/又は裏面部分に偏在しているシート状の繊維強化複合材料であって、その中央部分に、繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂のみからなる層）が存在し、該繊維非含有層の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも10分の1であるものである。好ましくは、10分の1から4分の3の範囲である。繊維非含有層の厚さが10分の1未満の場合には、繊維強化材を低減するという発明の目的にそぐわない。

【0015】

本発明の好ましい他の態様は、繊維強化材が、表面部分及び/又は裏面部分に偏在してシート状の繊維強化複合材料であって、その中央部分に、表層部分に比べて繊維体積含有率の低い層が存在し、該繊維体積含有率の低い層の厚さが、繊維強化複合材料全体の厚さの少なくとも10分の1であるものである。好ましくは、10分の1から4分の3の範囲である。繊維非含有層の厚さが10分の1未満の場合には、繊維強化材を低減するという発明の目的にそぐわない。

30

【0016】

表面部分及び/又は裏面部分に偏在している繊維強化材の形態は、下記に説明するようなシート状の物であればどのようなものでも良いが、好ましいのは織物である。表面部分及び/又は裏面部分に織物を用い、中央部分に織物以外の形態のシート状物を用いても良い。

【0017】

本発明において用いられる繊維強化材としては、無機繊維、有機繊維、金属繊維またはそれらの混合からなる繊維が挙げられる。無機繊維としては、炭素繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、タングステンカーバイド繊維、ボロン繊維、ガラス繊維などが挙げられる。有機繊維としては、アラミド繊維、高密度ポリエチレン繊維、その他一般のナイロン、ポリエステル等の有機繊維が挙げられる。金属繊維としては、ステンレス、鉄等の繊維が使用可能であり、また金属を被覆した炭素繊維等もある。特に好ましいのは、炭素繊維である。炭素繊維の場合、200～1600tex、3K～24Kフィラメントのストランドが好ましい。

40

【0018】

本発明においては、上記繊維強化材はシート状にして用いられる。本発明においてシート

50

状とは、繊維強化材の織編物、多軸織物、ストランドの一方向配列シート状物等の平面状の形態のものを意味する。チョップトストランドを用いて作成された炭素繊維ペーパーであっても良い。なお、多軸織物とは、一般に、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、ナイロン系、ポリエステル系、ガラス繊維系等のステッチ系で、この積層体を厚さ方向に貫通して、積層体の表面と裏面の間を表面方向に沿って往復しステッチした織物をいう。本発明において好ましいのは、炭素繊維又は炭素繊維と他の繊維との混織によって得られた織物、例えば、平織物、綾織物、多軸織物である。

【0019】

本発明の繊維強化複合材料において、繊維体積含有率（ V_f ）は、10～60%、好ましくは20～50%、従って、熱可塑性樹脂の体積含有率が90～40%、好ましくは80～50%であり、通常のプリプレグよりも繊維強化材の割合が低めである。従って、繊維強化材が高価なものである場合には、コスト的に有利である。加えて、通常繊維強化材はマトリクス樹脂に比べて比重が高いため、繊維強化材の割合を低くすることによって、製品の軽量化が期待される。

10

【0020】

本発明において用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、芳香族ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルイミド、ポリアリーレンオキシド、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリ乳酸なる群から選ばれた1種若しくは2種以上の樹脂が挙げられる。また、用途によっては、一部熱硬化性樹脂と混合して用いることもできる。中でも、耐熱性、弾性率、耐薬品性に優れたポリアミド樹脂やアクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂が、特に好ましい。これらの熱可塑性樹脂には、通常用いられる着色剤や各種添加剤等が含まれていても良い。

20

【0021】

本発明のシート状の繊維強化複合材料は、好ましくは、下記に説明する方法で製造することができる。

【0022】

一つの方法は、繊維強化材を含まない繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）の両面又は片面に、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層を配置し積層体を形成せしめ、その後、該積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめる方法である。繊維非含有層（熱可塑性樹脂層）の両面又は片面に配置される繊維強化材としては、織物が好ましい。

30

【0023】

もう一つの方法は、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層の両面又は片面に、該層よりも繊維体積含有率が高い、繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層を配置し積層体を形成せしめ、その後、該積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめる方法である。中央部分を形成する繊維強化材と熱可塑性樹脂とからなる層の、両面又は片面に配置される繊維強化材としては、織物が好ましい。中央部分を形成する繊維強化材は、織物以外の形態のシート状物を用いても良い。

40

【0024】

前記積層体を加熱及び加圧処理により一体的に融着せしめる方法としては、例えば、この積層体を

スチールベルトで挟み、スチールベルトごと熱ロール間に通すことによって加熱・加圧して、あるいは間欠プレスすることによって、熱可塑性樹脂を溶融させて一体化する方法がある。あるいは、ベルトプレスにより、積層体の加熱冷却を連続して行う方法、また、積層体を遠赤外線ヒータによって予熱した後、コールドプレスする方法、又は、加熱冷却プレスを用いるパッチ方式などがある。加熱温度は150～400、加圧は0.1～10MPa程度が好ましい。

50

【 0 0 2 5 】

本発明で得られたシート状の繊維強化複合材料を1枚あるいは複数枚積層し、金型プレス法、オートクレーブ法、加熱・冷間プレス法等で成形して繊維強化プラスチック成形品が得られる。この際、成形品中の繊維体積分率（ V_f ）あるいは樹脂含量を調整するために、必要に応じて、熱可塑性樹脂フィルムを追加積層することもできる。成形品中の熱可塑性樹脂の含有率は、通常、10～90重量%、好ましくは30～70重量%が適当である。

【 実施例 】

【 0 0 2 6 】

以下、実施例により、本発明を詳述する。

10

【 0 0 2 7 】

[実施例 1]

繊維強化材としては、炭素繊維HTA-12K（12000本のストランドの長繊維、800テックス、東邦テナックス社製）を使用した。この長繊維を一方向に配向した目付200g/m²の多軸織物基材（[0/90]の角度で2枚積層したもの）の中間に、PA6フィルム（ユニチカ社製、目付28.75g/m²）を4枚挿入し、ポリエステルのスッチ系で縫合一体化して、層間にPA6フィルムを有する多軸織物を得た。

【 0 0 2 8 】

成形板を成形することとし、先ず成形板の表面強化層を積層・構成した。即ち、上記多軸織物の上面と下面にそれぞれPA6フィルムを2枚ずつ配置したものを作成し、これを2枚重ねて V_f が約40%の表面強化層とした。次いで、かくして得られた2枚の表面強化層の間に、繊維強化材を含有しない層（ $V_f = 0\%$ ）が形成されるように、積層体の厚み方向中央部分にPA6フィルムを30枚挿入した。成形板全体で V_f は約23%となった。得られた積層体の積層構成は、表面強化層が擬似等方性となるように、表層が0°あるいは90°[[0/90]/[45/-45]]/樹脂層/[[-45/45]/[90/0]]とした。

20

【 0 0 2 9 】

次いで、成形板へ成形を行った。即ち、上記で得られた積層物を金型上に配置し、これを295 に加熱したプレス盤に設置し、金型温度を285 に昇温後10分間保温してから、成形面圧10kg/cm²まで加圧した。加圧後、金型温度50 以下まで冷却し、脱型した。得られた成形板の断面観察画像を図1に示した。得られた成形板の3点曲げ物性試験を行った。その際、最外層の繊維配向が試験片の長手方向に対して0°となるように試験片を準備した。また、得られた成形板内部の観察から、 $V_f = 0\%$ 層は成形板全体の約3分の1であった。得られた成形板の物性値は表1に示したとおりであった。

30

【 0 0 3 0 】

[比較例 1]

実施例1で使用した層間にPA6フィルムを有する多軸織物を4枚用い、それらの層間にPA6フィルムを挟むことによって、成形板で $V_f = 23\%$ になるように積層した。積層構成は擬似等方性として、表層が0°あるいは90°となる[[[0/90]/[45/-45]]₂]_sである。成形板及び試験片の作製は実施例1と同様に行った。得られた成形板の物性値は表1に示したとおりであった。

40

【 0 0 3 1 】

[実施例 2]

実施例1で作製した積層体の $V_f = 0\%$ の厚み方向の中央部分に、炭素繊維のチョップドストランドを用いて作製された炭素繊維ペーパー材料を挿入し、中央部分を $V_f = 10\%$ 、積層体全体を $V_f = 28\%$ となるように積層し、低 V_f の中央部分を有する成形板を作製した。成形板の成形方法及び試験片の測定方法は、実施例1と同様に行った。また、得られた成形板内部の観察から、低 V_f 層は成形板全体の約3分の1であった。得られた成形板の物性値は表1に示したとおりであった。

50

【 0 0 3 2 】

[比較例 2]

実施例1で使用した層間にP A 6フィルムを有する多軸織物を4枚用い、それらの層間にP A 6フィルムを挟むことによって、成形板でV f = 2 8 %になるように積層した。積層構成は擬似等方性として、表層が0°あるいは90°となる[[[0 / 9 0] / [4 5 / - 4 5]]₂]sである。成形板及び試験片の作製は実施例1と同様に行った。得られた成形板の物性値は表1に示したとおりであった。

【 0 0 3 3 】

[比較例 3]

実施例1で使用した層間にP A 6フィルムを有する多軸織物を8枚と、その層間にP A 6フィルムを、成形板でV f = 4 5 %になるように積層した。積層構成は擬似等方性として、表層が0°あるいは90°となる[[[0 / 9 0] / [4 5 / - 4 5]]₂]sである。成形板及び試験片の作製は実施例1と同様に行った。得られた成形板の断面観察画像を図2に示した。得られた成形板の物性値は表1に示したとおりであった。

【 0 0 3 4 】

表1から分かるように、繊維強化材が表層部分に偏在している本発明の実施例1又は2の複合材料は、それぞれ同じ繊維体積含有率の比較例1又は2のものに比べ、曲げ弾性率と曲げ強度がより優れている。また、比較例3から分かるとおり、繊維体積含有率が23%の実施例1の複合材料、あるいは繊維体積含有率が28%の実施例2の複合材料の曲げ弾性率と曲げ強度は、繊維体積含有率が50%の比較例3のものに匹敵している。

【 0 0 3 5 】

【 表 1 】

		繊維体積含有率	曲げ弾性率	曲げ強度
		%	GPa	MPa
実施例 1	多軸織物+樹脂コア複合材料 [[[0/90]/[45/-45]]/Resin Core/[[[-45/45]/[90/0]]]	23	37	473
比較例 1			20	266
実施例 2	多軸織物 CF+低 Vf 層コア複合材料 [[[0/90]/[45/-45]]/Vf10% Layer/[[[-45/45]/[90/0]]]	28	36	510
比較例 2			25	323
比較例 3	多軸織物-PA6 積層板 [[[0/90]/[45/-45]] ₂]s	50	40	520

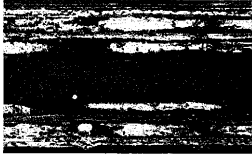
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 本発明（実施例1）で得られた成形板の断面観察画像を示す図である。

【 図 2 】 比較例（比較例3）で得られた成形板の断面観察画像を示す図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 2 9 K 105/08 (2006.01) B 2 9 K 101:12
B 2 9 K 105:08

(72)発明者 梅元 禎孝

静岡県駿東郡長泉町上土狩 2 3 4 番地

東邦テナックス株式会社内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA08 AB05 AB10 AB28 AD44 AG22 AJ03 AK05 AK14
AL01
4F100 AK01B AK46 AK74 BA03 BA06 BA10A BA10C BA27 DG01A DG01C
DG12A DG12C EC03 EJ17 EJ42 GB31 JB16B JK01 JL03 YY00B
4F204 AA00C AC03B AD05C AD08 AD16 AG01 AG03 FA01 FA06 FB01
FB20 FF01 FF50 FG03 FJ29 FN11 FN15 FQ11 FQ15 FQ26