

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/147257

発行日 平成27年12月14日 (2015.12.14)

(43) 国際公開日 平成25年10月3日 (2013.10.3)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C08J 5/24 (2006.01) C08J 5/24 CER 4F072
 C08J 5/24 CEZ

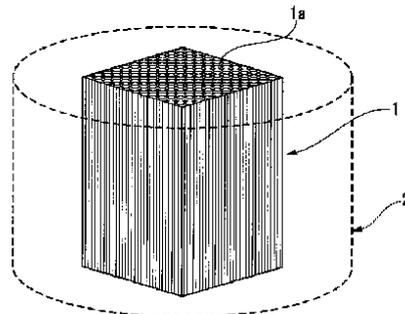
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 45 頁)

出願番号 特願2013-517499 (P2013-517499)	(71) 出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/059736	
(22) 国際出願日 平成25年3月29日 (2013.3.29)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-75986 (P2012-75986)	(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武
(32) 優先日 平成24年3月29日 (2012.3.29)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100108578 弁理士 高橋 詔男
(31) 優先権主張番号 特願2012-93950 (P2012-93950)	(74) 代理人 100094400 弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日 平成24年4月17日 (2012.4.17)	(72) 発明者 富岡 正雄 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 林 崇寛 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、炭素繊維複合材料、ならびに製造方法

(57) 【要約】

平均単繊維繊度が1.0 dtex以上2.4 dtex以下であるPAN系炭素繊維に熱可塑性樹脂を含浸させる炭素繊維プリプレグであって、該熱可塑性樹脂が、20 (FM/FS) 40 (FM:この熱可塑性樹脂のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (MPa)、FS:該樹脂板の曲げ強度 (MPa)) を満たす熱可塑性樹脂である炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、その製造方法、及びその炭素繊維プリプレグを使用する炭素繊維複合材料。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均単繊維織度が 1.0 ~ 2.4 d t e x である複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に熱可塑性樹脂組成物を含浸させて形成される炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項 2】

前記熱可塑性樹脂組成物が、以下の式 (1) を満たす熱可塑性樹脂である請求項 1 に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

$$20 \quad (F M / F S) \quad 40 \quad \cdots (1)$$

(式 (1) 中、 F M はこの熱可塑性樹脂組成物のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (M P a) を表し、 F S は該樹脂板の曲げ強度 (M P a) を表す)。

10

【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂組成物が、以下の式 (2) を満たす熱可塑性樹脂組成物である請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

$$25 \quad (F M / F S) \quad 35 \quad \cdots (2)$$

(式 (2) 中、 F M はこの熱可塑性樹脂組成物のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (M P a) を表し、 F S は該樹脂板の曲げ強度 (M P a) を表す)。

【請求項 4】

平均単繊維織度が 1.0 d t e x 以上 2.4 d t e x 以下である P A N 系炭素繊維束に、熱可塑性樹脂組成物を含浸させて炭素繊維プリプレグを得る工程を含む炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法であって、

20

該熱可塑性樹脂組成物が、以下の式 (3) を満たす熱可塑性樹脂組成物である炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

$$20 \quad (F M / F S) \quad 40 \quad \cdots (3)$$

(式 (1) 中、 F M はこの熱可塑性樹脂組成物のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (M P a) を表し、 F S は該樹脂板の曲げ強度 (M P a) を表す)。

【請求項 5】

前記熱可塑性樹脂組成物がフィルム状である請求項 4 に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグから形成される炭素繊維複合材料。

30

【請求項 7】

前記炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維の真円度が 0.70 ~ 0.90 である請求項 1 に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

ただし、真円度は下記式 (4) にて求められる。式中、 S は、単繊維の断面積、 L は、単繊維の断面の周長である。

$$\text{真円度} = 4 \quad S / L^2 \quad \cdots (4)$$

【請求項 8】

前記炭素繊維束が P A N 系炭素繊維束である請求項 1 または 7 に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

40

【請求項 9】

下記式 (5) を満たす請求項 7 または 8 に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

$$\alpha \quad (T c - 25) \quad \alpha \quad (100 - V f) \quad > \quad 0.5 \quad \cdots (5)$$

(式中、 α は熱可塑性樹脂組成物の線膨張係数 (1 /) であり、 T c は該熱可塑性樹脂組成物の成形下限温度 () である。成形下限温度とは、熱可塑性樹脂組成物が融点を有する場合はその融点、熱可塑性樹脂組成物が融点を有さない場合はその粘度が 1×10^4 P a · s となる温度を表す。また、 V f は炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの繊維体積含有率 (体積 %) である。)

【請求項 10】

前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹

50

脂の変性樹脂、ポリアミド樹脂の変性樹脂から選ばれる少なくとも1種類の樹脂である請求項7～9のいずれか一項に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

【請求項11】

請求項7～10のいずれか一項に記載の炭素繊維プリプレグを用いた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片。

【請求項12】

請求項7～10のいずれか一項に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いた炭素繊維強化複合材料。

【請求項13】

請求項11に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片を用いた炭素繊維強化複合材料

10

【請求項14】

請求項12または13に記載の炭素繊維強化複合材料を用いた自動車用部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維と熱可塑性樹脂とを含む炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、炭素繊維複合材料、ならびに製造方法に関する。

本願は、2012年3月29日に、日本に出願された特願2012-075986号、及び2012年4月17日に、日本に出願された特願2012-093950号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

20

【0002】

炭素繊維等の強化繊維と熱可塑性樹脂とを含む強化繊維プリプレグは、その中に強化繊維を均一に分散させることが重要である。これは、プリプレグ中での繊維分散度が低いために熱可塑性樹脂の多い領域や繊維の多い領域が存在すると、そのプリプレグを使用した複合材料成形品に応力がかかった場合に、不均一部分に応力が集中して破壊の起点となってしまう可能性が高いためである。

【0003】

炭素繊維等の強化繊維と熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂プリプレグを溶融法にて製造する際には、熱可塑性樹脂を強化繊維束に均一に含浸させるために、含浸時の熱可塑性樹脂を低粘度にすることが望まれる。熱可塑性樹脂の粘度を下げるには、高温にすることが一般的であるが、高温にすることによって熱可塑性樹脂の熱分解（低分子量化）が進むことがある。そのため、このような熱可塑性樹脂は、再度加熱することによって複合材料（成形品）を得る材料としては不適なものである。

30

なお、特許文献1では、熱分解開始温度から10 低い温度での粘度が5～500 Pa・sの熱可塑性樹脂を用いてプリプレグを製造することが記載されている。

【0004】

また、炭素繊維等の強化繊維と熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂プリプレグを製造する他の方法としては、熱可塑性樹脂の微粒子のサスペンションに強化繊維束を浸漬して、この樹脂微粒子を強化繊維に付着させ、加熱溶融することで、熱可塑性樹脂を強化繊維間に含浸させてプリプレグを製造する方法（特許文献2）や、強化繊維束に熱可塑性樹脂微粒子を付着させ、バインダー樹脂溶液を用いてプリプレグを製造する方法（特許文献3）がある。

40

【0005】

炭素繊維等の強化繊維と熱可塑性樹脂とを含む熱可塑性樹脂プリプレグを中間基材として用いた繊維強化複合材料の成形は、プリプレグを積層、もしくはプリプレグを裁断してなるプリプレグ片を分散積層した後、これを加熱し、さらに加圧冷却して、プリプレグに含まれる熱可塑性樹脂を一体化させることによって行われている。熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料は耐衝撃性が優れ、かつ短時間で成形できるため、自動車用部品等に最適である。（特許文献4）

50

【 0 0 0 6 】

また熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする繊維強化複合材料の成形手法はプリプレグを用いる手法以外にも、ロングファイバーペレット（LFP）等のペレットを用いた射出成形法も知られている（特許文献5）。しかし射出成形法では繊維体積含有率30体積%以上の繊維強化複合材料の製造は困難であり、高強度・高剛性が求められる部材には適応が困難であるという課題がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 1 - 6 5 7 8 号 公 報

10

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 4 4 9 9 9 号 公 報

【 特許文献 3 】 特許第 3 6 8 1 1 2 7 号

【 特許文献 4 】 特開平 9 - 1 5 5 8 6 2 号 公 報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 2 - 2 1 2 3 8 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献1に記載された、熱分解開始温度から10 低い温度での樹脂の粘度は、実際のプリプレグ製造時の粘度や実際のプレス成形時の粘度が、樹脂のみで測定した粘度とは異なることがある。そのため、この熱分解開始温度から10 低い温度での樹脂の粘度を規定するだけでは不十分な場合があった。また、特許文献1には、マトリックス樹脂とする熱可塑性樹脂の曲げ弾性率及び曲げ強度に関しては特に記載されていない。特許文献2または3の方法では、熱可塑性樹脂を微粒子にしたり、サスペンションにしたりする必要があり、さらに樹脂微粒子を強化繊維束中へ均一に分散させることが困難な場合があるため、更なる改良が望まれている。一方、熱可塑性樹脂をフィルム化することは比較的容易であり、均一にフィルム化した状態で熱可塑性樹脂を用いれば、強化繊維に熱可塑性樹脂を含浸させる際に、この樹脂を均一に供給しやすく、均一な厚みのプリプレグが製造しやすくなる。しかし、機械的特性に優れた熱可塑性樹脂は、一般的に粘度が高く、強化繊維が得られたプリプレグ中に均一に分散しない場合があった。そのため、熱可塑性樹脂及び強化繊維がいずれも均一に分散したプリプレグを製造する方法の開発が望

20

30

【 0 0 0 9 】

炭素繊維等の強化繊維と熱可塑性樹脂と含む熱可塑性樹脂プリプレグを中間基材として用いた繊維強化複合材料の成形は、繊維の繊維配向を任意に設計できる点でLFP等を用いた射出成形法などと比較して優れている。しかし、熱可塑性樹脂プリプレグを加熱後、加圧冷却して一体化させる際、冷却時のマトリックス樹脂の収縮によって繊維が微小蛇行し、強度発現率が低下する問題がある。また、一般に熱可塑性樹脂をマトリックスとした繊維強化複合材料の耐熱温度はマトリックス樹脂の耐熱温度に依存するが、耐熱温度の高いマトリックス樹脂を用いたプリプレグは、成形の際に必要とされる温度も高くなり、この微小蛇行は大きくなる問題がある。本発明では繊維の微小蛇行の少ない、強度発現性に優れた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグおよび炭素繊維強化複合材料を提供することを目的とするものである。

40

【 0 0 1 0 】

また、本発明では、マトリックス樹脂に、ポリメチルメタクリレート樹脂（PMMA樹脂）、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂（AS樹脂）、ポリアミド12樹脂（PA12樹脂）等の機械的特性に優れた熱可塑性樹脂を用いた場合であっても、炭素繊維が均一に分散して高い曲げ強度を発現する炭素繊維複合材料を与える炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグと、その製造方法、及びそのプリプレグを用いた炭素繊維複合材料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 】

50

【 0 0 1 1 】

本発明者らは上記目的を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明は以下の態様を有する。

【 0 0 1 2 】

[1] 平均単繊維織度が 1 . 0 ~ 2 . 4 d t e x である複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に熱可塑性樹脂組成物を含浸させて形成される炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

【 0 0 1 3 】

[2] 前記熱可塑性樹脂組成物が、以下の式 (1) を満たす熱可塑性樹脂である [1] に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

$$20 \quad (F M / F S) \quad 40 \quad \cdots (1)$$

(式 (1) 中、 F M はこの熱可塑性樹脂組成物のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (M P a) を表し、 F S は該樹脂板の曲げ強度 (M P a) を表す) 。

【 0 0 1 4 】

[3] 前記熱可塑性樹脂組成物が、以下の式 (2) を満たす熱可塑性樹脂組成物である [1] または [2] に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

$$25 \quad (F M / F S) \quad 35 \quad \cdots (2)$$

(式 (2) 中、 F M はこの熱可塑性樹脂組成物のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (M P a) を表し、 F S は該樹脂板の曲げ強度 (M P a) を表す) 。

【 0 0 1 5 】

[4] 平均単繊維織度が 1 . 0 d t e x 以上 2 . 4 d t e x 以下である P A N 系炭素繊維束に、熱可塑性樹脂組成物を含浸させて炭素繊維プリプレグを得る工程を含む炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法であって、

該熱可塑性樹脂組成物が、以下の式 (3) を満たす熱可塑性樹脂組成物である炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

$$20 \quad (F M / F S) \quad 40 \quad \cdots (3)$$

(式 (1) 中、 F M はこの熱可塑性樹脂組成物のみからなる樹脂板の曲げ弾性率 (M P a) を表し、 F S は該樹脂板の曲げ強度 (M P a) を表す) 。

【 0 0 1 6 】

[5] 前記熱可塑性樹脂組成物がフィルム状である [4] に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法。

【 0 0 1 7 】

[6] [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグから形成される炭素繊維複合材料。

【 0 0 1 8 】

[7] 前記炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維の真円度が 0 . 7 0 ~ 0 . 9 0 である [1] に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

ただし、真円度は下記式 (4) にて求められる。式中、 S は、単繊維の断面積、 L は、単繊維の断面の周長である。

$$\text{真円度} = 4 \quad S / L^2 \quad \cdots (4)$$

【 0 0 1 9 】

[8] 前記炭素繊維束が P A N 系炭素繊維束である [1] または [7] に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

【 0 0 2 0 】

[9] 下記式 (5) を満たす [7] または [8] に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

$$\alpha \quad (T c - 25) \quad \times \quad (100 - V f) \quad > \quad 0 . 5 \quad \cdots (5)$$

(式中、 α は熱可塑性樹脂組成物の線膨張係数 (1 /) であり、 T c は該熱可塑性樹脂組成物の成形下限温度 () である。成形下限温度とは、熱可塑性樹脂組成物が融点を有する場合はその融点、熱可塑性樹脂組成物が融点を有さない場合はその粘度が 1×10^4 P a · s となる温度を表す。また、 V f は炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの繊維体積

10

20

30

40

50

含有率（体積％）である。）

【0021】

[10] 前記熱可塑性樹脂組成物が、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂の変性樹脂、ポリアミド樹脂の変性樹脂から選ばれる少なくとも1種類の樹脂である[7]～[9]のいずれか一項に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ。

【0022】

[11] [7]～[10]のいずれか一項に記載の炭素繊維プリプレグを用いた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片。

【0023】

[12] [7]～[10]のいずれか一項に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いた炭素繊維強化複合材料。

10

【0024】

[13] [11]に記載の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片を用いた炭素繊維強化複合材料。

【0025】

[14] [12]または[13]に記載の炭素繊維強化複合材料を用いた自動車用部品。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、マトリックス樹脂に、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂（AS樹脂）、ポリアミド12（PA12）等の機械的特性に優れた熱可塑性樹脂を用いた場合であっても、炭素繊維が均一に分散して高い曲げ強度を発現する炭素繊維複合材料を与える炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグと、その製造方法、及びそのプリプレグを用いた炭素繊維複合材料が提供される。また、本発明によれば、耐衝撃性に優れ、かつ成形時間が短く、繊維の微小蛇行が少ない炭素繊維強化複合材料を得ることができる炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、ならびに該炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いて得られる炭素繊維強化複合材料および自動車用部品を提供できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】熱可塑性樹脂としてPMMA樹脂を用いて、炭素繊維複合材料（成形品）を製造する際の昇降温度条件例を示すグラフである。

30

【図2】熱可塑性樹脂としてAS樹脂を用いて、炭素繊維複合材料（成形品）を製造する際の昇降温度条件例を示すグラフである。

【図3】熱可塑性樹脂としてPA12樹脂を用いて、炭素繊維複合材料（成形品）を製造する際の昇降温度条件例を示すグラフである。

【図4】繊維分散度の測定において、一方向強化炭素繊維複合材料成形板をポリエステル樹脂で包埋する例を示す概念図である。

【図5】繊維分散度の測定において、炭素繊維およびマトリックス樹脂のそれぞれの面積を求める例を示す概念図である。

【図6A】炭素繊維束を構成する単繊維の繊維長手方向に垂直な断面を鏡面処理した後、SEMで観察した像を示す図である。

40

【図6B】炭素繊維束を構成する単繊維の繊維長手方向に垂直な断面を鏡面処理した後、SEMで観察した像を示す図である。

【図7】画像解析条件を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

<炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ>

本発明の第一の態様における炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、平均単繊維繊維度が1.0～2.4 d t e xである複数の炭素繊維からなる炭素繊維束に熱可塑性樹脂組成物を含浸させて形成される炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグである。例えば、平均単繊維繊維度が1.0 d t e x以上2.4 d t e x以下である炭素繊維束に、機械的特性に優れた、即

50

ち、下記の式(1)を満たす熱可塑性樹脂が含浸した構造を有する炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグが好ましいものとして挙げられる。即ち、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、マトリックス樹脂となるこの熱可塑性樹脂と、この炭素繊維とからなる。なお、d t e xとは、長さ10,000m当たりの繊維の質量をグラム単位で表したものである。

$$20 \quad (FM/FS) \quad 40 \quad \dots \quad (1)$$

式(1)中、FMは、この熱可塑性樹脂のみからなる樹脂板の曲げ弾性率(MPa)を表し、FSは、この樹脂板の曲げ強度(MPa)を表す。なお、このFM及びFSはいずれも、測定する熱可塑性樹脂を十分に乾燥後、射出成形により成形した試験片を 23 ± 2 の温度下でISO178に準拠した方法により測定することで求めることができる。

10

【0029】

なお、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、上記炭素繊維束に上記熱可塑性樹脂を完全に含浸させた状態の含浸プリプレグだけでなく、上記炭素繊維束に上記熱可塑性樹脂を完全に含浸させていない状態で両者を一体化させた半含浸プリプレグ(セミプレグ)も含むものであってもよい。

【0030】

本発明では、1つのプリプレグについて、複数本の上記炭素繊維束を用いることができる。その際、炭素繊維束は1種類のみを使用しても良いし、複数種類を併用しても良い。また、炭素繊維束は、プリプレグにおいて、規則的に並べて使用しても良いし、不規則に並べて使用しても良い。しかしながら、特定方向に比強度、比弾性率が高いことを要求される用途に炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いる場合は、通常、炭素繊維束が単一方向に配列したプリプレグを用いることが最も好ましい。

20

【0031】

なお、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグにおける炭素繊維の配向方向は、繊維軸方向に対してほぼ垂直にこの炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを切断して得られる切断面をSEM(走査型電子顕微鏡)や光学顕微鏡で観察することにより確認することができる。

本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、この複数本の炭素繊維束のうちの隣り合う炭素繊維束間や、この複数本の炭素繊維束の内部に、上記熱可塑性樹脂を含浸させたものである。さらに、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、この複数本の炭素繊維束の表面に上記熱可塑性樹脂が付着した構造を有することができる。

30

【0032】

また、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグに用いる炭素繊維は、得られた炭素繊維複合材料が高い弾性率や強度を発現する観点から、連続繊維であることが好ましい。連続繊維とは、繊維が定期的または不定期的に切れておらず繋がっている状態で、繊維長が100mm以上のもののことである。

【0033】

本発明に用いる炭素繊維は、連続繊維であって、かつ炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ中において単一方向(UD)に配向していることが特に好ましい。

【0034】

本発明では、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを製造する際に、炭素繊維を複数本束ねた状態、即ち、炭素繊維束(通常、炭素繊維トウと呼ばれる)の状態を用いることができる。炭素繊維束を構成する炭素繊維(単繊維)の本数は適宜設定することができるが、例えば、1000~6000本とすることができる。

40

また、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを製造する際に、多数の炭素繊維を同一平面上に配列してシート状とした炭素繊維シート状態で炭素繊維を用いることもできる。さらに、上記炭素繊維束を等間隔かつ同一平面上に配列してシート状とした炭素繊維シート状態で炭素繊維を用いることもできる。この炭素繊維シートにおける炭素繊維の目付け(FAW:Fiber Areal Weight)は、繊維を開繊させる観点から50g/m²以上が好ましく、熱可塑性樹脂の含浸しやすさと得られた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの取扱性の観点から500g/m²以下が好ましい。さらにプリプレグの積層し

50

易さの観点から、 100 g/m^2 以上がさらに好ましく、高粘度樹脂の含浸性の観点から 250 g/m^2 以下がさらに好ましい。

【0035】

本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグにおいて、この炭素繊維の目付FAWは、炭素繊維シートから一定の面積（例えば、 100 cm^2 ）を切り出してその質量を測定し、炭素繊維シート 1 m^2 あたりに換算することにより算出することができる。

また、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの目付け（TAW: Total Area Weight）は、繊維を開繊させる観点から 75 g/m^2 以上、熱可塑性樹脂の含浸しやすさやと得られた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの取扱性の観点から 1000 g/m^2 以下が好ましい。また、TAWは、プリプレグの積層し易さの観点から 150 g/m^2 以上、高粘度樹脂の含浸性の観点から 500 g/m^2 以下がより好ましい。この炭素繊維プリプレグの目付TAWは、一定面積にカットした炭素繊維プリプレグの質量を測定し、その値を 1 m^2 あたりに換算することにより算出することができる。具体的には、 $75\sim 1000\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $150\sim 500\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

なお、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ中のPAN系炭素繊維の、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの全質量に対する質量含有率（Wf）は、 $FAW/TAW \times 100$ （質量%）として算出することができる。

このWfは、得られた炭素繊維複合材料に高い機械特性が得られる観点から30質量%以上、空隙の少ない複合材料が得られる観点から70質量%以下が好ましく、繊維蛇行が少ない複合材料が得られる観点から40質量%以上、高粘度樹脂においても空隙の少ない複合材料が得られる観点から60質量%以下がより好ましい。具体的には、30～70質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましい。

【0036】

< 熱可塑性樹脂組成物 >

（熱可塑性樹脂）

本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグに用いる熱可塑性樹脂組成物は、上記式（1）： $20 < FM/FS < 40$ を満たす熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。一般に、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグには、マトリックス樹脂として、例えば、以下の熱可塑性樹脂が用いられている。即ち、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド（PA）樹脂、液晶ポリマー樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド（PPS）樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、変性ポリスチレン樹脂、AS樹脂（アクリロニトリルとスチレンとのコポリマー）、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン及びスチレンのコポリマー）、変性ABS樹脂、MBS樹脂（メチルメタクリレート、ブタジエン及びスチレンのコポリマー）、変性MBS樹脂、ポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂、変性ポリメチルメタクリレート樹脂等及びこれらのポリマーアロイ樹脂等である。これらは耐熱性、耐薬品性、力学特性により適切な樹脂を選択することが出来る。これらはいずれか1種を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用することが好ましい。

しかしながら、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグに用いることができる熱可塑性樹脂としては、上記式（1）： $20 < FM/FS < 40$ を満たす機械的特性の優れた熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。この熱可塑性樹脂の曲げ強度FS（MPa）に対する曲げ弾性率FM（MPa）の比（FM/FS）が、20以上であれば複合材料とした際に高い強度を得ることができ、40以下であれば複合材料とした際に高い耐衝撃性能を得ることができる。また、この比（FM/FS）は、複合材料とした時に高い弾性率を得ることができる観点から25以上とすることが好ましく、複合材料とした時に層間剥離が発生しにくい観点から35以下とすることが好ましい。即ち、熱可塑性樹脂が、式（2）： $25 < FM/FS < 35$ を満たすことが好ましい。

【0037】

10

20

30

40

50

脂、及びこれらのポリマーアロイ樹脂が挙げられる。これらはいずれか1種を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。2種類以上を併用することが好ましい。中でもポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂と、それぞれの樹脂の変性樹脂が好ましい。また、より好ましくは酸変性ポリプロピレン樹脂、ポリアミド6樹脂、ポリアミド610樹脂、もしくは、ポリカーボネート樹脂である。なかでもポリアミド6樹脂が好ましい。

【0042】

(PAN系炭素繊維)

本発明で用いるPAN系炭素繊維は、平均単繊維繊維度が1.0 d t e x以上2.4 d t e x以下である。平均単繊維繊維度を1.0 d t e x以上とすることで、炭素繊維強化複合材料中の繊維の微小蛇行を抑え、強度発現性に優れた炭素繊維強化複合材料が得られる。より好ましい平均単繊維繊維度の範囲は1.1~2.0 d t e xであり、更に好ましい平均単繊維繊維度の範囲は1.2~1.6 d t e xである。ここで、平均単繊維繊維度は、後述の<炭素繊維束の平均単繊維繊維度の測定>に記載された方法により求めることができる。なお、PAN系炭素繊維の平均単繊維繊維度は、プレカーサーとなるPAN系繊維(PAN系炭素繊維前駆体繊維)の平均単繊維繊維度により調整することができる。

10

【0043】

本発明で用いる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維の真円度は0.70~0.90であることが好ましい。真円度が0.70未満であると単繊維(フィラメント)内での局部的な応力集中により、炭素繊維強化複合材料中の繊維の微小蛇行が顕著となり、炭素繊維強化複合材料の機械物性が低下する。真円度が0.90を超えると、繊維とマトリックス樹脂の界面接着面積の低下による界面接着強度の低下によって炭素繊維強化複合材料の機械物性が低下する。より好ましい単繊維の真円度の範囲は0.75~0.88であり、更に好ましい単繊維の真円度の範囲は0.8~0.86である。

20

ここで、真円度は下記式(4)にて求められる値であって、S及びLは、単繊維の繊維軸に垂直な断面をSEM観察にて画像解析することによって得られる、単繊維の断面積および周長である。

$$\text{真円度} = 4 \quad S / L^2 \quad \dots (4)$$

【0044】

本発明で用いる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維の最大フェレ径は、8~20 μ mが好ましい。8 μ m以上とすることで、各単繊維の曲げ剛性が高く、プリプレグ製造工程における外乱により単繊維同士が絡み合うことが少ないので、繊維束内の単繊維の交絡数が減少し、さらに、単繊維の最大フェレ径が大きい場合は炭素繊維束は繊維数が多くても開繊し易く好ましい。ただし、炭素繊維の単繊維が太い場合は、単繊維の単位長さあたりの体積が増えることに比例して欠陥の存在確率が増加して炭素繊維の強度が低下する。炭素繊維の強度を低下させない観点から、最大フェレ径は20 μ m以下であることが好ましい。より好ましい単繊維の最大フェレ径の範囲は9~17 μ mであり、更に好ましくは10~15 μ mである。

30

【0045】

本発明で用いる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維の最小フェレ径を最大フェレ径で除した値は、0.40~0.75が好ましい。単繊維の最小フェレ径を最大フェレ径で除した値が1に近いほど、単繊維同士はより最密充填構造をとり易く、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグとする際に、炭素繊維の分散および熱可塑性樹脂の含浸が困難となる問題があるが、0.75以下であれば、炭素繊維の分散および熱可塑性樹脂の含浸が容易である。また単繊維の最小フェレ径を最大フェレ径で除した値が極端に小さい場合は、単繊維内での局部的な応力集中により、炭素繊維強化複合材料中の繊維の微小蛇行が顕著となり、炭素繊維強化複合材料の機械物性が低下するが、0.40以上であれば、炭素繊維複合材料の機械物性は良好である。より好ましい単繊維の最小フェレ径を最大フェレ径で除した値は0.50~0.70であり、更に好ましくは0.55~0.65である。

40

なお、単繊維の最大フェレ径および最小フェレ径は、単繊維の繊維軸に垂直な断面を光学

50

顕微鏡観察またはSEM観察にて画像解析することによって得られる。

【0046】

本発明で用いる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維は、繊維長手方向に垂直な断面を鏡面処理した後、SEMで観察した際、明暗縞模様が観察されないこと（つまり、明るさが均一である）か、もしくは図6Aの様に明るさが外側から内側に向かって徐々に暗くなっていることが好ましい。一般的に、公知の単繊維の最大フェレ径が7 μ m以上の炭素繊維は、炭素繊維の焼成過程に由来する断面方向に焼成斑が生じ易く、この焼成斑はSEM観察において図6Bの様に明るさが縞模様に観察される（即ち、焼成斑が生じた部分が暗い部分となり、焼成斑が生じていない部分が明るい部分として視認される）。本発明に用いる炭素繊維束は、炭素繊維強化複合材料とした際、炭素繊維束を構成する単繊維の繊維長手方向に垂直な断面を鏡面処理した後、SEMで観察した際、明るさが均一である、もしくは明るさが外側から内側に向かって徐々に暗くなっている炭素繊維からなることが好ましい。ここで「明るさが均一」とは、チャートで横軸に繊維の直径方向、縦軸に画像の明るさをとり、そのチャート上に谷がない状態であり、「明るさが外側から内側に向かって徐々に暗くなっている」とは、チャートで横軸に繊維の直径方向、縦軸に画像の明るさをとり、そのチャート上に谷が一つ以上存在する状態である。

10

【0047】

本発明に用いるPAN系炭素繊維のストランド強度は、複合材料とした際に高い機械特性（例えば、高い強度）が得られる観点から3500MPa以上が好ましい。

また、本発明に用いるPAN系炭素繊維のストランド弾性率は、複合材料とした際に高い機械特性が得られる観点から200GPa以上が好ましい。

20

ストランド強度の好ましい上限値はなく、高ければ高いほど好ましい。ストランド弾性率は200GPa以上であれば用途によって使い分けられるものである。このPAN系炭素繊維のストランド強度およびストランド弾性率は、ASTM D4018に準拠してエポキシ樹脂含浸ストランドの引張物性を測定することで求めることができる。

【0048】

本発明で用いる炭素繊維束に含まれる炭素繊維の単繊維の数、即ち、フィラメント数は特に限定せず、1種を単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよいが、好ましいフィラメント数の範囲は3000本～60000本である。炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグとする際、フィラメント数の少ない繊維束を複数本引きそろえて、繊維目付を合わせると、製造工程に必要な櫛（コム）のピッチが小さくなり、引き揃えるための手間が増えてしまう。しかし、フィラメント数が3000本以上の炭素繊維束を用いることで、容易に、品質が良好な炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグが得られる。一方、フィラメント数が60000本以下であれば、取り扱い性が良好で、また均一に開織することができる。より好ましいフィラメント数の範囲は120000～400000本であり、更に好ましいフィラメント数の範囲は20000～30000本である。

30

【0049】

（PAN系炭素繊維の製造方法）

本発明に用いるPAN系炭素繊維は、平均単繊維織度を1.0～2.4d texの範囲内とすることができるのであれば、公知の方法を用いて製造することができる。このPAN系炭素繊維は、例えば、以下の工程を含む製造方法により製造することができる。

40

（1）PAN系重合体を紡糸して得られるPAN系炭素繊維前駆体繊維を、酸化性雰囲気（例えば空気のような酸素が存在する雰囲気）中、例えば200～300で加熱処理（以下、「耐炎化処理」ともいう）することにより、耐炎化繊維を得る工程。

（2）前記耐炎化繊維を、不活性雰囲気（例えば、窒素やアルゴン）中、例えば1000～1500で加熱処理（以下、「炭素化処理」ともいう）することにより、PAN系炭素繊維を得る工程。

【0050】

また、この炭素繊維に対して、不活性雰囲気中、例えば2000～3000で加熱処理（以下、「黒鉛化処理」ともいう）を行い、引張弾性率の高い炭素繊維（黒鉛化繊維）

50

とすることもできる。なお、本発明に用いるPAN系炭素繊維は、炭素化処理によって得られた繊維（以下、「炭素繊維」ともいう）であっても良いし、黒鉛化処理によって得られた繊維（以下、「黒鉛化繊維」ともいう）であっても良い。

なお、本発明では、PAN系重合体を紡糸した際に繊維束の状態としてから耐炎化処理や炭素化処理等を行うことで、PAN系炭素繊維束を作製することができる。また、繊維束を構成する単繊維数は、これらの処理（各工程）を通して変化しない。

【0051】

（PAN系重合体）

PAN系炭素繊維の原料となるPAN系重合体（即ち、ポリアクリロニトリル系重合体）は、分子構造中にアクリロニトリルから誘導される構成（以下、「アクリロニトリル単位」という）を含有し、かつ、炭素繊維とした際に上述した平均単繊維繊維度を満たすものであれば良く、炭素繊維の分野で公知のものを使用することができる。即ち、このPAN系重合体には、アクリロニトリル単位が含まれていれば、他のモノマー（例えば、アクリル酸やメタクリル酸やアクリルアミド）から誘導される構成単位を含んでいても良く、PAN系重合体中のアクリロニトリル単位の含有率は特に限定されない。また、PAN系重合体を得る際の重合方法も特に限定されず、例えば溶液重合や懸濁重合を用いることができる。

10

【0052】

（PAN系炭素繊維前駆体繊維）

本発明に用いるPAN系炭素繊維の前駆体となるPAN系炭素繊維前駆体繊維は、上記PAN系重合体を原料として、例えば以下の紡糸方法によって得ることができる。

20

まず、上記PAN系重合体を溶剤に溶解させた紡糸原液を凝固浴中に吐出することによって凝固糸を作製し、この凝固糸を紡糸原液の吐出線速度の例えば0.3～0.4倍の速度で凝固浴中から引き取る。

PAN系重合体を溶解させる溶剤は、この重合体を溶解させることができれば特に制限はないが、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤や、塩化亜鉛、チオシアン酸ナトリウムなどの無機化合物の水溶液を用いることができる。また、紡糸原液中のPAN系重合体の濃度は、紡糸原液の全質量に対して、例えば、10～35質量%とすることができる。

また、上記凝固浴は、例えば、紡糸原液に用いた溶剤（例えばジメチルアセトアミド）の濃度が、凝固浴の全質量に対して、50～70質量%、温度が30～50の溶剤水溶液を用いることができる。

30

【0053】

次に、上記で得られた凝固糸（以下、「膨潤糸条」ともいう）を洗浄及び延伸する。洗浄の方法としては、特に制限はないが、一般的に用いられている、水中（特に温水中）に浸漬させる方法がよい。延伸の方法としては、水中、または温水中に浸漬させながら延伸する方法、熱板、ローラー等による空気中での乾熱延伸法、また熱風が循環している箱型炉内での延伸でも良く、これらに限定されるものではない。なかでも経済的な観点から、延伸は温水中で行うことが好ましい。温水の温度は40以上80以下が好ましい。延伸の倍率は、1.1～7.0倍とすることが好ましい。ただし、トータルの延伸倍率は5～9倍であることが望ましいので、後に二次延伸を行う場合は（すなわち、延伸を2回に分けて行う場合には）、その延伸倍率を考慮して設定することが好ましい。ここで延伸の倍率とは、延伸前後の速度の比（延伸後の速度/延伸前の速度）を意味する。なお、上記洗浄と延伸の順番については、洗浄を先に行っても良く、また同時に行っても良い。さらに、洗浄及び延伸の後に、油剤付着処理や、乾燥処理等を行うこともできる。以上より、PAN系炭素繊維前駆体繊維を得ることができる。

40

【0054】

なお、このPAN系炭素繊維前駆体繊維は、高いストランド強度や高い炭素繊維複合材料（成形品）の機械的特性が得られる観点から、不純物、内部ポイド、クレーズやクラック等の表面欠陥を含まないことが好ましい。続いて、得られた前駆体繊維に対して、耐炎

50

化処理及び炭素化処理を行うが、その具体的な処理条件（例えば、処理温度や処理時間）は、上記織度を満たすPAN系炭素繊維が得られる範囲で適宜設定することができる。

【0055】

本発明に用いる炭素繊維束は、表面処理が行われていることが好ましい。表面処理は公知の手法で良いが、例えば、電解液中で電解酸化処理を施したり、気相または液相での酸化処理をほどこしたりすることによって、炭素繊維複合材料とした際の炭素繊維とマトリックス樹脂との親和性および接着を向上させることができる。表面処理の程度としては、電気化学的測定法（サイクリック・ボルタ・メトリー）により求められる iPa 値が $0.05 \sim 0.6 \mu A / cm^2$ の範囲であることが好ましい。この iPa 値は、炭素繊維の酸素含有官能基数量と電気二重層形成に關与する表面凹凸度と微細構造の影響を受け、特に表層のエッチングを大きく受けた炭素繊維やアニオンが黒鉛結晶に層間に入り込んだ層間化合物を形成している場合、大きな値となる。優れた機械的性能を発現する複合材料において、炭素繊維と樹脂との界面は重要であり、特に適当な極性官能基が存在する表面であって、小さな電気二重層を形成するような表面を有する炭素繊維が最適な界面を形成することがわかっている。 iPa 値が $0.05 \mu A / cm^2$ 以上であれば、極性官能基の導入数量が十分であり、優れた界面接着性を発現する。一方、 $0.5 \mu A / cm^2$ 以下であれば、過度な表面エッジングや層間化合物の形成が抑制できており、界面接着性が良好である。より好ましい iPa 値の範囲は $0.06 \sim 0.3 \mu A / cm^2$ であり、更に好ましい iPa 値の範囲は $0.07 \sim 0.15 \mu A / cm^2$ である。

10

20

【0056】

さらに、本発明に用いる炭素繊維束において、X線光電子分光法により求められる炭素繊維表面の酸素含有官能基量（ $O1S / C1S$ ）が $0.03 \sim 0.5$ の範囲であることが好ましい。より好ましい炭素繊維表面の酸素含有官能基量（ $O1S / C1S$ ）の範囲は $0.04 \sim 0.10$ である。また、本発明に用いる炭素繊維束（A）において、X線光電子分光法により求められる炭素繊維表面の窒素含有官能基量（ $N1S / C1S$ ）が $0.02 \sim 0.08$ の範囲であることが好ましい。より好ましい炭素繊維表面の窒素含有官能基量（ $N1S / C1S$ ）の範囲は $0.03 \sim 0.06$ である。

【0057】

また、本発明では、得られたPAN系炭素繊維に対して、サイジング剤を付着させて、サイジング剤含有PAN系炭素繊維を作製した後、このサイジング剤含有PAN系炭素繊維と上述した熱可塑性樹脂とから、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを作製しても良い。なお、このサイジング剤は、炭素繊維分野で公知のサイジング剤から適宜選択して用いることができるが、具体的には、エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリヒドロキシ化合物などが挙げられる。好ましいサイジング剤の種類例としては、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリヒドロキシ化合物である。さらに、用いる熱可塑性樹脂に対して濡れ性が良く接触角の小さいサイジング剤を用いることが好ましい。具体的にはマトリックス樹脂に応じて適切に選択することが好ましい。

30

40

【0058】

サイジング剤の付着量は、炭素繊維表面の改質及び化学修飾の観点から、PAN系炭素繊維の全質量に対して、 0.3 質量%以上、含浸性や取扱性の観点から 5.0 質量%以下が好ましく、収束性や毛羽の発生しにくさの観点から 0.4 質量%以上、高粘度樹脂の含浸性の観点から 3.0 質量%以下がより好ましい。また、炭素繊維束に所望する機能を十分に付与する点からは、 $0.1 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。サイジング剤の付着量を 0.1 質量%以上とすることで、炭素繊維束に所望する機能を十分に付与することができる。また、サイジング剤の付着量を 20 質量%以下とすることで、炭素繊維熱可塑性

50

樹脂プリプレグを製造する際の炭素繊維束中へのマトリックス樹脂の含浸が容易となる。好ましいサイジング剤の付着量の範囲は0.2~2.0質量%であり、より好ましいサイジング剤の付着量の範囲は0.3~0.6質量%である。なお、このサイジング剤の付着量(質量%)は、サイジング剤が付着している(サイジング剤付着後の)PAN系炭素繊維の質量に対するサイジング剤質量の百分率で表記する。

【0059】

本発明で用いることができる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維は、繊維長手方向に2 μ m以上にわたり延在する複数本の表面凹凸構造を有し、単繊維の周長さ2000nm \times 繊維軸方向長さ2000nmの範囲で最高部と最低部の高低差(Rp-v)が30~200nmの範囲であることが好ましい。高低差(Rp-v)が30nm以上であれば、アンカー効果により、炭素繊維と熱可塑性樹脂との良好な界面接着強度が発現し、炭素繊維複合材料とした際の機械物性に優れる。一方、高低差(Rp-v)が極端に大きい場合、つまり、単繊維表面の表面平滑性が極端に低い場合は、炭素繊維複合材料とした際、靱性の低い炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面凹凸部に応力が集中して破壊する問題があるが、高低差(Rp-v)が200nm以下であれば、界面凹凸部への応力集中を防ぐことができ、炭素繊維複合材料の機械物性に優れる。好ましい高低差(Rp-v)の範囲は45~150nmであり、更に好ましくは60~125nmである。

10

【0060】

本発明で用いることができる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維は、繊維長手方向に2 μ m以上にわたり延在する複数本の表面凹凸構造を有し、単繊維の周長さ2000nm \times 繊維軸方向長さ2000nmの範囲で、平均凹凸度Raが5~35nmであることが好ましい。平均凹凸度Raが5nm以上であれば、アンカー効果により、炭素繊維と熱可塑性樹脂との良好な界面接着強度が発現し、炭素繊維複合材料とした際の機械物性に優れる。一方、平均凹凸度Raが極端に大きい場合、つまり、単繊維表面の表面平滑性が極端に低い場合は、炭素繊維複合材料とした際、靱性の低い炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面凹凸部に応力が集中して破壊する問題があるが、平均凹凸度Raが35nm以下であれば、界面凹凸部への応力集中を防ぐことができ、炭素繊維複合材料の機械物性に優れる。好ましい平均凹凸度Raの範囲は10~30nmであり、更に好ましくは15~25nmである。

20

【0061】

本発明で用いることができる炭素繊維束を構成する炭素繊維の単繊維は、繊維長手方向に2 μ m以上延びる複数本の表面凹凸構造を有し、単繊維の周長さ2 μ mあたりの凹凸の回数Rnが5~30回/2 μ mであることが好ましい。Rnが5回/2 μ m以上であれば、アンカー効果により、炭素繊維と熱可塑性樹脂との良好な界面接着強度が発現し、炭素繊維複合材料とした際の機械物性に優れる。一方、Rnが極端に多い場合、つまり、単繊維表面の表面平滑性が極端に低い場合は、炭素繊維複合材料とした際、靱性の低い炭素繊維と熱可塑性樹脂の界面凹凸部に応力が集中して破壊する問題があるが、Rnが30回/2 μ m以下であれば、界面凹凸部への応力集中を防ぐことができ、炭素繊維複合材料の機械物性に優れる。好ましいRnの範囲は7~25回/2 μ mであり、更に好ましくは10~20回/2 μ mである。なお、高低差(Rp-v)、RaおよびRnは走査型原子間力顕微鏡(AFM)を用いて単繊維の表面を走査して得ることができる。

30

40

【0062】

本発明に用いることができる炭素繊維束は、ストランド引張強度306kgf/mm²(3000MPa)以上であることが好ましい。ストランド強度が著しく低い場合、構造材など現在炭素繊維が使用されているほとんどの分野において、使用できないものになってしまうが、ストランド引張強度306kgf/mm²(3000MPa)以上であれば構造材として適応可能である。好ましくは357kgf/mm²(3500MPa)以上であり、より好ましくは408kgf/mm²(4000MPa)以上である。一方、ストランド引張強度が極端に高い場合は、炭素繊維複合材料とした際、曲げ試験において圧縮側に応力が集中して、圧縮破壊が顕著に起こり曲げ強度が低下するといった問題がある

50

が、ストランド引張強度 551 kgf/mm^2 (5400 MPa) 以下であれば、引張強度と圧縮強度のバランスが適度であり、炭素繊維複合材料とした際の曲げ強度に優れる。好ましくは 509.9 kgf/mm^2 (5000 MPa) 以下であり、より好ましくは 479.3 kgf/mm^2 (4700 MPa) 以下である。

【0063】

本発明に用いることができる炭素繊維束は、ストランド引張弾性率は 20.4 tonf/mm^2 (200 GPa) 以上であることが好ましい。引張弾性率が著しく低い場合、構造材など現在炭素繊維が使用されているほとんどの分野において、使用できないものとなってしまうが、ストランド引張弾性率が 20.4 tonf/mm^2 (200 GPa) 以上であれば構造材として適応可能である。好ましくは 21.4 tonf/mm^2 (210 GPa) 以上であり、より好ましくは 22.4 tonf/mm^2 (220 GPa) 以上である。なお、ストランド強度およびストランド弾性率は JIS R7601 (1986) に従って測定することができる。

10

【0064】

<炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法>

本発明の第二の態様における炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを製造する方法としては、結果的に、上記 PAN 系炭素繊維束に上記熱可塑性樹脂を含浸させた構造を有する炭素繊維プリプレグを得ることができる方法であれば特に限定されず、公知の方法を適宜用いることができる。具体的には、例えば以下の方法を用いることができる。

a) 加熱して溶融させた熱可塑性樹脂 (溶融樹脂) を押出機によって本発明に用いる PAN 系炭素繊維束に含浸させる方法。

20

b) 粉末の熱可塑性樹脂を、PAN 系炭素繊維の多数の単繊維からなるシートの内部と外部にともに分散させた後、粉末の熱可塑性樹脂を溶融させる方法。

c) 熱可塑性樹脂をフィルム化して PAN 系炭素繊維の多数の単繊維からなるシートと重ねて加熱圧着する方法。

d) 熱可塑性樹脂を溶剤に溶かして溶液の状態 PAN 系炭素繊維束に含浸させた後、その溶剤を揮発させる方法。

e) 熱可塑性樹脂を繊維化して、繊維化した熱可塑性樹脂と PAN 系炭素繊維との混合系を形成した後、加熱して熱可塑性樹脂の繊維を溶融させる方法。

f) 熱可塑性樹脂を形成するためのモノマーを、PAN 系炭素繊維束に含浸した後に、そのモノマーを重合させてポリマー (熱可塑性樹脂) を形成する方法。

30

【0065】

なお、上記方法 a は、熱可塑性樹脂を加工する必要が無いという利点があるが、安定したプリプレグを製造するのが難しい場合がある。また、上記方法 b は、熱可塑性樹脂が含浸し易いという利点はあるが、粉末を均一にシートに分散させるのが困難な場合がある。上記方法 c は熱可塑性樹脂をフィルム加工する必要があるが、上述したように機械的特性に優れた熱可塑性樹脂はフィルム化が比較的容易であり、比較的品質の良いプリプレグが作り易い。また、上記方法 d は溶剤がプリプレグの熱可塑性樹脂の中に残存する可能性が高く、また取り扱いが危険な溶剤を用いる必要がある場合がある。上記方法 e は熱可塑性樹脂を繊維化する工程及び PAN 系炭素繊維との混合系にする工程が必要であり、工程数が増加してしまう。そして、上記方法 f は熱可塑性樹脂を形成するためのモノマーを PAN 系炭素繊維束に含浸させた後にポリマー化を行う環境にするのが困難であるものが多く、安価ではない。

40

上述のように、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、フィルム化した熱可塑性樹脂を PAN 系炭素繊維の多数の単繊維からなるシートにラミネートする方法 c を用いて製造することが特に好ましい。

【0066】

フィルム化した熱可塑性樹脂を PAN 系炭素繊維の多数の単繊維からなるシートにラミネートする方法 c としては、具体的には、樹脂を公知の方法で加熱溶融させ、それを一方に並べた炭素繊維シートの両面または片面に加熱しながら張り合わせる方法である。フ

50

ィルムの厚さは炭素繊維シートを目付け (g/m^2) や炭素繊維含有率により決定されるものであるが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。製造条件はフィルム化した樹脂の融点または軟化点以上まで加熱した加熱ゾーンで圧力を掛けて樹脂を含浸し、樹脂の融点または軟化点以下で固化することによりプリプレグを製造することが出来る。加圧する方法はロール状体または平面体で加圧するのが一般的である。加熱及び冷却時の圧力としては $100 \sim 2000 \text{kPa}$ が好ましい。

【0067】

なお、上記方法 b、c 及び e のように、熱可塑性樹脂を加熱により溶融させ、PAN系炭素繊維束に含浸させる方法には、加熱プレスと冷却プレスを組合せて用いることができ、PAN系炭素繊維束に熱可塑性樹脂を溶融させて含浸させた後、プリプレグを固化させることもできる。また、間欠プレスやダブルベルトプレスを使用することもでき、加熱ゾーンや冷却ゾーンを設けて、PAN系炭素繊維束に熱可塑性樹脂を溶融させて含浸させた後、プリプレグを固化させることもできる。加熱プレスと冷却プレスを組み合わせる方法は、樹脂を含浸する時間を長くすることが容易で良好な含浸状態を得やすい。ダブルベルトプレスを使用する方法は連続的に生産できるため生産性に優れている。

10

【0068】

<炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片>

本発明の第四の態様の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは、本発明の第五の態様の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片として用いることができる。炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片は炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを裁断して得られる。本発明における炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグは公知の手法で裁断することができる。例として、カッティングプロッターを使用する手法や、スリッターとロータリーカッターを併用する手法が上げられる。

20

炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片の幅や長さは特に限定しないが、幅が $1 \sim 50 \text{mm}$ のものが好ましく、長さが $6 \sim 50 \text{mm}$ のものが好ましく、厚さが $0.1 \sim 0.5 \text{mm}$ のものが好ましい。

【0069】

<炭素繊維強化複合材料>

本発明の第三の態様、及び第六の態様の炭素繊維強化複合材料は、前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグおよび/または炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片を加熱後して加圧冷却することによって得られる。加熱処理における加熱温度としては $150 \sim 320$ が好ましい。加熱時間としては $1 \sim 10$ 分が好ましい。加圧冷却における温度としては $15 \sim 130$ が好ましく、圧力としては $100 \sim 2000 \text{kPa}$ がこのましい。

30

【0070】

本発明の炭素繊維複合材料は、上述した本発明の炭素繊維プリプレグおよび/または炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ片を使用するものである。この炭素繊維複合材料の形態は、その用途(例えば、航空宇宙、スポーツ、レジャー用途等)に応じて適宜設定することができる。炭素繊維複合材料としては、具体的には、炭素繊維プリプレグを積層させてバッキングした後、オートクレーブ成形やIRヒーターで材料を加熱した後に冷却プレスを行うスタンピング成形により得られるコンポジットパネル等を挙げることができる。

40

【0071】

また、本発明の炭素繊維複合材料には、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを繊維軸方向に平行に所定の幅でスリットしたテープ状物の織物や組物等も用いることができる。さらに、本発明の炭素繊維複合材料には、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを所定の大きさに裁断した小片をランダムに配置したランダムシート及びそのプレス成形品等も用いることができる。

【0072】

本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いて作製した炭素繊維複合材料中のPAN系炭素繊維の体積含有率 (V_f) は、炭素繊維複合材料の全体積に対し、 30 体積%以上 60 体積%以下が好ましい。PAN系炭素繊維の含有率が 30 体積%以上であれば、高

50

い機械的特性を有する複合材料とすることができ、60体積%以下であれば、空隙の少ない複合材料とすることができる。

【0073】

また、同様の理由から、本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いて作製した炭素繊維複合材料中のマトリックス樹脂（熱可塑性樹脂）の体積含有率は、炭素繊維複合材料の全体積に対し、40体積%以上70体積%以下が好ましい。

【0074】

なお、この炭素繊維複合材中のPAN系炭素繊維及び熱可塑性樹脂の体積含有率は、SACMA SRM 10R-94に準拠する方法により特定することができる。

【0075】

なお、炭素繊維複合材料中のPAN系炭素繊維の体積含有率（Vf）における変動係数は小さければ小さい程好ましい。変動係数が小さければ、炭素繊維複合材料に応力がかかった際に均等に応力が分散するため、高い機械特性が得られる。

本発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いて作製した炭素繊維複合材料は用いるPAN系炭素繊維及び熱可塑性樹脂の特性から、従来の成形品と比較して、高い0°曲げ強度を有することができる。

【0076】

本発明の炭素繊維強化複合材料は、炭素繊維強化複合材料の（厚さ）×（1mm幅）で表される厚さ方向に平行な断面積をSa（単位：mm²）とし、その断面の画像から得られる熱可塑性樹脂体積含有率をVr（単位：体積%）とし、その断面（平面）上に引くことができる炭素繊維強化複合材料の厚さ方向に平行で15μm以上にわたって炭素繊維の断面を通過しない無数の線分によって占められる領域（樹脂領域）の総面積（つまり炭素繊維強化複合材料の厚さ方向に平行で15μm以上にわたって炭素繊維の断面を通過しない無数の線分を積分した値）をSt（単位：mm²）とした場合の下記式（6）の値が0.40以下であることが好ましい。

$$St / (Sa \times Vr) \cdots (6)$$

【0077】

本発明の炭素繊維強化複合材料は、上記炭素繊維強化複合材料の（厚さ）×（1mm幅）で表される厚さ方向に平行な断面積において、上記樹脂領域の厚さをTt（単位：mm）とし、また炭素繊維強化複合材料の厚さ方向に平行な1本の直線上に隣接して存在する互いに独立した樹脂領域間の樹脂領域以外の領域（以下、「繊維強化領域」ともいう）の厚さをTf（単位：mm）とした場合の、Ttの最大値max（Tt）およびTfの平均値ave（Tf）の比、すなわち下記式（7）の値が1.0以下であることが好ましい。

なお、ここで言う樹脂領域の厚さおよび樹脂領域以外の領域の厚さとは、いずれも炭素繊維強化複合材料の厚さに平行な方向の厚さを言う。

$$\max(Tt) / \text{ave}(Tf) \cdots (7)$$

【0078】

式（6）の値および式（7）の値が大きい場合、つまり炭素繊維複合材料中の炭素繊維の分散が悪いと、炭素繊維複合材料の強度が低下する問題があるが、式（6）の値が0.40以下かつ式（7）の値が1.0以下であれば、炭素繊維複合材料中で適度に応力を分散させることができ、炭素繊維複合材料の機械物性に優れる。より好ましい式（6）値は0.25以下であり、さらに好ましくは0.20以下である。より好ましい式（7）値は0.8以下であり、さらに好ましくは0.6以下である。

【0079】

なお、上記の炭素繊維強化複合材料の（厚さ）×（1mm幅）で表される厚さ方向に平行な断面積Sa（単位：mm²）、樹脂領域の総面積St、樹脂領域の厚さTtおよび、繊維強化領域の厚さTfは、炭素繊維複合材料の厚さ方向に平行な断面を鏡面研磨した後、光学顕微鏡観察もしくはSEM観察して得た画像の画像解析により求めることができる。

炭素繊維強化複合材料の断面において観察される上記の樹脂領域の厚さTtは、その定

10

20

30

40

50

義により常に15 μm以上である。1つの樹脂領域が炭素繊維強化複合材料の厚さ方向に平行な1本の直線上に存在する互いに重ならない15 μm以上の線分を2本以上有する位置におけるT tは、その1本の直線上に存在する互いに重ならない15 μm以上の線分の全ての線分の長さの合計と定義する。

炭素繊維強化複合材料の断面において観察される上記の繊維強化領域の厚さT fは、上記の定義のみによれば炭素繊維複合材料の厚さを上限とするのみであるが、炭素繊維複合材料の製造に用いたプリプレグの厚さが既知の場合は該プリプレグの厚さを上限とする。

1つの繊維強化領域が炭素繊維強化複合材料の厚さ方向に平行な1本の直線上に存在する互いに重ならない2本以上の線分を有する場合においても、T fはそれぞれの線分の長さでかつ上述の上限以下の値を採用し、 $ave(T f)$ を算出するために用いる厚さ方向に垂直な方向の繊維強化領域の長さは、その線分の数だけ重複して積分して得るものとする。つまり $ave(T f)$ は、“T fの積分値”を、“T fの数だけ重複して積分して得られた厚さ方向に垂直な方向の繊維強化領域の長さの総和”で除した値である。

【0080】

<自動車用部品>

本発明の第六の態様における炭素繊維複合材料が好ましく用いられる本発明の第七の態様における自動車用部品は、本発明の炭素繊維強化複合材料で一部または全部が構成されるものである。

【実施例】

【0081】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0082】

以下の実施例および比較例においては、原材料として下記のものを用いた。

【0083】

(PAN系炭素繊維：CF)

・PAN系炭素繊維1(CF1)(平均単繊維繊維度：1.2 dtex、ストランド強度：4218 MPa、ストランド弾性率：236 GPa)

・PAN系炭素繊維2(CF2)(平均単繊維繊維度：2.4 dtex、ストランド強度：3477 MPa、ストランド弾性率：230 Pa)

・PAN系炭素繊維3(CF3)(三菱レイヨン社製、商品名：TR50S、平均単繊維繊維度：0.67 dtex、ストランド強度：4900 MPa、ストランド弾性率：240 GPa)

・PAN系炭素繊維4(CF4)(平均単繊維繊維度：1.4 dtex、真円度：0.82、フィラメント数：24000本、ストランド強度：435.9 kgf/mm²(4274 MPa)、ストランド弾性率：23.5 tonf/mm²(230 GPa)、最大フェレ径：12.8 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：0.4質量%)

・PAN系炭素繊維5(CF5)(平均単繊維繊維度：1.4 dtex、真円度：0.82、フィラメント数：28000本、ストランド強度：414 kgf/mm²(4059 MPa)、ストランド弾性率：24.5 tonf/mm²(240 GPa)、最大フェレ径：12.8 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：1.2質量%)

・PAN系炭素繊維6(CF6)(平均単繊維繊維度：2.4 dtex、真円度：0.83、フィラメント数：12000本、ストランド強度：367 kgf/mm²(3598 MPa)、ストランド弾性率：23.7 tonf/mm²(232 GPa)、最大フェレ径：16.4 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：1.2質量%)

・PAN系炭素繊維7(CF7)(平均単繊維繊維度：1.2 dtex、真円度：0.75、フィラメント数：24000本、ストランド強度：431 kgf/mm²(4225 MPa)、ストランド弾性率：23.4 tonf/mm²(229 GPa)、最大フェレ径：11.9 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：1.2質量%)

・PAN系炭素繊維8(CF8)平均単繊維繊維度：2.0 dtex、真円度：0.83、

10

20

30

40

50

フィラメント数：12000本、ストランド強度：356 kgf/mm² (3490 MPa)、ストランド弾性率：25.1 tonf/mm² (246 GPa)、最大フェレ径：15.6 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：1.2 質量%)

・PAN系炭素繊維9 (CF9) (三菱レイヨン(株)社製 製品名：パイロフィル(登録商標) TR50S 15L AD、平均単繊維織度：0.7 dtex、真円度：0.95、フィラメント数：15000本、ストランド強度：500 kgf/mm² (4900 MPa)、ストランド弾性率：24.5 tonf/mm² (240 GPa)、最大フェレ径：7.5 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：0.4 質量%)

・PAN系炭素繊維10 (CF10) (三菱レイヨン(株)社製 製品名：パイロフィル(登録商標) TR50S 12L AL、平均単繊維織度：0.7 dtex、真円度：0.95、フィラメント数：12000本、ストランド強度：500 kgf/mm² (4900 MPa)、ストランド弾性率：24.5 tonf/mm² (240 GPa)、最大フェレ径：7.5 μm、サイズ剤種：エポキシ樹脂、サイズ剤付着量：1.2 質量%)

・PAN系炭素繊維11 (CF11) (東レ(株)社製 製品名：トレカ(登録商標) T700SC-12000 50C)

【0084】

(PAN系炭素繊維4の製造方法)

ポリアクリロニトリルを主成分し、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを2モル%含有する共重合体をジメチルアセトアミドに溶解して、湿式紡糸法にて紡糸して、平均単繊維織度2.5 dtex、総単系数24,000本の炭素繊維前駆体を得た後、250~290の熱風循環式耐炎化炉にて60分間空気酸化することで耐炎化処理を行い、窒素雰囲気下において660で90秒間および1350で90秒間高温熱処理炉にて炭素化処理を行い、電解液中で表面酸化処理を行った後、エポキシ樹脂をサイジング剤として付着量が0.4 質量%となる様にサイジング処理して、PAN系炭素繊維4を得た。

【0085】

(PAN系炭素繊維5の製造方法)

炭素繊維前駆体の総単系数を28,000本とし、サイジング剤付着量を1.2 質量%とした以外はPAN系炭素繊維4の製造方法と同様にして、PAN系炭素繊維5を得た。

【0086】

(PAN系炭素繊維6の製造方法)

炭素繊維前駆体の平均単繊維織度4.5 dtex、総単系数を12,000本とした以外はPAN系炭素繊維5の製造方法と同様にして、PAN系炭素繊維6を得た。

【0087】

(PAN系炭素繊維7の製造方法)

ポリアクリロニトリルを主成分し、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを2モル%含有する共重合体をジメチルアセトアミドに溶解して、湿式紡糸法にて紡糸して、平均単繊維織度2.5 dtex、総単系数24,000本の炭素繊維前駆体を得た後、250~290の熱風循環式耐炎化炉にて70分間空気酸化することで耐炎化処理を行い、窒素雰囲気下において660で90秒間および1350で90秒間高温熱処理炉にて炭素化処理を行い、電解液中で表面酸化処理を行った後、エポキシ樹脂をサイジング剤として付着量が1.2 質量%となる様にサイジング処理して、PAN系炭素繊維7を得た。

【0088】

(PAN系炭素繊維8の製造方法)

炭素繊維前駆体の平均単繊維織度4.5 dtex、総単系数を12,000本とした以外はPAN系炭素繊維7の製造方法と同様にして、PAN系炭素繊維8を得た。

【0089】

(熱可塑性樹脂組成物)

・PMM A樹脂1 (三菱レイヨン社製、商品名：TF8、曲げ弾性率3300 MPa、曲げ強度120 MPa)

・PMM A樹脂2 (三菱レイヨン社製、商品名：TF9、曲げ弾性率3300 MPa、曲

10

20

30

40

50

げ強度 95 MPa)

・ A S 樹脂 1 (U M G A B S 社製、商品名： A P - H、曲げ弾性率 3520 MPa、曲げ強度 108 MPa)

・ A S 樹脂 2 (U M G A B S 社製、商品名： A P - F、曲げ弾性率 3460 MPa、曲げ強度 69 MPa)

・ P A 1 2 樹脂 (アルケマ社製、商品名： A M N - O - T L D、曲げ弾性率 1100 MPa、曲げ強度 47 MPa)

【0090】

熱可塑性樹脂組成物

変性ポリプロピレン (三菱化学 (株) 社製 製品名：モディック (登録商標) P958)

ポリアミド 6 (宇部興産 (株) 社製 製品名：UBEナイロン 1013B)

ポリアミド 610 (ダイセルエポニック (株) 社製 製品名：ベスタミド R テラ HS 16)

ポリカーボネート (三菱エンジニアリングプラスチック (株) 社製 製品名：レバレックス M7020)

【0091】

<炭素繊維束の平均単繊維織度の測定>

平均単繊維織度とは、繊維 1 本の単位長当りの重さである。炭素繊維束の任意の箇所から長さ 1 m の繊維束を 2 本とり、各々の質量を測定し、これらの各値をフィラメント数で除した後、10000 倍し、2 本の繊維束の平均値を算出し、これを平均単繊維織度とした。評価結果を表 3 に示す。

【0092】

<炭素繊維束の単繊維真円度およびフェレ径の測定および断面の明暗縞模様の有無の確認>

(サンプルの作製)

長さ 5 cm に切断した炭素繊維束をエポキシ樹脂 (エポマウント主剤：エポマウント硬化剤 = 100 : 9 (質量比)) に包埋し、2 cm に切断して横断面を露出させ、鏡面処理をした。

(観察面のエッチング処理)

更に、繊維の外形を明瞭にするため、サンプルの横断面を下記の条件でエッチング処理した。

装置：日本電子 (株) 社製 プラズマエッチング装置 (製品名：JP-170)

雰囲気ガス：Ar / O₂ = 75 / 25

プラズマ出力：50 W

真空度：約 120 Pa

処理時間：5 min

(SEM 観察)

エッチング処理したサンプルの横断面を SEM (PHILIPS 社製 製品名：FEI-WL20) で観察し、画面上に 5 個以上の繊維断面が写っている写真を任意に 5 枚撮影した。

(真円度測定)

各サンプルについて 5 枚の SEM 写真から任意に 20 個、ただし、1 枚の写真から 3 個以上の単繊維断面を選んで、画像解析ソフトウェア (日本ローパー (株) 社製 製品名：Image-Pro PLUS) を用いて繊維断面の外形をトレースし、各々の周長 L および面積 S を計測し、 $(4S/L^2)$ の式により得られた値の平均値を真円度とした。評価結果を表 3 に示す。

【0093】

(フェレ径測定)

各サンプルについて 5 枚の SEM 写真から任意に 20 個、ただし、1 枚の写真から 3 個

以上の単繊維断面を選んで、画像解析ソフトウェア（日本ローパー（株）社製 製品名：Image-Pro PLUS）を用いて繊維断面の外形をトレースし、単繊維断面の最大フェレ径および最小フェレ径を計測した。評価結果を表3に示す。

【0094】

（断面の明暗縞模様の有無の確認）

各サンプルについて、撮影した写真を確認し、明暗縞模様の有無を記録した。評価結果を表3に示す。

【0095】

<炭素繊維束のiPaの測定>

iPa値は次の方法により測定した。用いる電解液は5%りん酸水溶液でpH3とし、窒素をバブリングさせ溶存酸素の影響を除く。試料である炭素繊維を一方の電極として電解液に浸漬し、対極として十分な表面積を有する白金電極を参照電極としてAg/AgCl電極を用いる。試料形態は長さ50mmの12000フィラメントウとした。炭素繊維電極と白金電極の間にかかる電位の走査範囲は-0.2Vから+0.8Vとし、走査速度は2.0mV/secとした。X-Yレコーダーにより電流-電圧曲線を描き、3回以上掃引させ曲線が安定した段階で、Ag/AgCl標準電極に対して+0.4Vでの電位を基準電位として電流値iを読み取り、次式に従ってiPaを算出した。評価結果を表3に示す。

$$iPa = 1 (\mu A) / \text{試料長 (cm)} \times (4 \times \text{目付 (g/cm)} \times \text{フィラメント数} / \text{密度 (g/cm}^3))^{1/2}$$

試料長とJIS R7601に記載されている方法によって求められた試料密度と目付から見掛けの表面積を算出し、電流値iを除いてipaとした。本測定はサイクリック・ポルタ・メトリー・アナライザー（柳本製作所製、製品名：P-1100型）を用いて行った。

【0096】

<X線光電子分光法による酸素含有官能基量(O1S/C1S)および窒素含有官能基量(N1S/C1S)の測定>

X線光電子分光機：(VG社製、製品名：ESCALAB、220iXL)

測定方法：炭素繊維をサンプル台にのせて固定し、常法により測定を行った。

酸素濃度は524eV~538eV、窒素濃度は397eV~402eV、炭素濃度は280eV~293eVまでの範囲を積分し、O1SピークのC1Sピーク面積に対する割合を酸素含有官能基量(O1S/C1S)、N1SピークのC1Sピーク面積に対する割合を窒素含有官能基量(N1S/C1S)として評価した。なおOの感度補正係数2.93および装置固有の感度補正係数により補正した。評価結果を表3に示す。

【0097】

<炭素繊維束を構成する単繊維表面のRp-v、Ra、Rnの測定>

炭素繊維束の単繊維1本に対し、以下条件で測定を行い、1画像得る。

【0098】

（走査型プローブ顕微鏡測定条件）

装置：オリンパス株式会社製 ナノサーチ顕微鏡 LEXT OLS-3500

モード：コンタクトモード

探針：カンチレバー OMCL-AC240TS-C2

走査範囲：2μm×2μm

走査角度：繊維軸方向に対して垂直方向にスキャン

走査速度：1.0Hz

ピクセル数：268×268

測定環境：室温、大気中

得られた画像を走査型プローブ顕微鏡付属の画像解析ソフトを用い、以下の条件にて画像解析を行った。

【0099】

10

20

30

40

50

(画像解析条件)

得られた形状像を「傾き補正：曲面フィット」を行い、曲面を平面にフィッティング補正した画像を得た。これを図7に示す。図7中、縦軸は高さ方向を表し、横軸はスキャン方向（繊維軸に対して垂直方向）を表す。平面補正した画像の表面粗さ解析より平均面粗さ（ R_a ）と面内の最大高低差（ $P - V$ ）と $2 \mu\text{m}$ あたりの凹凸の山の数（ R_n ）を求めた。ここで、表面粗さ解析より平均面粗さ（ R_a ）と面内の最大高低差（ $P - V$ ）と $2 \mu\text{m}$ あたりの凹凸の山の数（ R_n ）は、円周長さ $2 \mu\text{m} \times$ 繊維軸方向長さ $2 \mu\text{m}$ の走査範囲のデータを用いた。 R_a は下記式で算出されるものである。

$$R_a = \{1 / (L_x \times L_y)\} \int_{L_y 0}^{L_x 0} |f(x, y)| dx dy$$

中央面： 実表面との高さの偏差が最小となる平面に平行で、かつ実表面を等しい体積で2分割する平面

$f(x, y)$ ： 実表面と中央面との高低差

L_x 、 L_y ： XY 平面の大きさ

なお R_n 算出において、図7に記載の通り、 2nm 以上の高低が生じたものを1つの山としてみなして数えた。

【0100】

測定は1サンプルについて単系5本を走査型プローブ顕微鏡で形状測定し、各測定画像について、平均面粗さ（ R_a ）、最大高低差（ $P - V$ ）と $2 \mu\text{m}$ あたりの凹凸の山の数（ R_n ）を求め、その平均値をサンプルの平均面粗さ（ R_a ）、最大高低差（ $R_p - v$ ）と $2 \mu\text{m}$ あたりの凹凸の山の数（ R_n ）とした。単繊維の表面に繊維の長手方向に $2 \mu\text{m}$ 以上延びる表面凹凸構造の有無については、AFMモードにて単繊維の円周方向に $2 \mu\text{m}$ の範囲を繊維軸方向長さ $2 \mu\text{m}$ に渡り、少しずつ、ずらしながら繰り返し走査し、得られた測定画像から有無を判断した。評価結果を表3に示す。

【0101】

<炭素繊維束のストランド強度およびストランド弾性率の測定>

JIS R7601に準拠して、炭素繊維束のストランド物性（ストランド強度およびストランド弾性率）を測定した。評価結果を表3に示す。

【0102】

<樹脂線膨張係数の測定>

熱機械測定装置（TMA）（TAインスツルメント社製、製品名：Q400）を用いて、JIS K7197に準拠して樹脂線膨張係数を測定した。評価結果を表4に示す。

【0103】

<樹脂融点の測定>

DSC（TAインスツルメント社製、製品名：Q1000）を用いて、窒素流量 50ml/min 、昇温速度 $10 / \text{min}$ の測定条件で、吸発熱量を測定し、融解吸熱ピークを記録し、これを融点とした。評価結果を表4に示す。

【0104】

<樹脂粘度の測定>

レオメータ（TAインスツルメント社製、製品名：AR-G2）を用いて、周波数 $0.01 \sim 10 \text{rad/sec}$ 、ストレス 300Pa で、測定温度 2 ずつずらして測定し、ゼロせん断粘度が $2 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度 T_x を記録した。評価結果を表4に示す。

【0105】

(実施例1)

上記PAN系炭素繊維1（CF1）と、上記PMA樹脂1を用いて炭素繊維プリプレグ及び炭素繊維複合材料を作製した。以下、具体的に説明する。

【0106】

(樹脂フィルムの作製)

まず、加熱冷却二段プレス（神藤金属工業所社製、商品名：F-37）を用いて、PMA樹脂1からなる樹脂ペレット約 2.5g を $230 \sim 240$ の加熱盤で挟み込み、加

10

20

30

40

50

圧して薄く引き延ばした。その後、冷却盤で冷却することにより厚み約 $69 \mu\text{m}$ の P M M A 樹脂 1 からなる樹脂フィルムを作製した。なお、作製した樹脂フィルムの厚みは、後述する炭素繊維シートに作製した樹脂フィルムを両面から貼り合わせて、この樹脂フィルムを完全に炭素繊維に含浸させたプリプレグで炭素繊維複合材料作製した場合に、この炭素繊維複合材料中の炭素繊維の含有率が 50 体積%となるように樹脂フィルムの厚みを設定した。

【0107】

(炭素繊維シート及び炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの作製)

P A N 系炭素繊維 1 をドラムワインドにて巻き付け、炭素繊維の目付 (F A W : 単位面積当たりの質量) が $248 \text{ g} / \text{m}^2$ の一方向の炭素繊維シートを作製した。なお、P A N 系炭素繊維 1 は、繊維束 (トウ) の状態を取り扱い、各繊維束を構成する P A N 系炭素繊維 1 の本数は、24000 本であった。

作製した炭素繊維シートに適度に張力を掛け、炭素繊維シートに両面から、前記樹脂フィルム、フッ素樹脂製フィルム (日東電工社製、商品名 : ニトフロンフィルム 970 - 4 U L)、及びアルミ製の平板の順に挟み、前記加熱冷却二段プレスの加熱盤で $230 \sim 240$ 、5 分、 20 kPa 、さらに、冷却盤で 5 分、 20 kPa の条件で、炭素繊維が一方向 (U D) に配向している半含浸プリプレグを作製した。ここで、このプリプレグの目付 (T A W) は、 $432 \text{ g} / \text{m}^2$ であった。

【0108】

一方向炭素繊維複合材料板 (7 p l y) の成形

得られた一方向プリプレグを、長さ (0° 方向 (炭素繊維の繊維軸方向に対して平行な方向) の長さ) 150 mm × 幅 (90° 方向 (炭素繊維の繊維軸方向に直交する方向) の長さ) 150 mm にパターンカットした。次いで、パターンカットした一方向プリプレグを、 0° 方向に揃えて 7 枚積層 (7 p l y) し、バギングした後、 0.7 MPa の窒素圧下、図 1 に示す昇降温度条件でオートクレーブ成形を行い、厚み約 2 mm の一方向炭素繊維複合材料板を得た。

【0109】

(0° 曲げ試験)

上記で得られた一方向炭素繊維複合材料板を湿式ダイヤモンドカッターにより長さ (0° 方向の長さ) 120 mm × 幅 (90° 方向の長さ) 12.7 mm の寸法に切断して試験片を作製した。万能試験機 (I n s t r o n 社製、商品名 : I n s t r o n 5565) と、解析ソフト (商品名 : B l u e h i l l) とを用いて、A S T M D 790 に準拠 (圧子 $R = 5.0$ 、 $L / D = 40$) した方法で得られた試験片に対して 3 点曲げ試験を行い、 0° 曲げ強度を算出した。結果を表 1、2 に示す。

【0110】

(90° 曲げ試験)

上記で得られた一方向炭素繊維複合材料板を湿式ダイヤモンドカッターにより長さ (90° 方向の長さ) 60 mm × 幅 (0° 方向の長さ) 12.7 mm の寸法に切断して試験片を作製した。万能試験機 (I n s t r o n 社製、商品名 : I n s t r o n 5565) と、解析ソフト (商品名 : B l u e h i l l) とを用いて、A S T M D 790 に準拠 (圧子 $R = 5.0$ 、 $L / D = 16$) した方法で得られた試験片に対して 3 点曲げ試験を行い、 90° 曲げ強度を算出した。結果を表 1、2 に示す。

【0111】

(繊維分散度の測定)

図 4 に示すように、上記で得られた一方向炭素繊維複合材料板 1 中の炭素繊維の繊維軸方向に対して垂直な切断面 (観察面) 1 a を観察するために、一方向炭素繊維複合材料成形板 1 の周りをポリエスチル樹脂 2 (クルツァー社製、商品名 : テクノビット 4000) で包埋し、研磨して測定試料を作製した。その後、この測定試料から、デジタルマイクロスコープ (キーエンス社製、商品名 : V H X - 100) を用いて、炭素繊維の繊維軸方向に対して垂直な切断面 1 a を撮影した。そして、画像解析ソフト (キーエンス社製、商

10

20

30

40

50

品名：V Hアナライザー)を用いて、撮影した切断面 1 a の画像から一方向炭素繊維複合材料成形板中の P A N 系炭素繊維の体積含有率 (V f) 及び、この V f の変動係数を解析した。

【 0 1 1 2 】

具体的には、まず、図 5 に示すように、撮影した切断面 1 a の画像から任意の場所 (画像解析領域 3) を選択した。そして、この画像解析領域 3 を 2 0 0 μ m 角に 3 0 分割 (一方向炭素繊維複合材料板の厚み方向に 1 0 点、幅方向に 3 点) した。なお、この 2 0 0 μ m は、図 4 の画像解析領域 3 における 1 区画の 1 辺の長さ d に対応する。そして、この 3 0 区画について、1 区画毎に、その 1 区画の面積中に含まれる P A N 系炭素繊維部分の領域の面積の割合を、P A N 系炭素繊維の体積含有率として算出し、この 3 0 区画における P A N 系炭素繊維の体積含有率 (V f) の変動係数 (%) ([標準偏差 / 平均値] × 1 0 0) を算出した。なお、この変動係数が小さければ小さい程、一方向炭素繊維複合材料板中の炭素繊維の分散状態 (分散度) が良いと言える。

10

【 0 1 1 3 】

(実施例 2)

P A N 系炭素繊維として、平均単繊維織度が 2 . 4 d t e x の P A N 系炭素繊維 2 (C F 2) を用いて、繊維束を構成する単繊維数を 1 2 0 0 0 本に変更した以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板を作製した。

【 0 1 1 4 】

(比較例 1)

P A N 系炭素繊維として、平均単繊維織度が 0 . 6 7 d t e x の P A N 系炭素繊維 3 (C F 3) を用いて、繊維束を構成する単繊維数を 1 5 0 0 0 本に変更した以外は、実施例 1 と同様にして炭素繊維プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板を作製した。

20

【 0 1 1 5 】

(実施例 3 ~ 4 、 比較例 2)

マトリックス樹脂を P M M A 樹脂 2 に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 と同様にして炭素繊維プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板を作製した。

【 0 1 1 6 】

(実施例 5 ~ 6 、 比較例 3)

マトリックス樹脂を A S 樹脂 1 に変更し、一方向炭素繊維複合材料板を作製する際の昇降温度条件を図 2 に示す昇降温度条件に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 と同様にして炭素繊維プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板を作製した。

30

【 0 1 1 7 】

(比較例 4 ~ 6)

マトリックス樹脂を A S 樹脂 2 に変更し、一方向炭素繊維複合材料板を作製する際の昇降温度条件を図 2 に示す昇降温度条件に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 と同様にして炭素繊維プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板を作製した。

【 0 1 1 8 】

(実施例 7 、 比較例 7)

マトリックス樹脂を P A 1 2 に変更し、一方向炭素繊維複合材料板を作製する際の昇降温度条件を図 3 に示す昇降温度条件に変更した以外は、それぞれ実施例 1 及び比較例 1 と同様にして炭素繊維プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板を作製した。

40

【 0 1 1 9 】

各例の P A N 系炭素繊維、熱可塑性樹脂、炭素繊維シート、炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ及び一方向炭素繊維複合材料板の物性を表 1 、 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

【 表 1 】

種類		実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例4
PAN系炭素繊維 (PAN系CF)	—	CF1	CF2	CF3	CF1	CF3
	ストランド強度	4218	3477	4900	4218	4900
	ストランド弾性率	236	230	240	236	240
	単繊維の真円度	0.82	0.83	0.99	0.82	0.99
	単繊維織度	1.2	2.4	0.67	1.2	0.67
	単繊維本数	24000	12000	15000	24000	15000
	種類	PMMA樹脂1		PMMA樹脂2		
熱可塑性樹脂	曲げ弾性率(FM)	MPa	3300		3300	
	曲げ強度(FS)	MPa	120		95	
	FM/FS	—	28		35	
	炭素繊維シート	炭素繊維の目付(FAW)	g/m ²	248	252	248
炭素繊維 プリプレグ	プリプレグの目付(TAW)	g/m ²	432	426	425	422
	炭素繊維含有率(Wf)	質量%	57.5	59.1	58.3	59.7
炭素繊維 複合材料 成形品	炭素繊維の体積含有率(Vf)	%	45.7	46.9	42.8	47.5
	0° 曲げ強度	MPa	1003	1102	120	1348
	90° 曲げ強度	MPa	80	78	38	81
	Vfの変動係数	%	34	34	84	27

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

【表 2】

種類		実施例5		実施例6		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		実施例7		比較例7	
		CF1	CF2	CF2	CF3	CF1	CF2	CF1	CF2	CF1	CF2	CF3	CF1	CF2	CF1	CF2	CF3
PAN系炭素繊維 (PAN系CF)	種類	-															
	ストランド強度	4218	3477	3477	4900	4218	3477	4218	3477	4218	3477	4900	4218	3477	4218	3477	4900
	ストランド弾性率	236	230	230	240	236	230	236	230	236	230	240	236	230	236	230	240
	単繊維の真円度	0.82															
	単繊維織度	1.2															
	単繊維本数	24000		12000		15000		24000		12000		15000		24000		15000	
熱可塑性樹脂	種類	AS樹脂1															
	曲げ弾性率(FM)	3520															
	曲げ強度(FS)	108															
	FM/FS	33															
炭素繊維シート	炭素繊維の目付(FAW)	248	252	252	250	248	252	248	252	248	252	250	248	252	248	252	246
	プリプレグの目付(TAW)	406	402	402	404	409	409	409	409	409	409	407	398	398	398	398	398
炭素繊維 プリプレグ	炭素繊維含有率(Wf)	61.1	62.6	62.6	62.0	60.7	61.6	60.7	61.6	61.6	61.6	61.6	61.9	61.6	61.9	61.8	61.8
	炭素繊維の体積含有率(Vf)	48.8	48.7	48.7	46.3	47.4	47.8	47.4	47.8	47.8	47.7	47.7	47.4	47.8	47.4	46.7	46.7
	0° 曲げ強度	912	908	908	230	907	998	907	998	998	998	956	1046	998	1046	752	752
	90° 曲げ強度	80	61	61	44	18	15	18	15	15	18	18	83	15	83	47	47
炭素繊維 複合材料 成形品	Vfの変動係数	31	16	16	35	20	15	20	15	15	24	25	15	25	42	42	

10

20

30

40

50

【 0 1 2 2 】

実施例 1 及び 2 はいずれも、単繊維の織度が本発明の要件を満たさない比較例 1 と比べて、画像解析によって測定した V f の変動係数が小さいことから炭素繊維の分散状態（分散度）が良く、また、0°曲げ強度及び 90°曲げ強度も高いことから機械物性も良好であった。

【 0 1 2 3 】

実施例 3 及び 4 はいずれも、単繊維の織度が本発明の要件を満たさない比較例 2 と比べて、画像解析によって測定した V f の変動係数が小さいことから炭素繊維の分散状態（分散度）が良く、また、0°曲げ強度及び 90°曲げ強度も高いことから機械物性も良好であった。

【 0 1 2 4 】

実施例 5 及び 6 はいずれも、単繊維の織度が本発明の要件を満たさない比較例 3 と比べて、画像解析によって測定した V f の変動係数が小さいことから炭素繊維の分散状態（分散度）が良く、また、0°曲げ強度及び 90°曲げ強度も高いことから機械物性も良好であった。

【 0 1 2 5 】

比較例 4 ~ 6 は、式 (1) を満たさない、即ち、機械的特性が低い熱可塑性樹脂 (A S 樹脂 2) を用いた場合の炭素繊維複合材料における 0°曲げ強度及び V f の変動係数を比較したものである。その結果、本発明における単繊維の織度の要件を満たす比較例 4 及び 5 は、0°曲げ強度については、これらの要件を満たさない比較例 6 と同等の値を示したが、画像解析によって測定した V f の変動係数は比較例 6 と比べて小さくなり炭素繊維の分散状態（分散度）が良くなっていた。しかしながら、比較例 4 ~ 6 で使用した熱可塑性樹脂は、上述したように式 (1) を満たしておらず、90°曲げ強度及び樹脂の曲げ強度 (F S) が低い結果であった。このことから、複合材料として衝撃が加わった際にプリプレグの層間剥離が発生し、エネルギー吸収性能等の耐衝撃性能も不十分となる可能性が高い。

【 0 1 2 6 】

実施例 7 はいずれも、単繊維の織度が本発明の要件を満たさない比較例 7 と比べて、画像解析によって測定した V f の変動係数が小さいことから炭素繊維の分散状態（分散度）が良く、また、0°曲げ強度及び 90°曲げ強度も高いことから機械物性も良好であった。

【 0 1 2 7 】

以上より、平均単繊維織度が 1 . 0 ~ 2 . 4 d t e x である P A N 系炭素繊維に対して、曲げ弾性率 F M (M P a) と曲げ強度 F S (M P a) との比 (F M / F S) が 2 0 ~ 4 0 である熱可塑性樹脂を含浸させて作製した本発明の炭素繊維プリプレグは、プリプレグ中やこのプリプレグを使用した炭素繊維複合材料成形品中で良好な繊維分散状態（分散度）を有することができ、さらに、高い機械的特性（例えば、0°曲げ強度や耐衝撃性）を有することができる。

【 0 1 2 8 】

< 実施例 8 ~ 1 0、比較例 8 , 9 の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 1 >

原料の変性ポリプロピレンを単軸押出機 (I K G (株) 社製、製品名 : P M S 3 0) を用いて、厚み 4 0 μ m である樹脂フィルムを得た。

【 0 1 2 9 】

ドラムwind方式にて、炭素繊維目付 1 4 5 g / m ² の炭素繊維シートを作製した後、この炭素繊維シートに適度に張力を掛け、炭素繊維シートの両面から前記樹脂フィルム、フッ素樹脂製フィルム (日東電工 (株) 社製、製品名 : ニトフロンフィルム 9 7 0 - 4 U L)、アルミ製の平板の順に挟み、加熱冷却二段プレスの加熱盤で 2 3 0 、 5 分、2 0 k P a、冷却盤で 5 分、3 0 k P a の条件で繊維体積含有率約 5 0 体積 % の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを得た。

【 0 1 3 0 】

< 実施例 11, 12、比較例 10 の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 2 >

原料の変性ポリプロピレンをポリアミド 6 に変更し、加熱冷却二段プレスの加熱盤の条件を 260、10 分に変更した以外は前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 1 と同様にして、繊維体積含有率約 50 体積% の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを得た。

【0131】

< 実施例 13、比較例 11 の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 3 >

原料のポリアミド 6 をポリアミド 610 に変更し、フィルム厚みを 47 μm 、炭素繊維目付を 115 g/m^2 に変更した以外は前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 2 と同様にして、繊維体積含有率約 40 体積% の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを得た。

10

【0132】

< 実施例 14、比較例 12 の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 4 >

原料のポリアミド 6 をポリカーボネートに変更し、フィルム厚みを 36 μm 、炭素繊維目付を 97 g/m^2 に変更した以外は前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 2 と同様にして、繊維体積含有率約 43 体積% の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを得た。

【0133】

< 炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの繊維体積含有率 V_f の測定 >

前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 1 ~ 4 で得られた実施例 8 ~ 14、比較例 8 ~ 12 の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを適当なサイズにカットし、JIS K 7075 に準拠して炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの繊維体積含有率 V_f を測定した。評価結果を表 5, 6 に示す。

20

【0134】

なお、上記熱可塑性樹脂の曲げ弾性率及び曲げ強度は、測定する熱可塑性樹脂を十分に乾燥後、射出成形により成形した試験片を 23 ± 2 の温度下で ISO 178 に準拠した試験方法にて測定することにより求めた値である。

【0135】

< 炭素繊維複合材料板作製方法 1 >

前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 1 で得られた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを適当なサイズにカットし、繊維方向が $[0^\circ]_6 = 0^\circ / 0^\circ / 0^\circ / 0^\circ / 0^\circ / 0^\circ$ となるように 12 枚積み重ね、バギングした後、 230×15 分、昇温速度 4 / 分、圧力 0.7 MPa、バック内の圧力を -100 kPa の条件でオートクレーブにて成形して、1 mm 厚の炭素繊維複合材料板を得た。

30

【0136】

< 炭素繊維複合材料板作製方法 2 >

前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 2 で得られた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを適当なサイズにカットし、繊維方向が $[0^\circ]_{12} = 0^\circ / 0^\circ$ となるように 12 枚積み重ね、バギングした後、 300×30 分、昇温速度 4 / 分、圧力 0.7 MPa、バック内の圧力を -100 kPa の条件でオートクレーブにて成形して、1 mm 厚の炭素繊維複合材料板を得た。

40

【0137】

< 炭素繊維複合材料板作製方法 3 >

前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 3 で得られた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを適当なサイズにカットし、繊維方向が $[0^\circ]_8 = 0^\circ / 0^\circ$ となるように 8 枚積み重ね、バギングした後、 300×30 分、昇温速度 4 / 分、圧力 0.7 MPa、バック内の圧力を -100 kPa の条件でオートクレーブにて成形して、1 mm 厚の炭素繊維複合材料板を得た。

【0138】

< 炭素繊維複合材料板作製方法 4 >

50

前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法3で得られた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを適当なサイズにカットし、繊維方向が $[0^\circ]_9 = 0^\circ / 0^\circ$ となるように9枚積み重ね、バギングした後、 300×300 分、昇温速度 4 /分、圧力 0.7 MPa 、バック内の圧力を -100 kPa の条件でオートクレーブにて成形して、 1 mm 厚の炭素繊維複合材料板を得た。

【0139】

<炭素繊維強化複合材料の熱可塑性樹脂体積含有率の測定>

炭素繊維複合材料板作成方法1~4で得た炭素繊維複合材料板を 3 cm 角に切断し、JIS K 7075に準拠して熱可塑性樹脂体積含有率 V_r を測定した。評価結果を表5, 6に示す。

10

【0140】

<炭素繊維強化複合材料の断面の S_t 、 S_a 、 T_t 、 T_f 測定>

(サンプル作製)

炭素繊維複合材料板作成方法1~4で得た炭素繊維複合材料板を 3 cm 角に切断し、kulzer社製テクノビット4000に包埋し、テクノビット4000が硬化した後、鏡面処理をした。

【0141】

(顕微鏡観察)

包埋したサンプルを下記条件で撮影し、1画像を得た。

装置：(株)キーエンス社製 デジタルマイクロスコープ VH X - 100

20

レンズ倍率：150倍

ピクセル数： 1600×1200

ドットピッチ： $1.3 \mu\text{m}$

【0142】

(画像処理)

得られた画像において、(厚さ) \times (厚さ方向に垂直な方向に 1 mm 幅)の範囲(つまり厚さが $X \text{ mm}$ であった場合、面積 $X \text{ mm}^2$ の範囲)でソフトウェア：(株)キーエンス社製 デジタル画像計測・解析ソフト VH - H1A5を用いて、「色抽出」により、得られた画像の強化繊維不含領域を色公差5で2値化した後、必要に応じて「ネガ・ポジ反転」で強化繊維不含領域を白、繊維強化領域を黒で表示させた。「小粒子除去」で 120 ピクセル以下の面積の強化繊維不含領域を除去した。

30

【0143】

(計測)

デジタル画像計測・解析ソフト((株)キーエンス社製、製品名：VH - H1A5)を用いて、「面積計測」により全ての強化繊維不含層の面積を求め、その総和を S_t 、(厚さ) $\times 1 \text{ mm}$ 幅の観察面積の全体を S_a として記録した。また「メイン計測(2点間)」により全ての強化繊維不含層および繊維強化層を厚みを幅方向 $50 \mu\text{m}$ 間隔で計測し、強化繊維不含層の厚みの最大値を $\text{max}(T_t)$ 、繊維強化層を厚みの平均値を $\text{Ave}(T_f)$ として記録した。評価結果を表5, 6に示す。

40

【0144】

<炭素繊維複合材料板の圧縮試験>

炭素繊維複合材料板作成方法1~4で得た炭素繊維複合材料板に前記炭素繊維複合材料板と同じ材料で作成したタブを接着した後、湿式ダイヤモンドカッターにより長さ(0° 方向) 80 mm 、幅 12.7 mm の寸法に切断して試験片を作製した。得られた試験片をデシケーター内で48時間乾燥させ、 $23 \pm 1 \cdot 50 \pm 2 \% \text{ RH}$ の環境下で96時間コンディショニングした後、万能試験機(instron社製、製品名：instron 5882)と解析ソフト(製品名：Bluehill)を用い、SACMA - 94準拠で 0° 圧縮試験を行い、 0° 圧縮強度および弾性率を用いた炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの V_f 換算値として算出した。評価結果を表5, 6に示す。

【0145】

50

(実施例 8)

前記 C F 4 と前記変性ポリプロピレンを用いて、前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 1 および前記炭素繊維複合材料板作製方法 1 に従い、炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。

【 0 1 4 6 】

(比較例 8)

C F 4 の代わりに前記 C F 9 を用いた以外は実施例 8 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。比較例 8 で得られた炭素繊維複合材料の圧縮強度は実施例 8 と比較して、低い値となった。

【 0 1 4 7 】

10

(実施例 9)

C F 4 の代わりに前記 C F 5 を用いた以外は実施例 8 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。

【 0 1 4 8 】

(実施例 3)

C F 4 の代わりに前記 C F 6 を用いた以外は実施例 8 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。

【 0 1 4 9 】

(比較例 9)

C F 4 の代わりに前記 C F 1 0 を用いた以外は実施例 8 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。比較例 9 で得られた炭素繊維複合材料の圧縮強度は実施例 9 , 1 0 と比較して、低い値となった。

20

【 0 1 5 0 】

(実施例 1 1)

前記 C F 5 と前記ポリアミド 6 を用いて、前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 2 および前記炭素繊維複合材料板作製方法 2 に従い、炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。

【 0 1 5 1 】

(実施例 1 2)

C F 5 の代わりに前記 C F 6 を用いた以外は実施例 1 1 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。

30

【 0 1 5 2 】

(比較例 1 0)

C F 5 の代わりに前記 C F 1 0 を用いた以外は実施例 1 1 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。比較例 1 0 で得られた炭素繊維複合材料の圧縮強度は実施例 1 1 ~ 1 2 と比較して、低い値となった。

【 0 1 5 3 】

(実施例 1 3)

前記 C F 4 と前記ポリアミド 6 1 0 を用いて、前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 3 および前記炭素繊維複合材料板作製方法 3 に従い、炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。

40

【 0 1 5 4 】

(比較例 1 1)

C F 4 の代わりに前記 C F 9 を用いた以外は実施例 1 3 と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。比較例 1 1 で得られた炭素繊維複合材料の圧縮強度は実施例 1 3 と比較して、低い値となった。

【 0 1 5 5 】

(実施例 1 4)

前記 C F 4 と前記ポリカーボネートを用いて、前記炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグの製造方法 4 および前記炭素繊維複合材料板作製方法 4 に従い、炭素繊維複合材料板を作製

50

し、物性を評価した。

【0156】

(比較例12)

CF4の代わりに前記CF9を用いた以外は実施例14と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。比較例12で得られた炭素繊維複合材料の圧縮強度は実施例14と比較して、低い値となった。

【0157】

(比較例13)

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(三菱化学(株)社製、製品名:jER828)を55質量部、オキサゾリドン型エポキシ樹脂(旭化成イーマテリアルズ(株)社製、製品名:AER4152)を45質量部、ポリビニルホルマール樹脂(チッソ(株)社製、製品名:ビニレックE)2質量部を容器に計量し、オイルバスを用いて160に加熱し溶解混合した。60まで降温させ、ジクロロフェニルジメチルウレア(保土ヶ谷化学工業(株)社製、製品名:DCMU99)を1.33質量部、ジシアンジアミド(三菱化学(株)社製、製品名:DICY15)を5.33質量部加え、混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。得られたエポキシ樹脂組成物を、コンマコーター((株)ヒラノテクシード製、製品名:M-500)でフィルム状にし、樹脂目付け50g/m²のレジンフィルム(ホットメルトフィルム)を得た。このレジンフィルムを、ドラムwind方式によって引き揃えられた前記PAN系炭素繊維7の両面に張り合わせ、加熱ロールで含浸させて、繊維目付け200g/m²、樹脂含有率32質量%の炭素繊維プリプレグを得た。得られた炭素繊維プリプレグを適当なサイズにカットし、繊維方向が[0°]6=0°/0°/0°/0°/0°/0°/0°となるように6枚積み重ね、バギングした後、90×120分、昇温速度0.5/分、バック内圧力を-100kPaとした条件でオープンにて硬化成形して、2mm厚の炭素繊維複合材料板を得た。得られた炭素繊維複合材料板と同じ材料で作成したタブを接着した後、湿式ダイヤモンドカッターにより長さ(0°方向)80mm、幅12.7mmの寸法に切断して試験片を作製した。得られた試験片にて、万能試験機(instron社製、製品名:instron5882)と解析ソフト(製品名:Bluehill)を用い、SACMA-94準拠で0°圧縮試験を行い、0°圧縮強度および弾性率をVf56体積%換算値として算出した。評価結果を表7に示す。

10

20

30

【0158】

(比較例14)

CF10の代わりに前記CF7を用いた以外は比較例13と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。評価結果を表7に示す。

【0159】

(比較例15)

CF10の代わりに前記CF8を用いた以外は比較例13と同様に炭素繊維複合材料板を作製し、物性を評価した。評価結果を表7に示す。比較例13~15で得られた炭素繊維複合材料の圧縮強度は、炭素繊維束の平均単繊維繊維度に関わらず、変化はみられなかった。

40

【0160】

【表 3】

炭素繊維束		CF4	CF5	CF6	CF7	CF8	CF9	CF10	CF11	
単繊維形状 および断面	平均単繊維織度 [dtex]	1.4	1.4	2.4	1.2	2.0	0.7	0.7	0.7	
	真円度	0.82	0.82	0.83	0.75	0.83	0.95	0.95	0.99	
	最大フェレ径 [μm]	12.8	12.8	16.4	11.9	15.6	7.5	7.5	7.0	
	最小フェレ径 [μm]	7.7	7.7	9.1	7.5	8.7	6.4	6.4	7.0	
	最小フェレ径/最大フェレ径	0.60	0.60	0.55	0.63	0.56	0.85	0.85	1.0	
	断面の明暗縞模様の有無	縞なし	縞なし	縞なし	縞なし	縞なし	データなし	データなし	縞あり	
ファイメント数 [本]		24000	28000	12000	28000	12000	15000	12000	12000	
表面処理	iPa値 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	データなし	
	OIS/CIS	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.15	0.15	データなし	
	NIS/CIS	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	0.03	データなし	
サイズ剤	サイジング剤種	エポキシ樹脂								
	サイジング剤付着量 [wt%]	0.4	1.2	1.2	1.2	1.2	0.4	1.2	1.0	
表面皴	単繊維表面凹凸の高低差Rp-v [nm]	80	80	80	75	60	130	130	25	
	単繊維表面凹凸度Ra [nm]	20	20	15	19	15	22	22	3	
	単繊維表面 $2\mu\text{m}$ あたり凹凸の山の数Rn [$2\mu\text{m}$]	13	13	14	15	13	5	5	1	
ストランド物性	ストランド強度 [MPa]	4275	4055	3600	4215	3480	4900	4900	4900	
	ストランド弾性率 [GPa]	230	230	230	230	245	240	240	230	

【 0 1 6 1 】

【 表 4 】

熱可塑性樹脂		変性ポリプロピレン	ポリアミド6
線膨張係数 β [$^{\circ}\text{C}$]		1.1×10^{-6}	8.0×10^{-5}
成形下限温度 T_c [$^{\circ}\text{C}$]	融点 [$^{\circ}\text{C}$]	165	220
	T_x [$^{\circ}\text{C}$]	-	-
熱可塑性樹脂		ポリアミド610	ポリカーボネート
線膨張係数 β [$^{\circ}\text{C}$]		1.2×10^{-6}	7.0×10^{-5}
成形下限温度 T_c [$^{\circ}\text{C}$]	融点 [$^{\circ}\text{C}$]	215	-
	T_x [$^{\circ}\text{C}$]	-	215

10

【 0 1 6 2 】

【表 5】

		実施例8	比較例8	実施例9	実施例10	比較例9
炭素繊維束		CF4	CF9	CF5	CF6	CF10
熱可塑性樹脂		変性ポリプロピレン				
炭素繊維熱可塑性樹脂アプレグ	Vf [vol%]	50				
	式(2)の値	0.77				
	Vr [vol%]	46	46	50	50	50
	St [mm ²]	0.71	1.78	1.94	1.83	3.44
	Sa [mm ²]	8.93	8.90	9.69	10.14	9.84
	max(Tt) [μm]	75	125	105	90	160
	ave(Tf) [μm]	125	105	105	115	90
	式(3)の値	0.17	0.43	0.40	0.36	0.70
	式(4)の値	0.60	1.19	1.00	0.78	1.78
	0°圧縮試験	強度 [MPa]	699	624	510	704
弾性率 [GPa]		102	100	101	108	105

10

20

30

40

【表 6】

炭素繊維束		実施例11	実施例12	比較例10	実施例13	比較例11	実施例14	比較例12
熱可塑性樹脂		CF5	CF6	CF10	CF4	CF9	CF4	CF9
炭素繊維熱可塑性樹脂アプレグ	Vf [vol%]	ポリアミド6			ポリアミド610		ポリカーボネート	
	式(2)の値	50	50		40		43	
	Vr [vol%]	0.78			1.37		0.89	
	St [mm ²]	50	50	50	58	60	62	56
	Sa [mm ²]	0.39	データなし	2.96	0.98	1.49	1.72	1.64
	max(Tt) [μm]	9.70	データなし	9.88	12.20	12.41	11.47	10.94
	ave(Tf) [μm]	25	データなし	145	90	150	75	95
	式(3)の値	310	データなし	90	155	100	105	75
	式(4)の値	0.08	データなし	0.60	0.14	0.20	0.24	0.27
	強度 [MPa]	0.08	データなし	1.61	0.58	1.50	0.71	1.27
0°圧縮試験	弾性率 [GPa]	803	852	659	821	714	861	681
		109	108	107	85	89	92	92

10

20

30

40

50

【 0 1 6 4 】

【 表 7 】

		比較例13	比較例14	比較例15	
炭素繊維束		CF7	CF8	CF10	
樹脂		エポキシ樹脂(熱硬化性)			
プリプレグ	Vf [vol%]	56			
炭素繊維 複合材料	0°圧縮試験	強度 [MPa]	1424	1420	1430
		弾性率 [GPa]	118	119	118

10

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 6 5 】

本発明によれば、マトリックス樹脂に、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂（AS樹脂）、ポリアミド12（PA12）等の機械的特性に優れた熱可塑性樹脂を用いた場合であっても、炭素繊維が均一に分散して高い曲げ強度を発現する炭素繊維複合材料を与える炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグと、その製造方法、及びそのプリプレグを用いた炭素繊維複合材料が提供される。また、本発明によれば、耐衝撃性に優れ、かつ成形時間が短く、繊維の微小蛇行が少ない炭素繊維強化複合材料を得ることができる炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグ、ならびに該炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグを用いて得られる炭素繊維強化複合材料および自動車用部品を提供できる。

20

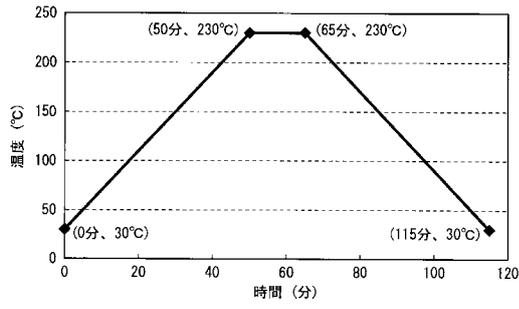
【 符号の説明 】

【 0 1 6 6 】

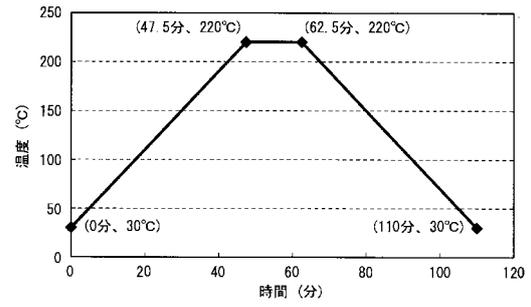
- 1 一方向炭素繊維複合材料成形板
- 1 a 繊維軸方向に対して垂直な切断面（観察面）
- 2 ポリエステル樹脂
- 3 画像解析領域
- d 1区画の1辺の長さ

30

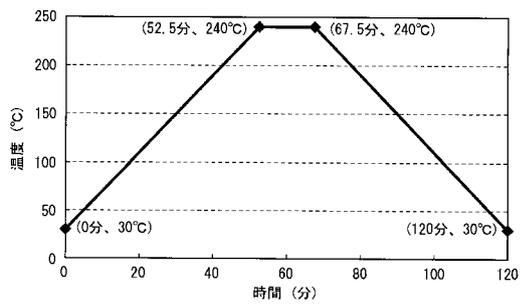
【 図 1 】



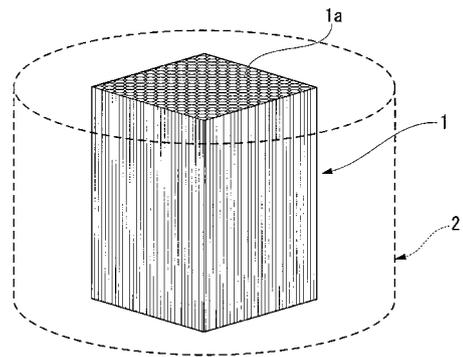
【 図 3 】



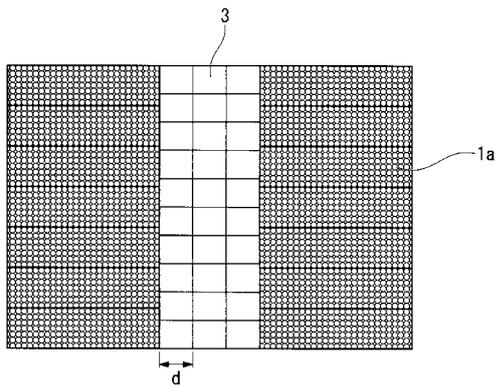
【 図 2 】



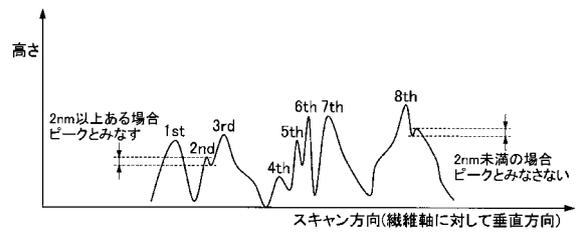
【 図 4 】



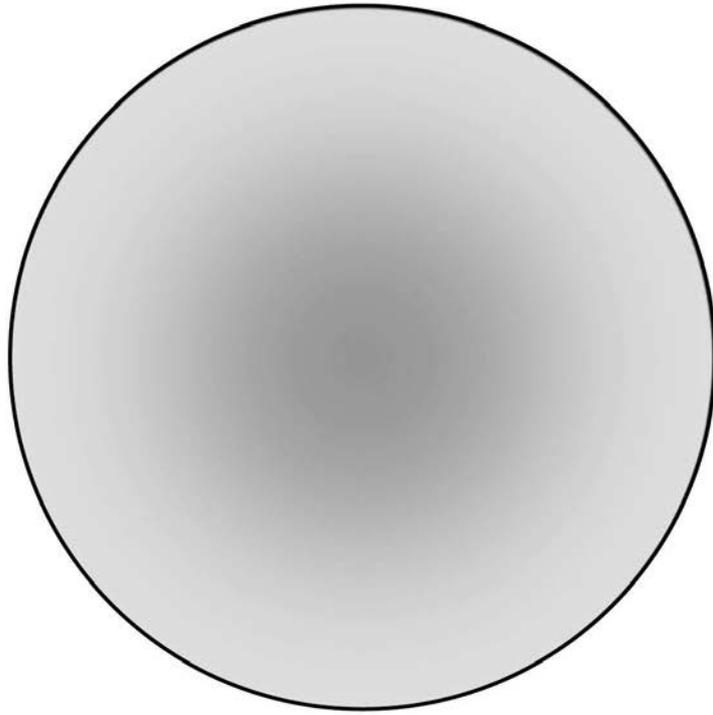
【 図 5 】



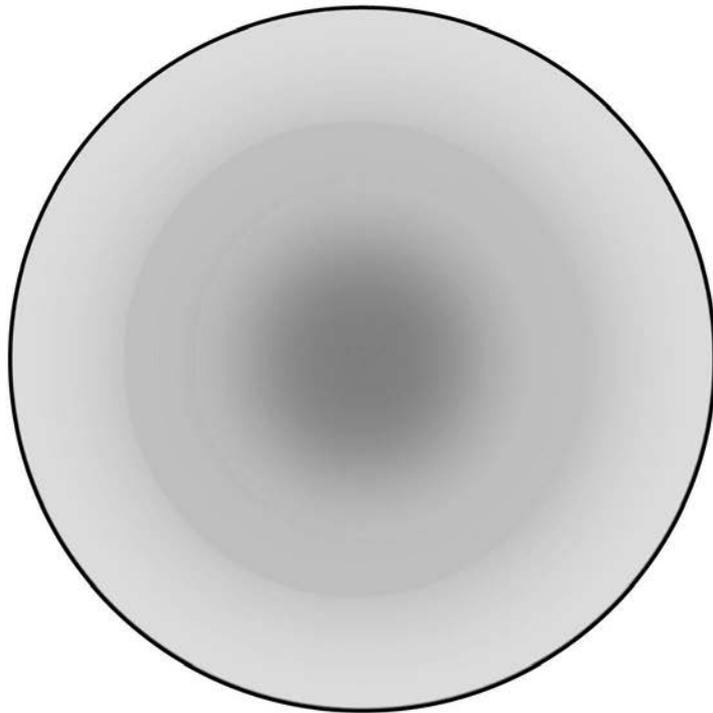
【 図 7 】



【 図 6 A 】



【 図 6 B 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/059736
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) C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88, D01F9/08-9/32		
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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
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 2010-235779 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1, 9, 10; paragraphs [0003], [0101], [0124], [0142] to [0148], [0215] & US 2011/0143110 A1 & EP 2314642 A1 & WO 2010/013645 A1 & CN 102056971 A & KR 10-2011-0055482 A	1-6, 8-14 7
Y A	JP 2011-122255 A (Toray Industries, Inc.), 23 June 2011 (23.06.2011), claim 1; paragraphs [0020], [0021], [0103] (Family: none)	7 1-6, 8-14
<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 "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 17 June, 2013 (17.06.13)		Date of mailing of the international search report 02 July, 2013 (02.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059736

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-266173 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 18 September 2002 (18.09.2002), claim 1; paragraphs [0016] to [0019], [0050], [0051], [0082] (Family: none)	7 1-6, 8-14
A	JP 2001-226855 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 August 2001 (21.08.2001), claim 3; paragraphs [0013], [0014], [0018] (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059736

Box No. II	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <p>1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:</p> <p>2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:</p> <p>3. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).</p>	
Box No. III	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <p>A technical feature common among the inventions in claims 1-14 is the carbon fiber/thermoplastic resin prepreg of the invention in claim 1.</p> <p>However, the search revealed that the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2010-235779 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1, 9, 10; paragraphs [0003], [0101], [0124], [0142] to [0148], [0215]).</p> <p>Further, the inventions of claims 1-14 have no other same or corresponding technical feature.</p> <p>1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.</p> <p>2. <input checked="" type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.</p> <p>3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:</p> <p>4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:</p> <p>Remark on Protest</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.</p> <p><input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.</p> <p><input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.</p>	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2013/059736									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J5/24(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. C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88, D01F9/08-9/32											
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>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013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	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 2010-235779 A (東レ株式会社) 2010.10.21, 【請求項1】, 【請求項9】, 【請求項10】, 【0003】, 【0101】, 【0124】, 【0142】-【0148】, 【0215】 & US 2011/0143110 A1 & EP 2314642 A1 & WO 2010/013645 A1 & CN 102056971 A & KR 10-2011-0055482 A	1-6, 8-14 7									
Y A	JP 2011-122255 A (東レ株式会社) 2011.06.23, 【請求項1】, 【0020】, 【0021】, 【0103】 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-14									
<input checked="" 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 17.06.2013		国際調査報告の発送日 02.07.2013									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 深谷 陽子	4S 4516								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2013/059736

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
Y A	JP 2002-266173 A (三菱レイヨン株式会社) 2002.09.18, 【請求項 1】, 【0016】 - 【0019】, 【0050】, 【0051】, 【0082】 (ファミリーなし)	7 1-6, 8-14
A	JP 2001-226855 A (三菱化学株式会社) 2001.08.21, 【請求項 3】, 【0013】, 【0014】, 【0018】 (ファミリーなし)	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 5 9 7 3 6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

- 1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
- 2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
- 3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
 請求項1-14に係る発明の共通の技術的特徴は、請求項1に係る発明の炭素繊維熱可塑性樹脂プリプレグである。
 しかしながら、調査の結果、上記技術的特徴は文献1 (JP 2010-235779 A (東レ株式会社) 2010.10.21, 【請求項1】、【請求項9】、【請求項10】、【0003】、【0101】、【0124】、【0142】 - 【0148】、【0215】)の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。
 また、請求項1-14に係る発明には、ほかに同一の又は対応する技術的特徴は存在しない。

- 1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

- (72) 発明者 藤田 沙紀
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 石川 健
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 吉田 圭吾
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 寺西 拓也
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 高橋 厚
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 渡辺 賢一
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 片桐 守雄
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 佐々木 章巨
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 大須賀 正宏
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 立垣 裕史
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72) 発明者 小林 貴幸
愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- F ターム(参考) 4F072 AA04 AA08 AB10 AB15 AB22 AB34 AC12 AD09 AG03 AG13
AG17 AG20 AH06 AH12 AH13 AK02 AK05 AL02 AL09

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。