

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6094792号
(P6094792)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017.2.24)

(51) Int.Cl.

B29B 11/16 (2006.01)

F I

B29B 11/16

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2012-216409 (P2012-216409)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成24年9月28日 (2012.9.28)		三菱レイヨン株式会社
(65) 公開番号	特開2014-69391 (P2014-69391A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年4月21日 (2014.4.21)	(72) 発明者	寺西 拓也
審査請求日	平成27年7月7日 (2015.7.7)		愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三
前置審査			菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	金子 学
			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	牛山 久也
			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	市野 正洋
			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】 プリプレグの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マトリクス樹脂組成物 (R) をスリットダイ (D) から吐出して、走行する一方向の強化繊維シート (I) にマトリクス樹脂組成物 (R) を塗布する塗布工程、及びマトリクス樹脂組成物 (R) を強化繊維シート (I) に含浸させる含浸工程を有するプリプレグの製造方法であって、

上記塗布工程において、

強化繊維シート (I) を支持する第1の支持ガイド、スリットダイ (D)、および、強化繊維シート (I) を支持する第2の支持ガイドがこの順序で互いに平行に設置され、

強化繊維シート (I) の一方の面が、第1及び第2の支持ガイドによって支持され、

強化繊維シート (I) の他方の面にスリットダイ (D) のマトリクス樹脂吐出口を押し付けてマトリクス樹脂組成物 (R) を塗布し、

強化繊維シート (I) の張力が 500 N/m 以上 2500 N/m 以下であり、

第1の支持ガイドと第2の支持ガイドのそれぞれの強化繊維シート (I) を支持する側の共通接線で構成される面を基準平面として該基準平面とスリットダイ (D) の吐出口の中心線との距離を押し込み深さ d とし、

第1の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ (D) の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離を L_1 とし、

第2の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ (D) の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離を L_2 としたときに、

10

20

$$0 \leq d/L_1 + d/L_2 \leq 0.1$$

を満足するプリプレグの製造方法。

【請求項 2】

前記塗布工程の後、且つ含浸工程の前に、強化繊維シート（I）のマトリクス樹脂組成物（R）を塗布した面に強化繊維シート（II）を導入する工程を有する請求項 1 記載のプリプレグの製造方法。

【請求項 3】

前記強化繊維シート（II）導入後、且つ含浸工程の前に、さらに任意の数の繊維シートを導入する工程を有する請求項 2 記載のプリプレグの製造方法。

【請求項 4】

強化繊維シート（I）を構成する強化繊維が炭素繊維である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のプリプレグの製造方法。

【請求項 5】

前記炭素繊維の引張伸度が 1.5 % 以上である、請求項 4 に記載のプリプレグの製造方法。

【請求項 6】

前記炭素繊維の引張強度が 4.4 GPa 以上である、請求項 4 または 5 に記載のプリプレグの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

プリプレグの外観に炭素繊維毛羽といった不具合を与えないプリプレグの製造方法を提供することにある。

【背景技術】

【0002】

繊維強化複合材料は、軽量かつ高強度の特性から様々な用途で用いられている。特に長繊維強化複合材料は、軽量かつ高強度に加え、高剛性の特性を有し、金属材料代替として飛行機、船舶、鉄道車両、自動車、ゴルフクラブ、テニスラケットなど、スポーツ・レジャー用途から自動車や航空機等の産業用途まで、幅広く用いられている。

【0003】

繊維強化複合材料の多くは、性能発現性の高さから、炭素繊維などの強化繊維からなる繊維基材に未硬化の熱硬化性樹脂を含浸させたプレプレグを積層、硬化する方法により製造される。

【0004】

強度等の物性に優れる繊維強化複合材料を得るためには、その内部に生じるボイド（空隙）をいかに低減できるかが重要である。プリプレグの繊維基材に熱硬化性樹脂の未含浸部分があると、その未含浸部分が空隙として成形品である繊維強化複合材料に残り、空隙が繊維強化複合材料中の欠陥となりその強度が低下する。

【0005】

従来、繊維基材に熱硬化性樹脂を良好に含浸させる方法として、熱硬化性樹脂と溶剤を混合し、これを繊維基材に含浸させた後、溶剤を乾燥除去してプリプレグを得る、いわゆるラッカー法やワニス法が用いられていた。

しかし、この方法では、溶剤を十分に除去できず、プリプレグ中に残存する溶剤が成形中に気化し、繊維強化複合材料中に空隙が生じるといった問題があった。溶剤を十分に除去するために乾燥温度を上げると、プリプレグの段階で熱硬化性樹脂が硬化してしまうので、この段階で溶剤を十分に除去することは困難であった。

【0006】

この問題を解決するために、近年、溶剤を用いず、熱硬化性樹脂のフィルム（樹脂フィルム）を作製し、この樹脂フィルムを例えば連続繊維を一方向に引き揃えた繊維基材の片面に貼り付け、加熱によりこの樹脂フィルムを溶融させ必要に応じて加圧することで熱硬

10

20

30

40

50

化性樹脂を繊維基材に含浸させてプリプレグを得る、いわゆるホットメルトフィルム法が提案されている。

【0007】

しかし、上述したホットメルトフィルム法では、連続繊維を引き揃えた繊維基材の片面に樹脂フィルムを貼り付け、外側から加圧して熱硬化性樹脂を含浸させるため、繊維基材の目付けが大きくなると、すなわち繊維基材が厚くなると、片側からでは熱硬化性樹脂を十分に含浸させることができない。よって、ホットメルトフィルム法では、その含浸原理から、厚みがあり、かつ熱硬化性樹脂が十分に含浸したプリプレグを作製するのは困難であった。

【0008】

そこで、例えば特開昭63-170427号公報では、繊維基材の両面に樹脂フィルムを貼り付けて熱硬化性樹脂を含浸させる方法が開示されている。

【0009】

特開昭63-170427号公報に記載のように、繊維基材の両面に樹脂フィルムを貼り付けて含浸させる方法では、繊維基材中の空気を熱硬化性樹脂と置換させながら、繊維基材の外に移動させる必要がある。

しかしながら、繊維基材が樹脂フィルムで挟まれているため、繊維基材中の空気が抜けにくく、熱硬化性樹脂が十分に含浸されにくかった。その結果、繊維基材中の空気がプリプレグ中に残りやすかった。

プリプレグ中の残存空気はプリプレグを積層・硬化した後の繊維強化複合材料中に空隙として残りやすい。

【0010】

さらに、ホットメルトフィルム法は、樹脂フィルムを別工程で作製する必要がある。加えて、工程の加工費、樹脂フィルムを担持する離型紙、樹脂フィルムを保護する保護フィルム等の材料費がかかるため、プリプレグの製造コストが高くなりやすかった。

【0011】

そこで、例えば連続繊維を一方向に引き揃えた繊維基材に熱硬化性樹脂を塗布し、加熱によりこの熱硬化性樹脂を熔融させ必要に応じて加圧することで熱硬化性樹脂を繊維基材に含浸させてプリプレグを得る方法（ダイレクトコート法）が提案されている。

【0012】

一方、塗布液をシート状の可撓性支持体に塗布する方法としては、例えばロールコート法、グラビアコート法、ナイフコート法、ダイコート法、あるいは種々のリバースコート法等の多種多様なコーティング方法が用いられている。この中でも、ダイコート法は、可撓性支持体への塗布の直前まで塗布液が空気にさらされることがないため塗布液の変質がないこと等の理由により、近年その利用が増加している。

【0013】

そこで、例えば特許文献1では、コーターヘッドとも呼ばれる塗布ヘッドを中心として連続的に搬送される可撓性支持体の上流側および下流側に一定の間隔を置いて配置された一対の支持ロールに可撓性支持体を連続的に案内して、これらの支持ロールの間に配置された塗布ヘッドから直接に可撓性支持体表面へ塗布液を押し出すことにより、均一かつ平滑に、なおかつ薄く塗布する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平15-211051号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

しかしながら、可撓性支持体が強化繊維束を引き揃えた一方向の強化繊維シートである場合においては特許文献1に記載の張力では強化繊維束の開繊が不十分であるといった問

10

20

30

40

50

題がある。しかし、一方で、張力を高くすると、繊維基材にダメージが加わり、毛羽の発生等の問題がある。

【 0 0 1 6 】

本発明は上記の点を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、一方向の強化繊維シートにマトリクス樹脂組成物を塗布する工程を含むプリプレグの製造方法において、プリプレグの外観に炭素繊維毛羽といった不具合を与えず、かつ、樹脂の未含浸を生じないプリプレグの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 7 】

本発明は、マトリクス樹脂組成物（Ｒ）をスリットダイ（Ｄ）から吐出して、走行する一方向の強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する塗布工程、及びマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を強化繊維シート（Ｉ）に含浸させる含浸工程を有するプリプレグの製造方法であって、

上記塗布工程において、

強化繊維シート（Ｉ）を支持する第１の支持ガイド、スリットダイ（Ｄ）、および、強化繊維シート（Ｉ）を支持する第２の支持ガイドがこの順序で互いに平行に設置され、

強化繊維シート（Ｉ）の一方の面が、第１及び第２の支持ガイドによって支持され、

強化繊維シート（Ｉ）の他方の面にスリットダイ（Ｄ）のマトリクス樹脂吐出口を押し付けてマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布し、

強化繊維シート（Ｉ）の張力が 500 N/m 以上 2500 N/m 以下であり、

第１の支持ガイドと第２の支持ガイドのそれぞれの強化繊維シート（Ｉ）を支持する側の共通接線で構成される面を基準平面として該基準平面とスリットダイ（Ｄ）の吐出口の中心線との距離を押し込み深さ d とし、

第１の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ（Ｄ）の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離を L_1 とし、

第２の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ（Ｄ）の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離を L_2 としたときに、

$$0 \leq d / L_1 + d / L_2 \leq 0.1$$

を満足するプリプレグの製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、プリプレグの外観に炭素繊維毛羽といった不具合を与えないプリプレグの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図１】本発明のプリプレグの製造方法の一例を示す模式図である。

【図２】マトリクス樹脂組成物（Ｒ）をスリットダイ（Ｄ）から吐出して、走行する一方向の強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する工程の一例を示す模式図である。

【図３】スリットダイ（Ｄ）の断面の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、マトリクス樹脂組成物（Ｒ）をスリットダイ（Ｄ）から吐出して、走行する一方向の強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する塗布工程、及びマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を強化繊維シート（Ｉ）に含浸させる含浸工程を有するプリプレグの製造方法である。

本発明のプリプレグの製造方法では、強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する上記の塗布工程において、

強化繊維シート（Ｉ）を支持する第１の支持ガイド、スリットダイ（Ｄ）、および、強

10

20

30

40

50

化繊維シート（Ⅰ）を支持する第２の支持ガイドがこの順序で互いに平行に設置され、
強化繊維シート（Ⅰ）の一方の面が、第１及び第２の支持ガイドによって支持され、
強化繊維シート（Ⅰ）の他方の面にスリットダイ（Ｄ）のマトリクス樹脂吐出口を押し
付けてマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する。

この工程において、強化繊維シート（Ⅰ）の張力が 500 N/m 以上 2500 N/m 以下であり、

第１の支持ガイドと第２の支持ガイドのそれぞれの強化繊維シート（Ⅰ）を支持する側の共通接線で構成される面を基準平面として該基準平面とスリットダイ（Ｄ）の吐出口の中心線との距離を押し込み深さ d とし、

第１の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ（Ｄ）の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離を L_1 とし、

第２の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ（Ｄ）の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離を L_2 としたときに、

$$0 \leq d / L_1 + d / L_2 \leq 0.1$$

を満足する。

【００２１】

[強化繊維シート]

強化繊維シートは、繊維強化複合材料の使用目的に応じた様々な強化繊維によって構成される。

本発明に用いる強化繊維の具体例としては、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、タングステンカーバイド繊維、ガラス繊維などが挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

【００２２】

強化繊維としては、上述した中でも比強度、比弾性率に優れる点で、炭素繊維や黒鉛繊維が好適である。

炭素繊維や黒鉛繊維としては、用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、引張伸度 1.5% 以上の高強度炭素繊維が繊維強化複合材料の強度発現のため適している。中でも、引張強度 4.4 GPa 以上、引張伸度 1.7% 以上の高強度高伸度炭素繊維がより好ましく、さらに引張伸度 1.9% 以上の高強度高伸度炭素繊維が最も適している。また、炭素繊維や黒鉛繊維には他の強化繊維を混合して用いてもよい。

【００２３】

強化繊維シートの形態としては、強化繊維束を引き揃え、または、強化繊維束のトウを拡幅し、または、化繊維束のトウを拡幅して並べて一方向の強化繊維シートとした形態、形態、複数枚の一方向の強化繊維のシートを異なる方向に重ねて補助系でステッチして留めマルチアキシャルワープユニットとした形態などが挙げられる。中でも強度発現の点で、一方向の強化繊維シートとした形態が好ましい。

【００２４】

本発明のプリプレグの製造方法は、強化繊維シート（Ⅰ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する工程の後に、強化繊維シート（Ⅰ）のマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布した面に強化繊維シート（Ⅱ）を導入する工程を有していても良い。

本発明のプリプレグの製造方法に用いる強化繊維シート（Ⅰ）と強化繊維シート（Ⅱ）は、互いに同じ形態でもよいし、異なる形態の組み合わせでもよいが、同じ形態であることが好ましい。

【００２５】

本発明のプリプレグの製造方法においては、さらにプリプレグにタックや意匠の変化を付与したい時は繊維シートを導入することが出来る。繊維シートは、連続繊維を一方向に引き揃えた形態、フィラメントを束ねてトウとした形態、連続繊維を経緯にして織物とした形態、トウを一方向に引き揃え横系補助系で保持した形態、複数枚の一方向の強化繊維

10

20

30

40

50

のシートを異なる方向に重ねて補助系でステッチして留めマルチアキシャルワープユニットとした形態、繊維を短繊維とした形態、繊維を不織布とした形態などが挙げられる。繊維シートは強化繊維シート（Ⅰ）または強化繊維シート（ⅠⅠ）と同じ形態であっても、異なる形態であってもよい。繊維シートの導入回数に上限はない。

本発明に用いる、強化繊維シート（Ⅰ）、強化繊維シート（ⅠⅠ）及び繊維シートの目付けは、繊維強化複合材料の使用目的に応じて自由に設定できる。

【0026】

図2に、本発明の中心となる、マトリクス樹脂組成物（R）をスリットダイ（D）から吐出して、走行する一方向の強化繊維シート（Ⅰ）にマトリクス樹脂組成物（R）を塗布する工程を示す。本図においては、一方向強化繊維シート（Ⅰ）の一方の面21aを所定間隔隔てた位置で支持する第1の支持ガイド22および第2の支持ガイド23と、これらの支持ガイド22、23の間で強化繊維シート（Ⅰ）の他方の面21bにスリットダイ（D）の吐出口24aを押し付けて、マトリクス樹脂組成物（R）を強化繊維シート（Ⅰ）の他方の面21bに塗布するスリットダイ（D）24と、マトリクス樹脂組成物（R）をスリットダイ（D）24へ供給するための樹脂供給装置25が示されている。図3にスリットダイ（D）24の吐出口の中心線26の位置を示すためスリットダイ（D）の断面を示す。

【0027】

第一の支持ガイドと第二の支持ガイドのそれぞれの強化繊維シート（Ⅰ）を支持する側の共通接線で構成される面を基準平面とし、該基準平面とスリットダイ（D）の吐出口の中心線との距離を押し込み深さdとし、第一の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ（D）の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面上に投影した線との距離をL1とし、第二の支持ガイドと該基準平面との接線とスリットダイ（D）の吐出口の中心線を該基準平面の法線方向に該基準平面に投影した線との距離をL2とする。

【0028】

距離L1、L2と押し込み深さdは、 $0 < d/L1 + d/L2 < 0.1$ を満たす範囲であることが良い。d/L1 + d/L2が0より小さいと、マトリクス樹脂（R）の塗布が均一とすることが難しくなる。d/L1 + d/L2が0.1より大きいと、強化繊維シート（Ⅰ）とスリットダイ（D）の間で摩擦が発生したり、塗布されたマトリクス樹脂（R）内に大きなせん断力が発生したりして、強化繊維シート（Ⅰ）に毛羽が発生するおそれがある。また、押し込み深さdが0の場合においても、強化繊維シート（Ⅰ）の厚みと塗布されたマトリクス樹脂（R）の厚みのため、強化繊維シート（Ⅰ）はわずかに屈曲する

【0029】

本工程において強化繊維シート（Ⅰ）の張力は300N/m以上2900N/m未満であるのが良い。

【0030】

強化繊維シートの張力は上流側にある第一の支持ガイドのさらに上流側にある擦過開繊維バー（図示なし）と強化繊維束の摩擦角度を調節することにより調節することが出来るが、強化繊維シート（Ⅰ）の張力が300N/mよりも小さい場合は、マトリクス樹脂の塗布により繊維が乱れるおそれがある。また、2900N/mよりも大きいと、d/L1 + d/L2が大きすぎる場合と同様に、強化繊維シート（Ⅰ）に毛羽が発生するおそれがある。

【0031】

[マトリクス樹脂組成物（R）]

本発明に用いるマトリクス樹脂組成物（R）は、熱硬化性樹脂と硬化剤とを含む熱硬化性樹脂組成物、あるいは熱可塑性樹脂組成物である。

熱硬化性樹脂組成物の粘度は特に限定されないが、含浸性の観点からは低い方が好ましく、具体的には30における粘度が $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

熱可塑性樹脂組成物の粘度は特に限定されないが、含浸性の観点から、加熱によって熱

10

20

30

40

50

可塑性樹脂が分解することなく、 $30 \sim 300$ の間で粘度が $1 \times 10^0 \sim 1 \times 10^5$ Pa・s になることが好ましい。

なお、マトリクス樹脂組成物は、強化繊維シート（Ⅰ）と強化繊維シート（Ⅱ）に挟み込まれる際、詳しくは後述するが強化繊維シート（Ⅰ）に塗布される際、ならびに強化繊維シートに含浸する際に液状であればよく、加熱により液状になれば、室温では固体の状態であってもよい。

【0032】

（熱硬化性樹脂）

熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ビスマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂（BT樹脂）、シアネートエステル樹脂、トリアジン樹脂等が挙げられる。中でも、強度、耐熱性、成形性に優れる点で、エポキシ樹脂が好ましい。

10

これら熱硬化性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上の混合物として使用してもよい。また、単体では固体の樹脂でも、混合物としたときに液状であれば使用できる。

【0033】

これら熱硬化性樹脂の中でもエポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂の中でも、耐熱性、靱性の点で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましい。

エポキシ樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0034】

（硬化剤）

硬化剤としては、アミン、酸無水物（カルボン酸無水物等）、フェノール（ノボラック樹脂等）、メルカプタン、ルイス酸アミン錯体、オニウム塩、イミダゾールなどが挙げられるが、上述した熱硬化性樹脂を硬化させうるものであればどのような構造のものでもよい。これらの中でも、アミン型の硬化剤が好ましい。

これら硬化剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、単体では固体の硬化剤でも、樹脂組成物としたときに液状であれば使用できる。

（その他）

また、作成したプリプレグのタックを調整するために、ラジカル重合性不飽和化合物と光照射によりラジカルを発生する光重合開始剤を併用することも出来る。

30

【0035】

ラジカル重合性不飽和化合物とは、ラジカル重合性の不飽和結合、すなわち二重結合あるいは三重結合を分子内に含む低分子化合物あるいは高分子化合物のことである。

ラジカル重合性不飽和化合物としては、1種の化合物を単独で用いてもよいし、2種以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0036】

さらに、分子内に1つ以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物、あるいは、ラジカル重合性の不飽和結合とともにエポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシメチル基、第1級または第2級アミン、アミド、1,2-ジカルボン酸無水物構造、窒素含有複素環など、エポキシ樹脂と反応しうる部分構造を有する低分子または高分子化合物を用いることもできる。

40

エポキシ樹脂と反応しうる部分構造を有する低分子または高分子化合物を併用すれば、本発明のマトリクス樹脂組成物（R）の最終的な硬化物中において、エポキシ樹脂の重合体とラジカル重合性不飽和化合物との間に化学結合が形成され、モルフォロジーや物性を改良できる。

【0037】

光重合開始剤としては、比較的低い照射強度の光（例えば紫外線など）によっても硬化しやすく、短時間の照射で硬化しやすい光重合開始剤が好ましい。光重合開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

50

【 0 0 3 8 】

また、本発明に用いるマトリクス樹脂組成物（Ｒ）には、添加剤として、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーおよびエラストマーからなる群から選ばれた１種以上の樹脂を含有させることができる。これら添加剤には、硬化後のマトリクス樹脂組成物（熱硬化性樹脂）の靱性を向上させ、かつ、粘弾性を変化させるだけでなく、硬化前の粘度、貯蔵弾性率およびチキソトロピー性を適正化する役割がある。

これら添加剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。また、添加剤は、単体では固体であっても、樹脂組成物としたときに液状であれば使用できる。

これら添加剤は、熱硬化性樹脂中に溶解して配合されてもよく、微粒子、長繊維、短繊維、繊維、不織布、メッシュ、パルプなどの形状でプリプレグの表層に配置されてもよい。

10

【 0 0 3 9 】

〔 プリプレグの製造 〕

本発明では、まず一方向の強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布し、必要に応じて強化繊維シート（ＩＩ）を強化繊維シート（Ｉ）のマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布した面に導入し、ついで加圧することによりマトリクス樹脂組成物（Ｒ）をこれらの強化繊維シートに含浸させてプリプレグを製造する。

【 0 0 4 0 】

一方向の強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を塗布する方法としてはダイコート法が好ましい。

20

強化繊維シート（Ｉ）にマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を一様に隙間無く塗布することが好ましい。これは強化繊維シート（Ｉ）上に塗布されたマトリクス樹脂組成物（Ｒ）に隙間があると、含浸後のプリプレグにおいてマトリクス樹脂組成物（Ｒ）の含有率斑または欠け部分が生じ、硬化後の複合材料の物性に影響する懸念があるためである。

【 0 0 4 1 】

マトリクス樹脂組成物（Ｒ）を強化繊維シートに含浸させる方法としては特に限定されず、種々の公知の方法を使用できる。具体的には、強化繊維シート（Ｉ）と強化繊維シート（Ｉ）に塗布されたマトリクス樹脂（Ｒ）と、必要な場合に導入された強化繊維シート（ＩＩ）を、必要な場合にはマトリクス樹脂組成物を透過しない保護シート（例えば、剥離紙など）で挟み込み、これを何組かのニップロールに挟み込んで加圧および／または加熱して含浸させる方法、多数のロールに抱かせて搬送し屈曲を繰り返すことによって含浸させる方法などが挙げられる。

30

マトリクス樹脂組成物（Ｒ）を含浸させる温度は５０～１５０℃が好ましい。また、ニップロールによる加圧によって含浸させる際の線圧は９５０Ｎ／ｍ～２０ｋＮ／ｍが好ましい。

【 0 0 4 2 】

ここで、プリプレグを製造する方法の一例について、図１を用いて具体的に説明する。

図１に示すプリプレグ製造装置１０は、強化繊維シート（Ｉ）１１ｂにマトリクス樹脂組成物を付着させる塗布手段１２aと、強化繊維シート（Ｉ）１１ｂに付着したマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を強化繊維シート（Ｉ）１１ｂおよび強化繊維シート（ＩＩ）１１ａに含浸させる３組の含浸手段１３と、駆動ロール１５と、保護シートを繰り出す繰り出し手段１４と、得られたプリプレグ１６を巻き取る巻き取り手段１７とを具備して構成される。

40

塗布手段１２aは、樹脂組成物を貯蔵するレジンタンク（図示略）と、レジンタンクから供給されたマトリクス樹脂組成物（Ｒ）を強化繊維シート（Ｉ）１１ｂに塗布するスリットダイ（Ｄ）を備える。

含浸手段１３は、加温可能な１対の含浸ロール１３ａ、１３ｂを備える。

【 実施例 】

【 0 0 4 3 】

以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限

50

定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

[マトリクス樹脂組成物 (R)]

実施例のマトリクス樹脂組成物 (R) (マトリクス樹脂組成物 A) に用いた原料は以下の通りである。

【 0 0 4 5 】

- ・エポキシ樹脂 1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製、製品名「 j E R 8 2 8 」)
- ・エポキシ樹脂 2 : オキサゾリドン環含有エポキシ樹脂 (旭化成イーマテリアルズ株式会社製、製品名「 アラルダイト A E R 4 1 5 2 」)
- ・ラジカル重合性不飽和化合物 : ビスフェノール A ジグリシジルエーテルアクリル酸付加物 (三菱レイヨン株式会社製、製品名「 U K - 6 1 0 5 」)
- ・硬化剤 : ジシアンジアミド (三菱化学株式会社製、製品名「 D I C Y 1 5 」)
- ・硬化助剤 : 3 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 1 , 1 - ジメチル尿素 (保土谷化学工業株式会社製、製品名「 D C M U 9 9 」)
- ・光重合開始剤 : (1 - ヒドロキシシクロヘキシル) フェニルメタノン (B A S F 社製、製品名「 I r u g a c u r e 1 8 4 」)

【 0 0 4 6 】

< 光重合開始剤およびエポキシ樹脂硬化剤マスターバッチの調製 >

表 1 に示す組成で、ラジカル重合性不飽和化合物、硬化剤、硬化助剤、及び光重合開始剤を容器に計量し、攪拌・混合した。これを三本ロールミルにてさらに細かく混合して、光重合開始剤およびエポキシ樹脂硬化剤マスターバッチを得た。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

		配合組成(質量部)
ラジカル重合性不飽和化合物	UK-6105	100
硬化剤	DICY15	42
硬化助剤	DCMU99	28
光重合開始剤	Irugacure184	20

【 0 0 4 8 】

< マトリクス樹脂組成物 A の調製 >

溶解釜にエポキシ樹脂 1 を 5 0 . 0 質量部とエポキシ樹脂 2 を 4 0 . 0 質量部計量し、溶解釜を 1 3 0 に加熱し混合した後 6 0 程度まで冷却した。引き続き、この溶解釜に先に調製した光重合開始剤およびエポキシ樹脂硬化剤マスターバッチを 1 9 . 0 質量部加え、6 0 で攪拌しマトリクス樹脂組成物 A を得た。表 2 にマトリクス樹脂組成物 A の組成を示す。

【 0 0 4 9 】

得られたマトリクス樹脂組成物 A の粘度を以下の測定条件により測定した。3 0 における粘度は $8.7 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、1 0 0 における粘度は $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった。

【 0 0 5 0 】

(測定条件)

- ・装置 : 粘弾性測定装置 (R e o l o g i c a I n s t r u m e n t s A . B . 社製、製品名「 V A R - 1 0 0 」)
- ・使用プレート : 2 5 パラレルプレート
- ・プレートギャップ : 0 . 5 m m
- ・測定周波数 : 1 . 5 9 H z
- ・昇温速度 : 2 / 分
- ・応力 : 3 0 0 P a

【 0 0 5 1 】

【表 2】

		マトリクス樹脂組成物A 配合組成(質量部)
エポキシ樹脂1	JE828	50.0
エポキシ樹脂2	AER4152	40.0
ラジカル重合性不飽和化合物	UK-6105	10.0
硬化剤	DICY15	4.2
硬化助剤	DCMU99	2.8
光重合開始剤	Iragacure184	2.0

【0052】

[実施例1]

図1に示すプリプレグ製造装置10を用い、以下のようにしてプリプレグを製造した。

まず、塗布手段12のスリットダイ12aを60に維持した。押し込み深さdが2.5mm、L1を100mm、L2を900mmの位置にスリットダイを設置した。また、強化繊維シート(I)、強化繊維シート(II)として、間隔なく炭素繊維(三菱レイオン株式会社製、フィラメント数:60000本、引張強度:4.90GPa、引張弾性率:250GPa、目付け:3.2g/m)のトウを一方方向に引き揃え、シート状とした強化繊維シートを用いた。強化繊維シートの張力は2000N/mとした。

そして、駆動ロール15により引き取り速度5.0m/分の条件で、強化繊維シート(I)11b、強化繊維シート(II)11aを引き取り、塗布手段12により強化繊維シート(I)11bにマトリクス樹脂組成物Aを塗布した後、マトリクス樹脂組成物Aを強化繊維シート(I)11bおよび強化繊維シート(II)11aで挟むと共に、保護シート繰り出し手段14から剥離紙14a、14bを繰り出して、強化繊維シートを剥離紙14a、14bでさらに挟み込んだ。

引き続き、含浸手段13により含浸ロール13a、13bで、マトリクス樹脂組成物Aを強化繊維シート(I)および強化繊維シート(II)に含浸させ、得られたプリプレグ16を巻き取り手段17にて巻き取った。得られたプリプレグの外観を目視にて確認したところ、毛羽は無かった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出されたプリプレグの樹脂含有率は32.0%であった。

【0053】

[実施例2]

押し込み深さdを0mmとする以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを作成した。得られたプリプレグの外観を目視にて確認したところ、毛羽は無かった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出されたプリプレグの樹脂含有率は32.4%であった。

【0054】

[実施例3]

押し込み深さdを5mmとする以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを作成した。得られたプリプレグの外観を目視にて確認したところ、毛羽は無かった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出されたプリプレグの樹脂含有率は33.0%であった。

【0055】

[実施例4]

押し込み深さdを2.5mmとし、強化繊維シート(I)の張力を500N/mとする以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを作成した。

得られたプリプレグの外観を目視にて確認したところ、毛羽は無かった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出されたプリプレグの樹脂含有率は32.4%であった。

【0056】

[実施例5]

押し込み深さdを2.5mmとし、強化繊維シート(I)の張力を2500N/mとす

10

20

30

40

50

る以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを作成した。

得られたプリプレグの外観を目視にて確認したところ、毛羽は無かった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出されたプリプレグの樹脂含有率は 31.8% であった。

【0057】

[比較例 1]

押し込み深さ d を 10 mm とする以外は実施例 1 と同様にしてプリプレグを作成した。

得られたプリプレグの外観を目視にて確認したところ、毛羽が多かった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出されたプリプレグの樹脂含有率は 31.8% であった。

10

【0058】

[比較例 2]

押し込み深さ d を 2.5 mm とし、強化繊維シート (I) の張力を 250 N / m とする以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを作成した。

得られたプリプレグはマトリクス樹脂組成物が含浸していない炭素繊維 (未含浸部) が多数あった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出された樹脂含有率は 33.0% であった。

【0059】

[比較例 3]

20

押し込み深さ d を 2.5 mm とし、強化繊維シート (I) の張力を 3000 N / m とする以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを作成した。

得られたプリプレグは毛羽が多数あった。

得られたプリプレグの目付けから平均炭素繊維目付けを引くことにより得られた樹脂目付けから算出された樹脂含有率は 33.7% であった。

【0060】

【表 3】

実施例 3	比較例 3	比較例 2	比較例 1	実施例 5	実施例 4	実施例 3	実施例 2	実施例 1	d/L1 + d/L2
0.028	0.028	0.028	0.111	0.028	0.028	0.056	0.000	0.028	張力 (N/m)
3000	250	2000	2500	500	2000	2000	2000	2000	プリプレグの外観
毛羽多数	毛羽無し 未含浸部 有り	毛羽多数	毛羽無し	毛羽無し	毛羽無し	毛羽無し	毛羽無し	毛羽無し	

30

40

【符号の説明】

50

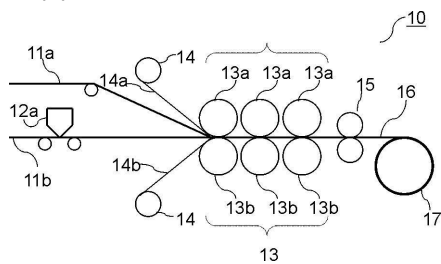
【 0 0 6 1 】

- 1 0 : プリプレグ製造装置
- 1 1 a : 強化繊維シート (I)
- 1 1 b : 強化繊維シート (I I)
- 1 2 a : マトリクス樹脂塗布手段
- 1 3 : マトリクス樹脂含浸手段
- 1 3 a、1 3 b : 含浸ニップロール
- 1 4 : 保護シート繰り出し手段
- 1 4 a、1 4 b : 保護シート
- 1 5 : 駆動ニップロール
- 1 6 : プリプレグ
- 1 7 : プリプレグ巻き取り手段
- 2 1 : 強化繊維シート (I)
- 2 2 : 第一の支持ガイド
- 2 3 : 第二の支持ガイド
- 2 4 : スリットダイ
- 2 4 a : ダイの吐出口
- 2 4 b : ダイのスリット
- 2 5 : 樹脂供給装置
- 2 6 : ダイの吐出口の中心線の位置を示す点

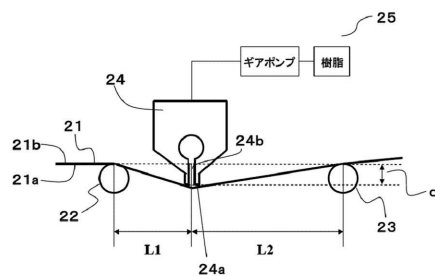
10

20

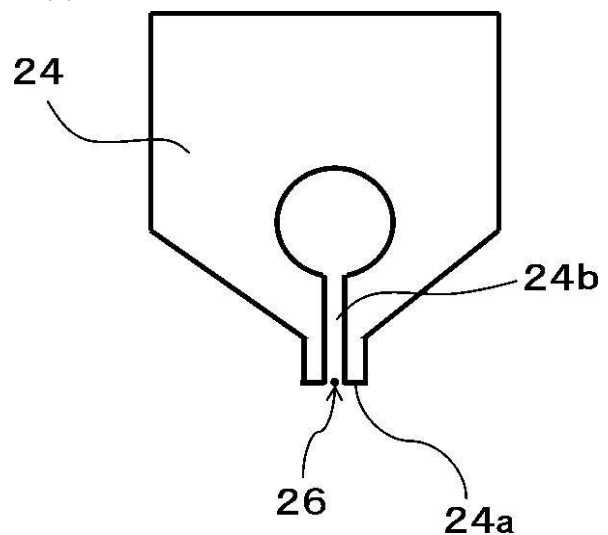
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 鯨島 禎雄

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 宮内 亮

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

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 国際公開第2012/118208(WO, A1)

特開2003-211051(JP, A)

特開昭61-083006(JP, A)

特開平11-147061(JP, A)

特開平01-203075(JP, A)

特開平08-281645(JP, A)

特開平11-199688(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B 11/16