

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

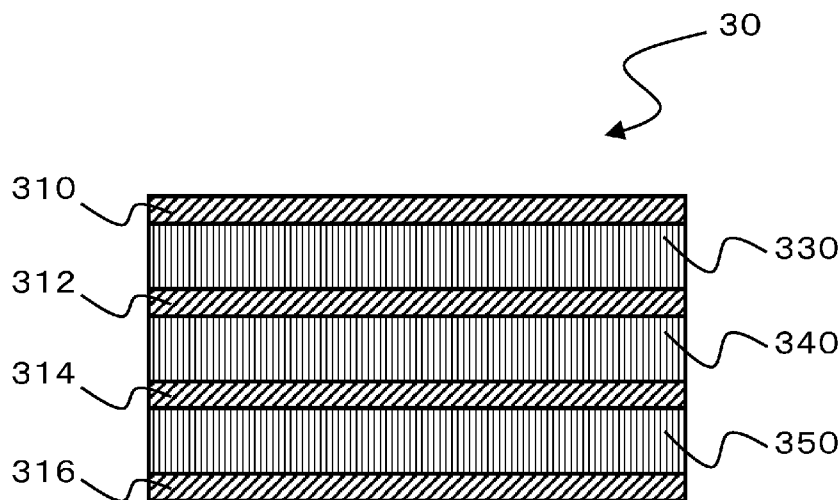
WO 2023/189755 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/26 (2006.01) *B32B 7/09* (2019.01)
B29B 11/16 (2006.01) *D04H 3/04* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010677
- (22) 国際出願日: 2023年3月17日(17.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-053636 2022年3月29日(29.03.2022) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大 ▲ 崎 ▼ 康平 (OSAKI, Kohei); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP). 中川 博貴 (NAKAGAWA, Hiroki); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: FIBER-REINFORCED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 強化繊維基材

図3



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a fiber-reinforced substrate having a resin material layer containing thermoplastic resin fibers, the fiber-reinforced substrate being such that the generation of microcracks originating in the resin material layer is reduced. The present invention relates to a fiber-reinforced substrate 30 having one or a plurality of reinforcing fiber layers 330, 340, 350 containing reinforcing fibers, one or a plurality of resin material layers 310-316 containing thermoplastic resin fibers, and supplementary yarns. The supplementary yarns link together the reinforcing fibers and/or the reinforcing fiber layers, thereby maintaining unity in the reinforcing fiber layers and/or in the fiber-reinforced substrate. The average fiber diameter of the thermoplastic resin fibers is 0.5-35 μm.

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本発明は、熱可塑性樹脂繊維を含有する樹脂材料層を有する強化繊維基材であって、樹脂材料層に起因するマイクロクラックの発生が低減された強化繊維基材を提供することを目的とする。本発明は、強化繊維を含む1又は複数の強化繊維層330、340、350、熱可塑性樹脂繊維を含む1又は複数の樹脂材料層310～316、及び補助糸を有する強化繊維基材30に関し、補助糸が、強化繊維同士及び／又は強化繊維層同士を連結させることによって、強化繊維層及び／又は強化繊維基材の一体性を維持しており、かつ熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が、0.5μm～35μmである。

明 細 書

発明の名称：強化繊維基材

技術分野

[0001] 本発明は、強化繊維基材に関する。特に、本発明は、強化繊維基材、強化繊維基材を含むプリフォーム材、及び強化繊維基材を有する繊維強化樹脂複合材料に関する。

背景技術

[0002] 繊維強化樹脂複合材料（繊維強化複合材料、又はコンポジットとも呼ぶ。）は、軽量かつ高強度、高剛性であるため、釣り竿やゴルフシャフト等のスポーツ・レジャー用途、自動車や航空機等の産業用途等の幅広い分野で用いられている。繊維強化樹脂複合材料の成形方法としては、予め樹脂を強化繊維基材に含浸させてシート状に形成したプリプレグ（中間基材）を成型する方法の他に、型内に配置した強化繊維基材に液状の樹脂（すなわち例えば未硬化の硬化性樹脂又は熔融状態の熱可塑性樹脂）を含浸させ、硬化あるいは固化して繊維強化樹脂複合材料を得る方法（レジン・トランスファー・モールドイング法、RTM法）がある。

[0003] 強化繊維基材は、多くの場合、複数の強化繊維層（特に強化繊維シート）を有する。強化繊維層としては、経糸及び緯糸としての強化繊維を平織や朱子織などで織った織物が挙げられる。このような織物では、例えば、経糸としての強化繊維と、緯糸としての強化繊維とが、直交して延在する。

[0004] これに対して、強化繊維が一方方向に引き揃えられている一方方向性（UD：Unidirectional）強化繊維層を用いることができる。このような一方方向性強化繊維層としては、一方方向性織物（UD-woven fabric）が挙げられる。一方方向性織物は、経糸としての一方方向に引き揃えられた強化繊維と、緯糸としての補助糸とから構成される織物であり、いわゆるすだれ織物である。

[0005] また、強化繊維基材のために、ノンクリンプ布帛（non-crimp

f a b r i c) を用いることもできる。ノンクリンプ布帛では、一方向に引き揃えられた強化繊維からなる強化繊維層が、複数、積層されており、積層されたこれらの強化繊維層が、補助糸としてのステッチ糸によって縫合されている。換言すると、ノンクリンプ布帛では、一方向に引き揃えられた強化繊維からなる強化繊維シートの積層体が、積層体を厚さ方向に貫通する補助糸（特にはステッチ糸と呼ばれる）で縫合されることによって、一体化している。

[0006] 補助糸を有するこれらの強化繊維基材から繊維強化樹脂複合材料を製造した場合、マイクロクラックが生じる場合があった。特に、補助糸としてのステッチ糸周辺に、マイクロクラックが生じることが知られている。マイクロクラックは、徐々に進展して繊維強化複合材料の力学特性を低下させることがある。このようなマイクロクラックの発生を抑制するために、様々な検討がなされている。

[0007] 特許文献1は、少なくとも2層の一方向強化繊維が縫い糸又は編み糸によって一緒に結合されている中間製品を記載しており、30dTex以下の番手を有する縫い糸又は編み糸を記載している。

[0008] 特許文献2は、強化繊維から成る強化繊維シートがステッチ糸によりステッチされて成る強化繊維ステッチ基材を開示しており、ステッチ糸に関して、180℃で2時間加熱し冷却した後の繊維軸方向の線膨張係数が $-1 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6} / K$ であることを記載している。

[0009] 特許文献3も、強化繊維から成る強化繊維シートがステッチ糸によりステッチされて成る強化繊維ステッチ基材を開示しており、極性基を有する有機化合物が付着したステッチ糸を記載している。

[0010] 非特許文献1は、繊維強化複合材料内の樹脂リッチ部分を可能な限り減少させて、ステッチ糸とマトリクス樹脂との界面の靱性を改善することにより、マイクロクラックの形成を抑制することを開示している。

[0011] また、強化繊維基材は、熱可塑性樹脂繊維を含む樹脂材料層を有することができる。このような樹脂材料層として、例えば、熱可塑性樹脂繊維を含む

不織布を、強化繊維層の上及び／又は強化繊維層の間に配置することができる（例えば特許文献2参照）。このような樹脂材料層は、ヴェール又は強化ヴェールとも呼ばれ、強化繊維基材の耐衝撃性を向上させることができる。

[0012] 特許文献4は、不織布形態のバインダーとして、融点が165℃以上180℃以下であるポリアミドからなるものを用いることを記載している。当該文献によれば、これにより、強化繊維と組み合わせて得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性やマイクロクラック耐性が向上しうるとしている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特表2012-511450号公報
特許文献2：国際公開第2021/172246号
特許文献3：国際公開第2021/172247号
特許文献4：国際公開第2021/241734号

非特許文献

- [0014] 非特許文献1：Pierre-Jacques Liotier et al., Composites: Part A 42 (2011), 425-437

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 従来技術に関して上述したとおり、補助糸の選択を通じてマイクロクラックの低減を行うことができるが、上記のような樹脂材料層を有する強化繊維基材において、補助糸の選択を通じてマイクロクラックの低減を図った場合に、マイクロクラックが十分には低減されない場合があった。

[0016] 本件発明者らは、上記のような樹脂材料層を有する強化繊維基材においてマイクロクラックの発生を抑制するための方策を検討する中で、マイクロクラックを十分に低減するためには、従来検討対象とされてきた補助糸（特にステッチ糸）に起因するマイクロクラックの他に、樹脂材料層、特に樹

脂材料層を構成する熱可塑性樹脂繊維に起因するマイクロクラックの低減を図ることが重要であることを見出した。

[0017] したがって、本発明の目的は、熱可塑性樹脂繊維を含有する樹脂材料層を有する強化繊維基材であって、樹脂材料層に起因するマイクロクラックの発生が低減された強化繊維基材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の目的は、下記の態様を有する本発明によって解決される。

[0019] <態様 1 >

強化繊維を含む 1 又は複数の強化繊維層、
熱可塑性樹脂繊維を含む 1 又は複数の樹脂材料層、及び
補助糸

を有する強化繊維基材であって、

前記補助糸が、前記強化繊維同士及び／又は前記強化繊維層同士を連結させることによって、前記強化繊維層及び／又は前記強化繊維基材の一体性を維持しており、かつ

前記熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 35\ \mu\text{m}$ である、
強化繊維基材。

<態様 2 >

前記樹脂材料層が、熱可塑性樹脂繊維を含む不織布からなる、態様 1 に記載の強化繊維基材。

<態様 3 >

前記熱可塑性樹脂繊維が、 $130^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲の融点を有する、態様 1 又は 2 に記載の強化繊維基材。

<態様 4 >

前記熱可塑性樹脂繊維が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン（PES）樹脂、又はポリエーテルイミド（PEI）樹脂の繊維である、態様 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様 5 >

前記強化繊維層が、経糸としての一方向に引き揃えられた前記強化繊維と、緯糸としての前記補助糸と、を有する一方向性織物である、態様1～4のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様6>

前記強化繊維基材が、互いに重なり合って積層されている少なくとも2つの前記強化繊維層を含み、前記少なくとも2つの強化繊維層が、それぞれ、一方向に引き揃えられた前記強化繊維から構成されており、前記少なくとも2つの強化繊維層が、前記補助糸としてのステッチ糸によって縫合されている、

態様1～5のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様7>

前記少なくとも2つの強化繊維層のうち、1つの前記強化繊維層を構成する前記強化繊維の延在方向が、その他の1つの前記強化繊維層を構成する前記強化繊維の延在方向と異なっている、態様6に記載の強化繊維基材。

<態様8>

前記1又は複数の樹脂材料層が、それぞれ、前記強化繊維層のいずれかの表面上に配置されている、態様1～7のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様9>

前記樹脂材料層のうちの少なくとも1つが、2つの前記強化繊維層の間に配置されている、態様1～8のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様10>

ステッチ糸としての前記補助糸が、1～75 d t e xの織度を有し、かつ
／又は、

1～50本のフィラメントを有する、
態様1～9のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様11>

前記補助糸が、80～185℃の融点を有する樹脂繊維からなる、態様1

～10のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様12>

前記補助糸が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン（PES）樹脂、又はポリエーテルイミド（PEI）樹脂の繊維を含む、態様1～11のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様13>

前記補助糸が、水酸基、アミノ基、フェノール基、ラクタム基およびエポキシ基並びにアミド結合およびエステル結合からなる群から選ばれる少なくとも一つを有する化合物を含む、態様1～12のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様14>

前記補助糸が、180℃で2時間にわたって加熱したときに溶融する補助糸であり、又は、180℃で2時間加熱し冷却した後の、前記補助糸の繊維軸方向の線膨張係数が $-1 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6} / K$ である、態様1～13のいずれか一項に記載の強化繊維基材。

<態様15>

態様1～14のいずれか一項に記載の強化繊維基材と、前記強化繊維基材100質量部に対して1～20質量部のバインダー樹脂と、を含むプリフォーム材。

<態様16>

態様1～14のいずれか一項に記載の強化繊維基材とバインダー樹脂とを含む複合体を加圧下で加熱することを含む、プリフォーム材の製造方法。

<態様17>

態様1～14のいずれか一項に記載の強化繊維基材、及び前記強化繊維基材に含浸されているマトリクス樹脂を有する、繊維強化樹脂複合材料。

<態様18>

態様1～14のいずれか一項に記載の強化繊維基材にマトリクス樹脂を含浸させることを含む、繊維強化複合材料の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、熱可塑性樹脂繊維を含有する樹脂材料層を有する強化繊維基材であって、樹脂材料層に起因するマイクロクラックの発生が低減された強化繊維基材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の1つの実施態様に係る強化繊維基材の断面概略図を示す。

[図2]図2は、図1の強化繊維層の斜視概略図を示す。

[図3]図3は、本発明の別の実施態様に係る強化繊維基材の断面概略図を示す。

[図4]図4は、図3の複数の強化繊維層の斜視図を示す。

発明を実施するための形態

[0022] <<強化繊維基材>>

本開示に係る強化繊維基材は、
強化繊維を含む1又は複数の強化繊維層、
熱可塑性樹脂繊維を含む1又は複数の樹脂材料層、及び
補助系
を有しており、

補助系が、強化繊維同士及び／又は強化繊維層同士を連結させることによって、強化繊維層及び／又は強化繊維基材の一体性を維持しており、かつ
熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ である。

[0023] 上述のとおり、本件発明者らは、熱可塑性樹脂繊維を含有する樹脂材料層を有する強化繊維基材において、マイクロクラックの十分な低減を図るために、樹脂材料層に起因して発生するマイクロクラックに注目した。

[0024] ここでマイクロクラックとは、特に航空宇宙用途で使用される繊維強化複合材料において発生することがある数～数十 μm の微小亀裂である。この微小亀裂は、 $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度の高温から $-50\sim -60^{\circ}\text{C}$ 程度の低温との間における急激な温度変化を伴う冷熱衝撃サイクルが数百サイクル以上繰り返

返される環境下で発生しやすい。繊維強化複合材料に含まれるマトリックス樹脂は高温から低温となるに従い収縮しようとするが、マトリックス樹脂に対して線膨張係数が比較的低い強化繊維によってマトリックス樹脂の変形は抑制され、結果としてマトリックス樹脂内部には残留熱応力が蓄積される。このように冷熱衝撃サイクルによって、疲労応力が蓄積されることによりマイクロクラックは生じやすい。同様に、強化繊維基材に含まれる補助糸や不織布繊維もマトリックス樹脂と線膨張係数が異なる場合が多く、それらを含む繊維強化複合材料の界面には残留熱応力が集中し、界面剥離ならびに界面を起点としたマイクロクラックが生じやすい。

[0025] 本発明に係る強化繊維基材によれば、樹脂材料層を有する強化繊維基材において、マイクロクラックの発生を抑制することができる。理論によって限定する意図はないが、本発明に係る強化繊維基材では、樹脂材料層に含まれる熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が比較的小さいため、冷熱衝撃サイクルに伴う熱可塑性樹脂繊維の体積変化量の絶対値及びマトリックス樹脂と熱可塑性樹脂繊維との単位界面あたりに生じる残留熱応力が小さく、その結果、樹脂材料層に起因するマイクロクラックの発生が低減されると考えられる。

[0026] また、本発明は、改善された補助糸（例えばステッチ糸）によって補助糸に起因するマイクロクラックが低減された強化繊維基材において、特に有利な効果をもたらす。理論によって限定する意図はないが、比較的マイクロクラック耐性が劣る補助糸を用いた場合には、補助糸に起因するマイクロクラックが発生する頻度が比較的高いと考えられる。これに対して、マイクロクラック耐性が改善された補助糸を用いた強化繊維基材では、補助糸に起因するマイクロクラックが低減される一方で、樹脂材料層に起因するマイクロクラックの発生が起りやすくなっていると考えられる。上述のとおり、本発明によれば、このようなマイクロクラックの発生を抑制することができる。

[0027] さらに、本発明に係る強化繊維基材によれば、向上した耐衝撃性を有するコンポジット（繊維強化樹脂複合材料）を得ることができる場合がある。理論によって限定する意図はないが、本発明に係る強化繊維基材では、樹脂材

料層に含まれる熱可塑性樹脂繊維の繊維径が比較的小さいため、熱可塑性樹脂繊維とマトリックス樹脂との体積当たり界面割合が向上する。この向上した界面割合は、外部からの衝撃によって繊維強化複合材料の層間に生じるエネルギーを効率良く吸収するため、層間亀裂の伝搬が抑制され、結果として、コンポジットの衝撃後強度が向上すると考えられる。

[0028] <強化繊維基材>

本開示に係る強化繊維基材は、強化繊維を含む1又は複数の強化繊維層、熱可塑性樹脂繊維を含む1又は複数の樹脂材料層、及び補助糸を有する。

[0029] 本発明の理解を容易にするために、図面を参照して、本開示に係る強化繊維基材の例示的な構造を概略的に説明する。図面は、本発明の理解を容易にするための概略図であり、縮尺どおりでなく、本発明を限定するものではない。

[0030] 図1は、本発明の1つの実施態様に係る強化繊維基材10の最小構成の断面概略図を示す。強化繊維基材10は、互いに重なり合って積層された樹脂材料層110及び強化繊維層130を含む。樹脂材料層110は、強化繊維層130の表面上に配置されている。樹脂材料層110は、熱可塑性樹脂繊維を含む。樹脂材料層110は、熱可塑性樹脂繊維からなる不織布であってよい。強化繊維層130は、一方向に引き揃えられた強化繊維からなる。(図示されていない)補助糸は、強化繊維同士及び/又は強化繊維層同士を連結させることによって、強化繊維層及び/又は強化繊維基材の一体性を維持する役割を果たしうる。

[0031] 図2は、図1の強化繊維層130の斜視概略図を示す。図2では、樹脂材料層110は図示されていない。図2の実施態様では、強化繊維層130は、一方向性織物(UD-woven fabric)である。一方向性織物は、いわゆる「すだれ織物」であり、一方向に引き揃えられた強化繊維(特に強化繊維の束)22と補助糸24とから構成されている。経糸としての強化繊維22と、緯糸としての補助糸24とが、互いに交錯して、織物を形成している。

[0032] なお、図1及び図2では、1つの強化繊維層及び1つの樹脂材料層を有する強化繊維基材の最小構成を説明したが、強化繊維基材が複数の強化繊維層及び／又は樹脂材料層を有していることもできる。例えば、樹脂材料層が、複数の強化繊維層の間に積層されていてもよい。

[0033] 図3は、本発明の別の実施態様に係る強化繊維基材30の断面概略図を示す。強化繊維基材30は、積層された複数の樹脂材料層310～316並びに複数の強化繊維層330、340及び350を含む。樹脂材料層312及び314は、それぞれ、強化繊維層330、340及び350の層間に配置されている。樹脂材料層310及び316は、最外層に配置されている。樹脂材料層310～316は、熱可塑性樹脂繊維から構成される不織布であってよい。強化繊維層330、340、350は、一方向に引き揃えられた強化繊維からなる。(図示されていない)補助糸は、強化繊維層330、340、350の強化繊維同士を連結させ、かつ／又は強化繊維層330、340、350同士を連結させることによって、強化繊維層330、340、350の形状(特にシート形状)及び強化繊維基材30の一体性を維持する役割を果たしうる。

[0034] 図4は、図3の強化繊維基材に対応する斜視図である。図4では、樹脂材料層310～316は図示されていない。図4の複数の強化繊維層330、340、350が、ノンクリンプ布帛(non-crimp fabric)40を構成している。すなわち、強化繊維層330、340、350が、それぞれ、一方向に引き揃えられた強化繊維42から形成されており、積層されたこれらの強化繊維層が、補助糸としてのステッチ糸44で縫合されることによって、一体化している。補助糸としてのステッチ糸44は、複数の強化繊維層にわたって、積層体の厚み方向に連続的に延在することができる。簡潔さのため、図4では、補助糸の一部のみを図示している。ノンクリンプ布帛では、強化繊維の屈曲が生じにくいので、強化繊維基材から製造される繊維強化複合材料の力学特性がさらに向上しうる。

[0035] 図4に示される態様では、複数の強化繊維層それぞれを構成する強化繊維

の延在方向が異なっている。すなわち、強化繊維層 330 を構成する強化繊維は、図 4 に示す方向 L に沿って延在しており、強化繊維 340 を構成する強化繊維は、方向 L に対して約 90° の角度で延在しており、強化繊維 350 を構成する強化繊維は、方向 L に対して約 45° の角度で延在している。

[0036] 強化繊維層の上に配置された樹脂材料層 310～316 を、複数の強化繊維層と一緒に、補助糸 44 によって縫合することもできる。

[0037] 本開示に係る強化繊維基材は、好ましくは 100～2000 g/m²、より好ましくは 150～1500 g/m² の目付を有する。また、本開示に係る強化繊維基材の厚さは、成形品の用途などにより適宜選択することができるが、0.1～2 mm、又は 0.5～1.5 mm であってよい。

[0038] <樹脂材料層>

本開示に係る強化繊維基材は、熱可塑性樹脂繊維を含む樹脂材料層を、有している。

[0039] 本開示に係る好ましい 1 つの実施態様では、樹脂材料層が、熱可塑性樹脂繊維を含むシート、特に熱可塑性樹脂繊維を含む不織布である。

[0040] 樹脂材料層は、例えば図 1 及び図 3 に例示されるように、強化繊維層と一緒に積層されて、積層体を形成することができる。樹脂材料層は、このような積層体において、強化繊維層の間に配置されてよい。好ましくは、樹脂材料層は、強化繊維層に隣接しており、特に、強化繊維層の表面上に配置される。強化繊維基材が樹脂材料層を有することによって、強化繊維基材から製造される繊維強化樹脂複合材料の耐衝撃性を向上させることができる。強化繊維層と樹脂材料層とをバインダーによって互いに結合させてもよい。バインダーについては、後述するプリフォーム材に関する記載を参照することができる。

[0041] 強化繊維層が一方向性織物である場合、樹脂材料層は、例えば、一方向性織物の主表面上に配置されてよい。

[0042] 強化繊維基材がノンクリンプ布帛を有する場合、樹脂材料層は、最外層に配置されてもよく（すなわち例えば複数の強化繊維層からなる積層体の主表

面の片面又は両面に配置されてもよく)、かつ／又はノンクリンプ布帛を構成する複数の強化繊維層の間に配置されてもよい。

[0043] 樹脂材料層（特には不織布）は、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $3\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の厚みを有する。

[0044] (熱可塑性樹脂繊維)

本発明によれば、樹脂材料層が、 $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の平均繊維径を有する熱可塑性樹脂繊維（以下、「細径熱可塑性樹脂繊維」ともいう。）を含む。

[0045] $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の平均繊維径を有する熱可塑性樹脂繊維の質量割合は、樹脂材料層に対して、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上である。特には、樹脂材料層が、 $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ の平均繊維径を有する熱可塑性樹脂繊維からなる。

[0046] この細径熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径は、好ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 34\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}\sim 32\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 、又は $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $2\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $4\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ である。

[0047] 細径熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径は、光学顕微鏡を用いて少なくとも30本の繊維に関して計測した繊維径の値を平均することによって、決定することができる。

[0048] 細径熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径について、繊維径の変動係数が低減されていることが好ましく、繊維径の変動係数が、0.20以下であることがより好ましい。繊維径の変動係数は、さらには、0.18以下、0.16以下、0.14以下、0.12以下、0.10以下であることが特に好ましい。繊維径の変動係数は低減されているほど好ましいので、下限は特に限定されないが、例えば0.01以上、0.02以上、又は0.05以上であってよい。繊維径の変動係数が低減されている場合には、比較的太径の繊維の割

合が低減されるので、クラックの発生を特に良好に抑制又は回避することができると考えられる。メルトブロー法によって不織布を製造することによって、不織布に含まれる繊維の繊維径の変動係数を特に良好に低減することができる。

[0049] 繊維径の変動係数は、光学顕微鏡を用いた繊維径測定によって計測することができる。

[0050] 細径熱可塑性樹脂繊維は、好ましくは130℃～230℃の範囲の融点、特に好ましくは160℃～230℃の範囲の融点を有する。なお、本発明に係る細径熱可塑性樹脂繊維は、比較的高い融点（特には185℃～230℃、190℃～230℃又は195℃～225℃の融点）を有する場合であっても、良好なマイクロクラック耐性を示す。比較的高い融点を有する細径熱可塑性樹脂繊維を用いた場合には、繊維強化複合材料の製造過程で樹脂材料層が形状を保持することができるので、クラックの進展を効果的に抑制することができる。また、耐衝撃性がさらに向上することがある。また、比較的高い融点を有する細径熱可塑性樹脂繊維を用いた場合には、得られる繊維強化複合材料の耐熱性が向上し、高温環境下における繊維強化複合材料の機械特性がさらに向上することがある。

[0051] 熱可塑性樹脂繊維の融点は、示差走査熱量測定装置によって、規格JIS K 7121に基づいて、下記の条件に従って測定することができる：

測定温度範囲：室温～250℃

昇温速度：5℃/分

[0052] 細径熱可塑性樹脂繊維は、好ましくは、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース繊維、ポリエーテルスルホン（PES）樹脂、又はポリエーテルイミド（PEI）樹脂の繊維であり、特に好ましくは、ポリアミド樹脂の繊維である。ポリアミド（PA）樹脂としては、PA6、PA12、PA11、PA6-6、PA6-10、PA6-12、PA10-10、PA6/PA12共重合体が挙げられる。耐熱性の観点からは、芳香族化合物を含む繊維が好ましい。

[0053] 好ましくは、樹脂材料層が、連続繊維から構成される。また、好ましくは、樹脂材料層の目付が $1 \text{ g/m}^2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $2 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $4 \text{ g/m}^2 \sim 6 \text{ g/m}^2$ である。

[0054] (細径熱可塑性樹脂繊維から構成される不織布)

本開示に係る1つの実施態様では、樹脂材料層が、 $0.5 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ の平均繊維径を有する熱可塑性樹脂繊維を含む不織布であり、より好ましくは、 $0.5 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ の平均繊維径を有する熱可塑性樹脂繊維からなる不織布である。このような不織布は、特に、メルトブロー法によって製造することができる。メルトブロー法を用いることによって、スパンボンド法を用いた場合と比較して、より繊維径の細い熱可塑性樹脂繊維を含む不織布を製造することができる。

[0055] <強化繊維層>

強化繊維層は、強化繊維を含む。

[0056] 本開示に係る1つの実施態様では、強化繊維層が、一方向性 (UD: Unidirectional) である。すなわち、強化繊維層が、一方向に沿って引き揃えられた強化繊維から形成されている。強化繊維層として、例えば、強化繊維シートを用いることができ、特に、強化繊維の連続繊維束をシート状に加工した強化繊維シートを用いることができる。強化繊維層は、特に、図面を参照して上述した一方向性織物であり、又は、複数の強化繊維層が、ノンクリンプ布帛を構成している。

[0057] すなわち、1つの実施態様では、強化繊維層が、経糸としての一方向に引き揃えられた強化繊維と、緯糸としての補助糸と、を有する一方向性織物である。

[0058] また、別の実施態様は、ノンクリンプ布帛を含む態様であり、強化繊維基材が、互いに重なり合って積層されている少なくとも2つの強化繊維層を含み、少なくとも2つの強化繊維層が、それぞれ、一方向に引き揃えられた強化繊維から構成されており、かつ、少なくとも2つの強化繊維層が、補助糸としてのステッチ糸によって縫合されている。

[0059] 好ましくは、本開示に係る強化繊維基材では、少なくとも2つの強化繊維層のうち、1つの強化繊維層における強化繊維の延在方向が、その他の1つの強化繊維層における強化繊維の延在方向と異なっている。特に、一方向に引き揃えられた強化繊維からなる複数の強化繊維層が、繊維軸方向を互いに変えて順次積層されている。このような態様によれば、強化繊維基材の等方性が向上するため、好ましい。

[0060] (強化繊維)

強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、金属繊維などが挙げられる。強化繊維は、好ましくは炭素繊維である。

[0061] 強化繊維の平均長さは、特に限定されないが、例えば5cm~100mであってよい。

[0062] <補助糸>

本開示の補助糸は、強化繊維同士及び／又は強化繊維層同士を連結させることによって、強化繊維層及び／又は強化繊維基材の一体性を維持する役割を有する。

[0063] 1つの実施態様では、補助糸が、経糸としての強化繊維に対して、緯糸を構成している。例えば、一方向に引き揃えられた強化繊維に対して、緯糸としての補助糸が、約90°の角度で交錯することによって、一方向性織物を構成している。

[0064] 1つの実施態様では、補助糸が、ステッチ糸である。ステッチ糸による強化繊維基材のステッチの仕方は特に限定されないが、ステッチ糸は、例えば、一方向に引き揃えられた強化繊維からなる強化繊維層が複数積層された積層体において、複数の強化繊維層を互いに縫合する。

[0065] 補助糸をステッチ糸として用いる場合は、好ましくは1d tex~75d texの織度、より好ましくは15d tex~40d texの織度を有する。また、補助糸は、好ましくは、10~40μmの単糸直径を有する。補助糸は、好ましくは、1~50本のフィラメント(単糸)、より好ましくは4~24本のフィラメントを有する。これらの条件の少なくともいずれかを満

たす補助糸を用いた場合、強化繊維基材を含むコンポジットにおいて、補助糸とマトリクス樹脂との界面におけるマイクロクラックの発生を抑制できることがある。

[0066] 本発明の1つの好ましい実施態様では、補助糸が、樹脂繊維から構成され、この樹脂繊維の融点が、80～185℃、特には85～175℃である。このような補助糸を用いることによって、補助糸とマトリクス樹脂との界面におけるマイクロクラックの発生を抑制できることがある。

[0067] 本発明の1つの好ましい実施態様では、補助糸が、ポリオレフィン繊維、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース繊維、ポリエーテルスルホン（PES）樹脂、若しくはポリエーテルイミド（PEI）樹脂の繊維、又はこれらの混合体を含む。あるいは、補助糸が、これらのうちの少なくとも1つからなっていてよい。耐熱性の観点からは、芳香族化合物からなる繊維を用いることが好ましく、全芳香族化合物からなる繊維を用いることがより好ましい。

[0068] 本発明の1つの好ましい実施態様では、補助糸が、極性基及び／又は極性結合を有する化合物、特には、水酸基、アミノ基、フェノール基、ラクタム基、エポキシ基、アミド結合およびエステル結合からなる群から選ばれる少なくとも一つを有する化合物を、含む。例えば、補助糸の材料として、化学構造中に極性基及び／又は極性結合を有する化合物から形成される繊維を用いることができる。あるいは、補助糸に、極性基及び／又は極性結合を有する有機化合物を付着させてもよい。

[0069] 補助糸が極性基及び／又は極性結合を有する場合には、マトリクス樹脂との親和性に優れるので、補助糸とマトリクス樹脂との界面剥離が抑制され、補助糸とマトリクス樹脂との界面におけるマイクロクラックの発生をさらに抑制することができる。

[0070] 特に、マトリクス樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合、極性基として、水酸基、アミノ基、エポキシ基などの反応性基を用いると、繊維強化複合材料の製造過程でマトリクス樹脂と繊維の界面で、繊維に含まれる反応性基と

熱硬化性樹脂が反応し共有結合を形成できるため、補助糸とマトリクス樹脂との界面接着性をより高くできることがある。

[0071] 本発明の1つの好ましい実施態様では、補助糸が、180℃で2時間加熱し冷却した後の繊維軸方向の線膨張係数が $-1 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6} / \text{K}$ である補助糸であり、又は、180℃で2時間の加熱によって熔融する補助糸である。この場合には、強化繊維基材を含むコンポジットにおいて、補助糸とマトリクス樹脂との界面におけるマイクロクラックの発生を抑制することができる。

[0072] 補助糸の線膨張係数は、 $-50^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定された線膨張係数である。線膨張係数は、より好ましくは $-1 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、さらにより好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、特に好ましくは $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6} / \text{K}$ である。線膨張係数は、下記のようにして測定することができる：

繊維試料に張力がかからないようにして180℃で2時間加熱し冷却した後、熱機械分析装置によって、下記の測定条件で、線軸方向の線膨張係数を測定する。180℃で2時間加熱した後の冷却は、加熱された試料を25℃の条件下で静置して徐冷（特には自然冷却）することによって行うことができる。

[測定条件]

昇温開始温度： -60°C

測定温度範囲： $-50 \sim 70^\circ\text{C}$

昇温終了温度： 100°C

昇温速度： $5^\circ\text{C} / \text{分}$

荷重：0.0001N

[0073] また、繊維強化複合材料とする際に組み合わせるマトリクス樹脂の線膨張係数（ $\text{CTE}_m (\times 10^{-6} / \text{K})$ ）以下であることが好ましく、ステッチ糸の線膨張係数を、 $\text{CTE}_m (\times 10^{-6} / \text{K}) \sim (\text{CTE}_m - 30) (\times 10^{-6} / \text{K})$ の範囲とすることが好ましい。また、ステッチ糸の線膨張係数は、強

化繊維シートに用いる強化繊維の繊維方向の線膨張係数 ($CTE_f (\times 10^{-6}/K)$) 以上であることも好ましく、 $CTE_f (\times 10^{-6}/K) \sim (CTE_f + 30) (\times 10^{-6}/K)$ の範囲とすることが好ましい。

[0074] 本開示に係る強化繊維基材では、補助糸の量が、 $1 \sim 10 \text{ g}/\text{m}^2$ であってよく、 $2 \sim 5 \text{ g}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。

[0075] <プリフォーム材>

本発明の強化繊維基材を用いて繊維強化複合材料を成型する場合には、強化繊維基材をそのまま用いることもできるが、取扱い性、作業性の観点から強化繊維基材を積重して予備成形したプリフォーム材を用いることが好ましい。

[0076] プリフォーム材は、強化繊維基材とバインダー樹脂とを含む複合体（特にこれらから構成される複合体）を加圧下で加熱する工程を含む方法によって、製造することができる。例えば、プリフォーム材の製造は、プリフォーム作製型の一面に本発明の強化繊維基材、又は、本発明の強化繊維基材と他の強化繊維基材とを所望の厚さとなるまで積み重ね、必要に応じてバインダーとなる樹脂(バインダー樹脂)の粉体を散布あるいは樹脂シートを積層して、加熱プレート等を用いたプレス等により加圧下で加熱して予備成形することにより行う。加熱により樹脂が溶融し、本発明の強化繊維基材同士、又は、本発明の強化繊維基材と他の強化繊維シートとが型に倣って成型され、型の形状を保持したプリフォーム材となる。また、プリフォーム材を加圧することにより、強化繊維の積層体がより密着することで、プリフォーム材の形態安定性を向上させることができる。さらに、加圧によってプリフォーム材の高が小さくなることで、高い強化繊維体積率を有しており力学特性に優れた繊維強化複合材料を得ることができる。プリフォーム材の製造における好ましい温度範囲は、バインダー樹脂として用いる樹脂材料の種類にもよるが、加圧下において、好ましくは $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $60^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $70^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ に加熱することで、強化繊維体積率が $45 \sim 62\%$ の範囲内のプリフォーム材が得られ易く、品質が安定し

た繊維強化複合材料を得ることができる。

[0077] バインダー樹脂として用いる樹脂材料は、特に制限はなく、エポキシ樹脂やビニルエステル樹脂などの熱硬化性樹脂や、ポリアミド、ポリエーテルスルホンなどの熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物を適宜用いることができる。これらの樹脂は粉末を散布して用いても良いし、シートや不織布等に形成して本発明の強化繊維基材に積層しても良い。あるいは本発明の強化繊維基材を構成する各糸条に予め付着させても良い。

[0078] プリフォーム材を構成するバインダー樹脂の量は、本発明の強化繊維基材100質量部に対して1~20質量部であることが好ましく、5~10質量部であることがより好ましい。プリフォーム材の厚さは使用目的によっても異なるが、1~40mmが好ましい。

[0079] プリフォーム材は、公知のRTM法または、RFI法などの成形方法により繊維強化複合材料とすることができる。上記方法で作製したプリフォーム材は、プリフォーム後においてもその3次元の形状を保持している。このため、プリフォーム材をプリフォーム作製型から繊維強化複合材料の作製型に形状を崩さずに移動することが可能である。従って、繊維強化複合材料を作製する成形型に直接積層する必要が無く、成形型の占有時間を削減することができ、繊維強化複合材料の生産性が向上する。

[0080] <<繊維強化複合材料>>

本開示に係る強化繊維基材と、強化繊維基材に含浸されているマトリクス樹脂とから、繊維強化樹脂複合材料（繊維強化プラスチック、FRP；コンポジットとも呼ぶ）を製造することができる。

[0081] 繊維強化樹脂複合材料は、本開示に係る強化繊維基材と、マトリクス樹脂とを含み、又はこれらから実質的に構成される。

[0082] 本開示に係る繊維強化複合材料の製造方法は、本開示に係る強化繊維基材にマトリクス樹脂を含浸させる工程を含むことができる。例えば、繊維強化樹脂複合材料は、強化繊維基材に液状の樹脂（すなわち例えば未硬化の硬化性樹脂又は熔融状態の熱可塑性樹脂）を含浸させ、硬化あるいは固化して得

ることができる。

[0083] 繊維強化複合材料の作製方法としては、特に制限はなく、強化繊維基材にあらかじめマトリクス樹脂を含浸させたプリプレグを成形してもよく、レジントランスファー成形法（RTM法）や、レジンフィルムインフュージョン成形法（RFI法）等により成形と同時に強化繊維基材とマトリクス樹脂とを複合化しても良い。好ましくは、本発明の強化繊維基材は、RTM法やRFI法による成形方法で用いられる。

[0084] （マトリクス樹脂）

本発明で用いることができるマトリクス樹脂としては、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂が用いられる。マトリクス樹脂の線膨張係数（CTE_m）は、好ましくは、 $40 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6} / K$ である。なお、マトリクス樹脂は、1種又は2種以上の樹脂の混合物であってよく、また着色剤、充填材、各種添加剤等を含んでいてもよい。マトリクス樹脂が熱硬化性樹脂を含有する場合、熱硬化性樹脂は、マトリクス樹脂に対して、30質量%以上、40質量%以上、若しくは50質量%以上であってよく、かつ／又は100質量%以下、90質量%以下、80質量%以下、若しくは70質量%以下であってよい。

[0085] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、マレイミド樹脂、ビニルエステル樹脂、シアン酸エステル樹脂、マレイミド樹脂とシアン酸エステル樹脂を予備重合し樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、アセチレン末端を有するポリイミド樹脂及びポリイソイミド樹脂、ナジック酸末端を有するポリイミド樹脂等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上の混合物として用いることもできる。中でも、耐熱性、弾性率、耐薬品性に優れたエポキシ樹脂やビニルエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリイミド樹脂が、特に好ましい。

[0086] （エポキシ樹脂）

本発明で用いることができる熱硬化性樹脂に利用可能なエポキシ樹脂は特に制限されないが、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、テトラグリシジル-3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、テトラグリシジル-3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、などの4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂、トリグリシジル-m-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノフェノール、イソシアヌル酸トリグリシジル、などの3官能エポキシ樹脂、ジグリシジルアニリンやその誘導体であるジグリシジル-o-トルイジン、ジグリシジル-m-トルイジン、ジグリシジル-p-トルイジン、ジグリシジル-キシリジン、ジグリシジル-メシジン、ジグリシジル-アニシジン、ジグリシジル-フェノキシアニリン、あるいはジグリシジル-ナフチルアミンおよびその誘導体、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、1, 6-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、などの2官能エポキシ樹脂、が例示される。これらのエポキシ樹脂を単独で用いても良いが、複数のエポキシ樹脂を混合して用いても良い。

[0087] (硬化剤)

本発明で用いることができる熱硬化性樹脂には、公知の硬化剤を用いることができる。特にアミン系硬化剤を用いることが、硬化物の機械特性の観点から好ましい。なお、本発明で用いることができる熱硬化性樹脂は、この硬化剤を予め含有していてもよいし、含有していなくてもよい。硬化剤を含有していない熱硬化性樹脂は、硬化前又は硬化時において、硬化剤と混合可能な状態とされる。

[0088] アミン系硬化剤としては、例えば、ジシアンジアミドなどの潜在性硬化剤、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン系硬化剤の各種異性体、アミノ安息香酸エステル、酸無水物が挙げられる。ジシアンジアミドは、マトリクス樹脂で含浸された強化繊維基材の保存安定性に優れるため好ましい。

- [0089] 脂肪族ポリアミン類は反応性が高く、低温での硬化反応が可能となるため好ましい。脂肪族ポリアミン類としては4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、m-キシリレンジアミンが例示される。
- [0090] 芳香族ポリアミンは耐熱性や各種力学特性に優れるため好ましい。芳香族ポリアミンとしてはジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、トルエンジアミン誘導体が例示される。4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン化合物およびそれらの非反応性置換基を有する誘導体は、耐熱性の良好な硬化物を与えるという観点から特に好ましい。ここで、非反応性置換基は、エポキシ樹脂の説明において述べた非反応性置換基と同様である。
- [0091] アミノ安息香酸エステルとしては、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエートやネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエートが好ましく用いられる。これらを用いて硬化させた複合材料は、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体と比較して耐熱性は劣るが、引張伸度に優れる。
- [0092] 酸無水物類としては、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸が挙げられる。これら硬化剤を用いた場合、未硬化樹脂組成物のポットライフが長く、電気的特性、化学的特性、機械的特性などに比較的バランスがとれた硬化物が得られる。そのため、複合材料の用途に応じて、使用する硬化剤の種類は適宜選択される。
- [0093] また、熱硬化性樹脂をRTM成形法に用いる場合は、芳香族ポリアミンから成る硬化剤であって、アミノ基に対するオルト位に少なくとも1つの脂肪族置換基、芳香族置換基、ハロゲン原子のいずれかの置換基を有する芳香族ポリアミンから成る硬化剤を含むことが好ましい。
- [0094] RTM成形法に適した硬化剤としては、上述の構造を有するポリアミンであれば良いが、具体的には4, 4'-ジアミノジフェニルメタンやその誘導体、フェニレンジアミンおよびその誘導体が例示される。

- [0095] 4, 4'-ジアミノジフェニルメタンの誘導体としては、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)などのヒンダードアミン系化合物を例示することができる。これらの硬化剤は、未硬化の熱硬化性樹脂の保存安定性やRTM成形時の可使用時間を向上でき、かつ樹脂硬化物の吸水特性を向上できる。
- [0096] フェニレンジアミンの誘導体としては、2, 4-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、ジメチルチオトルエンジアミンなどを例示することができる。これらの硬化剤は、未硬化の熱硬化性樹脂の硬化速度やRTM成形時の粘度特性を向上でき、かつ樹脂硬化物の機械特性および耐熱性を向上できる。
- [0097] 本発明で用いることができる熱硬化性樹脂に含まれる硬化剤の合計量は、マトリクス樹脂中に配合されている全ての熱硬化性樹脂（特には全てのエポキシ化合物）を硬化させるのに適した量であり、用いる熱硬化性樹脂（特にはエポキシ化合物）および硬化剤の種類に応じて適宜調節される。
- [0098] 具体的には、例えば、マトリクス樹脂中のエポキシ化合物に含まれるエポキシ基の数と硬化剤に含まれる活性水素の数との比率を、好ましくは0.7~1.3、さらに好ましくは0.8~1.2、特に好ましくは0.9~1.1とする。この比率が0.7未満であるか1.3を超えると、エポキシ基と活性水素のモルバランスが崩れ、得られる樹脂硬化物の架橋密度が不十分となる場合があり、耐熱性や、弾性率や破壊靱性などの力学特性が低くなる場合がある。
- [0099] マトリクス樹脂が熱硬化性樹脂を含有する場合、マトリクス樹脂には、硬化剤、硬化促進剤以外に、着色剤、充填材、各種添加剤等が含まれていてもよい。マトリクス樹脂の耐衝撃性を向上させるため、熱可塑性樹脂成分や樹脂粒子を含んでいることが好ましい。
- [0100] (熱可塑性樹脂成分)

マトリクス樹脂は、熱硬化性樹脂に加えて、熱可塑性樹脂をさらに含んでもよい。熱可塑性樹脂として、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂とが挙げられる。

- [0101] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、マトリクス樹脂の粘度を調整するとともに、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性を向上させる。このエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、繊維強化複合材料を成形する温度またはそれ以下の温度において、エポキシ樹脂に一部または全部が溶解し得る熱可塑性樹脂である。
- [0102] ここで、エポキシ樹脂に一部が溶解するとは、エポキシ樹脂100質量部に対して、平均粒子径が20～50 μ mの熱可塑性樹脂10質量部を混合して190℃で1時間攪拌した際に粒子が消失するか、粒子の大きさ（粒子径）が10%以上変化することを意味する。
- [0103] 一方、エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂とは、繊維強化複合材料を成形する温度又はそれ以下の温度において、エポキシ樹脂に実質的に溶解しない熱可塑性樹脂をいう。すなわち、エポキシ樹脂100質量部に対して、平均粒子径が20～50 μ mの熱可塑性樹脂10質量部を混合して190℃で1時間攪拌した際に、粒子の大きさが10%以上変化しない熱可塑性樹脂をいう。なお、一般的に、繊維強化複合材料を成形する温度は100～190℃である。また、粒子径は、顕微鏡によって目視で測定され、平均粒子径とは、無作為に選択した100個の粒子の粒子径の平均値を意味する。
- [0104] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂が完全に溶解していない場合は、エポキシ樹脂の硬化過程で加熱されることによりエポキシ樹脂に溶解し、マトリクス樹脂の粘度を増加させることができる。これにより、硬化過程における粘度低下に起因するマトリクス樹脂のフロー（マトリクス樹脂で含浸された強化繊維基材内からマトリクス樹脂が流出する現象）を防止することができる。
- [0105] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、190℃でエポキシ樹脂に80質量%以上溶解する樹脂が好ましい。

- [0106] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の具体的例としては、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート等が挙げられる。これらは、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量 (M_w) が8000~100000の範囲のポリエーテルスルホン、ポリスルホンが特に好ましい。重量平均分子量 (M_w) が8000よりも小さいと、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分となり、また100000よりも大きいと粘度が著しく高くなり取扱性が著しく悪化する場合がある。
- [0107] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の分子量分布は均一であることが好ましい。特に、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比である多分散度 (M_w/M_n) が1~10の範囲であることが好ましく、1.1~5の範囲であることがより好ましい。
- [0108] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂と反応性を有する反応基または水素結合を形成する官能基を有していることが好ましい。このようなエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、エポキシ樹脂の硬化過程中における溶解安定性を向上させることができる。また、硬化後に得られる繊維強化複合材料に靱性、耐薬品性、耐熱性および耐湿熱性を付与することができる。
- [0109] エポキシ樹脂との反応性を有する反応基としては、水酸基、カルボン酸基、イミノ基、アミノ基が好ましい。水酸基末端のポリエーテルスルホンを用いると、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性、破壊靱性および耐溶剤性が特に優れるためより好ましい。
- [0110] マトリクス樹脂に含まれるエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の含有量は、粘度に応じて適宜調整される。プリプレグ及び/又は繊維強化複合材料の加工性の観点から、マトリクス樹脂に含有されるエポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは5~90質量部、さらに好ましくは5~40質量部、特に好ましくは15~35質量部である。5質量部未満であると、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分となる場合があり好ましくない。他方、

90質量部を超えてエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の含有量が高くなると、粘度が著しく高くなり、マトリクス樹脂で含浸された強化繊維基材の取扱性が著しく悪化する場合があり好ましくない。

[0111] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、アミン末端基を有する反応性芳香族オリゴマー（以下、単に「芳香族オリゴマー」ともいう）を含むことが好ましい。

[0112] マトリクス樹脂は、加熱硬化時にエポキシ樹脂と硬化剤との硬化反応により高分子量化する。高分子量化により二相域が拡大することによって、マトリクス樹脂に溶解していた芳香族オリゴマーは、反応誘起型の相分離を引き起こす。この相分離により、硬化後のエポキシ樹脂と、芳香族オリゴマーと、が共連続となる樹脂の二相構造をマトリクス樹脂内に形成する。また、芳香族オリゴマーはアミン末端基を有していることから、エポキシ樹脂との反応も生じる。この共連続の二相構造における各相は互いに強固に結合しているため、耐溶剤性も向上している。

[0113] この共連続の構造は、繊維強化複合材料に対する外部からの衝撃を吸収してクラック伝播を抑制する。その結果、アミン末端基を有する反応性芳香族オリゴマーを用いて作製される繊維強化複合材料は、高い耐衝撃性および破壊靱性を有する。

[0114] この芳香族オリゴマーとしては、公知のアミン末端基を有するポリスルホン、アミン末端基を有するポリエーテルスルホンを用いることができる。アミン末端基は第一級アミン（ $-NH_2$ ）末端基であることが好ましい。

[0115] マトリクス樹脂に配合される芳香族オリゴマーは、ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定される重量平均分子量が8000~40000であることが好ましい。重量平均分子量が8000未満であると、マトリクス樹脂の靱性向上効果が低いため好ましくない。他方、重量平均分子量が40000を超えると、マトリクス樹脂の粘度が高くなり過ぎて、強化繊維層内に樹脂組成物が含浸しにくくなる等の加工上の問題点が発生しやすくなるため好ましくない。

- [0116] 芳香族オリゴマーとしては「Virantage DAMS VW-30500 RP (登録商標)」(Solvay Specialty Polymers社製)のような市販品を好ましく用いることができる。
- [0117] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の形態は、粒子状であることが好ましい。粒子状のエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂は、マトリクス樹脂中に均一に配合することができる。また、得られるプリプレグ及び／又は繊維強化複合材料の成形性が高い。
- [0118] エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の平均粒子径は、好ましくは1~50 μ m、さらに好ましくは3~30 μ mである。1 μ m未満であると、マトリクス樹脂の粘度が著しく増粘するため、マトリクス樹脂に十分な量のエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂を添加することが困難となる場合があり好ましくない。他方、50 μ mを超えると、マトリクス樹脂をシート状に加工する際に均質な厚みのシートが得られ難くなる場合があり、また、エポキシ樹脂への溶解速度が遅くなり、得られる繊維強化複合材料が不均一となるため、好ましくない。
- [0119] マトリクス樹脂が熱硬化性樹脂を含む場合、マトリクス樹脂には、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の他に、エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂を含有してもよい。エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂の一部(硬化後のマトリクス樹脂において溶解せずに残存したエポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂)は、その粒子が繊維強化複合材料のマトリクス樹脂中に分散する状態となる(以下、この分散している粒子を「層間粒子」ともいう)。この層間粒子は、繊維強化複合材料が受ける衝撃の伝播を抑制する。その結果、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が向上する。
- [0120] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂として、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾールが例示される。これらの中でも、ポリアミド、ポリアミドイミド、

ポリイミドは、靱性および耐熱性が高いため好ましい。

ポリアミドやポリイミドは、繊維強化複合材料に対する靱性向上効果が特に優れている。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。また、これらの共重合体を用いることもできる。

[0121] 特に、非晶性ポリイミドや、ナイロン6（登録商標）（カプロラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン11（ウンデカンラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン12（ラウリルラクタムの開環重縮合反応により得られるポリアミド）、ナイロン1010（セバシン酸と1,10-デカンジアミンとの共重反応により得られるポリアミド）、非晶性のナイロン（透明ナイロンとも呼ばれ、ポリマーの結晶化が起こらないか、ポリマーの結晶化速度が極めて遅いナイロン）のようなポリアミドを使用することにより、得られる繊維強化複合材料の耐熱性を特に向上させることができる。

[0122] 本発明で用いることができるマトリクス樹脂中のエポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の含有量は、マトリクス樹脂の粘度に応じて適宜調整される。プリプレグ及び／又は繊維強化複合材料の加工性の観点から、マトリクス樹脂に含有されるエポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは5～50質量部、さらに好ましくは10～45質量部、特に好ましくは20～40質量部である。5質量部未満であると、得られる繊維強化複合材料の耐衝撃性が不十分になる場合があり好ましくない。他方、50質量部を超えると、マトリクス樹脂の含浸性や、マトリクス樹脂で含浸された強化繊維基材のドレープ性などを低下させる場合があり好ましくない。

[0123] エポキシ樹脂不溶性熱可塑性樹脂の好ましい平均粒子径や形態は、エポキシ樹脂可溶性熱可塑性樹脂と同様である。

[0124] （樹脂粒子）

本発明で用いることができるマトリクス樹脂が熱硬化性樹脂を含む場合、マトリクス樹脂は、さらに樹脂粒子を含有してもよい。樹脂粒子は、熱硬化性樹脂（特にエポキシ樹脂）に溶解せずに分散して存在し、かつ熱硬化性

樹脂（特にエポキシ樹脂）が硬化した後の樹脂硬化物においても分散した状態で樹脂硬化物中に存在する。樹脂硬化物を海成分としたときに、樹脂粒子は島成分として樹脂硬化物中に存在する。

[0125] 樹脂粒子が含有される場合には、樹脂硬化物や繊維強化複合材料において高い破壊靱性と耐衝撃性を得ることができるため好ましい。また、マトリクス樹脂に樹脂粒子が含有されていることによって、マイクロクラック耐性が特に良好となる場合がある。

[0126] 樹脂粒子として、例えば熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子、ゴム粒子を用いることができ、好ましくはゴム粒子を用いる。ゴム粒子として、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレンゴムを例示することができる。樹脂粒子は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0127] 樹脂粒子として用いるゴム粒子の市販品として、MX-153（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、33質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-257（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、37質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-154（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、40質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-960（ビスフェノールA型エポキシ樹脂に、25質量%のシリコーンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-136（ビスフェノールF型エポキシ樹脂に、25質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-965（ビスフェノールF型エポキシ樹脂に、25質量%のシリコーンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-217（フェノールノボラック型エポキシ樹脂に、25質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-227M75（ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂に、25質量%のスチレンブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-334M75（臭素化エポキシ樹脂に、25質量%のスチレンブタジエンゴムを単一分散

させたもの、株式会社カネカ製）、MX-414（4官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂に、25質量%のブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、MX-451（3官能グリシジルアミン型エポキシ樹脂に、25質量%のスチレンブタジエンゴムを単一分散させたもの、株式会社カネカ製）、を例示することができる。

[0128] 樹脂粒子の平均粒子径は、好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径は、好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.08\ \mu\text{m}$ 以上である。平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることで、繊維強化基材へのマトリクス樹脂含浸工程において、樹脂粒子が繊維強化基材表面で濾されることがなく、強化繊維束内部への含浸が容易になり、これにより、樹脂の含浸不良を防ぐことができ、優れた物性を有する繊維強化複合材料を得ることができるため好ましい。

[0129] 樹脂粒子の平均粒子径は、繊維強化複合材料の断面を走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡で観察し、少なくとも50個の樹脂粒子の直径を測定し、それらを平均することによって求めることができる。観察は、2万5000倍で行うことができる。樹脂粒子が真円状でない場合、すなわち樹脂粒子が楕円状等の場合は、樹脂粒子の最大径をその樹脂粒子の粒子径とすることができる。

[0130] 樹脂粒子の含有量は、熱硬化性樹脂の合計100質量部（特にはエポキシ樹脂の合計100質量部）に対して、好ましくは0.1~30質量部、さらに好ましくは0.5~20質量部、特に好ましくは1~10質量部である。0.1質量部以上の含有量とすることで、樹脂硬化物や繊維複合材料の破壊靱性や耐衝撃性を十分に向上させることができるため好ましい。他方、30質量部以下の含有量とすることでマトリクス樹脂の粘度を低くすることができ、繊維基材への含浸性を高めることができるため好ましい。

[0131] 樹脂粒子は、熱硬化性樹脂（特にはエポキシ樹脂）に高濃度で分散させたマスターバッチとして用いることもできる。この場合、樹脂粒子を熱硬化性

樹脂（特にエポキシ樹脂）に対して高度に分散させることが容易になる。

[0132] 本開示に係る1つの実施態様では、繊維強化複合材料を構成するマトリクス樹脂が、熱硬化性樹脂100質量部に対して0.1～30質量部の樹脂粒子を含み、この樹脂粒子が、1.0 μ m以下の平均粒子径を有する。

[0133] (RTM法)

本発明の繊維強化複合材料は、複雑形状の繊維強化複合材料を効率よく得られるという観点から、RTM法（レジントランスファー成形法）で得ることが好ましい。RTM法は、型内に配置した強化繊維基材に、マトリクス樹脂として硬化前の液状の熱硬化性樹脂又は溶融した熱可塑性樹脂を含浸する工程、及びマトリクス樹脂を硬化又は固化させて繊維強化複合材料を得る工程を含む。

[0134] 本発明において、RTM法に用いる型は、剛性材料からなるクローズドモールドを用いてもよく、剛性材料のオープンモールドと可撓性のフィルム（バッグ）を用いることも可能である。後者の場合、強化繊維基材は、剛性材料のオープンモールドと可撓性フィルムの上に設置することができる。剛性材料としては、スチールやアルミニウムなどの金属、繊維強化プラスチック（FRP）、木材、石膏など既存の各種のものが用いられる。可撓性のフィルムの材料には、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが用いられる。

[0135] RTM法において、剛性材料のクローズドモールドを用いる場合は、加圧して型締めし、マトリクス樹脂を加圧して注入することが通常行われる。このとき、注入口とは別に吸引口を設け、真空ポンプに接続して吸引することも可能である。吸引を行い、特別な加圧手段を用いることなく大気圧のみでマトリクス樹脂を注入することも可能である。この方法は、複数の吸引口を設けることにより大型の部材を製造することができるため、好適に用いることができる。

[0136] RTM法において、剛性材料のオープンモールドと可撓性フィルムを用いる場合は、吸引を行い、特別な加圧手段を用いることなく大気圧のみでマト

リクス樹脂を注入しても良い。大気圧のみでの注入で良好な含浸を実現するためには、樹脂拡散媒体を用いることが有効である。さらに、強化繊維基材の設置に先立って、剛性材料の表面にゲルコートを塗布することが好ましく行われる。

[0137] R T M法において、マトリクス樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合、強化繊維基材にマトリクス樹脂を含浸した後、加熱硬化を行う。加熱硬化時の型温は、通常、熱硬化性樹脂の注入時における型温より高い温度が選ばれる。加熱硬化時の型温は80～200℃であることが好ましい。加熱硬化の時間は1分～20時間が好ましい。加熱硬化が完了した後、脱型して繊維強化複合材料を取り出す。その後、得られた繊維強化複合材料をより高い温度で加熱して後硬化を行っても良い。後硬化の温度は150～200℃が好ましく、時間は1分～4時間が好ましい。

[0138] 強化繊維基材へのマトリクス樹脂の含浸は、例えば、強化繊維基材を含む真空系内に、（例えば80～120℃の範囲で）加熱された熱硬化性樹脂を含むマトリクス樹脂を注入することによって行うことができる。具体的には、例えば、樹脂注入口と樹脂排出口の形成のためのホースを配置したうえで強化繊維基材をバッグ（例えばナイロンバッグフィルム）で覆い、シーラントテープ等で密閉する。そして、バッグ内を減圧（例えば5 Torr以下）した後、樹脂注入口を通して、（例えば80～120℃の範囲で）加熱された熱硬化性樹脂を含むマトリクス樹脂を注入することによって、含浸を行うことができる。

[0139] マトリクス樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂をR T M法で強化繊維基材に含浸させる際の含浸圧力は、その樹脂の粘度・樹脂フローなどを勘案し、適宜決定する。具体的な含浸圧力は、0.001～10 MPaであり、0.01～1 MPaであることが好ましい。R T M法を用いて繊維強化複合材料を得る場合、エポキシ樹脂の粘度は、100℃における粘度が、5000 mPa・s未満であることが好ましく、1～1000 mPa・sであることがより好ましい。

[0140] マトリクス樹脂の量は、強化繊維基材100質量部に対して20～60質量部であることが好ましく、30～40質量部であることがより好ましい。

[0141] 本成型法においては、マトリクス樹脂の粘度は、注入温度において、0.01～1 Pa・sが好ましい。注入する樹脂を予め加熱する等の方法で処理して注入時の粘度を上記範囲に調節しておくことが好ましい。

[0142] (マイクロクラック)

本開示に係る繊維強化複合材料は、本開示に係る強化繊維基材を有するので、クラック密度が低減される。具体的には、冷熱衝撃試験後のクラック密度が、0.30個/(cm・ply)以下であることが好ましく、0.20個/(cm・ply)以下であることがより好ましく、0.10個/(cm・ply)以下であることがさらに好ましい。

[0143] 冷熱衝撃試験後のクラック密度を計測する際の冷熱衝撃試験は、下記のとおりに行うことができる：

冷熱衝撃試験機を用い、繊維強化複合材料に1000回の冷熱サイクルを与える。冷熱サイクルの1サイクルは、15分間55℃の平坦域、それに続く70℃の温度に達する15分間の温度変化域、それに続く15分間70℃の平坦域、それに続く-55℃の温度に戻る15分間の温度変化域から成るよう設定し、かかるサイクルを1000回繰り返す。

[0144] 冷熱衝撃試験後クラック密度は、下記のとおりにして計測することができる：

上記冷熱衝撃試験後の繊維強化樹脂複合材料の試験片の内部における断面の亀裂数を、顕微鏡による200倍拡大観察によって計測する。より具体的には、冷熱衝撃試験後の試験片(幅80mm×長さ50mm×厚さ5mm)を幅40mm×長さ25mmの4等分に切断し、厚み方向の切断面を鏡面研磨し、長辺及び短辺それぞれを観察面とする。顕微鏡観察の微小亀裂の観察範囲は50mm²以上とし、計測された亀裂数を積層数と観察面の幅で割ることによって、クラック密度の値を算出する。クラック密度の単位は、個/(cm・ply)である。長辺及び短辺の観察から得られたクラック密度の値

は平均化し、最終的なクラック密度とする。

[0145] <用途>

本開示に係る強化繊維基材及びこれを用いて製造される繊維強化樹脂複合材料（コンポジット）の用途としては、例えば、航空機、自動車、鉄道車両および船舶の構造材料が挙げられる。すなわち、本開示に係る強化繊維基材及びこれを用いて製造されるコンポジットを、航空機、自動車、鉄道車両および船舶などの機体を構成する材料として用いることができる。

実施例

[0146] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。実施例、比較例において使用する成分や試験方法を以下に記載する。

[0147] <評価方法>

実施例及び比較例で行った評価は、下記のとおりに行った。

[0148] （補助糸の線膨張係数）

繊維試料に張力がかからないようにして180℃で2時間加熱し、25℃大気下で自然冷却した後、熱機械分析装置（TA Instruments社製 型式：TMA Q400）により、線軸方向の線膨張係数を測定した。

[測定条件]

昇温開始温度	: -60℃
測定温度範囲	: -50~70℃
昇温終了温度	: 100℃
昇温速度	: 5℃/分
荷重	: 0.0001N

[0149] （補助糸の融点）

補助糸の融点は、JIS K7121によって計測した。

補助糸3mgをアルミパンに量り取りサンプルとした。DSC（NETZSCH製 DSC3500 Sirius）により、溶融吸熱ピークの頂点

における温度を補助系の融点として測定した。溶融吸熱ピークが複数ある場合は最も低温側に測定された値を補助系の融点とした。

[測定条件]

測定温度範囲 : 室温～250℃

昇温速度 : 5℃/分

[0150] (不織布の融点)

不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の融点は、JIS K7121によって計測した。

不織布3mgをアルミパンに量り取りサンプルとした。DSC (NETZSCH製 DSC3500 Sirius) により、溶融吸熱ピークの頂点における温度を不織布の融点として測定した。溶融吸熱ピークが複数ある場合は最も低温側に測定された値を不織布の融点とした。

[測定条件]

測定温度範囲 : 室温～250℃

昇温速度 : 5℃/分

[0151] (熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径)

樹脂材料層としての不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径は、光学顕微鏡を用いて少なくとも30本の繊維に関して計測した繊維径の値を平均することによって計測した。顕微鏡として株式会社キーエンス製 VHX-5000を用い、300倍拡大にて観察を行った。

[0152] (繊維径の変動係数)

不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の繊維径の変動係数は、光学顕微鏡を用いて少なくとも30本の繊維に関して計測した繊維径の標準偏差値を繊維径の平均値で割ることによって求めた。顕微鏡として株式会社キーエンス製 VHX-5000を用い、300倍拡大にて観察を行った。

[0153] (繊維の織度、単糸数)

補助系としてのステッチ糸を、検尺機を用いて100m巻き取り、その質量を測定した。得られた質量に100を乗じて10000mあたりの質量を

算出し、当該値を織度 (d t e x) とした。また、ステッチ糸の単糸数は、光学顕微鏡を用いた観察によって計測した。

[0154] (冷熱衝撃試験)

冷熱衝撃試験機 (エスペック株式会社製 T S A - 7 3 E H - W) を用い、繊維強化複合材料に 1 0 0 0 回の冷熱サイクルを与えた。冷熱サイクルの 1 サイクルは、1 5 分間 - 5 5 ° C の平坦域、それに続く 7 0 ° C の温度に達する 1 5 分間の温度変化域、それに続く 1 5 分間 7 0 ° C の平坦域、それに続く - 5 5 ° C の温度に戻る 1 5 分間の温度変化域から成るよう設定し、かかるサイクルを 1 0 0 0 回繰り返した。

[0155] (クラック密度)

冷熱衝撃試験後の繊維強化複合材料試験片の内部における断面の亀裂数を顕微鏡観察により計測した。顕微鏡として株式会社キーエンス製 V H X - 5 0 0 0 を用い、2 0 0 倍拡大にて観察を行った。具体的には、冷熱衝撃試験後の試験片 (幅 8 0 m m × 長さ 5 0 m m × 厚さ 5 m m) を幅 4 0 m m × 長さ 2 5 m m の 4 等分に切断し、厚み方向の切断面を鏡面研磨し、長辺及び短辺それぞれを観察面とした。顕微鏡観察の微小亀裂の観察範囲は 5 0 m m ² 以上とし、計測された亀裂数を積層数 (プライ = p l y の数) と観察面の幅 (L (c m)) で割ることでクラック密度の値を算出する。クラック密度の単位は個 / (c m ・ p l y) である。長辺及び短辺の観察から得られたクラック密度の値は平均化し、最終的なクラック密度とした。

[0156] (衝撃後圧縮強度 (C A I 圧縮強度))

炭素繊維強化樹脂複合材料 (C F R P) を幅 1 0 1 . 6 m m × 長さ 1 5 2 . 4 m m の寸法に切断し、衝撃後圧縮 (C A I) 試験のための試験片を得た。この試験片を用いて、S A C M A S R M 2 R - 9 4 に従い、3 0 . 5 J の衝撃を与えて損傷させた後、衝撃後圧縮強度 (単位 : M P a) を測定した。試験片圧縮試験機のクロスヘッドスピードは 1 m m / 分とし、5 本の試験片測定を行った。

[0157] (マトリクス樹脂に含まれる樹脂粒子の平均粒子径の計測方法)

加熱硬化後の繊維強化複合材料の断面を走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡により2万5000倍で観察し、少なくとも50個の粒子の直径を測定しそれらを平均することにより平均粒子径を求めた。粒子が真円状でない場合、すなわち粒子が楕円状などの場合は、粒子の最大径をその粒子の粒子径とした。

[0158] 〈構成要素〉

実施例及び比較例で用いた構成要素は、下記のとおりである。

[0159] (強化繊維)

強化繊維としては、以下の炭素繊維束を用いた：

炭素繊維束「テナックス（登録商標）」（帝人（株）製、製品番号：HTS45-12K、引張強度4.5GPa、引張弾性率240GPa、線膨張係数 $-0.5 \times 10^{-6}/K$ ）

[0160] (一方向性織物)

・一方向性織物S-1：TEIJIN CARBON EUROPE GmbH製 Dry Reinforcements Woven Fabric DRWF HTS45-UD 強化繊維HTS45-12K 強化繊維目付 $194 g/m^2$

[0161] この強化繊維基材（一方向性織物S-1）は、経糸としての一方向に引き揃えられた強化繊維として上記の炭素繊維束 HTS45-12K、緯糸としての以下の補助糸とから構成される織物であり、いわゆるすだれ織物である。

・緯方向補助糸（緯糸）：EMS-CHEMIE AG製 Grilon（登録商標）K-85、ポリアミド樹脂とポリエステル樹脂の複合繊維、織度200d tex、単糸数44本、※180℃及び2時間の加熱により熔融するため線膨張係数は測定不可、融点86℃

[0162] (補助糸)

補助糸としてのステッチ糸としては、下記のいずれかのステッチ糸を用いた。

・ステッチ糸A-1：富士紡ホールディングス株式会社製 JOINER（登録商標）H-Type、共重合ポリアミド樹脂繊維、織度33dtex、単糸数5本、※180℃及び2時間の加熱により溶融するため線膨張係数は測定不可、融点131℃

・ステッチ糸A-2：EMS-CHEMIE AG製 Grilon（登録商標）KE-160、ポリエステル樹脂繊維、織度75dtex、単糸数14本、※180℃及び2時間の加熱により溶融するため線膨張係数は測定不可、融点159℃

・ステッチ糸A-3：旭化成株式会社製 ベンベルグ（登録商標）、銅アンモニアレーヨン繊維（セルロース繊維）、織度33dtex、単糸数24本、線膨張係数 $12 \times 10^{-6} / K$ 、融点なし※200℃以上で熱分解

・ステッチ糸A-4：EMS-CHEMIE AG製 Grilon（登録商標）K-178、ポリアミド樹脂繊維（PA12）、織度23dtex、単糸数4本、線膨張係数 $70 \times 10^{-6} / K$ 、融点177℃

・ステッチ糸A-5：EMS-CHEMIE AG製 Grilon（登録商標）K-203、ポリアミド樹脂繊維（PA6/PA12共重合体）、織度33dtex、単糸数8本、線膨張係数 $30 \times 10^{-6} / K$ 、融点194℃

・ステッチ糸A-6：KBセーレン株式会社製 33T-12-SODO、ポリエステル樹脂繊維、織度33dtex、単糸数12本、線膨張係数 $100 \times 10^{-6} / K$ 、融点257℃

・ステッチ糸A-7：EMS-CHEMIE AG製 Grilon（登録商標）K-178、ポリアミド樹脂繊維（PA12）、織度33dtex、単糸数6本、線膨張係数 $70 \times 10^{-6} / K$ 、融点177℃

[0163]（油剤処理剤）

・油剤1：脂肪族エポキシ化合物「デナコール」（登録商標）EX832（ナガセケムテックス（株）製ポリオキシエチレンジグリシジルエーテル、エポキシ基数：2個、エポキシ当量：284g/Eq）の5wt%水溶液（ポ

リオキシエチレンジグリシジルエーテルと水との重量比が1 : 19になるように混合)

[0164] (マトリクス樹脂)

繊維強化樹脂複合材料 (コンポジット) のマトリクス樹脂として、液状熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を用いた。その組成 (C-1 及び C-2) は下記のとおりである。硬化物の線膨張係数は、いずれも、 $59 \times 10^{-6} / K$ であった。

[0165] ・マトリクス樹脂 C-1 :

(エポキシ樹脂)

・テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (ハンツマン

・ジャパン株式会社製 Araldite (登録商標) MY721)

56質量部

・N, N-ジグリシジルアニリン (日本化薬株式会社製 GAN (製品名))

30質量部

(樹脂粒子成分)

・MX-414 (株式会社カネカ製 MX-414 (製品名)、平均粒子径 $0.11 \mu m$ 、グリシジルアミン型4官能エポキシ樹脂へ粒子状ポリブタジエンゴム成分を25質量%の濃度となる様に分散させたマスターバッチ)

19質量部

(硬化剤)

・4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン (アークサーダジャパン株式会社製 Lonzacure

(登録商標) M-MIPAd) 31質量部

・ジエチルトルエンジアミン (アークサーダジャパン株式会社製 Lonzacure (登録商標) DETDA80) 21質量部

[0166] ・マトリクス樹脂 C-2 :

(エポキシ樹脂)

・テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (ハンツマン

・ジャパン株式会社製 Araldite (登録商標) MY721)

70質量部

・N, N-ジグリシジルアニリン (日本化薬株式会社製 GAN (製品名))

30質量部

(硬化剤)

・4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン (アークサーダジャパン株式会社製 Lonzacure

(登録商標) M-MIPAd) 31質量部

・ジエチルトルエンジアミン (アークサーダジャパン株式会社製 Lon

zacure (登録商標) DETDA80) 21質量部

[0167] (樹脂材料層の原料)

・ポリアミドPA12、融点178℃、ダイセル・エボニック株式会社製 (製品名ダイアミド L1640)

・ポリアミドPA6-10、融点222℃、ダイセル・エボニック株式会社製 (製品名ベスタミド TERRA HS16)

・ポリアミドPA6-12、融点215℃、ダイセル・エボニック株式会社製 (製品名ベスタミド DX9308)

・ポリアミドPA10-10、融点199℃、ダイセル・エボニック株式会社製 (製品名ベスタミド TERRA DS16)

・ポリアミドPA6/PA12共重合体融点197℃、EMS-CHEMIE社製 (製品名Grilon K-203)

[0168] (樹脂材料層)

樹脂材料層として、上記の樹脂原料を用いてメルトブロー製法によって製造した下記の不織布を用いた。

・不織布B-1: ポリアミドPA12、平均繊維径5.8 μ m (繊維径の変動係数: 0.13)、目付5g/m²

・不織布B-2: ポリアミドPA12、平均繊維径16.3 μ m (繊維径の変動係数: 0.09)、目付5g/m²

- ・不織布B-3：ポリアミドPA12、平均繊維径29.3 μm （繊維径の変動係数：0.08）、目付5 g/m^2
- ・不織布B-4：ポリアミドPA12、平均繊維径5.7 μm （繊維径の変動係数：0.14）、目付3 g/m^2
- ・不織布B-5：ポリアミドPA6-10、平均繊維径5.9 μm （繊維径の変動係数：0.20）、目付6 g/m^2
- ・不織布B-6：ポリアミドPA6-12、平均繊維径6.6 μm （繊維径の変動係数：0.12）、目付6 g/m^2
- ・不織布B-7：ポリアミドPA10-10、平均繊維径7.7 μm （繊維径の変動係数：0.19）、目付6 g/m^2

[0169] また、樹脂材料層として、上記の樹脂原料を用いてスパンボンド製法によって製造した下記の不織布を用いた。

- ・不織布B-8：ポリアミドPA12、平均繊維径49.5 μm （繊維径の変動係数：0.56）、目付6 g/m^2
- ・不織布B-9：ポリアミドPA6/PA12共重合体、平均繊維径42.9 μm （繊維径の変動係数：0.63）、目付4 g/m^2

[0170] ≪実施例1～4及び比較例1≫

実施例1～4及び比較例1に係る強化繊維基材及び繊維強化複合材料（CFRP）を製造し、得られた繊維強化複合材料の物性を評価した。実施例1～4及び比較例1では、一方向性織物を有する強化繊維基材を製造した。

[0171] <実施例1>

（強化繊維基材の製造）

上記の一方向性織物S-1の表面上に上記の不織布B-1を配置して、実施例1に係る強化繊維基材を作製した。

[0172] （炭素繊維強化樹脂複合材料の製造）

次いで、得られた強化繊維基材と液状熱硬化性樹脂とを用いて、レジン・トランスファー・モールドイング法（RTM法）により炭素繊維強化樹脂複合材料を製造した。まず、基材の上に、離型性機能を付与した基材であるピ

ールクロスのRelease Ply C (AIRTECH社製)と樹脂拡散基材のResin Flow 90HT (AIRTECH社製)を積層した。その後、樹脂注入口と樹脂排出口の形成のためのホースを配置し、全体をナイロンバッグフィルムで覆い、シーラントテープで密閉し、内部を真空にした。続いてアルミ板を120℃に加熱し、バッグ内を5 Torr以下に減圧した後、樹脂注入口を通して、真空系内へ100℃に加熱した上記の液状熱硬化性樹脂(マトリクス樹脂C-1)(基材100質量部に対して35質量部)の注入を行った。注入した液状熱硬化性樹脂がバッグ内に充満し、基材に含浸した状態で180℃に昇温し、180℃で2時間保持することによって熱硬化性樹脂を硬化させて、炭素繊維強化樹脂複合材料(CFRP)を得た。

[0173] 得られた複合材料についてCAI圧縮強度及びクラック密度を計測した。下記の表1に見られるとおり、実施例1に係る強化繊維基材を用いて製造されたCFRPでは、冷熱衝撃試験後にマイクロクラックは発生せず、クラック密度は、0.00個/(cm・ply)であった。

[0174] <実施例2>

不織布B-1の代わりに不織布B-2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表1に示す。

[0175] <実施例3>

不織布B-1の代わりに不織布B-3を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表1に示す。

[0176] <実施例4>

不織布B-1の代わりに不織布B-4を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表1に示す。

[0177] <比較例1>

不織布B-1の代わりに不織布B-8を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表1に示す。

[0178] [表1]

表1

	強化繊維層	不織布の熱可塑性樹脂繊維			不織布	補助糸						コンポジット		
		融点	平均繊維径	繊維径の変動係数	目付	織度	単糸数	線膨張係数	極性結合	油剤処理	融点	樹脂粒子	CAI圧縮強度	クラック密度
		[°C]	[μm]	[-]	[g/m ²]	[dtex]	[本]	[/K]	-	-	[°C]	wt %	[MPa]	[/(ply·cm)]
実施例1	UF	178	5.8	0.13	5	200	44	※1	アミド結合	無	86	3	297	0.00
実施例2	UF	178	16.3	0.09	5	200	44	※1	アミド結合	無	86	3	272	0.00
実施例3	UF	178	29.3	0.08	5	200	44	※1	アミド結合	無	86	3	254	0.00
実施例4	UF	178	5.7	0.14	3	200	44	※1	アミド結合	無	86	3	225	0.00
比較例1	UF	176	49.5	0.56	6	200	44	※1	アミド結合	無	86	3	289	0.48

UF: 一方向性織物

(※1) 180°C 2時間で溶融

[0179] 表1で見られるとおり、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が5.7~29.3 μmであった実施例1~4では、平均繊維径が49.5 μmであった比較例1と比較して、マイクロクラックの発生が低減されており、かつ、コンポジットの耐衝撃性が良好であった。

[0180] <<実施例5~7及び比較例2>>

実施例5~7及び比較例2では、ノンクリンプ布帛を有する強化繊維基材を作製し、また、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維として、比較的高い融点を有する熱可塑性樹脂繊維を用いた。

[0181] <実施例5>

(強化繊維基材の製造)

200本の上記の強化繊維(炭素繊維束)を一方向に引き揃えた強化繊維

シートを4枚作製し、これらの強化繊維シートを -45° 、 0° 、 $+45^{\circ}$ 、 90° の順で角度を変えて積層し、さらに、強化繊維シートの各層間に上記の不織布B-5を配置した。このようにして、繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維シート4枚と、それらの間に配置された不織布とが積層された積層シートを作製した。

[0182] 次に、補助糸としてのステッチ糸A-1で、積層シートを厚み方向に貫通して縫合（ステッチ）することによって、実施例5に係る強化繊維基材（一層あたり強化繊維目付： 190 g/m^2 、ステッチ糸使用量： 4 g/m^2 、強化繊維基材合計目付： 760 g/m^2 ）を得た。

[0183] （炭素繊維強化樹脂複合材料の製造）

次いで、得られた強化繊維基材と液状熱硬化性樹脂とを用いて、レジン・トランスファー・モルディング法（RTM法）により炭素繊維強化樹脂複合材料を製造した。まず、基材の上に、離型性機能を付与した基材であるピールクロスのRelease Ply C（AIRTECH社製）と樹脂拡散基材のResin Flow 90HT（AIRTECH社製）を積層した。その後、樹脂注入口と樹脂排出口の形成のためのホースを配置し、全体をナイロンバッグフィルムで覆い、シーラントテープで密閉し、内部を真空にした。続いてアルミ板を 120°C に加熱し、バッグ内を 5 Torr 以下に減圧した後、樹脂注入口を通して、真空系内へ 100°C に加熱した上記の液状熱硬化性樹脂（マトリクス樹脂C-1）（基材100質量部に対して35質量部）の注入を行った。注入した液状熱硬化性樹脂がバッグ内に充満し、基材に含浸した状態で 180°C に昇温し、 180°C で2時間保持することによって熱硬化性樹脂を硬化させて、炭素繊維強化樹脂複合材料（CFRP）を得た。

[0184] 得られた複合材料について、CAI圧縮強度及びクラック密度を計測した。結果を下記の表2に示す。

[0185] <実施例6>

不織布B-5の代わりに不織布B-6を用いたこと以外は、実施例5と同

様にして、実施例6に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表2に示す。

[0186] <実施例7>

不織布B-5の代わりに不織布B-7を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、実施例7に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表2に示す。

[0187] <比較例2>

不織布B-5の代わりに不織布B-9を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、比較例2に係る強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。用いた不織布の目付は4 g/m²であった。評価結果を下記の表2に示す。

[0188] [表2]

表2

	強化繊維層	不織布の熱可塑性樹脂繊維			不織布 目付	補助糸						コンポジット		
		融点	平均繊維径	繊維径の変動係数		織度	単糸数	線膨張係数	極性結合	油剤処理	融点	樹脂粒子	CAI 圧縮強度	クラック密度
実施例5	NCF	222	5.9	0.20	6	33	5	※1	アミド結合	無	131	3	250	0.00
実施例6	NCF	215	6.6	0.12	6	33	5	※1	アミド結合	無	131	3	251	0.06
実施例7	NCF	199	7.7	0.19	6	33	5	※1	アミド結合	無	131	3	245	0.05
比較例2	NCF	197	42.9	0.63	4	33	5	※1	アミド結合	無	131	3	194	0.64

NCF: ノンクリンプ布帛

(※1) 180°C 2時間で溶融

[0189] 表2で見られるとおり、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が5.9 μm~7.7 μmであった実施例5~7では、平均繊維径が42.9 μmであった比較例2と比較して、マイクロクラックの発生が低減されており、かつ、コンポジットの耐衝撃性が良好であった。

[0190] この結果は、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の融点が比較的高い場合であっても、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の繊維径を比較的細くすることによって、マイクロクラックの低減効果を得ることができ、さらにはコンポジットの耐衝撃性向上効果を得ることができることを示す。

[0191] ≪実施例 8 並びに比較例 3 及び 4 ≫

実施例 8 並びに比較例 3 及び 4 では、マイクロクラック耐性が比較的劣るステッチ糸を用いた場合について調べた。

<実施例 8 >

実施例 8 では、不織布 B-5 の代わりに B-1 を用いたこと、及び、ステッチ糸 A-1 の代わりに A-5 を用いたこと以外は、上記の実施例 5 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 3 に示す。

<比較例 3 >

比較例 3 では、不織布 B-1 の代わりに B-8 を用いたこと以外は、上記の実施例 8 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 3 に示す。

<比較例 4 >

比較例 4 では、不織布 B-1 の代わりに B-9 を用いたこと以外は、上記の実施例 8 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 3 に示す。

[0192]

[表3]

表3

	強化繊維層	不織布の熱可塑性樹脂繊維			不織布	補助系						コンポジット			
		融点	平均繊維径	繊維径の変動係数		目付	織度	単糸数	線膨張係数	極性結合	油剤処理	融点	樹脂粒子	CAI圧縮強度	クラック密度
		[°C]	[μm]	[-]		[g/m ²]	[dtex]	[本]	[/K]	-	-	[°C]	wt%	[MPa]	[/(ply·cm)]
実施例8	NCF	178	5.8	0.13	5	33	8	30×10 ⁻⁶	アミド結合	無	194	3	-	0.59	
比較例3	NCF	176	49.5	0.56	6	33	8	30×10 ⁻⁶	アミド結合	無	194	3	-	0.73	
比較例4	NCF	197	42.9	0.63	4	33	8	30×10 ⁻⁶	アミド結合	無	194	3	-	2.19	

NCF:ノンクリンプ布帛

[0193] 実施例8並びに比較例3及び4で用いたステッチ糸A-5は、比較的高い融点を有していた。このようなステッチ糸を用いた場合には、コンポジットにおいてステッチ糸が融解することなく形状を保持しやすいので、ステッチ糸とマトリクス樹脂との界面における剥離に起因して、マイクロクラックの発生が比較的発生しやすいと考えられる。実際、表3で見られるとおり、ステッチ糸A-5を用いた場合には、融点が比較的低いステッチ糸を用いた場合（実施例1等）と比較して、マイクロクラックが増加した。

[0194] しかしながら、このような場合であっても、不織布を構成する樹脂繊維として単糸径5.8μmの細径熱可塑性樹脂繊維を用いた場合（実施例8）には、不織布を構成する樹脂繊維として単糸径49.5μm又は42.9μmの熱可塑性樹脂繊維を用いた場合（比較例3又は比較例4）と比較して、マイクロクラックの発生が低減されていた。なお、比較例4では、融点が比較的高い熱可塑性樹脂繊維を有する不織布を用いた。

[0195] ただし、比較例3と比較した場合の実施例8におけるマイクロクラックの低減の程度は、比較的性能の優れるステッチ糸用いた場合（例えば実施例1と比較例1とを比較した場合に見られるマイクロクラックの低減の程度）と比較して、小さいものであった。理論によって限定する意図はないが、マイ

クロクラック耐性が比較的劣るステッチ糸の場合には、ステッチ糸に起因してマイクロクラックが発生しやすくなっているため、不織布に起因するマイクロクラックの発生が相対的に低減されており、不織布を構成する熱可塑性樹脂繊維の繊維径を選択することによる効果が相対的に観察されにくくなっていると考えられる。

[0196] ≪実施例 9～実施例 15≫

実施例 9～15 では、ステッチ糸の性質、ステッチ糸への油剤の付与、樹脂粒子の添加などの条件を変更した場合についてさらに調べた。

[0197] <実施例 9>

実施例 9 では、ステッチ糸 A-5 の代わりに A-2 を用いたこと以外は、上記の実施例 8 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 4 に示す。

[0198] <実施例 10>

実施例 10 では、ステッチ糸 A-5 の代わりに A-3 を用いたこと以外は、上記の実施例 8 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 4 に示す。

[0199] <実施例 11>

実施例 11 では、ステッチ糸 A-5 の代わりに A-3 を用い、かつステッチ糸に油剤処理を行ったこと以外は、上記の実施例 8 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 4 に示す。なお、油剤処理では、上記の油剤 1 を用いた。

[0200] <実施例 12>

実施例 12 では、ステッチ糸 A-5 の代わりに A-4 を用いたこと以外は、上記の実施例 8 と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表 4 に示す。

[0201] <実施例 13>

実施例 13 では、ステッチ糸 A-5 の代わりに A-1 を用い、かつコンポジットの製造時に樹脂粒子を添加しなかったこと以外は、上記の実施例 8 と

同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。実施例13では、炭素繊維強化樹脂複合材料の製造の際に、液状熱硬化性樹脂として上記マトリクス樹脂C-1の代わりにマトリクス樹脂C-2を用いた。評価結果を下記の表4に示す。

[0202] <実施例14>

実施例14では、ステッチ糸A-5の代わりにA-6を用いたこと以外は、上記の実施例8と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表4に示す。

[0203] <実施例15>

実施例15では、ステッチ糸A-5の代わりにA-7を用い、かつステッチ糸を3本まとめて用いたこと以外は、上記の実施例8と同様にして、強化繊維基材及び炭素繊維強化樹脂複合材料を製造し、評価を行った。評価結果を下記の表4に示す。

[0204] [表4]

表4

	強化繊維層	不織布の熱可塑性樹脂繊維			不織布 目付	補助系						コンジット		
		融点	平均繊維径	繊維径の変動係数		織度	単糸数	線膨張係数	極性結合等	油剤処理	融点	樹脂粒子	CAI圧縮強度	クラック密度
		[°C]	[µm]	[-]		[g/m ²]	[dtex]	[本]	[/K]	-	-	[°C]	wt %	[MPa]
実施例9	NCF	178	5.8	0.13	5	75	14	※1	エステル結合	無	159	3	-	0.01
実施例10	NCF	178	5.8	0.13	5	33	24	12×10 ⁻⁶	水酸基	無	-	3	-	0.24
実施例11	NCF	178	5.8	0.13	5	33	24	12×10 ⁻⁶	水酸基	油剤 ₁	-	3	-	0.06
実施例12	NCF	178	5.8	0.13	5	23	4	70×10 ⁻⁶	アミド結合	無	177	3	-	0.04
実施例13	NCF	178	5.8	0.13	5	33	5	※1	アミド結合	無	131	0	184	0.31
実施例14	NCF	178	5.8	0.13	5	33	12	100×10 ⁻⁶	エステル結合	無	257	3	-	0.78
実施例15	NCF	178	5.8	0.13	5	33*3	6*3	70×10 ⁻⁶	アミド結合	無	177	3	-	1.36

NCF: ノンクリンプ布帛

(※1) 180°C 2時間で溶融

[0205] 表4で見られるとおり、実施例9～13では、クラックの発生が良好に抑制されていることが確認された。これらの実施例では、不織布の熱可塑性樹脂繊維の繊維径が比較的細く（ $5.8\mu\text{m}$ ）、かつ、補助糸としてのステッチ糸のマイクロクラック耐性が比較的良好であったため、クラックの発生が抑制されたと考えられる

[0206] 一方で、実施例14及び15に係るコンポジットでは、マイクロクラックの発生が比較的高くなっていた。実施例14に係るステッチ糸は、 257°C の融点を有しかつ比較的高い線膨張係数を有していたため、マイクロクラック耐性が比較的劣ると考えられる。実施例15に係るステッチ糸は、総繊維度が比較的高かったため、マイクロクラック耐性が比較的劣ると考えられる。ただし、実施例14及び15は、比較的細い繊維径の熱可塑性樹脂繊維を用いているため、比較的太い繊維径を有する熱可塑性樹脂繊維を用いた場合と比較して、マイクロクラックの発生が抑制されていると考えられる。

[0207] また、上記表4からは、ステッチ糸を油剤処理することによるクラック低減効果を見ることができる。すなわち、油剤1で油剤処理されたステッチ糸を用いた実施例11では、油剤処理されていないステッチ糸を用いた実施例10よりも、良好なマイクロクラック密度が観察された。なお、油剤1によってステッチ糸にエポキシ基が導入される。

[0208] また、上記表4からは、樹脂粒子を用いることによるマイクロクラック抑制効果を見ることがもできる。すなわち、実施例13で用いたステッチ糸A-1及び不織布B-1は、ステッチ糸A-1を用いた実施例5～7及び不織布B-1を用いた実施例9～12から明らかなどおり、いずれも優れたマイクロクラック耐性を有する。したがって、ステッチ糸A-1と不織布B-1とを組み合わせて用いた場合には、 $0.00\sim 0.10$ 個/($\text{cm}\cdot\text{ply}$)程度のクラック密度が観察されることが予想される。しかしながら、実施例13では、クラック密度が比較的高く、 0.31 個/($\text{cm}\cdot\text{ply}$)であった。実施例13は、他の実施例（特に実施例5～7及び実施例9～12等）とは異なり、樹脂粒子を有していなかったため、この結果は、繊維強化複合材

料を構成するマトリクス樹脂に樹脂粒子を含有させることでマイクロクラック抑制効果を得ることができることを示す。なお、樹脂粒子の平均粒子径は、マトリクス樹脂に含まれる樹脂粒子の平均粒子径の計測に関する上記の方法に従って計測したときに、 $0.11\mu\text{m}$ であった。

符号の説明

[0209]	10、30	強化繊維基材
	40	ノンクリンプ布帛
	22、42	強化繊維
	24、44	補助糸
	L	方向
	110、310、312、314、316	樹脂材料層
	130、330、340、350	強化繊維層

請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維を含む1又は複数の強化繊維層、
熱可塑性樹脂繊維を含む1又は複数の樹脂材料層、及び
補助糸
を有する強化繊維基材であって、
前記補助糸が、前記強化繊維同士及び／又は前記強化繊維層同士を
連結させることによって、前記強化繊維層及び／又は前記強化繊維基
材の一体性を維持しており、かつ
前記熱可塑性樹脂繊維の平均繊維径が、 $0.5\mu\text{m}$ ～ $35\mu\text{m}$ であ
る、
強化繊維基材。
- [請求項2] 前記樹脂材料層が、熱可塑性樹脂繊維を含む不織布からなる、請求
項1に記載の強化繊維基材。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂繊維が、 130°C ～ 230°C の範囲の融点を有す
る、請求項1又は2に記載の強化繊維基材。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂繊維が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポ
リエーテルスルホン（PES）樹脂、又はポリエーテルイミド（PEI）
樹脂の繊維である、請求項1～3のいずれか一項に記載の強化繊維
基材。
- [請求項5] 前記強化繊維層が、経糸としての一方向に引き揃えられた前記強化
繊維と、緯糸としての前記補助糸と、を有する一方向性織物である、
請求項1～4のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項6] 前記強化繊維基材が、互いに重なり合って積層されている少なくと
も2つの前記強化繊維層を含み、前記少なくとも2つの強化繊維層が
、それぞれ、一方向に引き揃えられた前記強化繊維から構成されてお
り、前記少なくとも2つの強化繊維層が、前記補助糸としてのステッ
チ糸によって縫合されている、請求項1～5のいずれか一項に記載の
強化繊維基材。

- [請求項7] 前記少なくとも2つの強化繊維層のうち、1つの前記強化繊維層を構成する前記強化繊維の延在方向が、その他の1つの前記強化繊維層を構成する前記強化繊維の延在方向と異なっている、請求項6に記載の強化繊維基材。
- [請求項8] 前記1又は複数の樹脂材料層が、それぞれ、前記強化繊維層のいずれかの表面上に配置されている、請求項1～7のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項9] 前記樹脂材料層のうちの少なくとも1つが、2つの前記強化繊維層の間に配置されている、請求項1～8のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項10] ステッチ糸としての前記補助糸が、1～75 d t e xの織度を有し、かつ／又は、
1～50本のフィラメントを有する、
請求項1～9のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項11] 前記補助糸が、80～185℃の融点を有する樹脂繊維からなる、請求項1～10のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項12] 前記補助糸が、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン（P E S）樹脂、又はポリエーテルイミド（P E I）樹脂の繊維を含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項13] 前記補助糸が、水酸基、アミノ基、フェノール基、ラクタム基およびエポキシ基並びにアミド結合およびエステル結合からなる群から選ばれる少なくとも一つを有する化合物を含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項14] 前記補助糸が、180℃で2時間にわたって加熱したときに熔融する補助糸であり、又は、180℃で2時間加熱し冷却した後の、前記補助糸の繊維軸方向の線膨張係数が、 $-1 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ /Kである、請求項1～13のいずれか一項に記載の強化繊維基材。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の強化繊維基材と、前記強化

繊維基材 100 質量部に対して 1 ~ 20 質量部のバインダー樹脂と、を含むプリフォーム材。

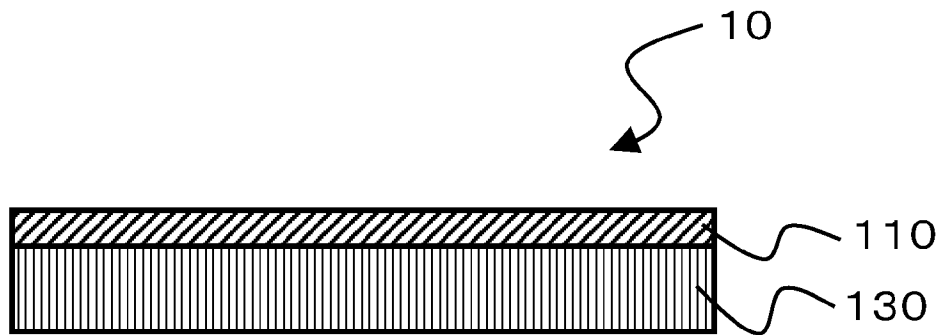
[請求項16] 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の強化繊維基材とバインダー樹脂とを含む複合体を加圧下で加熱することを含む、プリフォーム材の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の強化繊維基材、及び前記強化繊維基材に含浸されているマトリクス樹脂を有する、繊維強化樹脂複合材料。

[請求項18] 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の強化繊維基材にマトリクス樹脂を含浸させることを含む、繊維強化複合材料の製造方法。

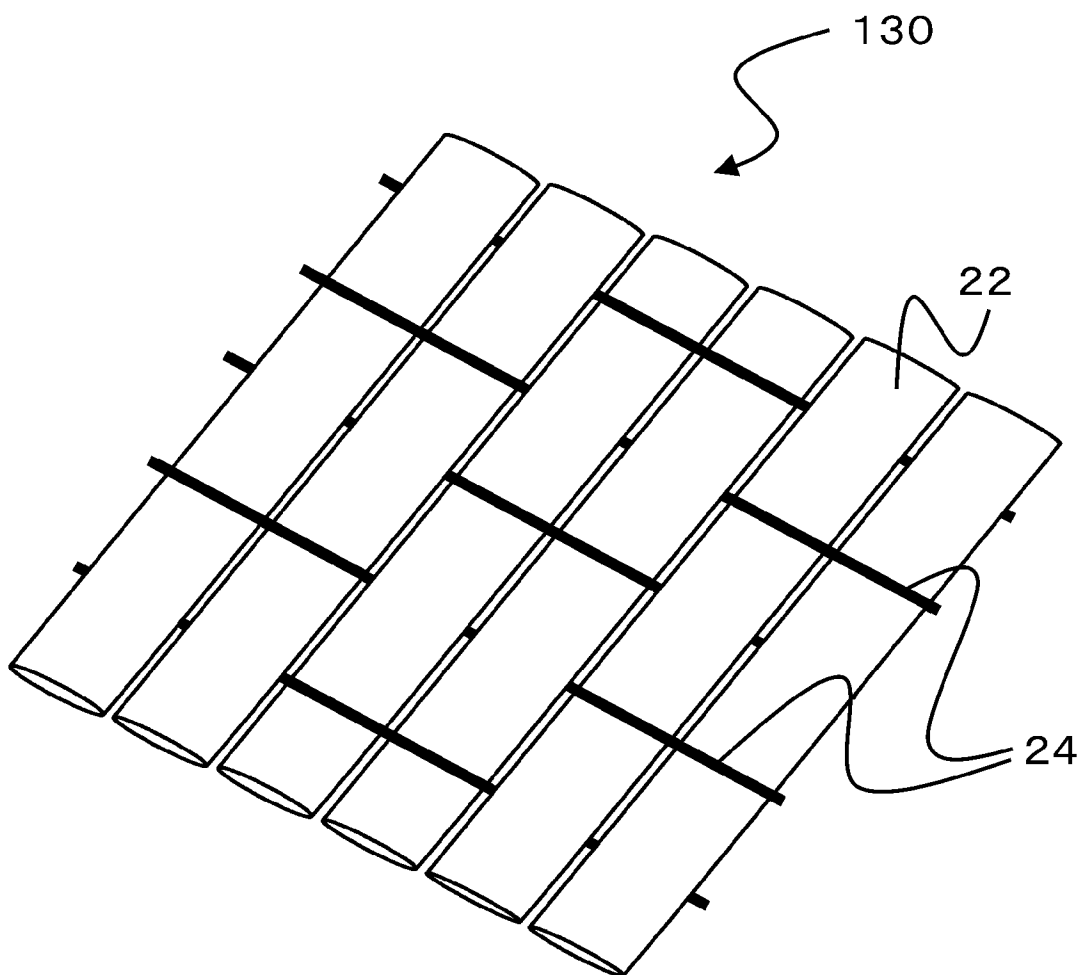
[図1]

図1



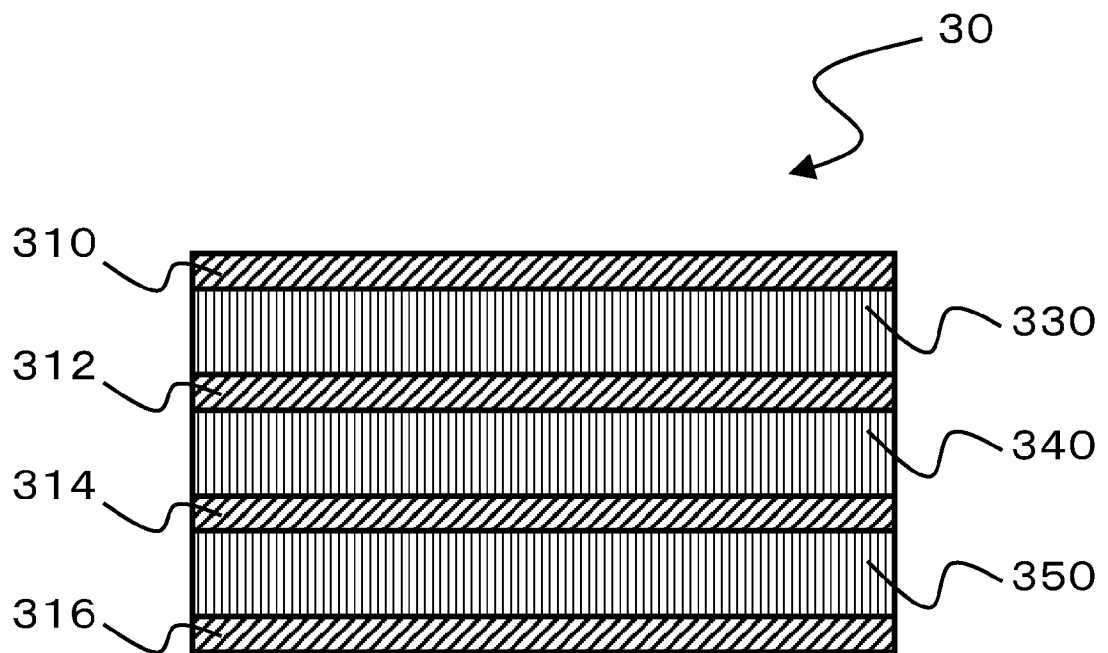
[図2]

図2



[図3]

図3



[図4]

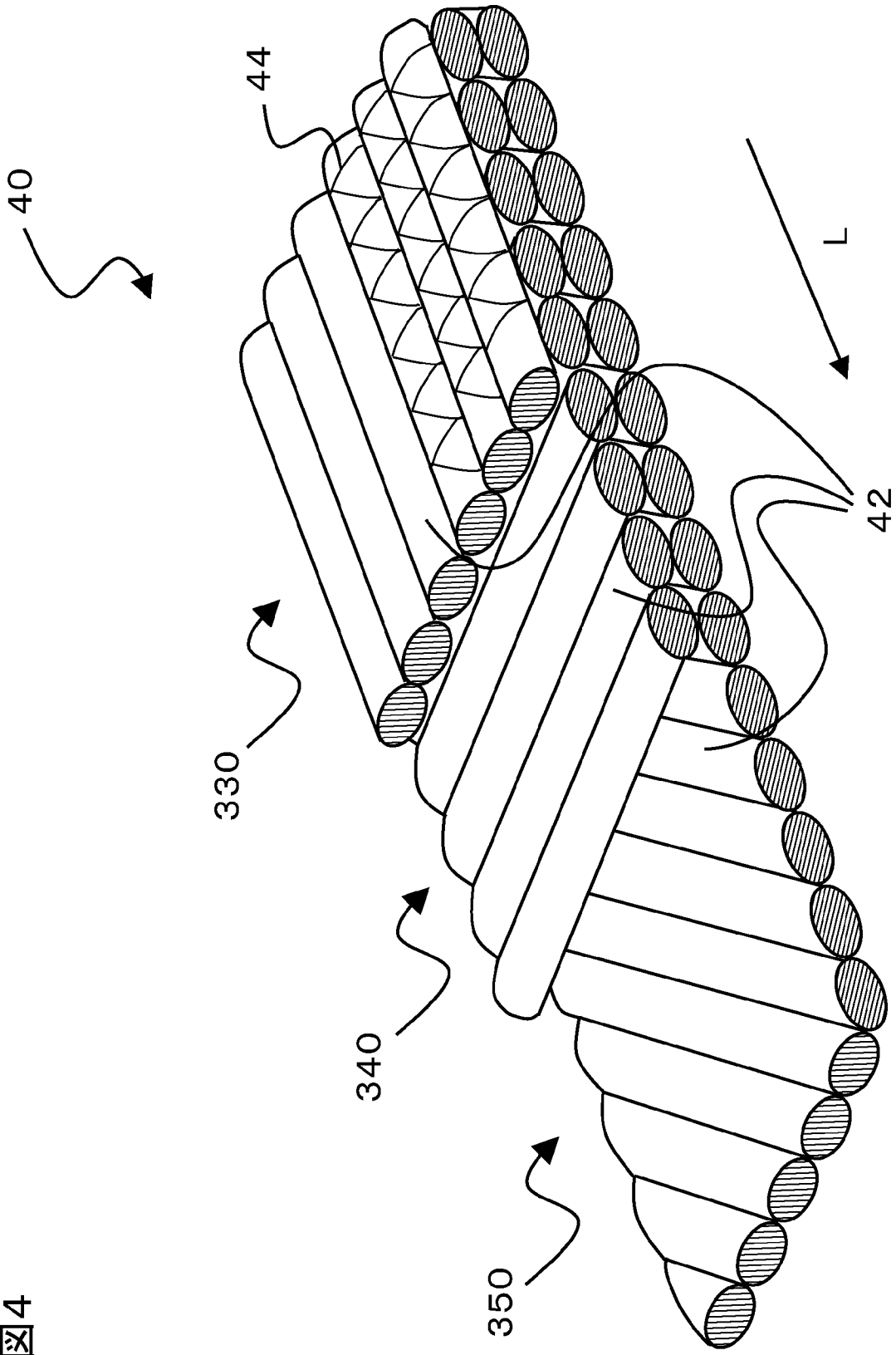


図4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 5/26</i> (2006.01)i; <i>B29B 11/16</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/09</i> (2019.01)i; <i>D04H 3/04</i> (2012.01)i FI: B32B5/26; B29B11/16; B32B7/09; D04H3/04		
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) B32B1/00-43/00; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08J5/04-5/10; C08J5/24; D04H1/00-18/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 A	WO 2021/172246 A1 (TEIJIN LIMITED) 02 September 2021 (2021-09-02) claims, paragraphs [0019], [0024], [0062], [0063], example 4	1-4, 6-18 15, 16 5
X Y A	JP 2005-313607 A (TORAY IND INC) 10 November 2005 (2005-11-10) paragraphs [0091], [0093], example 2, fig. 1	1-5, 8-10, 12, 13, 17, 18 15, 16 6, 7, 11, 14
X Y	JP 2019-99987 A (TORAY IND INC) 24 June 2019 (2019-06-24) claims, paragraphs [0017], [0040], [0041], examples 4, 5, fig. 4, 6	1-14, 17, 18 15, 16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 08 May 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/010677

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/172246	A1	02 September 2021	EP 4112794 A1 claims, paragraphs [0020], [0025], [0064], [0065], example 4 AU 2021228414 A	
JP	2005-313607	A	10 November 2005	(Family: none)	
JP	2019-99987	A	24 June 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/26(2006.01)i; B29B 11/16(2006.01)i; B32B 7/09(2019.01)i; D04H 3/04(2012.01)i FI: B32B5/26; B29B11/16; B32B7/09; D04H3/04</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B1/00-43/00; B29B11/16; B29B15/08-15/14; C08J5/04-5/10; C08J5/24; D04H1/00-18/04</p>										
<p>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</p> <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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023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 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 A	WO 2021/172246 A1（帝人株式会社）02.09.2021（2021-09-02） 請求の範囲，[0019]，[0024]，[0062]，[0063]，実施例4	1-4, 6-18 15, 16 5								
X Y A	JP 2005-313607 A（東レ株式会社）10.11.2005（2005-11-10） 【0091】，【0093】，実施例2，図1	1-5, 8-10, 12, 13, 17, 18 15, 16 6, 7, 11, 14								
X Y	JP 2019-99987 A（東レ株式会社）24.06.2019（2019-06-24） 特許請求の範囲，【0017】，【0040】，【0041】，実施例4，5， 図4，6	1-14, 17, 18 15, 16								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
08.05.2023	16.05.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 齋藤 克也 4S 9344 電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/010677

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/172246 A1	02.09.2021	EP 4112794 A1 Claims, [0020], [0025], [0064], [0065], Example 4 AU 2021228414 A	
JP 2005-313607 A	10.11.2005	(ファミリーなし)	
JP 2019-99987 A	24.06.2019	(ファミリーなし)	