

(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  
2018年11月8日(08.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/203552 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 5/00* (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017415
- (22) 国際出願日: 2018年5月1日(01.05.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-091843 2017年5月2日(02.05.2017) JP
- (71) 出願人: 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉崎 もと子(YOSHIZAKI, Motoko); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 中野 真紀子(NAKANO, Makiko); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊倉 幸広(IKURA, Yukihiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2

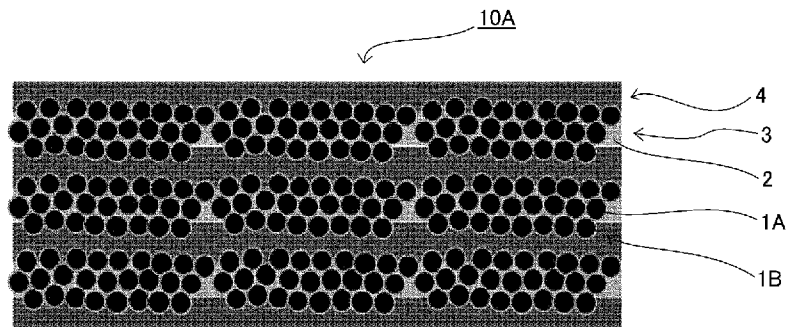
丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 廣石 治郎(HIROISHI, Jirou); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 友松 功(TOMOMATSU, Isao); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 小久保 陽介(KOKUBO, Yousuke); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 根岸 洋一郎(NEGISHI, Yoichiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人イイダアンドパートナーズ, 外(IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: LAYERED BODY INCLUDING FIBER-REINFORCED RESIN, FIBER-REINFORCED COMPOSITE RESIN MATERIAL, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 繊維強化樹脂を含む積層体、繊維強化複合樹脂材およびこれらの製造方法



(57) Abstract: The present invention is: a layered body in which a fiber-reinforced thermoplastic resin layer (1) containing fiber bundles of reinforcing fibers and a first thermoplastic resin, and a resin layer (2) containing a second thermoplastic resin are alternately layered, wherein the layered body includes a fiber-reinforced resin in which the ratio of the indentation elastic modulus  $E_{IT-B}$  of the first thermoplastic resin portion of the layered body with respect to the indentation elastic modulus  $E_{IT-C}$  of the second thermoplastic resin portion is 1.5 to 5.0; a fiber-reinforced composite resin material; and a method for manufacturing the layered body and the fiber-reinforced composite resin material.

(57) 要約: 強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層(1)と、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層(2)とが交互に積層された積層体であって、前記第二の熱可塑性樹脂部分の押し込み弾性率  $E_{IT-C}$  に対する前記積層体の前記第一の熱可塑性樹脂部分の押し込み弾性率  $E_{IT-B}$  の比が1.5以上5.0以下である、繊維強化樹脂を含む積層体、繊維強化複合樹脂材およびこれらの製造方法。

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

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

### 繊維強化樹脂を含む積層体、繊維強化複合樹脂材およびこれらの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は繊維強化樹脂を含む積層体、より具体的には自動車部材、構造材、補強材として好適な繊維強化樹脂を含む積層体に関する。また、本発明は、上記繊維強化樹脂を含む積層体に用いられる繊維強化複合樹脂材に関する。また、本発明は、上記の繊維強化樹脂を含む積層体および繊維強化複合樹脂材の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 樹脂を強化繊維で強化した複合樹脂材料（繊維強化複合樹脂材とも称す。）は、鉄やアルミニウムなどの金属に比べて軽量であり、機械強度は高い。この特性から、近年、繊維強化複合樹脂材は、航空宇宙分野、自動車、スポーツ用品、パソコン筐体などの用途に用いられている。

その中でも熱可塑性樹脂を用いた繊維強化複合樹脂材料は、リサイクル性や耐衝撃性に長けるという特徴があり、注目されている。

[0003] 例えば、特許文献1では、メルトフローレート異なる2種類の熱可塑性樹脂を用いた繊維強化複合材料が記載されている。特に、熱可塑性樹脂としてポリアミド樹脂を用いることで優れた効果が得られることが記載されている。また、特許文献2には、一方向熱可塑プリプレグの少なくとも片面に熱可塑性樹脂層を溶着させてなる複合成形品が記載されている。この複合成形品は、熱可塑性樹脂を含有する一方向熱可塑プリプレグの表面処理を必要とせず、熱可塑性樹脂を含有する他の樹脂材料との接着を容易にすることで、界面の剥離を生じさせず、複合成形品全体の高い曲げ強度を実現できるとされている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2013-189634 号公報

特許文献2：特開 2016-188290 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 近年では、自動車用衝突エネルギー吸収部品等への適用が可能な、より耐衝撃性に優れた樹脂材料の開発が望まれている。しかし、上記特許文献 1 記載の繊維強化複合材料は、必ずしも耐衝撃性が十分ではなかった。また、特許文献 2 記載の複合成形品では、耐衝撃性が未だに十分とはいえず、さらなる向上が求められている。

そこで本発明は、繊維強化複合樹脂材を積層してなり優れた耐衝撃性を示す積層体を提供することを課題とする。また本発明は、上記積層体の構成材料として好適な繊維強化複合樹脂材を提供することを課題とする。また本発明は、上記積層体および上記繊維強化複合樹脂材の製造方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた。その結果、強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含む繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも片面に、第二の熱可塑性樹脂を含む層を溶着した繊維強化複合樹脂材を調製し、得られた樹脂材同士をプレス成型等することにより積層体とし、この積層体において、第二の熱可塑性樹脂の押込み弾性率に対する第一の熱可塑性樹脂の押込み弾性率の比を特定値以上とすることにより、耐衝撃性に優れた積層体を提供できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成させるに至ったものである。

すなわち、本発明の上記課題は、以下の手段によって解決された。

[0007] < 1 >

強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層（1）と、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（2）とが交互に積層された積層体であって、前記第二の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-C}$

に対する前記積層体の前記第一の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{I-T-B}$  の比が 1.5 以上 5.0 以下である、繊維強化樹脂を含む積層体。

<2>

前記樹脂層 (2) の厚みに対する前記樹脂層 (1) の厚みの比が 2.0 ~ 6.0 である、<1>に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

<3>

積層体の繊維体積含有率に対する曲げ強度の値が  $10\text{ MPa} / \text{vol} \%$  以上である、<1>または<2>に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

<4>

前記第一の熱可塑性樹脂および前記第二の熱可塑性樹脂が、それぞれ塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、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樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂およびポリ乳酸樹脂から選択される 1 種又は 2 種以上の樹脂である、<1>~<3>のいずれか 1 項に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

[0008] <5>

前記第一の熱可塑性樹脂がグラフト変性されたポリプロピレン樹脂であって、前記第二の熱可塑性樹脂がポリプロピレン樹脂である、<4>に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

<6>

前記第一の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{I-T-B}$  が  $2500\text{ N} / \text{mm}^2$  以上  $7000\text{ N} / \text{mm}^2$  以下であり、かつ前記第二の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{I-T-C}$  が  $1500\text{ N} / \text{mm}^2$  以上  $3000\text{ N} / \text{mm}^2$  以下である、<5>に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

## &lt; 7 &gt;

シャルピー衝撃強度が  $100 \text{ kJ/m}^2$  以上  $200 \text{ kJ/m}^2$  以下である、  
< 5 > または < 6 > に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

## &lt; 8 &gt;

前記強化繊維が炭素繊維である、< 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の  
繊維強化樹脂を含む積層体。

## &lt; 9 &gt;

前記繊維強化熱可塑性樹脂層 (1) 中に有機フィラーが分散してあること  
を特徴とする < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の積層体。

## &lt; 10 &gt;

前記有機フィラーが、セルロースであることを特徴とする < 9 > に記載の  
積層体。

## &lt; 11 &gt;

前記 < 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の繊維強化樹脂を含む積層体  
の形成に用いる繊維強化複合樹脂材であって、強化繊維の繊維束と第一の熱  
可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層 (1a) の少なくとも一方  
の面に、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層 (2a) を有する繊維強化複  
合樹脂材。

## &lt; 12 &gt;

前記 < 11 > に記載の繊維強化複合樹脂材同士を溶着する工程を含む、<  
1 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

## &lt; 13 &gt;

強化繊維の繊維束を第一の熱可塑性樹脂に含浸して強化繊維の繊維束と第  
一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層を得、得られた繊維  
強化熱可塑性樹脂層の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を溶着す  
る工程を含む、< 11 > に記載の繊維強化複合樹脂材の製造方法。

**発明の効果**

[0009] 本発明の繊維強化樹脂を含む積層体は、耐衝撃性に優れる。また、本発明

の繊維強化複合樹脂材は、耐衝撃性に優れた繊維強化樹脂を含む積層体の形成に用いることができる。さらに、本発明の繊維強化樹脂を含む積層体および繊維強化複合樹脂材の製造方法は、上記性能を有する繊維強化樹脂を含む積層体および繊維強化複合樹脂材を効率良く製造することができる。また、繊維強化複合樹脂材としての繊維含有率を任意に調整でき、熱可塑性樹脂の選定によりコストを削減することもできる。

[0010] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の繊維強化樹脂を含む積層体の一態様の構造を表す模式的な縦断面図である。

[図2]比較の繊維強化樹脂を含む積層体の一態様の構造を表す模式的な縦断面図である。

[図3]本発明の繊維強化複合樹脂材の一態様の構造を表す模式的な縦断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0013] <<繊維強化樹脂を含む積層体>>

本発明の繊維強化樹脂を含む積層体（以下、単に「積層体」ともいう。）は、強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂（以下、樹脂（１）ともいう。）とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層（以下、単に「樹脂層（１）」ともいう。）と、第二の熱可塑性樹脂（以下、樹脂（２）ともいう。）を含有する樹脂層（以下、単に「樹脂層（２）」ともいう。）とが交互に積層された積層構造を有する。本発明の積層体は、積層一体化されている。

図１は、本発明の積層体の一態様の構造を示す模式的な縦断面図である。

本発明の積層体１０Ａは、図１に示すように、複数の強化繊維１Ａが所定方向に引き揃えられた繊維束１Ｂ（図１において結束状態は示さず）と、第

一の熱可塑性樹脂 2 とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層 3 と、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層 4 とが積層された積層構造を有する。

ここで、本発明の積層体 10A は、繊維強化熱可塑性樹脂層 3 および樹脂層 4 が交互に積層されている限り、何層から構成されていてもよい。また、本発明の積層体 10A の最外層は、繊維強化熱可塑性樹脂層 3 および樹脂層 4 のいずれであってもよいが、図 1 に示すように、最外層はいずれも樹脂層 4 であることがシート表面の繊維の毛羽立ちを防げる点から好ましい。

[0014] (押込み弾性率)

本発明の積層体は、第二の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-C}$  に対する第一の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-B}$  の比（以下、単に「 $E_{IT-B} / E_{IT-C}$ 」とも記載する。）が 1.5 以上 5.0 以下である。

積層体の各樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-B}$  及び  $E_{IT-C}$  は、ISO 14577 に準拠し、積層体中の繊維束の繊維方向に対して垂直方向での断面（以下、単に「繊維垂直方向断面」と称す。）を測定面とする試料を用いて測定する。

詳細は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0015] 本発明の積層体は、樹脂層（1）と、樹脂層（2）とが交互に積層された積層構造を有し、かつ、積層体の樹脂部分の押込み弾性率の比を表す  $E_{IT-B} / E_{IT-C}$  が特定の値以上であることにより、優れた耐衝撃性が得られる。これは、弾性率の低い樹脂層（2）が衝撃を吸収することにより、破壊時の樹脂亀裂を低減しているためと推定される。

[0016] これに対して、例えば、従来の CFRTTP（炭素繊維強化熱可塑性樹脂）プリプレグを用いて形成された積層体 10B は、図 2 に示すように、プリプレグ層間には樹脂層と呼べる層が存在せず、また、強化繊維 1A の繊維束 1B 間に存在する樹脂 5 とプリプレグ層間に存在する樹脂 5 とは、押込み弾性率が本発明で規定する比率を満たさない。このため、従来の CFRTTP プリプレグを用いて形成された積層体は、衝撃が加わった際の耐衝撃性が低くなっている。

[0017] 本発明の積層体において、上記  $E_{I\text{-}T\text{-}B}/E_{I\text{-}T\text{-}C}$  は、破壊時の樹脂亀裂低減の点から、1.5以上であり、1.8以上が好ましく、2.1以上がより好ましい。上限値に特に制限はないが、樹脂層（1）の弾性率が高すぎると衝撃による破壊を受けやすくなる点から、5.0以下であり、2.5以下が好ましい。

なお、積層体の各樹脂部分の押込み弾性率の具体的な値としては、積層体の加工性の点から、 $E_{I\text{-}T\text{-}B}$  が  $2500\text{ N/mm}^2$  以上であり、 $E_{I\text{-}T\text{-}C}$  が  $1500\text{ N/mm}^2$  以上であることが好ましく、 $E_{I\text{-}T\text{-}B}$  が  $3000\text{ N/mm}^2$  以上であり、 $E_{I\text{-}T\text{-}C}$  が  $1700\text{ N/mm}^2$  以上であることがより好ましく、 $E_{I\text{-}T\text{-}B}$  が  $3500\text{ N/mm}^2$  以上であり、 $E_{I\text{-}T\text{-}C}$  が  $1900\text{ N/mm}^2$  以上であることがさらに好ましく、 $E_{I\text{-}T\text{-}B}$  が  $4000\text{ N/mm}^2$  以上であり、 $E_{I\text{-}T\text{-}C}$  が  $2000\text{ N/mm}^2$  以上であることが特に好ましい。なお、上限は、 $E_{I\text{-}T\text{-}B}$  が  $7000\text{ N/mm}^2$  以下であることが好ましく、 $E_{I\text{-}T\text{-}C}$  が  $3000\text{ N/mm}^2$  以下であることが好ましい。

以下に、積層体を構成する各部材について説明する。

[0018] <繊維強化熱可塑性樹脂層（樹脂層（1））>

（強化繊維の繊維束（A））

本発明の積層体において、繊維強化熱可塑性樹脂層は強化繊維の繊維束を含有する。この繊維束は、複数の強化繊維が所定方向（好ましくは一方向）に引き揃えられている。

上記強化繊維の種類としては、特に限定されるものではなく、無機繊維、有機繊維及び金属繊維、並びにこれらの混合繊維が挙げられる。具体的には、炭素繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、タングステンカーバイド繊維、ボロン繊維、ガラス繊維、バサルト繊維、アラミド繊維、高密度ポリエチレン繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維が挙げられる。

この中でも炭素繊維は耐衝撃性に優れ、強度および弾性率にも非常に優れることから好適である。炭素繊維としては、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維およびピッチ系炭素繊維等が挙げられる。

繊維束は、繊維束を構成するフィラメント数の点から、ラージトウ、レギュラートウ等に分類される。レギュラートウはフィラメント数が24,000本以下、ラージトウはフィラメント数が40,000本以上で、それぞれ、レギュラートウは機械的性能が高いことから航空宇宙分野やスポーツ用品に用いられ、ラージトウは低価格であることから産業資材に用いられる。

繊維束としては、PAN系炭素繊維のラージトウを用いることが、コスト及び製造性並びに強度及び弾性率のバランスの観点から好ましい。

繊維束としては、一般的に、強化繊維の繊維径は5～20  $\mu\text{m}$ が適当であり、4～8  $\mu\text{m}$ が好ましく、5～7  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

炭素繊維の強度を下げる要因のひとつに繊維自体の構造欠陥が挙げられる。繊維の細い方が欠陥の生じる可能性が低いことから、繊維径が細い炭素繊維を用いることで積層体及び後述の繊維強化複合樹脂材の強度を向上させることができ、好ましい。

繊維束は、織物であっても、繊維束を一方向に配列させてシート状にした、いわゆるUD (Uni Direction) シートであってもよい。UDシートの場合は、各層の繊維配列方向が互いに交差するよう多層に積層（例えば直交方向に交互に積層）した積層体として使用することもできる。強化繊維シートとしては、例えば、多数本の強化繊維を一方向に引き揃えたシートや、平織や綾織などの二方向織物、多軸織物、不織布、マット、ニット、組紐、強化繊維を抄紙した紙などを挙げることができる。これらの中でも、強化繊維を連続繊維としてシート状に形成した、一方向引揃えシートや、二方向織物、多軸織物基材を用いると、より機械特性に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。

なお、図1及び3は、開繊された（強化繊維1Aを幅方向に薄く配設した）状態の繊維束1Bの模式断面図である。このため、図1の積層体10A及び図3の繊維強化複合樹脂材100の断面から見える繊維束1Bの断面形状は全体として矩形となっているが、繊維束1Aの断面形状はどのようなものでもよく、円形でも矩形でもよい。

## [0019] (第一の熱可塑性樹脂 (B))

本発明の積層体において、繊維強化熱可塑性樹脂層は第一の熱可塑性樹脂を含有する。

上記第一の熱可塑性樹脂としては、例えば、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂 (AS樹脂)、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂 (ABS樹脂)、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂 (ポリアミド6樹脂、ポリアミド11樹脂、ポリアミド12樹脂、ポリアミド46樹脂、ポリアミド66樹脂、ポリアミド610樹脂等)、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、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樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂及びポリ乳酸樹脂から選択される1種又は2種以上の樹脂が挙げられる。

なかでも、コストと物性 (耐酸性、耐水性、耐衝撃性、比重) との兼ね合いから、ポリアミド樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、耐衝撃性、加工温度が低い点からポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種がより好ましい。ポリアミド樹脂は吸湿性があるために長期特性に乏しいことがあり、経時変化により特性が落ちることがある。上記強化繊維との密着性に優れることが好ましく、例えば、ポリプロピレンのような極性の強い官能基を持たない樹脂を使用する場合には、上記強化繊維との接着性を向上させ、積層体としてのより高い強度を得る点から、グラフト変性が施されていることが好ましい。

上記グラフト変性が施された樹脂としては、常用されているグラフト変性樹脂を用いることができる。たとえば、変性のないPP樹脂の末端等の位置に、特定の極性の強い官能基を有する樹脂をグラフト変性樹脂とする。グラ

フト変性に用いる官能基としてより具体的には、不飽和カルボン酸またはその無水物などの酸誘導体やエポキシ基を有する物質を用いることができる。具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-無水ジカルボン酸、あるいは酸アミドなど酸エステルなどの誘導体、そのほかにはエポキシ基を有する物質や、アクリル基を有する材料が挙げられる。中でも、無水マレイン酸または無水イタコン酸、グリシジルメタクリレート（GMA）が挙げられる。本発明においては、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが好ましく用いられる。

[0020] 上記第一の熱可塑性樹脂が共重合体である場合、ランダム、ブロック等いずれの重合体であってもよい。

上記第一の熱可塑性樹脂は、高分子量であることが好ましく、具体的には、質量平均分子量が50,000～200,000であることが好ましい。質量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography：GPC）の測定値（ポリスチレン換算）である。たとえば、無水マレイン酸変性PP樹脂の分子量を測定する場合には、o-ジクロロベンゼンに溶解させた酸変性ポリプロピレンを高温GPC（東ソー製、商品名：HLC-8220）で、溶離液にo-ジクロロベンゼンを用いて、145℃で測定する。

繊維強化熱可塑性樹脂層中、第一の熱可塑性樹脂の含有量は特に制限されないが、10～45質量％が好ましく、20～35質量％がより好ましい。

[0021] （層中の繊維束の方向）

本発明の積層体において、複数の繊維強化熱可塑性樹脂層中に存在する繊維束は、互いに同一方向となるように積層されていてもよく、異なる方向となるように積層されていてもよい。

[0022] （有機フィラー）

繊維強化熱可塑性樹脂層（樹脂層（1））中には有機フィラーが分散して

あってもよい。繊維強化熱可塑性樹脂層中に有機フィラーが分散してあることにより、積層体の耐衝撃性に有利となる。

有機フィラーは、有機化合物からなる繊維状もしくは粒子状のもので、有機化合物としては、セルロース、尿素ホルマリン樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、リグニン、石油樹脂、アミノ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂これらの共重合体等からなる群より適宜選択しうる。これらは1種類を単独または2種類以上を組み合わせ使用される。

このうち、セルロースが好ましい。

有機フィラーとしては、後述する繊維強化複合樹脂材または積層体を製造する際の溶着の加工温度で分解しないものであることが好ましい。即ち、第一の熱可塑性樹脂を含浸した強化繊維の繊維束の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を溶着するときや、強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層を有する、複数の繊維強化複合樹脂材（プリプレグ）同士を溶着するときの加工温度で分解しないものであることが好ましい。融着するときの加工温度で分解しないものであることで、繊維強化熱可塑性樹脂層中で溶解することなく補強効果を発揮し、繊維強化樹脂を含む積層体の衝撃強度に有利となる。

例えば、第一の熱可塑性樹脂がグラフト変性されたポリプロピレン樹脂、前記第二の熱可塑性樹脂がポリプロピレン樹脂である場合等、第一および第二の熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合は、有機フィラーとしては、120℃以下で分解しないものであることが好ましい。有機フィラーが120℃以下で分解しないものであることで、ポリプロピレン系樹脂である熱可塑性樹脂中で溶解することなく補強効果を発揮し、繊維強化樹脂を含む積層体の衝撃強度に有利にはたらく。

有機フィラーとして好ましく使用されるセルロースは、繊維状のセルロースであり、植物繊維のセルロースが好ましく、特に、微細な植物繊維状のセルロース（粉状パルプ）が好ましい。パルプは、紙の原料ともなるもので、化学的に見ると、その主成分はセルロースである。

植物繊維のセルロースは、特に限定されるものではないが、例えば、木材、竹、麻、ジュート、ケナフなどの植物に由来のものが挙げられるが、木材もしくは木材由来のものが好ましく、クラフトパルプが特に好ましい。なお、クラフトパルプは、木材もしくは植物原料から、苛性ソーダなどの化学処理によって、リグニン・ヘミセルロースを除去し、純粋に近いセルロースを取り出したパルプの総称である。

植物繊維のセルロースは、30～40分子が束となり、直径約3 nm、長さは数百 nm から数十  $\mu$  m の超極細幅で高結晶性のミクロフィブリルを形成し、これらが軟質な非結晶部を介しながら束となった構造を形成している。原料として使用する粉末状セルロース（粉状パルプ）は、この束状の集合体である。

なお、ミクロフィブリルは、構成するセルロース分子鎖が伸びきり鎖結晶となっていることにより、極めて弾性率が高く、理想的には140 GPa程度の弾性率を有すると言われている。また、セルロースの弾性率は、線径が小さくなるに従い上昇していくことが知られている。従って、繊維強化樹脂を含む積層体の性能を向上するためには、熱可塑性合成樹脂中に分散しているセルロースが細径化・微細化しているほど効果的である。

微細化されたセルロースとしては、棒状繊維のセルロースが好ましい。

短辺長（直径）は2  $\mu$  m以下が好ましく、1 nm～2  $\mu$  mがより好ましく、3 nm～1  $\mu$  mがより好ましく、3 nm～0.5  $\mu$  mがさらに好ましく、4～300 nmが特に好ましい。一方、長辺長（長さ）は、0.03～500  $\mu$  mが好ましく、0.05～200  $\mu$  mがより好ましい。アスペクト比は5以上が好ましく、10～1000がより好ましい。なお、アスペクト比は平均長さを平均繊維径で割った値である。

また、本発明では、微細化されたセルロースは、含有するセルロース繊維の15質量%以上が短辺長 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。短辺長 $2\mu\text{m}$ 以下のセルロース繊維の含有量は20質量%以上がより好ましく、25質量%以上がさらに好ましい。

セルロースは変性されていてもよく、酸変性セルロースでもセルロース骨格の一部に官能基を導入して修飾したセルロースでも構わない。

酸変性セルロースは、例えば、 $\beta$ -グルコース骨格の水酸基を有する6位の炭素原子から構成される $-\text{CH}_2\text{OH}$ をN-オキシル化合物で $-\text{COOH}$ に酸化されたセルロースが挙げられる。

一方、セルロースを修飾する基としては、アルキル基、アシル基、アシルアミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、アリールオキシ基、シリル基、カルボキシ基等の官能基が挙げられる。最も一般的には、 $\beta$ -グルコース骨格の2位、3位、6位に置換する水酸基のいずれかをカルボキシメチル化するものである。

また、化学的に結合させなくても、修飾する化合物がセルロースに物理的に吸着する形でセルロースを修飾してもよい。物理的に吸着する化合物としては界面活性剤等が挙げられ、アニオン性、カチオン性、ノニオン性いずれを用いてもよいが、カチオン性の界面活性剤を用いることが好ましい。

繊維強化熱可塑性樹脂層中の有機フィラーの体積含有率は、0.001～25%が好ましく、0.005～10%がより好ましく、0.01～5%がさらに好ましい。

有機フィラーの体積含有率が低すぎると耐衝撃性の向上効果が見られなくなり、有機フィラーの濃度が高すぎると樹脂への分散性が悪くなり、耐衝撃性を損ねることがある。

[0023] <第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（樹脂層（2））>

（第二の熱可塑性樹脂（C））

本発明の積層体において、樹脂層に含有される第二の熱可塑性樹脂としては、特に制限なく、具体的には、上記第一の熱可塑性樹脂で挙げた樹脂が挙

げられる。物性（強度、弾性率、耐衝撃性）の点から、未変性の樹脂であることが好ましい。

第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層中、第二の熱可塑性樹脂の含有量は特に制限されないが、50～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましい。

[0024] ＜積層体の構成＞

本発明の積層体は、本発明の繊維強化複合樹脂材を複数枚重ね、熱プレスなどの工程を経て、所望の厚みまで積層一体化したものである。

積層体の形状については、部材などにより異なり、これに限定されるものではないが、トレイ形状や円柱形状などが挙げられる。所望の部材の形状に合わせてリブなどの凹凸を含むような複雑な3次元構造とすることも可能である。

[0025] （第一の熱可塑性樹脂と第二の熱可塑性樹脂の組合せ）

第一の熱可塑性樹脂と第二の熱可塑性樹脂の組合せとしては、第一の熱可塑性樹脂と接する第二の熱可塑性樹脂が、相溶性の良い樹脂であることが好ましく、同じ種類の樹脂であることがより好ましい。熱可塑性樹脂同士の接着性が良く、層間密着性に優れるため、積層体としての強度にも優れるからである。相溶性の良い樹脂の組合せとして、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、酸変性ポリプロピレン樹脂（例えば、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂）、酸変性ポリエチレン樹脂、及びポリオレフィンエラストマーの組合せが挙げられる。また、「同じ種類の樹脂」とは、高分子主鎖を形成する炭素骨格の繰り返し単位での化学構造が互いに同じであることを意味する。「同じ種類の樹脂」の組合せとして、ポリプロピレン樹脂とポリプロピレン樹脂の組合せ、ポリプロピレン樹脂と酸変性ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂とポリエチレン樹脂の組合せ、ポリエチレン樹脂と酸変性ポリエチレン樹脂の組合せが挙げられる。

層同士の接着性や積層時の加工性の点から、第一の熱可塑性樹脂及び第二の熱可塑性樹脂がいずれもポリプロピレン樹脂であることがより好ましく、

繊維と樹脂の接着性の点から、第一の熱可塑性樹脂がグラフト変性されたポリプロピレン樹脂であって、第二の熱可塑性樹脂がポリプロピレン樹脂であることがさらに好ましい。

[0026] (各層の厚み)

本発明の積層体においては、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層の厚み（以下、単に「 $S_C$ 」とも記載する。）に対する繊維強化熱可塑性樹脂層の厚み（以下、単に「 $S_A$ 」とも記載する。）の比（ $S_A/S_C$ ）は、曲げ強度と耐衝撃性（樹脂層（2）による衝撃吸収性）の点から、2.0～7.0が好ましい。2.0未満であると曲げ強度が得られにくくなり、7.0を超えると耐衝撃性が得られにくくなる。2.0～6.0がより好ましく、3.0～5.0がさらに好ましい。

上記 $S_A$ 及び $S_C$ は、積層体中に複数存在する各層の厚みの平均値である。なお、詳細は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

上記 $S_A$ は、特に制限されるものではないが、50～300  $\mu\text{m}$ が好ましく、150～250  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

上記 $S_C$ は、本発明の積層体が積層構造を有し、優れた耐衝撃性を示す点からは、20～150  $\mu\text{m}$ が好ましく、50～150  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

本発明においては、隣接する第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層と繊維強化熱可塑性樹脂層のいずれにおいても、層の厚みの比が上記 $S_A/S_C$ の比を満たすことが好ましく、複数存在する、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層および繊維強化熱可塑性樹脂層の全てにおいて、層の厚みの比が上記 $S_A/S_C$ の比を満たすことがより好ましい。

また、複数存在する、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層および繊維強化熱可塑性樹脂層のいずれにおいても、層の厚みが上記 $S_A$ 、 $S_C$ で記載する厚みを満たすことが好ましい。

[0027] (曲げ強度)

本発明の積層体の曲げ強度は、250MPa以上が好ましく、350MPa以上がより好ましく、500MPa以上がさらに好ましい。実際的な上限値は、1200MPa以下である。上記範囲の曲げ強度を有することで、積層体の強度と剛性に優れる。このような積層体は、強度が求められる用途において容易に破壊されず、信頼性に優れる。特に、積層体のサイズが大きい場合には、自重によるたわみが発生しにくくなり、強度に優れた積層体とすることができる。

積層体の曲げ強度は、JIS K7074に準拠し、繊維束に対して、曲げ強度が最大となるように曲げて試験を行い測定する。

詳細は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0028] (繊維体積含有率)

本発明の積層体の繊維体積含有率は、25vol%以上が好ましく、35vol%以上がより好ましく、45vol%以上がさらに好ましい。実際的な上限値は、70vol%以下である。なお、vol%は体積%を意味する。上記範囲の繊維体積含有率を有することで、前述の曲げ強度と耐衝撃性を所定の範囲に両立することができる。

積層体の繊維体積含有率は、JIS K7075に準拠し、積層体中の強化繊維の含有率を測定する。なお、強化繊維は、本発明の効果を奏する限り、不均一に存在していてもよく、均一に存在していることが好ましい。

詳細は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0029] (曲げ強度／繊維体積含有率)

上記繊維束の方向が同一方向に揃えられた本発明の積層体においては、上記繊維体積含有率に対する上記曲げ強度の値は、材料コストと強度の費用対効果の点から、10MPa／vol%以上が好ましく、12MPa／vol%以上がより好ましく、15MPa／vol%以上がさらに好ましく、17MPa／vol%以上が特に好ましい。

一般的に、繊維含有率が高くなると強度や弾性率が高くなるが、樹脂と炭素繊維間の密着性に劣る場合には炭素繊維の含有率が高いにも関わらず高い

曲げ強度を得られないことがある。つまり、コストを抑えつつ所望の曲げ強度と耐衝撃性を満たし、かつ、炭素繊維と樹脂（１）の密着性が良好であるといえるためには、前述繊維体積含有率に対する曲げ強度の値を満たすことが好ましい。

また、本発明の積層体は繊維強化熱可塑性樹脂層間に樹脂層が挟まることで、同じ繊維含有率を有し繊維が均一分散した繊維強化樹脂と比較した場合に、繊維強化熱可塑性樹脂層中の繊維の密度が高くなる。そのため、均一分散体よりも積層体の方が曲げ強度が高くなりやすい。

[0030] （シャルピー衝撃強度）

シャルピー衝撃強度は、 $85 \text{ kJ/m}^2$ 以上が好ましく、 $90 \text{ kJ/m}^2$ 以上がより好ましく、 $100 \text{ kJ/m}^2$ 以上がさらに好ましい。シャルピー衝撃強度が小さすぎる場合には、自動車用衝突エネルギー吸収部品等への適用のためには耐衝撃性が不十分である。なお、シャルピー衝撃強度が低い場合、樹脂（１）－炭素繊維間もしくは、樹脂（１）層－樹脂（２）層間の界面密着力弱く、破壊が起こりやすくなっている可能性がある。その一例として、繊維垂直方向断面の観察による繊維層の割合と、積層体の繊維含有率から算出された繊維層中の繊維密度が高すぎると、耐衝撃性に劣ることがある。また、耐衝撃性と曲げ強度は相反する傾向があるため、シャルピー衝撃強度が大きすぎる場合には、曲げ強度に劣ることがある。従ってシャルピー衝撃強度の上限は、 $200 \text{ kJ/m}^2$ 以下が好ましく、特に $150 \text{ kJ/m}^2$ 以下が望ましい。

積層体のシャルピー衝撃強度は、JIS K7077に準拠し、積層体中の繊維束の繊維方向に対して垂直方向で試験を行い測定する。詳細は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0031] <<繊維強化複合樹脂材>>

本発明の繊維強化複合樹脂材は、強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を含む樹脂層を有する。本発明の繊維強化複合樹脂材は、積層一体

化されている。

図3は、本発明の繊維強化複合樹脂材の一態様の構造を示す模式的な縦断面図である。

本発明の繊維強化複合樹脂材100は、図3に示すように、複数の強化繊維1Aが所定方向に引き揃えられた繊維束1B（図3において結束状態は示さず）と、第一の熱可塑性樹脂2とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層3の両面に、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層4が積層された積層構造を有する。なお、繊維強化熱可塑性樹脂層3の片面のみに、第二の熱可塑性樹脂を含む樹脂層4が積層された構造であってもよい。

[0032] 強化繊維の繊維束、第一の熱可塑性樹脂、第二の熱可塑性樹脂、繊維強化熱可塑性樹脂層、第二の熱可塑性樹脂を含む樹脂層については、以下で記載する事項以外については、上記積層体における各記載を好ましく適用することができる。

[0033] 繊維強化複合樹脂材の厚みは、特に制限されるものではないが、繊維束のフィラメント径やフィラメント数によるが、0.05～1mmが好ましい。繊維強化複合樹脂材が薄すぎると1枚当たりが非常に軽く、周囲からの風などにより、ヨレや折れが発生することがありハンドリングが難しく、均一な積層体を得ることが困難となることがある。繊維強化複合樹脂材が厚すぎると、樹脂層（2）から、繊維強化複合樹脂材をはさんで隣の樹脂層（2）までの距離が長くなるため、樹脂層（2）を入れる効果が得にくくなる。複合材料の厚さは、より好ましくは0.1～0.5mmであり、さらに好ましくは0.15～0.3mmである。

繊維強化複合樹脂材の繊維軸方向に対する断面形状はどのようなものでもよく、円形でも矩形でもよい。

[0034] <<強化繊維熱可塑性複合材料の製造方法>>

本発明の強化繊維熱可塑性複合材料の製造方法は、第一の熱可塑性樹脂を含浸した強化繊維の繊維束の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を溶着する工程を含む。

以下に、詳細を記載する。

[0035] <第一の熱可塑性樹脂を含浸した強化繊維の繊維束>

第一の熱可塑性樹脂を含浸した強化繊維の繊維束（以下、「繊維強化材料」とも称す。）は、その形状は特に制限されず、テープ状、シート状（UDシート、不織布、織物、編物）が挙げられるが、シート状であることが、第二の熱可塑性樹脂を溶着する観点から好ましい。

上記繊維強化材料は、常法により得ることができる。強化繊維の繊維束への第一の熱可塑性樹脂（以下、単に「第一樹脂」とも称す。）を含浸方法としては、第一樹脂を加熱溶融して、抄造した強化繊維に含浸させる方法（溶融合浸法）、溶融合浸法にフィルム状の第一樹脂を用いる方法（圧入法）、粉末状の第一樹脂を流動床法や懸濁法によって抄造した強化繊維に塗布・融着させる方法（パウダー法）、第一樹脂を溶液化し、抄造した強化繊維に含浸後溶媒を除去する方法（溶液含浸法）、第一樹脂を水中に分散させたエマルションの形態で強化繊維間に含浸させる方法（エマルション法）等が挙げられ、中でも圧入法、エマルション法が好ましく、高い含浸性により炭素繊維と樹脂層（1）を均一にするためには、エマルション法により得ることがより好ましい。

具体的なエマルション法としては、以下の態様が好ましく挙げられる。

[0036] （エマルション法）

複数の強化繊維が所定方向に引き揃えられた繊維束を、第一樹脂のエマルション（以下、単に「エマルション」とも称す。）に浸漬し（工程1）、

浸漬後の繊維束を分散媒の沸点以上の温度かつ第一樹脂の融点+80℃以下で加熱する（工程2）。

工程1を行うことにより、第一樹脂のエマルション中に繊維束を浸漬し、繊維束中にエマルションを含浸させる。ポリプロピレン（比重0.9）等の水より軽い第一樹脂をサスペンションとした場合には、水中において均一な分散状態を長時間維持することが非常に難しいと考えられる。これに対し、エマルションとすることにより、均一な分散状態を安定的に得られ、ポリプ

ロピレン等の水より軽い第一樹脂についても繊維束に含浸させることができると考えられる。

工程2を行うことにより、第一樹脂のエマルション中に含まれる分散媒である水を揮発させ乾燥する。

工程1において、繊維束を複数使用することにより、幅の広い繊維強化材料とすることもできる。

工程1において、繊維束は開繊してもしなくてもよいが、開繊しないことが好ましい。

工程1における、含浸時間は1～5分間であることが好ましい。

工程1は、繊維束中に含まれる第一樹脂の量を調整するための絞り工程を含んでいてもよい。

工程1において、第一樹脂のエマルションは、上記含浸後または上記調整後の、繊維束の100gに対する第一樹脂の量が、60～140gとなるように含浸することが好ましい。

工程2の乾燥手段としては熱風循環式恒温槽や加熱炉、真空乾燥機やプレス機や加熱ロールなどが挙げられるが、繊維自体のヨレを防止するために、繊維にかかる力を調節できるラボプレスを用いることが好ましい。

また、乾燥温度は水の沸点以上である100℃以上、エマルション中に含まれる第一樹脂の融点 $T_m$ よりも80℃高い温度以下に設定することが好ましい。100℃未満で乾燥した場合には、水の蒸発に時間が掛り、製造コストが高くなることがある。また、融点 $T_m + 80℃$ よりも高い温度で乾燥した場合には、エマルション中に含まれる第一樹脂の劣化（分解）による分子量低下が起こり、積層体の強度が不足したり、曲げ強度の変動係数が大きくなり製品の均一性が不足したりする場合がある。また、乾燥温度は、第一樹脂の融点 $T_m$ 以上であることがより好ましく、第一樹脂が少なくとも部分的に熔融することが好ましい。

エマルション中に含まれる第一樹脂の融点 $T_m$ は、これに限られないが、エマルションを乾燥し残った残渣から、示差走査熱量測定により決めることが

できる。より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。

工程 2 により得られる繊維強化材料において、第一樹脂の含有量は 10～40 質量%が好ましい。

[0037] 本発明において、強化繊維とエマルション中の第一樹脂の接着力をより高めるためには、強化繊維に付着している繊維の集束剤、油剤、糊剤等を、エマルション含浸前に除去しておくことができる。また、必要な場合には、事前に強化繊維の開繊処理や、電解や薬品による表面処理を行っていてもよい。

[0038] (第一樹脂のエマルション)

上記エマルション法で用いられる第一樹脂のエマルションは、分散媒と第一樹脂とを含んでいればよい。

上記第一樹脂のエマルションは、非水溶性の第一樹脂からなる微粒子が分散媒中に安定分散した状態にある。すなわち、このエマルションは、水相（分散媒）を連続相とし、第一樹脂粒子を分散相とする形態である。このエマルションを、繊維束に含浸させ、上記工程 2 で加熱工程に付することにより、エマルション中の分散媒が揮発して、繊維束と第一樹脂との繊維強化材料を得ることができる。

上記第一樹脂微粒子の平均粒径は、50～500 nm が好ましく、100～300 nm がより好ましい。平均粒径は、第一樹脂微粒子をアルコールや水で分散させて、レーザ回折式粒子径分布測定装置等の光学式粒径測定器によって求められる。

エマルションは、塩基性物質を含有することが好ましい。エマルションは、また、高分子分散剤、乳化剤などを含んでいてもよい。

また、エマルションは、繊維強化材料、強化繊維熱可塑性複合材料および積層体の製造過程において、これらの材料から、加熱により取り除くことが可能な物質を添加剤として含有していてもよい。添加剤は、出来上がった積層体中からは、極力取り除かれていることが好ましい。

上記第一樹脂のエマルションの好ましい態様は、ポリプロピレンエマルションである。

[0039] (分散媒)

分散媒としては水もしくは水性媒体（以下、これらを併せて「水性媒体」という）を用いることが好ましい。

特開2008-44999号公報に記載のサスペンション法においては、サスペンションの加熱・乾燥時や、サスペンションと強化繊維の付着効率や均一性を増すための通電処理の際に有機溶媒が揮発することがある。これに対し、分散媒として水を用いることで、作業者の安全のための環境の整備や維持のためのコストを抑制することができる。

また、水性媒体と第一の樹脂（例えばポリプロピレン）との親和性を向上させるために、分散媒は少量の親水性有機溶剤を含有していてもよい。分散媒中に親水性有機溶剤が存在すると、強化繊維と第一の樹脂の結合を妨げることが懸念されるため、親水性有機溶剤の含有量は少ない方が好ましい。

[0040] (塩基性物質)

エマルションの作製には、乳化促進や中和のため、塩基性物質を使用することが好ましい。塩基性物質としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、有機アミン化合物などのアミン類などが挙げられる。有機アミン化合物としては、たとえば、トリエチルアミン、N，N-ジメチルエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等を挙げることができる。これらは混合して用いてもよい。塩基性物質は、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および有機アミン化合物であり、水酸化カリウム、トリエチルアミン、およびN，N-ジメチルエタノールアミンが特に好まし

い。

[0041] (高分子分散剤)

高分子分散剤としては、水性媒体と親和性の高い高分子分散剤が好ましい。このような高分子分散剤としては界面活性剤、たとえばポリエチレンオキシドやポリエチレングリコールに代表されるアルキレンオキシドの重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体および／またはスチレンーマレイン酸共重合体のエステルが挙げられる。これらは１種のみを用いても、２種以上を併用してもよい。

[0042] (乳化剤)

乳化剤としては、脂肪酸、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤およびカチオン界面活性剤等（ただし、上記塩基性物質を除く）が挙げられる。これらは１種のみを用いて、２種以上を併用してもよい。また、乳化剤がエマルション中に存在すると、積層体とした時に強度や弾性率を低下させることがあるため、乳化剤はエマルション中に含まれない方が好ましい場合がある。

[0043] (第一樹脂のエマルションの作製方法)

上記第一樹脂のエマルションは、常法により調製することができる。例えば、特許第３４０１０８８号や特許第４５９４２３１号に記載のように、第一樹脂と高分子分散剤、乳化剤と水などを加えて加熱攪拌し、その後冷却することで調製することができる。

上記第一樹脂のエマルションは、常法により調製することができる。例えば、特許第３４０１０８８号や特許第４５９４２３１号に記載のように、第一樹脂に、高分子分散剤、乳化剤、水性媒体などを加えて加熱攪拌し、その後冷却することで調製することができる。

第一樹脂のエマルション１００質量％中の、第一樹脂の含有量は５～５０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましく、２０～３５質量％が特に好ましい。第一樹脂の含有量が５～５０質量％であると、強化繊維間の隙間への第一樹脂の含浸性をより向上でき、第一樹脂の強化繊維への付着量

を好適な量とできる。

加熱温度は、第一樹脂の融点  $T_m \sim T_m + 80^\circ\text{C}$  が好ましく、第一樹脂の融点  $T_m \sim T_m + 50^\circ\text{C}$  がより好ましい。

[0044] (エマルションの分析方法)

前述のようにエマルションを用いる場合には、通常、繊維強化材料中に高分子分散剤や乳化剤、塩基性物質などが含有されることになる。そのため、繊維強化材料の作製にエマルションを用いた場合には、繊維強化材料中の樹脂成分（ここでは、強化繊維以外の成分をいう）としてエマルションに含まれる第一樹脂や高分子分散剤や乳化剤、塩基性物質由来の成分が含まれることになる。つまり、積層体や強化繊維熱可塑性複合材料中の樹脂成分を分析し、第一樹脂に加えて高分子分散剤や乳化剤由来、塩基性物質の成分などが確認された場合には第一樹脂のエマルションを使用したと判断することができる。以下に、具体的な分析方法の記載を行うが、積層体や強化繊維熱可塑性複合材料にエマルションを使用しているかどうかを判断する方法としては以下に限定されるものではない。

[0045] ・分析方法 1

積層体もしくは強化繊維熱可塑性複合材料を繊維垂直方向断面で切り出し、エポキシ樹脂に埋め込み研磨した後に、イオンミリングで表面研磨する。その断面をEPMA (Electron Probe MicroAnalyser) (日本電子、JXA-8230) にて元素マッピングを行うと、繊維の周囲の樹脂部分から、エマルションのpH調整に使われる水酸化カリウム (KOH) 由来のK元素または水酸化ナトリウム (NaOH) 由来のNa元素が検出される。

・分析方法 2

積層体もしくは強化繊維熱可塑性複合材料を繊維垂直方向断面で切り出し、GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) (日本電子、JMS-Q1050GC) にて  $300^\circ\text{C}$  において10分間加熱した際の揮発成分を分析する。この分析によって、エ

マルションの分散安定剤に使われるアンモニアまたは有機アミン化合物（たとえば、ジメチルアミノエタノール）を検出することができる。

[0046] 〈界面活性剤量〉

強化繊維熱可塑性複合材料は、上述の界面活性剤を含有しないことが好ましい。界面活性剤としては、上述の高分子分散剤および乳化剤の例として挙げた界面活性剤が挙げられる。ここで、「界面活性剤を含有しない」とは、強化繊維熱可塑性複合材料 100 質量%中に、界面活性剤の含有量が 0.5 質量%以下であることをいう。界面活性剤の含有量は、一般的な質量分析方法、たとえば核磁気共鳴（NMR）法やガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）法により測定、または含浸前のエマルション中の第一樹脂の含有量および、第二樹脂の熱可塑性樹脂の溶着量から求めることができる。

強化繊維熱可塑性複合材料中の界面活性剤の量は、エマルション中の界面活性剤の含有量を調整すること（低減すること）、または、強化繊維材料、強化繊維熱可塑性複合材料の調製時に、加熱することにより上記範囲とすることができる。

[0047] 〈第二の熱可塑性樹脂の溶着〉

本発明においては、強化繊維材料への第二の熱可塑性樹脂（以下、単位「第二樹脂」とも称す。）の溶着工程により、強化繊維材料と第二の熱可塑性樹脂とが積層一体化した繊維強化複合樹脂材が得られる。

上記の第二樹脂の溶着は、常法により行うことができる。例えば、熱プレス成形、熱ラミネート法、テーププレースメント法やそのほかにも炭素繊維の成形に用いられるオートクレーブ法やフィラメントワインディング法などの一般的な方法や、熱可塑性樹脂の成形に関わる真空成型やマッチモールド成型など一般的な成形方法をとることができる。本発明においては、熱プレス成形が好ましい。

熱プレス成形においては、上記繊維強化材料の少なくとも一方の面に、第二樹脂のフィルムを積層し、中空状スペーサー中や雄雌の関係にある金型の間に適宜配置し、所定の温度で予熱ののちに圧縮成型する態様が好ましい。

熱プレスの条件は、第二樹脂が溶着する限り特に制限されないが、例えば、ポリプロピレン樹脂の場合には160～220℃、5～100MPaの条件下、0.5～10分加圧することが好ましい。熱プレス温度が低すぎると、所定の時間内で均一な積層体を得られないことがあり、熱プレス温度が高すぎる場合には、熱プレスの時間内にポリプロピレン樹脂が熱劣化して、所望の曲げ強度を得られないことがある。熱プレス温度に関しては、用いる樹脂の融点以上の温度で行うことが好ましく、さらには樹脂層(1)と(2)間の溶着性の観点から、樹脂(1)と樹脂(2)の中でそれぞれの融点のうち、高い方の融点以上の温度で行われることが好ましい。また、融点+80℃よりも高い温度で溶着した場合には、樹脂の劣化(分解)による分子量低下が起こり、積層体の強度が不足したり、曲げ強度の変動係数が大きくなり積層体の均一性が不足したりする場合がある。

上記工程により、繊維強化材料の少なくとも一方の面に第二樹脂のフィルムが積層一体化された、本発明の繊維強化複合樹脂材(以下、単に「プリプレグ」とも称す。)を得ることができる。

#### [0048] <<積層体の製造方法>>

本発明の積層体の製造方法は、強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層を有する、複数の繊維強化複合樹脂材(プリプレグ)同士を溶着する工程を含む。この溶着工程により、複数のプリプレグが積層一体化した積層体を得られる。

具体的には、上記で作製したプリプレグを、繊維強化材料と第二樹脂層とが交互になるよう複数重ねる。繊維強化材料の一方の面に第二樹脂層を有する場合には異なるプリプレグの繊維強化材料と第二樹脂層とを溶着する。また、繊維強化材料の両方の面に第二樹脂層を有する場合には異なるプリプレグの第二樹脂層同士を溶着する。このようにして、本発明の積層体を作製することができる。

溶着工程は、上記第二の熱可塑性樹脂の溶着において記載した態様が、好

ましく適用される。

複数のプリプレグを積層、溶着する際には、全てのプリプレグを同時に溶着してもよく、複数回にわけて溶着を行ってもよい。

また、積層体を作製する際には、繊維強化熱可塑性樹脂層の繊維方向を一方方向に揃えて積層してもよく、最外層の繊維の方向を0度としたときに45度ずらして積層、もしくは直交するように積層してもよい。

なお、プリプレグを積層して成形した時に、樹脂分がオーバーフローして、プリプレグより積層体の方が相対的に高い繊維体積含有率となることがある。

## 実施例

[0049] 以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0050] [評価・測定方法]

### (1) 曲げ試験

上記の製造方法で厚さ2mmに成形した積層体から幅（横）15mm×縦100mmの試験片を切り出した。この試験片に対して、万能材料試験機（インストロンジャパン カンパニイリミテッド社製、商品名：インストロン5567）を用いて3点曲げ試験を行った。支点間距離は80mmとし、曲げ速度は5mm/minとした。そのときに、最大荷重となる点の荷重を読み出し、JIS K7074に従い曲げ強度を算出した。なお、5個の試験片の結果の算術平均を、曲げ強度とした。

[0051] (2) 繊維体積含有率

空洞率および繊維体積含有率（Vf）は、得られた積層体に対してJIS K 7075（炭素繊維強化プラスチックの繊維含有率および空洞率試験方法）の燃焼法に準じて測定した。

[0052] (3) 耐衝撃性試験（シャルピー衝撃試験）

上記の製造方法で厚さ2mmに成形した積層体から幅（横）10mm×縦80mmの試験片を切り出した。この試験片にノッチは入れず、板の面に垂

直な方向（積層体の繊維方向に垂直な方向から）から、デジタル衝撃試験機（安田精機製作所製、商品名：NO. 258-D）で3 Jのハンマーでフラットワイズ衝撃を与えて、シャルピー衝撃試験を行った。試験は室温で行い、支点間距離は60 mmとし、JIS K7077に従いシャルピー衝撃強度を算出した。なお、5個の試験片の結果の算術平均を、シャルピー衝撃強度とした。

[0053] (4) ナノインデントーによる押込み弾性率の測定

積層体を精密低速切断機（BUHKE R社製、商品名：ISOMET 11-1180）により、強化繊維の繊維束（A）の繊維方向に対して垂直な方向で切断し、繊維方向の幅10 mmの試料を切り出した。それをエポキシ樹脂に埋め込み、繊維垂直方向断面を研磨し、測定用試料とした。

得られた測定用試料について、ナノインデントー（エリオニクス社製、商品名：ENT-2100）を用い、繊維垂直方向断面を測定面とし、以下の条件により、第一の熱可塑性樹脂（B）部分と第二の熱可塑性樹脂（C）部分における押込み弾性率をそれぞれ10点ずつ測定し、その平均を押込み弾性率とした。なお、積層体の断面における第一の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率 $E_{I-T-B}$ は、測定装置付属の光学顕微鏡により、繊維強化熱可塑性樹脂層のうち第一の熱可塑性樹脂の部分を選択して測定した値である。

（測定条件）

温度：常温（25℃）

圧子：稜間角65.03°の三角錐圧子（Berkovich圧子）

測定モード：負荷－除荷試験

最大荷重：1 mN

最大荷重に達した時の保持時間：1000 m秒

荷重速度、除荷速度：0.1 mN/sec

[0054] (5) 各層の厚み

積層体を精密低速切断機（BUHKE R社製、商品名：ISOMET 11-1180）により、強化繊維の繊維束（A）の繊維方向に対して垂直

な方向で切断し、繊維方向の幅 5 mm の試料を切り出した。それをエポキシ樹脂に埋め込み、繊維垂直方向断面を研磨し、測定用試料とした。

得られた測定用試料について、SEM（日本電子社製、商品名：走査電子顕微鏡 JSM-6390LV）を用い、繊維垂直方向断面を観察した。そして、以下の基準により、繊維強化熱可塑性樹脂層の厚み  $S_A$ 、および、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層の厚み  $S_C$  を測定、算出した。

（基準）

$S_A$ ：下記の様に測定、算出した、全ての繊維強化熱可塑性樹脂層の厚みの算術平均

$S_C$ ：下記の様に測定、算出した、全ての第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層の厚みの算術平均

（繊維強化熱可塑性樹脂層の厚み）

強化繊維の繊維束（A）を含有する層について、この層の一端の強化繊維から反対側の端の強化繊維までの距離を、積層体の幅方向に任意に 20 点測定し、その算術平均を繊維強化熱可塑性樹脂層の厚みとした。

（第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層の厚み）

強化繊維の繊維束（A）を含有しない層について、この層の一端の強化繊維と接する点から反対側の端の強化繊維と接する点までの距離を、積層体の幅方向に任意に 20 点測定し、その算術平均を第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層の厚みとした。

[0055] （6） エマルションに含まれる樹脂の融点

エマルションに含まれる樹脂の融点に関しては、エマルションを 23℃ に管理されたドラフト内で一晩以上、大気中に放置し、水分を自然乾燥させた残渣から 5～10 mg をアルミパンに詰め、示差走査熱量測定（島津製作所製、商品名：DSC-60）を行った。1st RUN として 200℃ まで昇温したのち 5 分間保持し、その後 40℃ まで急冷した。さらに 2nd RUN として 40℃ から 10℃/min で昇温し、200℃ まで昇温を行った。その際に見られる吸熱ピークのピーク温度を融点  $T_m$  とした。40℃ から 2

00℃までの温度範囲に吸熱ピークが複数見られる場合にはより高温側のピーク温度を融点 $T_m$ とした。

[0056] (実施例1)

(繊維強化材料の作製)

連続炭素繊維トウ（三菱ケミカル社製、商品名：PYROFIL TRH 50 60M、繊維束中に含まれるフィラメント数：60,000、幅10mm、複数の強化繊維が所定方向（一方向）に引き揃えられている）を変性ポリプロピレン（PP）エマルジョンに満たされた金属製のバット中に浸漬した。なお、変性PPエマルジョンとしては、MGP-1650（丸芳化学社製、商品名、無水マレイン酸変性PPエマルジョン、 $T_m=139^{\circ}\text{C}$ 、PP含有量：30質量%、平均粒径：250nm）を使用した。

次いで、変性PPエマルジョンが含浸された連続炭素繊維トウを絞り、余分な変性PPエマルジョンを除去した。その後、得られた繊維トウを熱処理（165℃、3分間）で乾燥した後に冷却し、連続炭素繊維間の隙間にエマルジョン化した変性PP樹脂が含浸されたテープ状の繊維強化材料（幅：15mm、厚み：0.2mm、繊維体積含有率 $V_f$ ：50%）を作製した。得られた繊維強化材料中の変性PP含有量は、85質量%であった。

[0057] (プリプレグの作製方法)

次いで、このテープ状の繊維強化材料を1枚用意し、PPフィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファン PY-001）を片面に積層した。これを、JIS K 7074の試験片と同じ大きさの型に入れ、180℃の温度、10MPaの圧力で5分間、熱プレスし、厚みがおよそ0.2mmのプリプレグを作製した。

[0058] (積層体の作製方法)

次いで、熱プレス前の積層体の厚さが2mmになるように枚数を調整してこのプリプレグを8枚用意し、各繊維強化材料中の繊維束の繊維方向が同一の方向（並行する方向）に配列され、繊維強化材料とPP樹脂層とが交互になるようプリプレグを重ねて配置した。この積層体を、JIS K 707

4の試験片と同じ大きさの型に入れ、10分間の予熱の後、180℃の温度、10MPaの圧力で5分間、熱プレスし、厚みがおよそ1.6mmの積層体を作製した。

[0059] (実施例2)

プリプレグの作製時にPPフィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファンPY-001）を両面に積層した以外は、実施例1と同様に積層体を作製して評価したところ、表1のような結果となった。

[0060] (実施例3)

連続炭素繊維トウ（三菱ケミカル社製、商品名：PYROFIL TRH 50 60M、繊維束中に含まれるフィラメント数：60,000、幅10mm、複数の強化繊維が所定方向（一方向）に引き揃えられている）とフィルム状に成形した酸変性ポリプロピレン（デュポン社製、商品名：フサボンド P353）とを重ねてプレスして繊維束中に酸変性ポリプロピレンが含まれて一体になったものとした。さらに、その外側両面にPPフィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファン PY-001）を積層した。これを、JIS K 7074の試験片と同じ大きさの型に入れ、180℃の温度、10MPaの圧力で5分間、熱プレスし、厚みがおよそ0.25mmのプリプレグを作製した。そのプリプレグを8枚用いて、実施例1と同様に積層体を作製して評価したところ、表1のような結果となった。

[0061] (実施例4)

プリプレグの作製時にPPフィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファンPY-001）を両面に2枚ずつ積層した以外は、実施例1と同様に積層体を作製して評価したところ、表1のような結果となった。

[0062] (実施例5)

プリプレグの作製時にPPフィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファンPY-001）を両面に4枚ずつ積層した以外は、実施例1と同様に積層体を作製して評価したところ、表1のような結果となった。

[0063] (実施例6)

実施例 1 で用いた変性 PP エマルションを、DB-4010（商品名アロベース、ユニチカ製、無水マレイン酸変性 PP エマルション、 $T_m = 153$  °C、PP 含有量：25 質量%、平均粒径：250 nm）に変更した以外は、実施例 1 と同様にテープ状の繊維強化材料および積層体を作製し評価したところ、表 1 のような結果となった。

[0064]（実施例 7）

プリプレグの作製時に PP フィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファン PY-001）を両面に積層した以外は、実施例 6 と同様に積層体を作製して評価したところ、表 1 のような結果となった。

[0065]（実施例 8）

プリプレグの作製時に PP フィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファン PY-001）を両面に 2 枚ずつ積層した以外は、実施例 6 と同様に積層体を作製して評価したところ、表 1 のような結果となった。

[0066]（実施例 9）

プリプレグの作製時に PP フィルム（王子エフテックス社製、商品名：アルファン PY-001）を両面に 4 枚ずつ積層した以外は、実施例 6 と同様に積層体を作製して評価したところ、表 1 のような結果となった。

[0067]（比較例 1）

実施例 2 の PP フィルムを、フィルム状に成形した酸変性 PP フィルム（デュポン社製、商品名：フサボンド）に変更した以外は実施例 1 と同様にテープ状の繊維強化材料および積層体を作製し評価したところ、表 2 のような結果となった。

[0068]（比較例 2）

実施例 3 の PP フィルムを、フィルム状に成形した酸変性 PP フィルム（デュポン社製、商品名：フサボンド）に変更した以外は実施例 1 と同様にテープ状の繊維強化材料および積層体を作製し評価したところ、表 2 のような結果となった。

[0069]（比較例 3）

実施例6のPPフィルムを、DB-4010（ユニチカ製、商品名：アロベース、無水マレイン酸変性PPエマルション、 $T_m = 153^\circ\text{C}$ 、PP含有量：25質量%、平均粒径：250nm）中の水分を蒸発させて残った樹脂を回収して作製した酸変性PPフィルムに変更した以外は実施例6と同様にテープ状の繊維強化材料および積層体を作製し評価したところ、表2のような結果となった。

[0070]（比較例4）

実施例7のPPフィルムを、MGP-1650（丸芳化学社製、商品名、無水マレイン酸変性PPエマルション、 $T_m = 139^\circ\text{C}$ 、PP含有量：30質量%、平均粒径：250nm）中の水分を蒸発させて残った樹脂を回収して作製した酸変性PPフィルムに変更した以外は実施例6と同様にテープ状の繊維強化材料および積層体を作製し評価したところ、表2のような結果となった。

[0071]

[表1]

表 1

|                                                                        | 実施例 1    | 実施例 2    | 実施例 3 | 実施例 4    | 実施例 5    | 実施例 6   | 実施例 7   | 実施例 8   | 実施例 9   |
|------------------------------------------------------------------------|----------|----------|-------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|
| 強化繊維                                                                   | 炭素繊維     | 炭素繊維     | 炭素繊維  | 炭素繊維     | 炭素繊維     | 炭素繊維    | 炭素繊維    | 炭素繊維    | 炭素繊維    |
| 第一の熱可塑性樹脂                                                              | MGP-1650 | MGP-1650 | 7サボット | MGP-1650 | MGP-1650 | DB-4010 | DB-4010 | DB-4010 | DB-4010 |
| 第二の熱可塑性樹脂                                                              | PP       | PP       | PP    | PP       | PP       | PP      | PP      | PP      | PP      |
| 繊維強化熱可塑性樹脂層の厚み $S_A$ [ $\mu\text{m}$ ]                                 | 163      | 156      | 218   | 194      | 160      | 253     | 231     | 260     | 250     |
| 樹脂層の厚み $S_C$ [ $\mu\text{m}$ ]                                         | 31       | 67       | 96    | 87       | 92       | 37      | 76      | 90      | 110     |
| $S_A/S_C$                                                              | 5.19     | 2.32     | 2.27  | 2.22     | 1.74     | 6.90    | 3.05    | 2.89    | 2.27    |
| 繊維体積含有率[vol%]                                                          | 56       | 53       | 47    | 45       | 32       | 57      | 53      | 48      | 45      |
| 曲げ強度[MPa]                                                              | 687      | 622      | 600   | 517      | 251      | 1044    | 950     | 816     | 652     |
| シャルピー衝撃強度[kJ/m <sup>2</sup> ]                                          | 110      | 126      | 90    | 137      | 150      | 85      | 100     | 110     | 120     |
| 断面における第一の熱可塑性樹脂の<br>押込み弾性率 $E_{IT-B} \times 10^3$ [N/mm <sup>2</sup> ] | 3.6      | 3.6      | 4.6   | 3.6      | 3.6      | 5.2     | 5.2     | 5.2     | 5.2     |
| 断面における第二の熱可塑性樹脂の<br>押込み弾性率 $E_{IT-C} \times 10^3$ [N/mm <sup>2</sup> ] | 2.0      | 2.0      | 2.2   | 2.0      | 2.0      | 2.1     | 2.1     | 2.1     | 2.1     |
| $E_{IT-B}/E_{IT-C}$                                                    | 1.8      | 1.8      | 2.1   | 1.8      | 1.8      | 2.4     | 2.4     | 2.4     | 2.4     |
| 曲げ強度/繊維体積含有率[MPa/vol%]                                                 | 12.2     | 11.7     | 12.8  | 11.5     | 7.8      | 18.2    | 18.1    | 17.1    | 14.4    |

[0072] [表2]

|                                                                       | 比較例1     | 比較例2  | 比較例3    | 比較例4     |
|-----------------------------------------------------------------------|----------|-------|---------|----------|
| 強化繊維                                                                  | 炭素繊維     | 炭素繊維  | 炭素繊維    | 炭素繊維     |
| 第一の熱可塑性樹脂                                                             | MGP-1650 | フサボンド | DB-4010 | MGP-1650 |
| 第二の熱可塑性樹脂                                                             | フサボンド    | フサボンド | DB-4010 | DB-4010  |
| 繊維強化熱可塑性樹脂層の厚み $S_A$ [ $\mu\text{m}$ ]                                | 220      | 230   |         | 236      |
| 樹脂層の厚み $S_C$ [ $\mu\text{m}$ ]                                        | 17       | 13    |         | 29       |
| $S_A/S_C$                                                             | 13.3     | 17.1  | —       | 8.1      |
| 繊維体積含有率 [vol%]                                                        | 55       | 46    | 65      | 54       |
| 曲げ強度 [MPa]                                                            | 320      | 450   | 1071    | 310      |
| シャルピー衝撃強度 [ $\text{kJ/m}^2$ ]                                         | 70       | 70    | 65      | 60       |
| 断面における第一の熱可塑性樹脂の<br>押込み弾性率 $E_{IT-B} \times 10^3$ [ $\text{N/mm}^2$ ] | 1.4      | 2.2   | 樹脂層なし   | 1.5      |
| 断面における第二の熱可塑性樹脂の<br>押込み弾性率 $E_{IT-C} \times 10^3$ [ $\text{N/mm}^2$ ] | 1.5      | 1.6   | 樹脂層なし   | 2.1      |
| $E_{IT-B}/E_{IT-C}$                                                   | 1.0      | 1.4   | —       | 0.7      |
| 曲げ強度/繊維体積含有率 [MPa/vol%]                                               | 5.8      | 9.8   | 16.5    | 5.7      |

[0073] 比較例3については、層状には観察されなかったため、層厚を測定することができなかった。

[0074] 表1の結果から、本発明の規定を満たす実施例1～9の積層体は、シャルピー衝撃強度が大きく、耐衝撃性に優れることがわかった。

対して、比較例1、2および4の積層体は、いずれも、 $E_{IT-C}$ に対する $E_{IT-B}$ の比が本発明の規定を満たさず、層厚の比が8以上であり、シャルピー衝撃強度が小さく、耐衝撃性が不十分であった。

また、比較例3の積層体は、繊維強化熱可塑性樹脂層が第二の熱可塑性樹脂を侵食するように広がってしまい、樹脂層 $S_C$ を認識できるような積層構造が観られなかった。この比較例3の積層体は、シャルピー衝撃強度が小さく、耐衝撃性が不十分であった。

[0075] なお、第一の熱可塑性樹脂としてポリプロピレン樹脂以外の樹脂（ポリエチレン、アクリル樹脂、酢酸ビニル）を用いた場合、また、強化繊維として炭素繊維以外の強化繊維（ガラス繊維、バサルト繊維、炭素繊維の織物）を用いた場合にも、本発明の積層体は、優れた耐衝撃性を示した。

[0076] また、上記の変性PPエマルジョン（MGP-1650、DB-4010

）中の水分を蒸発させて残った樹脂を回収して作製した酸変性PPペレットのメルトフローレート（MFR）〔170℃、荷重0.325kg〕を測定した。MGP-1650は82g/10min、DB-4010は0.8g/10minであった。

[0077] また、本発明の繊維強化複合樹脂材は、耐衝撃性に優れた本発明の積層体に用いることができ、また、本発明の製造方法は、これらの繊維強化複合樹脂材および積層体を効率よく製造することができる。

[0078] 本発明をその実施形態および実施例とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0079] 本願は、2017年5月2日に日本国で特許出願された特願2017-091843に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

## 符号の説明

- [0080] 1 A 強化繊維  
1 B 繊維束  
2 第一の熱可塑性樹脂  
3 繊維強化熱可塑性樹脂層  
4 第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層  
5 樹脂  
10 A、10 B 積層体  
100 繊維強化複合樹脂材（プリプレグ）

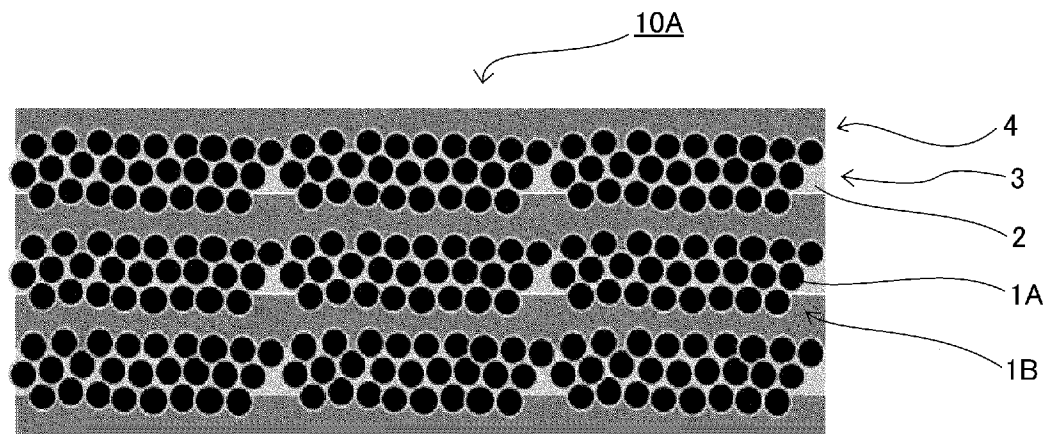
## 請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層（１）と、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（２）とが交互に積層された積層体であって、前記第二の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-C}$  に対する前記積層体の前記第一の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-B}$  の比が 1.5 以上 5.0 以下である、繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項2] 前記樹脂層（２）の厚みに対する前記樹脂層（１）の厚みの比が 2.0～6.0 である、請求項 1 に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項3] 積層体の繊維体積含有率に対する曲げ強度の値が 10MPa/vol% 以上である、請求項 1 または 2 に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項4] 前記第一の熱可塑性樹脂および前記第二の熱可塑性樹脂が、それぞれ塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、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樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂およびポリ乳酸樹脂から選択される 1 種又は 2 種以上の樹脂である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項5] 前記第一の熱可塑性樹脂がグラフト変性されたポリプロピレン樹脂であって、前記第二の熱可塑性樹脂がポリプロピレン樹脂である、請求項 4 に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項6] 前記第一の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率  $E_{IT-B}$  が 2500N

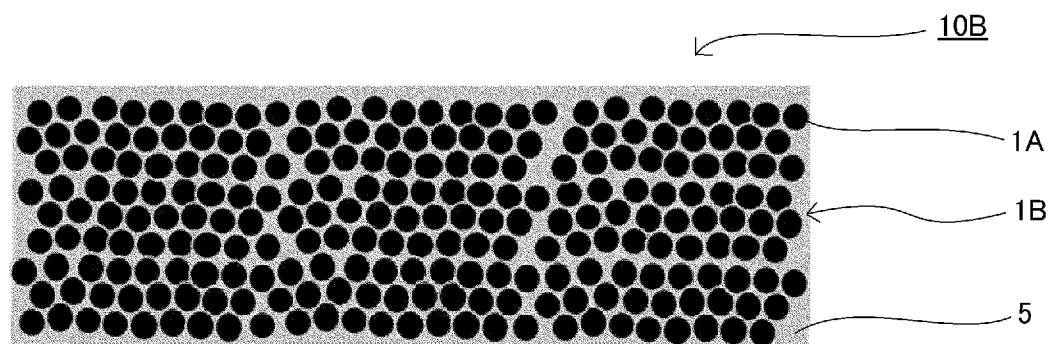
／ $\text{mm}^2$ 以上7000N／ $\text{mm}^2$ 以下であり、かつ前記第二の熱可塑性樹脂部分の押込み弾性率 $E_{\text{IT-C}}$ が1500N／ $\text{mm}^2$ 以上3000N／ $\text{mm}^2$ 以下である、請求項5に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。

- [請求項7] シャルピー衝撃強度が100kJ／ $\text{m}^2$ 以上200kJ／ $\text{m}^2$ 以下である、請求項5または6に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項8] 前記強化繊維が炭素繊維である、請求項1～7のいずれか1項に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項9] 前記繊維強化熱可塑性樹脂層（1）中に有機フィラーが分散してある請求項1～8に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項10] 前記有機フィラーが、セルロースである請求項9に記載の繊維強化樹脂を含む積層体。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の繊維強化樹脂を含む積層体の形成に用いる繊維強化複合樹脂材であって、強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層（1a）の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（2a）を有する繊維強化複合樹脂材。
- [請求項12] 請求項11に記載の繊維強化複合樹脂材同士を溶着する工程を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の積層体の製造方法。
- [請求項13] 強化繊維の繊維束を第一の熱可塑性樹脂に含浸して強化繊維の繊維束と第一の熱可塑性樹脂とを含有する繊維強化熱可塑性樹脂層を得、得られた繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも一方の面に、第二の熱可塑性樹脂を溶着する工程を含む、請求項11に記載の繊維強化複合樹脂材の製造方法。

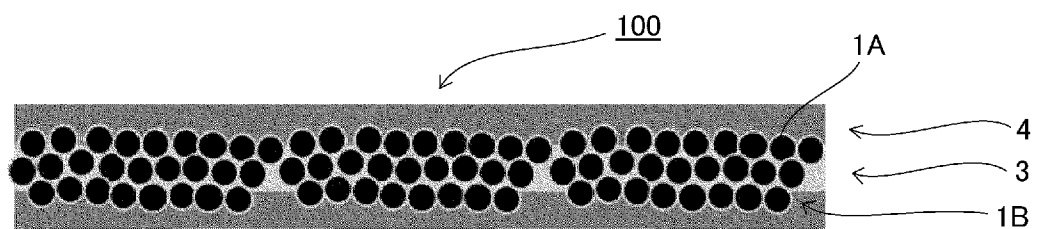
[図1]



[図2]



[図3]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017415

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B5/00 (2006.01) i, C08J5/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B32B, B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24, B29C70/00-70/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | WO 2016/018081 A1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 04 February 2016, claims, specification, page 7, lines 20-21, page 9, lines 4-5, examples & JP 2017-520428 A & US 2017/0217140 A1, claims, paragraphs [0049], [0061], examples & EP 3175980 A1 & KR 10-2016-0014345 A & CN 106573437 A                                                                                                                  | 1-8, 11-13<br>9, 10   |
| X<br>Y    | JP 61-236832 A (ELF ATOCHEM S.A.) 22 October 1986, claims, page 3, lower left column, line 16 to lower right column, last line, page 4, lower right column, line 11 to page 5, lower left column, line 5, examples & US 5047263 A, claims, column 2, lines 19-50, column 3, line 54 to column 4, line 51, examples & EP 201367 A1 & DE 3680707 A & FR 2579133 A & KR 10-1993-0005177 B & CN 86102870 A | 1-8, 11-13<br>9, 10   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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  
20 July 2018 (20.07.2018)

Date of mailing of the international search report  
31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/017415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2017-8237 A (THE DOSHISHA) 12 January 2017, claims, effect of the invention, examples (Family: none)           | 9, 10                 |
| A         | JP 10-278184 A (CHISSO CORPORATION) 20 October 1998, entire text (Family: none)                                   | 1-13                  |
| A         | JP 4-239034 A (ELF ATOCHEM S.A.) 26 August 1992, entire text & EP 461965 A2 & FR 2663260 A & KR 10-1996-0010132 B | 1-13                  |
| A         | JP 62-57428 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 13 March 1987, entire text (Family: none)                                    | 1-13                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B5/00(2006.01)i, C08J5/04(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. B32B, B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24, B29C70/00-70/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X<br>Y          | WO 2016/018081 A1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 2016.02.04,<br>請求の範囲、明細書の、7頁20～21行、9頁4～5行、実施例、<br>実験例 & JP 2017-520428 A<br>& US 2017/0217140 A1, クレーム, [0049], [0061], 実施例,<br>実験例 & EP 3175980 A1 & KR 10-2016-0014345 A & CN 106573437 A | 1-8, 11-13<br>9, 10 |
| X<br>Y          | JP 61-236832 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 1986.10.22,<br>特許請求の範囲、3頁左下欄16行～右下欄最終行、4頁右下欄11行<br>～5頁左下欄5行、実施例                                                                                                                                        | 1-8, 11-13<br>9, 10 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.07.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                     |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|                       | & US 5047263 A, クレーム, 2 欄 19-50 行, 3 欄 54 行-4 欄 51 行,<br>実施例 & EP 201367 A1 & DE 3680707 A & FR 2579133 A<br>& KR 10-1993-0005177 B & CN 86102870 A |                |
| Y                     | JP 2017-8237 A (学校法人同志社) 2017.01.12, 特許請求の範囲、<br>発明の効果、実施例 (ファミリーなし)                                                                                | 9, 10          |
| A                     | JP 10-278184 A (チッソ株式会社) 1998.10.20, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                | 1-13           |
| A                     | JP 4-239034 A (エルフ・アトケム・エス・アー) 1992.08.26, 全文<br>& EP 461965 A2 & FR 2663260 A & KR 10-1996-0010132 B                                               | 1-13           |
| A                     | JP 62-57428 A (宇部興産株式会社) 1987.03.13, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                | 1-13           |