

(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  
2012年6月28日(28.06.2012)



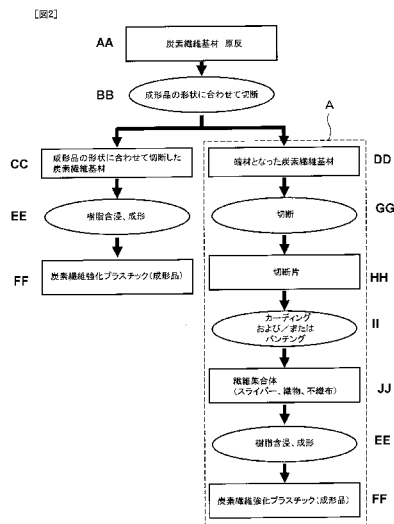
(10) 国際公開番号  
WO 2012/086682 A1

- (51) 国際特許分類:  
D04H 1/4242 (2012.01) B29K 101/12 (2006.01)  
B29B 11/16 (2006.01) B29K 105/10 (2006.01)  
B29C 39/24 (2006.01) B29K 105/12 (2006.01)  
B29C 70/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079625
- (22) 国際出願日: 2011年12月21日(21.12.2011)
- (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 2010-287883 2010年12月24日(24.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社(Toray Industries, Inc.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 橋本貴史 (HASHIMOTO Takafumi) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 二宮浩樹(NINOMIYA Hiroki) [JP/JP]; 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 和田原英輔(WADAHARA Eisuke) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 山崎真明(YAMASAKI Masaaki) [JP/JP]; 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 伴俊光(BAN Toshimitsu); 〒1600023 東京都新宿区西新宿8丁目1番9号 シンコービル オネスト国際特許事務所 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON FIBER AGGREGATE, AND METHOD FOR PRODUCING CARBON FIBER-REINFORCED PLASTIC

(54) 発明の名称: 炭素繊維集合体の製造方法および炭素繊維強化プラスチックの製造方法



- AA Carbon fiber base material: Raw fabric
- BB Cutting in accordance with the shape of the molded product
- CC Carbon fiber base material having been cut in accordance with the shape of the molded product
- DD Carbon fiber base material turned into edge material
- EE Resin impregnation, molding
- FF Carbon fiber-reinforced plastic (molded product)
- GG Cutting
- HH Cut piece
- II Carding and/or punching
- JJ Fiber aggregate (sliver, fabric, nonwoven)

(57) Abstract: Provided is a method for producing a carbon fiber aggregate in which an edge material of a carbon fiber base material composed of carbon fibers is cut to obtain a cut piece, and the cut piece is made into a webbing and/or made into a nonwoven fabric to thereby obtain a carbon fiber aggregate. Also provided is a method for producing a carbon fiber aggregate in which the cut piece is carded and/or punched to thereby obtain the carbon fiber aggregate. Further provided is a method for producing a carbon fiber-reinforced plastic in which a resin matrix is impregnated in the carbon fiber aggregate produced by the method of the present invention. The present invention is able to provide a method for producing a carbon fiber aggregate and a carbon fiber-reinforced plastic, the method being adapted to recycle, into a carbon fiber-reinforced plastic (CFRP) having superior mechanical properties, the edge material of the carbon fiber base material created by the process for producing the CFRP.

(57) 要約: 炭素繊維を含んでなる炭素繊維基材の端材を切断して切断片を得、該切断片をウェブ化および/または不織布化することにより炭素繊維集合体を得る炭素繊維集合体の製造方法が提供される。また、上記切断片をカーディングおよび/またはパンチングすることにより炭素繊維集合体を得る炭素繊維集合体の製造方法が提供される。さらに、上記方法で製造された炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を含浸する炭素繊維強化プラスチックの製造方法が提供される。炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の製造工程で生じる、炭素繊維基材の端材を機械特性の高いCFRPにリサイクルするための、炭素繊維集合体および炭素繊維強化プラスチックの製造方法を提供できる。



WO 2012/086682 A1

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

**炭素繊維集合体の製造方法および炭素繊維強化プラスチックの製造方法**

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の製造工程で生じる、炭素繊維基材の端材の切断片を炭素繊維集合体および／または炭素繊維強化プラスチックにリサイクルする技術に関する。より具体的には、炭素繊維基材の端材を機械特性の高いCFRPにリサイクルするための、炭素繊維集合体および炭素繊維強化プラスチックの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化プラスチック（FRP）は機械特性、軽量性、耐腐食性等に優れることから、航空機、自動車、船舶、風車、スポーツ用具等、様々な用途に向けた部材を製造する材料として広く使用されている。強化繊維としてはアラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維等の有機繊維、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維等の無機繊維が用いられるが、高い機械特性が要求される用途では、炭素繊維が用いられる場合が多い。この炭素繊維を用いた炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、強度、弾性率、軽量性、安定性に優れているため、高い性能が要求される航空・宇宙分野では主要な材料の一つとなっており、今後もさらに使用が拡大すると期待されている。また、自動車や風力発電用風車等の用途も今後大きく成長することが予想されており、今後、CFRPの製造量は飛躍的に増加すると予想されている。

[0003] CFRPを製造する方法としては、予め樹脂を炭素繊維に含浸した、いわゆるプリプレグを用いる方法が知られている。特に、炭素繊維束を開織させた状態で1方向に並べたシートに熱硬化性樹脂を含浸してなるいわゆる一方向プリプレグ等の熱硬化性プリプレグを、必要に応じて切断・積層したものを、オートクレーブ中で高温・高圧下で熱硬化性樹脂を硬化させる、いわゆる

オートクレーブ成形法は、機械特性や熱安定性に優れたCFRPを得られやすく、航空・宇宙用途のような高性能が要求される用途で広く採用されている。しかし、このオートクレーブ成形法は、高性能のCFRPは得られやすい反面、成形に要する時間が長い、成形できるCFRPの形状が限られているという問題がある。一方、CFRPを製造する別の方法としてRTM (Resin Transfer Molding) 成形法がある。これは、樹脂を含まない炭素繊維基材（例えば、織物などの基材）を金型の中に設置した後、樹脂を注入し硬化させる方法である。この方法はオートクレーブ法と比較して成形できるCFRPの形状の範囲が広く、また、成形に要する時間も短くてすむため、今後、自動車用途、特に量産車の用途での採用が広がると予想されている。

[0004] このRTM成形法においては、立体的な形状のCFRPを製造する場合には、炭素繊維基材を所定の形状に切断し、積層して金型に設置することが一般的である。上記炭素繊維基材は通常一定幅の連続シートとして製造されるため、上記成形前の切断では必然的に端材が発生してしまう。炭素繊維基材を切断する形状によっては、炭素繊維基材の3～7割もの端材が発生する場合もある。上述の如く、今後CFRPの使用の拡大が予想されるため、CFRPの製造工程で発生するこの端材をリサイクルする技術が求められている。

[0005] しかしながら、炭素繊維は化学的・熱的に安定性が高いため、溶解、溶融、分解等により原料として再利用するケミカルリサイクルの採用は難しい。炭素繊維基材の端材に含まれる炭素繊維は、連続繊維が切断されて不連続繊維になっており、繊維長が非常に長いものから、短いものまで幅広い分布を有し、かつ、炭素繊維が織組織、組組織やステッチ糸により拘束されることが多く、場合によっては、更にバインダーやタッキファイヤ（粒子や熱融着糸形態のもの等）により更に強固に拘束されているため、リサイクル性が非常に悪く、炭素繊維基材そのものに再生することは困難である。したがって、炭素繊維基材の端材を切断してから熱可塑性樹脂と混合した後、射出成形

してCFRPを製造する方法が考えられるが、かかる端材を切断してそのまま射出成形した場合には、炭素繊維が熱可塑性樹脂中に十分に分散しないか、あるいは、炭素繊維を熱可塑性樹脂中に十分に分散するように射出成形時の混練条件を強化すると繊維長の短いCFRPになってしまうため、いずれの場合にも機械特性の低いCFRPしか得ることはできない。

[0006] 炭素繊維以外の繊維をリサイクルする方法として、特許文献1には全芳香族ポリアミド繊維等の高機能繊維からなる使用済み製品から得られる不連続な繊維と新品の高機能繊維を混合してリサイクル高機能紡績糸を得る方法が開示されている。しかし、この方法は、高機能紡績糸を用いてなる製品を再度高性能紡績糸に再生することを想定しており、炭素繊維基材のリサイクルには採用できない。

[0007] また、特許文献2や3には、化学繊維の織物又は編物を含む裁断屑を粉砕する裁断屑粉砕工程と、粉砕された裁断屑に熱反応性の硬化剤を含浸させる硬化剤含浸工程とを有し、硬化剤が含浸された裁断屑を熱プレス成形によって成形体を形成するリサイクル方法が開示されている。しかし、この方法は、ポリエステル等の合成繊維のリサイクルを想定したものであり、得られる成形品の機械特性は低いものであって、炭素繊維基材のリサイクルには適合していない。

[0008] 更に、CFRPを射出成形によりリサイクルする技術は公知である。例えば、特許文献4には、炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形品を粉砕してペレット化し、新品の炭素繊維強化熱可塑性樹脂ペレットと混合して射出成形に使用する方法が開示されている。しかし、この方法は射出成形した後のCFRPを、マトリックス樹脂を含んだ状態で射出成形してリサイクルする方法であり、樹脂を含浸する前の炭素繊維基材のリサイクルには適合しない。

[0009] この他にも、特許文献5には、炭素繊維と熱硬化性樹脂とからなるCFRPを熱処理して熱硬化性樹脂を燃焼させて炭素繊維の残渣とした後にそれを熱可塑性樹脂に混練するリサイクル方法が開示されている。しかし、この方法でかかる炭素繊維の残渣をそのまま混練しても、上記の炭素繊維基材の端

材を直接射出成形する方法と同様に炭素繊維が熱可塑性樹脂に十分に分散しないまま残るか、炭素繊維の繊維長が短くなってしまふかのいずれかであり、機械特性に優れたCFRPを得ることはできない。

[0010] さらにCFRPからマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂を溶解除去して回収した炭素繊維をカーディングにより不織布化する試みが行われている（非特許文献1）。この方法では、マトリックス樹脂を溶解除去すること起因して、不織布とするときの収率が低く、また、得られるCFRPの機械特性、不織布の量産性、および、加工コストも十分なものは得られていない。具体的には主として以下の点が原因となっている。まず、炭素繊維強化プラスチックからマトリックス樹脂を除去するにあたって、薬品や溶媒等に浸漬して加圧・加熱する必要があるが、このときにマトリックス樹脂だけでなく炭素繊維表面のサイジング剤も失われてしまう。サイジング剤は炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性を向上する役割を有しており、上記サイジング剤が失われた炭素繊維を用いて炭素繊維強化プラスチックを作製しても低い機械特性しか得ることができない。さらに、上記方法で回収される炭素繊維は長さがまちまちであり、非常に短い炭素繊維および非常に長い炭素繊維を含んでいる。非常に短い炭素繊維はカーディング工程にて炭素繊維がシリンダーロールやワーカーロール上に沈みこみやすく、その結果、ロールへの炭素繊維の巻きつきや、逆にロールからの脱落が発生しやすくなるので好ましくない。また、非常に長い炭素繊維は絡まりやすくなり塊となってカーディング装置中に滞留しやすくなる。滞留した炭素繊維は時間が経つにつれ切断されて繊維長の短い炭素繊維が多量に発生する。その結果、炭素繊維の巻きつきや、逆にロールからの脱落が発生するので好ましくない。また、上記方法では回収される炭素繊維は絡み合った塊状となっており、炭素繊維が切断されてこのような塊が小さくなるまでカード装置の各ロールの間を通過できない。そのため、最終的に得られる炭素繊維強化プラスチックに含まれる炭素繊維の長さは短くなり、機械特性の低いものになってしまう。

[0011] すなわち、これまでに開示されている炭素繊維のリサイクル技術は、CF

RPを再度CFRPにリサイクルする技術がほとんどであり、得られるCFRPの機械特性も不十分なものであり、CFRPの製造工程で生じる炭素繊維基材の端材を、優れた量産性を有しながら、機械特性の高いCFRPやそのCFRPの製造に用いる炭素繊維集合体にリサイクルする技術はこれまで存在しなかった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2005-105491号公報  
特許文献2：特開2009-66885号公報  
特許文献3：特開平06-288084号公報  
特許文献4：特開2006-218793号公報  
特許文献5：特開2009-138143号公報

### 非特許文献

- [0013] 非特許文献1：日立化成工業株式会社ホームページ“平成17、18年度経済産業省地域新規産業創造技術開発補助事業「常圧溶解法によるエポキシCFRPリサイクル」” [http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/csr/files/frp\\_recycling\\_technology\\_2.pdf](http://www.hitachi-chem.co.jp/japanese/csr/files/frp_recycling_technology_2.pdf)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0014] そこで本発明は、CFRPの製造工程で生じる炭素繊維基材の端材を機械特性の高いCFRPにリサイクルするための、炭素繊維集合体の製造方法および炭素繊維強化プラスチックの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 上記課題を解決するために、本発明の炭素繊維集合体および炭素繊維強化プラスチックの製造方法は、次の構成を有する。すなわち、本発明の炭素繊維集合体の製造方法は、炭素繊維を含んでなる炭素繊維基材の端材を切断して切断片を得、該切断片をウェブ化および／または不織布化することにより

炭素繊維集合体を得ることを特徴とする。

[0016] また、本発明の炭素繊維強化プラスチックの製造方法は、上記方法で製造された炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を含浸することを特徴とする。

### 発明の効果

[0017] 本発明の炭素繊維集合体の製造方法によると、マトリックス樹脂を含浸する前の炭素繊維基材の端材を切断して切断片を得た後、ウェブ化および／または不織布化（好ましくは、カーディングおよび／またはパンチング）する。このカーディング工程および／またはパンチング工程において、炭素繊維が破断して繊維長が短くなることを抑えながら切断片を開繊して炭素繊維を配向させ、例え上記炭素繊維基材に、バインダーもしくはタッキファイヤーが含まれていても、様々な形態の炭素繊維強化プラスチック（CFRP）にリサイクルすることが可能なウェブや不織布などの炭素繊維集合体を容易に得ることができる。特に、カーディングおよび／またはパンチングの際に、上記切断片に熱可塑性樹脂繊維もしくはガラス繊維を添加すると、その量産性を一段と高く発現でき、製造コストを低減することができる。

[0018] また、上記炭素繊維集合体は、所定の長さの炭素繊維が開繊されているために、炭素繊維の目付ばらつき（CV値）が小さく、その限界せん断変形角度も大きく、複雑形状への賦形性にも優れる。

[0019] 上記方法により得られる炭素繊維集合体に、マトリックス樹脂を含浸して得られるCFRPは、所定の長さの炭素繊維が開繊されているために、成形性が良好であり、かつ、機械特性にも優れている。かかる炭素繊維集合体は、レジン・トランスファー成形（RTM）、バキューム・アシスティッド・レジントランスファー成形（VaRTM）またはリアクション・インジェクション成形（RIM）によりマトリックス樹脂を含浸して成形することができる。更に、マトリックス樹脂を含浸した後に射出成形したり、プレス成形することもでき、マトリックス樹脂をプレス成形により含浸させることもできる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明における炭素繊維基材の端材の切断片をウェブ化するカーディング工程の一実施形態を示す模式図である。

[図2]本発明の炭素繊維集合体の製造方法および炭素繊維強化プラスチックの製造方法のプロセスフローの一実施形態を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明について、実施の形態とともに、詳細に説明する。

本発明の炭素繊維集合体の製造方法は、炭素繊維を含んでなる炭素繊維基材（後述の織物、多軸ステッチ基材、組紐など）の端材を切断して切断片を得、かかる切断片をウェブ化および／または不織布化（好ましくは、後述のカーディング、パンチングなど）することにより炭素繊維集合体を得るものである。

[0022] 本発明における炭素繊維としては、特に限定されるものではないが、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、気相成長系炭素繊維、これらの黒鉛化繊維が使用できる。ここでPAN系炭素繊維は、ポリアクリロニトリル繊維を原料とする炭素繊維である。また、ピッチ系炭素繊維は石油タールや石油ピッチを原料とする炭素繊維である。また、セルロース系炭素繊維はビスコースレーヨンや酢酸セルロースなどを原料とする炭素繊維である。また、気相成長系炭素繊維は炭化水素などを原料とする炭素繊維である。このうち、強度と弾性率のバランスに優れる点で、PAN系炭素繊維が好ましい。さらには、上記炭素繊維にニッケルや銅などの金属を被覆した金属被覆炭素繊維などが使用できる。炭素繊維の密度としては、 $1.65 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ のものが好ましく、さらには $1.70 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ のものがより好ましい。密度が大きすぎるものは得られる炭素繊維強化プラスチックの軽量性能に劣り、小さすぎるものは、得られる炭素繊維強化プラスチックの機械特性が低くなる場合がある。また炭素繊維の太さ（直径）は、一本当たり $5 \sim 8 \mu\text{m}$ のものが好ましく、さらには $6.5 \sim 7.5 \mu\text{m}$ のものがより好ましい。直径が小さすぎると後述のウェブ化工程および／または不織布化工程（好ましくは、カーディング工程および／またはパンチ

ング工程)での粉塵量が多くなったり、工程からの脱落が発生しやすくなる傾向があり、大きすぎるものは力学特性に劣ることから、十分な補強効果が得られない場合がある。また、炭素繊維とマトリックス樹脂の接着性を向上する等の目的で炭素繊維は表面処理されていてもかまわない。表面処理の方法としては、電解処理、オゾン処理、紫外線処理等がある。また、炭素繊維の毛羽立ちを防止したり、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を向上する等の目的で炭素繊維にサイジング剤が付与されていてもかまわない。サイジング剤としてはウレタン化合物、エポキシ化合物等がある。

[0023] ここでいう炭素繊維を含む炭素繊維基材とは、炭素繊維単独または、必要に応じて他のガラス繊維などの無機繊維や有機繊維などと組み合わせたものからなる。その形態としては、繊維方向をほぼ同方向に引き揃え、補助よこ糸やバインダーなどで一体化させた一方向織物や、少なくとも炭素繊維を二方向に交錯させた二方向織物、多方向に交錯させた多軸織物、一方向に炭素繊維を引き揃えたシートを多方向に積層し、ステッチ糸で一体化した多軸ステッチ基材、その他にも組紐、不連続繊維を用いた不織布やマット等を挙げることができる。

[0024] 一方向織物としては、例えば、炭素繊維束がたて糸として一方向に互いに平行に配置され、そのたて糸と、それと直交する例えばガラス繊維または有機繊維からなる補助よこ糸とが、互いに交差して織組織したものや、炭素繊維束からなるたて糸と、これに平行に配列されたガラス繊維または有機繊維からなる細繊維度繊維束の補助たて糸と、これらと直交するように配列されたガラス繊維または有機繊維からなる細繊維度繊維束の補助よこ糸からなり、該補助たて糸と該補助よこ糸が互いに交差することにより、ほとんど炭素繊維束が屈曲しない状態で一体に保持されて織物が形成されている、いわゆるノンクランプ構造の織物等が挙げられる。

[0025] また、本発明においては一方向織物に限定されず炭素繊維をたて糸および／またはよこ糸とした二方向織物を用いることもできる。かかる二方向織物としては特に限定はなく、平織物、綾織物、縺子織物、ジャカード織物等を

用いることができる。本発明では、織物としては多軸織物を使用することができる。多軸織物とは、3つ以上の方向から糸を送り出して竹籠を織るようにして織った織物であり、代表的には60°ずつずれた3方向から糸を送り出して織組織する3軸織物、45°ずつずれた4方向から糸を送り出して織組織する4軸織物などが挙げられる。

[0026] また、本発明では、基材としては多軸ステッチ基材を使用することができる。ここでいう多軸ステッチ基材とは、一方向に引き揃えた強化繊維の束をシート状にして角度を変えて積層したものを、ナイロン糸、ポリエステル糸、ガラス繊維糸等のステッチ糸で、この積層体の厚さ方向に貫通して、積層体の表面と裏面の間を表面方向に沿って往復しステッチして得られた基材をステッチ糸により一体化したものである。

この他にも、炭素繊維を特定方向に配列して交錯させた組紐、不連続の炭素繊維を二次元または三次元に配置して補助糸やバインダーなどで一体化させた不織布やマット等も使用することができる。

[0027] 本発明においては、炭素繊維基材（織物など）を構成する炭素繊維束は、後述するウェブ化工程により解されて開織される。従って、炭素繊維基材を構成する炭素繊維束における炭素繊維単糸の本数は、最終的に得られる炭素繊維強化プラスチックの性能に直接的には大きく影響しない。そのため、本発明においては織物を構成する炭素繊維束中に含まれる炭素繊維の本数に特に制限はないが、一般的に炭素繊維織物を作製する際に用いられる1,000~60,000本の炭素繊維単糸からなる炭素繊維束であれば問題なく用いることができる。

[0028] 用いる炭素繊維基材には、炭素繊維以外の繊維が含まれていてもかまわない。具体的には、ガラス繊維、金属繊維、セラミックス繊維等の無機繊維、ポリアミド繊維やポリエステル繊維、フェノール樹脂繊維等の有機繊維を含むことができる。かかる無機繊維が含まれる例としては、一方向織物やノンクrimp織物のよこ糸や、樹脂含浸時の樹脂流路を形成する補助糸等が挙げられる。また、かかる有機繊維が含まれる例としては、炭素繊維の目ずれを

防止するための目止め糸や多軸ステッチ基材のステッチ糸が挙げられる。ただし、これら炭素繊維以外の繊維の含有量が多いと、最終的に得られる炭素繊維強化プラスチックの特性を低下させる場合があったり、使用できる用途が限られる場合もあるため、炭素繊維基材中の含有量は10重量%以下が好ましく、さらには5重量%以下が好ましい。

[0029] また、用いる炭素繊維基材には、バインダーやタッキファイヤー、層間強化粒子等が、不連続状や粒子状に含まれていてもかまわない。炭素繊維基材に、バインダーやタッキファイヤーが含まれていると、より強固に炭素繊維基材が固定または形態安定化されているため、一般的にはウェブ化が困難となる。しかしこのような炭素繊維基材を用いても、炭素繊維基材の端材の切断片（例えば、炭素繊維の長さが一定長以下の切断片）を得た後、好ましくは後述する開織工程を経ることにより切断片を開織し、開織した切断片をウェブ化するという、本発明の好ましい工程を経ることにより、本発明による効果を発現させることができる。即ち、バインダー等が付着している場合において、得られる炭素繊維集合体における炭素繊維が単糸レベル近くまでほぼ均一に開織されていることが望まれる場合であっても、適切な形態の炭素繊維基材の切断片を開織するという、後述する本発明の開織工程を経ることにより、例えば、炭素繊維の目付ばらつきまたは厚みばらつき（CV値）が10%未満の均一性に優れた炭素繊維集合体を得ることが可能になる。したがって、かかるバインダーやタッキファイヤーが粒子状に含まれている炭素繊維基材を用い、さらに後述する開織工程を経ることは、本発明においてその効果を最大に奏する好ましい態様といえる。

一方、炭素繊維集合体における炭素繊維が単糸レベル近くまで均一に開織せず、炭素繊維束の形態を部分的に残存させる形態が望まれる場合は、逆に、バインダーやタッキファイヤーが含まれている炭素繊維基材を用いると、通常の炭素繊維基材よりも強固に炭素繊維束が固定または形態安定化されているため、容易に炭素繊維束の形態を部分的に残存させることができる。

[0030] また、上記のような粒子としては、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエ

ステル（不飽和ポリエステル含む）、ポリビニルフォルマイド、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド、酢酸ビニル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール等の樹脂を単独あるいは複合してなる粒子を例示することができる。かかる粒子の含有量に特に制限はないが、粒子を構成する樹脂と、炭素繊維強化プラスチックとする際のマトリックス樹脂の組み合わせによっては、最終的に得られる炭素繊維強化プラスチックの特性を低下させる場合があったり、使用できる用途が限られる場合もあるため、炭素繊維基材中の含有量は25重量%以下が好ましく、より10重量%以下が好ましく、さらに5重量%以下が好ましい。

[0031] 本発明の炭素繊維集合体の製造方法は、炭素繊維を含んでなる炭素繊維基材の端材を切断して切断片を得る工程、かかる切断片をウェブ化および／または不織布化することにより炭素繊維集合体を得る工程、を含む。本発明の炭素繊維強化プラスチックの製造方法は、更に、かかる炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を浸漬する工程、を含む。ここで、ウェブ化および／または不織布化する手段としては、カーディング、エアレイド、抄造（抄紙）、パンチングなど各種の手段が適用できるが、カーディングおよび／またはパンチングであるのが好ましい。より確実に繊維同士を絡合するためには、カーディング工程およびパンチング工程の両工程を経るのが更に好ましい。

[0032] 炭素繊維基材の端材を切断して切断片とすることにより、後述するウェブ化において、例えば、カーディングを用いる場合、装置に投入する炭素繊維の投入量の制御が容易となり、得られる炭素繊維集合体の品質を安定させることができる。また、かかる切断の重要な目的は、炭素繊維の長さを一定長以下にすることである。長すぎる繊維長の炭素繊維が含まれることにより、カーディング工程において炭素繊維がカーディング装置中のロールに巻きついたり、また、炭素繊維強化プラスチックを成形する際の成形性が低下するため、好ましくない。本発明者らはあらかじめ炭素繊維を含む炭素繊維基材を切断して炭素繊維の長さを一定長以下とすることにより上記問題を解決できることを見出し、本発明に到達したのである。本発明において、炭素繊維

を切断する手段は特に制限はなく、ロータリーカッターやギロチンカッター、トムソン刃金型での打ち抜き、超音波カッター、等の方法を採用することができる。特に生産性高く切断片を得る手段として、トムソン刃金型での打ち抜きが好ましい。

[0033] また、ウェブ化に先立って、上記切断片を予め開織する開織工程を経るのが好ましい。とくに、前述の如く炭素繊維基材にバインダーやタッキファイヤーが含まれている場合、その切断片が予め開織されることにより、本発明におけるウェブ化や不織布化がより容易化される。また、予め開織を行うことにより、後述するカーディング工程やパンチング工程において、より容易に繊維の方向を揃えたり、繊維を開織させることができる。切断片を事前に開織する手段は特に制限はなく、フラットカード機、ローラーカード機など、カッター刃、五寸釘、鋸歯、各種ワイヤなどを用いた開織機や開綿機を採用することができる。特に炭素繊維基材にバインダーやタッキファイヤーが含まれている場合、通常の炭素繊維基材よりも強固に炭素繊維束が固定または形態安定化されているため、開織機を複数回通過させて、充分に開織させるのが一層好ましい。

[0034] 本発明でいうカーディングとは、不連続な繊維の集合体をくし状のもので概略同一方向に力を加えることにより、不連続な繊維の方向を揃えたり、繊維を開織する操作のことをいう。一般的には針状の突起を表面に多数備えたロール及び／またはのこぎりの刃状の突起を有するメタリックワイヤを巻きつけたロールを有するカーディング装置を用いて行う。

[0035] かかるカーディングを実施するにあたっては、炭素繊維が折れるのを防ぐ目的で炭素繊維がカーディング装置の中に存在する時間（滞留時間）を短くすることが好ましい。具体的にはカーディング装置（装置構成の例示については、後述する。）のシリンダーロールに巻かれたワイヤー上に存在する炭素繊維をできるだけ短時間でドッファーロールに移行させることが好ましい。従って、かかる移行を促進するためにシリンダーロールの回転数は、例えば300rpm以上といった高い回転数で回転させることが好ましい。また

、同様の理由で、ドッファーロールの表面速度は例えば、10 m/分以上と  
いった速い速度が好ましい。また、同様に炭素繊維へのダメージを減らし、  
かつ、シリンダーロールやワーカーロール、ストリッパーロール等の表面に  
炭素繊維が押し付けられて沈み込むのを防ぐために各ロール間のクリアラン  
スを通常の有機繊維をカーディングする場合と比較してある程度広くするこ  
とが重要である。例示するならシリンダーロールやワーカーロール、ストリ  
ッパーロールそれぞれの間のクリアランスを0.5 mm以上とすることが好  
ましく、さらには0.7 mm以上とすることが好ましく、さらには0.9 m  
m以上とすることが好ましい。

[0036] また、ここでいう炭素繊維集合体とは、上記カーディングによって不連続  
な他の繊維が開織、配向された状態で繊維同士の絡み合いや摩擦により形態  
を保持しているものをいい、薄いシート状のウェブや、ウェブに撚り及び/  
または延伸を施すことにより得られるロープ状のスライバーや、ウェブを積  
層して必要に応じて、絡合や接着させて得られる不織布等を例示することが  
できる。

[0037] 図1は、炭素繊維基材の端材の切断片をウェブ化するカーディング工程の  
一実施形態を示す模式図である。図1に示すカーディング装置1は、シリン  
ダーロール2と、その外周面に近接して設けられたテイクインロール3と、  
テイクインロール3とは反対側においてシリンダーロール2の外周面に近接  
して設けられたドッファーロール4と、テイクインロール3とドッファーロ  
ール4との間においてシリンダーロール2の外周面に近接して設けられた複  
数のワーカーロール5と、ワーカーロール5に近接して設けられたストリッ  
パーロール6と、テイクインロール3と近接して設けられたフィードロール  
7及びベルトコンベアー8とから主として構成される。

[0038] ベルトコンベアー8に炭素繊維基材の端材の切断片9が供給され、切断片  
9はフィードロール7の外周面、次いでテイクインロール3の外周面を介し  
てシリンダーロール2の外周面上に導入される。この段階までで切断片9は  
解かれて炭素繊維基材の端材の形態を保っていない状態となり綿状の炭素織

維となっている。シリンダーロール2の外周面上に導入された綿状の炭素繊維は一部、ワーカーロール5の外周面上に巻き付くが、この炭素繊維はストリッパーロール6によって剥ぎ取られ再びシリンダーロール2の外周面上に戻される。フィードロール7、テイクインロール3、シリンダーロール2、ワーカーロール5、ストリッパーロール6のそれぞれのロールの外周面上には多数の針、突起が立った状態で存在しており、上記工程で炭素繊維が針の作用により単繊維状に開繊されると同時に方向が揃えられる。かかる過程を経て開繊され繊維の配向が進んだ炭素繊維は、炭素繊維集合体の1形態であるシート状のウェブ10としてドッファーロール4の外周面上に移動する。さらに、ウェブ10を、その幅を狭めながら引き取ることにより、炭素繊維集合体の別の1形態である繊維状のスライバーを得ることができる。

[0039] 本発明において、炭素繊維集合体は、炭素繊維のみから構成されていてもよいが、熱可塑性樹脂繊維もしくはガラス繊維を含有せしめることもできる。特に、切断片をカーディングする際に熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維を添加することは、カーディングでの炭素繊維の破断を防ぐだけでなく、紡出量も増大させることができるので好ましい。炭素繊維は剛直で脆いため、絡まりにくく折れやすい。そのため、炭素繊維だけからなる炭素繊維集合体は、その製造中に、切れやすかったり、炭素繊維が脱落しやすいという問題がある。そこで、相対的に柔軟で折れにくく、絡みやすい熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維を含むことにより、均一性が高い炭素繊維集合体を形成することができる。本発明において、炭素繊維集合体中に熱可塑性樹脂繊維またはガラス繊維を含む場合には、炭素繊維集合体中の炭素繊維の含有率は、好ましくは20～95質量%、より好ましくは50～95質量%、さらに好ましくは70～95質量%である。炭素繊維の割合が低いと炭素繊維強化プラスチックとしたときに高い機械特性を得ることが困難となり、逆に、熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維の割合が低すぎると、上記の炭素繊維集合体の均一性を高める効果が得られない。

[0040] 本発明において、炭素繊維集合体に熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維を含有

せしめる場合、含有繊維の繊維長は炭素繊維集合体の形態保持や、炭素繊維の脱落防止という本発明の目的が達成できる範囲であれば特に限定はなく、一般的には10～100mm程度の熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維を使用することができる。なお、熱可塑性樹脂繊維の繊維長は炭素繊維の繊維長に応じて相対的に決定することも可能である。例えば、炭素繊維集合体を延伸する際には、繊維長の長い繊維に、より大きな張力がかかるため、炭素繊維に張力をかけて炭素繊維集合体の長さ方向に配向させたい場合には、炭素繊維の繊維長を熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維の繊維長よりも長くし、逆の場合には炭素繊維の繊維長を熱可塑性樹脂繊維やガラス繊維の繊維長よりも短くすることができる。

[0041] また、上記熱可塑性樹脂繊維による、絡み合いの効果を高める目的で熱可塑性樹脂繊維に捲縮を付与することが好ましい。捲縮の程度は、本発明の目的が達成できる範囲であれば特に限定はなく、一般的には捲縮数5～25山/25mm程度、捲縮率3～30%程度の熱可塑性樹脂繊維を用いることができる。

[0042] かかる熱可塑性樹脂繊維の材料としては特に制限は無く、炭素繊維強化プラスチックの機械特性を大きく低下させない範囲で適宜選択することができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン6、ナイロン6,6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリエーテルケトン、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、芳香族ポリアミド、フェノキシ等の樹脂を紡糸して得られた繊維を用いることができる。かかる熱可塑性樹脂繊維の材料は、炭素繊維集合体に含浸されるマトリックス樹脂との組み合わせにより適宜選択して用いることが好ましい。また、熱可塑性樹脂繊維としては、とりわけリサイクルされた熱可塑性樹脂を用いた繊維を適用すると、本発明の課題の一つであるリサイクル性の向上という観点から好ましい。

[0043] 熱可塑性樹脂繊維として、特に、マトリックス樹脂と同じ樹脂、あるいは

マトリックス樹脂と相溶性のある樹脂、マトリックス樹脂と接着性の高い樹脂を用いてなる熱可塑性樹脂繊維は、炭素繊維強化プラスチックの機械特性を低下させないので好ましい。例示すると熱可塑性樹脂繊維がポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリフェニレンスルフィド繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維及びフェノキシ樹脂繊維からなる群より選ばれる少なくとも1種の繊維であることが好ましい。

[0044] 本発明において、炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を含浸するにあたっては、熱可塑性樹脂繊維を含有する炭素繊維集合体を作製し、炭素繊維集合体に含まれる熱可塑性樹脂繊維をそのままマトリックス樹脂として使用してもかまわないし、熱可塑性樹脂繊維を含まない炭素繊維集合体を原料として用い、炭素繊維強化プラスチックを製造する任意の段階でマトリックス樹脂を含浸してもかまわない。また、熱可塑性樹脂繊維を含有する炭素繊維集合体を原料として用いる場合であっても、炭素繊維強化プラスチックを製造する任意の段階でマトリックス樹脂を含浸することもできる。このような場合、熱可塑性樹脂繊維を構成する樹脂とマトリックス樹脂は同一の樹脂であってもかまわないし、異なる樹脂であってもかまわない。熱可塑性樹脂繊維を構成する樹脂とマトリックス樹脂が異なる場合は、両方が熱可塑性樹脂であってもかまわないし、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の組み合わせでもかまわない。但し、熱可塑性樹脂繊維を構成する樹脂とマトリックスが異なる場合、両者は相溶性を有するか、あるいは、親和性が高い方が好ましく、例えば、以下の式1で定義される溶解度パラメーター（SP値） $\delta$ が近い方がFRPの機械特性が高くなるので好ましい。

[0045] [数1]

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} \quad (\text{式1})$$

ここで $\Delta E$ は蒸発エネルギー、 $V$ はモル体積である。

[0046] 一方、熱可塑性樹脂繊維を用いた場合に、例えば、炭素繊維強化プラスチックの環境試験（高温～低温のヒートサイクル等の環境試験）や環境試験後の機械特性において特性低下が見られる場合には、熱可塑性樹脂繊維の一部または全部に替えて、無機繊維であるガラス繊維を用いるのが好ましい。ガラス繊維としては、Eガラス、Sガラス、Tガラスなど各種ガラス繊維を用いることができるが、中でもとりわけリサイクルされたガラス繊維を適用すると、本発明の課題の一つであるリサイクル性の向上という観点から好ましい。

[0047] 上記方法により得られる炭素繊維集合体の形態としては、その汎用性、量産性、製造コストの面からウェブまたは不織布であるのが好ましい。その他にも、目的に応じて所望の形態に加工することができる。例えば、本発明の炭素繊維集合体の1形態であるスライバーを、精紡機等を用いて延伸、撚りかけることにより、紡績糸を作製することができる。例えば、複数のスライバーを合わせて延伸することによりスライバーの太さムラを減少させつつ繊維を配向させる練条工程、スライバーを延伸しながら撚りをかけて繊維を配向させつつ、紡績糸の強度を高めていわゆる粗糸を作製する粗紡工程、粗糸をさらに延伸しながら撚りを掛けて強度を高めると同時に所定の太さの紡績糸を成す精紡工程等を経ることにより、紡績糸を得ることができる。かかる加工においては、例えば精紡工程においてはリング精紡機、コンパクト精紡機、オープンエンド精紡機等の装置を用いることができる。このようにして得られた不連続な無機繊維を含んでなる紡績糸は、例えば織物とした後にCFRPとすることができる。織物としては、平織物、綾織物、朱子織物等の一般的な織物や3次元織物、多軸ステッチ織物、一方向織物等とすることができる。

[0048] 炭素繊維集合体における炭素繊維の目付ばらつきまたは厚みばらつき（CV値）は、10%未満であるのが好ましい。CV値が10%以上であると、CFRPの重量や厚みが局所的にばらついて外観などを損なう。更にCV値

が10%以上であると、炭素繊維複合体作製の際に、マトリックス樹脂を注入成形、具体的には、後述のレジン・トランスファー成形（RTM）、バキューム・アシスティッド・レジン・トランスファー成形（VaRTM）またはリアクション・インジェクション成形（RIM）にて含浸させる場合、マトリックス樹脂が局所的に目付（厚み）の小さい部分を優先的に流動して、均一な樹脂含浸が達成できず、結果的に全面にマトリックス樹脂を行き渡らせることができなかつたり、CFRP中にボイドを形成して機械特性を著しく損なう場合があり、好ましくない。上記範囲の目付ばらつきまたは厚みばらつきを有する炭素繊維集合体は、炭素繊維基材の端材を切断する切断工程、切断片を開織する開織工程、開織した切断片をウェブまたは不織布化するカーディングおよび／またはパンチング工程、を経ることにより容易に得ることができる。

[0049] 炭素繊維集合体の限界せん断変形角度としては30°以上であるのが好ましい。この限界せん断角度は、複雑形状への賦形性の指標の一つであり、本発明では次のように測定される。上記範囲の限界せん断変形確度を有する炭素繊維集合体は、同様に、上記の切断工程、開織工程、カーディングおよび／またはパンチング工程、を経ることにより容易に得ることができる。

[0050] フレームが長方形ないし菱形を形成するように配されて各頂点がピンで固定された、対角線方向に可動な治具に、治具のサイズにあわせて炭素繊維基材を長方形の試験片として切り出す。切り出した試験片を、試験片の辺と治具の辺とがそれぞれ平行となるようにセットする（治具概要と試験片の取り付け状況は、特開2007-162185号公報〔図4〕を参照。なお、フレームは前記試験片をクランプできるようになっている）。フレームに引張荷重を加えて菱形に変形させることで、せん断荷重を炭素繊維基材の試験片に伝達する。この試験片の面内に、クランプ部や自由端部から少なくとも1cm以上離れた部分にシワが発生するまで、せん断荷重を加えながら、負荷した引張荷重と、治具が平行四辺形に変形した角度の変化とのカーブを取得する。本カーブにおいて、大きな変曲点が生じた点、または、前記シワが発

生した角度を、限界せん断変形角度とする。炭素繊維集合体の限界せん断変形角度が $30^\circ$ 未満であると、複雑形状に賦形した場合に、炭素繊維集合体がシワを形成し、CFRP表面に凹凸を形成したり、所定形状のCFRPを得ることが出来ない場合があり、好ましくない。

[0051] 本発明において、CFRPの製造に使用するマトリックス樹脂としては、成形性と力学特性の面から熱硬化性樹脂であることが好ましい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ、フェノール、ビニルエステル、不飽和ポリエステル、シアネートエステルおよびビスマレイミドから選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましく用いられる。さらに、エラストマー、ゴム、硬化剤、硬化促進剤および触媒等を添加した樹脂も使用することができる。中でも、航空機や自動車等の輸送機器の構造部材で要求される非常に高い力学特性を達成するためにはエポキシ樹脂が、また高い耐熱性を達成するためにはビスマレイミド樹脂が好ましく、とりわけエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

[0052] なお、マトリックス樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、ABS、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフォン、ポリケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリケトン、それらの組み合わせ等の熱可塑性樹脂も用いることもできる。更に、RIM用ポリアミド、環状ポリブチレンテレフタレート、環状ポリカーボネートなど、熱可塑性樹脂前駆体も用いることができる。

[0053] 本発明では上記の通り炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を含浸するに際して、炭素繊維集合体を織物等に加工した後にマトリックス樹脂を含浸してもかまわないし、カーディングにより製造した炭素繊維集合体に直接マトリックス樹脂を含浸してもかまわない。

[0054] 炭素繊維集合体から織物を作製した後で樹脂を含浸する場合は、上記に例示した紡績糸から作製した織物に公知の方法でマトリックス樹脂を含浸する方法を採用することができる。例えばマトリックス樹脂を含浸させてプリプ

レグやセミプレグにした後にオートクレーブ中で加圧しながら加熱・固化させる成形方法で、炭素繊維強化プラスチックにすることができる。

[0055] また、本発明でより好ましい成形方法としては、生産性の高い Resin Transfer Molding (レジン・トランスファー成形、RTM)、Resin film Infusion (レジン・フィルム・インフュージョン成形、RFI)、Reaction Injection Molding (リアクション・インジェクション成形、RIM)、および真空圧成形法 (バキューム・アシスティッド・レジン・トランスファー成形、VaRTM) 等の注入成形方法が挙げられる。中でも、成形コストの面から、RTMと、真空圧成形法が好ましく用いられる。RTMとしては、例えば、雄型および雌型により形成したキャビティ中に樹脂を加圧して注入する成形法があり、好ましくは、キャビティを減圧して樹脂注入する。また、真空圧成形法としては、例えば、雄型または雌型のいずれか一方とフィルム等のバッグ材 (例えば、ナイロンフィルムやシリコンラバー等のバッグ材) により形成したキャビティを減圧し、大気圧との差圧にて樹脂注入する成形法があり、好ましくは、キャビティ内のプリフォームに樹脂拡散媒体 (メディア) を配置して樹脂含浸を促進し、成形後に複合材料からメディアを分離する。上記成形方法を適用する場合、マトリックス樹脂としては、熱硬化性樹脂もしくは熱可塑性樹脂前駆体であるのが好ましい。

[0056] また、かかる注入成形において、プリフォームとして、炭素繊維集合体と該炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材とが、炭素繊維集合体がコアとなるように略サンドイッチ状に積層した積層体に、マトリックス樹脂を浸透させるのが好ましい。最も簡単な具体例としては、「炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材／炭素繊維集合体／炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材」の積層構成である。プリフォームが、このような略サンドイッチ状の積層構成をとると、機械特性に優れる炭素繊維基材がスキン層として機能し、炭素繊維強化プラスチックとしての機械特性をより高く発現させることができる。また、外観としても炭素繊維基材の意匠性を表現することができ、本発明におい

て好ましい態様といえる。もちろん、「炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材／炭素繊維集合体／炭素繊維集合体／炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材」や、「炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材／炭素繊維集合体／炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材／炭素繊維集合体／炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材」などの積層構成なども上記の略サンドイッチ状の積層構成に含まれる。なお、プリフォームとしての最表面は必ずしも炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材である必要はなく、用途に応じて、ガラス繊維マットや、炭素繊維マット、ひいては本発明の炭素繊維集合体を配置してもよい。

[0057] また、本発明においては炭素繊維集合体に含まれる炭素繊維の数平均繊維長が5～100mmであることが好ましく、10～90mmであることがより好ましく、さらには20～70mmであることが更に好ましい。炭素繊維の数平均繊維長が5mmよりも短い場合は炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を含浸して得られる炭素繊維強化プラスチックの機械特性が低くなり好ましくない。逆に炭素繊維の数平均繊維長が100mmを超えると炭素繊維強化プラスチックを成形する際に炭素繊維が移動しにくいため成形できる形状の範囲が狭くなるので好ましくない。

[0058] また、本発明では、切断片における炭素繊維の数平均繊維長が25～100mmであることが好ましく、さらには40～80mmであることがより好ましい。切断片中の炭素繊維の数平均繊維長をかかるとするにより、カーディングにより得られる炭素繊維集合体の中の炭素繊維の数平均繊維長を5～100mm、好ましくは10～90mm、更に好ましくは20～70mmとすることが可能になる。また、切断片中の炭素繊維の数平均繊維長が25mmより短いとカーディング工程にて炭素繊維がシリンダーロールやワーカーロール上に沈みこみやすく、その結果、ロールへの炭素繊維の巻きつきや、逆にロールからの脱落が発生しやすくなるので好ましくない。また、切断した炭素繊維基材中の炭素繊維の数平均繊維長が100mmより長いと炭素繊維が絡まりやすくなり塊となってカーディング装置中に滞留しやすくなる。滞留した炭素繊維は時間が経つにつれて切断されて繊維長の短い炭

素繊維が多量に発生する。その結果、炭素繊維の巻きつきや、逆にロールからの脱落が発生するので好ましくない。

[0059] また、本発明において炭素繊維束を切断して切断片を得る場合には、切断される前の炭素繊維束が開織されていることが好ましい。炭素繊維束が開織されていることにより、シリンダーロールやワーカーロールの表面の突起に引っかかりやすくなるため、それらロールの表面に沈みこみにくくなり、結果として炭素繊維のシリンダーロールやワーカーロールへの巻きつきや、逆にロールからの脱落が起こりにくくなるので好ましい。

[0060] 上記切断される前に炭素繊維束が開織されている状態は、例えば、開織した炭素繊維を用いてなる炭素繊維基材、とくに炭素繊維織物を切断して用いることで実現できる。かかる開織された炭素繊維を用いてなる織物としては、炭素繊維が開織されていれば特に制限はなく、一方向織物や、多軸織物、多軸ステッチ織物等を使用することができる。例示するなら特開2003-268669号公報や特開2001-164441号公報、特開平8-337960号公報等に例示されている織物を例示することができるが、これら以外に、通常知られている炭素繊維の開織方法、すなわち、丸棒で繊維束をしごく方法、水流や高圧空気流を当て各繊維を開織する方法、超音波で各繊維を振動させ開織する方法、空気開織方法などを適用した織物を使用することができる。

[0061] また、本発明において、炭素繊維集合体にマトリックス樹脂を含浸して炭素繊維強化プラスチックとなすに際して、炭素繊維集合体を織物とせず、以下に例示する方法により、直接炭素繊維強化プラスチックとすることができる。

[0062] 例えば、炭素繊維集合体の一形態であるスライバーは、射出成形機を用いて射出成形することができる。この場合、射出成形機の中でスライバーにマトリックス樹脂が含浸され、続いて、金型中に射出され、さらにマトリックス樹脂が固化することにより炭素繊維強化プラスチックを得ることができる。射出成形機としてはインラインスクリー型、スクリープリプラ型等の

装置を用いることができる。また、スライバーに樹脂ペレット、安定剤、難燃剤、着色剤等を加えて射出成形機に供給して成形品を作製することもできる。スライバーを射出成形機に投入する際に、スライバーの見かけ密度を上げ、また、毛羽による引っ掛かりを無くして、スライバーに撚りをかけたり、延伸してから投入することもできる。

[0063] 上記のように射出成形して炭素繊維強化プラスチックを製造する場合は、射出成形して得られた炭素繊維強化プラスチックに含まれる炭素繊維の数平均繊維長が0.2 mm以上であることが好ましい。炭素繊維の数平均繊維長が0.2 mmよりも短い場合は得られる炭素繊維強化プラスチックの機械特性が低くなるので好ましくない。逆に、上記炭素繊維の数平均繊維長が2 mmを超える場合は樹脂の流動性が悪くなり所望の形状の成形品が得られなかったり、成形品の表面の平滑性が低下したりするので好ましくない。

[0064] また、本発明における炭素繊維集合体の一形態であるウェブおよび不織布である場合は、例えばプリプレグのようにマトリックス樹脂を予め含浸させた後、プレス成形することにより炭素繊維強化プラスチックを得ることができる。この他にも、予めマトリックス樹脂を含浸させておくのではなく、マトリックス樹脂をフィルム等の形態にして、炭素繊維集合体であるウェブや不織布と積層して、プレス成形によりマトリックス樹脂を含浸させて、炭素繊維強化プラスチックを得ることもできる。ここで、プレス成形によりマトリックス樹脂を含浸させるプロセスの方が工程を少なくできるため、コスト低減の面からは有利といえる。なお、一般にウェブと不織布の区別は明確でない場合があるが、本発明においては、カーディング工程により得られる、炭素繊維が開織・配向はしているが後述する繊維同士の絡合・接着等の加工が施されていない状態のシートをウェブ、ウェブを構成する繊維同士の絡合・接着等の加工を施したものを不織布と呼ぶ。

[0065] かかるウェブは本発明の要件を満たすものであれば特に制限はなく、切断片をカーディングして得られるウェブであるのが好ましい。ウェブはカード装置から出たままの状態では一般的には、十数～数十 g/m<sup>2</sup>以下の比較的低

い目付けであるが、このままマトリックス樹脂を含浸してもかまわないし、所望の目付けになるまで積層してから、場合によってパンチング工程を経て絡合したものにマトリックス樹脂を含浸することもできる。ウェブを積層するにあたっては公知の方法を採用することができ、所定の大きさに枚葉に切断したウェブを積層していくこともできるし、クロスラッパー等の装置を用いて連続的に積層していくこともできる。また、かかるウェブを構成する繊維同士を絡合あるいは接着させる加工を施すことにより形態安定性を向上せしめた不織布とすることも可能である。かかる不織布とすることにより、製造工程での伸びやしわの発生を低減できるため炭素繊維強化プラスチックの性能のばらつきを低減することができる。

[0066] 炭素繊維同士を絡合させる方法としてはニードルパンチ法、エアや水等の流体を用いる流体絡合法等を用いることができる。また、炭素繊維同士を接着させる方法としては、バインダーを用いた接着を挙げることができ、バインダーとしてはポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、PVA、アクリル、酢酸ビニル、ポリウレタン、エポキシ、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、フェノール等を例示することができる。かかるバインダーは繊維や粉末にして炭素繊維と混合した後、カーディングすることにより、バインダーを含むウェブを作成し、該ウェブを加熱および／または加圧することにより炭素繊維同士を接着することができる。あるいは、ウェブを作製した後でバインダーを付与し、その後、該ウェブを加熱および／または加圧することにより炭素繊維同士を接着することができる。バインダーを付与する方法としては、粉末や粒子状のバインダーを直接ウェブに散布したり、水やアルコール等を媒体としたバインダーの溶液、分散液、懸濁液をウェブに散布したり、あるいはウェブをバインダーの溶液、分散液、懸濁液に含浸した後必要に応じて絞液した後、媒体を乾燥除去する方法を採用することができる。バインダーを接着させるための加熱方法はウェブに熱風を吹き当てる方法、ウェブの表裏いずれかの方向から熱風を吹き当てさらに反対側まで通過させる方法（エアスルー法）、ウェブをヒーターで加熱する方法、高温のロール

等にウェブを接触させて加熱する方法等を採用することができる。また、炭素繊維同士の接着力を高めたり、加熱の効率を高める目的で、前記加熱を行う工程の前後、あるいは加熱と同時にウェブをプレスすることもできる。かかるプレスの方法としては平板で挟んで加圧する通常のプレス機や1対のロールで挟んで加圧するカレンダーロール等を用いることができる。

[0067] また、かかるウェブ、不織布を所望の方向に延伸することにより炭素繊維の配向を変えることができる。炭素繊維の配向は、炭素繊維強化プラスチックの機械特性および流動性に大きく影響を与える。例えば、炭素繊維の配向方向には炭素繊維強化プラスチックの強度・弾性率は高いが、流動はしにくい。本発明におけるウェブや不織布では、特定の方向に向いている炭素繊維の割合が多く、炭素繊維が配向した状態となっている。そのため、いわゆる異方性を示すが、このようなウェブまたは不織布を延伸することにより、異方性をさらに高めたり、緩和していわゆる等方性を高めることもできる。

[0068] 上記ウェブまたは不織布にマトリックス樹脂を含浸するにあたっては特に制限はなく以下に例示する公知の方法を用いることができる。例えば、マトリックス樹脂をフィルムや不織布等のシートとし、かかるシートと炭素繊維ウェブまたは炭素繊維不織布とを積層してからマトリックス樹脂を溶融し、必要に応じて加圧して含浸することが可能である。かかる方法でスタンパブルシートを製造する装置としてはダブルベルトプレス機や間欠プレス機等公知の装置を用いることができる。

[0069] また、本発明において、炭素繊維集合体の一形態であるスライバーは適当な大きさに切断して、プレス成形用金型の中に投入してプレス成形用材料として用いることにより炭素繊維強化プラスチックを作製することもできる。プレス成形を行う場合には、樹脂、安定剤、難燃剤、着色剤等を加えて同時に成形することもできる。その場合はスライバーを金型内でプレス成形する際に繊維状にしてスライバーと混合したり、フィルム、不織布等のシート状にしてスライバーと積層したりすることにより、炭素繊維強化プラスチック中に添加することができる。

[0070] 本発明においては、プレス成形して得られた炭素繊維強化プラスチックに含まれる炭素繊維の数平均繊維長が3 mm以上であることが好ましい。上記炭素繊維の数平均繊維長が短いと炭素繊維強化プラスチックの機械特性が低くなるため好ましくない。本発明において、炭素繊維強化プラスチックに含まれる炭素繊維の数平均繊維長を3 mm以上とするためには、織物切断片における炭素繊維の数平均繊維長を3 mm以上とすることはもちろんであるがそれだけでは不十分であり、マトリックス樹脂を含浸して炭素繊維強化プラスチックを得る工程、プレス成形により炭素繊維強化プラスチックを成形する工程において炭素繊維の破断を防止することが重要である。例えば、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として含浸する場合は、熱可塑性樹脂を融点以上に加熱して溶融し粘度が低くなった状態で加圧することが重要である。熱可塑性樹脂の溶融が不十分である場合、炭素繊維にかかる圧力が不均一となり、高い圧力がかかった炭素繊維が破断して炭素繊維の繊維長が短くなるため好ましくない。同様に成形においてもマトリックス樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合は、熱可塑性樹脂が融点以上に加熱して溶融し粘度が低くなった状態で加圧することが重要である。逆に、上記炭素繊維の数平均繊維長が20 mmを超える場合は樹脂の流動性が悪くなり所望の形状の成形品が得られなかったり、樹脂のみが流動して炭素繊維の含有率が低く強度の低い箇所が生じたり、成形品の表面の平滑性が低下したりするので好ましくない。

[0071] また、本発明において、炭素繊維を含んでなる炭素繊維基材としては、端材を用いる。ここでいう端材とは、例えば、プリフォーム等を作製するために炭素繊維基材を切断した残りの、プリフォーム等としては不要な炭素繊維基材を指す。このような端材は既にある程度切断されているのでカーディングする前に切断する工程が相対的に少なくて済む。また、炭素繊維基材の端材は有効な活用方法がなく、廃棄されることが多いため安価に入手できると同時に資源の有効活用の点からも好ましい。本発明の炭素繊維集合体および炭素繊維強化プラスチックの製造方法のプロセスフローを簡略化して図2に示す。

[0072] 図2においては、通常の炭素繊維強化プラスチック（成形品）の製造のプロセスも含めて示してあるが、破線で囲んだプロセスフロー部分Aが、炭素繊維織物の端材を用いた本発明に係る炭素繊維集合体、および、炭素繊維強化プラスチックの製造方法のプロセスフローを例示している。

### 実施例

[0073] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。本実施例で用いた各種特性の測定方法は次のとおりである。

[0074] （炭素繊維集合体中の炭素繊維の数平均繊維長）

炭素繊維集合体がウェブ、不織布の場合は30cm角に切断し、炭素繊維集合体がスライバーの場合は長さ30cmに切断し、いずれの場合も500℃に加熱した電気炉の中で1時間加熱して有機物を焼き飛ばした。残った炭素繊維から無作為に炭素繊維を400本取り出して繊維長を測定し、その値を用いて炭素繊維の数平均繊維長を求めた。

[0075] （切断片中の炭素繊維の数平均繊維長）

切断片を、ピンセットを用いて炭素繊維の束になるまで分解した。なお、目止めやステッチにより炭素繊維織物が分解しにくい場合は、500℃に加熱した電気炉の中で1時間加熱して有機物を焼き飛ばしてから、残存物をピンセットを用いて炭素繊維の束になるまで分解した。得られた炭素繊維の束から無作為に炭素繊維を400本取り出して繊維長を測定し、その値を用いて炭素繊維の数平均繊維長を求めた。

[0076] （炭素繊維強化プラスチック中の炭素繊維の数平均繊維長）

成形品（炭素繊維強化プラスチック）から約5gのサンプルを切り出し、500℃に加熱した電気炉の中で1時間加熱してマトリックス樹脂等の有機物を焼き飛ばしてから、残った炭素繊維を折損しないように注意して水中に分散させ、その分散水溶液をろ紙にてろ過した。画像解析機能を有するデジタルマイクロスコプを用い、ろ紙上に残った炭素繊維を無作為に400本抽出して繊維長を測定し、その値を用いて数平均繊維長を求めた。

[0077] （炭素繊維強化プラスチックの曲げ強度）

ISO 178法(1993)に従い、曲げ強度を  $n = 5$  で評価した。

[0078] (炭素繊維強化プラスチック中の炭素繊維の含有率)

炭素繊維強化プラスチックの成形品から約 2 g のサンプルを切り出し、その質量を測定した。その後、サンプルを 500°C に加熱した電気炉の中で 1 時間加熱してマトリックス樹脂等の有機物を焼き飛ばした。室温まで冷却してから、残った炭素繊維の質量を測定した。炭素繊維の質量に対する、マトリックス樹脂等の有機物を焼き飛ばす前のサンプルの質量に対する比率を測定し、炭素繊維の含有率とした。

[0079] 実施例 1

炭素繊維(「T300」、東レ(株)製、密度 1.76 g/cm<sup>3</sup>、直径 7 μm、フィラメント数 3000 本)を用いて作製した平織物(「C06343」、東レ(株)製)を 5 cm 角に切断して切断片とした後、開綿機に投入して織物を分解し、炭素繊維束および開繊された炭素繊維の混合物を得た。切断片における炭素繊維の数平均繊維長は 48 mm であった。この混合物を再度開綿機に投入し、炭素繊維束がほとんど存在しない、綿状の炭素繊維を得た。この綿状の炭素繊維とナイロン 6 不連続繊維(単繊維繊度 1.7 dtex、カット長 51 mm、捲縮数 12 個/25 mm、捲縮率 15%)を質量比で 50 : 50 の割合で混合した。この混合物を再度、開綿機に投入して、炭素繊維とナイロン 6 繊維とからなる混合原綿を得た。

[0080] この混合原綿を直径 600 mm のシリンダーロールを有する図 1 に示したような構造を有するカーディング装置に投入し、炭素繊維とナイロン 6 繊維とからなるシート状のウェブを形成した。次いで、ウェブの幅を狭めながらロープ状としてから引き取って、スライバーを得た。このときのシリンダーロールの回転数は 350 rpm、ドフアーの速度は 15 m/分であった。得られたスライバーにおいて、炭素繊維の数平均繊維長は 31 mm であった。このカーディング工程において、炭素繊維の脱落やカーディング装置のロールへの巻き付きは発生しなかった。

[0081] このスライバーに撚りをかけながら延伸を施し、さらに連続的に赤外線ヒ

ーターにて加熱しナイロン6繊維を溶融したのち、冷却固化し、10mmにカットして射出成形材料を作製した。この射出成形材料とナイロン6樹脂（「CM1001」、東レ（株）製）とを、炭素繊維とナイロン6（ナイロン6繊維含む）が質量比で20：80になるように混合して射出成形を行い、炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は0.9mmであった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、350MPaであった。

#### [0082] 実施例2

実施例1で用いたものと同じ炭素繊維織物を1cm角にカットした以外は、実施例1と同様にしてスライバーを得た。切断片において炭素繊維の数平均繊維長は9mmであった。また、得られたスライバーにおいて、炭素繊維の数平均繊維長は6mmであった。このカーディング工程において、炭素繊維の脱落は観察されたが、カーディング装置のロールへの巻き付きは発生しなかった。

[0083] 得られたスライバーを用いて実施例1と同様にして炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は0.6mmであった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、310MPaであった。

#### [0084] 実施例3

実施例1で用いたものと同じ炭素繊維織物を20cm角にカットした以外は、実施例1と同様にしてスライバーを得た。切断片において炭素繊維の数平均繊維長は18cmであった。また、得られたスライバーにおいて、炭素繊維の数平均繊維長は31mmであった。このカーディング工程において、カーディング工程で切断されて短くなった炭素繊維の脱落および、カーディング装置のロールへの部分的な巻き付きが観察された。

[0085] 得られたスライバーを用いて実施例1と同様にして炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は0.7mmであった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、

330MPaであった。

[0086] 比較例 1

実施例 1 で用いたものと同じ炭素繊維織物を切断して切断片となし、それを炭素繊維とナイロン 6 の質量比が 50 : 50 の割合となるよう、2 軸混練機にてナイロン 6 樹脂（「CM1001」、東レ株式会社製）と混練した後、ガット状に押し出し、水冷、カットして射出成形用ペレットを作製した。なお、切断した後の炭素繊維織物が大きいと安定的に 2 軸混練機に投入できなかったため、炭素繊維織物を 1 cm 角に切断してから 2 軸混練機に投入した。切断片において炭素繊維の数平均繊維長は 9 mm であった。得られた射出成形用ペレットを実施例 1 と同様の方法で射出成形し、炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は 0.1 mm であった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、210MPa であった。

[0087] 実施例 4

シート状のウェブを作製するまでは実施例 1 と同様の方法でウェブを作製した。ウェブにおいて炭素繊維の数平均繊維長は 36 mm であった。炭素繊維集合体であるウェブにおける炭素繊維の目付ばらつき（CV 値）は 6%、厚みばらつき（CV 値）7% であった。また、炭素繊維集合体の限界せん断変形角度が 30° までの範囲内で極大値を示さず、30° を超えるものであった。

[0088] このウェブを同一方向に積層し、さらにナイロン 6 フィルムを炭素繊維：ナイロン 6（ナイロン 6 繊維含む）が質量比で 30 : 70 の割合となるよう積層した。この積層したウェブとナイロン 6 フィルムを、ポリイミドフィルムで挟み、さらにアルミ板で挟んで、プレス機にて 5 MPa の圧力で加圧しながら 250°C で 3 分間加圧してから 40°C まで冷却して炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は 28 mm であった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、410MPa であった。また、CFRP にはボイドが形成されておらず、

外観に優れるものであった。

[0089] 実施例 5

12000本の炭素繊維単繊維から構成される炭素繊維束（「T700S」、東レ（株）製、密度1.8、直径7 $\mu$ m）を強化繊維とし、ポリエステル系（「テترون」、東レ（株）、フィラメント数24本、トータル織度56tex）をステッチ糸として炭素繊維束が多層基材の長手方向に対して、 $-45^{\circ} / 90^{\circ} / +45^{\circ} / 0^{\circ} / +45^{\circ} / 90^{\circ} / -45^{\circ}$ となるように配列積層し、ステッチ糸で一体にした多軸ステッチ基材を作製した。ここで炭素繊維束は各層において、炭素繊維糸束の配列密度が3.75本/cmで炭素繊維束の目付が2層あたり300g/m<sup>2</sup>になるようにすると共に、ステッチ糸の配列間隔を5mmとし、ステッチのピッチを5mmとした。得られた多軸ステッチ織物に存在するステッチ糸の割合は2重量%であった。この多軸ステッチ基材を用いてRTM用プリフォームを作製した後の端材を回収し、テーブル上をXY方向に移動する超音波カッターを有する自動裁断装置のテーブル上に置いた。その後超音波カッターをX方向、Y方向に8cmの間隔に移動させながら多軸ステッチ基材の端材を切断して切断片とした。切断片に含まれる炭素繊維の数平均繊維長は42mmであった。切断片を、上記のようにして得たものに変更したこと、炭素繊維とナイロン6不連続繊維を質量比で80:20の割合で混合したこと以外は、実施例4と同様してウェブを作製した。本実施例では、炭素繊維基材そのものでなく、端材を用いることにより、切断片を実施例5よりも、より効率的に、短時間で得ることができた。ウェブにおいて炭素繊維の数平均繊維長は40mmであった。炭素繊維集合体であるウェブにおける炭素繊維の目付ばらつきは8%、厚みばらつき8%であった。また、炭素繊維集合体の限界せん断変形角度が30°までの範囲内で極大値を示さず、30°を超えるものであった。

[0090] 得られたウェブを同一方向に積層し、さらにPPS（「トルコン」、東レ（株））より成るフィルムを炭素繊維:PPSが質量比で30:80の割合となるよう積層した。この積層したウェブとPPSフィルムを、ポリイミド

フィルムで挟み、さらにアルミ板で挟んで、プレス機にて5 MP aの圧力で加圧しながら340℃で3分間加圧してから40℃まで冷却して炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は21 mmであった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、340 MP aであった。

#### [0091] 実施例6

多軸ステッチ基材において、RTM用プリフォームを作製した後の端材を、8 cm角の正方形に打ち抜くトムソン刃金型を用いて切断して切断片としたこと以外は実施例5と同様にしてウェブを得た。本実施例ではトムソン刃金型を用いたことにより、端材の切断が、実施例5よりも効率的で、短時間で処理できた。なお、切断片に含まれる炭素繊維の数平均繊維長、ウェブにおいて炭素繊維の数平均繊維長、ウェブにおける炭素繊維の目付ばらつき、厚みばらつき、および、限界せん断変形角度は、実施例5と同じであった。

#### [0092] 実施例7

実施例1で用いたものと同じ炭素繊維織物として、実施例1で用いた炭素繊維の平織物（「C06343」、東レ（株）製）にバインダー粒子（低融点の4元共重合ナイロン粒子）を5 g/m<sup>2</sup>を塗布して熱溶着したバインダー付き炭素繊維織物を用いてRTM用プリフォームを作製した後の端材を回収し、トムソン刃金型を用いて切断したこと、ナイロン6不連続繊維に替えてリサイクルされたガラス繊維（数平均繊維長10 cm）を質量比で炭素繊維70：リサイクルガラス繊維30の割合で混合したこと以外は、実施例4と同様にしてウェブを形成した。ウェブを同一方向に積層した後にニードルパンチングして不織布（100 g/m<sup>2</sup>）を得た。切断片において炭素繊維の数平均繊維長は32 mmであった。また、得られた不織布において、炭素繊維の数平均繊維長は27 mmであった。カーディングにおいて、解れ難いバインダー付き炭素繊維織物を用いたにも関わらず、カーディング装置のロールへの巻き付きは発生せず、プロセス通過性は良好であった。

[0093] 炭素繊維集合体における炭素繊維の目付ばらつきは7%、厚みばらつき9

%であった。また、炭素繊維集合体の限界せん断変形角度が $30^{\circ}$ までの範囲内で極大値を示さず、 $30^{\circ}$ を超えるものであった。

[0094] 得られたウェブと、上記のバインダー付き炭素繊維織物とを、上記ウェブがコアとなるように、炭素繊維織物2層／ウェブ4層／炭素繊維織物2層の順に略サンドイッチ状に積層した積層体を準備し、レジン・トランスファー成形(RTM)にて、炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。具体的には、雄型、雌型とから構成される平板状の成形型のキャビティに前記積層体を配置し、型締して密閉した後に真空吸引口からキャビティ内が $0.08\sim 0.1\text{MPa}$ の圧力になるように真空吸引し、樹脂注入口からマトリックス樹脂であるエポキシ樹脂を加圧注入した。所定時間が経過した後、真空吸引を止めて、マトリックス樹脂の注入を中止し、1時間経過後に取り出して、炭素繊維強化プラスチックの平板状の成形品を得た。なお、金型はマトリックス樹脂注入前に事前に $110^{\circ}\text{C}$ に加熱し、樹脂注入後に同温に保持することにより、マトリックス樹脂を硬化させた。ここで、エポキシ樹脂として、東レ(株)製TR-C32を用いた。

[0095] 得られた成形品中の炭素繊維の数平均繊維長は $27\text{mm}$ で、成形品における炭素繊維の重量含有率 $W_f$ は $55\text{wt}\%$ であった。また、得られた平板の曲げ強度を測定したところ、 $635\text{MPa}$ であった。RTMにおいて、不織布の目付および厚みばらつき(CV値)が低くできていたため、樹脂含浸において不安定な流動はせずに、均一な樹脂流動が行われ、ボイドが形成されず、外観に優れる成形品が得られていた。

### 産業上の利用可能性

[0096] 本発明は、炭素繊維基材の切断片のリサイクルが望まれるあらゆる炭素繊維集合体および炭素繊維強化プラスチックの製造に適用できる。

### 符号の説明

- [0097] 1 カーディング装置  
2 シリンダーロール  
3 テイクインロール

- 4 ドッファーロール
- 5 ワーカーロール
- 6 ストリッパーロール
- 7 フィードロール
- 8 ベルトコンベアー
- 9 切断片
- 10 ウェブ

## 請求の範囲

- [請求項1] 炭素繊維を含んでなる炭素繊維基材の端材を切断して切断片を得、該切断片をウェブ化および／または不織布化することにより炭素繊維集合体を得ることを特徴とする、炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項2] 前記ウェブ化および／または不織布化の手段がカーディングおよび／またはパンチングであり、かつ、前記炭素繊維集合体がウェブまたは不織布の形態である、請求項1に記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項3] 炭素繊維集合体における炭素繊維の目付ばらつき（CV値）が10%未満である、請求項1または2に記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項4] 炭素繊維集合体の限界せん断変形角度が30°以上である、請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項5] 前記炭素繊維基材に、バインダーもしくはタッキファイヤーが含まれている、請求項1～4のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項6] 前記切断片を予め開織して、カーディングおよび／またはパンチングする、請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項7] 前記炭素繊維集合体に含まれる炭素繊維の数平均繊維長が5～100mmの範囲にある、請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項8] 用いる前記切断片に含まれる炭素繊維の数平均繊維長が25～100mmの範囲にある、請求項1～7のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項9] 前記炭素繊維基材が炭素繊維束を含んでおり、該炭素繊維束が開織されている、請求項1～8のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。
- [請求項10] カーディングおよび／またはパンチングの際に、前記切断片に熱可

塑性樹脂繊維もしくはガラス繊維を添加する、請求項 2～9 のいずれかに記載の炭素繊維集合体の製造方法。

[請求項11] 前記熱可塑性樹脂繊維もしくは前記ガラス繊維がリサイクルされたものである、請求項 10 に記載の炭素繊維集合体の製造方法。

[請求項12] 請求項 1～11 にいずれかに記載の製造方法で製造された炭素繊維集合体に、マトリックス樹脂を含浸する、炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[請求項13] 前記マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂もしくは熱可塑性樹脂前駆体であり、レジン・トランスファー成形 (RTM)、バキューム・アシスティッド・レジントランスファー成形 (VaRTM) またはリアクション・インジェクション成形 (RIM) の注入成形によりマトリックス樹脂を含浸する、請求項 12 に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[請求項14] 前記注入成形において、炭素繊維集合体と該炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材とが、炭素繊維集合体がコアとなるようにサンドイッチ状に積層した積層体にマトリックス樹脂を含浸する、請求項 12 または 13 に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[請求項15] 前記マトリックス樹脂が熱可塑性樹脂であり、該マトリックス樹脂を炭素繊維集合体に含浸した後にそれを射出成形する、請求項 12 に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[請求項16] 射出成形して得られた炭素繊維強化プラスチックに含まれる炭素繊維の数平均繊維長が 0.2～25 mm の範囲にある、請求項 15 に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[請求項17] 前記マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂もしくは熱可塑性樹脂であり、該マトリックス樹脂を炭素繊維集合体に含浸した後にそれをプレス成形する、請求項 12 に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

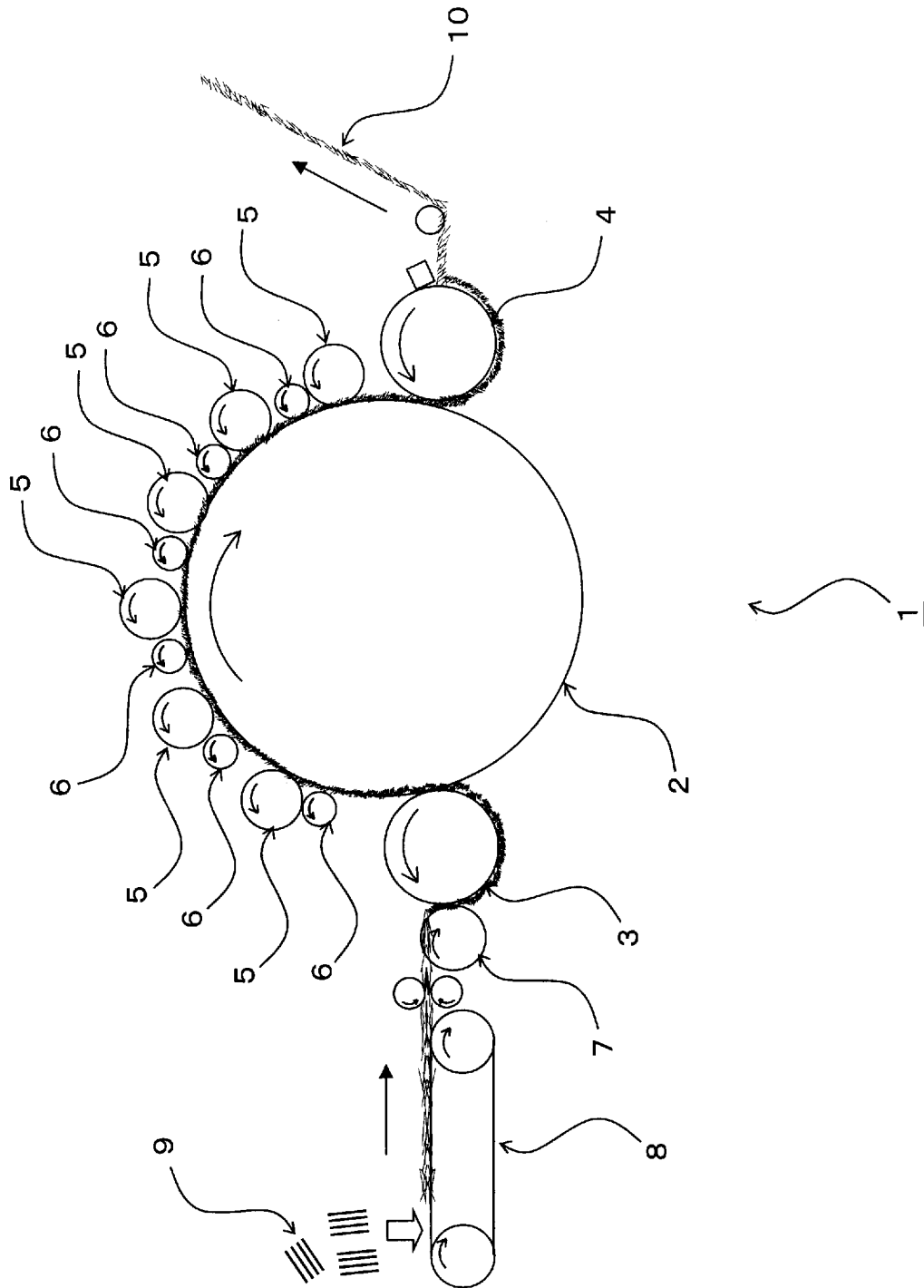
[請求項18] 前記マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂もしくは熱可塑性樹脂であり

、プレス成形によりマトリックス樹脂を含浸する、請求項12に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

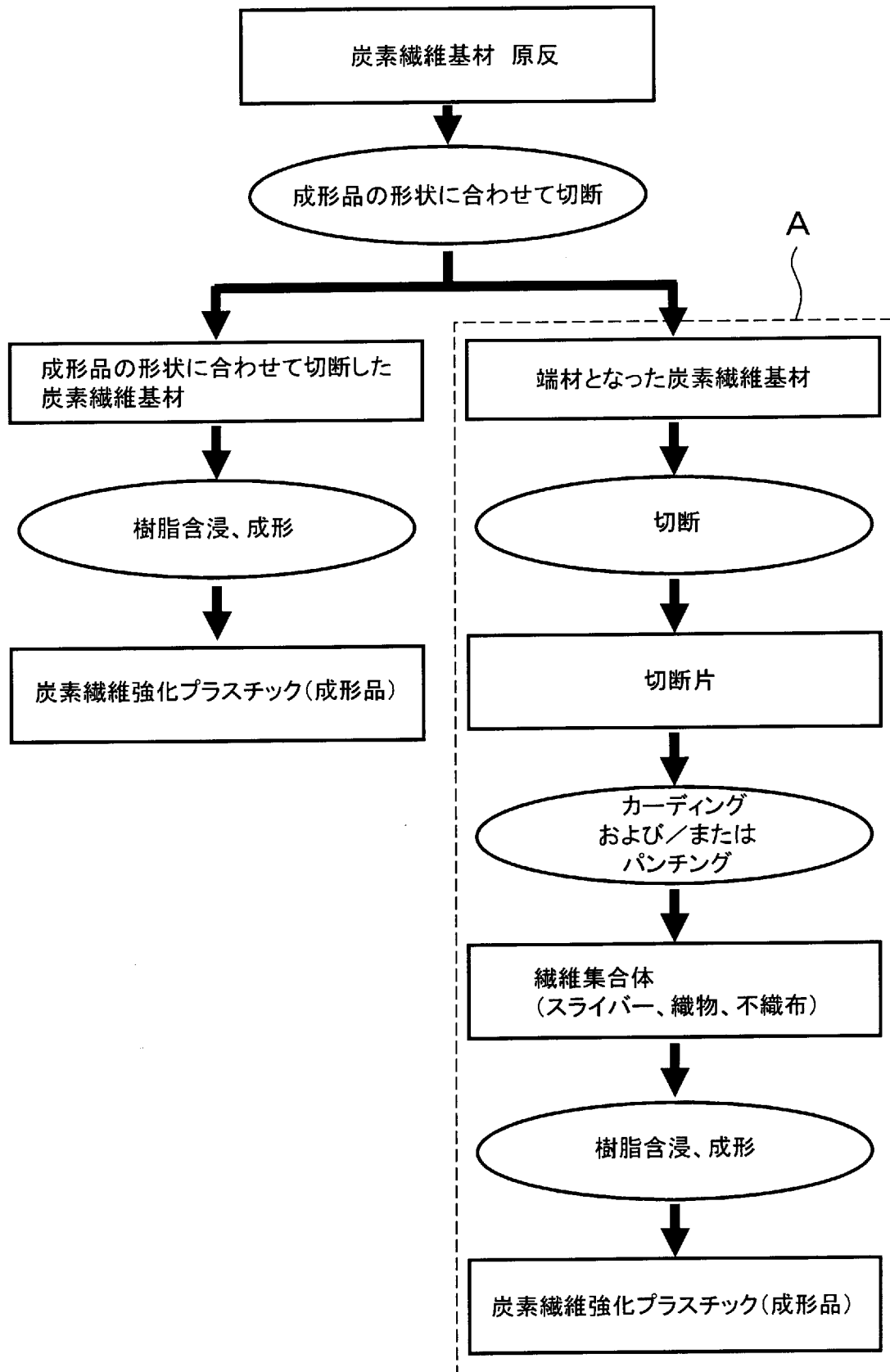
[請求項19] プレス成形して得られた炭素繊維強化プラスチックに含まれる炭素繊維の数平均繊維長が3～50mmである、請求項17または18に記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[請求項20] 前記プレス成形において、炭素繊維集合体と該炭素繊維集合体とは別の炭素繊維基材とが、炭素繊維集合体がコアとなるように略サンドイッチ状に積層した積層体にマトリックス樹脂を含浸する、請求項17～19のいずれかに記載の炭素繊維強化プラスチックの製造方法。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079625

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> D04H1/4242(2012.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, B29C70/10(2006.01)i, B29K101/12(2006.01)n, B29K105/10(2006.01)n, B29K105/12(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D04H1/00-18/04, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29K101/12, B29K105/10, B29K105/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3152748 U (Airtex Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), claims 1, 3, 5; paragraphs [0012], [0016], [0028], [0029], [0034] to [0050] (Family: none)	1-11 12-20
Y	JP 2008-081872 A (Takayasu Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims 1, 3; paragraphs [0001], [0027] (Family: none)	12-20
Y	JP 2008-132705 A (Toray Industries, Inc.), 12 June 2008 (12.06.2008), claim 1; paragraph [0026]; examples (Family: none)	13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 March, 2012 (23.03.12)		Date of mailing of the international search report 03 April, 2012 (03.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079625

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 06-285889 A (Kusuo SATO), 11 October 1994 (11.10.1994), paragraph [0002] (Family: none)	15,16
Y	JP 2004-137425 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 May 2004 (13.05.2004), claim 1; paragraphs [0038], [0039] (Family: none)	17-20

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. D04H1/4242(2012.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, B29C70/10(2006.01)i, B29K101/12(2006.01)n, B29K105/10(2006.01)n, B29K105/12(2006.01)n</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))</p> <p>Int.Cl. D04H1/00-18/04, B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29K101/12, B29K105/10, B29K105/12</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>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012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	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2012年													
日本国実用新案登録公報	1996-2012年													
日本国登録実用新案公報	1994-2012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>WPI</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 3152748 U (エアテクス株式会社) 2009.08.13, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【0012】、【0016】、</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>【0028】、【0029】、【0034】 - 【0050】 (ファミリーなし)</td> <td>12-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-081872 A (高安株式会社) 2008.04.10, 【請求項1】、【請求項3】、【0001】、【0027】 (ファミリーなし)</td> <td>12-20</td> </tr> </tbody> </table>			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	JP 3152748 U (エアテクス株式会社) 2009.08.13, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【0012】、【0016】、	1-11	Y	【0028】、【0029】、【0034】 - 【0050】 (ファミリーなし)	12-20	Y	JP 2008-081872 A (高安株式会社) 2008.04.10, 【請求項1】、【請求項3】、【0001】、【0027】 (ファミリーなし)	12-20
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	JP 3152748 U (エアテクス株式会社) 2009.08.13, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【0012】、【0016】、	1-11												
Y	【0028】、【0029】、【0034】 - 【0050】 (ファミリーなし)	12-20												
Y	JP 2008-081872 A (高安株式会社) 2008.04.10, 【請求項1】、【請求項3】、【0001】、【0027】 (ファミリーなし)	12-20												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>23.03.2012</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>03.04.2012</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>長谷川 大輔</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3474</p>	<table border="1"> <tr> <td>4S</td> <td>4773</td> </tr> </table>	4S	4773										
4S	4773													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-132705 A (東レ株式会社) 2008.06.12, 【請求項1】、【0026】、【実施例】 (ファミリーなし)	13
Y	JP 06-285889 A (佐藤 九州男) 1994.10.11, 【0002】 (ファミリーなし)	15, 16
Y	JP 2004-137425 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004.05.13, 【請求項1】、【0038】、【0039】 (ファミリーなし)	17-20