

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年9月13日 (13.09.2007)

PCT

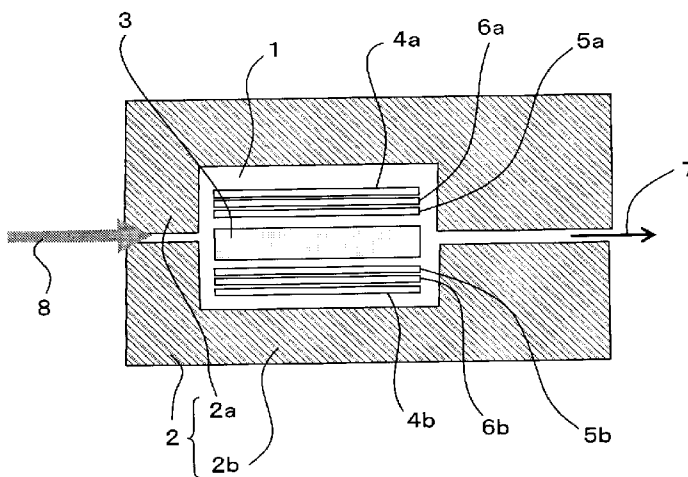
(10) 国際公開番号
WO 2007/102395 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 39/10 (2006.01) B29K 105/08 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053913
- (22) 国際出願日: 2007年3月1日 (01.03.2007)
- (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2006-062432 2006年3月8日 (08.03.2006) 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): 関戸俊英
- (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 伴国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FIBER-REINFORCED RESIN

(54) 発明の名称: 繊維強化樹脂の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a fiber-reinforced resin which comprises placing at least a reinforcing fibrous base in the cavity of a mold, injecting a resin into the cavity, and curing the resin, characterized in that a substrate for skin layer formation and a resin-diffusing medium in which the proportion of the coefficient of impregnation thereof to that of the substrate for skin layer formation is 1.5-10 are disposed on at least one side of the reinforcing fibrous base through an interlayer comprising at least one woven fabric having a cover factor of 90-100% so that the resin-diffusing medium is located between the substrate for skin layer formation and the reinforcing fibrous base. The process diminishes pin hole generation in the skin layer in RTM, and can reduce the necessity of a repair step in, e.g., a coating step as a later step. It can attain improved productivity.

(57) 要約: 型のキャビティ内に少なくとも強化繊維基材を配置し、キャビティ内に樹脂を注入し硬化させる繊維強化樹脂の製造方法であって、強化繊維基材の少なくとも片面に、表層形成用基材と、該表層形成用基材と強化繊維

[続葉有]



WO 2007/102395 A1



KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

基材との間に位置し表層形成用基材との含浸係数比率が1.5～10である樹脂拡散媒体とを、カバーファクターが90%～100%である少なくとも1枚の織物からなる中間層を介して配置することを特徴とする繊維強化樹脂の製造方法。RTM成形において表層に発生していたピンホールを減少させ、後工程の塗装工程等に必要な補修工程を低減することができ、生産性を向上させることができる。

明 細 書

繊維強化樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化樹脂(以下、FRP(Fiber Reinforced Plastic)と称することもある。)の製造方法に関し、とくに、RTM成形法(Resin Transfer Molding)による繊維強化樹脂の製造方法に関する。

なお、本発明におけるRTM成形法には、上下対となる両面成形型を使用し、樹脂注入口から樹脂排出口へ向けて樹脂を加圧注入し、樹脂による型内の空気押し出し後に樹脂排出口を閉じ型内を樹脂を加圧して硬化させるRTM成形法、型内を真空状態にした後、樹脂を吸引あるいは加圧注入し、硬化させるRTM成形法、および、片面成形型に基材を配置し、フィルムなどのバッグ材でバギングして内部を減圧した後、内部の真空圧によって樹脂を吸引注入する真空RTM成形法が含まれる。

背景技術

[0002] FRPは軽量、かつ、高い機械的性質を有する複合材料として極めて広い分野で活用されている。このようなFRPの成形方法の一つとして、RTM成形法が広く用いられている。RTM成形法においては、成形サイクルタイムは比較的短い、樹脂流れの不具合などにより成形品表面にピンホールやボイドと呼ばれる欠陥が残ることがあり、外観の良さを必要とする商品に適用しようとする場合には、塗装工程の前に表面補修工程等が必要であった。このようなことから、RTM成形法により製造されたFRPは、外観の仕上げに手間と労力がかかり、高コストの製品となりがちであった。

[0003] そこで、このような従来のRTM成形法の問題点を解決するための検討が種々なされてきた。例えば特許文献1では、RTM成形に使用する成形型内に表層形成部材／ろ過抵抗の大きい分離基材／繊維状補強材／ろ過抵抗の小さい分離基材／発泡性樹脂粒子からなる積層物を型内に入れ、成形型温度を上げ発泡性粒子の体積膨張によって表層基材を成形型に押し付け、そこへ液状成形樹脂を注入し、高表面品質複合材料成形品を得る成形方法が提案されている。しかしながらこの方法では、ろ過抵抗の大きい分離基材で発泡性粒子が表層へ流出しない構成とすることが必

須であり、積層構成が制限されること、発泡性粒子の発泡温度まで加熱して成形後、当該粒子の発泡内圧による成形品変形を防ぐため液状樹脂硬化後、十分に成形型温度を下げなければならないため、設備の増大、成形サイクルタイムが長くなるといった問題があった。

- [0004] また、特許文献2には、積層において表層となる強化繊維基材の真下にランダムマット層を設けることで、強化繊維基材中の気泡を抜き、かつ表層の強化繊維基材への樹脂の含浸を促進する成形方法が提案されている。しかしながらこの方法では、表層基材の真下にランダムマット層を配置することから、樹脂中に含まれる気泡がランダムマット層に溜まり、直上の表層基材に貫通するピンホールを生じることがあった。

特許文献1:特開平7-100847号公報

特許文献2:特開2005-232601号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、従来のRTM成形法において表層に発生していたピンホール等の表面欠陥を減少させ、後工程の塗装工程等に必要な補修工程を低減させることで成形品の生産性を向上させることにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記課題を解決するために種々の検討を行った結果、特定のカバーファクターを有する中間層と特定の含浸性を有する樹脂拡散層を設けることで、成形品表面にピンホール発生がほとんどなく表面品位に優れたRTM成形品が得られることが分かり、本発明が完成された。

- [0007] すなわち、本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法は、型のキャビティ内に少なくとも強化繊維基材を配置し、前記キャビティ内に樹脂を注入し硬化させる繊維強化樹脂の製造方法(つまり、RTM成形法による繊維強化樹脂の製造方法)であって、前記強化繊維基材の少なくとも片面に、表層形成用基材と、該表層形成用基材と前記強化繊維基材との間に位置し前記表層形成用基材との含浸係数比率が1.5~10である樹脂拡散媒体とを、カバーファクターが90%~100%である少なくとも1枚の織物からなる中間層を介して配置することを特徴とする方法からなる。

- [0008] このような本発明におけるRTM成形法においては、積層構成内に特定の間層および樹脂拡散媒体を配置することで、樹脂注入に伴い混入する気泡を、まず樹脂流動性の良い樹脂拡散媒体内を主として樹脂と共に流動させることにより、良好に排出させたり当該樹脂拡散媒体層内に滞在させたりすることができ、更に、所定範囲のカバーファクターを有する中間層を最外層と樹脂拡散媒体の間に設けることで、樹脂拡散媒体内に滞在する気泡が成形品表面へ露出することを防ぐことができるようになる。一方樹脂は、樹脂拡散媒体内に包含させ、かつ樹脂拡散媒体から表層側基材へと気泡の少ない樹脂を供給して含浸を進めることができるので、従来のRTM成形法では困難であった意匠表面のボイドやピンホール等の欠陥が発生することが極めて少ない成形品を効率よく短時間で安定的に成形できる。
- [0009] 上記本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法においては、樹脂拡散媒体の少なくとも一端部が、少なくとも一方の隣接層よりも外側に向けて延長されている形態を採用することが可能である。樹脂拡散媒体の少なくとも一端部を、少なくとも一方の隣接層よりも長くすることにより、その長く形成された端部から注入樹脂が樹脂拡散媒体内へ進入、展開されやすくなり、樹脂が確実に樹脂拡散媒体の層内に供給されるようになる。その結果、積層体の内部まで確実に樹脂が行き渡るようになって、積層体全体に対する樹脂含浸性が大幅に向上される。
- [0010] この樹脂拡散媒体の含浸係数は $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ 以上であることが好ましい。含浸係数は、樹脂の含浸のし易さを表す係数であるが、その測定方法については後述する。含浸係数が高い樹脂拡散媒体を用いることにより、所望の範囲への樹脂の展開が容易化されるとともに、展開された樹脂の含浸性も向上され、かつ、上記の端部を長く形成したことによる作用効果が一層良好に発現される。
- [0011] また、樹脂拡散媒体の厚みとしては、 $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。樹脂拡散媒体には上述の如く含浸係数の高いことが好ましいことから、このような含浸係数の高い基材を用いることにより、十分な量の樹脂を樹脂拡散媒体の端部から中央部あるいは反対側の端部に向けて流動させることが可能になる。しかしこの樹脂拡散媒体が薄すぎると、十分な量の樹脂を流動させることが難しくなり、反対に厚すぎると、積層体全体として、所望の積層形態の維持が難しくなる。したがって、厚みは

200～2000 μm の範囲内とすることが好ましい。

[0012] 上記のような好ましい含浸係数や厚みを考慮すると、樹脂拡散媒体としては、例えばメッシュを用いることが好ましい。

[0013] また、本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法においては、上記樹脂拡散媒体の少なくとも片面側にコア材を配置し、該コア材の少なくとも樹脂注入側の端部に厚み50～2000 μm の樹脂流動基材を設ける形態を採用することができる。この樹脂流動基材はコア材の端部のみに配置すればよく、コア材の全面にわたっている必要はない。また、樹脂流動方向に少なくとも一方の端部に配置されていればよいが、望ましくは両端部に配置される。このようにコア材の端部に、特定の樹脂流動基材の層が配置されることで、コア材端部での樹脂流動が極めて安定し、従来この部位から成形体の表面へと至りやすかった気泡が、成形体内部に細かく分散されて封じ込められ、表面に露出しにくくなる。その結果、成形体の表面品位が大幅に向上されることになる。

[0014] この樹脂流動基材としては、その含浸係数が $1 \times 10^{-10} \text{m}^2$ 以上であることが好ましい。つまり、含浸係数の高い樹脂流動基材とすることで、上記樹脂流動の安定化、気泡の分散、封じ込め効果がより向上される。

[0015] また、上記コア材の少なくとも片面に溝加工が施されていることも好ましい。コア溝の存在により、樹脂拡散媒体による拡散樹脂がより迅速にかつ均一に拡散されるようになるので、上記コア材端部に配置された樹脂流動基材による作用と併せて、局部的に気泡が滞留したり成長したりすることが回避され、より均一な成形が可能となる。

発明の効果

[0016] このように、本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法によれば、積層構成内に特定の間層および樹脂拡散媒体を配置することで、樹脂拡散媒体層内に滞在する気泡が成形品表面へ露出することを効果的に防ぐことができ、表面にボイドやピンホール等の欠陥が発生することが極めて少ない成形品を効率よく短時間で安定的に成形できるようになる。この結果、後工程として塗装工程があるような製造工程でも、表面補修の工程を省略もしくは大幅に軽減でき、低コストの成形品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法の基本形態の一例を示す概略構成図である。

[図2]含浸係数測定装置の概略構成図である。

[図3]本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法において樹脂拡散媒体の端部を延長する場合の一例を示す概略構成図である。

[図4]本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法においてコア材の端部に樹脂流動基材を設ける場合の一例を示す概略構成図である。

[図5]実施例1で用いた下型の斜視図である。

[図6]実施例1で用いた基材の積層構成を示す概略斜視図である。

[図7]実施例4で用いた基材の積層構成を示す概略斜視図である。

[図8]本発明における成形品の一例を示す概略斜視図である。

符号の説明

- [0018] 1:キャビティ
2a:上型
2b:下型
3:強化繊維基材
4a、4b:表層形成用基材
5a、5b:樹脂拡散媒体
6a、6b:中間層
11:含浸係数測定装置
12:樹脂タンク
13:真空ポンプ
14:基材
15:注入口
16:排出口
17:含浸方向
21:樹脂拡散媒体
22a、22b:隣接層

- 31:コア材
- 32:樹脂拡散媒体
- 33:樹脂流動基材
- 34:中間層
- 35:表層形成用基材
- 36:溝
- 41:キャビティ
- 42:下型
- 43:シール材
- 44:注入口
- 45:排出口
- 51a:表層形成用基材
- 51b:中間層の基材
- 51c:樹脂拡散媒体の基材
- 51d:強化繊維基材
- 61a:表層形成用基材
- 61b:中間層の基材
- 61c:樹脂拡散媒体の基材
- 61d:強化繊維基材
- 61e:コア材
- 71:成形品
- 72a:端部中央部厚み測定位置
- 72b:中央部厚み測定位置

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。

図1は、本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法の基本形態の一例を示している。上型2a、下型2bからなる型2のキャビティ1内に、強化繊維基材3が配置され、本実施態様では、強化繊維基材3の両面側に、表層形成用基材4a、4bと、該表層形成

用基材4a、4bと強化繊維基材3との間に位置し表層形成用基材4a、4bとの含浸係数比率が1.5～10である樹脂拡散媒体5a、5bとが、カバーファクターが90%～100%である織物からなる中間層6a、6bを介して配置される。この状態で、キャビティ1内が例えば矢印7で示すように真空吸引により減圧され、減圧されたキャビティ1内に、矢印8で示すように樹脂注入が行われ、注入された樹脂が、キャビティ1内の基材に含浸された後、例えば加熱により硬化され、所定の繊維強化樹脂の成形体が製造される。

[0020] 本発明で使用する樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂やビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂や、アクリル樹脂やポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。特に常温での粘度が10Pa・s以下であるような粘度が低く繊維への含浸の良好な樹脂が好適である。

[0021] 本発明における強化繊維基材とは、後述する表層形成用基材、中間層用基材、樹脂拡散媒体用基材以外の強化繊維からなる基材の総称である。本発明における強化繊維基材に用いられる強化繊維としては、例えば炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊維、PBO(ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維、チラノ(チタンアルミナ)繊維、ナイロン繊維などが挙げられる。また、織り組織としては、織布でも不織布でもよく、織布の場合、平織りや綾織り、朱子織り等が挙げられ、単一の繊維で構成するだけでなく複数の繊維を織った組織となってもよい。不織布の場合は、例えば、ランダムマットやコンティニアスストランドマット等が挙げられる。

[0022] 本発明における表層形成用基材とは、成形品の最表層に配置する基材のことであり、後述の樹脂拡散媒体との含浸係数比率を満足する基材である。本発明における表層形成用基材に用いられる繊維としては、例えば炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊維、PBO(ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維、チラノ(チタンアルミナ)繊維、ナイロン繊維などが挙げられる。また、織り組織としては、織布でも不織布でもよく、織布の場合、平織りや綾織り、朱子織り等が挙げられ、単一の繊維で構成するだけでなく複数の繊維を織った組織となってもよい。不織布の場合は、例えば、ランダムマットが挙げられる。

[0023] 本発明における樹脂拡散媒体とは、樹脂拡散媒体層内の樹脂が流動しやすいよう

に、その他の基材よりも含浸係数が高い層のことであり。後述の表層形成用基材との含浸係数比率を満足する基材である。

[0024] この樹脂拡散媒体の形成には、メッシュや繊維基材を用いることができる。メッシュの材質としては、例えば、ナイロン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等が挙げられ、必要に応じてプラズマ処理やコロナ処理を施して接着性を高めたものを用いてもよい。繊維基材を用いる場合には、用いられる繊維としては、例えば炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊維、PBO(ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維、チラノ(チタンアルミナ)繊維、ナイロン繊維などが挙げられる。また、織り組織としては、織布でも不織布でもよく、織布の場合、平織りや綾織り、朱子織り等が挙げられ、単一の繊維で構成するだけでなく複数の繊維を織った組織となってもよい。不織布の場合は、例えば、ランダムマットやコンティニアストランドマット等が挙げられる。

[0025] 本発明における中間層は、樹脂拡散媒体内を流動する樹脂内の気泡が外層に達しないようにカバーファクターが90%~100%と高い織物基材である。

[0026] この中間層の織物基材に用いられる繊維としては、例えば炭素繊維やガラス繊維、アラミド繊維、PBO(ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維、チラノ(チタンアルミナ)繊維、ナイロン繊維などが挙げられる。また基材の組織としては、織布がよく、平織りや綾織り、朱子織り等が挙げられ、単一の繊維で構成するだけでなく複数の繊維を織った組織となってもよい。

[0027] 本発明において、表層形成用基材と樹脂流動媒体は、含浸係数の異なる基材層から構成されており、下記の式に示す含浸係数比率が1.5~10であることが、成形後の表面にピンホールと称する直径で0.2mm以上2mm以下、深さで0.2mm以上1mm以下の穴状等の欠陥が少ない外観を得る為には必要である。この含浸係数比率が1.5よりも低い場合は、樹脂流動差が実質的に生じず、気泡を含んだ樹脂が表層形成用基材側にも流動し、外観表面にピンホールを形成しやすくなる。また、含浸係数比率が10を超える場合は、外観表面のピンホールは少ない反面、樹脂の含浸量が増えることから、成形品の重量増を招く場合がある。

$$\text{含浸係数比率} = K1/K2$$

ここで、

K1:積層された構成の内、基材の含浸係数の最も大きな値
(樹脂拡散媒体層の含浸係数)

K2:積層された構成の内、基材の含浸係数の最も小さな値

[0028] ここで樹脂含浸係数とは、以下の測定法により測定された値のことである。

樹脂の含浸過程において、基材に含浸する樹脂の挙動は下式に示すダルシー則に従うことが知られており、含浸速度は以下の式で得られる。

$$v = (K / \mu) \times (\Delta P / \Delta L) \cdots (1)$$

ここで、 v (m/s)は含浸速度、 K (m^2)は含浸係数、 μ は樹脂粘度(Pa·s)、 ΔP (Pa)/ ΔL (m)は単位長さ当たりの圧力勾配である。この式を時間 t (s)で積分すれば、含浸係数は以下の式で得ることができる。

$$K = (L \times L \times \mu) / (2 \times P \times t) \cdots (2)$$

ここで、 L (m)は樹脂注入口からフローフロント(流動樹脂の先端)までの距離である。(2)式から、樹脂注入口からフローフロントまでの距離とそこへの到達時間、樹脂粘度、成形圧力が分かれば、含浸係数が計算できる。よって含浸係数の測定は、一例として図2に示すような装置を用いて平板のような基本形状に対して含浸係数測定実験を行い、これらを測定することで含浸係数 K が測定できる。

[0029] 本発明では含浸係数を測定する場合は、例えば、図2に示すような含浸係数測定装置11を用いる。この装置11内をゲージ圧で-100kPaよりも真空度の高い圧力を保持することで、圧力 ΔP を100kPaとする。また測定においては、実際の樹脂を用いて、成形温度中で測定することが好ましいが、予め成形温度下での樹脂粘度が分かっているならば、その粘度に調整した液体、例えばシリコンオイルやエーテル系合成油等を用いて測定することもできる。なお、樹脂中入口からフローフロントまでの距離 L は、本発明では、500mmとし、この時の樹脂の到達した時間 t を1/100secまで測定可能なデジタル式のストップウォッチで計測する。更にこれら測定は、計3回行った平均値を用いて、含浸係数を算出する。図2において、12は樹脂タンク、13は真空ポンプ、14は基材、15は注入口、16は排出口を、矢印17は樹脂含浸方向を、それぞれ示している。

[0030] 本発明における中間層に用いられる織物基材としては、カバーファクターが90%～

100%の基材を用いる。中間層に90%以上のカバーファクターの高い基材を1層以上配置することで、樹脂流動媒体から表層形成用基材へ気泡が流出し難くなり、外観にピンホールの少ない成形体を得られる。

- [0031] ここでカバーファクターとは、単位面積あたりに占める繊維面積の割合のことを示し、基材が織布の場合、以下の手順で測定される。対象となる基材をコピー機等で拡大し、繊維束10本当たりの縦寸法Yと横寸法Xを測定する。この時のコピー機での拡大は、繊維束10本当たりの横寸法が $100 \pm 5\text{mm}$ になるように行い、 0.01mm まで表示可能なノギスを用いて測定を行う。次にその10本の各繊維束の幅を縦繊維に対しては、 $X/2$ のピッチで各繊維束3点の計30点を、横方向の繊維に対しては、 $Y/2$ のピッチで各繊維3点の計30点を測定し、縦方向繊維幅平均値 x と横方向繊維幅平均値 y を算出する。カバーファクターCfは以下の式で表される。

$$Cf = \{Y * x + (X - x) * y\} / (X * Y)$$

- [0032] 本発明において用いられる樹脂拡散媒体の厚みとしては、 $200 \sim 2000 \mu\text{m}$ であることが、良好な外観性の成形体を得ることから好ましい。 $200 \mu\text{m}$ よりも薄いと樹脂内部の気泡の通過を妨げて、樹脂注入口付近にボイド溜まりを形成し易くなり、また $2000 \mu\text{m}$ よりも厚いと層内に蓄積できるボイドが多くできる反面、成形体としての重量が増加し軽量化の効果が無くなる。なお、かかる厚みの樹脂拡散媒体を得るためには、例えばガラス繊維マットを用いる場合であれば、 $200 \sim 900\text{g}/\text{m}^2$ (複数枚でこの目付としても良い)のものを使用することで実現できる。なお、樹脂拡散媒体は、成形体の中に1層のみで構成していても、複数層で構成していても、上記厚みを満足していればよい。

- [0033] また、樹脂拡散媒体層に用いられる基材の含浸係数を $1 \times 10^{-10} \text{m}^2$ 以上、例えば $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-9} \text{m}^2$ とすることで、樹脂が主に樹脂拡散媒体層中に流れるようになり、外観に悪影響を及ぼす樹脂中の気泡等を本樹脂拡散媒体層内に滞在させやすくなることから、良好な外観を持つ成形体を得ることが可能になる。かかる観点より、上限は係数が大きければ大きい方が好ましいが、現状入手可能なものとして上記のような範囲が挙げられる。さらに、含浸係数がさらに大きいものが入手可能となった場合には、好ましく適用することが可能である。

- [0034] 更に、樹脂拡散媒体に用いる材料の形態としては、前述の如く、メッシュでも、織布でも、不織布でも構わないが、例えばガラス繊維チョップドマットや連続ストランドマットといった不織布を用いると、低コストの成形体とすることもでき、また、層内にボイドを蓄えやすくなる。
- [0035] また、本発明においては、樹脂拡散媒体の少なくとも一端部が、少なくとも一方の隣接層よりも外側に向けて延長されている形態を採用してもよい。樹脂拡散媒体は両端で延長されていてもよく、各端部の延長形態や隣接層との関係が異なる形態の組み合わせであってもよい、例えば図3に示すように、樹脂拡散媒体21の一方の端部は両隣接層22a、22bよりも飛び出しており、他方の端部は隣接層22bに対してのみ飛び出している形態とすることもできる。L1、L2は樹脂拡散媒体21の飛び出し長さを示しており、少なくとも一方の隣接層より外側に向けて延長されていればよい。この飛び出し長さは1mm以上が望ましく、好ましくは、1mm～30mmの範囲である。このように樹脂拡散媒体の少なくとも一端部を、少なくとも一方の隣接層よりも長くすることにより、その長く形成された端部から注入樹脂が樹脂拡散媒体内に進入、展開されやすくなり、樹脂がより確実に樹脂拡散媒体の層内に供給されるようになる。
- [0036] また、樹脂拡散媒体の少なくとも片面側にコア材が配置される場合、このコア材の端部部位から成形体の表面へと気泡が至りやすくなるおそれがある。そこで、本発明においては、例えば図4に示すように、コア材31の少なくとも樹脂注入側の端部において(図示例では両端部において)、樹脂拡散媒体32との間に、厚み50～2000 μ mの樹脂流動基材33を設けることが好ましい。この樹脂流動基材33はコア材31の端部のみに配置すればよく、コア材31の全面にわたっている必要はない。このような特定の樹脂流動基材33がコア材31の端部に配置されることで、コア材31の端部での樹脂流動が極めて安定し、この部位から成形体の表面へと至りやすかった気泡が、成形体内部に細かく分散されて封じ込められ、表面に露出しにくくなる。その結果、成形体の表面品位が大幅に向上されることになる。なお、図4において、34は中間層、35は表層形成用基材を、それぞれ示している。
- [0037] 上記樹脂流動基材33としては、前述の如く、その含浸係数が $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ 以上であることが好ましい。また、上記コア材33の少なくとも片面に溝36が加工されていること

も好ましい。コア溝36の存在により、樹脂拡散媒体32による拡散樹脂がより迅速にかつ均一に拡散されるようになる。

[0038] このように、本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法によれば、樹脂内に存在する気泡成分を樹脂拡散媒体層を主として通過させ、かつ、特定の間層により気泡が成形体表面側には至りにくい形態としたので、補修等の後工程の必要性を低減するとともに、外観にピンホールがほとんどない表面品位に優れた繊維強化樹脂の成形体を得ることが可能となる。

[0039] 以上のようにして得られた繊維強化樹脂は、強化繊維に炭素繊維を用いることにより、軽量、高強度、高弾性、および耐衝撃性に優れた炭素繊維強化プラスチック(CFRP)とすることができ、自動車、圧力容器、航空機用構造材、船舶用構造材、ゴルフクラブ用シャフト、スキーボード、釣り竿などに好適なCFRP部材として用いられる。なお、CFRP部材には、軽量、高強度、高弾性、および耐衝撃性を損なわない限りにおいて、炭素繊維以外の強化繊維(例えば、ガラス繊維、アラミド繊維、PBO(ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール)繊維、チラノ(チタンアルミナ)繊維、ナイロン繊維など)を有していてもよく、炭素繊維以外の強化繊維が強化繊維全体の50質量%未満の含有量であれば、ここで言うCFRP部材に含まれるものとする。

さらにCFRP部材は、特に短い成形サイクルで大量生産が要求される自動車用部材として好ましく用いられる。

実施例

[0040] 以下に、実施例に基づいてより具体的に説明する。

実施例に使用した材料は以下のものである。

・基材a:炭素繊維織物、東レ(株)製CO6343B(織り組織:平織り、織物目付:198g/m²、強化繊維:T300B-3K、弾性率:230GPa、強度:3530MPa、織度:198tex、フィラメント数:3000本)、カバーファクター=95~97%

・基材b:炭素繊維織物、東レ(株)製BT70-30(織り組織:平織り、織物目付:317g/m²、強化繊維:T700SC-12K、弾性率:230GPa、強度:4900MPa、織度:800tex、フィラメント数:12000本)、カバーファクター=96~98%

・基材c:炭素繊維織物、東レ(株)製BT70-20(織り組織:平織り、織物目付:214g

／ m^2 、強化繊維:T700SC-12K、弾性率:230GPa、強度:4900MPa、織度:80
0tex、フィラメント数:12000本)、カバーファクター=93~96%

・基材d:ガラス繊維サーフェスマット、日東紡(株)製MF30P100BS6(布帛の形
態:連続繊維不織布、目付:30g／ m^2)

・基材e:炭素繊維マット、東レ(株)製“トレカ”(登録商標)T700SC(弾性率:230GP
a、強度:4900MPa、織度:1650tex)の短繊維マット(カット長:最大2インチ、目付:
80g／ m^2)

・基材f:コンテナスストランドマット、日本板硝子社製(布帛の形態:ガラス連続繊
維不織布、目付:450g／ m^2)

・基材g:メッシュシート NB20(NBC株式会社製:ナイロンメッシュ、厚み520 μ m)

・基材h:ガラス織布、ユニチカグラスファイバー(株)製E10T(目付:106g／ m^2 、織り
密度:縦=60本／25mm、横=58本／25mm)

・基材i:ガラス繊維不織布、矢澤産業(株)製スーパーウールマットYWN-8(布帛の
形態:フェルト状不織布、目付:720g／ m^2)

・基材a':基材aに予め融点71°Cのエポキシ変性熱可塑性樹脂を10 \pm 3g／ m^2 付着
させた基材

・基材b':基材bに融点71°Cのエポキシ変性熱可塑性樹脂を5 \pm 3g／ m^2 付着させた
基材

・基材c':基材cに融点71°Cのエポキシ変性熱可塑性樹脂を5 \pm 3g／ m^2 付着させた
基材。

・コア材a:積水化学工業製”フォーマック”HR # 1006(耐熱アクリル樹脂製発泡体)
、密度=0.1g/cm³、厚み=6mm

・樹脂a:東レ(株)製、エポキシ樹脂TR-C35

主剤:”エピコート”828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ樹脂)

硬化剤:東レ(株)製ブレンドTR-C35H(イミダゾール誘導体)

混合比:主剤:硬化剤=10:1

100°Cでの樹脂粘度:17mmPa·s(E型粘度計を用いて30°C、50°C、70°Cにて粘
度を測定しWLF式に基づき換算した値)

[0041] [実施例1]

図5に示す形状の480mm×480mmのキャビティ41を有する成形下型42に、図6に示す強化繊維基材等(51a, 51b, 51c, 51d)を配置し、シール材43でシールしつつ図示しない上型を閉じた。ここで用いた強化繊維等の各基材の構成は以下の通りである。

表層形成用基材31a: 基材a(0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

中間層の基材31b: 基材a(0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

樹脂拡散媒体層の基材31c: 基材f × 1Ply

強化繊維基材31d: 基材a(0° / 90° 繊維配向) × 2Ply

[0042] 図2に示した装置により基材aおよび基材fの含浸係数の測定を行った。測定に際して、成形温度100℃での樹脂aの粘度と25℃でほぼ同等の粘度を有する液体を用いて、25℃で測定を行ったところ以下の数値を得た。

基材aの含浸係数 $K = 0.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材fの含浸係数 $K = 3.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

したがって、この時の含浸係数比率は5.2であった。

[0043] 次に、成形下型42および上型を100℃の温度に保持し、真空状態に保った状態で、図示しない樹脂注入機を用いて樹脂aを樹脂注入口44より注入した。樹脂排出口45から排出される樹脂にφ2mmを超えるような気泡が含まれていないことを目視にて確認して樹脂排出口45を閉じ、続いて樹脂注入口44を閉じた。この時の樹脂に与えた注入圧は最大で0.75MPaであった。

[0044] この状態で15分保持した後、成形型を開けて成形品を得た。得られた成形品を25℃に冷却後、この成形品の板厚について、成形品の縁部より15mm内側を各角部および各辺の中央部にて1カ所ずつ合計8カ所をマイクロメーターにて測定したところ、平均で約2.1mmであった。

[0045] 次に得られた成形品の表面を#600のサンディングペーパーで研磨し、アセトンで脱脂後、FRP用プライマー(武蔵ホルト製)を塗布して、1時間室温で乾燥させた。その後、成形品の表面に蛍光灯の光をあてながら、目視にて口径φ0.2mmを超える表面のピンホール数を数えたところ、ピンホールは無かった。また製品を切り出し各層

の厚みを測定したところ、樹脂拡散媒体層の基材51cは平均で約1.1mmであった。

[0046] [実施例2]

各強化繊維基材の構成を以下とした以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。

表層形成用基材51a: 基材b' (0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

中間層の基材51b: 基材c' (0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

樹脂拡散媒体層の基材51c: 基材f × 1Ply

強化繊維基材51d: 基材c' (0° / 90° 繊維配向) × 2Ply

この時の各基材の含浸係数を下記に示す。

基材b' の含浸係数 $K=0.66 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材f の含浸係数 $K=3.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材c' の含浸係数 $K=0.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

したがって、この時の含浸係数比率は4.7であった。得られた成形品の板厚を、成形品の縁部より15mm内側を各角部および各辺の中央部にて1カ所ずつ合計8カ所をマイクロメーターにて測定したところ、平均で約2.2mmであった。

[0047] 次に成形品を実施例1と同様に表面処理をした後、成形品の表面に蛍光灯の光をあてながら、目視にて口径φ0.2mmを超える表面のピンホール数を数えたところ、ピンホールは無かった。また製品を切り出し各層の厚みを測定したところ、樹脂拡散媒体層の基材51cの厚みは約1.0mmであった。

[0048] [実施例3]

各強化繊維基材の構成を以下とした以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。

表層形成用基材51a: 基材h (0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

中間層の基材51b: 基材b (0° / 90° 繊維配向) × 2Ply

樹脂拡散媒体層の基材51c: 基材g × 1Ply

強化繊維基材51d: 基材b (0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

この時の各基材の含浸係数を下記に示す。

基材hの含浸係数 $K=0.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材gの含浸係数 $K=2.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材cの含浸係数 $K=0.62 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

したがって、この時の含浸係数比率は4.0であった。得られた成形品の板厚を、成形品の縁部より15mm内側を各角部および各辺の中央部にて1カ所ずつ合計8カ所をマイクロメーターにて測定したところ、平均で約2.2mmであった。

[0049] 次に成形品を実施例1と同様に表面処理をした後、成形品の表面に蛍光灯の光をあてながら、目視にて口径φ0.2mmを超える表面のピンホール数を数えたところ、ピンホールは無かった。また製品を切り出し各層の厚みを測定したところ、樹脂拡散媒体層の基材51cの厚みは約0.9mmであった。

[0050] [実施例4]

各強化繊維基材の構成を図7に示す通りとした以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。

表層形成用基材61a: 基材a(0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

中間層の基材61b: 基材a(0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

樹脂拡散媒体層の基材61c: 基材f × 1Ply

強化繊維基材61d: 基材f × 1Ply

コア材61e: コア材a

この時の各基材の含浸係数を下記に示す。

基材aの含浸係数 $K = 0.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材fの含浸係数 $K = 3.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

したがって、この時の含浸係数比率は5.2であった。実施例1と同様にして得られた図8に示す成形品71の端部中央部72aの板厚を測定したところ、約3.2mmであった。また中央部72bの板厚を測定したところ、約9.3mmであった。

[0051] 次に成形品を実施例1と同様に表面処理をした後、成形品の表面に蛍光灯の光をあてながら、目視にて口径φ0.2mmを超える表面のピンホール数を数えたところ、ピンホールは無かった。また製品を切り出し各層の厚みを測定したところ、中央部72bでの強化繊維基材61bおよび61dはそれぞれ約1.0mmであった。

[0052] [比較例1]

各強化繊維基材の構成を以下とした以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。

強化繊維基材51a: 基材a(0° / 90° 繊維配向) × 1Ply

強化繊維基材51b: 基材d×1Ply

強化繊維基材51c: 基材a(0° / 90° 繊維配向)×3Ply

この時の各基材の含浸係数を下記に示す。

基材aの含浸係数 $K=0.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

基材dの含浸係数 $K=1.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

したがって、この時の含浸係数比率は約2.2であった。実施例1と同様にして得られた成形品の板厚を測定したところ、平均で約1.1mmであった。

- [0053] 次に成形品を実施例1と同様に表面処理をした後、成形品の表面に蛍光灯の光をあてながら、目視にて口径φ0.2mmを超える表面のピンホール数を数えたところ、強化繊維基材51a側にピンホールが21個確認され、強化繊維基材51c側にはピンホールが33個あった。また製品を切り出し各層の厚みを測定したところ、樹脂拡散媒体層の基材51cは平均で約0.03mmであった。

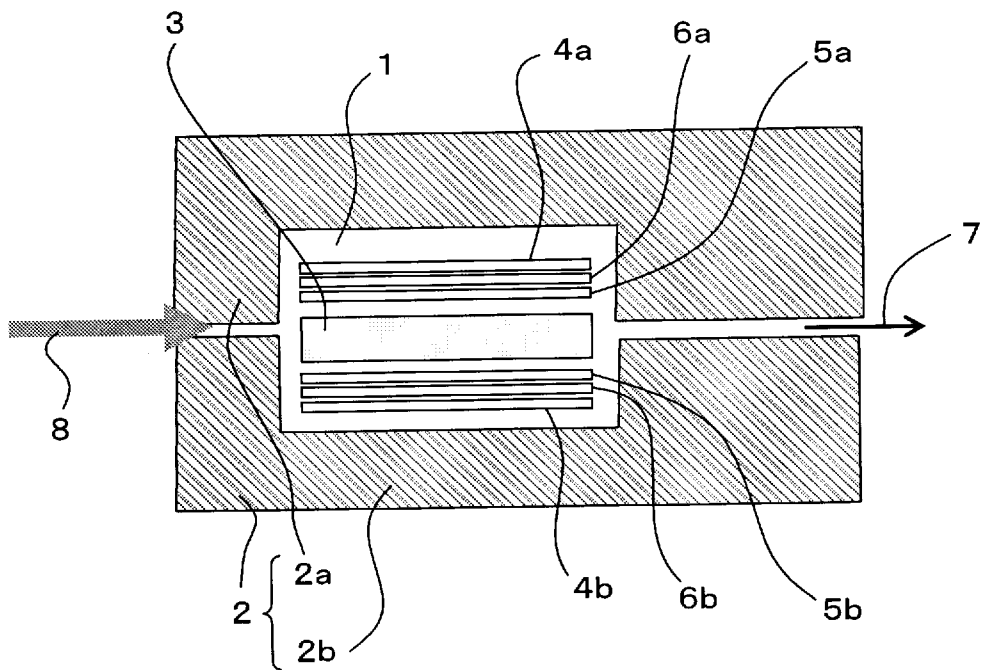
産業上の利用可能性

- [0054] 本発明に係る繊維強化樹脂の製造方法は、例えば、自動車のボンネットおよびオートバイのカウルに代表されるような外板部品や、机の天板、椅子等に好適に適用できるが、適用範囲はこれらに限定されるものではない。

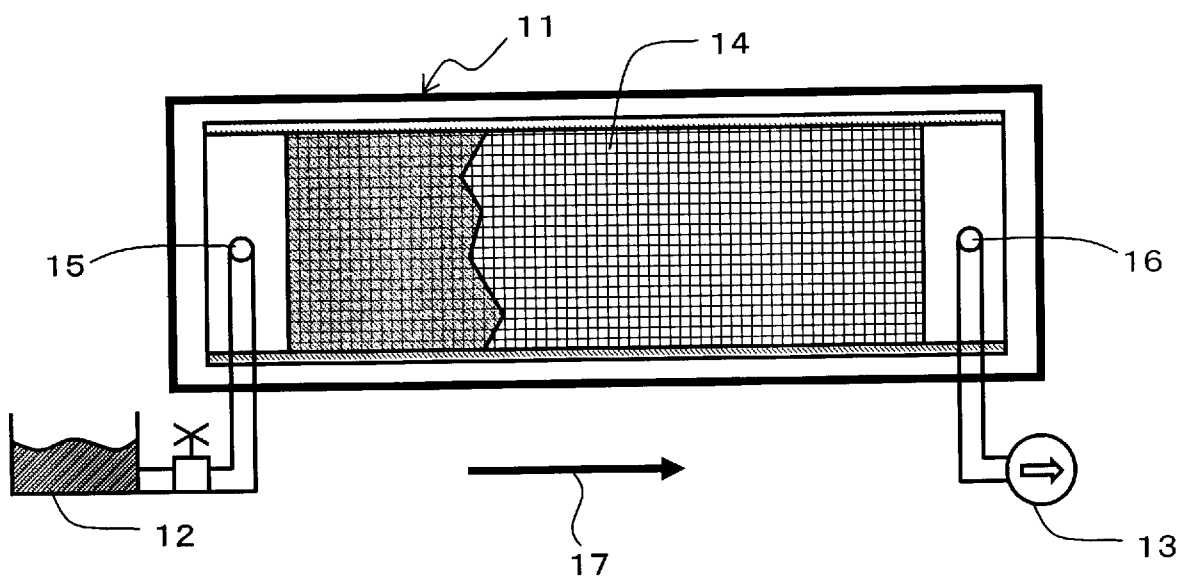
請求の範囲

- [1] 型のキャビティ内に少なくとも強化繊維基材を配置し、前記キャビティ内に樹脂を注入し硬化させる繊維強化樹脂の製造方法であって、前記強化繊維基材の少なくとも片面に、表層形成用基材と、該表層形成用基材と前記強化繊維基材との間に位置し前記表層形成用基材との含浸係数比率が1.5～10である樹脂拡散媒体とを、カバーファクターが90%～100%である少なくとも1枚の織物からなる中間層を介して配置することを特徴とする繊維強化樹脂の製造方法。
- [2] 樹脂拡散媒体の少なくとも一端部が、少なくとも一方の隣接層よりも外側に向けて延長されている、請求項1に記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [3] 前記樹脂拡散媒体の含浸係数が $1 \times 10^{-10} \text{m}^2$ 以上である、請求項1または2に記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [4] 前記樹脂拡散媒体の厚みが200～2000 μm である、請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [5] 前記樹脂拡散媒体としてメッシュを用いる、請求項1～4のいずれかに記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [6] 前記樹脂拡散媒体の少なくとも片面側にコア材を配置し、該コア材の少なくとも樹脂注入側の端部に厚み50～2000 μm の樹脂流動基材を設ける、請求項1～5のいずれかに記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [7] 前記樹脂流動基材の含浸係数が $1 \times 10^{-10} \text{m}^2$ 以上である、請求項6に記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [8] 前記コア材の少なくとも片面に溝加工が施されている、請求項6または7に記載の繊維強化樹脂の製造方法。
- [9] 請求項1～8のいずれかに記載の製造方法により得られた繊維強化樹脂が用いられてなる炭素繊維強化プラスチック部材。
- [10] 自動車用部材として用いられる、請求項9に記載の炭素繊維強化プラスチック部材。
- 。

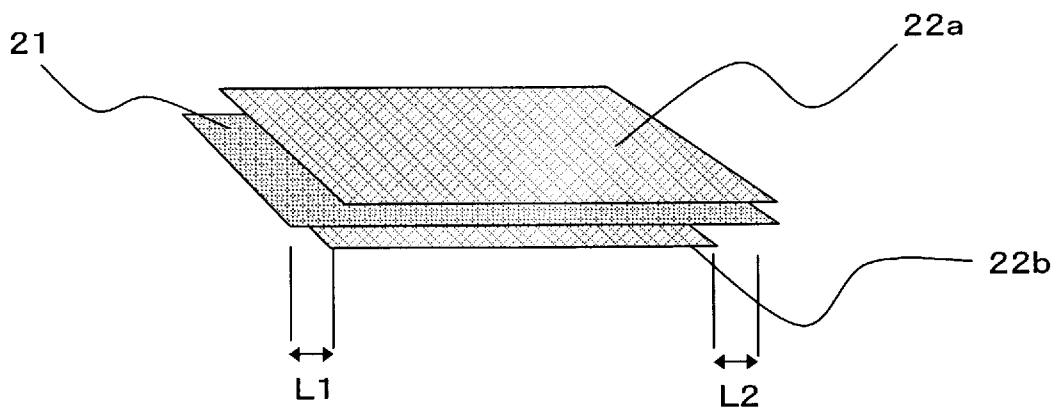
[図1]



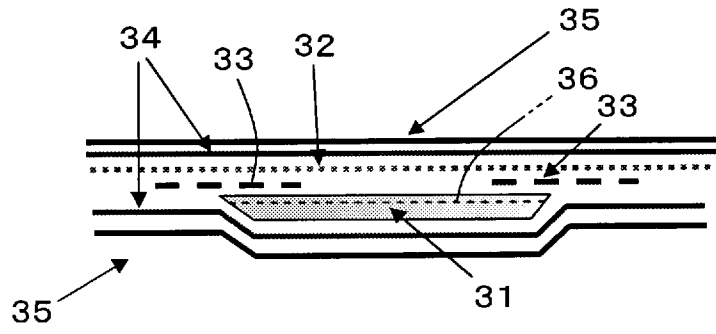
[図2]



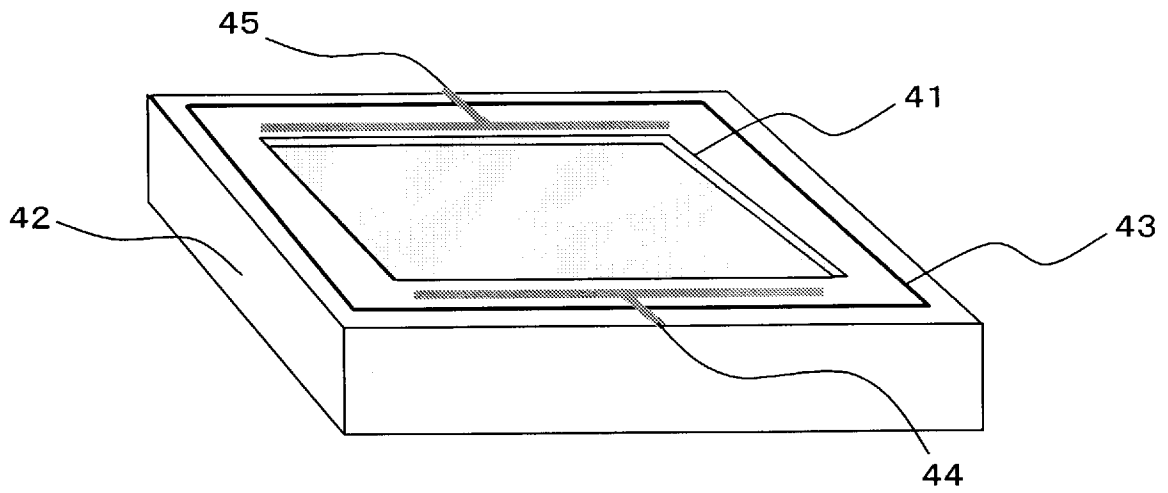
[図3]



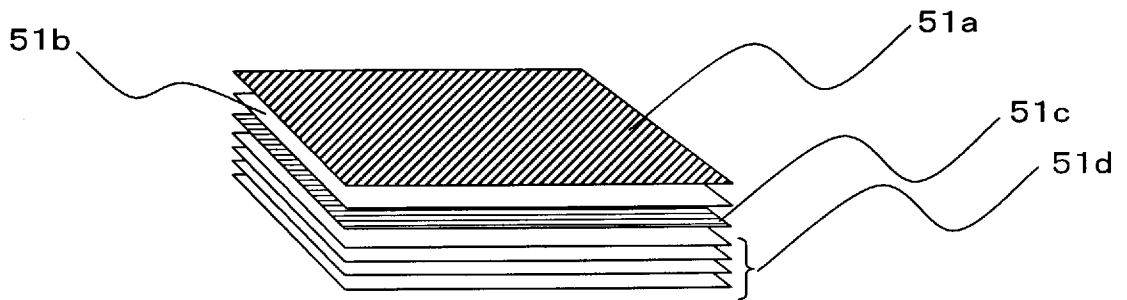
[図4]



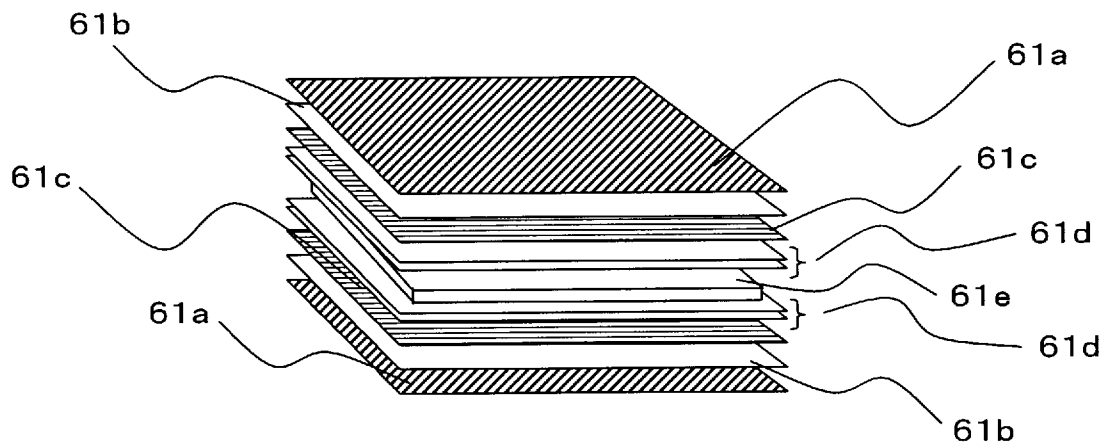
[図5]



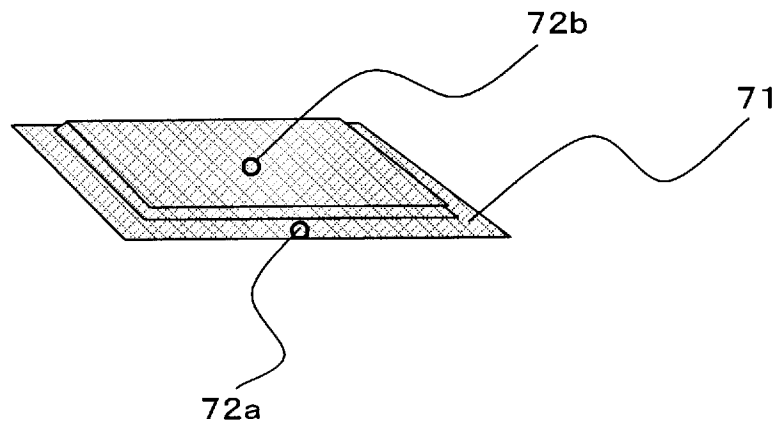
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/053913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C39/10(2006.01)i, B29C70/06(2006.01)i, B29K105/08(2006.01)n

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)
B29C39/10, B29C70/06, B29K105/08

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-299178 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 28 October, 2004 (28.10.04), Claims 1, 3 to 6; Par. Nos. [0001] to [0004], [0015] to [0035], [0052] to [0053]; Fig. 1 (Family: none)	1, 3, 4, 9, 10 2, 5-8
Y	JP 2005-271248 A (Toray Industries, Inc.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims 1, 3; Par. Nos. [0006], [0013] to [0020]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 28 March, 2007 (28.03.07)	Date of mailing of the international search report 10 April, 2007 (10.04.07)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053913

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 2000-043172 A (Toray Industries, Inc.), 15 February, 2000 (15.02.00), Claims 1, 5; Par. Nos. [0001], [0010] to [0020], [0026] to [0028]; Figs. 1 to 5 (Family: none)	5
Y	JP 2002-192535 A (Toray Industries, Inc.), 10 July, 2002 (10.07.02), Par. Nos. [0019] to [0020]; Figs. 1, 2 (Family: none)	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B29C39/10(2006.01)i, B29C70/06(2006.01)i, B29K105/08(2006.01)n

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. B29C39/10, B29C70/06, B29K105/08

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-299178 A(東邦テナックス株式会社) 2004.10.28, 【請求項1】、【請求項3】 - 【請求項6】、段落【0001】 - 【0004】、【0015】 - 【0035】、【0052】 - 【0053】、【図1】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 9, 10
Y		2, 5-8
Y	JP 2005-271248 A(東レ株式会社) 2005.10.06, 【請求項1】、【請求項3】、段落【0006】、【0013】 - 【0020】、【図1】 - 【図2】 (ファミリーなし)	2

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.03.2007	国際調査報告の発送日 10.04.2007
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) 須藤 康洋 電話番号 03-3581-1101 内線 3430
	4 F 3973

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-043172 A(東レ株式会社) 2000.02.15, 【請求項1】、【請求項5】、段落【0001】、【0010】 - 【0020】、【0026】 - 【0028】【図1】 - 【図5】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2002-192535 A(東レ株式会社) 2002.07.10, 段落【0019】 ~ 【0020】、【図1】、【図2】 (ファミリーなし)	6-8