

(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
2013 年 8 月 15 日(15.08.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/118689 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052526
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 5 日(05.02.2013)
- (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 2012-026218 2012 年 2 月 9 日(09.02.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 三好且洋(MIYOSHI Katsuhiko); 〒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). 嶋田剛司(SHIMADA Takashi); 〒5202141 滋賀県大津市大江 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). 橋本貴史(HASHIMOTO Takafumi); 〒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). 小原徹也(OHARA Tetsuya); 〒5202141 滋賀県大津市大

江 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). 飯塚智規(IIZUKA Tomonori); 〒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). 中島省二(NAKASHIMA Shoji); 〒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).

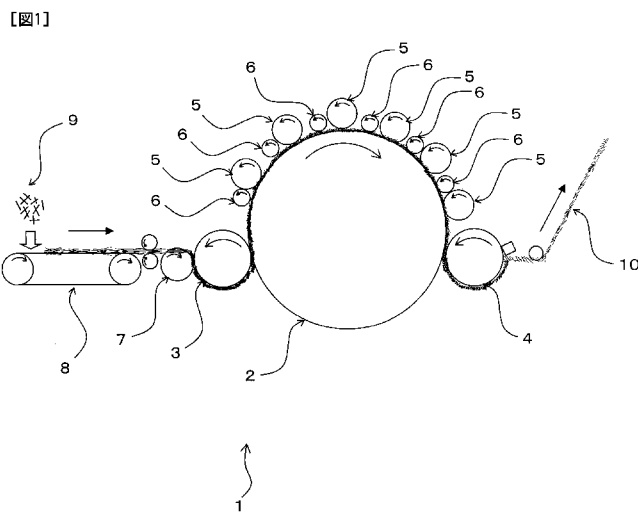
(74) 代理人: 伴俊光, 外(BAN Toshimitsu et al.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 8 丁目 1 番 9 号 シンコービル オネスト国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, BB, BG, BH, BN, 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, PA, 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.

[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBER COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素繊維複合材料



(57) Abstract: Provided is a carbon fiber composite material characterized in that: the material is made of carbon fibers and a thermoplastic resin; the proportion Y, relative to the total weight of carbon fibers, of a carbon fiber bundle (1) for which $M_n / (L_n \times D)$ is $8.5 \times 10^{-1}(\text{mg} / \text{mm}^2)$ or more, is 30 wt % or more and less than 90 wt%; the average value X of M_n / L_n for the carbon fiber bundle (1) is from $1.1 \times 10^{-2}(\text{mg} / \text{mm})$ to $8.1 \times 10^{-2}(\text{mg} / \text{mm})$; and satisfies $Y \geq 100 X + 30$. Therein, M_n : total weight of carbon fiber bundle, L_n : length of carbon fibers, D : diameter of carbon fibers. Obtained is a carbon fiber composite material that combines high flowability and mechanical properties, has few variations in mechanical properties and shows superior adaptability for small areas such as ribs etc.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/118689 A1



(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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

炭素繊維と熱可塑性樹脂から成り、 $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束 (1) の炭素繊維全体重量に対する割合 Y が、 $30 \leq Y < 90 \text{ (wt\%)}$ の範囲にあり、炭素繊維束 (1) の M_n / L_n の平均値 X が、 $1.1 \times 10^{-2} \leq X \leq 8.1 \times 10^{-2} \text{ (mg/mm)}$ の範囲にあり、かつ、 Y が、 $Y \geq 100X + 30$ を満たすことを特徴とする炭素繊維複合材料。ここで、 M_n : 炭素繊維束重量、 L_n : 炭素繊維の繊維長、 D : 炭素繊維の繊維径。高流動性と機械特性を両立でき、機械特性のばらつきも少なく、リブ等の細かい部位への炭素繊維追従性にも優れる炭素繊維複合材料が得られる。

明 細 書

発明の名称：炭素繊維複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維複合材料に関し、とくに、それを用いて成形品を作製する場合に高い流動性と機械特性を両立できるようにした炭素繊維複合材料に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維と熱可塑性樹脂からなる炭素繊維複合材料は、種々の成形品の製造に用いられており、従来から、製造された成形品の高い機械特性や、製造の際の良好な流動性を目指した種々の提案がなされている。例えば特許文献 1 には、炭素繊維複合材料中の特定の炭素繊維束の繊維全量に対する割合を低く抑え、その特定の炭素繊維束中の平均繊維数を特定の範囲にした複合材料が提案されている。

[0003] しかしながら、この特許文献 1 に記載されているような、炭素繊維複合材料中の炭素繊維束が細く、束の割合が少なく炭素繊維が開織した炭素繊維複合材料は、それを用いて製造した成形品の機械特性には優れるが、成形の際の流動性が低く、成形性に劣る。これは、強化繊維である炭素繊維が十分に分散しているため応力が集中しにくく、炭素繊維の補強効果が十分発揮される一方、炭素繊維同士が交差してお互いの動きを制約して動きにくくなるためである。

[0004] 一方、特許文献 2 には、炭素繊維複合材料中の上記同様の特定の炭素繊維束の繊維全量に対する割合をより高く設定し、その特定の炭素繊維束中の平均繊維数を別の特定の範囲にした複合材料が提案されている。しかしながら、この特許文献 2 に記載されているような、炭素繊維束が太く、束の割合が多い炭素繊維複合材料は、それを用いて成形品を製造する際の流動性が高く成形性に優れるが、リブや細かい形状への炭素繊維の成形追従性が悪く、機械特性が低くばらつきも大きい。これは、炭素繊維束が太いため、細かい部

材への炭素繊維の追従性が悪く、炭素繊維の端部に応力が集中しやすいが、炭素繊維がネットワークを形成していないため動きやすいためである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 1 - 1 7 8 8 9 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 1 - 1 7 8 8 9 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで本発明の課題は、上記のような従来の炭素繊維複合材料では達成できなかった、高流動性と機械特性を両立でき、機械特性のばらつきも少なく、リブ等の細かい部位への炭素繊維追従性にも優れる炭素繊維複合材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するために、本発明に係る炭素繊維複合材料は、炭素繊維と熱可塑性樹脂から成り、 $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束(1)の炭素繊維全体重量に対する割合 Y が、

$$30 \leq Y < 90 \text{ (wt\%)}$$

の範囲にあり、炭素繊維束(1)の M_n / L_n の平均値 X が、

$$1.1 \times 10^{-2} \leq X \leq 8.1 \times 10^{-2} \text{ (mg/mm)}$$

の範囲にあり、かつ、前記 Y が、

$$Y \geq 100X + 30$$

を満たすことを特徴とするものからなる。

M_n ：炭素繊維束重量

L_n ：炭素繊維の繊維長

D ：炭素繊維の繊維径

[0008] このような本発明に係る炭素繊維複合材料においては、上記した本発明で特定した範囲を満たすことにより、後述の実施例の結果に示すように、それ

を用いた成形の際に高い流動性を得ることができるとともに、成形品の高い機械特性を実現することができ、その機械特性のばらつきも少なく、例えばリブ等の細かい部位への優れた炭素繊維追従性を発現できる。

[0009] 上記本発明に係る炭素繊維複合材料においては、高い流動性と機械特性の両立をより確実に実現するために、上記炭素繊維束（１）の M_n/L_n の平均値 X が、

$$1.5 \times 10^{-2} \leq X \leq 5.5 \times 10^{-2} \text{ (mg/mm)}$$

の範囲にあることが好ましい。

[0010] さらに高い流動性と機械特性の両立をより確実に実現するために、上記炭素繊維束（１）の束を構成する繊維本数 $x_n = M_n / (L_n \times F)$ の標準偏差 σ が $50 \leq \sigma \leq 400$ の範囲にあることが好ましい。なお、 F は炭素繊維織度であり、繊維本数 x_n と標準偏差 σ の算出方法については後述する。

[0011] また、とくにリブ等の細かい部位への優れた炭素繊維追従性をより確実に発現させるためには、上記炭素繊維束（１）が、 25°C におけるドレープ値／曲げ剛性（ $\text{cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$ ）が $3.5 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^3$ （ $\text{cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$ ）の範囲にある炭素繊維束から形成されていることが好ましい。なお、ドレープ値等の測定方法については後述する。

[0012] また、とくに高い流動性をより確実に実現するために、上記炭素繊維束（１）における炭素繊維の繊維長 L_n が $5 \sim 25 \text{ mm}$ の範囲にあることが好ましい。

[0013] また、とくに高い流動性と機械特性の両立をより確実に実現するために、上記炭素繊維束（１）の炭素繊維全体重量に対する割合 Y は、好ましくは、 $40 \leq Y \leq 65 \text{ (wt\%)}$

の範囲にあることが望ましい。

[0014] さらに、高い機械特性を実現しつつ良好な流動性をより確実に実現するために、上記炭素繊維束（１）を構成する炭素繊維の単糸曲げ剛性が $1.0 \times 10^{-11} \sim 2.8 \times 10^{-11} \text{ (Pa} \cdot \text{m}^4)$ の範囲内にあることが好ましい。

[0015] さらに、安定して高い機械特性を実現しつつ良好な流動性を実現するため

に、前記炭素繊維複合材料中の炭素繊維集合体がカーディング工程によって得られた炭素繊維不織布からなることが好ましい。

[0016] また、炭素繊維の歩留りや厚みの異なる部分を有する成形品を容易に作れることから、前記炭素繊維複合材料が前記炭素繊維集合体に熱可塑性樹脂を含浸させたスタンパブルシートからなることが好ましい。

発明の効果

[0017] このように、本発明に係る炭素繊維複合材料によれば、高流動性と機械特性を両立でき、機械特性のばらつきも少なく、細かい部位への炭素繊維追従性にも優れた炭素繊維複合材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]カーディング装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]リブ成形試験の様子を示す概略構成図である。

[図3]ドレープ値の測定方法を示す測定装置の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明について、実施例、比較例とともに詳細に説明する。

先ず、本発明において使用される炭素繊維は、特に限定されないが、高強度、高弾性率炭素繊維が使用でき、これらは1種または2種以上を併用してもよい。中でも、PAN系、ピッチ系、レーヨン系などの炭素繊維が挙げられる。得られる成形品の強度と弾性率とのバランスの観点から、PAN系炭素繊維がさらに好ましい。炭素繊維の密度は、 $1.65 \sim 1.95 \text{ g/cm}^3$ 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。

[0020] また、炭素繊維は生産性の観点から束であることが好ましく、束中の単糸数が多いものが好ましい。炭素繊維束とした場合の単糸数には、 $1000 \sim 350,000$ 本の範囲内で使用することができ、とりわけ $10,000 \sim 100,000$ 本の範囲内で使用することが好ましい。

- [0021] 炭素繊維の単糸曲げ剛性は $1.0 \times 10^{-11} \sim 2.8 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^4$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.5 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^4$ のものが好ましい。単糸曲げ剛性が上記範囲内にあることで後述する炭素繊維集合体を製造する工程において、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。
- [0022] 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ることが好ましい。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、炭素繊維の収束性を向上させたり、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、特に限定されないが、エポキシ基、ウレタン基、アミノ基、カルボキシル基等の官能基を有する化合物が使用でき、これらは1種または2種以上を併用してもよい。
- [0023] さらにサイジング処理としては、一般的に公知の表面処理工程と水洗工程などで水に濡れた水分率20～80重量%程度の水濡れ炭素繊維束を乾燥させた後にサイジング剤を含有する液体（サイジング液）を付着させる処理方法である。
- [0024] サイジング剤の付与手段としては特に限定されるものではないが、例えばローラを介してサイジング液に浸漬する方法、サイジング液の付着したローラに接する方法、サイジング液を霧状にして吹き付ける方法などがある。また、バッチ式、連続式いずれでもよいが、生産性がよくバラツキが小さくできる連続式が好ましい。この際、炭素繊維に対するサイジング剤有効成分の付着量が適正範囲内で均一に付着するように、サイジング液濃度、温度、糸条張力などをコントロールすることが好ましい。また、サイジング剤付与時に炭素繊維を超音波で加振させることはより好ましい。
- [0025] 乾燥温度と乾燥時間は化合物の付着量によって調整すべきであるが、サイジング剤の付与に用いる溶媒の完全な除去、乾燥に要する時間を短くし、一方、サイジング剤の熱劣化を防止し、炭素繊維束が固くなって束の拡がり性

が悪化するのを防止する観点から、乾燥温度は、 150°C 以上 350°C 以下であることがこのましく、 180°C 以上 250°C 以下であることがより好ましい。

[0026] サイジング剤付着量は、炭素繊維のみの質量に対して、 0.01 質量%以上 10 質量%以下が好ましく、 0.05 質量%以上 5 質量%以下がより好ましく、 0.1 質量%以上 5 質量%以下付与することがさらに好ましい。 0.01 質量%以下では接着性向上効果が現れにくい。 10 質量%以上では、成形品の物性低下させることがある。

[0027] 炭素繊維束は後述する炭素繊維集合体を得るために、炭素繊維束の硬さを表す指標であるドレープ値を単糸曲げ剛性で除した、ドレープ値／単糸曲げ剛性が $3.5 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^3 \text{ cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $4.0 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^3 \text{ cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$ の範囲である。ドレープ値／単糸曲げ剛性が $3.5 \times 10^3 \text{ cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$ 未満であると繊維の収束性が悪く、後述するカーディングやエアレイドなどの炭素繊維集合体を得る工程において繊維が開繊しやすく、炭素繊維複合材料にした際に成形性が悪化する場合があり、 $9.0 \times 10^3 \text{ cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$ を超えると炭素繊維複合材料にした際にマトリックス樹脂との濡れ性が悪化し、力学特性に劣る。

[0028] 本発明においては、マトリックス樹脂には熱可塑性樹脂が用いられるが、熱可塑性マトリックス樹脂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。例示するなら、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、ポリエーテルスルホン、芳香族ポリアミド等の樹脂を用いることができる。例示すると、熱可塑性マトリックス樹脂がポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン、ポリエーテルエーテルケトン及びフェノキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ま

しい。

[0029] 炭素繊維集合体を得る工程としては、カーディングやエアレイドなどが挙げられる。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、繊維を開繊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。

[0030] 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150rpm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、10m／分以上といった速い速度が好ましい。

[0031] 炭素繊維束をカーディングする工程は特に制限がなく一般的なものを用いることが出来る。例えば、図1に示すように、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上流側に設けられたテイクインロール3と、テイクインロール3とは反対側の下流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ている。

[0032] ベルトコンベアー8に不連続な炭素繊維束9が供給され、炭素繊維束9はフィードロールの外周面、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。この段階までで炭素繊維束は解さ

れ、綿状の炭素繊維束の集合体となっている。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束の集合体は一部、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、テイクアップロール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束が針の作用により所定の束まで開繊され、ある程度配向される。かかる過程を経て所定の炭素繊維束まで開繊され、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。

[0033] また、エアレイドに関しても、特に制限がなく一般的なものをを用いることができる。このエアレイドは、カットした炭素繊維束単体もしくはカットした炭素繊維束と熱可塑性樹脂繊維を管内に導入し、圧縮空気を吹き付け、繊維束を開繊させる方法やピンシリンダー等によって物理的に繊維束を開繊させる方法などによって開繊、拡散、定着させた炭素繊維集合体を得る工程である。

[0034] また、ここでいう炭素繊維集合体とは、上記カーディングやエアレイドによって不連続な炭素繊維束が開繊・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。得られる炭素繊維集合体は集合体の均一性の観点からはカーディングによって得ることが好ましく、炭素繊維の折れや曲がりを防ぐ観点からはエアレイドによって得られることが好ましい。

[0035] 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、熱可塑性樹脂繊維を含有せしめることもできる。熱可塑性樹脂繊維を添加することは、カーディングやエアレイドの工程において炭素繊維の破断を防ぐ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、柔軟で折れにくく、絡みやすい熱可塑性樹脂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複合材料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。

[0036] 炭素繊維集合体中の炭素繊維束は、炭素繊維束の $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束(1)と $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 未満の単糸または炭素繊維束から構成され、炭素繊維束(1)の炭素繊維全体重量に対する割合Yが、

$$30 \leq Y < 90 \text{ (wt \%)}$$

の範囲にあり、かつ、後述する炭素繊維束(1)の M_n / L_n の平均値Xと前記Yが、

$$Y \geq 100X + 30$$

を満たすこととで、高流動性と機械特性を両立でき、機械特性のばらつきも少なく、細かい部位への炭素繊維追従性にも優れた炭素繊維複合材料を得ることができる。

M_n : 炭素繊維束重量

L_n : 炭素繊維の繊維長

D : 炭素繊維の繊維径

[0037] 上記割合Yは好ましくは $35 < Y \leq 80 \text{ (wt \%)}$ と $Y \geq 100X + 30$ を満たす範囲であり、更に好ましくは、 $38 \leq Y \leq 75$ と $Y \geq 100X + 30$ を満たす範囲であり、より更に好ましくは $40 \leq Y \leq 65 \text{ (wt \%)}$ である。上記割合Yが30wt%および $100X + 30$ を下回ると繊維束同士の交絡数が増加し、流動性が悪化する。上記割合Yが90を超えると機械的

性が悪化し、機械的特性のばらつきが大きくなる。

[0038] 炭素繊維集合体中の前記炭素繊維束（１）の M_n/L_n の平均値 X は、

$$1.1 \times 10^{-2} \leq X \leq 8.1 \times 10^{-2} \text{ (mg/mm)}$$

の範囲を満たすことで、高流動性と機械特性を両立でき、機械特性のばらつきも少なく、細かい部位への炭素繊維追従性にも優れた炭素繊維複合材料を得ることができる。

[0039] 上記 M_n/L_n の平均値 X は、好ましくは $1.5 \times 10^{-2} \leq X \leq 5.5 \times 10^{-2}$ (mg/mm) であり、更に好ましくは $1.7 \times 10^{-2} \leq X \leq 5.5 \times 10^{-2}$ (mg/mm) であり、より更に好ましくは $1.9 \times 10^{-2} \leq X \leq 5.5 \times 10^{-2}$ (mg/mm) である。上記 M_n/L_n の平均値 X が 1.1×10^{-2} を下回ると繊維同士の交絡数が増加し、流動性が悪化する。上記 M_n/L_n の平均値 X 8.1×10^{-2} を超えると機械的特性とリブ等の細かい部位への炭素繊維追従性が悪化し、機械的特性のばらつきが大きくなる。

[0040] 炭素繊維集合体中の前記炭素繊維束（１）の後述する炭素繊維束を構成する炭素繊維本数 x_n の標準偏差 σ が $50 \leq \sigma \leq 400$ の範囲を満たし、炭素繊維束が前記範囲に分散して分布することで、高流動性と機械特性を両立でき、機械特性のばらつきも少なく、細かい部位への炭素繊維追従性にも優れた炭素繊維複合材料を得ることができる。上記標準偏差 σ が50を下回ると、流動性が悪化し、前記標準偏差 σ が400を上回ると、機械的特性が悪化し、機械特性のばらつきも大きくなる。

F：炭素繊維の織度

[0041] 上記標準偏差 σ は、好ましくは $100 \leq \sigma \leq 380$ であり、更に好ましくは、 $150 \leq \sigma \leq 350$ であり、より更に好ましくは $170 \leq \sigma \leq 300$ である。

[0042] 本発明において、炭素繊維集合体に熱可塑性樹脂繊維を含有せしめる場合、熱可塑性樹脂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は炭素繊維の繊維長を熱可塑性樹脂繊維の繊維長よりも長くし、逆の場合は炭素繊維の繊維長を熱可塑性樹脂繊維の繊維長よりも短くすることができる。

[0043] 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。

[0044] 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、炭素繊維複合材料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。例示するなら、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、ポリエーテルスルホン、芳香族ポリアミド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マトリックス樹脂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。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。

[0045] 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、炭素繊維複合材料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、炭素繊維複合材料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い。

[0046] 炭素繊維複合材料を製造するに際し、上記のような炭素繊維集合体にマトリックス樹脂としての熱可塑性樹脂を含浸し、炭素繊維複合材料とする含浸工程は加熱機能を有するプレス機を用いて実施することができる。プレス機としてはマトリックス樹脂の含浸に必要な温度、圧力を実現できるものであれば特に制限はなく、上下する平面状のプラテンを有する通常のプレス機や、1対のエンドレススチールベルトが走行する機構を有するいわゆるダブルベルトプレス機を用いることができる。かかる含浸工程においてはマトリックス樹脂をフィルム、不織布、織物等のシート状とした後、炭素繊維集合体と積層しその状態で上記プレス機等を用いてマトリックス樹脂を溶融・含浸することができる。また、マトリックス樹脂を用いて不連続な繊維を作製し、炭素繊維集合体を作製する工程で無機繊維と混合することにより、マトリックス樹脂と無機繊維を含む炭素繊維集合体を作製し、この炭素繊維集合体をプレス機等を用いて加熱・加圧する方法も採用することができる。

[0047] 次に、本発明の実施例、比較例について説明する。

先ず、実施例、比較例で用いた特性、測定方法について説明する。

(1) 束の測定方法

炭素繊維複合材料から100mm×100mmのサンプルを切り出し、その後、サンプルを500℃に加熱した電気炉の中で1時間程度加熱してマトリックス樹脂等の有機物を焼き飛ばした。室温まで冷却した後に残った炭素

繊維集合体の質量を測定した後に、炭素繊維集合体から炭素繊維束をピンセットで全て抽出した。抽出した全ての炭素繊維束について、 $1/10000$ gまで測定が可能な天秤を用いて、個々の炭素繊維束の重量 M_n と長さ L_n を測定する。測定後、個々の束に対して M_n/L_n 、 $M_n/(L_n \times D)$ 、 $x_n = M_n/(L_n \times F)$ を計算する。ここで D とは炭素繊維直径であり、 F とは炭素繊維の織度であり、 x_n は炭素繊維束の構成繊維本数ある。 $M_n/(L_n \times D)$ の値が $8.5 \times 10^{-1} \text{ mg/mm}^2$ 以上の繊維束を炭素繊維束(1)とし、炭素繊維束(1)の総重量を M_A とし、束総数を N として、測定する。また、 $8.5 \times 10^{-1} \text{ mg/mm}^2$ 未満の炭素繊維束を繊維束(2)とし、炭素繊維束(2)の総重量を M_B として、測定する。ピンセットで抽出することの出来ない程度に開織した繊維束はまとめて最後に重量を測定した。また、繊維長が短く、重量の測定が困難になる場合は繊維長を 0.2 mm 程度の間隔で分類し、分類した複数本の束をまとめて重量を測定し、平均値を用いてもよい。全て分類し、測定後、炭素繊維束(1)に対して $\Sigma(M_n/L_n)/N$ 、 $x = \Sigma\{M_n/(L_n \times F)\}/N$ 、 $\sigma = \{1/N \times \Sigma(x_n - x)^2\}^{1/2}$ を計算し、炭素繊維束(1)の M_n/L_n の平均値 X と繊維束の構成繊維本数の平均値 x と繊維束の構成繊維本数の標準偏差 σ を求める。なお、 N は炭素繊維(1)の束総数である。また、炭素繊維束全体重量に対する炭素繊維束(1)の割合は、

$$M_A / (M_A + M_B) \times 100$$

によって求められる。

[0048] (2) 流動試験(スタンピング成形)

マトリックス樹脂がナイロン(Ny)の場合：

寸法 $100 \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の炭素繊維複合材料を2枚 260°C に予熱後、2枚重ねて 120°C に昇温したプレス盤に配し、 20 MPa で5s間加圧した。この圧縮後の面積 A_2 と圧縮前のシートの面積 A_1 を測定し、 A_2/A_1 を流動性(%)とした。マトリックス樹脂がポリプロピレン(PP)の場合：寸法 $100 \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の炭素繊維複合材料を2枚 230°C に予熱後、2枚重ねて 80°C に昇温したプレス盤に配し、 20

MPaで5s間加圧した。この圧縮後の面積A2と圧縮前のシートの面積A1を測定し、 $A2/A1$ を流動性（％）とした。

[0049] （３）リブ成形試験（スタンピング成形）

マトリックス樹脂がNyの場合：

図2に示すように、寸法100×100mm×2mmの炭素繊維複合材料11を2枚260℃に予熱後、2枚重ねて120℃に昇温した高さ15mm、幅1.0mmのリブ形状12を有するプレス盤13に配し、15MPaで5s間加圧した。この圧縮後の成形品を取り出し、リブの状態を観察し、リブの角まで炭素繊維と熱可塑性樹脂が流動し、充填されているものには○、リブの角まで熱可塑性樹脂は充填されているが、炭素繊維が充填されていない樹脂リッチ部が観察されれば△、リブの角まで充填されず、成形品に欠けが観察されれば×とした。

マトリックス樹脂がPPの場合：

寸法100×100mm×2mmの炭素繊維複合材料を2枚230℃に予熱後、2枚重ねて80℃に昇温した高さ15mm、幅1.0mmのリブ形状を有するプレス盤に配し、15MPaで5s間加圧した。この圧縮後の成形品を取り出し、リブの状態を観察し、リブの角まで炭素繊維と熱可塑性樹脂が流動し、充填されているものには○、リブの角まで熱可塑性樹脂は充填されているが、炭素繊維が充填されていない樹脂リッチ部が観察されれば△、リブの角まで充填されず、成形品に欠けが観察されれば×とした。

[0050] （４）Vf（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2g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℃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。

[0051] （５）曲げ試験

JIS-K7171に準拠して曲げ強度を測定した。

[0052] (6) 繊維強度利用率

下記式で計算した。

$$\text{繊維強度利用率} = \text{曲げ強度} / V_f$$

[0053] (7) 単糸曲げ剛性 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^4$)

$$\text{単糸曲げ剛性} = E \times I$$

にて計算した。ここで、

E : 単糸弾性率

I : 断面二次モーメント

である。

繊維断面を真円と仮定し、繊維直径Dから断面二次モーメントを求め、単糸引張弾性率と断面二次モーメントから曲げ剛性を求めた。

[0054] (8) ドレープ値/単糸曲げ剛性

炭素繊維束の硬さを表すドレープ値から単糸の曲げ剛性を除することで、サイジング剤 (Sz剤) の収束性の指標とした。

[0055] (9) ドレープ値 (cm)

図3 (a) に示すように、ポビンからテンションをかけずに引き出した炭素繊維束21を40cmの長さにカットし、一端を止めテープ22で固定し、もう一端に100gの重り23を吊るし、撚りおよび曲がりを矯正した後、測定温度の雰囲気中に30分間放置する。次に、重り23を取り外し、図3 (b) に示すように、角が90°の水平な長方形の台24から炭素繊維束25が25cmはみ出るように置き、40cmの炭素繊維束が折れないように支えながら台上の炭素繊維部分を止めテープ26で固定した後、台からはみ出た部分の支えを取り除いて垂れ下がらせ、2秒後に始点からの水平距離Lの長さを測定し、n数3回の平均をドレープ値とした。

実施例

[0056] まず、本発明の実施例、比較例で用いた炭素繊維束 (カット前) について説明する。

炭素繊維束 (A) : 繊維径 $5.5 \mu\text{m}$ 、引張弾性率 294 GPa 、単糸曲げ

剛性 $1.32 \times 10^{-11} \text{ Pa}$

・ m^4 、フィラメント数 24000 本の連続した炭素繊維束に対し、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル 100% 成分（分子量 = 670）の水系サイジング剤（S z 剤）（A）を炭素繊維束に 1.0 重量% 付着させた炭素繊維束（A）を得た。このときの炭素繊維束（A）のドレープ値は 6.6 cm であった。

[0057] 炭素繊維束（B）：

繊維径 $7 \mu\text{m}$ 、引張弾性率 230 GPa 、単糸曲げ剛性 $2.71 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^4$ 、フィラメント数 24000 本の連続した炭素繊維束に対し、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 40% 成分（分子量 = 370）と不飽和物エステル樹脂として、ビスフェノール A 型エチレンオキサジドマレイン酸エステル 40% 成分（分子量 = 2500）、乳化剤 20% を主成分にしたサイジング剤（B）を炭素繊維束に 1.0 重量% 付着させた炭素繊維束（B）を得た。このときの炭素繊維束（B）のドレープ値は 16.8 cm であった。

[0058] 炭素繊維束（C）：

繊維径 $7 \mu\text{m}$ 、引張弾性率 230 GPa 、単糸曲げ剛性 $2.71 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^4$ 、フィラメント数 24000 本の連続した炭素繊維束に対し、ポリウレタン樹脂の水分散体（第一工業製薬（株）製“スーパーフレックス”（登録商標）300：被膜伸度 1500%）を用い、本サイジング剤を水で希釈してサイジング剤濃度が 1.0% のサイジング剤（C）を炭素繊維束に 1.0 重量% 付着させた炭素繊維束（C）を得た。このときの炭素繊維束（C）のドレープ値は 22.0 cm であった。

[0059] 炭素繊維束（D）：

繊維径 $7 \mu\text{m}$ 、引張弾性率 230 GPa 、単糸曲げ剛性 $2.71 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^4$ 、フィラメント数 24000 本の連続した炭素繊維束に対し、サイジング剤を付与せず炭素繊維束（D）を得た。このときの炭素繊維束（D）のドレープ値は 2.0 cm であった。

[0060] 実施例 1：

炭素繊維束（A）を繊維長10mmにカットし、カットした炭素繊維束とナイロン6短繊維（短繊維繊度1.7dtex、カット長51mm、捲縮数12山/25mm、捲縮率15%）を質量比で90:10の割合で混合し、カーディング装置に投入した。出てきたウェブをクロスラップし、炭素繊維とナイロン6繊維とからなる目付100g/cm²のシート状の炭素繊維集合体を形成した。

[0061] シート状の炭素繊維集合体の巻取り方向を0°とし、炭素繊維集合体を12枚、(0°/90°/0°/90°/0°/90°)となるように積層し、さらに積層した炭素繊維集合体全体で、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が25:75となるようにナイロン樹脂メルトブロー不織布（「CM1001」、 $\eta_r=2.3$ 、東レ（株）製）を積層した後に、全体をステンレス板で挟み、240℃で90s間予熱後、2.0MPaの圧力をかけながら180s間、240℃にてホットプレスした。ついで、加圧状態で50℃まで冷却し、厚さ2mmの炭素繊維複合材料の平板を得た。得られた平板の表層の0°方向に対して、0°と90°方向の曲げ強度を測定したところ、0°と90°方向の曲げ強度の平均値は450MPaであり、繊維利用率が18MPa/%、CV値が5%未満であった。

[0062] 得られた平板から100mm×100mmの寸法になるようにサンプルを切り出し、繊維束の測定、流動試験、リブ成形試験を行ったところ、炭素繊維全体重量に対する炭素繊維束（1）の割合Yが55wt%、M/Lの平均値Xは0.022mg/mm、標準偏差 σ は260であり、流動性は320%流動、リブ立ち上がり部の角まで炭素繊維が流動した良品を得ることができた。条件、測定、評価結果を表1に示す。

[0063] 実施例2～10：

実施例1に対し、表1に示すように条件を変更した以外実施例1と同様にして炭素繊維複合材料の平板を得た。条件、測定、評価結果を表1に併せて示す。

[0064] 実施例11：

炭素繊維束（B）を繊維長15mmにカットし、カットした炭素繊維束とポリプロピレン短繊維（短繊維織度1.7dtex、カット長51mm、捲縮数12山/25mm、捲縮率15%）を質量比で90:10の割合で混合し、炭素繊維とポリプロピレン繊維からなる目付100g/cm²のシート状の炭素繊維集合体を形成し、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が25:75となるようにポリプロピレン樹脂メルトブロー不織布（「J709QG」、MFR=55g/10min、プライムポリマー（株）製）を積層した以外は実施例1と同様とした。条件、測定、評価結果を表2に示す。

[0065] 実施例12～14、18～20：

実施例1に対し、表2に示すように条件を変更した以外実施例1と同様にして炭素繊維複合材料の平板を得た。条件、測定、評価結果を表2に併せて示す。

[0066] 実施例15：

炭素繊維束（B）を繊維長6mmにカットし、カットした炭素繊維束とナイロン6不連続繊維（短繊維織度1.7dtex、カット長6mm）を質量比で90:10の割合で混合した。カットした炭素繊維束とナイロン6不連続繊維の混合物を小孔を有した管内に供給し、圧縮空気を送気し、管内で開繊を行った。次に管出口下部に、XY方向に移動可能なテーブルを設置し、テーブル下部よりブロウにて吸引を行い、炭素繊維とナイロン6繊維からなる目付100g/cm²のシート状の炭素繊維集合体を得た。

[0067] シート状の炭素繊維集合体の巻取り方向を0°とし、炭素繊維集合体を12枚、（0°/90°/0°/90°/0°/90°

）_sとなるように積層し、さらに積層した炭素繊維集合体全体で、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が25:75となるようにナイロン樹脂メルトブロー不織布（「CM1001」、 $\eta_r=2.3$ 、東レ（株）製）を積層した後に、全体をステンレス板で挟み、240℃で90s間予熱後、2.0MPaの圧力をかけながら180s間、240℃にてホットプレスした。ついで、加圧状態で50℃まで冷却し、厚さ2mmの炭素繊維複合材料の平板を得た。

得られた平板の表層の 0° 方向に対して、 0° と 90° 方向の曲げ強度を測定したところ、 0° と 90° 方向の曲げ強度の平均値は 375 MPa であり、繊維強度利用率 $15.0\text{ MPa}\%$ 、 CV 値が 5% 未満であった。

[0068] また、得られた平板から $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ の寸法になるようにサンプルを切り出し、繊維束の測定、流動試験、リブ成形試験を行ったところ、炭素繊維全体重量に対する炭素繊維束(1)の割合 Y が $80\text{ wt}\%$ 、 Mn/Ln の平均値 X は 0.42 mg/mm 、標準偏差 σ は 315 であり、流動性は 340% 流動、リブ立ち上がり部の角まで炭素繊維が流動した良品を得ることができた。条件、測定、評価結果を表2に併せて示す。

[0069] 実施例16、17：

実施例15に対し、表2に示すように条件を変更した以外実施例1と同様にして炭素繊維複合材料の平板を得た。条件、測定、評価結果を表2に併せて示す。

[0070] 比較例1：

炭素繊維束(B)を繊維長 15 mm にカットし、カットした炭素繊維束とナイロン6不連続繊維(短繊維繊度 1.7 dtex 、カット長 51 mm 、捲縮数 $12\text{ 個}/25\text{ mm}$ 、捲縮率 15%)を質量比で $90:10$ の割合で混合し、カーディング装置に投入し、開繊した炭素繊維とナイロン6繊維とからなる混合原綿を得た以外は実施例1と同様とした。表3に示すように、繊維強度利用率は良いが流動性とリブへの炭素繊維の追従性が劣る。

[0071] 比較例2：

炭素繊維束(D)を繊維長 15 mm にカットし、カットした炭素繊維束とナイロン6不連続繊維(短繊維繊度 1.7 dtex 、カット長 51 mm 、捲縮数 $12\text{ 個}/25\text{ mm}$ 、捲縮率 15%)を質量比で $90:10$ の割合で混合し、カーディング装置に投入した以外は実施例1と同様とした。結果を併せて表3に示す。繊維強度利用率は良いが流動性とリブへの炭素繊維の追従性が劣る。

[0072] 比較例3：

表3に示す条件で実施した。結果、表3に示すように、流動性は良いが、リブへの炭素繊維の追従性が劣り、繊維強度利用率も低く、物性のばらつきも大きい。

[0073] 比較例4：

表3に示す条件で実施した。結果、表3に示すように、流動性は良いが、リブへの炭素繊維の追従性が劣り、繊維強度利用率も低く、物性のばらつきも大きい。

[0074] 比較例5：

炭素繊維束（B）を繊維長15mmにカットし、カットした炭素繊維束とナイロン6短繊維（短繊維繊度1.7dtex、カット長6mm）を質量比で90：10の割合で混合し、カットした炭素繊維束とナイロン6不連続繊維の混合物を小孔を有した管内に供給し、圧縮空気を送気し、管内で開織を行った。次に管出口下部に、XY方向に移動可能なテーブルを設置し、テーブル下部よりブロワにて吸引を行い、炭素繊維とナイロン6繊維からなる目付100g/cm²のシート状の炭素繊維集合体を得た。

[0075] シート状の炭素繊維集合体の巻取り方向を0°とし、炭素繊維集合体を12枚、（0°／90°／0°／90°／0°／90°）_zとなるように積層し、さらに積層した炭素繊維集合体全体で、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が44：56となるようにナイロン樹脂メルトブロー不織布（「CM1001」、 $\eta_r=2.3$ 、東レ（株）製）を積層した後に、全体をステンレス板で挟み、240℃で90s間予熱後、2.0MPaの圧力をかけながら180s間、240℃にてホットプレスした。ついで、加圧状態で50℃まで冷却し、厚さ2mmの炭素繊維複合材料の平板を得た。得られた平板の表層の0°方向に対して、0°と90°方向の曲げ強度を測定したところ、0°と90°方向の曲げ強度の平均値は425MPaであり、繊維強度利用率9.7MPa／％と低く、CV値が5％を超え、ばらつきの大きい複合材料であった。

[0076] また、得られた平板から100mm×100mmの寸法になるようにサン

プルを切り出し、繊維束の測定、流動試験、リブ成形試験を行ったところ、炭素繊維全体重量に対する炭素繊維束（１）の割合 Y が $55\text{ wt}\%$ 、 Mn/Ln の平均値 X は 0.12 mg/mm 、標準偏差 σ は 700 であり、流動性は 320% 流動、リブ立ち上がり部の角に炭素繊維が追従せず樹脂リッチ部が見られた。結果を表３に併せて示す。

[0077] 比較例 6 :

炭素繊維束（Ｂ）を繊維長 15 mm にカットし、カットした炭素繊維束とポリプロピレン短繊維（短繊維繊度 1.7 dtex 、カット長 6 mm ）を質量比で $90:10$ の割合で混合し、炭素繊維とポリプロピレン繊維の混合物を小孔を有した管内に供給し、圧縮空気を送気し、管内で開繊を行った。次に管出口下部に、 XY 方向に移動可能なテーブルを設置し、テーブル下部よりブロワにて吸引を行い、炭素繊維とポリプロピレン繊維からなる目付 250 g/cm^2 のシート状の炭素繊維集合体を得た。シート状の炭素繊維集合体の MD （Machine Direction）を 0° とし、炭素繊維集合体を 12 枚、 $(0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ)$ となるように積層し、さらに積層した炭素繊維集合体全体で、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が $44:56$ となるようにポリプロピレン樹脂メルトブロー不織布（「J709QG」、 $MFR=55\text{ g/10min}$ 、プライムポリマー（株）製）を積層した以外は比較例５と同様とした。

[0078] 得られた平板の表層の 0° 方向に対して、 0° と 90° 方向の曲げ強度を測定したところ、 0° と 90° 方向の曲げ強度の平均値は 330 MPa であり、繊維強度利用率 $7.5\text{ MPa}\%$ と低く、 CV 値が 5% を超え、ばらつきの大きい複合材料であった。

[0079] また、得られた平板から $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ の寸法になるようにサンプルを切り出し、繊維束の測定、流動試験、リブ成形試験を行ったところ、炭素繊維全体重量に対する炭素繊維束（１）の割合 Y が $57\text{ wt}\%$ 、 Mn/Ln の平均値 X は 0.12 mg/mm 、標準偏差 σ は 700 であり、流動性は 320% 流動、リブ立ち上がり部の角に炭素繊維が追従せず樹脂リッチ部

が見られた。結果を表 3 に併せて示す。

[0080] 比較例 7 :

比較例 5 に対して、表 3 に示すように条件を変更した以外比較例 5 と同様に炭素繊維複合材料の平板を得た。条件、測定、評価結果を表 3 に併せて示す。

[0081]

[表1]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
カット前使用炭素繊維束	炭素繊維束(A)	炭素繊維束(A)	炭素繊維束(A)	炭素繊維束(A)	炭素繊維束(A)	炭素繊維束(A)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)
単糸曲げ剛性	1.32×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	1.32×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	1.32×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	1.32×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	1.32×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	1.32×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	2.71×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	2.71×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	2.71×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】	2.71×10^{-11} 【Pa・m ⁴ 】
D: 繊維径	5.5 【μm】	5.5 【μm】	5.5 【μm】	5.5 【μm】	5.5 【μm】	5.5 【μm】	7 【μm】	7 【μm】	7 【μm】	7 【μm】
Sz 剤	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(B)	(B)	(B)	(B)
ドレープ値/曲げ剛性	5.0×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	5.0×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	5.0×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	5.0×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	5.0×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	5.0×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	6.2×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	6.2×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	6.2×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】	6.2×10^3 【cm/(Pa・cm ⁴)】
L: 繊維長	10 【mm】	15 【mm】	15 【mm】	15 【mm】	25 【mm】	50 【mm】	10 【mm】	15 【mm】	15 【mm】	25 【mm】
Y: 炭素繊維束(1)の割合	55 【%】	50 【%】	50 【%】	50 【%】	45 【%】	35 【%】	50 【%】	35 【%】	45 【%】	45 【%】
X: Mn/Lnの平均値	0.022 【mg/mm】	0.02 【mg/mm】	0.02 【mg/mm】	0.02 【mg/mm】	0.016 【mg/mm】	0.013 【mg/mm】	0.03 【mg/mm】	0.024 【mg/mm】	0.027 【mg/mm】	0.027 【mg/mm】
x: 束構成繊維本数の平均値	520 【本】	470 【本】	470 【本】	470 【本】	380 【本】	300 【本】	440 【本】	350 【本】	390 【本】	390 【本】
σ: 標準偏差	260 【本】	240 【本】	240 【本】	240 【本】	190 【本】	160 【本】	270 【本】	210 【本】	240 【本】	200 【本】
樹脂	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001
Vf	25 【%】	15 【%】	25 【%】	35 【%】	25 【%】	25 【%】	25 【%】	25 【%】	25 【%】	25 【%】
流動性	320 【%】	330 【%】	300 【%】	280 【%】	260 【%】	230 【%】	310 【%】	290 【%】	300 【%】	270 【%】
リブの状態	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
曲げ強度 JIS-K7171	450 【MPa】	340 【MPa】	450 【MPa】	580 【MPa】	445 【MPa】	440 【MPa】	390 【MPa】	395 【MPa】	390 【MPa】	395 【MPa】
CV値	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
繊維強度利用率	18.0 【MPa/%】	22.7 【MPa/%】	18.0 【MPa/%】	16.6 【MPa/%】	17.8 【MPa/%】	17.6 【MPa/%】	15.6 【MPa/%】	15.8 【MPa/%】	15.6 【MPa/%】	15.8 【MPa/%】

○: リブの角まで充填され樹脂リッチ部も見られない
△: リブの角まで充填されているが角が樹脂リッチになっている
×: リブの角に充填されていない
○: CV値が5%未満
×: CV値が5%以上

[0082]

[表2]

実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
カッタ前使用炭素繊維束	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(C)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)
単糸曲げ剛性	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}
D: 繊維径	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Sz 剤	(B)	(B)	(B)	(C)	(B)	(B)	(B)	(B)	(B)	(B)
ドレープ値/曲げ剛性	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	8.1×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3
L: 繊維長	15	15	25	15	6	15	15	15	15	15
Y: 炭素繊維束(1)の割合	45	55	38	60	80	80	86	35	38	38
X: Mn/Lnの平均値	0.027	0.035	0.024	0.048	0.042	0.054	0.062	0.017	0.019	0.054
x: 束構成繊維本数の平均値	390	500	340	700	340	780	900	240	280	780
σ : 標準偏差	240	290	200	300	315	340	390	130	145	350
樹脂	J709QG	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001
Vf	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
流動性	260	320	280	330	340	350	350	270	290	290
リブの状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
曲げ強度 JIS-K7171	310	395	395	380	375	365	350	400	400	390
CV値	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
繊維強度利用率	124	158	158	152	150	146	140	160	160	156

○: リブの角まで充填され樹脂リッチ部も見られない

△: リブの角まで充填されているが角が樹脂リッチになっている

×: リブの角に充填されていない

○: CV値が5%未満

×: CV値が5%以上

[0083]

[表3]

比較例	1	2	3	4	5	6	7
カット前使用炭素繊維束	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(D)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)	炭素繊維束(B)
D: 繊維径	7	7	7	7	7	7	7
単糸曲げ剛性	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}	2.71×10^{-11}
Sz剤	(B)	なし	(B)	(B)	(B)	(B)	(B)
ドレープ値/曲げ剛性	6.2×10^3	1.8×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3	6.2×10^3
L: 繊維長	15	15	15	10	15	15	10
Y: 炭素繊維束(1)の割合	18	23	53	35	55	57	18
X: Mn/Lnの平均値	0.007	0.009	0.083	0.057	0.12	0.12	0.12
x: 束構成繊維本数の平均値	100	130	1200	820	1700	1750	450
σ : 標準偏差	40	44	650	500	700	700	430
樹脂	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	CM1001	J709QG	CM1001
Vf	25	25	25	25	44	44	25
流動性	160	180	340	290	320	290	250
リブの状態	x	x	Δ	$\bigcirc$	Δ	Δ	x
曲げ強度 JIS-K7171	390	390	345	380	425	330	385
CV値	$\bigcirc$	$\bigcirc$	x	x	x	x	$\bigcirc$
繊維強度利用率	15.6	15.6	13.8	15.2	9.7	7.5	15.4

$\bigcirc$: リブの角まで充填され樹脂リッチ部も見られない
 Δ : リブの角まで充填されているが角が樹脂リッチになっている
x: リブの角に充填されていない
 $\bigcirc$: CV値が5%未満
x: CV値が5%以上

産業上の利用可能性

[0084] 本発明に係る炭素繊維複合材料は、従来技術では達成できなかった、高流動性と機械特性の両立、機械特性の少ないばらつきが要求されるあらゆる炭素繊維強化成形品の製造に適用できる。

符号の説明

- [0085] 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 不連続な炭素繊維
10 シート状のウェブ
11 炭素繊維複合材料
12 リブ形状
13 プレス盤
21 炭素繊維束
22 止めテープ
23 重り
24 台
25 炭素繊維束
26 止めテープ

請求の範囲

[請求項1] 炭素繊維と熱可塑性樹脂から成り、 $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束 (1) の炭素繊維全体重量に対する割合 Y が、

$$30 \leq Y < 90 \text{ (wt\%)}$$

の範囲にあり、炭素繊維束 (1) の M_n / L_n の平均値 X が、

$$1.1 \times 10^{-2} \leq X \leq 8.1 \times 10^{-2} \text{ (mg/mm)}$$

の範囲にあり、かつ、前記 Y が、

$$Y \geq 100X + 30$$

を満たすことを特徴とする炭素繊維複合材料。

M_n : 炭素繊維束重量

L_n : 炭素繊維の繊維長

D : 炭素繊維の繊維径

[請求項2] 前記炭素繊維束 (1) の M_n / L_n の平均値 X が、

$$1.5 \times 10^{-2} \leq X \leq 5.5 \times 10^{-2} \text{ (mg/mm)}$$

の範囲にある、請求項 1 に記載の炭素繊維複合材料。

[請求項3] 前記炭素繊維束 (1) の束を構成する繊維本数 $x_n = M_n / (L_n \times F)$ の標準偏差 σ が $50 \leq \sigma \leq 400$ の範囲にある、請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維複合材料。

F : 炭素繊維の織度

[請求項4] 前記炭素繊維束 (1) が、 25°C におけるドレープ値／曲げ剛性 ($\text{cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$) が $3.5 \times 10^3 \sim 9.0 \times 10^3$ ($\text{cm} / (\text{Pa} \cdot \text{cm}^4)$) の範囲にある炭素繊維束から形成されている、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭素繊維複合材料。

[請求項5] 前記炭素繊維束 (1) における炭素繊維の繊維長 L_n が $5 \sim 25 \text{ m}$ の範囲にある、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素繊維複合材料。

[請求項6] 前記炭素繊維束 (1) の炭素繊維全体重量に対する割合 Y が、

$$40 \leq Y \leq 65 \text{ (wt\%)}$$

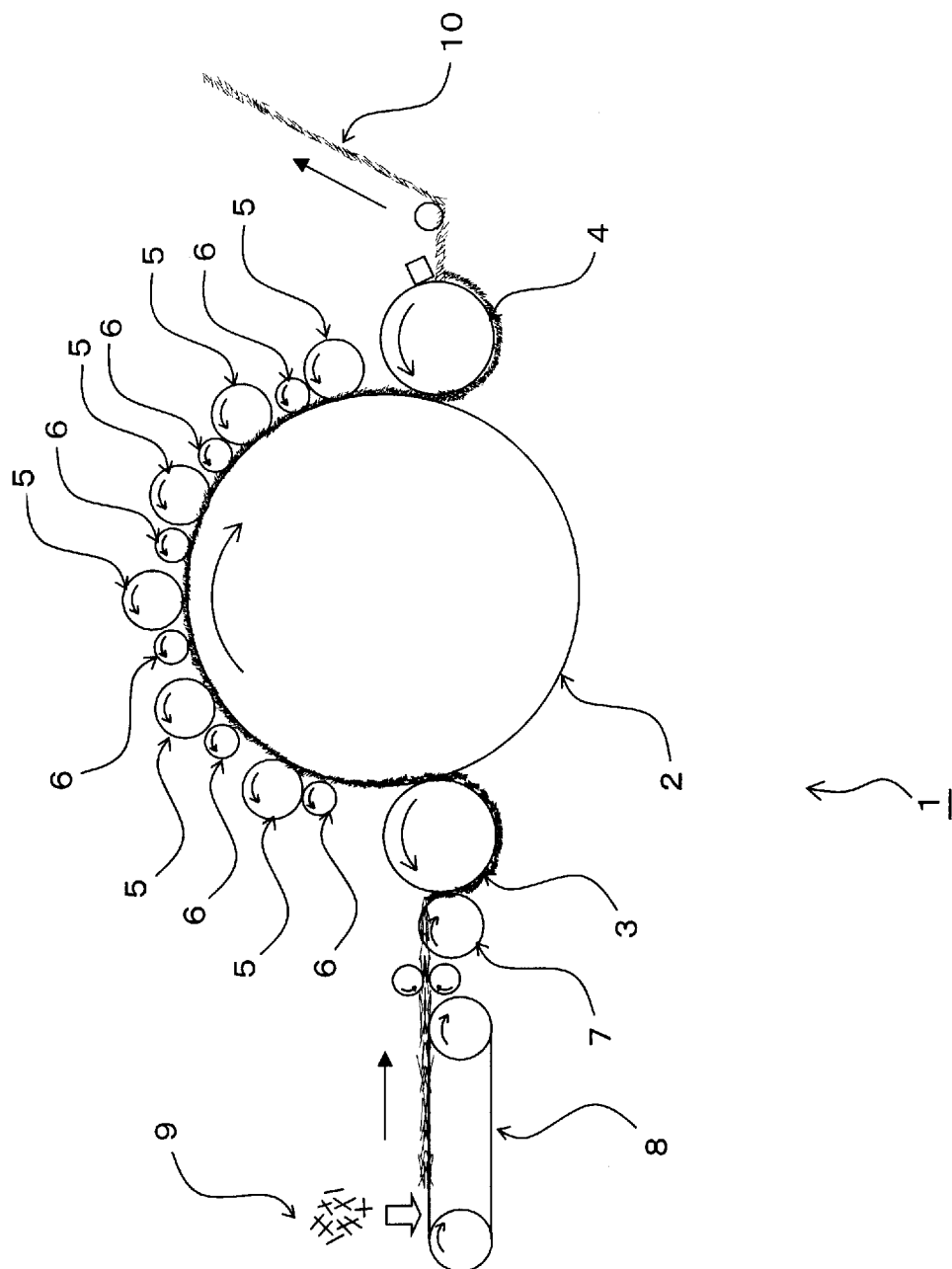
の範囲にある、請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維複合材料。

[請求項7] 前記炭素繊維束(1)を構成する炭素繊維の単糸曲げ剛性が $1.0 \times 10^{-11} \sim 2.8 \times 10^{-11}$ (Pa・m⁴)の範囲内にある、請求項1～6のいずれかに記載の炭素繊維複合材料。

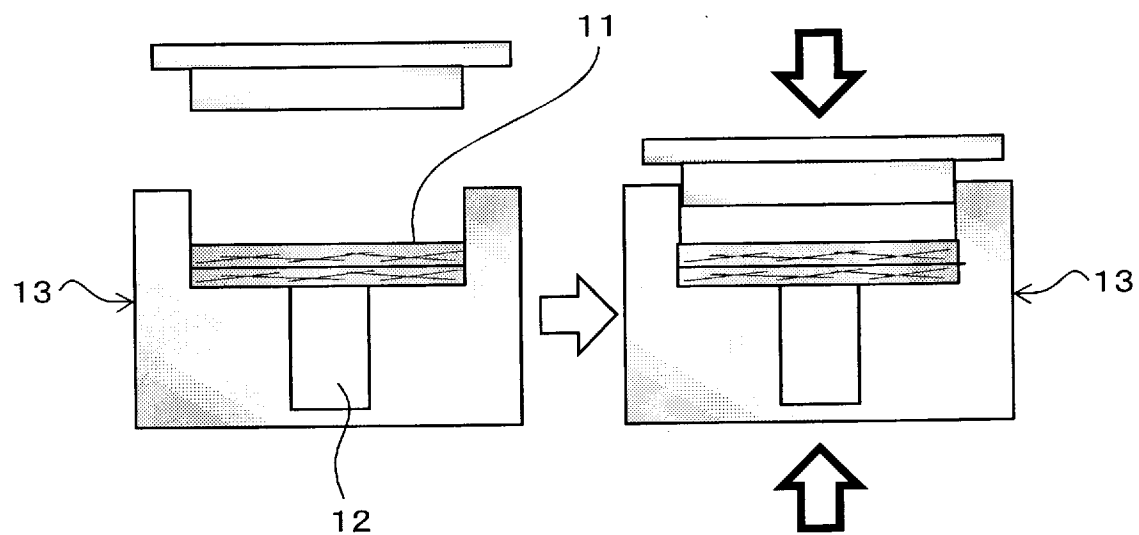
[請求項8] 前記炭素繊維複合材料中の炭素繊維集合体がカーディング工程によって得られた炭素繊維不織布からなる、請求項1～7のいずれかに記載の炭素繊維複合材料

[請求項9] 前記炭素繊維複合材料が前記炭素繊維集合体に熱可塑性樹脂を含浸させたスタンパブルシートからなる、請求項1～8のいずれかに記載の炭素繊維複合材料。

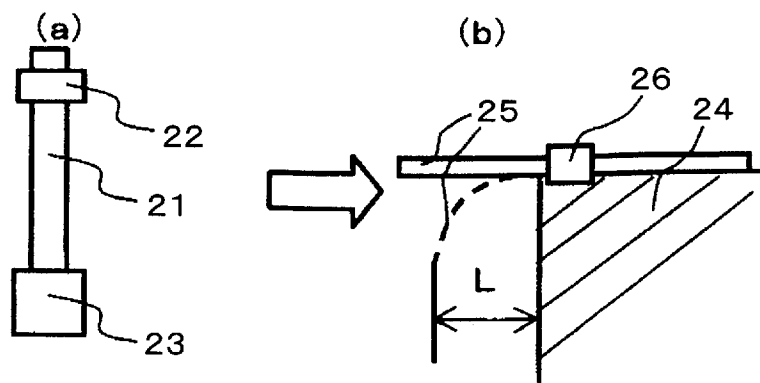
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/06(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)

B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2007/097436 A1 (Toray Industries, Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text & US 2009/0004453 A1 & EP 1988118 A1 & CN 101421340 A & KR 10-2008-0114750 A	1-9
X	JP 2010-235779 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text & US 2011/0143110 A1 & US 2012/0012263 A1 & EP 2314642 A1 & WO 2010/013645 A1 & CA 2731283 A & CN 102056971 A & KR 10-2011-0055482 A & TW 201008988 A & KR 10-2012-0034240 A & TW 201239017 A	1-9

☒ 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

“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
30 April, 2013 (30.04.13)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052526

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-157524 A (Toray Industries, Inc.), 18 August 2011 (18.08.2011), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2009/142291 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2011-178890 A (Teijin Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J5/06(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 (I P C))

Int.Cl. B29B11/16, 15/08-15/14
C08J5/04-5/10, 5/24

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
X	WO 2007/097436 A1 (東レ株式会社) 2007.08.30, 文献全体 & US 2009/0004453 A1 & EP 1988118 A1 & CN 101421340 A & KR 10-2008-0114750 A	1-9
X	JP 2010-235779 A (東レ株式会社) 2010.10.21, 文献全体 & US 2011/0143110 A1 & US 2012/0012263 A1 & EP 2314642 A1 & WO 2010/013645 A1 & CA 2731283 A & CN 102056971 A & KR 10-2011-0055482 A & TW 201008988 A & KR 10-2012-0034240 A & TW 201239017 A	1-9

☒ 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

3 0 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

川端 康之

4 S

9 1 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
X	JP 2011-157524 A (東レ株式会社) 2011.08.18, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2009/142291 A1 (東洋紡績株式会社) 2009.11.26, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2011-178890 A (帝人株式会社) 2011.09.15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9