(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
2017 年 1 月 12 日(12.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/006832 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 43/58 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
B29C 33/68 (2006.01) *B29K 101/10* (2006.01)
B29C 43/34 (2006.01) *B29K 105/08* (2006.01)
B32B 5/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069390

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)

(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 2015-135034 2015 年 7 月 6 日(06.07.2015) JP
特願 2015-135035 2015 年 7 月 6 日(06.07.2015) 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: 今井直吉(IMAI, Naokichi); 〒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). 本間雅登(HONMA, Masato); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井１５１５番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

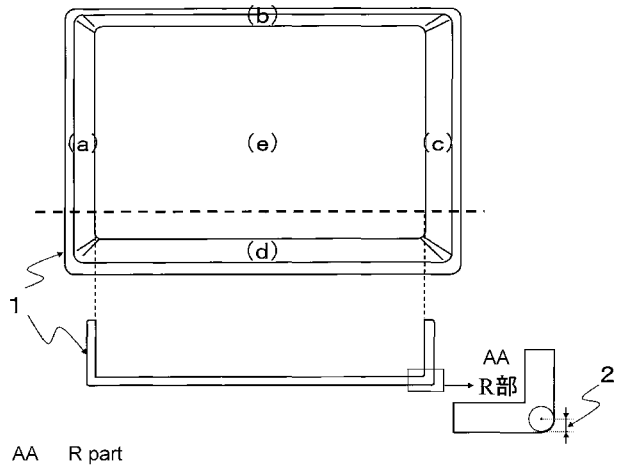
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 繊維強化複合材料の製造方法

[図1]



AA R part

(57) **Abstract**: The present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a fiber-reinforced composite material, whereby the shape, molding temperature, and molding pressurization time of the fiber-reinforced composite material and thermal shrinkage of a release film, or the shape, molding temperature, and molding pressurization time of the fiber-reinforced composite material and the relationship between the hardness of the release film and a fiber-reinforced substrate satisfy specific conditions in the method for manufacturing a fiber-reinforced composite material, whereby appearance defects due to the release film can be suppressed and a fiber-reinforced composite material having excellent apparent quality is manufactured in high-cycle fashion even in thermocompression molding of a fiber-reinforced composite material into a three-dimensional shape.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/006832 A1

繊維強化複合材料の製造方法において、繊維強化複合材料の形状、成形温度、成形加圧時間および離型フィルムの熱収縮率、または、繊維強化複合材料の形状、成形温度、成形加圧時間および繊維強化基材と離型フィルムの硬さの関係が特定の条件を満たすことにより、三次元形状の繊維強化複合材料の加熱加圧成形においても、離型フィルムによる外観不良を抑制でき、外観品位に優れる繊維強化複合材料をハイサイクルで製造する繊維強化複合材料の製造方法を提供することを課題とする。

明　細　書

発明の名称 ： 繊維強化複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、三次元形状かつ外観品位に優れる繊維強化複合材料を生産性良く成形するための製造方法に関する。

背景技術

[0002] 強化繊維と熱硬化性樹脂からなる繊維強化複合材料は、軽量性と力学特性のバランスに優れることから、航空機や自動車、船舶などの構造用部材、電子機器筐体や、スポーツ用途、建材などの工業材料として幅広く用いられている。このようなニーズの増加に伴い、繊維強化複合材料は、その生産サイクルの向上が重要な技術課題とされてきた。生産サイクルを向上させる手段の一つとしては、加熱加圧成形において離型フィルムを用いることで、繊維強化複合材料を金型から脱型する工程を改善する方法が挙げられる。

[0003] 特許文献１には、エポキシ樹脂基盤のような熱硬化性樹脂部材との離型性に優れる離型フィルムが開示されている。

[0004] 特許文献２には、プリプレグと離型フィルムを積層成形する片面板の製造方法が開示されている。

[0005] 特許文献３には、フレキシブルプリント基板を製造するための加熱加圧工程に用いる離型フィルムが開示されている。

[0006] 特許文献４には、プレス成形の際に、プリプレグ中の強化繊維織を浮き上がらせることで、成形品の表面にシボ模様を形成させる離型フィルムが開示されている。

[0007] しかしながら特許文献１～３は、平板形状の繊維強化複合材料について開示されたものであった。また、特許文献４は、繊維強化複合材料の表面の模様について開示されてものであった。近年の更なるニーズの増加に伴い、繊維強化複合材料には、前述の生産サイクルの向上に加えて、様々な形状への成形加工性を両立させることが求められるようになっており、このような用

途において、特許文献１～４に開示の発明だけでは、得られる繊維強化複合材料に外観不良を発生する場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－２８０１２５号公報

特許文献2：特開２００７－２９０２６０号公報

特許文献3：国際公開２００８／００１６８２号パンフレット

特許文献4：特開２００５－２５４４８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、かかる従来技術の問題点の改善を試み、三次元形状の繊維強化複合材料の加熱加圧成形においても、離型フィルムによる外観不良を抑制でき、外観品位に優れる繊維強化複合材料をハイサイクルで製造するための方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の製造条件を満たすことで、三次元形状で外観品位に優れる繊維強化複合材料を生産性良く成形可能なことを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含む繊維強化基材を、離型フィルム（Ｃ）で挟んだ複合体とし、該複合体を成形温度に加熱した金型に挟んで加圧することで、熱硬化性樹脂（Ｂ）を硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、下記（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）または（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｖ）を満たす、繊維強化複合材料の製造方法である。

（ｉ）繊維強化複合材料が少なくとも１つの屈曲部を有する。

（ｉｉ）該成形温度が１３０～１８０℃であり、加圧時間が０．５～２０分である。

（ｉｉｉ）離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率が下記式（１）および式（２）を

満たす。

０＜　Ｔａ　≦２０・・・式（１）

１≦　Ｔａ－Ｔｂ　≦２０・・・式（２）

Ｔａ：該成形温度と同じ温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）

Ｔｂ：該成形温度よりも３０℃低い温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）。

（ｉｖ）ＪＩＳ－Ｋ－７２１５のタイプＡに対応したデュロメーターを用いて測定した、前記繊維強化基材と離型フィルム（Ｃ）の硬さが下記式（３）および式（４）を満たす。

０．８≦　Ｈｒｃ／Ｈｒｆ　≦１．２・・・式（３）

１＜　Ｈｈｃ／Ｈｈｆ　≦１．５・・・式（４）

Ｈｒｃ：３０℃における前記離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｒｆ：３０℃における前記繊維強化基材の硬さ

Ｈｈｃ：前記成形温度における離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｈｆ：前記成形温度における繊維強化基材の硬さ。

発明の効果

[0011] 本発明により、三次元形状の繊維強化複合材料の加熱加圧成形においても、離型フィルムによる外観不良を抑制でき、外観品位に優れる繊維強化複合材料をハイサイクルで製造することが可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]繊維強化複合材料の一例を示す模式図。

[図2]頂点の例を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法は、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含む繊維強化基材を、離型フィルム（Ｃ）で挟んだ複合体とし、該複合体を成形温度に加熱した金型に挟んで加圧することで、熱硬化性樹脂（Ｂ）を硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、下記（ｉ）、（

ｉｉ）、（ｉｉｉ）または（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｖ）を満たす、繊維強化複合材料の製造方法である。

（ｉ）繊維強化複合材料が少なくとも１つの屈曲部を有する。

（ｉｉ）該成形温度が１３０～１８０℃であり、加圧時間が０．５～２０分である。

（ｉｉｉ）離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率が下記式（１）および式（２）を満たす。

０＜　Ｔａ　≦２０・・・式（１）

１≦　Ｔａ－Ｔｂ　≦２０・・・式（２）

Ｔａ：該成形温度と同じ温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）

Ｔｂ：該成形温度よりも３０℃低い温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）。

（ｉｖ）ＪＩＳ－Ｋ－７２１５のタイプＡに対応したデュロメーターを用いて測定した、前記繊維強化基材と離型フィルム（Ｃ）の硬さが下記式（３）および式（４）を満たす。

０．８≦　Ｈｒｃ／Ｈｒｆ　≦１．２・・・式（３）

１＜　Ｈｈｃ／Ｈｈｆ　≦１．５・・・式（４）

Ｈｒｃ：３０℃における前記離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｒｆ：３０℃における前記繊維強化基材の硬さ

Ｈｈｃ：前記成形温度における離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｈｆ：前記成形温度における繊維強化基材の硬さ。

[0014]　まず、（ｉ）について詳しく説明する。本発明により得られる繊維強化複合材料は、少なくとも１つの屈曲部を有することが重要である。つまり本発明は、少なくとも１つの屈曲部を有する繊維強化複合材料の製造方法である。繊維強化複合材料の製造方法において屈曲部を形成可能とすることで、３次元形状の製品がハイサイクルで生産できるようになる。また、後加工での接合による継ぎ目を減らすことが出来るために、力学特性に優れた繊維強化

複合材料を簡便に生産することが可能となる。

[0015] ここで図面を用いて、本発明における屈曲部について説明する。図１は本発明の繊維強化複合材料を示す一例である。図１において、繊維強化複合材料を形成する５つの面部を（ａ）～（ｅ）とすると、該面部（ａ）～（ｅ）が相互につながる部位が屈曲部である。例えば、図１には、面部（ａ）と面部（ｂ）で形成される屈曲部、面部（ａ）と面部（ｄ）で形成される屈曲部、面部（ａ）と面部（ｅ）で形成される屈曲部、面部（ｂ）と面部（ｃ）で形成される屈曲部、面部（ｂ）と面部（ｅ）で形成される屈曲部、面部（ｃ）と面部（ｄ）で形成される屈曲部、面部（ｃ）と面部（ｅ）で形成される屈曲部、面部（ｄ）と面部（ｅ）で形成される屈曲部の合計８個の屈曲部が存在する。

[0016] より複雑な形状の繊維強化複合材料を形成し得るという観点からは、繊維強化複合材料の屈曲部は、その長さが５～４０００ｍｍであることが好ましく、１０～３０００ｍｍであることがより好ましく、１０～２０００ｍｍであることがさらに好ましい。

[0017] 次に、（ｉｉ）について詳しく説明する。本発明では、後述する複合体を成形温度に加熱した金型に挟んで加圧することで、少なくとも１つの屈曲部を有する繊維強化複合材料を製造する。そしてこの際の成形温度は、１３０～１８０℃であり、１３０～１７０℃が好ましく、１４０～１６０℃がより好ましい。かかる成形温度とすることで、繊維強化複合材料や離型フィルム（Ｃ）の熱分解に由来する繊維強化複合材料の外観不良を抑えることができる。ここでの成形温度とは、温度計を用いて金型表面を直接測定した、金型の表面温度のことを意味する。温度計としては熱電対や、赤外線を用いる非接触温度計が例示できるが、測定精度の観点から熱電対を用いることが好ましい。

[0018] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法において、加圧時間は、０．５～２０分であり、１～１０分が好ましく、２～５分がより好ましい。かかる加圧時間とすることで、繊維強化複合材料をハイサイクルで生産することと三次

元形状への成形加工性とを両立させることができる。ここでの加圧時間とは、前記複合体を金型に挟んでから取り出すまでの加圧力を付与していた時間のことを意味する。

[0019] 次に、（ｉｉｉ）について詳しく説明する。本発明では、後述する繊維強化基材を離型フィルム（Ｃ）で挟むことで複合体とする。そしてこの際に用いる離型フィルム（Ｃ）は、熱収縮率が下記式（１）および式（２）を満たすことが重要である。

０＜　Ｔａ　≦２０・・・式（１）

１≦　Ｔａ－Ｔｂ　≦２０・・・式（２）

Ｔａ：成形温度と同じ温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）

Ｔｂ：成形温度よりも３０℃低い温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）。

[0020] 式（１）を満たすことにより、成形温度で加熱し、熱硬化性樹脂（Ｂ）を硬化させる際に、離型フィルム（Ｃ）が膨張してシワを発生することを防ぐことができる。前述の通りＴａは０％より大きく２０％以下であるが、０％より大きく１０％以下が好ましく、０％より大きく５％以下がさらに好ましい。Ｔａが０％以下の場合、熱硬化性樹脂（Ｂ）を硬化させる際に、離型フィルム（Ｃ）が膨張してシワを発生し、このシワが転写してしまうことで繊維強化複合材料が外観不良となる場合がある。Ｔａが２０％よりも大きい場合、離型フィルム（Ｃ）の収縮が大きいために、繊維強化基材や繊維強化複合材料が露出してしまい、金型を汚染する原因となる場合がある。

[0021] 式（２）を満たすことにより、加圧時間中に離型フィルム（Ｃ）を好ましい範囲で収縮させることが可能となる。通常、複合体を金型間に投入してから、加圧するまでには時間差があり、この間も金型間に設置された離型フィルム（Ｃ）は、成形温度に向けて昇温する。また、屈曲部を有した繊維強化複合材料の製造方法において、離型フィルム（Ｃ）は三次元形状に変形を受けるため、離型フィルム（Ｃ）は折れたり、重なることでシワを発生する。

このようにして発生するシワを低減する観点からは、加圧時間中に、特定の範囲で離型フィルム（Ｃ）を収縮させることが好ましく、従って、式（２）を満たすことが重要である。前述の通りＴａ－Ｔｂは１％以上２０％以下であるが、１％以上１０％以下が好ましく、１％以上５％以下がより好ましい。Ｔａ－Ｔｂが１％よりも小さい場合、加圧時間中の離型フィルム（Ｃ）の収縮が不十分となり、離型フィルム（Ｃ）が金型に追従せず、繊維強化複合材料にシワ状の外観不良を転写してしまう場合がある。このような外観不良は、とりわけ屈曲部で発生しやすい。Ｔａ－Ｔｂが２０％よりも大きい場合、加圧時間中の離型フィルム（Ｃ）の収縮が大きいために、繊維強化基材や繊維強化複合材料が露出してしまい、金型を汚染する原因となる場合がある。

[0022] とりわけ、繊維強化複合材料のハイサイクル成形においては、熱硬化性樹脂（Ｂ）を短時間で硬化させることが好ましいため、外観品位に優れる繊維強化複合材料を得るためには、離型フィルム（Ｃ）は、式（１）および式（２）を同時に満たすことが重要である。

[0023] 本発明において、離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率とは、熱機械分析装置を用いて測定できる、所定の温度まで昇温した時点の値のことを意味する。例えば、加熱前の離型フィルム（Ｃ）の寸法と、所定の温度に加熱し、次いでこれを室温まで冷却した後の寸法とで熱収縮率を計算する方法では、所定の温度まで昇温した時点の熱収縮率を表しているとは言えない。

[0024] したがって、本願における離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率は、３０℃から１８０℃まで昇温速度５℃／分で、２ｋｇｆの一定荷重下で熱機械分析を行った際に、荷重方向で見た、３０℃時点のサンプル長さを基準とした、各温度到達時点のサンプル長さから求めることができる。例えばＸ℃における熱収縮率は、｛（３０℃時点のサンプル長さ）－（Ｘ℃時点のサンプル長さ）｝／（３０℃時点のサンプル長さ）×１００（％）で求めることが出来る。また、本発明において、熱収縮率が正の値の場合、離型フィルム（Ｃ）は３０℃時点より収縮しており、熱収縮率が負の値の場合、離型フィルム（Ｃ）

が３０℃時点より膨張していることを意味する。離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率は、後述のＭＤ方向とＴＤ方向のそれぞれを熱機械分析における荷重方向と平行に測定した値を代表値として用いれば良い。

[0025] また本発明においては、ＭＤ方向の熱収縮率が式（１）及び式（２）を満たし、同時にＴＤ方向の熱収縮率も式（１）及び式（２）を満たすことが重要であり、いずれか一方向の熱収縮率のみが式（１）と式（２）を満たすだけでは、優れた繊維強化複合材料の製造方法を提供することができない。

[0026] 次に、（ｉｖ）について詳しく説明する。本発明では、後述する繊維強化基材を離型フィルム（Ｃ）で挟むことで複合体とする。そしてこの際に用いる繊維強化基材と離型フィルム（Ｃ）の硬さは、下記式（３）および式（４）を満たすことが重要である。

０．８≦　Ｈｒｃ／Ｈｒｆ　≦１．２・・・式（３）

１＜　Ｈｈｃ／Ｈｈｆ　≦１．５・・・式（４）

Ｈｒｃ：３０℃における前記離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｒｆ：３０℃における前記繊維強化基材の硬さ

Ｈｈｃ：前記成形温度における離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｈｆ：前記成形温度における繊維強化基材の硬さ。

[0027] 式（３）を満たすことにより、前記複合体を金型で挟んで３次元形状に変形させる際に、繊維強化基材と離型フィルム（Ｃ）とを同じ様に変形させることができるため、シワの発生を抑えることができる。前述の通りＨｒｃ／Ｈｒｆは０．８以上１．２以下であるが、０．９以上１．２以下が好ましく、１．０以上１．２以下がさらに好ましい。Ｈｒｃ／Ｈｒｆが０．８より小さい場合、前記複合体を金型で挟んで３次元形状に変形させる際に、離型フィルム（Ｃ）の方が繊維強化基材よりも大きく変形して、大きなシワを発生し、このシワが繊維強化複合材料の表面に残ることで外観不良となる場合がある。Ｈｒｃ／Ｈｒｆが１．２よりも大きい場合、離型フィルム（Ｃ）が硬いために、前記複合体を金型で挟んで３次元形状に変形させる際に、離型フィルム（Ｃ）が繊維強化基材ほど変形できず、折れたり、重なることで大き

なシワを発生し、このシワが繊維強化複合材料の表面に残ることで外観不良となる場合がある。

[0028] 式（４）を満たすことにより、加圧時間中に離型フィルム（Ｃ）を好ましい範囲で軟化させることが可能となる。通常、屈曲部を有した繊維強化複合材料の製造方法において、離型フィルム（Ｃ）は三次元形状に変形を受けるため、離型フィルム（Ｃ）は折れたり、重なることでシワを発生する。このようにして発生したシワを低減する観点からは、加圧時間中に、特定の範囲で離型フィルム（Ｃ）を軟化させることが好ましく、従って、式（４）を満たすことが重要である。前述の通りＨｈｃ／Ｈｈｆは１より大きく１．５以下であるが、１．１以上１．５以下が好ましく、１．１以上１．４以下がより好ましい。Ｈｒｃ／Ｈｈｆが１以下の場合、加圧時間中の離型フィルム（Ｃ）の硬さが不十分となり、繊維強化基材が金型に追従せず、繊維強化複合材料が所望の形状に成形できない。このような成形不良は、とりわけ屈曲部で発生しやすい。Ｈｈｃ／Ｈｈｆが１．５よりも大きい場合、加圧時間中の離型フィルム（Ｃ）の硬さが大きいために、離型フィルム（Ｃ）が折れたり、重なることで発生したシワの大きさを低減することが出来ず、外観不良の原因となる場合がある。

[0029] とりわけ、繊維強化複合材料のハイサイクル成形においては、熱硬化性樹脂（Ｂ）を短時間で硬化させることが好ましいため、外観品位に優れる繊維強化複合材料を得るためには、離型フィルム（Ｃ）は、式（３）および式（４）を同時に満たすことが重要である。

[0030] 本発明において、離型フィルム（Ｃ）または繊維強化基材の硬さとは、ＪＩＳ－Ｋ－７２１５：１９８６のタイプＡに対応したデュロメーターを用いて測定できる、所定の温度における値のことを意味する。したがって、本願における離型フィルム（Ｃ）または繊維強化基材の硬さは、所定の温度にあらかじめ加熱したサンプルに前述のデュロメーターの圧子を押し当てることで測定できる。

[0031] 本発明において、繊維強化複合材料に複雑な形状を形成する観点からは、

屈曲部におけるＲ部の曲率半径が２０ｍｍ以下である場合に適用することが好ましく、１０ｍｍ以下である場合に適用することがより好ましく、５ｍｍ以下である場合に適用することがさらに好ましい。曲率半径が小さい程、離型フィルム（Ｃ）のシワが発生しやすく、外観品位に優れる繊維強化複合材料を得ることが困難となるため、２０ｍｍ以下である場合に適用ことで本願の効果がより一層高いものとなる。曲率半径の下限については特に制限はないが、通常、０．１ｍｍ以上であることが好ましい。

[0032] ここで、屈曲部におけるＲ部は、図１に示すように屈曲部を拡大した部位の曲面を形成する部分のことである。さらに図１が示すように、該Ｒ部の屈曲程度を表すために、Ｒ部の屈曲に最も適合する円を想定した曲率半径を使用する。曲率半径は、繊維強化複合材料の屈曲部を切り出して光学顕微鏡にて断面観察して得られる画像に、半径を１ｍｍずつ変えた様々な円を重ね合わせ、その円周がＲ部の屈曲と重なる長さが最も長かった円を最も適合する円として、その最も適合する円の半径を曲率半径とする。１個の屈曲部に対してｎ＝５の測定を実施し、その平均値をもって、屈曲部におけるＲ部の曲率半径とする。

[0033] さらに、繊維強化複合材料に複雑な形状を形成する観点からは、屈曲部の個数が３個以上であることが好ましく、８個以上であることがより好ましい。平板の折り曲げ形状では屈曲部が１個であり、コの字形状では屈曲部が２個となる。屈曲部の個数が多くなるほど、離型フィルム（Ｃ）のシワが発生しやすく、外観品位に優れる繊維強化複合材料を得ることが困難となるため、屈曲部の個数が３個以上である場合に本願の効果がより一層高いものとなる。屈曲部の個数の上限については特に制限はないが、通常、１０００個以下であるものが好ましい。

[0034] また、繊維強化複合材料は、形状として各種ケース、筐体や部材への適用範囲を広げる観点から、屈曲部で区切られる少なくとも３面により構成される頂点を有するものであることが好ましい。ここで、屈曲部で区切られる少なくとも３面により構成される頂点とは、図２に示される符号５で表される

部分のことである。このような３面により構成される頂点を有する形状は、平面状の離型フィルム（Ｃ）を用いた場合、シワが特に発生しやすいものである。このため、頂点を有した繊維強化複合材料に適用することで本願の効果がより一層高いものとなる。本発明の製造方法は、頂点の数が２個以上であるものに適用することが好ましく、４個以上であるものに適用することがより好ましい。かかる頂点の数の上限については特に制限はないが、通常、１００個以下であるものが好ましい。なお、ここでは３面から構成される頂点を典型例として説明したが、頂点を構成する面の数は特に限定されない。

[0035] 本発明における繊維強化複合材料は、式（５）によって計算されるバラつきＲが０～０．２であることが好ましく、０～０．１であることがより好ましい。

Ｒ＝Ｒｓｄ／Ｒａｖｅ・・・式（５）

Ｒａ：前記屈曲部で区切られる各面における算術平均粗さ

Ｒａｖｅ：前記Ｒａから求めた算術平均値

Ｒｓｄ：前記Ｒａから求めた標準偏差。

[0036] 算術平均粗さは表面粗さ計（ＨＡＮＤＹＳＵＲＦ　Ｅ－３５Ｂ：（株）東京精密計測社製）を用いて、ＪＩＳ－Ｂ－０６０１：２００１に基づき、カットオフ値：０．８０、評価長さ：４．０ｍｍにて行い、算術平均粗さＲａ（μｍ）を求めることができる。

[0037] ここで、図１を用いてバラつきＲの求め方を説明する。屈曲部で区切られる各面とは、繊維強化複合材料を形成する５つの面部（ａ）～（ｅ）のそれぞれのことを指す。まず、屈曲部で区切られる各面である、面部（ａ）～（ｅ）のそれぞれについて、算術平均粗さを測定する。次いで、これら５つの面部の算術平均粗さを用いて、算術平均値（Ｒａｖｅ）と標準偏差（Ｒｓｄ）を求める。そしてこれらの値を用いて、式（５）によってバラつきＲを求めることが出来る。

[0038] バラつきＲを０～０．２とすることにより、三次元形状の繊維強化複合材料においても均一な見た目とすることができ、外観品位に優れるため好まし

い。

[0039] ＜離型フィルム（Ｃ）＞

本発明において、離型フィルム（Ｃ）は、ポリプロピレンフィルムであることが好ましい。

[0040] 本発明に好ましく用いられるポリプロピレンは主としてプロピレンの単独重合体（ホモポリプロピレン）からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の不飽和炭化水素による共重合成分などを含有してもよい。共重合成分として例えばエチレン、１－ブテン、１－ペンテンなどのα－オレフィンなどが挙げられる。共重合量は、離型フィルム（Ｃ）の強度の観点から、５質量％未満とすることが好ましい。また本発明の効果を損なわない範囲でポリプロピレン以外の重合体やフィラーなどを含有してもよい。

[0041] 本発明において、離型フィルム（Ｃ）は、表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）の順に積層した多層フィルム、又は、表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）の順に積層した多層フィルムであり、表層（Ｉ）は、ポリプロピレンを主成分として、表面自由エネルギーが１５ｍＮ／ｍ以上２８ｍＮ／ｍ未満の層であることが好ましい。

[0042] なお、本発明において「主成分」とは、着目した特定の層中の特定の成分が、該層の全成分中に占める割合が５０質量％以上１００質量％以下であることを意味する。離型フィルム（Ｃ）が前述の多層フィルムの場合、表層（Ｉ）中のポリプロピレンの含有量は、より好ましくは９０質量％以上１００質量％以下、さらに好ましくは９５質量％以上１００質量％以下、特に好ましくは９９質量％以上１００質量％以下である。

[0043] また本発明において表層（Ｉ）とは、ポリプロピレンを主成分とする、表面自由エネルギーが１５ｍＮ／ｍ以上２８ｍＮ／ｍ未満の層であって、表面に位置する層である。そして本発明において基材層（ＩＩ）とは、内部もしくは表面に位置する層であって、厚みが表層（Ｉ）よりも厚い層である。

[0044] 離型フィルム（Ｃ）が前述の多層フィルムの場合、表層（Ｉ）の表面自由エネルギーは、より好ましくは１５ｍＮ／ｍ以上２７ｍＮ／ｍ未満、さらに

好ましくは１５ｍＮ／ｍ以上２６ｍＮ／ｍ未満、特に好ましくは１５ｍＮ／ｍ以上２５ｍＮ／ｍ未満である。表面自由エネルギーが２８ｍＮ／ｍ以上であると、繊維強化複合材料の表面から剥離できない場合や、剥離痕が残る場合がある。表面自由エネルギーは低いほど離型性が良いが、ポリプロピレンフィルムでは１５ｍＮ／ｍ程度が下限である。従来、フィルムの表面自由エネルギーは、フィルムを構成するポリマーの種類によって決まり、ポリプロピレンフィルムであれば表面自由エネルギーは２９～３１ｍＮ／ｍ程度であった。コロナ処理などにより、表面自由エネルギーを高くして、濡れ性を改善することは可能であったが、表面自由エネルギーを低くして、離型性を改善することは困難であった。しかし本発明においては、後述する方法に基づき、表面の状態を微細に制御することにより、表面自由エネルギーを上記範囲とすることが達成可能となる。

[0045] なお、本発明において、離型フィルム（Ｃ）が前述の多層フィルムの場合において、表層（Ｉ）中のポリメチルペンテンまたは、フッ素系樹脂または、シリコン系樹脂の含有量はそれぞれ１０質量％未満であることが好ましく、より好ましくは１質量％未満、更に好ましくは０．１質量％未満であり、含有しないことが特に好ましい。ポリメチルペンテン、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂は、表面自由エネルギーが低く、離型性に優れた樹脂として知られており、これらの樹脂を表層に使用することにより、離型性を向上させることが可能であるが、これらの樹脂はポリプロピレンとの相溶性が悪いため、たとえば、フィルムの表層に含有させると分散不良となりやすく、表面粗度の均一性が低下することがあり、得られる繊維強化複合材料の外観品位が低下することがある。また、これらの樹脂はポリプロピレンより高価なため、原料コストが高くなる場合がある。

[0046] 本発明において、表層（Ｉ）に好ましく用いられるポリプロピレンは、表層（Ｉ）中のポリプロピレンにフィブリルからなる緻密なネットワーク構造を形成させるために、β晶形成能を有することが好ましい。ここでβ晶形成能は３０～１００％であることが好ましい。β晶形成能が３０％未満では、

フィルム製造時にフィブリルのネットワーク構造を形成しにくく、優れた離型性を得られない場合がある。β晶形成能を３０～１００％の範囲内にするためには、アイソタクチックインデックスの高いポリプロピレンを使用したり、β晶核剤を添加することが好ましい。β晶形成能としては、３５～１００％であればより好ましく、４０～１００％だと特に好ましい。

[0047] β晶核剤としては、たとえば、１，２－ヒドロキシステアリン酸カルシウム、コハク酸マグネシウムなどのカルボン酸のアルカリあるいはアルカリ土類金属塩、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシル－２，６－ナフタレンジカルボキシアミドに代表されるアミド系化合物、３，９－ビス［４－（Ｎ－シクロヘキシルカルバモイル）フェニル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンなどのテトラオキサスピロ化合物、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムなどの芳香族スルホン酸化合物、イミドカルボン酸誘導体、フタロシアンニン系顔料、キナクリドン系顔料を好ましく挙げることができるが、特に特開平５－３１０６６５号公報に開示されているアミド系化合物を好ましく用いることができる。β晶核剤の含有量としては、表層（Ｉ）中のポリプロピレンの合計を１００質量部とした場合に、０．０５～０．５質量部であることが好ましく、０．１～０．３質量部であればより好ましい。０．０５質量部未満では、β晶の形成が不十分となることがあり、フィブリルのネットワーク構造を形成しにくく、優れた離型性を得られない場合がある。０．５質量部を超えると、過剰に添加されたβ晶核剤が起点となり欠点が発生する場合がある。

[0048] 本発明においては、表層（Ｉ）に好ましく用いられるポリプロピレンのアイソタクチックインデックスは９０～９９．９％の範囲であることが好ましい。より好ましくは９５～９９％である。アイソタクチックインデックスが９０％未満の場合、結晶性が低くなってしまい、離型フィルム（Ｃ）の強度が不十分となる場合がある。

[0049] 表層（Ｉ）に好ましく用いられるポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレンを用いることができるのはもちろんのこと、製膜工程での安定性や造

膜性、物性の均一性の観点から、ポリプロピレンにエチレン成分やブテン、ヘキセン、オクテンなどのα－オレフィン成分を５質量％以下、より好ましくは２．５質量％以下の範囲で共重合した樹脂を用いることもできる。

[0050] 本発明において、離型フィルム（Ｃ）の表層（Ｉ）は、算術平均粗さＲａが２００～１，０００ｎｍであることが好ましい。より好ましくは３００～９５０ｎｍ、さらに好ましくは４００～９００ｎｍである。Ｒａを２００～１，０００ｎｍとすることにより、表層（Ｉ）の表面凹凸が繊維強化複合材料に転写して、表面に均一なマット感を与えることができ、意匠性フィルムとして有用である。Ｒａが２００ｎｍ未満であると、表層（Ｉ）の表面の凹凸が転写できず、意匠性フィルムとして使用できない場合がある。Ｒａが１，０００ｎｍを超えると、離型フィルム（Ｃ）が破断しやすくなる場合がある。Ｒａをかかる範囲内とするためには、離型フィルム（Ｃ）の積層構成や各層の原料組成を後述する範囲とし、また、製膜条件を後述する範囲とし、特に押出条件、延伸条件を後述する範囲とすることが効果的である。

[0051] 本発明において、基材層（ＩＩ）は、熱可塑性樹脂（Ｄ）１００質量部と粒子状フィラー（Ｅ）１～２０質量部を含むことが好ましい。粒子状フィラー（Ｅ）が１質量部未満では、基材層（ＩＩ）による粗面化効果が発揮できずに、離型フィルム（Ｃ）の表面粗さが小さくなる場合がある。粒子状フィラー（Ｅ）が２０質量部を超えると離型フィルム（Ｃ）が破れやすくなる場合がある。

[0052] 本発明において、基材層（ＩＩ）は、基材層（ＩＩ）の全成分１００質量％中の熱可塑性樹脂（Ｄ）と粒子状フィラー（Ｅ）の合計の割合が５０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、９０質量％以上１００質量％以下であることがより好ましく、９５質量％以上１００質量％以下であることがさらに好ましく、９９質量％以上１００質量％以下であることが特に好ましい。基材層（ＩＩ）の全成分１００質量％中の熱可塑性樹脂（Ｄ）と粒子状フィラー（Ｅ）の合計の割合が５０質量％未満の場合、基材層（ＩＩ）による粗面化効果が発揮できないことがあり、離型フィルム（Ｃ）の表面

粗さが小さくなる場合がある。

[0053] 本発明において、熱可塑性樹脂（Ｄ）は、特に限定されるものではないが、ポリオレフィン系樹脂が好ましく、ポリプロピレンであることがより好ましい。熱可塑性樹脂（Ｄ）にポリプロピレンを選択することにより、表層（Ｉ）と基材層（ＩＩ）との密着力を高めることが出来るため、好ましい。

[0054] 熱可塑性樹脂（Ｄ）に好ましく用いられるポリプロピレンとしては、主としてプロピレンの単独重合体（ホモポリプロピレン）からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の不飽和炭化水素による共重合成分などを含有してもよいし、プロピレンが単独ではない重合体がブレンドされていてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分として例えばエチレン、プロピレン（共重合されたブレンド物の場合）、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチルペンテン－１、３－メチルブテン－１、１－ヘキセン、４－メチルペンテン－１、５－エチルヘキセン－１、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、５－メチル－２－ノルボルネンなどが挙げられる。共重合量またはブレンド量は、離型フィルム（Ｃ）の強度の観点から、共重合量では１ｍｏｌ％未満とし、ブレンド量では１０質量％未満とするのが好ましい。

[0055] 粒子状フィラー（Ｅ）としては、無機粒子や有機粒子を使用することができる。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物や硫酸バリウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、リン酸カルシウム、マイカ、カオリン、クレーなどを挙げることができる。これらの中でも、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどの金属酸化物や炭酸カルシウムが好ましい。有機粒子としては、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッソ系化合物の架橋粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

[0056] 粒子状フィラー（Ｅ）の平均粒子径は、１～１０μｍの範囲であることが好ましい。平均粒子径は、より好ましくは２～１０μｍ、さらに好ましくは３～１０μｍ、特に好ましくは４～１０μｍである。平均粒径が１μｍ未満では基材層（ＩＩ）による粗面化効果が発揮できずに、離型フィルム（Ｃ）の表面粗さが小さくなる場合がある。１０μｍを超えると離型フィルム（Ｃ）が破れやすくなる場合がある。ここで、平均粒子径の測定方法は、粒子の透過型電子顕微鏡写真から画像処理により得られる円相当径を用い、重量平均径を算出して採用する。

[0057] 本発明においては、離型フィルム（Ｃ）全体の厚みにおける表層（Ｉ）の合計の厚みの割合が２５％以下であることが好ましく、より好ましくは２０％以下、更に好ましくは１５％以下、特に好ましくは１０％以下である。ここでの表層（Ｉ）の合計の厚みとは、表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）の順に積層した多層フィルムの場合は、両面の表層（Ｉ）の合計厚みのことを意味する。表層（Ｉ）の厚みの割合が２５％を超えると、基材層（ＩＩ）による粗面化効果が発揮できない場合がある。表層（Ｉ）の厚みの割合が１％未満であると、基材層（ＩＩ）に含有する粒子状フィラー（Ｅ）が表層（Ｉ）を突き破って表面に露出し、表面自由エネルギーが増加する場合があるため、表層（Ｉ）の厚みの割合は１％以上であることが好ましい。

[0058] 次に、本発明における、離型フィルム（Ｃ）の製造方法の好ましい一例を説明するが、必ずしもこれに限定されるものではない。

[0059] 本発明においては、離型フィルム（Ｃ）を製膜する方向に平行な方向をＭＤ方向と称し、離型フィルム（Ｃ）の面内で製膜方向に直交する方向をＴＤ方向と称する。

[0060] まず、ポリマー原料を表層（Ｉ）用の単軸押出機と、基材層（ＩＩ）用の単軸押出機にそれぞれ供給し、２００～２６０℃にて溶融押出を行う。そして、ポリマー管の途中に設置したフィルターにて異物や変性ポリマーなどを除去した後、マルチマニホールド型の表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）の複合Ｔダイにて例えば１／８／１の積層厚み比になるように積層し、

キャストドラム上に吐出し、表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）層の層構成を有する積層未延伸シートを得る。この際、キャストドラムは表面温度が３０～１３０℃であることが好ましい。キャストドラムへの密着方法としては静電印加法、水の表面張力を利用した密着方法、エアーナイフ法、プレスロール法、水中キャスト法などのうちいずれの手法を用いてもよいが、平面性の観点からエアーナイフ法が好ましい。エアーナイフのエアー温度は、２５～１００℃、好ましくは３０～８０℃で、吹き出しエアー速度は１３０～１５０ｍ／ｓが好ましく、ＴＤ方向の均一性を向上させるために２重管構造となっていることが好ましい。また、フィルムの振動を生じさせないために製膜下流側にエアーが流れるようにエアーナイフの位置を適宜調整することが好ましい。

[0061] 得られた未延伸シートは、空気中で放冷された後、縦延伸工程に導入される。縦延伸工程ではまず１００℃以上１５０℃未満に保たれた複数の金属ロールに未延伸シートを接触させて延伸温度まで予熱し、ＭＤ方向に３～８倍に延伸した後、室温まで冷却する。延伸温度が１５０℃以上であると、延伸ムラが生じたり、フィルムが破断する場合がある。また延伸倍率が３倍未満であると、延伸ムラが生じたり、フィルムの配向が弱くなり、引張剛性が低下する場合がある。

[0062] 次いで縦一軸延伸フィルムをテンターに導いてフィルムの端部をクリップで把持し横延伸を１２０～１６５℃の温度でＴＤ方向に７～１３倍に延伸する。延伸温度が低いと、フィルムが破断したりする場合があり、延伸温度が高すぎると、フィルムの剛性が低下する場合がある。また、倍率が高いとフィルムが破断する場合があり、倍率が低いとフィルムの配向が弱く引張剛性が低下する場合がある。

[0063] 続く熱処理および弛緩処理工程ではクリップでＴＤ方向を緊張把持したままＴＤ方向に２～２０％の弛緩率で弛緩を与えつつ、１００℃以上１６０℃度未満の温度で熱固定し、続いて８０～１００℃での冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、ワインダ工程にてフィル

ムエッジ部をスリットし、フィルム製品ロールを巻き取る。

[0064] ＜熱硬化性樹脂（Ｂ）＞

本発明において、繊維強化基材が含む熱硬化性樹脂（Ｂ）としては、特に限定されないが、ハイサイクル性と、得られる繊維強化複合材料の力学特性の観点からエポキシ樹脂が好ましい。

[0065] 本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、化合物中にエポキシ基を２個以上有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂組成物、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、イソシアネート変性エポキシ樹脂およびこれらの混合物を用いることができる。エポキシ樹脂は、これらの樹脂単独でも混合でもよい。特に、耐熱性、機械特性のバランスがとれた複合材料を要する場合には、多官能エポキシ樹脂に、２官能エポキシ樹脂を組み合わせたもの、例えば、多官能エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂、２官能エポキシ樹脂としてビスフェノールＡ型エポキシ樹脂やビスフェノールＦ型エポキシ樹脂を組み合わせることが好ましい。

[0066] 本発明において、熱硬化性樹脂（Ｂ）としてエポキシ樹脂を用いた場合、用いる硬化剤は、アミン系硬化剤が好ましい。アミン系硬化剤とは、硬化剤分子中に窒素原子を有する硬化剤をいう。かかる硬化剤としては、分子中に窒素原子を有していれば特に限定されないが、例えば、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジ

アミノジフェニルスルホン、ｍ－フェニレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミンのような活性水素を有する芳香族ポリアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ポリエチレンイミンのダイマー酸エステルのような活性水素を有する脂肪族アミン、これらの活性水素を有するアミンにエポキシ化合物、アクリロニトリル、フェノールとホルムアルデヒド、チオ尿素などの化合物を反応させて得られる変性アミン、ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールや１置換イミダゾールのような活性水素を持たない第三アミン、ジシアンジアミド、テトラメチルグアニジン、アジピン酸ヒドラジドやナフタレンジカルボン酸ヒドラジドのようなポリカルボン酸ヒドラジド、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などを用いることができる。

[0067] また、これらの硬化剤には、硬化活性を高めるために適当な硬化促進剤を組合わせることができる。例えば、ジシアンジアミドに、３－フェニル－１，１－ジメチル尿素、３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素（ＤＣＭＵ）、３－（３－クロロ－４－メチルフェニル）－１，１－ジメチル尿素、２，４－ビス（３，３－ジメチルウレイド）トルエンのような尿素誘導体やイミダゾール誘導体を硬化促進剤として組合わせて好適に用いることができる。ジシアンジアミド単独では硬化に１７０～１８０℃程度が必要であるのに対し、かかる組み合わせを用いた樹脂組成物は８０～１５０℃程度で硬化可能となる。特に、ジシアンジアミドと１分子中にウレア結合を２個以上有する化合物との組み合わせが好ましい。１分子中にウレア結合を２個以上有する化合物としては、１，１’－４（メチル－ｍ－フェニレン）ビス（３，３－ジメチルウレア）あるいは４，４’－メチレンビス（フェニルジメチルウレア）が好ましく、これらの化合物を用いた場合、１５０～１６０℃で２～１０分程度で硬化可能であるため、特に好ましい。

[0068] このほかには、芳香族アミンに三フッ化ホウ素エチルアミン錯体を硬化促

進剤として組合せる例などがあげられる。

[0069] また、さらに低温硬化性が必要となる用途では、硬化剤が７０～１２５℃で活性化する潜在性硬化剤を好ましく用いることができる。ここで、７０～１２５℃ で活性化するとは、反応開始温度が７０～１２５℃の範囲にあることをいう。かかる反応開始温度（以下、活性化温度という）は示差走査熱量分析（ＤＳＣ）により求めることができる。具体的には、エポキシ当量１８４～１９４程度のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂１００質量部に評価対象の硬化剤１０質量部を加えたエポキシ樹脂組成物について、示差走査熱量分析により得られる発熱曲線の変曲点の接線とベースラインの接線の交点から求められる。かかる活性化温度が７０℃未満であると保存安定性が十分でない場合があり、１２５℃を超えると期待されるような速硬化性が得られない場合がある。

[0070] ７０～１２５℃で活性化する潜在性硬化剤としてはかかる活性化温度を有するもので有れば特に限定されないが、例えばアミンアダクト型潜在性硬化剤、マイクロカプセル型潜在性硬化剤、アミンイミド、ブロックイソシアネート、エポキシ基にカルバミン酸エステルを反応させオキサゾリジノン環とした化合物、ビニルエーテルブロックカルボン酸、イミダゾールとカルボン酸との塩、アミンのカルバミン塩、オニウム塩などが挙げられる。

[0071] ここで、アミンアダクト型潜在性硬化剤とは、一級、二級もしくは三級アミノ基をもつ化合物や、種々のイミダゾール化合物などの活性成分を、それらの化合物と反応しうる何らかの化合物と反応させることによって高分子量化し、保存温度にて不溶化したもののことをいう。アミンアダクト型潜在性硬化剤としては、“アミキュア”（登録商標）ＰＮ－２３、ＭＹ－２４（以上、味の素ファインテクノ（株）製）、“アデカハードナー”（登録商標）ＥＨ－３２９３Ｓ，ＥＨ－３６１５Ｓ、ＥＨ－４０７０Ｓ（以上、旭電化工業（株）製）、“フジキュアー”（登録商標）ＦＸＥ１０００，ＦＸＲ－１０２０（以上、富士化成工業（株）製）などを用いることができ、マイクロカプセル型潜在性硬化剤としては、“ノバキュア”（登録商標）ＨＸ－３７

２１、ＨＸ－３７２２（旭化成工業（株）製）などを用いることができる。これらの中でも、特に“アミキュア”ＰＮ－２３のようなアミンアダクト型潜在性硬化剤は、室温での優れた保存安定性を有しかつ速硬化性が顕著なため好ましく用いることができる。

[0072] マイクロカプセル型潜在性硬化剤とは、硬化剤を核とし、これをエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスチレン系、ポリイミドなどの高分子物質や、サイクロデキストリン等をシェルとして被膜したりすることにより、エポキシ樹脂と硬化剤との接触を減少させたものである。

[0073] また、硬化剤が７０～１２５℃で活性化する潜在性硬化剤に特定の硬化剤を組み合わせると、低温で速硬化が可能となる。例えば、“アミキュア”ＰＮ－２３などの潜在性硬化剤にバジンジヒドラジドなどの有機酸ジヒドラジドを組み合わせた硬化剤系や、潜在性硬化剤にＤＣＭＵなどの硬化促進剤を組み合わせた硬化剤系は、１１０℃に１０分程度で硬化が可能となり好ましく用いられる。

[0074] ＜強化繊維（Ａ）＞

本発明において、繊維強化基材が含む強化繊維（Ａ）としては、特に限定されないが、得られる繊維強化複合材料の軽量性と力学特性の観点から炭素繊維が好ましい。

[0075] 炭素繊維としては、例えば、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系、ピッチ系、レーヨン系の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良い。中でも得られる繊維強化複合材料の外観品位と力学特性の観点からＰＡＮ系炭素繊維がさらに好ましい。

[0076] 強化繊維（Ａ）の単繊維径は０．５μｍ以上が好ましく、２μｍ以上がより好ましく、４μｍ以上がさらに好ましい。また、強化繊維（Ａ）の単繊維径は２０μｍ以下が好ましく、１５μｍ以下がより好ましく、１０μｍ以下がさらに好ましい。

[0077] ＜繊維強化基材＞

本発明において、繊維強化基材は、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）

とを含みさえすれば特に限定されず、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含むプリプレグが好適に用いられるが、その中でも強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含むプリプレグを２枚以上積層した積層体であることが好ましい。

[0078] 本発明において、プリプレグに含まれる強化繊維（Ａ）の形態や配列については限定されず、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、織物、ニット、不織布などの繊維構造物が例示できる。一方向に引き揃えられた長繊維を含んだ一方向プリプレグは、強化繊維（Ａ）の方向が揃っているため繊維方向の強度利用率が高く、特に好ましい。また、一方向プリプレグは、複数のプリプレグを適切な積層構成で積層した後成形すると、繊維強化複合材料の各方向の弾性率、強度を自由に制御できるため特に好ましい。

[0079] プリプレグは、熱硬化性樹脂（Ｂ）をメチルエチルケトン、メタノール等の溶媒に溶解して低粘度化し含浸させるウエット法や、加熱により低粘度化し、含浸させるホットメルト法によって製造できる。

[0080] ウェット法は、強化繊維（Ａ）を熱硬化性樹脂（Ｂ）の溶液に浸漬した後、引き上げ、オーブン等を用いて溶媒を蒸発せしめ、プリプレグを得る方法である。

[0081] ホットメルト法は、強化繊維（Ａ）を加熱により低粘度化した熱硬化性樹脂（Ｂ）に直接含浸させる方法、または熱硬化性樹脂（Ｂ）を離型紙等の上にコーティングした熱硬化性樹脂（Ｂ）のフィルムを作製しておき、次に強化繊維（Ａ）の両側、又は片側からその熱硬化性樹脂（Ｂ）のフィルムを重ね、加熱加圧することにより含浸せしめ、プリプレグを得る方法である。

[0082] 得られる繊維強化複合材料の力学特性と成形加工性は、強化繊維（Ａ）の量に大きく依存する。つまり一定量の強化繊維（Ａ）を含有する場合、組み合わせる熱硬化性樹脂（Ｂ）の量を少なくするほど、繊維強化複合材料の力学特性が向上するものの、成形加工性が低下する。このため、本発明において繊維強化基材の全質量１００質量％又は繊維強化複合材料の全質量１００質量％に対する強化繊維（Ａ）の含有量は３０～９５質量％であることが好

ましく、５０～９０質量％であることがより好ましく、６０～８０質量％がさらに好ましい。強化繊維（Ａ）の含有量が３０質量％未満の場合は、繊維強化複合材料の力学特性が十分でない場合があり、９５質量％を超えると、成形加工性が低下する場合がある。

[0083] ＜繊維強化複合材料＞

本発明において、繊維強化複合材料は、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含む繊維強化基材を、離型フィルム（Ｃ）で挟んだ複合体とし、該複合体を成形温度に加熱した金型に挟んで加圧することで、熱硬化性樹脂（Ｂ）を硬化させることで製造できる。ここで複合体を得るために、繊維強化基材を離型フィルム（Ｃ）で挟む方法としては、例えば、２枚の離型フィルム（Ｃ）を用意し、これらを繊維強化基材の両面にそれぞれ配し、次いでこれらを積層する方法や、１枚の大きな離型フィルム（Ｃ）を用意し、繊維強化基材をその上に配置し、次いで繊維強化基材が配置されていない部分の離型フィルム（Ｃ）を折り返すことで、繊維強化基材を１枚の離型フィルム（Ｃ）によって挟む方法、または、離型フィルム（Ｃ）の上で２枚以上のプリプレグを積層することで繊維強化基材を形成し、次いでこの繊維強化基材の上に別の離型フィルム（Ｃ）を積層することで２枚の離型フィルム（Ｃ）で挟む方法が例示できる。複合体をあらかじめ作製しておき、これを金型に挟んで加圧する工程と脱型する工程を繰り返すことで繊維強化複合材料をハイサイクルで成形できるため好ましい。

[0084] さらに、複合体を金型に挟んで加圧する方法としては、プレス成形法が好ましく使用できる。

[0085] 本発明の繊維強化複合材料の製造方法において、加圧時の圧力は０．１～１０ＭＰａであることが好ましく、０．１～５ＭＰａがより好ましく、０．２～３ＭＰａがさらに好ましい。加圧時の圧力をかかる範囲内とすることで外観品位に優れた繊維強化複合材料が得られるため好ましい。

実施例

[0086] 以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

[0087] まず、本発明に使用した評価方法を下記する。

[0088] （１）熱収縮率の測定方法

離型フィルム（Ｃ）について、熱機械分析装置（ＴＭＡ／ＳＳ６０００：セイコーインスツル（株）社製）を用いて、下記温度プログラムにて一定荷重下におけるフィルムのＭＤ方向およびＴＤ方向の収縮曲線をそれぞれ求めた。得られた収縮曲線から所定の温度時における熱収縮率を読み取った。

温度プログラム　３０℃→（５℃／分）→１８０℃

荷重　２ｇｆ

サンプルサイズ　サンプル長１５ｍｍ×幅４ｍｍ

（測定したい方向をサンプル長側に合わせる）。

[0089] （２）硬さの測定方法

離型フィルム（Ｃ）または繊維強化基材について、ＪＩＳ－Ｋ－７２１５：１９８６のタイプＡに対応したデュロメーターを用いて、各温度における硬さを測定した。離型フィルム（Ｃ）または繊維強化基材をサンプルとして用い、あらかじめ所望の温度に加熱した金属板の上に前記サンプルを設置し、３０秒後に測定した硬さを各温度における硬さとした。

[0090] （３）外観品位の評価方法

得られた繊維強化複合材料において、以下の３段階で外観品位を評価し、ｇｏｏｄを合格とした。

ｇｏｏｄ：繊維強化複合材料の屈曲部上および面部にシワ状の外観不良が見られなかった。

ｂａｄ：繊維強化複合材料の屈曲部上にシワ状の外観不良が見られ、面部にはシワ状の外観不良は見られなかった。

ｗｏｒｓｅ：繊維強化複合材料の屈曲部上および面部にシワ状の外観不良が見られた。

[0091] （４）算術平均粗さのバラつきの評価方法

得られた繊維強化複合材料において、表面粗さ計（ＨＡＮＤＹＳＵＲＦＥ－３５Ｂ：（株）東京精密計測社製）を用いて、ＪＩＳ－Ｂ－０６０１：

２００１に基づき、カットオフ値：０．８０、評価長さ：４．０ｍｍにて行い、算術平均粗さＲａ（μｍ）を求めた。算術平均粗さは、屈曲部で区切られる各面のそれぞれにおいて測定し、次いでこれらの測定値を用いて算術平均値（Ｒａｖｅ）と標準偏差（Ｒｓｄ）を求めた。さらにＲａｖｅとＲｓｄを用いて式（５）により、バラつきＲを求めた。

Ｒ＝Ｒｓｄ／Ｒａｖｅ・・・式（５）。

[0092] （５）離型フィルム（Ｃ）の表面自由エネルギーの測定方法

測定液として、水、エチレングリコール、ホルムアミド、及びヨウ化メチレンの４種類の液体を用い、協和界面化学（株）製接触角計ＣＡ－Ｄ型を用いて、各液体のフィルム表面に対する静的接触角を求めた。なお、静的接触角は、各液体をフィルム表面に滴下後、３０秒後に測定した。各々の液体について得られた接触角と測定液の表面張力の各成分を下式にそれぞれ代入し４つの式からなる連立方程式をγＳｄ，γＳｐ，γＳｈについて解いた。

[0093] （γＳｄγＬｄ）１／２＋（γＳｐ・γＬｐ）１／２＋（γＳｈ・γＬｈ）１／２＝γＬ（１＋ＣＯＳθ）／２

但し、γＳ＝γＳｄ＋γＳｐ＋γＳｈ

γＬ＝γＬｄ＋γＬｐ＋γＬｈ

γＳ、γＳｄ、γＳｐ、γＳｈはそれぞれフィルム表面の表面自由エネルギー、分散力成分、極性力成分、水素結合成分を、またγＬ、γＬｄ、γＬｐ、γＬｈは用いた測定液のそれぞれ表面自由エネルギー、分散力成分、極性力成分、水素結合成分を表わすものとる。ここで、用いた各液体の表面張力は、Ｐａｎｚｅｒ（Ｊ．Ｐａｎｚｅｒ，Ｊ．Ｃｏｌｌｏｉｄ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　Ｓｃｉ．，４４，１４２（１９７３）によって提案された値を用いた。

[0094] （参考例１）

基材層（ＩＩ）用の原料として結晶性ＰＰ（以下、ポリプロピレンをＰＰと略す。）（（株）プライムポリマー製、ＴＦ８５０Ｈ、ＭＦＲ：２．９ｇ／１０分、アイソタクチック指数：９６％）８５質量部と、炭酸カルシウム

８０質量％とポリプロピレン２０質量％をコンパウンドしたマスター原料（三共精粉（株）製、２４８０Ｋ、炭酸カルシウム粒子：６μｍ）１５質量部とをドライブレンドして基材層（ＩＩ）用の単軸の溶融押出機に供給し、表層（Ｉ）用の原料として、結晶性ＰＰ（（株）プライムポリマー製、ＴＦ８５０Ｈ、ＭＦＲ：２．９ｇ／１０分、アイソタクチック指数：９６％）を表層（Ｉ）用の単軸の溶融押出機に供給し、２４０℃で溶融押出を行い、６０μｍカットの焼結フィルターで異物を除去後、３層積層用のフィードブロック型の表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）複合Ｔダイにて１／５８／１の厚み比で積層し、３０℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出してキャストシートを得た。ついで、複数のセラミックロールを用いて１２５℃に予熱を行いフィルムのＭＤ方向に４．６倍延伸を行った。次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持して導入し、１６５℃で３秒間予熱後、１６０℃で８．０倍に延伸した。続く熱処理工程で、ＴＤ方向に１０％の弛緩を与えながら１６０℃で熱処理を行ない、その後１３０℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、フィルムをコアに巻き取り、厚み３０μｍのポリプロピレンフィルムを得た。得られたポリプロピレンフィルムの表面自由エネルギーは２６．５ｍＮ／ｍであり、算術平均粗さＲａは４３０ｎｍであった。

[0095] （参考例２）

基材層（ＩＩ）用の原料として結晶性ＰＰ（（株）プライムポリマー製、ＴＦ８５０Ｈ、ＭＦＲ：２．９ｇ／１０分、アイソタクチック指数：９６％）９３．３質量部と、炭酸カルシウム８０質量％とポリプロピレン２０質量％をコンパウンドしたマスター原料（三共精粉（株）製、２４８０Ｋ、炭酸カルシウム粒子：６μｍ）６．７質量部とをドライブレンドして基材層（ＩＩ）用の単軸の溶融押出機に供給し、表層（Ｉ）用の原料として、結晶性ＰＰ（（株）プライムポリマー製、ＴＦ８５０Ｈ、ＭＦＲ：２．９ｇ／１０分、アイソタクチック指数：９６％）を表層（Ｉ）用の単軸の溶融押出機に供給し、２４０℃で溶融押出を行い、６０μｍカットの焼結フィルターで異物

を除去後、フィードブロック型の基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）複合Ｔダイにて８／１の厚み比で積層し、３０℃に表面温度を制御したキャストドラムに吐出してキャストシートを得た。このとき、基材層（ＩＩ）がキャストドラムに接地する面とした。ついで、複数のセラミックロールを用いて１２５℃に予熱を行いフィルムのＭＤ方向に４．６倍延伸を行った。次にテンター式延伸機に端部をクリップで把持して導入し、１６５℃で３秒間予熱後、１６０℃で８．０倍に延伸した。続く熱処理工程で、ＴＤ方向に０％の弛緩を与えながら１６０℃で熱処理を行ない、その後１３０℃で冷却工程を経てテンターの外側へ導き、フィルム端部のクリップ解放し、フィルムをコアに巻き取り、厚み１９μｍのポリプロピレンフィルムを得た。得られたポリプロピレンフィルムの表層（Ｉ）の表面自由エネルギーは２５．３ｍＮ／ｍであり、表層（Ｉ）の算術平均粗さＲａは２５５ｎｍであった。

[0096] （参考例３）

市販のフィルムとして、ポリフッ化ビニル樹脂フィルム“Ｔｅｄｌａｒ”（登録商標） ＴＴＲ２０ＳＧ４を使用した。フィルム厚みは５０μｍ、算術平均粗さは１００ｎｍで、フィラーが確認できない透明なフィルムであった。

[0097] （参考例４）

熱硬化性樹脂（Ｂ）として、“エピコート”８２８を２０質量部、“エピコート”８３４を２０質量部、“エピコート”１００１を２５質量部、（以上、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピコート”１５４を３５質量部（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン（株）製）、アミン系硬化剤としてＤＩＣＹ７（ジシアンジアミド、ジャパンエポキシレジン（株）製）を４質量部、リン系化合物として“ノーバレッド”１２０（登録商標、平均粒径２５μｍ、リン含有量８５％）を３質量部、硬化促進剤として“オミキュア”（登録商標）２４（２，４－トルエンビス（ジメチルウレア）を５質量部、熱可塑性樹脂として“ビニレック”Ｋ（登録商標）（ポリビニルホルマール、チッソ（

株）製）を５質量部、を以下に示す手順でニーダーで混合し、ポリビニルホルマールが均一に溶解したエポキシ樹脂組成物を得た。

[0098] まず、各エポキシ樹脂原料とポリビニルホルマールとを１５０～１９０℃に加熱しながら１～３時間攪拌し、ポリビニルホルマールを均一に溶解する。次いで、樹脂温度を９０℃～１１０℃まで降温し、リン化合物を加えて２０～４０分間攪拌する。さらに、樹脂温度を５５～６５℃まで降温し、ジシアンジアミド、および３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチルウレアを加え、該温度で３０～４０分間混練後、ニーダー中から取り出してエポキシ樹脂組成物を得る。

[0099] （参考例５）

参考例４で調製したエポキシ樹脂組成物をリバースロールコータを用いて離型紙上に塗布してエポキシ樹脂フィルムを作製した。エポキシ樹脂フィルムの単位面積あたりの樹脂量は、２５ｇ／ｍ^{2}とした。

[0100] 次に、単位面積あたりの繊維質量が１００ｇ／ｍ^{2}となるようにシート状に一方向に整列させた炭素繊維“トレカ”（登録商標）Ｔ７００ＳＣ－１２Ｋ－５０Ｃ（東レ（株）製）にエポキシ樹脂フィルムを炭素繊維の両面から重ね、加熱加圧して樹脂組成物を含浸させ、プリプレグを作製した。

[0101] （参考例６）

参考例５で作製したプリプレグを［０／９０］２ｓの構成で積層し、厚さ０．８ｍｍの繊維強化基材を得た。

[0102] （実施例１）

参考例６で得られた繊維強化基材を、２枚の参考例１で得られた離型フィルム（Ｃ）で挟んだ複合体とし、次いでこの複合体を１５０℃の成形温度に加熱した金型に挟み、加圧時間５分、加圧圧力２ＭＰａの条件で成形し、繊維強化複合材料を作製した。なお、金型には、厚み０．８ｍｍの箱形状（図１の形状で面部（ａ）および面部（ｃ）が１０ｍｍ×１００ｍｍの長方形、かつ面部（ｂ）および面部（ｄ）が１０ｍｍ×２００ｍｍの長方形、かつ面部（ｅ）が１００ｍｍ×２００ｍｍの長方形であって、各屈曲部の曲率半径

が５ｍｍ）の製品キャビティを有するものを用いた。離型フィルムの熱収縮率および成形体の評価結果を表１に、離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0103] （実施例２）

成形温度を１４０℃に代えた以外は、実施例１と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。成形条件および評価結果を表１に記載した。

[0104] （比較例１）

成形温度を１２０℃に代えた以外は、実施例１と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの熱収縮率および成形体の評価結果を表１に、離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0105] （実施例３）

離型フィルム（Ｃ）を参考例２のフィルムに代えて、参考例２のフィルムの表層（Ｉ）が繊維強化基材側になるように複合体を形成させた以外は、実施例１と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの熱収縮率および成形体の評価結果を表１に、離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0106] （実施例４）

成形温度を１４０℃に代えた以外は、実施例３と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。成形条件および評価結果を表１に記載した。

[0107] （比較例２）

成形温度を１２０℃に代えた以外は、実施例３と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの熱収縮率および成形体の評価結果を表１に、離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0108] （比較例３）

離型フィルム（Ｃ）に代えて、参考例３のフィルムを用い、２枚の参考例３のフィルムで繊維強化基材を挟んだ複合体とした以外は、実施例１と同様

の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの熱収縮率および成形体の評価結果を表１に、離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0109] （比較例４）

成形温度を１４０℃に代えた以外は、比較例３と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。成形条件および評価結果を表１に記載した。

[0110] （比較例５）

成形温度を１２０℃に代えた以外は、比較例３と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの熱収縮率および成形体の評価結果を表１に、離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0111]

[表1]

【表1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(成形条件)										
成形温度	℃	150	140	120	150	140	120	150	140	120
加圧時間	分	5	5	5	5	5	5	5	5	5
加圧圧力	MPa	2	2	2	2	2	2	2	2	2
離型フィルム	-	参考例1	参考例1	参考例1	参考例2	参考例2	参考例2	参考例3	参考例3	参考例3
(離型フィルムのMD方向特性)										
Ta	%	2.2	0.3	−0.5	5.6	3.2	1.2	−0.1	−0.2	−0.5
Tb	%	−0.5	−0.8	−0.8	1.7	1.3	0.5	−0.5	−0.6	−0.5
Ta−Tb	%	2.7	1.1	0.3	3.9	1.9	0.7	0.5	0.4	0
(離型フィルム(のTD方向特性)										
Ta	%	6.3	1.6	−0.3	19.6	10.3	3.5	−1	−1.4	−1.4
Tb	%	−0.3	−0.5	−0.4	3.5	1.9	0.5	−1.4	−1.3	−1.1
Ta−Tb	%	6.6	2.1	0.1	16.1	8.4	3	0.4	−0.1	−0.3
(繊維強化複合材料)										
外観品位の評価結果	-	good	good	bad	good	good	bad	bad	worse	worse
バラつきR	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.4

[0112] 表１の実施例および比較例より以下のことが明らかである。

[0113] 実施例１～４は、（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）を満たすため、外観品位に優れる三次元形状の繊維強化複合材料が得られることが明らかである。

[0114] 実施例１および２と比較例１との比較から、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）を満たさない場合、得られる三次元形状の繊維強化複合材料の外観品位が悪化することが明らかである。

[0115] 実施例３および４と比較例２との比較から、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）を満たさない場合、得られる三次元形状の繊維強化複合材料の外観品位が悪化することが明らかである。

[0116] 実施例１および３と比較例３との比較から、（ｉｉｉ）を満たさない場合、得られる三次元形状の繊維強化複合材料の外観品位が悪化することが明らかである。

[0117] （実施例５）

成形温度を１６０℃に代えた以外は、実施例１と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0118] （実施例６）

成形温度を１６０℃に代えた以外は、実施例３と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0119] （比較例６）

成形温度を１６０℃に代えた以外は、比較例８と同様の方法で成形し、繊維強化複合材料を作製した。離型フィルムの硬さおよび成形体の評価結果を表２に記載した。

[0120]

【表2】

[表2]

		実施例1	実施例5	比較例 1	実施例3	実施例6	比較例2	比較例 3	比較例6	比較例 5
(成形条件)										
成形温度	℃	150	160	120	150	160	120	150	160	120
加圧時間	分	5	5	5	5	5	5	5	5	5
加圧圧力	MPa	2	2	2	2	2	2	2	2	2
離型フィルム	−	参考例1	参考例1	参考例1	参考例2	参考例2	参考例2	参考例3	参考例3	参考例3
(離型フィルムの特性)										
Hrc	−	95	95	95	95	95	95	95	95	95
Hrf	−	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Hrc／Hrf	−	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Hhc	−	85	70	95	75	65	95	95	95	95
Hhf	−	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Hhc／Hhf	−	1.4	1.2	1.6	1.3	1.1	1.6	1.6	1.6	1.6
(繊維強化複合材料)										
外観品位の評価結果	−	good	good	bad	good	good	bad	bad	worse	worse
バラつきR	−	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.4

[0121] 表２の実施例および比較例より以下のことが明らかである。

[0122] 実施例１，３，５，６は、（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｖ）を満たすため、外観品位に優れる三次元形状の繊維強化複合材料が得られることが明らかである。

[0123] 実施例１および５と比較例１との比較から、（ｉｉ）および（ｉｖ）を満たさない場合、得られる三次元形状の繊維強化複合材料の外観品位が悪化することが明らかである。

[0124] 実施例３および６と比較例２との比較から、（ｉｉ）および（ｉｖ）を満たさない場合、得られる三次元形状の繊維強化複合材料の外観品位が悪化することが明らかである。

[0125] 実施例１および３と比較例３との比較から、（ｉｖ）を満たさない場合、得られる三次元形状の繊維強化複合材料の外観品位が悪化することが明らかである。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明によれば、三次元形状の繊維強化複合材料の加熱加圧成形においても、離型フィルムによる外観不良を抑制でき、外観品位に優れる繊維強化複合材料をハイサイクルで製造することが可能である。このため、本発明で得られる繊維強化複合材料は、航空機や自動車、船舶などの構造用部材、電子機器筐体や、スポーツ用途、建材などの工業材料などに好適に使用することができる。

符号の説明

[0127] １　三次元形状の繊維強化複合材料

２　屈曲部におけるＲ部の曲率半径

３　屈曲部

４　面部

５　頂点

請求の範囲

[請求項1] 強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含む繊維強化基材を、離型フィルム（Ｃ）で挟んだ複合体とし、該複合体を成形温度に加熱した金型に挟んで加圧することで、熱硬化性樹脂（Ｂ）を硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、

下記（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｉｉ）または（ｉ）、（ｉｉ）、（ｉｖ）を満たす、繊維強化複合材料の製造方法。

（ｉ）繊維強化複合材料が少なくとも１つの屈曲部を有する。

（ｉｉ）該成形温度が１３０～１８０℃であり、加圧時間が０．５～２０分である。

（ｉｉｉ）離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率が下記式（１）および式（２）を満たす。

０＜　Ｔａ　≦２０・・・式（１）

１≦　Ｔａ－Ｔｂ　≦２０・・・式（２）

Ｔａ：該成形温度と同じ温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）

Ｔｂ：該成形温度よりも３０℃低い温度で、熱機械分析装置を用いて測定した離型フィルム（Ｃ）の熱収縮率（％）

（ｉｖ）ＪＩＳ－Ｋ－７２１５のタイプＡに対応したデュロメーターを用いて測定した、前記繊維強化基材と離型フィルム（Ｃ）の硬さが下記式（３）および式（４）を満たす。

０．８≦　Ｈｒｃ／Ｈｒｆ　≦１．２・・・式（３）

１＜　Ｈｈｃ／Ｈｈｆ　≦１．５・・・式（４）

Ｈｒｃ：３０℃における前記離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｒｆ：３０℃における前記繊維強化基材の硬さ

Ｈｈｃ：前記成形温度における離型フィルム（Ｃ）の硬さ

Ｈｈｆ：前記成形温度における繊維強化基材の硬さ。

[請求項2] 前記屈曲部におけるＲ部の曲率半径が２０ｍｍ以下である、請求項

１に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項3] 前記屈曲部の個数が３個以上である、請求項１または２のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項4] 前記屈曲部で区切られる３面から構成される頂点を有する請求項３に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項5] 式（５）によって計算されるバラつきＲが０～０．２である、請求項１～４のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

Ｒ＝Ｒｓｄ／Ｒａｖｅ・・・式（５）

Ｒａ：前記屈曲部で区切られる各面における算術平均粗さ

Ｒａｖｅ：前記Ｒａから求めた算術平均値

Ｒｓｄ：前記Ｒａから求めた標準偏差

[請求項6] 離型フィルム（Ｃ）が、ポリプロピレンフィルムである、請求項１～５のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法

[請求項7] 離型フィルム（Ｃ）が、表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）／表層（Ｉ）の順に積層した多層フィルム、又は、表層（Ｉ）／基材層（ＩＩ）の順に積層した多層フィルムであり、表層（Ｉ）は、ポリプロピレンを主成分として、表面自由エネルギーが１５ｍＮ／ｍ以上２８ｍＮ／ｍ未満の層である、請求項１～６のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項8] 離型フィルム（Ｃ）全体の厚みにおける表層（Ｉ）の合計の厚みの割合が２５％以下である、請求項７に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項9] 基材層（ＩＩ）が、熱可塑性樹脂（Ｄ）１００質量部と粒子状フィラー（Ｅ）１～２０質量部を含む、請求項７または８に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項10] 熱可塑性樹脂（Ｄ）がポリプロピレンである、請求項９に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項11] 前記繊維強化基材が、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ）とを含

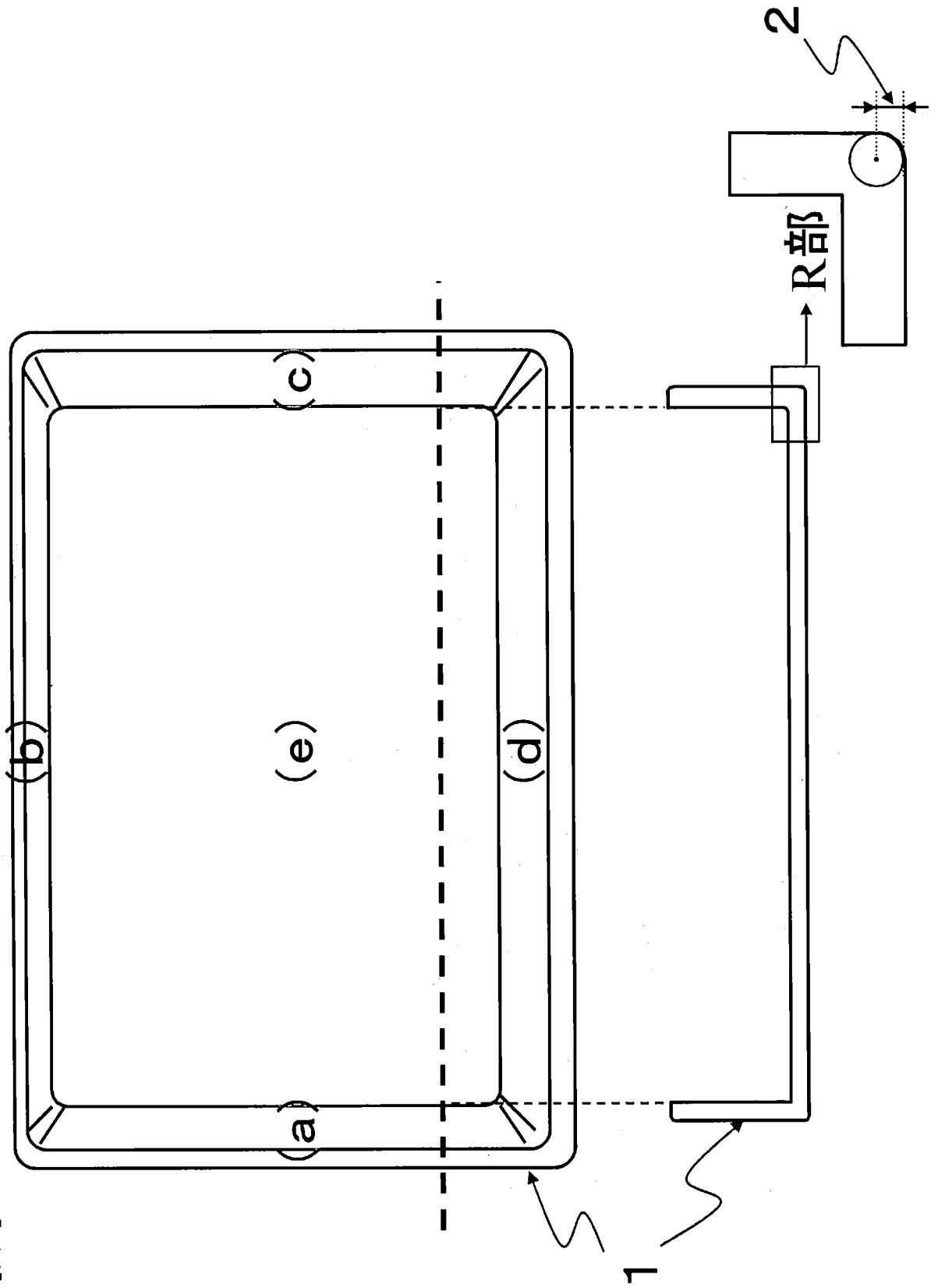
むプリプレグを２枚以上積層した積層体である、請求項１～１０のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項12] 強化繊維（Ａ）が炭素繊維である、請求項１～１１のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項13] 熱硬化性樹脂（Ｂ）がエポキシ樹脂である、請求項１～１２のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

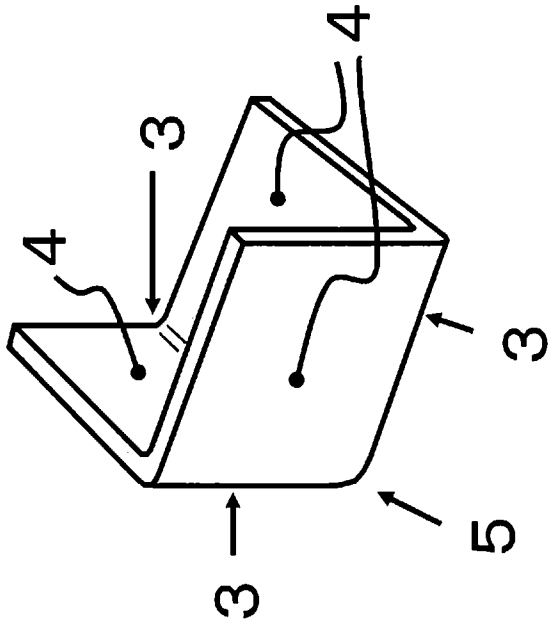
[請求項14] 前記加圧時の圧力が０．１～１０ＭＰａである請求項１～１３のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

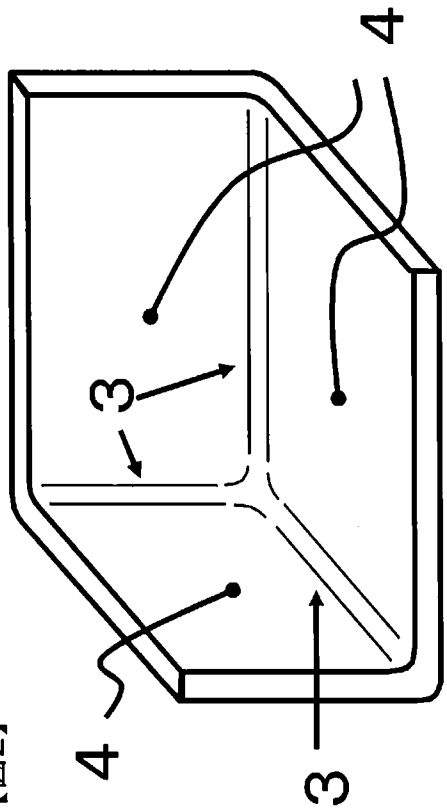
[図1]



【図1】

[図2]





【図2】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C43/58(2006.01)i, *B29C33/68*(2006.01)i, *B29C43/34*(2006.01)i, *B32B5/28*(2006.01)i, *C08J5/04*(2006.01)i, *B29K101/10*(2006.01)n, *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)
B29C43/58, B29C33/68, B29C43/34, B32B5/28, C08J5/04, B29K101/10, 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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
A	JP 2012-218257 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	WO 2014/061403 A1 (Toray Industries, Inc.), 24 April 2014 (24.04.2014), entire text; all drawings & CN 104661813 A & KR 10-2015-0073947 A & TW 201422428 A	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)	06 September 2016 (06.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/037426 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 19 March 2015 (19.03.2015), entire text; all drawings & US 2016/0200007 A a whole document & JP 5784858 B & EP 3040174 A & CN 105451954 A & TW 201509666 A	1-14
P,X	WO 2016/006578 A1 (Toray Industries, Inc.), 14 January 2016 (14.01.2016), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６９３９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C43/58(2006.01)i, B29C33/68(2006.01)i, B29C43/34(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, B29K101/10(2006.01)n, 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.　B29C43/58, B29C33/68, B29C43/34, B32B5/28, C08J5/04, B29K101/10, 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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
A	JP 2012-218257 A (住友ベークライト株式会社) 2012.11.12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2014/061403 A1 (東レ株式会社) 2014.04.24, 全文、全図 & CN 104661813 A & KR 10-2015-0073947 A & TW 201422428 A	1-14
A	WO 2015/037426 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015.03.19, 全文、全図 & US 2016/0200007 A, a whole document & JP 5784858 B & EP 3040174 A & CN 105451954 A & TW 201509666 A	1-14

☑　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	国際調査報告の発送日
３０．０８．２０１６	０６．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｒ　３９４９
大塚　徹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７１

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
P,X	WO 2016/006578 A1 (東レ株式会社) 2016.01.14, 全文、全図（ファミリーなし）	1-14