

(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
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129497 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053905
- (22) 国際出願日: 2014年2月19日(19.02.2014)
- (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 2013-032191 2013年2月21日(21.02.2013) 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

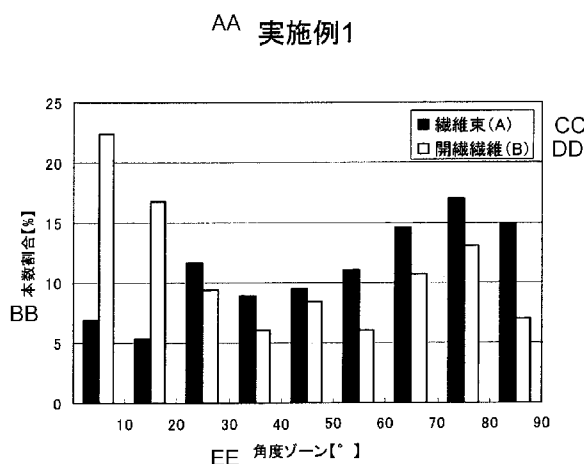
Shiga (JP). 成瀬恵寛(NARUSE Yoshihiro); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP).

- (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: STAMPABLE SHEET

(54) 発明の名称: スタンパブルシート



AA Example 1
BB Proportion of number of fibers (%)
CC Fiber bundles (A)
DD Opened fibers (B)
EE Angular zones [°]

(57) Abstract: A stampable sheet which comprises a resin and a carbon fiber sheet constituted of fiber bundles of discontinuous carbon fibers, wherein the carbon fiber sheet comprises fiber bundles (A) having a bundle width of 50 μ m or greater and opened fibers (B) ranging from fiber bundles having a bundle width less than 50 μ m to fibers obtained by opening to the single-fiber level. When the direction along which the opened fibers (B) have been oriented most is taken as 0° direction and the range of from the 0° direction to a 90° direction is divided into a plurality of angular zones, then the distribution curve which shows the proportion of the number of fiber bundles (A) in each angular zone to that in all angular zones and the distribution curve which shows the proportion of the number of opened fibers (B) in each angular zone to that in all angular zones are reverse to each other in terms of gradient in the range of from the 0° direction to the 90° direction. This stampable sheet can exhibit high mechanical properties which are highly isotropy. The stampable sheet has satisfactory formability and can be easily formed into a desired CFRP.

(57) 要約: 不連続炭素繊維の繊維束で構成される炭素繊維シートと樹脂からなるスタンパブルシートであって、炭素繊維シートが、束幅50 μ m以上の繊維束(A)と、束幅が50 μ m未満の繊維束から単糸レベルまで開繊した繊維束を含む開繊繊維(B)からなり、開繊繊維(B)が最

も配向する方向を0°方向とし、0°方向から90°方向までを複数の角度ゾーンに区分したとき、各角度ゾーンにおける繊維束(A)の、全角度ゾーンに対する本数割合の分布曲線と、各角度ゾーンにおける開繊繊維(B)の、全角度ゾーンに対する本数割合の分布曲線が、0°方向から90°方向までの範囲において互いに逆勾配の分布曲線であるスタンパブルシート。高い機械特性を優れた等方性をもって発現でき、所望のCFRPを良好な成形性をもって容易に成形可能なスタンパブルシートを提供できる。

WO 2014/129497 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：スタンパブルシート

技術分野

[0001] 本発明は、炭素繊維と樹脂からなるスタンパブルシートに関し、とくに、複雑な形状でも機械特性が等方かつ高いCFRP（炭素繊維強化プラスチック）を優れた流動性をもって容易に成形することが可能なスタンパブルシートに関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維からなる抄紙または不織布に樹脂を含浸したスタンパブルシートは、機械特性（成形品の機械特性）には優れるが、成形時の流動性が低く、成形性が劣る。これは、強化繊維である炭素繊維が分散しているため応力が集中しにくく、炭素繊維による補強効果は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（例えば、特許文献1に記載のプレス成形）。

[0003] また、スタンパブルシートに用いる炭素繊維シートの作製のためにカーディング装置を用いることがあるが、通常のカーディングによって作られた不織布は、カーディング装置のシリンダーロールの回転方向に繊維が配向しやすく、異方性が強くなるため、等方性が求められる部材には擬似等方積層などの複雑な積層を行わなくてはならないことが多い。

[0004] したがって、スタンパブルシートにおいて、成形品の高い機械特性を確保しつつ、成形時の優れた流動性を確保して良好な成形性を実現することは、そのための特別な工夫が施されていない従来のスタンパブルシートでは難しい。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-235779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、上記のような実情に鑑み、成形品の高い機械特性を優れた等方性をもって発現可能としつつ、所望のCFRPを優れた流動性にて良好な成形性をもって容易に成形可能なスタンパブルシート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、本発明に係るスタンパブルシートは、不連続炭素繊維の繊維束によって構成される炭素繊維シートと樹脂からなるスタンパブルシートであって、前記炭素繊維シートが、束幅 $50\mu\text{m}$ 以上の繊維束（A）と、束幅が $50\mu\text{m}$ 未満の繊維束から単糸レベルまで開織した繊維までを含む開織繊維（B）からなり、前記開織繊維（B）が最も配向する方向を 0° 方向とし、 0° 方向から 90° 方向までを予め定めた複数の角度ゾーンに区分したとき（角度ゾーンの総数 $N \geq 3$ ）、各角度ゾーンにおける前記繊維束（A）の、全角度ゾーンにおける全繊維束（A）に対する本数割合の分布曲線と、各角度ゾーンにおける前記開織繊維（B）の、全角度ゾーンにおける全開織繊維（B）に対する本数割合の分布曲線が、 0° 方向から 90° 方向までの範囲における全体としての勾配として、互いに逆勾配の分布曲線となる炭素繊維シートであることを特徴とするものからなる。

[0008] このような本発明に係るスタンパブルシートにおいては、炭素繊維シートが、束幅 $50\mu\text{m}$ 以上の繊維束（A）を有することにより、炭素繊維同士が交差してお互いの動きを制約することが少なくなり、成形時の流動性が向上される。一方、炭素繊維シートが、束幅が $50\mu\text{m}$ 未満の繊維束から単糸レベルまで開織した繊維までを含む開織繊維（B）を有することにより、炭素繊維の良好な分散も確保され、応力が集中しにくくなって、成形品の高い機械特性が確保される。そして、各角度ゾーンにおける繊維束（A）の、全角度ゾーンにおける全繊維束（A）に対する本数割合の分布曲線と、各角度ゾーンにおける開織繊維（B）の、全角度ゾーンにおける全開織繊維（B）に対する本数割合の分布曲線が、全体としての勾配として、互いに逆勾配の分

布曲線となるように、繊維束（Ａ）と開繊繊維（Ｂ）が適切なバランスをもって分布されていることにより、つまり、繊維束（Ａ）と開繊繊維（Ｂ）が異なる方向へ適切なバランスをもって配向されていることにより、スタンパブルシートとして等方的な物性が発現され、複雑な積層を行うことなく、本発明に係るスタンパブルシートを用いた成形により、成形品としても優れた等方性をもって所望の機械特性を発現可能となる。したがって、成形品の高い機械特性を優れた等方性をもって発現可能としつつ、所望のＣＦＲＰを優れた流動性にて良好な成形性をもって容易に成形することが可能となる。

[0009] 上記本発明に係るスタンパブルシートにおいては、上記角度ゾーンの総数 N が 6 ～ 12 の範囲にあることが好ましい。すなわち、角度ゾーンの総数 N が 6 の場合には、 0° 方向から 90° 方向までを 15° 分毎の 6 つの角度ゾーンに区分し、角度ゾーンの総数 N が 12 の場合には、 0° 方向から 90° 方向までを 7.5° 分毎の 12 の角度ゾーンに区分する。角度ゾーンの総数 N がこの範囲内にあれば、上述の各角度ゾーンにおける繊維束（Ａ）の、全角度ゾーンにおける全繊維束（Ａ）に対する本数割合の分布曲線と、各角度ゾーンにおける開繊繊維（Ｂ）の、全角度ゾーンにおける全開繊繊維（Ｂ）に対する本数割合の分布曲線が、全体としての勾配として、互いに逆勾配の分布曲線であることを、より明確に判断できる。

[0010] 上記角度ゾーンの総数 N としては、3 以上であればよいが、とくに角度ゾーンの総数 N が 9 であると、 0° 方向から 90° 方向までを 10° 分毎の 9 つの角度ゾーンに区分することができ、各角度ゾーンの範囲が極めて明確になるとともに、全体としての勾配も明瞭に判定しやすくなり、本発明の実施が容易化される。

[0011] 上記本発明に係るスタンパブルシートにおいては、各角度ゾーンにおける上記繊維束（Ａ）の全角度ゾーンにおける全繊維束（Ａ）に対する本数割合の分布が最も高い、上記繊維束（Ａ）の主配向角が、上記開繊繊維（Ｂ）が最も配向する 0° 方向に対して、 60° ～ 90° 方向の範囲にあることが好ましい。このような形態においては、繊維束（Ａ）と開繊繊維（Ｂ）を、全角

度ゾーンにおいて互いに異なる方向へ適切なバランスをもって配向させることが可能になり、等方性をさらに向上させることが可能になる。

[0012] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、 0° 方向を含む角度ゾーンにおける上記繊維束（A）が全角度ゾーンにおける全繊維束（A）に占める本数割合が $0 \sim 1.0 \times 90/N\%$ の範囲にあり、 0° 方向を含む角度ゾーンにおける上記開繊繊維（B）が全角度ゾーンにおける全開繊繊維（B）に占める本数割合が $1.0 \times 90/N \sim 3.0 \times 90/N\%$ の範囲にあることが好ましい。ここで、Nは角度ゾーンの総数である。このような形態とすることにより、全体にわたって等方性をさらに向上させることが可能になる。

[0013] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、 90° 方向を含む角度ゾーンにおける上記繊維束（A）が全角度ゾーンにおける全繊維束（A）に占める本数割合が $1.0 \times 90/N \sim 3.0 \times 90/N\%$ の範囲にあり、 90° 方向を含む角度ゾーンにおける上記開繊繊維（B）が全角度ゾーンにおける全開繊繊維（B）に占める本数割合が $0 \sim 1.0 \times 90/N\%$ の範囲にあることが好ましい。ここで、Nは角度ゾーンの総数である。このような形態とすることにより、全体にわたって等方性をさらに向上させることが可能になる。

[0014] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、各方位について引張弾性率を測定した時、引張弾性率の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が $1.2 \sim 1.0$ の範囲にあることが好ましい。このような形態とすることにより、機械特性のうち、引張弾性率について、全体にわたって等方性を向上させることが可能になる。

[0015] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、各方位について引張強度を測定した時、引張強度の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が $1.2 \sim 1.0$ の範囲にあることが好ましい。このような形態とすることにより、機械特性のうち、引張強度について、全体にわたって等方性を向上させることが可能になる。

[0016] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、不連続炭素繊維束中の $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束 (C) の不連続炭素繊維束全体重量に対する割合 Y が、

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

の範囲にあることが好ましい。ここで、 M_n : 炭素繊維束重量 (mg)、 L_n : 炭素繊維の繊維長 (mm)、 D : 炭素繊維の繊維径 (mm) である。このような形態とすることにより、このスタンパブルシート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。

[0017] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、 45° 方向を含む角度ゾーンにおける上記繊維束 (A) が全角度ゾーンにおける全繊維束 (A) に占める本数割合が $0.5 \times 90 / N \sim 1.5 \times 90 / N\%$ の範囲にあり、上記開繊繊維 (B) が全角度ゾーンにおける全開繊繊維 (B) に占める本数割合が $0.5 \times 90 / N \sim 1.5 \times 90 / N\%$ の範囲にあることが好ましい。ここで、 N は角度ゾーンの総数である。このような形態とすることにより、前述のような優れた等方性をより確実に実現することが可能になる。

[0018] 上記のような炭素繊維シートは、とくにカーディング法により作製することが可能である。カーディング法およびその装置例については後述する。ただし、カーディング法以外、エアレイド法によって上記のような炭素繊維シートを作製することも可能である。

[0019] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、各方位について引張強度を測定した時、引張強度の CV 値 (変動係数の値) が $5 \sim 0.1\%$ の範囲にあることが好ましい。このような形態とすることにより、全体にわたってばらつきの少ない機械特性 (引張強度) の実現が可能になる。

[0020] また、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、各方位について引張弾性率を測定した時、引張弾性率の CV 値が $5 \sim 0.1\%$ の範囲にあることが好ましい。このような形態とすることにより、全体にわたってばらつきの

少ない機械特性（引張弾性率）の実現が可能になる。

- [0021] さらに、本発明に係るスタンパブルシートにおいては、上記不連続炭素繊維が2 mm以上20 mm未満の繊維長の炭素繊維からなることが好ましい。炭素繊維の繊維長をこのような範囲とすることにより、優れた流動性を確保することが可能になる。

発明の効果

- [0022] このように、本発明に係るスタンパブルシートによれば、高い機械特性を優れた等方性をもって発現することが可能になるとともに、複雑な形状であっても所望のCFRPを優れた流動性にて良好な成形性をもって容易に成形することが可能になる。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]炭素繊維の配向角の測定方法を示す説明図である。
[図2]カーディング装置の一例を示す概略構成図である。
[図3]実施例1の各角度ゾーンにおける本数割合の分布図である。
[図4]実施例2の各角度ゾーンにおける本数割合の分布図である。
[図5]比較例1の各角度ゾーンにおける本数割合の分布図である。

発明を実施するための形態

- [0024] 以下に、本発明について、実施例、比較例とともに説明する。

本発明は、不連続炭素繊維の繊維束によって構成される炭素繊維シートと樹脂からなる炭素繊維複合材料のスタンパブルシートに関するもので、とくに炭素繊維シートの構成に特徴を有するものであるが、まず、炭素繊維複合材料を製造する場合のマトリックス樹脂について説明する。このマトリックス樹脂としては、好ましくは熱可塑性樹脂が用いられる。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、最終的に成形される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。さらに例示すると、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。

[0025] また、本発明における特定の炭素繊維シートを実現するためには、前述したようにカーディング法により炭素繊維シートを作製することが好ましい。ここで、カーディング法を実施するためのカーディング装置の一例を図2に示す。炭素繊維シートをカーディング法により作製する工程は特に制限がなく一般的な装置を用いることができる。例えば、図2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。

[0026] ベルトコンベアー8に不連続炭素繊維の繊維束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ある程度解され、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、テイクインロール3、シリンダーロール2、ワーカーロール5、ストリッパーロール6のそれぞれのロールの外周面上には多数の針、突起が立った状態で存在しており、上記工程で炭素繊維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としてドッファークロール4の外周面上に移動する。

[0027] 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1のシリンダーロール2に巻かれたワイヤ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クロール4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2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、ドッファークロール4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。

[0028] また、上記のようなカーディング法において、炭素繊維の破断等を防ぐためには、炭素繊維集合体中に熱可塑性樹脂繊維および／または熱可塑性樹脂粒子を含有せしめておくことが好ましい。すなわち、本発明における炭素繊維シートは、炭素繊維のみから構成されていてもよいが、熱可塑性樹脂繊維および／または熱可塑性樹脂粒子を含有せしめることもできる。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シートはその製造中に、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。カーディング法では、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。

[0029] また、上記のように、本発明におけるカーディング法において、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3～100mm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。

[0030] また、上記カーディング法において、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。

[0031] 上述したような熱可塑性樹脂繊維の材料としては特に制限は無く、炭素繊維複合材料成形品にした際に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。

[0032] スタンパブルシート製造において、炭素繊維シートにマトリックス樹脂としての熱可塑性樹脂を含浸し、スタンパブルシートとする含浸工程には、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、圧力を制御できるものであれば特

に制限はなく、上下する平面金型を有する通常のプレス機や、一對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、炭素繊維シートと一緒に積層し、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・含浸することや、マトリックス樹脂を用いて不連続な熱可塑性樹脂繊維もしくは熱可塑性樹脂粒子を作製し、炭素繊維シートを作製する工程で混合することにより、マトリックス樹脂と熱可塑性樹脂繊維もしくは熱可塑性樹脂粒子を含む炭素繊維シートを作製し、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。

[0033] 以下に、本発明の実施例について、比較例とともに説明する。

実施例、比較例で用いた配向角と機械特性は以下の方法により測定し、以下の炭素繊維束を用いた。

[0034] (1) 配向角の測定

スタンパブルシートから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1～2時間程度加熱し、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シートに対して、キーエンス社製デジタルマイクロスコープを用いて、繊維束幅50μm以上の束を繊維束(A)とし、単糸レベルに開繊した繊維を含む束幅50μm未満の束および繊維を開繊繊維(B)とし、図1(A)、(B)、(C)に示すように、繊維束(A)もしくは開繊繊維(B)の短辺の中点－中点を結んだ直線と開繊繊維(B)が最も配向する方向(0°方向)とがなす角(0°～90°)を繊維束(A)および開繊繊維(B)の配向角とした。測定は繊維束(A)および開繊繊維(B)ともにN=400本測定した。測定した繊維束(A)および開繊繊維(B)を各角度ゾーン(例えば、図2、図3に示すような10°分刻みの角度ゾーン)に分別し、各角度ゾーンにおける繊維束(A)および開繊繊維(B)の本数割合を求めた。

[0035] この他にも、炭素繊維シートは、スタンパブルシート化する前の炭素繊維シートから直接測定する方法や、チャージ率90%以上で成形した成形品の中央からサンプルを切り出し、その後サンプルを電気炉にて加熱し、マトリックス樹脂等の有機物を焼飛ばした後に炭素繊維シートを取り出し、測定する方法などが例示できる。ここで言う成形品中央とは、流動末端が金型に接触し、繊維配向が変化していない領域であり、かつ、リブ、ボスなどの成形によって繊維配向が変化しやすい3次元凹凸部の影響を受けない箇所であることが好ましい。例えば、長方形形状のスタンパブルシートにて成形を行った際は、チャージ端やリブ、ボスなどの3次元凹凸部からスタンパブルシートの（長辺×20%）以上離れた領域を例示することが出来る。

[0036] （2）機械特性（引張弾性率と引張強度）の測定

JIS-K-7164に準拠し、各方向の引張弾性率と引張強度を測定した。また、引張弾性率および引張強度に対してCV値（変動係数 [%]）も算出した。CV値が5%未満を、ばらつきが小さく良好と判定し、5%以上を、ばらつきが大きく不良と判定した。

[0037] （3）用いた炭素繊維束

繊維径7 μ m、引張弾性率230GPa、フィラメント数24000本の連続した炭素繊維束（A）を用いて炭素繊維シートを作製した。

[0038] 実施例1：

炭素繊維束（A）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（単繊維繊度1.7dtex、カット長51mm、捲縮数12山/25mm、捲縮率15%）を質量比で85：15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繊維とからなり、角度ゾーン数N=9とした際（0°～90°を10°分刻みで9分割）、図3に示すような0°以上10°以下の角度ゾーンに配向する開織繊維（本発明における開織繊維（B））が、全角度ゾーンにおける全開織繊維に占める本数割合が22%であり、繊維束（本発明における繊維束（A））が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合

が7%であり、 10° を超え 20° 以下の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が17%であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が5.5%であり、 40° を超え 50° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が8%であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が10%であり、 70° を超え 80° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が13%であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が17%であり、 80° を超え 90° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が7%であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が15%となる目付 100 g/cm^2 のシート状の炭素繊維集合体を形成した。

[0039] このときの炭素繊維集合体中の不連続炭素繊維束の $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} (\text{mg/mm}^2)$ 以上の炭素繊維束(C)の不連続炭素繊維束全体重量に対する割合Yが、 $Y = 43 (\text{wt} \%)$ であった。

[0040] シート状の炭素繊維集合体の巻取り方向に対して、炭素繊維集合体を12枚同一方向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に、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が30:70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、 250°C で90s間予熱後、 2.0 MPa の圧力をかけながら180秒間、 250°C にてホットプレスした。ついで、加圧状態で 50°C まで冷却し、厚さ2mmの炭素繊維複合材料の平板(スタンパブルシート)を得た。得られた平板の表層の 0° 方向に対して、 15° 刻みに各方向の引張弾性率と引張強度を測定したところ、引張弾性率の平均値に関して、最大値方向の平均値/最小値方向の平均値が1.08であり、引張強度の平均値に関して、最大値方向の平均値/最小値方向の平均値が1.10であり、引張弾性率および引張強度のCV値がいずれも5%未

満であった。

[0041] 実施例 2 :

角度ゾーン数 $N = 9$ とした際、図 4 に示すような 0° 以上 10° 以下の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 20% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 4% であり、 10° を超え 20° 以下の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 18% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 9.5% であり、 40° を超え 50° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 11% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 13% であり、 70° を超え 80° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 4.5% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 19% であり、 80° を超え 90° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 9% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 14% となる、目付 100 g/cm^2 のシート状の炭素繊維集合体を形成した以外は実施例 1 と同様のシート状の炭素繊維集合体を得た。

[0042] このときの炭素繊維集合体中の不連続炭素繊維束の $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} (\text{mg/mm}^2)$ 以上の炭素繊維束 (C) の不連続炭素繊維束全体重量に対する割合 Y が、 $Y = 35 (\text{wt}\%)$ であった。

[0043] シート状の炭素繊維集合体の巻取方向に対して、炭素繊維集合体を 12 枚同一方向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に、炭素繊維と熱可塑性樹脂の体積比が $30 : 70$ 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、 250°C で 90 s 間予熱後、 2.0 MPa の圧力をかけながら 180 秒間、 250°C 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 2 mm 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、15° 刻みに各方向の引張弾性率と引張強度を測定したところ、引張弾性率の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が 1.10 であり、引張強度の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が 1.07 であり、引張弾性率および引張強度の CV 値がいずれも 5% 未満であった。

[0044] 比較例 1 :

角度ゾーン数 $N = 9$ とした際、図 5 に示すような 0° 以上 10° 以下の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 23% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 13% であり、10° を超え 20° 以下の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 12% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 13% であり、40° を超え 50° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 8% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 9% であり、70° を超え 80° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 8.5% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 9% であり、80° を超え 90° 以内の角度ゾーンに配向する開繊繊維が、全角度ゾーンにおける全開繊繊維に占める本数割合が 10% であり、繊維束が、全角度ゾーンにおける全繊維束に占める本数割合が 8% となるシート状の炭素繊維集合体を形成した以外は実施例 1 と同様のシート状の炭素繊維集合体を得た。

[0045] このときの、炭素繊維集合体中の不連続炭素繊維束の $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束 (C) の不連続炭素繊維束全体重量に対する割合 Y が、 $Y = 23 \text{ (wt\%)}$ であった。

[0046] 得られたシート状の炭素繊維集合体を実施例 1 と同様に成形し、厚さ 2 mm の炭素繊維複合材料を得た。得られた平板の表層の 0° 方向に対して、1

5° 刻みに各方向の引張弾性率と引張強度を測定したところ、引張弾性率の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が1.2を超え、引張強度の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が1.2を超えた。

産業上の利用可能性

[0047] 本発明に係るスタンパブルシートは、等方性に優れた機械特性と、成形時の優れた流動性が要求されるあらゆるCFRPの成形に適用できる。

符号の説明

- [0048] 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 不連続炭素繊維の繊維束
10 シート状のウェブ

請求の範囲

- [請求項1] 不連続炭素繊維の繊維束によって構成される炭素繊維シートと樹脂からなるスタンパブルシートであって、前記炭素繊維シートが、束幅 $50\mu\text{m}$ 以上の繊維束 (A) と、束幅が $50\mu\text{m}$ 未満の繊維束から単糸レベルまで開繊した繊維までを含む開繊繊維 (B) からなり、前記開繊繊維 (B) が最も配向する方向を 0° 方向とし、 0° 方向から 90° 方向までを予め定めた複数の角度ゾーンに区分したとき (角度ゾーンの総数 $N \geq 3$)、各角度ゾーンにおける前記繊維束 (A) の、全角度ゾーンにおける全繊維束 (A) に対する本数割合の分布曲線と、各角度ゾーンにおける前記開繊繊維 (B) の、全角度ゾーンにおける全開繊繊維 (B) に対する本数割合の分布曲線が、 0° 方向から 90° 方向までの範囲における全体としての勾配として、互いに逆勾配の分布曲線となる炭素繊維シートであることを特徴とするスタンパブルシート。
- [請求項2] 前記角度ゾーンの総数 N が $6 \sim 12$ の範囲にある、請求項1に記載のスタンパブルシート。
- [請求項3] 前記角度ゾーンの総数 N が9である、請求項2に記載のスタンパブルシート。
- [請求項4] 各角度ゾーンにおける前記繊維束 (A) の全角度ゾーンにおける全繊維束 (A) に対する本数割合の分布が最も高い、前記繊維束 (A) の主配向角が、前記開繊繊維 (B) が最も配向する 0° 方向に対して、 $60 \sim 90^\circ$ 方向の範囲にある、請求項1～3のいずれかに記載のスタンパブルシート。
- [請求項5] 0° 方向を含む角度ゾーンにおける前記繊維束 (A) が全角度ゾーンにおける全繊維束 (A) に占める本数割合が $0 \sim 1.0 \times 90/N\%$ の範囲にあり、 0° 方向を含む角度ゾーンにおける前記開繊繊維 (B) が全角度ゾーンにおける全開繊繊維 (B) に占める本数割合が $1.0 \times 90/N \sim 3.0 \times 90/N\%$ の範囲にある、請求項1～4の

いずれかに記載のスタンパブルシート。

[請求項6] 90° 方向を含む角度ゾーンにおける前記繊維束 (A) が全角度ゾーンにおける全繊維束 (A) に占める本数割合が $1.0 \times 90 / N \sim 3.0 \times 90 / N\%$ の範囲にあり、90° 方向を含む角度ゾーンにおける前記開繊維 (B) が全角度ゾーンにおける全開繊維 (B) に占める本数割合が $0 \sim 1.0 \times 90 / N\%$ の範囲にある、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のスタンパブルシート。

[請求項7] 各方位について引張弾性率を測定した時、引張弾性率の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が $1.2 \sim 1.0$ の範囲にある、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のスタンパブルシート。

[請求項8] 各方位について引張強度を測定した時、引張強度の平均値に関して、最大値方向の平均値／最小値方向の平均値が $1.2 \sim 1.0$ の範囲にある、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のスタンパブルシート。

[請求項9] 不連続炭素繊維束中の $M_n / (L_n \times D)$ が $8.5 \times 10^{-1} \text{ (mg/mm}^2\text{)}$ 以上の炭素繊維束 (C) の不連続炭素繊維束全体重量に対する割合 Y が、

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

の範囲にある、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のスタンパブルシート。

M_n : 炭素繊維束重量 (mg)

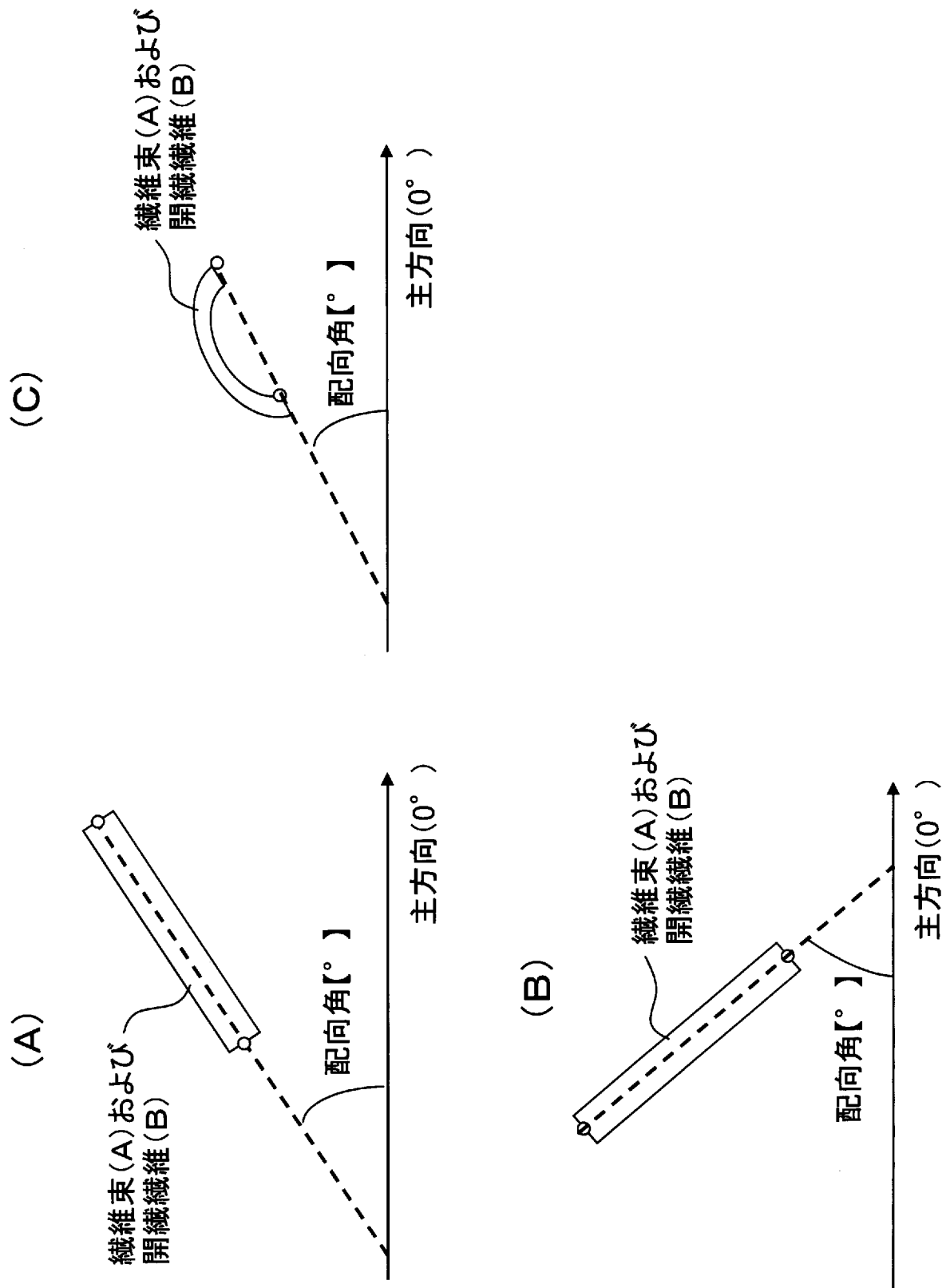
L_n : 炭素繊維の繊維長 (mm)

D : 炭素繊維の繊維径 (mm)

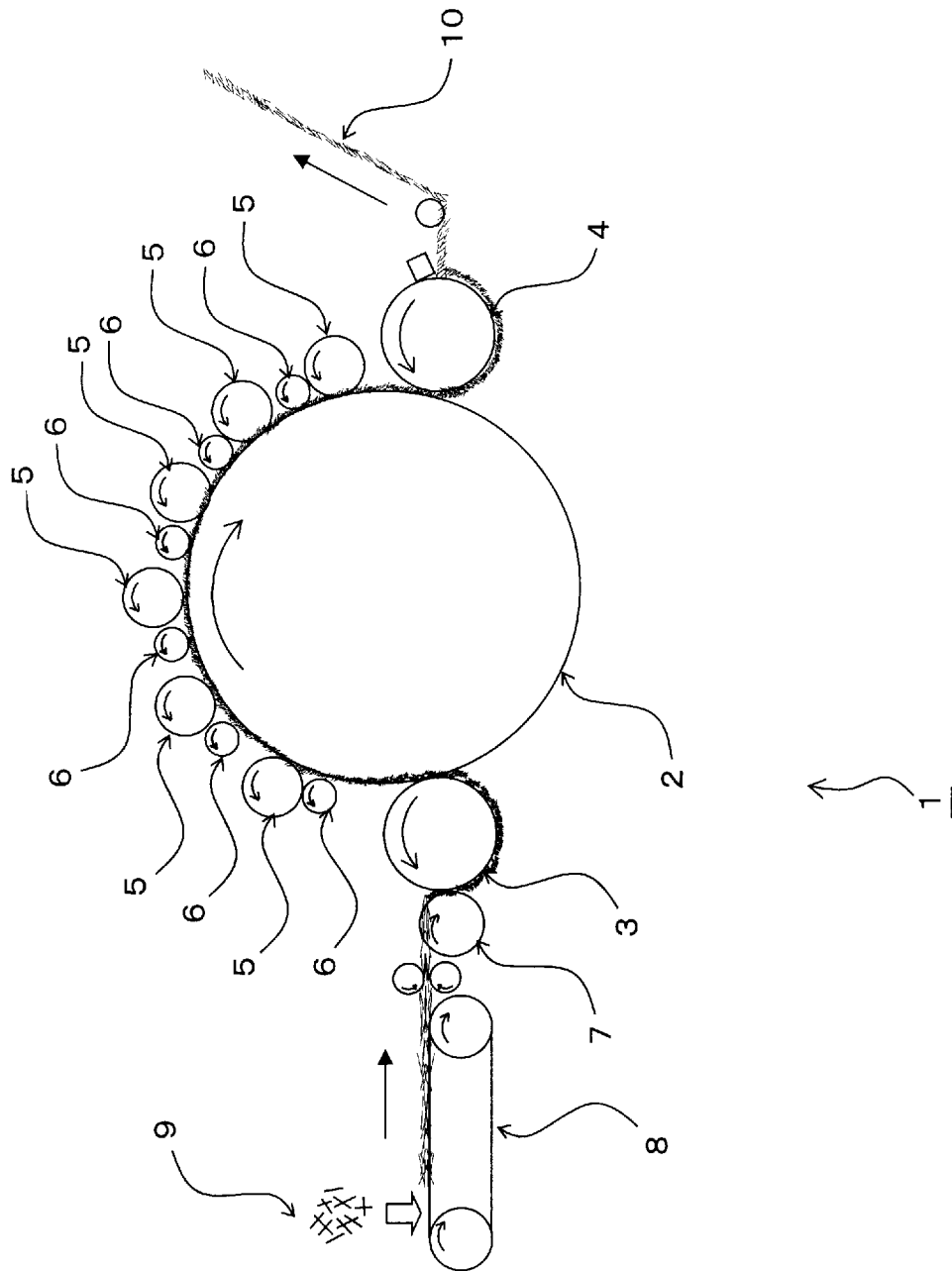
[請求項10] 45° 方向を含む角度ゾーンにおける前記繊維束 (A) が全角度ゾーンにおける全繊維束 (A) に占める本数割合が $0.5 \times 90 / N \sim 1.5 \times 90 / N\%$ の範囲にあり、前記開繊維 (B) が全角度ゾーンにおける全開繊維 (B) に占める本数割合が $0.5 \times 90 / N \sim 1.5 \times 90 / N\%$ の範囲にある、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のスタンパブルシート。

- [請求項11] 前記炭素繊維シートがカーディング法により作製されている、請求項1～10のいずれかに記載のスタンパブルシート。
- [請求項12] 各方位について引張強度を測定した時、引張強度のCV値が5～0.1%の範囲にある、請求項1～11のいずれかに記載のスタンパブルシート。
- [請求項13] 各方位について引張弾性率を測定した時、引張弾性率のCV値が5～0.1%の範囲にある、請求項1～12のいずれかに記載のスタンパブルシート。
- [請求項14] 前記不連続炭素繊維が2mm以上20mm未満の繊維長の炭素繊維からなる、請求項1～13のいずれかに記載のスタンパブルシート。

[図1]

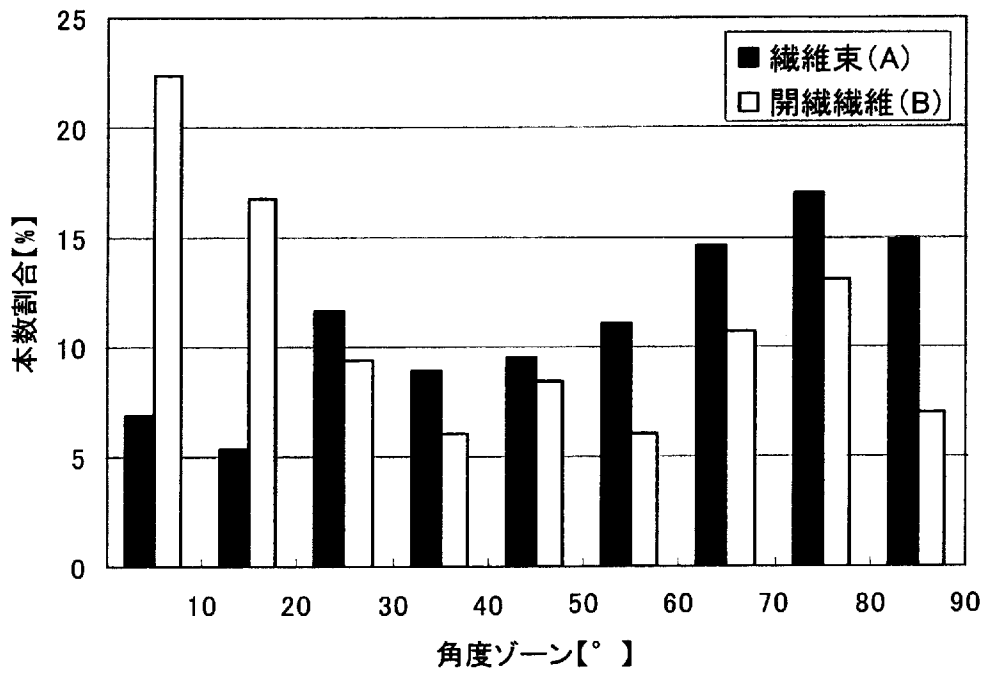


[図2]



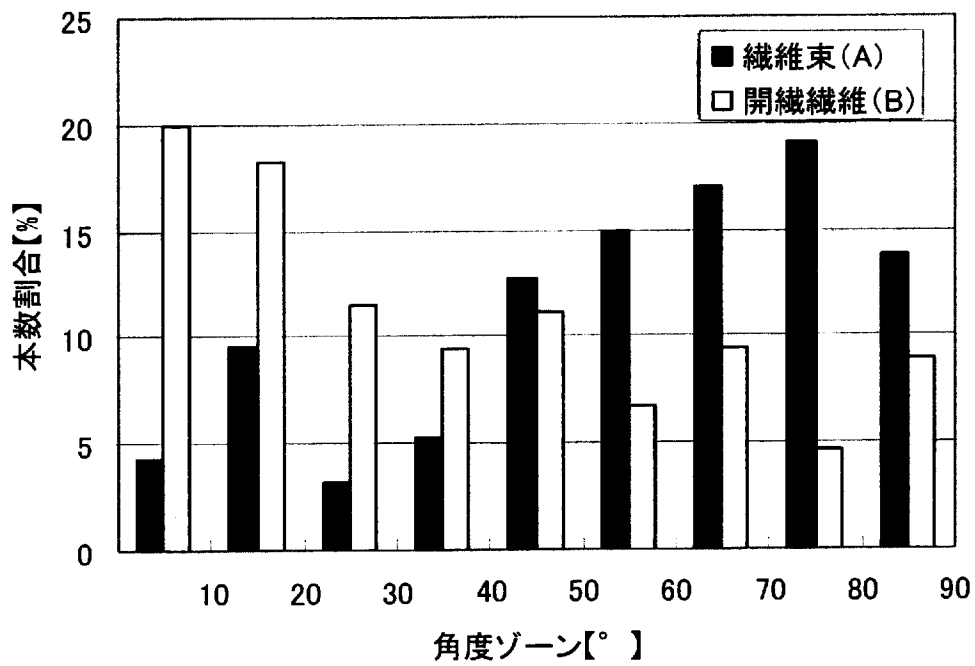
[図3]

実施例1



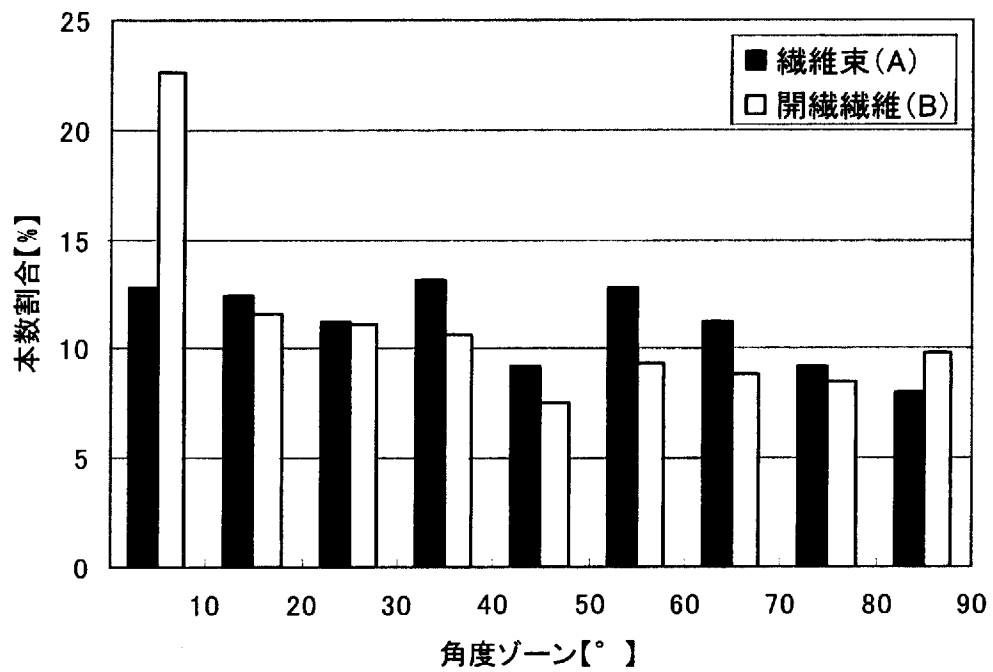
[図4]

実施例2



[図5]

比較例1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2000-141522 A (Oji Paper Co., Ltd.), 23 May 2000 (23.05.2000), claims; paragraphs [0019] to [0021] & US 2002/0197466 A1 & US 2003/0157858 A1 & US 2005/0118910 A1 & EP 1006237 A1 & TW 469315 B	1-14
A	JP 2010-235779 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraphs [0024] to [0030] & 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 & KR 10-2012-0034240 A & TW 201008988 A & TW 201239017 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
02 May, 2014 (02.05.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053905

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2013/118689 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 2000-141522 A（王子製紙株式会社）2000.05.23, 特許請求の範囲,【0019】－【0021】 &US 2002/0197466 A1 &US 2003/0157858 A1 &US 2005/0118910 A1 &EP 1006237 A1 &TW 469315 B	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

02.05.2014

国際調査報告の発送日

13.05.2014

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）

大熊 幸治

4 F

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 2010-235779 A (東レ株式会社) 2010.10.21, 特許請求の範囲, 【0024】 - 【0030】 &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 &KR 10-2012-0034240 A &TW 201008988 A &TW 201239017 A	1-14
P, A	WO 2013/118689 A1 (東レ株式会社) 2013.08.15, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14