

WO 2016/002470 A1

明 細 書

発明の名称： 繊維強化プラスチックの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂と強化繊維とを含む複合組成物からシート状の繊維強化プラスチックを製造する製造方法に関する。

背景技術

[0002] 繊維強化熱可塑性樹脂の成形材料に使用される繊維強化プラスチックとして、熱可塑性樹脂と強化繊維とを含む複合組成物に対して加熱加圧してシート状に薄くしたものがある。このようなシート状の繊維強化プラスチックの製造方法としては、例えば、特許文献 1 で提案されている。

[0003] 特許文献 1 では、開繊された強化繊維と熱可塑性樹脂粒子とからなるウェブ（本願発明における複合組成物に相当する。）を、所謂、ダブルベルトプレス方式によりシート状に形成する方法が記載されている。この技術は、ウェブをダブルベルトプレスに供給する前段階で、熱可塑性樹脂の融点に対して $\pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度にウェブを予備加熱し、その後、ダブルベルトプレスのトップロールで、ウェブをさらに急速加熱しながら加圧している。

[0004] これにより、ダブルベルトプレスに供給されたウェブは、予備加熱されているため、加圧段階で樹脂が流動して高密度化（薄肉化）される。

[0005] 特許文献 2 では、繊維強化熱可塑性プラスチックを製造する際、端部のむだを少なくするために、側方をシーリングしてプレスし、繊維強化熱可塑性樹脂材料を製造する方法が記載されている。

[0006] 特許文献 3 では、繊維強化熱可塑性樹脂シートを製造する際に、繊維重量含有率の変動を防止し、熔融樹脂を流出させないために、予備成形体を予め作成してからダブルベルトプレス成形することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：日本国特開平 5－245866 号公報

特許文献 2 : 日本国特開平 6 - 1 9 0 9 4 4 号公報

特許文献 3 : 日本国特開平 9 - 2 7 7 3 8 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献 1 の製造方法では、ウェブが熱可塑性樹脂の融点に対して ± 2 0 度まで予備加熱されているため、シート状にする際に樹脂の流出が多いという課題がある。なお、樹脂の流出が多いと、繊維強化プラスチックの繊維体積含有率等のばらつきが大きくなる傾向にある。

[0009] また、特許文献 2 に記載の製造方法では、シーリング装置を新たに設ける必要があるためにコスト増であるばかりか、製造設備の制御因子も増えてしまう。特許文献 3 に記載の方法では、予備成形体を一度作成する必要があるため、製造工程が 1 つ増加する事になり、やはりコストアップとなってしまう。

[0010] 本発明は、上記した課題に鑑み、熱可塑性樹脂の流出を抑えつつ、複合組成物をシート状にすることができる繊維強化プラスチックの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0012] 1. 熱可塑性樹脂と強化繊維とを含む複合組成物からシート状の繊維強化プラスチックを製造する製造方法において、前記熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点より 3 0 度低い温度以下で、前記熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度より 1 0 0 度高い温度以下で、前記複合組成物の嵩密度を高める繊維強化プラスチックの製造方法。

2. 前記嵩密度を高める工程は、嵩密度を高める前の複合組成物に対して、前記熱可塑性樹脂が 2 0 % 以上流出する前に終わらせる
前記 1 に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

3. 前記嵩密度を高められた複合組成物を、熱可塑性樹脂が結晶性の場合

は融点以上に、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度または嵩密度を高めたときの温度のいずれか高い方の温度以上に加熱する、前記 1 又は 2 に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

4. 前記加熱は、前記嵩密度が高められた状態を維持しながら行う、前記 3 に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

5. 前記強化繊維は、切断された不連続繊維である前記 1 ～ 4 いずれかに記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

6. 前記強化繊維は、切断されて 2 次元方向にランダムに配されている繊維を含む前記 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

7. 前記強化繊維は、一方向連続繊維である前記 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

8. 前記嵩密度を高める工程は、移動する前記複合組成物に対して行う前記 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

9. 複合組成物の厚みが、下記式 (x) を満たす、前記 1 ～ 8 いずれかに記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

$\alpha = \text{複合組成物の単位面積当たりの重量} \div \{ (\text{熱可塑性樹脂の密度} \times W_m + \text{強化繊維の密度} \times W_f) \times \text{複合組成物の厚み} \}$ 式 (x)

W_m : 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の重量割合

W_f : 複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合

α : 0.020 ～ 0.82

10. 前記 1 ～ 9 いずれかに記載の繊維強化プラスチックの厚みが、下記式 (y) を満たす、繊維強化プラスチックの製造方法。

$\beta = \text{複合組成物の単位面積当たりの重量} \div \{ (\text{熱可塑性樹脂の密度} \times W_m' + \text{強化繊維の密度} \times W_f') \times \text{繊維強化プラスチックの厚み} \}$ 式 (y)

W_m' : 繊維強化プラスチックに含まれる熱可塑性樹脂の重量割合

W_f' : 繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合

β : 0.82 以上

発明の効果

[0013] 本発明における製造方法では、熱可塑性樹脂が流動しにくい状態で複合組成物が高密度化されるため、熱可塑性樹脂の流出が抑制される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施形態1に係る繊維強化プラスチックの製造装置を示す概略図である。

[図2]実施形態2に係る複合組成物及び繊維強化プラスチックの製造方法の一例を示す概略図である。

[図3] (a) 複合組成物から繊維強化プラスチックを製造する工程を説明する図である。(b) 嵩密度化前後の複合組成物の温度プロファイルを説明する図である。(縦軸：温度、横軸：各ゾーンと距離)

[図4]図3のシート状の繊維強化プラスチックを製造する工程中の嵩密度化前後の複合組成物の厚みを示す図である。(縦軸：複合組成物の厚み (mm)、横軸：距離X)

発明を実施するための形態

[0015] [概要]

本発明に係る繊維強化プラスチックは、熱可塑性樹脂と強化繊維とを含む複合組成物からシート状に製造される。

<複合組成物>

1. 熱可塑性樹脂

(1) 種類

本発明における熱可塑性樹脂は、複合組成物のマトリックス成分として用いられるものである。

[0016] 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂（ポリオキシメチレン樹脂）、ポリカーボネート樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、熱可塑性ポリイミド樹脂、ポリエーテルニトリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフ

イド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、フッ素系樹脂、熱可塑性ポリベンゾイミダゾール樹脂等を挙げることができる。

[0017] 上記ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等を挙げることができる。

[0018] 上記ポリスチレン樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂（ＡＳ樹脂）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）等を挙げることができる。

[0019] 上記ポリアミド樹脂としては、例えば、ポリアミド６樹脂（ナイロン６）、ポリアミド１１樹脂（ナイロン１１）、ポリアミド１２樹脂（ナイロン１２）、ポリアミド４６樹脂（ナイロン４６）、ポリアミド６６樹脂（ナイロン６６）、ポリアミド６１０樹脂（ナイロン６１０）等を挙げることができる。

上記ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート樹脂、液晶ポリエステル等を挙げることができる。

[0020] 上記（メタ）アクリル樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができる。上記変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えば、変性ポリフェニレンエーテル等を挙げることができる。上記熱可塑性ポリイミド樹脂としては、例えば、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂等を挙げることができる。

[0021] 上記ポリスルホン樹脂としては、例えば、変性ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂等を挙げることができる。上記ポリエーテルケトン樹脂としては、例えば、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトンケトン樹脂等を挙げることができる。上記フッ素

系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

[0022] 複合組成物に用いられる熱可塑性樹脂は1種類のみであってもよく、2種類以上であってもよい。2種類以上の熱可塑性樹脂を併用する態様としては、例えば、相互に軟化点、融点、ガラス転移温度等が異なる熱可塑性樹脂を併用する態様や、相互に平均分子量が異なる熱可塑性樹脂を併用する態様等を挙げることができるが、この限りではない。

[0023] 熱可塑性樹脂は、新材（所謂、バージン材である。）であっても良いし、リサイクル材であってもよい。また、これらを混合させたものであってもよい。

（2）形態

熱可塑性樹脂の形態は、特に限定するものでない。形態としては、粒子状、塊状、繊維状、シート状等がある。粒子状の具体的な形状として、例えば、球状、楕円球状等がある。塊状は、球状、楕円球状、円柱状、短冊状等がある。粒子状は、塊状よりも小さいものをいい、具体的には、直径が3 mm未満のものを粒子とし、3 mm以上のものを塊としている。

2. 強化繊維

（1）種類

強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、ポリエチレン繊維等がある。比機械特性を考慮すると炭素繊維を好適に用いることができる。また、コストを考慮するとガラス繊維を好適に用いることができる。複合組成物に用いられる強化繊維は1種類のみであってもよく、2種類以上であってもよい。

[0024] 炭素繊維としては、一般的にポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、石油・石炭ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、リグニン系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、気相成長系炭素繊維などが知られているが、これらのいずれの炭素繊維であっても好適に用いることができる。

(2) 繊維長

強化繊維の繊維長は特に限定するものではない。つまり、強化繊維は連続繊維でもよいし、一定長さあるいは不定長さに切断された繊維（以下、単に、「切断繊維」ともいう。）でもよいし、連続繊維と切断繊維とを組み合わせたものであってもよい。また、一定長さの切断繊維において、一定長さは1種類でもよいし、複数種類でもよい。

(3) 繊維の形態

強化繊維の形態は、単糸を束状部とした繊維束であってもよいし、単糸のみであってもよいし、両方を含んでもよい。繊維束の場合、束を構成する繊維数は特に限定されるものではない。繊維束の繊維数は、1種類でもよいし、複数種類でもよい。

(4) 配向

強化繊維の配向は、2次元方向（繊維強化プラスチックの板厚面内方向）において、1方向であってもよいし、2方向であってもよいし、3以上の方向であってもよいし、ランダム配向であってもよい。ここで、2次元方向にランダムに配されているとは、強化繊維が不連続な強化繊維であって、互いに直交する特定の2次元方向への強化繊維の配向が、他の方向への配向に比べて差が少ないことを意味している。

[0025] さらに、強化繊維の配向は、3次元においてランダム配向されてもよい。3次元におけるランダム配向とは、互いに直交する特定の3次元方向への炭素繊維の配向が、他の方向への配向に比べて差が少ないことを意味している。

3. 熱可塑性樹脂の割合

複合組成物における熱可塑性樹脂の存在量は、強化繊維100重量部に対し、5重量部以上1000重量部以下であることが好ましい。5重量部未満だと、強化繊維を結合する機能が低下し、成形品としたときに未含浸部分が生じる。逆に1000重量部超だと、強化繊維の補強効果が薄れる。特に、熱可塑性樹脂の存在量は、強化繊維100重量部に対し、20重量部以上5

0.0重量部以下であることが好ましい。

4. 複合組成物の厚み

本発明における複合組成物の厚みに特に限定は無いが、下記式（x）を満たすことが好ましい。

$$[0026] \quad \alpha = \text{複合組成物の単位面積当たりの重量} \div \{ (\text{熱可塑性樹脂の密度} \times W_m + \text{強化繊維の密度} \times W_f) \times \text{複合組成物の厚み} \} \quad \text{式 (X)}$$

W_m : 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の重量割合

W_f : 複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合

α : 0.020 ~ 0.82

複合組成物の厚みが、複合組成物中に間隙が存在しない理論上の厚みに比べて82%未満（上記 α が0.82未満）だと、嵩密度を高める工程で、熱可塑性樹脂の流出量が抑えやすくなるからである。逆に2.0%以上（上記 α が0.020以上）だと、複合組成物の嵩密度が高く、複合組成物の操作性が低下しない。また、 α の値が小さすぎると、嵩密度を高める前に、熱可塑性樹脂が先に流出してしまうこともあるため（換言すると、 α が小さすぎると、嵩密度を高められた切断繊維束等が、熱可塑性樹脂の流動の妨げとならないために）、やはり α は0.020%以上であることが好ましい。 α の値は、0.025 ~ 0.60がより好ましく、0.045 ~ 0.30が更に好ましい。

[0027] なお、 W_f : 複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合とは、樹脂と繊維との合計を100%とした割合であり、その他添加剤の成分は含まない。（以下、 W_f' においても同じ）。

5. 製造方法

複合組成物の製造方法は、熱可塑性樹脂と繊維強化との形態等に対応して種々の方法を用いることができる。なお、複合組成物の製造方法は、以下で説明する方法に限定されない。

（1）製造例1

複合組成物が、短繊維と熱可塑性樹脂とから構成される場合、例えば、短

繊維を含有する樹脂片を堆積させることで製造できる。

[0028] なお、MD方向に移動する支持体に対して、TD方向に吐出ノズルを複数配することで、所定幅であって長手方向に連続する複合組成物が得られる。ここで、MD方向とは、シートの長尺方向（Machine Direction）、TD方向とはシートの幅方向（Transverse Direction）のことをいう。

（２）製造例２

複合組成物に含まれる強化繊維として切断繊維が用いられ、該切断繊維が主に２次元方向にランダムに配されてなる強化繊維マットと熱可塑性樹脂とから構成される場合、例えば、繊維を一对の熱可塑性樹脂製のシート材により挟むことで製造できる。具体的には、複合組成物は、切断状態の強化繊維（切断繊維）を吐出ノズルから下方のシート材に向けて吐出して強化繊維マットを形成した後、当該強化繊維マット上に熱可塑性樹脂シート材を配することで得られる。

（３）製造例３

複合組成物に含まれる強化繊維として切断繊維が用いられ、切断繊維が主に２次元方向にランダムに配されてなる強化繊維マットと熱可塑性樹脂とから構成される場合、例えば、熱可塑性樹脂製の熱可塑性樹脂シート材上に強化繊維マットを配置し、当該強化繊維マット上に溶融した熱可塑性樹脂（非晶性樹脂の場合は軟化した熱可塑性樹脂）を塗布することで製造できる。具体的には、複合組成物は、切断状態の強化繊維（切断繊維）を繊維吐出ノズルから下方の熱可塑性樹脂シート材に向けて吐出して強化繊維マットを形成した後、当該強化繊維マット上に溶融した熱可塑性樹脂（非晶性樹脂の場合は軟化した熱可塑性樹脂）を樹脂吐出ノズルから吐出することで得られる。

[0029] なお、MD方向に移動するシート材に対して、MD方向と直交するTD方向にTD方向に繊維吐出ノズルや樹脂吐出ノズルを複数配することで、所定幅であって長手方向に連続する複合組成物が得られる。

（４）製造例４

複合組成物が、連続した強化繊維が一方向に引き揃えられた強化繊維マットと熱可塑性樹脂とから構成される場合、例えば、熱可塑性樹脂からなる樹脂パウダーを強化繊維マット上に配することで製造できる。具体的には、複合組成物は、強化繊維マット上に樹脂パウダーを吐出ノズルから吐出することで得られる。樹脂パウダーの代わりに樹脂片を利用することもできる。

<繊維強化プラスチック>

(1) 構成

本発明における繊維強化プラスチックは、複合組成物を構成している熱可塑性樹脂及び強化繊維を含む。繊維強化プラスチックは、複合組成物の熱可塑性樹脂及び強化繊維からのみ構成されてもよいし、複合組成物の熱可塑性樹脂、強化繊維及びこれらの材料以外の材料から構成されてもよい。

[0030] 「シート状」とは、繊維強化プラスチックの大きさを示す3つの寸法（例えば、長さ、幅、厚みである。）の内、最も小さい寸法を厚みとし、最も大きい寸法を長さとした場合、この長さが厚みに対して、10倍以上あるような、平面状の形状のものを意味する。

[0031] 他の材料としては、複合組成物を構成する材料と異なる別の熱可塑性樹脂及び強化繊維、無機材料等がある。また、他の材料を、複合組成物を構成する強化繊維と同じ強化繊維であっても繊維長が異なる強化繊維としてもよい。強化繊維として繊維束を利用する場合、複合組成物の強化繊維の繊維束と異なる繊維数の繊維束を含んでもよい。

(2) 繊維強化プラスチックの厚み

本発明における繊維強化プラスチックの厚みに特に限定は無いが、下記式(y)を満たすことが好ましい。

[0032] $\beta = \text{複合組成物の単位面積当たりの重量} \div \{ (\text{熱可塑性樹脂の密度} \times W_m' + \text{強化繊維の密度} \times W_f') \times \text{繊維強化プラスチックの厚み} \}$ 式(y)

W_m' : 繊維強化プラスチックに含まれる熱可塑性樹脂の重量割合

W_f' : 繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合

β : 0.82 以上

β が 0.82 以上（複合組成物の嵩密度が間隙の存在しない理論上の厚みに比べて 82% 以上）であれば、繊維強化プラスチックや、繊維強化プラスチックを例えばプレス成形して得られた成形体の機械強度が安定する。 β の値は、0.9 以上であるとより好ましい。

（３）製造方法

繊維強化プラスチックは、上記した複合組成物を利用してシート状にされる。シート状にする方法として、嵩密度を高める工程では、種々の方法を用いることができる。

[0033] 本発明における嵩密度化工程は、前記熱可塑性樹脂が結晶性の場合には融点より 30 度低い温度以下で、前記熱可塑性樹脂が非結晶性の場合にはガラス転移温度より 100 度高い温度以下で行われる。以下、熱可塑性樹脂が結晶性の場合には融点より 30 度低い温度以下、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合にはガラス転移温度より 100 度高い温度以下のことを単に「予熱温度」と、述べる場合がある。

[0034] 本発明における嵩密度を高める工程において、予熱温度の下限に特に限定は無いが、室温より高い温度が好ましく、室温より 30℃ 高い温度以上がより好ましい。室温より高い温度で予熱することで、後に続く加熱ゾーンでの温度制御が容易となる。

[0035] 本発明における繊維強化プラスチックの製造方法は、バッチ式ではなく連続して製造することが、生産性の観点より好ましい。連続して繊維強化プラスチックを製造する場合、複合組成物が連続状の形態を有することとなる。

[0036] なお、本願発明における嵩密度を高める繊維強化プラスチックの製造方法とは、前記複合組成物の嵩密度を高める工程を含む繊維強化プラスチックの製造方法という意味である。

[0037] また、嵩密度を高める工程は、前記熱可塑性樹脂の流出を伴い、嵩密度を高める前の複合組成物に対して、前記熱可塑性樹脂が 20% 以上流出する前に終わらせることが好ましい。

(i) 工程例 1

複合組成物が所定の大きさの場合、圧縮装置（プレス装置）を利用することができる。具体的には、圧縮装置の上下一対のプレス面の間に複合組成物を配置した後、一对のプレス面を近づけることにより、複合組成物の厚みを薄くして嵩密度を高めることができる。

(i i) 工程例 2

複合組成物が長尺状をし、複合組成物を所定方向に移動させている場合、MD方向における上流側から下流側に移るに従って間隔が狭くなるような型（嵩密度を高める装置）を利用することができる。具体的には、間隔が狭くなる型の間を上流側から下流側に複合組成物を移動（通過）させることにより、複合組成物の厚みを薄くして嵩密度を高めることができる。

[0038] 複合組成物を移動させる方法としては、例えば、型内の複合組成物を下流側から引き抜く引抜方式と、複合組成物を上流側から押し出す押出方式と、移動体上に載置された複合組成物を移動体と一緒に型の間を通過させるコンベア方式等がある。

(i i i) 工程例 3

複合組成物が連続状の形態を有している場合、間隔が調整された一对のローラ（1組とする）を利用することができる。例えば、複合組成物を移動させて少なくとも1組のローラ間を通すことで、当該複合組成物の嵩密度を高めることができる。複数組のローラを用いる場合は、複合組成物の移動方向における上流側から下流側に移るに従って一对のローラの間隔が狭くなるように、複数組のローラを配するようによい。

(i v) 工程例 4

複合組成物が連続状の形態を有している場合、間隔が調整された一对のベルトを利用する（所謂、ダブルベルトプレス方式である。）ことができる。一对のベルトが互いに対向し合う部分において上流側から下流側に移るに従ってベルト間隔が狭くなるように配されたベルト間に複合組成物を通すことにより、複合組成物の嵩密度を高めることができる。ベルト間隔の調整は、

ベルトの裏側に配されたローラや支持板により行うことができる。

(v) その他

上記の工程例 1 ～ 4 において、例えば、圧縮する際に、複合組成物を加熱する必要がある場合は、加熱手段を備える圧縮装置、型、ローラ、ベルト等を利用すればよい。加熱は、嵩密度を高める工程前にしてもよいし、嵩密度を高める工程中にしてもよい。嵩密度を高める工程は、上記の工程例 1 ～ 4 に限定するものではなく、これらの一部を組み合わせを行ってもよい。

(4) 繊維強化プラスチックの利用

本発明における繊維強化プラスチックは、成形体を製造するための成形材料として利用しても良いし、そのままシート材として利用しても良い。成形材料と使用する場合には、繊維強化プラスチックはプレス機を用いて成形される。

[実施形態 1]

本実施形態では、強化繊維として所定長さに切断された炭素繊維（以下、「切断繊維」とする。）を用い、熱可塑性樹脂としてパウダー状のもの（以下、「樹脂パウダー」とする。）を用いる。複合組成物は、切断繊維と樹脂パウダーとをランダムに配されてなるとよい。なお、切断繊維がランダムに配されてなるマット状のものを強化繊維マットともいう。

1. 複合組成物

(1) 炭素繊維

炭素繊維の繊維長、繊維径、形態に関しては、[実施形態 2] おいて同じである。

(i) 繊維長

炭素繊維の繊維長は、特に限定しないが、3 mm 以上 100 mm 以下が好ましい。繊維長が 3 mm より短い場合、炭素繊維の機械特性を有効に発揮することができず、繊維強化プラスチックの機械特性を損なう場合がある。繊維長が 100 mm より長い場合、成形体が均質な機械強度を有することが難しくなる。

[0039] 好ましくは炭素繊維の繊維長が5 mm以上60 mm以下である。より好ましくは繊維長が8 mm以上50 mm以下である。さらには、10 mm以上40 mm以下が好ましい。

[0040] 炭素繊維の平均繊維長は、ロータリーカッター等で炭素繊維を一定長に切断して用いた場合は、そのカット長が平均繊維長にあたり、これは数平均繊維長でもあり、重量平均繊維長でもある。個々の炭素繊維の繊維長を L_i 、測定本数を j とすると、数平均繊維長(L_n)と重量平均繊維長(L_w)とは、以下の式(3)、(4)により求められる(一定カット長の場合は、数平均繊維長(L_n)の計算式(3)で重量平均繊維長(L_w)を算出していることにもなる)。

[0041] $L_n = \sum L_i / j$ ……式(3)

$L_w = (\sum L_i^2) / (\sum L_i)$ ……式(4)

なお、本発明における平均繊維長の測定は、数平均繊維長であっても、重量平均繊維長であっても良い。

(i i) 繊維径

炭素繊維の平均繊維径は、特に限定しないが、 $3 \mu m$ 以上 $12 \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは $5 \mu m$ 以上 $7 \mu m$ 以下である。

(i i i) 形態

炭素繊維は、数千本以上数万本以下のフィラメントが集合した束形態をしている。複合組成物に含まれる切断繊維は、式(1)で定義する臨界単糸数以上で構成される繊維束と、それ以外の繊維とに大別される。

[0042] 「それ以外の繊維」は、単糸と、臨界単糸数より少ない繊維数の繊維束とからなる。「それ以外の繊維」を、臨界単糸数以上の繊維束と区別するため、以下、「単糸等」とする。また、所定長さに単に切断された切断繊維と、上記の臨界単糸数以上の繊維で構成される繊維束と単糸等とを含む切断繊維とを区別するため、繊維束と単糸等を含む切断繊維を切断繊維束等とする。

[0043] 臨界単糸数 = $600 / D$ ……(1)

なお、「D」は炭素繊維の平均繊維径(μm)である。

[0044] 繊維束の割合は、複合組成物中の炭素繊維全量に対して、 $20 \text{ V} \circ 1 \%$ 以上 $99 \text{ V} \circ 1 \%$ 以下が好ましい。繊維束の割合が $20 \text{ V} \circ 1 \%$ より小になると、嵩密度を高めることが難しく、繊維強化プラスチックを、プレス機を用いて成形体に成形する際の加圧力を低減させることができない。繊維束の割合が $99 \text{ V} \circ 1 \%$ より大になると、単糸等が含まれなくなり、成形体としたときに、機械強度に優れた成形体を得られにくくなる。さらに、繊維束の割合が、 $30 \text{ V} \circ 1 \%$ 以上 $95 \text{ V} \circ 1 \%$ 未満であることがより好ましく、 $50 \text{ V} \circ 1 \%$ 以上 $90 \text{ V} \circ 1 \%$ 未満であることが更に好ましい。

[0045] 繊維束中の平均繊維数（N）は、式（2）で定義される範囲内にある。

[0046] $0.6 \times 10^4 / D^2 < N < 2.0 \times 10^5 / D^2 \dots (2)$

なお、「D」は、上述のように、炭素繊維の平均繊維径（ μm ）である。

[0047] 平均繊維数（N）の好ましい範囲としては、 $1.0 \times 10^4 / D^2$ 以上 $1.0 \times 10^5 / D^2$ 以下が好ましく、より好ましくは、 $5.0 \times 10^4 / D^2$ 以上 $1.0 \times 10^5 / D^2$ 以下である。

（2）熱可塑性樹脂

樹脂パウダーの平均粒径等は、特に限定しないが、 $200 \mu\text{m}$ 以上 $900 \mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。これは、繊維束により生じた強化繊維マット中の間隙に樹脂パウダーが入りやすくなるためである。より好ましくは平均粒径が $500 \mu\text{m}$ 以上 $600 \mu\text{m}$ 以下である。

（3）製造方法

複合組成物は、例えば切断繊維束等と樹脂パウダーとを支持体上に吐出することで製造される。このとき、支持体をMD方向に連続的に移動させると、MD方向に連続する連続マットが形成される。また、切断繊維束等と樹脂パウダーとの吐出に吐出ノズルを利用し、当該吐出ノズルを、MD方向と直交するTD方向に複数配置することで、TD方向に所定の幅を有し、MD方向に連続する複合組成物が形成される。

[0048] 複合組成物1の製造方法の一例は、国際公開第2013/094706号公報に記載を参照にできるが、供給されたストランドを所定長さに切断して

吐出ノズルに供給する繊維供給工程と、樹脂パウダーを吐出ノズルに供給する樹脂供給工程と、供給された切断繊維と樹脂パウダーとを混在させて移動支持体上に吐出する吐出工程とを含む。

2. 繊維強化プラスチックの製造方法

(1) 概略

繊維強化プラスチックは、上記の複合組成物 1 から製造される。繊維強化プラスチックは、熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点より 30 度低い温度以下で、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度より 100 度高い温度以下で、複合組成物の嵩密度を高める工程を含む。本実施形態 1 においては、繊維強化プラスチックの製造方法は、上記工程以外に、加熱工程と冷却工程とを含み、製造装置が利用される。

(2) 製造装置

図 1 は、実施形態 1 に係る繊維強化プラスチックの製造装置を示す概略図である。

[0049] 製造装置 53 は、所謂、ダブルベルトプレスであり、一組の主ローラ 55, 57, 59, 61 間に架設された無端ベルト 63, 65 を対向する状態で上下に備える。なお、少なくとも一方の無端ベルトは、対向する部分では同方向に回転するように、回転駆動される。

[0050] 対向する部分において、無端ベルト 63, 65 が進む方向 (MD 方向) の前方を下流、後方を上流とし、複合組成物 1 は上流側から供給され、繊維強化プラスチック 51 が下流側から送出される。

[0051] また、下側に配された無端ベルト 65 を下無端ベルト 65 といい、上側に配された無端ベルト 63 を上無端ベルト 63 という。さらに、下側の無端ベルト 65 の裏側に配された複数の副ローラ 71 を下副ローラ 71 といい、上無端ベルト 63 の内側に配された複数の副ローラ 73 を上副ローラ 73 という。

[0052] 上下の無端ベルト 63, 65 は、対向する部分の内側に複数本の副ローラ 71, 73 を備え、一定の回転軌道が形成される。上副ローラ 73 は、図 1

に示すように、下副ローラ 7 1 の上方に配されている。両副ローラ 7 1, 7 3 の間隔は、上流領域において、上流から下流側に移るに従って、狭くなっている。例えば、図 1 では、上流側から 2 番目までの上下副ローラ 7 1 b, 7 3 a、7 1 c, 7 3 b における上下方向の間隔は下流側に移るに従って小さくなっている。上流側から 3 番目以降の上下副ローラ 7 1 d ~ 7 1 i, 7 3 c ~ 7 3 g における上下方向の間隔は等しくなっている。

[0053] 上下の無端ベルト 6 3, 6 5 が対向する領域は、上流側に予熱ゾーン Z 1 を少なくとも有している。ここでは、上流側の 2 つの副ローラ 7 1 b, 7 1 c, 7 3 a, 7 3 b が位置する領域が予熱ゾーン Z 1 に属する。実施形態 1 では、無端ベルト 6 3, 6 5 が対向する領域は、上流側から予熱ゾーン Z 1、加熱ゾーン Z 2、冷却ゾーン Z 3 の 3 つのゾーンを有している。

[0054] ここでは、上流側から 3 番目から 5 番目までの副ローラ 7 1 d ~ 7 1 f, 7 3 c ~ 7 3 e が加熱ゾーン Z 2 に属し、それ以降の副ローラ 7 1 g ~ 7 1 i, 7 3 f ~ 7 3 g が冷却ゾーン Z 3 に属する。

[0055] 各副ローラ 7 1, 7 3 は加熱手段を有している。各ゾーン Z 1, Z 2, Z 3 の副ローラ 7 1, 7 3 の温度は、上下の無端ベルト 6 3, 6 5 間を通過する材料（ここでは複合組成物 1 である。）の温度が所定温度となるように設定されている。

[0056] 表 2 に、製造装置中の嵩密度化前後の複合組成物の温度分布を示す。同表に示すように、予熱ゾーン Z 1 の材料温度は、予熱温度になるように設定されている。（以下、別段の定めをする場合を除き、ゾーン Z 1 ~ Z 3 の温度を示す場合、複合組成物そのものの温度を指す。）

加熱ゾーン Z 2 の材料温度は、熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点以上となるように、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度または嵩密度を高めたときの温度のいずれか高い方の温度以上に加熱するように、設定されている。なお、熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点以上、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度または嵩密度を高めたときの温度のいずれか高い方の温度以上の範囲を、「加熱温度」と述べる場合がある。

[0057] 冷却ゾーンZ 3の材料温度は、熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点より50度低い温度以下となるように、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度より30度低い温度以下となるように、設定されている。なお、熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点より50度低い温度以下、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度より30度低い温度以下の範囲を、「冷却温度」と述べる場合がある。

(3) 製造工程

複合組成物1は、上記製造装置53において、上流側から供給されると、予熱ゾーンZ 1で嵩密度を高める工程が行われ、加熱ゾーンZ 2で加熱工程が行われ、冷却ゾーンZ 3で冷却工程が行われた後、シート状の繊維強化プラスチック51として下流側から送り出される。

[0058] 予熱ゾーンZ 1では、上下の副ローラ71b, 73a, 71c, 73b間が上流側から下流側へと移るに従って狭くなっている。本ゾーンZ 1を通過する複合組成物1は圧縮される。これにより、複合組成物1の厚みが薄くなり嵩密度を高められる。

[0059] この工程では、複合組成物1の温度が予熱温度の範囲で、複合組成物1が薄くされる。このため、複合組成物1中の樹脂パウダー（熱可塑性樹脂）は、ランダムに堆積する切断繊維束等の間隙に移動し、間隙の少なくとも一部が樹脂パウダーにより充填されることとなる。なお、圧縮時の樹脂パウダーは溶融（非晶性樹脂の場合は軟化）していないため、当該樹脂パウダーの複合組成物1の外部への流出は抑制される。

[0060] 加熱ゾーンZ 2では、上下の副ローラ71d~71f, 73c~73eの間隔は略一定であり、この状態で、嵩密度化された複合組成物1は「加熱温度」の範囲に加熱される。このときの熱可塑性樹脂は溶融した状態であるが（非晶性樹脂の場合は軟化した状態、以下同じ）、副ローラ71d~71f, 73c~73eの間隔が一定であるため、溶融状態の熱可塑性樹脂が受ける圧力に変化がない。

[0061] また、加熱ゾーンZ 2では、嵩密度が高められた状態を維持しながら繊維

強化プラスチックを製造することが好ましいが、この際、嵩密度化された複合組成物 1 に圧力を加えても加えなくても良い。

[0062] また、嵩密度を高められた切断繊維束等が溶融した熱可塑性樹脂の流動の妨げとなり、熱可塑性樹脂の流出が抑えられる。これにより、溶融した熱可塑性樹脂が切断繊維束等の繊維束間に留まり浸透する。

[0063] 冷却ゾーン Z 3 では、上下の副ローラ 7 1 g ~ 7 1 i , 7 3 f ~ 7 3 g の間隔は一定であり、この状態で、嵩密度化された複合組成物 1 は「冷却温度」に冷却される。これにより、溶融していた熱可塑性樹脂が固化して、繊維強化プラスチック 5 1 が得られる。

[実施形態 2]

本実施形態 2 では、強化繊維として所定長さに切断された炭素繊維（以下、「切断繊維」とする。）を用い、熱可塑性樹脂として熱可塑性樹脂シートを用いる。複合組成物は、切断繊維をランダムに配されてなるマット状の強化繊維マットの上面に熱可塑性樹脂シートを載せてなる。

[0064] 図 2 は、実施形態 2 に係る繊維強化プラスチックの製造方法の一例を示す概略図であり、強化繊維マット 1 0 3 の上から熱可塑性樹脂シート 1 0 5 を載せて複合組成物を形成する。

この際、強化繊維マット上に熱可塑性樹脂シートを載せても形成してもよいし、熱可塑性樹脂シート状の上に強化繊維マットを形成してもよい。実施形態 2 では強化繊維マットを先に形成している。

[0065] 実施形態 2 における強化繊維マットの形成工程は、実施形態 1 で説明した複合組成物の製造方法において、樹脂パウダーを吐出しないようにしたものである。つまり、強化繊維マット 1 0 3 は、供給されたストランドを切断ユニットで所定長さに切断し、切断された切断繊維を利用して吐出ノズル 1 0 7 から支持体であるコンベア 1 0 9 上に切断繊維束が吐出されることで製造される。なお、コンベア 1 0 9 は、MD 方向（図 2 の右手方向）に移動している。

[0066] 複合組成物形成工程は、例えば、スクリー押出機 1 1 1 と T 型ダイス 1

13とを利用して行われる。押出機111は、ポッパー115から供給された粉碎材117や樹脂ペレットを加熱シリンダ119で溶融して、スクリー本体121が回転して、溶融した熱可塑性樹脂（以下、「溶融樹脂」ともいう。非晶性樹脂の場合は軟化した樹脂である。以下、[実施形態2]において同じ。）を加熱シリンダ119のノズル123からT型ダイス113へと押し出す。

[0067] T型ダイス113は、内部にT字形状の通路を有する型であり、樹脂シート105を、T字の縦部分における横部分と反対側の端部（図2では上端である。）113aから受け入れ、T字の横部分（図2では下端である。）113bから図2の紙面に直交する方向に延びる直線状に吐出される。

[0068] 樹脂シート105は、所定方向であるMD方向に移動しているコンベア109上の強化繊維マット103上に流下される。これにより、コンベア109の移動方向（図2では右方向である。）に熱可塑性樹脂シート105が強化繊維マット103上に形成されるとともに複合組成物101が形成される。なお、熱可塑性樹脂シート105は、コンベア109上を移送されることで、徐々に降温する。

[0069] 上述のようにして製造された複合組成物101は、図2に示す嵩密度を高める装置131に供給される。これにより、嵩密度を高められたシート状の繊維強化プラスチック133が得られる。

[0070] 嵩密度を高める装置131は、コンベア109の表裏に配された一対のローラ135、137により構成されている。なお、コンベア109の裏側のローラ137は、コンベア109を下方から支持する支持ローラの機能も有し、例えば支持板等により代用することもできる。

[0071] ローラ135、137は加熱手段を備え、ローラ135、137の温度は、複合組成物101の温度が予熱温度になるように設定されている。一対のローラ135、137間の複合組成物101の通過が、嵩密度を高める工程であり、実施形態1の予熱ゾーンZ1に相当する。また、複合組成物101の通過後が、冷却工程であり、実施形態1の冷却ゾーンZ3に相当する。実

施形態 2 の場合、実施形態 1 でいう加熱ゾーン Z 2 は存在しない。

[0072] 複合組成物 101 は、一對のローラ 135, 137 間をコンベア 109 と共に通過する。一對のローラ 135, 137 の間隔は、コンベア 109 の厚みと複合組成物 101 の厚みの和より小さく設定されている。これにより、複合組成物 101 は圧縮負荷を受け、嵩密度を高められる。一對のローラ 135, 137 に供給される直前の複合組成物 101 は、熱可塑性樹脂シート 105 の重みよりある程度嵩密度を高められている。

[0073] 一對のローラ 135, 137 においてコンベア 109 の厚みを差し引いた間隔は、複合組成物 101 中の間隙がなくなった状態の複合組成物の厚みに対して、1.1 倍以上が好ましい。これは、ローラ 135, 137 のコンベア 109 の厚みを除いた間隔が 1.1 倍以上であれば、強化繊維マット 103 の間隙が大きくなり、強化繊維マット 103 内で樹脂の行き場がなくなつて強化繊維マット 103 の外部へと流出する懸念が減少するからである。

実施例

[0074] (樹脂流出量の評価)

嵩密度工程における、熱可塑性樹脂の流出量は以下のように評価した。

[0075] A: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の流出量が 10% 未満であった。

[0076] B: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の流出量が 10% 以上 20% 未満であった。

[0077] C: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の流出量が 20% 以上 25% 未満であった。

[0078] D: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の流出量が 25% 以上 30% 以下であった。

[0079] E: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の流出量が 30% 超えであった。

[0080] 流出量は、炭素繊維マットから外側に熱可塑性樹脂が出たものを測定した。熱可塑性樹脂が広がると同時に、強化繊維マットが広がることによって、強化繊維マットから熱可塑性樹脂が流出しなかった場合は、流出しなかったものとした。

(強化繊維の重量割合)

複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合 ($W_f\%$)、繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合 ($W_f'\%$) は、それぞれの測定対象物の重量 W_0 を測定した後、空气中で $500^\circ\text{C} \times 1$ 時間加熱し、樹脂成分を燃焼除去して残った炭素繊維の重量 W_1 (g) を測定し、下記式 (5) を用いて、繊維重量分率 (W_f) を求める。

[0081] なお、繊維強化プラスチックの W_f' を測定する場合、熱可塑性樹脂の流出有無を無視して、全幅方向 (TD 方向) 全てを対象サンプルとし、 W_f' を求めた。

[0082] $W_f (W_f') = (\text{炭素繊維の重量 } W_1 / \text{熱可塑性樹脂層の重量 } W_0) \times 100 \dots \text{式 (5)}$

(α の値)

各実施例、比較例では、複合組成物の厚みを調整し、嵩密度の異なる種々の複合組成物を準備した。従い、各実施例、比較例の α の値は、複合組成物の厚みにより調節した。

(実施例 1)

強化繊維である炭素繊維として、平均繊維長 20 mm にカットした東邦テナックス社製の炭素繊維 “テナックス” (登録商標) STS40-24KS (平均繊維径 $7 \mu\text{m}$ 、単糸数 24000 本) を切断繊維として使用し、樹脂として、ユニチカ社製のナイロン 6 樹脂 A1030 (融点 230°C の結晶性樹脂) を用いて、WO2012/105080 パンフレットに記載された方法に基づき、ランダムに炭素繊維が配向した複合組成物を得た。

[0083] 得られた複合組成物の切断繊維束等の繊維長は 20 mm、切断繊維束等のうち、平均繊維数 (N) が式 (2) で定義される切断繊維束の割合は、85 vol% (残りが単糸等である。) であった。また、複合組成物の厚みは 100 mm であり、単位面積当たりの重量は、 3600 g/m^2 (0.36 g/cm^2) であった。複合組成物中の強化繊維の体積割合は 35 vol%、重量割合は 46 wt% であった (残りが熱可塑性樹脂である)。作製した複合組

成物に対して、嵩密度を高める工程、加熱工程、冷却工程を行う。

[0084] 図3(a)は、複合組成物から繊維強化プラスチックを製造する工程を説明する図であり、図4は、図3(a)の製造工程中の嵩密度化前後の複合組成物の嵩密度化工程における厚みを示す図である。図3(b)は、製造装置内での温度分布を示す。

[0085] 複合組成物は、図3(a)に示すように、製造装置53に供給される。製造装置53は、上述したように、温度分布が異なる3つの領域(ゾーンZ1～Z3)を有している。上下に配されている副ローラ71, 73の間隔は、図3(a)に示す、繊維強化プラスチック51の厚みに略対応している。なお、図4における「距離X」は嵩密度を高める工程が開始した位置を基準にした下流側へ移った距離である(図3(a)参照)。

[0086] 予熱ゾーンZ1では、複合組成物の温度を120度～180度に加熱し、100mmの厚みの複合組成物が、3mmの厚みまで嵩密度を高められる。このとき、熱可塑性樹脂の温度は熱可塑性樹脂の融点(230度)よりも30度以上低い温度であった。

[0087] 加熱ゾーンZ2では、180度～340度に加熱する。そして、加熱ゾーンZ2の上流側に配された上下の副ローラ71d, 73cにより(図1参照)、3mmの厚みを2.6mmにまで薄くされる。このとき、嵩密度化された複合組成物の温度が融点より高い状態で薄肉化されるが、薄くされる厚みが0.4mmであり、予熱ゾーンZ1で嵩密度が高められた割合(100mmから3mmへと97mm薄くする。)よりも少ない。

[0088] 最初の予熱ゾーンZ1で嵩密度を高められるため、加熱ゾーンZ2での熱可塑性樹脂の流出が少なく、嵩密度を高められる前の厚み100mmの複合組成物を基準にして、熱可塑性樹脂流出を20%未満に抑えることができた。

[0089] また、加熱ゾーンZ2では、熔融温度に対して50度以上も高い温度で嵩密度化された複合組成物が加熱され、上下両側からベルト63, 65により挟持(間隔は一定である。)されているため、熔融した樹脂が切断繊維束等

に浸透する。

[0090] 冷却ゾーンZ3では、330度から100度に降温させ、熔融状態にあった熱可塑性樹脂を固化させる。これにより、厚み100mmの複合組成物から、厚み、2.6mmのシート状の繊維強化プラスチック51が得られる。結果を表1に示す。

[0091] なお前述の通り、繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合 (Wf') は、樹脂の流出に云々に関わらず、作成された繊維強化プラスチック全体で測定しているため、複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合 (Wf) と同じ46%となった。

(実施例2)

複合組成物の単位面積当たりの重量は、 3600 g/m^2 (0.36 g/cm^2) のまま、得られた複合組成物に含まれる炭素繊維の平均繊維数 (N) に関して、式(2)で定義される切断繊維束の割合を、95Vol% (残りが単糸等である。)へ増加することで、複合組成物の厚みを50mmとした (厚みを薄くした) こと以外は実施例1と同様にしてシート状の繊維強化プラスチックを作成した。結果を表1に示す。

(実施例3)

熱可塑性樹脂として、ポリカーボネート樹脂 (帝人株式会社製ポリカーボネート: L-1225WX、ガラス転移温度150℃) を用い、予熱ゾーンZ1の温度を150~180℃、加熱ゾーンZ2の温度を180~220℃、冷却ゾーンZ3の温度を220~100℃としたこと以外は、実施例1と同様に繊維強化プラスチックを作成した。結果を表1に示す。

(実施例4)

複合組成物の単位面積当たりの重量は、 3600 g/m^2 (0.36 g/cm^2) のまま、得られた複合組成物に含まれる炭素繊維の平均繊維数 (N) に関して、式(2)で定義される切断繊維束の割合を、65Vol% (残りが単糸等である。)へ減少することで、複合組成物の厚みを130mmとした 以外は実施例1と同様に繊維強化プラスチックを作成した。結果を表1に示

す。

(実施例 5)

実施例 1 に記載の厚さ 100 mm の複合組成物を、厚み 2.8 mm になるまで予め室温で潰した後、予熱ゾーン Z1 を通すこと以外は実施例 1 と同様に繊維強化プラスチックを作成した。結果を表 1 に示す。

(実施例 6)

実施例 1 に記載の複合組成物を、厚み 5 mm になるまで予め室温で潰した後、予熱ゾーン Z1 を通すこと以外は実施例 1 と同様に繊維強化プラスチックを作成した。結果を表 3 に示す。

(実施例 7)

実施例 1 に記載の複合組成物を、厚み 10 mm になるまで予め室温で潰した後、予熱ゾーン Z1 を通すこと以外は実施例 1 と同様に繊維強化プラスチックを作成した。結果を表 3 に示す。

(実施例 8)

炭素繊維（東邦テナックス（株）製、テナックス（登録商標）STS40-24KS（繊維径 7 μ m、引張強度 4000 MPa）の連続繊維からなる一方向材とし、炭素繊維 100 体積部に対して樹脂 100 体積部となるように、MXD ナイロン三菱ガス化学（株）製レニー 6007（登録商標）のフィルムを乗せ、260℃の加熱ローラにて貼り合わせ、厚み 1.0 mm、Vf 50%（Wf 61%）の一方向材の複合組成物を得た。この一方向材の複合組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてシート状の繊維強化プラスチックを作成した。樹脂流出量は抑制できたものの、 β の値が 0.90 と、実施例 1 よりも小さい値となった。結果を表 3 に示す。

(実施例 9)

加熱ゾーン Z2 で薄肉化して、繊維強化プラスチックの厚みを 2.5 mm にまで薄くしたこと以外は、実施例 1 と同様にして繊維強化プラスチックを作成した。繊維強化プラスチックの β の値は 1.00 となったが、樹脂流出量の評価が C となった。

(実施例 10)

用いた樹脂をポリブチレンテレフタレート（ポリプラスチック株式会社製、ジュラネックス700FP）としたこと以外は、実施例1と同様にして繊維強化プラスチックを得た。結果を表3に示す。

(比較例1)

予熱ゾーンZ1の温度条件を280～300℃、加熱ゾーンZ2の温度を300～340℃としたこと以外は実施例1と同様に繊維強化プラスチックを作成した。結果を表1に示す。

[その他]

1. 嵩密度を高める工程

(1) 嵩密度を高める割合

実施例1では、厚み100mmの複合組成物が厚み3mmに圧縮されることにより嵩密度が高められている。しかしながら、当該実施例は本実施形態の1例であり、これに限定するものではない。

[0092] 例えば、厚み100mmの複合組成物を、予熱温度の条件下で、3mmより大きい厚み、例えば5mmや10mmにしてもよい。

[0093] また、複合組成物の厚みも100mmに限定するものではなく、強化繊維量や熱可塑性樹脂量を増減させて、100mm未満の厚みや100mm超の厚みにしてもよい。

[0094] 嵩密度を高める目安としては、切断された強化繊維をランダムに配した複合組成物の場合、工程前の厚みに対して、好ましくは60%以下2.5%以上の範囲である。密度について言えば、工程前の密度に対して、好ましくは1.6倍以上40倍以下の範囲である。

以下、下限について説明する。

[0095] 実施例1における複合組成物は、嵩密度を高める工程において、厚みが3mmにされている。この嵩密度を高める工程において、さらに複合組成物を圧縮して厚みを2.5mm以下にしようとする、樹脂の流出が多くなり、樹脂流出量が嵩密度を高める前の複合組成物に対して20%以上になってし

まう。

[0096] なお、熱可塑性樹脂の流出量が30%超になると、製造される繊維強化プラスチックの繊維体積含有率のばらつきが大きくなったり、流出量が増加するだけで高密度化できなかつたりする。

[0097] 多数の切断繊維束等がランダムに堆積されてなる複合組成物が圧縮されると、切断繊維束等の間に存在していた間隙が小さくなると共に熱可塑性樹脂により前記間隙が充填され、やがて、間隙が埋まると、熱可塑性樹脂は外部へと流動する。このような観点から、複合組成物に含まれる間隙が、複合組成物に対して6vol%以上存在していれば、熱可塑性樹脂の流出が抑制されと考えられる。

(2) 樹脂の形態

複合組成物中の熱可塑性樹脂がパウダー状であって平均粒径が900 μ m以下の場合、圧縮されると、複合組成物中の切断繊維束等の堆積によって生じた間隙中へと進入する。このとき、樹脂パウダーは、軟化して変形可能な状態でなくても、粒径が小さければ間隙へと進入する。

[0098] 嵩密度が高められ、間隙が樹脂パウダーにより埋まると、樹脂パウダーは間隙に進入できない。このため、さらに嵩密度を高めようとする、樹脂パウダーが複合組成物から流出することとなる。

[0099] 従って、樹脂パウダーの大きさ、樹脂パウダーの形状、切断繊維束等の厚み等によって異なるが、複合組成物中の間隙が樹脂パウダーで充填されるまでを嵩密度を高める工程とすると、樹脂パウダーの外部への流出を抑制できる。

[0100] なお、複合組成物の温度が上昇して、樹脂パウダーが軟化すると樹脂が変形可能な状態となるため、樹脂パウダーが進入できないような間隙にも変形して進入できる。このため、変形可能でない樹脂パウダーの状態に比べて、樹脂パウダーの流出なしに嵩密度を高めることができる。

2. 加熱工程

(1) 加熱工程の有無

実施例では、嵩密度を高める工程の後に、複合組成物を「加熱温度」の範囲に加熱している。これにより、熔融した樹脂（非晶性樹脂の場合は軟化した樹脂）が強化繊維間に入り、良好な繊維強化プラスチックが得られる。

[0101] 複合組成物から繊維強化プラスチックを得る製造方法は、嵩密度を高める工程の後に、加熱工程を行ってもよいし、行わなくてもよい。例えば、繊維強化プラスチックを所定形状に圧縮成形する場合、圧縮成形の工程で加熱と加圧をすることにより、熔融した樹脂（非晶性樹脂の場合は軟化した樹脂）が強化繊維間に浸入でき、加熱工程と同様の効果が得られる。

（２）工程中での圧縮

実施例１では、嵩密度を高める工程において１００mmの厚みの複合組成物を３mmまで薄肉化し、加熱工程でさらに２．６mmの厚みまで薄くしている。しかしながら、加熱工程では、嵩密度を高める工程のように厚みを１００mmから３mmに９７mmも薄くしておらず、０．４mmだけ薄くしているだけである。このため、熔融した熱可塑性樹脂の流出も少なくできる。

[0102] 実施例１の加熱工程では、熱可塑性樹脂が熔融し、複合組成物中に間隙が残存している。このため、熔融した樹脂が繊維に沿って間隙の内部へと移動することができるため、熔融した樹脂の外部への流出が抑制される。

３．冷却工程

実施例では、加熱工程の後に、複合組成物の温度を下げる冷却工程を行っている。これにより、繊維強化プラスチックの生産性を向上させることができる。しかしながら、複合組成物から繊維強化プラスチックを得る製造方法は、加熱工程の後に、冷却工程を行ってもよいし、行わなくてもよい。また、複合組成物から繊維強化プラスチックを得る製造方法は、嵩密度を高める工程後に、冷却工程を行ってもよいし、行わなくてもよい。例えば、実施例１のようなダブルベルトプレスの場合、上下の無端ベルトから送出されると、繊維強化プラスチックの周辺には、繊維強化プラスチックの温度よりも低い空気が存在し、この空気によって繊維強化プラスチックが冷却されるからである。

[0103] [表1]

複合組成物	強化繊維 熱可塑性樹脂 融点 ガラス転移点 厚み mm Wf: 複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合 % 炭素繊維密度 (g/cm ³) Wm: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の重量割合 % 樹脂密度 (g/cm ³) 熱可塑性樹脂の密度 × Wm + 強化繊維の密度 × Wf (g/cm ³) 単位面積当たりの重量 (g/cm ²) α の値	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
		炭素繊維 ポリアミド6 225℃ 48℃ 100 46% 1.79 54% 1.14 1.44 0.36 0.025	炭素繊維 ポリアミド6 225℃ 48℃ 50 46% 1.79 54% 1.14 1.44 0.36 0.050	炭素繊維 ポリカーボネート - 150℃ 100 46% 1.79 54% 1.20 1.47 0.36 0.024	炭素繊維 ポリアミド6 225℃ 48℃ 130 46% 1.79 54% 1.14 1.44 0.36 0.019	炭素繊維 ポリアミド6 225℃ 48℃ 2.8 46% 1.79 54% 1.14 1.44 0.36 0.89	炭素繊維 ポリアミド6 225℃ 48℃ 100 46% 1.79 54% 1.14 1.44 0.36 0.025
樹脂流出量	Z1 (°C)	120~180	120~180	150~180	120~180	120~180	280~300
	Z2 (°C)	180~340	180~340	180~220	180~340	180~340	300~340
	Z3 (°C)	330~100	340~100	220~100	340~100	340~100	330~100
	厚み mm	B	A	B	C	D	E
	Wf: 繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合 % Wm: 繊維強化プラスチックに含まれる熱可塑性樹脂の重量割合 % β の値	2.6 46% 54% 0.96	2.6 46% 54% 0.96	2.6 46% 54% 0.94	2.6 46% 54% 0.96	2.6 46% 54% 0.96	2.6 46% 54% 0.96

[0104]

[表2]

製造装置中の嵩密度化前後の複合組成物の温度分布を示す。

機能		予熱ゾーンZ1	加熱ゾーンZ2	冷却ゾーンZ3
材料温度	結晶性	融点-30℃以下	融点以上	融点-50℃以下
	非結晶性	ガラス転移温度+100℃以下	ガラス転移温度 または 予熱ゾーンZ1の温度 のいずれか高い方の温度以上	ガラス転移温度-30℃以下

[表3]

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
複合組成物	強化繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維 (連続繊維)	炭素繊維	炭素繊維
	熱可塑性樹脂	ポリアミド6	ポリアミド6	ポリアミド6	ポリアミド6	ポリブチレン テレフタレート
	融点	225℃	225℃	225℃	225℃	223℃
	ガラス転移点	48℃	48℃	48℃	48℃	35℃
	厚み mm	5	10	1	100	100
	Wf: 複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合 %	46%	46%	62%	46%	46%
	炭素繊維密度 (g/cm ³)	1.79	1.79	1.79	1.79	1.79
	Wm: 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の重量割合 %	54%	54%	38%	54%	54%
	樹脂密度 (g/cm ³)	1.14	1.14	1.14	1.14	1.31
	熱可塑性樹脂の密度 × Wm + 強化繊維の密度 × Wf (g/cm ³)	1.44	1.44	1.54	1.44	1.53
樹脂流出量	単位面積当たりの重量 (g/cm ²)	0.36	0.36	0.13	0.36	0.36
	α の値	0.50	0.250	0.810	0.025	0.024
	Z1 (°C)	120~180	120~180	120~180	120~180	120~180
	Z2 (°C)	180~340	180~340	180~340	180~340	180~340
繊維強化 プラスチック	Z3 (°C)	330~100	330~100	330~100	330~100	330~100
	樹脂流出量	C	C	A	C	B
	厚み mm	2.6	2.6	0.9	2.5	2.6
	Wf: 繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合 %	46%	46%	62%	46%	46%
	Wm': 繊維強化プラスチックに含まれる熱可塑性樹脂の重量割合 %	54%	54%	38%	54%	54%
	β の値	0.96	0.96	0.90	1.00	0.90

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の製造方法により得られた繊維強化プラスチックは、優れた連続生産性を有しており、例えば、自動車の構造部品等の用途に用いることが可能であり、車体の軽量化などを確実なものとする。

符号の説明

- [0107] 1. 複合組成物
7. 切断繊維束
13. 切断ユニット
51. 繊維強化プラスチック
53. 繊維強化プラスチックの製造装置
- 55, 57, 59, 61. 一組の主ローラ
63. 上無端ベルト
65. 下無端ベルト
71. 下副ローラ
73. 上副ローラ
- 71a～71i. 下副ローラ
- 73a～73g. 上副ローラ
75. 結晶性樹脂の場合は融点、非晶性樹脂の場合はガラス転移温度
- Z0. 予熱ゾーン前
- Z1. 予熱ゾーン
- Z2. 加熱ゾーン
- Z3. 冷却ゾーン
101. 複合組成物
103. 強化繊維マット
105. 熱可塑性樹脂シート
107. 吐出ノズル
109. コンベア
111. スクリュー押出機
113. T型ダイス

1 1 3 a. T字の縦部分における横部分と反対側の端部（図 2 では上端である。）

1 1 3 b. T字の横部分（図 2 では下端である。）

1 1 5. ポッパー

1 1 7. 粉砕材

1 1 9. 加熱シリンダ

1 2 1. スクリュー本体

1 2 3. ノズル

1 3 1. 嵩密度を高める装置

1 3 3. 繊維強化プラスチック

1 3 5、1 3 7. 一对のローラ

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂と強化繊維とを含む複合組成物からシート状の繊維強化プラスチックを製造する製造方法において、
前記熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点より30度低い温度以下で、前記熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度より100度高い温度以下で、前記複合組成物の嵩密度を高める
繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項2] 前記嵩密度を高める工程は、嵩密度を高める前の複合組成物に対して、前記熱可塑性樹脂が20%以上流出する前に終わらせる
請求項1に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項3] 前記嵩密度を高められた複合組成物を、
熱可塑性樹脂が結晶性の場合は融点以上に、熱可塑性樹脂が非結晶性の場合はガラス転移温度または嵩密度を高めたときの温度のいずれか高い方の温度以上に加熱する、
請求項1又は2に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項4] 前記加熱は、前記嵩密度が高められた状態を維持しながら行う、請求項3に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項5] 前記強化繊維は、切断された不連続繊維である請求項1～4いずれかに記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項6] 前記強化繊維は、切断されて2次元方向にランダムに配されている繊維を含む請求項1～4の何れか1項に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項7] 前記強化繊維は、一方向連続繊維である請求項1～4の何れか1項に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項8] 前記嵩密度を高める工程は、移動する前記複合組成物に対して行う請求項1～7の何れか1項に記載の繊維強化プラスチックの製造方法。
- [請求項9] 複合組成物の厚みが、下記式（ $\times$ ）を満たす、請求項1～8いずれ

かに記載の繊維強化プラスチックの製造方法。

$\alpha = \text{複合組成物の単位面積当たりの重量} \div \{ (\text{熱可塑性樹脂の密度} \times W_m + \text{強化繊維の密度} \times W_f) \times \text{複合組成物の厚み} \}$ 式 (X)

W_m : 複合組成物に含まれる熱可塑性樹脂の重量割合

W_f : 複合組成物に含まれる強化繊維の重量割合

α : 0.020 ~ 0.82

[請求項10]

請求項1～9いずれかに記載の繊維強化プラスチックの厚みが、下記式 (y) を満たす、繊維強化プラスチックの製造方法。

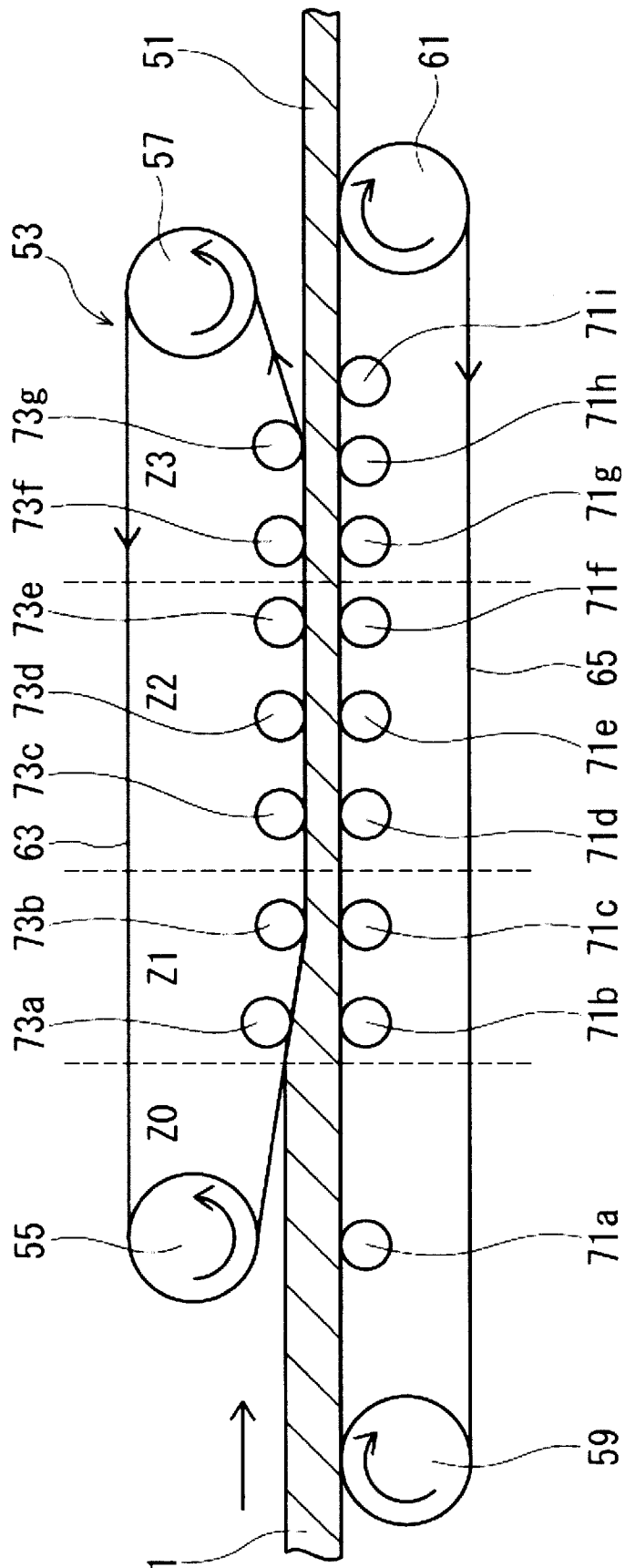
$\beta = \text{複合組成物の単位面積当たりの重量} \div \{ (\text{熱可塑性樹脂の密度} \times W_m' + \text{強化繊維の密度} \times W_f') \times \text{繊維強化プラスチックの厚み} \}$ 式 (y)

W_m' : 繊維強化プラスチックに含まれる熱可塑性樹脂の重量割合

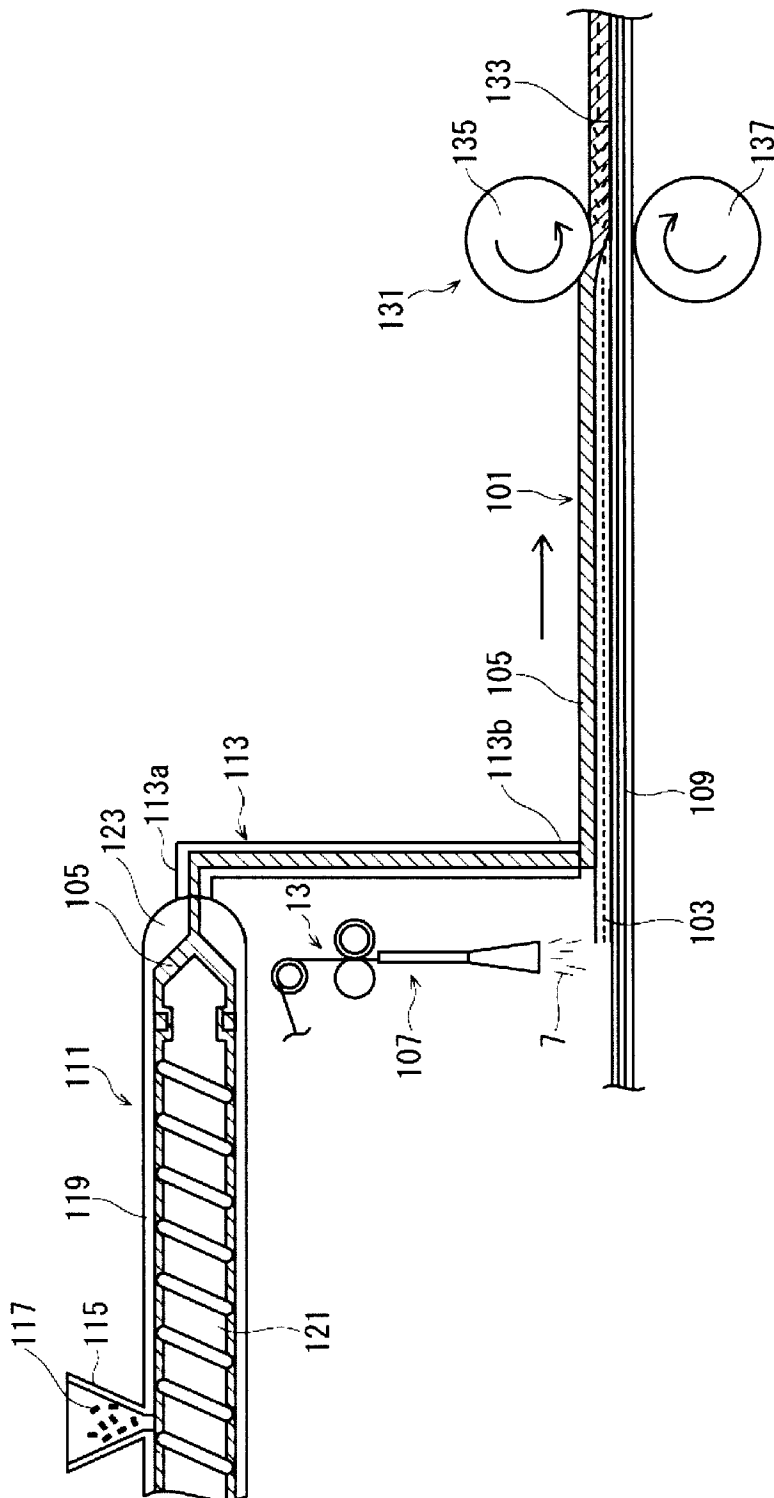
W_f' : 繊維強化プラスチックに含まれる強化繊維の重量割合

β : 0.82 以上

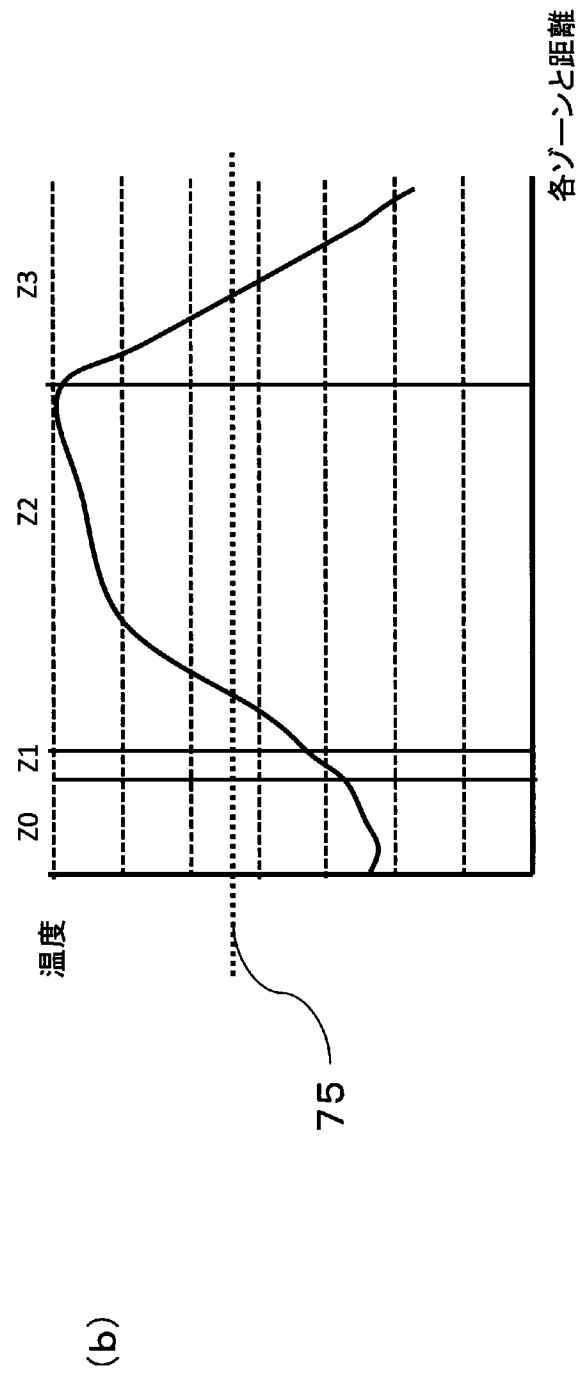
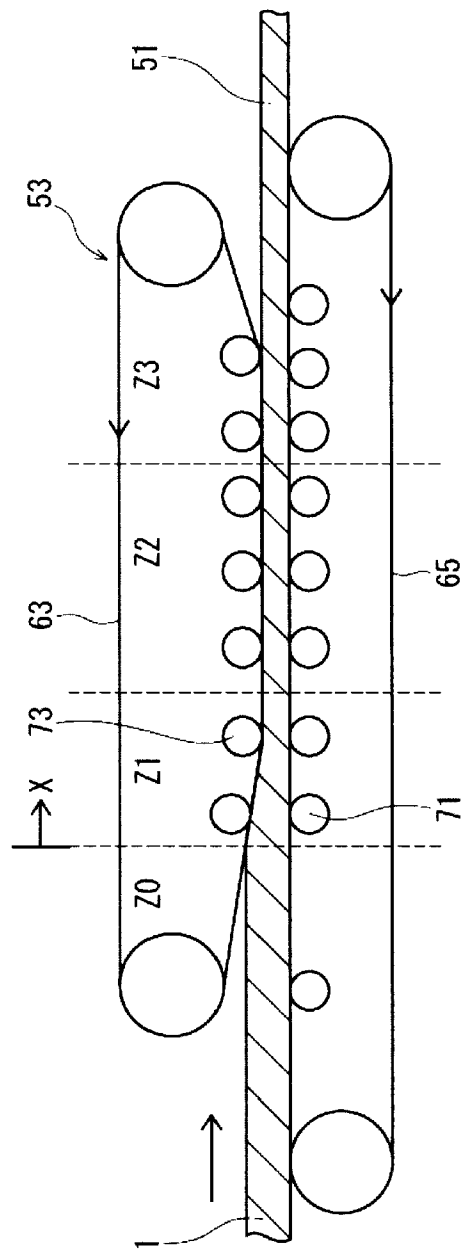
[図1]



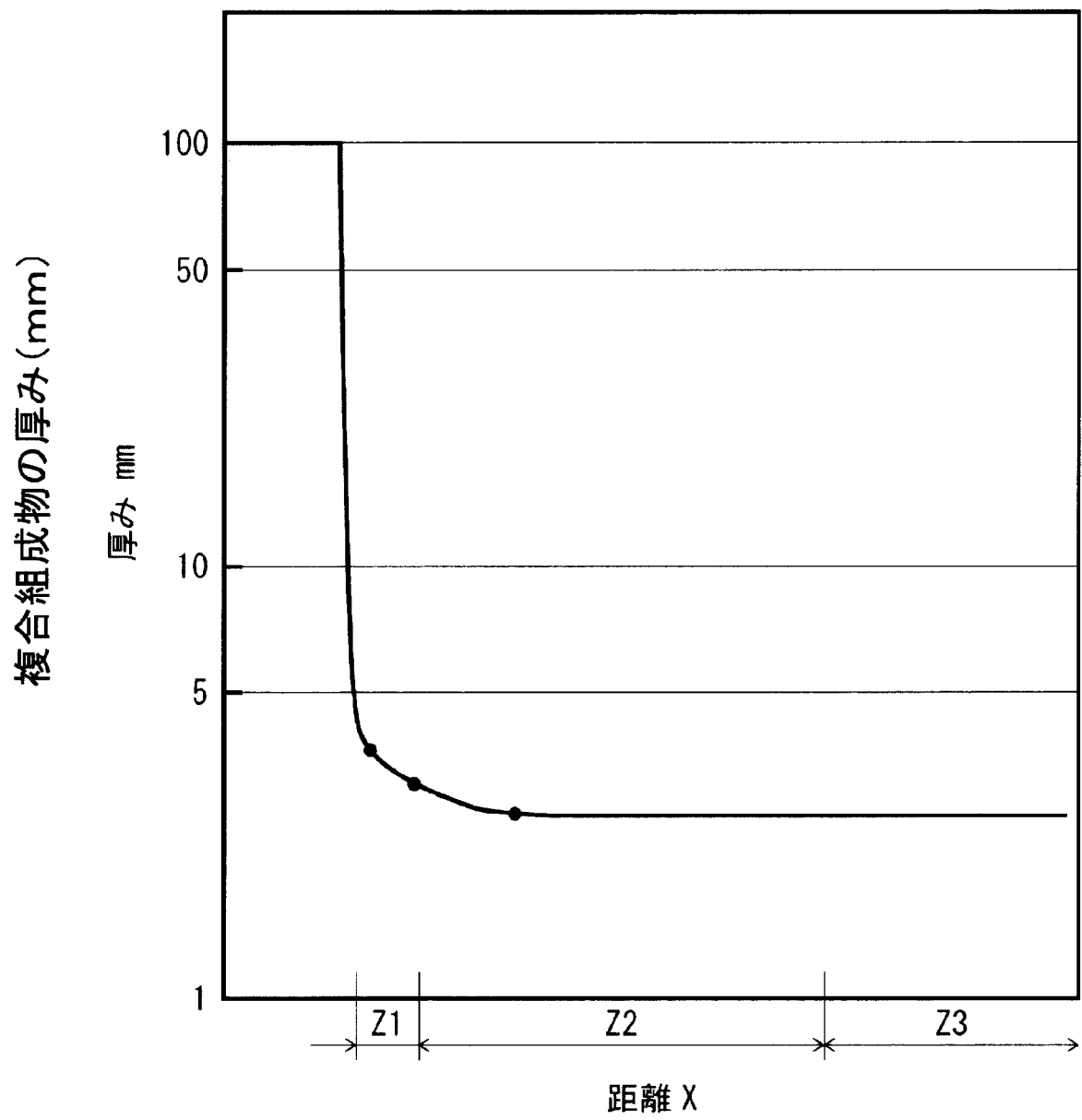
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C43/58(2006.01)i, B29C43/22(2006.01)i, B29K101/12(2006.01)n,
B29K105/06(2006.01)n, B29L7/00(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)

B29C43/00-B29C43/58, B29K101/12, B29K105/06, B29L7/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 10-296865 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 November 1998 (10.11.1998), fig. 1; paragraphs [0004] to [0050] (Family: none)	1-2, 5-10 3-4
X A	JP 2000-141523 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 May 2000 (23.05.2000), fig. 1 to 4; paragraphs [0006] to [0086] (Family: none)	1-2, 5-10 3-4
X A	JP 4-275127 A (Takiron Co., Ltd.), 30 September 1992 (30.09.1992), fig. 1 to 2; paragraphs [0010] to [0037] (Family: none)	1-2, 5-10 3-4

☒ 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
27 July 2015 (27.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

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/JP2015/066900

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-329593 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 02 December 2005 (02.12.2005), fig. 1 to 6; paragraphs [0008] to [0040] (Family: none)	1-2, 5-10 3-4
X A	JP 8-267484 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), fig. 1; paragraphs [0007] to [0040] (Family: none)	1-2, 5-10 3-4
A	JP 2012-050567 A (Uni-Charm Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), fig. 2 to 4; paragraphs [0008] to [0062] & US 2013/0220541 A1 & WO 2012/029573 A1 & EP 2612633 A1 & TW 201219228 A & CN 103079509 A	1-10
A	JP 5-245866 A (Nippon Steel Corp.), 24 September 1993 (24.09.1993), fig. 1 to 2; paragraphs [0013] to [0043] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C43/58(2006.01)i, B29C43/22(2006.01)i, B29K101/12(2006.01)n, B29K105/06(2006.01)n, B29L7/00(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（I P C））

Int.Cl. B29C43/00- B29C43/58, B29K101/12, B29K105/06, B29L7/00

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 A	JP 10-296865 A（積水化学工業株式会社）1998.11.10, 図1, [0004] - [0050]（ファミリーなし）	1-2, 5-10 3-4
X A	JP 2000-141523 A（積水化学工業株式会社）2000.05.23, 図1-4, [0006] - [0086]（ファミリーなし）	1-2, 5-10 3-4
X A	JP 4-275127 A（タキロン株式会社）1992.09.30, 図1-2, [0010] - [0037]（ファミリーなし）	1-2, 5-10 3-4

☒ 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

2 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

越本 秀幸

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4 R

4 0 3 6

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 A	JP 2005-329593 A (富士重工業株式会社) 2005. 12. 02, 図 1 - 6, [0 0 8] - [0 0 4 0] (ファミリーなし)	1-2, 5-10 3-4
X A	JP 8-267484 A (積水化学工業株式会社) 1996. 10. 15, 図 1, [0 0 7] - [0 0 4 0] (ファミリーなし)	1-2, 5-10 3-4
A	JP 2012-050567 A (ユニ・チャーム株式会社) 2012. 03. 15, 図 2 - 4, [0 0 0 8] - [0 0 6 2] & US 2013/0220541 A1 & W0 2012/029573 A1 & EP 2612633 A1 & TW 201219228 A & CN 103079509 A	1-10
A	JP 5-245866 A (新日本製鐵株式会社) 1993. 09. 24, 図 1 - 2, [0 0 1 3] - [0 0 4 3] (ファミリーなし)	1-10