

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6587034号
(P6587034)

(45) 発行日 令和1年10月9日 (2019. 10. 9)

(24) 登録日 令和1年9月20日 (2019. 9. 20)

(51) Int. Cl. F 1
B 2 9 B 15/08 (2006.01) B 2 9 B 15/08

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2018-526961 (P2018-526961)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成30年4月25日 (2018. 4. 25)		三菱ケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/016779		東京都千代田区丸の内1-1-1
(87) 国際公開番号	W02018/199154	(74) 代理人	100165179
(87) 国際公開日	平成30年11月1日 (2018. 11. 1)		弁理士 田▲崎▼ 聡
審査請求日	平成30年5月24日 (2018. 5. 24)	(74) 代理人	100152146
(31) 優先権主張番号	特願2017-85860 (P2017-85860)		弁理士 伏見 俊介
(32) 優先日	平成29年4月25日 (2017. 4. 25)	(74) 代理人	100140774
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 大浪 一徳
		(72) 発明者	小並 諭吉
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三 菱ケミカル株式会社内
		審査官	岩田 行剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化樹脂成形材料及びその製造方法、並びに繊維強化樹脂成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

目付が 200 g/m^2 以上 $3,000 \text{ g/m}^2$ 以下の強化繊維シートに樹脂組成物が 25 体積%以上 55 体積%以下含浸された繊維強化樹脂成形材料であって、
繊維強化樹脂成形材料に含まれる樹脂組成物の総量を 100 質量%としたとき、
繊維強化樹脂成形材料の厚さ方向の第1面から 10 質量%の樹脂組成物が占める位置までの厚さを $d_1 (\mu\text{m})$ とし、

第1面と反対側の第2面から 10 質量%の樹脂組成物が占める位置までの厚さを $d_2 (\mu\text{m})$ としたとき、

d_1 と d_2 の差の絶対値 ($|d_1 - d_2|$) が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、

前記強化繊維シートが、ノンクリンプファブリックからなる、繊維強化樹脂成形材料。

10

【請求項 2】

目付が 200 g/m^2 以上 $3,000 \text{ g/m}^2$ 以下の強化繊維シートに樹脂組成物が 25 体積%以上 55 体積%以下含浸された繊維強化樹脂成形材料であって、
繊維強化樹脂成形材料に含まれる樹脂組成物の総量を 100 質量%としたとき、
繊維強化樹脂成形材料の厚さ方向の第1面から 10 質量%の樹脂組成物が占める位置までの厚さを $d_1 (\mu\text{m})$ とし、

第1面と反対側の第2面から 10 質量%の樹脂組成物が占める位置までの厚さを $d_2 (\mu\text{m})$ としたとき、

d_1 と d_2 の差の絶対値 ($|d_1 - d_2|$) が $50 \mu\text{m}$ 以下であり、

20

前記樹脂組成物が、ビニルエステル樹脂を含有する、繊維強化樹脂成形材料。

【請求項 3】

前記強化繊維シートが、複数本の連続繊維が一方向に引き揃えられた一方向シート、連続繊維が製織された織物、及び連続繊維を含むノンクランプファブリックからなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる、請求項 2 に記載の繊維強化樹脂成形材料。

【請求項 4】

前記強化繊維シートがノンクランプファブリックである、請求項 3 に記載の繊維強化樹脂成形材料。

【請求項 5】

前記強化繊維シートの目付に対する、前記 d 1 と d 2 の和の比率である R が 0 . 2 以上 0 . 5 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂成形材料。 10

【請求項 6】

前記 d 1 又は d 2 の少なくとも一方が 5 μ m 以上 750 μ m 以下の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂成形材料。

【請求項 7】

前記強化繊維シートの目付が 400 g / m² 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂成形材料。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の繊維強化樹脂成形材料を成形してなる繊維強化樹脂成形品。 20

【請求項 9】

連続繊維を含むノンクランプファブリックからなる強化繊維シートに、

初期粘度が 1 Pa · s 以下であり、25 で 7 日間静置した後の粘度が 5 , 000 Pa · s 以上 150 , 000 Pa · s 以下である樹脂組成物を含浸させる、繊維強化樹脂成形材料の製造方法。

【請求項 10】

複数本の連続繊維が一方向に引き揃えられた一方向シート、連続繊維が製織された織物、及び連続繊維を含むノンクランプファブリックからなる群から選ばれる少なくとも 1 種からなる強化繊維シートに、

初期粘度が 1 Pa · s 以下であり、25 で 7 日間静置した後の粘度が 5 , 000 Pa · s 以上 150 , 000 Pa · s 以下であり、ビニルエステル樹脂を含有する樹脂組成物を含浸させる、繊維強化樹脂成形材料の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化樹脂成形材料及びその製造方法、並びに繊維強化樹脂成形品に関する。

本願は、2017 年 4 月 25 日に、日本出願された特願 2017 - 085860 号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

航空機、車両、船舶、建造物等の構造材料、ゴルフシャフト、釣竿、テニスラケット等のスポーツ用具等においては、軽量で高強度であるため、繊維強化樹脂成形品が広く用いられている。

【0003】

繊維強化樹脂成形品の製造に用いる繊維強化樹脂成形材料としては、強化繊維からなる連続繊維（長繊維）で形成された強化繊維シートに樹脂組成物が含浸されたプリプレグが広く用いられている。例えば、複数枚のプリプレグを成形型内に積層した後、前記成形型により加熱、加圧することにより繊維強化樹脂成形品が得られる。プリプレグにおける樹脂組成物としては、多くの場合、熱硬化性樹脂組成物が用いられ、機械特性が良好である 50

点から、エポキシ樹脂組成物がよく用いられる（特許文献１、２）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０１２－１６７２２９号公報

【特許文献２】特開２０１５－２０９５４９号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

引用文献１、２のような従来のプリプレグを用いた繊維強化樹脂成形品よりも軽量で、より高強度な繊維強化樹脂成形品を得ることができれば、様々な分野において有用である。また、従来のプリプレグを用いる場合、特に肉厚な繊維強化樹脂成形品を製造する際に、プリプレグの積層枚数が多くなりやすく、また積層するプリプレグがずれた場合に積層し直す作業が困難であり、製造が煩雑である。

【０００６】

本発明は、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を簡便に得ることができる繊維強化樹脂成形材料、及び前記繊維強化樹脂成形材料の製造方法、並びに前記繊維強化樹脂成形材料を用いた繊維強化樹脂成形品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】

【０００７】

本発明は、以下の構成を有する。

〔１〕 目付が 200 g/m^2 以上 $3,000\text{ g/m}^2$ 以下の強化繊維シートに樹脂組成物が 25 体積％以上 55 体積％以下含浸された繊維強化樹脂成形材料であって、

繊維強化樹脂成形材料に含まれる樹脂組成物の総量を 100 質量％としたとき、

繊維強化樹脂成形材料の厚さ方向の第１面から 10 質量％の樹脂組成物が占める位置までの厚さを d_1 (μm)とし、

第１面と反対側の第２面から 10 質量％の樹脂組成物が占める位置までの厚さを d_2 (μm)としたとき、

d_1 と d_2 の差の絶対値 ($|d_1 - d_2|$) が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、繊維強化樹脂成形材料。

〔２〕 前記強化繊維シートが、複数本の連続繊維が一方向に引き揃えられた一方向シート、連続繊維が製織された織物、及び連続繊維を含むノンクリンプファブリックからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる、〔１〕に記載の繊維強化樹脂成形材料。

〔３〕 前記強化繊維シートがノンクリンプファブリックである、〔２〕に記載の繊維強化樹脂成形材料。

〔４〕 前記強化繊維シートの目付に対する、前記 d_1 と d_2 の和の比率である R が 0.2 以上 0.5 以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の繊維強化樹脂成形材料。

〔５〕 前記 d_1 又は d_2 の少なくとも一方が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $750\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の繊維強化樹脂成形材料。

〔６〕 前記強化繊維シートの目付が 400 g/m^2 以上である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の繊維強化樹脂成形材料。

〔７〕 前記樹脂組成物が、ビニルエステル樹脂を含有する、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の繊維強化樹脂成形材料。

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の繊維強化樹脂成形材料を成形してなる繊維強化樹脂成形品。

〔９〕 複数本の連続繊維が一方向に引き揃えられた一方向シート、連続繊維が製織された織物、及び連続繊維を含むノンクリンプファブリックからなる群から選ばれる少なくとも１種からなる強化繊維シートに、

初期粘度が $1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、 25 で 7 日間静置した後の粘度が $5,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $150,000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である樹脂組成物を含浸させる、繊維強化樹脂成形

10

20

30

40

50

材料の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の繊維強化樹脂成形材料を用いれば、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を簡便に得ることができる。

本発明の繊維強化樹脂成形材料の製造方法によれば、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を簡便に得ることができる繊維強化樹脂成形材料を製造できる。

本発明の繊維強化樹脂成形品は、簡便に製造でき、軽量かつ高強度である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

10

【図1】本発明の繊維強化樹脂成形材料の製造に用いる製造装置の一例を示した概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

[繊維強化樹脂成形材料]

本発明の繊維強化樹脂成形材料は、強化繊維シートに樹脂組成物が含浸された繊維強化樹脂成形材料である。

【0011】

強化繊維シートは、複数本の連続繊維が一方向に引き揃えられた一方向シート（UDシート）、連続繊維が製織された織物（クロス材）、及び連続繊維を含むノンクリンプファブリック（NCF）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

20

本発明において、連続繊維とは、少なくとも一方向に75mm以上の長さにわたり連続した強化繊維を意味し、好ましくは500,000mm以下、より好ましくは1000mm以上10,000mm以下の長さにわたり連続した強化繊維を意味する。なお、前記長さの範囲の上限は、強化繊維シートの原料となる炭素繊維の1ポピン当たりの巻量であってもよい。

【0012】

強化繊維シートとしては、一方向シート、織物又はノンクリンプファブリックのいずれか1つを単独で使用してもよく、一方向シート、織物及びノンクリンプファブリックのうちの2種以上を組み合わせ使用してもよい。強化繊維シートとしては、強度の点から、織物、ノンクリンプファブリックが好ましく、連続繊維のクリンプが小さく、機械特性に優れる強化繊維複合成形品が得られることから、ノンクリンプファブリックがより好ましい。

30

【0013】

織物の織り方としては、特に限定されず、例えば、平織、綾織、朱子織、簾織り、三軸織等が挙げられる。

【0014】

ノンクリンプファブリックは、複数本の連続繊維が互いを交錯させない状態で経編組織を形成する補助繊維系により一体化されたシート状の基材である。ノンクリンプファブリックとしては、公知の態様を採用でき、例えば、複数本の連続繊維が一方向に層状に並列した層を1層又は2層以上を有する形態が挙げられる。ノンクリンプファブリックが有する層が2層以上である場合、各層の連続繊維の繊維軸方向は平行になっていてもよく、交差していてもよい。

40

【0015】

補助繊維系としては、特に限定されず、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリ乳酸等からなるモノフィラメント系もしくはマルチフィラメント系、アラミド繊維、綿糸、絹糸等が挙げられる。

【0016】

連続繊維としては、特に限定されず、例えば、無機繊維、有機繊維、金属繊維、又はこれらを組み合わせたハイブリッド構成の強化繊維が挙げられる。

50

無機繊維としては、炭素繊維、黒鉛繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、タングステンカーバイド繊維、ボロン繊維、ガラス繊維等が挙げられる。有機繊維としては、アラミド繊維、高密度ポリエチレン繊維、その他一般のナイロン繊維、ポリエステル繊維等が挙げられる。金属繊維としては、ステンレス、鉄等の繊維が挙げられ、また金属を被覆した炭素繊維でもよい。連続繊維としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

連続繊維の平均繊維直径は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

【0017】

連続繊維としては、繊維強化樹脂成形品の強度等の機械物性の点から、炭素繊維が好ましい。

炭素繊維としては、JIS R 7601:1986に準じて測定したストランド引張強度が 1.0GPa 以上 9.0GPa 以下のものが好ましく、 1.5GPa 以上 9.0GPa 以下のものがより好ましい。

炭素繊維としては、JIS R 7601:1986に準じて測定したストランド引張弾性率が 150GPa 以上 1000GPa 以下のものが好ましく、 200GPa 以上 1000GPa 以下のものがより好ましい。

【0018】

強化繊維シートの目付は、 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $3,000\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、 $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $2,500\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $400\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $2,000\text{g}/\text{m}^2$ 以下がより好ましい。強化繊維シートの目付が $200\text{g}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $300\text{g}/\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $400\text{g}/\text{m}^2$ 以上であれば、肉厚な繊維強化樹脂成形品を製造する場合でも強化繊維シートの積層枚数を少なくでき、作業性に優れるため、繊維強化樹脂成形品の製造が容易になる。また、高強度な繊維強化樹脂成形品が得られるうえ、得られる繊維強化樹脂成形品の性能変動も小さい。強化繊維シートの目付が $3,000\text{g}/\text{m}^2$ 以下、好ましくは $2,500\text{g}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $2,000\text{g}/\text{m}^2$ 以下であれば、強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸性が優れる。

【0019】

本発明の繊維強化樹脂成形材料における樹脂組成物の含有量は、繊維強化樹脂成形材料の総体積に対して、25体積%以上55体積%以下であり、30体積%以上50体積%以下が好ましく、35体積%以上45体積%以下がより好ましい。樹脂組成物の含有量が55体積%以下、好ましくは50体積%以下、より好ましくは45体積%以下であれば、軽量の繊維強化樹脂成形品を得ることができ、また連続繊維の割合が相対的に高くなることで繊維強化樹脂成形品が高強度となる。また、繊維強化樹脂成形材料の表面のタック性が高くなりすぎることを抑制できる。そのため、例えば複数の繊維強化樹脂成形材料を積層する際に位置がずれ、一旦積層した繊維強化樹脂成形材料の積層をやり直す場合でも、繊維強化樹脂成形材料同士が密着して作業が困難になることを抑制できる。樹脂組成物の含有量が25体積%以上、好ましくは30体積%以上、より好ましくは35体積%以上であれば、樹脂枯れが生じて繊維強化樹脂成形品の外観が劣ることを抑制できる。

【0020】

繊維強化樹脂成形材料に含まれる樹脂組成物の総量を100質量%としたとき、繊維強化樹脂成形材料の厚さ方向の第1面から10質量%の樹脂組成物が占める位置までの厚さを $d_1(\mu\text{m})$ とし、第1面と反対側の第2面から10質量%の樹脂組成物が占める位置までの厚さを $d_2(\mu\text{m})$ とする。このとき、 d_1 と d_2 の差の絶対値($|d_1 - d_2|$)は、 $50\mu\text{m}$ 以下であり、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。 d_1 と d_2 の差の絶対値が前記範囲の上限値以下であれば、繊維強化樹脂成形材料の表面のタック性が過度に高くなることを抑制しやすい。そのため、例えば複数の繊維強化樹脂成形材料を積層する際に位置がずれ、一旦積層した繊維強化樹脂成形材料の積層をやり直す場合でも、繊維強化樹脂成形材料同士がより密着しにくく作業が容易になる。

また、 d_1 と d_2 の和が、 $10\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。より好

10

20

30

40

50

ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $1200\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上 $800\ \mu\text{m}$ 以下である。 $d1$ と $d2$ の和が $10\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以上であることによって、繊維強化樹脂成形材料のタック性が過度に高くなることを抑制しやすい。そのため、例えば複数の繊維強化樹脂成形材料を積層する際に位置がずれ、一旦積層した繊維強化樹脂成形材料の積層をやり直す場合でも、繊維強化樹脂成形材料同士がより密着しにくく作業が容易になる。また、 $d1$ と $d2$ の和が $1500\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1200\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1000\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $800\ \mu\text{m}$ 以下であることによって、繊維強化樹脂成形材料のタック性が充分となるため、積層した繊維強化樹脂成形材料がずれにくくなる。

10

尚、本発明における厚さ方向の第1面とは、繊維強化樹脂成形材料の製造時における下側（重力の方向）の面であり、繊維強化樹脂成形材料を図1に例示される製造装置100にて製造する場合においては、キャリアフィルム搬送部14に接する面であり、反対側の第2面とは、前記第1面の反対側に位置する面の事である。

さらに、本発明の繊維強化樹脂成形材料においては、前記強化繊維シートの目付 (g/m^2) に対する、前記 $d1$ と $d2$ の和 (μm) の比率 R ($(d1 + d2) / (\text{目付})$) が、 0.2 以上 0.5 以下の範囲であるのが好ましい。より好ましくは、 0.2 以上 0.4 以下であり、さらに好ましくは 0.25 以上 0.3 以下である。

これは、 R の値が、 0.2 以上、より好ましくは 0.25 以上であることによって、繊維強化樹脂成形材料のタック性が過度に高くなることを抑制しやすい傾向にあるためである。また、 R の値が、 0.5 以下、より好ましくは 0.4 以下、さらに好ましくは 0.3 以下であることによって、繊維強化樹脂成形材料のタック性が充分となるため、積層した繊維強化樹脂成形材料がずれにくくなる傾向にあるためである。

20

【0021】

厚さ $d1$ は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $750\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上 $600\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。厚さ $d1$ が $5\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上であれば、繊維強化樹脂成形材料の第1面のタック性が過度に高くなることを抑制しやすい。そのため、例えば複数の繊維強化樹脂成形材料を積層する際に位置がずれ、一旦積層した繊維強化樹脂成形材料の積層をやり直す場合でも、繊維強化樹脂成形材料同士がより密着しにくく作業が容易になる。厚さ $d1$ が $750\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $600\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $500\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $400\ \mu\text{m}$ 以下であれば、繊維強化樹脂成形材料の第1面のタック性が充分となるため、積層した繊維強化樹脂成形材料がずれにくくなる。

30

厚さ $d2$ の好ましい範囲は、厚さ $d1$ と同様の第2面におけるタック性の理由から、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $750\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以上 $600\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0022】

本発明の繊維強化樹脂成形材料の繊維体積含有率 (V_f) は、 45 体積% 以上 75 体積% 以下が好ましく、 50 体積% 以上 70 体積% 以下がより好ましく、 55 体積% 以上 65 体積% 以下がさらに好ましい。繊維体積含有率 (V_f) が 45 体積% 以上、より好ましくは 50 体積% 以上、さらに好ましくは 55 体積% 以上であれば、高強度な繊維強化樹脂成形品が得られやすい。繊維体積含有率 (V_f) が 75 体積% 以下、より好ましくは 70 体積% 以下、さらに好ましくは 65 体積% 以下であれば、含浸性に優れ、樹脂枯れを抑制しやすく、外観に優れた繊維強化樹脂成形品が得られやすい。

40

なお、繊維体積含有率 (V_f) は、JIS K 7075 に準拠する測定方法で得られる値である。

【0023】

樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を含むことが好ましい。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、マレイ

50

ミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0024】

熱硬化性樹脂としては、炭素繊維との接着性の点から、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂が好ましく、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を製造できる繊維強化樹脂成形材料が得られやすい点から、ビニルエステル樹脂がより好ましい。

【0025】

ビニルエステル樹脂としては、分子内にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物と、(メタ)アクリル酸と、必要に応じて多塩基酸又はその無水物とを付加反応させて得られる樹脂が好ましい。

10

【0026】

エポキシ化合物としては、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、水素化ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル；フタル酸ジグリシジルエーテル、ダイマー酸ジグリシジルエーテル等の多塩基酸のグリシジルエステル等が挙げられる。エポキシ化合物としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】

20

多塩基酸又はその無水物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和二塩基酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和二塩基；ピロメリット酸；トリメリット酸；トリマー酸；カルボキシル基を有するポリブタジエン；カルボキシル基を有するブタジエン-アクリルニトリル共重合体； α 、 β -不飽和二塩基酸及び/又は飽和二塩基酸と多価アルコールのエステル化により得られる末端にカルボキシル基を有する化合物等が挙げられる。多塩基酸又はその無水物としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】

樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の含有量は、樹脂組成物の総体積に対して、30体積%以上50体積%以下が好ましく、35体積%以上45体積%以下がより好ましい。熱硬化性樹脂の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、高強度な繊維強化樹脂成形品が得られやすい。熱硬化性樹脂の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、含浸性に優れ、樹脂枯れを抑制しやすく、外観に優れた繊維強化樹脂成形品が得られやすい。

30

【0029】

なお、樹脂組成物は、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂を含むものであってもよい。

樹脂組成物は、繊維強化樹脂材料成形品の要求物性に応じて、硬化剤、難燃剤、耐候性改良剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、相溶化剤、導電性フィラー等の添加剤を含んでいてもよい。これら添加剤としては、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0030】

硬化剤としては、使用する樹脂組成物に適した公知のものを使用できる。例えばビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を用いる場合には一般的な有機過酸化物が好ましい。エポキシ樹脂の場合はアミン系や酸無水物系の硬化剤が好ましい。

【0031】

以上説明したように、本発明の繊維強化樹脂成形材料においては、前記した一方向シート、織物、及びノンクランプファブリックから選ばれる少なくとも1種からなり、目付が 200 g/m^2 以上 $3,000\text{ g/m}^2$ 以下の強化繊維シートに、含有量が25体積%以上55体積%以下となるように樹脂組成物が含浸されている。強化繊維シートが前記範囲を満たすような高目付であることで、肉厚な繊維強化樹脂成形品を製造する場合でも、繊維

50

維強化樹脂成形材料の積層枚数を少なくすることができる。また、樹脂組成物の含有量が前記範囲を満たすような少ない量であるため、繊維強化樹脂成形材料の表面のタック性が過度に高くなることを抑制できる。そのため、例えば複数の繊維強化樹脂成形材料を積層する際に位置がずれ、一旦積層した繊維強化樹脂成形材料の積層をやり直す場合でも、繊維強化樹脂成形材料同士がより密着しにくく作業が容易になる。これらのことから、本発明の繊維強化樹脂成形材料を用いることで、繊維強化樹脂成形品を簡便に製造することができる。

また、樹脂組成物の含有量が少ないことで、繊維強化樹脂成形品を軽量化できるうえ、連続繊維の含有量が相対的に高くなることで高強度な繊維強化樹脂成形品が得られる。

【 0 0 3 2 】

10

[繊維強化樹脂成形材料の製造方法]

本発明の繊維強化樹脂成形材料の製造方法は、前記した本発明の繊維強化樹脂成形材料を製造する方法である。繊維強化樹脂成形材料の製造方法では、複数本の連続繊維が一方方向に引き揃えられた一方方向シート、連続繊維が製織された織物、及び連続繊維を含むノンクリンブファブリックからなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、目付が 200 g/m^2 以上 $3,000\text{ g/m}^2$ 以下の強化繊維シートに樹脂組成物を含浸させ、樹脂組成物の含有量が25体積%以上55体積%以下である繊維強化樹脂成形材料を得る。

【 0 0 3 3 】

以下、繊維強化樹脂成形材料の製造方法の一例について、図1に基づいて説明する。

なお、以下の説明において例示される図の寸法等は一例であって、本発明はそれらに必ずしも限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

20

【 0 0 3 4 】

本実施形態では、図1に例示した繊維強化樹脂成形材料の製造装置100（以下、単に「製造装置100」という。）を用いる。以下の説明においては、XYZ直交座標系を設定し、必要に応じてこのXYZ直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。

【 0 0 3 5 】

製造装置100は、強化繊維シート供給部10と、第1巻出機12と、キャリアフィルム搬送部14と、第1塗工部16と、第2巻出機18と、第2塗工部20と、含浸部22と、巻取機24と、を備えている。

30

【 0 0 3 6 】

第1巻出機12には、長尺の第1キャリアフィルムC1が巻かれた第1原反ロールR1が設置されている。第1巻出機12により、第1原反ロールR1から長尺の第1キャリアフィルムC1が巻き出され、キャリアフィルム搬送部14へと供給される。

【 0 0 3 7 】

キャリアフィルム搬送部14は、一对のプーリ15a、15bの間に無端ベルト15cを掛け合わせたコンベア15を備えている。コンベア15では、一对のプーリ15a、15bを同一方向に回転させることによって無端ベルト15cを周回させ、無端ベルト15cの面上において第1キャリアフィルムC1をX軸方向の右側に向けて搬送する。無端ベルト15cとしては、例えば、メッシュベルトを使用することができる。

40

【 0 0 3 8 】

第1塗工部16は、キャリアフィルム搬送部14におけるプーリ15a側の直上に位置しており、樹脂組成物Pを塗工するドクターブレード17を備えている。第1キャリアフィルムC1が第1塗工部16を通過することで、ドクターブレード17により第1キャリアフィルムC1の面上に樹脂組成物Pが所定の厚みで塗工され、第1樹脂シートS1が形成される。第1樹脂シートS1は、第1キャリアフィルムC1の搬送に伴って走行する。

【 0 0 3 9 】

強化繊維シート供給部10は、長尺の強化繊維シートFを供給する部分である。この例の強化繊維シート供給部10では、強化繊維シートFがボビンに巻かれた原反ロールRが

50

クリールによって回転自在に保持された状態になっている。強化繊維シート供給部 10 により供給される強化繊維シート F は、ガイドロール 11 によって第 1 キャリアフィルム C1 の搬送に伴って走行する第 1 樹脂シート S1 上に連続的に積層されるようになっている。

【0040】

第 2 巻出機 18 には、長尺の第 2 キャリアフィルム C2 が巻かれた第 2 原反ロール R2 が設置されている。第 2 巻出機 18 により、第 2 原反ロール R2 から長尺の第 2 キャリアフィルム C2 が巻き出され、複数のガイドロール 19 により、キャリアフィルム搬送部 14 上における強化繊維シート F が供給される位置よりも下流側に供給される。第 2 巻出機 18 から巻き出された第 2 キャリアフィルム C2 は、第 1 キャリアフィルム C1 の搬送方向とは反対方向（X 軸方向の左側）に搬送された後、搬送方向が複数のガイドロール 19 によって第 1 キャリアフィルム C1 と同じ方向に反転される。

10

【0041】

第 2 塗工部 20 は、第 1 キャリアフィルム C1 の搬送方向と反対方向に搬送されている第 2 キャリアフィルム C2 の直上に位置し、樹脂組成物 P を塗工するドクターブレード 21 を備えている。第 2 キャリアフィルム C2 が第 2 塗工部 20 を通過することで、ドクターブレード 21 により第 2 キャリアフィルム C2 の面上に樹脂組成物 P が所定の厚みで塗工され、第 2 樹脂シート S2 が形成される。第 2 樹脂シート S2 は、第 2 キャリアフィルム C2 の搬送に伴って走行する。

【0042】

20

含浸部 22 は、強化繊維シート F 上に第 2 樹脂シート S2 を貼り合せて加圧し、強化繊維シート F に樹脂組成物 P を含浸させて繊維強化樹脂成形材料とする部分である。含浸部 22 は、キャリアフィルム搬送部 14 上における強化繊維シート F が供給される位置よりも下流側に位置している。含浸部 22 は、複数の加圧ロール 23 を備えている。複数の加圧ロール 23 は、第 1 キャリアフィルム C1 と同じ方向に反転された第 2 キャリアフィルム C2 の背面、すなわち第 2 樹脂シート S2 と反対側の面に接するように配置されている。

【0043】

含浸部 22 では、第 1 キャリアフィルム C1 と第 2 キャリアフィルム C2 とが、その間に第 1 樹脂シート S1、強化繊維シート F 及び第 2 樹脂シート S2 を挟み込んだ状態で重ね合わされ、複数の加圧ロール 23 で加圧されながら搬送される。これにより、第 1 樹脂シート S1 及び第 2 樹脂シート S2 の樹脂組成物 P が強化繊維シート F に含浸されて繊維強化樹脂成形材料の原反 R3 が得られる。

30

【0044】

原反 R3 は、巻取機 24 に巻き取られるようになっている。原反 R3 は、所定の長さに切断して成形に使用することができる。なお、第 1 キャリアフィルム C1 及び第 2 キャリアフィルム C2 は、成形前に繊維強化樹脂成形材料から剥離される。

【0045】

製造装置 100 を用いる繊維強化樹脂成形材料の製造方法では、第 1 巻出機 12 により第 1 原反ロール R1 から長尺の第 1 キャリアフィルム C1 を巻き出し、キャリアフィルム搬送部 14 へと供給する。そして、第 1 塗工部 16 により、第 1 キャリアフィルム C1 の面上に樹脂組成物 P を所定の厚みで塗工して第 1 樹脂シート S1 を形成する。キャリアフィルム搬送部 14 によって第 1 キャリアフィルム C1 を搬送することにより、第 1 キャリアフィルム C1 上の第 1 樹脂シート S1 を走行させる。

40

【0046】

樹脂組成物 P としては、初期粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、調製後に 25 で 7 日間静置した後の粘度が $5,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $150,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である樹脂組成物を用いることが好ましい。前記樹脂組成物を用いることにより、高目付で樹脂含有量が低い繊維強化樹脂成形材料を容易に製造することができる。

なお、樹脂組成物の初期粘度は、樹脂組成物の調製直後に、JIS 8803 に従い、

50

B型粘度計を用いて25で測定した粘度である。

【0047】

樹脂組成物の初期粘度は、0.05 Pa・s以上1 Pa・s以下が好ましく、0.075 Pa・s以上0.75 Pa・s以下がより好ましく、0.1 Pa・s以上0.55 Pa・s以下がさらに好ましい。樹脂組成物の初期粘度が1 Pa・s以下、より好ましくは0.75 Pa・s以下、さらに好ましくは0.55 Pa・s以下であれば、強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸性がより優れたものとなり、強化繊維シートの厚さ方向の内部まで十分に樹脂組成物が含浸されやすい。樹脂組成物の初期粘度が0.05 Pa・s以上、より好ましくは0.075 Pa・s以上、さらに好ましくは0.1 Pa・s以上であれば、高強度な繊維強化樹脂成形品が得られやすい。

10

【0048】

調製後に25で7日間静置した後の樹脂組成物の粘度は、5,000 Pa・s以上150,000 Pa・s以下が好ましく、7,500 Pa・s以上150,000 Pa・s以下がより好ましく、10,000 Pa・s以上150,000 Pa・s以下がさらに好ましい。静置後の樹脂組成物の粘度が5,000 Pa・s以上、より好ましくは7,500 Pa・s以上、さらに好ましくは10,000 Pa・s以上であれば、高強度な繊維強化樹脂成形品が得られやすい。静置後の樹脂組成物の粘度が150,000 Pa・s以下であれば、強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸性がより優れたものとなり、強化繊維シートの厚さ方向の内部まで十分に樹脂組成物が含浸されやすい。

なお、前記の静置後の樹脂組成物の粘度は、調製した樹脂組成物を25で7日間静置した後、JIS 8803に従い、ブルックフィールド社製デジタル粘度計HBDV-I + Primeを用いて25で測定した粘度である。

20

【0049】

また、強化繊維シート供給部10により、原反ロールRから強化繊維シートFを巻き出し、ガイドロール11によって第1樹脂シートS1上に連続的に供給して積層する。強化繊維シートFとしては、複数本の連続繊維が一方向に引き揃えられた一方向シート、連続繊維が製織された織物、及び連続繊維を含むノンクリンプファブリックからなる群から選ばれる少なくとも1種からなり、目付が200 g/m²以上3,000 g/m²以下の強化繊維シートを用いる。

【0050】

30

第2巻出機18により第2原反ロールR2から長尺の第2キャリアフィルムC2を巻き出し、第2塗工部20により第2キャリアフィルムC2の面上に樹脂組成物Pを所定の厚みで塗工し、第2樹脂シートS2を形成する。

第2樹脂シートS2を形成する樹脂組成物Pとしては、第1樹脂シートS1を形成する樹脂組成物Pと同じものが好ましい。

【0051】

第2キャリアフィルムC2を搬送することで第2樹脂シートS2を走行させ、強化繊維シートF上に第2樹脂シートS2を貼り合わせて、含浸部22において複数の加圧ロール23で加圧し、第1樹脂シートS1及び第2樹脂シートS2の樹脂組成物Pを強化繊維シートFに含浸させる。これにより、強化繊維シートFに樹脂組成物Pが含浸された繊維強化樹脂成形材料が第1のキャリアフィルムC1と第2のキャリアフィルムC2で挟持された原反R3が得られる。原反R3は巻取機24に巻き取る。

40

【0052】

以上説明した本発明の繊維強化樹脂成形材料の製造方法によれば、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を簡便に得ることができる繊維強化樹脂成形材料を製造することができる。

なお、本発明の繊維強化樹脂成形材料の製造方法は、前記した製造装置100を用いる方法には限定されない。

【0053】

[繊維強化樹脂成形品]

50

本発明の繊維強化樹脂成形品は、本発明の繊維強化樹脂成形材料を加熱加圧してなる繊維強化樹脂成形品である。本発明の繊維強化樹脂成形品は、例えば、本発明の繊維強化樹脂成形材料を複数枚積層した後、圧力を付与しながらその積層体を加熱し、熱硬化樹脂を硬化させることで得られる。

【0054】

成形方法としては、特に限定されず、プレス成形法、オートクレーブ成形法、バギング成形法等が挙げられる。

本発明の繊維強化樹脂成形品の用途は、特に限定されず、例えば、スポーツ用途；自動車、船舶、及び鉄道車両等の構造材等の一般産業用途；航空宇宙用途等が挙げられる。

【0055】

以上説明した本発明の繊維強化樹脂成形品は、本発明の繊維強化樹脂成形材料を用いているため、簡便に製造できるうえ、軽量かつ高強度である。

【実施例】

【0056】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

〔粘度の測定〕

樹脂組成物の初期粘度は、調製直後の樹脂組成物について、JIS 8803に従い、B型粘度計を用いて25℃で測定した。

樹脂組成物の静置後の粘度は、調製した樹脂組成物を25℃で7日間静置した後、JIS 8803に従い、ブルックフィールド社製デジタル粘度計HBDV-I+Primeを用いて25℃で測定した粘度である。

〔d1及びd2の測定〕

各例で得た繊維強化樹脂成形材料の断面の最も厚い部分の異なる3ヵ所をマイクロスコープ/キーエンス製VHX-500を用いて測定し、それぞれの測定結果の平均値をd1及びd2の値とした。

【0057】

〔強化繊維シート〕

F-1：炭素繊維からなる連続繊維を含むノンクリンプファブリック（製品名「TKI 600B」、TK Industries社製、目付：600g/m²）。

F-2：炭素繊維からなる連続繊維を含むノンクリンプファブリック（製品名「TKI 300UD」、TK Industries社製、目付：300g/m²）。

F-3：炭素繊維からなる連続繊維を平織した織物（製品名「TR3110」、三菱ケミカル社製、目付：200g/m²）。

F-4：アラミド繊維からなる連続繊維を含むファブリック（製品名「Style 1356」、C. Cramer社製、目付：470g/m²）。

F-5：ガラス繊維からなる連続繊維を含むノンクリンプファブリック（製品名「ガラスクラスUD600」、倉敷紡績社製、目付：625g/m²）。

【0058】

〔樹脂組成物〕

P-1：ビニルエステル樹脂（初期粘度：0.3Pa・s、静置後の粘度：20,000mPa・s）

【0059】

〔リプレース性〕

各例で得た繊維強化樹脂成形材料を1枚用い、前記繊維強化樹脂成形材料をプレス機に載置した後、前記繊維強化樹脂成形材料をプレス機から剥がし取り、再度載置し直す作業を行った。この作業における作業性（リプレース性）を以下の評価基準に従って評価した。

< 評価基準 >

A：適度なタックで、リプレースが可能である。

10

20

30

40

50

B：ややタック（べたつき）を感じるが、リブレースが可能である。

C：タックが殆ど無く、リブレースがスムーズにできる。

D：タックが非常に強く、プリプレグの形状を維持したままのリブレースが不可能である、又はタックが無く、積層した繊維強化樹脂成形材料が容易にずれる。

【0060】

[含浸性]

各例で得た繊維強化樹脂成形材料について、強化繊維シート中央部の断面の指触を行い、以下の評価基準で含浸性を評価した。

<評価基準>

A：強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸が断面方向において不均である。

10

B：強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸が断面方向において不均一である。

【0061】

[成形性]

各例の繊維強化樹脂成形品の製造における成形性を以下の評価基準で評価した。

<評価基準>

A：繊維強化樹脂成形品にバリが見られず、外観が良好である。

B：繊維強化樹脂成形品にバリや膨れや凹凸が生じるか、又は樹脂枯れによる外観不良が生じる。

【0062】

[実施例1]

20

樹脂組成物P-1をドクターブレードを用いてポリエチレン製フィルム（キャリアフィルム）上に目付が 235 g/m^2 になるように塗布した樹脂シートの樹脂面に強化繊維シートF-1を貼り合わせ、さらに、強化繊維シートF-1側の面に、別の樹脂シートを上記と同様に貼り合わせ、それらを複数の加圧ロールで加圧して、縦 600 mm ×横 600 mm の繊維強化樹脂成形材料を得た。得られた繊維強化樹脂成形材料の目付は $1,070\text{ g/m}^2$ であり、樹脂組成物の含有量は44質量%であり、繊維体積含有率は46体積%であった。

得られた繊維強化樹脂成形材料を4枚積層し、プレス機により、温度 140°C 、圧力 8 MPa の条件で加熱加圧して、板状の繊維強化樹脂成形品を得た。

【0063】

30

[実施例2～6、実施例8]

用いる強化繊維シートの種類、及び樹脂シートの目付を表1に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして繊維強化樹脂成形材料を製造した。また、前記繊維強化樹脂成形材料を用いる以外は、実施例1と同様にして板状の繊維強化樹脂成形品を製造した。

【0064】

[実施例7]

樹脂組成物P-1をドクターブレードを用いてポリエチレン製フィルム（キャリアフィルム）上に目付が 322 g/m^2 となるように塗布した樹脂シートの樹脂面に強化繊維シートF-1を貼り合わせ、さらに、強化繊維シートF-1側の面に、樹脂が塗布されていないキャリアフィルムを積層したものをを用いる以外は実施例6と同様にして繊維強化樹脂成形材料を製造し、実施例1と同様にして板状の繊維強化樹脂成形品を製造した。

40

【0065】

[比較例1、2]

樹脂シートの目付を表1に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして繊維強化樹脂成形材料を製造した。また、該繊維強化樹脂成形材料を用いる以外は、実施例1と同様にして板状の繊維強化樹脂成形品を製造した。

【0066】

実施例及び比較例の製造条件及び評価結果を表1に示す。なお、表1における「F-1*2」とは、強化繊維シートF-1を2枚積層して使用したことを意味する。

【0067】

50

【表 1】

強化繊維シート	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-1	F-1	F-1*2	F-1	F-1
	目付	600	300	200	470	625	600	600	1,200	600	600
樹脂	種類	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
	初期粘度	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	静置後粘度	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
樹脂シート	目付(合計)	470	192	46	256	164	322	322	930	500	124
繊維強化樹脂成形材料	目付	1,070	492	246	726	789	922	922	2,130	1,100	724
	樹脂組成物の含有量	44	39	19	35	21	35	35	44	45	17
	繊維体積含有率	54	49	26	40	36	45	45	54	56	24
	d1	46	51	74	60	64	55	55	46	44	76
	d2	61	36	49	62	82	70	61	121	60	90
	d1-d2	61	36	49	62	82	70	79	121	60	90
	R	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0
リプレース性		0.20	0.24	0.49	0.26	0.26	0.23	0.23	0.20	0.20	0.30
含浸性		B	B	C	A	A	A	B	B	D	D
成形性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
		A	A	A	A	A	A	A	A	B	B

【0068】

表1に示すように、本発明の繊維強化樹脂成形材料を用いた実施例1～8では、強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸性が良好であり、繊維強化樹脂成形材料のリプレース性が良好であり、また成形性にも優れ、繊維強化樹脂成形品の外観が良好であった。

一方、樹脂組成物の含有量が多すぎる繊維強化樹脂成形材料を用いた比較例1では、繊維強化樹脂成形材料の表面のタック性が高すぎたため、繊維強化樹脂成形材料を積層し直す作業が困難であり、リプレース性が劣っていた。また、得られた繊維強化樹脂成形品に

10

20

30

40

50

バリが生じており、成形性が劣っていた。樹脂組成物の含有量が少なすぎる繊維強化樹脂成形材料を用いた比較例2では、強化繊維シートへの樹脂組成物の含浸が不均一になっていることで、樹脂枯れが生じて繊維強化樹脂成形品の外観が劣っていた。また、表面のタック性が低すぎたため、積層した繊維強化樹脂成形材料が容易にずれ、積層作業性が劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の繊維強化樹脂成形材料を用いれば、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を提供することができる。また、軽量かつ高強度な繊維強化樹脂成形品を簡便に得ることができる繊維強化樹脂成形材料を製造できる繊維強化樹脂成形材料の製造方法を提供すること

10

【符号の説明】

【0070】

- 10 ... 強化繊維シート供給部
- 12 ... 第1巻出機
- 14 ... キャリアフィルム搬送部
- 16 ... 第1塗工部
- 18 ... 第2巻出機
- 20 ... 第2塗工部
- 22 ... 含浸部
- 24 ... 巻取機
- 100 ... 繊維強化樹脂成形材料の製造装置
- F ... 強化繊維シート
- P ... 樹脂組成物
- C1 ... 第1キャリアフィルム
- C2 ... 第2キャリアフィルム
- S1 ... 第1樹脂シート
- S2 ... 第2樹脂シート

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-162858(JP,A)
特開2015-003938(JP,A)
特開2012-201067(JP,A)
特開2010-195844(JP,A)
国際公開第2012/118208(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29B15/08-15/14
B29B11/16
B29C70/06
C08J 5/24