

(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 11 月 20 日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/184969 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/06 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
B29B 11/12 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
B29B 11/16 (2006.01) B29K 69/00 (2006.01)
B29C 43/52 (2006.01) B29K 307/04 (2006.01)
B29C 70/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/076167
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-103099 2013 年 5 月 15 日(15.05.2013) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目 6
番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 小坂 一成(KOSAKA, Kazunari); 〒
1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号
帝人株式会社内 Tokyo (JP). 北村 卓朗(KIT-
AMURA, Takuro); 〒1000013 東京都千代田区霞が
関三丁目 2 番 1 号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).
近藤 康之(KONDO, Yasuyuki); 〒7918044 愛媛県
松山市西垣生町 2 3 4 5 番地 帝人株式会社
松山事業所内 Ehime (JP). 小林 大介(KOBAY-
ASHI, Daisuke); 〒7918044 愛媛県松山市西垣生町
2 3 4 5 番地 帝人株式会社 松山事業所内
Ehime (JP).
- (74) 代理人: 為山 太郎(TAMEYAMA, Taro); 〒
1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号
帝人株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, 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,
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 PRODUCING COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合材料の製造方法

(57) Abstract: This method for producing a composite material involves press-molding a matrix resin containing an aromatic polycarbonate resin and having a polyester-based resin as the principal component thereof, and a fiber matrix structure comprising reinforcing fibers. In addition, it is preferable for the polyester-based resin to be a polyester-based copolymer, and to contain a terephthalic acid component and an isophthalic acid component. It is also preferable for: the mold temperature during the press molding to be a cold-press at 170°C or less; the reinforcing fibers to be carbon fibers and principally comprise non-continuous fibers; and the non-continuous fibers in the structure to be oriented randomly.

(57) 要約: 芳香族ポリカーボネート樹脂を含有しポリエステル系樹脂を主とするマトリックス樹脂と、補強用繊維とからなる繊維マトリックス構造体を、プレス成形する複合材料の製造方法。さらには、ポリエステル系樹脂がポリエステル系共重合体であることや、テレフタル酸成分およびイソフタル酸成分を含有するものであることが好ましい。また、プレス成形における金型温度が 170°C 以下のコールドプレスであることが好ましく、補強用繊維が炭素繊維であることや、不連続繊維を主とするものであることが好ましく、さらには構造体中において不連続繊維がランダムに配向していることが好ましい。

WO 2014/184969 A1

明 細 書

複合材料の製造方法

5 技術分野

本発明は複合材料の製造方法に関し、さらに詳しくは補強用繊維とマトリックスからなり、高物性かつ表面外観に優れる複合材料の製造方法に関する。

背景技術

- 10 繊維補強された複合材料は、マトリックスの脆弱性を強度の高い繊維によって補強することができるため、軽量、高物性の優れた材料として広く採用されている。

- しかし、合成樹脂や金属のみからなる成形品が射出成形やプレス成形で容易にかつ迅速に成型できるのに対し、繊維補強複合材料はその中に含有する流動
- 15 性の悪い補強用繊維の存在により成形性、特にその複合体表面の滑らかさを確保しにくいという問題があった。

- 特にマトリックス樹脂に熱硬化性樹脂を用いた場合には、繊維とマトリックス樹脂を一体化させる際に時間がかかることに加え、マトリックス樹脂を硬化させる時間も必要であった。そこで従来の熱硬化性樹脂に代わり、熱可塑性樹脂を用いた繊維補強複合体が注目されてはいるものの、一般的には熱硬化性樹脂と比較して工程中での樹脂粘度が高く、繊維に樹脂を含浸する際にはさらに時間がかかるという問題があった。
- 20

- これらの問題を解決する手法として、たとえば熱可塑スタンピング成形法では、予め樹脂を含浸させたチョップドファイバーを金型内に投入し、型内にて
- 25 繊維と樹脂を流動させる事により製品形状を得る方法が開示されている（特許文献1など）。しかし金型内での高い流動性を確保する必要があるために、その表面外観は凹凸が生じやすく、制御が困難である等の問題があった。

また補強用繊維を含む熱可塑性樹脂ペレットを射出成形する技術も提案されているが（特許文献2など）、製法上ペレットの長さが繊維長の上限となり、ま

た混練工程にて補強繊維が切断するなどして、十分な補強効果、物性が得られないという問題があった。さらに上記の両方法はともに繊維が配向しやすく一方向のみに補強効果が強く表れ、等方性の材料が得られにくいという問題があった。

- 5 そこで特許文献3では、補強用繊維と熱可塑性樹脂からなる繊維マトリックス構造体をプレス成形する製造方法が開示されており、マトリックス樹脂としては具体的にはポリアミド樹脂等が用いられている。しかしマトリックス樹脂として通常の樹脂を用いた場合には、例えば表面外観を重視すると物性が低下し、相反する要件を同時に満足する複合材料は得られていなかった。

- 10 （特許文献1） 特開平11-81146号公報
 （特許文献2） 特開平9-286036号公報
 （特許文献3） 特開2011-178890号公報

発明の開示

- 15 発明が解決しようとする課題

本発明は、滑らかな表面外観を確保しながら、高い高温物性と両立させた繊維と樹脂からなる複合材料の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- 20 本発明の複合材料の製造方法は、芳香族ポリカーボネート樹脂を含有しポリエステル系樹脂を主とするマトリックス樹脂と、補強用繊維とからなる繊維マトリックス構造体を、プレス成形することを特徴とする。

- 25 さらには、ポリエステル系樹脂がポリエステル系共重合体であることや、ポリエステル系樹脂がポリブチレンテレフタレート成分を主とするものであること、ポリエステル系樹脂が、テレフタル酸成分およびイソフタル酸成分を含有するものであること、マトリックス樹脂がカルボジイミドを含有することが好ましい。

また、プレス成形における金型温度が170℃以下のコールドプレスであることや、プレス成型時の繊維マトリックス構造体温度がマトリックス樹脂の融

点以上であることが好ましく、さらにはコールドプレス前にあらかじめ予備プレス成形を行うことが好ましい。

そして、補強用繊維が炭素繊維であることや、補強用繊維が不連続繊維を主とするものであること、補強用繊維の一部が一方向性繊維シートであることが
5 好ましく、さらには構造体中において不連続繊維がランダムに配向していることが好ましい。

また、プレス成形前のマトリックス樹脂が粒状またはフィルム状であることも好ましい。

もう一つの本発明の複合材料は、上記の本発明の複合材料の製造方法により
10 得られた複合材料である。

発明の効果

本発明によれば、滑らかな表面外観を確保しながら、高い高温物性と両立させた繊維と樹脂からなる複合材料の製造方法が提供される。

15

発明を実施するための最良の形態

本発明の複合材料の製造方法は、芳香族ポリカーボネート樹脂を含有しポリエステル系樹脂を主とするマトリックス樹脂と、補強用繊維とからなる繊維マトリックス構造体を、プレス成形することを必須とする。

20 ここで本発明においては、マトリックスに用いられる樹脂としては、芳香族ポリカーボネート樹脂を含有しポリエステル系樹脂を主とする樹脂であることが必要である。ここで単独のポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂を用いた場合には、プレス加工時に、複合材料におけるマトリックス樹脂と補強用繊維との成形性が悪く、均一な複合材料を得ることができない。これらの樹脂で
25 は結晶化温度が高すぎるためであると考えられる。しかし結晶化温度が低い樹脂を用いた場合、補強用繊維を用いたとしても複合材料の耐熱性などの物性が低下する。そこで本発明の製造方法では、芳香族ポリカーボネート樹脂を含有しポリエステル系樹脂を主とする樹脂を、マトリックス樹脂に用いることにより、各種物性の両立が可能となったのである。

マトリックス樹脂中の芳香族ポリカーボネートの含有量としては、主成分であるポリエステル系樹脂の量より少なく、さらにはマトリックス樹脂成分の 10～45 重量%の含有量であることが好ましい。主成分である結晶化しやすいポリエステル系樹脂に、結晶化しにくくアモルファスな芳香族ポリカーボネートの含有量を添加することにより、成形性に優れた基材でありながら、物性ばかりか、表面外観に優れた複合材料を得ることができる。

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート樹脂としては、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものを挙げることができる。このような芳香族ポリカーボネート樹脂は、界面重合法、熔融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法および環状カーボネート化合物の開環重合法などの反応方法により得ることが可能である。

それらの方法で使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ビフェノール、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エステル、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンおよび9, 9'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカ

ンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールA（以下、“BPA”と略称することがある。）が特に好ましく、汎用されている。

また、ポリカーボネート樹脂は、オルガノシロキサンプロックとからなるポリカーボネート-ポリジオルガノシロキサン共重合体樹脂からなる樹脂でも良い。

芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は特定されないが、分子量が10,000未満であると強度などが低下し、50,000を超えると成形加工性が低下するようになるので、粘度平均分子量で表して10,000～50,000のものが好ましく、12,000～40,000のものがより好ましく、更に好ましくは15,000～35,000である。また、芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合しても差し支えない。この場合粘度平均分子量が上記範囲外である芳香族ポリカーボネート樹脂とを混合することも可能である。

そして本発明では上記のような芳香族ポリカーボネート樹脂と共に、マトリックス樹脂の主成分としてポリエステル系樹脂を使用する。さらにはこのポリエステル系樹脂としては共重合体であることが好ましい。

また本発明のマトリックスに用いられるポリエステル系樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体と、ジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体であることが好ましい。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルメタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルイソプロピリレンジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボン酸、2,5-アントラセンジカルボン酸、2,6-アントラセンジカルボン酸、4,4'-p-ターフェニレンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、ジフェニルメタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、及びβ-ヒドロキシエトキシ安息香酸から選ばれることが好適に用い

られ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。芳香族ジカルボン酸は二種以上を混合して使用してもよい。なお少量であれば、該ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を一種以上混合使用することも可能である。

またポリエステル樹脂の成分に用いられるジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール(1, 4ブタンジオール)、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール等、2, 2-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等の芳香環を含有するジオール等及びそれらの混合物等が挙げられる。更に少量であれば、分子量400~6,000の長鎖ジオール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を1種以上共重合してもよい。

そして本発明にて用いるポリエステル系樹脂としては、ポリエステル系共重合体であることが好ましく、芳香族ジカルボン酸成分あるいはジオール成分が二以上の成分から構成された樹脂であることが好ましい。たとえば芳香族ジカルボン酸成分が、テレフタル酸成分とイソフタル酸成分を含有するものであることや、ジオール成分が1, 4ブタンジオールとエチレングリコールを含有するものであることが好ましい。

より具体的に好ましいポリエステル共重合体を挙げると、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、等の共重合ポリエステル樹脂が特に好ましい。

特にその物性や成形性の面からは、本発明にて用いるポリエステル系樹脂がポリブチレンテレフタレート成分を主とするものであることが好ましい。さらにはポリブチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体であることが好ましく、特にテレフタル酸およびイソフタル酸と1, 4-ブタンジオールとの

共重合体であることが好ましい。より具体的には、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体、およびイソフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、1,4-ブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体とを通常公知の方法で重縮合して得られるものであることが好ましい。

- 5 さらには、上記テレフタレート／イソフタレート共重合体における全ジカルボン酸成分中のイソフタル酸成分含有率（以下、イソフタル酸含有率）が2～50mol％であることが好ましい。さらに好ましくは、成形性と物性のバランスを考え30mol％以下であることが好ましく、さらには5～20mol％の範囲であることが好ましい。イソフタル酸含有率が低すぎると、成形性が低下する傾向になり、多すぎると物性や耐熱性が低下する傾向にある。

- 10 そして本発明に特に好ましく用いられるポリエステル系樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート系樹脂であることが好ましい。これは、前記ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体のみであってもよいし、ポリブチレンテレフタレート樹脂とポリブチレンテレフタレート／イソフタレート共
15 重合体の混合物でもよく、また、イソフタル酸含有率の異なる2種類のポリブチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体を混合したものを用いることもできる。これらのいずれの場合でも、成分中のイソフタル酸含有率が、前記テレフタレート／イソフタレート共重合体のイソフタル酸含有率と同じ範囲であることが好ましい。

- 20 本発明ではマトリックス樹脂として芳香族ポリカーボネート樹脂とポリエステル系樹脂を併用しているため、成形性の向上に加え、その複合材料の表面外観が向上している。さらにはポリエステル系樹脂が共重合樹脂であって、特に上記のように芳香族ジカルボン酸成分が、テレフタル酸成分とイソフタル酸成分を含有するものであることが、表面外観の向上の観点からも好ましい。

- 25 本発明に用いられるポリエステル系樹脂の固有粘度については特に制限はないが、通常、固有粘度が0.50～1.50であることが好ましい。なお、この固有粘度はフェノールとトリクロロエチレンの混合溶媒（フェノール／トリクロロエチレン＝60／40）を用いて35℃で測定したときのものである。固有粘度としては、より好ましくは0.60～1.40であることが好ましく、

特には固有粘度が0.70～1.35の範囲であることが好ましい。

また本発明で用いられるポリエステル系樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合以外に、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して

5 反応性を有する化合物を反応させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

このようなポリエステル系樹脂は常法に従い、特定のチタン系触媒存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより製造することができる。

10 さらに本発明で用いられるマトリックス樹脂中には、エラストマーを併用することも好ましい。エラストマーを併用することによりマトリックス樹脂が柔軟となり、プレス成形時の成形性が向上する。また、最終的な複合材料の耐衝撃性等の物性を向上させることができる。用いることのできるエラストマーとしては、熱可塑性樹脂エラストマーが好ましく、特にはアクリル系エラストマ

15 ーやポリエステル系エラストマーであることが好ましい。

また本発明のマトリックス樹脂は上記の芳香族ポリカーボネート樹脂とポリエステル系樹脂からなるが、さらにはカルボジイミド化合物、アクリル系化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を添加することが好ましい。これらの化合物を添加した場合、マトリッ

20 クス樹脂を構成する高分子の末端が封鎖され、最終的に得られる繊維樹脂複合体の物性が向上する。

またこのマトリックス樹脂には補強用繊維に加えて、無機フィラーを配合することも好ましい。無機フィラーとして、タルク、珪酸カルシウム、珪酸カルシウム、ワラストナイト、モンモリロナイトや各種の無機フィラーを挙げること

25 とができる。また上記マトリックス樹脂には、必要に応じて、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、耐光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、軟化剤、分散剤、充填剤、着色剤、滑剤など、従来からマトリックス樹脂に配合されている他の添加剤を、配合することができる。

本発明の製造方法では、上記のようなマトリックス樹脂とともに補強用繊維

を用いることを必須とする。ここで用いられる補強用繊維としては、複合体のマトリックスを補強することが可能な繊維状物であれば良く、強度の高い炭素繊維、ガラス繊維などの無機繊維や、芳香族ポリアミド繊維等の有機合成繊維を用いることができる。なかでも高剛性の複合体を得るためには炭素繊維、より具体的にはポリアクリロニトリル（PAN）系、石油・石炭ピッチ系、レーヨン系、リグニン系などの炭素繊維を挙げることが可能である。特には、PANを原料としたPAN系炭素繊維が、工業規模における生産性及び機械的特性に優れており好ましい。

補強用繊維の繊維度としては、平均直径として $3 \sim 12 \mu\text{m}$ のものを使用することが好ましく、さらには $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このような範囲では繊維の物性が高いだけではなく、マトリックス中での分散性にも優れる。また補強用繊維の繊維度を小さくすることにより、プレス成形後の複合体の表面状態をより滑らかにすることが可能となる。また、生産性の面から、この補強用繊維は、 $1000 \sim 50000$ 本の単繊維が繊維束となったものであることが好ましい。さらには繊維束を構成するモノフィラメント本数のより好ましい範囲としては $3000 \sim 40000$ 本、更には $5000 \sim 30000$ 本の範囲であることが好ましい。

また複合体に用いる繊維としては、樹脂を補強するためにも強度は高い方が好ましく、繊維の引張強度としては、 $3500 \text{ MPa} \sim 7000 \text{ MPa}$ であることや、モジュラスとしては $220 \text{ GPa} \sim 900 \text{ GPa}$ であることが好ましい。その意味では高強度の成形品が得られる観点からも繊維としては、炭素繊維が好ましく、PAN系炭素繊維がより好ましい。

これらの繊維の複合体中での形態としては、長繊維や短繊維の形態で用いることが可能である。しかし、樹脂の補強の観点からは長繊維形状であるものが好ましく、逆に複合体の物性が異方性が発生しにくい等方性となる観点からは、短繊維を主とする構成要素とすることが好ましい。ここで短繊維としては長繊維ではない不連続繊維であれば良い。短繊維で用いる場合には、あらかじめ繊維の配向がランダムである繊維集合体や不織布として用いることが好ましい。長繊維である場合には、一方向性シートや、織物、編物、組紐、などのさまざ

まな形態で用いることができるが、複合体の強度補強の面からは、一方向性シート（いわゆるUDシート）として、複合体に部分的に用い、補強用繊維の一部が一方向性繊維シートであることが好ましい。特に好ましい形態としては、構造体中において短繊維（不連続繊維）がランダムに配向しており、補強用繊維の一部が一方向繊維シートであることが好ましい。さらにはこれらの繊維形態としては、部分的に1種または2種以上組み合わせて使用することも可能である。

また、補強用繊維が短繊維（不連続繊維）である場合には、その長さとしては3 mmから100 mmであることが好ましい。さらには15～80 mmであることが好ましく、特に20～60 mmであることが好ましい。また、あらかじめ不織布状のシート状物などの形態で用いる場合には、繊維長が3 mmから100 mmの不連続の繊維がランダムに配向したランダムマットであることが好ましい。さらには、実質的に2次元ランダムに配向しているランダムマットの形態であることが好ましい。ランダムマットを使用することにより、等方性の複合材料を得ることが可能となる。さらにこのような配置であると強度や寸法に対する異方性が改善されるだけでなく、繊維による強度補強がより効率よく発揮される。なお、ここでランダムマットとは、炭素繊維だけで構成されていても良いが、後述するようにマトリックスとなる樹脂が混在しているものであっても良い。

また補強用繊維の表面には、マトリックスと構造体を形成する前に、サイジング剤が付着されたものを用いることが好ましい。サイジング剤としてはエポキシ系やポリエステル系などを用いることができ、その付着量としては、繊維100重量部に対し、サイジング剤が乾燥重量で0～10重量部付着していることが好ましく、さらには0.2～2重量部の付着量であることが好ましい。

またサイジング剤付与とともに、または別途繊維の表面を表面処理することも好ましく、接着性の向上等の効果を得ることができる。たとえば補強用繊維として炭素繊維を用いた場合には、液相及び気相処理等が好ましく用いられ、特に生産性、安定性、価格面等の点からは、液相電解表面処理を行うことが好ましい。

補強用繊維にサイジング剤を付与したり、表面処理を行うことにより、特に補強用繊維束として用いた場合の取扱性や集束性を改善するとともに、補強用繊維とマトリックス樹脂との接着性や親和性を向上させることができる。

本発明の複合材料の製造方法においては、上記のような芳香族ポリカーボネート樹脂を含有し、ポリエステル系樹脂を主とするマトリックス樹脂と補強用
5 繊維とから、繊維マトリックス構造体を形成することを必須とし、そののちにプレス成形する製造方法である。

繊維マトリックス構造体としては、マトリックスとなる樹脂は当初のプレス工程前には、粒状またはフィルム状であることが好ましい。より具体的には、
10 特に補強用繊維が短繊維（不連続繊維）である場合には、そのような補強用短繊維と粒状物又はフィルム状物の形状を有するポリエステル系樹脂からなる混合物を用いて構造体することが好ましい。なお、ここで樹脂が粒状物であった場合としては、繊維状、粉末状、針状物のような様々な形態をとっても良い。また、補強用繊維としては、その生産効率性および物性の点から繊維束形状で
15 あることが好ましい。

このような補強用繊維を用いた繊維マトリックス構造体としては、例えば好適な例として下記のようなランダムマットを挙げることができる。

ランダムマットに用いる補強用繊維の平均繊維長としては、3～100mmの範囲が好ましく、さらには15～80mmであり、特には20～60mmの
20 範囲が好ましく、これらの繊維長の1つ、もしくは2つ以上を組み合わせで形成してもよい。

補強用の繊維をランダムに配置させるためには、繊維束としては開繊させたものであることが好ましい。ランダムマットとしては、繊維束を短繊維としたものと、ポリエステル系樹脂とから構成され、繊維が実質的に面内ランダムに
25 配向しているものであることが好ましい。

ランダムマットにおける繊維の存在量が、複合体全体を100としたとき、繊維が10～90容量%の割合であることが好ましい。より好ましくは15～80容量%、特には20～60容量%の範囲であることが好ましい。

このような補強用繊維を用いたランダムマットは、例えば次のような具体的

な工程を経て製造することが可能である。

1. 補強用の繊維束をカットする工程、
2. カットされた補強用繊維を管内に導入し、空気を繊維に吹き付ける事により、繊維束を開繊させる工程、
- 5 3. 開繊させた繊維を拡散させると同時に、ポリエステル系樹脂とともに吸引しつつ、繊維とポリエステル系樹脂を同時に散布する塗布工程、
4. 塗布された繊維およびポリエステル系樹脂を定着させる工程。

この工程において、3. では上記のようにポリエステル系樹脂を同時に散布する以外にも、繊維のみを散布し、厚さ $10\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ のポリエステル系樹脂フィルムを上被せる工程を採用することもできる。

本発明の製造方法では、ポリエステル系樹脂マトリックス中の繊維の開繊程度をコントロールし、繊維束で存在するものと、それ以外の開繊された繊維を含むランダムマットとすることが好ましい。開繊率を適切にコントロールすることにより、種々の用途、目的に適したランダムマットを提供することができる。

例えば、繊維束をカットし、テーパ管内に導入し、圧縮空気を流すことで吹き付けることでランダムマットを得ることができる。適切なランダムマットを作製することにより、より緻密に繊維とポリエステル系樹脂を密着させ、高い物性を達成することが可能となる。

20 本発明の複合材料の製造方法は、上記のような繊維マトリックス構造体をプレス成形する方法である。さらにはこのプレス成形における金型温度が 170°C 以下のコールドプレスであることが好ましい。特には 90°C から 160°C の範囲であることが好ましい。このような低温にてプレスすることにより、成形が終了すると同時に金型から製品を取り外すことが可能となり、高い生産性を確保することが可能になる。通常このような条件下でのプレス加工では補強繊維が流動しにくいのであるが、本願発明の製造方法では結晶化温度の低い

25 ポリエステル系樹脂を用いることにより、成形性が優れ、高効率でありながら物性の優れた複合体を得ることが可能となった。

またプレス成形時の繊維マトリックス構造体は、あらかじめ予熱しておくこ

とが好ましく、その時の構造体の温度としては融点以上であることが好ましい。上限としては融点より150℃以内の温度であることが好ましい。さらには融点より20℃以上から100℃以内の温度範囲であることが好ましい。具体的な温度としては220℃～320℃の範囲であることが好ましく、特に260℃から300℃の範囲であることが好ましい。このように繊維マトリックス構造体を予熱することにより、コールドプレスを行なうことが可能となる。

本発明の複合材料の製造方法において、プレス前の繊維マトリックス構造体の形状は形態を均一にしやすい板状、シート状であることが好ましい。本発明の製造方法では、繊維と樹脂からなる構造体であるにも関わらずプレス成形時の形態上の自由度が高く、そのようなシート状の繊維マトリックス構造体を用いて、様々な形状にプレス成形することが可能となる。特に屈曲部を有する形状に最適に用いられる。

また作業工程の自由度を確保する観点からは、コールドプレス前にあらかじめマトリックス樹脂の融点以上の温度にて予備プレス成形を行うものであることが好ましい。予備プレス成形後は、移動時においても板状の形状を保つために、どのような工程レイアウトを採用した場合でも、安定した生産が可能となる。このような予備プレスを行った中間体（複合体）は、コールドプレス用の中間基材として特に有用である。たとえば薄い中間基材を2枚以上重ね、複数枚を一度にコールドプレスすることにより、多様な形状の複合材料を容易に生産することが可能となる。

もっとも、生産効率を高めるためには、連続した一工程にて本発明の複合材料の製造方法を行うことが好ましく、その場合には予備プレス工程を行わずに、シート状の繊維マトリックス構造体をいきなりコールドプレスする方法を採用することが好ましい。

本発明の製造方法においては、上記のようなコールドプレスを行うことにより、高い生産性を確保することが可能となった。ちなみに通常、マトリックス樹脂の主成分であるポリエステル系樹脂は結晶性が高く、成形が困難であり、プレス温度を高く、時間をかけて成形する必要があり、生産性も低かった。しかし、本願発明は芳香族ポリカーボネート樹脂をマトリックス樹脂中に含有さ

せることにより、高効率のプレス成形を行うことが可能となったのである。

また驚くべきことにこのように通常は物性が低下する多成分系の樹脂を用いたにも関わらず、本発明の製造方法では、その耐熱性等の物性はポリエステル系樹脂単独とほぼ同等の物性を確保することが可能となった。これは特に補強用繊維として炭素繊維をランダムマットとして用いた場合に顕著であり、ランダムでありながら全体的には均一に分散した補強用繊維が存在していることが大きく寄与しているものと考えられる。

また本発明の製造方法においては、繊維マトリックス構造体中において不連続繊維がランダムに配向していることが好ましいが、さらには補強用繊維の一部が一方向性繊維シートであることが好ましい。このような一方向性繊維シートを、たとえば最終的な成形体の強度の弱い部分や角を形成する部分に配置し、プレス成形することにより、ランダムマットのみを用いた場合に比べ、さらに強度の高い成形品とすることが可能となる。

本発明にて得られる複合材料を用いた最終的な成形品の形状としては、単純な板状に加え、円筒状や角柱状であることが好ましい。また複数の部品により、円筒状や角柱状になるような形状を採用することも好ましい。本発明の複合材料は、繊維により補強されたポリエステル系樹脂でありながら、プレス成形時に形状を付与する自由度が高く、それら深絞りの製品を提供しうることが可能となる。

このような本発明の製造方法にて得られた複合材料やそれを用いた成形品は、耐薬品性についても優れており、酸やアルカリばかりでなく、塩化カルシウムや塩化亜鉛などの金属塩化物に対する耐久性に優れた複合材料となり、各種用途に用いることが可能である。例えば、車両構造体や屋外構造物などの厳しい条件下で使用される複合材料として、用いることも可能である。

さらにこのような本発明の製造方法で得られる複合材料は、物性の優れたマトリックス樹脂と補強用繊維から構成され、かつプレス成形により一体化された後に極めて高い表面外観（光沢性）と共に、高い物性、特に高温での物性を満足する材料となる。そしてこのような複合材料は、意匠性に優れ、車の内装材のような人が直接触れる個所に特に最適に使用されうる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、下記実施例は本発明を制限するものではない。なお、本発明の実施例は、下記に示す方法で評価した。

<含侵率の測定>

まず、含浸用のマトリックス樹脂 15 g を、 $10 \times 10 \times 2$ mm に型抜きされたシリコンゴム製の型枠内に入れ、設定温度 250℃ で熱プレス成形を行い、厚み 2 mm の樹脂シートを作成した。

10 一方、炭素繊維ストランド（東邦テナックス株式会社製、「テナックスSTS-24K N00」、直径 $7 \mu\text{m} \times 24000$ フィラメント）を 20 mm にカットしたものを用いて、厚み約 0.33 mm の未成形段階の炭素繊維マットを得た。そしてこの炭素繊維マットを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ に切り取り、6 枚積層して厚さ約 2 mm、重さ約 12 g の積層マットとし、その重量を正確に測定した。

15 得られたこの積層マットに前述の樹脂シートを重ね合わせ、ホットプレス機により、プレス圧力 65 kgf、プレス温度 300℃ で 3 分間、加熱加圧して、部分的に樹脂が含侵した炭素繊維マットを作成した。

樹脂が含侵していない炭素繊維を取り除き、下記式により炭素繊維マットに対するマトリックス樹脂の含侵率を算出した。

20
$$\text{含侵率}(\%) = (\text{初期の積層マット重量} - \text{取除いた炭素繊維の重量}) / \text{初期の積層マット重量}$$

<金型充填率>

予備プレスとして 260℃ の温度条件にて、補強用繊維とマトリックス樹脂からなる長さ 195 mm、幅 95 mm、厚み 2 mm の中間基材を作成した。次にこの中間基材の温度が 300℃ となるように予熱し、長さ 230 mm、幅 100 mm、厚さ 1.6 mm である温度 130℃ の金型にてコールドプレスを行った。中間基材がコールドプレス用の金型全体に充填された場合を金型充填率 100%、中間基材の面積が変化しない場合を金型充填率 0% として、コールドプレス成形性を評価した。

＜基材物性＞

複合材料の物性として、 250×25 mmの形状の試験片を用意した。この試験片を用いて、JISK 7164に準拠して引張強度を、および曲げ強度を測定した。JISK 7074に準拠して曲げ強度を測定した。なお、測定温度
5 としては通常条件である 23°C と、高温条件である 80°C の条件にて行った。

＜表面光沢性＞

上記中間基材から $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の平板を切り出し、測定試料とした。JIS Z 8741に準拠し、表面光沢を測定した。なお光線入射角度は 60° で行った。

10 [実施例 1]

マトリックス樹脂成分中のポリエステル系樹脂として、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体（以下PBT／IA共重合体と記す）であ
って、テレフタル酸／イソフタル酸＝ $80/20\text{ mol}\%$ のものを用意した。
このものの融点は 193°C 、固有粘度 1.02 であった。このポリエステル系
15 樹脂 $80\text{ 重量}\%$ に対し、芳香族ポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製、
「パンライト L-1250Y」） $20\text{ 重量}\%$ を2軸溶融混練機でコンパウン
ドしてマトリックス樹脂とした。

一方、補強用繊維として炭素繊維束（炭素繊維ストランド、東邦テナックス
株式会社製、「テナックスSTS-24K N00」、直径 $7\text{ }\mu\text{m} \times 2400$
20 0 フィラメント 、織度 1.6 g/m 、引張強度 4000 MPa （ 408 kgf/mm^2 ）、引張弾性率 238 GPa （ 24.3 ton/mm^2 ））にエポキシ
系サイジング剤を連続的に浸漬させ、 130°C の乾燥炉に約 120 秒間通し、
乾燥・熱処理し、幅約 12 mm の炭素繊維束を用意した。この時の炭素繊維束
へのサイジング剤の付着量は $1\text{ 重量}\%$ であった。

25 これらのマトリックス樹脂と補強用繊維を用いて、ランダムマットを作製し
た。補強用繊維としては、上記の炭素繊維束を 20 mm にカットしたものを
用い、マトリックス樹脂としては、上記のものを粉碎し、さらに 20 メッシュ及
び 30 メッシュにて分級し、平均粒径約 1 mm のパウダーを使用した。

まず、補強用繊維と、マトリックス樹脂パウダー（粉碎品）をテーパー管内

に導入し、空気を炭素繊維に吹き付けて繊維束を部分的に開繊しつつ、マトリックス樹脂パウダーとともにテーパー管出口の下部に設置したテーブル上に散布した。散布された炭素繊維およびマトリックス樹脂粉碎品を、テーブル下部よりブロウにて吸引し、定着させて、厚み 5 mm 程度の炭素繊維ランダムマットを得た。

得られた炭素繊維ランダムマットを、予備プレス工程として 260℃ に加熱したプレス装置を使用し、繊維体積含有率 (Vf) 35 vol % の中間基材 (複合材料) を得た。

得られた中間基材の物性は、常温で 340 MPa、80℃ 雰囲気化で 270 MPa であった。曲げ強度を測定したところ常温で 280 MPa であった。また中間基材を 10 cm × 10 cm の平板を切り出し、表面光沢の測定を行った。表面光沢度は 60 であった。またコールドプレスによる物性の低下も見られず、酸、アルカリ、塩化カルシウムのいずれの薬品に対する耐久性も高い複合体であった。

得られた物性を表 1 に記す。

[実施例 2]

マトリックス樹脂中の芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量を実施例 1 の 20 重量% から 40 重量% に変更した以外は、実施例 1 と同様にして中間基材及びコールドプレスを行った複合体を得た。このマトリックス樹脂の炭素繊維マットへの含浸率は 74% と優れたものであった。結果は表 1 に併せて示した。

[実施例 3]

マトリックス樹脂中のポリエステル系樹脂として、実施例 1 及び 2 のイソフタル酸 20 mol % のものに代えて、PBT/IA 共重合体であって、テレフタル酸/イソフタル酸 = 90/10 mol % のものを用いた以外は、実施例 2 と同様に芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量を 40 重量% として中間基材及びコールドプレスを行った複合体を得た。結果は表 1 に併せて示した。

[実施例 4]

マトリックス樹脂の第 3 成分としてカルボジイミド (ラインケミー ジャパン 株式会社、「Stabaxol P」) を添加した以外は、実施例 1 と同様に

して中間基材及びコールドプレスを行った複合体を得た。

このもののマトリックス樹脂の耐湿性（固有粘度の保持率）を測定したところ、95%であり、実施例1の50%と比べ顕著に向上していた。ここで耐湿性は、プレッシャークッカーテスターを用いて加速試験を行い、その処理前後の測定値（固有粘度）を比較したものである。加速試験条件としては、120℃、100%RHの条件下で、48時間行った。

結果は表1に併せて示した。

〔比較例1〕

マトリックス樹脂中の芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量を実施例1の20重量%から無し（0重量%）に変更した以外は、実施例1と同様にして中間基材及びコールドプレスを行った複合体を得た。金型充填率や物性等には優れているものの、特に表面光沢性が低く、外観が劣ったものであった。結果は表1に併せて示した。

〔比較例2〕

マトリックス樹脂中のポリエステル系樹脂として実施例1や比較例1で用いたテレフタル酸／イソフタル酸＝80／20mol%のものを90重量%使用し、残りの10重量%はポリエステルエラストマー（東レデュポン株式会社製「ハイトレル4767」）10重量部を使用し、芳香族ポリカーボネート樹脂に用いなかった以外は、実施例1と同様にして中間基材及びコールドプレスを行った複合体を得た。すなわちこれは前述の比較例1のエラストマー追加含有分に該当する。このものはエラストマーを使用しているために、比較例1に対し表面光沢性こそ優れたものとなったが、80℃の高温物性は比較例1よりもさらに低下したものであった。結果は表1に併せて示した。

〔比較例3〕

比較例1と同じくマトリックス樹脂中の芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量を無し（0重量%）に変更し、さらにマトリックス樹脂中のポリエステル樹脂として、実施例1の共重合樹脂に代えてテレフタル酸／イソフタル酸＝100／0mol%のものをを用いた以外は、実施例1と同様にして中間基材及びコールドプレスを行った複合体を得た。このものは比較例1に比べると高温物性

こそわずかに向上するものの表面光沢性は低下し、結局のところ実施例 1 に比べ、80℃の高温物性、表面光沢性ともに劣るものであった。

結果は表 1 に併せて示した。

〔実施例 5〕

- 5 実施例 1 にて得られた補強用繊維とマトリックス樹脂からなる中間基材に、一方向に引き揃えられた炭素繊維と上記実施例 1 の中間基材に用いたのと同じマトリックス樹脂からなる一方向性シート（UDシート）を重ねて、実施例 1 と同様の条件にてコールドプレスし、ランダムウェブと一方向性シートの 2 層構造の複合材料を得た。より強度が向上した複合材料が得られた。

表 1.

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
補強用繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維
PES/PC比	80/20	60/40	60/40	79/20	100/0	90/0	100/0
その他の成分 (添加部数)	—	—	—	CI (1)	—	EL (10)	—
PES樹脂中の TA/IA含有量	80/20	80/20	90/10	80/20	80/20	80/20	100/0
金型充填率 %	100	100	85	85	100	100	<30
基物物性 MPa							
引張強度23℃	340	330	350	340	340	310	350
引張強度80℃	270	300	315	260	230	210	240
曲げ強度80℃	280	330	335	280	240	220	250
外観 表面光沢	60	80	75	75	40	80	30

PES ; ポリエステル系樹脂
 PC ; 芳香族ポリカーボネート樹脂
 CI ; カルボジイミド
 EL ; エラストマー

請 求 の 範 囲

1. 芳香族ポリカーボネート樹脂を含有しポリエステル系樹脂を主とするマトリックス樹脂と、補強用繊維とからなる繊維マトリックス構造体を、プレス
5 成形することを特徴とする複合材料の製造方法。
2. ポリエステル系樹脂が、ポリエステル系共重合体である請求項 1 記載の複合材料の製造方法。
- 10 3. ポリエステル系樹脂が、ポリブチレンテレフタレート成分を主とするものである請求項 1 または 2 記載の複合材料の製造方法。
4. ポリエステル系樹脂が、テレフタル酸成分およびイソフタル酸成分を含有する共重合体樹脂である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の複合材料の製造
15 方法。
5. マトリックス樹脂が、カルボジイミドを含有する請求項 1 ～ 4 いずれか 1 項記載の複合材料の製造方法。
- 20 6. プレス成形における金型温度が 170℃以下のコールドプレスである請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の複合材料の製造方法。
7. プレス成型時の繊維マトリックス構造体の温度がマトリックス樹脂の融点以上である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の複合材料の製造方法。
- 25 8. コールドプレス前にあらかじめ予備プレス成形を行う請求項 6 または 7 記載の複合材料の製造方法。

9. 補強用繊維が炭素繊維である請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の複合材料の製造方法。

10. 補強用繊維が不連続繊維を主とするものである請求項 1 ～ 9 のいずれ
5 か 1 項記載の複合材料の製造方法。

11. 補強用繊維の一部が一方向性繊維シートである請求項 1 ～ 10 のいずれ
10 か 1 項記載の複合材料の製造方法。

12. 構造体中において不連続繊維がランダムに配向している請求項 10 ま
たは 11 記載の複合材料の製造方法。

13. プレス成形前のマトリックス樹脂が粒状またはフィルム状である請求
項 1 ～ 12 のいずれか 1 項記載の複合材料の製造方法。

15

14. 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項の複合材料の製造方法により得られる
複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/06(2006.01)i, B29B11/12(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B29C70/12(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K69/00(2006.01)n, B29K307/04(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)

C08J5/06, B29B11/12, B29B11/16, B29C43/52, B29C70/12, C08J5/04, B29K67/00, B29K69/00, B29K307/04

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.
X Y A	JP 2008-280409 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 20 November 2008 (20.11.2008), paragraphs [0019], [0022], [0049], [0053], [0079], [0082] to [0087]; paragraph [0095], example 4 (Family: none)	1-3, 9-14 5-8 4
Y	JP 2006-291214 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 26 October 2006 (26.10.2006), paragraphs [0030] to [0045] & WO 2005/012398 A1 & KR 2006-034301 A & CN 1829764 A & EP 1652874 B1 & US 7682548 B2	5

☒ 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
08 January, 2014 (08.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/076167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/097436 A1 (Toray Industries, Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), page 29, lines 3 to 23 (example 1) & US 7754323 B2 & CN 101421340 B & EP 1988118 B1	6-8
P,A	WO 2013/035705 A1 (Teijin Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), paragraphs [0097], [0103], [0112], [0120] (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. C08J5/06(2006.01)i, B29B11/12(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B29C70/12(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29K69/00(2006.01)n, B29K307/04(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. C08J5/06, B29B11/12, B29B11/16, B29C43/52, B29C70/12, C08J5/04, B29K67/00, B29K69/00, B29K307/04

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2008-280409 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社）	1-3, 9-14
Y	2008.11.20, 【0019】, 【0022】, 【0049】, 【0053】, 【0079】, 【0082】 -	5-8
A	【0087】, 【0095】 実施例 4（ファミリーなし）	4
Y	JP 2006-291214 A（三菱樹脂株式会社） 2006.10.26, 【0030】 - 【0045】 & WO 2005/012398 A1 & KR 2006-034301 A & CN 1829764 A & EP 1652874 B1 & US 7682548 B2	5

☒ 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

0 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

大畑 通隆

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

4 S

9 4 4 3

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
Y	WO 2007/097436 A1 (東レ株式会社) 2007. 08. 30, 第 29 ページ第 3-23 行(実施例 1) & US 7754323 B2 & CN 101421340 B & EP 1988118 B1	6-8
P, A	WO 2013/035705 A1 (帝人株式会社) 2013. 03. 14, [0097], [0103], [0112], [0120] (ファミリーなし)	1-14