

(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  
2020年2月13日(13.02.2020)



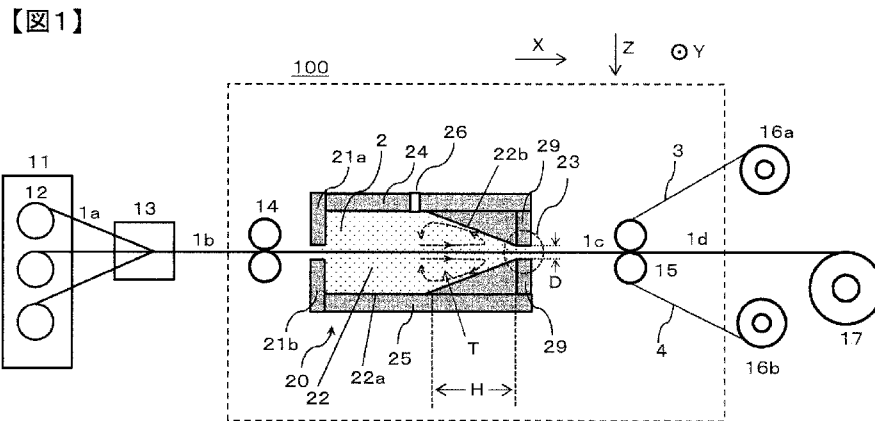
(10) 国際公開番号

WO 2020/031766 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029607
- (22) 国際出願日: 2019年7月29日(29.07.2019)
- (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 2018-150109 2018年8月9日(09.08.2018) 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: 越智隆志 (OCHI, Takashi); 〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 西野聡 (NISHINO, So); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 箕浦潔 (MINOURA, Kiyoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING PREPREG, COATING DEVICE, AND APPARATUS FOR MANUFACTURING PREPREG

(54) 発明の名称: プリプレグの製造方法、塗工装置およびプリプレグの製造装置



(57) Abstract: Regarding a method for manufacturing a prepreg by applying a matrix resin to a reinforcing fiber sheet, the present invention addresses the problem of providing a method for manufacturing a prepreg, wherein the prepreg can be continuously manufactured without clogging due to fluff generated during the manufacturing process, even when the prepreg is manufactured at high speed, and the reinforcing fiber sheet can be efficiently impregnated with the matrix resin. This method for manufacturing a prepreg comprises a step for applying a matrix resin 2 to a reinforcing fiber sheet



WO 2020/031766 A1

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

by passing the reinforcing fiber sheet through a coating unit 20, in which the matrix resin 2 is stored, in a horizontal or inclined direction, wherein the coating unit 20 includes a liquid reservoir and a constriction in communication with each other, the liquid reservoir has a portion in which the cross-sectional area decreases continuously along the travel direction of the reinforcing fiber sheet, and the constriction has a slit-like cross section having a cross-sectional area smaller than the maximum cross-sectional area of the liquid reservoir.

(57) 要約 : 本発明は、強化繊維シートにマトリックス樹脂を付与したプリプレグの製造方法に関して、走行速度が速い場合でも発生した毛羽が詰まることなく連続走行が可能で、かつ強化繊維シートにマトリックス樹脂を効率よく含浸させることが可能な、プリプレグの製造方法を提供することを課題とし、マトリックス樹脂2が貯留された塗布部20の内部に、強化繊維シートを、水平方向または傾斜方向に通過させてマトリックス樹脂2を強化繊維シートに付与する工程を含むプリプレグの製造方法であって、塗布部20は互いに連通された液溜り部と狭窄部を備え、前記液溜り部は強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が連続的に減少する部分を有し、前記狭窄部はスリット状の断面を有し、かつ液溜り部の断面積最大部よりも小さい断面積を有する、プリプレグの製造方法により製造する。

## 明 細 書

発明の名称：

プリプレグの製造方法、塗工装置およびプリプレグの製造装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、プリプレグの製造方法に関し、特に、強化繊維シートにマトリックス樹脂を均一に含浸してプリプレグを製造する方法に関する。

### 背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を含むマトリックス樹脂を強化繊維で補強した繊維強化複合材料（FRP）は、航空・宇宙用材料、自動車材料、産業用材料、圧力容器、建築材料、筐体、医療用途、スポーツ用途など様々な分野で用いられている。特に高い力学特性と軽量性が必要な場合には、炭素繊維強化複合材料（CFRP）が幅広く好適に用いられている。一方、力学特性や軽量性よりもコストが優先される場合にはガラス繊維強化複合材料（GFRP）が用いられる場合がある。FRPは強化繊維束にマトリックス樹脂を含浸し中間基材を得、これを積層、成形し、さらに熱硬化樹脂を用いた場合には熱硬化させて、FRPからなる部材を製造している。前記用途では平面状物やそれを折り曲げた形態のものが多く、FRPの中間基材としても1次元のストランドやロービング状物よりも、2次元のシート状物の方が部材を作製する際の積層効率や成形性の観点から幅広く使用されている。

[0003] また、最近、FRPからなる部材の生産効率を向上させるため、シート状中間基材の積層の機械化・自動化が推進されており、ここでは細幅テープ状中間基材が好適に使用されている。細幅テープ状中間基材は広幅シート状中間基材を所望の幅でスライスしたり、細幅の強化繊維シートに直接マトリックス樹脂を含浸させたりして得ることができる。

[0004] 2次元のシート状中間基材としては、プリプレグが一般的に用いられている。プリプレグは強化繊維にマトリックス樹脂を付与・含浸して作製する。強化繊維シートとしては、複数本の強化繊維を一方向に面上で配列させた一

方向材（UD基材）や、強化繊維を多軸で配列させる、またはランダム配置してシート化した強化繊維ファブリックがある。

[0005] プリプレグの製造方法の一つであるホットメルト法は、マトリックス樹脂を溶融した後、離型紙上にコーティングし、これを強化繊維シートの上、下面でサンドイッチした積層構造を作製後、熱と圧力でマトリックス樹脂を強化繊維シート内部に含浸するものである。本方法は工程数が多く、また生産速度も上げられず、高コストとなる問題があった。

[0006] 含浸の効率化としては、例えば特許文献1のような提案があった。これはガラス繊維を溶融紡糸し、それを集束してストランドやロービング状としたものを熱可塑性樹脂を満たした円錐状の流路を有する液溜り部に通過させる方法であった。

[0007] 他方、シート状物の両面に同時に塗膜形成する方法が特許文献2に記載されているが、これは塗膜形成時のシート状物の揺らぎを防止するため、ウェブガイドにシート状物を通し、その後、パイプ型ドクターで塗工するものである。

[0008] 熱可塑性樹脂を用いた帯状プリプレグの製造方法として、帯状強化繊維束を水平方向（横方向）に搬送し、ダイに通過させ、帯状強化繊維束に熱可塑性樹脂を付与・含浸する横型引き抜き方式（特許文献3）が知られている。特許文献3には、複数の帯状強化繊維束を別々に溶融熱可塑性樹脂が満たされたダイ内へ導入し、固定ガイド（例えばスクイズバー）により、開織、含浸、積層し、最終的に1枚のシート状プリプレグとしてダイから引き抜くことが記載されている。

[0009] 特許文献4には、マニホールドに熱可塑性樹脂を満たし、強化繊維束を縦に引き抜くプルトルジョン方法において出口に超音波振動を与える装置が記載されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開WO2001/028951号パンフレット

特許文献2：特開平10-337516号公報

特許文献3：国際公開WO2012/002417号パンフレット

特許文献4：特開平1-178412号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0011] 特許文献1の方法ではストランドやロービング状物しか製造できず、本発明の対象とするシート状プリプレグの製造には適用できない。また、特許文献1では含浸効率を向上させるため、ストランドやロービング状強化繊維束側面に熱可塑性樹脂の流体を当て円錐状流路内で乱流を積極的に発生させている。これは強化繊維束の配列を一部乱してマトリックス樹脂を流入させることを意図していると考えられるが、この思想を強化繊維シートに適用すると、強化繊維シートが変形し、プリプレグの品位が低下するばかりか、FRPの力学特性が低下してしまうと考えられる。
- [0012] また、特許文献2の技術を適用した場合には、ウェブガイドでの擦過により毛羽が発生し、強化繊維シートが走行困難になると考えられる。また、特許文献2の技術は樹脂の塗工であり、含浸は意図されていない。
- [0013] また、特許文献3の方法では連続生産時に液溜り部に毛羽が滞留し易く、引き抜き部で毛羽が詰まり易い。特に、帯状強化繊維束を高速で連続走行させると、毛羽が詰まる頻度が非常に高まるため、非常に遅い速度でしか生産ができず、生産性が上がらない問題点があった。
- [0014] また、特許文献4記載の方法では、マニホールド上部に樹脂で満たされていないノズル部が設けられており、ノズルはストランドやロービング状物で最適化することができるが、強化繊維シートのような平面形状には対応が難しく、強化繊維シートがここを通過する際、毛羽が発生し、それがマニホールドに持ち込まれるとダイで詰まり易いと考えられる。
- [0015] このように、強化繊維シートへの効率的なマトリックス樹脂付与方法、プリプレグの効率的な製造方法は未だ確立されていなかった。
- [0016] 本発明の課題は、プリプレグの製造方法に関して、毛羽発生を抑制し、か

つ毛羽が詰まることなく連続生産が可能であり、さらに強化繊維シートにマトリックス樹脂を効率よく含浸させ、生産速度の高速化が可能な、プリプレグの製造方法および塗工装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0017] 前記の課題を解決する本発明のプリプレグの製造方法は、マトリックス樹脂が貯留された塗布部の内部に、強化繊維シートを、水平方向または傾斜方向に通過させてマトリックス樹脂を強化繊維シートに付与する工程を含むプリプレグの製造方法であって、前記塗布部は互いに連通された液溜り部と狭窄部を備え、前記液溜り部は強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が連続的に減少する部分を有し、前記狭窄部はスリット状の断面を有し、かつ液溜り部の断面積最大部よりも小さい断面積を有し、液溜り部の終端の幅 $L$ と、狭窄部の出口におけるシート状強化繊維束の幅 $W$ が下記式(1)の関係を満たすことを特徴とする。

[0018] 
$$L \leq W + 10 \text{ (mm)} \quad (1)$$
。

[0019] また、本発明の塗工装置は、強化繊維シートにマトリックス樹脂を付与する塗工装置であって、強化繊維シートを水平方向または傾斜方向に走行させる走行機構と、塗布機構を有し、前記塗布機構はその内部にマトリックス樹脂を貯留可能であり、さらに互いに連通された液溜り部と狭窄部を備えており、前記液溜り部は、強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が連続的に減少する部分を有し、前記狭窄部は、スリット状の断面を有し、かつ液溜り部の断面積最大部よりも小さい断面積を有することを特徴とする。

[0020] さらに、本発明のプリプレグの製造装置は、強化繊維または強化繊維ファブリックを架けるための架台、前記の塗工装置、プリプレグを巻き上げるためワインダーを備えることを特徴とする。

### 発明の効果

[0021] 本発明のプリプレグの製造方法によれば、毛羽による詰まりを大幅に抑制、防止できる。さらに、強化繊維シートを連続かつ高速で走行させることが可能となりプリプレグの生産性が向上する。

## 図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の一実施形態に係るプリプレグの製造方法および塗工装置を示す概略横断面図である。

[図2]本発明の別の実施形態に係るプリプレグの製造方法および塗工装置を示す概略横断面図である。

[図3]本発明の別の実施形態に係るプリプレグの製造方法および塗工装置を示す概略横断面図である。

[図4]本発明の別の実施形態に係るプリプレグの製造方法および塗工装置を示す概略横断面図である。

[図5]図1における塗布部20を、図1のXと逆方向から見た場合の塗布部出口の構造を説明する断面図である。

[図6]図1における塗布部20を、図1のZ方向から見た場合の塗布部内部の構造を説明する断面図である。

[図7]図6における隙間33でのマトリックス樹脂2の流れを表す断面図である。

[図8]幅規制機構の設置例を示す図である

[図9]図1の実施形態の塗布部20の出口付近の詳細横断面図である。

[図10]図9とは別の実施形態の塗布部20bの出口付近の詳細横断面図である。

[図11]図9とは別の実施形態の塗布部20cの出口付近の詳細横断面図である。

[図12]図9とは別の実施形態の塗布部20dの出口付近の詳細横断面図である。

[図13]本発明とは異なる実施形態の塗布部40の出口付近の詳細横断面図である。

[図14]図9とは別の実施形態の塗布部20eの詳細横断面図である。

[図15]本発明を用いたプリプレグ製造工程・装置の例を示す概略図である。

[図16]本発明を用いた別のプリプレグ製造工程・装置の例の概略図である。

[図17]本発明を用いた別のプリプレグ製造工程・装置の例の概略図である。

[図18]本発明の一実施形態に係る複数の塗布部を具備する態様の例を示す図である。

[図19]本発明の一実施形態に係る複数のプリプレグを積層する態様の例を示す図である。

[図20]H = 50のシミュレーション結果（液圧）を示す図である。

[図21]H = 50のシミュレーション結果（液流）を示す図である。

[図22]H = 1のシミュレーション結果（液圧）を示す図である。

[図23]H = 50のシミュレーション結果（液流）を示す図である。

[図24]H = 0のシミュレーション結果（液圧）を示す図である。

[図25]H = 0のシミュレーション結果（液流）を示す図である。

[図26]Hを変更した時のシミュレーション結果（液流、流速）を示す図である。

[図27]図9とは別の実施形態の塗布部20fの詳細横断面図である。

[図28]本発明を用いた別のプリプレグ製造工程・装置の例の概略図である。

[図29]図9とは別の実施形態の塗布部20gの詳細横断面図である。

[図30]本発明を用いた別のプリプレグ製造工程・装置の例の概略図である。

[図31]本発明を用いた別のプリプレグ製造工程・装置の例の概略図である。

[図32]図9とは別の実施形態の塗布部20hの詳細横断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0023] 本発明の望ましい実施形態について、図面に基づいて説明する。なお、以下の説明は発明の実施形態を例示するものであり、本発明はこれに限定して解釈されるものではなく、本発明の目的・効果を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

[0024] <プリプレグの製造方法の概略>

まず、図1により本発明のプリプレグの製造方法の概略を述べる。図1は本発明の一実施形態に係るプリプレグの製造方法および装置を示す概略断面図である。塗工装置100には、強化繊維シート1bを水平方向または傾斜

方向に走行させる走行機構である搬送ロール14、15と、搬送ロール14、15の間に設けられ、マトリックス樹脂2が溜められた塗布部20が具備されている。マトリックス樹脂は自身流動性を持つものであってよく、また、溶媒や可塑剤等を含有することで流動性が獲得されたものであっても構わない。また、塗工装置100の前後には、強化繊維1aを巻き出す複数のクリール11と、巻き出された強化繊維1aを一方向に配列した強化繊維シート1b（図1では紙面奥行き方向に配列）を得る配列装置13とプリプレグ1dの巻取り装置17を備えることができ、また、図示していないが塗工装置100にはマトリックス樹脂の量のモニタリング手段やマトリックス樹脂の供給装置が具備されている（他の例においても同様）。さらに、離型シート3を供給する供給装置16aおよび樹脂フィルム4を供給する供給装置16bを備える。

[0025] <強化繊維シート>

ここで、強化繊維としては、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、金属酸化物繊維、金属窒化物繊維、有機繊維（アラミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリエチレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維など）などを例示することができるが、炭素繊維を用いることが、FRPの力学特性、軽量性の観点から好ましい。

[0026] 強化繊維シートとしては、複数本の強化繊維を一方向に面上で配列させた一方向材（UD基材）や、強化繊維を多軸で配列させる、またはランダム配置してシート化した強化繊維ファブリックが挙げられる。

[0027] UD基材を形成する方法には特に制限は無く、公知の方法を用いて形成して構わない。単繊維をあらかじめ配列させた強化繊維束を形成し、この強化繊維束を更に配列させて強化繊維シートを形成させることが、工程効率化、配列均一化の観点から好ましい。例えば炭素繊維では、テープ状の強化繊維束である「トウ」がポピンに巻かれているが、ここから引き出されたテープ状の強化繊維束を配列させて強化繊維シートを得ることができる。また、クリールにかけられたポピンから引き出された強化繊維束を整然と並べ、強化

繊維シート中で強化繊維束の望ましくない重なりや折りたたみ、強化繊維束間の隙間を無くするための強化繊維配列機構を有することが好ましい。強化繊維配列機構としては公知のローラーやくし型配列装置などを用いることができる。また、予め配列した強化繊維シートを複数枚重ねることも強化繊維間の隙間を減じる観点から有用である。なお、クリールには強化繊維を引き出す際に張力制御機構が付与されていることが好ましい。張力制御機構としては、公知のものを使用可能であるが、ブレーキ機構などが挙げられる。また、糸道ガイドの調整などによっても張力を制御することができる。

[0028] 一方、強化繊維ファブリックの具体例としては、織物や編物などの他、強化繊維を2次元で多軸配置したものや、不織布やマット、紙など強化繊維をランダム配向させたものを挙げることができる。この場合、強化繊維はバインダー付与、交絡、溶着、融着などの方法を利用してシート化することもできる。織物としては、平織、ツイル、サテンの基本織組織の他、ノンクリンプ織物やバイアス構造、絡み織、多軸織物、多重織物などを用いることができる。バイアス構造とUD基材を組み合わせた織物は、UD構造によりマトリックス樹脂の付与（塗布ともいうことがある）工程、含浸工程での引っ張りでの織物の変形を抑制するだけでなく、バイアス構造による擬似等方性も併せ持っており、好ましい形態である。また、多重織物では織物上面／下面、また織物内部の構造・特性をそれぞれ設計できる利点がある。編物では塗布・含浸工程での形状安定性を考慮すると経編が好ましいが、筒状編み物であるブレードを用いることもできる。

[0029] これらの中で、FRPの力学特性を優先させる場合には、UD基材を用いることが好ましく、UD基材は、強化繊維を一方向にシート状に配列させる既知の方法により作製することができる。

[0030] <強化繊維シートの平滑化>

本発明においては、強化繊維シートの表面平滑性を高くすることで、塗布部でのマトリックス樹脂の付与量の均一性を向上させることができる。このため、強化繊維シートを平滑化処理した後、液溜り部に導くことが好ましい

。平滑化処理法は特に制限は無いが、対向ロールなどで物理的に押しつける方法や空気流を用いて強化繊維を動かす方法などを例示できる。物理的に押しつける方法は簡便かつ、強化繊維の配列を乱しにくいいため好ましい。より具体的にはカレンダー加工などを用いることができる。空気流を用いる方法は擦過が起りにくいだけでなく、強化繊維シートを拡幅する効果もあり好ましい。

[0031] <強化繊維シートの拡幅>

また、本発明において、強化繊維シートを拡幅処理した後、液溜り部に導くことも、薄いプリプレグを効率的に製造できる観点から好ましい。拡幅処理方法は特に制限は無いが、機械的に振動を付与する方法、空気流により強化繊維束を拡げる方法などを例示できる。機械的に振動を付与する方法としては、例えば特開2015-22799号公報記載のように、振動するロールに強化繊維シートを接触させる方法がある。振動方向としては、強化繊維シートの進行方向をX軸とすると、Y軸方向（水平方向）、Z軸方向（垂直方向）の振動を与えることが好ましく、水平方向振動ロールと垂直方向振動ロールを組み合わせて用いることも好ましい。また振動ロール表面は複数の突起を設けておくと、ロールでの強化繊維の擦過を抑制でき、好ましい。空気流を用いる方法としては、例えば、SEN-I GAKKAISHI, vol. 64, P-262-267 (2008). 記載の方法を用いることができる。

[0032] <強化繊維シートの予熱>

また、本発明において、強化繊維シートを加熱した後、液溜り部に導くと、マトリックス樹脂の温度低下を抑制し、マトリックス樹脂の粘度均一性を向上させられるため好ましい。強化繊維シートはマトリックス樹脂温度近傍まで加熱されることが好ましいが、このための加熱手段としては、空気加熱、赤外線加熱、遠赤外線加熱、レーザー加熱、接触加熱、熱媒加熱（スチームなど）など多様な手段を用いることができる。中でも赤外線加熱は装置が簡便であり、また強化繊維シートシートを直接加熱できるため、走行速度が

速くても所望の温度まで効率よく加熱が可能であり、好ましい。

[0033] <マトリックス樹脂>

本発明で用いるマトリックス樹脂は、後述する各種樹脂や粒子、硬化剤、更に各種添加剤を含む、樹脂組成物として用いることができる。本発明により得られるプリプレグは、強化繊維シートにマトリックス樹脂が含浸した状態となり、そのままシート状プリプレグとして積層、成形してFRPからなる部材を得ることができる。含浸度は、塗布部の設計や、マトリックス樹脂の付与を行って以降の追含浸により制御することができる。マトリックス樹脂としては、用途に応じ適宜選択可能であるが、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることが一般的である。マトリックス樹脂は、加熱し溶融させた溶融樹脂でも室温でマトリックス樹脂のものでも良い。また、溶媒を用いて溶液やワニス化したものでも良い。

[0034] マトリックス樹脂としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などFRPに一般的に使用されるものを用いることができる。また、これらは室温で液体であればそのまま用いても良いし、室温で固体や粘稠液体であれば、加温して低粘度化する、あるいは溶融し融液として用いても良いし、溶媒に溶解し溶液やワニス化して用いても良い。

[0035] 熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素・炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有するポリマーを用いることができる。具体的には、ポリアクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド（PA）、アラミド、ポリエステル、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリベンゾイミダゾール（PBI）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリスルホン（PSU）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリアリーールエーテルケトン（PAEK）、ポリアミドイミド（PAI）などを例示できる。航空

機用途などの耐熱性が要求される分野では、PPS、PES、PI、PEI、PSU、PEEK、PEKK、PEAKなどが好適である。一方、産業用途や自動車用途などでは、成形効率を上げるため、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィンやPA、ポリエステル、PPSなどが好適である。これらはポリマーでも良いし、低粘度、低温塗布のため、オリゴマーやモノマーを用いても良い。もちろん、これらは目的に応じ、共重合されていても良いし、各種を混合しポリマーブレンドやポリマーアロイとして用いることもできる。

[0036] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、アセチレン末端を有する樹脂、ビニル末端を有する樹脂、アリル末端を有する樹脂、ナジック酸末端を有する樹脂、シアン酸エステル末端を有する樹脂があげられる。これらは、一般に硬化剤や硬化触媒と組合せて用いることができる。また、適宜、これらの熱硬化性樹脂を混合して用いることも可能である。

[0037] 本発明に適した熱硬化性樹脂として、耐熱性、耐薬品性、力学特性に優れていることからエポキシ樹脂が好適に用いられる。特に、アミン類、フェノール類、炭素・炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、アミン類を前駆体とするエポキシ樹脂として、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体、フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、炭素・炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂等があげられるが、これに限定されない。またこれらのエポキシ樹脂をブロモ化したブロモ化エポキシ樹脂も用いられる。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンに代表される芳香族アミンを前駆体とするエポキシ樹脂は耐熱性が良好で強化繊維

との接着性が良好なため本発明に最も適している。

[0038] 熱硬化性樹脂は硬化剤と組合せて、好ましく用いられる。例えばエポキシ樹脂の場合には、硬化剤はエポキシ基と反応しうる活性基を有する化合物であればこれを用いることができる。好ましくは、アミノ基、酸無水物基、アジド基を有する化合物が適している。具体的には、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類が適している。具体的に説明すると、ジシアンジアミドはプリプレグの保存性に優れるため好んで用いられる。またジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は、耐熱性の良好な硬化物を与えるため本発明には最も適している。アミノ安息香酸エステル類としては、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエートやネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエートが好んで用いられ、ジアミノジフェニルスルホンに比較して、耐熱性に劣るものの、引張強度に優れるため、用途に応じて選択して用いられる。また、もちろん必要に応じ硬化触媒を用いることも可能である。また、マトリックス樹脂のポットライフを向上させる意味から、硬化剤や硬化触媒と錯体形成可能な錯化剤を併用することも可能である。

[0039] また本発明では、熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を混合して用いることも好適である。熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の混合物は、熱硬化性樹脂を単独で用いた場合より良好な結果を与える。これは、熱硬化性樹脂が、一般に脆い欠点を有しながらオートクレーブによる低圧成型が可能であるのに対して、熱可塑性樹脂が、一般に強靱である利点を有しながらオートクレーブによる低圧成型が困難であるという二律背反した特性を示すため、これらを混合して用いることで物性と成形性のバランスをとることができるためである。混合して用いる場合は、プリプレグを硬化させてなるFRPの力学特性の観点から熱硬化性樹脂を50質量%より多く含むことが好ましい。

[0040] <ポリマー粒子>

また、本発明では、無機粒子や有機粒子をマトリックス樹脂や樹脂フィルムに含有させることができる。無機粒子の種類は目的に応じて選択でき、特

に制限されないが、例えば、導電性、伝熱性、チクソトロピー性などを付与するために、カーボン系粒子や窒化ホウ素粒子、二酸化チタン粒子、二酸化珪素粒子などを好適に用いることができる。有機粒子の種類も目的に応じて選択すれば良く、特に制限されないが、特に、ポリマー粒子を用いると、得られるFRPの靱性や耐衝撃性、制振性などを向上させることができ、好ましい。この時、ポリマー粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）または融点（ $T_m$ ）はマトリックス樹脂温度よりも $20^\circ\text{C}$ 以上高くすると、マトリックス樹脂中でポリマー粒子の形態を保持し易く、好ましい。ポリマー粒子の $T_g$ は温度変調DSCを用い、以下の条件で測定することができる。温度変調DSC装置としては、TA Instruments社製 Q1000などが好適であり、窒素雰囲気下、高純度インジウムで校正して用いることができる。測定条件は、昇温速度は $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、温度変調条件は周期60秒、振幅 $1^\circ\text{C}$ とすることができる。これで得られた全熱流から可逆成分を分離し、階段状シグナルの中点の温度を $T_g$ とすることができる。

[0041] また、 $T_m$ は通常のDSCで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定し、融解に相当するピーク状シグナルのピークトップ温度を $T_m$ とすることができる。

[0042] また、ポリマー粒子としては、マトリックス樹脂に溶けないことが好ましく、このようなポリマー粒子としては、例えば、WO2009/142231パンフレット記載などを参照し、適切なものを用いることができる。より、具体的には、ポリアミドやポリイミドを好ましく用いることができ、優れた靱性のため耐衝撃性を大きく向上できる、ポリアミドは最も好ましい。ポリアミドとしてはポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド6、ポリアミド66やポリアミド6/12共重合体、特開平01-104624号公報の実施例1記載のエポキシ化合物にてセミIPN（高分子相互侵入網目構造）化されたポリアミド（セミIPNポリアミド）などを好適に用いることができる。この熱可塑性樹脂粒子の形状としては、球状粒子でも非球状粒子でも、また多孔質粒子でもよいが、球状の方が樹脂の流動特性を低下させないため、本発明の製造法では特に好ましい。また、球状であれば応力集中の起

点がなく、高い耐衝撃性を与えるという点でも好ましい態様である。

[0043] ポリアミド粒子の市販品としては、SP-500、SP-10、TR-1、TR-2、842P-48、842P-80（以上、東レ（株）製）、“オルガソール（登録商標）”1002D、2001UD、2001EXD、2002D、3202D、3501D、3502D、（以上、アルケマ（株）製）、“グリルアミド（登録商標）”TR90（エムザベルケ（株）社製）、“TROGAMID（登録商標）”CX7323、CX9701、CX9704、（デグサ（株）社製）等を使用することができる。これらのポリアミド粒子は、単独で使用しても複数を併用してもよい。

[0044] また、FRPの強化繊維層間樹脂層を高靱性化するためには、ポリマー粒子を強化繊維層間樹脂層に留めておくことが好ましい。そのため、ポリマー粒子の数平均粒径は5～50 $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは7～40 $\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは10～30 $\mu\text{m}$ の範囲である。数平均粒径を5 $\mu\text{m}$ 以上とすることで、粒子が強化繊維の束の中に侵入せず、得られる繊維強化複合材料の強化繊維層間樹脂層に留まることができる。数平均粒径を50 $\mu\text{m}$ 以下とすることで、プリプレグ表面のマトリックス樹脂層の厚みを適正化し、ひいては得られるFRPにおいて、繊維質量含有率を適正化することができる。

[0045] <マトリックス樹脂の粘度>

本発明で用いるマトリックス樹脂としては、工程通過性・安定性の観点から最適な粘度を選択することが好ましい。具体的には、粘度を1～60Pa $\cdot$ sの範囲とすると、狭窄部出口での液垂れを抑制するとともに強化繊維シート的高速走行性、安定走行性を向上させることができ、好ましい。ここで、粘度は歪み速度3.14 $\text{s}^{-1}$ で液溜り部でのマトリックス樹脂温度で測定したものを言う。測定装置としては平行円盤型やコーン型などの粘弾性測定装置を用いることができる。マトリックス樹脂の粘度はより好ましくは5～30Pa $\cdot$ sである。

[0046] <マトリックス樹脂の付与工程>

UD基材を強化繊維シートの例として、図1を参照してマトリックス樹脂の付与工程を説明すると、図1の例による塗工装置100におけるマトリックス樹脂2を強化繊維シート1bに付与する方法は、クリール11から巻き出された複数本の強化繊維1aを、配列装置13によって一方向（紙面奥行き方向）に配列して強化繊維シート1bを得た後、強化繊維シート1bを塗布部20に水平方向に通過させて、強化繊維シート1bの両面にマトリックス樹脂2を付与するものである。これにより、1次プリプレグ1cを得ることができる。なお、一次プリプレグそれ自身も本発明にいうプリプレグに該当することはいうまでもない。ここで、水平方向は図1においてはX方向として示されている。また、後述するとおり、本発明にあつては強化繊維シートを傾斜方向に通過させることもでき、また、傾斜方向の走行と水平方向の走行とを組み合わせることもできる。傾斜方向とは水平方向と鉛直方向の中間の方向をいう。より具体的には、水平方向または傾斜方向とは、水平面を $0^{\circ}$ として $-80^{\circ} \sim +80^{\circ}$ の範囲とすることができる。塗布部中の狭窄部での強化繊維シートの走行方向としては水平面を $0^{\circ}$ として $-30^{\circ} \sim +30^{\circ}$ の範囲とすると、既存のプリプレグ製造装置に組み込むことが可能となり、設備の汎用性の観点から好ましい。塗布部中の狭窄部での強化繊維シートの走行方向はより好ましくは水平面を $0^{\circ}$ として $-15^{\circ} \sim +15^{\circ}$ である。また、後述する図29などでは、強化繊維シートは斜め下方に向けて塗布部に導入され、また、塗布部内でも方向転換部材間を走行する際、上下斜め方向に走行するように記載されているが、断面積が連続的に減少する部分や狭窄部では強化繊維シートの走行方向は水平方向である。また、図1のように塗布部20に対し、水平に強化繊維シート1bを導入すると、強化繊維シート1bの走行経路が直線化され、強化繊維シート1bの厚みに起因する強化繊維シート1bの乱れが発生し難く、好ましい。この時には強化繊維シート1bの塗布部20への導入部においてマトリックス樹脂2が漏れ出さない様なシール機構を有していることが好ましい。

[0047] 塗布部20は、所定の間隙Dを開けて対向する出口側部材29を備え、ま

た、強化繊維シート1 b 導入側には壁面部材2 1 a、2 1 bを、出口側には出口側部材2 9を備えている。上面部材2 4、下面部材2 5の間には、液溜り部2 2と、液溜り部2 2の出口側に位置し、液溜り部2 2の断面積の最大部よりも小さい断面積を有するスリット状の狭窄部2 3が形成されている。

[0048] 塗布部2 0において、液溜り部2 2に導入された強化繊維シート1 bは、その周囲のマトリックス樹脂2を随伴しながら、水平方向に走行する。その際、液溜り部2 2のうち、強化繊維シート1 bの走行方向に向かって断面積が連続的に減少する部分2 2 bにおいて、随伴されるマトリックス樹脂2は徐々に圧縮され、液溜り部2 2の出口に向かうにつれてマトリックス樹脂2の圧力が増大する。液溜り部2 2の出口近傍の圧力が高くなると、前記随伴液流がそれ以上は出口方向には流動し難くなり、上面部材2 4、下面部材2 5方向に流れ、その後、上面部材2 4、下面部材2 5に阻まれ、強化繊維シート1 bの走行方向と逆方向へ流れるようになる。結果、液溜り部2 2内では強化繊維シート1 bの平面と、上面部材2 4、下面部材2 5壁面に沿った循環流Tを形成する。これにより、仮にシート状強化繊維1 bが毛羽を液溜り部2 2に持ち込んだとしても毛羽は循環流Tに沿って運動し、液圧の高い液溜り部2 2出口近傍や狭窄部2 3に近づくことができない。強化繊維シート1 bを高速で走行させた場合、前記の液圧はさらに増大するため、毛羽が出口近傍や狭窄部2 3に近づくことを防止する効果がより高くなる。その結果、より高速で強化繊維シート1 bにマトリックス樹脂2を付与することが可能となり、生産性が大きく向上する。

[0049] また、前記の増大した液圧により、マトリックス樹脂2が強化繊維シート1 bの内部に含浸しやすくなる効果がある。これは、強化繊維束のような多孔質体にマトリックス樹脂が含浸される際、その含浸度がマトリックス樹脂の圧力で増大する性質（ダルシーの法則）に基づく。これについても、強化繊維シート1 bをより高速で走行させた場合、液圧がより増大することから、含浸効果をより高めることができる。なお、マトリックス樹脂2は強化繊維シート1 bの内部に残留する気泡と気／液置換で含浸されるが、気泡は前

記循環流 T と浮力により、断面積が減少しない部分 22a と断面積が連続的に減少する部分 22b の境界近傍に多く集まるようになる。このため、この近傍に、マトリックス樹脂 2 から気泡を脱気するための脱気機構 26 を設置することが好ましい。より具体的には脱気機構の設置位置は、断面積が減少しない部分 22a と断面積が連続的に減少する部分 22b の境界位置から 5cm 以下の範囲とすることが好ましい。なお、特許文献 3 では、含浸は複数の固定ガイドで行われ、広範囲で気泡が発生すると考えられるが、必ずしもその近傍に脱気機構が設置されているわけではなく、気泡の除去が十分ではない可能性があった。

[0050] さらに、前記の増大した液圧により、強化繊維シート 1b が隙間 D の中央に自動的に調心され、強化繊維シート 1b が液溜り部 22 や狭窄部 23 の壁面に直接擦過せず、ここでの毛羽発生を抑制する効果もある。これは、外乱などにより強化繊維シート 1b が隙間 D のどちらかに接近した場合、接近した側ではより狭い隙間にマトリックス樹脂 2 が押し込まれて圧縮されるため、接近した側で液圧がより増大し、強化繊維シート 1b を隙間 D の中央に押し戻すためである。

[0051] 狭窄部 23 は、液溜り部 22 の断面積の最大部よりも断面積が小さく設計される。図 1 から理解されるとおり専ら強化繊維シート 1b による疑似平面の垂線方向の長さが小さい、すなわち部材間の間隔が狭いことで断面積は小さくなる。これは、前記のように狭窄部 23 で液圧を高くすることで、含浸や自動調心効果を得るためである。また、狭窄部 23 の入口部の断面形状は、これと接する液溜り部 22 の面の断面形状と一致させることが、強化繊維シート 1b の走行性やマトリックス樹脂 2 の流れ制御の観点から好ましいが、必要に応じ狭窄部 23 の方を若干大きくしてもよい。

[0052] ここで、図 1 の塗布部 20 内では、強化繊維シート 1b が完全に水平方向に走行しているが、これに限定されず、前記の毛羽回収、気泡の排出効果が得られ、強化繊維シート 1b が安定して連続走行可能な範囲で、塗布部 20 内で傾斜方向に走行してもよい。また、塗布部 20 を傾斜させることも可能

である。

[0053] また、強化繊維シート1bに付与されるマトリックス樹脂2の総量は、狭窄部23の隙間Dで制御可能であり、例えば、強化繊維シート1bに付与するマトリックス樹脂2の総量を多くしたい（目付けを大きくしたい）場合は、隙間Dが広くなるよう調整すればよい。

[0054] 図1では強化繊維シート1枚を水平方向から塗布部に導入する場合を図示しているが、強化繊維シートの塗布部への導入はこれに限らず、必要に応じ、強化繊維シートを複数枚としてもよいし、導入方向も傾斜方向としてもよい。これを図2～4を用いて述べる。

[0055] 図2には、1枚の強化繊維シート1bが上から斜め下方向に走行し、開口部30から塗布部20に導入されている。そして、強化繊維シート1bは方向転換部材31で走行方向を水平方向に変えられ、狭窄部23より引出されている。強化繊維シートを塗布部上部から斜め下方向に導入することは、塗布部に満たされるマトリックス樹脂を簡便な方法で漏れないようにすることができるため、好ましい。具体的には塗布部上部に開口部30を設けると、特別なシール機構が不要になり装置を簡素にすることができる。もちろん、液溜まり部に不活性ガスを充満させるなどの種々の必要に応じ、開口部にシール機構を具備することも可能である。また、方向転換部材31は、少なくとも強化繊維シート1bが接する面は曲面で構成されていることが好ましい。また、強化繊維シート1bの巻き付きを防止する観点からは、方向転換部材31は固定されていることが好ましい。これらより、方向転換部材31は曲面を有する固定バーであることが好ましく、その断面形状は円形、楕円形、鞍型などを例示することができる。また、方向転換部材31と強化繊維シート1bが接する部分は曲面と平面が混在していても良いが、強化繊維シート1bの接地開始部と終了部が曲面であると、毛羽の発生を抑制でき、好ましい。さらに、特に走行速度を高速化する場合には、強化繊維シート1bと方向転換部材31との擦過を抑制する観点からは、回転可能なローラーとすることも可能である。

- [0056] また、方向転換部材 3 1 には強化繊維シート 1 b が押し付けられるため、強化繊維シート 1 b 内の気体とマトリックス樹脂 2 の置換により含浸が行われる場合もある。特に図 4 に示すように、複数本の方向転換部材 3 1 に角度を付けて押し付けることにより、より効率的に含浸を進めることができる。
- [0057] また、方向転換部材 3 1 の設置位置は、循環流 T の流れを阻害しない観点から、断面積が減少しない部分 2 2 a と断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の境界位置から 1 c m 以上、断面積が減少しない部分 2 2 a 側とすることが好ましい。
- [0058] 図 3 には、2 枚の強化繊維シート 1 b が上から斜め下方向に走行し、開口部 3 0 から塗布部 2 0 に導入されている。そして、2 枚の強化繊維シート 1 b はそれぞれ方向転換部材 3 1 で走行方向を水平方向に変えられ、2 枚が積層された後、狭窄部 2 3 より引出されている。この時、2 枚の強化繊維シート 1 b の間にマトリックス樹脂 2 を含有して積層されるため、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b や狭窄部 2 3 において、より含浸が進み易くなり、好ましい。
- [0059] また、前記したように、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b ではマトリックス樹脂 2 を挟み込んで積層された強化繊維シート 1 b が出口側に進むほど、液圧が高くなるためマトリックス樹脂 2 の含浸が進むとともに、余分なマトリックス樹脂 2 が強化繊維シート 1 b 積層体から搾り出され、これの厚み方向の過度な膨らみを抑制することができる。これにより、狭窄部 2 3 で強化繊維シート 1 b 積層体が厚み方向で詰まることなく、引き出すことが可能となる。この効果は、特に高速走行時に顕著となる。このためには、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b で徐々に液圧を高めることが重要である。より具体的には、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の長さ H は 1 0 m m 以上であることが、強化繊維シート 1 b 積層体の厚み方向の過度な膨らみを抑制する観点から好ましい、より好ましくは 3 0 m m 以上である。仮に、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b が無い場合には、マトリックス樹脂 2 を内部に含有し厚み方向に過度な膨らみを有する強化繊維シート 1 b 積層体が

、急激に狭窄部23に導入されるため、余分なマトリックス樹脂2を排出することができず、隙間Dの間隔よりも厚い場合には容易に詰まってしまう。また、連続的に減少する部分22bの長さHが10mm未満では、強化繊維シート1bの走行速度が十分遅い場合には、強化繊維シート1b積層体の厚みを減じることができるが、走行速度を高速化すると、その効果が不十分となり、やはり詰まりが生じ易くなる。前記したようにHを30mm以上とすると走行速度を20m/分以上まで高速化することが可能である。

[0060] また、液溜り部の長さC（図14参照）は強化繊維シートの走行が可能な範囲で短くすることができるが、具体的には400mm以下とすることが液溜り部の容積を減じる観点から好ましい。より好ましくは200mm以下である。

[0061] 図4には、2枚の強化繊維シート1bが上から斜め下方向に走行し、開口部30から塗布部20に導入されている。そして、2枚の強化繊維シート1bはそれぞれ複数の方向転換部材31を通過する間に含浸が進められ、最終的に2枚が積層された後、狭窄部23より引出されている。この時、含浸を進めるための方向転換部材31の形状や個数を目的に応じ、種々選択することが可能である。また、方向転換部材31と強化繊維シート1bの接触長や接触部両端と方向転換部材31の中心部が成す角度（wrap angle）も目的に応じ選択することができる。

[0062] 図3、4には強化繊維シート1bが2枚の例を示したが、もちろん3枚以上の任意の枚数とすることができる。

[0063] 図5は、塗布部20を、図1のXの逆方向から見た図である。塗布部20には、強化繊維シート1bの配列方向両端からマトリックス樹脂2が漏れるのを防ぐための側壁部材32が設けられており、出口側部材29と側壁部材32に囲われた空間に狭窄部23の出口28が形成されている。ここで、出口28はスリット状をしており、断面アスペクト比（図5のU/D）はマトリックス樹脂2を付与したい強化繊維シート1bの形状に合わせて設定すればよい。

[0064] 図6は塗布部20を、Z方向から見た場合の塗布部内部の構造を説明する断面図である。なお、図を見やすくするため上面部材24は省略してある。

[0065] 図7は強化繊維シート1bと側壁部材32の隙間33でのマトリックス樹脂2の流れを示している。強化繊維シート1bと側壁部材32の隙間33が大きいとマトリックス樹脂2には、Rの向きに渦流れが発生する。この渦流れRは、液溜り部22において、断面積が連続的に減少する部分22bと狭窄部23の境界近傍では外側に向かう流れ(Ra)となるため、強化繊維シートが強化繊維束を並べたもの(シート状強化繊維束)である場合、これを引き裂く(シート状強化繊維束の割れが発生する)方向の流れになる。このため、強化繊維間の間隔を拡げてしまい、そのためにプリプレグとしたときに強化繊維の配列ムラが発生する可能性がある。一方、液溜り部22において、断面積が減少しない部分22aと断面積が連続的に減少する部分22bの境界近傍では、内側に向かう流れ(Rb)となるため、強化繊維シート1bが幅方向に圧縮され、その端部が折れてしまう場合がある。特許文献2(特許第3252278号公報)に代表されるような、一体物のシート状基材(特にフィルム)にマトリックス樹脂を両面に付与する装置ではこのような強化繊維シート1bと側壁部材32の隙間33での渦流れが発生しても品質への影響が少ないため、注意されていなかった。

[0066] そこで、本発明においては、強化繊維シート1bと側壁部材32の隙間33を小さくする幅規制を行い、端部での渦流れの発生を抑制することが重要である。具体的には、液溜り部22において断面積が連続的に減少する部分22bのY方向の幅L、すなわち、左右の側壁部材32の間隔Lは、狭窄部23の出口で測定した強化繊維シート1bの幅Wと以下の(1)式の関係を満たすよう構成することが重要である。

$$L \leq W + 10 \text{ (mm)} \quad (1)。$$

[0067] すなわち、左右の側壁部材32の間隔(液溜り部の終端の幅。但し、左右の側壁部材の液溜り部を構成する面が平行でない場合は液溜り部の終端の幅とする)Lと、狭窄部の出口におけるシート状強化繊維束の幅Wが上記式

(1) の関係を満たすようにする。

[0068] これにより、端部での渦流れの発生が抑制され、強化繊維シート 1 b の割れや端部折れを抑制でき、プリプレグ 1 b の全幅 (W) にわたって均一に強化繊維が配列された、高品位で安定性の高いプリプレグ 1 d を得ることができる。さらに、この技術をプリプレグに適用した場合には、プリプレグの品位、品質を向上させるのみならず、これを用いて得られる FRP の力学特性や品質を向上させることができる。L と W の関係はより好ましくは、 $L \leq W + 2$  (mm) とすると、さらに強化繊維シートの割れや端部折れを抑制することができる。

[0069] また、L の下限としては、 $W - 5$  (mm) 以上となるよう調整することが、プリプレグ 1 d の幅方向寸法の均一性を向上させる観点から好ましい。

[0070] なお、この幅規制は、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b 出口側の高い液圧による渦流れ R 発生を抑制する観点から、少なくとも断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の出口側の G の位置 (図 6) ことが好ましい。さらに、この幅規制はより好ましくは、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の全域、より好ましくは液溜り部 2 2 全域で行うと、渦流れ R の発生をほぼ完全に抑制することができ、その結果、強化繊維シートの割れや端部折れをほぼ完全に抑制することが可能となる。

[0071] また、前記幅規制は、前記した強化繊維シート 1 b と側壁部材 3 2 の隙間 3 3 の渦流れ抑制の観点からは、液溜り部 2 2 だけでもよいが、狭窄部 2 3 も同様に行うと 1 次プリプレグ 1 c の側面に過剰なマトリックス樹脂 2 が付与されることを抑制する観点から好ましい。

[0072] <幅規制機構>

前記では幅規制を側壁部材 3 2 が担う場合を示したが、図 8 に示すように、側壁部材 3 2 間に幅規制機構 3 4 a、3 4 b を設け、かかる機構で幅規制を行うこともできる。これにより、幅規制機構によって規制される幅を自在に変更可能とすることで一つの塗布部により、種々の幅のプリプレグを製造できる観点から好ましい。ここで、狭窄部 2 3 の出口における強化繊維シー

ト 1 b の幅 (W) と該幅規制機構の出口側端部において幅規制機構により規制される幅 (L 2) との関係は  $L 2 \leq W + 10$  (mm) とすることが好ましく、より好ましくは、 $L 2 \leq W + 2$  (mm) である。また、L 2 の下限としては、 $W - 5$  (mm) 以上となるよう調整することが、プリプレグ 1 d の幅方向寸法の均一性を向上させる観点から好ましい。

[0073] 幅規制機構が用いられる場合は、前記 (1) 式の L は L 2 とみなされる。

[0074] 幅規制機構の形状および材質に特に制限は無いが、板形状のブッシュであると簡便であり、好ましい。また、上面部材 2 4 と下面部材 2 5 との間隔よりもやや小さい幅 (図 8 参照。「X 方向からみた図」中、幅規制機構 3 4 a、3 4 b の上下方向の長さを指す) を有することで、マトリックス樹脂 2 の水平方向の流れを妨げないようにでき、好ましい。一方、幅規制機構の中間部から出口側端部にかけては液溜り部 2 2 の内部形状に沿った形状とすることが液溜り部でのマトリックス樹脂 2 の滞留を抑制でき、マトリックス樹脂 2 の劣化を抑制できることから好ましい。この意味から、幅規制機構 3 4 は狭窄部 2 3 まで挿入されることが好ましい。図 8 は、幅規制機構として板形状ブッシュの例を示しているが、ブッシュの中間より出口側が断面積が連続的に減少する部分 2 2 b のテーパ形状に沿い、狭窄部 2 3 まで挿入される例を示している。図 8 には断面積が減少しない部分 2 2 a と断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の境界近傍から出口まで L 2 が一定の例を示しているが、幅規制機構の目的を達成する範囲で部位によって規制する幅を変更してもよい。幅規制機構は任意の方法で塗布部 2 0 に固定することができるが、板形状ブッシュの場合には、強化繊維シート 1 b の走行方向で複数の部位で固定することで、高液圧による板形状ブッシュの変形による規制幅の変動を抑制することができる。

[0075] <液溜り部の形状>

前記で詳述したように、本発明においては、液溜り部 2 2 で強化繊維シート 1 b の走行方向に断面積が連続的に減少することで、強化繊維シートの走行方向に液圧を増大させることが重要であるが、ここで強化繊維シートの走

行方向に断面積が連続的に減少するとは、走行方向に連続的に液圧を増大可能であれば、その形状には特に制限は無い。液溜り部の横断面図において、テーパ状（直線状）であったり、ラッパ状などのように曲線的な形態を示してもよい。また、断面積減少部は液溜り部全長にわたって連続してもよいし、本発明の目的、効果が得られる範囲であれば、一部に断面積が減少しない部分や逆に拡大する部分を含んでいてもよい。これらについて、以下に図9～12で例を挙げて詳述する。なお、図9～12では、出口付近近傍を示し、強化繊維シート1bの導入部分付近や脱気機構などは省略して示してある。

[0076] 図9は、図1の塗布部20の詳細横断面図である。液溜り部22の断面積が連続的に減少する部分22bをテーパ状とする場合、テーパの開き角度 $\theta$ は小さい方が好ましく、具体的には鋭角（ $90^\circ$ 以下）にすることが好ましい。 $\theta$ はより好ましくは $30^\circ$ 以下である。これにより、液溜り部22の断面積が連続的に減少する部分22b（テーパ部）でマトリックス樹脂2の圧縮効果を高め、高い液圧を得やすくすることができる。

[0077] 図10は、図9とは別の実施形態の塗布部20bの詳細横断面図である。断面積が連続的に減少する部分22bの形状が2段テーパ状となっている以外は、図9の塗布部20と同じである。このように、液溜り部22の断面積が連続的に減少する部分22bを2段以上の多段テーパ部で構成してもよい。このとき、狭窄部23に最も近いテーパ部の開き角度 $\theta$ を鋭角にするのが、前記の圧縮効果を高める観点から好ましい。またこの場合も、液溜り部22の断面積が連続的に減少する部分22bの長さHを10mm以上にすることが好ましい。さらに好ましい断面積が連続的に減少する部分22bの長さHは30mm以上である。図10のように液溜り部22の断面積が連続的に減少する部分22bを多段のテーパ部にすることで、液溜り部22に貯留できるマトリックス樹脂2の体積を維持しつつ、狭窄部23に最も近いテーパ部の角度 $\theta$ をより小さくすることができる。これにより液溜り部22の出口側で発生する液圧がより高くなり、毛羽の排除効果やマトリック

ス樹脂 2 の含浸効果をさらに高めることが可能となる。

[0078] 図 1 1 は、図 9 とは別の実施形態の塗布部 2 0 c の詳細横断面図である。断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の形状が階段状となっている以外は、図 9 の塗布部 2 0 と同じである。このように、液溜り部 2 2 の最も出口側に断面積が連続的に減少する部分 2 2 b があれば、本発明の目的である液圧の増大効果は得られるため、液溜り部 2 2 の他の部分に断面積が断続的に減少する部分 2 2 c を含んでいてもよい。

[0079] 図 1 2 は、図 9 とは別の実施形態の塗布部 2 0 d の詳細横断面図である。断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の形状がラッパ状（曲線状）となっている以外は、図 9 の塗布部 2 0 と同じである。図 9 の塗布部 2 0 では、液溜り部 2 2 の断面積が連続的に減少する部分 2 2 b はテーパ状（直線状）だが、これに限定されず、例えば図 1 2 のようにラッパ状（曲線状）でもよい。ただし、断面積が連続的に減少する部分 2 2 b と、狭窄部 2 3 は滑らかに接続することが好ましい。この境界に段差があると、強化繊維シート 1 b が段差に引っ掛かり、この部分で毛羽が発生する懸念があるためである。また、このように液溜り部 2 2 の断面積が連続的に減少する部分 2 2 b をラッパ状とする場合は、液溜り部 2 2 の断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の最も出口側における仮想接線の開き角度  $\theta$  を鋭角にするのが好ましい。

[0080] なお、上記は滑らかに断面積が減少する例をあげて説明したが、本発明の目的を損なわない限り、本発明において液溜り部の断面積は必ずしも滑らかに減少しなくともよい。

[0081] 図 1 3 は本発明とは別の実施形態の塗布部 4 0 の詳細横断面図である。本発明の実施形態とは異なり、図 1 3 の液溜り部 4 1 は強化繊維シートの走行方向（X 方向）に断面積が連続的に減少する部分を含まず、狭窄部 2 3 との境界 4 2 で断面積が不連続で急激に減少する構成である。このため、強化繊維シート 1 b が詰まり易い。

[0082] また、液溜り部に貯留されるマトリックス樹脂が熱などにより変性し易い場合には、液溜り部の容積をなるべく小さくすることが、得られるプリプレ

グの品質安定性および塗布の工程安定性の観点から好ましい。一方、液溜り部の容積を過度に小さくすると、液溜り部へのマトリックス樹脂の供給が付与量に対し不足し易くなる場合が想定される。こうなると、液溜り部での循環流に偏りが生じ、強化繊維シートの走行性が不良となる可能性がある。また、塗布部全体を加熱している場合には、上面部材 24 と液溜り部 22 の液面に隙間が生じ、マトリックス樹脂 2 の温度に不均一性が生じ、やはり得られるプリプレグの品質安定性および塗布の工程安定性が不良となる可能性がある。このため、液溜り部容積を小さくすることと、液溜り部へのマトリックス樹脂の供給量と付与量のバランスを取ることが好ましい。この観点から、例えば図 14 に示す塗布部 20e のように、液溜り部の容積を小さくしつつも、開口部 30 付近にマトリックス樹脂 2 の貯留部 43 を設けることが好ましい。そして、この貯留部 43 の形状を縦長とすることでマトリックス樹脂 2 の液面 44 の検出が容易となり、液面の管理によるマトリックス樹脂 2 の貯留量の管理も容易となる。液面の位置をマトリックス樹脂供給システムにフィードバックすることで、液溜り部へのマトリックス樹脂の供給量と付与量のバランスを取ることが可能とすることができる。このための貯留部 43 は例えば、壁面部材 21 と上面部材 24 により形成することができるが、これに制限されるわけではない。マトリックス樹脂の貯留量をなるべく少なくする観点からは、図 14 の上面部材 24 の下面と貯留部 43 の上面で定義される距離 B が、100mm 以下であることが好ましく、強化繊維シート 1b の走行経路設計の自由度も考慮すると 50mm 以下であることが好ましい。

[0083] また、塗布部内で強化繊維シートの毛羽を取り除く機構を付加することも好ましい。さらに、余剰マトリックス樹脂の排出機構を付加することも好ましい。

[0084] <樹脂フィルム、離型シート付与工程>

本発明では前記マトリックス樹脂の付与工程から引き出された 1 次プリプレグ 1c にさらに樹脂フィルムや離型シートを付与することも可能である。

図1の例は、一方の面に樹脂フィルム4、もう一方の面に離型シート3を付与する場合を示している。この例では、供給装置16bから樹脂フィルム4を供給し、供給装置16aから離型シート3を供給し、搬送ロール15上で1次プリプレグ1cに積層することができる。図1の例では、樹脂フィルム4と離型シート3を各1枚積層する例を示しているが、目的に応じて、樹脂フィルム4のみ、あるいは、離型シート3のみを積層する態様であっても良く、また、両面に樹脂フィルムを積層する態様であっても、また、両面に離型シートを積層する態様であっても構わない。さらに、樹脂フィルムと離型シートとが積層される態様であってもよい。樹脂フィルムを構成する樹脂の種類は目的に応じて適宜選択でき、複数種の樹脂の混合物で構成されていても構わない。また、樹脂フィルムを2枚用いる場合には、同じ樹脂フィルムとしても良いし、異なる種類の樹脂フィルムとしても良い。また、離型シートを2枚用いる場合には、同じタイプの離型シートであっても良いし異なるタイプの離型シートであっても良い。

[0085] 一方で、また、離型シートとして、離型作用を持つ高分子で形成されたシートや基材に離型層が設けられたシート、例えば前記の樹脂フィルムに離型層が積層されたものを供給することもできる。もちろん、上にした説明は、図1の態様に限られるものではなく、他の図における態様においても同様とすることができる。

[0086] 本発明においては、樹脂フィルムに用いる樹脂には特に制限は無く、目的に応じて適宜選択できる。樹脂フィルムとする樹脂は、単独の樹脂でも良いし、異種ポリマーのブレンド物としたり、さまざまな成分のブレンド物である樹脂組成物とすることもできる。ここで用いる樹脂フィルムには、前記粒子を含むことができる。前記塗布工程で、粒子を含むマトリックス樹脂を用いると粘度が高くなり易く、強化繊維シート的高速走行時に塗布均一性が悪化する場合がある。このため、粒子を樹脂フィルム付与工程で付与すると、塗布工程での強化繊維シート的高速走行安定性が向上し、好ましい。この時、粒子を含有する樹脂フィルムとしては、マトリックス樹脂から成る樹脂フ

ィルムとすることができる。このようにすることで、粒子を前記塗布工程とは別に付与しつつ、マトリックス樹脂も付与できるため効率的である。この時、粒子を含有するマトリックス樹脂のマトリックス樹脂としては、前記塗布工程で用いるマトリックス樹脂成分と同じとしても良いし、異なっても良い。前記塗布工程における高速走行安定性や前記塗布部での貯留でのポットライフも考慮して、前記塗布工程で用いるマトリックス樹脂と樹脂フィルム化するマトリックス樹脂の成分を調整することができる。

[0087] また、マトリックス樹脂から、ある樹脂成分を取り出して、これを樹脂フィルム化することもできる。例えば、FRPでは、熱硬化性樹脂を主体とするマトリックス樹脂に熱可塑性樹脂をブレンドし樹脂の靱性を向上させることができるが、この熱可塑性樹脂がマトリックス樹脂粘度を増加させる場合がある。このような場合、この熱可塑性樹脂を前記塗布工程で付与するマトリックス樹脂の成分としては用いず、樹脂フィルムとして1次プリプレグに付与することで、塗布安定性を向上させることができる。このような熱可塑性樹脂としては、PESやPEI、PIなどが用いられる場合が多い。また、このような熱可塑性樹脂フィルムは支持体を必要としない自己支持フィルムとできる場合もあり、支持体を省略できる観点から有用である。

[0088] 樹脂フィルムを得るための方法としては特に制限は無く、公知の方法を用いることができ、例えば、ロールコーターやコンマコーター、ナイフコーター、ダイコーター、スプレーコーター等の各種公知のコーターを用い、フィルム形成することができる。また、必要に応じ離型シートなどの支持体上に樹脂を塗工し、フィルム形成することができる。

[0089] <走行機構>

強化繊維シートや本発明のプリプレグを搬送するための走行機構としては、公知のローラー等を好適に用いることができる。本発明では強化繊維シートが水平方向または傾斜方向に搬送されるため、塗布部を挟んで前後にローラーを配置することが好ましい。

[0090] また、本発明では、強化繊維の配列乱れや毛羽立ちを抑制するため、強化

繊維シートの走行経路はなるべく直線状であることが好ましい。また、プリプレグは離型シートとの積層体であるシート状一体物とすることが多いが、これの搬送工程において、屈曲部を有すると、内層と外層の周長差による皺が発生する場合があるため、シート状一体物の走行経路もなるべく直線状であることが好ましい。この観点からは、シート状一体物の走行経路中では、ニップロールを用いる方が好ましい。

[0091] S字ロールとニップロールのどちらを用いるかは、製造条件や製造物の特性に応じ、適宜選択することが可能である。

[0092] <高張力引き取り装置>

本発明では、塗布部からプリプレグを引き出すための高張力引き取り装置を塗布部より工程下流に配置することが好ましい。これは、塗布部で、強化繊維シートとマトリックス樹脂の間で高い摩擦力、せん断応力が発生するため、それに打ち勝ってプリプレグを引き出すためには、工程下流で高い引き取り張力を発生させることが好ましいためである。高張力引き取り装置としては、ニップロールやS字ロール、ベルトプレスなどを用いることができる。いずれも装置とプリプレグの間の摩擦力を高めることで、スリップを防止し、安定した走行を可能とすることができる。このためには、摩擦係数の高い材料を装置表面に配したり、プリプレグへの押し付け圧を高くすることが好ましい。スリップを防止する観点からは、ベルトプレスが確実であるが、一方、S字ロールはロール径や接触長などで容易に摩擦力を制御でき、好ましい。

[0093] <離型シート供給装置、ワインダー>

本発明を用いてのプリプレグやFRPの製造においては適宜離型シート供給装置やワインダーを用いることができ、そのようなものとしては公知のものを使用することができるが、いずれも巻き出し、あるいは巻き取り張力を巻き出しあるいは巻き取り速度にフィードバックできる機構を備えていることがシートの安定走行の観点から好ましい。

[0094] <追含浸>

所望の含浸度に調整するために、本発明にさらに塗布後に別途、含浸装置を用いて更に含浸度を高める手段を組み合わせることも可能である。ここでは、塗布部での含浸と区別するために、塗布後に追加で含浸することを追含浸、そのための装置を追含浸装置と称することとする。追含浸装置として用いられる装置には特に制限は無く、目的に応じて公知のものから適宜選択することができる。例えば、特開2011-132389号公報やWO2015/060299パンフレット記載のように、シート状炭素繊維束と樹脂の積層体を、熱板で予熱しシート状炭素繊維束上の樹脂を十分軟化させた後、やはり加熱されたニップロールで加圧する装置を用いることで含浸を進めることができる。予熱のための熱板温度やニップロール表面温度、ニップロールの線圧、ニップロールの直径・数は所望の含浸度になるように適宜選択することができる。また、WO2010/150022パンフレット記載のようなプリプレグシートがS字型に走行する“S-ラップロール”を用いることも可能である。本発明では“S-ラップロール”を単に“S字ロール”と称することとする。WO2010/150022パンフレット図1ではプリプレグシートがS字型に走行する例が記載されているが、含浸が可能であれば、U字型や、V型またはΛ型のようにシートとロールの接触長を調整してもよい。また、含浸圧を高め含浸度を上げる場合には、対向するコンタクトロールを付加することも可能である。さらにWO2015/076981パンフレット図4記載のように、“S-ラップロール”に対向してコンベヤーベルトを配することで含浸効率を向上させ、プリプレグの製造速度の高速化をはかることも可能である。また、WO2017/068159パンフレットや特開2016-203397号公報などに記載のように、含浸前にプリプレグに超音波を付与し、プリプレグを急速昇温することで、含浸効率を向上させることも可能である。また、特開2017-154330号公報記載のように、超音波発生装置で複数の“しごき刃”振動させる含浸装置を用いることも可能である。また、特開2013-22868号公報記載のようにプリプレグを折り畳んで含浸することも可能である。

[0095] <簡易追含浸>

上記では、従来の追含浸装置を適用する例を示したが、塗布部直後では未だ1次プリプレグの温度が高い場合があり、そのような場合には塗布部を出て後、あまり時間が経っていない段階で追含浸操作を加えると、1次プリプレグを再昇温するための熱板などの加熱装置を省略あるいは簡略化し、含浸装置を大幅に簡略化・小型化することも可能である。このように塗布部直後に位置させる含浸装置を簡易追含浸装置と称することとする。簡易追含浸装置としては加熱ニップロールや加熱S字ロールを用いることができるが、通常の含浸装置に比較し、ロール径や設定圧力、1次プリプレグとロールの接触長を減じることができ、装置を小型化できるだけでなく消費電力なども減じることができ、好ましい。

[0096] また、1次プリプレグが簡易追含浸装置に入る前に、1次プリプレグに離形シートを付与すると、1次プリプレグの走行性が向上し好ましい。

[0097] 図17には、簡易追含浸装置を具備したプリプレグ製造工程の一例を示している。塗布部430の直後に簡易追含浸装置453を備えている。ここでは、簡易追含浸装置453はニップロールの例を示しているが、ニップローラーは加熱機構を備えていることが好ましい。また、ニップロールの段数は目的により適宜選択可能であるが、工程簡略化の観点からは3段以下が好ましい(図17では2段の例を示している)。また、ニップローラーは駆動装置を備えていることがプリプレグ搬送の張力制御が容易である観点から好ましい。ニップ圧力は所望の含浸度に合わせ、適宜調整可能である。

[0098] また、ニップロール表面は1次プリプレグが貼りつかないように適切な離型処理が施されていたり、1次プリプレグとニップロールの間に離型シートを挿入したりすることが好ましい。1次プリプレグとニップロールの間に離型シートを挿入する場合には、塗布部430側から挿入し、高張力引き取り装置444側のロールで離型シートを1次プリプレグから引き離すこともできる。引き離された離型シートはそのまま巻き取ってもよいし、そのまま再度、塗布部430側から挿入するようサーキット走行させてもよい。

[0099] また、追含浸装置としてはニップロールのほか、前記した“S-ラップロール”や固定バー等を用いることもできる。

[0100] <プリプレグ>

本発明で言うプリプレグとは、強化繊維シートにマトリックス樹脂が付与されたものであり、FRPを製造するための2次元のシート状中間基材である。この意味から逸脱しない範囲で、いわゆる引き抜き材（プルトルージョン）も本発明ではプリプレグに含めるものとする。また、後述するようにプリプレグの幅には特に制限は無く、幅が狭いテープ状として製造しても幅が2m程度までの広幅として製造しても良い。また、プリプレグの厚みについても特に制限は無いが、0.05mm～1mm程度とすることが一般的である。

[0101] 本発明の製造方法で得られるプリプレグにおいてマトリックス樹脂の含浸率は10%以上であることが望ましい。マトリックス樹脂の含浸の様子は、採取したプリプレグを裂き、内部を目視することで含浸の様子を確認することができ、より定量的には例えば剥離法で評価することが可能である。剥離法によるマトリックス樹脂の含浸率は以下のようにして測定することができる。すなわち、採取したプリプレグを粘着テープで挟み、これを剥離し、マトリックス樹脂が付着した強化繊維とマトリックス樹脂が付着していない強化繊維を分離する。そして、投入した強化繊維シート全体の質量に対するマトリックス樹脂が付着した強化繊維の質量の比率を剥離法によるマトリックス樹脂の含浸率とすることができる。また、含浸度が高いプリプレグでは、プリプレグの毛細管現象による吸水率により含浸度を評価することもできる。具体的には、特表2016-510077号公報に記載の方法にならい、プリプレグを10cm×10cmにカットし、その1辺を5mm、水に5分間浸漬した時の質量変化から計算することができる。

[0102] <プリプレグ幅>

プリプレグの幅には、特に制限は無く、幅が数十cm～2m程度の広幅でも良いし、幅数mm～数十mmのテープ状でも良く、用途に応じ幅を選択す

ることができる。近年では、プリプレグの積層工程を効率化するため、細幅プリプレグやプリプレグテープを自動積層していくATL (Automated Tape Laying) やAFP (Automated Fiber Placement) と呼ばれる装置が広く用いられるようになってきており、これに適合した幅とすることも好ましい。ATLでは幅が約7.5cm、約15cm、約30cm程度の細幅プリプレグが用いられることが多く、AFPでは約3mm～約25mm程度のプリプレグテープが用いられることが多い。

[0103] 所望の幅のプリプレグを得る方法には特に制限は無く、幅1m～2m程度の広幅プリプレグを細幅にスリットする方法を用いることができる。また、スリット工程を簡略化あるいは省略するため、最初から所望の幅となるよう本発明で用いる塗布部の幅を調整することもできる。例えば、ATL用に30cm幅の細幅プリプレグを製造する場合には、塗布部出口の幅をそれに応じて調整すればよい。また、これを効率的に製造するためには、製品幅を30cmとして製造することが好ましく、係る製造装置を複数個並列させると、同一の走行装置・搬送装置、各種ロール、ワインダーを用いて複数ラインのプリプレグを製造することができる。

[0104] 図18には一例として、塗布部を5つ並列方向に連結した例を示している。この時、5枚の強化繊維シート416は、それぞれ独立した5つの塗布部430を通過し、5枚の1次プリプレグ471が得られるようにしても良いし、塗布部430は並列方向に一体化されていてもよい。この場合には、塗布部430中で幅規制機構、塗布部出口幅を独立に5つ備えればよい。

[0105] また、プリプレグテープの場合には、テープ状の強化繊維束が1糸条～4糸条程度で強化繊維シートを形成させ、これを所望のテープ幅が得られるように幅を調整した塗布部に通すことで得ることもできる。プリプレグテープの場合はテープ同士の横方向の重なりを制御する観点から、特にテープ幅の精度が求められる場合が多い。このため、塗布部出口幅をより厳密に管理することが好ましく、この場合には、前記のL、L2およびWが、 $L \leq W + 1$  mmおよび/または $L2 \leq W + 1$  mm、の関係を満たすようすることが好ま

しい。

[0106] <スリット>

プリプレグのスリット方法にも特に制限は無く、公知のスリット装置を用いることができる。プリプレグを一旦巻き取った後、改めてスリット装置に設置し、スリットを行っても良いし、効率化のため、プリプレグ一旦巻き取ることなくプリプレグ作製工程から連続してスリット工程を配置しても良い。また、スリット工程は1 m以上の広幅プリプレグを直接、所望の幅にスリットしても良いし、一旦、30 cm程度の細幅プリプレグにカット・小分けした後、これを改めて所望の幅にスリットしても良い。

[0107] なお、上記の細幅プリプレグ、プリプレグテープを複数の塗布部を並列させた場合には、それぞれ独立に離型シートを供給しても良いし、1枚の広幅離型シートを供給し、これに複数枚のプリプレグを積層させても良い。このようにして得られるプリプレグの幅方向の端部を切り落とし、ATLやAFPの装置に供給することができる。この場合には切り落とす端部の大部分が離型シートとなるため、スリットカッター刃に付着するマトリックス樹脂成分（FRPの場合には樹脂成分）を減じることができ、スリットカッター刃の清掃周期を延長できるというメリットもある。

[0108] <本発明の変形態様（バリエーション）および応用態様>

本発明においては、塗布部を複数個用い、更なる製造工程の効率化やの高機能化を図ることができる。

[0109] 例えば、複数枚のプリプレグを積層させるように複数の塗布部を配置することができる。図19には一例として、2つの塗布部を用いてプリプレグの積層を行う態様の例を示している。第1の塗布部431と第2の塗布部432から引き出された2枚の1次プリプレグ471は方向転換ロール445を経て、その下流の積層ロール447で積層される。この時、1次プリプレグ471と方向転換ロール間に離型シートを位置させると、プリプレグがロールに貼りつくことを抑制し、走行を安定化することができ、好ましい。なお、方向転換ロールは、離型処理の施された方向転換ガイド等で代用すること

も可能である

このような積層型のプリプレグとすることで、プリプレグ積層工程の効率化を図ることができ、例えば厚ものFRPを作製する場合に有効である。また、薄ものプリプレグを多層積層することで、FRPの靱性や耐衝撃性が向上することが期待でき、本製造方法を適用することで、薄もの多層積層プリプレグを効率的に得ることができる。さらに、異なる種類のプリプレグを容易に積層することで、機能性を付加したヘテロ結合プリプレグを容易に得ることができる。この場合、強化繊維の種類や織度、フィラメント数、力学物性、繊維表面特性などを変更することが可能である。また、マトリックス樹脂（プリプレグの場合は樹脂）も異なるものを用いることが可能である。例えば、厚みの異なるプリプレグや力学物性が異なるものを積層したヘテロ結合プリプレグとすることができる。また、第1の塗布部で力学物性の優れる樹脂を付与し、第2の塗布部でタック性に優れる樹脂を付与し、これらを積層することで力学物性とタック性を両立できるプリプレグを容易に得ることができる。また、逆に表面にタック性の無い樹脂を配置することも可能である。また、第1の塗布部で粒子なしの樹脂を付与し、第2の塗布部で粒子含有樹脂を付与することもできる。

[0110] 別の様態としては、図18で例示し前記したように、塗布部を強化繊維シートの走行方向に対し、複数個並列させる、すなわち複数個の塗布部を強化繊維シートの幅方向に並列させることができる。これにより、細幅やテープ状のプリプレグの製造を効率化することができる。また、塗布部毎に、強化繊維やマトリックス樹脂を変更すると幅方向に性質の異なるプリプレグを得ることもできる。

[0111] また、別の様態としては、強化繊維シートの走行方向に対して塗布部を直列に複数個配置させることができる。このような直列型の配置とすることで、1次プリプレグの厚み方向にマトリックス樹脂種類を変えることができる。また、同じ種類のマトリックス樹脂であっても、塗布部によって塗布条件を変えることで、走行安定性や高速走行性などを向上することもできる。例

例えば、第1の塗布部で力学物性の優れる樹脂を付与し、第2の塗布部でタック性に優れる樹脂を付与し、これらを積層することで力学物性とタック性を両立できるプリプレグを容易に得ることができる。また、逆に表面にタック性の無い樹脂を配置することも可能である。また、第1の塗布部で粒子なしの樹脂を付与し、第2の塗布部で粒子含有樹脂を付与することもできる。

[0112] 以上のように、複数の塗布部を配置させる様態をいくつか示したが、塗布部の数に特に制限は無く、目的に応じ種々、適用することができる。また、これらの配置を複合させることももちろん可能である。更に、塗布部の各種サイズ・形状や塗布条件（温度など）も混合して用いることもできる。

[0113] 以上述べてきたように、本発明の製造方法は製造効率化・安定化のみならず、製品の高性能化・機能化も可能であり、拡張性にも優れた製造方法である。

[0114] <マトリックス樹脂供給機構>

本発明において塗布部内にマトリックス樹脂は貯留されているが、塗工が進行するのでマトリックス樹脂を適宜補給することが好ましい。マトリックス樹脂を塗布部に供給する機構には特に制限は無く、公知の装置を使用することができる。マトリックス樹脂は連続的に塗布部に供給することが、塗布部の上部液面を乱さず、強化繊維シートの走行を安定化でき、好ましい。例えば、マトリックス樹脂を貯留する槽から自重を駆動力として供給したり、ポンプなどを用いて連続的に供給することができる。ポンプとしては、ギヤポンプやチューブポンプ、圧力ポンプなどマトリックス樹脂の性質に応じ適宜使用することができる。また、マトリックス樹脂が室温で固体の場合には、貯留層上部にメルターを備えておくことが好ましい。また、連続押し出し機などを用いることもできる。また、マトリックス樹脂供給量はマトリックス樹脂の塗布部上部の液面がなるべく一定となるよう、塗布量に応じ連続供給できる機構を備えることが好ましい。このためには、例えば、前記したように液面高さや塗布部重量などをモニタリングし、それを供給装置にフィードバックするような機構が考えられる。

[0115] <オンラインモニタリング>

また、塗布量のモニタリングのために、塗布量をオンラインモニタリングできる機構を備えることが好ましい。オンラインモニタリング方法についても特に制限は無く、公知のものを使用可能である。例えば、厚みを計測する装置として、例えばベータ線計などを用いることができる。この場合は、強化繊維シート厚みとプリプレグの厚みを計測し、その差分を解析することで塗布量を見積もることが可能である。オンラインモニタリングされた塗布量は、直ぐに塗布部にフィードバックされ、塗布部の温度や狭窄部23の隙間D（図1参照）の調整に利用することができる。塗布量モニタリングは、もちろん欠点モニタリングとしても使用可能である。厚み計測位置としては、例えば図15で言えば、塗布部430に導入される前に強化繊維シート416の厚みを計測し、塗布部430と高張力引取り装置444の間でプリプレグの厚みを計測することができる。また、赤外線、近赤外線、カメラ（画像解析）などを用いたオンライン欠点モニタリングを行うことも好ましい。

[0116] 本発明の塗工装置は、強化繊維が一方向に配列された強化繊維シートを鉛直方向下向きに走行させる走行機構と、塗布機構を有し、前記塗布機構はその内部にマトリックス樹脂を貯留可能であり、さらに互いに連通された液溜り部と狭窄部を備えており、前記液溜り部は、強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が連続的に減少する部分を有し、前記狭窄部は、スリット状の断面を有し、かつ液溜り部上面よりも小さい断面積を有するものである。

[0117] 以下では、当該塗工装置を用いたプリプレグの製造例を具体的に挙げて本発明をより詳細に説明する。なお、以下は例示であり、本発明は以下に説明される態様に限定して解釈されるものではない。

[0118] 図15は本発明を用いたプリプレグの製造工程・装置の例の概略図である。複数個の強化繊維ポピン412はクリール411に掛けられ、方向転換ガイド413を経て、引き出される。この時、クリールに付与されたブレーキ機構により一定張力で強化繊維414を引き出すことができる。引き出された複数本の強化繊維414は強化繊維配列装置415により整然と配列され

、強化繊維シート416が形成される。なお、図15では強化繊維は3糸条しか描画されていないが、実際には、1糸条～数百糸条とすることができ、所望のプリプレグ幅、繊維目付けとするよう調整可能である。その後、拡幅装置417、平滑化装置418を経て、搬送ロール419を経て、強化繊維シート予熱装置420、塗布部430に導かれる。強化繊維シート予熱装置420は塗布部中のマトリックス樹脂温度と強化繊維シートとの温度をなるべく合わせるために用いることができるが、省略することも可能である。図15では、強化繊維配列装置415～搬送ロール419まで強化繊維シート416は装置間を直線状に搬送される。なお、拡幅装置417、平滑化装置418は、目的に応じ、適宜スキップすることもできるし、装置を配置しないこともできる。また、強化繊維配列装置415、拡幅装置417、平滑化装置418の配列順序は目的に応じ適宜変更することもできる。強化繊維シート416は搬送ロール419から斜め下向きに走行し、塗布部430を経て高張力引取り装置444に到達する。塗布部430は本発明の目的を達成する範囲で任意の塗布部形状を採用することができる。例えば、図9～図12、図14、図27、図29、図32のような形状が挙げられる。また、必要に応じ図8のように幅規制機構を備えることもできる。図15では、供給装置442、443から巻き出された離型シートや樹脂フィルム446を高張力引取り装置444上で1次プリプレグ471に積層することができる。ここで、樹脂フィルム、離型シートは単独で用いても良いし、樹脂フィルムと離型シートの積層体としても良い。この時は、樹脂面をプリプレグ表面に密着させることが好ましい。離型シートには離型紙や離型フィルムなどを用いることができる。図15では高張力引取り装置444としてニップロールを描画している。その後、シート状一体物は熱板451と加熱ニップロール452を備えた追含浸装置450を経て、冷却装置461で冷却された後、引き取り装置462で引き取られ、上側の離型シート446を剥がした後、ワインダー464で巻き取り、製品となるプリプレグ／離型シートからなるシート状一体物472を得ることができる。高張力引取り装置444からワ

インダー464までシート状一体物は基本直線状に搬送されるため、皺の発生を抑制することができる。なお、図15では、マトリックス樹脂供給装置、オンラインモニタリング装置の描画は省略してある。

[0119] 図16は本発明を用いたプリプレグの製造工程・装置の別の例の概略図である。図16では、追含浸装置として“S-ラップロール”型の加熱S字ロール455を2ロール-2セット（合計4個）用いた例を描画しているが、ロール数は目的に応じ、もちろん増減できる。また、図16では含浸効果を高めるためのコンタクトロール456も描画しているが、目的により省略することももちろん可能である。

[0120] 図17は本発明を用いたプリプレグの製造工程・装置の別の例の概略図である。ここでは、簡易追含浸装置を用いた例を示している。図17においては、簡易追含浸装置453は塗布部430の直後に設置されているため、プリプレグ471が高温状態で簡易追含浸装置453に導かれるため、含浸装置を簡略化・小型化できる。図17では、一例として加熱ニップロール454を描画しているが、目的によっては、もちろん小型の加熱S字ロールでも良い。簡易追含浸装置を用いるとプリプレグ製造装置全体を非常にコンパクトにすることができることもメリットである。特に、樹脂フィルム446を粒子含有の樹脂フィルムとする場合には、1次プリプレグの含浸度を上げておくと、次工程で樹脂フィルム中の粒子をプリプレグ表層に配置することができ、好ましい。

[0121] 以下に、本発明の実施態様である、液溜り部のうち断面積が断続的に減少する部分の作用についてシミュレーションにより検証した例を説明する。

[0122] シミュレーションの実施にあたっては、ソフトとしてS I M E N S社製S T A R - C C M +を用い、ナビエ・ストークス方程式を解いて、断面積が断続的に減少する部分での液流、液圧を数値解析した。より具体的には、断面積が断続的に減少する部分を流体部分としてモデル化し、2次元流れ、すなわち流体（マトリックス樹脂）はX-Z平面のみの流れであり、Y方向には流れないということを前提とした。この時、流体の粘度は10Pa・s、密

度は  $1000 \text{ kg/m}^3$ 、強化繊維シートの走行速度は  $20 \text{ m/分}$  とした。  $\theta = 30^\circ$ 、 $H = 50 \text{ mm}$  とした時の解析結果を図 20、図 21 に示す。なお、本解析は強化繊維シートに対し面对称を前提としたので、上半分のみを図に示してある。

[0123] 図 20 に示したように、液溜り部のうち断面積が断続的に減少する部分では出口側に方向に行くに従い液圧が高くなり、また最大液圧も  $0.782 \text{ MPa}$  と高いことがわかる。また、図 21 に示したように、強化繊維シートの随伴流が高液圧部分で跳ね返され、循環流を形成することがわかる。また、図 22、23 にはテーパ長さ（すなわち  $H$ ）を  $1 \text{ mm}$  とした例を示すが、最大液圧が  $0.640 \text{ MPa}$  と  $H = 50 \text{ mm}$  の場合よりは低いが、やはり高い液圧となる計算結果であった（図 22）。これにより、狭窄部付近で強化繊維シートの走行方向と逆方向に向かう流れが形成されている様子が図 23 に示されている。

[0124] 一方、図 24、25 には  $H = 0 \text{ mm}$ 、すなわち、液溜り部のうち断面積が断続的に減少する部分がない場合の計算結果を示す。これによると、最大液圧は  $0.166 \text{ MPa}$  と  $H = 1 \text{ mm}$  の場合に比べて、かなり低い液圧（約  $1/4$ ）となる計算結果であった。また、低い液圧と窄部近傍にテーパ形状が無いこととあいまって、狭窄部近傍では出口側部材に沿う方向の流れが大きくなり、強化繊維シートの走行方向と逆方向に向かう流れの形成が弱いことが示唆されている（図 25）。

[0125] テーパ長さ  $H$  による循環流の形成をより詳細に考察するため、 $H$  を変更した時の流速をグレースケールで色づけしたものを図 26 に比較して示す。流速図は色が濃い方が流速が大きいことを示している。まず、液の流れ方向を示す図を見ると、 $H = 0$  でも循環流が形成されているように見えるが、流速図を見ると  $H = 0 \text{ mm}$  では  $H = 1 \text{ mm}$  のケースに比べ狭窄部から一旦外側に向かい、その後、強化繊維シートの走行方向とは逆方向に向かう液流の流速が低く（図ではより淡色）なっていることがわかる。これより、 $H = 0 \text{ mm}$  では循環流の形成がかなり弱く、本発明の効果は得られないと考えられる

。次に $H = 50\text{ mm}$ では $H = 1\text{ mm}$ のケースに比べ、狭窄部近傍はもちろん、そこから離れた場所でも強化繊維シートの走行方向とは逆方向の流れの流速が大きく（色が濃く）、循環流の形成が強く、本発明の効果がより高く発揮される。さらに、 $H = 0\text{ mm}$ や $H = 1\text{ mm}$ では狭窄部から外側方向の隅（図では右上隅）に液流が極端に小さくなっていることから、滞留部が形成されていることがわかる。このような滞留部があると、液であるマトリックス樹脂の劣化が発生し易く、特に熱硬化性樹脂を用いる場合にはこの部分で硬化が発生し、硬化物が液で運ばれ異物として工程を乱したり、得られるプリプレグの品質を低下させる場合がある。しかしながら、 $H = 50\text{ mm}$ のように断面積が断続的に減少する部分が長いと、このような液の滞留部が発生し難く、工程安定化やプリプレグの品質向上には有利であることが分かる。

[0126] 以上のように、断面積が断続的に減少する部分を有することの効果、および $H$ の値が大きい方が液圧が高くなるとともに、循環流も大きくなることが示され、 $H$ の値が大きい方がより本発明の効果をより高くすることができることがわかる。

[0127] 以下に、本発明のプリプレグの製造方法によりプリプレグを得る例について説明する。しかし、本発明は係る例に限定して解釈されるものではない。

[0128] <例1：熱硬化性広幅プリプレグ（1）>

塗布部としては、図27の形態の塗布部20fタイプの塗布部を用い、プリプレグ製造装置として図15記載の構成の装置（樹脂供給部は描画を省略）から拡幅装置、平滑化装置、追含浸装置を除いた装置を用いることができる。

[0129] 塗布部の側壁部材はアクリル樹脂板で作製し、内部の様子が観察できるようにすることができる。また、液溜り部での強化繊維シートの走行方向は水平方向、液溜り部は2段テーパ状であるが、1段目テーパは開き角度 $15 \sim 20^\circ$ 、テーパ長さ（すなわち $H$ ）は $10 \sim 70\text{ mm}$ 、2段目テーパは開き角度 $5 \sim 10^\circ$ とすることができる。また、幅規制機構として、図8記載のような塗布部内部形状に合わせた板状ブッシュを備えており、さら

にこの板状ブッシュの設置位置自在に変更し、L2を適宜調整できるようにできる。狭窄部の幅Uは、L2を300mmとした場合、300mmとなるようにできる。狭窄部の隙間Dは0.18mm程度とし、所望の目付けに応じ調整可能である。前記の場合、出口スリットのアスペクト比は1500となる。また、狭窄部出口からマトリックス樹脂が漏れないように、狭窄部出口面においてブッシュより外側は塞いで使用することができる。また、液溜り部の上面と貯留部の上面で定義される距離Bは50~70mmとできる。また、液溜り部の長さCは強化繊維シートの走行が可能な範囲で短くすることができるが、具体的には100~200mmとすることができる。

[0130] 強化繊維としては、炭素繊維（東レ製、“トレカ（登録商標）” T800S（24K））などを用い、マトリックス樹脂として後記する熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いることができる。また、強化繊維ポビンの数は作製するプリプレグの目付けに応じて変更可能だが、56糸条とすると一般的な目付けのプリプレグが得られる。

[0131] そして、マトリックス樹脂としてビフェノール型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製“jER（登録商標）” 825）を用い、室温で（樹脂粘度は4~7Pa·s相当）、強化繊維シート、プリプレグの走行速度を5~25m/分としてプリプレグを作製することができる。

[0132] また、本例のように塗布部をアクリル等の透明な材質のもので作製すると、塗布部内部の観察が可能となるため、強化繊維シートの走行性を評価することができる。より、具体的には、連続走行性の評価は下記のように行うことができる。すなわち、強化繊維シートを30分間連続走行させ、毛羽詰まり・糸切れが無いものを「Good」、毛羽が詰まり糸切れしたものを「Bad」とする。また、毛羽詰まりの兆候を評価するため、60分間および120分間の連続走行後に塗布部を分解して上面部材の接液面を目視で観察し、毛羽の有無を調べる。連続走行後に狭窄部の付近に毛羽が付着しているものを毛羽防止性「Poor」、連続走行後に狭窄部から遠い部分（断面積が減少しない部分と断面積が連続的に減少する部分の境界付近）に毛羽が付着

しているものを毛羽防止性「Fair」、連続走行後に上面部材の接液面に毛羽が付着していないものを毛羽防止性「Good」とする。また、走行速度20m/分で60分間連続走行させ、断面積が減少しない部分と断面積が連続的に減少する部分の境界の強化繊維シートに強化繊維束の割れ（縦スジ状にシート状強化繊維束が裂けている部分）や強化繊維束の端部折れ（強化繊維束が重なっている部分）がなく均一に走行している時間を測定する。繊維束の割れ、および繊維束の端部折れがなく均一に走行している時間の割合が全走行時間の90%以上を占めるものを「Excellent」、50%以上90%未満のものを「Good」、10%以上50%未満のものを「Fair」、10%未満のものを「Poor」とする。

[0133] 本例では、強化繊維シートの走行速度を20m/分程度の高速走行としても、 $H \geq 30\text{mm}$ では毛羽・糸詰まりが無く（Good）、毛羽防止性もGoodとすることができる。また、幅規制機構下端部の幅 $L_2$ と1次プリプレグの幅 $W$ の関係 $L_2 - W$ を $0 \leq L_2 - W \leq W + 2$  (mm) とすると、強化繊維束の割れはExcellent、強化繊維束の端部折れをExcellentとすることができる。

[0134] また、テーパ形状および、狭窄部の隙間 $D$ を適切に調整することで、剥離法による含浸率を50%以上とすることができる。剥離法による含浸率は、採取したプリプレグを粘着テープで挟み、これを剥離し、マトリックス樹脂が付着した強化繊維とマトリックス樹脂が付着していない強化繊維を分離し、投入した強化繊維シート全体の質量に対するマトリックス樹脂が付着した強化繊維の質量の比率から計算する。

[0135] また、このようにして得られる1次プリプレグの幅方向100mm四方角の目付けは、炭素繊維、樹脂ともプラスマイナス2質量%の範囲に収めることができ、優れた幅方向の目付け均一性を得ることができる。なお、プリプレグの幅方向の目付け均一性は以下のように評価できる。幅300mmのプリプレグを幅方向に100mm四方で右端部、中央、左端部で切り出し、プリプレグの質量、炭素繊維の質量をそれぞれ $n = 3$ で測定する。炭素繊維の

質量はプリプレグから樹脂を溶剤で溶出した残渣として測定する。これから、各サンプリング位置での平均値をそれぞれ算出し、各サンプリング位置での平均値同士を比較する。

[0136] <例2：熱硬化性広幅プリプレグ（2）>

塗布部をステンレス製とし、さらにマトリックス樹脂を加温するため、塗布部外周にプレートヒーターを貼り付け、熱電対で温度計測を行いながら、マトリックス樹脂の温度および粘度を調整できるようにすることができる。そして、この他は前記した例1と同様の塗布部、プリプレグ製造装置、強化繊維シートとすることができる。

[0137] そして、マトリックス樹脂として、熱硬化性エポキシ樹脂組成物であるマトリックス樹脂Aを用いることができる。これは、エポキシ樹脂（芳香族アミン型エポキシ樹脂+ビスフェノール型エポキシ樹脂の混合物）、硬化剤（ジアミノジフェニルスルホン）、ポリエーテルスルホンの混合物であり、ポリマー粒子は含有していない。このマトリックス樹脂Aの粘度はTA Instruments社製ARES-G2を用いて測定でき、測定周波数0.5 Hz、昇温速度1.5°C/分、75°Cで50 Pa·s、90°Cで15 Pa·s、105°Cで4 Pa·sである。このマトリックス樹脂Aを用い、塗布部のマトリックス樹脂温度を75~105°Cとし、強化繊維シート、プリプレグの走行速度を5~25 m/分としてプリプレグを作製することができる。

[0138] 例えば、塗布部の1段目テーパは開き角度17°、2段目テーパは開き角度7°とし、H=70 mm、L2-W=0 mmとし、塗布部のマトリックス樹脂温度を90°Cとして、強化繊維シート、プリプレグの走行速度を20 m/分としてプリプレグを作製し、高速走行性を評価すると、毛羽・糸詰まりが無く、毛羽防止性もGoodとすることができる。また、剥離法による含浸度も50%以上、幅方向の目付け均一性も±2%の範囲収めることができる。

[0139] <例3：熱硬化性広幅プリプレグ（3）>

ここでは、簡易追含浸と、その後の樹脂フィルム積層の例を示す。塗布部としては例2と同様とし、プリプレグ製造装置としては図28記載のものを用いることができる。

[0140] 例2で述べた強化繊維シートをやはり例2で述べたマトリックス樹脂Aを80～100℃で塗布し、1次プリプレグを得ることができる。そして塗布部の直後に設置した追含浸装置で追含浸を行い、吸水率による含浸率が3～15%となるように含浸度を上げることができる。この時、簡易追含浸装置は多段ニップロールとすることができ、また、ニップロール上で離型シートを挿入することができる。そして、この離型シートはサーキット走行させることができる。また、吸水率による含浸率は、特表2016-510077号公報に記載の方法にならい、プリプレグを10cm×10cmにカットし、その1辺を5mm、水に5分間浸漬した時の質量変化から計算できる。その後、樹脂フィルムを上下あるいは片方から含浸度が高いプリプレグに積層し、これを追含浸機に導き、含浸率を0.1～15%まで調整することができる。強化繊維シート、プリプレグの走行速度は5～25m/分とすることができる。

[0141] 例えば、塗布部の1段目テーパは開き角度17°、2段目テーパは開き角度7°とし、H=70mm、L2-W=0mmとし、塗布部のマトリックス樹脂Aの温度を90℃とし、簡易追含浸装置のニップロールの表面温度を100℃とし、樹脂フィルムとして後述するマトリックス樹脂Bのフィルムと離型シートの積層体を用い、強化繊維シート、プリプレグの走行速度を20m/分としてプリプレグを作製すると、吸水率による含浸率を5%程度とすることができる。なお、マトリックス樹脂Bは熱硬化性エポキシ樹脂組成物であり、エポキシ樹脂（芳香族アミン型エポキシ樹脂+ビスフェノール型エポキシ樹脂の混合物）、硬化剤（ジアミノジフェニルスルホン）、ポリエーテルスルホンの混合物に、ポリマー粒子として、特開2011-162619号公報実施例記載の「粒子3」（Tg=150℃）を樹脂組成物全体の質量を100質量%としたとき13質量%となるよう添加したものをい

る。この粘度は、測定周波数0.5 Hz、昇温速度1.5°C/分で測定したところ、75°Cで118 Pa·s、90°Cで32 Pa·s、105°Cで10 Pa·sである。このマトリックス樹脂Bを公知の方法で樹脂フィルム化して用いることができる。

[0142] このポリマー粒子含有プリプレグを6層積層し、オートクレーブを用いて180°C、6 kgf/cm<sup>2</sup> (0.588 MPa) で2時間硬化させ、CFRPを得ることができる。引っ張り強度は3.0 GPa程度とすることができ、航空・宇宙用の構造材料として好適な機械特性と言える。なお、CFRP引っ張り強度は、WO2011/118106パンフレットと同様に測定を行い、プリプレグ中の強化繊維の体積%を56.5%に規格化した値を用いることができる。また、得られるCFRPの断面は、強化繊維層が整然と水平方向に積層されており、強化繊維層と強化繊維層の間にマトリックス樹脂層が形成されており、さらに、この強化繊維層間にポリマー粒子のほとんどを配置することができる。この様子は電子顕微鏡などを用いたCFRP断面観察により確認することができる。

[0143] なお、炭素繊維およびマトリックス樹脂Aを用い、従来のホットメルト法で作製したプリプレグをオートクレーブを用いて180°C、6 kgf/cm<sup>2</sup> (0.588 MPa) で2時間硬化させたCFRPの引っ張り強度は2.9 GPa程度である。

[0144] <例4：熱可塑性プリプレグテープ(1)>

図29に示した塗布部20gを用いると、複数枚の強化繊維シートを液溜まり部内に備えた複数の方向転換部材に通すことにより、初期含浸を行い、これらを積層・合一後、さらに狭窄部で付与するマトリックス樹脂の計量・含浸を行うとともに、プリプレグ断面形状の賦形を行うことができる。マトリックス樹脂として熱可塑性樹脂を主体としたもの、特に耐熱性の高いスーパーエンブラを用いる場合には、含浸において、特に高温プロセスが要求される。このため、追含浸での負荷を減じるためには、塗布部で含浸を進めておくことが有効であり、図29に示したような塗布部をその好適な例として

挙げることができる。また、熱分解や酸化分解を抑制するため、塗布部内を窒素やアルゴンなどの不活性ガスで満たすことが好ましい。このため、開口部には強化繊維シートの走行に支障をきたさない範囲でシール部材を設けることが好ましい。

[0145] 熱可塑性プリプレグテープを作製するにあたり、図29に示した塗布部20gは、1段目テーパーは開き角度15~20°、2段目テーパーは開き角度5~10°とし、H=50~70mm、L2-W=0~1mm、B=30~70mm、C=250~350mmとし、塗布部を窒素で充填させるとともに、脱気機構も用いることができる。また、プリプレグ製造装置としては図23記載の装置を用いることができる。図30では3糸条の強化繊維を配列させて1枚の強化繊維シートを形成し、これを2枚用いてプリプレグを製造するように描画しているが、強化繊維ポピンと強化繊維シートの枚数はもちろん適宜変更可能である。例えば、強化繊維として、炭素繊維（東レ製、“トレカ（登録商標）” T800S（24K））を用い、これを3糸条で1枚の強化繊維シートを形成し、これを2枚用いて、幅20mmのプリプレグを製造する。また、マトリックス樹脂としては低粘度ポリアミド6を用い、塗布部でのマトリックス樹脂の温度を280~300℃としてプリプレグを製造するが、この時、図30記載のように塗布部直後に簡易追含浸のためのニップロールを配し、これの表面温度を200~250℃として完全に含浸を行うことができる。強化繊維シート、プリプレグの走行速度は5~20m/分とすることができる。このようにして得られる熱可塑性プリプレグの成形物は内部にボイドが見られず、良好な機械的特性を発揮することができる。なお、図30に示した装置において、簡易追含浸装置の下流側に、例えば特許文献3記載のようにカレンダーロール、牽引装置を配置することもできる。

[0146] <例5：熱可塑性プリプレグテープ（2）>

前記した例4において、マトリックス樹脂をスーパーエンプラに変更することも可能であり、例えばPEEKを用いる場合には、塗布部でのマトリッ

クス樹脂の温度を350～420℃、簡易追含浸のためのニップロール表面温度を300～400℃として完全に含浸を行うことができる。また、PEKKを用いる場合には、塗布部でのマトリックス樹脂の温度を380～420℃、簡易追含浸のためのニップロール表面温度を320～420℃として完全に含浸を行うことができる。また、強化繊維シート、プリプレグの走行速度は5～20m/分とすることができる。このようにして得られる熱可塑性プリプレグの成形物は内部にボイドが見られず、良好な機械的特性と耐熱性を発揮することができる。

### 実施例

#### [0147] <プリプレグ製造装置>

プリプレグ製造装置として図31記載の構成の装置（樹脂供給部は描画を省略）を用いた。

#### [0148] <塗布部>

塗布部としては、図32の形態の塗布部20hタイプの塗布部を用い、塗布部の側面部材はアクリル樹脂板で作製し、内部の様子が観察できるようにした。但し、狭窄部のみステンレス製とした。また、液溜り部での強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が減少する部分における強化繊維シートの走行方向は水平方向（0°）とし、液溜り部の構成は2段テーパ状とし、1段目テーパは開き角度17°、2段目テーパは開き角度7°とした。また、幅規制機構として、図8記載のような塗布部内部形状に合わせた板状ブッシュを備えておりL2を20mmとした。狭窄部の隙間Dは0.18mmとした。また、狭窄部出口からマトリックス樹脂が漏れないように、狭窄部出口面においてブッシュより外側は塞いだ。また、塗布部を構成する上面部材の下面と貯留部の上面の距離Bは30mmとした。また、液溜り部の水平方向長さCは120mmとした。また、強化繊維シートの走行方向を塗布部内で調整する方向転換部材の設置位置は、液溜り部のうち断面積が連続的に減少する部分よりも上流側とした。

#### [0149] <強化繊維シート>

プリプレグの作製は、強化繊維として炭素繊維（東レ製、“トレカ（登録商標）” T 8 0 0 S（24K））を3糸条用いた。

[0150] <マトリックス樹脂>

マトリックス樹脂としてビフェノール型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製“j E R（登録商標）” 8 2 5）を用いた。これの室温での樹脂粘度は4～7 Pa・s（カタログ値）である。

[0151] <プリプレグ製造工程>

クリールに掛けられた強化繊維ポビンから強化繊維を引き出し、強化繊維配列装置で強化繊維3糸条を幅方向に配列させ、強化繊維シートを形成させた後、塗布部に導き、マトリックス樹脂を塗布した。その後、塗布部からプリプレグを引き出し、上下から離型シートを付与した後、巻き取った。また、強化繊維シート、プリプレグの走行速度は20m/分とした。

[0152] <連続走行性の評価>

強化繊維シートの塗布部での連続走行性を評価するため、30分間連続走行させ、毛羽詰まり・糸切れが無いものを「Good」、毛羽が詰まり糸切れしたものを「Bad」とした。

[0153] また、毛羽詰まりの兆候を評価するため、60分間および120分間の連続走行後に塗布部を分解して壁面部材の接液面を目視で観察し、毛羽の有無を調べた。連続走行後に狭窄部の付近に毛羽が付着しているものを毛羽防止性「Poor」、連続走行後に狭窄部23から遠い部分（断面積が減少しない部分と断面積が連続的に減少する部分の境界付近）に毛羽が付着しているものを毛羽防止性「Fair」、連続走行後に上面部材の接液面に毛羽が付着していないものを毛羽防止性「Good」として、毛羽防止性を評価した。

[0154] また、走行速度20m/分で60分間連続走行させ、液溜まり部直上の強化繊維シートに繊維束の割れ（縦スジ状にシート状炭素繊維束が裂けている部分）や繊維束の端部折れ（炭素繊維束が重なっている部分）がなく均一に走行している時間を測定した。繊維束の割れ、および繊維束の端部折れがな

く均一に走行している時間の割合が全走行時間の90%以上を占めるものを「Excellent」、50%以上90%未満のものを「Good」、10%以上50%未満のものを「Fair」、10%未満のものを「Poor」とした。

[0155] <含浸度の評価（剥離法）>

採取したプリプレグを粘着テープで挟み、これを剥離し、マトリックス樹脂が付着した強化繊維とマトリックス樹脂が付着していない強化繊維を分離した。そして、投入した強化繊維シート全体の質量に対するマトリックス樹脂が付着した強化繊維の質量の比率を剥離法によって求め、マトリックス樹脂の含浸率とした。

[0156] [実施例1～3]

テーパー長さ（すなわちH）およびL2-Wの値を表1のように変更し、プリプレグの作製を行った。これより、Hが長いほど毛羽防止性に優れ、L2-Wの値が小さいほど強化繊維シートの割れ、端部折れが起き難いことがわかる。

[0157] また剥離法による含浸率は、いずれも50～60%であり、塗布部で含浸が進んでいることがわかった。

[0158] [比較例1]

表1記載のように、L2-Wの値を12mmとし、プリプレグの作製を行ったところ、強化繊維シートの割れや端部の割れが発生した。

[0159] [比較例2]

塗布部として、断面積が連続的に減少する部分の無いもの（H=0）を用い、表1記載の条件で実施例1と同様にプリプレグを作製しようとしたが、20m/分で走行開始後、すぐに強化繊維シートが詰まり、連続走行性が不良であった。

[0160]

[表1]

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
実施条件	0	0	0	12	0
	50	25	8	50	0
評価項目	Good	Good	Good	Good	Bad
	Good	Good	Fair	Good	—
	Good	Fair	Fair	Fair	—
	Excellent	Excellent	Excellent	Fair	—
	Excellent	Excellent	Excellent	Fair	—

[0161]

[実施例4]

クリールに掛けられた強化繊維ポピンから強化繊維を引き出し、強化繊維配列装置で強化繊維3糸条を厚み方向に配列させ、実施例1と同様にプリプレグの作製を行った(L2-W=0)。この時、L2を7mmとした。また、狭窄部の隙間Dは0.5mmとした。走行性の評価結果は、連続走行性、毛羽防止性(60分間、120分間)はいずれもGoodであり、強化繊維シートの割れ、端部折れ共にExcellentであった。

### 産業上の利用可能性

[0162] 本発明の製造方法で得られるプリプレグは、CFRPに代表されるFRPとして、航空・宇宙用途や自動車・列車・船舶などの構造材や内装材、圧力容器、産業資材用途、スポーツ材料用途、医療機器用途、筐体用途、土木・建築用途など広く適用することができる。

### 符号の説明

- [0163] 1 a 強化繊維  
1 b 強化繊維シート  
1 c 1次プリプレグ  
1 d プリプレグ  
2 マトリックス樹脂  
3 離型シート  
4 樹脂フィルム  
1 1 クリール  
1 2 強化繊維ポピン  
1 3 配列装置  
1 4、1 5 搬送ロール  
1 6 a、1 6 b 供給装置  
1 7 ワインダー  
2 0 塗布部  
2 1、2 1 a、2 1 b 壁面部材  
2 2 液溜り部

- 2 2 a 液溜り部のうち断面積が減少しない部分
- 2 2 b 液溜り部のうち断面積が連続的に減少する部分
- 2 2 c 液溜り部のうち断面積が断続的に減少する部分
- 2 3 狭窄部
- 2 4 上面部材
- 2 5 下面部材
- 2 6 脱気機構
- 2 7 側面部材
- 2 8 出口
- 2 9 出口側部材
- 3 0 開口部
- 3 1 方向転換部材
- 3 2 側壁部材
- 3 3 強化繊維シート 1 b と側壁部材 3 2 の隙間
- 3 4、3 4 a、3 4 b 幅規制機構
- 4 0 本発明とは別の実施形態の塗布部
- 4 1 液溜り部
- 4 2 境界
- 4 3 貯留部
- 4 4 液面
- 4 5 シール部材
- 1 0 0 塗工装置
- B 液溜り部 2 2 の上面と貯留部 4 3 の上面で定義される距離
- C 液溜り部の長さ
- D 隙間
- G 幅規制を行う位置
- H 液溜り部のうち断面積が連続的に減少する部分 2 2 b の長さ
- L 液溜り部 2 2 の幅

- R、R a、R b 渦流れ
- T 循環流
- U 狭窄部 2 3 の幅
- W 狭窄部 2 3 の直下で測定した 1 次プリプレグ 1 c の幅
- X 強化繊維シートの走行方向
- Y X、Z に直行方向
- Z 鉛直下方向
- $\theta$  テーパー部の開き角度
- 4 1 1 クリール
- 4 1 2 強化繊維ポビン
- 4 1 3 方向転換ガイド
- 4 1 4 強化繊維
- 4 1 5 強化繊維配列装置
- 4 1 6 強化繊維シート
- 4 1 7 拡幅装置
- 4 1 8 平滑化装置
- 4 1 9 搬送ロール
- 4 2 0 強化繊維シート予熱装置
- 4 3 0 塗布部
- 4 3 1 第 1 の塗布部
- 4 3 2 第 2 の塗布部
- 4 4 2 供給装置 (上)
- 4 4 3 供給装置 (下)
- 4 4 4 高張力引取り装置
- 4 4 5 方向転換ロール
- 4 4 6 樹脂フィルムまたは離型シート
- 4 4 7 積層ロール
- 4 5 0 追含浸装置

- 4 5 1 熱板
- 4 5 2 加熱ニップロール
- 4 5 3 簡易追含浸装置
- 4 5 4 加熱ニップロール
- 4 5 5 加熱S字ロール
- 4 5 6 コンタクトロール
- 4 6 1 冷却装置
- 4 6 2 引き取り装置
- 4 6 3 離型シート（上）巻取装置
- 4 6 4 ワインダー
- 4 7 1 1次プリプレグ
- 4 7 2 プリプレグ／離型シート（シート状一体物）

## 請求の範囲

[請求項1] マトリックス樹脂が貯留された塗布部の内部に、強化繊維シートを、  
、  
水平方向または傾斜方向に通過させてマトリックス樹脂を強化繊維シートに付与する工程を含むプリプレグの製造方法であって、  
前記塗布部は互いに連通された液溜り部と狭窄部を備え、  
前記液溜り部は強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が連続的に減少する部分を有し、  
前記狭窄部はスリット状の断面を有し、かつ液溜り部の断面積最大部よりも小さい断面積を有し、液溜り部の終端の幅Lと、狭窄部の出口におけるシート状強化繊維束の幅Wが、下記式(1)の関係を満たす、  
、  
プリプレグの製造方法。

$$L \leq W + 10 \text{ (mm)} \quad (1)$$

[請求項2] 液溜り部における断面積が連続的に減少する部分の走行方向長さが10mm以上である、請求項1に記載のプリプレグの製造方法。

[請求項3] 液溜り部において、強化繊維シートの幅規制を行う、請求項1または2に記載のプリプレグの製造方法。

[請求項4] 塗布部から引き出された1次プリプレグに追含浸を行う、請求項1～3のいずれかに記載のプリプレグの製造方法。

[請求項5] 塗布部から引き出された1次プリプレグの少なくとも片面に樹脂フィルムを付与する、請求項1～3のいずれかに記載のプリプレグの製造方法。

[請求項6] 追含浸を行った後のプリプレグの少なくとも片面に樹脂フィルムを付与する、請求項4に記載のプリプレグの製造方法。

[請求項7] 強化繊維シートにマトリックス樹脂を付与する塗工装置であって、強化繊維シートを水平方向または傾斜方向に走行させる走行機構と、塗布部を有し、前記塗布部はその内部にマトリックス樹脂を貯留可能

であり、さらに互いに連通された液溜り部と狭窄部を備えており、前記液溜り部は、強化繊維シートの走行方向に沿って断面積が連続的に減少する部分を有し、

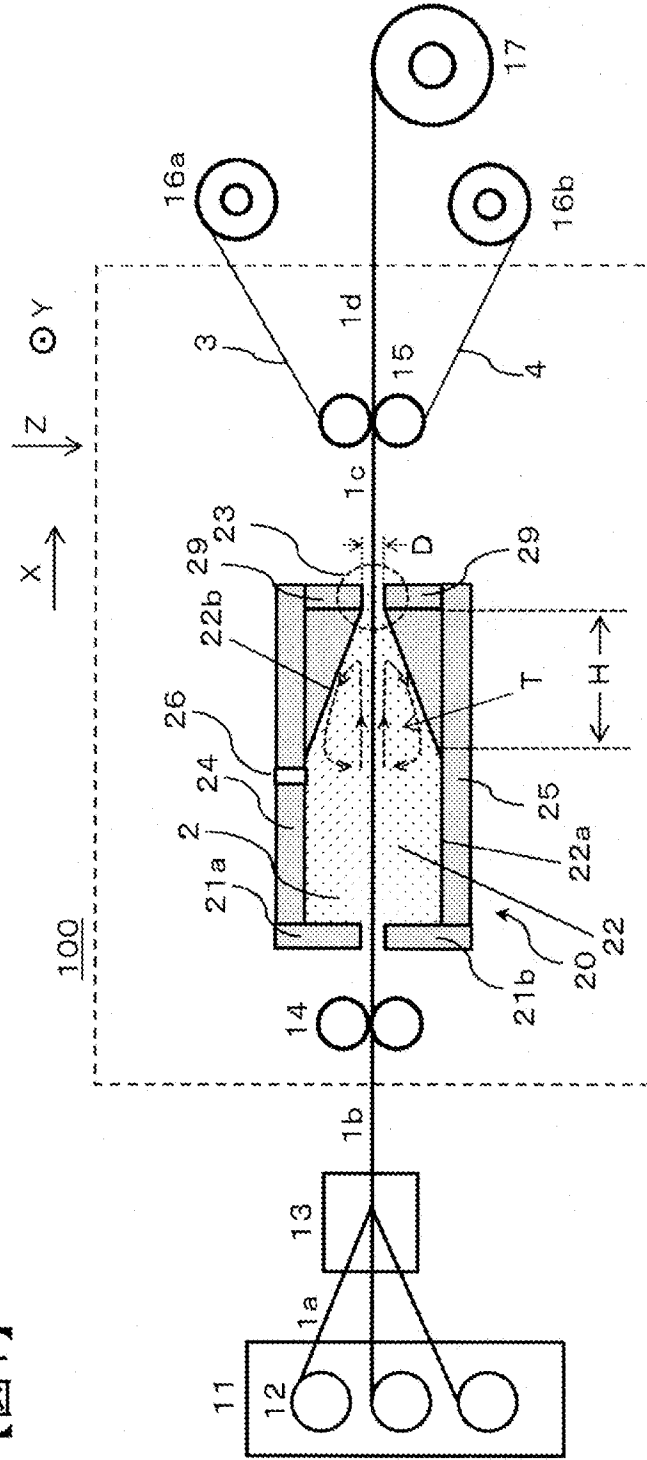
前記狭窄部は、スリット状の断面を有し、かつ液溜り部の断面積最大部よりも小さい断面積を有する、塗工装置。

[請求項8] 塗布部上部に強化繊維シートを通過させる開口部を有する請求項7に記載の塗工装置。

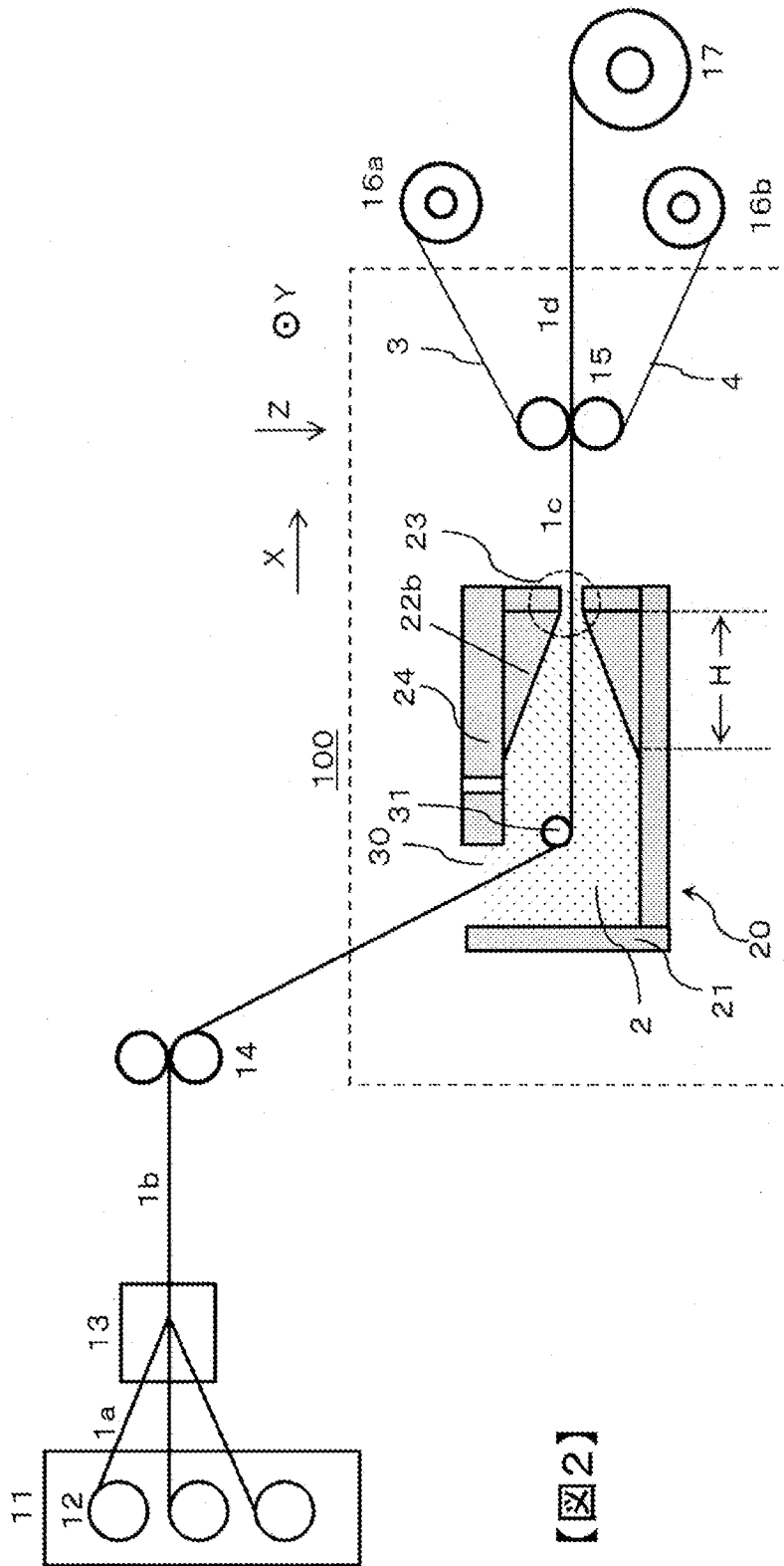
[請求項9] 強化繊維または強化繊維ファブリックを架けるための架台、請求項7または8に記載の塗工装置、および、プリプレグを巻き上げるためワインダーを備えるプリプレグの製造装置。

【図1】

【図1】

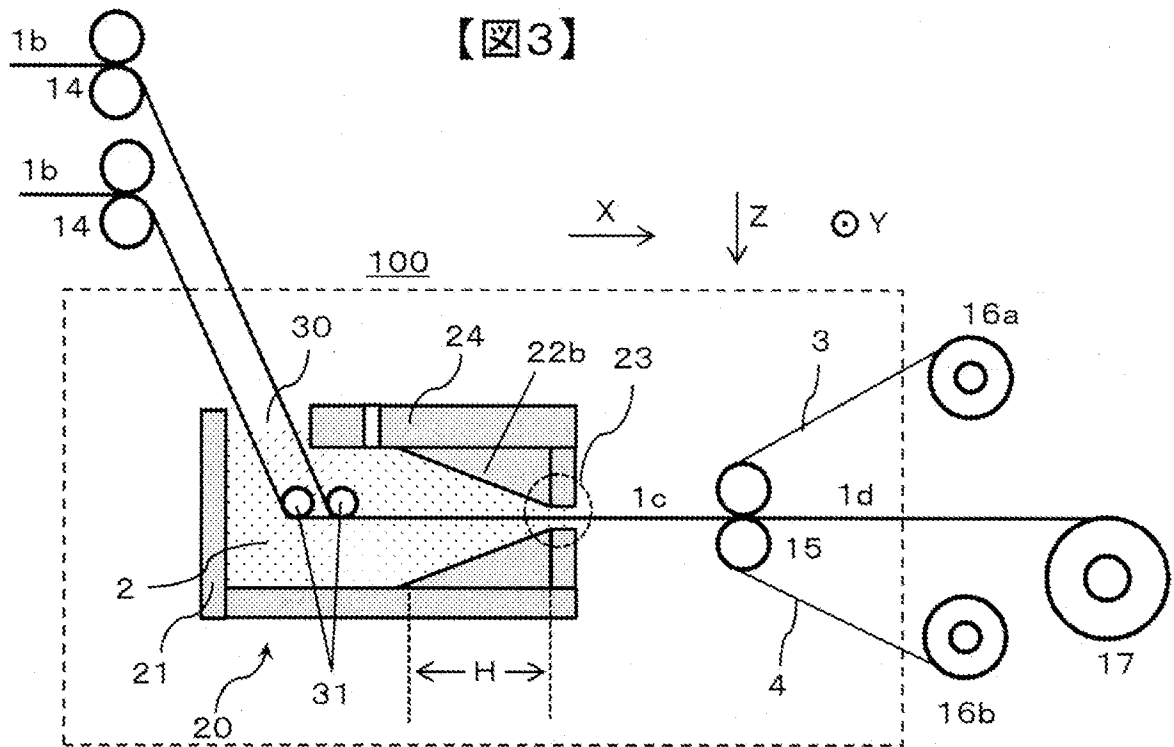


【図2】

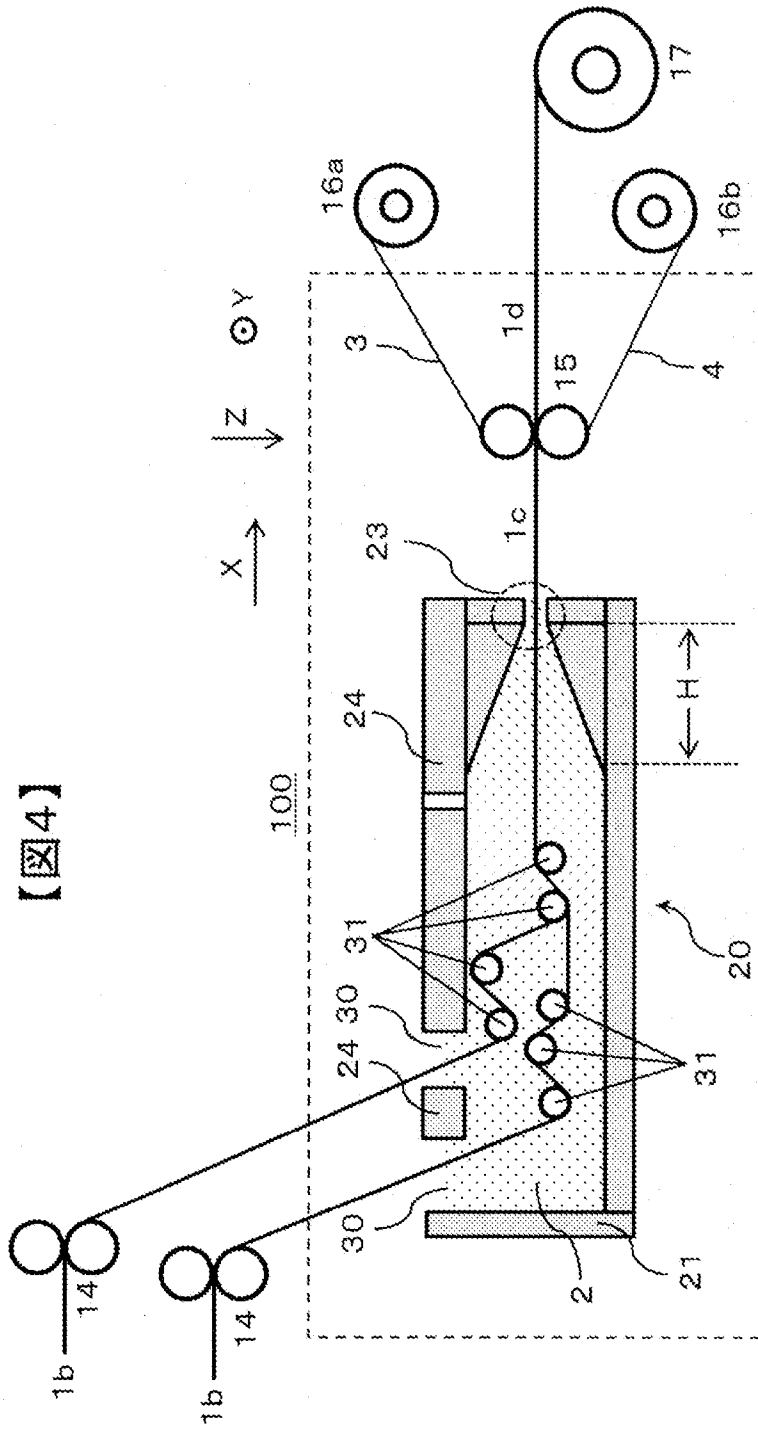


【図2】

【図3】

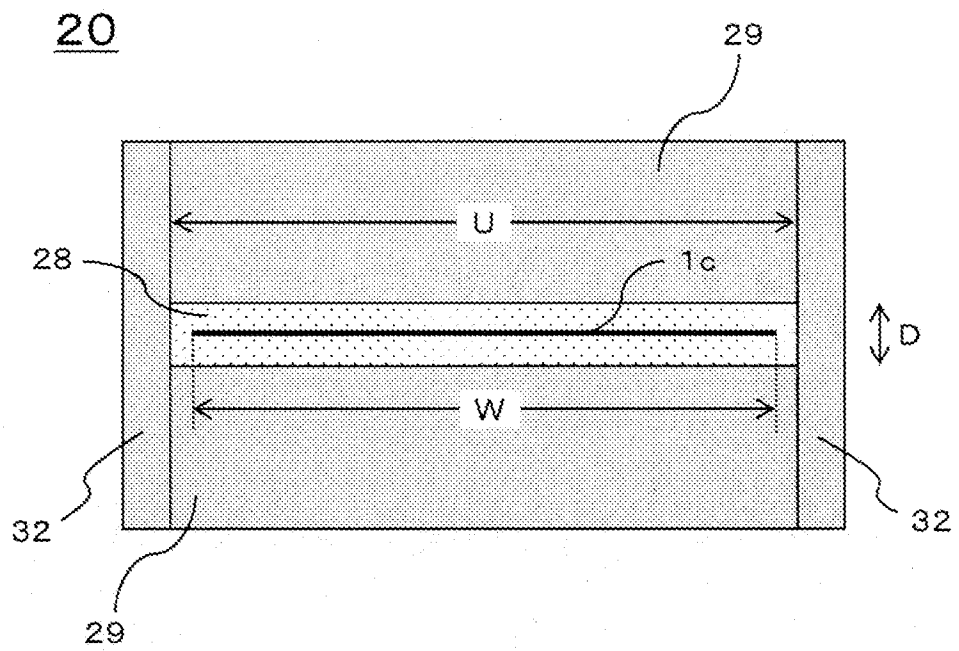


【図4】

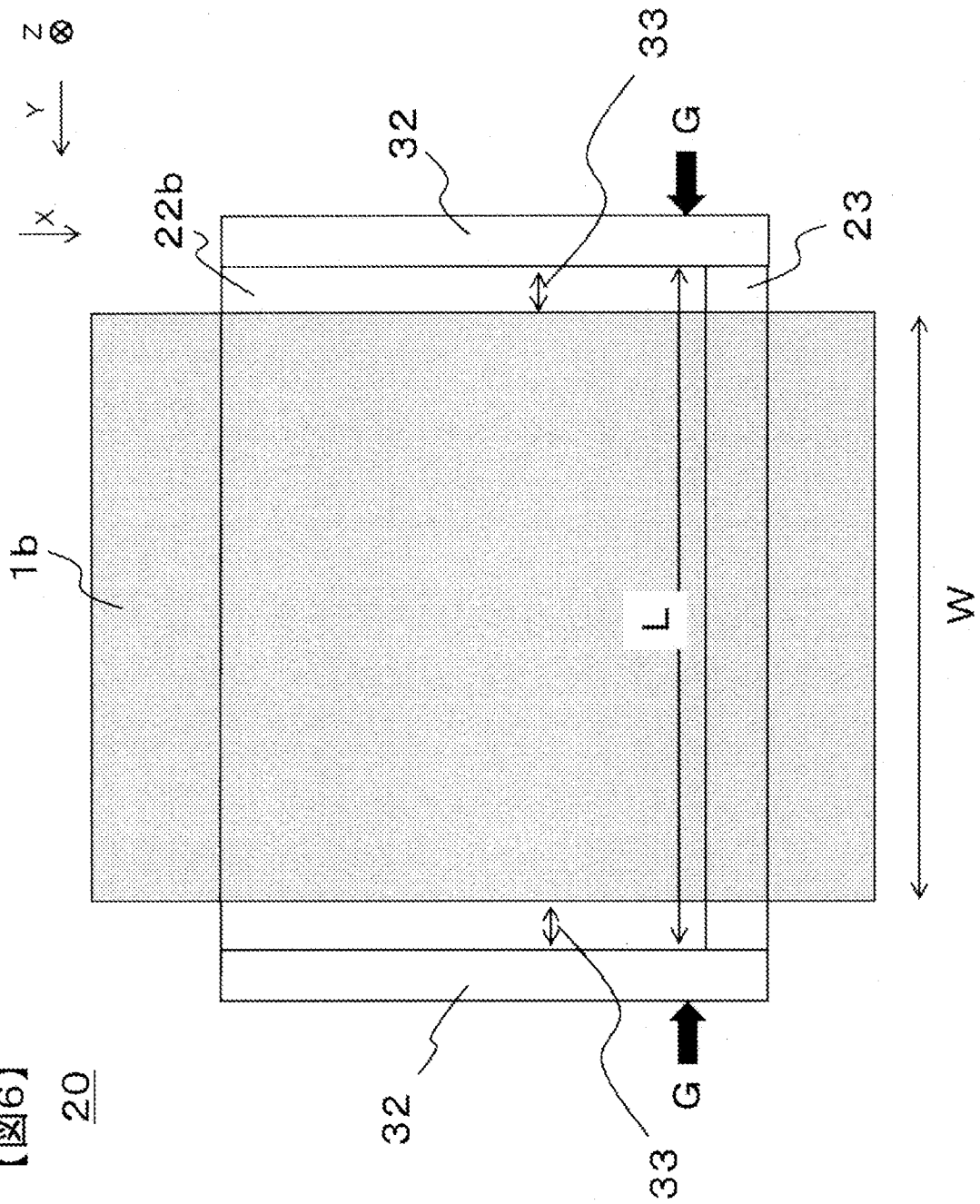


[図5]

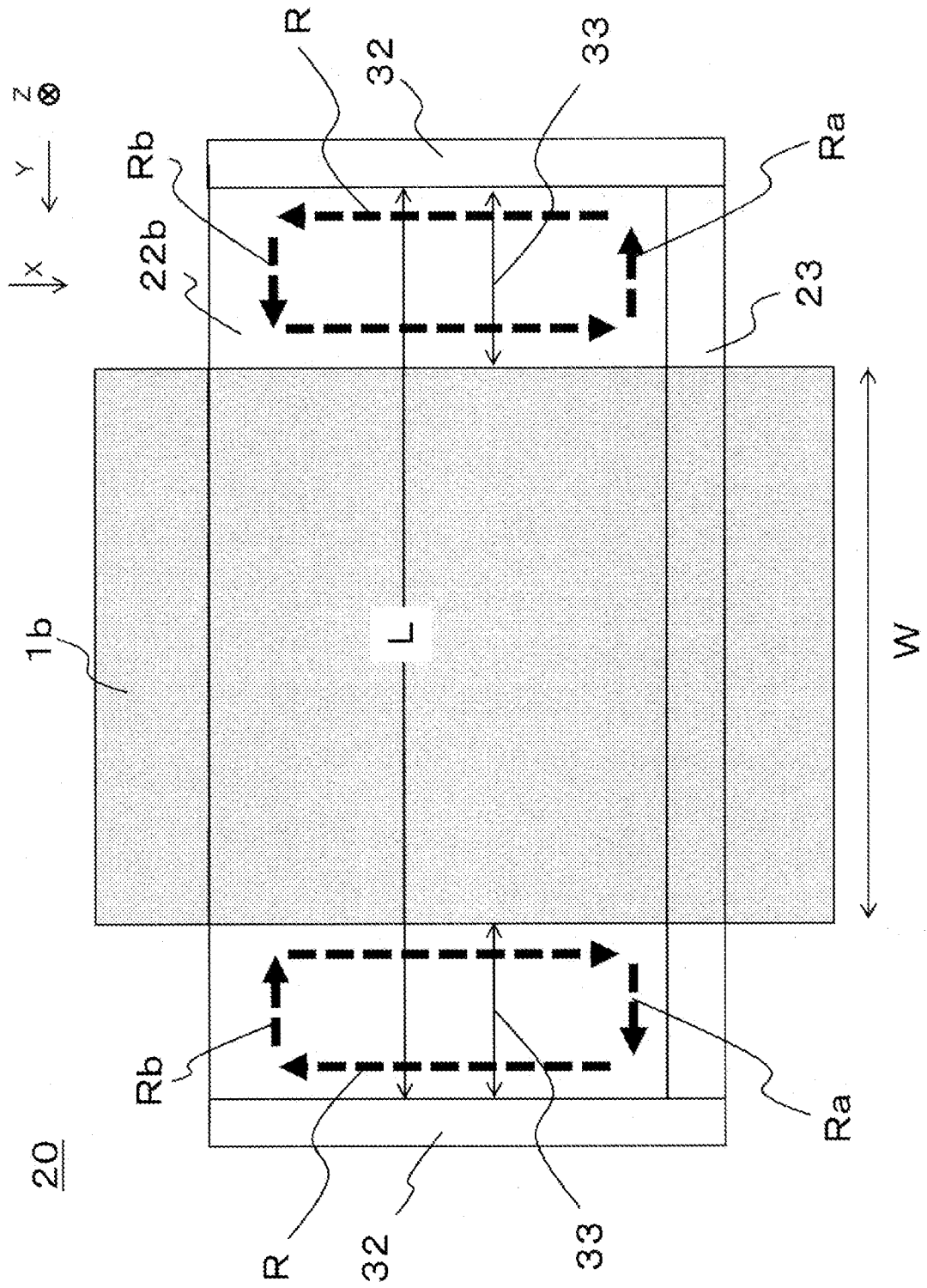
【図5】



【図6】



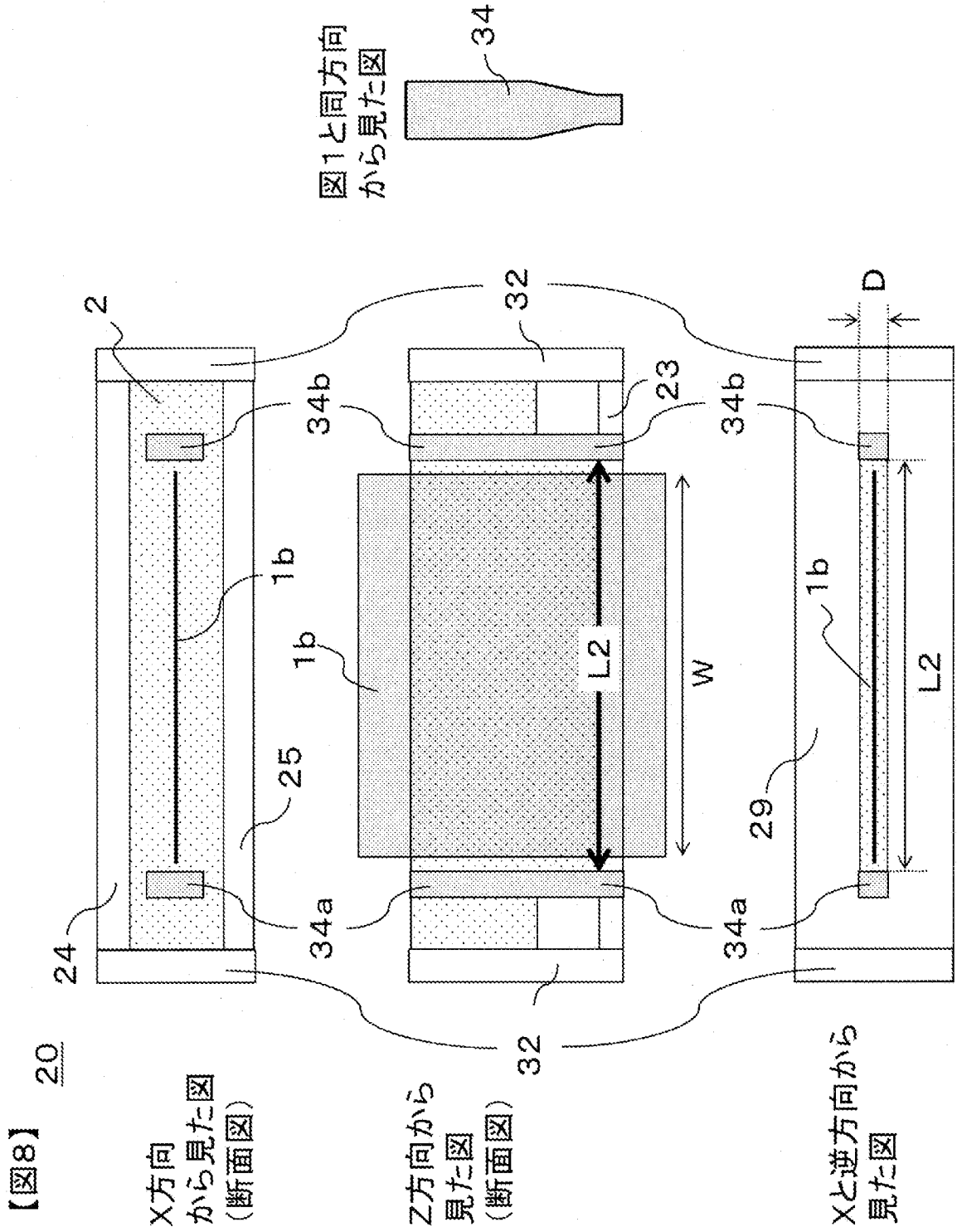
【図7】



【図7】

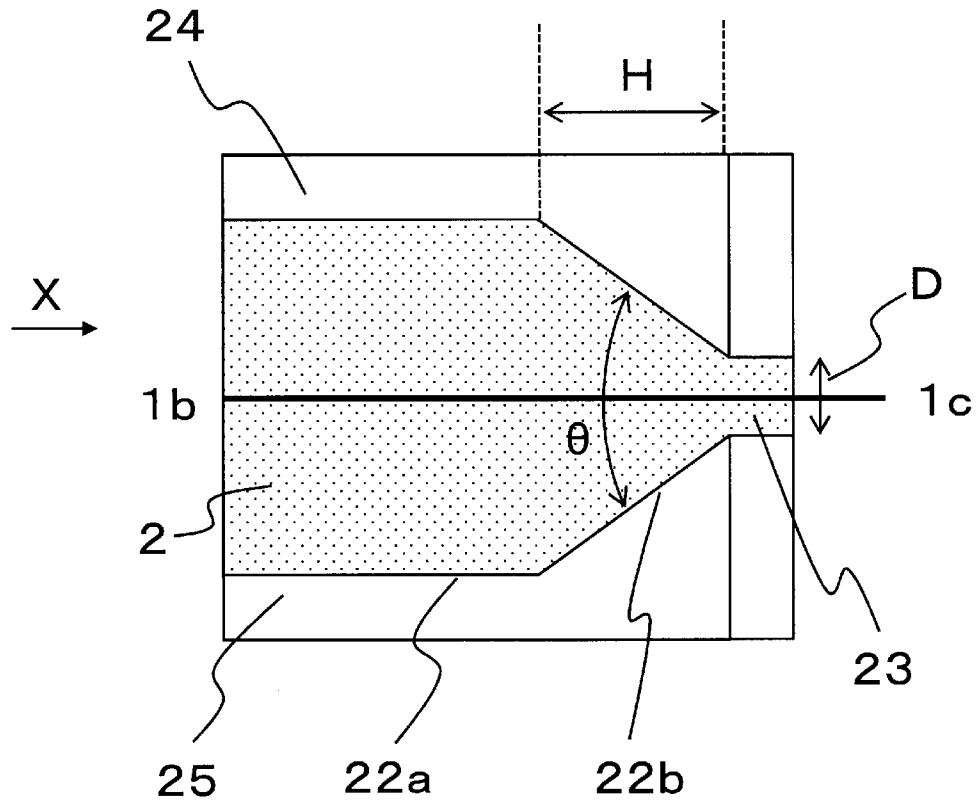
20

【図8】



[図9]

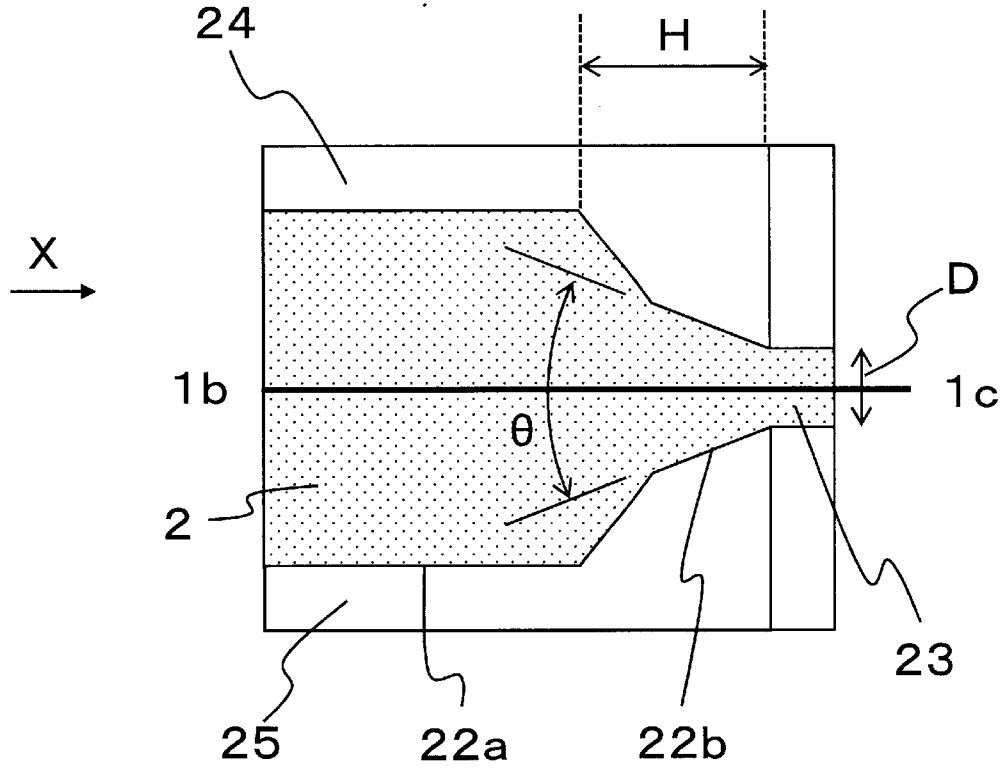
【図9】

20

[図10]

【図10】

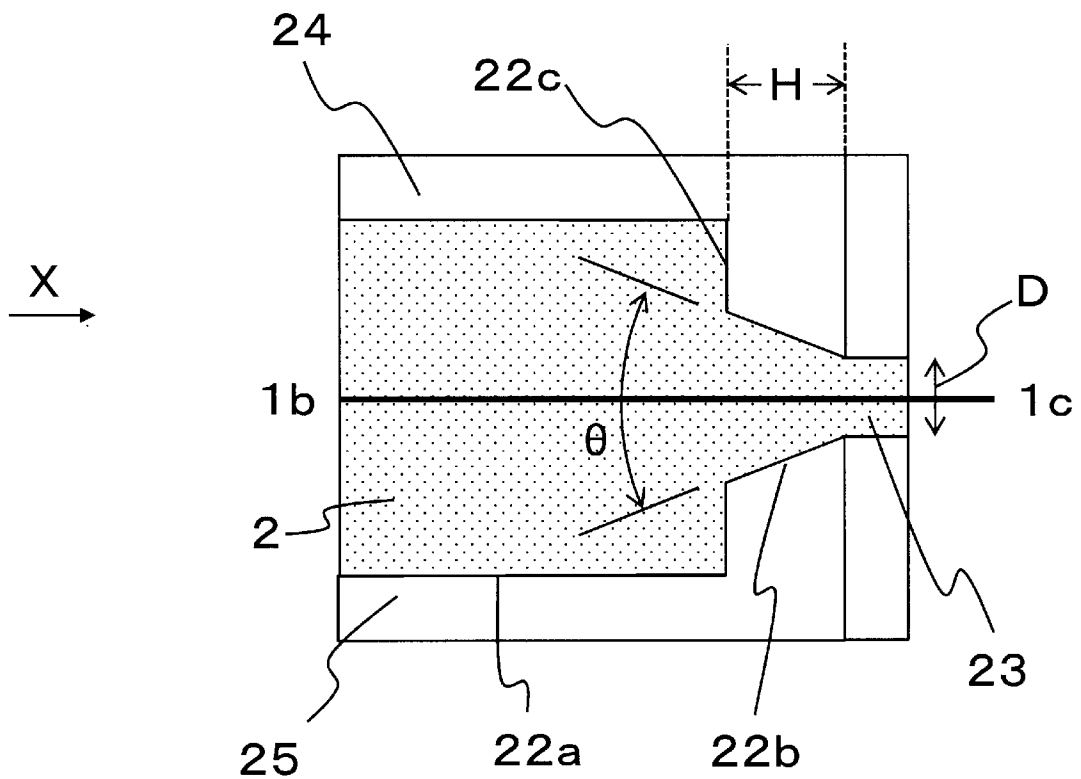
20b



[図11]

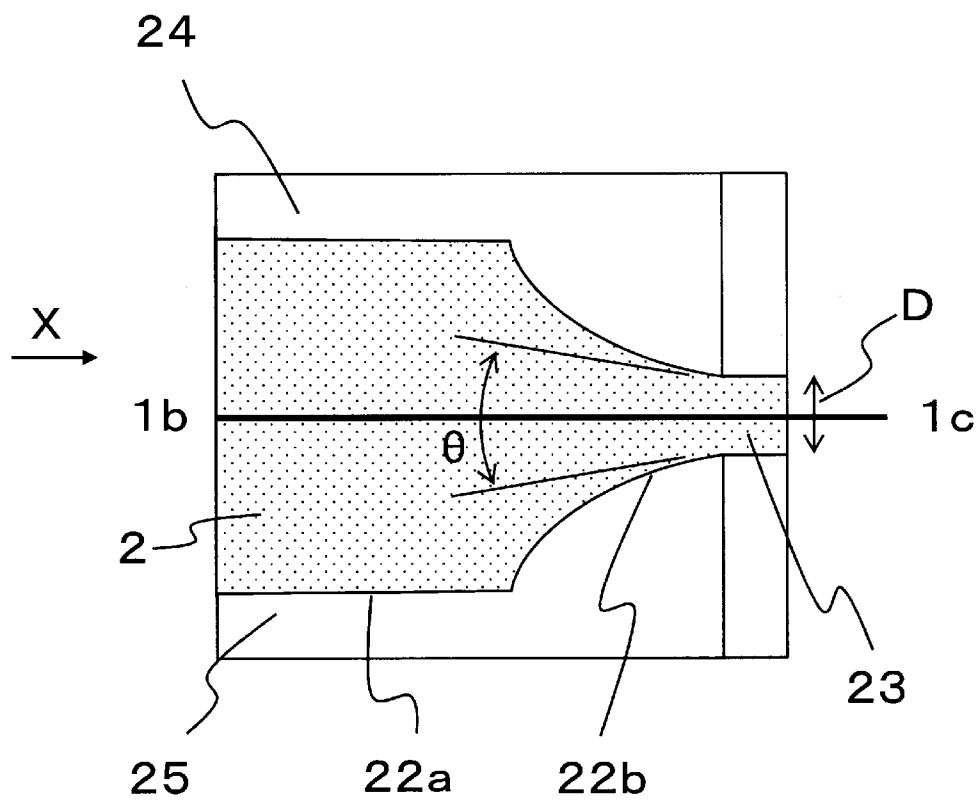
【図11】

20c



[図12]

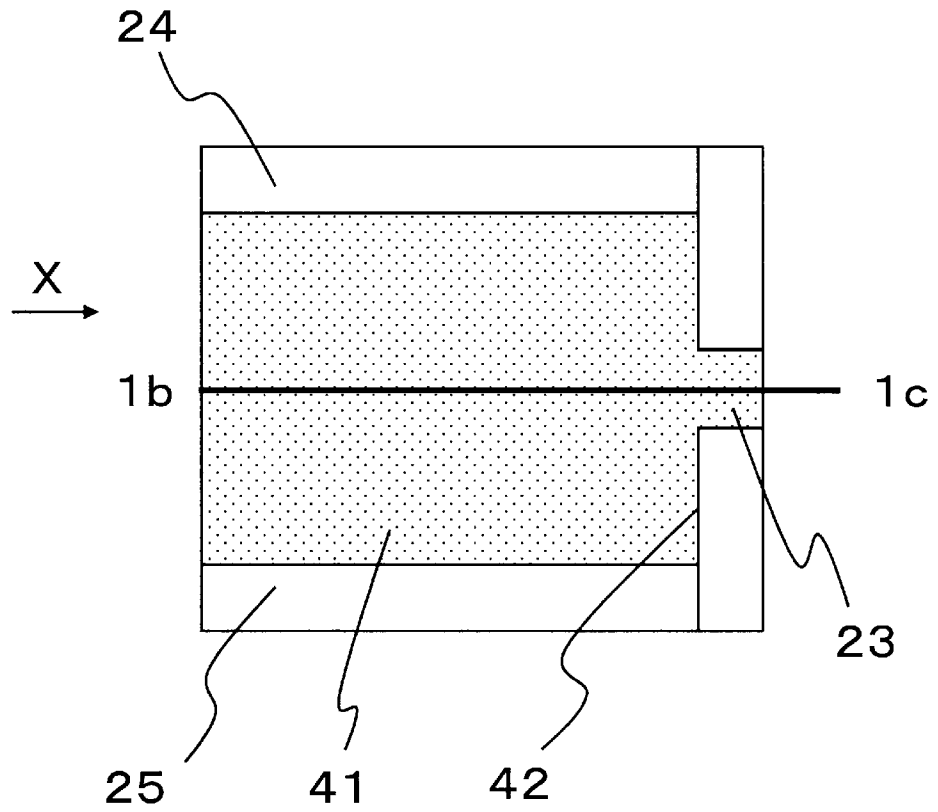
【図12】

20d

[図13]

【図13】

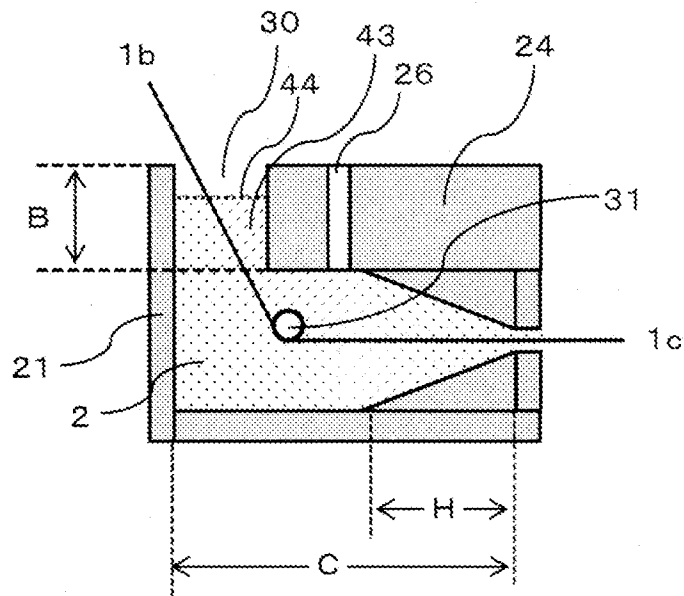
40



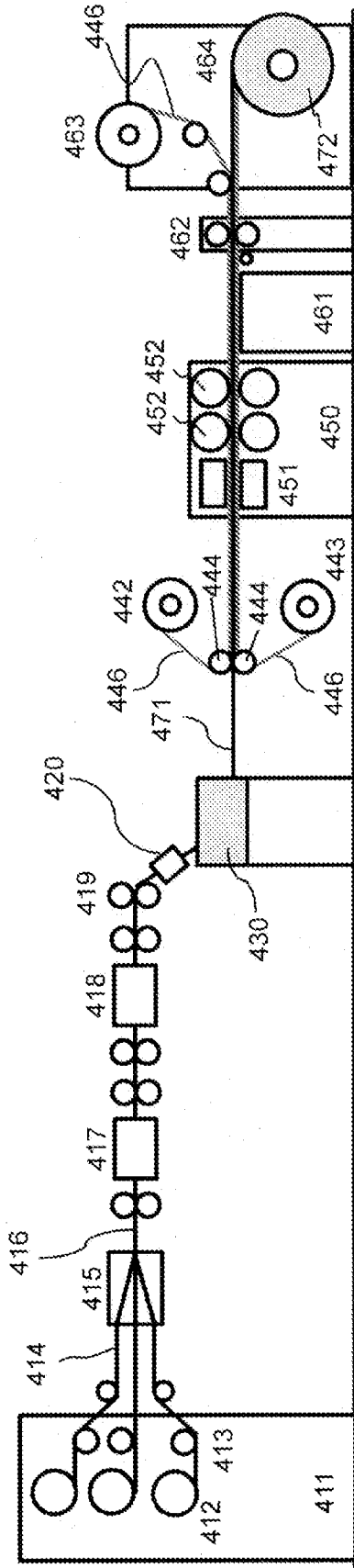
[図14]

【図14】

20e



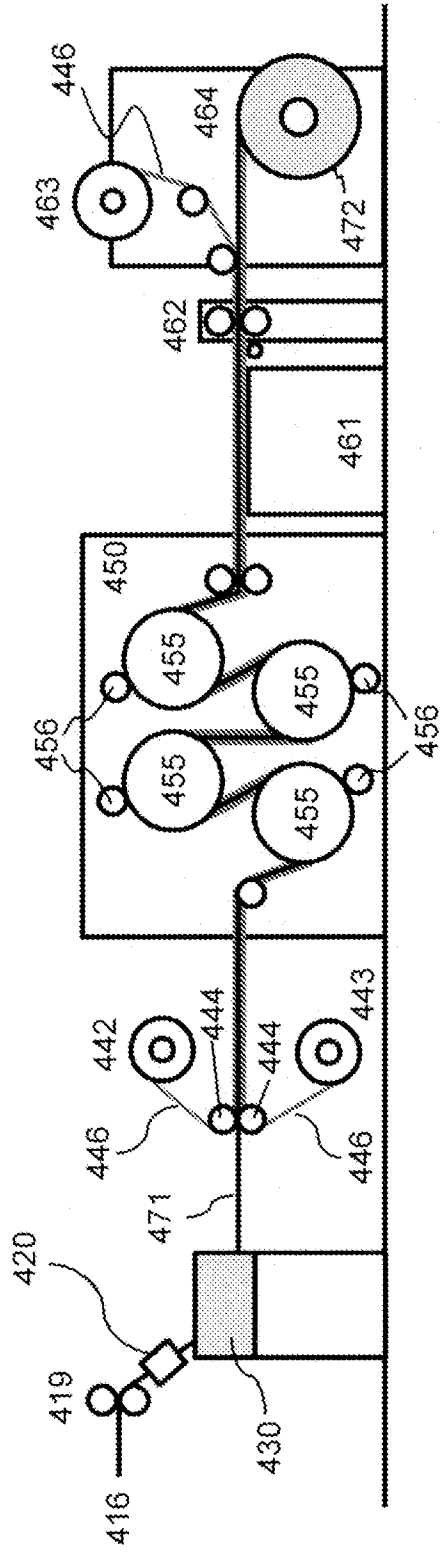
【図15】



【図15】

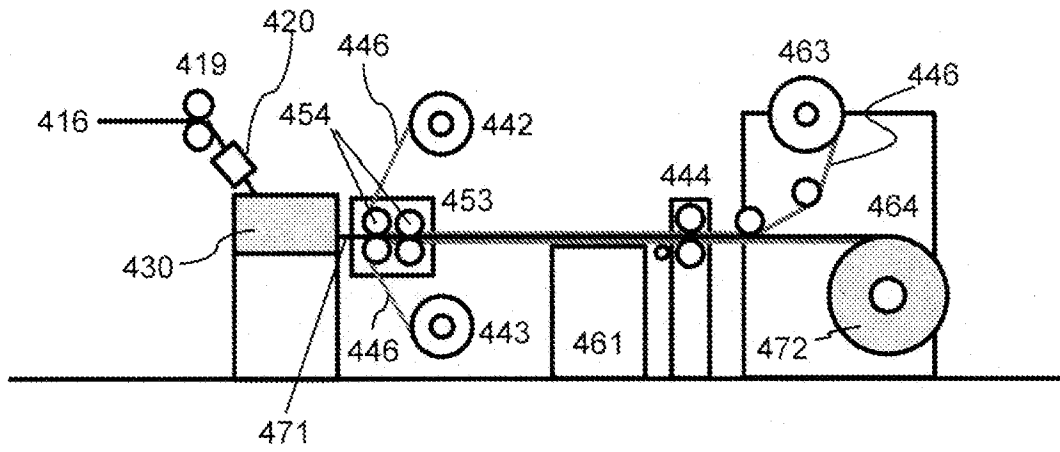
【図16】

【図16】



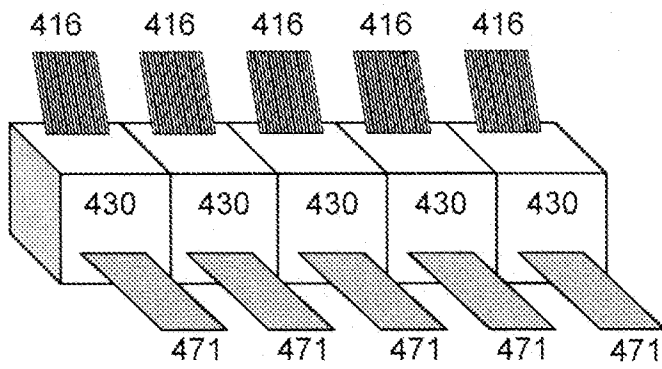
[図17]

【図17】



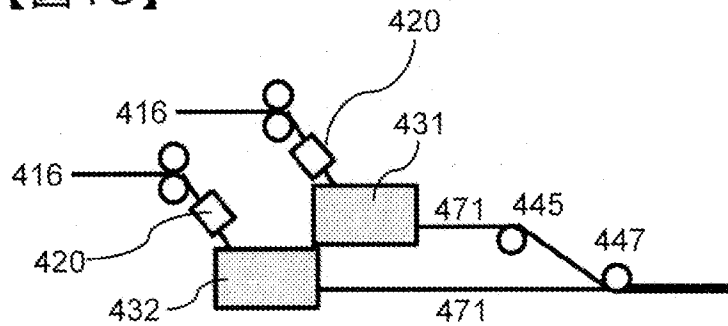
[図18]

【図18】



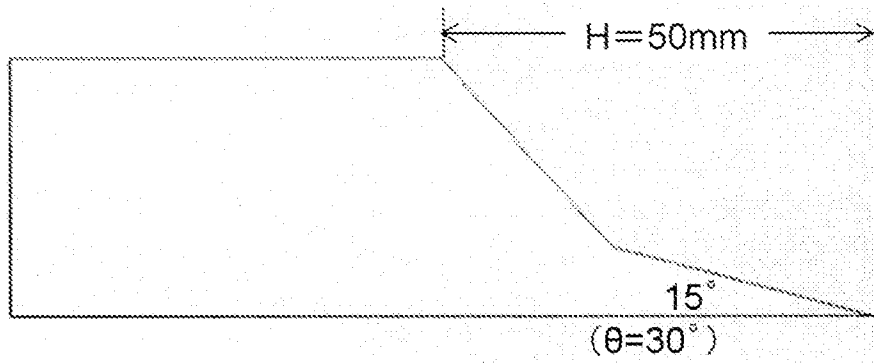
[図19]

【図19】

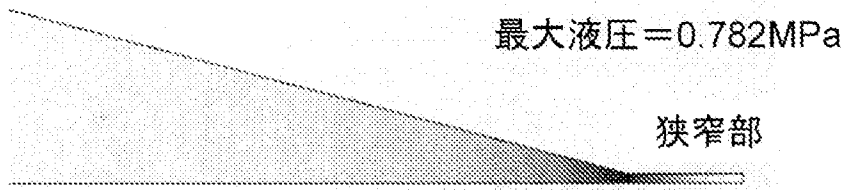


[図20]

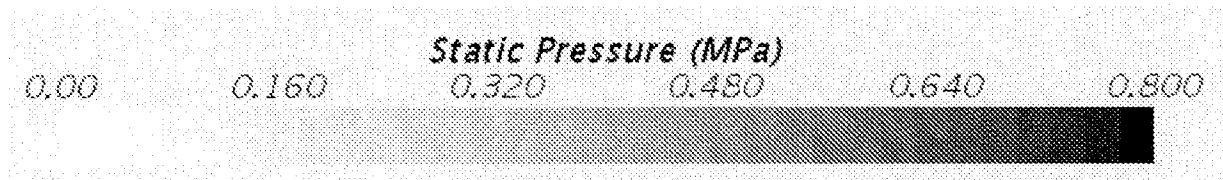
【図20】



(a) 液溜り部全体

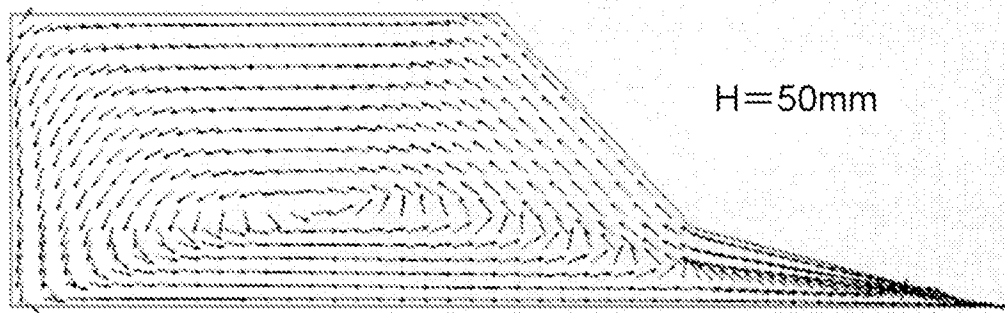


(b) 狭窄部付近

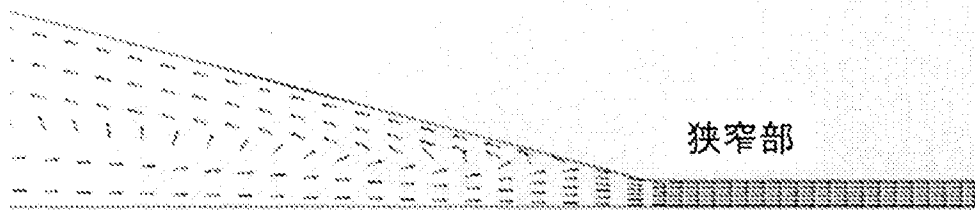


[図21]

【図21】



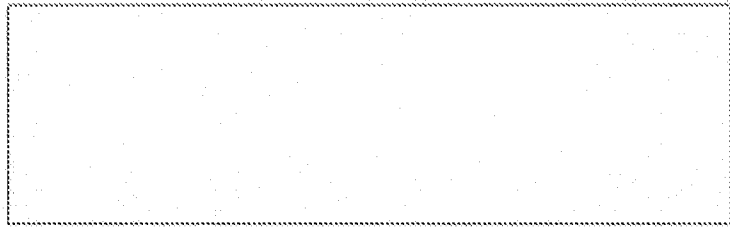
(a) 液溜り部全体



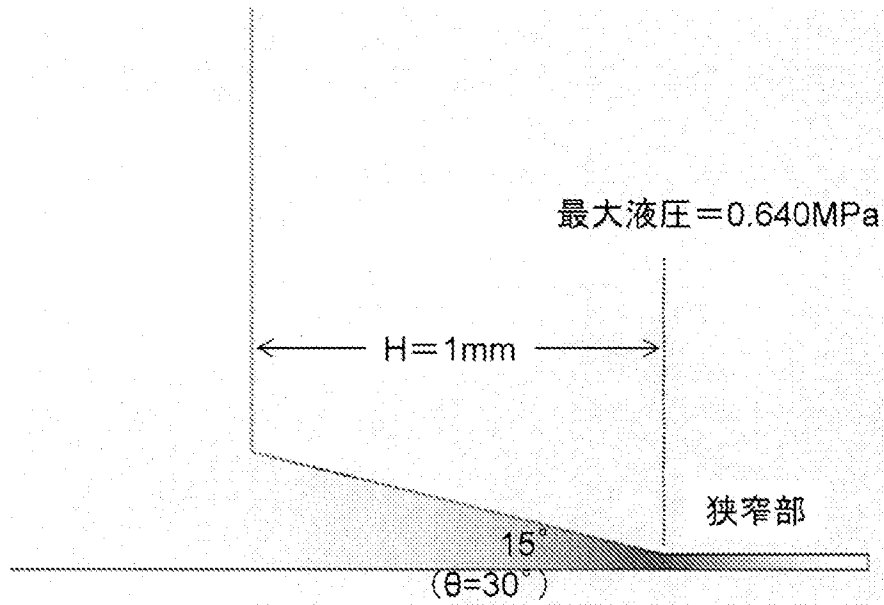
(b) 狭窄部付近

[図22]

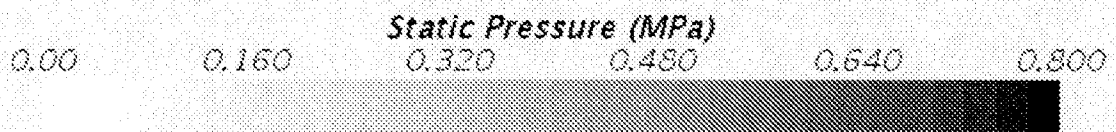
【図22】



(a) 液溜り部全体

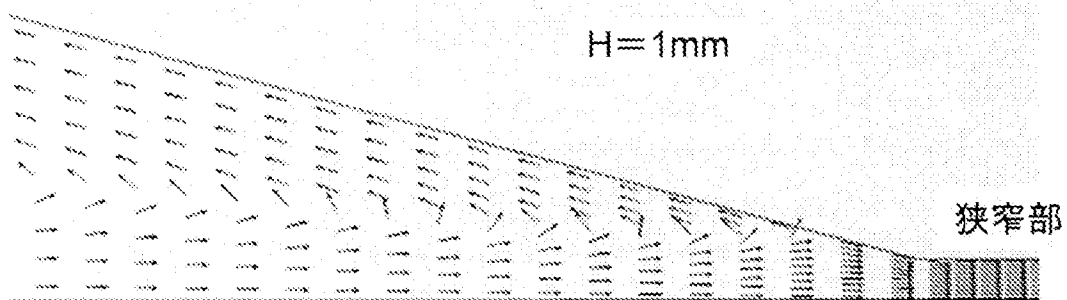


(b) 狭窄部付近



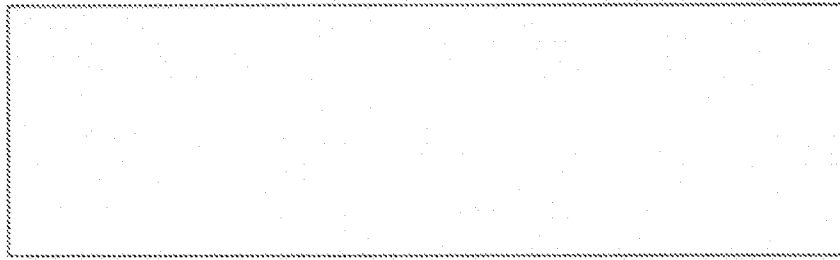
[図23]

【図23】

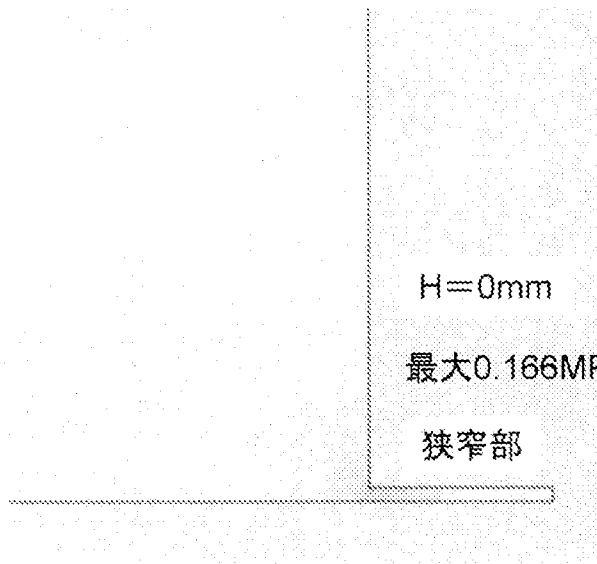


[図24]

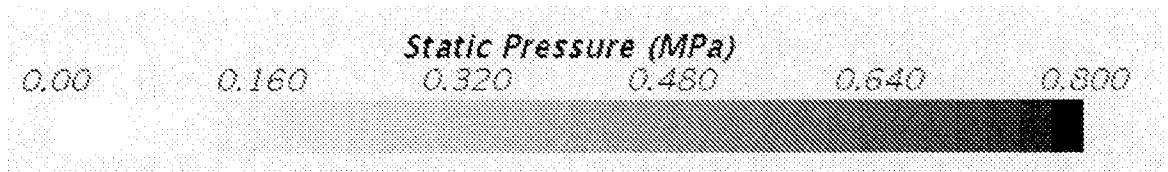
【図24】



(a) 液溜り部全体

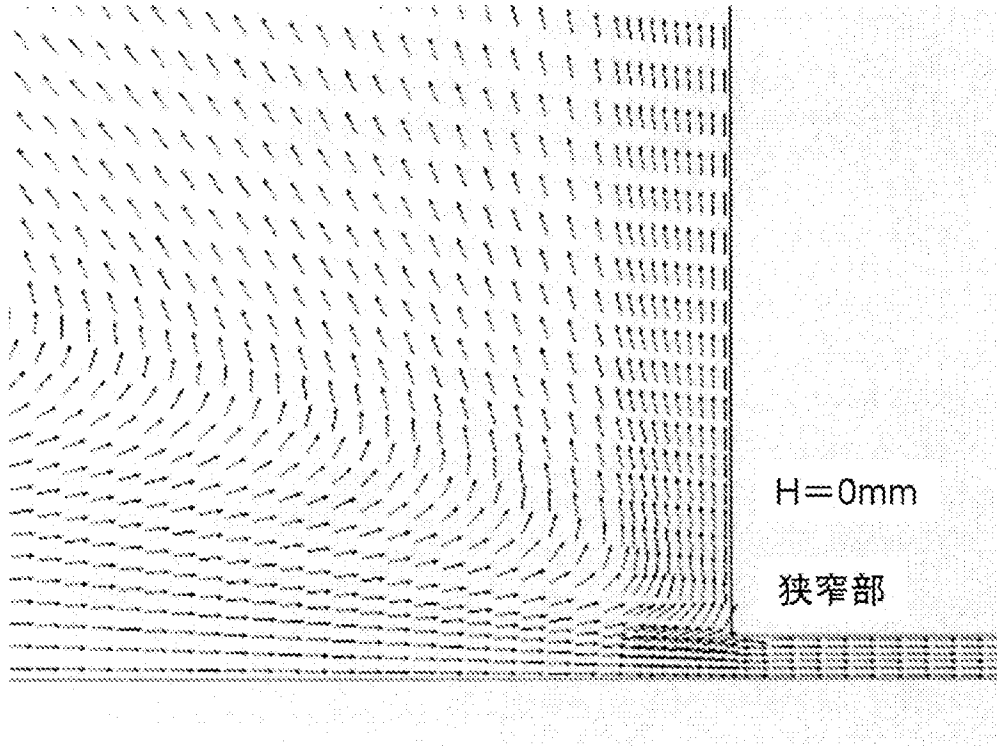


(b) 狭窄部付近

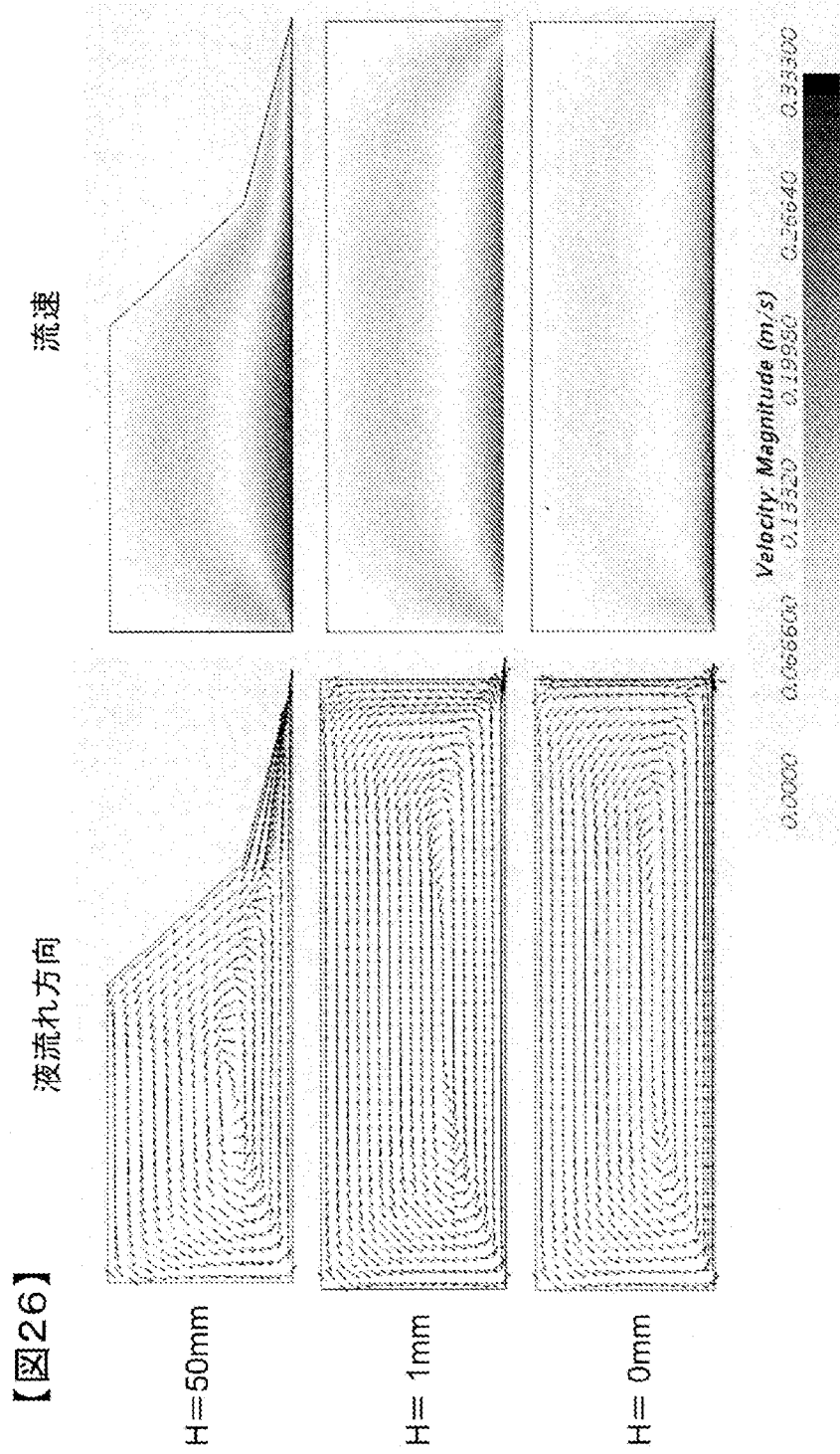


[図25]

【図25】



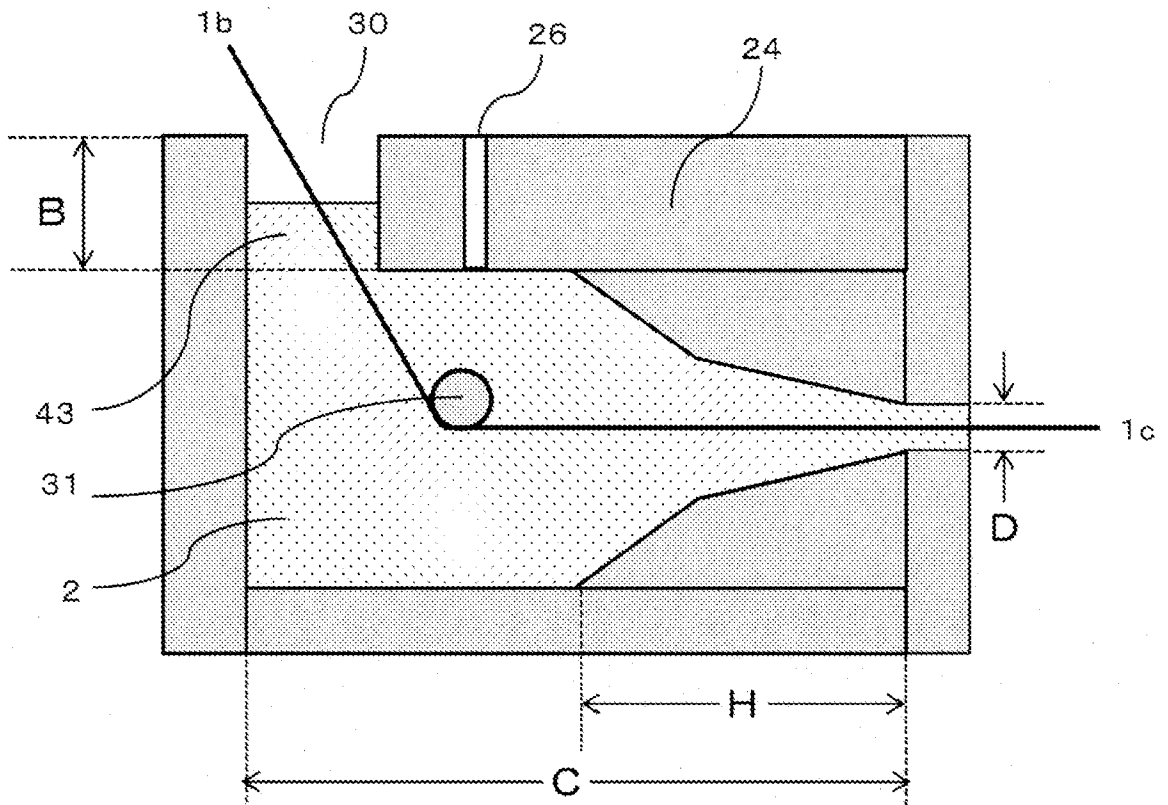
【図26】



[図27]

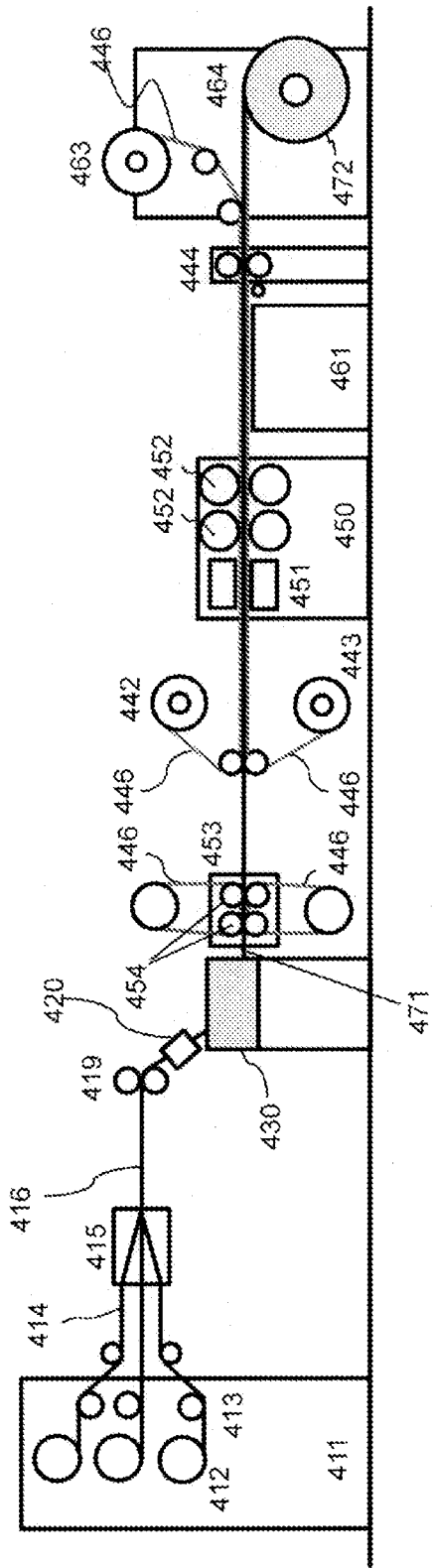
【図27】

20f

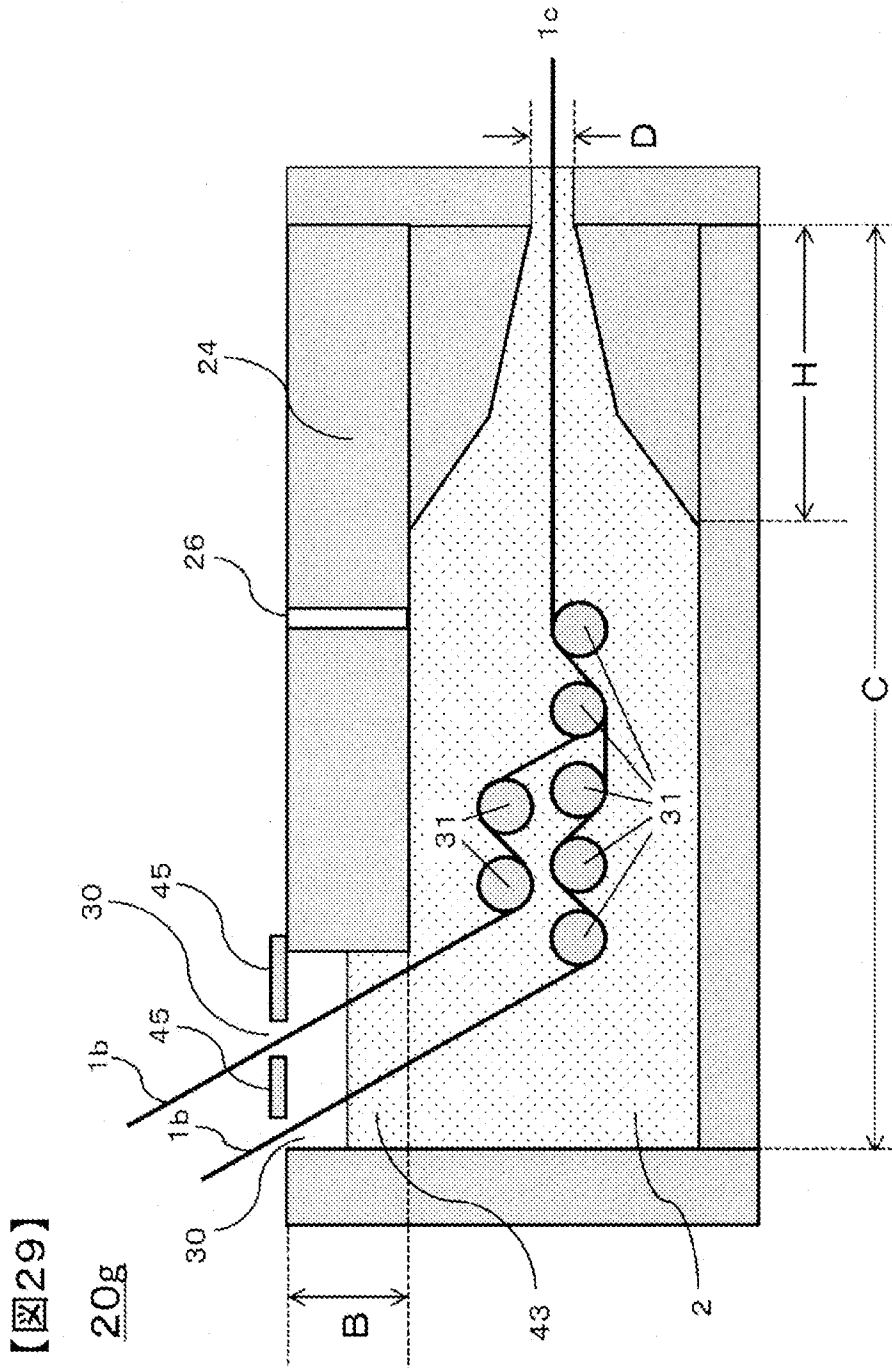


【図28】

【図28】

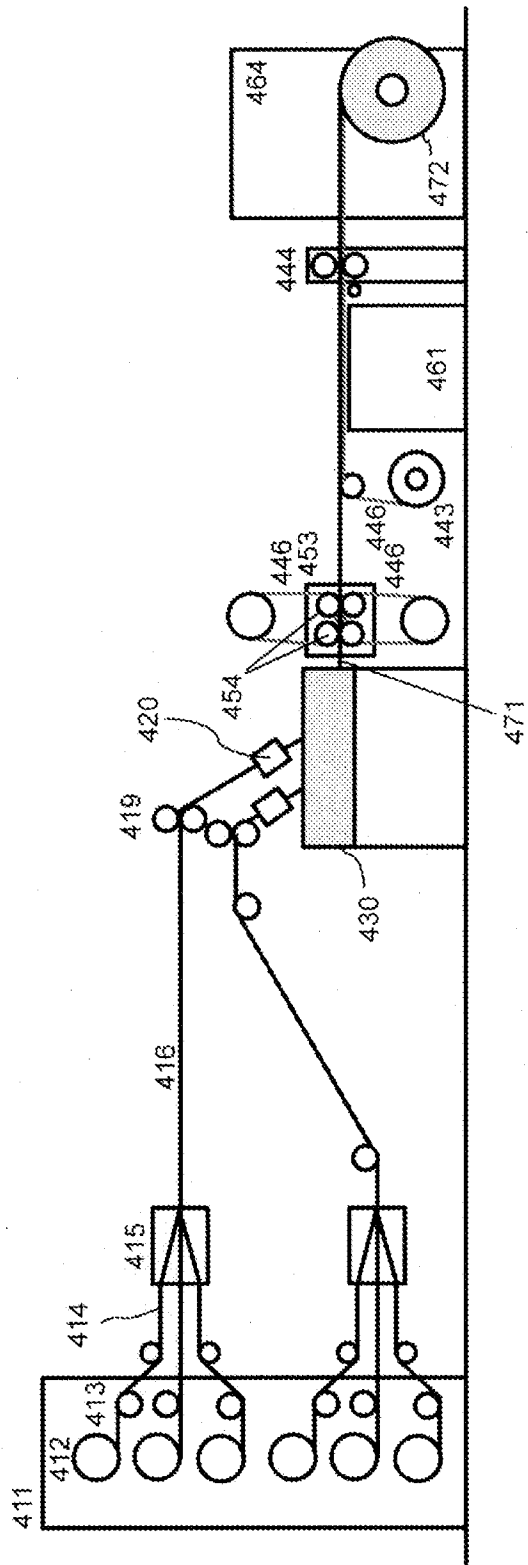


【図29】



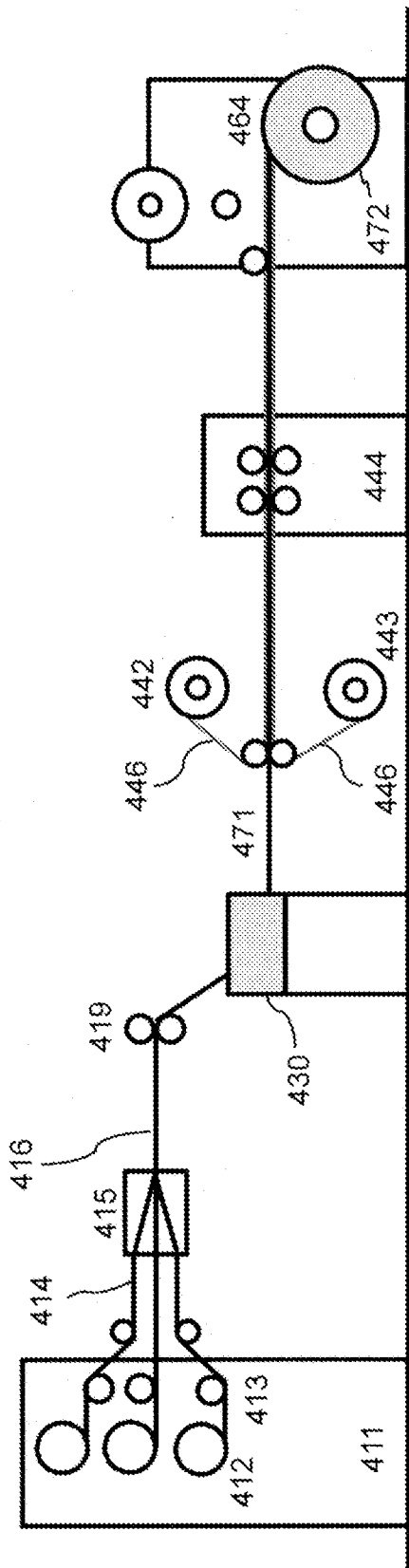
【図30】


【図30】



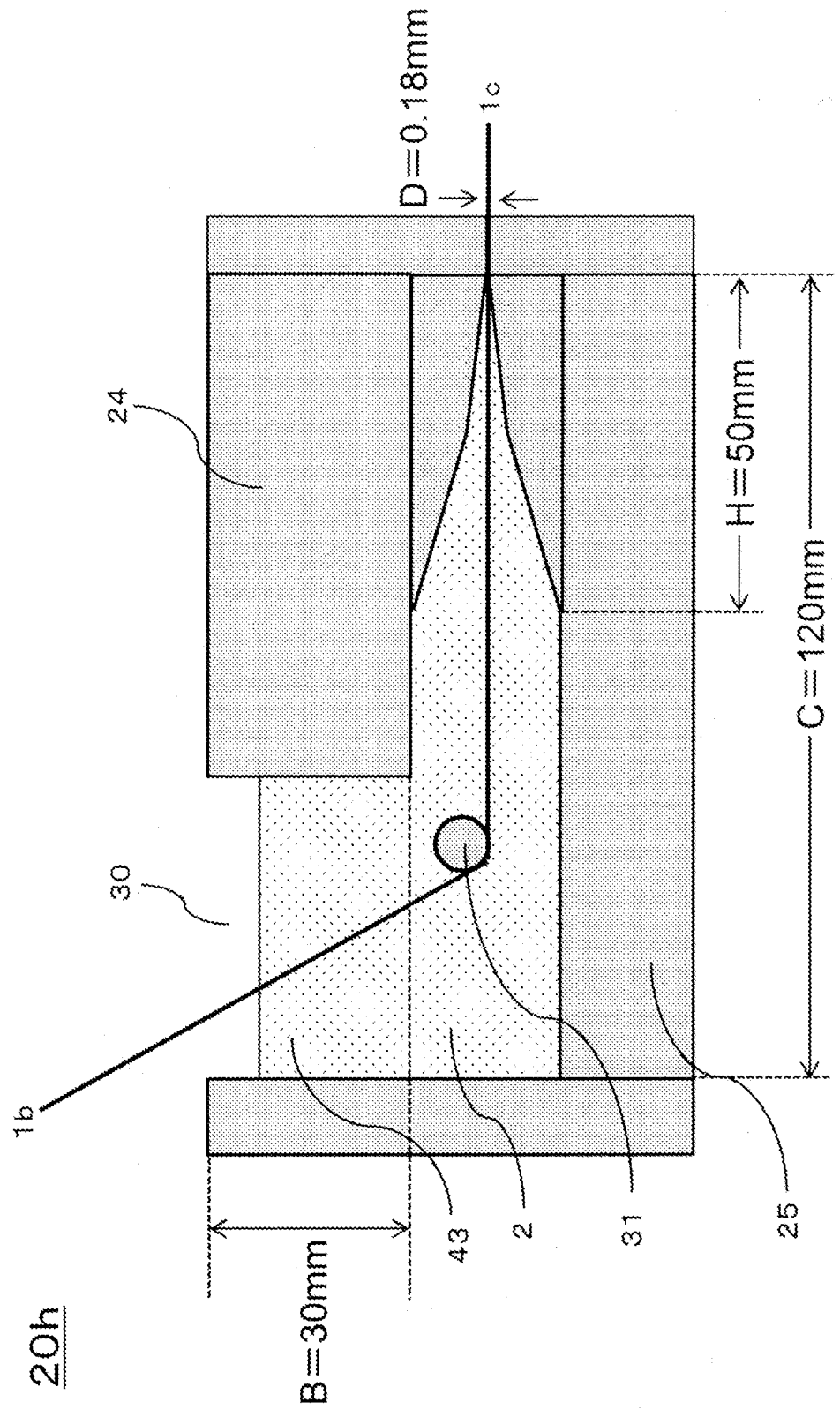
[図31]

【図31】



[32]

**[32]**



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2019/029607

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl. C08J5/24 (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)  
Int.Cl. C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	US 4588538 A (CELANESE CORPORATION) 13 May 1986, claims, columns 9, line 44 to column 13, line 32, fig. 1, 2, 4 (Family: none)	7, 9 1-6, 8
X A	JP 2016-083923 A (KOBE STEEL, LTD.) 19 May 2016, claims, paragraphs [0021]-[0037], [0069], fig. 1-6 & US 2017/0129155 A1, claims, paragraphs [0037]-[0055], fig. 1-6 & WO 2016/009735 A1 & EP 3170638 A1 & KR 10-2017-0010395 A & CN 106414011 A	7-9 1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 October 2019 (16.10.2019)	Date of mailing of the international search report 29 October 2019 (29.10.2019)
---	--

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/JP2019/029607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-016857 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 January 2012, claims, paragraphs [0015]-[0017], [0028]-[0037], fig. 2 (Family: none)	1-9
A	JP 63-132036 A (NIPPON STEEL CORP.) 04 June 1988, page 5, upper left column, lines 8-12 (Family: none)	1-9
A	EP 0976515 A1 (VALEO) 02 February 2000, claims, fig. 2 & FR 2781820 A & BR 9902998 A & KR 10-2000-0012036 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/24(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 (IPC))

Int.Cl. C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C70/00-70/88

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	US 4588538 A (CELANESE CORPORATION) 1986.05.13, Claims, Col.9;l.44-Col.13;l.32, Fig.1,2,4 (ファミリーなし)	7,9 1-6,8
X A	JP 2016-083923 A (株式会社神戸製鋼所) 2016.05.19, 特許請求の 範囲, [0021]-[0037], [0069], [図1]-[図6] & US 2017/0129155 A1, Claims, [0037]-[0055], Fig.1-6 & WO 2016/009735 A1 & EP 3170638 A1 & KR 10-2017-0010395 A & CN 106414011 A	7-9 1-6

☑ 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

16.10.2019

国際調査報告の発送日

29.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/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)  
 深谷 陽子

4 F

4516

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 2012-016857 A (東レ株式会社) 2012.01.26, 特許請求の範囲, [0015]-[0017], [0028]-[0037], [図2] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 63-132036 A (新日本製鐵株式会社) 1988.06.04, 第5頁左上欄 第8-12行 (ファミリーなし)	1-9
A	EP 0976515 A1 (VALEO) 2000.02.02, Claims, Fig. 2 & FR 2781820 A & BR 9902998 A & KR 10-2000-0012036 A	1-9