

(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
2016 年 4 月 21 日(21.04.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/060062 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 70/06 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
B29B 11/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078644
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)
- (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 2014-212425 2014 年 10 月 17 日(17.10.2014) JP
特願 2014-212426 2014 年 10 月 17 日(17.10.2014) 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: 竹原大洋 (TAKEHARA, Tomohiro); 〒
7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5
番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP). 清
家聡(SEIKE, Satoshi); 〒4558502 愛知県名古屋市
港区大江町 9 番地の 1 東レ株式会社 名古屋
事業場内 Aichi (JP). 本間雅登(HONMA, Masato);
〒7913193 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1
5 番地 東レ株式会社 愛媛工場内 Ehime (JP).
松尾里美(MATSUO, Satomi); 〒7913193 愛媛県伊

予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会
社 愛媛工場内 Ehime (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, RESIN BASE AND PREFORM

(54) 発明の名称: 繊維強化複合材料の製造方法、樹脂基材およびプリフォーム

(57) Abstract: To provide a method for producing a fiber-reinforced composite material, wherein transfer of reinforcing fibers to a resin layer is suppressed when curing of the resin layer and curing of a fiber-reinforced composite material are carried out at the same time and the thickness of a coating layer is maintained after the curing step. The present invention also addresses the problem of providing a resin base that forms a coating layer and a preform that is formed into a fiber-reinforced composite material. A method for producing a fiber-reinforced composite material wherein heat and pressure are applied to a preform that is obtained by laminating a resin layer, which contains a solid additive and an inorganic filler or a porous sheet-like base, on a prepreg.

(57) 要約: 樹脂層の硬化を繊維強化複合材料の硬化と同時に行うにあたって、強化繊維の樹脂層への移動を抑制し、硬化工程後もコーティング層の厚みを保持する繊維強化複合材料の製造方法を提供すること。また、コーティング層を形成する樹脂基材および、繊維強化複合材料を製造するプリフォームを提供することを課題とする。プリプレグに固体状の添加物および無機フィラーまたは多孔質シート状基材を含む樹脂層を積層してなるプリフォームを加熱、加圧する繊維強化複合材料の製造方法である。



WO 2016/060062 A1

明 細 書

発明の名称：

繊維強化複合材料の製造方法、樹脂基材およびプリフォーム

技術分野

[0001] 本発明は、コーティング層を有する繊維強化複合材料の製造方法、コーティング層を形成する樹脂基材およびそのプリフォームに関する。

背景技術

[0002] 強化繊維をマトリクス樹脂と複合させた繊維強化複合材料は、軽量性、力学特性および寸法安定性等に優れることから、航空機をはじめとした輸送機器、電気・電子機器、スポーツ用品、建築材料などの幅広い分野で活用されている。また、繊維強化複合材料を用いた製品は、表面の保護や意匠性の付与を目的に、塗装等によりコーティングを施すことが一般的である。

[0003] 繊維強化複合材料にコーティングを施す方法として、特許文献1には繊維強化複合材料の成形品表面に光干渉性顔料を含む塗膜を形成する方法が開示されている。特許文献2では、成型型にゲルコート塗布した後、繊維強化複合材料のプリフォームを積層、硬化させることで、着色した繊維強化複合材料を得る方法が開示されている。特許文献3では、紫外線吸収剤を含む熱硬化性樹脂シートを表面に配することで、塗装工程を経ることなく、耐候性に優れた繊維強化複合材料を得る方法が開示されている。特許文献4では、熱可塑性樹脂性のフィルム状着色材を繊維強化樹脂プリフォームに貼付し、加熱加圧して成形することで、着色した繊維強化複合材を得る方法が開示されている。特許文献5では、架橋樹脂粒子を用いることで、プリプレグ表面にコーティング層を設け、該プリプレグを積層し、加熱加圧して成形する方法が開示されている。特許文献6では、模様付けシートを成形材料と重ねて加熱加圧し、表面に模様を有する成形品を得る方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-200680号公報

特許文献2：特開2002-34816号公報

特許文献3：特開2014-69564号公報

特許文献4：特開2011-236274号公報

特許文献5：国際公開2012/133096号パンフレット

特許文献6：特許第3151365号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 以上のように、繊維強化複合材料にコーティングを施す方法は様々に検討されてきた。しかし、特許文献1のように繊維強化複合材料の成形品に塗装を施す方法では、外観に優れる成形品を得ることができるものの、繊維強化複合材料の成形と塗膜の硬化工程が別に必要であり、かつ、塗装工程自体も材料表面の研磨、各種洗浄、溶剤脱脂の後、クリヤプライマー塗料、着色塗料およびクリア塗料を順次塗装するという多段階工程であり、プロセスが煩雑であるという課題があった。同様に、特許文献2のように成型型にゲルコートを塗布する方法では、ゲルコート層と繊維強化複合材料のプリフォームの硬化を同時に行える利点があるものの、成型型へのゲルコートの吹きつけや成型型の洗浄工程が必要であり、プロセスが煩雑であるという課題があった。

[0006] 特許文献3の熱硬化性樹脂シートを用いる方法では、塗装工程が不要であり、簡便にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得ることができるが、硬化中の熱硬化性樹脂流動に伴い、紫外線吸収剤がプリプレグの強化繊維内部に移動して、成形品表面に紫外線吸収剤が偏在できないため、紫外線吸収剤の効果が十分に得られないという課題があった。特許文献4では、熱可塑性樹脂から構成されるフィルム状着色基材を、熱硬化性樹脂をマトリクス樹脂としたプリプレグ表面に貼付し、積層、加熱加圧することで、着色された一定膜厚のコーティング層を有する繊維強化複合材料を得ることが出来る。しかしながら、熱可塑性樹脂とマトリクス樹脂である熱硬化性樹脂の組み

合わせによっては、コーティング層を形成する熱可塑性樹脂フィルムが十分に接着できずに剥離するという課題があった。

[0007] 特許文献5では、架橋樹脂粒子を用いることで、繊維強化複合材料の成形品表面にコーティング層を設けることができるものの、一方向炭素繊維プリプレグの外観斑を避けることが主眼に置かれており、成形中の樹脂流動に起因した架橋樹脂粒子の強化繊維内部への沈み込みを抑制するには不十分であり、得られる繊維強化複合材料成形品の表面は斑模様を呈し、良好な意匠外観を達成するには至っていなかった。

[0008] 特許文献6では、模様層の破損の防止のため、模様層の表面に補強シートを積層し、さらに、成形時にSMCなどの成形材料が模様層に流れ込むことを防ぐため、遮断マットを積層している。この方法では、搬送や成形時の模様層の切れや柄流れを防止できる。しかしながら、模様層の形成が、塗装と同様に塗布や乾燥、硬化といった多段階プロセスであり、かつ遮断マットの形成が、熱硬化性樹脂の含浸の後に半硬化させるなどプロセスが煩雑であるという課題があった。さらに、成形材料の通過を防止するために、遮断マットの厚みを厚くしたり、空隙を熱硬化性樹脂で塞いだ上にさらに半硬化させたりする方法を用いており、成形品の重量増加や力学特性の低下という課題もあった。

[0009] 本発明の目的は、上記の従来技術の課題に鑑みてなされたものであり、プロセス性に優れたコーティング層を有する繊維強化複合材料の製造方法を提供することにある（なお、本発明において、樹脂層とは硬化前の樹脂層を指し、硬化した後の樹脂層を樹脂硬化層、成形品の最外層に存在する樹脂硬化層をコーティング層と定義する）。

[0010] 本発明の検討にあたり、強化繊維と熱硬化性樹脂からなるプリプレグに対し、熱硬化性樹脂と顔料からなる樹脂層を積層して硬化させたところ、成形中に強化繊維が移動し、結果として得られるコーティング層の厚みが減少するという問題が発生した。本発明の課題は、樹脂層の硬化を繊維強化複合材料の硬化と同時に行うにあたって、強化繊維の厚み方向への移動を抑制し、

樹脂層の厚み減少を抑制することで、得られるコーティング層を所望の厚みとするところにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するための本発明は、以下の構成からなる。

(1) 強化繊維 (A) と熱硬化性樹脂 (B-1) とからなるプリプレグ層 (I) に、熱硬化性樹脂 (B-2) と固体状の添加物 (C) とからなる樹脂層 (II) を積層したプリフォームを加熱して、熱硬化性樹脂 (B-1) および熱硬化性樹脂 (B-2) を硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、樹脂層 (II) を硬化した樹脂硬化層 (II') の平均厚さが $35\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下である、繊維強化複合材料の製造方法。

(2) 前記樹脂層 (II) が、さらにスペーサーとして無機フィラー (D) または連続孔を有する多孔質シート状基材 (E) を含む、前記 (1) に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

(3) 前記スペーサーが連続孔を有する多孔質シート状基材 (E) であり、前記多孔質シート状基材 (E) の孔径 L_e が、前記固体状の添加物 (C) の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たす、前記 (2) に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

(4) 前記プリフォームは、前記層 (I) と前記樹脂層 (II) の間に、さらに連続孔を有する多孔質シート状基材 (E') からなる層 (III) を積層したものである、前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

(5) 前記多孔質シート状基材 (E') の孔径 $L_{e'}$ が、前記固体状の添加物 (C) の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_{e'} < L_c$ の関係を満たす、前記 (4) に記載の繊維強化複合材料の製造方法。

(6) 前記熱硬化性樹脂 (B-1) の硬化速度が、前記熱硬化性樹脂 (B-2) の硬化速度よりも速い、前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

(7) 前記樹脂層 (II) が、さらにスペーサーとして無機フィラー (D)

を含み、前記固体状の添加物（C）の一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} が $0.25\mu m$ 以上 $20\mu m$ 未満であり、無機フィラー（D）の短軸の平均長さ L_{d1} が $20\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であり、かつ樹脂層（11）に占める固体状の添加物（C）の体積分率が $0.01\sim 20\%$ 、無機フィラー（D）の体積分率が $1\sim 50\%$ である、前記（1）～（6）のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

（8）前記固体状の添加物（C）が扁平状であり、そのアスペクト比が 1.2 以上 300 以下である、前記（1）～（7）のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

（9）前記固体状の添加物（C）の分散粒子の長軸の平均長さ L_{c2} が $0.25\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下である、前記（1）～（8）のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

（10）前記樹脂層（11）が、さらにスペーサーとして無機フィラー（D）を含み、前記無機フィラー（D）のアスペクト比が 1 以上 3 以下である、前記（1）～（9）のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

（11）前記樹脂層（11）が、さらにスペーサーとして連続孔を有する多孔質シート状基材（E）を含み、前記連続孔を有する多孔質シート状基材（E）が、不織布、織物または多孔質フィルムである、前記（1）～（10）のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

（12）繊維強化プリフォームの表面に積層して、当該繊維強化プリフォームと供に加熱して成形するための樹脂基材であって、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、および、スペーサーからなり、該スペーサーが無機フィラー（D）または連続孔を有する多孔質シート状基材（E）である樹脂基材。

（13）前記固体状の添加物（C）の一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} が $0.25\mu m$ 以上 $20\mu m$ 未満であり、無機フィラー（D）の短軸の平均長さ L_{d1} が $20\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であり、かつ固体状の添加物（C）の体積分率が $0.01\sim 20\%$ 、無機フィラー（D）の体積分率が $1\sim 50\%$

である、前記（１２）に記載の樹脂基材。

（１４）前記固体状の添加物（Ｃ）が扁平状であり、そのアスペクト比が１．２以上３００以下である、前記（１２）または（１３）のいずれかに記載の樹脂基材。

（１５）前記固体状の添加物（Ｃ）の分散粒子の長軸の平均長さ L_c が $0.25\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下である、前記（１２）～（１４）のいずれかに記載の樹脂基材。

（１６）前記スペーサーが無機フィラー（Ｄ）であり、無機フィラー（Ｄ）のアスペクト比が１以上３以下である、前記（１２）～（１５）のいずれかに記載の樹脂基材。

（１７）前記スペーサーが連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）であり、前記連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）の孔径 L_e が、固体状の添加物（Ｃ）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たす、前記（１２）～（１５）のいずれかに記載の樹脂基材。

（１８）前記スペーサーが連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）であり、前記連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）が、不織布、織物または多孔質フィルムである、前記（１２）または（１７）に記載の樹脂基材。

（１９）強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ－１）とからなるプリプレグ層（Ｉ）と、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）と固体状の添加物（Ｃ）とからなる樹脂層（ＩＩ）の層間に、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ'）からなる層（ＩＩＩ）を積層したプリフォームであって、当該多孔質シート状基材（Ｅ'）の孔径 $L_{e'}$ が、当該固体状の添加物（Ｃ）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_{e'} < L_c$ の関係を満たすプリフォーム。

（２０）前記連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ'）が、不織布、織物または多孔質フィルムである、（１９）に記載のプリフォーム。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、成形の工程における強化繊維の移動に起因した成形品表面の樹脂層の厚み減少を抑制しつつ、作業工程数の削減や加工時間の短縮な

どのプロセス性に優れた繊維強化複合材料の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に記述する。

[0014] <プリフォーム>

本発明では、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を製造するにあたって、プリプレグを少なくとも1枚以上積層した層に固体状の添加物(C)を含む樹脂層(11)を積層してなるプリフォームを用いる。これにより、プリプレグの成形後に、塗装によりコーティング層を設ける場合と比べ、簡便にコーティング層を有する繊維強化複合材料を製造することができる。

[0015] 該プリフォームは、強化繊維(A)と熱硬化性樹脂(B-1)とからなるプリプレグ層(1)に、熱硬化性樹脂(B-2)、固体状の添加物(C)とからなる樹脂層(11)を積層してなるものである。

[0016] 本発明のプリフォームにおいては、樹脂層(11)の厚みは、硬化した後の樹脂硬化層(11')の厚みを後述する範囲とするために50 μ m以上500 μ m以下であることが好ましい。厚みが50 μ mより薄い場合、成形中に生じるプリフォームからの樹脂流出の影響を強く受け、コーティング層自体が形成されないことがある。また、厚みを500 μ mより厚くしても、得られるコーティング層の厚みを増加させる効果は小さい。さらに好ましくは、樹脂層(11)の厚みが100 μ m以上400 μ m以下である。なお、樹脂層(11)が本発明のプリフォームにおいて複数ある(例えば、プリプレグ層(1)の一方の表面ともう一方の表面の両方に樹脂層(11)が設けられている)場合、樹脂層(11)の厚みとは、それぞれの樹脂層(11)の個別の厚みを言うものとし、プリフォームの少なくとも1方の外層に位置する樹脂層(11)の厚みが上記範囲であることが好ましく、両外層の樹脂層(11)の厚みがそれぞれ上記範囲であることがより好ましい。

[0017] <繊維強化複合材料の製造>

前記プリフォームを硬化させることで、表面に樹脂硬化層（ $11'$ ）からなるコーティング層を有する繊維強化複合材料を得ることができる。未硬化または半硬化状態の熱硬化性樹脂を強化繊維に含浸させてなるプリプレグを用いて繊維強化複合材料を成形する場合、様々な公知の方法を用いることができる。例えば、プリプレグを所定の大きさに切断し、それを単独で、または所定枚数のプリプレグを積層後、表面の少なくとも一部に前記樹脂層（ 11 ）を配し、圧力を付与しながら加熱硬化させる方法などを好ましく用いることができる。

[0018] 圧力を付与しながらプリフォームを加熱硬化させる方法としては、オートクレーブ成形、プレス成形、真空成形、圧空成形、真空圧空成形等の任意の加熱加圧成形が適用できる。中でも、設備費用が安く、操作が簡便であり、かつ短時間で成形が可能であり量産性に優れる点から、プレス成形や真空成形が好ましく用いられる。

[0019] プリフォームを加熱硬化させる温度は、用いられる熱硬化性樹脂（ $B-1$ ）と熱硬化性樹脂（ $B-2$ ）の組み合わせにより、適宜設定する必要があるが、通常、 $80\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲である。適当な成形温度とすることで、十分な速硬化性を得ることができ、また、熱歪みによる反りの発生も抑制することができる。

[0020] また、繊維強化複合材料をプレス成形法で成形する圧力としては、被プレス成形体の厚みやその Wf （強化繊維の重量含有率）などにより異なるが、通常、 $0.1\sim 5\text{MPa}$ の範囲である。成形圧力をかかる範囲とすることで、得られる繊維強化複合材料中にボイドの様な欠点がなく、反りなどの寸法変動のない繊維強化複合材料を得ることができる。

[0021] 上述のように製造された繊維強化複合材料において、コーティング層すなわち成形品の最外層に存在する樹脂硬化層（ $11'$ ）の平均厚み T は $35\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コーティング層の平均厚み T が $35\mu\text{m}$ 以上のとき、後述する固体状の添加物（ C ）の機能が特に強く発揮される。一方で、 $300\mu\text{m}$ よりも厚くしても機能の発現にほとんど寄与

しない。ここでいうコーティング層の平均厚み T とは、成形品断面を顕微鏡観察し、成形品表面から強化繊維までの距離を20点測定した長さの平均である。なお、クロスプリプレグの硬化物を観察する場合は、観察面に対し、繊維が直行方向を向いているストランドを対象とし、1ストランドを3分割したうちの中央の領域を観察領域とする。

[0022] <プリフォームの構成>

本発明では、プリフォームは、前述した強化繊維（A）と熱硬化性樹脂（B-1）とからなるプリプレグ層（I）に、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）とからなる樹脂層（II）を積層してなるものである。

[0023] 好ましくは、前記樹脂層（II）が、スペーサーとして、無機フィラー（D）または連続孔を有する多孔質シート状基材（E）を含むものである。なお、本発明において連続孔とは、連続した貫通孔を意味する。貫通孔とは、少なくとも一方の面から他方の面に貫通した孔を意味し、連続した貫通孔とは、これらの貫通孔が3次的に連結した構造を有する貫通孔のことである。樹脂層（II）が特定の大きさの無機フィラーまたは、特定の形状の連続孔を有する多孔質シート状基材を含むことで、強化繊維の樹脂層（II）への移動が抑制され、成形時における樹脂層（II）の厚みの減少を抑制することができる。

[0024] スペーサーとして樹脂層（II）に連続孔を有する多孔質シート状基材を含む場合、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）の孔径 L_e は、固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たすことが好ましい。孔径 L_e がかかる条件を満たすことで、固体状の添加物（C）が連続孔を有する多孔質シート状基材（E）を通過することを抑制することができ、樹脂層（II）の中の固体状の添加物（C）を、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）よりプリフォームの表面側またはプリプレグ層（I）の側に偏在させたり、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）よりプリフォームの表面側およびプリプレグ層（I）の側の両方に任意の比率で分配して配置したりすることができる。これらの態様のなか

でも、樹脂層（１１）のプリプレグ層（１）に積層される面と反対側の表面側に固体状の添加物（Ｃ）が偏在することが好ましい。固体状の添加物（Ｃ）を表面側に偏在させ、プリプレグ層（１）側に多孔質シート状基材（Ｅ）が偏在（すなわち、多孔質シート状基材（Ｅ）を固体状の添加物（Ｃ）に対してプリプレグ層（１）側に存在）させることで、成形品のコーティング層すなわち硬化した後の樹脂硬化層（１１'）の表面に固体状の添加物（Ｃ）を偏在させることができ、効果的に機能を発揮することができ好ましい。

[0025] また、強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ－１）からなるプリプレグ層（１）と、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）、固体状の添加物（Ｃ）とからなる樹脂層（１１）の間に、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ'）の層（１１１）を積層したプリフォームを用いて、繊維強化複合材料を製造しても良い。特定の形状の連続孔を有する多孔質シート状基材を用いることで、多孔質シート状基材（Ｅ'）の層（１１１）がスペーサーの役割を担い、成形中の強化繊維の樹脂層（１１）への移動を抑制し、成形後の樹脂層の厚み減少を減らすことができる。樹脂層（１１）にスペーサーとして多孔質シート状基材（Ｅ）を含む場合、多孔質シート状基材（Ｅ'）は、多孔質シート状基材（Ｅ）と同じであってもよいし、異なるものであってもよい。

[0026] 強化繊維（Ａ）と熱硬化性樹脂（Ｂ－１）からなるプリプレグ層（１）と、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）、固体状の添加物（Ｃ）とからなる樹脂層（１１）の間に、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ'）の層（１１１）が積層されたものである場合、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ'）の孔径 $L_{e'}$ は、固体状の添加物（Ｃ）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_{e'} < L_c$ の関係を満たすことが好ましい。孔径 $L_{e'}$ がかかる条件を満たすことで、固体状の添加物（Ｃ）が連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ'）を通過することを抑制することができ、成形品のコーティング層すなわち硬化した後の樹脂硬化層（１１'）の表面に固体状の添加物（Ｃ）を偏在させることができ、効果的に機能を発揮することができ好ましい。

[0027] ここで、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）および（E'）の各孔径 L_e および $L_{e'}$ は、水銀圧入法により測定した値の分布におけるピークトップ直径である。一方、固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さ L_c は、固体状の添加物（C）を水または有機溶媒中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルを顕微鏡により観察し、個々の固体状の添加物（C）について最長となる長さを100点測定したものの平均である。

[0028] プリフォーム中の樹脂層（11）が硬化して形成されるコーティング層は、熱硬化性樹脂（B-2）の硬化物と固体状の添加物（C）からなる。また、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、無機フィラー（D）からなる樹脂層（11）を有するプリフォームが硬化して形成されるコーティング層は、熱硬化性樹脂（B-2）の硬化物、固体状の添加物（C）、無機フィラー（D）からなり、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）からなる樹脂層（11）を有するプリフォームが硬化して形成されるコーティング層は、熱硬化性樹脂（B-2）の硬化物、固体状の添加物（C）、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）からなる。また、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）からなる樹脂層（11）とプリプレグ層（1）の間に、連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）を積層したプリフォームが硬化して形成されるコーティング層は、熱硬化性樹脂（B-2）の硬化物、固体状の添加物（C）、連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）からなる。コーティング層中に固体状の添加物（C）が偏在することで、固体状の添加物（C）が強化繊維間に埋没することなく後述する機能を発揮することができる。ここで、コーティング層中には熱硬化性樹脂（B-1）の硬化物を含んでもよい。

[0029] <樹脂基材の構成>

本発明では、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、および、スペーサーからなり、該スペーサーが無機フィラー（D）または連続孔を有する多孔質シート状基材（E）である樹脂基材は、繊維強化プリフォームの

表面に積層して、当該繊維強化プリフォームと供に加熱して成形するための樹脂基材として用いることができる。このような、樹脂基材を用いることにより、任意の成形品の表面に本発明のコーティング層を設けることができる。ここでいう繊維強化プリフォームとは、典型的には、前記プリプレグ層（１）が挙げられるが、成形品の本体を形成する強化繊維とマトリックス樹脂を含むものであれば特に限定されるものではない。ここで成形品の本体とは、成形品においてコーティング層以外の部分を形成する部分である。また、かかる樹脂基材において、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）、固体状の添加物（Ｃ）、及び、無機フィラー（Ｄ）または連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）の好ましい態様については、前記樹脂層（１１）と共通である。

[0030] 樹脂基材において、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）の孔径 L_e は、固体状の添加物（Ｃ）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たすことが好ましい。孔径 L_e がかかる条件を満たすことで、固体状の添加物（Ｃ）が連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）を通過することを抑制することができ、樹脂基材の中の固体状の添加物（Ｃ）を、樹脂基材の一方の側に偏在させたり、樹脂基材の両側任意の比率で分配して配置したりすることができる。これらの態様のなかでも、樹脂基材の中の固体状の添加物（Ｃ）を、樹脂基材の一方の側に偏在させ、樹脂基材の繊維強化プリフォームに積層される面と反対側に固体状の添加物（Ｃ）を配置することが好ましい。これにより、固体状の添加物（Ｃ）を成形品の表面側に偏在させ、繊維強化プリフォームの側に多孔質シート状基材（Ｅ）が偏在（すなわち、多孔質シート状基材（Ｅ）を固体状の添加物（Ｃ）に対して繊維強化プリフォーム側に存在）させることで、成形品のコーティング層すなわち硬化した後の樹脂基材の表面に固体状の添加物（Ｃ）を偏在させることができ、効果的に機能を発揮することができ好ましい。

[0031] <材料>

本発明において、固体状の添加物（Ｃ）は、繊維強化複合材料に対し、特定の機能を付与することを目的として添加される。

- [0032] 機能の例としては、着色ならびにパール感やメタリック感をはじめとした意匠性や、電磁波シールド性、通電性、難燃性、耐候性などが挙げられる。
- [0033] 意匠性を付与する固体状の添加物（C）としては、顔料やガラスビーズなどが挙げられる。具体的にはアゾ顔料、フタロシアニンブルーなどの有機顔料、アルミニウム、真鍮などの金属粉末からなる金属顔料、酸化クロム、コバルトブルーなどの無機顔料が挙げられる。なかでも、耐熱性の観点から金属顔料、無機顔料が好ましい。また、強化繊維が炭素繊維やアラミド繊維など濃色である場合には、屈折率が異なる構造を2層以上有する顔料が好ましく用いられる。例えば、酸化チタンや酸化鉄で被覆した天然マイカ、人工マイカ、アルミナフレーク、シリカフレーク、ガラスフレークである。かかる層構造とすることにより、可視光領域の光の干渉、回折、散乱といった光学現象によって発色させることができる。光の干渉、回折、散乱といった光学現象を利用すると、特定波長の光の反射によって発色できるため、濃色の強化繊維を用いた場合に、好ましく用いられる。
- [0034] 電磁波シールド性や通電性を付与する固体状の添加物（C）としては、銀、銅、ニッケルなどの金属粉やフェライト、カーボンブラックなどが挙げられる。
- [0035] 難燃性を付与する固体状の添加物（C）としては、リン化合物、アンチモン化合物、金属水酸化物、亜鉛化合物、メラミンシアヌレートなどが挙げられる。
- [0036] 耐候性を付与する固体状の添加物（C）としては、紫外線吸収剤やヒンダードアミン系光安定剤などが挙げられる。
- [0037] 固体状の添加物（C）の一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} は、 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の範囲であることが好ましい。かかる範囲とすることで、固体状の添加物（C）は強化繊維間に埋没することなく、コーティング層に偏在することができる。ここでいう一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} とは、固体状の添加物（C）を水または有機溶媒中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルを顕微鏡により観察し、スライドガラスの上面と

固体状の添加物（C）の上面との焦点深度差を100点測定した長さの平均である。

[0038] さらに、固体状の添加物（C）は、扁平状であり、そのアスペクト比は1.2以上300以下であることが好ましい。かかる形状とすることで、固体状の添加物（C）の強化繊維間への埋没を抑制することができる。

[0039] 固体状の添加物（C）の分散粒子の長軸の平均長さ L_{c2} は、 $0.25\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下であることが好ましい。 $300\mu m$ を超えると、固体状の添加物（C）が存在する領域の樹脂層厚みが局所的に大きくなる場合がある。ここでいう平均長さ L_{c2} は、成形品断面を顕微鏡により観察し、観察された固体状の添加物（C）の最長となる長さを100点測定した長さの平均である。

[0040] 本発明において、無機フィラー（D）とは球状、楕円状、多面体などの形状を有する無機固形物である。例えば、ガラス、シリカ、マイカ、二酸化チタンおよび酸化アルミを用いることができる。後述する熱硬化性樹脂との屈折率差の観点から、特にガラス、シリカ、マイカが好ましく用いられる。無機フィラー（D）の短軸の平均長さ L_{d1} は、 $20\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下であることが好ましい。ここでいう短軸の平均長さとは、無機フィラーを水または有機溶媒中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルを顕微鏡により観察し、スライドガラスの上面とフィラーの上面との焦点深度差を100点測定した長さの平均である。

[0041] 無機フィラー（D）の短軸の平均長さ L_{d1} をかか範囲とすることで、強化繊維の樹脂層への移動を抑制することができる。その結果、樹脂層の厚み減少が抑制され、固体状の添加物（C）が強化繊維間に埋没することなく、表層に偏在した状態が保持されるため、効果的に機能を発現させることができる。短軸の平均長さ L_{d1} が $20\mu m$ 未満のとき、強化繊維が樹脂層へ移動し、コーティング層の厚みが著しく減少する場合がある。また、短軸の平均長さ L_{d1} を $100\mu m$ を超えるものとし、コーティング層の厚みを厚くしても機能の発現に寄与しないことがある。

- [0042] 無機フィラー（D）のアスペクト比は1以上3以下であることが好ましい。かかる範囲とすることで、樹脂層の厚みムラを抑制することができる。低アスペクト比の無機フィラーとしては、ガラスビーズ、シリカビーズが好ましく用いられる。
- [0043] 固体状の添加物（C）として顔料を添加する場合は、無機フィラー（D）と熱硬化性樹脂（B-2）の硬化物との屈折率差が0.1以下であることが好ましい。屈折率差が小さいほど、コーティング層の透明度が上がるため、顔料の着色効果が強く発現する。
- [0044] 本発明において、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）および／または連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）の厚みは、1 μm 以上100 μm 以下が好ましく、より好ましくは1 μm 以上50 μm 以下、最も好ましくは1 μm 以上30 μm 以下である。厚みが小さいほど重量増加への寄与が小さく、好ましい。
- [0045] 連続孔を有する多孔質シート状基材（E）および／または連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）の膜厚は、JIS L 1913:2010に準拠し、全自動圧縮弾性・厚さ測定器、大栄科学精器製作所製により測定できる。
- [0046] 連続孔を有する多孔質シート状基材（E）および／または連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）としては、例えば、不織布、織物、多孔質フィルムが挙げられる。不織布や織物を構成する繊維は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエステル、ナイロン、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、アラミドなどの有機繊維や炭素繊維、ガラス繊維、セラミックなどの無機繊維、ステンレス鋼、アルミ、銅などの金属繊維を用いることができる。
- [0047] 多孔質フィルムとしては、例えば多孔質ポリプロピレンシート、多孔質ポリエチレンシート、メラミンフォーム、ウレタンフォームなどを用いることができる。特に、耐熱性の観点から、多孔質ポリプロピレンシート、メラミンフォームが好ましく用いられる。

- [0048] 本発明で用いられるプリプレグは、強化繊維（A）と熱硬化性樹脂（B-1）からなる。強化繊維としては、特に限定されるものではないが、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維などが例示でき、力学特性の観点から炭素繊維が好ましく用いられる。
- [0049] プリプレグの形態としては、特に限定されるものではないが、クロスプリプレグ、一方向連続繊維プリプレグ、SMCなどの不連続繊維マットが例示できる。クロスプリプレグを用いる場合には、固体状の添加物（C）がプリプレグを積層した層（I）へ侵入することを防ぐため、目開きが $30\mu\text{m}$ 以下であるクロスプリプレグを用いることが好ましい。一方向連続繊維プリプレグ、SMCにおいては、繊維間の拘束力が弱く、繊維が積層体の厚み方向へ移動しやすいことから本発明による強化繊維の移動抑制の効果が強く発揮される。
- [0050] 強化繊維（A）と熱硬化性樹脂（B-1）からなるプリプレグが硬化されてなる成形体の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* は50以下であることが好ましい。かかる範囲のプリプレグと前記屈折率が異なる層を2層以上有する顔料を組み合わせることで、該顔料の発色が強く発現する。明度 L^* は、例えばMSC-P（スガ試験機社製）で測定することができる。
- [0051] 熱硬化性樹脂（B-1）は、熱硬化性樹脂と硬化剤を含む。熱硬化性樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂など任意の熱硬化性樹脂を用いることができる。熱硬化性樹脂は、単独で用いてもよいし、適宜配合してもよい。なお、電気・電子機器筐体の用途に用いる場合、得られる硬化物の弾性率が高くなることからノボラック型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。
- [0052] 硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ジシアンジアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸ヒドラジド、酸無水物、ポリメルカプタン、ポリフェノールなど、化学量論的反応を行う化合物と、イミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩のように触媒的に作用する化合物がある。化学量論的反応を行う化合物を用いる場合には、硬化促進剤、例えばイ

ミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩、尿素誘導体、ホスフィンなどをさらに配合する場合がある。硬化剤の中でも、得られる繊維強化複合材料の耐熱性や力学特性が優れることから、分子中にアミノ基、アミド基、イミダゾール基、尿素基、ヒドラジド基などの窒素原子を含む基を有する、有機窒素化合物を好ましく用いることができる。硬化剤は、1種でも、複数種組み合わせて使用してもよい。

[0053] また、熱硬化性樹脂（B-1）は、さらに熱可塑性樹脂を含んでもよい。熱可塑性樹脂を含ませることにより、プリプレグのタック性の制御およびプリプレグを加熱硬化するときのマトリックス樹脂の流動性を制御することができる。

[0054] 熱硬化性樹脂（B-1）は、取り扱い性や樹脂フローの観点から、100℃でのせん断粘度が2～20 Pa・sの範囲であることが好ましく、より好ましくは3～18 Pa・sの範囲である。かかる範囲とすることで、成形時の樹脂フローを抑制し、成形品の外観品位や力学特性を向上させることができる。また、ホットメルト法のフィルム化工程を想定した場合、かすれが発生しにくく、良好な品位のフィルムを作製することができ、強化繊維への含浸工程では良好な含浸性を発現させることができる。ここで、100℃でのせん断粘度は、動的粘弾性装置ARES-2KFRTN1-FCO-STD（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用い、測定治具に直径40 mmの平板の平行プレートを用い、プレート間距離が1 mmとなるように該熱硬化性樹脂（B-1）をセット後、ねじりモード（測定周波数：0.5 Hz）で、測定温度範囲40～140℃を昇温速度1.5℃/分で測定して得られるせん断粘度とする。

[0055] 本発明の熱硬化性樹脂（B-2）は、熱硬化性樹脂と硬化剤を含む。熱硬化性樹脂としては、特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂など任意の熱硬化性樹脂を用いることができる。熱硬化性樹脂は、単独で用いてもよいし、適宜配合してもよい。意匠性を付与する固体状の添加物（C）を用いる場合、透明性の高いエポキシ樹脂

や不飽和ポリエステルが好ましく用いられる。また、電気・電子機器筐体の用途に用いる場合、得られる硬化物の弾性率が高くなることからノボラック型エポキシ樹脂を含むことが好ましい。

[0056] 硬化剤としては、例えば、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ジシアンジアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸ヒドラジド、酸無水物、ポリメルカプタン、ポリフェノールなど、化学量論的反応を行う化合物と、イミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩のように触媒的に作用する化合物がある。化学量論的反応を行う化合物を用いる場合には、硬化促進剤、例えばイミダゾール、ルイス酸錯体、オニウム塩、尿素誘導体、ホスフィンなどをさらに配合する場合がある。硬化剤の中でも、得られる繊維強化複合材料の耐熱性や力学特性が優れることから、分子中にアミノ基、アミド基、イミダゾール基、尿素基、ヒドラジド基などの窒素原子を含む基を有する、有機窒素化合物を好ましく用いることができる。硬化剤は、1種でも、複数種組み合わせて使用してもよい。

[0057] また、熱硬化性樹脂（B-2）は、さらに熱可塑性樹脂を含んでもよい。熱可塑性樹脂を配合することにより、コーティング層のタック性の制御およびプリフォームを加熱硬化するときのマトリックス樹脂の流動性を制御することができる。

[0058] 熱硬化性樹脂（B-2）の100℃におけるせん断粘度は、0.5～100 Pa・sの範囲が好ましい。かかる範囲において、樹脂を層状としたり、固体状の添加物（C）や無機フィラー（D）を混練したりすることが容易であり、取り扱い性の点で良好である。熱硬化性樹脂（B-2）の100℃におけるせん断粘度は、熱硬化性樹脂（B-1）の場合と同様の方法で測定することができる。

[0059] また、意匠性を付与する固体状の添加物（C）を添加する場合は、熱硬化性樹脂（B-2）の硬化物の全光線透過率が50%以上であることが好ましい。ここでいう全光線透過率は、JIS K 7361-1：1997に準拠し、ヘーズ・透過率計（株式会社村上色彩技術研究所HM-150）によ

り厚み100 μ mの板状サンプルについて測定した値である。全光線透過率をかける範囲とすることで、コーティング層を通して繊維強化層が見えるため、単に着色を施した場合とは異なる深みのある意匠性を提供することができる。さらに、全光線透過率が50%未満のとき、顔料の色彩および輝度感が失われる場合がある。

[0060] 熱硬化性樹脂(B-1)と熱硬化性樹脂(B-2)は、同一であっても異なっても構わない。熱硬化性樹脂(B-1)と熱硬化性樹脂(B-2)に含まれる硬化剤が同一である場合、熱硬化性樹脂(B-1)と熱硬化性樹脂(B-2)両方に適切な成形温度で成形することができるため、好ましい。さらに、もう一つの形態として、熱硬化性樹脂(B-1)の硬化速度が、熱硬化性樹脂(B-2)の硬化速度よりも速い場合、プリプレグ層(I)の硬化に伴う粘度上昇が、熱硬化性樹脂(B-2)よりも先に生じ、成形中の強化繊維の樹脂層(II)の移動を抑制することができるため、好ましい。ここでいう硬化速度とは、レオメータ(Alpha Technologies社製RPA2000)用い、5g程度の熱硬化樹脂(B-1)および熱硬化性樹脂(B-2)の未硬化樹脂サンプルを1.5 $^{\circ}$ C/分の速度で昇温させながら、ねじりモード(測定周波数:1.5Hz)で測定にて得られる、トルクの値を指標とする。トルクの値が0.3Nmを超える時間を各熱硬化樹脂で比較して、時間が短い方を硬化速度が速いとする。

[0061] <樹脂層および樹脂基材の製造>

樹脂層(II)を構成するコンパウンド樹脂の製造は、攪拌機や押出機等で行うことができる。

[0062] 樹脂層(II)が、熱硬化性樹脂(B-2)、固体状の添加物(C)、無機フィラー(D)で構成される場合、該コンパウンド樹脂すなわち樹脂層(II)を構成する樹脂に占める無機フィラー(D)の体積分率は1~50%の範囲であるとしてよく、好ましくは2~30%、より好ましくは10~30%の範囲である。無機フィラー(D)の体積分率をかける範囲とすることで、成形時における樹脂層(II)の厚み減少を抑制することができる。体積分

率が1%未満では、強化繊維が樹脂層へ移動することを抑制する効果が小さくなる傾向があり、樹脂層の厚み減少を抑制する効果が小さい場合がある。体積分率が50%を超えると、樹脂粘度が増大するため、無機フィラー（D）を均一に混練することが困難となる場合がある。

[0063] 前記コンパウンド樹脂に占める固体状の添加物（C）の体積分率は、機能発現の観点から0.01～20%の範囲であることが好ましい。体積分率が0.01%未満では、固体状の添加物（C）添加による機能の発現が十分でない場合があり、20%を超えて添加しても、表面への機能付与への寄与は小さい場合がある。

[0064] 樹脂層（11）が、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）で構成される場合、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）の孔径 L_e は、固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たす。孔径 L_e がかかる条件を満たすことで、固体状の添加物（C）が連続孔を有する多孔質シート状基材（E）を通過することを抑制することができる。成形品のコーティング層すなわち硬化した後の樹脂硬化層（11'）表面に固体状の添加物（C）を偏在させることで、効果的に機能を発揮することができ好ましい。

[0065] 調製した前記コンパウンド樹脂を層状にするには、以下の方法が挙げられる。調製したコンパウンド樹脂をプレス機等により加圧したり、例えば離型紙やポリエチレンフィルム上に所定の厚みとなるよう塗工したりすることで樹脂層（11）を得ることができる。

[0066] 樹脂層（11）が、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）で構成される場合、熱硬化性樹脂（B-2）および固体状の添加物（C）を上記同様に混練し、コンパウンド樹脂を得た後、後述する方法で多孔質シート状基材（E）にコンパウンド樹脂を含浸させることで樹脂層（11）を得ることができる。

[0067] 得られた樹脂層（11）をプリプレグの表層に積層することで、本発明の

プリフォームを得ることができる。また、予め所定の厚みに積層したプリプレグの表層に、樹脂層（１１）を転写してもよい。

[0068] その他、樹脂層（１１）を表層に有するプリフォームを作製する方法としては、以下のホットメルト法を用いる方法が挙げられる。

[0069] ホットメルト法を用いてプリフォームを作製する方法としては、以下に示す方法が挙げられる。まず、熱硬化性樹脂（Ｂ－１）を強化繊維（Ａ）の両側あるいは片側から加熱加圧することにより含浸させる。つづいて、樹脂層（１１）を貼付することで、該プリフォームを得ることができる。

[0070] コンパウンド樹脂の粘度が低く、層状とすることが困難な場合は、例えば型内にプリプレグを配し、その上にコンパウンド樹脂を流し入れることで、該プリフォームを得ることができる。樹脂層（１１）が、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）、固体状の添加物（Ｃ）、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）から構成される場合は、型内に連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）を表面に貼付したプリプレグを配し、連続孔を有する多孔質シート状基材（Ｅ）を貼付した表面に、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）および固体状の添加物（Ｃ）からなるコンパウンド樹脂を流し入れることで、該プリフォームを得ることができる。

[0071] このようにして形成された樹脂層（１１）に占める、固体状の添加物（Ｃ）の体積分率は、上述したコンパウンド樹脂に占める固体状の添加物（Ｃ）の体積分率と等しく、樹脂層（１１）が、熱硬化性樹脂（Ｂ－２）、固体状の添加物（Ｃ）、無機フィラー（Ｄ）を含む場合は、無機フィラー（Ｄ）の体積分率は、上述したコンパウンド樹脂に占める無機フィラー（Ｄ）の体積分率と等しくなる。

[0072] また、樹脂層（１１）を形成して樹脂基材を得る方法としては、以下が挙げられる。

[0073] 熱硬化性樹脂（Ｂ－２）、固体状の添加物（Ｃ）、無機フィラー（Ｄ）からなる樹脂基材は、あらかじめ、上記同様の方法でコンパウンド樹脂を作製した後、該コンパウンド樹脂を、例えば離型紙やポリエチレンフィルム上に

塗工することで得ることができる。

[0074] 熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）からなる樹脂基材は、あらかじめ、熱硬化性樹脂（B-2）、固体状の添加物（C）を上記同様の方法で混練してコンパウンド樹脂を作製した後、該コンパウンド樹脂を連続孔を有する多孔質シート状基材（E）上に塗工することで得ることができる。塗工の際は、周囲への樹脂付着の観点から、連続孔を有する多孔質シート状基材を例えば離型紙やポリエチレンフィルム上に配置した状態で、実施するのが好ましい。連続孔を有する多孔質シート状基材へのコンパウンド樹脂の含浸が困難である場合、コンパウンド樹脂を塗工後、ニップロールもしくはダブルベルトプレス等を用いて加熱加圧することで、含浸を促進させても良い。

[0075] さらに好ましくは、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）の片面からコンパウンド樹脂を塗工する。両面からコンパウンド樹脂を塗工した場合、プリプレグ層（I）に積層される側に含まれる固体状の添加物（C）は成形品の表面側に偏在することができず、機能発現効果が低減してしまう。この場合、樹脂層（II）の連続孔を有する多孔質シート状基材（E）が偏在している面を、プリプレグ層（I）側となるように積層する。

[0076] <プリフォームの製造>

本発明のプリフォームは、プリプレグに固体状の添加物を含む表面層を積層してなるプリフォームである。該プリフォームを単独で、またはプリプレグの表面に配して成形することで、プリプレグの成形後に、塗装によりコーティング層を設ける場合と比べ、簡便にコーティング層を有する繊維強化複合材料成形品を製造することができる。

[0077] 該プリフォームの態様は、強化繊維（A）と熱硬化性樹脂（B-1）とからなるプリプレグの層（I）と熱硬化性樹脂（B-2）および固体状の添加物（C）からなる樹脂層（II）の層間に、連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）の層（III）を積層してなるものであり、連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）の孔径 $L_{e'}$ は、固体状の添加物（C）の一次粒

子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_{e'} < L_c$ の関係を満たす。孔径 $L_{e'}$ がかかる条件を満たすことで、固体状の添加物（C）が連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）を通過することを抑制できる。特に、コーティング層表面に固体状の添加物（C）が偏在することで、効果的に機能を発揮することができ好ましい。

[0078] 連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）の孔径 L_e は、水銀圧入法により測定した値の分布ピークトップ直径である。一方、固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さ L_c は、固体状の添加物（C）を水または有機溶媒中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルを顕微鏡により観察し、個々の固体状の添加物（C）について最長となる長さを100点測定したものの平均である。

[0079] 熱硬化性樹脂（B-1）と熱硬化性樹脂（B-2）は、同一であっても異なっても構わない。熱硬化性樹脂（B-1）と熱硬化性樹脂（B-2）に含まれる硬化剤が同一である場合、熱硬化性樹脂（B-1）と熱硬化性樹脂（B-2）両方に適切な成形温度で成形することができるため好ましい。

[0080] <産業上の利用例>

このようにして製造された繊維強化複合材料は、意匠性や耐候性、難燃性に優れるので、自動車部材、スポーツ用品、電化製品およびICトレイやノートパソコンの筐体（ハウジング）などのコンピューター用途等に幅広く展開でき、有用である。

実施例

[0081] 以下、実施例によって、本発明について、より具体的に説明する。実施例で用いたプリプレグ、固体状の添加物（C）、樹脂層（I I）のマトリクス樹脂、無機フィラー（D）、連続孔を有する多孔質シート状基材（D）を次に示す。また、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0082] <材料>

[プリプレグ]

プリプレグA：熱硬化性一方向連続繊維プリプレグ（品番：3252S-12、東レ（株）製、エポキシ樹脂含浸炭素繊維T700SC-12000の一方向材）。

[0083] プリプレグB：熱硬化性クロスプリプレグ（品番F6347B-05P、東レ（株）製、エポキシ樹脂含浸炭素繊維T300-3000の綾織）。

[0084] プリプレグC：熱硬化性クロスプリプレグ（品番F6343B-05P、東レ（株）製、エポキシ樹脂含浸炭素繊維T300-3000の平織り）。

[0085] プリプレグD：熱硬化性SMC

（・不飽和ポリエステル樹脂液（数平均分子量約2000のイソフタル酸系の不飽和ポリエステル樹脂をスチレンに溶解したもの、スチレン濃度40質量%）70質量部

・ポリスチレン樹脂液（重量平均分子量約9万5千のポリスチレン樹脂をスチレンに溶解したもの、スチレン濃度65質量%）30質量部

・重合開始剤（ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート）1質量部

・増粘剤（酸化マグネシウム粉末、平均粒径約3 μ m、キョーワマグ150、協和化学工業社製）1質量部

・内部離型剤（ステアリン酸亜鉛、堺化学工業社製）3質量部

・ガラス繊維（旭ファイバーグラス社製のロービング：ER4630LBD166Wを長さ25mmに切断したもの）25質量部

上記配合材料のうちガラス繊維以外 の配合材料を混合し、充分に混練を行った後、得られた混練物をSMC製造装置によりガラス繊維に含浸させ、40℃にて24時間熟成して、厚み約2mmのシート状基材としたもの）。

[0086] [固体状の添加物（C）]

固体状の添加物A：アルミナフレーク系エフェクト顔料（商品名Xiraillic T60-23 WNT Galaxy Blue、MERCK（株）製、酸化チタン被覆アルミナフレーク）。

[0087] 固体状の添加物B：フレーク状ガラスエフェクト顔料（商品名：Miraval 5424 Magic Blue、MERCK（株）製、酸化チタ

ン被覆フレーク状ガラス)。

[0088] [熱硬化性樹脂 (B-2)]

熱硬化性樹脂 A

主剤：

- ・液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (“J E R (登録商標)” 828、三菱化学 (株) 製) 50 質量部
- ・固体ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (“J E R (登録商標)” 1007、三菱化学 (株) 製) 30 質量部
- ・ジシクロペンタジエン骨格含有エポキシ樹脂 (“エピクロン (登録商標)” H P 7 2 0 0 H、D I C (株) 製) 20 質量部

硬化剤：

- ・ジシアンジアミド (D i c y 7、三菱化学 (株) 製) 4 質量部
- ・ウレア化合物 (商品名：D C M U 9 9、保土ヶ谷化学工業 (株) 製) 3 質量部

熱可塑性樹脂：

- ・“ビニレック (登録商標)” K (ポリビニルホルマール、チッソ (株) 製) 2 質量部。

[0089] 熱硬化性樹脂 B

主剤：

- ・多官能エポキシ樹脂 (“アラルダイト (登録商標)” M Y 9 6 5 5、H u n t s m a n 社製) 60 質量部
- ・液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (“エポン (登録商標)” 825、H e x i o n 社製) 40 質量部

硬化剤：

- ・ジアミノジフェニルスルホン (“A r a d u r (登録商標)” 9664-1、H u n t s m a n 社製) 45 質量部

熱可塑性樹脂：

- ・ポリエーテルサルホン (“スミカエクセル P E S” 5003 P、住友化学

(株) 製) 16 質量部。

[0090] [無機フィラー (D)]

無機フィラー A : ソーダ石灰ガラスビーズ (品種 : UB-01L、ユニチカ (株) 製、一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} : $25 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.51) 。

[0091] 無機フィラー B : ソーダ石灰ガラスビーズ (品種 : UB-24L、ユニチカ (株) 製、一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} : $50 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.51) 。

[0092] 無機フィラー C : ソーダ石灰ガラスビーズ (品種 : UB-67L、ユニチカ (株) 製、一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} : $80 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.51) 。

[0093] 無機フィラー D : チタン系バリウムガラスビーズ (品種 : UB-23NH、ユニチカ (株) 製、一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} : $50 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.90) 。

[0094] 無機フィラー E : ホウケイ酸ガラスビーズ (品種 : UBS-0010E、ユニチカ (株) 製、一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} : $5 \mu\text{m}$ 、屈折率 1.49) 。

[0095] [多孔質シート状基材 (E) 及び (E')]

多孔質シート状基材 A : ナイロン不織布 (3元共重合ポリアミド樹脂 (ポリアミド 6/66/610、融点 150°C) CM4000、東レ (株) 製のペレットを用い、ブロー法にて、幅 1,000 mm の不織布状の基材を製造した。この不織布状基材の目付は、 $30 \text{g}/\text{m}^2$ 、膜厚は $45 \mu\text{m}$ であった) 。

[0096] 多孔質シート状基材 B : ポリプロピレン不織布 (ポリプロピレン樹脂 (融点 150°C 、 230°C 、 2.16kg 荷重におけるメルトフローレート $1000 \text{g}/10 \text{分}$)、サンアロマー (株) 製のペレットを用い、ブロー法にて、幅 1,000 mm の不織布状の基材を製造した。この不織布状基材の目付は、 $12 \text{g}/\text{m}^2$ 、膜厚は $37 \mu\text{m}$ であった) 。

[0097] 多孔質シート状基材C：PBT不織布（商品名：Delpore、品番：DP3002-40B、三晶（株）製、膜厚 $51\mu\text{m}$ ）。

[0098] 多孔質シート状基材D：多孔質PETフィルム（PETフィルム（商品名：S10ルミラー#38、東レ（株）製）に熱針式有孔加工を施したもの、膜厚 $38\mu\text{m}$ ）。

[0099] <製造方法>

[熱硬化性樹脂（B-2）の調製]

熱硬化性樹脂A：

混練装置中に、上述の主剤および熱可塑性樹脂を投入し、 160°C の温度まで昇温させ、 160°C で30分間加熱混練を行った。その後、混練を続けたまま $55\sim 65^{\circ}\text{C}$ の温度まで降温させ、硬化剤を加えて30分間攪拌し、熱硬化性樹脂Aを得た。

[0100] 熱硬化性樹脂B：

混練装置中に、上述の主剤および熱可塑性樹脂を投入し、 160°C の温度まで昇温させ、 160°C で30分間加熱混練を行った。その後、混練を続けたまま $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度まで降温させ、硬化剤を加えて30分間攪拌し、熱硬化性樹脂Bを得た。

[0101] [コンパウンド樹脂の調製]

コンパウンド樹脂A（調製例1）

上述のように作製した熱硬化性樹脂A 50質量部に対して、固体状の添加物Aを1質量部および無機フィラーBを2.5質量部加え、熱風乾燥機を用い、 60°C で2時間加熱し、熱硬化性樹脂Aの粘度を混練に適切な領域とした。この混合物を自転・公転真空ミキサー（（株）シンキー社製）により、 1600rpm 、10分の条件で混練し、コンパウンド樹脂Aを得た。

[0102] コンパウンド樹脂B（調製例2）

無機フィラーAを7.5質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Bを得た。

[0103] コンパウンド樹脂C（調製例3）

無機フィラーBを28質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Cを得た。

[0104] コンパウンド樹脂D（調製例4）

固体状の添加物Bを1質量部、無機フィラーCを25質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Dを得た。

[0105] コンパウンド樹脂E（調製例5）

無機フィラーBを7.5質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Eを得た。

[0106] コンパウンド樹脂F（調製例6）

無機フィラーDを28質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Fを得た。

[0107] コンパウンド樹脂G（調製例7）

無機フィラーEを16質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Gを得た。

[0108] コンパウンド樹脂H（調製例8）

無機フィラーBを0.5質量部とする以外は、調製例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Hを得た。

[0109] コンパウンド樹脂I（調整例9）

無機フィラーを添加しないこと以外は、調整例1と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Iを得た。

[0110] コンパウンド樹脂J（調製例10）

上述のように作製した熱硬化性樹脂B50質量部に対して、固体状の添加物Aを1質量部および無機フィラーBを2.5質量部加え、熱風乾燥機を用い、80℃で2時間加熱し、熱硬化性樹脂Aの粘度を混練に適切な領域とした。この混合物を自転・公転真空ミキサー（（株）シンキー社製）により、1600rpm、10分の条件で混練し、コンパウンド樹脂Jを得た。

[0111] コンパウンド樹脂K（調製例11）

上述のように作製した熱硬化性樹脂A50質量部に対して、固体状の添加

物Bを1質量部加え、熱風乾燥機を用い、60℃で2時間加熱し、熱硬化性樹脂Aの粘度を混練に適切な領域とした。この混合物を自転・公転真空ミキサー（（株）シンキー社製）により、1600rpm、10分の条件で混練し、コンパウンド樹脂Kを得た。

[0112] コンパウンド樹脂L（調製例12）

固体状の添加物Aを1質量部とする以外は、調製例11と同じ条件とし、コンパウンド樹脂Lを得た。

[0113] [樹脂層の製造]

樹脂層A～J（製造例1～10）

調製したコンパウンド樹脂A～Jそれぞれ5gをプレス機にて70℃、7分間予熱したのち、0.1MPa、3分間の条件で加圧し、樹脂層A～Jを得た。厚みの調整は100μm厚みのスペーサーを用いて行った。

[0114] 樹脂層K、L（製造例11、12）

調製したコンパウンド樹脂KおよびLそれぞれ5gをプレス機にて70℃、7分間予熱したのち、0.1MPa、3分間の条件で加圧し、樹脂層Kおよび樹脂層Lを得た。厚みの調整は100μm厚みのスペーサーを用いて行った。

[0115] 樹脂層M（製造例13）

樹脂層Kを多孔質シート状基材Aに積層し、プレス機にて70℃、7分間予熱したのち、0.1MPa、3分間の条件で加圧し、樹脂層Mを得た。厚みの調整は100μm厚みのスペーサーを用いて行った。

[0116] 樹脂層N（製造例14）

樹脂層Lを多孔質シート状基材Bに積層し、製造例13と同様の条件で押圧し、樹脂層Nを得た。

[0117] 樹脂層O（製造例15）

樹脂層Kを多孔質シート状基材Bに積層し、製造例13と同様の条件で押圧し、樹脂層Oを得た。

[0118] 樹脂層P（製造例16）

樹脂層Kを多孔質シート状基材Cに積層し、製造例13と同様の条件で押し、樹脂層Pを得た。

[0119] 樹脂層Q（製造例17）

樹脂層Aを多孔質シート状基材Dに積層し、製造例13と同様の条件で押し、樹脂層Qを得た。

[0120] 樹脂層R（製造例18）

樹脂層Bを多孔質シート状基材Dに積層し、製造例13と同様の条件で押し、樹脂層Rを得た。

[0121] <評価方法>

〔固体状の添加物（C）の一次粒子および無機フィラー（D）の短軸の平均長さ〕

固体状の添加物（C）または無機フィラー（D）を水中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルをレーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）により観察し、スライドガラスの上面と固体状の添加物（C）または無機フィラー（D）の上面との焦点深度差を100点測定した長さの平均を算出した。この結果を表1に示す。

[0122] 〔固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さ〕

固体状の添加物（C）を水中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルをレーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）により観察し、個々の固体状の添加物（C）について最長となる長さを100点測定した長さの平均を算出した。この結果を表1、2および3に示す。

[0123] 〔固体状の添加物（C）の分散粒子の長軸の平均長さ〕

成形品を厚み方向に切断し、包埋リング中に断面が下を向くように設置し、エポキシ樹脂を用いて固定した。得られた包埋ブロックの成形品断面側を研磨し、観察サンプルとした。研磨した面についてレーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）により観察し、それぞれの分散粒子について最長となる長さを100点測定したものの平均を算出した。この結果を表1、2および3に示す。

[0124] [アスペクト比の測定]

固体状の添加物（C）を水中に分散させ、スライドガラス上にキャストしたサンプルをレーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）により観察し、任意の固体状の添加物（C）について最長となる長さを測定し、長軸長さとした。次に、同じ固体状の添加物（C）について、スライドガラスの上面と固体状の添加物（C）の上面との焦点深度差を測定し、短軸長さとした。測定した長軸長さを短軸長さで除した値を求めた。同様に全部で100個のサンプルについて値を求め、この平均をアスペクト比とした。

[0125] [多孔質シート状基材（E）および（E'）の厚み]

JIS L 1913:2010に準拠し、全自動圧縮弾性・厚さ測定器（大栄科学精器製作所、CHE-400を用いて多孔質シート状基材の厚みを測定した。

[0126] [多孔質シート状基材（E）および（E'）の孔径 L_e および $L_{e'}$]

オートポア1V9510、マイクロメリティックス社製を用い、水銀圧入法により測定した。水銀圧入圧力は、4 kPa～400 MPa、測定細孔直径は3 nm～400 μ m、測定モードは昇圧過程、測定セル容積は5 cm³、水銀表面張力は484 dyne/cmとした。サンプルは多孔質シート状基材（E）および（E'）を数cm角に切り出して秤量した後、定規で試料サイズを測定し、ガラス製の試料容器に封入したものを用いた。

[0127] [熱硬化性樹脂の硬化速度]

レオメータ（Alpha Technologies社製RPA2000）を用い、5 g程度の熱硬化樹脂の未硬化樹脂サンプルを1.5℃/分の速度で昇温させながら、ねじりモード（測定周波数：1.5 Hz）で測定にて得られる、トルクの値を指標とし、トルクの値が0.3 Nmを超える時間を各熱硬化樹脂で比較して、時間が短い方を硬化速度が速いと判定した。プリプレグ中の熱硬化樹脂の硬化速度は、以下のようにして判定を行った。

[0128] プリプレグAの繊維方向に沿って、そぎ取るようにスパチュラを動かし、プリプレグAのマトリクス樹脂である熱硬化性樹脂Cを採取した。採取した

熱硬化性樹脂Cと上述の方法で混練した熱硬化性樹脂Bを、前記評価方法にて、硬化時間を測定した結果、熱硬化性樹脂Cが熱硬化性樹脂Bに比べて硬化時間が速いという結果となった。

[0129] [成形後のコーティング層の平均厚み]

成形品を厚み方向に切断し、包埋リング中に断面が下を向くように設置し、エポキシ樹脂を用いて固定した。得られた包埋ブロックの成形品断面側を研磨し、観察サンプルとした。研磨した面についてレーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）により観察し、成形品表面から強化繊維までの距離を20点測定した長さの平均を算出した。なお、クロスプリプレグの硬化物を観察する場合は、観察面に対し、繊維が直行方向を向いているストランドを対象とし、1ストランドを3分割したうちの中央の領域について測定した。

[0130] [固体状の添加物（C）が硬化後のコーティング層に存在する割合]

後述する実施例および比較例に従い、繊維強化複合材料を得た後、断面を研磨し、レーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）で倍率1000倍に拡大して写真を撮影した。この断面写真を用い、上述した方法で求めた成形後のコーティング層の厚みの深さ位置に繊維強化複合材料の表面と平行な線を引いた。固体状の添加物（C）の総断面積と繊維強化複合材料と上記線との間に存在する固体状の添加物（C）の断面積の比をイメージアナライザーによって求めた。なお、クロスプリプレグの硬化物を観察する場合は、観察面に対し、繊維が直行方向を向いているストランドを対象とし、1ストランドを3分割したうちの中央の領域について測定した。この結果を表1、2および3に示す。

[0131] [樹脂層（I）における固体状の添加物（C）偏在の程度]

上述の方法で得られた樹脂層K～Rをそれぞれ2枚の平滑なポリ4フッ化ポリエチレン樹脂板間に挟持して密着させ、7日間かけて徐々に150℃まで温度を上昇させてゲル化および硬化させて板状の樹脂硬化物を作製した。硬化後、密着面と垂直な方向から切断し、その断面を研磨後、レーザー顕微

鏡（KEYENCE社製VK-9500）で400倍に拡大して写真を撮影した。この断面写真を用い、固体状の添加物（C）の総断面積S1およびa面側（樹脂フィルムを積層した側）で、連続孔を有する多孔質シート状基材（E）と樹脂硬化物の表面の間に存在する固体状の添加物（C）の断面積S2の比をイメージアナライザーによって求めた。この結果を表3に示す。

[0132] [繊維強化複合材料成形品における多孔質シート状基材と強化繊維間の距離]

後述する実施例および比較例に従い、繊維強化複合材料を得た後、断面を研磨し、レーザー顕微鏡（KEYENCE社製VK-9500）で倍率1000倍に拡大して写真を撮影した。この断面写真のうち、繊維と直行方向である領域を観察領域とし、多孔質シート状基材（E）と強化繊維（A）の距離を20点測定した長さの平均を算出した。この結果を表2および3に示す。なお、クロスプリプレグの硬化物を観察する場合は、観察面に対し、繊維が直行方向を向いているストランドを対象とし、1ストランドを3分割したうちの中央の領域について測定した。

[0133] [屈折率測定]

無機フィラーA～Eの屈折率をJIS K 7142：1996に記載のベッケ線法に従って測定した。

[0134] また、上記の方法で得られた熱硬化性樹脂Aを、1mm厚の空隙を持った所定の型枠内に注入し、熱風オーブン中で室温から120℃の温度まで1時間に1.5℃ずつ昇温した後、120℃の温度下で1時間かけて硬化した。得られた硬化物を縦20mm、横8mmに切り出し、JIS K 7142（1996）に記載のアッペ屈折計を用いて、屈折率を測定した。得られた熱硬化性樹脂Aの屈折率は1.59であった。

[0135] 上記の方法で得られた熱硬化性樹脂Bの場合は、1mm厚の空隙を持った所定の型枠内に注入し、熱風オーブン中で室温から170℃の温度まで1時間に1.5℃ずつ昇温した後、170℃の温度下で2時間かけて硬化した。得られた硬化物を縦20mm、横8mmに切り出し、JIS K 7142

(1996)に記載のアップ屈折計を用いて、屈折率を測定した。得られた熱硬化性樹脂Bの屈折率は1.61であった。

[0136] [明度L*の測定]

明度L*測定用繊維強化複合材料を、多光源測色計（スガ試験機社製、MSC-P）を用いて波長380～780nmの範囲において、反射光モード、C光源、2°視野、8°入射、正反射光を含まない条件での分光反射率を測定し、計算によって、明度L*を求めた。

[0137] [クロスプリプレグの目開きの測定]

プリプレグBまたはCについて、デジタルマイクロスコープ（KEYENCE社製、VHX-500）を用いて、倍率200倍に拡大して写真を撮影した。CFストランドの交点に存在する隙間の対角線を20点測定し、その平均を目開きとした。この結果を表1に示す。

[0138] [全光線透過率の測定]

上記の方法で得られた熱硬化性樹脂Aを、プレス機にて150℃、5分間予熱したのち、0.1MPa、30分間の条件で加圧し、硬化した。厚みの調製は100μm厚みのスペーサーを用いて行った。得られた硬化物を視光領域の波長（380～780nm）の光を用いて、JIS K 7361 1:1997に準拠し、ヘーズ・透過率計（株式会社村上色彩技術研究所HM-150）を用いて全光線透過率を測定した。全光線透過率は89%であった。

[0139] また、上記の方法で得られた熱硬化性樹脂Bを、プレス機にて180℃、5分間予熱したのち、0.1MPa、1時間の条件で加圧し、硬化した。厚みの調整は100μm厚みのスペーサーを用いて行った。得られた硬化物を視光領域の波長（380～780nm）の光を用いて、JIS K 7361-1:1997に準拠し、ヘーズ・透過率計（株式会社村上色彩技術研究所HM-150）を用いて全光線透過率を測定した。全光線透過率は87%であった。

[0140] [繊維強化複合材料の外観評価A]

プリプレグAを、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することでプリプレグの硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料に対し、樹脂層Iを積層した。この積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することで樹脂層の硬化を行い、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料を標準品とし、後述する実施例および比較例に従い、得られた繊維強化複合材料のコーティング層の白濁の程度について目視で評価を行った。標準品同等のものをA、標準品と比べて白濁しているものをCとした。この結果を表1に示す。

[0141] [繊維強化複合材料の外観評価B]

プリプレグAを、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することでプリプレグの硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料に対し、樹脂層Kを積層した。この積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表面層の硬化を行い、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料成形品を得た。得られた繊維強化複合材料成形品を標準品とし、後述する実施例および比較例に従い、得られた繊維強化複合材料成形品のコーティング層の発色の程度について目視で評価を行った。標準品同等のものをA、標準品と比べて黒っぽい、発色が認められるものをB、発色が認められないものをCとした。この結果を表2および3に示す。

[0142] (実施例 1)

プリプレグ A を、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。さらに、樹脂層 A を積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて 70°C 、7 分間予熱したのち 0.4 MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90 分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0143] (実施例 2～8)

積層する樹脂層をそれぞれ B～H とする以外は、実施例 1 と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0144] (実施例 9)

プリプレグ A を、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。さらに、樹脂層 J を積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて 70°C 、7 分間予熱したのち、 0.4 MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 180°C まで昇温させた。 180°C に到達後、90 分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0145] (実施例 10)

プリプレグ B を 4 層積層した。さらに、樹脂層 D を積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて 70°C 、7 分間予熱したのち 0.4 MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90 分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0146] (実施例 11)

プリプレグを C とする以外は、実施例 10 と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0147] (実施例 12)

プリプレグ D を 2 層積層した。さらに、樹脂層 B を積層し、プリフォーム

を作製した。得られたプリフォームを145℃に加熱した成形型に載置し、成形型を締め切った後145℃、9.8MPaの条件で30分間加圧することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0148] (実施例13)

プリプレグAを、繊維方向を0°とし、[0/90/0/90/0]となるように積層した。さらに、プリプレグと接するように多孔質シート状基材Aを積層した後、樹脂層Kを積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0149] (実施例14)

多孔質シート状基材B、樹脂層Lを積層する以外は、実施例13と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0150] (実施例15)

多孔質シート状基材Bを積層する以外は、実施例13と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0151] (実施例16)

プリプレグBを、4層積層した。さらに、プリプレグと接するように多孔質シート状基材Bを積層した後、樹脂層Kを積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0152] (実施例17)

多孔質シート状基材Cを積層する以外は、実施例13と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0153] (実施例18)

プリプレグCを2層積層した。さらに、プリプレグと接するように多孔質シート状基材Aを積層した後、樹脂層Kを積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームを145℃に加熱した成型型に載置し、成型型を締め切った後145℃、9.8MPaの条件で30分間加圧することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0154] (実施例19)

多孔質シート状基材Dを積層する以外は、実施例16と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0155] (実施例20)

プリプレグAを、繊維方向を0°とし、[0/90/0/90/0]となるように積層した。さらに、樹脂層Mを積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0156] (実施例21)

樹脂層Nを積層する以外は、実施例20と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0157] (実施例22)

樹脂層Oを積層する以外は、実施例20と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0158] (実施例23)

プリプレグBを4層積層した。さらに、樹脂層Nを積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームをプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0159] (実施例24)

樹脂層Pを積層する以外は、実施例20と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0160] (実施例25)

樹脂層Qを積層する以外は、実施例20と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0161] (実施例26)

樹脂層Rを積層する以外は、実施例23と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0162] (実施例27)

プリプレグCを2層積層した。さらに、樹脂層Mを積層し、プリフォームを作製した。得られたプリフォームを145℃に加熱した成型型に載置し、成型型を締め切った後145℃、9.8MPaの条件で30分間加圧することで表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0163] (比較例1)

積層する樹脂層をIとする以外は、実施例1と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0164] (比較例2)

プリプレグAを、繊維方向を0°とし、[0/90/0/90/0]となるように積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することでプリプレグの硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料に対し、樹脂層Dを積層した。この積層体をプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで樹脂層の硬化を行い、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0165] (比較例3)

プリプレグAを、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することでプリプレグの硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料に接するように多孔質シート状基材Aを積層し、さらに樹脂層Kを積層した。この積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表面層の硬化を行い、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0166] (比較例4)

多孔質シート状基材を積層しない以外は、実施例14と同じ条件とし、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0167] (比較例5)

プリプレグAを、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することでプリプレグの硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料に樹脂層Mを積層した。この積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予熱したのち 0.4MPa の条件で加圧すると同時に $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 130°C まで昇温させた。 130°C に到達後、90分間圧力および温度を保持することで表面層の硬化を行い、表層にコーティング層を有する繊維強化複合材料を得た。

[0168] (明度L*測定用繊維強化複合材料の製造例1)

プリプレグAを、繊維方向を 0° とし、 $[0/90/0/90/0]$ となるように積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて 70°C 、7分間予

熱したのち0.4 MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することでプリプレグの硬化を行い、繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料について、上述の方法で明度L*を求めた値は22.0であった。

[0169] (明度L*測定用繊維強化複合材料の製造例2)

プリプレグBを、4層積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4 MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料について、上述の方法で明度L*を求めた値は22.5であった。

[0170] (明度L*測定用繊維強化複合材料の製造例3)

プリプレグCを、4層積層した。このプリプレグ積層体をプレス機にて70℃、7分間予熱したのち0.4 MPaの条件で加圧すると同時に5℃/分の昇温速度で130℃まで昇温させた。130℃に到達後、90分間圧力および温度を保持することで繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料について、上述の方法で明度L*を求めた値は22.9であった。

[0171] (明度L*測定用繊維強化複合材料の製造例4)

プリプレグDを、2層積層した。このプリプレグ積層体を145℃に加熱した成形型に載置し、成形型を締め切った後145℃、9.8 MPaの条件で4分間加圧することで繊維強化複合材料を得た。得られた繊維強化複合材料について、上述の方法で明度L*を求めた値は91.2であった。

[0172]

[表1]

[表 1]																
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
条件	ブリブレッグ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D	A	A
	クロスブリブレッグの目開き (μm)											544	0			
	固体状の添加物 (C)	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	B
	無機フィラー (D)	B	A	B	C	B	D	E	B	B	C	C	A	A	-	C
	固体状の添加物 (C) の 一次粒子の短軸平均長さ L c 1 (μm)	0.8	0.8	0.8	1.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.7	1.7	0.8	0.8	1.7
	固体状の添加物 (C) の 一次粒子の長軸平均長さ L c (μm)	22.5	22.5	22.5	27.1	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5	27.1	27.1	22.5	22.5	27.1
	固体状の添加物 (C) の 分散粒子の長軸平均長さ L c 2 (μm)	13	13	13	46	13	13	13	13	13	13	46	46	13	13	46
	固体状の添加物 (C) のアスペクト比	18	18	18	24	18	18	18	18	18	18	24	24	18	18	24
	無機フィラー (D) の 短軸平均長さ L d 1 (μm)	50	25	50	80	50	50	5	50	50	80	80	80	25		80
	樹脂層に占める無機フィラー (D) の 体積分率 (%)	2.5	13	22	19	13	13	13	0.05	2.5	19	19	19	13		19
評価	無機フィラー (D) と熱硬化性樹脂 (B-2) の硬化物との屈折率差	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.41	0.10	0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.08		0.08
	硬化後のコーティング層の平均厚み T (μm)	44	41	70	85	60	60	13	19	52	88	88	45	8	8	100
	硬化前後の樹脂層の厚み変化 (%)	56	59	30	15	40	40	87	81	58	12	12	55	92	0	0
	固体状の添加物 (C) が硬化後の コーティング層に存在する割合 (%)	45	63	53	70	65	65	17	28	48	15	72	49	10	10	100
	白濁の有無	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	製造時間 (分)	109	109	109	109	109	109	109	109	109	119	109	109	109	109	218

- [0173] 実施例 1 ～ 12 と比較例 1 との対比から樹脂層 (11) に無機フィラー (D) を添加すると硬化前後の樹脂層 (11) の厚み変化を抑制できることがわかる。さらに、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合も高く、固体状の添加物 (C) が強化繊維間に埋没することなく機能を発揮できることを示している。
- [0174] また、実施例 1 ～ 6 および 9 ～ 12 と実施例 7、8 との対比から、無機フィラー (D) の短軸の平均長さ L_{d1} が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ樹脂層 (11) に占める固体状の添加物 (C) の体積分率が $0.01 \sim 20\%$ であるとき、硬化前後の樹脂層 (11) の厚み変化を抑制する効果が顕著であることがわかる。
- [0175] 実施例 1 ～ 6 および 12 と実施例 7、8 との対比から、無機フィラー (D) の短軸の平均長さ L_{d1} が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ樹脂層 (11) に占める固体状の添加物 (C) の体積分率が $0.01 \sim 20\%$ であるとき、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合が著しく高く、固体状の添加物 (C) が強化繊維間に埋没することなく機能をより強く発揮できることを示している。
- [0176] 実施例 4 と 10 との対比から、クロスプリプレグを用いる場合、目開きが小さいほど固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合が高いことがわかる。
- [0177] 実施例 1 と実施例 9 との対比から、熱硬化性樹脂 (B-2) の硬化速度が、プリプレグ層 (1) の熱硬化性樹脂 (B-1) よりも遅い場合、硬化前後の樹脂層 (11) の厚み変化を抑制するとともに、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合が高く、固体状の添加物 (C) が強化繊維間に埋没することなく機能を発揮できることを示している。
- [0178] 実施例 1 ～ 5 および実施例 7 ～ 11 と実施例 6 との対比から、無機フィラー (D) と熱硬化性樹脂 (B-2) の屈折率差が 0.1 以下であるとき、コーティング層の白濁がなく、透明度の高い外観が発現した。
- [0179] 実施例 1 ～ 6 および実施例 9、10 では鮮やかな発色とコーティング層を

通して見える繊維強化複合材料の視認性のバランスがよく、深みのある意匠を示した。

[0180] 実施例 1 ～ 1 1 は顔料の干渉色である青色とキラキラとした外観を示した。実施例 1 2 では、干渉色は発現せず、キラキラとした外観を示した。

[0181] 比較例 2 では、成形前後の樹脂層の厚み変化は小さいものの、硬化工程が 2 度必要であるため、製造時間が長かった。

[0182]

[表2]

【表2】

[illegible]

[0183] 実施例 13～18 と比較例 4 との対比から多孔質シート状基材 (E) の孔径 L_e と固体状の添加物 (C) の一次粒子の長軸の長さ平均 L_c の関係が $L_e < L_c$ である多孔質シート状基材 (E) を積層すると、硬化前後の表面層の厚み変化を抑制する効果が顕著であることがわかる。さらに、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合も高く、効果的に機能を発揮できることがわかる。

[0184] 実施例 16 と実施例 19 との対比から固体状の添加物 (C) の一次粒子の長軸の平均長さ L_c より孔径 L_e が大きい多孔質シート状基材 (E) を積層すると、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合が低下し、機能の発現ががやや劣ることがわかる。

[0185] 比較例 3 では、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合は高いものの、硬化工程が 2 度必要であるため、製造時間が長かった。

[0186]

[表3]

【表3】

[illegible]

- [0187] 実施例 20～27 と比較例 5 との対比から樹脂層 (11) に多孔質シート状基材を導入すると、硬化前後の樹脂層 (11) の厚み変化を抑制する効果が顕著であることがわかる。さらに、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合も高く、効果的に機能を発揮できることがわかる。
- [0188] 実施例 20～22、実施例 25 と 26 との対比から多孔質シート状基材 (E) の孔径 L_e と固体状の添加物 (C) の一次粒子の長軸の長さ平均 L_c が $L_e < L_c$ の関係のとき、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合が著しく高いことがわかる。
- [0189] 比較例 5 では、固体状の添加物 (C) がコーティング層に存在する割合は高いものの、硬化工程が 2 度必要であるため、製造時間が長かった。

請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維（A）と熱硬化性樹脂（B-1）とからなるプリプレグ層（I）に、熱硬化性樹脂（B-2）と固体状の添加物（C）とからなる樹脂層（II）を積層したプリフォームを加熱して、熱硬化性樹脂（B-1）および熱硬化性樹脂（B-2）を硬化させる繊維強化複合材料の製造方法であって、樹脂層（II）を硬化した樹脂硬化層（II'）の平均厚さが $35\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である、繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項2] 前記樹脂層（II）が、さらにスペーサーとして無機フィラー（D）または連続孔を有する多孔質シート状基材（E）を含む、請求項1に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項3] 前記スペーサーが連続孔を有する多孔質シート状基材（E）であり、前記多孔質シート状基材（E）の孔径 L_e が、前記固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たす、請求項2に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項4] 前記プリフォームは、前記層（I）と前記樹脂層（II）の間に、さらに連続孔を有する多孔質シート状基材（E'）からなる層（III）を積層したものである、請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項5] 前記多孔質シート状基材（E'）の孔径 $L_{e'}$ が、前記固体状の添加物（C）の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_{e'} < L_c$ の関係を満たす、請求項4に記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項6] 前記熱硬化性樹脂（B-1）の硬化速度が、前記熱硬化性樹脂（B-2）の硬化速度よりも速い、請求項1～5のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。
- [請求項7] 前記樹脂層（II）が、さらにスペーサーとして無機フィラー（D）を含み、前記固体状の添加物（C）の一次粒子の短軸の平均長さ L

c 1 が 0.25 μm 以上 20 μm 未満であり、無機フィラー (D) の短軸の平均長さ L_{d1} が 20 μm 以上 100 μm 以下であり、かつ樹脂層 (11) に占める固体状の添加物 (C) の体積分率が 0.01 ~ 20%、無機フィラー (D) の体積分率が 1 ~ 50% である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項8] 前記固体状の添加物 (C) が扁平状であり、そのアスペクト比が 1.2 以上 300 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項9] 前記固体状の添加物 (C) の分散粒子の長軸の平均長さ L_{c2} が 0.25 μm 以上 300 μm 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項10] 前記樹脂層 (11) が、さらにスペーサーとして無機フィラー (D) を含み、前記無機フィラー (D) のアスペクト比が 1 以上 3 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項11] 前記樹脂層 (11) が、さらにスペーサーとして連続孔を有する多孔質シート状基材 (E) を含み、前記連続孔を有する多孔質シート状基材 (E) が、不織布、織物または多孔質フィルムである、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の繊維強化複合材料の製造方法。

[請求項12] 繊維強化プリフォームの表面に積層して、当該繊維強化プリフォームと共に加熱して成形するための樹脂基材であって、熱硬化性樹脂 (B-2)、固体状の添加物 (C)、および、スペーサーからなり、該スペーサーが無機フィラー (D) または連続孔を有する多孔質シート状基材 (E) である樹脂基材。

[請求項13] 前記固体状の添加物 (C) の一次粒子の短軸の平均長さ L_{c1} が 0.25 μm 以上 20 μm 未満であり、無機フィラー (D) の短軸の平均長さ L_{d1} が 20 μm 以上 100 μm 以下であり、かつ固体状の添加物 (C) の体積分率が 0.01 ~ 20%、無機フィラー (D) の体

積分率が1～50%である、請求項12に記載の樹脂基材。

[請求項14] 前記固体状の添加物(C)が扁平状であり、そのアスペクト比が1.2以上300以下である、請求項12または13のいずれかに記載の樹脂基材。

[請求項15] 前記固体状の添加物(C)の分散粒子の長軸の平均長さ L_c が0.25 μm 以上300 μm 以下である、請求項12～14のいずれかに記載の樹脂基材。

[請求項16] 前記スペーサーが無機フィラー(D)であり、無機フィラー(D)のアスペクト比が1以上3以下である、請求項12～15のいずれかに記載の樹脂基材。

[請求項17] 前記スペーサーが連続孔を有する多孔質シート状基材(E)であり、前記連続孔を有する多孔質シート状基材(E)の孔径 L_e が、固体状の添加物(C)の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_e < L_c$ の関係を満たす、請求項12～15のいずれかに記載の樹脂基材。

[請求項18] 前記スペーサーが連続孔を有する多孔質シート状基材(E)であり、前記連続孔を有する多孔質シート状基材(E)が、不織布、織物または多孔質フィルムである、請求項12または17に記載の樹脂基材。

[請求項19] 強化繊維(A)と熱硬化性樹脂(B-1)とからなるプリプレグ層(I)と、熱硬化性樹脂(B-2)と固体状の添加物(C)とからなる樹脂層(II)の層間に、連続孔を有する多孔質シート状基材(E')からなる層(III)を積層したプリフォームであって、当該多孔質シート状基材(E')の孔径 $L_{e'}$ が、当該固体状の添加物(C)の一次粒子の長軸の平均長さを L_c としたとき、 $L_{e'} < L_c$ の関係を満たすプリフォーム。

[請求項20] 前記連続孔を有する多孔質シート状基材(E')が、不織布、織物または多孔質フィルムである、請求項19に記載のプリフォーム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078644

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C70/06(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, 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)

B29C70/00-B29C70/88, B29B11/16, C08J5/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-169058 A (Fukui Gyomo Co., Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), fig. 1 to 6; paragraphs [0006] to [0027] (Family: none)	1, 8-9 4, 8-9 2-3, 7, 10-20
X Y A	WO 2012/147401 A1 (Toray Industries, Inc.), 01 November 2012 (01.11.2012), fig. 1 to 12; paragraphs [0015] to [0269] & JP 5354095 B & US 2014/0037939 A1 fig. 1 to 12; paragraphs [0020] to [0362] & EP 2703432 A1	1-2, 7-10, 12-16 4, 7-11, 18 3, 5-6, 17, 19-20
X Y A	JP 9-085866 A (Petroleum Energy Center), 31 March 1997 (31.03.1997), fig. 1 to 4; paragraphs [0005] to [0021] (Family: none)	1-2, 8-10, 12, 14-16 4, 8-11, 18 3, 5-7, 13, 17, 19-20

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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
02 December 2015 (02.12.15)

Date of mailing of the international search report
15 December 2015 (15.12.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078644

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u>	JP 11-254602 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 21 September 1999 (21.09.1999), fig. 1 to 2; paragraphs [0006] to [0022] (Family: none)	<u>1-2, 8-9,</u> <u>11-12, 14-15,</u> <u>18</u> 3-7, 10, 13, 16-17, 19-20
A		
Y	JP 2012-071591 A (Inoac Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), fig. 1 to 8; paragraphs [0012] to [0149] & US 2013/0189509 A1 fig. 1 to 7; paragraphs [0014] to [0313] & WO 2012/029810 A1 & EP 2612754 A1 & TW 201217171 A & CN 103079810 A	4, 7-11, 18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C70/06(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. B29C70/00-B29C70/88, B29B11/16, C08J5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 9-169058 A（福井漁網株式会社）1997.06.30, 図1-6, [0006]-[0027]（ファミリーなし）	1, 8-9 4, 8-9 2-3, 7, 10-20
X Y A	WO 2012/147401 A1（東レ株式会社）2012.11.01, 図1-12, [0015]-[0269] & JP 5354095 B & US 2014/0037939 A1, 図1-12, [0020]-[0362] & EP 2703432 A1	1-2, 7-10, 12-16 4, 7-11, 18 3, 5-6, 17, 19- 20

☒ 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 2 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

越本 秀幸

4 R

4 0 3 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 9-085866 A (財団法人石油産業活性化センター) 1997.03.31, 図 1-4, [0005] - [0021] (ファミリーなし)	<u>1-2, 8-10, 12,</u> <u>14-16</u> 4, 8-11, 18 <u>3, 5-7, 13, 17,</u> <u>19-20</u>
X A	JP 11-254602 A (大日本印刷株式会社) 1999.09.21, 図 1-2, [0 006] - [0022] (ファミリーなし)	<u>1-2, 8-9, 11-</u> <u>12, 14-15, 18</u> 3-7, 10, 13, 16-17, 19-20
Y	JP 2012-071591 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2012.04.12, 図 1-8, [0012] - [0149] & US 2013/0189509 A1, 図 1-7, [0014] - [0313] & WO 2012/029810 A1 & EP 2612754 A1 & TW 201217171 A & CN 103079810 A	4, 7-11, 18