

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年5月15日 (15.05.2008)

PCT

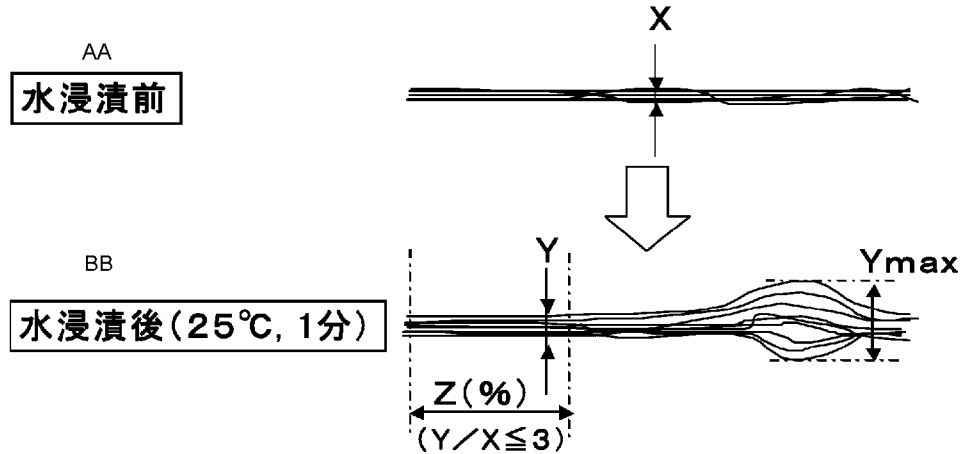
(10) 国際公開番号  
WO 2008/056645 A1

- (51) 国際特許分類:  
*D06M 15/55* (2006.01)    *D06M 15/564* (2006.01)  
*B29B 15/14* (2006.01)    *D06M 15/70* (2006.01)  
*C08J 5/06* (2006.01)    *D06M 101/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/071519
- (22) 国際出願日: 2007年11月6日 (06.11.2007)
- (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2006-301114 2006年11月7日 (07.11.2006) JP  
 特願2006-301113 2006年11月7日 (07.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人ファイバー株式会社 (TELJIN FIBERS LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号 Osaka (JP). 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 嶋田 慎太郎 (SHIMADA, Shintarou) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 寺阪 冬樹 (TERASAKA, Fuyuki) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime (JP). 牧野 昭二 (MAKINO, Shouji) [JP/JP]; 〒7918041 愛媛県松山市北吉田町7番地 帝人テクノプロダクツ株式会社 松山製造所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 白井 重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目8番5号 平吉ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[ 続葉有 ]

(54) Title: POLYESTER MULTIFILAMENT FOR RESIN REINFORCEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントおよびその製造方法



AA BEFORE IMMERSION IN WATER  
BB AFTER IMMERSION IN WATER (25°C, 1 MINUTE)

(57) Abstract: Polyester multifilaments for resin reinforcement which are satisfactorily and homogeneously dispersed in a matrix resin and give a long-fiber-reinforced resin molding excellent in mechanical properties and impact resistance. The polyester multifilaments for resin reinforcement have a thermosetting resin adherent thereto in an amount of 0.01-5.0 wt.% based on the polyester multifilaments. The polyester multifilaments for resin reinforcement preferably are ones in which the length of multifilament bundle parts satisfying  $1 \leq Y/X \leq 3$  (wherein X represents the width of the multifilaments as measured before immersion in water and Y represents the width of the multifilaments as measured after 1-minute immersion in 25°C water) accounts for 50% or more of the length of the multifilaments before the immersion.

[ 続葉有 ]



WO 2008/056645 A1



OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

---

(57) 要約: マトリックス樹脂中に良好に均一分散し、機械特性および耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体が得られる樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントを提供する。熱硬化性樹脂がポリエステルマルチフィラメントに対して0.01~5.0重量%付着している樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントであり、好ましくは、水浸漬前のマルチフィラメント幅X、25°C水中に1分間浸漬後のマルチフィラメント幅Yで表すと、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%以上である樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメント。

## 明 細 書

## 樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントおよびその製造方法

## 技術分野

- [0001] 本発明は、マトリックス樹脂中に良好に均一分散し、機械特性や耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体が得られる樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントに関する。
- [0002] ポリオレフィン樹脂などの熱可塑性樹脂を短繊維で強化した繊維強化熱可塑性樹脂は、優れた引張強度や剛性などの機械力学特性を有するため各種工業部品に好適に使用されている。従来、樹脂補強用繊維としては、安価で寸法安定性や耐熱性に優れたガラス繊維が多く用いられており、現在も多くの工業製品でガラス繊維強化樹脂が使用されている。しかし、近年の地球環境上の廃棄物問題、さらには将来的な石油資源の枯渇問題に対し、課題として資源の有効活用化・省エネルギー化が取り上げられており、ガラス繊維強化樹脂は樹脂中にガラスを含有していることによるリサイクル性および軽量化の面で問題を有しているのが現状である。このような背景から、繊維強化樹脂は、強度などの機械特性や耐衝撃性の他に、リサイクル性などの環境面も満足することが要求されている。
- [0003] また、繊維強化熱可塑性樹脂は、通常、樹脂と強化繊維を溶融混練することによって製造されるため、製造時に繊維が短くなり、アイゾット衝撃強度や落錘衝撃強度などの衝撃強度に劣るという欠点を有している。さらには、樹脂中の繊維の分散・配向により、成形品の形状によっては強度の異方性、寸法安定性、外観品位などに問題があり、その用途は限定されているのが現状である。
- [0004] このような繊維強化熱可塑性樹脂の繊維分散性および耐衝撃性を向上させたものとして、例えば特許文献1(特開昭60-86139号公報)のように、5~50mmのガラス長繊維をポリオレフィン樹脂に5~60重量%溶融混練した繊維強化樹脂組成物が提案されている。しかし、ガラス繊維強化樹脂成形品は、ガラス繊維をマトリックス樹脂と溶融混練する際に繊維が折れて短くなる。このため、十分な補強効果を得るためには相当量のガラス繊維をブレンドする必要がある、軽量化のニーズに対応できないばかりでなく、その繊維強化樹脂成形品を例えばサーマルリサイクルする場合には高

温炉での燃焼時にガラスが溶融して炉を痛め、コストおよび操業性の面からリサイクル性に難点を有する。また、特許文献2(特開平10-176085号公報)、特許文献3(特開2001-81336号公報)や特許文献4(特開2005-2202号公報)のように、繊維分散性および機械特性を向上させた樹脂強化樹脂組成物が提案されているが、いずれもガラス繊維補強に関するものであり、いずれも前述と同様の課題があった。

[0005] 一方、機械特性、汎用性およびリサイクル性に優れたポリエステル繊維を補強用繊維に用いることによって、樹脂補強、リサイクル性および軽量化を満足する長繊維強化樹脂は類を見ない。本発明者らがポリエステル繊維による樹脂補強を試みた結果、マトリクス樹脂中へのポリエステル繊維の分散性が低く、強度や耐衝撃性など十分な補強効果が得られないことが判明した。

特許文献1:特開昭60-86139号公報

特許文献2:特開平10-176085号公報

特許文献3:特開2001-81336号公報

特許文献4:特開2005-2202号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、上記のような問題を解決し、マトリクス樹脂中に良好に均一分散し、機械特性および耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体が得られる樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、熱硬化性樹脂がポリエステルマルチフィラメントに対して0.01~5.0重量%付着していることを特徴とする樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントに関する。

ここで、熱硬化性樹脂としては、エポキシ系樹脂またはウレタン系樹脂が好ましい。

また、本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、水浸漬前のマルチフィラメント幅X、25°C水中に1分間浸漬後のマルチフィラメント幅Yで表すと、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長

さに対して50%以上であることが好ましい。

このような本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、ポリエステルマルチフィラメントを一旦巻き取る前に熱硬化性樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに付与することにより得られる。

また、本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、ポリエステルマルチフィラメントを一旦巻取った後に熱硬化性樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに含浸付与し熱処理することによっても得られる。

### 発明の効果

- [0008] 本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、25℃水中における繊維のばらけが少なく、集束性に優れているので、マトリックス樹脂中に該補強用のマルチフィラメントが良好に均一分散し、機械特性および耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体を得ることができ、樹脂成形体の軽量化やリサイクル性向上などの環境面の効果も期待できるものであり、大きな実用効果を有するものである。

### 図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明における樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントの集束性を示す説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明において、ポリエステルマルチフィラメントとは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびこれらを主体とするポリエステルからなるマルチフィラメントであり、該ポリエステルマルチフィラメント分子量、デニール、フィラメント数、断面形状、糸質物性、微細構造、添加剤含有の有無、末端カルボキシル基濃度などのポリマー性状は何等限定されるものではない。
- [0011] なお、ポリエステルの分子量は、ポリエチレンテレフタレートの場合、その固有粘度(o-クロロフェノールを溶媒として温度35℃で測定)は、好ましくは0.60~1.20dL/g、さらに好ましくは0.65~1.10dL/g、特に好ましくは0.70~0.1.00dL/gである。

一方、ポリエチレンナフタレートの場合、その分子量は、固有粘度(o-クロロフェノールとo-ジクロロベンゼンの混合溶媒(容量比 6:4)に溶解して35℃で測定した

値)が、好ましくは0.50~1.00dL/g、さらに好ましくは0.55~0.95dL/g、さらに好ましくは0.60~0.90dL/gである。

また、ポリエステルマルチフィラメントの単糸繊度は、通常、1~20dtex、好ましくは2~15dtex程度である。

また、ポリエステルマルチフィラメントの総繊度は、特に限定されないが、通常、150~3,000dtex、好ましくは250~2,000dtexである。

さらに、ポリエステルマルチフィラメントのフィラメント数は、特に限定されないが、通常、10~1,000フィラメント、好ましくは50~500フィラメントである。

[0012] 本発明における樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、熱硬化性樹脂がポリエステルマルチフィラメントに対して0.01~5.0重量%付着していることを特徴とする。本発明では、ポリエステルマルチフィラメントを熱安定的な熱硬化性樹脂でコーティングを施すことによって、長繊維強化樹脂ペレット製造時におけるポリエステルマルチフィラメントの集束性を維持し、かつ樹脂を補強繊維周囲に密に充填することができ、繊維強化樹脂成形時の熔融混練時に繊維が開繊して均一分散性を発現することができる。熱硬化性樹脂の付着量が0.01重量%未満では、本発明の効果を発揮するに十分な繊維の集束性が得られず、一方、付着量が5.0重量%を超えると、繊維が硬くなり過ぎるために加工性が低下し、また、成形時に開繊し難くなるため樹脂成形品の補強効果・外観品位が劣るといった問題がある。本発明における熱硬化性樹脂のポリエステルマルチフィラメントへの付着量としては、0.03~3.5重量%が好ましく、0.05~2.0重量%がより好ましく、0.05~1.0重量%がさらに好ましく、特に0.05~0.5重量%が好ましい。このような本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントにより、該補強用マルチフィラメントがマトリックス樹脂中に良好に均一分散し、機械特性や耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体を得られる。

[0013] 本発明で用いられるポリエステルマルチフィラメントに使用する熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール(レゾール型)系樹脂、ユリア・メラミン樹脂、ポリイミド、ウレタン系樹脂、これらの共重合体、変性体などがある。特に、取扱・加工性や力学特性の観点から、エポキシ系樹脂あるいはウレタン系樹脂が好ましい。

- [0014] このうち、エポキシ系樹脂(エポキシ化合物を含む)の具体例としては、ジグリシジルエーテル化合物では、エチレングリコールジグリシジルエーテルおよびポリエチレングリコールジグリシジルエーテル類、プロピレングリコールジグリシジルエーテルおよびポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類などが挙げられる。また、ポリグリシジルエーテル化合物では、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル類、ソルビトールポリグリシジルエーテル類、アラビトールポリグリシジルエーテル類、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル類、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル類、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル類などが挙げられる。好ましくは、反応性の高いグリシジル基を有する脂肪族のポリグリシジルエーテル化合物である。さらに好ましくは、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル類、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、アルカンジオールジグリシジルエーテル類などが好ましい。
- [0015] また、ウレタン系樹脂は、ポリイソシアネートとポリオールを主原料として重付加反応で合成させたものである。上記ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネートなどに代表される芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族イソシアネートおよび脂環族イソシアネートなど、どのようなイソシアネート化合物であってもよい。また、上記ポリオールとしては、通常、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステル系ポリオールなどが用いられる。さらに、イソシアネート成分の末端を適当なブロック剤を用いてプレポリマーとしておき、後で熱をかけて重合させてウレタン系樹脂にすることも可能である。
- [0016] 本発明における樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントを製造する方法としては、まずポリエステルマルチフィラメントを製造する工程においてチーズ状に巻き取る前に上記熱硬化性樹脂を付与する方法、および/またはポリエステルマルチフィラメントを一旦巻取った後に該熱硬化性樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに含浸付与し熱処理する方法が挙げられる。本発明による効果を損なわない範囲であれば、

いずれの方法を採用しても構わない。

また、本発明のポリエステルマルチフィラメントには、好ましくは2～15ケ/m、より好ましくは3～12ケ/m、さらに好ましくは3～10ケ/m、特に好ましくは4～9ケ/mの交絡が施されていることが望ましい。これにより、ポリエステルマルチフィラメントを熱硬化樹脂でコーティングする作用と相俟って、前述した効果をより顕著に発現することができる。すなわち、交絡がないか交絡度が2未満では、長繊維強化樹脂ペレット製造時におけるマルチフィラメントの集束性が低下する傾向にあり、一方、交絡度が15ケ/mを超えると繊維強化樹脂成形時における繊維の均一分散性が低下する傾向にある。交絡は、インターレースなどを用いた空気交絡によるものが好ましい。

[0017] 本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、具体的には、例えば次のようにして製造することができる。すなわち、熔融紡糸した未延伸のポリエステルマルチフィラメントにアミン化合物を含有する紡糸油剤を付与し、熱延伸した後、熱硬化性樹脂、例えばエポキシ化合物を含有する仕上げ油剤を付与し、交絡処理を施し、チーズ状に巻き取る製造方法を挙げるが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0018] ここで、アミン化合物を含有する紡糸油剤としては、好ましくは炭素数4～22の脂肪族アミンにエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが2～20モル付加したアミン化合物を含むが、その他の紡糸油剤構成成分としては、平滑剤、乳化剤、帯電防止剤などの通常のポリエステル繊維の紡糸油剤で用いられるものを含むことができる。このとき、エポキシ化合物などの熱硬化性樹脂は含有しないことが好ましい。平滑剤としては鉱物油、脂肪酸エステル類、乳化剤としては、高級アルコール類またはエチレンオキサイド(EO)付加物、帯電防止剤としてはアニオン系、カチオン系の様々な界面活性剤などを挙げるができる。

[0019] このような紡糸油剤の各成分の割合は、アミン化合物3～20重量%、平滑剤30～80重量%、乳化剤20～70重量%、その他の添加剤が適量で100重量%になるような組み合わせが好ましい。紡糸油剤本来の平滑性、集束性の機能を発揮しながら、製糸工程におけるガイドや延伸ローラーなどの汚れも少なく、生産性や製品品位を向上させる傾向にある。



- [0020] 紡糸油剤は、通常のローラー式油剤付与法やノズル式油剤付与法により、溶融紡出された未延伸糸に付与することができる。紡糸油剤の付与量としては、0.10～2.0重量%が好ましく、さらには0.30～1.0重量%であることが好ましい。紡糸油剤溶液は、低粘度鉱物油などで希釈したストレート油剤の形で付与しても良いし、水性エマルジョンの形で付与しても良く、特に限定されるものではない。
- [0021] 紡糸油剤が付与された未延伸ポリエステルマルチフィラメントは、常法によって必要に応じ熱延伸、熱処理された後、通常のローラー式油剤付与法やノズル式油剤付与法により、エポキシ化合物などの熱硬化性樹脂を含有する仕上げ油剤を付与する。ここで、エポキシ化合物としては、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物であることが好ましい。熱硬化性樹脂の付着量としては、ポリエステルマルチフィラメントに対し、上記のように、0.01～5重量%、好ましくは0.03～3.5重量%、さらに好ましくは0.05～2重量%である。仕上げ油剤は、通常、水系エマルジョンの形で用いられる。仕上げ油剤には、前述の紡糸油剤で用いられるような平滑剤、乳化剤、帯電防止剤やその他添加剤などを必要に応じて混合しても良い。
- [0022] 一方、ポリエステルマルチフィラメントを一旦巻取った後に上記熱硬化性樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに含浸付与し熱処理する方法としては、例えば前述のエポキシ化合物あるいはイソシアネート化合物と多価アルコール化合物の混合物などを含有する処理液を該ポリエステルマルチフィラメントに付着させ、加熱ローラーあるいは非接触式ヒーターにて熱処理を施すものである。熱硬化性樹脂のポリエステルマルチフィラメントへの付与方法としては、通常のローラー式油剤付与法やノズル式油剤付与法を用いることができるが、熱硬化性樹脂の該フィラメントへの付着量が本発明の範囲であれば処理剤を入れた処理浴にポリエステルマルチフィラメントを含浸しても構わない。硬化剤やその他添加剤などは該処理液と調合するか、別の処理剤として前述の処理剤とは別に繊維に付与するかは特に限定はしないが、この場合、処理剤の安定性などを検討して選択する必要がある。この処理に付随してポリエステルマルチフィラメントに緊張および／あるいは弛緩熱処理を施しても何ら差し支えないことは言うまでもない。

交絡処理は、気流や液流などを利用する方法が採用できるが、インターレースノズ

ルを用いた空気交絡処理が、作業性や前述した範囲の交絡を得る上で好ましい。

[0023] これらの方法によって製造された樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、必要に応じて、熱硬化性樹脂、例えばエポキシ化合物の硬化反応促進のために20～70℃、好ましくは30～60℃の温度で50時間以上の加温処理を施すことが、より繊維の集束性を向上させるためにも好ましい。

[0024] 以上の本発明における樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、水浸漬前のマルチフィラメント幅X、25℃水中に1分間浸漬後のマルチフィラメント幅Yで表すと(図1参照)、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%以上であることを特徴とする。Y/Xとは水媒体、すなわち溶液中での繊維の幅方向の集束性を表しており、Y/Xの値が小さいほど繊維の集束性が優れていることを示していることになる。好ましくは $Y/X \leq 2.5$ 、より好ましくは $Y/X \leq 2$ である。Y/X > 3の場合はマルチフィラメントの集束性が不充分であり、マトリックス樹脂への繊維の分散性が劣るため成形品の強度や耐衝撃性などの機械特性は十分な補強効果が得られず、外観品位も低下し好ましくない。一方、Y/X < 1の場合は、25℃水中に浸漬することによりマルチフィラメント幅が小さくなることを表し、集束性の他に、マルチフィラメントの水への成分溶出や自己伸長などによる単糸径の変化が考えられるため、長繊維補強成形体において補強効果の阻害、分散不良の原因となったり、寸法安定性が低下するため好ましくない。

[0025] さらに、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%以上とは、繊維長手方向の集束性を表しており、この値が大きいほど繊維長手方向にフィラメントのばらけが少なく集束性が良好であることを示す。 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%未満の場合、マルチフィラメントの長手方向の集束性が低く、マトリックス樹脂への繊維の分散性が劣るため成形品の強度や耐衝撃性などの機械特性は十分な補強効果が得られず、外観品位も低下し好ましくない。本発明において、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して、好ましくは65%以上であり、より好ましくは80%以上である。なお、理論的には、この上限値は、100%となる。このようなポリエステ

ル繊維により補強繊維がマトリックス樹脂中に良好に均一分散し、機械特性や耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体を得られる。

[0026] 本発明において、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%以上にするには、特に限定的ではないが、マルチフィラメントの繊度、単糸繊度やマルチフィラメントに付着させる熱硬化性樹脂の種類、その付着量、付着方法、熱処理温度、熱処理時間などの条件の組合せにより達成される。特に、熱硬化性樹脂を付着したマルチフィラメントを引き揃えて固定した状態で、熱処理により熱硬化性樹脂を硬化させることによってより効率的に得ることができる。例えば、ポリエステルマルチフィラメントを一旦巻き取る前にエポキシ樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに付与する方法においては、該マルチフィラメントを巻き取ったチーズ状パッケージの状態、30～60℃の温度で50時間以上の加温処理を施すことにより得ることができる。

[0027] このように、水浸漬前のマルチフィラメント幅X、25℃水中に1分間浸漬後のマルチフィラメント幅Yで表すと、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%以上である集束性に優れた本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、マトリックス樹脂への繊維の良好かつ均一な分散性が発現し、成形品の強度や耐衝撃性などの機械特性を向上させることができる。さらに詳しくは、熱硬化性樹脂がポリエステルマルチフィラメントに対して0.01～5.0重量%付着させることにより、マトリックス樹脂への繊維の良好かつ均一な分散性が発現し、成形品の強度や耐衝撃性などの機械特性を向上させることができる。本発明の効果の発現メカニズムは明確ではないが、ポリエステルマルチフィラメントへ熱硬化性樹脂をコーティングすることによって、繊維強化樹脂ストランドおよびペレットを製造する際の熱やマトリックス樹脂への溶融・溶解による樹脂補強用マルチフィラメントの集束性・引き揃え状態の低下がなく、その後の溶融成型時のスクリーでの剪断力によって初めて繊維が開繊することによって繊維が折れたり絡まったりすることなく均一分散させることができると考えられる。

また、ポリエステルマルチフィラメントに前述した交絡を施すことにより、熱硬化樹脂を付与する効果と相俟って上記のX/Yを容易に満たすことができる。

本発明のポリエステルマルチフィラメントは、マトリックス樹脂中に均一に分散し優れた性能を発揮するが、該マトリックス樹脂が、ポリエチレン系やポリプロピレン系などのポリオレフィン系樹脂のときその性能を顕著の発揮する。中でも、ポリプロピレン単独、ポリプロピレンを主成分とするポリエチレン-ポリプロピレン共重合などのポリプロピレン系樹脂が好ましい。

[0028] 本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントにより補強する樹脂組成物としては特に限定されるものではないが、成形温度などを勘案するとポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂に好適に用いることができる。

### 実施例

[0029] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0030] (1) 繊維の集束性

100cm長のマルチフィラメントの水浸漬前のマルチフィラメント幅X(mm)、25°C水中に1分間浸漬後のマルチフィラメント幅Y(mm)、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さZ(cm)を測定し、下記の式から繊維集束率を算出した。(図1参照)

$$\text{繊維集束率(\%)} = (Z/100) \times 100 = Z$$

なお、マルチフィラメントのフィラメントのばらけ程度を表すものとして、25°C水中に1分間浸漬後の最大マルチフィラメント幅Y<sub>max</sub>(mm)を測定し、Y<sub>max</sub>/X(最大ばらけ)の値を算出した。

[0031] (2) 繊維の均一分散性(外観評価)

成形品の平板の表面を目視にて観察した。開繊していない繊維の束が見られないような極めて均一な分散である場合は○、ごく一部に開繊していない繊維束がみられるものは△、開繊していない、または交絡した繊維束が多数みられるような不均一な分散である場合は×として3段階で評価した。

[0032] (3) 繊維の繊度、フィラメント数、強伸度、乾熱収縮率、インターレース交絡度

JIS-L-1013に準拠した。なお、乾熱収縮率はフィラメント収縮率(B法)に準拠した。

## [0033] (4) 樹脂成形品の引張破断強度、破断伸度

成形により得られた厚み3.2mm×幅12.7mmのTYPE-Iのバーについて、ASTM-D-638-02に準拠して試験速度50mm/minで測定を行なった。

## [0034] (5) アイゾット衝撃強度

成形により得られた厚み6.4mm×幅12.7mm×長さ127mmのバーを半分の63.5mmの長さに切削したものについて、ASTM-D-256-00に準拠して下記条件で測定を行なった。

ノッチ加工の回転数:400rpm

ノッチ加工の送り速度:120mm/min

ハンマー容量:60kgf・cm

測定温度:23°C、-40°C

## [0035] (6) 線膨張係数

ASTM-D-696に準拠した。成形した平板より長さ15.0mm、幅5.0mm、厚み2.0mmの試験片をサンプリングし、長さ方向(MD)および幅方向(TD)の線膨張係数を求めた。

## [0036] [実施例1]

固有粘度(35°C、*o*-フロロフェノール溶媒にて測定)1.01dL/gのポリエチレンテレフタレートチップを用い、熔融紡糸法により下記の要領で1,670dtex /250f、強度8.2cN/dtex、伸度16.0%、150°C乾熱収縮率9.5%、インターレース交絡度8ヶ/m、エポキシ樹脂付着量0.1重量%のポリエステルマルチフィラメントを得た。紡糸口金より紡出され、冷却固化した未延伸糸に、POE(10)ラウリルアミノエーテル8重量%を含有するポリエーテルエステル系成分を主成分とする紡糸油剤を、繊維に対してアミン化合物成分の付着量が0.02重量%となるように付与しローラーで引取った後に、110°Cの第1ローラーと第2ローラーとの間で3.5倍に第1段延伸し、さらに、第2ローラーと220°Cの第3ローラーとの間で合計延伸倍率が5.6倍になるように第2段延伸し、引き続き第3ローラーと第4ローラーとの間で4%の弛緩を与えるとともに、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセケムテックス社製「デナコールEX-512」)40重量%水溶液をエポキ

シ成分付着量が繊維に対して0.1重量%となるようにローラー式油剤付与法で付与し、第4ローラーと巻取機の間にてインターレースノズルで交絡を付与したのちに3,000m/分の速度でチーズ状パッケージに巻き取った。次いで55°Cで120時間の加温処理を施して樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントを得た。

得られた樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントとポリプロピレン樹脂(日本ポリプロ社製 ノバテックPP SA06A)とをクロスヘッドダイを有する単軸押出機を用いて引抜き成形を行い、繊維強化ポリプロピレン樹脂ペレットを製造した。繊維含有量は30重量%、ペレット長は10mmとなるように調整した。次いで、得られた繊維強化ポリプロピレン樹脂ペレットを射出成形機に供し、シリンダー温度210°C、金型温度70°C、背圧10kg/cm<sup>2</sup>、およびスクリー回転数50rpmにて、80mm×100mm×厚さ2.0mmの平板と厚み6.4mm×幅12.7mm×長さ127mmのバー、厚み3.2mm×幅12.7mmのTYPE-Iのバーをそれぞれ成形した。マルチフィラメントおよび繊維強化樹脂成形品の評価結果について表1にまとめて示す。

[0037] [実施例2~8、比較例1]

ポリエステルマルチフィラメントの製造工程において、ローラー式油剤付与においてエポキシ成分付与量を、インターレースノズルにより交絡度を調整し、表1のように変更した以外は実施例1と同様にして1,670dtex / 250fのポリエステルマルチフィラメントを得た。なお、実施例6では交絡処理を行わなかった。次いで、実施例1と同様にして繊維強化樹脂成形品を得た。マルチフィラメントおよび繊維強化樹脂成形品の評価結果について表1にまとめて示す。

[0038] [比較例2]

ポリエステルマルチフィラメントの製造工程において、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルを付与せず、巻取後の繊維の加温処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして1,670dtex / 250fのポリエステルマルチフィラメントを得た。次いで、実施例1と同様にして繊維強化樹脂成形品を得た。マルチフィラメントおよび繊維強化樹脂成形品の評価結果について表1にまとめて示す。

[0039] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
<樹脂補強用ポリエステルマルチファイラメント>										
強度 (cN/dtex)	8.5	8.5	8.3	8.1	8.6	8.6	8.5	8.4	8.3	8.2
伸度 (%)	16.0	16.2	15.7	15.3	16.1	16.2	16.2	16.4	15.2	15.5
150℃乾燥収縮率 (%)	9.5	9.6	9.5	9.5	9.6	9.7	9.5	9.5	9.4	10.0
交縮度 (ケ/m)	8	8	8	8	2	-	1.5	1.7	8	8
エポキシ系樹脂付着量 (対ポリエステル) (重量%)	0.1	0.05	0.5	5.0	0.1	0.1	0.1	0.1	7.0	-
最大ばらけ Ymax/X	2	2.3	1.1	1.0	2.3	0.8	2	1	0.6	1.1
繊維集束率 Z (1 ≤ Y/X ≤ 3)	100	85	100	100	97	90	100	100	100	10
<繊維強化樹脂成形品物性>										
繊維の均一分散性 (外観評価)	○	○	○	○	○	△	○	△	×	×
破断強度 (MPa)	30	31	30	30	32	28	29	28	23	25
破断伸度 (%)	41	41	40	37	43	37	38	36	12	13
アイゾット衝撃強度 (23℃) (KJ/m <sup>2</sup> )	41	43	41	40	42	37	39	36	28	30
アイゾット衝撃強度 (-40℃) (KJ/m <sup>2</sup> )	29	32	30	28	32	27	28	27	25	24
線膨張係数MD (10 <sup>-5</sup> /℃)	7.2	7.4	7.2	7.1	7.3	7.1	7.1	7.0	7.0	6.9
線膨張係数TD (10 <sup>-5</sup> /℃)	8.3	8.1	8.3	8.4	8.3	8.4	8.5	8.5	8.8	9.0

[0040] 表1の結果から明らかなように、実施例1～8で示される本発明における樹脂補強用

ポリエステルマルチフィラメントは、繊維のばらけがなく集束性が優れており長繊維強化樹脂成形品における繊維の均一分散性が向上し、その結果、成形品の強度、伸度、耐衝撃性が著しく向上し、優れた補強効果を発揮していることを示している。また、線膨張係数もMD方向とTD方向の差が小さくなっており、補強繊維の配向が均一分散によってランダム化した結果と考えられる。一方、比較例1では、エポキシ系樹脂の付着量が本発明の範囲外で多い例であり、得られるマルチフィラメントの外観評価や物性が劣る。また、比較例2における熱硬化性樹脂を付着していないポリエステルマルチフィラメントを用いると、長繊維強化樹脂成形品における繊維の分散状態が悪く、繊維が凝集あるいは絡み合った状態が観察された。

#### 産業上の利用可能性

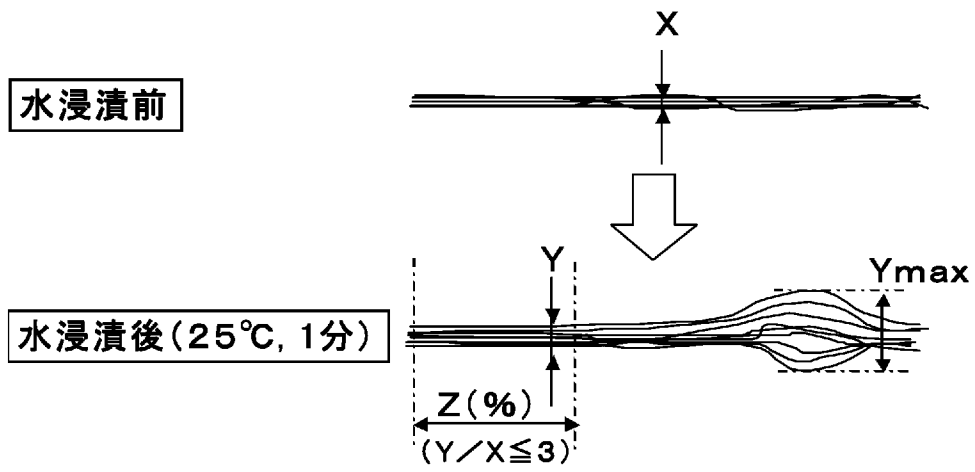
- [0041] 本発明の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントは、マトリックス樹脂の樹脂強化用として用いると、マトリックス樹脂中に良好に均一分散し、機械特性や耐衝撃性に優れた長繊維強化樹脂成形体が得られるので、オレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂の長繊維強化樹脂成形体用の樹脂補強用繊維として有用である。



## 請求の範囲

- [1] 熱硬化性樹脂がポリエステルマルチフィラメントに対して0.01～5.0重量%付着していることを特徴とする樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメント。
- [2] 熱硬化性樹脂がエポキシ系樹脂またはウレタン系樹脂である請求の範囲1記載の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメント。
- [3] ポリエステルマルチフィラメントが交絡度2～15ヶ/mの交絡を有している請求の範囲1または2記載の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメント。
- [4] 水浸漬前のマルチフィラメント幅X、25℃水中に1分間浸漬後のマルチフィラメント幅Yで表すと、 $1 \leq Y/X \leq 3$ を満たすマルチフィラメント集束部位の長さが、浸漬前のマルチフィラメントの長さに対して50%以上である請求の範囲1～3いずれかに記載の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメント。
- [5] ポリエステルマルチフィラメントを一旦巻き取る前に熱硬化性樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに付与することを特徴とする請求の範囲1～4いずれかに記載の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントの製造方法。
- [6] ポリエステルマルチフィラメントを一旦巻取った後に熱硬化性樹脂を該ポリエステルマルチフィラメントに含浸付与し熱処理することを特徴とする請求の範囲1～4いずれかに記載の樹脂補強用ポリエステルマルチフィラメントの製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/071519

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*D06M15/55(2006.01)i, B29B15/14(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, D06M15/564(2006.01)i, D06M15/70(2006.01)i, D06M101/32(2006.01)n*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D06M15/00-15/715, C08J5/00-5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	JP 48-27017 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 April, 1973 (10.04.73), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 7-279039 A (Teijin Ltd.), 24 October, 1995 (24.10.95), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 8-218228 A (Unitika Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Full text (Family: none)	1-6

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  
10 January, 2008 (10.01.08)

Date of mailing of the international search report  
22 January, 2008 (22.01.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/071519

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-154068 A (Toray Industries, Inc.), 13 June, 1990 (13.06.90), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2-154067 A (Toray Industries, Inc.), 13 June, 1990 (13.06.90), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 63-6172 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 January, 1988 (12.01.88), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 1-168916 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 July, 1989 (04.07.89), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2005-2497 A (Teijin Techno Products Kabushiki Kaisha), 06 January, 2005 (06.01.05), Full text (Family: none)	1-6
X	US 4968555 A (Yvan Landler), 06 November, 1990 (06.11.90), Full text & JP 1-158044 A & EP 308280 A2 & FR 2620714 A & AU 2228988 A & CA 1330858 A	1-6
X	JP 7-82666 A (Unitika Ltd.), 28 March, 1995 (28.03.95), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 5-59609 A (Unitika Ltd.), 09 March, 1993 (09.03.93), Full text (Family: none)	1-6
X	JP 2004-143643 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 20 May, 2004 (20.05.04), Full text (Family: none)	1-6
P,X	JP 2007-224451 A (Teijin Techno Products Kabushiki Kaisha), 06 September, 2007 (06.09.07), Full text (Family: none)	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. D06M15/55(2006.01)i, B29B15/14(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, D06M15/564(2006.01)i, D06M15/70(2006.01)i, D06M101/32(2006.01)n</p>																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. D06M15/00-15/715, C08J5/00-5/24, B29B11/16, B29B15/08-15/14</p>																		
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2008年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2008年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2008年	日本国実用新案登録公報	1996-2008年	日本国登録実用新案公報	1994-2008年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																	
日本国公開実用新案公報	1971-2008年																	
日本国実用新案登録公報	1996-2008年																	
日本国登録実用新案公報	1994-2008年																	
<p>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)</p>																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 48-27017 A (株式会社クラレ) 1973.04.10, 全文 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 7-279039 A (帝人株式会社) 1995.10.24, 全文 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 8-218228 A (ユニチカ株式会社) 1996.08.27, 全文 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X</td> <td>JP 2-154068 A (東レ株式会社) 1990.06.13, 全文 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	X	JP 48-27017 A (株式会社クラレ) 1973.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1-6	X	JP 7-279039 A (帝人株式会社) 1995.10.24, 全文 (ファミリーなし)	1-6	X	JP 8-218228 A (ユニチカ株式会社) 1996.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-6	X	JP 2-154068 A (東レ株式会社) 1990.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1-6
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 請求の範囲の番号																
X	JP 48-27017 A (株式会社クラレ) 1973.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1-6																
X	JP 7-279039 A (帝人株式会社) 1995.10.24, 全文 (ファミリーなし)	1-6																
X	JP 8-218228 A (ユニチカ株式会社) 1996.08.27, 全文 (ファミリーなし)	1-6																
X	JP 2-154068 A (東レ株式会社) 1990.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1-6																
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。																
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>																
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">10.01.2008</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">22.01.2008</p>																
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td colspan="2" style="text-align:center;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align:center;">菊地 則義</td> </tr> <tr> <td style="width:20%; text-align:center;">4S</td> <td style="text-align:center;">9047</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align:center;">電話番号 03-3581-1101 内線 3474</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)		菊地 則義		4S	9047	電話番号 03-3581-1101 内線 3474								
特許庁審査官 (権限のある職員)																		
菊地 則義																		
4S	9047																	
電話番号 03-3581-1101 内線 3474																		

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 請求の範囲の番号
X	JP 2-154067 A (東レ株式会社) 1990. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 63-6172 A (三菱レイヨン株式会社) 1988. 01. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 1-168916 A (三菱レイヨン株式会社) 1989. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2005-2497 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2005. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	US 4968555 A (Yvan Landler) 1990. 11. 06, 全文 & JP 1-158044 A & EP 308280 A2 & FR 2620714 A & AU 2228988 A & CA 1330858 A	1-6
X	JP 7-82666 A (ユニチカ株式会社) 1995. 03. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 5-59609 A (ユニチカ株式会社) 1993. 03. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2004-143643 A (竹本油脂株式会社) 2004. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, X	JP 2007-224451 A (帝人テクノプロダクツ株式会社) 2007. 09. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-6