

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6744414号  
(P6744414)

(45) 発行日 令和2年8月19日(2020.8.19)

(24) 登録日 令和2年8月3日(2020.8.3)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C08J</b>	<b>5/04</b> (2006.01)	C08J	5/04 CER
<b>B29B</b>	<b>15/08</b> (2006.01)	B29B	15/08
<b>B32B</b>	<b>5/02</b> (2006.01)	B32B	5/02 C
<b>D04H</b>	<b>3/16</b> (2006.01)	D04H	3/16
<b>D04H</b>	<b>1/559</b> (2012.01)	D04H	1/559

請求項の数 9 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-537234 (P2018-537234)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(86) (22) 出願日	平成29年8月25日(2017.8.25)	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/030612	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(87) 国際公開番号	W02018/043360	(74) 代理人	100202496 弁理士 鹿角 剛二
(87) 国際公開日	平成30年3月8日(2018.3.8)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
審査請求日	平成31年1月18日(2019.1.18)	(72) 発明者	三宅 利往 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 帝人株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2016-169303 (P2016-169303)		
(32) 優先日	平成28年8月31日(2016.8.31)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体および繊維強化樹脂複合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

加圧成形して繊維強化樹脂複合体を製造するための積層体であって、補強用繊維シート (b) と熱可塑性樹脂シート (a) とを含み、  
 (i) 補強用繊維シート (b) は、溶融温度が 350 以上の補強用繊維 (B) を含み、  
 (ii) 熱可塑性樹脂シート (a) は、中空繊維を含む不織布であり、  
 該中空繊維は、  
 (a) 溶融温度が 350 未満の熱可塑性樹脂 (A) を含み、  
 (b) 非連続の気泡を有し、  
 (c) 端面角度が 60 度未満であり、  
 (d) 異形度が 2 ~ 10 である、

前記積層体。

【請求項2】

熱可塑性樹脂シート (a) が、網目状に配置された中空繊維を含む不織布である請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

中空繊維の中空率が 5% 以上である請求項1または2に記載の積層体。

【請求項4】

熱可塑性樹脂 (A) が、非晶性樹脂を主とするものである請求項1 ~ 3 のいずれか一項に記載の積層体。

## 【請求項 5】

熱可塑性樹脂（A）が、非相溶性成分を含有するものである請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の積層体。

## 【請求項 6】

補強用繊維シート（b）が、織編物、不織布または一方向性シートである請求項 1 記載の積層体。

## 【請求項 7】

補強用繊維（B）の含有率が 10 重量% 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の積層体。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載の積層体を加熱下で加圧成形してなる繊維強化樹脂複合体。

## 【請求項 9】

（i）請求項 1 に記載の積層体を用意する工程、および  
（ii）該積層体を、熱可塑性樹脂（A）の熔融温度以上、補強用繊維（B）の熔融温度未満の温度で加圧する工程、  
を含む繊維強化樹脂複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、積層体に関し、さらに詳しくは加熱成形性に優れた積層体および繊維強化樹脂複合体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

繊維強化樹脂複合体は、その軽量性や高い物性から、自動車、航空機部材や一般工業用材料その他の幅広い分野に用いられている。マトリックス樹脂と強化繊維からなる繊維強化樹脂複合体として種々の提案がされている。

特許文献 1 には、サイジング剤を塗布した炭素繊維と熱可塑性樹脂とを含むプリプレグが開示されている。特許文献 2 には、炭素繊維基材とマトリックス樹脂としてのポリカーボネート樹脂からなる炭素繊維強化複合成形体が開示されている。特許文献 3 には、マトリックス樹脂と強化繊維からなる繊維強化複合材料が開示されている。特許文献 4 には、繊維材料と、熱可塑性樹脂およびホスファゼンを含む熱可塑性マトリックスを含む、繊維 - マトリックス半製品が記載されている。特許文献 5 には、強化繊維と熱可塑性樹脂から構成され、通気性を有する熱可塑性樹脂からなる層が連続した強化繊維束上に積層されたプリプレグが開示されている。

そしてこれらの繊維強化樹脂複合体は、力学特性に加え表面外観品位等が要求されるため、強化繊維に十分に樹脂を含浸させ、ポイド等も低減する必要がある。

## 【0003】

しかし一方、最終的に繊維強化樹脂複合体となる前段階の成形加工前の積層体においては、複雑な型に賦形することが求められているが、特に樹脂が熱可塑性樹脂である場合には常温では硬くなりやすく、成形性に劣るといった問題があった。ことに含浸性を重視し、樹脂を溶液状態にて含浸させた場合に、硬くなって成形性に劣るといった問題があった。

そこで特許文献 6 には、強化用長繊維束を含んでなるウェブと単繊維状の熱可塑性重合体繊維からなる複合シートであって、熱可塑性重合体繊維がウェブを構成する長繊維に入り込んで交絡一体化した繊維強化材料複合シートが開示されている。しかしここで用いられている熱可塑性重合体繊維は、通常の中実繊維であって、最終的な成形段階において、未含浸部が多く残存しやすいという問題がある。

特許文献 7 には、内部に気泡を有する異形繊維を含有する不織布構造体が開示されている。特許文献 8 には、ポリフェニレンスルフィド樹脂等の混合物に非ハロゲン系難燃剤を練り込んだ繊維状物を 1 層または 2 層以上積層した難燃性不織布が開示されている。

## 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

## 【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-145038号公報

【特許文献2】特開2016-8295号公報

【特許文献3】特開2005-239939号公報

【特許文献4】特開2016-98376号公報

【特許文献5】国際公開WO2003/091015号公報

【特許文献6】特開平3-47713号公報

【特許文献7】国際公開WO2014/038722号公報

【特許文献8】特開2007-107108号公報

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、成形時に、加工しやすくかつ未含浸部が発生しにくい積層体、およびその積層体を用いた繊維強化樹脂複合体の製造方法を得ることにある。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、加圧成形して繊維強化樹脂複合体を製造するための積層体であって、補強用繊維シート（b）と熱可塑性樹脂シート（a）とを含み、

（i）補強用繊維シート（b）は、溶融温度が350以上の補強用繊維（B）を含み、

20

（ii）熱可塑性樹脂シート（a）は、中空繊維を含む不織布であり、該中空繊維は、

（a）溶融温度が350未満の熱可塑性樹脂（A）を含み、

（b）非連続の気泡を有し、

（c）端面角度が60度未満であり、

（d）異形度が2～10である、

前記積層体である。

本発明の積層体は、熱可塑性樹脂シート（a）が、網目状に配置された中空繊維を含む不織布であること、中空繊維の中空率が5%以上であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂（A）が、非晶性樹脂を主とするものであることや、熱可塑性樹脂（A）が、非相溶性成分を含有するものであること、補強用繊維シート（b）が、織編物、不織布または一方向性シートであること、補強用繊維（B）の含有率が10重量%以上であることが好ましい。

30

【0007】

もう一つの本発明である繊維強化樹脂複合体は、上記のいずれかの本発明の積層体を加熱下で加圧成形してなるものである。

そして本発明の繊維強化樹脂複合体は、（i）前記積層体を用意する工程、および（ii）前記積層体を、熱可塑性樹脂（A）の溶融温度以上、補強用繊維（B）の溶融温度未満の温度で加圧する工程、

により製造することができる。

40

## 【発明の効果】

【0008】

本発明の積層体は、該積層体を用いて繊維強化樹脂複合体を成形するとき、加工し易くかつ未含浸部が発生しにくいという利点を有する。また本発明の繊維強化樹脂複合体は、熱可塑性樹脂の未含浸部分が少なく、曲げ弾性率、曲げ強度等の機械的強度および難燃性に優れる。また本発明の繊維強化樹脂複合体の製造方法によれば、熱可塑性樹脂が補強用繊維に含浸し易く、未含浸部分が少なく、曲げ弾性率、曲げ強度等の機械的強度および難燃性に優れる繊維強化樹脂複合体が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【0009】

50

【図1】本発明で用いる中空繊維の断面図である。

【図2】本発明の異形度の測定方法を示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<積層体>

本発明の積層体は、加圧成形して繊維強化樹脂複合体を製造するための積層体であって、補強用繊維シート（b）と熱可塑性樹脂シート（a）とを含み、

（i）補強用繊維シート（b）は、溶融温度が350以上の補強用繊維（B）を含み、

（ii）熱可塑性樹脂シート（a）は、中空繊維を含む不織布であり、

該中空繊維は、

（a）溶融温度が350未満の熱可塑性樹脂（A）を含み、

（b）非連続の気泡を有し、

（c）端面角度が60度未満であり、

（d）異形度が2～10である、

前記積層体である。

本発明の積層体は、加圧プレス等の成形加工により、容易に様々な形状の繊維強化樹脂複合体とすることができる。

【0011】

（補強用繊維シート（b））

本発明の積層体に用いられる補強用繊維シート（b）は、補強用繊維（B）を含む。

補強用繊維（B）の溶融温度は350以上である。具体的には、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維等の無機繊維や、芳香族ポリアミド繊維等の有機合成繊維を用いることができる。さらにはこれらを単独または2種以上を併用しても良い。

金属繊維としては、例えばステンレス繊維を挙げることができ、導電性・機械的特性において好ましい。また、強化繊維の表面に金属等を被覆したり蒸着させたりしてもよい。例えば、ニッケルコート炭素繊維は導電性において好ましい。特に高強度、高弾性率である炭素繊維やガラス繊維が好ましい。高剛性の積層体を得るためには、ポリアクリロニトリル（PAN）系、石油・石炭ピッチ系、レーヨン系、リグニン系等の炭素繊維が好ましい。特に、PANを原料としたPAN系炭素繊維が、工業規模における生産性および機械的特性に優れており好ましい。

【0012】

また本発明で用いる補強用繊維（B）としては、一方向に長い繊維形状であれば良く、一般的なファイバーやフィラメントのみでなく、いわゆるウイスキー等も含む。

好適に用いられる補強用繊維（B）として、ガラスファイバー、扁平断面ガラスファイバー、カーボンファイバー、メタルファイバー、アスベスト、ロックウール、セラミックファイバー、スラグファイバー、チタン酸カリウムウイスキー、ボロンウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、酸化チタンウイスキー、ワラストナイト、ゾノライト、パリゴルスカイト（アタパルジャイト）、およびセピオライト等の無機充填材からなる繊維状物が挙げられる。また、アラミド繊維、ポリイミド繊維、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）繊維およびポリベンズチアゾール繊維等に代表される耐熱有機繊維が挙げられる。

またこれらの繊維に、金属や金属酸化物等の異種材料を表面被覆した繊維等が例示される。異種材料を表面被覆した繊維としては、繊維状の形態であれば足り、例えば金属コートガラスファイバー、金属コートガラスフレーク、酸化チタンコートガラスフレークおよび金属コートカーボンファイバー等が例示される。異種材料の表面被覆の方法としては特に限定されるものではなく、例えば公知の各種メッキ法（例えば、電解メッキ、無電解メッキ、溶融メッキ等）、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法（例えば熱CVD、MOCVD、プラズマCVD等）、PVD法、およびスパッタリング法等を挙げることができる。これらの補強用繊維の中でも、特にガラスファイバー、カーボンファイバーおよびアラミド繊維から選ばれる一種であることが好ましい。またこれらの補強用の強

10

20

30

40

50

化繊維は、一種のみを使用してもよく、複数種を使用してもよい。

【0013】

また本発明の積層体に占める補強用繊維(B)の割合は、本発明の積層体、または最終的に得られる繊維強化樹脂複合体100重量部に対して、10~300重量部が好ましく、50~200重量部がより好ましく、80~150重量部がさらにより好ましく、80~120重量部が最も好ましい。補強用の強化繊維が10重量部より少ないと、強度が十分に発現されず、300重量部を越えると強化繊維が熱可塑性樹脂に充分含浸せず、強度が十分に発現しない傾向にある。

補強用繊維(B)の太さ、いわゆる繊維度としては、平均直径として3~20 $\mu$ mのものを使用することが好ましく、さらには5~15 $\mu$ mであることが好ましい。このような範囲では繊維の物性が高いだけではなく、最終的にマトリックスとなる熱可塑性樹脂(A)中での分散性にも優れる。また、生産性の面から、この補強用繊維は、1000~5000本の単繊維が繊維束となったものであることも好ましい。

【0014】

また本発明の積層体に用いる補強用繊維(B)としては、最終的に樹脂を補強するためにも強度は高い方が好ましく、繊維の引張強度としては、3500MPa~7000MPaであることや、モジュラスとしては220GPa~900GPaであることが好ましい。最終的に高強度の成形品が得られる観点からも、補強用繊維(B)としては特に、炭素繊維が好ましく、PAN系炭素繊維であることがより好ましい。

これらの補強用繊維(B)の積層体中での存在形態としては、長繊維や短繊維のいずれの形態でも用いることが可能である。しかし、樹脂の補強の観点からは長繊維形状であることが好ましく、逆に得られる複合体の物性を等方性とする観点からは、短繊維を主とする構成であることが好ましい。ここで短繊維とは、長繊維ではない不連続繊維であることをいう。短繊維として用いる場合には、補強用繊維シート(b)が、あらかじめ繊維の配向をランダムにした繊維集合体や不織布であることが好ましい。

【0015】

また、補強用繊維(B)を短繊維(不連続繊維)として用いる場合には、その長さは300 $\mu$ m以上であることが好ましく、3mm以上であることがより好ましく、6mm以上であることが更に好ましく、20mm以上であることが最も好ましい。また短繊維として用いる場合は100mm以下であることが好ましく、さらには80mm以下であることが、特に60mm以下であることが好ましい。このような繊維を不織布形状として用いた場合には、強度や寸法に対する異方性が改善される。

一方、補強用繊維(B)を長繊維として用いる場合には、一方向性シートや、織物、編物、組紐等のさまざまな形態で用いることができる。ただし最終的に得られる複合体の強度補強の面からは、一方向性シート(いわゆるUDシート)として、あるいは補強用繊維(B)の一部または全部が、一方向性繊維シートや一方向性テープであって、それらを部分的に用いることが好ましい。長繊維として用いる場合の特に好ましい形態としては、2軸や3軸等の織物であることも好ましい。さらにはこれらの繊維形態としては、部分的に1種または2種以上の形態を組み合わせることも可能である。

【0016】

(熱可塑性樹脂シート(a))

本発明の積層体は、上記のような補強用繊維(B)からなる補強用繊維シート(b)と共に、熱可塑性樹脂シート(a)を積層したものである。熱可塑性樹脂シート(a)は、中空繊維を含む不織布であり、該中空繊維は、溶融温度が350未満の熱可塑性樹脂(A)を含む。

熱可塑性樹脂(A)の溶融温度とは、融点がある温度範囲である場合はもちろん、融点が存在しない場合であっても、成形加工ができる程度に溶融する熱可塑性樹脂であれば良い。さらには200~340の範囲で溶融することが好ましく、特にその熱可塑性樹脂(A)の溶融温度または融点が220~320の範囲であることが好ましい。

熱可塑性樹脂(A)としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリス

10

20

30

40

50

チレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂等が挙げられる。中でもポリカーボネート系樹脂が好ましく、ポリカーボネート系樹脂は、寸法安定性において優れる。

さらに具体的に熱可塑性樹脂(A)を述べると、ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のホモポリマー、もしくはオレフィン系のコポリマーの中から任意に選択できる。

#### 【0017】

ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸等、もしくはこれらの相互共重合ポリエステル等が例示される。

その他、スチレン、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニル等を出発原料とする単独重合体または2種以上の共重合体等が例示される。また、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミドまたはこれらの相互共重合体、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンサルファイド、各種ポリウレタン等が挙げられる。なお、これらは、バイオ原料よりなる物でも良い。

中でも、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、スチレン系樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイドが好ましい。より好ましくは、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、スチレン系樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイドである。更により好ましくは、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイドである。特に好ましくはポリカーボネート樹脂が挙げらる。このような高融点樹脂を用いることにより、最終的に繊維強化樹脂複合体を成形する際に、高い熱セット温度を採用することができ、成型性が著しく向上する。

#### 【0018】

また熱可塑性樹脂(A)としては、非晶性樹脂を主とするものであることが好ましい。非晶性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂やポリプロピレン樹脂等を挙げることができ、中でもポリカーボネート樹脂が優れている。例えば、熱可塑性樹脂シート(a)を構成する樹脂としては、難燃性の非晶性樹脂が好ましく、特に難燃性のポリカーボネート樹脂が好ましい。

熱可塑性樹脂(A)として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のホモポリマー、もしくはオレフィン系のコポリマーを用いた場合には、耐薬品性に優れるものとなる。またナイロン系樹脂を用いた場合には靱性に優れる。ポリフェニレンスルフィド樹脂を用いた場合には、耐熱性・耐薬品性に優れる。ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、液晶ポリマー等を用いた場合には、耐薬品性に優れるという効果が発揮される。

#### 【0019】

熱可塑性樹脂(A)として、ポリカーボネート樹脂を用いる場合には、特にポリジオルガノシロキサン成分を共重合させた共重合ポリカーボネート樹脂を好適に用いることができる。これらの共重合樹脂を用いることにより、最終的に得られる繊維強化樹脂複合体は、低温耐衝撃性に優れるものとなる。シロキサン成分の含有量としては0.5~12重量%の範囲にあることが好ましく、2~10重量%の範囲にあることがより好ましく、3~8重量%の範囲にあることが更により好ましい。このような範囲に有ることにより、さらに低温耐衝撃性を高めることが可能となる。

熱可塑性樹脂(A)のメルトボリュームフローレイト(以下、MVRという)は、300、1.2kg荷重で測定した時に、2~200cm<sup>3</sup>/10minの範囲であることが好ましく、3~100cm<sup>3</sup>/10minがさらに好ましく、5~70cm<sup>3</sup>/10minが特に好ましい。MVRが小さすぎると流動性に劣り含浸性が低下する。逆に高すぎると繊維形状に成形することが困難となる傾向にある。

#### 【0020】

熱可塑性樹脂(A)として最適なポリカーボネート系樹脂について、さらに詳細に述べ

る。熱可塑性樹脂（A）として最適に使用することのできるポリカーボネート系樹脂は、ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを界面重縮合法、溶融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

ここで使用されるジヒドロキシ成分としては、通常、ポリカーボネートのジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、ビスフェノール類でも脂肪族ジオール類でも良い。

【0021】

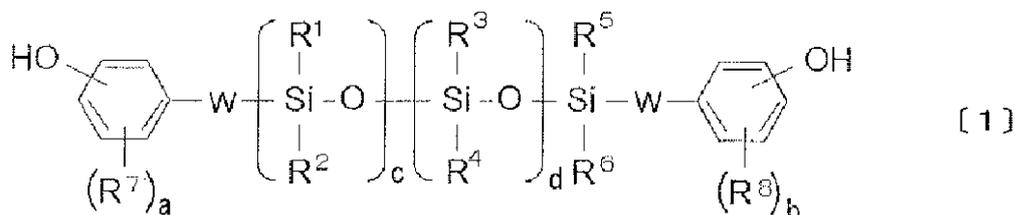
ビスフェノール類としては、例えば4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,3'-ビフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、2,2-ビス(3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエ-テル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルエ-テル、4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィド、2,2'-ジフェニル-4,4'-スルホニルジフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニルジフェニルスルフィド、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、4,4'-(1,3-アダマンタンジイル)ジフェノール、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5,7-ジメチルアダマンタン等が挙げられる。

【0022】

また下記一般式〔1〕で表されるポリオルガノシロキサンプロックを含むビスフェノール類等が挙げられる。

【0023】

【化1】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

(上記一般式〔1〕において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基または炭素数6~12の置換若しくは無置換のアリール基であり、 $R^7$ および $R^8$ は夫々独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数1~10のアルコキシ基であり、aおよびbは夫々独立に1~4の自然数であり、cは自然数であり、dは0または自然数であり、c+dは150以下の自然数である。Wは炭素数2~8の二価脂肪族基である。)

## 【 0 0 2 5 】

脂肪族ジオール類としては例えば、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、1,14-テトラデカンジオール、オクタエチレングリコール、1,16-ヘキサデカンジオール、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ビフェニル、ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}メタン、1,1-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}エタン、1,1-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-1-フェニルエタン、2,2-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル}プロパン、1,1-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,3'-ビフェニル}プロパン、2,2-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル}プロパン、2,2-ビス{3-t-ブチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}ブタン、2,2-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-4-メチルペンタン、2,2-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}オクタン、1,1-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}デカン、2,2-ビス{3-プロモ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{3,5-ジメチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロパン、2,2-ビス{3-シクロヘキシル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロパン、1,1-ビス{3-シクロヘキシル-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}シクロヘキサン、ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}ジフェニルメタン、9,9-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}フルオレン、9,9-ビス{4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル}フルオレン、1,1-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}シクロヘキサン、1,1-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}シクロペンタン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ジフェニルエテル、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-3,3'-ジメチルジフェニルエテル、1,3-ビス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロピル]ベンゼン、1,4-ビス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}プロピル]ベンゼン、1,4-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}シクロヘキサン、1,3-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}シクロヘキサン、4,8-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}トリシクロ[5.2.1.0<sub>2,6</sub>]デカン、1,3-ビス{(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-5,7-ジメチルアダマンタン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール(イソソルビド)、1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール(イソマンニド)、1,4:3,6-ジアンヒドロ-L-イジトール(イソイディッド)等が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

これらの中で芳香族ビスフェノール類が好ましく、なかでも1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-スルホニルジフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1,3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}

10

20

30

40

50

ベンゼン、および 1, 4 - ビス { 2 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピル } ベンゼンが好ましい。

殊に 2, 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、1, 1 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) シクロヘキサン、4, 4' - スルホニルジフェノール、9, 9 - ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル ) フルオレン、および上記一般式〔1〕で表されるポリオルガノシロキサンプロックを含むビスフェノール類等が好ましい。中でも強度に優れ、良好な耐久性を有する 2, 2 - ビス ( 4 - ヒドロキシフェニル ) プロパンが最も好適である。また、これらは単独または二種以上組み合わせ用いてもよい。

#### 【0027】

さらに本発明に好ましく用いられる熱可塑性樹脂シート ( a ) としては、上記の熱可塑性樹脂 ( A ) に加えて、その他の非相溶成分を含有するものであることが好ましい。各種の機能性成分が非相溶の状態にて樹脂シート中に存在することによって、本発明の積層体に各種の効果を顕在化させることが可能となった。

例えば熱可塑性樹脂 ( A ) に、さらにレゾルシノールビス ( ジキシレニルホスフェート )、環状フェノキシホスファゼン、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩、等の難燃剤を添加することが好ましい。さらには難燃性のポリカーボネート樹脂とそれらの難燃剤を組み合わせることが特に好ましい。また熱可塑性樹脂 ( A ) 中に、フィブリル形成能を有する成分を助剤として添加することが好ましく、例えばポリテトラフルオロエチレンを添加することが好ましい。このポリテトラフルオロエチレンは、難燃助剤としても有用である。

#### 【0028】

さらに、好ましい添加剤を以下に列挙する。衝撃改質材としては、コア - シェルグラフト共重合体が好ましい。熱可塑性樹脂の相溶化剤として、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体が特に好ましい。最終的な部材の摺動性を向上させるためには、ポリテトラフルオロエチレン樹脂を用いることが好ましい。プレス工程後の金型との離形性を向上させるためには、ポリオレフィン系離型剤や飽和脂肪酸エステル系離型剤を用いるのも好ましい手法である。

逆に補強用の炭素繊維等とマトリックスとなる熱可塑性樹脂の密着性の改善を図るためには、ビスフェノール A 型フェノキシ樹脂や、無水マレイン酸と  $\alpha$  - オレフィンとの共重合体である酸変性オレフィンワックスを用いることが好ましい。

#### 【0029】

また最終的に得られる製品の耐候性を向上させるためには、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤や、各種安定剤を用いることも好ましい。安定剤としては「イルガノックス」として知られる 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸ステアリル、トリス ( 2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) ホスファイト等や、トリメチルホスフェート ( TMP ) 等を用いることが好ましい。また着色剤として、白色の二酸化チタンや黒色のカーボンブラック等、各種の顔料を用いることも好ましい態様である。

#### 【0030】

熱可塑性樹脂シート ( a ) に用いる樹脂としては、繊維形成性があれば 2 種以上の熱可塑性樹脂 ( A ) を混合したものであってもよい。中でも熱可塑性樹脂 ( A ) としてはポリカーボネート系樹脂を主とするものである共重合樹脂であることが好ましい。本発明の積層体は、熱可塑性樹脂 ( A ) や補強用繊維 ( B ) に加えて、その内部に上記のような様々な添加剤を含有するのであるが、さらには下記に述べる添加剤を含有することが好ましい。

#### 【0031】

( その他の添加剤 )

熱可塑性樹脂シート ( a ) には、熱安定性、光安定性 ( 紫外線安定性 )、難燃性、意匠性の改良のために、これらの改良に使用されている各種の添加剤を使用することが可能である。以下に、上記の記載と一部重複するが、これらの添加剤についてさらに具体的に説

10

20

30

40

50

明する。

【0032】

(I) 熱安定剤

熱可塑性樹脂シート(a)には、公知の各種安定剤を配合することができる。安定剤としては、(i)リン系安定剤、(ii)ヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

【0033】

(i) リン系安定剤

熱可塑性樹脂シート(a)には、加水分解性を促進させない程度において、リン系安定剤が配合されることが好ましい。かかるリン系安定剤は製造時または成形加工時の熱安定性を向上させ、機械的特性、色相、および成形安定性を向上させる。

リン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸およびこれらのエステル、並びに第3級ホスフィン等が例示される。

【0034】

具体的にはホスファイト化合物としては、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、2,2-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-iso-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-n-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられる。

【0035】

更に他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有するものも使用できる。例えば、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト等を挙げることができる。

【0036】

ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート等を挙げられる。好ましくはトリフェニルホスフェート、トリメチルホスフェートが挙げられる。

【0037】

ホスホナイト化合物としては、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-ter

10

20

30

40

50

t - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - n - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト等が挙げられる。

10

## 【0038】

テトラキス(ジ - tert - ブチルフェニル) - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(ジ - tert - ブチルフェニル) - フェニル - フェニルホスホナイトが好ましい。テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - フェニル - フェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

ホスホナイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

## 【0039】

20

第3級ホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ - p - トリルホスフィン、トリナフチルホスフィン、およびジフェニルベンジルホスフィン等が例示される。特に好ましい第3級ホスフィンは、トリフェニルホスフィンである。

上記リン系安定剤は、1種のみならず2種以上を混合して用いることができる。上記リン系安定剤の中でもトリメチルホスフェートに代表されるアルキルホスフェート化合物が配合されることが好ましい。またかかるアルキルホスフェート化合物と、ホスファイト化合物および/またはホスホナイト化合物との併用も好ましい態様である。

30

## 【0040】

## (ii) ヒンダードフェノール系安定剤

熱可塑性樹脂シート(a)には、更にヒンダードフェノール系安定剤を配合することができる。かかる配合は例えば成形加工時の色相悪化や長期間の使用における色相の悪化等を抑制する効果が発揮される。

## 【0041】

ヒンダードフェノール系安定剤としては、 - トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、シナピルアルコール、ビタミンE、n - オクタデシル - (4' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルフェニル)プロピオネート、2 - tert - ブチル - 6 - (3' - tert - ブチル - 5' - メチル - 2' - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (N, N - ジメチルアミノメチル)フェノール、3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - シクロヘキシルフェノール)、2, 2' - ジメチレン - ビス(6 - メチル - ベンジル - p - クレゾール) 2, 2' - エチリデン - ビス(4, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - ブチリデン - ビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデンビス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、トリエチレングリコール - N - ビス - 3 - (3 - tert - ブチ

40

50

ル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート、1, 6 - ヘキサンジオール  
 ビス [ 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート  
 ]、ビス [ 2 - tert - ブチル - 4 - メチル 6 - ( 3 - tert - ブチル - 5 - メチル  
 - 2 - ヒドロキシベンジル) フェニル ] テレフタレート、3, 9 - ビス { 2 - [ 3 - ( 3  
 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ ] - 1  
 , 1, - ジメチルエチル } - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [ 5, 5 ] ウンデカン、  
 4, 4' - チオビス ( 6 - tert - ブチル - m - クレゾール)、4, 4' - チオビス  
 ( 3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - チオビス ( 4 - メチル  
 - 6 - tert - ブチルフェノール)、ビス ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒド  
 ロキシベンジル) スルフィド、4, 4' - ジ - チオビス ( 2, 6 - ジ - tert - ブチル  
 フェノール)、4, 4' - トリ - チオビス ( 2, 6 - ジ - tert - ブチルフェノール)  
 、2, 2 - チオジエチレンビス - [ 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ  
 フェニル) プロピオネート ]、2, 4 - ビス ( n - オクチルチオ ) - 6 - ( 4 - ヒドロ  
 キシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルアニリノ ) - 1, 3, 5 - トリアジン、N, N'  
 ' - ヘキサメチレンビス - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシン  
 ナミド)、N, N' - ビス [ 3 - ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェ  
 ニル) プロピオニル ] ヒドラジン、1, 1, 3 - トリス ( 2 - メチル - 4 - ヒドロキシ -  
 5 - tert - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス  
 ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス ( 3, 5  
 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) イソシアヌレート、トリス ( 3, 5  
 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - ト  
 リス ( 4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2, 6 - ジメチルベンジル) イソシアヌ  
 レート、1, 3, 5 - トリス 2 [ 3 ( 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフ  
 ェニル) プロピオニルオキシ ] エチルイソシアヌレート、およびテトラキス [ メチレン -  
 3 - ( 3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート ]  
 メタン等が例示される。これらはいずれも入手容易である。

10

20

## 【0042】

上記ヒンダードフェノール系安定剤は、単独でまたは2種以上を組合せて使用すること  
 ができる。リン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定剤の配合量は、それぞれ熱可  
 塑性樹脂 ( A ) 100 重量部に対し、好ましくは0.0001 ~ 1 重量部、より好ましく  
 は0.001 ~ 0.5 重量部、さらに好ましくは0.005 ~ 0.3 重量部である。

30

## 【0043】

( i i i ) 前記以外の熱安定剤

熱可塑性樹脂シート ( a ) には、前記リン系安定剤およびヒンダードフェノール系安定  
 剤以外の他の熱安定剤を配合することもできる。かかる他の熱安定剤としては、3 - ヒド  
 ロキシ - 5, 7 - ジ - tert - ブチル - フラン - 2 - オンと o - キシレンとの反応生成  
 物に代表されるラクトン系安定剤が好適に例示される。

かかる安定剤の詳細は例えば特開平 7 - 233160 号公報に記載されている。かかる  
 化合物は I r g a n o x H P - 136 ( 商標、C I B A S P E C I A L T Y C H E  
 M I C A L S 社製 ) として市販され、該化合物を利用できる。更に該化合物と各種のホス  
 ファイト化合物およびヒンダードフェノール化合物を混合した安定剤が市販されている。  
 例えば、前記社製の I r g a n o x H P - 2921 が好適である。ラクトン系安定剤の配  
 合量は、熱可塑性樹脂 ( A ) 100 重量部に対して好ましくは0.0005 ~ 0.05 重  
 量部、より好ましくは0.001 ~ 0.03 重量部である。

40

またその他の安定剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス ( 3 - メルカプトプロ  
 ピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス ( 3 - ラウリルチオプロピオネート)、  
 およびグリセロール - 3 - ステアリルチオプロピオネート等のイオウ含有安定剤が例示さ  
 れる。かかるイオウ含有安定剤の配合量は、熱可塑性樹脂 ( A ) 100 重量部に対して、  
 好ましくは0.001 ~ 0.1 重量部、より好ましくは0.01 ~ 0.08 重量部である

50

## 【0044】

熱可塑性樹脂シート(a)には、必要に応じてエポキシ化合物を配合することができる。かかるエポキシ化合物は、金型腐食を抑制するという目的で配合されるものであり、基本的にエポキシ官能基を有するもの全てが適用できる。

好ましいエポキシ化合物の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロセキサン付加物、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートの共重合体、スチレンとグリシジルメタクリレートの共重合体等が挙げられる。

かかるエポキシ化合物の含有量としては、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して、0.003~0.2重量部が好ましく、より好ましくは0.004~0.15重量部であり、さらに好ましくは0.005~0.1重量部である。

10

## 【0045】

## (II)紫外線吸収剤

熱可塑性樹脂シート(a)には、耐光性を付与することを目的として紫外線吸収剤の配合も可能である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系では、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、および2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等が例示される。

20

## 【0046】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系では、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)、および2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

30

40

## 【0047】

また2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体や、2-(2'-ヒドロキシ-5-アクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールと該モノマーと共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体等の2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール骨格を有する重合体等が例示される。

## 【0048】

50

紫外線吸収剤は、ヒドロキシフェニルトリアジン系では、2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - ヘキシルオキシフェノール、2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - メチルオキシフェノール、2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - エチルオキシフェノール、2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - プロピルオキシフェノール、および 2 - ( 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - ブチルオキシフェノール等が例示される。さらに 2 - ( 4 , 6 - ビス ( 2 , 4 - ジメチルフェニル ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル ) - 5 - ヘキシルオキシフェノール等、上記例示化合物のフェニル基が 2 , 4 - ジメチルフェニル基となった化合物が例示される。

10

紫外線吸収剤は、環状イミノエステル系では、2 , 2' - p - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、2 , 2' - m - フェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン )、および 2 , 2' - p , p' - ジフェニレンビス ( 3 , 1 - ベンゾオキサジン - 4 - オン ) 等が例示される。

また紫外線吸収剤としては、シアノアクリレート系では、1 , 3 - ビス - [ ( 2' - シアノ - 3' , 3' - ジフェニルアクリロイル ) オキシ ] - 2 , 2 - ビス [ ( 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル ) オキシ ] メチル ) プロパン、および 1 , 3 - ビス - [ ( 2 - シアノ - 3 , 3 - ジフェニルアクリロイル ) オキシ ] ベンゼン等が例示される。

#### 【 0 0 4 9 】

さらに上記紫外線吸収剤は、ラジカル重合が可能な単量体化合物の構造をとることにより、かかる紫外線吸収性単量体および/または光安定性単量体と、アルキル ( メタ ) アクリレート等の単量体とを共重合したポリマー型の紫外線吸収剤であってもよい。前記紫外線吸収性単量体としては、( メタ ) アクリル酸エステルのエステル置換基中にベンゾトリアゾール骨格、ベンゾフェノン骨格、トリアジン骨格、環状イミノエステル骨格、およびシアノアクリレート骨格を含有する化合物が好適に例示される。前記の中でも紫外線吸収能の点においてはベンゾトリアゾール系およびヒドロキシフェニルトリアジン系が好ましい。耐熱性や色相の点では、環状イミノエステル系およびシアノアクリレート系が好ましい。具体的には例えばケミプロ化成 ( 株 ) 「ケミソープ 7 9 」等が挙げられる。前記紫外線吸収剤は単独であるいは 2 種以上の混合物で用いてもよい。

20

紫外線吸収剤の配合量は、熱可塑性樹脂 ( A ) 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 重量部、より好ましくは 0 . 0 2 ~ 2 重量部、さらに好ましくは 0 . 0 3 ~ 1 重量部、特に好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 重量部である。

30

#### 【 0 0 5 0 】

##### ( I I I ) 難燃剤

熱可塑性樹脂シート ( a ) には、難燃剤として知られる各種の化合物が配合されてよい。かかる化合物の配合は難燃性の向上をもたらすが、それ以外にも各化合物の性質に基づき、例えば、帯電防止性、流動性、剛性、熱安定性の向上等がもたらされる。

かかる難燃剤としては、( i ) 有機金属塩系難燃剤 ( 例えば有機スルホン酸アルカリ ( 土類 ) 金属塩、有機ホウ酸金属塩系難燃剤、および有機錫酸金属塩系難燃剤等 )、( i i ) 有機リン系難燃剤 ( 例えば、有機基含有のモノホスフェート化合物、ホスフェートオリゴマー化合物、ホスホネートオリゴマー化合物、ホスホニトリルオリゴマー化合物、およびホスホン酸アミド化合物等 )、( i i i ) シリコン化合物からなるシリコン系難燃剤、( i v ) フィブリル化 P T F E が挙げられ、その中でも有機金属塩系難燃剤、有機リン系難燃剤が好ましい。これらは一種または二種複合して使用しても良い。

40

#### 【 0 0 5 1 】

##### ( i ) 有機金属塩系難燃剤

有機金属塩化合物は、炭素原子数 1 ~ 5 0、好ましくは 1 ~ 4 0 の有機酸のアルカリ ( 土類 ) 金属塩、好ましくは有機スルホン酸アルカリ ( 土類 ) 金属塩であることが好ましい。この有機スルホン酸アルカリ ( 土類 ) 金属塩には、炭素原子数 1 ~ 1 0、好ましくは 2 ~ 8 のパーフルオロアルキルスルホン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との金属

50

塩の如きフッ素置換アルキルスルホン酸の金属塩、並びに炭素原子数7～50、好ましくは7～40の芳香族スルホン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との金属塩が含まれる。金属塩を構成するアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられる。

より好適にはアルカリ金属である。かかるアルカリ金属の中でも、透明性の要求がより高い場合にはイオン半径のより大きいルビジウムおよびセシウムが好適である一方、これらは汎用的でなく、また精製し難いことから、結果的にコストの点で不利となる場合がある。

#### 【0052】

一方、リチウムおよびナトリウム等のより小さいイオン半径の金属は逆に難燃性の点で不利な場合がある。これらを勘案してスルホン酸アルカリ金属塩中のアルカリ金属を使い分けることができるが、いずれの点においても特性のバランスに優れたスルホン酸カリウム塩が最も好適である。かかるカリウム塩と他のアルカリ金属からなるスルホン酸アルカリ金属塩とを併用することもできる。

パーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩としては、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、ペントフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘブタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロオクタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸ルビジウム、およびパーフルオロヘキサンスルホン酸ルビジウム等が挙げられる。これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。ここでパーフルオロアルキル基の炭素数は、1～18の範囲が好ましく、1～10の範囲がより好ましく、更に好ましくは1～8の範囲である。

#### 【0053】

これらの中で特にパーフルオロブタンスルホン酸カリウムが好ましい。アルカリ金属からなるパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ(土類)金属塩中には、通常、少なからず弗化物イオン(F<sup>-</sup>)が混入する。かかる弗化物イオンの存在は難燃性を低下させる要因となり得るので、できる限り低減されることが好ましい。かかる弗化物イオンの割合はイオンクロマトグラフィー法により測定できる。弗化物イオンの含有量は、100ppm以下が好ましく、40ppm以下が更に好ましく、10ppm以下が特に好ましい。また製造効率的に0.2ppm以上であることが好適である。

#### 【0054】

かかる弗化物イオン量の低減されたパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ(土類)金属塩は、公知の方法で製造することができる。そして、含フッ素有機金属塩を製造する際の原料中に含有される弗化物イオンの量を低減する方法、反応により得られた弗化水素等を反応時に発生するガスや加熱によって除去する方法、または含フッ素有機金属塩を製造する際に、再結晶および再沈殿等の精製方法を用いて弗化物イオンの量を低減することができる。

特に有機金属塩系難燃剤は比較的水に溶けやすいことから、イオン交換水、特に電気抵抗値が18M $\cdot$ cm以上、すなわち電気伝導度が約0.55 $\mu$ S/cm以下を満足する水を用い、かつ常温よりも高い温度で溶解させて洗浄を行い、その後冷却させて再結晶化させる工程により製造することが好ましい。

#### 【0055】

芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩としては、ジフェニルサルファイド-4,4'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイド-4,4'-ジスルホン酸ジカリウム、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエ

10

20

30

40

50

チレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウム、1 - メトキシナフタレン - 4 - スルホン酸カルシウム、4 - ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ(2, 6 - ジメチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1, 3 - フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(1, 4 - フェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ(2, 6 - ジフェニルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ(2 - フルオロ - 6 - ブチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p - ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン - 2, 6 - ジスルホン酸ジカリウム、ピフェニル - 3, 3' - ジスルホン酸カルシウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン - 3, 3' - ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン - 3, 4' - ジスルホン酸ジカリウム、, , - トリフルオロアセトフェノン - 4 - スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン - 3, 3' - ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン - 2, 5 - ジスルホン酸ジナトリウム、チオフェン - 2, 5 - ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン - 2, 5 - ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフェンスルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホキサイド - 4 - スルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、およびアントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物等を挙げることができる。

10

## 【0056】

これら芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩では、特にカリウム塩が好適である。これらの芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩の中でも、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、およびジフェニルスルホン - 3, 3' - ジスルホン酸ジカリウムが好適であり、特にこれらの混合物(前者と後者の重量比が15/85 ~ 30/70)が好適である。

20

スルホン酸アルカリ(土類)金属塩以外の有機金属塩としては、硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩および芳香族スルホンアミドアルカリ(土類)金属塩等が好適に例示される。

## 【0057】

硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩としては、特に一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩を挙げることができる。かかる一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルとしては、メチル硫酸エステル、エチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ硫酸エステル、ラウリン酸モノグリセライドの硫酸エステル、パルミチン酸モノグリセライドの硫酸エステル、およびステアリン酸モノグリセライドの硫酸エステル等を挙げることができる。これらの硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩として好ましくはラウリル硫酸エステルアルカリ(土類)金属塩が挙げられる。

30

## 【0058】

芳香族スルホンアミドアルカリ(土類)金属塩としては、サッカリン、N - (p - トリルスルホニル) - p - トルエンスルホイミド、N - (N' - ベンジルアミノカルボニル)スルファニルイミド、およびN - (フェニルカルボキシル)スルファニルイミドアルカリ(土類)金属塩等が挙げられる。

40

有機金属塩系難燃剤の含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部に対し、好ましくは0.001 ~ 1重量部、より好ましくは0.005 ~ 0.5重量部、さらに好ましくは0.01 ~ 0.3重量部、特に好ましくは0.03 ~ 0.15重量部である。

## 【0059】

## (ii) 有機リン系難燃剤

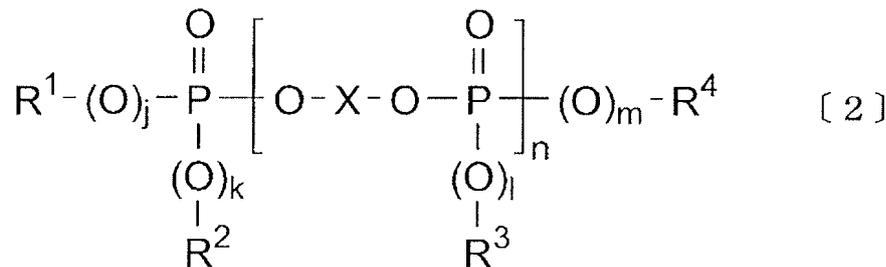
有機リン系難燃剤としては、アリールホスフェート化合物、ホスファゼン化合物が好適に用いられる。これらの有機リン系難燃剤は可塑化効果があるため、成形加工性を高めら

50

れる点で有利である。アリアルホスフェート化合物は、従来、難燃剤として公知の各種ホスフェート化合物が使用できるが、より好適には特に下記一般式〔2〕で表される1種または2種以上のホスフェート化合物を挙げることができる。

【0060】

【化2】



10

【0061】

(但し上記式中のXは、二価フェノールから誘導される二価の有機基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>はそれぞれ一価フェノールから誘導される一価の有機基を表す。j、k、lおよびmはそれぞれ独立して0または1であり、nは0～5の整数であり、重合度nの異なるリン酸エステルの混合物の場合はnはその平均値を表し、0～5の値である。)

【0062】

前記式のホスフェート化合物は、異なるn数を有する化合物の混合物であってもよく、かかる混合物の場合、平均のn数は好ましくは0.5～1.5、より好ましくは0.8～1.2、更に好ましくは0.95～1.15、特に好ましくは1～1.14の範囲である。

20

上記Xを誘導する二価フェノールの好適な具体例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、およびビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドが例示される。中でも好ましくはレゾルシノール、ビスフェノールA、およびジヒドロキシジフェニルである。

30

上記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>を誘導する一価フェノールの好適な具体例としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、イソプロピルフェノール、ブチルフェノール、およびp-クミルフェノールが例示される。中でも好ましくはフェノール、および2,6-ジメチルフェノールである。尚、かかる一価フェノールはハロゲン原子で置換されてもよい。該一価フェノールから誘導される基を有するホスフェート化合物の具体例としては、トリス(2,4,6-トリブromoフェニル)ホスフェートおよびトリス(2,4-ジブromoフェニル)ホスフェート、トリス(4-ブromoフェニル)ホスフェート等が例示される。

【0063】

一方、ハロゲン原子で置換されていないホスフェート化合物としては、トリフェニルホスフェートおよびトリ(2,6-キシリル)ホスフェート等のモノホスフェート化合物、並びにレゾルシノールビスジ(2,6-キシリル)ホスフェートを主体とするホスフェートオリゴマー、4,4-ジヒドロキシジフェニルビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするホスフェートオリゴマー、およびビスフェノールAビス(ジフェニルホスフェート)を主体とするリン酸エステルオリゴマーが好適が挙げられる(ここで主体とするとは、重合度の異なる他の成分を少量含んでよいことを示し、より好適には前記式(1)におけるn=1の成分が80重量%以上、より好ましくは85重量%以上、更に好ましくは90重量%以上含有されることを示す)。

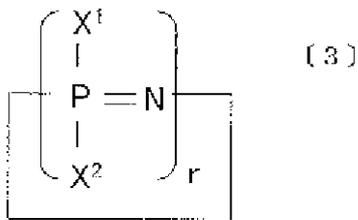
40

ホスファゼン化合物は、従来、難燃剤として公知の各種ホスファゼン化合物が使用できるが、下記一般式〔3〕、〔4〕で表されるホスファゼン化合物が好ましい。

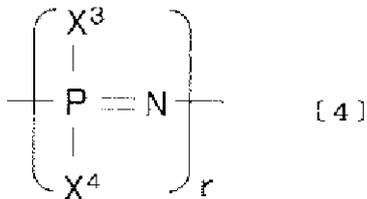
50

【 0 0 6 4 】

【 化 3 】



10



【 0 0 6 5 】

(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、またはハロゲン原子を含まない有機基を表す。また、 $r$ は3～10の整数を表す。)

20

【 0 0 6 6 】

上記式〔3〕、〔4〕中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ で表されるハロゲン原子を含まない有機基としては、例えば、アルコキシ基、フェニル基、アミノ基、アリル基等が挙げられる。中でも上記式〔3〕で表される環状ホスファゼン化合物が好ましく、さらに、上記式〔3〕中の $X^1$ 、 $X^2$ がフェノキシ基である環状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。

有機リン系難燃剤の含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部に対し、好ましくは1～50重量部であり、より好ましくは2～30重量部であり、さらに好ましくは5～20重量部である。有機リン系難燃剤の含有量が1重量部未満であると難燃化の効果が得がたく、50重量部を超えると混練押出時にストランド切れやサージング等が起こり、生産性が低下するという問題が生ずる。

30

【 0 0 6 7 】

( i i i ) シリコン系難燃剤

シリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物は、燃焼時の化学反応によって難燃性を向上させるものである。該化合物としては、従来、芳香族ポリカーボート樹脂の難燃剤として提案された各種の化合物を使用することができる。シリコン化合物は、その燃焼時にそれ自体が結合してまたは樹脂に由来する成分と結合してストラクチャーを形成することにより、または該ストラクチャー形成時の還元反応により、特にポリカーボート樹脂を用いた場合に高い難燃効果を付与するものと考えられている。

したがって、かかる反応における活性の高い基を含んでいることが好ましく、より具体的には、アルコキシ基およびヒドロジェン(即ちSi-H基)から選択された少なくとも1種の基を所定量含んでいることが好ましい。かかる基(アルコキシ基、Si-H基)の含有割合としては、0.1～1.2 mol / 100 gの範囲が好ましく、0.12～1 mol / 100 gの範囲がより好ましく、0.15～0.6 mol / 100 gの範囲が更に好ましい。かかる割合はアルカリ分解法より、シリコン化合物の単位重量当たり発生した水素またはアルコールの量を測定することにより求められる。尚、アルコキシ基は炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基が好適である。

40

【 0 0 6 8 】

一般的にシリコン化合物の構造は、以下に示す4種類のシロキサン単位を任意に組み合わせることによって構成される。すなわち、M単位： $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 、H(

50

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$  等の1官能性シロキサン単位、D単位： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}$ 、 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ 、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$  等の2官能性シロキサン単位、T単位： $(\text{CH}_3)\text{SiO}_3/2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SiO}_3/2$ 、 $\text{HSiO}_3/2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_3/2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_3/2$  等の3官能性シロキサン単位、Q単位： $\text{SiO}_2$  で示される4官能性シロキサン単位である。

シリコン系難燃剤に使用されるシリコン化合物の構造は、具体的には、示性式としてD<sub>n</sub>、T<sub>p</sub>、MmD<sub>n</sub>、MmT<sub>p</sub>、MmQ<sub>q</sub>、MmD<sub>n</sub>T<sub>p</sub>、MmD<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>、MmT<sub>p</sub>Q<sub>q</sub>、MmD<sub>n</sub>T<sub>p</sub>Q<sub>q</sub>、D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>、D<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>、D<sub>n</sub>T<sub>p</sub>Q<sub>q</sub>が挙げられる。この中で好ましいシリコン化合物の構造は、MmD<sub>n</sub>、MmT<sub>p</sub>、MmD<sub>n</sub>T<sub>p</sub>、MmD<sub>n</sub>Q<sub>q</sub>であり、さらに好ましい構造は、MmD<sub>n</sub>またはMmD<sub>n</sub>T<sub>p</sub>である。

10

#### 【0069】

ここで、前記示性式中の係数m、n、p、qは各シロキサン単位の重合度を表す1以上の整数であり、各示性式における係数の合計がシリコン化合物の平均重合度となる。この平均重合度は好ましくは3～150の範囲、より好ましくは3～80の範囲、更に好ましくは3～60の範囲、特に好ましくは4～40の範囲である。かかる好適な範囲であるほど難燃性において優れるようになる。更に後述するように芳香族基を所定量含むシリコン化合物においては透明性や色相にも優れる。その結果良好な反射光が得られる。またm、n、p、qのいずれかが2以上の数値である場合、その係数の付いたシロキサン単位は、結合する水素原子や有機残基が異なる2種以上のシロキサン単位とすることができる。

20

シリコン化合物は、直鎖状であっても分岐構造を持つものであってもよい。またシリコン原子に結合する有機残基は、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20の有機残基である。かかる有機残基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、およびデシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキル基、フェニル基の如きアリール基、並びにトリル基の如きアラルキル基を挙げることができる。さらに好ましくは炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基またはアリール基である。アルキル基としては、特にメチル基、エチル基、およびプロピル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

30

#### 【0070】

さらにシリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物はアリール基を含有することが好ましい。一方、二酸化チタン顔料の有機表面処理剤としてのシラン化合物およびシロキサン化合物は、アリール基を含有しない方が、好ましい効果が得られる点で、シリコン系難燃剤とはその好適な態様において明確に区別される。シリコン系難燃剤として使用されるシリコン化合物は、前記Si-H基およびアルコキシ基以外にも反応基を含有していてもよく、かかる反応基としては例えば、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基、およびメタクリロキシ基等が例示される。

シリコン系難燃剤の含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部に対し、好ましくは0.01～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部である。

40

#### 【0071】

(iv) フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン(フィブリル化PTFE)

フィブリル化PTFEは、フィブリル化PTFE単独であっても、混合形態のフィブリル化PTFE、すなわちフィブリル化PTFE粒子と有機系重合体からなるポリテトラフルオロエチレン系混合体であってもよい。フィブリル化PTFEは極めて高い分子量を有し、せん断力等の外的作用によりPTFE同士を結合して繊維状になる傾向を示すものである。その数平均分子量は、150万～数千万の範囲である。かかる下限はより好ましく

50

は300万である。かかる数平均分子量は、例えば特開平6-145520号公報に開示されているとおり、380 でのポリテトラフルオロエチレンの熔融粘度に基づき算出される。即ち、B成分のフィブリル化PTFEは、かかる公報に記載された方法で測定される380 における熔融粘度が $10^7 \sim 10^{13}$  poiseの範囲であり、好ましくは $10^8 \sim 10^{12}$  poiseの範囲である。

#### 【0072】

かかるPTFEは、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。またかかるフィブリル化PTFEは樹脂中での分散性を向上させ、さらに良好な難燃性および機械的特性を得るために他の樹脂との混合形態のPTFE混合物を使用することも可能である。

10

また、特開平6-145520号公報に開示されているとおり、かかるフィブリル化PTFEを芯とし、低分子量のポリテトラフルオロエチレンを殻とした構造を有するものも好ましく利用される。

かかるフィブリル化PTFEの市販品としては、三井・デュポンフロロケミカル(株)のテフロン(登録商標)6J、ダイキン工業(株)のポリフロンMPA FA500、F-201L等を挙げることができる。

#### 【0073】

混合形態のフィブリル化PTFEとしては、(1)フィブリル化PTFEの水性分散液と有機重合体の水性分散液または溶液とを混合し共沈殿を行い、共凝集混合物を得る方法(特開昭60-258263号公報、特開昭63-154744号公報等に記載された方法)、(2)フィブリル化PTFEの水性分散液と乾燥した有機重合体粒子とを混合する方法(特開平4-272957号公報に記載された方法)、(3)フィブリル化PTFEの水性分散液と有機重合体粒子溶液を均一に混合し、かかる混合物からそれぞれの媒体を同時に除去する方法(特開平06-220210号公報、特開平08-188653号公報等に記載された方法)、(4)フィブリル化PTFEの水性分散液中で有機重合体を形成する単量体を重合する方法(特開平9-95583号公報に記載された方法)、および(5)PTFEの水性分散液と有機重合体分散液を均一に混合後、更に該混合分散液中でビニル系単量体を重合し、その後混合物を得る方法(特開平11-29679号公報等に記載された方法)により得られたものが使用できる。

20

#### 【0074】

これらの混合形態のフィブリル化PTFEの市販品としては、三菱レイヨン(株)の「メタブレンA3000」(商品名)「メタブレンA3700」(商品名)、「メタブレンA3800」(商品名)で代表されるメタブレンAシリーズ、Shine Polymer社のSN3300B7(商品名)、およびGEスペシャリティケミカルズ社製「BLEND EX B449」(商品名)等が例示される。

30

混合形態におけるフィブリル化PTFEの割合としては、かかる混合物100重量%中、フィブリル化PTFEが1重量%~95重量%であることが好ましく、10重量%~90重量%であるのがより好ましく、20重量%~80重量%が最も好ましい。混合形態におけるフィブリル化PTFEの割合がかかる範囲にある場合は、フィブリル化PTFEの良好な分散性を達成することができる。フィブリル化PTFEの含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部に対して、好ましくは0.001~0.5重量部であり、0.01~0.5重量部がより好ましく、0.1~0.5重量部がさらに好ましい。

40

#### 【0075】

##### (IV) 染顔料

本発明の積層体はさらに各種の染料または顔料を含有し、多様な意匠性を発現する成形品を提供できる。本発明で使用する染顔料としては、ペリレン系染料、クマリン系染料、チオインジゴ系染料、アンスラキノン系染料、チオキサントン系染料等を挙げることができる。また紺青等のフェロシアン化物、ペリノン系染料、キノリン系染料、キナクリドン系染料、ジオキサジン系染料、イソインドリノン系染料およびフタロシアニン系染料等を

50

挙げることができる。さらに本発明において熱可塑性樹脂(A)としてポリカーボネート樹脂を用いた場合には、特にメタリック顔料を配合してより良好なメタリック色彩を得ることもできる。メタリック顔料としては、アルミ粉が好適である。また、蛍光増白剤やそれ以外の発光をする蛍光染料を配合することにより、発光色を生かした更に良好な意匠効果を付与することができる。

#### 【0076】

##### (V) 蛍光増白剤

本発明の積層体において蛍光増白剤は、樹脂等の色調を白色あるいは青白色に改善するために用いられるものであれば特に制限はなく、例えばスチルベン系、ベンズイミダゾール系、ベンズオキサゾール系、ナフタルイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。具体的には例えばCI Fluorescent Brightener 219:1や、イーストマンケミカル社製EASTOBRITE OB-1やハッコールケミカル(株)製「ハッコールPSR」、等を挙げることができる。ここで蛍光増白剤は、光線の紫外部のエネルギーを吸収し、このエネルギーを可視部に放射する作用を有するものである。蛍光増白剤の含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部に対して、0.001~0.1重量部が好ましく、より好ましくは0.001~0.05重量部である。0.1重量部を超えても該組成物の色調の改良効果は小さい。

#### 【0077】

##### (VI) 熱線吸収能を有する化合物

本発明の積層体は、熱線吸収能を有する化合物を含有することができる。かかる化合物としてはフタロシアニン系近赤外線吸収剤、ATO、ITO、酸化イリジウムおよび酸化ルテニウム、酸化イモニウム等の金属酸化物系近赤外線吸収剤、ホウ化ランタン、ホウ化セリウムおよびホウ化タングステン等の金属ホウ化物系や酸化タングステン系近赤外線吸収剤等の近赤外線吸収能に優れた各種の金属化合物、ならびに炭素ファイラーが好適に例示される。かかるフタロシアニン系近赤外線吸収剤としてはたとえば三井化学(株)製MIR-362が市販され容易に入手可能である。炭素ファイラーとしてはカーボンブラック、グラファイト(天然、および人工のいずれも含む)およびフラーレン等が例示され、好ましくはカーボンブラックおよびグラファイトである。これらは単体または2種以上を併用して使用することができる。

#### 【0078】

フタロシアニン系近赤外線吸収剤の含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部を基準として、0.0005~0.2重量部が好ましく、0.0008~0.1重量部がより好ましく、0.001~0.07重量部がさらに好ましい。金属酸化物系近赤外線吸収剤、金属ホウ化物系近赤外線吸収剤および炭素ファイラーの含有量は、本発明の積層体中、0.1~200ppm(重量割合)の範囲が好ましく、0.5~100ppmの範囲がより好ましい。

#### 【0079】

##### (VII) 光拡散剤

本発明の積層体から最終的に得られる繊維強化樹脂複合体には、光拡散剤を配合して光拡散効果を付与することができる。かかる光拡散剤としては高分子微粒子、炭酸カルシウムの如き低屈折率の無機微粒子、およびこれらの複合物等が例示される。かかる高分子微粒子は、既にポリカーボネート樹脂の光拡散剤として公知の微粒子である。より好適には粒径数 $\mu\text{m}$ のアクリル架橋粒子およびポリオルガノシルセスキオキサンに代表されるシリコーン架橋粒子等が例示される。光拡散剤の形状は球形、円盤形、柱形、および不定形等が例示される。かかる球形は、完全球である必要はなく変形しているものを含み、かかる柱形は立方体を含む。好ましい光拡散剤は球形であり、その粒径は均一であるほど好ましい。

光拡散剤の含有量は、熱可塑性樹脂(A)と補強用繊維(B)との合計100重量部を基準として、好ましくは0.005~20重量部、より好ましくは0.01~10重量部

10

20

30

40

50

、更に好ましくは0.01～3重量部である。尚、光拡散剤は2種以上を併用することができる。

#### 【0080】

(VII) 光高反射用白色顔料

本発明の積層体には、光高反射用白色顔料を配合して最終的に得られる繊維強化樹脂複合体に光反射効果を付与することができる。かかる白色顔料としては二酸化チタン（特にシリコン等有機表面処理剤により処理された二酸化チタン）顔料が特に好ましい。

かかる光高反射用白色顔料の含有量は、熱可塑性樹脂（A）と補強用繊維（B）との合計100重量部を基準として、1～40重量部が好ましく、3～30重量部がより好ましく、8～25重量部が更により好ましい。尚、光高反射用白色顔料は2種以上を併用することができる。

10

#### 【0081】

(IX) 帯電防止剤

本発明の積層体から最終的に得られる繊維強化樹脂複合体には、帯電防止性能が求められる場合があり、かかる場合、帯電防止剤を含むことが好ましい。

かかる帯電防止剤としては、例えば（1）ドデシルベンゼンスルホン酸ホスホニウム塩に代表されるアリールスルホン酸ホスホニウム塩、およびアルキルスルホン酸ホスホニウム塩等の有機スルホン酸ホスホニウム塩、並びにテトラフルオロホウ酸ホスホニウム塩の如きホウ酸ホスホニウム塩が挙げられる。

該ホスホニウム塩の含有量は、熱可塑性樹脂（A）と補強用繊維（B）との合計100重量部を基準として、5重量部以下が適切であり、好ましくは0.05～5重量部、より好ましくは1～3.5重量部、さらに好ましくは1.5～3重量部の範囲である。

20

帯電防止剤としては例えば、（2）有機スルホン酸リチウム、有機スルホン酸ナトリウム、有機スルホン酸カリウム、有機スルホン酸セシウム、有機スルホン酸ルビジウム、有機スルホン酸カルシウム、有機スルホン酸マグネシウム、および有機スルホン酸バリウム等の有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩が挙げられる。

かかる金属塩は前述のとおり、難燃剤としても使用される。かかる金属塩として、ドデシルベンゼンスルホン酸の金属塩やパーフルオロアルカンスルホン酸の金属塩等が例示される。

#### 【0082】

有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の含有量は、熱可塑性樹脂（A）と補強用繊維（B）との合計100重量部を基準として、0.5重量部以下が適切であり、好ましくは0.001～0.3重量部、より好ましくは0.005～0.2重量部である。特にカリウム、セシウム、およびルビジウム等のアルカリ金属塩が好適である。

30

帯電防止剤としては、例えば（3）アルキルスルホン酸アンモニウム塩、およびアリールスルホン酸アンモニウム塩等の有機スルホン酸アンモニウム塩が挙げられる。該アンモニウム塩の含有量は、熱可塑性樹脂（A）と補強用繊維（B）との合計100重量部を基準として、0.05重量部以下が適切である。

帯電防止剤としては、例えば（4）ポリエーテルエステルアミドの如きポリ（オキシアルキレン）グリコール成分をその構成成分として含有するポリマーが挙げられる。該ポリマーの含有量は、熱可塑性樹脂（A）と補強用繊維（B）との合計100重量部を基準として、5重量部以下が適切である。

40

#### 【0083】

(X) その他

本発明の積層体には、その他の流動改質剤、抗菌剤、流動パラフィンの如き分散剤、光触媒系防汚剤およびフォトクロミック剤等を配合することができる。また本発明の積層体から最終的に得られる繊維強化樹脂複合体の物性を向上させるためには、積層体の熱可塑性樹脂（A）に衝撃改質材の添加を行うことも好ましい。

#### 【0084】

(中空繊維)

50

さて本発明の積層体は、補強用繊維シート（b）と熱可塑性樹脂シート（a）からなるものであり、熱可塑性樹脂シート（a）は、各種の要求により、熱可塑性樹脂（A）に上記のような添加剤を含むものが好ましい。熱可塑性樹脂シート（a）は、中空繊維を含む不織布である。中空繊維は、（a）溶融温度が350未満の熱可塑性樹脂（A）を含み、（b）非連続の気泡を有し、（c）端面角度が60度未満であり、（d）異形度が2～10である。熱可塑性樹脂シート（a）は、網目状に配置された中空繊維を含む不織布であることが好ましい。

熱可塑性樹脂シート（a）は、溶融して補強用繊維（B）の周囲に空隙なく配置され、最終的には繊維強化樹脂複合体となる。この時、熱可塑性樹脂シート（a）が本発明では中空繊維を含む不織布であることから、柔軟な積層体となる。そのため、積層体を加熱し、加圧し、繊維強化樹脂複合体を製造する際に、型や補強用繊維（B）に熱可塑性樹脂（A）が沿いやすくなり、成形により得られる繊維強化樹脂複合体について高い物性を確保できる。なおここで中空とは、公知の中空繊維のように明らかな空隙が有るものばかりでは無く、繊維内部に気泡が有る程度のものであっても構わない。

#### 【0085】

本発明においては、熱可塑性樹脂シート（a）を、中空繊維を含む不織布とすることで、中空繊維を含まない通常の不織布と比較して、補強用繊維（B）とのより高い密着性を得ることができる。

さらに補強用繊維（B）との高い密着性を得る上では、中空繊維の断面形状が不規則な非円形断面である、異形繊維であることが好ましい。中空繊維は、その繊維内部に気泡を有するのであるが、例えば図1および図2に模式的に示すように、内部に非連続の気泡を有し、かつ不規則な非円形断面の繊維状物であることが好ましい。さらに具体的には、内部に複数のそれも形状の異なる気泡を有し、かつ扁平形状の繊維状物であることが好ましい。

なお、ここで異形繊維内部の気泡とは、繊維内部に存在する閉鎖した空間（空隙）のことを指す。通常、合成繊維内部の空隙は、中空繊維等にみられるように、繊維軸方向に連続した同じ断面形状を有する空隙である。これと異なり本発明の空隙は、非連続の気泡状の形態をとっている。本発明においては、このような非連続の、しかも繊維の長さ方向において断面形状の異なる気泡を、中空繊維の内部に有していることが好ましい。

#### 【0086】

本発明において好ましい形状である非連続の気泡状の空隙が存在する場合、通常の連続した空隙の場合と異なり、均一に熱可塑性樹脂の流動性を向上させることが可能になる。その結果として連続した空隙に比べ、強化繊維との複合化において、特に優れた含浸性を発現することができる。

中空繊維は、上記のようにその繊維内部に気泡を有するものであるが、単繊維横断面における中空率としては0.5～40%の範囲であることが好ましい。ここで中空率とは繊維断面において複数の気泡が含まれている場合、その気泡の面積を合計した面積が、繊維断面中に占める割合をいう。さらには繊維の中空率は好ましくは1～30%、より好ましくは2～5%の範囲である。繊維の中空率が1%未満の場合、強化繊維との複合化の際の含浸性が不十分となる場合があり、30%を超える場合には、不織布の強度が低下することに加え、紡糸等の繊維の製造工程において、特に異形繊維である場合に、繊維切断が多く発生し、製造効率が低下する傾向にある。

#### 【0087】

なおこの中空率は、走査電子顕微鏡（SEM）にて倍率100倍で得られた画像の繊維断面写真から、繊維の中空部を含む全断面積に対する中空部の面積を中空率として求めたものである。本発明ではこのような中空部が存在することにより、繊維断面の壁部分が薄くなり溶解しやすく特に細かい部分に対する成形性が向上する。しかし繊維の中空率が大きすぎると中空繊維全体の熱伝導率が小さくなり、成形効率が低下する傾向にある。

また個々の気泡の大きさとしては0.1～100 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。特に0.5～50 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。気泡の大きさが0.1 $\mu\text{m}$ より小

10

20

30

40

50

さくなると、補強用繊維（B）との複合化の際の含浸性が不十分となる場合があり、100 μmより大きくなると、補強用繊維（B）との複合化が均一に起こらないばかりでなく、繊維強化樹脂複合体の内部に欠点（気泡）が残ってしまう場合があり好ましくない。

#### 【0088】

本発明では、異形繊維が好ましく用いられるが、その異形繊維の外周断面における不規則な非円形断面は、楕円や正多角形等の規則的な断面よりも、断面形状に乱れがある形状であることが好ましい。通常の合成繊維においては、その断面形状は紡糸口金の形状に依存するため、規則的な断面であることが一般的である。不規則な口金形状では溶融紡糸の際の断糸の発生率が高くなるからである。しかし断面の異形状態が規則的なものの場合、不織布を構成する際に、繊維の異形部分に別の繊維が収まって最密充填化され、かえって空隙が減少することがある。本発明の網目状の繊維は、上記と異なり異形であって、口金形状に依存しない断面形状の繊維であることが好ましい。中空繊維は、発泡剤を用いたスリット紡糸にて得られる異形繊維であることが好ましい。

そしてこのように不規則な外側断面や網目状の形態を有することにより、各異形繊維の重なり部分において必ず空隙が発生するばかりではなく、繊維間空隙もまた様々な形状を取ることになる。繊維間の空隙が一様とならず、繊維の重なりも少なくなるのである。また、不規則な形状により曲げ剛性や物質の密度がランダムになる。そしてこのようにランダムとなることにより、強化繊維との複合化において、結果的には均一な機械特性を有することができるのである。

#### 【0089】

中空繊維の端面角度は、60度未満である。さらには1～55度の範囲であることが好ましく、3～45度であることがより好ましい。この端面角度は、上記の中空率の測定と同じく、走査電子顕微鏡（SEM）にて倍率100倍で得られた画像の繊維断面写真から求めるものであり、繊維断面の両端部を結ぶ直線（長軸）に対して直交する方向に最も厚みのある部分に直線（短軸）を定め、該短軸の両端と、短軸から近い側の長軸端部の三点を結んだ三角形の長軸端部の角度を求めて、端面角度とした。この端面角度が小さいことにより補強用繊維間に熱可塑性樹脂からなる中空繊維が侵入しやすくなり、より高い含浸性を確保することが可能となる。

#### 【0090】

本発明で好ましく用いられる異形繊維としては、単繊維の横断面において、異形度が1より大きく20以下であることが好ましい。さらには異形度が2～10であることが好ましい。ここで、繊維の断面形状の異形度とは、単繊維横断面の外接円直径D1と内接円直径D2との比D1/D2で定義される数値である。この異形度が上記好ましい範囲にある場合に、強化繊維との複合化の際に優れた含浸性を発現することができる。より具体的にはこの異形度は、上記の中空率等の測定と同じく、走査電子顕微鏡（SEM）にて倍率100倍で得られた画像の繊維断面写真から求めるものであり、縦横断面における外接円の直径D1と、内接円の直径D2を測定し、その比（D1/D2）異形度として算出した。端面角度とは逆に、この異形度の値は大きいことにより補強用繊維（B）間に熱可塑性樹脂（A）からなる中空繊維が侵入しやすくなり、より高い含浸性を確保することが可能となる。

#### 【0091】

熱可塑性樹脂シート（a）は、中空繊維を含む不織布であり、さらには中空繊維自体が異形断面を有する場合が好ましい。そのためこのような形状がコントロールしやすい合成繊維であることが好ましい。さらにこのような合成繊維を構成する熱可塑性樹脂（A）としては、上記に述べたような成分を利用することができる。また融点が70～350の範囲にある少なくとも一種以上の熱可塑性樹脂（A）および安定剤からなる熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。

このような中空繊維を含む不織布は、例えばメルトブロー繊維の紡糸時に、空気や窒素等の高圧ガスを吹き込むこみ中空繊維とし、さらにそのメルトブロー繊維をメッシュスクリーン上に捕集することにより不織布化して得ることができる。また、溶融した熱可塑性

10

20

30

40

50

樹脂(A)をダイから押し出す際に高圧ガスを吹き込み、内部に気泡を有する中空繊維を捕集して不織布を得ることができる。ダイの形状は、円形状、角形状、スリット状等を採用することができる。

ここでメルトブロー繊維は、前述のような熱可塑性樹脂(A)からなるものであるが、このようなメルトブロー繊維は、メッシュスクリーン上に捕集することにより不織布化することができる。メッシュスクリーン上等の捕集面上に平面状に均一にそして高密度で集積されて、熱可塑性樹脂シート(a)となるのである。

#### 【0092】

このようなメルトブロー繊維からなる不織布は、一般的なニードルパンチング法等のように3次元交絡した短繊維不織布とは異なり、二次元的に配列した網目状の長繊維不織布となる。そして交絡密度が低いにも関わらず強度が強く、積層体とした場合に型への追従性に優れたシートとなる。このような長繊維からなるメルトブロー不織布は本発明にて好ましく用いられ、厚さ方向の配列が少ないために高密度不織布となりやすいとの利点もある。

10

そしてこのような高圧の空気流により網目状の中空繊維としたメルトブロー繊維は、ほとんど延伸を施されていない未延伸状態の繊維から構成されるため、加工性に優れた熱可塑性樹脂シート(a)となり、それを積層した積層体もまた加工性に優れたものとなる。このような網目状の中空繊維は、多くの未配向部分を含み、比較的低温でも軟化する。そのため補強用繊維(B)の熔融温度以下の温度での加熱加圧加工(成形加工)を施すことにより、特にバインダー成分を含まないにも関わらず、網目状の中空繊維の未配向部分が軟化、接着し、優れた成形性を発揮し得る。

20

#### 【0093】

中空繊維の繊維径としては10 $\mu$ m以上が好ましく、平均値として10~25 $\mu$ mの範囲であることが、特には12~15 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。このような繊維径は、顕微鏡による画像から容易に計測することができる。メルトブロー繊維は、一般にはもっと細繊維のものが用いられることが多いが、本発明においては型への追従性や加熱加工時の成形性に優れた積層体とするためにこのような範囲であることが好ましい。ちなみにこのようなメルトブロー繊維の繊維径は、口金のノズル径や吐出量によって調整することが可能である。

#### 【0094】

さらに本発明で用いられる中空繊維として最適な、メルトブロー繊維の作り方を詳細に述べる。ここでメルトブロー繊維とは、例えば熱可塑性樹脂(A)を熔融紡糸しながら、口金ノズルの直下にて高速加熱気流を噴射させて繊維を細化して得られる繊維である。

30

メルトブロー繊維を構成する熱可塑性樹脂(A)としては、先に述べたような熱可塑性樹脂(A)を用いることができ、より具体的にはポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン等各種の重合体を用いることができる。さらには、繊維形成性があれば2種以上の熱可塑性樹脂を混合したものであってもよい。中でも熱可塑性樹脂(A)としてはポリカーボネート樹脂が好ましい。

また、熱可塑性樹脂シート(a)を構成する熱可塑性樹脂(A)が、上述した機能性の非相溶性成分を含有するものであることが好ましい。このような非相溶性成分を用いることにより、様々な特性を本発明の積層体およびそれを成形した繊維強化樹脂複合体に付与することが可能となる。通常の紡糸工程ではこのような非相溶性成分を多量に添加すると、断糸等の工程不良が起きやすいという問題があった。本発明では、中空繊維を含む不織布である熱可塑性樹脂シート(a)を用いており、メルトブロー繊維から構成された不織布を用いることによって、工程調子の優れたものとなる。

40

#### 【0095】

本発明で好ましく用いられるメルトブロー繊維から構成される不織布とは、例えば前述のような熱可塑性樹脂(A)からなるメルトブロー繊維を、メッシュスクリーン上に捕集することにより得ることができるものである。このメルトブロー不織布は、メッシュスク

50

リーン上等の捕集面上に平面状に均一にそして高密度で集積されるため、積層体用の熱可塑性樹脂シート（a）に適したものとなる。

メルトブロー繊維からなる不織布は一般的なニードルパンチング法等のように3次元交絡した短繊維不織布とは異なり、二次元方向への配列性高い長繊維不織布であるために、比較的交絡密度は低くても面方向に対し、必要な強度を得ることができる。またこのような長繊維からなるメルトブロー不織布は、厚さ方向への繊維の配列が少ないために高密度不織布となりやすく、本質的に樹脂含浸性に優れたものとなる。

#### 【0096】

そして本発明で好ましく用いられるメルトブロー繊維は、高圧の空気流により不織布状となり、ほとんど延伸を施されていない未延伸状態の繊維から構成されるものであることが好ましい。したがって多くの未配向部分を含み、比較的低温でも軟化することから、ガラス転移点温度以上でエンボス処理することにより、バインダー成分を含まなくとも、未配向部分が軟化、接着したノーバインダータイプの不織布が容易に得られる。

#### 【0097】

（積層方法）

本発明の積層体は、上記のような中空繊維を含む不織布である熱可塑性樹脂シート（a）と補強用繊維シート（b）とを重ね合わせ、加圧して、両者を一体化することにより製造することができる。加圧は、中空繊維の中空率が変化しない程度に行う。加圧の圧力は、好ましくは1～30MPa、より好ましくは1～20MPa、さらに好ましくは5～20MPaである。加圧の時間は、好ましくは0.1～120秒、より好ましくは0.1～60秒、さらに好ましくは0.1～30秒である。加圧時の温度は、好ましくは10～100、より好ましくは10～80、さらに好ましくは10～60である。

熱可塑性樹脂シート（a）と補強用繊維シート（b）との重量比率としては90：10～30：70の範囲であることが好ましく、70：30～40：60の範囲であることがより好ましい。

また熱可塑性樹脂シート（a）としては、直径8mmの測定子のピーコックを使用して、荷重1.25N/cm<sup>2</sup>の条件下の厚さを測定した時の厚さは0.05～0.5mmが好ましく、0.1～0.3mmがより好ましく、目付は2～100g/m<sup>2</sup>の範囲内であることが好ましい。補強用繊維シート（b）としては、厚さは0.05～1.0mm、目付は100～2000g/m<sup>2</sup>の範囲内であることが好ましい。

#### 【0098】

本発明の積層体は、このような薄い熱可塑性樹脂シート（a）と補強用繊維シート（b）とを複数枚重ねたものであって、重ね方としては交互に配列したものであることが、さらには表裏の最表面には熱可塑性樹脂シート（a）を配置することが好ましい。

本発明の積層体は、柔軟性が高く、金型等への追随性に優れた材料となる。

#### 【0099】

<繊維強化樹脂複合体（FRTP複合体）>

本発明の繊維強化樹脂複合体は、前記積層体を、熱可塑性樹脂（A）の熔融温度以上、補強用繊維（B）の熔融温度未満の温度で加圧することにより製造することができる。加熱し、加圧することにより、熱可塑性樹脂（A）が熔融し、補強用繊維（B）の周囲を包囲する。繊維強化樹脂複合体の物性を向上させるためにも空隙が存在しないことが好ましい。

加圧の温度としては、使用する熱可塑性樹脂（A）にもよるが、好ましくは200～340、さらに好ましくは240～330の範囲である。処理時間としては1～30分程度が好ましく、1～10分程度がより好ましく、特に3～10分の範囲であることが好ましい。加工時のプレス圧力としては2～30MPa、さらには5～20MPaの範囲内であることが好ましい。

#### 【0100】

本発明の繊維強化樹脂複合体は、補強用繊維（B）の存在比を高めながらも、マトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂（A）が補強用繊維（B）の周囲を空隙なく配置された複合

体である。熱可塑性樹脂（A）が当初、中空繊維を含む不織布であるために補強用繊維（B）との相互配置が適切となる。

【実施例】

【0101】

次に本発明の実施例および比較例を詳述するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中の各測定項目は下記の方法で測定した。

【0102】

（I）熱可塑性樹脂シート（a）の評価

（I-1）目付

JIS L 1913に準じて測定した。

10

（I-2）端面角度

走査電子顕微鏡（SEM、JEOL社製、JSM-6100）にて、倍率100倍で繊維の横断面を観察し、得られた写真をデジタル化した。繊維断面の両端部を結ぶ直線（長軸）に対して直交する方向に最も厚みのある部分に直線（短軸）を定め、該短軸の両端と、短軸から近い側の長軸端部の三点を結んだ三角形の長軸端部の角度を端面角度とした。なお端面角度は繊維20本分の端面角度の平均値で表した（図1）。

（I-3）異形度

前記の端面角度の測定で得られたデジタル化した写真において、維横断面における外接円5の直径 $D_1$ と、内接円5の直径 $D_2$ の比（ $D_1 / D_2$ ）を算出し、異形度とした。なお異形度は繊維20本分の端面角度の平均値で表した（図2）。

20

（I-4）中空率

前記の端面角度の測定で得られたデジタル化した写真を、画像解析システム、ピラス-2（ピラス（株）製）を用い、繊維の断面積（中空部を含む）と中空部面積を測定し、その面積比から中空率（%）を算出した。なお中空率は、繊維20本分の中空率の平均値で表した。

【0103】

（II）繊維強化樹脂複合体（FRTP複合体）の評価

（II-1）空隙数

実施例および比較例で得られたFRTP複合体の断面を走査電子顕微鏡（SEM、JEOL社製、JSM-6100）にて、倍率100倍で観察し、空隙数は断面中の気泡の数で評価した。気泡の大きさは強化繊維径より大きなものをカウントし、数は3個以下であれば補強用繊維（B）への熱可塑性樹脂（A）の含浸性は良好であるとする。

30

（II-2）曲げ弾性率

実施例および比較例で得られたFRTP複合体から、長さ80mm、幅10mmのサイズを切り出し、ISO178に準拠して測定した（測定条件：試験速度2mm/min、試験温度23℃）。

（II-3）曲げ強度

実施例および比較例で得られたFRTP複合体から、長さ80mm、幅10mmのサイズを切り出し、ISO178に準拠して測定した（測定条件：試験速度2mm/min、試験温度23℃）。

40

（II-4）難燃性

実施例および比較例で得られたFRTP複合体から、UL規格94に従い難燃性評価用の試験片を切り出し、評価した。なお、判定がV-0、V-1、V-2のいずれの基準も満たすことが出来なかった場合「not V」と示した。

【0104】

〔使用成分〕

実施例では、下記の成分を使用した。

【0105】

（熱可塑性樹脂（A））

A-1：

50

モノマー成分として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなるポリカーボネート樹脂、MVR(300、1.2kg荷重) = 19 cm<sup>3</sup> / 10 min、熔融温度: 250。

A-2:

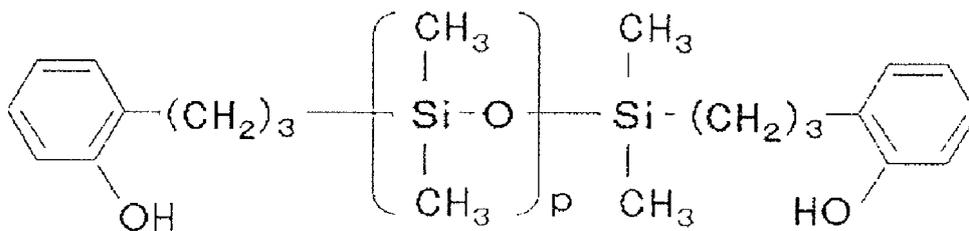
モノマー成分として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなるポリカーボネート樹脂、MVR(300、1.2kg荷重) = 8.5 cm<sup>3</sup> / 10 min、熔融温度: 250。

A-3:

モノマー成分として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび下記式〔5〕で表されるポリジオルガノシロキサン化合物(式中の平均繰り返し数 p = 約37)からなる共重合ポリカーボネート樹脂、MVR(300、1.2kg荷重) = 5.5 cm<sup>3</sup> / 10 min、ポリジオルガノシロキサン成分含有量8.2%、熔融温度: 240。

【0106】

【化4】



〔5〕

【0107】

A-4:

モノマー成分として2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび三官能のフェノールとして1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンからなる分岐構造を有するポリカーボネート樹脂、MVR(300、1.2kg荷重) = 6 cm<sup>3</sup> / 10 min、三官能フェノール量 = 1 mol%、熔融温度: 250。

A-5:

ホモポリプロピレン樹脂、(株)プライムポリマー製「プライムポリプロJ105G」、MFR(230、2.16kg荷重) = 9.5 g / 10 min、融点: 160。

A-6:

ABS樹脂、日本エイアンドエル(株)製「サンタックUT61」、MVR(220、10kg荷重) = 35 cm<sup>3</sup> / 10 min、熔融温度: 150。

A-7:

ナイロン樹脂、DMS社製「ノバミド1020」、融点: 220。

A-8:

ポリフェニレンスルフィド樹脂、融点: 290。

A-9:

ポリエチレンテレフタレート樹脂、帝人(株)製「TRN-MTJ」、融点: 256。

A-10:

ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリプラスチック(株)製「デュラネックス202FX」、融点: 223。

A-11:

ポリエチレンナフタレート樹脂、帝人(株)製「テオネックスTN-8065S」、MVR(300、1.2kg荷重) = 5 cm<sup>3</sup> / 10 min、融点: 262。

A-12:

液晶ポリマー、融点: 275 ~ 285。

## 【0108】

(補強用繊維(B))

B - 1 :

炭素繊維一方向テープ、東邦テナックス(株)製「F - 22」、繊維径：7 μm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。

B - 2 :

炭素繊維織布、東邦テナックス(株)製「W3101」、目付 = 200 g / m<sup>2</sup>、厚さ 0.25 mm、繊維径 = 7 μm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。

B - 3 :

ニッケルコート炭素繊維、東邦テナックス(株)製「HTS40 MC」繊維径：7.5 μm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。 10

B - 4 :

ガラス繊維織布、日東紡績株式会社製「WF150」、目付 = 144 g / m<sup>2</sup>、厚さ 0.22 mm、繊維径 = 13 μm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。

B - 5 :

アラミド繊維不織布、帝人株式会社製「テクノーラ EF200」、目付 = 200 g / m<sup>2</sup>、繊維径 = 12 μm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。

B - 6 :

グラスウール、マグイゾバール社製「WR1000」、目付 = 1000 g / m<sup>2</sup>、繊維径 = 3 μm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。 20

B - 7 :

ステンレス繊維織布、日本精線株式会社製「ナスロン Aタイプ」、目付 = 715 g / m<sup>2</sup>、厚さ 0.39 mm、熔融温度：350 以上(350 で熔融しない)。

## 【0109】

(難燃剤(C))

C - 1 :

レゾルシノールビス(ジキシレニルホスフェート)、大八化学工業株式会社製「PX - 200」。

C - 2 :

環状フェノキシホスファゼン、株式会社伏見製薬所製「FP - 110T」。 30

C - 3 :

パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩、大日本インキ化学株式会社製「メガファックF - 114P」。

## 【0110】

(その他成分)(非相溶性成分)

D - 1 :

フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業株式会社製「ポリフロンMPA FA500」。

D - 2 :

コア - シェルグラフト共重合体、三菱レイヨン株式会社製「メタブレンW - 450」。 40

D - 3 :

スチレン・エチレン・プロピレン - スチレンブロック共重合体、株式会社クラレ製「セプトン2104」。

D - 4 :

ポリテトラフルオロエチレン樹脂、ダイキン工業(株)製「ルブロンL - 5」。

D - 5 :

二酸化チタン、レジノカラー工業株式会社製「ホワイトDCF - T - 17007」。

D - 6 :

カーボンブラック、越谷化成工業株式会社製「RB - 961S」。

D - 7 :

50

ポリオレフィン系離型剤、三井化学株式会社製「ハイワックス405MP」。

D - 8 :

飽和脂肪酸エステル系離型剤、理研ビタミン株式会社製「リケマールSL900」。

D - 9 :

ビスフェノールA型フェノキシ樹脂、三菱化学株式会社製「jER1256」。

D - 10 :

無水マレイン酸と  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である酸変性オレフィンワックス、三菱化学株式会社製「ダイヤカルナDC30M」。

D - 11 :

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、BASFジャパン株式会社製「チヌピン234」

10

D - 12 :

3 - ( 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオン酸ステア  
リル、BASFジャパン株式会社製「Irganox1076」。

D - 13 :

トリメチルホスフェート、大八化学工業株式会社製「TMP」。

D - 14 :

トリス ( 2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェニル ) フォスファイト、BASFジャパン  
株式会社製「Irgafos168」。

【0111】

20

製造例1～27（中空繊維を含む不織布）

表1～表6に記載の熱可塑性樹脂を含有する組成物を、80℃で5時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、発泡剤として窒素ガスを熔融混合し（窒素封入圧 = 3 MPa）、二軸押出機から表1～表6に記載の押出温度で押し出し、スリットダイ出口で急冷しながら表1～表6に記載の紡糸速度で引取り、中空繊維を含む不織布である熱可塑性樹脂シート（a）を巻き取った。このシートの評価を表1～表6に示す。

【0112】

【表 1】

表 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4
熱可塑性樹脂	A-1 (PC)	A-2 (PC)	A-3 (copC)	A-4 (分岐 PC)
シート製造条件				
押出温度 °C	300	310	310	310
紡糸速度 m/min	20	20	17	22.4
目付 g/m <sup>2</sup>	13.5	14.9	17.3	13
端面角度 °	27.4	21.0	17.5	23.1
異形度 -	4.1	5.4	6.5	4.9
中空率 %	15	18	24	22

【 0 1 1 3 】

10

20

30

【 表 2 】

表 1 (つづき)

		製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
熱可塑性樹脂	押出温度 °C	A-5 (PP) 250	A-6 (ABS) 250	A-7 (PA) 280	A-8 (PPS) 320
	紡糸速度 m/min	50	40	25	18
	目付 g/m <sup>2</sup>	3.7	5.5	10.7	18.5
シート物性	端面角度 °	29.5	38.1	48.9	50.9
	異形度 -	3.8	2.9	2.2	2.1
	中空率 %	12	19	10	15

【 0 1 1 4 】

10

20

30

【 表 3 】

表 2

	製造例 9	製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13
熱可塑性樹脂	熱可塑性樹脂 1 (添加部数)	A-2 (PC) (50 部)	A-2 (PC) (50 部)	A-2 (PC) (50 部)	A-2 (PC) (80 部)
	熱可塑性樹脂 2 (添加部数)	A-5 (PP) (50 部)	A-9 (PET) (50 部)	A-10 (PBT) (50 部)	A-11 (PEN) (50 部)
シート製造条件	押出温度 °C	280	310	310	320
	紡糸速度 m/min	35	25	30	28
シート物性	目付 g/m <sup>2</sup>	6.9	12	9.8	10.6
	端面角度 °	28.1	39.3	36.9	38.1
	異形度 -	4	2.8	3	2.9
	中空率 %	14	17	18	14
					16

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

【表 4】

表 3

		製造例 14	製造例 15	製造例 16	製造例 17
熱可塑性樹脂	熱可塑性樹脂 1 (添加部数)	A-1 (PC) (100 部)	A-2 (PC) (91 部)	A-2 (PC) (91 部)	A-2 (PC) (100 部)
	熱可塑性樹脂 2 (添加部数)	—	A-3 (coPC) (9 部)	A-3 (coPC) (9 部)	—
	難燃剤 (添加部数)	C-1 (15 部)	C-2 (18 部)	C-2 (18 部)	C-3 (0.07 部)
	非相溶成分 1 (添加部数)	D-1 (1 部)	D-1 (0.9 部)	—	D-1 (0.9 部)
	非相溶成分 2 (添加部数)	D-7 (1 部)	D-7 (1 部)	D-7 (1 部)	D-8 (1 部)
	非相溶成分 3 (添加部数)	—	D-9 (4.8 部)	D-9 (4.8 部)	—
	非相溶成分 4 (添加部数)	D-13 (0.05 部)	D-13 (0.05 部)	D-13 (0.05 部)	D-13 (0.05 部)
シート製造条件	押出温度 °C	300	320	320	320
	紡糸速度 m/min	17	5	5	10
シート物性	目付 g/m <sup>2</sup>	18.2	84	86	33.2
	端面角度 °	26.8	19.6	22.6	28.8
	異形度 -	4.2	5.8	5	3.9
	中空率 %	17	21	20	25

10

20

【 0 1 1 6 】

【表 5】

表 4

		製造例 18	製造例 19	製造例 20
熱可塑性樹脂	熱可塑性樹脂 1 (添加部数)	A-2 (PC) (70 部)	A-1 (PC) (70 部)	A-1 (PC) (100 部)
	熱可塑性樹脂 2 (添加部数)	A-6 (ABS) (30 部)	A-3 (coPC) (30 部)	A-3 (coPC) (9 部)
	難燃剤 (添加部数)	C-1 (15 部)	C-3 (0.07 部)	—
	非相溶成分 1 (添加部数)	D-1 (1 部)	—	—
	非相溶成分 2 (添加部数)	D-8 (1 部)	D-7 (1 部)	D-8 (1 部)
	非相溶成分 3 (添加部数)	—	D-9 (3 部)	D-11 (1 部)
シート製造条件	押出温度 °C	290	310	320
	紡糸速度 m/min	30	15	22
シート物性	目付 g/m <sup>2</sup>	8.7	20.6	13.1
	端面角度 °	30.2	21.8	26.2
	異形度 -	3.7	5.2	4.3
	中空率 %	17	22	17

30

40

【 0 1 1 7 】

50

【表 6】

表 5

		製造例 21	製造例 22	製造例 23	製造例 24
熱可塑性樹脂	熱可塑性樹脂 1 (添加部数)	A-2(PC) (100部)	A-2(PC) (100部)	A-2(PC) (70部)	A-2(PC) (100部)
	熱可塑性樹脂 2 (添加部数)	—	—	A-3(coPC) (30部)	—
	難燃剤 (添加部数)	C-1 (20部)	C-1 (20部)	—	—
	非相溶成分 1 (添加部数)	D-1 (1部)	D-1 (1部)	D-2 (8部)	—
	非相溶成分 2 (添加部数)	D-5 (10部)	D-6 (1部)	D-7 (1部)	D-4 (10部)
	非相溶成分 3 (添加部数)	—	—	D-12 (0.1部)	—
	非相溶成分 4 (添加部数)	—	—	D-14 (0.1部)	D-14 (0.1部)
シート製造条件	押出温度 °C	300	300	310	310
	紡糸速度 m/min	7	21	18	10
シート物性	目付 g/m <sup>2</sup>	54.9	13.9	16.6	34.5
	端面角度 °	28.1	26.2	22.2	25.6
	異形度 -	4	4.3	5.1	4.4
	中空率 %	20	17	26	20

【 0 1 1 8 】

【表 7】

表 6

		製造例 25	製造例 26	製造例 27
熱可塑性樹脂	熱可塑性樹脂 1 (添加部数)	A-6(ABS) (90部)	A-6(ABS) (100部)	A-8(PPS) (50部)
	熱可塑性樹脂 2 (添加部数)	A-2(PC) (10部)	—	A-3(coPC) (50部)
	難燃剤 (添加部数)	—	—	C-3 (0.03部)
	非相溶成分 1 (添加部数)	D-3 (5部)	—	—
	非相溶成分 2 (添加部数)	D-12 (0.1部)	D-10 (3部)	—
シート製造条件	押出温度 °C	260	250	320
	紡糸速度 m/min	52	30	20
シート物性	目付 g/m <sup>2</sup>	3.8	7.2	15.5
	端面角度 °	38.1	40.6	38.1
	異形度 -	2.9	2.7	2.9
	中空率 %	16	13	17

【 0 1 1 9 】

製造例 28 ~ 32 (非中空繊維を含む不織布)

表 7 に記載の熱可塑性樹脂を含有する組成物を、80 で 5 時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、発泡剤としての窒素ガスを用いずに、二軸押出機から表 7 に記載の押出温度で押し出し、スリットダイ出口で急冷しながら表 7 に記載の引取速度で引取り、不織布シ

10

20

30

40

50

ートを巻き取った。このシートは、中空繊維ではない中実繊維を含む不織布シートである。評価を表7に示す。

【0120】

【表8】

表7

熱可塑性樹脂	製造例 28		製造例 29		製造例 30		製造例 31		製造例 32	
	同一組成製造例 熱可塑性樹脂 1 (添加割合)	製造例 2 A-2 (PC) (100 部)	製造例 5 A-5 (PP) (100 部)	製造例 9 A-2 (PC) (50 部)	製造例 15 A-2 (PC) (91 部)	製造例 1 (PC) (100 部)	製造例 20 A-1 (PC) (100 部)	製造例 30 A-9 (PET) (50 部)	製造例 31 A-3 (CoPC) (9 部)	製造例 20 A-1 (PC) (100 部)
シート製造条件	熱可塑性樹脂 2 (添加割合)	—	—	A-9 (PET) (50 部)	A-3 (CoPC) (9 部)	—	—	—	—	—
	押出温度 °C	310	250	310	320	320	320	320	320	320
シート物性	紡糸速度 m/min	20	50	25	5	22	22	5	22	22
	目付 g/m <sup>2</sup>	120	90	130	122	120	120	122	122	120
	端面角度 °	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	異形度 -	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	中空率 %	0	0	0	0	0	0	0	0	0

10

20

30

40

【0121】

製造例 33 ~ 36 (短繊維を含む不織布)

表8に記載の熱可塑性樹脂を含有する組成物を、80 で5時間、熱風循環式乾燥機にて乾燥した後、二軸押出機から表8に記載の押出温度で押し出し、直径30 μmのフィラメントとし、これを捲縮51mmにカットした繊維60重量%を開繊機にて混合し、カード工程を通過させることにより、一方向に繊維が引き揃えられた繊維ウェブを作成した。これをクロスレイヤー法により交差角が45°となるように積層し、不織布を得た。評価を

50

表 8 に示す。

【 0 1 2 2 】

【 表 9 】

表 8

熱可塑性樹脂	同一組成製造例	製造例 33	製造例 34	製造例 35	製造例 36
	熱可塑性樹脂 1 (添加部数)	製造例 2 A-2(PC) (100 部)	製造例 9 A-2(PC) (50 部)	製造例 15 A-2(PC) (91 部)	製造例 20 A-1(PC) (100 部)
	熱可塑性樹脂 2 (添加部数)	—	A-9(PET) (50 部)	A-3(coPC) (9 部)	—
シート製造条件	押出温度 °C	310	310	320	320
	紡糸速度 m/min	—	紡糸不可	紡糸不可	—
シート物性	目付 g/m <sup>2</sup>	30	—	—	30
	端面角度°	90	—	—	90
	異形度 -	1	—	—	1
	中空率 %	0	—	—	0

10

20

30

【 0 1 2 3 】

実施例 1 ~ 4

( 積層体 )

製造例 1 で得られた熱可塑性樹脂シート ( a ) および補強用繊維シート ( b ) を表 9 に示す繊維含有量 ( V f 、重量 % ) となるように積層し、常温で、15 MP a で 10 秒間、加圧し、実施例 1 ~ 4 の積層体を得た。積層の際に、補強用繊維シート ( b ) が偏らないように配慮した。

40

【 0 1 2 4 】

( 繊維強化樹脂複合体 )

得られた積層体を予熱したホットプレスに挿入して、表 9 に示すように温度 300 およびプレス時間 5 分の条件、15 MP a のプレス圧にて、繊維強化樹脂複合体 ( F R T P 複合体 ) を得た。繊維強化樹脂複合体の厚みは、予め加熱加圧後に目的の厚みになるように、熱可塑性樹脂シート ( a ) および補強用繊維シート ( b ) の量を調整した。最終的に得られた繊維強化樹脂複合体の評価を表 9 に併せて示す。

50

【 0 1 2 5 】

【表 1 0】

表 9

種類	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 1
熱可塑性樹脂シート	使用樹脂	A-1 (PC)	A-1 (PC)	A-1 (PC)
	目付 g/m <sup>2</sup>	13.5	13.5	13.5
補強用繊維シート	種類	B-1	B-1	B-1
	形態	一方向	一方向	一方向
工程条件	積層体の Vf wt%	50	25	35
	積層体 <sup>a</sup> 以温度 °C	300	300	300
	積層体 <sup>b</sup> 以時間 分	5	5	5
	厚み mm	0.8	0.8	0.8
繊維強化樹脂複合体	空隙数	2	0	3
	曲げ弾性率 GPa	35	18	25
	曲げ強度 MPa	350	200	260
				380

10

20

30

【 0 1 2 6 】

実施例 5 ~ 1 0

( 積層体 )

製造例 1 で得られた熱可塑性繊維シート ( a ) および、表 1 0 に示す補強用繊維シート ( b ) を、表 1 0 に示す繊維含有量 ( Vf、重量 %) となるように積層し、常温で、15 MPa で 1 0 秒間、加圧し、実施例 5 ~ 1 0 の積層体とした。積層の際に、補強用繊維シート ( b ) が偏らないように配慮した。

40

【 0 1 2 7 】

( 繊維強化樹脂複合体 )

得られた積層体を予熱したホットプレスに挿入して、表 1 0 に示すように温度 3 0 0 およびプレス時間 5 分の条件、15 MPa のプレス圧にて、繊維強化樹脂複合体 ( F R T P 複合体 ) を得た。繊維強化樹脂複合体の厚みは、予め加熱加圧後に目的の厚みになるよ

50

うに、熱可塑性繊維シート（a）および補強用繊維シート（b）の量を調整した。最終的に得られた繊維強化樹脂複合体の評価を表10に併せて示す。なお、実施例1も併せて示した。

【0128】

【表11】

表10

熱可塑性樹脂シート	種類	実施例1 製造例1	実施例5 製造例1	実施例6 製造例1	実施例7 製造例1
使用樹脂	A-1 (PC)	A-1 (PC)	A-1 (PC)	A-1 (PC)	A-1 (PC)
目付	g/m <sup>2</sup>	13.5	13.5	13.5	13.5
補強用繊維シート	種類	B-1	B-2	B-3	B-4
	形態	一方向炭素繊維	炭素繊維 織物	一方向 金属被覆炭素繊維	カーボン繊維 織物
工程条件	積層体の Vf wt%	50	50	50	50
	積層体A'以温度 °C	300	300	300	300
	積層体A'以時間 分	5	5	5	5
繊維強化樹脂複合体	厚み mm	0.8	0.8	0.8	0.8
	空隙数	2	0	0	0
	曲げ弾性率 GPa	35	37	39	25
	曲げ強度 MPa	350	360	360	290

【0129】

10

20

30

40

【表 1 2】

表 1 0 (つづき)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10
種類		製造例 1	製造例 1	製造例 1
熱可塑性樹脂シート	使用樹脂	A-1 (PC)	A-1 (PC)	A-1 (PC)
	目付 g/m <sup>2</sup>	13.5	13.5	13.5
補強用繊維シート	種類	B-5	B-6	B-7
	形態	アラミ・不織布	ガラス	金属繊維織物
積層体の Vf wt%		50	50	40
工程条件	積層体プレス温度 °C	300	300	300
	積層体プレス時間 分	5	5	5
	厚み mm	0.8	0.8	0.8
	空隙率	1	1	0
繊維強化樹脂複合体	曲げ弾性率 GPa	15	20	40
	曲げ強度 MPa	290	210	420

10

20

【 0 1 3 0 】

実施例 1 1 ~ 3 6、比較例 1 ~ 7

30

( 積層体 )

製造例 2 ~ 3 6 で得られた熱可塑性繊維シート ( a ) および、表 1 1 ~ 1 7 に示す補強用繊維シート ( b ) を、表 1 1 ~ 1 7 に示す繊維含有量 ( Vf、重量 % ) となるように積層し、常温で、1 5 M P a で 1 0 秒間、加圧し、実施例 1 1 ~ 3 6、比較例 1 ~ 7 の積層体とした。積層の際に、補強用繊維シート ( b ) が偏らないように配慮した。

【 0 1 3 1 】

( 繊維強化樹脂複合体 )

得られた積層体を予熱したホットプレスに挿入して、表に示すように温度 ( ) およびプレス時間の条件、1 5 M P a のプレス圧にて、繊維強化樹脂複合体 ( F R T P 複合体 ) を得た。繊維強化樹脂複合体の厚みは、予め加熱加圧後に目的の厚みになるように、熱可塑性繊維シート ( a ) および補強用繊維シート ( b ) の量を調整した。最終的に得られた繊維強化樹脂複合体の評価を表 1 1 ~ 1 7 に併せて示す。なお、実施例 5 も表 1 1 に併せて示した。

40

【 0 1 3 2 】

【表 1 3】

表 1 1

熱可塑性樹脂シート	種類	実施例 5 製造例 1	実施例 11 製造例 2	実施例 12 製造例 3	実施例 13 製造例 4
	使用樹脂	A-1 (PC)	A-2 (PC)	A-3 (coPC)	A-4 (分岐 PC)
	目付 g/m <sup>2</sup>	13.5	14.9	17.3	13
	端面角度 °	27.4	21.0	17.5	23.1
	異形度 -	4.1	5.4	6.5	4.9
	中空率 %	15	18	24	22
補強用繊維シート	種類	B - 2	B - 2	B - 2	B - 2
	形態	織物	織物	織物	織物
積層体の Vf wt%		0.8	0.8	0.8	0.8
工程条件	積層体プレス温度 °C	300	310	310	310
	積層体プレス時間 分	5	5	5	5
繊維強化樹脂複合体	厚み mm	0.8	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	0	0
	曲げ弾性率 GPa	37	36	37	35
	曲げ強度 MPa	360	340	320	310

10

20

【 0 1 3 3 】

【表 1 4】

表 1 1 (つづき)

熱可塑性樹脂シート	種類	実施例 1 4 製造例 5	実施例 1 5 製造例 6	実施例 1 6 製造例 7	実施例 1 7 製造例 8
	使用樹脂	A - 5 (PP)	A - 6 (ABS)	A - 7 (PA)	A - 8 (PPS)
	目付 g/m <sup>2</sup>	3.7	5.5	10.7	18.5
	端面角度 °	29.5	38.1	48.9	50.9
	異形度 -	3.8	2.9	2.2	2.1
	中空率 %	12	19	10	15
補強用繊維シート	種類	B - 2	B - 2	B - 2	B - 2
	形態	織物	織物	織物	織物
積層体の Vf wt%		0.8	0.8	0.8	0.8
工程条件	積層体プレス温度 °C	250	250	280	320
	積層体プレス時間 分	5	5	5	5
繊維強化樹脂複合体	厚み mm	0.8	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	0	0
	曲げ弾性率 GPa	28	29	53	57
	曲げ強度 MPa	190	270	600	680

30

40

【 0 1 3 4 】

【表 1 5】

表 1 2

		実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
熱可塑性樹脂シート	種類	製造例 9	製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13
	使用樹脂	A-2(PC)/A-5(PP)	A-2(PC)/A-9(PET)	A-2(PC)/A-10(PBT)	A-2(PC)/A-11(PEN)	A-2(PC)/A-12(LCP)
	目付 g/m <sup>2</sup>	6.9	12	9.8	10.6	21.9
	端面角度 °	28.1	39.3	36.9	38.1	34.7
	異形度 -	4	2.8	3	2.9	3.2
	中空率 %	14	17	18	14	16
補強用繊維シート	種類	B - 2	B - 2	B - 2	B - 2	B - 2
	形態	織物	織物	織物	織物	織物
積層体の Vf wt%		50	50	50	50	50
工程条件	積層体プレス温度 °C	280	310	310	320	320
	積層体プレス時間 分	5	5	5	5	5
繊維強化樹脂複合体	厚み mm	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	0	1	1
	曲げ弾性率 GPa	34	33	36	46	48
	曲げ強度 MPa	330	300	320	440	490

【 0 1 3 5】

【表 1 6】

表 1 3

		実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
熱可塑性樹脂シート	種類	製造例 14	製造例 15	製造例 16	製造例 17
	使用樹脂	A-1(PC)	A-2(PC)/A-3(coPC)	A-2(PC)/A-3(coPC)	A-2(PC)
	難燃剤	C-1	C-2	C-2	C-3
	その他	D-1 等	D-1 等	D-9 等	D-1 等
	目付 g/m <sup>2</sup>	18.2	84	86	33.2
	端面角度 °	26.8	19.6	22.6	28.8
	異形度 -	4.2	5.8	5	3.9
	中空率 %	17	21	20	25
補強用繊維シート	種類	B - 2	B - 2	B - 2	B - 2
	形態	織物	織物	織物	織物
積層体の Vf wt%		50	50	50	50
工程条件	積層体プレス温度 °C	250	250	280	320
	積層体プレス時間 分	5	5	5	5
繊維強化樹脂複合体	厚み mm	0.8	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	0	0
	曲げ弾性率 GPa	41	55	52	45
	曲げ強度 MPa	520	680	670	410
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-1

【 0 1 3 6 】

【 表 1 7 】

表 1 4

		実施例 27	実施例 28	実施例 29
熱可塑性 樹脂シート	種類	製造例 18	製造例 19	製造例 20
	使用樹脂	A-2 (PC)/A-6 (ABS)	A-1 (PC)/ A-3 (coPC)	A-1 (PC)/ A-3 (coPC)
	難燃剤	C-1	C-3	—
	その他	D-1 等	D-7 等	D-8 等
	目付 g/m <sup>2</sup>	8.7	20.6	13.1
	端面角度 °	30.2	21.8	26.2
	異形度 -	3.7	5.2	4.3
	中空率 %	17	22	17
補強用織 維シート	種類	B - 2	B - 2	B - 2
	形態	織物	織物	織物
積層体の Vf wt%		50	50	50
工程条件	積層体プレス温度 °C	290	310	320
	積層体プレス時間 分	5	5	5
繊維強化 樹脂複合 体	厚み mm	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	0
	曲げ弾性率 GPa	40	44	35
	曲げ強度 MPa	430	410	300
	難燃性	V - 0	V-2	—

10

20

【 0 1 3 7 】

【 表 1 8 】

表 1 5

	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33
熱可塑性樹脂シート	種類	製造例 22	製造例 23	製造例 24
	使用樹脂	A-2 (PC)	A-2 (PC)/A-3 (coPC)	A-2 (PC)
	難燃剤	C-1	-	-
	その他	D-1 等	D-2 等	D-4 等
	目付 g/m <sup>2</sup>	54.9	13.9	16.6
	端面角度°	28.1	26.2	22.2
	異形度 -	4	4.3	5.1
	中空率 %	20	17	26
	種類	B-2	B-2	B-2
	形態	織物	織物	織物
補強用繊維シート	積層体の Vf wt%	50	50	50
	積層体 <sup>1)</sup> 以温度 °C	300	300	310
	積層体 <sup>2)</sup> 以時間 分	5	5	5
	厚み mm	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	0
	曲げ弾性率 GPa	43	40	31
	曲げ強度 MPa	510	490	300
	難燃性	V-0	V-0	-
	工程条件			
	繊維強化樹脂複合体			

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【 表 1 9 】

表 1 6

	種類	実施例 34 製造例 25 A-6 (ABS) / A-2 (PC)	実施例 35 製造例 26 A-6 (ABS)	実施例 36 製造例 27 A-8 (PPS) / A-3 (coPC)
熱可塑性樹脂シート	使用樹脂	—	—	C-3
	難燃剤	D-3 等	D-10	—
	目付 g/m <sup>2</sup>	3.8	7.2	15.5
	端面角度 °	38.1	40.6	38.1
	異形度 -	2.9	2.7	2.9
	中空率 %	16	13	17
補強用繊維シート	種類	B-2	B-2	B-2
	形態	織物	織物	織物
工程条件	積層体の Vf wt%	50	50	50
	積層体への温度 °C	260	250	320
	積層体への時間 分	5	5	5
	厚み mm	0.8	0.8	0.8
	空隙数	0	0	1
	曲げ弾性率 GPa	35	33	47
繊維強化樹脂複合体	曲げ強度 MPa	390	340	600
	難燃性	—	—	V-0

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

【 表 2 0 】

表 1 7

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
熱可塑性樹脂シート	種類	製造例 28	製造例 30	製造例 31
	使用樹脂	A-2 (PC)	A-2 (PC)/A-9 (PET)	A-2 (PC)/A-3 (coPC)
	目付 g/m <sup>2</sup>	120	90	122
	端面角度 °	<0.1	<0.1	<0.1
	異形度 -	<100	<100	<100
	中空率 %	0	0	0
補強用繊維シート	種類	B-2	B-2	B-2
	形態	織物	織物	織物
工程条件	積層体の Vf wt%	50	50	50
	積層体 <sup>7</sup> 以温度 °C	310	250	310
	積層体 <sup>7</sup> 以時間 分	5	5	5
	厚み mm	0.8	0.8	0.8
	空隙数	17	9	14
	曲げ弾性率 GPa	24	18	28
繊維強化樹脂複合体	曲げ強度 MPa	200	160	270
	難燃性	—	—	V-1

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

【表 2 1】

表 1 7 (つづき)

種類	比較例 5 製造例 32	比較例 6 製造例 33	比較例 7 製造例 36
熱可塑性樹脂シート	A-1 (PC)	A-2 (PC)	A-1 (PC)
使用樹脂			
目付 g/m <sup>2</sup>	120	54.9	34.5
端面角度°	<0.1	28.1	25.6
異形度 -	<100	4	4.4
中空率 %	0	20	20
種類	B - 2		
形態	織物	織物	織物
積層体の Vf wt%	50	50	50
工程条件			
積層体プレス温度 °C	320	310	320
積層体プレス時間 分	5	5	5
厚み mm	0.8	0.8	0.8
空隙数	15	6	5
繊維強化樹脂複合体			
曲げ弾性率 GPa	17	29	22
曲げ強度 MPa	120	310	190
難燃性	—	—	—

【符号の説明】

【 0 1 4 1】

- 1 . 異形繊維断面
- 2 . 気泡
- 3 . 長軸
- 4 . 短軸 (最厚部分)
- 5 . 外接円
- 6 . 内接円
- a . 端面角度

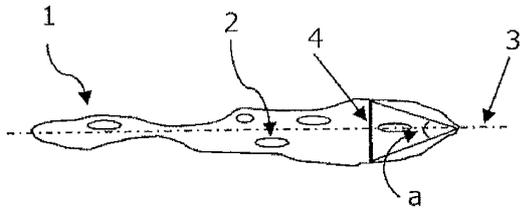
10

20

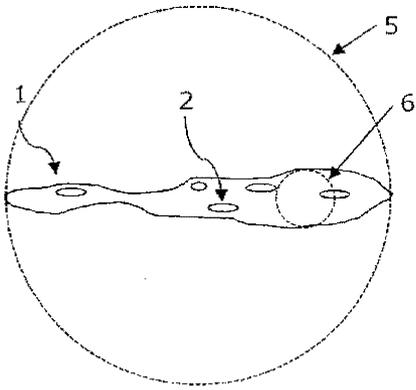
30

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 2 9 K 105/06 (2006.01) B 2 9 K 105:06

審査官 深谷 陽子

(56)参考文献 特開2008-045010(JP,A)  
特開平05-016253(JP,A)  
国際公開第2006/073097(WO,A1)  
特開2013-203786(JP,A)  
特開2016-071376(JP,A)  
国際公開第2014/038722(WO,A1)  
岡本 彬, 差別化レーヨンとその改質の一例, 繊維機械学会誌, 1994年, Vol.47, No.4, p.  
P147-P151, 特にp.P148

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0、5 / 2 4  
B 2 9 B 1 1 / 1 6、1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
D 0 4 H 1 / 0 0 - 1 8 / 0 4  
B 2 9 C 3 9 / 0 0 - 4 3 / 5 8、7 0 / 0 0 - 7 0 / 8 8  
B 2 9 K 1 0 5 / 0 6