(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
2018年11月29日(29.11.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/216516 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01)　*C08J 5/04* (2006.01)
C08G 63/547 (2006.01)　*C08K 3/04* (2006.01)
C08G 63/79 (2006.01)　*C08K 5/02* (2006.01)
C08G 64/00 (2006.01)　*C08K 7/06* (2006.01)
C08G 64/20 (2006.01)　*C08L 67/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/018456

(22) 国際出願日：　2018年5月14日(14.05.2018)

(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 2017-102250　2017年5月24日(24.05.2017)　JP

(71) 出願人：三菱瓦斯化学株式会社(**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]；〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：杉山　源希 (**SUGIYAMA Genki**)；〒1258601 東京都葛飾区新宿６丁目１番１号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 吉谷 耕平(**YOSHIYA Kouhei**)；〒3140102 茨城県神栖市東和田３５ 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 清水 英貴(**SHIMIZU Hidetaka**)；〒3140102 茨城県神栖市東和田３５ 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 丸山 博義(**MARUYAMA Hiroyoshi**)；〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

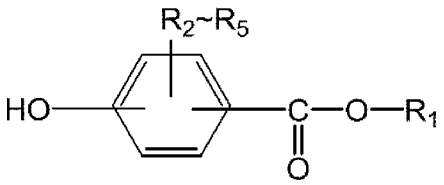
(74) 代理人：小林　浩，外 (**KOBAYASHI Hiroshi** et al.)；〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目８番７号 福岡ビル９階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

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

(54) **Title:** SHEET FORMED FROM CARBON FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC RESIN, AND PRODUCTION METHOD OF SAID SHEET

(54) 発明の名称：炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートおよび該シートの製造方法



(1)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a sheet formed from carbon fiber reinforced thermoplastic resin with high moldability, and a production method of said resin. This sheet is formed from a carbon fiber reinforced thermoplastic resin that contains carbon fibers, dichloromethane, and a thermoplastic resin containing at least one of a polycarbonate resin and a polyarylate resin. The aforementioned at least one of a polycarbonate resin and a polyarylate resin has a terminal structure derived from a monohydric phenol represented by formula (1) and a constituent unit derived from a dihydric phenol, and the content of the dichloromethane contained in the sheet is 10-10,000 ppm by mass. (In formula (1), R_1 represents an alkyl group with 8-36 carbons, or an alkenyl group with 8-36 carbons, and R_2-R_5 independently represent a hydrogen, a halogen, an alkyl group with 1-20 carbons optionally having a substituent, or an aryl group with 6-12 carbons optionally having a substituent.)

WO 2018/216516 A1

[続葉有]

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、成形加工性が高い炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートおよび該樹脂の製造方法を提供することを課題とする。この課題は、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂、炭素繊維、並びにジクロロメタンを含む炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートであって、前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、下記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有し、前記シートに含まれる前記ジクロロメタンの含有量が１０～１０，０００質量ｐｐｍである、前記シートによって解決することができる。（一般式（１）中、R_1は、炭素数８～３６のアルキル基、または炭素数８～３６のアルケニル基を表し、R_2～R_5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表す。）

明　細　書

発明の名称 ：

炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートおよび該シートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、電子機器部材およびスポーツ関連部材などに好適に用いられる炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートおよび該シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維、ガラス繊維およびアラミド繊維は、金属と比較して低比重でありながら、弾性率および強度に優れるため、種々のマトリックス樹脂と組み合わせた複合材料は、航空機部材、宇宙機部材、自動車部材、船舶部材、土木建築材およびスポーツ用品等の多くの分野に用いられている。特に炭素繊維とエポキシ樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を組み合わせた複合材料である炭素繊維強化樹脂（ＣＦＲＰ）が広く用いられている。

[0003] 従来の熱硬化性樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化樹脂は熱硬化に多大な時間を要する欠点があったが、近年では熱可塑性樹脂をマトリックスとする炭素繊維強化熱可塑性樹脂（以下“ＣＦＲＴＰ”と称する場合がある）が、ハイサイクル成形可能な複合材料として期待され開発がなされている。

複雑形状の成形が可能な短繊維強化熱可塑性樹脂は既に実用化されているが、強化繊維の繊維長が短いため、軽金属と比較すると著しく低弾性率になってしまう問題がある。この為、連続繊維強化熱可塑性樹脂が強く望まれている。

[0004] 特許文献１では、芳香族ポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体と、芳香族ポリカーボネートと、脂肪族ポリエステルと、天然由来の有機充填剤と、無機充填剤とを所定量含む芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を開示している。特許文献１では、長鎖アルキルフェノール、例えば、ｐ－ドデシルフェノール、によって末端変性されたポリカーボネートを使用する

ことを特徴としているが、後述の一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造は開示されていない。また、長鎖アルキルフェノールによって末端変性されたポリカーボネートを芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に用いることで、機械的特性、特に難燃性、の向上を図っているものの、成形加工性の向上については何ら示されていない。一方、特許文献２では、炭素繊維チョップドストランドおよび該炭素繊維を含有する炭素繊維強化熱可塑性樹脂組成物を開示している。そして、この樹脂組成物に、各種１価フェノールを使用可能であることを開示しているが、後述の一般式（１）で表される１価フェノールは開示されていない。また、特許文献２では、耐熱性及び安定性が高い炭素繊維チョップドストランドは開示されているが、成形加工性の向上については何ら示されていない。

上記のとおり、特許文献１および２で得られた連続繊維強化熱可塑性樹脂は、良好な機械特性や耐熱性が得られるものの、成形加工性については更なる改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－２１５７９１号公報

特許文献2：特開平０６－５７６４０号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、成形加工性が高い（低温環境下での熱変形量が大きい）炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートおよび該シートの製造方法を提供することを課題とする。

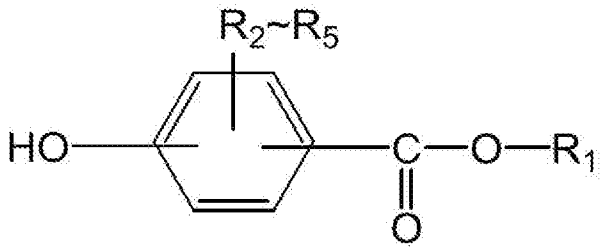
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定構造のポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂を用いることで、成形加工性が高い（低温環境下での熱変形量が大き

い）炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートが得られることを見出し本発明に到達した。即ち、上記課題は、以下の本発明によって解決することができる。

＜１＞　ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂、炭素繊維、並びにジクロロメタンを含む炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートであって、前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、下記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有し、前記シートに含まれる前記ジクロロメタンの含有量が１０～１０，０００質量ｐｐｍである、前記シートである。

[化1]



（1）

（一般式（１）中、

R_1は、炭素数８～３６のアルキル基、または炭素数８～３６のアルケニル基を表し、　R_2～R_5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表す。）

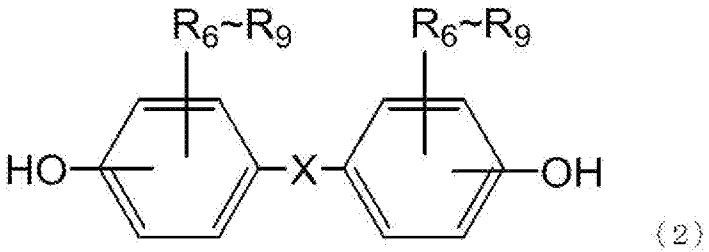
＜２＞　前記炭素繊維が連続繊維である、上記＜１＞に記載のシートである。

＜３＞　前記炭素繊維を２０～８０体積％含み、前記熱可塑性樹脂を８０～２０体積％含む、上記＜１＞または＜２＞に記載のシートである。

＜４＞　前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の粘度平均分子量が１０，０００～１００，０００である、上記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のシートである。

＜５＞　前記２価フェノールが下記一般式（２）で表される、上記＜１＞～＜４＞のいずれかに記載のシートである。

[化2]



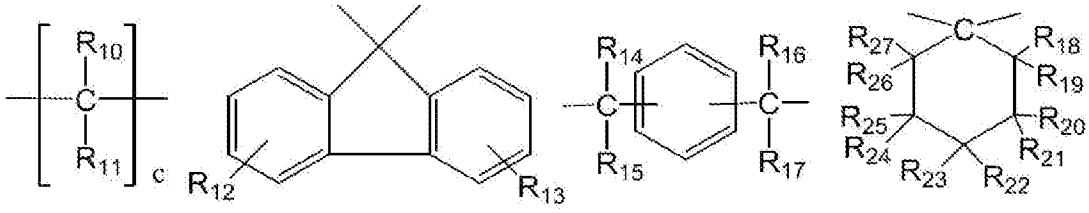
（２）

（一般式（２）中、

R_6～R_9は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、または、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表し；

Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯ－、または下記式（３）～（６）のいずれかで示される二価の基である。）

[化3]



（３）　（４）　（５）　（６）

（式（３）中、

R_{10}及びR_{11}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または、

R_{10}及びR_{11}は、互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成し；

ｃは、０～２０の整数を表し；

式（４）中、

R_{12}及びR_{13}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または

R_{12}及びR_{13}は、互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成し；

式（５）中、

R_{14}～R_{17}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または、

R_{14}とR_{15}及びR_{16}とR_{17}は、それぞれ互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成し；

式（６）中、

R_{18}～R_{27}は、それぞれ独立に、水素、または炭素数１～３のアルキル基を表し、

R_{18}～R_{27}のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基である。）

＜６＞　上記＜１＞から＜５＞のいずれかに記載のシートを積層してなる積層シートである。

＜７＞　界面重合法によって、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂がジクロロメタンに溶解してなる熱可塑性樹脂溶液を製造する工程と、

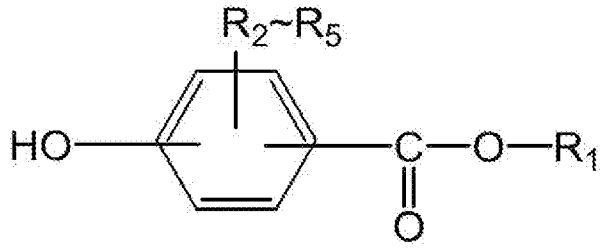
前記熱可塑性樹脂溶液を炭素繊維に含浸させる工程と、

前記熱可塑性樹脂溶液を含浸させた炭素繊維から前記ジクロロメタンを揮発させる工程と、

を含む、炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートの製造方法であって、

前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、下記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有する、前記製造方法である。

[化4]



（１）

（一般式（１）中、

R_1は、炭素数８～３６のアルキル基、または炭素数８～３６のアルケニル基を表し、

R_2～R_5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表す。）。

＜８＞　前記熱可塑性樹脂溶液におけるポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の濃度が１０～３０質量％である、上記＜７＞に記載の製造方法である。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、特定構造のポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂を用いることで成形加工性が高い炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートを製造することができる。汎用のポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂と比較して、本発明による特定構造のポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含

む熱可塑性樹脂を含浸させて製造した炭素繊維強化熱可塑性樹脂は、低温環境下での熱変形量が大きいため成形加工性が高い。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について製造例や実施例等を例示して詳細に説明するが、本発明は例示される製造例や実施例等に限定されるものではなく、本発明の内容を大きく逸脱しない範囲であれば任意の方法に変更して行なうこともできる。

本発明のシートは、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂、炭素繊維、並びにジクロロメタンを含む炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートであって、前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、上記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有し、前記シートに含まれる前記ジクロロメタンの含有量が１０～１０，０００質量ｐｐｍであることを特徴とする。

[0010] ＜炭素繊維＞

本発明で使用される炭素繊維は、連続繊維であることが好ましい。連続繊維の繊維長は平均１０ｍｍ以上であることが好ましく、３０ｍｍ以上であることがより好ましい。また、連続繊維の形態としては、一方向シート、織物シート、多軸積層シート等が挙げられる。

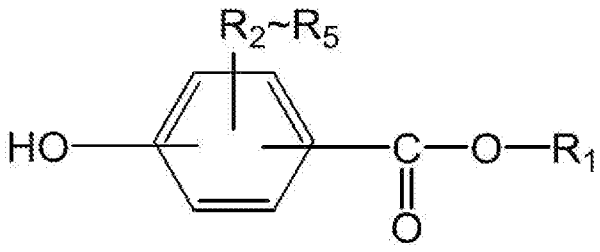
炭素繊維によって、繊維束（フィラメント）に含まれる単繊維数、フィラメントの束（トウ）に含まれるフィラメント数やその構成は様々であるが、本発明において、短繊維数、フィラメント数やその構成は限定されず、種々多様な炭素繊維を使用することができる。

[0011] 本発明における炭素繊維強化熱可塑性樹脂中の炭素繊維の割合は、２０～８０体積％であることが好ましく、炭素繊維強化熱可塑性樹脂の機械的特性の観点からより好ましくは３０～７０体積％、さらに好ましくは４０～６０体積％である。

[0012] ＜熱可塑性樹脂＞

本発明に用いられる熱可塑性樹脂に含まれるポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種は、下記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有する。

[化5]



（１）

一般式（１）中、R_1は、炭素数８～３６のアルキル基、または炭素数８～３６のアルケニル基を表し、R_1の炭素数の上限値としては３５が好ましく、２２がより好ましく、１８が特に好ましい。R_1の炭素数の下限値としては、９が好ましく、１２がより好ましい。

一般式（１）中、R_2～R_5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表し、好ましくは水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～９のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～８のアリール基を表し、特に好ましくは水素を表す。

[0013] 上記一般式（１）で表される１価フェノールは、重合反応における末端停止剤として用いられることで、本発明のポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂に導入されてもよい。上記一般式（１）で表される１価フェノールとしては、セチル－４－ヒドロキシベンゾエート（ＣＥＰＢ）、パラヒドロキシ安息香酸－２－エチルヘキシルエステル（ＥＨＰＢ）、パラヒドロキシ安息香酸ヘキサデシルエステル、パラヒドロキシ安息香酸２－ヘキシルデシルエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0014] 例えば、R_1として炭素数１６のアルキル基を有する上記一般式（１）で表される１価フェノールを末端停止剤として使用した場合、得られるポリカー

ボネート樹脂またはポリアリレート樹脂のガラス転移温度、溶融流動性、成形性および耐ドローダウン性が優れ、かつ、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂製造時の１価フェノールの溶剤溶解性が優れており、本発明のポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂に使用する末端停止剤として、特に好ましい。

[0015] 一方、一般式（１）におけるR_1の炭素数が増加しすぎると、１価フェノールの有機溶剤溶解性が低下する傾向があり、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂製造時の生産性が低下することがある。一例として、R_1の炭素数が３６以下であれば、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂を製造するにあたって生産性が高く、経済性も良い。R_1の炭素数が２２以下であれば、１価フェノールは、特に有機溶剤溶解性に優れており、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂を製造するにあたって生産性を非常に高くすることができ、経済性も向上する。一方、一般式（１）におけるR_1の炭素数が小さすぎると、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂のガラス転移温度が十分に低い値とはならず、熱成形性が低下することがある。

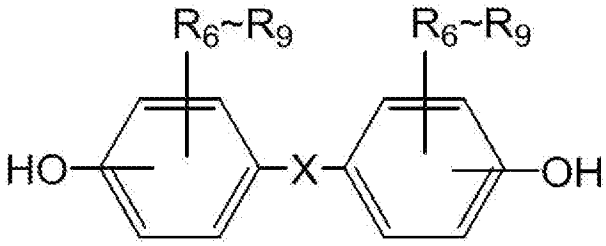
[0016] 材料に対する要求特性により、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で主骨格や末端停止剤を他の構造のものと併用したり、他のポリカーボネート樹脂、更には他の透明樹脂と混合したりすることは許容される。使用する全末端停止剤中の８０ｍｏｌ％以上が上記式（１）で表される構造であることが好ましく、使用する全末端停止剤中の９０ｍｏｌ％以上が上記式（１）で表される構造であることがより好ましく、使用する全末端停止剤が上記式（１）で表される構造であることが特に好ましい。

他に併用してもよい末端停止剤としては、フェノール、ｐ－クレゾール、ｏ－クレゾール、２，４－キシレノール、ｐ－ｔ－ブチルフェノール、ｏ－アリルフェノール、ｐ－アリルフェノール、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、ｐ－プロピルフェノール、ｐ－クミルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、ｏ－フェニルフェノール、ｐ－トリフルオロ

メチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、ｐ－ドデシルフェノール、オイゲノール、アミルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール、ドデシルフェノール、ミリスチルフェノール、パルミチルフェノール、ステアリルフェノール、ベヘニルフェノール等のアルキルフェノール及びパラヒドロキシ安息香酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、アミルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル等のパラヒドロキシ安息香酸アルキルエステルが挙げられる。また、上記一価フェノールを２種類以上併用して使用することも可能である。

[0017] 本発明の好ましい態様において、本発明に用いられる熱可塑性樹脂に含まれるポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種は、一般式（２）で表される２価フェノールから誘導される構成単位を有する。

[化6]

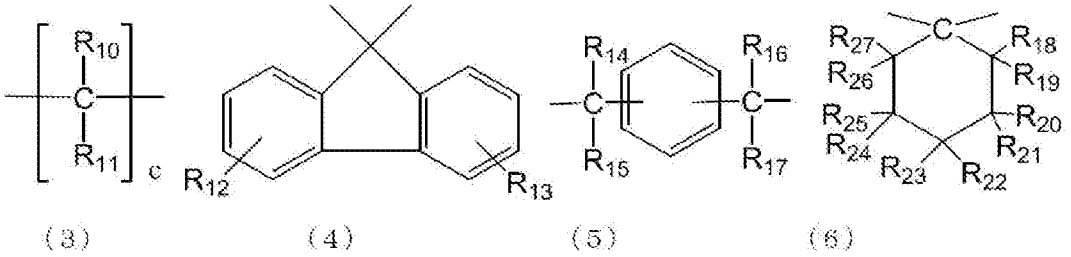


（２）

一般式（２）中、R_6～R_9は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、または、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表し、好ましくは水素またはメチル基を表す。

一般式（２）中、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯ－、または下記式（３）～（６）のいずれかで示される二価の基を表す。

[化7]



（3） （4） （5） （6）

式（３）中、R_{10}及びR_{11}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または、R_{10}及びR_{11}は、互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成する。

原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{10}は、炭素数１～３のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基を表す。

原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{11}は、炭素数１～３のアルキル基、または炭素数６～１２のアリール基を表す。

また、原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{10}及びR_{11}は互いに結合して、炭素数６～１２の炭素環を形成する。

ｃは、０～２０の整数を表し、原料の入手容易性の観点から、好ましくは１または２を表す。

式（４）中、R_{12}及びR_{13}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または

R_{12}及びR_{13}は、互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成する。

原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{12}は、水素またはメチル基を表す。

原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{13}は、水素またはメチル基を表す。

また、原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{12}及びR_{13}は互いに結合して、炭素数５～１２の炭素環を形成する。

式（５）中、R_{14}～R_{17}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０、好ましくは炭素数１～９、のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５、好ましくは炭素数１～３、のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２、好ましくは炭素数６～８、のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７、好ましくは炭素数７～１２、のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５、好ましくは炭素数２～５、のアルケニル基を表す。有しても良い置換基は、ハロゲン、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基である。またR_{14}とR_{15}及びR_{16}とR_{17}は、それぞれ互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成してもよい。

式（６）中、R_{18}～R_{27}は、それぞれ独立に、水素、または炭素数１～３のアルキル基を表し、R_{18}～R_{27}のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基である。

原料の入手容易性の観点から、好ましくは、R_{18}～R_{27}はそれぞれ独立に、水素またはメチル基を表す

[0018] 本発明に用いられる熱可塑性樹脂に含まれるポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種は、得られる炭素繊維強化熱可塑性樹脂の成形加工性の観点から、上記一般式（２）で表される２価フェノールから誘導される構成単位を２０～１００質量％含むことが好ましく、４０～１００質量％含むことがより好ましく、６０～１００質量％含むことが特に好ましい。前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が共重合体の場合には、本発明の効果を損なわない範囲で、上記一般式（２

）で表される構成単位以外の構成単位が含まれていてもよい。

[0019] 本発明に用いられる熱可塑性樹脂に含まれるポリカーボネート樹脂に用いられる、上記一般式（２）の２価フェノールとして、原料入手容易性の観点や原料純度の観点から、例えば、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン［＝ビスフェノールＡ］、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｐ－ジイソプロピルベンゼン、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）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、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジエチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－エチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジフェニルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－フェニルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－ブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，４’－ジヒドロキシ－ジフェニルメタン、ビス－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）メタン、ビス－（４－ヒドロキシ－３－ニトロフェニル）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－３－メチルフェニル）エタン、３，３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン［＝ビスフェノールＺ］、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチルジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－２，５－ジエトキシジフェニルエーテル、１－フェニル－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－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１－フェニル－１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）

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、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができるが、好ましくは、ビス（４－ヒドロキシフェニル）アルカン類であり、特に好ましくは、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン［ビスフェノールＡ］である。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は、２種以上を混合して使用することができる。

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、樹脂溶液として取り扱いやすい溶液粘度の観点から、粘度平均分子量が１０，０００～１００，０００であることが好ましく、１４，０００～６０，０００であることがより好ましく、１６，０００～４０，０００であることが更に好ましい。

[0020] 本発明に用いられる熱可塑性樹脂に含まれるポリアリレート樹脂に用いられる、上記一般式（２）の２価フェノールとして、原料入手容易性の観点や原料純度の観点から、例えば、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン［＝ビスフェノールＡ］、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｐ－ジイソプロピルベンゼン、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）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、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジエチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－エチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジフェニルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－フェニルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－ブロモフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，４’－ジヒドロキシ－ジフェニルメタン、ビス－（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）メタン、ビス－（４－ヒドロキシ－３－ニトロフェニル）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－３－メチルフェニル）エタン、３，３－ビス（４－ヒドロ

キシフェニル）ペンタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン［＝ビスフェノールＺ］、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、２，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’－ジメチルジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－２，５－ジエトキシジフェニルエーテル、１－フェニル－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－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、１－フェニル－１，１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）エタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）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、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができるが、好ましくは、ビス（４－ヒドロキシフェニル）アルカン類であり、特に好ましくは、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン［ビスフェノールＡ］である。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は、２種以上を混合して使用することができる。

本発明で用いられるポリアリレート樹脂は、樹脂溶液として取り扱いやすい溶液粘度の観点から、粘度平均分子量が１０，０００～１００，０００であることが好ましく、１４，０００～６０，０００であることがより好ましく、１６，０００～４０，０００であることが更に好ましい。

[0021] 熱可塑性樹脂には発明の効果を奏する限りにおいて前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種以外の成分を含んでいてもよく、その他の樹脂及び、離型剤、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、防曇剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤などの各種添加剤を配合することができる。

その他の樹脂とは、本発明で用いるポリカーボネート樹脂以外のポリカーボネート樹脂、本発明で用いるポリアリレート樹脂以外のポリアリレート樹

脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（ＰＥＴ樹脂）、ポリトリメチレンテレフタレート（ＰＴＴ樹脂）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（ＰＢＴ樹脂）等の熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂（ＰＳ樹脂）、高衝撃ポリスチレン樹脂（ＨＩＰＳ）、アクリロニトリル－スチレン共重合体（ＡＳ樹脂）、メチルメタクリレート－スチレン共重合体（ＭＳ樹脂）等のスチレン系樹脂；メチルメタクリレート－アクリルゴム－スチレン共重合体（ＭＡＳ）等のコア／シェル型のエラストマー、ポリエステル系エラストマー等のエラストマー；環状シクロオレフィン樹脂（ＣＯＰ樹脂）、環状シクロオレフィン（ＣＯＰ）共重合体樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂（ＰＡ樹脂）；ポリイミド樹脂（ＰＩ樹脂）；ポリエーテルイミド樹脂（ＰＥＩ樹脂）；ポリウレタン樹脂（ＰＵ樹脂）；ポリフェニレンエーテル樹脂（ＰＰＥ樹脂）；ポリフェニレンサルファイド樹脂（ＰＰＳ樹脂）；ポリスルホン樹脂（ＰＳＵ樹脂）；ポリメタクリレート樹脂（ＰＭＭＡ樹脂）；ポリカプロラクトン等を挙げることができる。

これらの成分の熱可塑性樹脂１００質量％中の割合は、０～５０質量％が好ましく、０～２０質量％がより好ましい。

[0022] ＜ジクロロメタン＞

本発明のシートは、該シートに含まれるジクロロメタンの含有量が１０～１０，０００質量ｐｐｍであることを特徴とする。該シートに含まれるジクロロメタンの含有量は、好ましくは１０～５，０００質量ｐｐｍであり、より好ましくは１０～１，０００質量ｐｐｍである。ジクロロメタンの含有量が１０，０００質量ｐｐｍを超えると、本発明のシートをプレス成形等で熱加工した際に、含有ジクロロメタンが原因となる熱加工時のガス発生や熱加工後のシートの外観不良（ボイド）が発生することがある。

本発明のシートに含まれるジクロロメタンの含有量の測定方法は、後述する実施例に記載の通りである。

本発明において、シートに含まれるジクロロメタンの含有量を１０～１０，０００質量ｐｐｍに調節し、かつ良外観のシートを得る方法としては、例

えば、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂がジクロロメタンに溶解してなる熱可塑性樹脂溶液を含浸させた炭素繊維から前記ジクロロメタンを揮発させる工程において、乾燥温度および乾燥時間を調節することが挙げられる。具体的には、例えば風乾のような外部加熱のない、もしくは少ない乾燥で、ある程度までジクロロメタンを揮発させ、その後に外部加熱乾燥を行うことが好ましい。風乾は単に室温下に放置してもよく、送風により乾燥を速めてもよい。

[0023] ＜炭素繊維強化熱可塑性樹脂＞

本発明における炭素繊維強化熱可塑性樹脂中の炭素繊維と熱可塑性樹脂の割合は、炭素繊維が２０～８０体積％で、熱可塑性樹脂が８０～２０体積％であることが好ましく、炭素繊維強化熱可塑性樹脂の機械的強度の観点から、より好ましくは、炭素繊維が３０～７０体積％で、熱可塑性樹脂が７０～３０体積％であり、さらに好ましくは、炭素繊維が４０～６０体積％で、熱可塑性樹脂が６０～４０体積％である。

この範囲よりも炭素繊維の割合が少ない場合、炭素繊維強化熱可塑性樹脂の機械的特性は軽金属と同等以下となってしまい、炭素繊維割合がこの範囲よりも多い場合では、樹脂量が少なく、マトリックス樹脂による炭素繊維の集束作用が機能せず、機械的強度が低下することがある。

本発明における炭素繊維強化熱可塑性樹脂は、炭素繊維と熱可塑性樹脂とジクロロメタン以外の成分を含んでいても良い。これらの成分としては、その他の樹脂及び、離型剤、難燃剤、酸化防止剤、熱安定剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、防曇剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤などの各種添加剤が挙げられる。

[0024] 本発明のシートの厚みは、特に限定されないが、好ましくは０．０１ｍｍ～１ｍｍであり、より好ましくは０．０５ｍｍ～０．５ｍｍである。

本発明のシートを積層して積層シートを製造する方法としては、プレス成形法などが挙げられる。

[0025] ＜炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートの製造方法＞

本発明における炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートを製造する方法は、界面重合法によって、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂がジクロロメタンに溶解してなる熱可塑性樹脂溶液を製造する工程と、前記熱可塑性樹脂溶液を炭素繊維に含浸させる工程と、前記熱可塑性樹脂溶液を含浸させた炭素繊維から前記ジクロロメタンを揮発させる工程と、を含み、前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、上記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位を有する。

本発明の製造方法では、前記熱可塑性樹脂溶液におけるポリカーボネート樹脂の濃度が１０～３０質量％であることが好ましく、１２～２５質量％であることがより好ましい。ポリカーボネート樹脂の濃度が１０質量％よりも低いと、次工程での乾燥時に発泡が起こる場合があり、３０質量％よりも高いと、溶液粘度が著しく高くなり含浸工程での取り扱いが難しい場合がある。

また、本発明の製造方法では、前記熱可塑性樹脂溶液におけるポリアリレート樹脂の濃度が１０～３０質量％であることが好ましく、１２～２５質量％であることがより好ましい。ポリアリレート樹脂の濃度が１０質量％よりも低いと、次工程での乾燥時に発泡が起こる場合があり、３０質量％よりも高いと、溶液粘度が著しく高くなり含浸工程での取り扱いが難しい場合がある。

[0026]（熱可塑性樹脂溶液の製造工程）

界面重合法による反応にあっては、ジクロロメタン、及びアルカリ水溶液の存在下で、通常ｐＨを１０以上に保ち、２価フェノール及び末端停止剤としての１価フェノール、必要に応じて２価フェノールの酸化防止のために用いられる酸化防止剤、及びカーボネート結合剤としてのホスゲンまたはトリホスゲンを含む反応原料を混合させた後、第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩等の重合触媒を添加して界面重合を行い、得られた樹脂溶液を精製することによってポリカーボネート樹脂溶液を得ることができる。末端停止

剤の添加は、ホスゲン化時から重合反応開始時までの間であれば、特に限定されない。尚、反応温度は０～３５℃であり、反応時間は数分～数時間である。

[0027]（含浸工程）

本発明におけるポリカーボネート樹脂溶液を炭素繊維に含浸させる工程である。含浸方法は特に限定されず、溶液を収容した槽中に繊維を浸漬させる方法、溶液を噴霧した槽中を通過させる方法、および繊維に対して溶液を噴射させる方法などの各種の方法を取り得る。これらの中でも溶液を収容した槽中に繊維を浸漬させる方法が最も簡便かつ均一な溶液の付着を可能とするため好ましい。

[0028]（揮発（乾燥）工程）

ポリカーボネート樹脂溶液のような熱可塑性樹脂溶液を含浸させた炭素繊維からジクロロメタンを揮発させる工程である。例えば、風乾のような外部加熱のない、もしくは少ない乾燥で、ある程度までジクロロメタンを揮発させ、その後に外部加熱乾燥を行うことが好ましい。風乾は単に室温下に放置してもよく、送風により乾燥を速めてもよい。

実施例

[0029] 以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、発明の効果を奏する限りにおいて、適宜実施形態を変更することができる。

[0030]＜粘度平均分子量（Ｍｖ）の測定条件＞

測定機器：ウベローデ毛管粘度計

溶媒：ジクロロメタン

樹脂溶液濃度：０．５グラム／デシリットル

測定温度：２５℃

上記条件で測定し、ハギンズ定数０．４５で極限粘度［η］デシリットル／グラムを求め、次式により算出した。

[数1]

$$\eta = 1.23\times10^{-4}\times Mv^{0.83}$$

[0031] ＜ジクロロメタン含有量の測定条件＞

測定機器：ガスクロマトグラフ（島津製作所製ＧＣ－２０１４）

溶媒：クロロホルム

炭素繊維強化熱可塑性樹脂溶液の濃度：２グラム／２０ミリリットル

試料気化室：２００℃、２５２ｋＰａ

カラム：測定開始時６０℃、測定終了時１２０℃、測定時間１０分

検出器：３２０℃

上記条件で測定し、保持時間４．４分のピーク面積を求め、別途算出した検量線からジクロロメタン含有量を算出した。

[0032] ＜炭素繊維含有率（Ｖｆ）の測定条件＞

炭素繊維含有率は、ＪＩＳ　Ｋ　７０７５に基づき測定した。

[0033] ＜熱変形量の測定条件＞

試験片：８０ｍｍ×１０ｍｍ

荷重：５ｇ分銅（直径８ｍｍ）

試験槽：自然対流式定温乾燥器

支点間距離：６０ｍｍ

試験片両端を架台上に各１０ｍｍ固定せずに設置し（支点）、試験片の中心部に荷重となる５ｇ分銅を置き、設定温度にて１分間熱処理した。熱処理後の試験片を試験槽から取り出し、試験片の両端と中心部間の変形高さを測定し、熱変形量とした。

[0034] ＜実施例１＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程）

９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液６５０ｍｌに、新日鐵化学株式会社製ビスフェノールＡ（ＢＰＡ）１００ｇ（０．４４ｍｏｌ）と酸化防止剤としてのハイドロサルファイト０．３ｇを加えて溶解した。これにジクロロメタン３８５ｍｌを加え、撹拌しながら、溶液温度を１５℃～２５℃の範囲に保ちつつ、ホスゲン６０．０ｇを４０分かけて吹き込んだ。

ホスゲンの吹き込み終了後、９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液１

００ｍｌ、上野製薬株式会社製セチル－４－ヒドロキシベンゾエート（ＣＥＰＢ）６．２３ｇ（０．０１７ｍｏｌ）をジクロロメタン１００ｍｌに溶解させた溶液を加え、激しく撹拌して乳化させた後、重合触媒として０．２ｍｌのトリエチルアミンを加え約４０分間重合させた。　重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のｐＨが中性になるまで純水で水洗を繰り返した。この精製されたポリカーボネート樹脂溶液の濃度は１５質量％であった。

得られたポリカーボネート樹脂溶液を用いて粘度平均分子量の測定を実施したところ、粘度平均分子量は２６，０００であった。

[0035]（含浸、乾燥工程）

炭素繊維織物（東レ株式会社製トレカクロスＣＯ６３４７Ｂ）を１０ｃｍ×１０ｃｍの大きさにカットし、含浸槽にて該炭素繊維織物にポリカーボネート樹脂溶液製造工程で得られた樹脂溶液を含浸させた。含浸終了後、２５℃恒温室内にて５時間乾燥させ、次いで１００℃熱風乾燥機内にて１時間乾燥し、連続繊維強化熱可塑性樹脂(ＣＦＲＴＰ１)を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５５体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量の測定を実施したところ、３０質量ｐｐｍであった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２３５ｍｍであった。

[0036]（成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きは認められず、外観は「良好」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドは認められず、外観は「良好」であった。結果を表１にまとめた。

[0037]（熱変形量評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂から試験片を切り出し、１２０℃での熱変形量を測定したところ、１ｍｍ以下であった。同様に１３０℃での熱変形量を測定したところ、２ｍｍであった。同様に１５０℃での熱変形量を測定したところ、８ｍｍであった。結果を表２にまとめた。

[0038] ＜実施例２＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程、含浸、乾燥工程）

実施例１において得られたポリカーボネート樹脂溶液を用い、含浸終了後、２５℃恒温室内にて１０時間乾燥させ、その後１００℃熱風乾燥機内における１時間乾燥を行わなかった以外は、実施例１と同様に操作して１５質量％ポリカーボネート樹脂溶液および連続繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ２）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５３体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量の測定を実施したところ、１，２００質量ｐｐｍであった。また、粘度平均分子量は２６，０００であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２７５ｍｍであった。

[0039] （成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きは認められず、外観は「良好」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドは認められず、外観は「良好」であった。結果を表１にまとめた。

[0040] ＜実施例３＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程、含浸、乾燥工程）

実施例１において得られたポリカーボネート樹脂溶液を用い、含浸終了後、２５℃恒温室内にて５時間乾燥させ、その後１００℃熱風乾燥機内におけ

る１時間乾燥を行わなかった以外は、実施例１と同様に操作して１５質量％ポリカーボネート樹脂溶液および連続繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ３）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５２体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量の測定を実施したところ、５，４４０質量ｐｐｍであった。また、粘度平均分子量は２６，０００であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２４９ｍｍであった。

[0041] （成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きは認められず、外観は「良好」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドは認められず、外観は「良好」であった。結果を表１にまとめた。

[0042] ＜実施例４＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程）

９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液６５０ｍｌに、新日鐵化学株式会社製ビスフェノールＡ（ＢＰＡ）９０ｇ（０．３９ｍｏｌ）と酸化防止剤としてのハイドロサルファイト０．３ｇを加えて溶解した。これにジクロロメタン４００ｍｌを加え、撹拌しながら、溶液温度を１５℃～２５℃の範囲に保ちつつ、ホスゲン５４．６ｇを４０分かけて吹き込んだ。

ホスゲンの吹き込み終了後、９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌ、上野製薬株式会社製２－エチルヘキシル－４－ヒドロキシベンゾエート（ＥＨＰＢ）４．２３ｇ（０．０２ｍｏｌ）をジクロロメタン５０ｍｌに溶解させた溶液を加え、激しく撹拌して乳化させた後、重合触媒として０．２ｍｌのトリエチルアミンを加え約４０分間重合させた。

[0043] 重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のｐＨが中性になるまで純水で水洗を繰り返した。この精製されたポリカーボネート樹脂溶液の濃度は１５質量％であった。

得られたポリカーボネート樹脂溶液を用いて粘度平均分子量測定を実施したところ、粘度平均分子量２３，５００であった。

[0044] （含浸、乾燥工程）

炭素繊維織物（東レ株式会社製トレカクロスＣＯ６３４７Ｂ）を１０ｃｍ×１０ｃｍの大きさにカットし、含浸槽にて該炭素繊維織物に該樹脂溶液を含浸させた。含浸終了後、２５℃恒温室内にて５時間乾燥させ、次いで１００℃熱風乾燥機内にて１時間乾燥し、炭素繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ４）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５３体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量測定を実施したところ、１４０ｐｐｍであった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２５７ｍｍであった。

[0045] （成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きは認められず、外観は「良好」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドは認められず、外観は「良好」であった。

[0046] （熱変形量評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂から試験片を切り出し、１３０℃での熱変形量を測定したところ、１ｍｍ以下であった。同様に１４０℃での熱変形量を測定したところ、３ｍｍであった。同様に１５０℃での熱変形量を測定したところ、８ｍｍであった。結果を表２にまとめた。

[0047] ＜実施例５＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程）

９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液６５０ｍｌに、新日鐵化学株式会社製ビスフェノールＡ（ＢＰＡ）１００ｇ（０．４４ｍｏｌ）と酸化防止剤としてのハイドロサルファイト０．３ｇを加えて溶解した。これにジクロロメタン４００ｍｌを加え、撹拌しながら、溶液温度を１５℃～２５℃の範囲に保ちつつ、ホスゲン６０ｇを４０分かけて吹き込んだ。

ホスゲンの吹き込み終了後、９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液１００ｍｌ、上野製薬株式会社製ドデシル－４－ヒドロキシベンゾエート（ＰＯＤＢ）５．２６ｇ（０．０２ｍｏｌ）をジクロロメタン１００ｍｌに溶解させた溶液を加え、激しく撹拌して乳化させた後、重合触媒として０．２ｍｌのトリエチルアミンを加え約４０分間重合させた。重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のｐＨが中性になるまで純水で水洗を繰り返した。この精製されたポリカーボネート樹脂溶液の濃度は１５質量％であった。

得られたポリカーボネート樹脂溶液を用いて粘度平均分子量測定を実施したところ、粘度平均分子量２４，５００であった。

[0048]（含浸、乾燥工程）

炭素繊維織物（東レ株式会社製トレカクロスＣＯ６３４７Ｂ）を１０ｃｍ×１０ｃｍの大きさにカットし、含浸槽にて該炭素繊維織物に該樹脂溶液を含浸させた。含浸終了後、２５℃恒温室内にて５時間乾燥させ、次いで１００℃熱風乾燥機内にて１時間乾燥し、炭素繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ５）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５８体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量測定を実施したところ、１００ｐｐｍであった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２７７ｍｍであった。

[0049]（成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面

に樹脂の白化や浮きは認められず、外観は「良好」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドは認められず、外観は「良好」であった。

[0050] （熱変形量評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂から試験片を切り出し、１３０℃での熱変形量を測定したところ、１ｍｍ以下であった。同様に１４０℃での熱変形量を測定したところ、４ｍｍであった。同様に１５０℃での熱変形量を測定したところ、９ｍｍであった。結果を表２に示した。

[0051] ＜比較例１＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程）

９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液５４ｋｇに、新日鉄住金化学株式会社製ビスフェノールＡ（ＢＰＡ）７．５ｋｇ（３２．８９ｍｏｌ）と酸化防止剤としてのハイドロサルファイト３０ｇを加えて溶解した。これにジクロロメタン４０ｋｇを加え、撹拌しながら、溶液温度を１５℃～２５℃の範囲に保ちつつ、ホスゲン４．４ｋｇを３０分かけて吹き込んだ。

ホスゲンの吹き込み終了後、９質量／質量％の水酸化ナトリウム水溶液２ｋｇ、ジクロロメタン７．５ｋｇ、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール（ＰＴＢＰ）１９３．５ｇ（１．２９ｍｏｌ）をジクロロメタン１ｋｇに溶解させた溶液を加え、激しく撹拌して乳化させた後、重合触媒として１０ｍｌのトリエチルアミンを加え約４０分間重合させた。

重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液のｐＨが中性になるまで純水で水洗を繰り返した。この精製されたポリカーボネート樹脂溶液の濃度は１５質量％であった。

得られたポリカーボネート樹脂溶液を用いて粘度平均分子量の測定を実施したところ、粘度平均分子量２１，５００であった。

（含浸、乾燥工程）

ポリカーボネート樹脂溶液製造工程で得られた樹脂溶液を用い、含浸終了後、２５℃恒温室内にて５時間乾燥させ、次いで１００℃熱風乾燥機内にて２時間乾燥した以外は、実施例１と同様に操作して連続繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ６）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５７体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量の測定を実施したところ、５０質量ｐｐｍであった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２６８ｍｍであった。

[0052] （成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きが認められ、外観は「不良」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドは認められず、外観は「良好」であった。結果を表１にまとめた。

[0053] （熱変形量評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂から試験片を切り出し、１４０℃での熱変形量を測定したところ、１ｍｍ以下であった。同様に１５０℃での熱変形量を測定したところ、２ｍｍであった。同様に１６０℃での熱変形量を測定したところ、８ｍｍであった。結果を表２にまとめた。

[0054] ＜比較例２＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程、含浸、乾燥工程）

含浸終了後、２５℃恒温室内にて１時間乾燥させ、その後１００℃熱風乾燥機内における１時間乾燥を行わなかった以外は、実施例１と同様に操作して１５質量％ポリカーボネート樹脂溶液および連続繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ７）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５９体積％であっ

た。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量の測定を実施したところ、２３，５９０質量ｐｐｍであった。また、粘度平均分子量は２６，０００であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２３５ｍｍであった。

[0055] （成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きは認められず、外観は「良好」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドが認められ、外観は「不良」であった。結果を表１にまとめた。

[0056] ＜比較例３＞

（ポリカーボネート樹脂溶液製造工程、含浸、乾燥工程）

含浸終了後、２５℃恒温室内にて２時間乾燥させ、その後１００℃熱風乾燥機内における２時間乾燥を行わなかった以外は、比較例１と同様に操作して１５質量％ポリカーボネート樹脂溶液および連続繊維強化熱可塑性樹脂（ＣＦＲＴＰ８）を得た。

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の炭素繊維含有率は５８体積％であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を用いてジクロロメタン含有量の測定を実施したところ、１２，５３０質量ｐｐｍであった。また、粘度平均分子量は２１，５００であった。得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂の厚みは０．２５２ｍｍであった。

[0057] （成形前の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を光学顕微鏡で観察したところ、表面に樹脂の白化や浮きが認められ、外観は「不良」であった。

（成形後の外観評価）

得られた炭素繊維強化熱可塑性樹脂を２６５℃に加熱された状態で１００

ｋｇｆ、５分間プレスし、外観評価用シートを得た。得られた外観評価用シートにボイドが認められ、外観は「不良」であった。結果を表１にまとめた。

[0058] [表1]

実施例	末端構造	構成単位	粘度平均分子量	乾燥条件	Vf [%]	ジクロロメタン含有量	膜厚 [mm]	外観評価	
								成形後	成形後
実施例1	CEPB	BPA	26,000	25℃/5hr, 100℃/1hr	55	30	0.235	良好	良好
実施例2	CEPB	BPA	26,000	25℃/10hr	53	1,200	0.275	良好	良好
実施例3	CEPB	BPA	26,000	25℃/5hr	52	5,440	0.249	良好	良好
実施例4	EHPB	BPA	23,500	25℃/5hr, 100℃/1hr	53	140	0.257	良好	良好
実施例5	PODB	BPA	24,500	25℃/5hr, 100℃/1hr	58	100	0.277	良好	良好
比較例1	PTBP	BPA	21,500	25℃/5hr, 100℃/2hr	57	50	0.268	不良	良好
比較例2	CEPB	BPA	26,000	25℃/1hr	59	23,590	0.239	良好	不良
比較例3	PTBP	BPA	21,500	25℃/2hr	58	12,530	0.252	不良	不良

ＣＥＰＢ：セチル－４－ヒドロキシベンゾエート

ＥＨＰＢ：パラヒドロキシ安息香酸－２－エチルヘキシルエステル

ＰＯＤＢ：ドデシル－４－ヒドロキシベンゾエート

ＰＴＢＰ：ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール

ＢＰＡ：ビスフェノールＡ

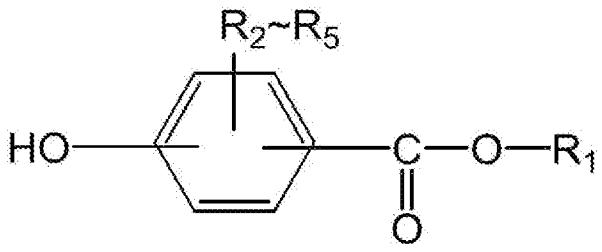
[0059] [表2]

実施例	熱変形量[mm]				
	120℃	130℃	140℃	150℃	160℃
実施例1	1以下	2	8	-	-
実施例2	-	-	-	-	-
実施例3	-	-	-	-	-
実施例4	-	1以下	3	8	-
実施例5	-	1以下	4	9	-
比較例1	-	-	1以下	2	8
比較例2	-	-	-	-	-
比較例3	-	-	-	-	-

請求の範囲

[請求項1] ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂、炭素繊維、並びにジクロロメタンを含む炭素繊維強化熱可塑性樹脂からなるシートであって、前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、下記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有し、前記シートに含まれる前記ジクロロメタンの含有量が１０～１０，０００質量ｐｐｍである、前記シート。

[化1]



（１）

（一般式（１）中、

R_1は、炭素数８～３６のアルキル基、または炭素数８～３６のアルケニル基を表し、 R_2～R_5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表す。）

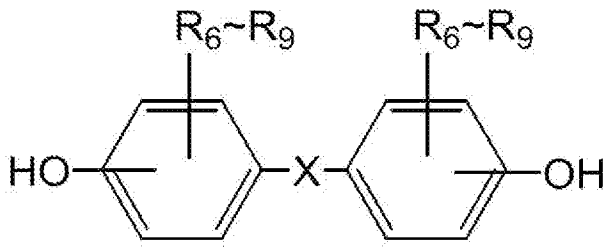
[請求項2] 前記炭素繊維が連続繊維である、請求項１に記載のシート。

[請求項3] 前記炭素繊維を２０～８０体積％含み、前記熱可塑性樹脂を８０～２０体積％含む、請求項１または２に記載のシート。

[請求項4] 前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の粘度平均分子量が１０，０００～１００，０００である、請求項１から３のいずれかに記載のシート。

[請求項5] 前記２価フェノールが下記一般式（２）で表される、請求項１～４のいずれかに記載のシート。

[化2]



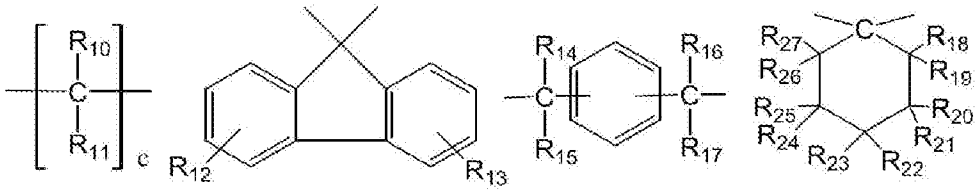
(2)

（一般式（２）中、

R_6～R_9は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、ニトロ、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、または、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表し；

Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＣＯ－、または下記式（３）～（６）のいずれかで示される二価の基である。）

[化3]



(3) (4) (5) (6)

（式（３）中、

R_{10}及びR_{11}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または、

R_{10}及びR_{11}は、互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成し；

ｃは、０～２０の整数を表し；

式（４）中、

R_{12}及びR_{13}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または

R_{12}及びR_{13}は、互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成し；

式（５）中、

R_{14}～R_{17}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、置換基を有してもよい炭素数７～１７のアラルキル基、もしくは、置換基を有してもよい炭素数２～１５のアルケニル基を表すか、または、

R_{14}とR_{15}及びR_{16}とR_{17}は、それぞれ互いに結合して、炭素数３～２０の炭素環もしくは炭素数１～２０の複素環を形成し；

式（６）中、

R_{18}～R_{27}は、それぞれ独立に、水素、または炭素数１～３のアルキル基を表し、R_{18}～R_{27}のうち少なくとも一つが炭素数１～３のアルキル基である。）

[請求項6] 請求項１から５のいずれかに記載のシートを積層してなる積層シート。

[請求項7] 界面重合法によって、ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹

脂の少なくとも一種を含む熱可塑性樹脂がジクロロメタンに溶解してなる熱可塑性樹脂溶液を製造する工程と、

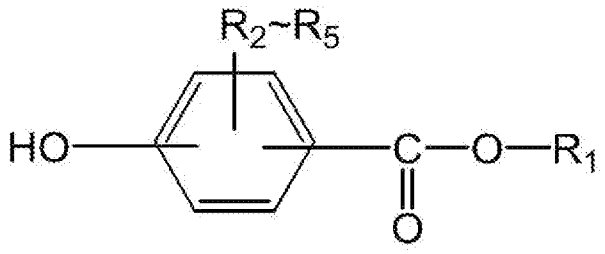
前記熱可塑性樹脂溶液を炭素繊維に含浸させる工程と、

前記熱可塑性樹脂溶液を含浸させた炭素繊維から前記ジクロロメタンを揮発させる工程と、

を含む、炭素繊維強化熱可塑性樹脂シートの製造方法であって、

前記ポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の少なくとも一種が、下記一般式（１）で表される１価フェノールから誘導される末端構造と、２価フェノールから誘導される構成単位とを有する、前記製造方法。

[化4]



（1）

（一般式（１）中、

R_1は、炭素数８～３６のアルキル基、または炭素数８～３６のアルケニル基を表し、　R_2～R_5は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、または置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基を表す。）。

[請求項8]　前記熱可塑性樹脂溶液におけるポリカーボネート樹脂及びポリアリレート樹脂の濃度が１０～３０質量％である、請求項７に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/018456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08G63/547(2006.01)i, C08G63/79(2006.01)i, C08G64/00(2006.01)i, C08G64/20(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/02(2006.01)i, C08K7/06(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08L69/00, C08G63/547, C08G63/79, C08G64/00, C08G64/20, C08J5/04, C08K3/04, C08K5/02, C08K7/06, C08L67/03

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-79276 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 16 May 2016, entire text, in particular, claims 1-9, paragraphs [0011], [0036], [0075], [0079], examples 1-10 (Family: none)	1-8
Y	SMITH, F. C. et al.; "Fabrication of woven carbon fibre/polycarbonate repair patches", Composites Part A, 1996, vol. 27A, pp. 1089-1095, entire text, in particular, summary, pp. 1091-1092 "PATCH LAMINATION FABRICATION"	1-8

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 June 2018 (25.06.2018)	10 July 2018 (10.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/018456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-225993 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 25 August 2005, entire text, in particular, claims 1-7, paragraph [0006], examples (Family: none)	1-8
Y	WO 2017/104482 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 22 June 2017, entire text & TW 201739835 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１８４５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L69/00(2006.01)i, C08G63/547(2006.01)i, C08G63/79(2006.01)i, C08G64/00(2006.01)i, C08G64/20(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K5/02(2006.01)i, C08K7/06(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L69/00, C08G63/547, C08G63/79, C08G64/00, C08G64/20, C08J5/04, C08K3/04, C08K5/02, C08K7/06, C08L67/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）

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
Y	JP 2016-79276 A（三菱瓦斯化学株式会社）2016.05.16, 全文、特に、請求項1-9、段落[0011]、[0036]、[0075]、[0079]、実施例1-10 (ファミリーなし)	1-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．０６．２０１８	１０．０７．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　５２７７
長岡　真
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	SMITH, F. C. et al. ; “Fabrication of woven carbon fibre/polycarbonate repair patches” Composites Part A, 1996, vol.27A, p.1089-1095, 全文、特に、要旨、p.1091-1092″PATCH LAMINATION FABRICATION″	1-8
Y	JP 2005-225993 A（帝人化成株式会社）2005.08.25, 全文、特に、請求項1-7、段落[0006]、実施例 （ファミリーなし）	1-8
P,A	WO 2017/104482 A1（三菱瓦斯化学株式会社）2017.06.22, 全文 & TW 201739835 A	1-8