(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
2015 年 6 月 4 日(04.06.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/080019 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 5/00 (2006.01) *B32B 5/02* (2006.01)
B29B 11/16 (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)
B29C 43/02 (2006.01) *B29K 105/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080746

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

(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 2013-245788 2013 年 11 月 28 日(28.11.2013) JP

(71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西澤 保 (NISHIZAWA, Tamotsu); 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町５番８号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 伊藤 昌次 (ITOU, Shouji); 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町５番８号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP). 田中 一也 (TANAKA, Kazuya); 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町５番８号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CARBON FIBER COMPOSITE LAMINATE

(54) 発明の名称 : 炭素繊維複合積層体

(57) **Abstract**: The present invention provides a carbon fiber composite laminate having excellent balance among low linear expansion, surface attractiveness, and press formability. A carbon fiber composite laminate having at least a five-layer structure, wherein the laminate has a thermoplastic resin layer (A) containing 30-200 mass parts of inorganic filler to 100 mass parts of the thermoplastic resin, a carbon fiber layer (B), and a thermoplastic resin layer (C) having a thermoplastic resin as a main component and not containing the inorganic filler. The layers are layered in the order A/B/C/B/A, the maximum diameter of the carbon fiber bundles in layer (B) is 10-1000 μm, and the average length of the carbon fibers is 0.1 mm or more, and less than 5 mm.

(57) 要約: 低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスに優れる炭素繊維複合積層体を提供する。少なくとも５層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ａ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）と、熱可塑性樹脂を主成分とし、前記無機フィラーを含有しない熱可塑性樹脂層（Ｃ層）を、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の順に有し、前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

WO 2015/080019 A1

明　細　書

発明の名称 ： 炭素繊維複合積層体

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂と炭素繊維を複合した積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、大型の電化製品の筐体や、自動車や鉄道の内装材、外装材など、軽量かつ高強度で、耐熱性にも優れる成形品のニーズが高まっている。特に、こうした成形品は熱に対しての寸法変化の応答性が小さいこと、すなわち低線膨張性の材料であることが求められている。そのような背景を踏まえて、熱可塑性樹脂と無機繊維を複合した低線膨張性の材料が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献１（特開２０１０－２５４２７６号公報）には、炭素繊維を含有する炭素繊維強化層と、熱可塑性樹脂層とを有し、特定の線膨張係数を有する自動車外装用の積層体が開示されており、熱可塑性樹脂層がポリオレフィン系樹脂であることや、添加剤として充填剤である各種無機フィラーを含んでも良いこと等が記載されている。

[0004] また、特許文献２（特開２００８－４５０４０号公報）には、メイン層が熱可塑性樹脂（Ａ）と、ガラス繊維とガラス繊維以外の少なくとも１種の充填剤とからなる充填剤（Ｂ）からなり、該メイン層が充填剤（Ｂ）を特定の割合で含有し、特定の線膨張係数とシャルピー衝撃強さを有する、単層又は複層の低線膨張押出シートが開示されている。

[0005] また、特許文献３（特開２００７－１６９５６１号公報）には、（Ａ）ポリプロピレン系樹脂、（Ｂ）エラストマー、（Ｃ）タルク、及び（Ｄ）繊維径が１００ｎｍ以下の微細炭素繊維を所定の割合で含み、成形体中の（Ｄ）成分の平均繊維長が２．５μｍ以上であることを特徴とする成形体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－２５４２７６号公報

特許文献2：特開２００８－４５０４０号公報

特許文献3：特開２００７－１６９５６１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に開示されている積層体では、１層の炭素繊維強化層で低線膨張性を発現しようと試みるとともに、全体の反りを改良するためにさらに、公知のフィラーや強化繊維を含有する熱可塑性樹脂層を設けても良いとしている。しかしこの構成では、積層体を熱成形や真空成形などにより二次加工する際の成形性（プレス成形性）が十分ではないうえ、積層体自体の軽量化の観点からも十分ではない。また、使用する炭素繊維によっては積層体の表面の凹凸による外観不良が生じるおそれがあることについて何ら考慮されておらず、積層体の外観についても改良の余地がある。

[0008] 特許文献２に開示されているシートは、メイン層に相当多量のガラス繊維や充填剤を含有しているため、低線膨張性は有するものの、二次加工する際のプレス成形性、特に絞り型への追従性が十分ではなく、成形性と低線膨張性の両立ができていない。

[0009] 特許文献３に開示されている成形体は、二次加工する際のプレス成形性には優れる一方で、炭素繊維が微細過ぎることから低線膨張性は十分ではなく、成形性と低線膨張性の両立ができていない。

[0010] すなわち、従来の技術においては、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形時の絞り型等への追従性のバランスが取れた積層体を得ることはできていなかった。

[0011] 本発明は上記従来の問題点を解決し、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスに優れた炭素繊維複合積層体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

[0012] 本発明者らは上記の課題に鑑みて鋭意検討した結果、特定の炭素繊維複合

積層体が、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスに優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] 本発明の第１態様の炭素繊維複合積層体（以下「第１態様の積層体」と称す場合がある。）は以下の通りである。

［１］ 少なくとも５層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ａ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）と、熱可塑性樹脂を主成分とし、前記無機フィラーを含有しない熱可塑性樹脂層（Ｃ層）を、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の順に有し、

前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

［２］ 前記Ａ層及び前記Ｃ層に用いる熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂である、［１］に記載の炭素繊維複合積層体。

［３］ 前記Ａ層に用いる無機フィラーが、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状粒子である、［１］又は［２］に記載の炭素繊維複合積層体。

［４］ 前記Ｂ層が、炭素繊維材料として炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーを用いてなる層である、［１］～［３］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

［５］ 同一温度かつ同一荷重における、前記Ａ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）と、前記Ｃ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_C（ｇ／１０ｍｉｎ）が、$R_A \geqq R_C$の関係を有する、［１］～［４］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

［６］ 前記Ａ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下である、［１］～［５］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

[0014] 本発明の第２態様の炭素繊維複合積層体（以下「第２態様の積層体」と称

す場合がある。）は以下の通りである。

［１］　少なくとも５層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ａ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）と、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを０質量部を超え、１００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ｄ層）を、Ａ層／Ｂ層／Ｄ層／Ｂ層／Ａ層の順に有し、

前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

［２］　前記Ａ層及び前記Ｄ層に用いる熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂である、［１］に記載の炭素繊維複合積層体。

［３］　前記Ａ層及び前記Ｄ層に用いる無機フィラーが、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状粒子である、［１］又は［２］に記載の炭素繊維複合積層体。

［４］　前記Ｂ層が、炭素繊維材料として炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーを用いてなる層である、［１］～［３］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

［５］　前記Ｄ層における無機フィラーの含有割合が、前記Ａ層における無機フィラーの含有割合以下である、［１］～［４］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

［６］　前記Ａ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下である、［１］～［５］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

[0015]　本発明の第３態様の炭素繊維複合積層体（以下「第３態様の積層体」と称す場合がある。）は以下の通りである。

［１］　少なくとも３層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑

性樹脂１００質量部に対し、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状無機粒子を３０質量部以上、２００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ｅ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）とを有し、前記Ｅ層が表裏層であり、前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

［２］　前記Ｅ層に用いる熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の樹脂である、［１］に記載の炭素繊維複合積層体。

［３］　前記Ｂ層が、炭素繊維材料として炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーを用いてなる層である、［１］又は［２］に記載の炭素繊維複合積層体。

［４］　前記Ｅ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下である、［１］～［３］のいずれかに記載の炭素繊維複合積層体。

[0016]　なお、以下において、第１態様の積層体、第２態様の積層体及び第３態様の積層体を「本発明の積層体」と総称する。

発明の効果

[0017]　本発明によれば、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスに優れ、大型の電化製品の筐体や、自動車や鉄道の内装材、外装材などに好適な、炭素繊維複合積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018]［Ｉ］　第１態様の積層体

〔熱可塑性樹脂層（Ａ層）〕

第１態様の積層体を構成する熱可塑性樹脂層（Ａ層）は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する層であり、かつ、第１態様の積層体の実質的な表裏層として存在する。

[0019]［熱可塑性樹脂］

Ａ層に用いることができる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂であることが好ましい。これらの樹脂は１種単独で使用しても良く、２種以上を混合して用いても構わない。

例えば、ポリオレフィン系樹脂を用いることで、第１態様の積層体が成形性に優れると共に、耐衝撃性にも特に優れる。また、ポリカーボネート系樹脂やポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂を使用することで、第１態様の積層体が成形性に優れると共に、耐熱性にも特に優れる。

[0020] ＜ポリオレフィン系樹脂＞

Ａ層に用いることができるポリオレフィン系樹脂としては特に限定されるものではなく、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセンなどのα－オレフィンを重合した単独重合体または共重合体が挙げられる。また、これらの単独重合体または共重合体を２種以上混合することもできる。この中でもポリプロピレン系樹脂又はポリエチレン系樹脂を用いることが好ましく、特に、軽量性の観点から、ポリプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。

[0021] （ポリプロピレン系樹脂）

Ａ層に用いるポリプロピレン系樹脂とは、構成するモノマーのうちプロピレンが５０モル％を超え、好ましくは７０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上の樹脂であり、具体的には、ホモポリプロピレン（プロピレン単独重合体）、またはプロピレンと、エチレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどのα－オレフィンの１種又は２種以上とのランダム共重合体やブロック共重合体などが挙げられる。この中でも、剛性・耐熱性の観点から、ホモポリプロピレンがより好適に用いられる。

[0022] また、前記ポリプロピレン系樹脂は、その分子構造の一部が酸やアルカリで変性されたものを用いても構わない。具体的には、マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂や、アミン変性ポリプロピレン系樹脂などが挙げられる。

[0023] また、ポリプロピレン系樹脂としては、立体規則性を示すアイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）が８０～９９％であることが好ましい。ポリプロピレン系樹脂のアイソタクチックペンタッド分率は、より好ましくは８３～９８％、さらに好ましくは８５～９７％である。アイソタクチックペンタッド分率が係る範囲にあれば、第１態様の積層体の強度が低下するおそれが小さい。なお、アイソタクチックペンタッド分率の上限については現時点において工業的に得られる上限値で規定しているが、将来的に工業レベルでさらに規則性の高い樹脂が開発された場合についてはこの限りではない。

アイソタクチックペンタッド分率（ｍｍｍｍ分率）とは、任意の連続する５つのプロピレン単位で構成される炭素－炭素結合による主鎖に対して側鎖である５つのメチル基がいずれも同方向に位置する立体構造あるいはその割合を意味する。メチル基領域のシグナルの帰属は、Ａ．Ｚａｍｂｅｌｌｉ ｅｔ ａｌ（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ８，６８７，（１９７５））に準拠する。

[0024] Ａ層に用いるポリプロピレン系樹脂のメルトマスフローレートR_Aは、ＪＩＳ Ｋ７２１０（１９９９年）に従い、温度２３０℃、荷重２．１６ｋｇｆの条件で測定され、０．１ｇ／１０ｍｉｎ以上、６０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、０．１ｇ／１０ｍｉｎ以上、３０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがさらに好ましく、０．１ｇ／１０ｍｉｎ以上、２０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが特に好ましい。R_Aが０．１ｇ／１０分以上であることで、第１態様の積層体のプレス成形時の型への追従性が容易となる。一方、６０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることで、第１態様の積層体のプレス成形時に、加圧によって成形型より流れ出るおそれがなく、炭素繊維やフィラー間への樹脂含浸が容易となる。

[0025] Ａ層に用いるポリプロピレン系樹脂の分子量分布を示すパラメータであるＭｗ／Ｍｎは、ＪＩＳ Ｋ７２５２－１（２００８年）に準じてＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によって測定され、１．５以上

、１０以下であることが好ましく、１．５以上、８以下であることがさらに好ましく、１．５以上、６以下であることが特に好ましい。Ｍｗ／Ｍｎが小さいほど分子量分布が狭いことを意味し、Ｍｗ／Ｍｎが１．５以上であることで、第１態様の積層体のプレス成形時の型への追従性が容易となる。一方、Ｍｗ／Ｍｎが１０以下であることで、第１態様の積層体の各種機械物性を満足させることができる。

[0026] Ａ層に用いるポリプロピレン系樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラー・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶融重合法、塊状重合法、気相重合法、またラジカル開始剤を用いた塊状重合法などが挙げられる。

[0027] （ポリエチレン系樹脂）

Ａ層に用いるポリエチレン系樹脂とは、構成するモノマーのうちエチレンが５０モル％を超え、好ましくは７０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上の樹脂であり、具体的には、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、及びエチレンを主成分とする共重合体、すなわち、エチレンと、プロピレン、ブテン－１、ペンテン－１、ヘキセン－１、ヘプテン－１、オクテン－１などのα－オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸エステル、共役ジエンや非共役ジエンのような不飽和化合物の中から選ばれる１種または２種以上のコモノマーとの共重合体または多元共重合体あるいはその混合組成物が挙げられる。

[0028] これらのポリエチレン系樹脂の中でも、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンの中から選ばれる少なくとも１種のポリエチレン系樹脂が好ましく、第１態様の積層体の強度や耐熱性が向上する観

点から高密度ポリエチレンがさらに好ましい。

[0029] Ａ層に用いるポリエチレン系樹脂のメルトマスフローレートR_Aは、ＪＩＳＫ７２１０（１９９９年）に従い、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇｆの条件で測定され、０．０５ｇ／１０ｍｉｎ以上、３０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、０．１ｇ／１０ｍｉｎ以上、２０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがさらに好ましく、１ｇ／１０ｍｉｎ以上、２０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが特に好ましい。R_Aが０．０５ｇ／１０分以上であることで、第１態様の積層体のプレス成形時の型への追従性が容易となる。一方、３０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることで、第１態様の積層体のプレス成形時に、加圧によって成形型より流れ出るおそれがなく、炭素繊維やフィラー間への樹脂含浸が容易となる。

[0030] Ａ層に用いるポリエチレン系樹脂の密度は、ＪＩＳ Ｋ７１１２（１９９９年）に準じて密度勾配管法を用いて測定することができ、０．９１０～０．９７０ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、０．９３０～０．９７０ｇ／ｃｍ^{3}であることがより好ましく、０．９４０～０．９７０ｇ／ｃｍ^{3}であることがさらに好ましい。密度が０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、第１態様の積層体が各種機械物性を満足する。一方、０．９７０ｇ／ｃｍ^{3}以下であれば、第１態様の積層体が軽量性を維持できる。

[0031] Ａ層に用いるポリエチレン系樹脂の製造方法は特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えば、チーグラー・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合方法が挙げられる。ポリエチレン系樹脂の重合方法として、一段重合、二段重合、もしくはそれ以上の多段重合等があり、いずれの方法も使用可能である。

[0032] ＜ポリカーボネート系樹脂＞

Ａ層に用いるポリカーボネート系樹脂は、ホモポリマー及びコポリマーのいずれであってもよい。また、ポリカーボネート系樹脂は、分岐構造であっても、直鎖構造であってもよいし、さらに分岐構造と直鎖構造との混合物で

あってもよい。また、複数のポリカーボネート系樹脂を混合して用いても良い。

なお、いわゆるポリエステルカーボネート樹脂（分子鎖中にエステル結合とカーボネート結合を両方有する樹脂）も、ポリカーボネート系樹脂に含む。

[0033] Ａ層に用いるポリカーボネート系樹脂を構成する２価アルコール（ジオール）の代表例としてはビスフェノール類が挙げられ、特に２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、すなわちビスフェノールＡが好ましく用いられる。

なお、ビスフェノールＡ以外のジオールを単独で使用したり、複数のジオールを併用したポリカーボネート系樹脂でも良く、芳香族ジオール、脂肪族ジオール、脂環式ジオールのいずれでも構わない。

[0034] Ａ層に用いるポリカーボネート系樹脂のメルトマスフローレートR_Aは、ＪＩＳ Ｋ７２１０（１９９９年）に従い、温度３００℃、荷重１．２ｋｇｆの条件で測定され、１ｇ／１０ｍｉｎ以上、４０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、２ｇ／１０ｍｉｎ以上、３５ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがさらに好ましく、３ｇ／１０ｍｉｎ以上、３０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが特に好ましい。R_Aが１ｇ／１０分以上であることで、第１態様の積層体のプレス成形時の型への追従性が容易となる。一方、４０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることで、第１態様の積層体のプレス成形時に、加圧によって成形型より流れ出るおそれがなく、炭素繊維やフィラー間への樹脂含浸が容易となる。

[0035] Ａ層に用いるポリカーボネート系樹脂の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の重合方法、例えば、ホスゲン法、エステル交換法、ピリジン法等が挙げられる。

[0036] ＜ポリアミド系樹脂＞

Ａ層に用いるポリアミド系樹脂としては、脂肪族ポリアミドが好ましく、ωアミノ酸の開環単独重合で得られるもの、異なるωアミノ酸の開環共重合

で得られるもの、及びジアミンとジカルボン酸の共重合で得られるもののいずれでも良い。なお、芳香族ポリアミドや、芳香族－脂肪族ポリアミドを用いることもできる。

[0037] Ａ層に用いるポリアミド系樹脂のメルトマスフローレートR_Aは、脂肪族ポリアミドの場合、ＪＩＳ　Ｋ７２１０（１９９９年）に従い、温度２３０℃、荷重　２．１６ｋｇｆの条件で測定され、０．１ｇ／１０ｍｉｎ以上、６０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、０．５ｇ／１０ｍｉｎ以上、３０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがさらに好ましく、１ｇ／１０ｍｉｎ以上、２０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが特に好ましい。R_Aが０．１ｇ／１０分以上であることで、第１態様の積層体のプレス成形時の型への追従性が容易となる。一方、６０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることで、第１態様の積層体のプレス成形時に、加圧によって成形型より流れ出るおそれがなく、炭素繊維やフィラー間への樹脂含浸が容易となる。

[0038] Ａ層に用いるポリアミド系樹脂の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の重合方法を採用することができる。

[0039] ＜ポリエステル系樹脂＞

Ａ層に用いることができるポリエステル系樹脂としては、耐熱性や成形性の観点から芳香族ポリエステル系樹脂が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブ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などが挙げられる。

[0040] Ａ層に用いるポリエステル系樹脂のメルトマスフローレートR_Aは、ＪＩＳ　Ｋ７２１０（１９９９年）に従い、温度２３０℃、荷重　２．１６ｋｇｆの条件で測定され、０．１ｇ／１０ｍｉｎ以上、６０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが好ましく、０．５ｇ／１０ｍｉｎ以上、３０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることがさらに好ましく、１ｇ／１０ｍｉｎ以上、２０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることが特に好ましい。R_Aが０．１ｇ／１０分以上であることで、第１態様の積層体のプレス成形時の型への追従性が容易となる。一方、６０ｇ／１０ｍｉｎ以下であることで、第１態様の積層体のプレス成形時に、加

圧によって成形型より流れ出るおそれがなく、炭素繊維やフィラー間への樹脂含浸が容易となる。

[0041] Ａ層に用いるポリエステル系樹脂の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の重合方法を採用することができる。

[0042] ［無機フィラー］

第１態様の積層体のＡ層は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する。

無機フィラーの含有割合は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し３０質量部以上、１６０質量部以下であることが好ましく、３０質量部以上、１２０質量部以下であることが特に好ましい。

無機フィラーを熱可塑性樹脂１００質量部に対し３０質量部以上含有することにより、第１態様の積層体について低線膨張性の向上に資する。また、無機フィラーを熱可塑性樹脂１００質量部に対し２００質量部以下含有することにより、第１態様の積層体の成形性の向上に資する。

[0043] Ａ層に用いる無機フィラーの種類としては、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウムなどの金属硫酸塩、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、酸化チタンなどの金属酸化物、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化銀、塩化カルシウムなどの金属塩化物、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイトなどの粘土鉱物が挙げられる。

これらの中でも、低線膨張性とコストの観点から、タルク又はマイカを用いることが好ましく、マイカが特に好ましい。

[0044] Ａ層に用いる無機フィラーの平均粒径は、１μｍ以上、５００μｍ以下であることが好ましく、５μｍ以上、３００μｍ以下であることがさらに好ましく、５μｍ以上、１００μｍ以下であることが特に好ましい。

無機フィラーの平均粒径が１μｍ以上であれば、第１態様の積層体について低線膨張性の向上に資する。また、平均粒径が５００μｍ以下であれば、

第１態様の積層体の表面外観の向上に資する。

なお、本発明において「無機フィラーの平均粒径」とは、例えば、画像解析装置を用いて、当該フィラーをある方向から投影した場合の二次元的な投影像の短径と長径を平均した値を異なる１０方向からの投影像について算出した後に、その最大値と最小値をさらに平均した値として算出することができる。

[0045] Ａ層に用いる無機フィラーは、アスペクト比（長径／短径の値）が比較的大きい、いわゆる板状粒子であることが好ましい。具体的には、アスペクト比が２０以上、５００以下であることが好ましく、２０以上、３００以下であることがさらに好ましく、２０以上、１００以下であることが特に好ましい。

無機フィラーのアスペクト比が２０以上であれば、第１態様の積層体が低線膨張性に優れる。一方、無機フィラーのアスペクト比が５００以下であれば、第１態様の積層体が表面外観に優れる。

無機フィラーのアスペクト比は、例えば、画像解析装置を用いて、当該フィラーをある方向から投影した場合の二次元的な投影像の短径と長径の比（長径／短径）を、異なる１０方向からの投影像について算出し、平均した値として算出することができる。

[0046] Ａ層に用いる無機フィラーは、表面処理されたものであっても構わない。表面処理方法としては特に限定されることなく、例えば一般的なシランカップリング剤等の表面処理剤を用いる方法が挙げられる。無機フィラーを表面処理することによって、前記熱可塑性樹脂中における無機フィラーの分散性の向上や、Ａ層からの無機フィラーの脱落防止といった効果が得られる。

[0047] これらの無機フィラーは、１種のみを用いてもよく、材質、粒径やアスペクト比、表面処理の有無、表面処理剤の種類等の異なるものを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0048] ［他の成分］

第１態様の積層体が難燃性を要求されるものである場合、Ａ層にはさらに

難燃剤を含有することができる。Ａ層に用いる難燃剤としては特に限定されず、各種縮合リン酸エステルなどのリン系難燃剤、メラミンなどの窒素系難燃剤、ホスファゼンなどのリン・窒素系難燃剤、臭素化芳香族化合物などの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどのアンチモン系難燃剤といった、公知の難燃剤の１種又は２種以上を適宜選択して使用することができる。

[0049] Ａ層に難燃剤を含有する場合の含有割合は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し、２０質量部以上、６０質量部以下であることが好ましく、２５質量部以上、６０質量部以下であることがさらに好ましく、３０質量部以上、６０質量部以下であることが特に好ましい。

難燃剤を熱可塑性樹脂１００質量部に対し２０質量部以上含有することにより、第１態様の積層体が優れた難燃性を発現することができ。一方、難燃剤を熱可塑性樹脂１００質量部に対し６０質量部以下含有することにより、第１態様の積層体が各種機械物性を満足する。

[0050] Ａ層には前述した成分のほか、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の熱可塑性樹脂や一般に樹脂組成物に配合される添加剤を適宜含有してもよい。添加剤の具体例としては、カーボンブラック等の顔料、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤などが挙げられる。

[0051] ［Ａ層の作製方法］

第１態様の積層体は後述する通り、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートと、Ｂ層を構成する炭素繊維材料と、Ｃ層を構成する熱可塑性樹脂シートを各々作製し、これを積層することで得られる。

Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートの作製方法としては特に限定されず、Ｔダイキャスト法、カレンダー法、プレス法など、公知の溶融製膜方法を採用することができる。

[0052] より具体的には、前記熱可塑性樹脂と、前記無機フィラーと、必要に応じて難燃剤を含めた他の成分を、直接混合して溶融製膜する方法や、前記熱可

塑性樹脂と、前記無機フィラーと、必要に応じて難燃剤を含めた他の成分を、あらかじめ溶融混練して混合物のペレットを作製し、これを用いて熱可塑性樹脂シートを溶融製膜する方法を挙げることができる。

[0053] ［Ａ層の厚み］

第１態様の積層体を製造する前における、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることが好ましく、０．５ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．５ｍｍ以上、１ｍｍ以下であることが特に好ましい。Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが０．５ｍｍ以上であれば、プレス成形後の製品表面にＢ層の炭素繊維層が露出するなどの表面外観の悪化を抑制できる。また、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが２ｍｍ以下であれば、軽量性を維持できる。

[0054] また、第１態様の積層体におけるＡ層の厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることが好ましく、０．５ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．５ｍｍ以上、１ｍｍ以下であることが特に好ましい。

Ａ層の厚みが０．５ｍｍ以上であれば、プレス成形後の製品表面にＢ層の炭素繊維層が露出するなどの表面外観の悪化を抑制できる。また、Ａ層の厚みが２ｍｍ以下であれば、軽量性を維持できる。

[0055] 〔炭素繊維層（Ｂ層）〕

第１態様の積層体を構成する炭素繊維層（Ｂ層）は、炭素繊維材料を主とする層である。炭素繊維層を有することによって、第１態様の積層体について優れた低線膨張性を実現できる。

[0056] Ｂ層に用いる炭素繊維の種類としては、ピッチ系炭素繊維、ＰＡＮ系炭素繊維のいずれでも良く、これらを組み合わせて用いても良いが、低線膨張性の観点からピッチ系炭素繊維が好ましい。また、ピッチ系炭素繊維としては、メソフェーズピッチ系炭素繊維と、等方性ピッチ系炭素繊維のいずれでも良いが、第１態様の積層体の強度や低線膨張性を向上する観点から、メソフ

ェーズピッチ系炭素繊維がさらに好ましい。

[0057] Ｂ層に用いる炭素繊維材料としては、炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーが好ましい。「炭素繊維マット」と「炭素繊維ペーパー」はいずれも炭素繊維束を開繊・分散し、湿式法や乾式法で成形・抄紙して平膜状とした材料である。

[0058] 前記のいずれの炭素繊維材料についても、炭素繊維同士が容易に解離しないようにバインダー樹脂を含有することが好ましく、炭素繊維にバインダー樹脂を含浸させた所謂プリプレグなどであっても構わない。一般に「炭素繊維マット」は、バインダー樹脂の含有量や厚みの点において「炭素繊維ペーパー」と区別される。通常、炭素繊維マットは炭素繊維ペーパーに比べ、バインダー樹脂の含有量が多く、厚みが厚い。

[0059] 前記バインダー樹脂としては特に限定されることなく、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、結晶性ポリアミド樹脂等の結晶性熱可塑性樹脂；芳香族ビニル化合物系樹脂（ポリスチレン系エラストマー）、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリオレフィン系エラストマー、非晶性ポリアミド樹脂等非晶性熱可塑性樹脂；不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂等のポリエステル樹脂；エポキシ樹脂、フェノール（レゾール型）樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、シアネートエステル樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。また、これらの共重合体及び変性体等であってもよく、これらを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0060] 前記炭素繊維材料にバインダー樹脂を含有する場合の含有量は、炭素繊維１００質量部に対して、１質量部以上、９０質量部以下であることが好ましく、５質量部以上、８０質量部以下であることがさらに好ましく、１０質量部以上、７０質量部以下であることが特に好ましい。

係る範囲でバインダー樹脂を含有することにより、前記炭素繊維を安定して炭素繊維マットや、炭素繊維ペーパーなどの炭素繊維材料に成形すること

ができる。

[0061] 中でも、第１態様の積層体に用いる炭素繊維材料としては、樹脂含浸性や低線膨張性、コストの観点より、抄紙する時に繊維の開繊を進めることができ、炭素繊維量を高く維持できる炭素繊維ペーパーが特に好ましい。

炭素繊維ペーパーは、通常乾式抄紙法と湿式抄紙法のいずれかで製造されるが、繊維の開繊がより良好となる観点から湿式抄紙法で製造されたものを用いることが好ましい。

また、炭素繊維ペーパーは低線膨張性の観点より、坪量（炭素繊維量）の多いものが好ましいが、ペーパー自体の生産性とコストとのバランスを考慮して、好ましくは２０～１００g／m^2、さらに好ましくは３０～１００ｇ／m^2、特に好ましくは４０～１００ｇ／m^{2}の坪量のものを用いることができる。

[0062] 第１態様の積層体においては、Ｂ層中の炭素繊維束の最大径は１０μｍ以上、１０００μｍ以下である。Ｂ層中の炭素繊維束の最大径は、１０μｍ以上、９５０μｍ以下であることがさらに好ましく、１０μｍ以上、９００μｍ以下であることが特に好ましい。

通常、炭素繊維１本の平均繊維径は７～１０μｍであるが、これらは静電密着や収束剤等で凝集して炭素繊維束となっている。このような炭素繊維束について、第１態様の積層体においては最大径を１０μｍ以上、１０００μｍ以下に制御することにより、第１態様の積層体の低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスを維持することができる。

なお、炭素繊維束の最大径は後述する実施例に記載の方法で測定・評価できる。

[0063] また、第１態様の積層体においては、Ｂ層中の炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である。Ｂ層中の炭素繊維の平均繊維長は、０．１ｍｍ以上、４．５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．１ｍｍ以上、４．０ｍｍ以下であることが特に好ましい。

炭素繊維の平均繊維長を０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満に制御することによ

り、第１態様の積層体の低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスを維持することができる。

なお、炭素繊維の平均繊維長は後述する実施例に記載の方法で測定・評価できる。

[0064] 第１態様の積層体においてＢ層中の炭素繊維束の最大径や炭素繊維の平均繊維長を上記範囲とするための好ましい方法としては、例えば前記炭素繊維材料を作製する際に十分に開繊を行う方法が挙げられる。具体的には、炭素繊維ペーパーを湿式抄紙法により作製する場合に、開繊に使用する離解機の回転数を制御する等の方法が挙げられる。乾式抄紙法で作製する場合や、炭素繊維ペーパー以外の炭素繊維材料についても、それぞれ開繊条件などを制御して開繊を行えば良い。

[0065] 炭素繊維束の最大径と炭素繊維の平均繊維長は背反特性であり、開繊を過剰に施すと、炭素繊維束の最大径は小さくなるが平均繊維長が短くなり過ぎて低線膨張性が十分に発現しない。一方、開繊が不十分だと炭素繊維束の最大径が大きくなり、積層体が外観不良となったり、プレス成形性が十分でなかったりするおそれがある。第１態様の積層体は炭素繊維束の最大径と炭素繊維の平均繊維長を上記範囲に制御することで、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスを維持することができる。

[0066] Ｂ層に用いる炭素繊維材料における炭素繊維束の最大径や炭素繊維の平均繊維長の好ましい範囲については、前記のＢ層中における炭素繊維束の最大径や炭素繊維の平均繊維長の範囲と同様である。

[0067] 第１態様の積層体におけるＢ層の厚みは特に限定されないが、０．１ｍｍ以上、０．３ｍｍ以下であることが好ましく、０．１ｍｍ以上、０．２５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．１ｍｍ以上、０．２ｍｍ以下であることが特に好ましい。

Ｂ層の厚みが０．１ｍｍ以上であれば、第１態様の積層体が優れた低線膨張性を発揮できる。また、Ｂ層の厚みが０．３ｍｍ以下であれば、第１態様の積層体の表面凹凸が少なく、表面外観に優れる。

なお、Ｂ層に用いる炭素繊維材料は種類によって空隙率が異なるためその厚みは多様であり、従って第１態様の積層体に設けた時の好適な厚みが上記範囲になるような厚みのものが好ましい。

[0068] 〔熱可塑性樹脂層（Ｃ層）〕

第１態様の積層体を構成する熱可塑性樹脂層（Ｃ層）は、熱可塑性樹脂を主成分とし、前記無機フィラーを含有しない層であり、実質的に第１態様の積層体の中心層となる。

ここで「主成分」とは、Ｃ層において熱可塑性樹脂が５０質量％を超え、好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上（１００質量％を含む）を占める趣旨である。

また、「無機フィラーを含有しない」とは前記無機フィラーを積極的には配合添加しないが、第１態様の積層体の特徴や効果に影響のない程度のごくわずかな量を含有することを許容する趣旨である。

Ｃ層が熱可塑性樹脂を主成分とし、前記無機フィラーを含有しないことにより、第１態様の積層体について良好な低線膨張性やプレス成形性を維持しながら、軽量化かつ低コスト化を実現できる。

[0069] ［熱可塑性樹脂］

Ｃ層に用いる熱可塑性樹脂の好ましい種類については、Ａ層で用いるものと同様である。中でもＡ層と同一種類の材料（例えばＡ層がポリプロピレン系樹脂であればＣ層もポリプロピレン系樹脂）であることが、第１態様の積層体の層間接着性を向上する観点から好ましい。

[0070] 第１態様の積層体においては、同一温度かつ同一荷重における、前記Ａ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）と、Ｃ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_C（ｇ／１０ｍｉｎ）が、$R_A \geqq R_C$の関係を有することが好ましい。

第１態様の積層体を作製する際にはＡ層とＣ層の流動特性が近い方が好ましいが、Ａ層は無機フィラーを含有することから、その流動特性は熱可塑性樹脂のみの場合と比較してメルトマスフローレートが小さくなる傾向にある

。従って、Ａ層の熱可塑性樹脂自体のR_AはR_C以上であることが好ましい。

ただし、R_AがR_Cに対して過度に大きいと、Ａ層の熱可塑性樹脂が無機フィラーを含有していても、Ａ層とＣ層の流動特性のバランスが悪くなるため、$10\times R_C \geqq R_A \geqq R_C$であることが好ましい。

[0071] Ｃ層に用いる熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合や、ポリエチレン系樹脂、その他の熱可塑性樹脂である場合のメルトマスフローレートR_C（ｇ／１０ｍｉｎ）についての好ましい範囲も、前記Ａ層に用いる熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）の好ましい範囲と同様であり、なおかつ、同一温度・同一荷重において上記の$R_A \geqq R_C$の関係を有することが好ましい。

[0072] ［その他の成分］

Ｃ層には、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の熱可塑性樹脂や一般に樹脂組成物に配合される添加剤を適宜含有してもよい。但し、前記無機フィラーに該当するものについては含有しない。

添加剤の具体例としては、難燃剤、カーボンブラック等の顔料、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤などが挙げられる。

[0073] ［Ｃ層の作製方法］

Ｃ層を構成する熱可塑性樹脂シートの作製方法としては、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートと同様、特に限定されず、Ｔダイキャスト法、カレンダー法、プレス法など、公知の溶融製膜方法を採用することができる。

[0074] ［Ｃ層の厚み］

第１態様の積層体を製造する前における、Ｃ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることが好ましく、１ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることがさらに好ましく、１ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることが特に好ましい。Ｃ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが０．５ｍｍ以上であれば、第１態様の積層体がプレス成

形性に優れる。また、Ｃ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが２ｍｍ以下であれば、第１態様の積層体が低線膨張性に優れる。

[0075] また、第１態様の積層体におけるＣ層の厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることが好ましく、１ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることがさらに好ましく、１ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることが特に好ましい。

Ｃ層の厚みが０．５ｍｍ以上であれば、第１態様の積層体がプレス成形性に優れる。また、Ｃ層の厚みが２ｍｍ以下であれば、第１態様の積層体が低線膨張性に優れる。

[0076] 〔その他の層〕

第１態様の積層体は、前記Ａ～Ｃ層以外に、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の層を設けても良い。

具体的には、第１態様の積層体はＡ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成であれば良いが、例えばＡ層のさらに外側に、印刷層などの意匠性を有する層や、防汚層などの表面保護層を設けることもできる。また、Ａ層とＢ層の層間やＢ層とＣ層の層間に、必要に応じて接着層などを設けることもできる。

[0077] 〔第１態様の積層体の製造方法〕

第１態様の積層体は、前記の通り、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートと、Ｂ層を構成する炭素繊維材料と、Ｃ層を構成する熱可塑性樹脂シートを各々作製し、これを積層することで得られる。

[0078] より具体的には例えば、前記Ａ層及び前記Ｃ層に用いる熱可塑性樹脂シートを作製する工程と、炭素繊維束を開繊して前記Ｂ層に用いる炭素繊維材料を作製する工程と、該熱可塑性樹脂シート及び該炭素繊維材料を、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように積層し、Ａ層及びＣ層に用いた熱可塑性樹脂に応じて、適当な温度及び圧力条件でプレス成形する工程を含む製造方法によって、第１態様の積層体を得ることができる。

上記の製造方法は、いわゆるバッチ法でも良く、前記Ａ層及び前記Ｃ層に用いる熱可塑性樹脂シートを作製しつつ、前記Ｂ層に用いる炭素繊維材料を

供給して、これらを連続的に積層しながらプレス成形する、連続プレス法でも良い。

[0079] 例えば、Ａ層及びＣ層に用いた熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である場合、プレス成形温度としては、１８０～２３０℃が好ましく、１８０～２２０℃の範囲がさらに好ましく、１９０～２１０℃の範囲が特に好ましい。また、プレス圧力としては０．５～４．０ＭＰａが好ましく、０．５～３．０ＭＰａの範囲がさらに好ましく、１～３ＭＰａの範囲が特に好ましい。

また、Ａ層及びＣ層に用いた熱可塑性樹脂がポリカーボネート系樹脂である場合、プレス成形温度としては、２３０～２８０℃が好ましく、２４０～２８０℃の範囲がさらに好ましく、２５０～２８０℃の範囲が特に好ましい。また、プレス圧力としては０．５～４．０ＭＰａが好ましく、０．５～３．０ＭＰａの範囲がさらに好ましく、１～３ＭＰａの範囲が特に好ましい。

係る範囲においてプレス成形することにより、低線膨張性と良好な表面外観のバランスに優れた積層体を作製することができる。

[0080] ［II］ 第２態様の積層体

第２態様の積層体は、前述の第１態様の積層体のＣ層を、後述のＤ層に置き換えたこと以外は第１態様の積層体と同様の構成とされており、Ａ層及びＢ層については、以下の通り、第１態様の積層体のＡ層及びＢ層と同様である。

[0081] 〔熱可塑性樹脂層（Ａ層）〕

第２態様の積層体を構成する熱可塑性樹脂層（Ａ層）は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する層であり、かつ、第２態様の積層体の実質的な表裏層として存在する。

第２態様の積層体を構成するＡ層は、前述の第１態様の積層体を構成するＡ層と同様であり、その好適な態様や作製方法等についても同様である。

[0082] 〔炭素繊維層（Ｂ層）〕

第２態様の積層体を構成する炭素繊維層（Ｂ層）は、炭素繊維材料を主とする層である。炭素繊維層を有することによって、第２態様の積層体につい

て優れた低線膨張性を実現できる。

第２態様の積層体を構成するＢ層は、前述の第１態様の積層体を構成するＢ層と同様であり、その好適な態様や作製方法等についても同様である。

[0083]〔熱可塑性樹脂層（Ｄ層）〕

第２態様の積層体を構成する熱可塑性樹脂層（Ｄ層）は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを、０質量部を超えて１００質量部以下含有する層であり、実質的に第２態様の積層体の中心層となる。

[0084]［熱可塑性樹脂］

Ｄ層に用いる熱可塑性樹脂の好ましい種類については、Ａ層で用いるものと同様である。中でもＡ層と同一種類の材料（例えばＡ層がポリプロピレン系樹脂であればＤ層もポリプロピレン系樹脂）であることが、第２態様の積層体の層間接着性を向上する観点から好ましい。

[0085] 第２態様の積層体において、同一温度かつ同一荷重における、前記Ａ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）と、Ｄ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_D（ｇ／１０ｍｉｎ）の関係は、Ａ層における無機フィラーの含有割合とＤ層における無機フィラーの含有割合によって好適な関係が異なるが、例えばＤ層における無機フィラーの含有割合がＡ層における無機フィラーの含有割合以下である場合には、$R_A \geqq R_D$の関係を有することが好ましい。

第２態様の積層体を作製する際にはＡ層とＤ層の流動特性が近い方が好ましいが、Ａ層が無機フィラーをＤ層より多く含有する場合、Ａ層の成形材料の流動特性は、Ｄ層成形材料の流動特性に比べてメルトマスフローレートが小さくなる傾向にある。従って、Ａ層の熱可塑性樹脂自体のR_AはR_D以上であることが好ましい。

ただし、R_AがR_Dに対して過度に大きいと、Ａ層の熱可塑性樹脂がＤ層より多く無機フィラーを含有していても、Ａ層とＤ層の流動特性のバランスが悪くなるため、$10 \times R_D \geqq R_A \geqq R_D$であることが好ましい。

また、例えばＡ層における無機フィラーの含有割合がＤ層における無機フ

ィラーの含有割合未満である場合には、同一温度かつ同一荷重における、前記Ａ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）と、Ｄ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_D（ｇ／１０ｍｉｎ）は、$R_D \geqq R_A$の関係を有することが好ましく、特には$10 \times R_A \geqq R_D \geqq R_A$であることが好ましい。

[0086] Ｄ層に用いる熱可塑性樹脂がポリプロピレン系樹脂である場合や、ポリエチレン系樹脂、その他の熱可塑性樹脂である場合のメルトマスフローレートR_D（ｇ／１０ｍｉｎ）についての好ましい範囲も、前記Ａ層に用いる熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）の好ましい範囲と同様であり、なおかつ、同一温度・同一荷重において上記の関係を有することが好ましい。

[0087] ［無機フィラー］

第２態様の積層体のＤ層には、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを、０質量部を超え、１００質量部以下含有する。

無機フィラーの含有割合は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し５質量部以上、１００質量部以下であることがさらに好ましく、１０質量部以上、１００質量部以下であることが特に好ましい。

無機フィラーを熱可塑性樹脂１００質量部に対し、０質量部を超えて含有することにより、第２態様の積層体の低線膨張性の向上に資する。また、無機フィラーを熱可塑性樹脂１００質量部に対し１００質量部以下含有することにより、第２態様の積層体の成形性の向上に資する。

[0088] また、第２態様の積層体のＤ層における無機フィラーの含有割合は、Ａ層における無機フィラーの含有割合以下であることが好ましい。

Ａ層とＤ層の無機フィラーの含有割合が係る関係を有することにより、第２態様の積層体を製造する際にＡ層が先に流動するおそれが小さくなり、第２態様の積層体の生産性が高まる上、第２態様の積層体の軽量化及びプレス成形性の向上に資する。

[0089] Ｄ層に用いる無機フィラーの種類としては、Ａ層に用いる無機フィラーと

して前述したものを挙げることができ、その好ましいものも同様である。また、Ｄ層に用いる無機フィラーの平均粒径やアスペクト比の好適範囲についても、Ａ層におけると同様の理由から、Ａ層に用いる無機フィラーの平均粒径やアスペクト比と同様であり、また、この無機フィラーについても表面処理されたものであってもよい。

[0090] なお、Ａ層に用いる無機フィラーとＤ層に用いる無機フィラーとは、同一であってもよく、異なるものであってもよい。材料調達の簡便性からは同一であることが好ましい。

[0091] ［その他の成分］

Ｄ層には、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の熱可塑性樹脂や一般に樹脂組成物に配合される添加剤を適宜含有してもよい。

添加剤の具体例としては、難燃剤、カーボンブラック等の顔料、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤などが挙げられる。

なお、Ｄ層が難燃剤を含有する場合、その好適な含有割合はＡ層におけると同様である。

[0092] ［Ｄ層の作製方法］

Ｄ層を構成する熱可塑性樹脂シートの作製方法としては、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートと同様、特に限定されず、Ｔダイキャスト法、カレンダー法、プレス法など、公知の溶融製膜方法を採用することができる。

[0093] ［Ｄ層の厚み］

第２態様の積層体を製造する前における、Ｄ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることが好ましく、１ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることがさらに好ましく、１ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることが特に好ましい。Ｄ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが０．５ｍｍ以上であれば、第２態様の積層体がプレス成形性と低線膨張性に優れる。また、Ｄ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚

みが２ｍｍ以下であれば、第２態様の積層体がプレス成形性に優れる。

[0094] また、第２態様の積層体におけるＤ層の厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることが好ましく、１ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることがさらに好ましく、１ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることが特に好ましい。

Ｄ層の厚みが０．５ｍｍ以上であれば、第２態様の積層体がプレス成形性と低線膨張性に優れる。また、Ｄ層の厚みが２ｍｍ以下であれば、第２態様の積層体がプレス成形性に優れる。

[0095] 〔その他の層〕

第２態様の積層体は、前記Ａ層、Ｂ層及びＤ層以外に、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の層を設けても良い。

具体的には、第２態様の積層体はＡ層／Ｂ層／Ｄ層／Ｂ層／Ａ層の構成であれば良いが、例えばＡ層のさらに外側に、印刷層などの意匠性を有する層や、防汚層などの表面保護層を設けることもできる。また、Ａ層とＢ層の層間やＢ層とＤ層の層間に、必要に応じて接着層などを設けることもできる。

[0096] 〔第２態様の積層体の製造方法〕

第２態様の積層体は、前記の通り、Ａ層を構成する熱可塑性樹脂シートと、Ｂ層を構成する炭素繊維材料と、Ｄ層を構成する熱可塑性樹脂シートを各々作製し、これを積層することで得られる。その製造方法については、Ｃ層の代りにＤ層を配すること以外は、前述の第１態様の積層体の製造方法と同様である。

[0097] ［III］ 第３態様の積層体

〔熱可塑性樹脂層（Ｅ層）〕

第３態様の積層体を構成する熱可塑性樹脂層（Ｅ層）は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状無機粒子を３０質量部以上、２００質量部以下含有する層であり、かつ、第３態様の積層体の表裏層として存在する。

[0098] ［熱可塑性樹脂］

Ｅ層に用いることができる熱可塑性樹脂としては、第１態様の積層体に係るＡ層を構成する熱可塑性樹脂と同様のものが例示され、その好適な態様についても同様である。

[0099] ［板状無機粒子］

第３態様の積層体のＥ層には、熱可塑性系樹脂１００質量部に対し、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状無機粒子を３０質量部以上、２００質量部以下含有する。

板状無機粒子の含有割合は、ポリオレフィン系樹脂１００質量部に対し３０質量部以上、１６０質量部以下であることが好ましく、３０質量部以上、１２０質量部以下であることが特に好ましい。

板状無機粒子をポリオレフィン系樹脂１００質量部に対し３０質量部以上含有することにより、第３態様の積層体について低線膨張性の向上に資する。また、板状無機粒子をポリオレフィン系樹脂１００質量部に対し２００質量部以下含有することにより、第３態様の積層体の成形性の向上に資する。

[0100] Ｅ層に用いる板状無機粒子の種類としては、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムなどの金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウムなどの金属硫酸塩、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、酸化チタンなどの金属酸化物、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化銀、塩化カルシウムなどの金属塩化物、タルク、クレー、マイカ、モンモリロナイトなどの粘土鉱物が挙げられる。

これらの中でも、低線膨張性とコストの観点から、タルク又はマイカを用いることが好ましく、マイカが特に好ましい。

[0101] Ｅ層に用いる板状無機粒子の平均粒径は、１μｍ以上、５００μｍ以下であることが好ましく、５μｍ以上、３００μｍ以下であることがさらに好ましく、５μｍ以上、１００μｍ以下であることが特に好ましい。

板状無機粒子の平均粒径が１μｍ以上であれば、第３態様の積層体について低線膨張性の向上に資する。また、平均粒径が５００μｍ以下であれば、

第３態様の積層体の表面外観の向上に資する。

なお、板状無機粒子の平均粒径は、前述の第１態様の積層体のＡ層の無機フィラーの平均粒径と同様に算出することができる。

[0102] Ｅ層に用いる板状無機粒子のアスペクト比（長径／短径の値）は２０以上、５００以下であり、２０以上、３００以下であることが好ましく、２０以上、１００以下であることが特に好ましい。

板状無機粒子のアスペクト比が２０以上であれば、第３態様の積層体が低線膨張性に優れる。一方、板状無機粒子のアスペクト比が５００以下であれば、第３態様の積層体が表面外観に優れる。

板状無機粒子のアスペクト比は、前述の第１態様の積層体のＡ層の無機フィラーのアスペクト比と同様に算出することができる。

[0103] Ｅ層に用いる板状無機粒子は、表面処理されたものであっても構わない。表面処理方法としては特に限定されることなく、例えば一般的なシランカップリング剤等の表面処理剤を用いる方法が挙げられる。板状無機粒子を表面処理することによって、前記熱可塑性樹脂中における板状無機粒子の分散性の向上や、Ｅ層からの板状無機粒子の脱落防止といった効果が得られる。

[0104] これらの板状無機粒子は、１種のみを用いてもよく、材質、粒径やアスペクト比、表面処理の有無、表面処理剤の種類等の異なるものを２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0105] ［他の成分］

第３態様の積層体が難燃性を要求されるものである場合、Ｅ層にはさらに難燃剤を含有することができる。Ｅ層に用いる難燃剤としては特に限定されず、各種縮合リン酸エステルなどのリン系難燃剤、メラミンなどの窒素系難燃剤、ホスファゼンなどのリン・窒素系難燃剤、臭素化芳香族化合物などの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどのアンチモン系難燃剤といった、公知の難燃剤の１種又は２種以上を適宜選択して使用することができる。

[0106] Ｅ層に難燃剤を含有する場合の含有割合は、熱可塑性樹脂１００質量部に対し、２０質量部以上、６０質量部以下であることが好ましく、２５質量部

以上、６０質量部以下であることがさらに好ましく、３０質量部以上、６０質量部以下であることが特に好ましい。

難燃剤を熱可塑性樹脂１００質量部に対し２０質量部以上含有することにより、第３態様の積層体が優れた難燃性を発現することができ。一方、難燃剤を熱可塑性樹脂１００質量部に対し６０質量部以下含有することにより、第３態様の積層体が各種機械物性を満足する。

[0107] Ｅ層には前述した成分のほか、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の熱可塑性樹脂や一般に樹脂組成物に配合される添加剤を適宜含有してもよい。添加剤の具体例としては、カーボンブラック等の顔料、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、中和剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤または着色剤などが挙げられる。

[0108] ［Ｅ層の作製方法］

第３態様の積層体は後述する通り、Ｅ層を構成する熱可塑性樹脂シートと、Ｂ層を構成する炭素繊維材料を各々作製し、これを積層することで得られる。

Ｅ層を構成する熱可塑性樹脂シートの作製方法としては特に限定されず、Ｔダイキャスト法、カレンダー法、プレス法など、公知の溶融製膜方法を採用することができる。

[0109] より具体的には、前記熱可塑性樹脂と、前記板状無機粒子と、必要に応じて難燃剤を含めた他の成分を、直接混合して溶融製膜する方法や、前記熱可塑性樹脂と、前記板状無機粒子と、必要に応じて難燃剤を含めた他の成分を、あらかじめ溶融混練して混合物のペレットを作製し、これを用いて熱可塑性樹脂シートを溶融製膜する方法を挙げることができる。

[0110] ［Ｅ層の厚み］

第３態様の積層体を製造する前における、Ｅ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２．５ｍｍ以下であることが好ましく、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることがより好ましく、

０．５ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．５ｍｍ以上、１ｍｍ以下であることが特に好ましい。Ｅ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが０．５ｍｍ以上であれば、プレス成形後の製品表面にＢ層の炭素繊維層が露出するなどの表面外観の悪化を抑制できる。また、Ｅ層を構成する熱可塑性樹脂シートの厚みが２．５ｍｍ以下であれば、軽量性を維持できる。

[0111] また、第３態様の積層体におけるＥ層の厚みは特に限定されないが、０．５ｍｍ以上、２．５ｍｍ以下であることが好ましく、０．５ｍｍ以上、２ｍｍ以下であることがより好ましく、０．５ｍｍ以上、１．５ｍｍ以下であることがさらに好ましく、０．５ｍｍ以上、１ｍｍ以下であることが特に好ましい。

[0112] 〔炭素繊維層（Ｂ層）〕

第３態様の積層体を構成する炭素繊維層（Ｂ層）は、炭素繊維材料を主とする層である。炭素繊維層を有することによって、第３態様の積層体について優れた低線膨張性を実現できる。

第３態様の積層体を構成するＢ層は、前述の第１態様の積層体を構成するＢ層と同様であり、その好適な態様や作製方法等についても同様である。

[0113] 〔その他の層〕

第３態様の積層体は、前記Ｅ層及び前記Ｂ層以外に、本発明の特徴や効果を阻害しない範囲内で、他の層を設けても良い。

具体的には、第３態様の積層体はＥ層が表裏層であって、例えばＥ層／Ｂ層／Ｅ層の構成であれば良いが、Ｅ層とＢ層の層間に、必要に応じて接着層などを設けることもできる。さらに、Ｅ層／Ｂ層／その他の層／Ｂ層／Ｅ層のように、Ｂ層を２層設けてその層間にその他の層を設けた積層体とすることもできる。

また、第３態様の積層体はＥ層を表裏層とするが、Ｅ層のさらに外側に、印刷層などの意匠性を有する層や、防汚層などの表面保護層を設けることを妨げない。

[0114] 〔第３態様の積層体の製造方法〕

第３態様の積層体は、前記の通り、Ｅ層を構成する熱可塑性樹脂シートと、Ｂ層を構成する炭素繊維材料を各々作製し、これを積層することで得られる。

[0115] より具体的には例えば、前記Ｅ層に用いる熱可塑性樹脂シートを作製する工程と、炭素繊維束を開繊して前記Ｂ層に用いる炭素繊維材料を作製する工程と、該熱可塑性樹脂シート及び該炭素繊維材料を、Ｅ層／Ｂ層／Ｅ層の構成となるように積層し、Ｅ層に用いた熱可塑性樹脂に応じて、適当な温度及び圧力条件でプレス成形する工程を含む製造方法によって、第３態様の積層体を得ることができる。

上記の製造方法は、いわゆるバッチ法でも良く、前記Ｅ層に用いる熱可塑性樹脂シートを作製しつつ、前記Ｂ層に用いる炭素繊維材料を供給して、これらを連続的に積層しながらプレス成形する、連続プレス法でも良い。

プレス成形条件については、前述の第１態様の積層体の製造方法におけるプレス成形条件と同様である。

[0116] ［IV］ 本発明の積層体の物性等

本発明の積層体、即ち、第１態様、第２態様及び第３態様の積層体は、以下の物性等を有することが好ましい。

[0117] 第１態様及び第２態様の積層体の前記Ａ層、並びに第３態様の積層体の前記Ｅ層の表面の最大断面高さ（Ｒｔ）はＪＩＳ Ｂ０６０１（２０１３年）に準じて測定され、３μｍ以下であることが好ましく、２．５μｍ以下であることがさらに好ましく、２μｍ以下であることが特に好ましい。

前記Ａ層及びＥ層の表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下であれば、本発明の積層体が特に良好な表面外観を有するものとなる。Ａ層及びＥ層の表面の最大断面高さ（Ｒｔ）は小さい程好ましく、その下限は特に規定されない。

前記Ａ層及びＥ層の表面の最大断面高さ（Ｒｔ）を係る範囲とする方法としては、例えば前記Ａ層中の無機フィラー又は前記Ｅ層中の板状無機粒子の

含有割合や、前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径を本発明において特定する範囲で調整する方法が挙げられる。

[0118] また、本発明の積層体の厚みは特に限定されないが、１．７ｍｍ以上、５ｍｍ以下であることが好ましく、１．７ｍｍ以上、４ｍｍ以下であることがさらに好ましく、１．７ｍｍ以上、３ｍｍ以下であることが特に好ましい。

本発明の積層体の厚みが１．７ｍｍ以上であれば、本発明の積層体や、本発明の積層体をプレス成形した製品が表面外観に優れる。また、本発明の積層体の厚みが５ｍｍ以下であれば、本発明の積層体が低線膨張性に優れる。

[0119] また、本発明の積層体は低線膨張性に優れるものであり、ＪＩＳ　Ｋ７１９７（２０１２年）に準じて測定した線膨張係数は、５×１０$^{-5}$／℃以下であることが好ましく、１×１０$^{-5}$／℃以下であることがさらに好ましい。

[0120] なお、第１態様及び第２態様の積層体に含まれる２つのＡ層、即ち、一方の表面側のＡ層と、他方の表面側のＡ層とは、必ずしも同一の熱可塑性樹脂及び無機フィラーを同配合で用いた同一厚みのものである必要はなく、熱可塑性樹脂及び無機フィラーの種類や、無機フィラーの含有割合、その他の成分の含有割合等が異なるものであってよく、また、厚みが異なるものであってもよい。同様に、第２態様の積層体に含まれる２つのＢ層についても、炭素繊維材料の種類や炭素繊維束の最大径、炭素繊維の平均繊維長、坪量、厚みなどが異なっていてもよい。ただし、第１態様及び第２態様の積層体の厚み方向の物性の均一性や、反りの問題、製造の容易さ等において、第１態様及び第２態様の積層体中の２つのＡ層、２つのＢ層は、それぞれ同一材料で構成された同一物性ないし厚みのものであることが好ましい。

[0121] 同様に第３態様の積層体に含まれる２つのＥ層は、必ずしも同一の熱可塑性樹脂及び板状無機粒子を同配合で用いた、同一厚みのものである必要はなく、熱可塑性樹脂及び板状無機粒子の種類や、板状無機粒子の含有割合、その他の成分の含有割合等が異なるものであってよく、また、厚みが異なるものであってもよい。ただし、第３態様の積層体の厚み方向の物性の均一性や、反りの問題、製造の容易さ等において、第３態様の積層体中の２つのＥ層

は、それぞれ同一材料で構成された同一物性ないし厚みのものであることが好ましい。

実施例

[0122] 以下、本発明をより具体的に説明するための実施例を示すが、本発明は実施例に示される具体的態様に限定されるものではない。

[0123] ［測定・評価］

実施例及び比較例における測定・評価は以下の方法・基準で行った。

[0124] （１）メルトマスフローレート

ＪＩＳ　Ｋ７２１０（１９９９年）に従い、熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートを測定した。

[0125] （２）Ｍｗ／Ｍｎ

ＪＩＳ　Ｋ７２５２－１（２００８年）に準じてＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によって、熱可塑性樹脂のＭｗ／Ｍｎを測定した。

[0126] （３）Ｂ層中の炭素繊維束の最大径

作製した積層体の厚み方向の断面を、光学顕微鏡を用いて観察した。Ｂ層について高さ５００μｍ×幅２ｍｍの視野を任意に５０箇所観察し、全視野中に存在する炭素繊維束の最大径をＢ層中の炭素繊維束の最大径とした。

[0127] （４）Ｂ層中の炭素繊維の平均繊維長

作製した積層体の厚み方向の断面を、光学顕微鏡を用いて観察した。Ｂ層について高さ５００μｍ×幅２ｍｍの視野を任意に５０箇所観察し、全視野中に存在する炭素繊維の長さを１本ずつ測り、この総和の平均をＢ層中の炭素繊維の平均繊維長とした。

[0128] （５）低線膨張性

日立ハイテクサイエンス社製ＴＭＡ測定装置７１００を用い、ＪＩＳ　Ｋ７１９７（２０１２年）に準じて、作製した積層体について２０℃から１５０℃までの線膨張率を測定し、線膨張係数を算出し、以下の基準で評価した。

◎：線膨張係数が１×１０$^{-5}$／℃以下

○：線膨張係数が１×１０$^{-5}$／℃より大きく５×１０$^{-5}$／℃以下

×：線膨張係数が５×１０$^{-5}$／℃より大きい

[0129] （６）表面外観（Ａ層又はＥ層の最大断面高さ（Ｒｔ））

（株）小坂研究所製三次元粗さ計を用い、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２０１３年）に準じて、作製した積層体のＡ層又はＥ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）を測定し、以下の基準で評価した。

○：最大断面高さが３μｍ以下

×：最大断面高さが３μｍより大きい。

[0130] （７）プレス成形性

作製した積層体について、凹凸形状高さが１０ｍｍの段差のある賦形型を用いて、Ａ層及びＣ層、Ａ層及びＤ層、或いはＥ層に用いた熱可塑性樹脂がＰＰ樹脂の場合は、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件で、Ａ層及びＣ層、Ａ層及びＤ層、或いはＥ層に用いた熱可塑性樹脂がＰＣ樹脂の場合は、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件で、それぞれ、プレス成形を行い、Ａ層又はＥ層表面を目視で観察して、以下の基準で評価した。

○：Ａ層又はＥ層表面に炭素繊維が露出せず、かつ、割れが生じていない状態

×：Ａ層又はＥ層表面に炭素繊維が露出している状態、又は、賦形型の絞りに積層体が追従できず割れが生じている状態。

[0131] ［使用材料］

実施例及び比較例で用いた材料は以下の通りである。

[0132] ＜熱可塑性樹脂＞

ポリプロピレン（ＰＰ）樹脂：ノバテックＰＰ　ＥＡ９（日本ポリプロ（株）製　ホモポリプロピレン、メルトマスフローレート（温度＝２３０℃、荷重＝２．１６ｋｇｆ）＝０．５ｇ／１０ｍｉｎ、Ｍｗ／Ｍｎ＝５）

ポリカーボネート（ＰＣ）樹脂：カリバー３０１－３０（住化スタイロン

（株）製　ビスフェノール－Ａ系ホモポリカーボネート、メルトマスフローレート（温度＝３００℃、荷重＝１．２ｋｇｆ）＝３０ｇ／１０ｍｉｎ）

＜無機フィラー＞

マイカ１：白雲母Ｗ４００（（株）キララ製、平均粒径＝１８μｍ、アスペクト比＝３５の板状無機粒子）

マイカ２：白雲母２００Ｗ（（株）キララ製、平均粒径＝１００μｍ、アスペクト比＝６０の板状無機粒子）

マイカ３：白雲母３０－Ｃ（（株）キララ製、平均粒径＝６８０μｍ、アスペクト比＝９０の板状無機粒子）

＜その他の成分＞

難燃剤：ファイアカットＰ－１５９０（（株）鈴裕化学製　アンチモン系難燃剤＋臭素系難燃剤）

滑剤：ＭＳ－６（日東化成工業（株）製　１２－ヒドロキシステアリン酸）

酸化防止剤：ＩＲＧＡＮＯＸ　Ｂ２２５（ＢＡＳＦ（株）製　リン系熱安定剤＋ヒンダードフェノール系酸化防止剤）

炭素繊維：ダイアリードＫ６３７１Ｔ（三菱樹脂（株）製　メソフェーズピッチ系炭素繊維）

[0133] 〔第１態様の積層体の実施例及び比較例〕

［実施例Ｉ－１］

（Ａ層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表１に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝１９０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．５ｍｍの無機フィラー含有ポリプロピレン樹脂シートを作製した。

[0134] （Ｃ層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１ｍｍのポリプロピレン樹脂シートを作製した。

[0135] （Ｂ層に用いる炭素繊維材料の作製）

炭素繊維を、ＪＩＳ　Ｐ８２２０－１（２０１２年）に準じて、湿式抄紙法により離解機を用いて開繊・分散し、抄紙して秤量１００ｇ／ｍ^{2}の炭素繊維ペーパーを作製した。この時、離解機は、プロペラの回転数＝３０００ｒｐｍ、回転時間＝１０秒の条件で運転した。得られた炭素繊維ペーパーを「高開繊ペーパー」と称する。

[0136] （積層体の作製）

作製したＡ層及びＣ層に用いるシートとＢ層に用いる炭素繊維材料を、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｃ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0137] ［実施例Ｉ－２］

実施例Ｉ－１において、Ａ層に用いるシートにおけるマイカ１の含有割合を表１に記載した通りに変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｃ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0138] ［実施例Ｉ－３］

（Ａ層に用いるシートの作製）

ＰＣ樹脂１００質量部に対し、マイカ１を表１に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝２６０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た

。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．５ｍｍの無機フィラー含有ポリカーボネート樹脂シートを作製した。

[0139] （Ｃ層に用いるシートの作製）

ＰＣ樹脂を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１．０ｍｍのポリカーボネート樹脂シートを作製した。

[0140] （積層体の作製）

作製したＡ層及びＣ層に用いるシートと、実施例Ｉ－１で作製したＢ層に用いる高開繊ペーパーを、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２．０ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｃ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0141] ［比較例１］

ＰＰ樹脂を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの単層のポリプロピレン樹脂シートを作製した。

得られたシートについて評価を実施し、結果を表１に示した。

[0142] ［比較例２］

Ａ層に用いるシートとして、ＰＰ樹脂を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．５ｍｍのポリプロピレン樹脂シートを作製した。

実施例Ｉ－１と同様にＢ層に用いる高開繊ペーパー、及びＣ層に用いるシートを作製し、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層

の厚み＝４２５μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｃ層の厚み＝８５０μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0143] ［比較例３］

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表１に記載の割合で混合して、実施例Ｉ－１と同様にＡ層に用いるシートを作製した。

次に、Ｂ層に用いる炭素繊維材料の作製において、離解機をプロペラの回転数＝５００ｒｐｍ、回転時間＝１０秒の条件で運転した以外は実施例Ｉ－１と同様にして、炭素繊維ペーパーを作製した。この炭素繊維ペーパーを「低開繊ペーパー」と称する。

実施例Ｉ－１と同様にＣ層に用いるシートを作製し、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｃ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0144] ［比較例４］

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表１に記載の割合で混合して、実施例Ｉ－１と同様にＡ層に用いるシートを作製した。

次に、Ｂ層に用いる炭素繊維材料の作製において、離解機をプロペラの回転数＝１０００ｒｐｍ、回転時間＝１０秒の条件で運転した以外は実施例Ｉ－１と同様にして、炭素繊維ペーパーを作製した。この炭素繊維ペーパーを「標準開繊ペーパー」と称する。

実施例Ｉ－１と同様にＣ層に用いるシートを作製し、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２

ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｃ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0145] ［比較例５］

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表１に記載の割合で混合して、実施例Ｉ－１と同様にＡ層に用いるシートを作製した。

実施例Ｉ－１と同様にＣ層に用いるシートを作製し、Ａ層／Ｃ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｃ層の厚み＝１０００μｍであった。

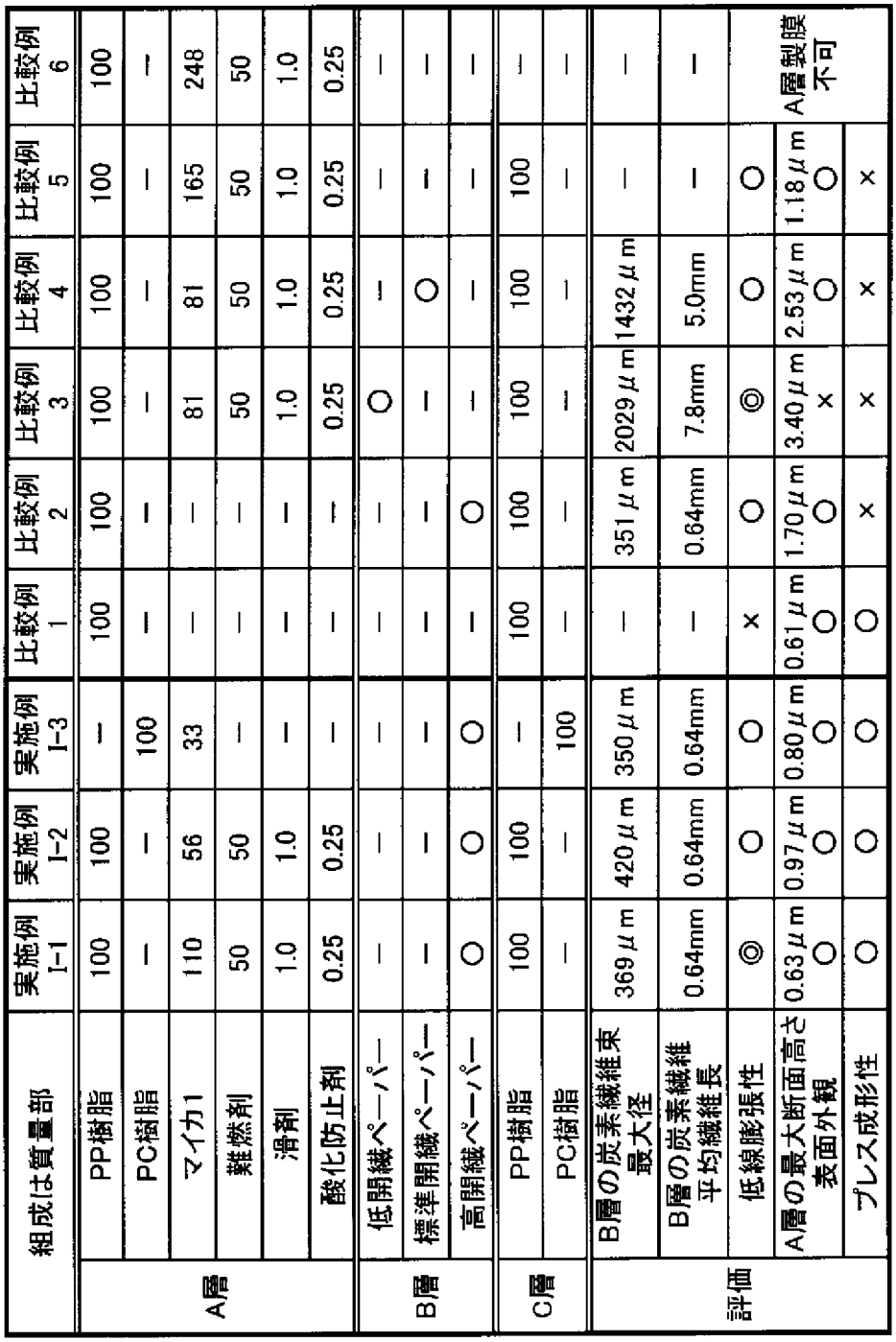
得られた積層体について評価を実施し、結果を表１に示した。

[0146] ［比較例６］

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表１に記載の割合で混合して、実施例Ｉ－１と同様にＡ層に用いるシートを作製しようとしたが、マイカの含有割合が多すぎてシートを得ることができなかった。

[0147]

[表1]



組成は質量部		実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
A層	PP樹脂	100	100	—	100	100	100	100	100	100
	PC樹脂	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	マイカ1	110	56	33	—	—	81	81	165	248
	難燃剤	50	50	—	—	—	50	50	50	50
	滑剤	1.0	1.0	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
	酸化防止剤	0.25	0.25	—	—	—	0.25	0.25	0.25	0.25
B層	低開繊ペーパー	—	—	—	—	—	○	—	—	—
	標準開繊ペーパー	—	—	—	—	—	—	○	—	—
	高開繊ペーパー	○	○	○	—	○	—	—	—	—
C層	PP樹脂	100	100	—	100	100	100	100	100	—
	PC樹脂	—	—	100	—	—	—	—	—	—
評価	B層の炭素繊維束最大径	369 μm	420 μm	350 μm	—	351 μm	2029 μm	1432 μm	—	—
	B層の炭素繊維平均繊維長	0.64mm	0.64mm	0.64mm	—	0.64mm	7.8mm	5.0mm	—	—
	低線膨張性	◎	○	○	×	○	◎	○	○	A層製膜不可
	A層の最大断面高さ	0.63 μm	0.97 μm	0.80 μm	0.61 μm	1.70 μm	3.40 μm	2.53 μm	1.18 μm	
	表面外観	○	○	○	○	○	×	○	○	
	プレス成形性	○	○	○	○	×	×	×	×	

[0148] 〔第２態様の積層体の実施例及び比較例〕

[実施例II－１]

（Ａ層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表

２に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝１９０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．５ｍｍの無機フィラー含有ポリプロピレン樹脂シートを作製した。

[0149]（Ｄ層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表２に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝１９０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１ｍｍの無機フィラー含有ポリプロピレン樹脂シートを作製した。

[0150]（Ｂ層に用いる炭素繊維材料の作製）

炭素繊維を、ＪＩＳ　Ｐ８２２０－１（２０１２年）に準じて、湿式抄紙法により離解機を用いて開繊・分散し、抄紙して秤量１００ｇ／ｍ^{2}の炭素繊維ペーパーを作製した。この時、離解機は、プロペラの回転数＝３０００ｒｐｍ、回転時間＝１０秒の条件で運転した。得られた炭素繊維ペーパーを「高開繊ペーパー」と称する。

[0151]（積層体の作製）

作製したＡ層及びＤ層に用いるシートとＢ層に用いる炭素繊維材料を、Ａ層／Ｂ層／Ｄ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｄ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表２に示した。

[0152]［実施例II－２］

（Ａ層に用いるシートの作製）

ＰＣ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表２に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝２６０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．５ｍｍの無機フィラー含有ポリカーボネート樹脂シートを作製した。

[0153] （Ｄ層に用いるシートの作製）

ＰＣ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表２に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝２６０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝１５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１ｍｍの無機フィラー含有ポリカーボネート樹脂シートを作製した。

[0154] （積層体の作製）

作製したＡ層及びＢ層に用いるシートと、実施例II－１で作製したＢ層に用いる高開繊ペーパーを、Ａ層／Ｂ層／Ｄ層／Ｂ層／Ａ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｄ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表２に示した。

[0155] ［実施例II－３］

実施例II－１において、Ｄ層に用いるシートにおけるマイカ１の含有割合を表２に記載した通りに変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｄ層の厚み＝７

００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表２に示した。

[0156] ［実施例II－４］

実施例II－１において、Ｄ層に用いるシートにおけるマイカ１の含有割合を表２に記載した通りに変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｄ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表２に示した。

[0157] ［比較例７］

実施例II－１において、Ｄ層に用いるシートにおけるマイカ１の含有割合を表２に記載した通りに変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ａ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、Ｄ層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表２に示した。

[0158]

[表2]

組成は質量部		実施例II-1	実施例II-2	実施例II-3	実施例II-4	比較例7
A層	PP樹脂	100	—	100	100	100
	PC樹脂	—	100	—	—	—
	マイカ1	110	110	110	110	110
	難燃剤	50	50	50	50	50
	滑剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	酸化防止剤	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
B層	低開繊ペーパー	—	—	—	—	—
	標準開繊ペーパー	—	—	—	—	—
	高開繊ペーパー	○	○	○	○	○
D層	PP樹脂	100	—	100	100	100
	PC樹脂	—	100	—	—	—
	マイカ1	10	10	50	100	200
	難燃剤	50	50	50	50	50
	滑剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	酸化防止剤	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
評価	B層の炭素繊維束最大径	340μm	300μm	330μm	270μm	350μm
	B層の炭素繊維平均繊維長	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm
	低線膨張性	◎	◎	◎	◎	◎
	A層の最大断面高さ 表面外観	0.61μm ○	1.08μm ○	0.60μm ○	0.64μm ○	0.65μm ○
	プレス成形性	○	○	○	○	×

[0159] 〔第３態様の積層体の実施例〕

[実施例III－１]

（Ｅ層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表３に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝１９０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．９２５ｍｍの板状無機粒子含有ポリプロピレン樹脂シート

を作製した。

[0160] （Ｂ層に用いる炭素繊維材料の作製）

炭素繊維を、ＪＩＳ　Ｐ８２２０－１（２０１２年）に準じて、湿式抄紙法により離解機を用いて開繊・分散し、抄紙して秤量１００ｇ／ｍ^{2}の炭素繊維ペーパーを作製した。この時、離解機は、プロペラの回転数＝３０００ｒｐｍ、回転時間＝１０秒の条件で運転した。得られた炭素繊維ペーパーを「高開繊ペーパー」と称する。

[0161] （積層体の作製）

作製したＥ層に用いるシートとＢ層に用いる炭素繊維材料を、Ｅ層／Ｂ層／Ｅ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝９２５μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0162] ［実施例III－２］

実施例III－１において、Ｅ層に用いるシートにおけるマイカ１の含有割合を表３に記載した通りに変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝９２５μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0163] ［実施例III－３］

実施例III－１において、Ｅ層に用いるシートにおけるマイカ１の含有割合を表３に記載した通りに変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝９２５μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0164] ［実施例III－４］

実施例III－１において、Ｅ層に用いるシートにおけるマイカ１をマイカ２に変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝９２５μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0165] ［実施例III－５］

実施例III－１において、Ｅ層に用いるシートにおけるマイカ１をマイカ３に変更した以外は、同様にして積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝９２５μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0166] ［実施例III－６］

（その他の層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１ｍｍのポリプロピレン樹脂シートを作製した。

[0167] （積層体の作製）

作製したその他の層に用いるシートと、実施例III－２で作製したＥ層に用いるシートと、実施例III－１で作製したＢ層に用いる高開繊ペーパーを、Ｅ層／Ｂ層／その他の層／Ｂ層／Ｅ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、その他の層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0168] ［実施例III－７］

（Ｅ層に用いるシートの作製）

ＰＣ樹脂１００質量部に対し、マイカ１を表３に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝２６０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ０．５ｍｍの板状無機粒子含有ポリカーボネート樹脂シートを作製した。

[0169] （その他の層に用いるシートの作製）

ＰＣ樹脂を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１ｍｍのポリカーボネート樹脂シートを作製した。

[0170] （積層体の作製）

作製したＥ層及びその他の層に用いるシートと、実施例III－１で作製したＢ層に用いる高開繊ペーパーを、Ｅ層／Ｂ層／その他の層／Ｂ層／Ｅ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２６０℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、その他の層の厚み＝７００μｍであった。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0171] ［実施例III－８］

（その他の層に用いるシートの作製）

ＰＰ樹脂１００質量部に対し、マイカ１、難燃剤、滑剤、酸化防止剤を表３に記載の割合で混合して、東洋精機（株）製のプラストグラフミキサーに供給し、温度＝１９０℃、回転数＝５０ｒｐｍ、混練時間＝５分の条件で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ１ｍｍの板状無機粒子含有ポリプロピレン樹脂シートを作製した。

[0172] （積層体の作製）

作製したその他の層に用いるシートと、実施例III－２で作製したＥ層に用いるシートと、実施例III－１で作製したＢ層に用いる高開繊ペーパーを、Ｅ層／Ｂ層／その他の層／Ｂ層／Ｅ層の構成となるように重ねて２枚の金属板間に挟み込み、温度＝２００℃、圧力＝２ＭＰａ、成形時間＝１５分の条件でプレス成形し、厚さ２ｍｍの積層体を作製した。この時、Ｅ層の厚み＝５００μｍ、Ｂ層の厚み＝１５０μｍ、その他の層の厚み＝７００μｍであっ

た。

得られた積層体について評価を実施し、結果を表３に示した。

[0173] [表3]

組成は質量部		実施例 III-1	実施例 III-2	実施例 III-3	実施例 III-4	実施例 III-5	実施例 III-6	実施例 III-7	実施例 III-8
E層	PP樹脂	100	100	100	100	100	100		100
	PC樹脂	—	—	—	—	—	—	100	—
	マイカ1	56	110	200	—	—	110	33	110
	マイカ2	—	—	—	56	—	—	—	—
	マイカ3	—	—	—	—	56	—	—	—
	難燃剤	50	50	50	50	50	50	—	50
	滑剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0
	酸化防止剤	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	—	0.25
B層	低開繊ペーパー	—	—	—	—	—	—	—	—
	標準開繊ペーパー	—	—	—	—	—	—	—	—
	高開繊ペーパー	○	○	○	○	○	○	○	○
その他の層	PP樹脂						100	—	100
	PC樹脂						—	100	—
	マイカ1						—	—	10
	難燃剤						—	—	50
	滑剤						—	—	1.0
	酸化防止剤						—	—	0.25
評価	B層の炭素繊維束最大径	390μm	300μm	350μm	330μm	400μm	369μm	350μm	340μm
	B層の炭素繊維平均繊維長	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm	0.64mm
	低線膨張性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	E層の最大断面高さ 表面外観	0.52μm ○	0.62μm ○	0.60μm ○	0.89μm ○	1.50μm ○	0.63μm ○	0.80μm ○	0.61μm ○
	プレス成形性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0174] 表１～３に示したように、実施例において作製した本発明の炭素繊維複合積層体は、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスに優れたものとなっている。

一方、比較例において作製したものは、いずれも本発明において特定する組成や炭素繊維束の最大径、炭素繊維の平均繊維長の範囲を満たさず、低線

膨張性、表面外観、及びプレス成形性のうち少なくとも一つが不十分であった。

産業上の利用可能性

[0175] 本発明の積層体は、低線膨張性と良好な表面外観とプレス成形性のバランスに優れ、しかも軽量性や低コスト化の要求に応えることが可能な炭素繊維複合積層体であるから、大型の電化製品の筐体や、自動車や鉄道の内装材、外装材などの各種成形品に好適に利用することができる。

[0176] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１３年１１月２８日付で出願された日本特許出願２０１３－２４５７８８に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも５層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ａ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）と、熱可塑性樹脂を主成分とし、前記無機フィラーを含有しない熱可塑性樹脂層（Ｃ層）を、Ａ層／Ｂ層／Ｃ層／Ｂ層／Ａ層の順に有し、

前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

[請求項2] 前記Ａ層及び前記Ｃ層に用いる熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂である、請求項１に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項3] 前記Ａ層に用いる無機フィラーが、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状粒子である、請求項１又は２に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項4] 前記Ｂ層が、炭素繊維材料として炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーを用いてなる層である、請求項１～３のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項5] 同一温度かつ同一荷重における、前記Ａ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_A（ｇ／１０ｍｉｎ）と、前記Ｃ層の熱可塑性樹脂のメルトマスフローレートR_C（ｇ／１０ｍｉｎ）が、$R_A \geqq R_C$の関係を有する、請求項１～４のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項6] 前記Ａ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項7] 少なくとも５層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを３０質量部以上、２００質

量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ａ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）と、熱可塑性樹脂１００質量部に対し無機フィラーを０質量部を超え、１００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ｄ層）を、Ａ層／Ｂ層／Ｄ層／Ｂ層／Ａ層の順に有し、

前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

[請求項8] 前記Ａ層及び前記Ｄ層に用いる熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂である、請求項７に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項9] 前記Ａ層及び前記Ｄ層に用いる無機フィラーが、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状粒子である、請求項７又は８に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項10] 前記Ｂ層が、炭素繊維材料として炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーを用いてなる層である、請求項７～９のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項11] 前記Ｄ層における無機フィラーの含有割合が、前記Ａ層における無機フィラーの含有割合以下である、請求項７～１０のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項12] 前記Ａ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下である、請求項７～１１のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項13] 少なくとも３層構造を有する炭素繊維複合積層体であって、熱可塑性樹脂１００質量部に対し、アスペクト比が２０以上、５００以下の板状無機粒子を３０質量部以上、２００質量部以下含有する熱可塑性樹脂層（Ｅ層）と、炭素繊維層（Ｂ層）とを有し、前記Ｅ層が表裏層であり、前記Ｂ層中の炭素繊維束の最大径が１０μｍ以上、１０００μｍ以下であり、かつ該炭素繊維の平均繊維長が０．１ｍｍ以上、５

ｍｍ未満である、炭素繊維複合積層体。

[請求項14] 前記Ｅ層に用いる熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種以上の樹脂である、請求項１３に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項15] 前記Ｂ層が、炭素繊維材料として炭素繊維マット、又は、炭素繊維ペーパーを用いてなる層である、請求項１３又は１４に記載の炭素繊維複合積層体。

[請求項16] 前記Ｅ層表面の最大断面高さ（Ｒｔ）が３μｍ以下である、請求項１３～１５のいずれか１項に記載の炭素繊維複合積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B5/00(2006.01)i, *B29B11/16*(2006.01)i, *B29C43/02*(2006.01)i, *B32B5/02*(2006.01)i, *B32B27/32*(2006.01)i, *B29K105/12*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C43/00-43/58, B29C70/04-70/24, B29K105/12

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-118354 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 14 May 1996 (14.05.1996), entire text; particularly, claims; paragraphs [0006] to [0007]; fig. 1 (Family: none)	1-16
A	JP 52-040588 A (Allied Chemical Corp.), 29 March 1977 (29.03.1977), entire text; particularly, claims; examples; fig. 1 & US 4098943 A & GB 1554589 A & DE 2642330 A & FR 2325504 A & SE 7610199 A & CA 1083025 A & IT 1069687 A & SE 433828 B	1-16

☒ 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
13 February 2015 (13.02.15)	24 February 2015 (24.02.15)

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/JP2014/080746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-117411 A (Teijin Ltd.), 14 May 1993 (14.05.1993), entire text; particularly, claims; paragraphs [0011], [0070] & US 5316834 A & EP 510927 A2 & TW 206187 B	1-16
A	JP 63-214444 A (General Electric Co.), 07 September 1988 (07.09.1988), entire text; particularly, claims; page 3, lower left column & US 4716072 A & US 4716072 A & EP 273145 A2 & DE 3787883 T & DE 3787883 D & MX 165697 B	1-16
A	JP 2002-212311 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 31 July 2002 (31.07.2002), entire text; particularly, claims; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-16
A	WO 2013/035705 A1 (Teijin Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text; particularly, claims; paragraph [0020] & US 2014/0186584 A & EP 2754685 A1 & CN 103797051 A & KR 10-2014-0066182 A	1-16
A	WO 2012/108446 A1 (Teijin Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), entire text; particularly, claims & US 2014/0004308 A1 & EP 2674447 A1 & CN 103347933 A & KR 10-2014-0038945 A	1-16
A	JP 10-316770 A (Kawasaki Steel Corp.), 02 December 1998 (02.12.1998), entire text; particularly, claims; paragraphs [0021] to [0022] (Family: none)	1-16
P,A	JP 2014-051023 A (Toray Industries, Inc.), 20 March 2014 (20.03.2014), entire text; particularly, claims; paragraphs [0025] to [0027], [0050] to [0053]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８０７４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B5/00(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C43/02(2006.01)i, B32B5/02(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, B29K105/12(2006.01)n

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.　B32B1/00-43/00, B29B11/16, B29B15/08-15/14, B29C43/00-43/58, B29C70/04-70/24, B29K105/12

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 8-118354 A（日東紡績株式会社）1996.05.14, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0006】－【0007】、【図１】（ファミリーなし）	１－１６
Ａ	JP 52-040588 A（アライド・ケミカル・コーポレーションン）1977.03.29, 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例、第１図 & US 4098943 A & GB 1554589 A & DE 2642330 A & FR 2325504 A & SE 7610199 A & CA 1083025 A & IT 1069687 A & SE 433828 B	１－１６

☑　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
１３．０２．２０１５	２４．０２．２０１５

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）　４Ｓ　３９７３
大村　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 5-117411 A（帝人株式会社）1993.05.14, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0011】、【0070】 & US 5316834 A & EP 510927 A2 & TW 206187 B	１－１６
Ａ	JP 63-214444 A（ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ）1988.09.07, 文献全体、特に特許請求の範囲、第３頁左下欄 & US 4716072 A & US 4716072 A & EP 273145 A2 & DE 3787883 T & DE 3787883 D & MX 165697 B	１－１６
Ａ	JP 2002-212311 A（日本バイリーン株式会社）2002.07.31, 文献全体、特に特許請求の範囲、【図１】－【図２】（ファミリーなし）	１－１６
Ａ	WO 2013/035705 A1（帝人株式会社）2013.03.14, 文献全体、特に請求の範囲、[0020] & US 2014/0186584 A & EP 2754685 A1 & CN 103797051 A & KR 10-2014-0066182 A	１－１６
Ａ	WO 2012/108446 A1（帝人株式会社）2012.08.16, 文献全体、特に請求の範囲 & US 2014/0004308 A1 & EP 2674447 A1 & CN 103347933 A & KR 10-2014-0038945 A	１－１６
Ａ	JP 10-316770 A（川崎製鉄株式会社）1998.12.02, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0021】－【0022】（ファミリーなし）	１－１６
Ｐ，Ａ	JP 2014-051023 A（東レ株式会社）2014.03.20, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0025】－【0027】、【0050】－【0053】、【図１】－【図３】（ファミリーなし）	１－１６