

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/159340 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 11/16 (2006.01) *B29K 101/12* (2006.01)
B29C 43/18 (2006.01) *B29K 105/08* (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) *B29K 707/04* (2006.01)
A61F 5/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060891
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 1 日(01.04.2016)
- (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 2015-077031 2015 年 4 月 3 日(03.04.2015) JP
特願 2015-228440 2015 年 11 月 24 日(24.11.2015) 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 2 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大谷 章夫(OHTANI Akio); 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1 国立大学法人岐阜大学内 Gifu (JP). 仲井 朝美(NAKAI Asami); 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸 1 番 1 国立大学法人岐阜大学内 Gifu (JP). 梶 政隆(KAJI Masataka); 〒9291215 石川県かほく市高松ノ 7 5 番地 2 カジレーネ株式会社内 Ishikawa (JP). ▲高▼木 光

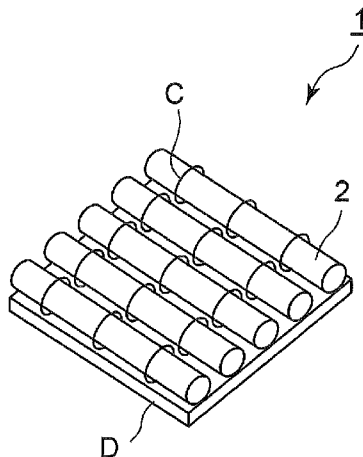
朗(TAKAGI Mitsuro); 〒9291215 石川県かほく市高松ノ 7 5 番地 2 カジレーネ株式会社内 Ishikawa (JP). 松本 信彦(MATSUMOTO Nobuhiko); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIAL, AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 複合材料、複合材料の製造方法および成形品の製造方法



(57) Abstract: Provided are a composite material which comes to have an excellent appearance after heating and processing, a process for producing the composite material, and a process for producing a molded article. This composite material comprises, as fibrous components, combined filament yarns and thermoplastic resin fibers (C) for maintaining the shape of the combined filament yarns, the combined filament yarns comprising continuous reinforcing fibers (A) and continuous thermoplastic resin fibers (B), and is characterized in that the thermoplastic resin constituting the thermoplastic resin fibers (C) has a melting point higher by at least 15°C than that of the thermoplastic resin constituting the continuous thermoplastic resin fibers (B).

(57) 要約: 加熱加工後の外観に優れる複合材料、ならびに、複合材料の製造方法および成形品の製造方法の提供。本発明の複合材料は、繊維成分として、連続強化繊維 (A) と連続熱可塑性樹脂繊維 (B) を含む混織糸と、前記混織糸を成形する熱可塑性樹脂繊維 (C) を含み、前記熱可塑性樹脂繊維 (C) を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維 (B) を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも 15°C 以上高いことを特徴とする。



WO 2016/159340 A1



ロツパ (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))

明 細 書

発明の名称：

複合材料、複合材料の製造方法および成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合材料、前記複合材料の製造方法および、前記複合材料を用いた成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、繊維と熱可塑性樹脂からなる繊維強化熱可塑性樹脂材料（fiber-reinforced thermoplastic, FRP）が注目されている（特許文献1～4）。FRPは、軽量で高い強度を有することから、各種用途に広く用いられている。

ここで、FRPの代表的な例としては、繊維を熱可塑性樹脂に含浸させた繊維強化熱可塑性樹脂材料が知られている。このようなFRPは、通常、繊維を熱可塑性樹脂に含浸させた繊維強化熱可塑性樹脂材料を複数枚加熱して結合したプリプレグとして用いられている。このようなプリプレグは、さらに加熱して、所望の用途に応じた形状に加工される。

また、本願出願人らは、繊維成分が連続熱可塑性樹脂繊維と連続強化繊維からなる混繊維系を開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2011-207198号公報
特許文献2：特開2014-169411号公報
特許文献3：特開2010-17934号公報
特許文献4：特開2014-173196号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、上記のような繊維成分が連続強化繊維と連続熱可塑性樹脂繊維か

らなる混織糸は、糸状であるため、シート状等の形状に保形した材料があれば有益である。しかしながら、混織糸を何らかの繊維で保形した複合材料は、加熱加工した際に、連続繊維が乱れて成形品の表面で目立ったりして、外観が劣ったりする場合がある。

本発明は、かかる課題を解決することを目的としたものであって、加熱加工後の外観に優れる複合材料を提供することを目的とする。また、複合材料の製造方法および成形品の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、混織糸を保形する繊維として、混織糸に含まれる樹脂よりも融点の高い樹脂繊維を採用することにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、下記手段<1>により、好ましくは<2>~<18>により、上記課題は解決された。

<1>繊維成分として、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）を含む混織糸と、前記混織糸を保形する熱可塑性樹脂繊維（C）を含み、前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも15℃以上高い、複合材料。

<2>前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である、<1>に記載の複合材料。

<3>前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂がジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、ジアミン由来の構成単位の50モル%以上がキシリレンジアミンに由来するポリアミド樹脂である、<1>に記載の複合材料。

<4>前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である、<1>~<3>のいずれかに記載の複合材料。

<5>前記混織糸は、基材の上に配列され、前記熱可塑性樹脂繊維（C）でステッチングして保形されている、<1>~<4>のいずれかに記載の複合

材料。

<6>前記基材は、熱可塑性樹脂フィルム（D）である、<5>に記載の複合材料。

<7>前記熱可塑性樹脂フィルム（D）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも、15℃以上高い、<6>に記載の複合材料。

<8>前記熱可塑性樹脂フィルム（D）がポリアミド樹脂を含む、<6>または<7>に記載の複合材料。

<9>前記連続強化繊維（A）は、炭素繊維、アラミド繊維およびガラス繊維の少なくとも1種である、<1>～<8>のいずれかに記載の複合材料。

<10>前記連続強化繊維（A）は、炭素繊維である、<1>～<8>のいずれかに記載の複合材料。

<11>前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点は、前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点より、15～100℃高い、<1>～<10>のいずれかに記載の複合材料。

<12>前記混織糸中の連続強化繊維（A）の分散度が60～100%である、<1>～<11>のいずれかに記載の複合材料。

<13>複数本の混織糸が一方向に層状に並列しており、前記層状の混織糸の上に、複数本の混織糸が前記混織糸の並列方向に対し、10°～90°の方向に、層状に並列しており、前記熱可塑性樹脂繊維（C）が前記層状の混織糸を保形している、<1>～<12>のいずれかに記載の複合材料。

<14>前記複合材料がノンクリンプファブリックである、<1>～<13>のいずれかに記載の複合材料。

<15>前記混織糸は、連続強化繊維（A）および連続熱可塑性樹脂繊維（B）の少なくとも一方の処理剤によって、束状にされている、<1>～<14>のいずれかに記載の複合材料。

<16>医療用装具形成用である、<1>～<15>のいずれかに記載の複合材料。

<17>基材と、基材上に配列している混繊糸を、熱可塑性樹脂繊維（C）でステッチングすることを含み、前記混繊糸は、繊維成分として、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）を含み、前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも15℃以上高い、複合材料の製造方法。

<18><1>～<16>のいずれかに記載の複合材料を、前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度で成形することを含む、成形品の製造方法。

発明の効果

- [0006] 本発明により、加熱加工後の外観に優れる複合材料を提供可能になった。
また、複合材料の製造方法および成形品の製造方法を提供可能になった。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]本発明の複合材料の構造を示す概略図である。
[図2]本発明における、混繊糸の配列状態を示すイメージ図である。
[図3]本発明における、混繊糸を立体的に配列する際の混繊糸の状態を示すイメージ図である。
[図4]分散度の測定方法における画像処理の一例を示す図である。
[図5]本発明の複合材料の実施形態の一例を示す図である。
[図6]本発明の複合材料の実施形態の他の一例を示す概念図である。
[図7]本発明の複合材料の実施形態のさらに他の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0008] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本発明における繊維の長さは、特に述べない限り、重量平均繊維長をいう。

- [0009] 本発明の複合材料は、繊維成分として、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）を含む混繊糸と、前記混繊糸を成形する熱可塑性樹脂繊維

(C)を含み、前記熱可塑性樹脂繊維(C)を構成する熱可塑性樹脂(以下、「樹脂c」ということがある)の融点が前記熱可塑性樹脂繊維(B)を構成する熱可塑性樹脂(以下、「樹脂b」ということあがる)の融点よりも15℃以上高いことを特徴とする。このような構成とすることにより、外観に優れた成形品が得られる。さらには、熱可塑性樹脂繊維(B)と熱可塑性樹脂繊維(C)に、融点が同程度の樹脂を用いる場合と比して機械的強度が飛躍的に向上し、成形加工性に優れたものが得られる。

この理由は推定であるが、本発明の複合材料は、混繊糸を保形する熱可塑性樹脂繊維(C)を構成する熱可塑性樹脂(樹脂c)の融点を、混繊糸を構成する熱可塑性樹脂bの融点よりも15℃以上高くすることにより、本発明の複合材料を加熱加工した際に、樹脂bが樹脂cよりも先に溶融し、連続強化繊維(A)内に適切に含浸するので、混繊糸中の連続強化繊維(A)の分散度を高く保った状態まま成形加工することができ、連続強化繊維(A)が乱れず、外観が向上するものと推定される。さらに、このような混繊糸の乱れを抑制することにより、機械的強度も、顕著に向上させることが可能になる。

これまでの繊維強化材料として、熱可塑性樹脂が連続強化繊維に含浸したプレプリグが知られていた。このようなプリプレグも有益な材料であるが、熱可塑性樹脂を連続強化繊維に含浸させる際に加熱することに加え、さらに、成形品として加工する際に加熱加工するため、通常、二回以上の加熱工程を経る必要があった。これに対し、本発明では、一回の加熱加工でも成形品を成形可能である。

また、従来の繊維強化材料として、繊維シートと樹脂フィルムを積層した繊維強化材料も知られていた。かかる繊維強化材料も有益な材料であるが、繊維シートと樹脂フィルムの積層体であるため、ミクロスケールで繊維と樹脂が分散していなく、繊維と樹脂との距離が長いため、加工には時間をかけて加熱して、樹脂を繊維シート中に含浸させる必要があった。本発明では、連続強化繊維(A)の分散度が本来的に高い混繊糸を、その高い分散度を保

ったまま加工できる点で、繊維シートと樹脂フィルムを積層した繊維強化材料よりも、成形加工性に優れる。さらに、このような構成とすることにより、機械的強度も向上させることが可能になる。

[0010] 図1は、本発明の複合材料の概略図の一例を示すものであって、1は複合材料を、2は混繊維系を、(C)は熱可塑性樹脂繊維(C)を、(D)は、熱可塑性樹脂フィルム(D)を示している。

本実施形態では、熱可塑性樹脂フィルム(D)の上に、混繊維系2が一方向に配列し、熱可塑性樹脂繊維(C)でステッチングすることにより、混繊維系2を保形している。図1では、混繊維系は、一方向に並んでいるが、他の並び方でもよい。例えば、図2に示す並び方である。すなわち、図2は、本発明における混繊維系の配列の例を示した概念図であって、図2(a)では混繊維系が折り返すように、(b)では格子状に配列されている。その他、混繊維系の並び方は特に定めるものではないが、一定の規則性を持って並んでいることが好ましい。また、成形品の用途に応じて所望の配列とすることができる。

本発明では、さらに、図3に示すように、成形品の縁や角など、力が集中的にかかる箇所には、幾重にも混繊維系を配することも好ましい。

ここで、連続強化繊維と連続熱可塑性樹脂繊維を有する材料として、従来は組紐などが用いられていた。組紐は、連続強化繊維を芯とし、そのまわりに、連続熱可塑性樹脂繊維を被覆したものが主流であるが、このような組紐は、連続強化繊維が集中する部分がある。そのため、組紐を保形しようとすると、連続強化繊維が集中する部分には、ステッチングがしにくかった。また、強度を高くしようとして、組紐中の連続強化繊維の割合を高くすると、さらにステッチングがしにくくなるという問題があった。一方、UDテープのような、既に、熱可塑性樹脂が含浸しているものは、ステッチングの際に割れやすかった。

本発明では、混繊維系を用いているため、連続強化繊維が分散しており、いずれの位置でも、ステッチングすることができ、容易に保形できる。また、混繊維系中の連続強化繊維の割合を高くしたり、複合材料中の混繊維系の密度を

高くしてもステッチングが容易にできる。すなわち、本発明の複合材料は、混織糸や混織糸中の連続強化繊維の密度の高いものから低いものまで自由に設計できる。

再び図 1 に戻り、図 1 の形態では、混織糸 2 は、基材（熱可塑性樹脂フィルム（D））の上に配列され、熱可塑性樹脂繊維（C）で保形されている。保形手段としては、ステッチングが例示される。このような手段を採用することにより、混織糸の保形が容易になる。しかしながら、混織糸を所望の形態に保形できる限り、基材にステッチングすることは必須ではない。例えば、図 2（b）に示すように配列した混織糸において、基材にステッチングせず、混織糸同士が交差する部分のみを熱可塑性樹脂繊維（C）で保形することにより、基材なしでも、混織糸を保形できる。また、混織糸を用いて製造した編み物や織物を積層して、ステッチングする態様も例示される。

また、図 1 では、基材として、熱可塑性樹脂フィルム（D）を用いているが、他の基材であってもよい。基材の詳細については、詳細を後述する。さらに、用途に応じて、熱可塑性樹脂フィルム（D）を挟んで両面に混織糸をステッチングしてもよい。

[0011] 本発明の複合材料の形態の一例として、一定の規則性を持って層状に配列した混織糸と、前記一定の規則性を層状に持って配列した混織糸を、熱可塑性樹脂（C）で保形した複合材料が例示される。ここで、層状とは、混織糸が必ずしも密になるように配列していることを意味するものではなく、また、混織糸が必ずしも一方向に並列していることを必須とするものではない。例えば、図 2 の（a）や（c）のように、層状に、一定の規則性を持って配列したものを積層して保形する形態も、本形態に含まれる。また、織物や編み物を積層した形態も、本形態に含まれる。

層状の混織糸は、基材の上に設けてもよいし、基材を用いずに配列させてもよい。混織糸の層の数は、2 層以上であり、3～20 層が好ましい。

[0012] 本発明の複合材料の形態の他の一例として、ノンクリンプファブリック等と呼ばれる複合材料が挙げられる。ノンクリンプファブリックとは、織物のよ

うに経糸と緯糸が交差している材料とは異なり、経糸と緯糸の交差等によるうねり（クリンプ）が生じていない材料として知られている。ノンクリンプファブリックは、前記交差によるうねり（クリンプ）がない分、層状の混織糸が一方向性を保っているため、高い強度および弾性率を達成することが可能になる。

ノンクリンプファブリックとしては、複数本の混織糸が一方向に層状に並列した層を1層または2層以上を有する形態が挙げられ、層状の混織糸は、2層以上有することが好ましい。層状の混織糸を2層以上有する場合、1層目の混織糸の並列方向と、2層目以降の混織糸の並列方向は同じ、すなわち、1層目の混織糸の並列方向と2層目以降の混織糸の並列方向のなす角が 0° であってもよいが、1層目と、2層目以降のうち少なくとも1層の、混織糸の並列方向のなす角は、 0° を超え 90° 以下であることが好ましい。1層目と2層目以降の少なくとも1層の混織糸の並列方向のなす角が 0° を超えることにより、得られるノンクリンプファブリックを2方向以上の方向に対する強度を強化させることができる。前記なす角は、好ましくは $10\sim 90^{\circ}$ 、さらに好ましくは $30\sim 90^{\circ}$ である。また、なす角とは、一の層状に並列した混織糸の並列方向と、他の一の層状に並列した混織糸の並列方向のなす角のうち、小さい方の角をいう。また、本発明におけるなす角は、数学上の厳密ななす角ではなく、本発明の技術分野における通常の誤差を含みうることは言うまでもない。

ノンクリンプファブリックの詳細は、特開2007-46197号公報および特表2015-521661号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0013] 本発明におけるノンクリンプファブリックの好ましい実施形態の一例として、複数本の混織糸が一方向に層状に並列しており、前記層状の混織糸の上に、複数本の混織糸が前記混織糸の並列方向に対し、 0° を超え 90° 以下、好ましくは $10\sim 90^{\circ}$ 、さらに好ましくは $30\sim 90^{\circ}$ の方向に、層状に並列しており、前記熱可塑性樹脂繊維（C）が前記層状の混織糸を保形し

ている複合材料が挙げられる。このような複合材料としては、例えば、図5に示す複合材料が挙げられる。図5では、混繊維21が層状に並列し、前記混繊維21に対し、 45° のなす角度となるように混繊維22が層状に並列し、さらに、前記混繊維22に対し、 45° のなす角度となるように混繊維23が並列し、さらに、前記混繊維23に対し、 45° のなす角度となるように混繊維24が並列している。そして、このように並列した混繊維を熱可塑性樹脂繊維(C)で保形している。本実施形態では、混繊維24に対し、Z字となるようにステッチングしているが、他の保形方法であってもよい。織物の場合、経糸と緯糸を交差させるため、うねり(クリンプ)が生じて強度、弾性率が低下する傾向にあった。しかしながら、本実施形態の複合材料は、各層の混繊維が一方向性を保っているため、高い強度および弾性率を達成することが可能になる。

図5では、層状の混繊維の上に、複数本の混繊維が前記混繊維の並列方向に対し、 45° のなす角度となるように並列しているが、なす角は、 0° を超え 90° 以下の範囲で適宜定められ、好ましくは $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 、さらに好ましくは $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$ である。

層状の混繊維は、基材の上に設けてもよいし、基材を用いずに配列させてもよい。混繊維の層の数は、2層以上であり、3～20層が好ましい。

また、図5において、層状の混繊維の最表層の表面に基材を有していてもよい。さらに、図5では、層状の混繊維が連続して積層しているが、層状の混繊維の間に他の層を含んでいてもよい。他の層は、特に定めるものではなく、層状の混繊維と層状の混繊維の間の層も、層状の混繊維であってもよい。

例えば、図6に示すように、層状の混繊維の表面に、複数本の混繊維が前記混繊維の並列方向に対し、 0° に並列している態様が例示される。図6では、矢印は、混繊維の並列方向を示しており、31～36は混繊維で構成される層を示している。そして、図6では、層31における混繊維の並列方向に対し、 0° のなす角度となるように混繊維が並列して層32を形成し、層

3 2 における混繊維系の並列方向に対し、 90° のなす角度となるように混繊維系が並列して層 3 3 を形成し、層 3 3 における混繊維系の並列方向に対し、 0° のなす角度となるように混繊維系が並列して層 3 4 を形成し、層 3 4 における混繊維系の並列方向に対し、 90° のなす角度となるように混繊維系が並列して層 3 5 を形成し、層 3 5 における混繊維系の並列方向に対し、 0° のなす角度となるように混繊維系が並列して層 3 6 を形成している。このように、同じ方向に混繊維系を並列した層を 2 層以上連続して設けることによって、前記方向の強度を高くすることができる。

本実施形態では、例えば、幅 5 cm 以上、 200 g/m^2 以上の複合材料を製造可能である。上限値としては、例えば、幅 200 cm 以下、 4000 g/m^2 以下の複合材料とすることができる。

本発明におけるノンクリンプファブリックは、必要な形状にカットして用いてもよいが、最初から、所望の形状に沿うように混繊維系を層状に並列を製造してもよい。また、図 7 に示すように、複数の複合材料を結合することによって、所望の形状となるように構成してもよい。図 7 では、4 つの同じ形状の複合材料を製造し、これらを結合しているが、かかる複合材料の結合にも、熱可塑性樹脂繊維 (C) を用いることができる。

[0014] <混繊維系>

本発明で用いる混繊維系は、繊維成分として、連続強化繊維 (A) と連続熱可塑性樹脂繊維 (B) を含む。本発明で用いる混繊維系は、通常、混繊維系を構成する連続繊維の 95 重量%以上が連続強化繊維 (A) または連続熱可塑性樹脂繊維 (B) で構成される。

[0015] 本発明で用いる混繊維系は、好ましくは、連続強化繊維 (A) が分散しており、かつ、連続強化繊維 (A) および連続熱可塑性樹脂繊維 (B) の少なくとも一方の処理剤によって、束状にされたものである。また、本発明で用いる混繊維系では、連続熱可塑性樹脂繊維 (B) は連続強化繊維 (A) に含浸せず、繊維の状態を保っている。しかしながら、本発明で用いる混繊維系は、連続熱可塑性樹脂繊維 (B) 成分の一部が連続強化繊維に含浸していてもよい。

。具体的には、本発明で用いる混織糸において、連続熱可塑性樹脂繊維（B）成分の含浸率は12%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。含浸率の下限値は特に定めるものではなく、0%であってもよい。

ここで、図2（a）や図3で示すように混織糸を、直線状に配列せず、曲げて配列する場合、含浸率は5%以下であることが好ましい。このような構成とすると、曲げて配列しても、混織糸を折れにくくすることができる。

一方、含浸率を1～12%、さらには、7～12%とすると、混織糸の連続繊維の直線性をより効果的に保つことができ、機械的強度がより向上する傾向にあり好ましい。特に、本発明の複合材料をノンクリンプファブリックとして用いる場合には、含浸率を1～12%とすると、混織糸を、より正確に並列させることができる。

本発明における含浸率は、後述する実施例で測定された方法によって得られる値をいう。但し、測定機器等について、実施例で記載の機器等が入手不可能または入手困難な場合には、他の同様の測定ができる機器を用いることができる。以下の測定方法についても同様である。

[0016] また、混織糸中における、連続強化繊維（A）の割合は、10重量%以上であることが好ましく、15重量%以上であることがより好ましく、20重量%以上であることがさらに好ましく、30重量%以上であることが一層好ましく、40重量%以上であることがより一層好ましく、50重量%以上であることが特に好ましく、55重量%以上とすることもできる。混織糸中における連続強化繊維（A）の割合の上限は、好ましくは90重量%以下であり、より好ましくは80重量%以下であり、さらに好ましくは70重量%以下であり、65重量%以下とすることもできる。

混織糸中における、連続熱可塑性樹脂繊維（B）の割合は、10重量%以上であることが好ましく、20重量%以上であることがより好ましく、30重量%以上であることがさらに好ましく、35重量%以上とすることもできる。連続熱可塑性樹脂繊維（B）の割合の上限は、好ましくは90重量%以

下であり、より好ましくは85重量%以下であり、さらに好ましくは80重量%以下であり、一層好ましくは70重量%以下であり、より一層好ましくは60重量%以下であり、特に好ましくは50重量%以下であり、45重量%以下とすることもできる。

[0017] 混繊糸中における、連続強化繊維（A）の分散度は、60～100%であることが好ましく、63～100%であることがより好ましく、68～100%がさらに好ましく、70～100%が特に好ましい。このような範囲とすることにより、混繊糸はより均一な物性を示し、さらに、成形品の外観がより向上する。また、これを用いて成形品を作製した際に機械物性により優れたものが得られる。

本発明における分散度とは、後述する実施例で示す方法によって測定された値をいう。測定装置等が入手不可能な場合、他の同種の機器等を採用することができる（以下、他の測定方法についても同じ）。

[0018] 混繊糸の製造には、通常、連続熱可塑性樹脂繊維束と連続強化繊維束を用いて製造する。一本の混繊糸の製造に用いられる繊維の合計繊度（一本の混繊糸の製造に用いられる連続熱可塑性樹脂繊維の繊度の合計および連続強化繊維の繊度の合計を足し合わせた値）は、1000～100000dtexであることが好ましく、1500～50000dtexであることがより好ましく、2000～50000dtexであることがさらに好ましく、3000～30000dtexであることが特に好ましい。

[0019] 一本の混繊糸の製造に用いる連続熱可塑性樹脂繊維（B）の繊度の合計と連続強化繊維（A）の繊度の合計の比（連続熱可塑性樹脂繊維（B）の繊度の合計／連続強化繊維（A）の繊度の合計）は0.1～10であることが好ましく、0.1～6.0であることがより好ましく、0.5～2.0がさらに好ましい。

[0020] 一本の混繊糸の製造に用いる繊維数の合計（連続熱可塑性樹脂繊維（B）の繊維数の合計と連続強化繊維（A）の繊維数の合計を合計した繊維数）は100～100000fであることが好ましく、1000～100000f

であることがより好ましく、1500～70000fであることがより好ましく、2000～20000fであることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、混繊糸の混繊性が向上し、複合材料としての物性と質感により優れたものが得られる。また、いずれかの繊維が偏る領域が少なく互いの繊維がより均一に分散し易い。

[0021] 一本の混繊糸の製造に用いる連続熱可塑性樹脂繊維（B）の繊維数の合計と連続強化繊維（A）の繊維数の合計の比（連続熱可塑性樹脂繊維（B）の繊維数の合計／連続強化繊維（A）の繊維数の合計）は0.001～1であることが好ましく、0.001～0.5であることがより好ましく、0.05～0.2であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、混繊糸の混繊性が向上し、複合材料としての物性と質感により優れたものが得られる。また、混繊糸中の連続熱可塑性樹脂繊維（B）と連続強化繊維（A）は、互いの繊維が均一に分散していることが好ましいが、上述の範囲であると互いの繊維がより均一に分散し易い。

[0022] 本発明で用いる混繊糸は、撚りがかかっていてもよい。撚りのかけ方は、特に定めるものではなく、公知の方法を採用できる。撚りの回数としては、連続熱可塑性樹脂繊維に用いる熱可塑性樹脂の種類、熱可塑性樹脂の繊維数、繊度、連続強化繊維の種類、繊維数、繊度、連続熱可塑性樹脂繊維と連続強化繊維の繊維数比や繊度比に応じて適宜定めることができるが、例えば1～200回／m（繊維長）とすることができ、さらには1～100回／mとすることができ、よりさらには1～70回／mとすることができ、特には1～50回／mとすることができ、このような構成とすることにより、より機械的強度に優れた成形品が得られる。

[0023] 混繊糸に用いる連続強化繊維（A）および／または連続熱可塑性樹脂繊維（B）は、処理剤で表面処理されたものを用いるのが好ましい。このような構成とすることにより、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）とがより均一に分散した混繊糸が得やすくなり、また、成形後の連続熱可塑性樹脂繊維（B）成分の連続強化繊維（A）への含浸率を向上させることが

できる。

さらに、混織糸には、連続強化繊維（Ａ）、連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）、連続強化繊維（Ａ）の処理剤、連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）の処理剤および以外の他の成分が含まれていても良く、具体的には、短繊維長炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン、マイクロセルロースファイバー、タルク、マイカなどが例示される。これらの他の成分の配合量は、混織糸の５重量％以下であることが好ましい。

本発明の混織糸の一例としては、連続強化繊維（Ａ）と連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）を含み、混織糸中の連続強化繊維（Ａ）の分散度が６０～１００％であり、連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）の連続強化繊維への含浸率が１２％以下であり、連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）の長さが３０ｍｍを超える混織糸が挙げられる。

[0024] <<連続強化繊維（Ａ）>>

本発明で用いる混織糸は連続強化繊維（Ａ）を含む。本発明における連続強化繊維（Ａ）とは、６ｍｍを超える繊維長を有する連続強化繊維をいい、３０ｍｍを超える繊維長を有する連続強化繊維であることが好ましい。本発明で使用する連続強化繊維の平均繊維長は特に制限はないが、成形加工性を良好にする観点から、１～２０，０００ｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは１００～１０，０００ｍ、さらに好ましくは１，０００～７，０００ｍである。

本発明で用いる連続強化繊維は、通常、複数の連続強化繊維が束状になった連続強化繊維束である。

[0025] 本発明で用いる連続強化繊維は、混織糸１本あたりの合計繊維度が、１００～５００００ｄｔｅｘあることが好ましく、５００～４００００ｄｔｅｘであることがより好ましく、１０００～１００００ｄｔｅｘであることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、加工がより容易となり、得られる混織糸の弾性率・強度がより優れたものとなる。

本発明で用いる連続強化繊維は、混織糸一本あたりの合計繊維数が、５０

0～50000fであることが好ましく500～20000fであることがより好ましく、1000～15000fであることがさらに好ましく、1500～5000fであることが特に好ましい。このような範囲とすることにより、混繊糸中での連続強化繊維の分散状態がより良好となる。

1本の混繊糸において、連続強化繊維が、所定の合計繊度および合計繊維数を満たすために、1本の連続強化繊維束で製造してもよいし、複数本の連続強化繊維束を用いて製造してもよい。本発明では、1～10本の連続強化繊維束を用いて製造することが好ましく、1～3本の連続強化繊維束を用いて製造することがより好ましく、1本の連続強化繊維束を用いて製造することがさらに好ましい。

[0026] 連続強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、植物繊維（ケナフ（Kenaf）、竹繊維等を含む）、アルミナ繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、金属繊維（スチール繊維等）等の無機繊維、および、アラミド繊維、ポリオキシメチレン繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維、超高分子量ポリエチレン繊維等の有機繊維などが挙げられる。なかでも、炭素繊維、アラミド繊維およびガラス繊維の少なくとも1種であることが好ましく、炭素繊維およびガラス繊維の少なくとも1種であることがより好ましい。特に、軽量でありながら、高強度、高弾性率であるという優れた特徴を有するため、炭素繊維が好ましく用いられる。炭素繊維はポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維を好ましく用いることができる。また、リグニンやセルロースなど、植物由来原料の炭素繊維も用いることができる。

[0027] <<連続強化繊維の処理剤>>

本発明で用いる連続強化繊維は、処理剤で処理されたものを用いることが好ましい。このような処理剤としては、集束剤や表面処理剤が例示され、特許第4894982号公報の段落番号0093および0094に記載のものが好ましく採用され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0028] 本発明では、特に、極性基を有する熱可塑性樹脂を用いる場合、前記熱可

塑性樹脂の極性基と反応性を有する官能基を有する連続強化繊維の処理剤で処理することが好ましい。かかる熱可塑性樹脂の極性基と反応性を有する官能基は、通常、加熱成形する工程で熱可塑性樹脂と化学結合する。かかる熱可塑性樹脂の極性基と反応性を有する官能基を有する連続強化繊維の処理剤は、連続強化繊維を集束させる機能を有するものであることが好ましい。すなわち、混繊糸における加熱加工前の各繊維の物理的集束を助ける。

[0029] 具体的には、本発明で用いる処理剤は、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シランカップリング剤、水不溶性ポリアミド樹脂および水溶性ポリアミド樹脂の少なくとも1種であることが好ましく、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、水不溶性ポリアミド樹脂および水溶性ポリアミド樹脂の少なくとも1種であることがより好ましく、水溶性ポリアミド樹脂であることがさらに好ましい。

[0030] エポキシ樹脂としては、エポキシアルカン、アルカンジエポキシド、ビスフェノールA-グリシジルエーテル、ビスフェノールA-グリシジルエーテルの二量体、ビスフェノールA-グリシジルエーテルの三量体、ビスフェノールA-グリシジルエーテルのオリゴマー、ビスフェノールA-グリシジルエーテルのポリマー、ビスフェノールF-グリシジルエーテル、ビスフェノールF-グリシジルエーテルの二量体、ビスフェノールF-グリシジルエーテルの三量体、ビスフェノールF-グリシジルエーテルのオリゴマー、ビスフェノールF-グリシジルエーテルのポリマー、ステアリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシドラウリルアルコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等のグリシジル化合物；安息香酸グリシジルエステル、p-トルイル酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレン酸グリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、ジ

グリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、トリグリシジルシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルアミン化合物が挙げられる。

[0031] ウレタン樹脂としては、例えば、ポリオール、油脂と多価アルコールをウムエステル化したポリオール、及びポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン樹脂を使用することができる。

上記ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 8-ジイソシアネートメチルカプロエート等の脂肪族イソシアネート類；3-イソシアネートメチルー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、メチルシクロヘキシルー2, 4-ジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類；トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフテンジイソシアネート、ジフェニルメチルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；塩素化ジイソシアネート類、臭素化ジイソシアネート類等が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

前記ポリオールとしては、通常ウレタン樹脂の製造に使用される種々のポリオール、例えば、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリブタジエンポリオール、フランジメタノール等が挙げられ、これらを単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

[0032] シランカップリング剤としては、例えば、アミノプロピルトリエトキシシ

ラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、グリシジルプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のトリアルコキシまたはトリアリロキシシラン化合物、ウレイドシラン、スルフィドシラン、ビニルシラン、イミダゾールシラン等が挙げられる。

[0033] ここで、水不溶性ポリアミド樹脂とは、25℃で1gのポリアミド樹脂を100gの水に添加したとき99重量%以上が溶解しないことをいう。

水不溶性ポリアミド樹脂を用いる場合、水または有機溶媒に、粉末状の水不溶性ポリアミド樹脂を分散または懸濁させて用いることが好ましい。このような粉末状の水不溶性ポリアミド樹脂の分散物または懸濁液に混繊維束を浸漬して用い、乾燥させて混繊維糸とすることができる。

水不溶性ポリアミド樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド11、ポリアミド12、キシリレンジアミン系ポリアミド樹脂（好ましくは、ポリキシリレンアジパミド、ポリキシリレンセバカミド）および、これらの共重合体の粉体をノニオン系、カチオン系、アニオン系又はこれらの混合物である界面活性剤を添加して乳化分散したものが挙げられる。水不溶性ポリアミド樹脂の市販品は、例えば、水不溶性ナイロンエマルジョンとして販売されており、例えば、住友精化製セポルジョンPA、Michaelman製Michem Emulsionが挙げられる。

[0034] ここで、水溶性ポリアミド樹脂とは、25℃で1gのポリアミド樹脂を100gの水に添加したときに、その99重量%以上が水に溶けることをいう。

水溶性ポリアミド樹脂としては、アクリル酸グラフト化N-メトオキシメチル化ポリアミド樹脂、アミド基を付与したN-メトオキシメチル化ポリアミド樹脂などの変性ポリアミドが挙げられる。水溶性ポリアミド樹脂としては、例えば、東レ製AQ-ナイロン、ナガセケムテックス製トレジン等の市販品が挙げられる。

[0035] 前記処理剤の量は、連続強化繊維の0.001～1.5重量%であること

が好ましく、0.1～1.2重量%であることがより好ましく、0.5～1.1重量%であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、連続強化繊維の分散度がより向上し、本発明の効果がより効果的に発揮される。

[0036] <<連続強化繊維の処理剤による処理方法>>

連続強化繊維による処理剤による処理方法は、公知の方法を採用できる。例えば、連続強化繊維を、処理剤を溶液に溶解させたものに添加し、連続強化繊維の表面に処理剤を付着させることが挙げられる。また、処理剤を連続強化繊維の表面にエアブローすることもできる。さらに、既に、表面処理剤や処理剤で処理されている連続強化繊維を用いてもよいし、市販品の表面処理剤や処理剤を洗い落してから、再度、所望処理剤量となるように、表面処理しなおしても良い。

[0037] <<連続熱可塑性樹脂繊維（B）>>

本発明における連続熱可塑性樹脂繊維（B）とは、6mmを超える繊維長を有する熱可塑性樹脂繊維をいい、30mmを超える繊維長を有する熱可塑性樹脂繊維であることが好ましい。本発明で使用する連続熱可塑性樹脂繊維の平均繊維長に特に制限はないが、成形加工性を良好にする観点から、1～20,000mの範囲であることが好ましく、より好ましくは100～1,000m、さらに好ましくは1,000～7,000mである。

本発明で用いる連続熱可塑性樹脂繊維（B）は、熱可塑性樹脂bを主成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる。例えば、熱可塑性樹脂組成物の80重量%以上、さらには、90～100重量%が熱可塑性樹脂bであることをいう。従って、熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂bのみからなってもよいし、熱可塑性樹脂bに加え、公知の添加剤等を適宜配合したものであってもよい。

樹脂bとしては、複合材料に用いるものを広く使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂類、ポリアミド樹脂、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等のポリエ

ステル樹脂類、ポリカーボネート樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン等のポリエーテルケトン樹脂類、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、全芳香族ポリイミド、半芳香族ポリイミド等の熱可塑性ポリイミド樹脂類等を用いることができ、ポリアミド樹脂であることが好ましい。本発明で用いることができる熱可塑性樹脂組成物、ポリアミド樹脂の詳細については、後述する。

樹脂bの融点は、用いる樹脂の種類にもよるが、例えば、165～390℃であることが好ましく、165～375℃であることがより好ましく、165～305℃であることがさらに好ましく、175～295℃であることが一層好ましく、185～285℃であることがより一層好ましい。しかしながら、樹脂bに高い融点を有する樹脂を採用する場合、スーパーエンブラと呼ばれる高耐熱性熱可塑性樹脂を用いることもできる。スーパーエンブラの例としては、三井化学製、AURUM（登録商標）、V i c t r e x 製、V i c t r e x（登録商標）PEEKシリーズなどが例示される。

[0038] 本発明で用いる連続熱可塑性樹脂繊維は、通常、連続熱可塑性樹脂繊維が束状になった連続熱可塑性樹脂繊維束を用いて製造するが、かかる連続熱可塑性樹脂繊維束1本の当たりの合計繊維度が、40～600 d t e xであることが好ましく、50～500 d t e xであることがより好ましく、100～400 d t e xであることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、得られる混織糸中での連続熱可塑性樹脂繊維の分散状態がより良好となる。かかる連続熱可塑性樹脂繊維束を構成する繊維数は、1～200 fであることが好ましく、5～100 fであることがより好ましく、10～80 fであることがさらに好ましく、20～50 fであることが特に好ましい。このような範囲とすることにより、得られる混織糸中での連続熱可塑性樹脂繊維の分散状態がより良好となる。

[0039] 本発明では、1本の混織糸を製造するために、上記連続熱可塑性樹脂繊維

束を1～100本の範囲で用いることが好ましく、1～50本の範囲で用いることがより好ましく、3～25本の範囲で用いることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

混繊糸1本を製造するための上記連続熱可塑性樹脂繊維の合計繊度は、200～12000 d t e xであることが好ましく、1000～6000 d t e xであることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

混繊糸1本を製造するための上記連続熱可塑性樹脂繊維の合計繊維数は、10～2000 fであることが好ましく、20～1600 fであることがより好ましく、200～350 fであることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、混繊糸の混繊性が向上し、複合材料としての物性と質感により優れたものが得られる。さらに、繊維数を10 f以上とすることにより、開繊した繊維がより均一に混合しやすくなる。また、2000 f以下とすると、いずれかの繊維が偏る領域がよりできにくく、より均一性のある混繊糸が得られる。

本発明で用いる連続熱可塑性樹脂繊維束は、引張強度が2～10 g f / dであるものが好ましい。

[0040] <<熱可塑性樹脂組成物>>

本発明で用いる連続熱可塑性樹脂繊維（B）は、上述のとおり、熱可塑性樹脂bを主成分とする熱可塑性樹脂組成物からなることが好ましく、ポリアミド樹脂を主成分とするポリアミド樹脂組成物からなることがより好ましい。

[0041] 本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、エラストマー成分を含んでいても良い。

エラストマー成分としては、例えば、ポリオレフィン系エラストマー、ジエン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、フッ素

系エラストマー、シリコン系エラストマー等公知のエラストマーが使用でき、好ましくはポリオレフィン系エラストマー及びポリスチレン系エラストマーである。これらのエラストマーとしては、ポリアミド樹脂に対する相溶性を付与するため、ラジカル開始剤の存在下または非存在下で、 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物、アクリルアミド並びにそれらの誘導体等で変性した変性エラストマーも好ましい。

[0042] 熱可塑性樹脂組成物に、エラストマー成分を配合する場合、エラストマー成分の配合量は、熱可塑性樹脂組成物の5～25重量%であることが好ましい。

[0043] さらに、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物には、酸化防止剤、熱安定剤等の安定剤、耐加水分解性改良剤、耐候安定剤、艶消剤、紫外線吸収剤、核剤、可塑剤、分散剤、難燃剤、帯電防止剤、着色防止剤、ゲル化防止剤、着色剤、離型剤等の添加剤等を加えることができる。これらの詳細は、特許第4894982号公報の段落番号0130～0155の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。尚、本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物は、フィラーを含んでいても良いが、フィラーを含まないことが好ましい。具体的には、熱可塑性樹脂組成物中のフィラーの含有量が、3重量%以下であることをいう。

[0044] 本発明で用いる熱可塑性樹脂組成物の好ましい実施形態として、熱可塑性樹脂組成物の70重量%以上（好ましくは80重量%以上）が、ポリアミド樹脂である形態が例示され、かかるポリアミド樹脂は、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、ジアミン由来の構成単位の50モル%以上がキシリレンジアミンに由来することがさらに好ましい。

[0045] <<ポリアミド樹脂>>

本発明で用いるポリアミド樹脂としては、ポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリヘキサメチレンテレフタラミド（ポリアミド6T）、ポリヘキサメチレンイソフタラミド（ポリアミド6I）、

ポリアミド66/6T、ポリキシリレンアジパミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリキシリレンドデカミド、ポリアミド9T、ポリアミド9MT、ポリアミド61/6T等が挙げられる。

[0046] 上述のようなポリアミド樹脂の中でも、成形性、耐熱性の観点から、ジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、ジアミン由来の構成単位の50モル%以上がキシリレンジアミンに由来するポリアミド樹脂（以下、「XD系ポリアミド」ということがある）であることが好ましい。

また、ポリアミド樹脂が混合物である場合は、ポリアミド樹脂中のXD系ポリアミドの比率が50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

[0047] XD系ポリアミドは、好ましくは、ジアミン由来の構成単位の70モル%以上、より好ましくは80モル%以上がメタキシリレンジアミンおよび/またはパラキシリレンジアミンに由来し、ジカルボン酸由来の構成単位の好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、特に80モル%以上が、炭素原子数が好ましくは4~20の α , ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸に由来することが好ましい。

[0048] XD系ポリアミドの原料ジアミン成分として用いることが出来るメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミン以外のジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、2,2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノメチル）デカリン、ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等の脂環式ジアミン、ビス（4-アミノフェニル）

エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス（アミノメチル）ナフタレン等の芳香環を有するジアミン等を例示することができ、1種又は2種以上を混合して使用できる。

ジアミン成分として、キシリレンジアミン以外のジアミンを用いる場合は、ジアミン由来の構成単位の50モル%未満であり、30モル%以下であることが好ましく、より好ましくは1～25モル%、特に好ましくは5～20モル%の割合で用いる。

[0049] ポリアミド樹脂の原料ジカルボン酸成分として用いるのに好ましい炭素原子数4～20の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸が例示でき、1種又は2種以上を混合して使用できるが、これらの中でもポリアミド樹脂の融点が成形加工するのに適切な範囲となることから、アジピン酸またはセバシン酸が好ましく、セバシン酸が特に好ましい。

[0050] 上記炭素原子数4～20の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸等のフタル酸化合物、1，2-ナフタレンジカルボン酸、1，3-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、1，5-ナフタレンジカルボン酸、1，6-ナフタレンジカルボン酸、1，7-ナフタレンジカルボン酸、1，8-ナフタレンジカルボン酸、2，3-ナフタレンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸といった異性体等のナフタレンジカルボン酸等を例示することができ、1種又は2種以上を混合して使用できる。

[0051] ジカルボン酸成分として、炭素原子数4～20の α ， ω -直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸を用いる場合は、成形加工性、バリア性の点から、テレフタル酸、イソフタル酸を用いることが好ましい。テレフタル酸、イソフタル酸の割合は、好ましくはジカルボン酸構成単位の30モル%以下であり、より好ましくは1～30モル%、特に好ましくは5～20モル%の

範囲である。

[0052] さらに、ジアミン成分、ジカルボン酸成分以外にも、ポリアミド樹脂を構成する成分として、本発明の効果を損なわない範囲で ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類も共重合成分として使用できる。

[0053] 本発明で用いるポリアミド樹脂は、数平均分子量 (M_n) が 6,000～30,000 であることが好ましく、より好ましくは 8,000～28,000 であり、さらに好ましくは 9,000～26,000 であり、よりさらに好ましくは 10,000～24,000 であり、特に好ましくは 11,000～22,000 である。このような範囲であると、耐熱性、弾性率、寸法安定性、成形加工性がより良好となる。

[0054] なお、ここでいう数平均分子量 (M_n) とは、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ (μ 当量/g) と末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ (μ 当量/g) から、次式で算出される。

$$\text{数平均分子量 } (M_n) = 2,000,000 / ([COOH] + [NH_2])$$

[0055] 本発明で用いるポリアミド樹脂は、分子量分布 (重量平均分子量/数平均分子量 (M_w/M_n)) が、好ましくは 1.8～3.1 である。分子量分布は、より好ましくは 1.9～3.0、さらに好ましくは 2.0～2.9 である。分子量分布をこのような範囲とすることにより、機械特性に優れた複合材料が得られやすい傾向にある。

ポリアミド樹脂の分子量分布は、例えば、重合時に使用する開始剤や触媒の種類、量及び反応温度、圧力、時間等の重合反応条件などを適宜選択することにより調整できる。また、異なる重合条件によって得られた平均分子量の異なる複数種のポリアミド樹脂を混合したり、重合後のポリアミド樹脂を分別沈殿させることにより調整することもできる。

[0056] 分子量分布は、GPC測定により求めることができ、具体的には、装置として東ソー社製「HLC-8320GPC」、カラムとして、東ソー社製「TSK gel Super HM-H」2本を使用し、溶離液トリフルオロ酢

酸ナトリウム濃度 10 mmol/l のヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP)、樹脂濃度 0.02 重量%、カラム温度 40℃、流速 0.3 ml/分、屈折率検出器 (RI) の条件で測定し、標準ポリメチルメタクリレート換算の値として求めることができる。また、検量線は 6 水準の PMMA を HFIP に溶解させて測定し作成する。

[0057] また、ポリアミド樹脂は、吸水時の曲げ弾性率保持率が、85%以上であることが好ましい。吸水時の曲げ弾性率保持率を、このような範囲とすることにより、成形品の高温高湿度下での物性低下が少なく、そりなどの形状変化が少なくなる傾向にある。

ここで、ポリアミド樹脂の吸水時の曲げ弾性率保持率とは、ポリアミド樹脂を JIS K 7171 に従って成形した曲げ試験片の 0.1 重量%の吸水時の曲げ弾性率に対する、0.5 重量%の吸水時の曲げ弾性率の比率 (%) として定義され、これが高いということは吸湿しても曲げ弾性率が低下しにくいことを意味する。ここで、曲げ弾性率は JIS K 7171 に従って測定した値をいう。

吸水時の曲げ弾性率保持率は、より好ましくは 90%以上、さらに好ましくは 95%以上である。

ポリアミド樹脂の吸水時の曲げ弾性率保持率は、例えば、パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンの混合割合によりコントロールでき、パラキシリレンジアミンの割合が多いほど曲げ弾性率保持率を良好とすることができる。また、曲げ試験片の結晶化度をコントロールすることによっても調整できる。

[0058] ポリアミド樹脂の吸水率は、JIS K 7171 に従って成形した曲げ試験片を 23℃にて 1 週間、水に浸漬した後取り出し、水分をふき取ってすぐ測定した際の吸水率として 1 重量%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.6 重量%以下、さらに好ましくは 0.4 重量%以下である。この範囲であると、成形品の吸水による変形を防止しやすく、また、加熱加圧時等の複合材料を成形加工する際の発泡を抑制し、気泡の少ない成形品を得るこ

とができる。

[0059] また、ポリアミド樹脂は、末端アミノ基濃度（ $[\text{NH}_2]$ ）が好ましくは $100\mu\text{当量/g}$ 未満、より好ましくは $5\sim75\mu\text{当量/g}$ 、さらに好ましくは $10\sim60\mu\text{当量/g}$ であり、末端カルボキシル基濃度（ $[\text{COOH}]$ ）は、好ましくは $150\mu\text{当量/g}$ 未満、より好ましくは $10\sim120\mu\text{当量/g}$ 、さらに好ましくは $10\sim100\mu\text{当量/g}$ のものが好適に用いられる。このような末端基濃度のポリアミド樹脂を用いることにより、ポリアミド樹脂をフィルム状又は繊維状に加工する際に粘度が安定しやすく、また、後述のカルボジイミド化合物との反応性が良好となる傾向にある。

[0060] また、末端カルボキシル基濃度に対する末端アミノ基濃度の比（ $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$ ）は、 0.7 以下であるものが好ましく、 0.6 以下であるものがより好ましく、特に好ましくは 0.5 以下である。この比が 0.7 よりも大きいものは、ポリアミド樹脂を重合する際に、分子量の制御が難しくなる場合がある。

[0061] 末端アミノ基濃度は、ポリアミド樹脂 0.5g を 30ml のフェノール／メタノール（ $4:1$ ）混合溶液に $20\sim30^\circ\text{C}$ で攪拌溶解し、 0.01N の塩酸で滴定して測定することができる。また、末端カルボキシル基濃度は、ポリアミド樹脂 0.1g を 30ml のベンジルアルコールに 200°C で溶解し、 $160^\circ\text{C}\sim165^\circ\text{C}$ の範囲でフェノールレッド溶液を 0.1ml 加える。その溶液を 0.132g の KOH をベンジルアルコール 200ml に溶解させた滴定液（ KOH 濃度として 0.01mol/l ）で滴定を行い、色の変化が黄～赤となり色の変化がなくなった時点を終点とすることで算出することができる。

ポリアミド樹脂の製造方法は、特開 $2014-173196$ 号公報の段落 $0052\sim0053$ の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0062] 本発明においては、ポリアミド樹脂の融点は、 $150\sim310^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $180\sim300^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $180\sim25$

0℃であることがさらに好ましい。

また、ポリアミド樹脂のガラス転移点は、50～100℃が好ましく、55～100℃がより好ましく、特に好ましくは60～100℃である。この範囲であると、耐熱性が良好となる傾向にある。

[0063] なお、本発明における融点とは、DSC（示差走査熱量測定）法により観測される昇温時の吸熱ピークのピークトップの温度であり、具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定された値を言う。

ガラス転移点とは、試料を一度加熱溶融させ熱履歴による結晶性への影響をなくした後、再度昇温して測定されるガラス転移点をいう。測定には、例えば、島津製作所（SHIMADZU CORPORATION）製、DSC-60を用い、試料量は約1mgとし、雰囲気ガスとしては窒素を30ml／分で流し、昇温速度は10℃／分の条件で室温から予想される融点以上の温度まで加熱し溶融させた際に観測される吸熱ピークのピークトップの温度から融点を求めることができる。次いで、溶融したポリアミド樹脂を、ドライアイスで急冷し、10℃／分の速度で融点以上の温度まで再度昇温し、ガラス転移点、融点を求めることができる。

尚、結晶構造を形成しにくい低結晶性樹脂については、前処理等を行って融点が明確になるように調整してから融点を測定してもよい。前処理の一例としては、加熱処理が例示される。

[0064] <<連続熱可塑性樹脂繊維の処理剤>>

本発明で用いる連続熱可塑性樹脂繊維（B）は、その表面を処理剤で処理することも好ましい。このような態様とすることにより、混繊維における連続強化繊維（A）の分散度がより向上する。処理剤は、連続熱可塑性樹脂繊維（B）を集束する機能を有するものであれば、その種類は特に定めるものではない。処理剤としては、エステル系化合物、アルキレングリコール系化合物、ポリオレフィン系化合物、フェニルエーテル系化合物を例示でき、より具体的には、界面活性剤が好ましい。

連続熱可塑性樹脂繊維の処理剤の量は、連続熱可塑性樹脂繊維に対し、0

、 1 ～ 2 重量%であることが好ましく、 0.5 ～ 1.5 重量%であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、連続熱可塑性樹脂繊維の分散が良好となり、より均質な混織糸を得られやすい。また、混織糸を製造する際には連続熱可塑性樹脂繊維には機械との摩擦力や繊維同士の摩擦力が生じ、その際に連続熱可塑性樹脂繊維が切れることがあるが、上記の範囲とすることによって繊維の切断をより効果的に防ぐことができる。また、均質な混織糸を得るために機械的な応力を連続熱可塑性樹脂繊維に加えるが、その際の応力により連続熱可塑性樹脂繊維が切断することをより効果的に防ぐことができる。

[0065] <<連続熱可塑性樹脂繊維（B）の処理剤による処理方法>>

連続熱可塑性樹脂繊維（B）の処理剤による処理方法は、所期の目的を達成できる限り特に定めるものではない。例えば、連続熱可塑性樹脂繊維（B）に、処理剤を溶液に溶解させたものを付加し、連続熱可塑性樹脂繊維の表面に処理剤を付着させることが挙げられる。あるいは処理剤を連続熱可塑性樹脂繊維の表面に対してエアブローすることによってもできる。

[0066] <熱可塑性樹脂繊維（C）>

本発明で用いる熱可塑性樹脂繊維（C）は、熱可塑性樹脂cを主成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる。熱可塑性樹脂繊維（C）の原料である熱可塑性樹脂組成物は、通常、50重量%以上が熱可塑性樹脂cであり、60重量%以上が熱可塑性樹脂cであることが好ましく、70重量%以上を熱可塑性樹脂cとしてもよい。

樹脂cとしては、複合材料に用いるものを広く使用することができ、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、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等のポリエステル樹脂類、ポリカーボネート樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン等のポリエーテルケトン樹脂類、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、熱可塑性ポリエーテル

イミド、熱可塑性ポリアミドイミド、全芳香族ポリイミド、半芳香族ポリイミド等の熱可塑性ポリイミド樹脂類等を用いることができる。本発明では、樹脂cがポリアミド樹脂であることが好ましい。ポリアミド樹脂の具体例としては、上述の連続熱可塑性樹脂繊維（B）で述べたポリアミド樹脂が好ましく採用できる。また、熱可塑性樹脂繊維（C）の原料である熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂以外の成分を含んでいても良く、これらは、連続熱可塑性樹脂繊維（B）で述べたものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

樹脂cの融点は、用いる樹脂の種類にもよるが、180～405℃であることが好ましく、180～390℃であることがより好ましく、180～320℃であることがさらに好ましく、190～310℃であることが一層好ましく、200～300℃であることがより一層好ましい。本発明で用いる熱可塑性樹脂繊維（C）の長さは、混織糸を保形できる限り特に定めるものではないが、加工の容易性から、6mm以上の長さを有する熱可塑性樹脂繊維が好ましく、20mm以上の長さを有する熱可塑性樹脂繊維であることがより好ましい。本発明では、1本の熱可塑性樹脂繊維（C）で混織糸を保形してもよいし、2本以上の熱可塑性樹脂繊維（C）で混織糸の別々の箇所を保形したものであってもよい。さらに、2本以上の束状の熱可塑性樹脂繊維（C）を用いて混織糸を保形してもよい。

熱可塑性樹脂繊維（C）の織度は、例えば、10～200dtex、好ましくは50～150dtex、さらに好ましくは100～150dtexとすることができる。熱可塑性樹脂繊維（C）は利用の際、そのまま用いてもよく、2本撚り、3本撚りなど、複数本撚ったものを用いても良い。

[0067] <樹脂bと樹脂cの融点の関係>

本発明では、熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂cの融点が連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂bの融点よりも15℃以上高い。このような構成とすることにより、連続強化繊維（A）の分散状態が乱れないまま、樹脂bを含浸させることができ、得られる成形品の外観

が向上する。

ここで、樹脂bが2種以上の樹脂からなる場合、融点の高い方の樹脂の融点をもって、樹脂bの融点とする。また、樹脂bが融点を2つ以上有する場合、高い方の融点を持って樹脂bの融点とする。一方、樹脂cが2種以上の樹脂からなる場合、配合量の多い方の樹脂の融点を持って、樹脂cの融点とする。尚、樹脂cが2種以上の略等量の熱可塑性樹脂からなる場合、融点の最も高い樹脂の融点をもって、樹脂cの融点とする。

また、樹脂cが融点を2つ以上有する場合、高い方の融点を持って樹脂cの融点とする。

樹脂cの融点と樹脂bの融点の差（樹脂cの融点－樹脂bの融点）は、16℃以上とすることもでき、さらには17℃以上とすることもでき、特に18℃以上とすることもできる。また、樹脂cの融点と樹脂bの融点の差の上限は特に定めるものではないが、100℃以下とすることが好ましく、80℃以下とすることがより好ましく、75℃以下とすることが特に好ましい。このような範囲とすることにより、加熱成形の際に、樹脂bが溶融した後に、樹脂cも溶融し、熱可塑性樹脂繊維（C）が目立たなくなり、より外観が良好な成形品が得られる。

[0068] 本発明では、また、熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する樹脂cとして、樹脂bよりも15℃以上融点の高い樹脂c1と、樹脂bよりも融点が高い樹脂c2を用いる実施形態も開示する。本実施形態では、樹脂bを含む混繊維を、樹脂c1と樹脂c2を含む熱可塑性樹脂繊維（C）を用いて保形し、樹脂bの融点以下の温度で予備加熱すると、樹脂c2だけが溶融して、全体を簡易的に接着することができ、操作性を向上させることができる。

一方、保形に際し、熱可塑性樹脂繊維（C）を基材上に刺繍するようにステッチングすると、熱可塑性樹脂繊維（C）が、意匠性の有る模様を形成する。従って、樹脂cを溶融させずに、そのまま残すことも可能である。この場合の樹脂cの融点は、樹脂bの融点よりも、20～100℃高いことが好ましく、30～100℃高いことがより好ましい。

[0069] <基材>

本発明では、混繊糸は、基材の上に配列され、熱可塑性樹脂繊維（C）でステッチングして保形されていることが好ましい。基材は、樹脂フィルム、強化繊維を含むマット材、ガラス繊維等の繊維の織物や編み物、金属箔等が例示される。本発明の好ましい実施形態として、熱可塑性樹脂フィルム（D）を用いることが例示される。基材の厚さは特に定めるものではないが、例えば、20～100 μ mとすることができる。

強化繊維を含むマット材を用いることでプレス成形時にマット成分をリブ等に流し込み、一体成型が可能になる点で有益である。

ステッチング方法は、公知の縫い合わせ方法、刺繍方法を採用でき、基材と混繊糸が、持ち運び、運搬等により大きく型崩れ等しない様に保形されていけばよい。

[0070] <<熱可塑性樹脂フィルム（D）>>

本発明で用いる熱可塑性樹脂フィルム（D）は、熱可塑性樹脂を含むフィルムであり、通常、フィルムの30～100重量%が熱可塑性樹脂（以下、「樹脂d」ということがある）から構成される。熱可塑性樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、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等のポリエステル樹脂類、ポリカーボネート樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルエーテルケトンケトン等のポリエーテルケトン樹脂類、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、全芳香族ポリイミド、半芳香族ポリイミド等の熱可塑性ポリイミド樹脂類等を用いることができ、ポリアミド樹脂であることが好ましい。本発明で用いることができるポリアミド樹脂としては、樹脂bで説明したポリアミド樹脂が例示され、ポリアミド6、ポリアミド66等が好ましい。

また、本発明で用いる熱可塑性樹脂フィルム（D）は、熱可塑性樹脂以外

の成分を含んでいても良い。このような成分の例としては、上述の連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）で述べたものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0071] 樹脂 d の融点は、180～405℃であることが好ましく、180～390℃であることがより好ましく、180～320℃であることがさらに好ましく、190～310℃であることが一層好ましく、200～300℃であることがより一層好ましい。樹脂 d が 2 種以上の樹脂からなる場合、配合量の多い方の樹脂の融点を持って、樹脂 d の融点とする。また、樹脂 d が融点を 2 つ以上ある場合、高い方の融点を持って樹脂 d の融点とする。

本発明では、樹脂 d の融点が樹脂 b の融点よりも、15℃以上高いことが好ましく、20～80℃高いことがより好ましく、25～76℃高いことがより好ましい。このような構成とすることにより、加熱成形の際に、樹脂 d が溶融する前に、樹脂 b を溶融させることが可能になる。

[0072] <樹脂 b、樹脂 c、樹脂 d の組み合わせ>

本発明の複合材料における、樹脂 b、樹脂 c、樹脂 d の組み合わせは、上記融点の関係を満たすことが好ましく、特に、樹脂 b が、XD 系ポリアミドを主成分とし、樹脂 c および樹脂 d が、それぞれ、ポリアミド 66 または XD 系ポリアミドを主成分とすることが好ましい。

本発明では、また、樹脂 b および樹脂 c の両方に、高融点樹脂を用いることも、耐熱性の高い複合材料を得るという観点から好ましい。特に、ポリエーテルケトン樹脂およびポリイミド樹脂の少なくとも一方を用いる態様が好ましく例示され、少なくともポリエーテルケトン樹脂を用いる態様がより好ましく例示される。具体的には、樹脂 b としてポリエーテルエーテルケトン樹脂（例えば、融点 343℃のもの）を用い、樹脂 c としてポリイミド樹脂（例えば、三井化学製、AURUM、融点 388℃）を用いる態様や、樹脂 b と樹脂 c として、それぞれ、融点の異なるポリエーテルケトン樹脂（例えば、ARKEMA 製、KEPSTAN 7002（融点 331℃）と KEPSTAN 8002（融点 357℃））を用いる態様が例示される。

[0073] <複合材料の製造方法>

本発明の複合材料の製造方法は特に定めるものではなく、公知の方法を利用して製造することができる。

一例として、基材と、基材上に配列している混繊維系を、熱可塑性樹脂繊維（C）でステッチングすることを含み、前記混繊維系は、繊維成分として、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）を含み、前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも15℃以上高い、複合材料の製造方法が例示される。

[0074] <成形品の製造方法>

本発明の成形品の製造方法は、特に定めるものではないが、本発明の複合材料を、熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度で成形することが好ましい。このような成形条件とすることにより、樹脂cが溶融しにくくなり、樹脂bを先に溶融させることができる。結果として、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）の分散状態を保ちつつ、樹脂bまたは樹脂bを含む熱可塑性樹脂組成物を連続強化繊維（A）に適切に含浸させることができる。樹脂bが溶解した後、樹脂cは溶融させても良いし、溶融させなくても良い。しかしながら、樹脂cを溶融させた方が、成形品において樹脂cが目立たないため好ましい。

成形温度は、樹脂cの融点より5～50℃低いことが好ましく、10～34℃低いことがより好ましく、10～30℃低いことがさらに好ましく、10～28℃低いことが一層好ましく、10～25℃低いことがより一層好ましい。加熱時間は特に定めるものではないが、例えば、1～10分とすることができる。また、この時圧力をかけてもよく、圧力としては、1～5 MPa程度であることが好ましい。

また、成形温度は、樹脂の種類にもよるが、180～300℃の範囲内であることが好ましく、190～270℃がより好ましい。

上記成形後、さらに昇温して加熱してもよい。このような成形後加熱をす

ることで、熱可塑性樹脂繊維（C）の目立ちをさらに起こりにくくすることができる。その際の加熱温度は、（樹脂cの融点－20℃）以上であることが好ましく、（樹脂cの融点－15℃）以上がより好ましい。成形後の加熱温度の上限は、樹脂cの融点以下であることが好ましく、（樹脂cの融点－5℃）以下であることがより好ましい。この際の加熱時間としては、30～300秒が例示される。

成形後に昇温して加熱する場合は、成形温度を比較的低め（例えば、樹脂cの融点より20～55℃程度低く、さらには、樹脂の融点より25～50℃低く）しても、樹脂cを目立たなくさせることができる。

成形後に昇温して加熱する態様よりも、成形後に昇温しない態様の方が、作業時間が短くなり、操作性の観点から好ましい。但し、成形後に昇温する態様の方が、熱可塑性樹脂の含浸や連続強化繊維の界面との反応を効果的に進行させることができ、より機械的強度に優れた成形品が得られる。

本発明では、成形品を熱硬化性樹脂で被覆してもよい。

[0075] ＜成形品の用途＞

本発明の複合材料を成形してなる成形品の利用分野については特に定めるものではなく、自動車、航空機等輸送機部品、一般機械部品、精密機械部品、電子・電気機器部品、OA機器部品、建材・住設関連部品、医療装置、レジャースポーツ用品、遊戯具、医療品、食品包装用フィルム等の日用品、防衛および航空宇宙製品等に広く用いられる。特に、医療用装具（長下肢装具など）、自動車、電車および舟等の窓枠、ヘルメットのゴーグル部位の枠、メガネフレーム、安全靴など用の成形材料として、好適に用いられる。特に、本発明の複合材料は、医療用装具形成用材料、自動車用二次構造部材としての利用価値が高い。

実施例

[0076] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示

す具体例に限定されるものではない。

[0077] 以下の原材料を使用した。

1. 熱可塑性樹脂b

<合成例1 MPXD10>

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管、ストランドダイを備えた反応容器に、セバシン酸（伊藤製油（株）製TAグレード）10kg（49.4mol）及び酢酸ナトリウム／次亜リン酸ナトリウム・一水和物（モル比＝1／1.5）11.66gを仕込み、十分に窒素置換した後、更に少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら170℃まで加熱溶融した。

メタキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）とパラキシリレンジアミン（三菱ガス化学（株）製）のモル比が70／30である混合キシリレンジアミン6.647kg（メタキシリレンジアミン34.16mol、パラキシリレンジアミン14.64mol）を溶融したセバシン酸に攪拌下で滴下し、生成する縮合水を系外に排出しながら、内温を連続的に2.5時間かけて240℃まで昇温した。

滴下終了後、内温を上昇させ、250℃に達した時点で反応容器内を減圧にし、更に内温を上昇させて255℃で20分間、溶融重縮合反応を続けた。その後、系内を窒素で加圧し、得られた重合物をストランドダイから取り出して、これをペレット化することにより、ポリアミド樹脂MPXD10を得た。

得られたポリアミド樹脂の融点は、213℃、数平均分子量は、15400であった。

[0078] <合成例2 MXD10>

合成例1において、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの混合キシリレンジアミンを、等量のメタキシリレンジアミンに変更したこと以外は、合成例1と同様の方法でポリアミド樹脂MXD10を得た。

得られたポリアミド樹脂の融点は、190℃、数平均分子量は、1490

0であった。

[0079] MXD6：メタキシリレンアジパミド樹脂（三菱瓦斯化学製、グレードS6001）、融点237℃、数平均分子量16800

[0080] 2. 連続強化繊維（A）

連続炭素繊維：三菱レイヨン製、Pyrofil-TR-50S-12000-AD、8000dtex、繊維数12000f。エポキシ樹脂で表面処理されている。

連続ガラス繊維：日東紡製、1350dtex、繊維数800f。

連続アラミド繊維：FRP-ZONE.COMより購入。

[0081] 3. 熱可塑性樹脂フィルム（D）

ポリアミド66ペレットをシリンダー径30mmのTダイ付き単軸押出機（プラスチック工学研社製、PTM-30）に供給した。シリンダー温度を215℃～290℃、スクリー回転数30rpmの条件で熔融混練を行った。熔融混練した後、Tダイを通じてフィルム状物を押出し、冷却ロール上で固化し、厚み100μmのフィルムを得た。

[0082] 4. 熱可塑性樹脂c

MXD6：熱可塑性樹脂bで用いたMXD6を用いた。

MPXD10：熱可塑性樹脂bで用いたMPXD10を用いた。

PA66：東レ製、CM3001N

[0083] <合成例3 MPXD6>

合成例1において、セバシン酸を、等モル数のアジピン酸（ローディア社製）に変更し、滴下終了後、内温を275℃に達した時点で反応容器内を減圧にし、更に内温を上昇させて280℃にしたこと以外は、合成例1と同様の方法でポリアミド樹脂MPXD6を得た。

得られたポリアミド樹脂の融点は、255℃、数平均分子量は、17800であった。

[0084] <合成例4 PXD10>

合成例1において、メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンの

混合キシリレンジアミンを、等量のパラキシリレンジアミンに変更し、滴下終了後、内温を290℃に達した時点で反応容器内を減圧にし、更に内温を上昇させて295℃にしたこと以外は、合成例1と同様の方法でポリアミド樹脂PXD10を得た。

得られたポリアミド樹脂の融点は、290℃、数平均分子量は、17000であった。

[0085] 5. 測定方法

(融点)

島津製作所 (SHIMADZU CORPORATION) 製、DSC-60を用い、試料量は約1mgとし、雰囲気ガスとしては窒素を30ml/分で流し、昇温速度は10℃/分の条件で室温(25℃)から予想される融点以上の温度まで加熱し溶融させ次いで、溶融したポリアミド樹脂を、ドライアイスで急冷し、10℃/分の速度で融点以上の温度まで再度昇温した際に観測される吸熱ピークのピークトップの温度を融点とした。

[0086] (織度)

混織糸または熱可塑性樹脂繊維1m当たりの重量を測定し、織度に換算した。

[0087] 実施例1

(連続熱可塑性樹脂繊維(B)の製造)

下記表に示す熱可塑性樹脂を用い、以下の手法に従って繊維状にした。

熱可塑性樹脂を30mmφのスクリーを有する単軸押出機にて溶融押出しし、60穴のダイからストランド状に押出し、ロールにて巻き取りながら延伸し、回巻体に巻き取った熱可塑性樹脂繊維束を得た。溶融温度は、樹脂の融点+15℃とした。

[0088] (熱可塑性樹脂繊維(C)の製造)

下記表に示す熱可塑性樹脂を用い、以下の手法に従って繊維状にした。

熱可塑性樹脂を30mmφのスクリーを有する単軸押出機にて溶融押出しし、34穴のダイからストランド状に押出し、ロールにて巻き取りながら

延伸し、回巻体に巻き取った熱可塑性樹脂繊維束を得た。溶融温度は、樹脂の融点 + 15℃とした。

[0089] (混織糸の製造)

混織糸は、以下の方法に従って製造した。

回巻体から、連続熱可塑性樹脂繊維および連続強化繊維をそれぞれ引き出し、複数のガイドを通してエアブローにより開織を行った。開織しながら、連続熱可塑性樹脂繊維および連続強化繊維を一束とし、さらに、複数のガイドを通してエアブローを与え、均一化を進め、混織糸とした。

[0090] (分散度の測定)

混織糸の分散度を以下のように観察して測定した。

混織糸を切り取り、エポキシ樹脂で包埋し、前記包埋した混織糸の長手方向に垂直な断面を研磨し、断面図を超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 VK-9500 (コントローラー部) / VK-9510 (測定部) (キーエンス製) を使用して撮影した。図 4 に示すように、撮影画像において、放射状に補助線を等間隔に 6 本ひき、各補助線上にある強化繊維領域の長さを $a_1, a_2, a_3 \dots a_i (i=n)$ と測量した。同時に各補助線上にある熱可塑性樹脂繊維領域の長さを $b_1, b_2, b_3 \dots b_i (i=m)$ と測量した。次式により分散度を算出した。

[数1]

$$\left[1 - \left(\frac{1}{n \text{ or } m} \times \frac{\sum_{i=1}^{n \text{ or } m} (a_i \text{ or } b_i)}{\sum_{i=1}^{n \text{ or } m} (a_i) + \sum_{i=1}^{n \text{ or } m} (b_i)} \right) \right] \times 100 (\%)$$

[0091] (含浸率の測定)

混織糸を切り取ってエポキシ樹脂で包埋し、前記包埋した混織糸の長手方向に垂直な断面を研磨し、断面図を超深度カラー 3D 形状測定顕微鏡 VK-9500 (コントローラー部) / VK-9510 (測定部) (キーエンス製) を使用して撮影した。得られた断面写真に対し、連続強化繊維の熱可塑性樹脂繊維成分が溶融し含浸した領域を画像解析ソフト Image J を用いて選択し、その面積を測定した。含浸率は、熱可塑性樹脂成分が連続強化繊維

に含浸した領域／撮影断面積（単位％）として示した。

[0092] （複合材料の製造）

ポリアミド66フィルム（熱可塑性樹脂フィルム（D））に、上記で得られた混織糸を図2（a）に示すように配列し、表に示す熱可塑性樹脂繊維（C）を2本撚りにして、混織糸をポリアミド66フィルムにステッチングして固定し、複合材料を得た。

[0093] （複合材料の成形）

上記で得られた繊維強化複合材料を、表に示す成形温度で2MPa、5分間プレス成形して成形品を得た。

[0094] （外観1：連続強化繊維の乱れ）

得られた成形品について、以下の基準に従って評価した。

○：連続強化繊維（A）の乱れが殆ど認められない

×：連続強化繊維（A）の乱れが目立つ（上記○以外）

[0095] （外観2：熱可塑性樹脂繊維（C）のステッチ）

得られた成形品について、以下の基準に従って評価した。

有：熱可塑性樹脂繊維（C）が未熔融で目立つ

無：熱可塑性樹脂繊維（C）が熔融して目立たない

[0096] （機械的強度の向上率）

得られた成形品（成形品1という）について、ISO 527-1およびISO 527-2に記載の方法に従って、測定温度23℃、チャック間距離50mm、引張速度50mm/minの条件で引張強度を測定した。

また、実施例1において、熱可塑性樹脂繊維（C）を、実施例1で用いている熱可塑性樹脂繊維（B）に変え、他は同様に行って得られた成形品（成形品2という）の引張強度を測定した。成形品2に対する成形品1の比率を向上率とした。

向上率＝（成形品1の引張強度）／（成形品2の引張強度）

[0097] （成形加工性）

得られた成形品について、以下の通り測定し、評価した。加熱成形前の複

合材料の5 c m離れた任意の2点をマーキングし、加熱成形後に、前記任意の2点の距離を再度測定し、変化率を求めた。

○：成形品の寸法が保形時の寸法 $\pm 2\%$ 未満

×：成形品の寸法が保形時の寸法 $\pm 2\%$ 以上

[0098] 実施例2～13、比較例1

実施例1において、下記表に示すように、連続強化繊維（A）の種類、連続熱可塑性樹脂繊維（B）の種類、熱可塑性樹脂繊維（C）の種類、および、複合材料の成形温度等を変え、他は同様に行った。また、実施例10、実施例11については、成形後にさらに表に示す温度で180秒間加熱を行った。機械的強度の向上率の評価については、熱可塑性樹脂繊維（C）を、それぞれの実施例、比較例で用いている熱可塑性樹脂繊維（B）に変えて行った。結果を下記表に示す。

[0099]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
連続強化繊維(A)の種類	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維
連続熱可塑性樹脂繊維(B)の樹脂bの種類	MPXD10	MXD10	MXD6	MXD10	MPXD10	MPXD10	MPXD10	MXD10
樹脂bの融点(°C)	213	190	237	190	213	213	213	190
混紡糸の線度(dtex)	12884	12884	13814	12884	13126	6553	12884	12884
分散度(%)	76	71	80	71	70	78	76	71
含浸率(%)	0	0	0	0	0	0	0	0
混紡糸における(A)の割合(重量%)	62	62	57	62	61	61	62	62
熱可塑性樹脂繊維(C)の樹脂cの種類	MPXD6	MXD6	MPXD6	MPXD10	MPXD6	MPXD6	PA66	MPXD10
(C)の線度(dtex)	122	122	122	129	122	122	123	129
樹脂cの融点(°C)	255	237	255	213	255	255	265	213
熱可塑性樹脂フィルム(D)を構成する樹脂dの融点(°C)	265	265	265	265	265	265	265	265
樹脂cの融点ー樹脂bの融点(°C)	42	47	18	23	42	42	52	23
成形温度(°C)	240	220	240	190	240	240	230	195
成形後の加熱温度(°C)	-	-	-	-	-	-	-	-
外観1の評価	○	○	○	○	○	○	○	○
外観2の評価	無	無	無	無	無	無	有	無
機械的強度の向上率	4.7	4.6	4.6	4.5	4.4	4.1	3.8	3.6
成形加工性	○	○	○	○	○	○	○	○

[表2]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1
連続強化繊維 (A) の種類	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	アラミド繊維	ガラス繊維	炭素繊維
連続熱可塑性樹脂繊維 (B) の樹脂bの種類	MPXD10	MPXD10	MPXD10	MPXD10	MPXD10	MPXD10
樹脂bの融点 (°C)	213	213	213	213	213	213
混織糸の織度 (dtex)	12884	12884	12884	11757	19012	12884
分散度 (%)	76	76	76	76	64	76
含浸率 (%)	9	0	0	0	0	0
混織糸における (A) の割合 (重量%)	62	62	62	62	62	62
熱可塑性樹脂繊維 (C) の樹脂cの種類	MPXD6	PA66	PXD10	MPXD6	MPXD6	MPXD10
(C) の織度 (dtex)	122	123	121	121	122	129
樹脂cの融点 (°C)	255	265	290	255	255	213
熱可塑性樹脂フィルム (D) を構成する樹脂dの融点 (°C)	265	265	265	265	265	265
樹脂cの融点－樹脂bの融点 (°C)	42	52	77	42	42	0
成形温度 (°C)	240	240	240	240	240	230
成形後の加熱温度 (°C)	－	260	275	－	－	－
外観1の評価	○	○	○	○	○	×
外観2の評価	無	無	無	無	無	無
機械的強度の向上率	5.1	4.9	4.8	4.1	3.2	1
成形加工性	○	○	○	○	○	×

[0100] 上記結果から明らかなとおり、本発明の複合材料は、連続強化繊維の乱れが殆ど認められなかった。さらに機械的強度の向上率が高く、成形加工性にも優れていた。これに対し、連続熱可塑性樹脂繊維 (B) と熱可塑性樹脂繊維

維（C）に同じ材料を用いた比較例 1 では、連続強化繊維の乱れが目立ってしまった。

[0101] ＜ノンクリンプファブリックの作製＞

実施例 9 で用いた混織糸を図 2（b）に示すように並列した。すなわち、複数本の混織糸を一方向に層状に並列した。その表面に、混織糸を前記混織糸の並列方向に対し 90° となるように並列した。その後、実施例 9 で用いた熱可塑性樹脂繊維（C）を 2 本撚りにして、混織糸に対して Z 字となるようにステッチして、幅 20 cm、 480 g/m^2 のノンクリンプファブリックを得た。

[0102] ＜長下肢装具の作製＞

実施例 1 で用いた混織糸を、長下肢装具の形状に対応するように加工した平均厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のポリアミド 66 フィルムの表面に、実施例 1 で用いた熱可塑性樹脂繊維（C）を用いてステッチングし、金型を用いて 240°C 、 2 MPa の条件で、5 分間熱プレスし、長下肢装具を得た。

符号の説明

- [0103] 1 複合材料
- 2、21～25 混織糸
- 31～36 混織糸で構成される層
- C 熱可塑性樹脂繊維（C）
- D 樹脂フィルム（D）

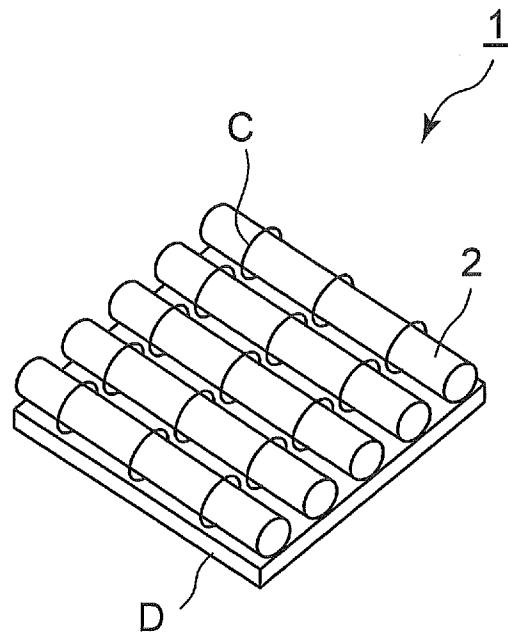
請求の範囲

- [請求項1] 繊維成分として、連続強化繊維（Ａ）と連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）を含む混繊維と、前記混繊維を成形する熱可塑性樹脂繊維（Ｃ）を含み、前記熱可塑性樹脂繊維（Ｃ）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも 15℃以上高い、複合材料。
- [請求項2] 前記連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）を構成する熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である、請求項 1 に記載の複合材料。
- [請求項3] 前記連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）を構成する熱可塑性樹脂がジアミン由来の構成単位とジカルボン酸由来の構成単位を含み、ジアミン由来の構成単位の 50 モル％以上がキシリレンジアミンに由来するポリアミド樹脂である、請求項 1 に記載の複合材料。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂繊維（Ｃ）を構成する熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の複合材料。
- [請求項5] 前記混繊維は、基材の上に配列され、前記熱可塑性樹脂繊維（Ｃ）でステッチングして成形されている、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の複合材料。
- [請求項6] 前記基材は、熱可塑性樹脂フィルム（Ｄ）である、請求項 5 に記載の複合材料。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂フィルム（Ｄ）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（Ｂ）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも、15℃以上高い、請求項 6 に記載の複合材料。
- [請求項8] 前記熱可塑性樹脂フィルム（Ｄ）がポリアミド樹脂を含む、請求項 6 または 7 に記載の複合材料。
- [請求項9] 前記連続強化繊維（Ａ）は、炭素繊維、アラミド繊維およびガラス繊維の少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の複合材料。
- [請求項10] 前記連続強化繊維（Ａ）は、炭素繊維である、請求項 1 ～ 8 のいずれ

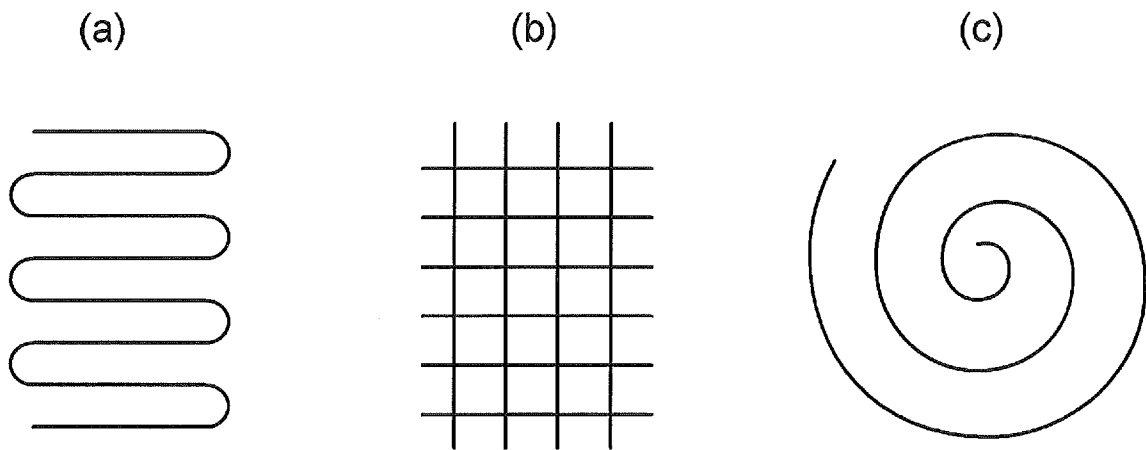
か1項に記載の複合材料。

- [請求項11] 前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点は、前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点より、15～100℃高い、請求項1～10のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項12] 前記混織糸中の連続強化繊維（A）の分散度が60～100%である、請求項1～11のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項13] 複数本の混織糸が一方向に層状に並列しており、前記層状の混織糸の上に、複数本の混織糸が前記混織糸の並列方向に対し、10°～90°の方向に、層状に並列しており、前記熱可塑性樹脂繊維（C）が前記層状の混織糸を保形している、請求項1～12のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項14] 前記複合材料がノンクリンプファブリックである、請求項1～13のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項15] 前記混織糸は、連続強化繊維（A）および連続熱可塑性樹脂繊維（B）の少なくとも一方の処理剤によって、束状にされている、請求項1～14のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項16] 医療用装具形成用である、請求項1～15のいずれか1項に記載の複合材料。
- [請求項17] 基材と、基材上に配列している混織糸を、熱可塑性樹脂繊維（C）でステッチングすることを含み、前記混織糸は、繊維成分として、連続強化繊維（A）と連続熱可塑性樹脂繊維（B）を含み、前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点が前記連続熱可塑性樹脂繊維（B）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも15℃以上高い、複合材料の製造方法。
- [請求項18] 請求項1～16のいずれか1項に記載の複合材料を、前記熱可塑性樹脂繊維（C）を構成する熱可塑性樹脂の融点よりも低い温度で成形することを含む、成形品の製造方法。

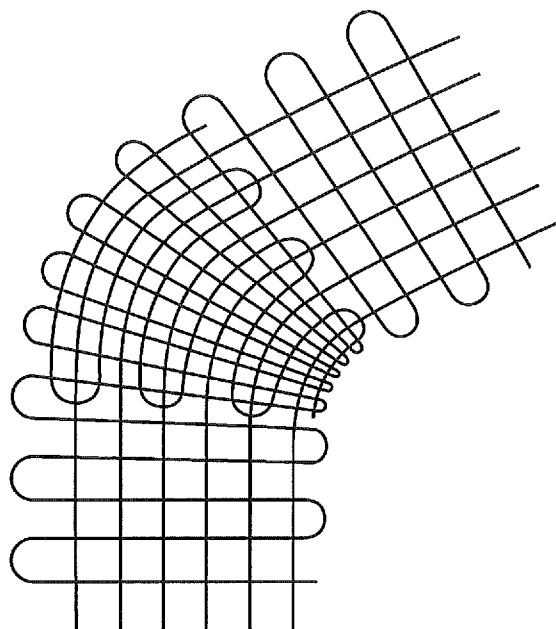
[図1]



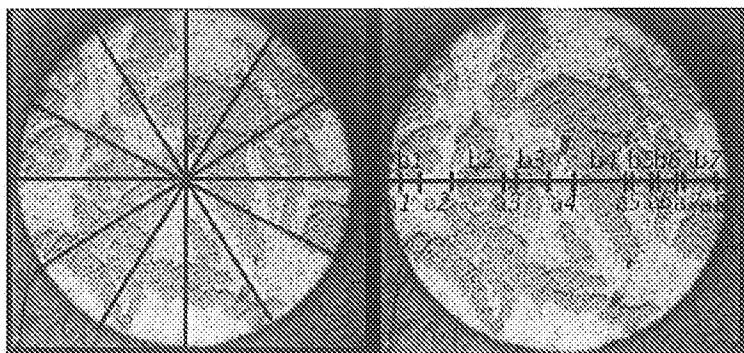
[図2]



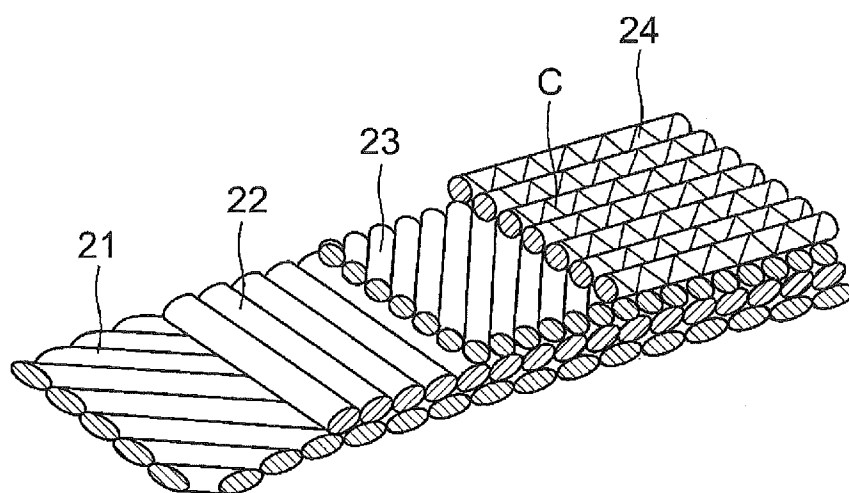
[図3]



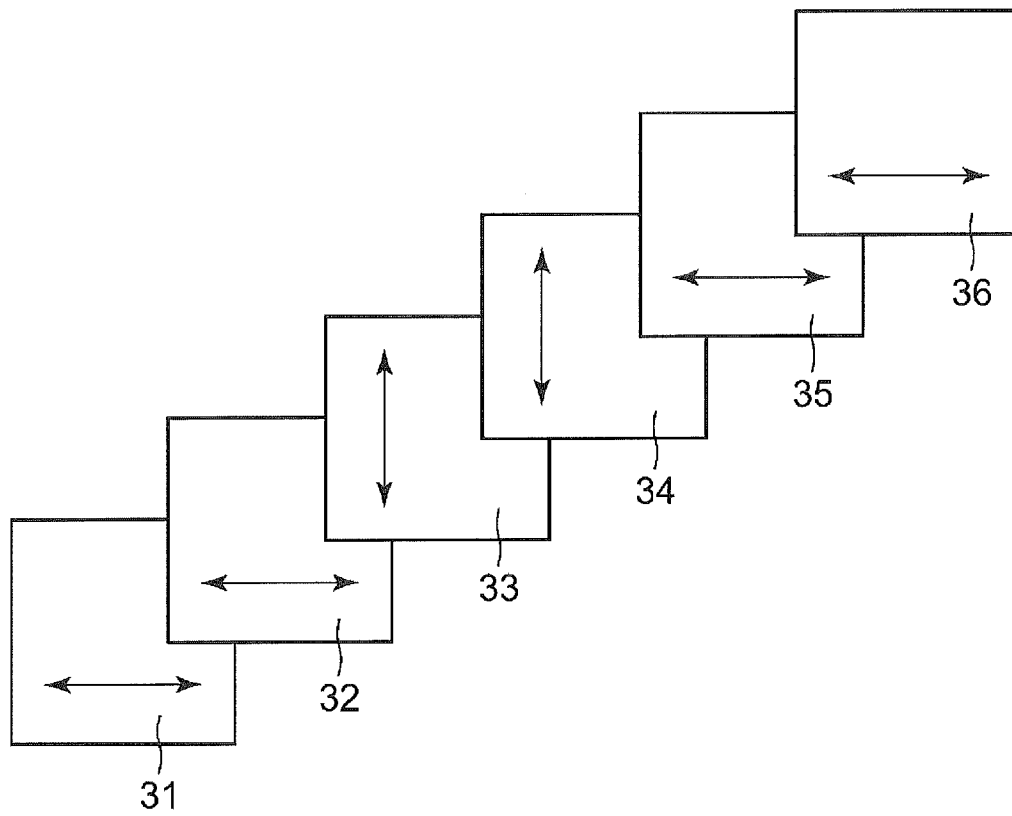
[図4]



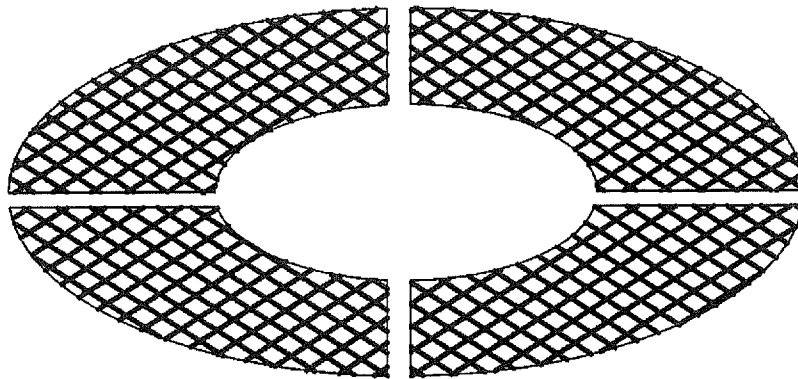
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B11/16(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, A61F5/01
(2006.01)n, B29K101/12(2006.01)n, B29K105/08(2006.01)n, B29K707/04
(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)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29C43/18,
B29C70/00-70/56, B29K101/12, B29K105/08, B29K707/04

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 6-238014 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 August 1994 (30.08.1994), claims; paragraphs [0010], [0012], [0015] (Family: none)	1-18
A	JP 1-266231 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 24 October 1989 (24.10.1989), claims; page 2, lower right column, lines 9 to 19; example 1 (Family: none)	1-18
A	JP 6-228837 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 August 1994 (16.08.1994), claims; paragraph [0014] (Family: none)	1-18

☒ 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
08 June 2016 (08.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060891

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 2014-173196 A (Gifu University), 22 September 2014 (22.09.2014), claims; paragraphs [0075], [0076] & US 2016/0010246 A1 claims; paragraphs [0117] to [0121] & WO 2014/136662 A1 & EP 2966204 A1 & TW 201443306 A & CA 2901980 A & CN 105008603 A & KR 10-2015-0124947 A	1-18
P,X	WO 2015/157175 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.), 15 October 2015 (15.10.2015), claims; paragraphs [0023], [0024], [0026], [0027], [0036] to [0039], [0048] (Family: none)	1,2,5,6,9-12, 16-18
P,A	JP 2015-101794 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 June 2015 (04.06.2015), claims; examples 1, 2 (Family: none)	1-18
P,A	WO 2016/039242 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 March 2016 (17.03.2016), claims; paragraph [0093] & JP 5885223 B	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29B11/16(2006.01)i, B29C43/18(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, A61F5/01(2006.01)n,
B29K101/12(2006.01)n, B29K105/08(2006.01)n, B29K707/04(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. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B29C43/18, B29C70/00-70/56, B29K101/12,
B29K105/08, B29K707/04

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 6-238014 A (東洋紡績株式会社) 1994. 08. 30, 特許請求の範囲, [0010], [0012], [0015] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 1-266231 A (日本石油株式会社) 1989. 10. 24, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第9行-第19行, 実施例1 (ファミリーなし)	1-18

☒ 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

08. 06. 2016

国際調査報告の発送日

21. 06. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

4 F

9267

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 6-228837 A (東洋紡績株式会社) 1994. 08. 16, 特許請求の範囲, [0014] (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2014-173196 A (国立大学法人岐阜大学) 2014. 09. 22, 特許請求の範囲, [0075], [0076] & US 2016/0010246 A1, クレーム, [0117]-[0121] & WO 2014/136662 A1 & EP 2966204 A1 & TW 201443306 A & CA 2901980 A & CN 105008603 A & KR 10-2015-0124947 A	1-18
P, X	WO 2015/157175 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V.) 2015. 10. 15, CLAIMS, [0023], [0024], [0026], [0027], [0036]-[0039], [0048] (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 9-12, 16-18
P, A	JP 2015-101794 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2015. 06. 04, 特許請求の範囲, 実施例 1, 実施例 2 (ファミリーなし)	1-18
P, A	WO 2016/039242 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2016. 03. 17, 請求の範囲, [0093] & JP 5885223 B	1-18