

(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 8 月 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/121136 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/04 (2006.01) B29K 101/12 (2006.01)
B29B 11/16 (2006.01) B29K 105/10 (2006.01)
B29C 70/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060428
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)
- (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 2015-015905 2015 年 1 月 29 日(29.01.2015) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社(OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上野 浩義(UENO Hiroyoshi); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP). 土井 伸一(DOI Shinichi); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP). 河向 隆(KAWAMUKAI Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP). 三浦 匠悟(MIURA Shogo); 〒1040061 東京都中央区銀座四丁目 7 番 5 号 Tokyo (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, JP, 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: SHEET FOR FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 繊維強化プラスチック成形体用シート

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a sheet for fiber-reinforced plastic molded body, which enables the achievement of a fiber-reinforced plastic molded body that is suppressed in the occurrence of drips during combustion. The present invention relates to a sheet for fiber-reinforced plastic molded body, which contains reinforcing fibers and a thermoplastic resin, and which is characterized in that: the thermoplastic resin has a limiting oxygen index of 30 or more, or alternatively, the sheet for fiber-reinforced plastic molded body contains a flame retardant; and the absolute value of the fiber orientation parameter (fp) of the reinforcing fibers in the thickness direction of the sheet for fiber-reinforced plastic molded body is 0.5-1.0.

(57) 要約: 本発明は、燃焼時は滴下物の発生が抑制された繊維強化プラスチック成形体を成形し得る繊維強化プラスチック成形体用シートを提供することを課題とする。本発明は、強化繊維と、熱可塑性樹脂を含有する繊維強化プラスチック成形体用シートであって、熱可塑性樹脂は限界酸素指数が 30 以上の熱可塑性樹脂であるか、もしくは、繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含み、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター (fp) の絶対値が 0.5 ~ 1.0 であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形体用シートに関する。



WO 2016/121136 A1

明 細 書

発明の名称： 繊維強化プラスチック成形体用シート

技術分野

[0001] 本発明は、繊維強化プラスチック成形体用シートに関する。具体的には、本発明は、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）を特定範囲とした繊維強化プラスチック成形体用シートに関する。

背景技術

[0002] 炭素繊維やガラス繊維等の強化繊維を含む不織布を加熱加圧処理し、成形した繊維強化プラスチック成形体は、既にスポーツ、レジャー用品、航空機用材料など様々な分野で用いられている。これらの繊維強化プラスチック成形体においてマトリックスとなる樹脂には、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、またはフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられることが多い。しかし、熱硬化性樹脂を用いた場合、熱硬化性樹脂と強化繊維を混合したプレス成形加工前の不織布は冷蔵保管しなければならず、長期保管ができないという難点がある。

[0003] このため、近年は、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として用い、強化繊維を含有した繊維強化不織布の開発が進められている。このような熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として用いた繊維強化不織布は、保存管理が容易であり、長期保管ができるという利点を有する。また、熱可塑性樹脂を含む不織布は、熱硬化性樹脂を含む不織布と比較して成形加工が容易であり、加熱加圧処理を行うことにより成形加工品を成形することができるという利点を有している。

[0004] 従来、熱可塑性樹脂は、耐薬品性や強度などにおいて、熱硬化性樹脂よりも劣るものが主流であった。しかし、近年は、耐熱性、耐薬品性などに優れた熱可塑性樹脂が盛んに開発されるようになり、これまで熱可塑性樹脂について常識とされてきた上記のような欠点が目覚ましく改善されてきている。このような熱可塑性樹脂は、いわゆる「エンブラ（エンジニアリングプラスチ

ック）」と呼ばれる樹脂であり、ポリカーボネート（P C）、ポリフェニレンサルファイド（P P S）、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）、ポリアミドイミド（P A I）、ポリエーテルイミド（P E I）等が挙げられる（例えば、非特許文献１）。

[0005] また、繊維強化プラスチック成形体は上述の航空機や自動車への使用に加え、建築材料、電気製品などにも使用されるため、発火による火災を防止する性能も求められている。このため、繊維強化プラスチック成形体にはより高い難燃性が求められている。例えば、特許文献１及び２では、繊維強化プラスチック成形体に難燃剤を含有させることによって、繊維強化プラスチック成形体の難燃性を高めることが提案されている。また、特許文献２では、ガラス繊維を添加することによって、燃焼時のポリカーボネートの滴下を抑制することが検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００２－２２６６９７号公報

特許文献２：特公昭６０－１６４７３号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献１：「平成１９年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書」、財団法人 次世代金属・複合材料研究開発協会、社団法人 日本機械工業連合会、平成２０年３月発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述したように繊維強化プラスチック成形体に難燃剤を含有させることにより、難燃性をある程度高めることはできる。しかしながら、特許文献１に開示されたような繊維強化プラスチック成形体においては、燃焼時には、熱可塑性樹脂等が溶融滴下し、このような滴下物が他の材料の点火剤となる場合があり問題となっていた。また、特許文献２に開示されている繊維強化プラ

スチック成形体においても、熱可塑性樹脂等の滴下を十分に抑制しきれないことが本発明者らの検討により明らかとなった。

[0009] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、燃焼時に滴下物の発生が抑制された繊維強化プラスチック成形体を成形し得る繊維強化プラスチック成形体用シートを提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、強化繊維と、熱可塑性樹脂を含有する繊維強化プラスチック成形体用シートにおいて、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）を特定範囲とすることにより、繊維強化プラスチック成形体の不滴下性を向上させ得ることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0011] [1] 強化繊維と、熱可塑性樹脂を含有する繊維強化プラスチック成形体用シートであって、熱可塑性樹脂は限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂であるか、もしくは、繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含み、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値が0.5～1.0であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形体用シート。

[2] 繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、熱可塑性樹脂が難燃剤を含む熱可塑性樹脂である[1]に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[3] 熱可塑性樹脂が熱可塑性樹脂繊維である[1]又は[2]に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[4] バインダー成分をさらに含み、バインダー成分は、繊維強化プラスチック成形体用シートの全質量に対して0.1～10質量%含まれている[1]～[3]のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[5] 強化繊維の質量平均繊維長が6～100mmである[1]～[4]の

いずれかに記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

〔６〕繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、熱可塑性樹脂は、ポリカーボネート又はポリアミドである〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

〔７〕限界酸素指数が３０以上の熱可塑性樹脂は、ポリエーテルイミドである〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

〔８〕〔１〕～〔７〕のいずれかに記載されている繊維強化プラスチック成形体用シートを、熱可塑性樹脂の融点又はガラス転移温度以上の温度で加圧加熱成形することにより形成される繊維強化プラスチック成形体であって、繊維強化プラスチック成形体における厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値が０．５～１．０であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形体。

〔９〕厚みが０．４～１．０ｍｍである〔８〕に記載の繊維強化プラスチック成形体。

〔１０〕曲げ強度の相乗平均値が２００ＭＰａ以上である〔８〕又は〔９〕に記載の繊維強化プラスチック成形体。

〔１１〕繊維強化プラスチック成形体は、１５０～６００℃の温度で加熱加圧成形することにより形成されている〔８〕～〔１０〕のいずれかに記載の繊維強化プラスチック成形体。

〔１２〕強化繊維と、熱可塑性樹脂繊維を混合したスラリーを、湿式抄紙する工程を含み、熱可塑性樹脂繊維は限界酸素指数が３０以上の熱可塑性樹脂繊維であるか、もしくは、繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含み、湿式抄紙する工程は、

（Ａ）円網抄紙機を用いて抄速５ｍ／分以上で抄紙する工程、もしくは、

（Ｂ）長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程であり、

湿式抄紙する工程が（Ｂ）長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程を含む場合、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機のワイヤーは、ジェットワイヤ

一比が0.95以下となるように走行することを特徴とする繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法。

[13] スラリーの分散媒の25℃における粘度は1.00 mPaを超え4.00 mPa以下である[12]に記載の繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法。

[14] 湿式抄紙する工程は、傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程である[12]又は[13]に記載の繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、燃焼時には滴下物の発生が抑制された繊維強化プラスチック成形体を成形し得る繊維強化プラスチック成形体用シートを得ることができる。本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートから成形される繊維強化プラスチック成形体においては、不滴下性が十分に高められていることにより、難燃性が高められている。このため、本発明の繊維強化プラスチック成形体は、特に難燃性等の機能が求められる航空機や自動車、建築材料、電気製品等に好ましく用いられる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートの繊維配向パラメーターを測定するための断面観察用試験片のイメージ図である。

[図2]図2は、従来の繊維強化プラスチック成形体中の一部の強化繊維の配向と、従来の繊維強化プラスチック成形体に着火して熱可塑性樹脂が溶けだした様子を示すイメージ図である。

[図3]図3は、本発明の繊維強化プラスチック成形体中の強化繊維の配向と、本発明の繊維強化プラスチック成形体に着火して熱可塑性樹脂が溶けだした様子を示すイメージ図である。

[図4]図4は、本発明の繊維強化プラスチック成形体中の強化繊維の配向状態を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

[0015] (繊維強化プラスチック成形体用シート)

本発明は、強化繊維と、熱可塑性樹脂を含有する繊維強化プラスチック成形体用シートに関する。本発明では、熱可塑性樹脂は限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂であるか、もしくは、繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含む。また、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p) の絶対値は0.5～1.0である。

[0016] 本明細書において、強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p) は、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける強化繊維の配向状態を表すパラメーターである。繊維配向パラメーター (f_p) は、繊維配向分布を-1.0～1.0の数値で表すパラメーターであり、 $f_p = -1.0$ 及び $f_p = 1.0$ のとき、強化繊維が1方向に配向していることを意味し、 $f_p = 0.0$ のとき、強化繊維が完全にランダムに配置されていることを意味する。

[0017] 本発明では、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p) の絶対値は0.5～1.0であればよい。厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p) の絶対値は、0.6～1.0であることが好ましく、0.7～1.0であることがより好ましく、0.8～1.0であることがさらに好ましい。厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p) の絶対値を上記範囲内とすることにより、厚み方向の強化繊維の配向を一定方向とすることができ、繊維強化プラスチック成形体用シートから成形される繊維強化プラスチック成形体の不滴下性を高めることができる。

なお、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の

繊維配向パラメーター（ f_p ）は、たとえば繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法等を適切に選択することによって制御することが可能である。

[0018] 繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）を測定する場合は、繊維強化プラスチック成形体用シートに、一般的に電子顕微鏡観察で使用される包埋用エポキシ樹脂等を含浸させて、断面観察用試験片を作製する。ここで包埋用エポキシ樹脂を含浸させるのは、後述する断面の切り出しの際に繊維の配向方向が切断時のせん断力で変わってしまうことを防止するためである。包埋用樹脂としては、エポキシ樹脂やスチレン樹脂等、せん断力に耐えうる十分な強度・硬度を有する樹脂が好ましいが、本発明では、エポキシ樹脂を使用することで厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）を測定する。包埋用樹脂としては、例えば、日本電子株式会社製、アロニックス LCA D-800を例示することができる。なお、熱硬化タイプの樹脂や、硬化時に発熱する樹脂は、硬化時の熱で繊維強化プラスチック成形体用シート中のバインダーの強化繊維同士の接着力が低下し、強化繊維の角度が変わってしまう可能性がある。このため、紫外線等の光硬化タイプのエポキシ樹脂等、硬化時に熱源とならない樹脂を用いることが好ましい。

樹脂包埋の方法としては、電子顕微鏡観察や光学顕微鏡観察で一般的に用いられる方法を採用することができる。具体的には、繊維強化プラスチック成形体用シートを幅5mm、長さ10mmに切断し、上述した包埋用エポキシ樹脂を少なくとも試験片の表面が全て覆われるまで滴下して含浸させ、硬化させる。また、包埋用エポキシ樹脂の滴下は、たとえばスポイト等を用いて行うことができる。

[0019] 図1は、繊維強化プラスチック成形体用シートに紫外線硬化タイプの包埋用エポキシ樹脂を含浸させて得られた断面観察用試験片の概念図である。図1（a）に示されているように、断面観察用試験片45は、繊維強化プラスチック成形体用シート5を構成する強化繊維20及び熱可塑性樹脂25、並び

に包埋用エポキシ樹脂 40 を包含する。断面観察用試験片 45 においては、強化繊維 20 及び熱可塑性樹脂 25 の位置関係及び形状は繊維強化プラスチック成形体用シート 5 における状態と同一である。すなわち、断面観察用試験片 45 においては、強化繊維 20 及び熱可塑性樹脂 25 の位置関係及び形状を保持するように包埋用エポキシ樹脂 40 が存在している。

[0020] なお、図 1 (a) においては、熱可塑性樹脂 25 は繊維形状で示しているが、実際は、繊維形状でなくてもよく、後述するような粒子形状等としてもよい。図 1 (a) に示すように熱可塑性樹脂 25 が繊維形状である場合は、強化繊維 20 と同様の形状であり、見分けが付かないようにも見える。しかし、強化繊維の配向状態を観察する場合には、繊維径の差異や、繊維の色の差異、元素マッピング等を利用して強化繊維のみの配向を観察することができる。

[0021] 厚み方向の繊維配向を観察する際には、断面観察用試験片から幅 0.3 mm ~ 0.6 mm の試験片を切り出し、得られた試験片の厚み方向の断面を、光学顕微鏡で観察する。切り出す方法としては、安全カミソリ、手術用メス等の薄い鋭利な刃物で垂直に切断する方法を採用しうる。但し、手作業では垂直断面を得るのが難しいため、FT-IR 測定用切片等を切り出すためのフィルムスライサー若しくは電子顕微鏡観察用の切片を切り出すためのイオンスライサーを用いることもできる。尚、フィルムスライサーとしては日本分光株式会社製、スライスマスター HS-1 が、イオンスライサーとしては日本電子株式会社製 EM-09100IS が例示される。ここで試験片の切り出し方向は、後述する方法で求めた平面方向の基準線と平行な方向である。光学顕微鏡には、キーエンス社製、マイクロスコープを用い、モノフィラメントが視認できる倍率に拡大して繊維を観察する。強化繊維が透明な繊維ではない場合（例えば、炭素繊維などの場合）は、透過光で強化繊維を観察することができる。本実施形態においては、たとえば上記倍率を 300 倍、600 倍、および 800 倍から選択することができる。また、強化繊維の観察は、試験片の観察面およびその反対面のそれぞれから深さ 10 μ m 以上

の部分に焦点を合わせて観察する。なお、試験片は、ミクロトームを用いて切り出してもよい。

本発明では、エポキシ樹脂で包埋して、厚み方向の断面を切り出すことにより、切断時のせん断力で繊維の角度が変わってしまうことを防ぐことができる。

[0022] 強化繊維が炭素繊維等の不透明な繊維である場合は、光学顕微鏡で観察した際の繊維の色度の違いによって、強化繊維の配向方向を観察することができる。例えば、炭素繊維を観察した場合、黒色の繊維を強化繊維として観察することができる。

[0023] なお、ガラス繊維のように透明な強化繊維などを用いた場合は、上記のような光学顕微鏡で観察しても強化繊維と樹脂の界面がはっきり視認できない場合も生じる。その場合は、上記と同様にエポキシ樹脂で繊維強化プラスチック成形体用シートを包埋し、断面観察用試験片の断面が露出するように切り出した後に、元素マッピングを行うことにより、強化繊維の配向を観察することができる。この場合、マッピングする元素は、強化繊維のみが含有し、熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂は含有しない元素とする。例えば、ガラス繊維においては、S i 又はC a 元素を、エネルギー分散型X分析(EDS/EDX : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)装置を備えた電子顕微鏡によりマッピングすることで、繊維配向を測定することができる。このような装置としては、オランダ フェノムワールド社製の卓上走査型電子顕微鏡「PRO X」等が例示される。

[0024] 強化繊維の配向方向とは、強化繊維の長軸方向である。また、厚み方向の断面において、強化繊維は楕円形で確認される場合もある。強化繊維が楕円形で確認される場合はこの楕円の長軸方向を繊維の配向方向とする。強化繊維の配向角度 θ_i は、基準線に対する選び出した強化繊維の配向方向(配向線)のなす角度である。本発明では、上記条件で試験片の厚み方向の断面を光学顕微鏡等で観察して、上記断面のうちの任意に選択される連続した1.5 mm²の測定領域を観察し、この測定領域中に存在する視認し得る全ての繊維

(繊維数は n 本とする) の配向角度 θ_i を測定する。配向角度 θ_i は、基準線に対して時計回りの方向の角度を測定し、 0° 以上 180° 未満の角度とする。

[0025] 厚み方向の繊維配向パラメーター (f_p 、以下 f_p 値ともいう) は、上記の方法で測定した配向角度 θ_i から以下の式 (1) を用いて算出することができる。

$$f_p = 2 \times \sum (\cos^2 \theta_i / n) - 1 \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 θ_i は基準線に対する選り出した強化繊維の配向角度 ($i = 1 \sim n$) である。

[0026] ここで、基準線は、下記の方法により決定することができる。

基準線を設定する際には、まず仮基準線 p を選択し、上記測定領域内に存在する視認し得る全ての強化繊維 n 本の角度を測定する。この場合、仮基準線 p と各繊維の角度は、 $\alpha(p)_i$ ($i = 1 \sim n$) で表される。

仮基準線 p とした際の繊維配向パラメーター ($f_p(p)$) は、下記式を用いて算出することができる。

$$f_p(p) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p)_i / n) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

次に、仮基準線 p を $\pm 1^\circ$ ずつ、 $\pm 90^\circ$ となるまで回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) をとり、仮基準線 p_{+z} と仮基準線 p_{-z} と繊維 n 本の角度を算出する。この場合の角度は、 $\alpha(p_{+z})_i$ と、 $\alpha(p_{-z})_i$ ($i = 1 \sim n$) で表される。

回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) と強化繊維の繊維配向パラメーター ($f_p(p_{\pm z})$) は、下記式を用いて算出することができる。

$$f_p(p_{\pm z}) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p_{\pm z})_i / n) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

このようにして、得られた $f_p(p)$ 値及び $f_p(p_{\pm z})$ 値の絶対値のうち最大値が得られた場合に設定した仮基準線を基準線 P とすることができる。

このように決定した基準線 P から算出される繊維配向パラメーターを、厚み

方向における繊維配向パラメーター（ f_p ）とすることができる。

[0027] 図1（b）は、図1（a）に示した断面観察用試験片45をB-B'方向に切り出し、厚み方向を縦方向とした断面概念図である。B-B'方向は、繊維の大半が配向している方向と平行な方向であることが好ましい。すなわち、B-B'方向は、後述する方法で求めた平面方向の基準線と平行な方向である。図1（b）では、上記の方法で決定された基準線はPで表される点線であり、各強化繊維の配向は、各々QとRの点線で表されている。なお、図1（b）において、P'とした点線は基準線と平行な線であり、基準線Pと、各強化繊維の配向線（Q及びR）がなす角度をわかりやすく説明するための補助線である。図1（b）では、P'とQがなす角度（配向角度 θ_1 ）は 0° であるため、P'とQは重なっている。また、P'とRがなす角度（配向角度 θ_2 ）は θ_2 として表されている。このようにして、 $\theta_1 \sim \theta_n$ が測定される。なお、図1（b）では、強化繊維の配向状態を確認しやすくするために、強化繊維のみを図示している。

[0028] なお、繊維配向パラメーター（ f_p ）や仮基準線と強化繊維の繊維配向パラメーター（ $f_p(p \pm z)$ ）を測定する部分としては、断面観察用試験片の厚み方向の断面の端部を避け、中央近辺とすることが好ましい。具体的には、断面観察用試験片の両端部辺から厚み方向に5%（断面観察用試験片の厚みに対して5%）までの領域を避けて測定領域とすることが好ましい。

[0029] 本発明において、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値が上記範囲内であることは、強化繊維の繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が小さくなるように配向していることを意味する。具体的には、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）が上記範囲内であるということは、繊維強化プラスチック成形体用シートを下記（a）及び（b）の条件で加熱加圧成形した場合、得られる厚さ1mmの繊維強化プラスチック成形体においては、強化繊維のうち大半の強化繊維が、繊維強化プラスチック成形体の中心面とほぼ平行に存在していることを意味する。

（a）プレス圧を10MPa、プレス速度を3.5cm/secで加圧する

。

(b) 繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度 (g/cm^3) を P とし、繊維強化プラスチック成形体用シートを、上記 (a) の条件で加圧しつつ、加熱した際に得られる繊維強化プラスチック成形体のかさ密度 (g/cm^3) を Q とした場合に、 $Q/P \geq 0.7$ となるように加熱する。

[0030] なお、「大半の強化繊維」とは、強化繊維の全本数のうち80%以上の強化繊維のことを意味する。また、「繊維強化プラスチック成形体の中心面とほぼ平行」とは、繊維強化プラスチック成形体の中心面と強化繊維がなす角が $\pm 20^\circ$ 以内に配向することを意味する。すなわち、上記条件 (a) 及び (b) で加熱加圧成形して得た厚さ1mmの繊維強化プラスチック成形体においては、強化繊維の全本数のうち80%以上が、繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が $\pm 20^\circ$ 以内となるように配向していることを特徴とする。

[0031] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、繊維強化プラスチック成形体において、強化繊維の全本数のうち80%以上が、繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が $\pm 20^\circ$ 以内となるように配向させ得るものである。本発明では、強化繊維の全本数のうち好ましくは85%以上が、より好ましくは90%以上が、繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が $\pm 20^\circ$ 以内となるように配向している。すなわち、強化繊維の大部分は、繊維強化プラスチック成形体の中心面と平行に存在している。このため、繊維強化プラスチック成形体の中心面やそれに平行な面上では、強化繊維の密度が高くなり、優れた曲げ強度が得られる。さらに、上記のような繊維配向とすることで、繊維強化プラスチック成形体が炎にさらされた場合であっても、熱可塑性樹脂由来の滴下物の発生を抑制することができる。

[0032] ここで、繊維強化プラスチック成形体の中心面とは、繊維強化プラスチック成形体の第1の表面の平均面と第2の表面の平均面の中点を結んで形成される平面を中心面という。なお、第1の表面の平均面と第2の表面の平均面の中点とは、第1の表面の平均面上の特定点から第2の表面の平均面の最短距

離の midpoint のことをいう。また、各表面の平均面とは、表面に凹凸形状がある場合は凹部と凸部の高さの平均の高さを通る面をいい、表面に凹凸形状がない場合は、各平均面は各表面のことをいう。

[0033] 図 2 は、従来の繊維強化プラスチック成形体 101 の表面に平行な面における強化繊維の配向を示した図である。図 2 に示されているように、従来の繊維強化プラスチック成形体 101 においては、繊維強化プラスチック成形体 101 の表面に平行な方向に配向している強化繊維 20 と、繊維強化プラスチック成形体 101 の表面に垂直な方向に配向している強化繊維 20' が存在している。その他にも、繊維強化プラスチック成形体 101 の表面と角度を有する強化繊維も多数存在している。

[0034] 図 2 (a) に示されているように、従来の繊維強化プラスチック成形体 101 に炎 50 を接炎させた場合、図 2 (b) に示されているように、従来の繊維強化プラスチック成形体 101 から溶解した熱可塑性樹脂の滴 60 が滴下する。なお、このような燃焼時のプラスチック成形体の滴下状況は、所定の大きさとなるように切り出した繊維強化プラスチック成形体 101 に、UL 94 燃焼性試験で規定された 20 mm 長の青色炎を 10 秒間接炎することで評価することができる。具体的には、実施例に記載した評価方法で滴下状況进行评估することができる。

従来の繊維強化プラスチック成形体 101 では、表面に垂直な方向に配向している強化繊維が多く、表面に平行な面上の強化繊維の密度が低くなる。また、垂直な方向に配向している強化繊維 20' が、繊維強化プラスチック成形体 101 の表面に平行に配向している強化繊維 20 の間に入り込むことで強化繊維間の距離が広がっている。このため、溶けた熱可塑性樹脂が触れる強化繊維の本数が少なくなり、溶けた熱可塑性樹脂の表面張力が十分に働かず、溶解した熱可塑性樹脂の滴 60 が滴下する。

[0035] 図 3 は、本発明の一実施形態の繊維強化プラスチック成形体 100 の表面に平行な断面における強化繊維の配向を示した図である。図 3 に示されているように、本発明の繊維強化プラスチック成形体 100 においては、大半の強

化繊維 20 が繊維強化プラスチック成形体 100 の表面に平行な方向に配向している。

[0036] 図 3 (a) に示されているように、本発明の繊維強化プラスチック成形体 100 に炎 50 を接炎させた場合であっても、図 3 (b) に示されているように、本発明の繊維強化プラスチック成形体 100 からは溶融した熱可塑性樹脂の滴 60 が滴下しにくい。

本発明の繊維強化プラスチック成形体 100 では、表面に垂直な方向に配向している強化繊維が少なく表面に平行な面上の強化繊維の密度が高くなる。また、表面に平行な方向に配向している強化繊維 20 が隙間なく並び、強化繊維間の距離が短くなっている。このため、溶けた熱可塑性樹脂が触れる強化繊維の本数が増え、熱可塑性樹脂の表面張力が働き、溶けた熱可塑性樹脂の滴 60 が滴下するのを抑えることができる。これにより、繊維強化プラスチック成形体の不滴下性が向上し、その結果難燃性が高められている。

[0037] 上述したように、本発明の繊維強化プラスチック成形体においては、強化繊維の厚み方向の配向方向を規定とすることにより、不滴下性を向上させることができる。このため、本発明の繊維強化プラスチック成形体においては難燃性が高められることとなり、繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合は、難燃剤の添加量を減らすことができ、従来のように多量の難燃剤を添加する必要がなくなる。その結果、熱可塑性樹脂の本来持つ特性も維持した繊維強化プラスチック成形体を得ることができる。また、熱可塑性樹脂として限界酸素指数が 30 以上の熱可塑性樹脂を使用する場合は、限界酸素指数が 30 未満の熱可塑性樹脂を併用することも可能となり、このような場合であっても、不滴下性を向上させることができる。

[0038] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートを上記 (a) 及び (b) の条件で加熱加圧成形して得られる厚さ 1 mm の繊維強化プラスチック成形体においては、曲げ強度の相乗平均値が 200 MPa 以上であることが好ましい。曲げ強度の相乗平均値は、200 MPa 以上であることが好ましく、220 MPa 以上であることがより好ましい。このように、繊維強化プラスチッ

ク成形体の表面に平行な面上の強化繊維の密度が高いため、本発明で得られる繊維強化プラスチック成形体は、力学的強度に優れている。

ここで、曲げ強度の相乗平均値とは、繊維強化プラスチック成形体における繊維の配向方向（MD方向）と強化繊維の配向方向と直交する方向（CD方向）の曲げ強度の相乗平均値であり、以下の式で表される強度をいう。

$$\text{曲げ強度の相乗平均値} = \sqrt{F_{MD} \times F_{CD}}$$

ここで、 F_{MD} はMD方向の曲げ強度を表し、 F_{CD} はCD方向の曲げ強度を表す。

[0039] また、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値は0～1.0であってもよい。繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値は、0.18～1.0であってもよく、0.25～1.0であってもよく、0.3～1.0であってもよく、0.6～1.0であってもよい。すなわち、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおいては、強化繊維は、厚み方向の配向が一定方向であることに加え、平面方向の配向も一定方向であってもよい。

[0040] このような場合、強化繊維は、繊維強化プラスチック成形体の中心面と平行であって、かつ平面方向においても一方向に配向していることとなる。強化繊維は、繊維強化プラスチック成形体の平面方向のいずれの方向に配向していてもよいが、繊維強化プラスチック成形体のMD方向（抄紙ラインの流れ方向）に配向していることが好ましい。すなわち、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートを特定条件で成形して得られた繊維強化プラスチック成形体においては、強化繊維は、中心面と平行であって、かつMD方向（抄紙ラインの流れ方向）に配向していてもよい。

[0041] 繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向の強化繊維の繊維配向パラメーターの測定は、特に樹脂包埋等の処理をせずとも測定することができる。具体的には、長さ3cm×幅3cmに切り出した繊維強化プラスチック成形体用シートをスライドガラス上に載せ、上から更にスライドガラス

を載せて、マイクログラフを用いて通常の反射光の測定で観察することができる。

本発明では、スライドガラスで挟んだ試験片の一方の面について光学顕微鏡にて観察する。光学顕微鏡には、キーエンス社製、マイクログラフを用い、モノフィラメントが視認できる倍率に拡大して反射光にて、または反射光と透過光を併用して繊維を観察する。本実施形態においては、たとえば上記倍率を300倍、600倍、および800倍から選択することができる。これにより、一方の面のうちの任意に選択される連続した2.0mm²の測定領域を観察し、この測定領域中に存在する視認し得る全ての強化繊維（繊維数はm本とする）の配向角度 θ_i を測定する。配向角度 θ_i は、基準線に対して時計回りの方向の角度を測定し、0°以上180°未満の角度とする。繊維配向パラメーター（ f_p 、以下 f_p 値ともいう）は、上記の方法で測定した配向角度 θ_i から以下の式（2）を用いて算出することができる。

$$f_p = 2 \times \sum (\cos^2 \theta_i / m) - 1 \quad \text{式 (2)}$$

ただし、 $i = 1 \sim m$ である。

そして、反対面についても同様に測定し、一方の面と反対面の平均値を求めて、これを平面方向の繊維配向パラメーター（ f_p ）とする。なお、一方の面の測定領域と反対面の測定領域は、たとえば平面視において重なる領域である。また、一方の面および反対面のいずれの観察においても、たとえば一方の面および反対面のそれぞれから深さ10μm以上の部分に焦点を合わせて観察することができる。

[0042] 平面方向の繊維配向パラメーターの測定をする際の基準線は、下記の方法により決定することができる。

基準線を設定する際には、まず仮基準線pを選択し、上記測定領域内に存在する視認し得る全ての強化繊維m本の角度を測定する。この場合、仮基準線pと各繊維の角度は、 $\alpha(p)_i$ （ $i = 1 \sim m$ ）で表される。

仮基準線pとした際の繊維配向パラメーター（ $f_p(p)$ ）は、下記式を用いて算出することができる。

$$f_p(p) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p)_i / m) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

次に、仮基準線 p を $\pm 1^\circ$ ずつ、 $\pm 90^\circ$ となるまで回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) をとり、仮基準線 p_{+z} と仮基準線 p_{-z} と繊維 m 本の角度を算出する。この場合の角度は、 $\alpha(p_{+z})_i$ と、 $\alpha(p_{-z})_i$ ($i = 1 \sim m$) で表される。

回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) と強化繊維の繊維配向パラメーター ($f_p(p_{\pm z})$) は、下記式を用いて算出することができる。

$$f_p(p_{\pm z}) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p_{\pm z})_i / m) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

このようにして、得られた $f_p(p)$ 値及び $f_p(p_{\pm z})$ 値のうち最大値が得られた場合に設定した仮基準線を基準線 P とすることができる。このように決定した基準線 P から算出される繊維配向パラメーターを、平面方向における繊維配向パラメーター (f_p) とすることができる。

[0043] 強化繊維の厚み方向及び平面方向の配向が一定方向の場合、繊維強化プラスチック成形体用シートを成形した繊維強化プラスチック成形体においては、不滴下性がより効果的に高められ、その結果繊維強化プラスチック成形体の難燃性が高められる。また、繊維強化プラスチック成形体においては、一方方向の曲げ強度が高められる。特に、強化繊維が MD 方向に配向している場合、繊維強化プラスチック成形体においては MD 方向の強度が高められることとなる。このような繊維強化プラスチック成形体は、自動車や航空機等に用いられる一方向に機械的強度が要求される構造部品に好ましく用いられる。

[0044] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおいて、強化繊維の配合割合は、 $20 \sim 83$ 質量%であることが好ましい。強化繊維の配合割合を上記範囲内とすることにより特定方向に配向した繊維の本数を増やすことが可能となる。これにより、強化繊維間の距離が短くなり、加熱加圧成形後の強化繊維の充填密度が高くなり、繊維強化プラスチック成形体の強度を効果的に高めることができる。

[0045] また、強化繊維と熱可塑性樹脂の質量比は 1 : 0.2 ~ 1 : 10 であることが好ましく、1 : 0.5 ~ 1 : 5 であることがより好ましく、1 : 0.7 ~ 1 : 3 であることがさらに好ましい。強化繊維と熱可塑性樹脂の質量比を上記範囲内とすることにより、軽量であり、かつ高強度の繊維強化プラスチック成形体を得ることができる。

[0046] 繊維強化プラスチック成形体用シートの J A P A N T A P P I 紙パルプ試験方法 No. 5-2 に規定される透気度は、250 秒以下であることが好ましく、230 秒以下であることがより好ましく、200 秒以下であることがさらに好ましい。この数値は、数字が小さいほど空気が通りやすい（通気性が良い）ことを表す。本発明では、繊維強化プラスチック成形体用シートの透気度を上記範囲内とすることにより、加熱加圧工程における成形速度を高めることができ、生産効率を高めることができる。

[0047] （強化繊維）

強化繊維は、ガラス繊維、炭素繊維及びアラミド繊維から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましく、炭素繊維であることがより好ましい。これらの強化繊維は、1 種のみを使用してもよく、複数種を使用してもよい。また、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）繊維等の耐熱性に優れた有機繊維を含有していてもよい。

[0048] 強化繊維として、例えば、炭素繊維やガラス繊維等の無機繊維を使用した場合、繊維強化プラスチック成形体用シートに含まれる熱可塑性樹脂の熔融温度で加熱加圧処理することにより繊維強化プラスチック成形体を形成することが可能となる。また、強化繊維として、アラミド等の有機繊維を用いた場合は、一般的に強化繊維として無機繊維を使用した繊維強化プラスチック成形体用シートから形成される成形体よりも耐摩耗性を向上させ得る。

[0049] 強化繊維の質量平均繊維長は、3 ~ 100 mm であることが好ましく、6 ~ 100 mm であることがより好ましく、6 ~ 75 mm であることがさらに好ましく、6 ~ 50 mm であることが特に好ましい。強化繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維強化プラスチック成形体用シートから強化繊維

維が脱落することを抑制することができ、かつ、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体を形成することが可能となる。また、強化繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、強化繊維の分散性を良好にすることができる。これにより、加熱加圧成形後の繊維強化プラスチック成形体は良好な強度と外観を有する。

なお、本明細書において、質量平均繊維長は、100本の繊維について測定した繊維長の平均値である。

[0050] なお、強化繊維の繊維径は、平均繊維径として特に限定されないが、一般的には炭素繊維、ガラス繊維共に繊維径が5～25 μm 程度の繊維が好適に使用される。また、強化繊維は、複数の素材や形状を併用してもよい。

なお、本明細書において、平均繊維径は、100本の繊維の繊維径を測定した繊維径の平均値である。

[0051] (炭素繊維)

強化繊維としては炭素繊維を用いることが好ましい。炭素繊維を用いると、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体を形成することができる。強化繊維に含まれる炭素繊維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)系、石油・石炭ピッチ系、レーヨン系、リグニン系等の炭素繊維を用いることができる。これらの炭素繊維は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、これら炭素繊維の中でも、工業規模における生産性及び機械特性の観点から、ポリアクリロニトリル(PAN)系の炭素繊維を用いることが好ましい。

[0052] 炭素繊維の質量平均繊維長は、3～100mmであることが好ましく、6～100mmであることがより好ましく、6～75mmであることがさらに好ましく、6～50mmであることが特に好ましい。炭素繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維強化プラスチック成形体用シートから炭素繊維が脱落することを抑制することができ、かつ、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体を形成することが可能となる。また、炭素繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、強化繊維の分散性を良好にすることができる。

これにより、加熱加圧成形後の繊維強化プラスチック成形体は良好な強度と外観を有する。

[0053] 炭素繊維の単繊維強度は、4500MPa以上であることが好ましく、4700MPa以上であることがより好ましい。単繊維強度とは、モノフィラメントの引っ張り強度をいう。このような炭素繊維を使用した場合、前述した強化繊維の繊維配向の効果との相乗効果で曲げ強度が大幅に向上する。なお、単繊維強度は、JIS R7601「炭素繊維試験方法」に準じて測定することができる。

[0054] 炭素繊維の繊維径は特に限定されないが、概ね好ましい範囲としては5～20μmが好ましい。炭素繊維の繊維径を上記範囲内とすることにより、繊維強化プラスチック成形体の強度を高めることができる。

[0055] (強化繊維の配向性)

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおいては、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター(f_p)の絶対値が0.5～1.0である。すなわち、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおいては、強化繊維の厚み方向の配向は一定方向である。

[0056] このような繊維強化プラスチック成形体用シートを条件(a)及び(b)で加熱加圧成形した厚さ1mmの繊維強化プラスチック成形体中においては、強化繊維の全本数のうち80%以上が、繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が $\pm 20^\circ$ 以内となるように存在する。ここで、条件(a)及び(b)は以下の通りである。

(a) プレス圧を10MPa、プレス速度を3.5cm/secで加圧する。

(b) 繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度(g/cm^3)をPとし、繊維強化プラスチック成形体用シートを、上記(a)の条件で加圧しつつ、加熱した際に得られる繊維強化プラスチック成形体のかさ密度(g/cm^3)をQとした場合に、 $Q/P \geq 0.7$ となるように加熱する。

[0057] 条件(a)は、加圧条件を規定したものであり、プレス圧を10MPa、プ

レス速度を 3.5 cm/sec とする加圧条件である。プレス時間は、特に制限はないが、繊維強化プラスチック成形体用シートを (a) 及び (b) の条件で加熱加圧して、プレス機が止まるまでプレスする。そして、設定温度に上昇した後、5 分間保持し、所定の温度まで冷却する。

[0058] 条件 (a) では、プレス速度を 3.5 cm/sec とする。プレス速度は、 $3.5 \pm 0.5 \text{ cm/sec}$ の範囲内であれば、プレス速度を 3.5 cm/sec でプレスした場合と同様の加圧条件となる。本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートはもともと厚み方向の強化繊維の配向が少ないため、比較的高速なプレス速度で加圧しても、成形体における厚み方向の強化繊維の配向が少なくなる。プレス速度を 3.5 cm/sec とすることで、繊維強化プラスチック成形体における強化繊維の繊維配向を適切に評価することが可能となる。

[0059] 条件 (b) は、加熱条件を規定したものであり、繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度 (g/cm^3) を P とし、繊維強化プラスチック成形体用シートを、上記 (a) の条件で加圧しつつ、加熱した際に得られる繊維強化プラスチック成形体のかさ密度 (g/cm^3) を Q とした場合に、 $Q/P \geq 0.7$ となるように加熱する条件である。

[0060] 繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度 (g/cm^3) である P は、空隙を含まない固体そのものの密度であり、理論密度と言われるものである。また、繊維強化プラスチック成形体のかさ密度 (g/cm^3) である Q は、通気性及び非通気性の双方を含む、プラスチック成形体の単位体積あたりの質量をいい、繊維強化プラスチック成形体用シートの質量を外観容積で除すことにより算出することができる。

[0061] 繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度は、不織布を構成する繊維そのものの真密度と、その質量比から求めることができる。具体的には、繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度は、下記計算式で算出することができる。

繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度 = (強化繊維の真密度 $\times$ 質

量比) + (熱可塑性樹脂の真密度×質量比) + (バインダーの真密度×質量比)

[0062] また、繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度は、上記方法以外に、ピクノメーター法（液相置換法）や気相置換法を用いて求めてもよい。

ピクノメーター法（液相置換法）は J I S R 1 6 2 0 「ファインセラムックス粉末の粒子密度測定方法」に準拠した方法で、エタノール水溶液、ブタノール等の液に繊維強化プラスチック成形体用シートを漬け、アルキメデスの原理で、体積を測定する方法である。繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度は、繊維強化プラスチック成形体用シートの重さを上記の方法で測定した体積で除することによって算出することができる。

また、気相置換法は、J I S R 1 6 2 0 「ファインセラムックス粉末の粒子密度測定方法」に準拠した方法で、ヘリウムガス等で置換して、体積を測定する方法である。繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度は、繊維強化プラスチック成形体用シートの重さを上記の方法で測定した体積で除することによって算出することができる。

[0063] 繊維強化プラスチック成形体のかさ密度は、以下の手順で求めることができる。

(1) 繊維強化プラスチック成形体用シートの目付けが、以下の通りとなるように重ねる。目付け(g/m^2) = 真密度(g/cm^3) × 1 (mm) × 1 0 0 0

(2) (1) の繊維強化プラスチック成形体用シートの積層物を所定の厚さとなるように加熱加圧成形し、得られた成形体を 1 0 ~ 1 5 cm × 1 0 ~ 1 5 cm 程度になるように切り出す。

(3) 得られた成形体の縦 (cm) と横 (cm) をノギスで測定する。また、厚さをマイクロメーターで四辺端部と中央部の合計 5 点を測定し、厚さの平均値(μm)を求める。

(4) 成形体の質量を 0. 1 g 単位で測定する。

(5) 得られたデータより、下記式にてかさ密度を求める

かさ密度 (g / cm³) = 成形体質量 (g) ÷ (成形体長さ (cm) × 成形体幅 (cm) × 厚さ (μm) × 10⁻⁴)

[0064] 繊維強化プラスチック成形体用シートから繊維強化プラスチック成形体を加熱加圧成形する際には、上述した工程条件 (a) 及び (b) を同時に行う。具体的には、(a) の加圧条件と (b) の加熱条件を満たすように、同時に加熱加圧処理を行う。加熱加圧処理は、繊維強化プラスチック成形体用シートの各表面と平行になるようにステンレス板を配置し、熱プレスを行う処理である。ここで、使用するステンレス板は、JIS G4305「冷間圧延ステンレス鋼板及び鋼帯」の表15 #400の表面仕上げを行った厚さ2mmのステンレス板である。また、熱プレス時には、スペーサー板 (1mm厚板) を両端に挟むことが好ましい。これにより、厚さが1mmの繊維強化プラスチック成形体を成形することができる。

また、上述した加熱加圧処理を行う際には、事前に熱プレス機を40℃に加熱しておくことが好ましい。

[0065] 加熱加圧成形時の熱プレス温度は、熱可塑性樹脂が結晶性熱可塑性樹脂の場合、熱可塑性樹脂の融点 (T_m) + 30℃であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂が非結晶性熱可塑性樹脂の場合、加熱加圧成形時の熱プレス温度は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) + 100℃であることが好ましい。なお、熱可塑性樹脂の融点及びガラス転移温度は、DSC (示差走査熱量分析) で求めることができる。

[0066] 例えば、下記の熱可塑性樹脂を含む繊維強化プラスチック成形体用シートの熱プレス温度は下記の通りである。ポリカーボネート及びポリエーテルイミドは非結晶性熱可塑性樹脂であり、ポリプロピレン及びナイロン6は結晶性熱可塑性樹脂である。

ポリカーボネート：ガラス転移温度 T_g 145℃、プレス温度 245℃

ポリエーテルイミド：ガラス転移温度 T_g 217℃、プレス温度 317℃

ポリプロピレン：融点 T_m 160℃、プレス温度 190℃

ナイロン6：融点 T_m 225℃、プレス温度 255℃

[0067] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートを上記の条件で加熱加圧成形して得られた厚さ1mmの繊維強化プラスチック成形体においては、80%以上の強化繊維が繊維強化プラスチック成形体の中心面と平行となるように配向している。このような繊維強化プラスチック成形体は、優れた不滴下性を有し、かつ優れた曲げ強度を発揮することができる。

[0068] 上記の条件となるように加熱加圧成形して得られた繊維強化プラスチック成形体において、中心面に対して $\pm 20^\circ$ 以内となるように配向している強化繊維の割合は、好ましくは80%以上であり、より好ましくは85%以上であり、さらに好ましくは90%以上であり、特に好ましくは95%以上である。

ここで、繊維強化プラスチック成形体の中心面に対して $\pm 20^\circ$ 以内となるように配向している強化繊維の割合は、下記の方法で求めることができる。

具体的には、繊維強化プラスチック成形体の断面を切り出して三次元計測X線CT装置にて撮影し、この撮影画像から100～130本の強化繊維を選択して中心面とのなす角度を測定することで求めることができる。

[0069] また、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向の繊維配向パラメーター(f_p)の絶対値は0.25～1.0であってもよい。このような繊維強化プラスチック成形体用シートを条件(a)及び(b)で加熱加圧成形した厚さ1mmの繊維強化プラスチック成形体中においては、強化繊維は、繊維強化プラスチック成形体用の中心面と平行であって、かつ一方に配向していてもよい。特に、強化繊維は、繊維強化プラスチック成形体用の中心面と平行であって、MD方向(抄紙ラインの流れ方向)に配向していてもよい。このようにMD方向に配向させることにより、不滴下性が良好で且つ、特定方向の強度が優れる繊維強化プラスチック成形体を作成できる繊維強化プラスチック成形体用基材を得られる。

[0070] (熱可塑性樹脂)

熱可塑性樹脂は、限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂であるか、もしくは

は、繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、難燃剤を含む熱可塑性樹脂であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂として、限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂と、難燃剤を含む熱可塑性樹脂を併用してもよい。

[0071] 熱可塑性樹脂は、繊維、粉末、ペレット又はフレーク状のものを、単独で又は組み合わせて用いることができる。中でも、熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂繊維又は熱可塑性樹脂粉末であることが好ましい。

[0072] 本明細書中の「熱可塑性樹脂繊維」とは、熱可塑性樹脂のうち繊維状のものを言う。熱可塑性樹脂繊維は、熱可塑性樹脂を溶融紡糸することによって得られる。難燃剤を含む熱可塑性樹脂繊維は、難燃剤を含む熱可塑性樹脂を溶融紡糸することによって得られる。また、難燃剤を含む熱可塑性樹脂繊維は、難燃剤と溶融した熱可塑性樹脂を混合し、紡糸することによって得ることもできる。また、限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂繊維は、限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂を溶融紡糸することによって得られる。なお、本発明では、熱可塑性樹脂繊維は、チョップドストランドであることも好ましい。

[0073] 熱可塑性樹脂繊維の質量平均繊維長は、3～100mmであることが好ましく、3～50mmであることがより好ましく、3～25mmであることがさらに好ましい。熱可塑性樹脂繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、繊維強化プラスチック成形体用シートから熱可塑性樹脂繊維が脱落することを抑制することができ、ハンドリング性に優れた繊維強化プラスチック成形体用シートを得ることができる。また、熱可塑性樹脂繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、熱可塑性樹脂繊維の分散性を良好にすることができるため、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体を形成することが可能となる。さらに、熱可塑性樹脂繊維の繊維長を上記範囲内とすることにより、熱可塑性樹脂繊維と強化繊維が均一に混ざり合い、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体を成形することが可能となる。これにより、加熱加圧成形後の繊維強化プラスチック成形体は良好な強度と外観を有する。

[0074] 本明細書中の「熱可塑性樹脂粉末」とは、熱可塑性樹脂のうち粉末状のものを言う。熱可塑性樹脂粉末は、例えば、熱可塑性樹脂のペレットを凍結粉碎し、メッシュによる分級を行うことで得られる。熱可塑性樹脂粉末の平均1次粒子径は、3～7000 μm であることが好ましく、30～3000 μm であることがより好ましく、100～1000 μm であることがさらに好ましい。なお、熱可塑性樹脂粉末が球形ではない場合は、熱可塑性樹脂粉末の平均1次粒子径は、透過型電子顕微鏡写真により粒子の投影面積を求め、同じ面積を有する円の直径を平均1次粒子径とする。熱可塑性樹脂粉末の平均1次粒子径を上記範囲内とすることにより、網の抄き上げが可能となり湿式不織布法で繊維強化プラスチック成形体用シートを得ることができる。また、熱可塑性樹脂粉末の分散性を良好にすることができるため、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体を形成することが可能となる。これにより、加熱加圧成形後の繊維強化プラスチック成形体は良好な強度と外観を有する。

[0075] 限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂としては、いわゆるスーパーエンブラ樹脂と呼ばれる樹脂を用いることができる。限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）等を挙げることができる。中でも、ポリエーテルイミド（PEI）は好ましく用いられる。このようなスーパーエンブラ繊維はその樹脂単体で難燃剤を付与せずとも難燃性が得られる。なお、本発明において、「限界酸素指数」とは、燃焼を続けるのに必要な酸素濃度を表し、JIS K7201に記載された方法で測定した数値をいう。すなわち、限界酸素指数が20以下は、通常の空气中で燃焼することを示す数値である。

[0076] 繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66）、ABS樹脂等を挙げることができる。中でも、ポリカーボネート（PC）及びポリアミド（ナイ

ロン6、ナイロン66)は好ましく用いられる。ポリカーボネートは曲げ強度・弾性率・耐衝撃強度等に優れ、軽量であっても強度の高い繊維強化プラスチック成形体を成形できるため好ましい。

[0077] 難燃剤を含む熱可塑性樹脂においても、その限界酸素指数は一定以上であることが好ましい。具体的には、繊維状態において限界酸素指数が24以上であることが好ましく、27以上であることがより好ましい。難燃剤を含む熱可塑性樹脂の限界酸素指数を上記範囲とすることにより、より難燃性に優れた繊維強化プラスチック成形体用シート及び繊維強化プラスチック成形体を得ることができる。

[0078] 熱可塑性樹脂のガラス転移温度は、140℃以上であるものが好ましい。熱可塑性樹脂には、繊維強化プラスチック成形体を形成する際に300℃から400℃というような温度条件下で十分に流動的であることが求められる。なお、PPS樹脂繊維のようにガラス転移温度が140℃未満のスーパーエンプラ繊維であっても、樹脂の荷重たわみ温度が190℃以上となるスーパーエンプラを繊維化したものであれば使用可能である。このような熱可塑性樹脂は、加熱・加圧により熔融して限界酸素指数が30以上という非常に高い難燃性を有する樹脂ブロックを形成する。

[0079] 熱可塑性樹脂は、加熱加圧処理時にマトリックス、あるいは、繊維成分の交点に結着点を形成するため、マトリックス樹脂とも呼ばれる。このような熱可塑性樹脂を用いた不織布状の繊維強化プラスチック成形体用シートは、熱硬化性樹脂を使用したシートに比べて、オートクレーブ処理が不要で、加工する際の加熱加圧成形時間が短時間ですみ、生産性を高めることができる。

[0080] 本発明で用いられる繊維強化プラスチック成形体用シートでは、熱可塑性樹脂が繊維形態をしていることが好ましく、このような場合はシート中に空隙が存在している。

熱可塑性樹脂が繊維形態をしている場合、熱可塑性樹脂繊維が加熱加圧成形前には、繊維形態を維持しているため、繊維強化プラスチック成形体を形成する前は、シート自体がしなやかでドレープ性がある。このため、繊維強化

プラスチック成形体用シートを巻き取りの形態で保管・輸送することが可能であり、ハンドリング性に優れるという特徴を有する。

[0081] (難燃剤)

難燃剤としては、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤を配合することができる。

ハロゲン系難燃剤の好ましい具体例としては、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリフェニレンエーテル樹脂、臭素化ポリスチレン樹脂、臭素化ビスフェノールA、グリシジル臭素化ビスフェノールA、ペンタブロモベンジルポリアクリレート、ブロム化イミド等が挙げられ、中でも、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリスチレン樹脂、グリシジル臭素化ビスフェノールA、ペンタブロモベンジルポリアクリレートが、耐衝撃性の低下を抑制しやすい傾向にあり、より好ましい。

リン系難燃剤としては、例えば、エチルホスフィン酸金属塩、ジエチルホスフィン酸金属塩、ポリリン酸メラミン、リン酸エステル、ホスファゼン等が挙げられ、中でも、ジエチルホスフィン酸金属塩、ポリリン酸メラミン、ホスファゼンが熱安定性に優れる点から好ましい。また、成形時のガスやモールドデポジットの発生、難燃剤のブリードアウトを抑制するために、リン系難燃剤と相溶性に優れる熱可塑性樹脂を配合してもよい。このような熱可塑性樹脂としては、好ましくは、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂である。

[0082] さらに、難燃剤と共に、難燃助剤を混合してもよい。難燃助剤としては、例えば、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、アンチモン化合物、硼酸亜鉛等が挙げられ、2種以上併用してもよい。これらの中でも、難燃性がより優れる点からアンチモン化合物、硼酸亜鉛が好ましい。

アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン (Sb_2O_3)、五酸化アンチモン (Sb_2O_5)、アンチモン酸ナトリウム等が挙げられる。特に、ハロゲン系難燃剤を用いる場合、該難燃剤との相乗効果から、三酸化アンチモンを併用

することが好ましい。

難燃助剤を用いる場合は、難燃助剤も難燃剤と共に熱可塑性樹脂に含有させることが好ましい。

[0083] 繊維強化プラスチック成形体用シートに難燃剤を含ませる方法は、限定されるものではないが、下記の方法を挙げることができる。(1) 難燃剤を含んだ熱可塑性樹脂を用いて繊維強化プラスチック成形体用シートを形成する方法、(2) 粒子状の難燃剤を強化繊維と熱可塑性樹脂のスラリーに混合し、湿式抄紙する方法、(3) 難燃剤を含んだ熱可塑性樹脂を用いて繊維強化プラスチック成形体用シートを形成し、そのシートに難燃剤のスラリーや水溶液、エマルジョン等をディッピング等の方法で含浸し、乾燥させる方法を挙げることができる。なお、これらの方法を併用することもできる。

[0084] 繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、熱可塑性樹脂が難燃剤を含むことが好ましい。本明細書中の「難燃剤を含む熱可塑性樹脂」とは、難燃性を付与するために、難燃剤を配合した熱可塑性樹脂を言う。難燃剤としては、上述した難燃剤を好ましい例としてあげることができる。なお、難燃剤は、熱可塑性樹脂中に均一に分散していることが好ましいが、表面に難燃剤を付着させたものを用いることもできる。難燃剤を含む熱可塑性樹脂を構成する熱可塑性樹脂としては、繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合に用いることができる熱可塑性樹脂と同様のものを列挙することができる。

[0085] (バインダー成分)

本発明では、バインダー成分は、繊維強化プラスチック成形体用シートの全質量に対して0.1～10質量%となるように含有されることが好ましく、0.3～10質量%であることがより好ましく、0.4～9質量%であることがさらに好ましく、0.5～8質量%であることが特に好ましい。バインダー成分の含有率を上記範囲内とすることにより、製造工程中の強度を高めることができ、ハンドリング性を向上させることができる。なお、バインダー成分の量は多くなると表面強度・層間強度共に強くなるが、逆に加熱成形

時の臭気の問題が発生しやすくなる。しかし、上記の範囲においては臭気の問題はほとんど発生せず、また繰り返しの断裁工程を経ても層間剥離などを発生しない繊維強化プラスチック成形体用シートを得ることができる。

[0086] バインダー成分としては、一般的に不織布製造に使用される、ポリエチレンテレフタレート、変性ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂及びこれらを組み合わせた芯鞘構造のバインダー繊維、アクリル樹脂、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体樹脂、ウレタン樹脂、PVA樹脂、各種澱粉、セルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドーアクリル酸エステルーメタクリル酸エステル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレンー無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーブタジエンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等が使用できる。また、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂も好適に使用することができ、これらを変性させて適宜融点を調整した樹脂を使用した合成パルプは少量でも十分な強度が得られるため好ましい。

[0087] バインダー成分は、メチル（メタ）アクリレート含有モノマー由来の繰り返し単位、エチル（メタ）アクリレート含有モノマー由来の繰り返し単位のうち少なくとも1つを含む共重合体を含有することが好ましい。中でも、バインダー成分は、メチルメタクリレート含有モノマー由来の繰り返し単位及びエチルメタクリレート含有モノマー由来の繰り返し単位のうち少なくとも1つを含む共重合体を含有することが好ましい。また、これらのモノマーは他のモノマー、例えばスチレンや酢酸ビニル、アクリルアミド等と共重合させてもよい。

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を含むことを意味し、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の両方を含むことを意味する。

[0088] (繊維形状)

本発明では、熱可塑性樹脂繊維と強化繊維は、一定の長さにカットされたチョップドストランドであることが好ましい。また、バインダー繊維もチョップドストランドであることが好ましい。このような形態とすることにより、繊維強化プラスチック成形体用シート中で、各種繊維を均一に混合することができる。また、繊維の断面形状は円形に限定されず、楕円形等、異形断面のものも使用できる。

[0089] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートを製造する際には、熱可塑性樹脂繊維、強化繊維、バインダー繊維のチョップドストランドを溶媒中に分散させ、その後溶媒を除去してウェブを形成する方法（湿式不織布法）が採用される。

[0090] (繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法)

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートの製造工程は、強化繊維と、熱可塑性樹脂繊維とを混合したスラリーを、湿式抄紙する工程を含む。ここで、熱可塑性樹脂繊維は限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂繊維であるか、もしくは、繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含む。また、湿式抄紙する工程は、(A)工程または(B)工程を含む。

(A) 円網抄紙機を用いて抄速5 m/分以上で抄紙する工程。

(B) 長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程。湿式抄紙する工程が(B)長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程を含む場合、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機のワイヤーは、ジェットワイヤー比が0.95以下となるように走行する。

[0091] なお、湿式抄紙する工程では、スラリーにさらにバインダー成分を添加することとしてもよい。

[0092] 円網抄紙機を用いて抄紙を行う場合、円網抄紙機の円網の直径は50 cm以上であることが好ましい。円網抄紙機の円網の直径を上記範囲とすることにより、80%以上の強化繊維を繊維強化プラスチック成形体の中心面と平行となるように配向させることが可能となり、不滴下性をより高めることがで

きる。

[0093] 円網抄紙機を用いて抄紙を行う場合の抄造速度は、抄速は 3 m/min 以上であることが好ましく、 5 m/min 以上であることがより好ましく、 10 m/min 以上であることがさらに好ましい。抄造速度を上記範囲とすることにより、80%以上の強化繊維を繊維強化プラスチック成形体の中心面と平行となるように配向させることが可能となり、不滴下性をより高めることができる。

[0094] 円網抄紙機で抄造する場合、抄層に原料を導入する方法に順流方式と逆流方式がある。順流方式はワイヤーの回転方向と同じ方向に原料が流れるように導入する方法であり、逆流方式はワイヤーの回転方向と逆の方向に原料が流れるように導入する方法である。本発明では、原料供給は逆流方式にするほうが、強化繊維が一方向に配向しやすくなる。

[0095] また、湿式抄紙する工程では、円網抄紙機他に、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いてもよい。すなわち、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートの製造工程において、湿式抄紙する工程は、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程であってもよい。ここで、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程では、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機のワイヤーは、ジェットワイヤー比が0.95以下となるように走行することを特徴とする。

なお、湿式抄紙する工程は、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程であることが好ましく、傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程であることがより好ましい。

[0096] ここで、ジェットワイヤー比とは、繊維のスラリー液の供給速度とワイヤー走行速度の比であり、繊維のスラリー液の供給速度／ワイヤー走行速度で表される。ジェットワイヤー比が1よりも大きい場合は、繊維のスラリー液の供給速度がワイヤーの走行速度よりも速く、この場合を「押し地合」という。また、ジェットワイヤー比が1よりも小さい場合は、繊維のスラリー液の供給速度はワイヤーの走行速度よりも遅く、この場合を「引き地合」という。

。

本発明の製造方法において、長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いる場合、ジェットワイ

ヤー比は0.95以下であればよい。本発明の製造方法では、ジェットワイヤー比を上記範囲とすることにより、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値を所望の範囲内とすることができる。

[0097] 湿式抄紙する工程が傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程である場合、傾斜型抄紙機の傾斜ワイヤーに備えられている複数のウェットサクションボックスの吸引力を各々適宜調節することが好ましい。具体的には、傾斜ワイヤーの下流側のウェットサクションボックスの脱水量が多くなるように調節することが好ましい。通常、ウェットサクションボックスの吸引力を均一にした場合、ワイヤー上に堆積したウェットウェブの繊維の量が少ないワイヤーの上流側の脱水量が多くなり、ワイヤー上に堆積した繊維の量が多い下流側の脱水量が少なくなる傾向となる。このため、本発明では上流側の吸引力を下流側の吸引力より弱めて、傾斜ワイヤーの下流側のウェットサクションボックスの脱水量が多くなるように調節することにより、ワイヤー上の繊維強化プラスチック成形体用シートが均一に脱水される。このように、均一に脱水することで、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値を所望の範囲内とすることが可能となる。

[0098] 繊維強化プラスチック成形体用シートを抄紙する際には、スラリーの分散媒の25℃における粘度（ただし、JIS Z 8803「液体の粘度測定方法」に規定された測定方法による。）は、1.00 mPa・sを超え4.00 mPa・s以下であることが好ましく、1.05～2.00 mPa・sであることがより好ましい。

なお、ここでいうスラリーとは、抄紙工程直前のスラリーをいい、インレット中のスラリーのことである。また、スラリーの分散媒の粘度を測定する際

は、インレットのスラリーを500ml採取し、150メッシュの金属製のフルイで繊維をろ過して得られるろ液を用いて測定する。

[0099] スラリーの分散媒の粘度は、インレットに、ポリアクリルアミド系等の粘剤を添加するなどして調整することができる。スラリーの分散媒の粘度を上記範囲内とすることにより、ワイヤー付近における分散液の流れの乱れを抑制し、層流とすることができる。これにより、繊維強化プラスチック成形体用シートの厚み方向の繊維配向パラメーター（f p）を所望の範囲内とすることができる。

[0100] 湿式抄紙する工程では、バインダー成分を含む溶液又はバインダー成分を含むエマルジョンを不織布シートに内添、塗布又は含浸させ、加熱乾燥させる工程を含むことが好ましい。すなわち、繊維強化プラスチック成形体用シートを形成する工程は、湿式不織布法で湿式抄紙する工程と、バインダー成分を含む溶液等を不織布シートに内添、塗布又は含浸させる工程を含むことが好ましい。さらに、内添、塗布又は含浸後には、加熱乾燥させる工程を含む。このような工程を設けることにより、繊維強化プラスチック成形体用シートの表面繊維の飛散、毛羽立ちや脱落を抑制することができ、ハンドリング性に優れた繊維強化プラスチック成形体用シートを得ることができる。

[0101] なお、バインダー成分を含む溶液又はバインダー成分を含むエマルジョンを繊維強化プラスチック成形体用シートに内添、塗布又は含浸させた後は、その繊維強化プラスチック成形体用シートを急速に加熱することが好ましい。このような加熱工程を設けることにより、バインダー成分を含む溶液又はバインダー成分を含むエマルジョンを繊維強化プラスチック成形体用シートの表層領域に移行させることができる。さらに、バインダー成分を水掻き膜状に局在させることができる。

[0102] （繊維強化プラスチック成形体）

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、目的とする成形体の形状や成形法に合わせて任意の形状に加工することができる。繊維強化プラスチック成形体用シートは、1枚単独、或いは所望の厚さとなるように積層して

熱プレスで加熱加圧成形したり、あらかじめ赤外線ヒーター等で予熱し、金型によって加熱加圧成形することができる。このように、一般的な繊維強化プラスチック成形体用シートの加熱加圧成形方法を用いて加工することにより、強度に優れた繊維強化プラスチック成形体とすることができる。

[0103] 本発明の繊維強化プラスチック成形体においては、厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値が0.5～1.0である。このことは、強化繊維のうち大半の強化繊維が、繊維強化プラスチック成形体の中心面とほぼ平行に存在していることを意味する。なお、「大半の強化繊維」とは、強化繊維の全本数のうち80%以上の強化繊維のことを意味する。また、「繊維強化プラスチック成形体の中心面とほぼ平行」とは、繊維強化プラスチック成形体の中心面と強化繊維がなす角が $\pm 20^\circ$ 以内に配向することを意味する。

[0104] 繊維強化プラスチック成形体の厚みは、特に限定されないが、モバイル機器等の筐体として使用される場合などにおいて軽量化という観点からは薄いほうが好ましい。具体的には、0.1～50.0 mmであることが好ましく、0.1～10.0 mm以下であることがより好ましく、0.4～1.0 mm以下であることがさらに好ましい。なお、難燃性は薄いほうが低下するという傾向にあるが、本発明の繊維強化プラスチック成形体は、上記範囲の厚みであっても、燃焼時には滴下物の発生が抑制されており、難燃性が十分に高められている。

[0105] 本発明の繊維強化プラスチック成形体は、不滴下性に優れている。具体的には、繊維強化プラスチック成形体を、幅13 mm、長さ125 mm（厚みは任意）に切り出して試験片とし、試験片の上端をクランプに取り付け、下端（幅方向の辺）中央に、長さ20 mmの炎を10秒間接炎させた場合、繊維強化プラスチック成形体の12インチ下に設置した外科用脱脂綿が着火しないことが好ましい。これは、繊維強化プラスチック成形体に接炎した際に、繊維強化プラスチック成形体の熔融物が滴下物として滴下しない、もしくは、滴下量がごく少量であることを意味する。なお、上記試験はUL規格のU

L 9 4 垂直燃焼性試験に準じた方法である。

[0106] 繊維強化プラスチック成形体のMD方向の曲げ強度とCD方向の曲げ強度の相乗平均値は、200MPa以上であることが好ましく、220MPa以上であることがより好ましく、250MPa以上であることがさらに好ましく、280MPa以上であることが特に好ましい。

[0107] (繊維強化プラスチック成形体の成形方法)

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートの成形方法は特に限定されず、成形体の用途等に応じて選択が可能である。代表的な方法としてはプレス成形が例示される。また、プレス成形の方法としては、各種存在するプレス成形の方法の中でも、大型の航空機などの成形体部材を作製する際によく使用されるオートクレーブ法や、工程が比較的簡便である金型プレス法が好ましく挙げられる。ボイドの少ない高品質な成形体を得るという観点からはオートクレーブ法が好ましい。一方、設備や成形工程でのエネルギー使用量、使用する成形用の治具や副資材等の簡略化、成形圧力、温度の自由度の観点からは、金属製の型を用いて成形をおこなう金型プレス法を用いることが好ましく、これらは用途に応じて選択することができる。

[0108] 金型プレス法には、ヒートアンドクール法やスタンピング成形法を採用することができる。ヒートアンドクール法は、繊維強化プラスチック成形体用シートを型内に予め配置しておき、型締とともに加圧、加熱をおこない、次いで型締をおこなったまま、金型の冷却により該シートの冷却をおこない成形体を得る方法である。スタンピング成形法は、予め該シートを遠赤外線ヒーター、加熱板、高温オーブン、誘電加熱などの加熱装置で加熱し、熱可塑性樹脂を熔融、軟化させた状態で、成形体型の内部に配置し、次いで型を閉じて型締を行い、その後加圧冷却する方法である。また、低密度の成形体を得る場合など、成形時の温度が比較的低い場合は、ホットプレス法を採用することもできる。

[0109] 成形用の金型は大きく2種類に分類され、1つは鋳造や射出成形などに使用される密閉金型であり、もう1つはプレス成形や鍛造などに使用される開放

金型である。本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートを用いた場合、用途に応じていずれの金型も使用することが可能である。成形時の分解ガスや混入空気を型外に排除する観点からは開放金型が好ましいが、過度の樹脂の流出を抑制するためには、成形加工中においては開放部をできるだけ少なくし、樹脂の型外への流出を抑制するような形状を採用することも好ましい。

- [0110] さらに、金型には打ち抜き機構、タッピング機構から選択される少なくとも一種を有する金型を使用することができる。２段プレス機構を用いるなどの工夫で、熱プレス後に連続して、成形体を打ち抜き加工することも可能である。また、成形体は、その使用目的などによってはリブやボス等の強度補強・加工用の突起やネジ穴の形成、意匠性の付与を目的とした模様の付与を行うことができる。
- [0111] また、繊維強化プラスチック成形体用シートを成形すると同時、或いは成形後にアウトサート成形やインサート成形によって、より複雑な形状部材を接着することも可能である。
- [0112] 繊維強化プラスチック成形体用シートから繊維強化プラスチック成形体を成形する際に、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として使用する場合は、樹脂含有繊維強化プラスチック成形体用シートを 150～600℃で加圧成形することが好ましい。なお、加熱温度は、熱可塑性樹脂繊維が流動する温度であって強化繊維は溶融しない温度帯であることが好ましい。
- [0113] 樹脂含有繊維強化プラスチック成形体用シートを成形する際の圧力としては、0.5～20MPaが好ましい。また、強化繊維の折れを抑制して強度を向上させる観点からは、0.5～10MPaであることがより好ましく、1～8MPaであることがさらに好ましい。熱硬化性樹脂を使用する場合や、繊維強化プラスチック成形体に樹脂を含浸する直前に硬化剤を混合して含浸させ、常温で硬化させる樹脂を使用する場合は、当該樹脂に応じて適宜成形温度を設定することができる。また、上記樹脂を使用する場合は、加熱せずに加圧のみで繊維強化プラスチック成形体を成形することもできる。

[0114] (繊維強化プラスチック成形体の用途)

本発明の繊維強化プラスチック成形体の用途としては、例えば、「OA機器、携帯電話、スマートフォン、携帯情報端末、タブレットPC、デジタルビデオカメラなどの携帯電子機器、エアコンその他家電製品などの筐体、及び筐体に貼り付けるリブ等の補強材、「支柱、パネル、補強材」などの土木、建材用部品、「各種フレーム、各種車輪用軸受、各種ビーム、ドア、トランクリッド、サイドパネル、アッパーバックパネル、フロントボディー、アンダーボディー、各種ピラー、各種フレーム、各種ビーム、各種サポート、などの外板またはボディー部品及びその補強材」、燃料電池用のセパレーターや拡散層、「インストルメントパネル、シートフレームなどの内装部品」、または「ガソリントank、各種配管、各種バルブなどの燃料系、排気系、または吸気系部品」、「エンジン冷却水ジョイント、エアコン用サーモスタットベース、ヘッドランプサポート、ペダルハウジング」、などの自動車、二輪車用部品、「ウイングレット、スポイラー」などの航空機用部品、「鉄道車両用の座席用部材、外板パネル、外板パネルに貼り付ける補強材、天井パネル、エアコン等の噴出し口」などの鉄道車両用部品、「樹脂（熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂）からなる成形体の補強材、樹脂と強化繊維からなる成形体の補強材、植物由来のシート（クラフト紙、段ボール、耐油紙、絶縁紙、導電紙、剥離紙、含浸紙、グラシン紙、セルロースナノファイバーシートなど）の補強材」などの部材等に好適に使用される。

このように、本発明の繊維強化プラスチック成形体は、強度が高く、また優れた不滴下性を有するため安全性が高いので、電気、電子機器用の筐体、自動車用の構造部品、航空機用の部品、土木、建材用のパネル、その他多種多様な用途に好ましく用いられる。

実施例

[0115] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴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。したがって、本発明の範

囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0116] <実施例 1>

(難燃剤含有ポリカーボネート繊維の製造)

ポリカーボネート樹脂 (A 成分) (三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製、商品名: ユーピロン S-3000 (粘度平均分子量: 21,000)) と、アクリロニトリル・スチレン系共重合体 (B 成分) (テクノポリマー (株) 製、商品名: 290FF (220°C、49N 荷重におけるメルトフローレート (MFR): 50g/10分)) と、ポリカーボネートオリゴマー (C 成分) (三菱ガス化学 (株) 製、商品名: AL071 (平均重合度: 7)) と、燐系難燃剤 (D 成分) (燐酸エステル、大八化学 (株) 製、商品名: PX-200 化学式: $[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O})[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$) を質量比率 100/5.5/12/16 となるように混合した。混合物は、30mmφの2軸押し出し機にて溶融混合し、ペレット化した樹脂組成物を得た。

得られたペレットを紡糸温度 300°C にて、紡糸ノズル (孔径 0.6mm) を用いて溶融押し出し、紡糸ノズル付近の温度を 250°C に冷却し、繊度 100dtex の紡糸フィラメントを得た。得られたフィラメントを、ギロチンカッターで 15mm 長に切断し、難燃剤含有ポリカーボネート繊維を得た。

[0117] 表 1 の実施例 1 に記載の通り、PAN 系炭素繊維 (繊維長 12mm) と、上記の難燃剤含有ポリカーボネート繊維 (繊維長 15mm) と、バインダーとしてポリエチレン合成パルプ (三井化学製、SWP AU690) とを、繊維強化プラスチック成形体用シートの全質量に対し、PAN 系炭素繊維 35 質量部、難燃剤含有ポリカーボネート樹脂繊維 62 質量部、ポリエチレン合成パルプ 3 質量部となるように計量し、水中に投入した。更に、投入した水の量は、PAN 系炭素繊維とポリカーボネート樹脂繊維の合計質量に対し 200 倍とした (すなわち、繊維スラリー濃度として 0.5%)。

このスラリーに分散剤として商品名「エマノーン 3199」(花王社製) を繊維 (PAN 系炭素繊維とポリカーボネート繊維の合計) 100 質量部に対

し1質量部となるよう添加して攪拌し、繊維を水中に均一に分散させた繊維スラリーを作製した。

[0118] この繊維スラリーを円網抄紙機に逆流で、連続的に流送し、ウェットウェブを形成した。その後、当該抄紙機に備えられたヤンキードライヤー及び熱風ドライヤーを用いて180℃で加熱乾燥させた。これにより目付けが145 g/m²である繊維強化プラスチック成形体用シートを得た。なお、抄造速度は15 m/minとした。また、円網抄紙機に繊維スラリーを流送し、ウェットウェブを形成する際、円網のバット内にアニオン性高分子ポリアクリルアミド系増粘剤「スミフロックFA40HRS（MTアクアポリマー株式会社製）の0.03%濃度水溶液を適宜添加し、スラリーの分散媒の粘度（JIS Z 8803「液体の粘度測定方法」に規定された測定方法により測定した液温25℃における粘度）を表1に示すとおりに調整して抄造し、繊維強化プラスチック成形体用シートを得た。

なお、スラリーの分散媒は、インレットのスラリーを500 ml採取し、150メッシュの金属製のフルイで繊維をろ過して得られるろ液である。また、繊維強化プラスチック成形体用シートのf p値の絶対値は表1に示した。

[0119] <強化繊維の角度測定用及び曲げ強度測定用の繊維強化プラスチック成形体の作製>

得られた各繊維強化プラスチック成形体用シートを、9枚積層し、プレス速度を3.5 cm/secで上昇させ、プレス圧を10 MPaとして260℃まで昇温し、60秒加熱加圧した後、70℃に冷却して厚み1.0 mmの繊維強化プラスチック成形体を得た。繊維強化プラスチック成形体用シートの真密度（g/cm³）をPとし、かさ密度（g/cm³）をQとして表1に示した。

[0120] <燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体の作製>

得られた繊維強化プラスチック成形体用シートを表1に記載した重ね枚数となるように積層し、プレス速度を3.5 cm/secで上昇させ、プレス圧を10 MPaとして260℃まで昇温し、60秒加熱加圧した後、70℃に

冷却して表 1 に記載した厚さの繊維強化プラスチック成形体を得た。

[0121] <実施例 2>

実施例 2 は、実施例 1 のウエットウェブを形成するための抄紙機を傾斜ワイヤーマシンに変更し、白水循環流量、アニオン性高分子ポリアクリルアミド系増粘剤、及び抄速を調整して、ジェットワイヤー比を 0.90 に調整した。それ以外は実施例 1 と同様にして繊維強化プラスチック成形体用シートを得た。尚、この際は傾斜ワイヤーマシンのワイヤーに備えられた 4 個の脱水ボックスの吸引力を個々に調整し、4 個がほぼ同量の脱水量となるように調整した。更に、アニオン性高分子ポリアクリルアミド系増粘剤「スミフロック（MT アクアポリマー株式会社製）の水溶液をインレット内に適宜添加することで、スラリーの分散媒の粘度（JIS Z 8803「液体の粘度測定方法」に規定された測定方法により測定した液温 25℃における粘度）を表 1 に示すとおりに調整して抄造した。

その他は実施例 1 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0122] <実施例 3>

分散媒の粘度を表 1 の通りとし、ジェットワイヤー比を 0.50 に調整した以外は実施例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0123] <実施例 4>

分散媒の粘度を表 1 の通りとし、PAN 系炭素繊維の繊維長を 25 mm とし、ジェットワイヤー比を 0.25 に調整した以外は実施例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0124] <実施例 5>

繊維強化プラスチック成形体用シートの全質量に対し、PAN系炭素繊維を40質量部、難燃剤含有ポリカーボネート樹脂繊維を57質量部、それぞれ配合し、分散媒の粘度を表1の通りとし、ジェットワイヤー比を0.25に調整した以外は実施例2と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0125] <実施例6>

分散媒の粘度を表1の通りとし、原料スラリーを順流で供給した以外は、実施例1と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0126] <実施例7>

難燃性ポリカーボネート繊維をポリエーテルイミド繊維（クラレ社製、繊維径2.2d t e x × 15mm）に変更し、分散媒の粘度を表の通りとした以外は、実施例6と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0127] <実施例8>

難燃性ポリカーボネート繊維をポリエーテルイミド繊維（クラレ社製、繊維径2.2d t e x × 15mm）に変更し、分散媒の粘度を表1の通りとした以外は、実施例2と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0128] <実施例9>

実施例8で使用した難燃性ポリカーボネート繊維の代わりに難燃性ナイロン6繊維を使用し、分散媒の粘度を表1の通りとした以外は、実施例8と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化

プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

尚、難燃性ナイロン6繊維は、難燃性ポリカーボネート樹脂の製造に使用したA成分、B成分及びC成分に代えてナイロン6樹脂ペレット（ユニチカ社製 ユニチカナイロン6 A1030JR）を使用した以外は、実施例1の難燃性ポリカーボネート樹脂繊維の製造方法に準じて製造した。

[0129] ＜実施例10＞

実施例8の難燃性ポリカーボネート繊維の一部をポリエーテルイミド繊維に置き換え、表1に示す配合とし、分散媒の粘度を表1の通りとした以外は実施例8と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0130] ＜実施例11＞

実施例8のポリエーテルイミド繊維の一部をポリカーボネート繊維（ダイワボウポリテック社製、 $30\mu\phi\times 15\text{mm}$ ）に変更して表1に示す配合とし、分散媒の粘度を表1の通りとした以外は実施例8と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0131] ＜実施例12＞

実施例7において炭素繊維をガラス繊維に変更して表1に示す配合とし、分散媒の粘度を表1の通りとした以外は実施例7と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0132] ＜実施例13＞

実施例8において炭素繊維をガラス繊維に変更して表1に示す配合とし、分散媒の粘度を表1の通りとした以外は実施例8と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維

維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0133] <実施例 1 4>

実施例 2 について、アニオン性高分子ポリアクリルアミド系増粘剤の添加量を減らして分散媒の粘度を表 1 のとおり調整し、傾斜ワイヤーに備えた 4 個の脱水ボックスの吸引力を全て同じにした上で、ジェットワイヤー比を 0.90 に調整した以外は実施例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0134] <実施例 1 5>

(難燃剤含有ポリカーボネート樹脂粉末の作製)

難燃剤含有ポリカーボネート樹脂ペレット (帝人製 LN-2520A) を凍結粉碎し、平均 1 次粒子径 800 μm の難燃剤含有ポリカーボネート樹脂粉末を得た。

表 2 の実施例 1 5 に記載の通り、難燃剤含有ポリカーボネート繊維を、上記にて得られた難燃剤含有ポリカーボネート樹脂粉末に変更し、ジェットワイヤー比を 0.88 に調整した以外は、実施例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0135] <実施例 1 6>

ジェットワイヤー比を 0.51 に調整し、分散媒の粘度を表の通りとした以外は、実施例 1 5 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0136] <比較例 1>

表 3 の比較例 1 に記載の通り、分散媒の粘度を調整し、ジェットワイヤー比

を 1. 3 に調整した以外は実施例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0137] <比較例 2>

分散媒の粘度を表 3 の通りとし、ジェットワイヤー比を 3. 5 に調整した以外は実施例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0138] <比較例 3>

比較例 1 の難燃剤含有ポリカーボネート樹脂繊維をポリエーテルイミド繊維（クラレ社製、繊維径 2. 2 d t e x × 1 5 m m）に変更し、分散媒の粘度を表 3 の通りとした以外は、比較例 1 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0139] <比較例 4>

比較例 2 の炭素繊維をガラス繊維に変更し、難燃剤含有ポリカーボネート樹脂繊維をポリエーテルイミド繊維に変更して表 3 に示す配合とし、分散媒の粘度を表 3 の通りとした以外は、比較例 2 と同様にして、繊維強化プラスチック成形体用シート、強化繊維の角度測定用及び曲げ強度の測定用の繊維強化プラスチック成形体と、燃焼試験用の繊維強化プラスチック成形体をそれぞれ作製した。

[0140] （評価）

<厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（f p 値）の測定>

実施例・比較例で得られた繊維強化プラスチック成形体用シートを幅 5 m m、長さ 1 0 m m に切断し、紫外線硬化タイプの包埋用エポキシ樹脂（日本電子株式会社製、アロニックス L C A D - 8 0 0）を、試験片の表面全面

を覆うようにスポイトを用いて滴下して含浸させ、紫外線を照射して硬化させた。

そして、日本分光株式会社製、スライスマスター HS-1を用いて、断面観察用試験片から幅0.4 mm、長さ10 mmの試験片を切り出した。なお、切断方向は、図1(b)におけるB-B'方向とした。B-B'方向とは、後述する方法で求めた平面方向の基準線と平行な方向である。

得られた試験片の厚み方向の断面を、キーなお、エンス社製、マイクロスコープで、300倍に拡大して透過光にて強化繊維を観察した。ここでは、上記断面のうちの連続した1.5 mm²の測定領域を観察した。また、試験片の観察面およびその反対面のそれぞれから深さ10 μm以上の部分に焦点を合わせて観察を行った。そして、上記測定領域中に存在する、観察像において視認し得る全ての強化繊維（繊維数はn本とする）について、後述する方法で設定した基準線に対する角度 θ_i ($i = 1 \sim n$)を測定した。配向角度 θ_i は、基準線に対して時計回りの方向の角度を測定し、0°以上180°未満の角度とした。そして、設定された基準線に対する繊維の角度 θ_i から、以下の式(1)を用いて厚み方向の繊維配向パラメーターを算出した。

$$f_p = 2 \times \sum (\cos^2 \theta_i / n) - 1 \quad \text{式(1)}$$

[0141] なお、基準線は下記の方法で決定した。基準線を決定する際には、まず仮基準線pを選択し、上記測定領域内に存在する視認し得る全ての強化繊維n本の角度を測定した。この場合、仮基準線pと各繊維の角度は、 $\alpha(p)_i$ ($i = 1 \sim n$)で表した。

仮基準線pとした際の強化繊維の繊維配向パラメーター($f_p(p)$)は、下記式を用いて算出した。

$$f_p(p) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p)_i / n) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

次に、仮基準線pを±1°ずつ、±90°となるまで回転させた仮基準線(p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$))をとり、仮基準線 p_{+z} と仮基準線 p_{-z} と繊維n本の角度を算出した。この場合の角度は、 $\alpha(p_{+z})_i$ と、 $\alpha(p_{-z})_i$ ($i = 1 \sim$

n) で表した。

回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) と強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p ($p \pm z$)) は、下記式を用いて算出した。

$$f_p(p \pm z) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p \pm z)_i / n) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

このようにして、得られた $f_p(p)$ 値及び $f_p(p \pm z)$ 値の絶対値うち最大値が得られた場合に設定した仮基準線を基準線とした。

[0142] <平面方向の強化繊維の繊維配向パラメーター (f_p 値) の測定>

実施例・比較例で得られた繊維強化プラスチック成形体用シートを幅 3 cm × 長さ 3 cm となるように切り出し、この試験片をスライドガラスで挟み、当該試験片の一方の面を光学顕微鏡にて観察した。光学顕微鏡には、キーエンス社製、マイクروسコープを用い、300 倍に拡大して反射光にて強化繊維を観察した。ここでは、上記一方の面のうちの連続した 2.0 mm² の測定領域を観察した。そして、この測定領域中に存在する、観察像において視認し得る全ての強化繊維 (繊維数は m 本とする) について、後述する方法で設定した基準線に対する角度 θ_i ($i = 1 \sim m$) を測定した。配向角度 θ_i は、基準線に対して時計回りの方向の角度を測定し、0° 以上 180° 未満の角度とした。そして、設定された基準線に対する繊維の角度 θ_i から、以下の式 (2) を用いて厚み方向の繊維配向パラメーターを算出した。

$$f_p = 2 \times \sum (\cos^2 \theta_i / m) - 1 \quad \text{式 (2)}$$

そして、反対面についても同様に測定し、一方の面と反対面の平均値を求めて、これを平面方向の繊維配向パラメーター (f_p) とした。なお、一方の面の測定領域と反対面の測定領域は、平面視において重なる領域とした。また、一方の面および反対面のいずれの観察においても、一方の面および反対面のそれぞれから深さ 10 μ m 以上の部分に焦点を合わせて観察を行った。

[0143] なお、基準線は下記の方法で決定した。基準線を決定する際には、まず仮基準線 p を選択し、上記測定領域内に存在する視認し得る全ての強化繊維 m 本の角度を測定した。この場合、仮基準線 p と各繊維の角度は、 $\alpha(p)_i$ (i

= 1 ~ m) で表した。

仮基準線 p とした際の繊維配向パラメーター ($f_p(p)$) は、下記式を用いて算出した。

$$f_p(p) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p)_i / m) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

次に、仮基準線 p を $\pm 1^\circ$ ずつ、 $\pm 90^\circ$ となるまで回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) をとり、仮基準線 p_{+z} と仮基準線 p_{-z} と繊維 m 本の角度を算出した。この場合の角度は、 $\alpha(p_{+z})_i$ と、 $\alpha(p_{-z})_i$ ($i = 1 \sim m$) で表した。

回転させた仮基準線 (p_{+z} 、 p_{-z} ($z = 1 \sim 90$)) と強化繊維の繊維配向パラメーター ($f_p(p_{\pm z})$) は、下記式を用いて算出した。

$$f_p(p_{\pm z}) = 2 \times \sum (\cos^2 \alpha(p_{\pm z})_i / m) - 1$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, m)$$

このようにして、得られた $f_p(p)$ 値及び $f_p(p_{\pm z})$ 値の絶対値うち最大値が得られた場合に設定した仮基準線を基準線とした。

[0144] <強化繊維と、繊維強化プラスチック成形体との角度の測定>

強化繊維と繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度は、以下の通り測定した。まず、実施例及び比較例で得られた強化繊維の角度測定用繊維強化プラスチック成形体について、MD方向の断面を切り出した。この断面の強化繊維を、三次元計測X線CT装置（ヤマト科学製：商品名「TDM1000-ISO/SP」）で撮影し、三次元ボリュームレンダリングソフト（NVS製：「VG-Studio MAX」）にて断面の画像を得た。そして、得られた断面画像について、Z軸方向に任意に10本の10 μ mのラインVを引き、そのラインに接して見える繊維全てについて、図4の白線で示したとおり、強化繊維と繊維強化プラスチック成形体の中心面とのなす角度を測定した。具体的には、繊維強化プラスチック成形体の中心面と平行な線はラインH（点線）で表しており、このラインHと強化繊維がなす角度を測定した。測定した繊維の本数は100～130本程度とした。そして、測定した

強化繊維の全本数に対する、繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が $\pm 20^\circ$ 以内である繊維の占める繊維本数の割合を表1～3に示した。

[0145] <曲げ強度の測定>

実施例及び比較例で得られた曲げ強度測定用繊維強化プラスチック成形体を、JIS K 7074 炭素繊維強化プラスチックの曲げ試験方法に従って、繊維の配向方向（マシンディレクション、以下MDとする）及び繊維の配向と直角方向（クロスディレクション、以下CDとする）について測定し、強度及びMD方向とCD方向の強度比を表1～3に示した。

曲げ強度の相乗平均値 $=\sqrt{FMD \times FCD}$

ここで、FMDはMD方向の曲げ強度を表し、FCDはCD方向の曲げ強度を表す。

[0146] <燃焼性の評価方法>

実施例及び比較例で得られた燃焼性試験用成形体を、幅13mm、長さ125mmに切り出して試験片とした。この試験片の上端をクランプに取り付け、下端（幅方向の辺）中央に、長さ20mmの炎を10秒間接炎させ、その後炎を試験片から離し、消化後直ちに10秒間再び接炎し、炎を除去してから滴下物の有無を観察した。この場合、繊維強化プラスチック成形体の12インチ下には、外科用脱脂綿を置き、着火の有無を記録した。そして、試験片からの滴下物及び脱脂綿の状態を観察し、以下の通り燃焼性を評価した。なお、評価に用いた長さ20mm長の炎は、UL規格のUL94 垂直燃焼性試験に規定された20mm長の青色炎である。

○：滴下物が生じない。

△：滴下物は生じるが極少量であり、綿の着火が生じない。

×：滴下物により綿の着火が生じる。

[0147]

[表1]

実施例1 円網 マシン (逆流)	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6 円網 マシン (順流)	実施例7 円網 マシン (順流)	実施例8	実施例9 傾斜ワイヤーマシン	実施例10	実施例11	実施例12 円網 マシン (順流)	実施例13 傾斜 ワイヤー マシン	実施例14 傾斜 ワイヤー マシン
強化繊維	抄紙方式												
	炭素繊維繊維長(mm)	12	12	25	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	炭素繊維配合比(質量部)	35	35	35	40	35	35	35	35	35	35	35	35
熱可塑性樹脂	ガラス繊維繊維長(mm)										13	13	
	ガラス繊維配合比(質量部)										50	50	
	難燃剤含有ポリカーボネート繊維繊維長(mm)	15	15	15	15	15			15				15
	難燃剤含有ポリカーボネート繊維繊維配合比(質量部)	62	62	62	57	62			30				82
	ポリエーテルイミド繊維繊維長(mm)					15	15		15	15	15	15	
	ポリエーテルイミド繊維配合比(質量部)					82	62		32	40	47	47	
	ポリカーボネート繊維繊維長(mm)									15			
	ポリカーボネート繊維配合比(質量部)									22			
	難燃剤含有ナイロン6繊維繊維長(mm)						15						
	難燃剤含有ナイロン6繊維配合比						62						
抄紙工程におけるジェットワイヤー比	バインダー配合比(質量部)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	抄紙工程におけるスラリー(インレット)の粘度(mPa)	0.90	0.50	0.25	0.25		0.90	0.90	0.90	0.90		0.90	0.90
	抄紙工程におけるスラリー(インレット)の粘度(mPa)	1.01	1.02	1.01	2.89	1.01	1.02	1.02	1.03	1.01	1.00	1.06	0.89
	繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚さ方向の強度の絶対値	0.91	0.81	0.90	0.95	0.95	0.53	0.93	0.95	0.93	0.54	0.96	0.65
	繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向の強度の絶対値	0.35	0.18	0.47	0.88	0.60	0.29	0.26	0.19	0.18	0.24	0.18	0.18
	繊維強化プラスチック成形体の密度(P)(g/cm ³)	1.40	1.40	1.40	1.40	1.43	1.40	1.44	1.42	1.43	1.90	1.90	1.40
	繊維強化プラスチック成形体のかさ密度(Q)(g/cm ³)	1.30	1.27	1.31	1.32	1.35	1.33	1.35	1.36	1.37	1.78	1.75	1.28
	Q/P	0.93	0.91	0.94	0.94	0.95	0.93	0.92	0.96	0.96	0.83	0.92	0.91
	繊維強化プラスチック成形体の中心面と面角が±20°以下である繊維の占める繊維個数の割合(%)	95	91	95	96	83	82	95	96	95	83	96	85
	繊維強化プラスチック成形体の曲げ強度のMD方向/CD方向強度比	3.6	1.2	5.0	7.7	6.7	2.4	1.3	1.4	1.4	2.1	1.4	1.2
燃焼性試験用サンプルの繊維強化プラスチック成形体用シートの重ね枚数	繊維強化プラスチック成形体MD方向強度(MPa)	430	280	500	690	350	360	330	320	330	300	270	253
	繊維強化プラスチック成形体CD方向強度(MPa)	120	230	100	90	130	150	250	230	240	140	200	210
	繊維強化プラスチック成形体強度の相乗平均値(MPa)	227	254	224	249	213	232	287	271	281	205	232	230
	燃焼性試験用サンプルの繊維強化プラスチック成形体用シートの重ね枚数	6	6	6	6	6	4	4	5	5	6	6	6
燃焼性試験用サンプルの成形体の厚さ(mm)	燃焼性試験用サンプルの成形体の厚さ(mm)	0.669	0.685	0.664	0.659	0.644	0.654	0.423	0.626	0.529	0.483	0.407	0.680
	燃焼性試験による落下物状況	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	○	△

[0148]

[表2]

		実施例15	実施例16
抄紙方式		傾斜ワイヤーマシン	
強化繊維	炭素繊維繊維長(mm)	12	12
	炭素繊維配合比(質量部)	35	35
熱可塑性樹脂	難燃剤含有ポリカーボネート平均粒子径(μm)	800	800
	難燃剤含有ポリカーボネート粒子配合比(質量部)	62	62
バインダー配合比(質量部)		3	3
抄紙工程におけるジェットワイヤー比		0.88	0.51
抄紙工程におけるスラリー(インレット)の粘度(mPa)		1.09	1.06
繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚さ方向のfp値の絶対値		0.85	0.97
繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向のfp値の絶対値		0.36	0.18
繊維強化プラスチック成形体の真密度(P)(g/cm^3)		1.40	1.40
繊維強化プラスチック成形体のかさ密度(Q)(g/cm^3)		1.33	1.34
Q/P		0.95	0.96
繊維強化プラスチック成形体の 中心面となす角度が $\pm 20^\circ$ 以下である繊維の占める繊維個数の割合(%)		93	97
繊維強化プラスチック成形体 曲げ強度のMD方向/CD方向強度比		1.3	4.9
繊維強化プラスチック成形体 MD方向強度(MPa)		260	470
繊維強化プラスチック成形体 CD方向強度(MPa)		200	95
繊維強化プラスチック成形体 強度の相乗平均値(MPa)		228	211
燃焼性試験評価用サンプルの繊維強化プラスチック成形体用シートの 重ね枚数		6	6
燃焼性試験用サンプルの成形体の厚さ(mm)		0.654	0.649
燃焼性試験による滴下物状況		○	○

[0149]

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
抄紙方式		傾斜ワイヤーマシン	傾斜ワイヤーマシン		
強化繊維	炭素繊維繊維長(mm)	12	12	12	
	ガラス繊維繊維長(mm)				12
	強化繊維配合比(%)	35	35	40	50
熱可塑性樹脂	難燃剤含有ポリカーボネート繊維繊維長(mm)	15	15		
	ポリエーテルイミド繊維繊維長(mm)			15	15
	ポリカーボネート繊維繊維長				
	熱可塑性樹脂繊維配合比(質量部)	62	62	57	47
バインダー配合比(%)		3	3	3	3
抄紙工程におけるジェットワイヤー比		1.30	3.50	1.30	3.50
抄紙工程におけるスラリー(インレット)の粘度(mPa)		1.01	0.99	1.03	1.03
繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚さ方向のfp値の絶対値		0.46	0.38	0.47	0.39
繊維強化プラスチック成形体用シートにおける平面方向のfp値の絶対値		0.20	0.30	0.19	0.27
繊維強化プラスチック成形体の真密度(P)(g/cm ³)		1.40	1.40	1.43	1.49
繊維強化プラスチック成形体のかさ密度(Q)(g/cm ³)		1.33	1.34	1.38	1.4
Q/P		0.95	0.96	0.96	0.94
繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が±20°以下である繊維の占める繊維個数の割合(%)		77	68	78	69
繊維強化プラスチック成形体曲げ強度のMD方向/CD方向強度比		1.6	2.8	1.4	2.5
繊維強化プラスチック成形体MD方向強度(MPa)		200	280	230	300
繊維強化プラスチック成形体CD方向強度(MPa)		125	100	160	120
繊維強化プラスチック成形体強度の相乗平均値(MPa)		158	167	192	190
燃焼性試験評価用サンプルの繊維強化プラスチック成形体用シートの重ね枚数		6	6	4	4
燃焼性試験用サンプルの成形体の厚さ(mm)		0.654	0.649	0.420	0.414
燃焼性試験による滴下物状況		×	×	×	×

[0150] 表1～3からわかるように、実施例1～15では、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚さ方向のfp値の絶対値が所定範囲内となっており、燃焼性試験時の滴下物が発生しにくくなっていることがわかる。また、実施例1～15では、強化繊維と繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が±20°以内のものが80%を超えており、燃焼性試験時の滴下物が発生しにくくなっていることがわかる。一方、比較例1～4では、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚さ方向のfp値が所定範囲内外であり、燃焼性試験時に溶けた熱可塑性樹脂の滴下が見られた。また、比較例1～4では強化繊維と繊維強化プラスチック成形体の中心面となす角度が±20°以内のものが80%未満でとなっていて、燃焼性試験時に溶けた熱可塑性樹脂の滴下が見られた。

[0151] 図4には、実施例6の繊維強化プラスチック成形体の断面を三次元計測X線CT装置（ヤマト科学製：商品名「TDM1000-IS/SP」）で撮影し、三次元ボリュームレンダリングソフト（NVS製：「VG-Studio MAX」）にて得られた画像によって確認される繊維の配向状態を示している。なお、三次元計測X線CT装置における撮影条件は、電圧：40kV、管電流：22 μ A、画素数：512 $\times$ 512ピクセル、視野サイズ：2.0mm ϕ $\times$ 2.0mmhとした。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明によれば、燃焼時には滴下物の発生が抑制された繊維強化プラスチック成形体を成形し得る繊維強化プラスチック成形体用シートを得ることができる。

符号の説明

- [0153] 5 繊維強化プラスチック成形体用シート
- 20 強化繊維
- 20' 強化繊維
- 25 熱可塑性樹脂
- 40 包埋用エポキシ樹脂
- 45 断面観察用試験片
- 50 炎
- 60 溶解した熱可塑性樹脂の滴
- 100 繊維強化プラスチック成形体
- 101 従来の繊維強化プラスチック成形体
- P 基準線
- P' 基準線と平行な線（補助線）
- Q 基準線に対する強化繊維の角度を表す線
- R 基準線に対する強化繊維の角度を表す線

請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維と、熱可塑性樹脂を含有する繊維強化プラスチック成形体用シートであって、
- 前記熱可塑性樹脂は限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂であるか、もしくは、前記繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含み、
- 前記繊維強化プラスチック成形体用シートにおける厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値が0.5～1.0であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項2] 前記繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、前記熱可塑性樹脂が難燃剤を含む熱可塑性樹脂である請求項1に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂が熱可塑性樹脂繊維である請求項1又は2に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項4] バインダー成分をさらに含み、前記バインダー成分は、前記繊維強化プラスチック成形体用シートの全質量に対して0.1～10質量%含まれている請求項1～3のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項5] 前記強化繊維の質量平均繊維長が6～100mmである請求項1～4のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項6] 前記繊維強化プラスチック成形体用シートが難燃剤を含む場合、前記熱可塑性樹脂は、ポリカーボネート又はポリアミドである請求項1～5のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項7] 前記限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂は、ポリエーテルイミドである請求項1～6のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載されている繊維強化プラスチック成形体用シートを、前記熱可塑性樹脂の融点又はガラス転移温度以

上の温度で加圧加熱成形することにより形成される繊維強化プラスチック成形体であって、

前記繊維強化プラスチック成形体における厚み方向の強化繊維の繊維配向パラメーター（ f_p ）の絶対値が0.5～1.0であることを特徴とする繊維強化プラスチック成形体。

[請求項9] 厚みが0.4～1.0 mmである請求項8に記載の繊維強化プラスチック成形体。

[請求項10] 曲げ強度の相乗平均値が200 MPa以上である請求項8又は9に記載の繊維強化プラスチック成形体。

[請求項11] 前記繊維強化プラスチック成形体は、150～600℃の温度で加熱加圧成形することにより形成されている請求項8～10のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体。

[請求項12] 強化繊維と、熱可塑性樹脂繊維を混合したスラリーを、湿式抄紙する工程を含み、

前記熱可塑性樹脂繊維は限界酸素指数が30以上の熱可塑性樹脂繊維であるか、もしくは、前記繊維強化プラスチック成形体用シートは難燃剤を含み、

前記湿式抄紙する工程は、

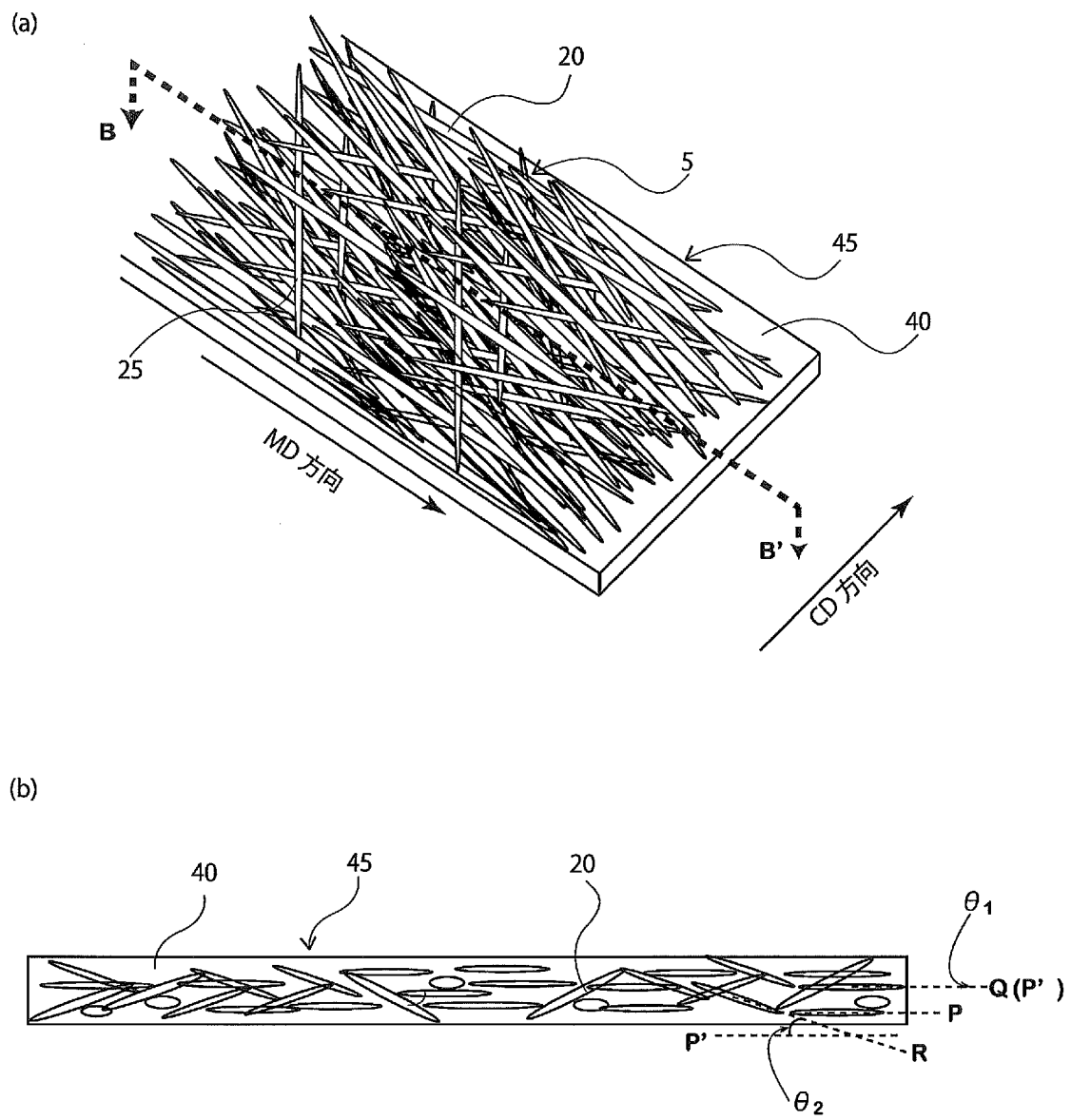
（A）円網抄紙機を用いて抄速5 m／分以上で抄紙する工程、もしくは、

（B）長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程であり、前記湿式抄紙する工程が（B）長網抄紙機又は傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程を含む場合、前記長網抄紙機又は前記傾斜型抄紙機のワイヤーは、ジェットワイヤー比が0.95以下となるように走行することを特徴とする繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法。

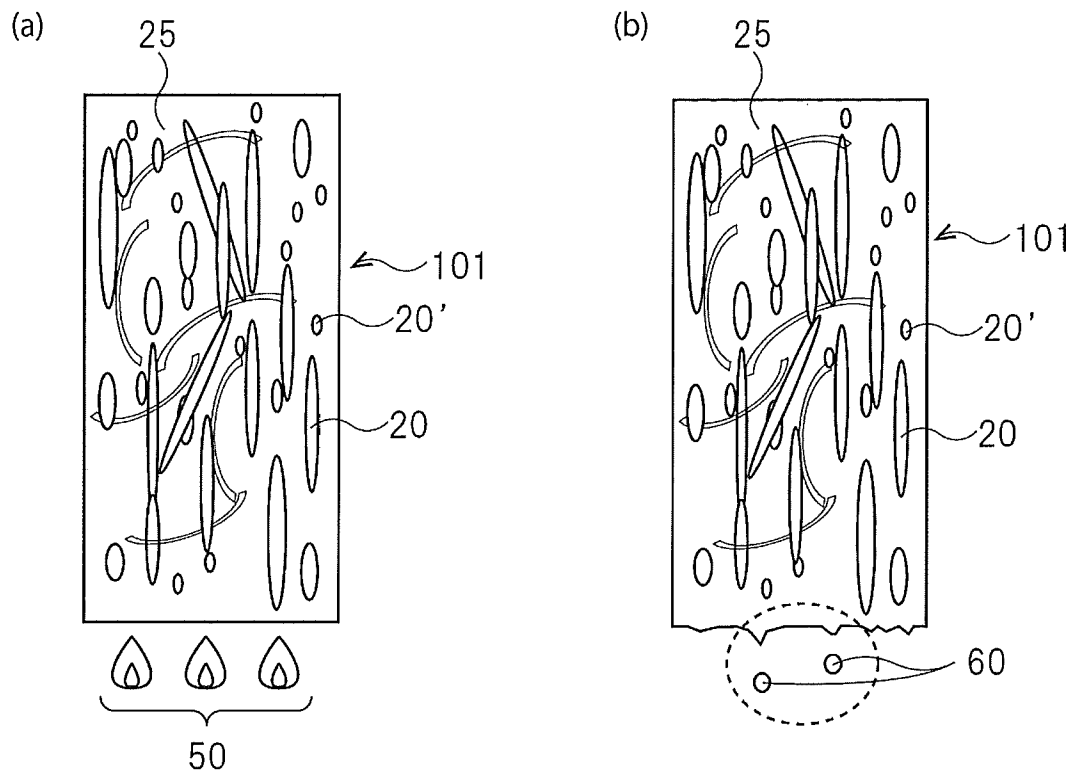
[請求項13] 前記スラリーの分散媒の25℃における粘度は1.00 mPaを超え4.00 mPa以下である請求項12に記載の繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法。

[請求項14] 前記湿式抄紙する工程は、傾斜型抄紙機を用いて抄紙する工程である請求項12又は13に記載の繊維強化プラスチック成形体用シートの製造方法。

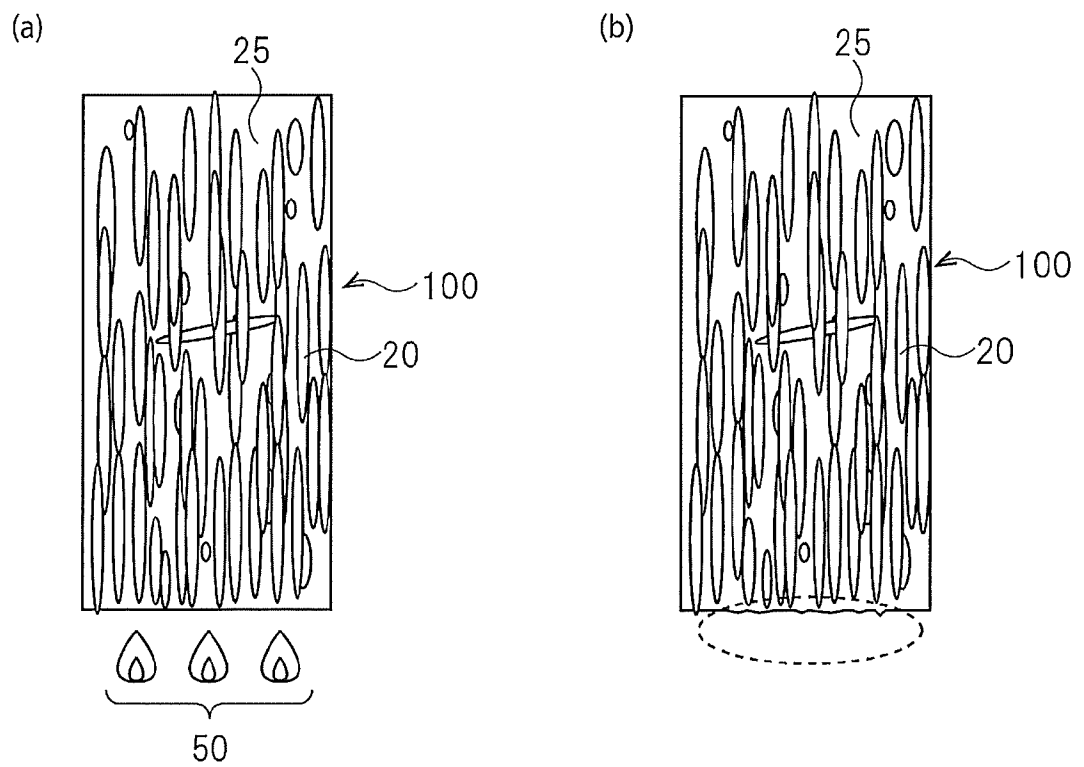
[図1]



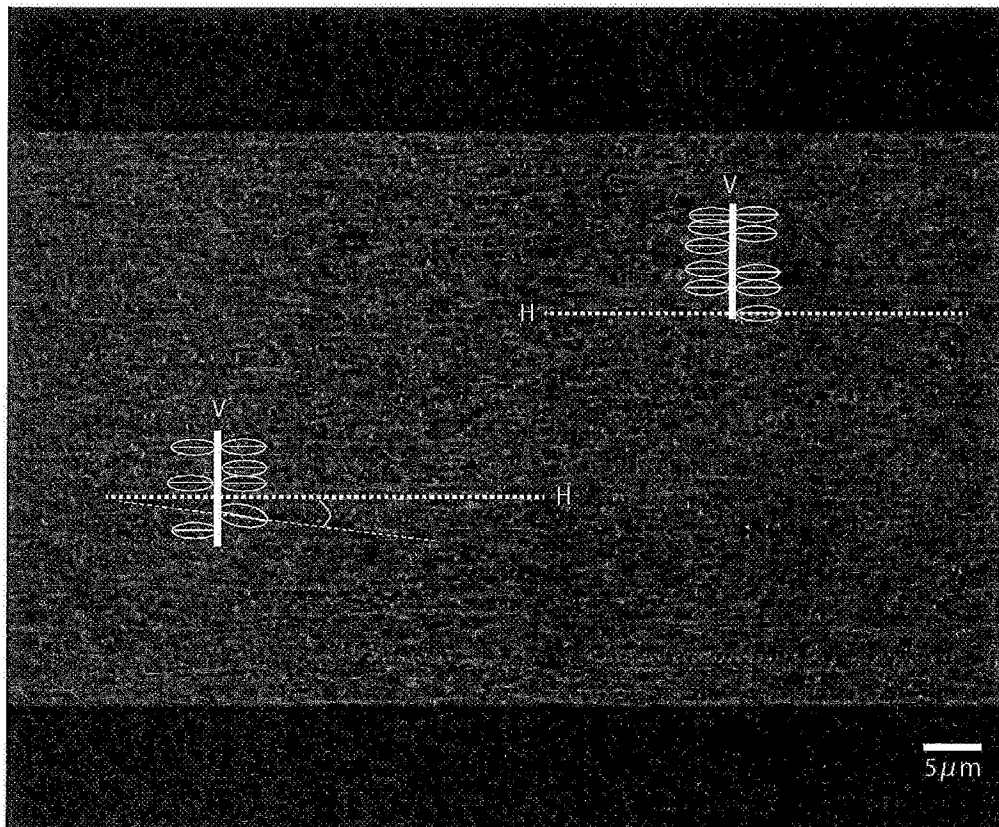
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/04(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C70/06(2006.01)i, B29K101/12(2006.01)n, B29K105/10(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)

C08J5/00-5/24, B29B11/00-11/16, B29C70/00-70/88, B29K101/00-101/12, 105/00-105/34

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.
X A	WO 2014/136876 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), claims; paragraphs [0020], [0023], [0030], [0033], [0051] to [0052], [0056], [0060]; examples & JP 5679089 B1 & TW 201442862 A	1-6, 8-11 7, 12-14
X A	JP 2014-198838 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 October 2014 (23.10.2014), claims; paragraphs [0026] to [0027], [0047], [0050], [0052] to [0053]; examples (Family: none)	1-2, 4-11 3, 12-14

☒ 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
25 June 2015 (25.06.15)

Date of mailing of the international search report
07 July 2015 (07.07.15)

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/JP2015/060428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-208405 A (Nippon Steel Corp. et al.), 30 July 1992 (30.07.1992), claims; page 3, upper left column, line 9 to lower left column, line 4; examples (Family: none)	1-2, 4-6, 8-11 3, 7, 12-14
A	WO 2013/129540 A1 (Oji Holdings Corp.), 06 September 2013 (06.09.2013), claims; examples & TW 201343407 A & TW 201343733 A & WO 2013/129541 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J5/04(2006.01)i, B29B11/16(2006.01)i, B29C70/06(2006.01)i, B29K101/12(2006.01)n, B29K105/10(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（I P C））

Int.Cl. C08J5/00-5/24, B29B11/00-11/16, B29C70/00-70/88, B29K101/00-101/12, 105/00-105/34

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X A	WO 2014/136876 A1（三菱レイヨン株式会社） 2014.09.12, 請求の範囲, [0020], [0023], [0030], [0033], [0051]-[0052], [0056], [0060], 実施例 & JP 5679089 B1 & TW 201442862 A	1-6, 8-11 7, 12-14

☒ 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

2 5 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

山 本 昌 広

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

4 F

9 2 8 0

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
X A	JP 2014-198838 A (三菱レイヨン株式会社) 2014.10.23, 特許請求の範囲, [0026]-[0027], [0047], [0050], [0052]-[0053], 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-11 3, 12-14
X A	JP 4-208405 A (新日本製鐵株式会社 外1名) 1992.07.30, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第9行-左下欄第4行, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-6, 8-11 3, 7, 12-14
A	WO 2013/129540 A1 (王子ホールディングス株式会社) 2013.09.06, 請求の範囲, 実施例 & TW 201343407 A & TW 201343733 A & WO 2013/129541 A1	1-14