

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6766877号
(P6766877)

(45) 発行日 令和2年10月14日 (2020. 10. 14)

(24) 登録日 令和2年9月23日 (2020. 9. 23)

(51) Int. Cl.

C O 8 J 5 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

F I

C O 8 J 5 / 0 4

請求項の数 4 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2018-544947 (P2018-544947)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成30年7月30日 (2018. 7. 30)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/028449		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02019/031288	(72) 発明者	平田 慎
(87) 国際公開日	平成31年2月14日 (2019. 2. 14)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
審査請求日	令和2年3月16日 (2020. 3. 16)		レ株式会社名古屋事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2017-153082 (P2017-153082)	(72) 発明者	三辻 祐樹
(32) 優先日	平成29年8月8日 (2017. 8. 8)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(33) 優先権主張国・地域又は機関			レ株式会社名古屋事業場内
	日本国 (JP)	(72) 発明者	土谷 敦岐
(31) 優先権主張番号	特願2018-32717 (P2018-32717)		愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
(32) 優先日	平成30年2月27日 (2018. 2. 27)		レ株式会社名古屋事業場内
(33) 優先権主張国・地域又は機関		審査官	岩田 行剛
	日本国 (JP)		
早期審査対象出願		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 繊維強化熱可塑性樹脂成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機繊維（A）、有機繊維（B）、熱可塑性樹脂（C）、ならびに、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、および環状ポリアリーレンサルファイド樹脂からなる群より選択される少なくとも一種の成分（D）を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形品であって、

無機繊維（A）が炭素繊維であり、

熱可塑性樹脂（C）が、無変性ポリプロピレン樹脂と酸変性ポリプロピレン樹脂とを併用したポリプロピレン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、およびポリアリーレンサルファイド樹脂からなる群より選択される少なくとも一種であり、

無機繊維（A）、有機繊維（B）、および熱可塑性樹脂（C）の合計100重量部に対して、無機繊維（A）5～45重量部、有機繊維（B）1～45重量部、熱可塑性樹脂（C）10～94重量部を含み、

繊維強化熱可塑性樹脂成形品における無機繊維（A）の重量平均繊維長（ L_{wa} ）が、0.05mm以上2.5mm以下であり、かつ、有機繊維（B）の重量平均繊維長（ L_{wb} ）が、4mmをこえ20mm以下であり、無機繊維（A）の重量平均繊維長（ L_{wa} ）と有機繊維（B）の重量平均繊維長（ L_{wb} ）とが、下記式を満たす、繊維強化熱可塑性樹脂成形品。

$$8 < (L_{wb} / L_{wa}) \leq 30$$

【請求項 2】

無機繊維（A）の重量平均繊維長（ L_{wa} ）が0.5mm以上である、請求項1に記載

10

20

の繊維強化熱可塑性樹脂成形品。

【請求項 3】

無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）、および熱可塑性樹脂（Ｃ）の合計１００重量部に対して、有機繊維（Ｂ）の含有量が１０重量部以下である、請求項１または２に記載の繊維強化熱可塑性樹脂成形品。

【請求項 4】

有機繊維（Ｂ）が、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアリーレンサルファイド繊維およびフッ素樹脂繊維からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項１～３のいずれかに記載の繊維強化熱可塑性樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【０００１】

本発明は、熱可塑性樹脂、炭素繊維、有機繊維を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形品および繊維強化熱可塑性樹脂成形材料に関する。

【背景技術】

【０００２】

強化繊維と熱可塑性樹脂を含む成形品は、軽量で優れた力学特性を有するために、スポーツ用品用途、航空宇宙用途および一般産業用途などに広く用いられている。これらの成形品に使用される強化繊維としては、アルミニウム繊維やステンレス繊維などの金属繊維、シリコンカーバイド繊維、炭素繊維などの無機繊維、アラミド繊維やポリパラフェニレンベンズオキサゾール（ＰＢＯ）繊維などの有機繊維などが挙げられる。比強度、比剛性および軽量性のバランスの観点から炭素繊維が好適であり、その中でもポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）系炭素繊維が好適に用いられる。

20

【０００３】

炭素繊維が優れた比強度および比剛性を有することから、炭素繊維で強化された成形品は、優れた軽量性と力学特性を有する。このため、炭素繊維は電子機器筐体や自動車部材などの様々な分野で広く用いられている。しかしながら、前述した用途においては、より一層の軽量化や薄型化が要求されており、筐体などの成形品においては、更なる軽量性と力学特性（特に衝撃特性）が求められている。特に自動車部材におけるドアロアガーニッシュやドアインナーパネルなどの大型成形品分野においてはその要求が強い。

30

【０００４】

炭素繊維強化熱可塑性樹脂成形品の衝撃特性を高める手段としては、例えば、炭素繊維、有機繊維および熱可塑性樹脂を含み、炭素繊維の平均繊維長と平均繊維端部間距離（すなわち繊維端部間の平均距離）、有機繊維の平均繊維長と平均繊維端部間距離が特定の範囲にある繊維強化熱可塑性樹脂成形品（例えば、特許文献１参照）が提案されている。また、機械的強度向上のために、有機繊維および炭素繊維を含有する繊維強化プロピレン系樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献２参照）。さらに、異なる長さの繊維を樹脂含浸状態で含有する繊維強化剛性樹脂成形用ペレットも提案されている（例えば、特許文献３）。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】国際公開第２０１４／０９８１０３号

【特許文献２】特開２０１６－７４７７９号公報

【特許文献３】特開平６－２８７３１７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかしながら、特許文献１～３に記載される技術では、依然として力学特性、特に衝撃特性が不十分であった。特に、大型成形品分野においては、衝撃特性の要求が強く、より

50

具体的には、大型成形品破壊時の破片飛散防止特性も求められる。破片飛散防止特性についてより具体的に説明すると、自動車などの大型成形品が衝突や衝撃によって破壊されるときには、かかる成形品が鋭い破片となって辺り一面に飛び散ることが想定される。その結果、飛び散る破片が直接人体に当たる被害だけではなく、人が非難する際に既に飛散して地面等に散乱している成形品によって二次被害に遭うことも想定される。そこで、大型成形品においては、成形品が衝撃を受けた場合であっても完全には破壊されない（飛び散らない）あるいは、粉々に破壊されないことが要求されるところ、特許文献１～３にはそのような特性は開示されていない。

【０００７】

このように、従来技術では、熱可塑性樹脂をマトリックスとした繊維強化熱可塑性樹脂成形品において、高い力学特性、特に優れた衝撃特性を有する繊維強化熱可塑性樹脂成形品は得られておらず、かかる繊維強化熱可塑性樹脂成形品の開発が望まれていた。

【０００８】

本発明は、従来技術の有する上記課題に鑑み、力学特性、特に衝撃特性に優れる繊維強化熱可塑性樹脂成形品と、かかる成形品を得ることのできる繊維強化熱可塑性樹脂成形材料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】

【０００９】

上記の課題を解決するため、本発明は、主として以下の構成からなる。

(１) 無機繊維(A)、有機繊維(B)、および熱可塑性樹脂(C)を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形品であって、

無機繊維(A)、有機繊維(B)、および熱可塑性樹脂(C)の合計１００重量部に対して、無機繊維(A)５～４５重量部、有機繊維(B)１～４５重量部、熱可塑性樹脂(C)１０～９４重量部を含み、

繊維強化熱可塑性樹脂成形品における無機繊維(A)の重量平均繊維長(L_{wa})が、 0.01 mm 以上 3 mm 以下であり、かつ、有機繊維(B)の重量平均繊維長(L_{wb})が、 4 mm をこえ 20 mm 以下ある、繊維強化熱可塑性樹脂成形品。

(２) 無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)、および成分(D)における熔融粘度が熱可塑性樹脂(C)より低い成分(D)を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形材料であって、

無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)、および成分(D)の合計１００重量部に対して、無機繊維(A)５～４５重量部、有機繊維(B)１～４５重量部、熱可塑性樹脂(C)１０～９３重量部、および成分(D)１～２０重量部を含み、

無機繊維(A)および有機繊維(B)が、軸心方向にほぼ平行に配列されており、かつ無機繊維(A)および有機繊維(B)の長さが、繊維強化熱可塑性樹脂成形材料の長さを実質的に同じであり、

繊維強化熱可塑性樹脂成形材料の長手方向の長さが 8 mm ～ 14 mm である、繊維強化熱可塑性樹脂成形材料。

(３) 複数種のペレットから構成された、無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)、および成分(D)における熔融粘度が熱可塑性樹脂(C)より低い成分(D)を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形材料であって、

無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)、および成分(D)の合計１００重量部に対して、無機繊維(A)５～４５重量部、有機繊維(B)１～４５重量部、熱可塑性樹脂(C)１０～９３重量部、および成分(D)１～２０重量部を含み、

複数種のペレットは、無機繊維(A)、熱可塑性樹脂(C)、および成分(D)を含むペレット(x)と、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(F)、および成分(G)を含むペレット(y)とを含み、

無機繊維(A)はペレット(x)の軸心方向にほぼ平行に配列されており、有機繊維(B)はペレット(y)の軸心方向にほぼ平行に配列されており、

無機繊維(A)はペレット(x)の長さを実質的に同じであり、有機繊維(B)はペレ

10

20

30

40

50

ト (y) の長さを実質的に同じであり、さらに、ペレット (x) およびペレット (y) の長手方向の長さが 8 mm ~ 14 mm である、繊維強化熱可塑性樹脂成形材料。

【発明の効果】

【0010】

本発明の繊維強化熱可塑性樹脂成形品は、無機繊維、有機繊維、熱可塑性樹脂を含むため、補強効果が高く、衝撃特性に優れる。さらに、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂成形品は、無機繊維に比べて十分に長い有機繊維を含むため、成形品破壊時の破片飛散防止効果にも優れる。かかる成形品は、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂成形材料を用いることにより得ることができる。そして、かかる成形品は、電気・電子機器、OA機器、家電機器、筐体および自動車の部品などに極めて有用であり、特に大型成形品に好適に用いられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】成形材料断面において、無機繊維 (A) が有機繊維 (B) を内包している形態を示す模式図である。

【図2】成形材料断面において、有機繊維 (B) が無機繊維 (A) を内包している形態を示す模式図である。

【図3】成形材料断面において、無機繊維 (A) の束と有機繊維 (B) の束がある境界部によって分けられた状態でそれぞれ存在している形態を示す模式図である。

【図4】成形材料断面において、無機繊維 (A) と有機繊維 (B) からなる繊維束に成分 (D) が付着された形態の複合繊維束 (E) を示す模式図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、無機繊維 (A)、有機繊維 (B)、および熱可塑性樹脂 (C) を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形品であって、無機繊維 (A)、有機繊維 (B)、および熱可塑性樹脂 (C) の合計 100 重量部に対して、無機繊維 (A) 5 ~ 45 重量部、有機繊維 (B) 1 ~ 45 重量部、熱可塑性樹脂 (C) 10 ~ 94 重量部を含み、繊維強化熱可塑性樹脂成形品における無機繊維 (A) の重量平均繊維長 (L_{wa}) が、0.01 mm 以上 3 mm 以下であり、かつ、有機繊維 (B) の重量平均繊維長 (L_{wb}) が、4 mm をこえ 20 mm 以下ある、繊維強化熱可塑性樹脂成形品である。また、かかる成形品を得るために用い得る、無機繊維 (A)、有機繊維 (B)、熱可塑性樹脂 (C)、および 200 における熔融粘度が熱可塑性樹脂 (C) より低い成分 (D) を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形材料であって、無機繊維 (A)、有機繊維 (B)、熱可塑性樹脂 (C)、および成分 (D) の合計 100 重量部に対して、無機繊維 (A) 5 ~ 45 重量部、有機繊維 (B) 1 ~ 45 重量部、熱可塑性樹脂 (C) 10 ~ 93 重量部、および成分 (D) 1 ~ 20 重量部を含み、無機繊維 (A) および有機繊維 (B) が、軸心方向にほぼ平行に配列されており、かつ該成分 (A) および (B) の長さが、繊維強化熱可塑性樹脂成形材料の長さを実質的に同じであり、繊維強化熱可塑性樹脂成形材料の長手方向の長さが 8 mm ~ 14 mm である、繊維強化熱可塑性樹脂成形材料も、本発明に包含される。このように、本発明の繊維強化熱可塑性樹脂成形品 (「成形品」という場合がある) および繊維強化熱可塑性樹脂成形材料 (「成形材料」という場合がある) は、いずれも、少なくとも無機繊維 (A)、有機繊維 (B)、熱可塑性樹脂 (C) を含む。

30

40

【0013】

まず、本発明の成形品について詳細に説明する。

【0014】

本発明の成形品においては、無機繊維 (A) とともに有機繊維 (B) を含有するが、柔軟性を有する有機繊維 (B) は、成形時に折れにくく、成形品中に長い繊維長を保ったまま残存しやすい。そのため、本発明の成形品は、剛直でもろい無機繊維 (A) のみから構成される繊維強化熱可塑性樹脂成形品に比べて、高い衝撃特性を有する。具体的に、成形品中における有機繊維 (B) の残存繊維長 (言い換えると、成形品中の重量平均繊維長 (

50

L_{wb}))を、4mmを超え、20mm以下にすることで、該成形品により高い衝撃特性を付与することができる。加えて、成形品破壊時の破片飛散防止効果にも優れる。

【0015】

本発明における無機繊維(A)は、熱可塑性樹脂(C)に対する繊維補強効果により、成形品としての力学特性を向上し得るものである。さらに、無機繊維が導電性や熱伝導性など固有の特性を有する場合、熱可塑性樹脂(C)単体では為し得ない、それらの性質も成形品に付与することができる。無機繊維(A)としては、炭素繊維またはガラス繊維が好ましい。力学特性のさらなる向上、成形品の軽量化効果の観点から、無機繊維の中でも炭素繊維が好ましい。また、導電性を付与する目的においては、ニッケルや銅やイッテルビウムなどの金属を被覆した無機繊維も好ましく用いられる。

10

【0016】

本発明で用いるガラス繊維の種類としては、特に制限はなく、公知のガラス繊維を使用することが可能である。ガラス繊維の具体例としては、日本電気硝子(株)社製T-120、T-187、T-187Hなどが挙げられる。一般的に、ガラス繊維には、使用時の毛羽や静電気の発生を抑えてハンドリング性を改善するためや、マトリックスである熱可塑性樹脂(C)との接着性を改善するために、種々のバインダーが付与されている。本発明においても、これらのバインダーが付与されたガラス繊維を用いることができる。バインダーの種類は、マトリックスである熱可塑性樹脂(C)の種類に応じて選択すればよい。また、バインダーのガラス繊維への付与量は、バインダー付与後のガラス繊維全体の質量を基準にして、固形分として0.1~3.0質量%が好ましい。バインダー付与量が0.1質量%以上であれば、前記のハンドリング性および接着性を十分に改善することができる。一方、バインダー付与量が3.0質量%以下であれば、熱可塑性樹脂(C)のガラス繊維への含浸をより効果的に進めることができる。

20

【0017】

バインダーとしては、例えば、アミノシラン、エポキシシラン、アクリルシラン等のシラン系カップリング剤に代表されるカップリング剤、酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂等のポリマーまたはその変性物、ポリオレフィン系ワックスに代表されるワックス類等のオリゴマーを含むものが挙げられる。なお、上記のポリマーやオリゴマーは、界面活性剤による水分散化によって得られる水分散体、あるいは、ポリマーやオリゴマーの骨格中に存在するカルボキシル基やアミド基の中和や水和による水溶化によって得られる水溶液の形態で使用されることが一般的である。上記バインダーは、上記の成分に加えて、塩化リチウム、ヨウ化カリウム等の無機塩や、アンモニウムクロライド型やアンモニウムエトサルフェート型等の4級アンモニウム塩に代表される帯電防止剤、脂肪族エステル系、脂肪族エーテル系、芳香族エステル系、芳香族エーテル系の界面活性剤に代表される潤滑剤などを含んでいてもよい。

30

【0018】

炭素繊維としては、特に制限はないが、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、気相成長系炭素繊維、これらの黒鉛化繊維などが例示される。PAN系炭素繊維はポリアクリロニトリル繊維を原料とする炭素繊維である。ピッチ系炭素繊維は石油タールや石油ピッチを原料とする炭素繊維である。セルロース系炭素繊維はビスコースレーヨンや酢酸セルロースなどを原料とする炭素繊維である。気相成長系炭素繊維は炭化水素などを原料とする炭素繊維である。

40

【0019】

さらに、炭素繊維としては、X線光電子分光法により測定される繊維表面の酸素(O)と炭素(C)の原子数の比である表面酸素濃度比[O/C]が、0.05~0.5であるものが好ましい。表面酸素濃度比が0.05以上であることにより、炭素繊維表面に十分な官能基量を確保でき、熱可塑性樹脂(C)とより強固な接着性を得ることができることから、成形品の曲げ強度および引張強度がより向上する。表面酸素濃度比は、0.08以上がより好ましく、0.1以上がさらに好ましい。また、表面酸素濃度比の上限は、炭素

50

繊維の取り扱い性、生産性のバランスから、一般的に0.5以下が好ましい。表面酸素濃度比は、0.4以下がより好ましく、0.3以下がさらに好ましい。

【0020】

炭素繊維の表面酸素濃度比は、X線光電子分光法により、次の手順にしたがって求めるものである。まず、炭素繊維表面にサイジング剤などが付着している場合には、溶剤でそのサイジング剤などを除去する。炭素繊維を20mmにカットして、銅製の試料支持台に拡げて並べた後、X線源として $Al K\alpha 1, 2$ を用い、試料チャンバー中を 1×10^{-8} Torrに保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正值として C_{1s} の主ピークの運動エネルギー値(K.E.)を1202 eVに合わせる。 C_{1s} ピーク面積を、K.E.として1191~1205 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。 O_{1s} ピーク面積を、K.E.として947~959 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。

10

【0021】

ここで、表面酸素濃度比 $[O/C]$ は、上記 O_{1s} ピーク面積と C_{1s} ピーク面積の比から装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出する。X線光電子分光装置として、国際電気社製モデルES-200を用い、感度補正值を1.74とする。

【0022】

表面酸素濃度比 $[O/C]$ を0.05~0.5に調整する手段としては、特に限定されるものではないが、例えば、電解酸化処理、薬液酸化処理および気相酸化処理などの手法を挙げることができる。中でも電解酸化処理が好ましい。

20

【0023】

炭素繊維の平均繊維径は特に限定されないが、成形品の力学特性と表面外観の観点から、1~20 μm が好ましく、3~15 μm がより好ましい。

【0024】

炭素繊維と熱可塑性樹脂(C)の接着性を向上する等の目的で、炭素繊維は表面処理されたものであってもかまわない。表面処理の方法としては、例えば、電解処理、オゾン処理、紫外線処理等を挙げることができる。

【0025】

炭素繊維の毛羽立ちを防止したり、炭素繊維と熱可塑性樹脂(C)との接着性を向上する等の目的で、炭素繊維はサイジング剤が付与されたものであってもかまわない。サイジング剤を付与することにより、炭素繊維表面の官能基等の表面特性を向上させ、接着性およびコンジョイント総合特性を向上させることができる。

30

【0026】

サイジング剤としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレングリコール、ポリウレタン、ポリエステル、乳化剤あるいは界面活性剤などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。サイジング剤は、水溶性もしくは水分散性であることが好ましい。炭素繊維との濡れ性に優れるエポキシ樹脂が好ましく、多官能エポキシ樹脂がより好ましい。

【0027】

多官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、熱可塑性樹脂(C)との接着性を発揮しやすい脂肪族エポキシ樹脂が好ましい。脂肪族エポキシ樹脂は、柔軟な骨格のため、架橋密度が高くとも靱性の高い構造になりやすい。また、脂肪族エポキシ樹脂は、炭素繊維/熱可塑性樹脂間に存在させた場合、柔軟で剥離しにくくさせるため、成形品の強度をより向上させることができる。

40

【0028】

多官能の脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、ジグリシジルエーテル化合物、ポリグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。ジグリシジルエーテル化合物としては、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類、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジル

50

エーテル類、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル類、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類等が挙げられる。また、ポリグリシジルエーテル化合物としては、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル類、ソルビトールポリグリシジルエーテル類、アラビトールポリグリシジルエーテル類、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル類、トリメチロールプロパングリシジルエーテル類、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル類、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル類等が挙げられる。

【0029】

10

上記脂肪族エポキシ樹脂の中でも、3官能以上の脂肪族エポキシ樹脂が好ましく、反応性の高いグリシジル基を3個以上有する脂肪族のポリグリシジルエーテル化合物がより好ましい。脂肪族のポリグリシジルエーテル化合物は、柔軟性、架橋密度、熱可塑性樹脂(C)との相溶性のバランスがよく、接着性をより向上させることができる。この中でも、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル類、ポリエチレングリコールグリシジルエーテル類、ポリプロピレングリコールグリシジルエーテル類がさらに好ましい。

【0030】

サイジング剤の付着量は、サイジング剤と炭素繊維の合計100重量%中、0.01~10重量%が好ましい。サイジング剤付着量が0.01重量%以上であれば、熱可塑性樹脂(C)との接着性をより向上させることができる。サイジング剤付着量は、0.05重量%以上がより好ましく、0.1重量%以上がさらに好ましい。一方、サイジング剤付着量が10重量%以下であれば、熱可塑性樹脂(C)の物性をより高いレベルで維持することができる。サイジング剤付着量は、5重量%以下がより好ましく、2重量%以下がさらに好ましい。

20

【0031】

サイジング剤の付与手段としては特に限定されるものではないが、例えば、サイジング剤を溶媒(分散させる場合の分散媒を含む)中に溶解(分散も含む)したサイジング処理液を調製し、該サイジング処理液を炭素繊維に付与した後に、溶媒を乾燥・気化させ、除去する方法が挙げられる。サイジング処理液を炭素繊維に付与する方法としては、例えば、ローラーを介して炭素繊維をサイジング処理液に浸漬する方法、サイジング処理液の付着したローラーに炭素繊維を接する方法、サイジング処理液を霧状にして炭素繊維に吹き付ける方法などが挙げられる。また、サイジング剤の付与手段は、バッチ式および連続式いずれでもよいが、生産性がよくバラツキが小さくできる連続式が好ましい。この際、炭素繊維に対するサイジング剤の付着量が適正範囲内で均一になるように、サイジング処理液濃度、温度、糸条張力などを調整することが好ましい。また、サイジング処理剤付与時に炭素繊維を超音波で加振させることがより好ましい。

30

【0032】

乾燥温度と乾燥時間は、化合物の付着量によって調整すべきであるが、サイジング処理液に用いる溶媒を完全に除去し、乾燥に要する時間を短くし、かつ、サイジング剤の熱劣化を防止し、サイジング処理された炭素繊維が固くなって伸び性が悪化することを防止する観点から、乾燥温度は、150以上350以下が好ましく、180以上250以下がより好ましい。

40

【0033】

サイジング処理液に使用する溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン等が挙げられる。取扱いが容易であることおよび防災の観点から、水が好ましい。従って、水に不溶または難溶の化合物をサイジング剤として用いる場合には、乳化剤、界面活性剤を添加し、水分散して用いることが好ましい。具体的な乳化剤または界面活性剤としては、スチレン-無水マレイン酸共重合体、オレフィン-無水マレイン酸共重合体、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮

50

合物、ポリアクリル酸ソーダ等のアニオン系乳化剤、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾリン等のカチオン系乳化剤、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレンエーテルエステル共重合体、ソルビタンエステルエチルオキサイド付加物等のノニオン系乳化剤等を用いることができる。相互作用の小さいノニオン系乳化剤が、サイジング剤に含まれる官能基の接着性効果を阻害しにくく好ましい。

【0034】

本発明の成形品は、無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)の合計100重量部に対して、無機繊維(A)を5~45重量部含む。無機繊維(A)の含有量が5重量部未満であると、成形品の衝撃特性が低下する。無機繊維(A)の含有量は、10重量部以上が好ましい。一方、無機繊維(A)の含有量が45重量部を超えると、繊維の分散性が低下するため、繊維同士の絡み合いが増加する。その結果、繊維折損が起きるため、繊維長が短くなり、破片飛散防止性を含めた衝撃特性が低下する。無機繊維(A)の含有量は30重量部以下が好ましい。

【0035】

本発明において熱可塑性樹脂(C)は、成形品および成形材料を構成するマトリックス樹脂である。熱可塑性樹脂(C)としては、成形温度(熔融温度)が200~450であるものが好ましく、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリールスルホン樹脂、ポリアリールケトン樹脂、ポリアリールエーテル樹脂、ポリアリールサルファイド樹脂、ポリアリールエーテルケトン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリールサルファイドスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。これらを2種以上用いることもできる。ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン樹脂が好ましい。

【0036】

前記熱可塑性樹脂(C)の中でも、軽量、かつ、力学特性や成形性のバランスに優れるポリプロピレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリアリールサルファイド樹脂からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、汎用性に優れることから、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂がさらに好ましい。ポリプロピレン樹脂は、無変性のものであっても、変性されたものであってもよい。

【0037】

無変性のポリプロピレン樹脂としては、具体的には、プロピレンの単独重合体や、プロピレンと α -オレフィン、共役ジエン、非共役ジエンおよび他の熱可塑性単量体からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体との共重合体などが挙げられる。共重合体としては、ランダム共重合体またはブロック共重合体などが挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、1-ノネン、1-オクテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等の、プロピレンを除く炭素数2~12の α -オレフィンなどが挙げられる。共役ジエンまたは非共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。例えば、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体などが好適なものとして挙げられる。プロピレンの単独重合体は、成形品の剛性を向上させる観点から好ましい。プロピレンと α -オレフィン、共役ジエンおよび非共役ジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体とのランダムまたはブロック共重合体は、成形品の衝撃特性をより向上させる観点から好ましい。

【0038】

また、変性ポリプロピレン樹脂としては、酸変性ポリプロピレン樹脂が好ましく、重合体鎖に結合したカルボン酸および/またはカルボン酸塩基を有する、酸変性ポリプロピレ

10

20

30

40

50

ン樹脂がより好ましい。上記酸変性ポリプロピレン樹脂は、種々の方法で得ることができる。例えば、無変性のポリプロピレン樹脂に、中和されているか、中和されていないカルボン酸基を有する単量体、および/または、ケン化されているか、ケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体を、グラフト重合することにより得ることができる。

【0039】

ここで、中和されているか、中和されていないカルボン酸基を有する単量体、または、ケン化されているか、ケン化されていないカルボン酸エステル基を有する単量体としては、例えば、エチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、エチレン系不飽和カルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0040】

10

エチレン系不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などが例示される。その無水物としては、ナジック酸TM(エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸)、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などが例示できる。

【0041】

エチレン系不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウロイル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジヒドロキシエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類などが挙げられる。

20

30

【0042】

これらを2種以上用いることもできる。これらの中でも、エチレン系不飽和カルボン酸無水物類が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

40

【0043】

成形品の曲げ強度および引張強度をより向上させるためには、無変性ポリプロピレン樹脂と変性ポリプロピレン樹脂を共に用いることが好ましい。特に、難燃性と、曲げ強度および引張強度とのバランスの観点から、無変性ポリプロピレン樹脂と変性ポリプロピレン樹脂の重量比が95/5~75/25となるように用いることが好ましい。より好ましくは95/5~80/20、さらに好ましくは90/10~80/20である。

【0044】

ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタム、あるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とする樹脂である。その主要原料としては、例えば、6-アミノカプロン酸、11-

50

アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウ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-ノ2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン、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-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-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(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂環族ジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0045】

耐熱性や強度に優れるという点から、200以上の融点を有するポリアミド樹脂が特に有用である。その具体例としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンジアジバミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンジアジバミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンジアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンジアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリラウリルアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン12T/6)、ポリヘキサメチレンジアジバミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンジアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンジアジバミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン66/6I/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリドデカンアミドコポリマー(ナイロン6T/12)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ(2-メチルペンタメチレン)テレフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリキシリレンジアジバミド(ナイロンXD6)、ポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)およびこれらの共重合体などが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、ナイロン6、ナイロン66がより好ましい。

【0046】

ポリアミド樹脂の重合度には特に制限がないが、成形時の流動性に優れ、薄肉の成形品が容易に得られることから、98%濃硫酸25mlにポリアミド樹脂0.25gを溶解した溶液の25で測定した相対粘度が1.5~5.0の範囲であることが好ましく、2.0~3.5の範囲であることがより好ましい。

【0047】

ポリカーボネート樹脂とは、二価フェノール類とカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。2種以上の二価フェノール類または2種以上のカーボネート前駆体を用いて得られる共重合体であってもよい。反応方法の一例として、界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。かかるポリカーボネート樹脂はそれ自体公知であり、例えば、特開2002-129027号公報に記載のポリカーボネート樹脂

10

20

30

40

50

を使用できる。

【0048】

二価フェノールとしては、例えば、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アルカン(ビスフェノールAなど)、2, 2 - ビス{(4 - ヒドロキシ - 3 - メチル)フェニル}プロパン、 α , α' - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - m - ジイソプロピルベンゼン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)フルオレンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、ビスフェノールAが好ましく、衝撃特性により優れたポリカーボネート樹脂を得ることができる。一方、ビスフェノールAと他の二価フェノール類を用いて得られる共重合体は、高耐熱性または低吸水性の点で優れている。

10

【0049】

カーボネート前駆体としては、例えば、カルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが挙げられる。具体的には、ホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノール類のジハロホルメートなどが挙げられる。

【0050】

上記二価フェノール類とカーボネート前駆体からポリカーボネート樹脂を製造するにあたっては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノール類の酸化を防止する酸化防止剤などを使用してもよい。

【0051】

また、ポリカーボネート樹脂は、三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であってもよいし、芳香族または脂肪族(脂環族を含む)の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよいし、二官能性脂肪族アルコール(脂環族を含む)を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂であってもよいし、二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよい。また、これらのポリカーボネート樹脂を2種以上用いてもよい。

20

【0052】

ポリカーボネート樹脂の分子量は、特に限定されないが、粘度平均分子量が10,000 ~ 50,000のものが好ましい。粘度平均分子量が10,000以上であれば、成形品の強度をより向上させることができる。粘度平均分子量は、15,000以上がより好ましく、18,000以上がさらに好ましい。一方、粘度平均分子量が50,000以下であれば、成形加工性が向上する。粘度平均分子量は、40,000以下がより好ましく、30,000以下がさらに好ましい。ポリカーボネート樹脂を2種以上用いる場合、少なくとも1種の粘度平均分子量が上記範囲にあることが好ましい。この場合、他のポリカーボネート樹脂として、粘度平均分子量が50,000を超える、好ましくは80,000を超えるポリカーボネート樹脂を用いることが好ましい。かかるポリカーボネート樹脂は、エントロピー弾性が高く、ガスアシスト成形等を併用する場合に有利となる他、高いエントロピー弾性に由来する特性(ドリップ防止特性、ドロウダウン特性、およびジェットング改良などの熔融特性を改良する特性)を発揮する。

30

【0053】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量(M)は、塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを溶解した溶液から20℃で求めた比粘度(η_{sp})を次式に挿入して求めたものである。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 \quad (\text{但し} [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

【0054】

ポリカーボネート樹脂の熔融粘度は、限定されないが、200℃における熔融粘度が10 ~ 2500 Pa・sであることが好ましい。200℃における熔融粘度が10 Pa・s以上であれば、成形品の強度をより向上させることができる。熔融粘度は20 Pa・s

40

50

以上がより好ましく、 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。一方、 200 における溶融粘度が $25,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であれば、成形加工性が向上する。溶融粘度は $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $15,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がさらに好ましい。

【0055】

ポリカーボネート樹脂として、三菱エンジニアリングプラスチック（株）製“ユーピロン”（登録商標）、“ノバレックス”（登録商標）、帝人化成（株）製“パンライト”（登録商標）、出光石油化学（株）製“タフロン”（登録商標）などとして上市されているものを用いることもできる。

【0056】

ポリアリーレンサルファイド樹脂としては、例えば、ポリフェニレンサルファイド（P
P S）樹脂、ポリフェニレンサルファイドスルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイドケ
トン樹脂、これらのランダムまたはブロック共重合体などが挙げられる。これらを2種以
上用いてもよい。中でもポリフェニレンサルファイド樹脂が特に好ましく使用される。

【0057】

ポリアリーレンサルファイド樹脂は、例えば、特公昭45-3368号公報に記載され
る比較的分子量の小さな重合体を得る方法、特公昭52-12240号公報や特開昭61
-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法など、任意の方法
によって製造することができる。

【0058】

得られたポリアリーレンサルファイド樹脂に、空气中加熱による架橋／高分子量化、窒
素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液など
による洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの
官能基含有化合物による活性化などの種々の処理を施してもよい。

【0059】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を加熱により架橋／高分子量化する方法としては、例
えば、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンな
どの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において、希望する溶
融粘度が得られるまで加熱を行う方法を例示することができる。加熱処理温度は $200 \sim$
 270 の範囲が好ましく、加熱処理時間は $2 \sim 50$ 時間の範囲が好ましい。処理温度と
処理時間を調整することによって、得られるポリマーの粘度を所望の範囲に調整すること
ができる。加熱処理装置としては、通常の熱風乾燥機、回転式あるいは攪拌翼付の加熱装
置などが挙げられる。効率よく、より均一に加熱処理する観点から、回転式あるいは攪拌
翼付の加熱装置を用いることが好ましい。

【0060】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を減圧下で処理する場合、圧力は $7,000 \text{ Nm}^{-2}$
以下が好ましい。加熱処理装置としては、通常の熱風乾燥機、回転式あるいは攪拌翼付の
加熱装置などが挙げられる。効率よく、より均一に加熱処理する観点から、回転式ある
いは攪拌翼付の加熱装置を用いることが好ましい。

【0061】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を有機溶媒で洗浄する場合、有機溶媒としては、例え
ば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素
極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶
媒；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶
媒；ジメチルエーテル、ジブロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒
；クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロロエタン
、テトラクロロエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒；メタノール、エタノール
、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコー
ル、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコールもしくはフェノ
ール系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられ
る。これらを2種以上用いてもよい。これらの有機溶媒のなかでも、N-メチルピロリド

10

20

30

40

50

ン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどが好ましく使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、例えば、有機溶媒中にポリアリーレンサルファイド樹脂を浸漬せしめる方法などが挙げられる。必要により、適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒中でポリアリーレンサルファイド樹脂を洗浄する際の洗浄温度は、常温～150℃が好ましい。なお、有機溶媒洗浄を施されたポリアリーレンサルファイド樹脂は、残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【0062】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を熱水で洗浄する場合、熱水洗浄によるポリアリーレンサルファイド樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するために、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水洗浄は、通常、所定量の水に所定量のポリアリーレンサルファイド樹脂を投入し、常圧であるいは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。ポリアリーレンサルファイド樹脂と水との割合は、好ましくは水1リットルに対し、ポリアリーレンサルファイド樹脂200g以下の浴比が選択される。

10

【0063】

ポリアリーレンサルファイド樹脂を酸処理する方法としては、例えば、酸または酸の水溶液にポリアリーレンサルファイド樹脂を浸漬せしめる方法などが挙げられる。必要により、適宜攪拌または加熱することも可能である。酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸；クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸；安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸；および硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などが挙げられる。これらの酸のなかでも、酢酸または塩酸が好ましく用いられる。酸処理を施されたポリアリーレンサルファイド樹脂は、残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。洗浄に用いる水は、蒸留水または脱イオン水であることが好ましい。

20

【0064】

ポリアリーレンサルファイド樹脂の熔融粘度は、310℃、剪断速度1000/秒の条件下で80Pa・s以下であることが好ましく、20Pa・s以下であることがより好ましい。熔融粘度の下限については特に制限はないが、5Pa・s以上であることが好ましい。熔融粘度の異なる2種以上のポリアリーレンサルファイド樹脂を併用してもよい。なお、熔融粘度は、キャピログラフ（東洋精機（株）社製）装置を用い、ダイス長10mm、ダイス孔直径0.5～1.0mmの条件により測定することができる。

30

【0065】

ポリアリーレンサルファイド樹脂として、東レ（株）製“トレリナ”（登録商標）、DIC（株）製“DIC・PPS”（登録商標）、ポリプラスチックス（株）製“ジュラファイド”（登録商標）などとして上市されているものを用いることもできる。

【0066】

本発明の成形品における熱可塑性樹脂（C）の含有量は、無機繊維（A）、有機繊維（B）、および熱可塑性樹脂（C）の合計100重量部に対して、10～94重量部である。熱可塑性樹脂（C）の含有量が10重量部未満の場合、成形品における無機繊維（A）および有機繊維（B）の繊維分散性が低下し、衝撃特性が低下する。熱可塑性樹脂（C）の含有量は30重量部以上が好ましい。一方、熱可塑性樹脂（C）の含有量が94重量部を超える場合、相対的に無機繊維（A）、有機繊維（B）の含有量が少なくなるため、繊維による補強効果が低くなり、衝撃特性が低下する。熱可塑性樹脂（C）の含有量は85重量部以下が好ましく、75重量部以下がより好ましい。

40

【0067】

本発明の成形品は、前述した無機繊維（A）に加えて、有機繊維（B）を含有する。無機繊維（A）などの無機繊維は剛直で脆いため、絡まりにくく折れやすい。そのため、無機繊維だけからなる繊維束は、成形品の製造中に切れ易かったり、成形品から脱落しやす

50

いという課題がある。そこで、柔軟で折れにくい有機繊維（Ｂ）を含むことにより、成形品の衝撃特性を大幅に向上させることができる。

【００６８】

有機繊維（Ｂ）は、成形品の力学特性を大きく低下させない範囲で適宜選択することができる。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系樹脂、ナイロン６、ナイロン６６、芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、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系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロエチレン・プロペンコポリマー、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマーなどのフッ素樹脂、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミドなどの液晶ポリマー、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンサルファイド等のポリアリーレンサルファイド、ポリアクリロニトリル等の樹脂を紡糸して得られる繊維を挙げることができる。これらを２種以上用いてもよい。これらの有機繊維（Ｂ）の中から、引張破断伸度や熱可塑性樹脂（Ｃ）との組み合わせにより適宜選択して用いることが好ましい。特に、熱可塑性樹脂（Ｃ）の成形温度（溶融温度）に対して、有機繊維（Ｂ）の溶融温度が３０～１５０℃高いことが好ましく、５０～１００℃高いことがより好ましい。あるいは、熱可塑性樹脂（Ｃ）と非相溶性である樹脂を用いてなる有機繊維（Ｂ）は、成形品内に繊維状態を保ったまま存在するため、成形品の衝撃特性をより向上できるため好ましい。溶融温度の高い有機繊維（Ｂ）として、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアリーレンサルファイド繊維およびフッ素樹脂繊維などが挙げられる。本発明における有機繊維（Ｂ）としては、これらからなる群より選ばれる少なくとも１種の繊維を用いることが好ましい。

10

20

【００６９】

有機繊維（Ｂ）の単繊維繊度は、０．１～１０ｄｔｅｘが好ましい。

【００７０】

有機繊維（Ｂ）の単糸強力は、３０ｃＮ以上が好ましい。ここで、単糸強力とは、有機繊維（Ｂ）の単糸強度に有機繊維（Ｂ）の単糸断面積を乗じた値を示す。有機繊維（Ｂ）の単糸強度は、公知の単糸引張試験により求めることができる。単糸断面積は、一般的な電子顕微鏡から求めることができる。例えば、日本電子株式会社製ＩｎＴｏｕｃｈＳｃｏｐｅ ＪＳＭ－６０１０ＬＡを用い、倍率２０００倍に設定した、繊維の断面画像を撮影し、得られた顕微鏡像から画像処理を行い解析することで求めることができる。単糸強力が３０ｃＮ以上であれば、成形品破断時において、有機繊維（Ｂ）が切れにくいため、成形品内における繊維補強効果を高くすることができる。

30

【００７１】

本発明において、成形品における有機繊維（Ｂ）の含有量は、無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）、および熱可塑性樹脂（Ｃ）の合計１００重量部に対して、１～４５重量部である。有機繊維（Ｂ）の含有量が１重量部未満である場合、成形品の衝撃特性が低下し、成形品の破片飛散防止性にも劣る。有機繊維（Ｂ）の含有量は３重量部以上が好ましい。一方、有機繊維（Ｂ）の含有量が４５重量部を超える場合、繊維同士の絡み合いが増加し、成形品中における有機繊維（Ｂ）の分散性が低下し、成形品の衝撃特性の低下を引き起こすことが多い。有機繊維（Ｂ）の含有量は２０重量部以下が好ましく、１０重量部以下がより好ましい。

40

【００７２】

本発明の成形品は、本発明の目的を損なわない範囲で、前記（Ａ）～（Ｃ）に加えて他の成分を含んでもよい。他の成分の例としては、熱硬化性樹脂、難燃剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、制振剤、抗菌剤、防虫剤、防臭剤、着色防止剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、顔料、染料、発泡剤、制泡剤、あるいは、カップリング剤などが挙げられる。また、例えば後述する成形材料に用いられる成分（Ｄ）を含んでもよい。

【００７３】

本発明の成形品は、成形品中における前記無機繊維（Ａ）の重量平均繊維長（ L_{wa} ）

50

が 0.01 mm 以上 3 mm 以下である。無機繊維 (A) の平均繊維長 (L_{wa}) が 0.01 mm 未満の場合、成形品の曲げ強度および衝撃特性向上効果が奏しにくい。 L_{wa} は 0.05 mm 以上が好ましく、0.1 mm 以上がさらに好ましく、0.5 mm 以上がより好ましく、0.7 mm 以上が最も好ましい。一方、重量平均繊維長 (L_{wb}) が 3 mm を超える場合、無機繊維 (A) 同士の単糸間での絡み合いが抑制されにくくなり、分散性が向上しにくいため、成形品の曲げ強度向上効果が奏しにくい。 L_{wb} は 2.5 mm 以下が好ましく、2 mm 以下がさらに好ましく、1.5 mm 以下がより好ましく、1.2 mm 以下が最も好ましい。

【0074】

また、本発明の成形品は、成形品中における前記有機繊維 (B) の重量平均繊維長 (L_{wb}) が 4 mm を超え、20 mm 以下である。有機繊維 (B) の重量平均繊維長 (L_{wb}) が 4 mm 以下の場合、成形品における有機繊維 (B) の補強効果が奏しにくく、衝撃特性に劣る。特に成形品破断時の破片飛散防止効果に劣る。 L_{wb} は 5 mm 以上が好ましい。一方で、平均繊維長 (L_{wb}) が 20 mm を超える場合、有機繊維 (B) 同士の単糸間での絡み合いが抑制されにくく分散性が向上しにくいため、成形品の衝撃特性に劣る。 L_{wb} は 14 mm 以下がより好ましく、10 mm 以下がさらに好ましい。有機繊維 (B) の重量平均繊維長 (L_{wb}) を前述した範囲にすることで、有機繊維の単糸同士の絡み合いが抑制され、有機繊維 (B) が湾曲しつつも繊維が分散した状態で存在する。その結果、成形品が破壊される際のクラック進展が一方向ではなくなり、より多くの衝撃エネルギーを吸収できるようになるため、成形品の分断を抑制することができ、また、成形品の飛散防止特性が向上する。

【0075】

ここで、本発明における「重量平均繊維長」とは、単純に数平均を取るのではなく、重量平均分子量の算出方法を繊維長の算出に適用し、繊維長の寄与を考慮した下記の式から算出される平均繊維長を指す。ただし、下記の式は、無機繊維 (A) や有機繊維 (B) の繊維径および密度が一定の場合に適用される。

$$\text{重量平均繊維長} = \Sigma (M_i^2 \times N_i) / \Sigma (M_i \times N_i)$$

M_i : 繊維長 (mm)

N_i : 繊維長 M_i の強化繊維の個数。

【0076】

上記重量平均繊維長の測定は、次の方法により行うことができる。ISO 型ダンベル試験片を 200 ~ 300 に設定したホットステージの上にガラス板間に挟んだ状態で加熱し、フィルム状にして均一分散させる。繊維が均一分散したフィルムを、光学顕微鏡 (50 ~ 200 倍) にて観察する。無作為に選んだ 1000 本の無機繊維 (A) および有機繊維 (B) の繊維長を計測して、上記式から無機繊維 (A) の重量平均繊維長 (L_{wa}) および有機繊維 (B) の重量平均繊維長 (L_{wb}) を算出する。

【0077】

なお、成形品中における無機繊維 (A) および有機繊維 (B) の重量平均繊維長は、例えば、成形条件などにより調整することができる。かかる成形条件としては、例えば、射出成形の場合、背圧や保圧力などの圧力条件、射出時間や保圧時間などの時間条件、シリンダー温度や金型温度などの温度条件などが挙げられる。具体的には、有機繊維 (B) が無機繊維 (A) に比べて柔軟で折損しにくいことを利用して、背圧などの圧力条件を適度に増加させることでシリンダー内での剪断力を適度に高め、無機繊維 (A) の平均繊維長を有機繊維 (B) に比べて短くする。また、射出時間を適度に短くすることで射出時の剪断力を適度に高くし、無機繊維 (A) の平均繊維長を有機繊維 (B) に比べて短くしてもよい。さらにシリンダー温度や金型温度などの温度を適度に下げれば、流動する樹脂の粘度が上がり、剪断力を高めることができるため、このような方法により無機繊維 (A) の平均繊維長を有機繊維 (B) に比べて短くすることもできる。本発明においては、上記のように条件を適宜変更することにより、成形品中における無機繊維 (A) および有機繊維 (B) の平均繊維長を所望の範囲とすることができる。中でも、特に背圧条件や射出時間

の制御で剪断力を調整することが特に有効である。ただし、繊維に作用する剪断力を必要以上に高めすぎると、無機繊維（Ａ）のみならず有機繊維（Ｂ）の平均繊維長も短くなるので、注意が必要である。

【００７８】

また本発明においては、後述する成形材料を用いることにより、無機繊維（Ａ）の重量平均繊維長（ $L_{w a}$ ）および有機繊維（Ｂ）の重量平均繊維長（ $L_{w b}$ ）を上記範囲にすることもできる。

【００７９】

本発明の成形品は、成形品中の無機繊維（Ａ）の重量平均繊維長が $0.05 \sim 2.5$ mm の範囲内であるとともに、無機繊維（Ａ）および有機繊維（Ｂ）の重量平均繊維長の関係が、次の式を満たすことが好ましい。

【００８０】

$$8 < (L_{w b} / L_{w a}) < 70$$

$(L_{w b} / L_{w a})$ は、無機繊維（Ａ）に対する有機繊維（Ｂ）の重量平均繊維長の比率を表しており、無機繊維（Ａ）の長さを上記したような範囲にするとともに、前記比率を好ましい範囲にすることで、無機繊維（Ａ）による補強効果とともに衝撃特性を効率的に向上させることができる。

【００８１】

すなわち、 $L_{w b} / L_{w a}$ が 8 を超える場合、有機繊維（Ｂ）が無機繊維（Ａ）に対し相対的に長いことを意味する。このとき、成形品内におけるクラックの進展は有機繊維（Ｂ）を迂回するように進展するため、クラックの進展距離を長くすることができる。その結果、クラック進展の範囲を成形品内で広範囲に伝播させることができ、広範囲に衝撃エネルギーを分散することができる。そのため、成形品の脆性破壊を防ぎ易くなり、成形品全体でより大きなエネルギー吸収が可能となるため、打ち抜かれる際の打ち抜き吸収エネルギーを高めることができる。この効果は、衝撃面積が広い大型成形品に対して特に効果的である。 $L_{w b} / L_{w a}$ は、9 以上が好ましく、10 以上がより好ましく、12 以上が最も好ましい。

【００８２】

一方で、 $L_{w b} / L_{w a}$ を 70 未満にするということは、成形品内における有機繊維（Ｂ）が無機繊維（Ａ）に対し相対的に長くなりすぎるのを抑制するということである。そして、成形品内において、有機繊維（Ｂ）のみが極端に長く存在することや繊維同士の過度な絡み合いを抑制することができるため、無機繊維（Ａ）の繊維補強効果を効果的に発現することができ、成形品の曲げ強度や衝撃特性を優れたものとするすることができる。 $L_{w b} / L_{w a}$ は、50 以下がより好ましく、40 未満がさらに好ましく、30 以下が最も好ましい。なお、 $L_{w b} / L_{w a}$ が上記範囲にある成形品は、後述する成形材料を用いて成形することによって、容易に調整することができる。

【００８３】

次に、本発明の成形材料の形態について説明する。なお、本発明において「成形材料」とは、成形品を射出成形などで成形する際に用いる原材料を意味する。

【００８４】

本発明においては、無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）、および 200 における熔融粘度が熱可塑性樹脂（Ｃ）より低い成分（Ｄ）を含む繊維強化熱可塑性樹脂成形材料であって、無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）、および成分（Ｄ）の合計 100 重量部に対して、無機繊維（Ａ）を 5 ～ 45 重量部、有機繊維（Ｂ）を 1 ～ 45 重量部、熱可塑性樹脂（Ｃ）を 10 ～ 93 重量部、および成分（Ｄ）を 1 ～ 20 重量部含む繊維強化熱可塑性樹脂成形材料を、本発明の成形品を得るための成形材料として好適に用いることができる。かかる成形材料の具体的な形状は、後述するが、例えば図 1 ～ 図 4 に示すような断面を有する柱状体を例示できる。図 1 ～ 図 3 は無機繊維（Ａ）と有機繊維（Ｂ）とからなる繊維束の周囲に、成分 D を含む熱可塑性樹脂（Ｃ）が配された態様（成分 D と熱可塑性樹脂（Ｃ）とに明確な境界が存在しない態様）、そして

図4は、無機繊維(A)と有機繊維(B)とからなる繊維束の周囲に成分(D)が配され、さらにその外周に熱可塑性樹脂(C)が配された態様を示している。

【0085】

成形材料における、無機繊維(A)、有機繊維(B)、および熱可塑性樹脂(C)としては、本発明の成形品について先に説明した(A)~(C)を用いることができ、本発明の成形品について他の成分として例示したものを含有することもできる。また、それらの効果も先に説明したとおりである。ただし、無機繊維(A)および有機繊維(B)は、それぞれ、成形前の段階である成形材料において束になっていてもよく、また、後述するように、その繊維を含む成形材料としての長さを実質的に同じ長さであることが好ましい。

【0086】

200における溶融粘度が熱可塑性樹脂(C)より低い成分(D)は、低分子量である場合が多く、常温においては通常比較的脆く破碎しやすい固体であったり、液体であることが多い。成分(D)は低分子量であるため、高流動性であり、無機繊維(A)と有機繊維(B)の熱可塑性樹脂(C)内への分散効果を高めることができる。成分(D)としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、環状ポリアリーレンサルファイド樹脂などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。成分(D)としては、熱可塑性樹脂(C)との親和性の高いものが好ましい。熱可塑性樹脂(C)との親和性の高い成分(D)を選択することにより、成形材料の製造時や成形時に、熱可塑性樹脂(C)と効率良く相溶するため、無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性をより向上させることができる。

【0087】

成分(D)は、熱可塑性樹脂(C)との組み合わせに応じて適宜選択される。例えば、成形温度が150~270の範囲であれば、テルペン樹脂が好適に用いられる。成形温度が270~320の範囲であれば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、環状ポリアリーレンサルファイド樹脂が好適に用いられる。具体的に、熱可塑性樹脂(C)がポリプロピレン樹脂である場合は、成分(D)はテルペン樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂(C)がポリカーボネート樹脂やポリアリーレンサルファイド樹脂である場合は、成分(D)はエポキシ樹脂、フェノール樹脂、環状ポリアリーレンサルファイド樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂(C)がポリアミド樹脂である場合は、成分(D)はテルペンフェノール樹脂が好ましい。

【0088】

成分(D)の200における溶融粘度は、0.01~10Pa・sが好ましい。200における溶融粘度が0.01Pa・s以上であれば、成分(D)を起点とする破壊をより抑制し、成形品の衝撃特性をより向上させることができる。溶融粘度は、0.05Pa・s以上がより好ましく、0.1Pa・s以上がさらに好ましい。一方、200における溶融粘度が10Pa・s以下であれば、成分(D)を無機繊維(A)および有機繊維(B)の内部まで含浸させやすい。このため、本発明の成形材料を成形する際、無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性をより向上させることができる。溶融粘度は、5Pa・s以下が好ましく、2Pa・s以下がより好ましい。ここで、熱可塑性樹脂(C)および成分(D)の200における溶融粘度は、40mmの平行プレートを用いて、0.5Hzにて、粘弾性測定器により測定することができる。

【0089】

なお、後述のとおり、本発明の成形材料を製造するにあたっては、無機繊維(A)および有機繊維(B)に成分(D)を付着させて一旦複合繊維束(E)を得ることが好ましいが、成分(D)を供給する際の溶融温度(溶融バス内の温度)は100~300が好ましい。そこで、成分(D)の無機繊維(A)および有機繊維(B)への含浸性の指標として、成分(D)の200における溶融粘度に着目した。200における溶融粘度が上記の好ましい範囲であれば、かかる好ましい溶融温度範囲において、無機繊維(A)および有機繊維(B)への含浸性に優れるため、成形品における無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性をより向上させ、成形品の力学特性、特に衝撃特性をより向上させるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0090】

成分(D)の数平均分子量は、200～50,000が好ましい。数平均分子量が200以上であれば、成形品の力学特性、特に衝撃特性をより向上させることができる。数平均分子量は1,000以上がより好ましい。また、数平均分子量が50,000以下であれば、成分(D)の粘度が適度に低いことから、成形品中に含まれる無機繊維(A)および有機繊維(B)への含浸性に優れ、成形品中における無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性をより向上させることができる。数平均分子量は3,000以下がより好ましい。なお、かかる化合物の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定することができる。

10

【0091】

成分(D)は、成形温度における10 /分昇温(空气中)における加熱減量が5重量%以下であることが好ましい。より好ましくは3重量%以下である。かかる加熱減量が5重量%以下の場合、無機繊維(A)および有機繊維(B)へ含浸した際に分解ガスの発生を抑制することができ、成形した際にボイドの発生を抑制することができる。また、特に高温における成形において、ガスの発生を抑制することができる。

【0092】

なお、本発明における加熱減量とは、加熱前の成分(D)の重量を100%とし、前記加熱条件における加熱前後での成分(D)の重量減量率を表し、下記式により求めることができる。加熱前後の重量は、白金サンプルパンを用いて、空気雰囲気下、昇温速度10 /分の条件にて、成形温度における重量を熱重量分析(TGA)により測定することにより求めることができる。

20

加熱減量[重量%] = { (加熱前重量 - 加熱後重量) / 加熱前重量 } × 100。

【0093】

また、成分(D)の200 における2時間加熱後の溶融粘度変化率は、2%以下であることが好ましい。溶融粘度変化率を2%以下にすることで、長時間にわたり複合繊維束(E)を製造する場合においても、付着ムラなどを抑制し、複合繊維束(E)を安定して製造することができる。溶融粘度変化率は、1.5%以下がより好ましく、1.3%以下がさらに好ましい。

【0094】

30

ここで、成分(D)の溶融粘度変化率は、次の方法により求めることができる。まず、40mmの平行プレートを用いて、0.5Hzにて、粘弾性測定器により200 における溶融粘度を測定する。また、成分(D)を200 の熱風乾燥機に2時間静置した後、同様に200 における溶融粘度を測定し、下記式により粘度変化率を算出する。
溶融粘度変化率[%] = { | (200 にて2時間加熱前の200 における溶融粘度 - 200 にて2時間加熱後の200 における溶融粘度) | / (200 にて2時間加熱前の200 における溶融粘度) } × 100。

【0095】

本発明において、成分(D)として好ましく用いられるエポキシ樹脂とは、2つ以上のエポキシ基を有する化合物であって、実質的に硬化剤が含まれておらず、加熱しても、いわゆる三次元架橋による硬化をしないものをいう。エポキシ樹脂は、エポキシ基を有することにより、無機繊維(A)および有機繊維(B)と相互作用しやすくなる。そのため含浸時に複合繊維束(E)を構成する無機繊維(A)および有機繊維(B)と馴染みやすく、また、成形加工時の無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性がより向上する。

40

【0096】

ここで、成分(D)として好ましく用いられるエポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0097】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

50

脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A D 型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エーテル結合を有する脂肪族エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

グリシジリアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、アミノフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

中でも、粘度と耐熱性のバランスに優れるため、グリシジリエーテル型エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂がより好ましい。

【 0 1 0 2 】

また、成分 (D) として用いられるエポキシ樹脂の数平均分子量は、200 ~ 5000 であることが好ましい。エポキシ樹脂の数平均分子量が200 以上であれば、成形品の力学特性をより向上させることができる。800 以上がより好ましく、1000 以上がさらに好ましい。一方、エポキシ樹脂の数平均分子量が5000 以下であれば、複合繊維束 (E) を構成する無機繊維 (A) および有機繊維 (B) への含浸性に優れ、成形品における無機繊維 (A) および有機繊維 (B) の分散性をより向上させることができる。数平均分子量は、4000 以下がより好ましく、3000 以下がさらに好ましい。なお、エポキシ樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定することができる。

【 0 1 0 3 】

また、テルペン樹脂としては、例えば、有機溶媒中でフリーデルクラフツ型触媒存在下、テルペン単量体を、必要に応じて芳香族単量体等と重合して得られる重合体または共重合体などが挙げられる。

【 0 1 0 4 】

テルペン単量体としては、例えば、 α - ピネン、 β - ピネン、ジペンテン、d - リモネン、ミルセン、アロオシメン、オシメン、 α - フェランドレン、 α - テルピネン、 γ - テルピネン、テルピノーレン、1, 8 - シネオール、1, 4 - シネオール、 α - テルピネオール、 β - テルピネオール、 γ - テルピネオール、サピネン、パラメンタジエン類、カレン類などが挙げられる。また、芳香族単量体としては、例えば、スチレン、 α - メチルスチレン等が挙げられる。中でも、 α - ピネン、 β - ピネン、ジペンテン、d - リモネンが熱可塑性樹脂 (C) との相溶性に優れるため好ましく、さらに、これらのテルペン単量体の単独重合体がより好ましい。

【 0 1 0 5 】

また、これらテルペン樹脂を水素添加処理して得られる水素化テルペン樹脂や、テルペン単量体とフェノール類を、触媒存在下で反応させて得られるテルペンフェノール樹脂を用いることもできる。ここで、フェノール類としては、フェノールのベンゼン環上に、アルキル基、ハロゲン原子および水酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を1 ~ 3 個有するものが好ましく用いられる。その具体例としては、クレゾール、キシレノ

10

20

30

40

50

ール、エチルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、クロロクレゾール、ヒドロキノン、レゾルシノール、オルシノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、フェノールおよびクレゾールが好ましい。これらの中でも、水素化テルペン樹脂が、熱可塑性樹脂(C)、特にポリプロピレン樹脂との相溶性により優れるため好ましい。

【0106】

また、テルペン樹脂のガラス転移温度は、特に限定しないが、30~100であることが好ましい。ガラス転移温度が30以上であると、成形加工時に成分(D)の取扱性に優れる。また、ガラス転移温度が100以下であると、成形加工時の成分(D)の流動性を適度に抑制し、成形性を向上させることができる。

10

【0107】

また、テルペン樹脂の数平均分子量は、200~5000であることが好ましい。数平均分子量が200以上であれば、成形品の力学特性、特に衝撃特性をより向上させることができる。また、数平均分子量が5000以下であれば、テルペン樹脂の粘度が適度に低いことから無機繊維(A)および有機繊維(B)への含浸性に優れ、成形品中における無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性をより向上させることができる。なお、テルペン樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定することができる。

【0108】

20

本発明の成形材料における成分(D)の含有量は、無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)ならびに成分(D)の合計100重量部に対して、1~20重量部が好ましい。成分(D)の含有量が1重量部未満の場合、成形品製造時における無機繊維(A)および有機繊維(B)の流動性が低下し、分散性が低下する。成分(D)の含有量は、2重量部以上が好ましく、4重量部以上が好ましい。一方、成分(D)の含有量が20重量部を超える場合、成形品の曲げ強度、引張強度および衝撃特性が低下する。15重量部以下が好ましく、12重量部以下がより好ましく、10重量部以下がさらに好ましい。

【0109】

本発明の成形材料としては、具体的な形状として図1~図4に示すような断面を有する柱状体を例示できる。かかる柱状体においては、無機繊維(A)、有機繊維(B)が、柱状体の軸心方向にほぼ平行に整列されており、かつ無機繊維(A)、有機繊維(B)の長さ、成形材料の長さ、とが実質的に同じであることが好ましい。繊維の長さが成形材料の長さ、と実質的に同じであることにより、それを用いて製造する成形品における無機繊維(A)と有機繊維(B)の繊維長を、制御しやすく、また、比較的長くすることができるため、より優れた力学特性の成形品を得ることができる。なお、「ほぼ平行に配列されて」とは、無機繊維(A)および有機繊維(B)を含む繊維束の長軸の軸線と、成形材料の長軸の軸線とが、同方向を指向している状態を示し、軸線同士の角度のずれが、好ましくは20°以下であり、より好ましくは10°以下であり、さらに好ましくは5°以下である。成形材料の長さとは、成形材料中の繊維束配向方向の長さであり、上記したような柱状体の場合はその柱状体の長軸方向の長さである。また、「実質的に同じ長さ」とは、成形材料内部で繊維束が意図的に切断されていたり、成形材料全長よりも有意に短い繊維束が実質的に含まれたりしないことである。特に、成形材料全長よりも短い繊維束の量について限定するわけではないが、成形材料全長の50%以下の長さの繊維束の含有量が、全繊維束中30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。より好ましくは成形材料全長の85%以上の長さの繊維束の含有量が、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。

30

40

【0110】

成形材料は、ほぼ同一の断面形状を長手方向に一定長連続して有していることが好ましい。成形材料の長さは、8mm~14mmの範囲である。8mm未満の場合は繊維の補強効果が乏しい。言い換えると、8mm未満の成形材料を用いて成形する場合、得られる成

50

形成品における有機繊維の重量平均繊維長を十分に長くすることができないため、衝撃特性に劣る。成形材料は8.5mm以上であることが好ましく、9mm以上がより好ましく、10mm以上がさらに好ましい。一方、成形材料が14mmを超える場合は射出成形時の成形性が低下する。言い換えると、成形材料の長さが14mmを超える場合は、成形材料が長いために、射出成形機内に成形材料が噛みこまない。そのため成形性が低下する。成形材料は12mm以下が好ましく、11mm以下がより好ましい。

【0111】

また、上記したような構成の本発明の成形材料は、背圧力3MPa、射出速度30mm/sの条件下で成形品を射出成形したとき、該成形品における有機繊維(B)の重量平均繊維長 L_{wb} が、出発物質である成形材料長さの60%以上となりやすい。 L_{wb} が成形材料長さの60%以上である場合、成形品内における有機繊維(B)における繊維補強効果が発揮されやすく、成形品の衝撃特性が向上する。 L_{wb} が70%以上であることがより好ましい。なお、後述する実施例においては、ISO型ダンベル試験片における L_{wb} を測定するが、成形品はこれに限るものではない

10

本発明の成形材料は、熱可塑性樹脂(C)内に、連続繊維束である無機繊維(A)および有機繊維(B)を含む繊維束を有することが好ましい。言い換えると、繊維束の外側に熱可塑性樹脂(C)を配した構成を有することが好ましい。熱可塑性樹脂(C)には、成分(D)が含まれていてもよく、また前記繊維束の各単繊維間に成分(D)を満たした複合繊維束(E)を構成し、その外側に熱可塑性樹脂(C)を配してもよい。複合繊維束(E)は、繊維束に成分(D)を含浸させてなり、成分(D)の海に、無機繊維(A)および有機繊維(B)が島のように分散している状態である。

20

【0112】

本発明の成形材料は、前記繊維束または複合繊維束(E)が、前記熱可塑性樹脂(C)によって被覆された、芯鞘構造を有することが好ましい。鞘構造となる、熱可塑性樹脂(C)は必要により更に他の成分を含有して熱可塑性樹脂組成物としてもよい。ここで、「被覆された構造」とは、前記熱可塑性樹脂(C)を含有する組成物(以下、組成物の場合も単に「熱可塑性樹脂(C)」と称する場合がある)が、繊維束または複合繊維束(E)の表面に配置されて接着している構造を指す。

【0113】

本発明の成形材料に含まれる成分(D)は低分子量である場合が多く、常温においては通常比較的脆く破碎しやすい固体であったり、液体であることが多い。複合繊維束(E)の外側に、熱可塑性樹脂(C)を含む構成とすることにより、高分子量の熱可塑性樹脂(C)が複合繊維束(E)を保護し、成形材料の運搬や取り扱い時の衝撃、擦過などによる成分(D)の破碎、飛散などを抑制し、成形材料の形状を保持することができる。本発明の成形材料は、取り扱い性の観点から、成形に供されるまで前述の形状を保持することが好ましい。

30

【0114】

複合繊維束(E)と熱可塑性樹脂(C)は、境界付近で部分的に熱可塑性樹脂(C)が複合繊維束(E)の一部に入り込み、相溶しているような状態であってもよいし、複合繊維束(E)に熱可塑性樹脂(C)が含浸しているような状態になっていてもよい。

40

【0115】

本発明の成形材料は、繊維束断面において無機繊維(A)と有機繊維(B)が偏在することが好ましい。ここで、繊維束断面とは、繊維束の繊維長手方向に対して垂直な断面を指す。繊維束断面において、無機繊維(A)と有機繊維(B)が偏在することにより、成形時の無機繊維(A)および有機繊維(B)の絡み合いを抑制し、無機繊維(A)および有機繊維(B)が均一に分散した成形品を得ることができる。このため、成形品の衝撃特性をより向上させることができる。ここで、本発明において「偏在」とは、繊維束断面において、無機繊維(A)と有機繊維(B)がそれぞれ全ての領域において均等に存在するのではなく、部分的に偏って存在することを言う。例えば、図1に示すような、繊維束断面において、無機繊維(A)1が有機繊維(B)2を内包している形態や、図2に示すよ

50

うな、有機繊維（Ｂ）２が無機繊維（Ａ）１を内包している形態などのいわゆる芯鞘型構造や、図３に示すような、繊維束断面において、無機繊維（Ａ）１の束と有機繊維（Ｂ）２の束がある境界部によって分けられた状態でそれぞれ存在している構造などが、本発明における「偏在」の態様として挙げられる。なお、本発明において「内包」とは、無機繊維（Ａ）を芯部、有機繊維（Ｂ）を鞘部に配する態様や、有機繊維（Ｂ）を芯部、無機繊維（Ａ）を鞘部に配する態様などを指す。図３に示す態様の場合、繊維束断面において無機繊維（Ａ）と有機繊維（Ｂ）のそれぞれ少なくとも一部が外層の熱可塑性樹脂（Ｃ）３に接している。このとき、無機繊維（Ａ）または有機繊維（Ｂ）が熱可塑性樹脂（Ｃ）３に接している態様には、図４に示すように、無機繊維（Ａ）または有機繊維（Ｂ）が成分（Ｄ）を介して熱可塑性樹脂（Ｃ）３に接している態様も含むものとする。

10

【０１１６】

なお、本発明において、繊維束中において無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）が偏在していることを確認する方法としては、例えば、成形材料の繊維長手方向に対して垂直な断面を倍率３００倍に設定した光学顕微鏡にて観察し、得られた顕微鏡像の画像処理を行い解析する手法が挙げられる。

【０１１７】

繊維束の断面において無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）を偏在させる方法としては、無機繊維（Ａ）の束と有機繊維（Ｂ）の束とを引き揃えて上記成形材料を作製する方法が挙げられる。それぞれの束同士を引き揃えて成形材料を作製することで、無機繊維（Ａ）と有機繊維（Ｂ）とが独立した繊維束として存在することになり、偏在させることができる。使用する無機繊維（Ａ）の束と有機繊維（Ｂ）の束の単繊維数を多くすると束を大きくでき、単繊維数を少なくすると束を小さくでき、束の大きさを変えて偏在させることが可能である。

20

【０１１８】

無機繊維（Ａ）として炭素繊維を使用する場合、特に制限はないが、炭素繊維の本数が１００～３５０，０００本の繊維束を用いることが好ましく、生産性の観点から、２０，０００～１００，０００本の繊維束を用いることがより好ましい。一方、有機繊維（Ｂ）としてポリエステル繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、液晶ポリエステル繊維などを使用する場合、特に制限はないが、１～２，０００本の繊維束を用いることが好ましく、生産性および成形品内での繊維同士の絡まり合いを抑制できる観点から、１０～１，０００本の繊維束を用いることがより好ましく、さらには、３０～７００本の繊維束を用いることが好ましい。

30

【０１１９】

上記成形材料を用いて成形することにより、無機繊維（Ａ）および有機繊維（Ｂ）の分散性に優れ、曲げ強度、衝撃特性に優れる成形品を得ることができる。

【０１２０】

続いて、上記成形材料の製造方法について説明する。本発明の成形材料は、例えば、次の方法により得ることができる。

【０１２１】

まず、無機繊維（Ａ）のローピングおよび有機繊維（Ｂ）のローピングを繊維長手方向に対して並列に合系し、無機繊維（Ａ）と有機繊維（Ｂ）を有する繊維束を作製する。次いで、溶融させた成分（Ｄ）を該繊維束に含浸させて複合繊維束（Ｅ）を作製する。さらに、溶融した熱可塑性樹脂（Ｃ）を含む組成物で満たした含浸ダイに複合繊維束（Ｅ）を導き、熱可塑性樹脂（Ｃ）を複合繊維束（Ｅ）の外側に被覆させ、ノズルを通して引き抜く。冷却固化後に所定の長さにペレタイズして、成形材料を得る方法が挙げられる（形態Ⅰ）。熱可塑性樹脂（Ｃ）は、少なくとも複合繊維束（Ｅ）の外側に配されていれば、繊維束中に含浸されていてもよい。

40

【０１２２】

前記方法により作製した、複合繊維束（Ｅ）を熱可塑性樹脂（Ｃ）で被覆した成形材料と、熱可塑性樹脂（Ｃ）を含むペレット（無機繊維（Ａ）や有機繊維（Ｂ）を含まない）

50

とをペレットブレンドして、成形材料混合物を得てもよい。これにより、成形品中における無機繊維（Ａ）、有機繊維（Ｂ）の含有量を容易に調整することができる。なお、ペレットブレンドとは、熔融混練とは異なり、複数の材料を樹脂成分が溶融しない温度で攪拌・混合し、実質的に均一な状態とすることを指し、主に射出成形や押出成形など、ペレット形状の成形材料を用いる場合に好ましく用いられる。

【０１２３】

また、本発明は、無機繊維（Ａ）を熱可塑性樹脂（Ｃ）で被覆したペレットと、有機繊維（Ｂ）を先のペレットと同一または別の熱可塑性樹脂（Ｃ）で被覆したペレットとを、ペレットブレンドすることにより得られる成形材料も包含する（形態ＩＩ）。この態様において、成分（Ｄ）は少なくとも無機繊維（Ａ）に含浸させることがより好ましい。具体的には、例えば、少なくとも無機繊維（Ａ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）、および成分（Ｄ）を含む無機繊維強化熱可塑性樹脂成形材料（Ｘ）（「無機繊維強化成形材料（Ｘ）」という場合がある）と、少なくとも有機繊維（Ｂ）、熱可塑性樹脂（Ｆ）、および、成分（Ｇ）を含む有機繊維強化熱可塑性樹脂成形材料（Ｙ）（「有機繊維強化成形材料（Ｙ）」という場合がある）とに分けて準備し、これらをペレットブレンドすることが好ましい。

10

【０１２４】

無機繊維強化成形材料（Ｘ）は、無機繊維（Ａ）に成分（Ｄ）を含浸させてなる複合繊維束（Ｈ）を含み、複合繊維束（Ｈ）の外側に熱可塑性樹脂（Ｃ）を含む構成を有することが好ましい。無機繊維（Ａ）は、無機繊維強化成形材料（Ｘ）の軸心方向にほぼ平行に配列されていることが好ましく、また、無機繊維強化成形材料（Ｘ）の長さが８～１４ｍｍであることが好ましい。同時に無機繊維（Ａ）の長さと同機繊維強化成形材料（Ｘ）の長さが実質的に同じであることが好ましい。

20

【０１２５】

有機繊維強化成形材料（Ｙ）は、有機繊維（Ｂ）に成分（Ｇ）を含浸させてなる複合繊維束（Ｉ）を含み、複合繊維束（Ｉ）の外側に熱可塑性樹脂（Ｆ）を含む構成を有することが好ましい。なお、成分（Ｇ）には、先に説明した成分（Ｄ）において例示した化合物を用いることもでき、その場合、成分（Ｄ）と成分（Ｇ）は同一の化合物であっても、異なる化合物であってもよい。熱可塑性樹脂（Ｆ）は、先に説明した熱可塑性樹脂（Ｃ）において例示した樹脂を用いることができ、熱可塑性樹脂（Ｃ）と熱可塑性樹脂（Ｆ）は同一の化合物であっても、異なる化合物であってもよい。

30

【０１２６】

有機繊維（Ｂ）は、有機繊維強化成形材料（Ｙ）の軸心方向にほぼ平行に配列されていることが好ましく、また、有機繊維強化成形材料（Ｙ）の長さが８～１４ｍｍであることが好ましい。同時に有機繊維（Ｂ）の長さと同機繊維強化成形材料（Ｙ）の長さが実質的に同じであることが好ましい。

【０１２７】

ここで、「ほぼ平行に配列されて」いるとは、無機繊維強化成形材料（Ｘ）および有機繊維強化成形材料（Ｙ）それぞれにおいて、繊維束の長軸の軸線と、それらを含む成形材料の長軸の軸線とが、同方向を指向している状態をいい、軸線同士の角度のずれが、好ましくは２０°以下であり、より好ましくは１０°以下であり、さらに好ましくは５°以下であることをいう。また、「実質的に同じ長さ」とは、無機繊維強化成形材料（Ｘ）および有機繊維強化成形材料（Ｙ）それぞれにおいて、その成形材料の全長の５０％以下の長さの繊維束の含有量が、全繊維束中３０質量％以下であることをいい、２０質量％以下であることがより好ましい。より好ましくは全長の８５％以上の長さの繊維束の含有量が、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。

40

【０１２８】

無機繊維強化成形材料（Ｘ）は、無機繊維（Ａ）、熱可塑性樹脂（Ｃ）、および、成分（Ｄ）の合計１００重量部に対して、無機繊維（Ａ）を５～４５重量部、熱可塑性樹脂（Ｃ）を１０～９４重量部、成分（Ｄ）を１～２０重量部含むことが好ましい。有機繊維強化成形材料（Ｙ）は、有機繊維（Ｂ）、熱可塑性樹脂（Ｆ）および成分（Ｇ）の合計１０

50

0重量部に対し、有機繊維(B)を1~45重量部、熱可塑性樹脂(F)を10~98重量部、成分(G)を1~20重量部含むことが好ましい。

【0129】

そして、無機繊維強化成形材料(X)と有機繊維強化成形材料(Y)の合計100重量部に対して、無機繊維強化成形材料(X)を50~80重量部、有機繊維強化成形材料(Y)を20~50重量部配合することが好ましい。さらに、無機繊維強化成形材料(X)と有機繊維強化成形材料(Y)をペレットブレンド(混合物)とする場合は、混合物全体として、無機繊維(A)、有機繊維(B)、熱可塑性樹脂(C)、ならびに、成分(D)の合計100重量部に対して、無機繊維(A)が5~45重量部、有機繊維(B)が1~45重量部、熱可塑性樹脂(C)を10~93重量部、ならびに、成分(D)を1~20重量部となるように調製することが好ましい。なお、かかる比率を算出するにあたっては、熱可塑性樹脂(F)として用いる熱可塑性樹脂を熱可塑性樹脂(C)として参入し、成分(G)として成分(D)に該当するものを用いる場合はその成分(G)を成分(D)として算入する。

10

【0130】

次に本発明の成形品の製造方法について説明する。

【0131】

前述の本発明の成形材料を用いて成形することにより、無機繊維(A)および有機繊維(B)の分散性に優れ、曲げ強度、衝撃特性に優れる成形品を得ることができる。成形方法としては、金型を用いた成形方法が好ましく、射出成形、押出成形、プレス成形など、種々の成形方法を用いることができる。特に射出成形機を用いた成形方法により、連続的に安定した成形品を得ることができる。射出成形の条件としては、特に規定はないが、例えば、射出時間は0.5秒~10秒が好ましく、より好ましくは2秒~10秒である。背圧は0.1MPa以上が好ましく、より好ましくは1MPa以上、さらに好ましくは2MPa以上、最も好ましくは3MPa以上である。また上限は、50MPa以下が好ましく、より好ましくは30MPa以下、さらに好ましくは20MPa以下、最も好ましくは10MPa以下である。射出速度は1mm/s~200mm/sが好ましく、より好ましくは10mm/s~150mm/s、さらに好ましくは20mm/s~100mm/sである。スクリー回転数は10rpm~200rpmが好ましく、より好ましくは30rpm~150rpm、さらに好ましくは50rpm~100rpmである。保圧力は、1MPa~50MPaが好ましく、より好ましくは1MPa~30MPaである。保圧時間は1秒~20秒が好ましく、より好ましくは5秒~20秒である。シリンダー温度は200~320、金型温度は20~100の条件が好ましい。ここで、シリンダー温度とは、射出成形機の成形材料を加熱溶融する部分の温度を示し、金型温度とは、所定の形状にするための樹脂を注入する金型の温度を示す。これらの条件、特に射出時間、背圧および金型温度を適宜選択することにより、成形品中の炭素繊維などの無機繊維および有機繊維の繊維長を容易に調整することができる。

20

30

【0132】

以上のようにして得られる本発明の成形品は、力学特性、特に曲げ強度や衝撃特性に優れる。

40

【実施例】

【0133】

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。まず、本実施例で用いる各種特性の評価方法について説明する。

【0134】

(1) 溶融粘度測定

各実施例および比較例に用いた熱可塑性樹脂(C)、成分(D)について、40mmの平行プレートを用いて、0.5Hzにて、粘弾性測定器により200における溶融粘度を測定した。

50

【 0 1 3 5 】

(2) 重量平均繊維長の測定

各実施例および比較例により得られた I S O 型ダンベル試験片を、200 ~ 300 に設定したホットステージの上でガラス板間に挟んだ状態で加熱し、フィルム状にして繊維を均一分散させた。無機繊維 (A) および有機繊維 (B) が均一分散したフィルムを、光学顕微鏡 (50 ~ 200 倍) にて観察した。無作為に選んだ 1000 本の無機繊維 (A) と、同様に無作為に選んだ 1000 本の有機繊維 (B) について、それぞれ繊維長を計測して、下記式から重量平均繊維長を算出した。

$$\text{平均繊維長} = \sum (M_i^2 \times N_i) / \sum (M_i \times N_i)$$

M_i : 繊維長 (mm)

N_i : 繊維長 M_i の繊維の個数

(3) 成形品の曲げ強度測定

各実施例および比較例により得られた I S O 型ダンベル試験片について、I S O 178 に準拠し、3 点曲げ試験治具 (圧子半径 5 mm) を用いて支点距離を 64 mm に設定し、試験速度 2 mm / 分の試験条件にて曲げ強度を測定した。試験機として、“インストロン (登録商標) ” 万能試験機 5566 型 (インストロン社製) を用いた。測定は 3 回行い、その平均値を各実施例および比較例の曲げ強度として算出した。

【 0 1 3 6 】

(4) 成形品のシャルピー衝撃強度測定

各実施例および比較例により得られた I S O 型ダンベル試験片の平行部を切り出し、株式会社東京試験機製 C 1 - 4 - 01 型試験機を用い、I S O 179 に準拠して V ノッチ付きシャルピー衝撃試験を実施した。測定は 5 回行い、その平均値を各実施例および比較例の衝撃強度 (k J / m²) として算出した。

【 0 1 3 7 】

(5) 成形品の繊維分散性評価

各実施例および比較例により得られた、80 mm × 80 mm × 3 mm 厚の試験片について、表裏それぞれの面に存在する未分散無機繊維束 (C F 束) の個数を目視でカウントした。評価は 50 枚の成形品について行い、その合計個数について繊維分散性の判定を以下の基準で行い、A および B を合格とした。

A : 未分散 C F 束が 1 個未満

B : 未分散 C F 束が 1 個以上

C : 未分散 C F 束が 3 個以上

(6) 射出成形時の成形性評価

各実施例および比較例に用いる成形材料の成形性について、成形材料が射出成形機のスクリーへ噛み込みを開始した後、規定した計量位置までスクリーが移動し計量完了となるまでの時間をカウントした。判定を以下の基準で行い、A を合格とした。

A : 計量時間が 120 秒未満

B : 計量時間が 120 秒以上

(7) 成形品の落錘衝撃吸収エネルギー測定

各実施例および比較例により得られた 80 mm × 80 mm × 3 mm の試験片について、錘先端丸形状のタップ (φ 20 mm) を使用し、錘質量 15 kg、落錘速度 4.4 m / 秒、試験温度 23 の条件にて落錘衝撃試験を実施し、落錘衝撃吸収エネルギー (J) を測定した。測定は 3 回行い、その平均値を各実施例および比較例の落錘衝撃吸収エネルギーとして算出した。

【 0 1 3 8 】

(8) 成形品の飛散防止性評価

各実施例および比較例により得られた 80 mm × 80 mm × 3 mm の試験片について、(7) に示した条件下にて落錘衝撃試験を実施し、試験後の飛散状況によって判定した。飛散防止性の判定を以下の基準で行い、A および B を合格とした。測定は 3 回行い、その中で最も数が多い飛散状況を各実施例および比較例の飛散防止性評価結果とした。

A：成形品が破壊されない（成形品が2つ以上に分断されないことを意味する。成形品にひびが入った場合が挙げられる。）

B：成形品が2つに分断される

C：成形品が3つ以上に分断される（つまり成形品が3つ以上の破片となった場合が挙げられる）

（9）打ち抜き衝突試験

各実施例および比較例により得られた800mm×400mm×150mmの箱型、厚み2.5mmの大型成形品について、角柱ブロック型のストライカー（100mm×100mm）を使用し、ストライカー質量15kg、衝突速度5.0m/秒、試験温度23の条件にて、800mm×400mmの面に対してストライカーを打ち抜く衝突試験を実施した。ストライカーにより打ち抜かれた面積によって、吸収エネルギーの大きさを判定した。衝突時の吸収エネルギーについて、大きさの判定を以下基準で行い、AおよびBを合格とした。測定は3回行い、その中で打ち抜かれた面積が最も大きい回を各実施例および比較例の打ち抜き吸収エネルギーの評価に使用した。

10

A：打ち抜かれた面積がストライカー断面積よりも大きい。

B：打ち抜かれた面積がストライカー断面積と同じで、かつ、打ち抜かれた部位だけをみた場合に、ひびが入ったり、複数に分断されたりしていない。

C：打ち抜かれた面積がストライカー断面積と同じで、打ち抜かれた部位だけをみた場合に、ひびが入っている。

D：打ち抜かれた面積がストライカー断面積と同じで、打ち抜かれた部位だけを見た場合に、複数に分断されている。

20

【0139】

<無機繊維（A）の作製>

ポリアクリロニトリルを主成分とする共重合体から紡糸、焼成処理、表面酸化処理を行い、総単系数24,000本、単繊維径7μm、単位長さ当たりの質量1.6g/m、比重1.8g/cm³、表面酸素濃度比[O/C]0.2の連続炭素繊維を得た。この連続炭素繊維のストランド引張強度は4,880MPa、ストランド引張弾性率は225GPaであった。続いて、多官能性化合物としてグリセロールポリグリシジルエーテルを2重量%になるように水に溶解させたサイジング剤母液を調製し、浸漬法により炭素繊維にサイジング剤を付与し、230で乾燥を行った。こうして得られた炭素繊維のサイジング剤付着量は1.0重量%であった。

30

【0140】

<有機繊維（B）>

（B-1）

ポリエステル繊維（東レ（株）製、“テトロン（登録商標）”2200T-480-705M、単繊維繊維度：4.6dtex、融点：260）を用いた。

（B-2）

ポリフェニレンサルファイド繊維（東レ（株）製“トルコン”（登録商標）400T-100-190、単繊維繊維度4.0dtex、融点285）を用いた。

（B-3）

ポリテトラフルオロエチレン繊維（東レ（株）製“トヨフロン”（登録商標）440T-60F-S290-M190、単繊維繊維度7.3dtex、融点327）を用いた。

40

（B-4）

液晶ポリエステル繊維（東レ（株）製“シベラス”（登録商標）1700T-288f、単繊維繊維度5.7dtex、融点330）を用いた。

【0141】

<熱可塑性樹脂（C）>

（C-1）

ポリプロピレン樹脂（プライムポリマー（株）製“プライムポリプロ”（登録商標）J137G）とマレイン酸変性ポリプロピレン樹脂（三井化学（株）製“アドマー”（登録

50

商標) Q E 8 4 0) を重量比 8 5 / 1 5 でペレットブレンドしたものを用いた。2 0 0 における溶融粘度を上記 (1) に記載の方法により測定した結果、5 0 P a ・ s であった。

(C - 2)

ポリカーボネート樹脂 (帝人化成 (株) 製、 “ パンライト ” (登録商標) L - 1 2 2 5 L) を用いた。2 0 0 における溶融粘度を上記 (1) に記載の方法により測定した結果、1 4 0 0 0 P a ・ s であった。

(C - 3)

ポリフェニレンサルファイド樹脂 (東レ (株) 製 “ トレリナ (登録商標) ” M 2 8 8 8) を用いた。測定温度を 3 1 0 とした以外は、上記 (1) に記載の方法により溶融粘度を測定した結果、5 0 P a ・ s であった。

10

【 0 1 4 2 】

< 成分 (D) >

(D - 1)

固体の水添テルペン樹脂 (ヤスハラケミカル (株) 製 “ クリアロン ” (登録商標) P 1 2 5、軟化点 1 2 5) を用いた。これを含浸助剤塗布装置内のタンク内に投入し、タンク内の温度を 2 0 0 に設定し、1 時間加熱して溶融状態にした。この時の、2 0 0 における溶融粘度を上記 (1) に記載の方法により測定した結果、1 P a ・ s であり、また、溶融粘度変化率を算出した結果、1 . 2 % であった。

【 0 1 4 3 】

20

(D - 2)

固体のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製 j E R 1 0 0 4 A F (E - 2)、軟化点 9 7) を、熱可塑性樹脂 (C) にポリカーボネート樹脂を用いた際の成分 (D) として用いた。これを、前述した P 1 2 5 と同様にして、溶融粘度を上記 (1) に記載の方法により測定した結果、1 P a ・ s であり、また、溶融粘度変化率を算出した結果、1 . 1 % であった。

【 0 1 4 4 】

(実施例 1)

(株) 日本製鋼所製 T E X - 3 0 α 型 2 軸押出機 (スクリュー直径 3 0 m m、L / D = 3 2) の先端に電線被覆法用のコーティングダイを設置した長繊維強化樹脂ペレット製造装置を使用し、押出機シリンダー温度を 2 2 0 に設定し、上記に示した熱可塑性樹脂 (C - 1) をメインホッパーから供給し、スクリュー回転数 2 0 0 r p m で溶融混練した。2 0 0 にて加熱溶融させた成分 (D - 1) を、(A) ~ (C) の合計 1 0 0 重量部に対し 8 . 7 重量部 ((A) ~ (D) の合計 1 0 0 重量部に対し 8 . 0 重量部) となるように吐出量を調整し、無機繊維 (A) および有機繊維 (B - 1) からなる繊維束に付与して複合繊維束 (E) とした後、該複合繊維束 (E) を、溶融した熱可塑性樹脂 (C - 1) を含む組成物を吐出するダイス口 (直径 3 m m) へ供給して、無機繊維 (A) および有機繊維 (B - 1) の周囲が熱可塑性樹脂 (C - 1) を含む組成物で連続的に被覆されるようにした。この時の複合繊維束 (E) の内部断面は、無機繊維 (A) および有機繊維 (B - 1) が偏在していた。偏在状態は、図 3 に示すように、無機繊維 (A)、有機繊維 (B - 1) のそれぞれ少なくとも一部が、熱可塑性樹脂 (C - 1) を含む組成物に接していた。得られたストランドを冷却後、カッターでペレット長 8 m m に切断し、長繊維ペレットとした。この時、(A) ~ (C) の合計 1 0 0 重量部に対し、無機繊維 (A) が 2 0 重量部、有機繊維 (B - 1) が 5 重量部となるように、引取速度を調整した。得られた長繊維ペレットの無機繊維 (A) および有機繊維 (B - 1) の長さ、ペレット長さは実質的に同じであった。なお、偏在状態は、得られた長繊維ペレットの繊維長手方向に対して垂直な断面を倍率 3 0 0 倍に設定した光学顕微鏡にて観察し、得られた顕微鏡像の画像処理を行い解析した。

30

40

【 0 1 4 5 】

こうして得られた長繊維ペレットを、射出成形機 ((株) 日本製鋼所製 J 1 1 0 A D)

50

を用いて、射出時間：2秒、背圧5MPa、保圧力：20MPa、保圧時間：10秒、射出速度30mm/s、スクリー回転数80rpm、シリンダー温度：230、金型温度：60の条件で射出成形することにより、成形品としてのISO型ダンベル試験片（タイプA1）および80mm×80mm×3mmの試験片を作製した。ここで、シリンダー温度とは、射出成形機の成形材料を加熱溶解する部分の温度を示し、金型温度とは、所定の形状にするための樹脂を注入する金型の温度を示す。得られた試験片（成形品）を、温度23、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間静置後に特性評価に供した。前述の方法により評価した評価結果をまとめて表1に示した。

【0146】

また、得られた長繊維ペレットを、射出成形機（（株）日本製鋼所製J1300E-C3）を用いて、射出時間：10秒、背圧5MPa、射出速度：100mm/秒、シリンダー温度：230、金型温度：80の条件で射出成形することにより、800mm×400mm×150mmの箱型、厚み2.5mmの大型成形品を作製した。得られた大型成形品を、温度23、50%RHに調整された恒温恒湿室に24時間静置後に特性評価に供した。前述の方法により評価した評価結果をまとめて表1に示した。

10

【0147】

（実施例2～4）

組成比または用いる繊維種を表1に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表1に示した。

【0148】

20

（実施例5）

熱可塑性樹脂（C）を（C-2）に、有機繊維（B）を（B-3）に、成分（D）を（D-2）に変更し、さらに、シリンダー温度を300、金型温度を80に変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表1に示した。

【0149】

（実施例6）

熱可塑性樹脂（C）を（C-2）に、有機繊維（B）を（B-4）に、成分（D）を（D-2）に変更し、さらに、シリンダー温度を300、金型温度を80に変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表1に示した。

30

【0150】

（実施例7）

（A）～（C）の合計100重量部に対し有機繊維（B-1）を20重量部、成分（D）を13.9重量部（（A）～（D）の合計100重量部に対し有機繊維（B-1）を20重量部、成分（D）を12.2重量部）となるように変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表1に示した。

【0151】

（実施例8）

熱可塑性樹脂（C）を（C-3）に、有機繊維（B）を（B-3）に、成分（D）を（D-2）に変更し、さらに、シリンダー温度を330、金型温度を130に変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表1に示した。

40

【0152】

（実施例9）

長繊維ペレットのペレット長を14mmに変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表1に示した。

【0153】

（実施例10）

長繊維ペレットのペレット長を14mmに変更し、有機繊維（B）を（B-4）に変更

50

した以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 1 に示した。

【 0 1 5 4 】

(比較例 1)

組成比または用いる繊維種を表 1 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 1 に示した。

【 0 1 5 5 】

(実施例 1 1)

射出成形時の背圧力を 1 5 M P a に変更し、組成比または用いる繊維種を表 2 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

10

【 0 1 5 6 】

(比較例 2)

射出成形時の背圧力を 1 M P a に変更し、組成比または用いる繊維種を表 2 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

【 0 1 5 7 】

(実施例 1 2)

射出成形時の背圧力を 1 5 M P a に変更した以外は、実施例 6 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

20

【 0 1 5 8 】

(比較例 3)

長繊維ペレットのペレット長を 1 4 m m に変更し、有機繊維 (B) を (B - 4) に変更し、さらに射出成形時の背圧力を 1 M P a とした以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

【 0 1 5 9 】

(比較例 4)

I S O 型ダンベル試験片および大型成形品を射出成形する時の背圧力を 1 5 M P a 、射出速度を 1 0 0 m m / s とした以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

30

【 0 1 6 0 】

(実施例 1 3)

長繊維ペレットのペレット長を 1 9 m m に変更し、さらに射出成形時の背圧力を 1 M P a とした以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 2 に示した。

【 0 1 6 1 】

(比較例 5 ~ 7)

組成を表 3 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 3 に示した。

【 0 1 6 2 】

(比較例 8)

射出成形時の成形背圧が、2 0 M P a となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表 3 に示した。

40

【 0 1 6 3 】

(比較例 9)

長繊維ペレットのペレット長を 2 5 m m とした以外は、実施例 1 と同様にして成形品の作製、評価を試みた。しかし、長繊維ペレットのペレット長を長くしたため、射出成形機のスクリーヘペレットが噛み込まず、成形することができなかった。条件をまとめて表 3 に示した。

【 0 1 6 4 】

50

(比較例 1 0)

長繊維ペレットのペレット長を20mmとした以外は、実施例1と同様にして成形品の作製・評価を試みた。しかし、長繊維ペレットのペレット長を長くしたため、射出成形機のスクリーへペレットが噛み込まず、成形することができなかった。条件をまとめて表3に示した。

【0165】

(比較例 1 1)

長繊維ペレットのペレット長を7mmとし、組成を表3に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にして成形品を作製し、評価を行った。評価結果はまとめて表3に示した。

【0166】

【表 1】

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	実施例 9	実施例 10	比較例 1
	種類	重量部										
原料	無機繊維 (A)	種類 配合量	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	有機繊維 (B)	種類	B-1	B-2	B-4	B-3	B-4	B-1	B-3	B-1	B-4	B-1
		配合量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	20.0	5.0	5.0	5.0	10.0
		単糸強力	35.0	30.0	150.0	45.0	150.0	35.0	45.0	35.0	150.0	35.0
成形材料	熱可塑性樹脂 (C)	種類	C-1	C-1	C-1	C-2	C-2	C-1	C-3	C-1	C-1	C-1
		配合量	75.0	85.0	75.0	75.0	75.0	60.0	75.0	75.0	75.0	70.0
	成分 (D)	種類	D-1	D-1	D-1	D-2	D-2	D-1	D-2	D-1	D-1	D-1
		配合量	8.7	5.2	8.7	8.7	8.7	13.9	8.7	8.7	8.7	8.0
成形品	成形材料の長さ		mm	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	14.0	14.0	8.0
	平均繊維長	Lw a	mm	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	1.1	1.1	0.7
		Lw b	mm	5.0	4.8	7.0	6.9	4.8	5.0	11.0	13.0	4.8
	Lw b / 成形材料の長さ		%	62.5	60.0	87.5	86.3	60.0	62.5	78.6	92.9	60.0
評価結果	分散性		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	シャルピー衝撃強度		kJ/m ²	16.0	15.0	18.0	16.0	20.0	10.0	20.0	22.0	22.0
	曲げ強度		MPa	225.0	180.0	240.0	260.0	170.0	350.0	250.0	260.0	180.0
	落錐衝撃吸収エネルギー		J	12.0	10.0	18.0	17.0	20.0	10.0	22.0	24.0	19.0
	飛散防止性		—	A	B	A	B	A	B	A	A	A
	成形性		—	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	打ち抜き吸収エネルギー		—	A	B	A	A	A	B	A	A	C

【表 2】

表2			実施例11	比較例2	実施例12	比較例3	比較例4	実施例13
	種類	配合量	— 重量部	A-1 20.0	A-1 20.0	A-1 20.0	A-1 20.0	A-1 20.0
原料	無機繊維 (A)	種類	—	B-4	B-4	B-4	B-1	B-1
	有機繊維 (B)	配合量	重量部	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	熱可塑性樹脂 (C)	単糸強度	cN	150.0	150.0	150.0	35.0	35.0
	成分 (D)	種類	—	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
成形材料	成形材料の長さ	配合量	重量部	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
		種類	—	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
成形品	平均繊維長	配合量	重量部	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
		種類	—	D-1	D-1	D-1	D-1	D-1
	L w b / 成形材料の長さ	L w a	mm	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
		L w b	mm	0.3	1.5	0.2	1.5	0.08
評価結果	分散性	L w b / L w a	%	7.0	6.0	5.0	12.0	4.8
		L w b / L w a	%	87.5	75.0	62.5	85.7	60.0
	シヤルピー衝撃強度	L w b / L w a	—	23.3	4.0	25.0	8.0	60.0
		分散性	—	A	A	A	B	A
	曲げ強度	シヤルピー衝撃強度	kJ/m ²	14.0	14.0	14.0	21.0	18.0
		曲げ強度	MPa	230.0	280.0	220.0	270.0	130.0
	飛散防止性	落錐衝撃吸収エネルギー	J	16.0	15.0	13.0	20.0	19.0
		飛散防止性	—	A	B	B	A	A
評価結果	打ち抜き吸収エネルギー	成形性	—	A	A	A	A	A
		打ち抜き吸収エネルギー	—	A	C	A	C	A

【 0 1 6 8 】

【表 3】

表3	種類		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
	無機繊維 (A)	種類 配合量	A-1 20.0	A-1 50.0	- 0.0	A-1 20.0	A-1 20.0	A-1 20.0	A-1 20.0
原料	有機繊維 (B)	種類 配合量 単糸強力	- 0.0 -	B-1 5.0 35.0	B-1 10.0 35.0	B-1 5.0 35.0	B-1 5.0 35.0	B-1 5.0 35.0	B-1 10.0 35.0
	熱可塑性 樹脂 (C)	種類 配合量	- 80.0	C-1 45.0	C-1 90.0	C-1 75.0	C-1 75.0	C-1 75.0	C-1 70.0
	成分 (D)	種類 配合量	- 7.0	D-1 19.1	D-1 3.5	D-1 8.7	D-1 8.7	D-1 8.7	D-1 8.0
	成形材料の長さ	mm	8.0	8.0	8.0	8.0	25.0	20.0	7.0
成形品	平均繊維長	Lw a Lw b	0.6 -	0.4 4.1	- 4.5	0.2 2.5	- -	- -	1.2 2.4
	Lw b / 成形材料の長さ	%	-	51.3	56.3	31.3	-	-	34.3
	Lw b / Lw a	-	-	10.3	-	12.5	-	-	2.0
	分散性	-	A	C	B	A	-	-	A
評価 結果	シャルピー衝撃強度	kJ/m ²	8.0	8.0	5.0	7.0	-	-	23.0
	曲げ強度	MPa	238.0	290.0	98.0	105.0	-	-	193.0
	落錐衝撃吸収エネルギー	J	4.5	9.0	2.3	4.0	-	-	17.0
	飛散防止性	-	C	C	B	C	-	-	C
	成形性	-	A	A	A	A	B	B	A
	打ち抜き吸収エネルギー	-	D	B	B	B	-	-	D

【0169】

実施例1～13いずれの材料も、無機繊維(A)、有機繊維(B)および成分(D)が成形品内に存在しており、高い曲げ強度や衝撃特性を示した。一方、比較例5では、有機繊維(B)を含まなかったため、繊維補強効果が弱く、衝撃特性が低く、成形品の飛散防止性も低い結果となった。無機繊維(A)の含有量を多くした比較例6では、無機繊維(A)同士が絡み合い、成形品内での繊維分散性が悪かったため、衝撃特性が低く、成形品の飛散防止性も低い結果となった。比較例7では、無機繊維(A)を含まないため、衝撃特性が低く、成形品の飛散防止性も低い結果となった。比較例8では、成形時の背圧を高くしたことで、有機繊維(B)繊維長が短くなりすぎて、衝撃特性が低く、成形品の飛散防止性も低い結果となった。比較例9および10では、長繊維ペレットのペレット長を長くしたため、射出成形機のスクリュウヘペレットが噛み込まず、成形することができな

った。長繊維ペレットのペレット長を短くした比較例 1 1 では、成形品の飛散防止性も低い結果となった。

【産業上の利用可能性】

【0170】

本発明の成形品および成形材料の用途としては、インストルメントパネル、ドアビーム、アンダーカバー、スベアタイヤカバー、フロントエンド、構造用部材、内部部品などの自動車部品や、電話、ファクシミリ、VTR、コピー機、テレビ、電子レンジ、音響機器、トイレタリー用品、レーザーディスク（登録商標）、冷蔵庫、エアコンなどの家庭・事務電気製品部品、さらには、パーソナルコンピューター、携帯電話などに使用される筐体やパーソナルコンピューターの内部でキーボードを支持するキーボード支持体に代表される電気・電子機器用部材などが挙げられる。中でも、大型成形品破壊時の破片飛散防止特性にも優れることから、大型成形品、特にドアロアガーニッシュやドアインナーパネルといった成形品に好適に用いられる。

10

【符号の説明】

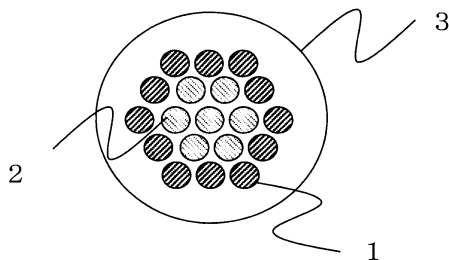
【0171】

- 1 無機繊維（A）
- 2 有機繊維（B）
- 3 熱可塑性樹脂（C）
- 4 200 における熔融粘度が熱可塑性樹脂（C）より低い成分（D）

20

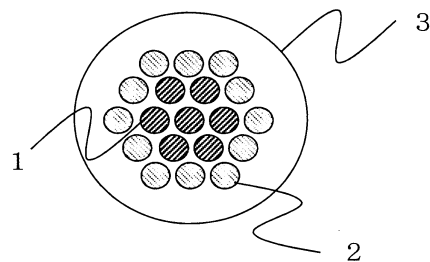
【図1】

図1



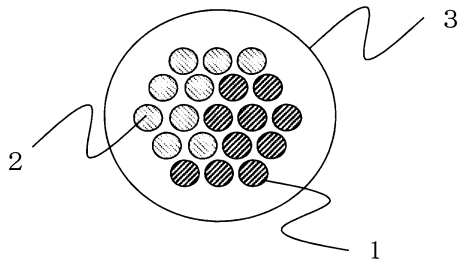
【図2】

図2



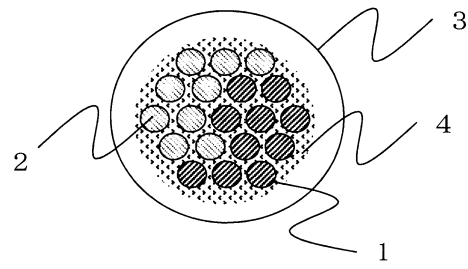
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-013331(JP,A)
特開2017-082215(JP,A)
国際公開第2014/098103(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29B 7/00 - 15/14
B29C71/00 - 71/02
C08J 5/04 - 5/10, 5/24