

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

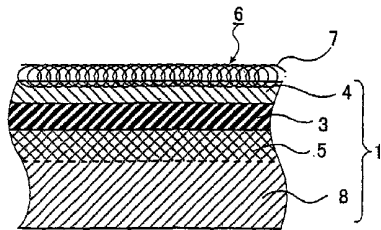
(10) 国際公開番号
WO 02/064361 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 5/02** (K-PLASHEET CORPORATION) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市 中央区川崎町 1 番地 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01019
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)
- (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2001-38235 2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県 神戸市 中央区北本町通一丁目 1 番 2 8 号 Hyogo (JP). ケーブラシート株式会社
- (72) 発明者; および
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 荒木 豊 (ARAKI, Yutaka) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市 中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP). 高野 茂 (TAKANO, Shigeru) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市 中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP). 永島 之夫 (NAGASHIMA, Yukio) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市 中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP). 久保 秀穂 (KUBO, Hideho) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市 中央区川崎町 1 番地 ケーブラシート株式会社内 Chiba (JP). 花谷 誠二 (HANATANI, Seiji) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県 千葉市

[続葉有]

(54) Title: LAMINATED RESIN MATERIAL

(54) 発明の名称: 積層樹脂材料



(57) Abstract: A laminated resin material, comprising (1) a fiber-reinforced thermoplastic resin layer by dispersion method, (2) a non-permeable resin layer laminated on the fiber-reinforced thermoplastic resin layer, and (3) an adhesive resin layer, having a melt viscosity of 5000 Pa.s or below at the temperature of 150° C and the share rate of 10/s and 250 Pa.s or below at the temperature of 150° C and the share rate of 2000/s, laminated on the non-permeable resin layer, wherein, particularly, the laminated resin material formed in a stampable sheet having the fiber-reinforced thermoplastic resin layer expandedly formed by the dispersion method and further having a skin material on the adhesive resin layer is excellent in both adhesiveness and rigidity and suitable for the interior materials of a car.

(57) 要約:

本発明は、(1) 分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層、(2) 該繊維強化熱可塑性樹脂層の上に非通気性樹脂層、および(3) 該非通気性樹脂層の上に、熔融粘度が、温度 150℃、剪断速度 10 s⁻¹の条件で 5000 Pa・s 以下であり、かつ温度 150℃、剪断速度 2000 s⁻¹の条件で 250 Pa・s 以下である接着性樹脂層、を有する積層樹脂材料である。なかでも、前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が膨張成形されたスタンパブルシートであり、かつ前記接着性樹脂層の上にさらに表皮材を有する積層樹脂材料は、接着性と剛性の両特性ともに優れており、自動車の内装材料としても好適な材料である。



中央区川崎町 1 番地 ケーブラシート株式会社内
Chiba (JP).

(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011
東京都千代田区 内幸町二丁目 2 番 3 号 日比谷国際
ビル 川崎製鉄株式会社 東京本社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

積層樹脂材料

技術分野

本発明は自動車内装材などとして好適な、分散法による繊維強化熱可塑性樹脂を基材とする積層樹脂材料に関する。特に、該繊維強化熱可塑性樹脂が膨張成形され、かつ表皮材が貼合された積層樹脂材料に関する。

背景技術

近年、自動車の軽量化が推し進められており、自動車の内装材に対する軽量化への要求も増している。

自動車内装材の一つである天井材を例とすれば、従来、その芯材として、ガラス繊維などの無機繊維などをポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂で固着した分散法による繊維強化熱可塑性樹脂を用いることが主流となっていた。これは、軽量性と強度を両立できる利点があるからである。分散法による繊維強化熱可塑性樹脂としては、膨張成形可能なスタンパブルシートが好適なことが知られている。

スタンパブルシートは乾式分散法または湿式分散法により製造される。乾式分散法によるスタンパブルシートは、不連続な強化繊維と、熱可塑性樹脂の繊維あるいは粒子などを気相中で分散させて不織布状の堆積物（ウェブ）を形成し、これを加熱加圧してシート状に固化したものである。例えば、特開平2-169632号公報にその開示がある。一方、湿式分散法によるスタンパブルシートは、不連続な強化繊維と熱可塑性樹脂繊維あるいは粒子などを水や泡などの液状媒体に分散させ、分散液から不織布状の堆積物（ウェブ）を抄造し、これを加熱加圧してシート状に固化したものである。例えば、特公昭55-9119号公報や特開昭60-58227号公報にその開示がある。

スタンパブルシートはマトリックスの熱可塑性樹脂の融点以上の温度に加熱すれば、容易に賦形することができる。スタンパブルシートは強化繊維が単繊維にまで解繊し積み重なった状態にある。したがって、マトリックスの熱可塑性樹脂が熔融すると、強化繊維の剛性などにより、固化前のウェブの状態に戻ろうとして、ウェブの厚さ近くまで厚みが回復する。この性質を利用して、加熱膨張したスタンパブルシートを金型内に戴置し、冷却固化後の成形品に空隙が残存するように金型のクリアランスを調整して圧縮し、冷却固化することにより、厚みを増した成形体を得られる。このような成形方法を膨張成形と言い、特開平4-331138号公報に例示がある。得られた成形体（以下、膨張成形体とも呼ぶ）は、強化繊維がランダムな方向に分散して交絡した三次元網目状構造をなし、交差した強化繊維が熱可塑性樹脂により固着された多孔質体である。

このような膨張成形体の開発に伴い、さらなる軽量化と高剛性の付与の観点から、最近では、膨張成形体が自動車内装材の芯材などとして利用されるようになった。例えば、スタンパブルシートの片面に接着剤層を設け、スタンパブルシートを加熱膨張させた状態で接着剤層の上に不織布などの表皮材を積層し、所望の厚みまで圧縮して、スタンパブルシートと表皮材とを接着し、一体化するとともに膨張成形して得られる積層品（以下、膨張成形積層品とも呼ぶ）が、自動車天井材として利用されている。この利用例からも判るように、スタンパブルシートを用いた自動車内装材には、高剛性のみならず基材であるスタンパブルシートと表皮材との間に高い接着強度も要求される。前述したように高剛性を得るためには、スタンパブルシートを膨張成形して内装材の厚みを厚くする方策がある。すなわち、剛性は厚みの3乗に比例するので、スタンパブルシートを膨張成形する際に、クリアランスを大きく（圧縮比を小さく）すれば、内装材の厚みが厚くなり、剛性を高めることができる。

しかし、剛性を高めるために成形時のクリアランスを大きくした場合には、圧縮比が小さいので接着圧力も小さくなるため、スタンパブルシートと表皮材との接着強度は必ずしも十分とはいえない。一方、成形時のクリアランスを小さく（

圧縮比を大きく)すると、当然接着強度は増大するが、内装材の厚みが薄くなるので、高い剛性が得られなくなってしまう。このように、従来は、剛性と表皮材の接着性は二律背反の関係にあり、両方を十分に満足できる膨張成形積層品を得ることが困難であった。

膨張成形したスタンパブルシートなどの多孔質材に、接着性樹脂を介して表皮材を貼合する場合、接着性樹脂としては熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。このような接着性樹脂としては、例えば低密度ポリエチレンの熔融粘度が低いものを用いる方が、表皮材との接着性が向上する、すなわち接着強度が高くなることは従来から知られている。より具体的な例としては、メルトフローレート（以下、MFRと略記することもある）が0.5g/10分以上である熱可塑性樹脂フィルム（特開平7-9632号公報）、MFRが5.0～30.0g/10分であるポリエチレン系樹脂（特開平7-68721号公報）、MFRが3g/10分以上である熱可塑性樹脂フィルム（特開平8-164562号公報）、MFRが3g/10分以上である直鎖状低密度ポリエチレン（特開2000-15729号公報）などが提案されている。なお、MFRが大きい樹脂ほど流動性が高く、熔融粘度は低い。

しかし、本発明者らは、接着性樹脂としてMFRが1.5g/10分の低密度ポリエチレンを用いて、膨張成形したスタンパブルシートと表皮材との接着性を調べたところ、必ずしも満足できる接着強度は得られなかった。用いた接着性樹脂は、上述の特開平7-9632号公報で提案されているMFRが0.5g/10分以上の熱可塑性樹脂に属することに注意願いたい。

そこで、本発明者らは、この原因について鋭意検討した結果、膨張成形積層品の厚みを厚く（成形時の圧縮比を小さく）したままで、表皮材との接着強度を増大させるには、低剪断速度（例えば、剪断速度 10 s^{-1} ）における接着性樹脂の熔融粘度の低減が重要であることを知見し、本発明を完成するに至ったのである。

一般には、熱可塑性樹脂の熔融粘度は、図1のように、剪断速度依存性がある

。すなわち、温度一定の条件では、剪断速度が小さい場合は溶融粘度が大きく、剪断速度が大きい場合は溶融粘度が小さくなる。なお、上述の従来技術において提案されているMF Rは、いずれも剪断速度が通常2千～1万 s^{-1} という高剪断速度領域での測定値である。

しかし、熱可塑性樹脂の溶融粘度の剪断速度依存性の程度は樹脂の種類、分子量などにより様々に変化する。例えば、高剪断速度領域での溶融粘度が他の樹脂の溶融粘度に比べて相対的に低いからといって、低剪断速度領域での溶融粘度も同程度に低くなるとは限らない。図1に模式的に示すように、場合によっては、二つの樹脂間の溶融粘度の高低が逆転することすらある。本発明者らは、スタンパブルシートを膨張成形する際には、低剪断速度領域で溶融粘度が低い熱可塑性樹脂を接着剤として用いた方が、表皮材との接着強度を高められることを見出したのである。このような接着性樹脂を用いると、膨張成形積層品の厚みを厚くしても、高い剛性を維持しつつ、しかも表皮材との接着強度も高くできることが見出されたのである。

本発明の目的は、表皮材との接着性に優れかつ剛性も高く軽量の積層樹脂材料およびその前駆体を提供することにある。

発明の開示

本発明は、(1) 分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層、(2) 該繊維強化熱可塑性樹脂層の上に非通気性樹脂層、および(3) 該非通気性樹脂層の上に、溶融粘度が、温度150℃、剪断速度10 s^{-1} の条件で5000Pa・s以下であり、かつ温度150℃、剪断速度2000 s^{-1} の条件で250Pa・s以下である接着性樹脂層、を有する積層樹脂材料である。

なお、この積層樹脂材料は、前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が、スタンパブルシートおよびそのウェブから選ばれる1つであることが好ましい。

また、上記のいずれの積層樹脂材料とも、前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が膨張成形されたスタンパブルシートであり、かつ前記接着性樹脂層の

上にさらに表皮材を有するものであるのがより好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、剪断速度と熔融粘度との関係の一例を示す模式図である。

図2は、該分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層としてスタンパブルシートを用いた場合の本発明の積層樹脂材料の概略を示す断面図である。

図3は、該分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層として膨張成形されたスタンパブルシートを用い、かつ該接着樹脂層の上に表皮材を貼合した場合の本発明の積層樹脂材料（膨張成形積層品）の概略を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の態様の1つは、(1) 分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層、(2) 該繊維強化熱可塑性樹脂層の上に非通気性樹脂層、および(3) 該非通気性樹脂層の上に、熔融粘度が、温度150℃、剪断速度10 s⁻¹の条件で5000 Pa・s以下であり、かつ温度150℃、剪断速度2000 s⁻¹の条件で250 Pa・s以下である接着性樹脂層、を有する積層樹脂材料である。

なお、この積層樹脂材料は、前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が、スタンパブルシートおよびスタンパブルシート用のウェブから選ばれる1つであることが好ましい。また、本発明の積層樹脂材料においては、該非通気性樹脂層および該接着性樹脂層は基材である分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層の少なくとも1つの表面に形成されればよい。かかる積層樹脂材料は、接着性樹脂層の上に表皮を貼付するなどして、自動車の内装材として利用することもできる。後述するように、分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層を膨張成形したものが該内装材として好適に用いられる。

図2に、分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層としてスタンパブルシートを用いた場合を例に、本発明の積層樹脂材料を模式的に示す。すなわち、積層樹脂材料1は、スタンパブルシート2の表面に非通気性樹脂層3を有し、非通気性樹

脂層 3 の上に、所定の溶融粘度を有する接着性樹脂層 4 を形成してなる積層体である。

(分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層)

本発明の分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層は、分散あるいは堆積した強化繊維を熱可塑性繊維で固着したものであり、強化繊維と熱可塑性樹脂を溶融混練することなく製造される。例えば、強化繊維の積層物に熱可塑性樹脂を含浸させた樹脂含浸シート、熱可塑性樹脂を付着させた強化繊維を積層あるいは織ったのちに融着あるいは接着させたもの、樹脂含浸ガラスボード、あるいは前述のスタンパブルシート、スタンパブルシート用のウェブ、さらには強化繊維を含有もしくは積層した連続気泡を有する樹脂発泡体などが挙げられる。このような樹脂発泡体としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂の発泡体などが例示される。分散法による繊維強化熱可塑性樹脂としては、スタンパブルシートあるいはその前駆体に相当するスタンパブルシート用のウェブであるのが好ましい。本発明の分散法による繊維強化熱可塑性樹脂の特徴としては、含有されている繊維の長さが、古くから「FRP」と呼ばれている強化繊維と熱可塑性樹脂を溶融混練して成形される繊維強化熱可塑性樹脂の繊維に比べて長い点が挙げられる。スタンパブルシートを例にすれば、より典型的には、含有される強化繊維の平均長は約 5 ～ 30 mm であり、アスペクト比が約 100 以上のものを好例として挙げる事が出来る。なお、本発明では、前記の熱可塑性樹脂に熱硬化性樹脂を混合してもよい。また、該熱可塑性樹脂に代えて熱硬化性樹脂を用いることも可能である。

本発明の分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層として好適なスタンパブルシートは、前述したように乾式法または湿式法で製造される不織布状のウェブを加熱後、加圧冷却したシートである。強化繊維と熱可塑性樹脂の配合割合は、曲げ強度および曲げ弾性率などの機械的強度の高い膨張成形体が得られることから、質量比で 20 / 80 ～ 70 / 30、特に 30 / 70 ～ 60 / 40 であるのが好まし

い。スタンパブルシートには、酸化防止剤、耐光安定剤、金属不活性化剤、難燃剤、カーボンブラックなどの添加剤や着色剤などを含有させてもよい。

スタンパブルシートの主成分である熱可塑性樹脂は、強化繊維同士のストランドや交点を固着する役割もある。このような樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタールなどを例示できる。さらには、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体などの共重合体、あるいはEPMやEPDMなどをベースにした熱可塑性エラストマーなどを1種単独または2種以上組み合わせて使用してもよい。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが、強度、剛性、成形性に優れることから好ましく、特に、これら3特性のバランスがよく、低価格であるポリプロピレンが好ましい。なかでも、MFR〔測定条件：JIS K6758に準拠、210℃、21.18N（2.16kgf）〕が1～200g/10分のポリプロピレンが好ましい。スタンパブルシートの強度向上の観点から、強化繊維と熱可塑性樹脂との接着性を向上させるために、熱可塑性樹脂を不飽和カルボン酸（マレイン酸、アクリル酸など）、不飽和カルボン酸無水物（無水マレイン酸など）などの酸、エポキシ化合物などの化合物でグラフト変性するなど、変性処理したものを併用することが好ましい。

スタンパブルシートを構成する他の主成分である強化繊維は、無機繊維または有機繊維のいずれでもよいし、これらの複合繊維でもよい。無機繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、ステンレス繊維、その他の金属繊維が挙げられる。有機繊維としては、例えば、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、木質繊維などが挙げられる。これらを1種単独、または2種以上組み合わせて使用してもよい。なかでも、低コストで高い補強効果を与えるガラス繊維が特に好ましい。強化繊維の繊維長は、補強効果、膨張性、賦形性を確保する点から5～30mm、さらには10～26mmであるのが好ましい。強化繊維

維の直径は、補強効果と膨張性を確保する点から $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらには $10 \sim 25 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。また、強化繊維と熱可塑性樹脂との濡れ性や接着性を改良するために、強化繊維はシランカップリング剤などによる表面処理が施されたものが好ましい。

(非通気性樹脂層)

非通気性樹脂層は分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層あるいはその膨張成形体の非通気性を確保するとともに、非通気性樹脂層の上に積層される接着性樹脂が基材である上述の繊維強化熱可塑性樹脂層あるいはその膨張成形体の中に含浸するのを防止する役割を有する。例えば、自動車の天井材に用いた場合に、空気の通過を防止して、天井材が汚染されるのも防止できる。非通気性樹脂層の厚みは、非通気性を維持するため $5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。また、該非通気度は、例えば ASTM—D 737 の方法で測定でき、本発明では実質的に $0 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ のものが用いられる。

非通気性樹脂層は熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれでもよいが、成形性の点から熱可塑性樹脂であるのが好ましい。例えば、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、エチレンービニルアルコール共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。非通気性樹脂層は前記のスタンパブルシートの主成分として用いられた熱可塑性樹脂と同じ樹脂を用いることができる。より好ましくは、スタンパブルシートまたはその膨張成形体の成形温度においても溶融しないものである。言い換えれば、スタンパブルシートの主成分である熱可塑性樹脂の融点よりも融点の高いものが好ましい。例えば、スタンパブルシートのマトリックス樹脂がポリプロピレンの場合には、非通気性樹脂層をポリアミド、ポリエチレンテレフタレートなどで構成するのが好ましい。

なお、本発明では、分散法による繊維強化樹脂層と非通気性樹脂層との接着は、いわゆる自着現象による接着や、熱融着やアンカーリングによる接着もあるので必ずしも接着剤を要しない。しかし、作業性や接着強度を向上させるために

接着剤を用いることが好ましい。このような場合には、例えば、スタンパブルシート2に接着剤5を介して非通気性樹脂層3を接着させ、その非通気性樹脂層3の上に本発明要件である接着性樹脂層4を形成した積層体としてもよい。このような場合には、接着剤5が層として観測されることもある。該接着剤5は、分散法による繊維強化熱可塑性樹脂を構成するマトリックス樹脂と同一または類似の樹脂であるのが好ましい。類似とは、ホモポリマーに対する共重合体や組成物、グラフト変性体などを意味する。特に、分散法による繊維強化熱可塑性樹脂のマトリックス樹脂としてポリプロピレンを用いる場合には、ポリプロピレンに対する接着性の点からポリオレフィンを用いるのが好ましい。さらに好ましいのはポリプロピレンであり、より好ましいのは酸変性ポリプロピレンである。さらに、該接着剤は、後述する接着性樹脂層と同じものを用いることもできる。

(接着性樹脂層)

本発明の積層樹脂材料の接着性樹脂層は、その上に表皮材を貼合するために形成され、上述の非通気性樹脂層と表皮材が剥離しないようにする。

本発明の接着性樹脂層を構成する樹脂は、温度150℃、剪断速度10s⁻¹における熔融粘度が5000Pa・s以下であり、かつ、温度150℃、剪断速度2000s⁻¹における熔融粘度が250Pa・s以下である熱可塑性樹脂である。より好ましくは、熔融粘度が、温度150℃、剪断速度10s⁻¹の条件で80～4000Pa・sであり、かつ、温度150℃、剪断速度2000s⁻¹の条件で5～240Pa・sである熱可塑性樹脂である。。

熔融粘度の測定温度を150℃と規定したのは、膨張成形の際の接着性樹脂の温度が150℃程度に低下することによる。また、剪断速度10s⁻¹における熔融粘度が5000Pa・s以下で、剪断速度2000s⁻¹における熔融粘度が250Pa・s以下であれば、表皮材が接着性樹脂層へ食い込み易く、アンカー効果が発現し、表皮材の接着強度が高くなる。

発明の接着性樹脂層の樹脂は、MFRが8g/10分以上であるのが好ましく、8

～250g/10分であるのがより好ましい。MFRが8g/10分以上であると接着性樹脂の流動性が良好で表皮材と接着し易い。

本発明の接着性樹脂層の厚みは通常10 μ m以上であるのが好ましく。より好ましくは30～100 μ mである。

接着性樹脂層の熱可塑性樹脂の種類は、特に限定されない。例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレン-メタアクリル酸共重合体やこれらの混合物が挙げられる。例えば、溶融粘度が異なるポリエチレンを適宜組み合わせて使用することもできる。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましく、なかでも、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレンから選ばれる少なくとも一種であるのが好ましい。ポリエチレンが低融点、低価格のため、特に好ましい。

本発明の接着性樹脂層の樹脂の融点は90～140℃であるのが好ましい。融点が90℃以上であると、高温においても表皮材との接着性が維持され、140℃以下の方が冷却圧縮成形中に接着性樹脂が固化し難いので、アンカー効果が発揮され易くなる。

溶融粘度の異なる複数種の熱可塑性樹脂を混合したものを接着性樹脂として用いる場合は、剪断速度10s⁻¹、2000s⁻¹における溶融粘度が小さい熱可塑性樹脂を単独でフィルム化するのは困難であるため、剪断速度10s⁻¹、2000s⁻¹における溶融粘度の大きい熱可塑性樹脂を混合し、混合樹脂の溶融粘度を剪断速度10s⁻¹で5000Pa・s以下、かつ、剪断速度2000s⁻¹で250Pa・s以下にするのがよい。接着性樹脂の混合方法は特に制限されない。樹脂をフィルム化するときに混練すればよく、共重合させてもドライブレンドしてもよい。混合する場合、一方の熱可塑性樹脂の溶融粘度が剪断速度10s⁻¹で5000Pa・s超、剪断速度2000s⁻¹で250Pa・s超でも構わない。

なお、本発明では、非通気性樹脂層と接着性樹脂層との間に、両層の接着性を強化するため、接着性を馴染ませるため、あるいは両層とともに溶融させてその流動性を調整するために、さらに樹脂からなる仲介層を介在させてもよい。

(膨張成形したスタンパブルシートを基材とする積層樹脂材料)

本発明の重要な態様のもう1つは、上述したいずれかの積層樹脂材料であって、前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が膨張成形されたスタンパブルシートであり、かつ前記接着性樹脂層の上にさらに表皮材を有する積層樹脂材料である。最近では、このような積層樹脂材料（膨張成形積層品とも呼ぶ）が、自動車内装材として好適に使用されている。図3に、膨張成形積層品6を模式的に示す。すなわち、膨張成形されたスタンパブルシート8の上に前記した非通気性樹脂層3を有し、該非通気性樹脂層3の上に、前記した接着性樹脂層4を介して表皮7が貼合された積層樹脂材料6である。なお図3では、膨張成形されたスタンパブルシート8と非通気性樹脂層3との間に前述と同様の接着剤5を用いた例を示した。分散法による繊維強化熱可塑性樹脂が、膨張成形されたスタンパブルシートであるので、強化繊維の交点を熱可塑性樹脂で接着した多孔質となるため、軽量かつ剛性などの機械的性質に優れたものとなる。

(表皮材)

本発明の表皮材は、装飾と保護が目的である。このような表皮材としては、植物繊維、動物繊維などの天然繊維、酢酸セルロース系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリアクリル系、ポリプロピレン系の合成繊維などからなる織布または不織布が好適である。熱可塑性樹脂の不織布であるのがより好ましい。繊維を用いた表皮材は、接着性樹脂層が溶融して表皮材の繊維間に食い込むアンカー効果が大きく、接着強度が大きくなるので好ましい。しかし、接着性樹脂層との接着が得られるのであれば、繊維を用いた表皮材に限定されるものではない。例えばポリウレタン発泡体のように連続気泡を有する発泡シートを、織布または不織布

の芯材と貼り合わせる面に設けておけば、芯材の凹凸を吸収し、表皮材表面の意匠性を高め、かつクッション性を付与することもできる。

(積層樹脂材料の製法)

積層樹脂材料は、例えば下記の方法によって製造される。なお、本例では、分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層がスタンパブルシートあるいはスタンパブルシート用のウェブである場合を先ず示す。

熱可塑性樹脂と強化繊維を、空気の微小気泡が分散した界面活性剤水溶液に分散させる。得られた分散液を多孔性支持体を介して脱水することにより、分散液中の固形分を堆積させる。つぎにこの堆積物を乾燥させ、均一なウェブを得る。このウェブは熱可塑性樹脂と強化繊維などから構成され、強化繊維の中に熱可塑性樹脂の粒子が均一に分散したものであり、その厚みは約1～10mmである。

つぎに、ウェブとの接着剤、非通気性樹脂および接着性樹脂を、この順にラミネートして得た多層フィルムを、接着性樹脂層が外表面になるように前記ウェブに積層する。積層体を、ウェブ中の熱可塑性樹脂の融点以上に加熱して熔融させ、冷却盤で加圧してシート状に固化し、緻密な積層樹脂材料を得る。この処理により、上記のウェブはいわゆるスタンパブルシートと等価体になる。なお、用いる熱可塑性樹脂がポリプロピレンであるときは加熱温度は約170～230℃、好ましくは約190～210℃である。230℃以下であれば、ポリプロピレンの分解による着色や強度低下が抑制されるので好ましい。また、冷却盤における加圧圧力は、緻密な積層樹脂材料を得るためには、0.01～5MPa とするのが好ましい。5MPa 以下の方が、強化繊維の破損が抑制されやすい。

また、前記したウェブを加熱後、加圧し冷却して、一旦スタンパブルシートを製造した後、再度、スタンパブルシートを加熱し、前記多層フィルムを積層して、加圧し冷却することにより、積層樹脂材料を製造することもできる。なお、接着剤、非通気性樹脂および接着性樹脂からなる上記の多層フィルムは、例えばドライラミネート法または共押出法などの公知の製造方法により製造される。

つぎに、前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が膨張成形されたスタンパブルシートであり、かつ前記接着性樹脂層の上にさらに表皮材を有する積層樹脂材料についても引き続き例示する。

上記の例により得られた積層樹脂材料を、マトリックス樹脂の融点以上の温度に再加熱し、膨張させる。つぎに膨張したスタンパブルシートの上に表皮材を積層した後、成形金型内に置く。引き続き金型スペーサーの高さやプレス型締め高さなどを調整して、加圧成形することにより一体化して、所定の厚みを有する積層樹脂材料（膨張成形積層品）を得る。なお、膨張成形時の加熱温度は、マトリックス樹脂がポリプロピレンの場合には、約170～230℃、好ましくは約190～210℃である。加熱方法には、熱盤加熱や遠赤外線加熱、近赤外線加熱、通風式加熱などがあり、特に限定されない。金型温度は熱可塑性樹脂の凝固点以下であればよく、ハンドリング性や生産性の点から、通常室温～約60℃である。成形圧力は成形体形状により異なるが、通常0.01～5MPaが好ましい。

実施例

（実施例1）

下記のポリプロピレン粒子とガラス繊維を、乾燥質量で50%対50%の割合となるように泡液中で混合し、分散させた。つぎに、泡液を吸引ろ過し、乾燥させて目付700g/m²のウェブ（分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層の1種）を得た。

ポリプロピレン： MFR 65g/10分、融点162℃

ガラス繊維： 長さ 25mm、直径 17μm

つぎに、接着剤としてポリプロピレン（融点160℃、厚み40μm）、その上に非通気性樹脂として6-ナイロン（融点215℃、厚み25μm、非通気度：0 cm³/cm².s）、さらにこの非通気性樹脂の上に表1に示す構成の接着性樹脂を別途に積層した多層フィルムを、得られたウェブの片面に積層して積層樹脂材

料を形成した。なお、積層樹脂材料は、表1に示す構成の接着性樹脂層が外層となるように積層した。さらに、このウェブを基材とする積層樹脂材料を210℃に加熱し、ついで25℃の冷却盤に配置し、0.3MPaの圧力で圧縮成形し、ポリプロピレンと強化繊維が一体的に緻密に固化したスタンパブルシートとし、同時に該スタンパブルシートの片面に上記の多層フィルムが強固に貼り合わされた積層樹脂材料を得た（図2参照）。

さらに、この様にして得たスタンパブルシートを基材とする積層樹脂材料を210℃に加熱し、該接着性樹脂層の上に下記のポリエステル不織布を表皮材として積層して、膨張成形用金型（温度：室温）内に戴置する。ついで、圧力0.02MPaで金型を閉じることにより、該スタンパブルシートが膨張成形され、かつ表皮材が強固に貼り合わされた平板状の積層樹脂材料（膨張成形積層品）を得た（図3参照）。この膨張成形されたスタンパブルシート部の厚みは3.3mmであった。

ポリエステル不織布： 目付180g/m²、ホットメルト層なし

得られた膨張成形積層品について、下記の曲げ試験、常温における表皮材の剥離強度、高温雰囲気での熱間接着保持性試験を行った。これらの試験結果を表2に示す。

（曲げ試験）

膨張成形積層品から長さ150mm、幅50mmの試験片を切り出す。この試験片を用いて、スパン100mm、クロスヘッドスピード50mm/minで表皮材側から荷重をかける3点曲げ試験を実施し、最大荷重および弾性勾配を測定した。測定温度は23℃である。

（表皮材の剥離強度）

膨張成形積層品から長さ150mm、幅25mmの試験片を切り出す。この試験片の端から50mmの長さまで表皮材を部分的に剥離した。つぎに、剥離した表皮部分と剥離された本体部分をそれぞれチャックに把持させて、180°の方向に引張り、剥離試験を行った。測定温度は23℃、引張速度は50mm/minである。

(熱間接着保持性試験)

膨張成形積層品から長さ150mm、幅25mmの試験片を切り出す。この試験片の端から75mmの長さまで表皮材を部分的に剥離した。つぎに、剥離された本体部分を把持し、剥離した表皮部分に100gの一定荷重を懸け、85℃の雰囲気中で放置した。24時間後の表皮材の剥離状態を目視により観察した。

(MFR)

MFRは、JIS K6758に準拠して測定した。

(溶融粘度)

溶融粘度は、フローテスターを用い、荷重を変えて測定した。

(実施例2～9、比較例1～7)

実施例1において、接着性樹脂Aを表1に示す接着性樹脂B～Jに変えた多層フィルムを用いる以外は、実施例1と同様の方法で、積層樹脂材料（平板状の膨張成形積層品）を製造した。得られた膨張成形積層品の性能試験結果を、膨張成形されたスタンパブルシート部の厚みと共に、表2に示した。

表2の結果から、接着性樹脂層として150℃における剪断速度 10 s^{-1} での溶融粘度が $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下で、かつ、150℃における剪断速度 2000 s^{-1} での溶融粘度が $250\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下の熱可塑性樹脂を用いた場合、曲げ特性に優れ、常温および高温における表皮材との接着強度のバランスが良いものであることがわかる。また、すべての実施例と比較例において得られた膨張成形積層品の通気度も $0\text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ であり、非通気性であった。

さらに、本発明の膨張成形積層品の表皮材の風合いは貼合前の状態とほぼ同じであった。

表 1

記 号	接着性樹脂	熔融粘度 (Pa・s)		MFR (g/10分)	層厚 (μ m)
	種類と配合比	温度150℃ で剪断速度 10 s ⁻¹	温度150℃ で剪断速度 2000 s ⁻¹		
A	LDPE	1 2 0	4 0	2 0 0	5 0
B	LLDPE	1 9 0 0	2 3 0	1 1	5 0
C	LDPE(MFR:7) / LDPE (MFR:200)=1/1	1 1 0 0	8 2	7 5	5 0
D	LDPE(MFR:50) / LLDP E(MFR:50)=1/1	3 5 0	9 5	5 0	6 0
E	LDPE(MFR:50) / EVA (MFR:4)=7/3	1 3 0 0	1 4 5	2 0	6 0
F	LDPE(MFR:200)/アクリル 酸変性PE(MFR:8)= 4/6	2 1 0 0	1 3 1	4 0	6 0
G	LDPE	1 0 0 0 0	1 5 0	1 5	5 0
H	HDPE	1 5 2 0 0	3 0 0	4	8 0
I	アクリル酸変性PE	1 1 4 5 0	2 8 0	8	6 0
J	LLDPE	8 2 0 0	3 0 0	4	6 0

LDPE : 低密度ポリエチレン

LLDPE : 直鎖状低密度ポリエチレン

HDPE : 高密度ポリエチレン

表 2

	接着性 樹脂	膨張成形 されたス ンパルシート 部の厚み (mm)	最大曲げ 荷重 (N)	弾性勾配 (N/mm)	表皮材接着性	
					25℃の剥離 強度 (N/25mm)	熱間接着*
実施例 1	A	3.3	25.5	3.7	17.6	○
2	B	3.0	24.5	3.1	7.8	○
3	C	3.0	24.5	3.3	11.8	○
4	C	3.5	24.5	4.0	6.9	○
5	D	2.8	22.6	3.1	12.7	○
6	D	3.0	26.5	3.3	8.8	○
7	D	3.3	25.5	3.5	6.9	○
8	E	2.8	21.6	2.8	7.8	○
9	F	3.0	23.5	3.1	8.8	○
比較例 1	G	3.0	24.0	3.2	1.1	×
2	H	3.0	24.5	3.3	0.5	×
3	I	3.0	23.5	3.0	2.0	×
4	J	1.5	7.8	1.2	15.7	○
5	J	2.0	14.7	2.0	6.9	○
6	J	2.5	17.7	2.5	1.0	×
7	J	3.0	23.8	3.0	0.5	×

*○：剥離しない。

×：一部または全部が剥離する。

産業上の利用分野

本発明の積層樹脂材料は、軽量で高剛性のうえ接着強度も高い。特に、膨張成形した膨張成形積層品は、剛性と表皮材接着性のバランスが非常に良い。したがって、軽量性と高剛性が望まれている自動車内装材、例えば天井材やドアトリム材などに有効に適用できる。

請求の範囲

1. (1) 分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層、
(2) 該繊維強化熱可塑性樹脂層の上に非通気性樹脂層、および
(3) 該非通気性樹脂層の上に、熔融粘度が、温度 150℃、剪断速度 10 s⁻¹の条件で 5000 Pa・s 以下であり、かつ温度 150℃、剪断速度 2000 s⁻¹の条件で 250 Pa・s 以下である接着性樹脂層、
を有する積層樹脂材料
2. 前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が、スタンパブルシートおよびスタンパブルシート用のウェブから選ばれる 1 つである請求項 1 に記載の積層樹脂材料
3. 前記分散法による繊維強化熱可塑性樹脂層が膨張成形されたスタンパブルシートであり、かつ前記接着性樹脂層の上にさらに表皮材を有する請求項 1 に記載の積層樹脂材料

图 1

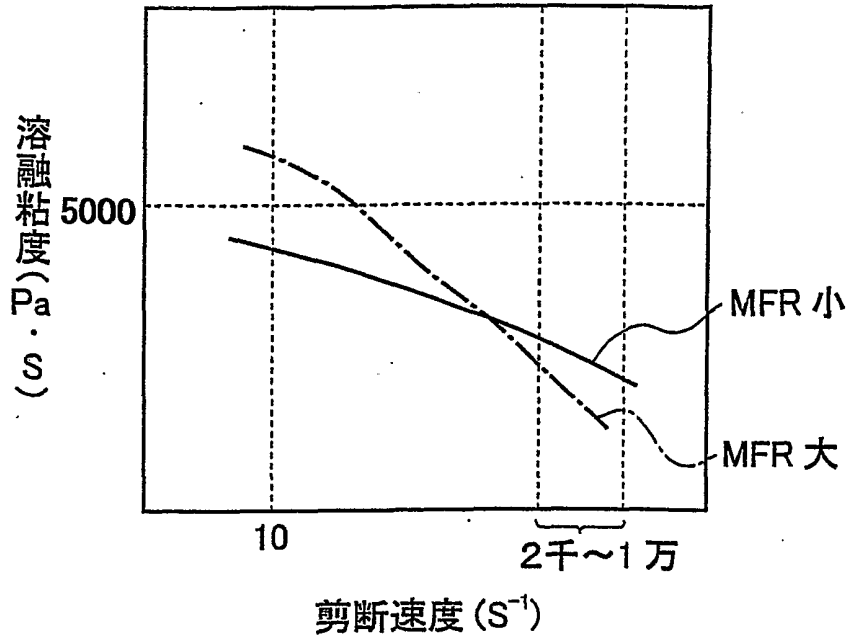


图 2

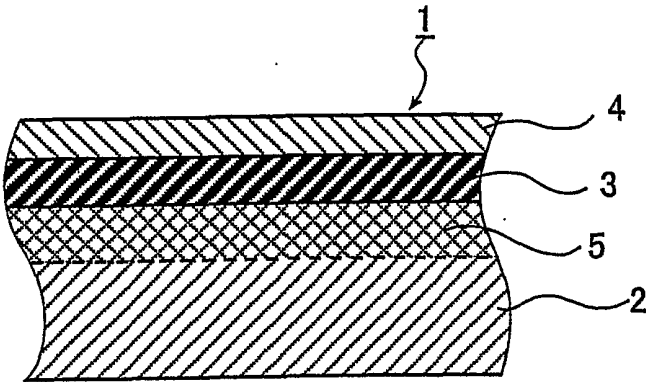
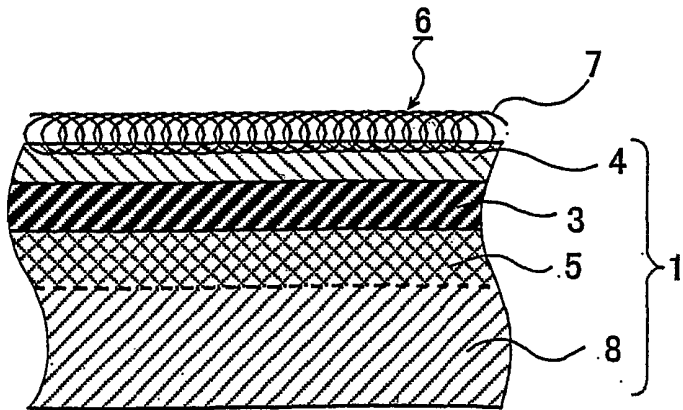


图 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B5/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, B29B11/16, 15/08-15/14, C08J5/04-5/10, 5/24

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5854149 A1 (Kawasaki Steel Corp.; Sumitomo Chemical Co., Ltd.; K-Plasheet Corp.), 29 December, 1998 (29.12.98), & EP 758577 A1 & JP 08-230114 A & JP 08-229941 A & JP 08-238705 A & JP 08-238638 A & JP 09-071663 A & JP 09-109307 A	1-3
A	JP 7-9632 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 January, 1995 (13.01.95), (Family: none)	1-3
A	JP 8-164562 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 25 June, 1996 (25.06.96), (Family: none)	1-3

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 April, 2002 (26.04.02)	Date of mailing of the international search report 21 May, 2002 (21.05.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01019

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-15729 A (Kawasaki Steel Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), (Family: none)	1-3
A	JP 5-16274 A (Nippon Steel Corp.), 26 January, 1993 (26.01.93), (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ B32B5/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B1/00-35/00
B29B11/16、15/08-15/14
C08J5/04-5/10、5/24

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002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 請求の範囲の番号
A	US 5854149 A1 (Kawasaki Steel Corporation; Sumitomo Chemical Co., Ltd.; K-Plasheet Corporation) 1998.12.29 & EP 758577 A1 & JP 08-230114 A & JP 08-229941 A & JP 08-238705 A & JP 08-238638 A & JP 09-071663 A & JP 09-109307 A	1-3
A	JP 7-9632 A (積水化学工業株式会社) 1995.01.13 ファミリーなし	1-3
A	JP 8-164562 A (積水化学工業株式会社) 1996.06.25 ファミリーなし	1-3

☒ 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

26.04.02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4S 9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C. (続き).. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-15729 A (川崎製鉄株式会社) 2000.01.18 ファミリーなし	1-3
A	J P 5-16274 A (新日本製鐵株式会社) 1993.01.26 ファミリーなし	1-3