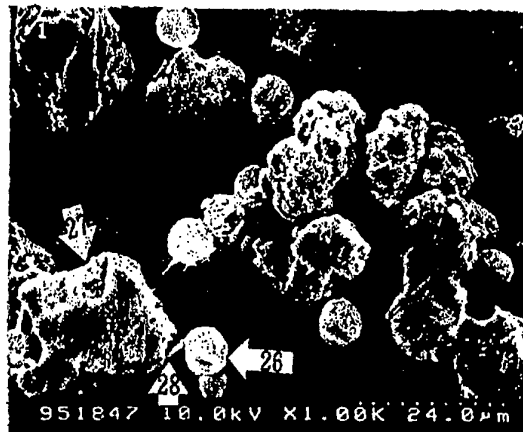




PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B29B 11/16	A1	(11) 国際公開番号 WO96/38280 (43) 国際公開日 1996年12月5日 (05.12.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01433 (22) 国際出願日 1996年5月28日 (28.05.96) (30) 優先権データ 特願平7/153992 1995年5月29日 (29.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東邦レーヨン株式会社(TOHO RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋三丁目3番9号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 遠藤善博(ENDOH, Yoshihiro)[JP/JP] 飯塚佳夫(IIZUKA, Yoshio)[JP/JP] 〒411 静岡県駿東郡長泉町上土狩字高石234番地 東邦レーヨン株式会社 研究所内 Shizuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 光来出良彦(MITSUKUDE, Yoshihiko) 〒101 東京都千代田区神田淡路町2-1 T-金井ビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : MOLDING MATERIAL AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF**(54) 発明の名称** 成形材料及びその製造方法**(57) Abstract**

A thermoplastic resin powder is made to adhere to the continuous filaments of a reinforcing strand, and a solution of a binder resin in a solvent is applied to the resulting strand to make the thermoplastic resin powder held among the filaments and to make the filaments connected to each other. Then the solvent is substantially completely removed in a temperature range not exceeding the melting point or flow temperature of the thermoplastic resin powder. In the molding material thus produced, pinpoint fixation is made between the continuous filaments, between the thermoplastic resin powder and the continuous filament, and between particles of the thermoplastic resin powder through the binder resin, and the material is substantially free from the solvent. The material is inhibited from the falling away of the thermoplastic resin powder and is nontacky and excellent in draping characteristics, handling characteristics, workability in layup, and processability in molding, and the molded article of the material is excellent in the characteristics as composites and the appearance.

(57) 要約

強化用連続繊維集合体の繊維相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着させ、次いで、溶剤に溶解されたバインダー樹脂の溶液を付与することにより、該バインダー樹脂で熱可塑性樹脂粉末を該繊維相互間に保持すると共に該繊維相互を連結する。次いで、熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点を越えない範囲の温度域で該バインダー樹脂の溶剤を実質的に除去する。該製造方法により得られた成形材料は、強化用連続繊維集合体の繊維相互間、該繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、及び熱可塑性樹脂粉末同士の相互間がバインダー樹脂によってピンポイント的に固定されており、バインダー樹脂の溶剤は実質的に含まれていない。本発明の成形材料は、熱可塑性樹脂粉末の脱落が防止され、非粘着性で、ドレープ性に優れており、取扱い性にすぐれ、レイアップ作業性や成形加工性が良好であり、また、本発明の成形材料を使用して成形したものはコンジット特性にすぐれ、外観が良好なものとなる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GAB	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロヴァキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド		ヴァイア共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

成形材料及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、強化用連続繊維集合体に熱可塑性樹脂粉末を付着させ、熱可塑性樹脂粉末と異なる樹脂をバインダー樹脂として作用させることにより熱可塑性樹脂粉末の強化用連続繊維集合体からの脱落を防止した、非粘着性で、ドレープ性に優れた成形材料及びその製造方法に関する。
- 10 本発明の連続繊維強化熱可塑性樹脂成形材料は、上記性質を有するためレイアップ作業性や成形加工性が良好であり、且つ得られた成形品は機械的特性に優れ、一般産業分野、航空宇宙分野で広く使用できる。

背景技術

- 15 連続繊維強化熱可塑性樹脂成形材料を樹脂の含浸状態で分類する場合には、樹脂が一旦熔融し、強化用連続繊維間に完全に含浸しているシート状の形態の、いわゆる完全含浸タイプのものと、樹脂が未熔融の状態で存在している形態の、未熔融タイプのものとに大別できる。
- 20 前者の完全含浸タイプの成形材料は、樹脂がマトリックス層を形成しているためドレープ性を有さないが、後者の未熔融タイプの成形材料は、未熔融の樹脂が強化用連続繊維間に存在しているためドレープ性を有している。

- 25 完全含浸タイプの成形材料は、既に樹脂が強化用連続繊維間に完全に含浸しているため成形加工工程で樹脂を再含浸する必要性がない。したがって、該成形材料は、成型時に加熱処理と成形圧力を適正に行うことで比較的短時間に成形品が得られるため、高速成形性

に優れ、生産性を高めるためには好都合の材料形態である。しかしながら、該完全含浸タイプの成形材料を用いて複雑な形状の成形品を得ようとする場合には、該成形材料はドレープ性を有さないためにレイアップ作業等が困難であり、そのため成形品の形状が比較的
5 単純なものに限定されるという傾向がある。

一方、後者の未熔融タイプの成形材料は、このような問題を解決するためにドレープ性が付与されたものである。該成形材料は、熱可塑性樹脂を繊維化し強化用連続繊維と混ぜた成形材料（いわゆる、繊維法による成形材料）と、熱可塑性樹脂を粉末状にして強化用連続
10 繊維に付着させてなる成形材料（いわゆる、パウダー法による成形材料）とに大別される。

前記繊維法による成形材料には、ハイブリッドヤーン（強化用連続繊維と樹脂繊維を合わせて撚ったもの）、コミングルヤーン（強化用連続繊維と樹脂繊維をモノフィラメントレベルで混ぜているもの）、及びコウブun（ハイブリットヤーンやコミングルヤーンを用いて製織した織物）が挙げられる。繊維法の場合、繊維に加工できない樹脂はマトリックス樹脂として使えないという点で、ある程度、使用可能な樹脂の種類が限定されるという制約がある。
15

一方、前記パウダー法による成形材料には殆どの樹脂の微粉化が可能であり広範な樹脂の選択が可能であるという利点がある。該パウダー法による成形材料の製造法には、熱可塑性樹脂粉末の流動床に強化用連続繊維を通過させる方法、静電気を利用して熱可塑性樹脂粉末を強化繊維に付着させる方法、或いは熱可塑性樹脂粉末のサスペンション浴中に強化用連続繊維を通過させる方法等がある。これら
20 25 の方法によって得られた成形材料にはドレープ性が付与されるが、熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維間に物理的に介在している状態であるため、熱可塑性樹脂粉末は外力により容易に強化用連続

繊維より脱落するばかりでなく、強化用連続繊維も外力により容易に開繊するため、成形材料の取扱性に問題がある。

このような問題を解消するための方法として、次の(1)～(4)に示される方法が既に知られている。

5 (1) 熱可塑性樹脂粉末を付着した強化用連続繊維集合体にクロスヘッドイックスツルーターによる溶融した樹脂中を連続的に通過させ、表面をチューブ状に被覆する方法(フランス国特許出願明細書第2548084号(A1)参照)。

10 (2) 熱可塑性樹脂粉末を付着した強化繊維集合体(繊維束)を加熱処理し、樹脂を半溶融させて強化繊維に付着する方法(J. Thermoplastic Composite Materials, Vol.3 October 1990 pp325-354, "Manufacture of Powder-Impregnated Thermoplastic Composites" 参照)。

15 (3) 熱可塑性樹脂粉末を付着した強化用繊維集合体を熱可塑性樹脂の繊維で巻いてステッチを導入にする方法("VARIABLES AFFECTING THE PHYSICAL PROPERTIES OF CONSOLIDATED FLEXIBLE POWDER-COATED TOWPREGS" D.W.Holty et al. Submitted for publication at the 38th International SAMPE Symposium: May 10-13, 1993)。

20 (4) 水溶性高分子結合剤を溶解している水性媒体中に熱可塑性樹脂粉末を分散させ、粘度を増大させた分散液を、強化用繊維集合体に含浸させて、該水性媒体を10乃至70重量%含有した成形材料とする方法(特表平1-501233号公報、特開平1-228806号公報)。

前記(1)～(4)のドレープ性付与の技術には次の欠点がある。
すなわち、前記(1)法は、成形材料中の樹脂量が多くなり、高繊維含有率化を図り難いばかりか、成形後に隣接する強化用連続繊維と強化用連続繊維の間に樹脂リッチ層が形成され、繊維の存在しない箇所が部分的にできる。また、成形材料の断面が楕円形状になり、

嵩高いものとなるため、このような成形材料を成形するための金型設計等が困難であり成形法が限定される。

前記（２）法は、熱可塑性樹脂粉末が単に半熔融して強化繊維束に付着しているのみであるため、外力による熱可塑性樹脂粉末の脱落を完全にカバーしきれず、また、熱可塑性樹脂粉末が強化繊維束を拘束するものではないので、強化繊維束も外力により容易に開繊し、その成形材料の取扱性に問題を生じる場合がある。また、成形材料の嵩高さが前記（１）と同様に嵩高いため、同様な問題点がある。

10 前記（３）法は、熱可塑性樹脂の繊維により強化繊維束が締め付けられているため、成形材料の開繊の問題については前記（２）法より改善されるが、製造工程が複雑となる。しかも、該方法では強化繊維束に付着している熱可塑性樹脂粉末の脱落は十分にカバーしきれない。また、成形材料の嵩高さが前記（１）と同様に嵩高いた
15 め、同様な問題点がある。

前記（４）法により得られた成形材料は、水性媒体が１０乃至７０重量％と高濃度に含まれるため、該成形材料を用いて成形を行う場合には、水性媒体を揮発させる工程が必須であり、成形工程が複雑となることや、この多量に含まれる揮発成分が原因で成形品にボイド等の悪影響を回避することが困難であるという問題がある。
20

また、前記（４）法により得られた成形材料の該水性媒体の高濃度に伴う前記問題を回避するために、該成形材料を乾燥させて水性媒体を１０重量％未満となるように揮発させたものは、ドレープ性が低下するか或いは消失するという問題がある。水性媒体揮発によるこのドレープ性の減少は、強化用繊維集合体と熱可塑性樹脂粉末
25 が高粘度の水溶性高分子結合剤の水性溶液中に埋没して形状保持されていた前記（４）の成形材料が、水性媒体の揮発により、水溶性

高分子結合剤が強化用繊維集合体と熱可塑性樹脂粉末とをリジッドに結合させることによるものと推定される。

また前記（４）法は、水溶性高分子結合剤と水性媒体と熱可塑性樹脂粉末からなる 50, 000 cps ~ 3, 000, 000 の高粘度の分散液を強化用繊維集合体に適用する方法であるため、熱可塑性樹脂粉末を均一に分散させることが困難であるという問題がある。

また、前記（４）法は、熱可塑性樹脂粉末を水性媒体中に均一に分散させる目的で界面活性剤の添加等が推奨されていたり、或いは成形材料に粘着性を付与する目的でアンモニア化合物が添加されたりするが、これらの化合物の熱分解温度は前記一般的な産業用に利用する熱可塑性マトリックス樹脂の成形温度よりも低いため、成型時に熱分解して揮発し、これが原因で成形品の機械的性質に悪影響を与えたり、成形品の外観を損ねるという問題がある。

また、前記（４）法は、使用される水溶性高分子結合剤の熱分解温度が 200℃ ~ 250℃ 程度の低いものばかりであるため、該方法により得られた成形材料を、直接、成形に使用する場合、産業用に利用する一般的な熱可塑性マトリックス樹脂の成形温度では水溶性高分子結合剤の分解が生じ、得られた成形品の外観や物性に悪影響を生じるという問題がある。該（４）法においては、この水溶性高分子結合剤や前記した界面活性剤やアンモニア化合物等のこのような問題点を回避するために、該方法により得られた成形材料を成形する際には、成形材料中の水溶性高分子結合剤等の成形温度で分解を起こす成分を、成形前或いは成形時にこれらの分解成分を分解する工程が必須であるため、成形工程が複雑化するという問題がある。

また、前記（４）法の該各公報に記載される方法は粘着性が付与された成形材料を得ることを目的の一つとしている。このように、

粘着性が成形材料に付与された場合、その積層作業の際に 1 枚 1 枚を貼り合わせるため繊維配向のズレが発生しにくい、あるいは、芯金等に巻付ける際に密着しやすいため、特にシートワインディング等に適する等の長所がある。一方、粘着性が付与されることの短所

5 としては、このような粘着性は、溶剤等を含むことにより得られる性質であるために、前記したように成形加工時に溶剤を揮発させる工程が必須であるという問題がある。さらに粘着性が付与されるため、上記長所の反面として、粘着性であるが故に、その取扱性が厄介であり、例えば、レイアップ時に、型にくっついたり、成形材料

10 同士がくっついたり、また一旦接着し成形材料を引きはがし修正しようとするすると強化繊維が乱れてしまう等の成形材料の取扱い性が困難であるという問題がある。

そこで本発明は、熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体にバインダー樹脂によって固定されている成形材料及びその製造方法を

15 目的とし、詳細な目的は次の (i) の優れた特性を成形品に付与することができる性質と、(ii) の優れた取扱い性を有する性質を同時に満足する成形材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明の目的は、

20 (i) 分散が良好な熱可塑性樹脂粉末の分散液を強化用連続繊維集合体へ適用することができ、熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体の各繊維間に均一に付与することができ、しかも、成形材料中の繊維含有率も高めることができ、したがって、成形された成形品に良好なコンポジット物性及び外観を与えることができる成形材料

25 を提供すること、及びその成形材料の製造方法を提供すること、及び同時に、

(ii) 成形材料自体は非粘着性で、バインダー樹脂のための溶剤

が実質的に含有されておらず、しかもドレープ性を有し、熱可塑性樹脂粉末の脱落や強化繊維の開繊が抑制され、成形材料の嵩高さも改良される等の取扱性に優れた成形材料を提供すること、及びその成形材料を製造する方法を提供することである。

- 5 本発明のもう一つの目的は、上記（i）及び（ii）の目的に加えて、成形時に成形材料中に含まれているバインダー樹脂の分解が抑制され、分解ガスの発生量も無視できる程度に少ない成形材料を提供すること、及びその成形材料の製造方法を提供することである。

発明の開示

- 10 本発明者らは、上述の如き従来の成形材料のもつ問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、次の基本的な発明をなした。

- 本発明の成形材料の製造方法は、強化用連続繊維集合体の繊維相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着させ、得られた熱可塑性樹脂粉末が付着された強化用連続繊維集合体に対して、溶剤に溶解されたバインダー樹脂の溶液を付与することにより、該バインダー樹脂で前記熱可塑性樹脂粉末を該繊維相互間に保持すると共に該繊維相互を連結し、得られたバインダー樹脂が付与された強化用連続繊維集合体に対して、該熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点を越えない範囲の温度域で該バインダー樹脂の溶剤を実質的に除去することに基本的特徴を持つ。
- 15
20

- 本発明の成形材料は、強化用連続繊維集合体の繊維相互間、該繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、熱可塑性樹脂粉末同士の相互間がバインダー樹脂によってピンポイント的に固定されてなる成形材料であって、該成形材料には溶剤が実質的に含有されておらず、且つ非粘着性及びドレープ性を有することに基本的特徴を持つ。
- 25

本明細書における「ピンポイント的に結合する」とは、繊維相互間、繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、熱可塑性樹脂粉末同士の相

互間に、バインダー樹脂自身が点或いは線として介在することにより、局所的にそれらの相互間を結合することを意味する。

このピンポイント的に結合させるためには、本発明の成形材料の製造方法の特徴点である、最初に強化用連続繊維集合体の繊維相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着させ、次いで溶剤に溶解されたバインダー樹脂の溶液を付与することにより達成することができる。しかしながら、例えば、バインダー樹脂の溶液中に熱可塑性樹脂粉末を分散させたものを強化用繊維集合体に適用し、実質的にバインダー樹脂の溶剤が無い状態にまで乾燥したものは、ドレープ性が損なわれる。その理由は、恐らく、バインダー樹脂を含んだ分散液の最初の適用により、繊維及び熱可塑性樹脂粉末の大部分がバインダー樹脂で埋没したり、或いは覆われ、次いで実質的な溶剤除去を行う乾燥によりバインダー樹脂が被膜の状態に残るために、繊維相互間、繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間及び熱可塑性樹脂粉末同士の相互間が堅固に結合され、全体としてリジッドな構造となるためと推定される。

また、本発明のもう一つの基本的特徴は、前記の成形材料及びその製造方法の基本的特徴に加えて、前記バインダー樹脂は、その5%重量減少温度が前記熱可塑性樹脂の融点又は流動点より高いものであることを特徴とする。

本明細書における「5%重量減少温度」とは、後記に示すTGA測定条件によりポリマーを測定した場合に得られた温度-質量曲線において、初期の質量が5%低下したときの温度をいう。該TGA測定条件による質量減少は、測定されたポリマーの熱分解の特性を示しているのもので、もし、バインダー樹脂の5%重量減少温度を越える温度で成形加工等を行うと該バインダー樹脂は分解し、成形性や材料特性に甚大な影響を及ぼすことになる。これに対して、本発明

の成形材料では、成形時にバインダー樹脂の重量減少が5%以内となるようなバインダー樹脂が選択される。したがって、本発明の成形材料による成形では、成形性や材料特性への悪影響を殆ど無視でき、成形品に良好なコンポジット物性及び外観を与えることができる。

本明細書における「溶剤を実質的に除去する」とは、できる限り溶剤を除去する操作を行って成形材料中の溶剤を無視できる程度に減少させることをいい、通常は、溶剤除去工程直後の成形材料において溶剤が3重量%以下、好ましくは、1重量%以下に減少させることをいう。また、「溶剤が実質的に含有されていない」とは、できる限り溶剤を除去する操作を行って得られた成形材料中の溶剤が無視できる程度に減少した状態をいい、該状態は、空気中の水分が成形材料に自然に含有された状態の溶剤含有量までの範囲を含み、通常は、成形材料において溶剤が5重量%以下をいう。

15 強化用連続繊維集合体

本発明の成形材料に使用する強化用連続繊維集合体には、熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点以上の耐熱性を有し、且つ剛性の高い繊維が好ましく、このような繊維としては、例えば炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、SiC繊維、アルミナ繊維等

20 があげられるが、中でも炭素繊維が比強度、比弾性等の点から最も好ましい。

強化用連続繊維集合体の形態としては、連続繊維のストランド（ロービング）材、一方向引き揃えシート（UD）材、織物材等があげられるが、中でもストランド材やUD材は開繊性がよいため、パウダー

25 形状の熱可塑性樹脂を強化用連続繊維集合体の表面のみでなく内部まで侵入させる目的には、特に好ましい。

熱可塑性樹脂

本発明の成形材料におけるマトリックス樹脂として使用される熱可塑性樹脂は、結晶性又は非結晶性の熱可塑性樹脂であって、特に融点又は流動点が130℃以上の熱可塑性樹脂である。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、
5 ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポ
リイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル等であり、これらを単独もしくは2種以上混合して使用することもできる。本発明で適用できる熱可塑性樹脂例を下記表1に示す。

10

15

20

25

表 1

5	樹脂名称	商品名	ガラス 転移点 (℃)	融点 (℃)	流動点 (℃)	製造元
	ポリプロピレン (PP)	ショウアロマー	85	167	...	昭和電工
	ポリアミド6 (PA6)	オルガソール	40 ~ 60	225	...	ATO CHEM
10	ポリカーボネート (PC)	バンライト L1300W	145 ~ 150	240	...	帝人化成
	ポリエーテルイミド (PEI)	Ultem 1000	217	...	320	G E
15	ポリエーテルスルホン (PES)	Victrex PES	225	...	310	I C I
	ポリフェニレンサルファイド (PPS)	Ryton PPS	88	285	...	P hilps
	ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)	Victrex PEEK	143	334	...	I C I
20	熱可塑性ポリイミド	PIX	250	388	...	三井東圧化学

表 1 中の流動点とは、A S T M D 5 6 9 - 8 2 に従って測定することにより得られる温度であり、非晶性熱可塑性樹脂の流動開始温度を表すひとつの指標とすることができる。

表 1 中の融点は、示差走査熱量計で樹脂の吸熱ピークを測定することにより求められる結晶融解温度であり、結晶性樹脂の流動開始

温度を表すひとつの指標として示すことができる値である。

強化用連続繊維集合体に対する熱可塑性樹脂粉末の付着量（重量％）は、 $\left(\text{熱可塑性樹脂粉末重量} / \left(\text{連続繊維集合体重量} + \text{熱可塑性樹脂粉末重量} \right) \times 100 \right)$ で示すことができ、成形品の良好な機械的特性を得るためには20～60重量％であることが好ましく、特に好ましくは30～50重量％である。

バインダー樹脂

本発明で使用するバインダー樹脂は、強化用連続繊維集合体の繊維相互間、該繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、及び熱可塑性樹脂粉末同士の相互間をピンポイント的に結合させるためのものであり、これにより、熱可塑性樹脂粉末の脱落を防止し、且つ成形材料の取り扱い時の開織を防止することにより、取扱い性を良好なものにするためである。もし、バインダー樹脂を使用せずに、単に分散媒に分散している熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体に適用し、乾燥した場合、得られた成形材料は、外力が加わると熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体より簡単に脱落し、また、繊維が簡単に開織してしまい取扱い性が悪くなる。

バインダー樹脂は溶剤に溶解した状態で用いることにより、熱可塑性樹脂粉末を該連続繊維集合体に固定する際のノリの役目をする。しかしながら、バインダー樹脂を溶解する溶剤は、熱可塑性樹脂粉末に対し不溶又は難溶性であることが、成形材料にドレープ性を付与する目的のために必要である。

本発明のバインダー樹脂の5％重量減少温度は、熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点より高いことが必要である。別の表現をすれば、熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点におけるバインダー樹脂の重量減少が5重量％以下、好ましくは1重量％以下である。バインダー樹脂の5％重量減少温度が、熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点以

下である場合、成形時にバインダー樹脂の分解ガス成分により、マトリックス樹脂である熱可塑性樹脂の劣化を誘発すること、該分解ガスの発生による成形品の内部ボイドを増加させ、コンポジット特性の劣化や、さらには成形品の外観性状を悪化すること等の原因となる。

重量減少の測定は J I S K 7 1 2 0 に規定する T G A 測定（試料：プリプレグ、雰囲気：空気中、流量：5 0 m l / 分、昇温速度：1 0 °C / 分）により行う。

本発明のバインダー樹脂は、成形材料の成形温度以上の耐熱性を有することを必要とする。この成形材料の成形温度以上とは、少なくとも、成形材料にマトリックス樹脂として含まれる熱可塑性樹脂の融点又は流動点より高い温度であることが必要である。バインダー樹脂の耐熱性が低いと、成形時にバインダー樹脂が分解してしまい、その分解ガスの発生により成形加工後の成形品の外観を損ねるだけでなく、成形品の物理的、機械的特性等のコンポジット特性の低下を避けられないからである。

本発明で使用するバインダー樹脂は、非架橋タイプのものと、架橋タイプのものに分類され、いずれも、水又はアルコール可溶性のものである。架橋タイプのものは、成形材料に使用されるバインダー樹脂が架橋剤により架橋されているので、その成形材料の性質は、保存時において、非架橋タイプのものに比べてさらに吸湿性が無い特徴を持ち、さらに取扱い性に優れるという利点がある。

本発明で使用するバインダー樹脂の種類は、マトリックスとなる熱可塑性樹脂粉末の種類により選択される。

本発明で利用できる非架橋タイプのバインダー樹脂には、一般的には、例えば、ポリアミド樹脂を原料として、アミド基 $\sim \text{CONH}$ の水素をメトキシメチル基 $\sim \text{CH}_2 \text{OCH}_3$ で置換したアルコー

ル可溶性ナイロン樹脂や水溶性ナイロン等の変性ナイロン樹脂（変性ポリアミド）が挙げられる。前記ポリアミド系樹脂以外には、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂等が挙げられる。

- 5 特に、成形材料の柔軟性（ドレープ性）の観点から変性ナイロン樹脂（変性ポリアミド樹脂）が好ましい。このような変性ナイロン樹脂は、例えば、帝国化学産業株式会社や松本油脂株式会社から市販されている。

- 10 前記ポリカーボネート樹脂は、三菱ガス化学株式会社よりユーピロン、帝人化成株式会社よりパンライト、三菱化成株式会社よりノバレックス、出光石油化学株式会社より出光ポリカーボネート、日本ジーイープラスチックス株式会社よりゼノイ、バイエルジャパン株式会社よりマクロロン等の商標で市販されているものを用いることができる。

- 15 前記ポリエーテルイミド樹脂は日本ジーイープラスチックス株式会社よりウルテムという商標で市販されているものを用いることができる。

前記ポリエーテルスルホン樹脂はICI社よりビクトレックスPESという商標で市販されているものが使用できる。

- 20 本発明に使用される非架橋タイプのバインダー樹脂例を下記表2に示す。

25

表 2

5	樹脂名称	商品名	ガラス 転移点 (°C)	融点 (°C)	流動点 (°C)	5% 重量 減少 温度*1 (°C)	製造元
	ポリビニルアルコール (PVA)	ゴーセノール	63 ~85	228	...	290	日本 合成化学
10	ポリエチレンオキサイド (PEO)	—		66	...	160	住友精化
	アルコール 可溶性ナイロン	トレジン		145	...	310	帝国化学 産業
15	水溶性ナイロン	BF207		145	...	330	松本油脂
	ポリカーボネイト (PC)	バンライト L1300W	145 ~150	240	...	420	帝人化成
	ポリエーテルスルホン (PES)	Victrex PES	225	...	310	530	I C I
20	ポリエーテルイミド (PEI)	Ultem 1000	217	...	320	560	G E

*1 TGA測定条件：試料：乾燥樹脂、雰囲気：空気中、
流量：50ml/min、昇温速度：10°C/min

25

本発明で利用できる架橋タイプのバインダー樹脂には、架橋剤を
添加したポリアミド、ポリエステル樹脂等が挙げられる。該架橋剤

には、メラミン及びその誘導体、有機酸、エポキシ樹脂等が挙げられる。

本発明に使用できる架橋剤としてのメラミンには、例えば、シアヌルアミド、シアヌル酸トリアミド、シアヌル酸アミド、2, 4, 5 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられ、またその誘導体には、例えば、ピクラート $C_3H_6N_6 \cdot C_3H_3N_7$ 、トリベンゾイル化合物 $[C_3H_3(NHCO C_6H_5)]$ 等が挙げられる。

本発明に使用できる架橋剤としての有機酸には、クエン酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、マロン酸、クロトン酸、乳酸、マレイン酸、酒石酸、次亜リン酸等が挙げられる。

本発明に使用できる架橋剤としてのエポキシ樹脂には、グリシジルエーテル型エポキシ（フェノール系）或いはグリシジルエーテル型エポキシ（アルコール系）のいずれでもよい。

前記グリシジルエーテル型エポキシ（フェノール系）には、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ビスフェノールS型、2, 6-キシレノール型、フェノールノボラック型、O-クレゾールノボラック型、3官能型、テトラフェニロールエタン型等が挙げられる。

前記グリシジルエーテル型エポキシ（アルコール系）には、例えば、ポリエチレングリコール型、ポリプロピレングリコール型、ネオペンチルグリコール型、1, 6-ヘキサンジオール型、トリメチロールプロパン型、プロピレンオキサイドビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型等が挙げられる。

架橋タイプのバインダー樹脂の架橋速度を速める目的で、前記架橋剤にさらにアミン系触媒を併用してもよい。

その他のバインダー樹脂として、熱硬化性樹脂であるポリイミド樹脂及びビスマレイミド樹脂も使用できる。

その他の成分

本発明の成形材料には、タルク、炭酸カルシウム、シリカ等の充
5 填剤、フタル酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル等の可
塑剤、錫化合物、高級脂肪酸等の熱安定剤、或いは着色剤を必要に
応じて配合させてもよい。

成形材料の特徴

本発明の成形材料は、バインダー樹脂が前記強化用連続繊維集合
10 体／熱可塑性樹脂粉末間はもとより、強化用連続繊維集合体／強化
用連続繊維集合体間、及び熱可塑性樹脂粉末／熱可塑性樹脂粉末間
を局所的にピンポイント的に結合を達成しているために、前記の熱
可塑性樹脂粉末の脱落の抑制や強化用連続繊維の開繊の抑制効果
があるので、成形材料全体としては形態が安定に保持されており、取
15 扱い性が良好である。

本発明の成形材料におけるバインダー樹脂量（バインダー樹脂重
量／（強化用繊維重量＋熱可塑性樹脂粉末重量＋バインダー樹脂重
量）×100）は、熱可塑性樹脂粉末の脱落を防止し、かつ強化用
連続繊維集合体の集束性の効果を適正に得るために、0.1～10
20 重量％であることが望ましい。

本発明の成形材料においては、その製造工程中に付与されたバイ
ンダー樹脂の溶剤が実質的に含まれないように十分に乾燥されてい
るので、成形材料は非粘着性となる。このため、本発明の成形材料
を使用して成形する場合に、レイアップ時の取扱い性は良好となる。

25 また、本発明の成形材料は、上記形態安定性に加えて、強化用連
続繊維集合体の各繊維相互間、該繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、
及び熱可塑性樹脂粉末同士の相互間がバインダー樹脂によりピンポ

イント的に結合された状態であるので、この状態ではマトリックス層が形成されていないため自由度があり、実質的には外力により容易に変形が可能な、即ち、ドレープ性がある。

このようなドレープ性は、ASTM D1388に従って試験した曲げ剛性により表すことができ、その値は、10,000 mg・cm未満、好ましくは5,000 mg・cm未満、さらに好ましくは3,000 mg・cm未満である。ドレープ性を示す値が、10,000 mg・cm以上の場合には、曲率が特に小さい部分に該成形材料をレイアップする場合に、レイアップが困難となり好ましくない。

本発明の成形材料は、乾燥しており、成形物中のバインダー樹脂の溶剤含有量は、5重量%以下であり、そのため、非粘着性である。本発明の成形材料の粘着性を表す測定法として、JIS K7071に規定するプリプレグのタック試験方法により測定して得られる値は、0 cNであり、粘着性が全くない。

本発明の成形材料に於ける嵩張り率は、100%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。嵩張り率が100%を越えると、成形前に成形材料を金型等にレイアップした時に嵩高くなり、最終製品の寸法・形状に対してその格差が大きくなるため金型設計が困難となることや、特に成形前後の体積変化が大きく、最終製品とした際の強化用連続繊維の蛇行が避けられないこと、また、ボイドが残存しやすいため性能の優れた製品を得るのが困難となるからである。

本発明における成形材料の嵩高さ（嵩張り率）は、下記の式（1）にて簡易的に評価できる。

$$\text{嵩張り率 (\%)} = ((D0 - D1) / D0 \times 100) \quad \text{式 (1)}$$

式（1）中、D0は成形材料の1枚当たりの厚さ（mm）、D1

は成形材料の成形後のボイドフリーの状態の1枚当たりの厚さ (mm) であり、次式 (2) により算出できる。

$$D1 \text{ (mm)} = ((W / 1000 \times \rho) \times n / Vf) \times 100$$

式 (2)

- 5 式 (2) 中、Wは単位面積当たりの該連続繊維集合体の重量 (g/m^2)、 ρ は該連続繊維集合体の密度 (g/cm^3)、nは成形材料の積層枚数、Vfは成形板の繊維体積含有率 (%) である。

成形材料の製造方法

本発明の成形材料の製造方法は前記したパウダー法に属する。

- 10 本発明の成形材料の製造方法は、強化用連続繊維集合体の繊維相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着させ、次いで得られた熱可塑性樹脂粉末が付着された強化用連続繊維集合体に対して、溶剤に溶解されたバインダー樹脂の溶液を付与することにより、該バインダー樹脂で前記熱可塑性樹脂粉末を該繊維相互間に保持すると共に該繊維相互を連結し、次いで得られたバインダー樹脂が付与された強化用連続繊維集合体に対して、該熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点を越えない範囲の温度域で該バインダー樹脂の溶剤を実質的に除去することを特徴とする。

- 20 本発明においては、熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体に付着した状態のものに対して、バインダー樹脂溶液を適用し、次いで付与されたバインダー樹脂中の溶剤を十分に乾燥して除去することにより、強化用連続繊維集合体の繊維相互間、該繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、及び熱可塑性樹脂粉末同士の相互間がバインダー樹脂によってピンポイント的に固定されてなる成形材料であって、
- 25 該成形材料には溶剤が実質的に含有されておらず、且つ非粘着性及びドレープ性を有する成形材料を得ることができる。なお、熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体が付着させた後、バインダー

樹脂溶液を適用せずに、分散媒を乾燥したものは、外力により該熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体から簡単に脱落する。

本発明の成形材料の製造方法をさらに詳細に以下に説明する。

- 通常、市販されている強化用連続繊維集合体には、取扱性や物性改善のため、その繊維表面に集束剤が付着されているのが一般的である。例えば、強化用連続繊維が炭素繊維の場合には一般的にエポキシ樹脂を主成分とする集束剤が使用されることが多い。また、該エポキシ樹脂以外の集束剤としては可溶性ポリアミド、ポリビニルピロリドン、又はポリビニルアルコールも使用されている。
- 5 本発明の成形材料の製造方法においては、このような集束剤は安定生産を妨げない程度に付着していても良いが、熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体に安定に固定化し、しかも得られる成形材料にドレープ性を付与する目的のためには、通常は該集束剤は強化用連続繊維集合体の開繊性を妨げ、熱可塑性樹脂粉末の強化用連続繊維集合体間への侵入を妨げ、前記目的に沿わないので、該集束剤は付着していない方がよい。
- 10 15

- 本発明の成形材料の製造方法において、使用しようとする強化用連続繊維集合体に集束剤が付着している場合には、予め脱集束剤の処理を施し、強化用連続繊維集合体より集束剤を取り除くことが望ましい。
- 20

- 脱集束剤処理としては、焼成法と溶剤法とがあり、該方法の各単独或いは組合せの何れの方法も本発明に採用できる。例えば、第1段階として先ず強化用連続繊維集合体の加熱焼成により90%以上の集束剤を除去し、第2段階として、強化用連続繊維集合体の洗浄及び開繊の目的も兼ねて、溶剤にて未だ残存している集束剤の除去を併用すれば、効果的である。
- 25

強化用連続繊維集合体への熱可塑性樹脂の均一な付着性を達成す

るためには、熱可塑性樹脂は粉末状であることが必要である。

このような熱可塑性樹脂粉末の平均粒子径は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。熱可塑性樹脂粉末の平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ を越える場合には繊維相互間での均一分散が達成し難い。また、
5 熱可塑性樹脂粉末の平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ を下回らないのがよい。その平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合には、粒子が凝集するため熱可塑性樹脂の均一分散が困難となるからである。

一方、熱可塑性樹脂粉末の最大粒子径は繊維間への該粉末の侵入を容易にするために $150\text{ }\mu\text{m}$ を越えないことが好ましい。より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
10 熱可塑性樹脂粉末の最大粒子径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合には、熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体束の相互間に侵入するのが困難であり、強化用連続繊維集合体の表面付近の最外層に集中的に存在する。これによって、熱可塑性樹脂粉末の付着斑を助長する
15 ばかりか、成形材料の製造装置のガイドバー等に接触した際に該粉末が擦られて強化用連続繊維集合体の目開きを誘発し、品質上の問題をしばしば起こす。

熱可塑性樹脂粉末の粒子径は、レーザー回折等を利用した市販の装置を用いて測定することができる。

20 通常、熱可塑性樹脂はペレット又は顆粒状又はパウダー等の形態で市販されており、上記粒径に合致したものであれば本発明に用いることができる。また、一般的な粉末化技術、例えば、媒体ミル又は衝撃粉碎又は極低温粉碎等の公知の粉碎又は微粒子形成技術を使用して上記粒子条件のように粉末化した熱可塑性樹脂粉末も本発明
25 に用いることができる。

熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体相互間に付着させるためには、既存の乾式方法、又は湿式方法、及びこれらを併用して用

いることができる。前記乾式方法としては、熱可塑性樹脂粉末の流動床方法、静電気付着方法等が利用でき、一方、湿式方法としては、熱可塑性樹脂粉末を分散媒にさせた中に強化用連続繊維集合体を浸漬して熱可塑性樹脂粉末を付着させるサスペンション法等が利用できる。

強化用連続繊維集合体への熱可塑性樹脂粉末の付着性をより高める目的のため、或いは製造工程中における強化用連続繊維集合体の損傷をより緩和する目的、或いは付着装置を簡易化する目的から熱可塑性樹脂粉末のサスペンション法がより好ましい。

前記サスペンション法において、熱可塑性樹脂粉末を分散させるための液体（分散媒）には、例えば、水、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素類又はこれらの混合液が使用できる。特に水は、液安定性のゆえに熱可塑性樹脂粉末を高濃度に分散させる分散媒として用いるときに好適である。また、アルコール類及びケトン類は、強化用連続繊維集合体を良好に開繊させるゆえに、熱可塑性樹脂粉末の低濃度分散液で均一に付着させるとき好ましい。

該分散液には、分散媒と熱可塑性樹脂粉末が含まれ、バインダー樹脂は含まれない。したがって、従来技術のバインダー樹脂溶液中に熱可塑性樹脂粉末が分散した分散液のような粘度の上昇は、本発明に使用する分散液にはみられず、低粘度であるが故に、熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体内部まで十分に浸透させ、その付着を均一なものとすることができる。

熱可塑性樹脂粉末の分散をより効果的に行うためには、攪拌機又は高圧ポンプ等で強制的に分散液を攪拌するのがよい。

該分散媒には、熱可塑性樹脂粉末の分散を助ける目的で界面活性剤を含む場合もあるが、界面活性剤は一般的には耐熱温度が低く、後の加工時に分解ガスとして成形品に悪影響を及ぼすことがあるた

め、本発明の前記した目的のためにはできれば含ませないことが好ましい。

分散液の熱可塑性樹脂濃度〔即ち、熱可塑性樹脂粉末重量／（分散媒重量＋熱可塑性樹脂粉末重量）×100〕は、用いる熱可塑性樹脂粉末の粒子径、樹脂の表面形態、分散媒の種類、分散液の温度、
5 運転速度等により任意に選定されるが、通常は1～50重量％、好ましくは1～30重量％、より好ましくは5～15重量％である。

分散液の熱可塑性樹脂濃度が1重量％未満では、強化用連続繊維集合体束への樹脂粉末の付着量が僅かであり所定の樹脂量がえられないため、成形品内部にボイド等の欠陥を多く含み良好な成形品が
10 得られない。

分散液の熱可塑性樹脂濃度が50重量％を越える場合には、該強化用連続繊維集合体内部への粉末樹脂の侵入が困難になることや、高濃度の浴内でガイドバーとの接触時の強化用連続繊維集合体の単
15 糸切れが多くなり毛羽の発生を誘発する傾向が強くなるため好ましくない。

熱可塑性樹脂粉末分散液の温度は、分散状態を良好に保つ適度な温度で良く、用いられる熱可塑性樹脂の種類、濃度によって異なるが、通常は、5～50℃、好ましくは5～30℃、さらに好ましくは
20 15～30℃である。

該分散液の温度が50℃を越える場合には、分散媒の気化等による液の安定性が損なわれ、該分散液の濃度が極端に変動する。

サスペンション法により強化用連続繊維集合体に熱可塑性樹脂粉末を付着させるには、熱可塑性樹脂粉末の分散液に強化用連続繊維集合体を浸漬するか又は強化用連続繊維集合体と該分散液とを向流的に接触させることにより行うことができる。強化用連続繊維集合体の浸漬は、分散媒に浸漬している間に、毛羽立たないように、弛
25

まない程度の張力下において行うのがよい。浸漬時間は熱可塑性樹脂粉末の付着量によって調整され、通常は、5～180秒間分散液に浸漬することにより行われる。

前記サスペンション法における、熱可塑性樹脂粉末を強化用連続
5 繊維集合体に付着させたまま、分散媒を乾燥したものは、外力により該熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体から簡単に脱落する。これに対して、本発明においては、熱可塑性樹脂粉末の脱落を防止するために、熱可塑性樹脂粉末が強化用連続繊維集合体に付着し乾燥した状態のものに対して、バインダー樹脂溶液を適用し、次いで
10 付与されたバインダー樹脂中の溶剤を十分に乾燥して除去する。

該本発明では、このようなバインダー樹脂の適用の時期を採用することにより、熱可塑性樹脂粉末分散液には、従来使用されていた熱可塑性樹脂粉末を分散させるための界面活性剤等の成形時に分解するような成分を添加する必要がないので、本発明の製造方法で得
15 られた成形材料は、均一性、非粘着性、ドレープ性、嵩張り抑制性、取扱い性の良好性が付与される。本発明の製造方法で得られた成形材料を成形してなる成形品は、マトリックス樹脂が均一となり、成形時に分解するような成分がないので、曲げ強度、曲げ弾性率、L I S S等のコンポジット特性に優れ、成形品の外観も良好となる。

20 本発明における該バインダー樹脂溶液は、熱可塑性樹脂粉末に対して不溶性又は難溶性であることが必要である。もし、熱可塑性樹脂粉末が溶解するようなバインダー樹脂溶液を用いた場合には、強化用連続繊維集合体に所定量付着させた熱可塑性樹脂粉末がバインダー樹脂溶液に溶解し、付着樹脂の量の調整が困難となる。バイン
25 ダー浴の熱可塑性樹脂濃度の増加をもたらすばかりでなく、強化用連続繊維集合体に付着している熱可塑性樹脂粉末が溶けて部分的にマトリックス層を形成し、ドレープ性が損なわれるため、本発明が

目的とする成形材料が得られないからである。

なお、一般的に、樹脂の溶解度指数（S P 値）と液体の S P 値とが近い値を示すとき良好な溶解性が得られるが、逆に難溶とは、樹脂の状態が溶液中で膨潤又は不溶であるような状態であり、樹脂の

5 S P 値と液体の S P 値との間に差が大きい場合である。

本発明のサスペンション法の場合の成形材料の製造方法におけるバインダー樹脂を溶解させるための液体（溶剤）は、使用する熱可塑性樹脂粉末とバインダー樹脂の種類により、選定される。通常、例えば、水、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素類、含

10 窒素化合物類又はこれらの混合液が使用可能である。

本発明の成形材料の製造方法に使用される熱可塑性樹脂の S P 値と該溶剤の組み合わせとしては、例えば、ポリプロピレン樹脂（S P 値：8.1）やポリカーボネート樹脂（S P 値：9.8）に対して、水（S P 値：23.4）やメタノール（S P 値：14.8）、エタ
15 ノール（S P 値：12.8）等のアルコール類が使用できる。

多くの熱可塑性樹脂は S P 値が 6 ～ 12 程度であるが、これに対し水やアルコール類 S P 値が大きいと、多くの熱可塑性樹脂は水やアルコール類に一般的に難溶性を示すものが多い。したがって、水やアルコール類は本発明におけるバインダー用樹脂の溶剤として
20 は適用範囲が広く好ましい。

ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂は、何れも塩化メチレン等の塩素系溶剤、又は塩化メチレンに N. N-ジメチルホルムアミド或いは N-メチル 2-ピロリドンと混合した混合溶液によく溶けるため、バインダー樹脂として
25 使用できる。

本発明の成形材料の製造方法におけるバインダー樹脂溶液濃度（バインダー樹脂重量 / （分散媒重量 + バインダー樹脂重量） × 100）

は、0.01～2重量%、好ましくは0.01～0.1重量%である。バインダー樹脂溶液の濃度が2重量%を越える場合には、バインダー樹脂の付着量が高くなり、最終製品の機械的特性を劣化させる。0.01重量%未満では、熱可塑性樹脂粉末を保持する能力に欠けるため、強化用連続繊維集合体から樹脂粉末の脱落が顕著となるからである。

本発明の成形材料の製造方法におけるバインダー樹脂溶液のpHは特に限定されないが、一般的には6～8程度にするために必要に応じてpH調整剤を適正量添加してもよい。

10 本発明の成形材料の製造方法におけるバインダー樹脂溶液の温度は、バインダー樹脂の溶解状態を良好に保つ適度な温度で良く、用いられる樹脂の種類、濃度によって異なるが、通常は、5～50℃、好ましくは5～30℃、より好ましくは15～30℃である。バインダー樹脂溶液の温度が50℃を越える場合には、分散媒の気化等
15 による液の安定性が損なわれ、バインダー樹脂溶液の濃度変化を顕著に生じるために好ましくない。

本発明の成形材料の製造方法におけるバインダー樹脂溶液の適用は、強化用連続繊維集合体相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着した後に行うことが必須である。

20 前記バインダー樹脂溶液を強化用連続繊維集合体に付与する方式には、熱可塑性樹脂粉末が既に付着された強化用連続繊維集合体をバインダー樹脂溶液に浸漬する方式、熱可塑性樹脂粉末が既に付着した強化用連続繊維集合体にバインダー樹脂溶液を噴射する方式、熱可塑性樹脂粉末が既に付着された強化用連続繊維集合体をバイン
25 ダー樹脂溶液内に設けられた回転ローラーにおいてバインダー樹脂溶液面より突出した回転ローラーの上部にてキスタッチ方式（部分接触）等が挙げられる。

前記浸漬方式の場合、熱可塑性樹脂粉末を付着させた強化用連続繊維集合体の浸漬は、分散媒に漬している間の毛羽立ちを防ぐため、弛まない程度の張力下において行うことが望ましい。バインダー樹脂溶液を繊維間により効果的に付与するためには、少なくとも1つのガイドバーに強化用連続繊維集合体を通過させることが好ましい。浸漬時間は、所定のバインダー樹脂付着量となるように調整され、通常は5～60秒間である。本浸漬方式の成形材料の製造方法によれば、バインダー樹脂溶液の繊維相互間への付着がより効果的に達成できる。

- 10 前記キスタッチ方式の場合、熱可塑性樹脂粉末を付着された強化用連続繊維集合体をバインダー樹脂溶液内に設けられた少なくとも1つ以上の回転ローラー表面に接触させつつ通過させる。回転ローラーの回転によりバインダー樹脂溶液をテイクアップし、強化用連続繊維集合体が回転ローラーと接触している間にバインダー樹脂の
- 15 転写による付与を行うことができる。回転ローラーと強化用連続繊維集合体との接触時間は、所定のバインダー樹脂付着量となるように調整され、通常は、5～60秒間となるようにバインダー樹脂溶液濃度、回転ローラー、ライン速度等をコントロールする。本キスタッチ方式によればバインダー樹脂量の調整が比較的容易に達成できる。
- 20

- 前記噴射方式の場合、熱可塑性樹脂粉末が既に付着された強化用連続繊維集合体が基本的に密閉型の部屋を通過中に、出入り口を除いて、密閉型の内部に設けられた少なくとも1つ以上の噴射口からバインダー樹脂溶液をスプレー状に霧吹き噴射し、強化用連続繊維
- 25 集合体に吹き付けることにより付与を行うことができる。強化用連続繊維集合体への噴射時間は、所定のバインダー樹脂付着量となるように調整され、通常は、5～60秒間となるように噴射速度、バ

インダー樹脂溶液濃度、ライン速度等をコントロールする。密閉型の部屋の噴射領域にはガイドバー等の進行を妨げるものではなく、強化用連続繊維集合体はこの領域をほぼ直線的に通過する。これにより熱可塑性樹脂粉末の外力による脱落を防止できる。本噴射方式によれば熱可塑性樹脂粉末の脱落を抑制しつつバインダー樹脂量の調整が比較的容易に達成できる。

次に、強化用連続繊維集合体に熱可塑性樹脂粉末とバインダー樹脂とバインダーの溶剤とを含んだ材料は、粉末状熱可塑性樹脂の融点又は流動点未満の温度にて、溶剤が実質的に含有されなくなるまで、十分に乾燥することにより、本発明の成形材料を得る。該乾燥温度が熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点以上の場合には、粉末状熱可塑性樹脂が熔融し、マトリックス層を形成するためドレープ性がなくなり、目的とする成形材料が得られない。該乾燥処理時間は、使用する溶剤の種類、及び乾燥処理温度に依存するが、通常は、5～60秒間で行うことができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明方法に用いる装置の好ましい態様の一例を示した概念図である。

図2は、本発明によって得られた成形材料の代表的な結合状態を示し、特にその「繊維の形状」を表す断面走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示したものである。

図3は、本発明によって得られた成形材料の代表的な結合状態を示し、特にその「繊維の形状」を表す側面走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示したものである。

25 発明を実施するための最良の形態

以下本発明を図面によって説明する。

本発明の以下の実施例では、熱可塑性樹脂粉末の分散方法として

サスペンション法を適用し、バインダー樹脂の付与の手段として浸漬方式を採用しているが、本発明は前述の各手法が適用でき、下記の実施例の方式のみに限定されない。

図 1 は連続炭素繊維束に対し本発明の成形材料の製造方法を適用した
5 した場合のその製造装置の概念図を示す。

図 1 において、ボビン 1 より解除された連続炭素繊維束 2 は、連続炭素繊維束 2 に付着している集束剤を除去するために設けられたオープン 9 を通過し、ここで、集束剤が加熱除去され、実質的に集束剤なしの連続炭素繊維束 3 が得られる。該連続炭素繊維束 3 は、
10 ガイドローラー 17 を経て、該連続炭素繊維束 3 の洗浄と開織を行うための洗浄液 14 の入った洗浄浴槽 10 に導入される。

該連続炭素繊維束 3 はここで前処理が行われる。即ち、該連続炭素繊維束 3 に付着した或いは残存した不純物を洗浄し、同時にガイドバー 23 により広幅に開織され、ガイドローラー 18 を経ること
15 によって、前処理済の連続炭素繊維束 4 を得る。

次に、前処理済の連続炭素繊維束 4 は、ガイドローラー 19 を経て分散浴槽 11 に導入される。この分散浴槽 11 には所定濃度に調整された熱可塑性樹脂粉末の分散液 15 が入っており、該連続炭素繊維束 4 は、この熱可塑性樹脂粉末の分散液 15 に浸漬され、ガイド
20 バー 24 を通過し、繊維間に熱可塑性樹脂粉末が付着される。

繊維間に熱可塑性樹脂粉末が付着した連続炭素繊維束 5 はガイドローラー 20 を経て分散液 15 より引き出され、ガイドローラー 21 を経てバインダー浴槽 12 に導入される。

このバインダー浴槽 12 には所定濃度に調整されたバインダー樹脂溶液 16 が入っており、連続炭素繊維束 5 は、このバインダー樹脂溶液 16 に浸漬され、ガイドバー 25 を通過し、熱可塑性樹脂粉末が炭素繊維のモノフィラメント間にバインダー樹脂を介して付着
25

される。

繊維間にバインダー樹脂を介して熱可塑性樹脂粉末が付着した連続炭素繊維束 6 は、バインダー樹脂溶液 1 6 より引き出され、ガイドローラー 2 2 を経てバインダー樹脂溶液 1 6 の溶剤の沸点、且つ
5 熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点を超えない範囲に温度コントロールされた乾燥機 1 3 に導入される。

このように処理された連続炭素繊維束 6 は乾燥機 1 3 にて実質的に溶剤が除去され、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とするドレープ性を有する成形材料 7 になる。その後、ワインダー 8 に巻き取ら
10 れる。

本発明を下記の実施例によりさらに具体的に説明する。

各実施例及び比較例において、曲げ強さ、曲げ弾性率は A S T M D 7 9 0 に従って試験し、また、I L S S は A S T M D 2 3 4 4
15 によって試験し、ドレープ性は A S T M D 1 3 8 8 に従って試験した。

実施例 1 ～ 1 0 は非架橋タイプのバインダー樹脂を用いた成形材料の例を示し、実施例 1 1 及び実施例 1 2 は架橋タイプのバインダー樹脂を用いた成形材料の例を示す。

実施例 1

20 図 1 に示す装置を使用し、以下の手法で本実施例 1 の成形材料を製造した。

炭素繊維束 2 (強度 420 kgf/mm^2 、弾性率 $24,500 \text{ kgf/mm}^2$ 、単繊維直径 $7 \mu\text{m}$ 、密度 1.77 g/cm^3 、12、
000 フィラメント束、エポキシ系集束剤)を、 400°C に調整し
25 たオーブン 9 に通し、次いで、アセトンの入った洗浄液 1 4 に通した。次にポリアミド樹脂粉末(オルガノール:商品名,ATO CHEM 社製,融点 225°C)をアセトン分散媒に懸濁させ 25 重量%に調

整した分散液 15 中に通し、次いでアルコール可溶性のポリアミド樹脂（トレジン：商品名，帝国化学産業社製、5 % 重量減少温度 310 °C）をメタノールで固形分濃度 0.02 重量 % に調整してなるバインダー樹脂溶液 16 中に通した。次いで、100 °C に調整した乾燥機 13 に通した。図 1 の装置を 1 m / 分の速度で約 10 分間運転した後、サンプル試験用として約 10 分間運転し、約 10 m の成形材料を得た。

本実施例 1 の成形材料の代表的な断面及び側面の SEM 写真をそれぞれ図 2 及び図 3 に示す。図 2 及び図 3 によれば、炭素繊維 26 に熱可塑性樹脂粉末 27 が、及び炭素繊維 26 相互間が、及び熱可塑性樹脂粉末 27 相互間が、バインダー樹脂 28 を介してピンポイント的に固定されている様子が分かる。得られた、成形材料のドレープ性試験結果は、400 mg · cm でありドレープ性に優れていることが確認された。本実施例 1 の成形材料の形状はテープ状であり
15 嵩張り率は 32 % であった。該成形材料からの樹脂粉末の脱落及び繊維の開繊はなく、粘着性もない極めて取扱性に優れたものであった。樹脂含有率は 31 重量 % であった。

本実施例 1 のテープ状成形材料を 300 mm × 300 mm のプレートに巻き付け炭素繊維含有量 150 g / m² の一方向シートとした。
20 この一方向シートを表 5 に示す条件にて成形し、樹脂含浸シートを得た。この樹脂含浸シートを 100 mm × 150 mm にカットし、これを、14 ply 積層し、マッチドダイによる金型圧縮成形にて、繊維体積含有率 60 % の一方向の積層板を得た。成形材料の製造条件を下記表 3 及び表 4 に示す。成形材料の特性及び得られた積層板
25 の特性を下記表 5 及び表 6 に示す。

実施例 2

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 に示すポリカーボネート樹脂を

用い、分散媒にエタノールを用いたことを除いて前記実施例 1 と同様の方法により実施した。その製造条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 3 及び表 5 に示す。

実施例 3

- 5 シラン系表面処理剤で集束されたガラス繊維束（強度 350 kg f / mm^2 、弾性率 $7,400 \text{ kg f / mm}^2$ 、単繊維直径 $10 \mu\text{m}$ 、密度 2.49 g / cm^3 ）を用い、集束剤を除去するためのオープン 9 及び洗浄相 10 を使用しないこと、及び熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 に示すポリプロピレン樹脂を用いたことを除いて前記実
10 施例 1 と同様の方法により実施した。その製造条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 3 及び表 5 に示す。

実施例 4

- アラミド繊維束（強度 280 kg f / mm^2 、弾性率 $6,000 \text{ kg f / mm}^2$ 、単繊維直径 $12 \mu\text{m}$ 、密度 1.44 g / cm^3 ）を用い、
15 下記表 3 に示す集束剤を除去するための条件を使用したことを除いて前記実施例 1 と同様の方法により実施した。その製造条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 3 及び表 5 に示した。

実施例 5 ～ 6

- 前記実施例 1 で用いたものと同じ炭素繊維束を 40 本引き揃え、
20 図 1 に示す装置に通した。上記表 1 に示す熱可塑性樹脂（ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン）を下記表 4 に示す粒径に粉碎した。得られた熱可塑性樹脂粉末を表 3 ～ 表 4 の分散媒に懸濁し、濃度調整された分散液を準備し、この分散液を図 1 に示す分散浴槽 11 に入れた。次に、上記表 2 に示す水溶性ナイロン樹脂を純水で
25 固形分濃度を下記表 3 及び表 4 に示すように濃度調整したバインダー液を準備し、このバインダー液を図 1 に示すバインダー浴槽 12 に入れた。次いで、洗浄浴 10 にアセトンを入れた。次いで、集束剤

を除去するためのオーブン 9 を 400℃ に調整し、乾燥機 13 を 140℃ に調整した。図 1 の装置を 1 m / 分の速度で約 10 分間運転した後、サンプル試験用として約 5 分間運転し、約 200 mm 幅で炭素繊維含有量 150 g/m² 樹脂含有量 30 wt % の一方向の樹脂シート 1 m² を得た。その製造条件及び得られた成形材料の特性を下記表 3 ～ 表 6 に示す。

本実施例 5 及び 6 の一方向シートを、100 × 150 mm のサイズにカットし、14 ply 積層し、マッチドダイによる金型圧縮成形にて、繊維体積含有率 60 % の一方向の成形板を得た。得られた積層板の特性を下記表 5 及び表 6 に示す。

実施例 7

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 のポリフェニレンサルファイド樹脂粉末を用い、分散媒としてアセトンとメチルセロソルブの混合溶液を用い、バインダー樹脂としてポリカーボネート樹脂を用い、バインダー液の溶剤として塩化メチレンとジメチルホルムアミドの混合溶剤を用いたことを除いて前記実施例 5 及び実施例 6 と同様の方法により実施した。その製造条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 4 及び表 6 に示す。

実施例 8

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 のポリエーテルエーテルケトン樹脂粉末を用い、分散媒としてアセトンを用い、バインダー樹脂としてポリエーテルスルホン樹脂を用い、バインダー液の溶剤として塩化メチレンと N メチル 2 ピロリドンの混合溶剤を用いたことを除いて前記実施例 5 及び実施例 6 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 4 及び表 6 に示す。

実施例 9

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 のポリフェニレンサルファイド樹脂粉末及びポリカーボネート樹脂粉末の 2 種を混合して用い、また、バインダー樹脂として水溶性ナイロン樹脂を用いたことを除いて前記実施例 5 及び実施例 6 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 4 及び表 6 に示す。

実施例 10

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 の熱可塑性ポリイミド樹脂粉末とポリエーテルエーテルケトン樹脂粉末の 2 種を混合して用い、分散媒としてメチルエチルケトンとエタノールの混合溶液を用い、バインダー樹脂としてポリエーテルイミド樹脂を用い、バインダー液の溶剤として塩化メチレンを用いたことを除いて前記実施例 5 及び実施例 6 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 4 及び表 6 に示す。

15

20

25

表 3

実 施 例				1	2	3	4	5	
強化繊維（A）				炭素 繊維	炭素 繊維	ガラス 繊維	アラミド 繊維	炭素 繊維	
5	集束剤条件	集束剤の種類		エポキシ系	エポキシ系	シリコン系	油剤	エポキシ系	
		ヒーター温度（℃）		400	400	・・・	250	400	
		洗浄液の種類		アセトン	アセトン	・・・	MEK	アセトン	
10	粉末状可塑性樹脂浴条件	熱可塑性樹脂粉末（B）	樹脂の種類 と比率	a	PA6	PC	PP	PA6	PEI
				b	・・・	・・・	・・・	・・・	・・・
				a/b	・・・	・・・	・・・	・・・	・・・
		平均粒子径 （μm）		20	7	10	20	8	
		最大粒子径 （μm）		85	95	95	85	90	
	サスペンション液	分散媒の 種類と比率	c	アセトン	エタノール	アセトン	アセトン	エタノール	
			d	・・・	・・・	・・・	・・・	・・・	
			c/d	・・・	・・・	・・・	・・・	・・・	
		濃度（重量％）		25	35	35	25	30	
	20	バインダー液	樹脂の種類（C）		アルコール 可溶性 ナイロン	アルコール 可溶性 ナイロン	アルコール 可溶性 ナイロン	アルコール 可溶性 ナイロン	水溶性 ナイロン
溶剤の種類 と比率			e	メタノール	メタノール	メタノール	メタノール	水	
			f	・・・	・・・	・・・	・・・	・・・	
			e/f	・・・	・・・	・・・	・・・	・・・	
液の濃度（重量％）			0.02	0.02	0.02	0.16	0.16		
溶剤の沸点範囲 （℃）			64 ～66	64 ～66	64 ～66	64 ～66	100		
液の粘度（c p s）			5	5	5	20	28		
25		液の P H		6～8	6～8	6～8	6～8	6～8	
		乾燥機温度		100	100	100	100	140	

表 4

実 施 例				6	7	8	9	10	
強化繊維（A）				炭素繊維	炭素繊維	ガラス繊維	アラミド繊維	炭素繊維	
5	集束剤条件	集束剤の種類		エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	
		ヒーター温度（℃）		400	400	400	400	400	
		洗浄液の種類		アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	アセトン	
10	粉末状可塑性樹脂浴条件	熱可塑性樹脂粉末（B）	樹脂の種類と比率	a	PES	PPS	PEEK	PPS	熱可塑性PI
				b	...	...	...	PC	PEEK
				a/b	...	...	...	80／20	50／50
		平均粒子径（μm）		25	8	8	8	7	
		最大粒子径（μm）		97	98	90	97	96	
	サスペンション液	分散媒の種類と比率	c	エタノール	アセトン	アセトン	エタノール	MEK	
			d	...	メチルセロソルフ	...	...	エタノール	
			c/d	...	70／30	...	...	80／20	
		濃度（重量％）		40	45	30	40	45	
	20	バインダー液	樹脂の種類（C）		水溶性ナイロン	PC	PES	水溶性ナイロン	PEI
溶剤の種類と比率			e	水	塩化メチレン	塩化メチレン	水	塩化メチレン	
			f	...	DMF	NMP	...	...	
			e/f	...	90／10	50／50	...	...	
液の濃度（重量％）			0.02	0.03	0.03	0.02	0.16		
溶剤の沸点範囲（℃）			100	～153	～170	100	40～42		
液の粘度（c p s）			7	10	10	7	32		
液のP H			6～8	6～8	6～8	6～8	6～8		
25	乾燥機温度			140	180	180	140	90	

表 5

実 施 例		1	2	3	4	5
5 <						

* 1 樹脂の融点または流動点における重量減少率

表 6

実 施 例		6	7	8	9	10
5	成 形 材 料 特 性	形 態	シート	シート	シート	シート
		残存溶剂量 (wt %)	0. 6	0. 1	0. 1	1. 2
		樹脂付着量 (wt %)	3 5	3 5	3 4	3 5
		繊維重さ (g/m ²)	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0
		バインダー量 (wt %)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 7
		重量減少 (wt %) *1	2. 4	0. 1	0. 1	2. 5
		測定温度 (°C)	3 1 0	2 8 5	3 3 4	2 8 5
	取 扱 性	ドレープ性 (mg・cm)	7 0 0	1 5 0 0	1 6 0 0	4 8 0
		樹脂の脱落	なし	なし	なし	なし
		繊維のバラケ	なし	なし	なし	なし
		嵩張り率 (%)	4 8	4 6	4 0	4 5
10	成 形 条 件	プリプレグの 樹脂含有量 (wt %)	...	...	...	...
		プリプレグの 繊維重さ (g/m ²)	...	...	...	...
		P l y数	1 4	1 4	1 4	1 4
		成形温度 (°C)	3 5 0	3 5 0	3 8 0	3 2 0
15	積 層 板 特 性	曲げ強度 (kgf/mm ²)	1 8 0	1 8 0	1 8 5	1 7 5
		曲げ弾性率 (ton/mm ²)	1 2. 4	1 2. 5	1 2. 5	1 2. 4
		I L S S (kgf/mm ²)	1 1. 5	1 1. 4	1 2. 8	1 1. 6
		繊維体積含有率 (%)	6 0	6 0	6 0	6 0
20	積 層 板 特 性	曲げ強度 (kgf/mm ²)	1 8 0	1 8 0	1 8 5	1 7 5
		曲げ弾性率 (ton/mm ²)	1 2. 4	1 2. 5	1 2. 5	1 2. 4
		I L S S (kgf/mm ²)	1 1. 5	1 1. 4	1 2. 8	1 1. 6
		繊維体積含有率 (%)	6 0	6 0	6 0	6 0
25	積 層 板 特 性	曲げ強度 (kgf/mm ²)	1 8 0	1 8 0	1 8 5	1 7 5
		曲げ弾性率 (ton/mm ²)	1 2. 4	1 2. 5	1 2. 5	1 2. 4
		I L S S (kgf/mm ²)	1 1. 5	1 1. 4	1 2. 8	1 1. 6
		繊維体積含有率 (%)	6 0	6 0	6 0	6 0

* 1 樹脂の融点または流動点における重量減少率

比較例 1

バインダー樹脂として上記表 2 に示すポリエチレンオキサイド樹脂を用いたことを除いて前記実施例 1 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 7 及び表 5 8 に示す。

比較例 2

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 のポリエーテルイミド樹脂粉末を用い、分散媒としてエタノールを用い、バインダー樹脂として上記表 2 に示すポリビニルアルコール樹脂を用いたことを除いて前記 10 実施例 1 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 7 及び表 8 に示す。

比較例 3

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 のポリエーテルエーテルケトン樹脂粉末を用いたことを除いて前記実施例 1 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 15 7 及び表 8 に示す。

比較例 4

熱可塑性樹脂粉末として上記表 1 のポリエーテルイミド樹脂を用い、分散媒としてエタノールを用い、バインダー樹脂として上記表 20 2 に示すポリカーボネート樹脂を用い、バインダー液の溶剤としてマトリックス樹脂の溶剤を用いたことを除いて前記実施例 1 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 7 及び表 8 に示す。

比較例 5

25 熱可塑性樹脂粉末として粒子径が大きいポリカーボネート樹脂を用いたことを除いて前記実施例 2 と同様の方法により実施した。その条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表 7 及び表 8

に示す。

表 7

比 較 例				1	2	3	4	5	
5	強化繊維 (A)			炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	炭素繊維	
	集束剤条件	集束剤の種類		エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	エポキシ系	
		ヒーター温度 (℃)		400	400	400	400	400	
10	粉末状可塑性樹脂浴条件	熱可塑性樹脂粉末 (B)	樹脂の種類と比率	a	PA6	PEI	PEEK	PEI	PC
				b	...	...	...	...	...
				a/b	...	...	...	...	...
		平均粒子径 (μm)		20	25	8	25	80	
		最大粒子径 (μm)		85	97	90	97	200	
	サスペンション液	分散媒の種類と比率	c	アセトン	エタノール	アセトン	エタノール	エタノール	
			d	...	...	...	...	...	
			c/d	...	...	...	...	...	
		濃度 (重量%)		25	35	35	25	30	
20	バインダ液	樹脂の種類 (C)		PEO	PVA	アルコール可溶性ナイロン	PC	アルコール可溶性ナイロン	
		溶剤の種類と比率	e	水	水	メタノール	塩化メチレン	メタノール	
			f	...	...	...	DMF	...	
			e/f	...	...	...	90/10	...	
		液の濃度 (重量%)		0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	
		溶剤の沸点範囲 (℃)		100	100	64 ~66	~153	64 ~66	
		液の粘度 (c p s)		5	5	5	10	5	
25	液の P H		6~8	6~8	6~8	6~8	6~8		
	乾燥機温度		140	140	100	180	100		

表 8

比 較 例		1	2	3	4	5
5	成 形 材 料	形 態	ストラ ンド	ストラ ンド	ストラ ンド	ストラ ンド
		残存溶剂量 (w t %)	1. 0	0. 4	0. 3	0. 3
		樹脂付着量 (w t %)	3 3	3 6	3 6	3 6
		繊維重さ (g / m ²)	7 5	7 5	7 5	7 5
	特 性	バインダー量 (wt %)	1. 3	0. 5	1. 0	0. 7
		重量減少 (wt %) *1	4 0	4 8	1 7	4. 3
		測定温度 (°C)	2 2 5	3 4 0	3 3 4	3 4 0
		取 扱 性				
		ドレープ性 (mg・cm)	4 0 0	4 5 0	5 2 0	50000
		樹脂の脱落	なし	なし	なし	なし
10	性	繊維のバラケ	なし	なし	なし	なし
		嵩張り率 (%)	3 2	3 5	5 1	2 0
15	成 形 条 件	プリプレグの 樹脂含有量 (w t %)	3 4	3 4	3 4	3 4
		プリプレグの 繊維重さ (g / m ²)	1 5 0	1 5 0	1 5 0	1 5 0
		P l y 数	1 4	1 4	1 4	1 4
		成形温度 (°C)	2 5 0	3 5 0	3 8 0	3 5 0
20	積 層 板 特 性	曲げ強度 (kgf / mm ²)	1 1 0	1 3 0	1 5 0	1 8 2
		曲げ弾性率 (ton / mm ²)	1 1. 9	1 2. 0	1 2. 2	1 2. 5
		I L S S (kgf / mm ²)	9. 5	1 0. 2	1 1. 0	1 1. 6
		繊維体積含有率 (%)	6 0	6 0	6 0	6 0

* 1 樹脂の融点または流動点における重量減少率

実施例 1 1

5 バインダー樹脂として、水溶性ナイロン（商品名：トレジンFS350、
帝国化学産業製）100重量部、メラミン（商品名：SUMITEX
M3、住友化学製）15重量部、有機アミン触媒（商品名：SUMITEX
ACCEL ACX、住友化学製）1.5重量部の混合物を用い、
バインダー樹脂の溶剤としてメタノール対水が10重量部対90重
量部とした以外は、前記実施例1と同様にして成形材料を製造した。
その製造条件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表9及
び表10に示す。

10 実施例 1 2

バインダー樹脂として、水溶性ナイロン（商品名：トレジンFS350、
帝国化学産業製）100重量部、エポキシ（商品名：エピコート828、
油化シェル社製）15重量部、有機アミン触媒（商品名：SUMITEX
ACCEL
15 ACX、住友化学製）1.5重量部の混合物を用い、バインダー樹
脂の溶剤としてメタノール対水が10重量部対90重量部とした以
外は、前記実施例1と同様にして成形材料を製造した。その製造条
件及び得られた成形材料及び積層板の特性を下記表9及び表10に
示す。

20

25

表 9

実 施 例				1 1	1 2	
強 化 繊 維 (A)				炭 素 繊 維	炭 素 繊 維	
5	集束剤条件	集束剤の種類		エポキシ系	エポキシ系	
		ヒーター温度 (°C)		4 0 0	4 0 0	
		洗浄液の種類		アセトン	アセトン	
10	粉末状可塑性樹脂浴条件	熱可塑性樹脂粉末 (B)	樹脂の種類と比率	a	PA 6	PA 6
				b	...	...
				a/b	...	...
		平均粒子径 (μm)		2 0	2 0	
		最大粒子径 (μm)		8 5	8 5	
		サスペンション液	分散媒の種類と比率	c	アセトン	アセトン
				d	...	...
				c/d	...	...
		濃度 (重量%)		2 5	2 5	
		20	バインダリ液	樹脂の種類 (C) (重量部)		水溶性ナイロン 100 メラミン 15 触媒 1.5
溶剤の種類と比率	e			メタノール	メタノール	
	f			水	水	
	e/f			1 0 / 9 0	1 0 / 9 0	
液の濃度 (重量%)				0 . 0 2	0 . 0 2	
溶剤の沸点範囲 (°C)				~ 1 0 0	~ 1 0 0	
液の粘度 (c p s)				5	5	
25		液 の P H		6 ~ 8	6 ~ 8	
		乾燥機温度		1 3 0	1 3 0	

表 1 0

実 施 例		1 1	1 2		
5	成 形 材 料 特 性	形 態	ストランド	ストランド	
		残存溶剂量 (w t %)	0. 2	0. 2	
		樹脂付着量 (w t %)	3 8	3 8	
		繊維重さ (g / m ²)	7 5	7 5	
		バインダー量 (wt %)	5	5	
		重量減少 (wt %) *1	0. 5	1. 0	
		測定温度 (°C)	2 2 5	2 4 0	
		取 扱 性	ドレープ性 (mg・cm)	6 0 0	6 5 0
			樹脂の脱落	なし	なし
			繊維のバラケ	なし	なし
	嵩張り率 (%)		4 0	3 5	
成 形 条 件	プリプレグの 樹脂含有量 (w t %)	3 6	3 6		
	プリプレグの 繊維重さ (g / m ²)	1 5 0	1 5 0		
	P l y数	1 4	1 4		
	成形温度 (°C)	2 5 0	2 9 0		
積 層 板 特 性	曲げ強度 (kgf / mm ²)	1 5 3	1 5 0		
	曲げ弾性率 (ton / mm ²)	1 3. 0	1 3. 3		
	I L S S (kgf / mm ²)	1 0. 5	1 0. 0		
	繊維体積含有率 (%)	6 0	6 0		

* 1 樹脂の融点または流動点における重量減少率

産業上の利用可能性

本発明の成形材料及びその製造方法によれば、分散が良好な熱可塑性樹脂粉末の分散液を強化用連続繊維集合体へ適用することができ、熱可塑性樹脂粉末を強化用連続繊維集合体の各繊維間に均一に付与することができ、成形時に成形材料中に含まれているバインダー樹脂の分解が抑制され、分解ガスの発生量も無視できる程度に少なく、しかも、成形材料中の繊維含有率も高めることができ、したがって、成形された成形品に良好なコンポジット物性及び外観を与えることができる。

- 10 また、本発明の成形材料及びその製造方法によれば、上記効果に加えて、得られた成形材料自体は非粘着性で、バインダー樹脂のための溶剤が実質的に含有されておらず、しかもドレープ性を有し、熱可塑性樹脂粉末の脱落や強化繊維の開繊が抑制され、成形材料の嵩高さも改良される等の取扱性に優れたものである。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. (1) 強化用連続繊維集合体の繊維相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着させ、

- 5 (2) 得られた熱可塑性樹脂粉末が付着された強化用連続繊維集合体に対して、溶剤に溶解されたバインダー樹脂の溶液を付与することにより、該バインダー樹脂で前記熱可塑性樹脂粉末を該繊維相互間に保持すると共に該繊維相互を連結し、

- 10 (3) 得られたバインダー樹脂が付与された強化用連続繊維集合体に対して、該熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点を越えない範囲の温度域で該バインダー樹脂の溶剤を実質的に除去することを特徴とする成形材料の製造方法。

- 15 2. 前記バインダー樹脂は、その5%重量減少温度が前記熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点より高いものである請求項1記載の成形材料の製造方法。

3. 前記強化用連続繊維集合体の重量と前記熱可塑性樹脂粉末の重量の合計に対して、該熱可塑性樹脂粉末の重量が20～60重量%であることを特徴とする請求項1記載の成形材料の製造方法。

- 20 4. 溶剤除去工程直後の成形材料において、バインダー樹脂を溶解するための溶剤の含有量は、3重量%以下である請求項1記載の成形材料の製造方法。

5. 前記バインダー樹脂の溶剤は、前記熱可塑性樹脂粉末に対して不溶性或いは難溶性であることを特徴とする請求項1記載の成形材料の製造方法。

- 25 6. 前記バインダー樹脂の溶液の付与方法は、浸漬方式、噴射方式、及びキスタッチ方式から選ばれる請求項1記載の成形材料の製造方法。

7. 前記バインダー樹脂の溶液の濃度は、0.01～2重量%である請求項1記載の成形材料の製造方法。

8. 前記強化用連続繊維集合体の重量と前記熱可塑性樹脂粉末の重量と前記バインダー樹脂の重量の合計に対して、該バインダー樹脂の重量が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1記載の成形材料の製造方法。

9. 前記、強化用連続繊維集合体の繊維相互間に熱可塑性樹脂粉末を付着させる方法は、流動床方法、静電気付着方法、及びサスペンション法から選ばれたものである請求項1記載の成形材料の製造方法。

10. 強化用連続繊維集合体の繊維相互間、該繊維と熱可塑性樹脂粉末の相互間、及び熱可塑性樹脂粉末同士の相互間がバインダー樹脂によってピンポイント的に固定されてなる成形材料であって、該成形材料には溶剤が実質的に含有されておらず、且つ非粘着性及びドレープ性を有することを特徴とする成形材料。

11. 前記該バインダー樹脂の5%重量減少温度が、該熱可塑性樹脂粉末の融点又は流動点より高いことを特徴とする請求項10記載の成形材料。

12. 前記強化用連続繊維集合体の重量と前記熱可塑性樹脂粉末の重量の合計に対して、該熱可塑性樹脂粉末の重量が20～60重量%であることを特徴とする請求項10記載の成形材料。

13. 前記成形材料中におけるバインダーを溶解するための溶剤の含有量は、5重量%以下である請求項10記載の成形材料。

14. 前記強化用連続繊維集合体の重量と前記熱可塑性樹脂粉末の重量と前記バインダー樹脂の重量の合計に対して、該バインダー樹脂の重量が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項10記載の成形材料。

15. 前記バインダー樹脂の重量が0.1～5重量%であることを特徴とする請求項14記載の成形材料。

16. 前記バインダー樹脂の重量が5～10重量%であることを特徴とする請求項14記載の成形材料。

5 17. 前記熱可塑性樹脂粉末は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド及び芳香族ポリエステルから選ばれた単独の粉末
10 もしくは2種以上の混合物の粉末である請求項10記載の成形材料。

18. 前記バインダー樹脂は、変性ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド及びポリエーテルスルホンから選ばれた単独又は2種以上の混合物の非架橋タイプの樹脂組成物である請求項10記載の成形材料。

15 19. 前記バインダー樹脂は、架橋剤が添加された、ポリアミド又はポリエステル変性ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド及びポリエーテルスルホンから選ばれた架橋タイプの樹脂組成物である請求項10記載の成形材料。

20 20. 前記熱可塑性樹脂粉末がポリアミド樹脂であり、且つ前記バインダー樹脂がアルコール可溶性又は水溶性のポリアミドである組合せを特徴とする請求項10記載の成形材料。

21. 前記熱可塑性樹脂粉末がポリカーボネート樹脂であり、且つ前記バインダー樹脂がアルコール可溶性又は水溶性のポリアミドである組合せを特徴とする請求項10記載の成形材料。

25 22. 前記熱可塑性樹脂粉末がポリエーテルイミド樹脂であり、且つ前記バインダー樹脂がアルコール可溶性又は水溶性のポリアミドである組合せを特徴とする請求項10記載の成形材料。

23. 前記熱可塑性樹脂粉末がポリフェニレンサルファイド樹脂であり、且つ前記バインダー樹脂がポリカーボネート樹脂である組合せを特徴とする請求項10記載の成形材料。

24. 前記熱可塑性樹脂粉末がポリエーテルエーテルケトン樹脂
5 であり、且つ前記バインダー樹脂がポリエーテルスルホン樹脂である組合せを特徴とする請求項10記載の成形材料。

25. 前記熱可塑性樹脂粉末が熱可塑性ポリイミド樹脂であり、
且つ前記バインダー樹脂がポリエーテルイミド樹脂である組合せを
特徴とする請求項10記載の成形材料。

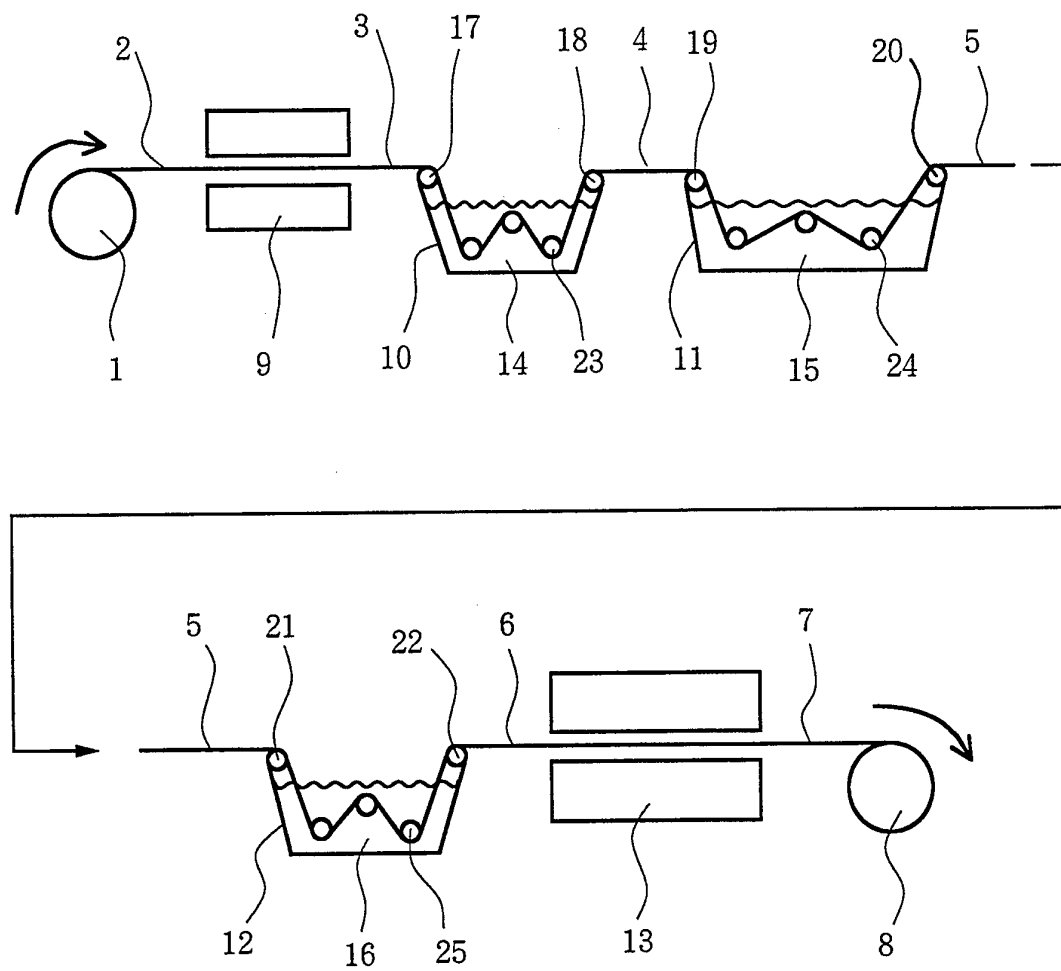
10

15

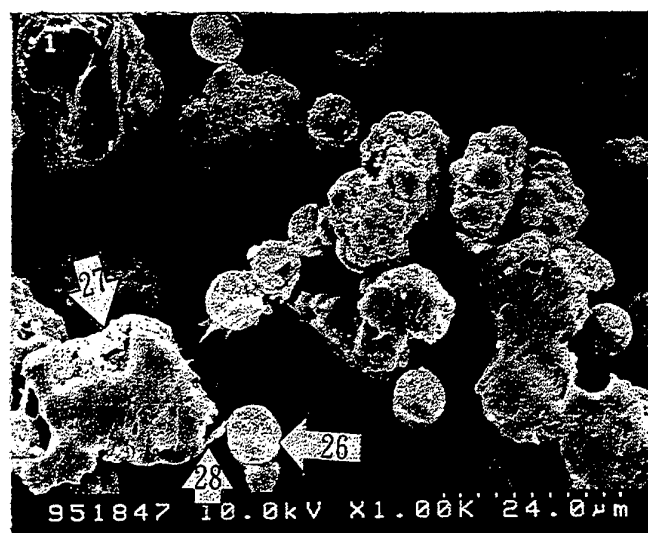
20

25

第 1 図



第 2 図



第 3 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B29B11/16

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. Cl⁶ B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-322159, A (Yamaha Corp.), November 22, 1994 (22. 11. 94), Page 2, left column, lines 2 to 9 (Family: none)	1 - 25



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 document 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

August 19, 1996 (19. 08. 96)

Date of mailing of the international search report

August 27, 1996 (27. 08. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B29B11/16

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. Cl⁶ B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10,
C08J5/24

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 1971-1996年

日本国登録実用新案公報 1994-1996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	JP, 6-322159, A (ヤマハ株式会社) 22.11月. 1994 (22.11.94), 第2頁左欄第2-第9行 (ファミリーなし)	1-25

☐ 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」先行文献ではあるが、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

19.08.96

国際調査報告の発送日

27.08.96

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

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3432

4F 9268