

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月6日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/129541 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 11/16 (2006.01) *B32B 5/26* (2006.01)
B32B 5/00 (2006.01) *C08J 5/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055281
- (22) 国際出願日: 2013年2月28日(28.02.2013)
- (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 2012-044141 2012年2月29日(29.02.2012) JP
特願 2012-093479 2012年4月17日(17.04.2012) JP
特願 2012-155590 2012年7月11日(11.07.2012) JP
特願 2012-280652 2012年12月25日(25.12.2012) JP
- (71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社(OJI HOLDINGS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040061 東京都中央区銀座4丁目7番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上野 浩義(UENO Hiroyoshi); 〒1358558 東京都江東区東雲1-10-6 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 鈴木 茂(SUZUKI Shigeru); 〒1358558 東京都江東区東雲1-10-6 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP). 立花 宏泰(TACHIBANA Hiroyasu); 〒1358558 東京都江東区東雲1-10-6 王子ホールディングス株式会社 東雲研究センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 平木 祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕2丁目5番1号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー32階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SHEET FOR FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDED BODY, AND MOLDED BODY THEREOF

(54) 発明の名称: 繊維強化プラスチック成形体用シート及びその成形体

(57) Abstract: Provided is a sheet for a fiber-reinforced plastic molded body that is useful as a stampable sheet, with which a high-strength, high heat-resistant fiber-reinforced molded body having excellent flame resistance, in which a thermoplastic resin having high heat resistance and flame resistance is used as a matrix resin, is obtained. This sheet for a fiber-reinforced plastic molded body is obtained by bonding a reinforced fiber sheet and a nonwoven sheet containing a matrix resin component, and is characterized in that: the nonwoven sheet contains a binder component and a matrix resin component comprising chopped strands of thermoplastic super-engineered fibers, wherein at least the limiting oxygen index is not less 25, and the fiber diameters are not more than 30 μm .

(57) 要約: 耐熱性と難燃性が高い熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として使用した高強度・高耐熱性、優れた難燃性を有する繊維強化樹脂成形体が得られる、スタンパブルシートとして有用な繊維強化プラスチック成形体用シートを提供する。強化繊維シートと、マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートを貼合した繊維強化プラスチック成形体用シートであって、該不織布シートは、少なくとも限界酸素指数が25以上であり繊維径が30 μm 以下である熱可塑性スーパーエンジニア繊維のチョップドストランドからなるマトリックス樹脂成分とバインダー成分を含有することを特徴とする、繊維強化プラスチック成形体用シート。



WO 2013/129541 A1

明 細 書

発明の名称：

繊維強化プラスチック成形体用シート及びその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性繊維をマトリックス樹脂とした繊維強化プラスチック成形体の前駆体として有用な成形体用シート及びそれを加熱加圧成形した繊維強化プラスチック成形体に関する。特に、マトリックス樹脂として耐熱性で難燃性が高い、いわゆるスーパーエンブラと称される熱可塑性樹脂の繊維（特許文献1）を使用して形成されている、難燃性で且つ短時間で成形加工が可能なスタンパブルシートとして有用なシートと、それを加熱加圧成形した難燃性で高強度の繊維強化プラスチック成形体に関する。尚、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化プラスチック成形体の成形前の部材（前駆体）は通常「プリプレグ」と称されている。本発明におけるスタンパブルシートは、マトリックス樹脂成分としてスーパーエンブラと称される熱可塑性樹脂を使用して形成されていて、加熱加圧成形によって繊維強化プラスチック成形体を製造するための前駆体である点で、前記「プリプレグ」に相当するシートである。

背景技術

[0002] 軽量で高強度を有する複合材料として、炭素繊維やガラス繊維等の強化繊維で補強した樹脂成形体は、既にスポーツ、レジャー用品、航空機用材料など様々な分野で用いられている。それらの炭素繊維強化樹脂成形体においてマトリックスとなる樹脂は、主にエポキシ樹脂、または不飽和ポリエステル樹脂、ときにフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられることが現在も多い。しかし、それら熱硬化性樹脂の場合、繊維強化樹脂成形体の耐衝撃性が劣ることや、樹脂を繊維に含浸させてプリプレグにした場合に冷蔵保管が必要でしかもポットライフが限られており長期保管ができない、という難点がある。

- [0003] 更に、熱硬化性樹脂は122℃～177℃程度の温度に加熱した状態で重合反応させて硬化させる必要があるが、重合反応に2時間程度の時間を要するため、加熱成形時間が長くなり生産性が低いといった難点もある（非特許文献1）。
- [0004] 一方、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とする場合、繊維強化樹脂成形体の耐衝撃性が優れることや、成形加工前の状態の樹脂及び繊維強化樹脂複合材の保存管理が容易で、成形時間が短かいといった優れた点があることから、例えばポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等、熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化樹脂複合材からなる繊維強化樹脂成形体の開発研究が行われている。
- [0005] 一般的に、これらの樹脂で繊維強化樹脂成形体を作成する場合、その前駆体として使用されるシートであるスタンパブルシートの製造方法としては、繊維への樹脂含浸方法の種類によって、熔融法（ホットメルト法）、溶剤法、ドライパウダーコーティング法、パウダーサスペンション法、樹脂フィルム含浸法（フィルムスタッキング法）、混織法（コミングル）などが提案されている（非特許文献1）。
- [0006] 熔融法は、押出機で熱可塑性樹脂を熔融し、熔融バスの中に連続繊維を通し、繊維内部に樹脂を含浸させる製造方法であり、溶剤法は、樹脂（主として非晶性樹脂）を溶媒で溶かした溶液を用いて強化繊維に含浸させる製造方法である。
- [0007] ドライパウダーコーティング法は、ドライパウダーを強化繊維に付着させ、次の工程で加熱しパウダーを熔融含浸させる方法である。パウダーサスペンション法は、樹脂パウダーを水あるいは溶剤に均一分散させた槽の中に強化繊維を通し、パウダーを強化繊維に付着させ、次の工程で加熱しパウダーを熔融含浸させる方法である。
- [0008] 樹脂フィルム含浸法は、樹脂フィルムと強化繊維を合わせ、ダブルベルトプレスや間欠プレス方式で樹脂を熔融含浸させる製造方法である。
- [0009] 混織法（コミングル）法は、強化繊維と熱可塑性樹脂繊維とを複合化し、

複合糸を作製する技術である。複合糸を織物加工（一方向、平織、組紐、多軸織物 等）し、中間材料を得、これを直接加熱成形工程に通し、熱可塑性樹脂繊維を強化繊維に複合化させて製品を得る。

[0010] 一方、熱可塑性樹脂の短繊維と、強化繊維等を空气中、若しくは水中に混合分散させてシート化し、熱可塑性樹脂短繊維と強化繊維を複合化する技術が提案されている（特許文献2、特許文献3）。

[0011] 特許文献2では、強化繊維である炭素繊維と、熱可塑性繊維状マトリックス樹脂を、空气中若しくは水中で均一に混合し、ネット上に捕捉して得られたウェブを加熱加圧成形する提案がなされており、また、特許文献3には強化繊維とマトリックス樹脂繊維を分散媒体中に分散させ、混合した後に分散媒体を除去することによって得られた抄紙基材を加熱加圧成形する技術が開示されている。

[0012] しかしながら、上記のようなポリカーボネート樹脂やポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂等の熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化樹脂成形体は、耐熱性や難燃性等の点で、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とした繊維強化樹脂成形体に比べて劣るという欠点がある。

[0013] また特許文献4には高融点熱可塑性物質と補強ファイバーからなる繊維強化プラスチック成形体用シートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特許第4832072号公報

特許文献2：特公昭62-1969号公報

特許文献3：特開2011-157638号公報

特許文献4：特許第4708330号公報

非特許文献

[0015] 非特許文献1：「平成19年度 熱可塑性樹脂複合材料の機械工業分野への適用に関する調査報告書」、財団法人 次世代金属・複合材料研究開発協会、社団法人 日本機械工業連合会、平成20年3月発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 熱可塑性樹脂に関しては、近年、耐熱性、耐薬品性などに優れた熱可塑性樹脂が盛んに開発されるようになり、これまで熱可塑性樹脂について常識とされてきた前記したような欠点が目覚ましく改善されてきている。そのような熱可塑性樹脂は、いわゆる「スーパーエンブラ」（スーパーエンジニアリングプラスチック）と呼ばれる樹脂であり、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリエーテルイミド（PEI）等が挙げられる（非特許文献1）。
- [0017] 上記「スーパーエンブラ」と称される熱可塑性樹脂は、強度物性に優れるだけでなく、難燃性が非常に高いことが特徴のひとつであり、限界酸素指数が樹脂ブロックの状態です30以上であるものが多い。このようなスーパーエンブラを使用したスタンパブルシートの検討は、これまでも様々に試行されているが下記のような問題がある。
- [0018] 溶融法（ホットメルト法）、溶剤法、ドライパウダーコーティング法、パウダーサスペンション法、樹脂フィルム含浸法（フィルムスタッキング法）で製造したスタンパブルシートは、硬化前の熱硬化性プリプレグと比較して、硬くてドレープ性がなく、タックも低く、取扱い性が極めて悪いのが現状である（非特許文献1）。
- [0019] スーパーエンブラを使用したスタンパブルシートは、熱硬化性プリプレグと比較して成形時間が短いことを特徴とするが、溶融法（ホットメルト法）、溶剤法、ドライパウダーコーティング法、パウダーサスペンション法、樹脂フィルム含浸法（フィルムスタッキング法）で製造したスタンパブルシートは通気性に乏しいため、短時間での成形を試みると、プレス用の熱板とシート間に存在する気泡が抜け切れず、溶融した樹脂中に入り込んで外観不良、強度面での欠陥などの不具合が発生しやすい。
- [0020] また、加熱加圧成形後の成形物を所望の厚さとするために、スタンパブルシートを複数枚積層する場合には、スタンパブルシート間に空気がトラップ

されやすく、単層の場合よりさらに欠陥を発生しやすくなる。

[0021] また、混織法で得られる織布は成形前のしなやかさを付与することは可能だが、一般的に短繊維を空气中、又は水中に分散させてシート化する方法に比べ、生産性が低くコストが高いという欠点を有する。

[0022] 上記のような欠点を回避するため、特許文献2及び特許文献3においては、強化繊維である炭素繊維と熱可塑性繊維状マトリックス樹脂を、空气中若しくは水中で均一に混合し、ネット上に捕捉して得られたウェブを加熱加圧成形する提案がなされており、また特許文献3には強化繊維とマトリックス樹脂繊維を分散媒体中に分散させ、混合した後に分散媒体を除去することによって得られた抄紙基材を加熱加圧成形する技術が開示されているが、このようなウェブ、或いは抄紙基材は、マット形成後にプレス工程まで移動させる際の工程強度を得るため、バインダーが必須成分となる。

[0023] ところが、耐熱性・難燃性の高いスーパーエンブラである熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂としたスタンパブルシートは、加熱加圧成型時に300℃以上という高温に曝されるため、成形物中に熱分解・気化したバインダーに起因する空隙（以下「ボイド」という）が発生し、外観・強度共に低下しやすい。

[0024] ナイロンやポリプロピレン等、通常の熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂としたスタンパブルシートや、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂としたプリプレグは、このような高温で成形されることはない。前記各先行技術文献のいずれにも、上記のような高温での加熱加圧成形に耐え得るバインダーに関する技術は開示されていない。

[0025] また、強化繊維を引き揃えたシート、或いは強化繊維をクロス状に編んだシートにマトリックス樹脂を含浸せしめた繊維強化プラスチックは、強化繊維の方向には非常に高い曲げ強度を示すが、強化繊維の方向と異なる方向には曲げ強度が弱い。これを改善する方法としては、強化繊維を引き揃えたシート、或いは強化繊維をクロス状に編んだシートからなる複数のシートを、それぞれの繊維方向をずらして積層してプレスする方法があるが、工程が複

雑になることや、スタンパブルシートの歩留が低下することなどの不具合が発生する。

[0026] かかる状況に鑑み、本発明においては、耐熱性と難燃性が高い熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として使用した高強度・高耐熱性、優れた難燃性を有する繊維強化樹脂成形体を得られるスタンパブルシートとして有用なシートにおいて、ごく短時間の加熱加圧成形時間であってもボイド等が発生せずに十分な強度の繊維強化樹脂成形体を得られることに加えて、スタンパブルシートとしての生産性も高く、加工工程におけるハンドリング性にも優れているスタンパブルシートとして有用なシートを安価に提供することを目的とする。

[0027] 更に、加熱加圧成形後の繊維強化樹脂成形体が、強化繊維シートにおける繊維の強度に優れるとともに共に、強化繊維シートにおける繊維の方向から異なる方向の強度にも優れている繊維強化樹脂成形体となすことができるシート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

[0028] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、いわゆるスーパーエンブラと呼ばれる耐熱性と難燃性の高い熱可塑性樹脂をマトリックス樹脂として使用した繊維強化プラスチック成形体用シートにおいて、特定の繊維径のスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドをマトリックス樹脂成分として含有する不織布シートと、強化繊維を引き揃えたシート或いは強化繊維をクロス状に編んだ強化繊維シートを貼合した複層のシートを形成し使用することで、従来の高耐熱性熱可塑性樹脂を使用したスタンパブルシートより更に短時間の加熱加圧時間であっても、マトリックス繊維が十分に溶融して強化繊維シート内に浸透し、十分な強度の繊維強化プラスチック成形体を得られることを見出した。

[0029] また、前記の不織布シートを強化繊維のチョップドストランドを含有する不織布シートとしたうえで、強化繊維シートと貼合した複層のシートを形成してスタンパブルシートとして使用することで、強化繊維シートにおける強

化繊維が引き揃えられた方向の強度が高いのみならず、他の方向の強度も高められている繊維強化プラスチック成形体が見出された。

[0030] また、特定の繊維径のスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドをマトリックス樹脂成分として含有する不織布シートと、強化繊維を引き揃えたシート或いは強化繊維をクロス状に編んだ強化繊維シートを貼合することで、スタンパブルシートの通気性を一定値よりも高く（空気が通りやすい）保つことが可能となり、短い加熱加圧成形時間であっても、ボイドが発生せず、外観・強度共に良好な繊維強化樹脂成形体が見出された。

[0031] また、前記の不織布シートを含む複層のシートは、チョップドストランド化（短繊維化）したスーパーエンブラ繊維や強化繊維の繊維同士の交点を結着させるためのバインダーを含有することが必要であるが、含有せしめるバインダーの繊維強化プラスチック成形体用シート内における配合割合を選択するとともに、特定の分布状態となるように含有せしめることにより、スタンパブルシートとしてのハンドリング性が良好であり、且つ、加熱加圧成形後に、ボイド等がなく外観が良好で、高強度の繊維強化樹脂成形体を得ることができることを見出した。

[0032] 上記のような新しい知見を基に、本発明者らは以下の各発明をするに至ったものである。

[0033] （１）強化繊維シートと、マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートを貼合した複層のシート（スタンパブルシート）であって、該不織布シートは、少なくとも限界酸素指数が２５以上であり繊維径が３０μm以下であるスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドからなるマトリックス樹脂成分とバインダー成分を含有することを特徴とする、繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0034] （２）前記マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートが、強化繊維のチョップドストランドと、限界酸素指数が２５以上であり、繊維径が３０μm以下で且つ前記強化繊維のチョップドストランドの繊維径の４倍以下であるスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドからなるマトリックス樹脂成分

と、バインダー成分を含有することを特徴とする、(1)項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0035] (3) J A P A N T A P P I 紙パルプ試験方法No. 5-2に規定される透気度が200秒以下である、(1)項又は(2)項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[0036] (4) 前記不織布シートが含有するバインダー成分の量が、全繊維強化プラスチック成形体用シートの10質量%以下である、(1)項～(3)項のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0037] (5) 前記バインダー成分が、前記不織布シートの表層部にその多くの部分が存在するように偏在している、(1)項～(4)項のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0038] (6) 前記バインダー成分が前記スーパーエンブラ繊維よりなるマトリックス樹脂成分と相溶性である、(1)項～(5)項のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0039] (7) 前記バインダー成分が、該バインダー成分を含有する溶液或いはエマルジョンとして、塗布法或いは含浸法により前記不織布シートに付与されている、(1)項～(6)項のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0040] (8) 前記バインダー成分の一部は、前記スーパーエンブラ繊維のガラス転移温度よりも低い融点を持つ繊維状の熱可塑性樹脂である、(1)項～(7)項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0041] (9) マトリックス樹脂成分がポリエーテルイミド樹脂であり、バインダー成分は融点が80℃～130℃である変性ポリエステル樹脂を少なくとも含有する、(8)項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0042] (10) 溶液又はエマルジョンのバインダーが、モノマー成分としてメチル

メタクリレート及びエチルエタクリレートから選ばれる少なくとも１種を含有する共重合体を含有したエマルジョンである、（７）項及び（８）項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0043] （１１）エマルジョンであるバインダーの配合比が、対スタンパブルシート０．５質量％～３．０質量％であり、繊維状の熱可塑性樹脂であるバインダーの配合比が、対スタンパブルシート１質量％～６質量％である、（１０）項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0044] （１２）前記強化繊維シートが、ガラス繊維や炭素繊維等の無機繊維、および、アラミド繊維、ＰＢＯ（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）繊維等の耐熱性に優れた有機繊維から選ばれる連続繊維を一方向に引き揃えたシート或いはクロス状に織った織布から選ばれるシートである（１）項～（１１）項のいずれか１項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート（スタンパブルシート）。

[0045] （１３）前記（１）項～（１２）項のいずれか１項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シートよりなるスタンパブルシート。

[0046] （１４）前記（１）項～（１２）項のいずれか１項に記載されている繊維強化プラスチック成形体用シートをスタンパブルシートとして使用して前記スーパーエンブラ繊維よりなるマトリックス樹脂成分が溶融する条件下で加熱加圧成形して形成されている、繊維強化プラスチック成形体。

[0047] （１５）前記（１）項～（１２）項のいずれか１項に記載のスタンパブルシートを製造する方法であって、強化繊維のシートと、少なくとも限界酸素指数が２５以上であり繊維径が３０μm以下であるスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドからなるマトリックス樹脂成分とバインダー成分を含有する不織布シートとを積層して加熱処理し、該不織布シート中のスーパーエンブラ繊維を部分溶融させて貼合することを特徴とするスタンパブルシートの製造方法。

[0048] 本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願、第2012-44141号、第2012-93479号、第2012-155590及び第2012-280652号の明細書および／また

は図面に記載される内容を包含する。

発明の効果

[0049] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、加熱加圧成形することにより、ボイドの発生がない、強度・外観共に良好である繊維強化樹脂成形体に成形される。

[0050] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートによれば、強化繊維の方向のみならず、他の方向へも強度の優れた繊維強化樹脂成形体を得ることも可能となる。

発明を実施するための形態

[0051] 本発明において、「繊維強化プラスチック成形体用シート」は、強化繊維シートと、熱可塑性樹脂繊維をマトリックス樹脂成分として含有する不織布シートとを貼合して形成されている複層のシートである。

[0052] [強化繊維シート]

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートに使用される強化繊維シートとしては、一般的な繊維強化プラスチックに使用される連続繊維を一方向に引き揃えたシート、或いはクロス状に織った織布を使用することができる。このような連続繊維からなるシートに使用する強化繊維の材質は、繊維強化プラスチック体としての用途に応じた十分な強度が得られるものであれば特に限定されず、ガラス繊維や炭素繊維等の無機繊維、或いはアラミド繊維、PBO（ポリパラフェニレンベンズオキサゾール）繊維等の耐熱性に優れた有機繊維を使用することも可能である。尚、本発明で使用する強化繊維として有機繊維を使用する場合は、繊維強化プラスチック成形体用シートをスタンパブルシートとして成形体を形成する場合の成形温度が300～400℃と非常に高温であるため、パラアラミド繊維やPBO繊維のように軟化点を持たず、熱分解温度が400℃より高い繊維、或いは軟化点を持つ熱可塑性繊維であったとしても、軟化温度が成型温度よりも高い繊維である。

[0053] 強化繊維シートに使用する強化繊維として、例えば、炭素繊維等の無機繊維を使用した繊維強化プラスチック成形体用シートの場合、マトリックス樹

脂繊維の熔融温度で加熱加圧処理することにより曲げ強度・引張強度・弾性率が高い繊維強化プラスチック体を得ることができる。

[0054] 一方、パラアラミド繊維等の高耐熱性・高強度の有機繊維を使用した場合は、高度な平滑性の要求される精密な研磨用の機器に適する繊維強化プラスチック体を得ることができる。アラミド等の有機繊維を強化繊維として含有する繊維強化プラスチック成形体用シートをスタンパブルシートとして形成される繊維強化プラスチック体は、一般的に強化繊維として無機繊維を使用したスタンパブルシートから形成される繊維強化プラスチック体よりも耐摩耗性に優れ、また擦過等によって繊維強化プラスチック体の一部が削り取られたとしても、その削り粕が無機繊維よりも柔らかいので、被研磨物を傷つけるおそれが少ないためである。

[0055] [不織布シート]

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートに使用される不織布シートは、少なくとも熱成形により熔融してマトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂繊維とバインダーを含有する不織布よりなる。

[0056] 不織布シートに使用される熱可塑性樹脂繊維としては、スーパーエンブラ（スーパーエンジニアリングプラスチック）と称される熱可塑性樹脂の繊維、更にはPET、PP、PEなどの低融点熱可塑性樹脂繊維を一定の長さにカットしたチョップドストランドを空气中に分散させてネットに捕捉してウェブを形成する方法（乾式不織布法）や、前記スーパーエンブラ繊維とPET、PP、PEなどの低融点熱可塑性樹脂繊維、更にはチョップドストランドを溶媒中に分散させその後溶媒を除去してウェブを形成する方法（湿式不織布法）等の方法で製造される不織布シートが使用される。

[0057] 低融点熱可塑性樹脂繊維とは融点が180℃以下で、例えばPP、PE、PET、変性PETなどからなる繊維又はそれらの芯鞘繊維などが挙げられる。その添加量は不織布シートに添加するバインダー成分と同等からその約2倍以下が好適である。

[0058] バインダー成分として好ましい組合せとしては、アクリル系のエマルジョ

ンと低融点熱可塑性樹脂繊維としてのチョップ状のPET繊維の組合せである。具体的には、アクリル系バインダー0.1～4質量部に対し、PET繊維1～7質量部である。好ましくはアクリル系バインダー1～3質量部に対し、PET繊維2～6質量部、更に好ましくは1.5～2.5質量部に対し、PET繊維3～5質量部である。

[0059] [スーパーエンブラ繊維]

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートに使用される不織布シートにおけるスーパーエンブラ繊維は、耐熱性で難燃性の熱可塑性樹脂を繊維化したものである。

[0060] このような熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）等が例示されるが、これに限定されるものではない。

[0061] スーパーエンブラ繊維は、繊維状態において限界酸素指数が25以上でガラス転移温度が140℃以上であるものが好ましい。スーパーエンブラ繊維成分の限界酸素指数が25以上であると難燃性に優れる。

[0062] なお、本発明において、「限界酸素指数」とは、燃焼を続けるのに必要な酸素濃度を表し、JIS K 7201に記載された方法で測定した数値をいう。すなわち、限界酸素指数が20以下は、通常の空气中で燃焼することを示す数値である。

[0063] 不織布シートにおけるスーパーエンブラ繊維としては、繊維径が30μm以下のものあれば特に制限なく使用できるが、20μm以下のものが好ましく、容易に入手できるものであれば1μm程度のものまで使用可能である。

[0064] スーパーエンブラ繊維には、スタンパブルシートとして使用して加熱加圧成形する際の300℃から400℃というような温度条件下で十分に流動性であることが求められるが、スタンパブルシートとしての繊維強化プラスチック成形体用シートの製造工程で強化繊維シートと不織布シートを貼合する際に加えられる加熱処理条件下で部分的に溶融するが十分に繊維状態は維持

されることが求められるので、スーパーエンブラ繊維のガラス転移温度は140℃以上であることが好ましい。また、PPS樹脂繊維のようにガラス転移温度が140℃未満のスーパーエンブラ繊維であっても、樹脂の荷重たわみ温度が190℃以上となるスーパーエンブラを繊維化したものであれば使用可能である。このようなスーパーエンブラ繊維は、加熱・加圧により溶融して限界酸素指数が30以上という非常に高い難燃性を有する樹脂ブロックを形成する。

[0065] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートに使用するスーパーエンブラ繊維としてポリフェニレンスルフィド（PPS）繊維を用いた場合、PPS樹脂は耐薬品性が高く、耐熱性が高いため、耐薬品性と高温時の強度に優れる繊維強化プラスチックを得ることができる。

[0066] また、スーパーエンブラ繊維としてポリエーテルイミド（PEI）繊維を用いた場合、PEI樹脂は炭素繊維やガラス繊維との密着性が優れ、また限界酸素指数が樹脂ブロックの状態ですべて47と非常に高いため、強度と難燃性に優れる繊維強化プラスチックを得ることができる。

[0067] また、スーパーエンブラ繊維としてポリエーテルエーテルケトン（PEEK）繊維を用いた場合は、他のスーパーエンブラよりも耐薬品性と高温時の強度に特に優れる繊維強化プラスチックを得ることができる。

[0068] 本発明のスタンパブルシートとして有用な繊維強化プラスチック成形体用シートは、加熱加圧成形によりマトリックスを形成するスーパーエンブラと称される熱可塑性樹脂成分が繊維形態をしていることによりシート中に空隙が存在している。そのため、溶融法（ホットメルト法）、溶剤法、ドライパウダーコーティング法、パウダーサスペンション法、樹脂フィルム含浸法（フィルムスタッキング法）等で形成されているスタンパブルシートのように、繊維間を樹脂が完全に埋めているスタンパブルシートと異なり、加熱加圧成形前はシート自体がしなやかでドレープ性があり、スタンパブルシートを巻き取りの形態で保管・輸送することが可能であることや、曲面の型に沿わせて配置した後、加熱加圧成形することができる等、ハンドリング性に優れ

ることが特徴である。

[0069] 加熱加圧成形時にマトリックスを形成する樹脂がスーパーエンブラ繊維である本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、熱硬化性樹脂を使用したプリプレグよりも繊維強化プラスチックに加工する際の加熱加圧成形時間が短時間ですみ、生産性に優れることが本来の特徴である。繊維強化プラスチック成形体用シートをスタンパブルシートとして短時間で加熱加圧成形するためには、使用されるスーパーエンブラ繊維が高温下で速やかに熔融することが必要であり、そのためには、スーパーエンブラ繊維の繊維径が細いほうが好ましい。繊維径が細いほど繊維同士の接触点数が増加するため、繊維同士の接触面積が増加し、熱伝導が良好となること、及び繊維の熱容量が小さくなるため、熔融させるために必要な熱量が少なくなるためである。本発明者らの検討によれば、繊維径は $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0070] スーパーエンブラ繊維の繊維長は特に限定されないが、湿式、若しくは乾式不織布法で製造するため、好ましくは $3\text{mm}\sim 30\text{mm}$ 程度である。これより長いと、繊維が均一に分散せず、シートの均一性や強化繊維との混合比の均一性が低下する。また、これより短いと、ウェブの強度が低下し、スタンパブルシートとしての製造工程で破断等が生じやすくなる。繊維径及び繊維長は単一であってもよく、また異なる繊維径、繊維長のものをブレンドして使用してもよい。

[0071] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおいて、スーパーエンブラ繊維を含有する不織布シートを、強化繊維のチョップドストランドをも含有する不織布シートとすることができる。このように、強化繊維のチョップドストランドをも含有する不織布シートとする場合、不織布シート中でスーパーエンブラ繊維と強化繊維のチョップドストランドが均一に混合している状態であることが望ましいので、強化繊維とマトリックス樹脂繊維の繊維径が近似していることが好ましい。この観点から、スーパーエンブラ繊維の繊維径は不織布シート中に配合される強化繊維の繊維径の4倍以下であること

が好ましく、３倍以下であることがより好ましく、スーパーエンブラ繊維の繊維径と強化繊維の繊維径が等しいか略等しいことが最も好ましい。

[0072] 不織布シートに使用する強化繊維のチョップドストランドは、該不織布シートと貼合される強化繊維シートを形成している強化繊維と同一繊維であっても異なる繊維であってもよい。

[0073] 不織布シートに使用する強化繊維のチョップドストランドとしては、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートをスタンパブルシートとして加熱加圧成形する際の成型温度が300～400℃と非常に高温であるため、ガラス繊維や炭素繊維等の無機繊維、或いは耐熱性に優れた有機繊維が使用される。不織布シートに使用する強化繊維として有機繊維を使用する場合は、パラアラミド繊維やPBO繊維のように軟化点を持たず、熱分解温度が400℃以上である樹脂繊維か、或いは軟化点を持つ熱可塑性樹脂繊維である場合は、軟化温度が成型温度よりも高い樹脂繊維である必要がある。

[0074] [バインダー]

本発明において、不織布シートに使用するバインダーとしては、一般的に不織布製造に使用されるアクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、熱可塑性樹脂、ウレタン樹脂、PVA樹脂等が使用できる。

[0075] バインダー成分は、加熱加圧成型後にマトリックスとなるスーパーエンブラ繊維が加熱加圧成型で溶融する際に、その樹脂と相溶する樹脂成分であることが特に好ましい。このような樹脂成分をバインダーとした場合、加熱加圧成型後、マトリックス樹脂とバインダー樹脂の間に界面が存在せず一体化するため高強度となるし、更にバインダー樹脂に起因するマトリックス樹脂のガラス転移温度の低下が少ないという特徴を持つ。

[0076] 例えば、加熱加圧成型後マトリックスとなる熱可塑性樹脂としてPET繊維を用いる場合、加熱加圧成形で溶融する際に、その樹脂と相溶するバインダー成分であるPET若しくは変性PETを用いることが好ましい。PET若しくは変性PETをバインダーとして使用する場合は、形状としてはパウダー、繊維状、或いは通常のPETを芯部に配し、この周囲を芯部よりも融点

の低い変性PETで覆った形である、芯鞘構造のPET繊維等が好適に使用される。変性PETとしては、共重合PET（COPET）が好ましく、例えば、ウレタン変性共重合PETが挙げられる。特公平1-30926に記載のような変性PETを使用してもよい。変性PETの具体例として、特に、ユニチカ製 メルティ4000（繊維全てが共重合ポリエチレンテレフタレートである繊維）が好ましく挙げられる。また、芯鞘構造のバインダー繊維としては、ユニチカ製 メルティ4080や、クラレ製 N-720等が好適に使用できる。

[0077] スタンパブルシートとして使用する際の工程強度、及び表面繊維の脱落を少なくするという観点から、変性PETの融点は140℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましい。。

[0078] 不織布シートにおけるバインダーの含有量は、全スタンパブルシート（全繊維強化プラスチック成形体用シート）中の含有量として10質量%以下となる含有量であることが好ましく、より好ましくは、7質量%以下、0.05質量%以上である。このようなバインダー成分は、限界酸素指数が25以上である難燃性のスーパーエンブラ繊維成分よりも限界酸素指数の数値が低いのが一般的であるため、バインダー成分の含有量が多いとスタンパブルシートとして使用する際に要求される難燃性が損なわれることがある。また、スタンパブルシートとして前記した透気度が200秒以下という通気性を有していても、加熱加圧成形温度において熱分解により多量のガスを発生して形成される繊維強化プラスチック中にボイドが形成される原因となったり、バインダー自体が変色して残存して外観・強度共に劣る繊維強化プラスチックとなったりする場合がある。

[0079] 上記のような観点から、不織布シート中のバインダー成分の含有量は、繊維強化プラスチック成形体用シート中10質量%以下となる含有量であることが好ましく、より好ましくは7質量%以下である。しかし、不織布シート中のバインダー成分の量が少なすぎると、スタンパブルシートとして使用する際の全体の強度が不足して作業中に破れが発生する原因となることがある

し、スタンパブルシートとして使用する際に表面の不織布シート部分の繊維が脱落して加工工程に舞い散るような不都合が発生することもあるので、不織布シートにおけるバインダー成分の含有量は、繊維強化プラスチック成形体用シートの取扱中に前記のような不都合が発生させることがない量とされる。

[0080] 本発明で使用するバインダー成分は、不織布シートの表層部に偏在していることが好ましい。この場合、内層は相対的にバインダーが少ない状態とすることができる。このようにバインダー成分が表層部に偏在している不織布シートを繊維強化プラスチック成形体用シートの両表面に配することで、少量のバインダーであっても繊維強化プラスチック成形体用シートの表面繊維の脱落が抑制され、十分な作業性が得られる。表層部にバインダー成分を偏在させた不織布シートを使用することにより、全繊維強化プラスチック成形体用シートにおけるバインダーの含有量を1質量%以下とすることが可能となる。

[0081] 不織布シートの表層にバインダーを相対的に多く存在させる方法としては、湿式不織布法、若しくは乾式不織布法によってウェブを形成した後、バインダー成分を溶媒に溶解した液状物、若しくはバインダー成分の乳化物（エマルジョン）を、ディッピング、若しくはスプレー法等で付与し、加熱乾燥するという製造方法が挙げられる。この方法によれば、加熱乾燥する際に、ウェブ内部の溶媒が両面の表層に移動し、蒸発するため、この溶媒の移動に伴ってバインダーも表層に相対的に多く集中する。この場合、溶媒の移動が多いほうがバインダー成分の偏在が強まるため好ましい。このような方法を採用する場合、ウェブ内の水分は、バインダー水溶液、若しくはエマルジョンのバインダー液濃度や、湿式不織布製造工程におけるウェットサクション、ドライサクションによる水分の吸引力の調整で行うことが可能である。

[0082] バインダー成分を偏在させるために好ましいウェブ内の水分量は50%以上であるが、より以上に水分が多いと乾燥負荷が大きくなり、製造コストがかさむため、両者を勘案して適宜ウェブ内水分量を調整することが好ましい

。

[0083] バインダー成分の偏在の程度は、不織布シートを厚さ方向（Z軸方向）に略3分割～5分割し、それぞれのバインダー成分の量を測定することで把握することができる。バインダー成分の偏在の度合いとしては、略3等分した場合、表層に対して内層のバインダー量が $1/2 \sim 1/10$ であることが好ましい。

[0084] 上記の対策で不十分な場合、バインダー成分の添加量を減少させる方法として、不織布シートを湿式抄紙し、ジェットワイヤー比の調整によってマシンの抄造方向（MD方向）とその直角方向（CD方向）の強度比（以下「強度縦横比」とする）を大きくすることも好ましい。一般に、強度縦横比を大きくすると、繊維が一方向に並ぶ傾向となり、不織布の密度が高くなる傾向にある。その結果、繊維間の交点が増加するため、少量のバインダーでも十分な表面強度が得られる。このような効果が明確に得られるのは、通常、強度縦横比が1.5以上、より明確に得られるのは3.0以上、更に明確に得られるのは5.0以上である。

[0085] 一方、あまりに強度縦横比が強いと横強度が弱くなり、ハンドリング性に劣る。この点を考慮すると、好ましい強度縦横比は1.5以下、より好ましくは1.0以下である。

[0086] [貼合方法]

強化繊維シートと不織布シートを貼合する方法としては、強化繊維シートと不織布シートを交互に重ね合わせ、加熱加圧ロール等によって、不織布シート中のマトリックス樹脂繊維が僅かに溶融する温度・圧力で圧着する方法が挙げられるが、この方法に限定されるものではない。

[0087] 強化繊維シートとの不織布シートを貼合して複層のシートとする際の積層の順序や枚数は、特に限定されるものではないが、繊維強化プラスチック成形体用シートの両表層には前記不織布シートを配することが好ましい。強化繊維シートは繊維同士の接着力がないが、前記不織布シートは貼合時の加熱処理条件下におけるスーパーエンブラ繊維の部分溶融によって強化繊維シー

トに対する接着性を発揮するので、強化繊維シートの表裏両面に不織布シートを配することによって両表面に繊維のほつれ等が発生しない、ハンドリング性が良好なスタンパブルシートとして有用な繊維強化プラスチック成形体用シート形成することができる。

[0088] 強化繊維シートを複数枚重ね合わせ、その上下面に前記不織布シートを配することもできるが、強化繊維シートの層は薄いほうが加熱加圧成形の際にマトリックス樹脂を短時間で強化繊維シート内に溶融浸透させることができるため、強化繊維シートを複数枚積層する場合は、前記不織布シートと交互に積層することが好ましい。

[0089] 強化繊維シートと不織布シートの積層枚数は特に限定されないが、あまりに積層枚数が多いと繊維強化プラスチック成形体用シートが厚くなりすぎてハンドリング性が悪化するため、スタンパブルシートとして使用する場合は目付けが 2000 g/m^2 を超えない範囲で重ね枚数を調整することが好ましい。

[0090] 上記の方法によってスタンパブルシートとして特に有用な繊維強化プラスチック成形体用シートを製造することができ、これらは繊維強化プラスチック成形体用シートの抄造直後に平板にカットして積層し、プレスするような工程には好適に使用できる。

[0091] 一方、繊維強化プラスチック成形体用シートを製造した後、別の場所に輸送してから適切なサイズにカットしてプレス工程を行うような場合においては、シートを巻取りにして輸送したほうが輸送コストや、カットサイズの自由度等の点で好ましい。

[0092] しかし、巻取りを製造する場合においては、巻きズレ等が発生しないよう所定のテンションをかけながら巻き取るのが通常の方法であり、この場合、巻取り工程でシート同士がこすれたり、揉まれたりするためシートの層間強度が弱いと層間剥離が発生し、使用時に巻き出した後のハンドリング性が極めて悪化する。

[0093] 一方、上記の方法で繊維強化プラスチック成形体用シートを製造する場合

、強化繊維シートとマトリックス樹脂シートを熱プレスによって接着するが、この際に、バインダー成分として熱軟化する成分が少ない場合、十分な接着強度を得るためにはマトリックス樹脂の一部を熱プレス時に軟化・溶融させて接着する必要がある。

[0094] しかし、上述したとおり本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは通気性を確保することが重要であるため、巻取りにした場合においても十分な強度が得られる程度にマトリックス樹脂繊維を溶融させた場合、マトリックス樹脂繊維の一部がフィルム化し、通気度が損ねられる可能性がある。

[0095] また、そのようにマトリックス樹脂が溶融・冷却されてフィルム化した状態になった繊維強化プラスチック成形体用シートは、柔軟性を喪失しており、巻取りにした場合、巻き芯付近でシートが割れることがある。

[0096] 更に、そのような柔軟性を喪失した繊維強化プラスチック成形体用シートは、金型等への追従性が悪く、深絞り成型等ができないという不具合が生じる。

[0097] このような不具合を解消するためには、マトリックス樹脂繊維よりも融点の低い熱可塑性樹脂繊維をバインダーとして使用し、更にマトリックス樹脂繊維の融点よりも低い温度で加熱加圧することにより、十分な層間強度と、スタンパブルシートとしての使用に適した柔軟性・通気性を確保することができる。

[0098] このような繊維強化プラスチック成形体用シートに使用するスーパーエンブラ繊維は特に限定されず、また使用される熱可塑性樹脂バインダーも、スーパーエンブラ繊維よりも融点の低いものであれば特に限定されないが、スーパーエンブラ繊維としてポリエーテルイミド繊維を選択した場合は変性ポリエステル樹脂が特に好ましい。

[0099] ポリエステル樹脂はポリエーテルイミド繊維と加熱溶融時に相溶するため、冷却後もポリエーテルイミド樹脂の難燃性・低発煙性といった優れた点を損ないにくいからである。また、変性ポリエステル樹脂の配合量として、好ましい範囲は不織布に対し2%～10%である。あまり少ないと接着効果が

得られにくく、多すぎると変性ポリエステル樹脂自体が溶融してフィルム化し、通気性を損なうため好ましくなく、また上記範囲内の添加量で十分な接着性が得られる。

[0100] ポリエーテルイミド繊維をマトリックス樹脂とし、変性ポリエステル樹脂をバインダーとして使用した場合、貼合時の好ましい加熱・加圧温度としては130℃～180℃であり、この範囲で十分な層間強度が得られ、またシートの柔軟性も損なわれない。このような場合、マトリックス樹脂繊維シートのシート幅を、強化繊維クロスのシート幅よりもやや広くすることにより、マトリックス樹脂繊維シート同士が強固に接着し、強化繊維クロスの端部のほつれの発生を抑制できるので、好ましい。

[0101] 〔繊維強化プラスチック成形体用シート〕

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートにおいて、繊維強化プラスチック成形体用シート中の強化繊維成分の含有量が少なすぎると強化繊維による成形プラスチック体の補強効果が不十分となるし、逆に多すぎると、マトリックス樹脂が繊維間を覆いきれずに空隙が発生するため成形プラスチック体の補強効果が不十分となる。繊維強化プラスチック成形体用シート中の全強化繊維とスーパーエンブラ繊維の比率は、体積比で5／95～70／30が好ましく、更に好ましくは20／80～60／40である。

[0102] 尚、繊維強化プラスチック成形体用シート中の強化繊維とは、マトリックス樹脂成分を含有する不織布シート中に含まれる場合のある強化繊維のチョップドストランドと、該不織布シートに貼合される強化繊維シートに使用されている強化繊維の全てを意味する。

[0103] 繊維強化プラスチック成形体用シートにおける不織布シートが、スーパーエンブラ繊維とバインダーのみで構成されているものである場合、スタンパブルシートとして加熱加圧成形して得られる繊維強化プラスチック体の強度は、強化繊維シートにおける強化繊維の方向の折り曲げ力等に対して特に強度が高いものとなる。しかし、強化繊維の方向以外の方向の強度は強化繊維の方向の強度より弱い。

- [0104] 繊維強化プラスチック体の用途によって繊維強化プラスチック体の強度の方向性を調整することが必要である場合には、不織布シート中にも強化繊維を含有せしめることにより、強化繊維シートの繊維の方向以外の方向に対する強度を向上させることができる。
- [0105] 不織布シート側にも強化繊維を配合する場合は、前記したように、繊維強化プラスチック成形体用シート中の全強化繊維とスーパーエンブラ繊維の比率に好ましい範囲があることから、強化繊維シートの目付けを相対的に減少させることが必要となる場合がある。繊維強化プラスチック成形体用シートを形成する不織布シート中への強化繊維成分の配合量は、不織布シート中の強化繊維量を増やすほど繊維強化プラスチック体の強化繊維シートの繊維の方向の強度が弱くなることを考慮して適宜調整することができる。このような調整は、繊維強化プラスチック成形体用シートにおける強化繊維シート中の強化繊維と、不織布シート中の強化繊維のチョップドストランドの質量比が95/5～20/80となる範囲で行うことができるが、好ましくは90/10～40/60の範囲で行われる。
- [0106] 一般に、溶融粘度が高いマトリックス樹脂中に大量の強化繊維を均一に分散させたスタンパブルシートを調製することは難しく、マトリックス樹脂と強化繊維の配合比に限界がある。本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートの場合は、繊維強化プラスチックの要求強度に応じて比較的自由に強化繊維とマトリックス樹脂繊維との比率を設定することができるという利点がある。
- [0107] また、溶融法（ホットメルト法）、溶剤法、ドライパウダーコーティング法、パウダーサスペンション法、樹脂フィルム含浸法（フィルムスタッキング法）等で製造されるスタンパブルシートは、加熱加圧時間が短いと、スタンパブルシートと加熱加圧板、或いはスタンパブルシートを積層して加熱加圧する場合にスタンパブルシートとスタンパブルシートの間に存在する空気、或いはスタンパブルシート中から発生する揮発ガス分等によりボイドが発生する。スーパーエンブラ繊維をマトリックス樹脂とした不織布シートと強

化繊維シートを積層一体化した本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、マトリックス樹脂が繊維状で通気性に富んでいることと、強化繊維シートが強化繊維を一方向に引き揃えた強化繊維シート又は強化繊維の織布（クロス）で通気性に富むことから、プレス板とスタンパブルシート間に存在する空気分や、スタンパブルシートとして使用した場合に繊維強化プラスチック成形体用シート中から発生する揮発ガス分がプレス時にシート中から抜け出しやすく、短時間の加熱加圧処理であってもボイド等が発生しにくいという特徴を有する。

[0108] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験法に準拠した方法で測定される透気度が200秒以下であることが好ましい。この数値は、数字が小さいほど空気が通りやすい（通気性が良い）ことを表す。

[0109] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートの場合、不織布シートと強化繊維シートを貼合した積層体であるため、嵩高の状態となると、例えば輸送コストがかかりすぎる、或いは加熱加圧工程での熱プレス機等に挿入する際に不都合がある、といった問題が発生することが懸念されるが、このような問題は、スーパーエンブラ繊維を含有する不織布シートと、強化繊維シートを貼合する際の熱プレス、若しくは熱カレンダー条件によって適宜密度を高めることで解決できる。このような密素を高める処理をすると空気は多少通りにくくなるので、JAPAN TAPPI 紙パルプ試験法に準拠した方法で測定される透気度が200秒以下という状態を維持できる範囲で高密度化することが好ましい。

[0110] 尚、不織布シートの強度縦横比は、不織布シートが強化繊維を含まない場合、該不織布シートは加熱加圧成型後に溶融し、強化繊維と一体化するため強化繊維プラスチック体の物性に影響を与えることはほとんどない。

[0111] 不織布シートが強化繊維のチョップドストランドを含有する場合、強度縦横比が強くなると、強化繊維の配向もMD方向が強くなるため、得られる繊維強化プラスチック体も、MD方向の強度が強く、相対的にCD方向は弱く

なる傾向となる。

[0112] このように、不織布シートに強化繊維のチョップドストランドを含有せしめることにより、強化繊維プラスチックの特に強度が優れる方向を、不織布シートの強度縦横比で調整することもできる。

[0113] 〔繊維強化プラスチック〕

本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、1枚単独、或いは所望の厚さとなるように積層して熱プレスで加熱加圧成型したり、あらかじめ赤外線ヒーター等で予熱し、金型によって加熱加圧成型する等、一般的なスタンパブルシートの加熱加圧成型方法を用いて加工することにより、強度・難燃性に優れた繊維強化プラスチックとすることができる。

[0114] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートに使用するスーパーエンブラ繊維を含有する不織布シートが、強化繊維のチョップドストランドをも含有する不織布シートである場合、該不織布シートは、強化繊維シートと貼合せずに不織布シートだけで加熱加圧成形しても繊維強化プラスチック体となすことが可能なシートである。例えば、強化繊維としての高耐熱性の有機繊維のチョップドストランドと、マトリックス樹脂繊維成分としてのスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドと、バインダーとを含有する不織布シートを加熱加圧成形することによって繊維強化プラスチック体とすることも可能なシートである。アラミド繊維等の有機繊維を強化繊維とした不織布シートから形成される繊維強化プラスチック体は、耐摩耗性に優れる上、擦過等によって削り粕が発生したとしても、有機繊維の削り粕は無機繊維ほど硬くはないため、削り粕が他のものを傷つけにくいという特徴がある。そのため、微小な傷も問題となるような高精度の研磨が要求される被研磨体を研磨する機械などの部材として好適である。このような不織布シートのみで成形されている繊維強化プラスチック体としての特性は、該不織布シートを強化繊維シートと貼合して形成されている本発明のスタンパブルシートを加熱加圧成形した繊維強化プラスチック体も同様に有している。

実施例

[0115] 以下、本発明の効果を確認するための製造例に基づいて本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、各製造例において部及び％は、特にことわらない限り、質量部及び質量％を表す。

[0116] 製造例 1

表 1 に示した繊維径の PPS 繊維 (Fiber Innovation Technology 社製、繊維長 13 mm、限界酸素指数 41) を、水中に投入した。投入した水の量は、PPS 繊維に対し 200 倍となるとした (繊維スラリー濃度として 0.5%)。

[0117] このスラリーに、分散剤として「エマノーン 3199」(花王株式会社、商品名) を PPS 繊維 100 質量部に対し 1 質量部となるよう添加して攪拌し、繊維を水中に均一に分散させた繊維スラリーを調製した。

[0118] 粒状ポリビニルアルコール (PVA) (ユニチカ株式会社、商品名「OV-N」) を、濃度が 10% となるように水に添加し、攪拌してバインダースラリーを調製した。

[0119] この粒状 PVA のスラリーを上記繊維スラリーに投入して湿式抄紙法でウェットウェブを形成し、180℃で加熱乾燥することにより表 1 に示すバインダー量で目付けが 120 g/m² である不織布を作製した。

[0120] この不織布を、目付けが 200 g/m² である炭素繊維クロス (NEWS-COMPANY 製 炭素繊維クロス (3K 平織り コーティング無し)) の上下にそれぞれ 1 枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて加熱処理することで、表 1 に記載の透気度となる、目付け 440 g/m² のスタンパブルシートを得た。

[0121] 製造例 2

製造例 1 と同様に作製した目付けが 120 g/m² の不織布を、目付けが 200 g/m² である炭素繊維クロス (NEWS-COMPANY 製 炭素繊維クロス (3K 平織り コーティング無し)) の上下にそれぞれ 1 枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて、製造例 1 における熱プレス時間より短い時間で加熱処理することで、表 1 に記載の透気度となる、目付け 440 g/m² の

スタンパブルシートを得た。

[0122] 製造例 3

製造例 1 と同様にして調製した P P S 繊維スラリーに、製造例 1 と同様のバインダーを使用して調製したバインダースラリーを投入して湿式抄紙法でウェットウェブを形成し、180℃で加熱乾燥することにより、目付けが123 g/m²である不織布を作製した。

[0123] この不織布を、目付けが200 g/m²である炭素繊維クロス（NEWS-COMPANY製 炭素繊維クロス（3K 平織り コーティング無し））の上下にそれぞれ1枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて、加熱加圧処理することで表1に記載の透気度となる、目付け446 g/m²のスタンパブルシートを得た。

[0124] 製造例 4

製造例 1 と同様に作製した目付けが120 g/m²の不織布を、目付けが200 g/m²である炭素繊維クロス（NEWS-COMPANY製 炭素繊維クロス（3K 平織り コーティング無し））の上下にそれぞれ1枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて、製造例 1 における熱プレス時間より長時間加熱処理することで、表1に記載の透気度となる、目付け440 g/m²のスタンパブルシートを作製した。

[0125] 製造例 5

P P S 繊維を、表1に示した繊維径のP P S 繊維（KBセーレン株式会社製、繊維長13 mm、限界酸素指数41）に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、目付440 g/m²のスタンパブルシートを作製した。

[0126] 製造例 6

表1に示した繊維径のP P S 繊維（Fiber Innovation Technology社製、限界酸素指数41）を、表2に示した繊維径のポリエーテルイミド（PEI）繊維（Fiber Innovation Technology社、ガラス転移温度220℃、繊維長13 mm、限界酸素指数47）に変更した以外は、製造例 1 と同様にして目付けが120 g/m²

m²である不織布を作製した。

[0127] この不織布を、目付けが200 g/m²である炭素繊維クロス（NEWS-COMPANY製 炭素繊維クロス（3K 平織り コーティング無し））の上下にそれぞれ1枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて加熱加圧処理することで、表1に記載の透気度となる、目付け440 g/m²のスタンパブルシートを作製した。

[0128] 製造例7

製造例6と同様に作製した目付けが120 g/m²の不織布を、目付けが200 g/m²である炭素繊維クロス（NEWS-COMPANY製 炭素繊維クロス（3K 平織り コーティング無し））の上下にそれぞれ1枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて、製造例6における熱プレス時間より短い時間で加熱加圧処理することで、表2に記載の透気度となる、目付け440 g/m²のスタンパブルシートを得た。

[0129] 製造例8

製造例6において、粒状PVA（ユニチカ株式会社、商品名「OV-N」）を、PET/c oPET変性芯鞘バインダー繊維（ユニチカ株式会社、商品名「メルティ4080」）に変更して不織布を形成し、使用した以外は、製造例6と同様にして製造例8のスタンパブルシートを作製した。

[0130] 製造例9

製造例6と同様にして調製したPET繊維スラリーに、製造例6と同様のバインダーを使用して調製したバインダースラリーを投入して湿式抄紙法でウェットウェブを形成し、180℃で加熱乾燥することにより、表2に示すバインダー添加量で、目付けが123 g/m²である不織布を作製した。

[0131] この不織布を、目付けが200 g/m²である炭素繊維クロス（NEWS-COMPANY製 炭素繊維クロス（3K 平織り コーティング無し））の上下にそれぞれ1枚ずつ配し、220℃の熱プレスにて、加熱加圧処理することで、表2に記載の透気度となる、目付け446 g/m²のスタンパブルシートを得た。

[0132] 製造例 10～15

製造例 1 における繊維径 $27\mu\text{m}$ の PPS 繊維 (Fiber Innovation Technology 社製、繊維長 13mm 、限界酸素指数 41) を、繊維径 $16\mu\text{m}$ の PPS 繊維 (Fiber Innovation Technology 社製、繊維長 13mm 、限界酸素指数 41) に代えた以外は、製造例 1 と同様にして PPS 繊維のウェットウェブを形成し、そのウェットウェブの片面に表 3 に示す種類のバインダー含有液を、表 3 に示す全バインダー添加量となるようにスプレー法で添加し、加熱乾燥させて形成した目付け $120\text{g}/\text{m}^2$ の PPS 繊維不織布を不織布として使用し、該不織布を目付けが $200\text{g}/\text{m}^2$ である炭素繊維クロス (NEWS-COMPANY 製 炭素繊維クロス (3K 平織り コーティング無し)) の上下に、前記バインダー供給面を外側としてそれぞれ 1 枚ずつ配し、 220°C の熱プレスにて加熱加圧処理することで、表 3 に製造例 10～製造例 15 として記載されている目付け $440\text{g}/\text{m}^2$ のスタンパブルシートを得た。

[0133] 製造例 16～21

製造例 1 における繊維径 $27\mu\text{m}$ の PPS 繊維 (Fiber Innovation Technology 社製、繊維長 13mm 、限界酸素指数 41) を繊維径 $15\mu\text{m}$ の PEI 繊維 (Fiber Innovation Technology 社製、繊維長 13mm 、限界酸素指数 41) に代えた以外は、製造例 1 と同様にして PEI 繊維のウェットウェブを形成し、そのウェットウェブの片面に表 4 に示す種類のバインダー含有液を、表 4 に示す全バインダー添加量となるようにスプレー法で添加し、加熱乾燥させて形成した目付け $120\text{g}/\text{m}^2$ の PEI 繊維不織布を不織布として使用し、該不織布を目付けが $200\text{g}/\text{m}^2$ である炭素繊維クロス (NEWS-COMPANY 製 炭素繊維クロス (3K 平織り コーティング無し)) の上下に、前記バインダー供給面を外側としてそれぞれ 1 枚ずつ配し、 220°C の熱プレスにて加熱加圧処理することで、表 1 に製造例 16～製造例 21 として記載されている目付け $440\text{g}/\text{m}^2$ のスタンパブルシートを得た。

[0134] なお、上記のバインダー液において、PVA水溶液は、クラレ製「PVA 117」を熱水に溶解したPVA水溶液を使用した。また、スチレン・アクリルエマルジョンは、DIC製「GM-1000」を使用し、ウレタンエマルジョンはDIC製「AP-X101」を使用した。

[0135] 製造例22～25

繊維径が $9\mu\text{m}$ であり、繊維長が 18mm のガラス繊維と、表5に示したポリエーテルイミド（PEI）繊維（Fiber Innovation Technology社、ガラス転移温度 220°C 、繊維長 13mm 、限界酸素指数47）を、質量比がガラス繊維25に対して繊維径 $26\mu\text{m}$ のポリエーテルイミド（PEI）繊維75となるように計量し、水中に投入した。投入した水の量は、ガラス繊維とPEI繊維の合計質量に対し200倍となる量とした（繊維スラリー濃度として0.5%）。

[0136] このスラリーに分散剤として「エマノーン3199」（花王株式会社、商品名）を、ガラス繊維とPEI繊維の合計100質量部に対し1質量部となるよう添加して攪拌し、繊維を水中に均一に分散させた繊維スラリーを作製した。

[0137] 粒状ポリビニルアルコール（PVA）（ユニチカ株式会社、商品名「OV-N」）を、濃度が10%となるように水に添加し、攪拌してバインダースラリーを調製した。この粒状PVAのスラリーを前記繊維スラリーに投入して湿式抄紙法でウェットウェブを形成し、 180°C で加熱乾燥することにより目付けが $140\text{g}/\text{m}^2$ である不織布を得た。

[0138] この不織布を、目付けが $200\text{g}/\text{m}^2$ である炭素繊維クロス（NEWS-COMPANY製 炭素繊維クロス（3K 平織り コーティング無し））の上下にそれぞれ1枚ずつ配し、 220°C の熱プレスにて、加熱加圧処理することで目付けが $480\text{g}/\text{m}^2$ となる、製造例22のスタンパブルシートを得た。

[0139] 上記製造例22における 220°C の熱プレスによる加熱加圧処理の時間を、製造例22の場合よりも短縮して行ってスタンパブルシートの密度を低く

することにより、製造例 23 のスタンパブルシートを得た。

[0140] また、製造例 22 における不織布に使用している粒状ポリビニルアルコール (PVA) (ユニチカ株式会社、商品名「OV-N」) を、PET/c o PET 変性芯鞘バインダー繊維 (ユニチカ株式会社、商品名「メルティ 4080」) に変更した以外は、製造例 22 と同様にして製造例 24 のスタンパブルシートを得た。

[0141] また、製造例 22 におけるガラス繊維を、繊維径が $6\ \mu\text{m}$ であり、繊維長が $18\ \text{mm}$ のガラス繊維に変更して、製造例 22 と同様にして製造例 25 のスタンパブルシートを得た。

[0142] 製造例 26

製造例 17 において使用したものと同一配合の、幅 $280\ \text{mm}$ の PEI 繊維シートの巻取りを 2 本準備し、また幅 $250\ \text{mm}$ の炭素繊維クロスの巻取りを 1 本準備し、上から PEI 繊維シート、炭素繊維クロス、PEI 繊維シートの順に重ねて 180°C の熱カレンダーにて加熱加圧処理し、得られたスタンパブルシートを 3 インチ紙管に巻き取った。

[0143] 製造例 27 ~ 32

製造例 26 のスタンパブルシートにおいて、PEI 繊維不織布に、鞘部に変性 PET (融点 110°C)、芯部に PET 繊維を使用した芯鞘バインダー繊維 (クラレ製 N-720) を表 6 に記載の添加量となるよう添加し、そのウェットウェブの片面にスチレン・アクリル樹脂エマルジョン液を、表 6 に示す添加量となるようにスプレー法で添加し、加熱乾燥させて形成した目付け $120\ \text{g}/\text{m}^2$ の PEI 繊維不織布を不織布として使用した以外は製造例 26 と同様にスタンパブルシートを製造した。

[0144] 製造例 1 ~ 32 のスタンパブルシートにつき、加熱加圧操作の際の取扱性を、表面繊維の飛散・脱落の発生状態及び層間剥離の発生状態を観察し、以下の基準で評価した。

[0145] <表面繊維の飛散・脱落>

A : 繊維の飛散、脱落がない

B：細かい繊維の飛散が見られるが表面繊維の脱落はない

C：表面繊維の部分的な脱落が発生するがスタンパブルシートとしての使用に支障がない

<層間剥離>

A：層間剥離が発生しない

B：若干層間強度が弱くなっているが層間剥離はない

C：層間剥離が一部に見られるがスタンパブルシートとしての取扱性に問題はない

D：層間剥離箇所が増えて取扱性が悪くなるがスタンパブルシートとしての使用は可能

[0146] 以上の製造例 1～3 2の方法で得られた各スタンパブルシートを、6枚積層し、310℃に予熱したホットプレスに挿入して60秒加熱加圧した後、230℃に冷却して繊維強化プラスチック体を得た。

[0147] 得られた繊維強化プラスチック体について、JIS K7074に準拠した方法で炭素繊維クロスの繊維方向と、繊維と45度の角度をなす方向で測定した曲げ強度を表1～6に示した。

[0148] また、得られた繊維強化プラスチック体の外観を目視により観察して以下の基準で評価した。

[0149] <加熱加圧成型後の積層板外観>

◎：ボイド等がなく良好

○：わずかにボイドが確認できるだけである

△：ボイドの発生があるが実用上差し支えない

×：ボイドに起因して明らかに外観が悪く、製品として使用できない

[0150]

[表1]

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
PPS 樹脂繊維 繊維径 (μm)	27	23	25	25	35
透気度 (秒)	193	102	196	210	170
バインダー種類	粒状 PVA	粒状 PVA	粒状 PVA	粒状 PVA	粒状 PVA
スタンパブルシートに対するバインダー添加量 (質量%)	9.5	9.5	12	9.5	9.5
スタンパブルシート巻取り繰り出し時の繊維飛散	C	C	C	C	C
スタンパブルシート巻取りの層間剥離発生状況	A	A	A	A	A
加熱加圧成型後の積層板外觀	O	O	Δ	Δ	×
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロス の繊維方向の曲げ強度 (GPa)	350	360	380	360	320
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロス の繊維と 45 度方向の曲げ強度 (GPa)	168	170	180	172	150

[0151]

[表2]

	製造例 6	製造例 7	製造例 8	製造例 9
PEI 樹脂繊維 繊維径 (μm)	26	26	26	26
透気度 (秒)	195	100	195	195
バインダー種類	粒状 PVA	粒状 PVA	PET/変性 PET	粒状 PVA
スタンパブルシートに対するバインダー添加量 (質量%)	9.5	9.5	9.5	12
スタンパブルシート巻取り繰り出し時の繊維飛散	C	C	C	C
スタンパブルシート巻取りの層間剥離発生状況	A	A	A	A
加熱加圧成型後の積層板外観	○	○	◎	△
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維方向の曲げ強度 (GPa)	390	390	430	400
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維と 45 度方向の曲げ強度 (GPa)	187	186	203	193

[0152]

[表3]

	製造例 10	製造例 11	製造例 12	製造例 13	製造例 14	製造例 15
PPS 樹脂繊維 繊維径 (μm)	16	16	16	16	16	16
透気度 (秒)	0	0	0	0	0	0
バインダー種類	PVA 水溶液	スチレン・ アクリル樹脂	ポリウレタン エマルジョン	スチレン・ アクリル樹脂	PVA 水溶液	PVA 水溶液
スタンパブルシートに対するバインダー添加量 (質量%)	5	5	5	1	1	0.1
スタンパブルシート巻取り繰り出し時の繊維飛散	A	A	A	B	B	C
スタンパブルシート巻取りの層間剥離発生状況	D	D	D	D	D	D
加熱加圧成型後の積層板外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維方向の曲げ強度 (GPa)	390	430	450	480	450	500
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維と 45 度方向の曲げ強度 (GPa)	186	204	215	230	215	240

[0153] [表4]

	製造例 16	製造例 17	製造例 18	製造例 19	製造例 20	製造例 21
PEI 樹脂繊維・繊維径 (μm)	15	15	15	15	15	15
透気度 (秒)	0	0	0	0	0	0
バインダー種類	PVA 水溶液	スチレン・ アクリル樹脂	ポリウレタン エマルジョン	スチレン・ アクリル樹脂	PVA 水溶液	PVA 水溶液
スタンパブルシートに対するバインダー添加量 (質量%)	5	5	5	1	1	0.1
スタンパブルシート巻取り繰り出し時の繊維飛散	A	A	A	B	B	C
スタンパブルシート巻取りの層間剥離発生状況	D	D	D	D	D	D
加熱加圧成型後の積層板外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維方向の曲げ強度 (GPa)	470	475	500	530	530	590
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維と 45 度方向の曲げ強度 (GPa)	225	225	239	253	252	280

[0154] [表5]

	製造例 22	製造例 23	製造例 24	製造例 25
ガラスチョップドストランド (μm)	9	9	9	6
PEI 樹脂繊維 繊維径 (μm)	26	26	26	26
透気度 (秒)	195	100	195	195
バインダー種類	粒状 PVA	粒状 PVA	PET/変性 PET	粒状 PVA
スタンパブルシートに対するバインダー添加量 (質量%)	9.5	9.5	9.5	9.5
スタンパブルシート巻取り繰り出し時の繊維飛散	C	C	C	C
スタンパブルシート巻取りの層間剥離発生状況	A	A	A	A
加熱加圧成型後の積層板外観	◎	◎	◎	◎
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維方向の曲げ強度平均値(GPa)	370	360	400	320
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロスの 繊維と45度方向の曲げ強度(GPa)	310	300	335	270

[0155]

[表6]

	製造例 26	製造例 27	製造例 28	製造例 29	製造例 30	製造例 31	製造例 32
PEI樹脂繊維 繊維径 (μm)	15	15	15	15	15	15	16
スチレン・アクリル樹脂バインダー添加量 (質量%)	5	5	5	3	0.5	0.3	3
PET/変性PETバインダー繊維 (質量%)	0	0.8	1	6	6	6	6
スタンパブルシート巻取り繰り出し時の繊維飛散	A	A	A	A	B	C	A
スタンパブルシート巻取りの層間剥離発生状況	D	C	B	A	A	A	A
加熱加圧成型後の積層板外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロス 繊維方向の曲げ強度 (GPa)	475	473	473	473	473	473	473
加熱加圧成型後の、炭素繊維クロス 繊維と45度方向の曲げ強度 (GPa)	225	226	226	226	226	226	226

[0156] 表 1 ～表 6 に示されているように、本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、スタンパブルシートとして加熱加圧成形することにより、ボイドの発生がなく、強度・外観共に良好である繊維強化プラスチック成形体に成形することができた。

[0157] なお、製造例 3 のシートは粒状 P V A が 1 2 質量%と多く、加熱加圧成形時にバインダー臭気が強くとれたが成形体としての評価には影響がない。製造例 5 は P P S 樹脂繊維の繊維径が 3 5 μ m と大きいとため P P S 樹脂繊維が部分的に残って樹脂板が不均一になった。

[0158] 製造例 1 ～ 9、製造例 2 2 ～ 2 5 のようにバインダー粒子の内添量を多くすると層間強度が強くなるが、加熱加圧成形時の臭気が強くなる傾向がある。

[0159] 製造例 1 0 ～ 2 1 のようにバインダー粒子を無添加の場合は層間強度が弱くなる。また、表面繊維の飛散防止のために液状バインダーをスプレー法で最低限添加する必要があるが、いずれもスタンパブルシートとしての使用は可能であるという評価結果となった。

[0160] また、強化繊維の方向のみならず他の方向の強度も優れている繊維強化プラスチック成形体を得られる結果となった。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明の繊維強化プラスチック成形体用シートは、耐熱性と難燃性が高い熱可塑性樹脂の繊維であるスーパーエンブラ繊維をマトリックス樹脂とした不織布シートと強化繊維シートを貼合して製造されているので繊維強化プラスチック成形体用シートの生産性が高い。

[0162] また、しなやかでドレープ性があるので、スタンパブルシートを巻き取りの形態で保管・輸送することが可能であることや、曲面の型に沿わせて配置した後、加熱加圧成型することができる等、ハンドリング性に優れるし、ごく短時間の加熱加圧成形操作でもボイド等の発生がなく、曲げ強度・引張強度・弾性率が高い繊維強化プラスチック体を得ることができる。

[0163] 更に、マトリックス樹脂シートである不織布にマトリックス樹脂よりも融

点が低く、加熱溶融状態でマトリックス樹脂と相溶するバインダーを含有せしめることで、層間強度が強くハンドリング性に優れ、また、柔軟性に富むため巻取り等にして運搬しやすく、また複雑な形状の金型にも追従しやすいスタンパブルシートとして有用である。

[0164] さらに、強化繊維としてパラアラミド繊維等の高耐熱性・高強度の有機繊維を使用した繊維強化プラスチック成形体用シートの場合、強化繊維としてガラス繊維等の無機繊維を使用したスタンパブルシートから形成される繊維強化プラスチック体よりも耐摩耗性に優れ、また擦過等によって繊維強化プラスチック体の一部が削り取られた場合でも削り粕がガラス繊維等の無機繊維よりも柔らかいことにより被研磨物を傷つけるおそれが少ないため、高度な平滑性が要求される精密研磨用の機器に使用する部材としても有用である。

[0165] 本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] 強化繊維シートと、マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートを貼合した繊維強化プラスチック成形体用シートであって、該不織布シートは、少なくとも限界酸素指数が25以上であり繊維径が30 μ m以下である熱可塑性スーパーエンブラ繊維のチョップドストランドからなるマトリックス樹脂成分とバインダー成分を含有することを特徴とする、繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項2] 前記マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートが、強化繊維のチョップドストランドと、限界酸素指数が25以上であり、繊維径が30 μ m以下で且つ前記強化繊維のチョップドストランドの繊維径の4倍以下であるスーパーエンブラ繊維のチョップドストランドからなるマトリックス樹脂成分と、バインダー成分を含有することを特徴とする、請求項1記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項3] JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法No. 5-2に規定される透気度が200秒以下である、請求項1又は2に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項4] 前記不織布シートが含有するバインダー成分の量が、全繊維強化プラスチック成形体用シートの10質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項5] 前記バインダー成分が、前記不織布シートの表層部にその多くの部分が存在するように偏在している、請求項1～4のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項6] 前記バインダー成分が前記スーパーエンブラ繊維よりなるマトリックス樹脂成分と相溶性を有し、且つ前記繊維強化プラスチック成形体用シートを300℃以上400℃以下の温度で加熱加圧成形したときに前記スーパーエンブラ繊維との間に界面が存在せず一体化する樹脂成分である、請求項1～5のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

- [請求項7] 前記バインダー成分が、バインダー成分を含有する溶液或いはエマルジョンとして、塗布法或いは含浸法により前記不織布シートに付与されている、請求項1～6のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項8] 前記スーパーエンブラ繊維の繊維径が1～20 μm である請求項1～7のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項9] 前記スーパーエンブラ繊維がポリエーテルイミド（PEI）繊維である請求項1～8のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項10] 前記バインダー成分がポリエチレンテレフタレート（PET）又は変性ポリエチレンテレフタレート（PET）を含む請求項9に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項11] 前記バインダー成分の一部は、前記スーパーエンブラ繊維のガラス転移温度よりも低い融点を持つ繊維状の熱可塑性樹脂である、請求項1～10のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項12] マトリックス樹脂成分がポリエーテルイミド樹脂であり、バインダー成分は融点が80℃～130℃である変性ポリエステル樹脂を少なくとも含有する、請求項11に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項13] バインダー成分が、モノマー成分としてメチルメタクリレート及びエチルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を含有する共重合体を含有するエマルジョンを含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。
- [請求項14] バインダー成分が、モノマー成分としてメチルメタクリレート及びエチルメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を含有する共重合体と繊維状の熱可塑性樹脂とを含み、
繊維強化プラスチック成形体用シートに対し、共重合体の含有量が

0.5質量%～3.0質量%であり、繊維状の熱可塑性樹脂の含有量が1質量%～6質量%である、請求項1～13のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項15] 繊維強化プラスチック成形体用シート中の全強化繊維とスーパーエンブラ繊維の比率が、体積比で5/95～70/30である、請求項1～14のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項16] 強化繊維シートの両面に、マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートが貼合されている、請求項1～15のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項17] マトリックス樹脂成分を含有する複数の不織布シートが貼合されている、請求項1～16のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項18] 強化繊維シートと、マトリックス樹脂成分を含有する不織布シートの貼合が熱プレスである、請求項1～17のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項19] スーパーエンブラ繊維のガラス転移温度よりも低い融点を持つ繊維状の熱可塑性樹脂により熱プレスされている、請求項18記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項20] スーパーエンブラ繊維の一部が溶融することにより熱プレスされている請求項18又は19記載の繊維強化プラスチック成形体用シート。

[請求項21] 前記請求項1～20のいずれか1項に記載の繊維強化プラスチック成形体用シートより形成される繊維強化プラスチック成形体。

[請求項22] 前記請求項1～20のいずれか1項に記載されている繊維強化プラスチック成形体用シートをスタンパブルシートとして使用して前記スーパーエンブラ繊維よりなるマトリックス樹脂成分が溶融する条件下で加熱加圧成形して形成されている、繊維強化プラスチック成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B11/16(2006.01)i, B32B5/00(2006.01)i, B32B5/26(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B32B1/00-43/00, B29C43/00-43/58, D04H1/4326

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/091015 A1 (Toray Industries, Inc.), 06 November 2003 (06.11.2003), comparative example 5; claims; page 1, lines 5 to 9; page 5, lines 16 to 20; page 6, line 24 to page 7, line 7; page 8, lines 22 to 28; page 10, line 25 to page 11, line 24; page 13, lines 1 to 25 & JP 4292994 B & US 2005/0150593 A1 & EP 1502730 A1 & CN 1646308 A & TW 279320 B	1, 4, 8, 21, 22
X	JP 2007-269308 A (Toray Industries, Inc.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraph [0040]; examples 1, 2 (Family: none)	21, 22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2013 (08.05.13)

Date of mailing of the international search report
21 May, 2013 (21.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-231290 A (Toray Industries, Inc.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraph [0019]; example 1 (Family: none)	21,22
X	JP 4708330 B2 (Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG), 22 June 2011 (22.06.2011), claims; paragraphs [0011] to [0019]; examples 1, 2 & JP 2006-524755 A & US 2007/0123132 A1 & EP 1618252 A & WO 2004/097111 A1 & DE 10318858 A & DE 502004001217 D & CA 2522935 A & AT 336615 T & KR 10-2005-0121245 A & ES 2271875 T & RU 2005131731 A & BRA PI0409720 & MX PA05011339 A & KR 10-1172727 B	21,22
A	JP 3-275763 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 06 December 1991 (06.12.1991), entire text (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B29B11/16(2006.01)i, B32B5/00(2006.01)i, B32B5/26(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B29B11/16, B29B15/08-15/14, C08J5/04-5/10, C08J5/24, B32B1/00-43/00, B29C43/00-43/58, D04H1/4326

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2003/091015 A1 (東レ株式会社) 2003. 11. 06, 比較例 5, 請求の範囲, 第 1 頁第 5 行-第 9 行, 第 5 頁第 16 行-第 20 行, 第 6 頁第 24 行-第 7 頁第 7 行, 第 8 頁第 22 行-第 28 行, 第 10 頁第 25 行-第 11 頁第 24 行, 第 13 頁第 1 行-第 25 行 & JP 4292994 B & US 2005/0150593 A1 & EP 1502730 A1 & CN 1646308 A & TW 279320 B	1, 4, 8, 21, 22
X	JP 2007-269308 A (東レ株式会社) 2007. 10. 18, 特許請求の範囲, 【0040】, 実施例 1, 実施例 2 (ファミリーなし)	21, 22

☒ 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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

4 S

9 2 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-231290 A (東レ株式会社) 2008. 10. 02, 特許請求の範囲, 【0019】, 実施例 1 (ファミリーなし)	21, 22
X	JP 4708330 B2 (フレンツェリートーヴェルケ ゲーエムベーハー ウントウ コー. ガーゲー) 2011. 06. 22, 特許請求の範囲, 【0011】 ～ 【0019】, 例 1, 例 2 & JP 2006-524755 A & US 2007/0123132 A1 & EP 1618252 A & WO 2004/097111 A1 & DE 10318858 A & DE 502004001217 D & CA 2522935 A & AT 336615 T & KR 10-2005-0121245 A & ES 2271875 T & RU 2005131731 A & BRA PI0409720 & MX PA05011339 A & KR 10-1172727 B	21, 22
A	JP 3-275763 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1991. 12. 06, 文献 全体 (ファミリーなし)	1-22