

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4828733号
(P4828733)

(45) 発行日 平成23年11月30日 (2011.11.30)

(24) 登録日 平成23年9月22日 (2011.9.22)

(51) Int.Cl.

F I

DO4H 1/58 (2006.01)
B32B 5/24 (2006.01)
B32B 27/42 (2006.01)
DO4H 1/42 (2006.01)
D21H 13/40 (2006.01)

DO4H 1/58 A
 B32B 5/24 I O I
 B32B 27/42 I O I
 DO4H 1/42 B
 D21H 13/40

請求項の数 21 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-219595 (P2001-219595)
 (22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)
 (65) 公開番号 特開2002-88627 (P2002-88627A)
 (43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)
 審査請求日 平成20年6月25日 (2008.6.25)
 (31) 優先権主張番号 09/619430
 (32) 優先日 平成12年7月19日 (2000.7.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397046799
 ジョンズ マンヴィル インターナショナル
 インク.
 JOHNS MANVILLE INTE
 RNATIONAL INC.
 アメリカ合衆国, コロラド デンヴァー,
 セブンティーンズ ストリート 717
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100064447
 弁理士 岡部 正夫
 (74) 代理人 100085176
 弁理士 加藤 伸晃
 (74) 代理人 100106703
 弁理士 産形 和央

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス繊維マット、方法および積層品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス繊維を含む繊維マットであって、ガラス繊維同士がその交差位置においてマットの乾燥重量の約60重量%以下のノボラック樹脂により結合しており、該樹脂が少なくとも35重量%のアセトン溶解度を有し、かつマットの重量の少なくとも約3重量%の該樹脂用の硬化剤を含有しており、該硬化剤が該ノボラック樹脂の重量の少なくとも約7重量%の量で存在していることを特徴とする繊維マット。

【請求項 2】

前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミン (HMT) である請求項 1 記載のマット。

【請求項 3】

前記マット中のガラス繊維が約1インチの長さであり、該ガラス繊維がマットの約90~40重量%を構成しており、前記ノボラック樹脂がマットの少なくとも約10重量%を構成している請求項 1 記載のマット。

【請求項 4】

前記マットが約マイナス40メッシュおよびプラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約45~55重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なくとも約70重量%である請求項 1 記載のマット。

【請求項 5】

前記マットが約マイナス40メッシュ~プラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約45~55重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なく

10

20

とも約70重量%である請求項2記載のマット。

【請求項6】

前記マットが約マイナス40メッシュ～プラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約45～55重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なくとも約70重量%である請求項3記載のマット。

【請求項7】

前記マットが約マイナス40メッシュ～プラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約48～52重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なくとも約85重量%である請求項1記載のマット。

【請求項8】

ノボラック樹脂で結合した湿式堆積不織マットの製造方法であって、a) 水中に繊維およびノボラック樹脂粒子を分散させて希釈スラリーを形成する工程；
b) 該スラリーを移動性第1透水ベルト上に流して湿性不織布および樹脂粒子からなる湿性層を形成する工程；
c) 該湿性層を該透水ベルトから移動性第2透水ベルト上に移送する工程；
d) 該湿性層を硬化剤を含む水溶液またはスラリーで飽和させ、過剰なスラリーまたは溶液および過剰な硬化剤を該湿性層から除去する工程；
e) 該湿性層を該第2透水ベルトからオープンベルト上に移送する工程；およびf) 該湿性層を乾燥させて乾燥マットを形成する工程含み、前記樹脂が95重量%より大きいアセトン溶解度を有するノボラック粉末であり、前記水溶液またはスラリーがノボラック用の硬化剤を含んでおり、完成した前記乾燥マット中の樹脂および硬化剤の量が少なくとも10～65重量%であり、ノボラック樹脂が硬化剤と接触し、アセトン溶解度を約35～約95重量%に減少させるのに十分に硬化されて取り扱いおよびさらなる加工に十分な強度をマットに与えているが、マットが所望の形状に従い、かつ加熱および加圧下で他のマットまたは異なる材料と結合する能力を失うほどには硬化されていないことを特徴とする製造方法。

【請求項9】

前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミン(HMT)である請求項8記載の製造方法。

【請求項10】

前記繊維が約1インチの長さのガラス繊維であり、該ガラス繊維が前記マットの約90～40重量%を構成しており、前記オープンベルト上の湿性層が該湿性層中の前記ノボラック粒子の重量の約7～10重量%の前記硬化剤を含んでいる請求項8記載の製造方法。

【請求項11】

前記完成マットが、少なくとも約49重量%のアセトン溶解度を有するノボラック樹脂を約45～55重量%含んでいる請求項10記載の製造方法。

【請求項12】

前記完成マットが、少なくとも約49重量%のアセトン溶解度を有するノボラック樹脂を約45～55重量%含んでいる請求項9記載の製造方法。

【請求項13】

フォームボード、混合ポリマー繊維ウェブおよびガラス繊維ウールボードからなる群より選択されたコアを有する積層品であって、該コアの2つの対向面が、ガラス繊維を含むマットであって、ガラス繊維同士がその交差位置においてマットの乾燥重量の約60重量%以下のノボラック樹脂により結合しているマットに接合しており、該樹脂が少なくとも35重量%のアセトン溶解度を有し、かつマットの重量の少なくとも約3重量%の該樹脂用の硬化剤を含有しており、該硬化剤が該ノボラック樹脂の重量の少なくとも約7重量%の量で存在していることを特徴とする積層品。

【請求項14】

前記硬化剤がヘキサメチレンテトラミン(HMT)である請求項13記載の積層品。

【請求項15】

前記マット中のガラス繊維が約1インチの長さであり、該ガラス繊維が前記マットの約

10

20

30

40

50

90～40重量%を構成しており、前記ノボラック樹脂が前記マットの少なくとも約10重量%を構成している請求項13記載の積層品。

【請求項16】

前記マットが約マイナス40メッシュ～プラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約45～55重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なくとも約70重量%である請求項13記載の積層品。

【請求項17】

前記マットが約マイナス40メッシュ～プラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約45～55重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なくとも約70重量%である請求項14記載の積層品。

10

【請求項18】

前記マットが約マイナス40メッシュ～プラス100メッシュの粒度を有するノボラック樹脂を約45～55重量%含んでおり、前記樹脂バインダーのアセトン溶解度が少なくとも約70重量%である請求項15記載の積層品。

【請求項19】

前記コアが混ぜ合わされたポリマー繊維のウェブである請求項17記載の積層品。

【請求項20】

前記コアがガラス繊維ウールボードである請求項17記載の積層品。

【請求項21】

前記コアがフォーム製品である請求項17記載の積層品。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維ウェブおよび繊維ボード、ならびにヘッドライナーまたはトップライナーのような自動車部品、軽量の構造部品、および他の積層品を作成する際などに使用されるフォームボードへの結合に際して特に使用されるマットに関する。本発明はさらに、マット、および本発明のマットを1層または複数層含む積層品の製造方法に関する。本発明に従って作成されるマットは、多数の無機、ポリマーおよび／または天然繊維状ウェブおよびフォームラミネート製品を作成するための強化材および寸法安定剤として有用である。

【0002】

30

【従来の技術】

ガラス繊維を用いて作成され、成形部品および積層品を作成するために尿素樹脂またはフェノールレゾール樹脂のような水性熱硬化性樹脂で結合させた不織マットを使用することは知られている。米国特許第4,729,917号に開示されるように、不織ガラスマットを使用してポリスチレンフォームなどのポリマーフォームに積層し、自動車のヘッドライナーなどの自動車部品の製造において補剛材および安定剤として作用させることも知られている。尿素ホルムアルデヒドバインダーを用いて、1層または2層の不織ガラスマットを有するフォーム積層品を設けた製品は、高い湿度および高い周囲温度の影響を受けて、不快臭を引き起こし、また結合強度が低下する。さらに非伸展性マット、すなわち樹脂バインダーで結合させ、完全に硬化させたマットは、比較的剛性であり曲線および三次元曲面などの複雑な曲面とは十分には合致しないが、それでもフォーム積層品に優れた硬質および剛性を与える。

40

【0003】

米国特許第5,565,049号に開示されるように、バインダーで結合させたガラス繊維の乾いたストランドを細断してチョップストランドを形成し、そのチョップストランドを移動コンベア上でランダムなパターンで集め、ポリアミド、ポリエステル、エチレンビニルアセテートのような乾燥した粉状の熱可塑性バインダーを湿ったチョップストランド上に散布し、次いでそのバインダーを乾燥および硬化させてそのチョップストランドを交差部で互いに結合させることによって、不織ガラスマットを作成することも知られている。このようなマット製品は、フォームを剛性にするためのポリマーフォームの層への結合

50

を含めて非常に有用であるが、これらのマットは所望の高い引張り強さや湿式堆積不織ガラスマットで得られるほどの引張り強さは有していない。なぜなら、上記の特許に係る発明によれば、マット中の束またはチョップストランドは、典型的な不織マット中の個々の繊維と同じようには結合しないからである。

【0004】

たとえば、この方法によって作成され100平方フィートあたり約1.88ポンドの基本重量（坪量）を有する、細断されたガラス繊維ストランドマットの縦方向の張力と幅方向の張力の合計の平均は3インチ幅あたり約24ポンドであり、湿式堆積不織ガラスマットの張力と比較すると少なくとも2倍である。前述の特許の方法に従って作成されたマットは、既知の湿式堆積法によって作成される典型的な不織マットよりも製作コストがかかる。

10

【0005】

米国特許第6,008,147号に開示されるように、45℃より高いガラス転移温度を有する「B」段階のアクリル樹脂で結合した不織ガラスマットを作成すること、およびこのようなマットを使用して自動車のヘッドライナーに使用されるフォーム層を有する積層品を形成することも知られているが、所望の形状が、成形中にマットを大幅に伸張させる必要のある複雑な曲面であるときは、このマットはポリマーの繊維状ウェブに積層するにはあまり適していない。米国特許第5,393,379号に開示されるように、アニオン性乳化型の自己架橋アクリルコポリマーなどのアクリルコポリマーラテックスを、結合ガラス繊維および粒状熱硬化性プラスチック用の少なくとも1つの2成分バインダーの1つの成分として使用して、後で様々な形状および物品に熱成形することのできるガラス繊維強化板を作成することがさらに知られている。

20

【0006】

最後に、欧州特許明細書第148,760号に記載されるように、1ミリメートルより小さい大きさのガラス繊維および熱可塑性プラスチック粒子または熱硬化性プラスチック粒子を含む希釈水性スラリーを形成し、そのスラリーを移動形成スクリーンを通過させてシートを形成し、プラスチック粒子の粒状形態を保持しながらプラスチック粒子を結合させるのに十分高い温度でそのシートを乾燥させることによって、繊維ガラス強化熱可塑性プラスチックの打抜き可能、成形可能なシートを作成することが知られている。切断およびプレス成形用のマットを作成するときには、繊維およびプラスチック粒子の湿式形成マットに従来の水性バインダーを加える。水性バインダーを加えることによって、切断およびプレス成形作業の際の取り扱いに耐え得る必要な強さが乾燥マットに与えられる。

30

【0007】

欧州特許出願148,761号および米国特許第4,690,860号もまた、欧州特許明細書第148,760号によって教示されるのと同様の方法およびマットを教示する。米国特許第4,690,860号は、ガラス繊維と熱可塑性プラスチックのバインダーを含む打抜き可能なシートを、液体フェノールホルムアルデヒド樹脂または液体メラミンホルムアルデヒド樹脂のような液体熱硬化性プラスチック材料で含浸させ、次いでそのシートを高温高圧下で成形して広範囲の温度にわたって硬度を保持する成形品を形成することを教示する。この引例はまた、既知の本技術分野の金型内コーティングに使用されるような粉状の熱硬化性樹脂を使用することも提案しているが、マット全体にわたって交差している繊維を結合させるノボラック樹脂を含む繊維状不織布を形成することは提案していない。これらの開示に従って作成されるシートまたはマットは十分に硬質ではなく、加熱するとたるんでしまい、自動車のヘッドライナーのようなある種の用途には妨げとなる。なぜならこれらは、熱可塑性プラスチック材料を40～60%含んでおり、マット全体にわたる熱硬化性マトリックスを有しないからである。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、同一もしくは類似の組成の他のマットおよび異なる組成の他のマット、ならびに木材、ポリマー繊維ウェブ、ガラス繊維ウールまたは鉱物繊維ウェブまたはボード、フ

50

フォームボードなど様々な他の材料に積層するための繊維状不織マットを包含する。このマットは、アセトンへの溶解度が少なくとも約35%、好ましくは少なくとも約50%、最も好ましくは少なくとも約70%～約90または95%、たとえば約85%であり、実質的に溶融しているノボラック樹脂で相互に結合させた分散、交差するガラス繊維を含む。ノボラック樹脂はフェノールまたはエポキシノボラック樹脂であることが好ましい。マットは、架橋剤またはヘキサメチレンテトラミンのような硬化剤をさらに含有している。本明細書で使用されるようなノボラック樹脂は、ホルムアルデヒド、アミン、または他の既知の架橋剤などの架橋剤を化学量論量未満含む部分的に重合した第一段階のフェノールまたはエポキシ生成物である。ノボラック樹脂は本技術分野で良く知られており、通常は粉末状の樹脂として入手可能である。ノボラック樹脂は、乾燥マットの重量を基準として100～60重量%の量で完成マット中に存在することが好ましく、より好ましくは45～55重量%、最も好ましくは約48～52重量%の量で存在するのが好ましい。ノボラック粒子は、その全部または大部分の粒子が形成中のマットの中に閉じ込められるような大きさの範囲内になければならない。1インチの長さのMガラス繊維を使用する場合、ノボラックの好ましい粒度（粉末度）は、マイナス40メッシュ～プラス100メッシュである（米国規格）。

10

【0009】

本発明は前述の不織マットを作成する方法をも包含しており、この方法は水性スラリー中にガラス繊維およびノボラック粉末を分散させ、その分散している繊維を移動性の透水性支持体上に集めて湿性（湿式）、繊維状、不織マットを形成し、その湿性マットをノボラック樹脂用の架橋、硬化剤を含むスラリーの水溶液で飽和させ、湿性、不織マットから過剰な水および硬化剤を除去し、ノボラック粉末を溶融させるような温度および時間環境下でマットを乾燥加熱することで、得られるノボラック樹脂結合を熱硬化させるのではなく、繊維が互いに交差している結合を形成することからなる。

20

【0010】

本発明は、ポリマー、無機または天然の繊維状ウェブまたはボードまたはフォームコアの少なくとも1表面上に本発明のマットを有する成形積層品をも包含する。繊維状ウェブは好ましくは、有機ポリマーまたは天然繊維のスパンボンド（不織）、メルトブロー、またはカード、ラップ、ニードルドウェブであることができる。

【0011】

本発明のマットは、不完全に分散した繊維の束を有することが好ましく、各繊維は少なくとも0.75インチの長さであることが好ましく、少なくとも1インチの長さであることが最も好ましい。マットがフォーム表面に結合する能力を大幅に低下させない限り、マットは顔料、染料、難燃剤、および他の添加剤を含有することができる。顔料および他の添加剤は繊維スラリー中、水性架橋溶液中に含有させることができ、あるいはスプレーすることもでき、または既知の技術を用いて後からマット上に塗布することもできる。

30

【0012】

【課題を解決するための手段】

ガラス繊維から強化型不織マットを作成すること、およびこれらのマットを多数の屋根材料および他の製品の製造における基材として使用することは知られている。米国特許第4,129,674号、同第4,112,174号、同第4,681,802号、同第4,810,576号、および同第5,484,653号に開示されているような従来技術の湿式堆積法などの、不織マットを作成するための既知のあらゆる方法を使用することができ、これらの開示は参照文献として本明細書の開示に組み込まれる。これらの方法では、ガラス繊維のスラリーを、ガラス繊維をパルプ製造機中の典型的な白水に添加し、その繊維を繊維濃度が約0.2～1.0重量%であるスラリーを形成するよう白水中に分散させることにより作り、そのスラリーを調整し、白水の流れを作って繊維濃度を約0.1重量%以下に希釈し、この混合物を、ワイヤを形成している移動スクリーン上に堆積させ、湿性不織マットを脱水し形成する。通常は、次いで水性バインダーを、通常はフローコーター（流し塗機）などによってマットに添加し、過剰なバインダーをバキュームナイフによ

40

50

って除去し、得られる湿式マットをオープン中でバインダーを硬化させるのに十分高い温度まで加熱して乾燥させる。この既知の方法を上述した改良を加えた上で本発明において使用する。マットを作成するための他の方法には、シリンダー形成などの周知の紙またはボードの製造方法や、カーディングまたはランダムな繊維分布を使用する「乾燥堆積」も含まれる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明のマットを作成するための好ましい技術は、繊維の希釈水性スラリーを形成すること、およびそのスラリーをワイヤを形成する傾斜した移動スクリーン上に堆積させてスラリーを脱水し機械上で湿式不織マットを形成することである。このような機械には、ワシントン州AppletonのVoith-Sulzerによって製造されているHydroformer（商品名）やニューヨーク州Glenns Fallsの、North Country Engineersによって製造されているDeltaformer（商品名）のようなものがある。

10

【0014】

前述のマット形成方法において使用するスラリーは繊維、好ましくは繊維の全部または大部分を構成しているガラス繊維、およびノボラック粉末樹脂、好ましくはフェノールノボラックを含んでいる。粒子の大きさは、大部分ないし全部の粒子が成形中にマットに閉じ込められ、白水または水性架橋剤によってマットから離脱し、あるいは洗い出されることがないような大きさでなければならない。なぜなら、これらの液体は部分的ないし完全に形成されたマット中を通り、マットから流れ出るからである。

20

【0015】

ガラス繊維の長さや直径は、目的とする用途や所望の特性に基づいて適宜選択することができるが、本明細書に開示するようなヘッドライナー積層品の用途には、ガラス繊維の好ましい大きさは長さ1インチで、平均の繊維直径約16ミクロンである。ヘッドライナーのマット用には、1インチより長い少なくとも数種類の繊維が、1インチの長さのものよりも好ましい場合がある。いかなるタイプのガラス繊維も使用することができるが、Eガラスが最も種類豊富でヘッドライナーの用途には好ましい。一般に、繊維の直径が大きくなり、また繊維の長さが長くなるほど、得られるマットは剛性になり、逆もまた同じである。

30

【0016】

マット用に選択される繊維が1インチの長さ、直径約16ミクロンのEガラス繊維である場合、ノボラックの好ましい粒度は、マイナス40メッシュ〜プラス100メッシュ（U.S. Standard screens）または約149〜420ミクロンである。粒子がマイナス40メッシュよりもはるかに粗いと、粒子はマット中またはマット上に塊を形成する傾向があり、プラス100メッシュよりもはるかに細かいと、マット中には十分なノボラック粉末しか残らない。より短いかより小さい直径の繊維を相当な量使用する場合、149ミクロンより小さいノボラック粒子を使用することができ、また、より長いかより大きい直径の繊維を相当な量使用の場合は、149ミクロンより大きいノボラック粒子を使用すべきであり、420ミクロンより大きい若干量の粒子を使用することもできる。

40

【0017】

自動車のヘッドライナー製品のマット用には、十分な量のノボラック粒子を白水スラリーに加えて、完成乾燥マット中に約45重量%のノボラック樹脂を含むマットを作製することが好ましい。好ましいフェノール粉末は、ジョージア州アトランタのGeorgia Pacificから2026 Grade（商品名）として入手可能である。本発明のマットは約10〜60重量%のノボラックを含むことが好ましく、約45〜55重量%を含むことがより好ましく、約48〜52重量%を含むことが最も好ましい。

【0018】

フェノールノボラック樹脂は、New YorkのReinhold Publishi

50

ng Corporationから刊行された、David F. GouldによるREINHOLD PLASTICS APPLICATIONS SERIES-PHENOLIC RESINSと題する書籍の第31～33ページに記載されている。この樹脂は架橋剤不足の、不溶性、可溶樹脂として説明されており、縮合工程中に化学量論量より少ない架橋剤、たとえば縮合工程を酸性媒質中で行う場合はフェノール1モルあたりホルムアルデヒド0.9モルの架橋剤を使用することによって製造される。ノボラック樹脂は良く知られており、一般に非常に安定していて熱可塑性であるが、一般的に、実際に使用するには脆すぎ、殆どの場合、熱硬化性樹脂の製造用の中間体として働く。ノボラック粉末は白、ピンク、黄色または黄褐色であることが多い。ノボラック樹脂の性質としては、約85～95℃の融点、約8～11%の遊離フェノール、および約15～16ミリメートルの傾斜プレート流れを示す。

10

【0019】

ヘキサメチレンテトラミン（HMT）は周知の架橋、硬化剤であり好ましいが、他の既知の硬化剤も使用することができる。HMTまたは他の硬化剤のマットへの添加は、後添加として、繊維とノボラック樹脂粒子からなる湿性ウェブに水溶液として添加するのが好ましい。マットがオープンに入る際のマットへのHMTの適切な添加量は、マットの乾燥重量を基準として約3～5重量%、マット中のノボラック樹脂の重量を基準として約7～10重量%である。より多量の硬化剤を存在させることもできるが、必要ないばかりかマットのコストを増大させる。約3%未満の量で使用するならば、マットを加熱および加圧下で成形して積層品を形成する際に、ノボラックが完全に硬化して熱硬化性樹脂になることは

20

【0020】

次いで、ガラス繊維の湿性不織マットを第2の移動スクリーン上へ移送し、好ましくは従来型のフローコーターを使用して、飽和ステーションをさせ、その際にいくつかの既知の方法のいずれかによって水性架橋剤をマットに塗布する。次いで、飽和したマットを移動スクリーン上に載った状態で、既知の方法によって1つ以上のサクシオンナイフを通して過剰な水性架橋剤溶液を取り除く。フェノールノボラック用に好ましい架橋剤はヘキサメチレンテトラミンであるが、パラホルムアルデヒドのような他の既知の架橋剤も使用することができる。

30

【0021】

次いで湿性マットを、ワイヤメッシュの移動オープンベルトまたはハニカムドラムに移送し、オープン中を通過させて乾燥させ、繊維同士が接触し、かつ／またはごく接近した状態で交差する場所およびその周辺に流れ込む程十分にノボラック粉末を溶融してマット内で繊維同士を結合させる。Georgia Pacific CorporationのGP-2026（商品名）などのフェノールノボラック粉末を使用する場合、好ましい最高オープン温度は約149℃（300°F）であるが、本発明の目的を達成するために加熱時間を変える場合等には、この温度もある程度変化させることができる。本発明によれば、マットをオープン中で少なくとも350°Fまで加熱することができることが以下に示される。完成乾燥マット中のノボラックはアセトン中でその殆どが溶解し、非常に低レベルの架橋または硬化を示すが、完全には溶解しない。マット内で部分的に硬化した樹脂のノボラックのアセトンへの最も好ましい溶解度は、少なくとも約70重量%、たとえば約85重量%であるが、約35～約90または95重量%の範囲内であってもよい。マットのアセトン溶解度は約35重量%以上、好ましくは約50重量%以上であることが大変重要である。アセトン溶解度が低い程、後の成形の際のマットの柔軟性が低くなり、剛性が大きすぎるとマットは複雑な曲面に正確に予張りないし成形することができない。

40

【0022】

繊維の大部分、好ましくは全部がガラス繊維であることが好ましい。ガラス繊維は少なくとも0.75インチ以上の長さ、より好ましく少なくとも1インチの長さであるべきであり、約1.25インチまたは1.5インチの長さ、あるいはそれ以上の長さなどであって

50

もよい。本明細書で詳細に開示される用途以外の用途に、繊維を0.75インチより短くすることができる。良く知られているように、ガラス繊維はマットに所望される強度や他の性質に依存して、様々な繊維直径を有することができるが、本マットは比較的剛性であるよう意図されているので、少なくとも13ミクロンの直径を有する繊維が好ましく、平均繊維直径が約15.5~16.5ミクロンであるM繊維などの、少なくとも15ミクロンの直径を有する繊維がより好ましい。繊維は周知のサイズ剤組成物を含むアミノまたはウレイドシランで被覆されており、繊維ガラス製造業者から容易に入手できるものであることが好ましい。

【0023】

ガラス繊維のチョップトストランドの長さは、チョップトストランドを素材作製セクションにおいて湿式マット用機械に加えるときに、その繊維が完全には分散せず素材中にいくつかの複数繊維の束を残すような長さであることが好ましい。上述した、繊維数と繊維束の大きさが従来技術で使用されるチョップトストランドよりもはるかに小さいこれらの束は、本発明のマット製品の剛性およびフォームに積層した場合の剛性化パフォーマンスに有益である。これは通常の白水中で、少なくとも1インチの長さの繊維、最も好ましくは少なくとも1.25インチ長さの繊維を用いて達成される。これは、既知の方法でより短い繊維を用いて白水を改質して分散効果を減少させ、パルプ製造機および素材タンクまたはこれらの組み合わせ中での攪拌および／または時間を減少させることによって達成することができることは当業者には理解できるであろう。好ましい繊維は、コロラド州デンバーのJohns Manville International, Inc. から入手可能なMまたはK137およびKまたはM117Eガラス繊維であるが、市販の湿式細断ガラス繊維製品の殆どが使用可能である。繊維の大部分はガラス繊維であるが、Nylon、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースまたはセルロース誘導体等の人工または天然の有機繊維などの非ガラス繊維も一部に使用することができる。

【0024】

マットの基本重量は具体的な用途に応じて変わる。自動車のヘッドライナーに使用するポリマーの繊維状ウェブを剛性化するためには、自動車のヘッドライナーを製造するためのポリエステルの繊維状ウェブを有する成形用乾燥マットの好ましい基本重量は100平方フィートあたり約4.75ポンドであり、ガラス繊維が100平方フィートあたり約2.75ポンドを構成するが、100平方フィートあたり約2.25~4ポンドの基本重量、具体的には100平方フィートあたり約2.25~3ポンドの基本重量もこの用途には適切であり、100平方フィートあたり1.2ポンドと小さい基本重量は、繊維ガラスのウールボードおよびフォームボードの強度およびモジュラスを大幅に増大させるのに効果的である。積層品における所望の剛性および強度に応じて、基本重量を減少または増加させることができる。100平方フィートあたり0.5ポンドと小さい基本重量のマットをマット用の機械の末端で巻き取り、後で切断して使用のために加工することができる。最大重量はラインおよび／またはオープンを形成する湿性マットの容量によって決定される。典型的には、自動車のヘッドライナー用の積層品を製造する際に使用のためには、マットのガラス繊維含有率は40~60重量%の範囲内であり、好ましくは45~55重量%の範囲内、最も好ましくは約50重量%である。

【0025】

本発明のマットは、1層または複数層として単独で、または成形に適切なあらゆる種類の他の材料と組み合わせて熱成形することができる。本発明のマットを他の材料の1層または複数層の一表面または両表面で使用し熱成形する場合は、得られる積層品は硬い表面を有し、積層品の残りの部分は上記の他の材料(類)の緒性質を有する。本発明のマットを1以上の内部層として使用する場合は、積層品の内部は硬く、その表面は上記の他の材料(類)の緒性質を有する。

【0026】

熱成形は良く知られており、マットまたは積層品の先駆体サンドイッチ構造を予熱して成形時間を短縮させることも良く知られている。本発明の熱成形マットを3次元の形状に成

10

20

30

40

50

形する場合、本発明のマット層を所望の形状に変形する前に、金型中で、あるいは金型に入れる前に、最初にマット中のノボラック樹脂を軟化または溶融させるのに十分な温度に加熱し、次いで所望の形状に成形し、さらに硬化剤とノボラックとが反応して、積層品のマット内の樹脂中で熱硬化性結合を架橋および形成するのに十分な温度に加熱することが好ましい。フェノールノボラックをマット中で使用する場合、約193℃(380°F)の仕上温度において約1分間の加熱で十分である。仕上温度が高いと完全な硬化に達するのに必要な時間は短縮されるが、仕上温度が高すぎるとノボラックの色が暗色になる可能性がある。

【0027】

実施例1

表面に化学サイズ剤を含むシランを有する、コロラド州デンバーのJohns Manville International, Inc. の1インチの長さの湿式M117E型ガラス湿式チョップトファイバーを、よく知られているように、デラウェア州ウィルミントンのAqualon, Inc. から入手可能な増粘剤NatroSol(商品名)を含む既知の陽イオン白水、および分散助剤としてのニュージャージー州モリスタウンのCytec Industries, Inc. から入手可能な陽イオン界面活性剤C-61、エトキシ化牛脂アミンに添加して約0.8重量%の繊維濃縮液を形成することによって、繊維のスラリーを調製した。十分量のノボラック粉末状樹脂、Georgia Pacific製のGrade 2026をこのスラリーに加えて、乾燥完成マット中のノボラック含有量47.5重量%となるようにした。このスラリーを約5分間攪拌して繊維を完全に分散させた後に、このスラリーを調整して同一の白水の移動流として上記繊維濃縮液を平均約0.05~0.06重量%の濃度に希釈し、次いで希釈スラリーをVoith Hydroformer(商品名)のヘッドボックスにポンプで送り、このヘッドボックス中で、十分な基本重量の湿式不織マットを連続的に形成し、100平方フィートあたり約4.4~4.5ポンドの基本重量を有するマットを製造した。

【0028】

湿性マットを成形ワイヤから連続的に取り除き、直列に設けたSandy Hill Curtain Coaterに移送し、ヘキサメチレンテトラミン水溶液を過剰に塗布し、次いで飽和したマットをバキュームナイフにかけて過剰な物質を除去してマット中に十分量を残して乾燥マット中のヘキサメチレンテトラミン濃度が約3.5重量%となるようにした。

【0029】

次いで湿性マットをオープンベルト上に移送し、オープンを通過させてマットを乾燥させ、マットを約300°Fの温度に約30秒間加熱して樹脂バインダーを溶融し、バインダーが繊維の交差部やその周辺に流れ込むようにして繊維同士を結合させた。

【0030】

得られたマットは以下のような性質を有していた。

厚さ：69ミル

基本重量：4.7ポンド／100平方フィート

引張り強さ—縦方向：34ポンド／3インチ

横方向：31ポンド／3インチ

アセトンへのノボラック溶解度：85重量%

マットを193℃で35秒間硬化した際の放出物(マイクログラム／マットのグラム数)

：フェノール—69.4、ホルムアルデヒド—18.5、アンモニア—15.4

マットを193℃で60秒間硬化した際の放出物(マイクログラム／マットのグラム数)

：フェノール—80、ホルムアルデヒド—20.1、アンモニア—68.4

【0031】

次いで、このマットを乾燥堆積、ニードルドポリエステル繊維のウェブの両側面上に置き、このサンドイッチ構造を約193℃において、このサンドイッチ構造を熱金型の形に変形させるのに十分な圧力で成形し、加圧、加熱下で1分間放置して硬化させた。得られた成形複合材料ないし積層品は、従来技術の繊維ガラスマットおよびPET繊維積層品、上述の方法と同じ方法で成形されたチョップトストランドおよびPET繊維積層品よりはるかに高い剛性を有していた。S A E Method J 9 4 9に従って3点加重試験を行ったところ、上述のように、実施例1のマットを用いて作成した積層品の強度は、従来技術のヘッドライナー積層品のどれよりも数ニュートン高い、20ニュートンの破壊ピーク力に耐えた。積層前のこの試験による乾燥堆積、ニードルドポリエステル繊維の強度は測定するには低すぎるほど小さいものであった。

10

【0032】

実施例2

このマットは実施例1と同じ方法で製造した。ただし、HMTで飽和する前の湿性マットは乾燥状態基準で49重量%のGP2606ノボラック樹脂粒子を含んでおり、オープンに入る湿性マットはノボラック樹脂の量を基準として約7重量%のHMTを含んでおり、残りの部分はオハイオ州トレドのJohns Manville Internationalから入手した1インチのM117ガラス繊維であった。乾燥して部分的に硬化したマットの基本重量は100平方フィートあたり6.7ポンドであった。このマットは以下の性質を有していた。

【0033】

縦方向引張り強さ：3インチあたり60ポンド

横方向引張り強さ：3インチあたり60ポンド

【0034】

このマットを実施例1に記載したように積層させると、得られた積層品は従来技術のレゾールフェノールホルムアルデヒドで結合させたチョップトストランドマットとポリエステル繊維のウェブ（実施例1に記載したもの）積層品の剛性の約2～3倍の剛性を有していた。

【0035】

実施例3～5

これらの実施例では、部分的に硬化させたマット中のノボラック樹脂のアセトン溶解度に対する異なる乾燥オープン温度の影響を示す。これらのマットは、マットが47.5重量%のGP2026樹脂を含んでおり、マットの基本重量が100平方フィートあたり4.6ポンドと4.7ポンドとの間の値であったことを除いては実施例1と同じ方法で製造した。実施例3では300°F、実施例4では325°F、実施例5では350°Fでいずれも約30秒間乾燥、処理を行って、部分的に硬化させたマットのアセトン溶解度に幅を持たせた。その諸性質を以下の表に示す。

20

30

<表1>

	実施例3	実施例4	実施例5
基本重量 (ポンド／100平方フィート)	4.6	4.7	4.7
厚さ (ミル)	70	69	73
縦方向引張り強さ (3インチあたりのポンド)	26	65	140
横方向引張り強さ (3インチあたりのポンド)	36	50	143
アセトン溶解度 (溶解した重量%)	43.5	33.9	16.7

【0036】

これらのマットはすべて、実施例1に記載した方法でその後に成形することができ、自動車のヘッドライナー用の積層品を含めて様々なタイプの積層品を製造作成するのに適していることが判った。しかしながら、マット中のノボラック樹脂の重量を基準として約35重量%より小さいアセトン溶解度を有するマットは成形することができなかった。その理由は、繊維と結合したフェノールホルムアルデヒド樹脂が硬化し過ぎて高温で流れなかったためである。

【0037】

実施例6

ノボラック樹脂の含有率が25重量%であり、基本重量が100平方フィートあたり1.7ポンドである非常に軽量のマットを製造したことを除いては実施例1に記載したのと同じ方法を使用してマットを製造した。次いで、このマットをフォームボードおよびガラス繊維ウールボードそれぞれの2面に積層させて、以下の性質を有する積層品を製造した。

【0038】

	マット／フォームボード	マット／FGウールボード
ピーク強度 (N)	12.5	67
破壊係数 (MPa)	530	3245

【0039】

フォームボード自体の破壊係数は低過ぎて測定できなかった。FGウールボード単独の強度は27ニュートンであり、FGウールボード単独の破壊係数は328MPaであった。したがって、本発明によれば、比較的軽量に作ったマットでさえ、軽量ボード類の強度を大幅に改善することが判った。

【0040】

本発明のマットおよび積層品には、従来技術の製品に勝る利点がさらにある。これらの利点は、「B」段階のフェノール樹脂のようなレゾール樹脂で結合させた従来技術のマットを使用するときと比べ、成形中のホルムアルデヒドの放出量が非常に低レベルであり、実用上許容し得る破壊係数を与えるのに必要な量のチョップトストランドを含むマットと比較して製造コストが低いことを含む。

【0041】

上記実施例に開示されている好ましい実施形態には様々な変更を加えることができる。当業者は、得られる成形積層品に成形性および強度の所望のレベルを得るために、ノボラックの量や基本重量を適宜変更することができる。また、様々な既知の顔料、充填剤、および他の既知の添加剤を、それらが提供する機能に応じて、白水または水性架橋溶液または

スラリーに加えることによってマット中に導入することができる。

【0042】

本明細書において「約」という用語を使用する場合、本発明の利点の実現されている限り、量またはそれによって変更される状態がある程度変化する可能性があることを意味する。実際には、ある発明のすべてのパラメータの制限を非常に正確に決定するために利用できる時間または資源は殆どない。なぜなら、そうするためには、発明を商業的実用化に向けて開発する際に正当化できる努力よりも、はるかに多大な努力が必要であるはずだからである。当業者ならこのことを理解し、本発明の開示された結果が少なくともある程度開示されている1つまたは複数の制限を越えて広がる可能性があることを理解するであろう。さらに、発明者の開示の利益を有し、本発明概念および発明者に知られている最良の実施形態を含めた本明細書中に開示の実施形態を理解すれば、発明者および第三者は、意図的に努力することなく、開示されている制限を越えて探求して、発明がこれらの制限を越えて実現されるかどうか決定することができ、実施形態が予期せぬ特性を有していないと分かったとき、それらの実施形態は本明細書で使用する約という語の意味の範囲内にある。当業者および第三者にとって、このような実施形態が期待されるようなものかどうかを決定するのは難しくはない。なぜなら、結果の連続性の中断または発明者によって報告されるものよりも大幅に良い1つまたは複数の特徴は驚くべきものであり、したがって自明ではない教示はその分野のさらなる進展を招くからである。

10

【0043】

以上、本発明の好ましい実施形態を詳細に開示してきたが、記載された発明の範囲に含まれる他の実施形態、および当業者に知られているまたは明らかである他の機能的付加物を有することは本発明の一部と考えられ、請求の範囲に記載された本発明に含まれるように意図されている。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 2 1 H 17/48 (2006.01) D 2 1 H 17/48

(74)代理人 100096943

弁理士 白井 伸一

(74)代理人 100091889

弁理士 藤野 育男

(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74)代理人 100104352

弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(72)発明者 アラン マイケル ジェフィー

アメリカ合衆国 4 3 4 0 2 オハイオ, ボーリング グリーン, ツーレイン アヴェニュー 8
2 2

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 7 3 8 9 4 (J P, A)

特開昭 5 2 - 0 6 3 4 0 4 (J P, A)

特開平 1 0 - 2 8 7 7 5 5 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B29B 11/16

B29B 15/08 - 15/14

C08J 5/04 - 5/10

C08J 5/24

D04H 1/00 - 18/00

D21B 1/00 - 1/38

D21C 1/00 - 11/14

D21D 1/00 - 99/00

D21F 1/00 - 13/12

D21G 1/00 - 9/00

D21H 11/00 - 27/42

D21J 1/00 - 7/00