

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6468972号
(P6468972)

(45) 発行日 平成31年2月13日(2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日(2019.1.25)

(51) Int. Cl.			F I		
C08J	9/12	(2006.01)	C08J	9/12	CER
B32B	5/28	(2006.01)	C08J	9/12	CEZ
B29C	39/10	(2006.01)	B32B	5/28	IO1
			B29C	39/10	

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-167795 (P2015-167795)
(22) 出願日	平成27年8月27日 (2015.8.27)
(65) 公開番号	特開2017-43011 (P2017-43011A)
(43) 公開日	平成29年3月2日 (2017.3.2)
審査請求日	平成29年10月5日 (2017.10.5)

(73) 特許権者	000002440 積水化成成品工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満二丁目4番4号
(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(74) 代理人	100159385 弁理士 甲斐 伸二
(74) 代理人	100163407 弁理士 金子 裕輔
(74) 代理人	100166936 弁理士 稲本 潔
(72) 発明者	人見 一迅 奈良県天理市森本町670番地 積水化成 成品工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合発泡体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維強化樹脂材を成形型内に配置し、嵩密度 $0.015 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ の熱可塑性樹脂発泡粒子を前記配置の前後又は同時に前記成形型内に充填し、次いで、前記熱可塑性樹脂発泡粒子を発泡させることにより、前記繊維強化樹脂材と樹脂発泡体とを積層一体化させて繊維強化複合発泡体を得る繊維強化複合発泡体の製造方法であり、

前記熱可塑性樹脂発泡粒子は、下記性質(1)及び(2)：

(1) 常温から融点迄の加熱温度範囲内における加熱最大膨張率が $30 \sim 300\%$ である
(2) 加熱膨張開始温度から加熱最大膨張率に至る温度範囲内のいずれかの時点で加熱膨張速度が 5 体積\%/min 以上(各温度で所定時間加熱し、加熱前後の体積変化を所定測定時間で除して単位時間あたりを求める)である

の発泡性を有することを特徴とする繊維強化複合発泡体の製造方法。

【請求項2】

前記加熱膨張開始温度が 50 以上である請求項1に記載の繊維強化複合発泡体の製造方法。

【請求項3】

前記熱可塑性樹脂発泡粒子が、 $0.1 \sim 5.0$ 質量%の発泡剤を含有する請求項1又は2に記載の繊維強化複合発泡体の製造方法。

【請求項4】

前記繊維強化複合発泡体が、移動体構成用部材、電子機器筐体、風車翼又は自動車用部

材である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の繊維強化複合発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維強化複合発泡体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、繊維で強化された樹脂材（繊維強化樹脂材）は、軽量でかつ高い機械的強度を有していることから、車両、船舶、航空機等の移動体のボディーや内装材、風力発電用の風車の翼、電子機器の筐体等といった高い機械的強度と軽量性が求められる部材に採用される機会が増大している。

10

更に、繊維強化樹脂材は、近年、機械的強度及び軽量性のみならず衝撃吸収性も求められるようになってきている。

このようなことを背景として、樹脂発泡体からなるコア材の表面に繊維強化樹脂材を積層一体化させてなる繊維強化複合発泡体が上記部材に利用されるようになってきている。

即ち、繊維強化複合発泡体を形成するための樹脂発泡体（複合体形成用樹脂発泡体）が繊維強化樹脂材に比べて低密度で緩衝性に優れているため、繊維強化複合発泡体からなる部材は全体が繊維強化樹脂材のみからなる部材に比べて軽量性と緩衝性に優れたものとなる。

繊維強化複合発泡体を製造するための方法としては、例えば、特開昭 63 - 162207 号公報（特許文献 1）に記載された方法が知られている。

20

即ち、特許文献 1 においては、複合サンドイッチコア成形部材の成形法で得られた、熱弾性硬質フォームを加熱膨張させた繊維強化複合発泡体が記載されている。

また、特開 2002 - 292592 号公報（特許文献 2）には、コア材の外周面のうち少なくとも上面の大部分に、強化繊維を含んで構成されるプリプレグシートを複数積層して、プリプレグシートの積層体を形成する工程と、積層体を加熱し熱硬化させてコア材と一体化した繊維強化樹脂部材を形成する加熱工程とを含むロボットハンド部材の製造方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献 1】特開昭 63 - 162207 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 292592 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述の特許文献においては、コア材を製造した後に、更に、熱硬化性樹脂が硬化するまでに比較的長い時間を要し、繊維強化複合発泡体の生産効率を十分に向上させることが難しいという課題を有している。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明の発明者等は、発泡粒子と繊維強化樹脂材が敷設された成形型内で発泡粒子を発泡させることにより、樹脂発泡体（コア材）の成形と繊維強化樹脂材及び樹脂発泡体の接着一体化とを同時に行えば上記課題を解決できるとの観点から、この発泡に適した繊維強化複合発泡体の製造用の熱可塑性樹脂発泡粒子を鋭意研究することで本発明に至った。

【0006】

かくして本発明によれば、繊維強化樹脂材を成形型内に配置し、嵩密度 $0.015 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ の熱可塑性樹脂発泡粒子を前記配置の前後又は同時に前記成形型内に充填し、次いで、前記熱可塑性樹脂発泡粒子を発泡させることにより、前記繊維強化樹脂材と樹脂発泡体とを積層一体化させて繊維強化複合発泡体を得る繊維強化複合発泡体の製造方

50

法であり、

前記熱可塑性樹脂発泡粒子は、下記性質(1)及び(2)：

- (1) 常温から融点迄の加熱温度範囲内における加熱最大膨張率が30～300%である
- (2) 加熱膨張開始温度から加熱最大膨張率に至る温度範囲内のいずれかの時点で加熱膨張速度が5体積%/min以上(各温度で所定時間加熱し、加熱前後の体積変化を所定測定時間で除して単位時間あたりを求める)である

の発泡性を有することを特徴とする繊維強化複合発泡体の製造方法が提供される。

【0007】

また、本発明によれば、上記繊維強化複合発泡体の製造方法に使用される熱可塑性樹脂発泡粒子であって、

前記熱可塑性樹脂発泡粒子は、下記性質(1)及び(2)：

- (1) 常温から融点迄の加熱温度範囲内における加熱最大膨張率が30～300%である
- (2) 加熱膨張開始温度から加熱最大膨張率に至る温度範囲内のいずれかの時点で加熱膨張速度が5体積%/min以上(各温度で所定時間加熱し、加熱前後の体積変化を所定測定時間で除して単位時間あたりを求める)である

の発泡性を有することを特徴とする繊維強化複合発泡体の形成用の熱可塑性樹脂発泡粒子が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、生産性に優れた繊維強化複合発泡体を容易に製造可能な熱可塑性樹脂発泡粒子を提供できる。また、生産性に優れた繊維強化複合発泡体の製造方法を提供できる。

また、以下のいずれかの場合、より生産性に優れた繊維強化複合発泡体を容易に製造可能な熱可塑性樹脂発泡粒子を提供できる。

- (1) 加熱膨張開始温度が50以上である。
- (2) 熱可塑性樹脂発泡粒子が、0.1～5.0質量%の発泡剤を含有する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の繊維強化複合発泡体の製造装置の概略図である。

【図2】図1の製造装置中のノズル部分の概略図である。

【図3】本発明に使用し得る繊維強化樹脂材の配向性を示した概略図である。

【図4】本発明に使用し得る繊維強化樹脂材の配向性を示した概略図である。

【図5】本発明の繊維強化複合発泡体の製造工程の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(A) 繊維強化複合発泡体の製造方法

繊維強化複合発泡体は、繊維強化樹脂材を成形型内に配置し、発泡性の熱可塑性樹脂発泡粒子(以下、発泡粒子ともいう)を配置の前後又は同時に成形型内に充填し、次いで、熱可塑性樹脂発泡粒子を発泡させて、繊維強化樹脂材と樹脂発泡体とを積層一体化させることにより得られる。

繊維強化複合発泡体は、例えば、携帯電話のような移動体の構成用部材、ノートパソコン、携帯音楽端末、携帯映像機器等の電子機器筐体、風車翼、自動車用部材に使用できる。

【0011】

(熱可塑性樹脂発泡粒子)

(a) 発泡粒子の性質

発泡粒子は、下記性質(1)及び(2)：

- (1) 常温から融点迄の加熱温度範囲内における加熱最大膨張率が30～300%である
- (2) 加熱膨張開始温度から加熱最大膨張率に至る温度範囲内のいずれかの時点で加熱膨張速度が5体積%/min以上(各温度で所定時間加熱し、加熱前後の体積変化を所定測定

10

20

30

40

50

定時間で除して単位時間あたりを求める)である

の発泡性を有している。加熱最大膨張率及び加熱膨張速度の各測定法は、実施例の欄で詳述する。

【0012】

性質(1)における加熱最大膨張率が30%未満の場合、繊維強化樹脂材と樹脂発泡体との接着一体化が不十分となることがある。300%より大きい場合、過度に発泡し気泡膜が破れ強度が低下することがある。好ましい加熱最大膨張率は50~300%であり、より好ましい加熱最大膨張率は70~250%である。ここで、加熱最大膨張率の測定において、始点である常温は、約25である。融点は、使用する熱可塑性樹脂の種類に応じて決まる値である。また、常温と融点との差は、100~300の範囲であることが好ましい。更に、加熱最大膨張率を示す温度は、融点から50~200の範囲であることが好ましい。

10

【0013】

性質(2)における加熱膨張速度は、外形精度及び、外観性に優れた繊維強化複合発泡体を得るための発泡粒子間及び発泡粒子と繊維強化樹脂材の間の熱融着性を評価するための指標として使用される。加熱膨張速度は、値が大きい方がより高い熱融着性を与え得る。

加熱膨張速度が5体積%/min未満の場合、発泡粒子相互の熱融着性が低下することがある。好ましい加熱膨張速度は50体積%/min以上であり、より好ましい加熱膨張速度は80~200体積%/minである。加熱膨張開始温度は、50以上であることが好ましい。50未満の場合、成形型充填中等に発泡開始してしまい密度が不均一となり、複合体の強度が不足することがある。加熱膨張開始温度は、50以上が好ましく、60以上が更に好ましく、70~180が特に好ましい。また、加熱膨張開始温度から最大膨張率に至る温度範囲の幅は、5~100であることが好ましい。

20

【0014】

また、発泡粒子は、常温から融点迄の加熱温度範囲内において、0.03~40MPaの最大膨張圧力を有することが好ましい。最大膨張圧力が0.03MPa未満の場合、繊維強化樹脂材とともに成形型内に仕込まれた際に十分な圧力でもって繊維強化樹脂材を成形型に向けて押圧できなくことがある。その結果、得られる繊維強化複合発泡体の繊維強化樹脂材の表面平滑性が低下する、繊維強化樹脂材を所望形状に成形できない、樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との一体化が不十分となって得られる繊維強化複合発泡体の機械的強度が十分になることがある。最大膨張圧力が40MPaより大きい場合、樹脂発泡体による繊維強化樹脂材の成形型内面への押圧力が大きくなりすぎて、繊維強化樹脂材に含まれている熱可塑性樹脂が必要以上に成形型外に流出してしまい、繊維強化樹脂材を構成している繊維が外部に露出し易くなることがある。即ち、発泡粒子の発泡力が必要以上に高すぎると、得られる繊維強化複合発泡体の表面平滑性が低下する、繊維強化樹脂材を所望形状に成形できない、樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との一体化が不十分となって得られる繊維強化複合発泡体の機械的強度が不十分になることがある。より好ましい最大膨張圧力は0.1~40MPaであり、更に好ましい最大膨張圧力は0.15~20MPaである。

30

【0015】

加熱最大膨張率及び加熱膨張速度の調整は、残存ガス量(発泡剤含有量)、表皮厚み、表面層の結晶化度、見掛け密度、連続気泡率等により行うことができる。例えば、複合発泡体の加熱最大膨張率及び加熱膨張速度は、その表面層の結晶化度を上昇させることによって、下げることができる。一方、表面層の結晶化度を低下させることによって上げることができる。

40

【0016】

表面層の結晶化度は、24%未満が好ましい。結晶化度が24%以上の場合、繊維強化樹脂材との熱融着時における再発泡が阻害されて、繊維強化樹脂材を成形型内面に十分な圧力でもって押圧できないことがある。その結果、得られる繊維強化複合発泡体の表面平滑性が不十分となる、繊維強化樹脂材を所望形状に成形できない、樹脂発泡体と被覆材と

50

の一体化が不十分となって得られる繊維強化複合発泡体の機械的強度が不十分になることがある。より好ましい結晶化度は23%未満であり、特に好ましい結晶化度は10%以下である。

【0017】

また、樹脂発泡体の内層の結晶化度は、24%未満が好ましい。結晶化度が低すぎると、樹脂発泡体が柔軟になりすぎて再発泡によって繊維強化樹脂材を成形型内面に十分な圧力でもって押圧できない場合がある。そのため結晶化度は、5~23%がより好ましい。

【0018】

成形型に充填する粒子として、充填前に発泡させた樹脂粒子（発泡粒子）を使用することにより、以下の利点がある。

(i) 発泡粒子を早い速度で発泡・膨張できるので、複合化の生産性を向上できる。

(ii) 発泡粒子の発泡を、樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との賦形・融着と同じタイミングとすることができる。

(iii) 繊維強化樹脂材へ内圧をかけることができるので、繊維強化複合発泡体の外観を良好にできる。

【0019】

発泡粒子は、 $0.015 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ の嵩密度を有していることが好ましい。嵩密度が 0.015 g/cm^3 未満の場合、樹脂発泡体が柔らかくなりすぎて、樹脂発泡体の再発泡によって繊維強化樹脂材を成形型内面に十分な圧力でもって押圧できないことがある。その結果、繊維強化複合発泡体の表面平滑性が不十分になる、繊維強化樹脂材を所望形状に成形できない、樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との一体化が不十分となって得られる繊維強化複合発泡体の機械的強度が不十分になることがある。嵩密度が 0.6 g/cm^3 より大きい場合、樹脂発泡体の柔軟性が低下し、樹脂発泡体を成形型内面に沿った状態に正確に再発泡できないことがある。その結果、樹脂発泡体によって繊維強化樹脂材を成形型内面に沿って正確にかつ十分に押圧できないことがあり、得られる繊維強化複合発泡体の表面平滑性が不十分になる、樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との一体化が不十分となって、得られる繊維強化複合発泡体の機械的強度が不十分になることがある。より好ましい嵩密度は $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ であり、更に好ましい嵩密度は $0.05 \sim 0.4 \text{ g/cm}^3$ である。

【0020】

発泡粒子は、30%未満の連続気泡率を有していることが好ましい。連続気泡率が30%より高い場合、繊維強化樹脂材に含まれている熱可塑性樹脂が内部に浸透し易くなるため、繊維強化樹脂材と良好なる接着を行うために繊維強化樹脂材に過剰な熱可塑性樹脂を担持させる必要が生じることがある。言い換えると、樹脂発泡体は、その連続気泡率が高すぎると、得られる繊維強化複合発泡体の表面において繊維強化樹脂材の繊維を露出させ易くなって繊維強化複合発泡体の表面平滑性を不十分なものとするところがある。より好ましい連続気泡率は20%以下であり、更に好ましい連続気泡率は10%以下である。

なお、連続気泡率の調整は、樹脂発泡体を発泡粒子の型内発泡成形法によって製造する場合、発泡粒子を製造する際の押出發泡温度や押出機に供給する発泡剤量を調整することによって行うことができる。

【0021】

(b) 発泡粒子を構成する樹脂

構成する樹脂としては、熱可塑性樹脂を含み、発泡粒子を得ることができさえすれば特に限定されない。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリメタクリルイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂は、1種単独である必要はなく、2種類以上であってもよい。構成する樹脂には、熱可塑性樹脂以外のゴム（例えば、エラストマー等）、熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ、不飽和ポリエステル、ビニルエステル等）等を含んでいてもよい。構成する樹脂は、熱可塑性樹脂が50質量%以上を占めていることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

熱可塑性樹脂は、結晶性を有していることが好ましい。結晶性を有する熱可塑性樹脂は、成形工程において、結晶化度を上昇させることができるので、繊維強化複合発泡体の耐熱性を向上できる。結晶化度の調整方法としては、例えば、発泡直後の発泡粒子における冷却速度を遅くすることによって発泡粒子の表面層の結晶化度を上昇させることができる。また、発泡直後の樹脂発泡体における冷却速度を速くすることによって発泡粒子の結晶化度を低くすることができる。一方、型内発泡成形によって樹脂発泡体を製造する時に熱媒体の成形型内への流入圧力を低下させて、成形型の内部に充填した発泡粒子の加熱を抑制することによって樹脂発泡体の結晶化度を低くすることができる。

【 0 0 2 3 】

熱可塑性樹脂は、作製する繊維強化複合発泡体に優れた機械的強度及び衝撃吸収性を発揮させる上においてポリエステル系樹脂又はアクリル系樹脂であることが好ましい。

ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸と多価アルコールとを縮合反応させることで得られた線状ポリエステルが挙げられる。

具体的なポリエステル系樹脂としては、芳香族ポリエステル系樹脂や、ポリ乳酸系樹脂のような脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

(b - 1) 芳香族ポリエステル系樹脂

芳香族ポリエステル系樹脂は、通常、芳香族多価カルボン酸成分と多価アルコール成分を含むポリエステルであり、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリブチレンナフタレート樹脂等が挙げられる。なお、芳香族ポリエステル樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、トリメリット酸のようなトリカルボン酸、ピロメリット酸のようなテトラカルボン酸、それらの無水物が挙げられ、多価アルコールとしては、エチレングリコール等のジオール、グリセリンのようなトリオール、ペンタエリスリトールのようなテトラオールが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

芳香族ポリエステル系樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂であることが好ましい。芳香族ポリエステル系樹脂は、使用済のペットボトルから回収、再生したりサイクル材料でもよい。

芳香族ポリエステル系樹脂は、熱可塑性が発揮される範囲内であれば部分架橋が施されていてもよい。部分架橋するための架橋剤としては、例えば、無水ピロメリット酸のような酸二無水物、多官能エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物等が挙げられる。なお、架橋剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

【 0 0 2 6 】

部分架橋された芳香族ポリエステル系樹脂は、押出機に非架橋の芳香族ポリエステル樹脂と架橋剤とを供給し、押出機内で動的架橋することで得ることができる。

架橋剤は、非架橋の芳香族ポリエステル系樹脂 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部の量で用いることが好ましい。架橋剤の量が 0.01 質量部未満の場合、部分架橋された芳香族ポリエステル系樹脂の熔融粘度が不足することがある。その結果、樹脂発泡体の形成時において破泡が生じることがある。架橋剤の量が 5 質量部より多い場合、芳香族ポリエステル系樹脂の熔融粘度が高くなりすぎて、押出發泡が困難となることがある。より好ましい架橋剤の量は、0.1 ~ 1 質量部である。

【 0 0 2 7 】

(b - 2) ポリ乳酸系樹脂

ポリ乳酸系樹脂としては、乳酸をエステル結合により重合させた樹脂を用いることができる。商業的な入手容易性及び発泡性付与の容易性の観点から、ポリ乳酸系樹脂は、D - 乳酸 (D 体) 及び L - 乳酸 (L 体) の共重合体、D - 乳酸又は L - 乳酸のいずれか一方の

10

20

30

40

50

単独重合体、D-ラクチド、L-ラクチド及びDL-ラクチドからなる群から選択される1又は2以上のラクチドの開環重合体が好ましい。なお、ポリ乳酸系樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

【0028】

ポリ乳酸系樹脂は、乳酸以外の単量体成分として、脂肪族多価アルコールを含有していてもよい。脂肪族多価アルコールとしては、例えば、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカブロン酸、ヒドロキシヘプタン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、トリメシン酸、プロパントリカルボン酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の脂肪族多価カルボン酸；エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、デカメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット等が挙げられる。

10

【0029】

ポリ乳酸系樹脂は、例えば、アルキル基、ビニル基、カルボニル基、芳香族基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基、アミノ基、ニトリル基、ニトロ基等の官能基を備えていてもよい。

ポリ乳酸系樹脂は、イソシアネート系架橋剤等によって架橋されていてもよく、エステル結合以外の結合を主鎖や側鎖に備えていてもよい。

【0030】

20

(b-3) アクリル系樹脂

アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル系モノマーの重合体が挙げられる。なお、「(メタ)アクリル」とは、ここでは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

(メタ)アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0031】

アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能な他のモノマーの重合体成分を含有していてもよい。このような他のモノマーとしては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸アミド、マレイン酸イミド等が挙げられる。

30

【0032】

(c) 発泡粒子を構成する他の成分

発泡粒子は、0.1~5.0質量%の発泡剤を含有していることが好ましい。この範囲で発泡剤を含有していることにより、樹脂発泡体の製造時に、発泡粒子が再発泡することで、繊維強化樹脂材との間で優れた接着性を発揮できる。発泡剤の含有量が0.1質量%未満の場合、樹脂発泡体の再発泡によって繊維強化樹脂材を成形型内面に十分な圧力でもって押圧できないことがある。その結果、得られる繊維強化複合発泡体の繊維強化樹脂材表面における平滑性が不十分になる、繊維強化樹脂材を所望形状に成形できない、樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との一体化が不十分となって得られる繊維強化複合発泡体の機械的強度が不十分になることがある。5.0質量%より大きい場合、樹脂発泡体による繊維強化樹脂材の成形型内面への押圧力が大きくなりすぎることがある。その結果、繊維強化樹脂材に含まれている熱可塑性樹脂が必要以上に成形型外に流出してしまい、繊維強化樹脂材を構成している繊維が外部に露出し易くなり、得られる繊維強化複合発泡体の表面平滑性が低下することがある。より好ましい含有量は0.5~3質量%である。

40

【0033】

発泡剤は、化学発泡剤でも、物理発泡剤でもよい。この内、時間経過による樹脂発泡粒子からの散逸が少なく、かつ、樹脂発泡体を加熱した際に樹脂発泡体に所定の発泡力を発揮させ易いものが好ましい。

50

化学発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾイルジカルボンアミド、重炭酸ナトリウム等が挙げられる。化学発泡剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

【0034】

物理発泡剤としては、例えば、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素、ジメチルエーテル等のエーテル類、塩化メチル、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン、1, 1 - ジフルオロエタン、モノクロロジフルオロメタン等のフロン、二酸化炭素、窒素等が挙げられる。物理発泡剤は、ジメチルエーテル、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、二酸化炭素が好ましく、プロパン、ノルマルブタン、イソブタンがより好ましく、ノルマルブタン、イソブタンが特に好ましい。また、発泡粒子が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂を主成分とする場合、発泡剤は、ノルマルブタン、イソブタン、二酸化炭素が好ましい。物理発泡剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

10

【0035】

発泡粒子中の残存発泡剤量は、例えば、(1) 押出發泡による樹脂発泡体の製造時に合成樹脂に混合させる発泡剤を多くすることによって発泡粒子中の残存発泡剤量を多くする方法、(2) 型内発泡成形による樹脂発泡体の製造時に用いられる発泡粒子に含浸している発泡剤の量を多くすることによって樹脂発泡体中の残存発泡剤量を多くする方法、(3) 樹脂発泡体に発泡剤を更に含浸させて樹脂発泡体中の残存発泡剤量を多くする方法、(4) 樹脂発泡体の製造時の発泡のための加熱を少なくして樹脂発泡体中の残存発泡剤量を多くする方法、(5) 樹脂発泡体の加熱雰囲気下で一定時間置く等の養生工程を設けて樹脂発泡体中の残存発泡剤量を少なくする方法等の方法によって制御できる。

20

発泡剤以外の他の成分としては、可塑剤、難燃剤、難燃助剤、帯電防止剤、展着剤、気泡調整剤、充填剤、着色剤、耐候剤、老化防止剤、滑剤、防曇剤、香料等が挙げられる。

【0036】

(d) 発泡粒子の形状

発泡粒子の形状は特に限定されない。例えば、球状、円柱状等が挙げられる。この内、できるだけ球状に近いことが好ましい。発泡粒子は、0.5 ~ 5 mmの平均粒子径を有していることが好ましい。

また、発泡粒子は、0.01 ~ 0.5 mmの表皮厚みを有していることが好ましい。表皮厚みは0.01 ~ 0.2 mmであることがより好ましく、0.015 ~ 0.2 mmが特に好ましい。表皮厚みは、押出樹脂温度、冷却水温度及び発泡粒子製造直後の保管温度の調整によって、制御できる。各温度が低い方が、表皮厚みが大きくなる傾向が高い。

30

【0037】

(e) 発泡粒子の製造方法

発泡粒子の製造方法としては、

(1) 熱可塑性樹脂を押出機内に供給して物理発泡剤の存在下にて熔融混練して押出機に取り付けたノズル金型から押出物を押出發泡させながら切断した後に冷却して発泡粒子を製造する方法

(2) 熱可塑性樹脂を押出機内に供給して物理発泡剤の存在下にて熔融混練して押出機に取り付けたノズル金型から押出發泡してストランド状の発泡押出物を製造し、この発泡押出物を所定間隔毎に切断して発泡粒子を製造する方法

40

(3) 熱可塑性樹脂を押出機内に供給して物理発泡剤の存在下にて熔融混練して押出機に取り付けた環状ダイ又はTダイから押出發泡して発泡シートを製造し、この発泡シートを切断することによって発泡粒子を製造する方法

(4) 懸濁重合で熱可塑性樹脂粒子を作製し、オートクレーブで発泡剤を含浸させた発泡性粒子を製造した後、水蒸気のような熱媒体を供給できる予備発泡機を用いて加熱発泡させて発泡粒子を製造する方法

(5) 熱可塑性樹脂を押出機内に供給して熔融混練して押出機に取り付けたノズル金型から押出してストランド状の押出物を製造し、この押出物を所定間隔毎に切断して樹脂粒子

50

を製造し、それをオートクレーブで発泡剤を含浸させ発泡性粒子を製造した後、水蒸気のような熱媒体を供給できる予備発泡機を用いて加熱発泡させて発泡粒子を製造する方法等が挙げられる。

【0038】

製造方法(1)に使用できる製造装置の一例について図1及び2を参照しつつ説明する。

ここで、図1は、発泡剤を含む発泡粒子を、押出機と、その前端に取り付けられたノズル金型1とを用いて作製する様子を示したものである。

図2に示したように、ノズル金型1の前端面10には、ノズルの出口部11が複数個、同一仮想円A上に等間隔毎に形成されている。

ノズル金型1の前端面10におけるノズルの出口部11で囲まれた部分には、回転軸2が前方に向かって突出した状態に配設されている。この回転軸2は、後述する冷却部材4を構成する冷却ドラム41の前部41aを貫通してモータ等の駆動部材3に連結されている。

【0039】

更に、上記回転軸2の後端部の外周面には一枚又は複数枚の回転刃5が一体的に設けられている。全ての回転刃5は、その回転時には、ノズル金型1の前端面10に常時、接触した状態となる。

なお、回転軸2に複数枚の回転刃5が一体的に設けられている場合には、複数枚の回転刃5は回転軸2の周方向に等間隔毎に配列されている。

【0040】

図2では、一例として、四個の回転刃5を回転軸2の外周面に一体的に設けた場合を示した。

回転軸2が回転することによって、回転刃5は、ノズル金型1の前端面10に常時、接触しながら、ノズルの出口部11が形成されている仮想円A上を移動し、ノズルの出口部11から押出された発泡押出物を順次、連続的に切断可能に構成されている。

また、ノズル金型1の少なくとも前端部と、回転軸2とを包囲するように冷却部材4が配設されている。この冷却部材4は、ノズル金型1よりも大径な正面円形状の前部41aと、この前部41aの外周縁から後方に向かって延設された円筒状の周壁部41bとを有する有底円筒状の冷却ドラム41とを備えている。

【0041】

更に、冷却ドラム41の周壁部41bにおけるノズル金型1の外方に対応する部分には、冷却液42を供給するための供給口41cが内外周面間に亘って貫通した状態に形成されている。

冷却ドラム41の供給口41cの外側開口部には冷却液42を冷却ドラム41内に供給するための供給管41dが接続されている。

冷却液42は、供給管41dを通じて、冷却ドラム41の周壁部41bの内周面に沿って斜め前方に向かって供給されるように構成されている。

そして、冷却液42は、供給管41dから冷却ドラム41の周壁部41bの内周面に供給される際の流速に伴う遠心力によって、冷却ドラム41の周壁部41b内周面に沿って螺旋状を描くように前方に向かって進む。

【0042】

冷却液42は、周壁部41bの内周面に沿って進行中に、徐々に進行方向に直交する方向に広がる。その結果、冷却ドラム41の供給口41cより前方の周壁部41bの内周面は冷却液42によって全面的に被覆された状態となる。

なお、冷却液42としては、発泡粒子を冷却できれば、特に限定されず、例えば、水、アルコール等が挙げられる。この内、使用後の処理を考慮すると、水が好ましい。

冷却液の温度としては、5～40が好ましい。5未満の場合、金型温度が著しく低下し、押出が不安定となることがある。40より高い場合、発泡粒子の冷却不足となり、連続気泡率が高くなり、複合化時の発泡力が低下することがある。また、発泡粒子表面

10

20

30

40

50

の非発泡もしくは高密度層である表皮が薄くなり、複合化時の発泡力が低下することがある。より好ましい冷却液の温度は8～30であり、10～35が特に好ましい。

【0043】

そして、冷却ドラム41の周壁部41bの前端部下面には、その内外周面間に亘って貫通した状態に排出口41eが形成されている。

排出口41eの外側開口部には排出管41fが接続されている。

発泡粒子及び冷却液42を連続的に排出口41eを通じて排出できるように構成されている。

熱可塑性樹脂（好ましくは架橋剤と共に）を押し出機に供給して発泡剤の存在下にて熔融混練した（熱可塑性樹脂を好ましくは架橋剤によって架橋した）後、押し出機の前端に取り付けたノズル金型1から熱可塑性樹脂を押し出発泡させて得られた発泡押し出物を回転刃5によって切断することで、発泡粒子を製造できる。

10

【0044】

（f）発泡粒子及び繊維強化樹脂材の予備加熱

発泡粒子は、成形型への投入前に、予備加熱してもよい。予備加熱することによって、成形型に投入された発泡粒子を早い段階で発泡させることができ、発泡開始のタイミングを調整できる。予備加熱温度は、発泡粒子を構成する樹脂のガラス転移点（ T_g ）-50～ T_g +50が好ましい。予備加熱温度が低すぎると発泡開始に与える影響が少なくなることがある。高すぎると発泡が開始してしまうことがある。予備加熱温度は T_g -40～ T_g +40がより好ましく、 T_g -30～ T_g +30が特に好ましい。予備加熱用の加熱装置としては、例えば、赤外線ヒーター、カーボンヒーター、熱風乾燥機、加熱板、バンドヒーター、カートリッジヒータ等が使用できる。

20

【0045】

繊維強化樹脂材も、発泡粒子と同様、予備加熱してもよい。予備加熱することによって、熱硬化性樹脂を含む繊維強化樹脂材の場合、熱硬化を速くできることや、熱硬化性樹脂の粘度を増加させて成形性や外観性を向上できる。熱可塑性樹脂を含む繊維強化樹脂材の場合は、樹脂発泡体への融着性を向上できることや、生産性を向上できる。予備加熱温度は、熱硬化性樹脂の場合、そのガラス転移点（ T_g ）-100～ T_g +100が好ましく、熱可塑性樹脂の場合、そのガラス転移点（ T_g ）+100～ T_g +350が好ましい。予備加熱温度が高すぎると、熱硬化性樹脂の場合は、硬化が始まることとなり、樹脂発泡体への融着性が低下し、熱可塑性樹脂の場合は、樹脂の粘度が低くなり、繊維強化樹脂材から樹脂が垂れてしまうことにより、外観性が低下することがある。温度が低すぎると、成形型投入後の加熱時間が延びることとなるばかりか、樹脂発泡体への融着性が低下することがある。熱硬化性樹脂の場合、予備加熱温度は T_g -50～ T_g +80がより好ましく、熱可塑性樹脂の場合、予備加熱温度は T_g +150～ T_g +300がより好ましい。加熱装置としては、例えば、赤外線ヒーター、カーボンヒーター、熱風乾燥機、加熱板、バンドヒーター、カートリッジヒータ等が使用できる。

30

【0046】

（繊維強化複合発泡体）

繊維強化複合発泡体は、繊維強化樹脂材と樹脂発泡体とが積層一体化されている。

40

（a）繊維強化樹脂材

繊維強化樹脂材は、繊維成分と樹脂成分とから構成される。

（a-1）繊維成分

繊維成分としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、チラノ繊維、玄武岩繊維、セラミックス繊維等の無機繊維；ステンレス繊維やスチール繊維等の金属繊維；アラミド繊維、ポリエチレン繊維、ポリパラフェニレンベンズオキサドール（PBO）繊維等の有機繊維；ポロン繊維等の繊維に由来する成分が挙げられる。繊維は、優れた機械的強度及び耐熱性を有していることから、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維が好ましく、炭素繊維がより好ましい。

【0047】

50

繊維成分は、繊維強化樹脂材中に、粒状で分散していてもよく、シート状の形態で存在していてもよい。この内、繊維強化樹脂材の強度を向上させる観点から、シート状であることが好ましい。シート状の形態としては、織物（例えば、平織、綾織、朱子織等による織物）、編物、不織布、及び強化繊維を一方向に引き揃えた繊維束（ストランド）の糸での結束（縫合）体が挙げられる。

シート状の繊維成分は、1枚の繊維層のみからなってもよく、複数枚の繊維層の積層体であってもよい。複数枚の繊維層の積層体としては、

(1) 一種の繊維のみからなるシート状の繊維層を複数枚用意し、これらを積層することで得られた積層体

(2) 複数種の繊維の混合物からなるシート状の繊維層を複数枚用意し、これらを積層することで得られた積層体

(3) 結束体からなるシート状の繊維層を複数枚用意し、これらを繊維束の繊維方向が互いに相違した方向を指向するように重ね合わせ、重ね合わせた結束体同士を糸で一体化（縫合）することで得られた積層体

等が挙げられる。なお、糸としては、ポリアミド樹脂系やポリエステル樹脂系等の合成樹脂系、及びガラス繊維系のようなステッチ糸が挙げられる。

【0048】

上記(1)において、複数枚の織物の積層体の場合、各織物を構成している経糸（緯糸）の長さ方向が織物の平面方向からみて放射状に配列されていることが好ましい。

具体的には、図3及び図4に示したように、各織物を構成している経糸（緯糸）の長さ方向をそれぞれ1a、1b・・・としたとき、これら経糸（緯糸）の長さ方向1a、1b・・・が放射状に配列されていることが好ましい。また、経糸（緯糸）の長さ方向1a、1b・・・のうちの任意の経糸（緯糸）の長さ方向1aを特定したとき、特定の経糸（緯糸）の長さ方向1aを中心にして他の経糸（緯糸）の長さ方向1b、1c、1d・・・が線対称となるように配列されていることがより好ましい。

【0049】

また、各織物を構成している経糸（緯糸）の長さ方向1a、1b・・・どうしの交差角度は、繊維強化樹脂材の強度が一方向に偏らず任意の方向において略同一の機械的強度を付与できる。そのため、織物を二枚重ね合わせる場合には90°が好ましく、織物を三枚以上重ね合わせる場合には45°が好ましい。

【0050】

上記(2)において、複数種の繊維の混合物からなる繊維層の積層体の場合、各繊維層を構成している繊維束の繊維の長さ方向が繊維層の平面方向からみて放射状に配列されていることが好ましい。具体的には、図3及び図4に示したように、各繊維層を構成している繊維束の繊維の長さ方向をそれぞれ1a、1b・・・としたとき、これら繊維の長さ方向1a、1b・・・が放射状に配列されていることが好ましく、繊維の長さ方向1a、1b・・・のうちの任意の長さ方向1aを特定したとき、特定の長さ方向1aを中心にして線対称となるように他の長さ方向1b、1c、1d・・・が配列していることがより好ましい。

また、繊維の長さ方向1a、1b・・・どうしの交差角度は、繊維強化樹脂材の強度が一方向に偏らず任意の方向において略同一の機械的強度を付与できることから、繊維層を二枚重ね合わせる場合には90°が好ましく、繊維層を三枚以上重ね合わせる場合には45°が好ましい。

なお、三菱レイヨン社の商品名「パイロフィル」も繊維層材として使用できる。

【0051】

(a-2) 樹脂成分

上記繊維に樹脂を含浸させることで繊維強化樹脂材が得られる。樹脂を含浸させることによって、強化繊維同士が接着一体化されるので、繊維成分のみや樹脂のみよりも優れた強度を繊維強化樹脂材は有している。樹脂には熱硬化性樹脂、及び、熱可塑性樹脂が通常使用される。

10

20

30

40

50

熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性エポキシ樹脂、アミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、サルファイド系樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

【0052】

樹脂成分中の主たる樹脂は、樹脂発泡体との接着性又は繊維強化樹脂材を構成している強化繊維どうしの接着性に優れていることから、ポリエステル系樹脂、熱可塑性エポキシ樹脂が好ましい。また、主たる樹脂は、熱可塑性ポリウレタン樹脂等の熱可塑性エラストマーであってもよい。ここで「主たる樹脂」とは、繊維成分を除いて、最も高い質量割合で含まれている樹脂を意味する。

10

【0053】

エポキシ樹脂としては、エポキシ化合物どうしの重合体又は共重合体であって直鎖構造を有する重合体や、エポキシ化合物と、このエポキシ化合物と重合し得る単量体との共重合体であって直鎖構造を有する共重合体が挙げられる。

具体的には、エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂、長鎖脂肪族型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂等が挙げられる。この内、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂が好ましい。

20

なお、エポキシ樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

【0054】

ポリウレタン樹脂としては、ジオールとジイソシアネートとを重合させて得られる直鎖構造を有する重合体が挙げられる。

ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。

ジオールは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

ジイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートが挙げられる。ジイソシアネートは、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。なお、ポリウレタン樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

30

【0055】

アミド系樹脂としては、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-又は2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1,3-又は1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)、m-又はp-キシリレンジアミンのような脂肪族、脂環族、芳香族等のジアミンとアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸のような脂肪族、脂環族、芳香族等のジカルボン酸とから製造される樹脂、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸のようなアミノカルボン酸から製造される樹脂、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ドデカラクタムのようなラクタムから製造される樹脂及びこれらの成分からなる共重合樹脂、これら樹脂の混合物等が例示される。

40

【0056】

具体的にはポリカブラミド(ポリアミド6)、ポリドデカノアミド(ポリアミド12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ポリアミド6・6)、ポリヘキサメチレンアゼラアミド(ポリアミド6・9)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ポリアミド6・10)、ポリヘキサメチレンドデカノアミド(ポリアミド6・12)、ポリキシリレンアジパミド、ポリヘキサメチレンテレフタラミド、ポリフェニレンフタラミド、ポリアミド6/6・6、ポリ(キシリレンアジパミド/ヘキサメチレンアジパミド)等が挙げられる。

50

【 0 0 5 7 】

樹脂成分には、熱硬化性樹脂が更に含まれていてもよい。

熱硬化性樹脂としては、特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、マレイミド樹脂、ビニルエステル樹脂、シアン酸エステル樹脂、マレイミド樹脂とシアン酸エステル樹脂を予備重合した樹脂等が挙げられる。この内、耐熱性、弾性率及び耐薬品性に優れていることから、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

【 0 0 5 8 】

繊維強化樹脂材中における樹脂成分の含有量は、20～70質量%であることが好ましい。含有量が20質量%未満の場合、強化繊維どうしの接着性や、繊維強化樹脂材とコア材との接着性が不十分となり、繊維強化樹脂材の機械的強度や、繊維強化複合発泡体の機械的強度又は衝撃吸収性を十分に向上できないことがある。また、70質量%より多い場合、繊維強化樹脂材の機械的強度が低下して、繊維強化複合発泡体の機械的強度を十分に向上できないことがある。より好ましい含有量は、30～60質量%である。

繊維強化樹脂材中に樹脂を含浸させる方法としては、特に限定されず、例えば、
 (1) 繊維基材を合成樹脂中に浸漬し、繊維基材に合成樹脂を含浸させる方法
 (2) 繊維基材に合成樹脂を塗布し、繊維基材に合成樹脂を含浸させる方法
 等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

(a - 3) 性質

繊維強化樹脂材の厚みは、0.02～2mmが好ましい。厚みがこの範囲内である繊維強化樹脂材は、軽量であるにも関わらず機械的強度に優れている。より好ましい厚さは0.05～1mmである。

繊維強化樹脂材の目付は、50～4000g/m²が好ましい。目付がこの範囲内であることで、繊維強化樹脂材が軽量で強度に優れた状態とされ得る。より好ましい目付は100～1000g/m²である。

なお、長瀬ケムテック社の商品名「NNGF60-03s」も繊維強化樹脂材として使用できる。

【 0 0 6 0 】

(b) 樹脂発泡体

樹脂発泡体は、上記発泡粒子の融着体である。

樹脂発泡体は、0.015～0.5g/cm³の密度を有していることが好ましい。密度が低すぎると、機械的物性が低下することがある。密度が高すぎると、軽量性が損なわれ、又は、脆くなることがある。密度は0.02～0.4g/cm³がより好ましい。

【 0 0 6 1 】

(c) 構成

繊維強化複合発泡体は、繊維強化樹脂材と樹脂発泡体とが、互いに融着することで、積層一体化していさえすれば、その構成は特に限定されない。構成としては、例えば、

(1) 樹脂発泡体の全表面及び一部表面を被覆するように繊維強化樹脂材が位置する構成
 (2) 樹脂発泡体の内部に粒状又は層状に繊維強化樹脂材が分散する構成
 (3) 上記構成(1)及び(2)を組み合わせた構成
 等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

構成(1)において、繊維強化複合発泡体は、繊維強化樹脂材でその50%以上の表面が被覆されていることが好ましい。被覆が50%未満の場合、繊維強化複合発泡体の機械的強度の向上効果が十分でないことがある。60%以上の表面が被覆されていることがより好ましく、80%以上の表面が被覆されていることが更に好ましい。

また、繊維強化複合発泡体が、多面体構造を有している場合、繊維強化樹脂材は、最も面積の大きな面を被覆していることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

構成(2)において、繊維強化複合発泡体に含まれる繊維強化樹脂材が、繊維強化複合発泡体全体に占める割合は、10～60体積%であることが好ましい。割合が10体積%未満の場合、繊維強化複合発泡体の機械的強度の向上効果が十分でないことがある。60体積%より多い場合、繊維強化複合発泡体の軽量性が損なわれることがある。より好ましい割合は20～50体積%であり、更に好ましい割合は25～45体積%である。

上記構成の内、少なくとも構成(1)を備えていることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

(b) 製造方法

繊維強化複合発泡体が角柱状であり上記構成(1)を備えている場合を例にして以下に製造方法を説明する。具体的には、角柱状の樹脂発泡体の表面をシート状の繊維強化樹脂材で熱融着により被覆する構成を有している。

繊維強化複合発泡体は、例えば、図5(a)～(d)に示した手順で製造できる。図5(a)は発泡粒子充填工程、図5(b)はプレス及び加熱工程、図5(c)は融着工程、図5(d)は離型工程である。

まず、成形型71上に、繊維強化樹脂材72、発泡粒子73及び繊維強化樹脂材73をこの順で配置する(図5(a))。ここで、成形型内に、発泡粒子、繊維強化樹脂材及び発泡粒子の順で配置すれば、繊維強化樹脂材が内包された繊維強化複合発泡体を得ることができる。また、粒状の繊維強化樹脂材を使用する場合、発泡粒子と粒状の繊維強化樹脂材とを混合して成形型内に配置すれば、粒状の繊維強化樹脂材が分散した繊維強化複合発泡体を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

次に、繊維強化樹脂材72、発泡粒子73及び繊維強化樹脂材74を一对の成形型71及び75で封止した後、プレスしつつ加熱する(図5(b))。

繊維強化樹脂材加熱工程や樹脂発泡体加熱工程に用いられる加熱装置としては、例えば、赤外線ヒーター、カーボンヒーター、熱風乾燥機、加熱板、バンドヒーター、カードリッジヒータ等が使用できる。

プレス圧力は、発泡粒子の主たる樹脂のガラス転移点以下での圧縮応力を参考にして決定することが好ましい。

ガラス転移点は、高すぎると繊維強化樹脂材が急激に冷却されて表面性が低下することがある。低すぎると繊維強化樹脂材の冷却に時間がかかり生産サイクルが低下することがある。従って、40～180であることが好ましく、50～150がより好ましい。

【 0 0 6 6 】

プレス成形時の圧力は、低すぎると繊維強化樹脂材と樹脂発泡体との一体性が低くなることがある。高すぎると、樹脂発泡体が圧縮されてしまい、所望の成形品を得難くなることがある。

そのため、プレス成形圧力は、発泡力(A)に対して所定の範囲内であることが好ましい。具体的には、0.1MPa～(A+40MPa)の範囲内であることが好ましく、0.2MPa～(A+20MPa)の範囲内であることが特に好ましい。

【 0 0 6 7 】

次いで、加熱を維持して、発泡粒子73を発泡させることで、発泡粒子を相互に融着させる。再発泡の結果、成形型71及び75により区画される空間内に、発泡粒子の融着体からなる樹脂発泡体76と、それを覆う繊維強化樹脂材とからなる繊維強化複合発泡体77が得られる(図5(c))。

一定温度まで成形型を冷却した後、繊維強化複合発泡体77が取り出される(図5(d))。取り出し温度が高すぎると、取り出し後にさらなる発泡や収縮が生じて所定の形状を付与することが困難になる場合がある。

従って、繊維強化複合発泡体内の発泡成形体のガラス転移点を $T_g \times ()$ とした際に、繊維強化複合発泡体の冷却は、成形型温度が $(T_g \times + 10)$ 以下となるように実施することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0068】

即ち、熱融着後の繊維強化複合発泡体は、少なくとも表面が(T g x + 1 0) 以下の温度に冷却された状態で成形型から取り出すことが好ましい。

繊維強化複合発泡体の成形型からの取り出し時における表面温度は、接触式温度計の測定プローブを取り出し直後の繊維強化複合発泡体の表面に当てて測定した、複数箇所(例えば、10箇所程度)の測定値の平均値である。

また、本発明においては、樹脂発泡体の中心部が表面よりも低い温度となっている状態で樹脂発泡体と繊維強化樹脂材との熱融着を実施できる。

【実施例】

【0069】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

< ガラス転移点及び融点 >

ガラス転移点及び融点(発熱ピーク温度)については、J I S K 7 1 2 1 : 1 9 8 7 「プラスチックの転移温度測定方法」に記載されている方法で測定される値を意図している。

但し、サンプリング方法及び温度条件に関しては以下のように行う。

示差走査熱量計装置を用いアルミニウム製測定容器の底にすきまのないよう試料を約6mg充てんする。窒素ガス流量20mL/分のもと、試料を30 から - 40 まで降温した後に10分間に亘って保持する。この後、試料を - 40 から290 まで昇温(1st Heating)し、290 に10分間に亘って保持した後に、290 から - 40 まで降温(Cooling)、10分間に亘って保持した後に、- 40 から290 まで昇温(2nd Heating)しDSC曲線を得る。

なお、全ての昇温速度及び降温速度は10 /分で行い、基準物質としてアルミナを用いる。

得られた曲線の変曲点をガラス転移点とし、発熱ピークトップの温度を発熱ピーク温度(融点)とする。

なお、示差走査熱量分析計は、エスアイアイナノテクノロジー社の商品名「DSC6220型」を用いる。

【0070】

< 加熱膨張開始温度(発泡開始温度) >

25 における発泡粒子の直径を測定し、初期直径とする。次に、5 毎に恒温槽を設定し、発泡粒子の寸法が膨張した、最も低い温度を加熱膨張開始温度とする。加熱膨張は、初期直径より0.5mm以上大きくなった場合に開始したと判断する。

【0071】

< 嵩密度(見掛け密度) >

嵩密度は、J I S K 6 9 1 1 : 1 9 9 5 「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準拠して測定されたものをいう。即ち、J I S K 6 9 1 1 に準拠した見掛け密度測定器を用いて測定し、下記式に基づいて熱可塑性樹脂発泡粒子の嵩密度を算出する。

熱可塑性樹脂発泡粒子の嵩密度(g / c m³)
= [試料を入れたメスシリンダーの質量(g) - メスシリンダーの質量(g)] / [メスシリンダーの容量(c m³)]

【0072】

< 発泡粒子径 >

発泡粒子の平均粒径は、次のように算出する。まず、発泡粒子20個を抽出し、抽出した発泡粒子を光学顕微鏡を用いて10倍に拡大して拡大写真を撮影する。拡大写真中の発泡粒子を包囲し得る最小径の真円の直径を個々の発泡粒子の粒径とする。20個の発泡粒子の粒径(直径)の相加平均値を発泡粒子の発泡粒子径とする。なお、光学顕微鏡は、キーエンス社製の商品名「デジタルマイクロスコープ V H X - 1 0 0 0 」にて市販されている光学顕微鏡を用いる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

< 表皮厚み >

発泡粒子を 0.2 ~ 0.3 mm 厚みでスライスする。次いで走査型電子顕微鏡で任意の粒子を 200 倍で撮影し、粒子表面から中心に向かって、非発泡(発泡していない領域)、もしくは、気泡径 50 μm 以下が存在する領域までの距離を測定する。この測定を、発泡粒子断面の任意の方向 10 箇所において行い、得られた 10 個の値の平均値を表皮厚みとする。気泡径 50 μm 以下の判定は、各気泡の外周縁上(気泡膜内側)の任意の点を結ぶ直線の最も短い距離について行う。

【 0 0 7 4 】

< 結晶化度 >

樹脂発泡体の表面層及び内層の結晶化度は、JIS K7122:1987「プラスチックの転移熱測定方法」に記載されている方法で測定する。

結晶化度を求めるには、測定対象となる層から切り出した直方体形状の試料を約 6 mg 採取し、この試料に対して熱分析を行う。

なお、樹脂発泡体の内層から試料を切り出す場合、原則的には、樹脂発泡体の重心を含むように試料を切り出すものとする。

具体的には、結晶化度は、以下のようにして求めることができる。

示差走査熱量計装置(エスアイアイナノテクノロジー社製 商品名「DSC6220型」)を用い、アルミニウム製の測定容器の底に試料を隙間のないように、充填して、試料を窒素ガス流量 30 mL/分の条件下にて 30 で 2 分間に亘って保持する。

しかる後、試料を速度 10 /分で 30 から 290 まで昇温した時の DSC 曲線を得る。

その時の基準物質はアルミナを用いる。

【 0 0 7 5 】

樹脂発泡体の表面層及び内層の結晶化度は、融解ピークの面積から求められる融解熱量 (mJ/mg) と結晶化ピークの面積から求められる結晶化熱量 (mJ/mg) の差を結晶性熱可塑性樹脂の完全結晶の理論融解熱量 H_0 で徐して求める。

例えば、ポリエチレンテレフタレートの H_0 は 140.1 mJ/mg、ポリ乳酸の H_0 は 93.0 mJ/mg である。

樹脂発泡体の測定対象となる層の結晶化度は下記式に基づいて算出される。

樹脂発泡体の測定対象となる層の結晶化度 (%)

$$= 100 \times (\text{融解熱量 (mJ/mg)} - \text{結晶化熱量 (mJ/mg)}) / H_0 (\text{mJ/mg})$$

別に 5 個の樹脂発泡体を更に用意し、それぞれの樹脂発泡体の表面層及び内層の結晶化度を上述と同様の要領で測定し、5 個の樹脂発泡体のそれぞれの表面層の結晶化度の相加平均値を樹脂発泡体の表面層の結晶化度とし、5 個の樹脂発泡体のそれぞれの内層の結晶化度の相加平均値を樹脂発泡体の内層の結晶化度とする。

【 0 0 7 6 】

< 発泡剤残存量 (残ガス量) >

発泡粒子中の残存発泡剤量は、ガスクロマトグラフを使って測定する。

具体的には、残存発泡剤量は、例えば発泡剤がブタン等の炭化水素であるような場合には、以下のようにして測定する。

発泡粒子 10 ~ 20 mg を精秤し、熱分解炉 PYR-1A (島津製作所製) の分解炉入口にセットして 15 秒ほどキャリアーガス (ヘリウムガス) でパージを行ない、試料セット時の混合ガスを排出する。

その後、試料を炉心まで挿入して加熱することによりガスを放出させ、この放出ガスを島津製作所製ガスクロマトグラフを用いて測定し、得られたクロマトチャートのピーク面積からそれぞれの標準ガス検量線を使用して試料中の残存発泡剤を定量する。

【 0 0 7 7 】

〔ガスクロマトグラフ条件〕

10

20

30

40

50

測定装置：ガスクロマトグラフ GC - 14B (島津製作所製)

カラム：ポラパックQ (80/100) 3mm x 1.5m (ジューエルサイエンス社製)

データ処理装置：C - R3A

検出器：TCD

カラム温度：100

注入口温度：120

検出器温度：120

キャリアーガス：ヘリウム

キャリアーガス流量：1mL/min

〔加熱炉条件〕

測定装置：熱分解炉PYR - 1A (島津製作所製)

加熱炉温度：240

〔算出条件〕

検量線標準ガス：i - ブタン、n - ペンタン

算出方法：絶対検量線法により、i - ブタン、n - ペンタンの検量線を予め作成し、得られた試料の残存発泡剤量を標準ガス毎の検量線により算出する。結果において、n - ブタンガス量はi - ブタン換算量、i - ペンタンガス量はn - ペンタン換算量とする。

【0078】

<連続気泡率>

連続気泡率は、ASTM D - 2856に記載の測定方法に準拠して下記の要領で測定される。

まず、樹脂発泡粒子の見掛け上の体積を測って見掛け体積 V_1 (cm^3)とする。次に、樹脂発泡粒子の実際試料体積 V_2 (cm^3)を体積測定空気比較式比重計を用いて1 - 1/2 - 1気圧法により測定する。

なお、体積測定空気比較式比重計は、東京サイエンス社製の商品名「1000型」にて市販されているものを用いる。

【0079】

<加熱最大膨張率>

25における発泡粒子の初期の直径を測定し、各恒温槽中に発泡粒子を入れて加熱する。発泡粒子が最大に膨張するまで観察し、その直径に初期直径を除し、100を乗ずることにより、加熱最大膨張率を算出する。なお、最大値を計測する場合は難しい場合、タルク等の無機粉末の上に発泡粒子を置き、タルクの窪みを最大膨張直径とする。

【0080】

<加熱膨張速度(体積増加速度)>

樹脂発泡体の体積増加速度(体積%/min)については、発泡粒子100粒を一定の温度で一定時間加熱し、加熱前後の体積変化を加熱時間で除して求める。

具体的には、試験片の加熱時間を、2分間とし、加熱装置として、ヤマト科学社の商品名「DN44」の恒温乾燥機を使用する。

【0081】

<複合化温度における発泡力(最大膨張圧力)>

樹脂発泡体の発泡力は、「発泡プラスチック - 硬質材料の圧縮試験」で使用される万能試験機を用いて、樹脂発泡体が加熱により膨張(発泡)する時に生じる荷重を連続的に測定し、測定開始後の所定時間で検知された最大荷重を試験片面積(初期状態における面積)で除した値として求める。

具体的には、発泡力は、以下のようにして求める。

発泡粒子を複合化温度(プレスの場合はプレスの温度)に予め加熱した内寸一辺が40mmの5面が覆われた立方体形状成形型(1面は開放状態)に充填する。成形型の1面は開放状態となっており、開放面とする。

測定は、万能試験機、テンシロン付帯高低温度恒温槽及び万能試験機データ処理ソフトを用いて行う。

10

20

30

40

50

恒温槽内で、上部圧縮板と下部圧縮板との間に挟み込まれた成形型から膨張（発泡）することにより発生する荷重を測定する。試験開始時は開放面は、上部圧縮版に接する状態とする。

なお、万能試験機は、例えば、オリエンテック社の商品名「UCT-10T」を用いる。

テンシロン付帯高低温度恒温槽は、T.S.E.社の市販品を用いる。

万能試験機データ処理ソフトは、UTPS-STDソフトブレン社の市販品を用いる。

この発泡粒子について加熱時の膨張に伴って発生する最大荷重から、発泡力（膨張圧力）を下記にて求める。

発泡力（ mN / mm^3 ）= 最大荷重 F （ mN ）/ 成形型開放面面積（ mm ）

【0082】

<成形後コア材（樹脂発泡体）密度>

密度は、JIS K7222「発泡プラスチック及びゴム - 見掛け密度の測定」に準拠して測定された値をいう。

【0083】

<密度バラツキ>

繊維強化複合発泡体内の樹脂発泡体における任意の10カ所から試験片を採取する。

採取した試験片質量を測定し、その後、水の充填されたメスシリンダー内に試験片を入れ、体積を測定する。

そして、各試験片密度の相加平均値を「平均コア材密度」とし、その密度が「平均コア材密度」より20%以上差異のある試験片の数に基づいて密度バラツキを評価する。

・・・2個未満である。

・・・2個以上でかつ5個未満である。

×・・・6個以上である。

【0084】

<軽量化効果>

繊維強化複合発泡体は、成形により樹脂発泡体を圧縮しているため、繊維強化複合発泡体の軽量化効果を下記の基準に基づいて評価する。

軽量化効果（%）= $100 \times$ （繊維強化複合発泡体成形後体積 / 初期の発泡粒子の嵩体積）

・・・80%以上である。

・・・50%以上でかつ80%未満である。

×・・・50%未満である。

【0085】

<表面外観>

繊維強化複合発泡体において、繊維強化樹脂材の総表面積（ S_0 ）及びその内の表面に繊維が露出している部分の合計面積（ S_1 ）を算出し、下記式に基づいて、繊維の露出度を算出する。

繊維の露出度に基づいて下記基準にて判断する。

なお、繊維強化複合発泡体を得られなかった場合は「×」とする。

繊維の露出度（%）= $100 \times S_1 / S_0$

・・・繊維の露出度が10%未満である。

・・・繊維の露出度が10%以上でかつ20%未満である。

×・・・繊維の露出度が20%以上である。

【0086】

（実施例1）

まず、図1及び図2に示した製造装置を用い発泡粒子を作製した。

即ち、1,4-シクロヘキサジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート樹脂（イーストマン社製、商品名「EN099」、融点：238.5）100質量部、ポリエチ

10

20

30

40

50

レンテレフタレート樹脂にタルクを含有させてなるマスターバッチ（ポリエチレンテレフタレート樹脂含有量：60質量%、タルク含有量：40質量%）1.8質量部及び無水ピロメリット酸0.26質量部を含む樹脂組成物を口径が65mmでかつL/D比が35の単軸押出機に供給して290にて熔融混練した。

続いて、押出機の途中から、イソブタン35質量%及びノルマルブタン65質量%からなる混合ブタンを1,4-シクロヘキサジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリエチレンテレフタレート樹脂の総量100質量部に対して1.6質量部となるように熔融状態の樹脂組成物に圧入して、樹脂組成物中に均一に分散させた。

【0087】

しかる後、押出機の前端部において、熔融状態の樹脂組成物を280にて冷却した後、押出機の前端に取り付けたマルチノズル金型1の各ノズルから樹脂組成物を押出発泡させた。

10

なお、マルチノズル金型1は、出口部11の直径が1mmのノズルを20個有していた。仮想円Aは、139.5mmの直径を有していた。2枚の回転刃5は、回転軸2の周方向に180°の位相差をもって一体的に設けられていた。冷却ドラム41は320mmの内径と17684cm³の容積を有していた。冷却水42は20とした。

そして、マルチノズル金型1の前端面10に配設した回転刃5を2500rpmの回転数で回転させて、マルチノズル金型1の各ノズルの出口部11から押出発泡物を回転刃5によって切断して略球状の発泡粒子を製造した。

【0088】

20

このとき押出発泡物は、マルチノズル金型1のノズルから押出された直後の状態を維持している未発泡部と、この未発泡部に連続する発泡途上の発泡部とからなっていた。押出発泡物は、ノズルの出口部11の開口端において切断されており、押出発泡物の切断は未発泡部であった。

なお、発泡粒子の製造にあたっては、まず、マルチノズル金型1に回転軸2を取り付けずかつ冷却部材4をマルチノズル金型1から退避させておいた。

押出発泡物を回転刃5による切断応力によって外方或いは前方に向かって飛ばした。次いで、冷却部材4の冷却ドラム41の内面に沿って流れている冷却水42に対し、この冷却水42の流れの上流側から下流側に向かって冷却水42を追うように冷却水42の表面に対して斜交する方向から衝突させ、冷却水42中に進入させて直ちに冷却させた。

30

【0089】

冷却された発泡粒子は、冷却ドラム41の排出口41eを通じて冷却水42と共に排出させた後、脱水機にて冷却水42と分離させた。その後、発泡粒子を2520時間に亘って保管した。

発泡粒子は、0.14g/cm³の高密度を有していた。また、表1に示すように、発泡粒子は発泡性を有していた。

次に、炭素繊維からなる織物から形成された強化繊維樹脂材（炭素繊維からなる綾織の織物に樹脂含浸されている面材；三菱レイヨン社製 商品名「パイロフィルプリプレグ TR3523-395GMP」、目付：200g/m²、厚み：0.23mm）を2枚用意した。

40

この繊維強化樹脂材を構成している繊維成分は、経系の長さ方向が順次0°、90°となるようにあらかじめ重ね合わせて0.5mmの厚みを有している。

【0090】

繊維強化樹脂材/樹脂発泡体/繊維強化樹脂材の積層体となるように成形型温度140とした成形型に発泡粒子を投入後30秒間保持し、その後、成形型温度140、プレス圧0.8MPaで成形型をプレスした。

発泡粒子は、成形型と繊維強化樹脂材の熱伝導により発泡し体積を増しながら、成形型と繊維強化樹脂材からの熱伝導により柔軟になっているので、樹脂発泡体密度が0.16g/cm³となるように繊維強化複合発泡体を5分間130の成形型温度で圧縮した。成形型温度が変性ポリエチレンテレフタレート樹脂のガラス転移点以下の60になるま

50

で冷却し、繊維強化複合発泡体を取り出した。

【0091】

(実施例2、3、5～10及び12～15、比較例1及び2)

上記実施例及び比較例は、表1及び2の条件以外は実施例1と同様にして繊維強化複合発泡体を得た。なお、実施例3については、繊維強化樹脂材として、炭素繊維からなる織物から形成された強化繊維樹脂材(BOND LAMINATES社製、商品名「TEPEX dynalite 108」、強化用合成樹脂：熱可塑性ポリウレタン(TPU)、目付：400g/m²、厚み：0.5mm)を使用した。繊維強化樹脂材には、熱可塑性樹脂としてTPU樹脂が45質量%含有されていた。この繊維強化樹脂材を構成している強化繊維基材は、経糸の長さ方向が順次0°、90°となるようにあらかじめ重ね合わせて厚み0.5mmとした。

10

【0092】

(実施例4及び11)

樹脂組成物を、アクリル共重合体であるスチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体(スチレン単位：45.9質量%、メタクリル酸メチル単位：21.5質量%、無水マレイン酸単位：32.6質量%、電気化学工業社製、商品名「レジスファイR200」、ガラス転移点Tg：137.9)100質量部、スチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体(スチレン単位：45.9質量%、メタクリル酸メチル単位：21.5質量%、無水マレイン酸単位：32.6質量%、電気化学工業社製 商品名「レジスファイR200」、ガラス転移点Tg：137.9)にタルクを含有させてなるマスターバッチ(スチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体含有量：60質量%、タルク含有量：40質量%)1.8質量部を含む樹脂組成物に代え、表1及び2の条件を使用したこと以外は実施例1と同様にして繊維強化複合発泡体を製造した。

20

なお、表において、スチレン-メタクリル酸メチル-無水マレイン酸共重合体は、「アクリル共重合体」と表記した。

【0093】

【表 1】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
発泡粒子	合成樹脂	変性PET	変性PET	変性PET	アクリル共重合体	変性PET	変性PET	変性PET	変性PET	変性PET
	ガラス転移点(°C)	79	79	79	138	79	79	79	79	79
	発泡開始温度(°C)	75	75	75	130	75	75	75	75	75
	融点(°C)	237	237	237	-	237	237	237	237	237
	見掛け密度(g/cm ³)	0.14	0.14	0.14	0.10	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	発泡粒子径(mm)	3.2	3.2	3.2	3.6	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	表皮厚み(mm)	0.019	0.019	0.019	0.024	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019
	結晶化度(%)	5.7	5.7	5.7	-	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	残存ガス量(%)	1.2	1.2	1.2	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	連続気泡率(%)	7.2	7.2	7.2	8.1	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
	複合化温度における発泡力(MPa)	0.23	0.23	0.23	0.19	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
	予備加熱温度(°C)	55	55	55	120	無し(25)	150	150	55	55
	加熱寸法変化率20%温度	130	130	130	140	130	130	130	130	130
	加熱最大膨張率(%)	209	209	209	183	209	209	209	91	209
	複合化温度における体積増加速度(体積%/min)	99	99	99	85	99	99	99	26	99
繊維強化樹脂材	上面厚み(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	下面厚み(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	予備加熱温度(°C)	80	80	220	80	80	80	120	80	80
	プレス圧力(MPa)	0.8	0.8	0.8	1.3	0.8	0.8	0.8	0.8	2
	プレス温度(°C)	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	プレス保圧時間(min)	5	5	1	5	5	5	5	5	5
複合体	冷却温度(°C)	60	-	60	120	60	60	60	60	60
	成形後樹脂発泡体密度(g/cm ³)	0.16	0.15	0.17	0.11	0.15	0.17	0.16	0.16	0.32
	成形後樹脂発泡体厚み(mm)	15	16	14	15.5	15.5	14.5	15	12	7.5
	密度バラツキ	○	△	○	○	○	△	○	△	○
	軽量効果	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	表面外観	○	○	○	○	△	○	△	○	○

【0094】

10

20

30

40

【表 2】

	実施例					比較例				
	10	11	12	13	14	15	1	2		
発泡粒子	変性PET	アクリル共重合体	変性PET	変性PET	変性PET	変性PET	変性PET	変性PET		
合成樹脂										
ガラス転移点(°C)	79	138	79	79	79	79	79	79		
発泡開始温度(°C)	75	130	75	75	75	75	75	75		
融点(°C)	237	-	237	237	237	237	237	237		
見掛け密度(g/cm ³)	0.14	0.10	0.30	0.14	0.14	0.30	0.14	0.14		
発泡粒子径(mm)	3.2	3.6	2.2	3.2	3.2	2.2	3.2	3.2		
表皮厚み(mm)	0.019	0.024	0.027	0.019	0.019	0.024	0.008	0.019		
結晶化度(%)	5.7	-	5.5	5.3	5.3	5.5	6.7	5.9		
残存ガス量(%)	1.2	1.6	0.5	1.9	2.6	1.6	1.3	0.04		
連続気泡率(%)	7.2	8.1	6.9	7.4	7.4	6.4	31.1	7.1		
複合化温度における発泡力(MPa)	0.23	0.19	0.09	0.9	1.2	0.34	0	0.02		
予備加熱温度(°C)	55	120	55	55	55	55	55	55		
加熱寸法変化率20%温度	130	140	120	120	120	120	160	150		
加熱最大膨張率(%)	209	183	198	234	244	267	65	20		
複合化温度における体積増加速度(体積%/min)	99	85	86	127	139	98	4	11		
縦繊維強化樹脂材										
上面厚み(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
下面厚み(mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
予備加熱温度(°C)	80	80	80	80	80	80	80	80		
プレス圧力(MPa)	0.8	0.8	2.1	0.8	0.8	2.1	0.8	0.8		
プレス温度(°C)	70	250	130	130	130	130	130	130		
プレス保圧時間(min)	5	5	5	5	5	5	5	5		
冷却温度(°C)	60	120	60	60	60	60	70	60		
成形後樹脂発泡体密度(g/cm ³)	0.16	0.17	0.32	0.16	0.17	0.32	0.30	0.30		
成形後樹脂発泡体厚み(mm)	15	10	15	15	14	15	8	8		
密度パラッキ	○	△	○	○	△	△	×	○		
軽量効果	○	△	○	○	○	○	×	×		
表面外観	△	○	○	○	△	○	×	×		

【0095】

表1及び2から、下記性質(1)及び(2)：

(1) 常温から融点迄の加熱温度範囲内における加熱最大膨張率が30~300%である

10

20

30

40

50

(2) 加熱膨張開始温度から加熱最大膨張率に至る温度範囲内のいずれかの時点で加熱膨張速度が5体積%/min以上(各温度で所定時間加熱し、加熱前後の体積変化を所定測定時間で除して単位時間あたりを求める)である

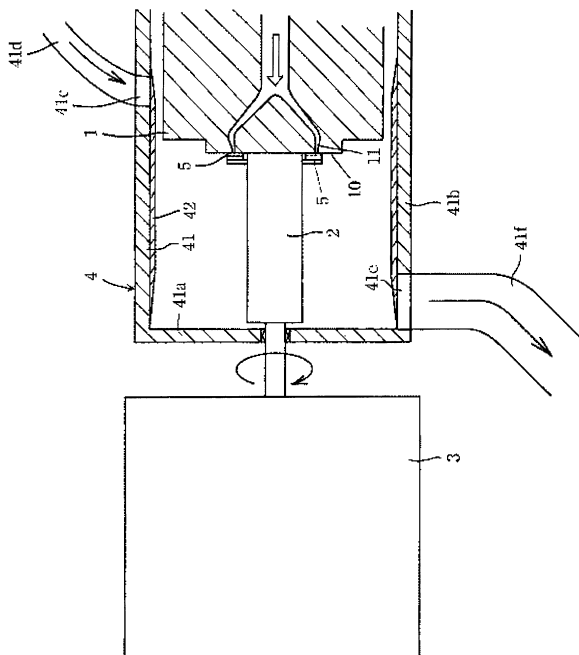
を有する発泡粒子から得られた繊維強化複合発泡体は、密度のバラツキがなく、軽量で、外観が良好であることが分かる。

【符号の説明】

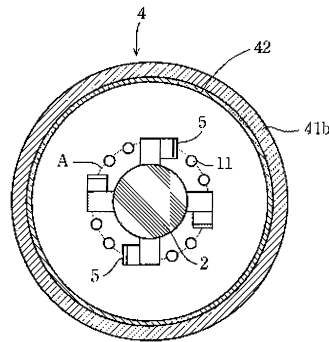
【0096】

- 1 ノズル金型、2 回転軸、3 駆動部材、4 冷却部材、5 回転刃、10 前端面、11 出口部、41 冷却ドラム、41a 前部、41b 周壁部、41c 供給口、41d 供給管、41e 排出口、41f 排出管、42 冷却液(水)、A 仮想円、1a、1b、1c、1d 経糸、71、75 成形型、72、74 繊維強化樹脂材、73 発泡粒子、76 樹脂発泡体、77 繊維強化複合発泡体

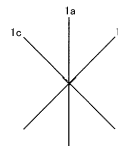
【図1】



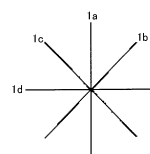
【図2】



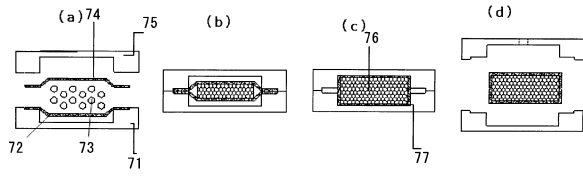
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 福永 洋一郎
奈良県天理市森本町670番地 積水化成成品工業株式会社内

審査官 市村 脩平

(56)参考文献 特開2014-208420(JP,A)
特開2015-047757(JP,A)
特開2014-080022(JP,A)
特開2015-085678(JP,A)
特開2014-208419(JP,A)
特開平06-315995(JP,A)
特表2004-529215(JP,A)
特開2011-074152(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C39/00-39/24
39/38-39/44
43/00-43/34
43/44-43/48
43/52-44/60
67/20
B29D30/00-30/72
B32B1/00-43/00
C08J9/00-9/42