

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4311764号  
(P4311764)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl.

C03C 25/10 (2006.01)  
C08J 5/08 (2006.01)

F 1

C03C 25/02  
C08J 5/08

N

請求項の数 32 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-520132  
 (86) (22) 出願日 平成9年10月29日(1997.10.29)  
 (65) 公表番号 特表2000-503296(P2000-503296A)  
 (43) 公表日 平成12年3月21日(2000.3.21)  
 (86) 國際出願番号 PCT/FR1997/001938  
 (87) 國際公開番号 WO1998/018737  
 (87) 國際公開日 平成10年5月7日(1998.5.7)  
 審査請求日 平成16年10月8日(2004.10.8)  
 (31) 優先権主張番号 96/13174  
 (32) 優先日 平成8年10月29日(1996.10.29)  
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者  
 ヴェトロテックス・フランス・ソシエテ・  
 アノニム  
 フランス国、73000 シャンブリ、ア  
 ヴニュー・デ・フォラ 130  
 (74) 代理人  
 弁理士 曾我 道治  
 (74) 代理人  
 弁理士 池谷 豊  
 (74) 代理人  
 弁理士 古川 秀利  
 (74) 代理人  
 弁理士 鈴木 憲七  
 (74) 代理人  
 弁理士 長谷 正久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】強化ポリマー用のサイズ処理されたガラス纖維

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

サイズ剤組成物が、結合性フィルム形成剤として、

- ・少なくとも一種の分子量が60,000以下のポリビニルアセテートA、及び
- ・少なくとも一種の熱自己架橋性ポリビニルアセテート共重合体B

からなり、A/Bの重量比が1以上である組み合わせを含むものであることを特徴とする  
、該サイズ剤組成物で被覆されたガラス纖維。

## 【請求項2】

A/Bの重量比が、1.3から10の間であることを特徴とする請求項1に記載の被覆されたガラス纖維。

10

## 【請求項3】

ポリビニルアセテートAが、分子量が60,000から40,000の間であることを特徴とする請求項1又は2の何れかに記載の被覆されたガラス纖維。

## 【請求項4】

ポリビニルアセテートAが、熱トルエン溶解性が70%以上であることを特徴とする請求項1~3の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

## 【請求項5】

共重合体Bが、ビニルアセテートとN-メチロールアクリルアミドの共重合体であることを特徴とする請求項1~4の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

## 【請求項6】

20

共重合体 B が、熱トルエン溶解性が 60 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 7】

サイズ剤組成物が、ポリビニルアセテート A 及び / 又は共重合体 B を可塑化するために、少なくとも一つの可塑剤 C を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 8】

C / ( A + B ) の重量比が、0.05 から 0.2 の間であることを特徴とする請求項 7 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 9】

サイズ剤組成物が、少なくとも一種の界面活性剤 D を含むことを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 10】

サイズ剤組成物が、少なくとも一種のカップリング剤を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 11】

サイズ剤組成物が、少なくとも一種の潤滑剤及び / 又は帯電防止剤 G を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 12】

ガラス纖維が、12 から 15  $\mu\text{m}$  のフィラメント直径であり、40 から 50 テックスの番手であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 13】

サイズ剤組成物の乾燥抽出物が、2 から 10 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 14】

下記の各成分を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 13 の何れか一つに記載の 被覆されたガラス纖維を得るための水溶液状のサイズ剤組成物 :

- ・水溶液の 5 から 9 重量 % の含有量の分子量が 60,000 以下のポリビニルアセテート A、
- ・水溶液の 1 から 4 重量 % の含有量で、かつ A / B の重量比が 1 又はそれ以上である熱架橋性ポリビニルアセテート共重合体 B、
- ・水溶液の 0.05 から 5 重量 % の含有量のアミノシラン E 及び不飽和シラン F、
- ・水溶液の 0.4 から 0.9 重量 % の含有量の一種又はそれ以上の可塑剤 C、
- ・水溶液の 0.1 から 0.4 重量 % の含有量の少なくとも一種の界面活性剤 D、
- ・水溶液の 0.1 から 0.3 重量 % の含有量の一種又はそれ以上の潤滑剤 G。

【請求項 15】

下記の各工程を含むことを特徴とする、請求項 14 のサイズ剤組成物の製造方法 :

- ・溶液 S 1 中でシラン誘導体 E 及び F を加水分解する工程、
- ・溶液 S 2 中で、化合物 A 及び B を、化合物 C により、可塑化する工程、
- ・溶液 S 1 及び S 2 を混合する工程。

【請求項 16】

熱可塑性の樹脂から得られる少なくとも一種のポリマーマトリックス、及び少なくとも一部が請求項 1 ~ 13 の 何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維 である強化用ガラス纖維とを含む複合材料の製造方法において、この樹脂及びこの切断されかつサイズ処理されたガラス纖維とを開放鋳型に対して同時に噴霧する成形技術を使用することを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項 17】

サイズ剤組成物が、水溶液から得られることを特徴とする請求項 1 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

A / B の重量比が、2 . 5 から 6 . 0 の間であることを特徴とする請求項 1 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 1 9】

ポリビニルアセテート A が、分子量が 50 , 000 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 0】

ポリビニルアセテート A が、熱トルエン溶解性が 70 から 95 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 1】

ポリビニルアセテート A が、熱トルエン溶解性が 85 % であることを特徴とする請求項 2 10 0 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 2】

共重合体 B が、熱トルエン溶解性が 50 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか一つに記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 3】

少なくとも一つの可塑剤 C が、グリコール誘導体族に属するものを含むことを特徴とする請求項 7 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 4】

少なくとも一つの可塑剤 C が、ジエチレングリコールジベンゾエート及びジプロピレングリコールジベンゾエート混合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の被覆されたガラス纖維。 20

【請求項 2 5】

C / ( A+B ) の重量比が、0 . 10 から 0 . 15 の間であることを特徴とする請求項 8 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 6】

少なくとも一種の界面活性剤 D が、非イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 9 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 7】

サイズ剤組成物が、シラン族に属している少なくとも一種のカップリング剤を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の被覆されたガラス纖維。 30

【請求項 2 8】

少なくとも一種のカップリング剤が、アミノシラン E と不飽和シラン F とを含むことを特徴とする請求項 10 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 2 9】

少なくとも一種の潤滑剤及び / 又は帯電防止剤 G が、有機第 4 級アンモニウム塩型のカチオン性の添加剤であることを特徴とする請求項 11 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 3 0】

ガラス纖維が、13  $\mu$ m のフィラメント直径であり、45 テックスの番手であることを特徴とする請求項 12 に記載の被覆されたガラス纖維。

【請求項 3 1】

サイズ剤組成物の乾燥抽出物が、6 % であることを特徴とする請求項 13 に記載の被覆されたガラス纖維。 40

【請求項 3 2】

熱可塑性の樹脂が、ポリエステル及び / 又はエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 16 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、強化された機械的な性質を有するいわゆる複合材料を得るための有機高分子物質の強化用のサイズ処理されたガラス纖維に関する。

本発明は、またかかる纖維被覆に使用されるサイズ剤組成物、複合材料の製造方法及びこ 50

のようにして得られた複合材料に関する。

#### 発明の背景

公知の方法では、強化用のガラス纖維はダイオリフィスを通って流出する溶融ガラスの纖条 ( threads ) から製造され、これらの纖条は連続のフィラメントの形に機械的に延伸される。これらのフィラメントは、集められる前に原糸 (base fibres) としてねじれのない状態でコーティングロール形式のサイズ処理用部材の上を通過することによって、通常水溶液のサイズ剤組成物で被覆され、次いで特に回転支持体への巻き取りによって集められる。

サイズ剤組成物の使用は種々の理由から必要である。まず第1に強化用纖維の製造の段階で、サイズ剤は潤滑剤として働き、高速度で種々の補集、巻き取り等のための部材に対してこすれることから生ずる摩損からこれらの纖維を保護する。

更に、特に一旦サイズ剤が乾燥し、重合及び / 又は架橋したとき、サイズ剤は一定の大きさの凝集力を纖維に付与し、纖維間の結合によって纖維を束にして保持し、その結果纖維束がおもわぬ時に破壊することを回避し、その取り扱いを容易にする。

第二に、複合材料の製造の段階において、サイズ処理は、纖維 / ポリマーマトリックス結合の形成を助けることによって、強化されるべきポリマーマトリックス ( 以下において「樹脂」という ) による纖維の湿潤 / 含浸を増強する。最終的な複合材料の機械的性質及びその耐浸透性は、特に纖維 / ポリマーマトリックスの粘着の質及び湿潤又は含浸能力に依存する。

従って、これらのすべての役割を持たせるために、ガラス纖維強化用のサイズ剤組成物の処方は、多くの製造パラメーターを考慮しなければならないこと、及び被覆される纖維の種類、複合材料の樹脂に使用するポリマーの種類、そして特に複合材料の製造の実際の態様に依存するので、その開発が非常に複雑であることがわかった。

本発明は、特に「開放注形法」として知られた方法によって複合材料物品を製造するために、例えばポリエステル及び / 又はエポキシ系に属する樹脂のような熱硬化性ポリマーマトリックスに組み込まれる強化用纖維のためのサイズ処理に関する。開放注形法は、対鋳型を必要としない単純な鋳型によるプロセスであり、物品の形や大きさの選択の自由度が大きく、少ない投資金額のために、試作品、1回使用の物品、或いは短期使用の物品の製造ができるという利点がある。

本発明は、さらに具体的には「同時噴霧式成形」として知られた開放注形法のためのサイズ処理に関する。この方法では、材料物質は、ガラスを切断して樹脂と同時に鋳型の上に噴霧するスプレーガンによって、鋳型の中に堆積する。操作は通常成形品の上をスラインローラーを走らせることによって完了する。これは表面を滑らかにし、気泡を除去する。成形品への樹脂単味の層による美的仕上げ、即ち「ゲルコート」によって、魅力的な外観の仕上げ表面を得ることが可能である。

同時噴霧による成形は、実施するのに比較的に単純であるにもかかわらず、この方法では、ガラス纖維及び特にそのサイズ剤がこの技術に高度に特化された特性を持ち、これらの特性が相対的に相互に両立しないものとなる。

纖維を切断後も一緒に保持し、鋳型へ噴霧し終わるまで「フィラメント化」しないことが重要である。更に、切断した纖維の噴霧は、これらが鋳型に対して非常に均一な密度と厚さの「カーペット」を形成するように、十分に分散した態様で実施されることが重要である。

同時噴霧による成形では、樹脂と強化用の纖維とを攪拌して混合する別個の混合ステップが無いので、樹脂による強化用纖維の急速かつ完全な含浸もまた必要である。サイズ剤は、纖維 / 樹脂結合を確立するために樹脂と化学的に十分に相溶性のあるものとすることによって、この含浸を促進する。

しかし他の観点から、樹脂 / 強化用纖維の混合物が、一旦噴霧が行われた時、ローラーによる平滑化の操作の前及び後のいずれでも、垂直な壁に対して十分に保持されること、即ち混合物又は樹脂の自重による垂下、これは開放鋳型の最下部に蓄積する傾向となる、が発生しないことがまさに必要である。

10

20

30

40

50

この混合物はまた、鋳型の表面に対して所定の位置に樹脂が保持されうるような強化用纖維の「網目」によって十分に剛性があることが重要であり、これはむしろ樹脂中で「相溶性」がより少なく、「溶解性」がより少ない傾向のサイズ処理である。

それゆえに適切なサイズ剤処方のために折衷案を見出すことが必要となる。このタイプの成形に適したサイズ剤は、フランス特許第2279688号で知られている。この特許では、ポリビニルアセテート、潤滑剤、塩素化クロムメタアクリレート及びガンマ（エチレンジアミン）プロピルジメトキシシランの水性混合物を使用している。この特許では、ポリビニルアセテートからなる結合性の皮膜形成剤一種だけのために、同時に含浸速度と保持性の二つの特性を最適化する可能性なしに、含浸速度又は保持性のいずれかを犠牲にして初めて、折衷条件で作できるように見える。

本発明の目的は、特に同時噴霧による開放鋳型成形の技術に特に適した強化用纖維のための新規なサイズ剤を開発することである。これは、特に鋳型の中でより良好な纖維／樹脂の含浸性とこの混合物のより良好な保持性を同時に達成することを可能とするものである。

### 発明の要約

本発明の主題は、特に水性溶液から得られたサイズ剤組成物で被覆されたガラス纖維であり、このサイズ剤組成物は結合性被膜形成剤として、少なくとも一種の低分子量ポリビニルアセテート（以下において「A」と称する）と少なくとも一種の熱自己架橋性ポリビニルアセテート共重合体（以下において「B」と称する）を、A／Bの重量比が1又はそれ以上の割合で含有するものである。

この点に関して、本発明では「サイズ剤組成物で被覆されたガラス纖維」とは、「...を含有するサイズ剤組成物で被覆された」ガラス纖維というものであることを指摘しておかねばならない。換言すると、サイズ剤付着装置の出口で得られた意図する組成物で被覆された纖維のみでなく（必要に応じてサイズ剤組成物の成分が別々に付着したり、数回のステップで付着することもできる）、乾燥後及び／又は意図したその他の処理の後のこれらの同じ纖維も含まれる。その他の処理とは、例えばサイズ剤組成物からある種の成分を除去すること（特に、組成物が水性分散液又は水溶液の形態の時は組成物中に含まれる水分）、及び／又は該組成物に含まれるある種の成分を重合させる及び／又は架橋させることである。

更に本発明の説明では、熱的に「自己架橋性」の語句は、熱に対して反応性で、特定の架橋剤を添加することなしに共重合の網目構造に付加的な結合を生み出す（これらの結合は共重合体の架橋及び／又は重合度の増加を意図する）ようなかかる能力がある一定数の機能を持った共重合体であると理解される。「自己架橋」の語句もまた、サイズ剤組成物の少なくとも他の一つの成分と架橋することのできるポリマーで、特に低分子量ポリビニルアセテートA中に含まれるポリビニルアルコールと架橋できるか或いは代替としてシラン、可塑剤等であると理解される。

上述のように、本発明は自己架橋される時の、しかしあた纖維に加えられた熱処理の後に部分的に又は完全に架橋された時の共重合体「B」に関する。架橋は触媒、特に4級アンモニウム型の触媒によって促進される。

しかし、ついでながら、「自己架橋」の語句によって本発明がサイズ剤中に架橋剤を入れる可能性を排除するものではない。

本発明の説明では、纖維（fibres）の語句は、ダイの複数のフィラメントのねじれのない集合によって得られる原糸のみでなく、これらの原糸から誘導されるいかなる製品、特にこれらの原糸をローピング（ガラス纖維のフィラメント数十本を加熱せずに一束にまとめたもの）にした集合体をも意味すると理解される。

従って、これらは、「集合した」ローピングであり、原糸の数個の糸巻きを同時に巻き戻し、次いでそれらを再集合し、粗いローピングの形で回転支持体の上にそれらを巻き付けることによって得られる。これらは、集合したローピングのそれに対応する番手（単位長さ当たりの重量）をもったゆるい粗糸（slubs）であり、しかし回転支持体に巻き取られる前に複数のフィラメントからダイで直接的に得られるところの「直接の」ローピング

10

20

30

40

50

であることもできる。

発明の詳細な記録

化合物「A」と「B」の組み合わせは、同時噴霧による成形技術に使用を意図したガラス纖維のサイズ処理のために極めて有利であることが証明された。事実、化合物「A」と「B」の性質は完全に相補的である。低分子量ポリビニルアセテート「A」は、通常この技術に使用される樹脂、即ちポリエステル及び/又はエポキシ樹脂と高い化学的相容性を有している。結果として、このタイプの樹脂に非常に早くかつ完全に「溶解」することができ、強化用纖維の樹脂による高度かつ急速な含浸を達成し、集合体の造形性を増強する。その上、この有利な性質は、樹脂に溶解性が少ない化合物「B」が、同時に強化用纖維が十分な剛性を有することを確保し、良好に分散した噴霧を確実にし、更に鋳型中に置かれた纖維/樹脂集合体を成形操作の終了まで保持するので、纖維/樹脂混合物の機械的強度を損なうこと無く得られる。従って、これは同時に強化纖維用の網目を通る樹脂の良好な「錨作用」と、混合物中で二種の物質の良好な分布/分散をもたらす。

結合剤組成物中で「A」と「B」のそれぞれの含量を変えることによって、所望の性質を最適化することができる。しかし、もしA/Bの重量比が1以下とすると纖維への樹脂の含浸が極めて不十分となるので、A/Bの重量比は1以上とすることが好ましい。好ましくはA/Bの重量比は1.3から10の間であり、特に好ましくは2.5から6.0である。

「A」と「B」の各化合物の性質はまた、正確な樹脂の種類と纖維の種類に応じて調整することが好ましい。

かくして、(ゲル浸透クロマトグラフィで決定した)平均分子量が60,000以下、特に40,000から60,000の間、例えば好ましくは約50,000のポリビニルアセテート「A」を選択した。この分子量の範囲は通常このタイプのポリマーに対して「低分子量」として定義されるものに対応する。これはポリマーが樹脂に急速に「溶解する」ことを可能にする。この性質を定量的に測定する他の方法は、化合物「A」のトルエンへの熱溶解性の評価である。有利には、かかる溶解性が少なくとも70%、特に70から95%の間、更には約85%のポリビニルアセテートを選択した。

共重合体「B」に関しては、これはポリビニルアセテートと少なくとも一つの他の種類のモノマーとの共重合から導かれる。この共重合体の具体的な例は、ポリビニルアセテートとN-メチロールアクリルアミドの共重合体である。これは樹脂中で「A」よりも著しく低い「溶解性」となるように選択する。この低い溶解性は、ちょうど「A」についてと同様にトルエン中の熱溶解性の測定によって評価できる。「B」の共重合体は、好ましくはそれがトルエン中の熱溶解性が60%以下、特に約50%のものが選択される。

更には、以下において剤「C」として引用する少なくとも一種の可塑剤を導入することが有利である。この剤は少なくとも部分的にビニルアセテート「A」及び/又は共重合体「B」を部分的に可塑化する。「A」及び/又は「B」重合鎖をもっと柔軟にすることによって、そのガラス転移温度Tgを低くできる。可塑剤の存在は、纖維/樹脂混合物の造形性即ち、複雑な鋳型の形状にさらに密着して合わせる能力を改善する。グリコール誘導体、例えばジエチレングリコールジベンゾエートとプロピレングリコールジベンゾエートの混合物は可塑剤として使用することができる。サイズ剤組成物中の可塑剤の含量は、良好な造形性の所望の効果を得るように、一方同時に強化用纖維に一定のレベルの剛性を保持するように調整すべきである。したがって、有利には重量比C/(A+B)が0.05から0.2の間、特に0.10から0.15の間となるように、組成物中に一種又は二種以上の可塑剤の導入を選択することができる。

水相でサイズ剤組成物を調合するときに、「A」及び/又は「B」の可塑化反応を容易にし、特に促進するために、可塑剤が水に溶解しない又は単に少し溶解する場合は、可塑剤と共に少なくとも一種の界面活性剤を組み合わせることが有利である。この界面活性剤(以下において「D」と称する)は、好ましくは非イオン性であり、例えば分子量が400以下のポリエチレングリコール誘導体が選ばれる。

可塑剤の可溶化性を改良することによって、界面活性剤「D」の使用により、可塑化反応

10

20

30

40

50

がより早く例えば約30分の間に起こり、サイズ剤組成物の製造における時間を節約することとなる。

更に、本発明のサイズ剤組成物は、好ましくは数種の添加物を含むことができる。

サイズ剤組成物は、ガラスの表面にサイズ剤の付着を可能にする少なくとも一種のカップリング剤をも含むことができる。これらは特にシランの群から選ばれる化合物であり、特に例えばアミノシラン（以下において「E」と称する）とビニルシラン又はメタアクリルシランのような不飽和シラン（以下において「F」と称する）のような少なくとも二種のシランの組み合わせから選ばれる化合物である。この組み合わせは、共重合体「B」に対するポリビニルアセテート「A」と多少類似した態様で、これらの二種のシランがかなり相補的な役割を持っているので好ましい。これは、アミノシラン「E」が鋳型中の繊維/樹脂混合物の十分に分散した噴霧と良好な機械的「保持」を増強する方向に貢献し、一方不飽和シラン「F」が樹脂による繊維の含浸/湿潤を改善する傾向があるからである。これらの二種のシランの組み合わせはまた、繊維の良好な切断能力を強化する。この組み合わせは、クロムやチタン誘導体を含むサイズ剤組成物で処理した繊維で一般に得られるそれと同等の切断品質を繊維に付与することを可能にするということは注目すべきである。サイズ剤組成物はまた、少なくとも一つの潤滑剤及び/又は帯電防止剤（以下において「G」と称する）、特に有機第四級アンモニウム塩型のカチオン性化合物を含むことができる。この添加剤は、特にその製造中の機械的な摩損からの繊維の保護を増強する。

これらの添加剤のすべては、容易な製造を可能にし、十分に集合して保持し、問題を生ずることなく繊維自身の切断操作を補助し、そして複合材料の製造過程で繊維が樹脂中に十分に組み込まれる、このような強化用繊維を得るように協同して作用する。

サイズ剤組成物を構成する種々の化合物の含有量は、好ましくはその乾燥抽出物が2から10%の間、特に約6%であるように選択される。

本発明に従って被覆された繊維は、12から15μm、特に13μmのフィラメントの直径、40から60テックス（1テックスは1g/kmに対応する）、特に約45テックスの番手（即ち、単位長さ当たりの質量）を有するものが有利である。

従来の同時噴霧による成形の場合には、12μm以上のフィラメント直径を使用することは一般的ではなく、この場合には繊維の樹脂による含浸を増強するために10から11μmのフィラメントの直径がむしろ好まれる。しかし、本発明のサイズ剤組成物で処理することによって、このようなフィラメントの直径（12から15μm）が、繊維への含浸及び繊維/ポリマー集合体の造形性の能力を損なうことなく使用でき、これは工業的に大変大きな利点である。この比較的大きな直径のフィラメントの製造が、より良好な収率を達成することができ、製造ラインでの形成された繊維の破壊の危険を著しく低減できることは良く知られている。

40から60テックスの番手、即ち非常に高い番手ではない繊維（上記の比較的大きな直径のフィラメント）を使用することが好ましく、これには種々の理由がある。第一に、この比較的大きい直径のフィラメントを使用するときには、平行して低い番手の繊維の併用を選択できる利点がある。かくして、繊維の堅さが過度に大きくなるという危険が無くなる。繊維が過度に堅いことは鋳型に対して繊維/樹脂混合物の正しい造形性について好ましくない。次に、低い繊維番手を併用することにより、樹脂中の繊維の分布が良好で、等しく噴霧された、均一なそして緻密な切断繊維の網目が選られ、従って、浸透性の低い表面となる。その結果として、樹脂と接触する強化用繊維の領域が最適となり、繊維によって「吸收」された樹脂のレベルが増加し、そして鋳型壁への混合物の保持性が、ローラーの通過前に著しく強化される。

低い番手の繊維の併用で得られる補足的な利点は、一旦その製造が完了した時の複合材料の表面の外観が改善されることである。即ち、それは繊条の「圧痕」がより見えにくく、「浮き上がり」がより少ないという意味において「ガラス繊維の筋」（marked）や「引っ張りの筋」（taut）がより少ない外観となる。

その上、噴霧に先立って「ゲルコート」として知られる樹脂単味の層から作られるものの使用の有無にかかわらず、本発明が同時噴霧による複合材料の製造に適用できることがわ

10

20

30

40

50

かる。

本発明の主題はまた、強化用纖維に付着される前のサイズ剤組成物そのものである。好ましくは、それは水性溶液として調製され、以下のものを含む。

・水性溶液の重量パーセントとして、5から9の間の含有量であるポリビニルアセテート「A」。

・水性溶液の重量パーセントとして、1から4の間の含有量であり、またA/Bの重量比が1以上である共重合体「B」。

・水性溶液の重量パーセントとして、0.05から5の間の含有量であるシラン誘導体、特にアミノシラン「E」及び不飽和シラン「F」。

・水性溶液の重量パーセントとして、0.4から0.9の間の含有量である一種（又はそれ以上）の可塑剤「C」、特にグリコール誘導体型のもの。

・水性溶液の重量パーセントとして、0.1から0.4の間の含有量である少なくとも一種の界面活性剤「D」。

・水性溶液の重量パーセントとして、0.1から0.3の間の含有量である一種（又はそれ以上）の潤滑剤「G」、特に有機第四級アンモニウム塩。

・必要に応じて、所望の値に水性溶液のpHを調整するのに十分な量のぎ酸のような有機酸「H」。

上述したように、水性溶液は原糸を構成するフィラメント上に沈着する。水分は、通常纖維／ロービングが集められた時に乾燥して除去される。全体の或いは部分的な重合／架橋が特に化合物「B」で起こるのは、この乾燥ステップの間或いは引き続く熱処理の間である。

本発明の主題は、またかかるサイズ剤組成物の製造方法である。この方法は、好ましくは溶液S1中でのシラン誘導体「E」及び「F」の加水分解のステップ、溶液S2中の化合物「D」及び必要に応じて「G」の存在下で化合物「A」及び「B」の「化合物」Cによる可塑化のステップ、そして最後にS1とS2の該溶液の混合のステップを含む。

本発明の主題はまた、少なくともその一部が上で定義したサイズ剤組成物で被覆された強化用纖維及びポリエステル及び／又はエポキシのような熱硬化型のポリマーと結合した複合材料である。複合材料中のガラスの含有量は、一般的に20から40、特に25から35重量%の間である。

本発明の主題はまた、開放鋳型に対して樹脂と切断されかつサイズ処理されたガラス纖維との同時噴霧により成形する技術を使用した、これらの複合材料の製造方法である。本発明のサイズ剤組成物の使用は、同時噴霧による成形技術のみに限定されるものではない。この組成物は、切断ガラス纖維の形態で強化に使用される複合材料の製造のいかなる技術に対してもさらに一般的に使用することができる。これは、場合によりSMC（シート成形コンパウンド）と呼ばれる、予備含浸したマットの圧縮成型技術であることもできる。この技術では、材料は、切断ガラス纖維、樹脂及び必要な助剤からなるプレプレグ（強化用ガラス纖維又はロービングにある程度まで硬化を進めた熱硬化性樹脂を含浸させたもの）のシートの形態で使用される。これらはまた、高速度で回転するマンドレル（中空成形品の内面を成形する芯型）中に切断ガラス纖維と樹脂を噴霧し、樹脂が遠心力の作用の下で強化用材料に含浸されることからなる遠心成形技術であることもできる。

本発明の他の詳細と有利な特徴は、何ら限定することなく実施例（以下に特記しない限り単に「例」という）と共に、以下の記述から明らかとなろう。

例1：

本発明のサイズ剤組成物を、以下の出発原料を使用して製造した。

・化合物「A」：「V in a m u l 8 8 5 2」の名前で、V in a m u lにより販売されている分子量50000のポリビニルアセテート。

・化合物「B」：「V in a m u l 8 8 2 8」の名前で、V in a m u lにより販売されているポリビニルアセテートとN-メチロールアクリルアミドの共重合体。

・化合物「C」：「K - F l e x 5 0 0」の名前で、A k z o C h e m i c a lにより販売されているジエチレングリコールジベンゾエートとプロピレングリコールジベンゾ

10

20

30

40

50

エートとの重量比 50 / 50 の混合物。この代わりに、化合物「C」は、「Santicizer 160」の名前で、Monsantoにより販売されているブチルベンジルフタレート、又は「Plastomol 11 DOA」の名前で、BASFにより販売されているジオクチルアジペートから構成されても良い。

・化合物「D」：「Secoster ML 400」の名前で、Sterane Europeにより販売されている分子量400のポリエチレングリコール。この代わりに、わずかに分子量の大きいポリエチレン、特に分子量1000の「Carbowax 1000」の名前で販売されているポリエチレンも使用できる。

・化合物「E」：「A 1126」の名前で、OSIにより販売されているジアミノシラン。適当な他のアミノシランもまた使用可能である。 10

・化合物「F」：「A 151」の名前で、OSIにより販売されているビニルトリエトキシシラン。この化合物「F」は、他の種類の不飽和シランからなるものであることができる。それは、例えはそれぞれ「A 172」及び「A 174」の名前でOSIにより販売されているような、ビニルトリ( - メトキシエトキシ)シラン或いは - メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

・化合物「G」：「Arquad C 35」の名前で、Akzo Nobel Chemicalsにより販売されている第四級アンモニウム塩で、椰子トリメチルアンモニウムクロライドの化学式を持つ。この化合物「G」はまた、「Neoxil AO 5620」の名前で、DSMにより販売されているオキシエチレン第四級アンモニウム塩、又はこの代わりに「Emerstat 6660」の名前で、Henkel Corporationにより販売されているアルコキシ化第四級アンモニウムエトサルフェートに基づくことができる。 20

・化合物「H」：ぎ酸。

サイズ剤は水溶液であり、最終的な水の全容積に比例して導入される各化合物の重量含量は以下の通りである：

A : 6.50%

B : 2.60%

C : 0.59%

D : 0.26%

E : 0.26%

F : 0.26%

G : 0.20%

H : 最終的な pH が約 4.0 となるに十分な量。

3600リットルのサイズ剤組成物が以下の方法によって製造された。

・a) 「E」及び「F」のシランと一緒に加水分解した：

1800リットルの水が、水中 80 容積% の濃度で 1.5 kg のぎ酸によって酸性に調整された。最初にシラン「F」を導入し、次いで 20 分後にシラン「E」を加えた。加水分解生成物の pH は、必要あればぎ酸を添加して 4.5 に調整された。

・b) ポリビニルアセテート「A」と共重合体「B」と一緒に可塑化した：

「A」、ついで「B」を前記 a) における容器とは別の容器に引き続いて導入した。これを約 400 リットルの水で希釈し、その後まず化合物「G」を、次いで「D」と「C」の混合物を連続的に事前の希釈なしに添加した。混合物を少なくとも 15 分間攪拌を継続し、次いで水で約 1000 リットルに希釈した。可塑剤 C と非イオン性界面活性剤 D の作用によって、この可塑化のステップは非常に短い。 40

・c) 製造の完了：

可塑化された混合物を加水分解生成物中に注ぎ、容積を水で 3600 リットルに調整し、必要あれば pH をぎ酸を添加して 4 に調整し、そして乾燥抽出物を約 6.3 % に調整した。

このようにして調製されたサイズ剤組成物は、2,400 穴ダイの下で延伸されて糸巻きの形に集められた直径 13 μm のガラスフィラメントからなる原糸が、公知の態様でサイ 50

ズ処理するために使用される。これらの原糸の番手は 44 テックスである。原糸の巻糸はまた、公知の方法で適当な熱処理によって乾燥される。この乾燥は、サイズ剤組成物からの水分の除去と、組成物中の架橋 / 重合の可能性のあるすべての化合物を、特にここでは化合物「B」を、少なくとも部分的に架橋 / 重合することを意図している。一般に、乾燥工程は巻糸の重量に依存するが、約 110 から 140 の温度で 12 から 18 時間継続する。

次いでそれ自身公知の方法で、ガラス纖維はロービングとして集められる。各ロービングは 54 本の原糸から成る。

このようにして得られたロービングは、以下の条件で同時噴霧方式として知られた開放鋳型での成形技術によって複合材料を製造するために使用される：

・鋳型は、高さ 1 m の垂直壁と、深さ 0.20 m で高さ 0.20 m の階段のステップと、1 m の水平の壁を持った階段の形をした鋳型である。この壁は樹脂 / 強化材混合物の造形性を評価するために、深さ 2 cm の 2 本の溝を有している。

・樹脂は、低粘度で平均的な反応性の、そして非チキソトロビー性のオルトフタル酸の不飽和ポリエステル樹脂である。こらは、「Nor sodyne S 2010V」の名前で Cray Valley から販売されている樹脂である。その粘度は 18 で 5.6 ポイズである。

・鋳型に対する噴霧は、垂直と水平の二つの交差層を有する Venus の名前で Matrix によって販売されているスプレーガンを使用した。

・樹脂 / 強化用纖維の比率は、複合体が 27 重量 % のガラスを含むような値である。

例 2：

これは使用した原糸が 44 テックスの番手の代わりに 60 テックスであること以外は、すべての点で例 1 と同一である。

例 3（比較例）：

この例では例 1 の結合剤 A 及び B の組み合わせを使用せず、水溶液中で 9.1 重量 % の濃度（即ち、例 1 の A と B の含量の合計）で化合物 A のポリビニルアセテートのみを使用するという意味において、比較例である。他のすべてのパラメーターは例 1 のそれと同一である。

例 4（比較例）：

例 1 の条件を再現したものであるが、強化材として、噴霧成形の技術に適したものとして「6313」の名前で PPG によって販売されてるサイズ処理されたガラス纖維を使用したという意味において、これもまた比較例である。

下記の表 1 に、これらの 4 種の例のそれぞれについて以下のデータを対照して示す。

(A) 噴霧条件：

・噴霧形式、秒で表わした  $t_{spray}$   
 ・噴霧後の鋳型上の樹脂 / ガラス纖維集合体によって形成された「カーペット」の厚さ。この厚さは mm で表わされ、垂直壁 (e.v.) 、階段のステップ (e.m.) 及び水平壁 (e.h.) の上で測定した。カーペットの平均厚さ (e.ave.) は、これらの値から求めた。

・秒で表わした巻き取り時間 (t.wind)。即ち、「カーペット」の表面でスラインローラーを通過させることを含む巻き戻し操作に要する時間。

(B) ガラス纖維 / 樹脂混合物の性能評価：

・カーペットの均一性 (u.carpet)  
 ・飛散する「フラップ」のレベル (fly b.) 、即ち、噴霧中に飛散してゆく纖条のレベル。  
 ・巻き取りの容易性 (w.ease)  
 ・溝の部分で観察した造形性 (conf.)  
 ・壁への保持性 (hold)  
 ・含浸の質 (impreg.)

これらのすべての評価は、1（最悪）から 3（最善）のスケールで単位なしで表わす。

10

20

30

40

50

表1

		例1	例2	例3 (比較例)	例4 (比較例)
a	t.spray	108	113	132	118
	t.wind	230	260	250	250
	e.v.	2.3	2.6	3.4	2.3
	e.m.	2	2.1	—	2.4
	e.h.	2.1	2	2.9	2.1
	e.ave.	2.1	2.2	3.1	2.3
b	u.carpet	3	3	2	2.5
	b.fly	2.5	2.5	1.5	1.5
	e.wind	3	3	2	3
	conf.	3	3	2.5	2
	hold.	3	2.5	1	1
	impreg.	3	3	2	3

この表から、例1は、急速な含浸及び中でも垂直壁への良好な保持性を伴って特に均一な「カーペット」が得られることが分かる。このことは、例2についてもまた僅かに劣るが、それにもかかわらず垂直壁に対して十分な保持性を有する事例である。

一方、例3(比較例)は、先の二つの例よりも全体ではるかに劣る結果を示す。含浸の質は不十分で、垂直壁への保持は非常に劣っている。同様に、例4(比較例)は同じく不満足な結果、即ち垂直壁への保持性が著しく不十分であることを示す。

更に、例1及び2で開放鋳型への噴霧を繰りかえしたが、今回は2回よりもむしろ4回の連続的噴霧を行った。これらは例1a及び2aの番号を付した。この方法において更に微妙な条件を採用した時でさえも、樹脂/強化材集合体の垂直壁への保持性はまだかなり十分であり(上記の尺度で、実施例1aでは3、実施例2aでは2と評価した)、優れた造形性を有しており(両者の場合とも3)、そして優れた含浸性を持つ(両者の場合とも3)。

結論として、全体でAとBとが非常に著しくサイズ処理の性能を増強するように互いに補完するので、AとBの二種の結合剤の組み合わせが特に有利であることがわかる。この結果は、もしこれらの剤のいずれかが単独で使用されるならば予期することはできなかった。

本発明のサイズ剤の主な利点のひとつとして、鋳型の上で樹脂/強化用纖維集合体の垂直壁への保持性が非常に著しく改善され、同時噴霧による成形技術の関係では更に著しく改善されるということを指摘すべきである。

更に、予想される噴霧の種類の関数として、ガラス纖維の構成、特にその番手を適合させるということの価値もまた指摘することができる。

---

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 福井 宏司

(72)発明者 コンシェ、ミッシェル

フランス国、73000 ジャコブ ベルコンベット、ルート・デュ・セシュロン 28

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開昭63-176341 (JP, A)

国際公開第95/009133 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 25/00 - 25/70