

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-511366

(P2006-511366A)

(43) 公表日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int. Cl.

**B 2 9 B 11/16 (2006.01)****B 2 9 K 105/06 (2006.01)**

F I

B 2 9 B 11/16

B 2 9 K 105:06

テーマコード (参考)

4 F O 7 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2004-563894 (P2004-563894)  
 (86) (22) 出願日 平成15年12月19日 (2003.12.19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年6月20日 (2005.6.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/040824  
 (87) 国際公開番号 W02004/058471  
 (87) 国際公開日 平成16年7月15日 (2004.7.15)  
 (31) 優先権主張番号 60/435,900  
 (32) 優先日 平成14年12月20日 (2002.12.20)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン  
 コーポレイティド  
 アメリカ合衆国, ミシガン 48674,  
 ミッドランド, ワシントン ストリート,  
 1790 ビルディング  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100082898  
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニアネットシェイププリプレグ

## (57) 【要約】

複雑な形状の構造用複合部品の製造に使用するのに適当な二次元及び三次元ニアネットシェイププリプレグの製造方法であって、(a) 小孔スクリーンの一方向の面に位置する繊維を保持する真空手段をその反対側の面に配置させた小孔スクリーンの前記一方の面に少なくとも13容積%の強化用繊維を堆積させ；(b) 前記小孔スクリーンの前記強化用繊維と同じ側の面に樹脂マトリックス材料を堆積させ(前記小孔スクリーンの反対側の面に配置させた真空手段が前記スクリーンの前記一方の面の適所に繊維と共に樹脂マトリックス材料を保持する)；(c) 前記スクリーンの表面において前記樹脂マトリックス材料を前記繊維に接着できるように十分に前記樹脂マトリックス材料を加熱し；そして、(d) ニアネットプリプレグが形成されるように、前記樹脂及び繊維構造体を冷却することを含んでなる方法。プリプレグを圧縮成形用金型中に入れ、加熱及び圧密化して、均一な複合部品の製造する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 小孔スクリーンの一方向の面に位置する繊維を保持する真空手段を反対側の面に配置させた小孔スクリーンの前記一方向の面に少なくとも 13 容積%の強化用繊維を堆積させ、

(b) 前記小孔スクリーンの前記強化用繊維と同じ側の面に樹脂マトリックス材料を堆積させ(ここで前記小孔スクリーンの反対側の面に配置させた真空手段は前記スクリーンの片面に位置する繊維と共に樹脂マトリックス材料を保持する)、

(c) 前記スクリーンの表面において前記樹脂マトリックス材料を前記強化用繊維に接着できるように十分に前記樹脂マトリックス材料を加熱して、樹脂及び繊維構造体を形成せしめ、そして

(d) ニアネットプリプレグが形成されるように、前記樹脂及び繊維構造体を冷却することを含んでなる複合物品の製造に使用するのに適したニアネットプリプレグの製造方法。

## 【請求項 2】

強化用繊維の量が 13 ~ 65 容積%である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

形成されるプリプレグがフラットシート、2次元構造又は3次元構造である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

強化用繊維及び樹脂マトリックス材料を同時に堆積させるか、又は強化用繊維の後に樹脂マトリックス材料をスクリーン上に堆積させる請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記強化材が所定サイズのチョップトファイバーの形態である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記樹脂マトリックス材料が所定のサイズのチョップトファイバーの形態、所定の粒子サイズの粉体の形態又は所定の粒子サイズのペレットの形態である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

プリプレグの少なくとも一部に、繊維強化材を含む布帛の断片を加えることを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

圧縮成形用金型中にプリプレグを入れる前に、プリプレグの少なくとも一部に追加の樹脂マトリックス材料を加えることを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記樹脂マトリックス材料がフェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂又はそれらの混合物からなる群から選ばれた熱硬化性樹脂である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記樹脂マトリックス材料がポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの混合物からなる群から選ばれた熱可塑性樹脂である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記樹脂マトリックス材料が環状ポリブチレンテレフタレートオリゴマーを含む環状オリゴマーである請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記強化用繊維がガラス、グラファイト、炭素、曲げ弾性率の高い有機ポリマー繊維又はそれらの混合物である請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 13】

強靱化剤、掃去剤、充填剤、カップリング剤、難燃剤、流れ調整剤、顔料、UV安定剤、離型剤、コアシェルゴム粒子、ナノサイズ強化用粒子、鉱物粒子、ジエポキシド樹脂又

10

20

30

40

50

はそれらの混合物からなる群から選ばれた１種又はそれ以上の任意成分を、小孔スクリーンの片面に堆積させることを含む請求項１に記載の方法。

【請求項１４】

任意成分の量が樹脂に基づき０～４０重量％である請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

前記任意成分を樹脂マトリックス材料中に分散させる請求項１３に記載の方法。

【請求項１６】

鉱物粒子がタルクであり、カップリング剤がジエポキシドであり、掃去剤がジエポキシドであり、且つ強化剤がコアシェル材料である請求項１３に記載の方法。

【請求項１７】

スクリーン表面の温度が１００～２５０である請求項１に記載の方法。

【請求項１８】

マトリックス樹脂材料の加熱及び堆積をフレイム溶射装置を用いて実施する請求項１に記載の方法。

【請求項１９】

前記繊維が１５０～７５，０００のアスペクト比を有する請求項１に記載の方法。

【請求項２０】

前記加熱を不活性ガスを用いて行う請求項１に記載の方法。

【請求項２１】

小孔スクリーン上にボール材料を置く工程を含む請求項１に記載の方法。

【請求項２２】

形成されたプリプレグ上にボール材料を置く工程を含む請求項１に記載の方法。

【請求項２３】

前記ボールが熱可塑性材料でできている請求項２１又は２２に記載の方法。

【請求項２４】

形成されたプリプレグを、（ｉ）高温乾燥ガスを通過させるための入口及び出口を有する閉鎖容器中にプリプレグを入れ；そして（ｉｉ）前記閉鎖容器中のプリプレグに高温乾燥ガスを通すことによって乾燥させる工程を含む請求項１に記載の方法。

【請求項２５】

形成されたプリプレグの表面をリブ形状構造体と接触させ、そしてそのリブ形状構造体をプリプレグに付着させて、リブ形状のプリプレグ部材を形成させる工程を含む請求項１に記載の方法。

【請求項２６】

プリプレグに、樹脂マトリックス材料と反応性の追加樹脂又は樹脂マトリックス材料と非反応性の追加樹脂を含浸させる工程を含む請求項１に記載の方法。

【請求項２７】

プリプレグを加熱及びプレスして複合物品を形成する工程を含む請求項１に記載の方法。

【請求項２８】

前記圧力が０．１～０．７ＭＰａである請求項２７に記載の方法。

【請求項２９】

オフアルの量が２５％より少ない請求項２７に記載の方法。

【請求項３０】

オフアルをプリプレグ組成物の供給材料として再循環する請求項２７に記載の方法。

【請求項３１】

請求項１に記載の方法によって製造されたニアネットシェイプ化プリプレグ物品。

【請求項３２】

請求項２７に記載の方法によって製造された複合物品。

【請求項３３】

（ａ）少なくとも１３容積％の強化材及び（ｂ）マトリックス樹脂を含んでなる、ニア

10

20

30

40

50

ネットシェーブ・プリプレグ製品の製造に適したプリプレグ組成物。

【請求項 3 4】

鋳物材料、カップリング剤、酸掃去剤、強靱化剤又はナノ粒子材料を含む請求項 3 3 に記載のプリプレグ組成物。

【請求項 3 5】

( a ) 小孔スクリーンの一方の面に位置する繊維を保持する真空手段をその反対面に配置させた小孔スクリーンの前記一方の面に少なくとも 1 3 容積 % の強化用繊維を堆積させる手段、

( b ) 前記小孔スクリーンの前記強化用繊維と同じ側の面に樹脂マトリックス材料を堆積させる手段 ( ここで前記小孔スクリーンの前記反対面に配置された真空手段は前記スクリーンの前記一方の面に位置する繊維と共に樹脂マトリックス材料を保持する ) 、

( c ) 前記スクリーンの表面において前記樹脂マトリックス材料を前記強化用繊維に接着できるように十分に前記樹脂マトリックス材料を加熱して、樹脂及び繊維構造体を形成させる手段、並びに

( d ) ニアネットプリプレグが形成されるように、前記樹脂及び繊維構造体を冷却する手段

を含んでなる複合物品の製造に使用するのに適したニアネットプリプレグの製造装置。

【請求項 3 6】

( a ) 請求項 1 に記載のプリプレグ及び ( b ) ベール材料、リブ形状構造体又はフィルム材料を含んでなる組成構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は二次元又は三次元プリプレグのような複雑な幾何学的形状を有するニアネットシェイププリプレグ ( near net shape prepeg ) 、ニアネットシェイププリプレグを製造する方法及び装置並びにこのようなニアネットシェイププリプレグから構造用複合物品を製造する方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、構造用複合物品の製造には種々の方法が用いられてきた。例えば複合材料の圧縮成形は、加熱された熱硬化性又は熱可塑性樹脂材料及びガラスの矩形装填材料を、圧縮圧力を用いて密閉金型内の複雑形状に強制的に流し込んで、複合物品を形成する方法である。樹脂及びガラスを金型中において横方向に流すには、高い圧縮圧力 ( 例えば 7 ~ 10 MPa ) が必要である。このような圧縮成形法においては、ガラスが樹脂と均一に流れない場合に、樹脂の多い領域を形成すると共に最終複合物品中にガラスの不均等分布を生じるといった問題が起こる。また、急速な固化及び圧縮の剪断条件によって、複合物品又は部品中に内部応力が組み込まれるおそれがある。これらの条件の一方又は両者が存在すると、得られる複合部品は不均一な機械的性能及びそりを示すので、これらの条件はいずれも圧縮成形においては望ましくない。

【0003】

複合物品を製造する別の公知方法は特許文献 1 に記載されている。この公知方法においては、複合物品の成形は、少量 ( 例えば 5 ~ 10 重量 % ) の樹脂結合剤及び強化用チョップトファイバーを用いて所定の寸法の最終複合物品に造形する、樹脂及び強化用繊維の「プレフォーム」を用いて行うことができる。樹脂結合剤の目的は、運搬処理及び射出成形用金型中へのプレフォームの装填のために、強化用チョップトファイバーを結合することである。特許文献 1 は、繊維プレフォームに製造方法は記載しているが、ニアネットシェイププリプレグの製造については記載しない。特許文献 1 の方法において、繊維プレフォームは密閉金型中に入れ、次いで追加の樹脂を密閉金型中に射出し、プレフォームの強化用繊維をウェットアウトし且つ封入する。射出圧力は通常 1 . 75 ~ 3 . 5 MPa である。このような繊維プレフォーム法は、追加の樹脂及び射出装置を必要とし、樹脂がプレフ

10

20

30

40

50

フォームを完全に満たさない結果として、このような繊維プレフォームから製造された最終複合部品が裸繊維のあれを含む場合には、高いスクラップ発生率を生じやすい。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】米国特許第 6 , 0 3 0 , 5 7 5 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

複合材料業界において依然として必要とされているのは、樹脂マトリックス中に繊維が均一に分布された複雑な形状の複合物品を、高速（例えば 1 5 分未満）及び低い成形圧（例えば 1 . 0 M P a 未満）で、樹脂射出装置を必要とせずに、しかもそのスクラップを最小限に抑えながら（例えば 1 0 % 未満）製造する方法である。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明の 1 つの側面は、例えば製作すべき物品の複雑な形状をした孔あきスクリーンに向かって強化用チョップトファイバーを噴霧することを含む、複雑な外形のプリプレグの製造方法に関する。孔あきスクリーンの裏側のプロアーがスクリーンを通して空気を引っ張り、繊維を適所に保つ。同時に又は続いて、熱可塑性又は熱硬化性マトリックス樹脂を、例えば粉体又は繊維の形態で、スクリーンに向かって噴霧して、前記樹脂は強化用繊維と接触及び結合させる。使用する適切な繊維 / 樹脂比は、最終複合物品に必要なマトリックス樹脂及び強化用繊維の部品設計によって決定される。繊維 / 樹脂比はまた、部品の局部応力要件を満たすために部品内部で意図的に変化させることもできる。

20

【 0 0 0 7 】

本発明の方法においては、スクリーン上の物品の表面において樹脂を熔融させて繊維に接着させるのに十分な熱をマトリックス樹脂に適用する。本発明の方法は、気流を遮断しない多孔性骨格構造体を形成し、構造体全体に均一に分布された繊維及び樹脂を結合してその形状を保持する。この自立している均一骨格構造体又は製品を、「プリプレグ」（以下に定義）を称する。

【 0 0 0 8 】

本発明の別の側面は、本発明の方法によって前述のようにして製造されたプリプレグを、金型中に入れ、そして前記プリプレグを圧密化して複合物品にすることを含む、複雑な形状の複合物品の製造方法に関する。マトリックス樹脂が熱可塑性である場合には、プリプレグを熱し、圧密化し、次いで冷却することによって樹脂を固化させる。マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂又は環状オリゴマーである場合には、プリプレグを加熱し、圧密化し、次いで架橋することによって樹脂を固化させる。

30

【 0 0 0 9 】

複合物品を製造するための本発明の方法は、従来の圧縮成形方法よりもはるかに低い圧力を使用し、また、金型中の繊維移動が最低限であるために、はるかに均一でより優れた品質の複合材料を生成するので有利である。

【 0 0 1 0 】

本明細書中において、「プリプレグ」は、運搬処理及び圧縮成形用金型中への装填が可能な形態に結合された、1 種又はそれ以上の任意成分を含む、強化用繊維とマトリックス樹脂との混合物を含む非圧密化自立構造を意味する。

40

【 0 0 1 1 】

本明細書中において、「ニアネットシェイプ ( n e a r n e t s h a p e ) 」の意味は、周囲のトリミング屑が少量（例えば 1 0 % より少ない）である、成形すべき最終部品の形状に非常に近いが正確ではない。

【 0 0 1 2 】

一般的に言えば、本発明は、二次元又は三次元の均一骨格構造又は物品のような、形状又は外形の複雑な構造体、即ち構造用複合部品を製造できる「プリプレグ」の製造に関する。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

本発明のプリプレグは (a) 強化用繊維材料、(b) マトリックス樹脂材料及び (c) 場合によっては、種々の添加剤又は他の追加成分を含むプリプレグ組成物から製造する。

## 【0014】

プリプレグの製造は一般的に、プリプレグ組成物を孔あき (多孔) (perforated) 又は小孔 (formaminous) スクリーン上に堆積 (又は付着) させることを含む。スクリーンは、製作すべき物品の形状であるか、又は別法として、スクリーンはフラットシートの形状である。典型的には、堆積 (又は付着) は噴射又は噴霧手段によって行う。スクリーンの裏側のブローアが、スクリーンを通して空気を引っ張り、プリプレグ組成物を適所に保つ。本発明のプリプレグ組成物の堆積 (又は付着) 方法においては、スクリーン上の物品表面においてプリプレグ組成物のマトリックス樹脂の少なくとも一部を溶融させ且つ前記プリプレグ組成物の強化用繊維材料に前記マトリックス樹脂を結合させるのに十分な熱を前記プリプレグ組成物に加える。本発明の方法は、気流を完全には遮断しない多孔性骨格構造体を形成し、また、骨格構造体全体に均一に分布された強化用繊維材料と樹脂材料を結合して、その形状を保持する。この自立した均一骨格構造体又は物品が、本発明の「プリプレグ」である。

10

## 【0015】

孔あきスクリーン上へのプリプレグ組成物の堆積は種々の方法で実施できる。例えばスクリーン上にプリプレグ組成物を堆積させる 1 つの方法はプリプレグ組成物の全成分を同時に堆積させるものである。スクリーン上にプリプレグ組成物を堆積させるもう 1 つの方法は、プリプレグ組成物の成分を別々に及び任意の順序で順次堆積させるものである。例えばスクリーン上にプリプレグ組成物を堆積させる 1 つの方法はプリプレグ組成物のマトリックス樹脂と同時にプリプレグ組成物の強化用繊維材料を堆積するものである。スクリーン上にプリプレグ組成物を堆積させるもう 1 つの方法は、最初にスクリーン上に強化用繊維を堆積させ、次いで、前に堆積された強化用繊維が複合製品に必要な適切な比でマトリックス樹脂と結合されるように、孔あきスクリーン上にマトリックス樹脂を堆積させるものである。

20

## 【0016】

本発明のプリプレグ組成物に使用する強化用繊維は、例えばガラス、グラファイト、炭素、アラミド、合成繊維、例えばポリエステル及びポリアミド繊維又は曲げ弾性率 (flexural modulus) の高い有機ポリマー繊維であることができる。本発明に使用する強化用繊維は、マトリックス樹脂を溶融させ且つ本発明のプリプレグを形成するのに必要な温度に耐えることができる材料から選ばなければならない。本発明において有用な市販強化用有機繊維の例は、それぞれ、E. I. du Pont 及び Honeywell から市販されている K E V L A R (商標) 及び S P E C T R A (商標) である。

30

## 【0017】

強化用繊維の寸法はさまざまであることができる。繊維の長さは、10 mm から連続繊維にまで及ぶことができる。繊維の長さは好ましくは 15 ~ 75 mm である。繊維の直径は 1 ~ 100 ミクロン、好ましくは 5 ~ 50 ミクロンであることができる。従って、繊維のアスペクト比は 150 ~ 75,000、好ましくは 300 ~ 15,000 であることができる。

40

## 【0018】

プリプレグ組成物に使用する強化用繊維の量は 13 ~ 65 容積%、好ましくは 15 ~ 60 容積% である。

## 【0019】

一般に、本発明のプリプレグ組成物に使用するマトリックス樹脂は、熱可塑性又は熱硬化性マトリックス樹脂であることができる。マトリックス樹脂は、粉体、繊維又はペレットの形態で使用できる。

## 【0020】

50

本発明に使用する熱可塑性マトリックス樹脂の例は、ポリオレフィン樹脂、例えばポリプロピレン及びポリエチレン並びにポリエステル樹脂であることができる。

【0021】

本発明に使用する熱硬化性マトリックス樹脂の例はフェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂又は専用の硬化剤を含むエポキシ樹脂であることができる。

【0022】

本発明の一実施態様において、プリプレグ組成物に使用するマトリックス樹脂は環状オリゴマーであることができる。環状オリゴマーは環状の構造と2～10の重合度を有する。環状オリゴマーは、オリゴマーの融点と分解点との間の温度において開環重合を行い、周囲温度(25℃)で固体から5～100センチポアズ(cps)の粘度を有する低粘度液体に転化し、次いで連鎖延長して熱可塑性樹脂になる独特の樹脂である。

10

【0023】

本発明においてマトリックス樹脂として使用する環状オリゴマーの具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。ポリカーボネート、ポリエステル、ナイロン、ポリアミド、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)(PBT)、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)(PCT)、ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)及びポリ(1,2-エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート)(PEN)オリゴマー、2種又はそれ以上の前記モノマー反復単位を含むコポリエステルオリゴマー並びにそれらの混合物、更にイソ-及びオルト-置換フタレート。本発明のマトリックス樹脂として使用するのが好ましいのはPBTである。

20

【0024】

単独で又は任意成分と組合せてプリプレグ組成物中に使用するマトリックスの量は、容積基準で87～35%、好ましくは85～40%であることができる。

【0025】

強化用繊維及びマトリックス樹脂の他に、本発明のプリプレグを形成するのに使用するプリプレグ組成物は、その本来の目的で使用され且つプリプレグ又は最終部品に種々の利益と改良をもたらすことを目的とする1種又はそれ以上の他の任意成分を含むことができる。例えば本発明のプリプレグ組成物に添加できる1種又はそれ以上の他の任意成分としては、以下のものが挙げられる。例えば強硬化剤、カップリング剤、掃去剤、低融点添加剤、充填剤、難燃剤、流れ調整剤、顔料、UV安定剤、離型剤、コアシェルゴム粒子、ナノサイズの強化用粒子、鉱物粒子、ジエポキシド樹脂、ジイソシアネート樹脂又は得られるプリプレグ及び複合物品の性質を向上させるためのそれらの混合物。

30

【0026】

マトリックス樹脂成分の一部としてプリプレグ(組成物)中に使用する他の任意成分の量はいずれも、0～50重量%、好ましくは1～40重量%であることができる。

【0027】

他の任意成分は別個に、プリプレグ組成物の他の成分のいずれかの前に又はその後に添加することもできるし、他の任意成分は、プリプレグ組成物の他の成分全てと同時に添加することもできるし、又は、任意成分は、プリプレグ組成物の1種又はそれ以上の他の成分と一緒にすることもできる、例えば任意成分をプリプレグ組成物のマトリックス樹脂中に分散させてから、マトリックス樹脂とプリプレグ組成物の強化用繊維とを一緒にすることもできる。任意成分は粒子、粉体、繊維、ペレット又はそれらの混合物の形態であることができる。

40

【0028】

例えば、本発明の一実施態様においては、鉱物粒子を場合によってはプリプレグ組成物に添加し、このようなプリプレグ組成物を小孔スクリーン上に堆積させる。鉱物粒子は、プリプレグ組成物の他の成分とは別々に、同時に又は続いて堆積させることができる。好ましくは鉱物粒子はマトリックス樹脂中に分散させ、分散体を、強化用繊維と同時に又は強化用繊維の後で堆積させて、プリプレグを形成する。

【0029】

50

本発明のプリプレグ組成物中に使用できる鉱物粒子としては、例えばタルク、クレイ、炭酸カルシウム、マイカ、ウォラストナイト又はそれらの混合物が挙げられる。

【0030】

鉱物粒子の粒度は0.1～500ミクロン、好ましくは10～100ミクロンであることができる。

【0031】

鉱物粒子は、得られる構造用複合部品の剛性及び寸法安定性を向上させるための第2の強化材として使用する。添加剤としての鉱物粒子の使用は、また、得られる複合部品の製造コストを低減させることができる。

【0032】

好ましい一実施態様において、鉱物粒子は、結晶性及び半結晶性熱可塑性材料に添加して、加工中の結晶形成速度を改善することができる。この場合には、鉱物粒子強化材は、等方性を付与すると同時に、長い強化用繊維による強化のプラスの機械的利益のほとんどを獲得するメカニズムとして、強化用繊維と組合せて添加する。例えば、特に好ましい一実施態様において、タルクのような鉱物粒子を環状ブチレンテレフタレートオリゴマー(CBTO)中に混和する。CBTOは熱の存在下において重合及び結晶化を共に行い、半結晶性熱可塑性樹脂を形成する。鉱物粒子は、ポリマーの結晶化速度を改善して、成形サイクル時間を短縮する。CBTO中への鉱物粒子の分散は、溶射プリプレグ法の運転パラメーターと適合し、この方法によって製作される物品の物理的性質及び加工条件を改善することができる。

10

20

【0033】

本発明の別の実施態様において、カップリング剤を場合によっては本発明のプリプレグ組成物に添加することができる。例えばジエポキシド樹脂のようなカップリング剤をマトリックス樹脂中に分散させることができ、この分散体を、強化用繊維と同時に、それより前に又はその後で小孔スクリーン上に堆積させて、プリプレグを形成できる。本発明のプリプレグ組成物中に使用するカップリング剤としては、例えば脂肪族ジエポキシド、芳香族ジエポキシド、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート又はそれらの混合物が挙げられる。好ましくは、例えばビスフェノールAのジグリシジルエーテルのようなジエポキシド又は他のポリエポキシドを本発明に使用できる。例えば、市販のポリエポキシドは、The Dow Chemical Companyから市販されているDER 662UHである。

30

【0034】

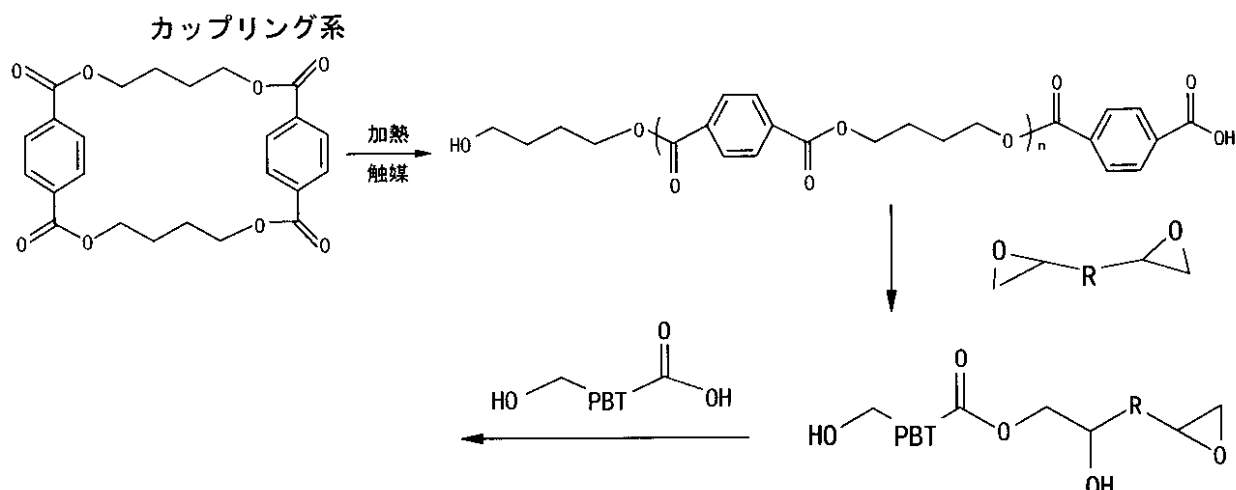
プリプレグを用いて複合材料を形成する成形プロセスの間に、ジエポキシド樹脂は、カップリング剤として働いてマトリックス樹脂の分子量を増加させることができるし、また、架橋結合も生成できるであろう。例えば、好ましい一実施態様において、CBTOの重合はカップリング剤によって改善することができる。CBTOは熱によって重合するが、CBTOの最終的な分子量は、水分又は充填剤のような、いくつかの異なる要因の干渉のために、決して望ましいとは言えない。ジエポキシドの存在は、CBTOの分子量を増加させることによってCBTOの重合を改善することができる。マトリックス樹脂の分子量は、40,000～200,000であることができる。一例として、以下は、カップリング系に關与する化学反応の図を示す：

40

【0035】



## 【化 1】



カップリング生成物、モノマーを利用できる場合には、全てのOH末端基、2つのペンダントOH基はOH基からPBTを生長させることができる。

20

## 【0036】

C B T O 中へのジエポキシド樹脂の分散は、溶射プリプレグ法の運転パラメーターと適合し、この方法によって製造される物品の物理的性質を向上させることができる。

## 【0037】

別の実施態様においては、酸掃去剤を本発明のプリプレグ組成物に添加することができる。例えば、前述したカップリング剤としてのジエポキシドは、酸掃去剤としても働くことができる。他の酸掃去剤としては、例えば脂肪族ジエポキシド、芳香族ジエポキシド、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート又はそれらの混合物が挙げられる。

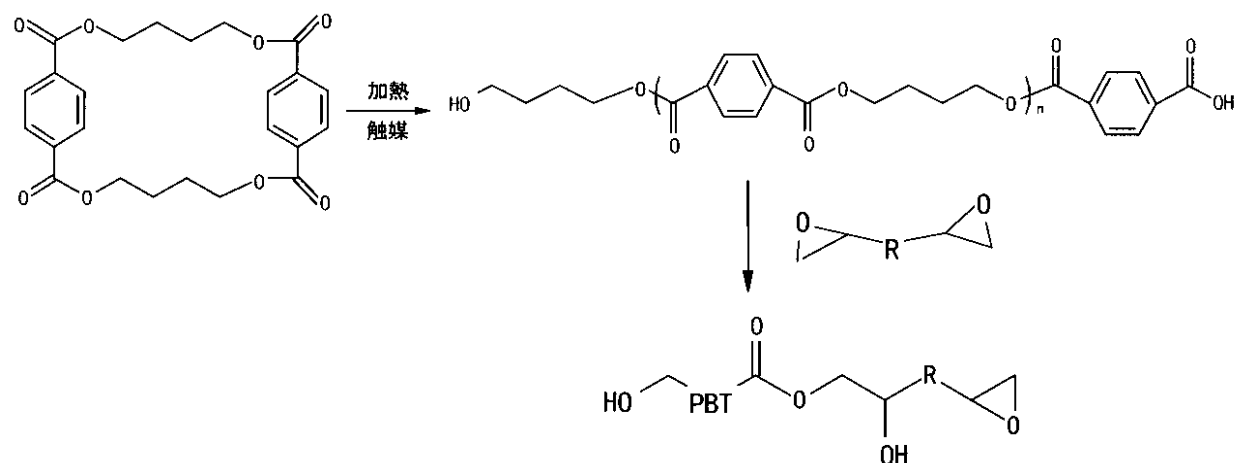
## 【0038】

一例として、以下は、酸掃去系を説明する化学反応の図である：

30

## 【0039】

## 【化 2】



## 【0040】

本発明の更に別の実施態様において、プリプレグ組成物は、例えば強化剤、例えばコア

50

シェル耐衝撃性改良剤、例えばコアシェルゴム粒子を含むことができる。コアシェルゴム粒子を好ましくはマトリックス樹脂中に分散させ、このような分散体を、強化用繊維と同時に、その前に又はその後に小孔スクリーン上に堆積させて、プリプレグを形成する。

【 0 0 4 1 】

本発明のプリプレグ組成物中に使用する他の強化剤は、例えばポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレンオキシドのようなヒドロキシルを末端基とするポリエーテルからの低  $T_g$  ( 0 未満、好ましくは - 4 0 未満 ) ブロックの導入、又はポリオレフィンゴムの導入を含む。

【 0 0 4 2 】

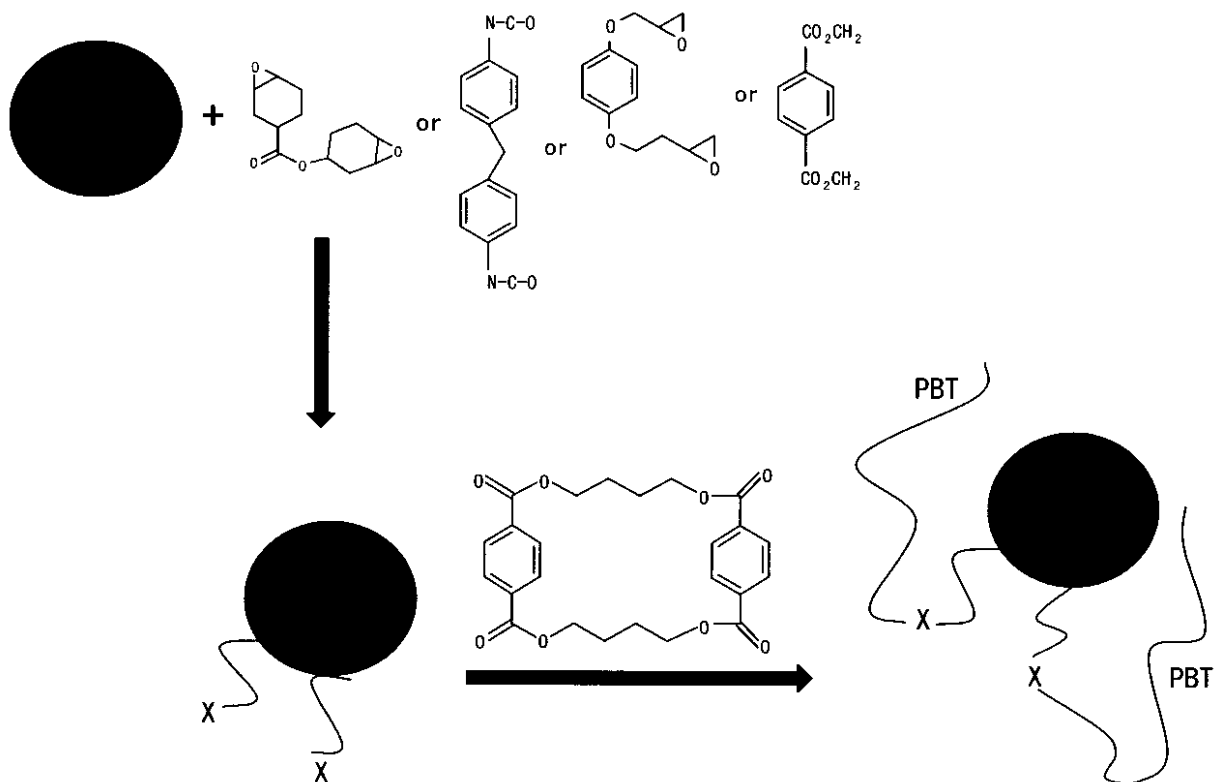
コアシェルゴム粒子は構造用複合部品の靱性を向上させるのに使用する。例えば本発明の好ましい実施態様は C B T O 中へのコアシェルゴム粒子の混和である。C B T O 中へのコアシェル粒子の分散は、溶射プリプレグ法の運転パラメーターと適合し、本発明の方法によって製造される物品の物理的性質及び加工を改善することができる。

【 0 0 4 3 】

一例として、コアシェル材料を用いる化学反応の図は以下の通りである：

【 0 0 4 4 】

【 化 3 】



X = エポキシ官能基

【 0 0 4 5 】

マトリックス樹脂中において有用な耐衝撃性改良剤の一例として、コアシェル耐衝撃性改良剤は好ましくは以下の特質を有する：

( 1 ) コア材料の組成物は好ましくは低  $T_g$  ( 好ましくは - 4 0 未満 ) コアを有する。例えばコアの組成物としては、 - 8 0 の  $T_g$  を有するポリブタジエン又は - 4 0 の  $T_g$  を有するポリアクリレートが挙げられる。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

(2) シェル材料は好ましくは、マトリックス樹脂と相溶性である、例えばシェル材料は、ポリエステルマトリックス樹脂と相溶性のポリメチルメタクリレート(PMMA)であることができる。より好ましくは、シェル材料はマトリックス樹脂の末端基と反応性である。例えばシェル材料は好ましくは、ポリエステルマトリックス樹脂の酸又はヒドロキシル末端基と反応性である(グリシジルメタクリレートコポリマーから成るエポキシ含有シェル)。シェル材料の相溶性又は反応性により、耐衝撃性改良剤は主に離散単一球としてマトリックス樹脂中に分散される。

【0047】

(3) コアは好ましくは0.1~2ミクロンの粒度を有して、利用できるクレージング及び/又は降伏のメカニズムによって改良された延性を与える。

10

【0048】

(4) 耐衝撃性改良剤粒子の分布は、好ましくは、例えば溶射法による加工及び流動を可能にする大きさである。好ましくは、CBTOのようなマトリックス材料とコアシェル改質剤は、溶融プロセスにおいて予備混合してから、加工のために適当な粒度分布に磨砕することができる。

【0049】

本発明の一実施態様において、CBTO、ガラス繊維及びコアシェル改質剤から成る複合材料は、強靱な複合材料系を提供する。このような系は、自動車部品及び他の耐久消費財のような最終用途に使用できる。

【0050】

本発明の別の実施態様としては、例えばプリプレグ組成物中へのナノサイズ無機粒子の混和が挙げられる。ナノ粒子をマトリックス樹脂中に分散させて、従来の強化方法に比べて優れた、剛性、靱性、耐熱性及び寸法安定性のバランスを有する複合物品を生成できる。

20

【0051】

例えばマトリックス樹脂としてCBTOを用いる場合、ナノ粒子をCBTO中に分散させることができ、CBTOの物理的性質を改良することができる。CBTO中へのナノ粒子のこの分散は、溶射プリプレグ法の運転パラメーターと適合し、この方法によって作製される物品の物理的性質を改良することができる。

【0052】

本発明はCBTOがインターカレートされた有機化クレイと強化用繊維とを溶射法によって結合させることによる、プリプレグ熱可塑性組成物の独特な製造方法を含む。この方法は、CBTOの重合を可能にするのに十分な温度で成形される場合に、ナノ粒子及びより大型の強化用充填剤によって強化される複合材料を形成するプリプレグを生成するメカニズムを提供する。

30

【0053】

一般的に、この方法は、層状クレイに溶融ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマーをインターカレートする(層状クレイを溶融ポリブチレンテレフタレート環状オリゴマーで膨潤する)ことを含む。次いで、オリゴマーを重合して、複合材料を生成する。本発明の特有の有機化クレイ系によるPBTの強化は、クレイ表面からPBT重合を開始できる官能性第四アンモニウム塩の使用に向けられている。これにより、クレイの分散が改良され、モジュラス及び耐熱性のような物理的性質の改良された複合材料が得られる。更に、これらの複合材料の製造中に剪断応力を使用すると、充填剤の分散が改良されるため、得られる複合材料の最終的な性質が改良される。これらの材料は、非反応性クレイを用いて製造された前記ナノ複合材料及び未改質PBTよりも優れた耐熱性/剛性を有する。

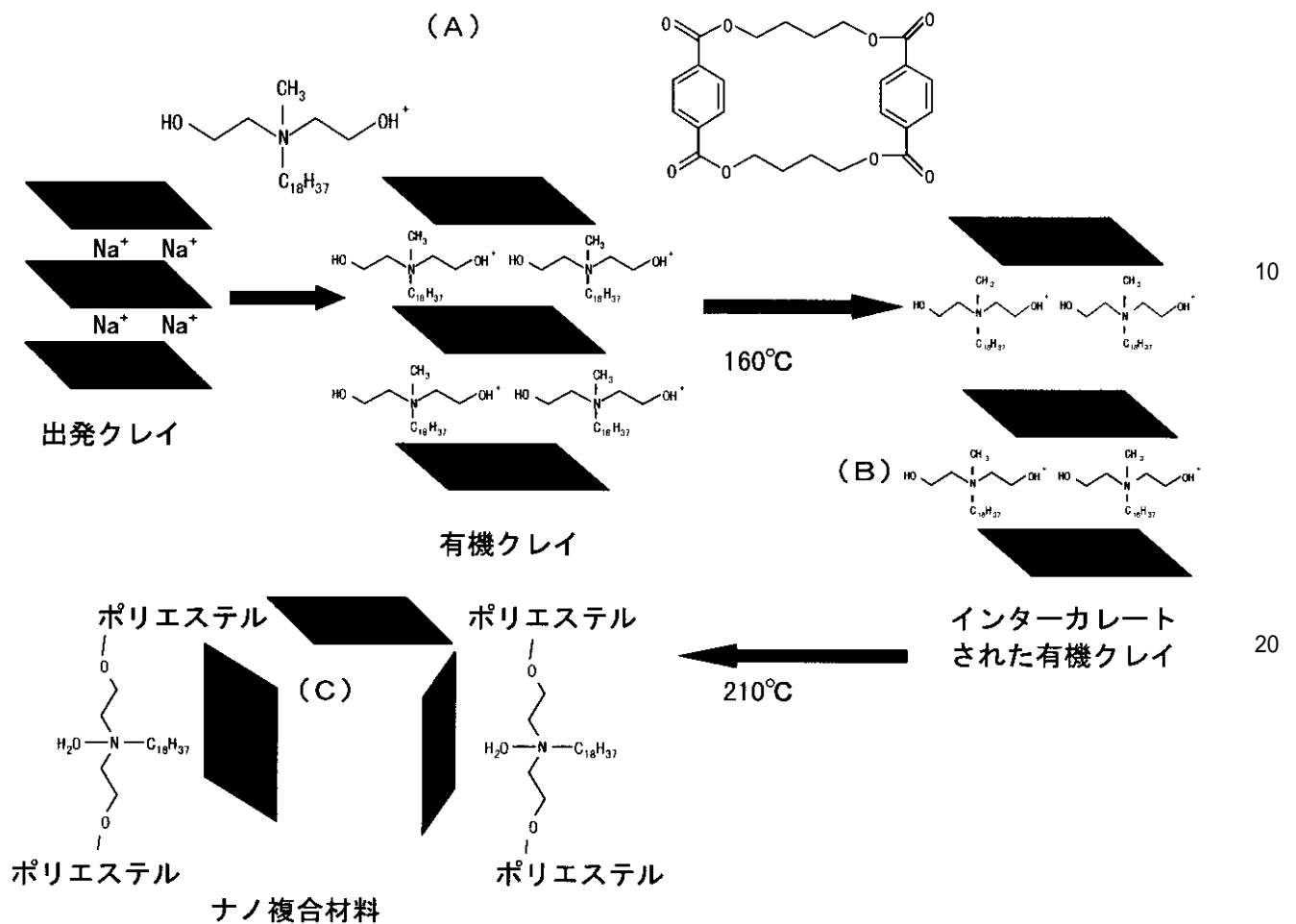
40

【0054】

本発明のこの側面の一例として、以下に図を示す。

【0055】

## 【化 4】



## 【0056】

前記図において、Aは有機化クレイであり、Bはインターカレートされたクレイであり、Cは一部がPBTにグラフトされた剥離クレイである。本発明のこの側面は溶射法のための供給原料として前記図の(B)点によって示されるようなCBTOインターカレート有機化クレイの使用に関する。溶射処理の間に、CBTOインターカレート有機化クレイは、大型の強化用繊維の間の間隙空間を満たす。プリプレグは160～260、好ましくはCBTOの重合を促進する約200において成形し、最終結果は二成分強化CBTO基材複合材料となる。成形温度は使用する触媒、ナノ及び核生成系に応じて様々であることができる。

## 【0057】

本発明の複雑な外形のプリプレグの製造方法は、例えば好ましくは所望の寸法に細断された強化用繊維を、製作すべき物品の複雑な形をしている孔あきスクリーンに向けて噴霧することによって堆積することを含む。孔あきスクリーンの裏側のプロアーが、スクリーンを通して空気を引っ張り、繊維を適所に保つ。同時に又は続いて、熱可塑性又は熱硬化性マトリックス樹脂のようなマトリックス樹脂を、粉体又は繊維の形態で、スクリーンに向けて噴霧して、強化用繊維と接触させ、強化用繊維と結合させる。使用する適切な繊維/樹脂比は、最終複合製品に必要とされるマトリックス樹脂及び強化用繊維の部品設計によって決定される。繊維/樹脂の比はまた、部品の局部応力要件を満たすために部品内部で意図的に変化させることもできる。

## 【0058】

本発明のプリプレグの製造方法の鍵は、スクリーン上の物品表面において樹脂を繊維に

接着させるためにマトリックス樹脂に加える熱である。温度は一般に 125 ~ 250、好ましくは 150 ~ 225 である。これが、気流を遮断しない、本明細書中で「プリプレグ」と称する均一な骨格構造又は物品を形成し、繊維と樹脂とを結合させてその形状を保持する。

【0059】

熱を供給するのに使用する熱源は、例えばフラーム又は高温ガス材料、例えば空気又は窒素のような不活性ガスを用いる溶射ガンであることができる。例えば電熱器又は誘電加熱器及び誘導加熱器のような、マトリックス樹脂を溶融させるのに十分な任意の他の公知熱源も、本発明に使用できる。

【0060】

本発明の一実施態様において、マトリックス樹脂は、溶射ガン又は樹脂を溶融させる他の熱源を通して、強化用繊維と同時に孔あきスクリーン表面に噴霧する。溶融樹脂がスクリーン表面に接触すると、樹脂はスクリーン表面で繊維上で固化する。

【0061】

本発明の別の実施態様においては、マトリックス樹脂を、強化用繊維と同時に孔あきスクリーン表面に向けて噴霧し、樹脂及び繊維を、スクリーン表面又はその近くに配置された熱源によってスクリーン表面において一緒に接着させる。

【0062】

本発明の更に別の実施態様においては、孔あきスクリーン上に又は別の操作で強化用繊維を噴霧した後に、マトリックス樹脂の全て又は一部を孔あきスクリーン表面に向けて噴霧する。

【0063】

本発明の更に別の実施態様においては、プリプレグを更に圧密化するために、繊維及び樹脂の堆積後に追加の熱を加えることができる。また、第2のスクリーンを元のスクリーンの上部を覆うように置いて、プリプレグを加圧しながら加熱して、更に圧密化することができる。

【0064】

本発明の更に別の実施態様においては、樹脂がスクリーンを通り抜けるのを防ぎ且つ成形部品の表面特性を向上させるために、強化用繊維表面ベールを最初にスクリーン上に置くことができる。表面ベールは、ロール状製品から切り取ってスクリーン上に置くこともできるし、チョップトファイバーとしてスクリーンに向けて噴霧することもできる。

【0065】

本発明の好ましい実施態様においては、高温不活性ガスを用いる溶射ガンを、噴霧プロセスの間にマトリックス樹脂を加熱し且つ溶融させるのに使用する。溶射プリプレグを製造するための熱源としてフラームの代わりに不活性ガスを使用すると、樹脂系の加工の間に触媒/樹脂混合物の酸化の減少又は失活という、予想外の利益が得られる。例えばCBTOの加工において、熱源として不活性ガスを使用すると、例えば40,000 ~ 200,000の比較的高分子量に重合するCBTO樹脂系が得られ、例えば90 ~ 30分の短縮されたサイクル時間で転化が起こる。溶射ガンにおいてフラームの代わりに不活性ガスを使用すると、得られる複合部品の物理的性質、例えば靱性及び色も改善される。また、フラームを排除することによって、粉体樹脂粒子がこのプロセスにおいて燃え上がらず、その結果、樹脂の収率が、例えば10%改良される。

【0066】

本発明の更に別の実施態様においては、二次成形時の複合物品に望ましい追加の強化を行うために、追加の強化材をプリプレグに添加することができる。例えば繊維強化材（及び場合によってはマトリックス樹脂）を含む補強布帛の断片をプリプレグ中に混和することができる。補強布帛は、スクリーンの一面又は両面に加えることができる。補強布帛はスクリーンの表面全体に加えることもできるし；あるいはスクリーンに部分的に加えることもでき、例えば補強布帛の切片をスクリーンの一部の領域に加えて、部品設計によって指定される特定の領域に追加の補強を行うことができる。補強布帛は、繊維及び樹脂の噴

10

20

30

40

50

霧前又は噴霧後のいずれにおいてもプリプレグに加えることができる。補強布はプリプレグの形成後にプリプレグに添加することができる。別の実施態様においては、プリプレグを最初にスクリーンから取り出し、補強布帛をスクリーンに適用し、プリプレグをスクリーン上に戻して、プリプレグを完成させる。補強布帛は、前述のように使用する前に、中に所定量のマトリックス樹脂を含むことができる。

#### 【0067】

圧縮成形時の最終物品の物理的性質を向上させるためには、プリプレグの一面又は両面においてプリプレグに追加の布帛補強材を加える。補強布帛は通常、ガラス若しくは炭素、ケブラー (Kevlar) 又はスペクトラ (Spectra) 繊維のような、製織された又はステッチングされた強化用繊維の束から成る。補強布帛は、表面全体を覆うように加えることもできるし、又は部品設計によって決定される部品の高応力領域を覆うように選択的に配置することもできる。布帛の切片は通常、布帛のロールから切り取り、吸引を行いながら、スクリーン上と同時にプリプレグ上に置く。次いで、熱を加えて、プリプレグ中の既存の樹脂を溶融させて、布帛をプリプレグに接着させる。プリプレグに噴霧する前に、又はスクリーンからプリプレグを取り出し、布帛をスクリーンに適用し、そしてプリプレグを元に戻すことによって、布帛をプリプレグのスクリーン側に適用することができる。次に、布帛を適所において接着させるために、吸引を用いて又は用いずに熱を加える。圧縮成形の間に布帛に含浸させるのに必要なマトリックス樹脂は、噴霧繊維プリプレグ中に混和するか、又は噴霧されたプリプレグへの適用前に布帛中に存在するであろう。

10

#### 【0068】

前記のことは、吸引を行いながら繊維及び樹脂を三次元孔あきスクリーンに噴霧して、圧縮成形によって複合物品にすることができるニアネットシェイププリプレグを生成することについて説明している。CBTOのような一部のマトリックス樹脂材料は、適切に重合させるためには、水分レベルを周囲温度における通常レベル未満まで乾燥させなければならない。例えば樹脂は0.05%を超える水分を含むべきでない。多くの場合、マトリックス樹脂だけでなく強化用繊維も乾燥しなければならない。強化用繊維の表面は、周囲空気への暴露によって1%超の水分を引きつける可能性があり、これは、マトリックス樹脂の重合に又は何か他の方法で複合物品の品質に悪影響を与えるおそれがある。密閉設備中で高温乾燥ガスをプリプレグに通す溶射プリプレグの新しい乾燥方法を開発した。この方法は、プリプレグの多孔性を利用する。この密閉設備はプリプレグを取り囲み、プリプレグの入口側及び更に場合により出口側にオリフィスを均等な間隔で配置して、強制的にプリプレグに高温ガスを均等に通す。プリプレグからガスへの水分の拡散速度が速いため、極めて早い乾燥速度を達成できる。

20

30

#### 【0069】

乾燥操作は、水分の再吸収を防ぐために、プリプレグ成形の直前に行うことができる。別法として、乾燥したプリプレグを、バッグ又は水を通さない他の容器中に密閉し、貯蔵することもできる。プリプレグは成形のためにバッグから取り出すことができ、バッグは再利用することができる。別法として、バッグは、成形時にマトリックス樹脂と相溶性の材料、例えばCBTOに対してはポリエステルフィルムから構成されることができ、バッグはプリプレグと一緒に成形して、成形複合物品の表面フィルムとすることができる。

40

#### 【0070】

プリプレグの製造後、本発明の一実施態様は、熱可塑性表面フィルムを溶射プリプレグに適用することを含む。表面フィルムは、改良された表面品質、紫外線抵抗性、耐蝕性、ペイント付着性、プライマー削減又は成形着色のようないくつかの強化をもたらすことができる。CBTOのような一部のマトリックス樹脂においては、ポリエステル熱可塑性表面フィルムはCBTOと反応し、それによって表面フィルムがマトリックス樹脂に接着スルであろう。本発明において使用するポリエステル熱可塑性フィルムの一例は、例えばマイラー (Mylar) であることができる。

#### 【0071】

表面フィルムの厚さは、例えば0.025~0.25mmであることができる。

50

## 【 0 0 7 2 】

表面フィルムは通常、成形すべき部品の形状に合うように切断し、圧縮成形用金型においてプリプレグと組み合わせる。三次元の造形部品の場合には、表面フィルムは個々のいくつかのフィルム切片から成ることもできるし、又は金型中に入れたときに部品表面を覆うように切断することもできる。別の実施態様においては、三次元部品の場合には、伸縮性フィルムを使用できる。更に別のアプローチにおいては、表面フィルムは、部品表面にぴったり合うように別の操作で熱成形することができる。

## 【 0 0 7 3 】

本発明の更に別の実施態様においては、圧縮成形によって複合物品にするために、ニアネットシェイププリプレグを製造した後、繊維状の熱可塑性表面ベールを、溶射プリプレグに適用することができる。繊維状熱可塑性表面ベールは、例えばプリプレグ表面に多数のフィラメントを噴霧することによって作る。C B T Oのようなマトリックス樹脂においては、例えばポリエステルベールのような熱可塑性表面ベールが好ましくはC B T Oと反応し、それによって表面ベール(v e i l)とマトリックス樹脂とが接着する。噴霧されたベールは好ましくは、三次元表面にぴったり密着して、滑らかな外観を与える。表面ベールは、改良された表面品質、UV抵抗性、耐蝕性、ペイント付着性、プライマー削減又は成形着色のようないくつかの強化を提供できるであろう。

## 【 0 0 7 4 】

繊維状熱可塑性表面ベールは、プリプレグを二次成形しているときに、プリプレグのいずれの側にも繊維系から噴霧することができる。繊維状熱可塑性表面ベールは、強化用繊維及びマトリックス樹脂の噴霧前に孔あきスクリーンに噴霧することもできるし、又は強化用繊維及びマトリックス樹脂の噴霧後にプリプレグの上部を覆うように噴霧することもできる。別の選択肢は、別の操作で表面ベールを少量のマトリックス樹脂と共に噴霧して、結合させることである。あるいは、表面ベールは部分的に又は完全に溶融させて、繊維と一緒に接着させることもできる。

## 【 0 0 7 5 】

三次元プリプレグの製造について前述したが、本発明は更に溶剤又はスラリーによって樹脂を分散させる必要なしに粉体の形態のマトリックス樹脂を繊維強化材と共に分散させて、複合部品の製造に使用する、成形可能な繊維プリプレグを生成する方法を含む。例えば成形可能な繊維プリプレグのシートは、吸引を適用しながら、樹脂及び繊維を孔あきスクリーン上に同時に堆積することによって形成する。別の実施態様において、プリプレグ組成物を、ベルトのような平面上に分布させ、加熱し、次いでフラットシートから圧密化することができる。粉体樹脂と堆積材料表面に同時に熱を適用して、樹脂を少なくとも一部分溶融させ、それを繊維に接着させて、多孔質プリプレグを形成する。製造されたプリプレグを三次元の形状に成形し、圧縮成形して、繊維強化構造用複合部品を形成することができる。

## 【 0 0 7 6 】

プリプレグは、シート又はロール状製品をプリプレグ材料にするための連続法において製造することができる。別法として、プリプレグは、指定された寸法のシートを作るための回分法において製造できる。回分法によって製造されたシートは、指定された部品の設計要件に基づき、矩形以外の形状であることができる。この変法においては、三次元の形状の複合部品に成形される場合に周囲のオフアルスクラッププリプレグをほとんど生じない(10%以下)テーラードブランクを形成できる。

## 【 0 0 7 7 】

本発明の別の実施態様においては、改良された最終複合製品を得るために、前述のようにして製造したプリプレグを他の構造と結合させることができる。例えばリブ形状の構造体は、構造用複合部品設計の全体的な剛性を著しく向上させる。しかし、製造の観点からすると、リブ形状の構造体は、一体構造体中に組み込むのに大きな労働力を要する。典型的には、リブ形状の構造体は、二次的な操作で一次構造体に接着させる。圧縮成形の一部の例では、繊維及び樹脂はリブ部に流れ落ちることができるが、リブデザインの大きさは

10

20

30

40

50

制限され、方向性繊維を含む工業用布帛 ( e n g i n e e r e d f a b r i c s ) を使用できない。

【 0 0 7 8 】

従って、本発明の一実施態様は、溶射プリプレグと所望の構造を有する既成の工業用布帛との、両プリプレグに同じマトリックス樹脂を用いた複合成形を含む。プリプレグと一緒に成形することによって、二次的な接着を必要とすることなく、2つの構造が一体化される。

【 0 0 7 9 】

一定断面を有する補強リブ形状プリプレグは、ダイを通した引抜成形と同様であるがマトリックス樹脂の完全硬化をしない連続操作で製作することができる。樹脂は、いくつかの手段によって布帛に適用できる。樹脂は布帛又はトウ中に予備含浸し、強化用繊維と混ぜ合わせ、又はダイの前のプロセスに粉体又は液体と共に加えることができる。リブプリプレグは、必要に応じて局面形状にするのに十分に柔軟である。グリットのような、より複雑な幾何学的形態が必要ならば、リブ部プリプレグは金型中で回分操作で作ることができる。必要なマトリックス樹脂の全て又は一部をリブプリプレグ中に入れることができる。製造上の理由から、樹脂の全量より少ない量をリブプリプレグ中に混和するのが望ましい場合には、必要とされる余分の量を溶射プリプレグ中に分散させることができ、それは圧縮成形用金型中において必要ならば流動する。

10

【 0 0 8 0 】

吸引を適用して繊維及び樹脂並びに任意の他の任意成分を三次元孔あきスクリーンに向けて噴霧する前記方法を用いて、圧縮成形によって複合物品にすることができるニアネットシェイププリプレグを製造する。

20

【 0 0 8 1 】

プリプレグからの複合物品の製造方法は、一般に、1つ又はそれ以上のプリプレグを金型中に入れ、そして加圧及び高温下でプリプレグを圧密化して複合物品にすることを含む。一般に、温度は室温 ( 2 5 ) ~ 2 0 0 であり、圧力は 0 . 1 ~ 0 . 7 M P a である。

【 0 0 8 2 】

プリプレグは圧縮成形用金型中に、そのまま、変形も行わず追加のマトリックスも加えずに使用できるが、一実施態様においては、追加のマトリックス樹脂粉体を金型中の複数のプリプレグの下、間及び上に振りかけることができる。

30

【 0 0 8 3 】

マトリックス樹脂が熱可塑性である場合には、プリプレグを加熱し、圧密化し、次いで冷却して、樹脂を固化させる。

【 0 0 8 4 】

マトリックス樹脂が熱硬化性である場合には、プリプレグを加熱し、圧密化し、次いで架橋させて、樹脂を固化させる。架橋は、熱硬化性樹脂配合物の一部としてプリプレグ組成物に添加される架橋剤を用いて行う。架橋剤としては、例えば典型的なアミン、無水物、フェノール系硬化剤又はそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

本発明の複合物品の製造方法は、高速で、例えば 6 0 分より短く、好ましくは 1 分 ~ 3 0 分、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 分で、低い成形圧において、例えば 3 . 4 M P a より低く、好ましくは 0 . 1 ~ 2 . 4 M P a 、より好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 7 M P a において、オフアルスクラップを最小限に抑えて、例えば 2 5 % より少なく、好ましくは 2 ~ 2 0 % 、より好ましくは 3 ~ 1 0 % に抑えて実施できる。

40

【 0 0 8 6 】

本発明の複合物品の製造方法は、例えば 7 ~ 1 0 M P a において行われる従来の圧縮成形法よりもはるかに低い圧力で、例えば 0 . 1 ~ 0 . 7 M P a で行われ、金型中の繊維移動が最小限であり且つ必要に応じて部品内の繊維含量を意図的に変化させることができるので、部品の設計要件にはるかに近い、よりすぐれた品質の複合材料を生成する。

50



## 【 0 0 8 7 】

また、樹脂射出法に比べて、本発明の方法を用いた場合には、樹脂射出装置を使用しなくてすむ。

## 【 0 0 8 8 】

更に、本発明の方法においては、矩形シートから切り取らなければならない布に比べて、オフアルスクラップがわずかである、例えば25%より少なく、好ましくは2~20%、より好ましくは3~10%であり、従って「ニアネットシェイプ」と称する。

## 【 0 0 8 9 】

本発明の一実施態様において、プリプレグ又はその一部、例えば周辺のオフアル又はオーバースプレーを回収して、溶射プロセスに再循環できる。溶射ニアネットシェイプ・プリプレグプロセスから出る廃棄物を非常に低いレベルに減少させるために、欠陥のあるプリプレグ、周辺のオフアル、オーバースプレー又はさもなければスクラップとなる他の形態の繊維及び樹脂を回収して、溶射プロセスに再循環できる。再循環は、均一に噴霧でき且つ孔あきプリプレグスクリーンを通して行われる吸引によって適所に保つことができる形態まで、廃棄物の大きさを縮小することによって行う。廃棄物の大きさの縮小は、元の原料に本質的に近い粒子まで、細断と分離のような方法の組合せによって行う。別法として、廃棄物は、プリプレグ中に噴霧できるより小さい粒度まで磨砕できる。粒度は一般に10~500ミクロンである。

10

## 【 実施例 】

## 【 0 0 9 0 】

以下の例は、本発明の説明のためにのみ記載するのであって、本発明を限定するものと解してはならない。特に断らない限り、全ての部及び百分率は重量基準である。

20

## 【 0 0 9 1 】

以下の例中において使用する種々の装置及び原料は以下の通りである：

(1) フレーム溶射装置はThermal Polymer Systemsによって販売されている、エダクター・エアジェットを付随するThermal Polymer Systems Flame Spray Gun - Model F311 - FX - Pである。

## 【 0 0 9 2 】

(2) 定量供給装置はK-Tron Soder Corp.によって販売されているK2 Volumetric Feeder - Model K2VT20である。

30

## 【 0 0 9 3 】

(3) 強化用繊維供給装置はAplicatorによって販売されている長さ42mmの繊維を供給するAplicator Glass Chopper Gun - Model 52021である。

## 【 0 0 9 4 】

(4) スクリーン上のブロアーはTwin City Fan and Blower Co.によって販売されているTwin City Fan and Blower Co. - Model TBA 1410P7である。

## 【 0 0 9 5 】

(5) マトリックス樹脂アプリーター装置はLeisterによって販売されているLeister Electric Hot Air Gun - Model 10,000S/10KWである。

40

## 【 0 0 9 6 】

(6) 小孔スクリーンはa16ゲージの多孔板、直径3.175mmの孔、中心距離4.763mmの三角形ピッチを有するプリプレグスクリーンである。

## 【 0 0 9 7 】

(7) ガラスベールはOwens Corningによって販売されているOwens Corning M524 - C64 Glass Veilである。

## 【 0 0 9 8 】

50

(8) もう1つのガラスペールはN i c o f i b e r s , I n c . 製のS u r m a t S F 100/40g/m<sup>2</sup>である。

【0099】

(9) 強化用繊維はO w e n s C o r n i n g から販売されているO w e n s C o r n i n g 359A-AA-208 Glass Rovingから製造する。

【0100】

(10) 強化用ガラス繊維布帛はF i b e r G l a s s I n d u s t r i e s , I n c . 製の三軸編みガラス布帛( t r i - a x i a l k n i t t e d g l a s s f a b r i c )、TF-22である。

【0101】

(11) プリプレグ圧縮実験用の高温空気源はH e a t T r a n s f e r T e c h n o l o g i e s , I n c . 製のM o d e l H T 103BS M o e n H e a t i n g S y s t e mである。

【0102】

(12) C B T OはC y c l i c s C o r p . によって商品名X B 3 C、X B 3 - C A 4、X B 2 - C 4 及びX B 2 H C - C A 4として販売されている環状ポリブチレンテフタレートオリゴマーを意味する。

【0103】

#### 例1(本発明)

##### A. プリプレグの製造

プリプレグ組成物を、502mm×648mmの平らな孔あきスクリーンの上に噴霧した。スクリーンの一方の面にあるブローアは、304m/分の初期空気速度を提供した。最初に単層のガラスペールをスクリーンに適用した。チョッパーガンを用いて200g/分でプリプレグスクリーン上に均一に、ガラス繊維を供給、細断及び噴霧した。同時に、スクリーン表面でガラス繊維と均一に混合されるように、C B T O粉体樹脂X B 3 C(粒度250~600ミクロン)を、粉体を計量供給するための定量供給装置を具備するフレーム溶射ガンを用いて、フレーム溶射ガンを通して240g/分で噴霧した。これらの操作は、250秒間継続した。溶射ガンからの追加の熱を、更に60秒間プリプレグに適用した。噴霧完了後にスクリーンを通る気流速度は195m/分であった。プリプレグ重量は、1814gであった。

【0104】

プリプレグを、対流式オープン中で真空を適用しながら、密閉フォイルバッグの内側で85において4時間乾燥させた。

【0105】

##### B. 複合物品の製造

前記パートAに使用したスクリーンと同じ寸法のスチール圧縮成形用金型を、縦型プレス中に入れた。金型は下半部にキャピティを、キャピティにはまる上半部にプラグを有していた。金型は2.65mmの部品厚さを提供した。o-リングが下半部のキャピティを取り囲み、側面の口を通して真空を適用した。金型に油加熱装置を装着し、金型を190に加熱した。プリプレグをキャピティ中に入れ、プレスを1.3MPaの圧力を適用しながら閉じた。この温度及び圧力を1時間適用した。次いで、プレスをオフにし、温度を40に冷却してから、成形品を取り出した。

【0106】

得られた複合物品は重量が1521gであり、視覚的には完全に満たされており、表面孔はごくわずかであった。ガラス含量の計算値は53重量%であった。

【0107】

#### 例2(本発明)

##### A. プリプレグの製造

この例は、プリプレグの製造と三次元造形部品の成形を示す。この部品は、自動車用ミッドゲート、即ち構造反応射出成形(S R I M)法によって製造される部品である。この

10

20

30

40

50

部品の設計は、波形及びこの製品を完全に囲む折返縁のないいくつかの複雑な特徴を有する。概算寸法は、 $137\text{ cm} \times 64\text{ cm} \times 3\text{ mm}$ であり、近似表面積は $0.97\text{ m}^2$ であった。

#### 【0108】

プリブレグスクリーンは、部品にぴったり合うように製作した。初期気流速度は $219\text{ m / 分}$ であった。最初に単層のガラスペールをスクリーンに適用した。チョッパーガンを用いて $200\text{ g / 分}$ でプリブレグスクリーン上に均一に、ガラス繊維を供給、細断及び噴霧した。同時に、スクリーン表面でガラス繊維と均一に混合されるように、CBTO粉体樹脂（粒度 $250 \sim 600$ ミクロン）を、フレーム溶射ガンを通して $240\text{ g / 分}$ で噴霧した。これらの操作は、 $743$ 秒間継続した。溶射ガンからの追加の熱を、更に $180$ 秒間プリブレグに適用した。噴霧完了後にスクリーンを通る最終気流速度は $172\text{ m / 分}$ であった。プリブレグ重量は $5455\text{ g}$ であった。

10

#### 【0109】

プリブレグを対流式オープン中で真空を適用しながら密閉フイルバッグの内側で $85$ において $4$ 時間乾燥させた。

#### 【0110】

##### B. 複合物品の製造

前記パートAに使用したスクリーンと同じ寸法のスチール圧縮成形用金型を、縦型プレス中に入れた。金型は下半部にキャビティを、キャビティにはまる上半部にプラグを有していた。金型は約 $3\text{ mm}$ の部品厚さを提供した。金型は、型閉め時にオフアルをトリミングするための喰い切り刃を有していた。o-リングが下半部のキャビティを取り囲んだ。真空は適用しなかった。金型に油加熱装置を装着し、金型を $222 \sim 228$ に加熱した。プリブレグをキャビティ中に入れ、プレスを $0.46\text{ MPa}$ の圧力を適用しながら閉じた。この温度及び圧力を $35$ 分間適用した。次いで、プレスをオフにし、温度を $35$ 分で $155 \sim 157$ に冷却してから、成形品を取り出した。

20

#### 【0111】

得られた複合物品は重量が $5198\text{ g}$ であり、視覚的には完全に満たされており、表面孔はごくわずかであった。部品は重量が $5198\text{ g}$ であり、喰い切り刃でトリミングされたオフアルは重量が $204\text{ g}$ （又はオフアルが $4\%$ ）であった。部品の種々の部分からサンプルを切り取り、ガラス含量に関して分析した。手動堆積法であるため、ガラス含量は $45 \sim 74$ 重量%までばらつきがあり、 $11$ 個のサンプルについての平均は $60$ 重量%であった。しかし、これらの領域は全て完全にウェットアウトされた。これは、ガラス含量の高い領域をバイパスするフローパターンのため、SRIM法においてはあり得ないであろう。機械的性質もまた、この部品から製造したサンプルから測定した。サンプルの引張モジュラスは平均で $14641.9\text{ MPa}$ であり、引張強さは平均で $166.5\text{ MPa}$ であった（ $2$ つのサンプルで平均）。（ミッドゲートをまた、等温条件において $5$ 分でXB2HC-C A4樹脂を用いて成形した。）

30

#### 【0112】

##### 比較例 A

孔あきスクリーン（ $502\text{ mm} \times 640\text{ mm}$ ）上で $50 / 50$ 繊維 / 樹脂から成るプリブレグを現場製造する試みを行った。 $100 \sim 38$ の比のD.E.R.（商標）662UH（EEWが $700$ のビスフェノール型固体エポキシ樹脂）/ D.E.H.  $84$ （EW245のフェノール系硬化剤）から成る固体エポキシ粉体被覆配合物を、マトリックス樹脂として用いた。 $10$ 重量%のマトリックス樹脂から成る、 $1070\text{ g}$ の重量のプリブレグを、最初に $502\text{ mm} \times 640\text{ mm}$ のスクリーン上で例1と同様にして製作した。次いで、等重量の乾燥粉体をプリブレグに噴霧して、目的とする、樹脂 $50$ 重量%を達成した。粉体の粒度は、 $210 \sim 600$ ミクロンであった。スクリーンを通過する過剰の樹脂粉体損失を防ぐために、最初に表面ガラスペールをスクリーン表面に置いた。総量のうち $200\text{ g}$ 、 $600\text{ g}$ 及び $1000\text{ g}$ が噴霧された後に粉体噴霧を停止し、秤量し、収率（秤量された粉体の増量 / 適用された粉体）を求めた。連続パスにおいて収率は $77\%$ から $54\%$

40

50

、33%へと低下した。1000gの粉体を噴霧した後、プリプレグ中には残っていたのはわずか501gであった。収率の低下は、粉体がスクリーンを通して失われたため及びスクリーンに当たってはじかれたためであった。スクリーン表面の初期気流速度は235m/分であった。添加量を多くするにつれて、気流の低下により、収率は低下し続けた。約300gの粉体をプリプレグ上に噴霧した後、気流速度は、粉体を捕捉するのに必要な最小気流である150m/分未満に低下した。これは、ヴェール表面に粉体が濾過されたためであった。この比較例Aの実験は、乾燥粉体の添加は、孔あきスクリーン上における目的プリプレグの現場製造においてうまくいかないことを示した。

【0113】

#### 例3（本発明）

##### A．プリプレグの製造

プリプレグ組成物を、502mm×648mmの平らな孔あきスクリーン上に噴霧した。スクリーンの一方の面にあるブローアは235m/分の初期気流速度を提供した。最初に単層のガラスベールをスクリーンに適用した。チョッパーガンを用いて250g/分でプリプレグスクリーン上に均一に、ガラス繊維を供給、細断及び噴霧した。同時に、スクリーン表面でガラス繊維と均一に混合されるように、CBTO粉体樹脂XB2HC-CA4（粒度150～500ミクロン）を、粉体を計量供給するための定量供給装置を用いて300g/分で噴霧した。Leistner電気熱源から高温空気と同時に熱を適用した。これらの操作は、200秒間継続した。Leistner熱源からの追加の熱を、更に60秒間プリプレグに適用した。噴霧完了後にスクリーンを通る気流速度は183m/分であった。プリプレグ重量は1840gであった。

【0114】

プリプレグを、対流式オープン中で真空を適用しながら、密閉フォイルバッグの内側で85において12時間乾燥させた。

【0115】

##### B．複合物品の製造

前記パートAに使用したスクリーンと同じ寸法のスチール圧縮成形用金型を、縦型プレス中に入れた。金型は下半部にキャビティを、キャビティにはまる上半部にプラグを有していた。金型は2.65mmの部品厚さを提供した。o-リングが下半部のキャビティを取り囲み、側面の口を通して真空を適用した。金型に油加熱装置を装着し、金型を180に加熱した。プリプレグをキャビティ中に入れ、プレスを1.3MPaの圧力を適用しながら閉じた。この温度及び圧力を5分間適用した。次いで、プレスを開け、部品を取り出した。

【0116】

得られた複合物品は重量が1535gであり、視覚的には完全に満たされていた。ガラス含量の計算値は52重量%であった。

【0117】

#### 例4（本発明）

この例においては、強化用繊維の存在下においてPBTを含むプリプレグ組成物に鉍物粒子を添加した。CBTO粉体をタルク鉍物粉体とタルク濃度0.5%、1%、2%、5%及び10%で混合することによって、サンプルを製造した。CBTO粉体及びタルク粉体は十分に混合して、均質混合物を形成した。例1に記載したようにして、フレームガン熱源を用いて溶射法によって混合物を噴霧した。同時に、チョップトファイバークラスを孔あきスクリーンに向けて噴霧し、そこで熔融樹脂とガラスを結合させて、プリプレグを形成した。運転パラメーターは以下の通りであった。

【0118】

CBTO： XB3-CA4/タルク混合物-240g/分

ガラス： Owens Corning 359A-AA-208-200g/分

噴霧時間： 310秒間

部品サイズ： 502mm×648mm×厚さ2.8mm

10

20

30

40

50

部品の成形： C B T O 硬化 - 1 9 0

【 0 1 1 9 】

#### 例 5 ( 本 発 明 )

この例は、本発明の方法に不活性ガスを使用することを示す。( 高温空気の使用は、高温窒素と同程度に有効であることがわかった。 )

【 0 1 2 0 】

無触媒 C B T O 樹脂のサンプルをそれぞれ、フレイムガン及び高温窒素ガンからガラス瓶中に 2 4 0 g / 分で噴霧した。酸含量を酸滴定によって測定した。酸は、C B T O 樹脂の適切な重合を阻害することが知られている。全てのフレイム溶射樹脂において比較的高い酸レベルが存在した。比較的高い酸レベルはまた、若干の触媒失活メカニズムを示す場合がある。

10

【 0 1 2 1 】

この例で使用した製品は、X B 0 - C A 4、X B 0 - C A 4 . 5 及び X B 0 - C A 5 であった。これらはそれぞれ異なる酸化防止レベルを含んでいた。

【 0 1 2 2 】

#### 酸レベルの結果

フレイム噴霧： 0 . 5 5 ~ 0 . 6 5 m e q / k g

高温窒素噴霧： 0 . 4 m e q / k g 未満

【 0 1 2 3 】

#### 実験的なプリプレグの製造

20

フレイムガン：プロパン / 酸素燃料源を具備する T h e r m a l P o l y m e r S y s t e m s M o d e l F 3 1 1 F X - P

高温窒素ガン： P l a n t 窒素ガス源を具備する L e i s t e r 1 0 0 0 0 H e a t S o u r c e

C B T O X B 3 - C A 4 - 速度 2 4 0 g / 分

O C F 3 5 9 A - A A - 2 0 8 ガラスロービング速度 2 0 0 g / 分

アプリケーションターチョッパーガン

繊維長 4 2 m m

噴霧時間 2 5 0 秒間

パネルサイズ： 5 0 2 m m x 6 4 8 m m x 厚さ 2 . 8 5 m m

30

パネル - 種々の金型にぴったり合うように比較的小さい断片に切断。

【 0 1 2 4 】

#### 誘電応答の結果

フレイム及び窒素の両者を用いて作製した溶射プリプレグを、誘電センサーを含む成形用具を用いて圧縮成形した ( 3 1 9 m m x 3 1 9 m m x 厚さ 3 m m )。誘電応答は、C B T O 樹脂の重合の優れた指標であることがわかっている。

【 0 1 2 5 】

プリプレグは、フレイム溶射プリプレグよりもはるかに鋭敏な重合応答を示し、高い値を示した。これは樹脂系の活性がはるかに高いことを示している。

【 0 1 2 6 】

40

#### フレイム溶射

最大重合速度における時間 - 2 0 0 0 秒間

最大誘電応答 - 9 . 6 L o g ( I o n V i s c )

【 0 1 2 7 】

#### 窒素溶射

最大重合速度における時間 - 1 0 0 0 秒間

最大誘電応答 - 1 0 . 0 L o g ( I o n V i s c )

【 0 1 2 8 】

#### 外観の結果

フレイム溶射プリプレグから成形された試験パネルは窒素溶射プリプレグから成形され

50

たパネルよりもはるかに暗色の外観を有していた。より暗色なのは、フレーム中においてポリマーが分解したせいであった。

#### 【0129】

##### 成形サイクル時間

フレーム溶射プリプレグを190において40分間成形した。金型開放時には、複合部品は、半透明色によって示されるように充分には重合しておらず、それは最終的には、開放金型中で更に数分間で正常な不透明色に変化することが明白であった。

#### 【0130】

高温窒素溶射プリプレグを190において30分間成形した。部品は、正常な不透明色によって観察されるように、金型から取り出したときに十分に硬化していた。

10

#### 【0131】

##### 例6（本発明）

この例においては、強化用繊維の存在下におけるPBTの耐衝撃性改良を示すために、反応性コアシェル材料をプリプレグ組成物に添加した。CBTO粉体を粉体エポキシ官能性耐衝撃性改良剤と重量比80/20で混合し、充分に混合して、均質混合物を形成することによって、サンプルを製造した。熱源として高温窒素流を用いて溶射法によって混合物を噴霧した。同時に、チョップトファイバーガラスを、孔あきスクリーンに向けて噴霧し、そこで溶融樹脂とガラスとを結合させ、プリプレグを形成した。運転パラメーターは以下の通りであった：

#### 【0132】

20

##### プリプレグの製造

CBTO - XB3 - CA4 - 240 g / 分

コアシェル粒子 - Atofina D400R - 60 g / 分

ガラス - Owens Corning 359A - AA - 208 - 250 g / 分

噴霧時間 - 175 秒間

部品サイズ - 502 mm x 648 mm x 厚さ 2 . 8 mm

#### 【0133】

##### 部品の成形 - CBTO 硬化

190 で35分間

圧力 125 , 500 k g / m<sup>2</sup>

30

#### 【0134】

##### 例7（本発明）

この例においては、ガラス繊維の存在下におけるPBTの非反応性耐衝撃性改質を示すために、非反応性コアシェル材料をプリプレグ組成物に添加した。CBTO粉体を粉体耐衝撃性改良剤と重量比80/20で混合し、充分に混合して、均質混合物を形成することによって、サンプルを製造した。熱源として高温窒素流を用いて溶射法によって混合物を噴霧した。同時に、チョップトファイバーガラスを、孔あきスクリーンに向けて噴霧し、そこで溶融樹脂とガラスとを結合させ、プリプレグを形成した。運転パラメーターは以下の通りであった：

#### 【0135】

40

##### プリプレグの製造

CBTO - XB3 - CA4 - 240 g / 分

コアシェル粒子 - Atofina D400 - 60 g / 分

ガラス - Owens Corning 359A - AA - 208 - 250 g / 分

噴霧時間 - 175 秒間

部品サイズ - 502 mm x 648 mm x 厚さ 2 . 8 mm

#### 【0136】

##### 部品の成形 - CBTO 硬化

190 で35分間

圧力 125 , 500 k g / m<sup>2</sup>

50

## 【 0 1 3 7 】

## 例 8 ( 本 発 明 )

この例においては、強化用繊維の存在下において P B T の分子量を増加させるために、エポキシ樹脂をプリプレグ組成物に添加した。C B T O 粉体を固体エポキシ樹脂と重量比 9 9 / 1 で混合し、十分に混合して、均質混合物を形成することによって、サンプルを製造した。熱源として高温素流を用いて溶射法によって混合物を噴霧した。同時に、チョップトファイバーガラスを、孔あきスクリーンに向けて噴霧し、そこで熔融樹脂とガラスとを結合させ、プリプレグを形成した。運転パラメーターは以下の通りであった：

## 【 0 1 3 8 】

## プリプレグの製造

C B T O - X B 3 - C A 4 - 2 3 7 . 6 g / 分  
 エポキシ - D . E . R . 6 6 2 U H 2 . 4 g / 分  
 ガラス - O w e n s C o r n i n g 3 5 9 A - A A - 2 0 8 - 2 5 0 g / 分  
 噴霧時間 - 1 7 5 秒間  
 部品サイズ - 5 0 2 m m × 6 4 8 m m × 厚さ 2 . 8 m m

10

## 【 0 1 3 9 】

## 部品の成形 - C B T O 硬化

1 9 0 で 3 5 分間  
 圧力 1 2 5 , 5 0 0 k g / m<sup>2</sup>

20

## 【 0 1 4 0 】

## 例 9 ( 本 発 明 )

M y l a r ポリエステルフィルムのシートを圧縮成形用金型中に入れ、次いで、例えば前記例 1 に記載したようにして調製した溶射プリプレグを前記圧縮成形用金型中に入れた。試験片を、温度 1 8 0 及び圧力 1 . 3 M P a において一緒に圧縮成形した。ポリエステルフィルムは得られた複合部品にしっかりと接着した。フィルムの層間剥離を試みたところ、強化用繊維が引き出されたので、良好な接着が確認された。

## 【 0 1 4 1 】

## 例 1 0 ( 本 発 明 )

X B 3 - C A 4 材料及びチョップトガラスのプリプレグを圧縮するのに適切な条件を決定するために、直径 3 8 m m 及び重量 4 . 9 5 g のプリプレグの円盤形切片を、概ね 1 / 2 がガラスで 1 / 2 が X B 3 - C A 4 のそれより大きいサンプルから切り取った。最初のサンプル厚は 1 0 . 0 m m であった。このサンプルを、M o e n 加熱系の吹き出し部に接続された管継手の上部の孔あきスクリーンの上に置いた。別のスクリーン及び中央に孔の開いた重りを、プリプレグサンプルの上部に、自立させて置いた。プリプレグサンプルの中央に熱電対を置いた。系への空気流を 7 7 L / 分に調節した。系上の温度調節器により、吹き出し空気温度を 1 7 1 に設定した。吹き出し管における熱損失のため、プリプレグ温度は 5 分で 1 2 1 までしか達しなかった。温度及び圧力により、樹脂の反応を開始するのに十分に高い温度に達することなく、プリプレグが圧密化された。最終プリプレグの厚さは 5 . 2 5 m m であった。サンプルに関する計算値から、十分に圧密化された部品は 2 . 5 2 m m であろうことがわかる。従って、これらの圧密化条件を用いて、プリプレグの空隙率を 4 8 % に減少させた。

30

40

## 【 0 1 4 2 】

## 例 1 1 ( 本 発 明 )

目的繊維含量を達成するのに必要な成形圧を決定するために、直径 4 0 m m 及び厚さ 1 3 m m の寸法の、キャビティを有するベースプレートからなる小さいスチール金型を組み立てた。直径 3 8 m m 及び重量 5 . 5 6 g の、プリプレグの円盤形切片を、概ね 1 / 2 がガラスで 1 / 2 が X B 3 - C A 4 のそれより大きいサンプルから切り取った。サンプルを、金型のキャビティ中に入れた。直径 3 7 m m 及び長さ 5 0 m m のロッドを、プリプレグサンプルの上部に置き、1 1 . 4 k g の重りをロッドの上部に置いた。サンプル上において得られる圧力は 1 . 0 0 7 a t m であった。アセンブリ全体をオープン中に入れ、1 8

50

0 に90分間加熱した。樹脂が溶融すると、樹脂は金型からロッドと金型キャビティとの間に変位され、上部全体を覆うように樹脂をあふれた。ロッドの真下にある、得られた硬化複合サンプルを、樹脂の完全燃焼によってガラス含量に関して試験した。このサンプルはガラスを68.8重量%含んでいることがわかった。

【0143】

#### 例12(本発明)

以下の表中に示したような2種の異なる配合のエポキシ樹脂系を用い且つ成形時間を10分間とした以外は、例3と同様な条件を用いて、プリプレグを製造及び成形した。

【0144】

【表1】

10

表1

配合	A	B
DER 6615	100	
DER 662		100
CG 1200 (DICY)		3 phr
P 101 (イミダゾール)	0.5 phr	1 phr
DEH 84	34 phr	

20

【0145】

系Aから製造したプリプレグの上では金型は完全に閉まらなかった。材料は、非常に高速ゲル化し、発熱が最終部品を変色させたが、繊維は部品全体にわたって十分にウェットアウトされていた。系Bからのプリプレグは金型中に完全に密閉され、変色しなかった。繊維は部品全体にわたって十分にウェットアウトされていた。

【0146】

#### 例13(本発明)

面重量2137g/m<sup>2</sup>及びサイズ150cm×75cmの平らなプリプレグを、例3と同様にして製造した。2つの金型部分の間のセンタリング用ロッドを取り除くために角が切り取られたミッドゲート金型のキャビティ全体にこのプリプレグを置いた。造形されたプリプレグを含む金型を、元の通りに閉じた。成形された部品はよくウェットアウトされており、プリプレグの引裂の兆候はなかった。この例は、一部の三次元の形状に関しては造形プリプレグは必要ないことを示している。

【0147】

#### 例14(本発明)

プリプレグ噴霧プロセスを経た粉体樹脂の収率を求めるために、この実験を行った。1層のSurmat 100 SFボールを、502mm×648mmの孔あきスクリーン上に置いた。気流速度を244m/分に調整した。次いで、粉体(XB2HC-CA4：粒度150~500ミクロン)のみを296g/分の速度で15分間噴霧し、同時に、Leister熱源からの熱を30秒間適用した。収率68%の場合には、ボール上に粉体が100gだけ保持された。実験を繰り返した。最初にボールを適用した。面重量が455g/m<sup>2</sup>に達するまで、ガラスのみを噴霧した。次いで、粉体(XB2HC-CA4：粒度150~500ミクロン)のみを296g/分の速度で15秒間噴霧した。同時に、スクリーンからの取り出し及び秤量が可能なようにプリプレグを結合させるのに十分な熱をLeister熱源から適用した。次いで、プリプレグをスクリーン上に置き、吸引を再び適用した。熱と一緒に、粉体を308g/分の速度で30秒間適用した。プリプレグを再び取り出した。収率95%の場合には、噴霧された148gのうち141gがプリプレグ上に残った。粉体を供給する前に少量のガラスを噴霧する方法は、粉体収率において

30

40

50



有意な改良を示した。

【0148】

例15（本発明）

性質を改良するために、本方法の変法を用いて、チョップトガラスと三軸編みガラス布（triaxial knitted glass fabric）とのハイブリッド複合部品を作製した。三軸布はFiber Glass Industries, Inc. 製であった。これは、ポリエステル系と一緒に布帛に編まれた0度、+45度及び-45度の方向の連続繊維を含む。プリプレグを製造した手順は以下の通りである。最初に、チョップトファイバーを速度225g/分及び粉体速度300g/分で29秒間噴霧した。粉体噴霧を更に17秒間続けた。次いで、1層の三軸布を適用し、上に粉体を17秒間噴霧した。これで、プリプレグの半分が完成した。アセンブリを取り除き、同様にして残りの半分の完成させた。この両半分の、チョップトファイバーを両半分の内側に向けて組み立てた。例3と同様にして、アセンブリ全体を乾燥させ、成形した。この部品は、外観が非常に美しく、以下の特性を有していた（それらは私のオフィスにある）。

10

【0149】

例16（本発明）

以下の方法を用いて、チョップトファイバープリプレグ部品中にリブ構造を組み込んだ。プリプレグを例3と同様にして噴霧した。30cm×30cmの切片を切り取った。Owens Corningチョップトファイバーマットの切片450g/m<sup>2</sup>を孔あきスクリーン上に置き、吸引を適用した。等重量の粉体を、前記のマットに加熱しながら適用して、それを溶融させてマット中に入り込ませた。7.5cm×30cmのマットの切片を切り取り、7.5cmの切片全体に端から端まで渡すようにして2層の1.25cmの隆起部を形成するように30cmの切片の中央で折った。このストリップを、前述の30cm×30cmのプリプレグに端から端まで渡すようにして置き、この1.25cmがリブ部を形成した。リブを水平面に対して垂直に保持するために、7.5cm×2cmの金属バーをリブの両側に置いた。アセンブリ全体を弾性シリコン真空バッグ中に入れた。このバッグは、堅い底部、周辺部のシール及び真空を適用するための口を有する。真空を適用して、プリプレグを圧密化し、金属バーをリブ中に入れた。アセンブリを従来型のオープン中に一晩、95℃で入れた。次いで、これを取り出し、真空ホースをピンチオフし、切断して、真空を保持した。アセンブリを180℃のオープン中に10分間入れた。これを取り出し、冷却してから、真空バッグを開け、部品を取り出した。リブは垂直位において原形を保った。その両側を、メインプリプレグにチョップトマットストリップを接着するのと同様にして、合わせて接着した。そのとき、構造は平らなプリプレグよりも本質的に堅かった。

20

30

【手続補正書】

【提出日】平成16年8月19日(2004.8.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

（a）小孔スクリーンの一方の面に位置する繊維を保持する真空手段を反対面に配置させた小孔スクリーンの前記一方の面に少なくとも約13容積%の強化用繊維を堆積させ、

（b）前記小孔スクリーンの前記強化用繊維と同じ側の面に樹脂マトリックス材料を堆積させ（ここで前記小孔スクリーンの反対面に配置させた真空手段は前記スクリーンの片面に位置する繊維と共に樹脂マトリックス材料を保持する）、

（c）前記スクリーンの表面において前記樹脂マトリックス材料を前記強化用繊維に接着できるように十分に前記樹脂マトリックス材料を加熱して、樹脂及び繊維構造体を形成

せしめ、そして

(d) 前記樹脂及び繊維構造体を冷却してニアネットプリプレグを形成せしめ、加熱し、強化することによって均一な複合体部分を生成せしめることを含んでなる複合物品の製造に使用するのに適したニアネットプリプレグの製造方法。

【請求項 2】

強化用繊維の量が約 13 ~ 65 容積 % である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

形成されるプリプレグがフラットシートである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

形成されるプリプレグが 2 次元構造又は 3 次元構造である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

強化用繊維及び樹脂マトリックス材料を同時に堆積させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

樹脂マトリックス材料を強化用繊維の後に樹脂マトリックス材料をスクリーン上に堆積させる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記強化材が所定サイズのチョップトファイバーの形態である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記樹脂マトリックス材料が所定のサイズのチョップトファイバーの形態である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記樹脂マトリックス材料が所定の粒子サイズの粉体の形態である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記樹脂マトリックス材料が所定の粒子サイズのペレットの形態である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

プリプレグの少なくとも一部に、繊維強化材を含む布帛の断片を加えることを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

圧縮成形用金型中にプリプレグを入れる前に、プリプレグの少なくとも一部に追加の樹脂マトリックス材料を加えることを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記樹脂マトリックス材料が熱硬化性樹脂である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記樹脂マトリックス材料がフェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂又はそれらの混合物からなる群から選ばれた熱硬化性樹脂である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記樹脂マトリックス材料が熱可塑性樹脂である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記樹脂マトリックス材料がポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの混合物からなる群から選ばれた熱可塑性樹脂である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

前記樹脂マトリックス材料が環状オリゴマーである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

前記樹脂マトリックス材料が環状ポリブチレンテレフタレートオリゴマーである環状オリゴマーである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

前記強化用繊維がガラス、グラファイト、炭素、曲げ弾性率の高い有機ポリマー繊維又はそれらの混合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 20】

強硬化剤、掃去剤、充填剤、カップリング剤、難燃剤、流れ調整剤、顔料、UV 安定剤、離型剤、コアシェルゴム粒子、ナノサイズ強化用粒子、鉍物粒子、ジエポキシド樹脂又はそれらの混合物からなる群から選ばれた 1 種又はそれ以上の任意成分を、小孔スクリーンの片面に堆積させることを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

任意成分の量が樹脂に基づき 0 ~ 約 40 重量 % である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記任意成分を樹脂マトリックス材料中に分散させる請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

鉍物粒子がタルクである請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

カップリング剤がジエポキシドである請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

掃去剤がジエポキシドである請求項 20 に記載の方法。

【請求項 26】

強化剤がコアシェル材料である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

任意成分がナノ粒子である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

スクリーン表面の温度が約 100 ~ 250 である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 29】

マトリックス樹脂材料の加熱及び堆積をフレイム溶射装置を用いて実施する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 30】

前記繊維が約 150 ~ 750,000 のアスペクト比を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 31】

前記加熱を不活性ガスを用いて行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 32】

小孔スクリーン上にボール材料を置く工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 33】

形成されたプリプレグ上にボール材料を置く工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 34】

前記ボールが熱可塑性材料でできている請求項 32 又は 33 に記載の方法。

【請求項 35】

形成されたプリプレグを、(i) 高温乾燥ガスを通過させるための入口及び出口を有する閉鎖容器中にプリプレグを入れ；そして (ii) 前記閉鎖容器中のプリプレグに高温乾燥ガスを通すことによって乾燥させる工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 36】

形成されたプリプレグの表面をリブ形状構造体と接触させ、そしてそのリブ形状構造体をプリプレグに付着させて、リブ形状のプリプレグ部材を形成させる工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 37】

プリプレグに、樹脂マトリックス材料と反応性の追加樹脂を含浸させる工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 38】

プリプレグに樹脂マトリックス材料と非反応性の追加樹脂を含浸させる工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 39】

プリプレグを加熱及びプレスして複合物品を形成する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 40】

前記圧力が約 0.1 ~ 0.7 MPa である請求項 39 に記載の方法。

## 【請求項 41】

オフアルの量が約 25 % より少ない請求項 39 に記載の方法。

## 【請求項 42】

オフアルの量が約 10 % より少ない請求項 39 に記載の方法。

## 【請求項 43】

オフアルをプリプレグ組成物の供給材料として再循環する請求項 39 に記載の方法。

## 【請求項 44】

請求項 1 に記載の方法によって製造されたニアネットシェイプ化プリプレグ物品。

## 【請求項 45】

請求項 39 に記載の方法によって製造された複合物品。

## 【請求項 46】

(a) 少なくとも 13 容積 % の強化材及び (b) マトリックス樹脂を含んでなる、ニアネットシェイプ・プリプレグ製品の製造に適したプリプレグ組成物。

## 【請求項 47】

鉱物材料を含む請求項 46 に記載のプリプレグ組成物。

## 【請求項 48】

カップリング剤を含む請求項 46 に記載のプリプレグ組成物。

## 【請求項 49】

酸掃去剤を含む請求項 46 に記載のプリプレグ組成物。

## 【請求項 50】

強硬化剤を含む請求項 46 に記載のプリプレグ組成物。

## 【請求項 51】

ナノ粒子材料を含む請求項 46 に記載のプリプレグ組成物。

## 【請求項 52】

(a) 小孔スクリーンの一方の面に位置する繊維を保持する真空手段をその反対面に配置させた小孔スクリーンの前記一方の面に少なくとも約 13 容積 % の強化用繊維を堆積させる手段、

(b) 前記小孔スクリーンの前記強化用繊維と同じ側の面に樹脂マトリックス材料を堆積させる手段 (ここで前記小孔スクリーンの前記反対面に配置された真空手段は前記スクリーンの前記一方の面に位置する繊維と共に樹脂マトリックス材料を保持する)、

(c) 前記スクリーンの表面において前記樹脂マトリックス材料を前記強化用繊維に接着できるように十分に前記樹脂マトリックス材料を加熱して、樹脂及び繊維構造体を形成させる手段、並びに

(d) ニアネットプリプレグが形成されるように、前記樹脂及び繊維構造体を冷却する手段

を含んでなる複合物品の製造に使用するのに適したニアネットプリプレグの製造装置。

## 【請求項 53】

(a) 請求項 1 に記載のプリプレグ及び (b) ベール材料を含んでなる組成構造体。

## 【請求項 54】

(a) 請求項 1 に記載のプリプレグ及び (b) リブ形状構造体を含んでなる複合構造体。

## 【請求項 55】

(a) 請求項 1 に記載のプリプレグ及び (b) フィルム材料を含んでなる複合構造体。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 03/40824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 B29B11/16 B29C70/30 B29C70/46		
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)		
IPC 7 B29B B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 22644 A (DOW CHEMICAL CO) 28 May 1998 (1998-05-28)  page 14, line 15 - line 18; claim 9; example 3 page 8, line 23 - line 26	1-7, 9-15, 17-19, 26-28, 31-33,35
A	US 4 767 643 A (WESTERVELT DEAN C ET AL) 30 August 1988 (1988-08-30) the whole document	1-36
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 June 2004		08/06/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Wallene, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/US 03/40824

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9822644	A	28-05-1998	US 6030575 A	29-02-2000
			AT 215628 T	15-04-2002
			AU 5201598 A	10-06-1998
			DE 69711677 D1	08-05-2002
			DE 69711677 T2	18-07-2002
			EP 0939839 A1	08-09-1999
			ES 2172014 T3	16-09-2002
			WO 9822644 A1	28-05-1998
			ZA 9710420 A	19-05-1999
US 4767643	A	30-08-1988	NONE	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バロン, ジェイムズ エイチ.

アメリカ合衆国, テキサス 77422, ブラゾリア, レイジー オーク ランチ, ロット 2, ルート 7

(72)発明者 シャフィ, ムハンマド アスヤド

アメリカ合衆国, テキサス 77566, レイク ジャクソン, ローズマリー 105

(72)発明者 バンク, デイビッド エイチ.

アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッドランド, ホライズン レーン 2931

(72)発明者 オエルバーグ, ジェイムズ ディー.

アメリカ合衆国, ミシガン 48611, オーバーン, ウェスト ウィーラー ロード 2450

(72)発明者 ディオン, ロバート ピー.

スイス国, ツェーハ - ホルゲン, バイドリシュトラッセ 32

F ターム(参考) 4F072 AA02 AA04 AA08 AB09 AB29 AD37 AF06 AG03 AG16 AH05

AH24 AJ03 AJ22 AK02 AK14 AL02