

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年7月24日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/112274 A1

- (51) 国際特許分類:  
B29C 43/18 (2006.01) B64F 5/00 (2006.01)  
B29C 43/10 (2006.01) B29K 101/10 (2006.01)  
B29C 43/52 (2006.01) B29K 105/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083893
- (22) 国際出願日: 2013年12月18日(18.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-007628 2013年1月18日(18.01.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 服部 英敬 (HATTORI, Hidetaka); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 林 宣也 (HAYASHI, Noriya); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 晃永 (WATANABE, Akihisa); 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番5号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目13番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

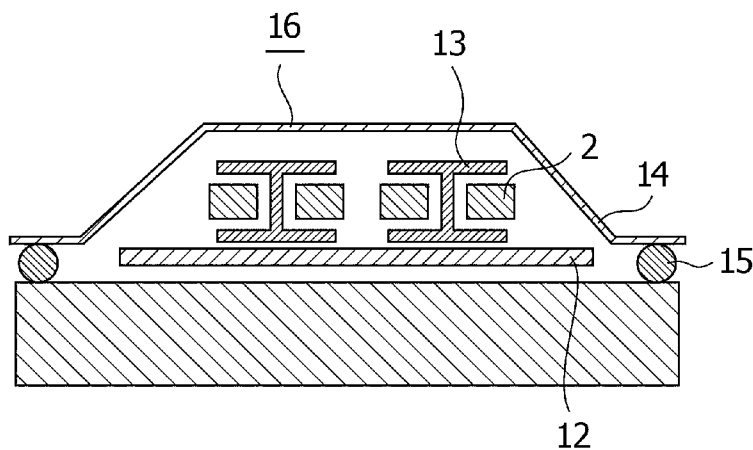
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 複合材の製造方法



(57) Abstract: In this method for producing a composite material, the composite material is configured from at least two molded article elements (12, 13), at least one of the molded article elements (12, 13) for configuring the composite material is prepared by being subjected to primary curing, the molded article element (13) subjected to primary curing is assembled to the other molded article element (12) for configuring the composite material with or without an adhesive therebetween, thus preparing an assembled body (16), the assembled body (16) is heated to at least the glass transition point of the at least one molded article element (13) subjected to primary curing, causing the at least one molded article element (13) to be in a rubbery state, the adhesive in mutual contact with the molded article element (13) or the other molded article element (12, 13) in mutual contact with the molded article element is caused to coexist with the molded article element in the rubbery state by means of a curing process, the at least one molded article element (13) subjected to primary curing is subjected to secondary curing, and the at least one molded article element (13) and the other molded article element (12) are integrated.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/112274 A1



— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

複合材の製造方法であって、前記複合材が少なくとも二以上の被成形品素材（12、13）から構成され、前記複合材を構成するための被成形品素材（12、13）のうち少なくとも一を一次硬化させて準備し、前記一次硬化させた被成形品素材（13）を、接着剤を介して、又は介さずに、前記複合材を構成するための他の被成形品素材（12）に組み付けて組付体（16）を準備し、前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材（13）のガラス転移点以上に前記組付体（16）を加熱して、前記少なくとも一の被成形品素材（13）をゴム状態とし、該被成形品素材（13）と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材（12、13）を硬化過程で前記ゴム状態の被成形品素材と共存させ、前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材（13）を二次硬化させ、前記少なくとも一の被成形品素材（13）と、前記他の被成形品素材（12）とを一体化させることとした。

## 明 細 書

発明の名称：複合材の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、航空機用のスティフナ・パネル等の複合材の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、航空機の翼構造や胴体構造等に、採用されるものとして、スティフナ・パネルが知られている。

[0003] このようなスティフナ・パネルの複合材の製造方法として、いわゆる一体成形法がある。

この一体成形法については、本出願人らの出願に係る特許第2647530号公報（特許文献1）に係るものが知られている。この成形法では、複合材の被成形品素材を、複合材一体成形用形状保持具で保持し、全体を一体で硬化させている。

この一体成形法は、被成形品素材の全体を一体で硬化するため、得られる複合材の強度において優れている。しかし、スティフナ素材が液状化した際のスティフナ形状の維持に必要な治具が複雑化しがちであり、工程上の負担が大きくなりがちであった。

[0004] 一方、スティフナ・パネルの複合材の製造方法として、いわゆるコボンド法がある。

このコボンド法では、予め硬化成形したパネル又はスティフナのいずれか一方と、硬化成形していないもう一方とを接着剤を介して設置し、オートクレーブで硬化させることとしている。

このコボンド法は、パネル又はスティフナのいずれか一方を事前に硬化しているために、製造にあたって、各被成形品素材の取扱性は良い。しかしながら、得られる複合材の強度が、スティフナとパネルとの接着剤による接着強度に依拠することとなるため、接着品質を高める工夫が必要である。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第2647530号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、航空機用のスティフナ・パネル等の複合材を優れた強度で得ることができ、製造工程上での各被成形品素材の取扱性も良好な複合材の製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明はかかる目的を達成するもので、複合材の製造方法であって、前記複合材が少なくとも二以上の被成形品素材から構成され、前記複合材を構成するための被成形品素材のうち少なくとも一を一次硬化させて準備し、前記一次硬化させた被成形品素材を、接着剤を介して、又は介さずに、前記複合材を構成するための他の被成形品素材に組み付けて組付体を準備し、前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材のガラス転移点以上に前記組付体を加熱して、前記少なくとも一の被成形品素材をゴム状態とし、該被成形品素材と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材を硬化過程で前記ゴム状態の被成形品素材と共存させ、前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材を二次硬化させ、前記少なくとも一の被成形品素材と、前記他の被成形品素材とを一体化させることを含む。

ここで、「他の被成形品素材」については、接着剤を介しない場合は、接着剤と同様の反応硬化過程を経て、「少なくとも一の被成形品素材」と一体化する必要がある。しかし、接着剤を介する場合には、必ずしもその必要はなく、この場合、「他の被成形品素材」は、硬化状態によらず採用することができる。例えば、硬化完了後のものを採用することができる。また、材質も金属であっても良い。

[0008] 本発明に係る複合材の製造方法は、他の実施の形態で、前記一次硬化させ

た被成形品素材のガラス転移点 $T_g$ と、該被成形品素材と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材の反応温度 $T_r$ とを以下の(i)～(x)のいずれかの条件を満足するように設定するようにしたことを特徴とする。

(i)  $dT_{31} = T_{r3} - T_{g1} \geq 30^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(ii) 前記(i)であって、かつ $dT_{21} = T_{r2} - T_{g1} \geq 25^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(iii) 前記(ii)であって、かつ $dT_{11} = T_{r1} - T_{g1} \geq 20^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(iv)  $dT_{32} = T_{r3} - T_{g2} \geq 10^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(v) 前記(iv)であって、かつ $dT_{22} = T_{r2} - T_{g2} \geq 5^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(vi) 前記(v)であって、かつ $dT_{12} = T_{r1} - T_{g2} \geq 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(vii)  $dT_{33} = T_{r3} - T_{g3} \geq 0^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(viii)  $dT_{23} = T_{r2} - T_{g3} \geq 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(ix)  $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(x)  $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 10^\circ\text{C}$ である制御範囲。

ただし、 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 、 $T_{g3}$ 、 $T_{r1}$ 、 $T_{r2}$ 、 $T_{r3}$ は、以下の通りの温度である。

$T_{g1}$  : 一次硬化させた被成形品素材の貯蔵弾性率の低下開始ポイントの温度

$T_{g2}$  : 一次硬化させた被成形品素材のガラス状態からゴム状態の相転移の中間付近の温度 ( $\tan \delta$  (= 損失弾性率 / 貯蔵弾性率) がピークを示す温度)

T g 3 : 一次硬化させた被成形品素材の貯蔵弾性率の低下終了ポイントの温度

T r 1 : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応開始ポイントの温度

T r 2 : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応温度

T r 3 : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応終了ポイントの温度

[0009] 本発明に係る複合材の製造方法は、さらに他の実施の形態で、前記複合材がスティフナ素材と、パネル素材とから成る複合材とすることができる。複合材は、航空機の翼材や胴体材とすることができる。そして、この形態で、スティフナ素材を一次硬化させることができる。

本発明に係る複合材の製造方法は、他の実施の形態で、前記スティフナ素材を、連鎖硬化型樹脂を用いた繊維強化樹脂で構成することができる。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、航空機用のスティフナ・パネル等の複合材を優れた強度で得ることができ、製造工程上での各被成形品素材の取扱性も良好な複合材の製造方法が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、成形治具に中子型と繊維基材を配置する状態を説明する断面図である。

[図2]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、真空ポンプ等によりキャビティ内を減圧する状態を説明する断面図である。

[図3]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、樹脂注入配管を介してインジェクタ等から樹脂材をキャビティ内に注入する状態を説明する断面図である。

[図4]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、真空配管を閉じ、樹脂注入配管からの圧力により、キャビティ内の圧力を加圧する状態を説明す

る断面図である。

[図5]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、注入した樹脂材を一次硬化させる状態を説明する断面図である。

[図6]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、成形治具を水等によって冷却する状態を説明する断面図である。

[図7]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、一次硬化させたスティフナ素材に、パネル素材を組み付ける状態を説明する断面図である。

[図8]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、スティフナ素材を二次硬化させ、スティフナ素材とパネル素材とを一体化する状態を説明する断面図である。

[図9]本発明に係る複合材の製造方法の一実施の形態で、一体化したスティフナ・パネルを説明する断面図である。

[図10]一次硬化させた被成形品素材の弾性率の変化と、接着剤の熱量の変化を示すグラフである。

[図11]ガラス転移点である  $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$  の技術的意義を説明するグラフである。

[図12]接着剤の反応温度である  $T_r 1$ 、 $T_r 2$ 、 $T_r 3$  の技術的意義を説明するグラフである。

[図13]  $T_g 1$  と  $T_r$  の相関関係の制御値（制御範囲）についての制御範囲を説明するグラフである。

[図14]  $T_g$  制御において  $T_g 1$  よりも好ましい  $T_g 2$  を指標とした  $T_g 2$  と  $T_r$  の相関関係の制御値（制御範囲）について説明するグラフである。

[図15]  $T_g$  制御において  $T_g 2$  よりもさらに好ましい  $T_g 3$  を指標とした  $T_g 3$  と  $T_r$  の相関関係の制御値（制御範囲）について説明するグラフである。

[図16]一次硬化（低  $T_g$  制御型硬化）状態としたい被成形品素材に用いる材料のDSC測定を実施し、得られる硬化（反応）開始温度  $T_p 1$  を説明するグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明に係る複合材の製造方法を、添付図面に示した実施の形態を参照しながら説明する。

本発明に係る複合材の製造方法は、好適な実施の形態において、少なくとも以下の工程を実施する。

(1) 一次硬化させたスティフナ素材を準備する。ここで、この一次硬化させたスティフナ素材は、「少なくとも一の一次硬化させた被成形品素材」に対応するものである。

(2) パネル素材を準備する。このパネル素材は、「前記複合材を構成するための他の被成形品素材」に対応する。なお、パネル素材は、スティフナ素材の準備と同時に、又はスティフナ素材の準備の前後のいずれのタイミングでも準備することができる。

(3) 一次硬化させたスティフナ素材に、パネル素材を、接着剤を介して組み付け、組付体とする。

(4) 組付体を、一次硬化させたスティフナ素材のガラス転移点以上に加熱して、スティフナ素材をゴム状態とし、スティフナ素材と相接する接着剤の硬化過程で前記ゴム状態の素材と共存させ、スティフナ素材を二次硬化させ、スティフナ素材とパネル素材とを一体化する。

[0013] なお、スティフナ素材は、幾つかの呼び方があり、桁、リブ、フレーム、ストリング、シル、スパー、ロンジロン、骨格、骨組、縦通材等と称されることもある。

また、パネル素材も、スキン、外板、外皮、表皮、バルクヘッド（圧力隔壁）用パネル等のように称されることもある。

[0014] まず、スティフナ素材を準備するステップについて、その一実施の形態を図1～図6について説明する。

図1に示すように、成形治具（成型型）1に中子型2と繊維基材（プリフォーム）3を配置する。

本発明では、成形治具1を用い、RTM成形方法によって、スティフナ素

材を成形する。ただし、RTM成形方法に限定されるものではない。例えば、オートクレーブ成形法を用いることもできる。

[0015] RTM成形方法を実施するためのRTM成形装置は、図示のように成形治具1の内部に、製品を成型するためのキャビティ4が形成される。RTM成形装置は、成形治具1の上蓋5、下蓋6の外側に、この成形治具1を挟み込み、外側から圧力をかける図示しない一对のプレスを備えているが、成形治具1を閉じて固定できる他の機構でもよい。プレスであれば型締め力を調整しやすいため、好ましい。

[0016] 成形治具1の一方の端部には、キャビティ4内に樹脂材を注入するための図1で示されていない樹脂注入配管、真空配管を備える。樹脂注入配管は、樹脂材を注入するための機構と接続する。例えば、インジェクタと接続する。樹脂材を注入するための機構には成形治具1内を加圧する機能が付帯していることが好ましい。真空配管は、真空ラインを介して、真空ポンプ等と接続する。なお、真空ラインには、樹脂材が真空ポンプに吸い込まれるのを防ぐため、真空トラップ等を設けることができる。

[0017] 上蓋5と枠型7、下蓋6と枠型7の間には、合わせ面を封止するための封止材8が配置されている。

[0018] 成形治具1及び中子型2は、一般的に型材として利用される材料を使用でき、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鉄、ステンレス鋼やインバー等の合金鋼等の金属製でもよく、繊維強化樹脂やガラス製でもよい。また、これらは、このような非断熱性材料ではなく、断熱性材料で構成することもできる。断熱性材料としては、特に限定されないが、熱伝導率が好ましくは $0.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、さらに好ましくは $0.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、最も好ましくは $0.1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下の材料が好ましい。また、材料としては、容積比熱が小さいものが好ましく、例えばアルミニウム以下の材料が好ましい。また、材料としては、熱容量が小さいものが好ましく、例えばアルミニウム以下の材料が好ましい。例えば、表面が耐熱性の高分子フィルムで、内部が発泡体のものを用いることができる。

[0019] キャビティ 4 に配置する繊維基材 3 としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維等の繊維強化樹脂用の繊維を広く使用することができる。繊維基材 3 には、必要により、治具や、ナット等の部品を付けてもよい。

[0020] 繊維基材 3 と下蓋 6 との間には、ピールプライ等の離型材 9 を配置している。この離型材 9 は、必要に応じて配置する。なお、繊維基材 3 と上蓋 5 との間にも、離型材を配置することができる。

さらに、必要に応じて、中子型 2 と繊維基材 3 との間にも、ピールプライ等の離型材（図示省略）を配置してもよい。または、中子型 2 の表面を離型処理してもよい。または、中子型 2 を離型材料で構成してもよい。

必要により、繊維基材 3 を所定の位置に固定するための構造を、繊維基材 3 に接する中子型 2 及び成形治具 1 に設けてもよい。例えば、図 1 では、上蓋 5、下蓋 6、枠型 7、又は中子型 2 に設けてもよい。成形治具 1 内に、中子型 2 とともに繊維基材 3 を配置したら、上蓋 5 と下蓋 6 を閉じる。なお、型を閉じた後、必要に応じて、プレス等により成形治具 1 を挟み込み、外側から圧力をかける。

[0021] 次に、図 2 に示すように、必要に応じて、真空配管 10 及び真空ラインを通じて、真空ポンプ等によりキャビティ 4 内を減圧する。特にキャビティ 4 内を真空状態になるまで減圧することが好ましい。

また、必要に応じて、成形治具 1 を熱板プレス等によって加温してもよい。加温する場合は、含浸温度や乾燥温度等の所定の温度まで加温する。

[0022] 次に、図 3 に示すように、樹脂注入配管 11 を介してインジェクタ等から樹脂材をキャビティ 4 内に注入する。樹脂材は、注入前に、予備加熱しておいてもよい。樹脂材は、中子型 2 の端部と下蓋 6 との間の樹脂流路や、上蓋 5、下蓋 6、枠型 7 と繊維基材 3 との間の樹脂流路、中子型 2 と繊維基材 3 との間の樹脂流路を通じて成形治具 1 内を流れて、キャビティ 4 内を速やかに満たす。なお、必要により、上蓋 5、下蓋 6、枠型 7、中子型 2 の各部に、樹脂材が流れる樹脂流路を設けてもよい。

[0023] 必要に応じて、真空配管 10 を閉じ、樹脂材を注入するための機構、例え

ば、インジェクタ等により加圧してもよい。インジェクタ等によって加圧することで、樹脂材の含浸を促進することができる。

[0024] また、樹脂材でキャビティ4内を満たした後、必要に応じて、真空配管10を閉じ、樹脂注入配管11からの圧力により、キャビティ4内の圧力を加圧してもよい(図4)。加圧力としては3気圧以上が好ましく、5気圧以上がさらに好ましく、10気圧以上が最も好ましい。また、キャビティ4内の圧力の上限は、特に限定されないが、100気圧以下が好ましい。樹脂材が繊維基材3に含浸した後、必要に応じて、プレス等を用いて、さらに成形治具1を締め込んでもよい。

[0025] そして、注入した樹脂材を硬化させる(図5)。用いる樹脂材に合わせて、熱、紫外線(UV)、又はこれら両方を付与することで行う。熱の付与は、例えば熱板プレス等や成形治具に組み込まれたヒーター等が備える加熱機能により行うことができる。また、UVの照射は、UVランプ(図示省略)等により行うことができる。

[0026] そして、本発明における硬化は、一次硬化(半硬化)に留まるように行う。本明細書において、「一次硬化(半硬化)」とは、樹脂材が固体化しているが、架橋反応が全ては完了していない状態の硬化であって、ハンドリング可能な状態にまで硬化している状態である。硬化に熱を用いる場合の温度は、その樹脂材の組成や用いる触媒によって異なる。また、成形治具1及び中子型2に非断熱性材料を用いることで、硬化における樹脂材の温度制御を容易に行うことができる。

なお、一次硬化(半硬化)に留まるように制御することについては、後にさらに詳述する。

[0027] なおまた、用いる樹脂材としては、連鎖硬化型の樹脂組成物を用いることが好ましい。「連鎖硬化型の樹脂組成物」とは、熱やUV等のエネルギー線の照射により硬化を開始し、硬化の際、硬化反応熱が発生して、この硬化反応熱により硬化反応が連鎖的に進行して硬化反応熱が連続的に発生し、組成物中のエネルギー線遮蔽性物質の有無に関わらず、エネルギー線の照射無し

で硬化反応の自己発生熱により硬化反応が連鎖的に進行する特性を有する樹脂である（特開平11-193322号公報、特許第3950241号公報、特許第3944217号公報）。

[0028] このような連鎖硬化型の樹脂組成物として、例えば、光重合性オリゴマーや光重合性モノマー等の光重合性樹脂成分に、光重合開始剤と、光と熱の双方で重合を開始させる光・熱重合開始剤を成分とする2元系以上からなる重合開始剤成分を配合した樹脂組成物を用いることができる。光重合性樹脂成分としては、カチオン系樹脂が好ましく、エポキシ樹脂がより好ましく、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、エポキシ化ポリオレフィン樹脂がさらに好ましい。光重合開始剤としては、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ピリジニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、鉄-アレン化合物及びスルホン酸エステルが好ましい。光・熱重合開始剤としては、アリール系スルホニウム塩が好ましい。光重合性樹脂成分100重量部に対し、重合開始剤成分0.5~6.0重量部を含むことが好ましい。光・熱重合開始剤/光重合開始剤の重量比は1~4であることが好ましい。

[0029] また、連鎖硬化型の樹脂組成物として、例えば、光重合性樹脂成分に、光重合開始剤成分と、光重合性樹脂成分を常温硬化または加熱硬化させるのに用いる硬化剤成分とを配合した樹脂組成物も用いることができる（特開2001-89639号公報、特許第4108094号公報、特許第4241721号公報）。この樹脂組成物では、光重合性樹脂成分として、分子構造に環状エーテル構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。光重合開始剤成分としては、鉄-アレン系化合物やスルホニウム塩が好ましい。硬化剤成分としては酸無水物が好ましい。光重合性樹脂成分1molに対し、硬化剤成分を0.1~1.4molの比率で配合することが好ましい。また、樹脂組成物中の光重合開始剤成分以外の他成分の総重量100重量部に対し、光重合開始剤成分を0.1~6.0重量部の比率で配合することが好ましい。

[0030] さらに、連鎖硬化型の樹脂組成物として、例えば、分子内に2個のシクロヘキセンオキシドを有する脂環式エポキシ化合物と、変性ビスフェノールA

型エポキシ樹脂とを含有し、脂環式エポキシ化合物の含有量が、前記2成分の合計を100質量%とした際の25～90質量%である樹脂組成物や、分子内に2個のシクロヘキセンオキソドを有する脂環式エポキシ化合物と、変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、液状ビスフェノール型エポキシ樹脂とを含有し、脂環式エポキシ化合物の含有量が、前記3成分の合計を100質量%とした際の25～90質量%である樹脂組成物を用いることができる。例えば、特開2011-079989号公報で示される樹脂組成物を用いることができる。

[0031] このような連鎖硬化型の樹脂組成物を用いることで、熱やUV等のエネルギーを与えることにより、連鎖硬化反応を起こし、成形治具1内の樹脂材を硬化することができる。中子型2が樹脂材全体に均等に硬化のためのエネルギーを与えるのが困難な形状であっても、連鎖硬化反応は、自己発生熱により硬化反応が連鎖的に進行するため、短時間で樹脂材全体の硬化を完了することができる。硬化時間は、成形対象の大きさや板厚、樹脂の種類等によって変わるものの、例えば、縦横の長さが1mで厚さが2mm程度の一般的なCFRPの場合であれば、連鎖硬化開始から硬化完了まで1～10分程度である。硬化は、樹脂材をハンドリング可能な状態、すなわち、前記した一次硬化にまで硬化すればよい。

[0032] なお、樹脂材としては、連鎖硬化型の樹脂組成物の他、硬化型樹脂を用いることもできる。硬化型樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂等を用いることができる。

[0033] 一次硬化後、必要により、成形治具1を水等によって冷却する(図6)。成形治具1を冷却することで、成形治具1の取り扱いや、その中から中子型2及び繊維強化樹脂の取り出しが、安全かつ容易に行えらるとともに、一次硬化状態の制御も容易となる。

樹脂材が硬化したら、成形治具1から、スティフナ素材を取り出す。

[0034] パネル素材は、例えば、厚さ0.1～0.4mmのプリプレグを2～20

0枚積層して準備することができる。ただし、これに限定されるものではない。プリプレグは、例えば炭素繊維にマトリックス樹脂を含浸させたものとして準備することができる。マトリックス樹脂としては、前記した樹脂や航空機構造向けプリプレグ用の樹脂を採用することができる。また、熱可塑性樹脂、例えば、PPS、PEEK、PEKK、PEK、PI、PEI、PA等を用いることもできる。

また、パネル素材は、炭素繊維基材を2～200積層したものに硬化前のマトリックス樹脂を含浸させたものとして準備することとしてもよい。炭素繊維基材には例えば炭素繊維織物等が用いられる。また、事前に数層分を積層し、纏められたプリフォームやノンクリンプファブリックを用いても良い。プリフォームやノンクリンプファブリックの積層枚数は事前に積層されている分を考慮して決定される。本工程は、前述したスティフナ素材と同様の工程を経てRTM成形によって準備することもできる。また、樹脂の含浸工程はスティフナ素材を組み付けた後に行うこともできる。

いずれの場合でも、接着剤を介さずにスティフナ素材に組み付けることもできる。

[0035] 一次硬化させたスティフナ素材に、パネル素材を組み付けるステップの一実施の形態を、図7について説明する。

このステップでは、パネル素材を構成するプリプレグ12を治具上に載置する。そして、接着剤を介して、スティフナ素材13を、中子型2を保持した状態で組み付ける。バッギングフィルム14で被成形素材を覆い、内部を真空状態とする。なお、図中15は、封止材である。

[0036] このようにして得られる組付体16を、図8に示すようにオートクレーブ（加圧加熱缶）17内に導入する。スティフナ素材13のガラス転移点以上に組付体16を加熱して、スティフナ素材13をゴム状態とし、スティフナ素材13と相接する接着剤の硬化過程で前記ゴム状態のスティフナ素材13と共存させ、スティフナ素材13を二次硬化させ、スティフナ素材13とパネル素材12とを一体化する。

[0037] 以上により、図9に示すように一体化したスティフナ・パネル18が得られる。

なお、パネル素材と、スティフナ素材との関係を逆とし、パネル素材を一次硬化させて準備して本発明に係る複合材の製造方法とすることもできる。

[0038] ここで、以上のように、一体化する際の温度条件の関係を、さらに説明する。

[0039] <被成形品素材の弾性率の温度依存性>

図10の曲線Aに示すように、前述したスティフナ素材のような一次硬化（半硬化）させたものの粘弾性測定にての弾性率の温度依存性を測定すると、（室温から）温度上昇に伴い貯蔵弾性率が緩やかに低下して行く（ガラス状態、B部分）。そして、ある温度を越えると温度上昇に伴い急激に貯蔵弾性率が低下する（ガラス状態からゴム状態への状態変化、C部分。この状態転移点をガラス転移点と称し、この転移点の温度をガラス転移温度： $T_g$ と称する。）。

[0040] さらに、ある温度を越えると、ゴム状態のまま、温度上昇に伴い貯蔵弾性率が緩やかに低下して行く（ゴム状態、D部分）。ガラス状態における貯蔵弾性率とゴム状態における貯蔵弾性率を比較すると、一般的にはゴム状での貯蔵弾性率は、ガラス状態での貯蔵弾性率の半分以下～1ケタ以上低下する。

なお、硬化すると $T_g$ は高温側にシフトする。

また、曲線Eは、接着剤の側のエネルギー曲線をモデル的に示したものである。

[0041] <一次硬化（半硬化状態）>

一般論として、硬化性樹脂における一次硬化〔半硬化（状態）〕とは、一般的に硬化が未了・不良の状態（硬化反応が完了していない状態）を意味する。

硬化が完了していない状態のものは全て半硬化状態ということができる。しかしながら、同一の樹脂であっても硬化の程度（どの程度まで硬化が進

んでいるか)により、様々な特性面(物理的特性、機械的特性、化学的特性)において全く異なる特性を発現し得る。

[0042] <本発明でいう一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態とは>

本発明で複合材の被成形品素材を一体化する場合において、一体化に用いる被成形品素材の硬化状態をT<sub>g</sub>の観点から制御し、本来、当該被成形品素材が硬化完了状態で有するT<sub>g</sub>よりも低いT<sub>g</sub>を有する状態であると同時に、一体化時の昇温過程においてマトリクス樹脂が液状となって流動することがない状態であって、かつ後述(<一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態の被成形品素材のT<sub>g</sub>と接着剤反応温度との相関・T<sub>g</sub>制御ポイント>)する温度範囲に制御されたT<sub>g</sub>を有する硬化状態(低T<sub>g</sub>制御型硬化状態)に制御された被成形品素材を一体化に用いることを特徴とする。

[0043] これは、広い意味で半硬化状態であるが、半硬化状態=一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態では決してなく、半硬化状態というだけでは、本発明は達成されない。

[0044] <一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態の被成形品素材のT<sub>g</sub>と、接着剤(接合部接触面相手材)の反応温度との相関・T<sub>g</sub>制御ポイント>

一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態の被成形品素材を得る上で重要となるのは、かかる被成形品素材のT<sub>g</sub>をどこに(どの温度に)制御するかがポイントとなる。このT<sub>g</sub>は、用いる接着剤等の接合部接触面相手材(接着剤又は他の被成形品素材)の反応温度との相関によって決定付けられる。すなわち、用いる被成形品素材の材種や接着剤種により、それぞれ、一次硬化完了時のT<sub>g</sub>や接着剤の反応温度が異なり様々である。しかし、一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態の被成形品素材のT<sub>g</sub>としては、後述する接着剤の反応温度(T<sub>r</sub>)との相関を示す限りにおいて、用いる被成形品素材の材種や接着剤種に依らず有効である。後述する例は、接着剤の例にて説明されている。しかし、T<sub>r</sub>は一次硬化(低T<sub>g</sub>制御型硬化)状態の被成形品素材の接合部接触面相手材の反応温度を意味するものである。例えば、接合部接触面相手材が接着剤ではなく、プリプレグ材やRTM用マトリクス樹脂であった場

合等はそれぞれの反応温度と読み替えることができる。

[0045] まず、一次硬化（低 $T_g$ 制御型硬化）状態の被成形品素材の $T_g$ については、以下の（１）～（３）のいずれかであるように定義する。

（１）貯蔵弾性率の低下開始ポイント $T_{g1}$ （ガラス状態側 on set 値）

これは、一次硬化状態の被成形品素材の粘弾性を測定することによって特定する。測定の一形態としては、供試体（平板）の上下をチャックで固定し、所定の昇温速度で熱を付与する。下部チャックに振じりを付与し、上部チャックで振じりをセンシングする。上下の差異を元にして弾性率の変化を算出する。

図 11 に示すように、貯蔵弾性率の低下開始ポイントは、加温初期のなだらかな B 部分の線形外挿と、急激に弾性率が落ちる C 部分の線形外挿の交点とする。剛性設計では、弾性率の変化が性能に影響するため、変化前の値を指標としており、この決め方で良い。

[0046] （２）ガラス状態からゴム状態の相転移の中間付近 $T_{g2}$ （ $\tan \delta$ （＝損失弾性率／貯蔵弾性率）がピークを示す温度）

これも図 11 に示す。

これも一次硬化状態の被成形品素材の粘弾性を測定することによって特定する。

（３）貯蔵弾性率の低下終了ポイント $T_{g3}$ （ゴム状態側 on set 値、又は貯蔵弾性率の低下ピーク値）。

これも一次硬化状態の被成形品素材の粘弾性を測定することによって特定する。

図 11 に示すように、これは、急激に弾性率が落ちる C 部分の線形外挿と、なだらかになった D 部分の線形外挿との交点である。

[0047] 本発明における $T_g$ と $T_r$ との相関の制御においては、 $T_{g1}$ と $T_r$ との相関を制御することで発現可能である。より好ましくは $T_{g2}$ と $T_r$ との相関を制御することであり、最も好ましくは $T_{g3}$ と $T_r$ との相関を制御する

ことである。

[0048] 一方、用いる接着剤の $T_r$ については、以下の(1)～(3)のいずれかであるように定義する。

(1) 反応開始ポイントの温度 $T_{r1}$  [反応開始側 on set 値 (DSC測定)]

図12に示すように、なだらかな部分Aと、急峻部分Bの外挿の交点である。

図12において、縦軸は、DSC測定(示差走査熱量測定)により測定した熱量(エネルギー)である。

(2) 反応温度 $T_{r2}$  [反応ピーク温度 (DSC測定)]

図12において、ピーク温度である。

(3) 反応終了ポイントの温度 $T_{r3}$  [反応終了側 on set 値 (DSC測定)]

図12に示すように、急峻なC部分と、なだらかなD部分との外挿の交点である。

[0049] 本発明における $T_g$ と $T_r$ との相関の制御においては、 $T_g$ と $T_{r3}$ との相関を制御することで発現可能である。より好ましくは $T_g$ と $T_{r2}$ との相関を制御することであり、最も好ましくは $T_g$ と $T_{r1}$ との相関を制御することである。

[0050] 次に、以上の定義を踏まえ、 $T_g$ と $T_r$ の相関関係の制御値(制御範囲)について以下に示す。なお、一次硬化(低 $T_g$ 制御型硬化)状態の被成形品素材の硬化状態については、一体化時の昇温過程において被成形品素材のマトリクス樹脂が液状となって流動することがない硬化状態であることが前提となる。

[0051]  $T_{g1}$ と $T_r$ の相関関係の制御値(制御範囲)についての制御範囲は、以下の通りである。

(i)  $dT_{31} = T_{r3} - T_{g1} \geq 30^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。なお、「dT」の記号は、温度間の差を示すために用

いている。以下の記述でも同様である。

(i i) より好ましくは、前記 (i) であって、かつ  $dT_{21} = T_{r2} - T_{g1} \geq 25^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(i i i) さらに好ましくは、前記 (i i) であって、かつ  $dT_{11} = T_{r1} - T_{g1} \geq 20^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

前記した (i) ~ (i i i) の  $T_r$  と  $T_g$  の温度差は大きい程好ましい。

[0052]  $T_g$  制御において  $T_{g1}$  よりも好ましい  $T_{g2}$  を指標とした  $T_{g2}$  と  $T_r$  の相関関係の制御値 (制御範囲) について以下示す。

(i v)  $dT_{32} = T_{r3} - T_{g2} \geq 10^{\circ}\text{C}$  であり、かつ  $T_{r2} - T_{g1} > 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(v) より好ましくは、前記 (i v) であって、かつ  $dT_{22} = T_{r2} - T_{g2} \geq 5^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(v i) さらに好ましくは、前記 (v) であって、かつ  $dT_{12} = T_{r1} - T_{g2} \geq 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

前記した (i v) ~ (v i) の  $T_r$  と  $T_g$  の温度差は大きい程好ましい。

[0053]  $T_g$  制御において  $T_{g2}$  よりもさらに好ましい  $T_{g3}$  を指標とした  $T_{g3}$  と  $T_r$  の相関関係の制御値 (制御範囲) について以下示す。

(v i i)  $dT_{33} = T_{r3} - T_{g3} \geq 0^{\circ}\text{C}$  であり、かつ  $T_{r2} - T_{g1} > 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(v i i i) より好ましくは、 $dT_{23} = T_{r2} - T_{g3} \geq 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(i x) さらに好ましくは、 $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(x) 最も好ましくは、 $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 10^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

前記した (v i i) ~ (x) の  $T_r$  と  $T_g$  の温度差は大きい程好ましい。

[0054] 本発明によれば、以上のように温度に関する制御範囲を設定することにより、一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材 (例えば、スティフナ素材

) のガラス転移点以上に組付体を加熱して、少なくとも一の被成形品素材をゴム状態とし、該被成形品素材と相接する接着剤又は被成形品素材と相接する他の被成形品素材を硬化過程でゴム状態の被成形品素材と共存させ、一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材を二次硬化させ、少なくとも一の被成形品素材と、他の被成形品素材とを一体化させることができる。

[0055] <一次硬化（低 T g 制御型硬化）状態の成形条件の確立方法>

一次硬化（低 T g 制御型硬化）状態の成形条件の確立方法の例を示す。

ただし、これに限定されるものではなく、重要なのは前述の硬化状態が得られることである。

[0056] DSC測定により、接着剤の反応温度の T r ( T r 1、 T r 2、 T r 3 ) を測定する。

一次硬化（低 T g 制御型硬化）状態としたい被成形品素材に用いる材料の DSC測定を実施し、硬化（反応）開始温度 T p 1 を測定する。

ここで、T p 1 は硬化（反応）開始ポイント [ 反応開始側 o n s e t 値 ( DSC測定) ] であって、図 16 に示すように、なだらかな部分 A と、急峻部分 B の外挿の交点と定義する。

一次硬化（低 T g 制御型硬化）状態としたい被成形品素材の成形において、成形温度と保持時間を硬化開始温度 T p 1 で 30 分保持にて成形し、この被成形品素材の T g ( 仮 T g ) を粘弾性にて測定する。

この T g ( 仮 T g ) と接着剤について測定された前記 T r ( T r 1、 T r 2、 T r 3 ) を比較し、T g と T r について規定した前記制御値 [ 制御範囲 ( i ) ~ ( x ) ] に入っているかを吟味する。上記 T g ( 仮 T g ) が前記制御値 [ 制御範囲 ( i ) ~ ( x ) ] 内に入らない場合や、前記制御値 [ 制御範囲 ( i ) ~ ( x ) ] で目標とする範囲に入っていない場合であって、高すぎる場合は、再度、成形条件を硬化開始温度 - 10 °C するか、保持時間を半分の 15 分保持にするか ( 又はその両方 ) の条件にて複合材を成形し、再度、T g ( 仮 T g ) を計測する。上記 T g 計測中に液状化する場合 ( 及び上記 T g ( 仮 T g ) が低すぎる場合 ) は、再度、成形条件を、硬化開始温度を + 10 °C

するか、保持時間を倍の1時間保持するか（又はその両方）の条件にて複合材を成形し、再度、 $T_g$ （仮 $T_g$ ）を計測する。

[0057] 別の方法としては、製造元等で推奨されている成形条件における成形温度 $-20^{\circ}\text{C}$ の成形温度にて被成形品素材を成形した後、同様に $T_g$ （仮 $T_g$ ）を粘弾性にて測定し、その結果をもとに上述と同様にさらに成形温度を $+10^{\circ}\text{C}$ 又は $-10^{\circ}\text{C}$ した成形温度にて被成形品素材を成形した後、同様に、再度 $T_g$ （仮 $T_g$ ）を粘弾性にて測定する。

その他の方法として、目標とする $T_g$ を成形時の保持温度の目安として使用する方法等もある。

何れの方法を用いても通常、数回の試験にて一次硬化（低 $T_g$ 制御型硬化）状態の成形条件の確立が可能である。

[0058] <その他>

接合のための成形プロセスにおいて、昇温条件として $T_g 1$ 以上 $T_r 3$ 以下の温度範囲にステップ（温度保持）を設けることも有用である。ステップを設ける温度範囲（ $T_g$ 及び $T_r$ ）としては、 $T_g$ 側の温度範囲は、好ましくは $T_g 2$ 以上であり、さらに好ましくは $T_g 3$ 以上である。一方、 $T_r$ 側の温度範囲は、好ましくは $T_r 2$ 以下であり、さらに好ましくは $T_r 1$ 以下である。

[0059] 以上、本発明をその実施の形態について述べたが、本発明は既述の実施の形態に限定されるものでなく、本発明の技術的思想に基づいて各種の変更及び変形が可能である。

### 符号の説明

[0060] 1 成形治具  
2 中子型  
3 繊維基材  
4 キャビティ  
5 上蓋  
6 下蓋

- 7 枠型
- 8 封止材
- 9 離型材
- 10 真空配管
- 11 樹脂注入配管
- 12 プリプレグ
- 13 スティフナ素材
- 14 バッグイングフィルム
- 15 封止材
- 16 組付体
- 17 オートクレーブ
- 18 スティフナ・パネル

## 請求の範囲

[請求項1] 複合材の製造方法であって、前記複合材が少なくとも二以上の被成形品素材から構成され、

前記複合材を構成するための被成形品素材のうち少なくとも一を一次硬化させて準備し、

前記一次硬化させた被成形品素材を、接着剤を介して、又は介さずに、前記複合材を構成するための他の被成形品素材に組み付けて組付体を準備し、

前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材のガラス転移点以上に前記組付体を加熱して、前記少なくとも一の被成形品素材をゴム状態とし、該被成形品素材と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材を硬化過程で前記ゴム状態の被成形品素材と共存させ、前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材を二次硬化させ、前記少なくとも一の被成形品素材と、前記他の被成形品素材とを一体化させること

を含む複合材の製造方法。

[請求項2] 前記一次硬化させた被成形品素材のガラス転移点  $T_g$  と、該被成形品素材と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材の反応温度  $T_r$  とを以下の (i) ~ (x) のいずれかの条件を満足するように設定するようにしたことを特徴とする請求項1に記載の複合材の製造方法。

(i)  $dT_{31} = T_{r3} - T_{g1} \geq 30^\circ\text{C}$  であり、かつ  $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$  である制御範囲。

(ii) 前記 (i) であって、かつ  $dT_{21} = T_{r2} - T_{g1} \geq 25^\circ\text{C}$  である制御範囲。

(iii) 前記 (ii) であって、かつ  $dT_{11} = T_{r1} - T_{g1} \geq 20^\circ\text{C}$  である制御範囲。

(iv)  $dT_{32} = T_{r3} - T_{g2} \geq 10^\circ\text{C}$  であり、かつ  $T_{r2} -$

$T_{g1} > 0^{\circ}\text{C}$ である制御範囲。

(v) 前記 (iv) であって、かつ  $dT_{22} = T_{r2} - T_{g2} \geq 5^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(vi) 前記 (v) であって、かつ  $dT_{12} = T_{r1} - T_{g2} \geq 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(vii)  $dT_{33} = T_{r3} - T_{g3} \geq 0^{\circ}\text{C}$  であり、かつ  $T_{r2} - T_{g1} > 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(viii)  $dT_{23} = T_{r2} - T_{g3} \geq 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(ix)  $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 0^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(x)  $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 10^{\circ}\text{C}$  である制御範囲。

(ただし、 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 、 $T_{g3}$ 、 $T_{r1}$ 、 $T_{r2}$ 、 $T_{r3}$ は、以下の通りの温度である。

$T_{g1}$  : 一次硬化させた被成形品素材の貯蔵弾性率の低下開始ポイントの温度

$T_{g2}$  : 一次硬化させた被成形品素材のガラス状態からゴム状態の相転移の中間付近の温度

$T_{g3}$  : 一次硬化させた被成形品素材の貯蔵弾性率の低下終了ポイントの温度

$T_{r1}$  : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応開始ポイントの温度

$T_{r2}$  : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応温度

$T_{r3}$  : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応終了ポイントの温度)

[請求項3]

前記複合材がスティフナ素材と、パネル素材とから成る複合材であって、スティフナ素材を一次硬化させることを特徴とする請求項1に

記載の複合材の製造方法。

[請求項4] 前記スティフナ素材を、連鎖硬化型樹脂を用いた繊維強化樹脂で構成する請求項1に記載の複合材の製造方法。

**補正された請求の範囲**  
**[2014年4月21日(21.04.2014)国際事務局受理]**

- [請求項 1] (補正後) 複合材の製造方法であって、前記複合材が少なくとも二以上の被成形品素材から構成され、
- 前記複合材を構成するための被成形品素材のうち少なくとも一を一次硬化させて準備し、
- 前記一次硬化させた被成形品素材を、接着剤を介して、又は介さずに、前記複合材を構成するための他の被成形品素材に組み付けて組付体を準備し、
- 前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材のガラス転移点以上に前記組付体を加熱して、前記少なくとも一の被成形品素材をゴム状態とし、該被成形品素材と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材を硬化過程で前記ゴム状態の被成形品素材と共存させ、前記一次硬化させた少なくとも一の被成形品素材を二次硬化させ、前記少なくとも一の被成形品素材と、前記他の被成形品素材とを一体化させること
- を含み、
- 以下の通りの温度  $T_g 1$ 、 $T_g 2$ 、 $T_g 3$ 、 $T_r 1$ 、 $T_r 2$ 、 $T_r 3$  を求め
- $T_g 1$  : 一次硬化させた被成形品素材の貯蔵弾性率の低下開始ポイントの温度
- $T_g 2$  : 一次硬化させた被成形品素材のガラス状態からゴム状態の相転移の中間付近の温度
- $T_g 3$  : 一次硬化させた被成形品素材の貯蔵弾性率の低下終了ポイントの温度
- $T_r 1$  : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応開始ポイントの温度
- $T_r 2$  : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応温度
- $T_r 3$  : 一次硬化させた被成形品素材と相接する接着剤又は一次硬化させた被成形品素材と相接する他の被成形品素材の反応終了ポイントの温度)

前記一次硬化させた被成形品素材のガラス転移点 $T_g$ と、該被成形品素材と相接する接着剤又は前記被成形品素材と相接する前記他の被成形品素材の反応温度 $T_r$ とを以下の(i)～(x)のいずれかの条件を満足するように設定するようにしたことを特徴とする複合材の製造方法。

(i)  $dT_{31} = T_{r3} - T_{g1} \geq 30^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(ii) 前記(i)であって、かつ $dT_{21} = T_{r2} - T_{g1} \geq 25^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(iii) 前記(ii)であって、かつ $dT_{11} = T_{r1} - T_{g1} \geq 20^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(iv)  $dT_{32} = T_{r3} - T_{g2} \geq 10^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(v) 前記(iv)であって、かつ $dT_{22} = T_{r2} - T_{g2} \geq 5^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(vi) 前記(v)であって、かつ $dT_{12} = T_{r1} - T_{g2} \geq 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(vii)  $dT_{33} = T_{r3} - T_{g3} \geq 0^\circ\text{C}$ であり、かつ $T_{r2} - T_{g1} > 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(viii)  $dT_{23} = T_{r2} - T_{g3} \geq 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

(ix)  $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 0^\circ\text{C}$ である制御範囲。

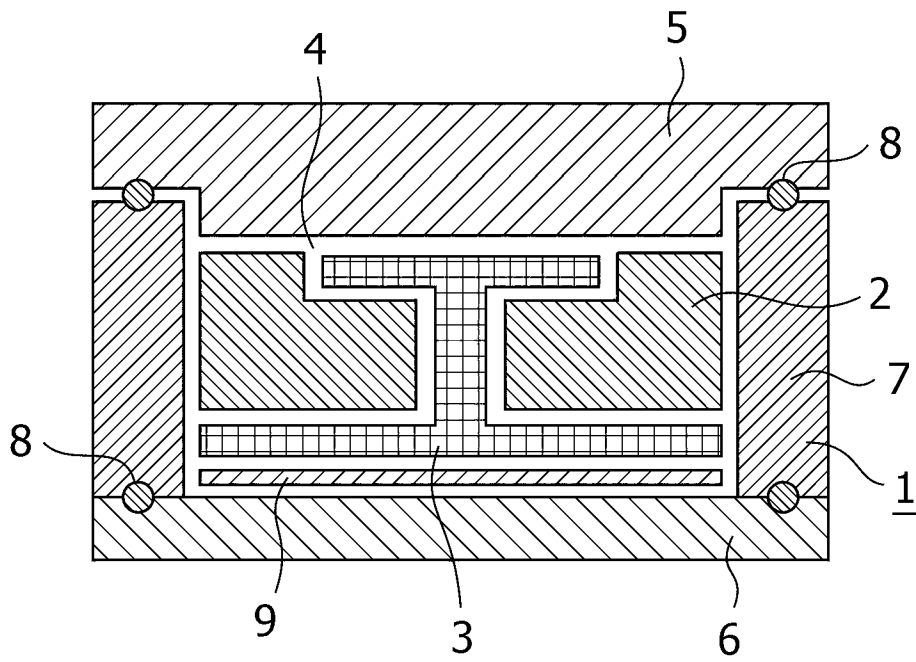
(x)  $dT_{13} = T_{r1} - T_{g3} \geq 10^\circ\text{C}$ である制御範囲。

[請求項2] (補正後) 前記複合材がスチフナ素材と、パネル素材とから成る複合材であって、スチフナ素材を一次硬化させることを特徴とする請求項1に記載の複合材の製造方法。

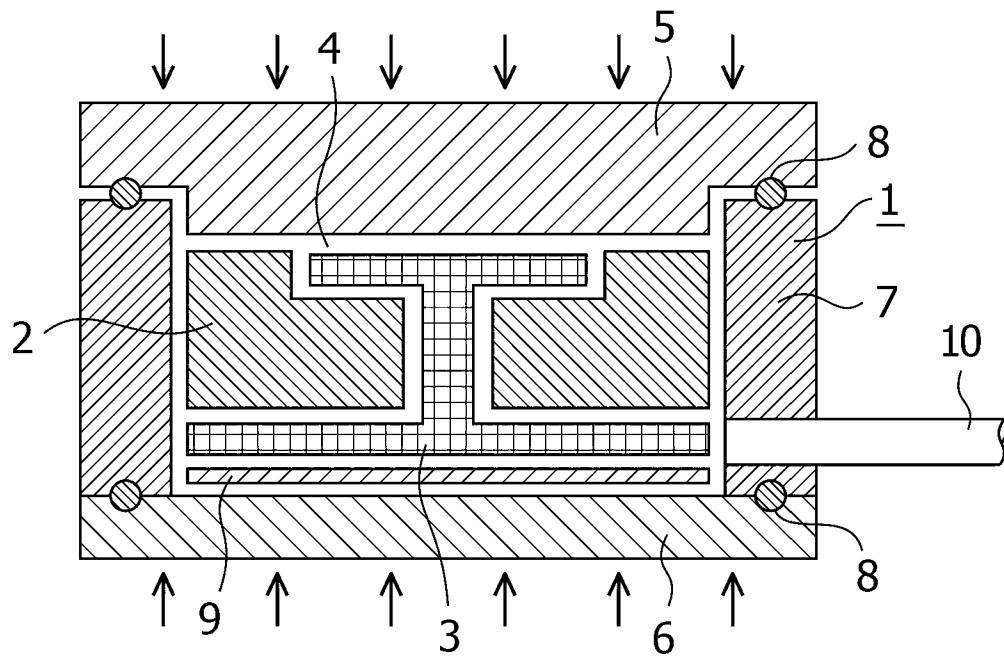
[請求項3] (補正後) 前記スチフナ素材を、連鎖硬化型樹脂を用いた繊維強化樹脂で構成する請求項2に記載の複合材の製造方法。

[請求項4] (削除)

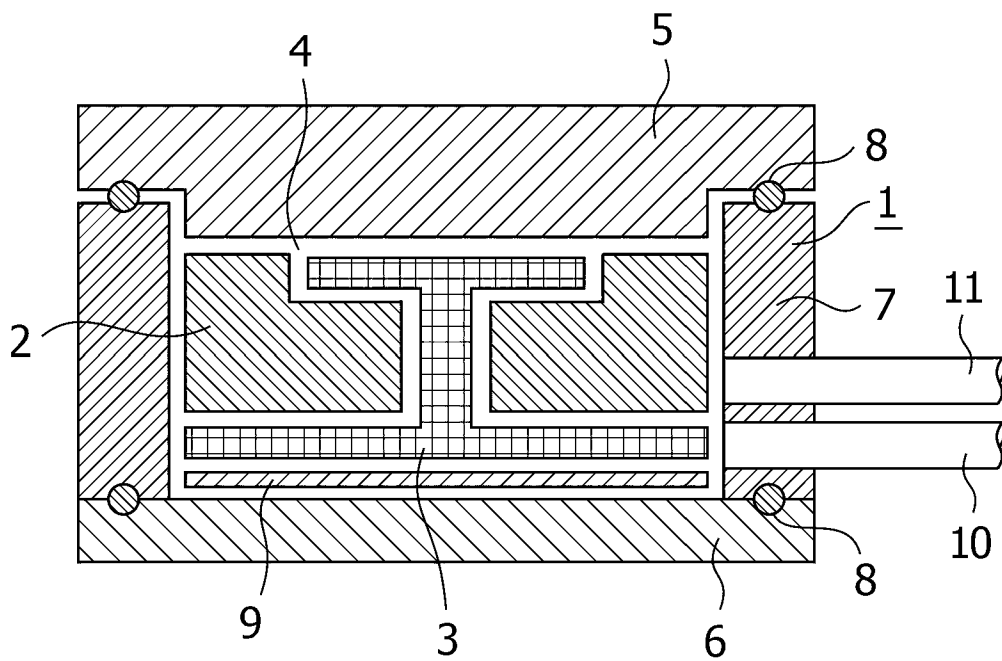
[図1]



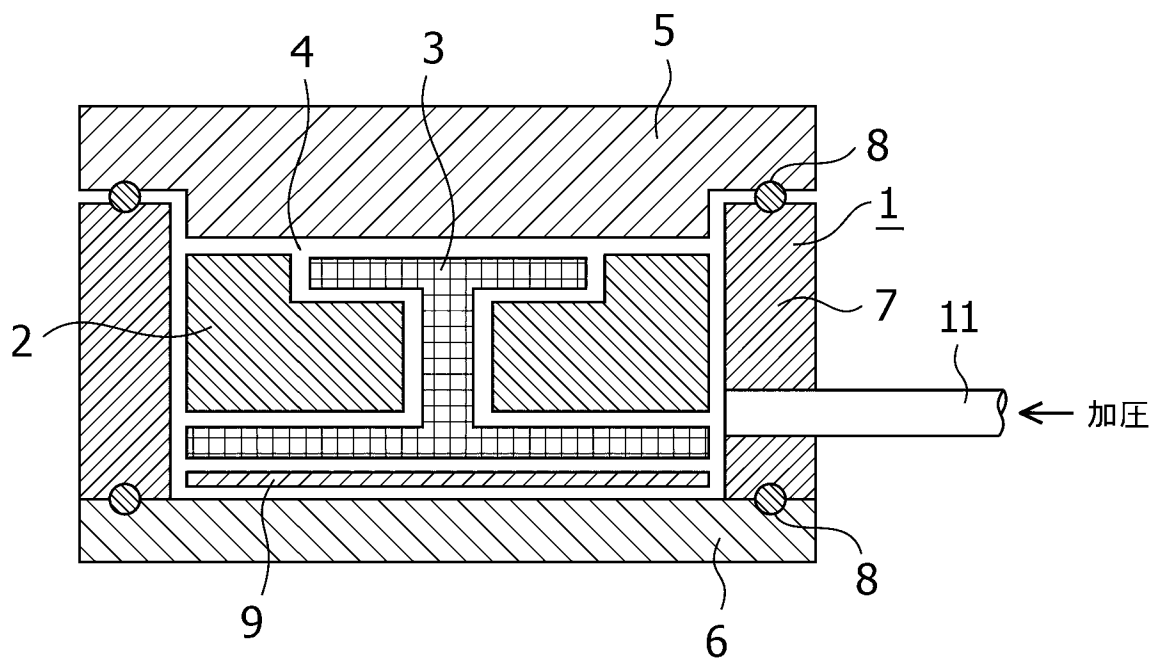
[図2]



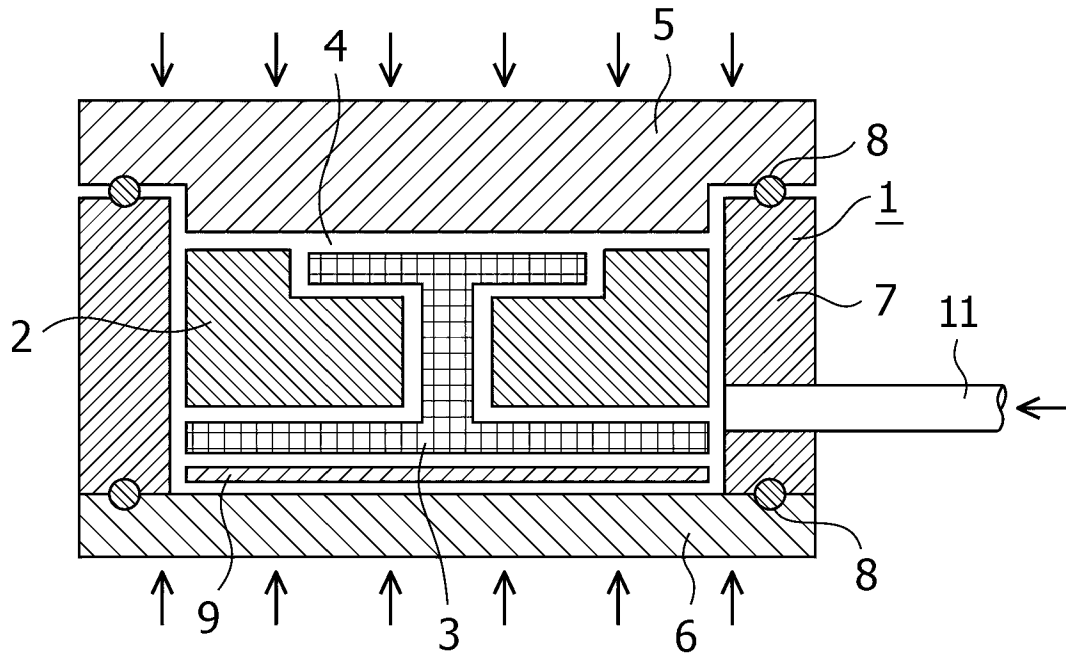
[図3]



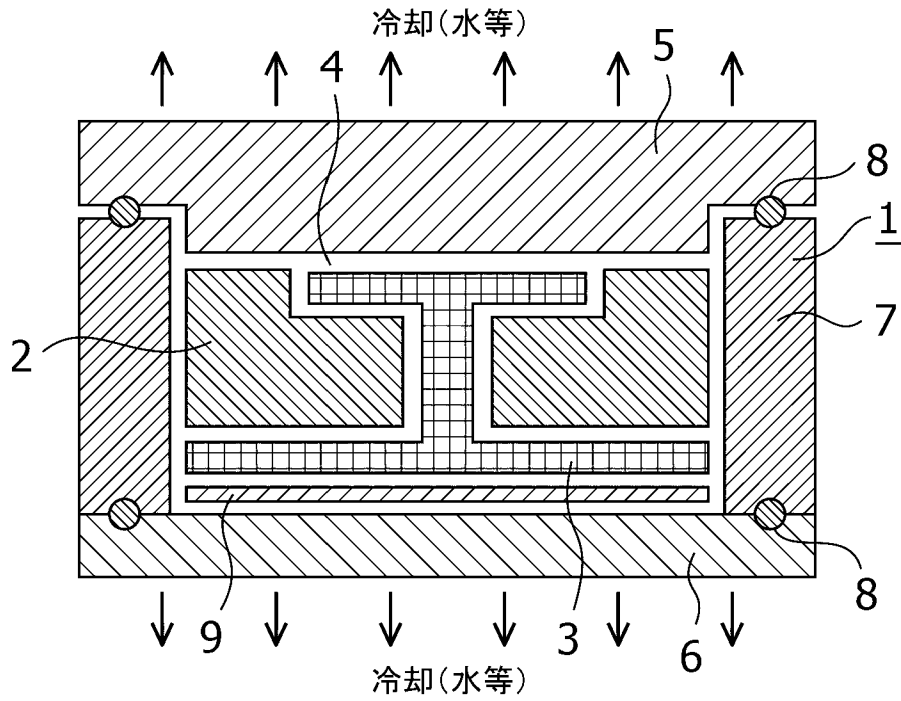
[図4]



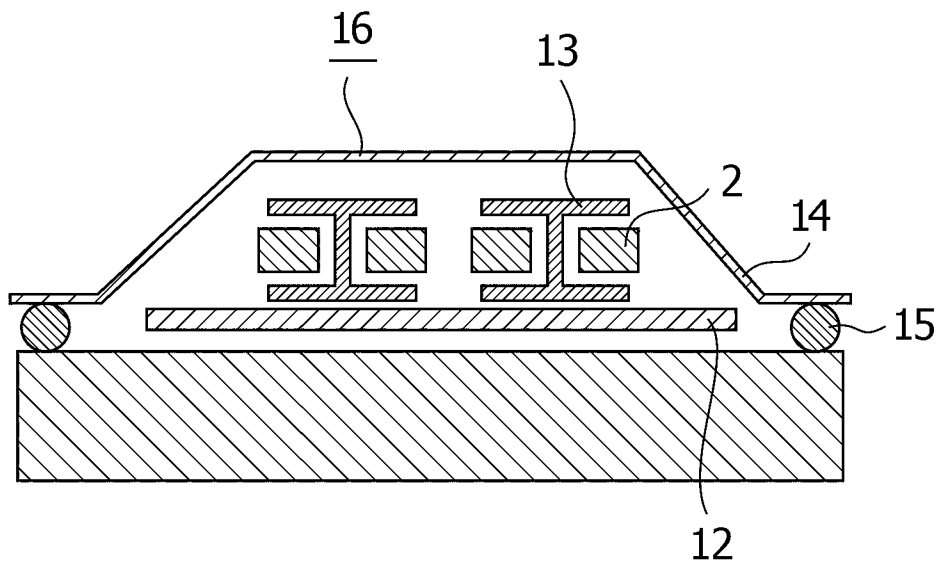
[図5]



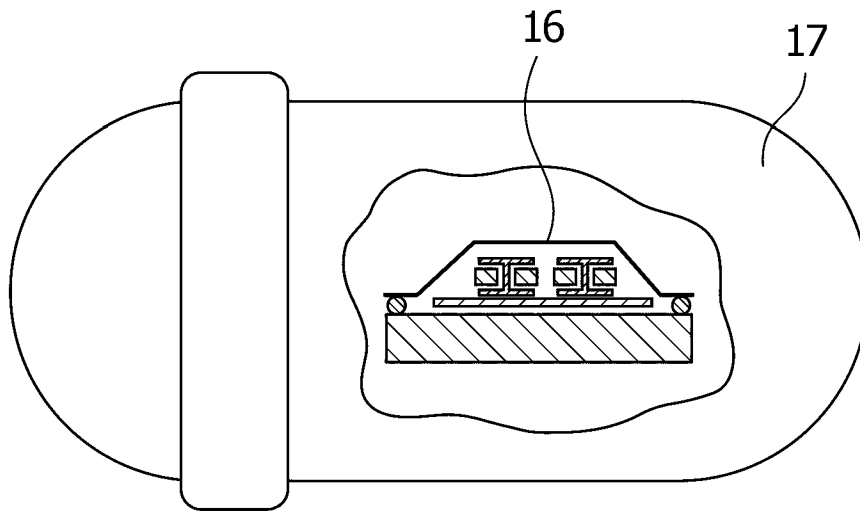
[図6]



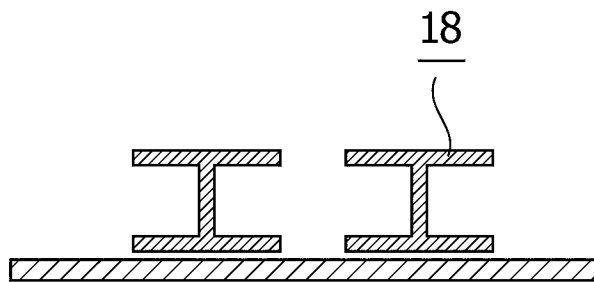
[図7]



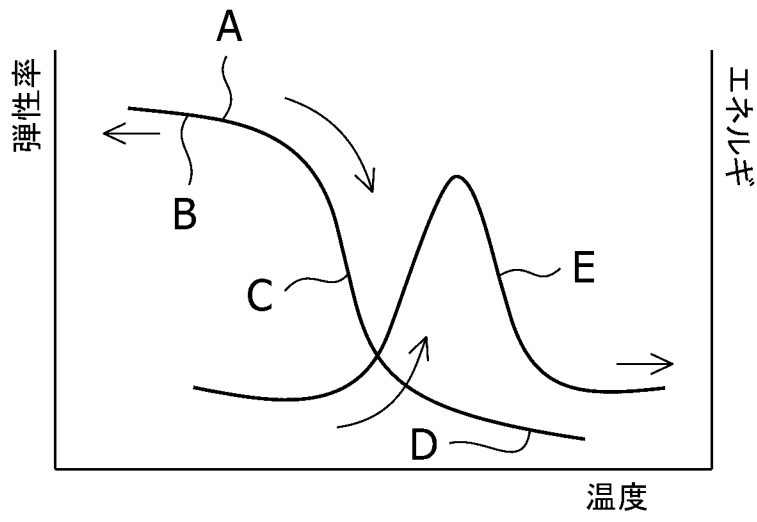
[図8]



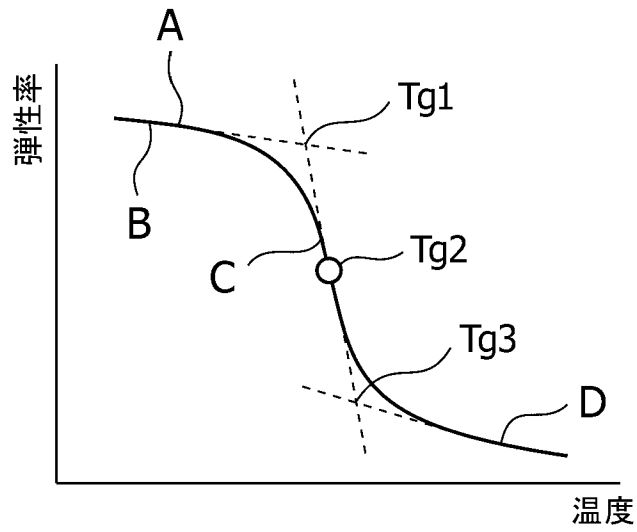
[図9]



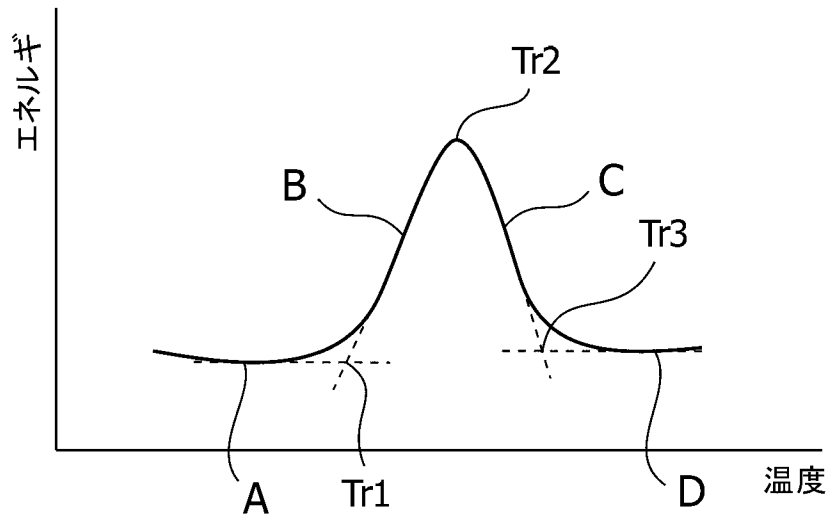
[図10]



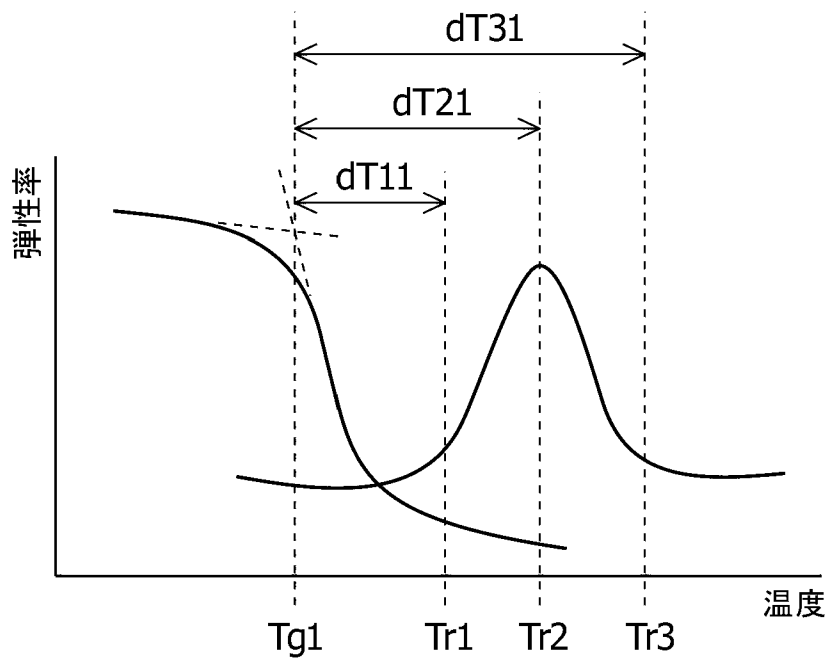
[図11]



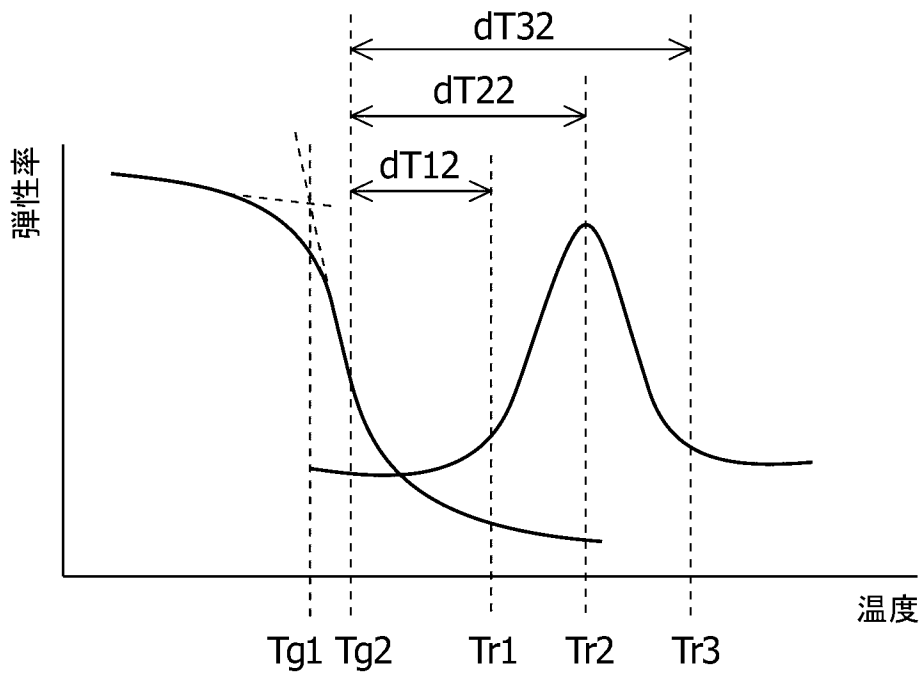
[図12]



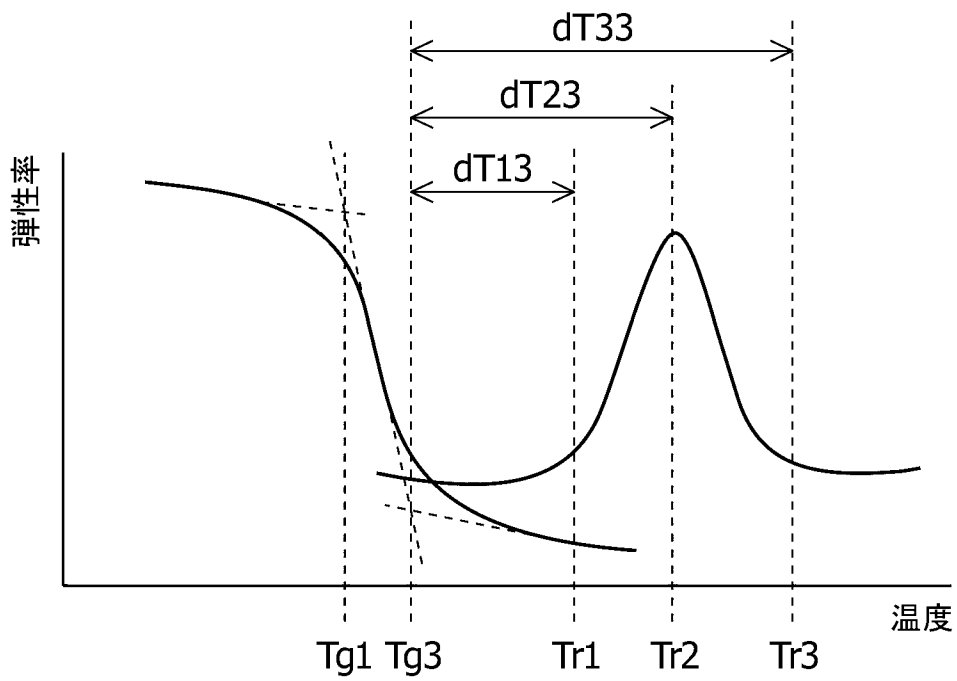
[図13]



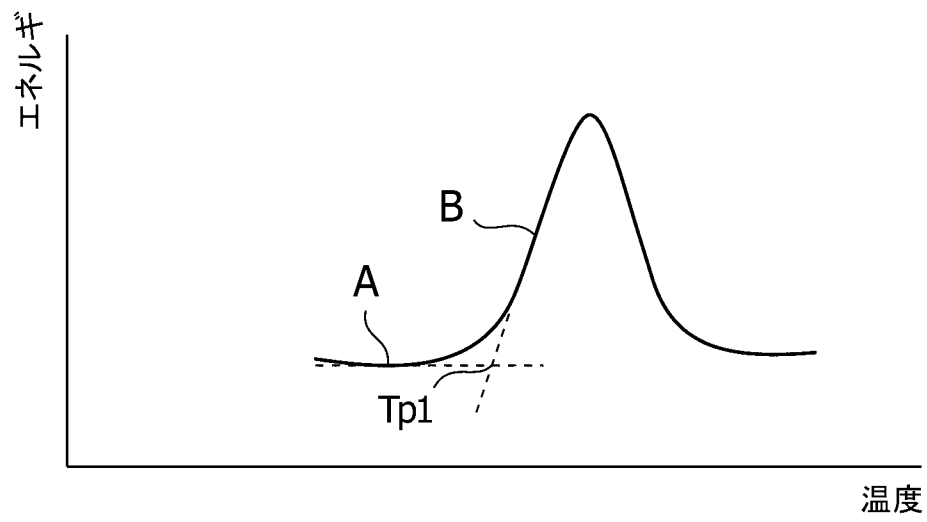
[图14]



[图15]



[図16]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/083893

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B29C43/18(2006.01)i, B29C43/10(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B64F5/00(2006.01)i, B29K101/10(2006.01)n, B29K105/08(2006.01)n*

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)  
*B29C43/18, B29C43/10, B29C43/52, B64F5/00, B29K101/10, B29K105/08*

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-048096 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), entire text; particularly, claims; paragraphs [0012] to [0031]; fig. 1 to 10 & US 6475320 B1 & EP 1074466 A1 & DE 60005267 D & DE 60005267 T	1, 3, 4 2
Y	WO 2011/040602 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text; particularly, claims; paragraphs [0006], [0034] to [0037], [0058] to [0061], [0073] to [0091]; fig. 1, 2 & US 2012/0231687 A1 & EP 2484711 A1 & CA 2776210 A & CN 102648235 A & TW 201118110 A	2

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 February, 2014 (27.02.14)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2014 (11.03.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/083893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-128860 A (Honda Motor Co., Ltd.), 19 May 1998 (19.05.1998), entire text; particularly, claims; paragraphs [0013] to [0024]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-4
A	JP 2001-253393 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 18 September 2001 (18.09.2001), entire text & US 2001/0051251 A1 & US 2003/0062653 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B29C43/18(2006.01)i, B29C43/10(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B64F5/00(2006.01)i, B29K101/10(2006.01)n, B29K105/08(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B29C43/18, B29C43/10, B29C43/52, B64F5/00, B29K101/10, B29K105/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-048096 A (富士重工業株式会社) 2001.02.20, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0012】-【0031】、【図1】-【図10】 & US 6475320 B1 & EP 1074466 A1 & DE 60005267 D & DE 60005267 T	1, 3, 4 2
Y	WO 2011/040602 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2011.04.07, 文献全体、特に請求の範囲、[0006]、[0034]-[0037]、[0058]-[0061]、[0073]-[0091]、【図1】、【図2】 & US 2012/0231687 A1 & EP 2484711 A1 & CA 2776210 A & CN 102648235 A & TW 201118110 A	2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27.02.2014	国際調査報告の発送日 11.03.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大村 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4F 3973

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-128860 A (本田技研工業株式会社) 1998.05.19, 文献全体、 特に特許請求の範囲、段落【0013】 - 【0024】、【図1】 - 【図4】 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2001-253393 A (富士重工業株式会社) 2001.09.18, 文献全体 & US 2001/0051251 A1 & US 2003/0062653 A1	1 - 4