

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6539590号
(P6539590)

(45) 発行日 令和1年7月3日 (2019. 7. 3)

(24) 登録日 令和1年6月14日 (2019. 6. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/24 (2006. 01)
C O 8 L 33/12 (2006. 01)
C O 8 K 5/01 (2006. 01)
C O 8 K 5/1539 (2006. 01)
C O 8 K 5/101 (2006. 01)

C O 8 J 5/24 C E Y
 C O 8 L 33/12
 C O 8 K 5/01
 C O 8 K 5/1539
 C O 8 K 5/101

請求項の数 15 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-562280 (P2015-562280)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月10日 (2014. 3. 10)
 (65) 公表番号 特表2016-512272 (P2016-512272A)
 (43) 公表日 平成28年4月25日 (2016. 4. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2014/050542
 (87) 国際公開番号 W02014/140467
 (87) 国際公開日 平成26年9月18日 (2014. 9. 18)
 審査請求日 平成29年3月9日 (2017. 3. 9)
 (31) 優先権主張番号 1352148
 (32) 優先日 平成25年3月11日 (2013. 3. 11)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 505005522
 アルケマ フランス
 フランス国 コロンブ、92700 リュ
 、デスティエンヌ、ドルブ、420
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ジェラルド、 ピエール
 フランス国 エフー64230 ドンガン
 , リュ デ マグノリア 8
 審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維性基材を含浸するための液体 (メタ) アクリルシロップ、繊維性基材を含浸するための方法
 、このブレ含浸基材の重合の後に得られた複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維性基材を含浸するための液体 (メタ) アクリルシロップであって、前記繊維性基材は屈折率 n_1 を有する長いガラス繊維からなり、前記含浸シロップは、

- a) 70重量% ~ 80重量%の (メタ) アクリルモノマー、
 b) 20重量% ~ 30重量%のスチレン - 無水マレイン酸

を含むことを特徴とし、前記 (メタ) アクリルシロップは、 n_1 に近づく傾向がある屈折率 n_4 、及び $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、有利なことには $100 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の動的粘度を有する、液体 (メタ) アクリルシロップ。

【請求項 2】

前記液体 (メタ) アクリルシロップが：

c) 屈折率 n_2 の (メタ) アクリルポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の液体 (メタ) アクリルシロップ。

【請求項 3】

前記構成成分 b) が：

- 前記総液体 (メタ) アクリルシロップの少なくとも 25 重量%の割合で存在するスチレン - 無水マレイン酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液体 (メタ) アクリルシロップ。

【請求項 4】

前記（メタ）アクリルポリマーが、メチルメタクリレート（MMA）のホモポリマー若しくはコポリマー又はこれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の液体（メタ）アクリルシロップ。

【請求項 5】

メチルメタクリレート（MMA）の前記コポリマーが、少なくとも 70 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%、有利なことには少なくとも 90 重量%、より有利なことには少なくとも 95 重量%のメチルメタクリレート（MMA）を含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の液体（メタ）アクリルシロップ。

【請求項 6】

前記（メタ）アクリルポリマーがモノマーを含み、前記モノマーが 1 ～ 12 個の炭素原子を有するアルキル基を含有するアルキルアクリレートであることを特徴とする、請求項 2 から 5 の何れか一項に記載の液体（メタ）アクリルシロップ。

10

【請求項 7】

前記（メタ）アクリルモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アルキルアクリルモノマー及びアルキルメタクリルモノマー、並びにこれらの混合物から選択され、前記アルキル基が 1 ～ 22 個の直鎖、分岐状又は環状炭素を含有し；前記アルキル基が、好ましくは 1 ～ 12 個の直鎖、分岐状又は環状炭素を含有することを特徴とする、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の液体（メタ）アクリルシロップ。

【請求項 8】

繊維性基材を含浸するための含浸方法であって、前記繊維性基材が長いガラス繊維からなり、前記方法が、前記繊維性基材を、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の前記（メタ）アクリルシロップで含浸する工程を含む含浸方法。

20

【請求項 9】

前記繊維性基材を含浸する前記含浸工程が、閉じたモールド中で行われることを特徴とする、請求項 8 に記載の含浸方法。

【請求項 10】

熱可塑性（メタ）アクリルマトリックス及び強化材として使用される繊維性基材を含む透明ポリマー性複合材料であって、ここで前記繊維性基材は長いガラス繊維からなり、前記複合材料は、前記熱可塑性（メタ）アクリルマトリックスが、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の液体（メタ）アクリルシロップでプレ含浸された前記繊維性基材の重合後に得られることを特徴とする、複合材料。

30

【請求項 11】

以下の工程を含む、透明複合部品を製造するための方法：

a) 長いガラス繊維からなる繊維性基材を請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の液体（メタ）アクリルシロップで含浸する工程、

b) 前記繊維性基材を含浸した前記液体（メタ）アクリルシロップを重合する工程。

【請求項 12】

工程 a) の前記繊維性基材の含浸が閉じたモールド中で行われることを特徴とする、請求項 11 に記載の製造方法。

【請求項 13】

40

前記方法が樹脂トランスファ成形及び注入から選択されることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の複合材料で製造される、又は請求項 11 から 13 の何れか一項に記載の製造方法を介して得られる透明な機械的部品又は構造部品。

【請求項 15】

前記部品が、建設及び建築部品（ファサード、パネル、屋根）、自動車部品、船部品、列車部品、スポーツ物品、飛行機又はヘリコプター部品、宇宙船又はロケット部品、太陽光発電モジュール部品、風力タービン部品、家具部品、電話又は携帯電話部品、コンピュータ又はテレビ部品、プリンタ又はコピー機部品である、請求項 14 に記載の部品。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、繊維性基材を含浸するための液体（メタ）アクリルシロップに関する。

【0002】

より詳細には、本発明は、メタクリル又はアクリル構成成分及びガラス繊維に基づく繊維性基材を含む複合材料を透明／半透明にする構成成分を含有する粘稠な液体（メタ）アクリルシロップ、並びにシロップの重合後に得られた熱可塑性マトリックスに関する。本発明はまた、長いガラス繊維を含む繊維性基材をこの粘稠な液体シロップで含浸するためのプロセスに関する。本発明はまた、複合部品を製造するために有用な、このシロップで

10

【0003】

本発明はまた、複合部品を製造するためのプロセス及びこのプロセスを介して得られた複合部品に関する。

【背景技術】

【0004】

使用中に高い応力に耐えなければならない機械的部品は、複合材料から広く製造される。複合材料は、2つ以上の不混和性材料の巨視的な組み合わせである。複合材料は、マトリックスを形成する少なくとも1つの材料、すなわち構造の凝集を確実にする連続相及び強化材料からなる。

20

【0005】

複合材料を用いる目的は、それらが別個に使用される場合にその構成要素のそれぞれからは利用可能でない性能品質を得ることである。結果として、複合材料は、均質な材料と比べた場合に、特にそれらの良好な機械的性能（より高い引張強度、より高い引張弾性率、より高い破壊靱性）及びそれらの低い密度のために、いくつかの産業セクター、例えば建築、自動車、航空宇宙、輸送、レジャー、エレクトロニクス及びスポーツに広く使用されている。

【0006】

最も重要な分類は、商工業スケールにおける体積の観点から、マトリックス材料が一般にポリマーである有機マトリックスを有する複合体の分類である。ポリマー性複合材料のマトリックスは、熱可塑性ポリマー又は熱硬化性ポリマーのいずれかである。

30

【0007】

熱硬化性ポリマーは、架橋された三次元構造からなる。ポリマー性複合材料を調製するために、プレポリマーは、他の構成成分、例えばガラスビーズ若しくは繊維と混合される、又は他の構成成分が、湿潤若しくは含浸され、その後硬化される。熱硬化性ポリマー用のプレポリマー又はマトリックス材料の例は、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、及びエポキシ又はフェノール性材料である。ポリマー鎖の加熱により、材料を永久的に架橋及び硬化することができる。

【0008】

熱硬化性ポリマー性マトリックスの主な欠点はその架橋である。マトリックスは、他の形態に容易に形作ることはできない。一旦ポリマーが架橋したら、形態は固定される。これはまた、熱硬化性複合材料、及びこの熱硬化性複合材料を含む製造された機械的又は構造化部品又は物品のリサイクルを難しくし、これらは、セメントプラントにおいて焼却されるか、又は廃棄物集積所に投入される。

40

【0009】

熱成形及びリサイクルを可能にするために、熱可塑性ポリマーを使用するのが好ましい。

【0010】

熱可塑性ポリマーは、架橋されていない直鎖又は分岐状ポリマーからなる。熱可塑性ポリマーは、複合材料を製造するために必要な構成要素を混合するために加熱され、最終的

50

な形態を固定するために冷却される。これらの問題は、その溶融熱可塑性ポリマーの非常に高い粘度である。

【 0 0 1 1 】

熱可塑性ポリマーに基づくポリマー性複合材料を調製するために、溶融状態の熱可塑性ポリマー樹脂（一般に「シロップ」として既知）は、強化材料、例えば繊維性基材を含浸するために使用される。この問題に応じたシロップは、本出願人によって開発されたが、特許出願 F R 1 1 5 9 5 5 3 又はその P C T エクステンション国際公開第 2 0 1 3 / 0 5 6 8 4 5 号、及び特許出願 F R 1 2 5 6 9 2 9 又はその P C T エクステンション国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 3 0 2 8 号に記載されている。一旦重合したら、熱可塑性ポリマー性シロップは、複合材料のマトリックスを構成する。含浸時、含浸シロップの粘度は、繊維性基材の各繊維を正確に含浸するために、流動性にも粘稠にもなり過ぎないように制御及び適合されなければならない。湿潤が部分的である場合、シロップが過度に流動性又は粘稠性であるかどうかには依存して、「裸」のゾーン、すなわち非含浸ゾーン及びポリマーの液滴が繊維上に形成するゾーン（これはバブルの創出が原因である）がそれぞれ出現する。これらの「裸」のゾーン及びこれらのバブルは、最終的な複合材料の欠陥の出現を生じ、これが特に最終的な複合材料の機械的強度の欠損を生じる。

10

【 0 0 1 2 】

特に建築セクターにおいて、透明又は不透明要素がますます必要とされている。これらの要素は、屋根又はファサード要素又は代わりに建築壁であってもよい。機械的剛性に関する規定がない場合、使用される材料は、透明熱可塑性物質、例えばポリメチルメタクリレートである。

20

【 0 0 1 3 】

現在のところ、熱硬化性ポリマーで製造された透明複合材料が存在する。例えば、ブランド名 Acrylit G 1 0 の下で販売された材料を挙げることができる。しかし、この複合材料は、ガラス繊維で強化されたポリエステルアクリル樹脂からなる。故に、この材料は、熱形成性でもなく、リサイクル性でもない熱硬化性複合体である。さらに、この複合材料は、約 1 年の曝露後に黄変するので、UV 放射線に対する耐性が非常に劣る。故に、この材料は、外装使用に、特に建築の屋根又はファサード要素を製造するのに不向きである。

【 0 0 1 4 】

製造されるべき要素が機械的強度を有していなければならないとすれば、複合材料を使用するのが好ましい。

30

【 発明の概要 】

【 0 0 1 5 】

故に、本発明の目的は、先行技術の欠点の少なくとも 1 つを改善することである。

【 0 0 1 6 】

本発明は、透明 / 不透明熱可塑性複合材料で製造された部品を提供することを対象とする。

【 0 0 1 7 】

本発明はまた、含浸中に、繊維性基材を、完全に、正確に、及び均一に湿潤することを特に対象とする。繊維の湿潤におけるいずれかの欠陥、例えばバブル及びボイドによる欠陥により、最終的な複合部品の機械的性能品質が低減し、全光透過を得る能力が低減する（材料の欠陥による光の散乱に関連する損失）。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の別の目的は、低コストで行われることができ、熱可塑性複合部品の産業スケールの製造を可能にするプロセスを提案することである。加えて、プロセスは、市販されている化合物を用いて実施するのが容易であり、単純であるべきである。複合体部品の製造はまた、再現可能で、迅速であるべきであり、短いサイクル時間を意味する。

【 0 0 1 9 】

驚くべきことに、繊維性基材を含浸するための液体（メタ）アクリルシロップであって

50

、この繊維性基材は屈折率 n_1 を有する長いガラス繊維からなり、この含浸シロップは：

a) (メタ) アクリルモノマー、

b) $n_3 > n_1$ であるような屈折率 n_3 の少なくとも1つの構成成分

を含むことを特徴とし、この(メタクリル)シロップは、 n_1 に近づく傾向がある屈折率 n_4 、及び $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、有利なことには $100 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の動的粘度を有し、このシロップが、繊維性基材の完全で正確な含浸を与え、このブレ含浸された基材の重合後に得られた複合材料の透明性を与え、その光透過度が、 $50\% \sim 100\%$ 、好ましくは 70% を超えることを見出した。

【0020】

10

出願人はまた、驚くべきことに、繊維性基材を含浸するための含浸プロセスであって、この繊維材料は、長いガラス繊維からなり、繊維は、少なくとも 1000 、好ましくは少なくとも 1500 、より好ましくは少なくとも 2000 、有利なことには少なくとも 3000 、より有利なことには少なくとも 5000 、さらにより有利なことには少なくとも 6000 、なおもより有利なことには少なくとも 7500 、最も有利なことには少なくとも 10000 のアスペクト比を有し、このプロセスは、この繊維性基材を、この液体(メタ)アクリル含浸シロップで含浸する工程を含み、このプロセスが繊維性基材の完全で正確な含浸を与え、重合後に透明基材を与え、その光透過度は、 $50\% \sim 100\%$ 、好ましくは 70% を超えることを見出した。

【0021】

20

さらに、驚くべきことに、複合部品を製造するためのプロセスは、以下の工程：

a) 屈折率 n_1 の長いガラス繊維で製造された繊維性基材を、こうした液体(メタ)アクリルシロップで含浸する工程、

b) この繊維性基材を含浸する液体(メタ)アクリルシロップを重合する工程を含み、 $50\% \sim 100\%$ 、好ましくは 70% を超える光透過度を有する、透明特性を有する熱可塑性複合部品を得ることができ、これは非常にUV放射線に対して耐性であることを見出した。

【発明を実施するための形態】

【0022】

使用される場合に、用語「繊維性基材」は、ストリップ、ラップ、ブレード、ロック又はピースの形態であってもよい布地、フェルト又は不織布を指す。

30

【0023】

使用される場合に、用語「長繊維」は、少なくとも 1000 、好ましくは少なくとも 1500 、より好ましくは少なくとも 2000 、有利なことには少なくとも 3000 、より有利なことには少なくとも 5000 、さらにより有利なことには少なくとも 6000 、さらにより有利なことには少なくとも 7500 、最も有利なことには少なくとも 10000 のアスペクト比を有する繊維を指す。

【0024】

使用される場合、用語「(メタ)アクリル」は、アクリル又はメタクリルモノマーのいずれかのタイプを指す。

40

【0025】

使用される場合、用語「PMMA」は、メチルメタクリレート(MMA)のホモポリマー及びコポリマーを指し、PMMA中のMMAの重量比は、MMAコポリマーについて少なくとも 70 重量%である。

【0026】

使用される場合、用語「モノマー」は、重合を行うことができる分子を指す。

【0027】

使用される場合、用語「SMA」は、スチレン-無水マレイン酸コポリマーを指す。

【0028】

使用される場合、用語「重合」は、モノマー又はモノマーの混合物をポリマーに転化す

50

るプロセスを指す。

【 0 0 2 9 】

使用される場合、用語「熱可塑性ポリマー」は、架橋されていない直鎖又は分岐状ポリマーからなり、加熱した場合に液体になる又はさらに液状になる若しくは粘稠性が低下し、熱及び圧力の適用によって新しい形状になり得るポリマーを指す。

【 0 0 3 0 】

使用される場合、用語「熱硬化性ポリマー」は、硬化によって溶融不可能で、不溶性のポリマーネットワークに不可逆的に変化する軟質、固体又は粘稠状態のプレポリマーを指す。

【 0 0 3 1 】

使用される場合、用語「ポリマー複合体」は、いくつかの異なる相ドメインを含む多成分材料を指し、これらの相ドメインのうち、少なくとも1つのタイプは、連続相であり、少なくとも1つの構成成分はポリマーである。

【 0 0 3 2 】

使用される場合、用語「透明又は半透明」は、測定標準 ASTM D 1003 によって規定される光透過測定に従って、50% ~ 100%、好ましくは70%を超える可視光の全透過度を有する材料に関する。

【 0 0 3 3 】

使用される場合、用語「光透過」は、可視及び赤外スペクトルの波、すなわち波長が380 ~ 780 nmの光の透過を意味する。

【 0 0 3 4 】

用語「屈折率」は、可視スペクトルの光が通過する媒体の屈折率 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 を指す。

【 0 0 3 5 】

第1の態様によれば、本発明は、繊維性基材を含浸するための液体（メタ）アクリルシロップに関し、この繊維性基材は屈折率 n_1 を有する長いガラス繊維からなり、このシロップは、

a) (メタ)アクリルモノマー、

b) n_3 n_1 であるような屈折率 n_3 の少なくとも1つの構成成分

を含むことを特徴とし、この（メタクリル）シロップは、 n_1 に近づく傾向がある屈折率 n_4 、及び $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、有利なことには $100 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の動的粘度を有する。

【 0 0 3 6 】

(メタ)アクリルモノマーに関して、モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシアルキルアクリルモノマー、ヒドロキシアルキルメタクリルモノマー、アルキルアクリルモノマー及びアルキルメタクリルモノマー、並びにこれらの混合物から選択される。

【 0 0 3 7 】

好ましくは、モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシアルキルアクリルモノマー、ヒドロキシアルキルメタクリルモノマー、アルキルアクリルモノマー、アルキルメタクリルモノマー及びこれらの混合物から選択され、このアルキル基は、1 ~ 22 個の直鎖、分岐状又は環状炭素を含有し；このアルキル基は、好ましくは1 ~ 12 個の直鎖、分岐状又は環状炭素を含有する。

【 0 0 3 8 】

有利なことには、(メタ)アクリルモノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレート及びこれらの混合物から選択される。

10

20

30

40

50

【0039】

より有利なことには、(メタ)アクリルモノマーは、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びアクリル酸、及びこれらの混合物から選択される。

【0040】

好ましい実施形態によれば、モノマーの少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%は、メチルメタクリレートである。

【0041】

より好ましい実施形態によれば、モノマーの少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%、有利なことには少なくとも80重量%及びさらにより有利なことには90重量%は、メチルメタクリレートとイソボルニルアクリレート及び/又はアクリル酸との混合物である。

10

【0042】

(メタ)アクリルポリマーに関して、ポリアルキルメタクリレート又はポリアルキルアクリレートを挙げることができる。好ましい実施形態によれば、(メタ)アクリルポリマーはポリメチルメタクリレート(PMMA)である。

【0043】

用語「PMMA」は、メチルメタクリレート(MMA)ホモポリマー又はコポリマー又はこれらの混合物を示す。

【0044】

1つの実施形態によれば、メチルメタクリレート(MMA)ホモポリマー又はコポリマーは、少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも80重量%、有利なことには少なくとも90重量%、より有利なことには少なくとも95重量%のメチルメタクリレートを含む。

20

【0045】

別の実施形態によれば、PMMAは、MMAの少なくとも1つのホモポリマー及び少なくとも1つのコポリマーの混合物、又は異なる平均分子量を有するMMAの少なくとも2つのホモポリマー又は2つのコポリマーの混合物、或いは異なるモノマー組成を有するMMAの少なくとも2つのコポリマーの混合物である。

【0046】

メチルメタクリレート(MMA)のコポリマーは、70重量%~99.7重量%のメチルメタクリレート、及び0.3重量%~30重量%の、メチルメタクリレートと共重合できる少なくとも1つのエチレン性不飽和を含有する少なくとも1つのモノマーを含む。

30

【0047】

これらのモノマーは周知であり、特にアクリル酸及びメタクリル酸、及びアルキル(メタ)アクリレート(ここでアルキル基は、1~12個の炭素原子を含有する)を挙げることができる。例として、メチルアクリレート及びエチル、ブチル又は2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートを挙げることができる。好ましくは、コモノマーは、アルキル基が1~4個の炭素原子を含有するアルキルアクリレートである。

【0048】

好ましい実施形態によれば、メチルメタクリレート(MMA)のコポリマーは、80重量%~99.7重量%、有利なことには90重量%~99.7重量%、より有利なことには90重量%~99.5重量%のメチルメタクリレート、並びに0.3重量%~20重量%、有利なことには0.3重量%~10重量%、より有利なことには0.5重量%~10重量%の、メチルメタクリレートと共重合できる少なくとも1つのエチレン性不飽和を含有する少なくとも1つのモノマーを含む。好ましくは、コモノマーは、メチルアクリレート及びエチルアクリレート、及びこれらの混合物から選択される。

40

【0049】

(メタ)アクリルポリマーの重量平均分子質量は、高くなければならず、50000g/molを超える、好ましくは100000g/molを超えるべきである。

【0050】

50

重量平均分子質量は、サイズ排除クロマトグラフィ (SEC) によって測定されてもよい。

【0051】

(メタ)アクリルポリマーの屈折率 n_2 は、 $1.48 \sim 1.50$ 、好ましくは $1.485 \sim 1.495$ 、より有利なことには $1.487 \sim 1.493$ である。

【0052】

(メタ)アクリルポリマーは、(メタ)アクリルモノマー中に又は(メタ)アクリルモノマーの混合物中に完全に可溶性である。それは、(メタ)アクリルモノマー又は(メタ)アクリルモノマーの混合物の粘度を増大できる。得られた溶液は、一般に「シロップ」又は「プレポリマー」と呼ばれる。液体(メタ)アクリルシロップの動的粘度値は、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、有利なことには $100 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。シロップの粘度は、レオメータ又は粘度計を用いて容易に測定できる。動的粘度は、 25°C にて測定される。液体(メタ)アクリルシロップは、ニュートン挙動を有し、剪断減粘性を示さないことを意味し、結果として動的粘度は、レオメータにおける剪断又は粘度計におけるスピンドルの速度に独立している。得られたシロップのこうした粘度は、繊維性基材の繊維の正確な含浸を可能にする。

【0053】

有利なことには、液体(メタ)アクリルシロップは、さらなる任意添加溶媒を含有しない。

【0054】

繊維性基材を含浸するための本発明に従う液体(メタ)アクリルシロップは、特に、a) (メタ)アクリルモノマー又は(メタ)アクリルモノマーの混合物及びb)シロップの重合後に得られた熱可塑性ポリマーマトリックスを透明にする少なくとも1つの化合物を含む。

【0055】

構成成分b)に関して、 $n_3 > n_2$ であるような屈折率 n_3 を有する構成成分から選択され、これは(メタ)アクリルポリマー又は(メタ)アクリルポリマー及び(メタ)アクリルモノマーの混合物と混合でき、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $50 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、有利なことには $100 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の動的粘度を有することができる。

【0056】

この構成成分b)は：

(メタ)アクリルシロップに完全に混和性であり、シロップの重合の間にこの混和性を維持するために、すなわち透明熱可塑性樹脂を有するために、総液体(メタ)アクリルシロップの少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%、有利なことには少なくとも20重量%、より有利なことには少なくとも25重量%の割合で存在するスチレン-無水マレイン酸(SMA)ポリマーであって、このスチレン-無水マレイン酸ポリマーは、15%~50%、好ましくは20%~35%の無水マレイン酸モノマーを含有しなければならないスチレン-無水マレイン酸ポリマー、又は

- 総液体(メタ)アクリルシロップの少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%、有利なことには少なくとも20重量%、より有利なことには少なくとも25重量%の割合で存在するスチレンから選択される。

【0057】

繊維性基材の良好な含浸を可能にするように(メタ)アクリルシロップの動的粘度を保持するために、及びシロップでプレ含浸された繊維性基材の重合後に得られたマトリックスの熱可塑性特性を保持するために、シロップの構成成分は、以下の質量パーセンテージで組み込まれる：

液体(メタ)アクリルシロップ中の(メタ)アクリルモノマーは、総液体(メタ)アクリルシロップの少なくとも90重量%、好ましくは85重量%、有利なことには80重量

10

20

30

40

50

%、より有利なことには75重量%の割合で存在する。

【0058】

液体(メタ)アクリルシロップの(メタ)アクリルポリマーは、総液体(メタ)アクリルシロップの少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも15重量%、有利なことには少なくとも20重量%、より有利なことには少なくとも25重量%の割合で存在する。

【0059】

選択された構成成分b)がスチレン-無水マレイン酸である場合、シロップは、より詳細には、a)70重量%~80重量%の(メタ)アクリルモノマー、b)20重量%~30重量%のスチレン-無水マレイン酸である。

【0060】

スチレン-無水マレイン酸SMAポリマーを有する液体(メタ)アクリルシロップを製造するプロセスに関して

- 第1の工程は、(メタ)アクリルモノマー又は(メタ)アクリルモノマーの混合物を含む第1のシロップを調製することからなる、

- 次いでスチレン-無水マレイン酸SMAポリマーを、10mPa・s~10000mPa・s、好ましくは50mPa・s~5000mPa・s、有利なことには100mPa・s~1000mPa・sの動的粘度を保持するために上記で示される割合でモノマーに添加する。

【0061】

無水マレイン酸の官能性の存在により、このポリマーは、(メタ)アクリルポリマー中に混和性である。その屈折率 n_D は、1.565~1.585、好ましくは1.57~1.582、より有利なことには1.574~1.580であり、 n_D より大きく、 n_D は(メタ)アクリルポリマーの屈折率である。上記の割合でそれらを混合することにより、屈折率 n_D の(メタ)アクリルシロップを得ることができる。さらに、このポリマーは、(メタ)アクリルポリマーの場合と同様の粘度を有する。

【0062】

選択された構成成分b)がスチレンである場合、シロップは、より詳細には：

a)50重量%~80重量%の(メタ)アクリルモノマー、

b)10重量%~25重量%のスチレン、

c)10重量%~25重量%の(メタ)アクリルポリマーを含む。

【0063】

好ましくは、シロップは：

a)50重量%~80重量%の(メタ)アクリルモノマー、

b)10重量%~45重量%のスチレン、

c)2.5重量%~30重量%の(メタ)アクリルポリマー、

d)2.5重量%~30重量%の、10重量%~50重量%のスチレンを含む(メタ)アクリル-スチレンコポリマーを含む。

【0064】

さらに、より有利なことには、シロップは：

a)50重量%~80重量%の(メタ)アクリルモノマー、

b)10重量%~40重量%のスチレン、

c)5重量%~30重量%の(メタ)アクリルポリマー、

d)5重量%~30重量%の、10重量%~50重量%のスチレンを含む(メタ)アクリル-スチレンコポリマーを含む。

【0065】

スチレンを用いた液体(メタ)アクリルシロップを製造するプロセスに関して

- 第1の工程は、(メタ)アクリルモノマー又は(メタ)アクリルモノマー及び(メタ)アクリルポリマーの混合物を含む第1のシロップを調製することからなる、

- 次いでスチレンを、10mPa・s~10000mPa・s、好ましくは50mPa・s~5000mPa・s、有利なことには100mPa・s~1000mPa・sの動的

10

20

30

40

50

的粘度を保持するために上記で示される割合でモノマーに添加する。

【0066】

シロップの後続重合時、次いでスチレン及び(メタ)アクリルモノマーは、(メタ)アクリル-スチレンコポリマーを形成し、この屈折率 n_D は、形成を行う(メタ)アクリルポリマーのポリマー鎖のスチレンユニットの数の関数として変動する。

【0067】

さらに、スチレンが、(メタ)アクリルシロップに組み込まれる場合、(メタ)アクリルモノマー又はモノマー混合物の粘度を増大させるために使用される(メタ)アクリルポリマーのすべて又は一部を、(メタ)アクリル-スチレンコポリマーと交換することができる。好ましくは、このコポリマーは、10重量%~50重量%のスチレンを含むポリメタクリレート-co-スチレンである。

10

【0068】

液体(メタ)アクリル含浸シロップはまた、モノマーの重合を開始するための開始剤又は開始システムを含む。熱活性化開始剤又は開始剤システムを挙げることができる。

【0069】

熱活性化開始剤は、好ましくはラジカル開始剤である。

【0070】

ラジカル開始剤に関して、ジアシルペルオキシド、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシアセタール、及びアゾ化合物から選択されてもよい。

【0071】

モノマーの重合を開始するために、開始剤又は開始剤システムは、イソプロピルカーボネート、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化カプロイル、過酸化ジクミル、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペル(2-エチルヘキサノエート)、クミルヒドロペルオキシド、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルアセテート、tert-ブチルパービバレート、アミルパービバレート、tert-ブチルペルオクトエート、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)及び4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン)酸から選択される。上記リストから選択されるラジカル開始剤の混合物を使用することは、本発明の範囲から逸脱するものではない。

20

30

【0072】

好ましくはモノマーの重合を開始するために、開始剤又は開始システムは、2~20個の炭素原子を含有するペルオキシドから選択される。

【0073】

液体(メタ)アクリルシロップのモノマーに対するラジカル開始剤の含有量は、100~50000ppm(重量)(50000ppm=5重量%)、好ましくは200~40000ppm(重量)、有利なことには300~30000ppm(重量)である。

【0074】

繊維性基材を含浸するためのプロセスに関して、それは、長いガラス繊維に基づく繊維性基材を、先に得られた液体(メタ)アクリルシロップで含浸する工程を含む。この含浸工程は、閉じたモールドで行われる。

40

【0075】

所与の温度において液体(メタ)アクリルシロップの粘度が、含浸プロセスにとってわずかに高すぎる場合、繊維性基材の十分な湿潤及び正確で完全な含浸のために、より液状のシロップになるように、シロップを加熱できる。

【0076】

繊維性基材に関して、シリカ又はダイを通過した後の熔融混合物から得られたガラス繊維を含むガラス繊維を挙げることができる。基材は、ストリップ、ラップ、ブレード、ロック又は部品の形態であってもよい。繊維性材料は、種々の形態及び寸法を、一次元、二次元又は三次元のいずれかで有していてもよい。繊維性基材は、1つ以上の繊維のアセン

50

ブリを含む。繊維が連続である場合、これらのアセンブリは布地を形成する。

【0077】

一次元形態は、直鎖の長繊維に対応する。繊維は不連続又は連続であってもよい。繊維は、連続フィラメントの形態で互いにランダムに又は平行に配列されてもよい。繊維は、繊維の長さとの比であるアスペクト比によって規定される。本発明に使用される繊維は、長いガラス繊維又は連続ガラス繊維である。繊維は、少なくとも1000、好ましくは少なくとも1500、より好ましくは少なくとも2000、有利なことには少なくとも3000、より有利なことには少なくとも5000、さらにより有利なことには少なくとも6000、なおもより有利なことには少なくとも7500、最も有利なことには少なくとも10000のアスペクト比を有する。

10

【0078】

二次元の形態は、不織布又は織布繊維性マット又は強化材又は繊維束（ブレイドされていてもよい）に対応する。二次元形態が特定の厚さを有する、結果として原理上第三次元を有する場合であっても、それは本発明に従って二次元として考慮される。

【0079】

三次元形態は、例えば不織布繊維性マット又は強化材、又はスタックした若しくは折り畳んだ繊維束又はこれらの混合物、第三次元での二次元形態のアセンブリに対応する。

【0080】

繊維性材料の起源は天然又は合成であってもよい。天然材料としては、植物繊維、木材繊維、動物繊維又は鉱物繊維を挙げることができる。

20

【0081】

天然繊維は、例えばサイザル、ジュート、麻、亜麻、綿、ココナッツ繊維及びバナナ繊維である。動物繊維は、例えば羊毛又は毛髪である。

【0082】

合成材料としては、熱硬化性ポリマーの繊維、熱可塑性ポリマーの繊維又はこれらの混合物から選択されるポリマー性繊維を挙げることができる。

【0083】

ポリマー性繊維は、ポリアミド（脂肪族又は芳香族）、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂及びビニルエステルからなってもよい。

30

【0084】

鉱物繊維はまた、ガラス繊維、特にE、R又はS2タイプの繊維、炭素繊維、ボロン繊維又はシリカ繊維から選択されてもよい。

【0085】

好ましくは、選択される繊維性基材はガラス繊維、特にタイプE、R又はS2を含み、この屈折率 n_1 は1.52～1.6の範囲である。有利なことには、選択された繊維には、屈折率1.52の繊維S2である。

【0086】

繊維性基材の繊維は、0.005 μm ～100 μm 、好ましくは1 μm ～50 μm 、より好ましくは5 μm ～30 μm 、有利なことには10 μm ～25 μm の直径を有する。

40

【0087】

好ましくは、本発明の繊維性基材の繊維は、繊維性基材の、一次元形態については連続繊維（長繊維についてはアスペクト比が必ずしもあてはまらないことを意味する）、又は二次元若しくは三次元形態については長繊維若しくは連続繊維から選択される。

【0088】

さらなる態様によれば、本発明は、熱可塑性（メタ）アクリルマトリックス及び強化材として使用される繊維性基材を含むポリマー性複合材料に関し、ここで繊維性基材は長いガラス繊維からなり、この複合材料は、熱可塑性（メタ）アクリルマトリックスが、この液体（メタ）アクリルシロップでプレ含浸されたこの繊維性基材の重合後に得られることを特徴とする。

50

【 0 0 8 9 】

本発明の別の態様は、以下の工程を含む、機械的又は構造化部品又は製品を製造するためのプロセスである：

a) 繊維性基材を液体(メタ)アクリルシロップで含浸する工程であって、この繊維性基材が長いガラス繊維からなる工程、

b) この繊維性基材を含浸した液体(メタ)アクリルシロップを重合する工程。

【 0 0 9 0 】

工程 a) の繊維性基材の含浸は、好ましくは閉じたモールドで行われる。

【 0 0 9 1 】

有利なことには、工程 a) 及び工程 b) は、同じ閉じたモールドで行われる。

10

【 0 0 9 2 】

シロップでプレ含浸されたガラス繊維に基づく基材の重合後、複合材料で製造された部品が得られ、この熱可塑性マトリックスは、屈折率 n_4 を有し、これはガラス繊維で製造される基材の n_1 に近づく傾向がある。好ましくは、熱可塑性マトリックスの屈折率 n_4 は、ガラス繊維で製造される基材の n_1 と同一である。

【 0 0 9 3 】

透明性の測定に関して、有利なことには標準 A S T M D 1 0 0 3 に従う光透過方法が使用される。

【 0 0 9 4 】

複合部品を製造するためのプロセスに関して、種々のプロセスが部品を調製するために使用できる。注入、真空バッグ成形、圧力バッグ成形、オートクレーブ成形、樹脂トランスファ成形(RTM)、反応注入成形(RIM)、強化反応注入成形(R-RIM)及びこれらの変形種、プレス成形又は圧縮成形を挙げることができる。

20

【 0 0 9 5 】

最も有利なことには、複合部品の製造プロセスは、樹脂トランスファ成形及び注入から選択される。

【 0 0 9 6 】

すべてのプロセスは、モールドでの重合工程の前に繊維性基材を液体(メタ)アクリルシロップで含浸する工程を含む。

【 0 0 9 7 】

この繊維性基材を含浸する液体(メタ)アクリルシロップの重合工程は、同じモールドでの含浸工程の後に行われる。

30

【 0 0 9 8 】

樹脂トランスファ成形は、複合材料の両方の表面を形成する2サイドモールド設定を用いるプロセスである。下方サイドは硬質モールドである。上方サイドは、硬質又は可撓性モールドであることができる。可撓性モールドは、複合材料、シリコン又は押出ポリマーフィルム、例えばナイロンから製造できる。2つのサイドは共に合わさってモールドキャビティを形成する。樹脂トランスファ成形の区別できる特徴は、このキャビティに繊維性基材を配置し、液体(メタ)アクリルシロップの導入の前にモールドセットを閉じることである。樹脂トランスファ成形は、モールドキャビティ中の繊維性基材に液体(メタ)アクリルシロップを導入する機構が異なる多数の変形種を含む。これらの変形種は、真空注入から真空支援型樹脂トランスファ成形(VARTM)にまで及ぶ。このプロセスは、室温又は高温で行われてもよい。

40

【 0 0 9 9 】

注入プロセスを用いて、液体(メタ)アクリルシロップは、ポリマー性複合材料を調製するためのこのプロセスにとって適切な粘度を有していなければならない。液体(メタ)アクリルシロップは、適度な真空を適用することによって特別なモールド中にある繊維性基材に吸引される。繊維性基材は、注入され、液体(メタ)アクリルシロップによって完全に含浸される。

【 0 1 0 0 】

50

このプロセスの1つの利点は、複合体中の繊維性材料の量が多いことである。

【0101】

こうして製造された複合部品の使用に関して、建築、自動車用途、輸送用途、例えばバス又は大型トラック、海洋用途、鉄道用途、スポーツ、航空及び航空宇宙用途、太陽光発電用途、コンピュータ関連用途、建設及び建築用途、電気通信用途、及び風力エネルギー用途を挙げることができる。

【0102】

複合部品は、特に建設又は建築部品（ファサード、パネル、屋根）、自動車部品、バス部品、船部品、列車部品、スポーツ物品、飛行機又はヘリコプター部品、宇宙船又はロケット部品、太陽光発電モジュール部品、建設又は建築部品、風力タービン部品、家具部品、電話又は携帯電話部品、コンピュータ又はテレビ部品、プリンタ又はコピー機部品である。

10

【0103】

（メタ）アクリルシロップでの繊維性基材の含浸及び重合の後に得られた複合材料で製造される部品は、透明（又は不透明）である。（メタ）アクリル熱可塑性マトリックスは、UV放射線に対する非常に良好な耐性を示し、そういうものとしてこれらの部品は、問題なく外装に使用できる。熱可塑性の複合部品のリサイクルに関して、それは熱可塑性ポリマーの粉碎又は解重合によって行われてもよい。

【0104】

粉碎は、より小さい部品片を得るために、機械的に行われる。部品が熱可塑性ポリマーを含むので、このポリマーは加熱されることができ、リサイクル物を得るために、特定限度内において再度部品片が変換される。

20

【0105】

好ましくは、熱可塑性複合部品は、加熱されて、PMMAの熱分解（pyrolysis）又は熱分解（thermal decomposition）を行い、モノマーとしてメチルメタクリレート回収する。

【0106】

有利なことには、ポリマーに存在するMMAの少なくとも50重量%は熱分解によって回収される。

【0107】

この部品を、少なくとも200 及び400 以下の温度にする。

30

【実施例】

【0108】

実施例：透明熱可塑性複合材料の製造

シロップは、25重量%のPMMA（Polyscope Polymers B.V. 社からのXiran（登録商標）SMA28110、メチルメタクリレートを含むMMAコポリマー）を75重量%のメチルアクリレート中に溶解させることによって調製し、これをHQME（ヒドロキノンモノメチルエーテル）で安定化させる。100重量%のシロップに、2重量%の過酸化ベンゾイル（BPO-ArkemaからのLuperox（登録商標）A75及び0.2重量%のDMT（Sigma-Aldrich製N,N-ジメチル-p-トルイジン）を添加する。シロップを、25 で520mPa.sの動的粘度を有する。シロップは、繊維性基材としてガラス布地を含む閉じたモールドに注入し、25 で80分間重合する。

40

第1工程：（メタ）アクリルシロップの調製

【0109】

シロップは、75重量%のメチルメタクリレート中に28重量%の無水マレイン酸を含む25重量%のSMA（スチレン-無水マレイン酸）を溶解することによって調製され、これはHQME（ヒドロキノンモノメチルエーテル）で安定化される。このポリマーは、メチルメタクリレートモノマー中に溶解し、それは1.59の屈折率を有する。

【0110】

50

メタクリレートモノマー中のSMAのこれらの割合により、1.52に近い屈折率 n_4 及び500 mPa・sの25での動的粘度を有するシロップを得ることができる。

第2工程：繊維性基材の含浸及び重合

【0111】

1.52に等しい屈折率 n_1 を有するガラス繊維で製造された繊維性基材を、閉じたモールドに入れる。(メタ)アクリルシロップは、ガラス布地を含む閉じたモールドに注入し、25で80分間重合した。

【0112】

得られた熱可塑性複合部品は接触透明性を有し、光の50%超過を通過させることができ、欠陥はない。さらに、この部品は、UV線に対して高度に耐性であるので、外装において集中的に使用されてもよい。故に、この部品は、屋根の装備又はファサードの建築に完全に好適である。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | F I | |
|----------------|---------------|------------------|---------|--------|
| C 0 8 K | 5/09 | (2006.01) | C 0 8 K | 5/09 |
| D 0 6 M | 15/263 | (2006.01) | D 0 6 M | 15/263 |
| D 0 6 M | 15/233 | (2006.01) | D 0 6 M | 15/233 |
| B 2 9 C | 39/10 | (2006.01) | B 2 9 C | 39/10 |
| D 0 6 M | 101/00 | (2006.01) | D 0 6 M | 101:00 |
| B 2 9 K | 33/00 | (2006.01) | B 2 9 K | 33:00 |
| B 2 9 K | 101/12 | (2006.01) | B 2 9 K | 101:12 |
| B 2 9 K | 105/08 | (2006.01) | B 2 9 K | 105:08 |

(56)参考文献 特開昭54-078787(JP,A)
 特開2008-276203(JP,A)
 米国特許第03287155(US,A)
 特公昭44-015909(JP,B1)
 特公昭51-048501(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 5 / 2 4
 B 2 9 C 3 9 / 1 0
 C 0 8 K 5 / 0 1
 C 0 8 K 5 / 0 9
 C 0 8 K 5 / 1 0 1
 C 0 8 K 5 / 1 5 3 9
 C 0 8 L 3 3 / 1 2
 D 0 6 M 1 5 / 2 3 3
 D 0 6 M 1 5 / 2 6 3
 D 0 6 M 1 0 1 / 0 0