

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6412571号
(P6412571)

(45) 発行日 平成30年10月24日(2018.10.24)

(24) 登録日 平成30年10月5日(2018.10.5)

(51) Int.Cl.	F 1
C08J 5/04 (2006.01)	C08J 5/04 C E Z
B29B 11/16 (2006.01)	B29B 11/16
B60C 9/00 (2006.01)	B60C 9/00 F
B60C 7/00 (2006.01)	B60C 9/00 H
B60C 9/08 (2006.01)	B60C 7/00 D

請求項の数 15 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-530406 (P2016-530406)
(86) (22) 出願日	平成26年7月8日(2014.7.8)
(65) 公表番号	特表2016-531176 (P2016-531176A)
(43) 公表日	平成28年10月6日(2016.10.6)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/064565
(87) 國際公開番号	W02015/014578
(87) 國際公開日	平成27年2月5日(2015.2.5)
審査請求日	平成29年7月10日(2017.7.10)
(31) 優先権主張番号	1357647
(32) 優先日	平成25年8月1日(2013.8.1)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(73) 特許権者	514326694 コンパニー ゼネラール デ エタブリッシュ スマント ミュラン フランス国 63000 クレルモンーフ エラン クール サブロン 12
(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(74) 代理人	100094569 弁理士 田中 伸一郎
(74) 代理人	100084663 弁理士 稲田 篤
(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたGRC(ガラス・樹脂複合)モノフィラメント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記に特徴を有する、架橋樹脂中に埋込んだガラスフィラメントを含むガラス・樹脂複合体(GRCと略称する)製のモノフィラメント：

- ・前記樹脂のTgで示すガラス転移温度は、190 以上である；
- ・前記モノフィラメントのEbで示す破断点伸びは、23 で測定して、4.0%以上である；
- ・前記モノフィラメントのE₂₃で示す初期引張モジュラスは、23 で測定して、35GPaよりも大きい；そして、
- ・前記モノフィラメントのE'₁₉₀で示す複素モジュラスの実数部は、190 でDMTA法により測定して、30GPaよりも大きい。

【請求項2】

前記樹脂のTgが、195 よりも高い、請求項1記載のモノフィラメント。

【請求項3】

伸びEbが、4.2%よりも大きい、請求項1または2記載のモノフィラメント。

【請求項4】

E'_(Tg'-25)/E'₂₃比が、0.85よりも大きく、：
E'₂₃およびE'_(Tg'-25)は、それぞれ、23 およびTg'-25に等しい で表す温度において DMTAによって測定した前記GRCモノフィラメントの複素モジュラスの実数部であり；そして、Tg'は、DMTAによって測定した前記樹脂のガラス転移温度である、
請求項1～3のいずれか1項記載のGRCモノフィラメント。

10

20

【請求項 5】

$E'_{(Tg'-10)}/E'_{23}$ 比が、0.80よりも大きく、：
 E'_{23} および $E'_{(Tg'-10)}$ は、それぞれ、23 および $Tg'-10$ に等しい で表す温度において DMTA によって測定した前記 GRC モノフィラメントの複素モジュラスの実数部であり；そして、 Tg' は、DMTA によって測定した前記樹脂のガラス転移温度である。
請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の GRC モノフィラメント。

【請求項 6】

E_{23} モジュラスが、40GPaよりも大きい、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 7】

E'_{190} モジュラスが、33GPaよりも大きい、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 8】

屈曲下での圧縮における弾性変形が、3.0%よりも大きい、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 9】

屈曲下での圧縮における破壊応力が、1000MPaよりも大きい、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 10】

前記ガラスフィラメントの質量含有量が、60%と80%の間の量であり、密度が、 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ と $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ の間の密度である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 11】

前記樹脂が、ビニルエステル樹脂である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 12】

前記樹脂の初期引張モジュラスが、23 で測定して、3.0GPaよりも大きい、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 13】

直径 D が、0.2mm と 1.5mm の間である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のモノフィラメント。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項記載のガラス樹脂複合体 モノフィラメントを含む、空気式または非空気式車両タイヤ。

【請求項 15】

前記ガラス樹脂複合体 モノフィラメントが、前記タイヤの、ベルト(6)、カーカス補強材 中(7)、またはビード領域(4)、に存在する、請求項 14 記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

1. 発明の分野

本発明の分野は、空気式または非空気式タイプの車両タイヤのようなゴム製の半製品または最終物品の補強において特に使用することのできる複合補強材の分野である。

本発明は、さらに詳細には、特にこれらタイヤ用の補強要素（即ち、"補強材"）として使用することのできる、樹脂中に埋込んだ連続一方向マルチフィラメントガラス繊維を含む高機械特性を有する GRC (ガラス・樹脂複合体の略称) タイプのモノフィラメントに関する。

【背景技術】

【0002】

2. 従来技術

タイヤ設計者等は、長い間、特にこれらタイヤを軽量化し、さらにまた、あり得る腐蝕

10

20

30

40

50

問題も改良する目的でもって、通常の金属ワイヤーまたはコードと有利且つ有効に置換えることができる低密度の繊維または複合体タイプの補強材を探求している。

【0003】

そのように、特許出願EP 1 167 080号（またはUS 7 032 637号）は、既に、ビニルエステルタイプの架橋樹脂中で含浸処理した連続一方向ガラス繊維を含む高機械特性を有するGRCモノフィラメントを記載している。その伸長中の破壊応力よりも高い圧縮中の高破壊応力と同様に、このGRCモノフィラメントは、3.0～3.5%程度の破断点伸びおよび少なくとも30GPaの初期引張モジュラスを有する；その熱硬化性樹脂は、130よりも高いTg（ガラス転移温度）および少なくとも3GPaの初期引張モジュラスを有する。

【0004】

上記の諸性質により、この出願EP 1 167 080号は、有利なことに、鋼コードをそのようなGRCモノフィラメントでタイヤベルト用の新規な補強要素として置換えることが可能であり、それによってタイヤ用の構造体を有意に軽量化し得ることを証明した。

【0005】

一方、特許出願EP 1 174 250号（US 6 926 853号またはUS 7 484 949号と同等）は、下記の本質的な工程を含む、そのようなGRCモノフィラメントの連続製造方法を提案している：

- ・ガラス繊維の直線配列物を創生して、この配列物を供給方向に搬送する工程；
- ・真空室において、上記繊維配列物を真空の作用によって脱気する工程；
- ・真空室の出口において、脱気後、真空下の含浸室に通して、繊維の上記配列物を液体樹脂で含浸処理して、上記繊維と上記樹脂を含有するプリプレグを得る工程；
- ・上記プリプレグを所定の面積と形状の断面を有するサイジングダイに通して、上記プリプレグにモノフィラメント形状（例えば、円形断面を有するモノフィラメントまたは矩形断面を有するリボン）を付与する工程；
- ・上記ダイの下流の、UV照射室において、上記モノフィラメントを、UV線の作用下の上記樹脂の光重合によって安定化し且つ固化する工程；
- ・その後、この方法で得られたモノフィラメントを巻き取り、保管する工程。

【0006】

にもかかわらず、経験によれば、上記特許出願に記載されたGRCモノフィラメントは、特に車両タイヤにおけるその使用に関してはさらに改良し得ることが明らかである。

【0007】

予期に反して、これらの従来技術のGRCモノフィラメントは、これらモノフィラメントを有する種の空気式タイヤ用のベルト補強材として使用した場合、これらタイヤのまさに製造中に、特に、知られているとおり、高圧および典型的には160よりも高い超高温において実施するモールド内でこれらタイヤを硬化させる最終工程においてこれらフィラメント構造の明白な崩壊による一定数の圧縮破壊を被り得ることが注目された。

【0008】

最終的には、これらのモノフィラメントをより高速で製造し得て、その最終の工業的コストを、結果として、これらモノフィラメントを含むゴム製の半製品または最終物品のコストも節減し得ることが望ましい。

【発明の概要】

【0009】

3. 発明の簡単な説明

今回、研究の追求中に、本出願人等は、このGRCモノフィラメントに、従来技術のGRCモノフィラメントの特性と比較して有意に改良され且つ上記問題を改良することを可能にする、特に高温での圧縮中の性質を付与する、改良されたTg、破断点伸びおよびモジュラス特性を有する新規なGRCモノフィラメントを見出した。このモノフィラメントは、高速で製造することができる。

【0010】

従って、第1の主題によれば、本発明は、下記に特徴を有する、架橋樹脂中に埋込んだ

10

20

30

40

50

ガラスフィラメントを含むガラス・樹脂複合体(以下、GRCと略称する)製のモノフィラメントに関する:

- ・上記樹脂のガラス転移温度(T_g で示す)は、190 以上である;
- ・上記モノフィラメントの破断点伸び(E_b で示す)は、23 で測定して、4.0%以上である;
- ・上記モノフィラメントの初期引張モジュラス(E_{23} で示す)は、23 で測定して、35GPa よりも大きい; そして、
- ・上記モノフィラメントの複素モジュラスの実数部(E'_{190} で示す)は、190 でDMTA法により測定して、30GPaよりも大きい。

【0011】

10

また、本発明は、そのようなGRCモノフィラメントの、空気式または非空気式タイヤのようなゴム製の半製品または最終物品用の補強材として(即ち、補強要素)の使用にも関する。

【0012】

また、本発明は、生状態(即ち、硬化または加硫前)および硬化状態(硬化後)双方の半製品、ゴム物品およびタイヤ自体にも関する。本発明のタイヤは、特に、乗用車、4×4およびSUV(スポーツ用多目的車)タイプの自動車用; さらにまた、バン類、“大型”車両(即ち、地下鉄、バス、大型道路輸送車両(トラック、トラクター、トレーラー)、道路外車両(農業用または土木工事用機械)、航空機および他の輸送または操作実用車両から選ばれる産業用車両用に意図し得る。

20

【0013】

本発明の上記GRCモノフィラメントは、最も具体的には、特に文献EP 1 167 080号(またはUS 7 032 637号)およびWO 2012/115615号に記載されたもののような空気式タイヤのクラウン(またはベルト)補強材またはカーカス補強材における補強要素として使用することができる。

【0014】

また、本発明のGRCモノフィラメントは、その低密度またはその圧縮下での改良された特性故に、タイヤまたは非空気式タイプの可撓性車輪、即ち、構造的に支持されているタイヤ(内部圧は無い)における補強要素としても有利に使用することができる。そのようなタイヤは、当業者において周知である(例えば、EP 1 242 254号またはUS 6 769 465号、EP 1 359 028号またはUS 6 994 135号、EP 1 242 254号またはUS 6 769 465号、US 7 201 194号、WO 00/37269号またはUS 6 640 859号、WO 2007/085414号、WO 2008/080535号、WO 2009/033620号、WO 2009/135561号、WO 2012/032000号を参照されたい); そのようなタイヤを、上記可撓性タイヤと車輪のハブとの間に関連を創生することを意図する何らかの硬質機械要素と組合せる場合、そのようなタイヤは、空気式タイヤを構成するアッセンブリ、即ち、大多数の現代道路車両において知られているような車輪リムとディスクを置換える。

30

【0015】

本発明のGRCモノフィラメントは、特に、特許US 7 201 194号に記載されているタイヤのような非空気式タイヤの環状バンド(または剪断バンド)において使用する膜の本質的に非伸長性の補強要素として使用し得る; そのようなタイヤは、タイヤ上の荷重を支持する環状バンドと、圧縮において極めて低い剛性を有し、張力中で作動して力を環状バンドと車輪ハブ間に伝達する複数の支持要素またはスパートを含むという特徴を有する。

40

【0016】

本発明およびその利点は、以下の詳細な説明および典型的な実施態様、さらにまた、これらの実施態様に関連し且つ略図的な形(縮尺にとっては真ではない)で示す図1~3に照らせば容易に理解し得るであろう。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明に従うGRCモノフィラメントの製造において使用し得る装置を示す。

50

【図2】断面において、この装置によって得られた本発明に従うGRCモノフィラメントを示す。

【図3】半径断面において、本発明に従うGRCモノフィラメントを組込んでいる本発明に従う空気式タイヤの1つの例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

4. 発明の詳細な説明

本特許出願においては、特に明確に断らない限り、示す百分率(%)は、全て質量%である。

“aとbの間”なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、aよりも大きくからbよりも小さいまでに及ぶ値の範囲を示し(即ち、端点aとbは除外される)、一方、“a～b”なる表現によって示される値の範囲は、いずれも、aからbまでに及ぶ値の範囲を意味する(即ち、厳格な端点aおよびbを含む)。

【0019】

従って、本発明は、下記に特徴を有する、架橋樹脂中に埋込んだガラスフィラメントを含むガラス・樹脂複合体(以下、GRCと略称する)製のモノフィラメントに関する：

- ・上記樹脂のガラス転移温度(T_g で示す)は、190 以上である；
- ・上記モノフィラメントの破断点伸び(E_b で示す)は、23 で測定して、4.0%以上である；
- ・上記モノフィラメントの初期引張モジュラス(E_{23} で示す)は、23 で測定して、35GPaよりも大きい；そして、
- ・上記モノフィラメントの複素モジュラスの実数部(E'_{190} で示す)は、190 でDMTA法により測定して、30GPaよりも大きい。

【0020】

典型的には、上記ガラスフィラメントは、1本のマルチフィラメント纖維または複数本のマルチフィラメント纖維の形で存在し(複数本存在する場合、それらのフィラメントは、好ましくは本質的に一方向性である)、各マルチフィラメントは、数十本、数百本または数千本でさえの単一のガラスフィラメントを含み得る。これらの極めて微細な単一のフィラメントは、一般にまた好ましくは、5 μm ～30 μm 、より好ましくは10 μm から20 μm 程度の平均直径を有する。

【0021】

用語“樹脂”は、本明細書においては、変性されていない形の樹脂並びにこの樹脂をベースとし且つ少なくとも1種の添加剤(即ち、1種以上の添加剤)を含む任意の組成物を意味するものとする。用語“架橋樹脂”は、勿論、その樹脂を硬化(光硬化および/または熱硬化)させ、換言すれば、三次元結合のネットワークの形に、即ち、“熱硬化性”ポリマー特有の状態(“熱可塑性”ポリマーとは反対の)にあることを意味するものとする。

【0022】

上記樹脂の T_g で示すガラス転移温度は、好ましくは190 よりも高く、より好ましくは195 よりも高く、特に200 よりも高い。ガラス転移温度は、知られている通り、DSC(示差走査熱量測定法)によって、2回目の通過において、例えば、また、本出願においては特に断らない限り、1999年の規格ASTM D3418に従って測定する(Mettler Toledo社からのDSC装置“822-2”；窒素雰囲気；最初の周囲温度(23)から250 にもたらし(10 /分)、次いで、23 から250 までの10 /分の勾配でのDSC曲線の最終記録前に23 に急速冷却したサンプル)。

【0023】

上記GRCモノフィラメントの E_b で示す破断点伸び(は、23 で測定して、好ましくは4.0%よりも高く、より好ましくは4.2%よりも高く、特に4.4%よりも高い。上記GRCモノフィラメントの初期引張モジュラス(E_{23})は、23 で測定して、好ましくは36GPaよりも高い；さらにより好ましくは、この初期引張モジュラスは、40GPaよりも高く、好ましくは42GPaよりも高い。

10

20

30

40

50

【0024】

上記GRCモノフィラメントの引張機械的特性(モジュラス E_{23} および破断点伸び E_b)は、知られている通り、Instronタイプ4466引張試験装置(この引張試験装置と一緒に提供されるソフトウェアBLUEHILL-2)により、規格ASTM D 638に従い、製造したままの、即ち、サイズ処理されていないGRCモノフィラメントまたはサイズ処理した(即ち、即使可能な)GRCモノフィラメント、或いはこれらモノフィラメントが補強している半製品またはゴム物品から引抜いたGRCモノフィラメントについて測定する。測定前に、これらのモノフィラメントは、事前状態調節に供する(上記モノフィラメントを、少なくとも24時間、ヨーロッパ規格DIN EN 20139に従う標準雰囲気(23 ± 2 の温度; $50 \pm 5\%$ の相対湿度)において保存)。試験したサンプルは、 0.5cN/tex の標準事前引張下に、 100m/min の公称速度での 400mm の初期長に亘る張力処理を受ける。得られた全ての結果を、10回の測定に亘って平均する。

10

【0025】

上記モジュラス E'_{190} は、好ましくは 33GPa よりも大きく、より好ましくは 36GPa よりも大きい。

【0026】

もう1つの好ましい実施態様によれば、本発明のGRCモノフィラメントの熱特性と機械特性間の最適の妥協点のためには、 $E'_{(Tg'-25)}/E'_{23}$ の比は、 0.85 よりも大きく、好ましくは 0.90 よりも大きい: E'_{23} および $E'_{(Tg'-25)}$ は、DMTAによってそれぞれ 23 および($Tg'-25$)に等しいで示す温度において測定したモノフィラメントの複素モジュラスの実数部であり、この式において、 Tg' は、今回も、DMTAによって測定したガラス転移温度を示す。

20

【0027】

もう1つのより好ましい実施態様によれば、上記 $E'_{(Tg'-10)}/E'_{23}$ の比は、 0.80 よりも大きく、好ましくは 0.85 よりも大きい; $E'_{(Tg'-10)}$ は、($Tg'-10$)に等しいで示す温度においてDMTAによって測定したモノフィラメントの複素モジュラスの実数部である。

【0028】

E' および Tg' の測定は、知られている通り、DMTA[“動的機械的熱分析(Dynamic Mechanical Thermal Analysis)”]により、ACOEM社(フランス)からの“DMA⁺450”粘度アナライザーによって、“Dynatest 6.83/2010”ソフトウェアを使用して実施して、屈曲、引張または捻れ試験を制御する。

30

【0029】

この装置によれば、3点屈曲試験は、知られているとおり、円形断面のモノフィラメントにおける初期幾何学的データを入力することが可能ではないことから、長方形(または正方形)断面形状のみを入力し得る。従って、直径 D のモノフィラメントにおけるモジュラス E' の正確な測定値を得るためにには、その慣例は、同じ表面慣性モーメントを有する辺長“ a ”を有する正方形断面を上記ソフトウェアに導入し、試験したサンプルの同じ剛性 R によって加工できるようにする。

【0030】

下記の周知の関係式が適合しなければならない(E は材料のモジュラスであり、 I_s は当該対象物の表面慣性モーメントであり、*は乗算符合である):

40

$$R = E_{\text{複合体}} * I_{\text{円形断面}} = E_{\text{複合体}} * I_{\text{正方形断面}}$$

$$\text{同時に: } I_{\text{円形断面}} = * D^4 / 64 \text{ および } I_{\text{正方形断面}} = a^4 / 12$$

【0031】

直径 D のモノフィラメントの(円形)断面の表面慣性と同じ表面慣性を有する等価の正方形の辺“ a ”の値は、下記の等式に従って、上記から容易に推定する:

$$a = D * (/6)^{0.25}$$

【0032】

50

試験したサンプルの断面が円形(または長方形)ではない場合に、その特定の形状に關係なく、同じ算出方法を、試験したサンプルの断面上の慣性 I_s の表面モーメントの事前測定によって應用する。

【0033】

一般に円形断面および直径Dを有する試験すべき試験標本は、35mmの長さを有する。試験標本は、互いに24mm離れている2つの支持体上に水平に配列する。繰返しの曲げ応力を、2つの支持体の中間の試験標本の中心に対して、0.1mmに等しい振幅による垂直変位の形で、10Hzの周波数において直角に加える(即ち、非対称変形、試験標本の内部は、圧縮中にのみ応力を受け、伸びにおいてではない)。

【0034】

その後、下記のプログラムを適用する: この動的応力下に、試験標本を、25から260まで、2/分の勾配によって漸次的に加熱する。試験終了時に、弾性モジュラス E' 、粘性モジュラス E'' および損失角()における測定値を、温度の関数として得る(E' は複合モジュラスの実数部であり、 E'' は複合モジュラスの虚数部である); T_g' は、最高(ピーク) $\tan()$ に相応するガラス転移温度である。

【0035】

好ましい実施態様によれば、屈曲作用下で圧縮中の弾性変形は、3.0%よりも大きく、より好ましくは3.5%よりも大きく、特に4.0%よりも大きい。好ましい実施態様によれば、屈曲作用下で圧縮中の破壊応力は、1000MPaよりも大きく、より好ましくは1200MPaよりも大きく、特に1400MPaよりも大きい。

【0036】

屈曲作用下での圧縮中の上記各性質は、前述の出願EP 1 167 080号に記載されているようなGRCモノフィラメントにおいて、ループ試験と称する方法(D.Sinclair, J.App.Phys.21, 380, 1950)によって測定する。この場合、ループを作成し、その破断点まで徐々に至らす。破壊の性質は、大寸法の断面故に容易に観察し得、本発明のGRCモノフィラメントが、曲げ作用中に破断するまで応力を受け、材料が伸長状態にある側で破壊するのを具現化するのを直ちに可能にし、単純な観察によって同定し得る。この場合、ループの寸法が大きいことを考慮すれば、ループ内で刻み込まれた円の半径を読み取ることは何時でも可能である。破断点の直前に刻み込まれた円の半径は、 R_c で示す臨界曲率半径に相当する。

【0037】

次に、下記の式は、計算によって、 E_c で示す臨界弾性変形を判定することを可能にする(r は、モノフィラメントの半径、即ち、 $D/2$ に相当する):

$$E_c = r / (R_c + r)$$

【0038】

屈曲作用下で圧縮中の破壊応力(c で示す)は、下記の式を使用する計算によって得られる(E は初期引張モジュラスである):

$$c = E_c * E$$

【0039】

本発明に従うGRCモノフィラメントの場合、ループは伸長中の部分において破壊するので、屈曲作用中では、圧縮中の破壊応力は伸長中の破壊応力よりも大きいという結論が出る。

また、三点法(ASTM D 790)と称する方法による長方形棒の屈曲作用下での破壊も実施し得る。また、この方法は、破壊の性質が伸長状態において実際的であることを目視によって実証することを可能にする。

【0040】

好ましい実施態様によれば、純粋圧縮中の破壊応力は、700MPaよりも大きく、より好ましくは900MPaよりも大きく、特に1100MPaよりも大きい。圧縮下でのGRCモノフィラメントの座屈を回避するために、この度合いを、刊行物 "Critical compressive stress for co

10

20

30

40

50

ntinuous fiber unidirectional composites" by Thompson et al., Journal of Composite Materials, 46(26), 3231 - 3245に記載されている方法に従い測定する。

【0041】

好ましくは、本発明のGRCモノフィラメントにおいては、ガラスフィラメントの整列(alignment)の度合は、85%(本数による%)よりも多くが、2.0度も小さい、より好ましくは1.5度よりも小さいモノフィラメント軸に対する傾斜を有するようである；この傾斜(または誤整列)は、Thompson等による上記刊行物に記載されているようにして測定する。

【0042】

好ましくは、GRCモノフィラメント中のガラス纖維(即ち、フィラメント)質量含有量は、60%と80%の間、好ましくは65%と75%の間の量である。

10

この質量含有量は、初期ガラス纖維の番手(count)対最終GRCモノフィラメントの番手の比を使用して算出する。総数(または線密度)は、各々50mの長さに相当する少なくとも3本のサンプルにおいて、この長さを秤量することによって判定する；その数は、tex(製品1000mのグラム量；注記すれば、0.111texは1デニールに等しい)で示す。

【0043】

好ましくは、上記GRCモノフィラメントの密度(g/cm³での)は、1.8と2.1の間である。この密度は、“PG503 DeltaRange”タイプのMettler Toledo社からの特殊天秤によって測定する(23で)；数cmのサンプルを空気中で連続して秤量し、エタノール中に浸漬し、その後、装置のソフトウェアにより、3回の測定に亘る平均密度を判定する。

【0044】

本発明のGRCモノフィラメントの直径Dは、好ましくは0.2mmと1.5mmの間、より好ましくは0.3mmと1.2mmの間、特に0.4mmと1.1mmの間である。

20

【0045】

この定義は、本質的に円筒形状(円形断面を有する)のモノフィラメントおよび他の形状を有するモノフィラメント、例えば、楕円形モノフィラメント(多かれ少なかれ平坦形状)または長方形断面を有するモノフィラメントに同等に及ぶ。非円形断面の場合、また、他で明確に断らない限り、慣例によって、Dは、クリアランス直径として知られる直径、即ち、モノフィラメントを取り囲む想定回転円筒体の直径、換言すれば、その断面を取り囲む外接円の直径である。

【0046】

30

使用する樹脂は、定義によれば、架橋性(即ち、硬化性)樹脂であって、任意の既知の方法によって、特に、UV(またはUV可視)放射、好ましくは少なくとも300nm～450nmのスペクトラル範囲内での放射によって架橋、硬化することができる。

【0047】

架橋性樹脂としては、好ましくはポリエステルまたはビニルエステル樹脂、より好ましくはビニルエステル樹脂を使用する。用語“ポリエステル”樹脂は、知られているとおり、不飽和ポリエステルタイプの樹脂を意味するものとする。ビニルエステル樹脂に関しては、それらの樹脂は複合材料の分野において周知である。

【0048】

この定義に限定することなく、上記ビニルエステル樹脂は、好ましくは、エポキシビニルエステルタイプである。さらに好ましくは、特にエポキシタイプの、少なくとも部分的にノボラック(フェノプラスチックとしても知られている)および/またはビスフェノール(即ち、このタイプの構造体上にグラフト化させた)をベースとするビニルエステル樹脂、または好ましくはノボラックを、ビスフェノールをまたはノボラックとビスフェノールとをベースとするビニルエステル樹脂を使用する。

40

【0049】

好ましくは、上記樹脂の初期引張モジュラスは、23で測定して、3.0GPaよりも大きく、より好ましくは3.5GPaよりも大きい。

【0050】

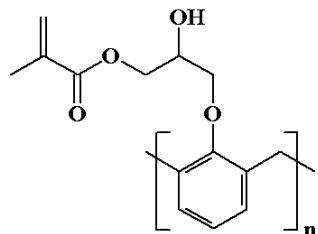
ノボラック(下記の式1におけるカッコ内の部分)をベースとするエポキシビニルエス

50

ル樹脂は、例えば、知られている通り、下記の式(I)に相応する：

【化1】

(I)



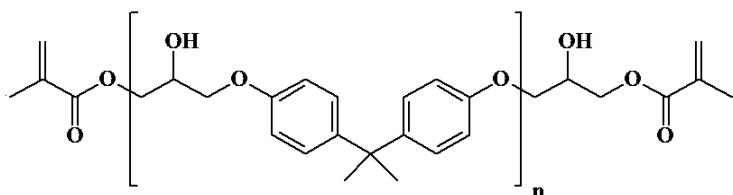
10

【0051】

ビスフェノールA(下記の式(II)におけるカッコ内の部分)をベースとするエポキシビニルエステル樹脂は、例えば、下記の式に相応する(上記“A”は、注記すれば、アセトンを使用して、生成物を製造するのに役立つ)：

【化2】

(II)



20

【0052】

ノボラックおよびビスフェノールタイプのエポキシビニルエステルは、優れた結果を実証している。そのような樹脂の例としては、特に、前述の出願EP - A - 1 074 369号およびEP - A - 1 174 250号に記載されているDSM社からのビニルエステル樹脂Atlac 590およびE - Nova FW 2045(およそ40%のスチレンで希釈)を挙げることができる。エポキシビニルエステル樹脂は、例えば、AOC社(米国;“Vipel”樹脂)のような他の製造業者から入手し得る。

30

【0053】

本発明のGRCモノフィラメントは、下記の既知の工程を含む方法に従って製造することができる：

- ・ガラス纖維(フィラメント)の直線配列物を創生して、この配列物を供給方向に搬送する工程；
- ・真空室において、上記纖維配列物を真空の作用によって脱気する工程；
- ・真空室の出口において、脱気後、真空下の含浸室に通して、そのようにして上記纖維配列物を液状の樹脂または熱硬化性樹脂組成物で含浸処理して、上記ガラスフィラメントと上記樹脂を含有するプリプレグを得る工程；
- ・上記プリプレグを所定の面積と形状の断面を有するサイジングダイに通して、上記プリプレグにモノフィラメントの形状(例えば、円形断面を有するモノフィラメントまたは矩形断面を有するリボン)を付与する工程；
- ・上記ダイの下流の、UV照射室において、上記樹脂をUV線の作用下に重合させる工程；
- ・その後、この方法で得られたモノフィラメントを巻取り、保管する工程。

40

【0054】

本発明の方法の上記工程の全て(配列、脱気、含浸、サイジング、重合および最終巻取り)は、使用する材料(マルチフィラメント纖維および樹脂組成物)と同様に当業者にとって既知である；これらの工程は、例えば、2つの前述の出願EP - A - 1 074 369号およびEP - A - 1 174 250号のいずれかに記載されている。

50

【0055】

纖維の含浸処理前はいずれも、上記纖維配列物を真空作用下に脱気する本質的な工程は、後の含浸の有効性を特に増強するために、さらに、何にもまして最終の複合モノフィラメント中のあらゆる気泡の不存在を担保するために実施しなければならないことを特に思い起こされたい。

【0056】

真空室に通した後、上記ガラスフィラメントは、含浸樹脂で完全に満たされている、従つて、空気の無い含浸室に入る：このことは、この含浸工程を、如何にすれば、“真空作用下での含浸”として定義し得るかということである。

【0057】

上記含浸樹脂(樹脂組成物)は、好ましくは、300nmを上回る、好ましくは300nmと450nmの間のUVに対して感受性(反応性)である光開始剤を含む。この光開始剤は、好ましくは0.5%～3%、より好ましくは1%～2.5%の量で使用する。また、上記樹脂は、架橋剤を、例えば、5%と15%の間の量(含浸組成物の質量%)で含み得る。

【0058】

好ましくは、この光開始剤は、ホスフィン化合物の群、より好ましくは、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(BASF社からの“Irgacure 819”)またはモノ(アシル)ホスフィンオキシド(例えば、Lamberti社からの“Esacure TPO”)のようなビス(アシル)ホスフィンオキシド由来であり、そのようなホスフィン化合物は、必要に応じて、他の光開始剤、例えば、例えばジメチルヒドロキシアセトフェノン(例えば、Lamberti社からの“Esacure KL200”)または1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(例えば、Lamberti社からの“Esacure KS300”)のようなアルファヒドロキシケトンタイプの光開始剤、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン(例えば、Lamberti社からの“Esacure TZT”)のようなベンゾフェノンおよび/または、例えば、イソプロピルチオキサントン(例えば、Lamberti社からの“Esacure ITX”)のようなチオキサントン誘導体との混合物において使用し得る。

【0059】

“サイジング”ダイとして知られているダイは、所定の寸法、一般にまた好ましくは円形または矩形の断面を有することによって、樹脂のガラス纖維に対する割合を調整すると共に、同時に、プリプレグにモノフィラメントに必要な形状と厚さを付与することを可能にする。

【0060】

重合即ちUV照射室は、その場合、UV線の作用下に樹脂を重合し且つ架橋させる機能を有する。上記重合室は、1個または好ましくは数個のUV照射器を含み、各々、例えば、200～600nmの波長を有するUVランプからなる。

【0061】

そのようにしてUV照射室に通して形成し、樹脂が今や固体状である完成GRCモノフィラメントを、その後、例えば、受入スプール上に回収し、その上には完成GRCモノフィラメントを極めて大きい長さに亘って巻付け得る。

【0062】

サイジングダイと最終受入支持体の間では、上記ガラス纖維にある程度のレベルで、好ましくは0.2cN/texと2.0cN/texの間、より好ましくは0.3cN/texと1.5cN/texの間で供する張力を保つことが好ましい；これを制御するためには、例えば、これらの張力を、当業者にとって周知の適切な張力計によって、上記照射室の出口において直接測定することが可能である。

【0063】

上記で説明した既知の工程は別にして、本発明のGRCモノフィラメントの製造方法は、下記の本質的な段階を含む：

- ・モノフィラメントの照射室を通過する速度(S_{irr})が50m/分よりも速い段階；
- ・モノフィラメントの照射室の通過時間(D_{irr})が1.5秒以上である段階；

10

20

30

40

50

・照射室が照射チューブと称するUV線に対して透明なチューブ(石英チューブまたは好ましくはガラスチューブのような)を含み、このチューブを通ってモノフィラメントが形成中に移動し、このチューブは、このチューブを通って流動する不活性ガス、好ましくは窒素の流れを有する段階。

【0064】

これらの本質的な工程を組合せない場合、本発明のGRCモノフィラメントの改良された諸性質、即ち、改良されたTg、伸びEbおよびモジュラス(EおよびE')特性は達成され得ない。

【0065】

特に、照射チューブ内での窒素のような不活性ガスによる清掃が無い場合、GRCモノフィラメントの上記諸性質が製造中に全く急速に悪化すること、ひいては、工業パフォーマンスがもはや担保されないことが観察されている。

【0066】

さらにまた、モノフィラメントの照射室内での照射時間D_{ir}が短過ぎる(1.5秒よりも短い)場合、多くの試験により、Tg値が190よりも低くて不十分であったこと、或いは、Eb値が4.0%よりも低くて低過ぎたことが明白であった(50m/分よりも速い種々の速度S_{ir}において実施した試験における下記の表の結果を参照されたい)。

【0067】

表

D _{ir} (秒)	Tg (° C)	Eb (%)
試験1		
1.2	186.1	3.4
1.3	188.8	3.8
1.45	189.1	3.9
1.7	194.8	4.3
2.0	195.7	4.5
試験2		
1.5	190.0	4.0
1.65	192.7	4.1
1.8	195.0	4.1
2.0	199.2	4.3
試験3		
2.0	192.8	4.3
2.4	193.7	4.5
3.0	196.9	4.6
4.0	195.0	4.7
試験4		
1.0	184.7	4.3
1.2	187.3	4.2
1.6	190.5	4.2
2.0	200.5	4.3

【0068】

また、高照射速度S_{ir} (50m/分よりも速い、好ましくは、50m/分と150m/分の間の速度)は、一方の、GRCモノフィラメント内のガラスフィラメントの優れた整列度合のために、さらに、他方の、一定量の含浸樹脂が含浸室から真空室に戻るというリスクの有意の低減を伴う真空室内での真空のより良好な保持のため、ひいては含浸のより良好な品質のために好ましいことが観察された。

10

20

30

40

50

【0069】

照射チューブ(好ましくはガラス製の)の直径は、好ましくは、10mmと80mmの間、好ましくは20mmと60mmの間である。

好ましくは、速度 S_{ir} は、50m/分と150m/分の間、より好ましくは60～120m/分の範囲内である。

好ましくは、照射時間 D_{ir} は、1.5秒と10秒の間、より好ましくは2～5秒の範囲内である。

【0070】

もう1つの好ましい実施態様によれば、上記照射室は、照射チューブの周りに一列に配置した複数の、即ち、少なくとも2個(2個以上)のUV照射器(またはラジエータ)を含む。各UV照射器は、典型的には1個(少なくとも1個)のUVランプ(好ましくは200～600nmのスペクトルにおいて発出する)と、照射チューブの中心である焦点におけるパラボラ反射鏡とを含む；各UV照射器は、好ましくは2000ワット/メートルと14,000ワット/メートルの間の線出力密度を伝達する。さらにより好ましくは、上記照射室は、一列に少なくとも3個、特に少なくとも4個のUV照射器を含む。

10

【0071】

さらにより好ましくは、各UV照射器によって伝達される線出力密度は、2500ワット/メートルと12,000ワット/メートルの間、特に3000～10,000ワット/メートルの範囲内である。

【0072】

20

本発明方法において適するUV照射器は、当業者にとって周知であって、例えば、Dr.Hoile AG社(ドイツ)から標章“1055 LCP AM UK”として販売され、“UVAPRINT”ランプ(鉄ドープ高圧水銀ランプ)を装着した照射器である。このタイプの各ラジエーターの公称(最大)出力は、およそ13,000ワットに等しく、その出力は、電位差計によって、公称出力の30%と100%の間に実際に調節し得る。

【0073】

好ましくは、上記樹脂(樹脂組成物)の温度は、含浸室内において、50と95の間、より好ましくは60と90の間である。

【0074】

もう1つの好ましい実施態様によれば、照射条件を、含浸室の出口におけるGRCモノフィラメントの温度が架橋樹脂のTgよりも高くあるように調整する；さらに好ましくは、この温度は、架橋樹脂のTgよりも高く270よりは低い。

30

【実施例】

【0075】

5. 本発明の実施例

本発明に従うGRCモノフィラメントの製造およびその空気式タイヤにおける補強材としての使用の例を以下で説明する。

【0076】

添付図面1は、本発明のGRCモノフィラメントの製造を可能にする装置10の1つの例を極めて単純な形で略図的に示している。

40

【0077】

この図において、スプール11aは、説明する実施例において、ガラス纖維11b(マルチフィラメントの形の)を収容していることを理解し得る。スプールは、搬送することによって、連続して巻戻されて、これらの纖維11bの直線状配列物12を産出する。一般に、補強用纖維は、“ロービング”において、即ち、既にスプール上に平行に巻付けられている纖維群において供給される；例えば、Owens Corning社から品名“Advantex”纖維として販売されている纖維を使用する；これらの纖維は、1200texに等しい番手を有する(注記すれば、1tex = 1g/纖維1000m)。それは、例えば、回転受け器26によって加えられた張力であって、纖維が平行に進行するのを可能にし、且つGRCモノフィラメントが装置1の長さに沿って移動するのを可能にする。

50

【0078】

この配列物12は、その後、入口チューブ13aと含浸室14に開口している出口チューブ13bとの間に配置された真空室13(真空ポンプと連結しているが、図示していない)に通る; 好ましくは硬質壁を有する上記2本のチューブは、例えば、上記纖維の合計断面よりも大きい(典型的には、2倍大)最小断面と、この最小断面よりも極めて大きい(典型的には、50倍長い)長さとを有する。

【0079】

前述の出願EP-A-1 174 250号によって既に教示されているように、上記真空室開口している上記入口および上記真空室の出口開孔の双方のための硬質壁を有するチューブの使用と上記真空室から上記含浸室への移動は、同時に、纖維のオリフィスへの纖維の破壊無しでの高通過速度と適合可能であり、さらにまた、十分な密閉性を確保するのを可能にしていることが判明している。経験的に必要であれば、必要なことは、依然として十分な密閉性を達成することを可能にしているであろう処理すべき纖維の合計断面を前提とし、纖維の進行速度および各チューブの長さを考慮して、最大の通過断面を見出すことだけである。典型的には、室13内の真空は、例えば、0.1バール程度であり、上記真空室の長さはおよそ1メートルである。

10

【0080】

真空室13と出口チューブ13bを出ると、纖維11bの配列物12は、ビニルエステルタイプの硬化性樹脂(例えば、DSM社の“E-Nova FW 2045”)をベースとする含浸組成物17で完全に満ちている供給タンク15(計量ポンプと連結させているが、図示していない)と密閉含浸タンク16とを含む含浸室14を通過する。例えば、組成物17は、さらに、UVおよび/またはUV/可視放射(この放射によって、上記組成物は引続き処理される)に適する光開始剤、例えば、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(BASF社からの“Irgacure 819”)を含む(1~2%の質量含有量で)。また、上記組成物は、例えばトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート(Sartomer社からの“SR 368”)のような架橋剤も含む(例えば、およそ5%~15%)。勿論、含浸組成物17は、液状にある。

20

【0081】

好ましくは、上記含浸室は、数メートルの長さ、例えば、2mと10mの間、特に3mと5mの間である。

30

【0082】

そのようにして、例えば、65%~75%(質量%)の固体纖維11bを含み、残余(25%~35%)が液体含浸マトリックス17から形成されているプレプレグは、含浸室14から離れて、密閉出口チューブ18(依然として過酷な真空下の)に入る。

【0083】

その後、上記プレプレグは、少なくとも1個のサイジングダイ20を含むサイジング手段19に通り、その通路(図示していない)は、例えば、円形、矩形または円錐形を有し、特定の実施態様条件に適している。例えば、この通路は、円形の最小の断面を有し、その下流のオリフィスは、目的とするモノフィラメントの直径よりもわずかに大きい直径を有している。上記のダイは、上記最小断面の最小寸法よりも典型的には少なくとも100倍大きい長さを有する。その目的は、最終製品に良好な寸法精度を付与することであり、さらにまた、樹脂に対して纖維分を投与するようにも機能する。1つの実施可能な別の形態の実施態様によれば、ダイ20は、含浸室14中に直接組込み、それによって、例えば、上記出口チューブ18を使用する必要性を回避し得る。

40

【0084】

好ましくは、上記サイジング領域は、数センチメートルの長さ、例えば5cmと50cmの間、特に5cmと20cmの間である。

上記サイジング手段(19、20)により、“液体”複合モノフィラメント21(その含浸樹脂が依然として液体であるという意味において液体)が得られ、その断面形状は、好ましくは、本質的に円形である。

50

【0085】

サイジング手段(19、20)の出口においては、この方法で得られた液体複合モノフィラメント21は、その後、密閉ガラスチューブ(23)を含むUV照射室(22)に通すことによって重合させ、チューブ(23)を通って上記複合モノフィラメントは移動する；上記チューブは、その直径が典型的には数センチメートル(例えば、2~3cm)であり、複数(この場合、例えば、4個)の、上記ガラスチューブから短距離(数センチメートル)で配置した一列のUV照射器(24)(Dr.Honle社からの"UVAPrint"ランプ、200~600nmの波長を有する)によって照射する。

【0086】

好ましくは、上記照射室は、数メートル長、例えば2mと15mの間、特に3mと10mの間である。

10

この例の照射チューブ23は、このチューブを通って流れる窒素流を有する。

【0087】

照射条件は、好ましくは、含浸室の出口において、GRCモノフィラメントのその表面で測定した(例えば、サーモカップルによって)温度が架橋樹脂のTgよりも高く(換言すれば、190よりも高く)、より好ましくは270よりも低いように調整する。

【0088】

樹脂が重合(硬化)した時点で、今や固体状態にあり、矢印Fの方向に搬送させているGRCモノフィラメント(25)は、その後、最終受入スプール(26)に到達する。

【0089】

最後に、最終の製造した複合体ブロックは、図2に極めて単純に示しているように、連続の極めて長いGRCモノフィラメント(25)の形で得られ、その单一ガラスフィラメント(251は、)硬化樹脂(252)の容量全体に亘って均一に分布している。その直径は、例えば、およそ1mmに等しい。

20

【0090】

上記で説明した操作条件により、本発明の方法は、50m/分よりも速い、好ましくは50m/分と150m/分の間、より好ましくは60~120m/分の範囲内の高速度において実施し得る。

【0091】

この方法で製造した本発明のGRCモノフィラメントは、有利なことに、全てのタイプの車両、特に、乗用車、或いは大型車両または土木車両、航空機および他の輸送または操作用車両のような産業用車両の空気式または非空気式タイヤを補強するのに使用し得る。

30

【0092】

以下で説明する空気式タイヤにおける用途例に関しては、40 000メートルのスプール(即ち、100m/分の速度で7時間の連続製造に近い)を生産した；この生産は、上記の方法の工業パフォーマンスを明白に説明している。

【0093】

例として、図3は、乗用車用の本発明に従う空気式タイヤを通しての半径断面を極めて略図的に示している(特定の縮尺に従う真実ではない)。

【0094】

このタイヤ1は、クラウン補強材即ちベルト6によって補強されているクラウン2、2枚の側壁3および2本のビード4を含み、これらのビードの各々はビードワイラー5によって補強されている。クラウン2には、この略図においては示していないトレッドが登載している。カーカス補強材7は、各ビード4内の2本のビードワイラー5の周りに巻付けられており、この補強材7の上返し8は、例えば、タイヤ1の外側に向って位置し、この場合、その車輪リム9上に固定して示されている。

40

【0095】

カーカス補強材7は、それ自体知られている通り、“ラジアル”繊維補強材と称されるものによって補強されている少なくとも1枚のゴムプライから形成されている、即ち、これらの補強材は、実際上互いに平行に配置され、一方のビードから他方のビードまで延びて、正中円周面(2本のビード4の間の中間に位置付けされ、クラウン補強材6の真ん中

50

をGRC通るタイヤの回転軸に垂直の面)と80°と90°の角度をなしている。

【0096】

ベルト6は、例えば、それ自体知られている通り、互いに実質的に平行に配置し且つ正中円周面に対して傾斜させた金属コードによって補強した“作動プライ”または“三角プライ”として知られている少なくとも2枚の重ね合せ交差させたゴムプライから形成されており、これらの作動プライを他のゴム、織布および/またはプライと組合せることは可能である。これらの作動プライの主要な役割は、空気式タイヤに高いコーナリング剛性を付与することである。また、ベルト6は、この実施例においては、“円周方向”補強用スレッドと称されるものによって補強された“フーピングプライ”と称するゴムプライも含む、即ち、これらの補強用スレッドは、実際に互いに平行に配置されて、空気式タイヤの周りで実質的円周方向に延びて正中円周面と好ましくは0~10°の範囲内の角度をなしている。これらの円周方向補強用スレッドの主要な役割が高速でのクラウンの遠心作用に耐えることであることを思い起こされたい。10

【0097】

本発明のタイヤ1は、例えば、少なくともそのベルト(6)および/またはそのカーカス補強材(7)が本発明に従うGRCモノフィラメント含むという本質的な特徴を有する。本発明のもう1つの実施可能な典型的な実施態様によれば、ビード領域は、そのようなモノフィラメントによって補強し得る；ビードワイヤー(5)は、全体的にまたは部分的に、本発明に従うGRCモノフィラメントから形成し得る。20

【0098】

上記GRCモノフィラメント補強するゴムプライにおいて使用するゴム組成物は、繊維補強材のカレンダー加工用の、典型的には天然ゴム、カーボンブラックまたはシリカ、加硫系および通常の添加剤をベースとする通常の組成物である。本発明によれば、鋼コードで補強したゴム組成物と比較して、上記組成物は、ゆうりなことに、コバルト塩のような金属塩を含まない。本発明のGRCモノフィラメントは、このフィラメントを被覆しているゴム層に、知られている通り、例えば、RFL(レゾルシノール・ホルムアルデヒドラテックス)の標準接着剤を使用して接着接合させる。20

【0099】

GRCモノフィラメントを、前述の文献EP 1 167 080号に記載されているように、通常の鋼コードの代りの交差作動プライ内で、ロンギリネール(longilineal)補強材、即ち、ケーブル加工していない補強材として使用した空気式タイヤに関する特定の試験を実施した。30

【0100】

これらの試験は、本発明のGRCモノフィラメントが、圧縮中のその改良された諸特性により、EP 1 167 080号に記載されているもののような従来技術のGRC]モノフィラメントと異なり、これら空気式タイヤタイヤの正しい製造中において圧縮中に破壊を被ることはなかったことを明らかに実証していた。

【0101】

鋼コードにより通常の方法で補強したベルトを有するタイヤと比較して空気式タイヤを有意に軽量化し且つ腐蝕に伴うリスクを排除している一方で、本発明のGRCモノフィラメントは、他の既知の繊維(補強材)解決法と異なり、空気式タイヤの回転騒音を増大させないという他の有意の利点も明白にした。40

【0102】

また、本のこれらのGRCモノフィラメントは、本明細書の導入部において説明した補強材のような非空気式タイヤにおける円周方向補強材としても優れた性能を実証していた。

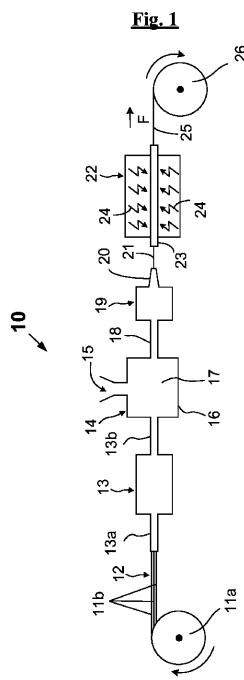
【符号の説明】

【0103】

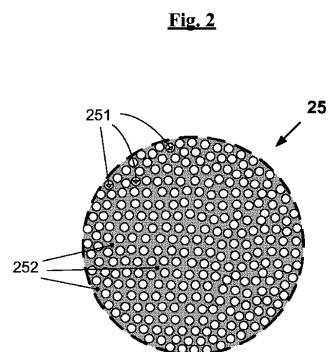
- 1 タイヤ
- 2 クラウン
- 3 側壁

4	ビード	
5	ビードワイヤー	
6	ベルト	
7	カーカス補強材	
8	ビードワイヤーの上返し	
9	車輪リム	
1 1 a	スプール	
1 1 b	ガラス纖維	
1 2	直線配列物	10
1 3	真空室	
1 3 a	入口チューブ	
1 3 b	出口チューブ	
1 4	含浸室	
1 5	供給タンク	
1 6	密閉含浸タンク	
1 7	含浸組成物	
1 8	密閉中チューブ	
1 9	サイジング手段	
2 0	サイジングダイ	
2 1	液体複合モノフィラメント	20
2 2	UV照射室	
2 3	密閉ガラスチューブ	
2 4	UV照射器	
2 5	GRCモノフィラメント	
2 6	回転受け器(最終受入スプール)、	
2 5 1	ガラスフィラメント	
2 5 2	硬化樹脂	

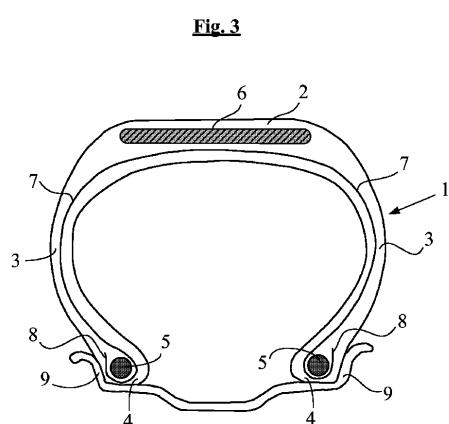
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 30/00 (2006.01) B 6 0 C 9/08 L
B 2 9 L 30:00

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 デルフィーノ アントニオ

フランス エフ - 6 3 0 4 0 クレルモン - フェラン セデックス 9 ラドゥー マニュファク
チュール フランセーズ デ プヌマティーク ミシュラン ディージーディー / ピーアイ - エフ
3 5

(72)発明者 メラルディ ジャン - ポール

スイス ツェーハー 8 0 4 9 チューリッヒ ギブレンシュトラーセ 5 3

審査官 大村 博一

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 0 9 5 4 9 9 (WO, A 1)

特開 2 0 0 2 - 0 9 6 6 0 7 (JP, A)

特表 2 0 1 1 - 5 1 5 2 6 1 (JP, A)

特表 2 0 1 0 - 5 1 0 1 2 4 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 B 1 1 / 1 6 ; 1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0 ; 5 / 2 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
B 2 9 C 7 0 / 0 0 - 7 0 / 8 8
B 6 0 C 1 / 0 0 - 1 9 / 1 2
D 0 2 G 1 / 0 0 - 3 / 4 8
D 0 2 J 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0