

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5717179号  
(P5717179)

(45) 発行日 平成27年5月13日(2015.5.13)

(24) 登録日 平成27年3月27日(2015.3.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J	7/04	(2006.01)	C O 9 J	7/04
C O 9 J	163/10	(2006.01)	C O 9 J	163/10
C O 9 J	163/04	(2006.01)	C O 9 J	163/04
C O 9 J	11/06	(2006.01)	C O 9 J	11/06
C O 9 J	163/02	(2006.01)	C O 9 J	163/02

請求項の数 13 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-541781 (P2010-541781)
(86) (22) 出願日	平成21年1月8日(2009.1.8)
(65) 公表番号	特表2011-509328 (P2011-509328A)
(43) 公表日	平成23年3月24日(2011.3.24)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/050173
(87) 国際公開番号	W02009/087192
(87) 国際公開日	平成21年7月16日(2009.7.16)
審査請求日	平成23年11月7日(2011.11.7)
(31) 優先権主張番号	102008004112.2
(32) 優先日	平成20年1月11日(2008.1.11)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	510190624
	ザールテックス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディトゲゼルシャフ ト
	ドイツ連邦共和国, 48369 ゼールベ ック, プロホターベッカー ダム 52
(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	100111903
	弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤が設けられている少なくとも一つの表面を有する繊維半製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維基材の少なくとも一つの表面に接着剤層が設けられている繊維半製品であって、前記接着剤の少なくとも一つの構成物質は部分的に架橋されていて、且つ前記部分的に架橋された構成物質は二重結合を有するモノマーの部分架橋生成物であって、前記二重結合を有するモノマーがエポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との反応により生成された部分エステルであり、前記接着剤が40～60質量%の前記部分エステル、25～40質量%の少なくとも一種のゴム成分、少なくとも一種のエポキシ樹脂および少なくとも一種の開始剤を含有する、前記半製品。

【請求項 2】

前記部分エステルが、エポキシ樹脂とアクリル酸又はメタクリル酸との化学量論的な量よりすくない量での転化の生成物である請求項 1 に記載の半製品。

【請求項 3】

前記部分エステルを生成するためのエポキシ樹脂が、エポキシ化ノボラックである請求項 1 又は 2 に記載の半製品。

【請求項 4】

前記開始剤が、光開始剤又は過酸化物である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の半製品。

【請求項 5】

前記接着剤の部分的に架橋された構成物質の前記部分架橋が、前記繊維半製品に紫外線

を照射することにより前記繊維半製品の表面で起る請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の半製品。

【請求項 6】

前記接着剤に含有されるエポキシ樹脂が、ビスフェノール A 樹脂、ビスフェノール F 樹脂、テトラグリシジルメチレンジアニリン ( T G M D A )、トリグリシジルパラアミノフェノール ( T G P A P ) および / 又はエポキシ化ノボラックである請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の半製品。

【請求項 7】

前記ゴム成分が、合成の又は天然のゴムである請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の半製品。

10

【請求項 8】

前記接着剤が、エポキシ樹脂を含有する反応樹脂混合物中で膨潤していることおよび / 又は部分的に溶解していることが可能である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半製品。

【請求項 9】

前記繊維基材が、繊維の 1 つ又は複数の層、織物、編物又は不織布である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半製品。

【請求項 10】

前記繊維基材が、ガラス、炭素、玄武岩、天然繊維および / 又はアラミド繊維からなる請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の半製品。

20

【請求項 11】

繊維強化プラスチック材料の製造のために請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の繊維半製品を使用する方法。

【請求項 12】

繊維強化プラスチックが少なくとも一つのエポキシ樹脂を含んで製造される、請求項 11 に記載の繊維半製品を使用する方法。

【請求項 13】

自動車又は航空宇宙産業、ボートおよび船舶建造、スポーツ用品、および風力発電用の回転翼の羽根の分野での軽量構造物の製造のために請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の繊維半製品を使用する方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、請求項 1 の前提部分による接着剤が設けられている少なくとも一つの表面を有する繊維半製品に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化構成材：いわゆる複合材の製造のために強化材として用いられる繊維に粘着特性を与えることは知られている。特に、比較的大きなそして複雑な乾燥強化材のプレフォームが用いられる自動車産業、ボートの建造において又は風力発電機用の回転翼の分野において、個々の繊維層を固定することに関心がある。この目的のために、通常はいわゆる繊維結合剤、例えばエポキシ樹脂又はポリアミドあるいは同様の溶融可能な強い樹脂に基いたホットメルト接着剤が繊維の表面に適用される。次いで、これらの粘着性繊維は金型内に配置されそして金型上あるいはすでにその上に取付けた層の上に接着剤によって保持され得る。

40

【0003】

また、合わせ構成材の形成において、用いられるコア材料上の複数の繊維層の接着を確かにする必要がある。これは、通常バルサ材又はポリ塩化ビニル ( P V C )、ポリエチレン ( P E )、ポリプロピレン ( P P )、ポリウレタン ( P U R )、ポリエチレンテレフタレート ( P E T )、ポリメタクリルイミド ( 登録商標 R o h a c e l l ) の発泡

50

体である。

【 0 0 0 4 】

従来技術のホットメルト接着剤の欠点は、それが室温では粘着性がなくそしてそれ故に活性化のために加熱されなければならないこと、又は室温で十分に粘着性である接着剤を用いると、繊維が粘着性を失うことなく長時間貯蔵され得ないように、ほんの短期間後に繊維の粘着性が低下することである。これは、特にそれがエポキシ樹脂に基いて形成されていると、用いられる繊維の被覆膜に対するそのような溶融接着剤の親和力、そしてまた繊維の毛管効果のいずれにも起因している。これらの効果は、強化材の表面に適用された接着剤が短期間後に繊維の内部に移動することを引き起こす。他の粉末状で適用される繊維用結合剤は、室温では粘着性でないが、複数の層の固着を達成するために表面が溶融されなければならない。

10

【 0 0 0 5 】

さらに、繊維の表面を粘着性にするために、繊維上にスチレンに溶けるゴム又はゴムエマルジョンを適用することが知られている。ゴムは複合材料の製造のために用いられるマトリックス樹脂には低い溶解性を有しているので、ゴムは繊維強化構成材の内部で異物であり続ける。その結果は、繊維複合材構成材の表面品質の不良であり、そして構成材の 25 % より大の機械的強度値の耐えられない低下である。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

20

それゆえ、本発明の目的は、長時間にわたって貯蔵され得てそして、もし可能であればその粘着性にも拘らずそれで製造された繊維複合構成材の強度への悪影響がなく、粘着性の表面を有する繊維半製品を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明によれば、本発明の目的は、繊維基材の少なくとも一つの表面に接着剤層が設けられている繊維半製品であって、前記接着剤の少なくとも一つの構成物質は部分的に架橋されていて、且つ前記部分的に架橋された構成物質は二重結合を有するモノマーの部分架橋生成物であって、前記二重結合を有するモノマーがエポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との反応により生成された部分エステルであり、前記接着剤が 40 ~ 60 質量 % の前記部分エステル、25 ~ 40 質量 % の少なくとも一種のゴム成分、少なくとも一種のエポキシ樹脂および少なくとも一種の開始剤を含有する、前記半製品によって達成される。有利な実施態様は従属項に規定されている。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

繊維半製品上への接着剤の適用の後に接着剤の少なくとも一つの成分を部分的に架橋することによって、前記接着剤は固定化される。繊維半製品の表面上の接着剤を固定化することにより、長期間の貯蔵時間後でも接着剤が表面上にほとんど完全に残存できるように、接着剤がさらに繊維半製品に入るおよび / 又は染み込むことが避けられ得る。接着剤の部分架橋成分は、二重結合を有する少なくとも一種のモノマーの部分架橋の生成物であり、前記部分架橋が前記半製品上への接着剤の適用後に起り得るように、前記部分架橋は前記半製品の表面上へのエネルギーの十分に適用した投与により開始される。

40

【 0 0 0 9 】

エポキシ樹脂を不飽和カルボン酸で転化させることにより生成される部分エステルが、二重結合を有する前記モノマーとして用いられる。これは、二重結合と存在するエポキシ基の後架橋に起因する網目構造（いわゆる互いに貫通させ合う網目構造）との重合によりもたらされる網状構造の分子間結合を可能とする利点を有する。部分エステルを生成させるために、好適にはビスフェノール A 樹脂、ビスフェノール F エポキシ樹脂および / 又は特に好適にはエポキシ化ノボラックが用いられる。前記不飽和カルボン酸は C 1 ~ C 12 のカルボン酸から選択され得て、アクリル酸およびメタクリル酸は、安価な大量化学品と

50

して十分な量で入手可能であり且つエポキシ基に対して適した反応性を有しているのも、その使用が特に好適である。

【 0 0 1 0 】

前記部分エステルは、エポキシとアクリル酸又はメタクリル酸との不完全転化によって製造され、前記不完全な反応は出発物質の化学量論により制御可能である。この反応は独特許公開第 1 0 2 2 3 3 1 3 号（参照により本明細書に組み入れられる）に記載されている。

【 0 0 1 1 】

本発明における接着剤は、好適には次の少なくとも一つの更なる成分：エポキシ樹脂、ゴム成分および開始剤、を含有する。前記接着剤の好適な組成は、全混合物の質量を基準にして約 2 5 ~ 4 0 % のゴム、5 ~ 1 0 % のエポキシ樹脂および 4 0 ~ 6 0 % の部分エステルを含有する。さらに、前記接着剤の配合は 0 . 2 ~ 3 % （特に好適には 1 ~ 2 % ）の通常の濃度で適した開始剤を含有する。さらに、前記接着剤は、通常の添加剤、例えば顔料、加工助剤又は表面のぬれ性を改善するための添加剤を含有し得る。特に好適には、前記開始剤は、接着剤の化学的部分架橋の程度を制御可能となし得るため、紫外線によって活性化されることが可能な光開始剤又は過酸化物である。

10

【 0 0 1 2 】

従来技術によるエポキシ樹脂は、本発明による繊維半製品に用いられ得て、エポキシ樹脂がビスフェノール A 樹脂、ビスフェノール F 樹脂、テトラグリシジルメチレンジアニリン（T G M D A）、トリグリシジルパラアミノフェノール（T G P A P）および / 又はエポキシ化ノボラックであると有利である。これらのエポキシ樹脂の利点は、それらが、接着剤の他の成分と相溶性であり、優れた機械的特性を有していて且つ良好な粘着性を確実にすることである。

20

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明による繊維半製品にとっては、合成の又は天然のゴムであり得る少なくとも一種のゴム成分が必要である。特に適しているのは、最適な粘着性およびエポキシ樹脂との相溶性を有しているため、2 0 0 0 ~ 6 0 0 0 g / モルの平均分子量を有し、好適には 2 0 0 0 0 g / モル ~ 2 0 0 0 0 0 0 g / モル、特に好適には 5 0 0 0 0 g / モル ~ 1 0 0 0 0 0 0 g / モルの分子量を有する N B R と混合されたアミンおよび / 又はカルボキシ末端ブタジエン - ニトリルゴム（ハイカー C T B N 又は A T B N）である。さらに、生成物の特性は、付加とも呼ばれるゴム成分をエポキシ樹脂で前転化することによって最適化され得る。また、適しているのは、例えばホモ重合体を無水マレイン酸で転化することによって生成され得る 2 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 g / モルの分子量を有するカルボキシ官能化ブタジエンゴムである。

30

【 0 0 1 4 】

特に有利には、本発明による半製品の製造に用いられる接着剤は、接着剤と樹脂基体との特別に緊密な混合をもたらすため、エポキシ樹脂を含有する反応樹脂混合物中で膨潤していることが可能および / 又は部分溶解が可能である。これが、それで作成された構成材の結果として生じる機械的強度の基本である。

【 0 0 1 5 】

本発明による繊維半製品の製造のための繊維基材として、有利には繊維の複数の層、織物、編物および / 又は不織布が単独又は組み合わせて用いられる。これらの強化材料は、ガラス、炭素、アラミド、天然繊維、例えば亜麻繊維、麻繊維、サイザル又は玄武岩繊維から作製され得る。また、前から知られている他の繊維材料および構造物が用いられ得る。

40

【 0 0 1 6 】

繊維基材上への接着剤の適用は、好適には接着剤の溶液又は溶融物を噴霧することによって行われ、2 ~ 5 0 g / m<sup>2</sup>、特に 4 ~ 1 5 g / m<sup>2</sup> の量が最適な接着剤の粘着性を達成するために適用される。

【 0 0 1 7 】

50

本発明による繊維半製品は、繊維強化プラスチック材料の製造のために好適に用いられ得て、本発明で用いられる反応樹脂は好適にはエポキシ樹脂を含むかあるいはエポキシ樹脂である。本発明による接着剤の特別な利点は、接着剤に含まれるエポキシ基と用いられる反応樹脂のエポキシ基との化学反応であり且つ得られる繊維複合構成材の有利な強度特性である。

#### 【0018】

本発明による繊維半製品は、室温で4ヶ月より長く数年以下の期間にわたって安定した表面粘着性を有する。約60の温度でも、良好な粘着性が数週間～数ヶ月の期間保持される。

#### 【0019】

さらに、本発明による繊維半製品は、繊維強化層が構成材金型内に良好に配置されそして必要に応じて何回も再配置され、そしてそれ故に複雑な三次元プレフォーム形状物の製造を可能にするという利点を有している。本発明による繊維半製品は、真空注入法および樹脂射出法（例えば、樹脂注入、樹脂トランスファー成形等）での繊維強化構成材の製造に特に適している。

#### 【0020】

さらに、本発明による繊維半製品は、用いられる接着剤が繊維強化構成材の機械的強度値に余り影響を及ぼさないという利点を有している。達成される特性は、本発明による繊維半製品を自動車工学、航空宇宙、ボートおよび船舶建造、スポーツ用品、および風力発電用の回転翼の羽根の分野での軽量構造物の製造に用いられることを可能とする。

#### 【実施例】

#### 【0021】

本発明は2つの実施例および3つの比較例を参照して以下により詳細に説明される。

#### 【0022】

##### 実施例1

接着剤の組成：

- ハイカーCTBN1300x13 (Noveon) と EPR0164 (Bakelite社) との転化生成物 270 g
- EPR0164 (Bakelite社) 80 g
- EPR05322 (Bakelite社) 200 g
- EPA03582 (Bakelite社) 439 g
- GenocoureMBF (Rahn社) 15 g
- Cab-O-Sil TS720 15 g

#### 【0023】

本発明による繊維半製品を調製するために、接着剤を適した温度に前加熱しそして繊維基材上に噴霧する。また、接着剤をアセトン又はメチルエチルケトンに溶解しそしてそれを前加熱なしでそれぞれの繊維基材上に塗布することも可能である。ガラス繊維（電気グレードのガラス：2400テックス）の一方向層を前記接着剤の $10 \pm 2 \text{ g/m}^2$ で90°の方向に3%の湿百分率（電気グレードのガラス：68テックス）で被覆し、そして紫外線により部分架橋することによって、繊維基材は機械的特性の何らの顕著な低下を被らなくて4週間より長い間十分な且つ耐久性のある粘着性が与えられる。さらに、60の耐温度性が達成される。

#### 【0024】

接着剤の供給のあるなしでの機械的特性の比較

GFK試料体：単位面積当たり約 $1190 \text{ g/m}^2$ の質量を持つ8層のUD

試料厚さ6.1 mm、FHG61 vol %

樹脂系Hexion RIM135 / RIMH137

一方向に約 $10 \text{ g/m}^2$ で被覆された実施例1による接着剤を有する試料

#### 【0025】

DIN EN ISO14125による三点曲げ試験

10

20

30

40

50

設定方向： 0°  
 ダイ半径 R 1： 5 mm  
 支持体半径 R 2： 5 mm  
 試験速度： 2 mm / 分

【 0 0 2 6 】

試験結果

試験体	弾性係数 ( G P a )	R m [ M P a ]
接着剤なし	4 8	9 4 0
接着剤有り	4 6	9 2 0

【 0 0 2 7 】

10

実施例 2

- 接着剤の組成： - ハイカー C T B N 1 3 0 0 x 1 3 ( N o v e o n ) 1 0 0 g
- A r a l d i t e G Y 2 5 0 ( H u n t s m a n ) 2 0 g
- E P R 0 3 1 6 1 ( B a k e l i t e 社 ) 4 0 g
- E P A 0 4 7 0 4 ( B a k e l i t e 社 ) 2 2 0 g
- M E K P 2 質量%
- C o - 触媒 0 . 1 5 質量%

【 0 0 2 8 】

本発明による繊維半製品を調製するために、接着剤を適した温度に前加熱しそして繊維  
基材上に噴霧する。また、接着剤をアセトン又はメチルエチルケトンに溶解しそしてそれ  
 を前加熱なしでそれぞれの繊維基材上に塗布することも可能である。ガラス繊維（電気グ  
 レードのガラス：2400テックス）の一方向層を前記接着剤の $10 \pm 2 \text{ g / m}^2$ で90  
 °の方向に3%の湿百分率（電気グレードのガラス：68テックス）で被覆し、そして約  
 90 で約30分間熱的活性化により部分架橋することによって、繊維基材は機械的特性  
 の何らの顕著な低下を被らなくて4週間より長い間十分な且つ耐久性のある粘着性が与え  
 られる。さらに、60 での耐温度性が達成される。

20

【 0 0 2 9 】

比較例 A

接着剤の組成：

- E P R 5 3 1 1 ( B a k e l i t e 社 ) 2 質量%
- E P R 5 3 2 2 ( B a k e l i t e 社 ) 8 6 質量%
- ハイカー C T B N 1 3 0 0 x 1 3 ( N o v e o n ) 1 2 質量%

【 0 0 3 0 】

繊維半製品を調製するために、接着剤を適した温度に前加熱しそして繊維基材上に噴霧  
 する。また、接着剤をアセトン又はメチルエチルケトンに溶解しそしてそれを前加熱なし  
 でそれぞれの繊維基材上に塗布することも可能である。ガラス繊維（電気グレードのガラ  
 ス：2400テックス）の一方向層を前記接着剤の $10 \pm 2 \text{ g / m}^2$ で90°の方向に3  
 %の湿百分率（電気グレードのガラス：68テックス）で被覆する。得られる繊維半製品  
 は高い初期粘着性を示す。しかし、接着剤が5日未満内で繊維層中に沈む。さらに、60  
 での耐温度性は達成されない。

30

40

【 0 0 3 1 】

比較例 B

接着剤の組成：

- B Y K 4 1 0 ( B Y K ) 2 質量%
- E P R 5 3 2 2 ( B a k e l i t e 社 ) 6 5 質量%
- ハイカー C T B N 1 3 0 0 x 1 3 ( N o v e o n ) 3 3 質量%

【 0 0 3 2 】

繊維半製品を調製するために、接着剤を適した温度に前加熱しそして繊維基材上に噴霧  
 する。また、接着剤をアセトン又はメチルエチルケトンに溶解しそしてそれを前加熱なし  
 で当該繊維基材に塗布することも可能である。ガラス繊維（電気グレードのガラス：24

50

00テックス)の一方向層を前記接着剤の $10 \pm 2 \text{ g/m}^2$ で $90^\circ$ の方向に3%の湿百分率(電気グレードのガラス:68テックス)で被覆する。得られる繊維半製品は高い初期粘着性を示す。しかし、接着剤が5日未満内で繊維層中に沈む。沈みかかりは1日後にすでに観察される。さらに、60での耐温度性は達成されない。

【0033】

比較例C

接着剤の組成:

- EPR5311(Bakelite社)0.5質量%
- EPR5322(Bakelite社)79.25質量%
- ハイカーCTBN1300x13(Noveon)16.25質量%
- BYK410(BYK)2質量%
- Aerosil A380(Degussa)2質量%

10

【0034】

繊維半製品を調製するために、接着剤に適した温度に前加熱しそして繊維上に噴霧する。また、接着剤をアセトン又はメチルエチルケトンに溶解しそしてそれを前加熱なしで当該繊維に塗布することも可能である。ガラス繊維(電気グレードのガラス:2400テックス)の一方向層を前記接着剤の $10 \pm 2 \text{ g/m}^2$ で $90^\circ$ の方向に3%の湿百分率(電気グレードのガラス:68テックス)で被覆する。得られる繊維半製品は高い初期粘着性を示す。しかし、接着剤が14日未満内で繊維層中に沈む。さらに、60での耐温度性は達成されない。

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 J 107/00 (2006.01) C 0 9 J 107/00

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 パリンスキー, アンドレアス

ドイツ連邦共和国, 4 7 4 4 5 メールス, ビーラントシュトラッセ 1 7

(72)発明者 イスヒチュク, ラルス

ドイツ連邦共和国, 4 9 2 0 5 ハスベルゲン, フリーデンシェーエ 3 4

(72)発明者 ロト, エッケハルト

ドイツ連邦共和国, 2 1 4 2 3 ビンゼン, ロストッカー ベーク 1 7

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 3 0 9 5 7 5 ( J P , A )

特開昭 6 0 - 0 0 6 7 7 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C 0 9 J 7 / 0 4

C 0 9 J 1 1 / 0 6

C 0 9 J 1 0 7 / 0 0

C 0 9 J 1 6 3 / 0 2

C 0 9 J 1 6 3 / 0 4

C 0 9 J 1 6 3 / 1 0