

(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2006-528126

(P2006-528126A)

(43) 公表日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 41/89 (2006.01)	C O 4 B 41/89 K	4 G O 1 9
C O 4 B 38/00 (2006.01)	C O 4 B 38/00 3 O 3 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-520857 (P2006-520857)	(71) 出願人	502202281
(86) (22) 出願日	平成16年7月16日 (2004.7.16)		スネクマ・プロピュルション・ソリド
(85) 翻訳文提出日	平成18年3月20日 (2006.3.20)		SNECMA PROPULSION S
(86) 国際出願番号	PCT/FR2004/001876		O L I D E
(87) 国際公開番号	W02005/009921		フランス、エフー33187ル・アヤン・
(87) 国際公開日	平成17年2月3日 (2005.2.3)		セデックス、ル・アヤン・レ・サンク・シ
(31) 優先権主張番号	0308787		ュマン
(32) 優先日	平成15年7月18日 (2003.7.18)	(74) 代理人	100058479
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊

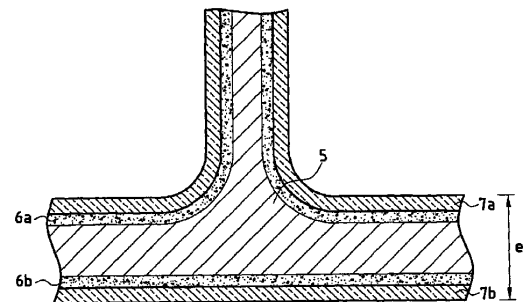
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成勾配のある熱構造複合材料構造体およびその製造のための方法

(57) 【要約】

本発明は細孔体積比が80%以上である耐火材料で作られた多孔性コア(5)からなる組成勾配熱構造複合材料構造体に関する。コア(5)は、炭素相およびセラミック相からなるマトリックスにより緻密化された炭素繊維強化材料および耐火固体フィラーを含む2つの中間層(6a、6b)の間に設けられている。2つのモノリシックなセラミックスキン(7a、7b)が中間層を被覆し、それによって構造体全体を堅固にしている。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

80%以上の細孔体積含有量を有する耐火物で作られた多孔性コア(5)から形成された組成勾配を有する熱構造複合材料構造体であって、前記コアは耐火物、セラミック相および耐火固体フィラーの部分を含む2つの中間層(6a、6b)の間にあり、セラミックで作られた2つの外殻(7a、7b)が中間層を被覆し、中間層は各々、多孔性コア(5)と外部のセラミック殻(7a、7b)との間のバリアを形成し、構造体の厚さ方向に組成勾配を示す熱構造複合材料構造体。

【請求項 2】

多孔性コア(5)の耐火物はマトリックスによって固められた耐火繊維強化材料からなる請求項1記載の構造体。 10

【請求項 3】

強化材料は炭素マトリックスによって、いっしょに結合されたレーヨン由来タイプの炭素繊維を含む請求項2記載の構造体。

【請求項 4】

一方で中間層および多孔性コア、他方でセラミック殻および中間層が部分的に相互侵入して、中間層を多孔性コアにつなぎとめ、セラミック殻を中間層につなぎとめている請求項1ないし3のいずれか1項記載の構造体。

【請求項 5】

1未満のかさ密度を有する請求項1ないし4のいずれか1項記載の構造体。 20

【請求項 6】

その壁が補強材(3)を形成する、多数のキャビティ(2)を含む請求項1ないし5のいずれか1項記載の構造体。

【請求項 7】

補強材は1mmまでの範囲の壁厚さを有する請求項6記載の構造体。

【請求項 8】

補強材(3)は穴あけされた部分(8)を有する請求項6または7記載の構造体。

【請求項 9】

補強材と一体的に形成された少なくとも1つの光学表面を含む請求項6または7のいずれか1項記載の構造体。 30

【請求項 10】

セラミックは炭化ケイ素で構成される請求項1ないし9のいずれか1項記載の構造体。

【請求項 11】

組成勾配を有する積層された熱構造複合材料構造体を製造するための方法であって、以下の工程、

a) 多孔性耐火部品のプリフォームを加工する工程(プリフォームは80%以上の細孔体積含有量を有する)と、

b) プリフォームのすべての接触可能な表面に、セラミック前駆体ポリマーおよび耐火固体フィラーを含む液体組成物を塗布し、ポリマーを架橋し、架橋ポリマーを熱処理によりセラミックへ変換してプリフォーム表面での気孔率を減少させる工程と、 40

c) 化学気相浸透によりセラミック被覆を形成してプリフォームの外表面全体にわたってセラミック殻を形成する工程とを含む方法。

【請求項 12】

プリフォームは炭素マトリックスによって固められたレーヨン由来タイプの炭素繊維の強化材料から形成される請求項11記載の方法。

【請求項 13】

プリフォームを加工する工程a)は、複合材料で作られた部品の中にキャビティを穴あけし、補強材を形成することを含む請求項11または12記載の方法。

【請求項 14】

プリフォームを加工する工程は、さらに、実質的に平坦な表面(4)を形成し、前記表面を化学気相浸透工程の後に研磨して光学表面を形成することを含む請求項13記載の方法。

【請求項15】

液体組成物は、セラミック前駆体ポリマーの溶媒を含む請求項11ないし14のいずれか1項記載の方法。

【請求項16】

固体フィラーは、平均粒径が100 μ m未満である少なくとも1種の耐火粉末を含む請求項11ないし15のいずれか1項記載の方法。

【請求項17】

粉末の平均粒径が5 μ mから50 μ mの範囲にある請求項16記載の方法。

【請求項18】

固体フィラーは、異なる平均粒径の少なくとも2種類の粉末を含む請求項11ないし17のいずれか1項記載の方法。

【請求項19】

化学気相浸透は、一定温度で実施される請求項11ないし18のいずれか1項記載の方法。

【請求項20】

化学気相浸透により形成される被覆が炭化ケイ素からなる請求項11ないし19のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の開示】

【0001】

発明の背景

熱構造複合材料は、良好な機械的特性および高温においてその特性を維持する能力で知られている。それらは、炭素マトリックスにより緻密化された炭素繊維強化材料から形成される炭素/炭素(C/C)複合材料および少なくとも部分的にセラミックマトリックスにより緻密化された耐火(炭素またはセラミック)繊維で作られた強化材料から形成されるセラミックマトリックス複合材料(CMC)を含む。CMCの例は、C/SiC複合材料(炭素繊維強化材料および炭化ケイ素マトリックス)、C/C-SiC複合材料(炭素繊維強化材料ならびに一般的に繊維に可能な限り近接した炭素相および炭化ケイ素相を含むマトリックス)およびSiC/SiC複合材料(炭化ケイ素強化繊維および炭化ケイ素マトリックス)である。強化繊維とマトリックスとの間に界面層を介在させて材料の機械的一体性を改善してもよい。

【0002】

その特性のために、熱構造複合材料は、高い熱的機械的応力を受けなければならない部品を作るための様々な分野、例えば航空および宇宙の分野において用途がある。しかし、このような分野では、複合材料から良好な機械的強度をもち例えば金属より軽い重量をもつ部品を製造することがすでに可能になっているけれども、それらの部品の質量はわずかではなく、システムの性能に対して影響を有する。したがって、機械的特性が損なわれていない、より軽い熱構造部品またはアセンブリに対する需要がいまだ存在する。

【0003】

1つの解決策は、中実な構造体よりもむしろ、たとえば、ハニカム構造のような多孔性タイプのより軽量化された熱構造体を形成して、より少ない材料で良好な機械的強度を維持することからなる。このことは、複雑な形態の薄肉の熱構造複合材料構造体を製造できることを含意する。

【0004】

熱構造複合材料から特定の形態の部品を得ることが望まれる場合、手順は一般的に以下のとおりである。繊維の強化材料を成形することによりプリフォームを製造する。その後、プリフォーム(オプションで工具を用いて形態を維持する)を緻密化する。こうして、

10

20

30

40

50

規定された形態を有する堅固な複合材料で作られた部品を得る。

【0005】

通常、緻密化プロセスは、液体プロセスおよびガスプロセスである。

【0006】

液体プロセスは、プリフォームをマトリックスの材料の前駆体を含む液体組成物で予備含浸することからなる。前駆体は通常、ポリマー、たとえば樹脂の形態にあり、オプションで溶媒に希釈される。前駆体の炭素またはセラミックへの変換は、オプションの溶媒の除去およびポリマーの架橋の後の熱処理により実施される。数回の連続的な含浸サイクルを実施して所望の緻密度を達成してもよい。例を示すと、液体炭素前駆体は、比較的高いコークス含有量を有する樹脂、たとえばフェノール樹脂であり、一方、液体セラミック前駆体、特にSiCまたはSi₃N₄をベースとするものは、ポリカルボシラン（PCS）またはポリタノカルボシラン（PTCS）タイプの樹脂であろう。

10

【0007】

ガスプロセスは、化学気相浸透からなる。製造すべき部品に対応する繊維プリフォームを炉の中に配置し、その中に反応性ガス相を導入する。炉の中の圧力と温度およびガス相の組成を選択して、ガス相をプリフォームの細孔へ拡散させ、その中に、ガス相の成分の分解に由来するかまたはいくつかの成分間の反応に由来する、繊維と接触した固体材料の堆積によりマトリックスを形成する。例を示すと、ガスの炭素前駆体はクラッキングにより炭素を与える炭化水素であり、ガスのセラミック前駆体、特にSiC前駆体は、メチルトリクロロシラン（MTS）[MTSの分解によりSiCを与える]であろう。この場合、プリフォームを規定された形態に維持するために用いられるオプションの工具は、ガスを処理すべきプリフォームに通過させるのに適切でなければならない。

20

【0008】

しかし、それらの製造方法は、正確な形態および寸法のきわめて薄い部分を有する複雑な部品を直接得られるようにするものではない。

【0009】

緻密化の後に、込み入った部分を加工して部品にすることができる。この場合、薄い部分で十分な硬さを維持するために、用いる複合材料は非常に強く、すなわち、高い密度を有していなければならない。この目的のために、セラミックマトリックスたとえば炭化ケイ素（これは厚さが薄い場合でも、複合材料に高い剛性を与える）を有する複合材料を用いることができる。しかし、材料を除去することによって得られる重量の節約は、用いる複合材料の要求密度により限定される。

30

【0010】

さらに、炭化ケイ素のような極めて硬質の材料の使用は、このような材料の正確な加工を可能にする特別の工具の使用を必要とし、このことは、製造の困難さとコストを増大させる。

【0011】

発明の目的と概要

本発明の目的は、前述の欠点を改善し、硬質かつ軽量である薄肉の複雑な形態を製造することを可能にする熱構造複合材料構造体を製造することにある。

40

【0012】

これらの目的は、80%以上の細孔体積含有量を有する耐火物で作られた多孔性コアから形成された組成勾配を有する熱構造複合材料構造体であって、コアは耐火物、セラミック相および耐火固体フィラーの部分を含む2つの中間層の間にあり、モノリシックなセラミックで作られた2つの外殻が中間層を被覆する構造体によって達成される。

【0013】

したがって、本発明の構造体は、その寸法がいかなるものであれ、高い剛性をまだ有しながら軽量であるという利点を有する。このことは、構造体はその厚さにわたって密度勾配を有するという事実から生じる。具体的には、構造体は、その中心で極めて低密度であり、その表面近くではるかに高密度である。したがって、構造体は、表面上でセラミック

50

の剛性を有し、一方、純粋なセラミックまたはセラミックマトリックス複合材料の密度よりはるかに小さな平均密度を有する。加えて、構造体は、良好な機械的強度を有する。というのは、最も高いヤング率を有する部分、すなわちセラミック殻が表面上にあり、かつこの殻がしっかりと中間層中に埋め込まれ、今度はこれがコアの部分に接着するからである。一方で中間層および多孔性コア、他方でセラミック殻および中間層が部分的に相互侵入して、中間層を多孔性コアにつなぎとめ、セラミック殻を中間層につなぎとめている。

【0014】

構造体の平均密度／硬度のペアを、層の異なる厚さを変更することにより調整してもよい。典型的には、本発明の構造体は、1未満のかさ密度を有する(100 kg/m^3 または 1 g/cm^3 未満の質量密度に対応する)。

10

【0015】

本発明による構造体は、すべての種類の構造物に用いることができる。これは、その壁が補強材を形成するキャビティを含み、強く軽い構造体を形成するようにしてもよい。補強材は、1ミリメートル(mm)未満で0.5mmまでの壁厚さを有するであろう。構造体をさらに軽くするために、補強材は穴あけされた部分を有していてもよい。

【0016】

コアの構成材料は、多孔性であり加工可能であれば、あらゆるタイプの耐火物でありうる。用いる材料は、例えば、炭素、炭化ケイ素、アルミナなどでありうる。それらは、様々な形態、たとえばマトリックスにより固められた(consolidated)繊維強化材料を含む発泡体または複合材料でありうる。炭素繊維強化材料の場合には、繊維は好ましくはレーヨン由来タイプ(ex-rayon type)の炭素繊維であり、これらは構造体中での異なる熱膨張係数を有する材料の存在が原因となる差分の寸法変化による応力を制限することを可能にする。こうして、モノリシックなセラミック殻のクラック発生が回避されるであろう。

20

【0017】

構造体は、さらに、補強材と一体に形成された研磨表面を有していてもよい。したがって、きわめて小さい慣性モーメントを有する超軽量ミラーを得ることができる。加えて、材料の性質のために、ミラーは表面上でのSiCの存在のために低い熱慣性および高い熱伝導度を有し、それにより構造体中でのホットスポットの存在を回避し、温度変化の場合でさえ正確なガイディングを保証する相似変形を示すことを可能にする。したがって、きわめて大きな寸法と比較的小さな質量を有するミラーを製造できるであろう。

30

【0018】

殻のセラミックは、とりわけ、炭化ケイ素(SiC)、ホウ素(B)または炭化ホウ素(B_4C)で構成されていてもよい。

【0019】

また、本発明は、積層された熱構造複合材料構造体を製造するための方法であって、以下の工程、

a) 多孔性耐火部品のプリフォームを加工する工程(プリフォームは80%以上の細孔体積含有量を有する)と、

b) プリフォームのすべての接触可能な表面に、セラミック前駆体ポリマーおよび耐火固体フィラーを含む液体組成物を塗布し、前駆体ポリマーをセラミックへ変換してプリフォーム表面での気孔率を減少させる工程と、

40

c) 化学気相浸透によりセラミック被覆を形成してプリフォームの外表面全体にわたってセラミック殻を形成する工程とを含む方法を提供する。

【0020】

したがって、本発明の方法を用いて、極めて薄い要素を有する複雑な形状の堅固な構造体を容易に製造できるであろう。これは、その高い多孔性のために、出発複合材料を正確にかつ極めて小さな寸法で容易に加工できるからである。したがって、この方法は、製造すべき部品の最終形態と類似の形状を有するプリフォームを用いて即座に始まる。

【0021】

50

中間層は、ガス浸透の間、構造体のコアの多孔性を保存するためのバリアとしての役割を果たすだけでなく、セラミック被覆をつなぎとめ、セラミック殻と多孔性コアの間の機械的結合を与えるための埋め込み層としての役割も果たす。

【0022】

プリフォームを加工して、製造することが望まれる部品の形状と寸法にする。加工は、複合材料部品の中にキャビティを穴あけして、補強材を形成することを含んでいてもよい。

【0023】

また、加工操作は、平坦な表面を形成した後、化学気相浸透工程の後に研磨して、光学表面を形成することを含んでいてもよい。したがって、表面が補強材と一体的に形成され、非常に小さな質量を与える超軽量ミラーが得られる。 10

【0024】

プリフォームの構成材料は、多孔性であり加工可能であれば、どのようなタイプの耐火物でもよい。用いる材料は、例えば、炭素、炭化ケイ素、アルミナなどでありうる。これらは、様々な形態、たとえばマトリックスによって固められた繊維強化材料を含む発泡体または複合材料でありうる。

【0025】

繊維強化材料を有する複合材料の場合、強化材料の繊維は、レーヨン由来タイプの炭素繊維でよく、それにより、構造体中での異なる熱膨張係数を有する材料の存在が原因となる差分の寸法変化による応力を制限することを可能にする。 20

【0026】

液体組成物は好ましくはセラミック前駆体ポリマーの溶媒を含み、溶媒の量を選択して特に組成物の粘度を調整する。

【0027】

液体組成物は、これをブラッシングするか、または他の方法たとえばスプレーを用いることにより塗布することができる。これは、いくつかの連続層として塗布することができる。各々の層の後、セラミック前駆体ポリマーは中間的な架橋を受けてもよい。

【0028】

液体加工により得られるセラミックはSiCでよく、その場合、セラミック前駆体ポリマーはおそらくPSCおよびPTCS(SiC前駆体)またはシリコンから選択される。たとえばアンモニアガス中で熱分解されたポリシラザンから窒化ケイ素 Si_3N_4 またはポリボラジンから窒化ホウ素BNというように、他のセラミックを液体プロセスによって得ることができる。 30

【0029】

固体フィラーは、耐火粉末、特にセラミック粉末、たとえば炭化物(特にSiC)粉末、窒化物粉末またはホウ化物粉末を含むことができる。粉末の粒径は、粒子が好ましくは100マイクロメートル(μm)未満の平均粒径(例えば5 μm から50 μm の範囲にある)を有するように選択される。

【0030】

粒径は実際、粉末粒子が複合材料の表面細孔に浸透するのに十分に小さな粒径を有するが、しかし、小さすぎて次の化学気相浸透工程の間にプリフォームへのガスの表面拡散をさせないほどではないように選択される。このようにして、材料の表面細孔につなぎとめることにより、次の化学気相浸透工程の間に形成される被覆の良好な付着を達成することができる。本方法の1つの特に有利な特徴によれば、少なくとも2つの異なる平均粒径を有するセラミック粉末のブレンドを用いて、これらの条件を実現する。 40

【0031】

液体組成物中の各々の固体フィラーの重量は、好ましくは、セラミック前駆体ポリマーの重量の0.4倍から4倍の範囲にある。

【0032】

化学気相浸透により形成される被覆は、炭化ケイ素(SiC)でも、ホウ素(B)また 50

は炭化ホウ素 (B_4C) でもよい。化学気相浸透は、一定温度で実施することができる。

【0033】

本発明の他の特徴および利点は、発明を実施する特定の方法に関する以下の記載から明らかになるであろうが、これらは非限定的な例として添付の図面を参照して示される。

【0034】

実施形態の詳細な説明

想定される用途に応じて、本発明の構造体で得られる部品の形状と寸法は変わりうる。単純化のために、以下に記載した実施形態は、本発明の可能な用途の単なる例である。当業者は、困難なしに、本発明により得られる部品の構造的な特徴を有利に使用できる他の実施形態を思いつくであろう。

10

【0035】

図1を参照すると、本発明による構造体を製造するための方法を実施する1つの方法は以下の工程を含む。

【0036】

第1の工程(工程S1)は、プリフォームを加工して、非常に密度が低いがそれを加工するのを可能にするには十分強い最初の熱構造組成物にすることからなる。

【0037】

多くの材料を、プリフォームを製造するために用いることができる。一般的に言えば、あらゆる耐火性、多孔性、低密度の機械加工可能な材料を用いることができる。例として、80%以上の細孔体積含有量を有する繊維強化材料または炭素もしくは炭化ケイ素発泡体から形成されるC/CまたはC/SiC複合材料が挙げられる。

20

【0038】

以下に記載される例においては、炭素マトリックスにより予備緻密化するかまたは固めた炭素繊維強化材料から形成される炭素/炭素(C/C)複合材料を用いる。この複合材料は、例えばミリングによって容易に加工することができ、複雑な薄肉の形状を製造することを可能にする。

【0039】

強化材料は、比較的低い繊維含有量を有する繊維フェルトから形成される。繊維は、好ましくはレーヨン由来タイプの炭素繊維であり、これは最終構造体における異なる熱膨張係数を有する材料の存在が原因となる差分の寸法変化による応力を制限する。このタイプの材料は、例えば、カルカーブ・リミテッドにより頒布される断熱材料CVD40のような硬質のフェルトパネルの形態で供給される。

30

【0040】

繊維は、炭素マトリックスによって、いっしょに結合される。強化材料を固めるのは、液体を用い、炭素前駆体を含む液体組成物で前記強化材料を含浸した後、制御された温度と制御された圧力でこれを炭化することにより実施することができる。

【0041】

代わりに、ガスを用いて固めることを実施することができる。この場合、強化材料を炉の中に入れ、その中に反応性ガス相を導入する。炉内の圧力と温度およびガス相の組成を選択して、ガス相をプリフォームの細孔中に拡散するようにし、その中に、ガス相の成分の分解に由来するかまたはいくつかの成分間の反応に由来する、繊維と接触した固体材料の堆積によりマトリックスを形成する。

40

【0042】

繊維強化材料を固めるのに用いる方法がどのようなものであっても、得られる複合材料の細孔体積含有量(これは80%以上である)を維持しながら、炭素繊維を少なくともマトリックスと交差する点で機械的に結合させるために、緻密化を調節しなければならない。

【0043】

多孔性C/C複合材料、例えばカルカーブ・リミテッドにより頒布されるCVD40はこうして得られ、この段階で、0.2から0.4の範囲にある非常に低密度を有するが

50

、機械加工するには十分な強度を有する。このような複合材料は、1 mm未満の場合により0.5 mmまでの厚さの壁を加工するのを可能にする。

【0044】

プリフォームの加工は、複合材料に直接実施される。図2および図3は、超軽量ミラーの製造を意図しているプリフォーム1の第1の例を示す。まず、部品の全体形状を、上記C/C複合材料に機械加工する。ついで、複合材料に凹部2を機械加工し、構造体を軽くし、三角形のキャビティを形成する(図2)。残りの鉛直壁が補強材3を形成し、一方で穴あけされていない残留部分が光学表面になる、ほぼ平坦な表面4を形成する(図3)。

【0045】

例を示すと、補強材は、長さcが25 mmから50 mmの範囲にあり、厚さeが0.3 mmから1 mmの範囲にある。図4は、図2のプリフォームの補強材3の断面図を示す。補強材3は高さhが15 mmから40 mmの範囲にあり、表面4は厚さpが1 mmから5 mmの範囲にある。構造体の幾何学的な剛性を最適化するために、図4の単純な補強材の代わりに、図5に示されるような補強材30を機械加工してもよい。材料のバンド31が補強材30の末端に保持され、このとき補強材はT字型の断面を有する。

【0046】

さらに、補強材を部分的に穴あけして、プリフォームをさらに軽量化してもよい。この場合、図2に示されるように、補強材3を形成する壁は開口8を有するであろう。

【0047】

プリフォームの機械加工が完了したら、粉末、特にセラミック粉末の形態の耐火固体ファイラー、セラミック前駆体ポリマーおよびオプションのポリマーの溶媒を含む被覆組成物を調製する(工程S2)。

【0048】

本明細書に記載した実施の方法において、粉末はSiC粉末である。しかし、ほぼ同じ粒径を有する他の粉末、特にセラミック粉末、例えば炭化物(SiC以外)、窒化物またはホウ化物粉末から選択されるものを用いることができ、異なるタイプの粉末をブレンドすることができる。

【0049】

熱構造材料はC/C複合材料であるので、下にある材料に適合し、クラック発生リスクを限定するようにSiCより低い膨張係数を有する粉末、例えばSi₃N₄粉末を使用することが想定できる。

【0050】

粒径は、粉末粒子がプリフォームの複合材料の充填すべき表面細孔に浸透させるのに十分微細であるように選択される。しかし、粒径は、次の化学気相浸透工程の間に複合材料の表面の細孔へガスを拡散できないほど微細すぎないように選択される。このようにして、複合材料への浸透の拡散の深さを制限しながら、複合材料表面の細孔中でのつなぎとめにより、次の化学気相浸透工程の間に形成される被覆の良好な接着が得られるであろう。

【0051】

好ましくは、このとき、平均粒径が100 μm未満、例えば5 μmから50 μmの範囲にあるように選択される。異なる粒径の粉末を使用することができ、より小さい粒子は表面の多孔性の良好な減少に寄与し、より粗い粒子はガス拡散のための流路を残すのに寄与する。例えば、5 μmから15 μmの範囲にある平均粒径を有する粒子を、25 μmから50 μmの範囲にある平均粒径を有する粒子と組み合わせて用いることができ、より大きい平均粒径を有する粒子の重量比は、例えば、より小さい平均粒径を有する粒子の重量比と少なくとも等しい。

【0052】

セラミック前駆体ポリマーは、望まれる被覆の性質に依存して選択される。SiC被覆の場合、ポリマーは例えばポリカルボシラン(PCS)およびポリチタノカルボシラン(PTCS)から選択される。

【0053】

他のセラミック前駆体ポリマー、例えば SiC (または過剰の炭素を用いると $\text{SiC} + \text{C}$) 前駆体であるシリコン、アンモニアガス中で熱分解されて Si_3N_4 が得られるポリシラザン、および BN 前駆体であるポリボラジンを用いることができる。

【0054】

固体フィラーの構成セラミックとポリマーが前駆体であるものとは、好ましくは、必須ではないが同一タイプのものであることに注意されたい。

【0055】

溶媒は、用いるセラミック前駆体ポリマーにより決定される。例えば、 PCS の場合、溶媒はキシレンであろう。他のポリマーのために他の溶媒を用いることができ、例えばシリコンの場合、ヘプタン、ヘキサンまたはエタノールである。

10

【0056】

セラミック前駆体ポリマーの量に対する固体フィラーの量は、組成物がある深さまで浸透することを保証しながら、熱構造複合材料の表面の細孔がうまく充填されることを保証するように選択される。したがって、重量による固体フィラーの量は、好ましくは、重量によるセラミック前駆体ポリマーの量の 0.4 倍から 4 倍の範囲にある。

【0057】

用いる溶媒の量は、部品の表面に組成物を塗布する目的のために、液体組成物に適切な粘度を与えるために選択される。また、これは液体組成物の浸透の程度を調節することを可能にする。

【0058】

例として、 SiC 被覆の形成を意図する組成物のための典型的な組成を以下の制限の範囲内で選択することができる。

20

【0059】

SiC 粉末 (平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ から $50\ \mu\text{m}$ の範囲にある) : 2 から 7 重量部、
 PCS (SiC 前駆体) : 1 から 3 重量部、
キシレン (PCS の溶媒) : 2 から 5 重量部。

【0060】

液体組成物を部品の接触可能な表面全体に塗布し (工程 S_3)、表面を完全に被覆する。

【0061】

塗布は、ブラシを用いて単純に実施することができる。他の方法、例えばスプレーを用いてもよい。

30

【0062】

例えば、空气中、またはオープン中での乾燥 (工程 S_4) の後、溶媒を除去するために、セラミック前駆体ポリマーの架橋を実施する (工程 S_5)。架橋を熱処理により実施することができる。例えば、 PCS の場合、約 350°C の保持温度まで温度を徐々に上昇する。

【0063】

架橋されたポリマーに、セラミック化する目的で熱処理を施す (工程 S_6)。 PCS の場合、約 900°C の保持温度まで温度を次第に上昇することにより SiC への変換を達成する。

40

【0064】

いくつかの連続層の液体組成物を塗布してもよい。各々の層を塗布した後、本方法は、好ましくは、少なくとも組成物の乾燥およびセラミック前駆体ポリマーの架橋を含む。セラミック化は、すべての層について同時に実施してもよい。それぞれの層が均一な厚さを有するように、各々の塗布後、2つの架橋操作の間 (工程 S_{51}) またはセラミック化操作の間 (工程 S_{61}) に機械的 (アブレーション) 予備研磨工程を実施してもよい。

【0065】

もちろん、架橋条件およびセラミック化条件は、他のセラミック前駆体と異なっているもよく、それらの条件は性質上少しも新規ではない。

50

【 0 0 6 6 】

その後、プリフォームは、そのすべての外表面上に、部品の表面からはじまって限定した距離にわたってプリフォームの材料のマクロポアを少なくとも部分的にふさぐ被覆層を有する。したがって、部品は、その表面の近傍にその最初の多孔性（これは、構造体のコアを形成する部品の中心にまだ存在する）と比較してより少ない多孔性の層を含む。この中間被覆層はガスの拡散を制限するバリアを構成し、コアの多孔性を保持し、化学浸透工程の間に表面被覆の形成を可能にする。

【 0 0 6 7 】

セラミック化後に、化学気相浸透（工程 S 7）により部品の外表面全体にセラミック被覆を堆積する。この被覆は、残留細孔を漸進的に充填し、前駆体の架橋に由来する相および固体フィラーにより形成されるアセンブリを固め、部品の外表面全体にセラミック殻を形成する均一なセラミック被覆を形成することを可能にする。この殻は、構造体全体に必要な剛性を与える。

10

【 0 0 6 8 】

浸透操作は炉の中で実施され、その中にガスのセラミック（特に SiC）前駆体、例えばメチルトリクロロシラン（MTS）を導入し、MTSの分解によりSiCをもたらす。このように得られたモノリシックなSiCは約420 GPaのヤング率を有し、これは部品の表面に高い剛性を与える。しかし、望ましい剛性または他の特性に応じて、他のガスのセラミック前駆体を用いてもよい。

【 0 0 6 9 】

化学気相浸透によりさまざまなセラミック被覆を得るために必要な反応性ガス相の性質および圧力と温度の条件は本質的に周知である。

20

【 0 0 7 0 】

繊維と接触して堆積することによりその中にマトリックスを形成するための、プリフォームへのガスの前駆体の拡散は、本質的に被覆層の内部で起こる。この点での小さなサイズと限定された数のために、細孔はマトリックス被覆により急速に遮蔽される。したがって、材料へのより深いガスの拡散は妨害され、その後、部品の表面上に被覆が形成される。この被覆は被覆層の最初の細孔の中に確実につなぎとめられ、その被覆層はさらに構造体のコアの材料につなぎとめられる。

【 0 0 7 1 】

部品の最初の粗さが大部分補われるという事実のために、あまり被覆の厚さを必要とせず、平滑な外観を有する被覆を得ることができる。好ましくは、この厚さは100 μm未満、例えば50 μmから100 μmの範囲にある。さらに、化学気相浸透は、制御可能な均一な厚さの被覆が得られることを可能にし、したがって部品の最終寸法を正確に制御することを可能にする。

30

【 0 0 7 2 】

したがって、図4の断面図を再び示す図6に非常に模式的に示されるように、主にC/C複合材料（そのマトリックスはさらにセラミック相および固体フィラーから構成される）の一部分を含む2つの中間層6aおよび6bの間に挟まれた、本質的に多孔性のC/C複合材料で作られたコア5、および2つのセラミック層すなわち殻7aおよび7bを含む積層構造体を得られる。

40

【 0 0 7 3 】

構造体の厚さeにわたって遭遇する層の性質の関数としての構造体の密度dの変化を示す図7aによって示されるように、構造体はコアから表面に向かって増加する密度勾配を有する。本例において、コア5は0.5の平均密度とほぼ1 GPaのヤング率を有する。中間層6は200 GPaのヤング率に対してほぼ2の平均密度を有する。セラミック殻7は3.2の平均密度および420 GPaのヤング率を有する。

【 0 0 7 4 】

得られた構造体は、厚さeにわたって組成勾配を有する。図7Bおよび7Cは、本明細書に記載した実施形態の構造体の厚さeにわたって認められるSiC含有量と炭素含有量

50

の変化を示す。

【0075】

こうして得られた構造体は、1以下の低いかさ密度を有し、一方でセラミック殻により与えられる高い剛性を有してもいる。構造体の密度/剛性のペアは、各々の層の厚さを変更することにより調節することができる。

【0076】

出発材料の機械加工の容易さは、特別な工具を使用する必要なしに複雑で変化に富んだ形状を製造することを可能にする。この材料選択のおかげで、非常に薄い補強材を製造することができる。

【0077】

したがって、本発明による構造体は、硬くかつ軽い非常に薄い壁の製造を可能にする。

【0078】

図2の例において、プリフォームは、光学表面を形成することが意図されるほぼ平坦な表面を有する。化学気相浸透(工程S7)の後、当該表面(ここでは層7bに相当する)上に、平滑な外観の均一なセラミック被覆が得られる。その後、層7bの表面を研磨(工程S8)して、ミラーの外観を与える。研磨後、5オングストローム()のオーダーの表面仕上げが得られる。

【0079】

オプションで、架橋(工程S5)またはセラミック化(工程S6)の後、表面平坦操作(工程S51またはS61)を実施し、表面の最初の形態を回復してもよい。平坦化を研 20

磨により実施してもよく、製造のこの段階で被覆はもろくなっている。

【0080】

したがって、本発明によれば、構造体の残部、特に補強材と一体的に形成された光学表面を有する高性能超軽量光学ミラーを製造することができる。

【0081】

図8および図9は、上述した本発明の方法を用いて製造される超軽量ミラーの例を示す。図8は、セラミック被覆を研磨することにより得られる光学表面51を有するミラー50の第1のタイプを示し、反対側に約1ミリメートルの厚さを有する単純な補強材52を含む。図9は、光学表面61も有するが、図5で例示されるようなT字型の補強材62を有するという点で異なる別のタイプのミラー60を例示する。 30

【0082】

例として、補強材を含み、わずかに6キログラム(kg)の質量を有する1メートル台の直径を持つミラーを、本発明による構造体から製造することができる。セラミック(特にSiC)殻により与えられる高い熱伝導度のために、温度変化の存在下で変形は相似的なままであり、可変温度の操作条件にもかかわらずミラーの正確なガイディングを保証する。

【0083】

同じ製造方法を用いて、観察を意図するもののような非常に大きなミラーを製造することができる。図10が示すように、そのようなミラーは、図2に示される構造体の数を増やしたものに对应する構造体10から製造される。このことを行うために、三角形のキャ 40

ピティ12を加工し、ミラーの最終寸法に適合する長さで厚さを有する補強材13を形成してもよい。代わりに、PCSと相互浸透により互いに固定された、図2のもののような多数の小さなモジュールをいっしょに結合することにより、大きなミラーを得ることができる。

【0084】

例を示すと、平方メートルあたり約8キログラム(kg/m²)の表面質量を有する1メートルを超える幅Lを有するミラーを製造することができ、それにより大きな寸法にもかかわらず、良好な機械的強度を有しながら比較的小さな総重量を得ることができる。

【0085】

最初のC/C複合材料の機械加工の容易さが、変化に富んだ複雑な形状を製造すること 50

を可能にする。図 1 1 および 1 2 は、本発明の構造体により製造されるキャビティ構造を有するビームのプリフォーム 1 0 0 の製造を例示する。加工操作は、ミリングカッター 1 0 4 を用いて材料を穴あけして多数の三角形キャビティ 1 0 1 を形成し、これらのキャビティの内側を広げてダブル T 1 0 2 からなるタイプの補強材 1 0 3 を形成することからなる。したがって、それにもかかわらず良好な剛性を保持する材料で作られた軽量ビームが得られる。製造の次の工程、即ち、被覆層の塗布、乾燥、架橋、セラミック化および化学気相浸透を、前記と同じ方法で実施する。

【 0 0 8 6 】

多くの他の構造物、例えば六角形構造をもつハニカム構造物を想定することができる。

【 0 0 8 7 】

剛性および軽量性のほかに、本発明の構造体は他の利点も有する。これは、構造体を包むセラミック殻のために構造体が不透過性になっているためである。加えて、構造体は良好な熱伝導体を構成する。したがって、本発明の構造体は、例えば、ジェットエンジンのノズル壁要素またはガスタービンの燃焼チャンバ壁要素、または核融合炉の中のプラズマ閉じ込めチャンバ壁要素のような、流体の循環により冷却される壁をもつ熱交換器の製造のために用いることができる。

【 0 0 8 8 】

図 1 3 は、本発明による構造体で構成される 2 枚のパネル 2 1 0 および 2 2 0 によりそれぞれ形成される高温壁および低温壁を有する熱交換器 2 0 0 の例を例示する。パネル 2 1 0 および 2 2 0 は、例えば、ろう付けによりパネルに固定された C / C 複合材料で作られた熱伝導体 2 3 0 により組み合わせられる。本発明の構造体によれば、各々のパネル 2 1 0、あるいは 2 2 0 は、2 つの中間層 2 1 6 a および 2 1 6 b、あるいは 2 2 6 a および 2 2 6 b と、2 つのセラミック殻 2 1 7 a および 2 1 7 b、あるいは 2 2 7 a および 2 2 7 b の間に挟まれた、多孔性コア 2 1 5、あるいは 2 2 5 を含む。材料のシーリングと良好な温度耐性のために、熱源はパネル 2 1 0 により閉じ込めることができるが、一方で冷却流体はパネル 2 2 0 の壁の中を流れる。したがって、高性能で軽量の熱交換器が得られる。

【 0 0 8 9 】

本発明による構造体の外殻を形成するセラミック被覆のほかに、想定される用途に応じて他の特定の被覆を製造することができる。例えば、本発明の構造体上に、セラミック、例えばダイヤモンドより硬い金属ベースの反射被覆を堆積することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 0 】

【図 1】本発明による方法を実施する 1 つの方法の連続工程を例示するフローチャートである。

【図 2】本発明による構造体の第 1 の実施形態によるプリフォームの例の透視図である。

【図 3】本発明による構造体の第 1 の実施形態によるプリフォームの例の透視図である。

【図 4】本発明による構造体の第 1 のタイプの補強材の断面図である。

【図 5】本発明による構造体の第 2 のタイプの補強材の断面図である。

【図 6】本発明による構造体の断面の部分的模式図である。

【図 7 A】図 6 の構造体の厚さにわたって認められる密度の変化を示す曲線である。

【図 7 B】図 6 の構造体の厚さにわたって認められる炭化ケイ素含有量の変化を示す曲線である。

【図 7 C】図 6 の構造体の厚さにわたって認められる炭素含有量の変化を示す曲線である。

【図 8】本発明の方法を用いて得られるミラーモジュールの例を縮尺して示す写真である。

【図 9】本発明の方法を用いて得られるミラーモジュールの別の例を縮尺して示す写真である。

【図 1 0】本発明による構造体の第 2 の実施形態の模式図である。

10

20

30

40

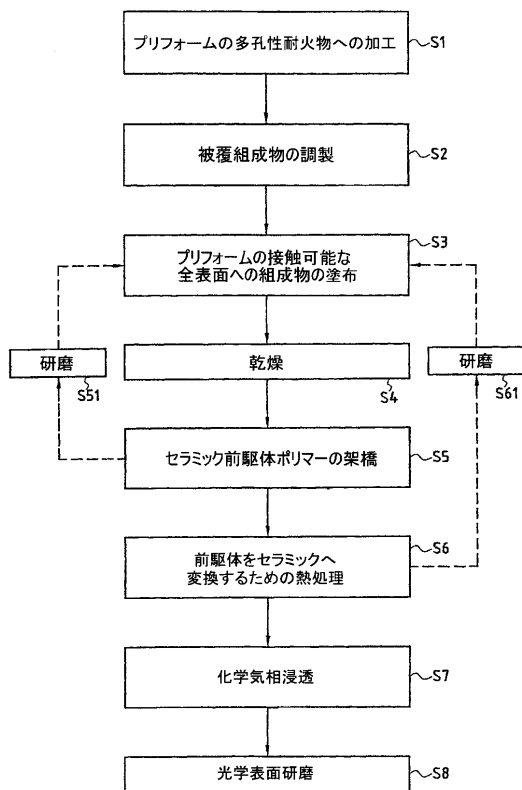
50

【図 1 1】本発明による構造体の第 3 の実施形態の斜視図である。

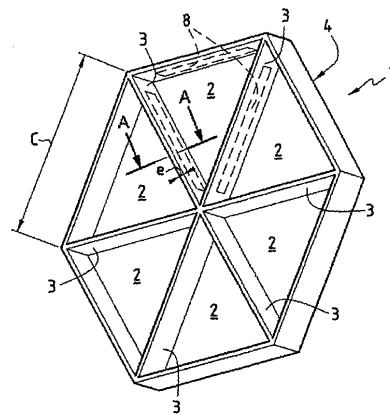
【図 1 2】加工操作を示す図 1 1 の構造体の部分断面図である。

【図 1 3】本発明による構造体の第 4 の実施形態の部分断面図である。

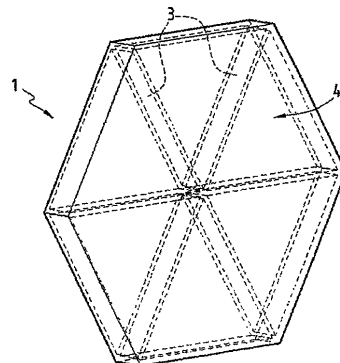
【図 1】



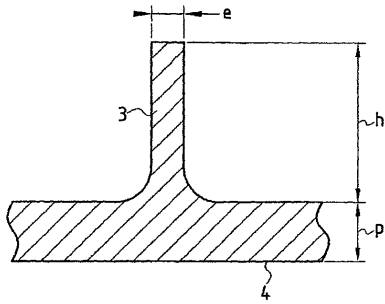
【図 2】



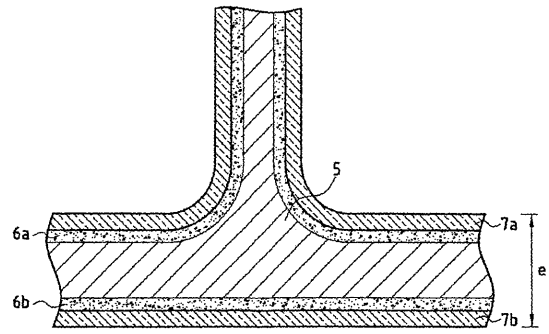
【図 3】



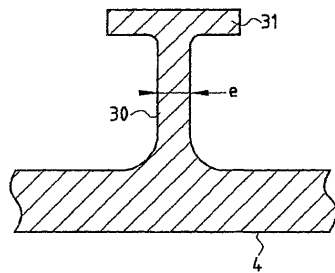
【 図 4 】



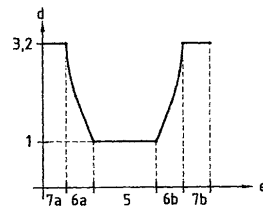
【 図 6 】



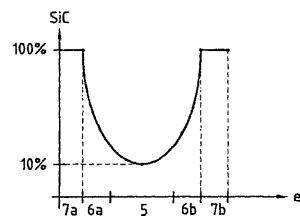
【 図 5 】



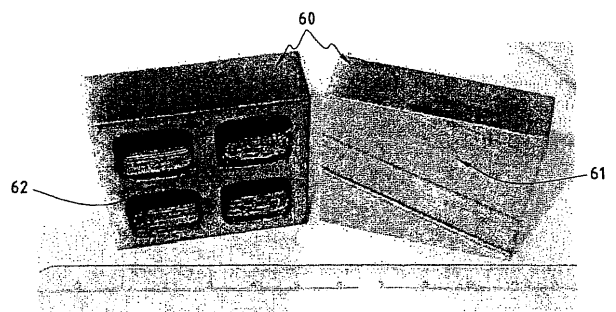
【 図 7 A 】



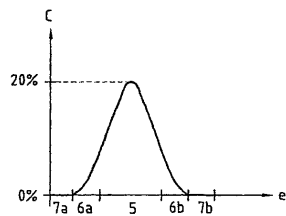
【 図 7 B 】



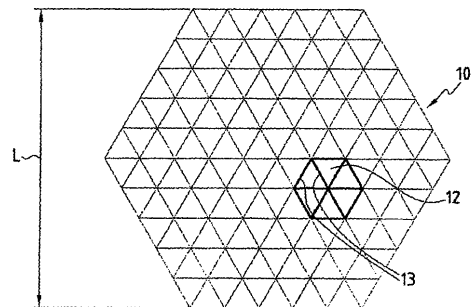
【 図 9 】



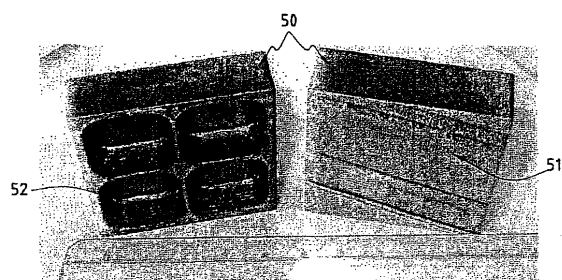
【 図 7 C 】



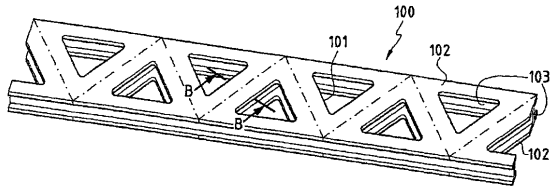
【 図 1 0 】



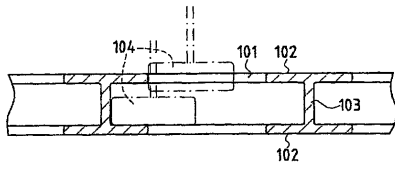
【 図 8 】



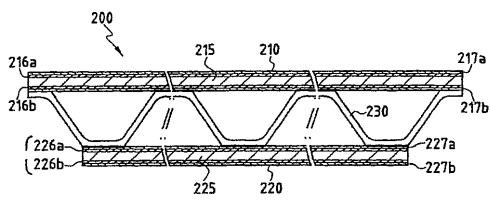
【図 1 1】



【図 1 2】



【図 1 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR2004/001876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	B32B18/00 C04B41/45	C04B35/83 G02B5/08
	C04B41/50	C04B41/52
		C04B41/89
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 B32B C04B G02B		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 735 387 A (AEROSPATIALE) 2 October 1996 (1996-10-02) column 1, lines 1-7 column 3, line 7 - line 55	1-10
A	US 4 856 887 A (WAKUGAWA JASON M ET AL) 15 August 1989 (1989-08-15) column 2, line 39 - column 3, line 16; claims 1-4; figure 2 page 3, last paragraph - page 4, paragraph 1	1-20
A	EP 1 184 356 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 6 March 2002 (2002-03-06) paragraphs '0009!', '0019!'; claim 1; example 1	1-20
	----- -/-	
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 January 2005		21/01/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Raming, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR2004/001876

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 25 12 597 A (SCHNEIDER & CO) 30 September 1976 (1976-09-30) page 2, paragraph 3-5 page 3, last paragraph - page 4, paragraph 1 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/001876

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0735387	A	02-10-1996	FR 2732336 A1	04-10-1996
			CA 2172920 A1	30-09-1996
			EP 0735387 A1	02-10-1996
			JP 8310866 A	26-11-1996
			US 6187123 B1	13-02-2001
US 4856887	A	15-08-1989	DE 3880247 D1	19-05-1993
			DE 3880247 T2	29-07-1993
			EP 0309520 A1	05-04-1989
			IL 85647 A	06-09-1992
			JP 6064205 B	22-08-1994
			JP 1502857 T	28-09-1989
			WO 8807688 A1	06-10-1988
EP 1184356	A	06-03-2002	JP 2000327441 A	28-11-2000
			EP 1184356 A1	06-03-2002
			US 6686048 B1	03-02-2004
			CN 1358162 T	10-07-2002
			WO 0073243 A1	07-12-2000
DE 2512597	A	30-09-1976	TW 539612 B	01-07-2003
DE 2512597	A	30-09-1976	DE 2511869 A1	07-10-1976
			DE 2512597 A1	30-09-1976

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No
PCT/FR2004/001876

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
CIB 7	B32B18/00 C04B41/45	C04B35/83 G02B5/08
	C04B41/50	C04B41/52 C04B41/89
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
CIB 7 B32B C04B G02B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 735 387 A (AEROSPATIALE) 2 octobre 1996 (1996-10-02) colonne 1, ligne 1-7 colonne 3, ligne 7 - ligne 55	1-10
A	US 4 856 887 A (WAKUGAWA JASON M ET AL) 15 août 1989 (1989-08-15) colonne 2, ligne 39 - colonne 3, ligne 16; revendications 1-4; figure 2 page 3, dernier alinéa - page 4, alinéa 1	1-20
A	EP 1 184 356 A (KUREHA CHEMICAL IND CO LTD) 6 mars 2002 (2002-03-06) alinéas '0009!', '0019!; revendication 1; exemple 1	1-20
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 janvier 2005		21/01/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Raming, T

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête Internationale No
PCT/FR2004/001876

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 25 12 597 A (SCHNEIDER & CO) 30 septembre 1976 (1976-09-30) page 2, alinéa 3-5 page 3, dernier alinéa – page 4, alinéa 1	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements re aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/001876

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0735387	A	02-10-1996	FR 2732336 A1	04-10-1996
			CA 2172920 A1	30-09-1996
			EP 0735387 A1	02-10-1996
			JP 8310866 A	26-11-1996
			US 6187123 B1	13-02-2001
US 4856887	A	15-08-1989	DE 3880247 D1	19-05-1993
			DE 3880247 T2	29-07-1993
			EP 0309520 A1	05-04-1989
			IL 85647 A	06-09-1992
			JP 6064205 B	22-08-1994
			JP 1502857 T	28-09-1989
			WO 8807688 A1	06-10-1988
EP 1184356	A	06-03-2002	JP 2000327441 A	28-11-2000
			EP 1184356 A1	06-03-2002
			US 6686048 B1	03-02-2004
			CN 1358162 T	10-07-2002
			WO 0073243 A1	07-12-2000
			TW 539612 B	01-07-2003
DE 2512597	A	30-09-1976	DE 2511869 A1	07-10-1976
			DE 2512597 A1	30-09-1976

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952

弁理士 風間 鉄也

(72)発明者 ティボルト、ジャック

フランス国、エフ - 3 3 2 0 0、ボルドー、リュ・エッシェニク 1 0 0

(72)発明者 デイビッド、ローレン

フランス国、エフ - 3 3 2 9 0 ブランクフォルト、リュ・ドゥ・キャンテナク 1 8

Fターム(参考) 4G019 FA11