

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4129732号
(P4129732)

(45) 発行日 平成20年8月6日 (2008.8.6)

(24) 登録日 平成20年5月30日 (2008.5.30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 5/24 (2006.01)

C O 8 J 5/24 C E Z

B 2 9 C 39/02 (2006.01)

B 2 9 C 39/02

B 2 9 K 105/08 (2006.01)

B 2 9 K 105:08

C O 8 L 67/06 (2006.01)

C O 8 L 67:06

請求項の数 28 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-543580 (P2002-543580)	(73) 特許権者	504187375
(86) (22) 出願日	平成13年11月16日 (2001.11.16)		リコテック ピーティーワイ リミテッド
(65) 公表番号	特表2004-525993 (P2004-525993A)		オーストラリア国 ニューサウスウェールズ州 2265, クーランボン 私書籍62
(43) 公表日	平成16年8月26日 (2004.8.26)	(74) 代理人	110000659
(86) 国際出願番号	PCT/AU2001/001484		特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(87) 国際公開番号	W02002/040577	(72) 発明者	ホジソン, ピーター, クリフォード
(87) 国際公開日	平成14年5月23日 (2002.5.23)		オーストラリア国 ニューサウスウェールズ 2284, スピアーズ ポイント, スピアーズ ストリート 31
審査請求日	平成16年11月10日 (2004.11.10)		
(31) 優先権主張番号	PR 1688	審査官	大熊 幸治
(32) 優先日	平成12年11月17日 (2000.11.17)		
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		
(31) 優先権主張番号	PR 4769		
(32) 優先日	平成13年5月3日 (2001.5.3)		
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性複合材料における樹脂への強化繊維のカップリング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面上にサイジング剤がないミル加工された強化繊維であって、該強化繊維の全外表面が、コーティング前またはコーティングの過程であって、pH 7 以上の pH 領域で重合を開始した重合シランカップリング剤でコーティングされている強化繊維。

【請求項 2】

繊維長分布が 6 mm ~ 1 μmである請求項 1 に記載の強化繊維。

【請求項 3】

前記強化繊維の表面は、その表面にカップリング剤を施す前に、金属酸化物で前処理してある請求項 1 に記載の強化繊維。

【請求項 4】

複数の強化繊維および硬化樹脂を含む樹脂複合材料を強化する際に使用される、複数の強化繊維を製造する方法であって、

表面上にサイジング剤のない複数のミル加工された繊維を、該繊維の全外表面を重合性シランカップリング剤でコーティングするように、該重合性シランカップリング剤を含む溶液と混合するステップと、

前記重合性シランカップリング剤を重合させるステップと、
を含んでおり、前記複数の繊維を重合性シランカップリング剤を含む溶液と混合するステップにおいて、混合の前または混合した後に前記重合性シランカップリング剤を pH 7 以上の pH 領域で重合開始させることを特徴とする強化繊維を製造する方法。

【請求項 5】

繊維の表面を金属酸化物で前処理することを含む請求項 4 に記載の強化繊維を製造する方法。

【請求項 6】

繊維長分布が 6 mm ～ 1 μ m である請求項 4 に記載の強化繊維を製造する方法。

【請求項 7】

重合したカップリング剤を有する前記複数の繊維を濾過するステップと、
濾過した複数の繊維を乾燥させるステップと、
を含む請求項 4 に記載の強化繊維を製造する方法。

【請求項 8】

硬化性有機樹脂および複数の強化繊維を含む硬化性複合材料であって、各強化繊維はミル加工され、表面上にサイジング剤がなく、該強化繊維の該全外表面が、コーティング前またはコーティングの過程であって、pH 7 以上の pH 領域で重合を開始した重合したシランカップリング剤でコーティングされている硬化性複合材料。

【請求項 9】

前記樹脂は、硬化時の破断伸びが 6 % よりも大きいことを特徴とする請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 10】

前記樹脂は、エポキシビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビニル機能性樹脂、靱性ビニル機能性ウレタン樹脂、靱性ビニル機能性アクリル樹脂、非可塑化可撓性ポリエステル樹脂およびその組合せからなる群より選択される請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 11】

前記複合材料は、10 重量 % ～ 60 重量 % の強化繊維を含む請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 12】

吹付け可能である請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 13】

ポンピング可能である請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 14】

繊維長分布が 6 mm ～ 1 μ m である請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 15】

表面上にサイジング剤のない複数のミル加工された強化繊維を、該繊維の全外表面を重合性シランカップリング剤でコーティングするように、該重合性シランカップリング剤を含む溶液と混合するステップと、

前記重合性シランカップリング剤を重合させるステップと、

重合したシランカップリング剤を有する前記複数の強化繊維を濾過するステップと、
濾過した複数の強化繊維を乾燥させるステップと、

凝集塊を壊すために乾燥した複数の強化繊維をふるいにかけるステップと、

乾燥してふるいにかけた複数の強化繊維を硬化性有機樹脂中に懸濁するステップと、
を含んでおり、複数の強化繊維を重合性シランカップリング剤を含む溶液と混合するステップにおいて、前記混合の前または混合した後に前記重合性シランカップリング剤を pH 7 以上の pH 領域で重合開始させることを特徴とする、硬化性複合材料を製造する方法。

【請求項 16】

表面上にサイジング剤のない複数のミル加工された強化繊維を、該繊維の全外表面を重合性シランカップリング剤でコーティングするように、該重合性シランカップリング剤を含む溶液と混合するステップと、

前記重合性シランカップリング剤を重合させるステップと、

重合したシランカップリング剤を有する前記複数の強化繊維を濾過するステップと、

濾過した複数の強化繊維を乾燥させるステップと、

10

20

30

40

50

凝集塊を壊すために乾燥した複数の強化繊維をふるいにかけるステップと、
乾燥してふるいにかけた複数の強化繊維を硬化性有機樹脂中に懸濁するステップと、
を含んでおり、複数の強化繊維を重合性シランカップリング剤を含む溶液と混合するステップにおいて、混合の前または混合した後に前記重合性シランカップリング剤をpH7以上のpH領域で重合開始させることを特徴とし、

前記繊維の繊維長分布が6mm～1μmであり、

前記硬化性有機樹脂が、エポキシビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビニル機能性樹脂、靱性ビニル機能性ウレタン樹脂、靱性ビニル機能性アクリル樹脂、非可塑化可撓性ポリエステル樹脂およびその組合せからなる群より選択され、かつ該樹脂は、硬化時の破断伸びが6%よりも大きいことを特徴とする硬化性複合材料を製造する方法。

10

【請求項17】

請求項15または16の方法により製造される硬化性複合材料。

【請求項18】

硬化性有機樹脂中に、複数の乾燥してふるいにかけた強化繊維を懸濁するステップを含む、硬化性複合材料を製造する方法であって、

それぞれの前記強化繊維はミル加工され、その表面上にサイジング剤がなく、それぞれの該強化繊維の全外表面がコーティング前またはコーティングの過程であって、pH7以上のpH領域で重合を開始した重合シランカップリング剤でコーティングされていることを特徴とする硬化性複合材料を製造する方法。

20

【請求項19】

硬化性有機樹脂中に、複数の乾燥してふるいにかけた強化繊維を懸濁するステップを含む、硬化性複合材料を製造する方法であって、

それぞれの該強化繊維はミル加工され、その表面上にサイジング剤がなく、それぞれの該強化繊維の全外表面がコーティング前またはコーティングの過程であって、pH7以上のpH領域で重合を開始した重合シランカップリング剤でコーティングされており、

前強化繊維は、10重量%～60重量%からなる量で存在し、該強化繊維の繊維長分布は6mm～1μmであり、

前記硬化性有機樹脂は、エポキシビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ビニル機能性樹脂、靱性ビニル機能性ウレタン樹脂、靱性ビニル機能性アクリル樹脂、非可塑化可撓性ポリエステル樹脂およびその組合せからなる群より選択され、かつ該樹脂は、硬化時の破断伸びが6%よりも大きいことを特徴とする硬化性複合材料を製造する方法。

30

【請求項20】

請求項18または19の方法により製造される硬化性複合材料。

【請求項21】

複合材料を成形する方法であって、

促進剤および開始剤を加えておいた、請求項8に記載の硬化性複合材料を、モールドに装填するステップと、

前記硬化性複合材料を前記モールド中で硬化させるステップを含む方法。

40

【請求項22】

複合材料を成形する方法であって、

促進剤、開始剤および放気剤を加えておいた、請求項8に記載の硬化性複合材料を、モールドに装填するステップと、

前記硬化性複合材料を前記モールド中で硬化させるステップを含む方法。

【請求項23】

複合材料を成形する方法であって、

促進剤、開始剤、放気剤およびチキソトロピー剤を加えておいた、請求項8に記載の硬化性複合材料を、モールドに装填するステップと、

前記硬化性複合材料を前記モールド中で硬化させるステップを含む方法。

50

【請求項 2 4】

前記装填は射出を含む請求項 2 1、2 2 または 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

チョップドガラスロービングと組み合わせた請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 2 6】

前記複合材料は空気により阻害されない、チョップドガラスロービングと組み合わせた請求項 8 に記載の硬化性複合材料。

【請求項 2 7】

(a) 促進剤および開始剤を加えておいた、請求項 8 に記載の、または請求項 1 9 に記載の方法により製造される、硬化性複合材料を吹き付けて床を形成するステップと、

(b) 促進剤および開始剤を加えておいた、請求項 8 に記載の、または請求項 1 9 に記載の方法により製造される、硬化性複合材料およびチョップドロービングを、前記床の上に吹き付けて層を形成するステップと、

(c) 促進剤および開始剤を加えておいた、請求項 8 に記載の、または請求項 1 9 に記載の方法により製造される、硬化性複合材料で (b) の層を吹き付け、(b) の層中のチョップドロービングを完全に湿らせるステップと、

(d) 必要な厚さの層が得られるまで、ステップ (b) および (c) を繰り返すステップと、

(e) 前記層を硬化させ、必要であればモールドから取り出すステップとを含む、積層板を施す方法。

【請求項 2 8】

前記チョップドロービングは、チョップドファイバガラスロービングであり、前記硬化性複合材料の、前記チョップドファイバガラスロービングに対する比は 3 より大きく、前記硬化性複合材料は空気により阻害されない、請求項 2 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強化繊維、強化繊維を製造する方法、複数の強化繊維を製造する方法、本発明の方法により製造される硬化性樹脂用の強化繊維、硬化複合材料、硬化性複合材料、硬化複合材料を製造する方法、複合材料を表面に施す方法、および複合材料を成形する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

不飽和ポリエステルまたはビニルエステル樹脂などの繊維強化ビニル機能性／フリーラジカル開始樹脂をオープンモールドで成形する場合、閉じ込められた空気を取り除くために機械的な圧密が必要である。空気を取り除くのに 2 つ理由がある。第一は、複合材料の機械的強度を最適化するためであり、第二は、耐薬品性を向上させるためである。これはエポキシ樹脂複合材料の積層板の場合も同様である。

【0 0 0 3】

現在の技術は、

1. チョップドガラスロービングを、堆積前に、樹脂ファンに吹き付ける、または
2. 繊維強化材シートをモールドに装填し、その後、これらを樹脂で湿らせる、または
3. モールドに入れる前に、繊維強化材を、樹脂で予め含浸することである。

これらすべての手順には、閉じ込められた空気を取り除くため、施した積層板を何らかの形で機械的に圧密することが必要である。

【0 0 0 4】

現在の技術では、繊維が、樹脂マトリックスに強く結合することは望ましくない。必要なのは、加わる応力が繊維に伝わるのに十分な結合があることだけである。

【0 0 0 5】

大半の繊維は機械的摩擦によって定位置に保たれている。複合材料が十分にひずむと、

樹脂マトリックスに対して自由に滑る。マイクロフォンを使用してこの滑りを聞きとることができる。複合材料が破断すると、多くの繊維が、破断した表面から突出する。ガラスローピングのサイズを揃えることにより、ガラスとマトリックスの結合は妨げられる。

【0006】

現在の技術が奏功する理由は、主に、繊維長によるものである。通常、繊維長の範囲は、フィラメントワインディング成形および引抜き成形およびローピング織物の場合、12 mmから数十メートルである。ハンマーミルでこれらの強化材を4 mm未満に粉碎し、従来のプロセスによりUP EまたはVE積層樹脂に取り込む場合、得られる複合材料の物理特性は良くない。

【0007】

通常、引張強さは、65 MPa以下であり、亀裂成長に対して最小限の抵抗しかない。

【0008】

樹脂マトリックスの引張強さは、複合材料の引張強さより大きい。このことは、強化材が短すぎて、マトリックス中に機械的に固定できないということから生じる。亀裂成長に対する抵抗性は殆どなく、このような複合材料は、弱いだけでなく、脆く、耐衝撃性も非常に悪い。

【0009】

文献では、複合材料に取り込まれた繊維の臨界長について言及されている。ファイバーガラスでは、臨界長は、約2 mm±1 mmである。臨界長は、ひずみが増えらるることによって、複合材料中で壊れるであろう、結合した繊維の最小の長さである。

【0010】

短繊維複合材料の亀裂成長は問題である。なぜなら、標準的な積層樹脂を使用すると、応力場が非常に集中するからである。脆いマトリックス短繊維複合材料中で破断が起ると、構成材には脆い破損が生じ、その部分の耐衝撃性が弱くなる。

【0011】

まとめると、

1. 現在の繊維の表面処理は、短繊維複合材料には不十分である。
2. 脆い積層樹脂は、十分な耐衝撃性を備えていない。
3. 最適な耐薬品性／耐候性のためには、方法2の複合材料には、空気により阻害されない樹脂が好適である。

【0012】

本発明の目的は、強化繊維、強化繊維を製造する方法、複数の強化繊維を製造する方法、本発明の方法により製造される硬化性樹脂用の強化繊維、硬化複合材料、硬化性複合材料、硬化複合材料を製造する方法、複合材料を表面に施す方法、および複合材料を成形する方法を含む。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の1つの実施形態によれば、強化繊維が提供され、ここで、前記繊維は、ミル加工され、該繊維を硬化時の樹脂とカップリングさせるためのカップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始したカップリング剤で実質的にコーティングされている全外表面を有し、よって硬化時の該樹脂を含む硬化複合材料の耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さを向上させる。また、前記カップリング剤は、重合性カップリング剤および重合カップリング剤からなる群から選択され、前記硬化複合材料は、前記硬化樹脂に取り込まれた重合カップリング剤でコーティングされた複数の前記繊維をさらに含む。

【0014】

1つの特定形態では、強化繊維が提供され、ここで、前記繊維は、該繊維を硬化時の樹脂とカップリングさせるための重合カップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始した重合カップリング剤で実質的にコーティングされている全外表面を有し、よって硬化時の該樹脂および該硬化樹脂中に取り込まれた該重合カップ

10

20

30

40

50

リング剤を含む硬化複合材料の耐衝撃性、引張強さおよび曲げ強さを向上させる。

【0015】

本発明の別の実施形態によれば、強化繊維を製造する方法が提供され、該方法は、繊維の全外表面を、該繊維を樹脂にカップリングさせるための重合性カップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始した重合性カップリング剤で実質的にコーティングし、よって硬化時の樹脂を含む硬化複合材料の耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さを向上させ、そして、重合性カップリング剤を重合させることを含む。

【0016】

繊維の種類およびカップリング剤の種類に応じて、繊維の全外表面をカップリング剤でコーティングできるように、繊維の表面を前処理することが必要な場合もある。例えば、繊維がマイカ板を含む場合、このような板は、通常、重合性親水性カップリング剤でコーティングする前に、金属酸化物コーティング（例えば酸化鉄または他の金属酸化物）でコーティングされる。

10

【0017】

本発明の別の実施形態によれば、複数の強化繊維を製造する方法が提供され、該方法は、複数の繊維を、該繊維を樹脂にカップリングさせるための重合性カップリング剤を含む液体と混合し、よって硬化時の樹脂を含む硬化複合材料の耐衝撃性、引張強さおよび曲げ強さを向上させ、そして、前記混合の前または混合した後に前記重合性カップリング剤の重合を開始させ、その後、液体中の重合性カップリング剤を重合させ、よって複数の繊維の表面を重合カップリング剤で実質的にコーティングすることを含む。

20

【0018】

繊維の種類およびカップリング剤の種類に応じて、繊維の全外表面をカップリング剤でコーティングできるように、繊維の表面を前処理することが必要な場合もある。例えば、繊維がマイカ板を含む場合、このような板は、通常、混合ステップの前に、金属酸化物コーティング（例えば酸化鉄または他の金属酸化物）でコーティングする。

【0019】

方法は、複数の繊維を液体から分離するステップをさらに含み得る。方法は、分離した複数の繊維をふるいにかけるステップをさらに含み得る。

【0020】

本発明のさらなる実施形態によれば、本発明の方法により製造される硬化性樹脂用の強化繊維が提供される。

30

【0021】

本発明の追加の実施形態によれば、硬化複合材料が提供され、この硬化複合材料は、複数の強化繊維を取り込んだ硬化樹脂を含み、それぞれの該強化繊維は、前記硬化複合材料の耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さを向上させるように、該繊維を硬化樹脂とカップリングさせるためのカップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始したカップリング剤で実質的にコーティングされた全外表面を有し、該カップリング剤は重合カップリング剤を含む。

【0022】

【0023】

40

本発明の別の実施形態によれば、硬化複合材料を製造する方法が提供され、この方法は、硬化性樹脂および複数の強化繊維（それぞれの該強化繊維は、硬化樹脂を含む硬化複合材料の耐衝撃性、曲げ強さおよび引張強さを向上させるように、該繊維を硬化時の樹脂とカップリングさせるためのカップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始したカップリング剤で実質的にコーティングされた全外表面を有し、該カップリング剤は重合カップリング剤を含む）を配合することにより硬化性複合材料を調製し；そして、該硬化性複合材料を硬化させることを含む。

【0024】

本発明の別の実施形態によれば、複合材料を表面に施す方法が提供され、該方法は、硬化性樹脂および複数の強化繊維（それぞれの該強化繊維は、硬化樹脂を含む硬化複合材料

50

の耐衝撃性、曲げ強さおよび引張強さを向上させるように、該繊維を硬化樹脂とカップリングさせるためのカップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始したカップリング剤で実質的にコーティングされた全外表面を有し、該カップリング剤は重合カップリング剤を含む）を配合することにより、硬化性複合材料を調製し；

硬化性複合材料を表面に施し；そして、
前記硬化性複合材料を硬化させることを含む。

【0025】

施すステップは、塗布、ポンピング、はけ塗り、拭い取り、ストリーキング、流し込み、圧延、のり引き、またはファイバーガラス作製に使用される他の適当な施し方法により行うことができる。平均長約4mm未満の繊維を選択することにより、前記複数の強化繊維を有する樹脂を、吹付けにより表面に施すことができる。

10

【0026】

本発明の主題である複合材料は、最大平均長が約3～4mm、より典型的には約3mmであるミル加工された繊維を利用できる（本発明の主題である複合材料は、平均繊維長を最大4mmまでに制限することを要件として、現在のファイバーガラス堆積装置を使用して、ポンピングおよび／または吹付け可能である）。同じオーダーの臨界繊維長は、これらの特定の用途には許容されなかった。したがって、これらの用途では、臨界繊維長を1mmより小さくすることが最重要であった。これは、シランカップリング剤のようなカップリング剤または遷移金属アクリレートのような適当な有機金属リガンドで繊維を完全にコーティングすることにより界面を可塑化することによって、カップリングを向上させ、界面応力を低減することにより達成される。

20

【0027】

本発明の別の実施形態によれば、複合材料を成形する方法が提供され、該方法は、硬化性樹脂および複数の強化繊維（それぞれの該強化繊維は、硬化時の複合材料の耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さを向上させるように、該繊維を硬化樹脂とカップリングさせるための重合カップリング剤であって、コーティング前またはコーティングの過程で重合を開始したカップリング剤を含むカップリング剤で実質的にコーティングされた表面を有する）を配合することにより、硬化性複合材料を調製し；

硬化性複合材料をモールドに装填し；そして、

30

該硬化性複合材料をモールド中で硬化させることを含む。

硬化性複合材料をモールドに装填するステップは、それをモールドの中でポンピングする、流し込む、または別の方法で入れることを含み得る。成形プロセスが射出成形を含む場合、硬化性複合材料をモールドに装填するステップは、硬化性複合材料をモールドに射出することを含む。

【0028】

本発明は、耐衝撃性の低さを克服するために、可撓性樹脂および破断時に適度に高い伸長度を示す樹脂を含む樹脂の使用を教示する。

【0029】

本明細書を通じて、本特許でミル加工された繊維の全外表面をコーティングするために使用されるカップリング剤に関する独自の態様は、カップリング剤が、カップリングプロセスの前および／または最中に重合されることであることが理解されるべきである。表面に付着したポリマーが優勢であることが最重要である。なぜなら、複合材料（これは短繊維複合材料でもよい）の硬化中に、これらのポリマーの存在によって、効果的に界面応力が解放されるからである。2種類以上のカップリング剤を使用してもよい。

40

【0030】

通常、繊維は、繊維の表面上にどのような種類のサイジング剤も有していない。サイジング剤でコーティングされた状態で入手される標準的なファイバーガラス繊維からこのような繊維を得るためには、カップリング剤で繊維をコーティングする前に、繊維からこのようなサイジング剤を除去することが必要である。さらに、繊維表面上のカップリング剤

50

の密度は極めて高い。通常、カップリング剤の重合は、かなり高い割合で行われる。例えば、カップリング剤を重合させるステップは、5～60時間の範囲、典型的には10～30時間、12～30時間、15～30時間、15～30時間または20～30時間の範囲の時間、カップリング剤を重合させることを含む。典型的には、カップリング剤を重合させるステップは、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29または30時間といった時間、カップリング剤を重合させることを含む。

【0031】

ヒュームドシリカなどのチキソトロピー剤／無機チキソトロピー剤は、界面応力を増すことにより、樹脂と繊維の結合を妨害する。有機チキソトロピー剤、特に、Thixatron Plusおよびステアリン酸グリセリル製品などのアミドタイプは、界面の可塑化を助長し、それゆえ結合を向上させる。これらは、複合材料の最適強度が必要である場合には、好ましい製品である。

10

【0032】

通常、繊維の全外表面が、実質的に、カップリング剤でコーティングされる。

材料の例

以下のリストは、単に例示するためのものであり、決して網羅的なリストではない。

【0033】

モノマーおよびオリゴマー

単官能性および二官能性および三官能性のアクリレートおよびメタクリレート、スチレン、ならびにポリアリルエーテル。

20

【0034】

GP UPE積層樹脂

Eterset 2504 PT オルトフタル酸エチレングリコールフマル酸樹脂、Eterset 2597 PT オルトフタル酸エチレングリコールフマル酸樹脂、およびNAN YAR L A 1 1 1 オルトフタル酸エチレングリコールフマル酸樹脂。

【0035】

耐薬品性UPE樹脂

Eterset 2733 オルトNPGフマル酸耐薬品性樹脂、Eterset 2731 イソNPGフマル酸耐薬品性樹脂、NAN YAR GL 3 1 6 イソNPGフマル酸耐薬品性樹脂、Swancor 901 45、Swancor 911 45、Hetron 922、およびDetakane 411 45。

30

【0036】

可撓性樹脂

SYN6311 Cray Valley、F61404-30 NUPLEX、Swancor 980 強靱化VESwancor 981 可撓性VE、およびAromatic Corp 可撓性VE。

【0037】

空气中硬化UPE樹脂

ROSKYDAL 500A、およびVUP4732 SOLUTIA

40

【0038】

強靱化添加剤

SARTOMER CN962 ウレタンアクリレート、SARTOMER CN964 ウレタンアクリレート、SARTOMER CN965 ウレタンアクリレートおよびHYCAR 反応性液状ポリマー 1300X33 VTBNX。

【0039】

可塑剤

PALAMOL ADIPATE、およびフタル酸ジブチル

【0040】

空气中硬化の添加剤

50

SANTOLINK XI 100、PMMAおよびPS	
【0041】	
チキソトロピー剤	
Rheox THIXINE、Rheox THIXATROL+、ヒュームドシリカ	
Cabot、Wacker、および処理したクレー。	
【0042】	
促進剤	
オクタン酸コバルト、シュウ酸コバルト、オクタン酸カリウム、オクタン酸ジルコニウム、ナフテン酸バナジウム、ナフテン酸銅、オクタン酸亜鉛、およびDMA。	
【0043】	10
阻害剤	
アセチルアセトン、ヒドロキノン、およびTBHQ。	
【0044】	
放気剤	
BYK A515 および 510、SWANCOR 1317、BEVALOID 6420 および EFKA20。	
【0045】	
レベリング剤	
EFKA777	
【0046】	20
触媒	
MEKP、CHP、および過酸化ベンゾイル	
【0047】	
繊維	
(Vetrotex、Camalyef、SUR100、HPR800) から製造したミルドガラス繊維、ケブラー／アラミド繊維、ウォラストナイト繊維、ナイロン繊維、および焼表面処理マイカ	
【0048】	
充填剤	
Zenosphere、PVC粉末、および処理した有機クレー。	30
【0049】	
カップリング剤	
シラン／アクリル機能性、シラン／ビニル機能性、シラン／スチレン機能性、シランおよび亜鉛ジアクリレート。	
【0050】	
現行技術に優る本技術の利点は、次の通りである：	
・ 一部を製造する必要人数は少なくなる。ラミネーターの必要がない。	
・ 作業場の健康および安全性の向上、スチレン放出に暴露される人が少なくなり、スチレンレベルを低減できる。	
・ モールドをはるかに速くひっくり返すことができ、生産性は向上する。	40
・ 耐薬品性の向上。	
・ 複合材料をロボットで施すことができる。	
【0051】	
本発明は、とりわけ、機械的圧密を必要としない、吹付け可能／ポンピング可能な強化樹脂複合材料を提供する。この複合材料は、水泳プール、ボート、浴室、浴槽、液体貯蔵タンク、ファイバーガラスパネル、カウリング等のFRP物体を作製するために使用できる。機械的強度を付与するために、発泡樹脂とともに使用でき、樹脂射出成形に理想的に適している。	
【0052】	
【発明の実施の形態】	50

繊維表面の修飾および複合材料を形成する方法

繊維の標準的な表面処理は満足のいくものではない。使用されるシランカップリング剤は、ガラスロービングの場合には完全には施されない。市販のミルドガラスロービングは、EVAまたはPVAエマルションなどのサイジング材料でコーティングされている、連続的なロービングから製造される。このサイジング剤は、繊維をカップリング剤でコーティングする前に、ミルドガラスから除去しなければならない。鉱物繊維の場合では、市販の繊維上のカップリング剤は、分子量が小さすぎ、繊維表面上での密度が低すぎる。

【0053】

複合材料の性能を最適化するために、シランの施しを最適化して、樹脂と繊維の界面における化学的性質、したがって力を修飾することが必要である。これは、カップリング剤を繊維に結合させる前に、シランカップリング剤を部分的に重合させることにより達成できる。

10

【0054】

1つの形態では、これは、シランを、酸性化およびカップリングの前に、水溶液中で、適当なpH（pH7以上）で適当な時間重合させることにより達成できる。

【0055】

繊維に結合している、より分子量の大きいシランの反応速度は、いろいろな影響の中でもとりわけ立体障害により、かなり遅くなると理論づけられている。この理由から、繊維は、表面上のより分子量の大きいシランの個数を最適化するために、1日かそれ以上の間、シラン水溶液に浸漬したままにしておかれる。

20

【0056】

目的は、結合を向上させ、樹脂マトリックスの重合中の界面応力を解放することである。

【0057】

界面応力を低減することは、短繊維複合材料の性能を最適化するために重要である。

【0058】

代替方法として（繊維が、酸化鉄などの酸可溶性材料でコーティングされていない場合）、カップリング剤を、酸性pH（例えば約pH3）で繊維と混合し、pHを、10～36時間かけてpH7±1pH単位にまで次第に上昇させてもよい。繊維が、酸化鉄などの酸可溶性材料でコーティングされていない場合、カップリング剤を、中性pH（例えば約pH7）で繊維と混合し、pHを維持するか、または10～36時間かけてpH9±1pH単位まで次第に上昇させてもよい。

30

【0059】

本明細書を通じて、繊維および複数の繊維なる語は、板および複数の板をそれぞれ含むものとする。ウォラストナイトなどの表面処理鉱物繊維およびガラス繊維などのセラミック繊維は、本発明に最適な繊維であるが、表面処理合成繊維も使用できる（例えば表面処理アラミド繊維、マイラー繊維、ナイロン繊維、線形ポリエチレン、線形ポリプロピレン、ポリエステルおよび炭素繊維）。最大繊維長6mm、平均繊維長4mm以下。代替として、マイカ板などの表面処理板（適当な金属酸化物、例えば酸化鉄（III）、酸化鉄（II）、二酸化チタン、酸化タングステン、二酸化ハフニウム、酸化ニッケル、酸化コバルト、二酸化マンガン、三酸化クロム、五酸化バナジウム、酸化亜鉛、三酸化モリブデン、二酸化スズ、三酸化インジウム、五酸化ニオブ、五酸化タンタル、二酸化ジルコニウム等）。

40

【0060】

破断伸びが6%より大きい樹脂が好ましい。最適な樹脂は、本来的に強靱で、破断伸びが10%より大きい樹脂である。

【0061】

その耐薬品性を向上させるための、コンクリート容器および鋼容器の内張りでは、破断伸びの小さい樹脂が適当である。

【0062】

50

しかし、耐荷重構造では、破断伸びのより大きい樹脂が最善の性能を与える。
前述のように、より「弾性のある」樹脂ほど、より強力で、複合材料のもちが良い。

【0063】

強化材の％が増加するにつれて、複合材料の機械的特性もある点までは増加するが、その後、積層の引張強さは下降し始める。

【0064】

樹脂と強化材の間により良好な結合が得られるまで、約30～50重量％の繊維含量が最適のようである。

【0065】

最適な樹脂はエポキシビニルエステル樹脂、靱性ビニル機能性ウレタン樹脂、靱性ビニル機能性アクリル樹脂、および可撓性ポリエステル樹脂（非可塑化型）である。 10

【0066】

方法1の調合内容（a）

	重量％	
樹脂	20～89.999％	
反応性モノマーおよび／またはオリゴマー	0％～30％	
カップリング剤シラン、および／または有機金属化合物でコーティングされた繊維または酸化物コーティング板	10％～60％	
促進剤／触媒	0.001％～10％有効成分	20
チキソトロピー剤	0％～30％	
顔料	0％～35％	
UV安定剤	0％～20％	

【0067】

方法1の調合内容（b）

	重量％	
反応性希釈剤（ビニル機能性モノマーおよびオリゴマー）	20％～89.999％	
非反応性希釈剤	0％～30％	
カップリング剤シランおよび／または有機金属化合物でコーティングされた繊維または酸化物コーティング板	10％～60％	
促進剤／触媒	0.001％～10％有効成分	30
チキソトロピー剤	0％～30％	
顔料	0％～35％	
UV安定剤	0％～20％	

【0068】

方法1の調合内容（c）

	重量％	
樹脂＋反応性希釈剤（ビニル機能性モノマー＋オリゴマー）	20％～89.999％	40
非反応性希釈剤	0％～30％	
カップリング剤シランおよびまたは有機金属化合物でコーティングされた繊維または酸化物コーティング板	10％～60％	
促進剤／触媒	0.001％～10％有効成分	
チキソトロピー剤	0％～30％	
顔料	0％～35％	
UV安定剤	0％～20％	

【0069】

50

これらの調合物は、従来のファイバーガラス堆積器を使用して吹付けできる。例えば、Glasscraft、Venus Gussemmer、Binks Sames 等。

【0070】

ガラスおよび／またはウォラストナイト繊維をコーティングする1つの典型的な方法は次を含む：

【0071】

カップリング溶液：水に、0.1～1重量%のシランカップリング剤を加え、典型的には酢酸または均等物を使用してpHをpH3に調整し、50重量部のコーティングされていないガラス繊維および／またはウォラストナイト繊維を加え、ちょうど繊維が懸濁するくらいにゆっくりと攪拌し、24時間かけてpHをpH7にまでゆっくりと上昇させ、その後、繊維を濾過し、その後、約110℃で0.1重量%未満になるまで乾燥させる。800μm±200μmのふるいを通してコーティングされた乾燥繊維をふるいにかける。樹脂に添加する前の繊維の凝集を回避する。繊維を樹脂に次第に取り込ませ、個々の繊維の湿潤を最適化し、樹脂中の凝集を回避する。促進剤および開始剤、随意選択的に放気剤（群）およびチキソトロピー剤（群）を加え、複合材料を形成する。得られた複合材料は、硬化すると、繊維を上記のように処理しなかった繊維複合材料に比べて、耐衝撃性、引張強さおよび曲げ強さは向上した。

10

【0072】

ガラスおよび／またはウォラストナイト繊維をコーティングする別の典型的な方法は、次を含む：

20

カップリング溶液：水に、0.1～1重量%のシランカップリング剤を加え、pHをpH7±1pH単位に調整（必要であれば）し、カップリング剤を一部重合させ、その後、典型的には酢酸または均等物を使用してpHを3に調整し、50重量部のコーティングされていないガラス繊維および／またはウォラストナイト繊維を加え、ちょうど繊維が懸濁するくらいにゆっくりと攪拌し、24時間かけてpHを7にまでゆっくりと上昇させ、その後、繊維を濾過し、その後、約110℃で0.1重量%未満になるまで乾燥させる。800μm±200μmのふるいを通してコーティングされた乾燥繊維をふるいにかける。樹脂に添加する前の繊維の凝集を回避する。繊維を樹脂に次第に取り込ませ、個々の繊維の湿潤を最適化し、樹脂中の凝集を回避する。促進剤および開始剤、随意選択的に放気剤（群）およびチキソトロピー剤（群）を加え、複合材料を形成する。得られた複合材料は、繊維を上記のように処理しなかった繊維複合材料に比べて、耐衝撃性、曲げ強さ、および引張強さは向上した。

30

【0073】

ガラスおよび／またはウォラストナイト繊維をコーティングするためのさらに別の方法は、次を含む：

カップリング溶液：水に、0.1～1重量%のシランカップリング剤を加え、pHをpH7±1pH単位に調整（必要であれば）し、カップリング剤の重合を開始し、50重量部のコーティングされていないガラス繊維および／またはウォラストナイト繊維を加え、ちょうど繊維が懸濁するくらいにゆっくりと攪拌し、繊維を約24時間ゆっくりと攪拌し、その後、繊維を濾過し、その後、約110℃で0.1重量%未満になるまで乾燥させる。800μm±200μmのふるいを通してコーティングされた乾燥繊維をふるいにかける。樹脂に添加する前の繊維の凝集を回避する。繊維を樹脂に次第に取り込ませ、個々の繊維の湿潤を最適化し、樹脂中の凝集を回避する。促進剤および開始剤、随意選択的に放気剤（群）およびチキソトロピー剤（群）を加え、複合材料を形成する。得られた複合材料は、繊維を上記のように処理しなかった繊維複合材料に比べて、耐衝撃性、曲げ強さおよび引張強さは向上した。

40

【0074】

マイカ板（5ミクロン～4000ミクロン）をコーティングする1つの典型的な方法は次を含む：

pHを約pH9より高く調整することにより、鉄（III）含有溶液（例えば0.01

50

～1 M塩化第二鉄）から水酸化鉄をマイカ板上に沈殿させる。板を濾過し、400℃で乾燥させる。カップリング溶液：水に、0.1～1重量%のシランカップリング剤を加え、pHをpH7に調整し、50重量部のFe₂O₃でコーティングされたマイカ板を加え、ちょうど板が懸濁するくらいにゆっくりと攪拌する。溶液中で24時間、板をゆっくりと攪拌し、その後、板を濾過し、その後、約110℃で0.1重量%未満となるまで乾燥させる。適当な穴のふりを通してコーティングされた乾燥板をふりいにかへ、凝集塊を破壊する。樹脂に添加する前の板の凝集を回避する。板を樹脂に取り込ませ、個々の板の湿潤を最適化し、樹脂中の凝集を回避する。促進剤および開始剤、随意選択的に放気剤（群）およびチキソトロピー剤（群）を加え、複合材料を形成する。得られた複合材料は、板を上記のように処理しなかった板複合材料に比べて、耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さは向上した。

10

【0075】

マイカ板をコーティングする別の典型的な方法は、次を含む：

pHを約pH9より高く調整することにより、鉄（III）含有溶液（例えば0.01～1 M塩化第二鉄）から水酸化鉄をマイカ板上に沈殿させる。板を濾過し、400～600℃で乾燥させる。冷却し、その後、3 mm～1 μmの範囲の平均粒子サイズまで粉碎し、その後、ふりいにかける。カップリング溶液：水に、0.1～1重量%のシランカップリング剤を加え、pHをpH7±1 pH単位に調整（必要であれば）し、カップリング剤を一部重合させ、50重量部の石灰化マイカ板を加え、ちょうど板が懸濁するくらいにゆっくりと攪拌し、24時間ゆっくりと攪拌し、その後、板を濾過し、その後、約110℃で湿気が0.1重量%未満となるまで乾燥させる。適当なふりを通してコーティングされた乾燥板をふりいにかへ、凝集塊を破壊する。樹脂に添加する前の板の凝集を回避する。板を樹脂に次第に取り込ませ、個々の板の湿潤を最適化し、樹脂中の凝集を回避する。促進剤および開始剤、随意選択的に放気剤（群）およびチキソトロピー剤（群）を加え、複合材料を形成する。得られた複合材料は、板を上記のように処理しなかった複合材料に比べて、耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さは向上した。

20

【0076】

マイカ板をコーティングするコーティングプロセスのさらに別の方法は、次を含む：

pHを約pH9より高く調整することにより、鉄（III）含有溶液（例えば0.01～1 M塩化第二鉄）から水酸化鉄をマイカ板上に沈殿させる。板を濾過し、400℃～600℃で乾燥させる。カップリング溶液：水に、0.1～1重量%のシランカップリング剤を加え、pHをpH7に調整し、カップリング剤の重合を開始し、50重量部の石灰化マイカ板を加え、ちょうど板が懸濁するくらいにゆっくりと攪拌し、板を約48時間ゆっくりと攪拌し、その後、板を濾過し、約110℃で0.1重量%未満となるまで乾燥させる。800 μm±200 μmのふりを通して、コーティングされた乾燥板をふりいにかへる。樹脂に添加する前の板の凝集を回避する。板を樹脂に次第に取り込ませ、個々の板の湿潤を最適化し、樹脂中の凝集を回避する。促進剤および開始剤、随意選択的に放気剤（群）およびチキソトロピー剤（群）を加え、複合材料を形成する。得られた複合材料は、板を上記のように処理しなかった複合材料に比べて、耐衝撃性、引張強さ、および曲げ強さは向上した。

30

40

【0077】

繊維長の詳細

繊維長最大6 mm、典型的には2 mm未満。繊維長分布は6 mm～1 μmの範囲。

繊維長分布内容	重量%
≥ 4 mm	0%～20%
< 4 mm、≥ 2 mm	0%～35%
< 2 mm、≥ 1 mm	0%～50%
< 1 mm	0%～100%

水泳プールまたは液体貯蔵タンクのための典型的な繊維長内容

≥ 4 mm	繊維の2重量%未満
--------	-----------

50

< 4 mmであるが $\geq$ 2 mm

繊維の5ないし50重量% < 2 mm

的な引張強さ

60 ~ 100 MPa

繊維の5ないし50重量% 方法1の積層板の典型

典型的な曲げ強さ

80 ~ 150 MPa

【0078】

方法2 チョップドロージングを含むが、機械的圧密を必要としない積層板を施す。

方法2は、空気により阻害されない樹脂に依拠する。これは、2つの方法で達成することができる。適当な熱可塑性ポリマーを、全ビニル機能性構成成分の約0.3 ~ 1重量%で取り込むことによる。または、空気阻害を停止する適当なアシル架橋剤を添加することによる。これは、全ビニル機能性構成成分の4%ないし35%の濃度で添加される。

10

【0079】

方法2によって、樹脂を、通常の方法で、チョップドロージングのような、空気により阻害されない樹脂とともに、モールド上に吹付けすることができる。しかし、樹脂が、方法1に記載した短繊維液体複合材料を約15容量%で含むならば最善である。なぜなら、短繊維複合材料は、良好な機械的特性を有するからである。

【0080】

短繊維複合材料と配合する場合、十分な強度を達成するために、チョップドロージングは、はるかに少なくてもよい。

【0081】

これにより、「樹脂対ガラス」の比は3対1より大きい。利用可能な過剰の樹脂を使用して、湿潤積層板から突出した、チョップドロージングである、「柔毛」を落とす。

20

【0082】

この積層板は、機械的圧密を必要とせず、方法1の積層板よりも強力である可能性がある。

【0083】

堆積は以下の通りである

1. 液体複合材料を用いて、約0.1 mm ~ 0.3 mmの深さで床に吹付けする。
2. その後、液体複合材料およびチョップドロージングを一緒に薄く、最初の層の約5% ~ 10%が見えるままに残して吹付けする。
3. 完全に湿潤するまで、液体複合材料で「乾燥」ロービングを吹付けする。
4. ロービングおよび液体複合材料を2.0のように吹付けし、その後、「乾燥」ロービングを3のように吹付けする。
5. 必要な厚さが得られるまで、ステップ4を繰り返す。
6. 硬化し、必要であればモールドから取り出す。

30

この手順は積層の必要がないことに留意されたい。

【0084】

積層板が耐薬品性であることが必要である場合、積層板を積層する前に、上記のステップ1を、1.5 ~ 2.5 mmの液体複合材料が堆積するまで繰り返すことができる。

【0085】

方法2では、平均複合材料繊維長が4 mmよりはるかに大きいので、液体複合材料中の樹脂は、標準的な積層樹脂であり得る。

40

方法2の積層板の典型的な引張強さ > 100 MPa

典型的な曲げ強さ > 150 MPa

【0086】

複合材料／積層板の厚さ

単に複数回施すことにより、どのような厚さの複合材料も得ることが可能である。1回あたり0.5 mmないし1.0 mm上積みされるように使用することが最善であり、これにより空気の閉じ込めは最小限となる。

【0087】

【実施例】

50

実験室試験用積層板を、B i n k s S a m e s の圧力ポット、B i n k s のハンドピース内部触媒ミックス、R o b i n s o n 触媒システムを使用して吹付けした。

操作圧力は80 p s i ー空気噴霧。

成形ワックスメラミンボード。

小型浴室モールド。

試験サンプルモールド。

小型の2人用浴室を、R o b i n s o n 堆積器および以下で調合される樹脂を使用して製造した。

【0088】

コーピングは、方法2の積層板を使用して強化された。製品は成功裡にモールドから取り出された。製品は支持なしで全容量の水を保持できた。

10

【0089】

吹付けおよび試験成形パネルを、引張強さ、引張係数、曲げ強さ、および曲げ係数について、必要なASTM試験法で試験した。

【0090】

方法1の積層板の典型的な結果は、

曲げ強さ80MPa～160MPa

曲げ係数5Gpa～6Gpa

引張強さ60MPa～110MPa

引張係数5Gpa～6Gpaである。

20

【0091】

典型的な複合材料

Swancor 981 可撓性ビニルエステル樹脂

100部

スチレン

10部

Thixatrol+アミドチキソトロピー剤

3部

オクタン酸コバルト6%溶液

0.5部

ジメチルアニリン

0.15部

カップリング剤でコーティング処理したウォラストナイト繊維

38部

放気剤 Swancor 1317

0.7部

【0092】

試験結果の要約

タイプ2複合材料

試験サンプルの重量%は次の通りである

チョップドファイバーガラスロービングおよび液体複合材料の組合せを使用して製造した、複合材料のための、10%シラン/アクリル表面処理ウォラストナイトまたはミルドガラスファイバー。樹脂複合材料とチョップドロービングの比（樹脂とガラスの比に等しい）3.5:1。使用した樹脂：

30

【0093】

衝撃試験

1. Swancor 980 強靱化VE樹脂 25kgcm/cm² Charpy ASTM D256

40

2. Swancor 981 可撓性VE樹脂 22kgcm/cm² Charpy ASTM D256

3. F61404/30 Nuplex 可撓性UP E樹脂 19kgcm/cm² Charpy ASTM D256

4. 2504 Eterset GP 積層樹脂 8kgcm/cm² Charpy ASTM D256

【0094】

引張試験 ASTM D638M

1. Swancor 980 強靱化VE樹脂 158MPa

2. 2. Swancor 981 可撓性VE樹脂 134MPa

3. F61404/30 Nuplex 可撓性UP E樹脂 65MPa

4. 2504 Eterset GP 積層樹脂 109MPa

【0095】

50

方法 1 の複合材料の試験結果

液体複合材料 35%W. V. シラン処理繊維

【0096】

衝撃試験

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Swancor 980 強硬化 V E 樹脂 | 22kgcm/cm ² Charpy ASTM D256 |
| 2. Swancor 981 可撓性 V E 樹脂 | 21kgcm/cm ² Charpy ASTM D256 |
| 3. F61404/30 Nuplex 可撓性 U P E 樹脂 | ??kgcm/cm ² Charpy ASTM D256 |
| 4. 2504 Eterset GP 積層樹脂 | 5gcm/cm ² Charpy ASTM D256 |

引張強さ試験 ASTM D638M

25%W. V. シランアクリルコーティング繊維

LA111 Nan Yar GP 積層樹脂 60MPa

Swancor 981 88MPa

F61404/30 Nuplex 可撓性 U P E 45MPa (弾性が高すぎて樹脂がネッキング) Swancor 980 93MPa

曲げ強さ ASTM D790M

40%シランスチレン機能性コーティング繊維

Swancor 980 152MPa

F61404/30 ??MPa (可撓性が高すぎて不定)

2001年7月11日

【0097】

本明細書に開示されているのは、強化繊維を含む製品、強化繊維を製造する方法、複数の強化繊維を製造する方法、本発明の方法により製造される硬化性樹脂用の強化繊維、硬化複合材料、硬化性複合材料、硬化複合材料を製造する方法、複合材料を表面に施す方法、および複合材料を成形する方法である。本発明の独自性は、繊維強化材料の製造および性質、使用される樹脂の性質、繊維が樹脂中に混合される方法および複合材料をモールドに施す方法に関する。短繊維強化材料を添加した結果として形成される複合材料は、硬化複合材料の耐衝撃性、引張強さ、曲げ強さを向上させ、実質的に成形方法を簡単にし、生産性を向上させ、作製工場での VOC を減少させ、または除去する。

【0098】

本製品は、モールド上に吹付けされることまたはモールド内に射出されることが可能である。

【0099】

本製品は、オープンモールド上に吹付けされる場合に機械的圧密を必要としないか、または、クローズドモールド内に射出される場合に追加の繊維強化を必要としない。

【0100】

本製品は、オープンモールド上に吹付けされる場合に複合材料の特性を最適化するための機械的圧密を必要としない。

【0101】

また、上記製品を調製する方法も開示されている。この方法では、強化繊維を、平均繊維長が 5mm 未満となるように粉砕する。その後、これらの繊維をカップリング剤で処理し、適当な溶媒に溶かす。繊維の全表面がカップリング剤中でコーティングされるように、繊維を数時間の期間、カップリング剤溶液の懸濁液中で攪拌する。その後、繊維を濾過し乾燥させる。その後、繊維をふるいにかけて凝集塊を破壊する。その後、全繊維が空気を取り込むことなく個々に湿潤するように、乾燥してふるいにかけて繊維を液体樹脂に加える。液体樹脂は、繊維上のカップリング剤と化学的に反応できるように、調合される。その後、この製品を触媒処理し、モールドに施し、硬化させる。

【0102】

上記の方法において、強化繊維は、全表面前処理がされていないガラス繊維であってよい。これらの繊維を、好ましくは、平均繊維長が約 3mm で、4mm より大きい繊維が 1% 未満となるように粉砕する。その後、有機機能性シランを、pH 3、濃度 1% 未満で水

10

20

30

40

50

に溶かす。好ましい有機機能性シランは、その構造に炭素炭素二重結合を含むものである。その後、繊維を溶液に加え、繊維のすべての利用可能な表面がシランでコーティングされるように、数時間の期間、懸濁液中で攪拌する。随意選択的に、この期間の後、溶液中の残りのシラン分子が結合シランと反応してシラノールオリゴマーを生成するように、pHをpH7ないしpH10まで上昇させることができる。その後、繊維は繊維の表面上にあり、繊維を溶液から濾過し、乾燥させる。その後、繊維をふるいにかけて凝集塊を破壊し、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂、ビニル機能性樹脂およびそれらの組合せなどの適当な液体樹脂に懸濁する。液体樹脂を、繊維上のカップリング剤と化学的に反応できるように調合する。その後、この製品をモールドに施し、硬化させる。

10

【0103】

別法として、上記の方法において、繊維は、シランカップリング剤を施す前に、か焼酸化鉄でコーティングされたミルドマイカである。

【0104】

上記の方法において、繊維は、ナイロン、アラミド繊維、PET繊維、ポリエステル繊維、表面処理線形ポリエチレン繊維などの合成繊維である。これらの場合のカップリング剤は、繊維の表面に化学結合を形成できる金属アクリレートである。一例は亜鉛ジアクリレートである。

【0105】

重合性樹脂は、破断伸びが10%より大きい樹脂であってよい。この樹脂は、優れた物理特性をもつ製品を生じるため、好ましい樹脂である。

20

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 PR 6140
(32)優先日 平成13年7月4日(2001.7.4)
(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)
(31)優先権主張番号 PR 6305
(32)優先日 平成13年7月11日(2001.7.11)
(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

前置審査

- (56)参考文献 特開昭52-098032(JP, A)
特開平06-256604(JP, A)
特開昭59-115343(JP, A)
特開平05-283826(JP, A)
米国特許第05130194(US, A)
特開2000-228115(JP, A)
特開平09-030840(JP, A)
特開昭62-018429(JP, A)
特開平11-227057(JP, A)
特開2000-103825(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00- 5/24

B29B 11/16

B29B 15/08- 15/14