

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4102021号
(P4102021)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int.Cl.	F 1
B29B 15/10 (2006.01)	B29B 15/10
B29B 13/10 (2006.01)	B29B 13/10
B29C 70/10 (2006.01)	B29C 67/14 X

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-518824 (P2000-518824)
(86) (22) 出願日	平成10年11月2日(1998.11.2)
(65) 公表番号	特表2001-521834 (P2001-521834A)
(43) 公表日	平成13年11月13日(2001.11.13)
(86) 国際出願番号	PCT/IB1998/001738
(87) 国際公開番号	W01999/022920
(87) 国際公開日	平成11年5月14日(1999.5.14)
審査請求日	平成17年11月2日(2005.11.2)
(31) 優先権主張番号	97810826.4
(32) 優先日	平成9年11月4日(1997.11.4)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者	500208368 マテリアルズ テクニクス ソシエテ ア ノニム ホールディング ルクセンブルグ国, エル- 1631 ルク セングルグ, リュ グレスネル, 35
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人	100087871 弁理士 福本 積
(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(74) 代理人	100081330 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維もしくはフィラメントネットワークの粉体による充填、特に、複合材の製造のための充填の方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

纖維もしくはフィラメントのネットワークが密に接触している剛性もしくは可撓性マトリックスを含む複合材を製造するために纖維もしくはフィラメントのネットワークを粉体により静電充填するための方法であって、

前記粉体、および、前記纖維もしくはフィラメントのネットワークを、2つの電極間に配置し、前記電極はAC電圧静電ジェネレータのそれぞれのポールに接続され、それにより、前記電極間にある前記粉体および前記纖維もしくはフィラメントのネットワークをAC電圧が少なくとも5kVである静電場に少なくとも2秒間付することを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記静電場のAC電圧が5~200kVであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

粉体の粒子サイズが400μm未満であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

前記纖維もしくはフィラメントが、ヤング率が50GPaを超える材料からできていることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

前記纖維もしくはフィラメントのネットワークが不織布の形態であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

前記纖維もしくはフィラメントのネットワークが織物の形態であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

前記纖維もしくはフィラメントのネットワークが編物の形態であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

前記フィラメントのネットワークがロービングの形態であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の方法。 10

【請求項9】

前記纖維もしくはフィラメントのネットワークが事前に脱サイズ剤操作を受けることを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項記載の方法。

【請求項10】

前記粉体が互いに付着しそして凝集する傾向を低減するためのアンチクランピング剤が前記粉体に添加されることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項記載の方法。

【請求項11】

前記纖維もしくはフィラメントのネットワークが2つの粉体源の間に配置されることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項記載の方法。 20

【請求項12】

前記纖維もしくはフィラメントのネットワークが $5 \sim 3000 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

マトリックスが熱可塑性樹脂からできていることを特徴とする、請求項1～12のいずれか1項記載の方法。

【請求項14】

予備成形体を形成することができる量の粉体化熱可塑性樹脂を取り込むことにより前記マトリックスを最初に取り込み、その後、前記マトリックスを形成するために必要な残りの量の粉体を取り込むために、前記粉体とともに前記予備成形体を静電場中に置くことを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は纖維もしくはフィラメントネットワークの粉体による充填方法、特に、前記ネットワークが密に接觸している連続の剛性もしくは可撓性のマトリックスを含む複合材を製造するための方法に関する。本発明は、この方法により得られる複合材だけでなく、この方法により得られる複合材のための予備成形体にも関する。

【0002】

熱可塑性樹脂マトリックス中に埋封される纖維により強化された複合材は非常に有用な材料のカテゴリーであり、金属よりも実質的に低い質量で優れた機械特性を有する材料を製造することが特に可能である。さらに、これらの材料は、強化纖維もしくはフィラメントを、複合材のマトリックスを形成するための熱可塑性樹脂によって被覆した後に、単純な成形により得られる。勿論、このようにして得られた複合材の機械特性は、強化纖維もしくはフィラメントとマトリックスとの界面の質によって決まる。 40

【0003】

それ故、纖維もしくはフィラメントとマトリックスとの良好な凝集性があるものと仮定される。2つのファクターがこの凝集性を本質的に決定する。これらは、1つには、樹脂と、強化纖維もしくはフィラメントとの間の付着性であり、即ち、マトリックスを形成する材料の選択であり、もう1つには、複合材中のボイド含有分である。この第二のファクターは、纖維塊の纖維もしくはフィラメントの間に於いて樹脂が浸透する能力により明らか

に決まるものである。マトリックス中に埋封されない各纖維もしくはフィラメントまたは纖維もしくはフィラメントの各部分は複合材の機械特性に寄与しないかまたは部分的にしか寄与しない。結果として、ボイド含有分は複合材の機械特性を低減する。

【0004】

纖維もしくはフィラメント塊中に熱可塑性樹脂を含ませるために提案されている従来の方法において、充填（含浸）される纖維もしくはフィラメント塊中に樹脂が液体状態で侵入することができるよう樹脂は溶融され、その後、このように充填されたこの纖維塊は得ようとしている複合材製品の形状を与えるように成形されることがある。このアプローチの欠点は、溶融した樹脂が、これらの樹脂の粘度のために纖維もしくはフィラメントの間に完全に侵入するのが困難になることにより生じる。

10

【0005】

この欠点をなくそうとして使用される方法として、適切な溶剤中の熱可塑性樹脂マトリックスを含む浴に布帛を通すことによる布帛の後充填が既に提案されている。この方法の欠点はよく知られており、そしてこの欠点は溶剤の使用に関連するものであり、即ち、溶剤を回収することが必要であること、溶剤を完全には回収できないという危険および衛生上の問題である。さらに、恐らく最も厄介であることは、最も高性能の樹脂が主な溶剤に対して不活性であることである。

【0006】

強化纖維およびマトリックス纖維の混合物が織られている「コミングル」という名称で知られている製織方法を用いて熱可塑性樹脂マトリックスを含ませることも提案されている。製織の後に、織物を加熱し、纖維のメルトの形態で存在するマトリックスを製造し、そしてその後、圧縮して所望の製品を得る。加熱の間および圧縮の間に、纖維の形態のマトリックスが溶融し、その後、マイグレートして、強化纖維の間に侵入が必要である。このようにすると、マトリックスの均質な分散をどのように行うかは明らかでない。

20

【0007】

この欠点を克服しようとし、そしてボイド含有分を低減しようとして、種々の溶剤が提案されている。このように、EP-B1-0, 226, 420、EP-B1-0, 354, 139およびEP-B1-0, 466, 618において、ガラス、アラミドもしくは炭素強化纖維もしくはフィラメントのような強化纖維もしくはフィラメントの混合物を、熱可塑性樹脂纖維とともに含むヤーンを形成することが提案されている。一度、これらのヤーンが所望の強化構造を形成するように成形型中に配置されると、ヤーンの熱可塑性樹脂は溶融してマトリックスを形成し、それにより、熱可塑性樹脂纖維と混合されている強化纖維もしくはフィラメントは熱可塑性樹脂マトリックス中に埋封される。熱可塑性樹脂纖維が複合材ヤーン中において強化纖維もしくはフィラメントと密に混合されるとすると、得られる複合材のボイド含有分は低い。

30

【0008】

この解決法の欠点は、このような複合材ヤーンを製造するためのコストが高く、この為、これは、数少ない最高の範囲の製品または先進技術を要求する製品という最も稀な用途のための最も敬遠される解決法である。他方、上記の従来の被覆技術が継続して使用されている殆どの用途では、この解決法はコスト面で競争力がない。

40

【0009】

粉体の形態のマトリックスをヤーンまたは織物もしくは不織布からなる纖維塊にすることも既に提案されている。この為、粉体が懸濁状態に維持されている流動床中の小さい粒径の粉体でヤーンを充填する方法が提案されている。この粉体被覆されたヤーンは、その後、粉体と性質上適合する熱可塑性樹脂のシースで被覆される。FITTという名称で知られているこの方法は、製織可能な可撓性プリプレグの製造のために使用される。しかしながら、プリプレグの可撓性は押出されたシースの厚さによって決まることに注意されたい。もし、このシースが非常に薄いならば、プリプレグは実際に可撓性であるが、シースは脆く、もしも、シースが厚ければ、比較的に脆性でないが、プリプレグは比較的に可撓性でない。

50

【 0 0 1 0 】

このプリプレグがその可撓性を保持するためには、粉体はシースの内側で溶融してはならない。結果として、取扱操作の間にヤーン内にマイグレートすることができる。シースを構成し、かつ、最終製品においてマトリックスの形成に寄与するポリマーは、もし、それが強化纖維の間に十分にマイグレートせず、かつ、十分に高い圧縮を受けなければ、最終製品の凝集性に寄与することができない。

【 0 0 1 1 】

技術の別のカテゴリーは、特にガラス纖維マットにおいて使用される。これらのマットは、熱可塑性フィルムのカレンダー加工、樹脂フィルムおよびマットの圧縮成形、2枚のカレンダー加工されたポリマーフィルムによりはさまれた2枚のマットの間の溶融ポリマーのキャスティング、或いは、粉体化樹脂をマット上に静電スプレーし、次にマトリックスを溶融させそしてアセンブリーを圧縮することにより、溶融ポリマーにより充填される。10

【 0 0 1 2 】

F R 2 , 2 5 8 , 2 5 4 は粉体を纖維材料中に導入するためのD C 静電スプレー法を提案している。このような方法は静電塗装と同様である。粉体はそれが遭遇する最初の纖維に結合し、それにより、ネットワーク中の孔を急速にブロックし、そしてその侵入を妨害する。このことは、その文献の著者により試験された試料の低い纖維含有分により確認されている。

【 0 0 1 3 】

O.R.Yurkevitchは、Polymer Engineering & Science, Vol. 36, No.8, 1996年4月1日、p.1087~1091における"On the role of electric forces in the processing of composites prepared with polymeric matrices"というタイトルの論文において、充填される粉体から流動床が形成され、そしてこの粉体は同時に静電場において帯電される充填方法を記載している。粉体は流動床により動かされ続け、そして動いている粒子上に誘導される電荷は被覆しようとするフィラメントに引きつけられ、それにより、粉体のより良好な侵入が行われるはずである。しかしながら、その文献により試験された試料は、複合材を製造するためにホットプレスされる10層の層をなした予備充填層から形成されており、この方法が実際に纖維ネットワークのコアに粉体を侵入させうるかどうかは判らない状況である。20

【 0 0 1 4 】

いずれの場合にも、我々が知らないものが纖維ネットワークを有効に充填することができるとしても、高電圧の静電場において流動床を使用するような方法を制御することは困難である。それ故、2つの技術の組み合わせは、明らかに複雑な構成となり、この方法を産業上利用する間に問題が生じる。

【 0 0 1 5 】

最後に、纖維を切断し、そしてそれを多量の水の中の粉体化された熱可塑性樹脂とともに取り出し、その後、水をろ過してフェルトを得ることからなる製紙技術について言及する。このフェルトを加熱しそして圧縮して樹脂を溶融させる。しかしながら、この技術は短纖維の使用に限定され、長纖維を使用したものよりも機械特性が劣る複合材を提供する。30

【 0 0 1 6 】

孔質の基材上またはその中に粉体を分布させるために静電場を使用することも既に提案されている。

【 0 0 1 7 】

詳細には、W O - 9 2 / 1 5 4 0 4 は電子回路のための基板を製造するための方法に関し、この方法において、纖維のバンドルは熱可塑性樹脂粉体により静電被覆され、そしてこの粉体はバンドル中に侵入し、そしてフィラメントを埋封する液体材料とするために溶融される。フィラメントの導電性を上げるために、フィラメントは湿潤化される。樹脂の量は複合材の重量の35~70重量%である。

【 0 0 1 8 】

理解されるように、この方法は、このプラスティックが液体状態で浸透するとすれば、纖40

10

20

30

40

50

維もしくはフィラメントの間に粉体を導入することができず、上記の全ての問題がある。

【0019】

U S 3 , 8 1 7 , 2 1 1において、連続フィラメントのバンドルは静電帶電した粉体の流動床に導入され、粉体と反対の同一の電位に帶電される。このように帶電されたフィラメントは互いに反発し、そしてフィラメントにより引きつけられた粉体はフィラメントの間に侵入し、そしてフィラメントに付着する。フィラメントの静電帶電を改良するために、フィラメントは湿潤化される。フィラメントバンドル中のフィラメントの各々は、この為、個々に被覆されうる。この文献によると、このように粉体によって被覆されたフィラメントはバンドル形態にされ、そしてこれらの粉体被覆されたバンドルを用いて織物が製造されうる。このような方法は、それ故、織物または不織布に直接的に応用することができない。それは纖維紡糸ヤーンにも応用できず、連続フィラメントのみに応用できるものである。

【0020】

粉体をある電位に帶電させ、そして反対の電位の電極と粉体との間に不織布を挟むようにして電極に向かい合わせ、これにより、電極によって引きつけられる粉体を、この粉体の通路にある不織布中に侵入させる、バインダーを不織布に導入する方法がU S 2 , 8 2 0 , 7 1 6において既に提案されている。ここで、粉体は好ましくは加熱により軟化され、その後、冷却されて不織布の纖維同士を結合する熱可塑性樹脂バインダーである。その発明の目的を考慮すると、不織布に導入されるバインダーの量は、複合材のためのマトリックスを形成するために適切な割合、或いは、不織布の纖維もしくはフィラメントがバインダーによって結合されるのではなくバインダー中に埋封される割合で行われている例は全くない。これはもはや不織布でなく、バインダー役割はその名称の示す通り、纖維もしくはフィラメントの接触点で纖維もしくはフィラメントを結合することにより不織布の凝集性を与えるだけである。

【0021】

金属粉体が添加されたポリマー材料および／または鉱物材料の粉体が静電帶電されそして混合された複合材を焼成するための方法もE P - B 1 - 0 , 5 0 2 , 9 0 0において提案されている。強化纖維はこの粉体混合物により粉体被覆されており、粉体被覆された幾つかの層を重ね合わせ、そして新規の静電処理を行って、粉体を纖維ネットワークに侵入させることができる。

【0022】

この方法が性質の異なる粉体の混合物にのみ応用されるという事実を除いては、とりわけ、最初に粉体を帶電させる必要があり、その後、この粉体を用いて織物を粉体被覆し、このように粉体被覆された織物の種々の層を積層し、そしてその後、粉体被覆により種々の層の上に広がっている粉体を纖維ネットワーク中に侵入させる目的で静電場を印加する。

【0023】

本発明の目的は、纖維もしくはフィラメント塊の中に、粉体化材料を、特に、纖維もしくはフィラメント強化複合材のマトリックスを形成する粉体化材料を分散させることができるものであって、従来技術の既知の方法の欠点を少なくとも部分的に解消することができる、経済的かつ高性能の方法を提供することにある。

【0024】

この目的のために、本発明の主題は、纖維もしくはフィラメントのネットワーク、および、前記ネットワークが密に接觸した剛性もしくは可撓性のマトリックスを含む複合材を製造するための方法であり、この方法において、請求項1に記載されるように、前記マトリックスは前記マトリックスを形成するように転化される前に粉体の形態で前記ネットワーク中に取り込まれる。すなわち、本発明の主題は、1つの態様において、纖維もしくはフィラメントのネットワークが密に接觸している剛性もしくは可撓性マトリックスを含む複合材を製造するために纖維もしくはフィラメントのネットワークを粉体により静電充填するための方法であって、

前記粉体、および、前記纖維もしくはフィラメントのネットワークを、2つの電極間に

10

20

30

40

50

配置し、前記電極は A C 電圧静電ジェネレータのそれぞれのポールに接続され、それにより、前記電極間にある前記粉体および前記粉体もしくはフィラメントのネットワークを A C 電圧が少なくとも 5 k V である静電場に少なくとも 2 秒間付すことを特徴とする、方法である。

【 0 0 2 5 】

意外なことに、本発明の発明者は、20 k V より高い A C 電圧で静電場を少なくとも 5 秒間、粉体と纖維もしくはフィラメントネットワークとに同時に印加することにより、剛性もしくは可撓性複合材のためのマトリックスを形成することができる量の粉体を、纖維もしくはフィラメントネットワークである織物もしくは不織布中に侵入させることができる、本発明の主題を構成する方法を発見した。 10

【 0 0 2 6 】

従来技術の文献から信じられるものとは対照的に、織物もしくは不織布で少なくとも特定のタイプの織物もしくは不織布のすぐ上に粉体材料が比較的に低い厚さで存在するときできえ、適切な量の粉体はまさに纖維もしくはフィラメント材料中に導入されることができる。

【 0 0 2 7 】

得られた結果は、機械特性が従来の方法により得られる製品と全く同等な複合材の製造を考えることができるものである。しかしながら、ラインにおいて実施することができるこの方法の実施は材料の製造および加工コストを低減することができる。

【 0 0 2 8 】

印加される静電場の電圧は、好ましくは 20 ~ 150 k V の A C 電圧である。有利には、粉体の粒子サイズは 200 μm 未満であり、好ましくは 60 μm 未満である。不織布、織物、編物、ブレイド、ロービングまたは他のアセンブリーの形態の適切な多孔度の構造を有するテキスタイル表面もしくは体積を使用することも好ましい。これらの形態は纖維もしくはフィラメントネットワークという名称で本明細書において参照される。 20

【 0 0 2 9 】

提案される方法の利点は、特に、粉体による纖維塊の充填の操作が单一の操作において行えるという事実にある。一度、纖維もしくはフィラメント塊が充填されると、要求されることは、粉体化熱可塑性樹脂が溶融する温度において加熱操作を行い、その後、冷却することのみである。勿論、複合材製品の所望の形状によっては、この複合材製品に所望の形状を与える成形型中で加熱操作を行うことができる。さらに、予備成形された纖維もしくはフィラメント塊に本発明の充填を行うことも全く考えることができる。本発明の主題を構成する静電充填操作の間に纖維もしくはフィラメント塊中に熱可塑性樹脂マトリックスの材料が既に分散されているとすると、纖維塊に粉体を充填するために、成形の間に若干の圧力を加え、それにより、加熱操作の間に溶融された熱可塑性樹脂の流動を起こせる。 30

【 0 0 3 0 】

本発明の他の特徴および利点は、本発明を例示する以下の説明および実施例を読んで明らかになるであろう。

以下に記載される実施例は、静電ジェネレータのそれぞれ 2 つのポールに接続され、静電場を発生させる 2 つの電極を形成する、2 枚の重ね合わせた平行の金属プレートを使用する、プロトタイプのプラントを用いて全て製造される。これらの金属プレートの各々が互いに向かい合うように配置されたそれぞれの面は、ガラス - セラミックプレートのような誘電性プレートにより被覆されている。複合材を形成する目的で纖維もしくはフィラメントのネットワークを充填しようとする粉体は、好ましくは、下側の金属プレートを被覆している絶縁性プレート上に均質に分散される。粉体は、充填しようとする纖維ネットワーク上にも分散されてよい。纖維もしくはフィラメントのネットワークは 2 つの電極の間の粉体の上に配置される。 40

【 0 0 3 1 】

電極を形成する金属プレートの間の距離は 1 ~ 50 mm で変更することができる。現象は 50

電場に敏感であるから、電圧は電極間の間隔で調整されねばならない。電極間距離は 5 m A ~ 50 mA で電流を変化させることができる。これは、電極間距離が増加するときに、2つの金属プレートにより形成されるコンデンサーの容量が減少し、それにより電荷および電流を下げるうことになるからである。

【0032】

本発明による方法を実施するために研究した他のパラメータとして、同一の電圧では、良好な結果は AC 電圧を用いて得られ、DC 電圧は粉体を侵入させないことが発見された。粉体の種類および粒子サイズ並びに密度 / 粒子サイズ比も得られる結果にとって重要なパラメータである。さらに、この粉体が纖維もしくはフィラメントネットワーク中に最も良好に侵入することを保障することが望ましいならば、粉体は凝集する傾向を有してはならないことは明らかである。粉体の流動性を改良するための添加剤を粉体に添加することが特定の粉体では有用であることが判った。このように、粉体の製造者は粉体の凝集を防止するために 0.3 重量 % のアルミナを添加しており、この添加剤は、Atochem 社から "Org asol (商標)" で販売されるナイロン-12 粉体に対する「アンチクランピング」剤として知られている。粒子サイズが 200 μm より大きい粉体を用いて良好な結果を得ることが困難であることも判った。行った試験から、粉体の粒子サイズは、材料の密度が高いほど、小さくなければならないようである。

【0033】

示すことができる他のファクターとして、纖維もしくはフィラメントネットワーク中の粉体の充填性は、静電充填操作を行う前に、これらの纖維もしくはフィラメント中のサイズ剤を除去するときに、改良されることが判った。これは、サイズ剤が纖維もしくはフィラメント同士を付着させ、結果としてそれらの分離を抑制する傾向があることによるものである。

【0034】

研究された別のパラメータは処理時間である。AC 電圧を用いて静電場を 5 秒間を越えて印加しても、与えられた纖維もしくはフィラメントのネットワーク中に取り込まれる粉体の量に評価できるほどの差異が見られなかった。また、比較的に長時間 (5 分まで)、このような静電場を印加した纖維の表面に対するいかなる変化も走査型電子顕微鏡を用いて見られなかった。

【0035】

他方、本発明の主題を構成する方法により粉体被覆された纖維もしくはフィラメントネットワークを用いて製造した複合材から、静電場が静電粉体被覆プロセスの間に印加される時間とともに、測定される特性の改良があることが判った。静電場に付されるときの纖維もしくはフィラメントの表面の酸化により、纖維 / マトリックス付着性を改良し、結果として、得られる複合材の機械特性結果が改良されたことによるものであるか、または、時間の経過とともに、纖維ネットワーク中に粉体がより良好に分散したという事実によるか、或いは、これらの 2 つの現象の組み合わせによるものであると仮定される。

【0036】

上記のプラントおよび 30 kV ジェネレータを用い、AC 電圧を用いて行った試験は、ガラス、アラミドまたは HM ポリエチレン (Dyneema (商標)) のような誘電性材料の纖維では、これらの纖維もしくはフィラメントは、生じる電場と反対の傾向の電荷を表面上に帯電することができることを示した。結果として、全てのこれらの纖維は同一の電位に帯電し、そして結果として互いに反発する傾向があり、この為、粉体の侵入をより容易にする。

【0037】

炭素纖維のような導電性纖維の場合には、纖維もしくはフィラメントの間隔を開けるという効果を得るために十分な表面電荷を帯電させるために、通常、> 30 kV のより大きな電圧を印加することが考えられる。

【0038】

上記の議論で述べたように、纖維もしくはフィラメントネットワーク中への粉体の充填は

種々のファクターによるものであり、例えば、電場を受ける纖維の間の反発により増加されまたは実際に形成される纖維同士の間の間隔のような種々のファクターによるものであり、そして、粉体の粒子サイズは明らかに重要な役割を果たす。

【 0 0 3 9 】

結果として、纖維もしくはフィラメントのネットワークの構造は役割を果たす。不織布は電場において粉体を充填するために好ましい優先的な構造である。織物では、例えば、ロービングのように、纖維があまり密にならずに空間の開いた組織となる傾向があることが好ましくは推奨される。もし、織物の組織が密でありすぎるならば、織物中に粉体を侵入させるために十分に纖維を分離することが実質的に不可能である。一般に、より微細なマルチフィラメントヤーンもしくはファイバースパンヤーンを用いるほど、密な織物が得られる。この為、布の組織は微細なヤーンを用いて密なものであることがあるが、粗いマルチフィラメント、特に粗いガラスマルチフィラメントを用いると、1 / 1 の布構造では、比較的に粗いガラスマルチフィラメントから非常に密な組織を有する織物を得ることは不可能である。10

【 0 0 4 0 】

織物の重量はその構造ほど重要ではない。しかしながら、織物の重量が $> 300 \text{ g / m}^2$ であるときに最も良好な結果が得られたことを言及しておく。この値より低い重量の織物がしばしば非常に密の間隔の微細なヤーンからなることによることは間違いない。

【 0 0 4 1 】

試験した織物の中で、3 ヤーン / cm を有する布組織の 700 g / m^2 ガラス纖維織物では、この織物中に粉体が完全に侵入するという有用な結果を得た。それ故、これは布組織が非常に密な間隔のヤーンとならないように粗いヤーンから製造された織物であり、織物が静電場に置かれたときに、粉体が良好に侵入することができる。20

【 0 0 4 2 】

市販されているものが一般に非常に密に織られたものであるから、アラミド纖維から製造された織物を試験することはより困難であった。他方、アラミド纖維自体に対して行った試験は、織物の同様の組織では、粉体の量および分散に関して、ガラス纖維織物と同様の結果が得られるはずであることを示す。

【 0 0 4 3 】

試験したテキスタイル材料では、相対湿度が 30 ~ 60 % である周囲湿度の条件下で状態調節したものと比較して、相対湿度が 65 % である雰囲気下で状態調節されたものは差異が見られなかった。粉体に関して、湿潤化が粉体を凝集させる傾向があるとすれば、湿潤化は望ましくない。30

【 0 0 4 4 】

次に、本発明の主題を構成する方法を用いて粉体被覆により熱可塑性樹脂粉体を導入した種々の強化織物もしくは不織布から製造される複合材の幾つかの例を調べる。

【 0 0 4 5 】

例 1

使用した織物はVetrotex社からある布組織を有する 700 g / m^2 のガラス纖維織物であり、そして 6 つの試料を形成した。結果はこれらの試料に対して得られた値の平均であり、それらは一定の特性を有する。使用した粉体は、Atochem 社からOrgasol (商標) の商品名で販売されているナイロン-12 粉体である。この粉体の粒子サイズは $20 \mu\text{m}$ である。粉体および織物を、上記の条件下で 30 秒間、静電場に付した。粉体および織物が配置された電極の間隔は 10 mm である。40

【 0 0 4 6 】

静電充填操作を行った後に、織物の纖維の間に分散した粉体を溶融させ、その後、複合材が室温になるまでアセンブリーを冷却することにより、複合材のシートを製造する。 2.3 mm 厚さの小さい複合材シートが得られ、それは 1.97 g / cm^3 のバルク密度であり、ボイド含有率は 0.4% であり、そして樹脂の質量 % は 21% であり、これは 40% の体積 % に相当する。これらの試料に対して測定した機械特性は、曲げ強さが 129 MP 50

aであり、曲げ弾性率が15.2 GPaである。

【0047】

例2

使用した織物および粉体は例1と同一であり、電極間の距離は同一であるが、粉体および織物を30kVのAC電圧の静電場に2分間付した。

【0048】

本例と上記の例とは1つのパラメータ、即ち、時間が変更されただけであるから、測定される結果を観察することは興味深い。本例では、試料の数は9個である。結果の平均値は、2.3mmの厚さの場合には結果は殆ど同一であり、それは1.94g/cm³のバルク密度であり、樹脂の質量%は21%であり、これは39%のマトリックスの体積含有分に相当する。1.6%という若干高いボイド含有率であることが発見されるが、とりわけ曲げ強さが151MPaに増加するという曲げ強さの実質的な改良があり、曲げ弾性率が16.5GPaであるという曲げ弾性率の改良があることが発見される。本例は、粉体含有分またはボイド含有分の変化がなく、また、ボイド含有分については若干高くなっている、測定される機械特性の改良があるという、上記の記載を確認することができる。行った試験の現状において測定可能なインジケータにより証明されないが、繊維とマトリックスとの付着性についての改良があったものと考えさせるものである。

10

【0049】

複合材シートを製造するガラス繊維織物を用いて製造した上記の2つの例とは別に、機械特性を測定するために、一連の静電粉体被覆試験をガラス繊維不織布に対しても排他的に試験を行い、繊維材料の質量と粉体の試料%を比較した。5層までの厚さの不織布を重ねることにより試験を行い、このような厚さの繊維材料に粉体を導入することができるかどうか見た。試験を行った不織布はVetrotex社のUnifilo（商標）の商品名で販売されているガラス繊維不織布である。これは330g/m²の不織布であり、ニードルパンチされ、そしてニードルパンチにより数層が互いに結合されたものであった。

20

【0050】

例3

本例は上記の不織布1層およびPlast-Labor S.A.からCoathylene（商標）の商品名で販売されてるポリプロピレン（PP）粉体から製造した。PP粉体の粒子サイズは38~98μmである。粉体/不織布の初期質量比は1.35であった。粉体および不織布を30kVのAC電圧の静電場に1分間付し、粉体および不織布が配置される電極間の距離は上記のように10mmである。不織布中、粉体の百分率が42%であると測定され、これは非常に満足される量である。さらに、不織布中の粉体の分散は良好であることが観測される。

30

【0051】

例4

本例は、2層の330g/m²のUnifilo（商標）不織布上に、例1および2で用いた上記のPA-12粉体を用いて製造した。この粉体はミリングドラムで粉碎したものである。処理条件は例3と同一であった。粉体/不織布の初期質量比は1である。不織布中において測定される粉体の百分率は32.30%であり、不織布中に粉体が良好に分散されている。

40

【0052】

例5

本例は、上記と同一であるが、この場合に使用した粉体はPP粉体であり、粉体/不織布の初期質量比は1.13である。不織布中において測定される粉体の割合は43%であり、不織布中に良好に分散されている。

【0053】

例6

本例は例3~5の不織布を3層重ねてニードルパンチしたものを使用した。それらは、本発明の主題を構成する静電粉体被覆法によりPP粉体を用いて粉体被覆されたものあり

50

、粉体／不織布の初期質量比は1である。他の条件は例3～5と同一である。不織布中において測定される粉体の割合は42%であり、不織布中に粉体が良好に分散されている。本例は非常に重要であると考えることができ、そして本発明の主題を構成する静電粉体被覆法により、960g/m²の纖維塊に粉体が侵入することが確実に可能であることを示す。

【0054】

例7

本例は上記の例と同一の不織布の5層重ねてニードルパンチしたものから製造された。これは1650g/m²である。本例において、初期の粉体の質量は、不織布との比として1/1であったが、半分の粉体は不織布の下に分布させ、そして半分はその上に分布させた。他のパラメータ、即ち、時間および距離は例33～6と同様であった。測定される粉体の量は44%に増加し、それは優れており、そして層中に良好に分散されていることが観測される。

10

【0055】

製造した例は、特に、市販されている粉体に限定され、また、織物および不織布に限定された。しかしながら、これまでで得られた結果は、本方法の有用性を証明し、そして本方法を実施するために必要な主要なパラメータが何であるかを示す。本発明は上記の実施例に限定されず、他のテキスタイル材料、特に、編物、他の強化纖維もしくはフィラメント、および、他のタイプの粉体、例えば、焼成によりマトリックスを製造するためのセラミック粉体に拡張できることが明らかである。

20

【0056】

比較のために、下記の表Iに商品名TREとして知られる市販の複合材と比較した結果を示す。

【0057】

ここまでのことろ、本発明による方法は、熱可塑性樹脂マトリックスを製造するために必要な量の粉体を1つの操作で導入する方法として記載されてきた。本発明の変法によると、ある場合には、第一工程が必ずしも静電的に行わない粉体被覆工程からなる、2つの工程においてこのマトリックスを導入することも考えられる。これは、この第一工程の役割がマトリックスを形成するために十分でないが、製品の予備成形体を製造するために十分な量の粉体を導入するにあり、この粉体の役割が、冷却後に、纖維もしくはフィラメントのネットワークが製品の所望の形状を保持することができるようになるものであるからである。次に、第二の工程の間に、この予備成形体は、この予備成形体中にマトリックスを形成するために必要な残りの量の粉体を導入するために、上記の通りの静電充填操作を受ける。

30

【0058】

本発明による充填方法の用途は特に複合材を製造することであるが、纖維もしくはフィラメントのネットワークの充填の間に他の粉体の添加も可能であり、または、複合材中にマトリックスを導入すること以外の目的でこれらのネットワークを充填することを望むならば、これらの他の粉体のみでこのネットワークを充填してもよい。このように、例えば、鉱物粉体、熱硬化性ポリマー粉体または発泡剤粉体のような他の粉体により充填することも可能である。

40

【0059】

充填のために使用される粉体はテキスタイル中に1種以上の追加的な機能を導入するために使用してもよい。このように、例えば、導電性粉体、抗バクテリア性粉体または抗真菌性粉体を取り込むことも可能である。フィラー、例えば、中空ボールまたは発泡剤を導入して、材料を軽量化しおよび／または絶縁性を与えてよい。テキスタイル構造中にこれらの粉体もしくはフィラーを固定化するために、それを樹脂により被覆することが必要であり、これは従来の技術を用いて行ってよい。

【0060】

最後に、複合材の場合にも、材料中に追加的な機能を導入するように作用する粉体はこの

50

粉体とマトリックスの粉体とを混合することにより導入されてもよい。

【0061】

3層または4層のUnifilo（商標）不織布からなる纖維材料への粉体被覆およびその中に取り込まれる粉体の割合の測定に限定される他の実施例において、他の粉体またはフィラーが取り込まれた。10mmの距離で分離されたプレートの形態の電極を用いて、電圧が40～50kVで変化させたAC電流を用いてこれらの試験を行った。

【0062】

例8

本例において、静電場を30秒間印加することにより、42重量%の60μmのPPを3層のニードルパンチされたUnifilo（商標）層に取り込んだ。

10

【0063】

例9

42重量%の中空ガラス微小球を4層のニードルパンチされたUnifilo（商標）層に取り込んだ。静電場を2分間印加することにより充填プロセスを行った。

【0064】

例10

静電場を2分間印加することにより、4層のUnifilo（商標）層からなるニードルパンチされた布帛中に、42%の粉体化PPSを取り込んだ。初期の粉体の72%を超える量が取り込まれたことに注目されたい。

【0065】

【表1】

20

表 I

試 料	纖維含有率 (%)	ボイド含有率 (%)	曲げ強さ (MPa)		曲げ弾性率 (GPa)
			ワーペ	ファーリング	
TRE	38	1.09	87	121	3.035
シート1	50	4.47	134	136	6.338
シート4	44	-0.3	137	139	5.54
シート5	44	4.71	105	122	4.562
シート8	44	1.19	142	144	5.732
シート11	50	1.08	134	130	5.809
シート12	46	0.20	127	145	5.687
					6.329

フロントページの続き

(72)発明者 カラマロ , ローレンス

フランス国 , エフ - 0 1 4 8 0 シャラン , サン ジアン ドゥ ポー

(72)発明者 ラムール , ジェラール

フランス国 , エフ - 0 1 7 0 0 ベイノス , シュマン ドゥ モンデルー , 1 1 3 , ロティスマン
“ル ジャルダン”

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 9 9 2 3 4 (J P , A)

特開平 0 6 - 0 7 1 6 4 6 (J P , A)

米国特許第 0 3 8 1 7 2 1 1 (U S , A)

特表平 0 6 - 5 0 7 3 5 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , D B 名)

B29B 7/00-15/16

B29C 70/06-70/52