

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4969717号

(P4969717)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012.4.13)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 70/06 (2006.01)	B 2 9 C 67/14 G
B 2 9 B 11/02 (2006.01)	B 2 9 B 11/02
B 2 9 B 11/16 (2006.01)	B 2 9 B 11/16
B 2 9 C 43/02 (2006.01)	B 2 9 C 43/02
B 3 2 B 5/00 (2006.01)	B 3 2 B 5/00 A
請求項の数 13 外国語出願 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2000-231044 (P2000-231044)	(73) 特許権者	508032479
(22) 出願日	平成12年7月31日 (2000.7.31)		ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー
(65) 公開番号	特開2001-88222 (P2001-88222A)		ク ソシエテ アノニム
(43) 公開日	平成13年4月3日 (2001.4.3)		スイス ツェーハー 1 7 6 3 グランジュ
審査請求日	平成19年7月31日 (2007.7.31)		パコ ルート ルイ プレイウ 1 0
(31) 優先権主張番号	9910172	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成11年8月4日 (1999.8.4)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 強い応力を受ける複合部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電離した照射光によって硬化できる樹脂を含む組成物をベースとしたマトリクス中に埋め込まれた強化繊維（11）を含む、所定厚さの複合部品の製造方法であって、

前記強化繊維（11）が互いに平行であり、且つ

下記段階（a）～（d）を有する、前記製造方法：

（a）強化繊維を一つの面に実質的に平行に配置し且つ上記組成物を含浸させ、

（b）樹脂を部分的に重合化させて組成物が固体状態にある予備複合物を得るために、上記の所定厚さより薄い厚さの層における強化繊維を含む組成物を電離した照射光（31）に露出し、且つ、予備複合物のDショアー硬度を最終複合物のDショアー硬度で割った指数Dが0.5となつてから且つ0.7に達する前に前記電離した照射光への露出を止め、

（c）得られた予備複合物から切り取った各断片（14）を上記の所定厚さで決まる数だけ、平面ではない形状を有する支持体（61）上に貼り付け、支持体の形状にぴったり合うように互いに積層して応力が加わった複数の断片の積層体を作り、

（d）得られた積層体に所定の圧力と温度を加えて最終成形し、樹脂を重合し且つ予備複合物の各断片を一体化する。

【請求項 2】

複合部品の最小湾曲半径を「r」とした時に、層の厚さ「e」が $r/20$ より小さくなるように重合を開始する請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

最終成形段階の加圧成形の温度を予備複合物の組成物のガラス転移温度 T_g より高くする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

予備複合物の組成物のガラス転移温度を T_{gpr} 、最終複合物の組成物のガラス転移温度を T_{gf} とした時に、指数 $T = T_{gf} - T_{gpr}$ が 120°C 未満となつてから且つ 30°C より低くなる前に、電離した照射光への露出を止める請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記樹脂が、不飽和のビニルエステル樹脂およびポリエステル樹脂から成る群の中から選択される請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記樹脂がエポキシ樹脂である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記組成物が光重合開始剤を含み、照射光 (31) が可視紫外線スペクトルにある請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

ガラス繊維を用いる請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

電離した照射光によって硬化可能な樹脂を含む組成物をベースにしたマトリクス中に埋め込まれた強化繊維 (11) を含む、厚さが 0.3 ミリメートル未満である予備複合物であって、

20

マトリクスのガラス転移温度 T_g が $40 \sim 130^\circ\text{C}$ で、予備複合物の D ショアー硬度が $50 \sim 65$ で、可視紫外線照射を通さない保護フィルムで被覆されてお

り、前記強化繊維 (11) が互いに平行である、前記予備複合物。

【請求項 10】

前記樹脂が、不飽和のビニルエステル樹脂およびポリエステル樹脂から成る群の中から選択される請求項 9 に記載の予備複合物。

【請求項 11】

前記樹脂がエポキシ樹脂である請求項 9 に記載の予備複合物。

【請求項 12】

30

前記強化繊維 (11) がガラス繊維およびカーボン繊維から成る群の中から選択される請求項 9～11 のいずれか一項に記載の予備複合物。

【請求項 13】

前記強化繊維 (11) が一方向性繊維である請求項 9～12 のいずれか一項に記載の予備複合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は複合部品、特に複雑な形をした複合部品の製造方法に関するものである。

本発明は特に、非常に高い機械的な応力が加わった複合部品に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

この種の複合部品は樹脂と短繊維とからなる予め調整したペーストを高圧下で圧縮成形し、完全重合後に成形品を型から取り出す方法で製造できる。この方法は複雑な形状の複合部品の製造に適し、生産性が高いので広く利用されている。しかし、圧縮成形法は長繊維の強化材を用いる場合には不向きであるため、非常に大きな機械的応力を受ける部品をこの方法で製造することはできない。

【0003】

長繊維の強化材を使用可能な方法はいくつか公知である。その 1 つの方法に「引抜成形」である。この方法では無限長の繊維を巻き出し、樹脂槽に浸漬して含浸させた後、含浸さ

50

せた繊維を加熱ダイに通し、加熱チャンバ中で重合させる。この方法ではダイの形を変えることによって任意断面の成形品を連続して引抜き成形することができる。しかし、得られる製品は常に真っ直ぐな成形品だけである。

公知の他の方法はフィラメントワインディング法である。この方法では回転・並進移動可能なマンドレル上に予備含浸させた複数の強化繊維を巻き付け、得られた複合体を炉中で重合させる。従って、チューブや容器等の大きな寸法の部品が得られる。しかし、この方法では形状の種類が大幅に制限され、製造する壁の厚さ全体に繊維を正しく配置するのが困難である。すなわち、繊維はマンドレル表面の方へ移動する傾向があり、壁の厚さ全体に一定量の繊維を維持することも困難である。

【0004】

予め成形した予備成形品（プレホーム）を用いて強化繊維の配置を容易にした物品の成形方法も知られている。欧州特許第0,655,319号では予備成形物を加熱して圧縮成形ができる程度の粘稠度のペーストが得られるように強化繊維を含む樹脂の予備成形物を安定化させ、得られたペースト状の予備成形物を取り出し、第2の成形型でペースト状予備成形物を高温で圧縮成形し、重合している。

【0005】

この処理法の問題点は「予備重合」とよばれる段階（初期部分重合）の制御が困難な点にある。すなわち、後の処理での取り扱いに十分な粘度にするには繊維の配置が過剰に乱れないようにしなければならない。予備重合を進めれば繊維の状態はよく維持されるが、後の予備成形物の成形時に変形させるのが困難になってしまう。さらに、反応が発熱性であるため、重合が非常に速く、重合を中断することは困難であり、実質的には不可能である。そのため強化樹脂の硬度が急に高くなり、後の成形ができなくなる。

【0006】

そのため平板、棒、直管、その他の単純な形状の部品以外の部品の厚さ全体に長繊維を所望の方向に正確に制御された比率で配置することはこれまでは不可能であった。上記特許では実施を容易にするために繊維を切断している点に注目されたい。その結果、強化能力が低下するのは避けがたい。「長い繊維」、「長繊維」または「無限長さの繊維」とは繊維の長さが少なくとも強化する部品の断面寸法によってのみ制限される、すなわち、部品の寸法によってのみ制限される場合の用語で、加工方法の実施の制約から長さが制限される場合には用いられない。また、「個別に配置」とは糸または単純な平らなウェブ（tissus）から作り始めることを意味し、3次元の寸法を有するウェブは意味しない（このウェブは各製造段階で特定の特徴を有し、取扱に問題が生じる）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、選択した繊維の強化能力を下げずに複合部品を製造できる、各種形状、特に湾曲度が非常に小さい円弧に適応可能な方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、タイヤ成形型のような射出が不可能な開放された金型上に複合部品の成分を導入して、複雑な形状に成形し、必要な場合には他の材料、例えばゴムに複合構造を結合できるようにすることにある。

本発明は、上記目的を達成することができる、機械化可能で、工業生産に望ましい高速で運転可能な製造方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の対象は、下記段階（a）～（d）を有する、電離した照射光によって硬化可能な樹脂を含む組成物をベースとしたマトリクス中に埋め込まれた、所定の少なくとも1つの強化方向に平行な強化繊維を含む、所定厚さの複合部品の製造方法にある：（a）強化繊維を一つの面に実質的に平行に配置し且つ上記組成物を含浸させ、（b）上記の所定厚さより薄い厚さの層にした強化繊維を含む組成物を電離した（ionizant）照射光に露出して樹脂を部分的に重合化させて組成物が固体状態にある予備複合物を作り、（c）得られた予備複合物から切り取った各断片を上記の所定厚さで決まる数だけ平面ではない形状を有

10

20

30

40

50

する支持体上に貼り付け、支持体の形状にぴったり合うように互いに積層して応力が加わった複数の断片の積層体を作り、(d)得られた積層体に所定の圧力と温度を加えて最終成形し、樹脂を重合し且つ予備複合物の各断片を一体化する。

【0009】

本発明方法では無限長の繊維を使用する。一般に、出発材料は直径が数ミクロンの多数の(数100本)エレメント繊維である。各繊維はほとんど交差しない状態で、実質的に互いに平行に互いに隣接して配置される。全ての繊維を完全に平行に配置することを保証することは実際には不可能であるが、「一つの面に実質的に平行に配置」という表現はケーブルまたは紐ではなく、配置の幾何学的な正確さは別として、各繊維が平行に配置されるということを示す。好ましい強化方向とは例えば製造する部品に加わる引張り応力の方向である。しかし、出発材料として上記の所定方向を向いた互いに平行な繊維(縦糸)だけでなく、例えば横糸を構成する他の繊維を任意の密度でさらに含むこともできる。

10

【0010】

繊維の含浸段階自体は本発明に特有なものではなく、当業者は任意の適切な方法を容易に選択できる。この含浸は一つの面に平行に繊維を配置する段階の先でも後でもよい。繊維を一つの面に平行に配置する目的は樹脂の重合開始期間より後まで最終複合部品中で強化繊維が互いに並んで配置されて、十分な強化能力が得られるようにすることにある。

【0011】

「予備複合物」とは樹脂が固体媒体になる(いわゆるゲル化段階以上)まで予備重合され、繊維から「液が脱水(essorage)」して予備成形物の樹脂量が未制御のまま減少する危険無しに機械的な力で開放金型内に設置できるだけの十分な粘着力を有する予備複合物を意味する。すなわち、予備重合の目的は温度と圧力の作用下で後の処理(組成物またはそれを含む製品の処理)時に樹脂の流出を防ぐことができる最低水準の重合を行なうことにある。予備重合の他の目的は平らではない形状の支持体へ貼り付ける際に段階に予備複合物に曲げ応力が加わった時に繊維に座屈抵抗力を与えることができるような最低水準まで重合させることにある。

20

【0012】

電離した照射光によって重合を開始することによって上記段階まで重合でき、しかも、照射光の照射を止めて重合を止めることができる。従って、予備重合の他の目的は、以下で詳細に説明するように、最大の重合水準を超えないようにして、予備複合物相互が接着し、またはそれとゴムとが接着するようにすることにある。

30

十分に薄い層を積層することと、上記の予備重合との組み合わせによって任意の形と厚さのブロックを作ることができる。このブロックは同一樹脂と同一繊維から例えば引抜き成形で得られる同一密度のモノリテックな材料に匹敵する。

【0013】

電離した照射光としては300nm~450nmのスペクトルの照射光または電子ビームを用いるのが好ましい。

例えば厚さが約0.1mmのストリップ状の予備複合物(製造する部品に応じた任意長さが選択される)を作る。このストリップ断片から得られる部品はモノリテックな材料(すなわち、薄い層を積層して作ったものではない単純な形の部品)と同じ特性を有する。換言すれば、選択した樹脂、特に選択した強化繊維の特性の低下が全く見られない。積層時に製造する複合部品のための強化力に応じて繊維を互いに交差させてもかまわないという点に注意すべきである。そうするか否かは複合部品の設計パラメーターであり、そうすることも本発明に含まれる。

40

【0014】

本発明の有利な実施例では、支持体に断片を貼り付ける際に予備複合物の断片に応力を加えて予備複合物を支持体の形状にぴったり合せる。断片を積層する支持体表面は展開可能で、支持体表面に容易にぴったり合せることができるのが好ましい。加熱処理が開始するまで予備複合物の断片への応力を維持するのが好ましい。

電離した照射光による予備重合は予備重合状態を完全に制御できるという利点の他に、厚

50

さの薄い複数の層に分割することによって比較的に小さい曲率に湾曲することができ、各断片に残留応力が生じることが無く、積層中に繊維が座屈せず、積層体の横方向部分に生じる繊維のばらつき、特に厚さ方向のばらつきを無くすることができる。従って、内部応力がゼロになる形状に作られた積層体の弾性戻りはわずかで、最終複合部品の最終製造段階を邪魔しないように機械的特性を維持し、容易に変形することができる。

【0015】

最終複合部品の厚さよりはるかに厚さの薄い層で樹脂の重合を開始することで変形が容易になる。複合部品の最小湾曲半径を「 r 」とすると、重合は「 r 」を20で割った値より小さくなるような厚さ「 e 」の層で開始するのが有利である。特に、最終生成物の構造を最終的に固定する前に変形状態を一時的に仮止め状態に維持するのを容易にするためには、重合を「 r 」を150で割った値より小さくなるような厚さ「 e 」の層で開始するのが好ましい。

【0016】

【実施例】

以下、下記図面を参照して本発明方法を2つの実施例を説明する。

図1には糸(実施例ではガラス繊維)11を収容するリール10が示されている。次の含浸装置20は硬化可能な樹脂をベースにした組成物と、この組成物を処理する照射光に適した光開始剤(光重合開始剤)を収容する容器21を備えている。含浸装置20は含浸チャンバ22を備える。得られた予備含浸材料12は予備重合装置30に導入され、この中で電離した照射光で予備含浸材料12が予備重合される。処理は酸素のない状態で実施される。組成物が露出される照射光31の波長は一般に450ナノメートル以下、好ましくは300nm~450nmで、例えば紫外線ランプを使用できる。得られた予備複合物13はローラ40によって矢印Fの方向へ駆動される。連続して製造される予備複合物から最後に切断機50によって一定長さの断片14を得る。この断片は以下で説明するように加工できる。次の段階は予備複合物の断片14の加工段階である。

【0017】

図2にはC字型の製品(例えばC字型バネ)を製造するための支持体61が示されている。予備複合物の断片14を変形して、支持体61の形にぴったりと合せる(図2の矢印D参照)。断片14を支持体61上に配置した段階で、繊維はC字型の製品の一端から他端まで図2の平面に平行に延びている。

予備重合の程度は、変形させた断片14の湾曲部の内部に位置する繊維に座屈を引き起こさずに断片14を所望の支持体上に積層でき、変形中および変形後の加圧下の加熱処理中に樹脂をベースにした組成物が予備複合物の外に拡大するのを阻止するのに十分なレベルでなければならない。しかし、優れた機械特性、特に曲げ特性および剪断特性に優れた複合材料を得るためには、この予備重合の程度は温度および圧力の作用下で2枚の互いに隣接する予備複合物の断片間の界面で接着力が生じ、予備複合物の複数の断片の積層体を連続して重合するのに十分なだけ低いものでなければならない。

【0018】

予備重合の程度(レベル)は、予備複合物のDショアー硬度を分析して実験的に制御することができる。下記のショアー硬度値はNFT46-052規格に記載のDショアー硬度テスターを用いて測定したものである。最終複合物のDショアー硬度を約90~95と仮定すると、例えば予備複合物のDショアー硬度が45より大きくなり且つ65より大きくなる前に電離した照射光への露出を止めるのが好ましい。一般的には、電離した照射光への露出段階は、予備複合物のDショアー硬度を最終複合物のDショアー硬度で割った指数Dが約0.5に到達してから且つ約0.7になる前に停止されることが提案される。

【0019】

予備重合の程度を予備複合物の組成物のガラス転移温度 T_g を分析して実験的に制御することもできる。実際に優れた制御方法は指数 $T = T_{gf} - T_{gpr}$ を用いる方法である。ここで、 T_{gpr} は予備複合物の組成物のガラス転移温度、 T_{gf} は最終複合物の組成物のガラス転移温度である。電離した照射光への露出段階は指数Tが120℃未満となっ

てから且つ30℃未満になる前に停止される。例えば、最終複合物の組成物のガラス転移温度T_gが約160℃である場合には、予備複合物の組成物のガラス転移温度T_gが約40℃に到達してから且つ約130℃に到達する前に電離した照射光への露出を止める。予備複合物の予備重合の程度は樹脂のゲル化点以上にするということが分かっている。望ましい予備重合の程度は例えば電離した照射光の処理時間を合せることで達成できる（ローラ40に与える走行速度と予備重合装置30の長さ）。

【0020】

予備複合物を支持体61の表面の形にぴったり合せる際には下記の方法が採用できる。すなわち、予備複合物の各断片14を個々に積層し、変形（図2の矢印D参照）し、各断片14を順次支持体61の形にぴったり合させるか、予備複合物の複数の断片14をグルー

10

【0021】

いずれにせよ、断片14の靱性（nerf）はかなり弱い、少なくとも次の段階を実施できるだけ十分なC字型を維持するように、予備複合物の断片の積層体を作るのが好ましい。図2に示すように、組成物の一つの層15の少なくとも一部を例えばC字の端部で少なくとも1つの断片の表面上で互いに積層して、積層体の異なる断片14と予め結合させることもできる。前記層15の樹脂を部分的に重合化するには、図2に示されるように断片14を通して前記層15を少なくとも部分的に電離した照射光、例えば可視紫外線照射に露出すれば十分である。隣接する断片間に上記の結合を作らない場合、より一般的には加わる変形に対して断片を自発的に維持することをしない場合には、適当な力を外から加えて

20

【0022】

光重合開始によって各断片14を仮止め(solidarization provisoire)する変形例では、積層体を適当な圧力と温度（例えば約130℃）で成形してから、最終成形前またはその他の任意の中間段階の前に樹脂の少なくとも部分的な予備重合をすることができる。他の変形例では、主として高粘度の組成物から成る仮の保持層を間に挟んで、積層した各断片14を仮止めすることができる。上記の各種方法を同時に用いることもできる。

【0023】

図3は最終段階を示している。ここでは反対側の金型62を予備複合物の断片14の積層体16で被覆した支持体61の上に載せる。例えば約10バールの圧力で最終成形する。加圧成形温度は予備複合物の組成物のガラス転移温度T_gより高くするのが好ましい。適切な処理温度は例えば少なくとも約150℃である。材料の最終特性は予備重合だけによるものではなく、基本的にそれに基づくものでもない。この特性の大部分は互いに積層した各断片の粘着力を優れたものにする最終成形段階の加熱処理に依存する。

30

【0024】

本発明では予備重合の程度が熱によって制御しないので、組成物の温度を緩やかに上げて繊維の含浸段階における組成物の粘度を調整することができる。例えば、樹脂の安定性に大きな影響を全く与えずに約80℃に加熱できる。それによって繊維が良く含浸される。これによって本発明方法の後段階のパラメータから独立した含浸段階の制御パラメータを使うことができる。

40

【0025】

適した樹脂は不飽和のビニルエステル樹脂およびポリエステル樹脂から成る群の中から選択でき、或いはエポキシ樹脂にすることもできる。強化繊維としてはポリアクリル繊維、酸化ポリアクリロニトリル(acrylonitrile oxide)繊維、ポリビニルアルコール繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリアミドイミド繊維、ポリイミド繊維、クロロ(chloro)繊維、ポリエステル繊維、芳香族ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、セルロースまたはレーヨンまたはビスコース繊維、ポリフェニレンベンゾビスオキサゾール(benzobisoxazole)繊維、ポリエチレナフテネート繊維等の有機繊維から選択するか、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ繊維またはセラミック繊維（アルミナ、アルミノシリカ、ボロシリコアルミネート）等の無機繊維から選択されるものを挙げることができる

50

。本発明では組成物による含浸中に実質的に平行に配置された少なくとも1つの強化方向に平行な一方向性繊維を用いるのが好ましい。下記の表は各種の樹脂を用いて作ったサンプル1～5を比較したものである。各サンプルは厚さが2 mmの平行6面体のブロックである。

【0026】

全ての例（対照群とサンプル）において、強化繊維は上記タイプのガラス繊維である。「製造」の欄で「直接成形」とは全く積層化していない等価なモノリシックな成形品を意味し、各繊維は互いに平行に樹脂マトリクス中に規則正しく分散している。全てのサンプルは加圧下での熱処理により最終成形した。対照1はHexcel Composites S. A.からPrepreg Vicotex(参照番号BE M10/29.5%/25x2400-ガラス片P122 EPOXY 60mm)の名称で市販のエポキシ樹脂に埋め込んだ一方向性ガラス繊維から成る一方向性繊維の予備含浸材料を用いて作った。対照2は、Atlac 50の名称で市販の樹脂に埋め込んだPPG 2001 300Texの名称で市販の糸から成る。対照3は熱で予備重合した予備複合物の10個の断片を積層して得た。これは対照2と同じ樹脂中に埋め込んだ同じガラス繊維から成る。

10

【0027】

本発明の全ての実施例において、組成物は重合光重合開始剤を含み、照射光は可視紫外線スペクトル内にある。本発明ではガラス繊維を用いるのが好ましい。

本発明サンプルは全て厚さ0.2 mmの予備複合物の断片10個を積層して得られ、2枚の50ミクロンのナイロンフィルムで保護した。予備複合物は断片から180 mmの所に設置した可視紫外線照射ランプ（Philips UV tube TLK 40W/03）で上記の秒数だけ露出して予備重合した。予備複合物は予備重合用照射および前記の仮止めに対して十分に透明で、均質であり、既に予備重合された断片を通して照射処理が実施できることが分かる。

20

【0028】

【表1】

	樹脂	ガラス繊維	繊維量	製造	硬化
対照 1	Epoxy M10	Vetrotex RO 99	72	直接成形	120℃で1時間 +150℃で1時間
対照 2	Atlac 590	PPG 2001	73	直接成形	120℃で15分 +165℃で15分
対照 3	Atlac 590	PPG 2001	74	10層積重ね	120℃で15分 +165℃で15分
サンプル1	Atlac 590	PPG 2001	70	30秒UV処理 次に10層の積層	165℃で15分
サンプル2	Heltron 970	PPG 2001	68	30秒UV処理 次に10層の積層	165℃で15分
サンプル3	RD903 +スチレン	PPG 2001	72	20秒UV処理 次に10層の積層	165℃で15分
サンプル4	RD904 +スチレン	PPG 2001	69	20秒UV処理 次に10層の積層	165℃で15分
サンプル5	Derakane 470-36S	PPG 2001	72	20秒UV処理 次に10層の積層	165℃で15分

【0029】

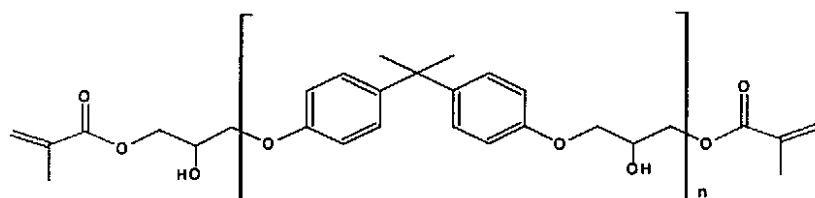
対照2と3および全てのサンプルの樹脂は、全てビニルエステル樹脂である（エポキシビニルエステル樹脂）。ATLAC 590樹脂の供給者はDSM-BASF Structural Resinsである。上記実施例の変形例として、樹脂に共重合可能なモノマーを添加し、モノマーの比率を変えて組成物の粘度を調整することができる。例えば、比率を変えるモノマーはスチレンである。光重合開始剤はビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド（光重合開始剤 Irgacure 819）である。樹脂「Heltron 970」の供給者はAshland Chemical社である。樹脂「RD903」および「RD904」の供給者はUCB Chemicals社である。樹脂「Derakane 470-36S」の供給者はDow社である。

【0030】

樹脂ATLAC 590は不飽和モノカルボキシル酸（下記式参照）によって不飽和化されたエポキシ樹脂である。この樹脂は下記(a)～(c)からなる：

(a)角型括弧内で表されるビスフェノールAをベースとする樹脂：

【化1】



10

20

30

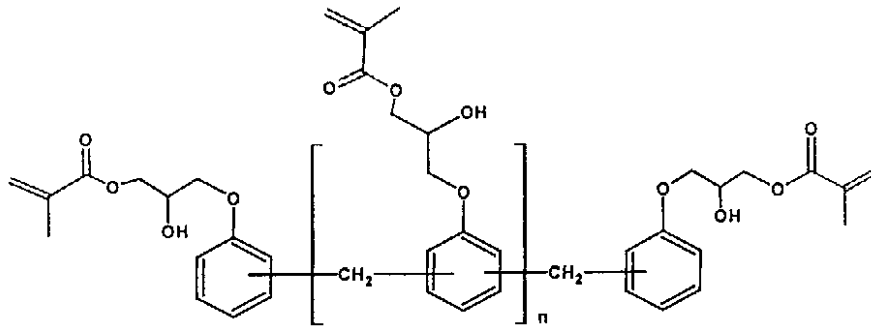
40

50

【0031】

(b)角型括弧内で表されるノボラック樹脂：

【化2】

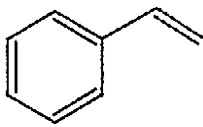


10

【0032】

(c)その比率が粘度に影響を与えるモノマー、スチレン：

【化3】



【0033】

下記の表は機械特性を表している。

【表2】

	ヤング率	屈曲テスト 破断点応力	せん断テスト 破断点応力
	(MPa)	(MPa)	(MPa)
対照 1	40977	1374	78
対照 2	37142	1145	83
対照 3	28140	733	28
	ヤング率	屈曲テスト 破断点応力	せん断テスト 破断点応力
	(MPa)	(MPa)	(MPa)
サンプル 1	40956	1184	78
サンプル 2	33366	1050	82
サンプル 3	39080	1111	81
サンプル 4	35486	1050	77
サンプル 5	40548	1025	76

30

40

【0034】

対照1と2は正しく製造したモノリシックな製品に期待されるよりも優れた性能を示す。各サンプルの機械的性能はヤング率値、屈曲テストにおけるサンプルの最大破断点応力（AFNOR T57-302規格）および最大破断点剪断応力（AFNOR T57-303規格）で示され、後者

50

の特性によって特に対照 3 と本発明のサンプルとの間の関係がよく表されている。対照 3 の特性は大きく低下し、特に最大破断点せん断応力にかなりの低下が見られる。これに対して本発明を用いることによって、直接比較できるモノリシックな製品である対照 2 の特性を実質的に得ることが可能である。予備複合物の断片が変形されていてもされていなくても材料の機械特性は同じである。

【0035】

下記の表は部分的な重合処理の結果を示す。この表は紫外線照射処理時の異なる値で得られた予備複合物の性質を示す。各サンプルは 2 % の光重合開始剤Irgacure 819を有する樹脂Atlac 590に埋め込まれたガラス繊維PPG 300 Texを 70 重量%含む。予備複合物は厚さ 0.25 mmで、幅 30 mmで、ガラス繊維が一方向性となる層に作られた。この層は表面を厚さ 50 ミクロンのナイロンフィルムで保護して照射光から保護した。照射は処理する層から 180 mmの所に設置した 2 台のPhilips UV ランプTLK 40W/03で実施した。こうして 30 mmの予備複合物の断片 15 個の積層体を形成した。座屈に対する耐久性は半径 30 mmのシリンダ上で繊維の方向を向いたサンプルを手で巻いて評価した。耐久性は 110 °Cの温度、30 バールの圧力で評価した。D ショアー硬度は上記規格に従って測定した。

【0036】

【表 3】

UV照射への 露出時間 (秒)	外観	D ショアー 硬度	座屈に対する耐性	圧力に対する耐性
10	粘着性	20	多数の座屈	複合物粉碎、 樹脂滲出
20	非粘着性	35	座屈	複合物粉碎
25	非粘着性	45	少い座屈	複合物粉碎されず
27	非粘着性	50	座屈無し	複合物粉碎されず
30	非粘着性	65	座屈無し	複合物粉碎されず
40	非粘着性	75	座屈無し	複合物粉碎されず
60	非粘着性	80	座屈無し	複合物粉碎されず

【0037】

25 秒より長い処理時間から満足のいく結果が得られることが分かる。適切な D ショアー硬度に達したら照射を制限するのが好ましい。詳細は上記の説明を参照されたい。本発明は、少なくとも 1 つの所定強化方向に強化繊維を含む平らでない面を有する積層した複合材料に関するものである。各繊維は全て単一の層に含まれ、各繊維は電離した照射光によって硬化可能な樹脂を含む組成物をベースにしたマトリクス中に埋め込まれている。各単位層は 0.3 ミリメートル未満の厚さを有し、マトリクスのガラス転移温度 T_g は 150 °C よりも高く、材料の D ショアー硬度は 80 よりも大きい。各単位層は平らでない展開可能な形である。材料の弾性率は 3000 MPa よりも大きく、屈曲破断点応力は 100 MPa よりも大きく、剪断破断点応力は 70 MPa よりも大きいのが好ましい。

【0038】

本発明によって厚さが 0.3 ミリメートル未満の長い断片からなる、可視紫外線照射を通さない保護フィルムで被覆された中間生成物を得ることができる。この中間生成物は電離した照射光によって硬化可能な樹脂からなる組成物をベースにしたマトリクス中に埋め込まれた少なくとも 1 つの所定強化方向に平行に配置された強化繊維を含む予備複合物で形成される。マトリクスのガラス転移温度 T_g は 40 ~ 130 °C であり、その D ショアー硬度は 50 ~ 65 である。保護フィルムを設けることによって予備複合物の重合状態を実

質的に変えずに中間生成物を貯蔵できる。この中間生成物は別の場所でも使用でき、上記の本発明方法に従って成形できる。

【0039】

本発明の他の観点から、本発明は複合材料をゴムに結合する方法に関するものである。すなわち、上記の方法で複合部品がゴムに密着一体化した積層体を製造することができる。実際には、ゴムの層を受ける各断片の表面にレソルシノールホルムアルデヒドラテックス接着剤（RFL）の層を堆積させ、ゴム層を取り付けて、高温加熱処理する前に、このRFL接着剤の層を100℃以下の温度で乾燥する。最終成形時に予備複合物の断片が互いに結合し且つ複合要素とゴムとの間に優れた結合が得られる。

本発明ではさらに、前記の少なくともいくつかの層の間に硫黄で加硫可能なエラストマーをベースにした組成物の層17を挿入した材料にも関するものである。好ましくは、上記の少なくともいくつか層と硫黄で加硫可能なエラストマーをベースにした組成物の層との間にレソルシノールホルムアルデヒドラテックス接着剤（RFL）の層を挿入するのが有利である。

【0040】

図4は変形され、紫外線照射によって予備重合された組成物の層15によって仮止めされ、2つの積層した断片14の予備複合物で被覆された支持体61を示す。こうして堆積し、予め安定化させた2つの層は自然にC字型を維持する。未硬化のゴムをベースにした組成物の層17は2番目の断片14上にある。このゴムベースの組成物は予備複合物の最初の層に与えた形に容易に合せることができる。変形した仮止め状態を維持しながら組成物の断片14をさらに積層することができる。もちろん、図2で説明した全ての手段を用いることができる。

【0041】

図5に示した最終成形段階では各断片14が互いに接着するようにゴムの加硫、樹脂の完重合化およびゴムと樹脂との結合を行なう。反対側の金型63をゴムの層17を間に挟んだ予備複合物の断片14の積層体18で被覆された支持体61上に載せる。最終成形は加圧下に加熱処理して行う。予備複合物の各断片上に非重合性のRFL接着剤を使用することによって特殊なエラストマーを使用しないでゴムを複合材料に接着することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法の第1段階を実施する装置の概念図。

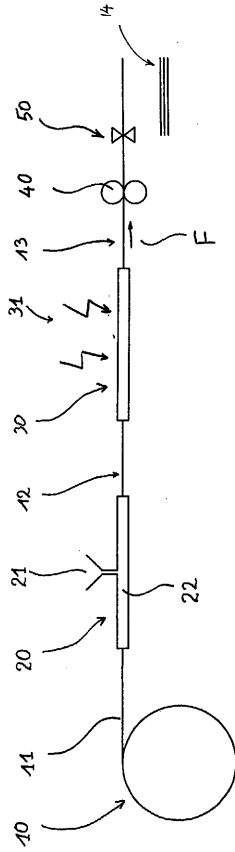
【図2】 複合部品の製造に用いられる本発明方法より後の段階を説明する概念図。

【図3】 図2で説明した段階の後の段階を説明する概念図。

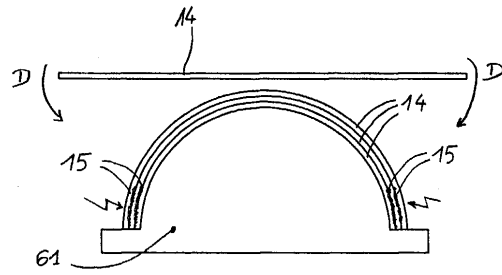
【図4】 複合部品とゴムとの両方から成る積層部品の製造に用いられる本発明方法より後の段階を説明する概念図。

【図5】 図4で説明した段階の後の段階を説明する概念図。

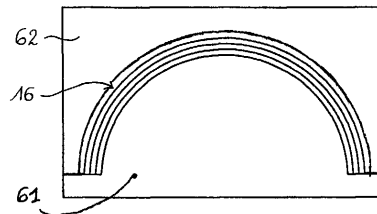
【図 1】



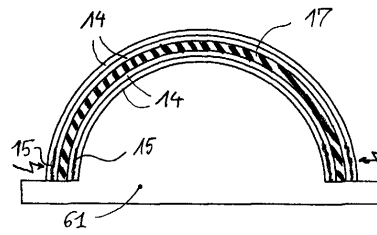
【図 2】



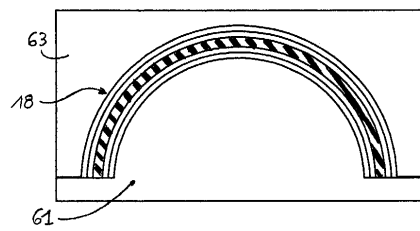
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 3 2 B	5/28	(2006.01)	B 3 2 B 5/28 A
B 3 2 B	25/10	(2006.01)	B 3 2 B 25/10
B 3 2 B	37/16	(2006.01)	B 3 2 B 31/04
B 3 2 B	37/10	(2006.01)	B 3 2 B 31/20
C 0 8 F	2/44	(2006.01)	C 0 8 F 2/44 C
C 0 8 F	2/50	(2006.01)	C 0 8 F 2/50
C 0 8 F	283/10	(2006.01)	C 0 8 F 283/10
C 0 8 F	290/06	(2006.01)	C 0 8 F 290/06
B 2 9 K	31/00	(2006.01)	B 2 9 K 31:00
B 2 9 K	63/00	(2006.01)	B 2 9 K 63:00
B 2 9 K	67/00	(2006.01)	B 2 9 K 67:00
B 2 9 K	105/08	(2006.01)	B 2 9 K 105:08
B 2 9 L	9/00	(2006.01)	B 2 9 L 9:00

- (74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
- (74)代理人 100092277
弁理士 越場 隆
- (72)発明者 ロジェ ミュリ
スイス国 1 7 8 0 クルニラン (番地なし)
- (72)発明者 アンリ アンク
スイス国 1 7 5 6 オナン アンパッス デュ ヴェルジェ 6
- (72)発明者 エルヴェ ムスティ
スイス国 1 6 3 0 ビュル シュマン ドゥ ラ モンス 2 2
- (72)発明者 マルセル トルナル
スイス国 1 7 0 0 フリブール ルット ドゥ ジラール 4 4

審査官 深谷 陽子

- (56)参考文献 特表平10-502120 (JP, A)
特開昭60-071640 (JP, A)
特開平05-138759 (JP, A)
特開平02-162016 (JP, A)
特開平07-148294 (JP, A)
特開平10-017685 (JP, A)
特開昭64-001526 (JP, A)
特開平10-182768 (JP, A)
国際公開第99/019407 (WO, A1)
特開平05-302400 (JP, A)
特開平05-255996 (JP, A)
特開平04-108132 (JP, A)
特開平08-150618 (JP, A)
特開昭61-202823 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 70/00-70/68
B29C 43/00-43/58

B29B 7/00-11/16,13/00-15/14
B29C 31/00-31/10,37/00-37/04
B29C 71/00-71/02
B32B 1/00-43/00
C08F 2/44
C08F 2/50
C08F 283/10
C08F 290/06
B29K 31/00
B29K 63/00
B29K 67/00
B29K 105/08
B29L 9/00