

(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2014-531336

(P2014-531336A)

(43) 公表日 平成26年11月27日(2014.11.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 5/24 (2006.01)</b>	B 3 2 B 5/24 1 0 1	3 D 2 0 3
<b>B 3 2 B 9/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 9/00 A	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 5/28 (2006.01)</b>	B 3 2 B 5/28 Z	4 F 2 0 4
<b>B 3 2 B 17/04 (2006.01)</b>	B 3 2 B 17/04 Z	
<b>B 2 9 C 43/20 (2006.01)</b>	B 2 9 C 43/20	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-527613 (P2014-527613)	(71) 出願人	512137348
(86) (22) 出願日	平成24年8月27日 (2012. 8. 27)		バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成26年4月28日 (2014. 4. 28)		Bayer Intellectual Property GmbH
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/066601		ドイツ40789モンハイム・アム・ライン、アルフレート・ノーベル・シュトラッセ10番
(87) 国際公開番号	W02013/030151	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成25年3月7日 (2013. 3. 7)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102011082076.0	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成23年9月2日 (2011. 9. 2)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、無機非金属材料の層およびサンドウィッチ部材からなる複合材料、および前記複合材料の製造方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

A) 無機非金属材料の層および B) サンドウィッチ部材からなる複合材料であって、サンドウィッチ部材は、

- a) 発泡プラスチックから構成される少なくとも 1 つのスペーサー、
  - b) スペーサーの前記層 (A) に面する側において、完全硬化ポリウレタン、およびプラスチック、ガラスおよび / またはカーボンの織物、編物、不織布、スクリムおよびマットからなる群からのポリウレタン浸透性基材の少なくとも 1 つの層、ならびに
  - c) スペーサーの前記層 (A) から離れた面を向く側において、ガラス繊維マットを用いて補強され、前記層 (A) から離れた面を向く層を基準として少なくとも 20 重量 % のガラス繊維含有量を有する完全硬化ポリウレタンの少なくとも 1 つの層
- を含む、複合材料。

10

## 【請求項 2】

複合材料は A) および B) の間に更なる弾性層 C) を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

## 【請求項 3】

複合材料は、A) および B)、または存在するならば A) および C) の間に更なる接着促進層 D) を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の複合材料。

## 【請求項 4】

発泡プラスチックは  $10 \sim 150 \text{ kg/m}^3$  の見掛密度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

20

## 【請求項 5】

側 (b) および / または (c) のポリウレタンは、内部接着促進剤として 1 以上のアミノシランを含む反応性ポリウレタン混合物から得ることができることを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

## 【請求項 6】

側 (b) および / または (c) のポリウレタンは、1 以上の内部離型剤を含む反応性ポリウレタン混合物から得ることができることを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

## 【請求項 7】

側 (b) および / または (c) のポリウレタンは、1 以上の潜伏性触媒の存在下において反応性ポリウレタン混合物から得ることができることを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料。

30

## 【請求項 8】

i) 接着促進剤を施した、または施していない無機非金属材料の層 (A) を開放金型に挿入し、

ii) 不完全硬化サンドウィッチ部材 (B) を i) からの前記層 (A) に設置し、ここでサンドウィッチ部材は、

- a) 発泡プラスチックから構成される少なくとも 1 つのスペーサー、
  - b) スペーサーの前記層 (A) に面する側において、不完全硬化ポリウレタン、およびプラスチック、ガラスおよび / またはカーボンの織物、編物、不織布、スクリムおよびマットからなる群からのポリウレタン浸透性基材の少なくとも 1 つの層、ならびに
  - c) スペーサーの前記層 (A) から離れた面を向く側において、ガラス繊維マットを用いて強化され、前記層 (A) から離れた面を向く層を基準として少なくとも 30 重量 % のガラス繊維含有量を有する不完全硬化ポリウレタンの少なくとも 1 つの層
- を含み、

40

iii) 金型を閉じ、

iv) 加熱しながらまたは加熱なしにポリウレタンを硬化させ、加熱しながらまたは加熱なしに、減圧を適用しながらまたは適用なしに層状構造をプレスし、

v) 金型を開け、造形され、硬化され、プレスされた複合材料を金型から取り出すことを特徴とする、請求項 1 または 2 または 3 または 4 または 5 または 6 または 7 に記載

50

の複合材料の製造方法。

【請求項 9】

工程 i i ) の前に弾性層 ( C ) を前記層 ( A ) に適用することを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

工程 i i ) の前に接着促進剤を前記層 ( A ) に適用することを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

i ) 不完全硬化サンドウィッチ部材 ( B ) を開放金型に挿入し、ここでサンドウィッチ部材は、

a ) 発泡プラスチックから構成される少なくとも 1 つのスペーサー、

b ) スペーサーの前記層 ( A ) に面する側において、不完全硬化ポリウレタン、およびプラスチック、ガラスおよび / またはカーボンの織物、編物、不織布、スクリムおよびマットからなる群からのポリウレタン浸透性基材の少なくとも 1 つの層、ならびに

c ) スペーサーの前記層 ( A ) から離れた面を向く側において、ガラス繊維マットを用いて補強され、前記層 ( A ) から離れた面を向く層を基準として少なくとも 30 重量 % のガラス繊維含有量を有する不完全硬化ポリウレタンの少なくとも 1 つの層

を含み、

i i ) 場合により、高分子フィルム / シート状または化合物としての更なる弾性層 ( C ) をサンドウィッチ部材フリー領域に適用し、

i i i ) 次に、接着促進剤が適用されたまたは適用されていない無機非金属材料の層 ( A ) を適用し、

i v ) 金型を閉じ、

v ) 加熱しながらまたは加熱なしにポリウレタンを硬化させ、加熱しながらまたは加熱なしに、減圧を適用しながらまたは適用なしに層状構造をプレスし、

v i ) 金型を開け、造形され、硬化され、プレスされた複合材料を金型から取り出すことを特徴とする、請求項 1 または 2 または 3 または 4 または 5 または 6 または 7 に記載の複合材料の製造方法。

【請求項 12】

ルーフモジュール、シャーシ部品、車両、船舶または航空機構造における構造部品、被覆材部品または装飾部品または建築物外装および建築物構造における鏡部材としての、請求項 1 または 2 または 3 または 4 または 5 または 6 または 7 に記載された複合材料の使用

方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機非金属材料の層およびサンドウィッチ部材からなる複合材料、およびその製造方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

複合材料は、2 以上の構成材料を組み合わせることによって作られる。個々の成分の幾何学的特性は、構成材料自体の物性と同様に、複合材料の特性にとって重要となる場合がある。これにより、異なる成分の特性を組み合わせることが可能となり、その結果、複合材料は、使用され得る幅が広がる。最終製品にとって必要となる特性は、成分に対して様々な出発材料を選択することによって所望のとおり定めることができる。

【0003】

複合材料は様々な方法で得ることができる。サンドウィッチ構造が考えられ得ることの 1 つである。この種類の構造は、異なる特性を有する 2 以上の層を 1 つの材料に組み込んだ中間体がよく使用される。サンドウィッチ構造は、構造部材が、通常軽量のコア材料 ( スペーサー ) によって隔てられた一般に力吸収性のスキン層からなる、軽量構造形状であ

10

20

30

40

50

る。サンドウィッチ構造部材は、重量が低い、曲げ剛性が高い。

【0004】

コア材料は、様々な材料、例えば紙、板紙、プラスチックまたは金属、バルサ材、波状シート金属またはフォームにおいてハニカム状または多孔質構造からなっており、コア材料は任意の剪断力を伝達し、スキン層をサポートする。

【0005】

サンドウィッチ構造の複合材料に対する応用分野は、例えばスポーツボート、飛行機部品（機体、ウィングシェル）、鉄道車両の外装および内装部品、車両および自動車部品、サーフボードおよび風力システム用の回転翼、建築物外装および建築構造におけるミラー構成部品および他の分野の使用を含む。

10

【0006】

アラミド繊維のハニカム状コアおよびガラス繊維プレプレグから形成されたスキン層を有するサンドウィッチパネルも、最新式の航空機における船内キッチンおよびトイレ用の壁として用いられる。

【0007】

建築構造において用いられるサンドウィッチ複合体は、鉄筋コンクリートのバックングシェル、断熱材の層およびクリンカーまたはコンクリートの表面シェルを有するプレハブのサンドウィッチスラブである。さらに、金属スキン層および中間の断熱材を有する複合材料は、サンドウィッチ部材またはサンドウィッチパネルという。

20

【0008】

この種類の建築物は、造船において、特にスポーツボートに対してすでに非常に広く使用されている。サンドウィッチ構造体は、大型船の造船において、特にタンカーに対してより安全をもたらす。

【0009】

サンドウィッチ構造は、自動車工学においても用いられる。そのため、低い重量において強度が損なわれない。繊維強化プラスチックのサンドウィッチ型構造部材の製造は、例えばDE 10057365A1から知られている。

【0010】

WO 2006/099939 A1およびWO 2009/043446 A2には、動力車用のルーフモジュールが開示され、これはサンドウィッチ方式の構造体に基づく。サンドウィッチは、両側にスキン層を有するスペーサーからなる。ポリウレタンは、スペーサーとスキン層との間の連結部である。ハニカム構造または波状金属シートが、これらのサンドウィッチ部材におけるスペーサーとしてよく用いられる。サンドウィッチは一般に、両側において外側/機能性層を有する。この外側層は高分子フィルム/シートからなることが多い。このフィルム/シートは一般に、加熱および圧力下においてサンドウィッチに接着される。スペーサーの構造は、フィルム/シートの表面上に現れることが多く、そのため、サンドウィッチ部材の表面はもはや滑らかでない。その場合、スペーサーの構造も最終製品においても現れる。

30

【0011】

このようなサンドウィッチ部材が後に目に見える建築製品として用いられる場合、このようなでこぼこの表面は望ましくないことが多い。

40

【0012】

ハニカム構造によるでこぼこの表面は、スペーサーとして発泡プラスチックを用いることによって防ぐことができる。用いられる発泡プラスチックは、閉じ込められた空気が製造法中においてフォーム層に逃れることができるように、理想的には空気透過性でなければならない。連続気泡発泡コアのこのような使用は、すでにDE A 10000767から知られている。

【0013】

相当する軽量の発泡コアを用いる問題は、必要な圧縮強度の維持およびコア層とスキン層との間およびスキン層と機能性層との間の層間剥離効果の回避である。

【0014】

50

WO 2006/099939 A1およびWO 2009/043446 A2には、そのクリーム時間が短すぎるために、大型部材における使用に適当でない異なる層を連結するためのポリウレタン系が開示されている。大型部材の製造は、ポリウレタン系の部分において特に適合した化学を必要とするが、これは、さもなければスキン層がスプレーされている時でさえポリウレタンの反応が開始し、結果として部材において望ましくない内在応力をつくるためである。従って、適合したクリーム時間 - 反応混合物の導入と化学反応の開始との間の時間間隔を意味すると理解される - が必要となる。水含有ポリウレタン反応混合物の場合、目視可能なクリーニングが反応の開始を示すものとされる。

【0015】

しかし、この方法に対する経済的実行可能性を保護するため、短い離型時間がこの部材に対して可能でなければならない。離型時間とは、定義により、金型からの複合材料の適当な取り出しを可能とする十分高い程度の架橋を達成するための、反応金型におけるポリイソシアネートおよび重付加生成物の反応混合物によって必要となる時間である。

10

【0016】

大型の構造部材を製造するために、ポリウレタン系は、遅いクリーム時間を有するよう処方されなければならない。これにより、繊維構造の均一な湿潤を妨げる早過ぎるクリーニングおよび過剰に速く終わる反応がなく、繊維構造全体をスプレー可能であることが確保される。遅いクリーム時間および短い離型時間の組み合わせは、この方法に特に適合したポリウレタン系化学を必要とする。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】国際公開第2006/099939号

【特許文献2】国際公開第2009/043446号

【特許文献3】独国特許出願公開第10000767号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、サンドウィッチ構造において得ることができ、従来技術の不利な点を回避する複合材料を提供することである。より具体的には、このような複合材料は、広い領域にわたってでさえスペーサーの構造が見えない滑らかな表面を有するであろう。その表面は、非常に滑らかで、くぼみ、空気含有または同様の欠陥が全くないはずである。サンドウィッチ部材の表面は、機能性部材でさえ、サンドウィッチ部材および/またはスペーサーを通すことによりすぐにそれを損傷することなく、そこに固定できるほどに平面状であるはずである。更なる目的は、製造および設置両方の技術的要求を最小限にし、高い程度の設計の自由度（例えば、曲げ、固定部の取り付け）をもたらす軽量の大面积の構造部材を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0019】

驚くべきことに、この目的は、安定な軽量の基部（サンドウィッチ部材）と無機非金属材料の層、特にセラミック/ガラスの層とを組み合わせることによって達成されることが見出された。

40

【発明を実施するための形態】

【0020】

従って、本発明は、A) 無機非金属材料の層およびB) サンドウィッチ部材からなる複合材料であって、ここでサンドウィッチ部材は

a) 発泡プラスチックから構成される少なくとも1つのスペーサー、

b) スペーサーの前記層(A)に面する側において、完全硬化ポリウレタン、およびプラスチック、ガラスおよび/またはカーボンの織物、編物、不織布、スクリーンおよびマットからなる群からのポリウレタン浸透性基材の少なくとも1つの層、ならびに

50

c) スペーサーの前記層(A)から離れた面を向く側において、ガラス繊維マットを用いて補強され、前記層(A)から離れた面を向く層を基準として少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも30重量%のガラス繊維含有量を有する完全硬化ポリウレタンの少なくとも1つの層

を含む、複合材料を提供する。

【0021】

複合材料は、好ましくはA)およびB)の間に更なる弾性層C)を含んでよい。

【0022】

発泡プラスチックは、好ましくは10~150kg/m<sup>3</sup>の見掛密度を有する。

【0023】

側(b)および/または(c)のポリウレタンは、好ましくは内部接着促進剤として1以上のアミノシランおよび/または1以上の内部離型剤を含む反応性ポリウレタン混合物から得ることができる。

【0024】

側(b)および/または(c)のポリウレタンは、より好ましくは1以上の潜伏性触媒の存在下において反応性ポリウレタン混合物から得ることができる。

【0025】

本発明はさらに、本発明による複合材料の製造方法であって、

i) 無機非金属材料の層(A)を開放金型に挿入し、

ii) 不完全硬化サンドウィッチ部材(B)を、i)からの前記層(A)に設置し、ここでサンドウィッチ部材は

a) 発泡プラスチックから構成される少なくとも1つのスペーサー、

b) スペーサーの前記層(A)に面する側において、不完全硬化ポリウレタン、およびプラスチック、ガラスおよび/またはカーボンの織物、編物、不織布、スクリムおよびマットからなる群からのポリウレタン浸透性基材の少なくとも1つの層、ならびに

c) スペーサーの前記層(A)から離れた面を向く側において、ガラス繊維マットを用いて強化され、前記層(A)から離れた面を向く層を基準として少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも30重量%のガラス繊維含有量を有する不完全硬化ポリウレタンの少なくとも1つの層

を含み、

iii) 金型を閉じ、

iv) 加熱しながらまたは加熱なしにポリウレタンを硬化させ、加熱しながらまたは加熱なしに、減圧を適用しながらまたは適用なしに層状構造をプレスし、

v) 金型を開け、造形され、硬化され、必要に応じてプレスされた複合材料を金型から取り出す

ことを特徴とする製造方法を提供する。

【0026】

工程(i)および(ii)を逆の順番で行うこともできる。

【0027】

この方法の好ましい実施態様において、工程ii)の前に、(例えばスプレーすることによって)弾性層を前記層(A)に適用する。

【0028】

サンドウィッチ部材(B)を、プレハブ部材として金型中に挿入してよい。金型の外においてサンドウィッチ部材を製造するために、コア(スペーサー)の一方の側における対応するガラス繊維マットおよびコアの他方の側における対応する浸透性基材に、反応性ポリウレタン混合物をスプレーし、次に金型において層(A)上に設置する。

【0029】

本発明の複合材料は、ルーフモジュール、シャーシ部品、車両、船舶または航空機構造における構造部品、被覆材部品または装飾部品または建築物外装および建築物構造における鏡部材、または他の応用として用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0030】

有用なコアスペーサーとして、例えばポリウレタンに基づく連続気泡硬質フォームコアが挙げられる。さらに有用なスペーサー/コアとして、例えばオープンポア (open-pore) または連続気泡 (例えば、網状) のポリ塩化ビニル (PVC)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリスチレン (PS)、発泡ポリスチレン (EPS) または架橋ポリスチレン (XPS) フォームまたは他の連続気泡金属またはセラミックフォームが挙げられる。

## 【0031】

好ましくは、このようなオープンポア (open-pore) / 連続気泡硬質フォームは、 $10 \sim 150 \text{kg/m}^3$  の範囲、好ましくは  $20 \sim 100 \text{kg/m}^3$  の範囲、より好ましくは  $30 \sim 60 \text{kg/m}^3$  の範囲の見掛密度 (DIN EN ISO 845により測定した場合) を有する。より好ましくは、この硬質フォームは、10%、好ましくは12%、より好ましくは15%の連続気泡含有量 (DIN EN ISO 4590 86により測定した場合) を有する。

10

## 【0032】

経験から、 $> 150 \text{kg/m}^3$  の見掛密度を有する硬質 (ポリウレタン) フォームは、独立気泡である。より高い見掛密度および剛性/強度を有する連続気泡フォームは、更なる操作 (例えば網状化 = オートクレーブにおける負または正圧によるフォームの意図的開孔) によって得ることもできる。この連続気泡フォームの使用が好ましいことがある。さらに独立気泡フォームに、2次的な機械的仕上げによって (例えば表面の開口によって) オープン構造をもたらすことができる。

20

## 【0033】

従来技術に記載された複合材料に勝る本発明による複合材料の利点は、これを例えばルーフモジュール、建築物外装部材または他の構造部品としての後側カバーとして用いた場合、製造法の過程において閉じ込められたあらゆる空気が、連続気泡発泡プラスチックを通して出ることができ、および/または後者 (latter) によって吸収され得ることである。

## 【0034】

一般に、サンドウィッチ部材をまず存在させ、装飾的および/または機能性層を、あってもよい接着剤層を通してそれに適用させることが、複合材料部材の既存の製造方法から知られている。この装飾的および/または機能性層を適用しているときに、それとサンドウィッチ部材の下部との間に空気がある。その場合、それらを一緒に複合化するために、加熱しながらまたは加熱なしに、圧力または他の場合により減圧を施す。低面積の複合材料の場合、そのとき、その空気は端部を通じて出ることができ、しかし、大面積の複合材料では、これは可能でない。従って空気は、サンドウィッチ部材と機能性および/または装飾的層との間に閉じ込められたままとなる。これは、本発明による方法では生じない。

30

## 【0035】

本発明のサンドウィッチ部材におけるスペーサーの設計は、その空気が硬質フォームの連続気泡によって吸収されるか、または硬質フォームの連続気泡を通じて出ることができるといったものである。その結果、サンドウィッチ部材と層 A) との間の空気の閉じ込めが回避される。

40

## 【0036】

スペーサーのスキン層に、複合材料の均一な接着を可能にするポリウレタン樹脂をスプレーする。製造方法に含まれるプレス操作はさらに、ポリウレタン樹脂の一部をコア層の連続気泡外部領域にプレスする。これはさらに、コア層からのスキン層の後の層間剥離を防ぐように機能する。同時に、さらに、コア層の圧縮強度およびそのためにサンドウィッチの曲げ剛性が高められる。

## 【0037】

ポリウレタン樹脂の一部をコア層にプレスしてよいという事実により、層 A) とサンドウィッチとの間のポリウレタンマトリックスに対する非常に均一な分布をさらにもたらし

50

- 従って、スプレー適用から生じる任意の分布の違いを均一化する。

【0038】

用いるポリウレタン樹脂は、

- a) 少なくとも1つのポリイソシアネート、
  - b) 300~700の平均OH価を有し、少なくとも1つの短鎖ポリオールおよび1つの長鎖ポリオールを含む少なくとも1つのポリオール成分、ここで開始ポリオールは2~6の官能化を有する、
  - c) 水、
  - d) 活性剤、
  - e) 安定剤、
  - f) 場合により、助剤、離型剤および/または添加剤
  - g) 場合により、有機および無機酸
- の反応によって得ることができる。

10

【0039】

好ましい長鎖ポリオールは、少なくとも2個ないし多くとも6個のイソシアネート反応性水素原子を有するポリオールである；好ましくは、5~100、好ましくは20~70、より好ましくは28~56のOH価を有するポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールを用いる。

【0040】

好ましい短鎖ポリオールは、150~2000、好ましくは250~1500、より好ましくは300~1000のOH価を有する。

20

【0041】

本発明における使用にとって好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートシリーズの比較的高核のイソシアネート(pMDIタイプ)、そのプレポリマーまたはこれら成分のブレンドが挙げられる。

【0042】

水は、ポリオール組成物(成分b)~g)100重量部当たり、0~3.0、好ましくは0~2.0重量部の量で用いられる。

【0043】

用いる触媒は、発泡および架橋反応の従来活性剤、例えばアミンまたは金属塩である。例えば、第3級アミンおよび/または有機金属化合物を用いることができる。有用な触媒として、例えば当業者によく知られている次の化合物が挙げられる：トリエチレンジアミン、アミノアルキル-および/またはアミノフェニルイミダゾールおよび/または有機カルボン酸塩。本発明のために有用な金属触媒としては、錫、チタンおよび/またはビスマスの金属化合物も挙げられる。触媒は一般に、成分b)の重量に基づいて、0.2~4重量%の量で用いられる。

30

【0044】

好ましいフォーム安定剤は、ポリエーテルシロキサン、好ましくは水溶性成分である。安定剤は一般に、ポリオール組成物(成分b)~g)100重量部を基準として、0.01~5重量部の量で用いられる。

40

【0045】

ポリウレタン樹脂の製造のための反応混合物は、必要に応じて助剤、離型剤および添加剤、例えば界面活性添加物質、例えば乳化剤、難燃剤、核剤、酸化防止剤、スリップおよび離型剤、染料、分散剤、発泡剤および顔料と混合してよい。

【0046】

反応混合物は、必要に応じて既知の有機または無機酸(成分g)、塩基性触媒、特に第3級アミンをブロックするのに有用な無機または有機酸を特に含んでよい。例えば、リン酸、酢酸および/または水性ポリアクリル酸が有用である。好ましくはこの成分は、ポリオール組成物(成分b)~g)の全重量を基準として、0.05重量%~0.8重量%、好ましくは0.05重量%~0.1重量%の割合で用いられる。

50

## 【0047】

この成分は、成分b)およびc)および場合によりd)、e)およびf)のイソシアネート反応性水素の合計に対するポリイソシアネートa)のNCO基の等量比が0.8:1~1.4:1の範囲、好ましくは0.9:1~1.3:1の範囲であるような量で反応させられる。

## 【0048】

ポリウレタン浸透性基材は、例えばガラス繊維マット、ガラス繊維不織布、ランダムレイド(random-laid)ガラス繊維層、ガラス繊維織物、短切断または粉碎ガラス繊維、短切断または粉碎鉱物繊維、天然繊維マットおよび編物、短切断天然繊維、およびポリマー/カーボン/アラミド繊維に基づく繊維状マット、不織布および編物およびそれらの混合物からなるとよい。

10

## 【0049】

繊維層は、発泡プラスチックスペーサーに、最終製品において最終的に必要となる剛性を付与する。繊維層は空気透過性でもある。

## 【0050】

層A)とサンドウィッチ部材B)との間の弾性層C)、その組成およびその製造方法は、DE A 102005012 796に網羅的に記載されている。

## 【0051】

層(A)は無機非金属材料を利用してよい。ガラス、大理石または他の無機非金属材料を層として用いてよい。この場合においてプレートまたは箔を層(A)として用いてよい。層(A)は市販されており、その製造方法は一般に周知である。一般に、層(A)は0.2~4mm、好ましくは0.5~1.5mm、より好ましくは0.75~1.1mmの厚みを有する。

20

## 【0052】

好ましくは、例えばラッカーまたはプラズマ層の形状の、透明保護層を層(A)の外側にさらに適用してよい。この更なる保護層は外的影響からの保護に關与する。

## 【0053】

層(A)の内側(下側)、サンドウィッチ部材を向いている側は、それに適用される適合した接着促進剤を有してよい。そのような方法は、サンドウィッチ部材のスキン層もしくは、存在すれば弾性層C)に対する更なる改良された接着性、および/または熱および/もしくは湿気防止機能を層(A)に付与することができる。

## 【0054】

保護層は、サンドウィッチ部材の逆側、層(A)から離れた面を向く側に適用してよい。この更なる保護層は外的影響からの保護に關与する。

30

## 【0055】

本発明の複合材料は、好ましくはフレームを具備してよい。このようなフレームは、湿気、空気またはポリウレタン層により被覆されていない側から侵入し得る他の環境影響からスペーサーを保護する。サンドウィッチ部材全体の質は、湿気の侵入によってひどく損なわれ得る。層(A)の均一な表面および関連した良好な外観/良好な接着性は、このような事象においてはもはや確保されない。このような影響は適切なフレームによって防がれる。

## 【0056】

本発明の方法を行うために、

i) サンドウィッチ部材をまず開放金型に充填し、

ii) 場合により、高分子フィルム/シート状の、または化合物として更なる弾性層をサンドウィッチ部材のフリー領域に適用し、

iii) 接着促進剤を適用したまたは適用していない層(A)を適用し、

iv) 金型を閉じ、

v) 加熱しながらまたは加熱なしにポリウレタンを硬化させ、加熱しながらまたは加熱なしに、減圧を適用しながらまたは適用なしに、層状構造をプレスし、

vi) 金型を開け、造形され、硬化された複合材料を金型から取り出す。

40

## 【0057】

50

または、個々の層の存在する順を変えてもよい。

【0058】

本発明の方法における複合材料の製造方法の別の実施態様において、

- i) 接着促進剤を適用したまたは適用していない層(A)を開放金型に挿入し、
- ii) 場合により、弾性層(C)を高分子フィルム/シート状の、または化合物として前記層(A)に適用し、
- iii) サンドウィッチ部材を適用し、
- iv) 金型を閉じ、
- v) 加熱しながらまたは加熱なしにポリウレタンを硬化させ、加熱しながらまたは加熱なしに、減圧を適用しながらまたは適用なしに層状構造をプレスし、
- vi) 金型を開け、造形され、硬化された複合材料を金型から取り出す。

10

【0059】

製造方法の過程において、様々な固定部材をサンドウィッチ構造において組み入れることができる。この部材はサンドウィッチ部材の逆側にさらに適用することができ、その結果、反応性ポリウレタン混合物を用いたスプレー処理は強い結合を作るであろう。固定部材は、同じく更なるガラス繊維の使用および更なるポリウレタンを通じてサンドウィッチに接着させることができる。

【0060】

本発明の複合材料は、ルーフモジュール、シャーシ部品、車両、船舶または航空機構造における構造部品、被覆材部品または装飾部品または建築物外装および建築物構造における鏡部材または他の応用として用いることができる。

20

【0061】

これから本発明を、次の実施例によってより具体的に説明する：

【実施例】

【0062】

実施例(1)：

用いたサンドウィッチ部材は、Baypreg(登録商標)サンドウィッチ(Bayer Materials Science AG製)であった。このサンドウィッチは、2つの異なるスキン層および発泡プラスチックのコアからなり、これらはスプレーされたポリウレタン(Baypreg(登録商標))によって互いに接着されている。

30

【0063】

サンドウィッチ部材は、ポリスチレンボード(Philippine GmbH & Co. Daemmstoffsysteme KG、Bochum製、タイプPH-WDV 60/040、厚み20mm)を与え、その上側(層A)を向く側)に225g/m<sup>2</sup>の基本重量を有するランダムレイドガラス繊維マット(Saint-Gobain Vetrotex Deutschland GmbH、Aachen製のタイプM-113)を設置し、その下側(層A)から離れた面を向く側)に450g/m<sup>2</sup>の基本重量を有するランダムレイドガラス繊維マット(Saint-Gobain Vetrotex Deutschland GmbH、Aachen製のタイプM 5)を設置することによって製造された。

【0064】

次にこの構成体に、両側において、高圧処理機を用いて450g/m<sup>2</sup>の反応性ポリウレタン系をスプレーした。用いたポリウレタン系は、Bayer MaterialScience AG、Leverkusenから入手し、100重量部対204重量部の混合比率においてポリオール(Baypreg(登録商標)VP.PU PR-02831-01)およびイソシアネート(Desmodur(登録商標)VP.PU 081F03)からなった。

40

【0065】

スペーサーとしてポリスチレンボードおよびポリウレタン-スプレースキン層から形成したサンドウィッチ部材を、予め挿入された無機非金属層A)を下側にすでに含む成形プレスに移した。無機非金属層は厚み0.95mmのガラス板である。

金型を90 に加熱し、構造体を300秒間プレスして18mmの厚みの複合部材を形成した。

【0066】

50

実施例(2) :

用いたサンドウィッチ部材は、Bayer MaterialScience AG製のBaypreg(登録商標)サンドウィッチであった。このサンドウィッチは、2つの異なるスキン層および発泡プラスチックのコアからなり、これらはスプレーされたポリウレタン(Baypreg(登録商標))によって互いに接着されている。さらに、層A)を向く側に1ミリの厚みのポリウレタンの弾性層をスプレーした。

開放金型に挿入した第1の部材は、無機非金属層A)(0.95mmの厚みを有するガラス)であった。

【0067】

その後、1ミリの厚みの弾性層C)を製造するために、反応性ポリウレタン混合物を層A)上にスプレーした。混合物は、Bayer MaterialScience AG、Leverkusen製のポリオール(Bayflex(登録商標)VP.PU 51BD14)およびイソシアネート(Desmodur(登録商標)VP.PU 181F19)からなる。

10

【0068】

サンドウィッチ製造のため、まずポリスチレンボード(Philippine GmbH & Co. Daemms toffsysteme KG、Bochum製、タイプPH-WDV 60/040、厚み10mm)の上面および下面を、225g/m<sup>2</sup>の基本重量を有するM 113タイプのランダムレイド繊維マット(Saint-Gobain Vetrotex Deutschland GmbH、Aachen製)を用いてそれぞれ被覆した。

【0069】

次にこの構造体に、両側において、高圧処理機を用いて450g/m<sup>2</sup>の反応性ポリウレタン系をスプレーした。用いたポリウレタン系は、Bayer MaterialScience AG、Leverkusenから入手し、100重量部対204重量部の混合比率においてポリオール(Baypreg(登録商標)VP.PU PR-02831-01)およびイソシアネート(Desmodur(登録商標)VP.PU 081F03)からなった。

20

【0070】

スペーサーとしてポリスチレンボードおよびポリウレタン-スプレースキン層から形成したサンドウィッチ部材を、予め挿入された層A)さらに弾性層C)を下側にすでに含む成形プレスに移した。金型を90℃に加熱し、構造体を300秒間プレスして11mmの厚みの複合部材を形成した。

【0071】

この製造方法後に得られた構造部材には、層A)とサンドウィッチ部材との間に歪みまたは層間剥離が全くない。天候サイクル試験後に層間剥離は全くなく、層A)は表面全体にわたって傷なく存続もした。表面は傷が全くないままである。

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/066601
---

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B32B3/02	B32B7/02
		B32B27/40
		B60R13/02
ADD.		B62D65/06
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)		
B32B B60R B62D		
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 practicable, search terms used)		
EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/043446 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WEBASTO AG [DE]; SCHLEIERMACHER STEPHAN) 9 April 2009 (2009-04-09) claim 1  -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 October 2012		06/11/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hillebrand, Gerhard

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066601

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009043446 A2	09-04-2009	CN 101821151 A	01-09-2010
		DE 102007046187 A1	09-04-2009
		EP 2195229 A2	16-06-2010
		JP 2010540308 A	24-12-2010
		US 2009146463 A1	11-06-2009
		WO 2009043446 A2	09-04-2009
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066601

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B3/02 B32B7/02 B32B27/40 B60R13/02 B62D65/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B B60R B62D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/043446 A2 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; WEBASTO AG [DE]; SCHLEIERMACHER STEPHAN) 9. April 2009 (2009-04-09) Anspruch 1  -----	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2012		06/11/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Hillebrand, Gerhard

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066601

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009043446 A2	09-04-2009	CN 101821151 A	01-09-2010
		DE 102007046187 A1	09-04-2009
		EP 2195229 A2	16-06-2010
		JP 2010540308 A	24-12-2010
		US 2009146463 A1	11-06-2009
		WO 2009043446 A2	09-04-2009
-----			

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 2 9 C 43/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C	43/18	
<b>B 6 2 D 29/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 2 D	29/04	A
B 2 9 K 75/00	(2006.01)	B 2 9 K	75:00	
B 2 9 L 9/00	(2006.01)	B 2 9 L	9:00	
B 2 9 L 31/30	(2006.01)	B 2 9 L	31:30	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74) 代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72) 発明者 フーベルト・エーピング

中華人民共和国 2 0 1 2 0 6 シャンハイ、プドン、チン・チャオ・ロード 3 3 番

(72) 発明者 ラインハルト・アルベルス

ドイツ 5 1 3 7 5 レーフェルクーゼン、メトラッハー・シュトラッセ 1 5 番

(72) 発明者 ベルント・ローテ

ドイツ 5 0 6 7 8 ケルン、アン・デア・ポットミュレ 1 6 番

(72) 発明者 ハンス - グイド・ヴィルツ

ドイツ 5 1 3 7 7 レーフェルクーゼン、アン・デア・フェッテヘンネ 1 番

F ターム(参考) 3D203 CA09

4F100 AA01A AD11B AG00 AG00B AG00D AK01B AK01C AK12 AK51 AK51B  
AR00E BA04 BA05 BA07 CB00E DG11B DG11D DG12B DG13B DG15  
DG15B DJ01C EJ17 EJ42 GB07 GB31 JA13C JB12B JK08E JL00  
JL03  
4F204 AA42 AD08 AD16 AD17 AD35 AG02 AG03 AH17 AH28 AH31  
FA01 FB01 FB11 FB22 FF05 FN11 FN15 FN17