

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6148241号
(P6148241)

(45) 発行日 平成29年6月14日(2017.6.14)

(24) 登録日 平成29年5月26日(2017.5.26)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 35/00	(2006.01) C08L 35/00
C08K 9/04	(2006.01) C08K 9/04
C08K 7/02	(2006.01) C08K 7/02
C08J 5/24	(2006.01) C08J 5/24
C08L 101/00	(2006.01) C08L 101/00

C E R

請求項の数 2 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2014-538911 (P2014-538911)
(86) (22) 出願日	平成24年10月24日 (2012.10.24)
(65) 公表番号	特表2014-530953 (P2014-530953A)
(43) 公表日	平成26年11月20日 (2014.11.20)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/061609
(87) 国際公開番号	W02013/063057
(87) 国際公開日	平成25年5月2日 (2013.5.2)
審査請求日	平成27年10月26日 (2015.10.26)
(31) 優先権主張番号	61/550,671
(32) 優先日	平成23年10月24日 (2011.10.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
	アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100173107 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ナノシリカ含有ビスマレイミド含有組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性ビスマレイミド樹脂中における実質的に球形で約1ナノメートル～約1000ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有するナノシリカ粒子のコロイド分散体であって、揮発性物質を本質的に含まず、前記粒子には前記硬化性ビスマレイミド樹脂への相溶性を該粒子に付与するフェニルトリメトキシシラン基がその表面に結合している、コロイド分散体、を含む硬化性樹脂ゾルであって、ナノシリカ粒子の重量パーセントが、硬化性ビスマレイミド樹脂ゾルの総重量に基づいて30重量パーセント以上であり、これにより前記ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスマレイミド樹脂よりも10パーセント以上増加した粘度を有する、硬化性樹脂ゾル。

【請求項 2】

(a) 硬化性ビスマレイミド樹脂中における実質的に球形で約1ナノメートル～約1000ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有するナノシリカ粒子のコロイド分散体であって、前記ナノシリカ粒子には前記硬化性ビスマレイミド樹脂への相溶性を該ナノシリカ粒子に付与するフェニルトリメトキシシラン基がその表面に結合している、コロイド分散体、を含む硬化性樹脂ゾルであって、ナノシリカ粒子の重量パーセントが、硬化性ビスマレイミド樹脂ゾルの総重量に基づいて30重量パーセント以上であり、これにより前記ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスマレイミド樹脂よりも10パーセント以上増加した粘度を有する、硬化性樹脂ゾルと、(b)炭素、ガラス、セラミック、ホウ素、シリコンカーバイド、ポリイミド、ポリエチレン、又はこれらの組み合わせを含む、強化繊維と、を

含む組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硬化性樹脂を含む組成物、これらから製造される繊維強化型組成物、並びに繊維強化型組成物の機械特性を向上させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

新型構造用複合材料は、重量配分比に対し高強度が必要とされる用途、例えば、自動車、スポーツ用品、及び航空宇宙産業などの様々な用途において有用な高弾性・高強度を有する。このような複合材料は、典型的には、強化繊維（例えば、炭素又はガラス）を埋め込み硬化させたマトリックス樹脂からなる。

10

【0003】

新型複合材料にまつわる数多くの欠陥は、複合材料の製造に使用されるマトリックス樹脂のもつ制限に起因する。樹脂に依存する特性としては、複合材料の圧縮強度及びせん断弾性率（樹脂の弾性率に依存する）、並びに衝撃強度（樹脂の破壊靭性に依存する）が挙げられる。これまでに、これらの樹脂に依存する複合材料の特性を改良する各種取り組みがなされてきた。例えば、エラストマー充填剤（例えば、カルボキシル、アミノ、又はスルフヒドリル末端化ポリアクリロニトリル - ブタジエンエラストマー）が組み込まれ、熱可塑性樹脂（例えば、ポリエーテルイミド又はポリスルホン）が組み込まれ、高分子量又は低官能性モノマーを用いたマトリックス樹脂の架橋密度を低下させるなどしてきた。これらの手法は、樹脂の破壊靭性及び複合材料の衝撃強度を増加させることを目的とするものである。しかしながら、残念なことに、これらの手法では樹脂の弾性率の低下も生じ、したがって、樹脂から製造された複合材料の圧縮強度及びせん断弾性率も低下する。更には、これらの手法では、複合材料の高温度特性が低下する傾向もある。したがって、これらの手法により製造された複合材料に、各種用途に必要とされる圧縮及びせん断特性を持たせようとすると、より厚みをもたせる必要があり、そのため重量が増してしまっていた。

20

【0004】

その他の手法では、複合材料の圧縮及びせん断特性を増加させる手段として、マトリックス樹脂の粘弾性を増加させることに焦点を置いていた。例えば、「強化剤」又は逆可塑剤が利用されてきた。このような材料は、硬化させたエポキシネットワークの粘弾性を増加させるものの、ガラス転移温度を著しく低下させ、かつ吸湿性を増加させるようにも作用する。したがって、材料は、高性能複合材料のマトリックス樹脂に使用するには不十分である。

30

【0005】

一般的な充填剤（1マイクロメートル超の粒子直径を有する充填剤）を使用して、硬化させた熱硬化性樹脂のネットワークの粘弾性を増加させることもできるものの、このような充填剤は、次の理由から、新型複合材料の製造に使用するには不向きである。繊維含有複合材料組成物の硬化中に、空気を捕捉した複合材料を逃すのに十分な程度（及び、それにより、空隙を含まない複合材料の產生を可能にする程度）、樹脂を流し入れる必要があった。樹脂を流動させるにつれ、よりデニールの細かい繊維が濾材として機能し、一般的な充填剤粒子を樹脂から分離し、結果として、充填剤及び硬化樹脂の許容不能な程不均一な分散が生じてしまう。一般的な充填剤は、しばしば繊維の表面を削り取ることから、繊維の強度を減少させる。そのため、得られる複合材料の強度は大幅に低下する恐れがある。

40

【0006】

これらに由来する複合材料の衝撃耐性及び粘弾性を改善させるため、これまでに、熱硬化性マトリックス樹脂には、非晶質シリカ微小繊維又はウイスカも加えられている。しかしながら、これらの微小繊維の高アスペクト比により、許容不能なほどに樹脂粘度が増加し、加工が困難になり、かつマトリックス樹脂に加えることのできる微小繊維量が制限さ

50

れる場合がある。

【0007】

これまでに、樹脂中充填剤としてのナノ粒子の使用が広範に開示されている。しかしながら、これらの開示のほとんどは、未充填の樹脂の粘度を維持することに焦点をおいたものであった。一部の場合では、未充填の場合の樹脂粘度は、従来の装置により加工するには低すぎる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、破壊靱性及び粘弾性がいずれも高いマトリックス樹脂系を製造する方法、ひいては高強度並びに高压縮及び高せん断特性を示す複合材料を提供する方法が必要とされている。このような方法は、従来の樹脂系の粘度及び易加工性を増加させるべきもある。これらに加え、工業的な試みは、硬化温度を減少させ、ひいては構造体をより低い熱応力に曝露する、低温での脱オートクレーブ方式の加工法を可能にすることに焦点を置いている。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

硬化性ビスイミド樹脂には、低粘度であることより、結果として、硬化中に過剰に流動し、一般的な加工法に対して、複雑な修正を加える必要があるという困難な課題がある。このような改質の一例としては、硬化によりせき止める手法が挙げられる。硬化中の樹脂の流動性を減少させることで、より高品質の部材が製造され、かつ複合体をより正確に設計できるようになる。更に、低硬化温度により、例えば、脱オートクレーブ方式を選択するなど、採用することのできる複合材料の製造工程の幅が広がることから、低硬化温度を有する硬化性ビスイミド樹脂ゾルは望ましい。硬化温度が低くなることで、熱膨張が少くなり、かつ熱応力が少なくなるなど、得られる部材の品質にも効果が生じ得る。これらの低硬化温度は、本発明に採用されるシリカの大きさ(約100nm)により、粒子による濾過は生じず(これは、従来のマイクロメートルサイズの充填剤を使用した場合に生じる欠点である)、かつ機械特性を増強させることができる。

20

【0010】

一態様では、本開示は、揮発性物質を本質的に不含有であり、硬化性ビスイミド樹脂中にコロイド分散させた実質的に球形のナノシリカ粒子を含む硬化性樹脂ゾルを提供し、前記粒子は、硬化性ビスイミド樹脂への相溶性を粒子に付与する有機基がその表面に結合している。一部の実施形態では、ナノシリカ粒子の重量パーセントは、樹脂ゾルの総重量に基づいて30重量パーセント以上である。一部の実施形態では、粒子は、イオン交換された実質的に球形のナノシリカ粒子である。一部の実施形態では、ゾルは、ナノシリカ粒子を含有していない硬化性ビスイミド樹脂よりも大きい粘度を有する。例えば、場合によつては、ゾルの粘度は、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスイミド樹脂と比較して10パーセント以上増加している。

30

【0011】

一部の実施形態では、ゾルは、約2重量パーセント以下の揮発性物質を含有する。一部の実施形態では、ナノシリカ粒子は、約1ナノメートル~約1000ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有する。一部の実施形態では、ナノシリカ粒子は、約60ナノメートル~約200ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有する。

40

【0012】

一部の実施形態では、硬化性ビスイミド樹脂は、ビスマレイミド樹脂を含む。一部の実施形態では、硬化性ビスイミド樹脂は、エポキシ樹脂、イミド樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂、ビスベンゾシクロブタン樹脂、及びポリシアノ酸エステル樹脂から選択される少なくとも1つの更なる硬化性樹脂を含む。

【0013】

別の態様では、本開示は、(a)硬化性ビスイミド樹脂中にコロイド分散させた実質的

50

に球形のナノシリカ粒子を含む硬化性樹脂ゾルであって、前記ナノシリカ粒子が、前記硬化性ビスイミド樹脂への相溶性を該ナノシリカ粒子に付与する有機基がその表面に結合している硬化性樹脂ゾルと、(b)強化纖維と、を含む組成物を提供する。一部の実施形態では、ナノシリカ粒子の重量パーセントは、硬化性樹脂ゾルの総重量に基づいて30重量パーセント以上である。一部の実施形態では、粒子は、イオン交換された実質的に球形のナノシリカ粒子である。一部の実施形態では、ゾルは、ナノシリカ粒子を含有していない硬化性ビスイミド樹脂よりも大きい粘度を有する。例えば、場合によっては、ゾルの粘度は、ナノシリカ粒子を含有していない同じビスイミド樹脂と比較して10パーセント以上増加している。

【0014】

10

一部の実施形態では、表面に結合した有機基はオルガノシランである。一部の実施形態では、強化纖維は連続纖維である。一部の実施形態では、強化纖維は、炭素、ガラス、セラミック、ホウ素、シリコンカーバイド、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、又はこれらの組み合わせを含む。一部の実施形態では、強化纖維は、各連続纖維の一方向性のアレイ、織布、編生地、糸、ロービング、編み込み構造、又は不織布マットを含む。

【0015】

一部の実施形態では、強化纖維が、61体積パーセントを構成する場合、硬化性ビスイミド樹脂含量は組成物の総重量に基づいて32体積パーセント以下である。一部の実施形態では、強化纖維が、50体積パーセントを構成する場合、硬化性ビスイミド樹脂含量は組成物の総重量に基づいて41体積パーセント以下である。一部の実施形態では、組成物は、硬化剤、硬化促進剤、触媒、架橋剤、染料、難燃剤、顔料、衝撃性改質剤、及び流動性調整剤からなる群から選択される少なくとも1つの添加剤を更に含む。

20

【0016】

別の態様では、本開示は、これまでに開示された任意の組成物を使用し製造されたプリプレグを提供する。別の態様では、本開示は、これまでに開示された任意の組成物を使用し製造された複合材料を提供する。一部の実施形態では、ナノシリカ粒子は、硬化体組成物の全体に均一に分布している。

【0017】

30

別の態様では、本開示は、(a)硬化性ビスイミド樹脂中における実質的に球形のナノシリカ粒子のコロイド分散であって、前記ナノシリカ粒子には硬化性ビスイミド樹脂への相溶性を該ナノシリカ粒子に付与する有機基がその表面に結合している、コロイド分散体、を含む硬化性樹脂ゾルと、(b)強化纖維と、を含む硬化体組成物を含む、厚物品を提供し、厚物品は、少なくとも30重量パーセントのナノシリカ粒子を含む。一部の実施形態では、ナノシリカ粒子は、硬化体組成物の全体に均一に分布している。

【0018】

40

更に別の態様では、本開示は、纖維含有組成物の製造方法であって、(a)硬化性ビスイミド樹脂及び少なくとも1種のオルガノゾルを含む混合物を生成する工程であって、前記オルガノゾルが、揮発性の液体と、実質的に球形のナノシリカ粒子とを含み、前記ナノシリカ粒子が、該ナノシリカ粒子に前記硬化性ビスイミド樹脂への相溶性をもたせる表面上に結合した有機基を有する、生成する工程と、(b)前記混合物から前記揮発性の液体を除去して硬化性樹脂ゾルを生成する工程と、(c)前記混合物又は前記硬化性樹脂ゾルと、強化纖維とを組み合わせて、揮発性物質を本質的に含まない纖維含有組成物を生成する工程と、を含む、製造方法を提供する。一部の実施形態では、方法は、纖維含有組成物を硬化させる工程を更に含む。一部の実施形態では、合わせることは、樹脂ransファー成形、引抜成形、及びフィラメントワインディングからなる群から選択される方法に従つて実施される。一部の実施形態では、プリプレグは、前述の方法により製造される。一部の実施形態では、複合材料は、前述の方法により製造される。一部の実施形態では、物品は、前述の方法により製造された複合材料を使用して製造される。

【0019】

上記の本開示の概要は、本発明のそれぞれの実施形態を説明することとしたもの

50

ではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、その説明文から、また特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例1(Ex1)、実施例2(Ex2)及び比較例1(CE1)の粘弾特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本明細書で使用するとき、末端値による数値範囲での記述には、その範囲内に包含されるあらゆる数値が含まれる(例えば、1~5には、1、1.5、2、2.75、3、3.8、4、及び5などが含まれる)。

【0022】

特に指示がない限り、明細書及び実施形態に使用されている成分の量、性質の測定値などを表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されていることを理解されたい。したがって、特に指示がない限り、先行の本明細書及び添付の実施形態の列挙に記載の数値的パラメーターは、本開示の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化し得る近似値である。最低限でも、また、請求される実施形態の範囲への同等物の原則の適用を限定する試行としてではなく、少なくとも各数値パラメーターは、報告された有効数字の数を考慮して、そして通常の概算方法を適用することによって解釈されなければならない。

【0023】

本発明の複合材料における使用に好適な硬化性樹脂は、例えば、熱硬化性樹脂及び放射線硬化性樹脂などの樹脂であり、これらの樹脂は、硬化によりガラス質ネットワークポリマーを形成し得る。好適な樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、硬化性イミド樹脂(特に、マレイミド樹脂だけでなく、例えば、市販のK-3ポリイミド(duPontから入手可能)、並びにアセチレン、ジアセチレン、フェニルエチニル、ノルボルネン、ナドイミド(nadimide)、又はベンゾシクロブタンなどの末端反応基を有するポリイミド)、ビニルエステル樹脂及びアクリル樹脂(例えば、(メタ)アクリル酸エステル、又はポリオール、エポキシ及びアミンのアミド)、ビスベンゾシクロブタン樹脂、ポリシアン酸エステル樹脂、及びこれらの混合物が挙げられる。これらの樹脂は、モノマー又はプレポリオールの形態で利用することができる。一部の実施形態では、硬化性樹脂には、硬化性ビスイミド樹脂が含まれる。これらの硬化性ビスイミド樹脂は、その他の硬化性樹脂、例えば、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、ポリシアン酸エステル樹脂、及びこれらの混合物などと混合することができる。

【0024】

本開示で有用な硬化性ビスイミド樹脂としては、マレイミド樹脂が挙げられる。本開示の組成物における使用に好適なマレイミド樹脂としては、ビスマレイミド、ポリマレイミド、及びポリアミノビスマレイミドが挙げられる。このようなマレイミドは、無水マレイン酸又は置換無水マレイン酸をジアミン又はポリアミンと組み合わせることにより都合良く合成することができる。一部の実施形態では、有用なビスイミドはN,N'-ビスマレイミドであり、N,N'-ビスマレイミドは、例えば、米国特許第3,562,223号(Bargain et al.)、同第3,627,780号(Bonnard et al.)、同第3,839,358号(Bargain)、及び同第4,468,497号(Beckley et al.)に開示される方法により調製することができ(この記述は参考として本明細書に組み込まれる)かつこれらの多くは市販されている。

【0025】

好適なN,N'-ビスマレイミドの代表例としては、1,2-エタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミン、トリメチル-1,6-ヘキサンジアミン、1,4-ベンゼンジアミン、4,4'-メチレンビスベンゼンジアミン、2-メチル-1,4-ベンゼンジアミン、

10

20

30

40

50

3,3'-メチレンビスベンゼンアミン、3,3'-スルホニルビスベンゼンアミン、4,4'-スルホニルビスベンゼンアミン、3,3'-オキシビスベンゼンアミン、4,4'-オキシビスベンゼンアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキサンアミン、1,3-ベンゼンジメタンアミン、1,4-ベンゼンジメタンアミン、4,4'-シクロヘキサンビスベンゼンアミン、及びこれらの混合物のN,N'-ビスマレイミドが挙げられる。

【0026】

各種ビスマレイミド化合物が米国特許第5,985,963号に開示されており、該特許文献は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。本開示で使用することのできるビスマレイミドの非限定例としては、N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N,N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N,N'-(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン)ビスマレイミド、N,N'-(オキシ-ジブロピレン)ビスマレイミド、N,N'-(アミノジブロピレン)-ビスマレイミド、N,N'-(エチレンジオキシジブロピレン)-ビスマレイミド、N,N'-(1,4-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(1,3-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(メチレン-1,4-ジシクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(オキシ-1,4-ジシクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(m-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(p-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(o-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(1,3-ナフチレン)ビスマレイミド、N,N'-(1,4-ナフチレン)-ビスマレイミド、N,N'-(1,5-ナフチレン)ビスマレイミド、N,N'-(3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(2,4-ピリジル)ビスマレイミド、N,N'-(2,6-ピリジル)-ビスマレイミド、N,N'-(m-トリレン)ビスマレイミド、N,N'-(p-トリレン)ビスマレイミド、N,N'-(4,6-ジメチル-1,3-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(2,3-ジメチル-1,4-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(4,6-ジクロロ-1,3-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(5-メトキシ-1,3-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(m-キシリレン)ビスマレイミド、N,N'-(p-キシリレン)ビスマレイミド、N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(イソプロピリデンジ-p-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(オキシジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(チオジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(ジチオジ-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(スルホジ-p-フェニレン)-ビスマレイミド、N,N'-(カルボニルジ-p-フェニレン)-ビスマレイミド、-ビス-(4-マレイミドフェニル)-メタ-ジイソプロピルベンゼン、-ビス-(4-p-フェニレン)ビスマレイミド、N,N'-(m-キシリレン)-ビス-シトラコンイミド及び-ビス-(4-マレイミドフェニル)-パラ-ジイソプロピルベンゼンが挙げられる。一実施形態では、ビスマレイミドは、商品名「HVA」としてDuponから入手可能なN,N'-(m-フェニレン)ビスマレイミドである。

【0027】

これらのビスマレイミドと共に使用するための共反応体には、任意の様々な不飽和有機化合物、特に、エチレン性、アセチレン性のいずれか又は両方の不飽和を複数有するもの、を挙げることができる。例としては、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリルアミド並びにこれらの誘導体、例えば、(メチル)メタクリレート樹脂；ジシアノエチレン；テトラシアノエチレン；アリールアルコール；2,2'-ジアリルビスフェノールA；2,2'-ジプロペニルビスフェノールA；ジアリルフタル酸；トリアリルイソシアヌレート；トリアリルシアヌレート；N-ビニル-2-ピロリジノン；N-ビニルカプロラクタム；エチレングリコールジメタクリレート；ジエチレングリコールジメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート；ペ

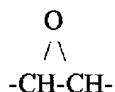
ンタエリスリトールテトラメタクリレート；4-アリル-2-メトキシフェノール；トリアリルトリメリテート；ジビニルベンゼン；ジシクロペンタジエニルアクリレート；ジシクロペンタジエニルオキシエチルアクリレート；1,4-ブタンジオールジビニルエーテル；1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン；スチレン；-メチルスチレン；クロロスチレン；p-フェニルスチレン；p-メチルスチレン；t-ブチルスチレン；及びフェニルビニルエーテルが挙げられる。ビスマレイミドとビス(アルケニルフェノール)とを組み合わせた樹脂系は特に対象となる。この種類の典型的な樹脂系の記載は、米国特許第4,100,140号(Zahir et al.)に見られ、該特許文献の記述は参考として本明細書に組み込まれる。一部の実施形態では、特に有用な成分は4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン及びo,o'-ジアリルビスフェノールAである。

10

本開示のビスマレイミド樹脂と混合するのに有用なエポキシ樹脂は、当該技術分野において公知の、構造：

【0028】

【化1】



20

のエポキシ基を1つ以上含有する、化合物、又は化合物の混合物を含むエポキシ樹脂である。この化合物は、飽和若しくは不飽和であってもよく、脂肪族、脂環式、芳香族若しくは複素環式であってもよく、又はこれらの組み合わせであってもよい。一部の実施例では、エポキシ基(すなわち、ポリエポキシド)を1つ以上含有する化合物が有用である。

【0029】

本発明の組成物に利用することのできるポリエポキシドとしては、例えば、脂肪族及び芳香族ポリエポキシドのいずれもが挙げられるものの、高温での用途には芳香族ポリエポキシドが有用である。芳香族ポリエポキシドは、少なくとも1つの芳香環構造、例えばベンゼン環と、2つ以上のエポキシ基とを含有する化合物である。一部の実施形態では、代表的な芳香族ポリエポキシドとしては、多価フェノールのポリグリシジルエーテル(例えば、ビスフェノールA誘導体樹脂、エポキシクレゾール-ノボラック樹脂、ビスフェノールF誘導体樹脂、エポキシフェノール-ノボラック樹脂)、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル、及び芳香族アミンのグリシジルアミンが挙げられる。一部の実施形態では、有用な芳香族ポリエポキシドは、多価フェノールのポリグリシジルエーテルである。

30

【0030】

本発明の組成物に利用することのできる脂肪族ポリエポキシドの代表例としては、3',4'エポキシシクロヘキシルメチル-3,4エポキシシクロヘキサンカルボキシラート、3,4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2-(3',4'-エポキシシクロヘキシル)-5,1',-スピロ-3',4'-エポキシシクロヘキサン-1,3-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジピン酸塩、リノール酸二量体のジグリシジルエステル、1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ブタン、4-(1,2-エポキシエチル)-1,2-エポキシシクロヘキサン、2,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロパン、脂肪族ポリオール(グリセロールなど)のポリグリシジルエーテル、又は水素添加4,4'-ジヒドロキシジフェニル-ジメチルメタン、及びこれらの混合物が挙げられる。

40

【0031】

本発明の組成に利用することのできる芳香族ポリエポキシドの代表例としては、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル(例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル及びピロメリット酸テトラグリシジルエステル及びこれらの混合物)、N-グリシジルアミノベンゼン(例えば、

50

N, N - ジグリシジルベンゼンアミン、ビス (N, N - ジグリシジル - 4 - アミノフェニル) メタン、1, 3 - ビス (N, N - ジグリシジルアミノ) ベンゼン及びN, N - ジグリシジル - 4 - グリシジルオキシベンゼンアミン及びこれらの混合物) 、並びに、多価フェノールのポリグリシジル誘導体 (例えば、2, 2 - ビス - [4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] プロパン、多価フェノール (テトラキス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルジメチルメタン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4, 4' - ジヒドロキシ - 3, 3' - ジメチルジフェニルプロパン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン及びトリス - (4 - ヒドロキシフェニル) メタンなど) のポリグリシジルエーテル、ノボラックのポリグリシジルエーテル (酸触媒の存在下での、アルデヒドとの、一価又は多価フェノールの反応生成物) 、及び米国特許第3, 018, 262号 (Schoeder) 及び同第3, 298, 998号 (Cooverら) に記載の誘導体 (この特許文献は参照により本明細書に組み込まれる) 、並びに「エポキシ樹脂ハンドブック (Handbook of Epoxy Resins) 」、Lee and Neville, McGraw-Hill Book Co., New York (1967年) 及び「エポキシ樹脂化学及び技術第2版 (Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Second Edition) 」、C. May編、Marcel Dekker, Inc., New York (1988) に記載の誘導体、並びにこれらの混合物が挙げられる。一部の実施形態では、本開示の組成物に有用な種類の多価フェノールのポリグリシジルエーテルは、ペンダント炭素環式基を有する、例えば、米国特許第3, 298, 998号 (Coover et al.) に記載のものなどのビスフェノールのジグリシジルエーテルであり、該特許文献の記載は、参照により本明細書に組み込まれる。このような化合物の例としては、2, 2 - ビス [4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] ノルカンファン及び2, 2 - ビス [4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] デカヒドロ - 1, 4, 5, 8 - ジメタノナフタレンが挙げられる。一部の実施形態では、9, 9 - ビス [4 - (2, 3 - エポキシプロポキシ) フェニル] フッ素が使用される。

【0032】

好適なエポキシ樹脂は、例えば、米国特許第4, 522, 958号 (Das et al.) (該特許文献の記載は、参照により本明細書に組み込まれる) に開示される通りの、エピクロロヒドリンとポリオールとの反応により調製することができ、並びに上掲のLee及びNevilleによる手法、及びMayによる手法により調製することができる。また、数多くのエポキシ樹脂が市販されている。

【0033】

本開示のブレンド組成物に使用するのに好適なポリシアン酸エステル樹脂は、シアノゲンクロリド又は臭化物を、アルコール又はフェノールと組み合わせることにより調製することができる。ポリシアヌレートを調製するためのこのような樹脂の調製及びポリ環状分子三量体化におけるこれらの使用は、米国特許第4, 157, 360号 (Chungら) に記載されており、該特許文献は、参考として本明細書に組み込まれる。好適なポリシアン酸エステル樹脂の代表例としては、1, 2 - ジシアナトベンゼン、1, 3 - ジシアナトベンゼン、1, 4 - ジシアナトベンゼン、2, 2' - ジシアナトジフェニルメタン、3, 3' - ジシアナトジフェニルメタン、4, 4' - ジシアナトジフェニルメタン、及びビフェノールA (biphenol A) 、ビスフェノールF、及びビスフェノールSから調製されたジシアネートが挙げられる。三官能性及びより高い官能性のシアネート樹脂も好適である。

【0034】

一部の実施形態では、本開示において有用な樹脂含量は、組成物に使用される強化纖維の種類に応じて変化し得る。例えば、本開示において有用な樹脂含量は、強化纖維が炭素を含む場合、組成物の総重量に基づいて35重量パーセント以下の硬化性樹脂含量を含む。一部の実施例では、本開示において有用な樹脂含量は、強化纖維がガラスを含む場合、

組成物の総重量に基づいて 25 重量パーセント以下の硬化性ビスイミド樹脂含量を含む。

【0035】

本開示の組成物及び物品における使用に好適なナノ粒子は、実質的に球形であり、コロイド状の大きさであり（例えば、約 1 ナノメートル（1ミリマイクロメートル）～約 1 マイクロメートル（1ミクロン）の範囲の平均粒子直径を有する）、及び化学組成は実質的に無機である。コロイドシリカは有用であるものの、その他の金属酸化物コロイド、例えば、コロイド状チタニア、コロイド状アルミナ、コロイド状ジルコニア、コロイド状バナジア、コロイド状クロミア、コロイド状酸化鉄、コロイド状酸化アンチモン、コロイド状酸化スズ、及びこれらの混合物も利用することができる。コロイド状ナノ粒子は、本質的に単一の酸化物、例えばシリカを含んでよく、あるいは他の種類のオキシドを堆積させた 1 種の酸化物コア（又は金属酸化物以外の材料コア）を含んでよい。一般的に、ナノ粒子の大きさ（平均粒子直径）は、約 1 ナノメートル～約 1000 ナノメートル、好ましくは約 60 ナノメートル～約 200 ナノメートルであり得る。

【0036】

ナノ粒子が凝集した場合、沈殿、ゲル化、又はゾル粘度の劇的な増加が生じ得るため、大きさが相対的に均一であり、かつ実質的に非凝集型のままであるコロイド状ナノ粒子も有用である。したがって、本発明の組成物の製造において使用するのに特に望ましい種類のナノ粒子としては、無機ナノ粒子のゾル（例えば、液体媒質中無機ナノシリカ粒子のコロイド分散体）、特に非晶質シリカゾルが挙げられる。このようなゾルは、様々な技術により調製することができ、ヒドロゾル（水が液媒として機能する場合）、有機ゾル（有機液体が使用される場合）、及び混合ゾル（液媒が水及び有機液体の両方を含む場合）などの様々な形態であることができる。例えば、米国特許第 2,801,185 号（Iler）及び同第 4,522,958 号（Das et al.）に記載の技術及び形態に関する記載（これらの開示は、参照により本明細書に組み込まれる）、並びに R. K. Iler による「シリカ化学（The Chemistry of Silica）」, John Wiley & Sons, New York (1979) における記載を参照されたい。

【0037】

それらの表面化学及び商用利用性から、シリカヒドロゾルは、本発明の組成物の製造に有用である。このようなヒドロゾルは、例えば、Nyacol Products, Inc (Ashland, Maryland); Nalco Chemical Company (Oakbrook, Illinois; 並びに E. I. duPont de Nemours and Company in Wilmington, Delaware) から、様々な粒子直径及び濃度で入手することができる。一般的に、水中、約 10～約 50 重量パーセント濃度のシリカが有用であり、一部の実施形態では、約 23～約 56 体積パーセント（30～約 50 重量パーセント）濃度が有用である（除去すべき水が少なくなるため）。必要に応じて、シリカヒドロゾルは、例えば、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を酸で約 8 又は 9 の pH まで部分的に中和すること（その結果、生じた溶液のナトリウム含量は、酸化ナトリウムに基づいて約 1 重量パーセント未満である）により調製することができる。例えば、電気透析、ケイ酸ナトリウムのイオン交換、ケイ素化合物の加水分解、及びケイ素元素の溶解等、シリカヒドロゾルを調製する他の方法は、上記の Iler によって説明されている。一部の実施形態では、本開示のナノシリカ粒子の有用な調製方法としては、硬化性樹脂ゾル中に粒子を含有させる前に、それらの粒子をイオン交換することが挙げられる。

【0038】

本開示の組成物の調製において、硬化性樹脂ゾルは、一般的に、最初に調製され、次に強化纖維と組み合わせられる。一般的に、硬化性樹脂ゾルを調製するには、樹脂中へのナノシリカ粒子の分散が補助されるよう無機ナノシリカ粒子の少なくとも一部が改質されている必要がある。この表面改質は、当該技術分野において既知である各種異なる方法によりなすことができる（例えば、米国特許第 2,801,185 号（Iler）及び同第 4,522,958 号（Das et al.）に記載の表面改質法を参照されたい。これ

10

20

30

40

50

らの開示は、参照により本明細書に組み込まれる)。

【0039】

例えば、シリカナノ粒子は、粒子の表面上のシラノール基がヒドロキシル基と化学的に結合して表面結合エステル基を生成するような条件下で、一価アルコール、ポリオール、又はこれらの混合物(好ましくは、飽和一級アルコール)で処理してもよい。また、シリカ(又は他の金属酸化物)粒子の表面は、オルガノシラン、例えば、アルキルクロロシラン、トリアルコキシアリールシラン、若しくはトリアルコキシアルキルシラン、又は他の化学化合物、例えば、オルガノチタネートで処理してもよく、これらは、化学結合(共有又はイオン)又は強力な物理的結合により粒子の表面に付着することができ、また、選択された樹脂と化学的に適合する。一部の実施形態では、オルガノシランによる処理は有用である。芳香環含有エポキシ樹脂を利用する場合、少なくとも1つの芳香環も含有する表面処理剤は、一般的に樹脂と適合する。

【0040】

硬化性樹脂ゾルの調製において、ヒドロゾル(例えば、シリカヒドロゾル)は、一般的に、水混和性有機溶媒(例えば、アルコール、エーテル、アミド、ケトン、又はニトリル)と組み合わせることができ、場合により(有機溶媒としてアルコールを使用する場合)、オルガノシラン又はオルガノチタネートなどの表面処理剤と組み合わせができる。一般的に、アルコール及び/又は表面処理剤は、ナノ粒子の表面の少なくとも一部を十分に改質して、安定的な硬化性樹脂ゾルの形成を可能にする(下記硬化性樹脂と組み合せた場合に)量で、使用することができる。好ましくは、アルコール及び/又は処理剤の量は、金属酸化物(例えば、シリカ)が少なくとも約50重量パーセント、より好ましくは、少なくとも約75重量パーセントである粒子が提供されるよう選択される。(アルコールは、希釈剤および処理剤の両方としてアルコールを提供するのに十分な量で添加することができる)。次に、得られた混合物を加熱して、蒸発により、あるいは共沸蒸留により水を除去し、次に、例えば、約100の温度にて例えば、約24時間維持して、アルコール及び/又はその他の表面処理剤と、ナノ粒子表面上の化学基との反応(又は他の相互作用)を可能にさせることができる。これにより、表面に付着した、又は表面に結合した有機基を有するナノ粒子(「実質的に無機」のナノ粒子)を含むオルガノゾルが提供される。

【0041】

次に、得られたオルガノゾルを硬化性樹脂と組み合わせ、有機溶媒を、例えばロータリーエバポレーターを使用して除去することができる。(あるいは、有機溶媒の除去は、必要に応じて、強化纖維と組み合わせた後にまで延期させることができる)。好ましくは、有機溶媒は、真空下で、緊密に結合した揮発性成分をも除去するのに十分な温度まで加熱することにより除去される。一般的に、除去時間及び温度は、揮発性物質の除去は最大化し、かつ樹脂の早期硬化(advancement)は最小化するよう選択される。この段階で揮発性物質を十分に除去し損ねると、組成物の硬化中に空隙が形成され、結果的に、硬化させた組成物において、熱機械特性が低下することになる(この低下は、空隙が存在した場合に物理特性に破壊的な影響が生じる構造用複合材料の製造において、特に深刻な問題である)。また、除去されなかった揮発性物質は、硬化させた樹脂ネットワークを可塑化させ、これにより、高温特性が低下する恐れがある。一般的に、約2重量パーセント未満(好ましくは、約1.5重量パーセント未満)の揮発性物質の濃度を有する樹脂ゾルは、所望の熱機械特性を有するボイドフリー複合材料を提供する。

【0042】

上記の表面処理剤が硬化性樹脂と適合性であるよう適切に選択されない場合、剤が微小粒子表面に緊密に結合していない場合、及び/又は不適当な量で剤が使用される場合、揮発性物質を除去することによりゲルの形成が得られる(何らかの表面結合性揮発性物質が失われることにより得られる)。一般的に、適合性に関し、処理した粒子及び樹脂は、安定的なゾルを確実に形成する、正の混合エンタルピーを有する(多くの場合、溶解度パラメーターを手軽に使用して、硬化性樹脂の溶解パラメーターを表面処理剤の溶解パラメー

10

20

30

40

50

ターと一致させることにより、正の混合エンタルピーを得ることができる）。揮発性物質を除去することにより、一般的に、約3～約50体積パーセント（好ましくは、約4～約30体積パーセント）の実質的に無機のナノ粒子を含有し得る硬化性樹脂ゾルが提供される。

【0043】

本開示の組成物は、硬化性樹脂ゾルを、強化纖維（好ましくは、連続強化纖維）と組み合わせることにより製造することができる。好適な纖維としては、有機及び無機纖維の両方、例えば、炭素又はグラファイト纖維、ガラス纖維、セラミック纖維、木ウ素纖維、シリコンカーバイド纖維、ポリイミド纖維、ポリアミド纖維、ポリエチレン纖維、並びに同様物、及びこれらの化合物が挙げられる。費用、物理特性、及び加工性の面から、炭素、ガラス、又はポリアミド纖維が有用である。このような纖維には、各連続纖維の一方向性のアレイ、織布、編生地、糸、ロービング、編み込み構造、又は不織布マットが含まれ得る。一般的に、組成物には、必要とされる構造的な用途に応じ、例えば、約30～約80（好ましくは、約45～約70）体積パーセントの纖維を含有させ得る。

【0044】

組成物には、例えば、硬化剤、硬化促進剤、触媒、架橋剤、染料、難燃剤、顔料、衝撃性改質剤（例えば、ゴム類又は熱可塑性物質）、及び流動性調整剤などの添加剤を更に含ませることができる。各種硬化剤によりエポキシ樹脂を硬化させることができ、これらの硬化剤のうち一部のものは（使用される量の算出法とともに）、L e e 及びN e v i l l e により、「エポキシ樹脂ハンドブック（Handbook of Epoxy Resins）」、M c G r a w - H i l l , 第36～140ページ, New York (1967年)において記載されている。有用なエポキシ樹脂硬化剤としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アミノエチルエタノールアミン及び同様物などのポリアミン、ジアミノジフェニルスルホン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(3 - クロロ - 4 - (アミノフェニル)フルオレン、ジシアンジアミドなどのアミド、アジピン酸などのポリカルボン酸、フタル酸無水物などの酸無水物、並びにクロレンド酸無水物、並びにビスフェノールAなどのポリフェノール、及び同様物などが挙げられる。一般的に、エポキシ樹脂及び硬化剤は当量で使用されるものの、硬化剤は、エポキシ樹脂当量の約0.1～1.7倍量で使用することができる。

【0045】

例えば、ルイス酸及び塩基、第三級アミン、イミダゾール、錯化ルイス酸、並びに有機金属化合物及び塩といった熱活性化触媒を、エポキシ樹脂の硬化に利用することもできる。熱活性化触媒は、硬化性樹脂組成物中に存在する硬化性ビスイミド樹脂の量に基づいて、約0.05～約5重量パーセントの範囲で通常使用することができる。

【0046】

N, N' - ビスマレイミド樹脂は、米国特許第3, 562, 223号(B a r g a i n e t a l .)に記載のものなどのジアミン系硬化剤を使用して硬化することができる。この特許文献の記載は、参照により本明細書に組み込まれる。通常、N, N' - ビスマレイミド1モル当たり約0.2～約0.8モルのジアミンを使用することができる。N, N' - ビスマレイミドはまた、他の機序により硬化することができ、例えば、芳香族オレフィン（ビス - アリルフェニルエーテル、4, 4' - ビス(0 - プロペニルフェノキシ)ベンゾフェノン又はo, o' - ジアリルビスフェノールA）と共に硬化し、又は、自己重合機序を介して熱硬化する。

【0047】

ポリシアネット樹脂は、熱の印加により、及び／又は、触媒（オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸スズ、アセチルアセトン銅、並びに、カテコールなどの二座配位子を有する鉄、コバルト、亜鉛、銅、マンガン及びチタンのキレートなど）の使用により、環化三量化することができる。このような触媒は、ポリシアネットエステル樹脂100重量部当たり約0.001～約10重量部の量で通常使用することができる。

10

20

30

40

50

【0048】

本開示の組成物の硬化性樹脂ゾルを使用して、例えば、樹脂トランスファー成形、フィラメントワインディング、トウの配置、樹脂トランスファー法、又は一般的なプリプレグ法などの各種一般的な手法により、複合材料物品を作製することができる。プリプレグは、纖維の配列（又は布地）に樹脂ゾル（又は揮発性有機溶媒含有樹脂ゾル）を含浸させ、次に含浸させたテープ又は布地を層化することにより、調製することができる。次に、生じたプリプレグは、閉じ込められた空気を除去するために圧力又は減圧（又は両方）を印加しながら、熱を印加することにより、硬化することができる。

【0049】

硬化性樹脂ゾルを使用して、航空宇宙産業及び自動車産業に関し複合材料部材の製造に広範に使用される樹脂トランスファー成形法により、複合材料部材を作製することもできる。この方法では、纖維は、最初にプリフォームに形成され、これが次に、金属型中で、最終的な部材形状へと圧縮される。次に、ゾルを型に組み入れ、熱硬化させることができる。このプロセスでは、樹脂粘度及び小型の粒子直径（平均直径1マイクロメートル未満）の両方を一貫させて、粒子を分離させずに又はプリフォームを歪ませずに、圧縮させたプリフォーム全体に短時間のうちにゾルを行き渡らせることが重要である。

10

【0050】

複合材料は、典型的には、円形又は橜円形断面を有するシリンドラ又はその他の複合材料の製造に使用されるフィラメントワインディング法により、硬化性樹脂ゾルから製造することもできる。この方法では、樹脂浴全体にゾルを行き渡らせて、纖維のトウ又はトウの配列をゾルに含浸させ、含浸させたトウを、直ちにマンドレル上に巻きつける次に、得られた複合材料を、熱硬化させることができる。

20

【0051】

引抜成形法（断面が一定の部位を製造する際に使用される連続工程）を使用して、硬化性樹脂ゾルから複合材料を作製することもできる。このような方法では、連続纖維の大規模な配列を、最初に樹脂浴中で湿潤させる。得られた湿潤配列を、次に、加熱されたダイを通して引抜く。このダイにおいて、捕捉された空気が絞り出され、樹脂が硬化される。

【0052】

上述の加工法の全てにおいて、ナノシリカ粒子を含有していない硬化性ビスイミド樹脂ゾルよりも高粘性を有する、ナノシリカ粒子を含有する硬化性ビスイミド樹脂ゾルを提供することが望ましい。これにより、一般的な加工法、例えば、硬化によりせき止める手法に対し、複雑な修正を加えずとも、一般的な加工装置において、ビスイミド樹脂ゾルを加工することができる。これらの相対的に高い粘度に起因し、硬化中に、硬化性ビスイミド樹脂ゾルの流動性が低下することにより、より高品質の部材が製造され、より良好で正確な複合材料の設計が可能になる。例えば一部の実施形態では、硬化性ビスイミド樹脂ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない硬化性ビスイミド樹脂と比較して10パーセント高い粘度を有することは有用である。

30

【0053】

本開示の組成物は、例えば、ホットメルト法により容易に加工することのできる十分な粘度を有する。組成物のレオロジー及び硬化特性は、特定の複合材料を製造する工程に必要とされるものに合うよう調節することができる。組成物に、熱、電子線照射、マイクロ波照射、又は紫外線照射を適用して硬化させて、向上された圧縮強度及び／又はせん断弾性率、並びに向上された衝撃時拳動（ナノ粒子を含有させていない、相当する硬化複合材料と比較して）を示す纖維強化複合材料を形成することができる。これにより、構造的完全性が必要とされる、例えば、輸送、建築、及びスポーツ用品産業などにおける用途において使用するのに良好に適した複合材料が作製される。本開示の複合材料が有用である一部の例示的な用途としては、ツーリング、成形、大容量導体、ポリマー複合材料導体、送電線及び同様物などが挙げられる。

40

【0054】

一部の実施形態では、本開示の硬化性樹脂ゾル及び組成物を使用して、硬化させた厚物

50

品（又は複合材料）を作製することが望ましい。本明細書で使用するとき、用語「厚」は、5センチメートル、一部の実施形態では、10センチメートル超、一部の実施形態では、15センチメートル超であることを意味する。厚物品の例としては、本開示の硬化性樹脂ゾル及び組成物を使用して製造されたツーリング型が挙げられる。

【0055】

本開示の厚物品などの、本開示の硬化性組成物（すなわち、複合材料）に関しては、硬化させた組成物全体にナノシリカ粒子が均一に分布されることが望ましい。本明細書で使用するとき、用語「均一に分布される」は、硬化させた組成物の任意の3次元断面内のナノシリカ粒子の分布が、粒子の凝集に関係する兆候を示さないことを意味する。むしろ、ナノシリカ粒子は、硬化させた組成物のこのような3次元断面の全体にわたって均一に離間していることが望ましい。10

1. 硬化性ビスイミド樹脂中における、実質的に球形のナノシリカ粒子のコロイド分散体であって、揮発性物質を本質的に含まず、前記粒子には前記硬化性ビスイミド樹脂への相溶性を該粒子に付与する有機基がその表面に結合している、コロイド分散体、を含む硬化性樹脂ゾル。

2. 前記ナノシリカ粒子の重量パーセントが、30重量パーセント以上である、請求項1に記載のゾル。

3. 前記粒子が、イオン交換された実質的に球形のナノシリカ粒子である、請求項1又は2のいずれかに記載のゾル。

4. 前記ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスイミド樹脂よりも高粘度である、請求項1～3のいずれかに記載のゾル。20

5. 前記ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスイミド樹脂と比較して、10パーセント以上増加した粘度を有する、請求項4に記載のゾル。

6. 前記ゾルが、約2重量パーセント未満の揮発性物質を含有する、請求項1～5のいずれかに記載のゾル。

7. 前記ナノシリカ粒子が、約1ナノメートル～約1000ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有する、請求項1～6のいずれかに記載のゾル。

8. 前記ナノシリカ粒子が、約60ナノメートル～約200ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有する、請求項7に記載のゾル。

9. 前記硬化性ビスイミド樹脂がビスマレイミド樹脂を含む、請求項1～8のいずれかに記載のゾル。30

10. 前記硬化性ビスイミド樹脂が、エポキシ樹脂、イミド樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂、ビスベンゾシクロブタン樹脂、及びポリシアン酸エステル樹脂から選択される少なくとも1つの更なる硬化性樹脂を含む、請求項9に記載のゾル。

11. (a) 硬化性ビスイミド樹脂中における実質的に球形のナノシリカ粒子のコロイド分散体であって、前記ナノシリカ粒子には前記硬化性ビスイミド樹脂への相溶性を該ナノシリカ粒子に付与する有機基がその表面に結合している、コロイド分散体、を含む硬化性樹脂ゾルと、(b) 強化纖維と、を含む組成物。

12. 前記ナノシリカの粒子重量パーセントが、前記硬化性樹脂ゾルの30重量パーセント以上である、請求項11に記載の組成物。40

13. 前記粒子が、イオン交換された実質的に球形のナノシリカ粒子である、請求項1又は12に記載の組成物。

14. 前記ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスイミド樹脂よりも高粘度である、請求項11～13のいずれかに記載の組成物。

15. 前記ゾルが、ナノシリカ粒子を含有していない同じ硬化性ビスイミド樹脂と比較して、10パーセント以上増加した粘度を有する、請求項11に記載の組成物。

16. 前記組成物が、約2重量パーセント未満の揮発性物質を含有する、請求項11～15のいずれかに記載の組成物。

17. 前記ナノシリカ粒子が、約1ナノメートル～約1000ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有する、請求項11～16のいずれかに記載の組成物。50

18. 前記ナノシリカ粒子が、約60ナノメートル～約200ナノメートルの範囲の平均粒子直径を有する、請求項17に記載の組成物。

19. 前記硬化性ビスイミド樹脂がビスマレイミド樹脂を含む、請求項11～18のいずれかに記載の組成物。

20. 前記硬化性ビスイミド樹脂が、エポキシ樹脂、イミド樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル樹脂、ビスベンゾシクロブタン樹脂、及びポリシアノ酸エステル樹脂から選択される少なくとも1つの更なる硬化性樹脂を含む、請求項11～19のいずれかに記載の組成物。

21. 前記表面に結合した有機基がオルガノシランである、請求項11～20のいずれかに記載の組成物。 10

22. 前記強化纖維が連続纖維である、請求項11～21のいずれかに記載の組成物。

23. 前記強化纖維が、炭素、ガラス、セラミック、ホウ素、シリコンカーバイド、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、又はこれらの組み合わせを含む、請求項11～22のいずれかに記載の組成物。

24. 前記強化纖維が、各連続纖維の一方向性のアレイ、織布、編生地、糸、ロービング、編み込み構造体、又は不織布マットを含む、請求項11～23のいずれかに記載の組成物。

25. 前記強化纖維が61体積パーセントを構成する場合、前記硬化性ビスイミド樹脂含量は組成物の総重量に基づいて32体積パーセント以下である、請求項23に記載の組成物。 20

26. 前記強化纖維が41体積パーセントを構成する場合、前記硬化性ビスイミド樹脂含量は組成物の総重量に基づいて50体積パーセント以下である、請求項23に記載の組成物。

27. 硬化剤、硬化促進剤、触媒、架橋剤、染料、難燃剤、顔料、衝撃性改質剤、及び流動性調整剤からなる群から選択される少なくとも1つの添加剤を更に含む、請求項11～26のいずれかに記載の組成物。

28. 請求項11～27に記載のいずれかの組成物を含む、プリプレグ。

29. 請求項11～27のいずれかに記載の硬化体組成物を含む複合材料。

30. 前記ナノシリカ粒子が、前記硬化体組成物の全体に均一に分布している、請求項29に記載の複合材料。 30

31. a) 硬化性ビスイミド樹脂中における実質的に球形のナノシリカ粒子のコロイド分散体であって、前記ナノシリカ粒子には前記硬化性ビスイミド樹脂への相溶性を該ナノシリカ粒子に付与する有機基がその表面に結合している、コロイド分散体、を含む硬化性樹脂ゾルと、(b) 強化纖維と、を含む組成物の硬化体組成物を含む厚物品であって、前記硬化性樹脂ゾルの総重量に基づいて少なくとも30重量パーセントのナノシリカ粒子を含む、厚物品。

32. 前記ナノシリカ粒子が、前記硬化体組成物の全体に均一に分布している、請求項31に記載の厚物品。

33. 繊維含有組成物の製造方法であって、(a) 硬化性ビスイミド樹脂と少なくとも1種のオルガノゾルとを含む混合物を生成する工程であって、前記オルガノゾルは、揮発性の液体と実質的に球形のナノシリカ粒子とを含み、前記ナノシリカ粒子には前記硬化性樹脂への相溶性を該ナノシリカ粒子に付与する有機基がその表面に結合している工程と、(b) 前記混合物から前記揮発性の液体を除去して硬化性樹脂ゾルを生成する工程と、(c) 前記混合物又は前記硬化性樹脂ゾルと、強化纖維とを組み合わせて、揮発性物質を本質的に含まない纖維含有組成物を生成する工程と、を含む、製造方法。 40

34. 前記纖維含有組成物を硬化する工程を更に含む、請求項33に記載の方法。

35. 前記組み合わせることが、樹脂トランスファー成形、引抜成形、及びフィラメントワインディングからなる群から選択される方法に従って実施される、請求項33に記載の方法。

36. 請求項33に記載の方法によって製造されたプリプレグ。 50

37. 請求項33に記載の方法によって製造された複合材料。

38. 請求項37に記載の複合材料を含む物品。

【0056】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。実施例においては、すべての温度はセ氏温度であり、すべての部及び割合は、別途記載のない限り重量によるものである。

【0057】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更及び改変は、当業者には明らかであろう。

10

【0058】

試験方法

動的粘弾性分析 (RDA)

ARESレオメーター (TA Instruments, New Castle, Delaware)において、50ミリメートルの直径を有する上下プレートを使用し、空隙は1ミリメートルに設定し、温度範囲は50～180、加熱速度は2／分、振動幅は1Hz、及びひずみは2パーセントとして、ダイナミックモードの平行平板で、未硬化の樹脂の動的粘弾性分析を実施した。ひずみは自動調整を使用した。

【0059】

示差走査熱量計 (DSC)

20

次の変更を加え、ASTM D 3418-08に従って、未硬化性樹脂の硬化による発熱を測定した。TA Q2000示差走査熱量計 (TA Instruments) を使用した。サンプルは密閉したパンに準備し、大気中で、-30～330まで、10

／分で加熱した。この温度範囲は、ASTM D 3418-08に記載される温度範囲よりも小さい。

【0060】

線収縮率

ASTM D 2566-86に従って、硬化中の樹脂の線収縮率を求めた。半円筒形の、直径実測値2.54センチメートルかつ実測長25.4センチメートルの、スチール製溝型の内側表面を、成形型剥離剤により被覆した。次に、型を150に予熱した後、液体樹脂を方に注ぎ入れ、次のとおりに硬化させた。150で30分；次に、0.25／分で180まで加熱；180で4時間；次に、250で20分以上加熱；20分以上かけて250まで温度を上昇させて、250で6時間後硬化。室温まで冷却させ、効果させた樹脂の長さと、型の長さを測定し、線収縮率を算出する。

30

【0061】

熱重量分析 (TGA)

TA Instruments TGA 500熱重量分析器 (TA Instruments) を使用して、5～10mgの試料を、大気中で、20／分にて30～850に加熱して、EX1及びEX2の、硬化させた樹脂のシリカ含量を求めた。不燃性の残留物と、樹脂に含まれる元々のナノシリカ含量とした。

40

【0062】

動的機械分析 (DMA)

硬化させた樹脂の曲げ貯蔵弾性率 (E') 及びガラス転移温度 (T_g) は、2軸片持梁モードのRSA-2 Solids Analyzer (Rheometrics Scientific, Inc, Piscataway, NJ) を使用し、振動頻度1Hz、ひずみ0.03～0.10パーセント、及び5／分にて-30～300の加熱とし、動的機械分析 (DMA) により得た。タンデルタ曲線の頂点を T_g として報告した。

【0063】

硬度

バーコル硬度 (H_B) を、ASTM D 2583-95 (2001に再認可) に従つ

50

て測定した。バーコル Impressor (Model GYZJ-934-1, Barber-Colman Company (Leesburg, VA) から入手可能) を使用した。それぞれの試料について 5 ~ 10 回測定し、平均値を報告した。

【0064】

破壊靱性 (K_{Ic})

ASTM D5045-99 に従って、圧密張力形状を使用して破壊靱性を測定し、試料は、 $W = 2.54$ センチメートル、 $a = 1.27$ センチメートル、及び $B = 0.64$ センチメートルで、 3.18 センチメートル × 3.05 センチメートル × 0.64 センチメートルの公称寸法を有し、 1.3 ミリメートル / 分 (0.050 インチ / 分) の修正負荷速度を使用した。10

【0065】

引張特性

「I型標本」を使用し、硬化させた樹脂の室温引張強度、破壊ひずみ、及び弾性率を、ASTM D638 に従って測定した。負荷速度は、 1.3 ミリメートル / 分 (0.05 インチ / 分) であった。5つの標本を各種シリカ濃度について、試験した。

【0066】

熱膨張係数

マクロ展開プローブを備えた TMA Q400 (TA Instruments) を使用して、熱膨張 (CTE) 係数の測定を実施した。室温にて 1.0N の力を印加し、標本の長さを測定した。標本を、 $25 \sim 180$ へと 10 回循環処理した。5回目の加熱時に、 $0 \sim 180$ に合わせて曲線として CTE を記録した。20

【0067】

ナノインデンテーション

連続剛性測定法 (CSM) を用い、DCM モジュールを備えた MTS Nanoindenter XP を使用し、ナノインデンテーション試験を実施した。表面中への圧子プローブの荷重及び変異を用い、単一のインデンテーションに関し、深さ 100 超で試料の弾性率及び硬度を算出した。各試料に最大約 17mN の荷重を負荷した。バーコビッチダイアモンド圧子を使用して、弾性率及び硬度を求めた。500 ~ 1000 ナノメートルのインデンテーション深さでデータを平均した。この方法を介し、弾性率、高度、及びヴィックース硬度を得た。30

【0068】

炭素繊維複合材料試験方法

Advanced Composite Materials Association の推奨する方法、SRM 1R-94 「配向させた繊維 - 樹脂複合材料の圧縮特性に関する推奨される試験方法 (Recommended Test Method for Compressive Properties of Oriented Fiber-Resin composites)」に従って、複合材料積層体の圧縮強度を測定した。 [$0, 90]$ $_3$ $_s$ レイアップを使用して製造された、一般的に市販されている炭素繊維プリプレグテープの 12 層の積層体から、タブを切り出した。ゲージ部位が一貫して 4.75 ミリメートルになるよう、エポキシフィルム粘着剤 AF163-2 (3M, Saint Paul, MN) を使用してかみ合わせてタブを結合させた。 113N cm のボルトトルクとともに「改良型 ASTM D695」試験装置 (Wyoming Test Fixtures, Inc., Salt Lake City, UT) を使用した。球状に配置したテーブルと、固定した頭部とを使用して、 1.27 ミリメートル / 分の速度で試料を圧縮した。9つの各積層体試料を試験した。ASTM D3518 の手順により、面内のせん断弾性率を測定した。各パネル由来の 8 つの試料を試験した。2軸伸び計を使用した。標準法の後、せん断弾性率は、コード弾性率が、 $2,000 \sim 6,000$ マイクロせん断ひずみとなるようにした。40

【0069】

【表1】

材料	Homide 127A MPOH	o, o'-ジアリルビスフェノールA (DABA) (商品名「Homide 127A」として、 HOSt-Technik GmbH (St. Stefan, Austria) から入手可能) 1-メトキシ-2-プロパノール (Adrich Chemicals (Milwaukee, WI) から 入手可能)	Kane Ace MX 660 (Homide 127Aに25重量パーセントで分散させた、 シロキサン系100ナノメートル粒子直徑コアシエルゴム, Kaneka Texas Corporation (Houston, TX))	Matrimid 5292A Matrimid 5292B オルガノゾル1 (Os 1)	4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (商品名「Matrimid 5292A」として、 Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) から市販) Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) として、 フェニルトリメトキシラン/改質Nailco 2329K (粒子直徑約86ナノメートル) (Nailco Chemical Company (Naperville, IL)) の、約25重量パーセント メトキシプロパンノール/水 (50/50重量比) 溶液フェニルトリメトキシランの改質は、 米国特許出願第20110021797号に概略される方法に従つて実施した。	オルガノゾル2 (Os 2)	オルガノゾル3 (Os 3)
Homide 127A MPOH	o, o'-ジアリルビスフェノールA (DABA) (商品名「Homide 127A」として、 HOSt-Technik GmbH (St. Stefan, Austria) から入手可能) 1-メトキシ-2-プロパノール (Adrich Chemicals (Milwaukee, WI) から 入手可能)	Kane Ace MX 660 (Homide 127Aに25重量パーセントで分散させた、 シロキサン系100ナノメートル粒子直徑コアシエルゴム, Kaneka Texas Corporation (Houston, TX))	Matrimid 5292A Matrimid 5292B オルガノゾル1 (Os 1)	4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (商品名「Matrimid 5292A」として、 Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) から市販) Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) として、 フェニルトリメトキシラン/改質Nailco 2329K (粒子直徑約86ナノメートル) (Nailco Chemical Company (Naperville, IL)) の、約25重量パーセント メトキシプロパンノール/水 (50/50重量比) 溶液フェニルトリメトキシランの改質は、 米国特許出願第20110021797号に概略される方法に従つて実施した。	オルガノゾル2 (Os 2)	オルガノゾル3 (Os 3)	
Homide 127A MPOH	o, o'-ジアリルビスフェノールA (DABA) (商品名「Homide 127A」として、 HOSt-Technik GmbH (St. Stefan, Austria) から入手可能) 1-メトキシ-2-プロパノール (Adrich Chemicals (Milwaukee, WI) から 入手可能)	Kane Ace MX 660 (Homide 127Aに25重量パーセントで分散させた、 シロキサン系100ナノメートル粒子直徑コアシエルゴム, Kaneka Texas Corporation (Houston, TX))	Matrimid 5292A Matrimid 5292B オルガノゾル1 (Os 1)	4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (商品名「Matrimid 5292A」として、 Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) から市販) Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) として、 フェニルトリメトキシラン/改質Nailco 2329K (粒子直徑約86ナノメートル) (Nailco Chemical Company (Naperville, IL)) の、約25重量パーセント メトキシプロパンノール/水 (50/50重量比) 溶液フェニルトリメトキシランの改質は、 米国特許出願第20110021797号に概略される方法に従つて実施した。	オルガノゾル2 (Os 2)	オルガノゾル3 (Os 3)	
Homide 127A MPOH	o, o'-ジアリルビスフェノールA (DABA) (商品名「Homide 127A」として、 HOSt-Technik GmbH (St. Stefan, Austria) から入手可能) 1-メトキシ-2-プロパノール (Adrich Chemicals (Milwaukee, WI) から 入手可能)	Kane Ace MX 660 (Homide 127Aに25重量パーセントで分散させた、 シロキサン系100ナノメートル粒子直徑コアシエルゴム, Kaneka Texas Corporation (Houston, TX))	Matrimid 5292A Matrimid 5292B オルガノゾル1 (Os 1)	4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (商品名「Matrimid 5292A」として、 Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) から市販) Huntsman Advanced Materials (Woodlands, Texas) として、 フェニルトリメトキシラン/改質Nailco 2329K (粒子直徑約86ナノメートル) (Nailco Chemical Company (Naperville, IL)) の、約25重量パーセント メトキシプロパンノール/水 (50/50重量比) 溶液フェニルトリメトキシランの改質は、 米国特許出願第20110021797号に概略される方法に従つて実施した。	オルガノゾル2 (Os 2)	オルガノゾル3 (Os 3)	

【0070】

ワイプ式フィルムエバポレーター（「WFE」）

商品名「Filmtruder」でBuss-SMS-Canzler (Pratteln, Switzerland) から市販されている、25hp ドライブを装備した1m² 対向流式ポリマー加工装置を使用して実験を実施した。蒸気熱を加え、一体型ジャケット及び水平槽を取り付けた、低圧損型として設計された2.9m² ステンレス鋼凝縮器

を使用して、完全な真空下、-38にて蒸気を濃縮させた。WFEへの生成流は、BP-6シリーズの大流量背圧制御器(GO Regulator, Spartanburg, SC)により調節した。WFEの底面には、45/4ジャケットを装備したポリマーポンプと、商品名「Vacorex」でMaag Automatik, Incorporated(Charlotte, North Carolina)から市販のドライブを取り付けた。商品名「Kinney」としてTuthill Vacuum and Blower Systems(Springfield, Missouri)から市販のKDH-130-B真空ポンプを用い、系に真空を印加し、Rosemount 3051圧力ransミッタ(Rosemount, Incorporated, Chanhassen, Minnesota)を使用してモニターした。WFEローターの設計は、材料により潤滑した軸受と、真空ポンプの供給口に材料を輸送する、ローターを伸長させた装置とから構成した。WFEから液化した材料を確実に適切に除去するために、ローターは伸長させて用いた。ポンプギアから、ローターの伸びボルトのヘッド底部までの距離は5.84センチメートルであった。

【0071】

ナノ粒子含有前駆体の製造

実施例1用の前駆体：表1に示す通りの量で、380Lケトル中で、攪拌しながら材料を混合して、Os 1/Homide 127A/MX 660の混合物を調製した。ケトルを60に加温し、この温度で4時間維持した。次に、得られた混合物を室温まで冷却した後、Zenithポンプ(100cc Zenith BLB, Monroe, NC)を用い、ワイプ式フィルムエバポレーター(WFE)の上部口まで計量した。WFEローター速度は340RPMであった。次に、30トル(4.0kPa)の真空を印加して、表2に示す通りのプロファイルに従って、混合物を加熱した。10分後、Homide 127A/MX 660前駆体を含有している無溶媒ナノシリカ粒子を回収した。熱重量分析によると、シリカ含量は56.7重量パーセント(72.6体積パーセント)であった。

【0072】

実施例2～4用の前駆体：以降の変更を加え、EX1の前駆体に関し記載した手順を使用して、EX2～4に使用するための前駆体を調製した。表1に記載の量で出発材料を使用し、3333Pa(25トル)の真空を印加した。供給及び温度条件は表2に示す通りのものであった。EX2～4の熱重量分析により、表1に示す通りのシリカ含量が示された。EX5は、米国特許第5,648,407号(Goetz et al.)に概説されるとおりに調製した。ロータリーエバポレーターを使用することにより、66重量パーセントシリカにて、Os2とMatrimid 5292Aとを配合することができる。

【0073】

【表2】

表1

実施例	O s 1 (kg)	O s 2 (kg)	O s 3 (kg)	M p O H (kg)	H o m i d e 1 2 7 A (kg)	M a t r i m i d 5 2 9 2 B (kg)	M X 6 6 0 (kg)	シリカ含量 (重量/ペーセント)
	1 4 1 . 0	N A	2 6 . 0	2 6 . 0	1 0 . 9		1 8 . 2	5 6 . 7

1	1 4 1 . 0	N A	2 6 . 0	2 6 . 0	1 0 . 9		1 8 . 2	5 6 . 7
2	2 2 5 . 1	N A	4 1 . 8	4 1 . 8	4 5 . 5		N A	5 5 . 0
3 ~ 4	N A	2 8 8	N A	N A	N A	3 6 . 4	N A	6 3 . 7

【0074】

10

20

30

40

【表3】

実施例に対する ナノシリカ含有前駆体	ゾル混合物の供給 速度 (kg/時)	生成物排出速度 (kg/時)	蒸留速度 (kg/時)	温度プロファイル (°C)		
				ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3
1	76.3	24.6	51.7	105	150	115
2	59.1	19.1	40.0	105	150	115

10

20

30

表2

【0075】

40

実施例 (EX1 ~ EX5) 及び比較例 (CE1) の調製

上記のとおりに得られたナノ粒子含有前駆体のそれぞれを120℃に加温した後、D A C 600 Speed Mixer (Flack Tek, Landrum, SC) を2350 rpmで45秒間使用して、Matrimid 5292Aを混合し、十分に分散している樹脂配合物を用意した。同じ方法で、Matrimid 5292A及びMatrimid 5292Bを組み合わせて、比較例を用意した。EX1、EX2、EX4、EX5、及びCE1に関しては、シリカを除きMatrimid 5292A対Matrimid 5292B比は1:1を採用した。比較目的のため、CE1には、ナノシリカを含有させなかった。EX1、EX2、EX4、及びEX5に関し、最終的なシリカ含量は約40重量パーセント(37体積パーセント)であった。EX3に関しては、42重量パー

50

セントシリカを除き Matrimid 5292A 対 Matrimid 5292B 比は 1 : 1.3 を採用した。周期的な混合速度で、各樹脂配合物を更に 2 時間加熱した。

【0076】

BMI 樹脂粉末が溶解するまで、EX1 及び CE1 の未硬化樹脂サンプルを、粘性率特性に関し流動学的に評価し、かつ摺变性の粘度プロファイルを図 1 に示すとおりに得た；硬化時発熱；及び線収縮率は試験方法において記載されるとおりである。

【0077】

硬化させた未希釈樹脂の試験標本の調製

EX1 ~ EX4 5 及び CE1 の樹脂サンプルを真空中で 3 ~ 5 分間脱気した後、型剥離剤により適切に前処理をした型に注ぎ入れ、硬化させて、純樹脂の試験標本を用意した。これらは、試験方法において記載されているとおりに引張特性、動的機械分析 (DMA) 、熱重量分析 (TGA) 、硬度、及び破壊靭性を評価する際に使用した。強制空気炉において、3段階で硬化を実施した：150 にて 30 分間；次に、20 分かけて 180 に温度を上昇させ、180 にて 4 時間維持；20 分かけて 250 まで温度を上昇させた後、250 にて 6 時間後硬化した。試験結果を、表 3 及び 4 に示す。

【0078】

【表 4】

表 3

樹脂特性	CE1	EX1	EX2	EX3
ナノシリカ(重量パーセント)	0	40	40	42
引張係数(ksi(MPa))	579 (8.8)	1058 (16.1)	1207 (18.3)	1244 (18.9)
引張強さ(psi(MPa))	11109 (76.6)	9902 (68.3)	10,244 (70.6)	10,119 (69.8)
引張歪み(パーセント)	1.40	1.20	0.91	0.87
破壊靭性(MPa・√m)	0.64	0.68	0.96	1.52
硬度(Hb)	55	72	81	82
線収縮率(パーセント)	0.66	0.35	0.36	0.29
硬化時発熱(J/g)	233	134	139	129
熱膨張係数(ミリメートル/m °C)	40	NA	24	NA
ナノインデンター硬度(GPa)	0.3	NA	4.0	NA
ナノインデンター弾性率(GPa)	0.6	NA	10.0	NA
Tg (°C)	313	313	313	270

【0079】

【表 5】

表 4

樹脂特性	EX4	EX5
シリカ(重量パーセント)	40	40
破壊靭性(MPa・√m)	0.76	1.14

【0080】

図 1 は、40 重量パーセントのシリカを含有させることによる粘度の増加を示す。興味深いことに、サンプル実施例 1 において存在するシリカが、樹脂硬化の発生にも影響し、硬化温度を約 30 低下させる。予め言及したとおり、樹脂粘度の増加及び硬化温度の低

10

20

30

40

50

下は有利に改善される。本明細書において組み込まれるシリカ濃度は、従来使用されているものよりも高濃度である。

【0081】

純樹脂特性に対するイオン交換効果は、実施例4を実施例5と比較することにより見ることができ、イオン交換した結果、純樹脂では破壊靭性について高値が示される。

【0082】

炭素繊維複合材料のサンプル調製

T 3 0 0 - 6 K t w i 1 1 カーボン布を使用し、ナノシリカを充填した樹脂系（EX 2、40重量パーセントSi）樹脂系用の布プリプレグテープを作製した。シリカ不含有プリプレグである、市販のC y t e c C y f o r m 4 5 0 ツーリングプリプレグを、同じ布に対し対照として使用した。10

【0083】

気孔不含有のサンプルを得るのに一般的な真空パック法によりナノシリカB M I（EX 6）及び対照プリプレグ（CE 2）用の複合材料積層体を作製した。0.6 MPaの圧力を印加し、5 / 分にて、積層体を室温から190 に加熱した。積層体を180 で6時間硬化させ、次に、取り外し前にゆっくりと37 未満にまで冷却した。得られた積層体は、独立して220 で4時間、後硬化させ、次に、取り外し前にゆっくりと37 未満にまで冷却した。

【0084】

各 2×2 平織りプリプレグから2種類の積層体を製造した。n 値はそれぞれの布地に対し及び670 (12k) g/m²に相当した：a) 370 (6k) g/m²の布地に対し [0] 4 の圧をかけ、b) 面内せん断試験のため [0] 4 を45°にて切断した。2つのプリプレグとして硬化した公称層厚は、それぞれ0.35及び0.64ミリメートルであった。湿潤させたダイヤモンドソーを使用して標本を切り出した。圧縮標本の末端は、表面を研磨して、確実に直角と平行を確保した。20

【0085】

複合材料積層体

【0086】

【表6】

特性	C E 2	C E 2 の纖維体積	E X 6	E X 6 の纖維体積
シリカ(重量/ペーセント)	0	—	4.0	—
面内のせん断弾性率(GPa)	4.5	5.8	5.8	6.3
圧縮強度(GPa)	0.7	6.1	0.7	4.8.
0° 曲げ強度(Ksi(MPa)) ^a	56.6(0.86)	59(0.90)	64.1(0.97)	55(0.84)
0° 曲げ弾性率(Ms i(MPa)) ^a	0.59(9.0)	59(89.6.8)	0.70(10.6)	56(85.1.2)
ナノインデンテーション弾性率: 樹脂領域(GPa)	4.8	5.9	15.3	6.1
ナノインデンテーション弾性率: 纖維領域(GPa)	14.7	5.9	16.8	6.1
ナノインデンテーション硬度: 樹脂領域(GPa)	0.3	5.9	0.8	6.1
ヴィックース硬度:樹脂領域(HV)	4.1	5.9	5.6	6.1
ヴィックース硬度:纖維領域(HV)	9.2	5.9	9.3	6.1
^{z-a z} CTE マイクロメートル/m/°C	33	5.9	2.8	5.9

【0087】

纖維体積分率が著しく異なる積層体を使用し、E X 6 系及び対照 C E 2 に対し生じた圧縮強度を測定した。纖維体積分率が十分に低い場合でさえ、改質ナノシリカ複合材料は、対照と同等の強度を有したことは注目に値する。強度値を纖維体積分率に対し正規化した場合、C E 2 から E X 6 材料への変化率は 30 パーセントであった。

【0088】

10

20

30

40

50

加えて、平面せん断弾性率は、ナノシリカ含量を増加させるにつれて増加した。EX6における、40重量パーセントナノシリカでは、未装填の対照CE2に対する増加率は29パーセントであった。しかしながら、これらのパネルの纖維体積分率には不一致が存在する。強度値を相当する纖維体積に正規化した場合、対照から実施例6に対する変化率は18パーセントである。

【0089】

表5に記載するとおり、EX6対CE2では曲げ弾性率の増強が見られた。弾性支持の増加により曲げ弾性率の増加が生じ、布地に波状の纖維トウが構成される可能性がある。この局所的な剛性は、ナノインデンテーション弹性において見られる。表4に見られる10とおり、積層体表面のナノインデンテーション弹性は、表面付近の纖維トウに入り込んだ位置がどの程度近接しているかに依存する。堅固なナノ粒子が良好に分散しているため、ナノインデンテーション弹性は、未充填の対照の積層体（すなわち、CE2）表面における任意の相当する領域と比較して、十分に高い。

【0090】

これまでに、樹脂データの節において記載したとおり、シリカの組み込み量を増加させるほど、バルク樹脂の表面バーコル硬度が増加するようになる（表3）。純樹脂硬度の増強が、複合材料積層体の硬度の向上に結び付けられているかを判断するために、ヴィッカース硬度ナノインデンテーションによる硬度測定を調査して、CE2と比較してEX6系の硬度が高いことを更に確認した。樹脂が豊富でありかつ纖維が専有している積層体の領域を評価した結果を表5に要約する。

20

【0091】

ナノシリカ含有EX6積層体に関しては、樹脂の豊富な領域のヴィッカース硬度は、CE2対照と比較して硬度において38パーセントの増加を示した。これらの体積画分において、纖維の豊富な領域では、ほとんど同一のヴィッカース硬度値を示した。ナノインデンテーションによりナノ硬度を同様に評価した所、EX6積層体において樹脂の豊富な領域の硬度は、300パーセントという著しい硬度改善を示した。

【0092】

シリカの組み込みは、纖維により強化した複合材料構造体の寸法安定性、特に、厚み(z軸)中の熱膨張(CTE)係数にも影響する。CE2積層体と比較してEX6のz軸CTEを評価し、これらの系の平均CTEを表5に掲載する。

30

【0093】

本明細書で特定の代表的実施形態を詳細に説明したが、当然のことながら、当業者は上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起することができるであろう。したがって、本開示は本明細書で以上に述べた例示の実施形態に不当に限定されるべきではないと理解すべきである。更に、本明細書にて参照される全ての出版物、公開された特許出願及び交付された特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が参照により援用されることを明確にかつ個別に指示したかのごとく、それらの全体が同じ範囲で、参照により本明細書に援用される。様々な代表的実施形態を上で説明した。これら及び他の実施形態は、開示される実施形態の以下の列挙の範囲内である。

【図1】

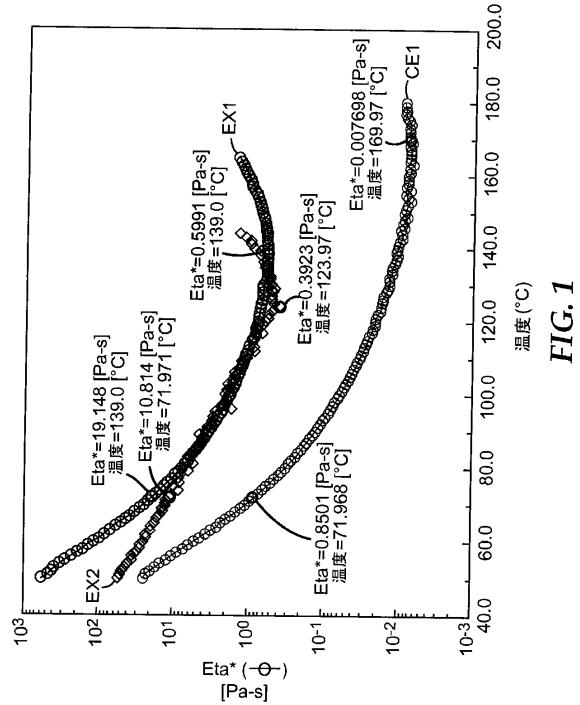


FIG. 1

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ジェイムズ エム. ネルソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ウエンディ エル. トンプソン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ウィリアム ジェイ. シュルツ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427, スリーエム センター

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開2006-328425(JP, A)

特表平11-505567(JP, A)

特表2011-516638(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 35/00

C08L 101/00

C08J 5/00

C08K 7/00

C08K 9/00