

(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2015-530490

(P2015-530490A)

(43) 公表日 平成27年10月15日(2015.10.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
D06M 15/59 (2006.01)	D06M 15/59	4 J 002
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4 L 033
C08K 13/06 (2006.01)	C08K 13/06	4 L 037
D01F 9/08 (2006.01)	D01F 9/08	A
D06M 15/643 (2006.01)	D06M 15/643	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁)		
(21) 出願番号	特願2015-527501 (P2015-527501)	(71) 出願人 505005049
(86) (22) 出願日	平成25年8月9日 (2013.8.9)	スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成27年2月16日 (2015.2.16)	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
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/054367	(74) 代理人 100099759
(87) 國際公開番号	W02014/028333	弁理士 青木 篤
(87) 國際公開日	平成26年2月20日 (2014.2.20)	(74) 代理人 100077517
(31) 優先権主張番号	61/683,565	弁理士 石田 敏
(32) 優先日	平成24年8月15日 (2012.8.15)	(74) 代理人 100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)	弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人 100111903
		弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維、その製造方法、及びそれを含む組成物

(57) 【要約】

サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、ポリアミドを含む0.1~15重量パーセントのサイズ樹脂と、8.5~99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維とを含む。サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維と、高分子マトリックス中にサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を含む組成物との製造方法も開示される。

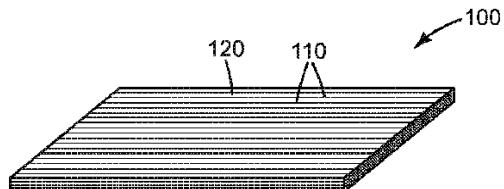


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、

ポリアミドを含む0.1～15重量パーセントのサイズ樹脂と、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含むサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 2】

前記ポリアミドは160以下の融点を有する、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

10

【請求項 3】

前記ポリアミドは、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の0.1～6パーセントを構成する、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 4】

前記ポリアミドは、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の1～4パーセントを構成する、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

20

【請求項 5】

前記ポリアミドは脂肪族ポリアミドを含む、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 6】

前記ポリアミドは、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 7】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 8】

前記アルミナはアルミナを含む、請求項7に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

30

【請求項 9】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は酸化ケイ素を更に含む、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 10】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は酸化ホウ素を更に含む、請求項9に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 11】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は25ミリメートル未満の長さを有する、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 12】

シラン結合剤の反応生成物を更に含む、請求項1に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

40

【請求項 13】

前記シラン結合剤の反応生成物は、前記シラン結合剤と前記アルミナ系無機酸化物短纖維との反応生成物を含む、請求項12に記載のサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維。

【請求項 14】

高分子マトリックス中に分散させたサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を含む組成物であって、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、

第1のポリアミドを含む0.1～15重量パーセントのサイズ樹脂と、

50

85 ~ 99.9 重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含み、前記高分子マトリックスは前記第1のポリアミドとは異なる第2のポリアミドを含む、組成物。

【請求項 15】

前記組成物は熱可塑性である、請求項14に記載の組成物。

【請求項 16】

前記第1のポリアミドは脂肪族ポリアミドを含む、請求項14に記載の組成物。

【請求項 17】

前記第1のポリアミドは、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する、請求項14に記載の組成物。

10

【請求項 18】

前記第1のポリアミドは160 以下の融点を有する、請求項14に記載の組成物。

【請求項 19】

前記第2のポリアミドは少なくとも180 の融点を有する、請求項14に記載の組成物。

【請求項 20】

前記サイズ樹脂は、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の0.1 ~ 6 パーセントを構成する請求項14に記載の組成物。

20

【請求項 21】

前記サイズ樹脂は、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の1 ~ 4 パーセントを構成する請求項14に記載の組成物。

【請求項 22】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は少なくとも60 重量パーセントのアルミナを含む、請求項14に記載の組成物。

【請求項 23】

前記アルミナは アルミナを含む、請求項22に記載の組成物。

【請求項 24】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は酸化ケイ素を更に含む、請求項14に記載の組成物。

30

【請求項 25】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は酸化ホウ素を更に含む、請求項24に記載の組成物。

30

【請求項 26】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は25ミリメートル未満の長さを有する、請求項14に記載の組成物。

【請求項 27】

シラン結合剤の反応生成物を更に含む、請求項14に記載の組成物。

【請求項 28】

前記シラン結合剤の反応生成物は前記シラン結合剤と前記アルミナ系無機酸化物短纖維との反応生成物を含む、請求項27に記載の組成物。

40

【請求項 29】

水性分散体とアルミナ系無機酸化物連続纖維とを混合して、前駆体サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を得ることと、

前記前駆体サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を得ることと、

前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維をサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維に転化させることと、

を含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の製造方法であって、

前記水性分散体はポリアミドを含み、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、

50

0.1～15重量パーセントのポリアミドと、
85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含む、
方法。

【請求項30】

前記アルミナ系無機酸化物連続纖維をシラン結合剤と混合することを更に含む、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

前記アルミナ系無機酸化物連続纖維は少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、請求項29に記載の方法。

【請求項32】

前記アルミナはアルミナを含む、請求項31に記載の方法。

【請求項33】

前記アルミナ系無機酸化物連続纖維は酸化ケイ素を更に含む、請求項29に記載の方法。
。

【請求項34】

前記アルミナ系無機酸化物連続纖維は酸化ホウ素を更に含む、請求項33に記載の方法。
。

【請求項35】

水性分散体とアルミナ系無機酸化物短纖維とを混合して、前駆体サイズ処理済み纖維を得ることと、
10

前記前駆体サイズ処理済み纖維を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を得ることと、

を含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の製造方法であって、

前記水性分散体はポリアミドを含み、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、
20

0.1～15重量パーセントのポリアミドと、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含む、
方法。

【請求項36】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維をシラン結合剤と混合することを更に含む、請求項35に記載の方法。
30

【請求項37】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、
請求項35に記載の方法。

【請求項38】

前記アルミナはアルミナを含む、請求項37に記載の方法。

【請求項39】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は酸化ケイ素を更に含む、請求項29又は35に記載の方法。
40

【請求項40】

前記アルミナ系無機酸化物短纖維は酸化ホウ素を更に含む、請求項39に記載の方法。

【請求項41】

前記ポリアミドを前記アルミナ系無機酸化物短纖維と混合した後に、前記ポリアミドを
少なくとも部分的に架橋させることを更に含む、請求項29又は35に記載の方法。

【請求項42】

前記ポリアミドは160未満の融点を有する、請求項29又は35に記載の方法。

【請求項43】

前記ポリアミドは脂肪族ポリアミドを含む、請求項29又は35に記載の方法。

【請求項44】

前記ポリアミドは、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する、請求項29又は35に記載の方法。
50

5に記載の方法。

【請求項 4 5】

前記ポリアミドは、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の0.1～6パーセントを構成する、請求項29又は35に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記ポリアミドは、前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の1～4パーセントを構成する、請求項29又は35に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は25ミリメートル未満の長さを有する、請求項29又は35に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は大まかに、サイズ処理済み無機酸化物纖維、纖維複合体、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高弾性、高強度の無機酸化物纖維が、多くの高性能高分子複合材料を作る際に用いられている。一般的に、2種類の高分子複合体、短纖維強化複合体及び連続纖維強化複合体がある。短纖維強化複合体は多くの場合、熱可塑性物質を含んでおり、押出しプロセスを通して処理される。連続纖維強化複合体は多くの場合、熱硬化性樹脂を含むが、纖維を通常、予め横たえた状態で樹脂を含浸させて、いわゆる「プリプレグ」を作る。この「プリプレグ」を次に、横たえた状態で硬化させて特定の形状にする。このような複合材料は通常、押出混合プロセスによって作られるが、このプロセスでは、予めカットされた短纖維を押出機内に供給ポートを通して添加する。纖維添加を容易にするために、纖維サイジング剤（すなわち、纖維サイズ）を用いてカット纖維を束状態に保つことを、カット纖維が押出機の内部で分散するまで行なう。纖維の束ね方が不適切だと、混合プロセスが妨げられることがあり、例えば、押出機の供給ポートが塞がれることによって生じる可能性がある。纖維サイジングの別の重要な役割は、無機酸化物纖維と高分子マトリックスとの間で高い界面接着をもたらすことである。纖維-高分子マトリックス接着が良好であれば、纖維と高分子マトリックスとの間の荷重伝達が効率的になり、無機酸化物纖維によってマトリックス高分子を効果的に補強することができる。適切な纖維サイズを選択することは、典型的には、纖維と高分子マトリックスとの特定の組み合わせに依存する。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明者は、アルミナ系無機酸化物短纖維に対するサイズ処理として、高分子（特にポリアミドを含むもの）内へのその分散を可能にするものを見出した。サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、高分子溶融ストリーム内に容易に取り入れることができ、典型的には、纖維と高分子マトリックスとの間に良好な界面接着をもたらす。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

一態様では、本開示によって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、

ポリアミドを含む0.1～15重量パーセントのサイズ樹脂と、

8.5～9.9.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含むサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0005】

別の態様では、本開示によって、高分子マトリックス中に分散されたサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を含む組成物であって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物

40

50

短纖維は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、

第1のポリアミドを含む0.1～15重量パーセントのサイズ樹脂と、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含み、高分子マトリックスは第1のポリアミドとは異なる第2のポリアミドを含む組成物が提供される。

【0006】

別の態様では、本開示によって、

水性分散体とアルミナ系無機酸化物連続纖維とを混合して、前駆体サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を得ることと、

前駆体サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を得ることと、

サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維をサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維に転化させることと、を含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の製造方法であって、水性分散体はポリアミドを含み、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、

0.1～15重量パーセントのポリアミドと、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含む、方法が提供される。

【0007】

更に別の態様では、本開示によって、

水性分散体とアルミナ系無機酸化物短纖維とを混合して、前駆体サイズ処理済み纖維を得ることと、

前駆体サイズ処理済み纖維を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を得ることと、を含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の製造方法であって、水性分散体はポリアミドを含み、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、

0.1～15重量パーセントのポリアミドと、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含む、方法が提供される。

【0008】

本明細書において使用する場合、

用語「アルミナ系」は、言及している対象物の全重量に基づいて、酸化アルミニウム(Al₂O₃)を少なくとも35重量パーセント含むことを意味する。

【0009】

用語「纖維」は、特に指示がない限り、単一の纖維又は複数の纖維を指す。

【0010】

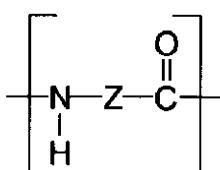
用語「無機酸化物」には、無機酸化物として、結晶性セラミック、ガラスセラミック、及び/又はアモルファス相を含むものが含まれる。

【0011】

用語「ポリアミド」は、以下の式によって表わされる二価のセグメントの繰り返しを含む任意の高分子を指す。

【0012】

【化1】



10

20

30

40

50

ここで、Zは二価有機基を表わすが、これには、例えば、C、H、N、O、及び/又はSiが含まれていてもよい。

【0013】

繊維に関連して、用語「短い」は、平均長が1インチ(2.54cm)以下の繊維を指す。

【0014】

本開示における範囲は、特に指示がない限り、それらの端点を含めると考えなければならない。

【0015】

本開示の特徴及び利点は、発明を実施するための形態、及び添付の特許請求の範囲を考慮することで更に深い理解が得られるであろう。 10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本開示による典型的なサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維100の斜視図である。

【図2】本開示による典型的な組成物200の斜視図である。

【図3】比較例Cの組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1の組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例2の組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例3の組成物の走査型電子顕微鏡写真である。 20

【図7】実施例4の組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】実施例5の組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【図9】実施例6の組成物の走査型電子顕微鏡写真である。

【0017】

本開示の原理の範囲及び趣旨の範囲内に含まれる他の多くの改変例及び実施形態が、当業者によって考案され得る点は理解されるはずである。図面は、縮尺どおりに描かれていない場合がある。

【発明を実施するための形態】

【0018】

次に、図1を参照して、本開示により調製されたサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維100は、アルミナ系無機酸化物短纖維110とポリアミド120とを含む。 30

【0019】

サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維を含む。いくつかの実施形態では、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、94～99.5重量パーセント、又は更には96～99重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維を含む。

【0020】

アルミナ系無機酸化物短纖維は、切断及び/又は破壊されていてもよい。それらはすべて実質的に同じ長さを有していてもよいし又は異なる長さを含んでいてもよい。典型的には、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維には、アルミナ系無機酸化物短纖維をサイズ樹脂によって互いに結合したものの束が含まれる。このような束は、例えば、サイズ処理済み連続トウを細断して、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を並べた束を製造することによって作製することができる。 40

【0021】

アルミナ系無機酸化物短纖維は、アスペクト比が少なくとも10、20、30、40、又は更には少なくとも50あってもよいが、これは必要条件ではない。アルミナ系無機酸化物短纖維は、典型的には、平均有効纖維直径が少なくとも約5マイクロメートルであるが、これは必要条件ではない。いくつかの実施形態では、平均有効纖維直径は50マイクロメートル以下又は25マイクロメートル以下である。 50

【0022】

いくつかの実施形態では、無機酸化物纖維は、少なくとも100ギガパスカル(GPa)、少なくとも150GPa、少なくとも200GPa、又は更には少なくとも約300GPaの平均引っ張り係数を有する。

【0023】

本開示で用いるアルミナ系無機酸化物短纖維は、典型的には、対応するアルミナ系連続無機酸化物纖維を切断又は破壊することによって調製される。アルミナ系連続無機酸化物纖維は、単一の纖維として、又は例えば、ヤーン若しくはトウとひとまとめにされて市販されている。トウは、纖維技術分野では周知であり、複数の(別個の)纖維(通常は、少なくとも100纖維、より典型的には、少なくとも400纖維)をロープ状の形態で集めたものを指す。ヤーン又はトウは、典型的には、トウ当たり数百~数千(例えば、少なくとも2500)の別個の纖維を含む。アルミナ系無機酸化物纖維は、種々の長さ(300メートル以上を含む)で入手可能ある。無機酸化物纖維は例えば、断面形状が円形又は橢円形であってもよい。

10

【0024】

有用なアルミナ系無機酸化物纖維には、例えば、米国特許第3,795,524号(Sowman)に記載されているようなアルミノホウケイ酸塩纖維が含まれる。いくつかの実施形態では、アルミノホウケイ酸塩纖維は、アルミノホウケイ酸塩纖維の全重量に基づいて、理論的な酸化物基準で、約35重量パーセント~約75重量パーセント(より好ましくは、約55重量パーセント~約75重量パーセント)のAl₂O₃;0重量パーセントを上回り(より好ましくは、少なくとも約15重量パーセント)、約50重量パーセント未満(より好ましくは、約45重量パーセント未満、最も好ましくは、約40重量パーセント未満)のSiO₂;及び約1重量パーセントを上回り(より好ましくは、約25重量パーセント未満、更により好ましくは、約1重量パーセント~約20重量パーセント、最も好ましくは、約2重量パーセント~約15重量パーセント)のB₂O₃、を含む。好ましいアルミノホウケイ酸塩纖維は、NEXTEL 312無機酸化物纖維として3M Company(Maplewood, Minnesota)から市販されている。

20

【0025】

有用なアルミナ系無機酸化物纖維にはまたアルミノケイ酸塩纖維が含まれる。アルミノケイ酸塩纖維(典型的には結晶である)は、酸化アルミニウムを約67~約97重量パーセントの範囲で、及び酸化ケイ素を約3~約33重量パーセントの範囲で含む。アルミノケイ酸塩纖維は、例えば、米国特許第4,047,965号(Karstら)に開示されているように製造することができる。いくつかの実施形態では、アルミノケイ酸塩纖維は、アルミノケイ酸塩纖維の全重量に基づいて、理論的な酸化物基準で、約67~約85重量パーセントのAl₂O₃と約33~約15重量パーセントのSiO₂とを含む。いくつかの実施形態では、アルミノケイ酸塩纖維は、アルミノケイ酸塩纖維の全重量に基づいて、理論的な酸化物基準で、約67~約77重量パーセントのAl₂O₃と約23~約33重量パーセントのSiO₂とを含む。いくつかの実施形態では、アルミノケイ酸塩纖維は、アルミノケイ酸塩纖維の全重量に基づいて、理論的な酸化物基準で、約85~約97重量パーセントのAl₂O₃と約3~約15重量パーセントのSiO₂とを含む。アルミノケイ酸塩纖維は、例えば、NEXTEL 550及びNEXTEL 720アルミノケイ酸塩纖維(3M Company製)として市販されている。

30

【0026】

いくつかの実施形態では、アルミナ纖維は、アルミナ纖維の全重量に基づいて、理論的な酸化物基準で、約98重量パーセントを上回るAl₂O₃と約0.2~約1.0重量パーセントのSiO₂とを含む。アルミナ纖維は、例えば、NEXTEL 610無機酸化物纖維(3M Company製)として入手可能である。

40

【0027】

また有用なのは、アルミナクロミア金属(IV)酸化物纖維(例えば、米国特許第4,125,406号(Sowman)に記載)及びアルミナ纖維(例えば、米国特許第3,

50

808,015号(Seufert)に記載)である。

【0028】

アルミナ系無機酸化物纖維の製造方法は当該技術分野では知られており、例えば、米国特許第4,954,462号(Woodら)に開示されている方法が挙げられる。例えば、高アルミナ含有量(例えば、>60重量パーセントのアルミナ)を伴う纖維は、水溶性又は有機前駆体ゲルをスピナレットを通して押出成形して、乾燥させた後に高温(900)熱処理を行なって耐熱性連続ヤーンを形成することによって、調製することができる。

【0029】

サイズ樹脂が、サイズ処理済み無機酸化物纖維中に含まれる量は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、0.1~15重量パーセント(両端を含む)である。いくつかの実施形態では、サイズ樹脂が、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維中に含まれる量は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、0.1~6重量パーセント、0.5~5重量パーセント、又は更には1~4パーセントである。

【0030】

サイズ樹脂として有用なポリアミドには、例えば、ホットメルト接着剤として有用なポリアミドが含まれる。典型的には、サイズ樹脂は脂肪族であるが、これは必要条件ではない。例えば、サイズ樹脂には、必要に応じて芳香族ポリアミドが含まれてもよい。サイズ樹脂は、任意の形態で用いてもよいが、典型的には、アルミナ系無機酸化物纖維にラテックス分散体として加える。

【0031】

アルミナ系無機酸化物纖維に対するサイズ樹脂中に含まれていてもよい有用なポリアミドの例としては、ナイロン-6;ナイロン-6,6;ナイロン-11;ナイロン-12;ナイロン-6,12;ナイロン-6,9;ナイロン-4;ナイロン-4,2;ナイロン-4,6;ナイロン-7;ナイロン-8;環含有ポリアミド、例えば、ナイロン-6,T、及びナイロン-6,1;及びポリアミドコポリマー(例えば、ポリアミド多高分子)が挙げられる。アルミナ系無機酸化物纖維に対するサイズとして用いてもよい有用なポリアミドの例としては、E.I.duPont de Nemours and Co.(Wilmington、Delaware)から、商品名ELVAMIDEナイロン多高分子樹脂として入手可能なものの、例えば、ELVAMIDE 8061(m.p.=158)、ELVAMIDE 8063ナイロン多高分子樹脂(m.p.=158)、ELVAMIDE 8023R(m.p.=154)、及びELVAMIDE 8066(m.p.=115)などが挙げられる。有用なサイズ樹脂としては、Arizona Chemicals(Jacksonville、Florida)から商品名UNI-REZとして入手可能なホットメルトポリアミド、例えば、UNI-REZ 2620、UNI-REZ 2626、UNI-REZ 2632、UNI-REZ 2633、UNI-REZ 2635、UNI-REZ 2641、UNI-REZ 2651、UNI-REZ 2671、UNI-REZ 2672、UNI-REZ 2674、UNI-REZ 2678、UNI-REZ 2720、UNI-REZ 2721、UNI-REZ 2722、UNI-REZ 2727、及びUNI-REZ TP101などが挙げられる。

【0032】

いくつかの実施形態では、ポリアミドは、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する。このような好適なポリアミドの例には、シリコーンポリオキサミド(SPOX)エラストマーが含まれる。

【0033】

シリコーンポリオキサミドには、少なくとも2(例えば、少なくとも2、少なくとも5、少なくとも10、又は少なくとも20)の二価のユニット(式I(以下)によって表わされる)が含まれてもよい。

10

20

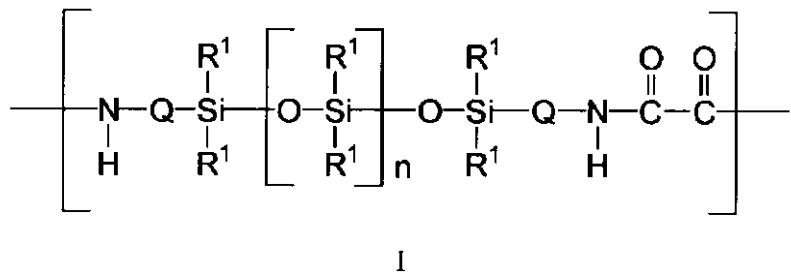
30

40

50

【0034】

【化2】



10

各 R^1 は独立に、アルキル、ハロアルキル、アラルキル、アルケニル、アリール、又はアリールをアルキル若しくはアルコキシ基で置換したもの、又はハロゲンを表し、 R^1 基の少なくとも 50 パーセントがメチルである。各 Q は独立にアルキレン、アラルキレン、又はこれらの組み合わせを表す。下付き文字 n は独立に 40 ~ 1500 の範囲の整数である。この種類の SPO_x エラストマーの調製は、ビス(アミノプロピル)ポリジメチルシリコサンジアミンをシュウ酸ジエチルと縮合させて、-、- - シュウ酸エチル - キャップされた SPO_x 材料を得ることによって行なってもよい。

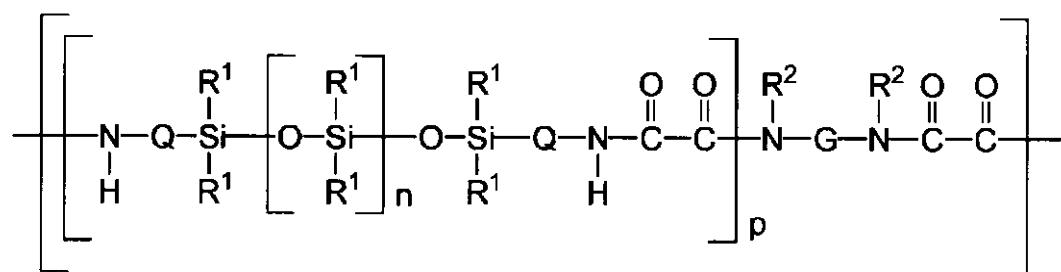
【0035】

20

いくつかの実施形態では、有用な SPO_x エラストマーには、少なくとも 2 (例えば、少なくとも 2、少なくとも 3、少なくとも 4、又は少なくとも 5) の二価のユニット (式 I I (以下) によって表わされる) が含まれてもよい。

【0036】

【化3】



30

II

ここで、 p は 1 ~ 10 の範囲の整数を表し、 G は二価の有機基 (例えば、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキレン) を表している。 R^2 は水素又はアルキルを表すか、又は R^2 は、 G とともに、及びこれらが両方とも結びつく窒素とともに、複素環基を形成する。この種類の SPO_x エラストマーは 2 ステッププロセスで調製されてもよい。第 1 のステップでは、-、- - ビス(アミノプロピル)ポリジメチルシリコサンジアミンをシュウ酸ジエチルでエンドキャップして、 n の -、- - シュウ酸エチル - キャップされた前駆体シリコーンポリオキサミドを得る。第 2 のステップでは、エンドキャップされた上記生成物を次に、アルキレンジアミン (例えば、1,2-エチレンジアミン) と縮合させて、SPO_x 高分子を形成する。

40

【0037】

SPO_x 高分子及びそれらの合成方法に関する更なる詳細は、例えば、米国特許第 7,371,464 (B2) 号 (Shermanら) に見出すことができる。

【0038】

ポリアミドは、アルミナ系無機酸化物纖維上にコーティングされる溶媒であってもよい

50

し、又は水性分散体として用いてもよい。ポリアミドの溶媒及び水性分散体を調製する方法は、当該技術分野において周知であり、例えば、溶媒反転又は低温粉碎に続いて分散を分散助剤を用いて行なうことが挙げられる。

【0039】

有用な市販の水性ポリアミド分散体としては、GENTON 310 水性分散体、10重量パーセントのELVAMIDE 8063ナイロン多高分子樹脂分散体 (General Plastics Corp. (Bloomfield, New Jersey) から入手可能) ; 及びHYDROSIZE PA845アニオン性水性ナイロン分散体 (Michelman (Cincinnati, Ohio) 製) が挙げられる。

【0040】

いくつかの実施形態では、サイズ樹脂は、融点が比較的低い(例えば、160以下、155以下、又は更には150以下などの)ポリアミドを含んでもよい。

【0041】

典型的には、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維には本質的に揮発性液体成分がないが、これは必要条件ではない。例えば、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、2パーセント未満、1パーセント未満、0.5パーセント未満、又は更には0.1パーセント未満の揮発性液体成分を含んでもよい。

【0042】

本開示によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、例えば、ポリアミドの溶媒溶液又は水性分散体とアルミナ系無機酸化物短纖維とを混合してサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維前駆体を得ることと、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維前駆体を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を得ることと、によって調製することができる。サイズ樹脂を纖維に加える有用な方法としては、例えば、浸漬コーティング、ロールコーティング、及び噴霧が挙げられる。

【0043】

別の実施形態では、前述のプロセスを連続纖維トウ上で行ない、それに続いてトウを切断してアルミナ系無機酸化物短纖維にしてもよい。

【0044】

いくつかの実施形態では、サイズ樹脂とともにシラン結合剤を更に含むことが望ましい場合がある。

【0045】

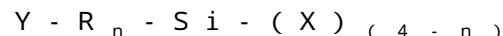
理論に束縛されるものではないが、シラン結合剤は、アルミナ系無機酸化物纖維の表面と反応して、それと共有結合を、場合によってはサイズ樹脂とも共有結合を形成して、その結果、サイズ及び/又は高分子マトリックスに対するアルミナ系無機酸化物纖維の接着を高めることができると考えられる。

【0046】

シラン結合剤には、シリコン原子に1~3の加水分解基が結合されたものに有機基が結合されたものが含まれる。有機基には、脂肪族又は芳香族基が含まれていてもよいし、又は反応性官能基(例えば、-N=C=O、-NH₂、-OH、及び-SH)を有する基が含まれていてもよい。

【0047】

有用なシラン結合剤は、以下の一般式によって表されてもよい。



ここで、Rは二価の有機残基(例えば、1~8個の炭素原子を有するアルキレン)であり、Xは加水分解基であり、Yは反応性官能基であり、及びnは1、2、又は3である。好適な基Yには、例えば、ビニル、エポキシ、アクリル、メタクリル、アミノ、メルカプト、及びスチリルが含まれる。多くの他の官能基を、必要に応じて、使用する特定の接着剤システムに応じて、用いることができる。好適な加水分解基Xには、例えば、アルコキシ、アシルオキシ、アミノ、及び塩素が含まれる。

【0048】

10

20

30

40

50

有用なシラン結合剤の例としては、3-(2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(3-グリシドオキシプロピル)-トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(Dow Corning (Midland, Michigan)から商品名A-1100として入手可能である)、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート、エチル3-(トリエトキシシリル)プロピルカルバミン酸、及びビニルトリメトキシシランが挙げられる。

【0049】

アルミナ系無機酸化物纖維にシラン結合剤を、アルミナ系無機酸化物纖維にサイズ樹脂を加える前に、後に、又は同時に加えてもよい。シラン結合剤は、加水分解を伴わずに用いてもよいし、又はアルミナ系無機酸化物纖維に加える前に予め加水分解させてもよい。シラン結合剤を加水分解を伴わずに表面に加える場合、典型的には、最初に無水有機溶媒中に溶解させて希釈液とし、所望の量のシラン結合剤が溶媒の蒸発後に表面上に適用される。このような実施形態では、シラン結合剤は、偶発性の水の存在が原因で空気中で硬化して、固体基板との強い結合を形成する場合がある。シラン化された表面を加熱すると、このような硬化を加速することができる。

10

【0050】

使用する場合、シラン結合剤の使用を、典型的には、アルミナ系無機酸化物纖維の少なくとも単層被覆を得るのに少なくとも十分なレベルで行なうが、これは必要条件ではない。

20

【0051】

サイズ樹脂には、少なくとも1つの追加成分、例えば、湿潤剤、帯電防止剤、潤滑剤、及びこれらの組み合わせなどが更に含まれていてもよい。

【0052】

いくつかの実施形態では、サイズ樹脂を少なくとも部分的に架橋させることを(例えば、加熱、架橋剤の添加、電子ビーム放射、ガンマ放射、及び/又は紫外線によって)、纖維に加えた後に行なってもよい。

30

【0053】

本開示によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が有用なのは、例えば、アルミナ系無機酸化物纖維を、サイズ樹脂中に含まれるポリアミドとは異なる、ポリアミドを含む高分子マトリックス中に分散させる場合である。次に、図2を参照して、組成物200は、本開示によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維210を高分子マトリックス220中に分散させたものを含む。

【0054】

大まかに、高分子マトリックス中のポリアミドは、サイズ樹脂中に含まれるポリアミドとは化学的に異なって(例えば、単量体単位及び/又は結合性が異なって)いる。例えば、サイズ樹脂中はナイロン-6で高分子マトリックス中はナイロン6,6である。

【0055】

高分子マトリックス中で有用なポリアミドとしては、サイズ樹脂中で用いる前述のものが挙げられるが、望ましくは、融点が相対的にもっと高い。例えば、高分子マトリックス中のポリアミドは、融点が、少なくとも200、少なくとも300、少なくとも400、少なくとも500、少なくとも600、少なくとも800、又は更には少なくとも1000、サイズ樹脂中のポリアミドの融点より高くてよい。いくつかの実施形態では、例えば、高分子マトリックス中のポリアミドは、少なくとも180、少なくとも230、少なくとも270、又は更には少なくとも少なくとも320の融点を有する。

40

【0056】

なお、特定のポリアミド材料を選択することは、特定の意図する応用例の物理的な要求に基づいて行なうべきである。高分子マトリックスに対する有用なポリアミドの例としては、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-11、及びナイロン-12が挙げられ

50

る。ナイロン - 6 及びナイロン - 6 , 6 によって、ナイロン - 1 1 及びナイロン - 1 2 よりも良好な耐熱性特性が得られる一方で、ナイロン - 1 1 及びナイロン - 1 2 によって、より良好な耐化学性特性が得られる。加えて、他のナイロン材料、例えば、ナイロン - 6 , 1 2 、ナイロン - 6 , 9 、ナイロン - 4 、ナイロン - 4 , 2 、ナイロン - 4 , 6 、ナイロン - 7 、及びナイロン - 8 、並びに環含有ポリアミド、例えば、ナイロン - 6 , T 、及びナイロン - 6 , 1 を用いてもよい。好適なナイロンとしては、VESTAMID L 2 1 4 0 が挙げられる。これは、Creanova, Inc. (Somerset, New Jersey) から入手可能なナイロン - 1 2 である。ポリエーテル含有ポリアミド、例えば、PEBAX ポリアミド (Atochem North America (Philadelphia, Pennsylvania) 製) を用いてもよい。

10

【0057】

高分子マトリックスは、更なる1つ以上の成分、例えば、より多くの熱可塑性高分子、熱硬化性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、硬化剤/架橋剤、及び/又は着色剤(例えば、染料及び色素)のうちの1つなどを含んでいてもよい。

【0058】

いくつかの実施形態では、本開示による組成物は熱可塑性である。他の実施形態では、本開示による組成物は熱硬化性である(すなわち、溶融成形可能でない箇所に架橋される)。

【0059】

本明細書で使用される「備える (comprise)」、「有する (have)」、及び「含む (include)」といった語形は、法律的に等価かつ非限定的である。したがって、記載される要素、機能、工程、又は限定以外に、更なる記載されない要素、機能、工程、又は限定が存在し得る。

20

【0060】

本開示の選択された実施形態

第1の実施形態では、本開示によって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、

ポリアミドを含む0.1~15重量パーセントのサイズ樹脂と、

85~99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含むサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

30

【0061】

第2の実施形態では、本開示によって、第1の実施形態によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、ポリアミドが160以下の融点を有する、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0062】

第3の実施形態では、本開示によって、第1又は第2の実施形態によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、ポリアミドが、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の0.1~6パーセントを構成する、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0063】

第4の実施形態では、本開示によって、第1又は第2の実施形態によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、ポリアミドが、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の1~4パーセントを構成する、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

40

【0064】

第5の実施形態では、本開示によって、第1~第4の実施形態のいずれか1つによるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、ポリアミドが脂肪族ポリアミドを含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0065】

第6の実施形態では、本開示によって、第1~第4の実施形態のいずれか1つによるサ

50

イズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、ポリアミドが、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0066】

第7の実施形態では、本開示によって、第1～第6の実施形態のいずれか1つによるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0067】

第8の実施形態では、本開示によって、第7の実施形態によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、アルミナがアルミナを含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

10

【0068】

第9の実施形態では、本開示によって、第1～第8の実施形態のいずれか1つによるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が酸化ケイ素を更に含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0069】

第10の実施形態では、本開示によって、第9の実施形態によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が酸化ホウ素を更に含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

20

【0070】

第11の実施形態では、本開示によって、第1～第10の実施形態のいずれか1つによるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が25ミリメートル未満の長さを有する、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0071】

第12の実施形態では、本開示によって、第1～第11の実施形態のいずれか1つによるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、シラン結合剤の反応生成物を更に含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

【0072】

第13の実施形態では、本開示によって、第12の実施形態によるサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維であって、シラン結合剤の反応生成物が、シラン結合剤とアルミナ系無機酸化物短纖維との反応生成物を含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が提供される。

30

【0073】

第14の実施形態では、本開示によって、高分子マトリックス中に分散させたサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を含む組成物であって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、

第1のポリアミドを含む0.1～15重量パーセントのサイズ樹脂と、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含み、高分子マトリックスは第1のポリアミドとは異なる第2のポリアミドを含む、組成物が提供される。

40

【0074】

第15の実施形態では、本開示によって、第14の実施形態による組成物であって、組成物が熱可塑性である、組成物が提供される。

【0075】

第16の実施形態では、本開示によって、第14又は第15の実施形態による組成物であって、第1のポリアミドが脂肪族ポリアミドを含む、組成物が提供される。

【0076】

第17の実施形態では、本開示によって、第14又は第15の実施形態による組成物であって、第1のポリアミドが、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する、組成物が提供される。

50

【0077】

第18の実施形態では、本開示によって、第14～第17の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、第1のポリアミドが160以下の融点を有する、組成物が提供される。

【0078】

第19の実施形態では、本開示によって、第14～第18の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、第2のポリアミドが少なくとも180の融点を有する、組成物が提供される。

【0079】

第20の実施形態では、本開示によって、第14～第19の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、サイズ樹脂が、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の0.1～6パーセントを構成する、組成物が提供される。

10

【0080】

第21の実施形態では、本開示によって、第14～第20の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、サイズ樹脂が、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の1～4パーセントを構成する、組成物が提供される。

20

【0081】

第22の実施形態では、本開示によって、第14～第21の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、組成物が提供される。

【0082】

第23の実施形態では、本開示によって、第22の実施形態による組成物であって、アルミナがアルミナを含む、組成物が提供される。

30

【0083】

第24の実施形態では、本開示によって、第14～第23の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が酸化ケイ素を更に含む、組成物が提供される。

【0084】

第25の実施形態では、本開示によって、第24の実施形態による組成物であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が酸化ホウ素を更に含む、組成物が提供される。

30

【0085】

第26の実施形態では、本開示によって、第14～第25の実施形態のいずれか1つによる組成物であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が25ミリメートル未満の長さを有する、組成物が提供される。

【0086】

第27の実施形態では、本開示によって、第14～第26の実施形態による組成物であって、シラン結合剤の反応生成物を更に含む、組成物が提供される。

【0087】

第28の実施形態では、本開示によって、第27の実施形態による組成物であって、シラン結合剤の反応生成物がシラン結合剤とアルミナ系無機酸化物短纖維との反応生成物を含む、組成物が提供される。

40

【0088】

第29の実施形態では、本開示によって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の製造方法であって、

水性分散体とアルミナ系無機酸化物連続纖維とを混合して、前駆体サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を得ること、

前駆体サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維を得ること、

サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物連続纖維をサイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維に転化させることと、を含み、水性分散体はポリアミドを含み、サイズ処理済みア

50

ルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、

0.1～15重量パーセントのポリアミドと、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含む、方法が提供される。

【0089】

第30の実施形態では、本開示によって、第29の実施形態による方法であって、アルミナ系無機酸化物連続纖維をシラン結合剤と混合することを更に含む、方法が提供される。

【0090】

第31の実施形態では、本開示によって、第29又は第30の実施形態による方法であって、アルミナ系無機酸化物連続纖維が少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、方法が提供される。

【0091】

第32の実施形態では、本開示によって、第31の実施形態による方法であって、アルミナがアルミナを含む、方法が提供される。

【0092】

第33の実施形態では、本開示によって、第29～第32の実施形態のいずれか1つによる方法であって、アルミナ系無機酸化物連続纖維が酸化ケイ素を更に含む、方法が提供される。

【0093】

第34の実施形態では、本開示によって、第33の実施形態による方法であって、アルミナ系無機酸化物連続纖維がボリアを更に含む、方法が提供される。

【0094】

第35の実施形態では、本開示によって、

水性分散体とアルミナ系無機酸化物短纖維とを混合して、前駆体サイズ処理済み纖維を得ること、

前駆体サイズ処理済み纖維を少なくとも部分的に乾燥させて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維を得ることと、を含む、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の製造方法であって、水性分散体はポリアミドを含み、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量に基づいて、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維は、

0.1～15重量パーセントのポリアミドと、

85～99.9重量パーセントのアルミナ系無機酸化物短纖維と、を含む、方法が提供される。

【0095】

第36の実施形態では、本開示によって、第35の実施形態による方法であって、アルミナ系無機酸化物短纖維をシラン結合剤と混合することを更に含む、方法が提供される。

【0096】

第37の実施形態では、本開示によって、第35又は第36の実施形態による方法であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が少なくとも60重量パーセントのアルミナを含む、方法が提供される。

【0097】

第38の実施形態では、本開示によって、第37の実施形態による方法であって、アルミナがアルミナを含む、方法が提供される。

【0098】

第39の実施形態では、本開示によって、第29～第38の実施形態のいずれか1つによる方法であって、アルミナ系無機酸化物短纖維が酸化ケイ素を更に含む、方法が提供される。

【0099】

第40の実施形態では、本開示によって、第39の実施形態による方法であって、アル

10

20

30

40

50

ミナ系無機酸化物短纖維が酸化ホウ素を更に含む、方法が提供される。

【0100】

第41の実施形態では、本開示によって、第29～第40の実施形態のいずれか1つによる方法であって、ポリアミドをアルミナ系無機酸化物短纖維と混合した後にポリアミドを少なくとも部分的に架橋させることを更に含む、方法が提供される。

【0101】

第42の実施形態では、本開示によって、第29～第41の実施形態のいずれか1つによる方法であって、ポリアミドが160未満の融点を有する、方法が提供される。

【0102】

第43の実施形態では、本開示によって、第29～第42の実施形態のいずれか1つによる方法であって、ポリアミドが脂肪族ポリアミドを含む、方法が提供される。 10

【0103】

第44の実施形態では、本開示によって、第29～第42の実施形態のいずれか1つによる方法であって、ポリアミドが、ポリシロキサンセグメントを含む骨格を有する、方法が提供される。

【0104】

第45の実施形態では、本開示によって、第29～第44の実施形態のいずれか1つによる方法であって、ポリアミドが、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の0.1～6パーセントを構成する、方法が提供される。

【0105】

第46の実施形態では、本開示によって、第29～第45の実施形態のいずれか1つによる方法であって、ポリアミドが、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維の全重量の1～4パーセントを含む、方法が提供される。 20

【0106】

第47の実施形態では、本開示によって、第29～第46の実施形態のいずれか1つによる方法であって、サイズ処理済みアルミナ系無機酸化物短纖維が25ミリメートル未満の長さを有する、方法が提供される。

【0107】

以下の非限定的な実施例によって本開示の目的及び利点を更に例示するが、これらの実施例に記載する特定の材料及びその量、並びに他の条件及び詳細は、本開示を不当に限定するものとして解釈されるべきではない。 30

【実施例】

【0108】

特に断らないかぎり、実施例及び本明細書の残りの部分におけるすべての部、比率(%)、及び比等は、重量基準である。表1(以下)に、実施例で用いる材料及び略語を示す。

【0109】

【表1】

表1

略称	説明
ALFIB	3M NEXTEL ROVING 610無機酸化物繊維ロービング、主に α -Al ₂ O ₃ 、3M Company (St. Paul, Minnesota) から市販。繊維ロービングは10,000のデニールであり、水サイズ処理されている（サイジング100）。
PA1	ELVAMIDE 8063ナイロン多高分子樹脂、m. p. = 158°C、E. I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, Delaware) から入手可能。
PA2	ULTRAMID B24ポリアミド樹脂、m. p. = 220°C、BASF North America (Florham Park, New Jersey) から市販。
PA3	ZYTEL 101 NC010ポリアミド66樹脂、m. p. = 262°C、E. I. du Pont de Nemours and Co. から市販。
PA4	BS400Nポリアミド6樹脂、BASF North America (Florham Park, New Jersey) から市販。
PA5	米国特許第7,947,376号 (Shermanら) における調製例1の方法によりポリシロキサンジアミン（14,000グラム／モル分子量）から作製したポリ（ジオルガノシロキサン）-ポリオキサミド共重合体。
PADISP 1	PA1のGENTON 310ポリアミド分散、10重量パーセント水性分散体、General Plastics Corp. (Bloomfield, New Jersey) から入手可能。
PADISP 2	ポリアミド樹脂の水性分散体（米国特許第3,377,303号 (Peermannら) 、実施例1、番号10に記載、m. p. = 141°C。結果として得られたポリアミドを、溶媒反転プロセスを用いて水分中に分散させた。好適な溶媒反転プロセスの典型的な例を、米国特許第5,319,019号 (Nothnagel) に見出すことができる。このように生成された水性分散体の固形分を、脱イオン水を用いて10重量パーセントに調整した。
PUDISP	ポリウレタン分散（25重量パーセント固形物）の調製を以下に記載するように行なった。ARCOL POLYOL PPG 2000 (0.003相当) (Bayer Material Science LLC (Pittsburgh, Pennsylvania) から市販)、ARCOL POLYOL PPG 1025 (0.020相当) (Bayer Material Science LLCから市販)、及びジメチロールプロピオニ酸 (0.024相当、GEO Specialty Chemicals (Lafayette, Indiana) から入手) の混合物を、2-ブタノン中に（70%固形物で）ジブチル錫ジラウレート触媒 (0.1重量パーセント) とともに入れたものを、H12M DI (0.069相当ジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン (Bayer Material Science LLC (Pittsburgh, Pennsylvania) から市販)) の80重量パーセント溶液を用いて、2-ブタノン溶媒中の80重量パーセント固形物溶液として、徐々に処理した。混合物の攪拌を102°Cで3~4時間行なった。結果としてのプレポリマ溶液を冷却して79°Cにした後、トリエチルアミン (0.009相当) 及びエチレンジアミン (0.017相当) の希釈水溶液に徐々に添加した。混合物を1時間、大きく攪拌した後に、減圧下で揮散させて、25重量パーセント固形物の水性ポリウレタン分散体を得た。
SCA1	SILQUEST A-LINK 25シラン結合剤（イソシアネート官能性）、Momentive Specialty Chemicals Inc. (Columbus, Ohio) から市販。
SCA2	SILQUEST A-1100シラン結合剤（アミノ官能性）、Momentive Specialty Chemicals Inc. から市販。
SCA3	SILQUEST A-187シラン結合剤（エポキシ官能性）、Momentive Specialty Chemicals Inc. から市販。
SCA4	COATOSIL 1770シラン結合剤（脂環式エポキシ官能性）、Momentive Specialty Chemicals から市販。
WA	Q2-5211超湿潤剤（低分子量シリコーンポリエーテル）、Dow Corning, Midland, Michigan から市販。

【0110】

試験方法

引張特性

引張特性の測定を、ASTM D638-10「プラスチックの引張特性の標準試験方

10

20

30

40

50

法」に従って行なった。

【0111】

曲げ特性

曲げ特性の測定を、ASTM D790-10「未強化及び強化プラスチック及び電気絶縁材料の曲げ特性に対する標準試験方法」(手順A)に従って行なった。

【0112】

複合体の調製及びSEM画像化

ALFIB連続ロービングをサイジング液体中に浸漬コーティングして、材料を2本の指の間にはさみながら纖維を進めることによって、過剰なコーティングを除去した。約121で動作している強制空気オーブン中で、スチル湿式ロービング浸漬から水分を追い出した。典型的な乾燥時間は少なくとも20分であったが3時間は超えなかった。

10

【0113】

前述のように調製したコーティングされた纖維束を次に、混合用に準備した。便宜上、プラベンダーボール加熱混合器内への供給用に、約10mm~100mmの範囲の長さのストリップをハサミで切った。60グラムのマトリックス高分子を最初に、混合器に添加した。混合温度の設定はマトリックス樹脂に応じて行なった。典型的には、混合器に対する設定点は、ホスト樹脂として機能する高分子の融点よりも約10~50高い値に設定した。コーティングされた束を事前に切ったもの5グラムを次に、ボール内に約1分間に渡って導入した。混合時間は約数分間であった。

20

【0114】

混合プロセスが終了したら、溶融混合物を混合チャンバからすばやく取り出して、放冷した。こうして材料を、SEM画像化用の試料調製に対して準備した。

【0115】

室温まで冷却したプラベンダー混合器から取り出した試料を、プライヤを用いて保持した。1番目のプライヤと同時に、2番目のプライヤを用いてサンプルを異なる場所で掴んだ。一方のプライヤ対を次に、その相手に対して強制的に動かして、サンプルを壊して少なくとも2つの片にした。1つの片の破面を次に検査して画像化に対する適合性を調べた。好適な片を次に、PhenomWorld FEI電子顕微鏡(PHENOM-WORLD NA, Inc (Beaverton, Oregon))と適合する試料保持器内に取り付けた。破面を概観して無機酸化物纖維母集団の有無を調べ、必要に応じて走査型電子顕微鏡(SEM)画像を取った。

30

【0116】

SEMを用いて破面における界面接着の程度を試験することによって、サイズ樹脂の適合性を判定した。サイズ樹脂が適切な場合は、アルミナ纖維の周りの高分子マトリックスの少なくとも一部は、破碎後も纖維表面に接着したままである。サイズ樹脂が不適切な場合は、纖維表面が露出して、わずかな高分子マトリックスも無い。

【0117】

複合体の調製及び物理的特性の測定

ALFIB連続ロービングを、ロールコーティングステーション内に供給して、サイジング液体でコーティングした。ロービングを複数パス内で2つの18.4cm直径の高温缶(125~185の温度に設定)の組の上に供給することによって、水分を湿式ロービングから追い出した。高温缶領域を出た後に、以後の処理用に、ロービングをまだ暖かい間に均等巻きして保存した。

40

【0118】

混合する前に、ロービングをロータリチョッパ内に導入した。ロータリチョッパは、コーティングされた纖維束セグメントを3mm~15mmの範囲の長さ(チョッピングブレードの間隔による)で送り出すように設定した。

【0119】

細断された纖維束を、マトリックス樹脂のペレットと一緒に、バーストオフ(Berstorf f)共回転2軸押し出し機(L/Dは40)の供給ポート内に加えた。押出機内の溶融温

50

度を 245 に設定した。溶融ブレンドを押出機を通して及びストランドダイを通して渡らせ、その時点で混合物は冷えているが、混合物を水槽内に沈めて更なる冷却を図った。水槽から出したら、ストランドを回転ナイフを用いて細断して長さがほぼ 4 mm のペレットにし、更なる処理用に集めた。

【0120】

ペレットをその後、射出成形機 (Cincinnati Milacron (Cincinnati, Ohio) 製) (運転条件は、温度 235 ~ 241 、成形圧 3.4 メガパスカル (MPa) 、及び初期充填圧 4.1 MPa (最終圧力は化合物依存)) 内に供給して、ASTM D3641-12 「熱可塑成形試験片及び押出材料を射出成形するための標準実施要項」に準拠する試験片にして、ASTM D638-10 「プラスチックの引張特性の標準試験方法」に従った引張特性の試験、及び ASTM D790-10 「未強化及び強化プラスチック及び電気絶縁材料の曲げ特性に対する標準試験方法」に従った曲げ弾性率の試験に備えた。

【0121】

比較例 A

PA2 の試験片の調製及び試験を複合体の調製及び物性の測定における手順に従って行なった。但し、纖維は化合物に加えなかった。結果を表 2 に示す。

【0122】

比較例 B

NEXTEL 610 の水サイズ処理済みロービングを、オープン内で乾燥させた (121 で 30 分間)。纖維束をロータリーチョッパ内に供給した。纖維束が粉々に壊れて、別個の 10,000 のデニール纖維が分離されて、綿の球に似た物理的形状になった。この材料は押出機内に供給することができなかった。

【0123】

比較例 C

PA2 に基づく複合材料の試験片を、複合体の調製及び物性の測定と複合体の調製及び SEM 画像化における手順に従って調製した。

【0124】

この実施例では、サイジング液体は水溶性混合物 (全固形分 10 パーセント) であって、以下のように調製した。72 グラムの蒸留水に 36 グラムの PUDISP を添加した。攪拌後に、0.5 グラムの WA 、 1.0 グラムの SCA2 、及び 0.5 グラムの SCA3 を順次添加した。この分散体を、調製した日と同じ日にサイジングとして用いて、前述のように纖維をコーティングして及び乾燥させた。この材料を混合及び成形して、物性試験用及び SEM 画像化による検査用 (図 3 に示す) の試料を調製した。

【0125】

表 2 (以下) に、比較例 A 及び C 、並びに実施例 1 に対する物性を示す。

【0126】

【表 2】

表 2

実施例	引張強度、MPa	伸び、壊れたときの パーセント歪み	曲げ弾性率、GPa
比較例 A	68.4	該当せず	2.3
比較例 C	185.9	2.37%	11.6
1	200.5	2.87%	11.1

【0127】

(実施例 1)

10

20

30

40

50

P A 2 に基づく複合材料の試験片を、複合体の調製及び物性の測定と複合体の調製及びSEM画像化とにおいて概説した手順に従って調製した。

【0128】

この実施例では、サイジング液体は水溶性混合物（全固形分は10重量パーセント）であって、以下のように調製した。200グラムのP A D I S P 1に、0.2グラムのS C A 1と1.8グラムの蒸留水とを添加した。この分散体を、調製した日と同じ日にサイジングとして用いて、前述のように纖維をコーティングして乾燥させた。

【0129】

この材料を混合及び成形して、物性試験用及びSEM画像化による検査用の試験片を調製した。図4に、試験片の破面を示すSEM画像を示す。

10

【0130】

（実施例2）

P A 3 に基づく複合材料の試験片を、複合体の調製及びSEM画像化に概説した手順に従って調製した。この実施例では、サイジング液体は水溶性混合物（全固形分は10重量パーセント）であり、以下のように調製した。

【0131】

200グラムのP A D I S P 1に、0.2グラムのS C A 1と1.8グラムの蒸留水とを添加した。この分散体を、調製した日と同じ日にサイジングとして用いて、前述のように纖維をコーティングして乾燥させた。

20

【0132】

この材料を混合して、SEM画像化による検査用の試料を調製するために用いた。図5に、試験片の破面を示すSEM画像を示す。

【0133】

（実施例3）

P A 2 に基づく複合材料の試験片を、複合体の調製及びSEM画像化で概説した手順に従って調製した。この実施例では、サイジング液体はP A D I S P 1であり、そのまま使用した。前述のように纖維をコーティングして乾燥させた。この材料を混合及び成形して、SEM画像化による検査用の試料を調製した。図6に、試験片の破面を示すSEM画像を示す。

30

【0134】

（実施例4）

P A 2 に基づく複合材料の試験片を、複合体の調製及びSEM画像化で概説した手順に従って調製した。この実施例では、サイジング液体は水溶性混合物（全固形分は10重量パーセント）であった。200グラムのP A D I S P 2に、0.2グラムのS C A 1と1.8グラムの蒸留水とを添加した。この分散体を、調製した日と同じ日にサイジングとして用いて、前述のように纖維をコーティングして乾燥させた。この材料を混合及び成形して、SEM画像化による検査用の試料を調製した。図7に、試験片の破面を示すSEM画像を示す。

40

【0135】

（実施例5）

P A 2 に基づく複合材料の試験片を、複合体の調製及びSEM画像化で概説した手順に従って調製した。この実施例では、サイジング液体は水溶性混合物（全固形分は10%）であって、以下のように調製した。200グラムのP A D I S P 1に、0.2グラムのS C A 4と1.8グラムの蒸留水とを添加した。この分散体を、調製した日と同じ日にサイジングとして用いて、前述のように纖維をコーティングして乾燥させた。この材料を混合及び成形して、SEM画像化による検査用の試料を調製した。図8に、試験片の破面を示すSEM画像を示す。

【0136】

（実施例6）

P A 5 (5グラム) 及び900mLのトルエンをガラス容器内に48時間放置して、そ

50

の間、時おり混合した。48時間の終わりに、粘性があり、透明で、均質のPA5/トルエン混合物が得られたが、これをサイジング液体として用いた。

【0137】

ALFIB連続ロービング(4,500デニール纖維を10,000デニール纖維の代わりに用いることを除いて)を、サイジング液体中に浸漬コーティングし、過剰なコーティングを、材料を2本の指の間にはさみながら纖維を進めることによって取り除いた。コーティングした纖維を、25で動作している実験室フード内で24時間乾燥させた。未サイズ処理纖維とサイズ処理及び乾燥させた纖維との重みに基づいて、サイズ処理済み纖維には、11.9重量パーセントのサイズ樹脂と88.1重量パーセントのアルミナ系無機酸化物纖維とが含まれていることが分かった。

10

【0138】

前述のようにして調製したコーティングされた纖維束を次に、混合用に準備した。便宜上、プラベンダーボール加熱混合器内への供給用に、約10mm~100mmの範囲の長さのストリップをハサミで切った。PA4の試料を90で24時間、空気雰囲気下のオープン内で乾燥させた。乾燥したPA4を60グラム、最初に混合器に加えた。混合温度を270に設定した。コーティングされた束を事前に切ったもの5グラムを次に、ボール内に約1分間に渡って導入した。混合時間は約数分間であった。

【0139】

混合プロセスが終了したら、溶融混合物を混合チャンバからすばやく取り出して、放冷した。こうして材料は、前述の複合体の調製及びSEM画像化の手順で説明した方法によるSEM画像化用の試料調製に対する準備ができた。この材料を混合及び成形して、SEM画像化による検査用の試料を調製した。図9に、試験片の破面を示すSEM画像を示す。

20

【0140】

当業者であれば、より詳細に付属の「特許請求の範囲」に記載される本開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく本開示に対する他の改変及び変更を行うことが可能である。異なる実施形態の態様を異なる実施形態の他の態様と部分的若しくは全体的に互換すること又は組み合わせることが可能である点は理解されるであろう。特許証のための上記の出願において引用された、参照文献、特許、又は特許出願はいずれも一貫性を有するようにそれらの全容を本明細書に援用する。これらの援用文献の一部と本明細書との間に不一致又は矛盾がある場合、上記の説明文における情報が優先するものとする。特許請求される開示内容を当業者が実行することを可能ならしめるために示される上記の説明文は、「特許請求の範囲」及びそのすべての均等物によって規定される本開示の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

30

【図1】

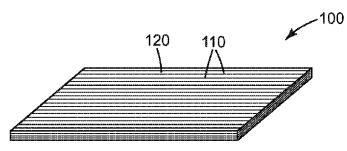


Fig. 1

【図2】

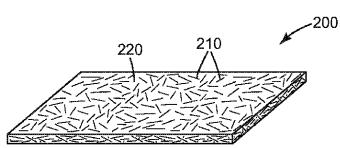


Fig. 2

【図3】

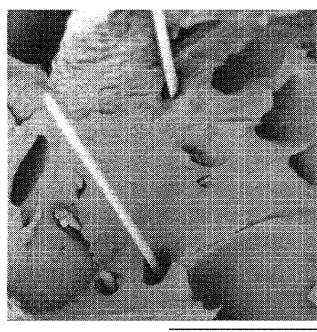


Fig. 3

【図4】

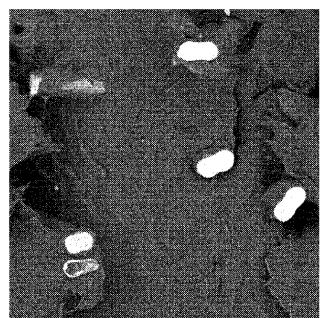


Fig. 4 60μm

【図5】

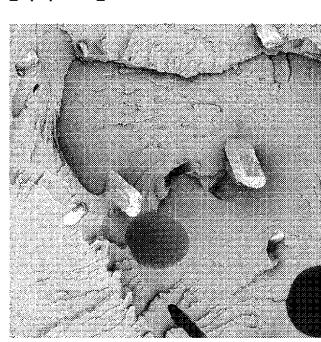


Fig. 5 90μm

【図6】



Fig. 6 70μm

【図8】

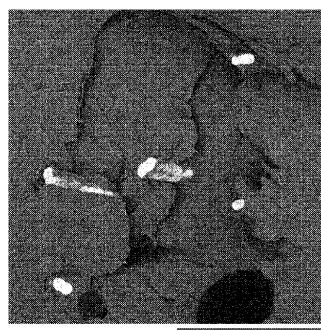


Fig. 8 100μm

【図7】

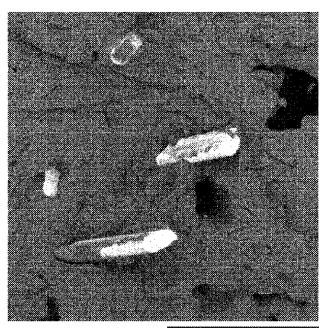


Fig. 7 70μm

【図9】

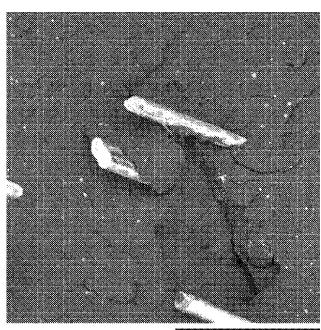


Fig. 9 70μm

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2013/054367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. D01F9/08 ADD.
--

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) D01D D01F
--

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 175 484 A2 (AMOCO CORP [US]) 26 March 1986 (1986-03-26) col. 4, line 44; and col. 7, line 62 to col. 8, line 9; column 2, line 44 ff; claims 1, 12; example 1 -----	1,14,29, 35
X	US 5 230 956 A (COLE BILL W [US] ET AL) 27 July 1993 (1993-07-27) col. 2, lines 30-42; column 4, line 49; claim 1, -----	1,14,29, 35
A	US 4 047 965 A (KARST KARL A ET AL) 13 September 1977 (1977-09-13) cited in the application the whole document -----	1-47



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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
---	--

19 September 2013	25/09/2013
-------------------	------------

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
--------------------------------------	--------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Lux, Rudolf
--	-------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2013/054367

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0175484	A2 26-03-1986	CA	1269576 A1	29-05-1990
		EP	0175484 A2	26-03-1986
		JP	S6175880 A	18-04-1986
US 5230956	A 27-07-1993	NONE		
US 4047965	A 13-09-1977	CA	1078414 A1	27-05-1980
		DE	2720276 A1	17-11-1977
		DE	2760365 C2	03-01-1991
		FR	2350314 A1	02-12-1977
		GB	1580973 A	10-12-1980
		JP	S6132405 B2	26-07-1986
		JP	S52137030 A	16-11-1977
		US	4047965 A	13-09-1977

フロントページの続き

(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 グレッグ ディー. ダルケ

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 ヨン ケー. ウ

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 マイケル ディー. クランドール

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 イブラヒム エス. ギュネス

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

F ターム(参考) 4J002 AA001 AA011 CL001 DE146 FA046 FB096 FB266 FD016

4L033 AA09 AC12 BA96 CA55 DA06

4L037 AT03 CS18 CS19 CS20 FA02 UA12