

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5815555号
(P5815555)

(45) 発行日 平成27年11月17日 (2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日 (2015.10.2)

(51) Int. Cl.

F I

D O 1 F 6/94 (2006.01)

D O 1 F 6/94 Z

C O 8 L 81/06 (2006.01)

C O 8 L 81/06

C O 8 J 5/04 (2006.01)

C O 8 J 5/04 C F C

B 2 9 C 45/14 (2006.01)

B 2 9 C 45/14

C O 8 K 5/41 (2006.01)

C O 8 K 5/41

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2012-544822 (P2012-544822)
 (86) (22) 出願日 平成22年12月16日 (2010.12.16)
 (65) 公表番号 特表2013-514454 (P2013-514454A)
 (43) 公表日 平成25年4月25日 (2013.4.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2010/060730
 (87) 国際公開番号 W02011/084583
 (87) 国際公開日 平成23年7月14日 (2011.7.14)
 審査請求日 平成25年12月5日 (2013.12.5)
 (31) 優先権主張番号 61/287, 632
 (32) 優先日 平成21年12月17日 (2009.12.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 594060532
 サイテク・テクノロジー・コーポレーシ
 ョン
 アメリカ合衆国デラウェア州19801ウ
 イルミントン・デラウェアアベニュー30
 O
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 マクグレイル, パトリック・テレンス
 イギリス・ノースヨークシャー テイエス
 13 5エルエツクス・ソルトバーン・ミ
 クルビー・ザレーン12・ホワイトホール
 フアーム

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジニアリング熱可塑性樹脂中の多官能性添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、4 - , 4' - ジアミノジフェニルスルホンまたはそれらの組み合わせ物から選択されるエポキシ硬化剤、および

ポリアリールスルホンポリマー

の混合物を含んでなる熱可塑性ポリマー強化材料であって、

該熱可塑性ポリマー強化材料がエポキシ樹脂を含まず、そして繊維の形態を取る上記熱可塑性ポリマー強化材料。

【請求項 2】

混合物がさらにジシアノジアミド (D I C Y) を含んでなる請求項 1 に記載の熱可塑性ポリマー強化材料。

10

【請求項 3】

ポリアリールスルホンポリマーがさらに式： - A' - Y

式中、A' は二価の炭化水素基であり、そして Y は OH、NH₂、NHR' または - SH からなる群から選択され、ここで R' は最高 8 個の炭素原子を含有する炭化水素基である

、
 のペンダント基または鎖末端基を含んでなる請求項 1 に記載の熱可塑性ポリマー強化材料。

【請求項 4】

ポリアリールスルホンポリマーが X Ph S O₂ Ph X Ph S O₂ Ph (P E S)、または

20

、 $X(Ph)_aXPhSO_2Ph(P E E S)$ 、または、両方、ここでXはOまたはSであり、そしてaは1 - 4である、を含む請求項1に記載の熱可塑性ポリマー強化材料。

【請求項5】

ポリアリールスルホンポリマー中のP E S対P E E Sの比が、10 : 90 から 80 : 20 である請求項4に記載の熱可塑性ポリマー強化材料。

【請求項6】

P E S対P E E Sの比が、25 : 75 から 50 : 50 である請求項5に記載の熱可塑性ポリマー強化材料。

【請求項7】

P E S対P E E Sの比が、20 : 80 から 70 : 30 である請求項5に記載の熱可塑性ポリマー強化材料。

10

【請求項8】

エポキシ硬化剤を含まないエポキシ樹脂を、請求項1に記載の強化材料および織物を含む成形型に射出することを含んでなる複合材部品の作成法。

【請求項9】

エポキシ硬化剤を含まないエポキシ樹脂を、繊維および請求項1に記載の強化材料を含む成形型に射出することを含んでなる複合材部品の作成法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

発明の分野

本開示の態様は、複合材の製造のための樹脂注入 (i n f u s i o n) およびポリマー加工、そして特にエポキシ硬化剤とエンジニアリング熱可塑性樹脂の組み合わせに関する。

【背景技術】

【0002】

関連技術の記載

繊維強化ポリマーマトリックスの複合材 (P M C) は、苛酷な環境に対する抵抗、高い強度および/または低い重量が要求される応用に一般に使用される高性能の構造材料である。このような応用の例には、航空機の構成部品 (例えば尾翼、主翼、胴体、プロペラ) 、高性能自動車、艇体および自転車のフレームがある。P M C はポリマー樹脂のようなマトリックス材料と一緒に結合された構造用強化繊維の層を含んでなる。この構造用強化繊維は、複合材により支えられる大部分の荷重を担持するマトリックスを強化し、他方マトリックスは複合材により支えられる荷重の僅かな部分を担持し、更に荷重を破断された繊維から正常な繊維に移す。この様式でP M C は、マトリックスまたは繊維のいずれかが単独で支えることができるよりも大きな荷重を支えることができる。さらに構造用強化繊維を特定の幾何学的配置または方向に調整することにより、複合材は効率的に設計されて重量および容積を最小にすると同時に、強度および性能を最大とすることができる。

30

【0003】

P M C の製造に関して多くの方法が開発されてきた。これらの方法には液体成形 (L M) および前含浸されたプリプレグがある。

40

【0004】

通例のプリプレグは、マトリックス樹脂を用いて湿潤化し、含浸させた構造用強化繊維のシートを包含する。次いでこれらのプリプレグは互いに成形用具上で特定方向に積層され積層体を形成し、次いでオートクレーブ中で加熱および加圧されてプリプレグのレイアップを最終複合材に硬化する。

【0005】

液体成形法は、乾燥した構造用強化繊維が成形型のキャビティ、またはネット型成形用具 (n e t - s h a p e t o o l i n g) の他のメカニズムに配置され、そしてマトリックス樹脂が構造用強化繊維に射出されるか、または注入される点で従来のプリプレグと

50

は異なる。液体成形 (LM) は、樹脂トランスファー成形 (RTM)、液体樹脂注入 (LRI)、可撓性成形用具下での樹脂注入 (RIFT: Resin Infusion under Flexible Tooling)、真空圧補助樹脂トランスファー成形 (VARTM)、樹脂フィルム注入 (RFI) 等のような加工技術を網羅する総称である。従来のプリプレグ法に優る LM の潜在的利点には、短縮したレイアップ時間、プリプレグタックおよびドレープへの非依存性、および増加した貯蔵寿命特性がある。実際に LM 技法の使用によるその最大の用途は、複合材構造 (多成分) が必要とされる場合、炭素繊維を成型型に選択的に分布させることにより部分的に強化された構造が必要とされる場合、および例えば船舶への応用のように大変大きな構造が必要とされる所での専門的操作で見いだされる。

10

【0006】

樹脂フィルム注入法 (RFI) は、LM 技術を例えば RTM または RFI オートクレープ硬化において通常のプリプレグと組み合わせる技術であり、ここで個々のプリプレグを指示された方向に積み重ねて積層体を形成し、この積層体を滑らかな金属板に対して配置し、そして孔質 Teflon (登録商標)、フリーダ織物そして減圧バッグの連続層で覆う。個々の層を固結し (consolidate)、そして残留する揮発物の泡を圧縮するためにこの積層体に固結圧をかける。

【0007】

しかしオートクレープの使用では、製造可能な構成要素のサイズが限定される。例えば艇体、航空機の主翼または胴体、あるいは橋のように大きな構造物をオートクレープを使用して構築することは、同様に大きなオートクレープが必要となり、莫大な設備投資と運転資金が加わるので製造することはできない。

20

【0008】

VARTM は片側のみの成型型を採用し、予備的成型体を圧縮するための減圧バッグ法を使用することにより硬質成形 RTM を簡略化している。しかし実際には樹脂は全部充填される前には硬化しないので成型型に充填する時間が極めて長くなる可能性がある。

【0009】

RIFT はかなり早い充填時間を提供する。分散媒体すなわち大変低い流れ抵抗を有する孔質層は、射出樹脂に比較的容易な流路を提供する。この樹脂は、積層体の最上に配置された分散媒体を素早く流れ、そして予備的成型体の厚さを通して下に流れる。樹脂注入用の流路を作るための繊維の使用は公知であるが (特許文献 1 (Plastech)、特許文献 2 (Brochier)、特許文献 3 (Seemann))、これらの流路は脱ガスおよび硬化工程中に除去されるか、あるいは残っている場合には硬化後も完全性を保っている。

30

【0010】

マトリックス樹脂は最終的複合材において強度および靱性を含む様々な機械的特性を必要とする。ほとんどの熱硬化性ポリマーは十分な強度を生じるものの、それらはしばしば脆く、それらの傷害に対する靱性または耐性は低い。その結果、強靱な熱可塑性ポリマーをマトリックス樹脂に包含させることを含め、靱性を上げるための多くの方法が長年にわたり採用されてきた。従来のプリプレグ系では、熱可塑性ポリマーをマトリックス樹脂に直接加え、次いで構造用強化繊維に含浸させることができる。しかし熱可塑性ポリマーはマトリックスの粘度を上げ、そしてプリプレグの製造を難しくする。さらにマトリックス樹脂の粘度の上昇により、高粘度の樹脂は構造用強化繊維に注入することが極めて難しいので、熱可塑性ポリマーで靱性を強化したマトリックス樹脂を使用する LM は管理不能になる。

40

【0011】

加えて、多くの熱可塑性ポリマーは強靱な延性材料であるが、幾つかの理由によりそれらの航空宇宙用の構造材料としての使用は最少であった。その第 1 の理由は、多くの熱可塑性ポリマーが溶媒耐性、熱安定性および航空宇宙での応用に要求される必要な高い軟化点を持たない。第 2 に高温エンジニアリング熱可塑性樹脂は、加工することが難しい。そ

50

れは許容し得る炭素繊維強化複合材部品を製造するために高温および高圧の両方が必要となることが多いからである。したがって熱可塑性ポリマーは高温分解にかけられるため、加工温度と熱可塑性ポリマーが分解する温度との間の加工温度ウィンドが狭い。

【0012】

樹脂注入の応用では、樹脂に熱可塑性ポリマーを包含させることの難しさから、有利な熱可塑性ポリマー強化要素 (toughening element) を樹脂から分離するための種々の試みがなされてきた。これらには予備的成形体に組み込まれた熱可塑性ポリマーベール、繊維およびマットの使用を含み、これにより注入する樹脂に熱可塑性ポリマーを含ませない、またはほとんど含ませないようにすることができる。これらの予備的成形体に組み込まれた熱可塑性ポリマー強化要素は、樹脂が注入される時に不溶性または可溶性となることができる。

10

【0013】

樹脂可溶性の熱可塑性ポリマーが予備的成形体に包含される場合、熱可塑性ポリマーは樹脂系が可溶性繊維の溶解温度まで加熱された場合にのみ、注入された樹脂マトリックス中で溶解する。さらに可溶性繊維の溶解温度は高くなる可能性があるので、温度は可溶性繊維の分解を引き起こす点に達する可能性がある。

【0014】

液体成形樹脂注入法の別の欠点は、通例の樹脂系でのマトリックス樹脂がエポキシ樹脂の熱硬化系のための硬化剤を含まなければならない点である。樹脂自体の中にエポキシ硬化剤が必要となることにより、樹脂とエポキシ硬化剤との組み合わせが注入可能な樹脂の短い可使時間をもたらす。

20

【0015】

このように当該技術分野には樹脂の可使時間が増加し、注入のために樹脂粘度が下がり、そして可溶性の熱可塑性ポリマー繊維の溶解温度が樹脂内で低くなった液体成形樹脂注入法の技術が必要である。また可溶性繊維の加工温度も下げる必要があり、これにより分解を回避するための加工ウィンドが広がるだろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】国際公開第0102146A1号パンフレット

30

【特許文献2】米国特許第5,484,642号明細書

【特許文献3】米国特許第5,326,462号明細書

【発明の概要】

【0017】

発明の要約

本発明は第1のエポキシ硬化剤および熱可塑性ポリマーの組成物であり、ここで第1のエポキシ硬化剤は熱可塑性ポリマーとの混合物中にある。

【0018】

本発明はさらに複合材構造を具体化し、ここで第1のエポキシ硬化剤および熱可塑性ポリマーを使用した予備的成形体の安定性は、エポキシ硬化剤を含まない熱可塑性ポリマーを含んでなる熱可塑性ポリマー強化剤 (toughening agent) を含んでなる予備的成形体の安定性よりも大きい。

40

【0019】

さらに本発明は、エポキシ樹脂を用いる複合材を製造する方法であって、熱可塑性ポリマー強化剤をエポキシ樹脂中にエポキシ硬化剤によって溶解し、その溶解温度はエポキシ硬化剤なしの熱可塑性ポリマー強化剤に要求される溶解温度より低い温度である方法を支持することができる。さらにこの複合材の製造法は、エポキシ硬化剤および熱可塑性ポリマーとの混合物中のエポキシ樹脂を含んでなる組成物により要求される温度よりも低い温度で組成物を加工することを含むことができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 2 0 】

【図 1 A】3 ' 3 および 4 ' 4 ジアミノジフェニルスルホン (D D S) の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 4 5 %、および K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマー 5 5 % (重量による) のサンプルの熱可塑性ポリマー強化剤 対 温度 (で) のメルトフローインデックス (M F I) (g / 1 0 分) を表す図である。

【図 1 B】3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 2 5 %、および K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーのサンプルの熱可塑性ポリマー強化剤 対 温度 (で) のメルトフローインデックス (M F I) (g / 1 0 分) を表す図である。

【図 1 C】3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 3 5 %、および K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーのサンプルの熱可塑性ポリマー強化剤 対 温度 (で) のメルトフローインデックス (M F I) (g / 1 0 分) を表す図である。

10

【図 1 D】3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 2 5 %、3 5 % および 4 5 % (重量による) のサンプルの熱可塑性ポリマー強化剤 対 温度 (で) のメルトフローインデックス (M F I) (g / 1 0 分) を表す図である。

【図 2】工程温度 (で) 対 繊維中の繊維組成 (繊維は 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンドおよび K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる) の間の実質的に直線的関係を表す図である。

【図 3】工程温度 (で) 対 繊維組成中の充填材の重量パーセント濃度 (繊維は 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンドおよび / または D I C Y および K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる) の間の実質的に直線的関係を表す図である。

20

【図 4】初期溶解温度 (で) と繊維組成物の重量 (繊維は硬化性および硬化性ではない両方のジノトリ官能性エポキシ樹脂のブレンド中に 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンドおよび K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる) の間の実質的に直線的関係を表す図である。

【図 5】初期溶解温度 (で) と繊維組成物の重量 (繊維は硬化性および硬化性ではない両方のジノトリ官能性エポキシのブレンド中に 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンドおよび P E S を含んでなる) の間の実質的に直線的関係を表す図である。

【図 6】溶解温度 (で) と繊維組成物の重量 (繊維は 5 %、1 0 % および 1 5 % 溶解で硬化性のジノトリ官能性エポキシのブレンド中に 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンドおよび K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる) の間の実質的に直線的関係を表す図である。

30

【図 7】溶解温度 (で) と繊維組成物の重量 (繊維は 5 %、1 0 % および 1 5 % 溶解で硬化性ではないジノトリ官能性エポキシのブレンド中に 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンドおよび K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる) の間の実質的に直線的関係を表す図である。

【図 8】K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマー、3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 2 5 % を含む K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマー、および硬化性ではないジノトリ官能性エポキシのブレンド中に 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 2 4 % および 8 % D I C Y を含む K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる繊維の溶解比較を表す図であり、熱可塑性繊維の相対的直径 対 温度 () を表す。

40

【図 9】K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマー、3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 2 5 % を含む K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマー、および硬化性ではないジノトリ官能性エポキシのブレンド中に 3 ' 3 および 4 ' 4 D D S の 5 0 : 5 0 共融ブレンド 4 5 % を含む K M 1 8 0 P E S : P E E S コポリマーを含んでなる繊維の溶解比較を表す図であり、熱可塑性繊維の相対的直径 対 温度 () を表す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

詳細な説明

50

特定の態様では、可溶性のポリマー性繊維状態の可溶性熱可塑性ポリマー強化材料が開示されており、これは可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の繊維と混交した炭素繊維織物のような構造用強化繊維を含む予備的成形体にエポキシ樹脂を注入できるようにする。一つの態様では、熱可塑性ポリマー強化材料は、エポキシ硬化剤を含んでなる。エポキシ硬化剤は生成される硬化複合材中のエポキシ硬化剤の一部または全容量であり得る。さらなる態様ではマトリックス樹脂はエポキシ硬化剤を含まない。

【0022】

エポキシ硬化剤は予備的成形体の可溶性熱可塑性ポリマー強化材料の可溶性繊維内に存在することができ、注入されるエポキシマトリックス樹脂が複雑な形状の部品に射出できるようにする。

10

【0023】

エポキシ硬化剤を注入可能なマトリックス樹脂から除去し、そしてそれを可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料に配合することにより、注入可能マトリックス樹脂の粘度を下げ、注入可能マトリックス樹脂の可使用時間を延ばし、可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の溶解温度を下げ、そして減少した嵩で可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の加工ウィンドを広げる。

【0024】

一つの態様では、硬化剤として3'3および/または4'4DDSが熱可塑性ポリマー強化材料に加えられる。この可溶性熱可塑性ポリマー強化材料は、ポリエーテルスルホン(PES)またはポリエーテルエーテルスルホン(PEES)またはPES/PEESポリマーの組み合わせである。

20

【0025】

さらなる態様では、3'3および/または4'4DDSのようなエポキシ硬化剤がPES/PEESポリマーのような可溶性熱可塑性ポリマー強化材料に加えられる。これは注入可能なマトリックス樹脂の可使用時間を延ばす。本明細書で使用する用語「可使用時間」は、当業者に知られているその通例の意味を有し、そして注入可能なマトリックス樹脂のブレゲル化時間を含む。すなわち可使用時間は樹脂が液体形成樹脂注入法で現実的な粘度を越える特定の粘度に達する前の時間を含む。好適な粘度は約500cps未満である。

【0026】

エポキシマトリックス樹脂および可溶性熱可塑性ポリマー強化材料を含んでなる混合物を形成するために、エポキシマトリックス樹脂の「初期粘度」または「射出する樹脂の粘度」には、例えば射出を介して合わされる前のエポキシマトリックス樹脂の粘度を含む。初期粘度は500cps未満である。

30

【0027】

一つの態様では、射出可能なエポキシマトリックス樹脂は実質的量のエポキシ硬化剤を含まず、むしろエポキシ硬化剤はポリマー繊維またはベールの形態である熱可塑性ポリマーのような可溶性熱可塑性ポリマー強化材料と合わせられる。必要な硬化剤の一部または実質的に全部を射出可能なエポキシマトリックス樹脂から除くことにより、硬化剤のすべて、または実質的にすべてを含む射出可能マトリックス樹脂と比較すると樹脂の可使用時間が非常に上昇する。

40

【0028】

3'3および/または4'4DDSのようなエポキシ硬化剤を可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料に添加することから製造上の利点をもたらされる。この製造上の利点はエポキシ硬化剤の存在が可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の加工温度を下げるので、可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の加工ウィンドが広がる点である。それゆえに可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の加工温度と分解温度との間の許容し得る加工温度範囲が有利に広がる。さらに別の態様では、驚くことに3'3および/または4'4DDSのようなエポキシ硬化剤の添加が、エポキシ硬化剤を含まない同じ可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料と比較して、可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料のエポキシマトリックス樹脂への初期溶解温度の低下を引き起こす。

50

【 0 0 2 9 】

本明細書で使用する用語「初期溶解温度」または「溶解温度」は当業者に知られているその通例の意味を有し、そして可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料がエポキシマトリックス樹脂と接触した時に最初に溶解する温度を含む。一つの態様では、初期溶解温度は C y t e c K M 熱可塑性ポリマーについて約 8 0 から約 5 0 へのように最大約 3 0 まで下げることができる。別の態様では、初期溶解温度は最大約 2 5 、約 2 0 、約 1 5 、約 1 0 または約 5 まで下げることができる。この溶解温度の低下、そしてすなわち溶解時間の短縮は、繊維中に含まれる 3 ' 3 および / または 4 ' 4 D D S のようなエポキシ硬化樹脂の濃度に依存して調整することができる。

【 0 0 3 0 】

10

P E S / P E E S ポリマーのような可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料は、3 ' 3 および / または 4 ' 4 D D S のようなエポキシ硬化剤と組み合わせて複合材部品の製造を援助することもできる。樹脂注入用の予備的成形体には、熱可塑性ベールの使用を介して安定化される予備的成形体状態の炭素繊維構造材料を含むことができる。3 ' 3 および / または 4 ' 4 D D S のようなエポキシ硬化樹脂を包含するベール形態の可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料は、低下した溶融温度を有する。それにより安定化用のベールを溶融するために予備的成形体が加熱されなければならない必要な温度が有意に低下する。さらに可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料は、エポキシ硬化剤を含まない可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料よりもさらに炭素繊維物に含浸する。

【 0 0 3 1 】

20

本明細書で使用する用語「安定性」は当業者に知られているその通例の意味を有し、そして予備的成形体のゆがみ抵抗を含み、そして保持されている繊維の角度および厚さにより測定される。予備的成形体の安定性は、エポキシ硬化剤を含まない可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料を含んでなる予備的成形体の安定性と比べると、本明細書に記載するようにエポキシ硬化剤を含んでなる可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料を使用することにより大きくなる。

【 0 0 3 2 】

本明細書で使用する用語「安定化温度」は当業者に知られているその通例の意味を有し、そして予備成形またはヒートセットを含む。安定化温度は可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料の溶融温度である。可溶性の熱可塑性ポリマー強化材料がエポキシ硬化剤を包含する本発明は、予備的成形体を安定化するために必要な溶融温度が低下する。

30

【 0 0 3 3 】

例えば本明細書で使用するような予備的成形体の炭素繊維束への強化剤の含浸に関して、用語「含浸する」とは当業者に知られているその通常の意味を有し、炭素繊維全体にわたって一本または複数の繊維の間またはその隣への強化剤の浸透の程度を指す。含浸は熱および圧力の一つまたは複数の適用により促進することができる。例えば予備的成形体中への強化剤の含浸は、エポキシ硬化剤を含まない強化剤よりも大きくなり得る。

【 0 0 3 4 】

本明細書で使用する「(成形)型」とは当業者に知られているその通常の意味を有し、そして例えばキャピティ、ダイヘッドまたは成形用具を含む。一般に、融合工程で液体の間、成形型はその中に成形型に射出される樹脂で湿らせる繊維を含んでなる。一つの態様では、成形型は炭素繊維のような繊維、および強化剤を含む。

40

【 0 0 3 5 】

本明細書で使用する用語「およそ」、「約」および「実質的に」とは、所望される機能をやはり実現する、または所望される結果を達成する、記載量に近似の量を表す。例えば、用語「およそ」、「約」および「実質的に」は記載量の 1 0 % 未満内、5 % 未満内、1 % 未満内、0 . 1 % 未満内そして 0 . 0 1 % 未満内の量を表すことができる。

【 0 0 3 6 】

本明細書で使用する用語「少なくとも一部分」は、全部を含むことができるある全量を含んでなる一全量を表す。例えば、用語「少なくとも一部分」は、全体の 0 . 0 1 % を

50

超える、0.1%を超える、1%を超える、10%を超える、20%を超える、30%を超える、40%を超える、50%を超える、60%を超える、70%を超える、80%を超える、90%を超える、95%を超える、99%を超える量、そして100%の量を表すことができる。

【0037】

本明細書で使用する用語「プリプレグ」は上記のように当業者に知られているその通常の意味を有する。プリプレグはそれらの容積の少なくとも一部内にマトリックス材料で含浸された繊維のシートまたは積層体 (lamina) を含むことができる。マトリックスは部分的硬化状態で存在することもできる。一つの態様では、構成物はプリプレグを含まない。

10

【0038】

本明細書で使用する用語「硬化させる (cure)」および「硬化 (curing)」は当業者に知られているその通常の意味を有し、重合および/または架橋工程を含むことができる。硬化は、それらに限定するわけではないが、加熱、紫外線への曝露および放射線への曝露を含む工程により実施することができる。特定の態様において、硬化はマトリックス内で起ることができる。マトリックスは更に、硬化の前に、およそ室温において液体、半固体、結晶質固体である一種または複数の化合物およびそれらの組み合わせ物を含んでなることができる。更なる態様において、プリプレグ内のマトリックスは選択した粘着性 (stickiness) または粘着力 (tack) を現すために一部硬化させることができる。特定の態様において、注入および硬化を一工程で実施することができる。

20

【0039】

本明細書で使用する「硬化剤」は当業者に知られているその通常の意味を有し、適合性のあるマトリックス樹脂に触媒として作用する任意の熱硬化性硬化剤を含むことができる。一つの態様では硬化剤は欧州特許出願第 A0 311 349 号明細書、同第 A 91 310 167.1 号明細書、同第 A0 365 168 号明細書または国際特許出願第 PCT/GB95/01303 号パンフレット (これらは引用により本明細書に編入する) に記載されているようなエポキシ硬化剤であり、例えば分子量がアミノ基 1 個当たり最高 500 のアミノ化合物、例えば芳香族アミンまたはグアニジン誘導体である。特定の例は 3,3'-および 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン ("3',3' または 4',4' DDS" として市販されている)、メチレンジアニリン、ビス (4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン (Shell Chemical Co. から EPON 1062 として市販されている); ビス (4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン (Shell Chemical Co. から EPON 1061 として市販されている); および 4-クロロフェニル-N,N-ジメチル尿素、例えば Monuron; 3,4-ジクロロフェニル-N,N-ジメチル尿素、例えば Diuron である。別の態様では、通常はポリマーと適合性ではない (非混和性) 硬化剤/触媒も含むことができる。例えば PES/PEES ポリマーとは混和性でないジシアノジアミド (DICY) (Pacific Anchor Chemical から "Amicure CG 1200" として市販されている) のようなエポキシ硬化剤は、3,3' および/または 4,4' DDS のような混和性のエポキシ硬化剤が非混和性のエポキシ硬化剤に加えられて均一なブレンドを形成し、これが強化剤の繊維形成に適する場合に使用することができる。

30

40

【0040】

一つの態様では、3,3' DDS および 4,4' DDS の共融混合物が、例えば 10:90 ~ 90:10、20:80 ~ 80:20、30:70 ~ 70:30、40:60 ~ 60:40、または 50:50 のような比率で硬化剤として使用される。所望により他の標準的なエポキシ硬化剤、例えば脂肪族ジアミン、アミド、無水カルボン酸、カルボン酸、尿素およびフェノールを使用することができる。

【0041】

本明細書で使用する「エンジニアリング熱可塑性樹脂」、「熱可塑性ポリマー」または

50

「可溶性熱可塑性ポリマー強化剤」とは当業者に知られているその通常の意味を有し、そしてポリ芳香族ポリマーを含むことができる。一つの態様では、ポリ芳香族ポリマーは式
 $-X-Ar_1-A_1-Ar-X-$
 の同一または異なる反復単位を含んでなる。

【0042】

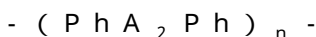
A_1 は SO_2 、直接結合、酸素、硫黄、 $-CO$ または二価の炭化水素基から選択され；
 X は同一または異なることができる上記 A_1 で定義された二価の基であるか、あるいはビスフェニレンのような二価の芳香族基であり； Ar_1 は芳香環に1個または複数の置換基 R を含む芳香族の二価の基または多価の基である。各 R は独立して水素、 C_{1-8} の分岐または直鎖の脂肪族飽和または不飽和脂肪族基または部分であり、それらは場合により
 O、S、N、または1もしくは複数のハロゲン、例えばClまたはFから選択される1もしくは複数のヘテロ原子を含んでなる、OH、 NH_2 、 NHR_1 - または $-SH$ のような活性水素を提供する基（ R_1 は最高8個の炭素原子を含有する炭化水素基である）、あるいは他の架橋活性を提供する基、例えばエポキシ、（メタ）アクリレート、シアネート、イソシアネート、ビニル、アリルまたはマレイミドにおけるアセチレンまたはエチレン、無水物、オキサゾリンおよび飽和を含むモノマーのような基から選択することができる。

【0043】

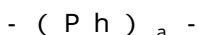
少なくとも1種のポリ芳香族ポリマーはさらに反応性ペンダント基および/または末端基を含んでなり、一つの態様では、それらは上記 R に関して検討したような反応性ヘテロ原子、ヘテロ原子含有もしくは架橋基から選択される。

【0044】

一つの態様では、少なくとも1種のポリ芳香族ポリマーは、エーテル結合した反復単位を含み、場合により付加的にチオエーテル結合した反復単位を含んでなる少なくとも1種のポリ芳香族スルフォンを含んでなり、ここでこの単位は



そして場合により追加で



から成る群から選択され、ここで A_2 は CO または SO_2 であり、 Ph はフェニレンであり、 n は1～2の間の数であるが小数であることもでき、 a は1～4の間の数、例えば1、2または3であって小数であることもできる。 a が1を越える場合、該フェニレンは一重の化学結合により、あるいは $-CO-$ または $-SO_2-$ 以外の2価の基を介して直線的に結合しているか、あるいは直接に、または環式部分、例えば酸アルキル基、（ヘテロ）芳香族または環式ケトン、アミド、イミド、イミン等を介して縮合して一緒にになっている。

【0045】

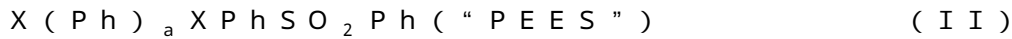
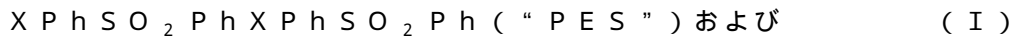
一つの態様では、ポリ芳香族ポリマーはポリエーテルスルフォン、または反復単位で連結されたポリエーテルスルフォンおよびポリエーテルエーテルテルスルフォンの組み合わせであり、この場合フェニレン基はメタ位またはパラ位、例えばパラ位にある。フェニレンは単一の化学結合またはスルフォン以外の2価の基を介して直線的に結合しているか、または一緒に縮合している。ここで「小数」とは n または a の種々の値をもつ単位を含む上記ポリマー鎖に対する平均値を意味するものとする。

【0046】

一つの態様では反復単位 $-(PhSO_2Ph)-$ は、該少なくとも1種のポリアリールスルフォンの中に、平均して少なくとも2個の該 $-(PhSO_2Ph)_n-$ 単位が各ポリマー鎖の中に連続して存在するような割合で存在し、該少なくとも1種のポリアリールスルフォンは反応性のペンダント基および/または末端基を有する。一つの態様では、反復単位 $-(PhSO_2Ph)-$ は、該少なくとも1種のポリアリールスルフォンの中に、平均して少なくとも2個の該 $-(PhSO_2Ph)_n-$ 単位が各ポリマー鎖の中に連続して存在するような割合で常に存在し、該少なくとも1種のポリアリールスルフォンは反応性のペンダント基および/または末端基を有する。

【0047】

さらに、ポリアリールスルホンポリマーにおいて反復単位の相対的な割合は、平均して少なくとも2個の $(PhSO_2Ph)_n$ 単位が各ポリマー鎖の中で相互に直接隣接して存在し、該割合はそれぞれ約1:99~99:1、または約10:90~90:10の範囲となるような割合である。典型的にはこの割合は $(Ph)_a$ が約75~50の範囲であり、残りは $(PhSO_2Ph)_n$ である。一つの態様では、ポリアリールスルホンにおいては、反復単位は:



ここで、XはOまたはSであり、そして単位毎に異なることができる。幾つかの態様では、I対IIの比は(それぞれ)約10:90から80:20、約10:90から55:45、約25:75から50:50、約20:80から70:30、約30:70から70:30または約35:65から65:35であり、そしてaは1~4である。

【0048】

一つの態様では、ポリアリールスルホンの反復単位の相対的な割合は、 $100 \times (SO_2 \text{ の重量 }) / (\text{ 平均反復単位の重量 })$ として定める SO_2 含量の重量パーセントによって表すことができる。別の態様では SO_2 含量は少なくとも22%、または23~25%である。a=1の場合、これはPES/PEESの比が少なくとも20:80、または35:65~65:35の範囲であることに対応する。

【0049】

上記の比率は、言及した単位に対してだけ適用し得る。このような単位に付け加えて、ポリアリールスルホンは最高50%モル、例えば最高25%モルの他の反復単位を含んでもよい。使用するならばこの SO_2 含量範囲は全ポリマーに適用される。このような単位は例えば式



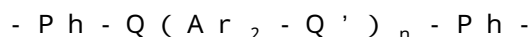
であることができ、式中、 A_1 は直接結合、酸素、硫黄、 $-CO-$ または2価の炭化水素基である。ポリアリールスルホンが求核合成の生成物である場合には、その単位は例えばヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、レゾルシノール、ジヒドロキシナフタレン(2,6および他の異性体)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび-メタンから選択される1種もしくは複数のビスフェノールおよび/または対応するビスチオールまたはフェノール-チオールから誘導されたものでよい。

【0050】

ビス-チオールを使用する場合、これはイン・シトゥ(in situ)でつくることができ、即ち例えば下記に示すようなジハロゲン化物をアルカリ金属硫化物またはポリ硫化物またはチオ硫酸塩と反応させることができる。

【0051】

そのような追加の単位の他の例は式:

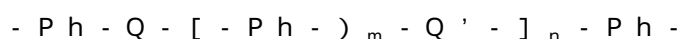


のものである。

【0052】

QおよびQ'は同一または異なることができ、そしてCOまたは SO_2 から選択され;
 Ar_2 は、フェニレン、ジフェニレンまたはターフェニレンから選択され得る2価の芳香族の基であり;

nは0、1、2または3であるが、Qが SO_2 の場合にはnは0ではない。特定の単位は式:



を有し、式中、mは1、2または3である。ポリマーが求核合成の生成物である場合には、そのような単位は例えば4,4'-ジハロベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルフォニル)ビフェニル、1,4-ビス(4-ビス(4-ハロベンゾイル)

ベンゼンおよび 4, 4' - ビス (4 - ハロベンゾイル) ビフェニルから選択される 1 種もしくは複数のジハロゲン化物から誘導されたものでよい。

【 0 0 5 3 】

無論これらの単位は部分的に、対応するビスフェノールから誘導されることもできる。

【 0 0 5 4 】

ポリ芳香族ポリマーはハロフェノールおよび / またはハロチオフェノールからの求核合成による生成物であることができる。任意の求核合成反応において、ハロゲンが塩素または臭素の場合、銅触媒の存在により賦活することができる。

【 0 0 5 5 】

そのような賦活は、ハロゲンが電子求引基によって賦活される場合にはしばしば不必要である。いずれの場合にもフッ化物は通常、塩化物によりも活性が高い。一つの態様では、ポリ芳香族ポリマーの求核合成は 1 種もしくは複数のアルカリ金属塩、例えば KOH、NaOH または K_2CO_3 を化学量論的な量よりも最高約 10 モル % 過剰に存在させて行なわれる。

【 0 0 5 6 】

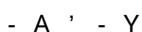
このポリマーは MW の範囲によって特徴付けることができ、これは典型的には M_n 、ピーク MW および他の方法により定められ、通常は核磁気共鳴 (NMR) およびゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって測定することができる。一つの態様では、靱性を賦与するためにはこのポリマーは最高 70,000、例えば 9000 ~ 60,000 の範囲で選ばれ、そしてこの場合、ポリ芳香族ポリマーの数平均分子量 M_n は約 2000 ~ 25000 の範囲が適切である。別の態様では、ポリ芳香族ポリマーの数平均分子量 M_n は約 2000 ~ 20000、5000 または 7000 ~ 18000、あるいは 5000 または 7000 ~ 15000 の範囲にあることが適当である。

【 0 0 5 7 】

別の態様ではポリ芳香族ポリマーは鎖中にペンダント基、または鎖の末端に化学基を含み、これらは自己アッセムブリング (self - assembling) を行って非共有結合を介してポリマー中の類似のまたは異なった化学基と高分子量の錯体をつくることができる。これらの化学結合は例えば水素結合、London 力、電荷移動錯体、イオン結合または他の物理的な結合であることができる。一つの態様では、非共有結合は水素結合または London 力であり、この場合溶液中で解離し、比較的低分子量のポリ芳香族ポリマー前駆体を再生する。

【 0 0 5 8 】

さらなる態様では、ポリ芳香族ポリマーは、熱硬化性樹脂組成物の基と化学的に反応して共有結合を形成するペンダント基またはポリマー鎖の末端基を含む。このような基は、モノマーの反応によって、あるいはポリマーを単離する前またはその後で生成物ポリマーを転換させることにより得ることができる。一つの態様では、基は式：



を有するものであり、ここで A' は芳香族のような 2 価の炭化水素基であり、そして Y はエポキシド基または硬化剤、あるいは他のポリマー分子上の同様な基と反応する基である。 Y の例には活性水素を生じる基、例えば OH、 NH_2 、 NHR' または $-SH$ であるか (ここで R' は炭素数最高 8 の炭化水素基である)、あるいは Y は他の架橋結合を生じる基、例えばエポキシ、(メタ)アクリレート、シアネート、イソシアネート、ビニル、アリルまたはマレイミドにおけるようなアセチレンまたはエチレン、無水物、オキサザリン、および飽和を含むモノマーの基である。一つの態様では末端基にはアミンおよびヒドロキシルを含む。

【 0 0 5 9 】

一つの態様では、可撓性ポリマー要素 (flexible polymer element) のポリマーは低分子量をもつことができるが、英国特許第 0020620 . 1 号明細書 (この内容は引用により本明細書に編入される) に開示されているように、硬化させると反応して効果的な靱性などに要求される高分子量を提供するように適合させること

10

20

30

40

50

ができる。これはさらに高粘度の問題を解消することができるので特に有利である。具体的には、ポリマーは少なくとも１種の芳香族ポリマーまたはその混合物の鎖を少なくとも１種の鎖連結成分と共に含んでなる。

【 0 0 6 0 】

少なくとも１種の芳香族ポリマーは、数平均分子量（ M_n ）が約 2 0 0 0 ～ 1 1 0 0 0、例えば約 3 0 0 0 ～ 9 0 0 0 の第 1 の範囲にあり、そしてポリマーの流れ温度によって特徴付けられるポリマー鎖を含んでなることができる。少なくとも一つのポリ芳香族ポリマーの 1 つおよび少なくとも一つの鎖連結成分は少なくとも一つの反応性末端基を含み、そして他の成分は少なくとも二つの連結部位である反応性の末端基 Y および鎖連結部位を含んでなり、Z は OH、 NH_2 、NHR または SH、ここで R は炭素数最高 8 の炭化水素基、エポキシ、（メタ）アクリレート、（イソ）シアネート、イソシアネート エステル、ビニルまたはアリルにおけるようなアセチレンまたはエチレン、マレイミド、無水物、酸、オキサゾリン、および不飽和を含むモノマーから選択され、複数の末端基がポリマーの流れ温度より高い鎖連結温度で連結部位と反応して数平均分子量（ M_n ）が約 9 0 0 0 ～ 6 0 0 0 0、例えば約 1 1 0 0 0 ～ 2 5 0 0 0 の第 2 の範囲にある実質的に熱可塑性の連結したポリマー鎖を生じることを特徴としており、ここで該第 2 の範囲は前記第 1 の範囲より広い。

【 0 0 6 1 】

本明細書で使用する用語「混合物（*admixture*）」は当業者に知られているその通常の意味を有し、そして材料の組み合わせ物を含む。一つの態様では、エポキシ硬化剤が熱可塑性ポリマーとの混合物中に存在する。別の態様では、エポキシ硬化剤および熱可塑性ポリマーの混合物は強化剤を含んでなる。好適な態様では、強化剤混合物は実質的にエポキシ樹脂を含まない。別の態様では、強化剤はエポキシ樹脂との混合物中に存在する。後者の混合物の態様では、エポキシ樹脂は実質的に強化剤、エンジニアリング熱可塑性樹脂および／またはエポキシ硬化剤を含まない。

【 0 0 6 2 】

本明細書で使用する用語「強化剤」は当業者に知られているその通常の意味を有し、そして複合材の構造を強化する熱可塑性ポリマーおよび他の化合物を含むことができる。一つの態様では強化剤はエポキシ硬化剤を含んでなる。一つの態様では一般に強化剤は予備的成形体に導入されるエポキシ樹脂のような樹脂の実質的量を含まない。一つの態様では強化剤は割れの広がりを減らし、かつ耐衝撃性を向上させることにより、生じる複合材の破壊靱性を上げる。一般に靱性とは負荷の下、材料に割れの広がりを引き起こすために必要なエネルギーの量、例えば材料に割れが広がる前に吸収できる容積あたりのエネルギー量を指す。

【 0 0 6 3 】

一般に、耐衝撃性とは高速で適用した応力下で破断に対する複合材の相対的感受性を指し、これはアイゾット衝撃試験、落錘試験または衝撃引張試験により測定され得る。一つの態様では、衝撃耐性は衝撃貫通試験（*through penetration impact test*）で吸収されたエネルギーを、厚さを掛けた繊維画分の容積の関数としてプロットすることにより説明され、このパラメーターの組み合わせはマトリックスの種類および詳細な繊維方向（繊維は広く平らな等方向に、または最悪 0 / 9 0 の配列に並べられていると想定する）に拘わらず、通例の複合材系に関するマスターカーブを生じる。このマスターカーブは、脆い低温硬化樹脂および強靱な熱可塑性マトリックス、例えばポリプロピレンを含む大変異なるマトリックスを含む材料について保持されることが分かった。エポキシ硬化剤中に熱可塑性ポリマーを含んでなる強化剤を含む複合材は、このマスターカーブからのかなりの逸脱により示されるように靱性に驚くべき上昇を示す。これはまた、衝撃検体でのより大きな破損分担によっても証明される。

【 0 0 6 4 】

本明細書で使用する用語「マトリックス」、「樹脂」、「エポキシ樹脂」および「マトリックス樹脂」は当業者に知られているそれらの通常の意味をもち、そして熱硬化性お

10

20

30

40

50

よび／または熱可塑性材料を含んでなる一種もしくは複数の化合物を含むことができる。例は、それらに限定するわけではないが、エポキシ化合物、フェノール化合物、フェノール、シアネート、イミド（例えば、ポリイミド、ビスマレイミド（B M I）、ポリエーテルイミド）、ポリエステル、ベンゾキサジン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエーテルケトン（例えば、ポリエーテルケトン（P E K）、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）、ポリエーテルケトン（P E K K）等）、それらの組み合わせ物およびそれらの前駆体を含むことができる。一つの態様ではエポキシ樹脂は実質的に強化剤を含まない。

【 0 0 6 5 】

10

一つの態様では、樹脂は単液性エポキシ樹脂系（a s i n g l e p a r t e p o x y r e s i n s y s t e m）である。別の態様では、樹脂は低粘度の単液性エポキシ樹脂である。別の態様では、樹脂は室温で大変高い粘度を有するが、高温では低い粘度および長い可使用時間を有する。この場合、樹脂の高い粘性は樹脂が室温で予備的成形体に流れることを防止し得る。このようにこの工程中、樹脂は樹脂を低粘度に溶解し、そして樹脂が予備的成形体に流れることができるようにする温度に加熱されることができる。

【 0 0 6 6 】

本明細書で使用される用語「注入する」とは、当業者に知られているそれらの通常の意味をもち、そして樹脂を予備的成形体に導入することを含むことができる。一つの態様では、樹脂の注入は予備的成形体内に真空状態を形成することを介して大気圧により樹脂を予備的成形体に機械的に流すことを含むことができる。別の態様では、注入は1もしくは複数の熱および外部圧を樹脂のリザーバーに適用することにより生じることができる。熱または圧の適用によりリザーバーから予備的成形体への樹脂の通過を促進する。一つの態様では、注入は約 6 5 から樹脂温度で起こる。一つの態様では、注入はおよそ周囲温度の樹脂温度で起こる。

20

【 0 0 6 7 】

本明細書で使用される用語「予備的成形体」または「繊維予備的成形体」とは、当業者に知られているそれらの通常の意味をもち、そして樹脂を受ける準備ができている単方向性繊維および織物布のような繊維の集合体を含むことができる。

【 0 0 6 8 】

30

本明細書で使用される用語「複合材」は、それぞれ上記のように当業者に知られているそれらの通常の意味をもつ。複合材は複数のプリプレグから形成することができる。プリプレグは熱、真空および外部圧の少なくとも1つを適用することにより複合材に固結することができる。一つの態様では、複合材は複合材の全容積に基づき少なくとも 5 5 %、そして別の態様では 6 0 % 以上、6 5 % 以上、7 0 % 以上、7 5 % 以上、8 0 % 以上の繊維含量を有する。この工程は、オートクレーブ中で製造される通例の複合材の容積に見合うか、またはそれを越える高い繊維容積および低い気孔含量を有する複合材を生じることができる。得られた複合材は限定するわけではないが、航空宇宙分野の応用を含む応用を使用することができる。

【 0 0 6 9 】

40

本明細書で使用される用語「室温」または「周囲温度」は、当業者に知られているその通常の意味をもち、そして約 1 6 （ 6 0 ° F ） ～ 3 2 （ 9 0 ° F ） の範囲内の温度、例えば約 2 5 を含むことができる。

【 0 0 7 0 】

本明細書で使用される用語「繊維」は当業者に知られているその通常の意味をもち、そして複合材の強化のために適合された1もしくは複数の繊維材料を含むことができる。繊維はウイスキー、短繊維、連続繊維、シート、プライ（p l i e s）およびそれらの組み合わせ物の形状をとることができる。連続繊維は更に、単方向性の、多次元の（例えば、二次元または三次元の）、不織物、織物、編み物、ステッチ物、巻き付け物および組みひも構造物、並びに渦巻きマット、フェルトマットおよび細断マット構造物に適合させるこ

50

とができる。織物繊維構造物は約1000本未満、約3000本未満、約6000本未満、約12000本未満、約24000本未満、約48000本未満、約56000本未満、約125000本未満のフィラメント、および約125000本より多いフィラメントをもつ複数の織物の線(tow)を含んでなることができる。

【0071】

繊維の組成は必要に応じて様々であることができる。繊維組成物の態様は、限定するわけではないが、ガラス、炭素、アラミド、石英、ポリエチレン、ポリエステル、ポリ-p-フェニレン-ベンゾビスオキサゾール(PBO)、ホウ素、炭化珪素、ポリアミド、炭素および黒鉛ならびにそれらの組み合わせ物を含むことができる。一つの態様では、繊維は炭素、繊維ガラス、アラミドまたは他の熱可塑性材料である。強化繊維は有機または無機でよい。さらに繊維は連続もしくは非連続のいずれかの形態のテキスタイル構造を含むことができる。

10

【0072】

一つの態様では、強化剤およびまたは熱可塑性ポリマーは繊維の状態である。繊維はさらにベール、例えば不織布ベールの形状でよく、これは米国特許第6,902,800号明細書に記載され、引用により本明細書に編入する。

【0073】

本明細書で使用する用語「レイアップ」は当業者に知られているその通常の意味をもち、そして相互に隣接して配置された1もしくは複数のプライを含むことができる。特定の態様において、レイアップ中のプライは、相互に選択された配向に配置することができる。さらに特定の態様において、プライは選択された配向からの相対的移動を防ぐために、縫い糸材料と一緒に縫い合わせることができる。さらなる態様では、「レイアップ」は完全に含浸されたプライ、部分的に含浸されたプライ、および本明細書に記載する予備的成形されたプライの任意の組み合わせを含んでなることができる。レイアップは限定するわけではないが、手動レイアップ、自動帯板積層機(ATL)、先進型繊維配置(advanced fiber placement:AFP)およびフィラメントワインディングを含む方法により製造することができる。

20

【0074】

本明細書で使用する用語「固結」は当業者に知られているその通常の意味をもち、それは樹脂またはマトリックス材料が繊維の内部およびそれに隣接する空隙を埋めるように流入する過程を含むことができる。例えば「固結」は、それらに限定するわけではないが、繊維およびプライ、穿孔等の間およびそれらの内部の空隙中へのマトリックスの流入を含むことができる。「固結」は更に、熱、真空および適用圧の一もしくは複数の作用下で起こることができる。

30

【0075】

本明細書で使用する用語「液体注入」は当業者に知られているその通常の意味をもち、そして通例の液体注入法を含むことができる。液体注入法には強化繊維が最初に成形型のキャピティ、ダイヘッド、または任意の他の手段の乾燥状態のネット成形用具に配置され、次いで樹脂状マトリックスで湿潤化され、そして硬化される任意の工程を含むことができる。

40

【0076】

この工程は多くの異なる方法論で達成することができ、それらにはRTM、RFI、VARTM、RTM光、引抜成形、SCRIMP、RIM、SQUIRTMおよび液体注入法の変法である他の工程のホスト(host)を含む。これら各通例法が利点および欠点を有する。ほとんどの方法の間で主に異なるのは、成形用具の正確さおよび経費、ならびに樹脂が予備的成形体に与えられる方法に関する。

【0077】

通例のRTMおよび密閉金型法(closed mold process)では、成形用具の調達および維持が高価であるが、成形用具はその方法の最も中心部分である。この機構が部品の最終的形狀および表面制御を定め、そしてまた樹脂をどのように充填し、

50

そしてその中に包含されている乾燥繊維をどのように湿らすかを決定する作用的役割を果たす。通常、これら密閉金型法で作られる部品のサイズおよび形状に制約があるのは、成形用具を制御できなくなるからである。成形用具に加えて、温度および3～25バールのような高圧で樹脂を射出する必要がある従来の装置、プレスおよび射出機も、購入および維持が大変高価である。低い経費の成形用具を使用し、そして樹脂の射出系を排除した密閉金型法で幾らかの変更もあるが、一般にはそれらは他の液体注入法よりも高価である。しかしこれらの方法は一般に、航空宇宙用の等級の積層体に要求される高い繊維容積および最少の気孔をもたらず。

【0078】

また液体注入法は、密閉金型法の変法である片側液体注入法も含む。この方法では両側成形用具に代わり、片側の成形用具が使用され、反対側には軟質バッグが使用される。この方法は片側に単一の成形型を必要とするだけであり、方法を支持するために追加する装置が最少で、しかも制約が大変少ないので密閉金型法の低コストな変法である。この方法は樹脂を供給し、そして充填して乾燥繊維を湿潤化するために真空（大気圧）のみを使用する。低粘度の樹脂状材料、および積層体に真空圧を維持する適切な注入技術を使用することにより、航空宇宙分野級の積層体を製造することができる。

【0079】

別の従来からの液体注入法は引抜法であり、これは他の液体注入法と比べて大変制限されている。この引抜法は、乾燥繊維を特定の断面積を有するダイに導入し、次にいったん正しく樹脂を配置したら硬化させることを含んでなる。この方法は典型的には、定型/不変断面積を有する長く連続的な部品を作成するために使用される。

【0080】

乾燥繊維を供給し、そして湿潤化するために真空（例えば大気圧）のみに頼る上記の従来の片側液体注入法は、以下でさらに詳細に検討する。予備的成形体の乾燥繊維の供給および湿潤化の主要な力として真空（例えば大気圧）を使用する乾燥繊維の通例の液体注入法はこの産業で周知である。多くの特許がこの方法に関して認識されており、それらは1940年代および50年代に最初に使用されたMarco法（米国特許第2,495,640号明細書）およびSmith（米国特許第2,913,036号明細書）から始まり、さらに最近の特許であるPalmer（米国特許第4,942,013号明細書）およびSeeman（米国特許第4,902,215号明細書）に至る。樹脂を乾燥繊維に導入し、そして分配する方法を説明する技術的発表および雑誌で詳説されたこの方法に対する多くの変法も存在する。

【実施例】

【0081】

KM/3'3または4'4 DDS 繊維は、約25:1のL/Dバレルを備えたPRISM押出し機で、スクリュ速度約0-300RPM、約0.75kWモーター、約400のバレル温度、および約0-100バールの圧範囲を用いて基本的様式で調製した。調査した範囲は約25重量% DDS から最高約45重量% DDS で残りはKMポリマーであった。PES/DDS 繊維は約25% DDS で調製した。またKM/DDS/DICY 繊維は、また約68% KM、24% DDS、8% DICY 比率で調製した。DICYおよびKMのブレンドは、DICY相がポリマーから分離したので有効ではなかった。

【0082】

繊維は実験室用の押出し機を約170 から290 の押出し温度を使用して調製した。系中のDDS量の増やすと、工程温度が低下した（純粋なKMポリマーは約290 付近で処理し、45% DDS は約170-180 付近で処理し、75% PES/25% DDS は約250 ~ 290 で処理し、そしてDICY含有配合物は約150 および200 で処理した（分解を防ぐため）。例えば図2を参照にされたい。

【実施例1】

【0083】

25% DDS / KMの調製

10

20

30

40

50

約 25% 硬化剤 (3'3 および 4'4 DDS の 50:50 ミックス) および 75% KM ポリマーの粉末プレミックスを調製し、そして激しく混合した後に押出し機のホッパーに加えた。押出し機中のホッパー下の 5 カ所の加熱ゾーンを約 230 に設定し、そしてバレルの回りの別の 4 ゾーンは約 240 に設定した。ダイヘッドの温度は約 231 であり、ツインスクリューは約 3 R P M に設定し、この背圧は無視できた。ボビンの巻き取り速度を約 280 R P M に設定し、これで繊維は確実に適切な直径で引き出された。次いで集めた繊維は光学顕微鏡下で調査して気孔、繊維直径の均一性または含有物について検査した。

【実施例 2】

【0084】

68% KM, 24% 3'3 / 4'4 DDS, 8% D I C Y の調製

50:50 の 3'3:4'4 DDS の共融混合物および D I C Y (融解ブレンド) の粗い粉末を KM ポリマーに加え、そして押出し機のホッパーに配置した。押出し機の加熱ゾーンはホッパー下で 150、次いで約 190、200、200、そして 200 に設定した (ホッパーからダイへ)。ダイ温度は約 195 であり、ツインスクリューは 12 R P M に設定した。系の背圧は約 23 P S I であり、ボビンの巻き取り速度は約 800 R P M に設定した。生じた可溶性の熱可塑性ポリマー強化材繊維は、次いで光学顕微鏡下で調査して気孔、繊維直径の均一性または含有物について検査した。

【0085】

これらの機械で製造された初期繊維は、直径が約 40 ~ 140 ミクロンであり、これは通常工業的に生産されている繊維よりも太い。

【0086】

可溶性の熱可塑性ポリマ - 強化材繊維に関する溶解実験は、50:50 の 3'3:4'4 DDS ミックスの濃度が上がると所定のエポキシ樹脂系の繊維の初期溶解温度が下がり、約 45% の DDS ミックスの負荷で約 20 ~ 35 の溶解温度の低下が示された。これらは DDS ミックス含量の増加で溶解温度におよそ直線的な低下であった。溶解実験はエポキシ樹脂中に KM 繊維を配合し、樹脂を加熱し、そして繊維が溶解する時の繊維直径を顕微鏡で測定することにより行った。例えば図 4 ~ 9 を参照にされたい。

【0087】

またこの方法は不織マットの調製物でも試験した。この試験は KM / DDS 含有繊維の低下した機械的特性を緩和すると期待される (一般に細い繊維ほど割れにくい)。試験は KM ポリマーおよび 4'4 - DDS、3'3 - DDS、および 3'3 および 4'4 - DDS の 50:50 ブレンドを使用して行った。含まれる DDS の量は他の市販されている系に合うように 40% に設定した。

【0088】

方法の記載

不織法の供給材料を作成するために、KM 180 ポリマーを DDS でペレット化した (3'3 - DDS を含む KM、および 4'4 - DDS を含む KM ポリマー)。この方法の至適化は、2 成分の均一ブレンドが与えられた時に完了した。標準条件はベール押出し機の温度プロファイルがホッパーで 280 となり、ダイで約 150 に下がることを含んだ。この方法は、バレルおよびメルト中のガスポケットを減らすために、単一ストランドダイおよびベント式バレルを使用した。

【0089】

次いで不織材料は、異なる比率の 3'3 および 4'4 - DDS を含む様々なベールを作成するために、2 種の原料を使用して調製した。温度プロファイルは約 320 から約 420 で内径が 0.018 ~ 0.025 の紡糸金口ダイを用いた。ダイホール数は約 120 であり、ダイヘッドの空気温度は約 10 ~ 25 p s i で約 400 ~ 460 付近であった。次いでこれらのベールをそれらの機械的特性を上げるために圧延した。

【0090】

予備的成形体の可溶性熱可塑性ポリマー強化材を用いた安定化は一般的に使用されてお

10

20

30

40

50

り、そしてDDSを含有する不織ベールの調査は、安定化温度および時間における有意な低下を示した。標準的な安定化法は、約160の安定化温度で約5時間であるが、40%DDSを含有するベールを用いた場合、必要な温度は約140で約15分であった。

【0091】

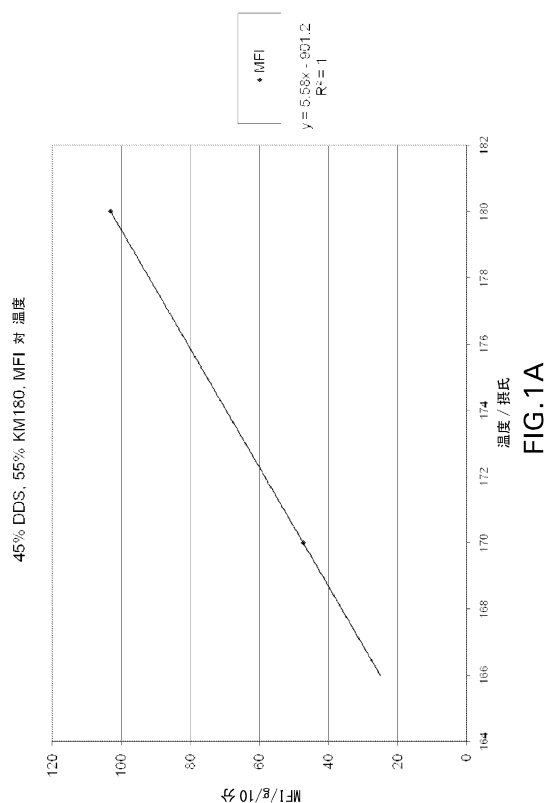
DDSを含有する可溶性熱可塑性ポリマー強化材のさらなる利点は、織物への含浸が大きく増大し、生じた材料に対し薄いプライ厚を残す。この場合の含浸レベルは大変大きいので、予備的成形体は硬直し(stiff)、かつ堅く(boardy)なるが、DDSのレベルを10%付近まで下げても、十分に含浸された取り扱いが良好な予備的成形体を与える。

【0092】

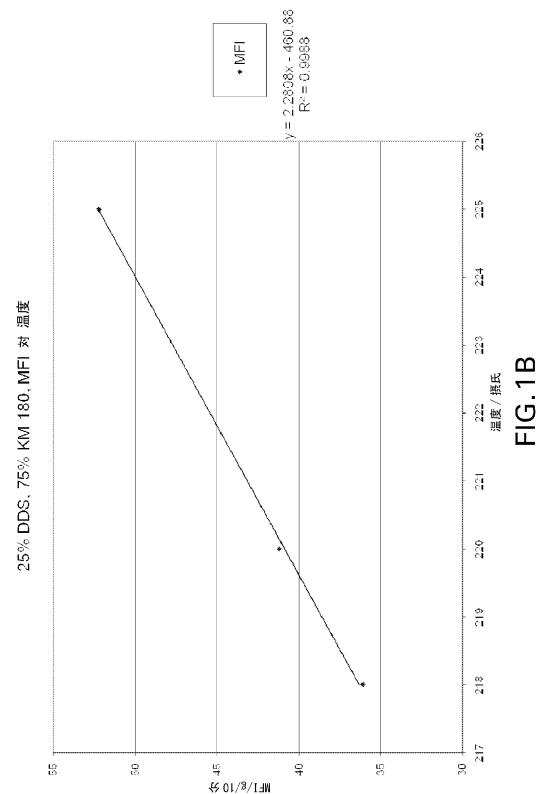
当業者は本発明および実施例に対して変形を作ることができることを認識するだろう。本明細書で提供する記載した方法、組成物および実施例は、本発明をこれらの方法に限定せず、そして基本概念はすべての潜在的修飾に適用する。本発明はいかなる方法群にも限定されず、そしてすべての液体注入法に適用することが可能である。

10

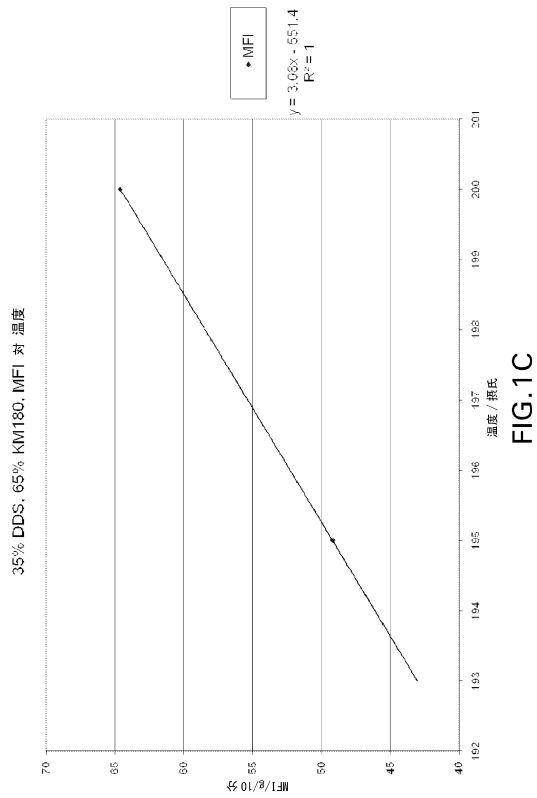
【図1A】



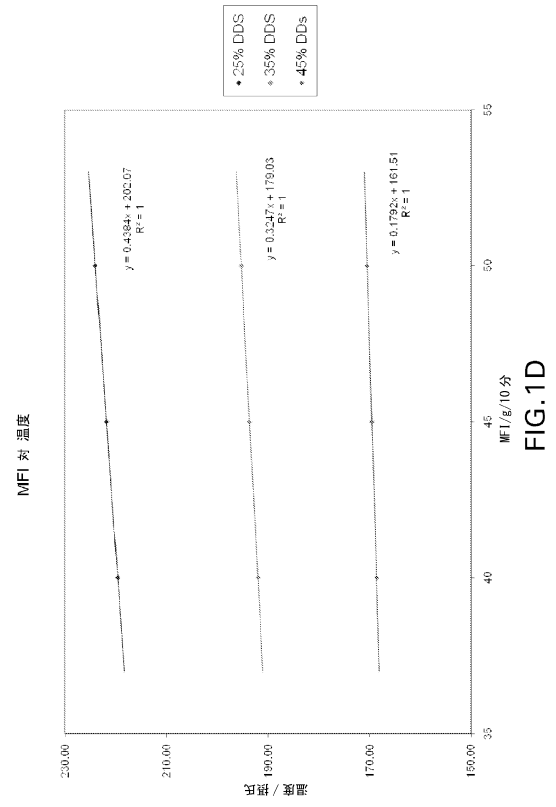
【図1B】



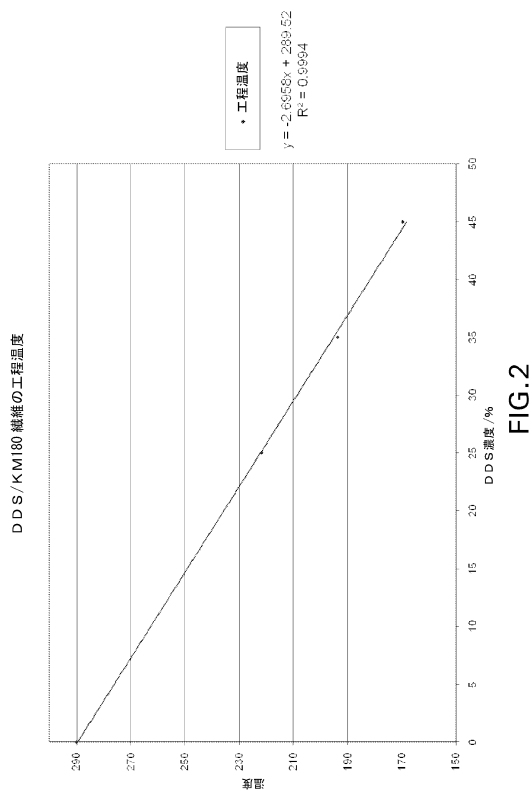
【図 1 C】



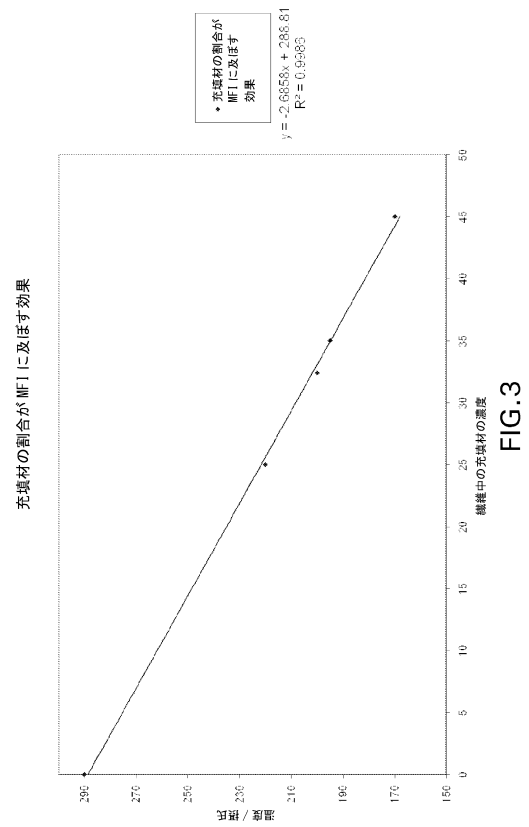
【図 1 D】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

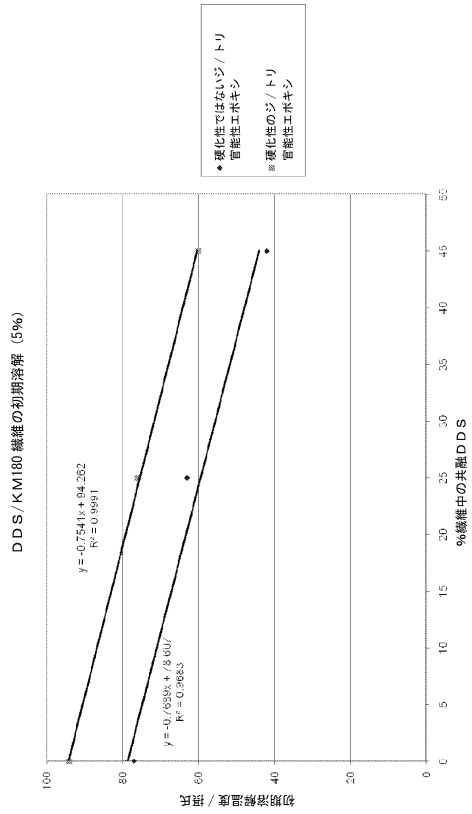


FIG.4

【図 5】

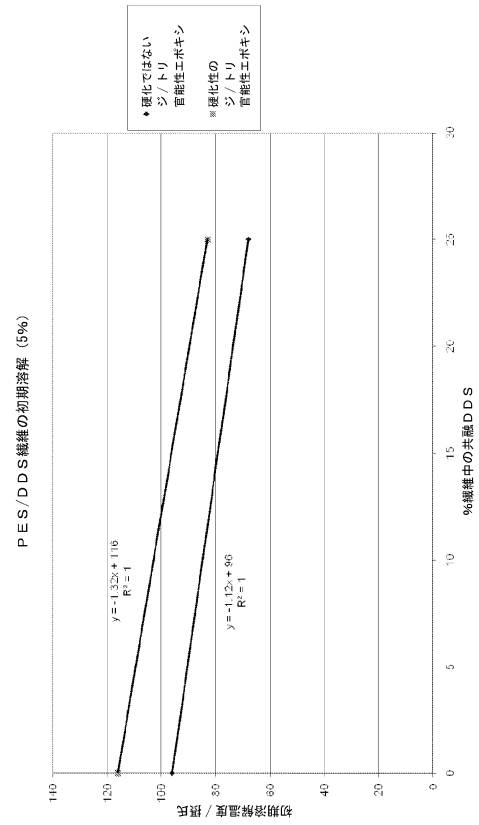


FIG.5

【図 6】

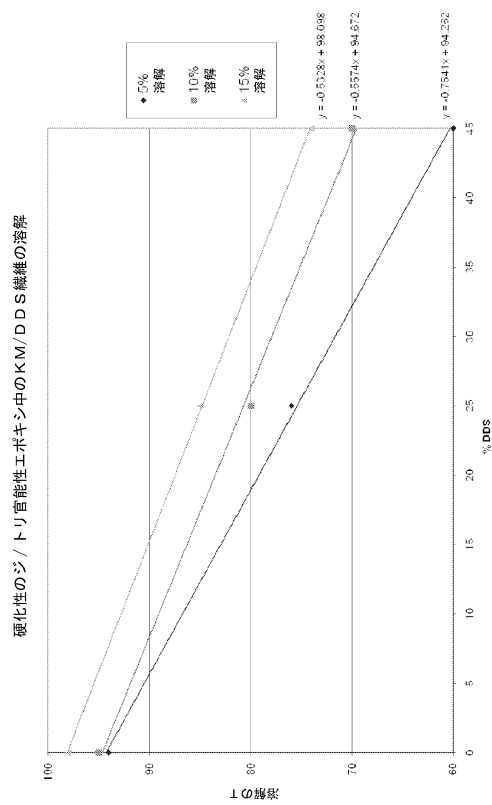


FIG.6

【図 7】

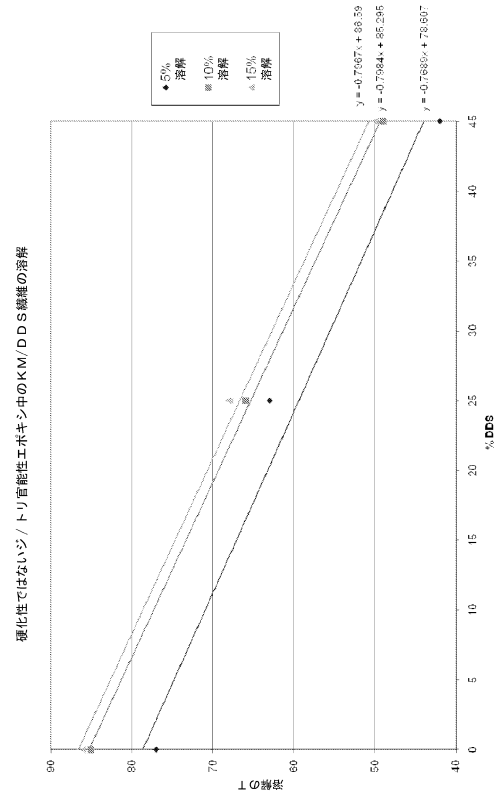


FIG.7

【図 8】

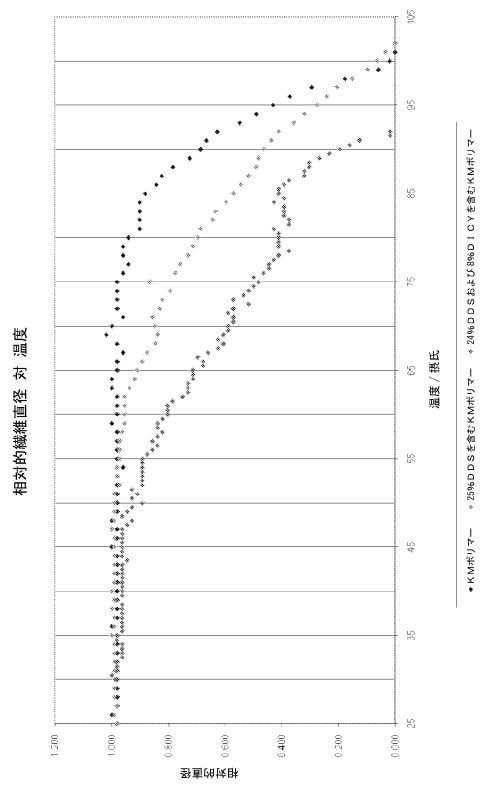


FIG.8

【図 9】

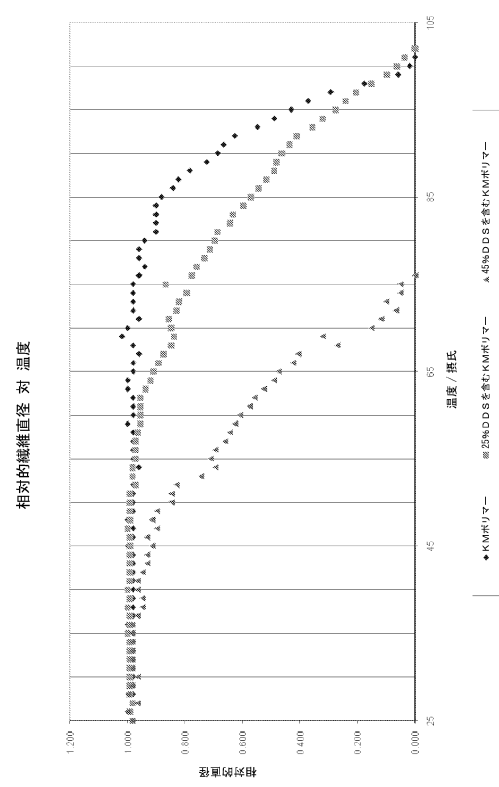


FIG.9

フロントページの続き

- (72)発明者 クロス, ポール・マーク
イギリス・ヨーク ワイオー-24 2エヌエス・ドリングハウジズ・ノースレーン51
- (72)発明者 ブライス, リチャード・トーマス
アメリカ合衆国カリフォルニア州92882コロナ・ルーラルサークル3331
- (72)発明者 ボンソル, ドミニク
アメリカ合衆国ミネソタ州55987ウイノナ・イーストガービンハイツロード142

審査官 岩本 昌大

- (56)参考文献 特表2002-539992(JP, A)
特表2004-506799(JP, A)
特表2008-540766(JP, A)
特開2009-166428(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00-6/96,
9/00-9/04

B29B 11/16,
15/08-15/14

C08J 5/04-5/10,
5/24

B29C 45/00-45/24,
45/46-45/63,
45/70-45/72,
45/74-45/84

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14