

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5431951号
(P5431951)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 3/12 (2006.01)

B 3 2 B 3/12

Z

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-541414 (P2009-541414)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成19年12月14日(2007.12.14)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2010-513063 (P2010-513063A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成22年4月30日(2010.4.30)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/025718		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02008/076404		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成22年12月14日(2010.12.14)		7
(31) 優先権主張番号	11/640,011	(74) 代理人	100082005
(32) 優先日	平成18年12月15日(2006.12.15)		弁理士 熊倉 禎男
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084009
			弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性バインダーを有する紙から作製されたハニカム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

難燃紙を含むセルを有するハニカムであって、
前記紙が、

a) 融点が 120 ~ 350 の熱可塑性材料 20 ~ 40 重量部と、

b) 1 デニール当たり 600 グラム (1 d t e x 当たり 550 グラム) 以上の弾性率を有する高弾性率繊維 60 ~ 80 重量部とを、前記紙中の熱可塑性材料と高弾性率繊維の総量に基づいて含み、

前記熱可塑性材の限界酸素指数が、少なくとも 2.6 であり、

前記熱可塑性材が、異方性熔融ポリエステル、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)、ポリ(エーテル-ケトン-ケトン)、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド-イミド、難燃ナイロン、難燃ポリエステル、難燃ポリオレフィンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、ハニカム。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のハニカムを含む物品。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のハニカムを含む空力構造物。

【請求項 4】

10

20

請求項 1 に記載のハニカムと、前記ハニカムの面に取り付けられたフェースシートとを含むパネル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、融点が 120 ～ 350 で、限界酸素指数が 2.6 以上の難燃性熱可塑性バインダーを含む改善された難燃性ハニカム、当該ハニカムの製造方法および当該ハニカムを含む物品に関する。好ましい実施形態において、ハニカム中の紙の燃焼性分類は、UL-94-V-0 である。

【背景技術】

10

【0002】

紙ベースのハニカムは、典型的に、(1) 接着樹脂を紙のシートに交点線と呼ばれる所定の線に沿って適用し、(2) 数枚の紙のシートをこれら交点線に沿って接着して、各シートの交点線が近接するシートとオフセットになるようにしてスタックを形成し、(3) スタックを膨張させて、画定されたセル壁を有するハニカムを形成し、(4) ハニカムのセル壁を構造用樹脂で、ハニカムを液体樹脂に沈めることにより含浸し、(5) 樹脂を熱で硬化することにより形成される。Lin による米国特許第 5,137,768 号明細書、Nomoto による米国特許第 5,789,059 号明細書、Nomoto による米国特許第 6,544,622 号明細書には、高弾性率パラ-アラミド材料から作製されたシートから作製されたハニカムが開示されている。これらのハニカムは、高剛性および高強度対重量比のために、構造用途に極めて重要である。通常、これらのハニカムは、パラ-アラミド繊維、パルプおよび/またはその他繊維状材料とバインダーを含む紙から作製されている。

20

【0003】

着火した際に、紙が火を消す、または広げる傾向は、Underwriters Laboratories, Inc. 試験方法 UL94、“Standard for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances”を用いて定量化することができる。この試験プロトコルを用いて、制御された研究室条件下での紙の燃焼特徴を判断する。この試験による分類のうち 6 つが、消費者電子製品に用いられる筐体、構造用部品および絶縁体を製造するのに一般的に用いられる材料に関するものである(5VA、5VB、V-0、V-1、V-2、HB)。構造用ハニカムに、その高性能に用いられる紙のため、難燃紙の望ましい目的は、V-0 燃焼性評価に合格することである。

30

【0004】

米国特許第 4,557,961 号明細書には、アルミニウム、難燃性を改善するために処理された紙等で形成されたハニカムコアを含む軽量の難燃性構造用パネルが開示されている。この処理は、可燃のコア材料を、フェノール樹脂および/またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマーの液体浴に好ましくは浸漬することによりなされて、可燃紙を難燃性とするものである。

【0005】

40

ある最終用途においては、高弾性率繊維と熱可塑性バインダーとを含有する紙から作製されたハニカムが望ましいが、多くの熱可塑性材料は非常に可燃性である。製造した後にハニカムを後処理するのは、非常に費用もかかる。従って、必要とされているのは、難燃性熱可塑性バインダーを含有する紙を用いることにより難燃性ハニカムを作製する方法である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、紙を含むセルを有する難燃性ハニカムであって、紙が、融点が 120 ～ 350 の 5 ～ 50 重量部の熱可塑性材料と、1デニール当たり 600 グラム(1 d t e x

50

当たり 550 グラム) 以上の弾性率を有する 50 ~ 95 重量部の高弾性率繊維とを、紙中の熱可塑性材料と高弾性率繊維の総量に基づいて含み、熱可塑性の限界酸素指数が、少なくとも 2.6 である、ハニカムに関する。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、高弾性率繊維と難燃性熱可塑性バインダーとを含有する紙から作製された難燃性ハニカムに関する。かかる紙の UL-94 難燃性分類が V-0 以上である。六角セルおよび他の幾何学的配置が可能であり、四角およびフレックスコアセルが、他の最も一般的に可能な配置である。かかるセルタイプは本分野において周知であり、可能な幾何学セルタイプのさらなる情報については、T. Bitzer による Honeycomb Technology (Chapman & Hall, publishers, 1997) を参照のこと。

10

【0009】

多くの実施形態において、ハニカムには、構造用樹脂またはマトリックス樹脂、典型的には、ハニカムのセル壁を完全に含浸、飽和または被覆する熱硬化性樹脂が提供されている。樹脂は、さらに架橋または硬化されて、最終的な特性（剛性や強度）をハニカムに与える。ある実施形態において、これら構造用樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂およびこれらの混合物が挙げられる。

【0010】

ハニカムのセル壁は、高弾性率繊維と難燃性熱可塑性材料とを含む紙から作製されているのが好ましい。ある実施形態において、紙という用語は、その通常の意味で用いられており、従来のウェットレイ製紙プロセスおよび設備を用いて作製された不織シートを指す。しかしながら、ある実施形態における紙の定義には、一般に、バインダー材料を必要とし、適切なハニカム構造を与えるのに十分な特性を有する不織シートが含まれる。

20

【0011】

本発明で用いる紙の厚さは、ハニカムの最終用途または所望の特製に応じて異なり、ある実施形態においては、典型的に、1 ~ 5 ミル (25 ~ 130 マイクロメートル) の厚さである。ある実施形態において、紙の坪量は、1 平方ヤード当たり 0.5 ~ 6 オンス (1 平方メートル当たり 15 ~ 200 グラム) である。

【0012】

ハニカムに用いる紙は、融点が 120 ~ 350 の 5 ~ 50 重量部の難燃性熱可塑性材料と、1 デニール当たり 600 グラム (1 d t e x 当たり 550 グラム) 以上の弾性率を有する 50 ~ 95 重量部の高弾性率繊維とを、紙中の熱可塑性材料と高弾性率繊維の総量に基づいて含む。熱可塑性材料は、限界酸素指数 (LOI) が少なくとも 2.6 であるため、難燃性である。ある実施形態において、高弾性率繊維は、約 60 ~ 80 重量部の量で紙に存在し、ある実施形態において、熱可塑性材料は、20 ~ 40 重量部の量で紙に存在する。

30

【0013】

紙はまた、無機粒子も含むことができ、代表的な粒子としては、マイカ、バーミキュライト等が挙げられ、これらの粒子を添加すると、改善された耐火性、熱伝導率、寸法安定性等の特性を、紙および最終ハニカムに付与することができる。

40

【0014】

本発明で用いる紙は、研究室スクリーンから、Fourdrinier またはインクラインドワイヤ製紙機のような通常使用される機械を含む、商業的なサイズの製紙機器まで、任意の規模の機器で形成できる。典型的なプロセスには、フロックおよび/またはバルブ等の高弾性率繊維状材料とバインダー材料の水性液体中での分散液を調製し、液体を分散液から流出させて、湿潤組成物とし、湿潤紙組成物を乾燥することが含まれる。分散液は、繊維を分散させてからバインダー材料を添加するか、またはバインダー材料を分散させてから繊維を添加するかのいずれかにより調製される。最終分散液はまた、繊維の分散液と、バインダー材料の分散液を混合することによっても調製することができ、分散液は

50

任意により無機材料などの他の添加剤を含むことができる。バインダー材料が繊維の場合には、高弾性率繊維との混合物をまず作製することにより、繊維を分散液に添加する、または繊維を分散液に別個に添加することができる。分散液中の繊維の濃度は、分散液の総重量に基づいて、0.01～1.0重量パーセントとすることができる。分散液中のバインダー材料の濃度は、固体の総重量に基づいて、50重量パーセントまでとすることができる。典型的なプロセスにおいて、分散液の水性液体は、通常、水であるが、pH調節材料、形成助剤、界面活性剤、消泡剤等の様々なその他の材料を挙げることができる。通常、分散液を、スクリーンまたはその他の穿孔支持体に導き、分散した固体を保持してから液体を通過させて、湿潤紙組成物を得ることにより、水性液体は分散液から流出される。湿潤組成物は、支持体に形成されると、通常、真空またはその他の圧力によりさらに脱水されて、残りの液体を蒸発させることによりさらに乾燥される。

10

【0015】

ある好ましい実施形態において、高弾性率繊維状材料および熱可塑性バインダー、例えば、短繊維または短繊維とバインダー粒子の混合物を、一緒にスラリー化して、混合物を形成し、これを、ワイヤスクリーンまたはベルト上で紙へと変換することができる。様々な種類の繊維状材料およびバインダーから製紙する例示のプロセスについては、米国特許第3,756,908号明細書(Gross)、同第4,698,267号明細書および同第4,729,921号明細書(Tokarsky)、同第5,026,456号明細書(Heslerら)、同第5,223,094号明細書(Kirayogluら)、同第5,314,742号明細書(Kirayogluら)、同第6,458,244号明細書および同第6,551,456号明細書(Wangら)および同第6,929,848号明細書および米国特許出願公開第2003-0082974号明細書(Samuelsら)を参照のこと。

20

【0016】

紙が形成されたら、ホットカレンダー加工するのが好ましい。これによって、紙の密度および強度が増大する。通常、紙の1つ以上の層を、金属-金属、金属-複合体または複合体-複合体ロール間のニップでカレンダー加工する。あるいは、紙の1つ以上の層を、プラテンプレスにおいて、特定の組成および最終用途にとって最適な圧力、温度および時間で圧縮することができる。このようにして紙をカレンダー加工するとまた、形成された紙の気孔率が減じる。ある実施形態においては、ハニカムで用いる紙はカレンダー加工された紙である。カレンダー加工や圧縮前、後、またはその代わりに独立した工程としての、放射ヒータやニップでないロール等での紙の熱処理は、緻密化なしで、または緻密化に加えて、強化またはその他特性修正が望ましい場合に実施することができる。

30

【0017】

ハニカムは、高弾性率繊維を含むが、本明細書で使用される際、高弾性率繊維は、1デニール当たり600グラム(1d tex当たり550グラム)以上の引張りまたはヤング率を有するものである。繊維の高弾性率によって、最終ハニカム構造および対応のパネルの必要な剛性が与えられる。好ましい実施形態において、繊維のヤング率は、1デニール当たり900グラム(1d tex当たり820グラム)以上である。好ましい実施形態において、高レベルの機械的特性を最終ハニカム構造に与えるには、繊維靱性は、1デニール当たり少なくとも21グラム(1d tex当たり19グラム)であり、その伸びは、少なくとも2%である。

40

【0018】

好ましい実施形態において、高弾性率繊維は、耐熱性繊維である。「耐熱性繊維」とは、空气中で500℃まで、1分当たり20℃の速度で加熱したときに、繊維が、繊維重量の90パーセントを好ましくは保持することを意味する。かかる繊維は、通常、難燃性である。すなわち、繊維またはその繊維から作製された布の限界酸素指数(LOI)が、繊維または布が空气中で燃えないようなものであり、好ましいLOI範囲は約26以上である。

【0019】

50

高弾性率繊維は、フロック、パルプまたはこれらの混合物の形態とすることができる。「フロック」とは、長さ2～25ミリメートル、好ましくは3～7ミリメートル、直径3～20マイクロメートル、好ましくは5～14マイクロメートルの繊維のことを意味する。フロックは、連続スパンフィラメントを特定の長さのピースに切断することによって一般に製造される。フロック長さが、2ミリメートル未満だと、通常、適切な長さの紙とするには短すぎ、フロック長さが、25ミリメートルを超えると、均一なウェットレイドウェブを形成するのは非常に難しい。5マイクロメートル未満、特に、3マイクロメートル未満の直径を有するフロックは、適切な断面均一性および再現性で製造するのが難しい。フロック直径が、20マイクロメートルを超えると、軽～中程度の坪量の均一な紙を形成するのは非常に難しい。

10

【0020】

本明細書で用いる際「パルプ」という用語は、茎と通常そこから延びるフィブリルとを有する高弾性率材料の粒子を意味し、茎は、通常、円柱で、直径は約10～50マイクロメートル、フィブリルは、通常、茎に付加した微細な毛髪状部材であり、直径はマイクロメートルの僅か何分の一または数マイクロメートルであり、長さは約10～100マイクロメートルである。

【0021】

ある実施形態において、本発明において有用な高弾性率繊維としては、パラ-アラミド、ポリベンズアゾール、ポリピリダゾールポリマーまたはこれらの混合物から作製された繊維が挙げられる。ある実施形態において、本発明において有用な高弾性率繊維としては、炭素繊維が挙げられる。1つの好ましい実施形態において、高弾性率繊維は、アラミドポリマー、特に、パラ-アラミドポリマーから作製される。特に好ましい実施形態において、高弾性率繊維は、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)である。

20

【0022】

本明細書で用いる際、アラミドという用語は、少なくとも85%のアミド(-CONH-)結合が、2つの芳香族環に直接付加したポリアミドのことを意味する。「パラ-アラミド」とは、2つの環またはラジカルが、分子鎖に沿って互いにパラ配位していることを意味する。添加剤をアラミドと共に用いることができる。実際、10重量パーセントまでの他のポリマー材料をアラミドとブレンドできる、またはアラミドのジアミンに代えて、10パーセントの他のジアミン、またはアラミドの二酸クロリドに代えて10パーセントの他の二酸クロリドを有するコポリマーを用いることができることを見出した。ある実施形態において、好ましいパラ-アラミドは、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)である。本発明に有用なパラ-アラミド繊維を製造する方法は、概して、例えば、米国特許第3,869,430号明細書、同第3,869,429号明細書および同第3,767,756号明細書に開示されている。かかる芳香族ポリアミド繊維およびこれらの繊維の様々な形態は、E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) から、Kevlar (登録商標) 繊維という商品名および帝人株式会社 (Teijin, Ltd.) から Twaron (登録商標) という商品名で入手可能である。

30

【0023】

本発明において有用な市販のポリベンズアゾール繊維としては、日本国の東洋紡績株式会社 (Toyobo) より入手可能な Zylon (登録商標) PBO-AS (ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール) 繊維、Zylon (登録商標) PBO-HM (ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)) 繊維が挙げられる。本発明において有用な市販の炭素繊維としては、Toho Tenax America, Inc. より入手可能な Tenax (登録商標) 繊維が挙げられる。

40

【0024】

ハニカムは、120～350の融点かつ26以下のLOIを有する熱可塑性材料を5～50重量部有する。熱可塑性とは、その従来のポリマー定義を有することを意味する。すなわち、これらの材料は、加熱すると粘性液体のように流れ、冷却すると固化し、後

50

の加熱と冷却工程で、繰り返し可逆的にそうなる。他のある好ましい実施形態において、熱可塑性材料の融点は、180 ~ 300 である。他のある好ましい実施形態において、熱可塑性材料の融点は、220 ~ 250 である。紙は、融点が120 未満の熱可塑性材料で作製できるが、この紙は、製紙後に、望ましくない溶融流れ、張り付きおよびその他の問題を受け易い。例えば、ハニカム製造中、交点線接着剤を紙に適用した後、通常、熱を加えて、溶剤を接着剤から除去する。他の工程で、紙のシートを併せてプレスして、シートを交点線で接着する。これらの工程のいずれかの間に、紙が低融点熱可塑性材料を有していると、その材料が流れて、紙のシートを、製造機器および/または他のシートに接合して望ましくない。従って、紙に用いる熱可塑性材料は、紙の形成およびカレンダー加工中に溶融したり流れるが、ハニカムの製造中には、明らかに溶融したり流れたりしない。融点が350 より高い熱可塑性材料は望ましくない。それらは、軟化するのに高い温度を必要として、紙の他の成分が、紙製造中に分解し始めるからである。2種類以上の熱可塑性材料が存在するこれらの実施形態においては、熱可塑性材料の少なくとも30%の融点が350 を超えてはならない。

10

【0025】

熱可塑性材料は、ハニカムで用いる紙中の高弾性率繊維を結合する。熱可塑性材料は、フレーク、粒子、フィブリド、フロックまたはこれらの混合物の形態とすることができる。本明細書で用いる際「フィブリド」という用語は、長さと幅が約100 ~ 1000マイクロメートル、厚さが僅か約0.1 ~ 1マイクロメートルの小さくフィルム状の実質的に二次元粒子の極微粉碎ポリマー生成物のことを意味する。フィブリドは、典型的に、ポリマー溶液を、溶液の溶剤と非混和性の液体の凝固浴へ流すことにより作製される。ポリマーが凝固する際、ポリマー溶液のストリームは、激しいせん断力および乱流を受ける。

20

【0026】

ある実施形態において、熱可塑性材料を紙に組み込むと、これらの材料は、フィルム厚さが約0.1 ~ 5マイクロメートル、その厚さに垂直な最低寸法が少なくとも30マイクロメートルの離散したフィルム状粒子を形成する。好ましい一実施形態において、厚さに垂直な粒子の最大寸法は、最大で1.5mmである。ある実施形態において、ハニカムで用いる紙およびハニカム自体は、これらの離散したフィルム状粒子の形態で存在する少なくとも30重量パーセントの熱可塑性材料を有する。「離散した」とは、粒子が、高弾性率繊維の海に、フィルム状粒子の島を形成し、フィルム状粒子はある程度重なるものの、紙の面に熱可塑性材料の連続したフィルムを形成しないことを意味する。これによって、紙から作製されたハニカムセル壁を含浸するのに用いるマトリックス樹脂が比較的完全に移動できる。紙とハニカムにこれらの粒子が存在することとその量を、好適に作製された紙またはハニカムの試料の適切な出力下で見た検査による等、光学的な方法により判断して、粒子のサイズを測定し、単位試料中の粒子の平均数を計数することができる。

30

【0027】

ある実施形態において、熱可塑性材料は、元々難燃性と考えられている。すなわち、熱可塑性ポリマーのLOIは、難燃性化学物質を添加しないで、26以上である。このような種類の熱可塑性材料としては、異方性溶融ポリエステル、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)、ポリ(エーテル-ケトン-ケトン)、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド-イミドおよびこれらの混合物からなる群から選択される熱可塑性材料が挙げられる。

40

【0028】

ある実施形態において、熱可塑性材料は、難燃性化学物質の添加により、難燃性にされる。すなわち、難燃性添加剤は、繊維紡糸前に、典型的に、化学物質のポリマーへの添加により、熱可塑性繊維に添加されて、最終繊維のLOIを26以上とする。この限界酸素指数を達成するには、ある実施形態において、難燃剤を、熱可塑性材料の約10 ~ 15重量パーセントの量で添加し、ある好ましい実施形態においては、難燃剤を、熱可塑性材料の12 ~ 13重量パーセントの量で添加する。熱可塑性材料のこれらの種類としては、難燃ナイロン、

50

難燃ポリエステル、難燃ポリオレフィンおよびこれらの混合物からなる群から選択される熱可塑性材料が挙げられる。

【0029】

ある実施形態において、紙に用いる好ましい熱可塑性材は、難燃ポリエステルであり、好ましい難燃ポリエステルは、難燃ポリエチレンテレフタレート（FR PET）および難燃ポリエチレンナフタレート（FR PEN）ポリマーである。これらのポリマーとしては、ジエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリ（エチレングリコール）、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸等をはじめとする様々なモノマーが挙げられる。これらのモノマーに加えて、トリメシン酸、ピロメリト酸、トリメチロールプロパンおよびトリメチロールエタンおよびペンタエリスリトール等の分岐剤を用いてもよい。FR PETは、テレフタル酸またはその低級アルキルエステル（例えば、ジメチルテレフタレート）およびエチレングリコールまたはこれらのブレンドまたは混合物のいずれかから公知の重合技術により得られる。FR PENは、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびエチレングリコールから公知の重合技術により得られる。FR添加剤の代表的な種類としては、8%オクタ-ブロモジフェニルと4%三酸化アンチモン等が挙げられる。

10

【0030】

他の実施形態において、用いるのに好ましい熱可塑性ポリエステルは、元々難燃性の液晶ポリエステルである。「液晶ポリエステル」（LCP）とは、参考文献として援用される米国特許第4,118,372号明細書に記載されているようなTOT試験またはそれを適切に修正したものをを用いて試験したときに、異方性であるポリエステルポリマーを意味する。LCPのある好ましい形態は、「全芳香族」、すなわち、ポリマー主鎖中の基の全てが芳香族（エステル基等の結合基以外）で、芳香族でない側鎖が存在している。本発明において熱可塑性材料として有用なLCPは、350℃までの融点を有する。融点は、ASTM D3418により測定される。融点は、最大融解吸熱とみなされ、10℃/分の加熱速度で、第2の熱で測定される。2つ以上の融点が存在する場合には、ポリマーの融点が、最大融点とみなされる。本発明の好ましいLCPとしては、E. I. du Pont de Nemours and Companyより入手可能なZenite（登録商標）およびTicona Coより入手可能なVectra（登録商標）LCPの対応等級が挙げられる。

20

30

【0031】

その他の材料、特に、熱可塑性組成物によく見出されるもの、または熱可塑性組成物の使用に好適なものが、難燃性が低下しない限り熱可塑性材料に存在していてもよい。これらの材料は、好ましくは、化学的に不活性で、ハニカムの操作環境で適切に熱的に安定でなければならない。かかる材料としては、例えば、フィラー、強化剤、顔料および核剤のうち1つ以上が挙げられる。その他のポリマーが存在していて、ポリマーブレンドを形成してもよい。ある実施形態において、組成物の25重量パーセント未満のその他のポリマーが存在しているのが好ましい。他の好ましい実施形態において、その他のポリマーは、潤滑剤や処理助剤として機能するような合計で少量（5重量パーセント未満）のポリマー以外は、熱可塑性材料に存在しない。多くの実施形態において、難燃性である材料か、または非難燃性材料の量を低減する材料を含むよう留意するべきである。

40

【0032】

本発明の一実施形態は、高弾性率繊維と難燃性熱可塑性材料とを含む紙から作製されたハニカムを含む物品である。物品に用いると、ハニカムは、所望であれば、構造用部品として機能し得る。ある好ましい実施形態において、ハニカムは、空力構造物の少なくとも一部に用いられる。ある実施形態において、ハニカムは、民間航空機の頭上収納棚やウィング-ボディフェアリング等の構造用部品として用いられる。ハニカムの軽量構造上の特性のために、ある好ましい用途は、軽量であることによって、空気を通して対象物を推進する必要のある燃料や出力を省力できる空力構造物である。

【0033】

50

本発明の他の実施形態は、高弾性率繊維と難燃性熱可塑性材料とを含む紙から作製されたハニカムを含むパネルである。1つ以上のフェースシートを、ハニカムの面に取り付けてパネルを形成してもよい。フェースシートによって、構造に一体性が与えられ、ハニカムコアの機械的特性を実現する補助となる。また、フェースシートは、ハニカムのセルをシールして、材料がセルに入らないようするか、またはフェースシートが材料をセル中に保持するのを補助する。図3に、接着剤を用いて、一面に取り付けられたフェースシート6を有するハニカム5を示す。第2のフェースシート7は、ハニカムの反対の面に取り付けられており、2つの対向するフェースシートが取り付けられたハニカムでパネルを形成する。材料8の追加の層を、所望であればパネルのいずれかの側に取り付けることができる。ある好ましい実施形態において、ハニカムの両側に適用されたフェースシートは、材料の2層を含む。ある好ましい実施形態において、フェースシートは、織布またはクロスプライ単方向布を含む。ある実施形態において、クロスプライ単方向布は、0/90クロスプライである。所望であれば、フェースシートは、エンボス加工やその他処理等、装飾面を有していて、見た目の良い外側表面を形成してもよい。ガラス繊維および/または炭素繊維および/またはその他高強度および高弾性率繊維を含む布が、フェースシート材料として有用である。

10

【0034】

ある実施形態において、ハニカムは、米国特許第5,137,768号明細書、米国特許第5,789,059号明細書、米国特許第6,544,622号明細書、米国特許第3,519,510号明細書および米国特許第5,514,444号明細書に記載されたような方法により作製することができる。ハニカムを作製するこれらの方法では、通常、数多くの接着剤の線(交点線)を、高弾性率紙の一表面にある幅およびピッチで適用または印刷した後、接着剤を乾燥する必要がある。典型的に、接着樹脂は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂およびその他樹脂から選択されるが、熱硬化性樹脂を用いるのが好ましい。

20

【0035】

交点線適用後、高弾性率紙を所定の間隔で切断して、複数のシートを形成する。切断したシートは、互いに積み重ねて、各シートが、適用された接着剤交点線のピッチの半分または間隔の半分、他のシートとずれるようにする。積み重ねた高弾性率繊維を含有する紙のシートを、圧力および熱を与えることにより、交点線に沿って互いにボンドする。ボン

30

【0036】

所望であれば、ハニカムを、膨張後、典型的に構造用樹脂で含浸することができる。典型的に、これは、膨張したハニカムを、熱硬化性樹脂浴に浸漬することにより行われるが、他の樹脂またはスプレー等の手段を用いて、膨張したハニカムを被覆および完全に含浸する、かつ/または飽和することもできる。ハニカムを樹脂で完全に含浸した後、飽和したハニカムを加熱して樹脂を架橋することにより、樹脂は硬化される。通常、この温度は、多くの熱硬化性樹脂について、150 ~ 180 の範囲である。

40

【0037】

樹脂含浸および硬化前または後、ハニカムをスライスへと切断してもよい。このようにして、大きなブロックのハニカムから、ハニカムの多数の薄片またはスライスを得ることができる。ハニカムは、通常、セルエッジの面に垂直にスライスにされるので、ハニカムの細胞状の特徴は保持される。

【0038】

ハニカムは、粒子形状、特定の紙組成および/またはその他理由に応じて、無機粒子をさらに含むことができ、これらの粒子を、製紙中に紙に組み込むか(例えば、マイカフレーク、パーミキュライト等)、またはマトリックスまたは構造用樹脂に組み込んでよい

50

(例えば、シリカ粉末、金属酸化物等)。

【0039】

試験方法

UL-94 燃焼性分類は、Underwriters Laboratories, Inc. 試験方法 UL94、“Standard for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances”を用いて求められる。繊維デニールは、ASTM D1907を用いて測定する。繊維弾性率、強度および伸びは、ASTM D885を用いて測定する。紙密度は、ASTM D374により測定される紙厚さおよびASTM D646により測定される坪量を用いて計算する。

10

【実施例】

【0040】

Teijin Twaron (登録商標) 1080 チョップドフィラメント繊維、Teijin Twaron (登録商標) 1094 パルプおよびToray Torcon (登録商標) ポリフェニレンスルフィド繊維で構成されたアラミド/熱可塑性紙を、従来の製紙設備で形成する。紙の組成は、52重量%のTwaron (登録商標) 1080 繊維、18重量%のTwaron (登録商標) 1094 パルプおよび30重量%のTorcon (登録商標) 繊維である。Twaron (登録商標) 1080 繊維の公称フィラメント線密度は、1フィラメント当たり1.5デニール(1フィラメント当たり1.7dtex)、公称切断長さは、6mmである。Torcon (登録商標) 熱可塑性繊維の限界酸素指数は、34 (ISO 4589 試験方法により測定)、公称フィラメント線密度は、1フィラメント当たり2デニール(1フィラメント当たり2.2dtex)、公称切断長さは、6mmである。

20

【0041】

紙を、1200N/cmの線圧力で、280℃でカレンダー加工する。これにより、密度約0.75g/cm³およびUL-94 燃焼性評価がV-0のアラミド/熱可塑性紙が生成される。

【0042】

ハニカムを、カレンダー加工された紙から形成する。接着剤の交点線を、幅2mmおよびピッチ5mmで紙表面に適用する。接着剤は、Shell Chemical Co. より販売されているEpon 826というエポキシ樹脂70重量部、Wilmington Chemical Corp (Wilmington, DE, USA) より販売されているHeloxyl WC8006というエラストマー変性エポキシ樹脂30重量部、Union Carbide Corp. より販売されているUCAR BRWE 5400というビスフェノールA-ホルムアルデヒド樹脂硬化剤54重量部、Dow Chemical Companyより販売されているDowanol PMというグリコールエーテル溶剤中硬化触媒としての2-メチルイミダゾール0.6重量部、Miller-Stephenson Chemical Co. より販売されているEponol 55-B-40というポリエーテル樹脂7重量部、およびCabot Corpより販売されているCab-O-Silというヒュームドシリカ1.5重量部を含む50%固溶体である。接着剤を、紙の上で、130℃のオープンにて6.5分間部分的に乾燥する。

30

40

【0043】

接着剤交点線のあるシートを長さ500mmに切断する。40のシートを互いに積み重ねて、各シートが適用された接着剤交点線のピッチの半分または間隔の半分、他のシートとずれるようにする。ずれは、片側から他方へ交互になされ、最後のスタックが、均一に垂直になるようにする。積み重ねたシートを、接着剤の軟化点で、ホットプレスすると、接着剤の交点線が軟化し、熱を取り除くと、接着剤が硬化して、シートを互いにボンドする。上記の交点線接着剤については、ホットプレスは、140℃で30分間、次に、177℃で40分間、1平方cmの圧力当たり3.5kgで操作する。

【0044】

50

ボンドされたアラミドシートを、積み重ね方向の反対の方向に膨張させて、等辺断面を有するセルを形成する。各シートを、互いに伸長させて、シートが、ボンドされた交点線のエッジに沿って折り曲げられ、ボンドされていない部分は、シートを互いに分離する引張り力の方向に伸長されるようにする。フレームを用いて膨張させ、ハニカムを膨張した形状に保持する。

【 0 0 4 5 】

膨張したハニカムを、Durez CorporationのPLYOPHEN 23900 溶剤系フェノール樹脂を含む浴に入れる。樹脂は、セル壁の内部表面に張り付いてそれを覆い、紙の孔を充填し、貫通もする。

【 0 0 4 6 】

樹脂を含浸した後、ハニカムを浴から取り出し、まず、82 のホットエアにより15分間、次に、121 で15分間、そして、182 で60分間乾燥炉にて乾燥させて、溶剤を除去し、フェノール樹脂を硬化する。樹脂浴での含浸工程および乾燥炉での乾燥工程を、5回繰り返し、ハニカムのセル壁が、730グラムの強化樹脂で被覆および含浸されるようにする。ハニカムを保持しているフレームを取り外す。

次に、本発明の態様を示す。

1. 難燃紙を含むセルを有するハニカムであって、

前記紙が、

a) 融点が120 ~ 350 の熱可塑性材料5 ~ 50重量部と、

b) 1デニール当たり600グラム(1d tex当たり550グラム)以上の弾性率を有する高弾性率繊維50 ~ 95重量部とを、前記紙中の熱可塑性材料と高弾性率繊維の総量に基づいて含み、

前記熱可塑性材料の限界酸素指数が、少なくとも2.6である、ハニカム。

2. 前記紙の燃焼性分類が、UL-94-V-0以上である上記1に記載の難燃性ハニカム。

3. 前記熱可塑性材料が、異方性溶融ポリエステル、ポリ(ブチレンテレフタレート)、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリ(エーテル-エーテル-ケトン)、ポリ(エーテル-ケトン-ケトン)、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド-イミドおよびこれらの混合物からなる群から選択される上記1に記載のハニカム。

4. 前記熱可塑性材料が、難燃ナイロン、難燃ポリエステル、難燃ポリオレフィンおよびこれらの混合物からなる群から選択される上記1に記載のハニカム。

5. 前記高弾性率繊維が、パラ-アラミド繊維を含む上記1に記載のハニカム。

6. 前記パラ-アラミド繊維が、ポリ(パラフェニレンテレフタルアミド)繊維である上記5に記載のハニカム。

7. 前記高弾性率繊維が、炭素繊維、ポリベンズアゾール繊維、ポリピリダゾール繊維およびこれらの混合物からなる群から選択される上記1に記載のハニカム。

8. 前記熱可塑性材料が、20 ~ 40重量部の量で存在している上記1に記載のハニカム。

9. 前記高弾性率繊維が、約60 ~ 80重量部の量で存在している上記1に記載のハニカム。

10. 熱硬化性マトリックス樹脂をさらに含む上記1に記載のハニカム。

11. 無機粒子をさらに含む上記1に記載のハニカム。

12. 上記1に記載のハニカムを含む物品。

13. 上記1に記載のハニカムを含む空力構造物。

14. 上記1に記載のハニカムと、前記ハニカムの面に取り付けられたフェースシートとを含むパネル。

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(72)発明者 ヘンドレン ゲアリー リー

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 2 3 8 リッチモンド シェイディー ブランチ コート
1 2 3 0 2

(72)発明者 カーン スポトシュ

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 1 1 4 ミッドロージャン ゴスウィック リッジ ロー
ド 1 1 0 0

(72)発明者 レヴィット ミハイル アール

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 2 3 0 5 9 グレン アレン ドリン ヒル コート 5 1 2
0

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 国際公開第2005/103376(WO, A1)

特開平02-047389(JP, A)

特開2001-277387(JP, A)

特開平04-226745(JP, A)

特開平05-278154(JP, A)

特開平04-257400(JP, A)

米国特許第03756908(US, A)

特開平10-278145(JP, A)

特開平04-352860(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B	1 / 0 0	-	4 3 / 0 0
D 2 1 B	1 / 0 0	-	1 / 3 8
D 2 1 C	1 / 0 0	-	1 1 / 1 4
D 2 1 D	1 / 0 0	-	9 9 / 0 0
D 2 1 F	1 / 0 0	-	1 3 / 1 2
D 2 1 G	1 / 0 0	-	9 / 0 0
D 2 1 H	1 1 / 0 0	-	2 7 / 4 2
D 2 1 J	1 / 0 0	-	7 / 0 0