(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4175894号
(P4175894)

(45)発行日　平成20年11月5日(2008.11.5)　(24)登録日　平成20年8月29日(2008.8.29)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/24	(2006.01)	C08J	5/24	CEZ
B32B 3/18	(2006.01)	B32B	3/18	
B32B 5/28	(2006.01)	B32B	5/28	Z
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02	
C09J 163/00	(2006.01)	C09J	163/00	

請求項の数 20　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-568654 (P2002-568654)
(86)(22)出願日	平成13年11月14日 (2001.11.14)
(65)公表番号	特表2005-506394 (P2005-506394A)
(43)公表日	平成17年3月3日 (2005.3.3)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/045309
(87)国際公開番号	WO2002/068555
(87)国際公開日	平成14年9月6日 (2002.9.6)
審査請求日	平成16年2月25日 (2004.2.25)
審判番号	不服2006-11221 (P2006-11221/J1)
審判請求日	平成18年6月1日 (2006.6.1)
(31)優先権主張番号	09/795,177
(32)優先日	平成13年2月27日 (2001.2.27)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　503308494
ヘクセル　コーポレイション
アメリカ合衆国、カリフォルニア、ダブリン、　ダブリン　ブールバード　１１７１１
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100109265
弁理士　小池　誠
(74)代理人　100107504
弁理士　安藤　克則

最終頁に続く

(54)【発明の名称】サンドイッチパネル用接着性プレプレグ面シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ハニカムに結合するための自己接着性プレプレグであって、

少なくとも一つのファイバー層；

前記ハニカムに直接結合されるのに適合している結合表面を含む前記自己接着性プレプレグを形成するために前記ファイバー層と組み合わされている樹脂であって、熱硬化性樹脂と硬化剤と前記熱硬化性樹脂の中に溶解された熱可塑性粘度調節剤とを含み、前記熱可塑性粘度調節剤がポリエーテルイミドおよび微粒子化ポリエーテルスルホンからなる群から選ばれる、前記樹脂；および

200℃以上であるガラス転移温度を有する、高密度化ポリエーテルスルホン粒子である熱可塑性の隅肉形成性粒子；

を含んでおり、

前記樹脂溶解熱可塑性粘度調節剤および前記熱可塑性隅肉形成性粒子の量は、前記プレプレグ樹脂の硬化中の最低粘度が150～1500ポアズとなる量であり、

前記熱可塑性隅肉形成性粒子は、硬化プロセス中に溶解するものである、

前記自己接着性プレプレグ。

【請求項２】

前記熱硬化性樹脂が、エポキシ、ビスマレイミドおよびシアネートエステル樹脂からなる群から選ばれる、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項３】

前記熱可塑性隅肉形成性粒子が、1～100ミクロンの範囲の粒子サイズを有する、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項４】

前記プレプレグ樹脂が、エポキシ熱硬化性樹脂と、微粒子化ポリエーテルスルホン粘度調節剤と、高密度化ポリエーテルスルホン隅肉形成性粒子とを含む、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項５】

前記プレプレグ樹脂の硬化温度範囲にわたる前記プレプレグ樹脂の最低粘度が300～1200ポアズである、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項６】

前記熱可塑性隅肉形成性粒子が前記プレプレグの前記結合表面に位置している、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項７】

請求項１～５の何れかに記載の二つの自己接着性プレプレグがそれぞれ結合されている互いに相対する二つの面を有するコアを含み、そして前記自己接着性プレプレグは前記熱可塑性隅肉形成性粒子が前記プレプレグ樹脂の中に溶解されるように硬化された、硬化ハニカムサンドイッチパネル。

【請求項８】

ハニカムにプレプレグ面シートを接着結合させる方法であって、

少なくとも一つのファイバー層とプレプレグ樹脂を提供することを含む自己接着性プレプレグを形成する工程であって、前記プレプレグ樹脂は前記ハニカムに直接結合されるのに適合している結合表面を含む前記自己接着性プレプレグを形成するために前記ファイバー層と組み合わされており、前記プレプレグ樹脂は、

熱硬化性樹脂と、

硬化剤と、

ポリエーテルイミドおよび微粒子化ポリエーテルスルホンからなる群から選ばれ前記熱硬化性樹脂の中に溶解されている熱可塑性粘度調節剤と、

200℃以上であるガラス転移温度を有する、高密度化ポリエーテルスルホン粒子である熱可塑性の隅肉形成性粒子とを含む、工程と；

前記自己接着性プレプレグを前記ハニカムに結合させる工程であって、前記結合は前記自己接着性プレプレグを、前記熱可塑性隅肉形成性粒子を溶解するのに十分な時間および十分な温度で、硬化することを含み、かつ、前記樹脂溶解熱可塑性粘度調節剤および前記熱可塑性隅肉形成性粒子の量は、前記プレプレグ樹脂の硬化中の最低粘度が150～1500ポアズとなる量である、工程と；

を含む、前記方法。

【請求項９】

前記熱硬化性樹脂が、エポキシ、ビスマレイミドおよびシアネートエステル樹脂からなる群から選ばれる、請求項８の方法。

【請求項１０】

前記熱可塑性隅肉形成性粒子が、1～100ミクロンの範囲の粒子サイズを有する、請求項９の方法。

【請求項１１】

前記プレプレグ樹脂が、エポキシ熱硬化性樹脂と、微粒子化ポリエーテルスルホン粘度調節剤と、高密度化ポリエーテルスルホン隅肉形成性粒子とを含む、請求項８の方法。

【請求項１２】

前記熱硬化性樹脂が、二官能性、三官能性および四官能性エポキシからなる群から選ばれる、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項１３】

前記硬化剤が、ジシアンジアミド、３，３′－ジアミノジフェニルスルホン、アミノまたはグリシジル－シラン、CuAcAc／ノニルフェノール、４，４′－ジアミノジフェニルス

ルホン、４，４′－メチレンビス（２－イソプロピル－６－メチルアニリン）、および４，４′－メチレンビス（２，６－ジイソプロピルアニリン）からなる群から選ばれる、請求項１の自己接着性プレプレグ。

【請求項１４】

前記硬化剤がジシアンジアミド、３，３′－ジアミノジフェニルスルホンまたはそれらの組合せである、請求項１３の自己接着性プレプレグ。

【請求項１５】

前記樹脂が、

10～40重量部の三官能性エポキシ樹脂；

10～40重量部の二官能性エポキシ樹脂；

11～25重量部の芳香族硬化剤；

0～3重量部の非芳香族硬化剤；

5～15重量部の前記熱可塑性粘度調節剤；および

8～30重量部の前記熱可塑性隅肉形成性粒子

を含む、請求項１２の自己接着性プレプレグ。

【請求項１６】

請求項６、１２、１３、１４又は１５に記載の二つの自己接着性プレプレグがそれぞれ結合されている互いに相対する二つの面を有するコアを含み、そして前記自己接着性プレプレグは前記熱可塑性隅肉形成性粒子が前記プレプレグ樹脂の中に溶解されるように硬化された、硬化ハニカムサンドイッチパネル。

【請求項１７】

前記熱硬化性樹脂が、二官能性、三官能性および四官能性エポキシからなる群から選ばれる、請求項８の方法。

【請求項１８】

前記硬化剤が、ジシアンジアミド、３，３′－ジアミノジフェニルスルホン、アミノまたはグリシジル－シラン、CuAcAc／ノニルフェノール、４，４′－ジアミノジフェニルスルホン、４，４′－メチレンビス（２－イソプロピル－６－メチルアニリン）、および４，４′－メチレンビス（２，６－ジイソプロピルアニリン）からなる群から選ばれる、請求項８の方法。

【請求項１９】

前記硬化剤がジシアンジアミド、３，３′－ジアミノジフェニルスルホンまたはそれらの組合せである、請求項１８の方法。

【請求項２０】

前記プレプレグ樹脂が、

10～40重量部の三官能性エポキシ樹脂；

10～40重量部の二官能性エポキシ樹脂；

11～25重量部の芳香族硬化剤；

0～3重量部の非芳香族硬化剤；

5～15重量部の前記熱可塑性粘度調節剤；および

8～30重量部の前記熱可塑性隅肉形成性粒子

を含む、請求項１７の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は一般に、サンドイッチパネルおよびその他関連構造複合材料に関する。サンドイッチパネルは代表的には、サンドイッチパネルを形成するようにコア材料の両側に接着結合されている面シート（face sheet）からつくられている。特に、本発明は、面シートがコアに結合するのに別個の接着剤シートを必要としないように自己接着性である、サンドイッチパネルに関する。

【背景技術】

【０００２】
サンドイッチパネルは高強度と軽量とが要求される広く様々な用途に使用される。殆どのサンドイッチパネルに使用されるコアは軽量ハニカム、硬質フォーム、紙または木材のいずれかである。ハニカムはその高い比強度（strength to weight ratio）と耐疲労破損性（resistance to fatigue failure）のために評判のよいコア材料である。ハニカムコアは金属および複合材料を含めて広く様々な製品からつくられる。
【０００３】
サンドイッチコアの両側に結合される面シートも、金属および複合材料を含めて広く様々な材料から製造される。いずれのサンドイッチパネルの形成においても重要な考慮事項は面シートをコアに結合させるのに使用される接着剤である。負荷が一方の面から他方の面へ伝達されるためには且つ構造体が通常使用される応力計算方法の是認に求められる前提要件の全てを満足させるようにするためには接着剤は面をコアに強固に接着させなければならない。接着剤が十分でないと、パネルの強度は酷く弱体化される。ハニカム縁端が面シートに接しているところの表面積は比較的小さなので、ハニカムコアを使用するサンドイッチパネルにおいては接着剤層が特に臨界的である。
【０００４】
ハニカムサンドイッチパネルはパネルの剛性と構造強度が主な考慮事項であるところの多数の応用に使用されている。加えて、ハニカムサンドイッチパネルはパネルの重量も最重要であるところの航空宇宙にも広く使用されている。結果として、構造強度を犠牲にすることなくハニカムサンドイッチパネルの重量を減少させるための申し合せの努力が存在し継続している。重量を減少させるために検討されてきた一つの領域は別個の接着剤層を無くすことである。これは面シートを自己接着性である複合材料からつくることによって達成されてきた。例示の自己接着性面シートは刊行された欧州特許出願EP0927737A1及びEP0819723A1に記載されている。
【０００５】
面シートをハニカムに適用するための一つの手順は少なくとも一つのファブリックまたはフィイバー層と未硬化のプレプレグ（prepreg）樹脂とを含むプレプレグシートを形成することを伴う。プレプレグは樹脂を予め含浸されていて仕上げ硬化する用意のできているマット、ファブリック、不織材料またはロービングを同定するために複合材料産業界で使用されている技術用語である。接着剤は代表的にはプレプレグに適用されており、次いでそれは高温でプレプレグ樹脂と接着剤樹脂の両方を硬化させることによってハニカムに結合される。
【０００６】
別個の接着剤を使用することなくプレプレグが結合される（すなわち、プレプレグが自己接着性である）これらの例においては、プレプレグ樹脂は適する構造強度を付与しながら尚ハニカムへの十分な接着力を与える二重の要件を満足させなければならない。軽量でありながらなお構造的に強いサンドイッチパネルを提供するための自己接着性プレプレグに使用するのに適するプレプレグ樹脂を同定し開発する必要性が存在し継続している。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明によれば、軽量で構造的に強く且つその他の多数の望ましい諸性質を示すサンドイッチパネルを形成するためにハニカムに結合される自己接着性面シートとして有効であるプレプレグ面シートが開発された。本発明の自己接着性プレプレグを組み入れたサンドイッチパネルは高い剥離強さ（peel strength）、良好な熱間／湿潤特性（hot/wet properties）、低い溶剤吸収、高い耐コアクラッシング性（resistance to core crushing）、および航空宇宙応用に望ましいその他諸性質を示す。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明による自己接着性プレプレグは、サンドイッチパネル形成中にハニカムに直接結

合される結合表面を有するプレプレグ樹脂層を有するプレプレグを形成するためにプレプレグ樹脂を含浸されている少なくとも一つのファイバー層を含む。プレプレグ樹脂は熱硬化性樹脂と、硬化剤と、プレプレグ樹脂層を形成するためにプレプレグ樹脂がファイバー層と組み合わされるのを可能にするのに十分である粘度を有するプレプレグ樹脂を提供するのに十分な量の粘度調節剤とを含んでいる。

【０００９】

本発明の特徴としては、プレプレグ樹脂としてのその使用に要求される樹脂の粘度またはその他性質に悪影響を与えずにプレプレグを自己接着性にするのに十分な量でプレプレグ樹脂の中に組み込まれることができる隅肉（fillet）形成性粒子として特定のタイプおよびサイズの熱可塑性粒子が使用されてもよいということが解明された。

【００１０】

本発明の更なる特徴としては、高密度化（densified）ポリエーテルスルホンのような熱可塑性の隅肉形成性粒子はそれらがプレプレグ樹脂の中に配合されたときに何ら実質的度合にまでは溶解されないことが判明した。結果として、プレプレグ樹脂は、プレプレグ樹脂の粘度を許容できないレベルにまでは増加または減少させずに同時に樹脂の結合強度を実質的に増大させるのに十分な隅肉形成性粒子を配合されることができる。隅肉形成性粒子は硬化プロセス中に溶解してプレプレグとハニカムの間の隅肉形成を向上させる接着特性を樹脂に与えるということが解明された。隅肉のサイズおよび形状は面シートをハニカムに結合させることにおいては重要な考慮事項であることが知られている。加えて、溶解された隅肉形成性粒子は全体の結合強さを改良する樹脂の強靭化を付与する。

【００１１】

本発明は未硬化の自己接着性プレプレグを包含するばかりでなく、完成サンドイッチパネルを形成するためにそれらがハニカムに取り付けられそして硬化された後のプレプレグをも包含する。本発明はまた、サンドイッチパネルを形成するために自己接着性プレプレグをハニカムに結合させる方法をカバーする。本方法は少なくとも一つのファイバー層とプレプレグ樹脂を提供することによって自己接着性プレプレグを形成することを含み、そこではプレプレグ樹脂はファイバー層と組み合わされてハニカムの片面または両面に直接結合されるのに適合している結合表面を有するプレプレグを形成する。プレプレグ樹脂は、エポキシ、シアネートエステル、ビスマレイミドなどのような熱硬化性樹脂または熱硬化性樹脂の組合せ、硬化剤、および十分な量の粘度調節剤を含むので、プレプレグ樹脂はプレプレグ樹脂がファイバー層と組み合わされてプレプレグを形成することを可能にするのに十分低い且つそれでいて硬化中にファイバー層の中に大量にとどまるのに十分高い粘度を有する。

【００１２】

本発明によれば、自己接着性プレプレグを形成する工程はさらに、プレプレグ樹脂の中に熱可塑性隅肉形成性粒子を、自己接着性である結合表面を形成するのに十分な量で、組み入れる工程を含み、そこでは隅肉形成性粒子がプレプレグ樹脂の中には何ら実質的度合には溶解されていない。本方法における最終工程として、自己接着性プレプレグは前記ハニカムに結合され、そこでは結合は隅肉形成性粒子を実質的に溶解するのに十分な時間および温度で自己接着性プレプレグを硬化させることを含む。

【００１３】

本発明に従って製造されたプレプレグおよび完成サンドイッチパネルは、軽量でしかも機械的に強い材料が必要とされる広く多様な状況下で使用されてもよい。しかしながら、本発明は特に、重量限度を越えることなく同時に多数の厳密な機械的および化学的要件を満足させなければならない航空宇宙分野での使用に十分に適している。本発明の上記の及びその他多数の特徴および付随する利益は図面と合わせて下記の詳細な記述を参照することによって、よりよく理解されるであろう。

【００１４】

図１は互いに結合してサンドイッチパネルになる前の例示のハニカムコアと２枚の自己接着性面シートの斜視図である。

【００１５】
図２は図１に示されたハニカムコアと面シートを互いに結合させることによって形成された例示のサンドイッチパネルの斜視図である。
【００１６】
図３は図２に示されたサンドイッチパネルの部分側面図である。
【００１７】
図４は本発明による隅肉形成と粒子溶解を示す概略側面図である。
【００１８】
（発明の詳細な説明）
本発明のプレプレグは航空宇宙分野に使用するための軽量構造パネルを形成するためにハニカムコアに取り付けられる自己接着性面シートを形成するのに好ましく使用される。図２および３を引用すると、ハニカムサンドイッチパネルは包括的に１０で示されている。サンドイッチパネル１０は第一と第二の面、それぞれ、１４と１６、を有するハニカムコア１２を含んでいる。未硬化の自己接着性プレプレグ１７および１９（図１参照）がコア12に適用され次いで硬化されて完成パネル１０（図２参照）の面シート１８および２０を形成する。図３に示されるように、面シート１８および２０はプレプレグ樹脂マトリックス２４の中に埋め込まれたファイバー２２からつくられている。図１においては、面シートはハニカムコア１２に適用される前のプレプレグ１７および１９として示されている。
【００１９】
ハニカムコア１２はハニカムコアを形成するのに使用される材料のいずれからもつくることができる。例示のハニカム材料はアルミニウム、アラミド、カーボンまたはガラスファイバー複合材料、樹脂含浸紙、など、を包含する。好ましいハニカム材料はアラミド系基体、たとえば、イー・アイ・デュポン・ドヌムール社（E.I. DuPont de Nemours & Company）（デラウエア州ウィルミントン）から入手可能であるNOMEX（登録商標）、である。ハニカムの寸法は広く多様であることができる。代表的には、ハニカムコアは1/8～1/2インチ（3.2～12.7mm）のセルを有するであろう、そしてコアは厚さが1/4インチ（6.4mm）～2インチ（50.8mm）である。本発明が「自己接着性」プレプレグを提供するかぎりは、「自己接着性」はプレプレグが接着剤層の使用なしに適するパネルを形成するであろうことにおいて自己規定的である。後で論じるように、剥離試験（peel test）は得られるパネルが適切であることを証明する主要な方法である。好ましくは、「自己接着性」プレプレグは幅3インチ当り20インチポンド（20 in-lb/3 in幅）またはそれ以上の剥離強さ（ASTM D 1781で）を生じ（8ポンドコア）、そして好ましくは、28 in-lb/3 in幅またはそれ以上の剥離強さを生じる（8ポンドコア）。しかしながら、剥離強さ特性は使用されたハニカムのタイプおよびサイズに依存する。
【００２０】
面シート１８および２０に使用されるファイバー２２は複合積層体を形成するのに使用される繊維材料のいずれであることもできる。例示のファイバー材料はガラス、アラミド、カーボン、セラミックおよびそれらのハイブリッドを包含する。ファイバーは不織、一方向、またはランダムファイバーマットの形態であってもよい。好ましいファイバー材料は商業的に入手可能である3Kファイバーによる193g/m^{2}平織カーボンファブリック（plain weave carbon fabric）を包含する。
【００２１】
本発明によるプレプレグを形成するためにファイバー層と組み合わされる樹脂はエポキシおよび／またはシアネートエステル樹脂、硬化剤、粘度調節剤および熱可塑性隅肉形成性粒子を含んでいる。まず、エポキシまたはシアネートエステル樹脂を粘度調節剤と混合して樹脂混合物を形成する。必要ならば、この混合物は粘度調節剤が完全に溶解されることを確実にするために加熱される。それから、この樹脂混合物に硬化剤と隅肉形成性粒子を添加する。最終樹脂混合物は隅肉形成性粒子が樹脂の中に溶解する温度より下に維持される。結果として、この段階では樹脂全体の中に不均一に混合されている隅肉形成性粒子

は実質的度合には溶解されていないので、樹脂粘度を許容できないレベルにまで増加させない。樹脂混合物の粘度は重要である、何故ならば、それは樹脂がプレプレグを形成するためにファイバーの中に含浸されることができるようでなければならないからである。本明細書の目的のためには、それら元の粒子重量の少なくとも90重量%がそのままである粒子は実質的度合には溶解されていないと解釈される。元の粒子の10重量%未満しか樹脂の中に完全なまま残っていない場合には粒子は実質的に溶解されたと解釈される。

【００２２】

隅肉形成性粒子を含有する最終樹脂混合物の粘度は150～1500ポアズであるべきである。好ましい粘度は300～1200ポアズである。前述の粘度範囲は前記粘度がレオメトリック・ダイナミック・アナリシス（Rheometric Dynamic Analysis）（レオメトリックスRDA2）によって2℃／分、10ラジアン／秒（rad/s）、および0.8～1.0 mm間隙の設定において測定されたときの、プレプレグをつくる前の最終樹脂混合物のための最低粘度を表わす。樹脂混合物の粘度は隅肉形成性粒子が硬化プロセス中に溶解するときに徐々に増加する。

【００２３】

プレプレグ化のプロセス中に、隅肉形成性粒子はファイバー層によって粒子の固有フィルタリングのためにプレプレグの表面に向かって濃縮される傾向がある。代わりに、隅肉形成性粒子は樹脂がプレプレグフィルムに形成された後に又は樹脂がファイバー層の中に含浸された後に樹脂の表面に適用されてもよい（たとえば、粉末堆積によって）。この仕方で、隅肉形成性粒子は実質的にプレプレグの表面に分布される。いずれの場合においても、樹脂温度はプレプレグがコア材料に適用されそして硬化されるまでは隅肉形成性粒子を溶解させないように十分に低い温度に維持される。

【００２４】

硬化プロセス中に、プレプレグは隅肉形成性粒子を実質的に溶解させるのに十分なレベルに加熱される。硬化プロセス中の粒子の溶解はプレプレグ－コア界面における樹脂の流れを制御して隅肉形成を促進することが分かった。加えて、溶解した熱可塑性粒子は結合の靭性（toughness）を向上させる。隅肉のサイズおよび形状はハニカムコアと接着結合した面シートと間の結合形成の重要な局面であることが長い間知られている。

【００２５】

図４を引用すると、未硬化の面シート１７はハニカム１２の一つの壁の面１４にもたれて所定位置に示されている。プレプレグ１７は直接にハニカム１２に面１４において結合されるのに適合している結合表面３２を含むプレプレグ樹脂層３０を形成するようにプレプレグ樹脂と組み合わされているファイバー層２２を含んでいる。熱可塑性隅肉形成性粒子３４は面シート１７の外面に優先的に分布されていることが示されている。図４においてはファイバーおよび粒子が一定の率の尺度になるように示されているのでないことは当業者に留意されるであろう。代表的には、ファイバー２２の直径は熱可塑性粒子３４よりはるかに小さいであろう。

【００２６】

矢印３６によって表わされるように、プレプレグ３０は単層の面シート１８を形成するように高温で硬化される。図４に示されているように、硬化された面シート１８は熱可塑性隅肉形成性粒子がその中に実質的に溶解されている硬化プレプレグ樹脂マトリックス３８を含有する。隅肉形成性粒子３４は硬化プロセス中に溶解するので、プレプレグ樹脂の粘度は隅肉４０および４２を形成するように増加する。隅肉４０および４２は好ましくは、「A」寸法（プレプレグ面シートに平行）が「B」寸法（面シートに垂直）にほぼ等しくなるような大きさである。さらに、寸法「A」および「B」の長さは好ましくは、与えられた樹脂について最適結合強さを達成するためには可能な限り最大化される。認識されるであろう通り、硬化プロセス中に低すぎる粘度を有する樹脂はB寸法が比較的大きくそしてA寸法が非常に小さい隅肉を生じるであろう。かかる隅肉形状は良好な結合を提供しないであろう。代わりに、硬化プロセス中のプレプレグの粘度が高すぎると、隅肉のB寸法は許容されないほど小さいので十分な結合が達成されない。本発明によれば、樹脂マトリックスの中に熱可塑性の隅肉形成性粒子を含有させることは硬化プロセス中の適切な樹脂粘度

を与え、寸法AとBが等しくそして良好な結合を提供するに十分大きい隅肉が形成されたほどのものであることが見出された。何ら理論的に拘束することを望むものではないが、硬化プロセス中の隅肉形成性粒子の漸次溶解は隅肉形成を向上させる樹脂粘度の漸次増加を与えると考えられる。徐々に溶解する熱可塑性粒子はハニカム表面１４における樹脂の流れを制御するので図４に４０および４２で示されたタイプの隅肉が形成される。加えて、隅肉を形成するプレプレグ樹脂は結合強さの増加にも寄与すると考えられる熱可塑性樹脂が優先的に濃縮される。

【００２７】

プレプレグ樹脂をつくるために使用されてもよい例示的な熱硬化性樹脂はエポキシ、シアネートエステル及びビスマレイミド樹脂を包含する。例示のエポキシおよびシアネートエステル樹脂はグリシジルアミン型エポキシ樹脂、例えば、トリグリシジル－ｐ－アミノフェノール、テトラグリシジルジアミノジフェニル－メタン；グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂およびレゾルシノール型エポキシ樹脂；シアネートエステル、例えば、１，１´－ビス（４－シアナトフェニル）エタン（AroCy L-10、NY州ブルースター（Brewster）のバンチコ社（Vantico Inc.）から入手可能）、１，３－ビス（４－シアナトフェニル－１，１－（１－メチルエチリデン）ベンゼン（RTX366、NY州ブルースターのバンチコ社から入手可能）、を包含する。エポキシ樹脂が好ましい。特に好ましいエポキシブレンドは三官能性エポキシと二官能性ビス－Fエポキシの混合物を包含する。

【００２８】

基本プレプレグ樹脂を形成するための熱硬化性樹脂に硬化剤と粘度調節剤も添加される。硬化剤は好ましくはアミン硬化剤であり、そして粘度調節剤は好ましくは、熱硬化性樹脂の中に溶解する熱可塑性材料である。

【００２９】

本発明は面シートとハニカムコア間の隅肉の形成を向上させるために広く多様なプレプレグ樹脂の中での隅肉形成性粒子の使用を意図しているが、エポキシおよびシアネートエステル配合物に基づいたプレプレグ樹脂が好ましい。下記の実施例および記述はエポキシ配合物に限られているが、その他のプレプレグ面シートとハニカムコア間の結合も本発明の熱可塑性隅肉形成性粒子をプレプレグ面シートの中に組み入れることによって改良できるということが理解される。加えて、この記述はハニカムコアの各面上に２つのプレプレグ層を有するサンドイッチパネルの論議に限られるであろう。２つの層は好ましくは２つの（0/90）層または２つの（±45,0/90）層のどちらかであり、たわみ方向がハニカムの長さ方向と整合している。当業者は本発明が２つ以上のファイバー層を含む多層（multiple ply）面シートにも応用可能であることを認識するであろう。

【００３０】

例示の好ましいプレプレグ樹脂配合物は次の通りである：

1～70重量部のエポキシ；
5～40重量部のアミン硬化剤；
1～30重量部の粘度調節剤；および
5～50重量部の熱可塑性隅肉形成性粒子。

【００３１】

10～40重量部の三官能性エポキシ樹脂；
10～40重量部の二官能性エポキシ樹脂；
11～25重量部の芳香族硬化剤；
0～3重量部の非芳香族硬化剤；および
5～15重量部の粘度調節剤
8～30重量部の熱可塑性隅肉形成性粒子。

【００３２】

エポキシは三官能性エポキシ、二官能性エポキシ、および、三官能性エポキシと二官能

性エポキシの広く多様な組合せ、から構成されてもよい。例示の三官能性エポキシはトリグリシジルｐ－アミノフェノールおよびＮ，Ｎ－ジグリシジル－４－グリシジルオキシアニリン（MY-0510またはMY-0500、NY州ブルースターのバンチコ社から入手可能）を包含する。樹脂の中に使用されてもよい例示の二官能性エポキシはビス－Fエポキシ、たとえば、GY-281、LY-9703およびGY-285、それらはNY州ブルースターのバンチコ社から入手可能、を包含する。ビス－Aエポキシ、たとえば、GY-6010（NY州ブルースターのバンチコ社）およびDER331（MI州ミッドランドのダウケミカル）は適するビスフェノールA型エポキシであり、そしてやはり使用されてもよい。例示の四官能性エポキシはテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（MY-721、MY-720およびMY-9512、NY州ブルースターのバンチコ社から入手可能）である。その他の適するエポキシはフェノールノボラック型エポキシ、クレゾールノボラックエポキシおよびレゾルシノール型エポキシを包含する。好ましいビス－FエポキシはNY州ブルースターのバンチコ社から入手可能なGY281およびGY285を包含する。

【００３３】

例示の硬化剤はジシアンジアミド、３，３′－ジアミノジフェニルスルホン（３，３′－DDS）、アミノまたはグリシジル－シランたとえば３－アミノプロピルトリエトキシシラン、CuAcAc／ノニルフェノール（1/0.1）、４，４′－ジアミノジフェニルスルホン（４，４′－DDS）、４，４′－メチレンビス（２－イソプロピル－６－メチルアニリン）、たとえば、ロンザキュア(Lonzacure)M-DIPA（NJ州フェアローン(Fair Lawn)のロンザ社(Lonza Corporation）、４，４′－メチレンビス（２，６－ジイソプロピルアニリン）、たとえば、ロンザキュアM-DIPA（NJ州フェアローンのロンザ社）を包含する。ジシアンジアミドおよび３，３′－DDSは好ましい硬化剤である。特に好ましいのは３，３′－DDSとジシアンジアミドの組合せである。

【００３４】

例示の粘度調節剤は熱可塑性ポリエーテルイミドたとえばULTEM（登録商標）1000P、ゼネラルエレクトリック（MA州ピッツフィールド）から入手可能；微粒子化（micronized）ポリエーテルスルホンたとえば5003P、住友化学（大阪、日本）から入手可能；HRI-1、ヘキセル社（Hexcel Corp.）（CA州ダブリン）から入手可能；およびポリイミドMATRIMID（登録商標）9725、バンチコ社（NY州ブルースター）から入手可能、を包含する。ULTEM（登録商標）1000Pおよび微粒子化PESが好ましい。微粒子化PESが特に好ましい。エポキシ樹脂混合物に添加される粘度調節剤の量およびタイプは最終樹脂混合物の最低粘度がレオメトリック・ダイナミック・アナリシス（レオメトリックスRDA2）によって2℃／分、10 rad/sおよび0.8～1.0 mm間隙の設定において測定されたときに150～1500ポアズに維持される限り変動可能である。先に述べて通り、300～1200ポアズの最低粘度を有する混合物が好ましい。隅肉形成性粒子の添加前ではプレプレグ樹脂の粘度は室温で約50ポアズ～2000ポアズであるべきである。その好ましい粘度範囲は室温で100ポアズ～1500ポアズである。

【００３５】

高密度化ポリエーテルスルホン（PES）および高密度化ポリエーテルイミド粒子は適する隅肉形成性粒子として使用されてもよい。高密度化PESが好ましい。高密度化ポリエーテルスルホン（PES）粒子は米国特許第4,945,154号の教示に従って好ましく製造され、その特許の内容は本願明細書の中に組み込まれる。PES粒子の平均粒子サイズは1～150ミクロンの範囲である。1～50ミクロンの平均粒子サイズが好ましく、そして10～25ミクロンの平均粒子サイズが特に好ましい。この微小球（microspheres）は形状が一般に球形であり、そして高密度化微小球をミクロン篩に通すことによって分級される。粒子のガラス転移温度（Tg）が200℃以上であることが好ましい。

【００３６】

代替の態様においては、PESは「微粒子化」されている。微粒子化PESは粒子の磨砕又は既知であるその他の製品研磨技術によって製造される粗い表面形状を有するPES粒子を称する。微粒子化PES粒子はまた、やはり既知である噴霧乾燥法によって製造されてもよい

。微粒子化PES粒子は好ましくはサイズが120ミクロン未満である。特に、サイズが50ミクロン以下の粒子が好ましく、10～25ミクロンの範囲が特に好ましい。

【００３７】

プレプレグ樹脂は次のようにして製造される：まず、エポキシ成分を混ぜ合わせ、次いで、ポリエーテルイミドまたは微粒子化PES粘度調節剤をゆっくり添加する。得られた混合物を約130℃に加熱し、そしてポリエーテルイミド／PES粒子を溶解するのに十分な時間混合する。ポリエーテルイミド／PESが溶解されたら、混合物を約75℃に冷却する。それから、混合物に、芳香族アミン硬化剤と隅肉形成性高密度化PES粒子を添加する。樹脂は硬化剤と高密度化PES粒子が樹脂の中へ混入されつつある間は約70～75℃より低い温度に維持されるべきである。最終樹脂はレオメトリック・ダイナミック・アナリシス（レオメトリックスRDA2）によって2℃／分、10 rad/sおよび0.8～1.0 mm間隙の設定において測定されたときに150～1500ポアズの最低粘度を有する。好ましい粘度範囲は300～1200ポアズである。

【００３８】

完成樹脂を所期のファブリックに適用してプレプレグを形成する。プレプレグの樹脂含有量はサンドイッチパネルの所期の機械的および構造的諸性質を達成するためには多数の様々なパラメーターに依存して変動可能である。プレプレグが35～45重量%の樹脂含有量を有することが好ましい。

【００３９】

プレプレグをハニカムの面に結合させることは、プレプレグを硬化させそしてハニカムに正確に結合されている面シートを形成するように、真空および／または圧力および熱を使用して行う。プレプレグを硬化させハニカムに結合させるのに必要な真空、圧力および熱の量は、具体的な樹脂配合物およびプレプレグの中の樹脂量に依存して変動可能である。一般に、プレプレグには、樹脂が十分な隅肉形成と結合を提供するのに十分な量でハニカムセルの中へ流れることを確実にするのに十分な圧力が適用されなければならない。

【００４０】

温度およびその他の硬化条件は高密度化PES粒子が硬化プロセス中に実質的に溶解されるように選択される。本発明の自己接着剤をもって製造されたパネルは優れた耐コアクラッシュ性を与えることも判明した。たとえば、実施例１および２に記載されたタイプのパネルは本質的に0%のコアクラッシュを示す。本発明に従って3Kカーボンファブリックプレプレグを利用するその他の通常の航空機産業用パネルも改良された耐コアクラッシュ性を示すであろう。本発明に従って12Kカーボンファブリックを利用してつくられた平らなパネル（even panels）はたった5%のコアクラッシュを示すパネルを製造するであろう。

【００４１】

実施例は以下の通りである：

【実施例１】

【００４２】

樹脂は下記配合を有して調製された：

23重量%のMY-0510（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－４－グリシジルオキシアニリン）

25重量%のGY281（ビス－Ｆエポキシ）

19重量%の３，３′－ジアミノジフェニルスルホン（３，３′－DDS）

7重量%のULTEM（登録商標）1000P（ポリエーテルイミド）

26重量%の高密度化PES

【００４３】

高密度化PESは住友化学（大阪、日本）から入手可能であるPES 5003Pから製造された。PESは米国特許第4,945,154号に従って高密度化された。MY0510とGY281をまず混合容器の中で混合し、70℃に約10分間加熱した。それから、ULTEM（登録商標）1000P粒子を加え、そして得られた混合物を攪拌しながら130℃に約75分間加熱してULTEM（登録商標）1000P粒子を完全に溶解させた。それから、混合物を75℃に冷却し、そして３，３′－DDSを約15分間で混入させた。それから、高密度化PESをゆっくり添加しそして約10分間混入させて

最終樹脂混合物を提供した。この均質樹脂の粘度を全体の硬化温度範囲（すなわち、20℃～177℃）にわたって、先に記載した通りにレオメトリック・ダイナミック・アナリシスを使用して、測定した。樹脂は900ポアズの最低粘度を有した。

【００４４】

パネルは平方メートル当り138gの樹脂を含有する193 gsmの3K PWファブリックのプレプレグをまず形成することによって製造された。プレプレグは次のようにして形成された：

【００４５】

樹脂を約175°F（79℃）でリバースローラーによって剥離紙の上に、69g/m^2を含有するフィルムを形成するように、塗布した。２枚の樹脂フィルムを、193 g/m^2の面重量をもつカーボンファイバーの中へ含浸させた。

【００４６】

プレプレグを、1/8インチ（0.31cm）のセルを有しそして厚さ1/2インチ（1.27cm）であるHRH（登録商標）10コアに、22インチ（56cm）Hgの真空下で適用し、そして177℃で45psiの圧力をかけて2時間硬化させ、20psiでガス抜きし、そして2℃／分の速度で勾配冷却（ramp cooling）した。

【００４７】

得られた試験体はASTM D 1781に従って剥離試験を受けた。全部の面シートが29 in-lb/3 in幅より上の剥離強さを有していた。代表的な隅肉について寸法AとBが測定されそしてほぼ等しい長さであることがわかった。

【実施例２】

【００４８】

樹脂をつくるのに使用した成分が次の通りであったこと以外は実施例１と同じようにして樹脂を調製した：

21重量部のMY-0510
21重量部のAcroCy（登録商標）L-10
21重量部のGY281
9重量部のULTEM（登録商標）1000P
1.5重量部のCuAcAc／ノニルフェノール（1／0.1）
26.5重量部の高密度化PES

【００４９】

均質樹脂混合物の最低粘度は約500ポアズであった。最終樹脂混合物の粘度は実施例１に記載されている通りに測定された。最終樹脂混合物はプレプレグを形成するのに使用され、そして実施例１と同じやり方でHRH（登録商標）10コアに適用された。得られた面シートの剥離強さは26 in-lb/3 in幅であった。

【実施例３】

【００５０】

樹脂は下記配合を有して調製された：

27.0重量%のMY-0510（Ｎ，Ｎ－ジグリシジル－４－グリシジルオキシアニリン）
24.9重量%のGY285（ビス－Ｆエポキシ）
15.8重量%の３，３´－ジアミノジフェニルスルホン
1.3重量%のジシアンジアミド
13.5重量%の微粒子化ポリエーテルスルホン（PES）
17.5重量%の高密度化ポリエーテルスルホン（PES）

【００５１】

この実施例による樹脂配合物はMY-510、GY281および３，３´－DDSの量が±15%までは変動して製造されてもよい。また、両タイプのPESの量は±40%のように大きく変動してもよい。ジシアンジアミドの量は±50%までは変動してもよい。

【００５２】

高密度化PESは実施例１および２において使用されたのと同じである。平均粒子サイズは10～25ミクロンであり、5ミクロンより小さいのは13重量%以下であり、そして40ミクロ

ンより大きいのは4重量%以下であった。24.9重量部のGY285と6.0重量部のMY0510を樹脂釜の中で混合し、そして攪拌しながら65℃に加熱した。この温度が達成されたら、13.5重量部の微粒子化PES 5003Pを樹脂釜に加える。それから、混合物を128±2℃に加熱し、そしてこの温度に75分間保った。75分の最後に、加熱を除き、そして釜に21重量部のMY0510を加える。混合物が65℃に冷却するままに攪拌を継続する。15.8部の３，３′－DDSを加え、そして15分間混合する。それから、1.3部のジシアンジアミドを加え、そして混合物を65℃で5分間攪拌する。最後に、17.5部の高密度化PESを加え、そして10分間攪拌する。樹脂の最低粘度は実施例１に記載したように測定し、そして約370ポアズであった。パネルを製造するには、まず、平方メートル当り70gの樹脂を含有する193 gsm 3K PWカーボンファブリックのプレプレグを形成する。プレプレグは次のように形成された：

【００５３】

樹脂を約165°F（74℃）でリバースロールコーターによって剥離紙の上に、70g/m^2を含有するフィルムを形成するように、塗布した。この樹脂フィルムを、193 g/m^2の面重量を有するカーボンファイバーファブリックの中へ含浸させた。それから、このプレプレグをHRH（登録商標）10コアに適用し、そして実施例１と同じやり方で硬化させた。剥離強さは3ポンドのコア上では約32 in-lb/3 in幅であり、そして8ポンドのコア上では約31 in-lb/3 in幅であった。

【００５４】

比較例１

樹脂は次のように調製された：

混合容器に12.5部のMY-0510と37.5部のGY281を加え、70℃に約10分間加熱する。それから、7部のULTEM（登録商標）1000P粒子を加え、そして混合物を130℃に加熱する。約75分間混合してULTEM（登録商標）1000Pを完全に溶解させる。混合物を75℃の温度に冷却し、そして19部の３，３′－DDSをゆっくり加える。75℃で15分間混合する。最後に、26部の高密度化PESをゆっくり加え、そして得られた最終混合物を75℃で約10分間混合する。樹脂の最低粘度は実施例１に記載したように測定しそして118ポアズであった。

【００５５】

プレプレグおよびサンドイッチパネルは先行実施例におけると同じやり方で製造された。得られた面シートの剥離強さは22 in-lb/3 in幅であった。樹脂の粘度は比較的低い剥離強さ（すなわち、25 in-lb/3 in幅より低い）の原因になっていると考えられる。

【００５６】

樹脂は成分量が下記の通りであったこと以外は比較例１に記載されたのと同じ手順に従って調製された：

23重量部のMY-0510
25重量部のGY281
19重量部の３，３′－DDS
4.5重量部のULTEM（登録商標）1000P
26重量部の高密度化PES
樹脂の最低粘度は実施例１に記載したように測定しそして123ポアズであった。

【００５７】

プレプレグおよびサンドイッチパネルは先行実施例におけると同じやり方で製造された。得られた面シートの剥離強さは20 in-lb/3 in幅であった。

【００５８】

樹脂は成分量が次の通りであったこと以外は先行比較例に記載されたのと同じ手順に従って調製された：

50重量部のMY-0510
50重量部のGY281
47.6重量部の３，３′－DDS
0.0重量部のULTEM（登録商標）1000P
30重量部の非高密度化PES

樹脂の最低粘度は実施例１に記載のように測定しそして約30ポアズであった。

【００５９】

プレプレグおよびサンドイッチパネルは先行実施例に従って製造された。剥離強さは13 in-lb/3 in幅であった。

【００６０】

樹脂は成分が次の通りであったこと以外は先に記載の比較例と同じ手順に従って調製された：

13.6重量部のMY721
11.8重量部のMY-0510
25重量部のGY281
5重量部のマトリミド(Matrimide)9725
20重量部の３，３´－DDS
25重量部の高密度化PES

【００６１】

この樹脂の最低粘度は実施例１に記載したように測定しそして3187ポアズであった。粘度があまりに高いので、得られたプレプレグは低い粘着性と劣ったドレーピング性を有した。

【００６２】

このように本発明の例示の態様を記載したが、開示は単なる例示であるということ及び様々な他の代替、適応および変更が本発明の範囲内でなされてもよいということは当業者によって留意されるべきである。従って、本発明は上記の好ましい態様によって制限されず、特許請求の範囲によってのみ限定される。

【図面の簡単な説明】

【００６３】

【図１】互いに結合してサンドイッチパネルになる以前の例示のハニカムコアと２枚の自己接着性面シートの斜視図である。

【図２】図１に示されたハニカムコアと面シートを互いに結合させることによって形成された例示のサンドイッチパネルの斜視図である。

【図３】図２に示されたサンドイッチパネルの部分側面図である。

【図４】本発明による隅肉形成と粒子溶解を示す概略側面図である。

【符号の説明】

【００６４】

１０　ハニカムサンドイッチパネル
１２　ハニカムコア
１４　第一の面
１６　第二の面
１７　プレプレグ
１８　面シート
１９　プレプレグ
２０　面シート
２２　ファイバー層
２４　プレプレグ樹脂マトリックス
３０　プレプレグ樹脂層
３２　結合表面
３４　隅肉形成性粒子
３６　硬化処理を示す矢印
３８　プレプレグ樹脂マトリックス
４０　隅肉
４２　隅肉

【図１】

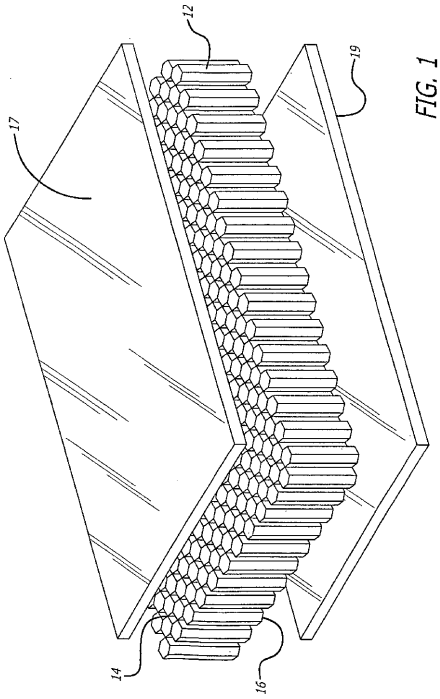

FIG. 1

【図２】

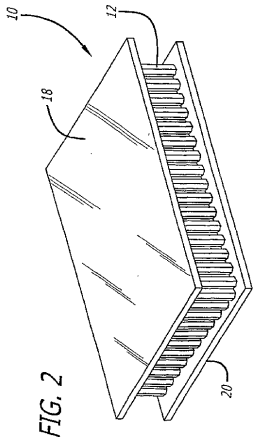

FIG. 2

【図３】

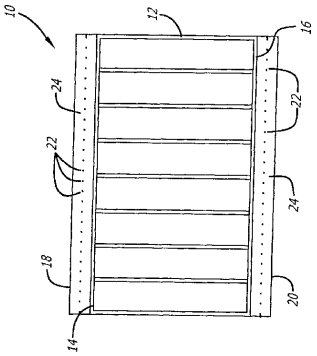

FIG. 3

【図４】

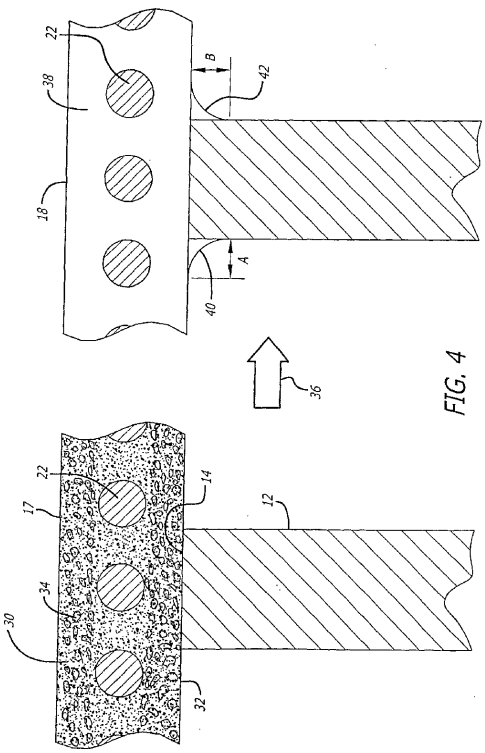

FIG. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C09J 201/00 (2006.01) C09J 201/00

(72)発明者 ゾーウ、リギ
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ダブリン、 ニューヘイブン ストリート ４７１８
(72)発明者 クリストウ、フィリップ、ディー
フランス国 デ ラ トウール、サン － クレール ３８１１０
(72)発明者 ヘッジス、ウインストン、エル
アメリカ合衆国 カリフォルニア、リヴァーモア、 ハンボルト ウェイ ４８１

合議体
審判長 宮坂 初男
審判官 山本 昌広
審判官 野村 康秀

(56)参考文献 国際公開第９９／０２５８６（WO，Ａ１）
特開平９－１３２６３６（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１４３２４９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J5/24