

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5702297号
(P5702297)

(45) 発行日 平成27年4月15日(2015.4.15)

(24) 登録日 平成27年2月27日(2015.2.27)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 5/28 (2006.01) B 3 2 B 5/28 Z

請求項の数 3 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2011-540962 (P2011-540962)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成21年12月15日(2009.12.15)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2012-512056 (P2012-512056A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成24年5月31日(2012.5.31)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/067995		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02010/075059		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成22年7月1日(2010.7.1)		ム センター
審査請求日	平成24年11月30日(2012.11.30)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	61/122, 633		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成20年12月15日(2008.12.15)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア層を備えた複合材料用表面フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維強化樹脂マトリックス複合積層体であって、

a) 硬化させた樹脂マトリックスを含む繊維強化樹脂マトリックスの少なくとも1つの層と、

b) 前記硬化させた樹脂マトリックスに接合され、前記積層体の表面を形成する表面構成体であって、

i) ポリエチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート及びポリイミドの少なくとも一種を含んでなり、湿気、塩化メチレン、ベンジルアルコール及びガソリンから選択される有機溶媒及び酸素に実質的に不浸透性である、少なくとも1つのバリア層と、

ii) 80 を超える温度で6時間未満で硬化し、25 未満の温度では48時間で硬化しないものであり、ジシアンジアミド硬化型エポキシ系接着剤を含む高温硬化接着剤から誘導される少なくとも1つの硬化させた接着層と、を含む表面構成体と、を含む

少なくとも1つの硬化させた接着層は前記硬化させた樹脂マトリックスに接合され、前記バリア層(単数又は複数)が、前記硬化させた接着層(単数又は複数)の組成とは異なる組成を有し、前記バリア層(単数又は複数)が、前記硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有し、前記硬化させた接着層(単数又は複数)が、前記樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

【請求項2】

繊維強化樹脂マトリックス複合積層体を作製する方法であって、

10

20

- a) 硬化性樹脂マトリックスを含む硬化性繊維強化樹脂マトリックスを提供する工程と、
- b) i) ポリエチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート及びポリイミドの少なくとも一種を含んでなり、湿気、塩化メチレン、ベンジルアルコール及びガソリンから選択される有機溶媒及び酸素に実質的に不浸透性である、少なくとも1つのバリア層と、
- ii) 80 を超える温度で6時間未満で硬化し、25 未満の温度では48時間未満で硬化しないものであり、ジシアンジアミド硬化型エポキシ系接着剤を含む少なくとも1つの硬化性接着層と、を含む表面構成体を提供する工程と、
- c) 前記積層体の所望形状の逆である形状を有するツールを提供する工程と、
- e) 前記表面構成体が前記ツールと接し、かつ少なくとも1つの硬化性接着層が前記硬化性繊維強化樹脂マトリックスと接する状態で、前記表面構成体と、前記硬化性繊維強化樹脂マトリックスと、を前記ツール内に積層する工程と、
- f) 前記硬化性樹脂マトリックスと、前記硬化性接着層と、を硬化させて、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体を作製する工程と、を含み、
- 前記バリア層(単数又は複数)が、前記硬化性接着層(単数又は複数)の組成とは異なる組成を有し、前記バリア層(単数又は複数)が、前記硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、方法。

10

【請求項3】

繊維強化樹脂マトリックス複合積層体であって、

- a) 硬化させた樹脂マトリックスを含む繊維強化樹脂マトリックスの少なくとも1つの層と、
- b) 前記硬化させた樹脂マトリックスに接合され、前記積層体の表面を形成する表面構成体であって、
- i) ポリエチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート及びポリイミドの少なくとも一種を含んでなり、湿気、塩化メチレン、ベンジルアルコール及びガソリンから選択される有機溶媒及び酸素に実質的に不浸透性である、少なくとも1つのバリア層と、
- iii) 少なくとも1つの導電層と、を含む表面構成体と、を含み、
- 前記バリア層(単数又は複数)が、前記硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

20

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2008年12月15日出願の米国特許仮出願第61/122633番の利益を主張するものであり、その開示の全内容を参照により本明細書に援用する。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、少なくとも1つのバリア層を含む表面構成体(表面フィルム)を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体に関する。

【背景技術】

40

【0003】

繊維強化樹脂マトリックス、又は繊維強化プラスチック(FRP)マトリックス複合積層体(「複合材料」)の使用は、軽量、高強度かつ剛性であるため航空宇宙業界、自動車業界及び他の輸送業界における様々な用途に広く受け入れられてきた。軽量化の利点及び性能の強化が、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の工業的利用を実現した背後で最も大きな原動力となっている。ガラス繊維及び炭素繊維で補強された複合材料から製造される様々な航空宇宙構成要素としては、飛行機の胴体部分、及び翼の構造体が挙げられる。複合材料は、剛性、軽量材料、又は部品の圧密化が有益である、飛行機、風力発電機、自動車、スポーツ用品、家具、バス、トラック、船、列車の車両及び他の用途の多くの部品を作製するために使用される。繊維はたいてい、炭素、ガラス、セラミック又はアラミド

50

で作られ、樹脂マトリックスは、有機熱硬化性材料又は熱可塑性材料である。これらの部品は典型的には、20 ~ 180、場合によっては230 まで、及び場合によっては360 までの温度で、真空下及び/又は加圧下で、製造される。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

簡潔に、本開示は、a) 硬化させた樹脂マトリックスを含む繊維強化樹脂マトリックスの少なくとも1つの層と、b) i) 少なくとも1つのバリア層と、ii) 高温硬化接着剤から誘導される少なくとも1つの硬化させた接着層と、を含む硬化させた樹脂マトリックスに接合され、積層体の表面を形成する表面構成体と、を含む、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体を提供する。典型的には、硬化させた接着層は硬化させた樹脂マトリックスに接合される。典型的には、バリア層(単数又は複数)は、硬化させた接着層(単数又は複数)の組成とは異なる組成を有し、バリア層(単数又は複数)は、硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有し、硬化させた接着層(単数又は複数)は、樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する。いくつかの実施形態では、1つ以上のバリア層(単数又は複数)は、有機溶媒に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又は水に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又はガスに実質的に不浸透性であってもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、導電層、EMIシールド層、紫外線保護層、又は粘弾性層の1つ以上を更に含む。いくつかの実施形態では、バリア層はペルフルオロ化でもよく、非ペルフルオロ化でもよいフルオロポリマーを含んでもよい。いくつかの実施形態では、硬化させた接着層はジシアンジアミドで硬化させたエポキシ系接着剤を含む。いくつかの実施形態では、硬化させた接着層は、アミンで硬化させたエポキシ系接着剤である硬化させたエポキシ系接着剤を含まない。

【0005】

別の態様では、本開示は、a) 硬化性樹脂マトリックスを含む硬化性繊維強化樹脂マトリックスを提供する工程と、b) i) 少なくとも1つのバリア層と、ii) 少なくとも1つの硬化性接着層と、を含む表面構成体を提供する工程と、c) 積層体の所望形状の逆である形状を有するツールを提供する工程と、e) 特別な時間的順序なしに、しかし表面構成体がツールと接し、かつ少なくとも1つの硬化性接着層が硬化性繊維強化樹脂マトリックスと接する状態で、表面構成体と、硬化性繊維強化樹脂マトリックスと、をツール内に積層する工程と、f) 硬化性樹脂マトリックスと、硬化性接着層と、を硬化させて、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体を作製する工程と、を含む、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体を作製する方法を提供する。典型的には、バリア層(単数又は複数)は硬化性接着層(単数又は複数)の組成とは異なる組成を有し、バリア層(単数又は複数)は硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する。いくつかの実施形態では、少なくとも1つの硬化性接着層は硬化性樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する。いくつかの実施形態では、1つ以上のバリア層(単数又は複数)は、有機溶媒に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又は水に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又はガスに実質的に不浸透性であってもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、導電層、EMIシールド層、紫外線保護層、又は粘弾性層の1つ以上を更に含む。いくつかの実施形態では、バリア層はペルフルオロ化でもよく、非ペルフルオロ化でもよいフルオロポリマーを含んでもよい。いくつかの実施形態では、硬化性接着層はエポキシ系接着剤、及びジシアンジアミド硬化剤を含む。いくつかの実施形態では、硬化性接着層はアミン含有硬化剤を含まない。いくつかの実施形態では、少なくとも1つ、及びいくつかの場合は、すべての硬化性接着層(単数又は複数)は、硬化性樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する。いくつかの実施形態では、少なくとも1つ、及びいくつかの場合は、すべての硬化性接着層(単数又は複数)は、硬化性樹脂マトリックスの組成と同じ組成を有する。いくつかの実施形態では、少なくとも1つ、及びいくつかの場合は、すべての硬化性接着層(単数又は複数)は硬化性樹脂マトリックスである。いくつかの実施形態では、少なくとも1つ、及びいくつかの場合は、すべての硬化性接着層(単数又は複数)は硬化性樹

10

20

30

40

50

脂マトリックスではない。

【0006】

別の態様では、本開示は、a) 硬化させた樹脂マトリックスを含む繊維強化樹脂マトリックスの少なくとも1つの層と、b) i) 少なくとも1つのバリア層と、iii) 少なくとも1つの導電層と、を含む硬化させた樹脂マトリックスに接合され、積層体の表面を形成する表面構成体と、を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体を提供する。典型的には、バリア層(単数又は複数)は硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する。いくつかの実施形態では、1つ以上のバリア層(単数又は複数)は、有機溶媒に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又は水に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又はガスに実質的に不浸透性であってもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、硬化させた接着層、紫外線保護層、又は粘弾性層の1つ以上を更に含む。いくつかの実施形態では、バリア層はペルフルオロ化でもよく、非ペルフルオロ化でもよいフルオロポリマーを含んでもよい。

10

【0007】

別の態様では、本開示は、少なくとも1つのバリア層、及び少なくとも1つの硬化性接着層を含む表面構成体を提供する。いくつかの実施形態では、1つ以上のバリア層(単数又は複数)は、有機溶媒に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又は水に実質的に不浸透性であってもよく、及び/又はガスに実質的に不浸透性であってもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、導電層、EMIシールド層、紫外線保護層、又は粘弾性層の1つ以上を更に含む。いくつかの実施形態では、バリア層はペルフルオロ化でもよく、非ペルフルオロ化でもよいフルオロポリマーを含んでもよい。いくつかの実施形態では、硬化性接着層はエポキシ系接着剤及びジシアンジアミド硬化剤を含む。いくつかの実施形態では、硬化性接着層はアミン含有硬化剤を含まない。

20

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】以下の実施例の項で記載するように、比較複合積層体の概略図。

【図2】以下の実施例の項で記載するように、比較複合積層体の概略図。

【図3】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図4】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

30

【図5】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図6】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図7】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図8】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図9】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

40

【図10】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図11】以下の実施例の項で記載するように、比較複合積層体の概略図。

【図12】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図13】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図14】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

50

【図15】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図16】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【図17】以下の実施例の項で記載するように、本開示による表面構成体を含む繊維強化樹脂マトリックス複合積層体の概略図。

【発明を実施するための形態】

【0009】

繊維強化樹脂マトリックス又は繊維強化プラスチック（FRP）マトリックス複合積層体（「複合材料」）は、軽量、高強度かつ剛性であるため航空宇宙業界、自動車業界及び他の輸送業界における様々な用途に広く受け入れられてきた。しかしながら、硬化中に、ピンホールがそのような部品の表層に生じる可能性がある。そのような欠陥は、望ましくない流体が浸透し部品の性能を低下させる経路として、表面の外観及び機能性に悪影響を及ぼす。これらのピンホールは、充填、及び/又は表面を滑らかに研磨する別個の操作で除去されなければならない。

10

【0010】

飛行中、航空機の表面は、大量の静電荷が蓄積され得る。金属構造では、これは金属によって消散される。複合構造体では、この問題に対処するために、導電性塗料層が表面に塗布されてもよい。いくつかの実施形態では、本開示による複合材料は、1つ以上の導電層を含む表面フィルムを含む。典型的には、そのような複合材料は、塗料等の導電性又は静電気を散逸させるコーティングを含まない。

20

【0011】

無保護の複合部品は、例えば日光等の紫外線放射によって破損され得る。この問題を克服するために、部品は、紫外線保護のコーティング、塗料又は被覆で保護されてもよい。いくつかの実施形態では、本開示による複合材料は、1つ以上の紫外線吸収層又は反射層を含む表面フィルムを含む。典型的には、そのような複合材料は紫外線保護のコーティング、塗料又は被覆を含まず、紫外線又は日光への曝露からの追加的保護を必要としない場合がある。

【0012】

車両のアルミニウム又は金属製の外面構造体は、内部システム及びペイロードをEMIから遮蔽し、並びに内部で発生した界（field）が車両の範囲を超えて放射するのを阻止する。多くの複合部品は、金属製の構造体と同レベルのシールドを提供しない。このシールドは、構造体にエキスパンド加工の金属箔の織布金属布地を含めることで開発されることが多い。導電性バリア層は、そのような付加的要素の必要性を無くす可能性がある。いくつかの実施形態では、本開示による複合材料は、1つ以上の導電層又はEMI遮断層を含む、表面フィルム又はバリア層を含む。典型的には、そのような複合材料は、複合構造体の他の部分で導電層又はEMI遮断層を含まない。

30

【0013】

本開示は、複合部品の製造に使用される少なくとも1つのポリマーバリア層と、少なくとも1つの硬化性層と、を含む表面構成体と、複合部品の製造で表面構成体を使用する方法と、硬化前又は硬化後にそのような表面構成体で作られた又はそのような表面構成体を含む複合部品と、を提供する。表面構成体は、10ミル（254マイクロメートル）未満、より典型的には、6ミル（152.4マイクロメートル）未満、より典型的には、4ミル（101.6マイクロメートル）未満、より典型的には、3ミル（76.2マイクロメートル）未満、より典型的には、2ミル（50.8マイクロメートル）未満、より典型的には、1ミル（25.4マイクロメートル）未満、いくつかの実施形態では0.75ミル（19.1マイクロメートル）未満、いくつかの実施形態では0.60ミル（15.2マイクロメートル）未満、いくつかの実施形態では0.50ミル（12.7マイクロメートル）未満、いくつかの実施形態では0.25ミル（6.35マイクロメートル）未満、いくつかの実施形態では0.10ミル（2.54マイクロメートル）未満、いくつかの実施

40

50

形態では0.05ミル(1.27マイクロメートル)未満、及びいくつかの実施形態では0.01ミル(0.25マイクロメートル)未満の厚さを有する。表面構成体は、典型的には、少なくとも0.001ミル(0.025マイクロメートル)の厚さを有する。

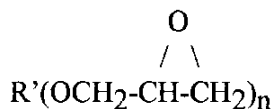
【0014】

硬化性層

本開示の硬化性層は、バリア層の少なくとも1つの表面で、熱硬化性又は湿気硬化性接着剤を含む。そのような硬化性接着剤の例には、エポキシ樹脂(エピキシド樹脂と硬化剤との混合)、アクリレート、シアノアクリレート、及びウレタンが挙げられる。本開示のプロセスで使用される硬化性接着剤は、硬化後に触れてもねばねばせず、熱、触媒、紫外線等の作用により硬化する熱硬化性である。本開示の保護物品に有用なエピキシド樹脂は、少なくとも1つのオキシラン環を有する、すなわち、開環反応によって重合可能である、任意の有機化合物である。広くエポキシドと称されるこのような材料は、モノマー及びポリマーエポキシドの両方を含み、脂肪族、複素環式、脂環式、又は芳香族であってよく、更にこれらの組み合わせであってよい。これらは、液体、固体、又はこれらのブレンドであってよく、ブレンドは、硬化前に粘着性接着フィルムを提供する際に有用である。これらの材料は、平均して、分子当たり少なくとも2つのエポキシ基を概して有し、「ポリエポキシド」とも称される。ポリマーエポキシドには、末端エポキシ基を有する線状ポリマー(例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、骨格オキシラン単位を有するポリマー(例えば、ポリブタジエンポリエポキシド)、及びペンダントエポキシ基を有するポリマー(例えば、グリシジルメタクリレートポリマー又はコポリマー)が挙げられる。エポキシ樹脂の分子量は、約74~約100,000又はそれ以上にわたって変化してもよい。有用なエポキシ樹脂としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-n-エチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、及びビス-(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジパートに代表されるエポキシシクロヘキセンカルボキシレートなどのシクロヘキセンオキシド基を含有するエポキシ樹脂が挙げられる。この特性の有用なエポキシドの、より詳細な一覧に関しては、米国特許第3,117,099号を参照することができる。本開示の実施で特に有用である更なるエピキシド樹脂としては、次の式のグリシジルエーテルモノマーが挙げられる。

【0015】

【化1】



【0016】

式中、R'は、例えば、アルキルなどの脂肪族、例えばuy1などの芳香族、又はこれらの組み合わせで、nは1~6の整数である。例としては、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェノール(hydroxypheno1))プロパン(ビスフェノールA)のジグリシジルエーテル、及び(クロロメチル(chloromethy1))オキシラン及び4,4'(1-n1et1-イルエチリデン)-ビスフェノールのコポリマー等の多価フェノールのグリシジルエーテル類である。本開示の実施で使用することができるこのタイプのエポキシドの更なる例は、米国特許第3,018,262号に記載されている。

【0017】

本開示で使用することができる多数の市販のエポキシド樹脂がある。特に、容易に入手可能なエポキシドとしては、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば

、Shell Chemical Companyから「EPON S28」、「EPON 1004」、5及び「EPON 1001F」の商品名で入手可能、並びにDow Chemical Companyから「DER-332」及び「DER-334」の商品名で入手可能なもの)、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(例えば、Ciba-Geigy Corporationから「ARALDITE GY28 1」の商品名で、及びShell Chemical Companyから「EPON 862」の商品名で)、ビニルシクロヘキサジオキサイド(例えば、Union Carbide Corporationから「ERL-4206」の商品名を有する)、3,4-エポキシシクロヘキシル-メチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、Union Carbide Corporationから「ERL-4221」の商品名を有する)、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4エポキシ)シクロヘキサジメタジオキサン(例えば、Union Carbide Corporationから「ERL-4234」の商品名を有する)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジパート(例えば、Union Carbide Corporationから「ERL-4299」の商品名を有する)、ジペンテンジオキサイド(例えば、Union Carbide Corporationから「ERL-4269」の商品名を有する)、エポキシ化ポリブタジエン(例えば、FMC Corporationから「OXIRON 2001」の商品名を有する)、難燃剤エピキシド樹脂(例えば、Dow Chemical Companyから「DER-542」の商品名で入手可能な臭素化ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば、Ciba-Geigy Corporationから「ARALDITE RD-2」の商品名を有する)、水素添加ビスフェノールA系エピキシド樹脂のジグリシジルエーテル(例えば、Shell Chemical Companyから「EPONEX 1510」の商品名を有する)、及びフェノールホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル(例えば、Dow Chemical Companyから「DEN-43 1」及び「DEN-438」の商品名を有する)、が挙げられる。

【0018】

用語「硬化剤」は、従来的に硬化剤として認識される物質のみではなく、エポキシの重合を触媒する物質、加えて硬化剤及び触媒の両方として作用し得る物質もまた含むものとして広範に使用される。エポキシド樹脂の好適な硬化剤としては、例えば、室温硬化剤、熱活性化硬化剤、及びこれらの混合物、並びに光分解によって活性化された硬化剤が挙げられる。室温硬化剤、及び熱活性化硬化剤としては、例えば、エポキシ単独重合タイプの硬化剤のブレンド、及び追加タイプの硬化剤が挙げられる。硬化剤は、好ましくは、ほぼ室温～約200、より好ましくは、ほぼ室温～150、更により好ましくは、ほぼ室温～約115の温度で反応する。硬化剤が、複合物品を作るプリプレグを作るために使用されるエポキシ樹脂で使用されるのであれば、硬化剤は、好ましくは約200°F(93)～約450°F(230)の範囲の温度で反応する。

【0019】

表面構成体は、2005年2月17日出願の米国特許出願第11/059834号、又は2008年11月26日出願の米国特許仮出願第61/118242号に開示されるいくつかの実施形態を含む、任意の好適な硬化性層を含んでもよい。参照によりこれらの開示は本明細書に組み込まれる。そのような層としては、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF163-2、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF163-2LS、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF163-2XS、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF191、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF191XS、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Low Density Composite Surfacing Film AF 3

10

20

30

40

50

25LS、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Low Density Composite Surfacing Film AF 325、Cytec FM 300LS、Cytec 1515-3LS、Henkel PL 793LS、Henkel Synskin(商標)、Cytec Surface Master(商標)905、Cytec Surface Master(商標)905LS、及び類似組成物を有する層が挙げられる。

【0020】

いくつかの実施形態では、硬化性接着剤は感圧接着剤ではない。

【0021】

いくつかの実施形態では、硬化性接着剤は高温硬化接着剤である。いくつかの実施形態では、高温硬化接着剤は、Tを超える温度で6時間未満で硬化し、かつt未満の温度で48時間で硬化しないものであり、Tは、いくつかの実施形態では80であり、いくつかの実施形態では100であり、いくつかの実施形態では120であり、またいくつかの実施形態では180であり、並びにtは、いくつかの実施形態では25であり、いくつかの実施形態では35であり、またいくつかの実施形態では50である。いくつかの実施形態では、高温硬化接着剤は、典型的には>80で硬化する複合マトリックス樹脂の接着剤に類似し、いくつかの実施形態では温度変化10%内で類似し、いくつかの実施形態では温度変化20%内で類似し、及びいくつかの実施形態では温度変化30%内で類似する、温度依存性の硬化特性を有するものである。

【0022】

いくつかの実施形態では、硬化性層は、硬化(curative)剤、又は硬化(curing)剤を含む。任意の好適な硬化剤を使用してもよい。いくつかの実施形態では、硬化剤はジシアンジアミドを含んでもよい。いくつかの実施形態では、硬化剤はジシアンジアミドである。いくつかの実施形態では、硬化剤はアミン硬化剤を除外してもよい。ジシアンジアミド硬化剤を含む市販の硬化性接着剤の例としては、3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 555、及び3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 191が挙げられる。

【0023】

バリア層

表面構成体は、いくつかの実施形態では、前述の硬化性層のうちの部分的に又は完全に硬化させた層を含む、任意の適切なポリマーバリア層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリイミド、ポリブタジエン、エラストマー、エポキシ樹脂、フルオロポリマー、ポリカーボネート、これらの混合物から選択されてもよい。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は硬化性層と同じポリマーである。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は硬化性層とは異なるポリマーである。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は架橋ポリマーを含む。

【0024】

任意の好適なバリア層を使用してもよい。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリイミド、ポリブタジエン、エラストマー、エポキシ樹脂、フルオロポリマー、ポリカーボネート、これらの混合から選択されてもよい。典型的には、ポリマーバリア層は、過度の流れを伴うことなく、又は完全性を失うことなく、20~180の温度で、真空下及び/又は加圧下で硬化又は形成される部品を製造するために使用することができる材料である。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は完全に硬化される。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は部分的に硬化され、典型的には少なくとも50%硬化され、より典型的には少なくとも60%硬化され、より典型的には少なくとも70%硬化され、より典型的には少なくとも80%硬化され、より典型的には少なくとも90%硬化される。いくつかの実施形態では、ポリマーバリア層は熱可塑性樹脂である。バリア層はそれぞれ、典型的には、10ミル(25

10

20

30

40

50

4マイクロメートル)未満、より典型的には、6ミル(152.4マイクロメートル)未満、より典型的には、4ミル(101.6マイクロメートル)未満、より典型的には、3ミル(76.2マイクロメートル)未満、より典型的には、2ミル(50.8マイクロメートル)未満、より典型的には、1ミル(25.4マイクロメートル)未満、いくつかの実施形態では、0.75ミル(19.1マイクロメートル)未満、いくつかの実施形態では、0.60ミル(15.2マイクロメートル)未満、いくつかの実施形態では、0.50ミル(12.7マイクロメートル)未満、いくつかの実施形態では、0.25ミル(6.35マイクロメートル)未満、いくつかの実施形態では、0.10ミル(2.54マイクロメートル)未満、いくつかの実施形態では、0.05ミル(1.27マイクロメートル)未満、及びいくつかの実施形態では、0.01ミル(0.25マイクロメートル)未満の厚さを有する。バリア層はそれぞれ、典型的には、少なくとも0.001ミル(0.025マイクロメートル)の厚さを有する。典型的には、バリア層は、ガスに実質的に不浸透性である。より典型的には、バリア層は、一部分となる複合材料を製造するプロセス全体を通して、ガスに実質的に不浸透性を維持する。いくつかの実施形態では、ガスに実質的に不浸透性とは、 $35 \text{ cm}^3 - \text{mm} / \text{m}^2 / \text{日} / \text{気圧}$ 未満の酸素透過性を有することを意味する。典型的には、バリア層は、湿気に実質的に不浸透性である。より典型的には、バリア層は、一部分となる複合材料を製造するプロセス全体を通して、湿気に実質的に不浸透性を維持する。いくつかの実施形態では、湿気に実質的に不浸透性とは、 $30 \text{ gm} / \text{m}^2 / \text{日}$ 未満の透湿度を有することを意味する。典型的には、バリア層は、有機溶媒に実質的に不浸透性である。より典型的には、バリア層は、一部分となる複合材料を製造するプロセス全体を通して、有機溶媒に実質的に不浸透性を維持する。いくつかの実施形態では、そのような有機溶媒としては、燃料、航空燃料、潤滑剤、油圧油等が挙げられる。いくつかの実施形態では、有機溶媒に実質的に不浸透性とは、21、1気圧(101.3 kPa)で、溶媒に7日間曝露後、重量が10%未満の増加又は減少を示すことを意味する。いくつかの実施形態では、有機溶媒に実質的に不浸透性とは、21、1気圧(101.3 kPa)で、塩化メチレンに7日間曝露後、重量が10%未満の増加又は減少を示すことを意味する。いくつかの実施形態では、有機溶媒に実質的に不浸透性とは、21、1気圧(101.3 kPa)で、ベンジルアルコールに7日間曝露後、重量が10%未満の増加又は減少を示すことを意味する。いくつかの実施形態では、有機溶媒に実質的に不浸透性とは、21、1気圧(101.3 kPa)で、ガソリンに7日間曝露後、重量が10%未満の増加又は減少を示すことを意味する。いくつかの実施形態では、バリア層は非導電性である。より典型的には、バリア層は、一部分となる複合材料を製造するプロセス全体を通して、非導電性を維持する。バリア層は任意に難燃剤成分、又は添加剤を含む。

【0025】

いくつかの実施形態では、バリア層は、DuPont Films (Buffalo, NY) から入手可能であるKapton (商標) を含む、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリカーボネート及びポリイミドフィルム等の材料を含んでもよい。バリア層は、透明で無色であってもよく、又は用途の必要に応じて、色素若しくは染料等の着色剤を含んでもよい。バリア層は、これらの材料の合金であってもよく、Alberdingk Boley GmbH. (Krefeld, Germany) から、U933として入手可能な紫外線吸収剤を伴うポリウレタン/ポリカーボネート配合樹脂等の難燃剤成分、又は添加剤を任意に含んでもよい。

【0026】

いくつかの実施形態では、バリア層は、フッ素化ポリマー等の材料を含んでもよい。いくつかの実施形態では、バリア層は、Dyneonから入手可能なものを含むFEP、PFA又はPTFEポリマーを含んでもよい、ペルフルオロ化フルオロポリマーを含んでもよい。いくつかの実施形態では、バリア層は、フッ化ビニリデン(VDF)から誘導される相互重合された単位を含んでもよいポリマー等の、非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含んでもよい。そのような材料は、典型的には、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)

、テトラフルオロエチレン (T F E)、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、2 - クロロペンタフルオロプロペン、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロジアリルエーテル、ペルフルオロ - 1 , 3 - ブタジエン、及び / 又は他のペルハロゲン化モノマー等の他のエチレン性不飽和モノマーを備えたホモポリマー、又はコポリマーであってもよい V D F から誘導され、1 つ以上の水素含有、及び / 又は非フッ素化オレフィン性不飽和モノマーから更に誘導される、相互重合された単位を少なくとも約 3 重量パーセントを含む。そのようなフッ素含有モノマーはまた、エチレン又はプロピレン等のフッ素フリー末端不飽和オレフィンモノマーで共重合されてもよい。有用なオレフィン性不飽和モノマーは、1 - ハイドロペンタフルオロプロペン、2 - ハイドロペンタフルオロプロペン等のアルキレンモノマーを含んでもよい。そのようなフルオロポリマーは、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - フッ化ビニリデンターポリマー、及びヘキサフルオロプロピレン - フッ化ビニリデンコポリマーを含んでもよい。有用することができる市販のフルオロポリマー材料としては、例えば、Dyneon LLC (Oakdale, MN) から入手可能である THV 200、THV 400、及び THV 500 フルオロポリマー、Solvay Polymers Inc. (Houston, TX) から入手可能である SOLEF 11010、及び SOLEF 11008、Arkema Inc. (Philadelphia, PA) から入手可能である KYNAR (登録商標)、及び KYNAR FLEX (登録商標) PVDF、及び DuPont Films (Buffalo, NY) から入手可能である TEFZEL LZ300 フルオロポリマーが挙げられる。このタイプの更に市販のフルオロエラストマー材料としては、例えば、Dyneon LLC (Oakdale, MN) から入手可能である FC - 2145、FC - 2178、FC - 2210X、FC - 2211、FC - 2230、及び Solvay Polymers Inc. (Houston, TX) から入手可能である Technoflon (登録商標) フルオロエラストマーが挙げられる。他の有用なフッ素化ポリマーは、DuPont Films (Buffalo, NY) から入手可能である TEDLAR TAW15AHS 等のポリ (フッ化ビニル) を含んでもよい、非ペルフルオロ化ポリマーを含んでもよい。フルオロポリマーのブレンドもまた、本開示のバリア層を作るために使用することができる。このタイプの市販のフルオロポリマー材料としては、例えば、Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (日本国東京) から DX フィルムとして入手可能な、ポリフッ化ビニリデン合金フィルムが挙げられる。2 つの異なるタイプの非ペルフルオロ化フルオロポリマーのブレンドは、有用である場合があり、並びにペルフルオロ化フルオロポリマーと非ペルフルオロ化フルオロポリマーとのブレンドも有用である場合がある。その上、例えば、ポリウレタン及びポリエチレン等の非フルオロポリマーとフルオロポリマーのブレンドもまた、使用することができる。

【 0 0 2 7 】

本開示で使用されるバリア層は、キャスト方法及び押出成形方法を含んでもよい、任意の好適な方法で作ることができる。

【 0 0 2 8 】

いくつかの実施形態では、バリア層は、透明で無色であってもよく、又は用途の必要に応じて、色素若しくは染料等の着色剤を含んでもよい。典型的には、着色剤は、米国特許第 5 , 1 3 2 , 1 6 4 号に開示されるような無機色素である。いくつかの実施形態では、色素は、1 つ以上のフッ素化ポリマーとブレンドすることができる、1 つ以上の非フッ素化ポリマーに組み込まれてもよい。いくつかの実施形態では、バリア層は、現存のアップリケ又は塗料色スキームに仕上げられても、及び / 又は色合わせされてもよい。

【 0 0 2 9 】

任意に、表面の少なくとも 1 つは、隣接層の接合ができるように処理されてもよい。そのような処理方法は、コロナ処理、特に米国特許第 5 , 9 7 2 , 1 7 6 号 (Kirkra) に開示されるように、窒素、並びに水素、アンモニア、及びこれらの混合物からなる基から選択される添加ガスの約 0 . 1 ~ 約 1 0 体積パーセントを含有する雰囲気中でのコロナ

10

20

30

40

50

放電が挙げられる。別の有用な処理方法は、ナトリウムナフタレニドを使用する化学エッチングが挙げられる。そのような処理方法は、Polymer Interface and Adhesion、Souheng Wu編、Marcel Dekker, Inc., NY and Basel, pp. 279~336 (1982)、及びEncyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Supplemental Volume, John Wiley & Sons, pp. 674~689 (1989)に開示される。別の有用な処理方法は、Acton Industries, Inc. (Pittston, PA)から入手可能なFLUOROETCHプロセスである。フルオロポリマーの表面改質のための他の有用な処理は、米国特許第6,630,047号(Jingら)、及び米国特許第6,685,793号(Jing)に開示されるような、フルオロポリマーの存在下で電子供与体を吸収する光を化学線に露光させる方法が挙げられる。他の処理方法は、プライマーとしてそのような材料の使用を含む。上述の表面処理の代わりに、又は上述の表面処理に加えて、のいずれかで用いられてもよい。有用なプライマーの例は、ADHESION PROMOTER #86A (Minnesota Mining and Manufacturing Company (St. Paul, MN)から入手可能な液体プライマー)である。

10

【0030】

表面構成体

本開示による表面構成体は、任意の好適な方法で作られてもよい。典型的には、1つ以上の硬化性層、及び1つ以上のバリア層は、積層、接着層を追加することによる接着剤結合、バリア層又は硬化性層(単数又は複数)自体の接着特性による接着剤結合等を含む、任意の好適な方法によって接合される。典型的には、表面構成体の層は、複合物品の製造で使用する前に接合されるが、いくつかの実施形態では層は、複合物品の製造中に接合される。いくつかの実施形態では、単一の材料が、バリア層、及び硬化性層の両方として機能してもよい。いくつかのそのような実施形態は、単一層の材料を含んでもよい。いくつかの実施形態では、バリア層(単数又は複数)、及び硬化性層(単数又は複数)は異なる材料である。

20

【0031】

いくつかの実施形態では、表面構成体(表面フィルム)は、単一のポリマーバリア層、及び単一の硬化性層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、複数のバリア層と硬化性層とを交互に含んでもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、2つ以上のポリマーバリア層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体は、2つ以上の硬化性層を含んでもよい。いくつかの実施形態では、表面構成体の硬化性層は、表面構成体を含む複合部品の製造で複合材料に隣接する。いくつかの実施形態では、表面構成体の硬化性層は、表面構成体を含む複合部品の製造で複合材料に直接隣接する。

30

【0032】

いくつかの実施形態では、表面構成体は、任意に箔、エキスパンド箔、メッシュ、布、紙、ワイヤー等であってもよい、典型的には金属層の1つ以上の導電層を更に含んでもよい。いくつかの実施形態では、導電層(単数又は複数)は、バリア層間には含まれる。いくつかの実施形態では、導電層(単数又は複数)は、バリア層内に含まれる。いくつかの実施形態では、導電層(単数又は複数)は、バリア層に隣接する。いくつかの実施形態では、導電層(単数又は複数)は、バリア層に直接隣接する。

40

【0033】

いくつかの実施形態では、表面構成体は、放射線吸収材料、EMI遮断材料、放射線反射材料、又は粘弾性層等の機能材料の1つ以上の層を更に含んでもよい。そのような材料は、2007年10月30日出願の優先出願第60/983781号に基づく2008年10月21日出願の米国特許出願第12/255025号に開示される材料を含んでもよく、その開示を参照により本明細書に援用する。そのような材料には、3M(商標)Transparent Electrically Conductive Adhesi

50

ve Films (St. Paul, MNの3M Company)を含んでもよい。有用である可能性がある粘弾性材料は、米国特許公報第2008/0139722号、2007年12月7日出願の米国特許出願第11/952192号に開示されたものを含んでもよく、その開示を参照により本明細書に援用する。表面構成体に含まれてもよい粘弾性材料、及び粘弾性構成体は、同日付で出願した米国特許出願第___/____号、(代理人整理番号65028US005)に説明されるものを含んでもよく、その開示を参照により本明細書に援用する。有用である可能性がある材料には、3M(商標)Viscoelastic Damping Polymers Type 830(St. Paul, Minnesota, USAの3M Company)を含んでもよい。

【0034】

いくつかの実施形態では、機能層(単数又は複数)は、バリア層間には含まれる。いくつかの実施形態では、機能層(単数又は複数)は、1つ以上のバリア層内に含まれる。いくつかの実施形態では、機能層(単数又は複数)は、1つ以上のバリア層に隣接する。いくつかの実施形態では、機能層(単数又は複数)は、1つ以上のバリア層に直接隣接する。

【0035】

いくつかの実施形態では、表面構成体は、充填材料を含まない。いくつかの実施形態では、表面構成体は、無機充填材料を含まない。いくつかの実施形態では、表面構成体は、有機充填材料を含まない。いくつかの実施形態では、表面構成体は、繊維性充填材料を含まない。いくつかの実施形態では、表面構成体は、非繊維性充填材料を含まない。いくつかの実施形態では、表面構成体は、粒子状充填材料を含まない。いくつかの実施形態では、表面構成体は、織布スクリーン又は不織布スクリーン等の繊維性スクリーンを含まない。いくつかの実施形態では、複合部品は、織布スクリーン又は不織布スクリーン等の表面繊維性スクリーンを含まない。いくつかの実施形態では、複合部品は、塗料等の導電性又は静電気を散逸させるコーティングを含まない。

【0036】

複合物品

本開示による複合物品は、任意の好適な方法によって作られてもよい。典型的には、硬化性繊維強化樹脂マトリックスプリプレグが使用されるが、他の実施形態では樹脂マトリックス及び繊維強化材が複合物品の製造で組み合わせられてもよい。任意の好適な繊維材料又はマトリックス材料が使用されてもよく、多くは当該技術分野において既知である。典型的には、ツールと指定される金型又は型が使用されるが、ツールは、積層体の所望形状の逆である形状を有する。典型的には、表面構成体は、ツール、又はその構成要素の上に置かれ、続いて1つ以上の硬化性繊維強化樹脂マトリックスが置かれ、いくらかの実施形態では、発泡体、木材、又はハニカムで構成されたコア層(単数又は複数)等のコア層(単数又は複数)が置かれる。その後、そのレイアップは当該技術分野において既知の方法によって硬化される。

【0037】

いくつかの実施形態では、複合物品は、少なくとも1つのコア層を更に含む。いくつかの実施形態では、コア層は、発泡体、木材、又はハニカムの構成体を含んでもよい。このようなコア層は、複合物品の製造で、硬化性繊維強化樹脂マトリックス層の間に置かれてもよい。いくつかの実施形態では、積層の物品はそのようなコア層を含まない。

【0038】

本開示の目的及び利点は以下の実施例によって更に例証されるが、これらの実施例に引用される具体的な物質及び量、並びにその他の条件及び詳細は、本開示を過度に制限すると解釈されるべきではない。

【実施例】

【0039】

他に言及のない限り、全ての試薬はAldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI)から得た若しくは入手可能であり、又は既知の方法によって合成

10

20

30

40

50

してもよい。

【0040】

方法

複合部品の一般的なツーリング及びバギング

硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料を、次の方法で硬化させるために調製した。2B仕上げの12ゲージステンレス鋼合金304を2フィート(0.6メートル)×2フィート(0.6メートル)にトリミングすることで、平らなツールを作製した。1ミル(25.4マイクロメートル)の離型無孔PTFEフィルム(Northern Fiber Glass Sales, Inc.からHTF-621として入手可能)をツールに貼付して、フィルムの縁部及び角に貼付した耐熱性テープで固着させた。材料の層をそれぞれ、実施例の文章に記述された順序及び配置で、ツールに貼付した。層をそれぞれ、最初にツールに貼付してから、ライナーなしで手で順に重ねて、最上部の層の上に、直径1.5インチ(3.8cm)の木製のローラを手で圧力を加えながら移動させて、層のそれぞれをその前の層と固結させた。プライ4つごとに、部品及びツールを、以下で説明する離型有孔フィルムの層で覆い、次に、以下で説明するブリーザープライの層及び部品を、3M製のScotchlite Vacuum Applicator Model VAL-1で3分間、完全真空下でツールに圧密させてから、ブリーザープライ及び離型有孔フィルムを取り除いて、更なるプライを部品に加えた。クーポンはそれぞれ、部品の露出面の一縁部に沿って、Pilot Silver Markerを使用して一意の識別名を施すことで、永久的に印を付けた。Richmond Aircraft ProductsからA5000として入手可能な離型有孔フィルムを、クーポンの露出面が完全に覆われるように、しわなしで貼付した。1つの熱電対をクーポンの2インチ(5.1cm)以内でツールに取り付けた。ツールが置かれた範囲を覆うように、離型無孔フィルムの層を、以下で説明するオートクレーブの底部に貼付した。ツール及び部品を、以下で説明するオートクレーブの底部に置いて、真空バッグのシールテープの連続的なビードを、テープからツールまでの距離が少なくとも3インチ(7.6cm)になるように、オートクレーブの底部に直接貼付した。オートクレーブの底部の露出した離型無孔フィルムは、真空バッグのシールテープに接触しないように、折り重ねた又は切り落とした。10オンス/yd²(337.5グラム/m²)の不織布ポリエステルフェルトブリーザープライ(Richmond Aircraft ProductsからRC-3000-10として入手可能)を、部品及びツールの上に被せて、四方が真空バッグのシールテープの2インチ(5.1cm)以内に広がるように、オートクレーブの底部に置いた。3ミル(76.2マイクロメートル)のナイロン製高温バギングフィルム(Richmond Aircraft ProductsからHS8171として入手可能)を、部品及びツールが覆われるように、及び四方が真空バッグのシールテープまで広がる又は真空バッグのシールテープを越えて広がるように、オートクレーブの底部に緩やかに置いた。少なくとも1つの真空ポート組立体を、ブリーザープライを覆う真空バッグに取り付けて、フィルムを真空バッグのシールテープに圧接することで、すべての縁部に沿って真空バッグをオートクレーブの底部に密閉した。

【0041】

複合部品を高圧で硬化させる

硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料を、次の方法で硬化させた。硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料はそれぞれ、「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に従って、硬化させるために調製した。真空ポート組立体(単数又は複数)を、以下で説明するオートクレーブの真空システムに取り付け、部品、ツール、離型フィルム及びブリーザープライを、完全真空下で5分間固結させた。熱電対を、オートクレーブ中の制御システムに取り付けた。次に、部品を、制御された温度及び圧力の条件下で、1つはThermal Equipment Corporation製で、もう1つはASC Process Systems製の2つのオートクレーブのうちの1つで、以下で説明する圧力及び温度のプロファイルを使用して、硬化させた。オートクレーブの内圧を60

10

20

30

40

50

psi (413.7 kPa)まで上昇させた。オートクレーブの圧力が15 psi (103.4 kPa)に達したとき、真空ポート組立体への真空を除去して、ラギング熱電対の温度が177 に達するまで、温度を5 °F /分 (2.5 /分)の速度で上昇させた。圧力を60 psi (413.7 kPa) ~ 70 psi (482.6 kPa)に保持し、温度を177 ~ 182 で120分間保持した。ラギング熱電対の温度が44 に達するまで、温度を5 °F /分 (2.5 /分)の制御速度で下降させた。ラギング熱電対の温度が66 に達するまで、圧力を60 psi (413.7 kPa) ~ 70 psi (482.6 kPa)に保持してから、オートクレーブの圧力を雰囲気にまで脱圧させた。硬化させた複合試料を、オートクレーブ、バギング及びツールから取り出した。

【0042】

複合部品を低圧で1時間半硬化させる

硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料を、次の方法で硬化させた。硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料はそれぞれ、「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に従って、硬化させるために調製した。真空ポート組立体(単数又は複数)を、以下で説明するオートクレーブの真空システムに取り付け、部品、ツール、離型フィルム及びブリーザープライを、完全真空下で5分間固結させた。熱電対を、オートクレーブ中の制御システムに取り付けた。次に、部品を、制御された温度及び圧力の条件下で、1つはThermal Equipment Corporation製で、もう1つはASC Process Systems製の2つのオートクレーブのうちの1つで、以下で説明する圧力及び温度のプロファイルを使用して、硬化させた。オートクレーブの内圧を45

【0043】

複合部品を低圧で2時間硬化させる

硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料を、次の方法で硬化させた。硬化性エポキシ系接着樹脂を備えた複合試料はそれぞれ、「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に従って、硬化させるために調製した。真空ポート組立体(単数又は複数)を、以下で説明するオートクレーブの真空システムに取り付け、部品、ツール、離型フィルム及びブリーザープライを、完全真空下で5分間固結させた。熱電対を、オートクレーブ中の制御システムに取り付けた。次に、部品を、制御された温度及び圧力の条件下で、1つはThermal Equipment Corporation製で、もう1つはASC Process Systems製の2つのオートクレーブのうちの1つで、以下で説明する圧力及び温度のプロファイルを使用して、硬化させた。オートクレーブの内圧を45

【0044】

一般積層

構成体の層を、以下に説明する混合、順序及び量で接合した。取り外し可能な支持材料を、積層プロセス中に接合面から分離した。これらの層を、周囲条件（22℃、相対湿度50パーセント）で、Geppert Engineering Inc.製の4インチ（10.2cm）のゴムローラーを用いる積層装置のニップに、2.5フィート/分（0.76メートル/分）の速度でフィードすることで積層させた。

【0045】

中間体アセンブリの実施例

ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層、200

ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層が次の方法で提供される。ポリマー溶液を調製した。より具体的には、AlberdingkからU933として入手可能な、3%紫外線吸収剤を添加した透明性ポリウレタン/ポリカーボネート樹脂100部と、Neoresins Inc.からNeocryl CX-100として入手可能な多官能性アジリジン架橋剤1.5部と、を1リットルの細口瓶に入れた。溶液を、周囲条件（22℃、相対湿度50パーセント）で、3分間木製の舌圧子を用いて攪拌混合した。次に、最終ポリマー溶液を、未処理の2ミル（50.8マイクロメートル）の透明性ポリエステルフィルムの表面に注ぎ、ナイフオーバーベッドコーティングステーション（knife-over-bed coating station）を使用してコーティングした。ナイフとベッドとの間のギャップは、ポリエステル支持ウェブの厚さより1.5ミル（38.1マイクロメートル）大きくなるように設定した。コーティングした支持体を、Dispatch Oven Company製の、9ft³（254.9リットル）の通気口付き再循環炉で、55℃で1時間乾燥させた。乾燥後、ポリウレタン/ポリカーボネートフィルムの厚さは、およそ0.5ミル（12.7マイクロメートル）であった。ポリエステルフィルム上に含まれた、透明性紫外線吸収ポリウレタン/ポリカーボネートフィルムが得られた。

【0046】

フルオロポリマーバリア層、208

いくつかのフルオロポリマーフィルムが、厚さおよそ1ミル（25.4マイクロメートル）で提供又はキャストされ、実施例を作るために使用された。これらのフィルムには次を含む。

【0047】

- ・Dyneon（商標）製Dyneon（商標）Fluorothermoplastic THV500
- ・Dyneon（商標）製Dyneon（商標）Fluoroplastic PVDF 11010/0000ポリフッ化ビニリデン
- ・Dyneon（商標）製Fluoroplastic PVDF 11008/0001ポリフッ化ビニリデン
- ・Solvay Solexis製Solef（登録商標）11010ポリフッ化ビニリデン。

【0048】

・90/10重量%、80/20重量%、75/25重量%、60/40重量%、及び50/50重量%で、広範に入手可能なポリメタクリル酸メチル（PMMA）と結合された、Dyneon（商標）製Fluoroplastic PVDF 11010/0000ポリフッ化ビニリデン。

【0049】

導電性フルオロポリマーバリア層、513

いくつかのフルオロポリマーフィルムが、導電性添加剤と共に厚さおよそ1ミル（25.4マイクロメートル）で提供又はキャストされ、実施例を作るために使用された。これらのフィルムには次を含む。

【0050】

- ・Dyneon（商標）製Dyneon（商標）Fluorothermoplastic

i c T H V 5 1 0 E S D

・ 98 / 2 重量%で、Bayer製Baytubes（登録商標）C150HP多重壁カーボンナノチューブと結合された、Dyneon（商標）製Dyneon（商標）Fluorothermoplastic THV500。

【0051】

・ 98 / 2 重量%、及び99.25 / 0.25重量%でBayer製Baytubes（登録商標）C150HP多重壁カーボンナノチューブと結合された、Dyneon（商標）製Dyneon（商標）Fluoroplastic PVDF 11010/0000ポリフッ化ビニリデン。

【0052】

両面が粘弾性材料（VEM）層のバリア層を備えた粘弾性構成体、10

図8を参照して、粘弾性材料300及びポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200が提供され、同日付で出願した米国特許出願第___ / _____号、（代理人整理番号65028US005）により一般的に説明されるような、変性された粘弾性構成体10を調製するために使用された。その開示は参照により本明細書に援用される。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように組み立てられて積層された。最初に、ポリエステルフィルム（図示せず）上に含む、上記の「ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層」による厚さ1/2ミル（12.7マイクロメートル）のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200を、10HzでDMTAによってせん断モードで測定されるとき、1.0を超える最大減衰比（Tan δ ）を有する、3M Company 20
から3M（商標）Viscoelastic Damping Polymers Type 830として入手可能な、厚さ2ミル（50.8マイクロメートル）の粘弾性減衰ポリマー300の片側面に接合した。2ミル（50.8マイクロメートル）の粘弾性減衰ポリマー300の反対側の側面を、上記の「ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層」による厚さ1/2ミル（12.7マイクロメートル）の別のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200に接合した。ポリエステルフィルムを含む、残りのライナー及び支持材料がすべて取り除かれ、厚さ3ミル（76.2マイクロメートル）の変性された粘弾性構成体10が提供される。粘着性の弾性材300の特徴は、手で容易に引き裂かれ、自立した状態でそれ自体を支持することは不可能で、周囲条件（22℃、相対湿度50パーセント）で粘着性に富む。変性された粘弾性構成体10の特徴は、弾性に富み、自立した状態 30
でフィルム状で、周囲条件（22℃、相対湿度50パーセント）で粘着性に欠ける。非粘着性の、剛化された、粘弾性構成体が得られた。

【0053】

バリア変性された表面フィルム20

図3を参照して、構造用接着フィルム401及びポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200が提供され、バリア変性された表面フィルム20を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。前述したように調製された厚さ1/2ミル（12.7マイクロメートル）のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200を、3M Companyから3M（商標）Scotch-Weld（商標）Structural Adhesive Film AF 555Mとして入手可能な0.05ポンド/平方フィート（244g/m²）の不織布ポリエステルペールを含む、厚さ8ミル（203.2マイクロメートル）のエポキシ構造用接着フィルム401の片側面に接合した。ポリエステルフィルムを含む、残りのライナー及び支持材料が取り除かれ、高温構造用接着フィルム及びより薄い硬化させたバリア層を備えた紫外線遮断表面フィルムである、厚さ8.5ミル（215.9マイクロメートル）のバリア変性された表面フィルム20が提供される。

【0054】

バリア変性された表面フィルム24

図4を参照して、構造用接着フィルム402及びポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200が提供され、バリア変性された表面フィルム24を調製するために使用された 50

。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。前述したように調製された厚さ1/2ミル(12.7マイクロメートル)のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200を、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 500Kとして入手可能な0.085ポンド/sqft(416g/m²)のニットナイロンベールを含む、厚さ13ミル(330.2マイクロメートル)のエポキシ構造用接着フィルム402の片側面に接合した。ポリエステルフィルムを含む、残りのライナー及び支持材料が取り除かれ、低温構造用接着フィルム及びより薄い硬化バリア層を備えた透明性紫外線遮断表面フィルムである、厚さ13.5ミル(342.9マイクロメートル)のバリア変性された表面フィルム24が提供される。

10

【0055】

バリア変性された表面フィルム25

図13を参照して、構造用接着フィルム401及びフルオロポリマーバリア層208が提供され、バリア変性された表面フィルム25を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。厚さ1ミル(25.4マイクロメートル)のフィルムのフルオロポリマーフィルム208を、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 555Mとして入手可能な0.05ポンド/sqft(244g/m²)の不織布ポリエステルベールを含む、厚さ8ミル(203.2マイクロメートル)のエポキシ構造用接着フィルム401の片側面に接合した

20

【0056】

多層バリア変性された表面フィルム21

図5を参照して、構造用接着フィルム401、及び付着した2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を備えたポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200が提供され、多層バリア変性された表面フィルム21を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。上記の「ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層」による、付着した2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を備えた厚さ1/2ミル(12.7マイクロメートル)のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200を、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 555Mとして入手可能な0.05ポンド/sqft(244g/m²)の不織布ポリエステルベールを含む、厚さ8ミル(203.2マイクロメートル)のエポキシ構造用接着フィルム401の片側面に接合した。ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200に付着された2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を除く、ライナー及び支持材料がすべて取り除かれ、高温構造用接着フィルム及びより薄い硬化されたバリア層を備えた光沢のある紫外線遮断表面フィルムである、厚さ10.5ミル(266.7マイクロメートル)の多層バリア変性された表面フィルム21が提供される。

30

40

【0057】

多層バリア変性された表面フィルム26

図6を参照して、構造用接着フィルム402及び付着した2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を備えたポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200が提供され、多層バリア変性された表面フィルム26を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。上記の「ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層」による、付

50

着した2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を備えた厚さ1/2ミル(12.7マイクロメートル)のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200を、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 500Kとして入手可能な0.085ポンド/平方フィート(416g/m²)のニットナイロンベールを含む、厚さ13ミル(330.2マイクロメートル)のエポキシ構造用接着フィルム402の片側面に接合した。ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200に付着された2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を除く、ライナー及び支持材料がすべて取り除かれ、厚さ15.5ミル(393.7マイクロメートル)の多層バリア変性された表面フィルム(26)が提供される。低温構造用接着フィルム及びより薄い硬化されたバリア層を備えた光沢のある透明性紫外線遮断表面フィルムが得られた。

10

【0058】

多層バリア変性された導電性表面フィルム22

図7を参照して、構造用接着フィルム401、エキスパンドアルミ箔501、及び付着した2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を備えたポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200が提供され、多層バリア変性された導電性表面フィルム22を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。最初に、上記の「ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層」による、付着した2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を備えた厚さ1/2ミル(12.7マイクロメートル)のポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200を、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 555Mとして入手可能な0.05ポンド/平方フィート(244g/m²)の不織布ポリエステルベールを含む、厚さ8ミル(203.2マイクロメートル)のエポキシ構造用接着フィルム401の片側面に接合した。エポキシフィルムの反対側の側面に、DexmetからExmet 4AL8-080として入手可能な厚さ4ミル(101.6マイクロメートル)のエキスパンドアルミ箔501を接合した。ポリウレタン/ポリカーボネートバリア層200に付着された2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム201を除く、ライナー及び支持材料がすべて取り除かれ、高温構造用接着フィルム、エキスパンド金属箔及びより薄い硬化させたバリア層を備えた紫外線遮断導電性表面フィルムである、厚さ14.5ミル(368.3マイクロメートル)の多層バリア変性された導電性表面フィルム22が提供される。

20

30

【0059】

粘弾性構成体を備えた多層バリア変性された導電性表面フィルム23

図8を参照して、構造用接着フィルム401、エキスパンドアルミ箔501、及び変性された粘弾性構成体10が提供され、変性された粘弾性導電性表面フィルム23を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。最初に、粘弾性材料の両側にバリア層を有する厚さ3ミル(76.2マイクロメートル)の変性された粘弾性構成体10を、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 555Mとして入手可能な0.05ポンド/平方フィート(244g/m²)の不織布ポリエステルベールを含む、厚さ8ミル(203.2マイクロメートル)のエポキシフィルム401の片側面に接合した。構造用接着フィルム401の反対側の側面に、DexmetからExmet 4AL8-080として入手可能な厚さ4ミル(101.6マイクロメートル)のエキスパンドアルミ箔501を接合した。バリア層200に付着された2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム(図示せず)を除く、ライナー及び支持材料がすべて取り除かれ、2ミル(50.8マイクロメートル)の透明性ポリエステルフィルム(図示せず)上に含む、厚さ15ミル(381マイクロメートル)の変性された粘弾性導電性表面フィルム23が提供される。高温構造用接着フィルム、エキスパンド金属箔、粘弾性振動減衰性材料及びより薄い硬化され

40

50

たバリア層を備えた、紫外線遮断導電性振動減衰性の表面フィルムが得られた。

【0060】

機能層及びバリア層が交互する電磁干渉（EMI）シールドを備えた多層透明性EMIシールド表面フィルム、30

図9及び10を参照して、2008年10月21日出願の優先出願第60/983781号に基づく2007年10月30日出願の米国特許出願第12/255025号に開示される、4ミル（101.6マイクロメートル）の多層透明性EMIシールド表面フィルム30が調製された。その開示を参照により本明細書に援用する。フィルムには、4ミル（101.6マイクロメートル）の透明性ポリエステルフィルム207上に真空槽で気相蒸着させた、厚さ15nm銀層510、511、512、及び厚さ70nmのアクリルバリアフィルム層202、203、204が交互したものが含まれる。このフィルムは、高い視覚的透明性を提供し、800nmを超える赤外線波長、及び400nm未満の紫外線波長を実質的に吸収及び反射し、100～1000MHzの範囲でおよそ44dBのEMIシールドを提供する。

10

【0061】

導電性多層透明性EMIシールド表面フィルム31

図10を参照して、多層透明性EMIシールド表面フィルム30及びエキスパンド銅箔500を備えたエポキシ表面フィルムが提供され、導電性多層透明性EMIシールド表面フィルム31を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。4ミル（101.6マイクロメートル）の多層透明性EMIシールド表面フィルム30を、透明性EMIフィルム上の4ミル（101.6マイクロメートル）のポリエステルフィルムが表面フィルムの反対側にあるように、3M Companyから3M（商標）Scotch-Weld（商標）Low Density Composite Surfacing Film AF 325LSとして入手可能な0.05ポンド/sqft（244g/m²）のエキスパンド銅箔を含む、8ミル（203.2マイクロメートル）のエポキシ表面フィルム500と接合した。ライナー及び支持材料がすべて取り除かれ、厚さ12ミル（304.8マイクロメートル）の導電性多層透明性EMIシールド表面フィルム31が提供される。このフィルムは、高い視覚的透明性を提供し、800nmを超える赤外線波長、及び400nm未満の紫外線波長を実質的に吸収及び反射し、100～1000MHzの範囲でおよそ44dBのシールドを提供する。また導電性表面フィルムは、最終部品上が滑らかで、サンドペーパーで磨くことが可能な仕上げ、シールドの導電性、及び雷保護を提供する。

20

30

【0062】

導電性バリアフィルム33

次の材料は、上記の「一般積層」に説明されるように、組み立てられて積層された。フルオロポリマー層209（Dyneon（商標）製Dyneon（商標）Fluoroplastic PVDF 11010/0000ポリフッ化ビニリデンを厚さおよそ1ミル（25.4マイクロメートル）のフィルムにキャストする）の片側面を、厚さ0.22ミル（5.59マイクロメートル）のアルミ箔（Republic Foil Inc. から入手可能）502と接合して、導電性バリアフィルム33を作った。

40

【0063】

導電性バリアフィルム34

より具体的には、回路基盤へのプリントプロセスを使用して、片側面に六角形300umとして電着されパターン化された厚さ300nmの銅スクリーン505を2ミル（50.8マイクロメートル）の透明性ポリエステルフィルム201の片側面に貼付して、導電性バリアフィルム34を作った。

【0064】

硬化させた実施例：

エキスパンド銅箔（ECF）及び表面フィルムを備えた硬化させた炭素繊維強化プラスチック（CFRP）の積層体、60C（比較例）

50

図1を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100、及びエキスパンド銅箔500を備えたエポキシ表面フィルムが提供され、比較する複合試料60Cを調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Low Density Composite Surfacing Film AF 325LSとして入手可能な0.05ポンド/ sq ft (244g/m²)のエキスパンド銅箔を含む、エポキシ表面フィルム500であった。最後に貼付したのは、CytecからCycom 970/PWC FT300 3K UTとして入手可能なグラファイト織物3K-70-PWである、7プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

10

【0065】

EAF及び接着フィルムを備えた硬化させた積層体、80C(比較例)

図2を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、エポキシ系接着フィルム401、及びエキスパンドアルミ箔501が提供され、複合試料80Cを調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、DexmetからExmet 4AL8-080として入手可能な、厚さ4ミル(101.6マイクロメートル)のエキスパンドアルミ箔501であった。次に貼付したのは、3M Companyから3M(商標)Scotch-Weld(商標)Structural Adhesive Film AF 555Mとして入手可能な0.05ポンド/ sq ft (244g/m²)の不織布ポリエステルペールを含む、エポキシ系接着フィルム401であった。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38F164-6として入手可能な6プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で1時間半硬化させる」に説明されるように硬化された。

20

【0066】

表面接着フィルムを備えた硬化させた積層体、84C(比較例)

図11を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100、102、及びエポキシ系接着剤フィルム403が提供され、複合試料を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、CytecからSurface Master(商標)905として入手可能な不織布ポリエステルペールを含む、エポキシ系接着剤フィルム403であった。次に貼付したのは、CytecからCycom 970/PWC FT300 3K UTとして入手可能なグラファイト織物3K-70-PWである、1プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100であった。その後貼付したのは、TorayからP2353U 19 152として入手可能な8プライのエポキシ樹脂を含浸させた一方向炭素繊維102であった。最後に貼付したのは、CytecからCycom 970/PWC FT300 3K UTとして入手可能なグラファイト織物3K-70-PWである、1プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

30

40

【0067】

接着フィルム上に1つのバリアフィルムを備えた硬化させたコア積層体、61

図3を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、ガラス織物強化ハニカムコア103、及びバリア変性された表面フィルム20が提供され、複合試料61を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ8.5ミル(215.9マイクロメー

50

トル)のバリア変性された表面フィルム20で、バリア層がツールに最も近く接着層が露出した状態で貼付した。次に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F164-6として入手可能な2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。その後貼付したのは、HexcelからのHRP-3/16-8.00として入手可能な耐熱フェノール樹脂を含む、厚さ1/2インチ(1.3cm)のガラス織物強化六角形ハニカムコア103であった。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F164-6として入手可能な、更に2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で1時間半硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0068】

接着フィルム上に1つのバリアフィルムを備えた硬化させたコア積層体、81

図4を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、ガラス織物強化ハニカムコア103、及びバリア変性された表面フィルム24が提供され、複合試料81を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ13.5ミル(342.9マイクロメートル)のバリア変性された表面フィルム24で、バリア層がツールに最も近く接着層が露出した状態で貼付した。次に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F164-6として入手可能な2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。その後貼付したのは、HexcelからのHRP-3/16-8.00として入手可能な耐熱フェノール樹脂を含む、厚さ1/2インチ(1.3cm)のガラス織物強化六角形ハニカムコア103であった。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F164-6として入手可能な、更に2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で1時間半硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0069】

接着フィルム上に2つのバリアフィルムを備えた硬化させたコア積層体、62

図5を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、ガラス織物強化ハニカムコア103、及び多層バリア変性された表面フィルム21が提供され、複合試料62を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ10.5ミル(266.7マイクロメートル)の多層バリア変性された表面フィルム21で、バリア層がツールに最も近く接着層が露出した状態で貼付した。次に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F164-6として入手可能な2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。その後貼付したのは、HexcelからのHRP-3/16-8.00として入手可能な耐熱フェノール樹脂を含む、厚さ1/2インチ(1.3cm)のガラス織物強化六角形ハニカムコア103であった。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F164-6として入手可能な、更に2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で1時間半硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0070】

接着フィルム上に2つのバリアフィルムを備えた硬化させたコア積層体、82

図6を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、ガラス織物強化ハニカムコア103、及び多層バリア変性された表面フィルム26が提供され、複合試料82を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ15.5ミル(393.7マイクロメートル)の多層バリア変性された表面フィルム26で、バリア層がツールに最も近く接着層が露出した状態で貼付した。次に貼付したのは、Hexcelから7781 38

10

20

30

40

50

F 1 6 4 - 6として入手可能な2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。その後貼付したのは、HexcelからのHRP-3/16-8.00として入手可能な耐熱フェノール樹脂を含む、厚さ1/2インチ(1.3cm)のガラス織物強化六角形八ニカムコア103であった。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F 1 6 4 - 6として入手可能な、更に2プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で1時間半硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0071】

EAF、接着フィルム、及び2つのバリアフィルムを備えた硬化させた積層体、63
 図7を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、及び多層バリア変性された導電性表面フィルム22が提供され、複合試料63を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ14.5ミル(368.3マイクロメートル)の多層バリア変性された表面フィルム22で、エキスパンドアルミ箔501がツールに最も近くバリア層が露出した状態で貼付した。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F 1 6 4 - 6として入手可能な、6プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で2時間硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0072】

EAF、接着フィルム、及び両面がVEMのバリア層を備えた硬化させた積層体、83
 図8を参照して、エポキシ樹脂を含浸させたガラス繊維織物101、及び変性された粘弾性導電性表面フィルム23が提供され、複合試料83を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ15ミル(381マイクロメートル)の変性された粘弾性導電性表面フィルム23で、エキスパンドアルミ箔501がツールに最も近くバリア層が露出した状態で貼付した。最後に貼付したのは、Hexcelから7781 38 F 1 6 4 - 6として入手可能な、6プライのエポキシ樹脂を含浸させた織布ガラス繊維7781織物101であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を低圧で2時間硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0073】

1つのバリアフィルムを備えた硬化させた積層体 - CRFP、85
 図12を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維テープ100、及びフルオロポリマー表面フィルム208が提供され、複合試料85を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、厚さ1ミル(25.4マイクロメートル)のフルオロポリマー208であった。次に貼付したのは、CyttecからCycom 970/PWC FT300 3K UTとして入手可能なグラファイト織物3K-70-PWである、1プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100であった。その後貼付したのは、TorayからP2353U 19 15 2として入手可能な8プライのエポキシ樹脂を含浸させた一方向炭素繊維102であった。最後に貼付したのは、CyttecからCycom 970/PWC FT300 3K UTとして入手可能なグラファイト織物3K-70-PWである、1プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物100であった。上述のフルオロポリマーフィルム208のそれぞれのタイプは、個別の試料を生成するために使用された。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

【0074】

接着フィルム上に1つのバリアフィルムを備えた硬化させた積層体 - CRFP、86
 図13を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維テープ100、及び多層表面フ

10

20

30

40

50

フィルム 25 が提供され、複合試料 86 を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ 9 ミル (2 2 8 . 6 マイクロメートル) のバリア変性された表面フィルム 25 で、フルオロポリマーバリア層がツールに最も近く接着層が露出した状態で貼付した。次に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T として入手可能なグラファイト織物 3 K - 7 0 - P W である、1 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0 であった。その後貼付したのは、T o r a y から P 2 3 5 3 U 1 9 1 5 2 として入手可能な 8 プライのエポキシ樹脂を含浸させた一方向炭素繊維 1 0 2 であった。最後に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T として入手可能なグラファイト織物 3 K - 7 0 - P W である、1 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0 であった。上述のフルオロポリマーフィルム 208 のそれぞれのタイプで作られた、多層表面フィルム 25 のそれぞれは、個別の試料を生成するために使用された。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品の高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

10

【 0 0 7 5 】

透明性 E M I シールドを備えた硬化させた C F R P 積層体、70

図 9 を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0、及び多層透明性 E M I シールド表面フィルム 30 が提供され、複合試料を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された厚さ 4 ミル (1 0 1 . 6 マイクロメートル) の多層透明性 E M I シールド表面フィルム 30 で、4 ミル (1 0 1 . 6 マイクロメートル) のポリエステルフィルム 207 がツールに最も近い状態で貼付した。最後に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T として入手可能なグラファイト織物 3 K - 7 0 - P W である、7 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0 であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品の高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

20

【 0 0 7 6 】

E C F、表面フィルム、及び透明性 E M I シールドを備えた硬化させた C F R P 積層体、71

30

図 10 を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0、及び多層 E M I シールド 31 を備えた導電性表面フィルムが提供され、複合試料 71 を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された、多層 E M I シールド 31 を備えた 12 ミル (3 0 4 . 8 マイクロメートル) の導電性表面フィルムで、4 ミル (1 0 1 . 6 マイクロメートル) のポリエステルフィルム 207 がツールに最も近い状態で貼付した。最後に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T として入手可能なグラファイト織物 3 K - 7 0 - P W である、7 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0 であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品の高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

40

【 0 0 7 7 】

導電性フルオロポリマーバリア層を備えた硬化させた C F R P 積層体、72

図 14 を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 1 0 0、及び導電性フルオロポリマーバリア層 513 が提供され、複合試料 72 を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、厚さ 1 ミル (2 5 . 4 マイクロメートル) の導電性フルオロポリマーバリア層 513 であった。次に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T とし

50

て入手可能なグラファイト織物 3K - 70 - PW である、1 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 100 であった。その後貼付したのは、T o r a y から P 2 3 5 3 U 1 9 1 5 2 として入手可能な 8 プライのエポキシ樹脂を含浸させた一方向炭素繊維 102 であった。最後に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T として入手可能なグラファイト織物 3K - 70 - PW である、1 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 100 であった。上述の導電性フルオロポリマーバリア層 5 1 3 のそれぞれのタイプは、個別の試料を生成するために使用された。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

【 0 0 7 8 】

バリア層上に導電性箔を備えた硬化させた C F R P 積層体、7 4

図 1 5 を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 100、及び導電性表面フィルム 3 3 が提供され、複合試料 7 4 を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された、1 ミル (2 5 . 4 マイクロメートル) の導電性表面フィルム 3 3 で、フルオロポリマーバリア層がツールに最も近く金属層が露出した状態で貼付した。最後に貼付したのは、C y t e c から C y c o m 9 7 0 / P W C F T 3 0 0 3 K U T として入手可能なグラファイト織物 3K - 70 - PW である、8 プライのエポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 100 であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

【 0 0 7 9 】

導電性表面処理のバリア層を備えた硬化させた C F R P 積層体、7 5

図 1 6 を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 102、及び導電性表面フィルム 5 0 4 が提供され、複合試料 7 5 を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、C i m a N a n o T e c h から入手可能な、片側面に銀ナノ粒子 5 0 3 がコーティングされた 2 ミル (5 0 . 8 マイクロメートル) の透明性ポリエステルフィルム 2 0 1 である、導電性表面フィルム 5 0 4 で、導電面を形成するために乾燥させた。導電性表面フィルム 5 0 4 は、ポリエステルフィルム 2 0 1 がツールに最も近く、導電層が露出した状態で貼付した。最後に貼付したのは、T o r a y から P 2 3 5 3 U 1 9 1 5 2 として入手可能な 8 プライのエポキシ樹脂を含浸させた一方向炭素繊維 102 であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

【 0 0 8 0 】

導電性表面処理のバリア層を備えた硬化させた C F R P 積層体、7 6

図 1 7 を参照して、エポキシ樹脂を含浸させた炭素繊維織物 102、及び導電性表面フィルム 3 4 が提供され、複合試料 7 6 を調製するために使用された。より具体的には、次の材料は、上記の「複合部品の一般的なツーリング及びバギング」に説明されるように、組み立てられて調製された。最初にツールに貼付したのは、前述したように調製された、厚さ 3 0 0 n m の銅スクリーン 3 4 を備えた 2 ミル (5 0 . 8 マイクロメートル) の透明性ポリエステルフィルムで、ポリエステル表面がツールに最も近く、導電面が露出した状態で貼付した。最後に貼付したのは、T o r a y から P 2 3 5 3 U 1 9 1 5 2 として入手可能な 8 プライのエポキシ樹脂を含浸させた一方向炭素繊維 102 であった。この組立体で硬化性樹脂剤が、上記の「複合部品を高圧で硬化させる」に説明されるように硬化された。

【 0 0 8 1 】

評価

硬化後に、実施例 6 0、8 0 C、8 4 C、6 1、8 1、6 2、8 2、6 3、8 3、8 5、8 6、7 0、及び 7 1 からのクーポンを、表面に欠陥がないか調べた。これらの観察が

10

20

30

40

50

らの結果を表 1 に記す。

【 0 0 8 2 】

実施例 6 1、8 1、6 2、8 2、8 5、8 6、7 0、及び 7 1 はすべて、紫外線吸収剤又は安定剤を備えた 1 つ以上のバリア層を含んだ。実施例 6 3 は、複合材料レイアップの導電性金属メッシュと繊維強化材との間に、バリア層を含む。実施例 8 3 は、複合材料レイアップの導電性金属メッシュと繊維強化材との間に、バリア層及び粘弾性振動減衰層を含む。

【 0 0 8 3 】

【表1】

表1

実施例	ピンホール	穴	最小距離				樹脂の移動
			繊維から表面まで	メッシュから表面まで	メッシュから繊維まで	繊維から繊維まで	
60C	あり	あり	n/a	メッシュが露出	メッシュから繊維まで	評価しなかった	評価しなかった
80C	あり<2>	あり	n/a	メッシュが露出	メッシュが繊維に接する	あり<1>	あり<1>
84C	あり	なし	n/a	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
61	なし	なし	評価しなかった	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
81	なし	なし	バリア層の厚さ	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
62	なし	なし<3>	評価しなかった	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
82	なし	なし<3>	評価しなかった	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
63	なし	あり	n/a	可変、露出はなし	バリア層の厚さ	なし	なし
83	なし	あり	n/a	可変、露出はなし	バリア層の厚さ<4>	なし	なし
85	なし	なし	n/a	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
86	なし	なし	n/a	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
70	なし	なし	n/a	n/a	n/a	評価しなかった	評価しなかった
71	なし	なし	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった

10

20

30

40

【0084】

<1> 表面フィルムが少なくともガラス繊維織物の第2のプライに移動した。

【0085】

<2> ピンホールが金属メッシュの層を通して延び、ガラス繊維織物の第1の層がガラス繊維織物の第2の層内に入り込む。

【0086】

50

< 3 > 表面の光沢がスペクトル反射を示している。

【 0 0 8 7 】

< 4 > 結合したバリア層及び粘弾性減衰ポリマーは、一定の厚さに見え、金属メッシュとガラス繊維織物の第 1 の層との間で、波形経路を呈する。

【 0 0 8 8 】

硬化後、実施例 8 4 C、8 5、8 6、7 2、7 4、7 5、及び 7 6 からのクーポンを、クーポンの選択された電磁特性及び塗料剥離剤に対する耐性に関して調べた。観察を表 2 に記す。

【 0 0 8 9 】

【表 2】

実施例	表面の導電性* (Ω /平方)	静電気の散逸** (秒)	鉛筆硬度の 変化ASTM 3363 準拠****	塗料密着性 ASTM D3359 準拠****塗料剥離剤に 曝す前****	塗料密着性 ASTM D3359 準拠****塗料剥離剤に 24時間曝した後****	EMI遮蔽効率 (dB) *****
84C	10^{16}	評価しなかった	>8	5 B	3 B	54
85	評価しなかった	評価しなかった	<2	PVDFは 5 B	PVDFは 5 B	評価しなかった
86	評価しなかった	評価しなかった	<2	PVDFは 5 B	PVDFは 5 B	評価しなかった
72	$10^{15} \sim <10^7$	$<0.01 < 2 >$	評価しなかった	4 B $< 3 >$	5 B $< 3 >$	評価しなかった
74	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	57
75	10^{15}	<0.01	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	57
76	10^{11}	<0.01	評価しなかった	評価しなかった	評価しなかった	58

表 2

【 0 0 9 0 】

* A S T M D 2 5 7 準拠

* * E l e c t r o T e c h s y s t e m s 製モデル 4 0 6 C S t a t i c D e c a y M e t e r で測定した 5 キロボルトの 9 0 % を散逸させる時間。

【 0 0 9 1 】

* * * P R C - D e s o t o C A 7 5 0 1 H S プライマーを 1 塗りした後に測定した

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

* * * * 表面を、0.2グラム/cm²の速度で、McGeanから入手可能なCe e - Bee (登録商標) E2012A等の塗料剥離剤で、飽和させる前及び24時間飽和させた後で、測定した。ASTM D3359の密着性分類は表3に記されるとおりである。

【 0 0 9 3 】

【表3】

表3

密着性分類	除去された面積の量
0 B	>65%
1 B	35%~65%
2 B	15%~35%
3 B	5%~15%
4 B	<15%
5 B	なし

10

【 0 0 9 4 】

* * * * * 電磁干渉 (E M I) 遮蔽効率は、複室構成を使用して、IEEE 299 準拠の1~18GHzを測定した。

20

【 0 0 9 5 】

< 2 > 多重壁カーボンナノチューブのみを備えたPVDF上を評価した。

【 0 0 9 6 】

< 3 > 多重壁カーボンナノチューブのみを備えたTHV上を評価した。

【 0 0 9 7 】

本出願では、以下の態様が提供される。

1. a) 硬化させた樹脂マトリックスを含む繊維強化樹脂マトリックスの少なくとも1つの層と、b) 前記硬化させた樹脂マトリックスに接合され、前記積層体の表面を形成する表面構成体であって、i) 少なくとも1つのバリア層と、ii) 高温硬化接着剤から誘導される少なくとも1つの硬化させた接着層と、を含む表面構成体と、を含み、少なくとも1つの硬化させた接着層は前記硬化させた樹脂マトリックスに接合され、前記バリア層 (単数又は複数) が、前記硬化させた接着層 (単数又は複数) の組成とは異なる組成を有し、前記バリア層 (単数又は複数) が、前記硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有し、前記硬化させた接着層 (単数又は複数) が、前記樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

30

2. 少なくとも1つのバリア層が、有機溶媒に実質的に不浸透性である、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3. 少なくとも1つのバリア層が、水、有機溶媒及びガスに実質的に不浸透性である、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

40

4. 前記表面構成体が、
iii) 少なくとも1つの導電層を更に含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

5. 前記表面構成体が、
iv) 少なくとも1つのEMIシールド層を更に含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

6. 前記表面構成体が、
v) 少なくとも1つの紫外線保護層を更に含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

50

7. 前記表面構成体が、 v_i) 10 HzでDMTAによってせん断モードで測定される
とき、少なくとも1.0の最大減衰比(Tan)を有する少なくとも1つの粘弾性層を
更に含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

8. フルオロポリマーを含むバリア層を含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリッ
クス複合積層体。

9. 非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含むバリア層を含む、態様1に記載の繊維強
化樹脂マトリックス複合積層体。

10. ジシアンジアミドで硬化させたエポキシ系接着剤を含む硬化させた接着層を含む
、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

11. 非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含むバリア層に接合されたジシアンジアミ
ドで硬化させたエポキシ系接着剤を含む、硬化させた接着層を含む、態様1に記載の繊維
強化樹脂マトリックス複合積層体。

12. a)非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含むバリア層と、b)前記硬化させた
樹脂マトリックスと、に接合されたジシアンジアミドで硬化させたエポキシ系接着剤を含
む硬化させた接着層を含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

13. アミンで硬化させたエポキシ系接着剤を含まない硬化させた接着層を含む、態様
1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

14. a)硬化性樹脂マトリックスを含む硬化性繊維強化樹脂マトリックスを提供する
工程と、b)i)少なくとも1つのバリア層と、ii)少なくとも1つの硬化性接着層と
、を含む表面構成体を提供する工程と、c)前記積層体の所望形状の逆である形状を有す
るツールを提供する工程と、e)前記表面構成体が前記ツールと接し、かつ少なくとも1
つの硬化性接着層が前記硬化性繊維強化樹脂マトリックスと接する状態で、前記表面構成
体と、前記硬化性繊維強化樹脂マトリックスと、を前記ツール内に積層する工程と、f)
前記硬化性樹脂マトリックスと、前記硬化性接着層と、を硬化させて、繊維強化樹脂マト
リックス複合積層体を作製する工程と、を含み、前記バリア層(単数又は複数)が、前記
硬化性接着層(単数又は複数)の組成とは異なる組成を有し、前記バリア層(単数又は複
数)が、前記硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、繊維強化樹脂
マトリックス複合積層体を作製する方法。

15. 少なくとも1つの硬化性接着層が、前記硬化性樹脂マトリックスの組成とは異
なる組成を有する、態様14に記載の方法。

16. 少なくとも1つのバリア層が、有機溶媒に実質的に不浸透性である、態様14に
記載の方法。

17. 少なくとも1つのバリア層が、水、有機溶媒及びガスに実質的に不浸透性である
、態様14に記載の方法。

18. 前記表面構成体が、iii)少なくとも1つの導電層を更に含む、態様14に記
載の方法。

19. 前記表面構成体が、iv)少なくとも1つのEMIシールド層を更に含む、態様
14に記載の方法。

20. 前記表面構成体が、v)少なくとも1つの紫外線保護層を更に含む、態様14に
記載の方法。

21. 前記表面構成体が、 v_i) 10 HzでDMTAによってせん断モードで測定され
るとき、少なくとも1.0の最大減衰比(Tan)を有する少なくとも1つの粘弾性層
を更に含む、態様14に記載の方法。

22. 前記表面構成体が、フルオロポリマーを含むバリア層を含む、態様14に記
載の方法。

23. 前記表面構成体が、非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含むバリア層を含む、
態様14に記載の方法。

24. 前記表面構成体が、エポキシ系接着剤とジシアンジアミド硬化剤とを含む硬化性
接着層を含む、態様14に記載の方法。

25. 前記表面構成体が、エポキシ系接着剤とジシアンジアミド硬化剤とを含む硬化性

10

20

30

40

50

接着層と、非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含むバリア層と、を含む、態様 1 4 に記載の方法。

2 6 . 前記表面構成体が、エポキシ系接着剤と、アミン含有硬化剤を含まない硬化剤と、を含む硬化性接着層を含む、態様 1 4 に記載の方法。

2 7 . 少なくとも 1 つの硬化性接着層が、前記硬化性樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、態様 1 4 に記載の方法。

2 8 . 少なくとも 1 つの硬化性接着層が、前記硬化性樹脂マトリックスの組成と同じ組成を有する、態様 1 4 に記載の方法。

2 9 . 少なくとも 1 つの硬化性接着層が、前記硬化性樹脂マトリックスである、態様 1 4 に記載の方法。

3 0 . 少なくとも 1 つの硬化性接着層が、前記硬化性樹脂マトリックスではない、態様 1 4 に記載の方法。

3 1 . a) 硬化させた樹脂マトリックスを含む繊維強化樹脂マトリックスの少なくとも 1 つの層と、 b) 前記硬化させた樹脂マトリックスに接合され、前記積層体の表面を形成する表面構成体であって、 i) 少なくとも 1 つのバリア層と、 i i i) 少なくとも 1 つの導電層と、を含む表面構成体と、を含み、前記バリア層 (単数又は複数) が、前記硬化させた樹脂マトリックスの組成とは異なる組成を有する、繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 2 . 少なくとも 1 つのバリア層が、有機溶媒に実質的に不浸透性である、態様 3 1 に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 3 . 少なくとも 1 つのバリア層が、水、有機溶媒及びガスに実質的に不浸透性である、態様 3 1 に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 4 . 前記表面構成体が、 i i) 少なくとも 1 つの硬化させた接着層を更に含む、態様 3 1 に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 5 . 前記表面構成体が、 v i) 1 0 H z で D M T A によってせん断モードで測定されるとき、少なくとも 1 . 0 の最大減衰比 (T a n) を有する少なくとも 1 つの粘弾性層を更に含む、態様 3 1 に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 6 . フルオロポリマーを含むバリア層を含む、態様 3 1 に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 7 . 非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含むバリア層を含む、態様 3 1 に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

3 8 . 少なくとも 1 つのバリア層と少なくとも 1 つの硬化性接着層とを含む表面構成体。

3 9 . 少なくとも 1 つのバリア層が、有機溶媒に実質的に不浸透性である、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 0 . 少なくとも 1 つのバリア層が、水、有機溶媒及びガスに実質的に不浸透性である、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 1 . i i i) 少なくとも 1 つの導電層を更に含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 2 . i v) 少なくとも 1 つの E M I シールド層を更に含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 3 . v) 少なくとも 1 つの紫外線保護層を更に含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 4 . v i) 1 0 H z で D M T A によってせん断モードで測定されるとき、少なくとも 1 . 0 の最大減衰比 (T a n) を有する少なくとも 1 つの粘弾性層を更に含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 5 . 少なくとも 1 つのバリア層がフルオロポリマーを含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 6 . 少なくとも 1 つのバリア層が非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

4 7 . 少なくとも 1 つの硬化性接着層が、エポキシ系接着剤とジシアンジアミド硬化剤とを含む、態様 3 8 に記載の表面構成体。

10

20

30

40

50

48. 少なくとも1つの硬化性接着層が、エポキシ系接着剤とジシアンジアミド硬化剤とを含み、少なくとも1つのバリア層が、非ペルフルオロ化フルオロポリマーを含む、態様38に記載の表面構成体。

49. 硬化性接着層はアミン含有硬化剤を含まない、態様38に記載の表面構成体。

50. 前記非ペルフルオロ化フルオロポリマーが、ニフツ化ビニリデンから誘導される単位を含む、態様48に記載の表面構成体。

51. 前記表面構成体が、少なくとも1つの塗料の層を更に含む、態様1に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

52. 前記表面構成体が、少なくとも1つの塗料の層を更に含む、態様31に記載の繊維強化樹脂マトリックス複合積層体。

本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また本発明は、上記で説明した例示的な実施形態に不当に限定して理解すべきではない。

【図1】



Fig. 1
従来技術

【図2】



Fig. 2
従来技術

【図3】

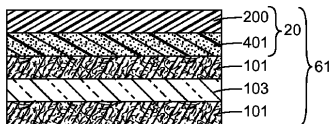


Fig. 3

【図4】

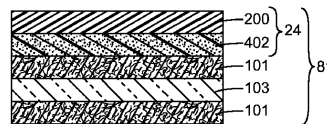


Fig. 4

【図5】

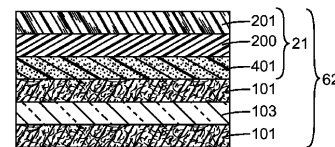


Fig. 5

【図6】

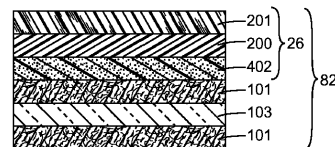


Fig. 6

【 図 7 】

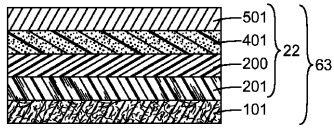


Fig. 7

【 図 8 】

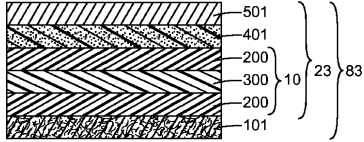


Fig. 8

【 図 9 】

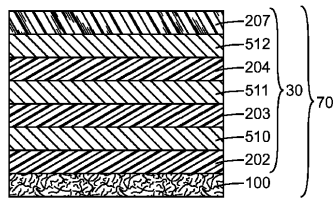


Fig. 9

【 図 1 3 】

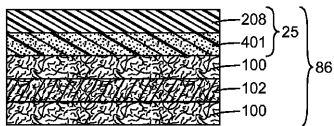


Fig. 13

【 図 1 4 】

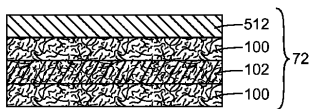


Fig. 14

【 図 1 5 】



Fig. 15

【 図 1 6 】



Fig. 16

【 図 1 0 】

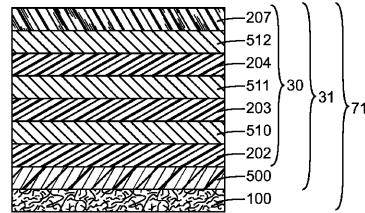


Fig. 10

【 図 1 1 】



Fig. 11

従来技術

【 図 1 2 】



Fig. 12

【 図 1 7 】



Fig. 17

フロントページの続き

- (74)代理人 100128495
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100154391
弁理士 鈴木 康義
- (72)発明者 ラリー エス・ヘバート
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 ナイヨン ジン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
- (72)発明者 マイケル ディー・スワン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特表2004-528425(JP,A)
特表2008-532736(JP,A)
特開昭60-122149(JP,A)
特表2007-518865(JP,A)
特表2008-534335(JP,A)
特開2009-264692(JP,A)
米国特許第03421971(US,A)
米国特許第03257266(US,A)
米国特許第03421973(US,A)
米国特許出願公開第2002/0081921(US,A1)
米国特許出願公開第2003/0152766(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00