

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 955317 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **955317**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B29B 15/10

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **15.04.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **06.11.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.11.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **15.04.1994 PCT/US1994/004166**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.05.1993 US 059153

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •White, Warren D., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Cook, Phil H., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 •Wai, Martin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 •Davis, William, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Parannettu menetelmä hartsi-injektiomuovauksen toteuttamiseksi

Förbättrat förfarande för genomförande av hartssprutpressning

Parannettu menetelmä hartsi-injektiomuovauksen toteuttamiseksi

5 Tämä keksintö koskee hartsi-injektiomuovausmenetelmiä ja kyseisissä menetelmissä käyttökelpoisia esiaihiota (preformeja).

Hartsi-injektiomuovausmenetelmiä käytetään kuitulujitteisten komposiittimateriaalien valmistamiseen. Muot-
10 tiin pakataan lujitemateriaalikerroksia ja siihen injektoidaan lämpökovettuvaa hartsia, joka kovetetaan tavanomaisin ja yleisesti hyväksi havaituin menettelytavoin valmiin komposiittikappaleen aikaansaamiseksi.

Erilaisten kuitukerrosten pakkaaminen muottiin on vaikeata ja aikaa vievää. Aikaisemmin oli välttämätöntä
15 kiinnittää kuidut sinkilöillä yhteen muodoltaan verkko-
maisten esiaihioiden aikaansaamiseksi.

Aivan viime aikoina on kestomuovimaista hartsia toisinaan käytetty "tarra-aineena" lujittavan materiaalin jäykistämiseksi ja pitämiseksi paikallaan ennen muovaus-
20 prosessin alkamista. Tutustukaa US-patenttijulkaisuun 4 992 228 (Heck et al., 12. helmikuuta 1991) ja US-patenttijulkaisuun 5 080 851 (Flonc et al., 14. tammikuuta 1992). (Termi "kestomuovimainen" tarkoittaa sitä, että hartsi on kiinteä lämpökovettu hartsi, jolla on termoplastisia ominaisuuksia, esimerkiksi sitä lämpötilaa, joka
25 kovettaa hartsin, alempi lasittumislämpötila ja/tai sulamislämpötila, niin että hartsi on lämpömuovautuva.) Sellaisessa prosessissa yksittäisille kuitukerroksille sirotellaan kiinteätä tarra-ainejauhetta. Jauhe kuumennetaan
30 sen sulattamiseksi substraatin pinnalle ja jäädytetään sitten sen jähmettämiseksi. Eri kerrokset voidaan kasata yhdeksi nipuksi, kuumentaa kerrosten sulattamiseksi yhteen ja sen jälkeen jäädyttää, jolloin syntyy esiaihiot. Esiaihiot voidaan sijoittaa muottiin ja käyttää sen jälkeen tavanomaisessa hartsi-injektiomuovausprosessissa.
35

Tunnetuilla menetelmillä on yksi puute, jota ei yleisesti tiedosteta. Tarra-aine ei ole täydellisesti hartsi-injektiomuovausprosessissa käytettävään matriksihartsiin liukeneva. Tarra-aine vaatii pitemmän ajan liuetakseen matriksihartsiin kuin kovettumisprosessin saattamiseksi loppuun vaadittava aika on. Kun kovetettavissa oleva hartsi pumpataan muottiin, se kuljettaa liukenemattoman tarra-aineen mukanaan muottituotteen toiseen päähän. Tuloksena oleva komposiittituote sisältää matriksihartsia, jonka kemiallinen koostumus on toisessa osassa erilainen kuin toisessa osassa. Osalla, joka sisältää suuria tarra-aineepitoisuuksia, on monesti huonommat fysikaaliset ominaisuudet (kuten lasittumislämpötila) tai mekaaniset ominaisuudet (kuten puristuslujuus tai leikkauslujuus lyhyellä kappaleella) kuin osalla, jossa tarra-aineen osuus on pienempi.

Kaivataan nimenomaan parannettua menetelmää, joka ei aiheuta tarra-aineen leviämistä alussa kautta koko komposiittituotteen. Edullisemmin menetelmä saa aikaan tarra-aineen tasaisen levittymisen kautta koko komposiittituotteen.

Yksi puoli tätä keksintöä on menetelmä matriksikomposiitin valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

- (1) lujittavan substraatin saattamisen kosketuksiin tarra-aineen kanssa, jolloin saadaan aikaan esiaiho,
- (2) yhden tai useamman esiaiheen pakkaamisen muottiin,
- (3) matriksihartsin injektoinnin muottiin, joka hartsi on toinen kovetettavissa oleva hartsi tai hartsi-koostumus, joka kykenee reagoimaan tarra-aineen kanssa, ja
- (4) tarra-aineen ja matriksihartsin kovettamisen yhdessä, jolloin muodostuu komposiitti, ja jolle menetelmälle on tunnusomaista, että tarra-aine on ensimmäinen kovetettavissa oleva hartsi tai hartsikoostumus, joka kove-

tetaan osaksi sen ollessa kosketuksissa substraatin kanssa niin, että se tarttuu kiinni substraattiin mutta säilyy kestopuovimaisena ja kykenevänä reagoimaan edelleen.

5 Toinen puoli tätä keksintöä on monikerroksinen esiaiho, joka sisältää

(1) vähintään kaksi kerrosta lujittavaa substraattia, joka soveltuu käytettäväksi matriksikomposiitissa, ja

10 (2) 1 - 15 paino-% (substraatin massasta laskettuna) tarra-ainetta kiinnittyneenä substraattiin ja jolle on tunnusomaista, että tarra-aine on kestopuovimainen, osaksi kovettunut, kovetettavissa oleva hartsi tai hartsikoostumus, joka on joko (1) yksi ainoa hartsi, joka on itsekovettuva, tai (2) osaksi kovettunut seos, joka sisältää hartsia ja sille soveltuvaan kovetetta.

15 Kolmas puoli tätä keksintöä on parannettu menetelmä komposiittien valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

20 (1) kuitua sisältävän lujittavan substraatin saattamisen kosketuksiin tarra-aineen kanssa, joka on ensimmäinen kovetettavissa oleva hartsi tai hartsikoostumus, sellaisessa lämpötilassa, että tarra-aine sitoo kuidut substraatin sisällä yhteen, mutta säilyy kykenevänä reagoimaan edelleen, jolloin saadaan aikaan esiaiho,

25 (2) yksi tai useampi esiaiho impregnoidaan matriksihartsilla, joka on toinen kovetettavissa oleva hartsi tai hartsikoostumus, joka kykenee reagoimaan tarra-aineen kanssa, ja

30 (3) tarra-aineen ja matriksihartsin kovettamisen, jolloin muodostuu komposiitti, ja jolle menetelmälle on tunnusomaista, että

(a) tarra-aine sisältää leimausosan, joka voidaan analysoida kvantitatiivisesti komposiitin muodostuksen jälkeen rikkomatta komposiittia, ja

(b) leimausosan määrä analysoidaan komposiittia rikkomattomilla menetelmillä vähintään kahdesta eri kohdasta komposiittia vaiheen 2 aikana tai jälkeen.

5 Tämän keksinnön mukaista menetelmää ja esiaihiota voidaan käyttää lujitettujen matriksikomposiittien valmistamiseen. Tämän keksinnön kolmannella aspektilla on se lisäetu, että valmiista komposiiteista voidaan testata tarra-aineen migraatio rikkomatta komposiittia. Komposiitit ovat käyttökelpoisia rakennemateriaaleina.

10 Tässä keksinnössä käytetään hyväksi lujittavaa substraattia. Sopivia lujitteita tunnetaan, ja ne ovat ammattimiehille tuttuja. Tutustukaa esimerkiksi lähteeseen Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology - Supplement: Composites, High Performance, J. Wiley & Sons, 1984,
15 s. 260 - 281. Substraatti sisältää tavallisesti kuituja, kuten kvartsi-, aramidi-, boori-, lasi-, hiili- tai geelikehrättyjä polyeteenikuituja. Kuidut voivat olla yhden-suuntaisia tai monensuuntaisia. Ne voivat olla kudottujen tai kutomattomien mattojen muodossa tai lyhyiden satunnaiskuitujen muodossa. Edullisesti substraatti on kudotun
20 tai kutomattoman kuitumateriaalin muodossa.

Substraatti saatetaan kosketuksiin tarra-aineen kanssa sellaisissa olosuhteissa, että tarra-aine kovettuu osaksi ja tarttuu kiinni kuituihin. Tarra-aine sisältää
25 edullisesti joko (1) yhtä ainoata hartsia, joka kykenee ainakin osittaiseen itsekovettumiseen, tai (2) seosta, joka sisältää hartsia ja kovetetta, joka kykenee kovettamaan hartsin ainakin osaksi.

Esimerkkejä sopivista hartseista, jotka ovat itsekovettuvia, ovat polyimidi- ja erityisesti bismaleimidi-hartsit, polysyanaattiesterihartsit, vinyyliesterihartsit (sopivien käynnisteiden ja kiihdytteiden kera) ja bentso-
30 syklobuteenihartsit. Edullisin esimerkki on 1,1'-MDA-bismaleimidihartsi. Esimerkkejä sopivista polyimidi- ja bismaleimidihartseista on esitetty artikkelissa Stenzenber-
35

ger, "Recent Advances in Thermosetting Polyimides", British Polymer Journal 20 (1988) 383 - 396. Esimerkkeihin sopivista itsekovettuvista hartseista kuuluu BMI-hartsin 5250-4RTM, ja niitä on kaupan.

5 Esimerkkejä sopivista hartsin ja kovetteen seoksista ovat (a) epoksihartsin (kuten Tactix^R 123 -epoksihartsin tai PR-500:n, jota on saatavissa 3M:ltä) ja jonkin tunnetun kovetteen (kuten MillamineTM 5260 -kovetteen) seos; (b) polyisosyanaatin ja polyuretaanien valmistukseen soveltuvan polyolin seos (kuten Spectrim^R MM310); ja
10 (c) epoksi-syanaattiesteri-hartsisysteemit (kuten E-905L-hartsin, jota on saatavissa BP Chemicalsiltä). Hartsin ja kovetteen seos sisältää edullisesti epoksihartsia ja sopivaa kovetetta sekä mahdollisesti katalyyttiä.

15 Epoksihartsin on edullisesti polyhydriksen fenolin, kuten bifenolin, bisfenoli A:n tai tetrabromibisfenoli A:n, glysidyylietteri, novolakkahartsin tai bis(hydroksifenyyli)fluoreenihartsin. Se voi olla joko nestemäinen tai kiinteä epoksihartsin. Sen epoksiekvivalenttimassa (EEW) on
20 edullisesti 150 - 700.

Kovete on edullisesti amiini, amidi, sulfimidi, sulfamidi, polymerkaptaani, polyfenoli, substituoitu imidatsoli, polyhappo, polyanhydridi, urea, tiourea tai sulfonamidi. Edullisemmin se on amiini- tai amidiyhdiste, kuten
25 disyaaniamidi. Osittaisen kovettumisen auttamiseksi saattaa olla toivottavaa käyttää monivaihekovetetta, kuten sulfaniiliamidia tai syaaniguanidiinia. Monivaihekovete voi olla yksi yhdiste tai yhdisteiden seos, jotka sisältävät vähintään kaksi reaktiivista osaa, jotka reagoivat
30 epoksihartsin kanssa kovettaakseen sen eri lämpötiloissa. Kovetteen ekvivalenttisuhde hartsiin on edullisesti alueella 0,5:1 - 1,5:1 ja vielä edullisemmin 0,8:1 - 1,2:1, mikäli ei toivota hartsin ja tarra-aineen ei-stoikiometrista reagoitua.

Esimerkkejä sopivista katalyyteistä ovat primaariset alifaattiset polyamiinit, tertiaariset amiinit ja substituoidut imidatsolit. Sopivia katalyyttejä, hartseja ja kovetteita on kaupan. Katalyytin pitoisuus on edullisesti 0 - 2 massaosaa katalyyttiä 100 massaosaa kohden hartsia (pph), edullisemmin 0,05 - 0,5 pph ja edullisimmin 0,08 - 0,2 pph.

Tarra-ainetta tulisi levittää substraatille riittävän suuri määrä kuitujen pitämiseksi toivotussa muodossa ja paikassa, mutta riittävän vähän, jotta tuloksena oleva esiaihiio jää huokoiseksi, niin että matriksihartsi kykenee myöhemmin tunkeutumaan kaikkialle substraattiin. Tarra-aineen määrä on edullisesti vähintään noin 0,25 paino-% substraatista, edullisemmin vähintään noin 1 paino-% ja edullisimmin vähintään noin 3 paino-%. Tarra-aineen määrä on edullisesti korkeintaan noin 15 paino-% substraatista, edullisemmin korkeintaan noin 8 paino-% ja edullisimmin korkeintaan noin 5 paino-%.

Tarra-aine voidaan levittää tunnetuin menetelmin, kuten suihkuttamalla tai kastamalla nesteiden tapauksessa tai sirottelemalla tai sähköstaattisesti jauheiden tapauksessa. Edullisesti se levitetään suurin piirtein tasaisesti yli substraatin.

Esiaihion yksittäiset kerrokset voidaan haluttaessa muotoilla tai laminoida yhteen (lämpömuovausvaihe) tarra-aineen levityksen (vaiheen 1) jälkeen ja ennen komposiitin valmistusta (vaihetta 2). Esimerkiksi monta kerrosta voidaan puristaa yhteen lämpötilassa, joka on korkeampi kuin tarra-aineen lasittumislämpötila. Vastaavasti yksittäisiä esiaihiioita tai laminaatteja voidaan muovata tai muotoilla lämpötilassa, joka on korkeampi kuin tarra-aineen lasittumislämpötila eikä koveta tarra-ainetta täydellisesti. Kyseinen lämpötila on edullisesti vähintään noin 40 °C ja korkeintaan noin 100 °C, kun tarra-aine on epoksihartsi. Lämpötila on edullisesti vähintään noin 50 °C ja korkein-

taan noin 110 °C, kun hartsi on bismaleimidihartsi. Esimerkkejä erilaisten esiaihioiden muotoilusta ja laminoimisesta on esitetty US-patenttijulkaisussa 4 992 228 (Heck et al., 12. helmikuuta 1991) ja US-patenttijulkaisussa 5 080 851 (Flonc et al., 14. tammikuuta 1992).

Jossakin vaiheessa tarra-aineen levityksen jälkeen ja ennen sen muovaamista matriksin kanssa, tarra-aine kovetetaan osaksi sen ollessa kosketuksissa substraatin kanssa. Se tulisi kovettaa riittävässä määrin, jotta se tarttuu kiinni kuituun ja jähmettyy riittävästi, jotta se pitää kuidun toivotussa muodossa ja paikassa. Toisaalta kovettuminen ei saisi olla täydellistä. Osaksi kovetetun tarra-aineen tulisi olla yhä lämpömuovattavissa ja kyetä yhä reagoimaan matriksihartsin kanssa. Tarra-aine voidaan kovettaa osaksi erillisenä vaiheena, mutta edullisesti osittainen kovetus tehdään substraatille levityksen (vaiheen 1) tai lämpömuovausvaiheen tai molempien aikana.

Kovetus voidaan pysäyttää toivotulle kovettumistasolle ainakin kolmella eri menetelmällä. Ensinnäkin hartsikoostumus, joka sisältää sekä hartsia että kovetetta, voi sisältää stoikiometrista määrää vähemmän kovetetta, jotta vain epätäydellinen kovettuminen on mahdollista. Hartsin ja kovetteen tarkat määrät vaihtelevat käytettävän hartsin ja kovetteen mukaan, mutta ammattimiehet kykenevät määrittämään ne helposti. Esimerkiksi hartsin ollessa difunktionaalinen epoksihartsi ja kovetteen ollessa diamini, epoksiekvivalenttien suhde amiiniekvivalentteihin on edullisesti alueella 0,5:1 - 0,85:1 tai 1,25:1 - 2:1.

Toiseksi, kun hartsikoostumus sisältää sekä hartsia että kovetetta, kovete voi olla monivaihekovete. Hartsi ja kovete kovetetaan lämpötilassa, joka saa aikaan kovettumisreaktion ainoastaan osassa kovetteen aktiivisista kohdista. Toisessa vaiheessa koostumus voidaan kovettaa korkeammassa lämpötilassa kovettumisreaktion aikaansaamiseksi

kaikissa aktiivisissa kohdissa ja koostumuksen kovettamiseksi täydellisesti.

Kolmanneksi, kun tarra-aine on itsekovettu tai sisältää hartsia ja kovetetta stoikiometrisessa suhteessa, osittaisen kovettamisen kesto aika ja lämpötila voidaan valita sellaisiksi, että saavutetaan toivottu kovettumisen taso. Optimaalinen aika ja lämpötila vaihtelevat jälleen tarra-aineen sekä sen mukaan, onko siinä mahdollisesti mukana jotakin katalyyttiä. Ammattimiehet kykenevät helposti määrittämään optimiajan ja -lämpötilan tekemättä ylettömästi kokeita. Esimerkiksi tarra-aineen sisältäessä bismaleimidihartsia sen annetaan edullisesti reagoida 5 - 120 minuuttia lämpötilassa 120 - 150 °C.

Osaksi kovetetun tarra-aineen lasittumislämpötila on edullisesti riittävän alhainen, jotta esiaihi voidaan laminoida ja/tai muotoilla kovettamatta tarra-ainetta liikaa. Osaksi kovetetun, kestopuovimaisen epoksitarra-aineen lasittumislämpötila on edullisesti korkeintaan noin 130 °C ja vielä edullisemmin korkeintaan noin 80 °C. Osaksi kovetetun, kestopuovimaisen bismaleimiditarra-aineen lasittumislämpötila on edullisesti korkeintaan noin 180 °C ja vielä edullisemmin korkeintaan noin 120 °C. Toisaalta lasittumislämpötila on edullisesti riittävän korkea, jotta esiaihi voidaan käsitellä ja varastoida huoneenlämpötilassa. Lasittumislämpötila on edullisesti vähintään noin 40 °C ja vielä edullisemmin vähintään noin 60 °C. (Lasittumislämpötila voidaan mitata kätevästi differentiaalisien pyyhkäisykalorimetrian avulla).

Jotkut osaksi kovetetut tarra-aineet saattavat jatkaa kovettumistaan hitaasti huoneenlämpötilassa. Siksi esiaihi käytetään edullisesti reaktion seuraavassa vaiheessa, ennen kuin tarra-aine kovettuu merkittävästi lisää. Tarra-aine kestää edullisesti varastointia vähintään noin 2 viikkoa, edullisemmin vähintään noin kuukauden ja edullisimmin vähintään noin 3 kuukautta. (Tarra-ainetta

pidetään varastointia kestäväenä, kun sitä voidaan tietyn ajanjakson jälkeen yhä käyttää tarra-aineena niin, että saavutetaan riittävä adheesio ja se reagoi matriksin kanssa).

5 Esiaihio saatetaan kosketuksiin matriksihartsin kanssa, joka sisältää toista kovetettavissa olevaa hartsia tai hartsikoostumusta. Matriksihartsin tulisi kyetä reagoimaan esiaihion sisältämän, osaksi kovetetun tarra-aineen kanssa. Matriksihartsin ei tarvitse olla kemiallisesti
10 ti sukua tarra-aineelle, kunhan se kykenee reagoimaan tarra-aineen kanssa. Esimerkiksi epoksihartsitarra-ainetta voidaan käyttää syanaattiestermatriksihartsin kanssa tai päinvastoin. Edullisesti matriksihartsi on kuitenkin kemiallisesti sukua tarra-aineelle, kuten epoksitarra-aineet
15 ja epoksimatriksihartsit tai bismaleimiditarra-aineet ja bismaleimidimatriksihartsit. Edullisimmin matriksihartsi ja tarra-aine ovat olennaisilta osiltaan samoja tai poikkeavat pääasiassa hartsin ja kovetteen suhteen osalta. Matriksihartseihin pätevät sama kuvaus ja samat edulliset
20 toteutusmuodot kuin edellä tarra-aineiden yhteydessä esitettiin, paitsi että kovetetta tulisi käyttää vähintään stoikiometrinen määrä.

 Matriksihartsin määrän tulisi olla riittävä pitämään kuidut yhdessä, säilyttämään kuituorientaatio ja
25 edullisesti siirtämään kuormituksia murtuneiden kuitujen ympärillä. Tavallisesti on edullista minimoida matriksihartsin määrä komposiitissa. Kovetuksen jälkeen matriksihartsi ja tarra-aine muodostavat tavallisesti vähintään noin 25 til-% komposiitista ja useimmiten vähintään noin
30 35 til-%. Edullisesti matriksihartsi ja tarra-aine muodostavat korkeintaan noin 75 til-% komposiitista, edullisemmin korkeintaan noin 45 til-% ja edullisimmin korkeintaan noin 40 til-%.

 Matriksihartsi injektoidaan edullisesti riittävän
35 paineen alaisena sen painamiseksi kaikkialle esiaihioon,

jotta esiaihiö saadaan impregnoituksi hartsilla ja huokosten määrä kovetetussa komposiitissa saadaan minimoiduksi. Matriksihartsi injektoidaan edullisesti paineessa, joka on tyhjiön (0 kPa) ja 3 300 kPa:n (600 psig) välillä. Monesti
5 paine putoaa muotin poikki siirryttäessä niin, että paine saattaa olla tuloaukolla jopa noin 2 700 kPa (400 psig), samalla kun poistumisaukolla paine on 450 kPa (50 psig) tai sitä alempi. Kovetettu komposiitti sisältää edullisesti korkeintaan noin 5 til-% huokosia, edullisemmin korkeintaan noin 2 til-% ja edullisimmin korkeintaan noin
10 1 til-% huokosia.

Matriksihartsi ja tarra-aine asetetaan sitten alttiiksi sellaiselle lämpötilalle ja muille olosuhteille, jotka ovat sopivia niiden kovettamiseksi täydellisesti.
15 Optimaalinen aika ja lämpötila vaihtelevat jälleen käytettävän matriksihartsin ja tarra-aineen mukaan ja ovat ammattimiehille selviä. Matriksihartsin ja tarra-aineen ollessa tavanomaisia epoksihartseja loppukovetusvaihe kestää edullisesti 30 - 120 minuuttia ja toteutetaan lämpötila-
20 alueella 90 - 180 °C. Joidenkin epoksihartsien tapauksessa paras kovetuslämpötila saattaa kuitenkin olla jopa 250 °C tai sitäkin korkeampi. Kun matriksihartsi ja tarra-aine ovat bismaleimidihartseja, loppukovetusvaihe kestää edullisesti 60 - 240 minuuttia ja toteutetaan lämpötila-
25 alueella 150 - 210 °C, mitä seuraa 60 - 240 minuutin jälkikovetusvaihe lämpötilassa 175 - 230 °C. Loppukovetusvaihe saatetaan edullisesti päätökseen muotissa, joka antaa komposiitille toivotun muodon.

Tuloksena oleva kovetettu komposiitti voidaan jäähdyttää, viimeistellä ja käyttää matriksikomposiiteille tavanomaisella tavalla.
30

On esitetty teoria (tarkoittamatta sitä sitovaksi), että tarra-aineen levittyminen ei häiriinny merkittävästi, kun matriksihartsi injektoidaan, koska tarra-aine sidotaan substraattiin osittaisen kovetusreaktion aikana vai-
35

heessa 1. Edullisesti tarra-aine levitetään tasaisesti vaiheessa 1, niin että se säilyy tasaisesti levittyneenä läpi koko muovausprosessin.

Tämän menettelyn tehokkuus voidaan todistaa helposti leimaamalla tarra-aine kemiallisella leimausaineella, joka on detektoitavissa kvantitatiivisesti rikkomattomia menetelmiä käyttäen. Voidaan esimerkiksi sisällyttää pieni määrä bromattua epoksihartsia osaksi tarra-ainetta. Epoksihartsin sisältämä bromi on leimausosa, joka voidaan määrittää kvantitatiivisesti röntgenfluoresenssin avulla rikkomatta tuloksena olevaa komposiittiosaa. Tarra-aineen keskimääräinen pitoisuus eri kohdissa substraatin pintaa vaihtelee edullisesti korkeintaan noin 10 %, edullisemmin korkeintaan noin 5 % ja edullisimmin korkeintaan noin 1 %. Tämä menettely on yhtä tehokas tarra-aineiden levittymisen mittaamisessa komposiiteista, jotka on valmistettu muilla menetelmillä, esimerkiksi menetelmillä, joita on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 992 228 (Heck et al., 12. helmikuuta 1991) ja US-patenttijulkaisussa 5 080 851 (Flonc et al., 14. tammikuuta 1992).

Menetelmällä on myös muita etuja. Tarra-aineella käsiteltyjä esi-impregnoituja lujitteita (prepregejä) valmistetaan usein kuumentamalla substraattia ja tarra-ainetta muotissa, joka puristaa tarra-ainetta sisältävän esi-impregnaatin muodoltaan ja paksuudeltaan toivotunlaiseksi. Tekniikan tasoa edustavissa menetelmissä tarra-aine ei usein tartu kiinni substraattiin riittävän lujasti pitääkseen esi-impregnaatin paksuudeltaan toivottuna. Pääinvastoin tarra-ainekäsitelty esi-impregnaatti kimpoaa takaisin ja kasvaa paksuudeltaan eli "kohoaa", kun muotista poistetaan paine. Tämä kohoama on toisinaan 50 % tai enemmänkin. Myöhemmin, kun tarra-ainekäsitelty esi-impregnaatti pakataan muottiin hartsi-injektiomuovausta vasten, se on liian paksu muottiin. Muotin sulkeminen aiheuttaa esi-impregnaa-

tin vääntymisen tai poimuttumisen ja johtaa vialliseen komposiittiin.

Toisaalta tässä keksinnössä hyväksi käytettävät tarra-aineet tarttuvat lujemmin kiinni substraattiin, koska ne kovetetaan osaksi niiden ollessa kosketuksissa substraatin kanssa. Substraatti ei kohoa yhtä helposti ja antaa todennäköisemmin tulokseksi käyttökelpoisen kappaleen. Tarra-aineella käsitelty esi-impregnaatti kohooa muotissa edullisesti 0 - 25 % alkuperäisestä paksuudesta, edullisemmin 0 - 10 % ja edullisimmin 0 - 5 %. Kohoamisaste voidaan mitata vertaamalla tarra-ainekäsitellyn esi-impregnaatin paksuutta sen valmistamiseen käytetyn muotin sisäpaksuuteen.

Esimerkit

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu pelkästään illustratiivisiksi, eikä niitä saisi käsittää selityksen eikä patenttivaatimusten piiriä rajoittaviksi. Ellei toisin ole mainittu, kaikki osuudet ja prosenttiluvut perustuvat massaan.

Esimerkeissä käytetään seuraavia aineita:

Epoksihartsia A on bisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka viskositeetti on 4 400 cP lämpötilassa 25 °C ja epoksiekvivalenttimassa (EEW) 176 - 183 ja jota The Dow Chemical Company myy Tactix[®] 123 -epoksihartsina.

Epoksihartsia E on bromattu bisfenoli A:n diglysidyylietteri, jonka EEW on 305 - 355 ja jota The Dow Chemical Company myy nimellä DER[®] 542.

Epoksihartsia M on fluoreenia sisältävä epoksihartsia, joka sisältää sekä funktionaalisia epoksi- että aminoryhmiä, joten se kovettuu ilman erillistä kovetetta. Sen viskositeetti on 110 cP lämpötilassa 155 °C, ja sitä myy 3M Company PR-500-hartsina.

Bis-A on epoksihartsilaatua oleva bisfenoli A, jonka ekvivalenttimassa on 114,1 ja jota myy The Dow Chemical Company.

TBBA on tetrabromibisfenoli A [2,2-bis(3,5-dibromi-4-hydroksifenyyli)propani], jonka ekvivalenttimassa on 271,9 ja jota on saatavissa Schenectady Chemical Companyltä.

5 BMI-hartsin J on bismaleimidihartsin, jonka viskositeetti on 50 cP lämpötilassa 130 °C ja jota BASF Narmco myy nimellä 5250-4RTM.

Katalyytti A on etyyli-trifenyyli-fosfoniumasetatitietikkahappokompleksin 70-painoprosenttinen liuos.

10 Katalyytti B on sulfaniilihapon amidi (sulfaniili-amidi), jonka sulamislämpötila on 165 - 167 °C ja jota myy Aldrich Chemical.

Katalyytti C on 2-etyyli-4-metyyli-imidatsoli, jota on saatavissa Aldrich Chemicalilta.

15 Kovete A on sykloheksyyli-diamiini, jonka amiiniekvivalenttimassa on 28,5 ja jota Milliken Chemical Company myy nimellä Millamine™ 5260.

Esimerkki 1

20 **Menetelmä, jossa käytetään suurempimoolimassaista bromattua epoksihartsitarra-ainetta**

Valmistetaan suurempimoolimassainen (advanced), bromia sisältävä epoksihartsi. Epoksihartsi E (500 g), bis-A (132 g) ja TBBA (67 g) kuumennetaan typpikaasukehän alla ympäristön lämpötilasta lämpötilaan 60 °C ilman sekoitusta. Lämpötilassa 60 °C reaktioseoksen viskositeetti on riittävän alhainen, jotta se sallii kuumennuksen lämpötilasta 60 °C lämpötilaan 80 °C samalla sekoittaen. Reaktioseokseen, jota sekoitetaan, lisätään pisaroittain katalyytti A (0,62 g, 1 100 ppm). Lämpötila nostetaan 45 minuutin aikana arvosta 80 °C arvoon 150 °C. Lämpötilan 150 °C tienoilla tapahtuu lämmön kehittymistä ja kuumennusta vähennetään, jotta reaktiolämpötila ei ylitä arvoa 200 °C. Sekoitusta jatketaan noin lämpötilassa 190 °C vielä 45 minuuttia. Kuuma reaktiotuote kaadetaan viilleälle

tarttumattomalle pinnalle noin 6,4 mm (1/4 tuumaa) paksuksi kerrokseksi.

Jäähdyttyään ja jähmetyttyään suurempimoolimassainen hartsi hajoaa hiutaleiksi. Hiutaleinen suurempimoolimassainen hartsi jauhetaan hienoksi jauheeksi käyttämällä Bantam-myllyä (Mikro-Pul Corporation), joka on varustettu kalanruotokuvioisella rakoseulalla [0,33 mm (0,013 tuumaa)]. Jauhantakammio jäähdytetään nestetypellä ympäristön lämpötilaan hartsiyhdisteen sulamisen estämiseksi jauhamisprosessin aikana.

Suurempimoolimassainen hartsi sisältää 2,84 paino-% bromia ja sen epoksiekvivalenttimassa on noin 746 titraamalla määritettynä. Sen sulamislämpötila (endotermin minimi) on 58,4 °C differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian (DSC) mukaan.

Suurempimoolimassaista hartsia käytetään tarra-aineena laminoitujen esiaihioiden valmistamiseksi. Suurkäyttörullasta leikataan kahdeksan neliömäistä AW370-8H AS4-W-hiilikuitulujitekangaspalaa (-kerrosta) (Hercules Aerospace), joiden sivun pituus on 203,2 mm (8 tuumaa). Kunkin kerroksen pinnalle sirotellaan noin 2 paino-% seosta, joka sisältää noin 9,3 g suurempimoolimassaista epoksihartsia, 0,6 g katalyyttiä B ja 0,1 g katalyyttiä C, tasaiseksi päällysteeksi. Kerrokset sijoitetaan kiertoilmauuniin lämpötilaan 93 °C (200 °F) 1 minuutiksi seoksen sulattamiseksi ja kiinnittämiseksi kuhunkin kerrokseen. Kerrokset poistetaan sitten uunista ja niiden annetaan jäähtyä ympäristön lämpötilaan.

Kerrokset pinotaan käsitelty puoli ylöspäin ja niitä kuumennetaan alipainepussituslaitteistossa alipaineessa 98,2 kPa (737 mmHg) ja lämpötilassa 121 °C (250 °F) noin 30 minuuttia, sitten ne jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Tuloksena olevan esiaihiön paksuus on noin 3,8 mm (0,15 tuumaa) ja se on varsin kosketusjäykkä. Eri kerrokset ovat lujasti kiinnittyneinä toisiinsa sideaineseoksen osittai-

sen reagoinnin johdosta. Kokeelliset kuoriutumislujuusmitaukset osoittavat, että osaksi kovetetulla esiaihiolla on kolminkertainen kuoriutumislujuus kovettamattomien esiaihioiden kuoriutumislujuuteen verrattuna.

5 Laminoitua esiaihiota käytetään komposiitin valmistamiseen. Laminoitu esiaihiio sijoitetaan metalliseen pesämuottiin, jonka mitat ovat suljettuna seuraavat: leveys 381 mm (15 tuumaa), pituus 508 mm (20 tuumaa) ja korkeus 3,2 mm (1/8 tuumaa). Muotissa olevia aukkoja voidaan käyttää hartsin pumppaamiseen muottiin ja aineen päästämiseen
10 valumaan ulos muotista. Suljettu muotti kuumennetaan lämpötilaan 60 °C (140 °F). Muottipesään syötetään epoksihartsin A (1 100 g) ja kovetteen A (192,5 g, 17,5 pph) seosta lämpötilassa 49 °C (120 °F) typpikaasukehän [160
15 kPa (10 psig)] alla. Muotissa olevista poistumisventtiileistä kerätään 70 ml hartsia. Poistumisventtiilit suljetaan ja hartsiin kohdistuva paine nostetaan 520 kPa:ksi (60 psig). Muotin lämpötila nostetaan arvoon 177 °C (350 °F) nopeudella 2 °C/minuutti ja pidetään arvossa
20 177 °C 30 minuuttia injektoidun hartsiseoksen kovettamiseksi. Muotti jäähdytetään lämpötilaan 60 °C (140 °F) nopeudella 3 °C/minuutti, ja sen jälkeen kovitettu komposiitti poistetaan siitä.

Esimerkki 2

25 **Komposiitin valmistus käyttämällä suurempimoolimassaista BMI-tartuteyhdistettä**

 Valmistetaan suurempimoolimassainen BMI-tarra-aine. BMI-hartsi J (1000 g, erä 27 821) punnitaan 2 litran hartsikattilaan. Hartsikattila sijoitetaan kiertoilmauuniin
30 lämpötilaan 110 °C (230 °F) noin 1 tunniksi hartsin viskositeetin alentamiseksi. Kattilaa kuumennetaan infrapunalamppuja käyttäen ja samalla sekoittaen noudattamalla taulukossa 1 esitettyjä aikoja ja lämpötiloja.

Taulukko 1

			Hartsin viskositeetti
	Aika (min)	Lämpötila (°C)	lämpötilassa 150 °C (cP)
	0	78	-
5	10	99	-
	20	125	-
	30	140	-
	40	140	<10
	50	140	30
10	60	140	50
	70	140	78
	100	140	242
	120	141	546
	140	139	1021
15	147	141	1621
	151	140	2173

Lopullisen jäähdytetyn tarra-ainetuotteen viskositeetti on noin 2 000 cP lämpötilassa 150 °C.

- 20 Suurkäyttörullasta leikataan kahdeksan neliömäistä AW370-8H AS4-W -hiilikuitulujitekangaspalaa (-kerrosta) (Hercules Aerospace), joiden sivun pituus on 203,2 mm (8 tuumaa). Kunkin kahdeksan kerroksen pinnalle sirotellaan käsin noin 5 paino-% BMI-tarra-ainetta tasaiseksi
- 25 päällysteeksi. Kerrokset sijoitetaan kiertoilmauuniin lämpötilaan 93 °C (200 °F) 1 minuutiksi BMI-yhdisteseoksen sulattamiseksi ja kiinnittämiseksi kuhunkin kerrokseen. Kerrokset poistetaan sitten uunista ja niiden annetaan jäähtyä ympäristön lämpötilaan.
- 30 Kerrokset pinotaan käsitelty puoli ylöspäin, ja niitä kuumennetaan alipainepussituslaitteistossa alipaineessa 98,2 kPa (737 mmHg) ja lämpötilassa 140 °C (280 °F) noin 30 minuuttia. Uuni kytketään pois päältä, ja alipainepussituslaitteiston annetaan jäähtyä ympäristön lämpötilaan säilyttäen siinä alipaine. Laminoidun esiaihiön pak-
- 35

suus on noin 3,8 mm (0,15 tuumaa) ja se on varsin kosketusjäykkä. Eri kerrokset ovat lujasti kiinnittyneinä toisiinsa sideaineseoksen osittaisen reagoinnin johdosta.

5 Laminoitu esiaiho sijoitetaan metalliseen pesämuottiin, jonka leveys on suljettuna 381 mm (15 tuumaa), pituus 508 mm (20 tuumaa) ja korkeus 3,2 mm (1/8 tuumaa) ja jossa on syöttö- ja poistumisventtiilejä. Suljettu muotti kuumennetaan lämpötilaan 138 °C (280 °F). Muottiin injektoidaan BMI-hartsia J lämpötilassa 138 °C (280 °F) ja
10 paineessa 160 kPa (10 psig). Venttiili E avataan tässä vaiheessa nestemäisen hartsin syöttämiseksi muottipesään. Sen jälkeen kun poistumisventtiileistä on kerätty 70 ml hartsia, ne suljetaan ja hartsiin kohdistuva paine nostetaan 2 500 kPa:ksi (350 psig). Muotin lämpötila nostetaan
15 arvoon 191 °C (375 °F) nopeudella 2 °C/minuutti ja pidetään arvossa 191 °C 240 minuuttia injektoidun hartsiseoksen kovettamiseksi. Muotti jäähdytetään lämpötilaan 60 °C (140 °F) nopeudella 3 °C/minuutti, ja kovetettu komposiittituote poistetaan siitä.

20 **Esimerkki 3**

Komposiitin valmistus käyttämällä fluoreenia sisältävää epoksihartsitarra-ainetta

Suurkäyttörullasta leikataan kahdeksan neliömäistä AW370-8H AS4-W -hiilikuitulujitekangaspalaa (-kerrosta)
25 (Hercules Aerospace), joiden sivun pituus on 203,2 mm (8 tuumaa). Valmistetaan tarra-aine suurentamalla epoksihartsin M moolimassaa, kunnes sen sulamislämpötila on noin 60 °C. Kunkin kerroksen pinnalle sirotellaan noin 5 paino-% tarra-ainetta tasaiseksi päällysteeksi. Kerrokset
30 sijoitetaan kiertoilmauuniin lämpötilaan 93 °C (200 °F) 1 minuutiksi tarra-aineen sulattamiseksi ja kiinnittämiseksi kuhunkin kerrokseen. Kerrokset poistetaan sitten uunista ja niiden annetaan jäähtyä ympäristön lämpötilaan.

Kerrokset pinotaan käsitelty puoli ylöspäin, ja
35 niitä kuumennetaan alipainepussituslaitteistossa suunnil-

leen alipaineessa 98,2 kPa (737 mmHg) ja lämpötilassa 121 - 150 °C (280 - 300 °F) noin 30 minuuttia, sitten ne jäähdytetään huoneenlämpötilaan. Tuloksena olevan laminoi-

5 dun esiaihiön paksuus on noin 3,8 mm (0,15 tuumaa) ja se on varsin kosketusjäykkä. Eri kerrokset ovat lujasti kiinnittyneinä toisiinsa sideaineseoksen osittaisen reagoinnin johdosta. Kokeelliset kuoriutumislujuusmittaukset osoittavat, että osaksi kovetetulla esiaihiolla on kolminkertainen kuoriutumislujuus kovettamattomien esiaihioiden kuoriutumislujuuteen verrattuna.

10

Laminoitua esiaihiota käytetään komposiitin valmistamiseen. Laminoitu esiaihiö sijoitetaan metalliseen pesämuottiin, jonka mitat ovat suljettuna seuraavat: leveys 381 mm (15 tuumaa), pituus 508 mm (20 tuumaa) ja korkeus

15 3,2 mm (1/8 tuumaa). Muotissa olevia aukkoja voidaan käyttää hartsin pumppaamiseen muottiin ja aineen päästämiseen valumaan ulos muotista. Suljettu muotti kuumennetaan lämpötilaan 121 - 150 °C (280 - 300 °F). Muottipesään syötetään epoksihartsia M lämpötilassa 145 - 150 °C (310 -

20 300 °F) tyypikaasukehän [160 kPa (10 psig)] alla. Muotissa olevista poistumisventtiileistä kerätään 70 ml hartsia. Poistumisventtiilit suljetaan ja hartsiin kohdistuva paine nostetaan 2 500 kPa:ksi (350 psig). Muotin lämpötila nostetaan arvoon 191 °C (375 °F) nopeudella 2 °C/minuutti ja

25 pidetään arvossa 191 °C 120 minuuttia injektoidun hartsiseoksen kovettamiseksi. Muotti jäähdytetään lämpötilaan 60 °C (140 °F) nopeudella 3 °C/minuutti, ja sen jälkeen kovetettu komposiitti poistetaan siitä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä matriksikomposiitin valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää seuraavat vaiheet:

5 (1) lujittavan substraatin saattamisen kosketuksiin tarra-aineen kanssa, jolloin saadaan aikaan esiaiho,

 (2) yhden tai useamman esiaiheen pakkaamisen muotiin,

 (3) matriksihartsin injektoinnin muotiin, joka
10 hartsin on toinen kovetettavissa oleva hartsi tai hartsikoostumus, joka kykenee reagoimaan tarra-aineen kanssa, ja

 (4) tarra-aineen ja matriksihartsin kovettamisen, jolloin muodostuu komposiitti,
t u n n e t t u siitä, että tarra-aine on ensimmäinen kovetettavissa oleva hartsi tai hartsikoostumus, joka kove-
15 tetaan osaksi sen ollessa kosketuksissa substraatin kanssa niin, että se tarttuu kiinni substraattiin, mutta säilyy kestonmuovimaisena ja kykenevänä reagoimaan edelleen.

2. Monikerroksinen esiaiho, joka sisältää

20 (1) vähintään kaksi kerrosta lujittavaa substraattia, joka soveltuu käytettäväksi matriksikomposiitissa, ja

 (2) 1 - 15 paino-% (substraatin massasta lasketuna) tarra-ainetta kiinnittyneenä substraattiin,
t u n n e t t u siitä, että tarra-aine on kestonmuovimainen, osaksi kovettunut, kovetettavissa oleva hartsi tai
25 hartsikoostumus, joka on joko (1) yksi ainoa hartsi, joka on itsekovettuva, tai (2) osaksi kovettunut seos, joka sisältää hartsia ja sille soveltuvaa kovetetta.

3. Kumman tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä tai esiaiho, t u n n e t t u
30 sistä, että tarra-aine on hartsi, joka kovettuu vaatimatta erillistä kovetetta.

4. Kumman tahansa patenttivaatimuksista 1 ja 2 mukainen menetelmä tai esiaiho, t u n n e t t u siitä,

että tarra-aine sisältää kovetettavissa olevaa hartsia ja sille soveltuva kovetetta.

5 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä tai esiaihiö, t u n n e t t u siitä, että hartsi on epoksihartsi ja kovete on epoksihartseille soveltuva kovete.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä tai esiaihiö, t u n n e t t u siitä, että tarra-aine sisältää ylimäärin kovetettavissa olevaa hartsia tai kovetetta stoikiometriseen määrään nähden.

10 7. Minkä tahansa edellä esitetyn patenttivaatimuksen mukainen menetelmä tai esiaihiö, t u n n e t t u siitä, että esiaihiön sisältämän, osaksi kovettuneen tarra-aineen lasittumislämpötila on arvojen 30 °C ja 180 °C välillä.

15 8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 ja 3 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarra-aineen määrä suhteessa substraattiin on esiaihiössä 1 - 15 paino-%.

20 9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 ja 3 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi

25 (1a) usean esiaihiön puristamisen yhteen lämpötilassa, joka on korkeampi kuin tarra-aineen lasittumislämpötila, riittävän korkeassa paineessa ja puristusajan ollessa riittävä esiaihiöiden laminoimiseksi yhteen.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 ja 3 - 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että matriksihartsin rungon rakenne ja reaktiiviset ryhmät ovat samanlaisia kuin tarra-aineen.

30 11. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 ja 3 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarra-aineen osittainen kovetus sen ollessa kosketuksissa substraatin kanssa tehdään paineen alaisena ja kovetusaste valitaan sellaiseksi, että tarra-aineella käsitelty esi-imp-

regnaatti (prepregi) kohoaa 0 - 25 %, kun paine poistetaan.

12. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 ja 3 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

5 (a) tarra-aine sisältää leimausosan, joka voidaan analysoida kvantitatiivisesti komposiitin muodostuksen jälkeen rikkomatta komposiittia, ja

10 (b) leimausosan määrä analysoidaan komposiittia rikkomattomilla menetelmillä vähintään kahdesta eri kohdasta komposiittia vaiheen (2) aikana tai jälkeen.

Patentti- ja innovaatiolinja

TUTKIMUSRAPORTTI

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
955317	B29B 15/10
	☐ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US:
☐ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
☐ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys	Tutkija	
12.8.96	OC	