

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-541443

(P2013-541443A)

(43) 公表日 平成25年11月14日(2013.11.14)

(51) Int.Cl.
B29B 15/14 (2006.01)F1
B29B 15/14テーマコード (参考)
4F072

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 78 頁)

(21) 出願番号 特願2013-529301 (P2013-529301)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月14日 (2011.9.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年4月2日 (2013.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/051614
 (87) 国際公開番号 W02012/037265
 (87) 国際公開日 平成24年3月22日 (2012.3.22)
 (31) 優先権主張番号 61/427, 941
 (32) 優先日 平成22年12月29日 (2010.12.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/383, 906
 (32) 優先日 平成22年9月17日 (2010.9.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 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
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化ナノ粒子装填熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ及びケーブル、並びに方法

(57) 【要約】

固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維を含む、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであって、固化されたポリマー複合体マトリックスは更に、ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成されるポリマーと、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する多数のナノ粒子と、また任意に、実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シースと、を更に含む、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。幾つかの実施形態では、複数の粒子には、コアと、該コアに結びついた、液体状態から硬化されたポリマーと反応する表面修飾剤と、を有する表面修飾粒子が含まれる。1本以上のそのような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む撚りケーブル、並びにそのような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ及び撚りケーブルを作製及び使用方法も説明される。

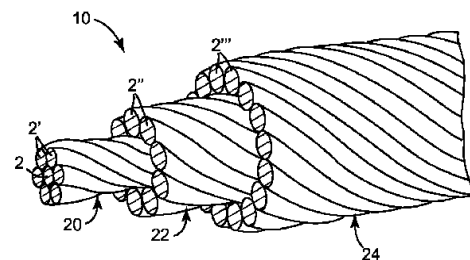


FIG. 1B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の実質的に連続する繊維を、液体ポリマー前駆体と、前記液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された複数の粒子と、を含有するポリマー複合体マトリックスで含浸させる工程であって、前記複数の粒子が 1 マイクロメートル以下の中央径を有する、工程と、

前記ポリマー複合体マトリックスで含浸させた前記繊維を、ダイを通して引っ張る工程と、

前記液体ポリマー前駆体を硬化させて、硬化ポリマーを形成し、前記ポリマー複合体マトリックスを前記ダイ内で少なくとも部分的に固化し、それによって、実質的に連続する熱硬化性ポリマー複合体ワイヤフィラメントを形成する工程と、

任意で、前記実質的に連続な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤフィラメントを、耐食シースで包囲する工程と、を含む、方法。

【請求項 2】

複数の実質的に連続な繊維を、液体ポリマー前駆体と、前記液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された複数の粒子とを含有するポリマー複合体マトリックスで含浸させる工程であって、前記複数の粒子が、ナノ粒子コアと、前記ナノ粒子コアと結びついた反応性表面修飾剤とを更に含有する反応性表面修飾粒子を含み、更に前記複数の粒子が、1 マイクロメートル以下の中央径を有する、工程と、

前記ポリマー複合体マトリックスで含浸させた前記繊維を、ダイを通して引っ張る工程と、

前記液体ポリマー前駆体を前記反応性表面修飾剤と反応させることによって、前記液体ポリマー前駆体を硬化させて、硬化ポリマーを形成し、前記ポリマー複合体マトリックスを前記ダイ内で少なくとも部分的に固化し、それによって、実質的に連続な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤフィラメントを形成する工程と、

任意で、前記実質的に連続な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤフィラメントを、耐食シースで包囲する工程と、を含む、方法。

【請求項 3】

前記複数の実質的に連続する繊維が、前記実質的に連続する複合体ワイヤフィラメントの長手方向軸に対して実質的に平行にとられた方向で、実質的に平行である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記複数の粒子が、250 nm 以下の中央径を有する、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記複数の実質的に連続な繊維が、複数の繊維表面を更に備え、前記複数の粒子が、前記硬化されたポリマー内の前記複数の繊維表面に実質的に接触しない、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記耐食シースが、少なくとも 1 つの放射線硬化されたポリマー、熱硬化性ポリマー、少なくとも 145℃ のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー、フルオロポリマー、テープ、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記複数の粒子が、前記ポリマー複合体マトリックスの 40 重量% 以下を構成する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記硬化されたポリマーが、少なくとも 150℃ のガラス転移温度を呈する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記硬化されたポリマーが、前記ポリマー前駆体を硬化させることによって形成される

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂を含み、更に前記複数の粒子が、前記ポリマー複合体マトリックスの0.5～40重量%を構成し、任意で、前記ポリマー前駆体がエポキシ樹脂及び無水物を含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記硬化されたポリマーが、ビニルエステル樹脂を含み、更に前記複数の粒子が、前記ポリマー複合体マトリックスの0.5～40重量%を構成する、請求項8に記載の方法。

【請求項11】

前記ポリマー複合体マトリックスを前記ダイ内で少なくとも部分的に固化させる工程が、前記液体ポリマー前駆体を架橋することを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記マトリックスで含浸させた前記連続繊維を、予成形機を通して引っ張る工程と、前記繊維を減量する工程と、を更に含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記ポリマー複合体マトリックスを前記ダイ内で少なくとも部分的に固化させて、前記複合体ワイヤフィラメントを形成した後で、前記液体ポリマー前駆体を事後硬化する工程を更に含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

特定のライン速度で特定の組成の前記複合体ワイヤフィラメントを形成するために必要な引張力が、前記特定の組成を有するが前記複数の粒子は含めない複合体ワイヤを、前記特定のライン速度で形成するために必要な引張力に対して、少なくとも20%低減される、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか一項に記載の方法に従って作製される、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項16】

固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維であって、前記固化されたポリマー複合体マトリックスが、液体ポリマー前駆体を液体状態から硬化することによって形成される熱硬化性ポリマーと、前記液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された複数の粒子と、を更に含む、更に前記複数の粒子が、1マイクロメートル以下の中央径を有する、実質的に連続な繊維と、

任意で、前記実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シースと、を備える、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項17】

固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維であって、前記固化されたポリマー複合体マトリックスが更に、液体ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成される熱硬化性ポリマーと、前記液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された複数の粒子と、を含み、前記複数の粒子が、ナノ粒子コアと、前記ナノ粒子コアと結びつき、また前記ポリマー前駆体と反応する表面修飾剤と、を更に含む表面修飾粒子を含み、更に、前記複数の粒子が、1マイクロメートル以下の中央径を有する、実質的に連続な繊維と、

任意で、前記実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シースと、を含む、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項18】

前記複数の実質的に連続な繊維が、前記実質的に連続なフィラメントの長手方向軸に対して実質的に平行にとられた方向で、実質的に平行である、請求項15～17のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項19】

前記複数の粒子が、250nm以下の中央径を有する、請求項15～18のいずれか一

10

20

30

40

50

項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 20】

前記複数の連続繊維が、前記実質的に連続なフィラメントの少なくとも 66 体積パーセントを構成する、請求項 15～19 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 21】

前記複数の連続繊維が、アラミド繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、金属繊維、ポリマー繊維、炭素繊維、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも 1 つの繊維を含む、請求項 15～20 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

10

【請求項 22】

前記複数の実質的に連続な繊維が、複数の繊維表面を更に含み、前記複数の粒子が、前記複数の繊維表面に実質的に接触しない、請求項 15～21 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 23】

前記固化されたポリマー複合体マトリックスが、架橋ポリマーを含む、請求項 15～22 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 24】

前記固化されたポリマー複合体マトリックスが、少なくとも 150℃のガラス転移温度を呈する、請求項 15～23 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

20

【請求項 25】

ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成される前記熱硬化性ポリマーが、少なくとも 150℃のガラス転移温度を呈する、請求項 15～24 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 26】

ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成される前記熱硬化性ポリマーが、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シアノ酸エステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、又はそれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 15～25 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

30

【請求項 27】

ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成される前記熱硬化性ポリマーが、無水物で硬化されるエポキシ樹脂を含む、請求項 26 に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 28】

ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成される前記熱硬化性ポリマーが、不飽和ポリエステル樹脂を硬化させることによって形成されるポリエステル樹脂を含む、請求項 26 に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 29】

前記耐食シースが、少なくとも 1 つの放射線硬化されたポリマー、熱硬化性ポリマー、少なくとも 145℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー、フルオロポリマー、テープ、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 15～28 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

40

【請求項 30】

前記複数の粒子が、前記粒子の表面と結びつく少なくとも 1 つの表面修飾剤を含む、請求項 15～29 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 31】

前記複数の粒子が、シリカ粒子、カルサイト粒子、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 15～30 のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項 32】

50

前記複数の粒子が、シリカ粒子であって、前記シリカ粒子の表面に共有結合される少なくとも1つの表面修飾剤を更に含むシリカ粒子を含む、請求項31に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項33】

前記複数の粒子が、カルサイト粒子であって、前記カルサイト粒子の表面にイオンの結びつく表面修飾剤を更に含むカルサイト粒子を含む、請求項31又は32に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項34】

前記複数の粒子が、250nm以下の中央径を有する、請求項15～33のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項35】

前記複数の粒子が、100nm以下の中央径を有する、請求項34の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項36】

前記複数の粒子が、数値を基準とする粒子直径の多モード分布を示す、請求項15～35のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項37】

前記ポリマー複合体マトリックスが、少なくとも1マイクロメートルの中央径を有する複数の充填粒子を更に含む、請求項15～36のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項38】

前記ワイヤの断面直径が、約1mm～約2.5cmである、請求項15～37のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ。

【請求項39】

少なくとも1つの、請求項15～38のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む、ケーブル。

【請求項40】

撚りケーブルであって、少なくとも1つの、請求項15～38のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含み、前記撚りケーブルが、

中心長手方向軸を画定するコアワイヤと、

前記コアワイヤの周りに撚られた第1の複数のワイヤと、

前記第1の複数のワイヤの周りに撚られた第2の複数のワイヤと、からなる、撚りケーブル。

【請求項41】

螺旋状に撚られたケーブルであって、少なくとも1つの、請求項15～38のいずれか一項に記載の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含み、前記螺旋状に撚られたケーブルが、

中心長手方向軸を画定するコアワイヤと、

前記コアワイヤの周りに、第1の撚り方向において、前記中心長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度で螺旋状に撚られ、また第1の撚り長さを有する、第1の複数のワイヤと、

前記第1の複数のワイヤの周りに、第2の撚り方向において、前記中心長手方向軸に対して画定される第2の撚り角度で螺旋状に撚られ、また第2の撚り長さを有する、第2の複数のワイヤと、からなる、螺旋状に撚られたケーブル。

【請求項42】

熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを作製する方法であって、

第1の複数のワイヤを、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに撚る工程と、

前記第1の複数のワイヤの周りに、第2の複数のワイヤを撚る工程と、

任意で、25℃への冷却の際に前記撚りポリマー複合体ワイヤを撚り構成に保持するのに十分な温度へ、前記撚られた第1及び第2の複数のワイヤを加熱する工程と、

任意で、前記コアワイヤ、前記第1の複数のワイヤ、又は前記第2の複数のワイヤのう

10

20

30

40

50

ちの少なくとも1つを、耐食シースで包囲する工程と、を含み、

前記コアワイヤ、前記第1の複数のワイヤ、又は前記第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つが、

固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維であって、前記固化されたポリマー複合体マトリックスが更に、ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成されるポリマーと、1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子とを含み、前記複数の粒子が、前記固化されたポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散される、実質的に連続な繊維と、任意で、前記実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シースとを更に含む、少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤからなる、方法。

10

【請求項43】

ポリマー複合体ケーブルを作製する方法であって、

第1の複数のワイヤを、中心長手方向軸を画定するワイヤからなるコアの周りに螺旋状に撚る工程であって、前記第1の複数のワイヤの螺旋状の撚りは、第1の撚り方向において、前記中心長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度で実行される工程と、

第2の複数のワイヤを、前記第1の複数のワイヤの周りに螺旋状に撚る工程であって、前記第2の複数のワイヤを螺旋状に撚る工程は、前記第1の撚り方向において、前記中心長手方向軸に対して画定される第2の撚り角度で実行される工程と、

任意で、25℃への冷却の際に前記螺旋状に撚られたワイヤを螺旋状に撚られた構成に保持するのに十分な温度へ、前記螺旋状に撚られた第1及び第2の複数のワイヤを加熱する工程と、

20

任意で、前記コア、前記第1の複数のワイヤ、又は前記第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つを、耐食シースで包囲する工程と、を含み、

前記コアワイヤ、前記第1の複数のワイヤ、又は前記第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つが、

固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維であって、前記固化されたポリマー複合体マトリックスが更に、ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成されるポリマーと、1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子とを含み、前記複数の粒子が、前記ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散される、実質的に連続な繊維と、任意で、前記実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シースとを更に含む、少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2010年9月17日に出願された米国特許仮出願第61/383,906号、及び2010年12月29日に出願された同第61/427,941号の利益を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、強化用繊維及びナノ粒子を含む熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、そのような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを使用して作製されるケーブル、並びにそのようなポリマー複合体ワイヤ及びケーブルを作製及び使用方法に関する。

40

【背景技術】

【0003】

ケーブル撚りは、通常は螺旋状の構成で、個々のワイヤを組み合わせ、完成したケーブルを製造するプロセスである。得られる撚りケーブルは、同等な断面積の中実棒から得られるよりも高い柔軟性をもたらす。また、ケーブルが取扱、架設、及び使用中に曲げる力を受けた場合に、撚りケーブルは全体的な円形の断面形状を維持するので、撚り配置は有

50

益である。そのような撚りケーブルは、ホイストケーブル、航空機用ケーブル、海底ケーブル及びテザー、並びに送電ケーブルといった、種々の用途に使用される。

【0004】

撚り送電ケーブルは、典型的に、銅、アルミニウム、又は銅などの延性金属から製造される。例えば、裸の架空送電ケーブルといった、幾つかの場合において、撚りワイヤコアは、撚りワイヤ伝導体層に囲まれている。撚りワイヤコアは、例えば、銅などの、第1の材料から作製される延性金属ワイヤを含む場合があり、外側の動力伝導層は、例えば、アルミニウムなどの、別の材料から作製される延性金属ワイヤを含む場合がある。幾つかの場合において、撚りワイヤコアは、より大きな直径の送電ケーブルの製造の入力材料として使用される、あらかじめ撚られたケーブルであってもよい。撚り送電ケーブルは概して、わずか7本の個々のワイヤから、50本以上のワイヤを含む、より一般的な構造体を含み得る。

10

【0005】

ケーブル撚りプロセス中、延性金属ワイヤには、金属材料の降伏応力を超えるが最大応力又は破壊応力を下回る応力がかかる。比較的小半径の先行のワイヤ層又はコアワイヤの周りに螺旋状に巻かれる際に、この応力によって、金属ワイヤが可塑的に変形される。近年、新規の形状に容易には可塑的に変形され得ない材料から作製された複合体ワイヤを使用して作製される有用なケーブルが発表されたが、それらは脆性なことがある。

【0006】

このような複合体ワイヤケーブルの一例は、繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤを含有する金属マトリックス複合体ワイヤケーブルによって提供される。このような金属マトリックス複合体ワイヤは、延性金属ワイヤと比較してそれらの改善された機械的特性のために魅力的であるが、それらの応力歪み応答において本質的に弾性である。繊維強化ポリマーマトリックス複合体ワイヤを含有する幾つかのポリマー複合体ワイヤケーブルはまた、例えば、米国特許第4,961,990号、同第5,126,167号、同第7,060,326号、同第7,093,416号、同第7,179,522号、同第7,438,971号、同第7,683,262号、及びPCT国際公開第WO 97/00976号に開示される繊維強化ポリマーマトリックス複合体ワイヤとして、当該技術分野で既知である。

20

【発明の概要】

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

簡潔に述べると、一態様において、本開示は、複数の実質的に連続な繊維を、液体ポリマー前駆体と、その液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子（すなわち、ナノ粒子）とを含有するポリマー複合体マトリックスで含浸させる工程と、ポリマー複合体マトリックスで含浸させた繊維を、ダイを通して引っ張る工程と、ポリマー複合体マトリックスを少なくとも部分的に固化させて、実質的に連続の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤフィラメントを形成する工程と、任意で、実質的に連続な複合体ワイヤフィラメントを、耐食シースで包囲する工程と、を含む、方法を説明する。特定の例示的实施形態では、複数の粒子は、1,000nm以下、900nm以下、800nm以下、750nm以下、700nm以下、600nm以下、500nm以下、400nm以下、300nm以下、250nm以下、200nm以下、100nm以下、或いは50nmの中央径を有する、ナノ粒子である。

40

【0008】

幾つかの例示的实施形態では、複数の粒子は、コアと、ナノ粒子コアと結びついた反応性表面修飾剤とを更に含む、反応性表面修飾ナノ粒子を含む。特定の例示的实施形態では、複数のナノ粒子は、1,000nm以下、900nm以下、800nm以下、750nm以下、700nm以下、600nm以下、500nm以下、400nm以下、300nm以下、250nm以下、200nm以下、100nm以下、又は50nm以下でさえもの中央径を有する。幾つかの特定の实施形態では、複数の粒子は、ポリマー複合体マトリッ

50

クスの40重量%以下を構成する。

【0009】

前述の態様及び実施形態のうちの幾つかでは、複数の実質的に連続な繊維は、実質的に連続な複合体ワイヤフィラメントの長手方向軸に対して実質的に平行にとられた方向で、実質的に平行である。幾つかの特定の例示的实施形態では、複数の実質的に連続な繊維は、複数の繊維表面を更に備え、また複数の粒子は、複数の繊維表面に実質的に接触しない。前述の実施形態のうちの幾つかでは、耐食シースは、少なくとも1つの放射線硬化されたポリマー、熱硬化性ポリマー、少なくとも145℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー、フルオロポリマー、テープ、又はそれらの組み合わせを含む。

【0010】

前述のうちの任意の他の例示的实施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体は、少なくとも150℃のガラス転移温度を呈する。幾つかの例示的实施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体は、エポキシ樹脂を含み、また複数の粒子は、ポリマー複合体マトリックスの0.5~40重量%を構成する。特定の例示的实施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体は、ビニルエステル樹脂を含み、また複数の粒子は、ポリマー複合体マトリックスの0.5~40重量%を構成する。

【0011】

前述の任意のものの他の実施例では、ポリマー複合体マトリックスをダイ内で少なくとも部分的に固化させる工程は、液体ポリマー前駆体を架橋することを含む。更なる例示的实施形態では、該方法は、マトリックスで含浸させた連続繊維を、予成形機を通して引っ張る工程と、繊維を減量する工程とを、更に含む。特定の例示的实施形態では、該方法は、ポリマー複合体マトリックスをダイ内で少なくとも部分的に固化させて、複合体ワイヤフィラメントを形成した後に、部分的に硬化された液体ポリマー前駆体を事後硬化する工程を更に含む。幾つかの特定の例示的实施形態では、特定のライン速度で特定の組成の複合体ワイヤフィラメントを形成するために必要な引張力が、特定の組成を有するが、複数の粒子は含めない複合体ワイヤを、その特定のライン速度で形成するために必要な引張力に対して、少なくとも20%低減される。

【0012】

別の態様では、本開示は、先行する方法のうちのいずれかに従って作製される熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを説明する。

【0013】

また別の態様では、本開示は、固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維を含む、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを説明し、固化されたポリマー複合体マトリックスは更に、ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成されるポリマーと、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子（すなわち、ナノ粒子）と、また任意で、実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シースと、を更に含む。

【0014】

幾つかの例示的实施形態では、複数の粒子は、ナノ粒子コアと、ナノ粒子コアと結びつき、また液体状態から硬化されたポリマーと反応する、反応性表面修飾剤とを更に含む、表面修飾粒子を含む。特定の例示的实施形態では、複数のナノ粒子は、1,000nm以下、900nm以下、800nm以下、750nm以下、700nm以下、600nm以下、500nm以下、400nm以下、300nm以下、250nm以下、200nm以下、100nm以下、あるいは50nmの中央径を有する。

【0015】

前述の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ実施形態のうちの幾つかにおいて、複数の実質的に連続な繊維は、実質的に連続な複合体ワイヤフィラメントの長手方向軸に対して実質的に平行にとられた方向で、実質的に平行である。幾つかの特定の例示的实施形態では、複数の実質的に連続な繊維は、複数の繊維表面を更に備え、また複数の粒子（すなわち、ナ

10

20

30

40

50

ノ粒子)は、複数の繊維表面に実質的に接触しない。前述の実施形態のうちの幾つかでは、耐食シースは、少なくとも1つの放射線硬化されたポリマー、熱硬化性ポリマー、少なくとも145℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー、フルオロポリマー、テープ、又はそれらの組み合わせを含む。

【0016】

前述の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ実施形態のいずれかのうちの他の例示的实施形態では、固化されたポリマー複合体マトリックスは、少なくとも150℃のガラス転移温度を呈する。前述のポリマー複合体ワイヤ実施形態のいずれかのうちの追加の例示的实施形態では、液体状態からポリマー前駆体を硬化させることによって形成されるポリマーは、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シアノ酸エステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、又はそれらの組み合わせから選択される、少なくとも1つの熱硬化性樹脂を含む。幾つかの例示的实施形態では、液体状態からポリマー前駆体を硬化させることによって形成されるポリマーは、不飽和ポリエステル樹脂を含む。

10

【0017】

特定の現在好まれている実施形態では、固化されたポリマー複合体マトリックスは、硬化された(すなわち、架橋した)液体ポリマー前駆体を含む。特定の現在好まれている実施形態では、固化されたポリマー複合体マトリックスは、無水物で硬化されたエポキシ樹脂を含む。幾つかの現在好まれている実施形態では、固化されたポリマー複合体マトリックスは、少なくとも150℃のガラス転移温度を呈する。

20

【0018】

幾つかの現在好まれている実施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体は、少なくとも150℃のガラス転移温度を呈する。他の特定の例示的实施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体はエポキシ樹脂を含み、また複数の粒子は、ポリマー複合体マトリックスの0.5~40重量%を構成する。特定の現在好まれている実施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体はビニルエステル樹脂を含み、また複数の粒子は、ポリマー複合体マトリックスの0.5~40重量%を構成する。

【0019】

前述のポリマー複合体ワイヤ実施形態のいずれかの更なる例示的实施形態では、複数の連続繊維は、アラミド繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、金属繊維、ポリマー繊維、炭素繊維、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも1つの繊維を含む。幾つかの例示的实施形態では、複数の連続繊維は、実質的に連続なフィラメントの少なくとも66体積パーセントを構成する。

30

【0020】

前述のポリマー複合体ワイヤ実施形態のいずれかの追加の例示的实施形態では、複数の粒子は、粒子の表面と結びついた少なくとも1つの表面修飾剤を含む。幾つかの例示的实施形態では、複数の粒子は、シリカ粒子、カルサイト粒子、又はそれらの組み合わせを含む。特定の現在好まれている実施形態では、複数の粒子は、シリカ粒子の表面に共有結合される少なくとも1つの表面修飾剤を更に含む、シリカ粒子を含む。他の現在好まれている実施形態では、複数の粒子は、カルサイト粒子の表面とイオンの結びついた表面修飾剤を更に含む、カルサイト粒子を含む。

40

【0021】

前述の実施形態のうちの幾つかでは、複数の粒子は、好ましくは400nm以下の中央径を有する。他の例示的实施形態では、複数の粒子は、好ましくは250nm以下の中央径を有する。特定の例示的实施形態では、複数の粒子は、好ましくは100nm以下の中央径を有する。幾つかの特定の例示的实施形態では、複数の粒子は、数値を基準とする粒子直径の多モード分布を呈する。幾つかの特定の例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスは、少なくとも1マイクロメートルの中央径を有する複数の充填粒子を更に含む。

【0022】

50

特定の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、約 1 mm～約 2.54 cm の断面直径を有する。

【0023】

また別の態様では、本開示は、上述のような少なくとも 1 つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを説明する。幾つかの例示的实施形態では、ケーブルは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤと、コアワイヤの周りに撚られた第 1 の複数のワイヤと、第 1 の複数のワイヤの周りに撚られた第 2 の複数のワイヤと、を含む、撚りケーブルである。

【0024】

特定の現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第 1 の複数のワイヤ、又は第 2 の複数のワイヤのうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。幾つかの現在好まれている実施形態では、コアワイヤは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。更なる現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第 1 の複数のワイヤ、及び第 2 の複数のワイヤのそれぞれは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。追加の現在好まれている実施形態では、ケーブル内の複数のワイヤのそれぞれは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。

【0025】

また別の態様では、本開示は、少なくとも 1 つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを説明し、螺旋状に撚られたケーブルは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤと、コアワイヤの周りに、第 1 の撚り方向において、中心長手方向軸に対して画定される第 1 の撚り角度で螺旋状に撚られ、また第 1 の撚り長さを有する第 1 の複数のワイヤと、第 1 の複数の複合体ワイヤの周りに、第 2 の撚り方向において、中心長手方向軸に対して画定される第 2 の撚り角度で螺旋状に撚られ、また第 2 の撚り長さを有する第 2 の複数のワイヤと、を備える、コアを有する。

【0026】

前述の撚りケーブル実施形態のうちの幾つかでは、コアワイヤは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤからなる群から選択される。特定の例示的实施形態では、第 1 の複数のワイヤのうちの少なくとも 1 つは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤからなる群から選択される。幾つかの特定の例示的实施形態では、第 2 の複数のワイヤのうちの少なくとも 1 つは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤからなる群から選択される。

【0027】

特定の現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第 1 の複数のワイヤ、又は第 2 の複数のワイヤのうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。特定の現在好まれている実施形態では、コアワイヤは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。更なる現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第 1 の複数のワイヤ、及び第 2 の複数のワイヤのそれぞれは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。追加の現在好まれている実施形態では、ケーブル内の複数のワイヤのそれぞれは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。

【0028】

幾つかの特定の例示的实施形態では、各ワイヤは、中心長手方向軸に実質的に垂直な方向における断面を有し、また各ワイヤの断面形状は、円形、楕円形、及び台形を含む群から選択される。幾つかの特定の例示的撚りケーブル実施形態では、各ワイヤの断面形状は円形であり、また各ワイヤの直径は、約 1 mm～約 2.54 cm である。更なる例示的撚りケーブル実施形態では、第 1 の複数の複合体ワイヤ及び第 2 の複数の複合体ワイヤのそれぞれは、10～150 の撚り係数を有する。幾つかの現在好まれている実施形態では、第 1 の撚り方向は、第 2 の撚り方向と同一である。特定の現在好まれている実施形態では、第 1 の撚り角度と第 2 の撚り角度との間の相対的な差は、0°を超えかつ約 4°以下で

ある。

【0029】

更なる例示的撚りケーブル実施形態では、撚りケーブルは、第3の撚り方向において、中心長手方向軸に対して画定される第3の撚り角度で、第2の複数の複合体ワイヤの周りに撚られ、またより好ましくは螺旋状に撚られ、第3の撚り長さを有する、第3の複数の複合体ワイヤを更に含む。幾つかの例示的实施形態では、第3の複数の複合体ワイヤのそれぞれは、10～150の撚り係数を有する。特定の現在好まれている実施形態では、第3の撚り方向は、第2の撚り方向と同一である。幾つかの特定の現在好まれている実施形態では、第3の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、0°を超えかつ約4°以下である。

10

【0030】

更なる例示的撚りケーブル実施形態では、撚りケーブルは、第4の撚り方向において、中心長手方向軸に対して画定される第4の撚り角度で、第3の複数の複合体ワイヤの周りに撚られ、またより好ましくは螺旋状に撚られ、第4の撚り長さを有する、第4の複数の複合体ワイヤを更に含む。幾つかの例示的实施形態では、第4の複数の複合体ワイヤのそれぞれは、10～150の撚り係数を有する。特定の現在好まれている実施形態では、第4の撚り方向は、第3の撚り方向と同一である。幾つかの特定の現在好まれている実施形態では、第4の撚り角度と第3の撚り角度との間の相対的な差は、0°を超えかつ約4°以下である。

【0031】

前述のケーブル実施形態のいずれかでは、複数の連続繊維は、金属繊維、ポリマー繊維、炭素繊維、セラミック繊維、ガラス繊維、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも1つの繊維を含む。幾つかの例示的实施形態では、少なくとも1つの繊維は、チタン、タングステン、ホウ素、形状記憶合金、炭素、グラファイト、炭化ケイ素、アラミド、ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)、又はそれらの組み合わせを含む。幾つかの特定の例示的实施形態では、少なくとも1つの繊維は、炭化ケイ素、アルミナ、又はアルミノケイ酸塩から選択される、セラミック繊維を含む。特定の例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスは、エポキシ、エステル、ビニルエステル、ポリイミド、ポリエステル、シアン酸エステル、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、及びそれらの組み合わせを含む群から選択される(コ)ポリマーを含む。

20

30

【0032】

前述の撚りケーブル実施形態の幾つかの特定の例では、複合体ワイヤのうちの少なくとも1つは、金属マトリックス内の少なくとも1つの連続繊維を更に含む繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤであり、任意で、複合体ワイヤの少なくとも一部分は、少なくとも1つの繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤを包囲する。特定の例示的实施形態では、少なくとも1つの連続繊維は、セラミック、ガラス、炭素、炭化ケイ素、ホウ素、鉄、銅、鉄合金、タングステン、チタン、形状記憶合金、及びこれらの組み合わせを含む群から選択される材料を含む。幾つかの特定の例示的实施形態では、金属マトリックスは、アルミニウム、亜鉛、スズ、マグネシウム、それらの合金、又はそれらの組み合わせを含む。特定の例示的な現在好まれている実施形態では、金属マトリックスはアルミニウムを含み、少なくとも1つの連続繊維はセラミック繊維を含む。幾つかの特定の好適実施形態では、セラミック繊維は多結晶性 α -Al₂O₃を含む。

40

【0033】

前述の撚りケーブル実施形態のいずれかでは、撚りケーブルは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに撚られた複数の延性金属ワイヤを更に含んでもよい。幾つかの例示的实施形態では、複数の延性金属ワイヤの少なくとも一部分は、第1の撚り方向に螺旋状に撚られる。特定の例示的实施形態では、複数の延性金属ワイヤの少なくとも一部分は、第1の撚り方向とは逆の第2の撚り方向で螺旋状に撚られる。幾つかの特定の实施形態では、複数の延性金属ワイヤは、複合体ワイヤを包囲する複数の放射状層内で、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに撚られる。ある特定の例示的实施形態では、各放射

50

状層は、隣接する放射状層のそれとは逆の撚り方向に撚られる。

【0034】

前述の撚りケーブル実施形態の更なる例では、各延性金属ワイヤは、中心長手方向軸に対して実質的に垂直の方向でとられた断面を有するように選択されてもよく、また各延性ワイヤの断面形状が、円形、楕円形、台形、S字形、及びZ字形を含む群から選択される。幾つかの例示的实施形態では、複数の延性金属ワイヤは、鉄、銅、ジルコニウム、銅、スズ、カドミウム、アルミニウム、マンガン、亜鉛、コバルト、ニッケル、クロム、チタン、タングステン、バナジウム、それら相互の合金、他の金属とのそれらの合金、シリコンとのそれらの合金、及びそれらの組み合わせを含む群から選択される、少なくとも1つの金属を含む。

10

【0035】

追加の例示的撚りケーブル実施形態では、第1の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、 0° を超えかつ約 4° 以下になるように選択される。幾つかの例示的实施形態では、第1の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、 0.5° 以下である。特定の例示的实施形態では、第1の撚り長さは、第2の撚り長さに等しい。

【0036】

追加の態様では、本開示は、コアと、コアの周りの伝導体層とを含むケーブルであって、コアは前述の撚りケーブルのいずれかを含む、ケーブルを説明する。幾つかの例示的实施形態では、伝導体層は、複数の撚り伝導体ワイヤを含む。

【0037】

更なる態様では、本開示は、送電用に使用される上述のケーブルを説明する。幾つかの例示的实施形態では、ケーブルは、架空送電ケーブル、地下送電ケーブル、及び水中送電ケーブルからなる群から選択される。特定の例示的实施形態では、ケーブルは、水中テザー又は水中アンビリカルから選択される水中送電ケーブルである。

20

【0038】

最後の態様では、本開示は、少なくとも1つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを、任意で、上述のような非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのいずれかと組み合わせ、使用し、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを作製する方法を説明する。本方法は、第1の複数のワイヤを、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに螺旋状に撚る工程であって、第1の複数のワイヤの螺旋状の撚りは、中心長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度で、第1の撚り方向において実行される工程と、第2の複数のワイヤを、第1の複数のワイヤの周りに螺旋状に撚る工程であって、第2の複数のワイヤの螺旋状の撚りは、中心長手方向軸に対して画定される第2の撚り角度で、第1の撚り方向において実行される工程と、を含む。コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、又は第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。

30

【0039】

特定の例示的实施形態では、第1の複数のワイヤ及び／又は第2の複数のワイヤは、複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを含む。そのような例示的实施形態では、本方法は、任意に、螺旋状に撚られた第1及び第2の複数のワイヤを、 25°C への冷却の際に螺旋状に撚られたワイヤを螺旋状に撚られた構成に保持するのに十分な温度へ加熱する工程を含む。任意に、本方法は、第1及び第2の複数のワイヤを、耐食シースで包囲する工程を含む。

40

【0040】

上述のポリマー複合体ワイヤのいずれかを使用して撚りケーブルを作製する方法の幾つかの例示的实施形態では、複数の粒子は、ナノ粒子コアと、ナノ粒子コアと結びつき、また液体状態から硬化されるポリマーと反応する表面修飾剤とを更に含む、表面修飾粒子を含む。上述のポリマー複合体ワイヤのいずれかを使用して撚りケーブルを作製する方法の他の例示的实施形態では、第1の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、 0° を超えかつ約 4° 以下である。特定の例示的实施形態では、上述のポリマー複合体ワイヤのいずれかを使用して撚りケーブルを作製する方法は、中心長手方向軸を画定するコアワ

50

イヤの周りに、複数の延性金属ワイヤを撚る工程を更に含む。

【0041】

本開示の例示的实施形態では、種々の予期せぬ結果及び利点が獲得される。幾つかの例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子の含有は、繊維強化ポリマー複合体ワイヤ内を装填するより高い炭素繊維体積分率の達成を可能にし、それによって、ワイヤの圧縮強度、剪断弾性率、剛性、及びたわみ抵抗を増大させる。ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子の含有はまた、熱膨張係数（CTE）及び硬化の際の収縮を減少させることが分かっている。

10

【0042】

例えば、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された500nm以下の中央径を有する複数の粒子を含む、硬化された繊維強化ポリマー複合体に関して、粒子を含まない対照群と比較して、25%のCTEの低減及び37%の線形収縮の低減が獲得された。そのような炭素繊維強化ポリマー複合体ワイヤは、特に架空送電ケーブルにおける使用に対して魅力的である。それに加えて、炭素繊維強化ポリマー複合体ワイヤは、ある場合において、従来のセラミック繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤより低費用で製造され得る。

【0043】

更に、特定の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ内へのナノ粒子の含有は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの屈曲強度及び曲げ強度のうちの一方又は双方を増大し、また幾つかの例示的实施形態では、そのような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む複合体ケーブルの屈曲強度及び曲げ強度のうちの一方又は双方を増大する。このことは、ワイヤ及び／又はケーブルの性能を改善するだけでなく、そのようなワイヤを組み込む熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ及び複合体ケーブルの取扱、移送、及び架設において、顕著な利点を提供する。

20

【0044】

加えて、幾つかの例示的实施形態では、複合体コアのポリマーマトリックスは、ポリマーマトリックスを高温で（例えば、280℃もの高温で）より安定させる、高ガラス転移温度エポキシ樹脂と硬化剤との一意的な組み合わせから混合される。更に、幾つかの例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスにおける高ガラス転移温度エポキシ樹脂（例えば、240℃、250℃、260℃の T_g 、又は更に高い T_g ）の使用は、当該技術分野で既知の従来の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤと比較して、改善された高温性能を一意的に提供し得る。そのような一意的な高温性能特性は、高電圧送電用途に理想的に適している。

30

【0045】

他の幾つかの例示的实施形態では、複数の粒子は、ナノ粒子コアと、ナノ粒子コアと結びつき、また液体状態から硬化されたポリマーと反応する反応性表面修飾剤と、を更に含む、表面修飾粒子を含む。これらの化学的に処理された粒子は、エポキシ樹脂液体ポリマー前駆体マトリックス材料内で特に良く分散し、また概して、複合体ワイヤ製造プロセス中にダイを通して繊維を引っ張るために、より低い引き抜き成形力を要する。このことは、より高い繊維装填での熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの製造を促進し、複合体ワイヤの強度及び機械的特性を改善するために著しく望ましい。このことはまた、ナノ粒子を伴わない樹脂系と比較して、より高い引き抜き成形ライン速度での、又はより低い引き抜き成形引張力での、ナノ粒子装填複合体ワイヤの製造も促進し得る。

40

【0046】

したがって、幾つかの例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを形成するために必要とされる引張力は、同一の、しかし液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を伴わない条件で、同一の繊維強化ポリマー複合体を形成するために必要とされる引張力に対して、少なくとも

50

も30%低減される。幾つかの実施形態では、基本ライン速度を少なくとも20%超えるライン速度で繊維強化ポリマー複合体を形成するために必要とされる引張力は、液体ポリマー前駆体にわたって、実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を伴わずに、その基本ライン速度で同一の繊維強化ポリマー複合体を形成するために必要とされる引張力よりも、少ない。

【0047】

本開示の例示的な実施形態の種々の態様及び利点の概要がまとめられてきた。上記の本開示の概要は、本発明の特定の例示的な実施形態の図示された各実施形態又は全ての実現形態を説明することを意図したものではない。図及び以下の詳細な説明は、本明細書に開示された原理を使用する特定の好ましい実施形態を更に具体的に例示する。

10

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1A】本開示の例示的な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの斜視図。

【図1B】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの斜視図。

【図1C】本開示の特定の他の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの斜視図。

【図2A】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図2B】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

20

【図2C】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図2D】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図2E】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図2F】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図2G】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

30

【図2H】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図2I】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図3A】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤと、任意で延性金属ワイヤとを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

【図3B】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤと、任意で延性金属ワイヤとを組み込む、種々の例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの断面端面図。

40

【図4A】本開示の特定の例示的な実施形態に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを形成するのに有用な、例示的な引き抜き成形プロセスの説明。

【図4B】本開示の特定の例示的な実施形態に従う、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤと、任意で延性金属ワイヤとを組み込む、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを形成するのに有用な、例示的なワイヤ撚りプロセスの説明。

【図5A】ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を含有する、例示的な引き抜き成形熱硬化性ポリマー複合体棒の走査型電子顕微鏡（SEM）画像。

【図5B】図5Aの例示的な引き抜き成形熱硬化性ポリマー複合体棒の高倍率SEM画像

50

。

【図 5 C】ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された 1 マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を含有する、別の例示的な引き抜き成形熱硬化性ポリマー複合体棒の SEM 画像。

【図 5 D】図 5 C の例示的な引き抜き成形熱硬化性ポリマー複合体棒の高倍率 SEM 画像。 図中、同じ参照番号は、同様の要素を指す。本明細書内の図面は、縮尺図ではなく、これらの図中、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ及びケーブルの構成要素は、選択された特徴を強調するよう寸法採られる。

【発明を実施するための形態】

【0049】

用語

説明及び特許請求の範囲で特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とする場合がある。本願を通して使用されるとき、次のことを理解すべきである。

【0050】

用語「ナノ粒子」は、1 マイクロメートル（1, 000 nm）以下、より好ましくは 900 nm 以下、更により好ましくは 800 nm 以下、750 nm 以下、700 nm 以下、600 nm 以下、500 nm 以下、400 nm 以下、300 nm 以下、250 nm 以下、200 nm 以下、150 nm 以下、100 nm 以下、75 nm 以下、或いは 50 nm の中央径を有する粒子（又は、複数の粒子）を意味する。

【0051】

用語「ナノ粒子コア」は、その外側表面が官能化されている、表面処理されたナノ粒子の内側の固体部分を意味する。

【0052】

用語「集塊した」とは、通例、電荷又は極性により互いに保持し合っている主要粒子の弱い結び付きを説明している。集塊したナノ粒子は、典型的には、例えば、集塊したナノ粒子が液体中に分散する際に遭遇した剪断力により、より小さな存在物に分解され得る。

【0053】

用語「凝集した」及び「凝集体」とは、例えば、化学的残材処理、化学的共有結合、又は化学的イオン結合によって共に結合し合うことの多い、主要粒子の強い結び付きを説明している。凝集体の、より小さな存在物への更なる分解は、達成するのが非常に困難である。典型的に、凝集したナノ粒子は、例えば、凝集した粒子が液体中に分散する間に遭遇する剪断力によっては、より小さな存在物に分解されない。

【0054】

用語「(コ) ポリマー」は、ホモポリマー又はコポリマーを意味する。

【0055】

用語「(メタ) アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレート官能性の化合物を意味する。

【0056】

用語「熱硬化性ポリマー」は、熱又は好適な化学放射線の効果によって（例えば、紫外光、可視光、赤外光、及び／又は電子ビーム（e ビーム）放射線への曝露によって）誘発される不可逆的な硬化の化学反応（例えば、重合）を受けることが可能であり、それによって、不溶解性、不溶性の、好ましくは架橋された固体又は半固体の（コ）ポリマーマトリックスを形成する、（コ）ポリマーを意味する。

【0057】

用語「液体ポリマー前駆体」、「未硬化の液体ポリマー前駆体」、「熱硬化性液体ポリマー前駆体」、又は「液体ポリマー材料」は、初期には粘性又は粘弾性の液体状態で存在し、化学的に反応（例えば、硬化、重合、架橋など）して（コ）ポリマーマトリックスを形成することが可能である、化学的に反応性の熱硬化性樹脂及び任意の追加の反応性希釈剤（例えば、モノマー、オリゴマー、プレポリマーなど）を、集合的に指す。

10

20

30

40

50

【0058】

用語「液体ポリマー前駆体系」、「液体ポリマー系」、又は「熱硬化性液体ポリマー材料」は全て、ナノ粒子（表面修飾されてもよい）と、液体ポリマー前駆体と、例えば、溶剤、分散剤、硬膜剤、硬化剤、反応開始剤、増進剤、架橋剤、強硬化剤、及び充填剤（例えば、粘土）などの、任意の追加の構成要素との組み合わせを指す。

【0059】

用語「熱硬化性」は、少なくとも部分的に不可逆な硬化プロセスを受けて、可溶性で可溶性の生成物から、高度に加工困難で、好ましくは架橋された、流量によって容易には成形され得ない固体又は半固体の形態へと変化した、液体ポリマー前駆体系を指す。

【0060】

用語「セラミック」は、ガラス、結晶性セラミック、ガラスセラミック、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0061】

用語「多結晶性」とは、主に複数の結晶性グレインを有し、そのグレイン寸法が、そのグレインの存在する繊維の直径よりも小さいような、材料を意味する。

【0062】

ワイヤの変形に関して使用されるとき、用語「曲げ」又は「曲がる」には、二次元の曲げ変形、及び／又は、撚り中にワイヤを螺旋状に曲げるなどの、三次元の曲げ変形が含まれる。曲げ変形を有するワイヤを指す場合、これは、そのワイヤが引張り及び／又はねじり力によってもたらされた変形をも有する可能性を除外するものではない。

【0063】

「顕著な弾性曲げ」変形とは、ワイヤが、そのワイヤの半径の最高10,000倍までの曲率半径で曲げられたときに起こる曲げ変形を意味する。この顕著な弾性曲げ変形は、円形断面のワイヤに適用される場合、ワイヤの外側繊維における少なくとも0.01%の歪みを付与し得る。

【0064】

ワイヤの変形に関して使用されるとき、用語「延性」は、そのワイヤが、曲げの最中又は引張り荷重下において、破壊又は破断することなく、実質的に塑性変形されることを意味する。

【0065】

ワイヤの変形に関して使用されるとき、用語「脆性」は、そのワイヤが、曲げの最中又は引張り荷重下において、最小の塑性変形を伴って破壊することを意味する。

【0066】

用語「ワイヤ」は、単一のフィラメント又は撚りへと形成される物質（例えば、延性金属ワイヤの場合では金属）を指す。

【0067】

用語「複合体ワイヤ」は、一緒に束ねられた、組成物又は形態の異なる材料の組み合わせから形成されたワイヤを指す。

【0068】

用語「ポリマー複合体ワイヤ」は、熱硬化性（コ）ポリマー又は高ガラス転移温度の熱可塑性（コ）ポリマーを含み得る、1つ以上の（コ）ポリマー相を含むマトリックスに束ねられた、1つ以上の強化用材料を指す。

【0069】

用語「熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ」は、1つ以上の熱可塑性（コ）ポリマー相を含むマトリックスに束ねられた1つ以上の強化用繊維材料を含有する複合体ワイヤを指し、延性挙動を呈する。

【0070】

用語「熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ」は、未硬化の液体ポリマー前駆体系中に実質的に均一に分散されたナノ粒子を含有する熱硬化性液体（コ）ポリマー前駆体系由来の硬化されたマトリックスに束ねられた、1つ以上の強化用繊維材料を含む、複合体ワイヤを指

10

20

30

40

50

す。

【0071】

用語「セラミックポリマー複合体ワイヤ」は、1つ以上の（コ）ポリマー相を含むマトリックスに束ねられた、1つ以上の強化用セラミック繊維材料を含有する複合体ワイヤを指す。

【0072】

用語「金属マトリックス複合体ワイヤ」は、1つ以上の金属相を含むマトリックスに束ねられた1つ以上の強化用繊維材料を含有する複合体ワイヤを指し、非延性挙動を呈し、また脆性である。

【0073】

用語「ケーブル化」及び「撚る」は、「ケーブル化された（される）」及び「撚られた（撚られる）」として交換可能な用語として使用される。

【0074】

用語「撚り」は、螺旋状に撚られたケーブルの撚り層にあるワイヤが、螺旋状に巻かれている状態を指す。

【0075】

用語「撚り方向」は、螺旋状に撚られた層におけるワイヤの撚られた方向を指す。螺旋状に撚られる層の撚り方向を判定するには、そのケーブルが観測者とは反対の方向を指した状態で、観測者が、その螺旋状に撚られたワイヤ層の表面を見る。ワイヤ撚りが、撚りが観測者から離れて進行するに従って、時計方向に回転するように見える場合、そのケーブルは「右旋撚り」を有すると記述される。ワイヤ撚りが観測者から離れるに従って反時計方向に回転するように見える場合、そのケーブルは「左旋撚り」を有すると記述される。

【0076】

用語「中心軸」及び「中心長手方向軸」は交換可能な用語として使用され、多層螺旋撚りケーブルの半径方向での中心に位置する、共通の長手方向軸を意味する。

【0077】

用語「撚り角度」は、螺旋状に撚られたケーブルの中心長手方向軸に対して、螺旋状に撚られたワイヤが形成する角度を指す。

【0078】

用語「交差角度」は、螺旋状に撚られたワイヤケーブルにおいて隣接するワイヤ層の撚り角度間の相対的な（絶対的な）差を意味する。

【0079】

用語「撚り長さ」は、螺旋状に撚られたケーブルの中心長手方向軸を中心として、螺旋状に撚られたある層内のある単一ワイヤが、螺旋状に完全に1回転する間の、その螺旋状に撚られたケーブルの長さを指す。

【0080】

用語「連続繊維」とは、平均繊維直径に比較して、相対的に無限である長さを有する繊維を意味する。これは典型的に、少なくとも 1×10^5 （幾つかの実施形態においては、少なくとも 1×10^6 、又は更に少なくとも 1×10^7 ）アスペクト比（すなわち、繊維の平均直径に対する繊維の長さの比）を有する繊維を意味する。典型的に、そのような繊維は少なくとも約15cm～少なくとも数メートルの長さを有し、更には数キロメートル以上の桁の長さをも有し得る。

【0081】

本開示の様々な例示的实施形態について、ここで特に図面を参照して説明する。本開示の例示的实施形態は、開示の趣旨及び範囲から逸脱することなく、様々な修正や変更が可能である。したがって、本開示の実施形態は以下に記述する例示的实施形態に限定されず、請求項及びそれと同等の任意のものに定められた制限によって支配されるものと理解されたい。

【0082】

10

20

30

40

50

熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ

熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの一例示的实施形態では、本開示は、固化されたポリマー複合体マトリックス内に埋め込まれ、実質的に連続なフィラメントを形成する複数の実質的に連続な繊維を含む、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを説明し、固化されたポリマー複合体マトリックスは更に、ポリマー前駆体を液体状態から硬化させることによって形成されるポリマーと、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子（すなわち、ナノ粒子）と、また任意で、実質的に連続なフィラメントを包囲する耐食シース（更に後に説明する）と、を更に含む。

【0083】

そのような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの幾つかの例示的实施形態では、複数の粒子は、ナノ粒子コアと、ナノ粒子コアと結びつき、また硬化中に液体ポリマー前駆体と反応される反応性表面修飾剤とを更に含む、表面修飾粒子を含む。

【0084】

前述の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ実施形態のうちの特定のものにおいて、複数の実質的に連続な繊維は、実質的に連続な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの長手方向軸に対して実質的に平行にとられた方向で、実質的に平行である。幾つかの特定の例示的实施形態では、複数の実質的に連続な繊維は、複数の繊維表面を更に備え、また複数の粒子は、複数の繊維表面に実質的に接触しない。

【0085】

本開示は、任意の好適な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを使用して実行され得るが、特定の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのそれぞれは、熱硬化性ポリマーマトリックス内の少なくとも1本の連続繊維トウ、又は連続単フィラメント繊維を含む、繊維強化熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。幾つかの実施形態において、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ内の繊維の数の少なくとも85%（幾つかの実施形態では、少なくとも90%、又は更には少なくとも95%）が連続している。幾つかの現在好まれている実施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、少なくとも0.4%の、より好ましくは少なくとも0.7%の引張ひずみ破壊を有することが好ましい。

【0086】

ここで図面を参照すると、図1Aに例示的な熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2が図示される。ポリマー複合体ワイヤ2は、繊維1と、良く分散された（すなわち、実質的に非集塊した）ナノ粒子3を含有する硬化された液体ポリマー前駆体5とを含む。概して、全ての繊維1は、ワイヤの長さ方向に整列される。図1Aに図示される例示的な円形断面（すなわち、円筒形ケーブル）に加え、更に後述するように、任意の既知又は所望の断面が、ワイヤ形成ダイの適切な設計によって製造されてもよい。

【0087】

ポリマー複合体マトリックス

幾つかの特定の例示的实施形態において、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのポリマー複合体マトリックスは、エポキシ、ビニルエステル、ポリイミド、ポリエステル、シアン酸エステル、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、（メタ）アクリレート樹脂、及びそれらの組み合わせから選択される、高温熱硬化性（コ）ポリマーを含む。現在好まれている高温熱硬化性（コ）ポリマーには、高ガラス転移温度（ T_g ）エポキシ樹脂、例えば、少なくとも約250℃、255℃、260℃の T_g 、又は更にはより高い T_g を有するエポキシ樹脂が挙げられる。幾つかの特定の現在好まれている実施形態では、固化されたポリマー複合体マトリックスは、無水物で硬化されたエポキシ樹脂を含む。

【0088】

ポリマー複合体マトリックスに任意で含まれ得る他の材料は、エピクロロヒドリンのヒドロキシ末端液体ポリマー（例えば、Avon Lake、OHのBF Goodrich Companyから入手可能なHTE）、並びに硫化ポリフェニレン（PPS）、液体結晶性ポリマー（LCP）、及びポリイミド（PI）といった、他の高温ポリマーで

10

20

30

40

50

ある。

【0089】

特定の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのポリマーマトリックス及び／又は任意の耐食シースは、(メタ)アクリレート、ポリエステル、シアン酸エステル、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、及びそれらの組み合わせから選択される、熱可塑性(コ)ポリマーを任意で含んでもよい。高温(すなわち、高 T_g)熱可塑性(コ)ポリマーが好ましく、例えば、少なくとも140℃、145℃、150℃の T_g 、又は更に高い T_g を有する熱可塑性(コ)ポリマーなどである。1つの好適な高温熱可塑性(コ)ポリマーはPEEKであり、約145℃の T_g を有する。

【0090】

幾つかの例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスは、1つ以上の熱可塑性フルオロポリマーを更に含み得る。好適な熱可塑性フルオロポリマーには、ペルフルオロアルコキシコポリマー(PFA)、フッ化エチレンプロピレンコポリマー(FEP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンテトラフルオロエチレン(ethylene tetrafluoroethylene)(ETFE)、エチレンクロロトリフルオロエチレン(ECTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)ホモポリマー及びコポリマー、ポリフッ化ビニル(PVF)、テトラフルオロエチレンポリマー(TFV)が挙げられる。

【0091】

好適な熱可塑性フルオロポリマーは、DYNEON THV FLUOROPLASTICS、DYNEON ETFE FLUOROPLASTICS、DYNEON FEP FLUOROPLASTICS、DYNEON PFA FLUOROPLASTICS、及びDYNEON PVDF FLUOROPLASTICS(全て、3M Company、St. Paul, MNから入手可能)の商品名で販売されているものであってもよい。

【0092】

液体ポリマー前駆体

更なる例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスは、液体ポリマー前駆体中に分散された複数のナノ粒子を含む液体ポリマー前駆体系を硬化させることによって生成される。硬化された液体ポリマー前駆体系は、少なくとも部分的に固化されたポリマー複合体マトリックスを形成する。特定の現在好まれている実施形態では、固化されたポリマー複合体マトリックスは、架橋液体ポリマー前駆体を含む。

【0093】

概して、任意の既知の液体ポリマー前駆体が、本開示の種々の実施形態の実行において使用されてよい。特定の現在好まれている実施形態では、硬化性液体ポリマー前駆体が好ましい。概して、引き抜き成形プロセスに適応した任意の既知の硬化性液体ポリマー前駆体を使用することができ、例えば、エポキシ液体ポリマー前駆体、不飽和ポリエステル液体ポリマー前駆体、及びビニルエステル液体ポリマー前駆体が挙げられる。幾つかの例示的实施形態では、液体ポリマー前駆体は、少なくとも約150℃、より好ましくは少なくとも約160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、又は240℃さへのガラス転移温度を呈する。

【0094】

したがって、幾つかの例示的实施形態では、液体状態から液体ポリマー前駆体を硬化させることによって形成されるポリマーは、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シアン酸エステル樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、(メタ)アクリレート樹脂、又はそれらの組み合わせのうちの少なくとも1つを含む。特定の例示的实施形態では、液体状態からポリマー前駆体を硬化させることによって形成されるポリマーは、不飽和ポリエステル樹脂を含む。他の例示的实施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体は、ビニルエステル樹脂を含み、また複数の粒子は、ポリマー複合体マトリックスの5~40重量%を構成する。

【0095】

特定の現在好まれている実施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体は、エポキシ樹脂を含む。幾つかの特に現在好まれている実施形態では、硬化された液体ポリマー前駆体はエポキシ樹脂を含み、又は複数の粒子は、ポリマー複合体マトリックスの0.5～40重量%を構成する。エポキシ樹脂液体ポリマー前駆体は、当該技術分野において周知であり、1つ以上のエポキシ基を含有する化合物又は化合物の混合物を含む。この化合物は、飽和若しくは不飽和であってもよく、脂肪族、脂環式、芳香族若しくは複素環式であってもよく、又はこれらの組み合わせであってもよい。幾つかの実施形態では、2つ以上のエポキシ基を含有する化合物（すなわち、ポリエポキシド）が好ましい。

【0096】

使用され得るポリエポキシドには、例えば、脂肪族ポリエポキシド及び芳香族ポリエポキシドの双方が挙げられる。芳香族ポリエポキシドは、ある種の高温用途に対して好ましい場合があり、また脂肪族ポリエポキシドは、その低い塩化物含有量のために、ある種の送電用途に対して好ましい場合がある。芳香族ポリエポキシドは、少なくとも1つの芳香環構造、例えばベンゼン環と、2つ以上のエポキシ基とを含有する化合物である。代表的な芳香族ポリエポキシドには、多価フェノールのポリグリシジルエーテル（例えば、ビスフェノールA誘導体液体ポリマー前駆体、エポキシクレゾールノボラック液体ポリマー前駆体、ビスフェノールF誘導体液体ポリマー前駆体、エポキシフェノールノボラック液体ポリマー前駆体）、芳香族カルボン酸のグリシジルエステル、及び芳香族アミンのグリシジルアミンが挙げられる。例示的なエポキシ液体ポリマー前駆体には、ビスフェノールA及びビスフェノールFを主成分とするもの、例えば、Hexion Specialty Chemicals, Inc., Houston, Texasから商標名EPON（商標）で入手可能なもののうちの幾つかが挙げられる。

【0097】

特に現在好まれているエポキシ樹脂前駆体には、Lindride LS-252V（メチルナド酸無水物）を伴うLindoxy 190（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サンカルボキシレート）といった、高ガラス転移温度（ T_g ）を有する低粘度エポキシ樹脂が挙げられる。Lindride 252V及びLindride 25K（メチルナド酸無水物）の配合物も、同様に使用することができる。Lindoxy 190、Lindride 25K、及びLindride LS-252Vは全て、Lindau Chemicals（Columbia, SC）から入手可能である。

【0098】

幾つかの例示的实施形態では、硬化性液体ポリマー前駆体は、エチレン性不飽和硬化性液体ポリマー前駆体であってもよい。例えば、幾つかの実施形態では、不飽和ポリエステル液体ポリマー前駆体が使用されてもよい。幾つかの実施形態では、不飽和ポリエステル液体ポリマー前駆体は、1つ以上のアルコール（例えば、多価アルコール）との、1つ以上のカルボン酸又はこれらの誘導体（例えば、無水物及びエステル）の縮合生成物である。

【0099】

他の実施形態では、ビニルエステル液体ポリマー前駆体が使用されてもよい。本明細書で使用する時、用語「ビニルエステル樹脂」は、エチレン性不飽和モノカルボン酸とのエポキシ液体ポリマー前駆体の反応生成物を指す。代表的なエポキシ液体ポリマー前駆体には、ビスフェノールAジグリシジル（digycidal）エーテル（例えば、Columbus, OhioのHexion Specialty Chemicalsから入手可能なEPON 828）が挙げられる。モノカルボン酸の例としては、アクリル酸及びメタクリル酸が挙げられる。このような反応性生物はアクリル性又はメタクリル性エステルであるが、用語「ビニルエステル」は、ゲルコート産業で一貫して使用されている。（例えば、Handbook of Thermoset Plastics（Second Edition）, William Andrew Publishing, page 122（1998）参照のこと。）

【0100】

更に他の実施形態では、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（マルチ）（メタ）アクリレート、及びエポキシ（マルチ）（メタ）アクリレートを含み、（メタ）アクリレート液体ポリマー前駆体を使用し得る。本明細書で使用する時、用語（メタ）アクリレートは、アクリレート及び／又はメタクリレートを指し、すなわち、エチル（メタ）アクリレートは、エチルアクリレート及び／又はエチルメタクリレートを指す。

【0101】

幾つかの実施形態では、本開示の液体ポリマー前駆体系はまた、任意の数の周知の添加剤を含む。例示的な添加剤には、硬膜剤、硬化剤、反応開始剤、増進剤、架橋剤、強硬化剤、及び充填剤（例えば、粘土）が挙げられる。一般に、少なくとも1マイクロメートル、例えば、少なくとも2マイクロメートル、又は更には少なくとも5マイクロメートルの平均粒径を有する、大きい充填剤が使用されてもよい。

10

【0102】

ナノ粒子及び表面修飾ナノ粒子

本開示の全例示の実施形態において、液体ポリマー前駆体系（液体ポリマー系又は熱硬化性液体ポリマー材料）は、複数のナノ粒子を含み、任意で、更に後に説明されるように表面修飾ナノ粒子を含んでもよい。

【0103】

粒径及び粒径分布

特定の例示の実施形態では、複数のナノ粒子は、1000nm以下、以下、900nm以下、800nm以下、750nm以下、700nm以下、600nm以下、500nm以下、400nm以下、300nm以下、250nm以下、200nm以下、150nm以下、100nm以下、或いは50nmの中央径を有する。幾つかの例示的な現在好まれている実施形態では、複数のナノ粒子は、250nm以下の中央径を有する。他の例示の実施形態では、複数のナノ粒子は、100nm以下の中央径を有する。幾つかの特定の例示の実施形態では、ポリマー複合体マトリックスは、少なくとも1マイクロメートルの中央径を有する複数の充填粒子を更に含む。

20

【0104】

幾つかの実施形態では、ナノ粒子は、多モード粒径分布を達成するように選択される。一般に、多モード分布は、2つ以上のモードを有する分布であり、即ち、二モード分布は2つのモードを呈し、三モードは、3つのモードを呈する。

30

【0105】

幾つかの実施形態では、表面修飾ナノ粒子の多モード分布は、50ナノメートル（nm）～250nmの数平均粒径を有する第一のモード（TEMによって決定された）を有する。幾つかの実施形態では、第一のモードの平均粒径は、少なくとも50nm、少なくとも60nm、又は少なくとも70nmである。幾つかの実施形態では、第一のモードの平均粒径（「D1」）は、150nm以下、例えば、100nm以下、更には80nm以下である。

【0106】

幾つかの実施形態では、表面修飾ナノ粒子の多モード分布は、第2のモードを有する。第二のモードでのナノ粒子の数平均径は、第一のモードのナノ粒子の平均径より小さい。幾つかの実施形態では、第二のモードの平均粒径（D2）は、50nm以下、例えば、30nm以下、20nm以下、15nm以下、10nm以下である。幾つかの実施形態では、D2は、少なくとも3nm、例えば、少なくとも5nm、例えば、少なくとも10nm、更には少なくとも20nmである。幾つかの実施形態では、D2は、3nm以上10nm以下である。幾つかの実施形態では、D2は、20nm以上50nm以下である。

40

【0107】

ナノ粒子

幾つかの実施形態では、複数のナノ粒子は、シリカナノ粒子を含む。本明細書で使用する

50

るとき、用語「シリカナノ粒子」は、シリカ表面を伴うナノ粒子コアを有するナノ粒子を指す。これには、実質的に全てのシリカ、並びにシリカ表面を有する他の無機（例えば、金属酸化物）又は有機コアを含むナノ粒子コアが挙げられる。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、金属酸化物を含む。任意の既知の金属酸化物が使用できる。代表的な金属酸化物として、シリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、バナジア、クロミア、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛、セリア、及びこれらの混合物が挙げられる。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、非金属酸化物を含む。

【0108】

市販のシリカには、Nalco Chemical Company、Naperville, Illinois（例えば、NALCO 1040、1042、1050、1060、2326、2327、及び2329）、Nissan Chemical America Company、Houston, Texas（例えば、SNOWTEX-ZL、SNOWTEX-OL、SNOWTEX-YL、SNOWTEX-O、SNOWTEX-N、SNOWTEX-C、SNOWTEX-20L、SNOWTEX-40、及びSNOWTEX-50）、並びにAdmatechs Co., Ltd., Japan（例えば、SX009-MIE、SX009-MIF、SC1050-MJM、及びSC1050-MLV）から入手可能なものが挙げられる。

【0109】

表面修飾ナノ粒子

概して、「表面修飾ナノ粒子」は、ナノ粒子コアの表面に付着した表面処理剤を含む。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、実質的に球形である。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、主要粒径において比較的均一である。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、狭い粒径分布を有する。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、実質的に完全に凝縮される。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、非晶質である。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、等方性である。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、少なくとも部分的に結晶性である。幾つかの実施形態では、ナノ粒子コアは、実質的に結晶性である。一部の実施形態では、粒子は実質的に非凝集性である。一部の実施形態では、粒子は、例えばヒュームドシリカ又は焼成シリカとは対称的に、実質的に非凝集性である。

【0110】

表面処理剤

一般に、シリカナノ粒子の表面処理剤は、ナノ粒子の表面に共有結合によって化学的に付着することができる第1の官能基を有する有機化学種であり、付着された表面処理剤は、ナノ粒子の1つ又は複数の特性を変化させる。幾つかの実施形態では、表面処理剤は、ナノ粒子コアに付着するために、3つ以下の官能基を有する。幾つかの実施形態では、表面処理剤は、例えば平均分子量1000 gm／モル未満の低い分子量を有する。

【0111】

幾つかの実施形態では、表面修飾ナノ粒子は反応性であり、すなわち、本開示のナノ粒子を表面修飾するために使用する少なくとも1つの表面処理剤は、1つ以上の硬化性液体ポリマー前駆体及び／又は液体ポリマー前駆体系の1つ以上の反応性希釈剤と反応することのできる第2の官能基を含んでもよい。明確さの目的のため、ナノ粒子が反応性表面修飾ナノ粒子である場合であっても、それらを液体ポリマー前駆体系の構成成分であると見なす。ナノシリカ粒子との使用に好適な反応性表面処理剤の1つの種類には、例えば、アミノプロピルシランといった、塩基性官能性シランが挙げられる。

【0112】

表面処理剤は、多くの場合、ナノ粒子の表面に付着することができる一以上の複数の第1の官能基を含む。例えば、アルコキシ基は、シリカナノ粒子の表面上のシラノール基と反応して表面処理剤とシリカ表面との間に共有結合を形成することができる共通の第一の官能基である。複数のアルコキシ基を有する表面処理剤の例には、トリアルコキシアルキルシラン（例えば、3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート）とトリアルコキシアリールシラン（例えば、トリメトキシフェニルシラン）が挙げられる。

【0113】

幾つかの実施形態では、ナノ粒子は、カルサイトナノ粒子を含む。カルサイトは、炭酸カルシウムの結晶形であり、典型的には、菱面体晶を形成する。幾つかの実施形態では、カルサイトナノ粒子コアの少なくとも70%、例えば、少なくとも75%は、400nm未満の平均寸法を有する。幾つかの実施形態では、カルサイトナノ粒子コアの少なくとも90%、幾つかの実施形態では少なくとも95%、又は更には少なくとも98%は、400nm未満の平均寸法を有する。

【0114】

概して、カルサイトナノ粒子に対する表面処理剤は、少なくとも結合基及び相溶化セグメントを含む表面修飾剤である。

比較Seg. - 結合基；

(式中、「Comp. Seg.」は、表面修飾剤の相溶化セグメントを指す。)

【0115】

相溶化セグメントは、硬化性液体ポリマー前駆体とのカルサイトナノ粒子の相溶性を改善するように選択される。概して、相溶化基の選択は、硬化性液体ポリマー前駆体の性質、ナノ粒子の濃度、及び所望の相溶性の度合いを含む、多数の要因に依存する。エポキシ液体ポリマー前駆体系に関して、有用な相溶化剤としては、ポリアルキレンオキシド、例えば、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシド、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0116】

結合基はカルサイトに結合し、表面修飾剤をカルサイトナノ粒子コアに結び付ける。表面修飾剤がシリカに共有結合される多くのシリカ系ナノ粒子系とは異なり、本開示の表面修飾剤は、カルサイトにイオン結合される(例えば、結びつく)。

【0117】

組成物の処理中に表面修飾剤をカルサイトナノ粒子コアと共に保持するために、カルサイトに対して高結合エネルギーを有する結合基を選択することが望ましい場合がある。結合エネルギーは、密度汎関数理論計算を使用して予測することができる。幾つかの実施形態では、計算された結合エネルギーは、少なくとも0.6、例えば、少なくとも0.7電子ボルトであり得る。概して、結合エネルギーが大きくなるほど、結合基が粒子表面とイオンの結びついた状態のままでいる可能性が大きくなる。幾つかの実施形態では、少なくとも0.8、例えば、少なくとも0.9、又は更には少なくとも0.95の電子ボルトの結合エネルギーが有用であり得る。

【0118】

幾つかの実施形態では、結合基は、ホスホン酸及び／又はスルホン酸を含む。幾つかの実施形態では、表面修飾剤はまた、反応基、すなわち、例えば、硬化プロセス中に、硬化性液体ポリマー前駆体と反応することが可能な基を含む。これは、硬化液体ポリマー前駆体マトリックスに強く結合されるナノカルサイト粒子をもたらすことができ、得られた硬化ナノ複合材料の物理的特性の改善をもたらす得る。概して、反応基は、硬化性液体ポリマー前駆体の性質に基づいて選択される。幾つかの実施形態では、反応基は、相溶化セグメントの末端部に位置してもよい。ナノカルサイト粒子と共に使用するのに好適な種類の反応性表面処理剤の1つには、ホスホン酸及び／又はスルホン酸を含有する結合基を有するアミノ官能性化合物が挙げられる。

【0119】

幾つかの実施形態では、連結基が存在し、相溶化セグメントを結合基と結び付ける。

比較Seg. - 連結基 - 結合基。

【0120】

例えば、幾つかの実施形態では、表面修飾剤は、ポリエーテルアミンを含む。代表的なポリエーテルアミンとしては、Huntsman Corporation, The Woodlands, Texasから商品名JEFFAMINE(登録商標)で入手可能なものが挙げられる。ポリエーテルが相溶化セグメントとしての役割を果たす一方で、アミ

10

20

30

40

50

ンは、相溶化セグメントを結合基と連結する連結基である。

【0121】

幾つかの実施形態では、表面修飾剤は、両性イオン、すなわち、ゼロの正味荷電を帯びるが、異なる原子上で形式的な正及び負電荷を帯びることが可能である、化合物を含む。幾つかの実施形態では、形式的な負電荷は、結合基により担持される。幾つかの実施形態では、形式的な正電荷は、アミンの窒素原子、例えば、アミン連結基上で担持される。そのような実施形態では、アミンは、連結基及び反応基の両方としての役割を果たし得る。

【0122】

任意の添加剤

液体ポリマー前駆体は、任意に、1つ以上の添加剤を含んでもよい。例えば、溶剤、分散剤、硬膜剤、硬化剤、反応開始剤、増進剤、架橋剤、強硬化剤、及び充填剤（例えば、粘土）を含む、任意の添加剤は、幾つかの実施形態において、液体ポリマー前駆体系の構成要素として有利に使用され得る。現在好まれている添加剤には、後述するように、反応性希釈剤が挙げられる。

【0123】

反応性希釈剤

液体ポリマー前駆体の選択に応じて、幾つかの実施形態では、液体ポリマー前駆体系はまた、反応性希釈剤を含んでもよい。代表的な反応性希釈剤として、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、メチルメタクリレート、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、並びに、その他モノー及び多官能基（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0124】

エポキシ液体ポリマー前駆体の反応性希釈剤には、例えば、オハイオ州ColumbusのHexion Specialty ChemicalsからHELOXYの商品名で入手可能なものなどの、モノー及び多官能脂肪族及び芳香族グリシジルエーテルが挙げられる。代表的な反応性希釈剤には、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、p-第三級ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、及びシクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0125】

強化用繊維

本開示の全例示的实施形態において、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、上述のような、液体ポリマー前駆体系を硬化させることによって形成される熱硬化性ポリマーマトリックス内の少なくとも1つの連続繊維を含む。概して、繊維強化ポリマー複合体ワイヤにおける使用に対して好適な任意の繊維が使用され得る。幾つかの代表的実施形態では、少なくとも1本の連続繊維は、金属、ポリマー、セラミック、ガラス、カーボン、及びこれらの組み合わせを含む。代表的な繊維には、炭素（例えば、グラファイト）繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、炭化ケイ素繊維、ポリイミド繊維、ポリアミド繊維、又はポリエチレン繊維が挙げられる。他の実施形態では、繊維は、チタン、タングステン、ホウ素、形状記憶合金、グラファイト、炭化ケイ素、ホウ素、アラミド、ポリ（p-フェニレン-2, 6-ベンゾビスオキサゾール）、及びそれらの組み合わせを含んでもよい。材料又は繊維の組み合わせも、同様に使用され得る。概して、繊維の形態は、特に限定されない。代表的な繊維形態には、個々の繊維の単方向アレイ、糸、ロービング、及び編組構成体が挙げられる。織布及び不織布マットも、同様に含まれ得る。

【0126】

幾つかの例示的实施形態では、複数の連続繊維は、実質的に連続の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤフィラメントの少なくとも60体積パーセント、より好ましくは少なくとも62体積パーセント、更により好ましくは少なくとも64体積パーセント、最も好ましくは

少なくとも66体積パーセントを構成する。

【0127】

熱硬化性ポリマー複合体ケーブル

例示的实施形態では、本開示は、上述のような少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを説明する。幾つかの例示的实施形態では、ケーブルは、中心長手方向軸を画定するワイヤコア、コアの周りに撚られた第1の複数のワイヤ、及び第1の複数のワイヤの周りに撚られた第2の複数のワイヤを備える、撚りケーブルである。特定の例示的实施形態では、ケーブルは、上述のような少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤで構成されるコアを備える。

【0128】

特定の現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、又は第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。幾つかの現在好まれている実施形態では、コアワイヤは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。更なる現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、及び第2の複数のワイヤのそれぞれは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。追加の現在好まれている実施形態では、ケーブル内の複数のワイヤのそれぞれは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。

【0129】

更なる例示的实施形態では、本開示は、少なくとも1つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを説明し、螺旋状に撚られたケーブルは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤと、コアワイヤの周りに、第1の撚り方向において、中心長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度で螺旋状に撚られ、また第1の撚り長さを有する第1の複数のワイヤと、第1の複数の複合体ワイヤの周りに、第2の撚り方向において、中心長手方向軸に対して画定される第2の撚り角度で螺旋状に撚られ、また第2の撚り長さを有する第2の複数のワイヤと、を備える。

【0130】

前述の撚りケーブル実施形態のうちの幾つかでは、コアワイヤは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤからなる群から選択される。特定の例示的实施形態では、第1の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤからなる群から選択される。幾つかの特定の例示的实施形態では、第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤからなる群から選択される。

【0131】

特定の現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、又は第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、少なくとも1つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。特定の現在好まれている実施形態では、コアワイヤは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。更なる現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、及び第2の複数のワイヤのそれぞれは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。追加の現在好まれている実施形態では、ケーブル内の複数のワイヤのそれぞれは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。

【0132】

撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル

再び図面を参照すると、図1Bは、本開示の例示的实施形態に従う、上述のような少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む、例示的な撚り（図示のように螺旋状に撚られていてもよい）熱硬化性ポリマー複合体ケーブル10の斜視図を説明する。

【0133】

図示されるように、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル10は、中心長手方向軸を画定する単一フィラメントコアワイヤ2（例えば、図示されるような1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びに／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マト

10

20

30

40

50

リックス複合体ワイヤ、及び／若しくは延性金属ワイヤを含んでもよい)を含むコアと、第1の撚り方向(時計回りが図示され、右旋撚りに対応する)においてコアワイヤ2の周りに撚られた第1の複数のワイヤ2' (例えば、図示されるような1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びに／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／若しくは延性金属ワイヤを含んでもよい)を含む、第1の層20と、第1の撚り方向において第1の複数のワイヤ2'の周りに撚られた第2の複数のワイヤ2'' (例えば、図示されるような1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びに／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／若しくは延性金属ワイヤを含んでもよい)を含む、第2の層22と、を含む。

【0134】

10

更に図1Bによって図示されるように、任意で、第3の複数のワイヤ2''' (例えば、図示されるような1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びに／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／若しくは延性金属ワイヤを含んでもよい)を含む第3の層24が、第1の撚り方向において第2の複数のワイヤ2''の周りに撚られ、ポリマー複合体ケーブル10を形成してもよい。他の例示的实施形態では、任意的な第4の層(図示なし)、又は更なる追加のワイヤ層(図面には示されないが、例えば、1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含んでもよい)が、第1の撚り方向において、第3の複数のワイヤ2'''の周りに撚られてもよい。

【0135】

20

幾つかの例示的实施形態では、コアワイヤ2は、図1Bに示されるように単一の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるが、他の実施形態では、コアワイヤ2は、単一の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、単一の金属マトリックス複合体ワイヤ、又は単一の延性金属ワイヤであってもよい。特定の例示的实施形態では、第1の(20)、第2の(22)、第3の(24)、第4の、又はより高次の層のワイヤ(2、2'、2''、2'''、例えば、1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含んでもよい)の全ては、各層内及び／又は隣接する層間で、同一であるか、又は異なるように選択されてよい。

【0136】

本開示の追加の例証的な例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ(例えば、2'、2''、2'''など)の2つ以上の撚り層(例えば、20、22、24など)は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのそれぞれの連続する層が、各熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのそれぞれの先行する層と同じ撚り方向で巻かれるように、中心長手方向軸を画定する単一の中心熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2の周りで撚られて(幾つかの実施形態では、螺旋状に撚られて)もよい。更に、それぞれの層(20、22、及び24)に関して右旋撚りが図1Bに示されている一方で、図1Cによって示される代表的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルに関して示されるように、左旋撚りがそれぞれの層(20、22、24など)に関して交互に使用され得ることが理解されるであろう。

【0137】

30

図1Cは、本開示の代替的な例示的实施形態に従う、少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む、撚り(図示のように螺旋状に撚られていてもよい)熱硬化性ポリマー複合体ケーブル10'の斜視図を説明する。図示されるように、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル10'は、中心長手方向軸を画定するコアワイヤ2(例えば、図示されるように、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、及び／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤを含んでもよい)を含むコアと、第1の撚り方向(反時計回りが図示され、左旋撚りに対応する)においてコアワイヤ2の周りに撚られた第1の複数のワイヤ2'を含む、第1の層20と、第1の撚り方向と逆の第2の撚り方向において第1の複数のワイヤ2'の周りに撚られた第2の複数のワイヤ2'' (例えば、図示されるように、1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びに／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイ

40

50

ヤ、及び／若しくは延性金属ワイヤを含んでもよい)を含む、第2の層23と、第1の撚り方向において第2の複数のワイヤ2'の周りに撚られた第3の複数のワイヤ2'' (例えば、図示されるように、1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びに／又は1つ以上の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／若しくは延性金属ワイヤを含んでもよい)を含む第3の層24と、を含んで、ポリマー複合体ケーブル10'を形成する。

【0138】

他の例示的实施形態では、任意的な第4の層(図面に示されていないが、例えば、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は延性金属ワイヤを含んでもよい)が、第2の撚り方向において、第3の複数のワイヤ2'の周りに撚られてもよい。本開示の例示的な現在好まれている実施形態では、2つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ(例えば、2'及び2'')及び他のワイヤ(例えば、2'''であり、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含んでもよい)の交互の撚り層は、それぞれのワイヤの連続する層が、図1Bに示される通り、それぞれのワイヤの先行する層と同じ撚り方向に巻かれるように、中心長手方向軸を画定するコアワイヤ2の周りに螺旋状に巻かれてもよい。更に、層23に関して、左旋撚りが図1Cに示されている一方で、層20及び24に関して、右旋撚りが示されていて、層23に関して、右旋撚りは交互に使用され得、並びに層20、24などに関して左旋撚りが交互に使用され得ることが理解されるであろう。

【0139】

他の実施形態では、コアワイヤ2は、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤといった、単一の非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよいが、前述の実施形態のいずれかにおいて、好ましくは、コアワイヤ2は単一の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。

【0140】

前述の例示的な螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブル実施形態では、第1の撚り方向が第2の撚り方向と同一であることが好ましく、第3の撚り方向が第2の撚り方向と同一であることが好ましく、第4の撚り方向が第3の撚り方向と同一であってもよく、また概して、いかなる外側層の撚り方向も隣接する内側層の撚り方向と同一であることが好ましい。しかしながら、他の具体的実施形態では、第一の撚り方向が第二の撚り方向と反対であり得、第三撚り方向が第二の撚り方向と反対であり得、第四撚り方向が第三撚り方向と反対であり得、並びに一般的には、いかなる外側層の撚り方向も隣接する内側層の撚り方向と反対であり得る。

【0141】

任意の前述の例示的な実施形態の特定の現在好まれている実施形態では、第1の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、 0° を超えかつ約 4° 以下であることが好ましく、第3の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、 0° を超えかつ約 4° 以下であることが好ましく、第4の撚り角度と第3の撚り角度との相対的な差は、 0° を超えかつ約 4° 以下であることが好ましく、また概して、任意の内側層の撚り角度及び隣接する外側層の撚り角度は、 0° を超えかつ約 4° 以下であることが好ましく、より好ましくは 3° 以下、最も好ましくは 0.5° 以下である。

【0142】

更なる例示好適実施形態において、1つ以上の第一の撚り長さは第二の撚り長さと同じかそれ以下であることが好ましく、第二の撚り長さは第三撚り長さと同じかそれ以下であることが好ましく、第四撚り長さはすぐ後続の撚り長さと同じかそれ以下であることが好ましく、及び／又は各後続撚り長さは直前の撚り長さと同じかそれ以下であることが好ましい。他の実施形態において、一つ以上の第一の撚り長さは第二の撚り長さに等しく、第二の撚り長さは第三撚り長さに等しく、及び第三撚り長さは第四撚り長さに等しい。幾つかの代表的実施形態において、当該技術分野において既知のように、平行撚りを使用する

ことが好ましいことがある。

【0143】

更なる例示的实施形態（例えば、更に後述される図3A及び3Bを参照）では、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、第3の複数のワイヤ2'（例えば、1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含んでもよい）の周りに撚られた（好ましくは螺旋状に撚られた）ワイヤ（例えば、1つ以上の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含んでもよい）の追加の（例えば、後続の）層（例えば、第4、第5、又は追加の後続層）を、更に含んでもよい。

10

【0144】

螺旋状の撚りは、好ましくは、共通の長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度（図示なし）にて第1の撚り方向において実行され、各層内のワイヤは、特徴的な撚り長さ（図示なし）を有し、更に、第3の撚り角度と第4の又は後続の撚り角度との間の相対的な差は、0°を超えかつ約4°以下である。撚りワイヤの4つ以上の層が採用される実施形態は、各層内で1つ以上の（又は、更には全ての）熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを利用してもよい。そのような撚りワイヤは、概して、約0.5mm～約40mmの断面寸法（例えば、円形断面を有するワイヤに関する直径）を有する。

【0145】

少なくとも1つの上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む撚り（好ましくは、螺旋状の撚り）複合体ケーブルの種々の構成は、図2A～2Iの断面図によって更に図示される。これら具体的実施形態は、追加の形状が本開示の範囲内であることを単に説明することを意図したものである。図2A～2Iに図示される実施形態のそれぞれにおいて、少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含むように選択されるワイヤ（例えば、2、2'、2''、2'''）は、中心長手方向軸（図示なし）を画定するコアワイヤ2（例えば、少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含み得る）の周りに、ある撚り方向（図示なし）において撚られた、任意の数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤを含んでもよい（又は1つも含まなくてもよい）ことを理解されたい。

20

30

【0146】

そのような撚り方向は時計方向（右旋撚り）又は反時計方向（左旋撚り）であってもよい。更に、そのような撚り方向は、図1B～1Cに示されたように、撚りワイヤの各後続層に関して同一であってもよく、又は撚りワイヤの各後続層で反対の撚り方向に交替してもよい。更に、撚りワイヤの各層はある撚り長さを呈し（図2A～2Iに図示なし）、ワイヤの各層の撚り長さは異なっていてよく、又は好ましくは、同じ撚り長さであり得ることが理解される。

【0147】

図2Aは、代表的な撚り（好ましくは、螺旋状に撚られた）複合体ケーブル10''の断面図を示しており、中心長手方向軸を画定しているコアワイヤ2（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、コアワイヤ2の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）複数のワイヤ2'（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、複数の第1のワイヤ2'の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）複数の第2のワイヤ2''（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、を含む。任意の耐食シー
ス9（更に下で述べる）が、複数のワイヤを包囲する。

40

【0148】

50

図 2 B は、図 1 A に示されるような、別の例示的な撚り（好ましくは、螺旋状に撚られた）複合体ケーブル 10' ' ' の断面図を説明し、ケーブルは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤ 2（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、コアワイヤ 2 の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 1 の複数のワイヤ 2'（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、第 1 の複数のワイヤ 2' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 2 の複数のワイヤ 2' '（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、第 2 の複数のワイヤ 2' ' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 3 の複数のワイヤ 2' ' '（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、を含む。任意の耐食シース 9（更に下で述べる）が、複数のワイヤを包囲する。

【0149】

図 2 C は、中心長手方向軸を画定するコアワイヤ 2（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、コアワイヤ 2 の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 1 の複数のワイヤ 2'（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、第 1 の複数のワイヤ 2' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 2 の複数のワイヤ 2' '（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、第 2 の複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ 2' ' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 3 の複数のワイヤ 2' ' '（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、第 3 のワイヤ 2' ' ' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 4 の複数のワイヤ 16（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよい）と、を含む、追加の例示的な撚り（好ましくは、螺旋状に撚られた）複合体ケーブル 11 の断面図を説明する。任意の耐食シース 9、9'、9' '（更に後述する）は、それぞれの個々のワイヤを包囲することによって、複数のワイヤを包囲する。

【0150】

図 2 D は、中心長手方向軸を画定するコアワイヤ 2（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、コアワイヤ 2 の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 1 の複数のワイヤ 2'（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、第 1 の複数のワイヤ 2' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 2 の複数のワイヤ 2' '（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい）と、第 2 の複数のワイヤ 2' ' の周りに撚られた（好ましくは、螺旋状に撚られた）第 3 の複数のワイヤ 2' ' '（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マ

トリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい)とを含む、撚り(好ましくは、螺旋状に撚られた)複合体ケーブル11'の、例示的な代替的構成の断面図を説明する。

【0151】

任意の耐食シース9、9'、9''(更に後述する)は、それぞれの個々のワイヤを包囲することによって、複数のワイヤを包囲する。それに加えて、任意の外装要素15(絶縁性及び/又は耐食性であってもよい)が、複数のワイヤ全体を包囲する。同様に、任意の耐食及び/又は絶縁充填材料13が、ワイヤ間のいずれかの空隙を充填するために含まれてもよい。

【0152】

図2Eは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤ2(熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい)と、コアワイヤ2の周りに撚られた(好ましくは、螺旋状に撚られた)第1の複数のワイヤ2'(熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい)と、第1の複数のワイヤ2'の周りに撚られた(好ましくは、螺旋状に撚られた)第2の複数のワイヤ2''(熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして示されているが、あるいは、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤといった、非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであってもよい)と、を含む、螺旋状に撚られた熱硬化性複合体ポリマーケーブル11'の、別の例示的な代替的構成の断面図を説明する。同様に、任意の耐食及び/又は絶縁充填材料13が、ワイヤ間のいずれかの空隙を充填するために含まれてもよい。

【0153】

全ての現在開示されている実施形態では、コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、又は第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、上述のような少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。前述の例示的实施形態のうちの特定のものでは、少なくともコアワイヤ2は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択され得る。しかしながら、図2A~2Eはそれぞれ、中心長手方向軸(図示なし)を画定する熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるコアワイヤ2を示しているが、コアワイヤ2はあるいは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は金属ワイヤであってもよいことが、加えて理解される。

【0154】

図2A~2Iによって図示される、更なる現在好まれている実施形態では、コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、及び第2の複数のワイヤのそれぞれは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。追加の現在好まれている実施形態では、ケーブル内の複数のワイヤのそれぞれは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤである。

【0155】

更に、任意の前述の実施形態において、ワイヤのそれぞれが、中心長手方向軸に対して実質的に垂直な方向で、略円形、略楕円形、又は略台形の断面形状を有してもよいことが理解される。特定の例示的实施形態では、ワイヤのそれぞれは、略円形の断面形状を有し、各ポリマー複合体ワイヤの直径は、少なくとも約0.1mmであり、より好ましくは少なくとも0.5mmであり、更により好ましくは少なくとも1mmであり、更により好ましくは少なくとも2mmであり、最も好ましくは少なくとも3mmであり、かつ、大きくとも約15mmであり、より好ましくは大きくとも10mmであり、更により好ましくは大きくとも5mmであり、更により好ましくは大きくとも4mmであり、最も好ましくは大きくとも3mmである。他の代表的な実施形態において、各熱可塑性複合体ワイヤの直径は1mm未満、又は5mmを超え得る。

【0156】

典型的には、略円形の断面形状を有するコアワイヤの平均直径は、約 0.1 mm～約 2.54 mm の範囲内である。幾つかの実施形態では、コアワイヤの平均断面直径は、望ましくは、少なくとも約 0.1 mm、少なくとも 0.5 mm、少なくとも 1 mm、少なくとも 2 mm、少なくとも 3 mm、少なくとも 4 mm、又は更には最大約 5 mm である。他の実施形態では、単一中心ワイヤの平均直径は、約 0.5 mm 未満、1 mm 未満、3 mm 未満、5 mm 未満、10 mm 未満、15 mm 未満、20 mm 未満、又は約 25 mm 未満である。

【0157】

図 2 A～2 F に図示されていない追加の例示的实施形態では、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに、3 つを超えるワイヤの撚り層を含み得る。特定の例示的实施形態では、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの各層内のワイヤのそれぞれは、同一の構造又は形状であってもよいが、このことは本明細書に記載される利益を達成するために必要ではない。

10

【0158】

本開示の例示的实施形態は、非常に長い撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを好ましくは提供する。また、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル自体の中のいずれの複合体ワイヤも、撚りケーブルの長さにわたって連続であることが好ましい。1 つの好ましい実施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、実質的に連続であり、少なくとも 150 メートルの長さである。より好ましくは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルにおいて、連続で、かつ長さは少なくとも 250 メートルであり、より好ましくは少なくとも 500 メートルであり、更により好ましくは少なくとも 750 メートルであり、最も好ましくは少なくとも 1000 メートルである。

20

【0159】

任意の耐食シース

上述した通り、耐食シース又はテープ（図 2 C～2 D の 9、9'、9''）が、熱硬化性ポリマー複合体ケーブル内の個々のワイヤのそれぞれの周りに、又はケーブル内の個々の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのそれぞれの周りに、任意に適用され得る。したがって、幾つかの例示的实施形態では、耐食シースは、少なくとも 1 つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを包囲する。熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを包囲する耐食シースは、炭素繊維を含む熱硬化性ポリマー複合体ワイヤに関して、特に金属マトリックス複合体ワイヤ及び／又は延性金属ワイヤを組み込む熱硬化性ポリマー複合体ケーブル構成体において好ましい。いかなる特定の理論によっても拘束されることを望むものではないが、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルに使用されるワイヤの腐食につながり得る望ましくない電気化学反応は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを包囲する耐食シースを組み込むことによって防止又は低減され得ると考えられる。

30

【0160】

更に後述される特定の例示的实施形態では、耐食シースは、少なくとも 1 つの放射線硬化されたポリマー、熱硬化性ポリマー、少なくとも 145℃のガラス転移温度を有する熱可塑性ポリマー若しくはフルオロポリマー、テープ、ファイバー材料（例えば、ファイバースマット若しくはロービング）、又はそれらの組み合わせ（例えば、図 2 G の 9、20、22、及び 24、並びに図 2 H の 9 及び 20 を参照）を含む。特定の現在好まれている実施形態では、耐食シースはまた、絶縁性（すなわち、電氣的に絶縁性及び／又は熱的及び／又は音響的に絶縁性）であってもよい。幾つかの特定の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの破碎又は破壊抵抗を改善するための、任意の外装要素（例えば、図 2 D の 15 参照）を更に含んでもよい。任意の外装要素 15 はまた、絶縁性及び／又は耐食性であってもよい。

40

【0161】

種々の例証的实施形態において、耐食シースは、それぞれの個々の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ（例えば、図 2 C～2 D の 9、9'、及び 9'' を参照）を包囲してもよく、層を形成する複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ（例えば、図 2 B の 9 を参照）を包囲

50

してもよく、コアを形成する複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ全体（例えば、図 2 A ～ 2 B の 9 を参照）を包囲してもよく、又は、上述の全てを包囲してもよい（例えば、図 2 D の 9'、9''、並びに組み合わされた耐食シース及び外装層 15 を参照）。

【0162】

他の例示的实施形態では、耐食シース又はテープは、任意で、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのみを含むケーブルコアの周りに適用されてもよく、又は必要に応じて、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのみを含む任意の好適な層と任意の隣接するワイヤ層との間に適用されてもよい。したがって、幾つかの現在好まれている実施形態では、耐食シース（9、9'、9''、及び9'''）は、下層のワイヤコアケーブルを包囲する保護層を提供する（例えば、図 2 A - 2 B の 10'、10''、図 2 D - 2 E の 11'、11''、図 2 F - 2 I の 10'、10''、及び10'''、並びに図 3 A の 10''）。保護外側層は、例えば、破壊抵抗を改善でき、極度の高温又は低温に対する抵抗を改善でき、摩擦抵抗などを改善できる。

【0163】

図面に戻ると、図 2 F は、撚り熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ 2'' の外側層の外側層 22 の周りに適用された耐食シース 9 を有する、例示的な撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル 10'' の側面図である。図 2 G の断面図により明確に示されるように、耐食シース 9 は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ 2、2'、及び 2'' の 1 つ以上の層をコーティングする支持体 20 上の、接着剤層 22 を有するテープであってもよい。

【0164】

接着剤層 22 に対する好適な接着剤には、例えば、（メタ）アクリレート（コ）ポリマー系接着剤、ポリ（ α -オレフィン）接着剤、ブロックコポリマー系接着剤、天然ゴム系接着剤、シリコン系接着剤、及びホットメルト接着剤が挙げられる。感圧性接着剤は、特定の実施形態において好ましいことがある。

【0165】

テープが弾性曲げ変形を維持するのに十分強く、またその包まれた構成をそれ自体だけで保持することができる、又は必要に応じて十分に拘束されるという条件で、支持体 20（接着剤層 22 を伴って使用されるか、又は伴わずに使用されるかに関わらず）の好適な材料には、ポリエステルを含むポリマーフィルム、ポリイミド、フルオロポリマーフィルム（完全フッ素化（コ）ポリマー及び部分フッ素化（コ）ポリマーを含むこれらのものが挙げられる）、ガラス強化支持体、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0166】

別の方法としては、図 2 H に示されるように、テープは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ 2、2'、及び 2'' の 1 つ以上の層をコーティングする接着剤を伴わず、支持体 20 のみを含んでもよい。テープは耐食シース 9 として機能し、また同様に、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル 10''' を構成する撚り複合体ワイヤ 2、2'、及び 2'' を包囲する、電気絶縁層としても機能し得る。

【0167】

図 2 I は、それらの撚られた配置でワイヤ（例えば、2、2'、及び 2''）に適用される結合剤 24 の形式の耐食シースを伴う、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル 10''' の別の代替的な例示的实施形態を説明する。特定の実施形態では、結合剤 24 もまた、撚りワイヤを包囲する電気絶縁シースとして機能し得る。結合剤 24 は任意で、個々のワイヤのそれぞれの周りに、又は必要に応じて、熱硬化性複合体ワイヤと他のワイヤ（例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び／又は延性金属ワイヤ）との任意の好適な層の間に適用されてもよい。

【0168】

好適な結合剤 24（幾つかの例示的实施形態では、図 2 I に示されるように、絶縁充填剤として使用されてもよい）には、米国特許第 5,112,882 号（Babu et al.）に記載されているような、6 ～ 20 個の炭素原子を含むモノマーから誘導された、1 つ以上のポリ（ α -オレフィン）ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、及びテ

トラポリマーと、光架橋剤とを含む感圧接着剤組成物が挙げられる。これらの材料の放射線硬化は、剥離及び剪断接着特性の有利なバランスを有する接着フィルムを提供する。

【0169】

別の方法としては、結合剤24は熱硬化性材料を含み得、これにはエポキシが含まれるがこれに限定されない。幾つかの結合剤に関して、後述のように、ワイヤがケーブル布線装置から出る際に、非絶縁撚り複合体ケーブル10' ' ' '上に結合剤24を押し出すか、ないしは別の方法でコーティングすることが好ましい。別の方法としては、結合剤24は、転写テープとして供給される接着剤の形態で適用することができる。この場合、結合剤24は転写又は剥離シート（図示なし）に適用される。この剥離シートで、撚り複合体ケーブル10' ' ' 'の複合体ワイヤの周囲が包まれる。次に支持体を除去すると、接着剤層が結合剤24として残る。

10

【0170】

更に、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルに対して意図される用途においては、特定の耐食シース材料が本用途に対してより好適であることが示唆され得る。例えば、図2G~2Iに示されるように、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルが水中又は地下送電ケーブルとして使用される場合、結合剤24か又は接着剤22を伴わないテープ20かのいずれかが、温度、深度、及び本用途において経験される他の条件にてケーブルの送電特性に悪影響を及ぼさないよう有利に選択され得る。加えて、接着テープ20が耐食シース9として使用される場合、接着剤22及び支持体の双方が意図される用途に対して好適であるように選択されるべきである。

20

【0171】

図面に戻ると、特定の現在好まれている実施形態では、耐食シース9は、図2Fに図示されるように、好ましくは、連続する巻きのそれぞれがその前の巻きと間隙を空けずに重なる、又は少なくとも隣接するように巻き付けられたテープである（支持体20にコーティングされた接着剤22を含む接着テープ、又は単に支持体20であってもよい）。1つの現在好まれている実施形態（図示なし）では、テープは、各巻きが、その前の巻きに対して、テープ幅の約1/3~1/2重なるように巻き付けられる。別の方法としては、幾つかの実施形態（例えば、耐食及び／又は絶縁外装要素15が熱硬化性ポリマー複合体ケーブルに含まれるワイヤ全体を包囲するものなど）では、連続する巻きは、各巻きの間に間隙を残すように離間配置されてもよい。

30

【0172】

耐食シース9（例えば、接着剤コーティングされたテープ、又は接着剤を含まない支持体）は、当該技術分野で既知である従来のテープ巻き装置によって、撚りケーブルに適用され得る。好適なテープ巻き装置には、例えばモデル番号CT-300同心テーピングヘッドなどの、Watson Machine, International (Patterson, NJ)から入手可能なものが挙げられる。テープ上巻きステーションは一般に、ケーブル撚り装置の出口に配置され、ケーブル10が巻き取りスプール上に巻かれる前に、螺旋状に撚られた複合体ワイヤに適用される。耐食シース9はまた、そのようなワイヤが撚りケーブル10' '、10' ' '、又は10' ' ' '内に含まれる場合、弾性的に変形された複合体ワイヤの撚り配置を維持するように選択され得る。

40

【0173】

再び図面を参照すると、幾つかの例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、例えば、送電ケーブル90等のより大きい直径のケーブルの構築において、コアケーブルとして有利に使用され得る。したがって、図3Aに図示されるように、撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル90は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤコア10' ' 'を形成する複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ（2、2'、2' '）を包囲するテープを巻き付けられたシース（9）の周りに撚られた、第1の複数の延性金属ワイヤ28を含み得る。第2の複数の延性金属ワイヤ28'は、第1の複数の延性金属ワイヤ28の周りに撚られて示されている。

【0174】

50

テープは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤコア10' ' 'の周りに巻かれた支持体20（しかし別の方法としては、支持体20上の接着剤22であってもよい）として示され、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤコア10' ' 'は、中心長手方向軸を画定する単一熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2と、第1の撚り方向で、単一熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2の周りに（好ましくは螺旋状に）撚られてもよい第1の複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2'を含む、第1の層と、第1の撚り方向で、第1の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2'の周りに（好ましくは螺旋状に）撚られてもよい第2の複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2' 'を含む、第2の層と、を含む。

【0175】

テープ20は、耐食シース9を形成し、それは任意で、同様に電気絶縁であり、コア（10' ' '）を含む複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ（例えば、2、2'、2' '）を包囲する。任意で、外装要素15は、同様に耐食及び／又は電気絶縁であってもよく、また複数の複合体ワイヤ（例えば、2、2'、及び2' '）及び複数の延性金属ワイヤ（例えば、28及び28' '）の双方を包囲する。

【0176】

特定の例示的实施形態では、耐食シースは、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの総直径を著しくは増加させない。好ましくは、耐食シースの厚さは、それが包囲する熱硬化性ポリマー複合体ケーブル又はコアの外径の10%以下であり、より好ましくは5%以下、及び最も好ましくは2%以下、又は更には1%以下であり、またそれが包囲する熱硬化性ポリマー複合体ケーブル又はコアの外径の少なくとも0.1%、より好ましくは少なくとも0.2%、更により好ましくは少なくとも0.3%、又は更には0.5%である。

【0177】

図3Bに示されるまた別の代替的な例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ケーブル100は、複数の個々に絶縁されたワイヤ（1、5）を含むコアの周りに撚られた複数の個々に絶縁された熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ（2' '、2' ' '）を含む1つ以上の層と、複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ全体（2' '、2' ' '）を包囲する任意の追加的（又は、代替的）耐食外装シース15と、を含んでもよい。

【0178】

したがって、図3Bに示されるように、絶縁熱硬化性ポリマー複合体ケーブル100は、中心長手方向軸を画定する単一コアワイヤ1（延性金属ワイヤとして示されているが、あるいは、後述するような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、又は光ファイバーワイヤであってもよい）を含む。少なくとも第1のワイヤ層は、単一コアワイヤ1を包囲し、後述のように、第1の複数の延性金属ワイヤ5を含むように示される（任意で、第1の撚り方向において、単一コアワイヤ1の周りに撚られてよく、より好ましくは螺旋状に撚られてもよい）。第2のワイヤ層は、第1の複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2' '（任意で、第1の撚り方向において、単一コアワイヤ1の周りに撚られてよく、より好ましくは螺旋状に撚られてもよい）を含むように示され、第1の複数の延性金属ワイヤ5を包囲するように示されている。

【0179】

第2の複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2' ' '（任意で、第1の撚り方向において、第1の複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2' 'の周りに撚られてよく、より好ましくは螺旋状に撚られてもよい）を含む任意の第3の層は、第1の複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ2' 'を包囲するように示されている。任意の外装要素15（耐食及び／又は絶縁であってもよい）は、複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ（2' '、2' ' '）全体を包囲するように示され、また追加の任意の絶縁用シース（9、9'、9' '、9' ' '）は、それぞれの個々のワイヤ（1、5、2' '、2' ' '）を包囲するように示されている。

【0180】

更に、図3Bは、個々のワイヤ（1、5、2' '、2' ' '）と、複数のワイヤの全体を包囲する任意の外装要素15との間に残されたいずれかの空隙を実質的に充填するため

の、任意の絶縁充填剤 11（これは、上述のような結合剤であってもよく、又は非導電性の固体又は液体等の絶縁材料であってもよい）の使用を説明する。

【0181】

幾つかの例示的实施形態では、耐食シースは熱可塑性ポリマー材料を含み、好ましくは、少なくとも約 100℃、より好ましくは少なくとも約 120℃、130℃、145℃、又は更には 150℃又はそれ以上のガラス転移温度の熱可塑性ポリマーを含む。好ましくは、熱可塑性ポリマー材料は、高密度ポリオレフィン（例えば、高密度ポリエチレン）、中密度ポリオレフィン（例えば、中密度ポリエチレン）、及び／又は熱可塑性フルオロポリマーから選択され、それらは現在好まれている。

【0182】

好適な熱可塑性フルオロポリマーには、フッ化エチレンプロピレンコポリマー（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、エチレンクロロトリフルオロエチレン（ECTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、テトラフルオロエチレンポリマー（TFV）が挙げられる。特に好適な熱可塑性フルオロポリマーは、DYNEON THV FLUOROPLASTICS、DYNEON ETFE FLUOROPLASTICS、DYNEON FEP FLUOROPLASTICS、DYNEON PFA FLUOROPLASTICS、及びDYNEON PVDF FLUOROPLASTICS（全て、3M Company、St. Paul, MNから入手可能）の商品名で販売されているものである。

【0183】

上述の通り、幾つかの例示的实施形態では、耐食シース 15は、好ましくは強度要素としても機能する外装要素を更に含んでもよい。他の例示的实施形態では、外装及び／又は強度要素は、コアケーブルを包囲し、略円筒状の層に配置されている複数のワイヤを含む。好ましくは、ワイヤは、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択されるが、それに加えて、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、延性金属ワイヤ、及びそれらの組み合わせといった非熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含んでもよい。

【0184】

熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを製作するために使用される任意の追加のワイヤ

上述の通り、本開示に従う熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの全実施形態において、ケーブルは、少なくとも 1つの前述の記載に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む。特定の例示的な現在好まれている実施形態では、各ワイヤ（例えば、2、2'、2''、2'''等）は、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。しかしながら、幾つかの例示的实施形態では、後により詳細に説明するように、例えば、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、金属マトリックス複合体ワイヤ、及び延性金属ワイヤ等の、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤでないワイヤから選択される 1つ以上の追加のワイヤを任意で含むことが有利な場合がある。

【0185】

任意の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ

幾つかの例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、任意で、複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを含む。好ましくは、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルコア内の 1つ以上のワイヤ層内に含まれ、より好ましくは少なくとも最も外側のワイヤ層内に、より好ましくは最も外側の 2つのワイヤ層内に、又は更には、最も外側の 1つのワイヤ層内に含まれる。

【0186】

概して、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、ケーブル布線操作中（又はケーブル布線操作後）に加熱される場合、従来の金属マトリックス又はセラミックマトリックス複合体ワイヤとは異なり、可塑的に変形され得る。したがって、例えば、従来のケーブル布線プロセスは、ポリマー複合体ワイヤをその撚られた配置に永久的に可塑的変形させるように実

10

20

30

40

50

行され得たが、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤの撚り構成を維持するための保持手段の必要性を排除する。

【0187】

好適な熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、例えば、米国特許第4,680,224号、同第180,232号、同第6,245,425号、同第6,329,056号、同第6,336,495号、同第6,344,270号、同第6,447,927号、同第6,460,597号、同第6,544,645号、同第6,559,385号、同第6,723,451号、及び同第7,093,416号、並びにPCT特許公開第WO 2005/123999号に開示されており、それぞれの全開示は参照により本明細書に援用される。

10

【0188】

撚り（好ましくは、螺旋状の撚り）ケーブル又はケーブルコアを形成するために、少なくとも幾つかの熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを任意に含むことは、つまり、従来の金属マトリックス複合体ワイヤと比較してより優れた所望の特性を提供する。熱可塑性ポリマー複合体ワイヤの使用は、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを最終ケーブル物品としてより便利に取り扱われることを可能にし、又は最終ケーブル物品中に組み込まれる前に、中間体ケーブルコアとしてより便利に取り扱われることを可能にする。

【0189】

本開示内での熱可塑性ポリマー複合体ワイヤに使用し得る好適な繊維の例には、セラミック繊維、ガラス繊維、炭化ケイ素繊維、炭素繊維、及びそのような繊維の組み合わせが挙げられる。

20

【0190】

好適なセラミック繊維の例には、金属酸化物（例えばアルミナ）繊維、窒化ホウ素繊維、炭化ケイ素繊維、及びこれらの繊維の任意の組み合わせが挙げられる。典型的に、セラミック酸化物繊維は、結晶性セラミック、及び／又は結晶性セラミックとガラスとの混合物（すなわち、繊維は結晶性セラミックとガラス相の両方を含み得る）である。典型的には、そのような繊維は、50m以上の桁の長さを有し、キロメートル又はそれ以上の桁の長さを有することさえできる。典型的には、連続セラミック繊維は、約5µm～約50µm、約5µm～約25µm、約8µm～約25µm、又は更に約8µm～約20µmの、範囲の平均繊維直径を有する。幾つかの実施形態において、この結晶性セラミック繊維は、1.4GPa以上、1.7GPa以上、2.1GPa以上、又は更には2.8GPaの平均引張り強度を有する。幾つかの実施形態において、この結晶性セラミック繊維は、70GPaを超え約1000GPa以下、又は更には420GPa以下の弾性率を有する。

30

【0191】

特に好適なセラミック繊維の例は、炭化ケイ素繊維である。典型的に、炭化ケイ素単繊維は、結晶性セラミック、及び／又は結晶性セラミックとガラスとの混合物（すなわち、繊維は結晶性セラミックとガラス相の両方を含み得る）である。典型的には、そのような繊維は、50m以上の桁の長さを有し、キロメートル又はそれ以上の桁の長さを有することさえできる。典型的には、連続炭化ケイ素単繊維は、約100µm～約250µmの範囲の平均繊維直径を有する。幾つかの実施形態において、この結晶性セラミック繊維は、2.8GPa以上、3.5GPa以上、4.2GPa以上、及び／又は更には6GPaの平均引張り強度を有する。幾つかの実施形態において、この結晶性セラミック繊維は、250GPaを超え約500GPa以下、又は更には430GPa以下の弾性率を有する。

40

【0192】

1つの現在好まれているセラミック繊維は、多結晶性 α -Al₂O₃を含む。好適なアルミナ繊維は、例えば、米国特許第4,954,462号（Wood et al.）及び同第5,185,299号（Wood et al.）に記載されている。代表的なアルファアルミナ繊維は、商品名「NEXTEL 610」が3M Company, St. Paul, MNから市販されている。幾つかの実施形態では、アルミナ繊維は多結晶性アルファアルミナ繊維であり、理論上の酸化物系で、アルミナ繊維の総重量を基準として

50

、99重量%を超える Al_2O_3 及び0.2～0.5重量%の SiO_2 を含む。別の態様では、幾つかの望ましい多結晶性アルファアルミナ繊維は、平均粒径1マイクロメートル未満（又は、幾つかの実施形態においては、更には0.5マイクロメートル未満）のアルファアルミナを含む。別の様態では、幾つかの実施形態において、多結晶性アルファアルミナ繊維の平均引張り強度は、1.6GPa以上（幾つかの実施形態では、2.1GPa以上、又は更には2.8GPa以上）である。

【0193】

好適なアルミノシリケート繊維は、例えば、米国特許第4,047,965号（Karst et al）に記述されている。代表的なアルミノシリケート繊維は、商品名「NEXTEL 440」、「NEXTEL 550」、及び「NEXTEL 720」が3M Company of St. Paul, MNより販売されている。アルミノボロシリケート繊維は、例えば、米国特許第3,795,524号（Sowman）に記述されている。代表的なアルミノボロシリケート繊維は、商品名「NEXTEL 312」が3M Companyにより販売されている。窒化ホウ素繊維は、例えば、米国特許第3,429,722号（Economy）及び同第5,780,154号（Okano et al.）に記述されている。更に、代表的な炭化ケイ素繊維は、例えば、COI Ceramics of San Diego, CAから500繊維のトウの商品名「NIC ALON」が、日本の宇部興産（Ube Industries）から商品名「TYRANNO」が、Dow Corning of Midland, MIから商品名「SYLRAMIC」が、市販されている。

【0194】

好適なガラス繊維の例には、当該技術分野において既知であるように、A-Glass、B-Glass、C-Glass、D-Glass、S-Glass、AR-Glass、R-Glass、グラスファイバー及びパラグラスが挙げられる。他のガラス繊維も使用することができるが、このリストは限定的ではなく、例えばCorning Glass Company（Corning, NY）から市販されている様々な種類のガラス繊維が存在する。

【0195】

幾つかの代表的な実施形態において、連続ガラス繊維が好ましい場合がある。典型的には、連続ガラス繊維は、約 $3\mu m$ ～約 $19\mu m$ の範囲の平均繊維直径を有する。幾つかの実施形態において、ガラス繊維は、少なくとも3GPa、4GPa、及び／又は更には少なくとも5GPaの平均引張り強度を有する。幾つかの実施形態において、ガラス繊維は、約60GPa～95GPa、又は約60GPa～約90GPaの範囲の弾性率を有する。

【0196】

好適な炭素繊維には、例えばPANEX（登録商標）及びPYRON（登録商標）（ZOLTEK（Bridgeton, MO）から入手可能）、THORNE（CYTEC Industries, Inc.（Paterson, NJ）から入手可能）、HEXTOW（HEXCEL, Inc.（Southbury, CT）から入手可能）、及びTORAYCA（東レ株式会社（TORAY Industries, Ltd.）Tokyoから入手可能）など市販されている炭素繊維が挙げられる。そのような炭素繊維は、ポリアクリロニトリル（PAN）前駆体から誘導され得る。その他の好適な炭素繊維には、当該技術分野において既知のように、PAN-IM、PAN-HM、PAN UHM、PITCH又はレーヨン副産物が挙げられる。

【0197】

追加の好適な市販繊維には、ALTEX（Sumitomo Chemical Company, Osaka, Japanから市販）、ALCEN（Nitivy Company, Ltd., Tokyo, Japanから市販）が挙げられる。好適な繊維には更に、形状記憶合金（マルテンサイト相変換を起こす金属合金で、相変換温度より下の温度で双晶化メカニズムにより変形可能となり、相変換温度より上に加熱されて双晶組織が元の相に戻る際にそのような変形が元に戻り得る）が挙げられる。市販されている形状

記憶合金繊維があり、例えば Johnson Matthey Company (West Whiteland, PA) から市販されている。

【0198】

幾つかの実施形態において、セラミック繊維がトウ内にある。トウは、繊維分野で既知であり、複数の（個別の）繊維（典型的には100本以上、より典型的には400本以上の繊維）がロービング様形状に集まったものを指す。幾つかの実施形態において、トウは、トウ当たり780本以上の個別繊維を含み、場合によっては、トウ当たり2600本以上の個別繊維、又は別の場合は、トウ当たり5200本以上の個別繊維を含む。セラミック繊維のトウは一般に、300m、500m、750m、1000m、1500m、2500m、5000m、7500m及びそれ以上を含む、様々な長さで入手可能である。繊維は、円形又は楕円形である断面形状を有し得る。

10

【0199】

市販されている繊維は典型的に、潤滑性をもたらし、取扱い中に繊維ストランドを保護するために、製造中に繊維に添加される有機糊剤を典型的に含み得る。糊剤は、例えば、繊維から離れた糊剤を溶解又は燃焼させることによって除去することができる。典型的には、金属マトリックスポリマー複合体ワイヤを形成する前に、糊剤を除去することが望ましい。繊維はまた、例えば繊維の湿潤性を強化するために使用されているコーティングを有していることがあり、これが繊維と溶融金属マトリックス材料との間の反応を低下又は阻害する。このようなコーティング、及びこのようなコーティングを提供するための技法は、繊維及びポリマー複合体の分野で既知である。

20

【0200】

本開示による、現在好まれている熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、1立方センチメートルにつき約3.90~3.95グラムの繊維密度を有し得る。好ましい繊維の中では、米国特許第4,954,462号 (Wood et al., Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MNに譲渡) に記載されるものがあり、その教示は参照によって本明細書に援用される。好ましい繊維は、商品名「NEXTEL 610」αアルミナ系繊維 (3M Company, St. Paul, MN) として市販されている。熱可塑性ポリマーマトリックスは、それ自体が繊維材料と化学的に顕著に反応しない（すなわち、繊維材料に対して化学的に比較的不活性である）ように選択されることが好ましく、これにより繊維外側に保護コーティングを施す必要がなくなる。

30

【0201】

任意の金属マトリックス複合体ワイヤ

更なる例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、1つ以上の繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤを任意に含んでもよい。1つの現在好まれている繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは、セラミック繊維強化アルミニウムマトリックス複合体ワイヤである。セラミック繊維強化アルミニウムマトリックス複合体ワイヤは、好ましくは、ほぼ純粋な元素アルミニウムか、又は純粋なアルミニウムとマトリックスの合計重量に対して最高約2重量%の銅との合金かのいずれかのマトリックス内に封入された、多結晶性 α - Al_2O_3 の連続繊維を含む。好ましい繊維は、寸法が約100nm未満の等軸晶グレインを含み、繊維直径が約1~50 μm の範囲である。約5~25 μm の範囲の繊維直径が好ましく、約5~15 μm の範囲の繊維直径が最も好ましい。

40

【0202】

繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤの特定の現在好まれている実施形態において、ほぼ純粋な元素アルミニウムか、又は元素アルミニウムとマトリックスの合計重量に対して最高約2重量%の銅との合金かのいずれかを含有するマトリックスの使用は、好結果のワイヤを生み出すことが示されている。本明細書において用語「ほぼ純粋な元素アルミニウム」、「純粋なアルミニウム」及び「元素アルミニウム」は互換可能な用語であり、約0.05重量%未満の不純物を含むアルミニウムを意味するためのものである。

【0203】

50

1つの現在好まれている実施形態では、繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは、ほぼ元素アルミニウムマトリックス内に、その繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤの合計体積に対して約30～70体積%の多結晶 α -Al₂O₃繊維を含む。このマトリックスは、マトリックスの合計重量に対して、約0.03重量%未満の鉄を含むことが現在好ましく、最も好ましくは、約0.01重量%未満の鉄を含む。約40～60%の多結晶性 α -Al₂O₃繊維の繊維含有量が好ましい。約20MPa未満の降伏強さを有する金属マトリックスと、少なくとも約2.8GPaの長手方向引張り強度を有する繊維とで形成された、そのような繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは、優れた強度特性を有することが見出されている。

【0204】

マトリックスはまた、元素アルミニウムと最高約2重量%（マトリックスの合計重量に対して）の銅との合金から形成され得る。ほぼ純粋な元素アルミニウムマトリックスが使用されている実施形態と同様に、アルミニウム／銅合金マトリックスを有する繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは好ましくは、ポリマー複合体の合計体積に対して約30～70体積%の多結晶性 α -Al₂O₃繊維を含み、より好ましくは約40～60体積%の多結晶性 α -Al₂O₃繊維を含む。加えて、このマトリックスは好ましくは、マトリックスの合計重量に対して、約0.03重量%未満の鉄を含み、最も好ましくは、約0.01重量%未満の鉄を含む。アルミニウム／銅マトリックスは好ましくは、約90MPa未満の降伏強さを有し、多結晶性 α -Al₂O₃繊維は約2.8GPa以上の長手方向引張り強度を有する。

【0205】

繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは、好ましくは、上述の、ほぼ純粋な元素アルミニウムマトリックス内に、又は元素アルミニウムと最高約2重量%の銅との合金から形成されたマトリックス内に、含まれた、実質的に連続の多結晶性 α -Al₂O₃繊維から形成される。そのようなワイヤは、一般に、実質的に連続的な多結晶性 α -Al₂O₃繊維のスプールを、繊維トウに配置するプロセスによって製造され、溶融マトリックス材料の液浴内を通して引っ張られる。結果として得られたセグメントを次に固化させることにより、マトリックス内に封入された繊維が得られる。

【0206】

代表的な金属マトリックス材料は、アルミニウム（例えば高純度（例えば99.95%を超える）元素アルミニウム）、亜鉛、スズ、マグネシウム、及びこれらの合金（例えばアルミニウムと銅の合金）が挙げられる。通常、例えば繊維外面に保護コーティングを提供する必要性を除去するために、マトリックス材料が繊維と著しく化学反応しない（すなわち、繊維材料に関して比較的化学的に不活性である）ように、マトリックス材料が選択される。幾つかの実施形態において、マトリックス材料としては、望ましくは、アルミニウム及びその合金が挙げられる。

【0207】

幾つかの実施形態において、金属マトリックスは、98重量パーセント以上のアルミニウム、99重量パーセント以上のアルミニウム、99.9重量パーセントを超えるアルミニウム、又は更には99.95重量パーセントを超えるアルミニウムを含む。アルミニウムと銅との代表的なアルミニウム合金は、少なくとも98重量%Al、及び最高2重量%Cuとを含む。幾つかの実施形態では、有用な合金は、1000、2000、3000、4000、5000、6000、7000、及び／又は8000シリーズのアルミニウム合金である（Aluminum Association designations）。より純度の高い金属が、より引張り強度の高いワイヤを製造するのに望ましい傾向があるが、より純度の低い形態の金属も有用である。

【0208】

適切な金属が市販されている。例えば、アルミニウムは、Alcoa of Pittsburgh, PAから、商品名「SUPRE PURE ALUMINUM; 99.99% Al」で入手可能である。アルミニウム合金（例えば、Al-2重量%の銅（0.

10

20

30

40

50

0.3重量%不純物))はBelmont Metals (New York, NY)から得ることができる。亜鉛及びスズは、例えば、Metal Services (St. Paul, MN)から入手可能である(「純亜鉛」; 99.999%の純度及び「純スズ」; 99.95%の純度)。例えば、マグネシウムは、Magnesium Elektron (英国マンチェスターの)から、商品名「PURE」で入手可能である。マグネシウム合金(例えばWE43A、EZ33A、AZ81A、及びZE41A)は、例えばTIMET (コロラド州デンバー)から得ることができる。

【0209】

繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは、典型的には、繊維及びマトリックス材料の合わせた合計体積に対して、少なくとも15体積パーセント(幾つかの実施形態では、少なくとも20、25、30、35、40、45、又は更には50体積パーセント)の繊維を含む。より典型的には、ポリマー複合体コア及びワイヤは、繊維の体積とアルミニウムマトリックス材料の体積を合わせた総体積に対して、40~75(幾つかの実施形態では、45~70)体積パーセントの範囲の繊維を含む。

【0210】

好適な繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤは、当該技術分野で既知の技術を使用して作製され得る。例えば、連続金属マトリックス浸潤プロセスで、連続する金属マトリックス複合体ワイヤを作製することができる。1つの好適なプロセスは、例えば、米国特許第6,485,796号(Carpenter et al.)に記載され、その全体の開示は参照により本明細書に援用される。

【0211】

任意の延性金属ワイヤ

追加の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、任意で、1つ以上の延性金属ワイヤを含み得る。延性金属ワイヤは、例えば、本開示の特定の实施形態に従う送電ケーブル等の、高い導電率を呈する撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを提供するために、熱硬化性ポリマー複合体コアの周りに撚るのに特に好ましい場合がある。

【0212】

好ましい延性金属ワイヤには、鉄、銅、ジルコニウム、銅、スズ、カドミウム、アルミニウム、マンガン、及び亜鉛、他の金属及び/又はシリコンとのそれらの合金、並びに同様物から作製される、ワイヤが挙げられる。銅ワイヤは、例えば、Southwire Company (Carrollton, GA)から市販されている。アルミニウムワイヤは、例えば、Nexans (カナダ・ウェイバーン)から商品名「1350-H19アルミニウム」又はSouthwire Company (ジョージア州キャロルトン)から「1350-H0アルミニウム」として市販されている。

【0213】

典型的には、銅ワイヤは、約20℃~約800℃の温度範囲以上で、約12ppm/℃~約18ppm/℃の範囲の熱膨張係数を有する。銅合金(例えば、Southwire Company (ジョージア州キャロルトン)から市販されているCu-Si-X、Cu-Al-X、Cu-Sn-X、Cu-Cd(式中、X=Fe、Mn、Zn、Sn、及び/又はSi)などの銅ブロンズ、例えば、OMG Americas Corporation (ノースカロライナ州リサーチ・トライアングル・パーク)から商品名「GLID COP」として市販されている酸化物分散強化銅)のワイヤ。幾つかの実施形態において、銅合金ワイヤは、約20℃~約800℃の温度範囲以上で、約10ppm/℃~約25ppm/℃の範囲の熱膨張係数を有する。ワイヤは、どのような種類の形状(例えば、円形、楕円形、及び台形)であってもよい。

【0214】

典型的には、アルミニウムワイヤは、約20℃~約500℃の温度範囲以上で、約20ppm/℃~約25ppm/℃の範囲の熱膨張係数を有する。幾つかの実施形態では、アルミニウムワイヤ(例えば、「1350-H19アルミニウム」)は、138MPa(20ksi)以上、158MPa(23ksi)以上、172MPa(25ksi)以上、

10

20

30

40

50

186 MPa (27 ksi) 以上、又は更には 200 MPa (29 ksi) 以上の引張り強度を有する。幾つかの実施形態では、アルミニウムワイヤ（例えば、「1350-H0 アルミニウム」）は、41 MPa (6 ksi) を超え～97 MPa (14 ksi) 以下、又は更には 83 MPa (12 ksi) 以下の引張り強度を有する。

【0215】

アルミニウム合金ワイヤは市販されており、例えば、商品名「Z T A L」、「X T A L」及び「K T A L」（住友電気工業株式会社 (Sumitomo Electric Industries)（日本・大阪））、又は、「6201」（Southwire Company（ジョージア州キャロルトン））で市販されているアルミニウム-ジルコニウム合金ワイヤがある。幾つかの実施形態において、アルミニウム合金ワイヤは、約 20℃～約 500℃の温度範囲以上で、約 20 ppm/℃～約 25 ppm/℃の範囲の熱膨張係数を有する。

10

【0216】

更なる代表的な実施形態において、これら延性金属ワイヤの一部又は全ては、中心長手方向軸に対して実質的に垂直の方向に、「Z」又は「S」形（図示なし）の断面形状を有し得る。そのような形状のワイヤは当該技術分野において既知であり、例えば、相互に連結するケーブル外層を形成するのに望ましいことがある。

【0217】

熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを作製する方法

概して、本開示に従う熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、押し出し成形プロセスの代わりに、引き抜き成形プロセスを使用して有利に製造され得る。一般に、「押し出し成形」は、材料が、例えばダイを通してバレルを出る前に、相当量の剪断力及び混合を提供する、1つ以上の加熱されたスクリュウを備えるバレルを通して、材料を押すことを伴う。対照的に、「引き抜き成形」プロセスでは、材料は、ダイを通して引っ張られる。引き抜き成形は、均一な断面を有する、連続繊維強化ポリマー複合ワイヤを形成するためによく使用される。典型的な引き抜き成形プロセスでは、連続繊維及び液体ポリマー前駆体は、加熱されたダイを通して引っ張られ、そこで複合部材が形付けられ、液体ポリマー前駆体が硬化される。次いで、引き抜き成形ワイヤを製造するために、得られた繊維強化ポリマー複合体を、冷却し、所望の長さに切断することができる。例示的引き抜き成形ワイヤには、ポール、柱、ハンドル、ロッド、チューブ、梁、例えば I 形梁、甲板材、アローシャフト、支柱等が挙げられる。

20

30

【0218】

1つの例示的引き抜き成形プロセスは、図 4A の装置 200 によって図示される。繊維 105 のリール 104 は、例えば、クリール 102 上に支持される。それぞれの繊維 105 は、多くの場合、繊維の束、例えば、トウ又はロービングである。示されていないが、また、繊維は、連続及び／又は不連続繊維を含有するマットとして提供することもできる。幾つかの実施形態では、繊維は、追加の繊維層、例えば、連続ストランドマット 106 と組み合わせられる。

【0219】

繊維がガイド 110 を通して引っ張られる際、それらは、特定の引き抜き成形ワイヤに所望されるように整合され、分布される。次いで、繊維 105 は液体ポリマー前駆体液浴 120 へと入り、そこで液体ポリマー前駆体系 130 で飽和又は「湿潤」される。液体ポリマー前駆体液浴を出る際に繊維は予成形機 140 へと入り、そこで飽和した平坦な繊維シートが予成形され、また「減量」と称されるプロセスにて、余分な液体ポリマー前駆体が除去される。

40

【0220】

幾つかの実施形態では、例えば、引き抜き成形部品の強度及び／又は表面特性を改善するために、液体ポリマー前駆体液浴の後、連続ストランドマット及び／又は表面ベールが適用されてもよい。概して、追加される表面ベールは、余分な液体ポリマー前駆体の部分で、それが予成形機 140 内で飽和した繊維から搾出される際に飽和される。幾つかの実施形態では、液体ポリマー前駆体の温度を上昇させ、粘度を下げるために、予熱器、例え

50

ば高周波予熱器が、予成形機 140 とダイ 150 との間に置かれてもよい。

【0221】

整合及び減量後、液体ポリマー前駆体含浸繊維は、ワイヤ成形ダイ 150 を通過する準備が整う。概して、ダイは、繊維及び液体ポリマー前駆体が、所望の完成断面に一致するように圧密されるように、精密に加工される。ダイ 150 は、典型的には、液体ポリマー前駆体系を硬化ないしは別の方法で硬くするために所望される温度プロファイルを提供するために、1 つ以上の域内で加熱される。したがって、液体ポリマー前駆体及び繊維が加熱されたダイを通過する際に、液体ポリマー前駆体は硬化し、体積の減少を受ける。

【0222】

幾つかの実施形態では、予成形機が存在せず、減量及び任意の表面ベールの飽和が、ダイへの入口で生じてもよい。加えて、材料が予形成されない際、材料のそれらの最終形状への変換は、ダイ内で生じてもよい。

【0223】

硬化された後、引き抜き成形繊維強化ポリマー（「FRP」）熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ 2 は、「把持部」セクション 170 に入る前に、冷却ないしは別の方法で処理されてもよい。引き抜き成形ダイを通して材料を連続して引張するために、例えば、キャタピラートラック 175、油圧式クランプ、往復式引張ブロック等を含む、様々な把持手法が使用されている。把持部セクションに続いて、FRP 複合体ワイヤ 2 は、完成した熱硬化性ポリマー複合体ワイヤとして所望される長さに（例えば、図示されていないが、切断鋸で）切断されるか、又はスプール 180 上に巻かれてもよい。

【0224】

この引き抜き成形の概要に対する種々の修正が、十分に理解される。例えば、繊維を液体ポリマー前駆体液浴内で飽和させる代わりに、液体ポリマー前駆体は典型的に、注入引き抜き成形と称されるプロセスにおいてダイ内へと注入されてもよい。一般に、繊維は、クリールから巻き出され、所望するように整合され、分布され、ダイを通過させられる。ダイへの入口付近にて液体ポリマー前駆体が注入され、繊維が液体ポリマー前駆体注入領域を通して引張される際に、繊維が飽和され、液体ポリマー前駆体がダイ内で硬化され、FRP ワイヤ複合体が、ワイヤへと切断され、又はスプール 180 上に巻かれる準備ができるよう製造される。

【0225】

多くの製造プロセスにおいて見られるように、引き抜き成形ワイヤの機械的特性を向上させることが望まれる。典型的に、製造業者は、ワイヤ内の繊維体積分率を増加させることによって、これを達成することを試みる。しかしながら、周知であるように、繊維体積分率のわずかな増加でさえ、引張力、すなわち、ダイを通して液体ポリマー前駆体及び繊維を引張するために要求される力の顕著な増加をもたらす可能性がある。また、処理速度及び処理量も決定的に重要であるため、達成することができる最大繊維装填に対する重大な実制的制限が存在する。

【0226】

一般に、複合体の繊維体積分率が低いほど、ダイ内での硬化中の液体ポリマー前駆体の収縮によって生じる複合部材の体積の減少が大きくなる。得られる複合部材が、減少したダイ表面との接触を有するため、摩擦が低減され、より低い引張力が要求される。繊維体積が増加するため、液体ポリマー前駆体はより少なくなり、より少ない収縮、より大きい摩擦、及びより大きい引張力が得られる。

【0227】

液体ポリマー前駆体粘度もまた、引張力に影響を及ぼす。一般に、粘度が増加するにつれて、より大きい引張力が要求される。幾つかの用途では、液体ポリマー前駆体は、ダイへ入る前に予加熱され、部分的にその粘土を低減させてもよい。

【0228】

本発明者は、幾つかの実施形態では、液体ポリマー前駆体系へのわずかな量のナノ粒子の混入でさえ、固定の繊維装填での引張力の飛躍的かつ予期されぬ低減をもたし得ること

10

20

30

40

50

を発見した。この効果は、最大所望引張力を超過することなく、繊維体積装填及び／又は処理速度を増加させるために使用することができる。これらの結果は、液体ポリマー前駆体系へのナノ粒子の追加が、粘度を増加させ、収縮を低減することで知られており、これらの双方は典型的に、要求される引張力を増加させるだけにより一層驚くべきことである。これらの結果は、液体ポリマー前駆体系へのナノ粒子の追加が、粘度を増加させ、収縮を低減することで知られており、これらの双方は典型的に、要求される引張力を増加させるだけにより一層驚くべきことである。

【0229】

引張力がある所望の最大値未満に維持することに加えて、また、安定した引張力を維持することも望ましい。多くの場合、突然、又は緩やかでさえ、引張力の増加は、通常、ダイへの入口での、又はダイ内での処理問題を示す。これは、ダイが清掃されるか、又は他の変数が調整される際の生産の中断をもたらす可能性がある。また、そのようなプロセスの一時的な中断又は停止は、ラインの移動が再開される際に引張力の急上昇を引き起こす可能性もある。したがって、より低く、不安定な引張力より、より高く、安定した引張力がより望まれることがある。

【0230】

幾つかの実施形態では、本発明者は、わずかな量のナノ粒子の追加でさえ、安定した引張力をもたらすことができることを発見した。引張力の低減は所望される場合が最も多いが、（例えば、高い繊維体積分率に起因して）ナノ粒子を伴わない類似の系よりも、ナノ粒子充填液体ポリマー前駆体系に伴う平均引張力がより高いような環境に関してさえ、より高い（しかし安定している）引張力は許容可能であり、繊維体積装填、ライン速度、及び液体ポリマー前駆体粘度といった、他の要因の選択におけるより高い柔軟性を提供し得る。

【0231】

少なくとも1つの熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む撚りケーブルを作製する方法

更なる例示的实施形態では、前述の実施形態のいずれかに記載されるような撚り複合体ケーブルを作製する方法を提供し、その方法は、第1の複数のワイヤを、中心長手方向軸を画定するコア（例えば、ワイヤ）の周りに撚る工程であって、第1の複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを螺旋状に撚ることが、中心長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度にて、第1の撚り方向で実行され、また第1の複数のワイヤが第1の撚り長さを有する工程と、第2の複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを、第1の複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤの周りに螺旋状に撚る工程であって、第2の複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを螺旋状に撚ることが、中心長手方向軸に対して画定される第2の撚り角度にて、第1の撚り方向で実行され、また第2の複数のワイヤが第2の撚り長さを有する工程と、25℃への冷却の際に、螺旋状に撚られたポリマー複合体ワイヤを螺旋状に撚られた構成に保持するために十分な温度及び時間で、螺旋状に撚られた第1及び第2の複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを加熱する工程と、を含む。

【0232】

現在好まれている温度は、少なくとも約100℃、より好ましくは少なくとも約150℃、より好ましくは少なくとも200℃、更により好ましくは少なくとも約250℃、又は更には300℃である。幾つかの例示的实施形態では、温度は、600℃、550℃、500℃、450℃、又は更には350℃を超えるべきではない。

【0233】

時間は、好ましくは、約1秒～約1時間以下である。好ましくは、時間は、約30分以下、より好ましくは約15分以下、約10分以下、約5分以下、約4分以下、約3分以下、約2分以下、又は更には約1分以下である。

【0234】

1つの例示的实施形態では、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、約6～150の撚り係数を有するようにある撚り方向に螺旋状に撚られた複数の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを含む。撚りケーブルの「撚り係数」は、ワイヤ12が螺旋に沿って

1回転するときの撚りケーブルの長さを、そのストランドを含む層の公称外径で割ることによって決定される。

【0235】

任意の最適な寸法の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤが使用され得ると同時に、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤが1mm～4mmの直径を有することが、多くの実施形態及び多くの用途に関して好ましいが、より長い又はより短い熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを使用することもできる。

【0236】

複数の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを含む撚りケーブルを作製する方法

最後の態様では、本開示は、上述の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのうちの少なくとも1つを含む撚りケーブルを作製する方法を説明する。特定の例示的实施形態では、本開示は、上述の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤのうちの少なくとも1つを含む、螺旋状に撚られたケーブルを作製する方法を説明する。

【0237】

したがって、1つの例示的实施形態では、本方法は、第1の複数のワイヤを、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに螺旋状に撚る工程であって、第1の複数のワイヤの螺旋状の撚りは、中心長手方向軸に対して画定される第1の撚り角度で、第1の撚り方向において実行される工程と、第2の複数のワイヤを、第1の複数のワイヤの周りに螺旋状に撚る工程であって、第2の複数のワイヤの螺旋状の撚りは、中心長手方向軸に対して画定される第2の撚り角度で、第1の撚り方向において実行される工程と、を含む。コアワイヤ、第1の複数のワイヤ、又は第2の複数のワイヤのうちの少なくとも1つは、上述のような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤであるように選択される。

【0238】

任意で、螺旋状に撚られた第1及び第2の複数のワイヤは、25℃への冷却後、螺旋状に撚られたワイヤを螺旋状に撚られた構成に保持するのに十分な温度へ加熱されてもよい。任意で、第1及び第2の複数のワイヤは、耐食シース及び／又は外装要素で包囲されてもよい。

【0239】

螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを作製する方法の他の例示的实施形態では、第1の撚り角度と第2の撚り角度との間の相対的な差は、0°を超えかつ約4°以下である。特定の例示的实施形態では、本方法は更に、複数の延性金属ワイヤを、中心長手方向軸を画定するコアワイヤの周りに撚る工程を含む。

【0240】

本開示の実施形態に従う、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを作製するための例示的装置80が、図4Bに示される。ワイヤは、任意の好適なケーブル撚り装置、例えば、Bergamo, ItalyのCortinovis, Spa、及びPatterson, NJのWatson Machinery Internationalから入手可能なプラネタリーケーブルストランダー等で、当該技術分野において既知であるように、撚られ、又は螺旋状に巻かれ得る。幾つかの実施形態では、当該技術分野で既知であるように、100kgを超えるコア張力を達成するために、剛性ストランダー又はキャプスタンを採用することが好都合な場合がある。

【0241】

例示的な撚りプロセスは、例えば、米国特許第5,126,167号に記載されている。ケーブル撚りプロセスの間、コアワイヤ、又はその周囲に巻かれる1つ以上の追加層を有する未完成の中間物の撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、種々のキャリッジの中心を通過して引っ張られ、各キャリッジでその撚りケーブルに1層が追加される。1層として追加される個々のワイヤは、モーター駆動キャリッジによってケーブルの中心軸を中心に回転されている間、それぞれのボビンから同時に引っ張られる。これは、望ましい各層について順に行われる。この結果、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体コアがもたらされる。

10

20

30

40

50

【0242】

螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルのコアワイヤ2を提供するために使用されるワイヤのスプール81は、従来のプラネタリー撚り機80のヘッドに提供され、供給中に張力がコアに適用され得る（幾つかの実施形態では、0～91kg（0～200lbs）の範囲）プレーキシシステムを介して適用されることが可能な張力で、スプール81が自由に回転される。コアワイヤ90は、ポビンキャリッジ82、83を通り、クロージングダイ84、85を通り、キャプスタンホイール86を回り込み、巻き取りスプール87に取り付けられる。ワイヤのスプール81は、例えば、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ、又は金属マトリックス複合体ワイヤ等の複合体ワイヤを含んでもよい。あるいは、ワイヤのスプール81は、例えば延性金属ワイヤなどの金属ワイヤを含んでもよい。

10

【0243】

幾つかの例示的实施形態では、撚りケーブルは、任意の熱源96及び97を通過する（例えば、通り抜ける）。クロージングダイ84及び85はまた、加熱要素を組み入れてもよい。熱源は、任意のポリマー複合体ワイヤ（類）を少なくとも部分的に硬化させるのに十分な熱を、十分な時間、供給する。熱源は、任意の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤが（存在する場合に）可塑的に変形するような温度に熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを加熱するのに十分な常駐加熱時間を提供するために、十分な長さであり得る。

【0244】

種々の加熱方法が使用され得、例えば大気による対流加熱、及び管状炉などによる放射加熱などが挙げられる。別の方法としては、熱した液浴にケーブルを通過させてもよい。あるいは、撚りケーブルがスプールに巻かれ、次いでワイヤが可塑的に変形するような十分な温度及び期間時間でオープン内で加熱され得る。

20

【0245】

外側撚り層の適用の前に、個々の複合体ワイヤ（例えば、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びにいずれかの任意の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ及び／又は金属マトリックス複合体ワイヤ）は、撚り装置の多数のモーター駆動キャリッジ82、83内に定置された分離ポビン88上に提供される。幾つかの実施形態では、ポビン88からワイヤ89A、89Bを引っ張るために必要な張力の範囲は、典型的には4.5～22.7kg（10～50lbs）である。典型的には、完成した螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの各層に対して1つのキャリッジがある。各層のワイヤ89A、89Bは、各キャリッジの出口、クロージングダイ84、85において一緒にまとめられ、コアワイヤ又はその前の層の上に配置される。

30

【0246】

複合体ワイヤ（例えば、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ、並びにいずれかの任意の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ及び／又は金属マトリックス複合体ワイヤ）の層は、上述のように、螺旋状に撚られてもよい。撚りプロセスの間、コアワイヤ、又はその周りに巻かれる1つ以上の追加層を有し得る未完成の中間体の螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、種々のキャリッジの中心を通過して引っ張られ、各キャリッジでその撚りケーブルに1層が追加される。1層として追加される個々のワイヤは、モーター駆動キャリッジによってケーブルの中心軸を中心に回転されている間、それぞれのポビンから同時に引っ張られる。これは、望ましい各層について順に行われる。結果として得られる螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブル91は、形状を失ったり、ほどけたりすることなく、便利に切断及び取り扱うことができる。

40

【0247】

幾つかの例示的实施形態では、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、少なくとも100メートル、少なくとも200メートル、少なくとも300メートル、少なくとも400メートル、少なくとも500メートル、少なくとも1000メートル、少なくとも2000メートル、少なくとも3000メートル、又は更には少なくとも4500メートル又はそれ以上の長さを有する複合体ワイヤを含む。

50

【0248】

コアワイヤ及び所与の層に対する任意のワイヤは、クロージングダイを介して密着される。図3を参照して、クロージングダイ84、85は典型的に、巻かれる層のワイヤに対する変形応力を最小限に抑えるような寸法にされる。クロージングダイの内部直径は、外側層直径の寸法に合わせて調整される。層のワイヤに対する応力を最小限に抑えるために、クロージングダイは、ケーブルの外径に対して0~2.0%大きい範囲であるような寸法にされる。(すなわち、ダイの内径は、ケーブルの外径の1.00~1.02倍の範囲である)。代表的なクロージングダイは円筒形であり、例えばボルト又はその他の好適な取り付け方法を用いて、定位置に固定される。ダイは例えば、硬化工具鋼で製造され得る。

10

【0249】

得られた完成した螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、所望により、他の撚りステーションを通過してもよく、最終的に、ケーブル破損を避けるため十分な直径の巻き取りスプール87上に巻かれる。幾つかの現在好まれている実施形態では、ローラ289から供給されるテープ等の耐食シース9は、テープアプリケータ298を使用して撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルの外面に適用されることができ、それによって耐食外装シース9を有する撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブル10'を形成する。

【0250】

幾つかの実施形態では、ケーブルを真っ直ぐにするための当該技術分野において既知の技術が有用なことがある。例えば、完成したケーブルは、ローラー(各ローラーは例えば10~15cm(4~6インチ))を含み、ローラーを二つのバンクに線形に配置した(例えば各バンクにローラー5~9個)、直線化装置を通すことができる。ローラーの二つのバンク間の距離は、ローラーがケーブルにちょうど当たるように(さもないとケーブルに過度の屈曲が生じる)、変えることができる。ローラーの二つのバンクは、ケーブルを挟んで向かい合って配置され、一方のバンクのローラーは、もう一方のバンクの相対するローラーによって生じるスペースと一致するよう配置される。ここで、これら二つのバンクは互いに中心をずらして配置することができる。螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルがこの直線化デバイスを通過する際、ケーブルはローラー上で前後に屈曲され、これにより伝導体内のストランドは同じ長さに伸ばされ、これによって、たるみを低減又は排除することができる。

20

30

【0251】

幾つかの例示的实施形態では、コアワイヤを、周囲温度(例えば22℃)を上回る高温(例えば、少なくとも25℃、50℃、75℃、100℃、125℃、150℃、200℃、250℃、300℃、400℃、又は更には、幾つかの実施形態では少なくとも500℃)で提供することが望ましい場合がある。コアワイヤは、例えば、スプールワイヤを加熱する(例えば、オープンに数時間入れる)ことにより、所望の温度にすることができる。加熱されたスプールワイヤは、供給スプールに置かれる(例えば、図3の供給スプール81を参照)。更に、この高温のスプールは、ワイヤが依然として望ましい温度、又はそれに近い温度である間に、撚りプロセスにある(典型的には約2時間以内)。

【0252】

更なる代表的実施形態において、すべてのワイヤを、周囲温度(例えば22℃)より上の高温(例えば、少なくとも、25℃、50℃、75℃、100℃、125℃、150℃、200℃、250℃、300℃、400℃、又は、幾つかの実施形態において、少なくとも500℃の温度)で提供することが望ましい場合がある。ワイヤは、例えば、スプールワイヤを加熱する(例えばオープンに数時間入れる)ことにより、望ましい温度にすることができる。加熱されたスプールワイヤは、撚り機300の供給スプール(例えば、図4Bの供給スプール81を参照)及びポビン(88A及び88B)に置かれる。更に、この高温でのスプールは、ワイヤが依然として望ましい温度、又はそれに近い温度である間に、撚りプロセス中にある(典型的には約2時間以内)。

40

【0253】

50

特定の例示的实施形態では、コアワイヤと、撚りプロセス中に外側層を形成する他のワイヤとの間で、温度差動を有することが望ましい。更なる実施形態では、少なくとも100kg、200kg、500kg、1000kg、又は更には5000kgのコアワイヤ張力を伴って撚ることが望ましい場合がある。

【0254】

螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルを取り扱うための能力は、望ましい特徴である。いかなる特定の理論によっても拘束されることを望むものではないが、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、任意の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤがケーブルの1つ以上の外側撚り層に含まれる場合、その螺旋状に撚られた配置を製造中に維持することがより容易に可能となり得る。そのような熱可塑性ポリマー複合体ワイヤが十分な温度まで加熱される場合、それらは可塑的に変形し、ワイヤ内の応力が緩和される。撚りポリマー熱可塑性ポリマー複合体ワイヤが、撚りワイヤ内のポリマーマトリックスを軟化させるために十分な温度まで加熱されれば、曲げ応力及び撚り加工中に熱可塑性ポリマー複合体ワイヤ内に付与された他の応力は、このようにして著しく低減又は更には除去され（すなわち、零まで低減される）ることができ、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを互いに接着させ、それによって25℃への冷却の際に、その螺旋状に撚られた構成を保持する。

【0255】

特定の現在好まれている例示的实施形態では、熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、少なくとも熱可塑性ポリマー複合体ワイヤを形成する（コ）ポリマーマトリックス材料のガラス転移温度を超える温度に、熱可塑性ポリマーが応力緩和を実行するために十分な時間、加熱される。幾つかの例示的实施形態では、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体複合体ケーブル内の任意の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、少なくとも50℃、より好ましくは少なくとも100℃、150℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、又は更には少なくとも500℃の温度に加熱される。

【0256】

好ましくは、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブル内の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、熱可塑性（コ）ポリマーマトリックスの融点を超える温度までは加熱されない。幾つかの実施形態では、常駐加熱時間は、1分未満であり得る。他の例示的实施形態では、螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブル内の熱可塑性ポリマー複合体ワイヤは、少なくとも1分、2分、5分、10分、20分、30分、より好ましくは1時間、1.5時間、又は更には2時間の期間で加熱される。

【0257】

撚り熱硬化性ポリマー複合体ケーブルに対する用途

本開示の螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルは、多くの用途で有用である。このようなケーブルは、軽量、高強度、良好な導電率、低熱膨張率、高い使用温度、及び耐腐食性の組み合わせにより、架空、地下、及び水中送電ケーブルを含み得る、送電ケーブルとしての使用に特に望ましいと考えられる。螺旋状に撚られた熱硬化性ポリマー複合体ケーブルはまた、後に、例えば、トウケーブル、ホイストケーブル、送電ケーブルといった最終物品に組み込まれる、中間体物品として使用されてもよい。

【0258】

この送電ケーブルは、2つ又はそれより多くの延性金属伝導体ワイヤの任意の層を含み得る。延性金属伝導体ワイヤのより多くの層を、所望により使用してよい。送電ケーブルとして使用される場合、任意の延性金属ワイヤは、導電体、すなわち、延性金属ワイヤ伝導体として作用し得る。好ましくは、各伝導体層は、当該技術分野において既知のように、複数の延性金属伝導体ワイヤを含む。延性金属伝導体ワイヤとして好適な材料としては、アルミニウム及びアルミニウム合金が挙げられる。延性金属伝導体ワイヤは、当該技術分野において既知のように、好適なケーブル撚り装置によって、螺旋状に撚られた熱可塑性ポリマー複合体コアの周りに撚られ得る。

【0259】

送電ケーブル内の熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの重量パーセンテージは、送電線の設計に依存するであろう。送電ケーブルにおいては、このアルミニウム又はアルミニウム合金伝導体ワイヤは、架空送電の技術分野において知られたさまざまな材料のうち任意のものであってよく、これには1350 Al (ASTM B609-91)、1350-H19 Al (ASTM B230-89)、又は6201 T-81 Al (ASTM B399-92)が挙げられるがこれらに限定されない。

【0260】

送電ケーブルの現在好まれている適用としては、架空送電ケーブル、地中送電ケーブル、水中テザー又は水中アンビリカルなどの水中送電ケーブルがある。好適な架空送電ケーブル、地下送電ケーブル、水中送電ケーブル、水中テザー、及び水中アンビリカルの記事 10
に関しては、例えば、同時継続仮米国特許出願第61/226,151号(「INSULATED COMPOSITE POWER CABLE AND METHOD OF MAKING AND USING SAME」、2009年7月16日出願)、及び同時継続仮米国特許出願第61/226,056号(「SUBMERSIBLE COMPOSITE CABLE AND METHODS」、2009年7月16日出願)を参照されたい。

【0261】

本開示の撚りケーブルを使用し得る、好適な送電ケーブル及びプロセスの記述については、例えば、「Standard Specification for Concentric Lay Stranded Aluminum Conductors, Coated, Steel Reinforced」(ACSR) ASTM B232-92 20
、又は米国特許第5,171,942号及び同第5,554,826号を参照のこと。これらの送電用途では、ケーブルの作製に使用されるワイヤは、一般に、その用途に応じて、少なくとも240℃、250℃、260℃、270℃、又は更には280℃の温度での使用に対して選択されるべきである。

【0262】

上述のように、送電ケーブル(又は、撚り複合体ケーブルを形成するために使用される個々のワイヤのいずれか)は、必要に応じて、絶縁層又はシースによって包囲されてもよい。外装層又はシースはまた、送電ケーブル(又は、撚り複合体ケーブルを形成するために使用される個々のワイヤのいずれか)を包囲及び保護するためにも使用され得る。 30

【0263】

撚り複合体ケーブルが、最終物品自体として(例えば、ホイストケーブルとして)使用されるような幾つかの他の用途では、撚り複合体ケーブルは、電力伝導体層を含まないことが好ましい場合がある。

【0264】

予期せぬ結果及び利点

本開示の例示的实施形態では、種々の予期せぬ結果及び利点が獲得され得る。幾つかの例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子の含有は、繊維強化ポリマー複合体ワイヤ内を装填するより高い炭素繊維体積分率の達成を可能にし、それによって、ワイヤ 40
の圧縮強度、剪断弾性率、剛性、及びたわみ抵抗を増大させる。ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子の含有はまた、熱膨張係数(CTE)及び硬化の際の収縮を減少させることが分かっている。

【0265】

例えば、硬化された炭素繊維強化熱硬化性ポリマー複合体(ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を含む)に関して、粒子を含まない対照群と比較して、25%のCTEの低減及び37%の線形収縮の低減が獲得された。そのような炭素繊維強化熱硬化性ポリマー複合体ワイヤは、特に架空送電ケーブルにおける使用に対して魅力的である。それに加えて、炭素 50

繊維強化ポリマー複合体ワイヤは、ある場合において、従来のセラミック繊維強化金属マトリックス複合体ワイヤより低費用で製造され得る。

【0266】

更に、特定の例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ内へのナノ粒子の含有は、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの屈曲強度及び曲げ強度のうちの一方又は双方を増大し、また幾つかの例示的实施形態では、そのような熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを組み込む複合体ケーブルの屈曲強度及び曲げ強度のうちの一方又は双方を増大する。このことは、ワイヤ及び／又はケーブルの性能を改善するだけでなく、そのようなワイヤを組み込む熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ及び複合体ケーブルの取扱、移送、及び架設において、顕著な利点を提供する。

10

【0267】

加えて、幾つかの例示的实施形態では、複合体コアのポリマーマトリックスは、ポリマーマトリックスを高温で（例えば、280℃もの高温で）より安定させる、高ガラス転移温度エポキシ樹脂と硬化剤との一意的な組み合わせから混合される。更に、幾つかの例示的实施形態では、ポリマー複合体マトリックス内での高ガラス転移温度エポキシ樹脂（例えば、240℃又はそれ以上の T_g ）の使用は、当該技術分野において既知である従来のポリマー複合体ワイヤと比較して、改善された高温性能を一意的に提供し得る。そのような一意的な高温性能特性は、高電圧送電用途に理想的に適している。

【0268】

他の例示的实施形態では、複数の粒子は、ナノ粒子コアと、ナノ粒子コアと結びつき、また液体状態から硬化されたポリマー（液体ポリマー前駆体マトリックス材料）と反応される反応性表面修飾剤とを更に含む、表面修飾粒子を含む。これらの化学的に処理された粒子は、エポキシ樹脂液体ポリマー前駆体マトリックス材料内で特に良く分散し、また概して、複合体ワイヤ製造プロセス中にダイを通して繊維を引っ張るために、より低い引き抜き成形力を要する。このことは、より高い繊維装填での熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの製造を促進し、複合体ワイヤの強度及び機械的特性を改善するために高度に望ましい。このことはまた、より高い引き抜き成形ライン速度での、又はより低い引き抜き成形引張力での、ナノ粒子装填複合体ワイヤの製造も促進し得る。

20

【0269】

したがって、幾つかの例示的实施形態では、熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを形成するために必要とされる引張力は、同一の、しかし液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を伴わない条件で、同一の繊維強化ポリマー複合体を形成するために必要とされる引張力に対して、少なくとも30%低減される。幾つかの実施形態では、基本ライン速度を少なくとも20%超えるライン速度で繊維強化ポリマー複合体を形成するために必要とされる引張力は、液体ポリマー前駆体にわたって実質的に均一に分散された1マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を伴わずに、その基本ライン速度で同一の繊維強化ポリマー複合体を形成するために必要とされる引張力よりも、少ない。

30

【0270】

本開示の動作を、次の詳細な実施例に関して更に説明する。これらの実施例は、種々の具体的なかつ好ましい実施形態及び技術を更に例示するために提供するものである。しかしながら、本開示の範囲内で多くの変更及び修正がなされてもよいことが理解されるべきである。

40

【実施例】

【0271】

材料の概要

【表 1】

表 1

説明	供給元
液体ポリマー前駆体	
EPON 826ビスフェノール-Aエポキシ液体ポリマー前駆体	Hexion Specialty Chemicals
EPON 828ビスフェノール-Aエポキシ液体ポリマー前駆体	Hexion Specialty Chemicals
HELOXY 107エポキシ液体ポリマー前駆体	Hexion Specialty Chemicals
ASHLAND 1398-5ビニルエステル液体ポリマー前駆体	Ashland Chemical Co.
Lindoxy 190エポキシ樹脂	Lindau Chemicals, Inc.
Lindride LS81K無水物硬化剤	Lindau Chemicals, Inc.
Lindoxy 252V無水物硬化剤	Lindau Chemicals, Inc.
Lindride 25K無水物硬化剤	Lindau Chemicals, Inc.
スチレン(反応性希釈剤)	Aldrich Chemical Co.
ナノ粒子	
NALCO 2326シリカゾル(5nm)	NALCO Chemical Co.
NALCO 2327シリカゾル(10~40nm)	NALCO Chemical Co.
NALCO 2329Kシリカゾル(70~95nm)	NALCO Chemical Co.
NALCO TX10693シリカゾル(15~95nm、平均75nm)	NALCO Chemical Co.
SOCAL 31カルサイト	Solvay
HUBERCARB Q6カルサイト(平均6マイクロメートル)	Huber Engineered Materials
ASP400カオリン粘土(任意の充填剤)	BASF社
表面処理剤	
3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート(A174)	
ポリアルキレンオキシドアルコキシシラン(SILQUEST A1230)	Momentive Performance Chem.
トリメトキシフェニルシラン	Gelest, Inc.
任意の添加剤	
PERKADOX-16開始剤(「P-16」)	Akzo Nobel Polymer Chemicals
TRIGONOX 121BB75開始剤(「T-121」)	Akzo Nobel Polymer Chemicals
TRIGONOX C開始剤(「T-C」)	Akzo Nobel Polymer Chemicals
INT-PUL24離型剤(「I-P-24」)	AXEL Plastics Research Laboratories, Inc.

10

20

【0272】

試験手順

粒径手順

30

ナノ粒子の粒径は、HORIBA LA-950を使用して、レーザー回析によって測定した。ナノ粒子分散物をアセトンで約1%固体に希釈した。次いで、透過性が85%~95%の推奨レベルの間になるまで、サンプルをアセトンで充填された測定セルに添加した。計算のための光学モデルは、カルサイトに1.6000、及びアセトンに1.3591の屈折率を使用し、球形粒子であると推定した。平滑化のために第2の差動法が使用され、150回の反復に基づいた。粒径の報告値は、体積分率平均及び静的光散乱に基づいた。

【0273】

電子顕微鏡手順

本開示に従って調製された棒及びワイヤの研磨された断面サンプルの画像を、走査型電子顕微鏡法を使用して獲得した。HITACHI S-4700電界放出走査型電子顕微鏡(FESEM)を使用して、電子顕微鏡写真を獲得した。使用した画像化条件は、2.0KV 5.5m WD、UHR-A、傾斜=0°、ExBモード、及び10マイクロアンペアのビーム電流であった。画像は典型的に、5000x及び15,000x倍率で収集した。

40

【0274】

10ミリアンプのプラズマ電流を用いて、各サンプルの研磨した断面を、Au/Pdで10秒間スパッタコーティングし、炭素導電性テープを用いて、FESEMスタブホルダに取り付けた。ExBフィルタを使用する後方散乱電子画像化(BSEI)を使用して、全ての画像を収集した。ExBフィルタは、低ビーム電圧でのBSEI画像化を可能にし

50

、高平均原子番号の領域は、BSEI画像内に明るく現れる。

【0275】

ガスクロマトグラフィー（GC）手順

ガスクロマトグラフィーは、残留溶媒の分析に使用されていた。ガスクロマトグラフィーは、HP-5MSカラムを備えたAGILENT 6890Nガスクロマトグラフを使用して行われた（長さ30メートルと内径320マイクロメートルを有する（5%フェニル）-メチルポリシロキサン（クロマトグラフとカラムは両方とも、Agilent Technologies, Incorporated, Santa Clara, Californiaから入手可能））。以下のパラメータ、1マイクロリットルアリコート10%サンプル溶液（GC等級テトラヒドロフラン中）を注入、250℃、9.52 psi（65.6 kPa）、及び111 mL/分の総流入量の分離流入モード設定、9.52 psi（65.6 kPa）のカラム定圧モード設定、速度を34センチメートル/秒に設定、総ガス流量は2.1 mL/分、検出器及び注入器温度は250℃、並びに40℃の平衡で5分間、続いて260℃まで20℃/分の上昇速度の温度シーケンス、を採用した。熱伝導性検出器を使用した。

10

【0276】

熱重量分析手順

熱重量分析を用いて、液体ポリマー前駆体系のシリカ又はカルサイト含有量を測定した。TA Instruments Model Q500 TGA及びその関連ソフトウェア（TA Instruments, New Castle, Delawareから入手可能）を使用し、空気中で35℃～900℃までの摂氏20度（℃）/分の温度上昇速度を採用して、サンプルを分析した。シリカ含有サンプルについて、850℃で残存しているサンプルの重量（初期重量の割合としての）を、難燃材料の重量%として取得し、シリカ固体である生成物の重量%として報告した。カルサイト含有サンプルについて、残重量は、カルサイトから全ての有機物及び二酸化炭素を揮発させた後にサンプル中に残るCaOであると推定した。重量%のCaO残留物を0.56で割ることにより、元のサンプル中のカルサイト重量分率を計算した。

20

【0277】

粘度手順

20 rpmでのRVスピンドル#4を伴うBrookfield DVII（Brookfield, Middleboro, MA）を使用して、液体ポリマー前駆体粘度を測定した。粘度をパスカル秒で報告した。

30

【0278】

純樹脂破壊靱性手順

ASTM D 5045-99に従って、圧密張力形状を使用して破壊靱性を測定し、試料は、 $W = 2.54 \text{ cm}$ 、 $a = 1.27 \text{ cm}$ 、及び $B = 0.64 \text{ cm}$ で、 $3.18 \text{ cm} \times 3.05 \text{ cm} \times 0.64 \text{ cm}$ の公称寸法を有し、 1.3 mm/分 （ 0.050 インチ/分 ）の修正負荷速度を使用した。

【0279】

純樹脂引張試験手順

ASTM D 638に従って、「Type I」試料を使用して室温での樹脂の引張係数を測定した。負荷速度は、 1.3 mm/分 （ 0.05 インチ/分 ）であった。それぞれの樹脂の種類に対して、5つの試料を試験した。

40

【0280】

屈曲試験手順

ASTM D 790に従い、（ 0.10 mm/mm/分 ）の公称歪み速度を使用して、屈曲試験を行った。 $152 \times 12.7 \times 3.2 \text{ mm}$ の5～10の試料を測定した。32:1のスパン：深度率を使用した。屈曲弾性率、歪み、及び強度の平均値を報告する。

【0281】

動的機械分析試験手順

50

RSA2 Solids Analyzer (Rheometrics Scientific, Inc, Piscataway, NJ) を二重カンチレバービームモードで使用して、動的機械分析 (DMA) によって複合部材のガラス転移温度 (T_g) を獲得した。実験は、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の $-30^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ の温度上昇、 1 Hz の周波数、及び $0.03 \sim 0.10\%$ の歪みを使用して実施した。タンデルタ曲線の頂点を T_g として報告した。

【0282】

短ビーム剪断試験手順

ASTM 2344 に従って、短ビーム剪断試験を行った。10 の試料を、その両側端が除去されて狭い試料が形成されるように、それらを引き抜き成形部分の中心から切断することによって、調製した。試料寸法は、公称的には、幅が厚さ寸法の2倍、長さが厚さ寸法の6倍であり、また支持ローラーの範囲は厚さ寸法の4倍であった。全ての試験は、約 20°C にて周囲実験室条件下で遂行された。短ビーム剪断強度の平均値を報告する。

【0283】

予備的方法

表面修飾ナノ粒子手順

1157 グラムのNALCO 2326 シリカナノ粒子ゾル (水分散液中に 16.1 重量%の 5 nm のシリカ) をガラス容器内に定置することによって、表面修飾シリカナノ粒子を調製した。別個の容器に、 2265 グラムの1-メトキシ-2-プロパノール、及び 64.5 グラムのトリメトキシフェニルシランをかき混ぜながら添加した。1-メトキシ-2-プロパノール混合物を、約5分の期間にわたり、NALCO 2326 ゾルに連続してかき混ぜながら添加した。得られた均一な溶液を、 80°C のオーブンで16時間加熱した。このプロセスを数回繰り返し、1つのバッチに組み合わせた。得られたゾル (ゾル-1) は、水及びメトキシプロパノールの混合物中に、 5.3 重量%の表面修飾シリカを含有した。

【0284】

1.689 重量部のNALCO 2329K シリカナノ粒子ゾルナノ粒子ゾル (水分散液中に 40.8 重量%の $70 \sim 95\text{ nm}$ のシリカ) を、上部が開放されたステンレススチール混合器内に定置することによって、追加の表面修飾シリカナノ粒子を調製し、1重量部の1-メトキシ-2-プロパノールを攪拌しながらゆっくりと添加した。次いで、 0.0197 重量部のトリメトキシフェニルシランを、混合物にゆっくりと添加した。混合物を空気圧駆動式インペラーで30分間攪拌した。

【0285】

水熱反応器手順

PCT 公開番号 WO2009/120846 A2 に記載されたような27リットルの連続流水熱反応器を使用して、シリカ微粒子を表面官能化した。27リットル水熱反応器は、 18.3 メートルの外径 (OD) 1.27 cm と内径 (ID) 1.09 cm のステンレス鋼管、それに続く 12.2 メートルの OD 0.95 cm と ID 0.77 cm のステンレス鋼管、それに続く 198.1 メートルの ID 1.27 cm の高強度304ステンレス鋼編外装のPTFE滑腔内側管を備えていた。水熱反応器内の油温度を、 155°C に維持し、TESCOM 背圧調整器 (TESCOM, Elk River, MN) を、 2.14 MPa (310 psig) に維持した。隔膜ポンプ (LDC1 ECOFLOW, American Lewa, Holliston, MA) を使用して、流量を制御し、滞留時間を制御し、それにより水熱反応器内の流量が $770\text{ ml}/\text{分}$ になり、滞留時間が35分になるようにした。連続流水熱反応器からの流出液をHDPEドラムに収集した。得られたゾル (ゾル-2) は、水及びメトキシプロパノールの混合物中に、 25.4 重量%の表面修飾シリカを含有した。

【0286】

第1の液体ポリマー前駆体系 (「RS-1」) を、 14.6 kg のEPON 828 エポキシ液体ポリマー前駆体と、 3.6 kg のHELOXY 107 エポキシ液体ポリマー前駆体と、を組み合わせることによって調製した。

【0287】

第2の液体ポリマー前駆体系（「RS-2」）を、12.4kgのゾルー1、90.9kgのゾルー2、19.1kgのEPON 826エポキシ液体ポリマー前駆体、4.8kgのHELLOXY 107エポキシ液体ポリマー前駆体、及び16.9kgのメトキシプロパノールを、380リットルケトルに添加し、攪拌しながら恒久混合物を形成して、調製した。ケトルを25℃に維持し、成分を最低14時間攪拌した。

【0288】

ワイブドフィルムエバポレーター（WFE）手順

BLBシリーズロータリー外平歯車、及び化学デューティギアポンプ（Zenith Pumps, Sanford, NC）を使用する、1平方メートルのBUSS FILT RUDER向流高分子加工機を使用して、混合物を、米国仮出願第61/181052号（2009年5月26日に出願、代理人整理番号65150US002）に記載されるWiped Film Evaporator（WFE）の上の入口に計量供給した。WFEロータ（BUSS Filmt ruder型）を25馬力、340rpmに設定した。2.6～2.8kPaのレベルの真空を適用した。供給混合物は、69kg/時の速度で供給され、以下の、域1 108℃、域2 108℃、域3 150℃、及び域4 134℃の蒸気域温度を有した。得られた生成物、RS-2は、WFEの出口で121℃の温度を有した。RS-2液体ポリマー前駆体系は、TGAで判定した際、49.4重量%のシリカ含有量を有し、その表面修飾ナノ粒子の97重量%は、ゾルー2（70～95nm）から得られ、3重量%は、ゾルー1（5nm）から得られた。

【0289】

第3の液体ポリマー前駆体系（「RS-3」）を、20.68kgのゾルー1、3.81kgのRS-1液体ポリマー前駆体、及び約1kgの1-メトキシ-2-プロパノールを組み合わせて調製した。回転蒸発（真空及び穏やかな加熱）を使用して、9.8重量%の濃度の1-メトキシ-2-プロパノール（及び残留水なし）に水及び1-メトキシ-2-プロパノールを除去するように、混合物を揮散した。次いで、混合物を、0.06m²の表面積、内部凝縮器、及びステンレススチールジャケットを有するロールフィルムエバポレーター（RFE）（Chem Tech Inc, Rockdale, IL, USA）上で走らせた。ロータリーエバポレーターからの部分的に揮散されたサンプルを、ガラス容器内に定置し、蠕動ポンプ（Masterflex L/S, Cole-Parm er Instrument Company, Vernon Hills, Illinois, USA）を用いて、18グラム/分の速度でRFEにポンプ送出した。RFEジャケットを、150℃の温度に維持し、系を、約2500パスカルの真空下に置いた。生成物排出ラインを、120℃の温度に維持した。凝縮器温度を、-10℃に維持した。ロータを、354rpmの速度で動作させた。RFE（RS-3）からの産出物は、エポキシ及び十分に分散した官能化ナノ粒子からなり、メトキシプロパノールは伴わなかった（GCで測定して）。RS-3中の表面修飾ナノ粒子の最終濃度（TGAで測定して）は、23.1重量%であった。

【0290】

エポキシ液体ポリマー前駆体系

表2にまとめられるように、様々な量のエポキシ官能性液体ポリマー前駆体（RS-1、RS-2、及びRS-3）を組み合わせることによって、一連のエポキシ液体ポリマー前駆体系を調製した。

【0291】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

サンプル記号	RS-1液体 ポリマー 前駆体(kg)	RS-2液体 ポリマー 前駆体(kg)	RS-3液体 ポリマー 前駆体(kg)	LS-81K 硬化剤(kg)	ナノ粒子 (重量%)	粘度(Pa・秒)
R-EX1	—	2.50	—	1.29	32.6	3.47
R-EX2	1.11	1.25	—	1.74	15.0	1.04
R-EX3	1.27	0.30	—	1.40	4.9	0.75
R-EX4	1.34	0.28	—	1.33	0.5	0.60
R-EX5	0.87	—	0.60	1.30	5.0	0.85

【0292】

10

典型的な引き抜き成形液体ポリマー前駆体系（「R-REF1」）を、1.18kgのEAPON 828エポキシ液体ポリマー前駆体、1.12kgのLS81K無水物硬化剤、及び0.12kgのASP400粘土を組み合わせることによって調製した。

【0293】

ナノ粒子を有さない対照液体ポリマー前駆体（「R-CTL1」）を、0.97kgのRS-1液体ポリマー前駆体、0.95kgのLS-81K硬化剤、及び0.10kgのASP400粘土を組み合わせることによって調製した。得られた液体ポリマー前駆体系は、5.0重量%の粘土を含有し、また0.58Pa・秒の粘土を有した。

【0294】

引き抜き成形プロセス

20

商用の引き抜き成形機で、引き抜き成形実験を実施した。68トウの12Kグラファイト繊維（Grafil Inc. からのGRAFIL 34-700繊維）を、ベアリング及び外部張力デバイスを伴わないクリール上に取り付けた。表3にまとめられるように、58～68トウのグラファイト繊維を、クリールから引張り、液体ポリマー前駆体系を含む開液体ポリマー前駆体液浴内へ誘導した。ダイを通して湿潤繊維を引張り、ダイへの入口で減量を実施した。38.1cm/分のライン速度で、得られた完全に硬化した繊維強化ポリマー複合材料を引張るために、往復式引張ブロックからなる把持セクションを使用した。切断鋸を用いて、完成したワイヤを長さで切断した。

【0295】

ダイは、長さが91cmであり、幅1.32cm×高さ0.33cmの長方形の断面を有した。ダイは、160℃の第1の加熱域設定を有し、182℃の第2の域設定が続いた。液体ポリマー前駆体の硬化中に生じた発熱は、例えば、複合部材の温度が、加熱域の間で測定して168℃であったというように、プロセスにおける温度に寄与した。

30

【0296】

引き抜き成形ラインのフレームの一部上にダイを支持したが、フレームにしっかりと取り付けなかった。ダイを通して材料を引張した際、ダイを、引張方向に移動し、引張力を与えるロードセルに押し当てた。引張力結果を表3に集約する。より大きい引張力は、引張力の突発的な増加及びラインの停止を含む不規則な性能をもたらす傾向があるため、この機器及びダイ形状では、約160kg重（1569.1N）以下の安定した引張力が望まれた。広くは、引張力の狭い変動は、プロセスが制御下であることを示し、一方、大きい変動は、不安定なプロセスを示した。したがって、材料を短時間かつより高い引張力で処理することがきるが、そのような高い引張力は、持続不可能である場合があり、生産には実用的ではない場合がある。概して、任意の特定の液体ポリマー前駆体系について、安定したプロセスによって示されるように、許容可能な最大引張力で、最大繊維装填レベルが到達されるまで繊維装填を増加して、実験を実施した。

40

【0297】

表面修飾シリカナノ粒子加工助剤を伴うエポキシ液体ポリマー前駆体系

【0298】

【表 3】

繊維トウ数(12K)			58	60	62	64	66	68
繊維体積%(湿潤基準)			60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%	70.5%
液体 ポリマー 前駆体 系	シリカ (重量%)	粘度 (Pa・秒)	引張力(kg力(ニュートン))					
R-REF1	0(*)	1.58	174 (1706.4)	133 (1304.3)	150~163 (1471.0~1598.5)	--	--	--
R-CTL1	0(*)	0.58	92~167 (902.2~1637.7)	80~529 (784.5~5187.7)	--	--	--	--
R-EX1	32.6	3.47	--	--	54~90 (529.6~882.6)	84 (823.8)	113~181 (1108.2~1775.0)	--
R-EX2	15.0	1.04	--	--	76 (745.3)	75 (735.5)	164~176 (1608.3~1726.0)	318~331 (3118.5~3246.0)
R-EX3	4.9	0.75	--	--	59~84 (578.6~627.6)	62~88 (608.0~863.0)	103~106 (1010.1~1039.5)	210~211 (2059.4~2069.2)
R-EX4	0.5	0.60	35~40 (343.2~392.3)	45 (441.3)	46~59 (451.1~578.6)	63~80 (617.8~784.5)	107 (1049.3)	240~245 (2353.6~2402.6)
R-EX5	5.0	0.85	--	--	57~104 (559~1019.9)	83~88 (814.0~863.0)	139~142 (1363.1~1392.5)	--

(*) R-REF1 及び R-CTL1 は、5.0 重量%の粘土を含有する。

【0299】

表3に示されるように、38.1cm/分のライン速度で、基準液体ポリマー前駆体を使用した最大繊維装填は、多くの商用引き抜き成形作業の典型である、62トウの12K

10

20

30

40

50

グラファイト繊維であった。対照液体ポリマー前駆体については、典型的な粘土充填剤、及び液体ポリマー前駆体粘度を0.58 Pa・秒まで低減させるための反応性希釈剤を含み、60トウ以下を含むことができた。しかしながら、たった60トウでさえ、プロセスは、不安定であり、引張力は、不規則であり、529 kg重(5187.7 N)で急増した。58トウで、引張力は、依然としてわずかに不規則であり、167 kg重(1637.7 N)の最大引張力を伴った。

【0300】

対照的に、R-C T L 1液体ポリマー前駆体のそれとほぼ同じ粘度を有するR-E X 4液体ポリマー前駆体系では、66トウでの引張力はわずか引張力107 kg重(1049.3 N)であり、かつ安定していた。したがって、0.5重量%と少ないシリカを含むことによって、R-C T L 1サンプルと比較して、トウ数をほぼ14%(66トウ対58トウ)増加させ、一方、同時に、最大引張力を35%(107 kg対167 kg)以上低減することができる。事実、液体ポリマー前駆体系中に表面修飾シリカナノ粒子を含むことによって、211 kg重(2069.2 N)と低い安定した引張力で、70体積%を超える繊維体積分率を、引き抜き成形部品に装填することができる。160 kgの所望の最大を超過する引張力でさえ、引張力は安定しており、十分に制御されたプロセスであることを示した。

【0301】

同一の手順を使用し、R-E X 4液体ポリマー前駆体系(0.5重量%のシリカナノ粒子)及び64トウの繊維を使用して、追加の引き抜き成形試験を実施した。ライン速度を、45.7 cm/分に増加させた。得られた引張力は、わずか99~119 kg重(970.9~1167.0 N)であり、ナノ粒子を、繊維装填及びライン速度の双方を同時に増加させる加工助剤として使用することができることを実証した。

【0302】

カルサイトナノ粒子のための表面修飾配位子の調製

第1のポリエーテルアミンスルホネート配位子(J A S配位子A)を、以下のように調製した。100部のポリエーテルアミン(Hunt smanから取得したJ E F F A M I N E M-600、Mn=600)に、17.88部の溶融プロパンスルトン(T C I A m e r i c aから購入)を添加した。混合物を80℃に加熱し、16時間攪拌した。1H NMRスペクトルは、プロパンスルトンの完全な消費を示す。スルホン酸配位子を赤茶色の液体として単離し、更なる精製なしで使用した。

【0303】

第2のポリエーテルアミンスルホネート配位子(J A S配位子B)を、以下のように調製した。40℃の3.78 kg(6.3モル)のポリエーテルアミン(Hunt smanから取得したJ E F F A M I N E M-600、Mn=600)に、0.769 kg(6.3モル)の溶融1,3-プロパンスルトン(H B C Chem, USAから購入)を2回に分けて添加した。プロパンスルトンを導入すると、反応は、115℃に発熱する。混合物を90℃に冷却し、かき混ぜながら90℃で4時間保持した。4時間後、0.031 kgのシクロヘキシルアミン(0.31モル、A l f a A e s a rから購入)を添加した。混合物を、更に1時間かき混ぜた。1H NMRスペクトルは、残留プロパンスルトンを示さない。スルホン酸配位子を赤茶色の液体として単離し、更なる精製なしで使用した。

【0304】

エポキシ液体ポリマー前駆体系内のカルサイトナノ粒子

硬化性エポキシ液体ポリマー前駆体(106.7 kgのE P O N 828)を、ステンレス鋼容器の中に定置した。取り扱いを容易にするために、J A S配位子B(15 kg)を90℃に予熱し、容器に添加した。D-B l a d e (H o c k m e y e r E q u i p m e n t C o r p o r a t i o n, E l i z a b e t h C i t y, NC)を容器内に下げ、混合を開始させた。次いで、容器にナノカルサイト(200 kgのS O C A L 31)を徐々に添加し、均一な混合物が生成されるまで混合を継続した。混合物をジャケッ

ト付きのケトルに移した。

【0305】

バスケットミル（浸漬ミルとしても知られる）をケトル内に下げた。バスケットミルは、4.4 Lの0.3 mmのイットリウム－安定化ジルコニアビーズを含有するHCNS－5浸漬ミル（Hockmeyer, Harrison, New Jersey）であった。ミルを最大で969 rpmの速度で稼働させ、0.1 mmの分離スクリーンを使用した。ミルを6時間30分稼働させた。

【0306】

得られた表面修飾ナノ粒子は、液体ポリマー前駆体系中に分散され、カルサイト粒径方法で測定して、265 nmの平均粒径、及び296 nmのピーク粒径を有した。粒子分析は、ほぼ全て（少なくとも98体積%）の粒子がこのピーク内である、狭い粒径分布を示した。TGAは、液体ポリマー前駆体中に62.8重量%のカルサイトを測定した。

【0307】

液体ポリマー前駆体系（「RS－4」）を、上述のナノカルサイト粉碎液体ポリマー前駆体（16 kg）を、EPON 828エポキシ液体ポリマー前駆体（2.02 kg）及びHELOXY 107エポキシ液体ポリマー前駆体（1.79 kg）と組み合わせることによって調製し、Cowles mixer（DISPERMAT CN－10, BYK－Gardner, Columbia, MD, USA）を用いて、混合物が均質になるまで混合した。TGAは、液体ポリマー前駆体系中に50.7重量%のカルサイトを測定した。

【0308】

別の液体ポリマー前駆体系（「RS－5」）を、80重量部のEPON 828エポキシ硬化液体ポリマー前駆体と、20重量部のHELOXY 107エポキシ硬化液体ポリマー前駆体とを組み合わせることによって調製した。

【0309】

無水物硬化エポキシ液体ポリマー前駆体系

表4にまとめられるように、様々な量のエポキシ液体ポリマー前駆体（RS－4及びRS－5）をLS81K無水物硬化剤と組み合わせることによって、一連の無水物硬化エポキシ液体ポリマー前駆体系を調製した。

【0310】

【表4】

表4

サンプル記号	RS-4 (kg)	RS-5 (kg)	LS81K 硬化剤 (kg)	ナノ粒子 (重量%)	粘度 (Pa・秒)
R-EX6	2.50	0	1.12	35	3.0
R-EX7	1.02	0.71	1.15	18	1.10
R-EX8	0.45	1.12	1.30	8	0.73
R-EX9	0.04	1.82	1.80	0.5	0.68

【0311】

表面修飾カルサイト加工助剤を伴うエポキシ及び無水物硬化エポキシ液体ポリマー前駆体系

38.1 cm/分のライン速度で、引き抜き成形プロセスに従って、引き抜き成形実験を実施した。R-REF1、R-CTL1液体ポリマー前駆体系、及び実験的液体ポリマー前駆体系R-EX6～R-EX9を使用して得られた結果を、表5に集約する。

【0312】

10

20

30

40

【表 5】

液体ポリマー 前駆体	繊維トウ数		58	60	62	64	66
	繊維体積% (湿潤基準)	カルサイト (重量%)					
			60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%
		粘度 (Pa・秒)	引張力(kg力(ニュートン))				
R-REF1	0	1.58	174 (1706.4)	133 (1304.3)	150~163 (1471.0~1598.5)	--	--
R-CTL1	0	0.58	92~167 (902.2~1637.7)	80~529 (784.5~5187.7)	--	--	--
R-EX6	35	3.0	--	--	424~586 (4158.0~5746.7)	--	--
R-EX7	18	1.10	75~121 (735.5~1186.6)	86~108 (843.4~1059.1)	101~142 (990.5~1392.5)	--	--
R-EX8	8	0.73	--	62~93 (608.0~912.0)	94~120 (921.8~1176.8)	169~286 (1657.3~2804.7)	--
R-EX9	0.5	0.68	--	44~52 (431.5~509.9)	66~68 (647.2~666.9)	98~171 (961.1~1677.0)	209~685 (2049.6~6717.6)

表 5

【0313】

同一の手順を使用し、R-EX9液体ポリマー系（0.5重量%のカルサイトナノ粒子）及び60トウ（62.2体積%）の12Kグラファイト繊維を使用して、追加の引き抜き成形試験を実施した。表6に集約されるように、カルサイトナノ粒子は、繊維装填及びライン速度の両方を同時に増加させる加工助剤として使用することができる。

【0314】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

液体ポリマー 前駆体	カルサイト (重量%)	トウ 12k	繊維 (Vol. %)	速度 (cm/分)	引張力 (kg重(ニュートン))
R-EX9	0.5	60	62.2	38.1	44~52(431.5~509.9)
R-EX9	0.5	60	62.2	45.7	67~91(657.0~892.4)
R-EX9	0.5	60	62.2	53.3	80~116(784.5~1137.6)

【0315】

以下のように調製されたより大きいカルサイト粒子を使用して、表面処理済みカルサイトを含有する追加のサンプルを実施した。硬化性エポキシ液体ポリマー前駆体（96 kg の EPON 828 及び 24 kg の Heloxyl 107）を、ステンレス鋼容器内に定置した。取り扱いを容易にするために、JAS 配位子 A（13.5 kg）を 90℃ に予熱し、容器に添加した。Cowles ブレード（Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, USA）を容器内に下げ、混合を開始した。次いで、容器にナノカルサイト（180 kg の SOCAL 31）を徐々に添加し、均一な混合物が生成されるまで混合を継続した。混合物をジャケット付きのケトルに移した。

10

【0316】

バスケットミル（浸漬ミルとしても知られる）をケトル内に下げた。バスケットミルは、4.4 L の 0.5~0.7 mm のイットリウム-安定化ジルコニアビーズを含有する HCNS-5 浸漬ミル（Hockmeyer, Harrison, New Jersey）であった。ミル速度を 955~1273 rpm に設定し、0.27 mm の分離スクリーンを使用した。ミルを 13 時間 23 分稼働させた。

20

【0317】

得られた表面修飾ナノ粒子は、液体ポリマー前駆体系中に分散され、385 nm の平均粒径、及び 296 nm のピーク粒径を有した。粒子分析は、ほぼ 82% の粒子がこのピーク内である、狭い粒径分布を示した。TGA は、液体ポリマー前駆体中に 57.6 重量% のカルサイトを測定した。

【0318】

液体ポリマー前駆体系「RS-6」を、上述のナノカルサイト粉碎液体ポリマー前駆体（16 kg）を、EPON 828 エポキシ（1.744 kg）及び HELOXY 107 エポキシ（0.436 kg）と組み合わせることによって調製し、Cowles mixer（Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia MD, USA）を用いて混合物が均質になるまで混合した。TGA は、液体ポリマー前駆体系中に 50.7 重量% のカルサイトを測定した。

30

【0319】

硬化性エポキシ液体ポリマー前駆体（1600 g の EPON 828 及び 400 g の HELOXY 107）を、ステンレス鋼容器内に定置した。容器に DISPERBYK-111 分散剤（225 g）を添加した。Cowles ミキサー（Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia, MD, USA）を容器内に下げ、混合を開始した。次いで、容器にナノカルサイト（3000 g の SOCAL 31）を徐々に添加し、均一な混合物が生成されるまで混合を継続した。混合物をジャケット付きのケトルに移した。

40

【0320】

バスケットミル（浸漬ミルとしても知られる）をケトル内に下げた。バスケットミルは、150 ミリリットルの 0.5 mm のイットリウム-安定化ジルコニアビーズを含有する HCP-1/4 浸漬ミル（Hockmeyer, Harrison, New Jersey）であった。ミル速度を、その最大設定である「10」に設定し、0.2 mm の分離スクリーンを使用した。

【0321】

50

得られた表面修飾ナノ粒子は、液体ポリマー前駆体系中に分散され、粒径方法で測定して、285 nmの平均粒径、及び296 nmのピーク粒径を有した。粒子分析は、ほぼ全て（少なくとも98%）の粒子がこのピーク内である、狭い粒径分布を示した。TGAは、液体ポリマー前駆体中に57.2重量%のカルサイトを測定した。

【0322】

液体ポリマー前駆体系「RS-7」を、上述のナノカルサイト粉碎液体ポリマー前駆体（3593 g）を、EPON 828エポキシ（408 g）及びHELOXY 107エポキシ（102 g）と組み合わせることによって調製し、Cowles mixer（Dispermat CN-10, BYK-Gardner, Columbia MD, USA）を用いて混合物が均質になるまで混合した。TGAは、液体ポリマー前駆体中に50.1重量%のカルサイトを測定した。

10

【0323】

6ミクロンの報告された粒径を有するHUBERCARB Q6カルサイト（Huber Engineered Materials, Quincy, IL）（1538.3 g）を、EPON 828エポキシ液体ポリマー前駆体（1006.9 g）及びHELOXY 107エポキシ液体ポリマー前駆体（251.7 g）と、瓶の中で組み合わせた。Cowles ブレードを用いて、サンプルを約30分間混合した。

【0324】

液体ポリマー前駆体系「RS-8」を、上述のカルサイト分散液（2239 g）をEPON 828エポキシ液体ポリマー前駆体（131.2 g）及びHELOXY 107エポキシ液体ポリマー前駆体（32.8 g）と組み合わせ、均質になるまで調製した。TGAは、液体ポリマー前駆体系中に51.7重量%のカルサイトを測定した。

20

【0325】

追加の無水物硬化エポキシ液体ポリマー前駆体系

表7にまとめられるように、様々な量の粒子含有液体ポリマー前駆体系、RS-5、及び無水物硬化剤LS81Kを組み合わせることによって、一連の実験的液体ポリマー前駆体系を調製した。

【0326】

【表7】

表7

30

サンプル記号	液体ポリマー前駆体	量 (kg)	RS-5 (kg)	LS81K 硬化剤(kg)	ナノ粒子 (重量%)	粘度 (Pa・秒)
R-EX10	RS-6	0.45	1.12	1.30	8	1.73
R-EX11	RS-7	0.50	1.22	1.41	8	0.75
R-CE-1	RS-8	0.45	1.14	1.34	8	0.68

【0327】

38.1 cm/分のライン速度で、引き抜き成形プロセスに従って、引き抜き成形実験を実施した。液体ポリマー前駆体系R-EX10、R-EX11、及びR-CE1を使用して得られた結果を、R-EX8の結果と共に表8に集約する。

【0328】

40

【表 8】

液体ポリマー	繊維体積% (湿潤基準)		58	60	62	64	66
	カルサイト (重量%)	粘度 (Pa・秒)					
R-EX10	385nm	1.73	77~318 (755.1~3118.5)	138~270 (1353.3~2647.8)	222 (2177.1)	--	--
R-EX11	285nm	0.75	57~115 (559.0~1127.8)	81~100 (794.3~980.7)	100~173 (980.7~1696.6)	152~187 (1490.6~1833.8)	250~344 (2451.7~3373.5)
R-EX8	265nm	0.73	--	62~93 (608.0~912.0)	94~120 (921.8~1176.8)	169~286 (1657.3~2804.7)	--
R-CE1	6ミクロン	0.68	--	2000 (19613.3)	--	--	--

引張力(kg力(ニュートン))

表 8

【0329】

ビニルエステル液体ポリマー前駆体系含有シリカナノ粒子

クオートサイズの広口瓶に、Na1co TX10693シリカナノ粒子(1500g)を添加した。別個の広口瓶内で、1-メトキシ-2-プロパノール(1500g)、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート(A174、8.30g)、及びポリ

10

20

30

40

50

アルキレンオキシドアルコキシシラン (S I L Q U E S T A 1 2 3 0、16.73 g) を組み合わせた。次いで、水性シリカゾルに、1-メトキシ-2-プロパノール混合物をかき混ぜながら添加した。合計で13個のクオートサイズの広口瓶を作製した。広口瓶を、80℃で16時間加熱した。瓶を、80℃で16時間加熱してから、次いで、広口瓶をアルミニウムパンに注ぎ、100℃で乾燥させた。

【0330】

VE-1398-5 ビニルエステル液体ポリマー前駆体 (7643 g) を、4リットルステンレス鋼ケトル内に定置した。ビニルエステルを含有するケトルに、スチレン (1320 g) 及びヒンダードアミンニトロキシド (1.53 g) を添加した。ケトルにCowlesミキサー (D I S P E R M A T C N-10、BYK-Gardner, Columbia, MD, USA) を取り付け、内容物を混合した。混合しながら、上記の乾燥した表面修飾シリカ (5535 g) を、ケトルに徐々に添加した。完全に混合した時点で、内容物を、水平ミル (N e t z s c h L A B S T A R) に取り付けられた別の4リットルケトルに移し、0.5mmのYTZ媒体を90%負荷で使用した。ナノ複合材料混合物を、蠕動ポンプを使用して、250mL/分で、ミルを通して165分間循環させた。

10

【0331】

ビニルエステル液体ポリマー前駆体中に分散した、得られた表面修飾シリカナノ粒子を、1L丸底フラスコに添加することによって、液体ポリマー前駆体系「RS-9」を調製し、回転蒸発を使用して、スチレンの最終濃度がGCで測定して19.1重量%になるまで、スチレンを除去した。TGAを使用して、得られた液体ポリマー前駆体系が39.1重量%のシリカを含有することを判定した。

20

【0332】

VE-1398-5 ビニルエステル (6500 g) を、4リットルステンレススチールケトル内に定置した。ビニルエステルを含有するケトルに、スチレン (1721 g) を添加した。JAS配位子A (532 g) を90℃に予熱し、ケトルに添加した。ケトルにCowlesミキサー (D i s p e r m a t C N-10、BYK-Gardner, Columbia, MD, USA) を取り付け、内容物を混合した。混合しながら、ケトルにSOCALL 31ナノカルサイト (5318 g) を徐々に添加した。完全に混合した時点で、内容物を、水平ミル (N e t z s c h L A B S T A R) に取り付けられた別の4リットルケトルに移し、0.5mmのYTZ媒体を90%負荷で使用した。ナノ複合材料混合物を、蠕動ポンプを使用して、250mL/分で、ミルを通して5時間循環させた。

30

【0333】

得られた表面修飾ナノ粒子は、液体ポリマー前駆体系中に分散され、粒径方法で測定して、278nmの平均粒径、及び259nmのピーク粒径を有した。粒子分析は、ほぼ全て（少なくとも98%）の粒子がこのピーク内である、狭い粒径分布を示した。

【0334】

ビニルエステル液体ポリマー前駆体中に分散した、得られたナノ粒子を、1L丸底フラスコに添加することによって、液体ポリマー前駆体系「RS-10」を調製し、回転蒸発を使用して、スチレンの最終濃度がGCで測定して18.9重量%になるまで、スチレンを除去した。TGAは、液体ポリマー前駆体系中に42.7重量%のカルサイトを測定した。

40

【0335】

基準液体ポリマー前駆体系（「RS-REF2」）を、3.30kgのVE-1398-5 ビニルエステル液体ポリマー前駆体を0.165kgのASP400粘土と組み合わせることによって調製した。

【0336】

別の基準液体ポリマー前駆体系（「RS-REF3」）を、1.97kgのVE-1398-5 ビニルエステル液体ポリマー前駆体を0.59kgのASP400粘土と組み合わせることによって調製した。

【0337】

50

追加のビニルエステル（「V E」）液体ポリマー前駆体系

表 9 にまとめられるように、一連の実験的液体ポリマー前駆体系を調製した。反応開始剤（P-16、T-121、及び T-C）をスチレンと組み合わせ、液体ポリマー前駆体系に共に添加した。

【0338】

【表 9】

サンプル記号	液体ポリマー前駆体			反応開始剤			ナノ粒子		
	系(kg)	VE (kg)	スチレン (kg)	P-16 (kg)	T-121 (kg)	T-C (kg)	I-P-24 (kg)	タイプ	量 (重量%)
R-CTL2	RS-REF2(3.5)	0	0.16	0.01	0.02	0.01	0.033	---	0
R-EX12	RS-9(0.36)	2.36	0.13	0.008	0.016	0.008	0.013	シリカ	4.9
R-EX13	RS-9(1.01)	1.63	0.11	0.007	0.014	0.007	0.011	シリカ	14.1
R-CTL3	RS-REF3(2.56)	0	0.40	0.008	0.012	0	0.020	---	---
R-EX14	RS-9(2.70)	0	0.27	0.006	0.010	0	0.016	シリカ	35.6
R-EX15	RS-10(2.70)	0	0.27	0.006	0.009	0	0.018	カルサイト	38.9

表 9

【0339】

円筒形ワイヤの引き抜き成形

コアワイヤの周りに撚られた延性金属（例えば、アルミニウム）ワイヤを伴う、撚り高電圧伝導体を製造するのに有用な単一熱硬化性ポリマー複合体コアワイヤを実証するために、約 0.25 インチ（6.35 mm）の直径を有する熱硬化性ポリマー複合体ワイヤを

10

20

30

40

50

製造した。この熱硬化性ポリマー複合体ワイヤコアを、16インチ（約40.6cm）の心棒（熱硬化性ポリマー複合体ワイヤ直径の約64倍）の周りに破断することなく巻いた。このことは、本開示の方法に従って製造された熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの高い曲げ性能を実証している。

【0340】

熱硬化性ポリマー複合体ワイヤの製造を、12Kトウ及び24Kトウの双方のグラファイト繊維（Grafil Inc. のGRAFIL 34-700繊維）を使用したことを除き、上述したような引き抜き成形プロセスに従って実施した。複合体ワイヤ中に約58.5体積%の繊維（湿潤基準）を達成するために、最大で28トウの24K繊維を使用した。58.5体積%を超える繊維体積については、最大で65.8体積%（湿量基準）の最大の繊維体積が達成されるまで、追加の12KのGRAFIL 34-700グラファイト繊維のトウを個々に添加した。誘導及び重ね継ぎ作業におけるプロセス摂動を最小限にするために、12Kのトウとして追加の繊維を追加した。R-C TL 2、及びR-C TL 3液体ポリマー前駆体系、並びに実験的液体ポリマー前駆体系R-EX 12～R-EX 15を使用して得られた結果を、表10に集約する。

【0341】

【表 10】

表 10

樹脂 サンプル記号	ナノ粒子		粘度 (Pa・秒)	グラファイト繊維			速度 (cm/分)	引張り (kg力(ニュートン))
	タイプ	量(重量%)		トウ	Count	繊維体積(%)		
R-CTL2	--	0	1.44	12K	58	60.1	38.1	119~126(1167.0~1235.6)
R-EX12	シリカ	4.9	1.50	12K	58	60.1	38.1	27~34(264.8~333.4)
					60	62.2	38.1	38~53(372.7~519.8)
R-EX13	シリカ	14.1	2.16	12K	60	62.2	38.1	33~36(323.6~353.0)
							50.8	41~44(402.1~431.5)
							63.5	46~273(451.1~2677.2)
R-CTL3	--	0	0.98	24K	28	58.2	38.1	191~241(1873.1~2363.4)
R-EX14	シリカ	35.6	1.75	24K*	28	58.2	38.1	4~11(39.2~107.9)
					30	62.7	38.1	15~17(147.1~166.7)
					31.5	65.8	38.1	27~35(264.8~343.2)
R-EX15	カルサイト	38.9	1.71	24K*	28	58.2	38.1	15~29(147.1~284.4)
					30	62.7	38.1	89~95(872.8~931.6)
					30.5	63.7	38.1	95~97(931.6~951.2)

10

20

30

40

(*) 24K繊維の28トウを、12K繊維のトウと組み合わせた。12K繊維のそれぞれのトウを、24K繊維の0.5トウとして報告する。

【0342】

グラファイト繊維の代わりにHYBON 2026ガラス繊維を使用したことを除き、

50

引き抜き成形プロセスに従って、引き抜き成形実験を実施した。複合体ワイヤ中に約 5 1 . 2 体積%繊維（湿潤基準）を達成するために、2 8 トウのガラス繊維を使用した。R - C T L 3、R - E X 1 4、及び R - E X 1 5 を使用して、4 0 . 6 c m / 分で試験を実施した。R - C T L 3（ナノ粒子を伴わない）の引張力は、8 . 2 ~ 1 1 . 8 k g 重（8 0 . 4 ~ 1 1 5 . 7 N）であった。ビニルエステル液体ポリマー前駆体中に、シリカナノ粒子（R - E X 1 4）又はカルサイトナノ粒子（R - E X - 1 5）のいずれかが存在した際、引張力は、読み取り値を得ることができない程に低かった。

【0 3 4 3】

液体ポリマー前駆体 R - E X 1 2 及び 5 8 トウの 1 2 K グラファイト繊維を使用して調製した研磨された棒サンプルの画像を、走査型電子顕微鏡法を用いて獲得した。図 5 A は、繊維を包囲する液体ポリマー前駆体中に良好に分散された粒子を示す、5 0 0 0 x 倍率での本サンプルの断面を説明する。1 5 , 0 0 0 x 倍率にて、図 5 B は更に、繊維間の硬化された液体ポリマー前駆体にわたるナノ粒子の均一な分布を説明する。

【0 3 4 4】

図 5 C は、ポリマー複合体マトリックスにわたって実質的に均一に分散された 1 マイクロメートル以下の中央径を有する複数の粒子を含有する、別の例示的な引き抜き成形熱硬化性ポリマー複合体棒の S E M 画像である。図 5 D は、図 5 C の例示的な引き抜き成形熱硬化性ポリマー複合体棒の高倍率 S E M 画像である。

【0 3 4 5】

表面修飾ナノ粒子

1 . 6 9 2 重量部の N A L C O 2 3 2 9 K シリカナノ粒子ゾルナノ粒子ゾル（水分散液中に 4 0 . 9 重量%の 7 0 ~ 9 5 n m のシリカ）を、上部が開放されたステンレス鋼混合器内に定置することによって、表面修飾シリカナノ粒子を調製し、1 重量部の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを攪拌しながらゆっくりと添加した。次いで、0 . 0 1 9 8 重量部のトリメトキシフェニルシランを、混合物にゆっくりと添加した。混合物を、空気式インペラーを用いて 3 0 分間攪拌させ、次いで水熱反応器手順を使用した。得られたゾル（ゾル - 3）は、水及びメトキシプロパノールの混合物中に、2 5 . 4 重量%の表面修飾シリカを含有した。

【0 3 4 6】

0 . 7 2 4 重量部の N A L C O 2 3 2 7 シリカナノ粒子ゾルナノ粒子ゾル（水分散液中に 4 1 . 9 重量%の 1 0 ~ 4 0 n m のシリカ）を、上部が開放されたステンレス鋼混合器内に定置することによって、追加の表面修飾シリカナノ粒子を調製し、1 重量部の 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを攪拌しながらゆっくりと添加した。次いで、0 . 0 2 3 6 重量部のトリメトキシフェニルシランを、混合物にゆっくりと添加した。混合物を、空気式インペラーを用いて 3 0 分間攪拌させ、次いで水熱反応器手順を使用した。得られたゾル（ゾル - 4）は、水及びメトキシプロパノールの混合物中に、1 7 . 2 重量%の表面修飾シリカを含有した。

【0 3 4 7】

別の液体ポリマー前駆体系（「R S - 1 1」）を、5 . 3 6 2 重量部のゾル - 3、0 . 8 7 9 重量部のゾル - 4、1 . 0 重量部の 1 - メトキシ - 2 - プロパノール、及び 1 . 5 4 6 重量部の L i n d o x y 1 9 0 を 3 8 0 リットルのケトルに添加することによって調製し、攪拌して供給混合物を形成した。ケトルを 2 5 °C に維持し、成分を最低 1 4 時間攪拌した。

【0 3 4 8】

混合物は、供給速度が 6 6 k g / 時、域 4 蒸気温度が 1 2 5 °C、及び得られた生成物（R S - 1 1）の W F E の出口での温度が 1 0 8 °C であったことを除き、ワイブドフィルムエバポレーター手順を受けた。R S - 1 1 液体ポリマー前駆体系は、T G A で判定した際、4 9 . 1 重量%のシリカ含有量を有した。

【0 3 4 9】

R S - 1 1 を、D A C 混合カップ（F l a c k t e k , L a n d r u m , S C）内で L

10

20

30

40

50

lindride 25K及びLindride 252Vと組み合わせ、2350rpmで45秒間、DAC 600 Speed Mixer (Flacktek, Landrum, SC)内で混合し、良好に分散された混合物を製造した。これらの混合物を、純樹脂引張試験、動的機械分析 (DMA)、及び破壊靱性のための適切な成型型へと注入する前に、真空下で3～5分間、脱気した。サンプルを、強制空気オーブン内で90℃で2時間硬化し、その後、150℃で3時間、及び190℃で6時間硬化した。得られた弾性率値を、表11に集約する。

【0350】

【表11】

表11

10

実施例ID	液体ポリマー前駆体(g)	Lindride 25K(g)	Lindride 252V(g)	シリカ量 (重量%)	弾性率 (ksi(MPa))	KIC (MPa ^{1/2} m ^{1/2})
R-CTL4	Lindoxy 190(120)	0	192.07	0	302(4.6)	0.70
R-EX16	RS-11(180)	43.72	89.95	28.3%	525(8.0)	0.94

【0351】

引き抜き成形プロセス

商用の引き抜き成形機で、引き抜き成形実験を実施した。68トウの12Kグラファイト繊維 (Grafil Inc. からのGRAFIL 34-700繊維) を、ベアリング及び外部張力デバイスを伴わないクリール上に取り付けた。表13にまとめられるように、58～66トウのグラファイト繊維を、クリールから引張り、液体ポリマー前駆体系を含む開液体ポリマー前駆体液浴へ誘導した。ダイを通して湿潤繊維を引張り、ダイへの入口で減量を実施した。20.3cm/分のライン速度で、得られた完全に硬化した繊維強化ポリマー複合材料を引張するために、往復式引張ブロックからなる把持セクションを使用した。切断鋸を用いて、完成部品を長さに切断した。

20

【0352】

ダイは、長さが91cmであり、幅1.32cm×高さ0.33cmの長方形の断面を有した。ダイは、138℃の第1の加熱域設定を有し、149℃の第2の域設定が続いた。ダイの後には、127℃～188℃の空気温度を有する、122cmの長さの加熱器があった。得られた引張力を、表12に列挙する。

【0353】

RS-11 (2.12kg) を Lindride 25K (0.51kg) 及び Lindride 252V (1.05kg) と混合することによって、R-EX17を作製した。

30

【0354】

【表 1 2】

繊維トナ12K(数)		58	60	62	64	66	68
繊維体積% (湿润基準)		60.1%	62.2%	64.3%	66.4%	68.4%	70.5%
樹脂系	シリカ(重量%)	引張力(kg力(ニュートン))					
	粘度(Pa・秒) (32.2℃にて)	27.0	1.42	29(284.4)	63(617.8)	214(2098.6)	---
R-EX17							

表 1 2

【0 3 5 5】

短ビーム剪断及び屈曲試験に適切な長さ、部品を切断した。次いで、試験の前に、オープン内で200℃で1時間、部品を事後硬化した。部品のうちの幾つかは、200℃で100時間オープン内に残った。得られた屈曲弾性率値、屈曲強度、及び短ビーム剪断強度を表13に集約する。

【0 3 5 6】

10

20

30

40

50

【表 1 3】

表 1 3

樹脂ID	繊維 体積 (%)	200℃での 経過時間 (時間)	Tg(℃)	屈曲弾性率 (ksi(MPa))	屈曲強度 (ksi(MPa))	屈曲歪み (%)	短ビーム剪断 強度 (psi(MPa))
R-EX-17	64. 3	1	251	19, 733 (299. 9)	225. 4 (3. 4)	1. 18	14, 479 (99. 8)
R-EX-17	68. 4	1	237	20, 722 (315. 0)	238. 3 (3. 6)	1. 17	14, 745 (101. 7)
R-EX-17	68. 4	100	256	21, 861 (332. 3)	250. 8 (3. 8)	1. 19	14, 849 (102. 4)

【0 3 5 7】

10

商用の引き抜き成形機で、引き抜き成形実験を実施した。68トウの12Kグラファイト繊維 (Grafil Inc. からのGRAFIL 34-700繊維) を、ベアリング及び外部張力デバイスを伴わないクリール上に取り付けた。表15にまとめられるように、44~47トウのグラファイト繊維を、クリールから引張り、液体ポリマー前駆体系を含む開液体ポリマー前駆体液浴へ誘導した。ダイを通して湿潤繊維を引張り、ダイへの入口で減量を実施した。15. 2~20. 3cm/分のライン速度で、得られた完全に硬化した繊維強化ポリマー複合材料を引張するために、往復式引張ブロックからなる把持セクションを使用した。切断鋸を用いて、完成部品を長さに切断した。

【0 3 5 8】

ダイは、121. 9cmの長さであり、直径0. 25インチ (0. 64cm) の円形断面を有した。ダイは、138℃の第1の加熱域設定を有し、149℃~204. 4℃で変化する第2の域が続いた。得られた引張力を、表14に列挙する。

20

【0 3 5 9】

【表 1 4】

表 1 4

繊維トウ12K(数)			44	45	46	47
繊維体積% (湿潤基準)			62. 2%	63. 7%	65. 1%	66. 5%
樹脂系	シリカ(重量%)	粘度(Pa・秒)	引張力(kg力(ニュートン))			
R-EX18	27. 0	4. 7 (17. 7℃にて)	59(578. 6)	98(961. 1)	57(559. 0)	57(559. 0)
R-EX19	8. 50	1. 94 (18℃にて)	----	-----	39(382. 5)	-----

30

【0 3 6 0】

RS-11 (2. 12kg) をLindride 25K (0. 51kg) 及びLindride 252V (1. 06kg) と混合することによって、R-EX18を作製した。

【0 3 6 1】

RS-11 (0. 45kg) をLindride 25K (0. 46kg) 、Lindride 252V (0. 94kg) 、及びLindoxy 190 (0. 75kg) と混合することによって、R-EX19を作製した。

40

【0 3 6 2】

予想される実施例 1

ポリマーコーティングされた複合体ワイヤを熱可塑性押し出し成形によって製造してもよく、それによって、フルオロプラスチック (例えば、DYNEON THV 500 G Z又はDYNEON THV 815 G Z、3M Company, St. Paul, MNから入手可能) を、環状 (又は、他の特定の形状の) ダイを通して、引き抜き成形複合体ワイヤ上に、引き抜き成形と共に又は別個のプロセスにおいて押し出し成形してもよい。マトリックス樹脂が硬化性マトリックス樹脂である場合、プロセスは、マトリックスが硬化するが完全には硬化しない間に、引き抜き成形工程と共に最も有利になされ得る。代替プロセスは、熱可塑性押し出し成形コーティングの前に、マトリックスワイヤ

50

表面に適用されることになる結合増進剤の適用を含んでもよい。

【0363】

予想される実施例2

ポリマーコーティングされた複合体ワイヤを熱可塑性溶接によって製造してもよく、それによって、フルオロプラスチック（例えば、DYNELON THV 500 G Z又はDYNELON THV 815 G Z、3M Company, St. Paul, MNから入手可能）を、フィルム、テープ、インターロックプロファイル、スリットチューブ、又は他の形態の熱可塑性樹脂を巻くことによって、引き抜き成形と共に、又は別個のプロセスにおいて、引き抜き成形複合体ワイヤ上に適用してもよい。次いで、溶接プロセスを、マトリックスワイヤを包囲する連続熱可塑性層を形成するために採用してもよい。マトリックス樹脂が硬化性マトリックス樹脂である場合、プロセスは、マトリックスが硬化するが完全には硬化しない間に、引き抜き成形工程と共に最も有利になされ得る。代替プロセスは、熱可塑性コーティングの前に、マトリックスワイヤ表面に適用されることになる結合増進剤の適用を含んでもよい。

10

【0364】

本明細書全体を通し、「1つの実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」、又は「実施形態」への言及は、「実施形態」という用語の前に「例示的（代表的）」という用語が含まれているかどうかに関わらず、その実施形態と共に記載される、ある特定の特徵、構造、材料、又は特性が、本開示の特定の例示的な実施形態の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。それゆえに、本明細書全体を通して様々な箇所にある「1つ以上の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「一実施形態では」、又は「ある実施形態では」といった句の出現は、必ずしも本開示の特定の代表的な実施形態の同一の実施形態に言及しているわけではない。更に、特定の特徵、構造、材料、又は特性は、任意の好適な方法で1つ以上の実施形態に組み合わせられてもよい。

20

【0365】

本明細書で特定の代表的実施形態を詳細に説明したが、当然のことながら、当業者は上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起することができるであろう。したがって、本開示は本明細書で以上に述べた例示の実施形態に不当に限定されるべきではないと理解すべきである。特に、本明細書で使用されるように、端点による数値範囲の列挙には、その範囲内に包含される全ての数を含むことが意図されている（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）。加えて、本文書中、使用されている全ての数字は用語「約」によって修飾されていると見なされる。

30

【0366】

更に、本明細書にて参照される全ての出版物及び特許は、それぞれの個々の出版物又は特許が参照により援用されることを明確にかつ個別に指示されるかのごとく、それらの全体が同じ範囲で、参照により本明細書に援用される。様々な代表的実施形態を上で説明した。これらの及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲に含まれる。

【図 1 A】

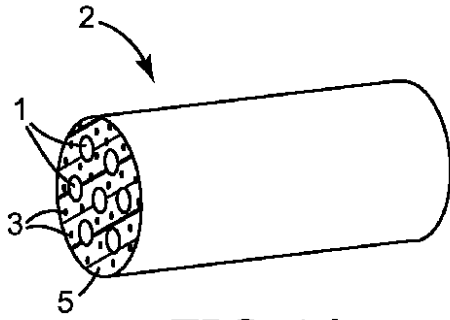


FIG. 1A

【図 1 C】

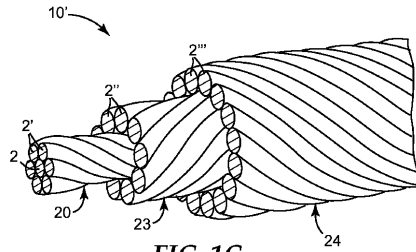


FIG. 1C

【図 1 B】

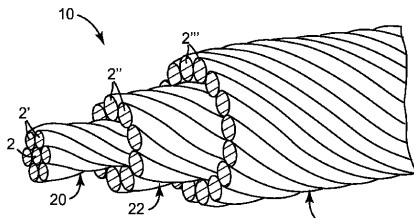


FIG. 1B

【図 2 A】

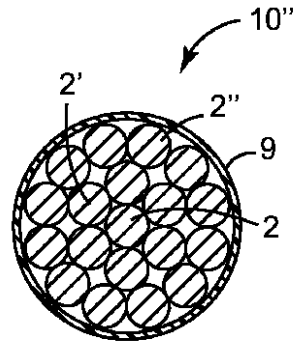


FIG. 2A

【図 2 B】

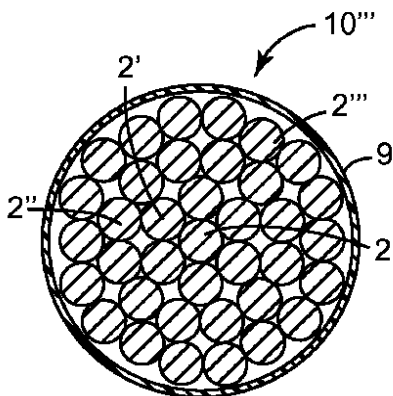


FIG. 2B

【図 2 C】

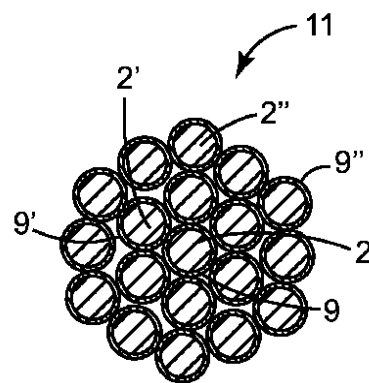


FIG. 2C

【図 2 D】

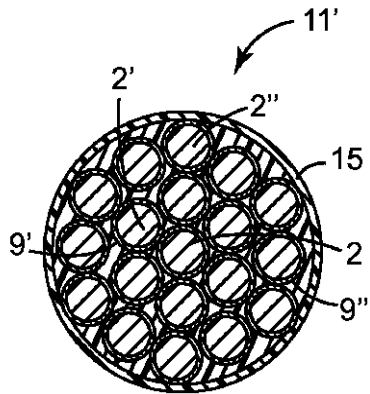


FIG. 2D

【図 2 E】

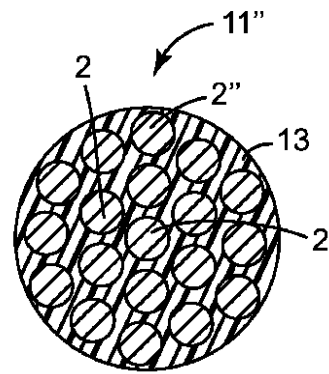


FIG. 2E

【図 2 F】

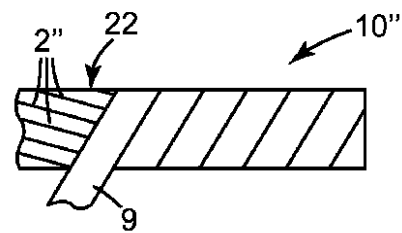


FIG. 2F

【図 2 G】

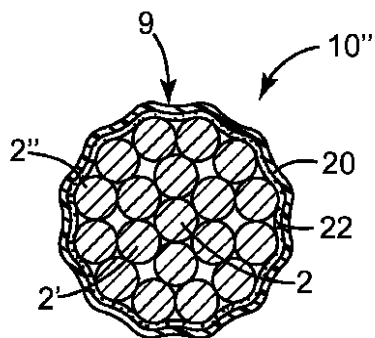


FIG. 2G

【図 2 H】

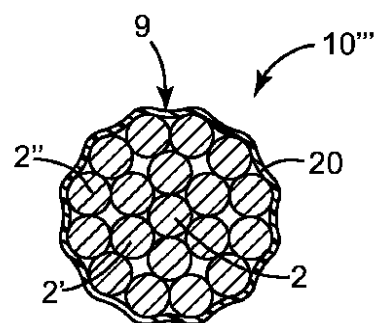


FIG. 2H

【図 2 I】

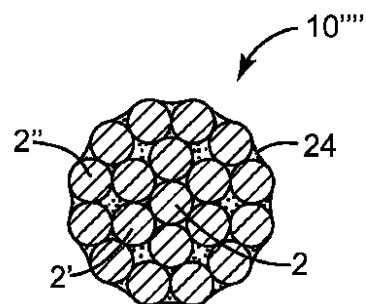


FIG. 2I

【図 3 A】

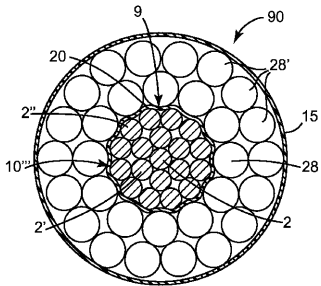


FIG. 3A

【図 3 B】

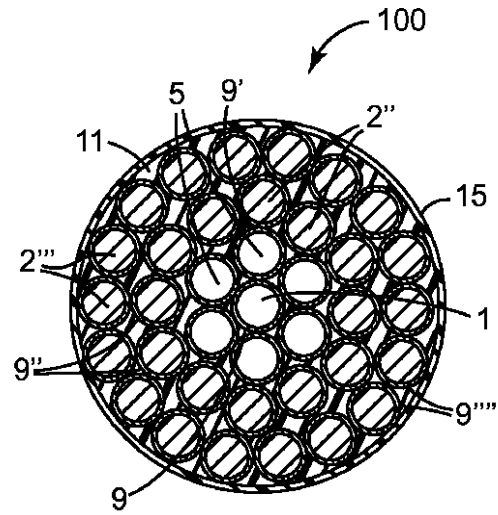


FIG. 3B

【図 4 A】

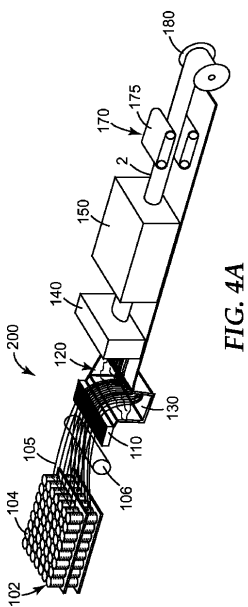


FIG. 4A

【図 4 B】

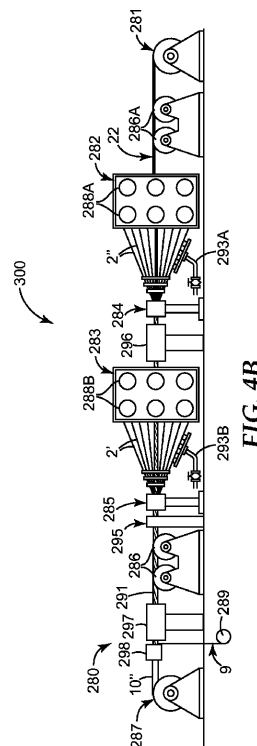


FIG. 4B

【図 5 A】

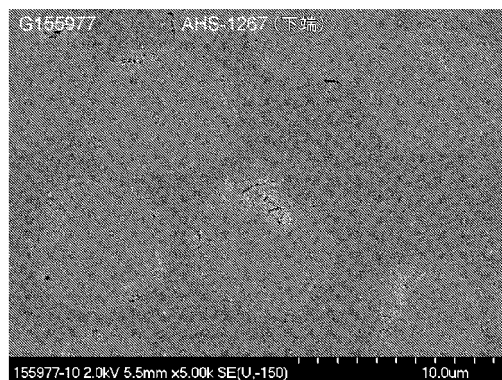


FIG. 5A

【図 5 B】

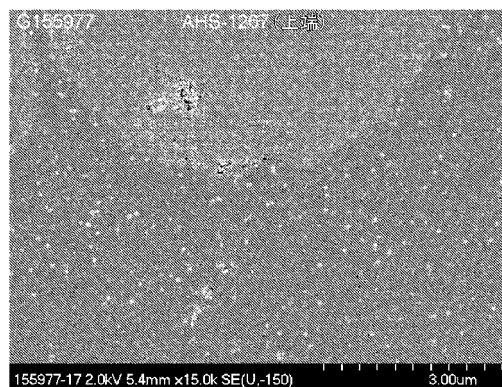


FIG. 5B

【図 5 C】

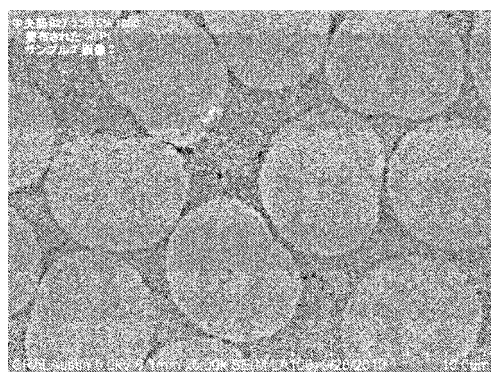


FIG. 5C

【図 5 D】

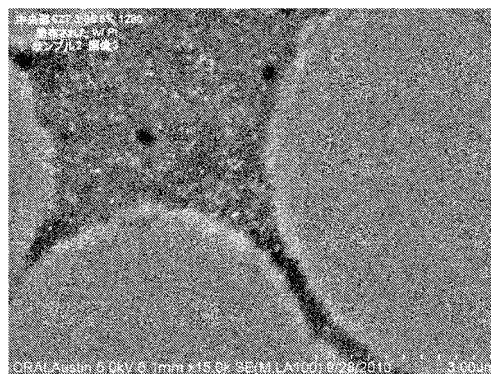


FIG. 5D

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/051614
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01B 13/22(2006.01)i, H01B 7/29(2006.01)i, H01B 3/30(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01B 13/22; D04H 13/00; B32B 1/08; B65D 1/00; B29C 43/30; C09K 3/00; B29D 9/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: thermoset, polymer, fiber, liquid, particle		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 05098496A A (BREITIGAM; WALTER V. et al.) 24 March 1992 See abstract; column 13, line 32 - column 15, line 10; claims 1-12, and figures 1-2.	1-43
A	US 2008-0020193 A1 (BOR Z. JANG et al.) 24 January 2008 See abstract; paragraphs [0002], [0022]-[0028], [0041],[0042]; claims 1-20; and figures 1-4.	1-43
A	US 2003-0129340 A1 (MARTIN CHARLES FLAUTT et al.) 10 July 2003 See abstract, paragraph [0003], claims 1-20.	1-43
A	US 2007-0246686 A1 (IZHAR HALAHMI et al.) 25 October 2007 See abstract; paragraphs [0002],[0003],[0029]-[0034]; claims 17-38; and figures 1-5.	1-43
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 MARCH 2012 (22.03.2012)		Date of mailing of the international search report 23 MARCH 2012 (23.03.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Kang Young Telephone No. 82-42-481-5583 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2011/051614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 05098496A A	24.03.1992	None	
US 2008-0020193 A1	24.01.2008	None	
US 2003-0129340 A1	10.07.2003	None	
US 2007-0246686 A1	25.10.2007	US 2005-0161633 A1	28.07.2005
		US 2010-0093910 A1	15.04.2010
		US 7485242 B2	03.02.2009
		US 7632423 B2	15.12.2009
		US 7922932 B2	12.04.2011

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

- (72)発明者 ウィルソン, デイビッド エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 メカラ, デイビッド アール.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 マッカラー, コリン
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ディブ, エルベ イー.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 グレザー, マイケル エフ.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ゲナー, エミリー エス.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 サンホースト, クリスティン エル.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター
- (72)発明者 ネルソン, ペル エム.
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7
, スリーエム センター

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA05 AA07 AA08 AB10 AB22 AD03 AD08 AD11 AD23
AE02 AE06 AF06 AH04 AH22 AK06 AK16 AK17 AL02 AL17