

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4115668号

(P4115668)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 2 9 C</b>	<b>41/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 C 41/08
<b>B 0 5 D</b>	<b>7/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 5 D 7/24 3 0 1 S
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/36</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36
<b>C 0 9 D</b>	<b>167/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 D 167/00

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-570001 (P2000-570001)	(73) 特許権者	397017191
(86) (22) 出願日	平成11年4月30日 (1999.4.30)		ノースロップ グラマン コーポレーシ ン
(65) 公表番号	特表2002-524617 (P2002-524617A)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 90 067-2199 ロサンジェルス セン チュリーパークイースト 1840
(43) 公表日	平成14年8月6日 (2002.8.6)	(74) 代理人	100068755
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/009556		弁理士 恩田 博宣
(87) 国際公開番号	W02000/015433	(74) 代理人	100105957
(87) 国際公開日	平成12年3月23日 (2000.3.23)		弁理士 恩田 誠
審査請求日	平成15年6月25日 (2003.6.25)	(72) 発明者	クラーク、ジェイムズ エイ. エル. アメリカ合衆国 11740 ニューヨー ク州 グリーンローン ストラトフォード アベニュー 30
(31) 優先権主張番号	09/151,536		
(32) 優先日	平成10年9月11日 (1998.9.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶ポリマーを原位置に有し、共に硬化された複合構造物のコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複合構造物の1つの面に保護コーティングを原位置で形成するための方法において、

a) (i) 工具に離型剤を塗布する工程と、

(ii) 前記離型剤をもって処理した前記工具上に、コポリエステル、コポリエステルアミド、及び全芳香族ポリエステルからなるグループから選択された熱可塑性液晶ポリマーの層を塗布する工程と、

(iii) 工程(ii)で形成された、前記熱可塑性液晶ポリマーの層の上に接着剤の層を塗布する工程とからなる、工具上に保護コーティングを形成する工程と、

b) 工程a)で処理した工具の前記保護コーティング上に複合材料を塗布することによつて複合構造物を形成する工程と、

c) 前記工具上の前記複合構造物を硬化する工程と、

d) 前記複合構造物を前記工具から離型する工程とを有する方法。

【請求項2】

請求項1に記載された方法において、工程a)の離型剤は、ポリテトラフルオロエテンからなる方法。

【請求項3】

請求項1に記載された方法において、工程a)の液晶熱可塑性ポリマーは  $5 \cdot 1 \times 10^{-5} \sim 2 \cdot 5 \times 10^{-4}$  m の範囲の厚さに塗布される方法。

【請求項4】

10

20

請求項 1 に記載された方法において、工程 a ) の前記液晶熱可塑性ポリマーは等方性フィルム  
の形態に形成される方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載された方法において、工程 a ) の前記液晶熱可塑性ポリマーは粉末に  
された前記液晶熱可塑性ポリマーを溶射によって塗布することにより、等方性フィルムの形  
態に形成される方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の技術分野)

本発明は、基板上にコーティングを形成するための複合物および方法に関する。特に、本  
10 発明は共に硬化された複合構造のコーティングに原位置で存在する液晶ポリマー、及びそ  
の塗布方法に関する。

【0002】

(発明の背景)

船舶及び航空機の外部に取り付けられる金属及び複合構造物は、侵食、腐食の攻撃にさら  
されることにより、相当な劣化や損傷を受けることがあることが広く知られる。このよう  
な構造物は、やがて相当な劣化や損傷を生じうる、酸化、水分、汚れ、塩しびき、UV照  
射、化学物質、高温、低温、その他に常に曝される。その結果、このような構造部品は絶  
えず修理又は交換して、船舶や航空機が不変的に損傷され、破壊されることを防止しなけ  
ればならない。 20

【0003】

疲労や環境にさらすことによって、このような複合および金属部品に生じる損傷を防ぐ試  
みとして、これらの部品に対する多様なコーティング剤、及びその塗布方法が開発され、  
耐久性が改良されてきた。当業者に広く知られる方法の中には、典型的にはポリマー状材  
料の原料粒子を、半液体の状態で、保護せんとする部品の表面に噴射する高エネルギー熱  
源に挿入する。保護せんとする表面に噴射されると、粒子は冷却し、このような粒子を多  
数繰返して堆積することにより、堆積物が生成する。溶射により保護コーティングを形成  
するために使用される物質には、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、  
ポリビニルクロライド、及びエチレンビニルアルコールが含まれる。

【0004】

上述の各化合物は溶射による塗布に適合するが、このような化合物はそれらが塗布される  
表面に適切な程度の保護を与えない。この点について、上述の各化合物は、酸素又は水蒸  
気の浸透に対し、十分に熟達したバリアを与えない。例えば、エチレンビニルアルコール  
は、酸素の浸透に対して高度の耐久性を有するが、この化合物は水蒸気の浸透に対して十  
分に耐久性を有しない。一方、ポリビニルジクロライド (polyvinylidene chloride) は、水蒸  
気の浸透に対して高度の耐久性を有するが、酸素の浸透に対しては  
30 耐久性が劣る。しかし、広く知られるように、水または酸素が所定のコーティングを浸透  
して、金属又は複合構造物の表面に直接接触することがあると、このような構造物に対し  
て相当な損傷を徐々に与える。

【0005】

酸素の浸透、及び/又は水蒸気の浸透に対して十分なバリアを与えられないことに加え、  
これらの保護コーティングは汚れ及び化学物質に曝されることに対しても十分な耐久性を  
付与することができなかった。また、これらのコーティングは、疲労の度合いや、環境に  
40 対する露出の度合いが高くなる用途に使用するために十分な寸法安定性と硬度とを有して  
いなかった。

【0006】

従って、従来のコーティング複合物よりも、化学物質および環境への露出に対して高度な  
保護を与える、金属又は複合構造物上の保護コーティングを形成することに使用されるこ  
とが可能な複合物及びその塗布方法に対する必要があった。さらに、従来のコーティング  
複合物よりも高度な保護を与えることに加えて、従来の塗布技術に比較して短時間で簡単  
50

に塗布されるような、改良されたコーティング複合物に対する必要があった。さらなる当該技術における必要は、無毒であり、容易に入手可能であり、比較的安価な化合物から組成されるコーティング複合物に対するものであった。

【0007】

(本発明の概要)

本発明は、上記に記載の、この技術における欠点を処置し、軽減する。特に、本発明は、疲労および環境に対する露出にさらされる複合および金属構造の保護コーティングを形成することに使用する新規な液晶ポリマー、およびその塗布方法に関する。液晶ポリマー(LCPs)は、コポリエステル、コポリエステルアミド、および複合モノマー全芳香族ポリエステルからなるグループから選択され、等方性フィルム形状で使用される高融点熱可塑性プラスチックからなる。

10

【0008】

さらに詳細な実施形態においては、これらのポリマーは、その骨格に軸状モノマーのような剛直部分を備えて、不浸透性の微細構造および増加された硬度、衝撃強度を与える。本発明のLCPsは揮発性有機化合物(VOC's)や、鉛等の重金属を含有しないことが望ましい。

【0009】

本発明の方法は、上述の新規コーティング材料を所定の基板に塗布することに関する。好適な実施形態によると、この方法はテフロン(商標)又はフレコート(商標)のような離型剤を、合成物を硬化するために使用される工具の表面に塗布する初期工程を有する。その後、この表面上にLCPが、従来のスプレー技術により溶射され、又は薄膜として工具上に配置される。LCPが、0.002~0.010インチ( $5.1 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$  m)の厚さに塗布されることが望ましい。その後、構造部品を形成する複合材積層材料は、コーティングされた工具表面に塗布され、そのまま硬化される。追加の工程として、硬化に先立って、硬化されていない複合材とコーティングされた表面との間に接着剤を塗布してもよい。硬化後、LCPコーティングをその上に備える構造物は、工具から除去され、最終アセンブリに使用される。

20

【0010】

従って、本発明の目的は、所定の金属または複合構造物に塗布したときに従来のコーティング複合物および技術よりも、耐久性があり、保護が強いコーティングを形成することが可能なコーティング合成物およびその塗布方法を提供することにある。

30

【0011】

本発明の他の目的は、侵食、及び腐食のうちの少なくとも1つの攻撃を受けたときに、そのコーティングをされた基板に対し、より高度な保護を与えることができる新規なコーティング複合物及びその塗布方法を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、簡単、手軽に使用でき、既存のコーティング技術を使用して塗布することが可能なコーティング複合物及びその塗布方法を与えることにある。

【0013】

本発明の他の目的は、無毒で、環境に悪影響を与えない、新規なコーティング複合物およびその塗布方法を与えることにある。

40

本発明のさらなる目的は、比較的安価で、酸素および水分の浸透に対してより強度な保護を与え、より大きな寸法安定性および硬度を有し、かつ従来の複合物および方法よりも、化学物質にさらされることに対し強度な保護力を有する、コーティング合成物およびその塗布方法を提供することにある。

【0014】

(発明の詳細な説明)

図面を参照して以下に記載する詳細な説明は、本発明の好適な実施形態の説明をするものであり、本発明を構成し、または使用する唯一の形態を示すものではない。本発明の精神および範囲に含まれる、異なる実施形態によっても同様な、もしくは同等の機能および結

50

果が達成されるものと解される。

【0015】

広く知られるように、商用および軍用船舶、および航空機の外面を構成することに使用される構造部品は、外部環境に曝されることにより、相当に劣化したり、損傷を受けることがある。このように、典型的には金属または複合材から形成されるこれらの構造部品は、徐々にこれらの構造物の劣化を生じる物理的および化学的影響に常にさらされている。これらの構造部品が遭遇する環境による影響力の中には、酸化、水分、汚れ、紫外線照射、腐食性化学物質、並びに極度な高い温度および低い温度が含まれる。その結果、このような構造部品は、必要的に修理及び/又は交換されなければならない、そのため、船舶および航空機の維持にかかるコストと労力が相当に増加する。

10

【0016】

典型的には保護膜を塗布することにより、このような構造部品の寿命を延長する試みがなされたが、現時点では、このような試みは効果的でなかった。このように、従来のコーティングは、侵食、腐食の影響力に対する耐久性において非効果的であることがわかり、さらには、コーティングに最適な保護の程度を与える特定の物理特性、例えば寸法安定性や硬度が欠落していた。また、従来のコーティングは典型的に、元来有毒であり、揮発性有機化合物、および鉛等の重金属の少なくとも1つを備えて構成されていた。その結果、このような複合物は適切な程度の保護を提供しないという欠点を有するのみならず、危険な廃棄物を相当に生成していた。

【0017】

本発明の新規なコーティング化合物およびその塗布方法は、従来の技術における上述の問題点を低減するものである。本発明のコーティング複合物は、コポリエステル、コポリエステルアミド、又は複合モノマー全芳香族ポリエステルグループから選択される液晶ポリマーからなる。本発明の実施に使用することができる代表的なLCP製品には、アモコ(Amoco)により製造されるXYDAR-RT-300、XYDAR-SRT-700、XYDAR-SRT-900、ヘキストセラネーゼ(Hoechst Celanese)により製造されるベクトラA950、ベクトラL950、ベクトラE950L、デュポンにより製造されるゼナイト100、ゼナイト600、ゼナイト700、ゼナイト800が含まれる。液晶ポリマーは全て、高溶融点熱可塑性プラスチックであることに特徴がある。当業者に公知のいくつかの用途において望ましいように、より大きい寸法安定性や硬度等の、望ましい特性を付与するために、液晶ポリマーのポリマー骨格に対し、特定の分子の変更を行ってもよい。本発明の液晶ポリマーは、従来技術のコーティング複合物においては典型的であった揮発性有機化合物、又は鉛のような重金属を含まない長所がある。さらに、本発明の液晶ポリマーは、従来技術の溶射により塗布されると、以下に記載するように有効である。

20

30

【0018】

図面を参照する。本発明の液晶ポリマーを塗布する方法が図1に概略的に示される。図に示されるように、プロセス10は、複合構造物を硬化するために使用される工具の表面を、離型剤、例えばテフロン(商標)、フレコート(商標)、又はこの技術において公知の多様な薬剤のうちのいずれかをコーティングする初期工程20を有する。その後、第2工程30において、工具表面の離型剤の上にLCPが溶射される。

40

【0019】

液晶ポリマーの塗布は、LCPがいずれも等方性フィルムの形状で使用されることを理解されなければならない。これを達成するために、粉末にされた高分子量のLCPが溶射により塗布されると、被スプレー物上にほぼ等方性のフィルムを生じる。当業者に公知であるように、溶射は、原料粒子を、その後その粒子が冷却される工具表面上に吹き付ける高エネルギー熱源に粒子を挿入することを含む。このような多数の粒子の堆積を繰返すと、堆積物、すなわちコーティングが形成される。

【0020】

溶射は、典型的には溶射ガン、例えば、GP型ノズルを取り付けたメトロ3MRにより行

50

われる。溶射ガンは、安定した無移送電気アークをトリウムタングステン陰極と環状水冷クーパ陽極 (cooper anode) との間に維持する。例えばアルゴンその他の不活性ガスに、少量のエンタルピー増強ガス、例えば水素を加えたような気体を、ガン内部の後方から、この気体が渦をまき、陽極ノズルの前方端部から出るように導入される。陰極から陽極への電気アークが回路を完成させ、気体の渦状モーメントにより軸方向に回転する炎を形成する。ノズル出口のすぐ外側の炎の温度は、LCPの溶融を行えるように十分に高い。炎の温度は、陽極の出口から急速に降下するので、溶射ガンにより生成される炎の最も温度が高い部分に、典型的には粉末状のLCPを導入させる。

#### 【0021】

当業者に公知であるように、多数の変更が、溶射により形成されるコーティングの品質に影響を与えるが、これらには、気体組成、流量、スプレーの能力および注入能力、粒子サイズ、分布、形態、液晶ポリマー原料の溶融点、基板の化学的性質、粗さ及び温度、液晶ポリマーの有孔性、密度を含めた堆積物特性が含まれるが、これらに限定されるものではない。上述の周辺は、所定の用途において理想的、適切であり、適正なコーティングが塗布されるように当業者に公知の技術により選択的に調整してもよい。

#### 【0022】

現在は、約50ミクロンメートルの粒子サイズを有するLCPの粉末の使用が、本発明の実施に最適であると考えられている。固体状態のポリマー化を使用するLCP製造者は、望ましい粒子サイズに粉砕することができる粉末状態を製造することができる。しかし、溶融状態のポリマー化を使用するLCP製造は、所望の粒子サイズに粉砕することができないピルを製造するので、望ましくない繊維状特性を有する製品になってしまう。その代わりに、溶融プロセスを使用して製造された低分子量のLCPは、粒子サイズに粉砕し、温度を典型的には  $204 \sim 316$  ( $400 \sim 600$  F) まで上昇させて、4～8時間ののちに、溶射の前にポリマー化することができる。

#### 【0023】

複合構造物の硬化に使用された工具に液晶ポリマーが塗布されると、構造物を形成し、繊維強化ポリマーのような材料からなる複合材料が、第3工程40で硬化される。接着され、液晶ポリマーコーティングがその上に形成された複合材料は、工程50において原位置のまま除去され、最終アッセンブリで使用される。当業者に理解されるように、いくつかの用途においては、追加の工程35を通じて、接着の前に、フィルムと硬化されていない複合構造部品との間に接着剤を塗布する必要がある場合もある。このような接着剤は、LCPフィルムとこれにより保護される複合構造物との間に十分な接着を形成することに必要となることもある。

#### 【0024】

液晶ポリマーの塗布は、いかなる大きさ、形状の複合物に使用されることもできる。本発明の液晶ポリマーは、繊維強化ポリイミド又は繊維強化エポキシからなる複合物に特に好適に適合する。本発明の液晶ポリマーは、航空宇宙の用途に使用されるように、金属構造に対し直接塗布されてもよい。

#### 【0025】

上記に記載したような、本発明の液晶ポリマーのコーティング用途に対する独自の応用は、構造部品に対し、化学物質、汚れ及び熱の優れた耐性を与える。液晶ポリマーは、保護コーティングを形成することに頻繁に使用され、例えばこれらに限定されないが、ポリビニルジクロライド (polyvinylidene dichloride)、エチレンビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、及びポリウレタンを含む他の化合物に比較して、酸素や水に対して耐浸透性を有する。

#### 【0026】

本発明の液晶ポリマーはさらに、従来技術のコーティング複合物よりも相当な安定性と硬度を与える。例えば、本発明のLCPコーティングは、上述の航空宇宙部品に対して塗布されると、クラッキングを生じることなく  $2.5$  センチメートル (1インチ) の応力につき  $1.5 \times 10^{-4}$  m (6,000マイクロインチ) まで疲労サイクルされた。複合物

10

20

30

40

50

の積層の上に溶射されたこのコーティングは、さらに 177 (350 °F) と極低温の加速熟成にさらされたが、劣化はなかった。

【0027】

上述した各実施形態のそれぞれの要素および構成は、本発明の全ての実施形態と交換してもよく、これらの実施形態に取り入れてもよいが、いくつかの要素又は構成は、本発明の特定の実施形態に関連して説明していてもよい。

【0028】

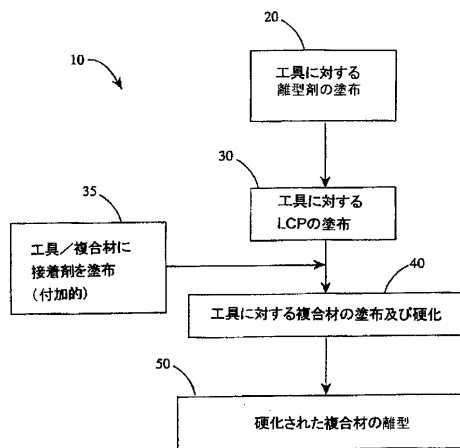
さらに、上記に記載の実施形態に対して、本発明の要旨および範囲から逸脱することなく、多様な付加、削除、改良、変更をしてもよいものと理解される。従って、これら全ての付加、削除、改良、変更はクレームの範囲内であるものとする。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による新規なコーティング複合物を塗布する際に使用する工程を概略的に示すフローチャート。

10

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 大畑 通隆

(56)参考文献 特開平09-085756(JP,A)  
特開平08-090570(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D 1/00-7/26、  
B29C 41/00-41/36、41/46-41/52、  
67/00-67/08、69/00-70/68、  
73/00-29/10、  
B29D 31/00-31/02  
C09D 1/00-10/00、101/00-201/10、  
C09J 1/00-5/10、9/00-201/10