

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7007274号  
(P7007274)

(45)発行日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(24)登録日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51)国際特許分類

B 3 2 B	7/025 (2019.01)	B 3 2 B	7/025
B 3 2 B	27/38 (2006.01)	B 3 2 B	27/38
B 3 2 B	27/18 (2006.01)	B 3 2 B	27/18
B 3 2 B	27/42 (2006.01)	B 3 2 B	27/42
B 3 2 B	27/20 (2006.01)	B 3 2 B	27/20

F I

請求項の数 21 (全26頁)

B

Z

(21)出願番号 特願2018-534714(P2018-534714)  
 (86)(22)出願日 平成28年12月29日(2016.12.29)  
 (65)公表番号 特表2019-505412(P2019-505412  
 A)  
 (43)公表日 平成31年2月28日(2019.2.28)  
 (86)国際出願番号 PCT/US2016/069192  
 (87)国際公開番号 WO2017/117383  
 (87)国際公開日 平成29年7月6日(2017.7.6)  
 審査請求日 令和1年12月26日(2019.12.26)  
 (31)優先権主張番号 62/272,902  
 (32)優先日 平成27年12月30日(2015.12.30)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)

(73)特許権者 517318182  
 サイテック インダストリーズ インコ  
 ポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8  
 5 4 0 , プリンストン , カーネギー  
 センター 5 0 4  
 (74)代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人  
 (72)発明者 サン , チュンチエ ジェフリー  
 アメリカ合衆国 デラウェア 1 9 7 1 3  
 , ニューワーク , オハイオ ステイト  
 ドライブ 2 6  
 レンツィ , フィオレンツォ  
 イタリア国 カゼルタ ヴィトゥラーツィ  
 オ 8 1 0 4 1 , ヴィア ルチアーニ 4 3  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐溶け落ち性を有する多機能表面材

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

第1の樹脂層と第2の樹脂層との間に配置された5  $\mu$ m ~ 125  $\mu$ mの厚さを有する導電層を含む、落雷保護(LSP)および耐溶け落ち性を提供するための多機能表面材であつて、

第1および第2の樹脂層のうちの少なくとも1つが、

(a) 15重量% ~ 60重量%の多官能性エポキシ樹脂のブレンドと、

(b) 0.5重量% ~ 30重量%の硬化剤と、

(c) 0.5重量% ~ 30重量%のポリマー強靭化成分と、

(d) 3重量% ~ 40重量%のセラミック微小球と、

(e) 2重量% ~ 60重量%の有機リン含有化合物；無機リン含有化合物；メラミンシアヌレート；ポリホスファゼン；リン変性エポキシまたはフェノール樹脂；ホウ素含有化合物、およびそれらの組合せから選択される1つまたは複数の化合物を含む難燃成分とを含み、

第1および第2の樹脂層が一切の強化纖維を含有せず、かつ

第1の樹脂層と第2の樹脂層のそれぞれが100gsm ~ 200gsmの面積重量を有する、多機能表面材。

## 【請求項2】

有機リン含有化合物が、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブロキシエチルホスフェート、トリクロ

シルホスフェート、クレシルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ポリホスホネート、ポリホスフェート、およびそれらの組合せから選択され；無機リン含有化合物が、赤リン、メラミンホスフェート、メラミンポリホスフェート、アンモニウムポリホスフェート、ジメラミンホスフェート、ピロホスフェート、およびホスフィン酸アルミニウムを含む無機ホスフィネートから選択され；ホウ素含有化合物が、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、およびメタホウ酸カルシウムから選択され；かつリン変性エポキシ樹脂が、多官能性エポキシ樹脂を有機ホスフィン酸またはその無水物と反応させることによって得られた反応生成物である、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 3】

金属水酸化物から選択される煙抑制剤をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の多機能表面材。

10

【請求項 4】

粒状形態の無機充填剤をさらに含む、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 5】

無機充填剤がシリカである、請求項 4 に記載の多機能表面材。

【請求項 6】

ポリマー強靭化成分 (c) が、

(i) エラストマーまたは熱可塑性ポリマー、

(ii) エポキシ樹脂、ビスフェノール、およびエラストマーの反応によって形成される予備反応付加物、

(iii) ポリエーテルスルホン (PES) とポリエーテルエーテルスルホン (PEES) とのコポリマー、

(iv) コア - シェルゴム (CSR) 粒子、

およびそれらの組合せから選択される強靭化材料を含む、請求項 1 に記載の多機能表面材。

20

【請求項 7】

多官能性エポキシ樹脂のブレンドが二官能エポキシ樹脂および三官能または四官能エポキシ樹脂を含む、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 8】

第 1 および第 2 の樹脂層が組成において異なっている、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 9】

導電層が多孔質または非孔質金属層である、請求項 1 に記載の多機能表面材。

30

【請求項 10】

導電層が、銅、アルミニウム、青銅、チタン、またはそれらの合金の多孔質または非孔質金属層である、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 11】

導電層が、900 超の融点を有する多孔質または非孔質金属層である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の多機能表面材。

【請求項 12】

導電層が、76  $\mu\text{m}$  未満の厚さを有する非孔質層である、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 13】

導電層が非孔質金属箔である、請求項 12 に記載の多機能表面材。

40

【請求項 14】

導電層が、60 gsm ~ 350 gsm の範囲内の面積重量を有する多孔質層である、請求項 1 に記載の多機能表面材。

【請求項 15】

導電層が金属スクリーンまたはエキスパンデッド金属箔である、請求項 14 に記載の多機能表面材。

【請求項 16】

3.17 mm ~ 305 mm の範囲の幅を有する、連続したまたは細長いテープの形態である、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の多機能表面材。

50

**【請求項 17】**

硬化性マトリックス樹脂を含浸または注入された強化纖維を含む複合基材と、複合基材の表面に積層された請求項 1 に記載の多機能表面材とを含む複合構造物。

**【請求項 18】**

複合基材が、積み重ね配列で配列された複数のプリプレグプライを含むプリプレグレイアップであり、各々のプリプレグプライが、硬化性マトリックス樹脂で含浸されるかまたはその中に埋め込まれる強化用纖維を含む、請求項 17 に記載の複合構造物。

**【請求項 19】**

硬化性マトリックス樹脂で含浸されるかまたはその中に埋め込まれる強化纖維を含む、複合基材の表面に請求項 1 に記載の多機能表面材を適用する工程と、表面材を複合基材と一緒に共硬化する工程とを含む、複合構造物を形成するための方法。

10

**【請求項 20】**

硬化性マトリックス樹脂で含浸されるかまたはその中に埋め込まれる強化纖維を含む、複合基材を形成する工程と、

連続したまたは細長いテープの形態の請求項 16 に記載の多機能表面材の複数を、自動配置法によって並列に複合基材上に直接に分配して、保護表面層を複合基材上に形成する工程と、

保護表面層を複合基材と一緒に共硬化する工程とを含む、複合構造物を形成するための方法。

20

**【請求項 21】**

複合基材が、積み重ね配列で配列された複数のプリプレグプライを含むプリプレグレイアップであり、各々のプリプレグプライが、硬化性マトリックス樹脂で含浸されるかまたはその中に埋め込まれる強化用纖維を含む、請求項 20 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、多機能表面材、その製造方法および用途に関する。

**【図面の簡単な説明】**

30

**【0002】**

【図 1】一実施形態による一体化導電性表面材を図解的に説明する。

【図 2】複合基材上に配置される図 1 に示された一体化導電性表面材を図解的に説明する。

【図 3】溶け落ち試験のための設備を説明する。

【図 4】表面材のない典型的な対照パネル 1.0 について低温面および高温面の温度対時間のグラフである。

**【発明を実施するための形態】****【0003】**

近年、航空機の翼および胴体などの航空宇宙用構造部品を製造するために樹脂含浸された纖維強化複合材料が使用されている。航空宇宙用構成部品の製造において使用される複合材料は、一般的な環境発生、特に、落雷によって引き起こされる損傷または危険要因から部品を保護する特定の特性を有さなければならない。このような部品が十分に導電性でなく航空機の全体にわたって接地されなければ落雷は構成部品にひどく損傷を与えおよび/または突き抜けることがあり得る。したがって、このような構成部品が、他の特性の中でも、落雷によって引き起こされる損傷を防止または軽減する特性を有するように製造されるのが望ましい。

40

**【0004】**

さらに、商用航空機の圧力容器内で使用される全ての非金属材料は、多くの国で燃焼性規制を受けており、燃焼する複合材によって放出される熱、煙およびガスならびに構造統合性の低下は、航空機の安全性を急速に危うくし得る。

50

## 【0005】

熱絶縁材などのいくつかの材料は、航空機の複合構造物の外層として適用される場合、火災シナリオに対する保護を場合によっては提供することができる。例として、熱絶縁層は、下にある複合構造物の温度上昇および後続の破壊を遅らせる場合がある。このような絶縁層は、熱硬化性樹脂および熱絶縁繊維（例えば、ガラスまたは鉱物ウール）を含有してもよい。しかしながら、この目的のために適している層は、著しい重量増加を伴う。さらにはこれは航空機の重量を増加させ、航空機の燃料経済および保全性ならびに他の性能に好ましくない影響を与える場合がある。例として、厚い熱絶縁層を必要とする配列は、これが複合構造物の電気的性能および落雷性能に好ましくない影響を与えるので、推奨されない。

10

## 【0006】

胴体構造物などの航空機構造物において使用される複合材料は、最新技術の複合材料と比較して改良された溶け落ち保護を提供することができることが非常に望ましい。また、重量軽減と共に防火遮断層、落雷保護および後続の塗装のための良い表面特性を同ときに提供することができる複合構造物上の多機能の保護最上表面層を有することが非常に望ましい。

20

## 【0007】

軽量であり耐溶け落ち性、落雷保護および平滑性の他、ペイントストリッパー耐性などの良い表面特性を同ときに提供することができる多機能表面材が本明細書において開示される。本明細書に開示された多機能表面材は、複合構造物の最上部にまたは最上部付近に表面層として航空機の一次および二次構造物に組み込むために適している。

20

## 【0008】

いくつかの実施形態において、多機能表面材は、胴体溶け落ち保護および落雷保護に関して多機能要件を満たすために航空機複合構造物の外層（例えば、胴体外板）として使用される。

## 【0009】

いくつかの実施形態において、最新技術の解決策と比較する、得られた胴体構造体の主な利点は以下の通りである：

- 不連続部分を有さない胴体外板の完全なおよび連続した被覆面積。
- 複雑な内部の火災保護バリアのための要件がない。
- 胴体壁内で耐溶け落ち性絶縁材料が強制的でないことによる重量軽減。
- 落雷保護と電磁シールドとの総合的能力。

30

## 【0010】

図1は、一実施形態による導電性表面材10を図解的に説明する。図1を参照して、導電性表面材10は、硬化後に難燃性特性および/または熱安定性を提供するように調合される2つの硬化性樹脂層12および13の間に挟まれた連続した、非孔質金属層11を備える。硬化性層は、炭素繊維など一切の強化繊維を含有しない。

40

## 【0011】

一実施形態において、両方の硬化性樹脂層は、難燃成分を含有するエポキシ系組成物から形成される。代替実施形態において、2つの硬化性層は2つの異なった樹脂組成物から形成され、それらのうちの1つは、硬化したときに耐高温性且つ熱的に安定なポリマー層をもたらす。一実施形態において、熱的に安定なポリマー層はシリコーン層である。硬化性層と金属層との組合せは、耐溶け落ち性の改良をもたらす相乗効果を提供することができると考えられる。

## 【0012】

導電性表面材10は、複合基材上に配置される前に製造される別個の構造物であってもよい。図2は、複合基材14と直接に接触している（内側）樹脂層13と、露出面を有する外側樹脂層としての樹脂層12とを有する、複合基材14上に配置されている表面材10を示す。

## 【0013】

50

本開示の一態様は、最上層として導電性表面材 10 を有する複合パネルに関するものであり、その最上層がクラッシュ後に航空機のキャビンへの外部の燃料火災の侵入のために少なくとも 5 分の溶け落ち保護時間を見提供することができ、その結果、付加的な耐溶け落ち性絶縁材料が航空機胴体において必要とされず、そして同ときに、このような最上層はまた、一切の付加的な保護材料なしに胴体の落雷保護を見提供することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

導電性表面材は可撓性テープ（「表面テープ」と称される）の形態であってもよく、それは軽量であり、自動テープ敷設（A T L）または自動纖維配置（A F P）などの自動配置方法のために構成される。その可撓性および軽量性質のために、表面テープは、従来の樹脂含浸プリプレグテープと比較してかなり速い速度で敷設され得る。表面テープは、約 0 . 1 2 5 インチ～約 1 2 インチ（または約 3 . 1 7 mm～約 3 0 5 mm）の幅を有してもよい。一実施形態において、表面テープは、約 0 . 2 5 インチ～約 0 . 5 0 インチ（または約 6 . 3 5 mm～約 1 2 . 7 7 mm）など、約 0 . 1 2 5 インチ～約 1 . 5 インチ（または約 3 . 1 7 mm～約 3 8 . 1 mm）の幅を有する。別の実施形態において、表面テープは、約 6 インチ～約 1 2 インチ（または約 1 5 2 mm～約 3 0 5 mm）の幅を有する。テープの長さは連続しており、またはその幅に対して非常に長く、例えば、その幅の 1 0 0 ～ 1 0 0 , 0 0 0 倍である。連続した形態において、表面テープは、自動化配置方法においてその適用前に貯蔵のためにロールに巻き上げられ得る。

10

#### 【 0 0 1 5 】

図 1 の金属層 11 は、900 を超える、特に、約 900 ～約 2 0 0 0 の範囲の融解温度を有する固体金属箔であってもよい。本明細書においての意図された目的のために適した金属には、限定されないが、クロム、銅、金、鉄、マンガン、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンクスチール、黄銅、青銅、銀、およびそれらの合金が含まれる。インコネル（オーステナイトニッケル-クロム超合金）もまた適している。1 0 0 0 を超える、特に、約 1 0 0 0 ～約 2 0 0 0 の範囲の融解温度を有する金属箔が好ましい。高い融点および高い電気導電率を有する金属箔、特に、銅、チタン、青銅、ニッケル等が主に好ましい。金属箔表面を化学的に処理して、箔と隣接した樹脂層との間の化学結合を改良してもよい。固体金属箔は、約 5  $\mu$ m～約 1 2 5  $\mu$ m の範囲内、いくつかの実施形態において、約 1 0  $\mu$ m～約 3 8  $\mu$ m の範囲内の厚さを有してもよい。

20

#### 【 0 0 1 6 】

導電性表面材中の硬化性樹脂層（12、13）の組成物は以下により詳細に説明される。

30

#### 【 0 0 1 7 】

##### 難燃剤を有する樹脂層

一実施形態において、図 1 の第 1 の（外側）硬化性樹脂層 12 は、1 つまたは複数の難燃性化合物がその中に混入された低重量エポキシ系樹脂層である。エポキシ系樹脂層は、少なくとも 1 つのエポキシ樹脂と、硬化剤と、少なくとも 1 つの難燃性化合物とを含有する硬化性樹脂組成物から形成される。第 2 の（内側）硬化性樹脂層 13 は、第 1 の硬化性樹脂層 12 に対して組成において似ている。各々の樹脂層は、約 1 0 0 g s m～約 2 0 0 g s m ( g / m<sup>2</sup> ) の面積重量を有してもよい。

30

#### 【 0 0 1 8 】

本明細書中で用いられるとき用語「硬化する（c u r e）」および「硬化（c u r i n g）」は、高温での加熱、紫外線および放射線暴露、または化学添加剤によって引き起こされるプレポリマー物質、モノマーまたは樹脂先駆物質の不可逆的な固化を意味する。用語「硬化性（c u r a b l e）」は、固化材料に硬化され得ることを意味する。

40

#### 【 0 0 1 9 】

樹脂層のための硬化性樹脂組成物は、硬化樹脂マトリックスを強靭化するためのポリマー強靭化成分、流体バリア成分としてのセラミック微小球、およびレオロジー改質成分としての粒状無機充填剤の 1 つまたは複数をさらに含有してもよい。

#### 【 0 0 2 0 】

いくつかの実施形態において、樹脂組成物は、多官能性エポキシ樹脂の混合物と、潜アミ

50

ン硬化剤と、難燃成分と、ポリマー強靭化成分と、セラミック微小球と、粒状無機充填剤とを含有する。多官能性エポキシ樹脂およびセラミック微小球は、全組成物の35重量%超、好ましくは45重量%超を構成する。

【0021】

いくつかの実施形態において、第1および第2の樹脂層(12, 13)の両方が、同じ樹脂組成物から形成される。他の実施形態において、第1および第2の樹脂層(12, 13)は、本明細書に開示された特定の熱硬化性樹脂、硬化剤、難燃剤、強靭化剤、およびその他の添加剤に関して組成において異なっているが、両方の樹脂層は、硬化後に難燃性特性を有するように調合される。

【0022】

様々な樹脂組成物を使用して、外側樹脂層を調合して所望の低い易燃性、低い煙濃度、低い毒性、良い複合表面性能、環境耐久性、紫外線(UV)安定性、および微小亀裂抵抗を提供することができる。

【0023】

難燃成分

硬化性樹脂層中の難燃成分は、溶け落ち試験によって測定されるときに硬化樹脂層に難燃化を提供することができる1つまたは複数の化合物を含有する。適した難燃性化合物には、(a)有機リン含有化合物、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクレシルホスフェート、クレシルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ポリホスホネート、芳香族ポリホスフェートなどのポリホスフェート；(b)無機リン含有化合物、例えば元素赤リン、メラミンホスフェート、メラミンポリホスフェート、アンモニウムポリホスフェート、ジメラミンホスフェート、ピロホスフェート、および無機ホスフィネート、例えばホスフィン酸アルミニウム；(c)メラミンシアヌレート；(d)ポリホスファゼン；(e)リン変性エポキシまたはフェノール樹脂；(f)ホウ素含有化合物、例えばホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、メタホウ酸カルシウム；

およびそれらの混合物が含まれる。

【0024】

リン変性エポキシまたはフェノール樹脂は、リン原子が化学的に結合したエポキシまたはフェノール樹脂である。この変性樹脂は、多官能性エポキシまたはフェノール樹脂(例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂)を有機ホスフィン酸(例えばメタン亜ホスホン酸およびジエチルホスフィン酸)またはその無水物と反応させることによって得ることができる。特定の例は、多官能性エポキシをDOPPOと反応させることによって調製されるDOPPO(または9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン10-オキシド)の誘導体である。リン変性エポキシ樹脂は、硬化前に反応性のままであり、従来の硬化剤を使用して硬化され得る。リン変性エポキシ樹脂中のリン含有量は、約3重量%～約11重量%の範囲内であってもよい。

【0025】

リン変性エポキシ樹脂またはフェノール樹脂は、室温(20～25)において液体または固体であってもよく、ASTM D-1652によって測定されるときに約170～約450のエポキシ当量(g/eq)を有してもよい。市販の難燃性リン変性エポキシ樹脂の例には、Shin-A T&C Co. 製のSEN6070、6075、6085、6095、SEN-275MC75、SEN-290MC65、XEN-0140、XEN-0230；DICC Corpから入手可能なHFC-350、HPC9080-60P、およびEXB-Xが含まれる。それらの樹脂中のリン含有量は、3重量%～11重量%の範囲内である。

10

20

30

40

50

## 【0026】

好みしい実施形態において、記載された難燃性化合物（a）～（f）の1つまたは複数が煙抑制剤と組み合わせられ、それは例えば水酸化マグネシウム、およびアルミナ三水和物などの金属水酸化物から選択されてもよい。

## 【0027】

好みしい難燃剤の組合せの例には、

- 1) 1つまたは複数の有機および無機リン含有化合物（a）+（b）+メラミンシアヌレート（c）+ホウ素含有化合物（g）+金属水酸化物、
- 2) 1つまたは複数の無機リン含有化合物（b）+ポリホスファゼン（d）+ホウ素含有化合物（g）+金属水酸化物、
- 3) 1つまたは複数の有機および無機リン含有化合物（a）+（b）+メラミンシアヌレート（c）+リン変性エポキシまたはフェノール樹脂（e）+ホウ素含有化合物（g）+金属水酸化物、
- 4) 1つまたは複数の有機および無機リン含有化合物（a）+（b）+メラミンシアヌレート（c）+ホウ素含有化合物（g）+金属水酸化物が含まれる。

## 【0028】

難燃剤と任意の煙抑制剤（一緒に「難燃成分」と称される）との合計量は、組成物の全重量に基づいて約2重量%～約60重量%、いくつかの実施形態において、約40%～約60%の範囲内であってもよい。

## 【0029】

## エポキシ樹脂

本明細書に開示された硬化性樹脂組成物のための適したエポキシ樹脂は、多官能性エポキシ樹脂（またはポリエポキシド）、すなわち、1分子中に2つ以上のエポキシ官能基を含有するエポキシ樹脂である。

## 【0030】

多官能性エポキシ樹脂の例には、アルカリの存在下でエピクロロヒドリンまたはエピプロモヒドリンとポリフェノールとの反応によって調製される、ポリグリシジルエーテルなどが含まれる。適したポリフェノールは、例えば、レソルシノール、ピロカテコール、ピロカテキン、ヒドロキノン、ビスフェノールA（ビス（4-ヒドロキシフェニル）-2,2-プロパン）、ビスフェノールF（ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1-イソブタン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1,1-エタン、および1,5-ヒドロキシナフタレンである。

## 【0031】

同じくポリアルコールのポリグリシジルエーテルもまた含まれる。このようなポリアルコールには、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、およびトリメチロールプロパンが含まれる。

## 【0032】

さらに別のエポキシ樹脂には、ポリカルボン酸のポリグリシジルエステル、例えば、グリシドールまたはエピクロロヒドリンと脂肪族または芳香族ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、コハク酸、グルタル酸、テレフタル酸または二量体脂肪酸との反応生成物が含まれる。

## 【0033】

他のエポキシドには、オレフィン性不飽和脂環式化合物のエポキシ化生成物に由来するまたは天然油および脂に由来するエポキシドが含まれてもよい。

## 【0034】

また、ビスフェノールAまたはビスフェノールFとエピクロロヒドリンとの液体反応生成物である液体エポキシ樹脂もまた含まれる。これらのエポキシ樹脂は、室温（20～25）において液体であり、一般的に、ASTM D-1652によって測定されるとき

10

20

30

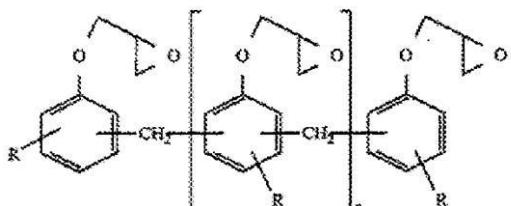
40

50

に約150～約480のエポキシ当量(g/eq)を有する。市販の液体エポキシ樹脂には、Dow Chemical Co. 製のD.E.R. (商標) 331が含まれる。

( 0 0 3 5 )

特に適しているのは、以下の化学構造：



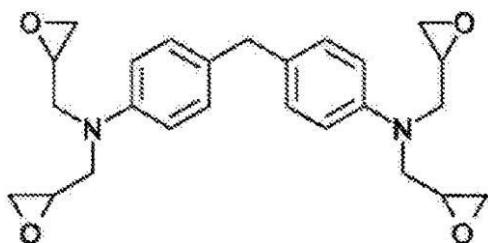
10

[式中、n = 0 ~ 5、およびR = HまたはCH<sub>3</sub>]を有するフェノールホルムアルデヒドノボラックまたはクレゾール-ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシル誘導体であるエポキシノボラック樹脂である。R = Hであるとき、樹脂はフェノールノボラック樹脂である。R = CH<sub>3</sub>であるとき、樹脂はクレゾールノボラック樹脂である。前者は、Dow Chemical Co製のDEN428、DEN431、DEN438、DEN439、およびDEN485として商業的に入手可能である。後者は、Ciba-Geigy Corp製のECN1235、ECN1273、およびECN1299として商業的に入手可能である。使用されてもよい他の適したノボラックには、Celanese Polymer Specialty Co製のSU-8が含まれる。いくつかの実施形態において、エポキシノボラック樹脂は、25において約4000 ~ 約10,000 MPa·sの粘度およびASTM D-1652によって測定されるときに約190 g / eq ~ 約235 g / eqのエポキシド当量(EEW)を有する。

20

【 0 0 3 6 】

特定に適した多官能性エポキシ樹脂は、1分子中4つのエポキシ官能基と、少なくとも1つのグリシジルアミン基とを有する四官能性芳香族エポキシ樹脂である。例は、以下の一般的化学構造：



30

を有するメチレンジアニリンのテトラグリシルエーテルである。

【 0 0 3 7 】

構造物中のアミン基は、芳香環構造のパラ-または4',4'位置に示されるが、しかしながら、2',1'、2',3'、2',4'、3',3'、3',4'などの他の異性体が可能な代替形であることは理解されるはずである。商業的に入手可能な四官能性エポキシ樹脂の例は、Huntsman Advanced Materialsによって供給されるAraldite e（登録商標）MY9663、MY9634、MY9655、MY-721、MY-720、MY-725である。

【 0 0 3 8 】

別に適した多官能性エポキシ樹脂は、三官能エポキシ樹脂、例えば、アミノフェノールのトリグリシジルエーテルである。商業的に入手可能な三官能エポキシ樹脂の特定の例は、Huntsman Advanced Materialsによって供給されるAraldite(登録商標)MY0510、MY0500、MY0600、MY0610である。

50

る。

【0039】

硬化性樹脂組成物は、高いTgおよび高い架橋密度を生じるように調合されてもよい。いくつかの実施形態において、エポキシノボラック樹脂と非ノボラック多官能性エポキシ樹脂、例えば、三官能および四官能性エポキシ樹脂との組合せが使用される。エポキシノボラック樹脂と非ノボラック多官能性エポキシ樹脂との相対量は変化させられてもよいが、エポキシノボラック樹脂の量は、非ノボラック多官能性エポキシ樹脂100部当たり約80～約100部の範囲内であることが好ましい。明記した比率においてのエポキシノボラック樹脂と多官能性エポキシ樹脂との組合せは、所望の高いTgおよび硬化した時の架橋密度に寄与する。

10

【0040】

硬化性樹脂組成物中の全ての樹脂の全量は、樹脂組成物の全重量に基づいて少なくとも15重量%を構成する。例えば、樹脂の全量は、樹脂組成物の全重量に基づいて約30重量%～約60重量%、または約15重量%～約25重量%を占めてよい。

【0041】

強靭化成分

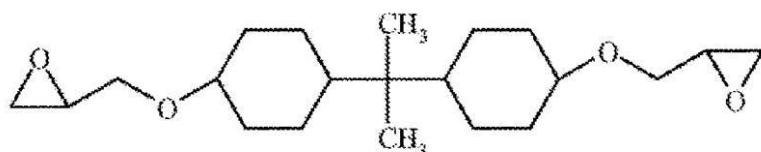
強靭化成分には、熱可塑性ポリマー、エラストマー、コア・シェルゴム粒子の他、エポキシ樹脂と、ビスフェノールと、弹性ポリマーとの反応生成物である予備反応付加物、およびそれらの組合せから選択される強靭化材料が含まれてもよい。いくつかの実施形態において、この群からの2つの異なった強靭化材料の組合せが使用される。強靭化材料の量は、合計で、組成物の全重量に基づいて約0.5重量%～約30重量%、いくつかの場合、約5重量%～約20重量%であってもよい。

20

【0042】

予備反応付加物に関して、付加物を形成するための適したエポキシ樹脂には、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテル、ビスフェノールAの水素化ジグリシジルエーテル、またはビスフェノールFの水素化ジグリシジルエーテルが含まれる。脂環式エポキシもまた適しており、それらには、1分子中に少なくとも1つの脂環式基および少なくとも2つのオキシラン環を含有する化合物が含まれる。特定の例には、脂環式アルコールのジエポキシド、以下の構造によって表される水素化ビスフェノールAが含まれる：

30



【0043】

このような脂環式エポキシ化合物樹脂の例は、CVC Thermoset Specialtiesから入手可能なEPALLOY（登録商標）5000（ビスフェノールAジグリシジルエーテルを水素化することによって調製された脂環式エポキシ化合物）である。予備反応付加物において使用するために適した他の脂環式エポキシドには、Momentive Specialty Chemicalsによって供給されるEPONEX脂環式エポキシ樹脂、例えばEPONEX樹脂1510が含まれてもよい。

40

【0044】

予備反応付加物中のビスフェノールは、直鎖または脂環式エポキシ化合物のための鎖延長剤として機能する。適したビスフェノールには、ビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA（TBA）、ビスフェノールZ、およびテトラメチルビスフェノールA（TMBP-A）が含まれる。

【0045】

50

予備反応付加物を形成するための適したエラストマーには、限定されないが、例えばアミン末端ブタジエンアクリロニトリル( A T B N )、カルボキシル末端ブタジエンアクリロニトリル( C T B N )、およびカルボキシル末端ブタジエン( C T B )などの液体エラストマーが含まれる。フルオロカーボンエラストマー、シリコーンエラストマー、スチレン-ブタジエンポリマーもまた可能である。実施形態において、予備反応付加物において使用されるエラストマーは、 A T B N 、 C T B N または C T B である。

#### 【 0 0 4 6 】

予備反応付加物の一実施形態において、トリフェニルホスフィン( T P P )などの触媒の存在下で、約 3 0 0 ° F ( または 1 4 8 . 9 )においてエポキシ樹脂をビスフェノール鎖延長剤およびエラストマーポリマーと反応させて、エポキシ樹脂を鎖結合して高粘度のフィルム形成性高分子量エポキシ樹予備反応付加物を形成する。次に、予備反応付加物を樹脂組成物の残りの成分と混合する。

10

#### 【 0 0 4 7 】

適した熱可塑性強靭化剤には、ポリエーテルスルホン( P E S )、ポリエーテルエーテルスルホン( P E E S )などのポリアリールスルホンポリマーが含まれる。いくつかの実施形態において、強靭化剤は P E S と P E E S とのコポリマーであり、それは米国特許第 7 , 0 8 4 , 2 1 3 号明細書に記載されている。いくつかの実施形態において、強靭化剤は、ポリ(オキシ - 1 , 4 - フェニレンスルホニル - 1 , 4 - フェニレン)であり、それは示差走査熱量測定( D S C )によって測定されるときに約 2 0 0 ° C の T <sub>g</sub> を有する。

20

#### 【 0 0 4 8 】

強靭化成分は、レーザー回折によって測定されるときに 3 0 0 n m 以下の粒度を有するコア - シェルゴム( C S R )粒子であってもよい。 C S R 粒子は、軟質コアが硬質シェルによって囲まれるコア - シェル粒子のいずれかであってもよい。適した C S R 粒子は、ポリブタジエンゴムコアまたはブタジエンアクリロニトリルゴムコアとポリアクリレートシェルとを有する粒子である。しかしながら、軟質シェルによって囲まれた硬質コアを有する C S R 粒子もまた、使用されてもよい。 C S R 粒子は、液体エポキシ樹脂中に分散された重量パーセントで 2 5 % ~ 4 0 % の C S R 粒子として供給されてもよい。ゴムコアとポリアクリレートシェルとを有する C S R 粒子は、商品名 K a n e A c e M X として K a n e k a T e x a s C o r p o r a t i o n ( H o u s t o n , T e x a s ) から商業的に入手可能である。コア - シェルゴム粒子は、適した液体エポキシ樹脂中の粒子の懸濁液として樹脂組成物に添加されるのが好ましいが、必要とされない。 K a n e A c e M X 4 1 1 は、 M Y 7 2 1 エポキシ樹脂中の 2 5 重量% のコア - シェルゴム粒子の懸濁液であり、コア - シェルゴム粒子の適した供給源である。 D E R 3 3 1 樹脂中に分散された同じコア - シェルゴム粒子 2 5 重量% ~ 3 7 重量% を含有する、 K a n e A c e M X 1 2 0 、 M X 1 2 5 、または M X 1 5 6 もまた、コア - シェルゴム粒子の適した供給源である。 M X 2 5 7 、 M X 2 1 5 、 M X 2 1 7 および M X 4 5 1 などのコア - シェルゴム粒子の他の供給源もまた、使用されてもよい。コア - シェルゴム粒子の別の商用供給源は、 D o w C h e m i c a l C o . 製の P a r a l o i d ( 商標 ) E X L - 2 6 9 1 ( 約 2 0 0 n m の平均粒度を有するメタクリレート - ブタジエン - スチレン C S R 粒子 ) である。

30

#### 【 0 0 4 9 】

##### 硬化剤

本明細書に開示された樹脂組成物中のエポキシ樹脂は、高温( 例えは約 1 5 0 ° F ( 6 5 ) ~ 約 3 9 2 ° F ( 2 0 0 ) の範囲の温度)において活性化される、様々な潜アミン硬化剤によって硬化されてもよい。アミン硬化剤には、脂肪族ポリアミン、ポリアミド、アミドアミン、および脂環式アミンが含まれる。アミン硬化剤の特定の例には、ジシアジアミド( D I C Y )、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン( 4 , 4 ' D D S )、3 , 3 ' - ジアミノジフェニルスルホン( 3 , 3 ' D D S )、グアナミン、グアニジン、アミノグアニジン、およびそれらの誘導体が含まれる。イミダゾールおよびアミン錯体のクラスの化合物もまた、使用されてもよい。実施形態において、硬化剤はジシアジアミド( D I C Y )である。アミン硬化剤は、樹脂組成物の全重量に基づいて約 0 . 5 重量% ~ 約 3

40

50

0重量%の範囲内の量において存在してもよい。多くの場合、アミン硬化剤の量は、反応体アミン基の量が樹脂組成物中の反応体エポキシ基と1:1の化学量論比であるように選択される。

#### 【0050】

硬化促進剤をアミン硬化剤と共に添加して、エポキシ樹脂とアミン硬化剤との間の硬化反応を促進してもよい。適した硬化促進剤には、アルキルおよびアリール尿素（芳香族または脂環式ジメチル尿素など）、およびトルエンジアミンまたはメチレンジアニリンをベースとしたビス尿素が含まれてもよい。ビス尿素の一例は、ジシアジアミドのための適した促進剤である、CVC Chemicals 製のOmicure U-52 またはCA152 として商業的に入手可能な4,4'-メチレンビス（フェニルジメチル尿素）である。別の例は、CVC Chemicals 製のOmicure U-24 またはCA150 として商業的に入手可能な2,4-トルエンビス（ジメチル尿素）である。硬化促進剤は、樹脂組成物の全重量に基づいて約0.5重量%～約3重量%の範囲内の量において存在してもよい。

10

#### 【0051】

##### セラミック微小球

セラミック微小球を樹脂組成物に添加して、それから形成された樹脂フィルムの表面平滑性を改良する。一実施形態において、不活性シリカ・アルミナセラミック材料から製造された中空セラミック微小球が使用される。セラミック微小球は、60,000psi超の圧碎強さ、約3.7～4.6の誘電率、1000～1100（または1832～2012°F）の範囲の軟化点、および0.1ミクロン～50ミクロン、または1～50ミクロンの範囲の粒径を有してもよい。セラミック微小球の高い軟化点は、それらを溶媒に対して非吸収性、難燃性、および高度に耐薬品性であるようにできる。約0.1μm～約20μm、または約1μm～約15μmの範囲の直径を有する微小球は、特に適していることがわかった。本明細書に開示された樹脂組成物において使用するために特に適している商業的に入手可能なセラミック微小球の例は、商品名Zeeospheres（登録商標）の、例えば、G-200、G210 およびW-200 としてZeeelan Industries, Inc. によって販売されている。これらは、厚壁を有し、無臭、および明るい灰色の中空シリカ・アルミナ球である。一実施形態において、多官能性樹脂とセラミック微小球との組合せは、樹脂組成物の50重量%超、好ましくは60重量%超を構成する。セラミック微小球の量は、樹脂組成物の全重量に基づいて少なくとも3重量%である。例えば、重量パーセントでのセラミック微小球の量は、樹脂組成物の全重量に基づいて約5重量%～約15重量%、または約10重量%～約30重量%、または約20重量%～約40重量%の範囲内であってもよい。

20

#### 【0052】

##### 流れ調整剤

粒状形態（例えば粉末）の無機充填剤をレオロジー改質成分として樹脂組成物に添加して樹脂組成物の流れを制御し、そこでの成分の凝集を防ぐ。樹脂組成物において使用されてもよい適した無機充填剤には、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、アルミナ、およびヒュームドシリカが含まれる。一実施形態において、疎水性ヒュームドシリカ（例えばCabil-O-Sil TS-720）が無機充填剤として使用される。無機充填剤の量は、樹脂組成物の全重量に基づいて約0.5重量%～約5重量%の範囲内であってもよい。

30

#### 【0053】

##### 任意選択の添加剤

樹脂組成物は、硬化または未硬化樹脂組成物の機械的、電気的、光学的、および熱的性質の1つまたは複数に影響を与える1つまたは複数の任意選択の添加剤をさらに含有してもよい。このような添加剤には、限定されないが、紫外線（UV）安定剤、顔料／染料、および導電材料が含まれる。

40

#### 【0054】

樹脂組成物に添加されてもよい紫外線安定剤または吸収剤の例には、ブチル化ビドロキシ

50

トルエン (BHT) ; 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - ベンゾフェノン (例えばUV-9) ; 2,4 - ビス (2,4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシフェニル) - 1,3,5 - トリアジン (例えばCYASORB (登録商標) UV-1164吸光剤) ; 3,5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ安息香酸 ; n - ヘキサデシルエステル (例えばCYASORB (登録商標) UV-2908光安定剤) ; ペンタエリトリトールテトラキス (3 - (3,5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート (例えばIRGANOX 1010) が含まれる。Ciba Speciality Chemicals 製の液体ヒンダードアミン光安定剤、例えば2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4,6 - ジtertフェニルフェノール (例えばTINUVIN 328) 、メチル1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート (例えばTINUVIN 292) 。デカン二酸、ビス (2,2,6,6 - テトラメチル - 1 - (オクチルオキシ) - 4 - ピペリジニルエステル (例えばTINUVIN 123) もまた、適した紫外線安定剤として使用されてもよい。さらに、ナノサイズの*i*酸化亜鉛 (n-ZnO) 、例えばNano SunGuard 3015、および酸化チタンナノ粒子 (n-TiO2) もまた、紫外線安定剤として使用されてもよい。紫外線安定剤添加剤が使用されるとき、それらの合計量は樹脂組成物の全重量に基づいて5重量%以下である。

#### 【0055】

色を樹脂系に付加するための本技術分野に公知の顔料および/または染料を樹脂組成物に添加してもよい。顔料および/または染料の例には、限定されないが、赤色酸化鉄、グリーンクロム、カーボンブラック、および酸化チタンが含まれる。実施形態において、酸化チタン (白色) 顔料が樹脂組成物に添加される。別の実施形態において、炭素黒色顔料が添加される。

#### 【0056】

また、粒状形態、例えば粒子またはフレークの導電材料を樹脂組成物に添加して、電気導電率を強化してもよい。適した導電材料の例には、フレークまたは粒子の形態の例えば銀、金、ニッケル、銅、アルミニウム、青銅、およびそれらの合金などの金属が含まれる。炭素系材料、例えばカーボンナノチューブ (単層ナノチューブまたは複数層ナノチューブ) 、炭素ナノ纖維、およびグラフェンもまた、導電性添加剤として使用して電気導電率を樹脂層に与えてもよい。ナノ纖維は、70 ~ 200ナノメートルの範囲の直径および約50 ~ 200ミクロンの長さを有してもよい。ナノチューブは、約10ナノメートルの外径、約10,000ナノメートルの長さ、および約1000のアスペクト比 (L/D) を有してもよい。さらに、導電性添加剤にはまた、カーボンブラック粒子 (例えばDegussa 製のPrintex XE2) が含まれてもよい。

#### 【0057】

##### 熱的に安定な樹脂層

代替実施形態において、表面材は、2つの硬化性樹脂層の間に配置された導電層から構成され、それらのうちの1つは、熱的に安定な層である。図1および2を参照して、内側硬化性層13 (複合基材またはプリプレグレイアップと接触している) は、耐熱性および熱安定性を提供する層であってもよい。熱的に安定な樹脂層の組成物は、樹脂またはポリマーが約5 / 分 ~ 10 / 分の傾斜率において約600 ~ 約800の範囲の温度に加熱されるときに50重量% (w/w) 未満、好ましくは、25重量% (w/w) 未満の低重量損失を有する樹脂またはポリマーを含有する。重量損失は、ASTM E1131およびISO 11358に従って熱重量熱分析 (TGA) 試験によって求められる。外側硬化性樹脂層12は、前述の1つまたは複数の難燃性化合物を含有するエポキシ系樹脂層であってもよい。

#### 【0058】

一実施形態において、熱的に安定な樹脂層は、シリコーンポリマーのブレンドと、任意選択により、架橋触媒とを含有するシリコーン系組成物から形成される。シリコーンポリマーのブレンドは、一般式 (I) の1つまたは複数のポリジオルガノシロキサンホモポリマ

10

20

30

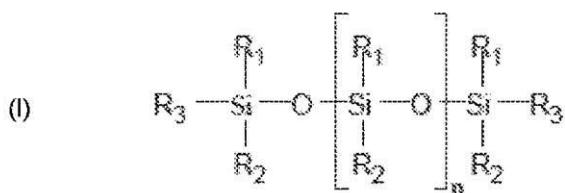
30

40

50

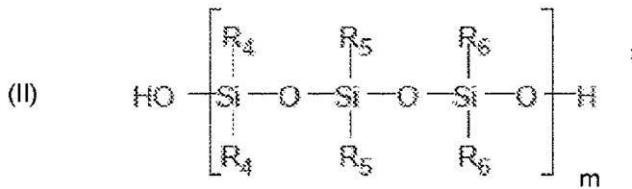
—および一般式 (I I ) の 1 つまたは複数のシリコーンコポリマー：

ホモポリマー



10

コポリマー



〔式中、

式 (I) について、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> が同一であるかまたは異なり、独立に、水素、メチル、エチル等の 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基、ビニル基、および上記のようなハロゲン化アルキル、フェニル、またはビニル基、例えば 3, 3, 3 - トリフルオロプロピルから選択され；R<sub>3</sub> が R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> と同じであることができるか、またはヒドロキシ基であることができ；および、n が 0 ~ 10, 000 の整数であり；式 (I I ) について、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> の少なくとも 1 つが異なり、独立に水素、アルキル基、アルキルフェニル基およびビニル基から選択され、「アルキル」が式 (I) について上に記載された通りであり；および m が 1 ~ 10, 000 の整数である] を含有してもよい。

20

【0059】

特に適したシリコーンホモポリマーは、シリセスキオキサンポリマー、ポリジメチルシリカサン（または P D M S ）、ポリジフェニルシリカサン、ポリジエチルシリカサン、およびシラノール末端ポリジメチルシリカサンなどのポリジオルガノシリカサンである。

30

【0060】

適したコポリマーの例は、70 % のフェニル、30 % のジメチルを有するフェニルシリセスキオキサン - ジメチルシリカサンコポリマーである。異なった組成のシリコーンブロックを有するシリコーンブロックコポリマーもまた適している。例えば、有用なシリコーンブロックコポリマーは、シラノール末端基を有する直鎖ポリジメチルシリカサンと p - ビス（ジメチルヒドロキシリル）ベンゼンとの反応によって形成され得る。シリコーン - ポリエーテルブロックコポリマーなどの他のケイ素有機コポリマーもまた、使用されてもよい。

40

【0061】

粒状形態の充填剤を耐熱性充填材料としてシリコーンポリマーブレンドに添加してもよい。適した充填剤には、シリカ、石英、アルミナ、無機酸化物、ムライトなどのアルミノケイ酸塩、無機炭化物、無機窒化物、およびそれらの混合物が含まれる。

【0062】

シリコーンポリマーは、特定の熱硬化条件下で硬質な架橋熱硬化性網目構造を形成する。例えば、シリコーン系樹脂層の硬化温度は、約 175 ~ 約 300 であってもよい。架橋を開始するための触媒の有効量を用いてもよい。適した触媒には、過酸化物（シリコーンポリマーがビニル基を含有する場合）、シリカ酸エステル、例えばテトラエチルシリケート、有機亜鉛化合物、例えばヘキサン酸亜鉛またはオクタン酸亜鉛が含まれる。架橋触

50

媒の有効量の例は、シリコーン系組成物（ポリマーブレンドおよび存在している場合、充填剤）の全重量に基づいて、約 0.05 重量% ~ 約 5 重量%、または約 0.1 重量% ~ 約 3 重量% である。

#### 【 0 0 6 3 】

用途

本明細書に開示された多機能表面材を手作業によるレイアップまたは A F P および A T L などの自動配置法によって複合基材上に適用して、落雷保護能力および耐溶け落ち性を有する複合構造物を形成することができる。また、表面材は、広い周波数範囲（8 ~ 18 GHz）内の高い電磁干渉（EMI）シールド（60 dB 超）を提供することができる。さらに、多機能表面材は、最新技術の解決策と比較して著しい重量軽減を提供することができる。

10

#### 【 0 0 6 4 】

外層として多機能表面材を有する航空機の胴体は、キャビン内への火炎の伝播に対して著しい保護を提供する場合がある。実際の胴体が溶け落ちに対して保護されるので、キャビン内でこの目的のために使用される構成要素が必要とされない場合がある。さらに、内部パネルは、キャビンの外側で起こる火災から隔離され、したがってそれらが乗客に迫らないように保護する。緊急着陸の場合に内部パネルの崩壊が乗客の避難を妨げたり遅らせたりする場合があるので特に、このような保護は非常に重要である。

#### 【 0 0 6 5 】

本明細書に開示される複合パネルのための製造方法は、本明細書に開示される多機能表面材を構造用複合材料と共に硬化して最終複合構造物をもたらす工程を有してなる。このような多機能表面材を加えることによって、保護層を有さない構造用複合材料と比較して改良された耐溶け落ち性および耐落雷性がもたらされることが見出された。

20

#### 【 0 0 6 6 】

耐溶け落ち性の改良は、182 kW / m<sup>2</sup> で実施される溶け落ち試験中に火の侵入のための時間および複合パネルの裏面温度を測定することによって評価されてもよい。耐溶け落ち性の試験は、少なくとも 5 分間の間 1100 ~ 1200 で火炎に暴露されるときに複合パネルが火の侵入を防ぐことである。さらに、複合パネルの低温面から 12 インチ離れた点で測定される熱流は、22.7 kW / m<sup>2</sup> を超えないのがよい。

30

#### 【 0 0 6 7 】

耐落雷性の改良は、シミュレートされた落雷（LS）の後に複合パネル上に生じる損傷を測定する工程と、構成要素 A + B + C \* または D + B + C \* を有すると E D - 84 において定義される雷の波形を適用する工程とによって評価されてもよい。損傷面積は、超音波走査によって評価することができる。

#### 【 0 0 6 8 】

本明細書に開示された多機能表面材を纖維強化ポリマー複合基材上に適用してそれと共に硬化することができる。共硬化は、200 までの高温において、例えば、93 ~ 190 (または 200 °F ~ 374 °F) の範囲内、または 170 ~ 190 (または 33 8 °F ~ 374 °F) の範囲内で、そして漏洩ガスの変形効果を抑制するか、またはボイド形成を抑制する高圧を使用して、好適には 10 バール (1 MPa) までの圧力において、好ましくは 3 バール (0.3 MPa) ~ 7 バール (0.7 MPa) の範囲内で行われてもよい。いくつかの実施形態において、硬化温度は、5 / 分まで、例えば、2 / 分 ~ 3 / 分で加熱することによって達成され、9 時間まで、または 6 時間まで、例えば、2 時間 ~ 4 時間の間の必要とされる時間維持される。マトリックス樹脂中の触媒の使用は、さらに低い硬化温度を可能にする場合がある。圧力は全部解除され、温度は 5 / 分まで、例えば、3 / 分まで冷却することによって低下される。

40

#### 【 0 0 6 9 】

纖維強化ポリマー複合基材は、硬化性マトリックス樹脂で含浸または注入された強化纖維から構成される。いくつかの実施形態において、複合基材は、プリプレグプライまたはプリプレグレイアップであってもよい。プリプレグレイアップは、積み重ね順序において配

50

列された複数のプリプレグプライから構成される。各々のプリプレグプライは、マトリックス樹脂、例えばエポキシ樹脂で含浸／注入された布または方向性をもって整列された連続した纖維の形態の強化纖維から構成される。方向性をもって整列された纖維は、一方向または複数方向纖維であってもよい。一般的には、硬化性表面材を纖維強化ポリマー複合基材上に適用して、それは未硬化または部分的に硬化した状態であり、その後に共硬化して、最も外側の層としてそれに接着された固化表面フィルムを有する完全に硬化した複合構造物を形成してもよい。

#### 【0070】

ここでの目的のための複合基材、例えばプリプレグプライの強化纖維には、例えば、500 k s i (または3447 M P a)超の高い引張強さを有する纖維が含まれる。いくつかの実施形態において、強化纖維は、炭素纖維、アラミド纖維(例えばK e v l a r)、またはガラス纖維である。強化纖維は、各々のトウが複数フィラメント、一方向または複数方向纖維、一方向纖維のテープ、不織布または織布、ノンクリンプファブリック(N C F)などの多軸布で構成される、連続したトウの形態であってもよい。さらに、強化纖維はサイズに従って切断されてもされなくてもよい。

10

#### 【0071】

複合基材の硬化性マトリックス樹脂組成物は、多機能表面材の硬化性樹脂組成物のために本明細書において説明されたエポキシ樹脂およびアミン硬化剤から選択されてもよい、1つまたは複数の熱硬化性樹脂および硬化剤を含有する。複合基材の硬化性マトリックス樹脂組成物は、熱可塑性またはエラストマーポリマーなどの強靭化材料をさらに含有してもよい。強靭化材料は、粒子、例えば、ポリアミド粒子およびC S R粒子の形態であってもよい。

20

#### 【0072】

宇宙産業における高性能複合部品などの高性能複合部品の用途について、複合基材、例えばプリプレグプライ中の強化纖維の含有量は、40重量%～80重量%、より好ましくは55重量%～75重量%の範囲内であってもよい。

#### 【0073】

連続した表面テープの形態で、表面材をA T LおよびA F P法などの自動配置によって複合基材、例えばプリプレグレイアップ上に敷設することができる。表面テープは、連続した樹脂含浸プリプレグテープを自動敷設して複合構造物を形成するA T L/A F P法に組み込まれてもよい。各々のプリプレグテープは、一方向強化材纖維、例えば炭素纖維から構成され、それらは、硬化性樹脂、例えばエポキシ系樹脂中に埋め込まれる。自動配置法において、1つまたは複数の数値的に制御された配置ヘッドを使用して單一プリプレグテープを高速度でマンドレルまたは成形面上に直接に敷設して、配置する間に各々のテープを分配し、クランプし、切断し、再始動させる。プリプレグテープを並列に分配して、所望の幅および長さの層を作り、そして次に、付加的な層を先行層上に形成して、所望の厚さを有するプリプレグレイアップを提供する。自動配置法に表面テープを組み込んで最外表面層を形成してもよい。成形面の形態に応じて、プリプレグテープを敷設する前に最初に表面テープを成形面上に敷設するかまたはプリプレグレイアップを敷設した後であってもよい。このようなA T L/A F P法は慣例的に、胴体部分または航空機の翼表皮など、大きな航空宇宙複合構造物の製造のために使用される。この自動配置方法は、大きな表面フィルムを既存のプリプレグレイアップ上に手作業で適用する慣例的な方法において典型的である中間処理工程のいくつかを省く。

30

#### 【実施例】

#### 【0074】

以下の実施例において、溶け落ち試験および落雷試験が以下の手順に基づいて実施された。

40

#### 【0075】

##### 1. 溶け落ち試験手順

火炎温度を使用して較正された熱源としてプロパンバーナーを使用して試験を実施した。

クラッシュ後の火災をシミュレートするために、パネルの表面の熱フラックスは、約11

50

50 ~ 1170 の火炎温度を使用して 182 kW / m<sup>2</sup> に固定される。

【0076】

シース熱電対（タイプN）を「高温面」のパネルに接近して配置して、試験中の火炎温度をモニタした。3つの熱電対タイプKを使用して、パネルと直接に接触している「低温面」の温度分布をモニタした。また、付加的な熱電対および熱フラックス（HF）検出器をそれぞれパネルから4インチの距離および12インチの距離に配置して、試験中のパネルの上の高温ガスの温度および熱フラックスをモニタした。2つのビデオカメラを使用してパネルへの火の侵入を検出し、試験中のパネルの反応を評価した。

【0077】

「高温面」（火に暴露される表面）、「低温面」（パネルの裏面）およびパネルから4インチの距離の温度をモニタしながら、溶け落ち試験を5分間の間実施した。試験設定の図式化が図3に示される。

10

【0078】

また、試験されたパネルが目視検査され、結果は以下の損傷レベル規準に従って評価された：

5 = パネルが激しく損傷を受けた：パネルの低温面、可視的な乾燥纖維の > 50 %

4 = パネルがひどく損傷を受けた：低温面、可視的な乾燥纖維の 40 ~ 50 %

3 = パネルが損傷を受けた：低温面の側、可視的な乾燥纖維の 20 ~ 40 %

2 = パネルがわずかに損傷を受けた：低温面、可視的な乾燥纖維の 10 ~ 20 %

1 = パネルがほとんど損傷を受けない：低温面、全く損傷を受けないか可視的な乾燥纖維の 10 % 未満。

20

【0079】

2. 落雷試験手順

航空機の複合構造物上の落雷（LS）損傷を模倣するために、領域1A（レドームについてLS試験）または領域2A（胴体部分の大部分についてLS試験）規準を使用して、塗装された複合パネルを稻妻の直接効果試験に供した。各々の四角形の試験パネル（20インチ × 20インチ）を電極下に置き、領域1Aまたは領域2A模倣雷がパネルの中心にあるようにする。

【0080】

パネルは、電流ができる限り対称的に引き出されることを確実にするアルミニウム画枠の使用によって全ての4つの端縁の周りに接地された。ジェット分流電極および長さ100mmの薄い銅ヒューズワイヤーの使用によって電流を試験パネルの中心に注入した。2つの稻妻波形を試験全体にわたって使用した；構成要素A + B + C \* およびD + B + C \* をそれぞれ有するとしてED-84において定義される領域1Aおよび領域2A。個々の構成要素は以下に定義される。

30

【0081】

40

50

領域 1A 構成要素 A+B+C\*

- 構成要素 A ピーク電流 = 200 kA ± 10%,  
作用積分 = 2.0 MJ/Ω ± 20%  
持続時間 ≤ 500 μs
  - 構成要素 B 平均電流 = 2.0 kA ± 20%  
電荷移動 = 10 クーロン ± 10%,  
持続時間 ≤ 5 ms
  - 構成要素 C 平均電流 = 200-800 A,  
電荷移動 = 200 クーロン ± 20%  
持続時間 = 0.25 s ~ 1 s
  - 構成要素 C\* 平均電流 ≥ 400 A  
電荷移動 = 18 クーロン ± 20%  
持続時間 = 45 ms ± 20%
- 10
- 20

領域 2A 構成要素 D+B+C\*

- 構成要素 D ピーク電流 = 100 kA ± 10%,  
作用積分 = 0.25 MJ/Ω ± 20%  
持続時間 ≤ 500 μs
  - 構成要素 B 平均電流 = 2.0 kA ± 20%  
電荷移動 = 10 クーロン ± 10%,  
持続時間 ≤ 5 ms
  - 構成要素 C 平均電流 = 200-800 A  
電荷移動 = 200 クーロン ± 20%  
持続時間 = 0.25 s ~ 1 s
  - 構成要素 C\* 平均電流 ≥ 400 A  
電荷移動 = 18 クーロン ± 20%  
持続時間 = 45 ms ± 20%
- 30
- 40

## 【0082】

構成要素 A、B、およびDは、試験パネル中に直列インピーダンスによって放電されるコンデンサーバンクによって生成された。構成要素Cは、カットアウトヒューズによって制御される放電時間を使用して直流(DC)バッテリーバンクの部分放電によって生成された。

## 【0083】

## 実施例 1

## 表面材のない対照パネル

表1に示される配合に従って樹脂組成物を調製した。

50

## 【0084】

表1. 構造用プリプレグプライを製造するために使用される樹脂組成物

構成要素	供給元	重量 %
Araldite® PY306CH (ビスフェノール-F系エポキシ樹脂)	Huntsman Advanced Materials	23.1
Araldite® MY0510CH (p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル)	Huntsman Advanced Materials	23.1
PES 5003P TY2 (ポリエーテルスルホン)	住友	18.4
Vestamid Z2649 (ポリアミド 10,10)	Evonik	12.0
4,4'ジアミノジフェニルスルホン	Huntsman Advanced Materials	23.4

10

## 【0085】

Vestamid Z2649はEvonik製の粒状ポリアミド10,10であり、それは樹脂組成物中で硬化したときに不溶性である。

## 【0086】

次に、ホットメルト含浸法を使用して、樹脂組成物を使用して一方向(UD)プリプレグを製造した。樹脂フィルムは、樹脂組成物を剥離紙上にコートすることによって製造された。次に、このような樹脂フィルムの2つを一方向炭素繊維(Toho Tenax、USA製のUTS50 E13 12K 800tex)の連続した層の両面上に熱圧の補助下で積層して、134gsmに等しい繊維面積重量(FAW)および35重量%に等しい樹脂含有量を有する構造用プリプレグを形成した。

20

## 【0087】

13.5インチ×13.5インチの寸法を有する対照硬化複合パネル(対照パネル1.0)は、積層順序[+, -, 0, 90]2sに従って16の構造用プリプレグプライをレイアップする工程と、その後に、80psiの圧力下で2時間にわたって180のオートクレーブ内で硬化する工程とによって溶け落ち試験用に製造された。

30

## 【0088】

図4は、高温面(火に暴露される表面)および低温面(火に暴露されない表面)において時間の関数としてのパネル温度を示す。試験中、パネルの高温面の温度は約1170であった。対照パネル1.0の温度は、火への暴露時間の関数として増加した。図4は、パネル温度が時間の関数として急速に上昇し、パネルの低温面において約2分で400に達したことを示す。このような高温は、低荷重下で構造部材(例えばフレーム)の破損をもたらし、内部システムおよび乗客を保護しないので、胴体の内部に起こる場合破局的である。

## 【0089】

対照パネル1.0の溶け落ち試験結果が表2に記録される。T60s、T120s、T240sは、火への暴露のそれぞれ60秒、120秒および240秒後のパネルの低温面での測定温度である; T<sub>max</sub>は、試験中のパネルの低温面での最高測定温度である; 4インチおよび12インチでのTairはそれぞれパネルから4インチの距離および12インチの距離での空気の最高測定温度を表わす; 12インチでのHFは、パネルの低温面から12インチの距離での試験中のパネルの上の高温ガスの最大熱フラックスを表わす。「損傷」は、上の試験手順に記載された説明による溶け落ち試験の結果として得られた損傷レベルを意味する。

40

## 【0090】

50

表2. 対照パネル1.0のための溶け落ち試験結果

	T <sub>60s</sub> (°C)	T <sub>120s</sub> (°C)	T <sub>240s</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	4インチでの T <sub>air</sub> (°C)	12インチでの T <sub>air</sub> (°C)	12インチでのHF (KW/m <sup>2</sup> )	損傷
対照 1.0	310	460	550	560	200	142	8.34	5

## 【0091】

20インチ×20インチの寸法を有する2つの四角形試験パネルは対照パネル1.0について前述したように製造され、落雷(LS)試験のために使用された。LS試験の前に、パネルはエポキシペイントプライマー(厚さ1ミル)で塗装され、そして次に白色のウレタントップコート(厚さ3ミル)で塗装された。

## 【0092】

LS試験結果は、最上保護層を有さない対照パネル1.0が領域1Aおよび領域2Aのシミュレートされた落雷によってひどく損傷されたことを示す。損傷はパネル全体にわたっており、実際の落雷の間にこれが起こる場合破局的である。

## 【0093】

## 実施例2

## シリコーン層を有する比較用パネル2.0

溶液コーティング法を使用して、0.03psf(150gsm)のシリコーン層がガラスマット(キャリア)上に形成された。シリコーンコーティング組成物が表3に開示される。量は重量%単位である。

## 【0094】

表3. シリコーン層のために使用される樹脂組成物

成分	重量%
フェニルシルセスキオキサン-ジメチルシロキサンコポリマー	33.4
ポリジメチルポリシロキサン、ヒドロキシ末端	11.4
シルセスキオキサンポリマー	6.4
オクタン酸亜鉛(触媒)	0.1
石英	23.7
アセトン(溶媒)	25

## 【0095】

シリコーン層を乾燥させて揮発物を除去し、そして次に、積み重ね順序：[+，-，0，90]2sに従ってレイアップされる、16のプリプレグプライのプリプレグレイアップ上に配置した。プリプレグプライは、実施例1において対照パネル1.0について説明された通りである。次に、シリコーン層とプリプレグレイアップとをオートクレーブ内で80psiの圧力下で2時間の間180°で共硬化して、比較用パネル2.0を形成した。

## 【0096】

溶け落ち試験を実施し、結果を表4に記録する。比較のために、対照パネル1.0の結果もまた含まれる。

## 【0097】

10

20

30

40

50

表 4. 比較用パネル 2.0 および対照 1.0 の溶け落ち比較試験結果

	表面 フィルム	T <sub>60s</sub> (°C)	T <sub>120s</sub> (°C)	T <sub>240s</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	4 インチ での T <sub>air</sub> (°C)	12 インチでの T <sub>air</sub> (°C)	12 インチでの HRR (HW/m <sup>2</sup> )	損傷
対照 1.0	無し	310	460	550	560	200	142	8.34	5
比較用 パネル 2.0	シリコーン 層	269	361	468	472	158	NM	NM	4

NM = 測定されない

## 【0098】

結果は、単一シリコーン系樹脂層を加えることによって低温面において温度の低下が限定され、構造用複合基材の十分な保護がもたらされなかったことを示す。

## 【0099】

## 実施例 3

## シリコーン層およびチタン箔を有する表面材

シリコーン層を実施例 2 に説明したように形成し、35 μm の厚さを有するチタン箔に積層して、多層表面材を形成した。多層表面材をオートクレーブ内で 80 psi の圧力下で 1 時間の間 120 においておよび 2 時間の間 180 において 16 のプリプレグプライ のプリプレグレイアップと共に硬化し、パネル 3.0 を形成した。プリプレグプライは、積み重ね順序：[ +, -, 0, 90 ]<sub>2s</sub> に従ってレイアップされ、実施例 1 に説明されたプリプレグプライと同じであり、シリコーン系フィルムがプリプレグレイアップと接触していた。

## 【0100】

溶け落ち試験を硬化パネル上で実施し、結果を表 5 に記録する。対照 1.0 およびパネル 2.0 の結果が比較のためにこの表に含まれる。

## 【0101】

表 5. パネル 3.0、パネル 2.0 および対照 1.0 の溶け落ち比較試験結果

	表面フィルム	T <sub>60s</sub> (°C)	T <sub>120s</sub> (°C)	T <sub>240s</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	4 インチ での T <sub>air</sub> (°C)	12 インチでの T <sub>air</sub> (°C)	12 インチでの HRR (KW/m <sup>2</sup> )	損傷
対照 1.0	無し	310	460	550	560	200	142	8.34	5
比較用パネル 2.0	シリコーン	269	361	468	472	158	NM	NM	4
パネル 3.0	シリコーン + チタン箔 (35 μm)	154	211	267	278	111	86	6.12	1

NM = 測定されない

## 【0102】

結果は、チタン箔を加えることによって複合パネルの裏面の温度の著しい低下をもたらし、パネルの損傷を低減する（損傷 1）ことを示し、溶け落ち性能の改良を実証した。高い熱伝導性を有する金属箔を加えることによって複合パネルのこのような断熱効果をもたらす。

10

20

30

40

50

すことは予想されなかつたので、この結果は驚くべきである。このように、固体金属箔とシリコーン系フィルムとが相乗効果をもたらし、耐溶け落ち性を改良すると考えられる。

【0103】

LS 試験をパネル 3.0 および対照パネル 1.0 上で実施し、結果を表 6 に記録する。パネル 3.0 上への領域 2A のシミュレートされた落雷から生じた損傷は対照パネル 1.0 上に生じた損傷と比較してかなり低減されることが観察された。

【0104】

表 6. パネル 3.0 および対照 1.0 のための落雷比較試験結果

	表面フィルム	落雷試験*	落雷後の損傷面積 (in <sup>2</sup> )	落雷損傷
対照 1.0	無し	2A	直径約 6 インチの表面損傷。 パネルは穴が開いた。	ひどい損傷、パネルは貫通した。 落雷試験は不合格になった
パネル 3.0	シリコーン + チタン箔 (35μm)	2A	直径約 5 インチの表面損傷。 深さ最大 1 プライ。パネル 裏側 損傷無し	表面損傷だけ – 試験に合格

\*領域 2A LS 試験 – 電流構成要素 D、B、および C\*が適用された。

10

20

【0105】

表 6 の結果は、パネル 3.0 においてシリコーンとチタン箔とを加えることによって、対照パネル 1.0 と比較してより良い落雷保護がもたらされたことを示す。

【0106】

実施例 4

難燃性樹脂、シリコーン層および銅箔を有する表面材

0.03 p s f (150 g s m) の面積重量を有する難燃性樹脂層（「FST 層」と呼ばれる）が表 7 に開示された樹脂配合物から形成された。量は重量 % 単位である。

30

【0107】

40

50

表 7. FST 層樹脂組成物

成分	重量 %
ビスフェノール A のジグリシジルエーテル	22
テトラグリシジルエーテルメチレンジアニリン	4
テトラプロモビスフェノール A のジグリシジルエーテル	10
アクリロニトリルブタジエンポリマー (NIPOL 1472)	2
CTB エラストマー	2
リン酸トリエチル (TEP)	6
ホウ酸亜鉛 (Firebrake ZB)	10
アルミナ三水和物 (ATH)	4
シアヌル酸メラミン	12
赤リン (RP 607)	8
シリカアルミナセラミック微小球 (G-200 Zeeospheres)	13
DICY	1.5
4,4'-DDS	2
尿素 CA 152	1,5
ヒュームドシリカ (CaboSil TS-720)	2
合計	100
FST 成分 (wt%, 合計)	40%

10

20

30

## 【0108】

0.03 p s f (150 g s m) のシリコーン層が実施例 2 に説明したように形成された。FST 層、シリコーン層および銅箔 (厚さ 35 μm) が、銅箔をシリコーン層と FST 層との間に挟んで一緒に積層され、3 層表面材を形成した。第 2 の 3 層表面材は、銅箔 (厚さ 35 μm) を 2 つの FST 層 (各層 0.03 p s f または 150 g s m) の間に挟んで同じ方法で製造された。第 3 の 3 層表面材は、アルミニウム箔 (厚さ 25 μm) をシリコーン層 (0.03 p s f または 150 g s m) と FST 層 (0.03 p s f または 150 g s m) との間に挟んで製造された。

## 【0109】

実施例 3 において説明されたのと同じレイアップ形態および同じ硬化条件のもとで各々の多層表面材が 16 のプリプレグプライのプリプレグレイアップと共に硬化され、パネル 4.0、5.0 および 6.0 を形成した。

## 【0110】

全ての硬化パネルについて溶け落ち試験が実施された。溶け落ち試験結果は表 8 に記録される。対照 1.0 の結果が比較のために表 8 に含まれる。

## 【0111】

40

50

表 8. パネル 4.0-6.0 および対照 1.0 の溶け落ち比較試験結果

	表面フィルム	T <sub>60s</sub> (°C)	T <sub>120s</sub> (°C)	T <sub>240s</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	4 インチ での T <sub>air</sub> (°C)	12 インチ での T <sub>air</sub> (°C)	12 インチでの HRR (KW/m <sup>2</sup> )	損傷
対照 1.0	無し	310	460	550	560	200	142	8.34	5
パネル 4.0	シリコーン + 銅 (35μm) + FST フィルム	224	275	338	371	124	105	6.35	2
パネル 5.0	FST フィルム + 銅 (35μm) + FST フィルム	185	218	314	363	116	107	6.93	2
パネル 6.0	シリコーン + アルミニウム (25μm) + FST フィルム	234	290	398	430	136	122	7.17	3

## 【 0 1 1 2 】

アルミニウム箔を含む複数層表面フィルム (パネル 6.0) は、対照パネル 1.0 と比較して限定された耐溶け落ち性をもたらした。結果は、アルミニウムの低い融点 (900 未満) のためであると考えられる。

## 【 0 1 1 3 】

銅箔を含む複数層表面フィルム (パネル 4.0 および 5.0) は、対照パネル 1.0 と比較して十分な耐溶け落ち性をもたらした。結果は、銅の高い融点 (900 超) のためであると考えられる。前記最上層のない同様なパネルと比較して、複合パネル上の最上層は、(5 分間の間 182 KW / m<sup>2</sup> において実施される溶け落ち試験中に) パネルから 4 インチの距離の裏面の温度の約 75 ~ 85 の低下をもたらし、および (5 分の間 182 KW / m<sup>2</sup> において実施される溶け落ち試験中に) パネルから 12 インチの距離の裏面の温度の約 35 ~ 40 の低下をもたらした (表 8 を参照)。

## 【 0 1 1 4 】

L S 試験をパネル 4.0 および 5.0 ならびに対照パネル 1.0 上で実施し、結果を表 9 に記録する。

## 【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

表 9. パネル 4.0, 5.0 および対照 1.0 のための落雷比較試験結果

	表面フィルム	落雷試験*	落雷後の損傷面積 (インチ <sup>2</sup> )	落雷損傷
対照 1.0	無し	2A	直径約 6 インチの 表面損傷。 パネルは穴が開いた。	ひどい損傷、パネルは貫通した。 落雷試験は不合格になった
パネル 4.0	シリコーン + 銅 (35μm) + FST フィルム	2A	直径約 1 インチの 表側の表面損傷。 深さ最大 1 プライ。	表面の小さな面積の損傷だけ。 非常に良い落雷保護。落雷試験に合格
パネル 5.0	FST フィルム + 銅 (35μm) + FST フィルム	2A	直径約 1 インチの 表側の表面損傷。 深さ最大 1 プライ。	表面の小さな面積の損傷だけ。 非常に良い落雷保護。落雷試験に合格
対照 1.0	無し	1A	直径約 11 インチの 表面損傷。 パネルは穴が開いた。	ひどい損傷、パネルは貫通した。 落雷試験は不合格になった
パネル 4.0	シリコーン + 銅 (35μm) + FST フィルム	1A	直径約 2.5 インチの 表側の表面損傷。 深さ 4 ~ 5 プライ。	小さな面積の損傷。良い落雷保護。 落雷試験に合格
パネル 5.0	FST フィルム + 銅 (35μm) + FST フィルム	1A	直径約 2 インチの 表側の表面損傷。 深さ 3 ~ 4 プライ。	小さな面積の損傷。良い落雷保護。 落雷試験に合格

\*領域 1A LS 試験 - 電流構成要素 A、B、および C\*が適用された。

\*領域 2A LS 試験 - 電流構成要素 D、B、および C\*が適用された。

## 【0116】

パネル 4.0 および 5.0 について領域 1A および領域 2A のシミュレートされた落雷から生じた落雷の損傷は最小であり、対照パネル 1.0 上で生じた損傷と比較してかなり低減されることが観察された。

## 【0117】

結果は、改良された耐溶け落ち性のほかに、複合パネル（パネル 4.0 および 5.0）内に銅箔を有する表面材を加えることによって十分な落雷保護もたらされることを示す。

## 【0118】

用語、定義、および略語

本開示において、量に関連して使用される修飾語「およそ」および「約」は、表記値を含めており、文脈によって要求される意味を有する（例えば、特定の量の測定に伴なう誤差の程度を含める）。例えば、「約」の後の数は、その記載数のプラスマイナス 0.1% ~ 1% の記載数を意味することができる。本明細書中で用いられるとき接尾語「(s)」は、それが修飾する語の単数形と複数形の両方を包含することを意図し、それによってその用語の 1 つまたは複数を包含する（例えば、金属（metal (s)）は、1 つまたは複数の金属を包含する）。本明細書に開示された範囲は端点およびその範囲の全ての中間値を含めており、例えば、「1% ~ 10%」は、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5% 等を包含する。

10

20

30

40

50

## 【図面】

## 【図1】

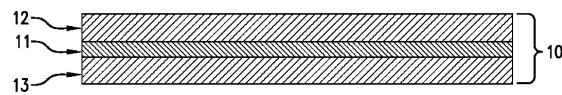


FIG.1

## 【図2】

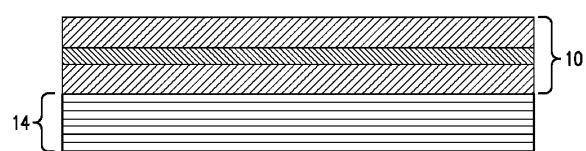


FIG.2

10

## 【図3】

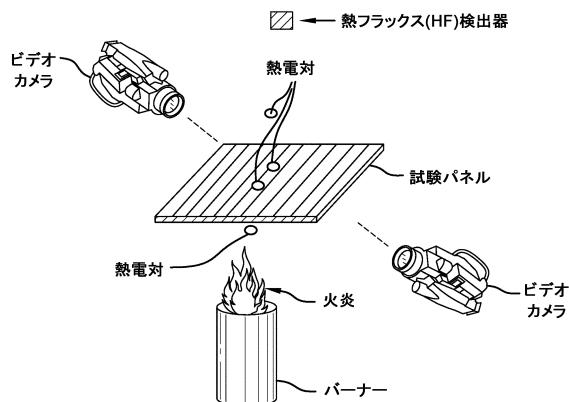


図3

## 【図4】

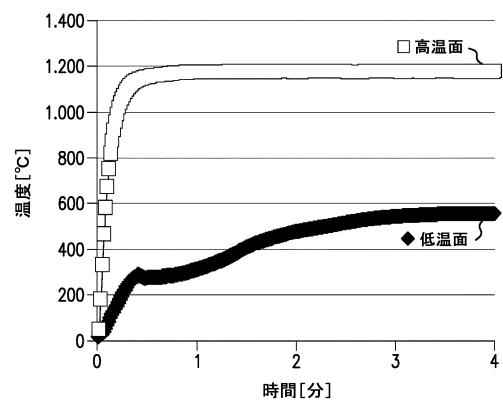


図4

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 ミーガン , ジョナサン エドワード  
イギリス国 チェスター , ブラック ダイヤモンド ストリート 11

(72)発明者 マカダムス , レオナード  
アメリカ合衆国 ニュージャージー 08085 , ウーリッジ タウンシップ , ジェームス コート 2

(72)発明者 チャオ , イーチアン  
アメリカ合衆国 デラウェア 17913 , ニューアーク , コロラド ドライブ 818

(72)発明者 コーリ , ダリップ クマール  
アメリカ合衆国 メリーランド 21028 , チャーチビル , ミドー ビュー ウェイ 2909

審査官 石塚 寛和

(56)参考文献 国際公開第2014/088866 (WO , A1 )  
特表2008-506803 (JP , A )  
国際公開第2014/125044 (WO , A1 )  
特開2012-144672 (JP , A )  
特開2012-086578 (JP , A )  
特開2004-307648 (JP , A )  
特表2014-523451 (JP , A )  
国際公開第2010/109957 (WO , A1 )  
国際公開第2002/050153 (WO , A1 )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , DB名)  
B32B 1/00 - 43/00  
H05F 1/00 - 7/00