(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2012-509799
(P2012-509799A)
(43)公表日　平成24年4月26日(2012.4.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B32B 27/04	(2006.01)	B32B	27/04	Z	4F100
B32B 27/00	(2006.01)	B32B	27/00	B	
B32B 15/04	(2006.01)	B32B	15/04	Z	
B32B 5/28	(2006.01)	B32B	5/28	Z	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 22 頁）

(21)出願番号　特願2011-538670 (P2011-538670)
(86)(22)出願日　平成21年11月24日 (2009.11.24)
(85)翻訳文提出日　平成23年7月6日 (2011.7.6)
(86)国際出願番号　PCT/US2009/065698
(87)国際公開番号　WO2010/062892
(87)国際公開日　平成22年6月3日 (2010.6.3)
(31)優先権主張番号　61/118,242
(32)優先日　平成20年11月26日 (2008.11.26)
(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　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複合材料構造体の表面フィルム

(57)【要約】
２５℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{t25}$を有する積層構成体であって、ａ）２５℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{s25}$を有する硬化させた高分子複合材料と、ｂ）その上に接合した硬化させた表面フィルムと、を含み、Ｇ’$_{t25}$が、Ｇ’$_{s25}$より大幅に高くなく、典型的にはＧ’$_{s25}$の１１８％以下である、積層構成体が提供される。いくつかの実施形態では、硬化させた表面フィルムは、典型的には金属層である、導電層を含む。いくつかの実施形態では、硬化させた表面フィルムは、任意に鎖延長したエポキシ樹脂であってもよく、リンを含まなくてもよい、硬化させたエポキシ樹脂を含む。得られる積層構成体は、高耐浸食性、高耐食性、及び微細なひび割れに対する高耐性を示してもよい。別の態様では、主題の積層構成体を作製する方法が提供される。

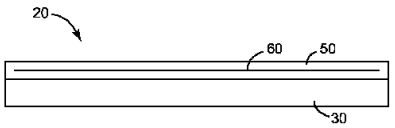


Fig. 2

【特許請求の範囲】
【請求項１】
２５℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{t25}$を有する積層構成体であって、
ａ）２５℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{s25}$を有する硬化させた高分子複合材料と、
ｂ）その上に接合した硬化させた表面フィルムと、を含み、
Ｇ’$_{t25}$がＧ’$_{s25}$の１１８％以下である、積層構成体。
【請求項２】
Ｇ’$_{t25}$はＧ’$_{s25}$の１１０％以下である、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項３】
Ｇ’$_{t25}$はＧ’$_{s25}$の１０４％以下である、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項４】
Ｇ’$_{t25}$はＧ’$_{s25}$の１０１％～１１８％である、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項５】
－５４℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{t-54}$を有する請求項１に記載の積層構成体であって、前記硬化させた高分子複合材料は－５４℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{s-54}$を有し、Ｇ’$_{t-54}$はＧ’$_{s-54}$の１２２％以下である、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項６】
Ｇ’$_{t-54}$はＧ’$_{s-54}$の１０１％～１２２％である、請求項５に記載の積層構成体。
【請求項７】
前記硬化させた表面フィルムは導電層を含む、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項８】
前記硬化させた表面フィルムは導電性の金属層を含む、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項９】
前記硬化させた表面フィルムは、硬化させた鎖延長したエポキシ樹脂を含む、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項１０】
前記硬化させた表面フィルムはリンを含まない、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項１１】
前記硬化させた高分子複合材料は、前記硬化させた表面フィルムとは異なる組成物であるマトリックスポリマーを含む、請求項１に記載の積層構成体。
【請求項１２】
積層構成体を作製する方法であって、
ａ）２５℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{s25}$を有する硬化させた高分子複合材料を形成するために硬化させる硬化性高分子複合材料を提供する工程と、
ｂ）硬化性表面フィルムを選択する工程と、
ｃ）前記硬化性表面フィルムを提供する工程と、
ｄ）前記積層構成体の所望形状の逆である形状を有するツールを提供する工程と、
ｅ）前記硬化性表面フィルム、及び前記硬化性高分子複合材料を、この順序で前記ツール内に積層する工程と、
ｆ）前記硬化性高分子複合材料、及び前記硬化性表面フィルムを硬化させて、積層構成体を作製し、ここで前記積層構成体は２５℃で貯蔵弾性率Ｇ’$_{t25}$を有する、工程と、を含み、
硬化性表面フィルムを選択する工程ｂ）は、Ｇ’$_{t25}$がＧ’$_{s25}$の１１８％以下であるようにフィルムを選択することを含む、方法。
【請求項１３】
硬化性表面フィルムを選択する工程ｂ）は、Ｇ’$_{t25}$がＧ’$_{s25}$の１１０％以下であるようにフィルムを選択することを含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
硬化性表面フィルムを選択する工程ｂ）は、Ｇ’$_{t25}$がＧ’$_{s25}$の１０４％以下で

あるようにフィルムを選択することを含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１５】
硬化性表面フィルムを選択する工程ｂ）は、G'_{t25}がG'_{s25}の１０１％～１１８％であるようにフィルムを選択することを含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１６】
前記硬化性表面フィルムは導電層を含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１７】
前記硬化性表面フィルムは導電性の金属層を含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１８】
前記硬化性表面フィルムは硬化させた鎖延長したエポキシ樹脂を含む、請求項１２に記載の方法。
【請求項１９】
前記硬化性表面フィルムはリンを含まない、請求項１２に記載の方法。
【請求項２０】
前記硬化性高分子複合材料は、前記硬化性表面フィルムとは異なる組成物であるマトリックスポリマーを含む、請求項１２に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（関連出願の相互参照）
本願は、この参照によりその開示の全体が本明細書内に組み込まれる、２００８年１１月２６日に出願された米国特許仮出願第６１／１１８２４２号に対して利益を主張するものである。
【０００２】
（発明の分野）
本発明は、任意に導電層を含む、高耐浸食性、高耐食性、及び微細なひび割れに対する高耐性を示す、繊維強化高分子複合材料の表面フィルムに関し、露出した複合材料の貯蔵弾性率と比べて、表面フィルムを担持する複合材料の貯蔵弾性率が大幅に高くならないように、表面フィルムが選択される。
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【０００３】
簡潔に、本開示は、２５℃で貯蔵弾性率G'_{t25}を有する積層構成体であって、ａ）２５℃で貯蔵弾性率G'_{s25}を有する硬化させた高分子複合材料と、ｂ）その上に接合した硬化させた表面フィルムと、を含み、G'_{t25}が、G'_{s25}の１１８％以下、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１２％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０８％以下、いくつかの実施形態では１０６％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である、積層構成体を提供する。前述のいくつかの実施形態では、G'_{t25}はG'_{s25}の少なくとも１０１％である。他の実施形態では、本開示は、－５４℃で貯蔵弾性率G'_{t-54}を有する積層構成体であって、ａ）－５４℃で貯蔵弾性率G'_{s-54}を有する硬化させた高分子複合材料と、ｂ）その上に接合した硬化させた表面フィルムと、を含み、G'_{t-54}が、G'_{s-54}の１２２％以下、より典型的には１１８％以下、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１１％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０７％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である、積層構成体を提供する。前述のいくつかの実施形態では、G'_{t-54}はG'_{s-54}の少なくとも１０１％である。いくつかの実施形態では、硬化させた表面フィルムは、典型的には金属層であり、任意に箔、エキスパンド箔（expanded foil）、メッシュ、布、ワイヤー等であってもよい導電層を含む。いくつかの実施形態では、硬化させた表面フィルムは、任意に鎖延長させたエポキシ樹脂であってもよい、硬化させたエポキシ樹脂を含む。典型的には樹脂はリンを含まな

い。いくつかの実施形態では、積層構成体は高耐浸食性を示す。いくつかの実施形態では、積層構成体は高耐食性を示す。いくつかの実施形態では、積層構成体は、微細なひび割れに対する高耐性を示す。いくつかの実施形態では、積層構成体は、熱衝撃に反応する微細なひび割れに対する高耐性を示す。いくつかの実施形態では、積層構成体は、機械的応力に反応する微細なひび割れに対する高耐性を示す。

【０００４】

別の態様では、本開示は、ａ）硬化性高分子複合材料を提供する工程と、ｂ）硬化性表面フィルムを提供する工程と、ｃ）積層構成体の所望形状の逆である形状を有するツールを提供する工程と、ｄ）硬化性表面フィルム、及び硬化性高分子複合材料を、この順序でツール内に積層する工程と、ｅ）硬化性高分子複合材料、及び硬化性表面フィルムを硬化させる工程と、を含む積層構成体を作製する方法を提供する。いくつかの実施形態では、得られる積層構成体は、２５℃で貯蔵弾性率G'_{t25}を有し、同じ方法で作られるが硬化性表面フィルムが無い構成体は、２５℃で貯蔵弾性率G'_{s25}を有し、G'_{t25}はG'_{s25}の１１８％以下、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１２％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０８％以下、いくつかの実施形態では１０６％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である。前述のいくつかの実施形態では、G'_{t25}はG'_{s25}の少なくとも１０１％である。他の実施形態では、得られる積層構成体は、－５４℃で貯蔵弾性率G'_{t-54}を有し、同じ方法で作られるが硬化性表面フィルムが無い構成体は、－５４℃で貯蔵弾性率G'_{s-54}を有し、G'_{t-54}はG'_{s-54}の１２２％以下、より典型的には１１８％以下、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１１％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０７％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である。前述のいくつかの実施形態では、G'_{t-54}はG'_{s-54}の少なくとも１０１％である。いくつかの実施形態では、硬化は低大気圧下で行われ、典型的には１気圧の９０％未満、より典型的には１気圧の５０％未満、及びより典型的には１気圧の１０％未満で行われる。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムは、典型的には金属層であり、任意に箔、エキスパンド箔、メッシュ、布、ワイヤー等であってもよい導電層を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムは、任意に鎖延長させたエポキシ樹脂であってもよい、硬化性エポキシ樹脂を含む。典型的には樹脂はリンを含まない。いくつかの実施形態では、得られる積層構成体は高耐浸食性を示す。いくつかの実施形態では、得られる積層構成体は高耐食性を示す。いくつかの実施形態では、得られる積層構成体は、微細なひび割れに対する高耐性を示す。いくつかの実施形態では、得られる積層構成体は、熱衝撃に反応する微細なひび割れに対する高耐性を示す。いくつかの実施形態では、得られる積層構成体は、機械的応力に反応する微細なひび割れに対する高耐性を示す。

【図面の簡単な説明】

【０００５】

【図１】以下の実施例の項で説明するように、積層構成体の線図。

【図２】以下の実施例の項で説明するように、積層構成体の線図。

【図３】以下の実施例の項で説明するように、従来技術の積層構成体の顕微鏡写真図。

【図４】以下の実施例の項で説明するように、従来技術の積層構成体の顕微鏡写真図。

【図５】以下の実施例の項で説明するように、従来技術の積層構成体の顕微鏡写真図。

【図６】以下の実施例の項で説明するように、従来技術の積層構成体の顕微鏡写真図。

【図７】以下の実施例の項で説明するように、本開示による積層構成体の顕微鏡写真図。

【図８】以下の実施例の項で説明するように、本開示による積層構成体の顕微鏡写真図。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

本開示は、広くは、表面複合材料構造体の表面材料及びそれを使用する方法に関する。

【０００７】

繊維強化樹脂マトリックス複合材料の積層体の使用は、軽量、高強度かつ剛性であるた

め、航空宇宙業界及び自動車業界における様々な用途に広く受け入れられてきた。繊維強化樹脂マトリックス複合材料の積層体の工業的利用を実現した背後で最も大きな原動力となっているのは、軽量化の利点及び性能の強化である。繊維ガラスと炭素繊維とで補強された複合材料から製造される様々な航空宇宙構成要素としては、飛行機の胴体部分、及び翼の構造体が挙げられる。軽くて強いが、複合材料構造体は、従来広く利用されたアルミニウム構造体のような導電性がない。複合材料構造体に適切な落雷保護を提供する必要がある。複合材料構造体、そして特に常に接地されていない複合材料の飛行機は、電気エネルギーを消散させる手段として、その構造体の大部分にわたって急速に電荷を消散させる避雷システムに依存しなければならない。腐食そして引き続いて起こる導電性損失を防ぐために、金属製の被雷構成要素は、表面フィルムの中にカプセル化されてもよい。落雷保護システムは、十分に導電性があり、軽量かつ耐久性がなければならない。落雷保護システムの耐久性は、大部分が、金属製の構成要素をカプセル化する表面ポリマーの信頼性に依存する。避雷システムは、温度、湿度、及び圧力の連続的な変化、異なる構成要素の熱膨張率の差、閉じ込められた内部応力、金属製の構成要素と表面ポリマーとの間の理想的とは言えない二面間の付着、並びに様々な飛行機の構成要素への連続的な周期的応力により、大量の微細なひび割れ及び表面のひび割れを生ずる傾向がある。微細なひび割れ、及び表面のひび割れにより、水分が浸透することで、避雷システムの金属製の構成要素が、腐食そして引き続いて起こる導電性の損失を受けやすくなる。落雷保護の腐食劣化は、検査時間の増加、保守時間及びコストの増加、並びに飛行機の安全性の潜在的な妥協につながる可能性がある。微細なひび割れ、及び表面のひび割れは、表面仕上げにまで拡大する可能性があり、塗面の視覚的欠陥を生じ、その上維持費を増加させ得る。

【０００８】

本開示は、本開示による表面フィルムを備えた硬化させた複合材料物品の微細なひび割れに耐える能力が、表面フィルムの弾性（貯蔵）率（Ｇ’）と関係あることを実証する。弾性（貯蔵）率（Ｇ’）は、従来の方法、つまり典型的には、実施例で説明されるように、レオロジー特性を測定する動的解析装置のねじりモードによって試験されてもよい。露出した複合材料の貯蔵弾性率と比べて、表面フィルムを担持する複合材料の貯蔵弾性率が大幅に高くならないように表面フィルムが選択される、本開示による表面フィルムに、微細なひび割れに対して改善された耐性が見出された。この選択は次のようにも述べることができる。２５℃で測定された表面フィルムを備えた複合材料の貯蔵弾性率［G'_{t25}］は、２５℃で測定された表面フィルムを備えない複合材料の貯蔵弾性率［G'_{s25}］の１１８％以下、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１２％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０８％以下、いくつかの実施形態では１０６％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である。この選択は次のようにも述べることができる。－５４℃で測定された表面フィルムを備えた複合材料の貯蔵弾性率［G'_{t-54}］は、－５４℃で測定された表面フィルムを備えない複合材料の貯蔵弾性率［G'_{s-54}］の１１８％以下、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１２％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０８％以下、いくつかの実施形態では１０６％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である。

【０００９】

任意の適切な高分子複合材料が使用されてもよい。本開示に有用な複合材料は、金属、木材、ポリマー、カーボン粒子若しくは繊維、ガラス微粒子若しくは繊維、又はその組み合わせが含まれてもよい任意の適切な補強構成要素を含んでもよく、ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ＰＥＥＫ、若しくは他のそのようなポリマー、又はその組み合わせとして含まれてもよい任意の適切なマトリックス構成要素を含んでもよく、任意にプリプレグ材料を使用して作られてもよい。

【００１０】

本明細書に列挙した貯蔵弾性率の必要条件を満たす任意の適切な表面フィルムが使用さ

れてもよい。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムは硬化性エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムは、任意に鎖延長したエポキシ樹脂であってもよい、硬化性エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムはコアシェル型ゴム強化剤を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムはウレタン変性エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムはＣＴＢＮ変性エポキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムはフェノキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムは微紛化フェノキシ樹脂を含む。いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムはフェノール樹脂硬化剤を含む。典型的には樹脂はリンを含まない。

【００１１】

硬化性表面フィルムの組成物は、高分子複合材料の硬化性マトリックスポリマーの組成物とは典型的には異なる。硬化させた表面フィルムの組成物は、高分子複合材料の硬化させたマトリックスポリマーの組成物とは典型的には異なる。

【００１２】

いくつかの実施形態では、硬化性表面フィルムは、典型的には金属層であり、任意に箔、エキスパンド箔、メッシュ、布、ワイヤー等であってもよい導電層を含む。

【００１３】

硬化性表面フィルムは、典型的には０．０５～１．０ｍｍ厚さの、任意の適切な厚さを有してもよい。

【００１４】

積層構成体は、任意の適切な方法によって作られてもよい。いくつかの実施形態では、硬化性高分子複合材料、及び硬化性表面フィルムを、硬化させる積層構成体の所望形状の逆である形状を有するツール内に、硬化性表面フィルム、及び硬化性高分子複合材料がこの順序で積層される。いくつかの実施形態では、硬化は熱を加えることで達成される。いくつかの実施形態では、硬化は低大気圧下で行われ、典型的には１気圧の９０％未満、より典型的には１気圧の５０％未満、及びより典型的には１気圧の１０％未満で行われる。

【００１５】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

【００１６】

実施例（実施例１～５）及び比較例（比較例１～５）

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

【００１７】

使用した材料

ＥＰＯＮ（商標）１００４Ｆ：Ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ Ｐｅｒｆｏｒｍａｎｃｅ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ，Ｈｏｕｓｔｏｎ，Ｔｅｘａｓから入手可能なＨｅｘｉｏｎ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ ＧｍｂＨ製、８００～９５０ｇ／ｅｑのエポキシド当量を有する中分子量ビスフェノールＡ系ポリエポキシド樹脂。

【００１８】

Ｄ．Ｅ．Ｈ．（商標）８５：Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｍｉｄｌａｎｄ，Ｍｉｃｈｉｇａｎから入手可能な、２５０～２８０ｇ／ｅｑの活性水素当量を有する非変性フェノール樹脂硬化剤。

【００１９】

ＰＡＰＨＥＮ（登録商標）ＰＫＨＰ－２００：Ｐｈｅｎｏｘｙ Ａｓｓｏｃｉａｔｅｓ，Ｒｏｃｋ Ｈｉｌｌ，ＳＣ ＵＳＡから入手可能な、＜２００マイクロメートルの粒径を有する微紛化フェノキシ樹脂。

【００２０】

ＨＹＰＯＸ（商標）ＵＡ１０：ＣＶＣ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃ．，Ｍｏｏｒｅｓｔｏｗｎ，Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ，ＵＳＡから入手可能な、ＨｙＰｏｘ（商標）ＵＡ１０ウレタン変性ビスフェノールＡエポキシ樹脂。

【００２１】

ＨＹＰＯＸ（商標）ＲＡ９５：ＣＶＣ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃ．，Ｍｏｏｒｅｓｔｏｗｎ，Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ，ＵＳＡから入手可能な、ＨｙＰｏｘ（商標）ＲＡ９５ ＣＴＢＮ変性ビスフェノールＡエポキシ樹脂。

【００２２】

ＫＡＮＥ ＡＣＥ（登録商標）ＭＸ １２０：Ｋａｎｅｋａ Ｔｅｘａｓ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，６１６１ Ｕｎｄｅｒｗｏｏｄ Ｒｏａｄ，Ｐａｓａｄｅｎａ ＴＸ ７７５０７から入手可能な、ビスフェノールＡ系非変性液状エポキシ樹脂中の２５％濃縮コアシェル型ゴム強化剤。

【００２３】

ＥＰＡＬＬＯＹ（登録商標）７２００：ＣＶＣ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃ．，Ｍｏｏｒｅｓｔｏｗｎ，Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ，ＵＳＡから入手可能な、化学修飾したビスフェノールＡジグリシジルエーテル無希釈樹脂。

【００２４】

ＡＭＩＣＵＲＥ（登録商標）ＣＧ－１４００：Ａｉｒ Ｐｒｏｄｕｃｔｓ ａｎｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ，Ａｌｌｅｎｔｏｗｎ，Ｐｅｎｎｓｙｌｖａｎｉａから入手可能な、ジシアンジアミド硬化剤。

【００２５】

ＯＭＩＣＵＲＥ（商標）Ｕ－５２：ＣＶＣ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃ．，Ｍｏｏｒｅｓｔｏｗｎ，Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ，ＵＳＡから入手可能な、エポキシ樹脂のジシアンジアミド硬化用の潜在的促進剤として使用される芳香族置換尿素（４，４’メチレンビス（フェニルジメチル尿素））。

【００２６】

ＡＦ－５５５：３Ｍ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｓｔ．Ｐａｕｌ，Ｍｉｎｎｅｓｏｔａから入手可能な、３Ｍ（商標）Ｓｃｏｔｃｈ－Ｗｅｌｄ（商標）Ｓｔｒｕｃｔｕｒａｌ Ａｄｈｅｓｉｖｅ Ｆｉｌｍ ＡＦ－５５５ Ｕ．０１５で、支持なし、３００°Ｆ（１４９℃）～３５０°Ｆ（１７７℃）の温度で硬化するように設計された熱硬化エポキシ樹脂の構造用接着剤。

【００２７】

ＡＦ－１９１：３Ｍ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｓｔ．Ｐａｕｌ，Ｍｉｎｎｅｓｏｔａから入手可能な、３Ｍ（商標）Ｓｃｏｔｃｈ－Ｗｅｌｄ（商標）Ｓｔｒｕｃｔｕｒａｌ Ａｄｈｅｓｉｖｅ Ｆｉｌｍ ＡＦ－１９１ Ｕ０．０５で、支持なし、熱硬化、複合材料、金属と金属、金属と高強度かつ３５０°Ｆ（１７７℃）で剥離するハニカム状構成要素、を接合するように設計された変性エポキシ樹脂。

【００２８】

ＡＦ－３２５：３Ｍ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｓｔ．Ｐａｕｌ，Ｍｉｎｎｅｓｏｔａから入手可能な、３Ｍ（商標）Ｓｃｏｔｃｈ－Ｗｅｌｄ（商標）Ｌｏｗ Ｄｅｎｓｉｔｙ Ｃｏｍｐｏｓｉｔｅ Ｓｕｒｆａｃｉｎｇ Ｆｉｌｍ ＡＦ－３２５、青、０．０３５。

【００２９】

ＦＭ（登録商標）３００－２Ｋ：Ｃｙｔｅｃ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｓｅｒｖｉｃｅ Ｈａｖｒｅ ｄｅ Ｇｒａｃｅ，ＭＤ ２１０７８から入手可能な、ＦＭ（登録商標）３００－２Ｋ ０．０８赤、支持用の編物担体を含む変性エポキシ系接着剤フィルム。

【００３０】

ＳＹＮＳＫＩＮ（登録商標）ＨＣ ９８３７．１：ハニカム状の剛化された複合材料部品の表面品質を改善するように設計された、支持用の不織布を含むエポキシ系複合材料の表面フィルム。Ｈｅｎｋｅｌ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ａｅｒｏｓｐａｃｅ Ｇｒｏｕ

ｐ，２８５０　Ｗｉｌｌｏｗ　Ｐａｓｓ　Ｒｏａｄ，Ｂａｙ　Ｐｏｉｎｔ，ＣＡ　９４５６５から入手可能。

【００３１】

ライナー：製品番号２３２１０（７６＃　ＢＬ　ＫＦＴ　Ｈ／ＨＰ　４Ｄ／６ＭＨ紙４２インチ）としてＬｏｐａｒｅｘ，ＩｏｗａＣｉｔｙ，ＩＡ，ＵＳＡから入手用可能なシリコーン処理を施したクラフト紙。

【００３２】

エキスパンド銅箔：ＤＥＸＭＥＴ（登録商標）３ＣＵ７－１００Ａ、０．０４０ポンド／ｆｔ^2（１９５．３ｇ／ｍ^2）。Ｄｅｘｍｅｔ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，１４　Ｃｏｍｍｅｒｃｉａｌ　Ｓｔｒｅｅｔ，Ｐ．Ｏ．Ｂｏｘ　４２７，Ｂｒａｎｆｏｒｄ，ＣＴ　０６４０５から入手可能。

【００３３】

プリプレグ：ＢＭＳ　８－２５６、ＴＹＰＥ　４、ＣＬＡＳＳ　２、ＳＴＹＬＥ　３Ｋ－７０－ＰＷ、ＣＹＣＯＭ（登録商標）９７０／ＰＷＣ　Ｔ３００　３Ｋ　ＶＴ　４２インチとして、Ｃｒｉｔｉｃａｌ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄ，Ｐｏｕｌｓｂｏ，Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎから入手可能な、織布炭素繊維／エポキシ樹脂複合材料プリプレグ材料。

【００３４】

【表１】

表１．処方

構成要素	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
EPON（商標）1004F	15	15	15	15	10	AF-325	AF-555	AF-191	SYNSKIN（登録商標）HC 9837.1	FM（登録商標）300-2K
KANE ACE（登録商標）MX 120	15	10	10	10	15					
EPALLOY（登録商標）7200	20	30	20	20	30					
HYPOX（商標）UA10	0	0	5	0	0					
HYPOX（商標）RA95	0	0	0	5	0					
PAPHEN（登録商標）PKHP-200	5	5	5	5	5					
D.E.H.（商標）85	0	0	0	0	2.5					
AMICURE（登録商標）CG-1400	2.8	3.2	2.8	2.8	3.5					
OMICURE（商標）U-52	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5					

【００３５】

樹脂組成物の調製

実施例１～５用に、表１に示されたポリエポキシド樹脂及び流動性改質剤（該当する場合）を、示された割合で２００グラム容量のプラスチック容器に仕込んだ。容器を、１２５℃に設定した強制空気炉で約１５分間加熱した後、取り出して、毎分２７５０ｒｐｍの速度に設定した遊星式攪拌機（ＳＰＥＥＤ　ＭＩＸＥＲ（商標）、Ｍｏｄｅｌ　ＤＡ　４００　ＦＶ、Ｓｙｎｅｒｇｙ　Ｄｅｖｉｃｅｓ　Ｌｉｍｉｔｅｄ，Ｂｕｃｋｉｎｇｈａｍ

ｓｈｉｒｅ，Ｕｎｉｔｅｄ Ｋｉｎｇｄｏｍから入手可能）に入れた。ポリエポキシド樹脂、及び流動性改質剤（該当する場合）の配合物が入った容器を、次に炉に戻して、１５～２０分間約１２０℃で平衡化した。次に、樹脂／改質剤の配合物に靭性改質剤を加えて、前述したように攪拌した後、容器を遊星式攪拌機から取り出して１００℃以下に冷却した。次に、硬化剤を加えて、配合物を前述したように攪拌した。攪拌機から取り出した後、容器の内壁をこすり落としてから、容器を攪拌機の中に戻して、もう一度サイクルにかけた。得られた樹脂組成物を、未硬化、ライナー支持の表面フィルムを調製するために直ちに使用した。

【００３６】

未硬化、ライナー支持の表面フィルムの調製

上記の「樹脂組成物の調製」手順で加熱［９０℃／１９４°Ｆ］した組成物を、それぞれ、片側にシリコーン剥離剤コーティングを有し、反対側にポリエチレンコーティングを有する、厚さ０．００５インチ（０．１３ミリメートル）の紙ライナー２枚の間にコーティングして、表面フィルムが、それぞれのライナーのシリコーンコーティングされた面と接触するようにした。これは、結合した剥離ライナーの厚さより０．００８インチ（０．２０ミリメートル）大きいギャップ設定を有する、ナイフオーバーベッドコーティングステーション（knife-over-bed coating station）を使用して、１９４°Ｆ（９０℃）のベッド及びナイフの温度で行われた。ライナーに支持された表面フィルムが得られた。ライナー／表面フィルム／ライナーのサンドイッチは、室温（約７２°Ｆ（２２℃））で２４時間保存してから、さらなる使用まで、－２０°Ｆ（－２９℃）で保存した。

【００３７】

落雷保護（エキスパンド銅箔）を組み込んだ未硬化表面フィルムの積層体の調製

ライナー／表面フィルム／ライナーのサンドイッチの試料を、使用前に室温で平衡化した。サンドイッチの片側から、長さ約１１．５インチ（２９．２センチメートル）、及び幅約６インチ（１５．２センチメートル）の寸法のライナーを取り除いて、露出した表面フィルムの表面上にエキスパンド銅箔を置いた。別に、比較例として、比較表面フィルムの露出した表面上にエキスパンド銅箔を置いた。このエキスパンド銅箔は、寸法がサンドイッチよりわずかに大きかった。ライナーをエキスパンド銅箔の上に戻して置いて、このレイアップを、ゴムコーティングされ加熱された２つのニップローラー間に、およそ１４０°Ｆ（６０℃）の温度で通した。上部ローラーの位置、及び下部駆動ローラーとの接触圧力を、約２０ｐｓｉ（１３７．９ｋＰａ）の給気圧力を有する空気圧縮ピストンで制御した。エキスパンド銅箔が埋め込まれ、両側に剥離ライナーを有する表面フィルムが得られた。

【００３８】

１つの外側表面に表面フィルムを備えた硬化させた高分子複合材料物品の調製

図１を参照して、複合材料基材３０の１つの外側表面に表面フィルム４０を有する、硬化させた織布炭素繊維強化高分子複合材料物品１０を、次のプロセスで作製した。４インチ×４インチ（１０．１６センチメートル×１０．１６センチメートル）の寸法の炭素繊維プリプレグ材料の３つの層を相互に重ねてレイアップし、「未硬化、ライナー支持の表面フィルムの調製」で記述したとおり得られた表面フィルムの層を、得られる構成体の上部外側の主表面に置いた。別に、比較例として、比較する表面フィルムの層が使用された。表面フィルムが真空バッグの表面と直接接した状態で、このレイアップを真空バッグに入れてから、オートクレーブ内に置いた。約２８インチＨｇ（９４．８ｋＰａ）の完全真空を、室温（およそ７２°Ｆ（２２℃））で１０～１５分間適用した後、外圧を徐々に５５ｐｓｉ（３９７ｋＰａ）まで上昇させた。真空バッグは、硬化サイクルの持続時間、完全真空（２８インチＨｇ（９４．８ｋＰａ））下で保持され、温度を５°Ｆ／分（２．８℃／分）で、３５０°Ｆまで（１７７℃）上げて、２時間それを保持した。１つの表面に表面フィルム４０を備えた硬化させた高分子複合材料物品１０を、次に１０°Ｆ／分（５．５℃／分）で、室温まで冷却して、その時点で圧力を抜き、およそ０．０４５インチ（０．１１４ｍｍ）の厚さを有するこの硬化させた物品を、オートクレーブ、及び真空バッ

グから取り出した。

【００３９】

１つの外側表面にエキスパンド銅箔を組み込んだ表面フィルムを備えた硬化させた高分子複合材料物品の調製

図２を参照して、複合材料基材３０の１つの外側表面に、エキスパンド銅箔６０の形態で落雷保護を組み込んだ、表面フィルム５０を有する、硬化させた織布炭素繊維強化高分子複合材料物品２０を次のプロセスで作製した。４インチ×４インチ（１０．１６センチメートル×１０．１６センチメートル）の寸法の炭素繊維プリプレグ材料の３つの層を相互に重ねてレイアップし、「落雷保護（エキスパンド銅箔）を組み込んだ未硬化表面フィルムの積層体の調製」で記述したとおり得られたエキスパンド銅箔を組み込んだ表面フィルムの層を、得られる構成体の上部外側の主表面に置いた。表面フィルムが真空バッグの表面と直接接した状態で、このレイアップを真空バッグに入れてから、オートクレーブ内に置いた。約２８インチＨｇ（９４．８ｋＰａ）の完全真空を、室温（およそ７２°Ｆ（２２℃））で１０～１５分間適用した後、外圧を徐々に５５ｐｓｉ（３９７ｋＰａ）まで上昇させた。真空バッグは、硬化サイクルの持続時間、完全真空（２８インチＨｇ（９４．８ｋＰａ））下で保持され、温度を５°Ｆ／分（２．８℃／分）で、３５０°Ｆ（１７７℃）まで上げて、２時間それを保持した。１つの表面に表面フィルムを備えた硬化させた高分子複合材料物品（図２）を、次に１０°Ｆ／分（５．５℃／分）で、室温まで冷却して、その時点で圧力を抜き、およそ０．０４５インチ（０．１１４ｍｍ）の厚さを有するこの硬化させた物品を、オートクレーブ、及び真空バッグから取り出した。

【００４０】

雨による腐食の模擬装置を用いた試験

雨による腐食耐性試験に使用される装置は、米国特許公報第２００８／０２０９９８１Ａ１号「Ｍｅｔｈｏｄ ｏｆ Ｔｅｓｔｉｎｇ Ｌｉｑｕｉｄ Ｄｒｏｐ Ｉｍｐａｃｔ ａｎｄ Ａｐｐａｒａｔｕｓ」に詳細に説明され、参照によりその開示は本明細書に組み込まれる。

【００４１】

試験装置は、０．１７７口径の空気銃（「Ｄｒｏｚｄ Ａｉｒ Ｇｕｎ」、Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ａｍｅｒｉｃａｎ Ａｒｍｏｒｙ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ，Ｃｏｃｏａ，ＦＬ）、及び円筒部として直径１／２インチ（１．２７ｃｍ）のポリ塩化ビニル管を使用して組み立てられた。約６０ｐｓｉ（４１４ｋＰａ）に設定した圧縮窒素タンク（Ｏｘｙｇｅｎ Ｓｅｒｖｉｃｅ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｓｔ．Ｐａｕｌ，ＭＮ）に接続したこの空気銃を使用することで、４．５ｍｍ等級ＩＩアセテートの小球（Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ，Ｉｎｃ，Ｏａｋｌａｎｄ，ＮＪ）を発射させた。試料は、送水ポンプ（部品番号２３６０９－１７０、ＶＷＲ，Ｗｅｓｔ Ｃｈｅｓｔｅｒ，ＰＡ）を使用することで送られる水の流れで連続的にコーティングされた。小球の速度を、Ｃｏｍｐｅｔｉｔｉｖｅ Ｅｄｇｅ Ｄｙｎａｍｉｃｓ ＬＬＣ，Ｏｒｅｆｉｅｌｄ，ＰＡから入手可能な、ＣＥＤ Ｍｉｌｌｅｎｎｉｕｍ Ｃｈｒｏｎｏｇｒａｐｈで測定した。

【００４２】

前述したように調製されたより大きい試験パネルから、試験片をダイヤモンド鋸で機械加工した。およそ０．５インチ×０．５インチ（１．２７ｃｍ×１．２７ｃｍ）の、表面フィルムを備えた硬化させた高分子複合材料物品、又は１つの外側表面にエキスパンド銅箔を組み込んだ表面フィルムを備えた硬化させた高分子複合材料物品の標本を、外径７．６ｃｍ、直径０．３５ｃｍの中心穴を有する円形の３０４ステンレス鋼板に付着させて、試料に試験を行った。試験片は、表面処理されていない複合材料の表面を下にしてステンレス鋼基材に置いた。３Ｍ（商標）Ｓｃｏｔｃｈ－Ｗｅｌｄ（商標）２１５８Ｂ／Ａ ２点接着剤キットを使用して、試料をステンレス鋼基材に付着させた。試料を基材に付着させるために使用した接着剤は、試験前に７５°Ｆ（２４℃）で２４時間硬化させた。試験を１０発／秒の発射速度で行った。試験結果を表２及び３に示す。

【００４３】

【表２】

表２．エキスパンド銅箔の組み込みなしの複合材料表面パネルに対する雨による腐食を模擬した試験の結果

	比較例５ (FM（登録商標）300-2K) 銅箔なし	比較例２（AF-555） 銅箔なし	比較例１（AF-325） 銅箔なし	比較例３（AF-191） 銅箔なし	実施例１（SF-1） 銅箔なし	実施例２（SF-2） 銅箔なし	実施例４（SF-4） 銅箔なし
合計発射数	323	437	30	383	366	394	690
平均速度 [フィート／秒（m／秒）]	456（139）	453（138）	459（139.9）	459（139.9）	461（140.5）	453（138）	455（138.6）
	323発で ひび割れを検出	437発で ひび割れ発生なし	30発で ひび割れを検出	383発で ひび割れの検出なし	366発で ひび割れの検出なし	394発で ひび割れの検出なし	690発で ひび割れの検出なし

【００４４】

【表３】

表３．エキスパンド銅箔を組み込んだ複合材料表面パネルに対する雨による腐食を模擬した試験の結果

	比較例５（ＥＭ（登録商標）300-2K）銅箔あり	比較例２（ＡＦ-555）銅箔あり	比較例１（ＡＦ-325）銅箔あり	比較例３（ＡＦ-191）銅箔あり	実施例１（ＳＦ-１）銅箔あり	実施例２（ＳＦ-２）銅箔あり	実施例４（ＳＦ-４）銅箔あり
合計発射数	353	63	56	391	180	436	341
平均速度［フィート／秒（ｍ／秒）］	450（137.1）	463（141.1）	453（138）	458（139.5）	458（139.5）	453（138）	451（137.4）
	150発でひび割れを検出。353発で銅箔が露出	63発で銅箔が露出	30発で銅箔が露出	180発でひび割れを検出。391発で銅箔が露出	180発でひび割れを検出	436発でひび割れを検出	341発でひび割れの検出なし

【００４５】

ひび割れを検出するための試料の検査は、Ｂａｕｓｃｈ　ａｎｄ　Ｌｏｍｂの可変倍率（７倍～３０倍）光学顕微鏡を外部光源で使用して行った。より高い「ひび割れが検出される前の発射数」から明らかなように、本開示による表面フィルムは、比較表面溶液より

も耐久性が高いことが示された。

【００４６】

図３は、雨による腐食の模擬装置で試験を行った後の銅箔ありの比較例５（ＦＭ（登録商標）３００－２Ｋ）の試験試料の顕微鏡写真図である。図４は、雨による腐食の模擬装置で試験を行った後の銅箔ありの比較例３（ＡＦ－１９１）の試験試料の顕微鏡写真図である。図５は、雨による腐食の模擬装置で試験を行った後の銅箔ありの比較例１（ＡＦ－３２５）の試験試料の顕微鏡写真図である。図６は、雨による腐食の模擬装置で試験を行った後の銅箔ありの比較例２（ＡＦ－５５５）の試験試料の顕微鏡写真図である。図７は、雨による腐食の模擬装置で試験を行った後の銅箔ありの実施例１（ＳＦ－１）の試験試料の顕微鏡写真図である。図８は、雨による腐食の模擬装置で試験を行った後の銅箔ありの実施例４（ＳＦ－４）の試験試料の顕微鏡写真図である。

【００４７】

静的熱衝撃曝露による試験

前述したとおり調製されたより大きい試験パネルから、およそ５．０インチ（１２．７ｃｍ）×１．５インチ（３．８ｃｍ）×０．０４５インチ（０．１１４ｃｍ）の寸法の試験片を、ダイヤモンド鋸で機械加工した。

【００４８】

エキスパンド銅箔を組み込んで前述したように調製された、各実施例及び比較例を代表する試験片を５つずつ、２つのチャンバを有する（１つのチャンバは－６７°Ｆ（－５４℃）を維持可能で、もう１つのチャンバは１８０°Ｆ（８０℃）を維持可能）熱衝撃試験用炉に入れる前に７日間、７５°Ｆ（２４℃）／周囲湿度で条件付けした。それぞれの温度での平衡化時間は１０分であった。１０００時間の曝露時間は、およそ７日で達成される。

【００４９】

１０００時間、及び２０００時間の時点で、各実施例及び比較例を代表する試料を１つずつ熱衝撃試験用チャンバから取り出して、微細なひび割れがないか調べた。残りの試料は、試験が継続された。

【００５０】

雨による腐食の模擬試験を行った試料のひび割れを検出するのに使用したのと同じ顕微鏡を使用して、試料をひび割れがないか調べた。

【００５１】

【表４】

表４．静的熱衝撃の結果

	1000時間	2000時間
比較例１（AF-325）	ひび割れ発生なし	多数のひび割れ
比較例２（AF-555）	ひび割れ発生なし	多数のひび割れ
比較例３（AF-191）	ひび割れ発生なし	多数のひび割れ
比較例４（SYNSKIN（登録商標）HC 9837.1）	ひび割れ発生なし	少数のひび割れ
比較例５（FM（登録商標）300-2K）	多数のひび割れ	多数のひび割れ
実施例１（SF-1）	ひび割れ発生なし	少数のひび割れ
実施例２（SF-2）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし
実施例３（SF-3）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし
実施例４（SF-4）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし

【００５２】

レオロジー特性を測定する動的解析装置（ＲＤＡ）、ねじりモード

エキスパンド銅箔を組み込んで前述したように調製されたより大きい試験パネルから、およそ１．５インチ（３．８ｃｍ）×１／４インチ（０．６３５ｃｍ）×０．０４５インチ（０．１１４ｃｍ）の寸法の試験片を、ダイヤモンド鋸で機械加工した。更に、外側表面に表面フィルムがない硬化させた織布炭素繊維強化複合材料の３つの層のみから、同様の寸法の試験片を調製した。周波数１Ｈｚ又は１０Ｈｚ、印加歪み０．２％又は１．０％、及び等温状態７５°Ｆ（２４℃）又は－６７°Ｆ（－５４℃）で、ねじり方法を使用して、レオロジー特性を測定する動的解析装置を用いて、試料に試験を行った。１０Ｈｚ、歪み１．０％、７５°Ｆ（２４℃）及び－６７°Ｆ（－５４℃）での試験を、２時間の持続時間行った。１Ｈｚ、歪み０．２％、－６７°Ｆ（－５４℃）での試験を、２４時間の持続時間行った。

【００５３】

【表５】

表５．ねじりRDA試験の結果

	1Hz、歪み0.2%、−54℃で24時間	10Hz、歪み1%、24℃で2時間	10Hz、歪み1%、−54℃で2時間
比較例１（AF-325）	多数のひび割れ	２つのひび割れ	多数のひび割れ
比較例２（AF-555）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし	４つのひび割れ
比較例３（AF-191）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし	１つのひび割れ
比較例4(SYNSKIN(登録商標)HC 9837.1)	ひび割れ発生なし	５つのひび割れ	多数のひび割れ
比較例５（FM（登録商標）300-2K）	多数のひび割れ	多数のひび割れ	多数のひび割れ
実施例１（SF-1）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし
実施例４（SF-4）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし
実施例５（SF-5）	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし	ひび割れ発生なし

【００５４】

ＲＤＡのねじりモードで試験を行った後、Ｂａｕｓｃｈ　ａｎｄ　Ｌｏｍｂの可変倍率（７倍～３０倍）光学顕微鏡を外部光源で使用して、試料をひび割れがないか調べた。

【００５５】

表５のデータから明らかなように、本開示による表面フィルムの微細なひび割れに対する耐性は、比較例より優れていた。

【００５６】

表６は、実施例及び比較例を代表する試料の弾性（貯蔵）率（Ｇ’）データを報告する。ＲＤＡ試験方法では、Ｇ’は、弾性（貯蔵）率＝ｃｏｓδ（τ／γ）と定義される（式中、δは位相角（応力ベクトルと歪みベクトルとの間の位相シフト）であり、τは応力、

γは歪みである）。

【００５７】

【表６】

表６．露出した硬化させた複合材料基材、及びエキスパンド銅箔を組み込んだ表面フィルムを備えた硬化させた高分子複合材料物品の弾性（貯蔵）率（G’）データ

	貯蔵弾性率、露出した基材 [G'_s] @25℃ [Pa]	貯蔵弾性率、表面フィルムを備えた基材 [$G'_s+G'_{sr}$] @25℃ [Pa]	貯蔵弾性率、露出した基材 [G'_s] @−54℃ [Pa]	貯蔵弾性率、表面フィルムを備えた基材 [$G'_s+G'_{sr}$] @−54℃ [Pa]	$G'_s/(G'_s+G'_{sr})$ @25℃	$G'_s/(G'_s+G'_{sr})$ @−54℃	$(G'_s+G'_{sr})/G'_s$ @25℃	$(G'_s+G'_{sr})/G'_s$ @−54℃
比較例１（AF−325）	2.7E＋09	3.4E＋09	3.0E＋09	4.0E＋09	0.79	0.75	125%	133%
比較例２（AF−555）	2.7E＋09	3.5E＋09	3.0E＋09	3.9E＋09	0.77	0.77	129%	130%
比較例３（AF−191）	2.7E＋09	3.3E＋09	3.0E＋09	3.7E＋09	0.83	0.81	122%	123%
比較例４（SYNSKIN（登録商標）HC 9837.1）	2.7E＋09	3.2E＋09	3.0E＋09	3.8E＋09	0.84	0.79	118%	126%
比較例５（FM（登録商標）300−2K）	2.7E＋09	3.7E＋09	3.0E＋09	4.2E＋09	0.73	0.71	137%	140%
実施例１（SF−1）	2.7E＋09	3.1E＋09	3.0E＋09	3.4E＋09	0.87	0.88	114%	113%
実施例２（SF−2）	2.7E＋09	3.0E＋09	3.0E＋09	3.3E＋09	0.90	0.91	111%	110%
実施例３（SF−3）	2.7E＋09	2.9E＋09	3.0E＋09	3.2E＋09	0.93	0.94	107%	106%
実施例４（SF−4）	2.7E＋09	2.8E＋09	3.0E＋09	3.1E＋09	0.96	0.97	103%	103%
実施例５（SF−5）	2.7E＋09	3.0E＋09	3.0E＋09	3.3E＋09	0.92	0.92	111%	110%

【００５８】

１つの外側表面にエキスパンド銅箔を組み込んだ、本開示による表面フィルムを備えた

硬化させた複合材料物品の微細なひび割れに耐える能力は、表面フィルムの弾性（貯蔵）率（Ｇ’）に関係する（具体的には、従来の方式、典型的には、前述したレオロジー特性を測定する動的解析装置のねじりモードで試験を行ったとおり）。本開示による表面フィルムの微細なひび割れに対する改善した耐性が判明した。特に、表面フィルムを備えない複合材料基材の３つの層の貯蔵弾性率Ｇ’ｓ対落雷保護を組み込んだ表面フィルムを備えた複合材料基材の３つの層の貯蔵弾性率Ｇ’$_{s}$＋Ｇ’$_{sr}$の割合は、０．８５以上の値であった。すなわち、微細なひび割れに対する耐性係数［Ｃ］は≧０．８５であった。

【００５９】

Ｃ＝Ｇ’$_{s}$／（Ｇ’$_{s}$＋Ｇ’$_{sr}$）≧０．８５

この選択は次のようにも述べることができる。２５℃で測定された表面フィルムを備えた複合材料の貯蔵弾性率［Ｇ’$_{t25}$］は、２５℃で測定された表面フィルムを備えない複合材料の貯蔵弾性率［Ｇ’$_{s25}$］の１１８％以下であり、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１２％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０８％以下、いくつかの実施形態では１０６％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である。この選択は次のようにも述べることができる。－５４℃で測定された表面フィルムを備えた複合材料の貯蔵弾性率［Ｇ’$_{t-54}$］は、－５４℃で測定された表面フィルムを備えない複合材料の貯蔵弾性率［Ｇ’$_{s-54}$］の１１８％以下であり、より典型的には１１５％以下、より典型的には１１２％以下、いくつかの実施形態では１１０％以下、いくつかの実施形態では１０８％以下、いくつかの実施形態では１０６％以下、及びいくつかの実施形態では１０４％以下である。

【００６０】

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

【図１】

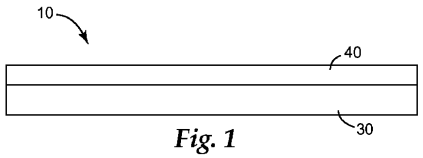


Fig. 1

【図２】

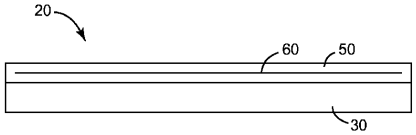


Fig. 2

【図３】

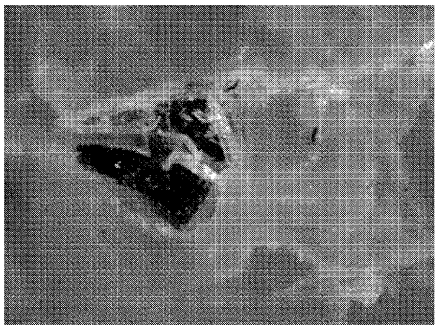


Fig. 3
PRIOR ART

【図４】



Fig. 4
PRIOR ART

【図５】

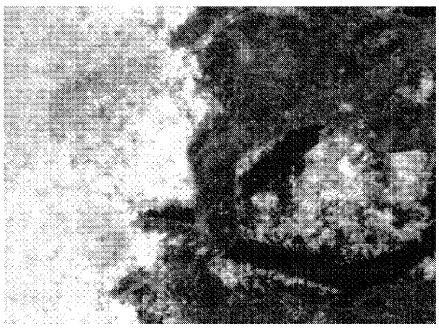


Fig. 5
PRIOR ART

【図６】

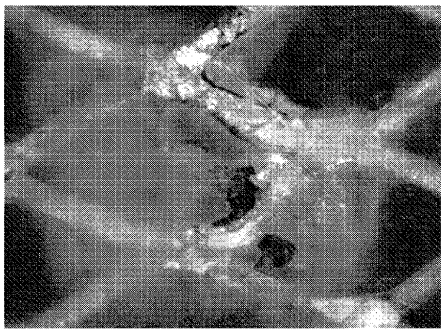


Fig. 6
PRIOR ART

【図７】

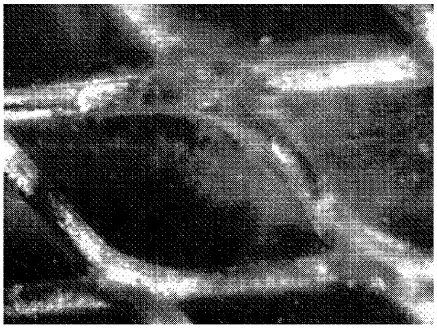


Fig. 7

【図８】

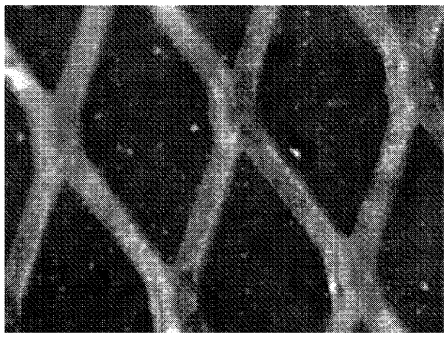


Fig. 8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/065698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B32B7/02 B32B15/08

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)
B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 816 653 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 8 August 2007 (2007-08-08)	1,7,8
A	paragraphs [0011], [0014] - [0019], [0025], [0028], [0035], [0040], [0046], [0056] - [0060]; claim 1; figure 3; examples; table 2	12
X	US 2006/165942 A1 (MIYATA SOU [JP] ET AL) 27 July 2006 (2006-07-27)	1-4
X	paragraphs [0006], [0019], [0052], [0056], [0105], [0118]; claim 1; examples; table 1	5,6
X	EP 1 516 891 A (NISSHIN SPINNING [JP]) 23 March 2005 (2005-03-23) paragraphs [0006], [0010], [0044], [0048]; claims 1,7	1

☐ 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 document 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 another 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	Date of mailing of the international search report
1 February 2010	09/02/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Derz, Thomas

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/065698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1816653 A	08-08-2007	CN 101031981 A	05-09-2007
		JP 2006100170 A	13-04-2006
		WO 2006035692 A1	06-04-2006
		KR 20070057845 A	07-06-2007
		US 2008099121 A1	01-05-2008
US 2006165942 A1	27-07-2006	CN 1679099 A	05-10-2005
		EP 1548725 A1	29-06-2005
		WO 2004015704 A1	19-02-2004
		JP 4139648 B2	27-08-2008
		JP 2004071087 A	04-03-2004
		KR 20050035260 A	15-04-2005
		TW 267848 B	01-12-2006
EP 1516891 A	23-03-2005	JP 2005097344 A	14-04-2005
		US 2005064200 A1	24-03-2005

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,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,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100102990
弁理士 小林 良博
(74)代理人 100093665
弁理士 蛯谷 厚志
(72)発明者 サルニコフ, ドミトリー
アメリカ合衆国, ミネソタ ５５１３３－３４２７, セント ポール, ポスト オフィス ボックス ３３４２７, スリーエム センター

Ｆターム(参考) 4F100 AB01B AB17 AB33 AD11 AK01A AK01B AK33 AK53 AK53B AL05A AN00 BA02 BA07 BA25A BA25B CA02 DG12 DH00A DH01 EJ08 EJ08A EJ08B EJ17 EJ24 EJ42 GB31 JB02 JB12A JB12B JG01B JJ10 JK07A JK07B YY00A YY00B