

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6659675号  
(P6659675)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int.Cl.

F 1

**B32B** 3/12 (2006.01)

B 32 B

3/12

A

**B32B** 5/02 (2006.01)

B 32 B

5/02

A

**D21H** 13/26 (2006.01)

D 21 H

13/26

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2017-518128 (P2017-518128)  
 (86) (22) 出願日 平成27年9月29日 (2015.9.29)  
 (65) 公表番号 特表2017-534486 (P2017-534486A)  
 (43) 公表日 平成29年11月24日 (2017.11.24)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2015/052835  
 (87) 國際公開番号 WO2016/053970  
 (87) 國際公開日 平成28年4月7日 (2016.4.7)  
 審査請求日 平成30年10月1日 (2018.10.1)  
 (31) 優先権主張番号 62/059,399  
 (32) 優先日 平成26年10月3日 (2014.10.3)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国デラウエア州19805.  
ウィルミントン. センターロード974.  
ピー・オー・ボックス2915. チェスナ  
ット・ラン・プラザ  
(74) 代理人 100094569  
弁理士 田中 伸一郎  
(74) 代理人 100088694  
弁理士 弟子丸 健  
(74) 代理人 100103610  
弁理士 ▲吉▼田 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高圧縮強度を有するハニカムコア

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (i) 少なくとも 200 秒 / 100 ミリリットルのガーレー透気度を有し、かつ 30 ~ 70 重量パーセントの p - アラミド繊維を含む、紙シートを形成する工程と、  
 (ii) 前記紙シートの両面上に圧縮強化層を紙の重量に基づいて 5 重量パーセントまでの量で堆積させる工程と、  
 (iii) ハニカムを工程 (ii) の前記シートから形成する工程と、  
 (iv) 母材樹脂コーティングを工程 (iii) の前記ハニカムに適用する工程とを含む、繊維強化複合構造物を製造する方法。

## 【請求項 2】

前記紙がメタ - アラミドフィブリド、パラ - アラミドフィブリドまたはそれらの組合せを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

(i) 30 ~ 70 重量パーセントの p - アラミド繊維と、メタ - アラミドフィブリド、パラ - アラミドフィブリドまたはそれらの組合せとを含む、少なくとも 200 秒 / 100 ミリリットルのガーレー透気度を有する、紙シートと、

(ii) 前記紙シートの両方の外面上に紙の重量に基づいて 5 重量パーセントまでの量で堆積される圧縮強化層と、

(iii) 前記圧縮強化層の表面にコートされる、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、エポキシまたはそれらの組合せである、母材樹脂コーティング樹脂と

10

20

を順に含むハニカム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高圧縮強度ハニカムコアと、p - アラミド繊維およびフィブリドを含む紙からコアを製造する方法とに関する。

【背景技術】

【0002】

主にハニカムの形態の、p - アラミド繊維紙または湿式不織布からのサンドイッチパネルのためのコア構造物が異なる用途において使用されるが、第一に、強度対重量または剛性対重量比が非常に高い値を有する宇宙産業において使用される。従来より、このようなコア構造物は、コアの最大剪断弾性率(剛性)のために最適化されている。例えば、Linに対する米国特許第5,137,768号明細書には、ロック(カット繊維)の形態のp - アラミド繊維を50重量パーセント以上含む高密度紙で製造され、組成物の残余がバインダーおよびその他の添加剤であるハニカムコアが記載されている。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

多くの場合、コアの圧縮強度の顕著な改良を伴わずに、改良されたコア剪断特性を達成している。いくつかの場合、同じくまたはより良い剪断特性を維持しながらハニカムコアの重量を低減することは、コアの圧縮強度を若干犠牲にすることにつながっている。このため、p - アラミド繊維紙に基づいたハニカムコアの改良された圧縮強度が現在もなお必要とされている。

20

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、

(i)少なくとも200秒/100ミリリットルのガーレー透気度を有する紙シートであって、30~70重量パーセントのp - アラミド繊維を含む紙シートを形成する工程と、

(ii)紙シートの両面上に圧縮強化層を紙の重量に基づいて5重量パーセントまでの量で堆積させる工程と、

30

(iii)ハニカムを工程(ii)のシートから形成する工程と、

(iv)母材樹脂コーティングを工程(iii)のハニカムに適用する工程とを含む、繊維強化複合構造物を製造する方法に関する。

【0005】

また、本発明は、

(i)メタ - アラミドフィブリド、パラ - アラミドフィブリドまたはそれらの組合せを含む紙シートと、

(ii)紙シートの両方の外面上に紙の重量に基づいて5重量パーセントまでの量で堆積される圧縮強化層と、

40

(iii)圧縮強化層の表面にコートされる母材樹脂コーティング樹脂であって、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、エポキシまたはそれらの組合せである、母材樹脂コーティング樹脂と

を順に含むハニカムコアに関する。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1a】六角形形状のハニカムの図示である。

【図1b】六角形形状のハニカムの図示である。

【図2】六角形セル形状のハニカムの別の図示である。

【図3】表面板を提供されたハニカムの図解である。

50

【図4】本発明のハニカムセル壁の横断面を示す。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、複数のハニカムセルを画定する表面を有する複数の相互接続壁を含むハニカムコアに関し、そこでセル壁が、樹脂による含浸前に30～70重量部のp-アラミド繊維、および30～70重量部のアラミドフィブリドを含む少なくとも200秒/100ミリリットルのガーレー透気度を有する紙から形成される。さらに紙の表面は、コーティングの他、ハニカム構造物内の改良された圧縮結合強さを提供することに後に寄与する、圧縮強化層によって改質される。

【0008】

より好ましくは、セル壁は、樹脂による含浸前に、50～70重量部のp-アラミド繊維、および30～50重量部のアラミドフィブリドを含み、少なくとも500秒/100ミリリットルのガーレー透気度を有する紙から形成される。

【0009】

圧縮強化層の材料と少なくとも200秒/100ミリリットルのガーレー透気度を有するように最適化された紙との間に驚くべき相乗効果が見出されている。これらの特徴のいずれも、単独でとられるときには強化された圧縮強度に寄与しないが、組み合わせられるとき、強化された性能が観察される。ガーレー透気度は紙密度（多孔度）の便利な尺度である。また驚くべきことに、ハニカムコアの圧縮強度のさらなる改良が、0.8 g/cm<sup>3</sup>を超える紙密度の増加と相関していることが見出された。

【0010】

ハニカム

図1aは、本発明の1つのハニカム1の平面図であり、セル壁3によって形成されたセル2を示す。図1bは、図1aに示されるハニカムの立面図であり、セル壁の両端に形成される2つの外面または面4を示す。また、コアは端縁5を有する。図2は、ハニカムの三次元図である。六角形セル2およびセル壁3を有するハニカム1が示される。ハニカムの「T」寸法または厚さが図2の10に示される。六角形セルが示される。しかしながら、他の幾何学配列が可能であり、最も一般的な可能な配列のなかに四角形セル、過膨張セル、および屈曲性コアセルがある。このようなセルの型は当該技術分野で公知であり、可能な幾何学形状のセルの型に関するさらなる情報については、T. BitzereによるHoneycomb Technology（出版社Chapman & Hall, 1997）を参照することができる。

【0011】

図3は、表面板7および8がコアの2つの外面に取り付けられるハニカムコア6から組み立てられた構造用サンドイッチパネル5を示す。好ましい表面板材料は、プリプレグ、すなわち熱硬化性または熱可塑性樹脂を含浸した繊維シートであるが、金属表面板も利用され得る。金属表面板に関して、およびプリプレグに対する幾つかの状況では接着フィルム9も使用される。通常、コアのいずれの面にも少なくとも2枚のプリプレグ表皮が存在する。

【0012】

紙などのウェブ基材をハニカムコアに変換する方法は当業者に公知であり、膨張およびコルゲーションが含まれる。膨張法は、紙からコアを製造するのに特に適している。このような方法は、Engineered Materials Handbook, Volume 1 - Composites, ASM International, 1988の721ページにさらに詳しく述べられている。ハニカムの形成前または後に母材樹脂をペーパーウェブにコートすることができる。紙への適用後に架橋されて剛性および強度などの最終特性を最適化する樹脂を使用することができる。樹脂の例には、エポキシ、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド、およびこれらの混合物が含まれ、フェノール樹脂が好ましい。米国軍用規格MIL-R-9299Cは、適切な樹脂特性を指定している。コアの最終機械的強度は、幾つかの要因の組合せの結果である。主要な既知の寄与要因は

10

20

30

40

50

、紙組成および厚さ、セルサイズ、ならびに例えれば樹脂でコートした後の最終コア密度である。セルサイズは、ハニカムコアのセル内の内接円の直径である。p - アラミドについて、典型的なセルサイズは1 / 8インチ～1 / 4インチ(3.2mm～6.2mm)の範囲であるが、他のサイズも可能である。典型的な最終コア密度は、38～96kg/m<sup>3</sup>の範囲である。

#### 【0013】

同じセルサイズ、同じ最終コア密度および同じ樹脂分に対して、本発明のコアは、当該技術分野で公知のp - アラミド纖維紙からの他のコアと比較して改良された圧縮強度を有する。

#### 【0014】

図4は、本発明のハニカムセル壁の横断面を40に概略的に示す。紙が41に、圧縮強化層が42に、および母材樹脂コーティングが43に示される。

#### 【0015】

また、この概念は折り畳まれたコアなどの他のコア構造物に適用可能である。折り畳まれたコアの例が米国特許第6,935,997B2号明細書、米国特許第6,800,351B1号明細書および米国特許第6,913,570B2号明細書に記載されている。

#### 【0016】

紙

コアを製造するために使用される紙の厚さは、コア構造物の最終用途または所望の性質に依存しており、いくつかの実施形態において厚さは0.6～20ミル(15～500マイクロメートル)である。より好ましくは、厚さが1.0～3.0ミル(25～75マイクロメートル)である。いくつかの実施形態において、紙の基本重量は0.5～6オンス/平方ヤード(15～200グラム/平方メートル)である。

#### 【0017】

p - アラミド纖維の他に、本発明のコアの紙はまた、m - アラミド、炭素、ポリベンザゾール、ポリピリダゾール、ポリエーテルイミド、ポリフェニルスルホン、液晶ポリエステルなどの他の纖維を含むことができる。さらに、紙は、雲母、ヒル石などの無機粒子を含有することができ、これらの性能を高める添加剤の添加は、改良された耐火性、熱伝導率、寸法安定性などの特性を紙および最終コア構造物に与えることができる。

#### 【0018】

本発明のハニカムコアを製造するために使用される紙は、Fourdrinierまたは傾斜長網式抄紙機などの一般に使用される機械など、実験室用スクリーンから商用サイズの製紙機械までの任意の規模の装置上で形成することができる。典型的な方法は、水性液体中のフロックおよび/またはパルプなどの纖維状材料とフィブリドとの分散体を作製すること、その分散体から液体を排出して湿潤組成物を生じさせること、および湿潤紙組成物を乾燥することを必要とする。この分散体は、纖維を分散させ、次いでフィブリドを加えることによるか、またはフィブリドを分散させ、次いで纖維を加えることによるいずれかで作製することができる。最終分散体はまた、纖維の分散体をフィブリドの分散体と組み合わせることによって作製することもでき、この分散体は、無機材料などの他の添加剤を含んでいてもよい。分散体中のフロックおよびパルプ由来の纖維の濃度は、分散体の全重量に基づいて0.01～1.0重量%の範囲であり得る。フィブリドの濃度の好適な範囲の例は、固体物の全重量に基づいて30重量%以下であるのがよい。典型的な方法では、分散体の水性液体は一般的に水であるが、様々な他の材料、例えばpH調整剤、成形助剤、界面活性剤、泡消し剤などを含んでもよい。通常、分散体をスクリーンまたは他の多孔支持体上に送り、分散された固体物を保持し、次いでその液体を通過させることによって分散体から水性液体を排出して湿潤紙組成物を生じさせる。湿潤組成物は、支持体上に形成されると、一般的にはさらに真空または他の圧力による力によって脱水され、さらに残りの液体を蒸発させることによって乾燥される。

#### 【0019】

1つの好ましい実施形態において、纖維とフィブリドとを一緒にスラリーにして、ワイ

10

20

30

40

50

ヤスクリーンまたはベルト上で紙に変換される混合物を形成することができる。アラミド纖維およびアラミドフィブリドから紙を形成する具体的な方法については、Tokarskyに対する米国特許第4,698,267号明細書および米国特許第4,729,921号明細書、Heslerらに対する米国特許第5,026,456号明細書、ならびにKiryogluらに対する米国特許第5,223,094号明細書および米国特許第5,314,742号明細書を参照されたい。

#### 【0020】

紙が形成されると、それをカレンダー加工して最終的な所望の密度／厚さにする。製紙における任意選択の最終工程は、コロナまたはプラズマ雰囲気中で紙を表面処理して、コア構造物の機械的性質をさらに改良する工程を包含することができる。

10

#### 【0021】

フロックは一般的に、連続した延伸フィラメントを特定の長さの断片に切断することによって製造される。好ましくは、フロックの長さは2～25ミリメートルである。フロックの長さが2ミリメートル未満である場合、それは一般的に短すぎるため、十分な強度を有する紙を提供することができない。フロックの長さが25ミリメートル超である場合、均一な湿式ウェブを形成するのが非常に難しい。5マイクロメートル未満、特に3マイクロメートル未満の直径を有するフロックは、十分な断面の均一性および再現性を有するよううに製造するのが難しい。フロックの直径が20マイクロメートル超である場合、軽から中位の基本重量の均一な紙を形成するのは非常に難しい。

#### 【0022】

フィブリドは、典型的に、ポリマー溶液を溶液の溶媒と不混和性である液体の凝固槽に流入させることによって製造される。ポリマーが凝固されるときにポリマー溶液の流れを激しい剪断力および乱流に供する。本発明のフィブリド材料は、メタもしくはパラ・アラミドまたはそれらのブレンドから選択され得る。

20

#### 【0023】

##### アラミド纖維

本発明のハニカムのセル壁の紙のP-アラミド纖維は、カット纖維（フロック）の形態、パルプの形態またはそれらのブレンドであり得る。フロックは、著しいフィブリル化を発生せずにフィラメント纖維を短い長さに切断することによって製造された短纖維を含む。本発明において使用するために適した短い強化用纖維は、Hohnessに対する米国特許第5,474,842号明細書に記載された強化用纖維である。

30

#### 【0024】

本明細書中で使用される用語「パルプ」は、軸（stalk）およびそこからフィブリルが全体に伸びている纖維状材料の粒子を意味し、軸は一般に柱状であり、直径10～50μmであり、フィブリルは、直径がわずか数分の一マイクロメートルまたは数マイクロメートル、長さ10～100マイクロメートルの大きさの一般的には軸に結合している細い毛状構成要素である。

#### 【0025】

本明細書中で使用される用語「フィブリド」は、100～1000マイクロメートルの長さおよび幅、0.1～1マイクロメートルの厚さを有することが知られている、小さい薄膜状の本質的に二次元の粒子の非常に微細なポリマー生成物を意味する。

40

#### 【0026】

本明細書中で使用される用語アラミドは、アミド（-CONH-）結合の少なくとも85%が2個の芳香環に直接に結合しているポリアミドを意味する。アラミドと一緒に添加剤を使用することができます。実際に、重量で10%程度までの他の高分子材料をアラミドとブレンドできること、あるいはアラミドのジアミンを10%程度の他のジアミンで置き換えた、またはアラミドの二酸塩化物を10%程度の他の二酸塩化物で置き換えたコポリマーを使用できることが見出されている。パラアラミド纖維およびこれらの纖維の様々な形態がE.I.duPont de Nemours and Company, Wilmington, Delawareから登録商標Kevlar（登録商標）として、お

50

およびTeijin, Ltd. から登録商標Twaron(登録商標)として入手可能である。

#### 【0027】

##### 圧縮強化層

本明細書中で用いられるとき、用語「圧縮強化層」は、紙重量の5重量パーセント以下の任意の適した量で紙の表面に適用され得る任意の物質を意味する。圧縮強化層の材料は、母材樹脂コーティングに適用する前にハニカム製造プロセスの任意の便利な段階で紙に適用され得る。例えば、ハニカムを製造するための発泡工程の場合、圧縮強化層は交点線を印刷する前に紙に適用され得る。ハニカムを製造するためのコルゲーションプロセスの場合、圧縮強化層はコルゲーションの前に紙に適用され得る。別の選択肢において、圧縮強化層は、ハニカム製造プロセスに関係なくハニカム形状が形成された後に紙に適用され得る。10

#### 【0028】

紙の組成、母材樹脂のタイプ等に応じて任意の適した材料を圧縮強化層のために使用することができる。適した材料の一例は、グリセリントリグリシジルエーテルをベースとしたエポキシコーティングである。別の例は、PCT特許出願公開第2011/027342号パンフレットに記載されているようなポリペプチドタンパク質-カーボンナノチューブ複合物である。また、カップリング剤およびプライマーを本発明において圧縮強化層材料として使用することができる。

#### 【0029】

圧縮強化層は、この層において使用される特定のタイプの材料に応じて、紙の重量の約0.1%~約5%の任意の適した量において適用され得る。20

#### 【0030】

##### 試験方法

紙密度は、0.9kPaの足圧を使用してASTM D374-99(再承認2004)に基づいて測定されたときの紙厚さを使用して計算され、基本重量はASTM D646-96(再承認2001)によって測定された。纖維デニールはASTM D1907-07を使用して測定される。200

#### 【0031】

紙のガーレー多孔度は、TAPPI T460 om-96に従い、1.22kPaの圧力差を用いて、約6.4平方センチメートルの紙の円形領域について、シリンダー変位100ミリリットルあたりの秒数で透気度を測定することによって定量した。30

#### 【0032】

コアの密度は、ASTM C271/C271M-05に従って測定され、安定化された圧縮強度は、ASTM C365/C365M-05に従って測定された。

##### 【実施例】

#### 【0033】

##### 実施例1

p-アラミド纖維紙がKevlar(登録商標)49フロックからなり、Nomex(登録商標)フィブリドを従来の紙成形装置で成形した。紙の組成は60重量%のKevlar(登録商標)フロックおよび40重量%のNomex(登録商標)フィブリドであった。Kevlar(登録商標)フロックは、1.5デニール/フィラメント(1.7dtex/フィラメント)の公称フィラメント線密度および6.4mmのカット長さを有した。Nomex(登録商標)フィブリドは、Grossに対する米国特許第3,756,908号明細書に記載されるように製造された。40

#### 【0034】

次に、紙を330の温度で2600N/cmの線圧下でカレンダー処理した。これにより、38マイクロメートルの厚さ、0.75g/cm<sup>3</sup>の密度、0.9oz/yd<sup>2</sup>(33.9g/m<sup>2</sup>)の基本重量、および700秒/100ミリリットルのガーレー透気度を有する最終紙が製造された。50

## 【0035】

紙をDenacol（登録商標）EX-313樹脂（グリセロールポリポリグリシジルエーテル）、エーロゾルOT、炭酸ナトリウム、および軟水をそれぞれ17.8、0.11、0.15および7.2重量パーセントの量で含む水系エマルションによってインラインで処理して圧縮強化層を形成した。Denacol（登録商標）EX-313はNagase ChemteX Corporationによって、エーロゾルOTはFitz Chem Corp.によって、および炭酸ナトリウムはFisher Scientificによって供給された。圧縮強化層の総量は紙の重量に基づいて1.2重量パーセントであった。

## 【0036】

次に、ハニカムを処理紙から形成した。溶媒和接着剤の交点線を2mmの幅および5mmのピッチで紙表面に適用し、溶媒を除去した。

## 【0037】

接着剤交点線を有するシートを500mmの長さに切断した。複数のシートを順に上に積み重ねて、適用した接着剤交点線のピッチの半分または間隔の半分のみ、シートの各々が他方に移行されるようにした。移行は一方または他方に交互に行われ、最終的な積重ねが均一に垂直になるようにした。次に、多数の積重ねられたシートを接着剤の軟化点でブレードの間でホットプレスして接着剤交点線を流動させた。熱が除かれると、接着剤が硬化して隣接したシートを互いに接着させた。次に、接着されたアラミドシートを、積み重ね方向とは反対の方向に膨張させて、等辺の断面を有するセルを形成した。シートの各々を互いの間で拡大させ、接着された交点線の端縁に沿ってシートが折り畳まれ、接着されていない部分が引張力の方向に拡大されて、シートを互いに分離するようにした。フレームを使用してハニカムを膨張させ、膨張した形状に保持した。膨張したセルサイズは3.2mmであった。

## 【0038】

次に、膨張したハニカムを、溶媒をベースとしたMIL-R-9299C標準フェノール樹脂を保有する槽内に置いた。フェノール樹脂は液体の形態で使用され、そこで樹脂はエタノールに溶解された。樹脂はセル壁の内面に接着し、それをコートすると共に紙の細孔内に浸透した。樹脂による含浸後、ハニカムを槽から取り出し、熱空気によって乾燥炉内で乾燥させて、溶媒を除去してフェノール樹脂を硬化させた。樹脂槽での含浸工程および乾燥炉での乾燥工程をさらに2回繰り返した。ハニカムコアは、表1に示される性質を有した。

## 【0039】

## 比較例1

p-Aramid繊維紙がKevlar（登録商標）49フロックからなり、Nomex（登録商標）フィブリドを従来の紙成形装置で成形した。紙の組成は73重量%のKevlar（登録商標）フロックおよび27重量%のNomex（登録商標）フィブリドであった。Kevlar（登録商標）フロックは、1.5デニール/フィラメント(1.7dtex/フィラメント)の公称フィラメント線密度および6.4mmのカット長さを有した。Nomex（登録商標）フィブリドは、Grossに対する米国特許第3,756,908号明細書に記載されるように製造された。次に、紙を330°の温度で2600N/cmの線圧下でカレンダー処理した。これにより、38マイクロメートルの厚さ、0.75g/cm<sup>3</sup>の密度、0.9oz/yd<sup>2</sup>(33.9g/m<sup>2</sup>)の基本重量、および15秒/100ミリリットルのガーレー透気度を有する最終紙が製造された。紙をインラインで処理して実施例1に示されるような圧縮強化層を形成した。

## 【0040】

次に、ハニカムを実施例1に記載されたのと同じ方法で処理紙から形成した。コアは、表1に示される性質を有した。

## 【0041】

## 比較例2

10

20

30

40

50

圧縮強化層が存在しないこと以外は、紙およびハニカムを実施例 1 の場合と同様に作製した。コアは、表 1 に示される性質を有した。

**【 0 0 4 2 】**

表 1 および図 4 のデータから見ることができるように、同じコア密度に対して、本発明のハニカムコアは驚くべきことに、両方の比較例のコアと比較してより高い圧縮強度を有する。

**【 0 0 4 3 】**

**実施例 2**

紙を  $0.85 \text{ g/cm}^3$  の高めの密度にカレンダー処理したこと以外は、紙を実施例 1 の場合と同様に作製した。実施例 1 におけるように圧縮強化層を紙上にコートし、ハニカムコアを先述のように製造した。このコアの性質も表 1 に示す。

**【 0 0 4 4 】**

**【 表 1 】**

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2
紙の基本重量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	33.9	33.9	33.9	33.9
紙密度、 $\text{g}/\text{cm}^3$	0.75	0.75	0.75	0.85
紙のガーレー透気度 (秒/100 ml)	700	15	700	1500
存在している圧縮強化層	有り	有り	無し	有り
ハニカムセルのサイズ、 (mm)	3.2	3.2	3.2	3.2
コア密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	40	40	40	40
安定化されたハニカム コアの圧縮強度 (MPa)	2.14	1.65	1.70	2.30

10

20

30

**【 0 0 4 5 】**

表 1 のデータから見ることができるように、p - アラミド紙によるハニカムコアの圧縮強度の著しい改良を得るために、正しいレベルのガーレー透気度を有する紙の使用（比較例 2）または圧縮強化層を有する紙の使用（比較例 1）は不十分である。実施例 1 および 2 におけるような正しい適切なレベルのガーレー透気度と圧縮強化層との両方の特徴の組合せのみが圧縮強度の著しい改良をもたらし、この場合それぞれ約 20 および 35 パーセントである。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

〔 1 〕 ( i ) 少なくとも 200 秒 / 100 ミリリットルのガーレー透気度を有し、かつ 30 ~ 70 重量パーセントの p - アラミド繊維を含む、紙シートを形成する工程と、

( i i ) 前記紙シートの両面上に圧縮強化層を紙の重量に基づいて 5 重量パーセントまでの量で堆積させる工程と、

( i i i ) ハニカムを工程 ( i i ) の前記シートから形成する工程と、

( i v ) 母材樹脂コーティングを工程 ( i i i ) の前記ハニカムに適用する工程とを含む、繊維強化複合構造物を製造する方法。

〔 2 〕 前記紙がメタ - アラミドフィブリド、パラ - アラミドフィブリドまたはそれらの組合せを含む、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 3 〕 母材コーティング樹脂がフェノール樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、エポキシまたはそれらの組合せである、前記〔 1 〕に記載の方法。

〔 4 〕 前記圧縮強化層がグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリペプチド - カーボン

40

50

ナノチューブ複合物、ポリペプチド - 黒鉛複合物またはそれらの組合せを含む、前記〔1〕に記載の方法。

〔5〕紙密度が $0.8 \text{ g/cm}^3$ より大きい、前記〔1〕に記載の方法。

〔6〕前記母材樹脂がフェノール樹脂であり、および前記圧縮強化層がグリセロールポリグリシジルエーテルを含む、前記〔3〕または〔4〕に記載の方法。

〔7〕(i)メタ - アラミドフィブリド、パラ - アラミドフィブリドまたはそれらの組合せを含む紙シートと、

(ii)前記紙シートの両方の外面上に紙の重量に基づいて5重量パーセントまでの量で堆積される圧縮強化層と、

(iii)前記圧縮強化層の表面にコートされる、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリエーテルイミド、エポキシまたはそれらの組合せである、母材樹脂コーティング樹脂とを順に含むハニカム。10

〔8〕前記圧縮強化層がグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリペプチド - カーボンナノチューブ複合物、ポリペプチド - 黒鉛複合物またはそれらの組合せを含む、前記〔7〕に記載のハニカム。

〔9〕前記母材樹脂がフェノール樹脂であり、および前記圧縮強化層がグリセロールポリグリシジルエーテルを含む、前記〔7〕または〔8〕に記載のハニカム。

【図1A】

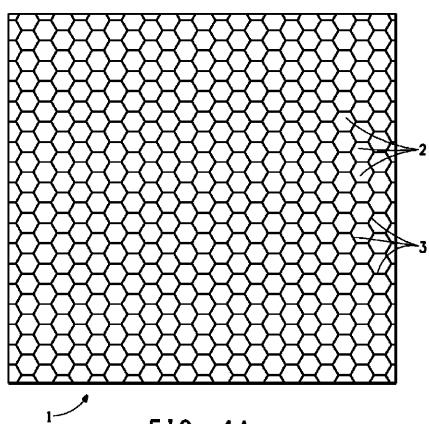


FIG. 1A

【図1B】

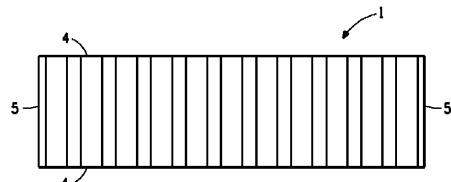


FIG. 1B

【図2】

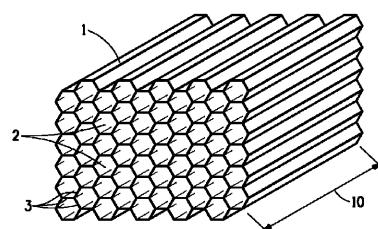


FIG. 2

【図3】

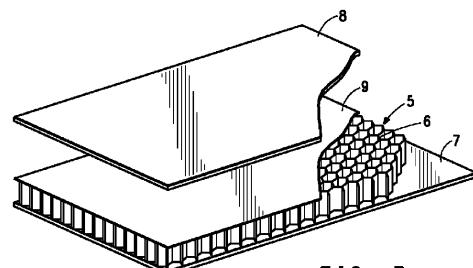


FIG. 3

【図4】

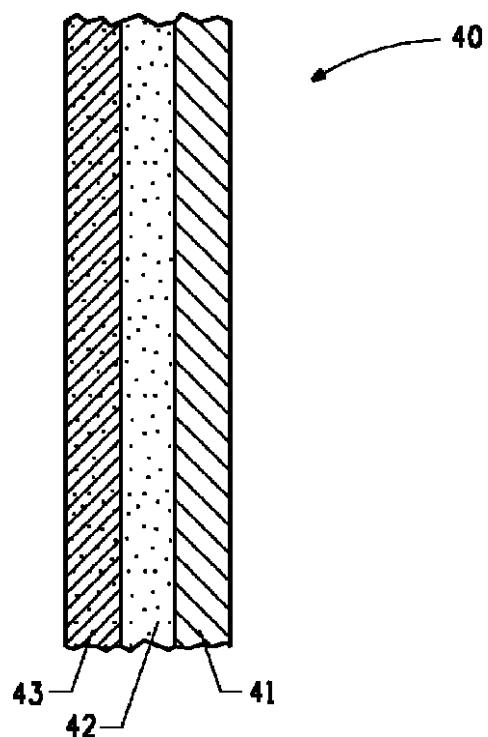


FIG. 4

---

フロントページの続き

(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤  
(74)代理人 100093300  
弁理士 浅井 賢治  
(74)代理人 100119013  
弁理士 山崎 一夫  
(74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき  
(74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信  
(74)代理人 100154988  
弁理士 小林 真知  
(72)発明者 レヴィット ミハイル アール  
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23059 グレン アレン ドリン ヒル コート 512  
0  
(72)発明者 カウカ ダリウス ヴロジミエシュ  
アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23112 ミッドロージアン フォックス クレスト ウェ  
イ 15301

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平04-226745(JP,A)  
特表2013-511411(JP,A)  
特表2007-532798(JP,A)  
特開2006-037252(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21H  
D06M 13/00 - 15/715  
B32B