

(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2012-500735

(P2012-500735A)

(43) 公表日 平成24年1月12日(2012.1.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 3/12 (2006.01)</b>	B 3 2 B 3/12	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 27/04 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/04	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-524022 (P2011-524022)	(71) 出願人	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、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成21年8月21日 (2009. 8. 21)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成23年2月21日 (2011. 2. 21)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/054584	(74) 代理人	100088694 弁理士 弟子丸 健
(87) 国際公開番号	W02010/022312		
(87) 国際公開日	平成22年2月25日 (2010. 2. 25)		
(31) 優先権主張番号	61/189, 621		
(32) 優先日	平成20年8月21日 (2008. 8. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

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およびそれから製造される物品

## (57) 【要約】

本発明は、高圧縮率を有するハニカムコア構造に関する。コア構造は、(a)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された壁(セル壁は不織シートから形成される)と、(b)硬化樹脂および不織シートの合わせた重量の百分率としての硬化樹脂の重量が少なくとも62パーセントであるような量の硬化樹脂とを含む。不織シートは、さらに、少なくとも200グラム/デニール(180グラム/デシテックス)のモジュラスおよび少なくとも10グラム/デニール(9グラム/デシテックス)の靱性を有する繊維を含み、樹脂による含浸の前に、不織シートは、式 $Dp = K \times ((dr \times (100 - \%r) / \%r) / (1 + dr / ds \times (100 - \%r) / \%r))$ から計算される見掛け密度を有し、式中、 $Dp$ は含浸前のシートの見掛け密度であり、 $dr$ は硬化樹脂の密度であり、 $ds$ は含浸前のシート中の固体材料の密度であり、 $\%r$ は最終コア構造中の重量%単位での硬化樹脂含量であり、 $K$ は1.0~1.5の値を有する数である。さらに、樹脂による含浸前の不織シートのGurley多孔度は、30秒/100ミリリット

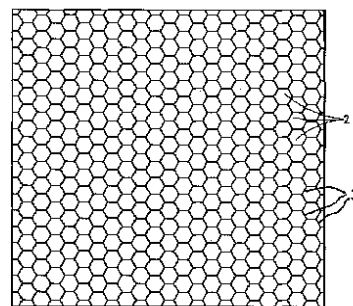


FIG. 1A

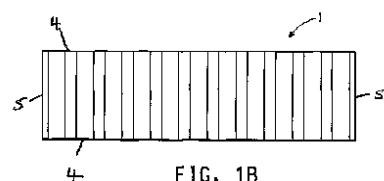


FIG. 1B

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 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された壁であって、少なくとも 200 グラム / デニール ( 180 グラム / デシテックス ) のモジュラスおよび少なくとも 10 グラム / デニール ( 9 グラム / デシテックス ) の靱性を有する繊維を含む不織シートから形成される壁と、

(b) 硬化樹脂および不織シートの合わせた重量の百分率としての硬化樹脂の重量が少なくとも 62 パーセントであるような量の硬化樹脂と

を含むハニカムコア構造であって、樹脂による含浸の前に、

(1) 前記不織シートが、式  $D_p = K \times ((d_r \times (100 - \%r) / \%r) / (1 + d_r / d_s \times (100 - \%r) / \%r))$  (式中、 $D_p$  は含浸前の前記不織シートの見掛け密度であり、 $d_r$  は前記硬化樹脂の密度であり、 $d_s$  は含浸前の前記不織シート中の固体材料の密度であり、 $\%r$  は、最終コア構造中の重量 % 単位での前記硬化樹脂含量であり、 $K$  は 1.0 ~ 1.35 の値を有する数である) から計算される見掛け密度を有し、

(2) 前記不織シートが、30 秒 / 100 ミリリットル以下の Gurley 多孔度を有する

ハニカムコア構造。

## 【請求項 2】

前記不織シートが、70 ~ 100 重量 % の繊維および 0 ~ 30 重量 % のバインダーを含む請求項 1 に記載のコア構造。

## 【請求項 3】

前記不織シートが、湿式不織シートである請求項 2 に記載のコア構造。

## 【請求項 4】

前記バインダーが、m - アラミドフィブリッドを含む請求項 2 に記載のコア構造。

## 【請求項 5】

前記繊維が、p - アラミド繊維を含む請求項 2 に記載のコア構造。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のコア構造と、前記コア構造の少なくとも 1 つの外部表面に取り付けられた少なくとも 1 つのフェースシートとを含む複合パネル。

## 【請求項 7】

前記フェースシートが、樹脂が含浸された繊維、プラスチックまたは金属から製造される請求項 6 に記載の構造パネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、繊維不織シートから製造される高圧縮強度のハニカムコア構造に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

高モジュラス高強度の繊維不織シートから得られるサンドイッチパネル用コア構造 (大抵はハニカム形態である) は種々の用途で利用されるが、主として、強度対重量比または剛性対重量比が非常に高い値を有する航空宇宙産業で利用される。例えば、米国特許第 5,137,768 号明細書 (Lin) には、50 重量 % 以上の p - アラミド繊維を含む (組成物の残りは、バインダーおよび他の添加剤である) 高密度の湿式 (wet-laid) 不織布から製造されたハニカムコアが記載されている。

## 【0003】

コア構造を製造するための市販の p - アラミド高モジュラス高強度の繊維不織シートは、E. I. DuPont de Nemours and Company (Wilmington, DE) によって販売される KEVLAR (登録商標) N636 紙である。最軽量グレード (1.4 N636) のための紙の密度は、0.68 ~ 0.82 g / cm<sup>3</sup> の範囲である。3 つの他のグレード (1.8 N636、2.8 N636、および 3.9 N6

10

20

30

40

50

36) のためには、密度範囲は  $0.78 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$  である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

圧縮特性の強化が非常に重要である用途がいくつかある。これは、航空機、列車などの床材で使用されるサンドイッチパネルに特に当てはまる。潜在的に、圧縮強度について最適化されたハニカムコアは、付加的な重量およびコストの削減を提供することができる。従って、必要とされるのは、改善された圧縮強度を有するハニカムコア構造である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、繊維不織シートから製造された高圧縮強度を有するハニカムコア構造に関する。ハニカムコア構造のセル壁は、不織シートと、硬化樹脂および不織シートの合わせた重量の百分率としての硬化樹脂の重量が少なくとも62パーセントであるような量の硬化樹脂とを含む。不織シートは、さらに、少なくとも200グラム/デニール(180グラム/デシテックス)のモジュラスおよび少なくとも10グラム/デニール(9グラム/デシテックス)の靱性を有する繊維を含み、樹脂による含浸の前に、不織シートは、式  $D_p = K \times ((d_r \times (100 - \%r) / \%r) / (1 + d_r / d_s \times (100 - \%r) / \%r))$  から計算される見掛け密度を有し、式中、 $D_p$  は含浸前のシートの見掛け密度であり、 $d_r$  は硬化樹脂の密度であり、 $d_s$  は含浸前のシート中の固体材料の密度であり、 $\%r$  は最終コア構造中の重量%単位での硬化樹脂含量であり、 $K$  は1.0~1.35の値を有する数である。さらに、樹脂による含浸前の不織シートの Gurley 多孔度は30秒/100ミリリットル以下である。

【0006】

本発明は、さらに、ハニカムコア構造を含有する複合パネルに関する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】 aおよびbは、六角形状のハニカムの図である。

【図2】 六角形セル形状のハニカムの別の図である。

【図3】 フェースシートを備えたハニカムの図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、樹脂により含浸された繊維不織シートから製造されたセル壁を有する高圧縮強度のハニカムコア構造に関する。

【0009】

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により形成されたセル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、セル壁の両端部に形成された2つの外部表面、すなわち面4を示す。コアはエッジ5も有する。図2は、ハニカムの3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が示されている。「T」方向またはハニカムの厚さが図2に示されている。六角形セルが示されているが、他の幾何学的配置も可能であり、正方形、過剰膨張およびフレックスコアセルが可能性のある最も一般的な配置である。このようなセルタイプは当該技術分野において周知であり、可能性のある幾何学的セルタイプのさらなる情報については、T. Bitzerによる Honeycomb Technology (Chapman & Hall、出版社、1997年)を参照することができる。

【0010】

図3は、フェースシート7および8がコアの2つの外部表面に取り付けられたハニカムコア6から構築される構造的サンドイッチパネル5を示す。好ましいフェースシート材料はプリプレグ、熱硬化性または熱可塑性樹脂が含浸された繊維シートであるが、金属フェースシートが用いられてもよい。金属フェースシートの場合、そして状況によってはプリプレグの場合に、接着剤フィルム9も使用される。通常、コアの両側に少なくとも2つの

10

20

30

40

50

ブリブレグスキンがある。

【 0 0 1 1 】

本発明のハニカムコアは樹脂含浸繊維不織シートのセル壁を有し、セル壁の面は好ましくはハニカムの T - 方向に平行である。樹脂による含浸前の不織シートの見掛け密度は、式：

$$D p = K \times ( ( d r \times ( 1 0 0 - \% r ) / \% r ) / ( 1 + d r / d s \times ( 1 0 0 - \% r ) / \% r )$$

によって定義され、式中、D p は含浸前の不織シートの見掛け密度であり、d r は硬化樹脂の密度であり、d s は含浸前の不織シート中の固体材料の密度であり、% r は最終コア中の重量 % 単位での硬化樹脂含量であり、K は 1 ~ 1 . 3 5 の値を有する数である。

10

【 0 0 1 2 】

高いシート材料透過性と、あまり高くない見掛け密度とによって、樹脂含浸の過程で樹脂のシート材料内への良好な浸透が可能になるので、被覆後のシートの厚さは、非被覆不織シートの厚さとあまり異ならない。

【 0 0 1 3 】

樹脂による含浸の前の不織シートは、30 秒 / 100 ミリリットル以下の Gurley 透気度を有する。

【 0 0 1 4 】

不織シート内の自由体積 / 空隙含量は、不織シートの見掛け密度および不織シート中の固体材料の密度に基づいて、あるいは不織布断面の画像解析によって測定することができる。

20

【 0 0 1 5 】

本発明において使用される不織シートの厚さはハニカムコアの最終用途または所望の特性に依存しており、いくつかの実施形態では、通常、3 ~ 20 ミル ( 75 ~ 500 マイクロメートル ) の厚さである。いくつかの実施形態では、不織シートの坪量は、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。

【 0 0 1 6 】

本発明のハニカムコアにおいて使用される不織シートは、少なくとも 200 グラム / デニール ( 180 グラム / デシテックス ) の初期ヤング率、少なくとも 10 グラム / デニール ( 9 グラム / デシテックス ) の靱性を有する 70 ~ 100 重量部の高モジュラス高強度繊維と、30 重量 % 以下のバインダーとを含む。

30

【 0 0 1 7 】

最終用途に応じて異なる材料を不織シートバインダーとして使用することができる。好ましいバインダーとしては、ポリ ( m - フェニレンイソフタルアミド )、ポリ ( p - フェニレンテレフタルアミド )、ポリスルホンアミド ( P S A )、ポリ - フェニレンスルフィド ( P P S )、およびポリイミドが挙げられる。本発明のハニカムコアの高モジュラス高強度繊維不織シートにおいて、連続繊維、カット繊維 ( フロック )、パルプまたはこれらの組み合わせの形態である種々の高モジュラス高強度繊維を使用することができる。好ましいタイプの繊維としては、p - アラミド、液晶ポリエステル、ポリベンゾアゾール、ポリピリダゾール、ポリスルホンアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリオレフィン、炭素、ガラスおよびその他の無機繊維、またはこれらの混合物が挙げられる。

40

【 0 0 1 8 】

本明細書において使用される場合、アラミドという用語は、アミド ( - C O N H - ) 結合の少なくとも 85 % が 2 つの芳香環に直接付いたポリアミドを意味する。アラミドと共に添加剤を使用することができる。実際、10 重量パーセントまでも他の高分子材料がアラミドとブレンドされ得ること、あるいはアラミドのジアミンの代わりに 10 パーセントも他のジアミン、またはアラミドの二酸クロリドの代わりに 10 パーセントも他の二酸クロリドを有するコポリマーが使用され得ることが分かっている。パラアラミド繊維およびこれらの繊維の種々の形態は、E . I . du Pont de Nemours and Company ( Wilmington, Delaware ) から商品名 Kevlar

50

ar (登録商標)で、そしてTeijin, Ltd. から商品名Twaron (登録商標)で入手可能である。本発明において有用な市販のポリベンゾアゾール繊維としては、Zylon (登録商標) PBO-AS (ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール)繊維、Zylon (登録商標) PBO-HM (ポリ(p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール))繊維が挙げられ、これらはいずれも東洋紡(Toyobo Co., Inc.) (大阪、日本)から入手可能である。本発明において有用な市販の炭素繊維としては、Toho Tenax America, Inc (Rockwood, TN)から入手可能なTenax (登録商標)繊維が挙げられる。本発明において有用な市販の液晶ポリエステル繊維としては、Kuraray America Inc. (New York, NY)から入手可能なVectran (登録商標)HS繊維が挙げられる。

10

#### 【0019】

本発明のハニカムコア構造の不織シートは、より高いモジュラスの繊維とブレンドされたより低い強度およびモジュラスの繊維を含むこともできる。ブレンド中のより低強度の繊維の量は、折り畳みコア構造の所望の強度に応じて個別的に変わり得る。低強度繊維の量が多いほど、折り畳みコア構造の強度は低いであろう。好ましい実施形態では、より低強度の繊維の量は30%以下でなければならない。このようなより低強度の繊維の例としては、メタ-アラミド繊維およびポリ(エチレンテレフタルアミド)繊維が挙げられる。

#### 【0020】

本発明のハニカムコアの不織シートは少量の無機粒子を含有することができ、代表的な粒子としては、マイカ、パーミキュライトなどが挙げられ、これらの性能強化添加剤の添加は、改善された耐火性、熱伝導率、寸法安定性などの特性を不織シートおよび最終折り畳みコア構造に付与することができる。

20

#### 【0021】

本発明のハニカムコアのために使用される好ましいタイプの不織シートは紙または湿式不織布である。しかしながら、ニードルパンチ法、接着結合法、熱結合法、および水流交絡法を含む他の技術によって製造された不織布も使用することができる。本発明のハニカムコアを製造するために使用される紙(湿式不織布)は、実験用スクリーンから業務用サイズの製紙機械類(長網抄紙機(Fourdrinier)または傾斜ワイヤ抄紙機などの一般に使用される機械を含む)までのどんなスケールの設備でも形成することができる。典型的な方法は、フロックおよび/またはパルプなどの繊維材料ならびにバインダーの水性液体中の分散液を作り、液体を分散液から流し出して湿った組成物をもたらし、湿った紙組成物を乾燥させることを含む。分散液は、繊維を分散させてからバインダーを添加するか、あるいはバインダーを分散させてから繊維を添加するかのいずれかによって作ることができる。また最終分散液は、繊維の分散液をバインダーの分散液と混ぜ合わせることで作ることでもでき、分散液は、場合により、無機材料などの他の添加剤を含んでもよい。分散液中の繊維の濃度は、分散液の全重量を基準として0.01~1.0重量パーセントの範囲であり得る。分散液中のバインダーの濃度は、固体の全重量を基準として30重量パーセントまでであり得る。典型的な方法では、分散液の水性液体は通常水であるが、pH調整材料、形成助剤、界面活性剤、消泡剤などの種々の他の材料を含んでもよい。水性液体は、通常、分散液をスクリーンまたは他の穿孔支持体上に導き、分散された固体を保持し、次に液体を通過させて、湿った紙組成物をもたらしことによって分散液から流れ出される。湿った組成物は、支持体上に形成されたら、通常、真空またはその他の圧力によりさらに脱水され、残りの液体を蒸発させることによりさらに乾燥される。

30

40

#### 【0022】

1つの好ましい実施形態では、繊維および高分子バインダーを一緒にスラリー化して混合物を形成することができ、この混合物は、ワイヤスクリーンまたはベルト上で紙へと変形される。種々のタイプの繊維材料および高分子バインダーから紙を形成するための実例となる方法については、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(Tokarsky)、米国特許第5,026,456号明細書(

50

Heslerら)、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(Kirayoglurら)が参照される。

【0023】

紙が形成されたら、これを所望の密度までカレンダー加工するか、あるいは標的の最終密度によってはそのままカレンダー加工しない。

【0024】

後者の場合、形成テーブルの真空および湿式プレスの圧力を最適化することによって、密度のいくらかの調整を形成中に行うことができる。

【0025】

フロックは、一般に、連続紡績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。フロックの長さが2ミリメートル未満であれば、一般に、適切な強度の紙を提供するには短すぎであり、フロックの長さが25ミリメートルよりも長ければ、均一な湿式ウェブを形成するのが非常に困難である。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、適切な断面の均一性および再現性を備えて製造するのが困難であり、フロック直径が20マイクロメートルよりも大きければ、軽～中程度の坪量を有する均一な紙を形成するのが非常に困難である。

【0026】

「パルプ」という用語は、本明細書で使用される場合、茎と通常そこから延出するフィブリルとを有する繊維材料の粒子を意味する。ここで、茎は一般に円柱状であり、直径が約10～50マイクロメートルであり、フィブリルは、通常茎に付いた微細な毛髪様部材であり、直径が1マイクロメートルのわずか何分の一または数マイクロメートル、長さが約10～100マイクロメートルである。アラミドパルプを製造するための実例となる1つの可能な方法は、米国特許第5,084,136号明細書に概略的に開示されている。

【0027】

本発明の湿式不織布のための好ましいタイプのバインダーの1つはフィブリッド(fibril)である。

【0028】

「フィブリッド」という用語は、本明細書で使用される場合、およそ100～1000マイクロメートルの長さおよび幅と、およそ0.1～1マイクロメートルの厚さとを有する小さい薄膜状の本質的に2次元の粒子の非常に微粉化されたポリマー生成物を意味する。フィブリッドは、通常、ポリマー溶液を溶液の溶媒と非混和性の液体の凝固浴内に流し込むことによって製造される。ポリマー溶液の流れは、ポリマーが凝固する際に激しいせん断力および乱流を受ける。

【0029】

本発明におけるフィブリッドのために好ましいポリマーとしては、アラミド(ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド))が挙げられる。

【0030】

上記のハニカムセル壁のためのウェブ基板をハニカムコアに変形させるための方法は、当業者によく知られており、膨張およびコルゲーションを含む。膨張法は、床材グレードのコアを製造するために特によく適している。このような方法は、Engineered Materials Handbook、第1巻-Composites、ASM International、1988年の721頁にさらに詳述されている。

【0031】

本発明のハニカムコアは、シート材料および硬化樹脂コート of 全重量の少なくとも62重量%の硬化樹脂含量を有する。不織シート上の樹脂含浸は、ハニカムコア形状を形成する前に適用されてもよいし、あるいはコアの形成が完了した後に適用されてもよい。形状の形成前に樹脂の一部が不織シート内に含浸され、形状の形成後に残りが含浸される2段階含浸方法を使用することもできる。不織シートの樹脂含浸が形状の形成前に行われる場合、樹脂は部分的に硬化されるのが好ましい。B-ステージングとして知られるこのよう

10

20

30

40

50

な部分硬化法は、複合材料産業では周知である。B - ステージとは、樹脂が熱で軟化し、可塑性および溶融性であるが、完全には溶解または溶融しない、重合反応における中間段階を意味する。B - ステージ後の基板は、まだ、所望のハニカムコア形状にさらに加工することができる。

#### 【0032】

コアが形成（膨張）された後に樹脂の含浸が行われる場合、通常、浸漬、その後の溶媒除去、および樹脂の硬化という一連の繰り返しステップで行われる。好ましい最終コア密度（不織シートおよび樹脂）は、 $20 \sim 150 \text{ kg/m}^3$ の範囲である。樹脂含浸の過程で、樹脂はセル壁内に吸収され、セル壁上に被覆される。

#### 【0033】

本発明のハニカムコアの最終用途に応じて、異なる樹脂を使用して、不織シートを被覆および含浸することができる。このような樹脂には、フェノール、エポキシ、ポリエステル、ポリアミド、およびポリイミド樹脂が含まれる。フェノールおよびポリイミド樹脂が好ましい。フェノール樹脂は、通常、United States Military Specification MIL - R - 9299Cに適合する。これらの樹脂の組み合わせも使用され得る。適切な樹脂は、Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH) またはDurez Corporation (Detroit, MI) などの会社から入手可能である。

#### 【0034】

上記の本発明のハニカムコアは、コア構造の少なくとも1つの外部表面に結合されたフェースシートを有する複合パネルを製造するために使用することができる。フェースシート材料は、プラスチックシートもしくはプレート、繊維強化プラスチック（プリプレグ）、または金属であり得る。フェースシートは、接着剤フィルムによって、あるいはプリプレグ中の樹脂から、圧力下で、通常は熱によりコア構造に取り付けられる。硬化は、プレス、オープンまたはオートクレーブ内で行われる。このような技法は、当業者には十分に理解される。

#### 【0035】

##### 試験方法

不織シートの見掛け密度は、約 $50 \text{ kPa}$ の圧力でASTM D645 - 97により測定される不織シートの厚さと、ASTM D646 - 96により測定される坪量とを用いて計算した。繊維デニールは、ASTM D1907 - 07を用いて測定した。

#### 【0036】

不織シートのGurley透気度（多孔度）は、TAPPI T460に従い、 $1.2 \text{ kPa}$ 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、シリンドー変位 $100$ 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決定した。

#### 【0037】

ハニカムコアの密度は、ASTM C271 - 61に従って決定した。

#### 【0038】

コアの圧縮強度は、ASTM C365 - 57に従って決定した。

#### 【0039】

コアの比圧縮強度は、圧縮強度の値をコアの密度で割って計算した。

#### 【実施例】

#### 【0040】

##### 実施例 1

$81$ 重量%のp - アラミドフロックおよび $19$ 重量%のメタ - アラミドフィブリッドを含む高モジュラス高強度の繊維不織シートを従来の製紙装置で形成した。パラアラミドフロックは、 $1.5$ デニール/フィラメント（ $1.7$ デシテックス/フィラメント）の公称フィラメント線密度、 $6.4 \text{ mm}$ のカット長、 $24$ グラム/デニールの靱性および $960$ グラム/デニールのモジュラスを有するKevlar（登録商標）49であった。このような繊維は、E. I. DuPont de Nemours and Company（

10

20

30

40

50

Wilmington, DE) から入手可能である。メタ - アラミドフィブリッドは、米国特許第 3, 756, 908 号明細書 (Gross) に記載されるように作製した。

【0041】

次に、不織シートをカレンダー加工して、 $0.62 \text{ g/cm}^3$  の見掛け密度、坪量 1.4 オンス / 平方ヤード (47.5 グラム / 平方メートル)、および 4 秒 / 100 ミリリットルの Gurley 多孔度を有する最終シートを生じた。式：

$$Dp = K \times \left( \left( dr \times (100 - \%r) / \%r \right) / \left( 1 + dr / ds \times (100 - \%r) / \%r \right) \right)$$

に基づいて、最終コア中約 62 ~ 64 重量 % の樹脂含量に対して  $0.62 \text{ g/cm}^3$  の不織シート見掛け密度を目標とした。上記式中、Dp は含浸前の不織シートの見掛け密度であり、dr は硬化樹脂の密度 ( $1.25 \text{ g/cm}^3$ ) であり、ds は含浸前の不織シート中の固体材料の密度 ( $1.4 \text{ g/cm}^3$ ) であり、%r は最終コア中の重量 % 単位でのマトリックス樹脂含量であり、K は 1.0 ~ 1.35 の値を有する数である。

10

【0042】

実施例 1 の紙からハニカムブロックを形成した。このような方法は当業者によく知られているが、以下のように要約される。

【0043】

接着剤樹脂の交点線 (node line) を紙の表面に適用し、接着剤の線の幅は 1.78 mm とした。1 本の線の始まり次の線との間のピッチまたは直線距離は、5.3 mm である。オープン内で接着剤を紙上で部分的に乾燥させた。

20

【0044】

接着剤交点線を有するシートを交点線に平行に切断して、多数のより小さいシートを形成した。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だけ各シートが他と変位されるように、切断したシートを順に積み重ねた。最終の積重ねが均一に鉛直になるように、変位は一方または他方に交互に行った。次に、シートの積重ねをホットプレスして交点線接着剤を硬化させ、従って、隣接シートを結合させた。

【0045】

次に、結合し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。各シートを互いの間で拡大させ、結合された交点線のエッジに沿ってシートは折り畳まれ、結合されていない部分は張力の方向に拡大されて、シートを互いに分離した。膨張の後、オープン内でハニカムブロックを加熱処理して、膨張した形状に固定した。

30

【0046】

次に、United States Military Specification MIL - R - 9299C に適合するフェノール樹脂溶液を含有する含浸浴または浸漬タンクに、ハニカムブロックを入れた。樹脂による含浸の後、ハニカムを浴から取り出し、乾燥炉においてホットエアを用いて乾燥させた。浸漬および硬化ステップは 4 回繰り返した。圧縮強度が改善された最終の浸漬および硬化ハニカムは、約  $104 \text{ kg/m}^3$  のかさ密度を有する。

【0047】

ベアな (bare) 比圧縮強度は  $0.087 (\text{N/mm}^2) / (\text{kg/m}^3)$  であった。重要なデータは表 1 に要約される。

40

【0048】

比較例 1

高モジュラス高強度の繊維不織シートを実施例 1 のように形成したが、 $0.83 \text{ g/cm}^3$  の見掛け密度にカレンダー加工した。最終坪量は、約 1.2 オンス / 平方ヤード (40.7 グラム / 平方メートル) であった。シートの Gurley 多孔度は約 5 秒であった。

【0049】

次に、不織シート実施例 1 のようにハニカムコア構造に変形させた。

50



## 【 0 0 5 0 】

完成ハニカムコア構造は、 $97 \text{ kg/m}^3$ の密度および全コア重量の67%の樹脂含量を有した。ペアな比圧縮強度は、 $0.064 (\text{N/mm}^2) / (\text{kg/m}^3)$ であった。重要なデータは表1に要約される。

## 【 0 0 5 1 】

表 1

実施例	コア密度 $\text{kg/m}^3$	樹脂含量 wt. %	不織布の最適密度の範囲 ( $\text{g/cm}^3$ )	不織布の見掛け密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	ペアな比圧縮強度 ( $\text{N/mm}^2$ )/( $\text{kg/m}^3$ )
1	104	64	0.47-0.63	0.62	0.087
比較例 1	97	67	0.43-0.58	0.83	0.064

10

## 【 0 0 5 2 】

表1の要約から分かるように、本発明に従って見掛け密度およびハニカムセル壁内の樹脂浸透について最適化された不織シートを有する実施例1のハニカムコア構造は、比較例1の従来技術からのハニカムコア構造と比較して、35パーセント高いペアな比圧縮強度を有した。このことによって、ハニカムコア構造を製造するために使用される不織シートの密度および不織シート内に含浸される樹脂含量の両方の最適化は、圧縮強度の著しい改善をもたらすことが確認される。

20

【 図 1 A 】

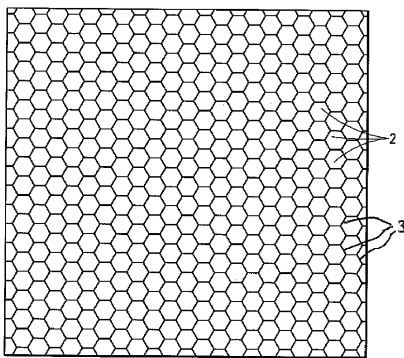


FIG. 1A

【 図 1 B 】

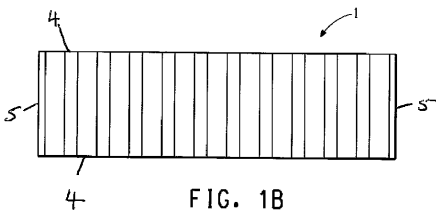


FIG. 1B

【 図 2 】

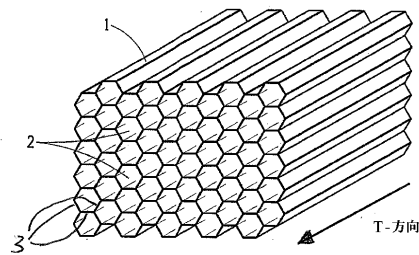


FIG. 2

【 図 3 】

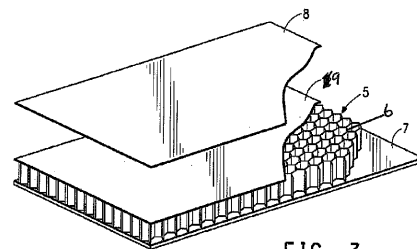


FIG. 3

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2009/054584

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B31D3/02 D21H13/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B31D D21H 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2009/108672 A (DU PONT [US]; LEVIT MIKHAIL R [US]; KHAN SUBHOTOSH [US]) 3 September 2009 (2009-09-03) claims 1-8; example 1	1-7
P,A	WO 2009/070531 A (DU PONT [US]; LEVIT MIKHAIL R [US]) 4 June 2009 (2009-06-04) claims 1-9; examples 1-7	1-7
A	WO 2008/076405 A (DU PONT [US]; KHAN SUBHOTOSH [US]; LEVIT MIKHAIL R [US]; HENDREN GARY) 26 June 2008 (2008-06-26) page 14, line 14 - page 16, line 21	1-7
A	WO 2008/076398 A (DU PONT [US]; LEVIT MIKHAIL R [US]; KHAN SUBHOTOSH [US]; HENDREN GARY) 26 June 2008 (2008-06-26) example 1	1-7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  3 November 2009		Date of mailing of the international search report  02/12/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Demay, Stéphane

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2009/054584

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/082471 A (DU PONT [US]; HENDREN GARY LEE [US]; LEVIT MIKHAIL R [US]; KHAN SUBHOT) 10 July 2008 (2008-07-10) examples 1,2 -----	1-7
A	WO 01/98075 A (DU PONT [US]) 27 December 2001 (2001-12-27) examples 1,2 -----	1-7
A	US 5 137 768 A (LIN PUI-YAN [US]) 11 August 1992 (1992-08-11) cited in the application the whole document -----	1-7
A	US 5 026 456 A (HESLER LEE J [US] ET AL) 25 June 1991 (1991-06-25) cited in the application column 1, line 5 - line 60 column 5, line 45 - line 54; table 3 -----	1-7
A	EP 0 739 707 A (SHOWA AIRCRAFT IND [JP]) 30 October 1996 (1996-10-30) cited in the application the whole document -----	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/054584

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009108672 A	03-09-2009	US 2009214818 A1	27-08-2009
WO 2009070531 A	04-06-2009	US 2009155526 A1	18-06-2009
WO 2008076405 A	26-06-2008	CA 2669985 A1	26-06-2008
		CN 101558200 A	14-10-2009
		EP 2099969 A1	16-09-2009
		KR 20090089909 A	24-08-2009
		US 2008286522 A1	20-11-2008
WO 2008076398 A	26-06-2008	CA 2669980 A1	26-06-2008
		EP 2102411 A1	23-09-2009
		US 2008145601 A1	19-06-2008
WO 2008082471 A	10-07-2008	CA 2669190 A1	10-07-2008
		CN 101557924 A	14-10-2009
		EP 2101989 A1	23-09-2009
		US 2008145602 A1	19-06-2008
WO 0198075 A	27-12-2001	AU 6835601 A	02-01-2002
		AU 2001268356 B2	26-05-2005
		BR 0111632 A	16-09-2003
		CA 2407932 A1	27-12-2001
		CN 1436121 A	13-08-2003
		DE 60116491 T2	24-08-2006
		EP 1289749 A1	12-03-2003
		JP 2003535731 T	02-12-2003
		MX PA02012421 A	06-06-2003
		US 6592963 B1	15-07-2003
US 5137768 A	11-08-1992	CA 2046947 A1	17-01-1992
		DE 69108623 D1	11-05-1995
		DE 69108623 T2	12-10-1995
		EP 0467286 A1	22-01-1992
		JP 3518608 B2	12-04-2004
		JP 4226745 A	17-08-1992
US 5026456 A	25-06-1991	JP 3012365 B2	21-02-2000
		JP 4228696 A	18-08-1992
		SU 1838020 A3	30-08-1993
EP 0739707 A	30-10-1996	US 5789059 A	04-08-1998

## 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, 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 100103609

弁理士 井野 砂里

(74)代理人 100095898

弁理士 松下 満

(74)代理人 100098475

弁理士 倉澤 伊知郎

(72)発明者 ケールレ ライナー

ドイツ連邦共和国 デー 7 0 1 9 7 シュトゥットガルト ゲーテンベルクシュトラーベ 1 2 0

(72)発明者 クレット イヴ

ドイツ連邦共和国 デー 7 8 0 8 3 ダウヒンゲン ヘッセシュトラーセ 2

(72)発明者 レヴィット ミカイル アール

アメリカ合衆国 バージニア州 2 3 0 5 9 グレン アレン ドリン ヒル コート 5 1 2 0

(72)発明者 レングウィラー オリヴィエ

スイス ツェーハー 1 2 6 7 ヴィック リュ ド ラ デュード 3

Fターム(参考) 4F100 AK01B AK33 AK47A BA02 BA12 BA32 DC01 DD21 DG01A DG15A

DJ10 EJ17 EJ42 EJ82 GB31 JA13 JB12B JK01A JK05 JK07A

JL03 YY00B

## 【要約の続き】

ル以下である。また本発明は、このような折り畳みコアを組み込んだ複合構造にも関する。