(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6033328号
(P6033328)
(45)発行日　平成28年11月30日(2016.11.30)　(24)登録日　平成28年11月4日(2016.11.4)

(51)Int.Cl.　F I
B32B 5/28 (2006.01)　B32B 5/28 A
B29C 65/50 (2006.01)　B29C 65/50
C08J 5/04 (2006.01)　C08J 5/04 CFC

請求項の数 19　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2014-550296 (P2014-550296)
(86)(22)出願日　平成24年11月16日 (2012.11.16)
(65)公表番号　特表2015-508346 (P2015-508346A)
(43)公表日　平成27年3月19日 (2015.3.19)
(86)国際出願番号　PCT/US2012/065389
(87)国際公開番号　WO2013/101354
(87)国際公開日　平成25年7月4日 (2013.7.4)
審査請求日　平成27年11月16日 (2015.11.16)
(31)優先権主張番号　61/582,096
(32)優先日　平成23年12月30日 (2011.12.30)
(33)優先権主張国　米国 (US)

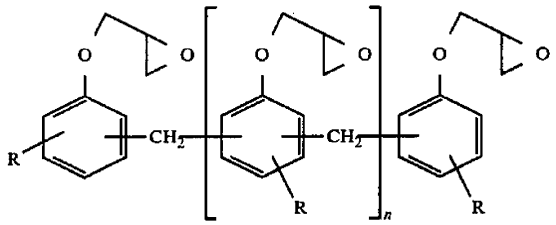
(73)特許権者　594060532
サイテク・テクノロジー・コーポレーション
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０１ウイルミントン・デラウエアアベニュー３００
(74)代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(72)発明者　チヤオ，イーチヤン
アメリカ合衆国デラウエア州１９７１３ニューアーク・コロラドドライブ８１８
(72)発明者　コーリ，ダリプ・クマー
アメリカ合衆国メリーランド州２１０２８チヤーチビル・メドービユーウエイ２９０９

最終頁に続く

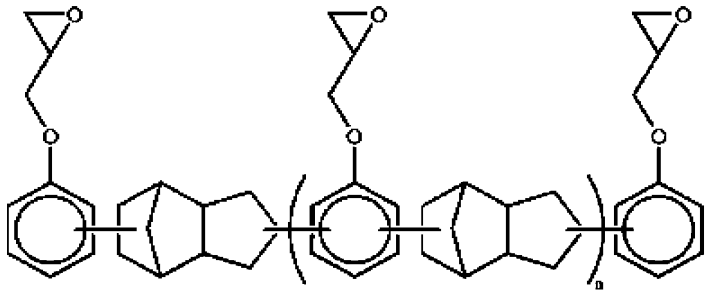
(54)【発明の名称】ピールプライ、このピールプライを用いてコンポジット構造を表面調製し、結合する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
種々のコンポジット基材の表面調製のためのピールプライ系であって、この系は、
（ａ）硬化する第１の樹脂マトリックスに含浸された強化繊維を含むコンポジット基材と；
（ｂ）コンポジット基材の表面に接着した、第１の樹脂マトリックスとは異なる硬化する第２の樹脂マトリックスに含浸された織布を含む、樹脂を豊富に含む除去可能なピールプライとを含み、
ここで、コンポジット基材表面からピールプライを手動で除去すると、第２の樹脂マトリックスの薄膜がコンポジット基材表面に残り、別のコンポジット基材と同時結合し、第２の結合が可能な結合可能な表面を与え、
前記第２の樹脂マトリックスは、
少なくとも２個のエポキシ官能基を含む少なくとも１種類のエポキシ化ノボラック樹脂と；
多価フェノールのジグリシジルエーテルから選択される二官能性エポキシ樹脂と；
アミノフェノールのトリグリシジルエーテルから選択される三官能性エポキシ樹脂と；
硬化剤と；
無機フィラー粒子と
を含む樹脂組成物から作られ、
前記ピールプライは、ピールプライの合計重量を基準として、樹脂含有量が少なくとも

２０重量％であり、
前記織布は、織物模様中に複数の織られた糸を含み、前記糸は、縦方向引張強さが≧７０ｌｂｆ／ｉｎ（１．２３×１０^{4}Ｎ／ｍ）であり、横方向引張強さが≧４０ｌｂｆ／ｉｎ（７．００×１０^{3}Ｎ／ｍ）であり、縦方向線形質量密度が５０～２５０デニールの範囲内、横方向線形質量密度が５０～２５０デニールの範囲内である、ピールプライ系。
【請求項２】
前記糸は、縦方向引張強さが≧８０ｌｂｆ／ｉｎ（１．４０×１０^{4}Ｎ／ｍ）、横方向引張強さが≧５０ｌｂｆ／ｉｎ（８．７６×１０^{3}Ｎ／ｍ）、縦方向線形質量密度が７０～２３０デニールの範囲内、横方向線形質量密度が７０～２３０デニールの範囲内である、請求項１に記載の系。
【請求項３】
第２の樹脂マトリックスの残った薄膜が、除去前の元々のピールプライの厚みの約２％～１５％の厚みを有する、請求項１または２に記載の系。
【請求項４】
樹脂組成物は、以下の構造によってあらわされるエポキシフェノールノボラック樹脂およびエポキシクレゾールノボラック樹脂から選択される少なくとも１種類のエポキシ化ノボラック樹脂を含み、
【化１】



式中、ｎは、０～８の整数であり、Ｒ＝ＨまたはＣＨ$_3$である、請求項１に記載の系。
【請求項５】
樹脂組成物は、以下の構造によってあらわされるジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂をさらに含み、
【化２】



式中、ｎ＝０～７の整数である、請求項１に記載の系。
【請求項６】
前記織布は、布の重量が５０～２５０ｇｓｍの範囲内である、請求項１に記載の系。
【請求項７】
前記織布は、布の重量が７０～２２０ｇｓｍの範囲内である、請求項１に記載の系。
【請求項８】
前記織布は、布の厚みが５０～２５０μｍの範囲内である、請求項１に記載の系。
【請求項９】
前記織布は、布の厚みが１００～２００μｍの範囲内である、請求項１に記載の系。

【請求項１０】
前記織布の糸が、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、エラストマー系材料、ポリアラミド、ポリイミド、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）、ポリオキサゾール、ポリベンズイミダゾール（ＰＢＩ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）およびガラスからなる群から選択される材料から作られる、請求項１に記載の系。
【請求項１１】
前記ピールプライは、ピールプライの合計重量を基準として、樹脂含有量が２０重量％～５０重量％の範囲内である、請求項１に記載の系。
【請求項１２】
前記ピールプライは、ガラス転移温度（T_g）が１４０℃～２００℃の範囲内である、請求項１に記載の系。
【請求項１３】
硬化剤が、BF_3、BCl_3、およびこれらの複合体からなる群から選択される、請求項１に記載の系。
【請求項１４】
前記第２の樹脂マトリックスは、
少なくとも２個のエポキシ官能基を含むエポキシフェノールノボラック樹脂と；
少なくとも２個のエポキシ官能基を含むジシクロペンタジエンを含有するエポキシノボラック樹脂と；
ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルと；
アミノフェノールのトリグリシジルエーテルと；
BF_3、BCl_3、およびこれらの複合体からなる群から選択される硬化剤と；
フュームドシリカと
を含む樹脂組成物から作られる、請求項１に記載の系。
【請求項１５】
ノボラック樹脂は、前記組成物の合計重量を基準として少なくとも２０重量％までを構成する、請求項１に記載の系。
【請求項１６】
種々のコンポジット基材の表面調製のための方法であって、
（ａ）第１の樹脂マトリックスに含浸された強化繊維を含むコンポジット基材を与えることと；
（ｂ）樹脂を豊富に含むピールプライを前記コンポジット基材表面と接触させた状態で置き、前記ピールプライが、
少なくとも２個のエポキシ官能基を含む少なくとも１種類のエポキシ化ノボラック樹脂と；
多価フェノールのジグリシジルエーテルから選択される二官能性エポキシ樹脂と；
アミノフェノールのトリグリシジルエーテルから選択される三官能性エポキシ樹脂と；
硬化剤と；
無機フィラー粒子と
を含む硬化性樹脂組成物に織布を含浸することによって作られ、
前記織布は、織物模様中に複数の織られた糸を含み、前記糸は、縦方向引張強さが≧７０ｌｂｆ／ｉｎ（1.23×10^4Ｎ／ｍ）であり、横方向引張強さが≧４０ｌｂｆ／ｉｎ（7.00×10^3Ｎ／ｍ）であり、縦方向線形質量密度が５０～２５０デニールの範囲内、横方向線形質量密度が５０～２５０デニールの範囲内であることと；
（ｃ）ピールプライとコンポジット基材を同時硬化させることと；
（ｄ）ピールプライからの樹脂の薄膜がコンポジット基材表面に残り、別のコンポジット基材と同時結合し、第２の結合が可能な結合可能な表面を与えるように、コンポジット基材表面からピールプライを除去することととを含む、方法。
【請求項１７】
同時硬化させることが、２３０°Ｆ（１１０℃）よりも高い温度で行われる、請求項１

６に記載の方法。
【請求項１８】
同時硬化させることが、２５０°Ｆ～３７５°Ｆ（１２１℃～１９０℃）の範囲の温度で行われる、請求項１６または１７に記載の方法。
【請求項１９】
結合したコンポジット構造を作成する方法であって、
（ａ）第１の樹脂マトリックスに含浸された強化繊維を含む第１のコンポジット基材を与えることと、
（ｂ）第２の樹脂マトリックスに含浸された強化繊維を含む第２のコンポジット基材を与えることと、
（ｃ）樹脂を豊富に含むピールプライを前記第１のコンポジット基材表面と接触させた状態で置き、前記ピールプライが、
少なくとも２個のエポキシ官能基を含む少なくとも１種類のエポキシ化ノボラック樹脂と；
多価フェノールのジグリシジルエーテルから選択される二官能性エポキシ樹脂と；
アミノフェノールのトリグリシジルエーテルから選択される三官能性エポキシ樹脂と；
硬化剤と；
無機フィラー粒子と
を含む硬化性樹脂組成物に織布を含浸することによって作られ、前記織布は、織物模様中に複数の織られた糸を含み、前記糸は、縦方向引張強さが≧７０ｌｂｆ／ｉｎ（１．２３×10^4Ｎ／ｍ）であり、横方向引張強さが≧４０ｌｂｆ／ｉｎ（７．００×10^3Ｎ／ｍ）であり、縦方向線形質量密度が５０～２５０デニールの範囲内、横方向線形質量密度が５０～２５０デニールの範囲内であることと；
（ｄ）２３０°Ｆ（１１０℃）より高い温度で、ピールプライと第１のコンポジット基材を同時硬化させることと、
（ｅ）ピールプライからの樹脂の薄膜がコンポジット基材表面に残り、結合可能な表面を与えるが、同じ表面に、織布からの繊維材料が残らないように、コンポジット基板表面からピールプライを除去することと、
（ｆ）第１の基材の結合可能な表面または第２の基材の表面のいずれかに接着剤膜を塗布することと、
（ｇ）第１のコンポジット基材の結合可能な表面を、その間の接着剤膜を用いて第２のコンポジット基材の表面と接触させた状態で置くことと、
（ｈ）硬化させ、第１の基材と第２の基材を結合することとを含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、一般的に、結合前に、コンポジット基材、さらに具体的には、樹脂由来のコンポジット基材の表面調製のためのピールプライに関する。
【背景技術】
【０００２】
ハンドサンディング、グリットブラスチングおよびピールプライの除去は、航空宇宙産業で接着剤を結合するために樹脂由来のコンポジット基材の表面を調製する従来法である。ピールプライの除去による接着剤の結合は、かなりの量の労働力を節約し、さらに均一に処理された表面を作成するため、３種類の技術の中で最も一般的である。ピールプライの除去は、通常は、樹脂由来のコンポジット基材の結合表面に、乾燥した織目加工された布材料を貼り付け、次いで、硬化させることを含む。硬化させた後、ピールプライを除去し、すなわち、剥離し、粗い結合表面または織目加工された結合表面があらわれる。しかし、乾燥したピールプライは、剥離した後に結合表面に破壊された残留繊維が残る傾向がある。これにより、残留繊維が欠陥として作用し、コンポジット基材の結合表面を接着剤で完全に濡らすのが妨げられ、接着剤の欠陥が生じるため、接着剤の結合特性が悪くなる

。一般的な業界の経験から、ピールプライプロセスは、結合性能に関して信頼性および予測可能性がなかった。

【発明の概要】

【０００３】

本開示は、剥離した後に残留繊維を残さず、異なる樹脂由来のコンポジット基材とともに十分に機能することができる、樹脂を豊富に含むピールプライを提供する。樹脂を豊富に含むピールプライは、コンポジット基材の樹脂マトリックスとは異なる樹脂マトリックスに含浸された織布で構成される。ピールプライは、コンポジット基材表面からピールプライを手動で除去すると、コンポジット基材表面にピールプライ樹脂の薄膜が残り、結合可能な表面を形成するが、同じ表面に、織布からの繊維材料は残らない。この樹脂を豊富に含むピールプライは、種々の接着剤を用いて信頼性よく結合するために種々のコンポジット表面を改質することができる。したがって、これは「普遍的な」ピールプライであると考えることができる。

【０００４】

本開示は、さらに、上述のピールプライを用い、コンポジット結合表面を調製する方法も提供する。さらに、繊維で強化した樹脂で構成される第１のコンポジット基材表面にピールプライを塗布することと；ピールプライと第１のコンポジット基材を同時硬化させることと；第１のコンポジット基材からピールプライを除去し、コンポジット基材表面にピールプライ樹脂の薄層が残ることと；第１のコンポジット基材の改質した表面と、第２のコンポジット基材表面のうち、少なくとも１つに接着剤膜を塗布することと；第１のコンポジット基材の改質した表面を、その間にある接着剤膜を用い、第２のコンポジット基材表面と接触させることと；硬化させ、基材に結合することとを含む、結合したコンポジット構造を作成する方法が開示される。

【図面の簡単な説明】

【０００５】

【図１】図１は、本開示の樹脂を豊富に含むピールプライの作用機構を模式的に示す。

【図２】図２は、コンポジット基材からピールプライを除去したときに起こる破折線を示す。

【図３】図３は、樹脂を豊富に含むピールプライに使用可能な例示的なポリエステル布の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像である。

【図４】図４は、樹脂を豊富に含むピールプライに使用可能な例示的なガラス繊維の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像である。

【図５】図５は、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後の処理済表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像である。

【図６】図６は、一例における接着剤で結合したさまざまなプリプレグの破壊靱性（G_{1c}）データを示す。

【図７】図７Ａおよび図７Ｂは、一例の破壊靱性（G_{1c}）試験の後に、同時結合したプリプレグの凝集破壊状態を示す光学顕微鏡画像である。

【発明を実施するための形態】

【０００６】

表面処理したコンポジット構造と第２のコンポジット基材との間の強く、長く続く結合を容易にし、促進するように、樹脂を豊富に含むピールプライを用い、繊維で強化した樹脂のコンポジット基材を処理し、処理したコンポジット基材の表面を改質するときに実現可能な利点が発見された。コンポジット基材（１０）の表面は、樹脂を豊富に含むピールプライ（１１）を剥離した後、表面に残る薄い樹脂膜（１２）によって改質される（図１）。ピールプライの作用機構を図１に示す。ピールプライを除去した後に残る樹脂の厚みは、剥離する前の元々のピールプライの厚みの約２％～１５％である。この残留するピールプライ樹脂層は、同時結合や、第２の結合を含む接着剤結合のための一貫性のある表面層を与える。コンポジット結合産業での同時結合は、接着剤を用い、硬化したプリプレグと、未硬化のプリプレグを結合することを意味する。第２の結合は、接着剤を用い、硬化

したプリプレグと、別の硬化したプリプレグを結合することを意味する。硬化中に、ピールプライ樹脂とコンポジット基材の樹脂との混合が最小限になるように、ピールプライ樹脂のレオロジーおよび硬化速度論を制御し、それによって、ピールプライ樹脂配合物は、コンポジット基材の樹脂配合物よりもかなり速い硬化速度論を有する。樹脂を豊富に含むピールプライを、繊維で強化した種々の樹脂のコンポジット基材とともに使用することができるため、「普遍的な」ピールプライであると考えることができる。

【０００７】

本明細書に記載する繊維で強化した樹脂のコンポジット基材は、航空宇宙用構造部品の製造に従来から用いられているプリプレグまたはプリプレグレイアップを含む。「プリプレグ」という用語は、本明細書で使用する場合、マトリックス樹脂に含浸されたシートまたは繊維の層を指す。マトリックス樹脂は、未硬化状態または部分的に硬化した状態で存在していてもよい。「プリプレグレイアップ」という用語は、本明細書で使用する場合、互いに積み重ねた状態で隣接して配置される複数のプリプレグ層を指す。レイアップ内のプリプレグ層は、互いに選択された向きに位置していてもよい。例えば、プリプレグレイアップは、一方向繊維構造を有するプリプレグ層を含んでいてもよく、レイアップの最大寸法、例えば長さに対し、繊維が０°、９０°、選択された角度θ、およびこれらの組み合わせに配向している。特定の実施形態では、プリプレグは、繊維構造の任意の組み合わせ、例えば、一方向および多次元の組み合わせを有していてもよいことがさらに理解されるべきである。

【０００８】

本開示の樹脂を豊富に含むピールプライ（１１）は、図１に示されるように、樹脂マトリックス（１１ｂ）によって含浸された織布（１１ａ）で構成され、樹脂含有量は、含浸される織布の具体的な種類に依存して、ピールプライの合計重量を基準として少なくとも２０重量％である。特定の実施形態では、樹脂含有量は、２０％～５０％の範囲内である。樹脂配合物および布の構成は、ピールプライを除去した後にコンポジット基材表面に破壊された繊維が残らないように選択される。剥離中の破折線（１３）は、図２に示すように、樹脂マトリックス（１１ｂ）内にあるか、または繊維－樹脂界面にあるが、布地（１１ａ）の中にはない。樹脂を豊富に含むピールプライは、硬化させた後にコンポジット基材表面から簡単に除去される。このために、Ｄｒｕｍ　Ｐｅｅｌ　Ｔｅｓｔ　ＡＳＴＭ　Ｄ１７８１にしたがって、１０ｉｎ－ｌｂ／インチ幅以下の剥離強度を示す。

【０００９】

樹脂を豊富に含むピールプライの布地は、織物模様に織られた複数の糸で構成される。それぞれの糸は、互いにねじれた複数の連続した繊維フィラメント（１本の繊維）で構成される。織布は、布の重量が５０～２５０ｇｓｍ（ｇｒａｍｓ／m^2）、好ましくは、７０～２２０ｇｓｍであり、厚みは５０～２５０μｍ、好ましくは、１００～２００μｍである。厚みは、主に、重量および繊維の種類の関数であるが、織り方によっても変わる。織布のための繊維の種類は、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリ乳酸、およびこれらのコポリマー）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、エラストマー系材料、例えば、ＬＹＣＲＡ（登録商標）；高性能繊維、例えば、ポリアラミド（例えば、Ｋｅｖｌａｒ）、ポリイミド、ポリエチレンイミン（ＰＥＩ）、ポリオキサゾール（例えば、Ｚｙｌｏｎ）、ポリベンズイミダゾール（ＰＢＩ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、およびガラスを含む種々の合成材料から選択されてもよい。繊維材料の主な要求事項は、以下のとおりである。繊維材料は、脆くてはならず、必要な引っ張り強度を有する。さらに、この布は、熱硬化仕上げまたは他の従来の仕上げ処理がされてもよい。

【００１０】

糸の大きさは、デニールという線形質量密度の観点であらわされてもよい。デニールは、９０００メートルの糸のグラム単位での重量に等しい。数が小さいほど、糸が細い。布地のロールの場合、ロールの方向に走り、ロールの長さ全体にわたって連続する糸は、縦方向の糸である。ロール方向に対して横方向である短い糸は、横方向の糸と呼ばれる。樹

脂を豊富に含むピールプライの場合、布地は、以下の特徴に基づいて選択される。線形質量密度が５０～２５０デニール、好ましくは、７０～２３０デニールである縦方向糸、線形質量密度が５０～２５０、好ましくは、７０～２３０デニールである横方向糸、縦方向引張強さが少なくとも７０ｌｂｆ／ｉｎ（１．２３×10^4Ｎ／ｍ）、好ましくは、≧８０ｌｂｆ／ｉｎ（１．４０×10^4Ｎ／ｍ）；横方向引張強さが少なくとも４０ｌｂｆ／ｉｎ（７．００×10^3Ｎ／ｍ）、好ましくは、≧５０ｌｂｆ／ｉｎ（８．７６×10^3Ｎ／ｍ）。織物模様は限定されず、平織り、あや織り、斜子織り、繻子織などであってもよい。織り密度は、ポリマー由来の布（すなわち、密な織り方）の場合、高すぎて、樹脂の含浸が小さくなり、糸の含浸が不完全にならないような密度でなければならない。

【００１１】

図３は、樹脂を豊富に含むピールプライに使用可能な例示的なポリエステル布の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像である。この特定の布は、重量が１１０ｇｓｍであり、線形質量密度が１２５デニールの糸である。図３からわかるように、この種のポリエステル布は、密に織られておらず、織り地に小さな開口部を含む。この種のポリエステル布を含むピールプライをコンポジット表面から剥離し、粗い表面を有し、破壊された繊維を含まない樹脂膜が製造される。このような粗い表面は、結合に望ましい。ガラス繊維のような密に織られた布は、コンポジット結合に望ましい表面粗さを作り出すために、樹脂を豊富に含むピールプライを作成するために使用されてもよい。図４は、樹脂を豊富に含むピールプライに使用可能な例示的なガラス繊維を示す。このガラス繊維は、図３に示すポリエステル布よりも密に織られており、厚く、重量は２０５ｇｓｍであり、厚みは１７５μｍである。

【００１２】

ピールプライの樹脂マトリックスは、少なくとも２個のエポキシ官能基を含む少なくとも１種類のエポキシ化ノボラック樹脂と；多価フェノールのジグリシジルエーテルから選択される二官能性エポキシ樹脂と；アミノフェノールのトリグリシジルエーテルから選択される三官能性エポキシ樹脂と；無機フィラー粒子（例えば、フュームドシリカ）と；硬化剤とを含む硬化性樹脂組成物から作られる。エポキシ化ノボラック樹脂は、組成物の合計重量を基準として少なくとも４０重量％、好ましくは、５０～７０重量％を構成する。樹脂組成物の合計重量を基準として、二官能性エポキシ樹脂は、１０～３５重量％、好ましくは、１５～２５重量％の量で存在し、三官能性エポキシ樹脂は、１０～３０重量％、好ましくは、１０～２０重量％の量で存在する。

【００１３】

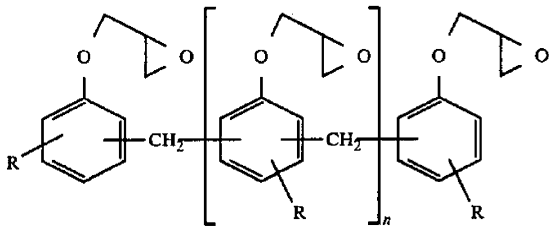
エポキシ化ノボラック樹脂の例としては、酸触媒存在下、フェノール（例えば、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－ノニルフェノール、２，６－キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールＡ、α－ナフトールおよびβ－ナフトール、ナフタレンジオール）と、アルデヒド（例えば、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、フルフラール、グリオキサール、ｐ－ヒドロキシベンズアルデヒド）とを反応させることによって得られるものが挙げられる。

【００１４】

適切なエポキシ化ノボラック樹脂としては、以下の構造Ｉによってあらわされるエポキシフェノールノボラック樹脂とエポキシクレゾールノボラック樹脂を含み、

【化１】

（Ｉ）



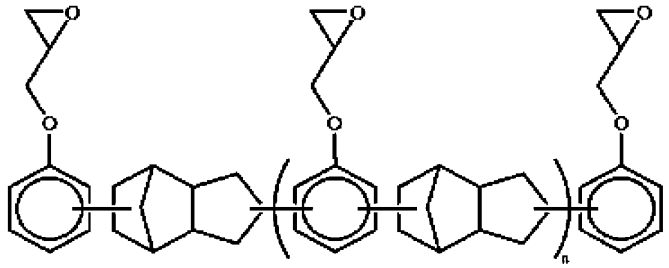
式中、ｎは、０～８の整数であり、Ｒ＝ＨまたはＣＨ$_3$である。Ｒ＝Ｈの場合、樹脂は、フェノールノボラック樹脂である。Ｒ＝ＣＨ$_3$の場合、樹脂は、クレゾールノボラック樹脂である。エポキシフェノールノボラック樹脂は、ＤＥＮ　４２８、ＤＥＮ　４３１、ＤＥＮ　４３８、ＤＥＮ　４３９、ＤＥＮ　４８５としてＤｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．から市販されている。エポキシクレゾールノボラック樹脂は、ＥＣＮ　１２３５、ＥＣＮ　１２７３、ＥＣＮ　１２９９としてＣｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ　Ｃｏｒｐ．から市販されている。

【００１５】

別の適切なエポキシ化ノボラック樹脂は、以下の構造ＩＩによってあらわされるジシクロペンタジエン骨格を有する炭化水素エポキシノボラック樹脂であり、

【化２】

（ＩＩ）



式中、ｎは、０～７の整数である。このような炭化水素エポキシノボラック樹脂の市販例としては、Ｖａｎｔｉｃｏ　Ｉｎｃ．製のＴａｃｔｉｘ（登録商標）７１７５６、Ｔａｃｔｉｘ（登録商標）５５６、Ｔａｃｔｉｘ（登録商標）７５６が挙げられる。一実施形態では、構造Ｉのノボラック樹脂を、構造ＩＩのジシクロペンタジエンを含有するノボラック樹脂と組み合わせて使用する。

【００１６】

適切な二官能性エポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡまたはビスフェノールＦのジグリシジルエーテル、例えば、Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．によって供給されるＥｐｏｎ^{TM}８２８（液体エポキシ樹脂）、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３３１、Ｄ．Ｅ．Ｒ．６６１（固体エポキシ樹脂）が挙げられる。

【００１７】

アミノフェノールのトリグリシジルエーテルは、Ａｒａｌｄｉｔｅ（登録商標）ＭＹ０５１０、ＭＹ　０５００、ＭＹ　０６００、ＭＹ　０６１０としてＨｕｎｔｓｍａｎ　Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓから市販されている。

【００１８】

ピールプライ樹脂組成物中のエポキシ樹脂に適切な硬化剤としては、Ｌｅｗｉｓ　Ａｃｉｄｓ：三フッ化ホウ素（ＢＦ$_3$）、三塩化ホウ素（ＢＣｌ$_3$）、およびこれらの複合体、例えば、ＢＦ$_3$－アミン錯体およびＢＣｌ$_3$－アミン錯体として知られる種類の硬化剤が挙げられる。ＢＦ$_3$－アミン錯体の例としては、Ａｔｏ－Ｔｅｃｈ製のＢＦ３－ＭＥＡ、Ａ

ｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ製のＡｎｃｈｏｒ　１０４０（ベンジルアミンおよびイソプロピルアミンと錯体化したＢＦ３）、Ａｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ製のＡｎｃｈｏｒ　１１１５（イソプロピルアミン付加物と錯体化したＢＦ３）、これもＡｉｒ　Ｐｒｏｄｕｃｔｓ製のＡｎｃｈｏｒ　１１７０（クロロベンジルアミンと錯体化したＢＦ３）が挙げられる。BCl_3－アミン錯体の例としては、Ｏｍｉｎｃｕｒｅ^{TM}ＢＣ－１２０が挙げられる。錯体は、通常の使用条件下で液体または固体の形態を与えるように作られる。多くの市販されているエポキシ系プリプレグとしては、アミン系硬化剤、例えば、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（ＤＤＳ）およびジシアンジアミド（ＤＩＣＹ）が挙げられ、上述の硬化剤、例えば、BF_3液を含むピールプライ樹脂配合物よりもかなり遅い硬化速度を示す。結果として、ピールプライ樹脂配合物は、同時硬化させるプロセス中にプリプレグ樹脂との混合を最低限にするのに十分なほど迅速に硬化させることができる。

【００１９】

微粒子形態（例えば粉末）の無機フィラーをレオロジー調整成分としてピールプライ樹脂組成物に加え、樹脂状組成物の流れを制御し、その凝集を防ぐ。表面膜組成物で使用可能な適切な無機フィラーとしては、フュームドシリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、アルミナが挙げられる。無機フィラーの量は、表面膜組成物の合計重量を基準として１～１０重量％、好ましくは、１～５重量％の範囲内であってもよい。

【００２０】

一実施形態では、ピールプライの樹脂組成物は、樹脂組成物の合計重量を基準として重量パーセントで、約４５～５５％のフェノールノボラックエポキシ樹脂；約５～１５％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂、約２０～３０％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；約１５～２５％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；約５～１５％のBF_3硬化剤、約１～５％の無機フィラーを含んでいてもよい。

【００２１】

さらに、必要な場合、上述の樹脂組成物に１種類以上の有機溶媒をさらに加え、成分を混合しやすくしてもよい。このような溶媒の例としては、限定されないが、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、アセトン、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンを挙げることができる。

【００２２】

樹脂を豊富に含むピールプライは、従来の溶媒コーティングプロセスまたはホットメルトコーティングプロセスを用い、布地中の糸を完全に含浸するように、上述の樹脂組成物を織布にコーティングすることによって作られてもよい。次いで、必要な場合、揮発性内容物を、好ましくは２重量％未満まで減らすために、濡れたピールプライを乾燥させる。室温で一晩風乾させ、次いで、１４０°Ｆ～１７０°Ｆのオーブンで乾燥させるか、または乾燥時間を短くするために、必要な場合は昇温しつつオーブンで乾燥させることによって乾燥を行ってもよい。その後、樹脂を豊富に含む乾燥したピールプライを、反対側に除去可能な剥離紙または合成膜（例えば、ポリエステル膜）を貼り付けることによって保護してもよい。このような剥離紙または合成膜は、表面結合のためにピールプライを使用する前に除去されるはずである。乾燥したピールプライを、未硬化（または部分的に硬化した）樹脂由来のコンポジット基材、例えば、エポキシ由来のプリプレグの表面に塗布する。次いで、ピールプライを、コンポジット基材と合わせて同時硬化させる。次いで、ピールプライを除去し、コンポジット基材の上に薄い樹脂膜を残し、それによって、別のコンポジット基材と接着剤で結合させる準備ができた改質表面を作成する。

【００２３】

２種類のコンポジット基材を同時結合し、さらに第２の結合の場合、すでに硬化した第１のコンポジット基材の改質表面および第２のコンポジット基材表面の少なくとも１つに硬化性接着剤膜を塗布する。第１の硬化したコンポジット基材の改質表面を、接着剤が基材の間にあるように、第２のコンポジット基材と接触させる。次いで、硬化を行い、結合したコンポジット構造を作成する。「硬化させる」、「硬化する」との用語は、本明細書で使用する場合、熱、紫外線露光または放射線によって行われてもよい重合プロセスおよ

び／または架橋プロセスを指す。

【００２４】

樹脂を豊富に含むピールプライと、樹脂由来のコンポジット基材（例えば、エポキシ由来のプリプレグ）の同時硬化は、２３０°Ｆ（１１０℃）より高い温度で、さらに具体的には、２５０°Ｆ～３７５°Ｆ（１２１℃～１９０℃）の範囲の温度で行われてもよい。本明細書に記載する樹脂を豊富に含むピールプライの利点は、最も市販されているプリプレグを、上の硬化範囲内で同時硬化することができることであることが発見された。このようなプリプレグとしては、ＣＹＣＯＭ ９９７、ＣＹＣＯＭ ９７７－２、ＣＹＣＯＭ ９３４、ＣＹＣＯＭ ９７０、ＣＹＣＯＭ ５３１７－３、ＣＹＣＯＭ ５３２０－１、ＣＹＣＯＭ ８５１としてＣｙｔｅｃ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ Ｉｎｃ．から；Ｈｅｘｐｌｙ ８５５２としてＨｅｘｃｅｌ Ｃｏｒｐ．から；Ｔｏｒａｙ ３９００－２としてＴｏｒａｙ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ Ｉｎｃ．から市販された、樹脂をあらかじめ含浸した布地および／またはテープが挙げられる。同時硬化の後、硬化した樹脂を豊富に含むピールプライは、調整した示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法によって測定した場合、１４０℃以上、ある実施形態では、１４０℃～２００℃のガラス転移温度（T_g）を示す。

【実施例】

【００２５】

以下の実施例は、本出願およびその明細書に開示する樹脂を豊富に含むピールプライのいくつかの実施形態の具体例であり、本開示の範囲を限定すると解釈すべきではない。

【００２６】

（実施例１）

ポリエステル布に、重量パーセントで４５％のフェノール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂；１１％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂；２３％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；１４％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；５％の液体BF_3、２％のフュームドシリカで構成される樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。ポリエステル布は、以下の特性を有していた。

布地

平織り、ポリエステル繊維	
重量	８５ｇ／m^2
線形質量密度	縦方向１５０デニール；横方向１５０デニール
引張強度	縦方向１５５ｌｂｆ／ｉｎ（２．７×10^4Ｎ／ｍ）；横方向１２０ｌｂｆ／ｉｎ（２．１×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００５インチ

【００２７】

ホットメルトプロセス、次いで溶媒添加プロセスを用い、樹脂配合物を混合した。ホットメルト混合物を製造した後、樹脂組成物にメチルエチルケトン（ＭＥＫ）溶媒を加え、８２％の固体懸濁物を作成した。濡れた樹脂組成物を、溶媒コーティングプロセスを用いて布地にコーティングし、室温で一晩、次いで、オーブンで乾燥するプロセスによって乾燥させ、揮発性内容物を２％未満まで減らした。乾燥したピールプライは、樹脂含有量が約４３重量％であり、厚みが約１４０μｍであった。

【００２８】

または、室温で、溶媒補助プロセスにおいて、樹脂配合物をＭＥＫと混合してもよい。得られた濡れた樹脂混合物は固形分含有量が８２％であり、これを上に記載したのと同じ様式で布地にコーティングしてもよい。

【００２９】

上述のように乾燥したピールプライを使用し、繊維で強化したエポキシ由来のプリプレグＣＹＣＯＭ ９９７テープ（Ｃｙｔｅｃ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ Ｉｎｃ．製）の表面

を調製した。１７７℃で同時硬化させた後、ピールプライを剥離し、結合のために準備ができた改質表面を残した。Ｄｒｕｍ　Ｐｅｅｌ試験（ＡＳＴＭ　Ｄ１７８１）を行い、ピールプライの剥離強度を評価した。この試験結果から、１１．１ニュートン（２．５ｉｎ－ｌｂ／インチ幅）が示された。このことは、ピールプライが簡単に剥離されたことを示す。ＡＴＲ－ＦＴＩＲ（減衰全反射）による表面分析を行い、硬化してピールプライを除去した後のプリプレグの処理済表面を試験した。ピールプライ樹脂の約３～約１０μｍの薄層がプリプレブの上部に残っていることがわかった。図５は、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後の処理済表面の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像であり、布地から破壊された繊維が残っていないことを示している。

【００３０】

（実施例２）

ポリエステル布に、重量パーセントで４５％のフェノール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂；１１％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂；２２．５％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；１３．５％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；６％のBF_3－ＭＥＡ；２％のフュームドシリカを含む樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。この布は、以下の特性を有していた。

布地

平織りのねじれたポリエステル繊維	
重量	１１０ｇ／m^2
線形質量密度	縦方向１２６デニール；横方向１２６デニール
引張強度	縦方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）；横方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００４５インチ

【００３１】

樹脂配合物を実施例１と同じ様式で混合し、布地にコーティングし、乾燥させ、試験した。同様の結果がみられ、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後、プリプレグの上部に約３～１０μｍのピールプライ樹脂の薄層が残ったが、布地からの破壊された繊維は残らなかった。

【００３２】

（実施例３）

ポリエステル布に、重量パーセントで４４．５％のフェノール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂；９％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂；２２％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；１８％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；４．７％の液体BF_3、１．８％のフュームドシリカで構成される樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。ポリエステル布は、以下の特性を有していた。

布地

平織り、ポリエステル繊維	
重量	８５ｇ／m^2
線形質量密度	縦方向１５０デニール；横方向１５０デニール
引張強度	縦方向１５５ｌｂｆ／ｉｎ（２．７×10^4Ｎ／ｍ）；横方向１２０ｌｂｆ／ｉｎ（２．１×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００５インチ

【００３３】

樹脂配合物を実施例１と同じ様式で混合し、布地にコーティングし、乾燥させ、試験し

た。同様の結果がみられ、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後、プリプレグの上部に約３～１０μｍのピールプライ樹脂の薄層が残ったが、布地からの破壊された繊維は残らなかった。

【００３４】

（実施例４）

ポリエステル布に、重量パーセントで４４％のフェノール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂；９％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂；２２％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；１７％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；６％のBF_3－ＭＥＡ、２％のフュームドシリカで構成される樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。ポリエステル布は、以下の特性を有していた。

布地

平織りのねじれたポリエステル繊維	
重量	１１０ｇ／m^2
線形質量密度	縦方向１２６デニール；横方向１２６デニール
引張強度	縦方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）；横方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００４５インチ

【００３５】

樹脂配合物を実施例１と同じ様式で混合し、布地にコーティングし、乾燥させ、試験した。同様の結果がみられ、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後、プリプレグの上部に約３～１０μｍのピールプライ樹脂の薄層が残ったが、布地からの破壊された繊維は残らなかった。

【００３６】

（実施例５）

ポリエステル布に、重量パーセントで４５．５％のフェノール－ホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂；１１．４％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂；２２．８％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；１３．７％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；４．８％の液体BF_3、１．８％のフュームドシリカで構成される樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。ポリエステル布は、以下の特性を有していた。

布地

平織りのねじれたポリエステル繊維	
重量	１１０ｇ／m^2
線形質量密度	縦方向１２６デニール；横方向１２６デニール
引張強度	縦方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）；横方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００４５インチ

【００３７】

樹脂配合物を実施例１と同じ様式で混合し、布地にコーティングし、乾燥させ、試験した。同様の結果がみられ、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後、プリプレグの上部に約３～１０μｍのピールプライ樹脂の薄層が残ったが、布地からの破壊された繊維は残らなかった。

【００３８】

（実施例６）

ガラス繊維に、重量パーセントで４４．５％のフェノール－ホルムアルデヒドノボラッ

クエポキシ樹脂；８．９％のジシクロペンタジエンを含有するノボラックエポキシ樹脂；２２．３％のビスフェノールＡのジグリシジルエーテル；１７．８％のアミノフェノールのトリグリシジルエーテル；４．７％の液体BF_3、１．８％のフュームドシリカで構成される樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。ガラス繊維は、以下の特性を有していた。

布地

平織り、ガラス繊維	
重量	２０７ｇ／m^2
引張強度	縦方向３５０ｌｂｆ／ｉｎ（６．１×10^4Ｎ／ｍ）；横方向２６０ｌｂｆ／ｉｎ（４．６×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００７インチ

【００３９】

樹脂配合物を実施例１と同じ様式で混合し、布地にコーティングした。乾燥させた後、乾燥ピールプライは、樹脂含有量が約２８重量％であり、厚みが約１９５μｍであった。次いで、樹脂を豊富に含むピールプライを実施例１と同じ様式で試験した。同様の結果がみられ、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後、プリプレグの上部に約３～１０μｍのピールプライ樹脂の薄層が残ったが、布地からの破壊された繊維は残らなかった。

【００４０】

（実施例７）

ポリエステル布に、実施例６に開示した樹脂配合物を含浸させることによって、樹脂を豊富に含むピールプライを調製した。ポリエステル布は、以下の特性を有していた。

布地

平織りのねじれたポリエステル繊維	
重量	１１０ｇ／m^2
線形質量密度	縦方向１２６デニール；横方向１２６デニール
引張強度	縦方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）；横方向１０５ｌｂｆ／ｉｎ（１．８×10^4Ｎ／ｍ）
厚み	約０．００４５インチ

【００４１】

樹脂配合物を実施例１と同じ様式で混合し、布地にコーティングし、乾燥させ、試験した。同様の結果がみられ、樹脂を豊富に含むピールプライを除去した後、プリプレグの上部に約３～１０μｍのピールプライ樹脂の薄層が残ったが、布地からの破壊された繊維は残らなかった。

【００４２】

（実施例８）

ダブルオーバーラップ剪断試験

ＣＹＣＯＭ　９７０プリプレグ（Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｉｎｃ．製）を、市販の接着剤ＦＭ　３１８　Ｍ．０５ｐｓｆ（Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｉｎｃ．製）を用いて互いに結合した。各試験温度で３～４個の結合したプリプレグサンプルを試験した。結合前に、実施例１に記載した樹脂を豊富に含むピールプライを用いてプリプレグの結合表面を調製した。表２は、ダブルオーバーラップ剪断試験（ＡＳＴＭ　Ｄ３５２８）に基づく２３℃、－５５℃、７２℃の試験温度での平均剪断データを示す。表２からわかるように、ピールプライは、種々の試験温度で凝集破壊を促進する。

【表１】

表２

試験温度	平均剪断力（ＭＰａ）
２３℃	３５．５
－５５℃	３２．９
７２℃	３１．７

【００４３】

（実施例９）

二重片持ち梁試験

種々の市販のプリプレグ材料と、市販の接着剤ＦＭ　３０９－１（Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｉｎｃ．製）を用い、結合したプリプレグサンプルを作成した。結合前に、実施例１に記載した樹脂を豊富に含むピールプライを用いてプリプレグの結合表面を調製した。二重片持ち梁試験（ＡＳＴＭ　Ｄ５５２８）を２３℃および－５５℃で行い、結合したプリプレグの層間破壊靱性（G_{1c}）を測定し、結果を図６に示す。

【００４４】

ＣＹＣＯＭ　５３１７－６プリプレグ（Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｉｎｃ．製）を、構造接着剤ＦＭ　３０９－１　Ｍ．０５ｐｓｆを用いて同時結合した。同時結合する前に、図４に示すガラス繊維を用いて作成した樹脂を豊富に含むピールプライを用い、プリプレグの１つに結合表面を調製した。図７Ａおよび図７Ｂは、同時結合したプリプレグのG_{1c}試験後の凝集破壊状態を示す。

【００４５】

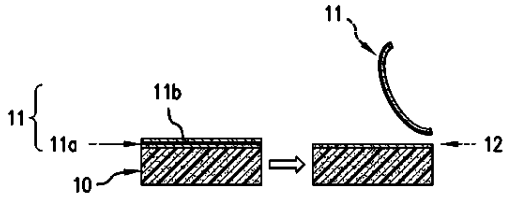
「第１」、「第２」などの用語は、ここでは、任意の順序、量または重要性を示すものではなく、ある要素を別の要素と区別するために用いられ、「１つの（ａ）」および「１つの（ａｎ）」という用語は、ここでは、量の限定を示すものではなく、少なくとも１つの参照されている物品が存在することを示す。ある量と組み合わせて使用される「おおよそ」または「約」という修飾語は、述べられている値を含み、その内容によって示される意味を有する（例えば、特定の量の測定に伴う程度の誤差を含む）。「（ｓ）」という接尾語は、本明細書で使用する場合、修飾する用語の単数形および複数形の両方を含むことを意図しており、そのため、その用語の１個以上を含む（例えば、金属（ｍｅｔａｌ（ｓ））は、１種類以上の金属を含む）。本明細書に開示される範囲は、両端を含み、独立して組み合わせ可能である（例えば、「約２５ｗｔ％まで」の範囲、またはさらに具体的には、約５ｗｔ％～約２０ｗｔ％」の範囲は、終点および「約５ｗｔ％～約２５ｗｔ％」などのすべての中間値を含む）。

【００４６】

種々の実施形態が本明細書に記載されているが、その要素、変更または改良の種々の組み合わせが当業者によってなされてもよいことは本明細書から明らかであり、本発明の範囲内である。それに加え、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、本発明の教示に具体的な状況または物質をあてはめるために、多くの改変がなされてもよい。したがって、本発明は、本発明を実施するために想定される最良の形態として開示されている特定の実施形態に限定されず、本発明は、添付の特許請求の範囲に入るあらゆる実施形態を含むだろう。

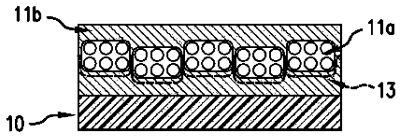
【図１】

図１



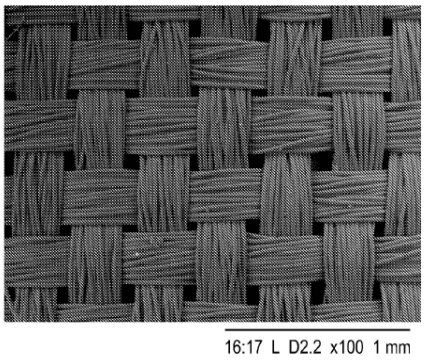
【図２】

図２



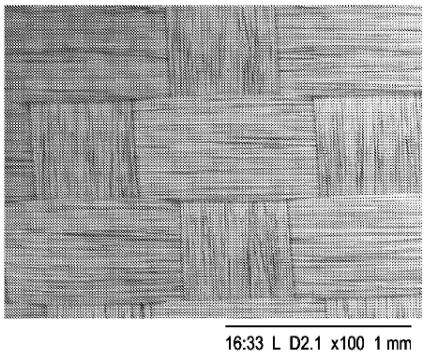
【図３】

図３



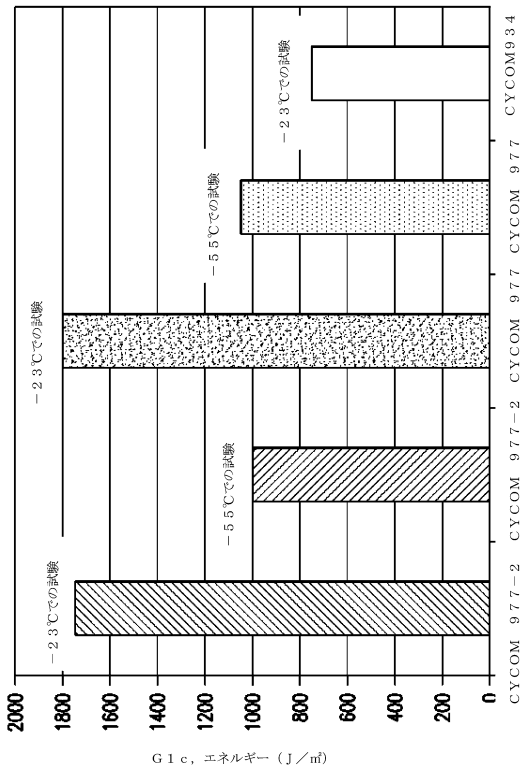
【図４】

図４



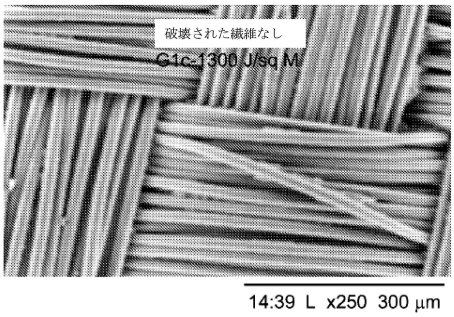
【図６】

図６



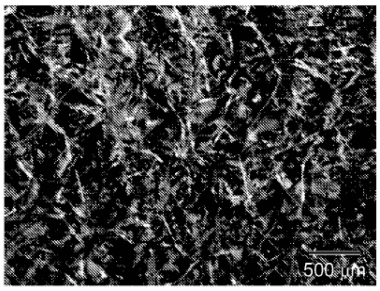
【図５】

図５



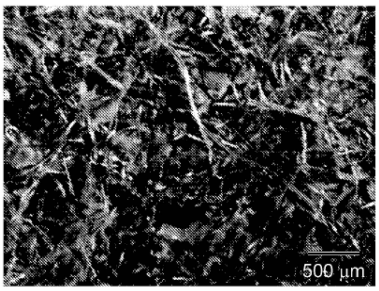
【図７】

図７Ａ



同時結合した側

図７Ｂ



あらかじめ硬化させた側

フロントページの続き

(72)発明者　シヤー，クナル・ガウラング
インド・グジヤラート３８０００９・アーメダバード・サテライト・ビハインドファンリパブリク
コンプレツクス・アサワリアパートメント　エフ－３０３

審査官　安積　高靖

(56)参考文献　特開２００９－２２１３９０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／０２２９７４７（ＵＳ，Ａ１）
特表２００９－５３５４４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　　１／００－４３／００
Ｂ２９Ｃ　６３／００－６５／８２
Ｃ０８Ｊ　　５／０４－　５／１０、５／２４
Ｂ２９Ｂ　１１／１６