

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-242083

(P2010-242083A)

(43) 公開日 平成22年10月28日(2010.10.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 A	4J002
CO8L 53/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	
CO8K 7/02 (2006.01)	CO8L 53/00	
	CO8K 7/02	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-67173 (P2010-67173)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデー、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成22年3月24日 (2010.3.24)	(74) 代理人	100137545 弁理士 荒川 聡志
(31) 優先権主張番号	12/414,707	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(32) 優先日	平成21年3月31日 (2009.3.31)	(74) 代理人	100129779 弁理士 黒川 俊久
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	シャオメイ・ファン アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、カーライル・ドライブ、1206番 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化複合材組成物

(57) 【要約】

【課題】樹脂トランスファー成形条件下で効率的に使用できる十分低い粘度を示すが、硬化後は優れた靱性その他の性質を示す繊維強化複合材料を形成する未硬化組成物を提供すること。

【解決手段】一態様では、本発明は、(a) 繊維成分、及び(b) 有機組成物とを含む硬化複合材組成物を形成する。有機組成物は、硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む。ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相は約1nm~約500nmの範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相は硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布する。硬化複合材組成物を作る物品及び方法も提供される。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 繊維成分、及び

(b) 硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物

を含む硬化複合材組成物であって、

ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相が約 1 nm ~ 約 500 nm の範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布している、硬化複合材組成物。

【請求項 2】

未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物に由来する構造単位を含んでいて、熱可塑性ブロック共重合体が未硬化エポキシ樹脂に実質的に可溶性であるが、硬化エポキシ樹脂には実質的に不溶性である、請求項 1 記載の硬化複合材組成物。

【請求項 3】

前記配合物が、注入温度で約 20 cP ~ 約 1200 cP の粘度を有する、請求項 2 記載の硬化複合材組成物。

【請求項 4】

前記配合物が、該配合物の総重量を基準にして約 60 重量% ~ 約 98 重量% の未硬化エポキシ樹脂の濃度と、該配合物の総重量を基準にして約 2 重量% ~ 約 40 重量% の熱可塑性ブロック共重合体の濃度で特徴付けられる、請求項 2 記載の硬化複合材組成物。

【請求項 5】

請求項 1 記載の組成物を含む物品。

【請求項 6】

宇宙船の部品である、請求項 5 記載の物品。

【請求項 7】

タービン動翼である、請求項 5 記載の物品。

【請求項 8】

硬化複合材料の製造方法であって、当該方法が、

(a) 未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物にして、熱可塑性ブロック共重合体が未硬化エポキシ樹脂に実質的に可溶性であるが、硬化エポキシ樹脂には実質的に不溶性である配合物に繊維構造体を接触させて未硬化中間体を形成する段階であって、該接触が真空樹脂トランスファー成形条件下で実施される段階、及び

(b) 未硬化中間体を硬化させて硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む硬化複合材料を形成する段階

を含んでおり、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相が約 1 nm ~ 約 500 nm の範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布する、方法。

【請求項 9】

(a) 繊維成分、及び

(b) 未硬化エポキシ樹脂と、ポリメチルメタクリレートとポリブチルアクリレートとのジブロック共重合体及びポリスチレンとポリブチルアクリレートとポリメチルメタクリレートとのトリブロック共重合体からなる群から選択される熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物

を含む未硬化複合材組成物であって、熱可塑性ブロック共重合体が未硬化エポキシ樹脂に実質的に可溶性であるが、硬化エポキシ樹脂には実質的に不溶性である、未硬化複合材組成物。

【請求項 10】

(a) 炭素繊維成分、及び

(b) 硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ジブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物

10

20

30

40

50

を含む硬化複合材組成物であって、ナノ粒子状熱可塑性ジブロック共重合体不連続相が約 1 nm ~ 約 500 nm の範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布する、硬化複合材組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硬化複合材組成物に関する。さらに、本発明は、真空樹脂トランスファー成形法を用いて製造される強化複合材組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

繊維強化複合材料は通例軽量ではあるが高強度の材料であり、優れた剛性、耐衝撃性、耐疲労性その他の望ましい機械的特性を示す。かかる繊維強化複合材料は優れた耐食性も示すことが多い。繊維強化複合材料は、航空機、宇宙船、自動車、鉄道車両、船舶、建設材料、スポーツ用品その他の高強度と軽量さの組合せが望まれる商業及び技術用途を始め、様々な用途で使用される。

【0003】

繊維強化複合材料は、繊維成分と未硬化の熱硬化性樹脂成分とを含むプリプレグから製造できる。通例、シート状のプリプレグを積層して型に入れ、熱硬化させる。しかし、この方法は労働集約的であり、他の製造技術よりもコストが高くなることが多い。

【0004】

用途によっては、繊維強化複合材料は 1 以上の物性が不十分であり、改善が必要とされる。例えば、航空機の翼構造などの用途では、飛行中の異物衝突に起因する部材破損及び地上整備活動に起因する損傷（例えば工具の落下、フォークリフト接触によるもの）などを避けるために要求される高レベルの耐久性を達成するため、耐衝撃性の向上が必要とされることがある。また、複合材料における衝撃損傷は概して肉眼では視認できないので、衝撃を受けてから非破壊検査まで主耐荷構造がその全設計荷重を支えることができることが重要である。

【0005】

近年、繊維強化複合材料の製造に樹脂トランスファー成形プロセスが広く使用されている。樹脂トランスファー成形プロセスでは、繊維構造体（「プリフォーム」ともいう。）に減圧下で樹脂材料を注入する。プリフォーム全体への樹脂の均一な分散と最終複合材構造体の所望の厚さを達成するため、空気圧制御式樹脂注入（controlled atmospheric pressure resin infusion）法のようなある種の樹脂トランスファー成形プロセスでは部分真空が利用されるが、ダブルバッグ真空注入（DBVI；double bag vacuum infusion）のような他のプロセスでは、複数の真空バッグが導入される。しかし、プリフォームに過剰な樹脂が注入されるので、公知の樹脂トランスファー成形プロセスでは、従来のオートクレーブ硬化した複合材構造に比べると、常に樹脂が多く、プライ当たりの厚さが大きく、繊維量の少ない最終複合材構造を生じるのが通例であった。さらに、樹脂トランスファー成形法では、プリフォームが樹脂成分で完全に濡れて含浸されるように、樹脂成分の注入粘度が比較的低いことを要するのが通例であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】米国特許第 7 4 1 9 6 2 7 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この分野では従前多大な進歩がなされてきたが、要求のもと厳しい用途で必要とされる物性及び性能の向上を示す繊維強化複合材料を提供するため、一段の改良が求められている。さらに、樹脂トランスファー成形法を用いて繊維強化複合材料へと容易かつ効率的に

10

20

30

40

50

転化される未硬化材料系を同定することが求められている。そこで、一態様では、未硬化組成物であって、樹脂トランスファー成形条件下で効率的に使用できる十分低い粘度を示すが、硬化後は優れた靱性その他の性質を示す繊維強化複合材料を与える組成物が求められている。本発明は、複合材組成物の上記その他の課題に対する追加の解決手段も提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一態様では、本発明は、(a) 繊維成分及び(b) 硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物を含む硬化複合材組成物であって、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相が約1 nm～約500 nmの範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布している、硬化複合材組成物を提供する。

10

【0009】

別の態様では、本発明は、硬化複合材料の製造方法であって、当該方法が、(a) 未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物にして、熱可塑性ブロック共重合体が未硬化エポキシ樹脂に実質的に可溶性であるが、硬化エポキシ樹脂には実質的に不溶性である配合物に繊維構造体を接触させて未硬化中間体を形成する段階であって、該接触が真空樹脂トランスファー成形条件下で実施される段階、及び(b) 未硬化中間体を硬化させて硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む硬化複合材料を形成する段階を含んでおり、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相が約1 nm～約500 nmの範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布する、方法を提供する。

20

【0010】

さらに別の態様では、本発明は、(a) 繊維成分、及び(b) 未硬化エポキシ樹脂と、ポリメチルメタクリレートとポリブチルアクリレートとのジブロック共重合体及びポリスチレンとポリブチルアクリレートとポリメチルメタクリレートとのトリブロック共重合体からなる群から選択される熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物を含む未硬化複合材組成物であって、熱可塑性ブロック共重合体が未硬化エポキシ樹脂に実質的に可溶性であるが、硬化エポキシ樹脂には実質的に不溶性である、未硬化複合材組成物を提供する。

30

【0011】

別の態様では、本発明は、(a) 炭素繊維成分、及び(b) 硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ジブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物を含む硬化複合材組成物であって、ナノ粒子状熱可塑性ジブロック共重合体不連続相が約1 nm～約500 nmの範囲内のドメインサイズ分布を有し、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布している、硬化複合材組成物を提供する。

【0012】

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点については、以下の詳細な説明を参照することによって理解を深めることができよう。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下の明細書及び特許請求の範囲では、多くの用語について言及するが、これらは、以下の意味をもつものとして定義される。

40

【0014】

単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

【0015】

「任意」又は「適宜」という用語は、その用語に続いて記載された事象又は状況が起きても起こらなくてもよいことを意味しており、かかる記載はその事象又は状況が起きた場合と起こらない場合とを包含する。

【0016】

50

本明細書及び特許請求の範囲では、数量を表すに際し、関連する基本的機能を変化させずに変更し得る数量に近似的用語を用いることがある。例えば、「約」又は「実質的」のような用語で修飾した値は、記載された正確な数値に限定されるものではない。場合によっては、近似表現はその値を測定する機器の精度に対応する。同様に、ある用語に関して「～を含まない」又は「～のない」という用語を用いることもあるが、これは、そのものが無視できる数又は痕跡量存在してはいるが、依然として存在していないとみなせる場合も包含する。本明細書及び特許請求の範囲において、数値限定の範囲は互いに結合及び/又は交換可能であり、かかる範囲はその上下限で規定され、前後関係等から明らかでない限り、その範囲に含まれるあらゆる部分範囲を包含する。

【0017】

上述の通り、一実施形態では、本発明は、(a) 繊維成分及び(b) 硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物を含む硬化複合材組成物であって、不連続相が硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布している、硬化複合材組成物を提供する。

【0018】

一実施形態では、繊維成分は、製織繊維を含んでいても、不織繊維を含んでいてもよい。繊維成分の非限定的な例としては、炭素繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、石英繊維、無機繊維、ポリマー繊維、例えばアラミド繊維、超高分子量ポリエチレン、伸びきり鎖ポリエチレン、ポリベンゾイミダゾールなどが挙げられる。一実施形態では、繊維成分は連続繊維である。別の実施形態では、繊維成分は不連続である。一実施形態では、繊維は布、編組(ブレード)又はマットであってもよい。他の実施形態では、繊維成分は製織又は不織繊維の1以上の層を含んでいてもよい。

【0019】

一実施形態では、繊維成分は連続繊維の不織繊維である。不織繊維の例としては、特に限定されないが、スパンボンド、スパンレース又はファブリックメッシュが挙げられる。スパンボンド繊維は、連続紡糸した連続繊維を熱的に結合して製造される。スパンレース繊維は連続紡糸した連続繊維を機械的に結合して製造される。一実施形態では、繊維は不織メッシュ繊維である。繊維成分の寸法は、硬化複合材組成物の用途に応じて変更し得る。典型的には、繊維成分を構成する繊維は約1 µm ~ 約100 µmの直径を有する。

【0020】

上述の通り、本発明で提供する硬化複合材組成物は繊維成分と有機組成物成分とを含んでいるが、有機組成物は硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む。一実施形態では、硬化複合材組成物は未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物に由来する構造単位を含む。典型的には、未硬化エポキシ樹脂は、複数のエポキシ基を有する反応性モノマーを含む。未硬化エポキシ樹脂は硬化時に熱硬化性樹脂に転化し得る。一実施形態では、未硬化エポキシ樹脂は2つのエポキシ基を有する1種以上のモノマーを含んでおり、硬化剤で処理するとエポキシ樹脂は硬化エポキシ樹脂へと転化される。

【0021】

好適な未硬化エポキシ樹脂の例としては、以下の成分：多価フェノールポリエーテルアルコール、エポキシ化フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂のようなノボラック樹脂のグリシジルエーテル、単核二価及び三価フェノールのグリシジルエーテル、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のようなビスフェノールのグリシジルエーテル、多核フェノールのグリシジルエーテル、脂肪族ポリオール、脂肪族二塩基ジグリシジルエーテルのようなグリシジルエーテル、グリシジルアミド及びアミド含有エポキシのような窒素含有グリシジルエポキシ類、シアヌル酸のグリシジル誘導体、メラミン系グリシジル樹脂、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテルアミンのようなグリシジルアミン、グリシジルトリアジン、チオグリシジルエーテル、ケイ素含有グリシジルエーテル、モノエポキシアルコール、グリシジルアルデヒド、2,2'-ジアルキルビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキシド及びビス(

10

20

30

40

50

2, 3 - エポキシシクロペンチル) エーテル、の 1 種以上を含むエポキシ樹脂が挙げられる。

【0022】

本発明の実施に際して使用し得る追加のエポキシ樹脂は、以下の成分：オクタデシレンオキシド、エピクロルヒドリン、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、メタクリル酸グリシジル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル(例えば、Shell Chemical社(米国テキサス州ヒューストン)から「EPON 828」、「EPON 1004」及び「EPON 1001 F」という商標で市販されているもの並びにDow Chemical社(米国ミシガン州ミッドランド)から「DER-332」及び「DER-334」という商標で市販されているもの)、ビスフェノールFのジグリシジルエーテル(例えば、Ciba-Geigy社(米国ニューヨーク州ホウソン)から「ARALDITE GY281」という商標で市販されているもの及びShell Chemical社から「EPON 862」という商標で市販されているもの)、ビニルシクロヘキセンジオキシド(例えば、Union Carbide社(米国コネチカット州ダンベリー)の「ERL 4206」という商品名の製品)、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、Union Carbide社の「ERL-4221」という名称の製品)、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサメタジオキササン(例えば、Union Carbide社の「ERL-4234」という商品名の製品)、アジピン酸ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)(例えば、Union Carbide社の「ERL-4299」という商品名の製品)、ジペンテンジオキシド(例えば、Union Carbide社の「ERL-4269」という商品名の製品)、エポキシ化ポリブタジエン(例えば、FMC社の「OXIRON 2001」という商品名の製品)、エポキシシラン(例えば - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン及び - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン)、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば、Ciba-Geigy社の「ARALDITE RD-2」という商品名の製品)、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル(例えば、Shell Chemical社の「EPONEX 1510」という商品名の製品)、並びにフェノール - ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル(例えば、Dow Chemical社の「DEN-431」及び「DEN-438」という商品名の製品)の1種以上を含んでいてもよい。追加の好適なエポキシ樹脂の非限定的な例として、Cytec Engineered Materials社(米国アリゾナ州テンピー)から市販されている高強靱化エポキシ樹脂「Cycom 977-2」並びにエポキシ樹脂「Cycom 977-20」、「Cycom PR520」及び「Cycom 5208」、Hexcel社(カリフォルニア州ダブリン)の「HexFlow RTM-6」、二液性アミン硬化型エポキシ系「HexFlow VRM 34」、並びにHenkel-Loctite社(カリフォルニア州ベイポイント)から市販されている「LX70412.0」が挙げられる。

【0023】

上述の通り、硬化複合材組成物は、未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物(未硬化配合物)に由来する構造単位を含む。一実施形態では、未硬化エポキシ樹脂は、配合物中にその総重量を基準にして約60重量%~約98重量%に相当する量で存在する。別の実施形態では、未硬化エポキシ樹脂は、配合物中にその総重量を基準にして約80重量%~約98重量%に相当する量で存在する。さらに別の実施形態では、未硬化エポキシ樹脂は、配合物中にその総重量を基準にして約85重量%~約95重量%に相当する量で存在する。

【0024】

上述の通り、一実施形態では、硬化複合材組成物は、熱可塑性ブロック共重合体を含むナノ粒子状不連続相と硬化エポキシ連続相とを含む有機組成物を含む。一実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体はジブロック共重合体である。別の実施形態では、熱可塑性ブ

10

20

30

40

50

ブロック共重合体はトリブロック共重合体である。熱可塑性ブロック共重合体の非限定的な例としては、ポリオレフィンブロック共重合体、ポリエステルブロック共重合体、アクリレートエステルブロック共重合体、ポリアミド、ポリスルホンブロック共重合体、ポリイミドブロック共重合体、ポリエーテルイミドブロック共重合体、ポリエーテルスルホンブロック共重合体、ポリフェニレンスルフィドブロック共重合体、ポリエーテルケトンブロック共重合体、ポリエーテルエーテルケトンブロック共重合体、ポリスチレンブロック共重合体（例えば、水素化ポリスチレンブロックを含むブロック共重合体、アタクチックポリスチレンブロックを含むブロック共重合体）、ポリアクリレートブロック共重合体、ポリメチルメタクリレートブロック共重合体、ポリアクリロニトリルブロック共重合体、ポリアセタールブロック共重合体、ポリカーボネートブロック共重合体、ポリフェニレンエーテルブロック共重合体、エチレン-酢酸ビニルブロック共重合体及びポリ酢酸ビニルブロック共重合体が挙げられる。

10

【0025】

一実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は、2つのポリメチルメタクリレートブロックとポリブチルアクリレートブロックとを含むブロック共重合体である（P M M A - P B A - P M M A）。別の実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は、ポリスチレンブロックとポリブチルアクリレートブロックとポリメチルメタクリレートブロックとを含んでおり、P S - P B A - P M M Aと表される。

【0026】

一実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は約82 k D a以上の重量平均分子量を有する。別の実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は約82 k D a～約160 k D aの重量平均分子量を有する。

20

【0027】

上述の通り、本発明で提供する硬化複合材組成物は、繊維成分、及び硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物を含む。有機組成物は、未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物から調製できる。一実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は、配合物の総重量を基準にして約2重量%～約40重量%に相当する量で存在する。別の実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は、配合物の総重量を基準にして約2重量%～約25重量%に相当する量で存在する。さらに別の実施形態では、熱可塑性ブロック共重合体は、配合物の総重量を基準にして約5重量%～約15重量%に相当する量で存在する。

30

【0028】

様々な実施形態において、熱可塑性ブロック共重合体は、未硬化エポキシ樹脂には実質的に可溶性であるが、複合材組成物における対応する硬化エポキシ樹脂には実質的に不溶性である。様々な実施形態において、本発明は、硬化複合材組成物全体に実質的に均一に分布したナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体相を含む硬化複合材組成物を提供する。一実施形態では、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相は、約1 nm～約1 μ mの範囲内のドメインサイズ分布を有する。別の実施形態では、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相は、約1 nm～約500 nmの範囲内のドメインサイズ分布を有する。さらに別の実施形態では、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相は、約1 nm～約250 nmの範囲内のドメインサイズ分布を有する。さらに別の実施形態では、ナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相は、約1 nm～約100 nmの範囲内のドメインサイズ分布を有する。一実施形態では、不連続相は、さらに小さなナノ粒子の凝集体の形態をなしていてもよい。別の実施形態では、さらに小さなナノ粒子の凝集体は約10 nm～約500 μ mの範囲内のドメインサイズを有する。

40

【0029】

上述の通り、本発明で提供する硬化複合材組成物は、未硬化エポキシ樹脂と、該未硬化エポキシ樹脂に可溶性の熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物を繊維成分に注入することによって製造し得る。一態様では、本発明は、かかる配合物であって、その粘度が比較的低いことから、硬化複合材組成物の製造に使用するのに特に適しているものを提供す

50

る。一実施形態では、硬化複合材組成物の製造に使用される配合物は、本明細書で樹脂注入とも呼ぶプロセスで繊維成分と完全かつ均一に接触させるのに特に良好な粘度特性を有する。一実施形態では、樹脂注入は、真空樹脂トランスファー成形法（以下、「VARTM」ともいう。）を用いて実施される。一実施形態では、未硬化エポキシと熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物は、注入段階が実施される温度（注入温度）で約20cP～約1200cPの粘度を有する。別の実施形態では、この配合物は注入温度で約20cP～約600cPの粘度を有する。典型的には、注入温度は室温～約100の範囲内にあるが、これよりも低い注入温度も高い注入温度も使用できる。

【0030】

一実施形態では、本発明は、未硬化エポキシ樹脂と、硬化複合材組成物が複雑な形状の物品をなす場合にも繊維成分と完全に接触するのに適したゲル化時間を有する熱可塑性ブロック共重合体とを含む配合物を用いる。

10

【0031】

硬化エポキシ連続相とナノ粒子状熱可塑性ブロック共重合体不連続相とを含む有機組成物は、実施形態によっては、連続相と不連続相のいずれか又は双方でガラス転移が観察できることを特徴とする。一実施形態では、硬化複合材組成物は、約85を超えるガラス転移温度（Tg）を示す。別の実施形態では、硬化複合材組成物は、約100～約250のガラス転移温度を有する。

【0032】

本発明で提供する硬化複合材組成物は、幾つかの実施形態では、亀裂発生に対して特に耐性である。一実施形態では、複合材組成物は、54～70で2000サイクルの温湿度試験後の標準試験クーポンでの微小亀裂密度が断面1cm²当たり微小亀裂約2個未満である。別の実施形態では、試験プロトコル後に0°、90°及び45°でカットした試験クーポンで観察される各微小亀裂の長さが800μm未満である。

20

【0033】

本発明で提供する硬化複合材組成物は、優れた靱性を示す。例えば、硬化複合材組成物は、ASTM D5045に準拠して測定して約1.2in-lb/in²～約8in-lb/in²のGIC樹脂靱性を示す。別の実施形態では、硬化複合材組成物は、ASTM D5045に準拠して測定して約1.6in-lb/in²～約2.5in-lb/in²のGIC樹脂靱性を示す。別の実施形態では、硬化複合材組成物は、ASTM D5045に準拠して測定して約0.8psi-in^{1/2}～約1psi-in^{1/2}のGIC樹脂靱性を示す。

30

【0034】

当業者には自明であろうが、本発明で提供する硬化複合材組成物は、本明細書に記載したような卓越した性能特性が必要とされる物品の製造に広く応用できる。様々な実施形態において、本発明の硬化複合材組成物を含む物品は、高強度と軽量さの組合せが必要とされる航空宇宙用途で特に有用である。例えば、本発明の硬化複合材組成物は、航空機用の高強度軽量部材（例えば主翼、機体、航空機エンジンのタービン動翼など）の製造に有用である。本発明で提供する硬化複合材組成物のその他の有望な用途としては、宇宙船の耐荷構造、自動車の耐荷構造、梁や屋根材のような建設材料、携帯電話などのパーソナル通信デバイス、テーブルや椅子のような家具、テニスラケットやゴルフクラブのようなスポーツ用品、スポーツ施設用の座席、客車及び機関車の耐荷構造、パーソナルウォータークラフトやセールボートや船舶の耐荷構造、並びにこれらのいずれか用途において高強度と軽量さの組合せが要求される非耐荷構造が挙げられる。

40

【実施例】

【0035】

以下の実施例で、本発明に係る方法及び実施形態を例示する。特記しない限り、すべての成分は、Alpha Aesar社（米国マサチューセッツ州ワードヒル）、Sigma Aldrich社（米国ミズーリ州セントルイス）、Spectrum Chemical Mfg社（米国カリフォルニア州ガーデナ）のような一般的な化学物質製造業者

50

から市販されている。

【0036】

方法1

未硬化エポキシ樹脂と熱可塑性ブロック共重合体を含む配合物の調製 (RTM6中5% M22)

機械式攪拌機を備えた1L平底フラスコに、温めたRTM6エポキシ樹脂(285g、Hexcel社(米国カリフォルニア州ダブリン)製)を仕込んだ。RTM6樹脂に、攪拌しながらM22樹脂粉末(15g、PMMA-PBA-PMMAブロック共重合体)を加えた。フラスコを80℃に加熱して、穏やかに攪拌した(50~100rpm)。次いでフラスコを高真空(~30in-Hg)に引くと、樹脂が発泡し始めた。発泡が治まった後、攪拌速度を0.5時間200rpmに上げた。次いで、配合物をさらに2.5時間速度600~700rpmで攪拌した。単一相の透明な黄乃至淡褐色の未硬化配合物が得られた

10

比較例1~6

真空樹脂トランスファー成形(VARTM)法による硬化複合材組成物の製造

寸法約76cm×76cmのアルミニウム基板及び寸法35cm×35cm(厚さ1/4インチ)のガラストッププレートを洗浄し、FREKOTE離型剤(Henkel Loctite社(米国カリフォルニア州ベイポイント))でコートした。1層の多孔質ナイロンメッシュ35cm×40cm(Delstar Technologies社(米国デラウェア州ミドルタウン)から市販の標準的な樹脂流動媒体)をFREKOTE処理した基板の中央に置き、1層の多孔質テフロン(登録商標)剥離布35cm×35cm(Richmond Aircraft Products社(米国カリフォルニア州ノーウオーク))を多孔質ナイロンメッシュ層の上に、多孔質ナイロンメッシュ層がテフロン(登録商標)剥離布層の2辺を約2.5cm超えるように置いた。寸法35cm×35cmの炭素繊維織物層(Hexcel社(米国カリフォルニア州ダブリン)製T3003k平織炭素繊維織物15層)をテフロン(登録商標)剥離布層の上に配置した。長さ約35cmの多孔質注入及び排出チューブをスタックの2辺に沿って配置してテフロン(登録商標)剥離布層の2辺を超え多孔質ナイロンメッシュ層の2.5cmの部分と接触させたが、ここで、多孔質注入チューブは多孔質ナイロンメッシュの第1の露出ストリップと接触させ、多孔質排出チューブはスタックの反対側の辺の多孔質ナイロンメッシュの第2の露出ストリップと接触させた。過剰の樹脂の導管として機能するように設計された幅約5cmの多孔質テフロン(登録商標)剥離布のストリップを炭素繊維織物の最上層の上に置き、多孔質排出チューブと接触するスタックの縁部まで広げた。ガラストッププレートをスタックの上に置いた。粘着両面テープを基板の表面のスタック周縁に置いた。樹脂容器と連結した非多孔質樹脂注入チューブと、真空源及び過剰樹脂の受容器と連結した非多孔質排出チューブをそれぞれ多孔質注入チューブ及び多孔質管に挿入した。次いで、基板の表面のアセンブリを、約14.7psiの真空度(高真空)が十分に達成されるようにナイロン製真空バッグフィルムで密封した。任意段階として、真空バッグフィルムの第1の層では十分な高真空を達成できない場合には真空バッグフィルムの第2の層を用いてもよい。真空に引きながら、アセンブリを約90℃に加熱した。約600gのRTM6樹脂(Hexcel社(米国カリフォルニア州ダブリン))を90℃に加熱し、真空下で脱気した。次いで、樹脂容器を大気圧に戻し、繊維構造体への樹脂注入を開始した。注入プロセス中の樹脂の流れをモニターしたが、注入プロセスには約30分を要し、その最後にパネル内の空気ポイドをなくすための樹脂が真空出口で観察された。アセンブリ内部を高真空レベルに維持するために、Staplaチューブシーラーを用いて注入チューブ及び排出チューブを共にピンチオフした。樹脂充填アセンブリを真空下温度350°Fで2~3時間硬化させ、硬化複合材組成物からなるポイドのないパネルを形成した。

20

30

40

【0037】

実施例1~3

真空樹脂トランスファー成形(VARTM)法による硬化複合材組成物の製造

50

比較例 1 ~ 6 に記載したものと基本的に同じ炭素繊維アセンブリ（寸法 35 cm x 35 cm の T300 3k 平織炭素繊維織物 15 層）を、樹脂注入口及び排出口を備えるナイロン真空バッグフィルム中に密封した。未硬化エポキシ樹脂 RTM6 中に溶解した 5 重量% 熱可塑性ブロック共重合体 M22（PMMA - PBA - PMMA 5%）からなる未硬化配合物（実施例 1）を真空下で繊維構造体に注入した。樹脂充填アセンブリを真空下温度 350 °F で 2 ~ 3 時間硬化させ、硬化複合材組成物からなるパネルを得た。未硬化配合物として RTM6 + 5% E20（実施例 2）及び RTM6 + 2.5% E20（実施例 3）を用いた点を除いて、同じ手順を用いて実施例 2 及び実施例 3 を実施した。E20 は、Arkema 社（米国ペンシルバニア州フィラデルフィア）から市販されているポリスチレン（PS, 22k）とポリブタジエン（PB, 37k）とポリメチルメタクリレート（PMMA, 21k）の熱可塑性ブロック共重合体であり、全体の重量平均分子量（ M_w ）は約 81.7 kg/mol、全体の数平均分子量（ M_n ）は約 50.9 kg/mol である。

10

【0038】

比較例 7 ~ 9樹脂フィルムインフュージョン（RFI）法による硬化複合材組成物の製造

アルミニウムプレート上に比較例 1 ~ 6 に記載したものと同様の 15 層炭素繊維アセンブリを配置した。約 270 g の Cycom 977-2 樹脂フィルム（Cytac Engineered Materials 社（米国アリゾナ州テンピー））を炭素繊維織物上に置いた。次いで、清浄な FREKOTE 処理コールドプレート（caul plate）を樹脂フィルムの上に置いた。コールドプレートを覆うようにブリーザ材料（Richmond Aircraft Products 社（米国カリフォルニア州ノーウォーク））をあてがって、炭素繊維織物層を囲んだ。次いで、真空ラインを備えた真空バッグフィルム中に上記アセンブリを密封した。ブリーザ材料が真空ラインまで拡張した。次いで、アセンブリをオートクレーブに入れて、真空ラインをつないだ。熱電対をアセンブリの上部と底部とに配置した。オートクレーブは、注入プロセス中約 85 psi の圧力で運転した。温度 350 °F で 2 ~ 3 時間硬化させると、硬化複合材組成物からなるパネルが得られた。

20

【0039】

以下の試験手順を用いた。引張弾性率及び引張強さは、室温で ASTM D3039 法を用いて測定し、試料が破壊するまで毎分 0.2 インチのクロスヘッド速度を用いた。KIC（臨界応力拡大係数）及び GIC（臨界歪エネルギー解放率）のような靱性特性は、ASTM D5045 法に準拠して求めた。微小亀裂は光学顕微鏡と社内で開発した自動画像解析ソフトウェアを用いて検査した。処理粘度は Thermo Cell 温度制御装置を備えたブルックフィールド粘度計を用いて測定した。

30

【0040】

【表 1】

表 1: 硬化複合材組成物の処理粘度値及び臨界歪エネルギー解放率

試料*		処理粘度	G _{IC}	標準偏差
実施例 1	RTM-6+5%M22	280	2.98	0.46
実施例 2	RTM6 + 5% E20	520	2.72	0.32
比較例 1	RTM6	80	0.93	0.19
比較例 2	5250-4 RTM	220	0.77	0.09
比較例 3	LX70412.0 VARTM	60	1.55	0.42
比較例 4	VRM34	600	0.27	0.12
比較例 5	Daron XP45/40B	860	0.54	0.08
比較例 6	977-20	40	0.87	0.2
比較例 7	5208	1140	1.2	0.38
比較例 8	977-2	3920	2.36	0.18
比較例 9	PR520	1700	6.6	0.5

* 5250-4 RTM は Cytec 社のビスマレイミド樹脂であり、LX70412.0 は Henkel-Loctite 社のベンゾキサンジンであり、VRM34 は Hexcel 社のエポキシ樹脂(HEXFLOW VRM 34) であり、Daron XP-45/40B はメタクリレート樹脂であり、977-20 は Cytec 社のエポキシ樹脂であり、5208 は Cytec 社のエポキシ樹脂であり、977-2 は Cytec 社の高強靱化エポキシ樹脂であり、PR520 は Cytec 社の高強靱化エポキシ樹脂(CYCOM PR520) である。

10

表 1 のデータから、本発明の硬化複合材組成物の製造に使用される未硬化配合物が低い粘度を有しており、対応する硬化複合材組成物が比較例に比して高い臨界歪エネルギー解放率値を示すことが分かる。臨界歪エネルギー解放率値が高いことから、実施例 1 及び 2 の硬化複合材組成物が V A R T M プロセスに必要な低い処理粘度を維持しながら高い樹脂

20

【 0 0 4 1 】

【表 2】

表 2: 2000 サイクル後の微小亀裂数とガラス転移温度及び粘度

	微小亀裂数 (2000 サイクル)	粘度 (cP)	T _g (°C)
実施例 1	4	280	189.8
実施例 3	18	200	194.2
比較例 1	148	80	194.4
比較例 3	60	60	174
比較例 4	120	600	148.1
比較例 6	45	40	196.4
比較例 8	2	3920	156.7

30

表 2 を参照すると、そのデータから、V A R T M 法による本発明の硬化複合材組成物の製造(実施例 1 及び 3)に実施例 1 及び 3 の未硬化配合物が特に適していることが分かる。実施例 1 及び 3 の未硬化配合物は、未硬化状態では低い粘度を示し、本発明の硬化複合材組成物に導入すると高い T_g と高レベルの耐亀裂性とを併せもつので、硬化複合材組成物の製造に特に適した特性の組合せを示す。比較例のデータは、公知の配合物及びそれらから製造した硬化複合材組成物の限界を示している。例えば、未硬化配合物は、低い粘度を有してはいるが微小亀裂耐性に劣る硬化複合材組成物を生じるか(比較例 1、3、4 及び 6)、或いは良好な微小亀裂耐性を有してはいるが過度に高い初期粘度を示す硬化複合材組成物を生じるか(比較例 8)のいずれかである。

40

【 0 0 4 2 】

【表 3】

表 3: 合計亀裂数及び長さ

サイクル	総亀裂数					総亀裂長 (μm)				
	400	800	1200	1600	2000	400	800	1200	1600	2000
実施例 1	0	2	0	0	2	0	521.755	0	0	414.162
実施例 3	0	5	1	1	9	0	1531.215	336.616	258.141	2630.169
比較例 1	0	11	35	45	141	0	4840.524	12311.47	15997.48	53058.92
比較例 3	3	10	31	25	60	1228.643	3213.594	7256.907	10018.77	21895.1
比較例 6	19	36	49	26	45	5789.606	12149.16	13807.64	10704.18	13605.38
比較例 8	0	0	4	0	3	0	0	664.745	0	770.593

10

【 0 0 4 3 】

【表 4】

表 4: 比較例 1 及び実施例 1 の正規化性能データ

	比較例 1	標準偏差	実施例 1	標準偏差
圧縮強さ	1	0.0553	0.9368	0.0427
プライ厚さ	1	0	1	0
引張強さ	1	0.0833	0.9750	0.0333
引張弾性率	1	0	1.0488	0.0732
K_{IC}	1	0.0870	1.7391	0.0652
G_{IC}	1	0.0430	2.9836	0.4590
粘度	1	0	1.3762	0

20

表 4 に示すデータから、実施例 1 で例示される本発明の硬化複合材組成物は、高い樹脂靱性を示すが、それでも V A R T M 法で容易に使用できる低粘度の未硬化配合物から得られることが分かる。さらに、実施例 1 で例示される本発明の硬化複合材組成物は、比較例 1 で例示される公知の材料と同程度の圧縮強さを示す。

30

【 0 0 4 4 】

以上の実施例は本発明の例示にすぎず、本発明の特徴の一部を例示するためのものである。特許請求の範囲は、本発明が技術的思想として完成したときの範囲で記載されており、本明細書に記載した実施例はあらゆる可能な実施形態から所定の実施形態を例示するものである。したがって、特許請求の範囲は、本発明の特徴を例示するために選択した実施例に限定されるものではない。特許請求の範囲において、内包的用語である「含む」又は「備える」及びその派生語は、論理的には、例えば、特に限定されないが「から基本的になる」及び「からなる」のような多種多様な範疇の語句も内在し、かつ包含する。

必要に応じて範囲を規定したが、これらの範囲はその上下限間のすべての部分範囲を包含する。これらの範囲内での様々な変更は当業者には自明であり、既に公知でなければ、これらの変更も可能な場合には特許請求の範囲に含まれると解すべきである。また、科学技術の進歩によって、表現の不正確さから本明細書で想定していない均等物や置換物が可能となることも予想されるが、これらの変更も可能な場合には特許請求の範囲に含まれると解すべきである。

40

フロントページの続き

(72)発明者 ウェンディ・ウェンリン・リン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、セントデビッツ・レーン、776番

(72)発明者 アミタブ・バンサル

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ラインバック、マルベリー・ストリート、48番、アパートメント・ビー

(72)発明者 ヨサング・ユーン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、グリーン・アイランド、リバー・ビュー・ドライブ、1904番

Fターム(参考) 4J002 BP012 BP032 CD011 CD021 CD031 CD111 CD161 DA016 DA026 DL006

FA046 FD016 GC00 GM00 GN00