

(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2020-522399

(P2020-522399A)

(43) 公表日 令和2年7月30日 (2020.7.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 5/26 (2006.01)	B 3 2 B 5/26	4 F 1 0 0
B 6 4 C 1/00 (2006.01)	B 6 4 C 1/00	4 L 0 4 7
B 6 4 C 1/12 (2006.01)	B 6 4 C 1/12	
B 3 2 B 25/10 (2006.01)	B 3 2 B 25/10	
B 3 2 B 7/022 (2019.01)	B 3 2 B 7/022	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-563169 (P2019-563169)
 (86) (22) 出願日 平成30年5月14日 (2018.5.14)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年12月16日 (2019.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/CA2018/050571
 (87) 国際公開番号 W02018/209434
 (87) 国際公開日 平成30年11月22日 (2018.11.22)
 (31) 優先権主張番号 62/506,279
 (32) 優先日 平成29年5月15日 (2017.5.15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(71) 出願人 595006223
 ナショナル リサーチ カウンシル オブ
 カナダ
 カナダ国, オンタリオ ケー1エー Oア
 ール6, オタワ, モントリオール ロード
 1 2 0 0
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100103034
 弁理士 野河 信久
 (74) 代理人 100179062
 弁理士 井上 正
 (74) 代理人 100199565
 弁理士 飯野 茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 伸縮性ナノコンポジットスキン材料および関連構造体

(57) 【要約】

伸縮性多層ナノコンポジット材料が提供され、これは、エラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブのネットワークを含むナノコンポジット材料層；およびナノコンポジット材料層で積層された少なくとも1つのさらなる層を少なくとも含む。ナノコンポジット層およびさらなる層の数、それらの性質および組成は、モーフィングまたは展開可能構造体を生成するのに使用できる得られたスキンに、適合された機械および物理化学特性がもたらすように、表面方向および/または厚さ方向において、変化してもよい。

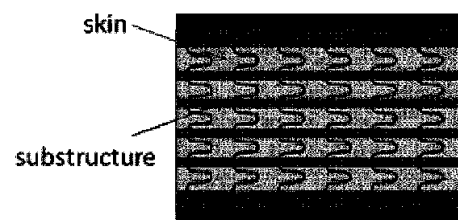


FIG. 9A

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

伸縮性多層ナノコンポジット材料であって、
エラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブのネットワークを含むナノコンポジット材料層；および

前記ナノコンポジット材料層に積層された少なくとも 1 つのさらなる層
を少なくとも含む、材料。

【請求項 2】

ナノチューブの前記ネットワークが、ナノチューブの不織シートによってもたらされる、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 3】

前記ナノチューブが、前記ナノコンポジット材料層の平面内でランダムに配向されている、請求項 2 に記載の材料。

【請求項 4】

前記ナノチューブが、カーボンナノチューブ、窒化ホウ素ナノチューブ、ホウ素 - 炭素 - 窒素ナノチューブ、炭化ケイ素ナノチューブ、他のナノ粒子、これらのハイブリッドまたはこれらの組合せを含む、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 5】

前記ナノチューブが、単層ナノチューブおよび多層ナノチューブを含む、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 6】

前記ナノコンポジット材料層が、5 重量% ~ 90 重量% のナノチューブ含有率を有する、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 7】

前記ナノチューブ含有率が、10 重量% ~ 40 重量% である、請求項 6 に記載の材料。

【請求項 8】

前記エラストマー性ポリマーが、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ゴム、シリコンゴムまたはこれらの組合せを含む、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 9】

前記ナノコンポジット材料層が、第 1 のナノコンポジット材料層であり、前記少なくとも 1 つのさらなる層が、前記第 1 のナノコンポジット材料層の前記ナノチューブとは性質の異なるナノチューブを含む別のナノコンポジット材料層である、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 10】

前記ナノコンポジット材料層が、第 1 のナノコンポジット材料層であり、前記少なくとも 1 つのさらなる層が、前記第 1 のナノコンポジット材料層とは異なるナノチューブ含有率を有する別のナノコンポジット材料層である、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 11】

前記ナノコンポジット材料層が、第 1 のナノコンポジット材料層であり、前記少なくとも 1 つのさらなる層が、前記第 1 のナノコンポジット材料層と類似の別のナノコンポジット材料層である、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 つのさらなる層が、ニートポリマー層、コンポジットポリマー層または少なくとも 1 種のエラストマー性ポリマーを含む強化ポリマー層である、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つのさらなる層の前記エラストマー性ポリマーが、前記ナノコンポジット材料層に含まれるものと同じである、請求項 12 に記載の材料。

10

20

30

40

50

【請求項 14】

前記少なくとも 1 つのさらなる層の前記エラストマー性ポリマーが、前記ナノコンポジット材料層に含まれるものとは異なる、請求項 12 に記載の材料。

【請求項 15】

その表面領域にわたって変化する機械特性を有し、少なくとも前記ナノコンポジット材料層が、その表面領域にわたって変化する機械特性を有する、請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 16】

前記表面領域にわたって変化するナノチューブ含有率を有する、請求項 15 に記載の材料。

10

【請求項 17】

前記ナノチューブ含有率が、前記材料の剛性を高めるために、前記ナノコンポジット層の特定の領域においてより高い、請求項 16 に記載の材料。

【請求項 18】

前記表面領域にわたって変化するポリマー含有率を有する、請求項 15 ~ 17 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 19】

前記ポリマー含有率が、前記材料の伸縮性を高めるために、前記多層ナノコンポジット材料の別の特定の領域においてより高い、請求項 18 に記載の材料。

【請求項 20】

エラストマー性ポリマーの性質が、前記材料の前記表面領域にわたって変化する、請求項 15 ~ 19 の何れか 1 項に記載の材料。

20

【請求項 21】

前記ナノチューブの性質が、前記材料の前記表面領域にわたって変化する、請求項 15 ~ 20 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 22】

前記材料の表面領域にわたって数が変化する複数の層を含む、請求項 1 ~ 21 の何れか 1 項に記載の材料。

【請求項 23】

スキン材料としての使用のために適応された所与の材料厚および特性プロファイルを得るように適合された数の層を含む、請求項 1 ~ 22 の何れか 1 項に記載の材料。

30

【請求項 24】

前記スキン材料に、モーフィング構造体または展開可能構造体への適用のための所与の伸縮性プロファイルをもたらすように適合されたナノチューブ：ポリマー比を有する、請求項 23 に記載の材料。

【請求項 25】

下部構造体へのスキンとしての直接適用のためのスキン材料であって、ポリマーで改質されたナノチューブネットワークを含む、スキン材料。

【請求項 26】

前記ポリマーが、前記スキン材料に伸縮性をもたらすように選択されたエラストマー性ポリマーを含む、請求項 25 に記載のスキン材料。

40

【請求項 27】

前記ポリマーで改質された不織ナノチューブ層を含む、請求項 25 または 26 に記載のスキン材料。

【請求項 28】

前記ポリマーで改質された前記不織ナノチューブ層に積層された少なくとも 1 つのさらなる層を含む、請求項 27 に記載のスキン材料。

【請求項 29】

前記少なくとも 1 つのさらなる層が、1 つ以上のナノコンポジット層である、請求項 28 に記載のスキン材料。

50

【請求項 30】

前記少なくとも 1 つのさらなる層が、熱可塑性ポリウレタン、シリコンゴム、ゴムまたはこれらの組合せを含むニートまたは強化エラストマー性ポリマーの層である、請求項 29 に記載のスキン材料。

【請求項 31】

0.05 mm ~ 20 mm の材料厚を得るように適合された複数の積層された層を含む、請求項 25 ~ 30 の何れか 1 項に記載のスキン材料。

【請求項 32】

前記材料厚が、0.5 mm ~ 3 mm である、請求項 31 に記載のスキン材料。

【請求項 33】

5 ~ 50 % の可逆性伸張能および 50 MPa ~ 10 GPa の弾性率をもたらすように適合された組成を有する、請求項 25 ~ 32 の何れか 1 項に記載のスキン材料。

【請求項 34】

前記可逆性伸張能が 20 % であり、前記弾性率が 500 MPa である、請求項 33 に記載のスキン材料。

【請求項 35】

少なくとも 100 % の 1 回伸張能および 50 MPa ~ 10 GPa の剛性をもたらすように適合されたナノチューブ：ポリマー比を有する、請求項 25 ~ 34 の何れか 1 項に記載のスキン材料。

【請求項 36】

前記 1 回伸張能が少なくとも 200 % 伸張であり、剛性が 500 MPa である、請求項 35 に記載のスキン材料。

【請求項 37】

請求項 1 ~ 24 の何れか 1 項に記載の材料である、伸縮性スキン材料。

【請求項 38】

請求項 1 ~ 36 の何れか 1 項に記載の材料として支持表面上に直接適用されたスキン。

【請求項 39】

前記材料に含まれる前記ナノチューブの性質が、加熱、センシング、EMI 遮蔽、中性子遮蔽特性またはこれらの組合せをスキンにもたらすように選択される、請求項 38 に記載のスキン。

【請求項 40】

請求項 25 ~ 37 の何れか 1 項に記載のスキン材料を支持構造体上に直接適用することによって生成されたモーフィング構造体。

【請求項 41】

翼前縁、翼後縁、尾翼、ノーズコーンまたはこれらの組合せを含むモーフィング航空機の少なくとも一部である、請求項 40 に記載のモーフィング構造体。

【請求項 42】

請求項 25 ~ 37 の何れか 1 項に記載のスキン材料を展開可能支持構造体上に直接適用することによって生成された展開可能構造体。

【請求項 43】

前記展開可能支持構造体が、可逆的に広がりおよび/または膨張して、結果として前記スキン材料が伸張する、請求項 42 に記載の展開可能構造体。

【請求項 44】

前記スキン材料が、前記支持構造体が展開された場合、内部気圧によって伸張状態で維持され、前記内部気圧が、前記展開可能構造体の外側の圧力よりも高い、請求項 42 または 43 に記載の展開可能構造体。

【請求項 45】

展開可能宇宙住設備または展開可能軍用住設備の少なくとも一部である、請求項 42 ~ 44 の何れか 1 項に記載の展開可能構造体。

【請求項 46】

10

20

30

40

50

下部構造体および前記下部構造体上に適用されることによって構造体の外面の少なくとも一部を形成する、請求項 38 または 39 に記載のスキンを含む構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術分野は、ナノコンポジット材料、より特には、伸縮性ナノコンポジットスキン材料およびその関連構造体に一般に関する。

【発明の背景】

【0002】

ナノコンポジット材料は、望ましい機械抵抗特性を提示する、変形可能材料として使用するための良好な候補である。典型的には、ナノチューブはポリマー中に分散され、またはナノチューブシートは、その後ポリマー樹脂が注入されて、変形可能ナノコンポジット、たとえば、屈曲可能または伸縮性ナノコンポジットが生成される。

【0003】

ナノコンポジットの分野の進歩に関して、米国特許出願公開第 2015/147573 号はエラストマー性の変形可能カーボンナノチューブシートを作製するための方法であって、得られた変形可能シートが、実質的な抵抗の変化を受けることなく、弾性的に弛緩し、初期伸びまで繰り返し再伸張することができるように、ナノファイバーシートを、伸長されたエラストマー性シート（多孔性エラストマー性布帛または多孔性シリコンゴムシート）に堆積することを含む、方法を示す、例（例 32 および 90 を参照されたい）を提供している。この方法は、第 2 のエラストマー性シートでオーバーコーティングすることをさらに含んでもよい。この方法の原理はまた、エラストマーのシート間に積層された 1 つ以上のナノチューブ電極シートを含むエラストマー性変形可能スタックを生成するために拡張されてもよい。

【0004】

変形可能ナノコンポジット材料の別の例は、Martinez - Rubi Y ら、Nanotube - Buckypaper / Polyurethane Composites with Enhanced Mechanical Properties.、20th International Conference on Composite Materials、Copenhagen、2015 年 7 月 19 ~ 24 日（以下、Martinez - Rubi と呼ぶ）によって提供される。Martinez - Rubi は、カーボンナノチューブ / 熱可塑性ポリウレタンコンポジット（CNT / TPU）の不織シートを開示している。CNT / TPU コンポジットシートは、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）のシート間の中間層として使用することができる。

【0005】

変形可能ナノコンポジット材料のさらなる例は、Koerner H ら、Deformation - morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube - thermoplastic polyurethane nanocomposites.、Polymer. 46 (2005) 4405 ~ 4420 によって提供される。Koerner は、伸縮性である単層 CNT / TPU コンポジットシートまたはフィルムを開示している。

【0006】

モーフィング（morphing）および展開可能（deployable）構造体は、支持構造体を覆う連続した外面を維持しながら形状が変化するのが可能にする変形可能スキンを必要とする。既存の実施では、スキンは、最小限の領域変化（たとえば、屈曲）で再成形され得るが、変化を領域に組み込むことによって伸張することが可能なスキンへの必要性が存在している。既存の伸縮性材料には、エラストマー性ポリマー、たとえば、シリコン、ゴム、熱可塑性ポリマー、形状記憶ポリマーおよび不織布が含まれる。これらの入手可能な材料の各々は、スキン材料として使用するための候補であってもよいが、空力荷重に対する不十分な剛性、浸透性、遷移の時間尺度などを含む不利点を有する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

十分な程度に伸張し、必要であれば可逆的に伸張し、また、荷重を支持するのに必要な剛性を提示することができる材料に想到することが、改善されたモーフィングおよび展開可能構造体技術の発展のための課題である。

【 概要 】

【 0 0 0 8 】

第 1 の側面では、エラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブのネットワークを含むナノコンポジット材料層；およびナノコンポジット材料層で積層された少なくとも 1 つのさらなる層を少なくとも含む伸縮性多層ナノコンポジット材料が提供される。

【 0 0 0 9 】

一部の実施では、ナノチューブのネットワークは、ナノチューブの不織シートによって提供される。ナノチューブは、ナノコンポジット材料層によって画定される平面内で、ランダムにまたは制御配列の何れかで配向されていてもよい。

【 0 0 1 0 】

一部の実施では、ナノチューブは、カーボンナノチューブ、窒化ホウ素ナノチューブ、ホウ素 - 炭素 - 窒素ナノチューブ、炭化ケイ素ナノチューブ、他のナノ粒子、これらのハイブリッドまたはこれらの組合せを含む。ナノチューブは、単層ナノチューブおよび多層ナノチューブを含む。ナノコンポジット材料層は、5 重量 % ~ 90 重量 %、任意に 10 重量 % ~ 40 重量 % のナノチューブ含有率を有してもよい。

【 0 0 1 1 】

一部の実施では、エラストマー性ポリマーは、熱可塑性エラストマー、熱可塑性ポリウレタン、ゴム、シリコーンゴムまたはこれらの組合せを含む。

【 0 0 1 2 】

先に言及された層の各々は、様々な組合せで組み合わせられてもよく、材料は、同じ種類のいくつかの層を含んでもよい。

【 0 0 1 3 】

一部の実施では、ナノコンポジット材料層は、第 1 のナノコンポジット材料層であり、少なくとも 1 つのさらなる層は、第 1 のナノコンポジット材料層のナノチューブとは性質の異なるナノチューブを含む別のナノコンポジット材料層である。任意に、ナノコンポジット材料層は、第 1 のナノコンポジット材料層であり、少なくとも 1 つのさらなる層は、第 1 のナノコンポジット材料層とは異なるナノチューブ含有率を有する別のナノコンポジット材料層であってもよい。あるいは、ナノコンポジット材料層は、第 1 のナノコンポジット材料層であり、少なくとも 1 つのさらなる層は、第 1 のナノコンポジット材料層と類似の別のナノコンポジット材料層であってもよい。

【 0 0 1 4 】

さらに、少なくとも 1 つのさらなる層は、ニート (neat) ポリマー層、コンポジットポリマー層または少なくとも 1 種のエラストマー性ポリマーを含む強化ポリマー層であってもよい。少なくとも 1 つのさらなる層のエラストマー性ポリマーは、ナノコンポジット材料層に含まれるものと同じであってもよい。あるいは、少なくとも 1 つのさらなる層のエラストマー性ポリマーは、ナノコンポジット材料層に含まれるものとは異なってもよい。

【 0 0 1 5 】

一部の実施では、多層材料は、その表面領域にわたって変化する機械特性を有してもよい。少なくともナノコンポジット材料層は、その表面領域にわたって変化する機械特性を有してもよい。

【 0 0 1 6 】

たとえば、多層材料は、表面領域にわたって変化するナノチューブ含有率を有してもよい。ナノチューブ含有率は、材料の剛性を高めるために、ナノコンポジット層の特定の領域においてより高くてもよい。別の例では、材料は、表面領域にわたって変化するポリマー含有率を有してもよい。ポリマー含有率は、材料の伸縮性を高めるために、多層ナノコ

10

20

30

40

50

ンポジット材料の別の特定の領域においてより高くてもよい。なお別の例では、エラストマー性ポリマーの性質および/またはナノチューブの性質は、多層材料の表面領域にわたって変化してもよい。

【0017】

一部の実施では、多層材料は、複数の層を含み、その数は材料の表面領域にわたって変化する。層の数は、スキン材料としての使用のために適応された所与の材料厚および特性プロファイルを得るように適合されてもよい。

【0018】

さらなる実施では、多層材料は、スキン材料に、モーフィング構造体または展開可能構造体への適用のための所与の伸縮性プロファイルをもたらすように適合されたナノチューブ：ポリマー比を有する。

10

【0019】

別の側面では、下部構造体(substructure)にスキンとして直接適用するためのスキン材料であって、ポリマーで改質されたナノチューブネットワークを含むスキン材料が提供される。ポリマーは、スキン材料に伸縮性をもたらすように選択されたエラストマー性ポリマーを含んでもよい。

【0020】

一部の実施では、スキン材料は、ポリマーで改質された不織ナノチューブ層を含む。さらに、少なくとも1つのさらなる層は、ポリマーで改質された不織ナノチューブ層に積層されてもよい。

20

【0021】

任意に、少なくとも1つのさらなる層は、1つ以上のナノコンポジット層である。さらに任意に、少なくとも1つのさらなる層は、熱可塑性ポリウレタン、シリコーンゴム、ゴムまたはこれらの組合せを含むニートまたは強化エラストマー性ポリマーの層である。

【0022】

一部の実施では、スキン材料は、0.05mm~20mmの材料厚を得るために適合された複数の積層された層を含む。任意に、材料厚は、0.5mm~3mmである。

【0023】

一部の実施では、スキン材料は、5~50%の可逆性伸張能および50MPa~10GPaの弾性率をもたらすように適合された組成を有する。任意に、可逆性伸張能は20%であり、弾性率は500MPaである。

30

【0024】

一部の実施では、スキン材料は、少なくとも100%の1回伸張能および50MPa~10GPaの剛性をもたらすように適合されたナノチューブ：ポリマー比を有する。任意に、1回伸張能は少なくとも200%伸張であり、剛性は500MPaである。

【0025】

別の側面では、上で定義される伸縮性多層ナノコンポジット材料である伸縮性スキン材料が提供される。

【0026】

別の側面では、上で定義される伸縮性多層ナノコンポジット材料またはスキン材料として支持表面上に直接適用されたスキンが提供される。一部の実施では、材料に含まれるナノチューブの性質は、加熱、センシング、EMI遮蔽、中性子遮蔽特性またはこれらの組合せをスキンにもたらすように選択される。

40

【0027】

別の側面では、上で定義される通りのスキン材料を支持構造体上に直接適用することによって生成されたモーフィング構造体が提供される。モーフィング構造体は、翼前縁、翼後縁、尾翼、ノーズコーンまたはこれらの組合せを含むモーフィング航空機の少なくとも一部であってもよい。

【0028】

別の側面では、上で定義される通りのスキン材料を展開可能支持構造体上に直接適用す

50

ることによって生成された展開可能構造体が提供される。展開可能支持構造体は、可逆的に広がりおよび/または膨張してもよく、結果としてスキン材料は伸張する。任意に、スキン材料は、支持構造体が展開された場合、内部気圧によって伸張状態で維持され、内部気圧は、展開可能構造体の外側の圧力よりも高い。展開可能構造体は、展開可能宇宙住設備または展開可能軍用住設備の少なくとも一部であってもよい。

【0029】

別の側面では、下部構造体および下部構造体上に適用されることによって構造体の外面の少なくとも一部を形成する、上で定義される通りのスキンを含む構造体が提供される。

【0030】

スキン材料は、例示的な実施と関連して記載されるが、材料の範囲はそのような実施に限定されることは意図されないことが理解される。反対に、本明細書によって定義される通りの含まれてもよいすべての代替例、変形例および等価物を包含することが意図される。スキン材料の目的、利益および他の特徴ならびに関連する用途は、添付の図面を参照し、以下の非限定的記載を読むことで、より明らかになり、より良好に理解されることになる。

【0031】

スキン材料、スキン、モーフィング構造体または展開可能構造体のための伸縮性多層ナノコンポジット材料の実施が、以下の図に提示され、これらと関連してさらに理解されることになる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】図1は、熱可塑性ポリウレタンで改質された多層カーボンナノチューブ(CNT-TPU、NT-PUとも呼ばれる)を使用した不織ナノコンポジットシート(バックーパーコンポジットとも呼ばれる)のSEM画像である。

【図2A】図2Aは、ナノコンポジット材料の層の2つのそれぞれの組合せについての積層プロセスの模式図である。

【図2B】図2Bは、ナノコンポジット材料の層の2つのそれぞれの組合せについての積層プロセスの模式図である。

【図3】図3は、ニートポリウレタンシートおよび関連するポリウレタン改質カーボンナノチューブシートのサイクル負荷を示すグラフである。

【図4】図4は、加熱能を示す電動スキン材料試料の熱画像である。

【図5】図5は、図4からの約1インチの電動スキン材料試料によって送達されてもよい電圧に対するそれぞれ電力密度および温度の2つのグラフを含む。

【図6】図6は、伸縮性単層ポリウレタン-ナノチューブコンポジット材料についての初期予備伸張および後続のサイクルを示す、荷重対伸張荷重下での変位のグラフである。

【図7A】図7Aは、それぞれ、CNT-TPUの複数の個別層、およびCNT-TPUの複数の個別層の積層から得られた多層スキン材料を示す、2つの写真を含む。

【図7B】図7Bは、それぞれ、CNT-TPUの上側および下側の2層ならびにTPUの中間層、ならびに3層の積層から得られた多層スキン材料を示す2枚の写真を含む。

【図8A】図8Aは、積層の直後(ニートポリウレタンシートの未使用領域を切り取る前)に垂直(厚さ)方向と水平(表面)方向の両方で変化する組成で製造された12"×36"スキンの注釈付きの写真である。

【図8B】図8Bは、スキンの全領域の伸張の間の、図8Aの12"×36"スキンの注釈付きの写真である。

【図9A】図9Aは、下部構造体に適用されたスキン材料により形成されたスキンを含む伸縮性モーフィング構造体の模式図である。

【図9B】図9Bは、3D印刷によって生成された図9Aによる下部構造体の写真である。

【詳細な説明】

【0033】

10

20

30

40

50

本発明は、態様の例と関連して記載されるが、本発明の範囲はこれらの態様に限定されることは意図されないことが理解される。反対に、添付の特許請求の範囲によって定義される通りの含まれてもよいすべての代替例、変形例および等価物を包含することが意図される。

【0034】

エラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブの不織シートの積層により、適合できる伸縮性スキン材料が生成される。伸縮性スキン材料の実施、その製造、得られたスキンならびにモーフィングおよび展開可能構造体へのスキンの適用に関する詳細が、以下で提供される。

【0035】

同じ参照または注釈番号は、類似の要素を指すことに留意されたい。さらに、簡潔さおよび明瞭性のために、つまり、図にいくつもの参照を過度に記載しないために、すべての図がすべての構成成分および特徴への参照を含有するとは限らず、一部の構成成分および特徴への参照は、1つの図にのみ見出されてもよく、他の図で例示される本開示の構成成分および特徴は、そこから容易に推論することができる。態様、形状構成、言及される材料および/または図中で示される寸法は任意選択であり、例示する目的のためだけに示される。したがって、特許請求の範囲および明細書で提示される記載、例、方法および材料は、限定としてではなく例示としてのみ解釈されることになる。

【0036】

さらに、スキン材料ならびにその対応する組成および構造体の態様は、ここで説明および例示される特定の形状構成からなるが、これらの構成成分および形状のすべてが必須であるとは限らず、したがって、それらの制限的意味で理解されるべきではない。また当業者には明らかであるように、他の好適な構成成分およびそれらの間の協調性、ならびに他の好適な構成が、ここで簡潔に説明される通りおよびここから当業者が容易に推論することができる通りに、スキン材料のために使用されてもよいことが理解される。

【0037】

本明細書において、ある態様は本発明の例または実施である。「一態様」、「ある態様」、「一部の態様」または「一部の実施」などの様々な体裁は、必ずしもすべて同じ態様を指すとは限らない。本発明の様々な特徴は、単一の態様の文脈で記載されてもよいが、特徴はまた、別々にまたは任意の好適な組合せで提供されてもよい。逆に、本発明は、明瞭性のために別々の態様の文脈で、ここで記載されてもよいが、本発明はまた、単一の態様で実施されてもよい。

【0038】

特許請求の範囲または明細書で、「1つの(a)」または「1つの(an)」要素が言及される場合、そのような言及は、その要素のたった1つのみが存在すると解釈されるべきではないことがさらに理解される。本明細書で、構成成分、特徴、構造または特性が、含まれ「てもよい(may)」、含まれ「てもよい(might)」、含まれ「得る(can)」または含まれ「得る(could)」と述べられる場合、その特定の構成成分、特徴、構造または特性は、含まれなくてもよいことが理解される。

【0039】

単層ナノコンポジット材料の実施

第1の実施では、エラストマー性ポリマーと組み合わされたナノチューブのネットワークを画定するカーボンナノチューブの不織シートを単層として含む伸縮性ナノコンポジット材料が提供される。ナノチューブネットワークとポリマーの組合せにより、ポリマー改質ナノチューブネットワークが生成する。エラストマー性ポリマーとナノチューブの組合せは、ナノチューブ表面へのポリマーの会合またはナノチューブネットワーク内へのポリマーの組込みを指すことに留意されたい。

【0040】

ナノチューブは、カーボンナノチューブ(CNT)、窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)、ホウ素炭素窒素ナノチューブ(BCNNT)、炭化ケイ素ナノチューブ(SiCN

10

20

30

40

50

T)、他のナノ粒子、およびこれらのハイブリッドまたは組合せを含む。ナノチューブは、単層ナノチューブおよび多層ナノチューブを含む。ナノチューブは、実質的に純粋、ドーピング、機能化またはこれらの組合せであってもよい。

【0041】

ナノチューブの性質には、種類(CNT、BNNT、BCNNT、SiCNT)、寸法、構造(単層、多層)、状態(ドーピング/機能化/純粋)が含まれることが、ここで理解されるべきである。

【0042】

エラストマー性ポリマーは、熱可塑性エラストマー(たとえば、熱可塑性ポリウレタン)、シリコン、ゴムおよびこれらの組合せを含んでもよい。剛性は、伸張または屈曲による変形への抵抗としてここで定義されることに留意されたい。

【0043】

伸縮性は、主方向に加えられる応力(軸荷重)下で伸長する能力としてここでさらに定義される。伸びは、永続的であってもよく、1回伸張または最大伸張としてさらに記載される。伸びは、可逆的であってもよく、可逆性伸張としてさらに記載される。伸縮性は、可屈曲性とは区別され、後者は、主方向に垂直に外部荷重が加えられた場合に屈曲する、すなわち、(最小限の領域変化で、実質的な伸びなしに)変形する能力を指す。

【0044】

ナノチューブおよびエラストマー性ポリマーの含有率は、本発明の範囲から逸脱することなく選択された機械強度基準に合うように変動してもよいことが理解されるべきである。たとえば、材料のナノチューブ含有率は、材料の剛性を高めるために増加されてもよく、エラストマー性ポリマー含有率は、材料の伸縮性を高めるために増加されてもよい。結果として、伸縮性ナノコンポジット材料シートの製造は、ナノコンポジット材料シートの機械強度基準に従ってナノチューブ:ポリマー比を制御することを含んでもよい。任意に、材料は、5重量%~90重量%のナノチューブ含有率範囲、10重量%~95重量%のエラストマー性ポリマー含有率を有して、0.1~10GPaの剛性および10~1000%の伸縮性に達する。得られたシートは、薄くて多孔質であり、すなわち、0.005mm~1mm、任意に0.05mm~0.15mmの厚さ、および10~90容積%の多孔度を有する。

【0045】

別の実施では、単層ナノコンポジット材料は、いくつかの方法に従ってエラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブの単層不織シートとして製造されてもよい。たとえば、第1の工程では、エラストマー性ポリマー構成成分は、好適な溶媒(たとえば、アセトン、THF、クロロホルム)内に溶解される。これとは別に、ナノチューブは、ポリマー非溶媒(たとえば、アルコール)中に(たとえば、超音波により)分散される。次いで、構成成分は合わせられて、均質懸濁液が形成する。溶媒系およびナノチューブ濃度の制御が使用されて、適合できる組成および特性のシートが製作され、続いて懸濁液がろ過され、ここでポリマーは、ナノチューブ表面に会合し、ナノチューブ:ポリマー比を適合して、特性をより伸張性からより剛性に調整することができる。この方法の出力材料は、制御可能なナノチューブの高重量含有率を有するポリウレタン改質ナノチューブの薄くて多孔質の不織シートである。

【0046】

図1は、上記の方法に従って製造された単層NT-TPUコンポジットのSEM画像である。Martinez-Rubira、Nanotube-buckypaper/polyurethane composites with enhanced mechanical properties、20th ICCM、Copenhagen、2015年7月19~24日、およびAshrafiら、Highly stretchable strain sensor based on Polyurethane-Impregnated Carbon Nanotube Buckypaper、Proc ASC、2016が、ここで参照により組み込まれる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

一部の実施では、得られた単層ナノコンポジット材料は、次いで、予備伸張される。図 6 は、伸縮性材料についての安定なサイクルを達成するためのナノチューブ - ポリウレタンコンポジットのプレストレスおよび歪み応力サイクルの例を示している。

【 0 0 4 8 】

多層ナノコンポジット材料の実施

別の実施では、少なくとも 1 つの伸縮性不織ナノコンポジット材料シートを含む伸縮性多層ナノコンポジット材料が提供される。上で定義されるように、伸縮性不織ナノコンポジット材料シートは、エラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブのネットワークを単層として含む。少なくとも 1 つのさらなる層が、伸縮性不織ナノコンポジット材料シートに積層される。少なくとも 1 つのさらなる層は、別の伸縮性不織ナノコンポジット材料シート、ニートエラストマー性ポリマーのシートまたは強化エラストマーのシートであってもよい。

10

【 0 0 4 9 】

有利には、層化により、所与の材料厚に達する一方、ナノチューブの配向を主に材料の平面に維持することが可能になる。ナノチューブは、単層シートの平面内でランダムに配列され、この配列は、複数の単層シートの重層の間維持され、同時に標的厚さが達成されることに留意されたい。図 7 A に例示される例示的な実施では、多層ナノコンポジット材料シートは、積層によって重層された同じ材料の複数の単層シートのスタックから生成される。

20

【 0 0 5 0 】

一部の実施では、材料の製造は、多層ナノコンポジット材料の標的厚さに従って層数を制御することを含んでもよい。

【 0 0 5 1 】

実験は、複数の単層不織ナノコンポジット材料シートの積層により材料の厚さが増加する一方、同じ材料の単層シートによってもたらされる伸縮性を実質的に維持するかまたはさらには改善することが可能になることを示している。したがって、さらなる特性、たとえば、得られた多層材料の強化された機械抵抗、強化された伸縮性および不浸透性が、積層によって付与されてもよい。

【 0 0 5 2 】

30

したがって、単層不織ナノコンポジットシートに積層されるさらなる層は、伸張するおよび/または好適な機械抵抗を提示することが可能な任意の入手可能な材料で作製されてもよいことに留意されたい。積層により、得られた材料について適合された機械化学特性を得るための層の組合せの複数の可能性が提示される。機械特性に関する積層の結果は、積層されたシートの組成が同一であるか異なるか、ならびに圧力および温度に依存する。得られた多層材料は、初期の非積層シートよりも厚く、圧密化されて、類似または強化された特性の範囲を保持することができる。

【 0 0 5 3 】

積層技術には、ホットプレス、真空バギング (vacuum bagging) およびオートクレーブ (autoclave) が含まれる。たとえば、単層ポリウレタン改質ナノチューブシートが最初に層化されて、単層シートのスタックが形成され、次いで、ホットプレス中で積層されて、より厚い圧密化多層ナノチューブ - ポリウレタンコンポジットシートが形成される。

40

【 0 0 5 4 】

図 2 A および 2 B は、複数のポリウレタン改質ナノチューブ材料層 (これらの図では N T - P U 層、または記載内では C N T - T P U と呼ばれる) および少なくとも 1 つのニートポリウレタン (P U) 層の積層の模式図を提示している。少なくとも 1 つのさらなるポリウレタン層は、図 2 A で見られるように表面層として、または図 2 B で見られるように、サンドイッチ様構造体の中間層として積層されてもよい。任意に、図 2 A および 2 B で見られる通りの離型フィルムが、材料の露出層の外面に使用されて、ホットプレス工程の後に材料を離型するのを促進してもよい。図 2 B のサンドイッチ様組合せは、上面および

50

底面付近のより剛性の層を含み、それによって、高い曲げ剛性がもたらされる一方、剛性材料の使用はあまり多くなく、可逆性伸張能が改善される。図 7 B は、スキン材料としてのそのような得られたサンドイッチ様組合せの写真を提供している。この材料の構造体は、屈曲荷重に対する抵抗の増加（すなわち、ポリマーよりも高い屈曲への弾性率）をもたらす一方、作動力の増加を最小にする（すなわち、張力への弾性率の増加を最小にする）。

【 0 0 5 5 】

層化の手法はまた、多層ナノコンポジット材料シートの組成を層毎に垂直に、またはシートの表面領域にわたって変化させることによってさらなる制御を提供する。

【 0 0 5 6 】

一部の実施では、さらなる伸縮性不織ナノコンポジット材料層は、第 1 の伸縮性不織ナノコンポジット材料層とは様々な方法で異なってもよい。たとえば、ナノチューブの種類は、多層ナノコンポジット材料が、熱可塑性ポリウレタンで改質された CNT の第 1 の不織単層シートおよび熱可塑性ポリウレタンで改質された B N N T の第 2 の不織単層シートを含むように変化してもよい。さらに任意に、エラストマー性ポリマーの種類は、多層ナノコンポジット材料シートが、熱可塑性ポリウレタンで改質された CNT の第 1 の不織単層シートおよびシリコーンゴムで改質された CNT の第 2 の不織単層シートを含むように変化してもよい。認識されてもよいように、当業者であれば、層の様々な組合せが入手可能なナノチューブとポリマーの組合せの種類および数に従って実施されてもよいことを理解するであろう。

【 0 0 5 7 】

機械特性の垂直変動が、たとえば、積層の前に、異なる組成（ナノチューブの性質および含有率、ポリマーの性質および含有率）を有する単層ナノコンポジット材料シートをスタックすることによって実施されてもよい。さらに、第 1 の層のナノチューブは、一方向に配向されていてもよく、一方、隣接層のナノチューブは、（シートの平面内の）別の方向に配向されて異方性特性に影響を与えてもよい。

【 0 0 5 8 】

他の実施では、多層材料は、材料の表面領域に沿って変化する機械および物理化学特性を有してもよい。たとえば、均一荷重下でのより高い伸張（またはより高い剛性）が、多層材料のある特定の領域においてナノチューブ：ポリマーの比を減少（または増加）させるおよび、これらの領域においてニートエラストマー性ポリマー層の数を増加（または減少）させることによって、これらの層にもたらされてもよい。

【 0 0 5 9 】

多層シートの表面領域にわたる機械特性の変動は、2 つ以上の多層または単層ナノコンポジット材料シートを横並びに連結することによって得られてもよい。たとえば、異なる組成を有する 2 つの単層ナノコンポジット材料シートが横並びに連結されて、その表面領域にわたって変化する機械特性を有する別のより大きな単層材料シートが得られてもよい。1 つ以上のさらなる層の積層が、より大きな単層材料シートに実施されて、シートの表面領域にわたって変化する機械特性を有する最終多層ナノコンポジット材料シートが生成される。表面領域にわたる特性の変動を得る別の方法には、2 組の異なる機械特性を有する 2 つの多層ナノコンポジット材料シートを生成し、それらをホットプレスによって横並びに連結してシートの表面領域にわたって変化する機械特性を有するより大きな多層材料シートを生成することが含まれてもよい。

【 0 0 6 0 】

スキン材料の実施

積層によって生成された伸縮性多層ナノコンポジット材料は、スキン材料として直接使用して、伸縮性スキンを形成することができる。

【 0 0 6 1 】

スキン材料は、ここで、下部構造体に適用されて構造体の外面を形成する連続多層材料を指すことに留意されたい。コンプライアントスキン（compliant skin）は、ここで、下

10

20

30

40

50

部構造体の形状およびそれに加えられる引張荷重に従って反応することが可能なスキンを指す。

【0062】

コンプライアントスキンには、屈曲可能スキンおよび伸縮性スキンが含まれる。スキン材料性能は、ナノチューブ対エラストマー性ポリマーの比、ナノチューブの種類、ナノチューブの機能化、多層材料の積層パターンおよび各層の組成を含む様々な基準に従って適合される。伸縮性スキン材料は、モーフィングまたは展開可能スキンとして有利に使用されてもよい。

【0063】

一部の実施では、多層のナノコンポジット材料の伸縮性（エラストマー性ポリマーによって提示される）と剛性（ナノチューブによって提示される）の組合せにより、下部構造体の改変および/またはそれに加えられる荷重に従って形状を変化させることが可能である一方、外面の完全性を維持するのに十分な剛性および関連する機械化学特性を保持する好適なモーフィングスキンを生成することが可能になる。

10

【0064】

適切な機械抵抗および伸縮性を確実にするために、スキン材料を形成するナノコンポジット材料の少なくとも1層は、10重量%~90重量%、任意に10~45重量%、さらに任意に20~40重量%のナノチューブ含有率を特徴としてもよい。積層は、モーフィング能を維持しながら、0.05mm~20mm、任意に0.5mm~1.5mm、さらに任意に0.5mm~3mmの厚さを有するスキン材料を得るために実施されてもよい。

20

【0065】

モーフィングまたは展開可能構造体の実施

多層ナノコンポジット材料は、モーフィングまたは展開可能構造体を形成するためのスキン材料として使用される。スキン材料は、伸縮性スキンとして下にある下部構造体に直接適用され、連続空気力学表面をもたらし、下にある下部構造体にわたって荷重を支持する一方、大幅な伸張（領域変化）を可能にする。

【0066】

スキンとしてのスキン材料の直接適用は、スキン材料をさらなる強化手段、層または材料と組み合わせる必要なしに、ここでスキンとして定義されるスキン材料を使用できることを指すことに留意されたい。スキン材料は、下部構造体の用途および材料表面に応じて、当業者が利用可能な手段によって下部構造体の表面に取り付けられることにもまた留意されたい。下部構造体の設計および材料の選択は、スキンとして使用されることになるスキン材料に合わせて選択されることになることにさらに留意されたい。

30

【0067】

スキン材料は、ある特定の領域において下部構造体によって連続して支持され、得られた構造体の他の領域において不連続に支持されてもよいことにさらに留意されたい。

【0068】

たとえば、スキンは、下部構造体（図9Bを参照されたい）に適用されて、伸縮性モーフィング構造体（図9Aを参照されたい）を形成してもよい。

【0069】

一部の実施では、ここで記載される多層ナノコンポジット材料に基づいて伸縮性スキンを製造する方法は、スキンが取り付けられる下にある下部構造体の外面に機械抵抗特性および伸縮性を適合させることを含む。たとえば、下部構造体は、広がる領域を含んでもよく、伸縮性スキンは、その一部が、下部領域の対応する領域が広げられた場合、より高い伸張が可能であるように製造されてもよい。

40

【0070】

ここで包含されるモーフィング構造体には、航空学分野におけるモーフィング翼が含まれる。ここで包含される展開可能構造体には、展開可能住設備、たとえば、展開可能軍用住設備および展開可能宇宙住設備が含まれる。

【0071】

50

一部の実施では、ここで定義されるスキン材料は、モーフィング翼の一部として使用されて、高揚力方式のスラットの代わりにモーフィング前縁を形成する。多層ナノコンポジット材料は、スキン材料として使用されて、翼のモーフィング前縁を形成し、それによって、形状を変化させることによって翼領域が増加する一方、スキン材料の伸張により連続表面が維持される。ナノチューブネットワークの存在は、空力荷重を支持するのに必要な剛性を提示し、二次支持構造体の重量を最小にする。

【0072】

エラストマー性ポリマーで改質されたナノチューブの積層不織シートは、翼後縁、尾翼またはノーズコーンを含む翼または飛行機の任意の部分のスキン材料として使用されてもよく、モーフィング連続表面を提示し、任意の離陸、着陸および巡航条件について空気力学効率を改善し、航空機の操作性を改善することが理解されるべきである。

10

【0073】

他の実施では、スキン材料は、展開可能構造体の外面の少なくとも一部として使用されてもよく、材料は、支持構造体が展開された場合、初期気圧によって伸張状態で維持されてもよく、内部気圧は、展開可能構造体の外部の圧力よりも高い。

【0074】

多層アセンブリ（またはスキン）の領域にわたって機械特性を適合する例は、一部の領域（たとえば、前縁の前面または衝撃を受けやすい位置）により高い耐荷重性を有し、したがって、それらの領域ではあまり伸張しないことであり得る。伸縮性スキンが構造体の残部に接合される位置はまた、応力集中を受け得、したがって、その位置の近接する機械特性を調整することが有益であってもよい。

20

【0075】

たとえば、1つ以上のより低剛性の表面または中間層が、表面仕上げおよび特性の最適化にそれぞれ関連する。異なるナノチューブ含有率、ニートエラストマーまたは異なるエラストマー組成の表面層の添加は、摩損、塗装性またはスキンと構造体間の接合に有益であり得る。

【0076】

最大可逆性伸張能は、モーフィング構造体のための伸縮性スキンを展開する場合に好都合であってもよく、他方、最大1回伸張は、展開可能構造体のためのスキンを展開する場合に好都合であってもよいことに留意されたい。さらに、衝撃耐性の差は、飛行機または住設備の形状に適合されてもよい。

30

【0077】

多機能材料の実施

有利には、ナノチューブネットワークは、伸縮性スキン材料の要件に合い、同時に、加熱、センシング、EMI遮蔽、中性子遮蔽およびこれらの組合せを含む1つ以上の機能を実施するように選択および最適化されてもよい。多機能スキン材料および得られた多機能モーフィングまたは展開可能構造体が、それによって提供される。

【0078】

一部の実施では、カーボンナノチューブ（CNT）が、スキン材料内に電気ネットワークをもたらし、それによって、スキン材料の加熱機能またはセンシング機能の少なくとも1つに影響を与えるように選択される。

40

【0079】

たとえば、加熱スキン材料は、翼に適用されてもよく、翼の外面は、温度依存性機械特性を制御し、および/または加熱によって飛行中にスキンの氷を取り除く（de-iceable）ことを可能にしてそのモーフィングが可能になるように加熱することができる。

【0080】

別の例では、センシングスキン材料が展開可能構造体に適用されてもよく、それによって、サイクルまたは衝撃から生じるスキンの損傷を検出するための外面の健全性監視がもたらされる。

【0081】

50

なお別の例では、封入容器を形成するために伝導性スキン材料が適用されてもよく、封入容器の内側に対してEMI遮蔽がもたらされる。

【0082】

他の実施では、BNNTが、CNTの代わりにまたはこれに加えて使用されて、スキン材料に熱特性がもたらされてもよい。コンポジット材料のBNNTネットワークは、それによって、展開可能宇宙構造体に中性子照射遮蔽をもたらす。

【0083】

各ナノコンポジットシート、多層ナノコンポジット材料、スキン材料、モーフィングおよび展開可能構造体、ならびにそれらに関連する製造方法の上述の側面うちの任意の1つは、2つの側面が、それらの相互排他性のために明らかに組み合わせることができないのでない限り、これらの任意の他の側面と組み合わせられてもよいことが理解されるべきである。たとえば、上記、以下および/または添付の図面で記載される様々な製造工程および/または不織ナノコンポジット材料シートの構造要素は、ここでおよび/または添付の特許請求の範囲に従って現れる多機能モーフィング構造体の一般的製造方法または特徴の記載の任意のものと組み合わせられてもよい。

【0084】

実験結果

ポリウレタン改質CNT不織シートのいくつかの試料、ならびに単一シート対多層積層材料の機械特性を評価するために、実験を実施した。

【0085】

このセクションでは、「約」という用語は、一部には値がどのように測定または決定されたか、つまり、測定システムの制限に依存する、当業者によって決定された特定の値に対する許容可能な誤算範囲内を意味する。精度10%の測定が許容可能であり、「約」という用語を包含することが一般に認められている。「~」という記号は、「約」として理解されることになる。

【0086】

UAF(商標)472は、熱可塑性エステルベースのポリウレタン接着テープを指し、Tecoflex(商標)80Aおよび100Aは、ポリエーテル系脂肪族熱可塑性ポリウレタンである。

【0087】

10

20

30

【表 1】

表1. 工業グレードMWCNTを使用したいくつかの
ポリウレタン改質CNTシートとニートポリウレタンの引張特性の比較

材料	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	破壊歪み
UAF 472 (0%CNT)	約100	約6	>500%*
UAF 472 - 20%CNT	約350	約28	約200%
UAF 472 - 30%CNT	約2300	約34	約80%
Tecoflex 80A (0%CNT)	約7	約2.5	660%*,**
Tecoflex 80A-25%CNT	約400	約35	約260%
Tecoflex 100A (0%CNT)	約45	約10	370%*,**
Tecoflex 100A-25%CNT	約1100	約50	約170%

* 試験中に破壊しなかった、** 文献値

【0088】

【表 2】

表2. CNT-TPU単層試料およびその15層で構成された多層ラミネートの比較

層数	厚さ	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	破壊歪み
1	100 μ m	730 \pm 90	24 \pm 2	0.58 \pm 0.1
15 (積層)	800 μ m	450 \pm 60	28 \pm 4	1.2 \pm 0.8

【0089】

表2は、多層の積層により、厚さの増加に加えて、機械特性、特に、弾性率および破壊歪みを改変することができることを示している。この場合、15層が使用され、最終厚は、積層前の合わせた構成要素層の厚さ未満であった。質量の大幅な低下はないため、積層工程では多孔度が大幅に低下し、したがって、CNTとポリウレタンの両方の体積含有率が増加する。

【0090】

他の場合（たとえば、表3を参照されたい）には、圧密化多層からのより高い剛性が観察される。これらの例示的な場合は、形態変化が、厚さを増加させる単純な層化効果に加えて、単一層の組成と積層条件の両方に依存することを示している。積層は、無視できる効果を有さず、特性を、それらがエラストマースキンよりもはるかに高い剛性だけでなく、なお高い伸縮性をもたらす類似の範囲に適合することが可能である。全体的な組成は圧縮条件から影響を受けてもよく、積層はまた、個別層の粗度への影響を低減してもよい。

【0091】

10

20

30

40

【表 3】

表3. ホットプレス圧縮されたCNT-TPU単層試料と
そのいくつかの層で構成された多層積層変形例の比較

	密度 (g/cm ³)	弾性率 (MPa)	強度 (MPa)	破壊歪み
単層	0.76	460	25	0.71
単層、圧縮	0.85	560	25	0.46
3層、積層	1.11	640	34	0.39
5層、積層	1.16	940	41	0.39

10

【0092】

図3を参照すると、不織ポリウレタン改質CNTシート（表1から）および同じ種類のニートポリウレタンシートについての可逆性伸張能を推定するためにサイクル試験もまた実施した。実質的に垂直のループは、ニートポリウレタン（実質的に水平のループ）よりもはるかに大きな弾性率（線の勾配）を有する可逆性伸張を示している。したがって、変形が20%を超えるサイクルで勾配の大きな増加（より高い剛性）が観察され、ナノコンポジットが実質的により良好な耐荷重能を有する標的伸張をもたらし得ることが確認された。これらおよびナノチューブ-ポリウレタンコンポジットシートについての同様の測定に基づいて、エラストマー性ポリマー改質ナノチューブベースのスキン材料の弾性歪みおよび剛性（弾性率）についての可能性のある範囲が確立された。

20

【0093】

【表 4】

表4. 厚さ約1.5mmの、特定のCNT-TPUシート(厚さ約0.1mm)と
ニートポリウレタン層の組合せ由来のスキン材料の試料についての比較特性

30

材料	引張弾性率 (MPa)	可逆性歪み (%)	屈曲弾性率 (MPa)
TPUシート	7	40	16
サンドイッチ (CNT-TPU TPU CNT-TPU)	13	28	105
サンドイッチ (2CNT-TPU TPU 2CNT-TPU)	20	23	175
個別CNT-TPU層*	120	13	NA*

40

* 個別CNT-TPU層は、約100ミクロン厚であり、薄すぎるためにこの曲げ試験で測定できない

【0094】

表4を参照すると、ポリウレタン改質CNTシートにニートポリウレタン層が積層されて（たとえば、図7Bに見られる通りの）サンドイッチ構成体が形成された例では、スキンの（屈曲への弾性率で表される通りの）曲げ剛性は実質的に増加する一方、（引張弾性

50

率によって表される通りの)引張剛性、したがって、スキンおよび構造体を伸張させるのに必要なアクチュエーター力の増加は最小になる。このスキン構成体ではまた、個別NT-PU層と比較して伸縮性(可逆性歪み)が増加する。表4は、このサンドイッチ構成体を使用するスキン材料の例についての特性の一覧である。

【0095】

少なくとも20%伸張すると推定される得られたスキン材料の能力から、たとえば、スキン材料が、翼の前縁を自重湾曲させ且つ伸張に対応させるのに十分な弾性を、十分な剛性および強度と共に航空機の翼にもたらされるはずであることを予測されることに留意すべきである。

【0096】

電極に接続された材料に通電することによってポリウレタン-CNTスキン材料の加熱能を確認するために、他の実験を実施した。図5は、電気加熱のためのスキンのカーボンナノチューブネットワークの使用を例示している。試験条件は、現実の翼スキンとサイズおよび周囲の熱損失の点で異なるが、しかし、図6のグラフから、氷を取り除く(de-icing)ための要件に適した電力密度に達してもよく、スキンは、好適に高温に耐えることが確認される。これらの低電圧は、小面積のために高電力密度につながる。実験は、スキンが高電力を出力し、高温に耐えることができることを実証している。

【0097】

図8Aおよび8Bは、垂直(厚さ)方向(CNT-TPUナノコンポジット層間に層化されたニートポリウレタンシート)と水平(表面)方向(一緒に連結されて表面を構成する隣接CNT-TPUシート)の両方で変化する組成により製造された12"×36"スキンを例示している。

【図1】

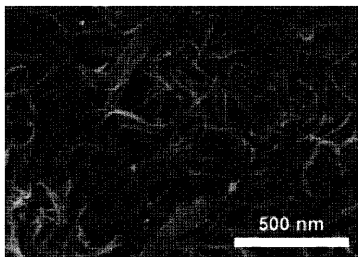


FIG. 1

【図2B】

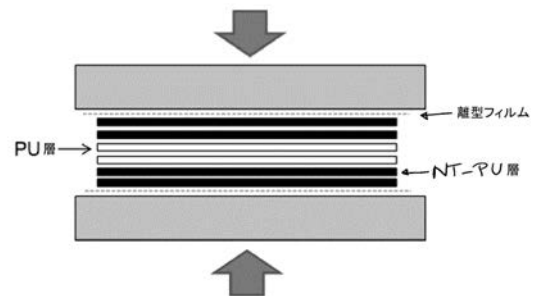


FIG. 2B

【図2A】

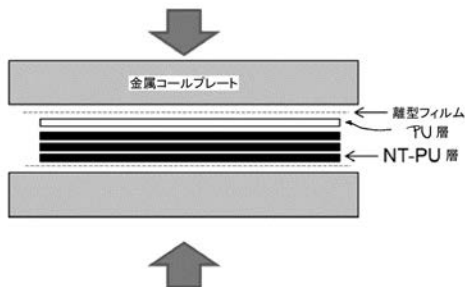


FIG. 2A

10

20

【図 3】

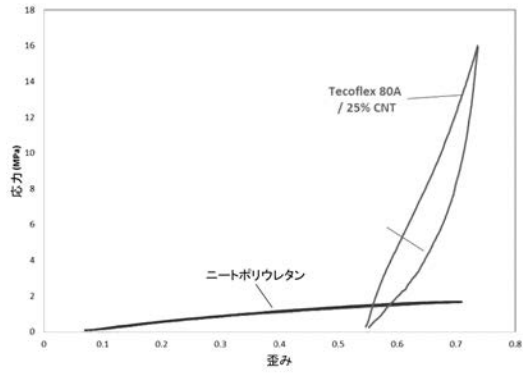


FIG. 3

【図 4】

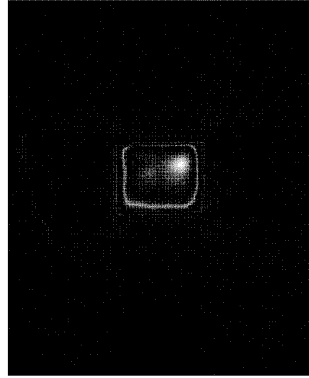


FIG. 4

【図 5】

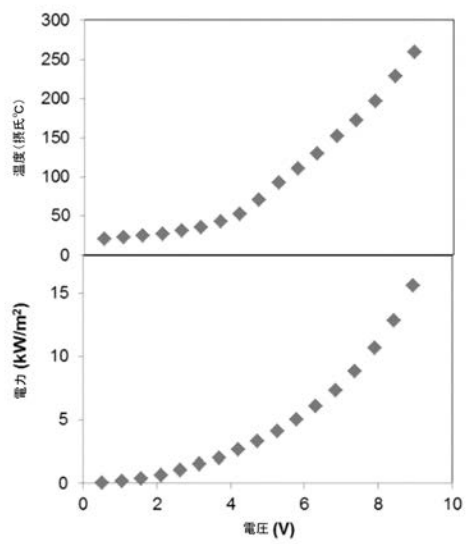


FIG. 5

【図 6】

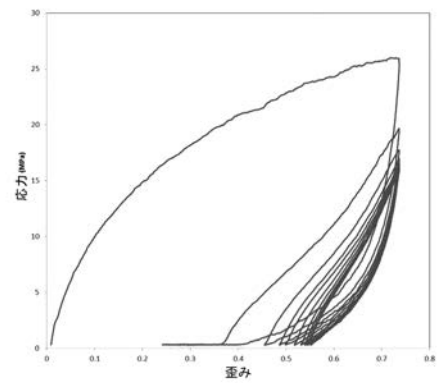


FIG. 6

【図 7 A】

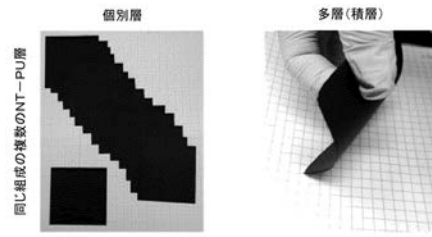


FIG. 7A

【図 8 A】

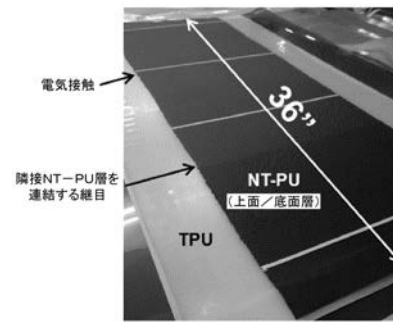


FIG. 8A

【図 7 B】

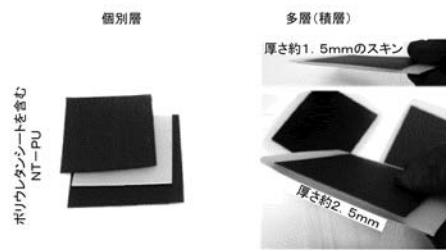


FIG. 7B

【図 8 B】

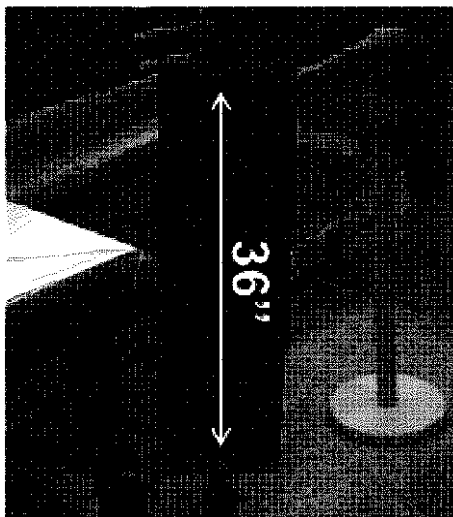


FIG. 8B

【図 9 A】

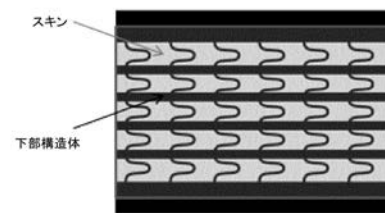


FIG. 9A

【図 9 B】



FIG. 9B

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2018/050571
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: B32B 5/00 (2006.01), B32B 33/00 (2006.01), B82Y 30/00 (2011.01)		
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, B82Y		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) Keywords searched: (nanotube and (stretch* or elongate* or elastic) and (elastomer* or thermoplastic polyurethane or rubber or silicone) and (nanocomposite or composite or laminate or layer or sheet or web) and (modif* or incorp* or dispers* or impregnate* or infiltrat* or filtrate*)) Publication Date: = <2018/05/14; IPC = B32B* or B82Y* Databases searched and search string: Questel Orbit: Keywords + Publication date + Pub. Date Canadian Patent Database (CPD): Keywords + Publication date + Pub. Date		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2015/0147573 A1(ZHANG, M. et al.) 28 May 2015 (28-05-2015) Abstract; and paragraphs 0034, 0038, 0042, 0213, 0222-0226, 0321, 0322, 0392, 0412, 0536 & 0714.	25-30, 38-40, 42, 45 & 46 1-46
Y	US 2010/0264376 A1 (KORZHENKO, A. et al.) 21 October 2010 (21-10-2010) Abstract; paragraphs 0001-003, 0005-0007, 0009, 0019, 0023-0026, 0040, 0049, 0050, 0059, 0060, 0064, 0067 & 0068; and claims 1, 3, 4 & 5.	1-46
Y	US 2010/0308279 A1 (ZHOU, C. et al.) 9 December 2010 (09-12-2010) Abstract; paragraphs 0003, 0005, 0067-0069, 0075 & 0128; and claims 1, 3, 9 & 11.	1-46
Y	US 2011/0260116 A1 (PLEE, D. et al.) 27 October 2011 (27-10-2011) Abstract; paragraphs 0002, 0010-0015, 0017, 0019, 0022, 0029, 0031, 0032, 0043, 0047, 0083, 0088, 0103, 0117, 0123, 0132 & 0136; and claims 1, 3 & 8.	1-46
<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 application or patent 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 20 July 2018		Date of mailing of the international search report 31 July 2018 (31-07-2018)
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 819-953-2476		Authorized officer Benjamin Chan (819) 639-8445

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2018/050571

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/0213450 A1 (WINEY, K.I. et al.) 13 September 2007 (13-09-2007) Abstract; paragraphs 0003, 0004, 0007, 0017, 0020, 0023 & 0025; and claims 1, 6 & 28.	1-46
A	CA 2,774,987 A1 (SHAH, T.K. et al.) 26 May 2011 (26-05-2011) Whole document.	
A	CA 2,776,999 A1 (SHAH, T.K. et al.) 13 October 2010 (13-10-2010) Whole document.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International application No.
PCT/CA2018/050571

Patent Document Cited in Search Report	Publication Date	Patent Family Member(s)	Publication Date
US2015147573A1	28 May 2015 (28-05-2015)	US2015147573A1	28 May 2015 (28-05-2015)
		US9512545B2	06 December 2016 (06-12-2016)
		AU2005335123A1	08 February 2007 (08-02-2007)
		AU2005335123B2	03 February 2011 (03-02-2011)
		CN101437663A	20 May 2009 (20-05-2009)
		CN101437663B	19 June 2013 (19-06-2013)
		CN103276486A	04 September 2013 (04-09-2013)
		CN103276486B	15 December 2017 (15-12-2017)
		CN105696138A	22 June 2016 (22-06-2016)
		CN105696139A	22 June 2016 (22-06-2016)
		EP1814713A2	08 August 2007 (08-08-2007)
		EP1814713A4	26 July 2017 (26-07-2017)
		HK1224344A1	18 August 2017 (18-08-2017)
		JP2008523254A	03 July 2008 (03-07-2008)
		JP5350635B2	27 November 2013 (27-11-2013)
		JP2012111691A	14 June 2012 (14-06-2012)
		JP5799363B2	21 October 2015 (21-10-2015)
		JP2016020552A	04 February 2016 (04-02-2016)
		JP6088008B2	01 March 2017 (01-03-2017)
		JP2016053240A	14 April 2016 (14-04-2016)
		JP6088075B2	01 March 2017 (01-03-2017)
		JP2016065358A	28 April 2016 (28-04-2016)
		JP6088076B2	01 March 2017 (01-03-2017)
		JP2015134981A	27 July 2015 (27-07-2015)
		JP6150840B2	21 June 2017 (21-06-2017)
		JP2016130025A	21 July 2016 (21-07-2016)
		JP6152192B2	21 June 2017 (21-06-2017)
		JP2017002456A	05 January 2017 (05-01-2017)
		JP6282327B2	21 February 2018 (21-02-2018)
		JP2017031549A	09 February 2017 (09-02-2017)
		JP6312759B2	18 April 2018 (18-04-2018)
		JP2013174038A	05 September 2013 (05-09-2013)
		JP2016216888A	22 December 2016 (22-12-2016)
		JP2018066106A	26 April 2018 (26-04-2018)
		KR20130115399A	21 October 2013 (21-10-2013)
		KR101458846B1	07 November 2014 (07-11-2014)
		KR20080009043A	24 January 2008 (24-01-2008)
		KR101536669B1	15 July 2015 (15-07-2015)
		US2008170982A1	17 July 2008 (17-07-2008)
		US8926933B2	06 January 2015 (06-01-2015)
		US2015308018A1	29 October 2015 (29-10-2015)
		US9481949B2	01 November 2016 (01-11-2016)
		US2016083872A1	24 March 2016 (24-03-2016)
		US9605363B2	28 March 2017 (28-03-2017)
		US2016312387A1	27 October 2016 (27-10-2016)
		US9631301B2	25 April 2017 (25-04-2017)
		US2017001866A1	05 January 2017 (05-01-2017)
		US9688536B2	27 June 2017 (27-06-2017)
		US9815699B1	14 November 2017 (14-11-2017)
		US2017327377A1	16 November 2017 (16-11-2017)
		US2016251778A1	01 September 2016 (01-09-2016)
		US9845554B2	19 December 2017 (19-12-2017)
		US2017137290A1	18 May 2017 (18-05-2017)
		US9862607B2	09 January 2018 (09-01-2018)
		US2017096750A1	06 April 2017 (06-04-2017)
		US9944529B2	17 April 2018 (17-04-2018)
		US2016273133A1	22 September 2016 (22-09-2016)
		WO2007015710A2	08 February 2007 (08-02-2007)
		WO2007015710A3	09 April 2009 (09-04-2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2018/050571

US2010264376A1	21 October 2010 (21-10-2010)	US2010264376A1 CN102361929A EP2236556A1 FR2943349A1 FR2943349B1 JP2010222582A KR20110118831A WO2010109118A1	21 October 2010 (21-10-2010) 22 February 2012 (22-02-2012) 06 October 2010 (06-10-2010) 24 September 2010 (24-09-2010) 26 October 2012 (26-10-2012) 07 October 2010 (07-10-2010) 01 November 2011 (01-11-2011) 30 September 2010 (30-09-2010)
US2010308279A1	09 December 2010 (09-12-2010)	US2010308279A1 AU2006292615A1 CA2622559A1 EP1924631A2 EP1924631A4 JP2009508999A WO2007035442A2 WO2007035442A3	09 December 2010 (09-12-2010) 29 March 2007 (29-03-2007) 29 March 2007 (29-03-2007) 28 May 2008 (28-05-2008) 07 March 2012 (07-03-2012) 05 March 2009 (05-03-2009) 29 March 2007 (29-03-2007) 22 November 2007 (22-11-2007)
US2011260116A1	27 October 2011 (27-10-2011)	US2011260116A1 US8808580B2 CN102947372A CN102947372B EP2561011A1 EP2561011B1 FR2959231A1 FR2959231B1 KR20130092420A KR101802545B1 WO2011131890A1	27 October 2011 (27-10-2011) 19 August 2014 (19-08-2014) 27 February 2013 (27-02-2013) 11 May 2016 (11-05-2016) 27 February 2013 (27-02-2013) 06 January 2016 (06-01-2016) 28 October 2011 (28-10-2011) 20 April 2012 (20-04-2012) 20 August 2013 (20-08-2013) 28 December 2017 (28-12-2017) 27 October 2011 (27-10-2011)
US2007213450A1	13 September 2007 (13-09-2007)	US2007213450A1 US7285591B2	13 September 2007 (13-09-2007) 23 October 2007 (23-10-2007)
CA2774987A1	26 May 2011 (26-05-2011)	CA2774987A1 AU2010321535A1 AU2010321535B2 BR112012007560A2 CN102648086A EP2504161A1 EP2504161A4 JP2013511413A KR20120101373A US2011123735A1 WO2011063423A1	26 May 2011 (26-05-2011) 05 April 2012 (05-04-2012) 26 March 2015 (26-03-2015) 16 August 2016 (16-08-2016) 22 August 2012 (22-08-2012) 03 October 2012 (03-10-2012) 09 April 2014 (09-04-2014) 04 April 2013 (04-04-2013) 13 September 2012 (13-09-2012) 26 May 2011 (26-05-2011) 26 May 2011 (26-05-2011)
CA2776999A1	13 October 2011 (13-10-2011)	CA2776999A1 AU2010259234A1 AU2010259234B2 AU2010321536A1 AU2010350689A1 AU2010350690A1 AU2010350691A1 AU2010353294A1 AU2010353294B2 BR112012012260A2 BR112012012264A2 CA2750484A1 CA2776411A1 CA2776752A1 CA2777001A1 CA2780354A1 CN102317200A CN102317200B CN102596713A	13 October 2011 (13-10-2011) 11 August 2011 (11-08-2011) 20 November 2014 (20-11-2014) 19 April 2012 (19-04-2012) 19 April 2012 (19-04-2012) 19 April 2012 (19-04-2012) 19 April 2012 (19-04-2012) 07 June 2012 (07-06-2012) 29 January 2015 (29-01-2015) 26 April 2016 (26-04-2016) 26 April 2016 (26-04-2016) 16 December 2010 (16-12-2010) 13 October 2011 (13-10-2011) 13 October 2011 (13-10-2011) 26 May 2011 (26-05-2011) 17 November 2011 (17-11-2011) 11 January 2012 (11-01-2012) 09 April 2014 (09-04-2014) 18 July 2012 (18-07-2012)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA2018/050571

CN102596715A	18 July 2012 (18-07-2012)
CN102597304A	18 July 2012 (18-07-2012)
CN102597304B	11 February 2015 (11-02-2015)
CN102597345A	18 July 2012 (18-07-2012)
CN102597345B	11 February 2015 (11-02-2015)
CN103079805A	11 February 2015 (11-02-2015)
EP2398955A2	28 December 2011 (28-12-2011)
EP2398955A4	05 March 2014 (05-03-2014)
EP2504226A2	03 October 2012 (03-10-2012)
EP2504226A4	15 October 2014 (15-10-2014)
EP2504229A2	03 October 2012 (03-10-2012)
EP2504229A4	21 January 2015 (21-01-2015)
EP2504464A1	03 October 2012 (03-10-2012)
EP2504464A4	21 January 2015 (21-01-2015)
EP2504474A2	03 October 2012 (03-10-2012)
EP2504474A4	07 January 2015 (07-01-2015)
EP2513250A2	24 October 2012 (24-10-2012)
EP2513250A4	27 May 2015 (27-05-2015)
JP2012518076A	09 August 2012 (09-08-2012)
JP5577356B2	20 August 2014 (20-08-2014)
JP2013511606A	04 April 2013 (04-04-2013)
JP5643835B2	17 December 2014 (17-12-2014)
JP2013511414A	04 April 2013 (04-04-2013)
JP5799021B2	21 October 2015 (21-10-2015)
JP2013511429A	04 April 2013 (04-04-2013)
JP2013511655A	04 April 2013 (04-04-2013)
JP2013520328A	06 June 2013 (06-06-2013)
KR20110125220A	18 November 2011 (18-11-2011)
KR20120089344A	09 August 2012 (09-08-2012)
KR20120094055A	23 August 2012 (23-08-2012)
KR20120101446A	13 September 2012 (13-09-2012)
KR20120104600A	21 September 2012 (21-09-2012)
KR20120120172A	01 November 2012 (01-11-2012)
US2011143087A1	16 June 2011 (16-06-2011)
US8545963B2	01 October 2013 (01-10-2013)
US2011024694A1	03 February 2011 (03-02-2011)
US8585934B2	19 November 2013 (19-11-2013)
US2011132245A1	09 June 2011 (09-06-2011)
US8601965B2	10 December 2013 (10-12-2013)
US2011133031A1	09 June 2011 (09-06-2011)
US8662449B2	04 March 2014 (04-03-2014)
US2011135491A1	09 June 2011 (09-06-2011)
US2012160966A1	28 June 2012 (28-06-2012)
WO2010144161A2	16 December 2010 (16-12-2010)
WO2010144161A3	27 January 2011 (27-01-2011)
WO2011063424A1	26 May 2011 (26-05-2011)
WO2011126517A2	13 October 2011 (13-10-2011)
WO2011126517A3	26 January 2012 (26-01-2012)
WO2011126518A2	13 October 2011 (13-10-2011)
WO2011126518A3	19 September 2013 (19-09-2013)
WO2011126519A2	13 October 2011 (13-10-2011)
WO2011126519A3	02 February 2012 (02-02-2012)
WO2011142785A2	17 November 2011 (17-11-2011)
WO2011142785A3	14 March 2013 (14-03-2013)
ZA201202437B	25 September 2013 (25-09-2013)
ZA201202438B	27 December 2012 (27-12-2012)
ZA201202441B	24 April 2013 (24-04-2013)
ZA201203545B	24 April 2013 (24-04-2013)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
D 0 4 H 1/4382 (2012.01) D 0 4 H 1/4382

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100219542

弁理士 大宅 郁治

(74)代理人 100153051

弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100162570

弁理士 金子 早苗

(72)発明者 アシュラフィ、ベーナム

カナダ国、エイチ 3 ジェー・ 1 ジー 8 ケベック州、モントリオール、ケスネル 2 6 0 0

(72)発明者 ジャクビネク、ミシエル

カナダ国、ケイ 1 エス・ 1 ダブリュー 4 オンタリオ州、オタワ、グレンデール・アベニュー 4 8

(72)発明者 ラクア、カーティス

カナダ国、エル 3 シー・ 1 ティー 2 オンタリオ州、ウェランド、エドガー・ストリート 1 6 5

(72)発明者 マルティネス - ルビ、ヤディエンカ

カナダ国、ケイ 1 シー・ 5 ピー 4 オンタリオ州、オタワ、デ・ペルドリックス・クレッセント 1 7 1 6

(72)発明者 シマール、ブノワ

カナダ国、ケイ 4 エー・ 3 エイチ 9 オンタリオ州、オタワ、アルク - アン - シエル・ストリート 6 1 3

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK51A AK51B AK52A AK52B AL09A AL09B AN02A AN02B BA02

BA10B DG01A DG01B DG15A DH02A GB31 JB16A JB16B JK07A JK08A

YY00A

4L047 AA03 AB08 CC13