

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6882845号
(P6882845)

(45) 発行日 令和3年6月2日(2021.6.2)

(24) 登録日 令和3年5月11日(2021.5.11)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8K 9/10	(2006.01)	CO8K 9/10
CO8G 85/00	(2006.01)	CO8G 85/00

請求項の数 16 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-170825 (P2015-170825)
 (22) 出願日 平成27年8月31日 (2015.8.31)
 (65) 公開番号 特開2016-94591 (P2016-94591A)
 (43) 公開日 平成28年5月26日 (2016.5.26)
 審査請求日 平成30年8月31日 (2018.8.31)
 (31) 優先権主張番号 14/493,373
 (32) 優先日 平成26年9月23日 (2014.9.23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 500520743
 ザ・ボーイング・カンパニー
 The Boeing Company
 アメリカ合衆国、60606-2016
 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
 (74) 代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72) 発明者 ウィレンスキー、マーク エス.
 アメリカ合衆国 イリノイ 60606,
 シカゴ、ノース リバーサイド プラザ 100

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】樹脂の反応速度を制御するための高分子ナノ粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱硬化性樹脂(112)、

第1高分子ナノ粒子と、前記第1高分子ナノ粒子とは異なる材料を有する第2高分子ナノ粒子とを含む、複数の高分子ナノ粒子(200)、
 を含む組成物であって、前記高分子ナノ粒子(200)のうちの少なくとも幾つかが、樹脂硬化工程の間に触媒(204)又は硬化剤(208)のいずれかを放出し、前記第1高分子ナノ粒子が前記硬化剤(208)を含み、前記第2高分子ナノ粒子が前記触媒(204)を含み、前記触媒(204)又は前記硬化剤(208)が、当該樹脂の反応速度を変更する、組成物。

【請求項2】

前記高分子ナノ粒子(200)のうちの少なくとも幾つかが、前記樹脂内で分解又は少なくとも部分的に溶解し、前記樹脂硬化工程の間に触媒(204)又は硬化剤(208)のいずれかを放出する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記樹脂(112)が、前記高分子ナノ粒子(200)を有しない樹脂の硬化時間よりも少ない硬化時間有する、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記樹脂(112)が、前記高分子ナノ粒子(200)を有しない樹脂の硬化温度よりも低い硬化温度有する、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記高分子ナノ粒子(200)が、10から200ナノメートルの粒子断面幅を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記高分子ナノ粒子(200)の濃度が前記樹脂(112)と前記高分子ナノ粒子(200)との混合物の体積に対して75%以下である、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記第1高分子ナノ粒子が、前記第2高分子ナノ粒子とは異なる温度と時間で前記樹脂内で溶解する、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項 8】

前記第2高分子ナノ粒子が前記触媒(204)を少なくとも部分的に前記樹脂内で溶解及び/又は放出する時間とは異なる時間で、前記第1高分子ナノ粒子が前記硬化剤(208)を少なくとも部分的に前記樹脂内で溶解及び/又は放出するように構成される、請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記高分子ナノ粒子(200)のうちの少なくとも幾つかが、コア・シースナノ粒子(212)を含み、前記コア・シースナノ粒子(212)がそれぞれ前記触媒(204)又は前記硬化剤(208)を含有するコア(228)を封入するシース(214)を含む、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 10】

前記コア・シースナノ粒子(212)が、前記第1高分子ナノ粒子及び前記第2高分子ナノ粒子を含み、前記第1高分子ナノ粒子が第1シース厚みを有し、前記第2高分子ナノ粒子が前記第1シース厚みとは異なる第2シース厚みを有し、及び

前記第1シース厚みが前記樹脂内に前記第2シース厚みとは異なる溶解時間有する、請求項9に記載の組成物。

【請求項 11】

前記コア・シースナノ粒子のうちの少なくとも幾つかが前記第1高分子ナノ粒子及び前記第2高分子ナノ粒子を含み、前記第1高分子ナノ粒子の前記シースが前記樹脂内の第1溶解性を有する第1シース材から形成され、前記第2高分子ナノ粒子の前記シースが前記第1溶解性とは異なる前記樹脂内の第2溶解性を有する第2シース材から形成される、請求項9に記載の組成物。

30

【請求項 12】

第1高分子ナノ粒子と、前記第1高分子ナノ粒子とは異なる材料を有する第2高分子ナノ粒子とを含む、熱硬化性樹脂(112)内で可溶性及び/又は準可溶性である高分子ナノ粒子(200)を当該樹脂に混合すること、

前記樹脂の硬化の間に前記樹脂内の前記高分子ナノ粒子(200)を少なくとも部分的に溶解すること、及び

前記高分子ナノ粒子(200)の溶解の間に前記高分子ナノ粒子(200)から触媒(204)又は硬化剤(208)のいずれかを放出すること

40

を含む組成物を製造する方法であって、前記第1高分子ナノ粒子が前記硬化剤(208)を含有し、かつ前記第2高分子ナノ粒子が前記触媒(204)を含有する、方法。

【請求項 13】

前記樹脂(112)が、同じ硬化時間及び/又は硬化温度に対して、高分子ナノ粒子(200)を有しない樹脂よりも長いアウトタイムを有する、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

前記高分子ナノ粒子(200)を有しない樹脂の硬化温度よりも低い硬化温度で前記樹脂(112)を硬化すること
を更に含む、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項 15】

50

前記樹脂(112)内の前記高分子ナノ粒子を少なくとも部分的に溶解することが、前記第2高分子ナノ粒子を溶解し、且つ前記触媒(204)を前記樹脂内に放出する時間とは異なる時間で、前記第1高分子ナノ粒子を溶解し、且つ前記硬化剤(208)を前記樹脂内に放出することを含む、請求項12から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

前記高分子ナノ粒子(200)のうちの少なくとも幾つかが、コア・シースナノ粒子を含み、前記コア・シースナノ粒子がそれぞれ、前記触媒(204)又は前記硬化剤(208)から形成されるコアを封入するシース(214)を備え、前記樹脂内の前記高分子ナノ粒子(200)を少なくとも部分的に溶解することが、

前記樹脂(112)内の前記シースを所定の温度と時間で溶解すること、及び 10
前記シースを溶解することに応答して、前記触媒(204)又は前記硬化剤(208)を前記樹脂内に放出すること

を含む、請求項12から15のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概して複合材料に関し、より具体的には、樹脂硬化の間に樹脂反応速度を制御するために複合材レイアップ内の高分子ナノ粒子を使用することに関する。

【背景技術】

【0002】

複合材構造体の製造は、複合材プライを所定の形状に切削することを含むことができる。切削して形状を整える前に、複合材プライは、樹脂と硬化剤の混合物(例えば、プリプレグプライ)で予め含浸されてもよく、且つ未硬化であってもよく、又は部分的に硬化されてもよい。切削されたプライは、ツール表面(例えば、金型表面)の上に積み重なり、複合材レイアップを形成することができる。各プライは、プライ積層シーケンスに従って、纖維が特定の方向に配向されるように配置されてもよい。真空バッグを複合材レイアップの上に配置して真空圧力を適用し、複合材レイアップから空気と皺を取り除き、複合材レイアップをツール表面に適合させるために複合材レイアップを圧密化することができる。樹脂の粘度を低減するために複合材レイアップの温度を上げることができ、それにより、各プリプレグプライ内の樹脂が流動し、及び/又は隣接するプリプレグプライの樹脂と混ざり合うことができる。 30

【0003】

複合材レイアップの高温によって、樹脂のための硬化工程が開始されることがある。硬化工程の間、樹脂を硬化して凝固状態又は硬化状態にするため、複合材レイアップを所定の時間だけ1つ又は複数の高温で保持されることがある。樹脂の硬化では、樹脂が液体から個体に変化する間に架橋反応が関わる場合がある。架橋反応のために、熱が生成される場合がある。

【0004】

レイアップ工程の開始まで、熱硬化性プリプレグを比較的の低温度(例えば、華氏0度以下)で通常は保存しなければならない。それは、プリプレグが室温で保存される場合に生じうる樹脂の劣化及び樹脂の更なる硬化を避けるためである。その際、熱硬化性プリプレグはアウトタイムが制限されている。アウトタイムは、プリプレグが製造可能性を失い始める前に室温に留まることができる時間量と説明することができる。例えば、プリプレグのアウトタイムを越えると、レイアップの間の動きに対してプリプレグプライを安定化するのに必要なプライの粘着度又は粘り気を低減させる場合がある。更に、プリプレグのアウトタイムを越えると、硬化工程の間に樹脂の粘度がより高くなる場合があり、最終的な複合材構造体内で望まれる纖維体積分率を達成するために複合材レイアップを完全に圧密化させる能力を損なう場合がある。 40

【0005】

大きい複合材レイアップ及び/又は複雑な形状を有する複合材レイアップは、アウトタ 50

イムの延長を要する場合があり、これにより、複合材レイアップの最終的な硬化の前に実行しなければならない複数の処理工程が可能になる。例えば、大きな複合部品の製造は、複数のプリプレグ複合材プライの切削とレイアップ、並びにそれに続く真空バギング、圧密化、及び最終的な硬化の前に必要とされ得る他の処理工程のために、室温における数週間のアウトタイムを要する場合がある。

【0006】

従来型の熱硬化性樹脂では、アウトタイムの長さと、最終的に必要とされる硬化温度及び硬化時間との間に相反関係がある。長いアウトタイムを有するように形成される熱硬化性樹脂は、比較的高い硬化温度又は長い硬化時間を要する場合がある。硬化温度が高いことにより、硬化された樹脂の特性が低減するリスクが示される場合があり、及び／又は、最終的な複合材構造体の形状に歪みが生じる場合がある。熱硬化性樹脂は、高い硬化温度に関連する欠点を回避するために、比較的低い硬化温度を有するように形成される場合がある。しかしながら、低い硬化温度を有する樹脂は、比較的短いアウトタイムを有する場合があり、これは、大きい複合部品及び／又は複雑な形状を有する複合部品を製造するにあたって課題を提示する場合がある。

10

【0007】

以上から明らかなように、当該技術分野では、比較的長いアウトタイムを許容し、更に比較的低い硬化温度及び／又は比較的短い硬化時間を持つ、樹脂のシステム及び方法が必要とされる。

20

【発明の概要】

【0008】

樹脂システムに関連する上記の必要性は、複数の高分子ナノ粒子を含有する熱硬化性樹脂を含み得る組成物を提供する本開示によって具体的に対処される。高分子ナノ粒子のうちの少なくとも幾つかが、樹脂内で分解又は少なくとも部分的に溶解し、樹脂硬化工程の間に触媒又は硬化剤のいずれかを放出することができる。触媒又は硬化剤は、樹脂の反応速度を変更することができる。

【0009】

更なる実施形態では、熱硬化性樹脂を含む複合材レイアップ、樹脂内に含まれる複数の高分子ナノ粒子、及び樹脂内に組み込まれる複数の強化纖維が開示される。樹脂内の高分子ナノ粒子のうちの少なくとも幾つかが、樹脂内で少なくとも部分的に溶解し、それにより、樹脂硬化工程の間に触媒又は硬化剤のいずれかを放出することができる。触媒又は硬化剤は、樹脂の反応速度を変更することができる。

30

【0010】

更に、組成物の製造方法が開示される。この方法は、可溶性及び／又は準可溶性高分子ナノ粒子を熱硬化性樹脂に混合し、樹脂の硬化の間、樹脂内の高分子ナノ粒子を分解又は少なくとも部分的に溶解することを含んでもよい。この方法は、高分子ナノ粒子の溶解の間に高分子ナノ粒子から触媒又は硬化剤のいずれかを放出し、樹脂の反応速度を変更することを更に含んでもよい。

【0011】

上述の特徴、機能、及び利点は、本開示の様々な実施形態において独立して達成可能であるか、又は更に他の実施形態において組み合わせることができる。その更なる詳細は、後述の説明及び以下の添付図面を参照して確認することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

本開示のこれらの特徴及び他の特徴は、添付図面を参照するとさらに明らかとなる。図全体で、同様の参照番号は同様のパートを示す。

【0013】

【図1】樹脂硬化工程の間に触媒又は硬化剤を放出するように構成される高分子ナノ粒子を含有する樹脂に埋め込まれる纖維を含む複合材レイアップのプロック図である。

【図2】一方向プライのスタックを含む複合材レイアップの斜視図である。

50

【図3】複合材レイアップの一部の断面が示される。

【図4】図3のライン4に沿って切り取られた複合材レイアップの一部の拡大図であり、樹脂内の複数の高分子ナノ粒子が示される。

【図5】図4のライン5に沿って切り取られた未硬化樹脂の単位胞の概略図であり、触媒を含有する高分子ナノ粒子が示される。

【図6】高分子ナノ粒子のうちの幾つかが触媒を含み、高分子ナノ粒子のうちの幾つかが硬化剤を含む、高分子ナノ粒子を含有する未硬化樹脂の単位胞の概略図である。

【図7】コア・シースナノ粒子を含有する未硬化樹脂の単位胞の概略図である。コア・シースナノ粒子はそれぞれ触媒又は硬化剤を含むコアを封入するシースを有する。

【図8】高分子ナノ粒子を含有しない未修飾熱硬化性樹脂 (unmodified thermosetting resin) のための2段階硬化サイクルのグラフであり、未修飾熱硬化性樹脂の2段階硬化サイクルの間の温度、硬化速度、及び硬化度が示される。

【図9】2段階硬化サイクルの第1温度ホールドの間に触媒を放出するように構成される高分子ナノ粒子で修飾された樹脂のための2段階硬化サイクルのグラフである。

【図10】シースがそれぞれ異なるシースの厚みを有する、コア・シースナノ粒子を含有する未硬化樹脂の単位胞の概略図である。

【図11】シースがそれぞれ異なるシース材を有する、コア・シースナノ粒子を含有する未硬化樹脂の単位胞の概略図である。

【図12】2段階硬化サイクルの第1温度ホールドの間に触媒を徐々に放出する高分子ナノ粒子で修飾された樹脂のための2段階硬化サイクルのグラフである。

【図13】第1温度ホールドの間に達成された完全な硬化を可能にするように、第1温度ホールドの間に触媒を徐々に放出する高分子ナノ粒子で修飾された樹脂のための硬化サイクルのグラフである。

【図14】全体にわたって分散された触媒粒子をそれぞれ含有する高分子ナノ粒子を含有する未硬化樹脂の単位胞の概略図である。

【図15】樹脂全体にわたって一様に分散し、且つ第1温度ホールドの間に完全な硬化が達成されることを可能にする高分子ナノ粒子を含有する樹脂のための硬化サイクルのグラフである。

【図16】熱可塑性材料から形成され、触媒を含有する可溶性高分子ナノ粒子を含有する未硬化樹脂の単位胞の概略図である。

【図16A】樹脂内の熱可塑性の高分子ナノ粒子が部分的に溶解し、各高分子ナノ粒子の位置の周囲に強靭性の勾配が生じることを示す概略図である。

【図16B】図16Aの準可溶性高分子ナノ粒子のうちの1つの概略図であり、粒子の中心から高分子ナノ粒子を取り囲む基材樹脂へ向かって広がる強靭性の勾配が概略的に示されている。

【図17】組成物の製造方法に含まれ得る1つ又は複数の操作を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

図面は本開示の様々な実施形態を例示するためのものであり、ここで図面を参照すると、図1では、複合材レイアップ102から製造することができる複合材構造体100のプロック図が示される。複合材レイアップ102は、複数の高分子ナノ粒子200を含有する熱硬化性樹脂112の組成物110を含んでもよい。幾つかの例では、組成物110は、一方向テープ、織布、編み上げ繊維、及び他の繊維形態などの様々な繊維形態のうちの任意の1つの形態で配置される強化繊維116又は繊維トウを更に含んでもよい。一つ一つの繊維116は、複数の強化フィラメント118から形成されてもよい。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、1つ又は複数の強化フィラメント118に連結されてもよい。

【0015】

有利には、熱硬化性樹脂マトリックス内の高分子ナノ粒子200のうちの少なくとも幾つかは、樹脂硬化速度を変更する手段として、樹脂硬化工程の間、樹脂112内に触媒2

10

20

30

40

50

04及び／又は硬化剤208を放出するように構成されてもよい。例えば、樹脂112内に触媒204及び／又は硬化剤208を放出することにより、硬化工程の間の樹脂112の反応速度を増大させることができる。幾つかの例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂112内の所定の温度及び／又は時間で分解又は少なくとも部分的に溶解するように構成されてもよい。他の例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂112内で完全に溶解する場合がある。樹脂112内の高分子ナノ粒子200が分解又は少なくとも部分的に溶解することにより、高分子ナノ粒子200に含まれ得る触媒204及び／又は硬化剤208の放出が引き起され得る。

【0016】

本開示では、触媒204は、樹脂硬化に必要とされる架橋反応を促進し得る非反応性物質と記述されることがある。硬化剤208は、所定の割合で樹脂112と混合され、且つ樹脂硬化工程の間に樹脂112と反応又は架橋し、それにより、樹脂112が液体状態から固体状態に不可逆的に転移されることを引き起す、反応性成分と記述されることがある。本開示では、樹脂混合物114は、樹脂112及び高分子ナノ粒子200と記述されることがある。以上で示されたように、高分子ナノ粒子200のうちの幾つかは、樹脂112の反応速度を変更するための触媒204及び／又は硬化剤208を含んでもよい。

【0017】

しかしながら、樹脂混合物114は、樹脂の反応速度を変更すること以外の機能を有する高分子ナノ粒子、或いは樹脂の反応速度を変更することに加えて更に機能を有するような高分子ナノ粒子を更に含んでもよい。例えば、樹脂混合物114は、未修飾樹脂の強靭性よりも高い強靭性を有し得る熱可塑性材料から形成されることができる高分子ナノ粒子200を含んでもよい。熱可塑性の高分子ナノ粒子200は、樹脂112内で少なくとも部分的に溶解するように構成されてもよく、これにより、熱可塑性の高分子ナノ粒子200を有しない樹脂に比べて樹脂112の強靭性を増大させる結果となる場合がある。例えば、樹脂混合物114は、樹脂の弾性率、強度、熱膨張係数(CTE)、耐燃性、煙及び毒性レベル、導電率、及び／又は耐食性を改善するために高分子ナノ粒子200を含んでもよい。加えて、樹脂112は、硬化縮小、反応熱を低減させるため、及び／又は複合材レイアップ102及び／又は複合材レイアップ102から形成される複合材構造体100の他の特性を改善するために高分子ナノ粒子200を含んでもよい。

【0018】

本開示では、高分子ナノ粒子200は、複合材レイアップ102を硬化し、且つ最終的な複合材構造体100を形成するために熱及び／又は圧力が適用された後、液状樹脂112が乾燥纖維複合材レイアップ102に注入される樹脂注入プロセスにおいて使用されてもよい。加えて、本開示は、プリプレグの纖維トウ、プリプレグの一方向テープ、プリプレグの織布、プリプレグの編み上げ纖維、及び他のプリプレグの形態などの様々な異なる纖維形態のうちの任意の1つ又は複数を予め含浸するために使用され得る樹脂112内に高分子ナノ粒子200を組み込むことを想定している。プリプレグ纖維形態は、複合材レイアップ102を硬化するために熱及び／又は圧力が適用された後に複合材レイアップ102内に配置されてもよい。幾つかの例では、触媒204及び／又は硬化剤208は、高分子ナノ粒子200のうちの1つ又は複数の全体にわたって実質的に一様に分散されてもよい。他の例では、高分子ナノ粒子200の少なくとも一部は、以下で説明されるように、コア・シースナノ粒子212であってもよい。本明細書で開示される任意の1つの例では、触媒204及び／又は硬化剤208は、固体形状又は半固体形状であってもよく、樹脂112内で可溶性であってもよい。

【0019】

樹脂の反応速度を増大させることによって、樹脂112の硬化温度及び／又は硬化時間は、高分子ナノ粒子200を有しない樹脂に対して減少させることができる。その際、樹脂112は、同じ硬化時間と硬化温度に対して、高分子ナノ粒子200を欠く樹脂112よりも長いアウトタイムを有するように形成されてもよい。樹脂112のアウトタイムが増えることにより、最終的硬化前の樹脂112の製造可能性の低減なく、複数の処理工程

10

20

30

40

50

(例えば、プライの切削、プライのレイアップ、真空バギング、圧密化など)の実行が可能になる。硬化温度の減少によって、樹脂112の分解温度又は燃焼温度を越えるリスクを低減又は回避することができる。さもなければ、このリスクは、加熱による複合材レイアップ102への損傷、又は、最終的な複合材構造体100の形状の歪みに至る場合がある。樹脂112の硬化時間の減少によって、複合材構造体100の全体的な製造時間の減少に至る場合があり、より高い生産率を可能にする場合がある。高分子ナノ粒子200は、複合材レイアップ102との関連において説明されるが、高分子ナノ粒子200は、接着剤、被覆、射出成形用プラスチック、及び他の用途として使用され得る樹脂112内に含まれてもよい。

【0020】

10

図2は、複合材プライ104のスタックとして形成される複合材レイアップ102を概略的に示す。示されている例では、複合材プライ104は一方向プライ108である。しかしながら、複合材プライ104は、限定しないが、一方向テープ、織布、編み上げ纖維、編み込み纖維形態、短纖維形態、及び波形及び非波形の纖維形態のいずれかの種類を含む、様々な異なる纖維形態のうちの任意の1つにおいて提供されてもよい。図示の例では、一方向プライ108は、高分子ナノ粒子200を含有する液状樹脂112が注入され得る乾燥纖維プライであってもよく、或いは、一方向プライ108は、高分子ナノ粒子200を含有する樹脂112で予め含浸され得るプリプレグプライであってもよい。一方向プライ108は、横並びに配置される複数の一方向テープ120から作成されてもよい。各一方向プライ108は、平行な連続した強化纖維116又は纖維トウを含んでもよい。本開示では、纖維、複合材纖維、強化纖維、及び纖維トウという用語は、交換可能に使用されてもよい。各纖維トウは、数千の強化フィラメント118の束(例えば、最大100、000本の強化フィラメント)として形成されてもよい。幾つかの例では、強化フィラメント118は、5から30ミクロンのフィラメント断面幅(filament cross-sectional width)又は直径を有してもよい。例えば、炭素強化フィラメント118は、約5から7ミクロンのフィラメント断面幅を有してもよい。ガラス強化フィラメント118は、10から25ミクロンのフィラメント断面幅を有してもよい。

【0021】

20

図3は、複合材レイアップ102の一部の断面を示し、複合材プライ104を作り上げる強化フィラメント118の配向を示す。ここで明らかなように、各一方向プライ108内の強化フィラメント118は、隣接する一方向プライ108内の強化フィラメント118に対して異なる角度で配向されてもよい。図示の例では、上方の3つの複合材プライ104の中の強化フィラメント118と下方の3つの複合材プライ104の中の強化フィラメント118は、互いに対して45度の角度で配向される。しかしながら、複合材プライ104のうちの任意の1つは、複合材レイアップ102内の任意の他の複合材プライ104に対して、平行又は非平行に配向される強化纖維116を含んでもよい。

【0022】

30

以上で示されるように、複合材レイアップ102は、プリプレグ複合材プライ104を使用して形成されてもよい。触媒204及び/又は硬化剤208を含有する高分子ナノ粒子200は、プリプレグ操作中に、強化フィラメント118及び/又は纖維トウに適用されてもよい。代替的に、複合材レイアップ102は、乾燥纖維複合材プライを使用して形成されてもよい。乾燥纖維複合材プライは、その後、触媒204及び/又は硬化剤208を含有する樹脂112が注入される場合がある。例えば、触媒204及び/又は硬化剤208を有する高分子ナノ粒子200を含有する樹脂112を含む樹脂混合物114は、様々な適した樹脂注入プロセスのうちの任意の1つを使用して、乾燥纖維複合材プライに注入されてもよい。代替的に、触媒204及び/又は硬化剤208を有する高分子ナノ粒子200を含有する1つ又は複数の樹脂フィルムは、1つ又は複数の乾燥纖維複合材プライの間にレイアップされてもよい。樹脂混合物114を複合材レイアップ102に注入した後、複合材レイアップ102を圧密化することができ、熱及び/又は圧力を適用して樹脂112を硬化し、複合材構造体100が形成されることができる。

40

50

【0023】

樹脂は、次の熱硬化性材料のうちの任意の1つから形成されてもよい：ポリウレタン、フェノール、ポリイミド、スルホン化高分子（ポリフェニレンスルフィド）、導電性高分子（例えば、ポリアニリン）、ベンゾオキサジン、ビスマレイミド、シアノ酸エステル、ポリエステル、エポキシ、及び／又はシルセスキオキサン。高分子ナノ粒子200は、熱可塑性材料及び／又は熱硬化性材料から形成されてもよい。熱可塑性材料は、アクリル、フッ化炭素、ポリアミド、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリルエーテルケトン（例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトンケトン（PEKK）、ポリエーテルケトンエーテルケトン（PEKEK））、など）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、及びポリフェニルスルホンを含んでもよい。高分子ナノ粒子200は、上記の熱硬化性材料のうちの任意の1つから形成されてもよい。強化フィラメント188は、炭素、炭化ケイ素、ホウ素、セラミックなどの材料、及び金属材料から形成されてもよい。強化フィラメント繊維118は、Eガラス（アルミニノホウケイ酸塩ガラス）、Sガラス（アルミニノケイ酸塩ガラス）、純シリカ、ホウケイ酸ガラス、光学ガラス、及び他のガラス組成物などのガラスから形成されてもよい。10

【0024】

図4は、図3の複合材レイアップ102の一部の拡大図であり、樹脂112内の複数の高分子ナノ粒子200が示される。高分子ナノ粒子200の少なくとも一部が、触媒204及び／又は硬化剤208を含有してもよい。有利には、高分子ナノ粒子200は、強化フィラメント118のフィラメント断面幅に対して、比較的小さい粒子断面幅（particule cross-sectional width）202又は直径で提供されてもよい。比較的小さい粒子断面幅202により、樹脂の粘度に対する影響が最小限となることができる。例えば、高分子ナノ粒子200は、約10から200ナノメートルの粒子断面幅202又は直径を有してもよい。他の例では、高分子ナノ粒子200は、約10から100ナノメートルの間の断面幅を有してもよい。しかしながら、特定の用途では、高分子ナノ粒子200は、最大2ミクロンの断面幅を有してもよい。有利には、高分子ナノ粒子200のサイズが比較的小さいことにより、高分子ナノ粒子200の外側部分の硬化が未熟となるリスクが最小限となる。さもなければ、硬化が未熟であると、高分子ナノ粒子200の内側部分の溶解が妨げられる場合がある。幾つかの例では、種々のサイズの高分子ナノ粒子200を使用することができる。例えば、高分子ナノ粒子200のうちの少なくとも一部は、樹脂混合物114内の他の高分子ナノ粒子200の粒子断面とは異なり得る粒子断面幅202を有してもよい。2030

【0025】

高分子ナノ粒子200の比較的小さいサイズによって、触媒204及び／又は硬化剤208が樹脂112全体にわたって実質的に一様に分散されることが可能となり、それにより、複合材レイアップ102の体積全体にわたって樹脂の反応速度が一様に影響される。図示の例では、高分子ナノ粒子200は、複合材レイアップ102を構成する一方向テープ120の強化フィラメント118間に含まれてもよい。加えて、隣接する複合材プライ104間の層間領域106は、高分子ナノ粒子200の一様な分散を更に含んでもよい。また更に、高分子ナノ粒子200は、一方向テープの隣接するペアの対向する側端間の空間に含まれてもよい。織布又は編み上げ繊維などの他の繊維形態を用いて形成される複合材レイアップ102に関しては、高分子ナノ粒子200は、複合材レイアップ102全体にわたって同様に一様に分散される場合があり、それにより、複合材レイアップ102全体にわたって樹脂の反応速度が一様に影響される。40

【0026】

例えば、複合材レイアップ102は、触媒204及び／又は硬化剤208を有する高分子ナノ粒子200を含有するプリプレグの一方向テープ120から形成されてもよい。複合材レイアップ102をデバルキング及び／又は圧密化した後、樹脂112の粘度を下げるために熱が適用される場合があり、それにより、各一方向プライ108の樹脂混合物150

14が流動し、他の一方向プライ108の樹脂混合物114と混ざり合うことが可能になる。樹脂混合物114が混ざり合うことにより、高分子ナノ粒子200が複合材レイアップ102全体にわたって概して一様に分散される結果となる場合がある。熱の適用により、最終的な硬化工程が開始される場合があり、且つ高分子ナノ粒子200の分解及び/又は溶解が促進される場合があり、それにより、以下でより詳細に説明されるように、触媒204及び/又は硬化剤208の放出が引き起され、反応速度が変更される。

【0027】

図5は、未硬化樹脂112の単位胞の概略図である。樹脂112は、触媒204を含有する又は含む高分子ナノ粒子200を含む。高分子ナノ粒子200は、樹脂112内で実質的に一様に分配されてもよく、且つ樹脂112内で完全可溶性であってもよい。例えば、高分子ナノ粒子200は、可溶性又は準可溶性の熱可塑性物質及び触媒204の混合物から成ってもよい。熱可塑性物質が樹脂112内で溶解するにつれて、触媒204は、樹脂の反応速度112を変更(例えば、増大)するために樹脂112内に徐々に放出されてもよい。加えて、熱可塑性物質の溶解によって、樹脂112の強靭性の局所的増大に至る場合があり、それにより、樹脂112内の亀裂の発生又は亀裂の成長の傾向が低減又は回避される。

【0028】

高分子ナノ粒子200は、概して丸い形又は球形で提供されてもよく、これにより、比較的小さい粒子断面幅202との組み合わせによって、樹脂112内の高分子ナノ粒子200の濃度レベルが比較的高いときでも、樹脂の粘度に対する高分子ナノ粒子200の影響を最小限にすることができる。1つの例では、樹脂混合物114は、樹脂の粘度に対する影響を最小限にしつつ、高分子ナノ粒子200が体積の約75%までを占めることができる。

【0029】

その際、樹脂混合物114の粘度は、主に基材樹脂112によって制御されることができる。他の例では、樹脂混合物114は、高分子ナノ粒子200が体積の5から50%を占めることができる。更なる例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂混合物114の体積の10から40%を構成することができる。別の更なる例では、高分子ナノ粒子200は、樹脂混合物114の体積の20から40%を構成することができる。高分子ナノ粒子200の概して丸い形又は球形によって、高分子ナノ粒子200が、他の高分子ナノ粒子200とかみ合うこと、或いは、強化フィラメント118とかみ合うのを防止することができる。このかみ合いは、先鋭な端部又は角部を有することがある非球形又は不規則な形状のナノ粒子で生じる場合がある。しかしながら、本開示では、球形以外の形状で提供される高分子ナノ粒子を想定しており、限定されないが、長方形又は橢円形、並びに立方体、矩形、ピラミッド、及び他の形状を含む他の3次元形状を含んでもよい。

【0030】

有利には、完全可溶性又は準可溶性高分子ナノ粒子202、204の比較的小さなサイズにより、樹脂内で溶解しているナノ粒子物質が、各ナノ粒子の位置で実質的に一様に分散されることが可能になる。より具体的には、ナノ粒子の比較的小さなサイズ(例えば、10から200nm)によって、各ナノ粒子の(前の)位置で、溶解したナノ粒子材料が樹脂と混合するための経路長が比較的短くなる(例えば、ナノメートルオーダーで)。例えば、完全可溶性又は準可溶性高分子ナノ粒子202、204が複合材レイアップ全体にわたって一様に分散されている配置では、ナノ粒子202、204のサイズが小さいことによって、複合材レイアップ全体にわたって樹脂内の溶解したナノ粒子材料が実質的に一様に分布され、結果的に複合材構造体全体にわたって樹脂の特性が一様に改善される。同様に、完全可溶性又は準可溶性高分子ナノ粒子202、204が、複合材プライの間、隣り合う纖維トウの対向する側端の間、及び/又は樹脂が豊富なポケット内の対象領域に局所的に適用されるような配置では、ナノ粒子202、204のサイズが小さいことによって、対象領域で樹脂内に溶解したナノ粒子材料が実質的に一様に分布されることが可能になり、結果的に樹脂及び/又は当該対象領域での複合材構造体の特性は一様に改善される

10

20

30

40

50

。

【0031】

図6は、高分子ナノ粒子200のうちの幾つかが触媒204を含み、高分子ナノ粒子200のうちの幾つかが硬化剤208を含む、高分子ナノ粒子200を含有する未硬化樹脂112の単位胞の概略図である。高分子ナノ粒子200は、樹脂112内に徐々に溶解するように構成されてもよく、これにより、樹脂112内に触媒204及び硬化剤208が徐々に放出されることが引き起され、樹脂の反応速度が変更される。1つの例では、熱硬化性樹脂112はエポキシ樹脂112であってもよく、硬化剤208はアミンであってもよい。例えば、硬化剤208は、ジアミノジフェニルスルホンであってもよい。しかしながら、他の硬化剤208を使用してもよい。幾つかの例では、樹脂は、硬化剤208を含有する又は含む第1高分子ナノ粒子、及び触媒204を含有する又は含む第2高分子ナノ粒子を含んでもよい。第1高分子ナノ粒子は、第2高分子ナノ粒子とは異なる時間で少なくとも部分的に溶解するように構成されてもよく、それにより、触媒204が樹脂内に放出されるときとは異なる時間で硬化剤208が樹脂内に放出される。例えば、第1高分子ナノ粒子は、触媒204が放出される前に硬化剤208が樹脂内に放出されるように、第2高分子ナノ粒子の前に少なくとも部分的に溶解するように構成されてもよい。

【0032】

図7は、コア・シースナノ粒子212を含有する未硬化樹脂112の単位胞の概略図である。各コア・シースナノ粒子212は、コア228を封入するシース214を含む。シース214は、下記の熱可塑性材料のうちの少なくとも1つから形成されてもよい：アクリル、フッ化炭素、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリルエーテルケトン、及びポリエーテルイミド。しかしながら、シース214は、高分子ナノ粒子200が形成され得る上述の材料のうちの任意の1つからから形成されてもよい。シース214は、樹脂112内で分解可能又は少なくとも部分的に溶解可能であってもよい。シース214の分解又は少なくとも部分的な溶解によって、樹脂112がコアと接触することが可能になることができる。コア228は、触媒204又は硬化剤208を含んでもよく、又は含有してもよい。コア228は、樹脂112内で溶解するように構成されてもよい。樹脂112が、触媒204を含有する溶解したコア228と接触することによって、樹脂112の反応速度が幾らか増大することに至る場合がある。樹脂112が、硬化剤208を含有する溶解したコア228と接触することによって、樹脂112との架橋の完成が可能になる場合がある。

【0033】

図8は、高分子ナノ粒子を含まない未修飾熱硬化性樹脂112のための2段階硬化サイクル250のグラフである。このグラフは、2段階硬化サイクル250の間、硬化時間262に対して、未修飾熱硬化性樹脂112の温度256、硬化速度258、及び硬化度260を示す。図8では、樹脂112は室温から始まる。硬化速度258は、熱を樹脂に適用する前に、実質的に一定であり得る。樹脂112は、比較的低い硬化度260で始まる場合がある。例えば、樹脂112は、最初は実質的に未硬化であってもよい。樹脂の温度は、第1温度ホールド252まで上昇してもよく、これにより、硬化速度258の増大となる場合があり、結果として、未修飾樹脂112の硬化度260の増大となる。所定の時間の第1温度ホールド252の後、温度は再度上昇して第2温度ホールド254まで達してもよく、これにより、硬化速度258の急激な増大、及び樹脂112の硬化度260の漸次的な増大となる場合がある。第2温度ホールド254の終了において、樹脂112が実質的に完全に硬化され得るときの後、樹脂112に熱を適用することを中断することなどによって、温度が低下することがある。

【0034】

図9は、高分子ナノ粒子200で修飾された樹脂112のための2段階硬化サイクル250のグラフである。修飾された樹脂に関しては、温度264、硬化速度266、及び硬化度268が点線で示される。未修飾樹脂112に関しては、温度256、硬化速度258、及び硬化度260が図8のように実線で示される。図9の例では、高分子ナノ粒子2

10

20

30

40

50

00は、触媒204を含有する又は触媒204から形成されるコア228を封入するシース214を含むコア・シースナノ粒子212として構成される。シース214は、可溶性であってもよい。更に、硬化サイクルが進行するにつれて樹脂112内にシース214及びコア228が溶解する段階を示す、高分子ナノ粒子200の概略図が示されている。高分子ナノ粒子200は、樹脂硬化の間に所定の温度と時間を下回ると固体状態に留まる場合があり、且つ高分子ナノ粒子200は、樹脂硬化の間に所定の温度と時間を上回ると樹脂112内で分解又は少なくとも部分的に溶解する場合がある。

【0035】

図9では、修飾された樹脂112に熱が適用される場合があり、それにより、室温から第1温度ホールド252まで樹脂112の温度264の上昇が引き起される。温度が第1温度ホールド252に到達するにつれて、シース214は、樹脂112内に分解又は少なくとも部分的に溶解し始める場合があり、それにより、樹脂112内に触媒204が徐々に放出され始める結果となる場合がある。樹脂112内に触媒204が放出されることにより、硬化速度266を増大させる場合があり、樹脂112が、第1温度ホールド252の間に、触媒及び/又は硬化剤を有する高分子ナノ粒子200を欠いた樹脂で達成することができる硬化度260よりも高い硬化度268を達成することを可能にする場合がある。第1温度ホールド252の終了において、温度は再度上昇して第2温度ホールド254まで達してもよく、これにより、硬化速度266の急激な増大、及び未修飾樹脂112の硬化度260に対して樹脂112の硬化度268の更なる増大となる場合がある。その際、図9は、高分子ナノ粒子200の分解の間の触媒204の放出が、高分子ナノ粒子200を有しない樹脂が要するより長い硬化時間262に対して、実質的に完全な硬化に達するためにより短い硬化時間262となる場合があることを示す。

【0036】

図10は、2つの異なる種類の一様に分配された高分子ナノ粒子200を含有する未硬化硬化性樹脂112の単位胞の概略図である。ここには、第1高分子ナノ粒子216の量及び第2高分子ナノ粒子220の量が含まれている。第2高分子ナノ粒子220は、異なる構成を有してもよく、及び/又は、第1高分子ナノ粒子216とは異なる材料から形成されてもよい。各ナノ粒子は、コア・シースナノ粒子212として構成されているように示される。コア・シースナノ粒子212のコア228は、示される例では、触媒204から成ることがあるが、コア228は、任意選択的に硬化剤208から成ることがある。第1高分子ナノ粒子216及び第2高分子ナノ粒子220のシース214は、それぞれ所定の温度と時間で樹脂112内で分解又は少なくとも部分的に溶解するように構成されてもよく、それにより樹脂112内への触媒204の放出が引き起される。第1高分子ナノ粒子216は、第1シース厚み218を有してもよく、第2高分子ナノ粒子220は、第1シース厚み218が樹脂112内で第2シース厚み222とは異なる溶解時間を有することができるよう、第1シース厚み218とは異なることがある第2シース厚み222を有してもよい。

【0037】

図11は、2つの異なる種類のコア・シースナノ粒子212が充填される未硬化樹脂の単位胞112の概略図である。ここでは、シース214は異なる材料から形成される。第1高分子ナノ粒子216のシース214は、第1シース材224から形成されてもよく、第2高分子ナノ粒子220のシース214は、第2シース材226から形成されてもよい。第2シース材226は、第1シース材224の溶解性とは異なることがある溶解性を有してもよい。ここでは示されていないが、樹脂混合物114は、3つ以上の種類の高分子ナノ粒子200を任意選択的に含んでもよい。例えば、樹脂混合物114は、第1及び/又は第2高分子ナノ粒子216、220とは異なる構成及び/又は材料を有することがある第3高分子ナノ粒子を含んでもよい。例えば、第3高分子ナノ粒子のシースは、第3シース材から形成されてもよく、及び/又は第3シース厚みを有してもよい。第3シース及び/又は第3シース厚みは、第1シース材と第2シース材及び/又は第1シース厚みと第2シース厚みとは異なる溶解温度及び/又は溶解時間を樹脂112内で有することが

10

20

30

40

50

ある。以上で示されたように、樹脂 112 は、種々の機能を実行するために任意の数の異なる種類の高分子ナノ粒子 200 を含んでもよい。種々の機能とは、限定されないが、樹脂の反応速度を変更すること、樹脂 112 の強靭性を向上させること、或いは樹脂 112 の上述の様々な特性又は樹脂 112 を使用して製造される複合材構造体 100 の様々な性能のうちの任意の 1 つを変更することを含む。

【0038】

図 12 は、第 1 高分子ナノ粒子 216 及び第 2 高分子ナノ粒子 220 を含む、2 つの異なる種類のコア・シースナノ粒子 212 で修飾される樹脂 112 のための 2 段階硬化サイクル 250 のグラフである。このグラフは、経時的に溶解の異なる速度を示す、コア・シースナノ粒子 212 の概略図を含む。溶解の速度が異なることは、第 1 シース厚み 218 を有する第 1 高分子ナノ粒子 200 が第 2 高分子ナノ粒子 220 の第 2 シース厚み 222 と異なることによって引き起こされることができる。或いは、第 1 高分子ナノ粒子 200 は、第 2 高分子ナノ粒子 220 の第 2 シース材 226 とは異なることがある第 1 シース材 224 から形成されてもよい。

【0039】

シース厚みが異なり、又はシース材が異なる結果として、第 1 及び第 2 高分子ナノ粒子 216、220 のシース 214 は、硬化サイクル 250 の間、異なる時間で樹脂 112 内に溶解することができる。例えば、第 2 高分子ナノ粒子 220 のシース 214 は、第 1 高分子ナノ粒子 216 と比べて厚みが減少し、それにより、第 2 高分子ナノ粒子 220 のシース 214 が第 1 高分子ナノ粒子 216 よりも速く溶解し、且つ第 1 高分子ナノ粒子 216 から触媒 204 が放出され、それにより、第 1 温度ホールド 252 まで温度 264 が上昇する間に、樹脂 112 の硬化速度 266 の増大が引き起される。第 1 高分子ナノ粒子 216 のシース 214 は、第 2 高分子ナノ粒子 216 のシース 214 の溶解の直後に溶解するように構成されてもよい。第 2 高分子ナノ粒子 216 から追加的な触媒 204 が放出されることにより、硬化速度 266 が第 1 温度ホールド 252 にわたって比較的高いレベルに維持されることができ、これにより、第 1 温度ホールド 252 の終了時における未修飾樹脂の硬化度 260 に比べて、第 1 温度ホールド 252 の終了時において複合材レイアップ 102 が高い硬化度 268 を達成する結果となり得る。

【0040】

幾つかの例では、触媒 204 を徐々に放出した結果として、第 1 温度ホールド 252 の間に達成することができる比較的高い硬化度 268 によって、複合材レイアップ 102 の十分な硬化を可能にすることができる、複合材レイアップ 102 がツールから取り除かれて、完全に硬化された状態にポスト硬化されることを可能にする。更なる例では、高分子ナノ粒子 200 から触媒 204 が徐々に放出されることにより、複合材レイアップ 102 が、第 1 温度ホールド 252 の終了時においてそのガラス化点 (viscification point) まで硬化される結果となる場合がある。ガラス化点まで硬化することは、残留応力を、複合材レイアップ 102 が第 1 温度ホールド 252 で硬化された場合に生成される残留応力に実質的に等しく保持しながら、ガラス転移温度に後押しされて複合材レイアップ 102 がポスト硬化されることを可能に場合がある。触媒 204 が比較的ゆっくり放出されることの利点は、樹脂温度の著しい急上昇がないように樹脂熱の反応が長い時間にわたって分散される結果として、樹脂 112 の最大温度が減少することである。加えて、樹脂 112 の最大温度の減少によって、硬化された複合材構造体 100 の形状の歪みを更に減らすことができ、樹脂 112 の温度を、その分解温度限界及び / 又は燃焼温度限界を下回るように維持することができになり得る。更に、樹脂 112 の最大温度の減少によって、最終的な複合材構造体 100 の機械的強度及び性能の妥協を避けることができる。

【0041】

図 13 は、図 12 に示される触媒 204 の放出と同じように、触媒 204 を徐々に放出する高分子ナノ粒子 200 で修飾された樹脂 112 のための硬化サイクル 250 のグラフである。しかしながら、図 13 では、第 1 温度ホールド 252 の間に樹脂 112 が完全に

10

20

30

40

50

硬化されるように、触媒 204 は、第 1 温度ホールド 252 の間に硬化速度 266 の上昇を引き起す量だけ放出される。その際、修飾された樹脂 112 の硬化速度 266 の上昇によって、同じアウトタイムを有する未修飾樹脂の硬化時間 262 に比べて、硬化時間 262 が著しく減少することが可能になる場合がある。加えて、修飾された樹脂 112 の完全な硬化に必要とされる温度は、同じアウトタイムを有する未修飾樹脂の温度よりも低い。最終的な硬化温度の減少によって、有利には、誘起された熱応力、並びに複合材構造体の最終形状の関連する歪みが減少する結果となる場合がある。

【0042】

図 14 は、高分子ナノ粒子 200 を含有する未硬化樹脂 112 の単位胞の概略図である。各高分子ナノ粒子 200 は、高分子ナノ粒子 200 全体にわたって分散される触媒 204 を含有する。例えば、触媒 204 は、高分子ナノ粒子 200 全体にわたって一様に分散され得る触媒粒子 206 に分離されてもよい。代替的に、高分子ナノ粒子 200 は、熱可塑性材料などの可溶性又は準可溶性高分子材料、及び高分子ナノ粒子 200 の高分子材料に一様に分散される及び触媒 204 の混合物から成ってもよい。この高分子材料（例えば、熱可塑性材料）は、高分子ナノ粒子 200 が溶解するにつれて、樹脂 112 内に触媒 204 を徐々に放出するように構成されてもよい。図示されていない他の例では、熱可塑性材料は、高分子ナノ粒子 200 が溶解するにつれて、樹脂 112 内に硬化剤 208 を徐々に放出するように、又は樹脂 112 内に触媒 204 と硬化剤 208 との組み合わせを放出するように構成されてもよい。

【0043】

図 15 は、図 14 に示されるように触媒粒子 206 を含有する高分子ナノ粒子 200 を含有する樹脂 112 のための硬化サイクル 250 のグラフである。有利には、各高分子ナノ粒子 200 全体にわたって触媒粒子 206 が実質的に一様に分散されることにより、触媒 204 の放出が制御される結果となり得る。高分子ナノ粒子 200 が樹脂 112 内で溶解するにつれて、触媒 204 が徐々に放出され、樹脂の反応速度が上昇する結果となる。熱可塑性材料及び高分子ナノ粒子 200 の溶解速度は、熱可塑性化学物質 (thermoplastic chemistry) の選択によって制御することができる。

【0044】

図 16 は、高分子ナノ粒子 200 の高分子材料と混合することができる触媒 204 を含有する可溶性高分子ナノ粒子 200 を含有する未硬化樹脂 112 の単位胞の概略図である。1つの例では、高分子ナノ粒子 200 は、触媒 204 を含有する完全可溶性の熱可塑性材料から形成されてもよい。図 16A は、樹脂 112 内の熱可塑性高分子ナノ粒子 200 の少なくとも部分的な溶解を概略的に示す。樹脂 112 の強靭性に比べて熱可塑性材料の強靭性が向上するため、熱可塑性材料の溶解によって、各高分子ナノ粒子 200 の位置の周りに強靭性の勾配 230 が生じる結果となる。

【0045】

図 16B は、図 16A の準可溶性高分子ナノ粒子 200 のうちの 1 つの概略図であり、粒子の中心 210 から高分子ナノ粒子 200 を取り囲む基材樹脂 112 へ向かって広がる強靭性の勾配 230 が示されている。基材樹脂 112 は、各高分子ナノ粒子 200 の位置の周りに元の化学的性質を保持することができる。以上で示されるように、高分子ナノ粒子 200 は、樹脂 112 の機械的特性を改善することができる、或いは最終的な複合材構造体 100 の性能を改善することができる特定の機能を提供する材料から形成されてもよい。高分子ナノ粒子 200 の溶解によって、触媒 204 及び / 又は硬化剤 208 の放出に起因して樹脂の反応速度を変更する場合があり、更に、各高分子ナノ粒子 200 の位置の周りの強靭性、弾性率、強度、及び他の特性を含む機械的特性の勾配 230 が生じる結果となる場合がある。

【0046】

他の例では、触媒 204 を含有する高分子ナノ粒子 200 と硬化剤 208 を含有する高分子ナノ粒子 200 との混合物を樹脂 112 内に含めることができ、それにより、樹脂 112 内で空間的に配置される種々の特性を有する樹脂相が得られる。1つの例では、第 1

10

20

30

40

50

高分子ナノ粒子216は、触媒204を含有してもよい。この触媒204は、樹脂112内に放出され、樹脂112内で、硬化サイクル250の間に所定の時間進行する連鎖成長反応又は架橋を開始する。これに続いて、第2高分子ナノ粒子220から硬化剤208が放出される。放出された硬化剤208は、樹脂硬化工程の間に樹脂112と架橋してもよい。更に、2つ以上の種類の高分子ナノ粒子200が樹脂112内に含まれてもよく、それにより、樹脂硬化サイクル250の間に硬化剤208が樹脂112内に拡散し得る距離に起因して、種々の化学的特性が形成された結果、特性の中に局所的変化が達成される。

【0047】

以上で示されるように、触媒204及び/又は硬化剤208を含有する高分子ナノ粒子200の使用によって、アウトタイムの増大及び硬化温度及び/又は硬化時間の減少を可能にするように、樹脂反応速度を制御する手段が提供される。有利には、このような高分子ナノ粒子200は、他の状態では反応が速すぎて、アウトタイムが許容できないほど短い樹脂を使用することを可能にする。加えて、高分子ナノ粒子200を触媒204及び/又は硬化剤208と使用することによって、温度ホールドの間に樹脂硬化速度を増大及び/又は安定化させる能力が提供され、それにより、特定の硬化温度で完全な硬化を達成するのに要する時間量を減少させる結果となる場合がある。

【0048】

図17は、組成物110を製造する方法300に含まれることができる1つ又は複数の操作を示すフロー図である。組成物110は、接着剤、被覆、射出成形部分用などのプラスチック、繊維強化複合材レイアップ102用の樹脂、或いは熱硬化性樹脂112を使用して形成し得る任意の他の種類の適用例を含んでもよい。

【0049】

この方法のステップ302は、上述の材料のうちの任意の1つにおいて熱硬化性樹脂112を提供することを含んでもよい。例えば、樹脂112は、エポキシ樹脂、ポリエチル樹脂、又は任意の他の種類の樹脂であってもよい。

【0050】

方法300のステップ304は、可溶性及び/又は準可溶性高分子ナノ粒子200を熱硬化性樹脂112に混合することを含んでもよい。幾つかの例では、この方法は、高分子ナノ粒子200の1つ又は複数の構成を樹脂112に混合することを含んでもよい。例えば、高分子ナノ粒子200は、第1高分子ナノ粒子216タイプ、並びに第2高分子ナノ粒子220タイプとは異なる構成及び/又は材料を有することがある第2高分子ナノ粒子220タイプを含んでもよい。以上で示されるように、高分子ナノ粒子200は、プリプレグ樹脂に混合されてもよい。代替的に、高分子ナノ粒子200は、乾燥繊維の樹脂注入のために液状樹脂に混合してもよい。

【0051】

方法300のステップ306は、樹脂112を硬化する前に、強化繊維116を樹脂112に組み込むことを含んでもよい。例えば、高分子ナノ粒子200を含有するプリプレグ樹脂は、繊維トウ、テープ、織布、編み上げ繊維、及び他の繊維形態に適用されてもよい。別の例では、高分子ナノ粒子200を含有する液状樹脂は、真空補助樹脂トランスマルチ成形又は他の樹脂注入システムなどの適切な液状樹脂注入工程を使用して、乾燥繊維レイアップに注入されてもよい。また更には、高分子ナノ粒子200を含有する樹脂フィルムは、複合材レイアップ102の1つ又は複数の乾燥繊維複合材プライ104の間にレイアップされてもよい。加えて、高分子ナノ粒子200は、乾燥繊維複合材プライ104に直接加えられてもよい。

【0052】

方法300のステップ308は、樹脂112を硬化することを含んでもよい。例えば、樹脂112の温度を室温から上昇させるために、熱を複合材レイアップ102に適用してもよい。樹脂112は、1つ又は複数の温度ホールドを含むことができる硬化工程の間に硬化されてもよい。例えば、図9は、第1温度ホールド252及び第2温度ホールド254を含む2段階硬化工程を示す。

10

20

30

40

50

【0053】

方法300のステップ310は、樹脂112の硬化の間に樹脂112内の高分子ナノ粒子200を分解又は少なくとも部分的に溶解することを含んでもよい。例えば、この方法は、高分子ナノ粒子200が所定の温度と時間に達したときに、樹脂112内の高分子ナノ粒子200を少なくとも部分的に溶解することを含んでもよい。高分子ナノ粒子200は、種々の温度と時間で溶解するように形成されてもよい。例えば、第1高分子ナノ粒子216タイプは、第2高分子ナノ粒子220タイプとは異なる温度と時間で溶解してもよい。硬化サイクルの初期部分では、この方法には、所定の温度と時間を下回るときに高分子ナノ粒子200のうちの少なくとも幾つかを個体状態に維持すること、並びに所定の温度と時間を上回るときに樹脂112内の高分子ナノ粒子200を溶解することが含まれてもよい。例えば、図9は、コア・シースナノ粒子212を図解する。シース214は、複合材レイアップ102が硬化サイクル250の第1温度ホールド252に接近又は到達するまで、樹脂112が触媒204のコア228に接触することを防ぐ。硬化サイクル250の第1温度ホールド252は、触媒204を樹脂112内に放出することを可能にする程度にシース214が分解又は溶解する点である。10

【0054】

方法300のステップ312は、高分子ナノ粒子200の溶解の間に高分子ナノ粒子200から触媒204又は硬化剤208のいずれかを放出することを含んでもよい。図9で示されるように、触媒204は、シース214の溶解の後に樹脂112に曝されたときに放出されることができる。似たような溶解が、非コア・シースナノ粒子において起こり得る。非コア・シースナノ粒子は、高分子ナノ粒子200が溶解するにつれて、触媒204又は硬化剤208を徐々に放出することができる。以上で示されるように、高分子ナノ粒子200は、触媒204を含む第1高分子ナノ粒子216、及び硬化剤208を含む第2高分子ナノ粒子220を含んでもよい。この方法は、第1高分子ナノ粒子216タイプから硬化剤208を放出すること、及びそれに続いて、硬化剤208を放出した後に第2高分子ナノ粒子220から触媒204を放出することを含んでもよい。20

【0055】

コア・シースナノ粒子212については、樹脂112内の高分子ナノ粒子200を溶解するステップは、所定の温度と時間で樹脂112内のシース214を溶解すること、及びシース214の溶解に応答して、触媒204又は硬化剤208を樹脂112内に放出することを含んでもよい。コア・シースナノ粒子212は、第1シース厚み218を有する第1高分子ナノ粒子216、及び第1シース厚み218とは異なる第2シース厚み222を有する第2高分子ナノ粒子220を含んでもよい。第1シース厚み218は、第2シース厚み222の溶解時間とは異なる溶解時間にわたって樹脂112で溶解してもよい。別の例では、第1高分子ナノ粒子216タイプは、第1シース材224を有してもよく、第2高分子ナノ粒子220タイプは、第1シース材224とは異なる溶解性を有することができる第2シース材226を有してもよく、これにより、第1シース材224が、第2シース材226とは異なる溶解時間にわたって溶解する結果となる。30

【0056】

方法300のステップ314は、樹脂112内で触媒204又は硬化剤208を放出した結果、樹脂112の硬化温度及び/又は硬化時間を減少させることを含んでもよい。以上で示されるように、触媒204及び/又は硬化剤208を放出することによって、高分子ナノ粒子200を有しない樹脂(例えば、未修飾樹脂)の硬化時間を下回る硬化時間内で樹脂112が硬化される結果となる場合がある。触媒204及び/又は硬化剤208を放出することによって、更に、高分子ナノ粒子200を有しない樹脂の硬化温度を下回る硬化温度で樹脂112が硬化される結果となる場合がある。修飾された樹脂112は、有利には、同じ硬化時間及び/又は硬化温度を有する未修飾樹脂よりも長いアウトタイムを有するように形成されることができる。図14と図15で示されるように、可溶性又は準可溶性の熱可塑性材料と触媒204及び/又は硬化剤208との混合物から成る高分子ナノ粒子200の実施形態について、この方法では、高分子ナノ粒子200が分解又は少な40

くとも部分的に溶解するにつれて、高分子ナノ粒子 200 から触媒 204 及び / 又は硬化剤 208 を樹脂 112 内に徐々に放出することが含まれてもよい。

【0057】

本開示の例示的な実施形態は、航空機、宇宙船、衛星、又は他の航空宇宙コンポーネントの製造及び / 又は保守の方法（図示せず）に関連して記述されてもよい。製造前段階、コンポーネントの製造、及び / 又は保守は、航空宇宙コンポーネントの仕様及び設計、並びに材料の調達を含むことがある。製造段階では、航空宇宙コンポーネントのコンポーネント及びサブアセンブリの製造、並びにシステムインテグレーションが行われる。その後、航空機、宇宙船、衛星、又は他の航空宇宙コンポーネントは、認可及び納品を経て運航に供される場合がある。

10

【0058】

1 つの例では、製造及び保守の方法によって製造された航空宇宙コンポーネントは、複数のシステム及び内装を有する機体を含んでもよい。複数のシステムの例には、推進システム、電気システム、油圧システム、及び環境システムのうちの 1 つ又は複数が含まれてもよい。任意の数の他のシステムが含まれることもある。ここでは航空宇宙産業の例を示したが、様々な例示的な実施形態を自動車産業などの他の産業に適用することができる。

【0059】

本明細書で具現化されている装置及び方法は、航空宇宙コンポーネントの製造及び / 又は保守の方法の段階のうちの少なくとも 1 つの段階において採用することができる。具体的には、複合材構造体 100（例えば、図 1）、被覆、射出成形プラスチック、及び / 又は接着剤は、航空宇宙コンポーネントの製造及び保守の方法の段階のうちの任意の 1 つの段階において製造されてもよい。例えば、限定しないが、複合材構造体は、コンポーネント及びサブアセンブリの製造、システムインテグレーション、定期的な整備及び保守、又は航空機の製造及び保守の他の何らかの段階のうちの少なくとも 1 つの段階において製造されてもよい。更には、複合材構造体は、航空宇宙コンポーネントの 1 つ又は複数の構造体で使用されてもよい。例えば、複合材構造体は、航空機、宇宙船、衛星、又は他の航空宇宙コンポーネントの機体構造、内装、又は他の何らかの部分に含まれてもよい。

20

【0060】

本開示の態様によると、熱硬化性樹脂、複数の高分子ナノ粒子を含む組成物であって、高分子ナノ粒子のうちの少なくとも幾つかが、樹脂硬化工程の間に触媒又は硬化剤のいずれかを放出し、触媒又は硬化剤が、樹脂の反応速度を変更する、組成物が提供される。有利には、この組成物は、高分子ナノ粒子が球形である組成物である。有利には、この組成物は、樹脂が、同じ硬化時間及び / 又は硬化温度に対して、高分子ナノ粒子を有しない樹脂よりも長いアウトタイムを有する組成物である。有利には、この組成物は、樹脂が次の熱硬化性材料のうちの少なくとも 1 つから構成される組成物である：ポリウレタン、フェノール、ポリイミド、スルホン化高分子、導電性高分子、ベンゾオキサジン、ビスマレイミド、シアン酸エステル、ポリエステル、エポキシ、及び / 又はシルセスキオキサン。有利には、この組成物は、高分子ナノ粒子のうちの少なくとも 1 つから構成される組成物である：熱可塑性材料、アクリル、フッ化炭素、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアリルエーテルケトン、ポリエーテルイミド； 熱硬化性材料、ポリウレタン、フェノール、ポリイミド、スルホン化高分子（ポリフェニレンスルフィド）、導電性高分子（例えば、ポリアニリン）、ベンゾオキサジン、ビスマレイミド、シアン酸エステル、ポリエステル、エポキシ、及びシルセスキオキサン。有利には、この組成物は、高分子ナノ粒子のうちの少なくとも幾つかが、樹脂が次の特性のうちの少なくとも 1 つを含むようにする組成物である：強靭性の向上、耐燃性の向上、煙の低減、毒性の低減、導電性の向上、硬化縮小の低減、反応熱の低減。有利には、この組成物は、樹脂、並びに触媒及び / 又は硬化剤を有する高分子ナノ粒子が、次のうちの少なくとも 1 つに含まれる組成物である：被覆、接着剤、射出成形用プラスチック、複合材構造体の樹脂マトリックス。

30

【0061】

40

50

本開示の態様によると、熱硬化性樹脂、樹脂内に含まれる複数の高分子ナノ粒子を含む複合材レイアップであって、高分子ナノ粒子のうちの少なくとも幾つかが、硬化工程の間に触媒又は硬化剤のいずれかを放出し、触媒又は硬化剤が、樹脂の反応速度を変更し、及び複数の強化纖維が樹脂に組み込まれる、複合材レイアップが提供される。有利には、この複合材レイアップは、纖維が次の構成のうちの少なくとも1つを有する複合材レイアップである：纖維トウ、一方向テープ、織布、及び／又は編み上げ纖維。

【0062】

本開示の態様によると、可溶性及び／又は準可溶性高分子ナノ粒子を熱硬化性樹脂に混合すること、樹脂の硬化の間に樹脂内の高分子ナノ粒子を少なくとも部分的に溶解すること、及び高分子ナノ粒子の溶解の間に高分子ナノ粒子から触媒又は硬化剤のいずれかを放出することを含む、組成物を製造する方法が提供される。有利には、この方法は、高分子ナノ粒子を有しない樹脂の硬化時間よりも少ない硬化時間内で樹脂を硬化する方法である。有利には、この方法は、可溶性及び／又は準可溶性高分子ナノ粒子を樹脂に混合するステップが、第1高分子ナノ粒子と、第1高分子ナノ粒子とは異なる構成及び／又は材料を有する第2高分子ナノ粒子とを樹脂に混合することを含む方法である。有利には、この方法は、触媒又は硬化剤を放出するステップが、第2高分子ナノ粒子とは異なる温度と時間で第1高分子ナノ粒子を溶解することを含む方法である。有利には、この方法は、コア・シースナノ粒子が第1高分子ナノ粒子及び第2高分子ナノ粒子を含み、第1高分子ナノ粒子が第1シース厚みを有し、第2高分子ナノ粒子が第1シース厚みとは異なる第2シース厚みを有し、及び樹脂内の高分子ナノ粒子が少なくとも部分的に溶解するステップが、第2シース厚みとは異なる溶解時間にわたって第1シース厚みを溶解することを含む方法である。有利には、この方法は、コア・シースナノ粒子が第1高分子ナノ粒子及び第2高分子ナノ粒子を含み、第1高分子ナノ粒子が第1シース材を有し、第2高分子ナノ粒子が第1シース材とは異なる溶解性を有する第2シース材を有し、及び樹脂内の高分子ナノ粒子が少なくとも部分的に溶解するステップが、第2シース材とは異なる溶解時間にわたって第1シース材を溶解することを含む方法である。

【0063】

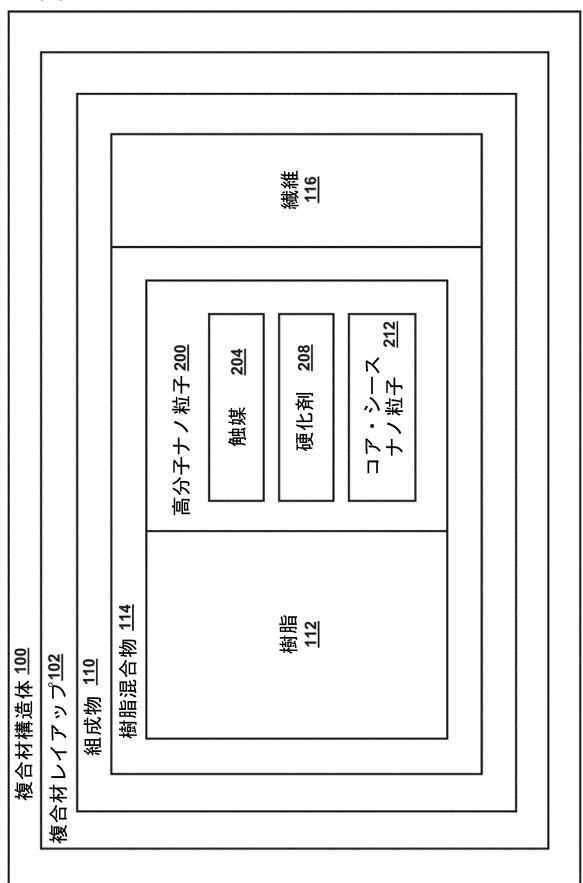
本開示の追加的な修正及び改善は、当業者には明白であり得る。したがって、本明細書に説明され図示されている部品の特定の組み合わせは、本開示の特定の実施形態のみを表すことを意図しており、本開示の趣旨及び範囲に含まれる代替的な実施形態又は装置を限定することを意図していない。

10

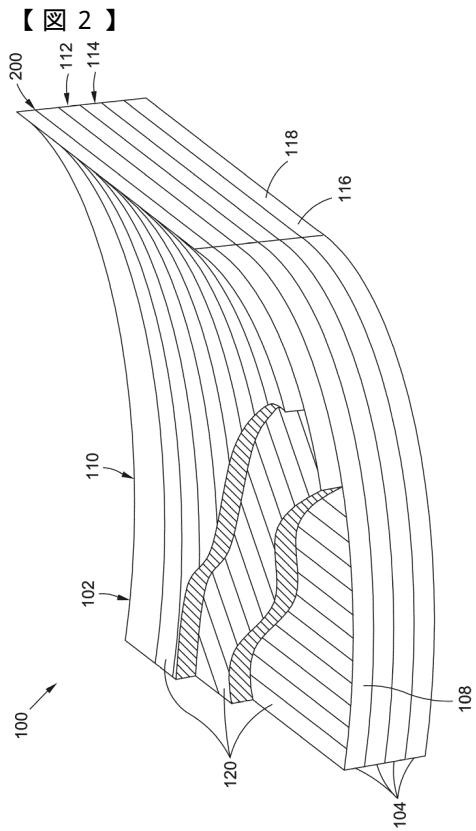
20

30

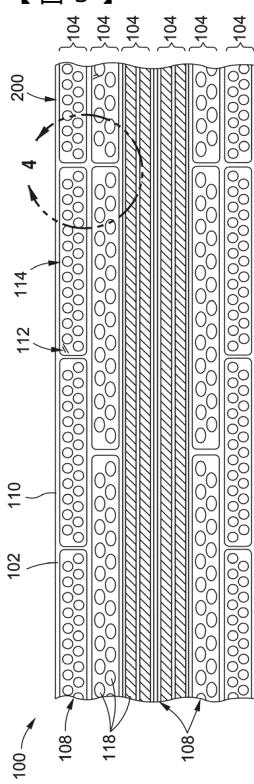
【図1】



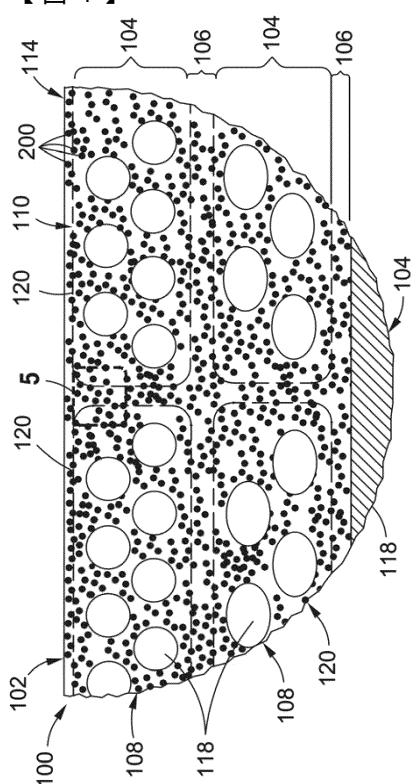
【図2】



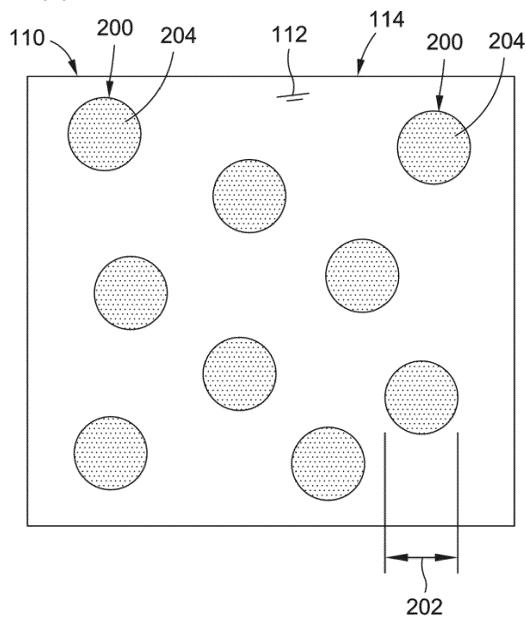
【図3】



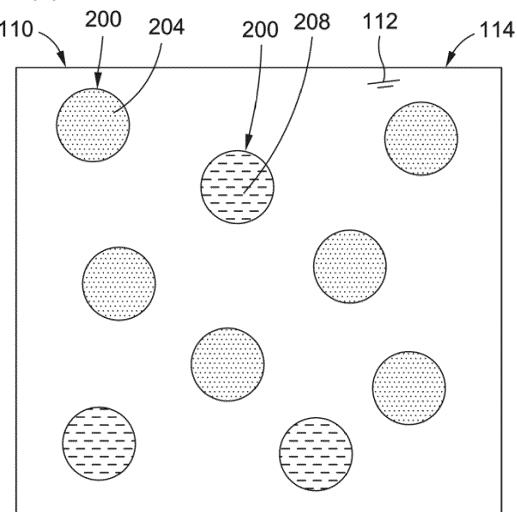
【図4】



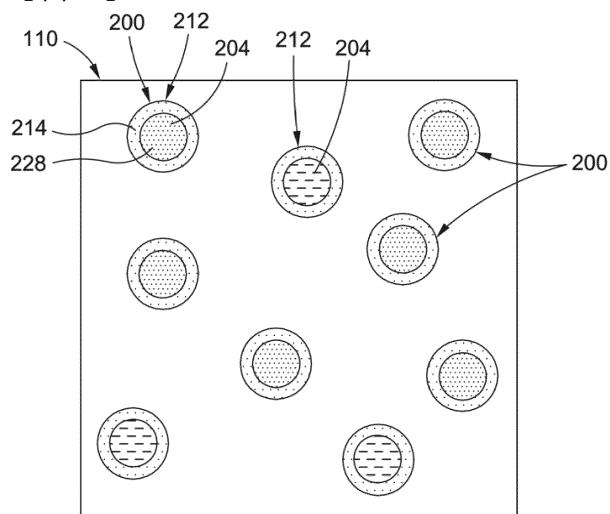
【図5】



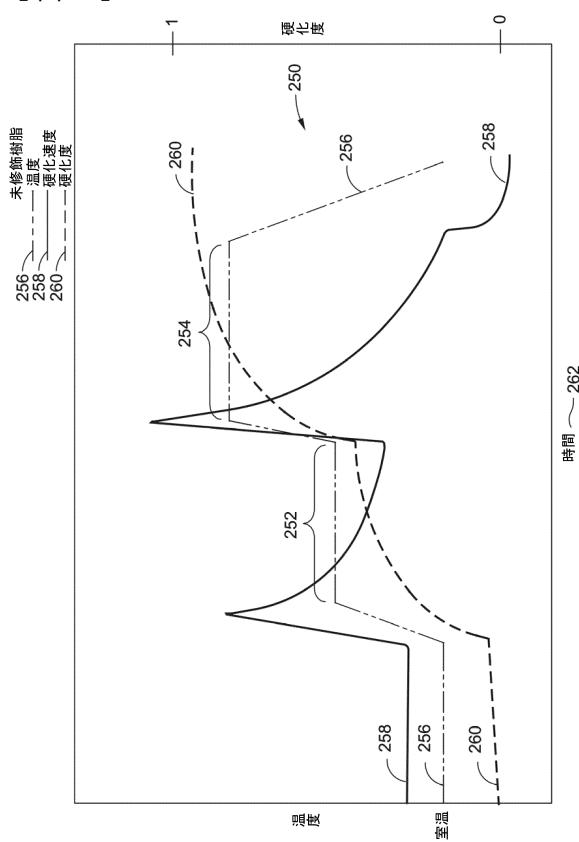
【図6】



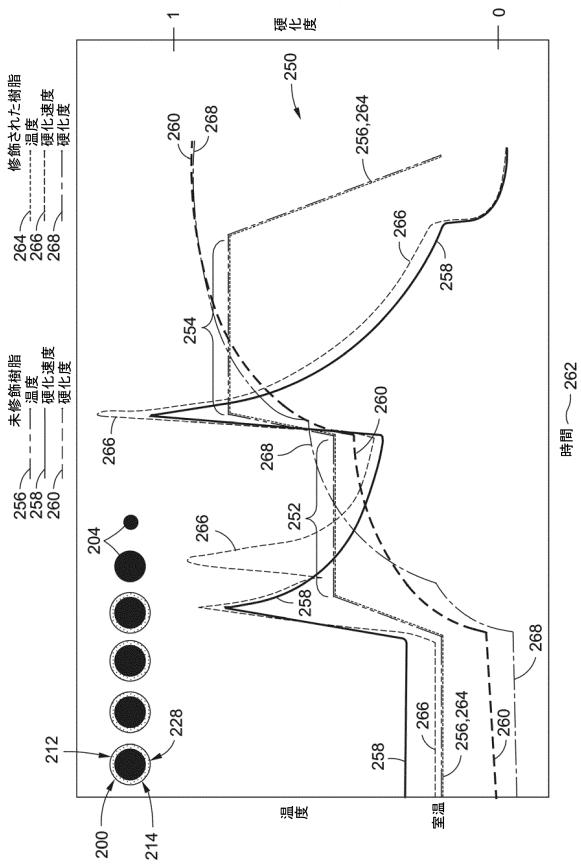
【図7】



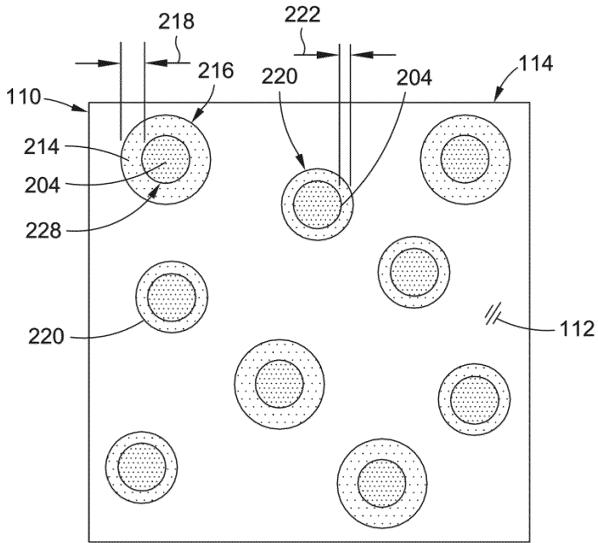
【図8】



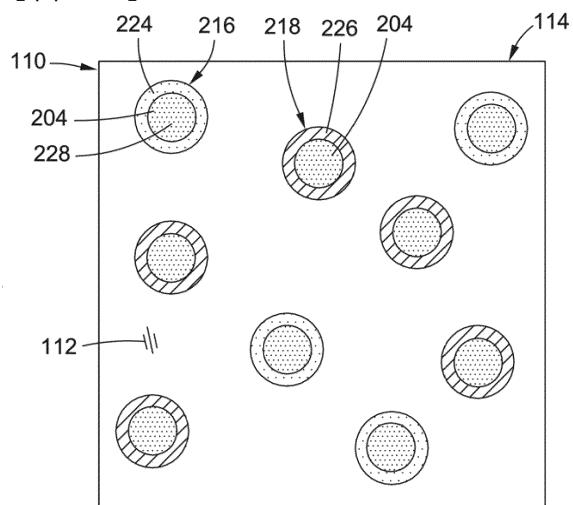
【図9】



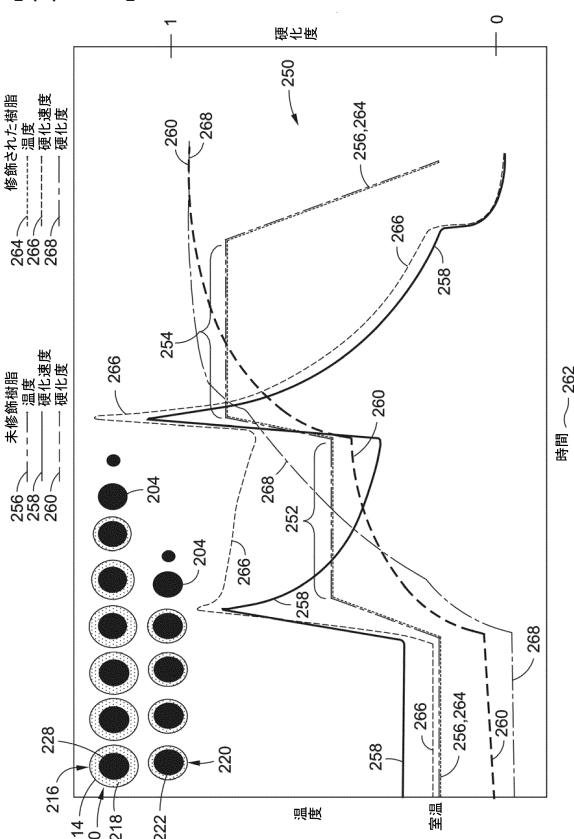
【図10】



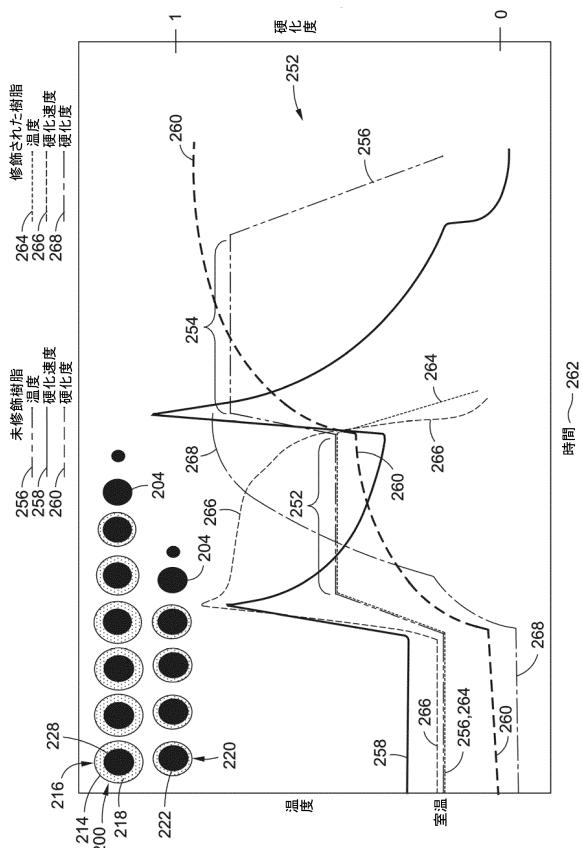
【図11】



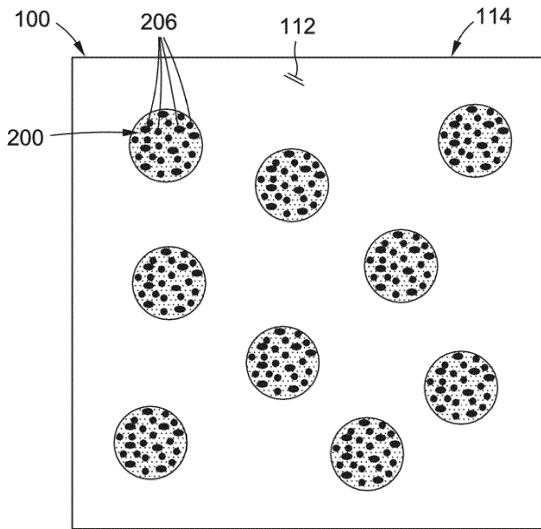
【図12】



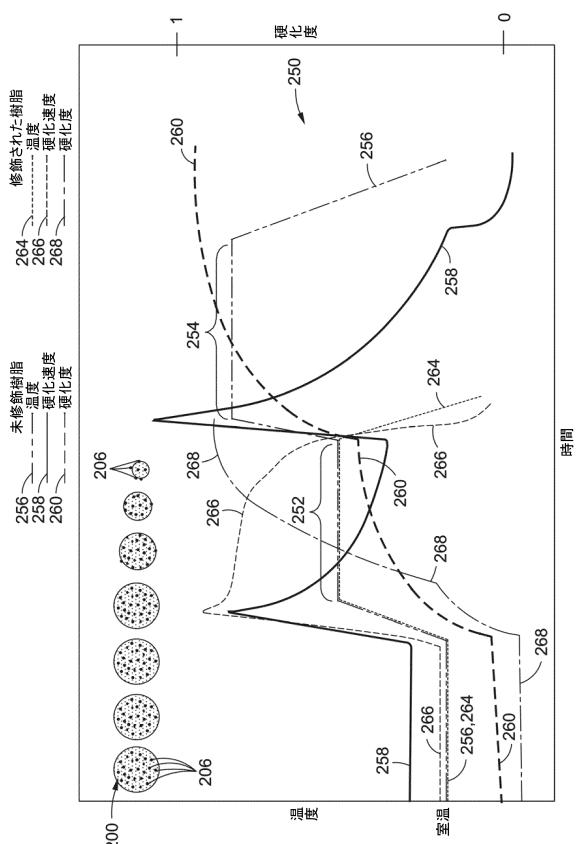
【図 1 3】



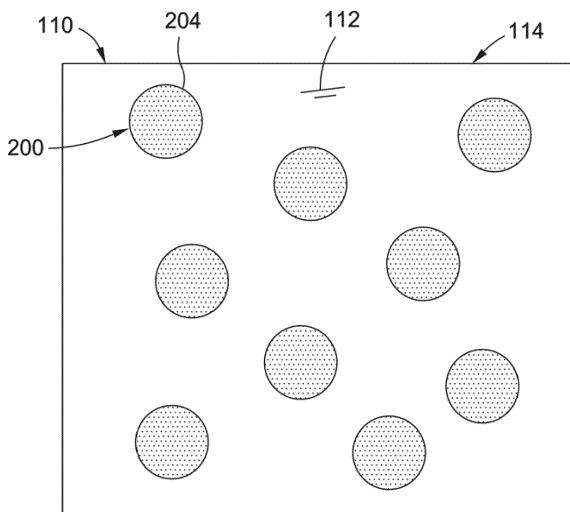
【図 1 4】



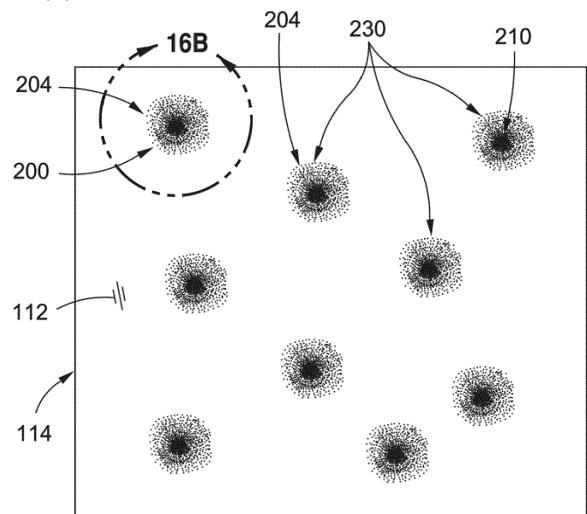
【図 1 5】



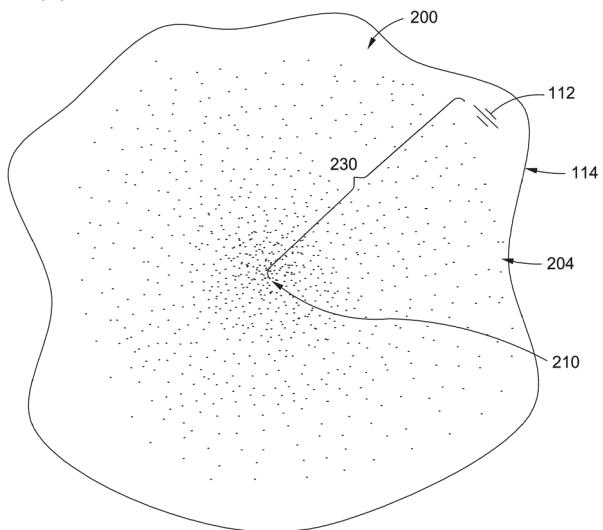
【図 1 6】



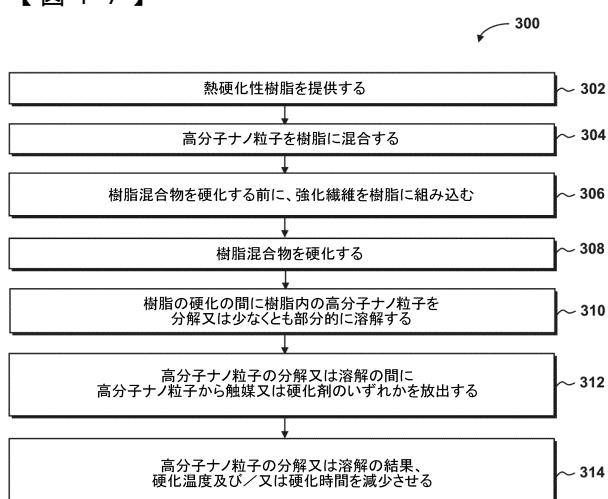
【図 16 A】



【図 16 B】



【図 17】



フロントページの続き

(72)発明者 ミューア, サミュエル ジェー.

アメリカ合衆国 イリノイ 60606, シカゴ, ノース リバーサイド プラザ 100

(72)発明者 コーザー,マイケル ピー.

アメリカ合衆国 イリノイ 60606, シカゴ, ノース リバーサイド プラザ 100

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平07-304968 (JP, A)

米国特許出願公開第2007/0282059 (US, A1)

特開2013-071988 (JP, A)

特開2016-065214 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16

C08K3/00-13/08

C08G85/00