

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-129268
(P2023-129268A)

(43)公開日 令和5年9月14日(2023.9.14)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/092 (2006.01)	B 3 2 B 15/092	4 K 0 4 4
C 2 3 C 24/04 (2006.01)	C 2 3 C 24/04	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全22頁)

(21)出願番号	特願2023-11847(P2023-11847)	(71)出願人	500520743 ザ・ボーイング・カンパニー The Boeing Company アメリカ合衆国、60606-1596 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(22)出願日	令和5年1月30日(2023.1.30)	(74)代理人	100135389 弁理士 臼井 尚
(31)優先権主張番号	17/653,336	(74)代理人	100086380 弁理士 吉田 稔
(32)優先日	令和4年3月3日(2022.3.3)	(74)代理人	100103078 弁理士 田中 達也
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100130650 弁理士 鈴木 泰光
		(74)代理人	100168099

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属層を有する複合積層体及びその方法

(57)【要約】

【課題】 金属層を内蔵した堅牢な多層物品を提供する。

【解決手段】 多層物品(300)は、少なくとも1つの表面を有する熱硬化性ポリマー材料(302)と、熱硬化性ポリマー材料(302)の少なくとも1つの表面に成膜された熱可塑性ポリマー層(304)と、熱可塑性ポリマー層(304)の表面の少なくとも一部に設けられたコールドスプレー金属層(306)と、少なくとも1つの追加層(308、314)とを含む。少なくとも1つの追加層(308、314)は、コールドスプレー金属層(306)の少なくとも一部を、当該追加層(308、314)と前記熱可塑性ポリマー層(304)との間に挟む。熱可塑性ポリマー層(304)は、約5%~約60%の結晶化度を有する。

【選択図】 図3B

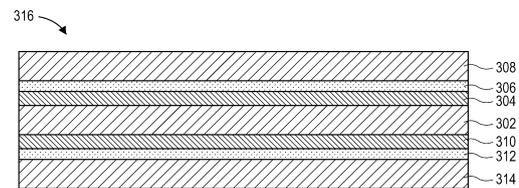


FIG. 3B

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの表面を有する熱硬化性ポリマー材料と、
 前記熱硬化性ポリマー材料の前記少なくとも 1 つの表面に成膜された熱可塑性ポリマー層と、
 前記熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられたコールドスプレー金属層と、
 少なくとも 1 つの追加層とを含み、前記少なくとも 1 つの追加層は、前記コールドスプレー金属層の少なくとも一部を、当該追加層と前記熱可塑性ポリマー層との間に挟んでおり、
 前記熱可塑性ポリマー層は、約 5 % ~ 約 60 % の結晶化度を有する、多層物品。

10

【請求項 2】

前記熱硬化性ポリマー材料は、エポキシ樹脂を含み、これに加えて又は代えて、任意で、前記熱硬化性ポリマー材料は、複数の層を含み、これに加えて又は代えて、前記熱硬化性ポリマー材料は、前記熱可塑性ポリマー層の成膜後に硬化される、請求項 1 に記載の多層物品。

【請求項 3】

前記熱硬化性ポリマー材料は、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、グラスファイバ、金属、金属合金、金属化繊維、及び金属被覆グラスファイバを含む 1 つ又は複数の充填材又は強化材をさらに含む、請求項 1 に記載の多層物品。

20

【請求項 4】

前記熱可塑性ポリマー層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 又はポリエーテルケトンケトン (PEKK) を含む、請求項 1 に記載の多層物品。

【請求項 5】

前記コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、請求項 1 に記載の多層物品。

30

【請求項 6】

前記熱硬化性ポリマー材料の少なくとも 1 つの表面に成膜された第 2 熱可塑性ポリマー層と、

前記第 2 熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第 2 コールドスプレー金属層と、をさらに含み、

前記第 2 熱可塑性ポリマー層は、約 5 % ~ 約 60 % の結晶化度を有し、任意で、前記第 2 熱可塑性ポリマー層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 又はポリエーテルケトンケトン (PEKK) を含み、これに加えて又は代えて、前記第 2 コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、請求項 1 に記載の多層物品。

40

【請求項 7】

前記多層物品は、航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部であり、これに加えてあるいはこれに代えて、航空宇宙ビークルの前記コンポーネント又は一部は、その外面である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多層物品。

【請求項 8】

複合積層構造体を提供する方法であって、

完全に硬化した状態になる前のマルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を用意し、

前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 1 表面に熱可塑性ポリマー層を成膜

50

し、

金属粉末の粒子をガス流に導入し、

前記ガス流を前記熱可塑性ポリマー層に当て、前記ガス流の温度及び圧力は、前記熱可塑性ポリマー層の表面の熱による軟化又はアブレーションを防止するように調節されており、

前記熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成し、

前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化する、方法。

【請求項 9】

前記熱可塑性ポリマー層は、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)、又はこれらの組み合わせを含み、これに加えて又は代えて、任意で、前記熱可塑性ポリマー層は、約 15% ~ 約 40% の結晶化度を有する、請求項 8 に記載の複合積層構造体を提供する方法。

10

【請求項 10】

前記金属コーティングは、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タングステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、請求項 8 に記載の複合積層構造体を提供する方法。

【請求項 11】

前記ガス流の温度は、100 から 500 の間であり、前記ガス流の圧力は、100 psi から 400 psi の間である、請求項 8 に記載の複合積層構造体を提供する方法。

20

【請求項 12】

前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化するに際し、前記複合積層構造体を加圧下で高温にする、請求項 8 に記載の複合積層構造体を提供する方法。

【請求項 13】

さらに、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 2 表面に第 2 熱可塑性ポリマー層を成膜し、

前記第 2 熱可塑性ポリマー層に前記ガス流を当て、

前記第 2 熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成する、請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本開示は、複合積層構造体に金属層を設けるためのプロセス、ならびに、コールドスプレー金属層が組み込まれた多層複合構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

民間航空機などの航空宇宙ビークルやこれらに組み込まれるコンポーネントは、その製造、運用、保守の際に、機械的条件、温度条件、その他の環境条件の様々な変化に遭遇する。このような変化やコンポーネントに対する悪影響に対処するために、航空宇宙ビークルのコンポーネントの製造では、多層複合体の金属化(metallization)が様々な手法で行われているが、これには困難が伴う場合がある。また、複合材料の金属化は、複合材料の表面に、電磁障害(EMI)や直撃雷からの防護性といった有利な特性を付与しうる。航空宇宙や自動車に用いられる複合材の多くは、熱硬化性材料をベースとしている。特に、熱硬化性エポキシ樹脂は、ある種の金属化技術を用いた際に、浸食されやすい傾向がある。

40

【0003】

熱硬化性複合材に導電材料を直接成膜する方法はいくつか存在するが、熱硬化性複合材は、その固有の物理特性のために、コールドスプレーした場合に、より浸食されやすい。コールドスプレープロセスは、ある種の条件下で、浸食及び表面劣化につながりうる。熱硬化性材料のコールドスプレーに関して述べた問題を生じずに、コールドスプレーによる

50

金属層を受容できる他の材料や層が使用できると考えられる。従って、多層複合材料を製造するためのより簡単で堅牢な材料及びプロセスを提供することが望まれる。また、航空機やその他のビークルのコンポーネント内の多層複合パネルの製造方法及び設計における改善も、必要とされている。

【発明の概要】

【0004】

本開示のいくつかの態様の基本的な理解が得られるよう、以下にその概要を簡単に述べる。なお、この概要は、包括的な概説ではなく、本開示の主要な要素や重要な要素を特定するものでも、本開示の範囲を規定するものでもない。むしろ、その主たる目的は、後に提示する詳細な説明の前置きとして、1つ又は複数の概念を簡略化した形で提示すること

10

【0005】

多層物品が開示される。当該多層物品は、少なくとも1つの表面を有する熱硬化性ポリマー材料と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記少なくとも1つの表面に成膜された熱可塑性ポリマー層と、前記熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられたコールドスプレー金属層と、少なくとも1つの追加層とを含み、前記少なくとも1つの追加層は、前記コールドスプレー金属層の少なくとも一部を、当該追加層と前記熱可塑性ポリマー層との間に挟んでおり、前記熱可塑性ポリマー層は、約5%～約60%の結晶化度を有する。

【0006】

多層物品の実施態様には、前記熱硬化性ポリマー材料がエポキシ樹脂を含む態様が含まれる。前記熱硬化性ポリマー材料は、複数の層を含みうる。前記熱硬化性ポリマー材料は、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、グラスファイバ、金属、金属合金、金属化繊維、及び金属被覆グラスファイバなどの1つ又は複数の充填材又は強化材をさらに含みうる。前記熱可塑性ポリマー層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(PEEK)又はポリエーテルケトンケトン(PEKK)を含みうる。前記コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タングステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される。前記熱硬化性ポリマー材料は、例えば、前記熱可塑性ポリマー層の成膜後に硬化される。前記多層物品は、航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部である。前記航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部は、その外面である。第2熱可塑性ポリマー層は、約5%～約60%の結晶化度を有しうる。前記第2熱可塑性ポリマー層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(PEEK)又はポリエーテルケトンケトン(PEKK)を含みうる。前記第2コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タングステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択することができる。

20

30

【0007】

別の多層物品も開示される。当該多層物品は、第1表面及び第2表面を有する熱硬化性ポリマー材料と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記第1表面に成膜された第1熱可塑性ポリマー層と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記第2表面に成膜された第2熱可塑性ポリマー層と、前記第1熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第1コールドスプレー金属層と、前記第2熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第2コールドスプレー金属層と、を含みうる。前記第1熱可塑性ポリマー層及び前記第2熱可塑性ポリマー層の其々は、約5%～約60%の結晶化度を有する。

40

【0008】

複合積層構造体を提供する方法が開示される。当該複合積層構造体を提供する方法は、完全に硬化した状態になる前のマルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を用意することを含む。当該複合積層構造体を提供する方法は、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー

50

構造体の第1表面に熱可塑性ポリマー層を成膜することも含む。当該複合積層構造体を提供する方法は、金属粉末の粒子をガス流に導入すること、及び、前記ガス流を前記熱可塑性ポリマー層に当てることも含み、前記ガス流の温度及び圧力は、前記熱可塑性ポリマー層の表面の熱による軟化又はアブレーションを防止するように調節されており、前記熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成することも含む。当該複合積層構造体を提供する方法は、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化することも含む。

【0009】

当該複合積層構造体を提供する方法の実施態様には、前記熱可塑性ポリマー層が、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEKK)、又はこれらの組み合わせを含みうる態様が含まれる。前記熱可塑性ポリマー層は、約15%~約40%の結晶化度を有する。前記金属コーティングは、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タングステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される。前記ガス流の温度は、100 から500 の間であり、前記ガス流の圧力は、100 psi から400 psi の間である。熱硬化性ポリマー構造体を硬化するに際し、前記複合積層構造体を加圧下で高温にする。当該複合積層構造体を提供する方法は、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第2表面に第2熱可塑性ポリマー層を成膜すること、前記第2熱可塑性ポリマー層に前記ガス流を当てること、及び、前記第2熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成することを含みうる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

添付の図面は、本明細書に組み込まれ且つその一部を構成するものであり、本教示の実施形態を示すとともに、明細書の記載と併せて本開示の原理を説明する役割を果たす。

【0011】

【図1】本開示による多層物品の断面図である。

【図2】本開示による第1金属コーティングを有する多層物品の断面図である。

【図3A】本開示による第1金属コーティングと追加層とを有する多層物品の断面図である。

【図3B】本開示による第1表面上の第1金属コーティング及び第2表面上の第2金属コーティングを有する多層物品の断面図である。

【図4】コールドスプレー金属層を含む多層物品を航空宇宙ビークルに適用する場合の一使用例を示す図である。

【図5】コールドスプレー金属層を含む多層物品を航空宇宙ビークルに適用する場合の一使用例を示す図である。

【図6】本開示による多層物品を提供する方法を示すフローチャートである。

【図7A - 7B】本開示のプロセスを用いた層に対するコールドスプレー金属成膜の実験結果写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

なお、図面における細部の一部は、簡略化されており、構造上の正確さ、細部構成、縮尺を厳密に維持するよりはむしろ、本教示がより理解されるように描かれている。

【0013】

民間航空機などのある種の航空宇宙ビークルのコンポーネントやその他の構造体では、その製造や運用の際に、機械的条件、温度条件、その他の環境条件の様々な変化が起こる。このような変化やコンポーネントに対するその他の悪影響に対処するために、航空宇宙ビークルのコンポーネントの製造では、多層複合体の金属化が様々な手法で行われているが、これには困難が伴う場合がある。航空宇宙や自動車に用いられる複合材の多くは、熱硬化性材料または熱硬化性基板をベースとしている。

【0014】

10

20

30

40

50

上記の事項に対応すべく、構造コンポーネント内もしくは非構造コンポーネント内又はポリマー層の表面に金属化層(metallized layer)を設けるための本開示による方法は、コールドスプレー法によって熱可塑性ポリマーの表面の少なくとも一部に金属粒子を噴射して、金属コーティングを形成する工程を含む。このような方法で金属コーティングを形成し、任意で多層複合構造体内に含めることで、コールドスプレーによる金属コーティングプロセスの利用性が高まり、ある種の条件と材料が組み合わさった際の浸食及び表面劣化を回避することができるであろう。本明細書で開示するプロセス及び物品(article)による複合材料の金属化は、さらに、これらの複合材料に、EMI耐性や落雷からの防護性といった有利な特性を付与しうる。本開示の方法によれば、さらに、航空宇宙ビークル、航空機、及びその他のコンポーネント内で用いられる多層複合材料を製造するためのより簡単で堅牢な材料及びプロセスが提供される。 10

【0015】

本プロセスでは、熱硬化性樹脂複合材と熱可塑性層とを含む多層複合物品におけるポリマー複合材層の表面に金属粒子を噴射して、接着性に優れた金属コーティングを形成し、場合によってはこれを特定のパターンに形成し、これによって、ポリマーの表面に金属層を設ける。あるいは、金属コーティングは、熱可塑性ポリマーの表面上で連続状とすることができる。また、金属コーティングは、熱可塑性ポリマーの表面上で半連続状とすることもでき、1つ又は複数の横方向において、別の半連続状のセグメント又は部分と接していてもよいし、接していなくてもよい。金属コーティングは、従来のマスキング方式あるいはロボットによる自動化された方法を用いて、熱可塑性ポリマー層を有する複合層ポリマーの表面にパターン形成することができる。金属コーティングを有するこの多層複合材は、熱可塑性ポリマー層の表面に金属粒子を直接噴射する手法を用いて作製され、接着性に優れ、導電性及び強度が高められた金属コーティングが複合材内に設けられる。 20

【0016】

さらに、熱可塑性層、例えば、バリア層又は浸食防止層と、当該熱可塑性層の上に成膜された金属化層とを有する熱硬化性複合積層体として製造されるポリマー材料は、航空宇宙ビークルやその他のビークルのより堅固なコンポーネントを実現することができる。ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)及びポリエーテルケトン(PEKK)などの熱可塑性ポリマーは、高温融解性のポリマーであり、熱硬化性層又は熱可塑性層に損傷を与えることなく熱硬化性複合材のコンソリデーション又は圧着(consolidation)環境に耐えることができるため、熱硬化性複合材を1つ又は複数の熱可塑性層と圧着することは、ある種の熱硬化性材料で可能である。提示するコールドスプレープロセス又は方法ならびにこれにより得られる物品によれば、性能又は処理に関する前述の事項の多くに対処することができる。 30

【0017】

本明細書において「合金」とは、通常、溶融された際に互いに融着して溶け合うことによって密接に一体化した2種類以上の金属あるいは金属と非金属とで構成された物質を意味する。

【0018】

本明細書において、「コールドスプレー金属」コーティングとは、ガス流中で固体金属粒子を加速させる成膜方法によって形成される金属層のコーティングをいい、当該方法では、金属粒子を基板への衝突時に塑性変形させて基板の表面に接着させることができる、例えば1200m/sまでの速度に加速する。コールドスプレー金属コーティングは、スプレープロセス中に金属粒子が溶融することを回避し、固体金属粒子の溶融温度よりも十分に低い温度で実施することができるため、コーティングの対象の基板の熱損傷を抑制することができる。 40

【0019】

本明細書において、「溶射金属(thermal sprayed metal)」とは、溶融された(あるいは融点近くまで加熱された)金属を基板の表面に吹き付けるコーティングプロセスによって形成される金属層をいう。その金属原料は、典型的には、電気的プロセス(例えばプ 50

ラズマ又はアーク)あるいは化学的プロセス(例えば燃焼炎)によって加熱された粒子である。

【0020】

本明細書において、「多層複合体」とは、異なる材料の2つ以上の層を含む複合材をいい、これには、ポリマー又は金属の基板層の上に1つ又は複数の追加層の積層を組み込んだものなどが含まれるが、これに限定されない。ポリマー基板層には、繊維強化マルチラミネート複合構造体も含まれる。

【0021】

本明細書において、「電気化学的絶縁層」とは、当該層によって隔てられた材料間の電気化学的な相互作用を防止又は排除する物質を意味する。電気化学的相互作用には、材料間の酸化還元反応と、外部から供給される電流による化学反応とが含まれる。例示的な電気化学的相互作用としては、繊維強化プラスチック上に設けられた金属層の金属と繊維強化プラスチックの1つ又は複数の成分とのガルバニック相互作用及び/又は酸化還元相互作用があるが、これらに限定されない。一態様において、電気化学的絶縁層は、コールドスプレー金属又は溶射金属とFRP複合材の1つ又は複数の構成要素との電気化学的相互作用を防止又は排除する。一態様において、電気化学的絶縁層は、コールドスプレー金属又は溶射金属とFRP複合材の炭素繊維との電気化学的相互作用を防止又は排除する。

10

【0022】

本明細書において「表面」とは、物品のある特定の側に位置する表面を意味する。物品の側には、例えば、ポリマー体(polymer article)の表面領域や接合表面領域など、様々な表面又は表面領域が含まれる。従って、ポリマー又はポリマーで形成された物品の「表面」にコーティング又は層が塗布されるという際には、当該表面は、コーティング対象であるポリマーの特定の側に位置する表面又は表面領域のうちの任意の1つ又はすべてである可能性があることを意図している。

20

【0023】

本明細書において、「熱可塑性」ポリマーとは、所与の高温において柔軟性又は溶融流動性があり、低温に冷却すると固化するポリマーをいう。一般的に、熱可塑性ポリマーのガラス転移温度より高く、熱可塑性ポリマーの溶融温度より低い温度範囲では、熱可塑性ポリマーの物理的特性は、相変化を伴わずに大きく変化する。ある種の熱可塑性ポリマーは、熱可塑性ポリマーのガラス転移温度より低い温度範囲において、非晶質の性質の一部を維持し、完全には結晶化しない。

30

【0024】

本明細書において、「熱硬化性」ポリマーとは、高温にすると不可逆的な化学結合または架橋を形成して熱硬化するポリマーをいう。熱可塑性ポリマーとは異なり、熱硬化性ポリマーは、いったん架橋すると高温で形状を変化させることができない。

【0025】

<ポリマー材料又はポリマー基板>

本開示による、金属コーティング又は金属回路層による表面コーティングの対象(例えば基板)として使用可能なポリマー材料の例としては、1つ又は複数種類の繊維やその他の補強材、あるいは機能的添加材と組み合わせる母材として機能するポリマー材料がある。一実施例において、本開示の実施に使用できる材料には、ポリマー材料と、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、ガラス繊維、ガラス、金属、金属合金などの繊維、金属化繊維及び金属被覆ガラスファイバ、アルミナ繊維、又はボロン繊維などの無機繊維との組み合わせからなる繊維強化プラスチック(FRP)が含まれる。一実施例において、繊維強化プラスチックは、ナイロン繊維又はアラミド繊維などの有機繊維を含みうる。一実施例において、繊維強化プラスチックは、エポキシ樹脂などの熱硬化性ポリマーに有機繊維及び/又は無機繊維を配合したものとすることができる。一実施例において、多層複合積層体の一部を、熱硬化層、繊維層、又はこれらの組み合わせの複数層で構成してもよい。

40

【0026】

50

一実施例において、炭素繊維強化プラスチック(CFRP)又はガラス繊維強化プラスチック(GFRP)で作製されたポリマー体には、航空機構造体などに適した1つ又は複数の被覆配線パターンを用いたコールドスプレー被覆による回路によって、導電性が一体的に付与される。ただし、本開示は、これらの種類の材料や任意の特定の構成に限定されるものではなく、本開示のプロセスでは、他のポリマーで形成された物品も用いることができる。

【0027】

一実施例において、ポリマー基板は、結晶性ポリマーを含む。結晶性ポリマーは、FRPに耐高温性と耐薬品性を与える。例えば、エポキシ系ポリマーは、結晶性であり、使用する配合物及び添加剤によっては、260、あるいは場合によってはそれ以上の高温まで、熱的に安定させることができる。ポリマー基板の別の例は、半結晶性ポリマーを含む。半結晶性ポリマーは、結晶性ポリマーの利点に加えて、FRPに延性と加工性を与える。さらに別の例において、ポリマー基板は、アモルファスポリマーを含む。アモルファスポリマーは、FRPに弾性、延性、及び加工性を与える。

10

【0028】

一実施例において、ポリマー基板は、エポキシ、フェノール、ポリエステル、尿素、メラミン、ポリアミド、ポリイミド、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)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリフタルアミド、ポリフタレート、ポリスルホン、ポリウレタン、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、液晶ポリマー、部分結晶性芳香族ポリエステル、ならびに、1つ以上の充填材又は強化材を含むこれらの混成体から選択され、充填材又は強化材は、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維、グラファイト繊維、グラスファイバ、ガラス繊維、金属、金属合金、金属化繊維、金属被覆グラスファイバから選択される。

20

【0029】

<熱可塑性ポリマー層>

一実施例において、ポリマー基板の表面と、コールドスプレーで成膜される金属コーティング又は金属層との間には、熱可塑性ポリマー層が設けられる。熱可塑性ポリマー層の材料の例として、ガラス繊維、他のポリマー、又は充填材としてのセラミックスを含んだ熱可塑性ポリマー複合材などの非導電性ポリマーがある。熱可塑性ポリマー層の材料の例としては、充填材を含むかあるいは含まないPEEK又はPEKKなどの非導電性ポリマー、非導電性の繊維含浸型の熱可塑性ポリマー、又は非導電性の繊維強化材を含む他の熱可塑性コーティングがあるが、これらに限定されない。例えばPEEKやPEKKなどの熱可塑性層は、コールドスプレーされた金属を受容して、表面を金属化することができる。このような熱可塑性材料の変形特性によって、これらの層が実現する層は、明細書に記載のようなコールドスプレープロセスの低温及び低圧状態と組み合わせられた際に、結晶化度が高いポリマーと比べて、高温及び高圧下での研磨環境又は浸食環境に対する耐性が高い。一例において、熱可塑性ポリマー層には、ガラス繊維(Si_xO_y)が含浸されている。別の例において、熱可塑性ポリマー層は、アルミニウム - 酸化アルミニウム($Al - Al_2O_3$)などの金属 - 金属酸化物複合材料を含むか、あるいは、酸化チタン(TiO_2)、シリコンオキシカーバイド(SiO_xC_y)などである。別の例において、熱可塑性ポリマー層は、炭化タングステンコバルトニッケル合金(WC - Co - Ni)などの超硬合金を含む。一態様において、熱可塑性ポリマー層は、例えば、化学蒸着、大気プラズマ成膜法(atmospheric plasma deposition)、熔融成膜(melt deposition)を用いて、あるいは、硬化性ガラス繊維やその他の非導電性繊維で強化された熱可塑性材料、塗料、又はコーティングを用いて、ポリマーの表面に塗布することができる。一態様において、ポリマー複合基板構造体のレイアップの1つ又は複数の外表面に、上記電気化学的絶縁層を組み込んでよい。熱可塑性層を、バリア層又は浸食防止層と称する場合もあり、この熱可塑性層の上に金属化層が成膜される。いくつかの実施例における熱可塑性層へのコールドスプレー金属層の成膜は、熱硬化性層への直接の成膜とは異なり、他の金属化手法に伴う

30

40

50

浸食を回避することができる。PEEKやPEKKなどの熱可塑性ポリマーは、約300～約360の範囲で融解する高温融解性のポリマーであり、場合によっては約250～約350もの高温となる熱硬化性複合材のコンソリデーション環境に耐えることができ、多層複合構造体内の熱硬化性要素の完全な硬化又は架橋の際に熱硬化性層又は熱可塑性層に損傷を与えないため、熱硬化性複合材を熱可塑性層と圧着することは可能である。熱可塑性ポリマー層の例としては、PEEK、PEKK、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフタルアミド(PPA)、又はこれらの組み合わせなどの半結晶性の熱可塑性ポリマーがあるが、これらに限定されない。熱可塑性ポリマーの他の例としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンゾイミダゾール(PBI)、又はこれらの組み合わせなどの非晶質ポリマーがあるが、これらに限定されない。なお、ある種の熱可塑性ポリマーを、可塑剤や充填材などの1つ又は複数の添加剤によって変性させて、当該熱可塑性ポリマーの結晶性を高めたり、低くしたりしてもよい。いくつかの実施例において、多層複合物品は、基板の1つ又は複数の表面に配置された同様のあるいは異なる熱可塑性ポリマー層の1つ又は複数の層を含みうる。一般に、コールドスプレー金属層の厚みをより良好に制御するには、熱可塑性ポリマー層が均一であることが望ましい。熱可塑性層が過度に薄い場合に均一性が決定的要因となりうるが、それがどの程度の薄さであるかは不明である。厚みの制御について、より詳しく述べる。熱硬化性の厚み層では、PEEK又はPEKKは融解すべきではない。一般的に、各層における均一性が重要である。何らかの特定の理論に縛られることを望むものではないが、多層複合材内の層の均一性は、その下の層にならう場合があるため、熱可塑性層、ならびに当該熱可塑性層と接触する金属層又は追加層内で特性を一定にするには、各層の均一性を維持することが望ましい。熱可塑性層の厚みが、コールドスプレープロセスでの接着性やその他の側面に影響を与えうる一方で、熱可塑性層の結晶化度も、コールドスプレー金属層の品質及び特性に影響を与えうる。何らかの特定の理論に縛られるものではないが、本開示の方法を実施する際に、熱可塑性ポリマー層内の結晶化度は、約20%のレベルであることが望ましい。いくつかの態様において、熱可塑性ポリマーの結晶化度は、約5%～約60%、又は約15%～約45%、又は約15%～約30%、又は約20%～約30%である。熱可塑性ポリマーの結晶化度がこれらより高い範囲にある場合、その表面がもろく、コールドスプレー金属層の接着及び形成には適さないものとなり、コールドスプレープロセスを行った際に浸食されるおそれがある。また、熱可塑性ポリマーの結晶化度がこれらより低い範囲にある場合、熱可塑性ポリマー層の耐溶剤性や、航空宇宙ビークル又はそのコンポーネントが曝露される極限環境条件にとって重要な他の特性が低下しうる。いくつかの実施例において、熱可塑性ポリマーの熱硬化性ポリマー組成物との混和性によって、これらの層が加工中に有意に混合するわけではないが、これら2種類のポリマー層は互いに十分に接着される。熱可塑性フィルムの多孔度によっても、コールドスプレー材料の接着性の低下や、厚みのばらつきが生じうる。本明細書に記載の十分な圧力、温度、及びその他の加工処理条件及び手順を用いることで、そのような不具合を回避することができる。

【0030】

<コールドスプレー金属層>

一実施例において、本開示は、熱可塑性ポリマー層の上にコールドスプレー金属層を組み込むことをさらに含み、これは、少なくとも1つの追加層が、当該少なくとも1つの追加層とポリマー基板表面に設けられた熱可塑性ポリマー層との間に上記コールドスプレー金属層の少なくとも一部を挟むことを含みうる。一実施例において、コールドスプレー金属層は、熱硬化性ポリマー基板の表面に設けられた熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に、コールドスプレー又は溶射により形成される。一態様において、コールドスプレー金属層は、例えば、化学蒸着、大気プラズマ成膜法、金属熔融成膜を用いて塗布することができる。

【0031】

コールドスプレー金属層は、Ag、Au、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Mo、Pd、Pt、Rh、Ru、Sn、Ti、W、Zn、Zr及びこれらの合金から選択することが

できる。一実施例において、コールドスプレー金属層は、延性又は導電性を有する金属層となるように、コールドスプレーされた銅を含む。一実施例において、上記コールドスプレー金属層は、複数のコールドスプレー金属層の1つであってもよい。一実施例において、コールドスプレー金属層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(PEEK)又はポリエーテルケトン(PEEK)にコールドスプレー又は溶射された銅を含む。

【0032】

少なくとも1つの追加層を設けてもよく、当該少なくとも1つの追加層は、当該追加層と熱可塑性ポリマー層との間に上記コールドスプレー金属の少なくとも一部を挟むかあるいは包囲して、多層複合物品又は複合構造体全体内にあるコールドスプレー金属コーティングの少なくとも一部を封入又は密閉する。一実施例において、追加層は、熱可塑性ポリマー層の表面に設けられたコールドスプレー金属コーティングとは異なる金属組成を有する。一実施例において、追加層は、熱可塑性ポリマー層の表面または先に塗布された任意の層に設けられた第1コールドスプレー金属コーティングの少なくとも一部に、コールドスプレー又は溶射により形成される。別の実施例において、追加層は、熱可塑性ポリマー層の表面または先に塗布された任意の層に設けられた第1コールドスプレー金属コーティングの範囲より大きい範囲に、コールドスプレー又は溶射により形成される。別の実施例において、追加層は、熱可塑性ポリマー層の表面または先に塗布された任意の層に設けられた第1コールドスプレー金属コーティングの範囲より小さい範囲に、コールドスプレー又は溶射により形成される。一態様において、追加層は、例えば、化学蒸着、大気プラズマ成膜法、金属溶融成膜を用いて塗布してもよい。代替の実施例において、追加層は、熱硬化性樹脂をベースとした複合材などのポリマー複合材基板層、熱可塑性ポリマー層、又はこれらの組み合わせとして用いるべく記載した材料と同様または同一の1つ又は複数の材料で構成してもよい。

10

20

30

40

50

【0033】

熱可塑性ポリマー層には、金属コーティングを形成する前に、例えば熱可塑性ポリマーの表面を粗面化して凹凸のある表面形状を形成するなどの前処理を行うことができる。凹凸のある表面形状は、機械による研削やエッチングなどの様々な表面前処理方法によって形成することができる。このような表面の凹凸は、金属層と熱可塑性ポリマーとの接合強度に影響する表面テクスチャに寄与しうる。熱可塑性ポリマー表面の粗面化の好適な例としては、微細粒子のショットブラストがあり、微細粒子としては、金属、セラミックス、ガラスなどを用いることができる。ショットブラストで用いる粒子は、実質的に球状のもの、あるいはエッジを含むものとすることができる。当技術分野で知られているように、他の表面粗面化手法を用いてもよい。

【0034】

一実施例では、熱可塑性ポリマーの表面を粗面化すべく、必要に応じてこの任意の表面粗面化前処理を行った後に、コールドスプレー法を用いて熱可塑性ポリマーの表面に金属粒子を噴射して、金属コーティングを形成する。別の実施例では、コールドスプレー金属層は、熱可塑性ポリマー表面の当初の表面粗さに沿ったものであり、これにより、金属被覆後の熱可塑性ポリマーの表面を、塗装やその他の製造工程に適したものとすることができる。

【0035】

コールドスプレー法は、金属粒子を融点又は軟化点より低い温度まで加熱した後に、噴射ガス(propellant gas)を用いて金属粒子を吹き付けることにより、金属粒子を固体状態で基板に衝突させて、コーティング又は層を形成する技術である。コールドスプレー粒子の衝突速度が、コールドスプレーされる金属又はその他の粒子に固有の所定の速度(臨界速度)を上回る場合、粒子の運動エネルギーによって粒子が塑性変形し、コーティング形成の開始が可能となる。この臨界速度は、粒子に使用する金属又は合金、基板のガラス転移温度、ならびに粒度によって異なる。本開示では、噴射ガスの吹付け圧力は、ポリマーに衝突する金属粒子の衝突速度が、使用している金属、ポリマー基板、又は他の層に関

連する臨界速度に到達するように選択され、典型的には、約100～400psiの間の値に設定される。

【0036】

金属粒子を含む噴射ガスの加熱温度は、通常、使用する材料に応じて適宜選択され、典型的には、約100以上500以下の値に設定される。一例において、金属粒子の融点より低い温度を実現すべく、当該ガス流には、圧力が約100psiから約400psiの間のガスを用いる。一例において、上記温度は、約100～約500の間である。これらの条件によれば、金属粒子の効率的な加速が実現され、溶射プロセスで通常用いられる高温に伴う熱的影響及び化学的影響が抑制される。一例において、当該ガス流には、圧力が約100psiから約600psiの間のガスを用いる。

10

【0037】

一実施例において、ガス流を形成するためのガスとして、容易に入手可能な空気又は窒素を用いて、酸化作用を抑制し、コストを削減することができる。空気又は窒素によって、金属粒子の速度を、亜音速から超音速の範囲、例えば300～1200m/秒の範囲で調節することが可能となる。粒子の速度の制御は、ガスを加熱することによって実現することができ、広い範囲内で粒子の速度を調節することもできる。

【0038】

このコーティング塗布方法を実施するための装置は、金属粒子を収容するためのホッパーを内蔵するケーシングを備えた計量式粉末供給機であってもよい。一例において、ホッパーは、金属粒子を計量するための窪みが円筒面に形成された、ミキシングチャンバに粉末を供給するためのドラムとして形成されており、ミキシングチャンバは、金属粒子を加速するように構成されたノズルを備えている。ミキシングチャンバには、圧縮ガスの供給源が接続されている。ドラムの円筒面には、金属粒子の流量コントローラが機能的に接続されており、粒子の所望の流量を実現する空間を形成している。入口パイプを介して圧縮ガス供給源と連通する中間ノズルを、ミキシングチャンバに接続することもできる。一例において、コールドスプレー装置として、CenterLine (Windsor) Limited社(カナダ、オンタリオ州)のロボット工学システムを用いる。

20

【0039】

本開示の方法は、本明細書に記載したような熱可塑性ポリマーの表面に、導電性の金属コーティング又は金属層を塗布することを実現する。一実施例において、上記粒子の大きさは、1～50ミクロンとする。これは、コーティングの導電性と強度を最適なものとすべく、連続、不連続、あるいはパターン化した金属コーティングを、高密度で微小空隙の少ない状態で基板の表面に設けるのに適した粒子の質量流量密度を実現するためである。これにより得られる金属コーティング又は金属層は、均一で、相変化がなく、基板の表面粗さに合致している。微小空隙の無い高密度のコーティングとは、例えば、内部及び粒子間で粒子同士が接触しており、粒子の連続性によって物理的且つ電氣的完全性が得られるようなコーティングをいう。コーティング層内の微小空隙又は多孔性は、コーティングの物理的完全性に関する亀裂などの問題、導通の断絶、又はこれらの組み合わせにつながる可能性がある。従って、本開示により得られる金属コーティング又は金属層は、亀裂を生じず、金属のような微小硬度を有し、優れた結合強度および接着強度を呈する。1ミクロンより小さい粒度は、安定したスプレー状態が実現できない恐れがあるため、望ましくない。粒度が50ミクロンを超える場合、粒子の均一な堆積が困難になる。平均粒度は、例えば、ASTM B822-20の「光散乱による金属粉末及び関連化合物の粒度分布の標準試験方法」などのいくつかの方法に従って、商用の分級品(commercially classified product)で、あるいはレーザー光散乱法によって測定してもよい。

30

40

【0040】

本開示の方法は、さらに、硬化プロセス中に熱硬化性複合材料の過度な加熱を避けるという一般的な慣例を守りつつ、最終の硬化工程の際に多層複合体の均一な加熱を実現する。熱可塑性層が不当に高い温度に曝露されることで、例えば、過度に薄くなり、特に熱可塑性層の厚みにむらが生じる状態になるのを回避するために、温度制御は重要である。こ

50

のような状態になると、滞留(pooling)によって、最終硬化温度において、層の比較的薄い部分は過度に加熱され、比較的厚い部分は十分に加熱されない状態が起こりうる。さらに、加熱速度は、場合によっては、材料に依存しうる。また、複合材と熱可塑性ポリマー層との熱膨張係数(CTE)の不一致に起因する、異なる材料層間の不揃いな収縮を回避するには、冷却中の温度の均一性が重要である。熱可塑性層がPEEKなどの半結晶性フィルムを含む場合などのいくつかの場合において、冷却中の温度制御は、結晶化による収縮の防止に役立つ。CTEの不一致により、熱可塑性層は、急速に冷却された場合に複合材から剥離するおそれがある。具体的な冷却速度は、材料の組み合わせに依存するが、1~50 /分、又は5 /分以下であることが望ましい。いくつかの態様において、均一な最終硬化工程と、最初に金属層をコールドスプレーした未硬化材料との組み合わせにより、この態様を用いない方法と比べて、有利な層間結合を実現できる。

10

【0041】

上述のプロセスを用いることにより、熱可塑性ポリマーの表面の少なくとも一部に、金属コーティングが形成される。これにより、導電性やバリア層としての特性が与えられ、従って、EMI耐性、優れた耐蝕性、紫外線防護性、耐浸食性、これらの組み合わせが付与され、あるいは、多層材やビークルの構造コンポーネントまたは一部に金属層を組み込むことによる他の既知の利点が付与される。

【0042】

このようにして形成された金属コーティング層を有するポリマー複合構造体において、当該金属コーティングの厚みは、1ミル(25.4ミクロン)~14ミル(356ミクロン)とすることができる。EMI耐性、導電性、優れた耐蝕性、又は回路を多層ポリマー複合材内に備える多層ポリマー複合構造体を、航空機の主翼構造として用いる場合は、金属コーティングの厚みは、例えば、当該構造の重量に影響しないように、3ミル(76ミクロン)以上10ミル(254ミクロン)以下とされる。実施例によっては、1ミル(25ミクロン)程度の金属コーティングが好ましい場合もある。

20

【0043】

金属コーティングは、単一の層で形成することもできるし、2つ以上の層を積層して形成することもできる。2層コーティングの場合は、様々な電気絶縁層に対して優れた接着性を有するアルミニウム又はニッケルを用いて、ポリマー基板に最も近い層を形成することができる。一実施例において、ポリマー基板の表面の最も近くに、アルミニウムの層を形成する。一実施例において、許容レベルの電気伝導性又は電気接続性を実現するために、ポリマー基板の最も近くにアルミニウムの層を吹き付けた後に、銅又はその他の金属の層を吹き付ける。コールドスプレーによる複数層の塗布によって、異種の金属又は異種のコールドスプレー材料の塗布を実現することができる。例えば、1つ又は複数種類の金属を部分的に重ねることで、後に形成されるコーティング層を受容できるように表面を改質することができる。例えば、一態様において、熱硬化性樹脂材料などのある特定の基板に、当該基板の表面を損傷せずにチタンをコールドスプレーすることが困難な場合がある。直接塗布することに代えて、最初にアルミニウムの層を塗布することで、アルミニウムの上にチタンを加えることが可能になる。これによって、例えば延性などの所望の材料特性を有する金属層を設けることができる。

30

40

【0044】

図1は、本開示による多層物品の断面図である。多層物品100の一部は、少なくとも1つの表面を有する熱硬化性ポリマー層102の基板を含む。熱硬化性ポリマー層102は、エポキシ、フェノール、ポリエステル、尿素、メラミン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルケトン(PEKK)、ポリフタルアミド、ポリフタレート、ポリスルホン、ポリウレタン、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、液晶ポリマー、部分結晶性芳香族ポリエステル、及びそれらの変性体とすることができる。ポリマー基板は、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、グラスファイバ、金属、金属合金、金属化繊維、金属被覆グラスファイバなどの1つ又は複数

50

の充填材又は強化材を含む上記ポリマーのうちの1つとすることができる。いくつかの態様において、熱硬化性ポリマー層102は、様々な配向で積層された同様の材料又は異なる材料の複数の層を含む。熱硬化性ポリマー層102の表面の少なくとも一部上には、熱可塑性ポリマー層104が成膜されている。熱可塑性ポリマー層104の材料は、ガラス繊維、ポリマー、セラミックスなどの非導電性材料を含み、任意の構成として、これらは、非導電性の半結晶性ポリマーマトリックス内に含まれる。熱可塑性ポリマー層の材料の例としては、充填材を含むかあるいは含まない非導電性ポリマー(例えばPEEK又はPEKK)、非導電性の繊維含浸型のファブリック、ポリマー、熱可塑性ポリマー、及び熱硬化性樹脂、又はガラス繊維(Si_xO_y)などの非導電性の繊維強化材を含む他の熱可塑性ポリマーコーティングがあるが、これらに限定されない。熱可塑性ポリマー層は、約15%~約40%の結晶化度を有する。

10

【0045】

図2は、本開示による、第1金属コーティングを有する多層物品の断面図である。同図は、1つ又は複数の熱硬化性ポリマー層202の基板と熱可塑性ポリマー層204とを有する多層物品200の一部を示しており、熱可塑性ポリマー層の表面の一部がコールドスプレー金属層206によって被覆されている状態を描いており、図1に示したものと同様の例の断面図と考えることができる。熱硬化性のポリマー層202や複合材にコールドスプレー金属層206を塗布する場合と比べて、PEEK又はPEKKなどの反結晶性の熱可塑性ポリマーは、コールドスプレー金属層206を受容しやすい。何らかの特定の理論に縛られるものではないが、熱硬化性エポキシは、コールドスプレーを行った場合に、熱可塑性樹脂に比べて侵食されやすい傾向がある。このように熱硬化性ポリマー層202を熱可塑性ポリマー層204と組み合わせ、熱可塑性ポリマー層を成膜した後に熱硬化性ポリマー材料を硬化することは、有益である。これは、PEEKやPEKKなどの熱可塑性ポリマーが、熱硬化性層と熱可塑性層のいずれにも損傷を与えることなく熱硬化性複合材のコンソリデーション及び硬化プロセスに耐えうる高温融解性のポリマーであり、本明細書に記載のコールドスプレープロセスの低温及び低圧力条件と組み合わせられた際に変形可能な熱可塑性層を実現することができるためである。実施例によっては、上記熱可塑性ポリマー層に関して本明細書で列記したものの他のポリマーも有用である。完全に硬化したポリマー又は多層複合材料とは、熱や紫外線、電子ビームなどの他の放射線、あるいはその他の硬化放射線などの硬化エネルギー又は架橋エネルギーにさらに曝露しても、それ以上顕著な架橋が起こらない材料と定義することができる。完全に硬化したポリマー又は複合材料では、多数の個々の分子が、ポリマー又は他の添加剤における官能基内での反応か、特定の開始剤分子又は架橋剤の添加のいずれかによって、三次元ネットワークを形成している。いくつかの態様において、コールドスプレー金属層の塗布を、熱硬化性複合材層に対して直接行ってもよい。コールドスプレー金属層206は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タングステン、亜鉛、ジルコニウム、これらの合金、又はこれらの組み合わせを含む。

20

30

【0046】

図3Aは、本開示による、第1金属コーティング及び追加層を有する多層物品の断面図である。熱硬化性ポリマー層302の基板と、第1熱可塑性ポリマー層304と、第1コールドスプレー金属層306とを有する多層物品300は、第1コールドスプレー金属層306の上に配置された第1追加層308をさらに有する。これにより、第1コールドスプレー金属層306は、その全体又は一部が、第1追加層308によって封入されている。封入とは、第1コールドスプレー金属層306又は第2コールドスプレー金属層312のいずれかの少なくとも一部が、多層物品300の外部に対して密閉されていることをいう。いくつかの態様において、第1コールドスプレー金属層306又は第2コールドスプレー金属層312は、追加層308、別の層、又はこれらの組み合わせによって、完全に封入、密閉、又は被覆されており、すなわち、そのいずれの部分も、多層物品300全体の外部に露出していない。いくつかの実施例において、第1追加層308は、熱硬化性ポ

40

50

リマー層 302 の基板と同じ材料で構成されている。いくつかの実施例において、第 1 追加層 308 は、追加の熱可塑性ポリマー層を含みうる。さらに他の実施例は、金属箔又は他のコールドスプレー金属層で形成された第 1 追加層 308、あるいは本明細書に記載の多層複合物品に組み込まれる他の層のうちの任意のものを含みうる。第 1 追加層 308 も、説明したように作製あるいは加工され、第 1 追加層 308 の最終的な硬化は、多層複合物品全体の最終的な硬化プロセスまで持ち越される。図 3 B は、一方の表面に第 1 金属コーティング、第 2 の表面に第 2 金属コーティングを有する、本開示による多層物品の断面図を示している。いくつかの態様において、図 3 A に示した多層物品 300 をさらに加工して、第 1 熱可塑性ポリマー層 304、第 1 コールドスプレー金属層 306、第 1 追加層 308 に加えて、第 2 熱可塑性ポリマー層 310、第 2 コールドスプレー金属層 312、第 2 追加層 314 を有する多層物品 316 を作製する。この多層物品 316 も、ベース層として熱硬化性ポリマー層 302 の基板を有する。第 1 追加層又は第 2 追加層は、当該追加層と、コールドスプレー金属層が成膜されている熱可塑性ポリマー層との間に、コールドスプレー金属層の少なくとも一部を挟むか、あるいは封入しうる。いくつかの実施例において、1 つ又は複数のコールドスプレー金属層は、適宜、連続または不連続とすることができる。本明細書に記載のように作製されたコンポーネントは、航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部として、あるいは、その外面として用いることができる。

10

【0047】

図 4 は、コールドスプレー金属層を含む多層物品を航空宇宙ビークルに適用する場合の一使用例を示している。本開示の方法を航空宇宙ビークル 400 に適用する使用例を示しており、繊維強化プラスチック(FRP)で構成されたビークルのポリマー基板表面 402 に対して、本開示の方法が行われる。熱可塑性ポリマー層 404 とコールドスプレー金属層 406 とを備えるビークルポリマー基板表面 402 を含む分解図 4 A が示されており、これらの層は、多層複合材の表面、及び/又は、ビークル、風力タービンなどの構造コンポーネントまたはその一部内に、導電性やバリア層としての特性を与えるとともに、EMI 耐性、耐蝕性、耐浸食性やその他の特性を付与するために設けられたものである。一実施例において、本開示の方法は、航空宇宙ビークル 400 の外面に適用される。

20

【0048】

図 5 は、コールドスプレー金属層を含む多層物品を航空宇宙ビークルに適用する場合の一使用例を示している。本開示の方法を航空宇宙ビークル 400 に適用するさらなる使用例を示しており、FRP で構成されたビークルのポリマー基板表面 402 に対して、本開示の方法が行われる。熱可塑性ポリマー層 404 とコールドスプレー金属層 406 と追加コーティング層 408 とを備えるビークルポリマー基板表面 402 を含む分解図 5 A が示されており、これらの層は、多層複合材の表面、及び/又は、ビークルの構造コンポーネントまたはその一部内に、導電性、EMI 耐性、耐蝕性やその他の特性を付与するために設けられたものである。

30

【0049】

図 6 は、本開示による多層物品を提供する方法を示すフローチャートである。複合積層構造体 600 を提供するこの方法は、完全に硬化した状態になる前のマルチラミネート(multilaminate)熱硬化性ポリマー構造体を用意する第 1 の工程 602 で始まり、次に、当該マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 1 表面に熱可塑性ポリマー層を成膜する工程 604 を行う。いくつかの態様において、上記熱可塑性ポリマー層は、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)、又はこれらの組み合わせを含みうる。他の実施例において、上記熱可塑性ポリマー層は、本明細書で述べた他のポリマー又は添加剤を含みうる。いくつかの態様において、上記熱可塑性ポリマー層は、約 15% ~ 約 40% の結晶化度を有しうる。複合積層構造体 600 を提供する方法の次の工程は、金属粉末の粒子をガス流に導入する工程 606 であり、次に、このガス流を上記熱可塑性ポリマー層に当てる工程 608 を行う。ここで、上記ガス流の温度及び圧力は、熱可塑性ポリマー層の表面の熱による軟化又はアブレーションを防止するように調節されている。例として、上記ガス流の温度は、100 から 500 の間であり、上記

40

50

ガス流の圧力は、100 psi から 400 psi の間である。次に、工程 610 において、熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成する。いくつかの実施例において、金属コーティングは、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される。複合積層構造体 600 を提供する方法の最後の工程は、上記マルチアミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化する工程 612 である。複合積層構造体 600 を提供する上記方法のいくつかの実施例は、複合積層構造体を加圧下で高温にすることによってマルチアミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化することを含む。他の態様において、複合積層構造体 600 を提供する上記方法は、マルチアミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 2 表面に第 2 熱可塑性ポリマー層を成膜すること、第 2 熱可塑性ポリマー層にガス流を当てること、及び、第 2 熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成することを含みうる。

10

【0050】

[実験例]

図 7 A 及び図 7 B は、本開示のプロセスを用いた、層に対するコールドスプレー金属成膜の実験結果写真であり、コールドスプレー金属層が熱可塑性層に効果的なパターンニングで接着していることを示している。図 4 A 及び図 4 B に示した例を得たプロセスでは、平均粒度が 40 ミクロンのアルミニウム金属粒子を使用した。スプレー条件としては、C enterLine (Windsor) Limited 社システムのコールドスプレー被覆装置を利用し、100 ~ 400 psi のロボットスプレー圧、100 ~ 500 のガス加熱温度で、空気又は窒素ガスを用いた。

20

【0051】

任意の適当な航空宇宙グレードの熱硬化性複合材料などの既に硬化されている炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の小片には、350 °F の加熱プレス機内で、約 2000 lb の圧力下において、その上面に 4 ミルの DS PEKK フィルムが接着しており、小片の面積は 18 in² であった。図 7 A に示すように、加圧状態のまま、ヒーターを切り、上記プレス機を一晩、約 16 時間、室温まで冷却した。上述の条件下で熱可塑性層にアルミニウムをコールドスプレーし、図 7 B に示すフィルムを得た。例示の実施例において、織布を用いた一般的な航空宇宙用熱硬化性複合材料を使用してもよい。

30

【0052】

さらに、本開示は、以下の付記による実施例(実施形態)を含む。

【0053】

付記 1 . 少なくとも 1 つの表面を有する熱硬化性ポリマー材料と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記少なくとも 1 つの表面に成膜された熱可塑性ポリマー層と、前記熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられたコールドスプレー金属層と、少なくとも 1 つの追加層とを含み、前記少なくとも 1 つの追加層は、前記コールドスプレー金属層の少なくとも一部を、当該追加層と前記熱可塑性ポリマー層との間に挟んでおり、前記熱可塑性ポリマー層は、約 5 % ~ 約 60 % の結晶化度を有する、多層物品。

【0054】

付記 2 . 前記熱硬化性ポリマー材料は、エポキシ樹脂を含む、付記 1 に記載の多層物品。

40

【0055】

付記 3 . 前記熱硬化性ポリマー材料は、複数の層を含む、付記 1 又は 2 に記載の多層物品。

【0056】

付記 4 . 前記熱硬化性ポリマー材料は、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、グラスファイバ、金属、金属合金、金属化繊維、及び金属被覆グラスファイバを含む 1 つ又は複数の充填材又は強化材をさらに含む、付記 1 ~ 3 のいずれかに記載の多層物品。

【0057】

50

付記 5 . 前記熱可塑性ポリマー層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(P E E K)又はポリエーテルケトンケトン(P E K K)を含む、付記 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層物品。

【 0 0 5 8 】

付記 6 . 前記コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、付記 1 ~ 5 のいずれかに記載の多層物品。

【 0 0 5 9 】

付記 7 . 前記熱硬化性ポリマー材料は、前記熱可塑性ポリマー層の成膜後に硬化される、付記 1 ~ 6 のいずれかに記載の多層物品。 10

【 0 0 6 0 】

付記 8 . 前記多層物品は、航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部である、付記 1 ~ 7 のいずれかに記載の多層物品。

【 0 0 6 1 】

付記 9 . 前記航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部は、その外面である、付記 8 に記載の多層物品。

【 0 0 6 2 】

付記 1 0 . 前記熱硬化性ポリマー材料の少なくとも 1 つの表面に成膜された第 2 熱可塑性ポリマー層と、前記第 2 熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第 2 コールドスプレー金属層と、をさらに含み、前記第 2 熱可塑性ポリマー層は、約 5 % ~ 約 6 0 % の結晶化度を有する、付記 1 ~ 8 のいずれかに記載の多層物品。 20

【 0 0 6 3 】

付記 1 1 . 前記第 2 熱可塑性ポリマー層は、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(P E E K)又はポリエーテルケトンケトン(P E K K)を含む、付記 1 0 に記載の多層物品。

【 0 0 6 4 】

付記 1 2 . 前記第 2 コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、付記 1 0 又は 1 1 に記載の多層物品。 30

【 0 0 6 5 】

付記 1 3 . 第 1 表面及び第 2 表面を有する熱硬化性ポリマー材料と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記第 1 表面に成膜された第 1 熱可塑性ポリマー層と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記第 2 表面に成膜された第 2 熱可塑性ポリマー層と、前記第 1 熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第 1 コールドスプレー金属層と、前記第 2 熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第 2 コールドスプレー金属層と、を含み、前記第 1 熱可塑性ポリマー層及び前記第 2 熱可塑性ポリマー層の其々は、約 5 % ~ 約 6 0 % の結晶化度を有する、多層物品。

【 0 0 6 6 】

付記 1 4 . 複合積層構造体を提供する方法であって、完全に硬化した状態になる前のマルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を用意し、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 1 表面に熱可塑性ポリマー層を成膜し、金属粉末の粒子をガス流に導入し、前記ガス流を前記熱可塑性ポリマー層に当て、前記ガス流の温度及び圧力は、前記熱可塑性ポリマー層の表面の熱による軟化又はアブレーションを防止するように調節されており、前記熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成し、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化する、方法。 40

【 0 0 6 7 】

付記 1 5 . 前記熱可塑性ポリマー層は、ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)、ポリエーテルケトンケトン(P E K K)、又はこれらの組み合わせを含む、付記 1 4 に記載の 50

複合積層構造体を提供する方法。

【0068】

付記16．前記熱可塑性ポリマー層は、約15%～約40%の結晶化度を有する、付記14又は15に記載の複合積層構造体を提供する方法。

【0069】

付記17．前記金属コーティングは、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、付記14～16のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【0070】

付記18．前記ガス流の温度は、100 から500 の間であり、前記ガス流の圧力は、100 p s i から400 p s i の間である、付記14～17のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【0071】

付記19．前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化するに際し、前記複合積層構造体を加圧下で高温にする、付記14～18のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【0072】

付記20．さらに、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第2表面に第2熱可塑性ポリマー層を成膜し、前記第2熱可塑性ポリマー層に前記ガス流を当て、前記第2熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成する、付記14～19のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【0073】

付記21．少なくとも1つの表面を有する熱硬化性ポリマー材料と、前記熱硬化性ポリマー材料の前記少なくとも1つの表面に成膜された熱可塑性ポリマー層と、前記熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられたコールドスプレー金属層と、少なくとも1つの追加層とを含み、前記少なくとも1つの追加層は、前記コールドスプレー金属層の少なくとも一部を、当該追加層と前記熱可塑性ポリマー層との間に挟んでおり、前記熱可塑性ポリマー層は、約5%～約60%の結晶化度を有する、多層物品。

【0074】

付記22．前記熱硬化性ポリマー材料は、エポキシ樹脂を含む、付記21に記載の多層物品。

【0075】

付記23．前記熱硬化性ポリマー材料は、複数の層を含む、付記21又は22に記載の多層物品。

【0076】

付記24．前記熱硬化性ポリマー材料は、炭素、カーボンナノチューブ、グラファイト、炭素繊維、グラファイト繊維、ガラス繊維、グラスファイバ、金属、金属合金、金属化繊維、及び金属被覆グラスファイバを含む1つ又は複数の充填材又は強化材をさらに含み、これに加えてあるいはこれに代えて、前記熱可塑性ポリマー層は、任意で、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(P E E K)又はポリエーテルケトンケトン(P E K K)を含む、付記21～23のいずれかに記載の多層物品。

【0077】

付記25．前記コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、付記21～24のいずれかに記載の多層物品。

【0078】

付記26．前記熱硬化性ポリマー材料は、前記熱可塑性ポリマー層の成膜後に硬化される、付記21～25のいずれかに記載の多層物品。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

付記 27 . 前記多層物品は、航空宇宙ビークルのコンポーネント又は一部であり、これに加えてあるいはこれに代えて、航空宇宙ビークルの前記コンポーネント又は一部は、任意で、その外面である、付記 2 1 ~ 2 6 のいずれかに記載の多層物品。

【 0 0 8 0 】

付記 28 . 前記熱硬化性ポリマー材料の少なくとも 1 つの表面に成膜された第 2 熱可塑性ポリマー層と、前記第 2 熱可塑性ポリマー層の表面の少なくとも一部に設けられた第 2 コールドスプレー金属層と、をさらに含み、前記第 2 熱可塑性ポリマー層は、約 5 % ~ 約 6 0 % の結晶化度を有し、これに加えてあるいはこれに代えて、前記第 2 熱可塑性ポリマー層は、任意で、炭素繊維又はガラス繊維で強化されたポリエーテルエーテルケトン(P E E K)又はポリエーテルケトンケトン(P E K K)を含み、これに加えてあるいはこれに代えて、前記第 2 コールドスプレー金属層は、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、付記 2 1 ~ 2 7 のいずれかに記載の多層物品。

10

【 0 0 8 1 】

付記 29 . 複合積層構造体を提供する方法であって、完全に硬化した状態になる前のマルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を用意し、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 1 表面に熱可塑性ポリマー層を成膜し、金属粉末の粒子をガス流に導入し、前記ガス流を前記熱可塑性ポリマー層に当て、前記ガス流の温度及び圧力は、前記熱可塑性ポリマー層の表面の熱による軟化又はアブレーションを防止するように調節されており、前記熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成し、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化する、方法。

20

【 0 0 8 2 】

付記 30 . 前記熱可塑性ポリマー層は、ポリエーテルエーテルケトン(P E E K)、ポリエーテルケトンケトン(P E K K)、又はこれらの組み合わせを含む、付記 2 9 に記載の複合積層構造体を提供する方法。

【 0 0 8 3 】

付記 31 . 前記熱可塑性ポリマー層は、約 1 5 % ~ 約 4 0 % の結晶化度を有する、付記 2 9 又は 3 0 に記載の複合積層構造体を提供する方法。

30

【 0 0 8 4 】

付記 32 . 前記金属コーティングは、銀、金、アルミニウム、コバルト、クロム、銅、鉄、ニッケル、モリブデン、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、錫、チタン、タンゲステン、亜鉛、ジルコニウム、又はこれらの合金から選択される、付記 2 9 ~ 3 1 のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【 0 0 8 5 】

付記 33 . 前記ガス流の温度は、1 0 0 から 5 0 0 の間であり、前記ガス流の圧力は、1 0 0 p s i から 4 0 0 p s i の間である、付記 2 9 ~ 3 2 のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【 0 0 8 6 】

付記 34 . 前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体を硬化するに際し、前記複合積層構造体を加圧下で高温にする、付記 2 9 ~ 3 3 のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

40

【 0 0 8 7 】

付記 35 . さらに、前記マルチラミネート熱硬化性ポリマー構造体の第 2 表面に第 2 熱可塑性ポリマー層を成膜し、前記第 2 熱可塑性ポリマー層に前記ガス流を当て、前記第 2 熱可塑性ポリマー層の少なくとも一部に金属コーティングを形成する、付記 2 9 ~ 3 4 のいずれかに記載の複合積層構造体を提供する方法。

【 0 0 8 8 】

上述した様々な態様の説明は、単に例示的な性質のものであり、本開示やその適用例又

50

は用途をなんら限定することを意図するものではない。

【0089】

また、本明細書において、様々な要素を第1、第2などの用語を用いて記載している場合があるが、これらの要素は、これらの用語によって限定されるべきでない。これらの用語は、1つの要素を別の要素と区別することのみを目的として用いている。例えば、第1の物体、コンポーネント、又はステップを、本発明の範囲から逸脱することなく、第2の物体、コンポーネント、又はステップと呼ぶことも可能であり、同様に、第2の物体、コンポーネント、又は、ステップを、第1の物体、コンポーネント、又はステップと呼ぶことも可能である。第1の物体、コンポーネント、又はステップと、第2の物体、コンポーネント、又はステップは、どちらも、其々、物体、コンポーネント、又はステップであるが、これらは同じ物体、コンポーネント、又はステップであると解釈されるべきではない。また、本明細書において「含む」及び/又はこれに類する用語が使われている場合、これらは、記載した特徴、ステップ、動作、要素、及び/又はコンポーネントが存在することを意味するが、他の特徴、ステップ、動作、要素、コンポーネント、及び/又はこれらのグループが1つ以上存在すること又は追加されることを排除するものではない。さらに、本明細書において、「場合」という用語は、文脈に応じて、「～の時」、「～の際」、「～との判断に応じて」、あるいは「～を検出したことに応じて」などを意味するものと解釈することができる。

10

【0090】

本開示の全体において、数値範囲の記載は、当該範囲に含まれるすべての値を示す簡略表現として用いている。範囲の形式での記載は、単に利便性及び簡潔化のためのものであり、本開示の実施例又は実施態様の範囲に対する確固たる制限であると解釈されるべきでない。従って、本開示の範囲は、当該範囲内の個々の数値だけでなく、その中の考えられる部分範囲(subranges)もすべて具体的に開示したものと解釈されるべきである。従って、範囲内の任意の値を、その範囲の終点として選択することができる。例えば、1～5という範囲の記載は、当該範囲内の例えば、1、2、3、3.2、4、5などの個々の数値だけでなく、1.5～3、1～4.5、2～5、3.1～5などの部分範囲も具体的に開示したものとみなされるべきである。このことは、範囲の広さに関わらず、当てはまる。

20

【0091】

特段の記載がない限り、ここでのパーセンテージ及び量、ならびに本明細書のいずれかの箇所に記載のパーセンテージ及び量は、全て総固形分の重量パーセンテージを指すものと理解されるべきである。記載の量は、材料の有効重量に基づくものである。

30

【0092】

また、すべての数値は、「約」又は「概ね」の値を指しており、当業者が予測しうる実験誤差やばらつきを考慮した値である。本開示におけるすべての数値及び数値範囲は、これらに「約」が用いられているか否かに関わらず、近似的な値及び近似的な範囲であることを理解されたい。また、本明細書において数値と関連して使用される「約」という用語は、例えば、その数値の±0.01%(両端の値を含む)、±0.1%(両端の値を含む)、±0.5%(両端の値を含む)、±1%(両端の値を含む)、その数値の±2%(両端の値を含む)、その数値の±3%(両端の値を含む)、その数値の±5%(両端の値を含む)、その数値の±10%(両端の値を含む)、又はその数値の±15%(両端の値を含む)の値を指すものと理解されたい。さらに、本明細書において数値範囲が開示されている場合、当該範囲内のすべての数値が具体的に開示されているものと理解されたい。

40

【0093】

本開示について、例示的な実施態様を挙げて説明してきた。いくつかの実施態様を図示及び説明したが、上述した詳細な説明の原理及び思想から逸脱することなくこれらの実施態様の変形が可能なのは、当業者には明らかである。そのような変更や変形が添付の特許請求の範囲又はその均等物の範囲内である限り、本開示は、それらをすべて含むものとして解釈されることが意図されている。

50

【 図面 】

【 図 1 】

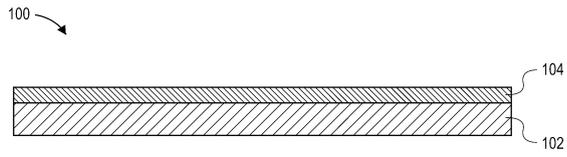


FIG. 1

【 図 2 】

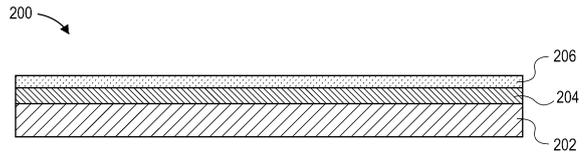


FIG. 2

10

【 図 3 A 】

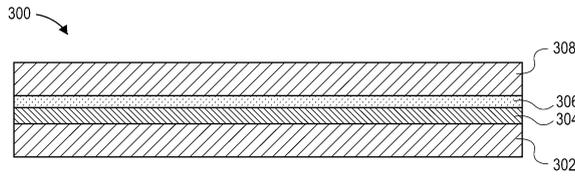


FIG. 3A

【 図 3 B 】

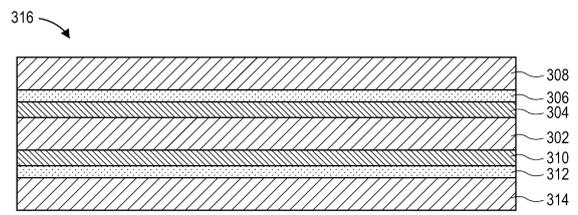


FIG. 3B

20

【 図 4 】

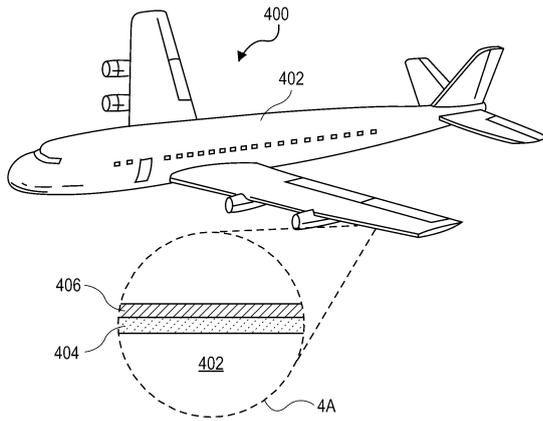


FIG. 4

【 図 5 】

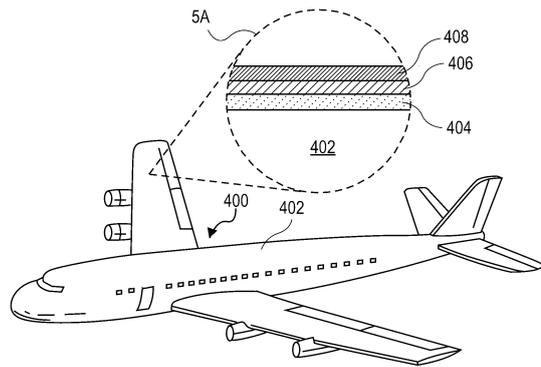


FIG. 5

30

40

50

【 図 6 】

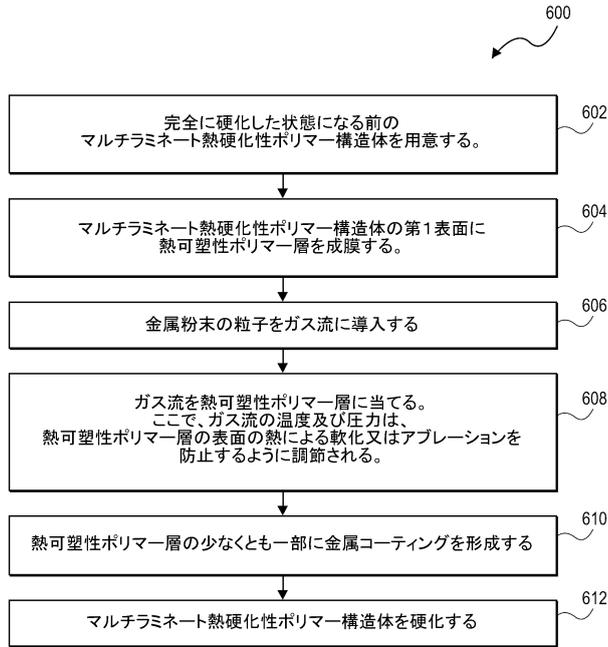


FIG. 6

【 図 7 A - 7 B 】

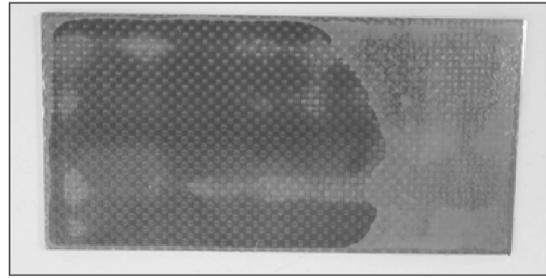


FIG. 7A

10

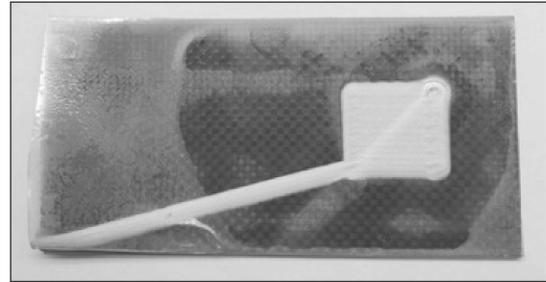


FIG. 7B

20

【 外国語明細書 】

[2023129268000010.pdf](#)

[2023129268000011.pdf](#)

[2023129268000012.pdf](#)

[2023129268000013.pdf](#)

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 鈴木 伸太郎
 (74)代理人 100168044
 弁理士 小淵 景太
 (74)代理人 100200609
 弁理士 齊藤 智和
 (74)代理人 100217467
 弁理士 鶴崎 一磨
 (72)発明者 エリック アラン ブルートン
 アメリカ合衆国、ワシントン州 9 8 1 2 4、シアトル、ピー．オー．ボックス 3 7 0 7、ザ・ボ
 ーイング・カンパニー内
 (72)発明者 クリストファー エイチ．チルダーズ
 アメリカ合衆国、ワシントン州 9 8 1 2 4、シアトル、ピー．オー．ボックス 3 7 0 7、ザ・ボ
 ーイング・カンパニー内
 (72)発明者 ケニス ダブリュー．ヤング
 アメリカ合衆国、ワシントン州 9 8 1 2 4、シアトル、ピー．オー．ボックス 3 7 0 7、ザ・ボ
 ーイング・カンパニー内
- F ターム (参考) 4F100 AA37A AB01A AB01C AB01E AB02C AB02E AB10C AB10E AB12C AB12E
 AB13C AB13E AB15C AB15E AB16C AB16E AB17C AB17E AB18C AB18E AB19C
 AB19E AB20C AB20E AB21C AB21E AB24C AB24E AB25C AB25E AB31A AB31C
 AB31E AD11A AD11B AD11D AG00A AG00B AG00D AK01A AK01B AK01D AK53A
 AK54B AK54D AK56B AK56D AT00D BA04 BA05 BA07 BA10A BA10D BA10E
 DE01C DE01E DG01A DG01B DG01D EH46 EH61 EJ17 EJ42 GB31 JA11B
 JA11D JB13A JB16B JB16C JB16D YY00B YY00D
 4K044 AA16 BA02 BA06 BA08 BA10 BB04 CA23 CA27 CA29