

(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2014-503694

(P2014-503694A)

(43) 公表日 平成26年2月13日 (2014.2.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>DO4H 1/541 (2012.01)</b>	DO4H 1/541	4 J O O 2
<b>DO4H 1/4326 (2012.01)</b>	DO4H 1/4326	4 L O 4 7
<b>CO8K 7/02 (2006.01)</b>	CO8K 7/02	
<b>CO8L 83/04 (2006.01)</b>	CO8L 83/04	
<b>CO8L 67/00 (2006.01)</b>	CO8L 67/00	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-528394 (P2013-528394)	(71) 出願人	508171804
(86) (22) 出願日	平成23年9月14日 (2011.9.14)		サビック・イノベティブ・プラスチック
(85) 翻訳文提出日	平成25年5月13日 (2013.5.13)		ス・アイビー・ベスローテン・フェンノー
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/051562		トシャップ
(87) 国際公開番号	W02012/037225		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(87) 国際公開日	平成24年3月22日 (2012.3.22)		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー
(31) 優先権主張番号	61/382, 629		ン 1
(32) 優先日	平成22年9月14日 (2010.9.14)	(74) 代理人	100105924
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森下 賢樹
		(72) 発明者	アジェイ、トーマス
			アメリカ合衆国、01226、マサチュー
			セッツ州、ダルトン、アパートメント シ
			ー、パーク アベニュー 232
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 強化熱可塑性物品、該物品製造用組成物、製造方法および該組成物で形成された物品

## (57) 【要約】

複数の強化繊維と、複数のポリイミド繊維と、複数の高分子バインダー繊維と、の組み合わせを含み、前記高分子バインダー繊維の融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする、多孔質の圧縮可能な物品の製造用組成物；前記多孔質の圧縮可能な物品の形成方法；および前記多孔質の圧縮可能な物品を含む物品。FAR 25.853 (OSU 試験) に準拠して測定して、最大発熱までの時間、FAR 25.853 (OSU 試験) に準拠して測定して、2 分間合計発熱量および ASTM E-662 (FAR/JAR 25.853) に準拠し 4 分間で測定して、NBS 光学煙密度が 200 未満であるデュアルマトリックス複合材を熱成形したものを含む物品も開示される。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

複数の強化繊維と、  
複数のポリイミド繊維と、  
複数の高分子バインダー繊維と、  
の組み合わせを含み、  
前記高分子バインダー繊維の融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする多孔質の圧縮可能な物品製造用組成物。

**【請求項 2】**

さらに水性溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

10

**【請求項 3】**

前記強化繊維の平均繊維長は 5 ~ 75 mm であり、その平均繊維径は 5 ~ 125 μm であり、前記ポリイミド繊維の平均繊維長は 5 ~ 75 mm であり、その平均繊維径は 5 ~ 125 μm であり、高分子バインダー繊維の平均繊維長は 2 mm ~ 5 mm であり、その平均繊維径は 5 ~ 50 μm であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物。

**【請求項 4】**

多孔質物品の形成方法であって、  
請求項 1 乃至請求項 3 のうちのいずれかに記載の組成物の懸濁を含む層を液中に形成するステップと、  
前記懸濁から前記液を少なくとも部分的に除去して織物を形成するステップと、  
前記織物から残留する液をすべて除去し、前記ポリイミドは溶融させずに前記高分子バインダー繊維を溶融させるに十分な条件下で前記織物を加熱するステップと、  
前記加熱した織物を冷却して多孔質マットを形成するステップと、  
を備え、

20

前記多孔質物品は、前記高分子バインダーのマトリックス中に、前記強化繊維と前記ポリイミド繊維との網状組織を含むことを特徴とする方法。

**【請求項 5】**

前記織物を形成するステップは、  
水性懸濁中に分散した前記組成物を支持形成部品上に堆積させて前記層を形成するステップと、  
前記水性溶媒を除去して前記織物を形成するステップと、  
を備えることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

30

**【請求項 6】**

前記加熱は、130 ~ 170 の温度で行われることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記加熱するステップは、130 ~ 150 の温度のオープン内で加熱するステップと、次に、150 ~ 170 の温度で赤外線加熱するステップと、を備えることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

加熱は温風または赤外線ヒータにより行われることを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

40

**【請求項 9】**

複数の強化繊維と複数のポリイミド繊維から成る網状組織と、  
前記網状組織上に堆積された、溶融および冷却された高分子バインダー繊維を含むマトリックスと、  
を含み、

前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする多孔質物品。

**【請求項 10】**

50

前記多孔質物品の単位面積当たりの質量は  $90 \sim 500 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 4 乃至請求項 9 のいずれかに記載の方法または多孔質物品。

【請求項 11】

デュアルマトリックス複合材の形成方法であって、

前記ポリイミド繊維を溶融させて前記網状組織を圧密化するに十分な条件下で、キャリア層上に堆積された請求項 8 乃至請求項 10 のいずれかに記載の多孔質物品の少なくとも 1 つを加熱・圧縮するステップと、

加圧下で、前記加熱・圧縮された物品とキャリア層とを冷却して、複数の強化繊維を含む網状組織と、溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含む前記デュアルマトリックス複合材を形成するステップと、

10

を備え、

前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低いことを特徴とする方法。

【請求項 12】

前記多孔質物品を 2 枚以上含むスタックを加熱・圧縮するステップを備えることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記多孔質物品を 2 ～ 10 枚含むスタックを加熱・圧縮するステップを備えることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

20

複数の強化繊維を含む網状組織と、

溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、

を含み、

最小ロフト度が  $3^\circ$  以上であることを特徴とする熱成形可能なデュアルマトリックス複合材。

【請求項 15】

デュアルマトリックス複合材のロフトは、複合材全体に亘って  $1^\circ$  以内であることを特徴とする請求項 14 に記載のデュアルマトリックス複合材。

【請求項 16】

30

デュアルマトリックス複合材のロフトは、複合材全体に亘って 30% 以内であることを特徴とする請求項 14 に記載のデュアルマトリックス複合材。

【請求項 17】

空隙率が、前記多孔質物品のそれより約 4 体積% 低いことを特徴とする請求項 14 乃至請求項 16 のいずれかに記載のデュアルマトリックス複合材。

【請求項 18】

融点が少なくとも  $205^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 14 乃至請求項 17 のいずれかに記載のデュアルマトリックス複合材。

【請求項 19】

請求項 14 乃至請求項 18 のいずれかに記載のデュアルマトリックス複合材を熱成形して前記物品を形成することを特徴とする物品の形成方法。

40

【請求項 20】

前記熱成形は、マッチドメタル熱成形であることを特徴とする請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 14 乃至請求項 18 のいずれかに記載の熱成形されたデュアルマトリックス複合材を含むことを特徴とする物品。

【請求項 22】

空隙率が、デュアルマトリックス複合材のそれより 30 ～ 75 体積% 低いことを特徴とする請求項 21 に記載の物品。

50

## 【請求項 23】

航空機内装パネルの形態をした請求項 21 または請求項 22 に記載の物品。

## 【請求項 24】

前記デュアルマトリックス複合材から製造された熱成形物品は、

(1) FAR 25.853 (OSU 試験) に準拠して測定して、最大発熱量が  $65 \text{ kW} / \text{m}^2$  未満；

(2) FAR 25.853 (OSU 試験) に準拠して測定して、2 分間合計発熱量が  $65 \text{ kW} \times \text{分} / \text{m}^2$  以下；

(3) ASTM E-662 (FAR/JAR 25.853) に基づき、4 分間で測定した NBS 光学煙密度が 200 未満、であることを特徴とする請求項 21 乃至請求項 23 のいずれかに記載の物品。

10

## 【請求項 25】

さらに、Dräger チューブ毒性試験 (エアバス ABD 0031、ボーイング BSS 7239) に準拠した毒性ガス放出量が  $100 \text{ ppm}$  以下であることを特徴とする請求項 24 に記載の物品。

## 【請求項 26】

前記強化繊維と前記ポリイミド繊維と前記高分子バインダー繊維の合計質量に対して、

30 ~ 65 質量% の前記強化繊維と、

30 ~ 65 質量% の前記ポリイミド繊維と、

2 ~ 20 質量% の前記高分子バインダー繊維と、

20

を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 25 のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

## 【請求項 27】

前記複数の強化繊維は、金属繊維、金属化無機繊維、金属化合成繊維、ガラス繊維、グラファイト繊維、炭素繊維、セラミック繊維、鉱物繊維、玄武岩繊維、融点が前記ポリイミドのそれより少なくとも  $150^\circ\text{C}$  高いポリマー繊維またはこれらの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 26 のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

## 【請求項 28】

前記強化繊維はガラス繊維であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 27 のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

30

## 【請求項 29】

前記ポリイミドは、ポリエーテルイミドを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 28 のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

## 【請求項 30】

前記高分子バインダーは、ポリシロキサン、ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマー、ポリエステル、ポリエステル - ポリエーテルイミド配合物、これらのいずれかの複合繊維およびこれらの組み合わせから選択されたポリマーであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 29 のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

40

## 【請求項 31】

前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、その合計質量に対して、

0.2 ~ 10 質量% の量の、4 ~ 50 個のシロキサン単位を含むポリシロキサン単位と

、

ポリエステル - ポリカーボネート単位であって、前記ポリエステル - ポリカーボネート単位に対して、50 ~ 100 モル% のアリレートエステル単位と、0 ル% 超 50 モル% 未満の芳香族カーボネート単位と、0 モル% 超 30 モル% 未満のレゾルシノールカーボネート単位と、0 ル% 超 35 モル% 未満のビスフェノールカーボネート単位と、

50

を含むポリエステル - ポリカーボネート単位と、を含み、

前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマー組成物の2分間総発熱速度は、米国連邦航空規則FAR25.853(d)に準拠し、FAR25.4の方法を用いて測定して、65kW・分/m<sup>2</sup>以下であり、最大発熱速度は65kW/m<sup>2</sup>未満であることを特徴とする請求項31に記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

【請求項32】

前記アリレートエステル単位は、イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノールエステル単位であることを特徴とする請求項31に記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

10

【請求項33】

前記デュアルマトリックス複合材、物品または方法は、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、フルオロポリマーカプセル化ビニル芳香族コポリマー、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、あるいはこれらの難燃剤の少なくとも1つを含む組み合わせである難燃剤は含まないことを特徴とする請求項1乃至請求項32のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

【請求項34】

熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、線照射安定剤、着色剤、帯電防止剤、潤滑剤、離型剤またはこれらの組み合わせをさらに含むことを特徴とする請求項1乃至請求項33のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

20

【請求項35】

金属繊維、金属化無機繊維、金属化合成繊維、ガラス繊維、グラファイト繊維、炭素繊維、セラミック繊維、鉱物繊維、玄武岩繊維、融点が前記ポリイミドのそれより少なくとも150 高いポリマー繊維およびこれらの組み合わせから選択された複数の強化繊維を含む網状組織と、

(a) 溶融および冷却されたポリイミド繊維と(b) 溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、  
を含み、

30

前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低く、最小ロフト度が3 °以上であり、ロフトは、複合材全体に亘って30 %以内であることを特徴とするデュアルマトリックス複合材。

【請求項36】

FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、最大発熱までの時間、  
FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、2分間合計発熱量、および  
ASTM E-662(FAR/JAR25.853)に準拠し4分間で測定して、NBS光学煙密度が200未満、であることを特徴とする請求項35に記載の熱成形されたデュアルマトリックス複合材を含む物品。

40

【請求項37】

前記デュアルマトリックス複合材は、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、フルオロポリマーカプセル化ビニル芳香族コポリマー、ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸カリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、あるいはこれらの難燃剤の少なくとも1つを含む組み合わせである難燃剤は含まないことを特徴とする請求項36に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

本開示は、強化熱可塑性物品に関し、特に、熱成形可能なポリイミド繊維強化物品、該熱成形可能な物品製造用の組成物、製造方法、物品およびその利用に関する。

【0002】

50

強化繊維を含む熱可塑性物品は、商業用航空機、船舶および列車などの輸送手段の内装に採用される部品の製造用として、その使用は益々拡大している。そのような材料、特に、航空機に使用される材料としては、優れた難燃性を有していることと、炎に暴露時に熱と煙の放出量が少ないことが望ましい。米国連邦航空規則（FAR）では、航空機の内装に使用されるパネルの対象となる特定の難燃性として、少なくとも、低発熱速度（OSU 65 / 65 規格と呼ぶ）、低煙密度および燃焼生成物の低毒性が挙げられている。これらはしばしば、航空機インテリアパネルの燃焼 - 発煙 - 毒性（FST）要件と呼ばれる。パネルを構成する多くの材料では、パネルに付加的な層を追加して初めてこれらの要件を満たすことができるが、それには、材料費や人件費がさらにかかり、パネル重量も増える。可視表面に外観上の仕上げを施そうとすると、さらに手作業が必要となり得る。強化繊維を含む熱可塑性物品の製造に有用な材料は、FST要件を満たすに加えて、一般に、該物品の形成に良好な加工性と、魅力的な表面仕上がり性、使用中あるいは二次作業中の割れ易さを最小化する靱性、耐候性、および所望される場合は透明性などの望ましい物性も有している。

10

20

30

40

50

#### 【0003】

従って、当分野では、発熱速度と煙密度が低い強化熱可塑性熱成形物品の製造に有用な材料が引き続き求められている。また、こうした材料の燃焼生成物が低毒性であることも望ましい。また、該熱成形物品が製造される強化熱成形用物品が効率的および経済的に製造できれば好都合であろう。また、該熱成形物品が、靱性、耐候性および耐薬品性の1つまたは複数、および洗浄の容易性を備えていればさらに好都合であろう。

#### 【発明の開示】

#### 【0004】

本発明は、多孔質の圧縮可能な物品製造用組成物であって、複数の強化繊維と、複数のポリイミド繊維と、複数の高分子バインダー繊維と、の組み合わせを含み、前記高分子バインダー繊維の融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする組成物に関する。

#### 【0005】

別の実施形態では、本発明は、多孔質物品の形成方法であって、請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の組成物の懸濁を含む層を液中に形成するステップと、前記懸濁から前記液を少なくとも部分的に除去して織物を形成するステップと、前記織物から残留する液をすべて除去し、前記ポリイミドは溶融させずに前記高分子バインダー繊維を溶融させるに十分な条件下で前記織物を加熱するステップと、前記加熱した織物を冷却して多孔質マトリックスを形成するステップと、を備え、前記多孔質物品は、前記高分子バインダーのマトリックス中に、前記強化繊維と前記ポリイミド繊維との網状組織を含むことを特徴とする方法に関する。

#### 【0006】

別の実施形態では、本発明は、複数の強化繊維と複数のポリイミド繊維から成る網状組織と、前記網状組織上に堆積された、溶融および冷却された高分子バインダー繊維を含むマトリックスと、を含み、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする多孔質物品に関する。

#### 【0007】

別の実施形態では、本発明は、デュアルマトリックス複合材の形成方法であって、前記ポリイミド繊維を溶融させて前記網状組織を圧密化するに十分な条件下で、キャリア（carrier）層上に堆積された請求項8乃至請求項10のいずれかに記載の多孔質物品の少なくとも1つを加熱・圧縮するステップと、加圧下で、前記加熱・圧縮された物品とキャリア層とを冷却して、複数の強化繊維を含む網状組織と、溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含む前記デュアルマトリックス複合材を形成するステップと、を備え、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低いことを特徴とする方法に関する。

#### 【0008】

別の実施形態では、本発明は、複数の強化繊維を含む網状組織と、溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含む熱成形可能なデュアルマトリックス複合材であって、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低く、前記デュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は $3^{\circ}$ 以上であることを特徴とする複合材に関する。

【0009】

別の実施形態では、本発明は、前記デュアルマトリックス複合材を熱成形して前記物品を形成するステップを備える物品の形成方法に関する。

【0010】

別の実施形態では、本発明は、熱成形されたデュアルマトリックス複合材を含む物品に関する。

10

【0011】

別の実施形態では、本発明は、金属繊維、金属化無機繊維、金属化合成繊維、ガラス繊維、グラファイト繊維、炭素繊維、セラミック繊維、鉱物繊維、玄武岩繊維、融点が前記ポリイミドのそれより少なくとも $150^{\circ}$ 高いポリマー繊維およびこれらの組み合わせから選択された複数の強化繊維を含む網状組織と、(a)溶融および冷却されたポリイミド繊維と(b)溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含むデュアルマトリックス複合材であって、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低く、前記デュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は $3^{\circ}$ 以上であり、前記デュアルマトリックス複合材のロフトは、該複合材全体に亘って $30\%$ 以内であることを特徴とする複合材に関する。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明者らは、発熱速度と煙密度が小さな物品に熱成形できる、強化熱可塑性熱成形可能物品(以後、「デュアルマトリックス複合材」と呼ぶ)を開発した。ある実施形態では、該熱成形可能な物品の燃焼生成物の毒性は低い。該デュアルマトリックス複合材を製造するために、強化繊維と、ポリイミド繊維と、高分子バインダー繊維との組み合わせを含む組成物から多孔質マットを形成する。該高分子バインダー繊維の融点はポリイミド繊維のそれより低く、該高分子バインダー繊維は効果的に溶融させるがポリイミド繊維は溶融させない温度で、これら3つの繊維成分の組み合わせを加熱することによって該多孔質マットが形成される。該高分子バインダーは、冷却後のマットに強度を与える第1のマトリックスを形成する。その後、圧縮しながら、ポリイミドを溶融させ第2のマトリックスを形成するに十分な温度まで加熱することによって多孔質マットを圧密化し、該デュアルマトリックス複合材を形成する。前記3つの繊維成分の組み合わせを用いることによって、多孔質マット内の成分は均一に混合・分配されて、断面がより薄いマットが得られる。また、前記選択されたポリマーは十分に安定であり、処理温度または形成温度までの繰り返し加熱にも、最小の酸化だけで耐える。該多孔質マットの特性および組成は、例えば、強化繊維と高分子バインダーのタイプ、大きさおよび量を変えることにより、必要に応じて変更できる。重要なことは、該高分子バインダーによって最終の熱成形製品のFST特性は低下せず、最終の熱成形製品が、追加の層や添加剤を必要とせずに、要求されるFST特性をすべて満たすことである。

30

40

【0013】

前記多孔質マットから形成されたデュアルマトリックス複合材のロフト度は $3^{\circ}$ 以上であり、マットの厚み全体に亘って非常に均一である。該デュアルマトリックス複合材は熱成形されて、例えば、物品が得られる。このように、該デュアルマトリックス複合材は、低発熱、低煙密度およびまたは低レベルの毒性燃焼副生成物というFAR要件を満たす部品の製造に使用される。ある実施形態では、該デュアルマトリックス複合材は次の基準を満たす。(1)FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、最大発熱量が $65\text{ kW/m}^2$ 未満;(2)FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、2分間合計発熱量が $65\text{ kW}\times\text{分}/\text{m}^2$ 以下;ASTM E-662(FAR/JAR25.

50

853)に基づき、4分間で測定したNBS光学煙密度が200未満。

【0014】

単数表現は、文脈上明らかにそうでない場合以外は、複数も包含する。同じ特性あるいは成分に関するすべての範囲の終了点は独立に組み合わせ可能であり、列挙された終了点を含む。「組み合わせ」は、配合物、混合物、合金、反応生成物などを含む。「およびその組み合わせ」は、指定された成分、およびまたは、特定の指定されていないが、実質的に同じ機能を有する他の成分も包含する。

【0015】

作用例を除き、あるいは別途明示がある場合を除き、明細書および請求項で用いられている分量や反応条件等に言及する数字や表現は、すべての場合について「約」で修飾されるものと理解されたい。本出願においては種々の数値範囲が示されている。これらの範囲は連続的であり、最小値と最大値間のすべての数値を含む。同じ特性または成分に関するすべての範囲の終了点は独立に組み合わせ可能であり、列挙された終了点を含む。別途明示された場合を除き、本明細書のこうした種々の数値範囲は近似である。「0を超え」ある値までとは、指定された成分が、0を超え、指定された大きな量まで（それを含む）存在することを意味する。

10

【0016】

本明細書で用いられる「融点」は、結晶性ポリマーの融点、あるいは非晶質ポリマーのガラス転移温度または軟化温度を指す。

20

【0017】

本明細書では、化合物は標準名称法で記載される。2つの文字または記号間以外のダッシュ（“-”）は、置換基の接続点を示す。例えば、-CHOは、カルボニル（C=O）基の炭素を通して接続する。本明細書で使用される「アルキル」は、直鎖または分枝鎖の一価炭化水素基を指し；「アルキレン」は、直鎖または分枝鎖の二価炭化水素基を指し；「アルキリデン」は、2つの価数が単一の共通の炭素原子上にある直鎖または分枝鎖の二価炭化水素基を指し；「アルケニル」は、炭素-炭素二重結合で結合された少なくとも2つの炭素を有する直鎖または分枝鎖の一価炭化水素基を指し；「シクロアルキル」は、少なくとも3個の炭素原子を有する非芳香族の一価単環式または複環式炭化水素基を指し、  
「シクロアルキレン」は、少なくとも3個の炭素原子を有し、不飽和度が少なくとも1の非芳香族の脂環式二価炭化水素基を指し；「アリール」は、芳香環（1つまたは複数）に炭素だけを含む一価の芳香族基を指し；「アリーレン」は、芳香環（1つまたは複数）に炭素だけを含む二価の芳香族基を指し；「アルキルアリール」は、上記で定義したアルキル基で置換されたアリール基を指し、典型的には4-メチルフェニルであり；「アリールアルキル」は、上記で定義したアリール基で置換されたアルキル基であり、典型的にはベンジルであり；「アシル」は、表示された数の炭素原子がカルボニル炭素橋（-C(=O)-）を通して接続する上記で定義されたアルキル基を指し；「アルコキシ」は、表示された数の炭素原子が酸素橋（-O-）を通して接続する上記で定義されたアルキル基を指し；「アリーロキシ」は、表示された数の炭素原子が酸素橋（-O-）を通して接続する上記で定義されたアリール基を指す。

30

【0018】

別途明示された場合を除き、前述の基のそれぞれは、置換基が該化合物の合成、安定性または使用に著しい悪影響を及ぼさない限り、置換されていてもされていなくてもよい。本明細書での「置換された」は、指定された原子または基上の任意の、少なくとも1つの水素が、その原子の正常な価数を超過しない限り、別の基で置き換えられたことを意味する。該置換基がオキソ（=O）の場合、該原子上の2つの水素が置き換えられる。置換基およびまたは変数の組み合わせは、該置換基が化合物の合成または使用に著しい悪影響を及ぼさない限り許容される。

40

【0019】

上記のように、3つの異なるタイプの繊維を有する組成物を使用して多孔質マットを形成し、次にそれを圧密化して前記デュアルマトリックス複合材を得る。該多孔質マット形

50

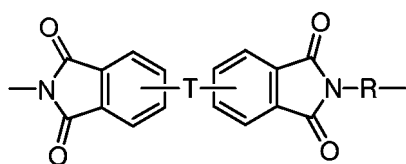


【 0 0 2 0 】

【 0 0 2 1 】

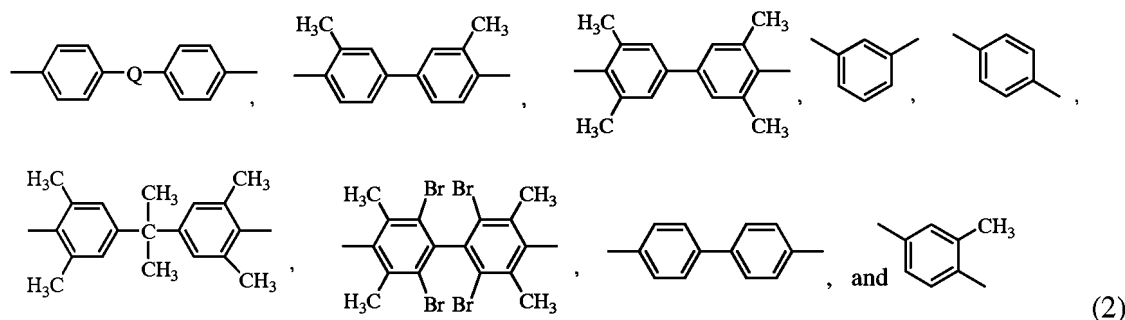
【 0 0 2 2 】

【化 1】



(1)

【化 2】

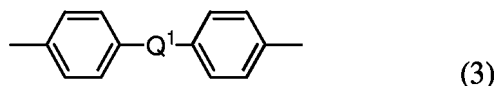


式中、Qは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-C_{\nu}H_{2-\nu}-$ （

y は 1 ~ 20 の整数)、および上記で定義したパーフルオロアルキレン基を含む、これらのハロゲン化誘導体を含む二価部分であり；

R は、式(3)の二価基である。

【化3】



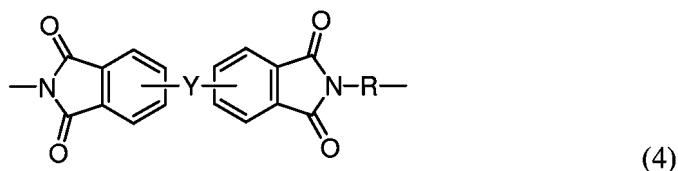
式中、Q は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-C_yH_{2y}-$  ( $y$  は 1 ~ 5 の整数)、およびパーフルオロアルキレン基を含むこれらのハロゲン化誘導体などの二価部分である。

10

【0023】

別の特定の実施形態では、前記ポリエーテルイミドスルホンは、式(4)の構造単位を 2 個以上、特定的には 10 ~ 1,000 個、より特定的には 10 ~ 500 個含み得る。

【化4】



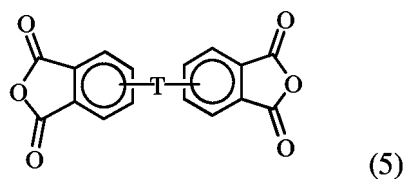
20

ここで、式(1)の Y モルと R モルの合計の 50 モル% 超が  $-SO_2-$  基を含むという条件で、Y は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  または式  $-O-Z-O-$  の基であり、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  または式  $-O-Z-O-$  基の二価結合は 3, 3'、3, 4'、4, 3' または 4, 4' 位置に存在し、Z は、上記に定義した式(2)の二価基であり、R は、上記で定義した式(3)の二価基である。

【0024】

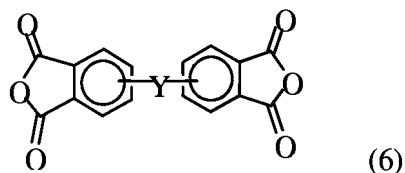
前記ポリエーテルイミドおよびポリエーテルイミドスルホンは、これに限定されないが、式(5)または式(6)の芳香族二無水物と式(7)の有機ジアミンとの反応を含む種々の方法で調製できる。

【化5】



30

【化6】



40



式中、R、T および Y は上記に定義した通りである。

【0025】

式(5)の特定の芳香族二無水物の例としては、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェ

50

ノキシ)ベンゾフェノン二無水物、2, 2 - ビス[4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、4, 4' - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4, 4' - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物、4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ) - 4' - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニル - 2, 2 - プロパン二無水物、4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ) - 4' - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物、4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ) - 4' - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物および4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ) - 4' - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゾフェノン二無水物が挙げられる。これらのものの少なくとも1つを含む組み合わせも使用できる。

10

#### 【0026】

式(6)のスルホン基を含む特定の芳香族二無水物の例としては、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4 - (2, 3 - ジカルボキシフェノキシ) - 4' - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルエーテル二無水物が挙げられる。これらのものの少なくとも1つを含む組み合わせも使用できる。また、前記ポリエーテルイミドスルホンは、式(5)および式(6)の二無水物の組み合わせを使用して調製できる。

20

#### 【0027】

式(7)のアミン化合物の例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1, 12 - ドデカンジアミン、1, 18 - オクタデカンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、4 - メチルノナメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、2, 2 - ジメチルプロピレンジアミン、N - メチル - ビス(3 - アミノプロピル)アミン、3 - メトキシヘキサメチレンジアミン、1, 2 - ビス(3 - アミノプロピル)エタン、ビス(3 - アミノプロピル)スルフィド、1, 4 - シクロヘキサンジアミン、ビス - (4 - アミノシクロヘキシル)メタン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、2, 4 - ジアミノトルエン、2, 6 - ジアミノトルエン、m - キシレンジアミン、p - キシレンジアミン、2 - メチル - 4, 6 - ジエチル - 1, 3 - フェニレン - ジアミン、5 - メチル - 4, 6 - ジエチル - 1, 3 - フェニレン - ジアミン、ベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、1, 5 - ジアミノナフタレン、ビス(4 - アミノフェニル)メタン、ビス(2 - クロロ - 4 - アミノ - 3, 5 - ジエチルフェニル)メタン、ビス(4 - アミノフェニル)プロパン、2, 4 - ビス(b - アミノ - t - プチル)トルエン、ビス(p - b - アミノ - t - プチルフェニル)エーテル、ビス(p - b - メチル - o - アミノフェニル)ベンゼン、ビス(p - b - メチル - o - アミノペンチル)ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - イソプロピルベンゼン、ビス(4 - アミノフェニル)エーテルおよび1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンが挙げられる。これらのアミン類の混合物も使用できる。

30

40

#### 【0028】

スルホン基を含む式(7)のアミン化合物の例としては、これに限定されないが、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)およびビス(アミノフェノキシフェニル)スルホン(BAPS)が挙げられる。これらのアミン類の任意のものを含む組み合わせも使用できる。

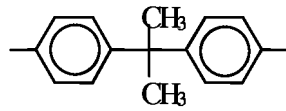
#### 【0029】

ある実施形態では、前記ポリエーテルイミドは、式(1)の構造単位である。式(1)において、Rはそれぞれ独立に、p - フェニレン、m - フェニレンまたはこれらのものを

50

少なくとも1つ含む混合物であり；Tは、式 - O - Z - O - の基であって、この基の二価結合は3，3'位置にあり、Zは式(8)の二価基である。

【化7】



(8).

【0030】

前記ポリエーテルイミドとポリエーテルイミドスルホンの質量平均分子量(Mw)は5,000~80,000ダルトンである。質量平均分子量は、ポリスチレン標準を用いたゲル透過クロマトグラフィによって測定できる。代表的なポリエーテルイミドは、Sabic Innovative Materials社(Pittsfield, Massachusetts)社からULTEM(登録商標)の商標で販売されているが、この中には、これに限定されないが、ULTEM(登録商標)1000樹脂(数平均分子量(Mn)21,000g/モル、Mw54,000g/モル、分散度2.5)、ULTEM(登録商標)1010樹脂(Mn19,000g/モル、Mw47,000g/モル、分散度2.5)およびULTEM(登録商標)9011樹脂(Mn19,000g/モル、Mw47,000g/モル、分散度2.5)が含まれる。

10

【0031】

前記ポリイミド繊維は最長で5~75mmに、特定的には6~60mmに、より特定的には7~50mmに、さらにより特定的には10~40mmにできる。また、不連続の強化繊維は5~125μmに、特定的には10~100μmにできる。

20

【0032】

前記高分子バインダー繊維によって、前記デュアルポリマーマトリックスには、別のポリマーが提供される。該高分子バインダーは前記多孔質マットの形成中に溶融するため、融点がポリエーテルイミドのそれより低くなるように選択される。例えば、高分子バインダーの融点は、ポリイミドのそれより少なくとも10低いものにでき、特定的には少なくとも20低いものにでき、さらにより特定的には少なくとも20低いものにできる。該高分子バインダーはさらに、ポリイミドおよび強化繊維と適合するように選択される。高分子バインダーはさらに、前記デュアルマトリックス複合材の発熱量、光学煙密度およびまたは燃焼生成物毒性に著しく寄与しないように選択されることが好ましい。これらの基準を満たせる可能性のある高分子バインダーとしては、熱可塑性ポリオレフィン配合物、ポリビニルポリマー、ブタジエンポリマー、アクリルポリマー、シリコンポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリアリールスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレン-スルフィド、ポリエーテル、ポリエーテルケトンおよびポリエーテルスルホン、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、該高分子バインダーは、ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマー、ポリエステル、ポリエステル-ポリエーテルイミド配合物、これらのいずれかの複合繊維、あるいはこれらの組み合わせである。

30

40

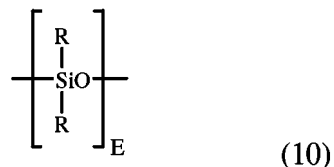
【0033】

前記ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーは、シロキサン単位と、芳香族カーボネート単位を含み得るアリレートエステル単位と、を含む。

【0034】

前記シロキサン単位はポリシロキサンプロック中のコポリマー中に存在し、式(10)のようなシロキサン繰り返し単位を含む。

## 【化 8】



式中、R はそれぞれ独立に、同じかまたは異なる C<sub>1</sub> - C<sub>13</sub> 一価有機基である。例えば、R は、C<sub>1</sub> - C<sub>13</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>13</sub> アルコキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>13</sub> アルケニル基、C<sub>2</sub> - C<sub>13</sub> アルケニルオキシ、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> シクロアルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub> シクロアルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub> アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> アリールオキシ、C<sub>7</sub> - C<sub>13</sub> アリールアルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>13</sub> アルアルコキシ、C<sub>7</sub> - C<sub>13</sub> アルキルアリールあるいは C<sub>7</sub> - C<sub>13</sub> アルキルアリールオキシであり得る。これらの基は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素またはこれらの組み合わせで、完全にあるいは部分的にハロゲン化され得る。透明なポリシロキサン - ポリカーボネートが望ましいある実施形態では、R はハロゲンで置換されていない。これらの R 基の組み合わせも同じコポリマーに使用できる。

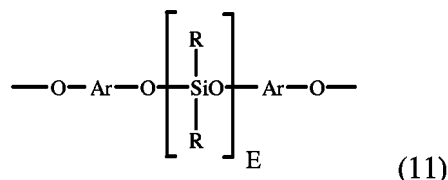
10

## 【0035】

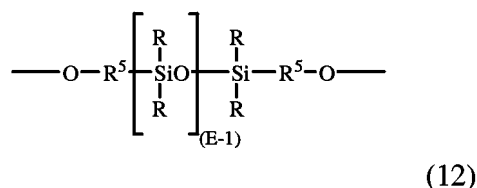
式(10)の E の値は、考察するように、組成物中の各成分のタイプと相対量、および該組成物の所望の特性に応じて変わり得る。一般に、E の平均値は 5 ~ 50 であり、特定のには 5 ~ 約 40 であり、より特定のには 10 ~ 30 である。ある実施形態では、前記ポリシロキサンプロックは式(11)または式(12)である。

20

## 【化 9】



## 【化 10】



30

式中、E は上記に定義した通りであり、R はそれぞれ同じであっても違っていてもよく、上記で定義した通りである。Ar は同じであっても違っていてもよく、骨格が芳香族部分に直接結合した置換または未置換 C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> アリーレン基である。式(11)の Ar 基は、下式(14)の C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> ジヒドロキシアリーレン化合物から誘導でき、例えば、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)オクタン、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)n - ブタン、2,2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 1 - メチルフェニル)プロパン、1,1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4 - ヒドロキシフェニルスルフィド)および 1,1 - ビス(4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)プロパンであり得る。これらの化合物の少なくとも 1 つを含む組み合わせも使用できる。R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> 二価有機基であり、例えば C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> 二価脂肪族基である。

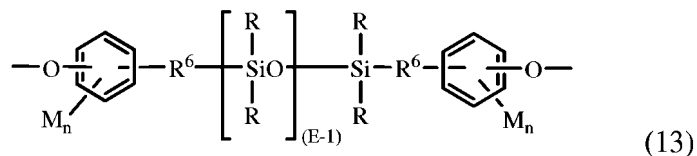
40

## 【0036】

特定の実施形態では、前記ポリシロキサンプロックは式(13)である。

50

## 【化 1 1】



式中、R と E は上に定義された通りであり；R<sup>6</sup> は C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> 二価脂肪族基であり；M はそれぞれ同じであっても違っていてもよく、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキルチオ、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> アルケニルオキシ基、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> シクロアルキル、C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> シクロアルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>10</sub> アリールオキシ、C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub> アラルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub> アルアルコキシ、C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub> アルキルアリールまたは C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub> アルキルアリールオキシであり得、n はそれぞれ独立に 0、1、2、3、または 4 である。ある実施形態では、M は、臭素または塩素、メチル、エチルまたはプロピルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシまたはプロポキシなどのアルコキシ基、あるいは、フェニル、クロロフェニルまたはトリルなどのアリール基であり；R<sup>2</sup> は、ジメチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基であり；R は、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキル、トリフルオロプロピルなどのハロアルキル、シアノアルキル、あるいは、フェニル、クロロフェニルまたはトリルなどのアリールである。別の実施形態では、R は、メチル、メチルとトリフルオロプロピルの組み合わせ、またはメチルとフェニルの組み合わせである。さらに別の実施形態では、M はメトキシであり、n は 1 であり、R<sup>2</sup> は C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 二価脂肪族基であり、R はメチルである。

10

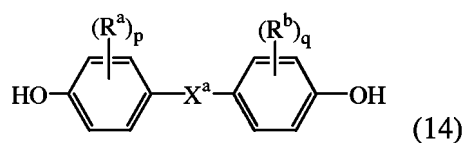
20

## 【0037】

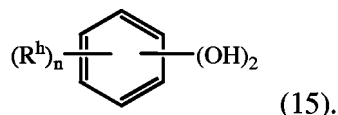
前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、ポリエステルブロック、特に、選択的にカーボネート単位を含むポリアリレートエステルブロックを含む。該ポリアリレートエステルブロックのアリレートエステル単位は、1 当量のイソフタル酸誘導体およびまたはテレフタル酸誘導体の一均等物と、式 HO - R<sup>1</sup> - OH、特に、式 (14) または式 (15) の芳香族ジヒドロキシ化合物との反応生成物から誘導され得る。

30

## 【化 1 2】



## 【化 1 3】



40

## 【0038】

式 (14) において、R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> はそれぞれ独立に、ハロゲン原子または一価炭化水素基であり；p と q はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数であり；X<sup>a</sup> は、2 つのヒドロキシ置換芳香族基を結合する架橋基であり、各 C<sub>6</sub> アリーレン基の該架橋基とヒドロキシ置換基は、C<sub>6</sub> アリーレン基上で互いにオルト、メタまたはパラ（特定的にはパラ）に配置されている。ある実施形態では、該架橋基 X<sup>a</sup> は、-C(R<sup>c</sup>)(R<sup>d</sup>)- または -C(=R<sup>e</sup>)- (式中、R<sup>c</sup> および R<sup>d</sup> はそれぞれ独立に、水素原子または一価の直鎖または環式炭化水素基、R<sup>e</sup> は二価炭化水素基)、単結合、-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)<sub>2</sub>-、-C(O)- または C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 有機基である。前記 C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 有機架橋基は、環式または非環式であり、芳香族または非芳香族であり、ハロゲンなどのヘテロ原子、酸素、窒素、硫黄、シリコンまたはリンをさらに含み得る。前記 C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> 有機基は、これ

50

に結合する  $C_6$  アリーレン基が互いに共通のアルキリデン炭素かまたは  $C_{1-18}$  有機架橋基の異なる炭素に結合されるように配置され得る。一実施形態では、 $p$  と  $q$  はそれぞれ 1 であり、 $R^a$  および  $R^b$  はそれぞれ  $C_{1-3}$  アルキル基であり、特定的には、各アルキレン基上のヒドロキシ基に対してメタに配置されたメチルである。別の実施形態では、 $X^a$  は、 $C_{1-18}$  アルキレン基、 $C_{3-18}$  シクロアルキレン基、縮合  $C_{6-18}$  シクロアルキレン基、あるいは式  $-B^1-W-B^2-$  基（式中、 $B^1$  と  $B^2$  は同じであっても違っていてもよい  $C_{1-6}$  アルキレン基、 $W$  は  $C_{3-12}$  シクロアルキリデン基または  $C_{6-16}$  アリーレン基）である。

#### 【0039】

式 (15) 中、 $R^h$  はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 $C_{1-10}$  アルキル基などの  $C_{1-10}$  ヒドロカルビル、ハロゲン置換された  $C_{1-10}$  アルキル基、 $C_{6-10}$  アリール基またはハロゲン置換された  $C_{6-10}$  アリール基であり、 $n$  は 0 ~ 4 である。通常、該ハロゲンは臭素である。

10

#### 【0040】

特定の芳香族ジヒドロキシ化合物の例としては以下のものが挙げられる。4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、1, 6 - ジオキシナフタレン、2, 6 - ジオキシナフタレン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - ナフチルメタン、1, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - ブロモフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)イソブテン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、トランス - 2, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブテン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アダマンタン、 $\alpha, \alpha'$  - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)トルエン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)アセトニトリル、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 -  $n$  - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - *sec* - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - *t* - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エチレン、1, 1 - ジブロモ - 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エチレン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス(5 - フェノキシ - 4 - ヒドロキシフェニル)エチレン、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブタノン、1, 6 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、エチレングリコールビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、9, 9 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フッ素、2, 7 - ジヒドロキシピレン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3', 3' - テトラメチルスピロ(ビス)インダン(「スピロビインダンビスフェノール」)、3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フタルイミド、2, 6 - ジヒドロキシジベンゾ - *p* - ダイオキシン、2, 6 - ジヒドロキシチアントレン、2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、2, 7 - ジヒドロキシ - 9, 10 - ジメチルフェナジン、3, 6 - ジヒドロキシジベンゾフラン、3, 6 - ジヒドロキシジベンゾチオフエンおよび 2, 7 - ジヒドロキシカルバゾール、レゾルシノール、5 - メチルレゾルシノール、5 - エチルレゾルシノール、5 - プロピルレゾルシノール、5 - ブチルレゾルシノール、

20

30

40

50

5 - t - ブチルレゾルシノール、5 - フェニルレゾルシノール、5 - クミルレゾルシノール、2, 4, 5, 6 - テトラフルオロレゾルシノール、2, 4, 5, 6 - テトラブロモレゾルシノールなどの置換レゾルシノール化合物；カテコール；ヒドロキノン；2 - メチルヒドロキノン、2 - エチルヒドロキノン、2 - プロピルヒドロキノン、2 - ブチルヒドロキノン、2 - t - ブチルヒドロキノン、2 - フェニルヒドロキノン、2 - クミルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラメチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラ - t - ブチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラブロモヒドロキノンなど、あるいは、これらのジヒドロキシ化合物の少なくとも1つを含む組み合わせである。

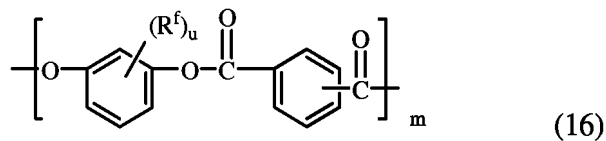
#### 【0041】

式(14)のビスフェノール化合物の特定の例としては、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(以後、「ビスフェノールA」または「BPA」)、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)n - ブタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル)プロパン、3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2 - フェニル - 3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フタルイミジン(PPPBP)および1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル)シクロヘキサン(DMBPC)などが挙げられる。式(15)の化合物の特定の例には、5 - メチルレゾルシノール、ヒドロキノンおよび2 - メチルヒドロキノンが含まれる。これらのジヒドロキシ化合物の少なくとも1つを含む組み合わせも使用できる。

#### 【0042】

前記ポリアリレートエステルブロックは、式(16)中に示されるような100モル%のアリレートエステル単位を含むことができる。

#### 【化14】



式中、R<sup>f</sup>およびuは式(15)で定義したものであり、mは4以上である。ある実施形態では、mは4 ~ 50であり、特定のには5 ~ 30であり、より特定のには5 ~ 25であり、さらにより特定のには10 ~ 20である。また、ある実施形態では、mは100以下であり、特定のには90以下であり、より特定のには70以下であり、さらにより特定のには50以下である。mに対する低終了点の値および高終了点の値は独立に組み合わせ可能であることは理解されるであろう。別の実施形態では、イソフタレートとテレフタレートのモル比は、約0.25 : 1 ~ 約4.0 : 1であり得る。

#### 【0043】

典型的なアリレートエステル単位は、イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノールエステル単位、イソフタレート - テレフタレート - ビスフェノールAエステル単位またはこれらの組み合わせなどの芳香族ポリエステル単位である。特定のアリレートエステル単位には、ポリ(イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノール)エステル、ポリ(イソフタレート - テレフタレート - ビスフェノール - A)エステル、ポリ[(イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノール)エステル - co - (イソフタレート - テレフタレート - ビスフェノール - A)]エステルまたはこれらの組み合わせが含まれる。ある実施形態では、有用なアリレートエステル単位は、ポリ(イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノール)エステルである。ある実施形態では、該アリレートエステル単位は、イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノールエステル単位を、該ポリアリレート単

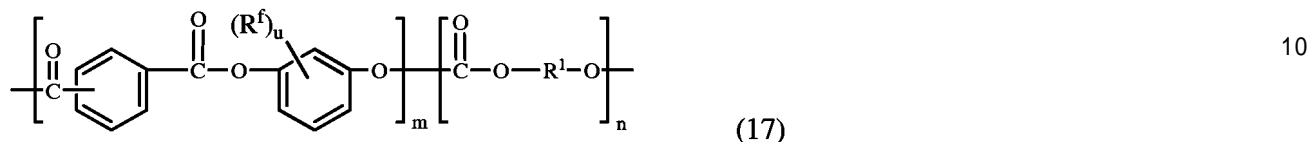


位中のエステル単位の合計モル数に対して 95 モル % 以上、特定的には 99 モル % 以上、より特定的には 99.5 モル % 以上含む。別の実施形態では、該アリレートエステル単位は、例えばアルキル、アルコキシまたはアルキレン置換基などの非芳香族炭化水素含有置換基で置換されていない。

【0044】

あるいは、該ポリアリレートエステルブロックは、アリレートエステル単位と、式(17)に示されるカーボネート単位とを含むポリエステルカーボネートブロックである。

【化15】

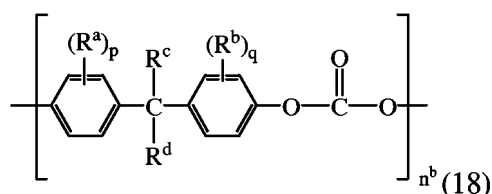


式中、 $\text{R}^f$ 、 $u$ および $m$ は式(16)で定義したものであり、 $\text{R}^1$ はそれぞれ独立に、式 $\text{HO}-\text{R}^1-\text{OH}$ の芳香族ジヒドロキシ化合物、特に、式(14)または式(15)の芳香族ジヒドロキシ化合物であり、 $n$ は1以上である。ある実施形態では、 $m$ は3~50、特定的には5~25、より特定的には5~20であり； $n$ は50以下、特定的には25以下、より特定的には20以下である。 $n$ に対する終了点の値は独立に組み合わせ可能であることは理解されるであろう。ある実施形態では、 $m$ は5~75、特定的には5~30、より特定的には10~25であり、 $n$ は20未満である。特定の実施形態では、 $m$ は5~75、 $n$ は3~50であり、あるいは、 $m$ は10~25、 $n$ は5~20である。ある実施形態では、前記イソフタレート-テレフタレートエステル単位と前記ポリエステルカーボネートブロック中のカーボネート単位とのモル比は、100:0~50:50、特定的には95:5~60:40、より特定的には90:10~70:30であり得る。

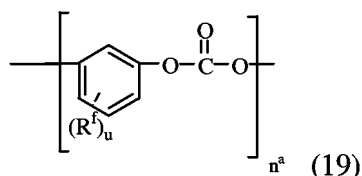
【0045】

特定の実施形態では、前記ポリエステルカーボネート単位は、式(18)のビスフェノールカーボネート単位(式(14)のビスフェノールから誘導)と、およびまたは、式(19)のレゾルシノールカーボネート単位(式(15)のレゾルシノールから誘導)とを含む。

【化16】



【化17】



式中、 $\text{R}^a$ および $\text{R}^b$ はそれぞれ独立に $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_8$ アルキルであり、 $\text{R}^c$ および $\text{R}^d$ は独立に、 $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_8$ アルキルまたは $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_8$ シクロアルキレンであり、 $p$ および $q$ は0~4であり、 $n^b$ は1以上であり； $\text{R}^f$ および $u$ は上記に記載した通りであり、 $n^a$ は1以上である。該ポリエステルカーボネート単位は、式(18)のビスフェノールカーボネート単位と式(19)のレゾルシノールカーボネート単位とをモル比で0:100~99:1の範囲で、特定的には20:80~80:20の範囲で含む。特定の実施形態では、該ポリエステルカーボネートブロックは、レゾルシノール(すなわち1,3-ジヒドロキシベンゼン

ン)または、レゾルシノールとビスフェノール - A とを含む組み合わせから誘導され、より特定のには、該ポリエステルカーボネートブロックは、ポリ(イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノールエステル) - co - (レゾルシノールカーボネート) - co - (ビスフェノール - A カルボネート)である。

【0046】

ある実施形態では、前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーのポリエステルカーボネートブロックは、50 ~ 100 モル%の、特定のには58 ~ 90 モル%のアリレートエステル単位と; 0 ~ 50 モル%の芳香族カーボネート単位(例えば、レゾルシノールカーボネート単位、ビスフェノールカーボネート単位および、脂肪族カーボネート単位などの他のカーボネート単位)と; 0 ~ 30 モル%の、特定のには5 ~ 20 モル%のレゾルシノールカーボネート単位と; 0 ~ 35 モル%の、特定のには5 ~ 35 モル%のビスフェノールカーボネート単位と、で構成される。

10

【0047】

前記ポリエステルカーボネート単位のMwは2,000 ~ 100,000 g / モル、特定のには3,000 ~ 75,000 g / モル、より特定のには4,000 ~ 50,000 g / モル、さらにより特定のには5,000 ~ 35,000 g / モル、さらにより特定のには17,000 ~ 30,000 g / モルであり得る。分子量は、架橋スチレン - ジビニルベンゼンカラムを用い、サンプル濃度を1 mg / mL、ポリカーボネート標準でキャリブレーションするGPCにより求められる。サンプルは、溶離剤としての塩化メチレンにより、流量約1.0 mL / 分で溶離される。

20

【0048】

前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、例えば、溶液重合、界面重合および熔融重合などの異なる方法による、式(11)、式(12)および式(13)の対応するジヒドロキシ化合物と、ジカルボン酸誘導体および式(14)と式(15)のジヒドロキシ化合物との反応などの、当分野で既知の方法により製造できる。例えば、該ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、非混和性の有機相と水相とを含む二相メディア中で、二酸誘導体と、二官能性ポリシロキサンポリマーと、ジヒドロキシ芳香族化合物と、必要に応じて、カルボニル源とを反応させるなどの界面重合で調製できる。重合反応へのこれらの成分の添加順序やタイミングを変えて、ポリマー骨格におけるポリシロキサンプロックの配置が異なるポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーが得られる。ポリシロキサンは、ポリエステル単位中のエステル単位内、ポリカーボネート単位中のカーボネート単位内、またはその両方に配置され得る。反応材料の特性、タイプおよび量は、例えば発熱速度、低煙、低毒性、ヘイズ、透明性、分子量、多分散性、ガラス転移温度、衝撃特性、延性、メルトフローレートおよび耐候性などの特定の所望の物性を有するポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーを得るように、当業者によって選択され得る。

30

【0049】

ある実施形態では、シロキサン単位が、前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマー組成物のポリマー骨格内の共有結合で結合したポリシロキサン単位で得られたとすると、該ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、シロキサン単位の合計モル%に対して、0.5 ~ 20 モル%の、特定のには1 ~ 10 モル%のシロキサン単位と、アリレートエステル単位と、選択的にカーボネート単位と、を含み得る。該ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、前記シロキサン単位が、該ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーのポリマー骨格内の共有結合で結合したポリシロキサン単位で得られたとすると、該ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーの全質量に対して、0.2 ~ 10 質量%の、特定のには0.2 ~ 6 質量%の、より特定のには0.2 ~ 5 質量%の、さらにより特定のには0.25 ~ 2 質量%のシロキサン単位を含む。別の実施形態では、該コポリマーは、0.2 ~ 10 質量%のシロキサン単位と、50 ~ 99.8 質量%のエステル単位と、0または0超 ~ 49.85 質量%のカーボネート単位とをさらに含むか、あるいは、0.3 ~ 3 質量%のポリシロキサン単位

40

50

と、60～96.7質量%のエステル単位と、3～40質量%のカーボネート単位とをさらに含み、ここで、ポリシロキサン単位とエステル単位とカーボネート単位の合計質量%は、該ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマー組成物の全質量の100質量%である。

#### 【0050】

前記ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーの固有粘度は、25のクロロホルム中で測定して0.3～1.5dl/gであり、特定的には0.45～1.0dl/gである。該ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーの質量平均分子量(Mw)は、架橋スチレン-ジビニルベンゼンカラムを用い、サンプル濃度を1mg/mL、ポリカーボネート標準でキャリブレーションするゲル透過フマトグラフィ(GPC)で測定して、10,000～100,000g/molである。

10

#### 【0051】

ある実施形態では、前記ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーは、メルトポリウムフローレート(MVR)(それは、所定の温度および荷重における熱可塑性ポリマーのオリフィスからの押出速度を測定したもの)で表される流動特性を有する。好適なポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーのMVRは、ASTM D1238-04に準拠し温度300、荷重1.2kgで測定して、0.5～80cc/10分であり得る。特定の実施形態では、典型的なポリカーボネートのMVRは、ASTM D1238-04に準拠し温度300、荷重1.2kgで測定して、0.5～100cc/10分であり、特定的には1～75cc/10分であり、より特定的には1～50cc/10分である。異なる流動特性を有するポリカーボネートを組み合わせて使用し、全体で所望の流動特性を実現できる。該ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーのT<sub>g</sub>は165より低く、特定的には160より低く、より特定的には155より低くできる。ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーの、前記ポリカーボネート単位に対するT<sub>g</sub>は115以上、特定的には120以上とすることができる。ある実施形態では、該ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーのメルトポリウムレート(MVR)は、ASTM D1238-04に準拠し、温度300、荷重1.2kgで測定して1～30cc/10分、特定的には1～20cc/10分であり、T<sub>g</sub>は120～160、特定的には125～155、より特定的には130～150である。

20

30

#### 【0052】

さらに、ある実施形態では、前記ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマー組成物の2分間総発熱速度は、米国連邦航空規則FAR25.853(d)に準拠し、FAR25.4の方法を用いて測定して、65kW-分/m<sup>2</sup>以下であり、最大発熱速度は65kW/m<sup>2</sup>未満である。ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマーは、SABIC Innovative Plastics社(Pittsfield, MA)から市販されている。

#### 【0053】

前記ポリイミドおよびまたはバインダー高分子は、繊維に形成される前に、添加剤が繊維の所望特性に著しく悪影響を及ぼさないように選択されることを条件として、この種のポリマー組成物に通常組み込まれる種々の添加剤で処方される。典型的な添加剤としては、充填材、触媒(例えば、耐衝撃性改良剤と該ポリエステル間の反応促進用のもの)、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線(UV)吸収剤、消光剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、帯電防止剤、染料、顔料および光効果添加剤などの視覚効果剤、難燃剤、防滴剤および放射線安定剤が挙げられる。添加剤の組み合わせも使用できる。これらの添加剤(任意の充填材は除く)の量は一般に、該組成物の全質量に対して0.005～20質量%であり、特定的には0.01～10質量%である。

40

#### 【0054】

特定の実施形態では、ある種の難燃剤、特に、リン、臭素およびまたは塩素を含む難燃剤は該組成物には含まれない。例えば有機ホスフェートなどの、非臭素化および非塩素化

50

リン含有難燃剤は、規制上の理由から、ある種の用途では望ましいものであり得る。別の特定の実施形態では、例えば、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム（リマー（R i m a r）塩）、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸テトラエチルアンモニウムおよびジフェニルスルホンスルホン酸カリウムなどの  $C_{1-16}$  アルキルスルホン酸塩；および例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよびバリウム塩）と、例えば、 $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$  および  $BaCO_3$  などのカルボン酸のアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩、あるいは、 $Li_3AlF_6$ 、 $BaSiF_6$ 、 $KBF_4$ 、 $K_3AlF_6$ 、 $KAlF_4$ 、 $K_2SiF_6$  およびまたは  $Na_3AlF_6$  などのフッ素アニオン錯体などの、例えばオキソアニオンなどの無機酸錯塩と、の反応で形成される塩、などの塩などの無機難燃剤は、該組成物には含まれない。

10

#### 【0055】

前記ポリイミドと高分子バインダーは、当分野で既知の方法で繊維に形成される。これらの繊維は強化繊維と組み合わせられて、マットなどの多孔質物品の製造用組成物が得られる。加熱および加圧下で該多孔質物品を圧密化することにより、その後熱成形されて、例えば航空機内装用パネルの製造に有用な物品が提供され得るデュアルマトリックス複合材が得られる。

#### 【0056】

特に、マットなどの多孔質の圧縮可能な物品の製造用組成物は、複数の強化繊維と、複数のポリイミド繊維と、複数の高分子バインダー繊維と、を含み、該高分子バインダー繊維の融点はポリイミド繊維のそれより低い。該組成物を熱処理して高分子バインダー繊維を選択的に溶融・流動させることにより、冷却時に高分子バインダーにより、隣接する繊維が互いに接着し、該高分子バインダーの溶融繊維を用いて互いに結合した、不連続でランダムに配向した強化繊維とポリイミド繊維の網状組織を含むマットが作られる。その後、該多孔質マットを加圧下で熱処理してポリイミド繊維を溶融・流動させることにより、冷却時に該熱可塑性組成物により隣接する繊維が互いに接着する。このように、強化繊維とデュアルポリマーマトリックス（高分子バインダーとポリイミド）が相互に接続した網状組織が形成される。このように調製された網状組織は、構造全体に亘って高い口フトと均一性を有する。

20

#### 【0057】

従って、多孔質マットの形成方法は、複数の強化繊維と、複数のポリイミド繊維と、複数の高分子バインダー繊維と、の組み合わせの懸濁を含む層を、例えば水性溶媒などの液中に形成するステップと、前記懸濁から前記液を少なくとも部分的に除去して織物を形成するステップと、前記織物から残留する水性溶媒をすべて除去し、前記ポリイミドは溶融させずに前記高分子バインダー繊維を溶融させるに十分な条件下で前記織物を加熱するステップと、前記加熱した織物を冷却して多孔質マットを形成するステップと、を備え、前記多孔質マットは、前記高分子バインダーのマトリックス中に、前記強化繊維と前記ポリイミド繊維との網状組織を含む。

30

#### 【0058】

前記強化繊維、ポリイミド繊維および高分子バインダー繊維は液メディア中で混合されて懸濁を形成するが、ここで、これらの繊維は、該メディア全体に亘って実質的に均一に懸濁・分布している。ある実施形態では、これらの繊維を水性メディア中に導入して混合し、スラリー、分散液、泡またはエマルジョンであり得る懸濁を得る。これらの繊維が水性メディア中で実質的に均一に分散するように混合し、攪拌することによって、これらの成分の分散を確立し維持できる。該懸濁に、分散剤、緩衝剤、抗凝固剤、界面活性剤など、およびこれらの組み合わせなどの添加剤をさらに含有させて、該懸濁の流動性、分散性、接着性あるいは他の特性を調整または改良できる。具体的には、該懸濁は、これらの繊維、水および界面活性剤を含む泡状懸濁であり得る。該懸濁の固形分質量%は1~99質量%であり得、特定のには2~50質量%であり得る。添加剤の量は、発泡、懸濁、流動などの所望の特性付与に効果的な量とすることができる。

40

50

## 【 0 0 5 9 】

該懸濁は、バッチモードで調製されて直接使用されるかまたは後の使用のために保管でき、あるいは連続製造方式で形成されるが、この場合には、成分をそれぞれ一度に混合して懸濁を形成し、この懸濁をすぐに使用する。

## 【 0 0 6 0 】

マットなどの多孔質物品を形成するために、該懸濁をスラリーとして多孔質表面、例えばワイヤーメッシュに塗布して、小さすぎるために多孔質表面上に残存できない液と懸濁成分とを、重力または減圧により多孔質表面を通して除去し、多孔質表面上に繊維分散物を含む層を残す。典型的な実施形態では、該多孔質表面は、細孔と適切な寸法とを有するコンベヤベルトであり、該分散メディアの塗布と液の除去後に、幅 2 m x 連続長さを有する繊維状マットが得られる。該分散メディアは、ヘッドボックスから分配されて多孔質表面に接触でき、これによって、実質的に均一の幅と厚みを有する分散メディアのコーティングが多孔質表面に塗布される。典型的には、分散メディアが塗布される側と反対側の多孔質表面を減圧して、残存する液およびまたは小粒子を多孔質表面を通して吸引し、実質的に乾燥した形態の織物を得る。ある実施形態では、加熱空気を該層マットを通過させることによりこの層を乾燥させて水分を除去する。

## 【 0 0 6 1 】

過剰な分散メディアおよびまたは水分を除去後に、繊維を含む非結合織物を熱処理して、例えばマットなどの多孔質物品を形成する。ある実施形態では、該織物は、炉内で加熱空気を通過させることにより加熱される。このように、織物は、空気の流動下、例えば 100 以上の温度の加熱空気で乾燥される。加熱温度は、前記高分子バインダーを実質的に軟化・溶融させるがポリイミドは軟化・溶融させないように、例えば 130 ~ 170 の温度に選択される。ある実施形態では、該加熱は、130 ~ 150 の温度のオープン内で加熱するステップと、次に、150 ~ 170 の温度で赤外線加熱するステップと、を備える。該織物の加熱中に、高分子バインダーが溶融・流動して、2つ以上の強化繊維とポリイミド繊維間に共通の接触（例えばブリッジ）を形成し、また、非流動状態までの冷却時に、これらの繊維との接着的結合を形成し、これによって前記多孔質物品が形成される。

## 【 0 0 6 2 】

該多孔質物品は、前記複数の強化繊維と複数のポリイミド繊維との網状組織と、前記網状組織上に堆積された、溶融および冷却された高分子バインダーを含むマトリックスと、を含み、前記高分子バインダーの融点は、前記ポリイミド繊維のそれより低い。該多孔質物品の単位面積当たりの質量は 90 ~ 500 g / m<sup>2</sup> にできる。あるいは、またはさらに、該多孔質物品の空隙率は約 0 体積 % 超に、特定のには約 5 体積 % ~ 約 95 体積 % に、より特定のには約 20 体積 % ~ 約 80 体積 % である。

## 【 0 0 6 3 】

デュアルマトリックス複合材は、前記ポリイミド繊維を溶融させて前記網状組織を圧縮化するに十分な条件下で、キャリア層上に堆積された多孔質物品の少なくとも1つを加熱・圧縮し；加圧下で、前記加熱・圧縮された物品とキャリア層とを冷却して、複数の強化繊維を含む網状組織と、溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダーとを含むマトリックスと、を含むデュアルマトリックス複合材が前記多孔質物品から形成され、ここで、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミド繊維のものより低い。

## 【 0 0 6 4 】

加熱は、ポリイミドを効果的に軟化させる温度、例えば 300 ~ 385 の温度、特定のには 330 ~ 365 の温度と、5 ~ 25 パール (bar) の圧力下、特定のには 8 ~ 15 パールの圧力下で行われる。該多孔質物品の加熱中にポリイミドは軟化し、これが流動して、2つ以上の強化繊維間に共通の接触（例えばブリッジ）を形成し得、また、非流動状態までの冷却時に、これらの繊維との接着的結合を形成し、これによってデュアルマトリックス複合材が形成される。熱処理と圧縮は、例えば、カレンダーロール、二重ベルト

ラミネーター、位置合わせプレス、多段プレス、オートクレーブおよびシートの積層や圧密化に使用されるものなどの他の装置を使用する種々の方法で行うことができ、これによって、ポリイミドが流動・湿潤できる。圧密化装置内の圧密化部品間の間隙は、未圧密化織物の寸法より小さく、十分に圧密化された織物の寸法より大きなものに設定されてもよく、これによって、織物はローラ通過後に膨張し、実質的に浸透性を維持できる。ある実施形態では、該間隙は、十分に圧密化された織物の寸法より約5%～約10%大きな寸法に設定される。また、該間隙は、後で再ロフトされて特別の物品または材料に形成される十分に圧密化された織物が得られるように設定されてもよい。十分に圧密化された織物とは、十分に圧縮されて実質的に空洞のない織物を意味する。十分に圧密化された織物では、空洞含有率が約5%未満であり、連続気泡構造は無視できるであろう。

10

**【0065】**

ある実施形態では、前記物品はマットである。2枚以上のマット、特定的には2～8枚のマットを重ねて、圧縮しながら熱処理できる。

**【0066】**

有利な特徴では、前記デュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は3°以上である。別の有利な特徴では、該デュアルマトリックス複合材のロフトは、該複合材全体に亘って1°以内である。あるいは、またはさらに、該デュアルマトリックス複合材のロフトは、該複合材全体に亘って30°以内である。ロフトは、該デュアルマトリックス複合材シートが、圧力されずに、ポリエーテルイミドの融点より高温に再加熱された直後に起こす膨張を、十分に圧密化されたシートの厚みと比較したものと理解される。それは、圧密中に生じたガラス繊維の摩耗の程度を示し、それによって、機械的強度と成形性の目安が得られる。該デュアルマトリックス複合材の製造所要時間は、数時間から数分へと、大きく短縮化される。

20

**【0067】**

一般に、該デュアルマトリックス複合材の空隙率は約10体積%未満であり、あるいは、前記多孔質物品の空隙率の約4体積%未満であり、特定的には約3体積%未満であり、さらにより特定的には約2体積%未満である。

**【0068】**

特定の実施形態では、デュアルマトリックス複合材は、金属繊維、金属化無機繊維、金属化合成繊維、ガラス繊維、グラファイト繊維、炭素繊維、セラミック繊維、鉱物繊維、玄武岩繊維、融点が前記ポリイミドのそれより少なくとも150℃高いポリマー繊維およびこれらの組み合わせから選択された複数の強化繊維を含む網状組織と、(a)溶融および冷却されたポリイミド繊維と(b)溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含み、前記高分子バインダーの融点はポリイミドのそれより低く、前記デュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は3°以上であり、前記デュアルマトリックス複合材のロフトは、該複合材全体に亘って30°以内である。ある実施形態では、該デュアルマトリックス複合材は、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、フルオロポリマーカプセル化ビニル芳香族コポリマー、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、トリクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム、あるいはこれらの難燃剤の少なくとも1つを含む組み合わせは含まない。

30

40

**【0069】**

熱可塑性材料、織布および不織布などを前記デュアルマトリックス複合材に積層して、2層以上の構造体を選択的に形成できる。該積層は、例えばスクリーン層などの、材料の1つまたは複数の選択的なトップ層と、およびまたは材料の1つまたは複数のボトム層とを、デュアルマトリックス複合材と同時にニップローラに供給することで実現される。その中を循環する水で冷却されるニップローラによって、加圧中の、従って該複合材を形成中の加熱構造物の温度が制御される。該繊維マットおよびまたは追加層の圧縮用ローラ圧を調整して、該構造物の最終特性を最大化できる。このように、接着層、バリア層、スクリーン層、補強層など、またはこれらの層の少なくとも1つを含む組み合わせなどの層をコア材料に適用できる。これらの層は、連続シート、フィルム、織布、不織布など、あるいは

50

これらを少なくとも1つ含む組み合わせであり得る。これらの層に有用な材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(エチレン-プロピレン)、ポリブチレン、接着性改良ポリエチレンなどのポリオレフィン類；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、PCTG、PETG、PCCDなどのポリエステル類；ナイロン6およびナイロン6,6などのポリアミド類；pMDI系ポリウレタンなどのポリウレタン類；など、あるいはこれらのものの少なくとも1つを含む組み合わせが挙げられる。

#### 【0070】

前記デュアルマトリックス複合材またはそれから調製される層構造体は、ロール化され、折り畳まれ、あるいはシートに形成される。該複合材を中間形態に切断あるいはロール化することもできる。切断されたデュアルマトリックス複合材およびまたは層構造体を成形し膨張させて、さらなる物品の製造に使用される所望の形状の物品を形成する。前記中間のロール化された、折り畳まれた、あるいはシート化されたデュアルマトリックス複合材または層構造体を、さらなる物品の製造のための製造プロセスにおける使用に適切な形状、寸法及び構造を有する物品にさらに成形できる。

10

#### 【0071】

該デュアルマトリックス複合材を用いる任意の適切な物品形成方法(例えば、熱成形、異型押出、ブロー成形、射出成形など)が考慮されるが、特別の実施形態では、該デュアルマトリックス複合材は、熱成形によって物品に形成されることが好都合であり、それによって、該物品の全体の製造コストが低減され得る。「熱成形」は、金型上の材料の逐次的または連続的な加熱と成形とを含んでおり、該材料は、最初はフィルム、シート、層などの形態であり、その後所望の形状に形成されるものであることは、広く知られている。所望の形状が得られた後、該形成された物品(例えば、パネルなどの航空機内装部品)は、その融点またはガラス転移温度以下に冷却される。典型的な熱成形方法としては、これに限定されないが、機械的な成形(例えばマッachドツール成形)、メンブレンアシスト圧力/真空成形、プラグアシストを備えたメンブレンアシスト圧力/真空成形などが挙げられる。外観的にも機能的にも有用な部品の成形を可能とするためには、延伸比が大きければ大きいほど、ロフト度を大きくする必要があることは注目される。

20

#### 【0072】

特別に有利な特徴では、該デュアルマトリックス複合材と該複合材から形成された物品は、航空運輸業界で現在要求される一定の難燃特性を満たす。ある実施形態では、該デュアルマトリックス複合材およびこの複合材を含む物品(熱成形シートおよび航空機内装部品、および本明細書で開示する他の物品を含む)は、下記の望ましい特性の少なくとも1つを有し得る：(1) FAR 25.853(OSU試験)に準拠して測定して、最大発熱量が  $65 \text{ kW/m}^2$  未満；(2) FAR 25.853(OSU試験)に準拠して測定して、2分間合計発熱量が  $65 \text{ kW} \times \text{分/m}^2$  以下；(3) ASTM E-662(FAR/JAR 25.853)に基づき、4分間で測定したNBS(National Board Standards)光学煙密度が200未満。ある実施形態では、これらの3つの特性すべてが満たされる。

30

#### 【0073】

特定の実施形態では、ある物品は、金属繊維、金属化無機繊維、金属化合成繊維、ガラス繊維、グラファイト繊維、炭素繊維、セラミック繊維、鉱物繊維、玄武岩繊維、融点の前記ポリイミドのそれより少なくとも150 高いポリマー繊維およびこれらの組み合わせから選択された複数の強化繊維を含む網状組織と、(a)溶融および冷却されたポリイミド繊維と(b)溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含むデュアルマトリックス複合材であって、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低く、前記デュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は3°以上であり、前記デュアルマトリックス複合材のロフトは、該複合材全体に亘って30%以内であり、前記複合材は、(1) FAR 25.853(OSU試験)に準拠して測定して、最大発熱までの時間(2) FAR 25.853(OSU試験)に準拠して測定して、2分間合計

40

50

発熱量および(3)ASTM E-662(FAR/JAR25.853)に準拠し4分間で測定して、NBS光学煙密度が200未満であることを特徴とする複合材を含む。

【0074】

別の実施形態では、前記燃焼生成物は非毒性、すなわち、前記デュアルマトリックス複合材とそれから形成される物品は、エアバス試験仕様書ATS1000.0001およびABD0031、およびボーイング標準仕様BS57239に記載される毒性要件をパスする毒性放出レベルである。ある実施形態では、該デュアルマトリックス複合材は、Drägerチューブ毒性試験(エアバスABD0031、ボーイングBS57239)に準拠した毒性ガス放出量が100ppm以下である。別の実施形態では、該デュアルマトリックス複合材は、Drägerチューブを使用して測定して、燃焼条件では、シアン化水素(HCN)が150ppm未満、一酸化炭素(CO)が3,500ppm未満、窒素酸化物(NOおよびNO<sub>2</sub>)が100ppm未満、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)が100ppm、塩化水素(HCl)が150ppm未満であり；非燃焼条件では、シアン化水素(HCN)が150ppm未満、一酸化炭素(CO)が3,500ppm未満、窒素酸化物(NOおよびNO<sub>2</sub>)が100ppm未満、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)が100ppm、塩化水素(HCl)が150ppm未満である。

10

【0075】

該デュアルマトリックス複合材はさらに、良好な機械的特性を有し得る。

【0076】

これに限定されないが、ヒートセット、テクスチャリング、エンボス、コロナ処理、火炎処理、プラズマ処理および真空蒸着などの通常の硬化処理や表面改質処理をさらに上記の物品に適用することにより、表面外観が変えられ、また物品にさらなる機能が付与できることも、当業者であれば理解されるであろう。これに限定されないが、成形、インモールド装飾、塗装炉でのベーキング、ラミネーションおよびハードコーティングなどのさらなる製造作業も行い得る。

20

【0077】

これらのデュアルマトリックス複合材から調製される物品には、航空機、列車、自動車、旅客船などの内装パネルの製造に使用されるものが含まれるが、これらの物品は、良好な断熱性および遮音性が望まれる場合に有用である。酸素マスクコンパートメントカバーを含む航空機部品などの射出成形部分；および、照明器具；照明装置；公共輸送機関のライトカバー、クラディング、シート；列車、地下鉄あるいはバスなどのクラディングまたはシート；メータ筐体などの用途などの可塑性物質などの、デュアルマトリックス複合材のシートから調製された熱成形物品および非熱成形物品などである。他の特定の用途には、ブラインド(射出成形品または熱成形品)、エアダクト、荷物保管用コンパートメントおよびコンパートメントドア、座席部品、ひじ掛け、トレイテーブル、酸素マスクコンパートメント部品、エアダクト、窓トリム、および航空機、列車または船舶の内装に使用されるパネルなどの他の部品が含まれる。

30

【0078】

以下の非限定的実施例によって本発明をさらに説明する。

実施例

40

【0079】

これらの実施例の目的は、(a)複数の強化繊維を含む繊維充填材成分と、(b)複数のポリイミド繊維を含む繊維状ポリイミド成分と、(c)前記ポリイミド繊維の融点より融点が高い複数の高分子バインダー繊維と、から成る熱成形可能なデュアルマトリックス複合材の性能を評価することであった。一部の実施形態では、こうした複合材は、以下のすべての要件を満たす。(1)FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、最大発熱量が65kW/m<sup>2</sup>未満(2)FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、2分間合計発熱量が65kW×分/m<sup>2</sup>以下(3)ASTM E-662(FAR/JAR25.853)に基づき、4分間で測定したNBS光学煙密度が200未満

【0080】

50



この実施例では以下の材料を用いた。

材料	説明	原料源
ポリイミド繊維		SABIC Innovative Plastics社
LEXAN FST繊維	4～50個のシロキサン単位を有するポリシロキサン単位、および、50～100モル%のアリレートエステル単位と、50モル%未満の芳香族カーボネート単位と、30モル%未満のレゾルシノールカーボネート単位と、35モル%未満のビスフェノールAカーボネート単位とを含むポリエステルカーボネート単位、を含むポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマー繊維	SABIC Innovative Plastics社
ガラス繊維		OCF
キャリヤ層	軽量 (17 g/m <sup>2</sup> ) ガラス布 (106織り)	BFG

10

20

30

40

50

< FAR 25.853 (OSU試験) に準拠して測定する2分間合計発熱量の決定手順 >  
【0081】

FAR 25.853 (d) および Appendix F, section IV (FAR F 25.4) に記載の方法に準拠し、オハイオ州立大学 (OSU) 発熱速度装置を使用して、発熱試験を行った。最大発熱量は kW/m<sup>2</sup> で測定した。合計発熱量は、2分マークで kW-min/m<sup>2</sup> で測定した。この発熱量試験方法も、「航空機材料難燃性試験ハンドブック」DOT/FAR-00/12の5章「キャビン材料に対する発熱量試験」に記載されている。

< ASTM E-662 (FAR/JAR 25.853) に基づく、4分間でのNBS光学煙密度の決定手順 >

【0082】

煙密度試験は、FAR 25.853 (d) および Appendix F, section V (FAR F 25.5) に記載の方法に準拠して行うことができる。燃焼モード下での煙密度を測定した。4.0分での煙密度を測定した。

< Draegerチューブ毒性試験手順 >

【0083】

ガスのDraegerチューブ毒性試験は、エアバスABD0031 (さらに、ボーイングBSS7238) に準拠して行うことができる。

< 熱成形可能なデュアルマトリックス複合材の形成手順 >

【0084】

該デュアルマトリックス複合材は以下の方法で製造した。前記強化繊維、ポリイミド繊維および高分子バインダー繊維 (例えばポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマー繊維) を水性スラリー中で混合して、該繊維混合物の水性懸濁を形成した。この水性懸濁をワイヤーメッシュ上に堆積して層を形成し、該層から水を排出して織物を形成した。

【0085】

すべての残存する水を除去し前記ポリシロキサン-ポリエステルカーボネートコポリマー繊維を溶融させるに十分な条件下で、この織物を加熱して、前記強化繊維およびポリイミド繊維表面上に堆積するマトリックスを形成し、これによって多孔質マットを形成した。

【0086】

その後、該ポリイミドを溶融させ該多孔質マットを圧縮するに十分な条件下で、マットを圧密化して前記熱成形可能なデュアルマトリックス複合材を形成し、加圧下で、前記強化繊維表面上で溶融したポリイミドと空洞を圧縮と冷却によって除去し、低空隙率の最終デュアルマトリックス複合材を得た。

< 熱成形可能なデュアルマトリックス複合材のロフト決定試験 >

## 【 0 0 8 7 】

以下の試験手順により、ロフト度を決定した。1．該シートの6インチ片をサンプリング用に切断し、上記のように圧密化した。2．圧密化の安定した状態が達成された後、この片の2 - インチ ( 5 0 . 8 mm ) 幅サンプルを切断した。このサンプルにサンプル番号を付けて厚みを測定した。3．続いて、このサンプルを400 のオープンに5分間入れた。4．冷却後、このサンプルの厚みを再度測定して、各サンプルの加熱後の厚みと加熱前のそれとの比をロフト度として記録した。

## 【 0 0 8 8 】

該ロフト度は、実質的に該マトリックスの融点以上に再加熱時に、該デュアルマトリックス複合材シートがどの程度空隙を膨張・発達させたかを測定したものである。理論に束縛されるものではないが、該デュアルマトリックス複合材シートの膨張は、圧密化および冷却中の強化繊維の曲がりと捕捉によるものと考えられる。シートが再加熱 ( 例えば熱成形中の ) されるとともに、該強化繊維は、マトリックス樹脂の粘度が温度の上昇と共に低下するのに伴ってまっすぐになり得る。加熱 ( ロフト ) の間にシートが膨張する程度は、該シートが以下に良好に熱成形され得るかを示すものである。圧密化中の圧力が高すぎるかあるいは温度が低すぎると、補強繊維が過剰に破損し、膨張が小さくなり、機械的特性も低下するであろう。ロフトは、デュアルマトリックス複合材の F S T 特性に実質的に得影響を与えるものではない。

< デュアルマトリックス複合材の物品への熱成形手順 >

## 【 0 0 8 9 】

前記デュアルマトリックス複合材シートを所望のサイズに切断し、熱成形機のクランプフレームに固定した。そこで、該シートはエミッタからの熱に暴露されて、適切な成形温度、例えば約365 になる。その後、例えば約175 の温度の該ツールを高温のシートを囲むように閉じる。約1分後、冷却されて成形された部品は該ツールから取り出され、その表面上に装飾表面フィルムを貼るように準備される。

## 【 0 0 9 0 】

該成形部品を最終の所望寸法にトリミングして、装飾フィルム適用の準備をする。充填、研磨および下塗りなどの付加的な表面処理は使用できるが、有利な特徴では、こうしたものは必要ではない。その後、トリミングされた成形部品をツールの真空サイド ( 通常、下半分 ) に戻す。装飾フィルムをクランプフレームに入れて、形成温度、例えば140 ~ 170 に加熱し、その温度で、トリミングされた部品を高温のフィルムに接触させ、ツールの下半分を真空に引いて巻き込んだエアを除去することにより、フィルムをトリミングされた部品の表面にあてがう。フィルムには十分な潜熱があるため、トリミングされた成形部品の形状に一致してその表面にしっかりと接着される。冷却されると、該部品はいつでも検査される状態になっている。

< 実施例 1 - 2 および比較実施例 3 - 8 >

## 【 0 0 9 1 】

上記の手順に従い、同じ質量%のガラス繊維、ポリイミド繊維およびポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマー繊維を用いて、圧密化シートの形態のデュアルマトリックス複合材を製造した。圧密中の圧力およびロフトを表1に示す。圧縮中の温度は365 に維持した。その後、このデュアルマトリックス複合材から熱成形物品を製造し、上記のように、最大発熱量、合計発熱量および光学煙密度を決定するために試験した。

【表 1】

実施例No.	圧力	速度**	圧密化後の厚み	ロフト後の厚み	ロフト度
	Bar	メートル/分	Mm	Mm	最小
1	20	0.5	0.85	3.47 - 3.98	4.4
2	30	0.5	0.85	2.7 - 4.3	3.2
3*	30	0.5	0.83	2.6 - 3.3	3.2
4*	30	1.0	0.85	2.3 - 3.2	2.7
5*	35	1.5	0.83	2.5 - 3.2	3.0
6*	35	1.5	0.80	2.1 - 2.9	2.6
7*	35	1.5	0.85	2.0 - 2.9	2.4
8*	35	1.5	0.85	2.2 - 2.9	2.6

\*比較実施例

\*\*マットの圧密化中の、マットの加熱ベルトへの導入速度（メートル/分）

10

## 【0092】

表1の結果からわかるように、実施例1と2のデュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は3°以上であった。比較実施例3～8のデュアルマトリックス複合材のそれは3°未満と決定されたが、これは、ロフトの要求基準を満たさない。

## 【0093】

さらに、該デュアルマトリックス複合材から熱成形物品を製造したが、これらは、下記の特性のすべてを示した。(1) FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、最大発熱量が65kW/m<sup>2</sup>未満；(2) FAR25.853(OSU試験)に準拠して測定して、2分間合計発熱量が65kW×分/m<sup>2</sup>以下；(3) ASTM E-662(FAR/JAR25.853)に基づき、4分間で測定したNBS光学煙密度が200未満。成形性と機械的強度も求めたが、許容できることがわかった。

<実施例9～13>

## 【0094】

これらの実施例の目的は、熱成形可能なデュアルマトリックス複合材のロフト特性の均一性を評価することであった。ロフト決定のための上記の手順を行ったが、測定はボードの数箇所の領域について行った。

20

30

## 【0095】

下記の点以外は、上記の手順に従ってデュアルマトリックス複合材を製造した。1. 前記シートを製造直後に、それから6インチ片を切り出した。2. 各端および中心から3インチの所で、2インチ幅サンプルを切断し、場所マークを付け、厚みを測定後、400のオープンに5分間入れた。3. 冷却後、このサンプルを再度測定して、各サンプルの加熱後の厚みと加熱前のそれとの比を記録した。シートの幅全体に亘って同様な比が得られるように加工条件を調整した。上記の手順に従って、デュアルマトリックス複合材のロフト特性について試験した。最小ロフト度が3°以上であり、また3°から1°以内であれば、このデュアルマトリックス複合材は要求範囲内であるとした。

40

【表 2】

実施例 No.	圧力	速度	圧密化後の厚み	ロフト後の厚み	ロフト度
	Bar	メートル/分	Mm	Mm	最小
9	20	0.5	0.86	3.22 – 3.36	3.74
10	20	1	0.85	3.43 – 3.54	4.04
11	10	1	0.93	4.13 – 4.32	4.17
12	10	1	0.93	3.76 – 4.63	4.04
13	10	1	0.97	4.08 – 4.9	4.21

10

## 【0096】

実施例 9 ～ 13 のデュアルマトリックス複合材のロフトを評価し、用いた条件下では、最小ロフト度が 3 ° 以上であることが決定された。表示されたデュアルマトリックス複合材から熱成形物品を製造したが、各物品とも下記の特性のすべてを示した。(1) FAR 25 . 853 (OSU 試験) に準拠して測定して、最大発熱量が  $65 \text{ kW} / \text{m}^2$  未満；(2) FAR 25 . 853 (OSU 試験) に準拠して測定して、2 分間合計発熱量が  $65 \text{ kW} \times \text{分} / \text{m}^2$  以下；(3) ASTM E - 662 (FAR / JAR 25 . 853) に基づき、4 分間で測定した NBS 光学煙密度が 200 未満。また、これらの実施例は、第三者によって決定されたように、強度と剛性に対する機械的要件を満たしていた。

20

## 【0097】

参考文献はすべて、参照により本明細書に援用される。

## 【0098】

説明の目的で典型的な実施形態について記載したが、これらの記述は本発明の範囲を限定するものであると考えられるべきでない。従って、当業者であれば、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、種々の変更、順応および代替案を考え得るであろう。

## 【手続補正書】

【提出日】平成25年5月29日(2013.5.29)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の強化繊維と、  
複数のポリイミド繊維と、  
複数の高分子バインダー繊維と、

の組み合わせを含み、

前記高分子バインダー繊維の融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする多孔質の圧縮可能な物品製造用組成物。

【請求項 2】

さらに水性溶媒を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記強化繊維の平均繊維長は 5 ～ 75 mm であり、その平均繊維径は 5 ～ 125  $\mu\text{m}$  であり、前記ポリイミド繊維の平均繊維長は 5 ～ 75 mm であり、その平均繊維径は 5 ～ 125  $\mu\text{m}$  であり、高分子バインダー繊維の平均繊維長は 2 mm ～ 5 mm であり、その平均繊維径は 5 ～ 50  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

多孔質物品の形成方法であって、

請求項 1 乃至請求項 3 のうちのいずれかに記載の組成物の懸濁を含む層を液中に形成するステップと、

前記懸濁から前記液を少なくとも部分的に除去して織物を形成するステップと、

前記織物から残留する液をすべて除去し、前記ポリイミドは溶融させずに前記高分子バインダー繊維を溶融させるに十分な条件下で前記織物を加熱するステップと、

前記加熱した織物を冷却して多孔質マットを形成するステップと、  
を備え、

前記多孔質物品は、前記高分子バインダーのマトリックス中に、前記強化繊維と前記ポリイミド繊維との網状組織を含むことを特徴とする方法。

【請求項 5】

複数の強化繊維と複数のポリイミド繊維から成る網状組織と、

前記網状組織上に堆積された、溶融および冷却された高分子バインダー繊維を含むマトリックスと、

を含み、

前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミド繊維のそれより低いことを特徴とする多孔質物品。

【請求項 6】

前記多孔質物品の単位面積当たりの質量は  $90 \sim 500 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の方法または多孔質物品。

【請求項 7】

デュアルマトリックス複合材の形成方法であって、

前記ポリイミド繊維を溶融させて前記網状組織を圧密化するに十分な条件下で、キャリア層上に堆積された請求項 5 または請求項 6 に記載の多孔質物品の少なくとも 1 つを加熱・圧縮するステップと、

加圧下で、前記加熱・圧縮された物品とキャリア層とを冷却して、複数の強化繊維を含む網状組織と、溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含む前記デュアルマトリックス複合材を形成するステップと、

を備え、

前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低いことを特徴とする方法。

【請求項 8】

前記多孔質物品を 2 枚以上含むスタックを加熱・圧縮するステップを備えることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

複数の強化繊維を含む網状組織と、

溶融および冷却されたポリイミド繊維と溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、

を含み、

最小ロフト度が  $3^\circ$  以上であることを特徴とする熱成形可能なデュアルマトリックス複合材。

【請求項 10】

デュアルマトリックス複合材のロフトは、複合材全体に亘って  $1^\circ$  以内であることを特徴とする請求項 9 に記載のデュアルマトリックス複合材。

【請求項 11】

空隙率が、前記多孔質物品のそれより約 4 体積% 低いことを特徴とする 9 または請求項 10 に記載のデュアルマトリックス複合材。

【請求項 12】

請求項 9 乃至請求項 11 のいずれかに記載のデュアルマトリックス複合材を熱成形して前記物品を形成することを特徴とする物品の形成方法。

【請求項 13】

請求項 9 乃至請求項 1 1 のいずれかに記載の熱成形されたデュアルマトリックス複合材を含むことを特徴とする物品。

【請求項 1 4】

空隙率が、デュアルマトリックス複合材のそれより 3 0 ~ 7 5 体積 % 低いことを特徴とする請求項 1 3 に記載の物品。

【請求項 1 5】

航空機内装パネルの形態をした請求項 1 3 または請求項 1 4 に記載の物品。

【請求項 1 6】

前記デュアルマトリックス複合材から製造された熱成形物品は、

( 1 ) F A R 2 5 . 8 5 3 ( O S U 試験 ) に準拠して測定して、最大発熱量が 6 5 k W / m <sup>2</sup> 未満 ;

( 2 ) F A R 2 5 . 8 5 3 ( O S U 試験 ) に準拠して測定して、2 分間合計発熱量が 6 5 k W × 分 / m <sup>2</sup> 以下 ;

( 3 ) A S T M E - 6 6 2 ( F A R / J A R 2 5 . 8 5 3 ) に基づき、4 分間で測定した N B S 光学煙密度が 2 0 0 未満、であり、

D r a e g e r チューブ毒性試験 ( エアパス A B D 0 0 3 1 、ボーイング B S S 7 2 3 9 ) に準拠した毒性ガス放出量が 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 3 乃至請求項 1 5 のいずれかに記載の物品。

【請求項 1 7】

前記強化繊維と前記ポリイミド繊維と前記高分子バインダー繊維の合計質量に対して、  
3 0 ~ 6 5 質量 % の前記強化繊維と、  
3 0 ~ 6 5 質量 % の前記ポリイミド繊維と、  
2 ~ 2 0 質量 % の前記高分子バインダー繊維と、  
を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 1 6 のいずれかに記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

【請求項 1 8】

前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマーは、その合計質量に対して、  
、  
0 . 2 ~ 1 0 質量 % の量の、4 ~ 5 0 個のシロキサン単位を含むポリシロキサン単位と、  
、

ポリエステル - ポリカーボネート単位であって、前記ポリエステル - ポリカーボネート単位に対して、5 0 ~ 1 0 0 モル % のアリレートエステル単位と、0 ル % 超 5 0 モル % 未満の芳香族カーボネート単位と、0 モル % 超 3 0 モル % 未満のレゾルシノールカーボネート単位と、0 ル % 超 3 5 モル % 未満のビスフェノールカーボネート単位と、  
を含むポリエステル - ポリカーボネート単位と、を含み、

前記ポリシロキサン - ポリエステルカーボネートコポリマー組成物の 2 分間総発熱速度は、米国連邦航空規則 F A R 2 5 . 8 5 3 ( d ) に準拠し、F A R 2 5 . 4 の方法を用いて測定して、6 5 k W - 分 / m <sup>2</sup> 以下であり、最大発熱速度は 6 5 k W / m <sup>2</sup> 未満であることを特徴とする請求項 1 7 に記載の組成物、多孔質マット、デュアルマトリックス複合材、物品または方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 2】

前記高分子バインダー繊維によって、前記デュアルポリマーマトリックスには、別のポリマーが提供される。該高分子バインダーは前記多孔質マットの形成中に溶融するため、融点がポリエーテルイミドのそれより低くなるように選択される。例えば、高分子バインダーの融点は、ポリイミドのそれより少なくとも 1 0 低いものにでき、特定のには少な

くとも20 低いものにできる。該高分子バインダーはさらに、ポリイミドおよび強化繊維と適合するように選択される。高分子バインダーはさらに、前記デュアルマトリックス複合材の発熱量、光学煙密度およびまたは燃焼生成物毒性に著しく寄与しないように選択されることが好ましい。これらの基準を満たせる可能性のある高分子バインダーとしては、熱可塑性ポリオレフィン配合物、ポリビニルポリマー、ブタジエンポリマー、アクリルポリマー、シリコーンポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリアリールスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレン・スルフィド、ポリエーテル、ポリエーテルケトンおよびポリエーテルスルホン、あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、該高分子バインダーは、ポリシロキサン・ポリエステルカーボネートコポリマー、ポリエステル、ポリエステル・ポリエーテルイミド配合物、これらのいずれかの複合繊維、あるいはこれらの組み合わせである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0073】

特定の実施形態では、ある物品は、金属繊維、金属化無機繊維、金属化合成繊維、ガラス繊維、グラファイト繊維、炭素繊維、セラミック繊維、鉱物繊維、玄武岩繊維、融点が前記ポリイミドのそれより少なくとも150 高いポリマー繊維およびこれらの組み合わせから選択された複数の強化繊維を含む網状組織と、(a) 溶融および冷却されたポリイミド繊維と(b) 溶融および冷却された高分子バインダー繊維とを含むマトリックスと、を含むデュアルマトリックス複合材であって、前記高分子バインダーの融点は前記ポリイミドのそれより低く、前記デュアルマトリックス複合材の最小ロフト度は3 °以上であり、前記デュアルマトリックス複合材のロフトは、該複合材全体に亘って30 %以内であり、前記複合材は、(1) FAR 25.853 (OSU試験) に準拠して測定して、最大発熱が  $65 \text{ kW} / \text{m}^2$  未満(2) FAR 25.853 (OSU試験) に準拠して測定して、2分間合計発熱量が  $65 \text{ kW} \times \text{分} / \text{m}^2$  以下および(3) ASTM E-662 (FAR / JAR 25.853) に準拠し4分間で測定して、NBS 光学煙密度が200 未満であることを特徴とする複合材を含む。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/051562

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. D04H1/541  
ADD.

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)

D04H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/11293 A1 (BRITISH UNITED SHOE MACHINERY [GB]; USM ESPANA SA [ES]; GREATOREX ANTH) 18 April 1996 (1996-04-18) abstract page 3, paragraph 4 -----	1-13, 26-34
X	US 2006/141880 A1 (BASCOR LAURENCE N [US] ET AL) 29 June 2006 (2006-06-29) paragraphs [0028], [0034], [0035], [0037]; claim 1; example 2 -----	14-37

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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 document 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.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2012

Date of mailing of the international search report

05/04/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mirza, Anita



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2011/051562**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2011/ 051562

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-13(completely); 26-34(partially)

A composition comprising reinforcing fibers;  
a plurality of polyimide fibers; and  
a plurality of polymeric binder fibers;  
wherein the polymeric binder fibers have a melting point  
lower than the polyimide fibers.  
and further comprising an aqueous solvent.

---

2. claims: 14-25, 35-37(completely); 26-34(partially)

A dual matrix, thermoformable composite, comprising:  
a network comprising a plurality of reinforcing fibers; and  
a matrix comprising melted and cooled polyimide fibers and  
melted and cooled polymeric binder fibers, wherein the  
polymeric binder has a melt temperature lower than the  
polyimide, and  
wherein the dual matrix composite has a minimum degree of  
loft of greater than or  
equal to three.

---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/051562

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611293	A1	18-04-1996	AU 3573795 A 02-05-1996
		DE 69508417 D1 22-04-1999	
		EP 0784718 A1 23-07-1997	
		JP H10506963 A 07-07-1998	
		US 5899786 A 04-05-1999	
		WO 9611293 A1 18-04-1996	
-----			
US 2006141880	A1	29-06-2006	BR P10517594 A 14-10-2008
		CA 2592037 A1 06-07-2006	
		CN 101124359 A 13-02-2008	
		EP 1834022 A1 19-09-2007	
		JP 4787269 B2 05-10-2011	
		JP 2008525245 A 17-07-2008	
		KR 20070092311 A 12-09-2007	
		US 2006141880 A1 29-06-2006	
		WO 2006071978 A1 06-07-2006	
-----			

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 0 8 L 79/08 (2006.01)</b>	C 0 8 L 79/08	D
<b>B 6 4 C 1/00 (2006.01)</b>	B 6 4 C 1/00	B
<b>B 6 4 D 11/00 (2006.01)</b>	B 6 4 D 11/00	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72) 発明者 デイヴィッド、ベニー エゼキエル  
アメリカ合衆国、0 1 2 3 0、マサチューセッツ州、グレイト バリントン、スブルース ストリート 1 7

(72) 発明者 ロッキヤー、デニス  
アメリカ合衆国、0 1 2 0 1、マサチューセッツ州、ピッツフィールド、グローリー ドライブ 7 8

(72) 発明者 ミルン、クレイグ  
アメリカ合衆国、0 1 2 0 1、マサチューセッツ州、ピッツフィールド、メドー リッジ ドライブ 7

(72) 発明者 テウチュ、エリック オットー  
アメリカ合衆国、0 1 2 0 1、マサチューセッツ州、ピッツフィールド、サミット ロード 4 8 8

F ターム(参考) 4J002 CF001 CG041 CM041 CM042 CP031 DA016 DA066 DJ006 DL006 FA042  
FA046 FD012 FD016 FD040 FD060 FD070 FD090 FD160 FD170 GN00  
4L047 AA02 AA03 AA04 AA05 AA26 AA28 BA09 BA21 CA02 CA05  
CA19 CC09 CC13