

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月23日(23.05.2024)



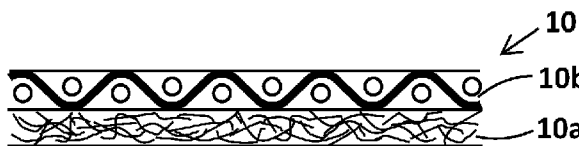
(10) 国際公開番号

WO 2024/106321 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 5/26 (2006.01) *H01M 10/625* (2014.01)
B32B 7/027 (2019.01) *H01M 10/658* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040510
- (22) 国際出願日: 2023年11月10日(10.11.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-182339 2022年11月15日(15.11.2022) JP
- (71) 出願人: 井前工業株式会社(IMAE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5690012 大阪府高槻市東天川5丁目15番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 井前 憲司(IMAE Kenji); 〒5690012 大阪府高槻市東天川5丁目15番7号 井前工業株式会社内 Osaka (JP). 井前 義彦(IMAE Yoshihiko); 〒5690012 大阪府高槻市東天川5丁目15番7号 井前工業株式会社内 Osaka (JP). 白井 貴(SHIRAI Takashi); 〒5690012 大阪府高槻市東天川5丁目15番7号 井前工業株式会社内 Osaka (JP). 新井 哲郎(ARAI Tetsuro); 〒5690012 大阪府高槻市東天川5丁目15番7号 井前工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 神谷 恵理子 (KAMITANI Eriko); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満6丁目7番4号 大阪弁護士ビル808号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: FLAME-SHIELDING HEAT-INSULATING LAMINATE AND FLAME-SHIELDING HEAT-INSULATING STRUCTURE USING SAME

(54) 発明の名称: 遮炎断熱積層体及びこれを用いた遮炎断熱構造体



(57) Abstract: The present invention provides a sheet-like heat-insulating material (flame-shielding heat-insulating laminate) to which a three-dimensional shape can be provided and which is excellent in handleability, and a heat-insulating structure obtained by providing a three-dimensional shape to the heat-insulating material. The flame-shielding heat-insulating laminate includes at least a flame-shielding heat-insulating layer and a prepreg layer. The flame-shielding heat-insulating layer is a sheet having a thickness of 0.1 to 3.0 mm in which inorganic fibers having a heat resistant temperature of 1000 °C or higher are entangled in random directions. The prepreg layer is a prepreg sheet in which a semi-cured thermosetting resin is impregnated in an inorganic fiber base fabric. The thermosetting resin of the prepreg layer included in the flame-shielding and heat-insulating laminate can be completely cured to produce a flame-shielding and heat-insulating structure having a desired shape.

(57) 要約: 三次元形状が付与できるハンドリング性に優れたシート状の断熱材(遮炎断熱積層体)、及びこれに三次元形状を付与した断熱構造体を提供する。遮炎断熱積層体は、少なくとも遮炎断熱層とプリプレグ層とを含み、前記遮炎断熱層は、耐熱温度1000℃以上の無機繊維がランダム方向に絡み合っている、厚み0.1~3.0mmのシートであり、前記プリプレグ層は、無機繊維製基布に半硬化状態の熱硬化性樹脂が含浸されたプリプレグシートである。遮炎断熱積層体に含まれている前記プリプレグ層の熱硬化性樹脂が、完全硬化することで、所望の形状を付与した遮炎断熱構造体を作製することができる。

TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：遮炎断熱積層体及びこれを用いた遮炎断熱構造体 技術分野

[0001] 本発明は、三次元形状を付与・保持できる、取り扱い性に優れたシート状の遮炎断熱積層体、及びこれを用いて円筒形、凹凸、スリット、折り曲げなどの形状加工を施した遮炎断熱構造体に関する。

背景技術

[0002] 火花が飛び散るような環境、700℃以上の高温に曝される懸念がある用途では、無機繊維の織布、不織布、抄紙、又はこれらのシート若しくはクロスを適宜形状に加工、縫製した構造体を用いられる。

[0003] 上記のような用途で使用するシートとして、例えば、近年、電動モータで駆動する電気自動車又はハイブリッド車等の駆動用電動モータの電源に用いる電池モジュールにおいて、積層された複数個のリチウムイオン二次電池（電池セル）間に介在させて、電池セルの熱暴走を抑制する熱暴走抑制シートがある。

[0004] WO2019/187313（特許文献1）は、複数の電池セルを積層状態に固定した組電池に使用する断熱シートとして、無機繊維の隙間に無機粒子（無機中空粒子又は無機発泡粒子）を充填してなる無機繊維シートを提案している。ここでは、無機繊維として、ケイ酸マグネシウム（セピオライト）、ロックウール、セラミック繊維、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、ケイ酸カルシウムが例示されている。

[0005] また、特表2021-531631（特許文献2）には、直径が異なる2種類のガラス繊維と；ガラスバブル、カオリン粘土、タルク、マイカ、炭酸カルシウム及びアルミナ三水和物から選択される少なくとも2種の微粒子充填剤混合物と；無機結合剤を含む耐燃焼性を有する絶縁材料を抄紙したシートが提案されている。

特許文献2では、上記絶縁材料紙を、積層した電池セル間に挟持させる場

合（図1）の他、複数の電池を積層した積層体（電池モジュール）を収納する筐体の一面に貼付すること（図2）も提案されている。また、絶縁材料紙の強度アップのために、無機布地と積層することも提案されている。

[0006] 一方、このような断熱シートを、適用箇所に合わせて、所定形状、特に三次元形状を付与したいという、更なる要望がある。例えば、電池モジュールでは、並列した電池群の上部にも、熱暴走抑制のためのシートを適用したいとの要望がある。電池群の上部には、端子などの突起物を備えていたり、表面が段差構造を有している場合があることから、このような部位に適用する用途では、シート形状を、適用部位にフィットさせる必要がある。しかしながら、上記で提案されているような抄紙による断熱シートでは、柔軟で、いわゆる腰がないため、付与した三次元形状を維持することが困難である。

[0007] 無機繊維製断熱シートを用いて三次元成形体を製造する方法としては、特開2019-148031号公報（特許文献3）に、シリカ系繊維を絡み合わせてなる無機繊維群の基材の片面に、コロイダルシリカ等の無機バイндаを塗工・噴霧又は含浸した後、所定形状に加熱・加圧することで、所定の三次元形状を付与する方法が提案されている。

[0008] また、WO2021/095279号公報（特許文献4）には、薄くても高温で優れた断熱性を有する複合型断熱材の製造方法として、シリカ系繊維群で構成される第1及び第2の基布の間に、シリカエアロゲルなどの断熱効果を発揮できる無機粒子及び繊維長0.5～5mmのシリカ系短繊維を挟んだ状態で、所定形状を付与できるプレスを用いて、加熱加圧することで、所定形状を有する断熱材を製造する方法が提案されている。

特許文献4では、第1及び第2基布を構成するシリカ系繊維と、挟持されているシリカ系短繊維とが加圧下で熱融着することにより、安定的な三次元形状を有する構造体を製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：WO2019/187313号公報

特許文献2：特表2021-531631号公報

特許文献3：特開2019-148031号公報

特許文献4：WO2021/095279号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1、2の構造によれば、無機繊維及び所望により断熱効果を発揮できる無機粒子を添加したスラリーを、湿式抄造して、断熱性に優れた紙又はシートを得ることはできるが、当該シートから三次元成形体を製造することについての開示はない。また、単なる湿式成形では、三次元形状を付与することはできない。

[0011] 特許文献3又は4に記載の方法は、無機繊維を主体とする断熱材であって、三次元形状を付与することができる。しかしながら、特許文献3で用いている基材は、ニードルマットであり、厚みが3～10mmと分厚い。また、特許文献4では、2枚の基材で断熱層を挟持していることから、実施例で開示されている断熱材の厚みは8mmであり、薄型への要求に応えるための工夫が必要である。

[0012] さらに、特許文献3又は4で提案されている断熱材は、三次元形状を付与するにあたり、無機バインダーを塗工したり、短繊維を挟持する必要があるが、三次元形状を付与できる断熱シート単品としての流通性に乏しい。

[0013] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、三次元形状が付与できるハンドリング性に優れたシート状の遮炎断熱材、及びこれに三次元形状を付与した遮炎断熱構造体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] すなわち、本発明の遮炎断熱積層体は、以下のような実施形態を有する。

(1) 少なくとも遮炎断熱層とプリプレグ層とを含む、成形可能な遮炎断熱積層体であって、前記遮炎断熱層は、耐熱温度1000℃以上の無機繊維がランダム方向に絡み合っている、厚み0.1～3.0mmのシートであり、前記プリプレグ層は、無機繊維製基布に半硬化状態の熱硬化性樹脂が含浸さ

れたプリプレグシートである遮炎断熱積層体。

[0015] (2) 前記遮炎断熱層と前記プリプレグ層とは、接合一体化されている形態(1)の遮炎断熱積層体。

(3) 少なくとも片面が前記遮炎断熱層で構成されていて、前記半硬化状態の熱硬化性樹脂が露出していない面である形態(1)又は(2)の遮炎断熱積層体。

(4) 前記無機繊維は、シリカ含有率が40重量%以上のセラミック繊維又はガラス繊維である形態(1)～(3)のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

(5) 前記無機繊維は、アモルファスシリカ含有率が85重量%以上のシリカ繊維である形態(1)～(3)のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

(6) 前記シリカ繊維は、ヒドロキシル基を有するシリカ繊維である形態(5)に記載の遮炎断熱積層体。

(7) 前記遮炎断熱層は、層状ケイ酸塩を含んでいる形態(1)～(6)のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

(8) 前記層状ケイ酸塩は、繊維状の粘土鉱物粒子を含む形態(7)に記載の遮炎断熱積層体。

(9) 前記遮炎断熱層は、さらに有機又は無機バインダーを含み、抄紙工程により形成されたものである形態(1)～(8)のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

(10) 前記プリプレグ層は、無機繊維の織布、不織布又は紙に、フェノール樹脂前駆体が含まれたシートである形態(1)～(9)のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

(11) 断熱性付与無機粒子が、前記遮炎断熱層及び/又は前記プリプレグ層に含まれている形態(1)～(10)のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

[0016] 本発明は、さらに、上記(1)～(11)のいずれかの遮炎断熱積層体に含まれている前記プリプレグ層の熱硬化性樹脂が、完全硬化している遮熱断

熱構造体も包含する。

遮熱断熱構造体は、シート状の他、円筒状又は角柱形、さらには凹部、凸部、溝部、折曲げ部などを有する種々の三次元形状を有することができる。

[0017] 別の見地の本発明は、上記(1)～(11)のいずれかの遮炎断熱積層体に含まれている前記プリプレグ層の熱硬化性樹脂が、完全硬化している遮炎断熱構造体であって、該遮炎断熱構造体は、高温液体が充填されている素子が複数個、所定方向に並んで配置されている構造体の前記素子から流出した高温液体を前記構造体の端部に導くための流路となる凹部を有する三次元構造体である。

[0018] 本発明においていう「プリプレグ」とは、強化繊維で構成される基布に、半硬化状態の熱硬化性樹脂が含浸されたものをいう。

本明細書にいう「耐熱温度1000℃以上の無機繊維」とは、使用可能温度が1000℃以上という意味で仕様態様にもよるが、通常の仕様態様において、ガラス転移点又は軟化点が1000℃以上の無機繊維は、「耐熱温度1000℃以上の無機繊維」に該当する。

発明の効果

[0019] 本発明の遮炎断熱積層体は、可撓性を有するシートとして流通可能であり、ユーザーにおいて、所望の形状を付与できる金型を用いて、三次元形状に成形することができる。得られた遮炎断熱構造体は、無機物で構成される従来の断熱材(断熱シート)と同様に遮炎断熱機能を有している。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]遮炎断熱積層体の一実施形態の構成を示す模式図である。
[図2]遮炎断熱積層体の他の実施形態の構成を示す模式図である。
[図3]遮炎断熱積層体の他の実施形態の構成を示す模式図である。
[図4]遮炎断熱積層体の他の実施形態の構成を示す模式図である。
[図5]遮炎断熱積層体の他の実施形態を説明するための模式図である。
[図6]遮炎断熱構造体の一実施例を示す図である。
[図7]遮炎断熱構造体の利用例を説明するための模式図である。

[図8]遮炎断熱構造体の他の実施例を示す図である。

[図9]遮炎断熱構造体の利用例を説明するための模式図である。

[図10]遮炎断熱構造体の用途例（電池カバー）を説明するための模式図である。

[図11]図10に示す電池カバーを取り付けた状態を示す図である。

[図12]実施例で採用した三次元成形性の評価試験で採用した三次元構造体を説明するための図である。

[図13]実施例で採用した成形安定性の評価方法を説明するための図である。

[図14]実施例で行った火炎試験を説明するための図である。

[図15]実施例で行った断熱性試験2を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0021] <遮炎断熱積層体>

本発明の遮炎断熱積層体は、少なくとも遮炎断熱層とプリプレグ層とを含んでいて、適用箇所に応じた形状を有する遮炎断熱構造体を製造するための半製品に該当する。ユーザーは、必要に応じて、スリットなどの切り込みなどを施した平面形状；円筒形、凹凸、折り曲げ部などを有する立体形状を有する完成品としての遮炎断熱構造体を、短時間の加熱処理で製造することができる。

[0022] [遮炎断熱層]

本発明の成形可能な遮炎断熱積層体の構成要素となる遮炎断熱層は、耐熱温度1000℃以上の無機繊維がランダム方向に絡み合っている繊維群を主体とする層であり、具体的には、以下のような構成成分を含有する。

[0023] (1) 構成成分

(1-1) 耐熱温度1000℃以上の無機繊維

遮炎断熱層を構成する主成分（無機繊維）は、耐熱温度1000℃以上の無機繊維である。

「耐熱温度1000℃以上の無機繊維」とは、ガラス転移点又は軟化点が1000℃以上の無機繊維をいう。通常、ガラス転移点<軟化点であるから

ガラス転移点が1000℃以上であれば、耐熱温度1000℃以上といえる。一方、無機繊維の組成、種類によっては、ガラス転移点が明確に表れない場合があり、このような無機繊維の場合、軟化点が1000℃以上であればよい。

[0024] 「耐熱温度1000℃以上の無機繊維」の種類は、上記でいう「耐熱温度1000℃以上」という要件を充足すればよく、セラミック繊維、炭素繊維、シリカ繊維、金属繊維、生体溶解性繊維、高耐熱ガラス繊維などのいずれも用いることができ、これらの無機繊維を2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0025] 金属繊維としては、ステンレス繊維（種類によるが、耐熱温度約1400℃）などが挙げられる。金属繊維は、強度の点で、他の無機繊維と比べて優れている。

炭素繊維は、原料によりポリアクリロニトリル系、ピッチ系などの炭素繊維があるが、いずれも炭素の6員環が層状に重なったグラファイト結晶構造を有する繊維であり、耐熱温度約2000～2500℃であり、また、他の無機繊維と比べて軽量という点で優れている。

一方、金属繊維、炭素繊維は、導電性を有するため、絶縁性が求められる用途では他の無機繊維を用いることが好ましい。

[0026] セラミック繊維としては、アルミナ繊維（耐熱温度約1300～1700℃）、ムライト繊維（耐熱温度約1400～1500℃）、アルミナシリケート繊維（シリカ：アルミナ（含有率）が1：1～2：3で、組成にもよるが、通常耐熱温度約1000～1200℃）、窒化ホウ素繊維（耐熱温度約2000～2400℃）、炭化ケイ素繊維（耐熱温度約1200～1500℃）、ジルコニア繊維（耐熱温度約2000～2200℃）、結晶質シリカ繊維などが挙げられる。このようなセラミック繊維は、耐食性に優れることから、化学的薬品に曝される危険がある用途で好ましく用いられ、高融点で入手容易という点から、アルミナ繊維が好ましく用いられる。

これらのセラミック繊維は、耐酸化性に優れるので、酸化性雰囲気の様

用途の遮炎断熱層に好適である。

- [0027] 生体溶解性繊維とは、シリカ含有率が60～70重量%で、シリカ以外にアルカリ金属やアルカリ土類金属を含むアルカリアースシリケート（AES）繊維（耐熱温度約1000℃）が挙げられる。これらは、広義にはセラミックファイバーに含まれるが、生体溶解性を有するという点で、上記セラミックファイバーと区別される場合もある。かかる生体溶解性繊維は、火炎暴露により急激に熱収縮する場合があるという特性があるため、高温や火炎の暴露が長時間にわたる用途、あるいは繰り返して火炎暴露される用途では、他の繊維と組合せて用いることが好ましい。
- [0028] 高耐熱ガラス繊維とは、シリカ含有率が40～60重量%で、その他の成分として、アルミナ含有率を高めることで、耐熱温度を高めたガラス繊維で、Tガラス（軟化点1050℃）などが該当する。
- [0029] さらに、アモルファスシリカ（SiO₂）の含有率が85重量%以上、好ましくは85重量%以上、90重量%以上、93重量%以上といったシリカ高含有率の非晶質繊維も好ましくは用いることができる。このようなシリカ高含有率繊維は、その製造方法（例えば、酸処理法、ゾルゲル法など）の種類にかかわらず、1000℃以上の耐熱性を有するものであればよい。非晶質という点で、結晶質のシリカセラミック繊維と区別される。非晶質シリカ繊維は、絶縁性であることから絶縁性が求められる用途でも用いることができ、また、製造上の観点から、いわゆるショットが含まれないので、遮炎断熱層面を耐傷つき性の低い材料に圧接して用いる用途に好ましい。
- [0030] 本発明で用いられる非晶質シリカ繊維は、製造方法については特段限定せず、末端に水酸基を有するシリカ繊維、焼成処理がされたシリカ繊維なども含まれる。
- [0031] 末端にヒドロキシル基を有するシリカ繊維は、当該ヒドロキシル基同士が、300～800℃程度、好ましくは350～700℃程度で、縮合反応して、新たなシロキサン結合（Si-O-Si結合）を形成することができる。また、後述するプリプレグ層に用いられるフェノール樹脂等のマトリック

ス樹脂が有するヒドロキシル基と水素結合を形成したり、さらには加熱硬化反応時に脱水縮合することで、プリプレグ層と遮熱断熱層との接合強度の増大に寄与し得る。脱水縮合による生成水は、吸熱して蒸発することで、冷却効果を得ることができるので、リチウムイオン二次電池の熱暴走による炎上防止を目的とする用途では、ヒドロキシル基がそのまま残存している状態の繊維で用いることが好ましい。

[0032] 一方、ヒドロキシル基を有するシリカ繊維は、熱収縮する場合がある。したがって、高温や火炎の暴露が長時間にわたる用途、あるいは繰り返して火炎暴露される用途では、熱処理して予め末端のヒドロキシル基量を低減しておくことで、加熱による収縮率を小さくできる。

[0033] 末端にヒドロキシル基を有するシリカ繊維としては、例えば、BELCHEM GmbH社のBELCOTEX（登録商標）が挙げられる、BELCOTEX（登録商標）は、アルミナで修飾されたケイ酸から作られる非晶質シリカ繊維であり、一般に90～97重量%のシリカ、約3～9重量%のアルミナ、0.5重量%未満の酸化ナトリウム、および0.5%未満の他の成分（ ZrO_2 、 TiO_2 、 Li_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、およびこれらの混合物）を含んでいる。軟化点は1050℃～1200℃の範囲である。

[0034] 焼成処理したシリカ繊維としては、上記BELCOTEX（登録商標）の焼成品、高シリカ含有ガラス繊維製品のリサイクル品から入手できるシリカ繊維が該当する。

主として耐熱性無機繊維製品用途に利用されているシリカ繊維製品は、高熱又は火炎暴露される用途で利用されることが多い。また、リサイクル処理時に、化学的処理に加えて、高温加熱粉碎処理が施されることが多い。このような処理を受けてリサイクル品から回収されたシリカ繊維は、焼成処理したシリカ繊維として使用することができる。

尚、リサイクル処理で行われる熱処理の温度は、対象とするリサイクル製品の種類、素材によもよるが、無機繊維回収の場合、通常350～700℃

である。

[0035] これらの無機繊維としては、湿式抄造の点から、繊維径 $1\sim 13\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度で、長さ $1\sim 50\text{mm}$ 、好ましくは $3\sim 40\text{mm}$ のステープルファイバーを用いることができる。

本発明にかかる遮炎断熱積層体は、熱成形されるプリプレグ層との積層体であることから、繊維長が比較的長いステープルファイバーが含まれていても構わない。

[0036] (1-2) 層状ケイ酸塩

層状ケイ酸塩とは、層状の結晶構造をもった含水ケイ酸塩鉱物を主体とするもので、粘性、可塑性を有する。具体的には、セピオライト、アタパルジヤイトなどの繊維状の粘土鉱物；カオリン鉱物、ハロイサイト、スメクタイト、ベントナイト、パーミキュライト、タルク、マイカ等の繊維状以外の粘土鉱物などが挙げられる。

[0037] 繊維状の粘土鉱物とは、顕微鏡観察において繊維状、樹枝状、針状、柱状、棒状などの粒子形状を認識できる鉱物粉末である。繊維径に相当する幅、繊維長に対応する全長の比率（全長／幅）としてのアスペクト比が15以上、好ましくは50以上、より好ましくは100以上で、2000以下、通常1000以下である。

[0038] セピオライト、パリゴルスカイトは、繊維状形態を有する粘土鉱物に分類される層状ケイ酸塩で、繊維径に相当する幅が $0.1\mu\text{m}$ 未満で、顕微鏡観察により測定できる長さ（繊維長）としては、最大でも $200\mu\text{m}$ 程度である。

これらの平均一次粒子径、通常 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ である。ここでいう平均粒子とは、繊維状の形態がカーブを描いたり、捲縮している場合には、二次元に投影した末端長さに基づき、球状に換算される粒子径であり、篩で最大粒子径を基準に分級してもよい。

[0039] セピオライトの層状構造は、鎖構造を有し、多孔質で比表面積が大きく、吸着性に優れている。チクソトロピー性を有し、水を分散媒体として用いた

スラリー中で解砕されて繊維状となる。また、可塑性、柔軟性に優れているため、繊維間隙に入り込んだ後、乾燥固結して、繊維間のバインダーとして機能することが可能である。

[0040] 繊維状鉱物以外の粘土鉱物（層状ケイ酸塩）としては、雲母、カオリナイト、スメクタイト、モンモリロナイト、セリサイト、イライト、グローコナイト、クロライト、タルク等の含水フェロケイ酸塩鉱物類、又はこれらの混合物を用いることができる。これらのうち、スメクタイト、モンモリロナイト、ベントナイト、及びこれらの混合物が好ましく用いられる。

[0041] ベントナイトは、天然の粘土鉱物で、モンモリロナイトを主成分とする。スメクタイトは、2：1型鉱物のグループの総称で、モンモリロナイト、スチープンサイト、ヘクトライトなどが含まれる。

モンモリロナイトの単位結晶は、4面体シート、8面体シート、4面体シートからなる平板状の単位で、かかる単位結晶が複数枚積み重なることで層状を構成している。層間に多量の水（例えばカオリンの10倍以上の水）を含有して、解膠することができるので、繊維間隙に入り込むことができ、乾燥固化することで塗膜を形成し、これらのバインダーとして機能することができる。

[0042] 以上のような層状ケイ酸塩は、スラリー調製前の状態では、円相当径で、平均粒子径300 μm 以下、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは100～100 μm の粉末として存在するが、水との混合により、粘性、粘着性、可塑性を示すようになり、自己塗膜形成能力がある。したがって、スラリーを抄造した後、乾燥すると、粘土は、無機繊維間隙で、固化凝結することができる。これにより、三次元成形後の遮炎断熱層の弾性復帰を抑制することができる、形状保持性を高めることができると考えられる。

また、後述する断熱性付与無機粒子を含む場合、無機繊維と断熱性付与無機粒子との凝集力を高め、断熱性付与無機粒子を安定的に保持できるように、無機繊維同士のバインダーとしての役割を果たすこともできる。

[0043] 以上のような層状ケイ酸塩鉱物は、繊維100重量部に対して、10～8

0重量部含有することが好ましく、より好ましくは20～70重量部、さらに好ましくは30～60重量部である。層状ケイ酸塩鉱物は、水分不在下で可撓性に劣るため、遮炎断熱層における含有率が高くなりすぎると、積層体全体としての可撓性が損なわれ、三次元形状の付与が困難となる傾向がある。

[0044] (1-3) バインダー

遮炎断熱層には、さらに有機又は無機バインダーが含まれていてもよい。遮炎断熱層を抄紙法により作成する場合、これらのいずれかを含むことで取扱い性が向上する。

[0045] 有機バインダーとしては、繊維状形態を有する有機繊維、有機系ポリマーの粉末、顆粒状、コロイド溶液などが挙げられる。無機バインダーとしては、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどを用いることができる。

[0046] 繊維状の形態を有する有機バインダーとしては、パルプ繊維、熱可塑性樹脂繊維が挙げられる。これらの有機繊維は、抄紙工程において、遮炎断熱層の主成分である無機繊維と絡み合い、また、遮炎断熱層の作成過程において、加熱乾燥時に軟化溶融することで、無機繊維間のバインダーとして作用することができる。

[0047] 上記熱可塑性樹脂としては、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ビニリデン繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、ポリビニルアルコール系繊維などが挙げられる。また、表層部に軟化温度が低い繊維を使用した芯鞘構造の熱可塑性樹脂繊維を用いてもよい。いずれも軟化点120～200℃程度であることから、遮炎断熱層の作製及び積層体の作製工程における乾燥工程や、遮炎断熱構造体を作成する場合に、溶融してバインダーとして作用することができる。

[0048] 有機バインダーとして熱可塑性樹脂繊維を使用する場合、繊維径3 μm ～50 μm 、好ましくは5 μm ～30 μm で、繊維長1～20mm、好ましくは3～10mmのステープルファイバーが好ましく用いられる。熱可塑性樹

脂繊維は、遮炎断熱層の主体となる無機繊維と均質に絡み合う必要があることから、無機繊維と同程度の長さを有することが好ましい。

[0049] 繊維以外の形態を有する有機系バインダーとしては、粉末状又は流体状の高分子が挙げられ、例えば、アクリルラテックス、(メタ)アクリルラテックス等のラテックス；ポリビニルアルコール粉末、デンプンなどの粉体状の増粘物質；スチレンとブタジエンのコポリマー、ビニルピリジン、アクリロニトリル、アクリロニトリルとスチレンのコポリマー等が挙げられる。

[0050] 有機バインダーは、積層体、構造体の作製時に必要な可撓性、あるいは通常使用時の温度上昇におけるシートの膨張、収縮の緩和を付与するのに必要十分な量だけ含有すればよい。特に有機バインダーを用いる場合、含有量が多くなりすぎると、完成品である遮炎断熱構造体の断熱性低下の原因となる。また、遮炎断熱構造体の製造過程で、有機成分が酸化により発熱したり、分解ガスを発生したりする場合がある。

[0051] 以上のようなバインダーは、分散液中の固形分濃度として、1～20重量%、好ましくは3～15重量%、より好ましくは3～10重量%含有される。有機系バインダーを用いる場合、遮炎断熱性の観点から、15重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは7重量%以下とすることが好ましい。

[0052] (1-4) その他の無機繊維

遮炎断熱層は、繊維成分の10重量%以下であれば、耐熱温度1000℃未満の無機繊維を含んでもよい。かかる無機繊維としては、汎用のガラス繊維(Eガラス、アルカリガラスなど)、Sガラス繊維(耐熱温度約800～900℃)、Dガラス繊維(耐熱温度約700～800℃)、ロックウール(耐熱温度約800℃)などが挙げられる。

耐熱温度1000℃未満のガラス繊維は、火炎に暴露されることで熔融するため、遮炎断熱層の主成分繊維が熱収縮する場合、熱収縮を補償する役割を果たすことができる。

[0053] これらの無機繊維のサイズ(繊維長、繊維径)は特に限定しないが、主た

る無機繊維との交絡のしやすさの観点から、繊維径1～13 μm 、好ましくは5～10 μm 程度で、長さ1～50mm、好ましくは3～40mmのステープルファイバーを用いることができる。

[0054] (2) 遮炎断熱層の作製

遮炎断熱層は、耐熱温度1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の無機繊維がランダム方向にからみあって、所望により有機又は無機バインダーで繊維同士を結合した、厚み0.1～3mm、好ましくは0.1～2.0mm、より好ましくは0.2～1mmのシート状となったものである。具体的には、上述の構成成分を含む懸濁液を湿式抄造することにより得られる抄紙が用いられる。

[0055] 上記で挙げた各成分、すなわち、主たる構成成分である耐熱温度1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の無機繊維、層状ケイ酸塩及び所望により有機バインダーを、分散媒体である水中で攪拌混合してスラリー（懸濁液）を調製する。

[0056] スラリーの固形分濃度は、上記成分を均一に攪拌、混合できる濃度であればよい。具体的には、固形分率で、0.01～10重量%、好ましくは0.05～3重量%である。スラリーの固形分として、上記の他、15重量%未満、好ましくは10重量%以下、5重量%以下で、後述するような断熱性付与無機粒子が含有されていてもよい。

[0057] なお、分散媒体は、上記繊維、及びバインダーを均一に溶解又は分散できるものであればよく、好ましくは水である。水の外、所望により、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類、イソプロピルアルコール等のアルコール類、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを含んでもよい。

[0058] 上記で調製したスラリーを抄紙機で抄きあげ、プレスして水分除去後、乾燥してシート状物を得る。

抄紙機としては、円網抄紙機、長網抄紙機、傾斜型抄紙機、傾斜短網抄紙機、これらの複合機を用いることができる。円網抄紙機、長網抄紙機、短網抄紙機、傾斜型抄紙機、これらの中から同種または異種の抄紙機を組み合わせ

せてなるコンビネーション抄紙機などを用いてもよい。抄紙用スラリーには、必須成分の他に、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、各種アニオン性、ノニオン性、カチオン性又は両性の歩留り向上剤、濾水剤、分散剤、紙力向上剤や粘剤を適宜選択して添加することができる。

[0059] 乾燥温度は、分散媒体を蒸発させることができる温度以上、好ましくは80℃以上、好ましくは100℃以上で、有機バインダーの分解温度以下、好ましくは120℃以下である。

[0060] [プリプレグ層]

本発明の遮炎断熱積層体に含まれるプリプレグ層は、無機繊維製基布に半硬化状態の熱硬化性樹脂が含浸されたプレプレグシートである。

[0061] (1) 無機繊維製基布

基布を構成する無機繊維としては特に限定しない。遮炎断熱層で用いることができる耐熱温度1000℃以上の無機繊維、耐熱温度1000℃未満の無機繊維のいずれを用いてもよい。

入手の観点から、プリプレグで一般に用いられる無機強化繊維である、ガラス繊維、炭素繊維が好ましく用いられる。これらは軽量で取り扱い性に優れ、また耐化学薬品性に優れている。ガラス繊維としては、その種類は限定せず、コストの点から、汎用ガラスであるEガラス繊維（ガラス転移点800℃未満）が好ましく用いられる。これらの基布、繊維は、マトリックス樹脂となる熱硬化性樹脂との接着性を高めるために、必要に応じて表面処理されていてもよい。

[0062] 基布に用いる強化繊維は、長さが10mm以上の連続した長繊維が好ましいが、短繊維を抄紙したものであってもよい。

基布の態様としては、特に限定されず、複数の繊維からなる繊維束、繊維を織成又は編成してなる織布又は編布、繊維が一方向に引き揃えられた繊維シート、繊維がランダム方向に絡み合っただけの不織布又は抄紙、またはこれらを組み合わせたものを例示できる。織布の場合、織り方の限定はなく、平織り、綾織、朱子織などの種々の織物を利用できる。

基布の厚みは、通常、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $3\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、又は $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $1000\ \mu\text{m}$ 以下、 $800\ \mu\text{m}$ 以下、 $500\ \mu\text{m}$ 以下、 $300\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0063] (2) マトリックス樹脂

プリプレグ層に含まれるマトリックス樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂など)のモノマー又はオリゴマーで、液状又は粉末状である。プリプレグ層に含まれるマトリックス樹脂について、完全硬化した熱硬化性樹脂と区別する必要がある場合には、これを熱硬化性樹脂前駆体と称する。

[0064] フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、アリーラルキレン型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂等が挙げられる。ノボラック型フェノール樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂等が挙げられる。

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂、ビスフェノールP型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂またはこれらの誘導体、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂などのアリーラルキレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ノルボルネン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂などが挙げられる。

これらは単独で用いることもできるし、2種類以上を併用してもよい。

[0065] 熱硬化性樹脂の前駆体は、加熱により又は硬化剤共存下で、架橋反応する

ことにより硬化する。よって、マトリックス樹脂は、必要に応じて、硬化剤、硬化開始剤、反応促進剤などを含有していてもよい。

硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂系硬化剤、脂肪族アミン、芳香族アミン、ジシアンジアミド、ジヒドラジド化合物、酸無水物などが挙げられる。

硬化促進剤としては、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト等の有機金属塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の3級アミン類、イミダゾール類、フェノール、ビスフェノールA、ノンルフェノール等のフェノール化合物、酢酸、安息香酸、サリチル酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等のリン化合物等、またはこの混合物が挙げられる。

[0066] プリプレグ層の基布重量（目付）は、30～300 g/m²が好ましく、より好ましくは100～250 g/m²、さらに好ましくは120～200 g/m²である。また、樹脂含有量は、樹脂の種類、基布の種類により適宜選択されるが、好ましくは7～50重量%、より好ましくは10～30重量%、さらに好ましくは10～20重量%である。プリプレグ層に含浸される樹脂量は、断熱性の点から少ない方がよい。プリプレグ層と遮炎断熱積層体との接合強度が大きくなる組合せ（例えば、遮炎断熱層がヒドロキシル基を有するシリカ繊維を用いた場合）、プリプレグ層に含浸される樹脂量を15重量%以下に低減することも可能である。

[0067] (3) プリプレグ層の態様及び作成

プリプレグ層は、強化繊維製基布に、上記マトリックス樹脂（熱硬化性樹脂前駆体）を含浸したものである。

含浸させる方法としては、液状のマトリックス樹脂溶液又はマトリックス樹脂（固体）の分散液に、前記無機繊維製基布を浸漬する方法、各種コーターにより樹脂溶液又は分散液を繊維基布に塗布する方法、スプレーによりマトリックス樹脂（粉末又は液状の熱硬化性樹脂前駆体）を基布に吹き付ける方法などが挙げられる。

また、樹脂成分を含む粉体を強化繊維基布に塗布し、必要に応じて加熱してマトリックス樹脂の少なくとも一部を溶融することで、樹脂を基布に含浸させてもよい。

[0068] 以上のようにして、基布（を構成する繊維）表面にマトリックス樹脂が安定的に付着できるように、乾燥、あるいは半硬化状態になるまで加熱することができる。

[0069] プリプレグ層は、単独で作製されたプリプレグシートとして、積層体の製造に供してもよいし、半硬化状態にまで加熱する前の樹脂を含浸した基布を、積層体を構成する層（例えば遮炎断熱紙）上に積層した状態で、半硬化状態にまで加熱してもよい。

好ましくは、単独で作製したプリプレグシートを、遮炎断熱層用に抄紙したシートと重ね合わせた積層体とすることで、前記マトリックス樹脂が存在しない表面を有する積層体を得ることができる。

[0070] [断熱性付与無機粒子]

本発明の遮炎断熱積層体には、断熱性を高めるために、断熱性付与無機粒子が含まれていてもよい。断熱性付与無機粒子は、遮炎断熱層、プリプレグ層のいずれか一方、又は双方に含まれていてもよい。

遮炎断熱層に含まれる場合には、湿式抄造に供するスラリーに、断熱性付与無機粒子を添加すればよい。

断熱性付与無機粒子がプリプレグ層に含まれる場合には、液状の熱硬化性樹脂前駆体に断熱性付与無機粒子を無機フィラーとして含有させた熱硬化性樹脂組成物、又はマトリックス樹脂の分散液に断熱性付与無機粒子を添加混合してなる分散液を調製し、これに基布を浸漬、又は基布に塗布等すればよい。

[0071] 断熱性付与無機粒子としては、例えば、シリカエアロゲル、アルミナエアロゲル、チタニアエアロゲル、ジルコニアエアロゲル、セリカエアロゲル等の金属酸化物エアロゲルやカーボンエアロゲル、あるいはナノ粒子が凝集した多孔性粒子、ガラスバブル、シラスバルーン等の多孔性又は中空無機粒子

；酸化チタン、アルミナ、バインダー機能を有しないシリカ（結晶性シリカ粉末、アモルファスシリカなど）等の輻射熱を散乱できるセラミック粒子などが挙げられる。

好ましくは、輻射熱を散乱できるセラミック粒子、空気による断熱効果及び軽量化を得ることができる中空又は多孔質のシリカ無機粒子であり、より好ましくは熱・電気の伝導性を阻害できる曲折した長い空気路を有するシリカ粒子（例えば、C A B O T社のシリカエアロゲル、E V O N I C社のカープレックス（登録商標）など）等である。かかるシリカ粒子には親水性シリカ、疎水性シリカがあるが、いずれを用いてもよい。

[0072] シリカエアロゲル等の多孔性シリカ粒子とは、ナノサイズのシリカ粒子（5～50 nm程度）が凝集した網目状の凝集体（一次粒子）で、ナノサイズの空孔を、気孔率70体積%以上、好ましくは80体積%以上、より好ましくは90体積%以上で有する、平均一次粒子径200 nm～100 μm、好ましくは1 μm～80 μmの粒子である。このような多孔性シリカ粒子は、ゾルゲル法、乾式法（フュームドシリカ）、湿式法（沈降シリカ）などにより製造され、製造方法、製造条件により、得られる粒子径、凝集状態、表面性状が異なる。製造方法によっては、100 μm以上～数mm程度の凝集体となっているものもあるが、この場合、粉砕により上記範囲内のエアロゲル粒子を得ることができる。このような構成を有するエアロゲルは、ナノサイズの多数の空孔が空気の対流も妨げることができるので、高度な断熱効果を得ることができるとともに、軽量化も図ることができる。

[0073] なお、断熱性付与無機粒子として、親水性の多孔質シリカ粒子を用いることは、水性媒体のスラリーの調製において、他の成分との均質混合が容易であることから好ましい。一方、疎水性シリカ粒子を用いて、水性媒体のスラリーを調製する場合、セルロースナノファイバー、PVA繊維、デンプンなどの親水性高分子分散剤や界面活性剤で、表面処理した状態で用いることが好ましい。親水性高分子分散剤などが疎水性粒子の表面周囲を囲むように存在することで、表面状態が分散媒体（水）と親和性を有するようになり、湿

式抄造に供するスラリー内での安定化に寄与できる。

[0074] 以上のような断熱性付与無機粒子は、複数種類の繊維の絡みあい保持された状態又はマトリックス樹脂中に分散された状態で存在できるので、切削、打ち抜き等の加工工程においても、無機粒子の粉末の飛散が抑制される。

[0075] 〔遮炎断熱積層体の構造及び製造〕

(1) 遮炎断熱積層体の構造

本発明の遮炎断熱積層体は、以上のような構成を有する遮炎断熱層とプリプレグ層を含むシート状の多層構造体である。

遮炎断熱積層体は、遮炎断熱層とプリプレグ層とが、それぞれ1層だけ含まれた積層体であってもよいし、いずれか一方（好ましくは遮炎断熱層）を複数含む積層体であってもよいし、遮炎断熱層とプリプレグ層との間に介在層が存在する積層体であってもよい。ただし、少なくとも片面が遮炎断熱層となっている。

なお、遮炎断熱積層体の表層として、保護フィルムが積層されたものであってもよい。前記介在層としては、グラファイトシート、接着剤層が挙げられる。

[0076] 本発明の遮炎断熱積層体の代表的構造としては、例えば、図1に示すように、遮炎断熱層10aとプリプレグ層10bの2層構造体10；図2に示すように、遮炎断熱層20aとプリプレグ層20bとの間に、グラファイトシート20cが介在層として、介在している3層構造体20；図3に示すように、プリプレグ層30bの両面が遮炎断熱層30aで挟持された3層構造体30；図4に示すように、少なくとも外表面の一方が保護フィルム40dで構成されている積層体40（図4（a）はプリプレグ層40bが保護フィルム40dで保護されている積層体40Aを示し、図4（b）は遮炎断熱層40aが保護フィルム40dで保護されている積層体40Bを示す）などが挙げられる。

上記積層体において、各層が、直接、接合一体化されていてもよいし、接着剤層を介して積層されていてもよい。

[0077] グラファイトシート20cは、膨張黒鉛を、圧延して成形することで、シート状とすることができる膨張黒鉛シート、あるいは芳香族ポリイミドシートのような高分子フィルムを、還元雰囲気・加圧下で、2500℃超にまで加熱処理してグラファイト化することによっても得ることができる高分子型膨張黒鉛シートをいう。

グラファイトシート（膨張黒鉛シート）は、面方向の熱伝導率が高い反面、厚み方向の熱伝導率が低い。したがって、遮炎断熱積層体に、グラファイトシートが含まれることで、シートの厚み方向の遮炎、断熱性を高めることができる。

[0078] グラファイトシートは、製造方法にもよるが、通常、厚み10 μ m～2mm程度である。遮炎断熱積層体全体としての厚みの制限から、1mm以下、より好ましくは0.5mm以下、さらに好ましくは10 μ m～200 μ m（0.2mm）程度のシートを用いることが好ましい。

[0079] 保護フィルム40dは、遮炎断熱層、プリプレグ層のいずれか一方又は両方の外表面を保護するために積層されている。半硬化状態のプリプレグシートは粘着性を有することから、取り扱い性、防塵の観点から、プラスチック製フィルムで保護することが好ましい。また、遮炎断熱層は、特に断熱性付与無機粒子が含まれている場合、かかる粒子の粉落ち防止、防塵の観点から、プラスチック製フィルムで保護することが好ましい。

[0080] 保護フィルムとして用いることができるプラスチック製フィルムは特に限定しないが、通常、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルムなどを用いることができる。保護フィルムとして用いるプラスチック製フィルムの厚みは、通常0.5～50 μ m、好ましくは1～30 μ m程度である。

このような保護フィルムは、使用時に剥がして使用してもよいし、高温使用時に早期に焼失させてもよい。

[0081] 接着剤により接着する場合、使用する接着剤は、有機バインダー、無機バインダーのいずれを用いてもよい。無機バインダーとしては、水ガラス、コ

ロイダルシリカなどを用いることができる。有機バインダーとしては、アクリル系接着剤等を用いることができる。

[0082] (2) 遮炎断熱積層体の製造

本発明の遮炎断熱積層体は、例えば (i) 各層を構成するフィルム又はシート（例えば遮炎断熱紙、プリプレグシート又はグラファイトシート）を各順に積層した後、加熱加圧により接合する方法； (ii) 基材となるフィルム又はシート（例えば遮炎断熱紙又はプリプレグシート）上に、接着剤を塗布し、積層しようとするフィルム又はシートを貼り合わせる方法； (iii) 遮炎断熱紙上に、プリプレグ層の基布を積層し、次いでプリプレグ層のマトリックス樹脂を塗布するとともに基布に含浸させた後、当該マトリックス樹脂の半硬化状態にまで加熱する方法などが挙げられる。好ましくは (i) の方法である。これにより、マトリックス樹脂が露出していない遮炎断熱層面を有する積層体を容易に作製できる。

[0083] 以上のような構造を有する遮炎断熱積層体は、可撓性を有するシートで、積層構造、シートを構成する各層の厚みにもよるが、通常0.3mm以上、好ましくは0.5mm以上、0.8mm以上であり、通常5mm以下、好ましくは、3.5mm以下、3.0mm以下、2.5mm以下であり、各層の構成及び積層構造の選択により、2mm以下とすることもできる。硬化時に、加圧することで、所望の厚みにまで薄型化することができる。

5mmを超えると、可撓性が低下するため、三次元形状の付与が困難になる上に、可撓性の低下により、取り扱い性、流通性も劣る傾向がある。

[0084] 本発明の遮炎断熱積層体は、遮炎断熱層に基づく遮炎効果に加えて、二次加工により、所望の形状を形成、あるいは加圧成形することができる。シート状態でユーザーに提供され、ユーザーが所望形状に成形してもよいし、三次元形状を付与した状態（三次元構造体）で上市してもよい。

[0085] 本発明の遮炎断熱積層体は、通常、シート状体として提供される。可撓性を有することから、長尺の帯状体として、スプールや芯材に巻き付けた状態で運搬、流通させることができるので、便利である。すなわち、本発明の遮

炎断熱積層体は、半製品としての流通が可能で、ユーザー自身が、適用箇所に応じて、所望の形状に加工成形することで、完成品とすることができる。

[0086] <遮炎断熱構造体>

本発明の遮炎断熱構造体は、本発明の遮炎断熱積層体に含まれるプリプレグ層の熱硬化性樹脂を完全硬化することで、所定の形状を付与固定したものである。

[0087] [形状付与及び構造体の製造]

本発明の遮炎断熱積層体は、柔軟で可撓性を有するので、一般的なプリプレグシートと同様にして、加工成形することができる。穿孔、切り抜き等の二次加工を行った上で、加熱硬化することで、開口部、スリット、所望の二次元形状を有する遮炎断熱構造体を製造することができる。また、折り曲げ加工、長尺の遮炎断熱積層体を芯材に螺旋巻きした状態で加熱硬化することで、円筒状、ジャバラ状、断面コ字状、断面コ字状の折り返し形状等の三次元形状を有する遮炎断熱構造体を製造することができる。

[0088] 形状固定（成形）のための加熱条件は、プリプレグ層に用いられている熱硬化性樹脂を完全硬化できる加熱条件であり、熱硬化性樹脂の種類による。フェノール樹脂の場合、通常、160～280℃程度で、30秒間～30分間程度加熱する。

加熱は、必要に応じて加圧下で行ってもよい。加圧圧力は、使用する積層体により適宜選択すればよい。すでに加圧された薄型の積層体の場合には、形状付与に必要な加圧でよく、加圧により、所望の厚みにまで薄型化してもよい。

[0089] 以上のようにして得られる本発明の遮炎断熱構造体は、成形金型に基づいて三次元形状を付与でき、成形後に元の形状に戻ろうとする弾性復帰はほとんど認められず、成形性及び形状安定性に優れている。

特に、遮炎断熱層に含まれるシリカ繊維として、末端にヒドロキシル基を有するシリカ繊維を用いた場合、プリプレグ層の加熱硬化による遮炎断熱層との接合強度が高められるためか、所望形状に付与した後の形状安定性に優

れている。

[0090] 以上のようにして得られる本発明の遮炎断熱構造体は、遮炎断熱層と繊維強化樹脂層（プリプレグ層の硬化物）を含んでいる。

遮炎断熱層は、原材料として用いた遮炎断熱積層体の遮炎断熱層が該当する。繊維強化樹脂層は、遮炎断熱積層体のプリプレグ層の硬化物で、プリプレグ層に含まれる熱硬化性樹脂の硬化物に該当する。

[0091] 原材料として用いた遮炎断熱積層体が、さらに他の層（グラファイトシート）を含んでいる場合には、遮炎断熱構造体も、同様に該当する層を含む。

完成品である遮炎断熱構造体の層構造は、原材料として用いた遮炎断熱積層体の層構造に対応している。よって、遮炎断熱積層体が複数の遮炎断熱層を含んでいる場合には、完成品としての遮炎断熱構造体も、複数の遮炎断熱層を含むことになる。

[0092] なお、遮炎断熱積層体が保護フィルムを含む場合、保護フィルムを剥離して、成形を行うことが好ましい。完成品である遮炎断熱構造体で上市される場合には、遮炎断熱構造体の表面を保護フィルムで保護している場合がある。このような場合には、成形後に保護フィルムを表層に貼着してもよい。

[0093] 遮炎断熱構造体の厚みは、原材料として用いた遮炎断熱積層体の厚みより薄くすることができる。成形時の加圧圧力を調整することにより、完成品としての遮炎断熱構造体の厚みをターゲットとする厚みにすればよい。したがって、遮炎断熱構造体の厚みは、使用する遮炎断熱積層体の厚みにもよるが、通常、厚み0.5～5.0mm、好ましくは0.5～3.5mm、より好ましくは0.5～3mm、さらに好ましくは0.5～2.5mmである。

[0094] 以上のような構成を有する遮炎断熱構造体は、片面のみが遮炎断熱層の場合、遮炎断熱層を、遮炎が必要な箇所と当接するように用いる。

遮炎断熱層は、炎に10分間暴露されても、燃焼したり、破れたりすることがないので、背面側に炎が燃え広がることを防止することができる。この点、遮炎断熱層単独の場合、炎に10分間暴露されると、遮炎断熱層の主体である繊維群が粉末化し、形状保持が困難となる。しかしながら、本発明の

遮炎断熱構造体は、繊維強化樹脂層に炎が燃え広がることを遅延化することで、所期の形状を保てるので、遮炎断熱層が炎の暴露で粉末化しても、遮炎断熱層としての役割を果たすことが可能となる。

[0095] 両側から炎が発生するような環境で使用する必要がある場合には、図3に示すように、両面が遮炎断熱層となる遮炎断熱積層体を用いればよい。両面が遮炎断熱層の場合、繊維強化樹脂層の炭化が進行しても、さらに第2の遮炎断熱層が延焼を防止できるので、好ましい。

[0096] [遮炎断熱構造体の用途例]

本発明の遮炎断熱構造体の用途として、複数の電池を組み合わせた組電池において、隣接する電池との間に介在させる隔壁が挙げられる。遮炎断熱層の構成繊維として、ヒドロキシル基を有するシリカ繊維を用いることで、電池モジュールに含まれる1つの電池が熱暴走することがあっても、他の電池への延焼を遅延化することができる。なお、電池モジュールの電池の隔壁として用いる場合には、遮炎断熱層で繊維強化樹脂層を挟持した積層構造（図3参照）を有する遮炎断熱積層体を用いて成形することが好ましい。

[0097] (1) 円筒状の遮炎断熱構造体

例えば、図5に示すように、円筒状の芯材1に、長尺の帯状体となった遮炎断熱積層体2を巻き付けた状態で、加熱硬化することで、円筒状の遮炎断熱構造体を製造することができる。このような円筒状の遮炎断熱構造体は、複数個の円筒状電池で並設した電池モジュールの隔壁として用いることができる。円筒状の遮炎断熱構造体を所定個数設置した状態で、各円筒内に、円筒状電池をセットすればよいので、電池モジュールの生産性向上にも役立つ。また、遮炎断熱構造体で構成した隔壁を用いることで、電池モジュール内での電池の熱暴走抑制に役立つ。

[0098] (2) スリットなどの二次加工したシート状遮炎断熱構造体

図6に示す遮炎断熱構造体5は、シート状の遮炎断熱構造体において、打ち抜き加工等により、複数のスリット5aが形成されたものである。このような遮炎断熱構造体5は、複数の遮炎断熱構造体5をスリット5aで嵌合す

ることで、図7に示すように、円筒状電池60を併設した電池モジュールの熱暴走抑制用隔壁として使用することができる。

なお、スリット加工は、半製品である遮炎断熱積層体（シート）の状態でおこなってもよいし、加熱硬化後に行うこともできる。

[0099] (3) ハニカム状の遮炎断熱構造体

図8に示す遮炎断熱構造体6は、断面略コ字状の繰り返し形状に成形したものである。このような遮炎断熱構造体6を、接着剤やスリット嵌合を介して組み合わせることで、例えば図9に示すようなハニカム状の遮炎断熱構造体を製造することができる。

このようなハニカム状の遮炎断熱構造体は、図9に示すように、複数の円筒状電池60を併設した電池モジュールの熱暴走抑制機能を有する隔壁に用いることができる。円筒状の隔壁と同様に、ハニカム状の遮炎断熱構造体を電池モジュールの隔壁として用いることで、電池モジュールの生産性向上だけでなく、電池モジュールの電池の熱暴走抑制にも役立つ。

[0100] (4) 熱暴走抑制用電池カバー

図10は、筐体100b内に複数の電池100aを並列し、収納・パッケージングされた電池モジュール100及び当該電池モジュール100の電池上面を覆うカバー70として用いることができる遮炎断熱構造体を示している。モジュールを構成している電池群(100)a、(100)a…)のうちの1個の電池100aが熱暴走し、熱暴走を起こした電池セルから高温のリチウム電解液が上部端子101から噴出すると、高温の電解液が筐体100b内の他の電池に降り注ぎ、他の電池の熱暴走、発火を引き起こす場合がある。電池カバー70は、このような噴出した高温液体(デブリ)が、同一電池モジュール100内の電池素子100aに降り注ぐことを防止するために用いることができる。

[0101] 遮炎断熱構造体である電池カバー70は、例えば、図1に示す2層構造の遮炎断熱積層体10を、金型を用いて加熱加圧、さらには穿孔することで作製される。遮炎断熱層10aが電池側となるように使用すればよい。図10

中、71は、複数個の電池が積層される積層方向にそって形成される溝部であり、高温液体の流路となるように、液体流れ方向となる長手方向に沿って、液体流路となる溝部71及び堰部73が延設されるように成形されている。溝部71の底面、すなわち流路を流れる液体に接する側がプリプレグ層10bの硬化物（熱硬化性樹脂層）である。なお、電池カバー70において、堰部の溝と対抗する側に、土手部74が延設されている。

[0102] 電池カバー70の溝部71に所定間隔をあけて開設された貫通孔72、72…は、電池100aの突起部101が貫通するための貫通孔である。当該貫通孔72に、突設した端子を貫入することで、電池カバー70が、電池100aの上面に固定される。図11は、電池カバー70を、積層した角型電池100aからなる電池モジュール100に適用した状態を示している。

[0103] このような電池カバー70を適用することで、電池モジュールに含まれる1つの電池から噴出した高温液体が、流路となる溝部71に沿って、積層された電池群の最も外側にある電池にまで導かれ、最外にある電池とモジュールの筐体との間に落下する。したがって、電池モジュール100を構成する他の電池が、熱暴走した電池から噴出した高温液体（デブリ）に曝されることを回避できる。熱硬化性樹脂層または遮炎断熱層に断熱性付与無機粒子が含有されている場合、遮炎だけでなく、デブリの熱の熱伝導を断熱することで、電池モジュール100を構成するが熱暴走した電池から離れた位置にある電池への熱伝導の遅延化に寄与できる。

[0104] 以上のような構成を有する熱暴走抑制用電池カバー70は、特に高温液体が噴出した場合に、高温液体及び熱暴走した電池に隣接する電池だけでなく、モジュール中の離れた位置にある電池にまで、高温液体を通じて熱伝達、延焼することを防止、回避するのに役立つ。

実施例

[0105] 〔測定評価方法〕

1. 三次元成形性

遮炎断熱積層体を金型にセットし、165℃で5分間、加熱加圧して、図

1 2 に示すように、溝部を形成した成形体を製造した。

溝部を有する三次元形状の成形体を得ることができた場合は「OK」、溝部の形成が不十分であったり、成形体の角部にひび割れ、欠けが認められた場合を「NG」と評価した。

[0106] 2. 成形安定性

遮炎断熱積層体をホットプレス（165℃、5分間）することにより、図13（1）に示すような断熱構造体（成形体）を作製し、作製した成形体を二次元投影し、その投影図に基づき、P面、Q面の偏差角度 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ を測定した。

図13（1）の形状では、溝部を形成する成形体のP面とQ面とが平行であり、 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ は0度となる。しかしながら、成形安定性が劣っている場合、図13（2）、（3）のような投影図が得られ、偏差角度 $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ となる。成形安定性を、偏差角度の大きさに基づき、以下のように評価した。

◎： $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ の平均値が2°未満

○： $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ の平均値が2°～5°

△： $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ の平均値が5°～8°

×： $\alpha 1$ 、 $\alpha 2$ の平均値が8°超

[0107] 3. 火炎試験（遮炎性）

1000℃の空气中火炎温度を提供するバーナーを用いて、遮炎断熱構造体の火炎試験を実施した。

金属クリップを用いて、シート状の試験サンプル（150mm×150mm）を、図14に示すように張設し、サンプル片の一面を、水平に固定したバーナー火炎により、10分間、加熱した。

火炎暴露と反対側の面（背面）における炎の状態、及び10分後のシートの状態を観察し、以下の基準で評価した。

○：バーナー試験の間、背面では炎が認められず、試験後も遮炎断熱層が残存している。

△：バーナー試験の間、背面では炎が認められず、試験後も遮炎断熱層が

残存していたが、残存している遮炎断熱層はひび割れ、粉末化により破壊しやすい状況である。

×：バーナー試験の初期には背面で炎が認められなかったが、終期に炎が認められた。

[0108] 4. 断熱性試験 1

上記火炎試験の間、火炎とは反対側の面（背面）の温度を測定した。断熱温度と厚みの関係校正用曲線を作成し、これに基づき、測定された温度を、厚み 1.6 mm の場合の温度に換算した。換算した温度を示す。

[0109] 5. 断熱性試験 2

図 15 に示すように、700℃に加熱したホットプレート（100mm×100mm×厚み10mm）11上に、評価する2層構造の遮炎断熱積層体（150mm×150mm）10を、遮炎断熱層10aがホットプレートと接触するように載置した。かかる状態で、3分間保持した後、温度センサーでプリプレグ層10b上面の温度を測定した。

[0110] [遮炎断熱積層体の構成要素]

(A) 遮炎断熱層（無機繊維紙：SF）

(A-1) 使用した材料

(a) 無機繊維

・シリカ繊維 1

BELCHEM GmbH社のBELCOTEX（登録商標）110（組成は $AlO_{1.5} \cdot 1.8 [(SiO_2)_{0.6} (SiO_{1.5}OH)_{0.4}]$ ）のチョップドストランド（繊維径9μm、繊維長さ1~30mm）を、熱処理せずに（未焼成シリカ繊維：耐熱温度約1050℃）用いた。

・シリカ繊維 2

シリカ繊維 1 を 350℃ で 30 分間、熱処理したものである（焼成シリカ繊維）。

・シリカ繊維 3

VALMIERA GLASS社のシリカガラス繊維（耐熱温度1000

℃以上) のチョップドストランド (繊維径約 $6 \mu\text{m}$) 。

[0111] ・ガラス繊維

Eガラス繊維 (繊維径 $9 \mu\text{m}$ 、繊維長 $3 \sim 6 \text{mm}$) を用いた。

[0112] (b) 層状ケイ酸塩

繊維状の粘土鉱物であるセピオライト (平均一次粒子径 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 、嵩比重 $0.13 \sim 0.15 \text{g/ml}$) を用いた。

[0113] (c) バインダー

・有機繊維

有機繊維系バインダーとして、ポリエステル繊維 (繊維径 $5 \sim 12 \mu\text{m}$ 、繊維長 $3 \sim 6 \text{mm}$) 又はPVA繊維 (繊維径 $5 \sim 12 \mu\text{m}$ 、繊維長 $3 \sim 6 \text{m}$) を用いた。

・無機バインダー

日産化学株式会社のスノーテックス40 (平均粒子径 22nm の球状シリカが分散したコロイダルシリカ) を用いた。

[0114] (d) 断熱性付与無機粒子

CABOT社の疎水性シリカエアロゲル (平均粒子径 $30 \mu\text{m}$) を用いた。

遮炎断熱層に添加する場合、親水性高分子 (ポリビニルアルコール) 水溶液に分散させた分散液として用いた。

[0115] (A-2) 遮炎断熱シートの作成

水 2000cc 入れた容器内に、表1に示す割合 (重量部) で各成分を添加し、ミキサーを用いて攪拌混合した後、手すき機を用いて抄造した。抄造後、乾燥オーブンに入れ、 100°C で10分間乾燥し、 $150 \text{mm} \times 150 \text{mm}$ で、表1に示す厚みを有する無機繊維紙 (SF) を得た。

[0116]

[表1]

		SF-1	SF-1'	SF-2	SF-2'	SF-3
組成 (部)	シリカ繊維 1	8 5	8 5	5 5	5 5	5 3
	セピオライト	—	—	3 0	3 0	2 0
	PET 繊維	1 5	1 5	5	5	7
	ガラス繊維	—	—	1 0	1 0	1 0
	多孔質シリカ (親水性高分子処理)	—	—	—	—	1 0
シート単体厚み(mm)		2. 3	0. 5	1. 4	1. 0	1. 8

[0117] (B) プリプレグ層

E ガラス繊維製基布（平織り織布）を用いた、以下のプリプレグシートである。

・プリプレグシート 1 (PR 1)

基布に、レゾール型液状フェノール樹脂（アイカ工業社のショウノール）を含浸させてなるプリプレグシート。ガラス繊維重量（目付） 200 g/m^2 、樹脂含有量 20 重量%、厚み 0. 2 mm。

[0118] ・プリプレグシート 2 (PR 2)

プリプレグシート 1 で用いた液状フェノール樹脂（前駆体）に、断熱性付与無機粒子として、CABOT 社のシリカエアロゲル（平均粒子径 $30\text{ }\mu\text{m}$ ）を、フェノール樹脂 100 重量部あたり 30 重量部を添加混合してなる樹脂組成物を調製し、基布を浸漬し、乾燥し、厚み 0. 5 mm のプリプレグシート 2 を作成した。

[0119] ・プリプレグシート 3 (PR 3)

PR 1 で用いた液状フェノール樹脂（レゾール型）の含有量を 12 重量% に低減したプリプレグシートである（厚み 0. 2 mm）。

[0120] [遮炎断熱積層体の作製及び評価]

遮炎断熱積層体 No. 1～3

上記で作製した無機繊維紙 SF-1、SF-2、SF-3 を、それぞれ、シート状の遮炎断熱積層体 No. 1-3 として用いた。

[0121] 各無機繊維紙を金型にセットし、165℃で5分間、加熱加圧して、図12に示すように、溝部を形成した成形体を製造し、三次元成形性を評価した。

[0122] 遮炎断熱積層体No. 4～6

上記で作製した無機繊維紙(SF)とプリプレグシート(PR)とを、表2に示すように組み合わせて、120℃で10秒間、加圧し、表2に示す厚みを有する3層構造の積層体(プリプレグ層の両面を遮炎断熱層で挟持)No. 4～6を作成した。得られた積層体は、手で剥がすことができない程度に接着していた。

[0123] 得られたシート状の遮炎断熱積層体No. 4～6を用いて、170℃で10分間、加熱加圧して、図12に示すように、溝部を形成した成形体を製造し、三次元成形性を評価した。プリプレグ層が完全硬化して熱硬化性樹脂層(GFRPの形成)となることにより、シート状遮炎断熱構造体No. 4～6となった。

[0124] シート状の遮炎断熱構造体No. 1～6について火炎試験及び断熱性試験1を行った。得られた結果を併せて表2に示す。

[0125]

[表2]

No	1	2	3	4	5	6
遮炎断熱積層体	SF-1	SF-2	SF-3	SF-1' / PR1 / SF-1'	SF-2' / PR1 / SF-2'	SF-2' / PR2 / SF-2'
	2. 3	1. 4	1. 8	1. 1	2. 4	2. 4
	—	NG	NG	OK	OK	OK
遮炎断熱構造体	2. 3	1. 4	1. 8	0. 8	1. 8	1. 7
	△	○	○	△	○	○
	393	400	361	395	397	393

* 厚み 1. 6 mm 換算

[0126] No. 1～3は、遮炎断熱紙単独の場合である。遮炎性、断熱性を有するが、単なる加熱加圧では、安定的な形状を付与することはできなかった。

No. 4～6は、本発明の遮炎断熱積層体の実施例である。いずれも三次

元成形することができた。また、完成品に対応する遮炎断熱構造体は、火炎試験において遮炎性を発揮でき、断熱性についても、遮炎断熱紙単独の場合に匹敵する断熱性を確保することができた。

[0127] また、N o. 1とN o. 2との比較、N o. 4とN o. 5との比較から、遮炎断熱層（遮炎断熱紙）として、層状ケイ酸塩（繊維状粘土鉱物）及びガラス繊維を含むこととで、耐炎性を向上させることができた。

[0128] N o. 2とN o. 3の比較から、断熱性付与無機粒子を含有させることで、断熱性をさらに向上させることが可能であることがわかる。N o. 5とN o. 6の比較から、プリプレグ層に断熱性付与無機粒子を含有させることで、積層体の断熱性は向上するが、その向上効果は、遮炎断熱層単独に、断熱性付与無機粒子を添加した場合と比べて小さかった。

[0129]〔遮炎断熱積層体の作製及び評価2〕

抄紙用スラリーの組成を、表3に示すように変更した以外は、上記（A-2）と同様にして、遮炎断熱層（約1.6mm）を作成した。

ガラス繊維製基布へのフェノール樹脂の含浸量を、12重量%又は20重量%とする2種類のプリプレグ層（厚み0.5mm）を作成した。

表3に示すように、組成の異なる遮炎断熱紙とプリプレグシートとを組合せて、120℃で10秒間プレスし、2層構造の遮炎断熱積層体N o. 11～20を作製した。

得られた遮炎断熱積層体N o. 11～20を用いて、ホットプレス（165℃、5分間）することにより、図13（1）に示すような成形体を作製し、成形安定性を評価した。結果を表3に示す。

[0130]

[表3]

断熱構造体No.		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
遮熱断熱層	シカ	85	85	60	60	—	—	—	—	—	—
	繊維	—	—	—	—	70	60	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	60	60	60	60
セピオライト		—	—	15	15	20	15	15	15	15	15
ガラス繊維		—	—	15	15	—	15	15	15	15	15
組成	PET 繊維	15	15	6	6	10	6	6	6	6	6
	PVA 繊維	—	—	—	—	—	—	4	4	—	—
	— コイダ [®] ルシカ	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4
アブリゲ [®] 層の樹脂含有率		12	20	12	20	12	20	12	20	12	20
評価	成形安定性	△	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○

[0131] 遮熱断熱構造体No. 11～20の結果から以下のことがわかる。

プリプレグ層のマトリックス樹脂含有率を高くすることで、成形安定性を改善できるが（N o. 11とN o. 12の比較）、遮炎断熱層に層状ケイ酸塩（繊維状粘土鉱物）を含有することで、プリプレグ層のマトリックス樹脂の含有率を増大させずに、成形安定性を向上させることができた（N o. 13～20）。N o. 11とN o. 13の遮炎断熱構造体の断面を顕微鏡観察すると、N o. 13では、接合面において、マトリックス樹脂の一部が遮炎断熱層に侵入していたことが認識でき、粘土鉱物の添加が、遮炎断熱層とプリプレグ層の接合一体化を高めることができた。このことは、プリプレグ層に含浸させるマトリックス樹脂の量を低減しても、遮炎断熱構造体の成形安定性を確保できると考えられる。

なお、N o. 13の断熱積層体において、マトリックス樹脂の遮炎断熱層の表層面への染み出しは、顕微鏡観察において認められなかった。

[0132] シリカ繊維として、ヒドロキシル基を有するシリカ繊維を用いた方が、加熱処理後のシリカ繊維を用いる場合よりも成形安定性が優れていた（N o. 13とN o. 15、N o. 14とN o. 16の比較）。シリカ繊維に含まれるヒドロキシル基の一部がプリプレグ層のマトリックス樹脂と縮合反応して、接合強度を高めることができたためではないかと考えられる。

[0133] N o. 15～20の結果から、プリプレグ層が積層され、加熱成形される遮炎断熱積層体では、遮炎断熱層に含まれるバインダーの種類、バインダーの有無は、成形安定性に対する影響は小さいと考えられる。

[0134] [遮炎断熱積層体の作製及び評価3]

表4に示す組成を有する遮炎断熱層用の無機繊維紙を作製した。作製した無機繊維紙に、プリプレグシート（PR3）とを組合せて、120℃で10秒間プレスし、2層構造の遮炎断熱積層体N o. 21、22を作製し、上記評価試験に基づき、断熱性、成形安定性を評価した。また、参考例として、N o. 21で使用した遮炎断熱層単体について、同様に断熱性試験2を行った。結果を併せて表4に示す。

[0135]

[表4]

No	積層体の構成	21		22		参考
		遮炎断熱層/PR3	遮炎断熱層/PR3	遮炎断熱層/PR3	遮炎断熱層/PR3	
遮炎断熱層の組成	シリカ繊維1	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5
	セピオライト	11.3	11.3	11.3	11.3	11.3
	ガラス繊維	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	PET繊維	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	コイタ [®] シリカ	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
多孔質シリカ (親水性高分子処理)	38.6	38.6	—	—	38.6	
評価	成形安定性	○	○	○	○	—
	断熱性試験* (温度℃)	485	485	511	511	446

* 厚み1.6mm換算

[0136] No. 21とNo. 22との比較から、遮炎断熱層に断熱性付与無機粒子を含有させた場合、成形安定性を損なうことなく、断熱性向上効果が得られることがわかる。また、No. 21と参考例の比較から、プリプレグ層が存在することで、断熱性が低下することになるが、断熱性付与無機粒子の含有により40℃程度下がった。断熱付与無機粒子は、プリプレグ層に含有させるよりも、遮炎断熱層に含有させる方が、断熱効果が高いと考えられる。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明の遮炎断熱積層体は、半製品のシート状物として取り扱い、流通可能であり、加熱加圧によりユーザーが所望の形状に成形することができるので、汎用タイプの遮炎断熱材として有用である。

本発明の遮炎断熱積層体を用いて作製された所望の形状を有する遮炎断熱構造体は、従来の遮炎断熱材と同様に、遮炎性、断熱性を有する。

符号の説明

- [0138] 5、6 遮炎断熱構造体
2、10、20、30、40A、40B 遮炎断熱積層体
10a、20a、30a、40a 遮炎断熱層
10b、20b、30b、40b プリプレグ層
20c グラファイトシート
60 電池
70 電池カバー（遮炎断熱構造体）
71 凹部（流路）
100 電池モジュール
100a 電池

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも遮炎断熱層とプリプレグ層とを含む、成形可能な遮炎断熱積層体であって、
- 前記遮炎断熱層は、耐熱温度1000℃以上の無機繊維がランダム方向に絡み合っている、厚み0.1～3.0mmのシートであり、
- 前記プリプレグ層は、無機繊維製基布に半硬化状態の熱硬化性樹脂が含浸されたプリプレグシートである遮炎断熱積層体。
- [請求項2] 前記遮炎断熱層と前記プリプレグ層とは、接合一体化されている請求項1に記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項3] 少なくとも片面が前記遮炎断熱層であって、前記半硬化状態の熱硬化性樹脂が露出していない面である請求項1又は2に記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項4] 前記無機繊維は、シリカ含有率が40重量%以上のセラミック繊維又はガラス繊維である形態1～3のいずれか1項に記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項5] 前記無機繊維は、アモルファスシリカ含有率が85重量%以上のシリカ繊維である請求項1～3のいずれか1項に記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項6] 前記シリカ繊維は、ヒドロキシル基を有するシリカ繊維である請求項5に記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項7] 前記遮炎断熱層は、層状ケイ酸塩を含んでいる請求項1～6のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項8] 前記層状ケイ酸塩は、繊維状の粘土鉱物粒子を含む請求項7に記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項9] 前記遮炎断熱層は、さらに有機又は無機バインダーを含み、抄紙工程により形成されたものである請求項1～8のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。
- [請求項10] 前記プリプレグ層は、無機繊維の織布、不織布又は紙に、フェノー

ル樹脂前駆体が含浸されたシートである請求項 1～9 のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

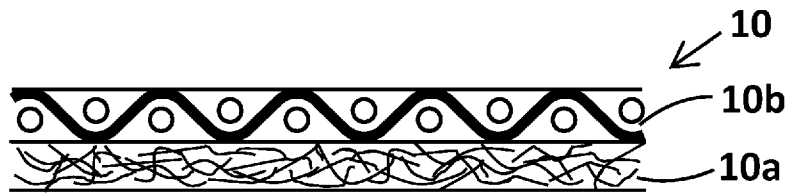
[請求項11] 断熱性付与無機粒子が、前記遮炎断熱層及び／又は前記プリプレグ層に含有されている請求項 1～10 のいずれかに記載の遮炎断熱積層体。

[請求項12] 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の遮炎断熱積層体に含まれている前記プリプレグ層の熱硬化性樹脂が、完全硬化しているシート状遮熱断熱構造体。

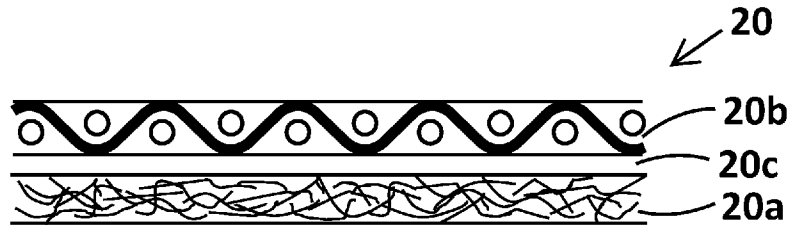
[請求項13] 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の遮炎断熱積層体が円筒状又は角柱形であって、前記遮炎断熱積層体に含まれている前記プリプレグ層の熱硬化性樹脂が完全硬化している、円筒状又は折り曲げ部を有する遮熱断熱構造体。

[請求項14] 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の遮炎断熱積層体を加熱することにより、三次元形状が付与された三次元構造体であって、高温液体が充填されている素子が複数個、所定方向に並んで配置されている構造体の前記素子から流出した高温液体を前記構造体の端部に導くための流路となる凹部を有する、遮炎断熱構造体。

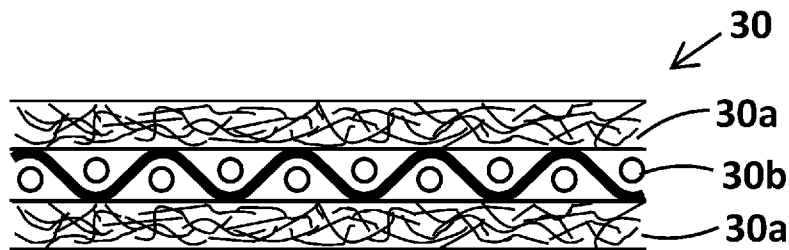
[図1]



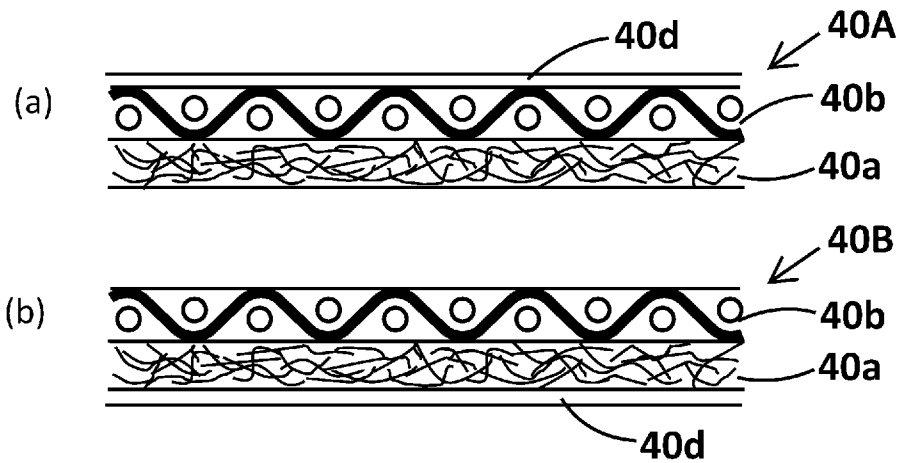
[図2]



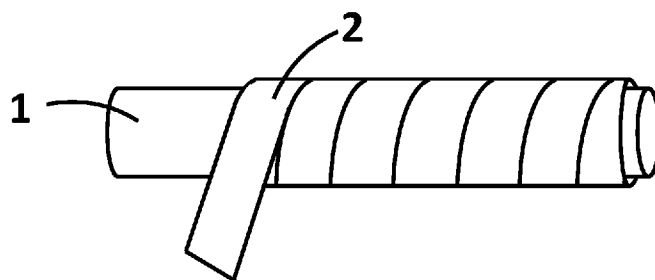
[図3]



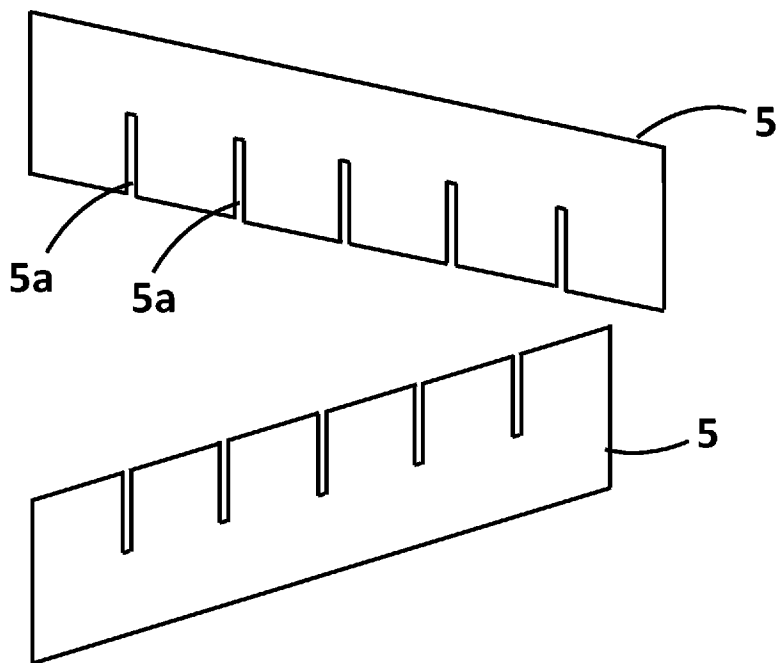
[図4]



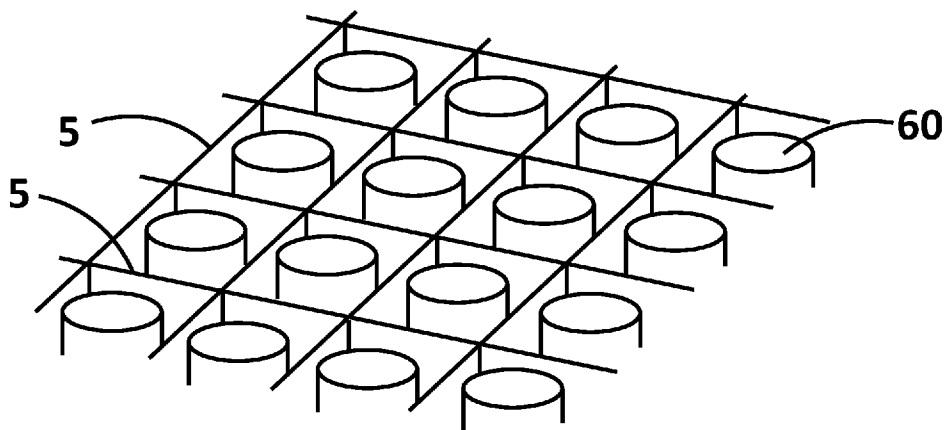
[図5]



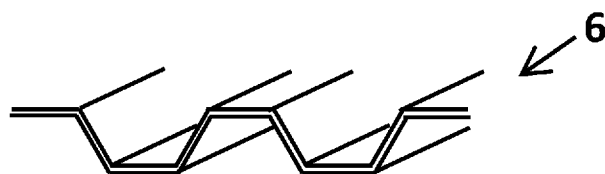
[図6]



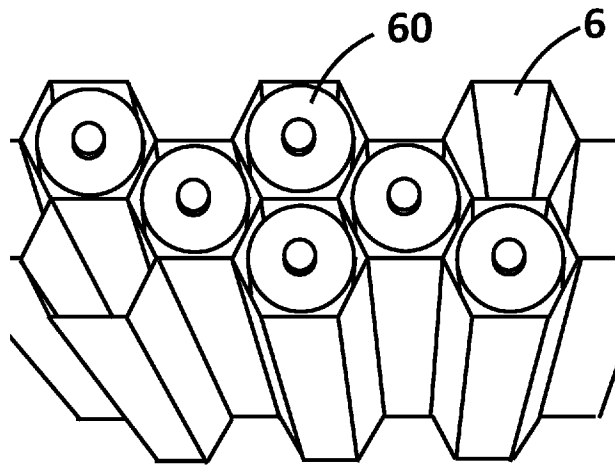
[図7]



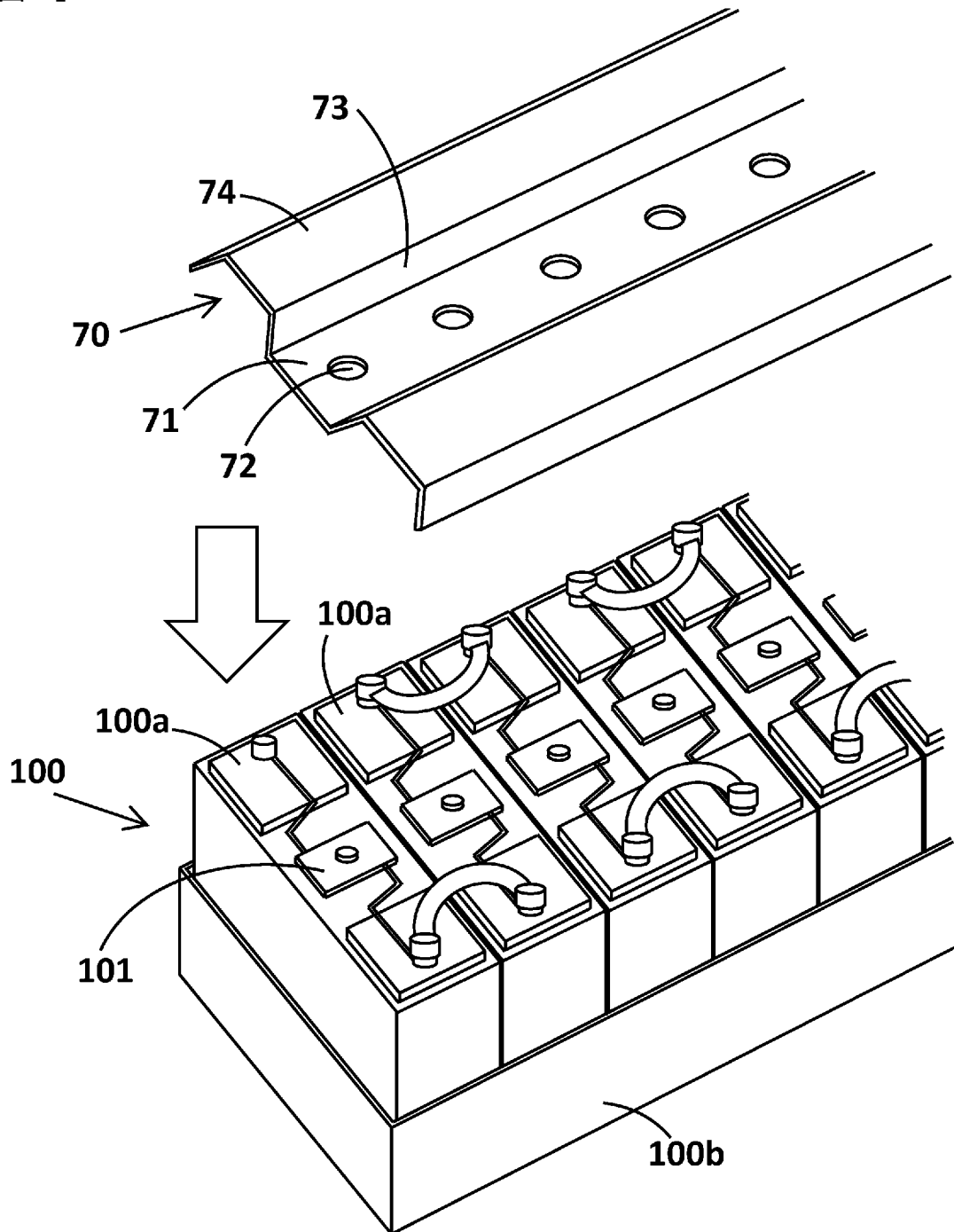
[図8]



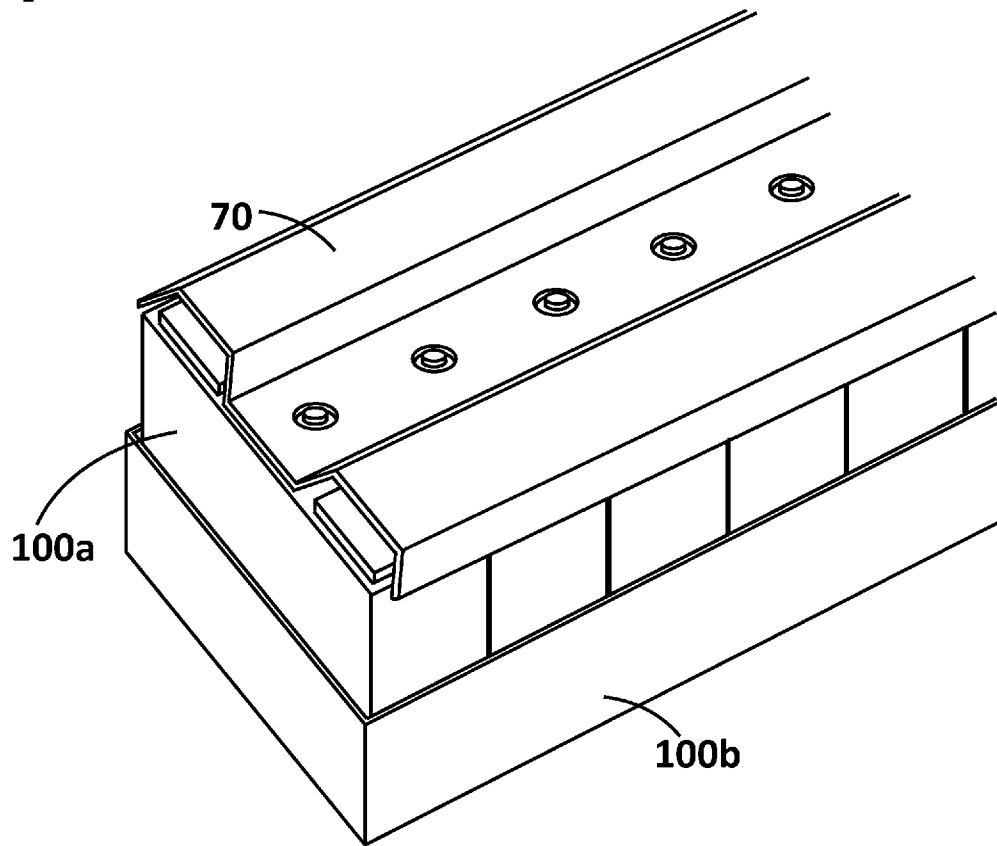
[図9]



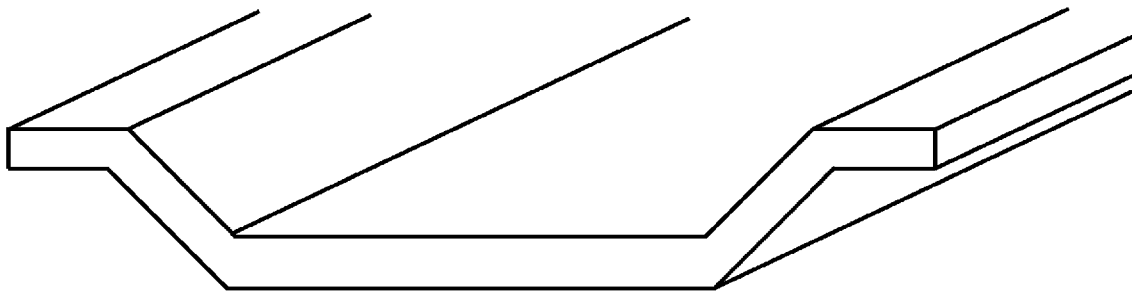
[図10]



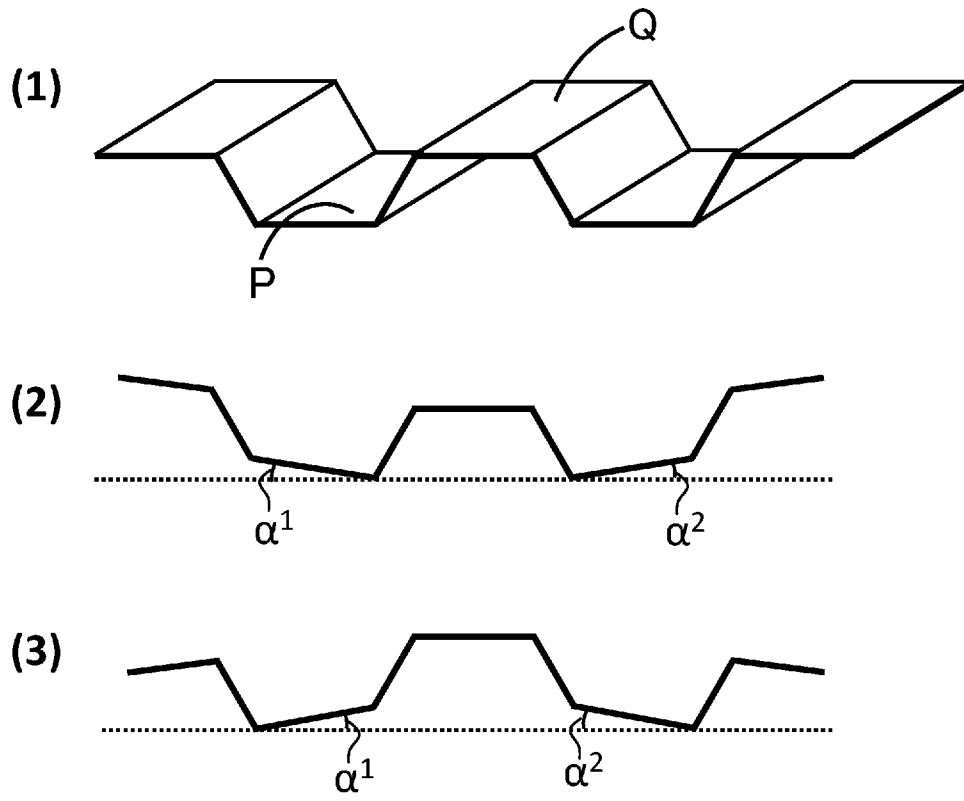
[図11]



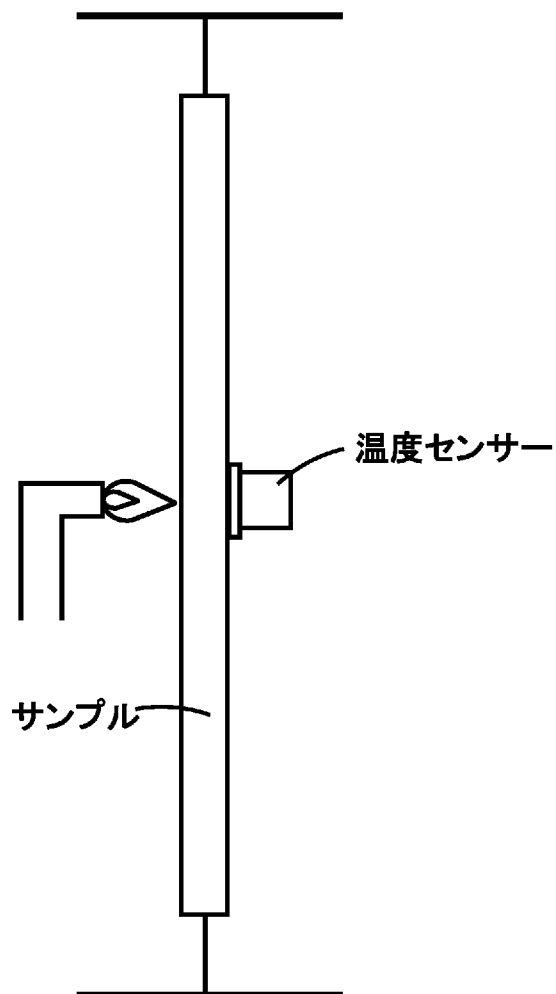
[図12]



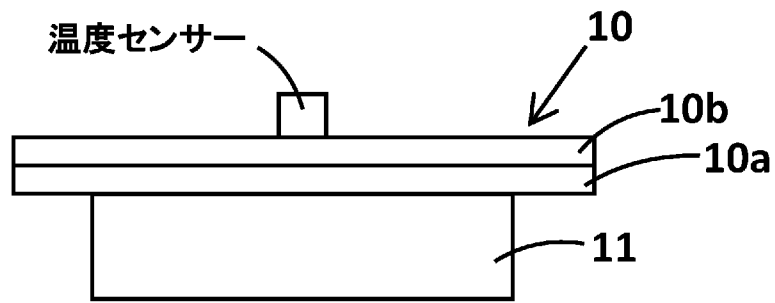
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 5/26</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/027</i> (2019.01)i; <i>H01M 10/625</i> (2014.01)i; <i>H01M 10/658</i> (2014.01)i FI: B32B5/26; B32B7/027; H01M10/658; H01M10/625		
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) B32B5/26; B32B7/027; H01M10/625; H01M10/658		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-328599 A (CIBA GEIGY AG) 29 November 1994 (1994-11-29) entire text, in particular, claims, paragraphs [0007]-[0022], [0028]-[0029], [0038], fig. 1	1-5, 9, 10
X	CN 217562670 U (ZHEJIANG BAORUN APPLIED MATERIALS CO., LTD.) 11 October 2022 (2022-10-11) entire text, in particular, claims, paragraphs [0040]-[0069], fig. 1-4	1-5, 10, 12-14
A	WO 2022/071141 A1 (TORAY INDUSTRIES) 07 April 2022 (2022-04-07) entire text	1-14
A	JP 2021-096935 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 24 June 2021 (2021-06-24) entire text	1-14
A	WO 2021/095279 A1 (IMAE IND CO LTD) 20 May 2021 (2021-05-20) entire text	1-14
A	US 2018/0134002 A1 (TEX TECH INDUSTRIES, INC.) 17 May 2018 (2018-05-17) entire text	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 January 2024		Date of mailing of the international search report 23 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040510

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-179010 A (IMAE IND CO LTD) 15 November 2018 (2018-11-15) entire text	1-14
P, A	WO 2022/264661 A1 (JAPAN COMPOSITE CO LTD) 22 December 2022 (2022-12-22) entire text	1-14
P, A	WO 2023/157781 A1 (IMAE IND CO LTD) 24 August 2023 (2023-08-24) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/040510

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	6-328599	A	29 November 1994	US 5460864 A entire text, in particular, claims, column 1, line 58 to column 4, line 9, examples, fig. 1	
				EP 624462 A1	
				ZA 9403150 A	
				CA 2122961 A	

CN	217562670	U	11 October 2022	(Family: none)	

WO	2022/071141	A1	07 April 2022	EP 4223503 A1 whole document	

JP	2021-096935	A	24 June 2021	(Family: none)	

WO	2021/095279	A1	20 May 2021	US 2022/0018485 A1 entire text	

US	2018/0134002	A1	17 May 2018	WO 2018/094002 A1	

JP	2018-179010	A	15 November 2018	JP 6355790 B1	

WO	2022/264661	A1	22 December 2022	(Family: none)	

WO	2023/157781	A1	24 August 2023	JP 2023-118245 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 5/26(2006.01)i; B32B 7/027(2019.01)i; H01M 10/625(2014.01)i; H01M 10/658(2014.01)i FI: B32B5/26; B32B7/027; H01M10/658; H01M10/625		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B5/26; B32B7/027; H01M10/625; H01M10/658 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-328599 A (チパーガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 29.11.1994 (1994 - 11 - 29) 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0007-0022、0028-0029、0038、図1	1-5, 9, 10
X	CN 217562670 U (ZHEJIANG BAORUN APPLIED MATERIALS CO., LTD.) 11.10.2022 (2022 - 10 - 11) 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0040-0069、図1-図4	1-5, 10, 12-14
A	WO 2022/071141 A1 (東レ株式会社) 07.04.2022 (2022 - 04 - 07) 文献全体	1-14
A	JP 2021-096935 A (三菱製紙株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 文献全体	1-14
A	WO 2021/095279 A1 (井前工業株式会社) 20.05.2021 (2021 - 05 - 20) 文献全体	1-14
A	US 2018/0134002 A1 (TEX TECH INDUSTRIES, INC.) 17.05.2018 (2018 - 05 - 17) 文献全体	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	05.01.2024	国際調査報告の発送日 23.01.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大村 博一 4S 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-179010 A (井前工業株式会社) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15) 文献全体	1-14
P, A	WO 2022/264661 A1 (ジャパンコンポジット株式会社) 22.12.2022 (2022 - 12 - 22) 文献全体	1-14
P, A	WO 2023/157781 A1 (井前工業株式会社) 24.08.2023 (2023 - 08 - 24) 文献全体	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/040510

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-328599 A	29.11.1994	US 5460864 A 文献全体、特に特許請求の 範囲、第1欄第58行-第 4欄第9行、実施例、図1	
		EP 624462 A1	
		ZA 9403150 A	
		CA 2122961 A	
CN 217562670 U	11.10.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/071141 A1	07.04.2022	EP 4223503 A1 文献全体	
JP 2021-096935 A	24.06.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/095279 A1	20.05.2021	US 2022/0018485 A1 文献全体	
US 2018/0134002 A1	17.05.2018	WO 2018/094002 A1	
JP 2018-179010 A	15.11.2018	JP 6355790 B1	
WO 2022/264661 A1	22.12.2022	(ファミリーなし)	
WO 2023/157781 A1	24.08.2023	JP 2023-118245 A	