

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5592795号
(P5592795)

(45) 発行日 平成26年9月17日(2014.9.17)

(24) 登録日 平成26年8月8日(2014.8.8)

(51) Int.Cl.	F 1
C08J 5/24	(2006.01) C08J 5/24 C F H
B32B 5/28	(2006.01) B32B 5/28 A
C08K 3/28	(2006.01) C08K 3/28
C08K 3/36	(2006.01) C08K 3/36
C08K 3/38	(2006.01) C08K 3/38

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-531038 (P2010-531038)
(86) (22) 出願日	平成20年10月22日(2008.10.22)
(65) 公表番号	特表2011-500938 (P2011-500938A)
(43) 公表日	平成23年1月6日(2011.1.6)
(86) 國際出願番号	PCT/US2008/012059
(87) 國際公開番号	W02009/054995
(87) 國際公開日	平成21年4月30日(2009.4.30)
審査請求日	平成23年8月16日(2011.8.16)
(31) 優先権主張番号	60/999,918
(32) 優先日	平成19年10月22日(2007.10.22)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	510112718 フレキシブル セラミックス, インク. FLEXIBLE CERAMICS, INC. アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92 262, パームスプリングス, パセオエル ミラドール 1060
(74) 代理人	110000855 特許業務法人浅村特許事務所
(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 瞳
(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐火性の柔軟性セラミック樹脂ブレンドおよびそれから形成された複合材生成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーン樹脂を 100 重量部含む樹脂ブレンドで含浸された纖維強化材を含む高耐熱耐火性の弾性複合積層材であって、前記樹脂ブレンドが、

フェニルシリセスキオキサンを含むジメチルシロキサン重合体を 40 乃至 70 重量部と

メチルシリセスキオキサンを含むジメチルシロキサン重合体を 5 乃至 25 重量部と、シラノール終端のポリジメチルシロキサンを 5 乃至 25 重量部と、

窒化ホウ素および残留酸化ホウ素を 5 乃至 40 重量部と、

シリカ若しくはシリカゲルを 3 乃至 15 重量部、又はシリコンカーバイドを 15 乃至 2

5 重量部、又はポリシロキサンロッドで強化したアルミナ又はシリカ纖維を 15 乃至 25 重量部とを含み、

前記窒化ホウ素および残留酸化ホウ素のうちの酸化ホウ素は、0.1 乃至 1.2 重量部であり、そして前記シリコーン樹脂を結晶化して外界温度で重合されるシリコーンの反応塊を形成させて多孔質の高分子量シリコーン重合体の反応塊を形成するものであって、

前記樹脂ブレンド中の前記窒化ホウ素は、600 まで柔軟性セラミック生成物を形成して 600 を超えると高密度のセラミック生成物を形成する高温耐性弾性複合材ブレンドを確実に形成させるため、シリカに対する重量比で 10 / 6 乃至 20 / 6 のサブミクロンの窒化ホウ素である、

前記積層材。

10

20

【請求項 2】

上部層と中間層と下部層を含む複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材であって、各層はシリコーン樹脂を 100 重量部含む樹脂ブレンドで含浸された纖維強化材を含み、前記樹脂ブレンドは、

フェニルシルセスキオキサンを含むジメチルシロキサン重合体を 40 乃至 70 重量部と、

メチルシルセスキオキサンを含むジメチルシロキサン重合体を 5 乃至 25 重量部と、

シラノール終端のポリジメチルシロキサンを 5 乃至 25 重量部と、

窒化ホウ素および残留酸化ホウ素を 5 乃至 40 重量部と、

シリカ若しくはシリカゲルを 3 乃至 15 重量部、又はシリコンカーバイドを 15 乃至 2

5 重量部、又はポリシロキサンロッドで強化したアルミナ又はシリカ纖維を 15 乃至 25 重量部とを含み、

前記窒化ホウ素および残留酸化ホウ素のうちの前記酸化ホウ素は、0.1 乃至 1.2 重量部であって前記シリコーン樹脂を結晶化して外界温度で重合されるシリコーンの反応塊を形成させて多孔質の高分子量シリコーン重合体の反応塊を形成するものであって、

前記樹脂ブレンド中の前記窒化ホウ素は、600 まで柔軟性セラミック生成物を形成して 600 を超えると高密度のセラミック生成物を形成する高温耐性弾性複合材ブレンドを確実に形成させるため、シリカに対する重量比で 10/6 乃至 20/6 のサブミクロンの窒化ホウ素であって、

前記上部層は、600 を超える前記上部層への加熱又は火炎の適用を受けて、セラミックの耐火障壁を形成する外面を有し、

前記中間層は、前記の 600 を超える上部層への加熱又は火炎の適用を受けて、ゴムからセラミックへ変化中の柔軟なプレセラミックを形成し、

前記下部層は、前記の 600 を超える上部層への加熱又は火炎を受けて、未燃焼のエラストマ状態に保持されている、
前記積層材。

【請求項 3】

前記複合積層材の前記複数層の間に成形された熱障壁のナイロン生地を、接触面の熱蒸発から前記弾性複合積層材を保護するために更に含む、請求項 2 に記載の複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材。

【請求項 4】

セラミック化されている外縁部を含む、請求項 2 に記載の複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材。

【請求項 5】

前記複数層の少なくとも 1 つの層が少なくとも 1 つの纖維強化材を含む、請求項 2 に記載の複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材。

【請求項 6】

前記複合積層材が、125 の温度、200 psi (1379000 Pa) の圧力で硬化され、真空プレス成型され、200 で後硬化される、請求項 2 に記載の複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材。

【請求項 7】

前記複数層の少なくとも 1 つの層が窒化ホウ素粒子とシリカ粒子のフィラーシステムを含む、請求項 2 に記載の複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材。

【請求項 8】

前記窒化ホウ素粒子が酸化ホウ素粒子を含む、請求項 7 に記載の複数層の高耐熱耐火性の弾性複合積層材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、同一出願人が同時係属中の、2007年10月22日に出願された米国

10

20

30

40

50

仮特許出願第 60 / 999,918 号の利益を主張するものである。本特許出願は、同一出願人が同時係属中の、国際出願 PCT/US2008/007667 号の「Silicone Resin Composites for High Temperature Durable Elastic Composite Applications and Methods for Fabricating Same」(「Clarke の出願 1」)、国際出願 PCT/US2008/007719 号の「"Red Heat" Exhaust System Silicone Composite O-Ring Gaskets and Method for Fabricating Same」(「Clarke の出願 2」)、および国際出願 PCT/US2008/007668 号の「Internal Combustion (IC) Engine Head Assembly Combustion Chamber Multiple Spark Ignition (MSI) Fuel Savings Device and Methods of Fabrication Thereof」(「Clarke の出願 3」) に関連しており、それぞれ参照により本明細書に組み込まれる。
10

【背景技術】

【0002】

本発明は、火災が産業、交通、軍隊、石油、発電所および航空機における従業員および乗客の懸念となる場所での、可燃性の有機重合体基質の複合材の商業利用に関する。

【0003】

航空機の内装(例えば、フェノール重合体)および構造アプリケーション(例えば、エポキシ重合体)の製造における可燃性有機重合体基質の纖維強化型複合材の現在の使用法では、火災の危険因子が重要な設計検討項目である場合、乗客の安全性を制限してしまう。飛行中の火災は、商業ジェット航空機(非特許文献 1)を含む事故における、既知の死亡原因の第 4 番目に位置している。連邦航空局(FAA)は、航空機の事故率が一定率で続く場合、火事が原因による死亡は、航空旅客数の増加に伴って年 4 %ずつ上昇すると考えている(非特許文献 2)。この状況は、計画中の複数階建 600 人乗り航空機の商業開発に対してさらに危険になる。
20

【0004】

シリコン樹脂の開発における先行技術では、航空機キャビンの内装に用いられる、基本的に不燃性のメチルシリコーン樹脂複合材の材料の開発を 10 年前に実証した(非特許文献 3)。ハロゲン化物または他の難燃剤が欠如した状態においても、耐火性能は、現在航空機の内装に使用されているフェノール樹脂よりも優れていた。また、開発されたメチルシリコーン樹脂の熱放出、CO および煙発生量も、フェノール樹脂より優れていると実証された(非特許文献 3)。
30

【0005】

Beckley による米国特許第 5,552,466 号は特に、赤熱領域(600 乃至 1000)で高密度のシリカセラミックスを生成する、処理可能な樹脂ブレンドの製造方法を教示している。好適な触媒であるヘキサン酸亜鉛は、窒化ホウ素、シリカおよび好ましくは酸化ホウ素の触媒を用いる Clarke の方法によって生成された高温弹性シリコン重合体と比較して、高収量のセラミック複合材の構成を支持する Beckley の処理方法によって、高い架橋結合密度の重合体を生成する。Clarke に関連した複合材に共通の圧縮回復特性についての言及はなされていない。
40

【0006】

Chao、Sarmah、Burns および Katsoulis による「Non-Burning Silicone Resin Composite Laminates、Central R&D, Dow Corning Corporation の Midland MI 48686, 7-14-99」という出版物は、有機積層材で作られた積層材よりも少ない CO および煙を発生する不燃性複合材の製造を可能にするシラノール-シラノール縮合硬化型のメチルシリコーン樹脂について言及している。この出版物は、図 1 から 4 において、メチルシリコーン樹脂およびその樹脂から作られた複合材は、耐火性
50

能において、航空機の内装で一般的に使用されるフェノール樹脂および複合材よりも優れていることを明らかにした。柔軟性セラミックの耐火障壁、ひいては15分間2000°Fの条件下でのFAA火炎浸透試験(FAR25.853)の後に、より優れた耐久性能で80から100%の強度保持および瞬間的な自己消火性能を有するセラミックに徐々に変形する弾性耐火シリコーン積層材を生成するために、窒化ホウ素、シリカおよび酸化ホウ素を含んだ高温弹性のメチルおよび/またはフェニルシリコーン樹脂の生成については言及していない。

【0007】

Boisvert等による米国特許第5,972,512号は特に、有機積層材よりも優れた性能を有する不燃性複合材の製造を可能にするシラノール-シラノール縮合硬化型のメチルシリセスキオキサン樹脂を教示している。2000°Fで15分後に、柔軟性セラミック、ひいては溶落ちのないセラミックに徐々に変形する弾性防火性シリコーン積層材を製造するために、窒化ホウ素、シリカおよび酸化ホウ素を含んだ高温弹性シリコーンを製造することについての言及はなされていない。また、耐火性はメチル樹脂に固有のものであり、少量を用いた場合でさえも、フェニル樹脂の高熱の利点を看過する。また、弾性複合材で異なる材料を加える利点がBoisvertの特許では言及されていない。

【0008】

Clarkeによる米国特許第6,093,763号は特に、フィラーとして窒化ホウ素と共に、2の特定のシリコン樹脂に対し、2:1の特有の比率でヘキサン酸亜鉛の触媒を用いることを教示している。ヘキサン酸亜鉛の触媒は、窒化ホウ素、シリカ、酸化ホウ素の反応混合物および制御された反応方法によって生成される好適な弾性複合材と異なる高い架橋結合密度の重合体を生成する。また、密閉剤が機能するのを可能にするために要求される亜鉛触媒の量は、弾性複合材を生成する緩やかな反応を支持するように少量が用いられる酸化ホウ素の触媒と比較して、過剰である。

【0009】

Clarkeによる米国特許第6,161,520号は特に、同時係属中のClarkeによる米国特許出願第08/962,782号、08/962,783号、および09/185,282号から得られるガスケット材について教示しており、これらは全て、ガスケットを製造するのに必要な樹脂ブレンドの縮合重合用の触媒として、窒化ホウ素を使用する方法を開示している。しかしながら、その中で誤って開示されているが、窒化ホウ素は触媒ではない。好適なCERAC社品番B-1084の99.5%純窒化ホウ素を用いて、米国特許第6,183,873(B1)号の図1に示す「ゲル」曲線を177°Fで反復するのを試みることにより、窒化ホウ素が触媒でないという確信が立証された。また、他の研究においても、窒化ホウ素がシリコーン縮合の触媒でないという確信を立証した。湿度の可能性を含み、実際の触媒や触媒の組み合わせを見つけるために、多数の可能な混入物を調査する必要があるだろう。高温弹性複合材の製造を支持するように、外界温度で回転シリンダ内で処理される反応混合物として、窒化ホウ素、シリカ、および酸化ホウ素を用いることについての言及はなされていない。何れも触媒として言及された酸化ホウ素ではなく、酸化ホウ素が窒化ホウ素の化学処理(非特許文献5、6)の残留物として用いられた場合の酸化ホウ素のコスト上の利点が取り扱われている。

【0010】

Clarkeによる米国特許第6,183,873(B1)号は特に、セラミック強化剤のホットメルトまたは湿式含浸のためのポリシリコキサン樹脂構造を生成する際に、触媒として窒化ホウ素を用いることを教示している。上述で誤って主張されているように、窒化ホウ素は触媒ではない。高価で毒性のホットメルトと上述の'873特許の湿式処理の方法が除外され、優れた外界温度の方法が発明者によって取り扱われている。触媒として酸化ホウ素を用いた樹脂構造(Clarkeの出願1の表6)は言及されていない。さらに、「柔軟性セラミック」である高温弹性積層材の製造方法が取り扱われていない。また、レーザ処理(最大16,500°F)を使用して引張強度を25%まで増加させ、セラミックで密閉した縁部を形成して費用がかかる端部密閉の必要性を排除することの取り組み

10

20

30

40

50

がない。窒化ホウ素の商業的製造における酸化ホウ素の抽出操作の減少による窒化ホウ素費用の削減、および追加する触媒を原料として窒化ホウ素に含まれる残留酸化ホウ素を使用することによる耐火性能の利点については言及されていない。

【0011】

ClarkeによるSAE 2002-01-0332論文（非特許文献7）は、ルイス酸の触媒としての高純度の酸化ホウ素について言及し、シリカがこれらのシリコーン縮合重合の触媒用の自明でない抑制剤として言及されている。高費用の窒化ホウ素および酸化ホウ素は、別々に添加される。酸化ホウ素の触媒の原料として残留酸化ホウ素を含む窒化ホウ素を用いて樹脂構造を生成することや、費用削減の利点についての言及はされていない。さらに、高温弾性回復（Clarkeの出願1の図1）を可能にする「柔軟性セラミック」の積層材の生成方法が取り扱われていない。また、レーザ処理（最大16,500）の使用して引張強度を25%まで増加させ、セラミックで密閉される縁部を形成することの取り扱いがない。また、熱が除去されたときの弾性複合材の「自己消火」特性は言及されていない。これは、優れた燃料節約をする柔軟性セラミック複合材の点火装置において、点火前燃焼を防ぐために必須条件である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】米国特許第5,552,466号（1996年9月3日、Beckley等）

20

【特許文献2】米国特許第5,972,512号（1999年10月26日、Boisvert等）

【特許文献3】米国特許第6,093,763号（2000年7月25日、Clarke）

【特許文献4】米国特許第6,161,520号（2000年12月19日、Clarke）

【特許文献5】米国特許第6,183,873号（2001年2月6日、Clarke）

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Boeing 2005, Statistical summary of commercial jet airplane accidents - worldwide operations 1959-2004, Seattle, Washington, US, p.18 [本報告書は、独立国家連合（前ソビエト連邦）で製造された航空機を除く]

30

【非特許文献2】Federal Aviation Administration (US) website <<http://www.fire.tc.faa.gov/research/summarv.stm>> viewed 10 April 2006.

【非特許文献3】Chao, Sarmah, Burns and Katsoulis, Non-Burning Silicone Resin Composite Laminates Central R&D, Dow Corning Corporation, Midland MI 48686, 7-14-99.

【非特許文献4】Mouritz, A.P., Fire Safety of Advance composites for Aircraft, A TSB Research and Analysis Report Aviation Safety Research Grant B2004/0046, April 2006.

40

【非特許文献5】Lenonis, D.A.; Tereshko, J. and C.M. Andersen, Boron Nitride Powder-A High-Performance Alternative for Solid Lubrication, Advanced Ceramics Corporation, ASterling Publication (1994).

【非特許文献6】Thompson, Raymond, The Chemistry of Metal Borides and Related Compounds, reprinted from PROGRESS IN BORON CHEMISTRY, Vol. 2, Pergamon Press, (1969) p.200.

【非特許文献7】Clarke, W.A.; Azzazy, M and West, R., Reinventing the Internal Combustion Engine Head and Exhaust Gaskets, Clarke & Associates, SAE PAPER, 2002-01-0332, (March 4, 2002).

【非特許文献8】Thompson, ibid, pp 212-213.

50

【非特許文献 9】Sorenson W.R. and W.T. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, (1968) p.387.

【非特許文献 10】Rochow, E.G., *Chemistry of the Silicones*, Second Edition, Wiley (1951).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、優れた耐火性能の複合材の材料と、航空機の内装（例えば、フェノール複合材）および外装の複合材の製造（例えば、エポキシ複合材）に現在用いられるものよりも費用効果がある製造方法とを提供することである。シリコーン複合材の材料を含む目的は、複合材材料の軽量化、費用削減、柔軟性疲労耐久性、耐火後の複合材強度保持および自己消火性、および耐腐食性能を高める方法である。

【0015】

さらに本発明の目的は、外界温度で非溶媒、無臭、基本的には無毒なプリプレグ処理の開発により、樹脂ブレンドの処理能力が処理コストを大幅に削減するのを可能にし、多段プレス式の「ブックスタック（book stack）」の積層された部分を、レーザ切断の熱障壁材料の発見により、単一の多段部分の費用を節約する操作で、多数のスタックにレーザ切断するのも可能にして、急速熱冷却で含浸するシステムの開発により費用効果がある含浸操作を開発して、セラミックで密閉された積層材縁部の形成をレーザ切断で発生させることにより、高価な「複合材の端部密閉」操作をなくし、かつ隆起した表面コーティングおよび複数部分の識別マーク能力を有し、費用節減効果が高いシルクスクリーニングした多段部分の操作を可能にする。

【0016】

さらに本発明の目的は、持続される 815 の温度、30 psi 気圧下で高温排気ガスを保持する固体弹性シールに変形する液体気密性の密閉剤を生成することである（機密保持契約の下で、4.5 年間のキャブフリート耐久性を試験した）。

【0017】

さらに本発明の目的は、現行の締結具およびガスケットの最大温度（例えば、ロックタイトが宣伝している液状ガスケットの最大温度 335）、およびトルク保持能力を超える耐火性のファスナシリコーン接着剤を生成することである。435 に熱せられたステンレス鋼ボルトのトルク試験は、耐火性のシリコーンファスナ接着剤は、トルク保持性に優れており、435 で熱せられたロックタイト有機接着剤により発生した大量の煙と比較して、1 時間のヒートソーク処理後に実質的に煙が発生しなかったことを明らかにした。

【0018】

さらに本発明の目的は、軽量型で F A A 溶落ち試験を通過するために、複合材の断熱性を増加するシリコーンコーティングが充填された中空の球体を任意で利用する、軽量の 108 型纖維で強化されたシリコーン複合材の積層材を提供することである。

【0019】

さらに本発明の目的は、初期の縮合重合から硬化、熱分解、およびセラミック化した複合材製品への、樹脂ブレンドの全ての相転移に渡る酸化ホウ素の多目的の利点を開発することである。初めに酸化ホウ素は、商業用窒化ホウ素製品の残渣副生成物としてシラノール - シラノール縮合反応を脱水させるために用いられる（非特許文献 5、6）。約 770 で空気中で酸化し始めるとき、酸化ホウ素の蒸気圧が 1200 超で測定可能となるまで（非特許文献 8）赤熱（600 乃至 1000）で安定する窒化ホウ素は、酸化ホウ素の原料（非特許文献 8）としても機能する。

【0020】

さらに本発明の目的は、柔軟で弾力性のある複合材の材料を設計および調製することであり、これは 700 、すなわち、過去に生じたもの（非特許文献 9）より 400 高い温度で機能する一方、低温弹性密閉効果をさらに保有するだろう。同時に、これらの材料

10

20

30

40

50

は、1000に熱分解されるとき、高収量セラミック(>90%)を生成可能な「プレセラミック」である。

【0021】

さらに本発明の目的は、上記弾性複合材の構造から「柔軟性セラミック」の複合材の積層材を設計および調製することであり、「柔軟性セラミック」は、部分的にセラミックで部分的に柔軟で弾性の「ハイブリッド」複合材の構造を作成するために、構造の局所領域で熱処理された柔軟性弾性複合材の構造である。

【0022】

また逆に、これと同一のアプローチは、僅かに弾性の高温多孔質の弾性複合材(Clarkの出願1、図1)を弾性樹脂ブレンドと共に真空充填し、僅かに弾性の基質中に高弾性樹脂の形成を保証するために、177に樹脂を熱硬化してその後1時間260で後硬化することにより、高い熱で硬化した多孔質複合材の高耐性な回復率を有する弾性複合材を生成することが可能(Clarkの出願1の図1)、1セットのハイブリッドの弾性基質の複合材を生成する。

【0023】

さらに本発明の目的は、(固体薄片または粉末シリコーン樹脂を溶かすのに十分な)過剰なアセトン中で重合が開始するのを可能にするように設計された設備において、外界温度で行われたシリコーン縮合重合から基本的に無毒な非溶媒樹脂ブレンドを生成する一方で、重合する樹脂の反応塊中に固体添加剤(窒化ホウ素、シリカおよび酸化ホウ素)を連続して一緒に混合し、これにより高温硬化型の弾性複合材を製造する熱的に安定した弾性樹脂ブレンドを生成することである。

【0024】

さらに本発明の目的は、ポリシロキサン樹脂内の有機材料が300以上の温度で熱分解されるときに生成される多孔質を充填するための基質樹脂の高密度化方法(Clarkの出願1の図4)を提供することである。高温硬化型の複合材は、300乃至700で熱分解されるとき、ハイブリッド弾性基質および一般的に10乃至20%の多孔質を有し、所望の最終的な複合材で要求される実行温度に応じた高弾性能力を有する弾性複合材(Clarkの出願1、図1)を生成する機会を提供する。1の操作で多孔質を充填するこの方法は、1の操作で20%から1%以下にまで多孔質を減らす熱冷却である。

【0025】

さらに本発明の目的は、好適なセラミックの縁部をレーザ切断して製造するために、異なる複合材の強化剤を選択することによって、異なるセラミックで密閉された縁部を有する弾性複合材を提供することであり、例えば、Sガラス繊維強化型の複合材をレーザ切断したとき、酸化アルミニウムセラミック縁部を形成する。

【0026】

本発明の目的は、不連続に切断された繊維で充填した、高温(最大850)の「液状」ガスケットの製造を可能にすることであり、30psiの高温エンジン排気ガスを保持して6,640時間まで機能できる。

【0027】

さらに本発明の目的は、航空機の内装および外装におけるシリコーン複合材を、乗客の電子および電気通信機器に用いられる電気回路に埋め込まれる耐火性の柔軟性セラミック構造として調製可能にすることである。

【0028】

さらに本発明の目的は、(FAR25.853) FAAの火炎浸透、溶落ち、熱放出(<10kW/m²)、煙密度、およびBSS7239によるボーリング毒性試験を通過し、FAAの火炎浸透試験後の高い強度保持性および自己消火性能を有するフェノール基質複合材よりも優れた性能を有する複合材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0029】

本発明は、Clarkの出願1に記載された樹脂ブレンドの発明から発展した、高耐

10

20

30

40

50

熱弾性複合材の積層材、密閉剤、接着剤およびコーティングに関する。本発明は、新しい耐火性の弾性シリコーン複合材の材料および製造方法における有用性を好適に見出し、航空機の火災要因に対する費用削減、軽量化、耐火性といった解決策の増加する要求に対処する。

【0030】

樹脂ブレンドは、サブミクロンの窒化ホウ素、シリカおよび酸化ホウ素フィラーを含む、徐々に発生する反応塊中に形成されるシラノールシラノール縮合のシリコーン重合体を生成するように選択された、メチルおよび(任意の)フェニルシリセスキオキサン樹脂から構成される。高温弾性複合材のブレンドの形成を確実にするために、サブミクロンの窒化ホウ素とシリカの必要な重量の割合(10/6乃至20/6)が開示され、最大600
10まで柔軟性中間セラミックの生成物が形成され、引き続いてプレセラミックを形成し、「赤熱」(600乃至1000)領域に入ると高密度セラミック生成物を形成する。複合材の熱収量は、1000において一般に90重量%より大きい。

【0031】

本発明は、弾性防火性複合材の積層材(ハニカム構造を含む)、密閉剤(ガスケットおよび液状ガスケットを含む)、接着剤、および樹脂ブレンドから作られた特製の断熱防火性コーティングの費用効果が高い製造方法も提供する。

【0032】

本発明は、高温で相互作用するサブミクロンのセラミック添加剤を含むメチルおよび/またはフェニルシリコーンの入手可能な樹脂ブレンド、および航空機の内装および外装の弾性防火複合材を生成する費用効果の高い複合材の製造方法を提供する。この目的で使用される最新の有機重合体(非特許文献4)は、燃料火災の状況下では急速に発火して熱損してしまう。本発明は、この可燃性の有機重合体基質の問題を入手可能なシリコーン樹脂ブレンドの開発により解決し、燃料火災の状況におかれた場合に「柔軟性セラミック」の耐火障壁に変形する纖維強化型の高温弾性シリコーン複合材の費用効果が高い製造を可能にする。F A Aの火炎浸透試験後、これらの複合材は80乃至100%の強度を保持し、フェノール樹脂または焦げたエポキシ複合材では不可能な、火との接触面において瞬間に自己消火する。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1A】図1Aは、本発明の原理により構成された耐火複合材の積層材である。

【図1B】図1Bは、図1Aの層の樹脂基質を示す。

【図1C】図1Cは、図1Bの窒化ホウ素粒子の拡大詳細図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本発明の複合材の積層材の(F A R 25.853に規定された)耐火試験は、カリフォルニア州FullertonのNational Technical System社(NTS)により認可されたF A A火炎浸透試験で、15分間2000°Fの条件下で80%の強度保持および優れた耐久性能を有し、F A A熱放出(熱放出率および全熱放出の両方について65の合格要求項目を通過し、最大<10kW/m²および1.5kW/m²の全熱放出)、最低煙密度火災試験、およびカリフォルニア州Mission ViejoのTest Corp社により認可されたボーリングB S 7239の最低限の毒性試験を通過した。

【0035】

本発明の複合材のシールおよび密閉剤の(守秘義務契約の下での)耐熱キャブフリート耐久試験は、1000に達する持続性およびスパイク性の温度で排気ガスによる密閉性能の損失や溶落ちもなく、4年以上内燃(I C)機関で加圧された排気マニホールドの厳しい温度に耐えた。

【0036】

上記の製品性能を達成するために、樹脂ブレンドの添加剤の材料は、高柔軟性かつ耐熱

10

20

30

40

50

性の特性を有するものが選択される。固有の樹脂ブレンドは、通常、3のシリコーン樹脂と2以上のセラミックの添加剤から混合される。樹脂ブレンドの「プリプレグ材」から生成された複合材の弹性圧縮の回復性能（Clarkeの出願1の図1）を達成するために、いくつかの異なった複合材要素が利用され、最も重要なことは、樹脂ブレンドの組成と処理方法である。樹脂ブレンドは、高分子量の「薄片樹脂」と、中程度の分子量の液状シリコン樹脂の前駆体と、選択的に低分子量のシリコン樹脂から形成される。これらの樹脂は、Clarkeの出願1の表2に列挙されるように、異なる機能を持つように選択される。

【0037】

同様の機能を示す様々なポリシロキサン低重合体が当該技術分野で既知である。しかしながら、それらの高い熱安定性のため、本発明の最も好適な有機基は、メチル基またはフェニル基である。典型的な樹脂ブレンドが、好適な添加剤系と共にClarkeの出願1の表3で与えられ、好適な商業上利用可能な樹脂を用いる構造が、Clarkeの出願1の表4で説明される。

【0038】

好適な樹脂ブレンドの添加剤は、シリカおよび2±1.0重量%の残留酸化ホウ素を保有する窒化ホウ素である。これらの添加剤は、高耐熱耐火性能を有する弹性樹脂ブレンドを生成する樹脂の反応塊と相互に作用する。

【0039】

シリカが、酸化ホウ素によって触媒されたシリコーン樹脂の反応塊が177で「ゲル」に到達（非特許文献7の表1）するのに掛かる時間を低速にすることがClarke（非特許文献7）によって発見された。この性能を用いるとき、シリコーンの反応塊は、高弹性の直鎖（Si-O-Si）の成長の増加と共に、高分子量のシリコーン重合体の構造を好む過剰なアセトン内で、外界温度で緩やかに重合する。さらに、シリコーン樹脂の反応塊に添加されたシリカと窒化ホウ素の混合物は、シリカまたは窒化ホウ素のみを用いては生産できない高温弹性特性を有する超柔軟な弹性重合体を生成する。

【0040】

シリカ単体では、300超で非弹性になるように、重合体率を増加するであろう。提案された16重量%の窒化ホウ素のみでは、過度に可塑化した軟質で低率の弱い重合体を生成し、ガスケットとして負荷する層間せん断に合格しないであろう。しかし、窒化ホウ素およびシリカが100部の重量比で10/6または20/6部の樹脂ブレンドである場合（Clarkeの出願1の表5）、850まで潤滑剤として熱的に安定する窒化ホウ素の可塑化効果を補うようにシリカがその率を増加させているため、酸化ホウ素の処理によって生成された弹性重合体が、500まで熱的に安定した高温柔軟性弹性重合体になるであろう（非特許文献8）。

【0041】

2.0±1.0重量%の酸化ホウ素を保有する窒化ホウ素は、この好適な残留酸化ホウ素を選択的に提供できるMomentive Performance Materials社（等級SAM-140）およびZYP Coating社（等級ZPG-18および19）から、ならびに商業上の合成および浸出生成操作による窒化ホウ素の内部から酸化ホウ素を入手可能である。2%の残留酸化ホウ素を保有する窒化ホウ素の凝集塊は、処理効率およびコスト上の利点において、高純度の窒化ホウ素（別個の触媒の添加を必要とする）より優れている。残留酸化ホウ素を含有する窒化ホウ素は、Clarkeの出願1の表3に示すように、通常、全100部の重量につき20部まで添加される。残留酸化ホウ素を保有するサブミクロンの窒化ホウ素が約16重量%の樹脂ブレンドとなり、シリカが4.8重量%で添加される。

【0042】

酸化ホウ素は多目的な添加剤である。酸化ホウ素は、高熱特性を有する弹性重合体を生成するためにシラノール-シラノール縮合反応を脱水するが、同時に、シリカと結合した添加剤の反応混合物の窒化ホウ素部分は、1000までシリカまたは窒化ホウ素のみで

10

20

30

40

50

是不可能な、強化されたポリシロキサン複合材内部の超柔軟な弹性基質の形成を可能にする（Clarkeの出願1）。前駆体のシリコン樹脂の有機物質を300乃至1000で焼去することで、ハイブリッドの弹性基質を有する新しい弹性複合材を作成する機会を提供し、これは樹脂ブレンドと共に高温硬化型の複合材の10乃至20%の多孔質を高密度化処理することによって作られる（Clarkeの出願1の図4）。

【0043】

複合材が、それらの構造の局所領域で熱処理されるとき、加熱領域が高収量（>90%）のセラミックになる一方、非加熱領域は柔軟に維持される。熱分解したプレセラミックおよびセラミック領域の多孔質は、急速熱冷却において高温弹性基質の含浸剤で充填され、所望の弹性性能の温度にまで硬化された。代替例では、レーザ切断されたセラミックまたは耐火性纖維で強化された弹性積層材は、Flexible Ceramics（登録商標）と呼ばれる、セラミックで密閉された縁部を有する柔軟性複合材を生成する。セラミック纖維を変更することで、異なったセラミックで密閉された縁部を生成する。全体を通して使用された多機能触媒は酸化ホウ素であり、これは商業的に反応生成された窒化ホウ素の残留成分として供給され得る。このアプローチは、酸化ホウ素の除去に必要とされる高価な抽出操作を排除する際に、多大な費用削減をもたらす。

【0044】

樹脂構造を混合する固有の方法が発見された。その方法は、好適な構造に添加される通常25部の薄片樹脂を溶解するのに必要な最小量の無水アセトンを混合する（Clarkeの出願1の表4）。その方法は、添加剤を混同し、アセトンを除去する設備（アセトンを回収できる）を用い、それらは、樹脂の前駆体の初期重合化を保証するように互いに結合され、樹脂ブレンドが外界温度で緩やかに生成されるように、全体に一様にサブミクロンの固体添加剤を混合する。

【0045】

この特異な設備は、窒化ホウ素の微粒子に含まれる酸化ホウ素の触媒が、アセトンが取り除かれる際に、長鎖シロキサン結合Si-O-Siを形成するように、Si-OH基の脱水を一様に活性化できることを保証する。この処理では、シラノールで終端されたポリシロキサン上のSi-OH基と、シルセスキオキサン重合体上の残留するSi-OH基との間でおそらく脱水が起こり（非特許文献10）、重縮合および浸透する網状組織の形成を導く。混合が約1%に至るまでの間、16%の混合物でアセトンが取り除かれる。

【0046】

樹脂ブレンドの混合およびアセトン除去の間、一般的に177で2乃至10分の範囲の「ゲル」の反応時間がチェックされる。必要に応じて酸化ホウ素またはシリカを加えることによって調整を行うことができるが、一般的にこれは不要である。

【0047】

溶媒または熱を要求せずに外界温度で、コスト上効果的に、生地または纖維構造のむきだしの樹脂ブレンドの含浸が行われる。標準的な測定ブレードである「オーバロール」または高速の「リバースロール」含浸設備が生地を含浸するのに用いられる。生地は、ガラス（Eガラス、Sガラス、石英、または化学変化したこれらの変形物）、Nextel（登録商標）、または耐火性（例えば、ジルコニア）の高温纖維、あるいは纖維産業によって提供される模様または形式の高度な複合材である黒鉛またはピッチの纖維の何れでも良い。黒鉛またはピッチの生地を用いる場合には、無電解の金属（ニッケルまたはアルミニウムのような）でコーティングした纖維が、これらの高度な複合材である、高性能の機械的特性を有するポリシロキサン基質の複合材を生成するのに好適である。酸化ニッケルは、ちょうど酸化アルミニウムが接着強度の増加を保証するように、シリコン樹脂ブレンドを活性化する。

【0048】

プリプレグ材は、ナイロン生地の目に見えない層（例えば、Cramer Fabrics社製のP2220型）によって分離された積層材のスタック（「ブックス（book

10

20

30

40

50

s) 」と呼ばれる) で処理され、発明者が広範囲のレーザ試験を通して発見した剥離層は、多数のスタックをレーザ切断するための熱障壁を提供する。これは、スタックされた各積層材の可燃性の上部および縁部を熱蒸発せずに、1つのレーザ切断の操作で、複数の部分を切断するのを可能にする。

【 0 0 4 9 】

各プリプレグ層の各層は、通常均衡のとれた構造に成形され、例えば、1.1 mm の厚さの複合材の3層の積層材は、(0度、+60度、-60度)に均衡のとれた構造で成形され(非特許文献7)、ここでは縦糸が0度の初期基準として任意に選択される。典型的な多重にメッキされ、スタックされた積層材のプレス成形サイクルは、外界で適用された前処理、次いで10分間の真空浸漬、次いで95まで30分間の加熱サイクルから成り、これは縮合反応による水損失がごく僅かになるまで維持され、次いでその加熱サイクルは150で維持され、ここでは200 psi の全圧力が印加され、次いで190で2時間の硬化が続く。積層材は圧力下で37まで冷却され、次いでめっき圧力は前処理、次いで外界まで引き下げられる。十分な冷却の後、ブックスタックは複数部分のレーザ切断により取り除かれる。

【 0 0 5 0 】

レーザ切断の手順は、セラミック繊維が積層材の強化剤に用いられることによって、セラミックで密閉した切断縁部を生成する、窒素バージを有する二酸化炭素レーザを用い、レーザ切断部分は機械的にせん断された部分と比べ、最大25%の高い引張強度を有する。以下の好適な二酸化炭素の出力設定は、多数のスタックの積層材を最大16,500の焦点で積層材の切断縁部を蒸発させて切断するのに用いられる。

【 0 0 5 1 】

多数の積層材のブックスタックをレーザ切断する一般的な出力設定は、以下の通りである。

二酸化炭素生成レーザ切断の出力設定：

焦点距離	7インチ (17.78 cm)
ビーム直径	0.6インチ (1.52 cm)
レーザ波長	10.6ミクロン
焦点直径	0.124インチ (0.0315 cm)
レーザ出力	3500ワット
レーザ出力 / 面積	$4.5 \times 10^9 \text{ W/m}^2$
焦点温度	16,785 K (16,510)

【 0 0 5 2 】

多数のスタックの積層材のレーザ切断は、以下の自明でない材料および処理を用いることによって、重要なコスト上の利点を達成する：

(1) 熱障壁であるナイロン生地は、最初に、多数の積層材が接触面の熱蒸発から保護されうる「ブックスタック」に一体成形された積層材の間に配置される。

(2) 窒素バージは、1.5 mm のノズル間隙で、切断する焦点を覆うように適用され、2 mm のノズル開口部から 142 psi で窒素ガスを放出し、

(3) 好適な二酸化炭素の出力設定(上記)は、積層材のスタックを切断するように蒸発する最大16,500の焦点を用いて、多数のスタックの積層材を切断するのに用いられるが、熱保護されたナイロン生地のセパレータの剥離層によって保護される積層材の接触面は切断されない。出力設定は、必要に応じて10乃至20の積層材のブックスタックがより高い切断能力を有する時にレーザ切断するのを可能にする。

【 0 0 5 3 】

さらに、急速熱冷却の熱処理の過程は、熱分解された多孔質重合体またはセラミック生成物を含浸させるのに用いられ、例えば、12%の多孔質が1の操作で1%未満になる。これと同一の熱冷却処理は、繊維強化型の高温液体密閉剤またはオーリングシールを生成、1の操作で網目状およびねじった糸を急速に含浸するのに用いられる。

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

Ford Crown Victoria社の4.6リットルのV8エンジン、Flexible Ceramic（登録商標）（FC）および多層鋼（MLS）の排気マニホールドガスケットは、圧縮減衰を用いて（機密保持契約下で）比較試験され、標準的な埋め込みボルトと止めナットを用いてアルミニウムと鉄で密閉する表面の間にボルトで固定され、350でオープン内に置かれたガスケットを用いて初期の圧力30psiが適用されることにより測定された。Clarkeの出願1の図5に示す圧縮減衰曲線は、激しく漏れたMLSガスケットと比べて、FCガスケットが本質的に漏れがなかったことを示している。

【0055】

FC排気ガスケットの基質材料が排気マニホールドの密閉剤として用いられた場合も、Ford 460のV8トラックエンジンの権利を有するJasper Engine Company Generators社において（機密保持契約下で）1年間評価された。全エンジンは、トラックエンジンの耐久力である400,000マイルに等しい6640時間の間、問題なく機能した。キャブフリート試験は、Crown Victoria社の4.6リットルのV8エンジンの排気マニホールドの複合材ガスケット試験において、350,000マイルを超えて機能する耐久力を確認した。

【0056】

カリフォルニア州FullertonのNational Testing System社により認可されたFAA防燃性試験（FAR 25.853に規定）を通過する樹脂ブレンドを利用する積層材が発明された。この積層材は、安価なEガラス1583型8HS生地強化型の樹脂ブレンドで含浸したプリプレグ材を使用することにより開発された。3軸を有する構造物が利用される（しかし、プレス成型されたSMC複合材の使用を含めて選択されうる唯一の構造物ではない）。3層に圧縮成形され、125および200psiの圧力で硬化した積層材は、1.1mmの厚さの積層材に真空プレス成型され、200で後硬化される。この積層材は、試験を通して薄膜で覆われ、煙の発生も点火もなく、かつ弾性積層材の裏面に変化も示さない。2000°Fの炎が積層材の前表面から取り除かれたとき、燃えた表面は煙の発生および熱損することなく、すぐに自己消火してセラミックの耐火障壁の外装を表す。内部の柔軟性セラミック中間層は、優れた発火および煙を発生しない表面の弾性特性を保持する裏面と同じく溶落ちしない。表1は、上述した火災試験パネルを実証する80乃至100%の引張強度保持を示す。

【0057】

ASTM D-638-3による、FAA火炎浸透試験パネル

表1

火災試験前	火災試験後
8,180	6,650
6,460	10,440
8,880	6,490
7,180	5,230
<u>9,220</u>	<u>10,150</u>
平均	7,790
標準偏差	2,352

表1は、80乃至100%の強度保持範囲である、平均約98%の強度保持を示している。

【0058】

同じく、発明された積層材は、カリフォルニア州Mission ViejoのTest Corp社により認可された（FAR 25.853に規定された）FAA熱放出試験も

10

20

30

40

50

通過した。この積層材は、主に硬化型メチル（および任意でフェニル）シリコーン樹脂、例えばメチルシリセスキオキサンの複合材から考案され、熱放出率および全熱放出の両方について 65 の合格要求項目を通過し、最大熱放出が 10 kW/m^2 以下かつ 1.5 kW Min/m^2 の全熱放出を有する。この熱放出率は、積層材がより高い温度で硬化された場合はさらに下がり、一般的な積層材の TGA (Clarke の出願 1 の図 2) は、1000 で 88% の収量、および 700 乃至 1000 では重量損失がないことを示した。従って、硬化の程度を制御することにより、必要に応じて熱放出を 0 まで減らすことができる。

【0059】

同じく、発明された積層材は、カリフォルニア州 Mission Viejo の Test Corp 社により認可された（FAR 25.853 に規定された）FAA 煙密度試験も通過した。この積層材は、試験前に 200 で後硬化された。主に硬化型メチルシリコーン樹脂、例えばメチルシリセスキオキサンの複合材から調製された積層材は、4 分間で平均が 0.5、最大 200 の固有の光学密度を有する。

【0060】

同じく、発明された積層材は、カリフォルニア州 Mission Viejo の Test Corp 社により認可された、ボーイング BSS 7239 試験要求項目による毒性試験も通過した。この積層材は、試験前に 200 で後硬化された。主に硬化型メチルおよびフェニルシリコーン樹脂、例えばメチルシリセスキオキサンの複合材から開発された積層材は、4 の有毒ガスで試験され、3 以下の最大許容値が 100 乃至 500 であり、第 5 の有毒ガスが 8 以下である。さらに、硬化温度の上昇はこれらの数字を 0 にしうる。

【0061】

事前の FAA の消防カバー溶落ち試験は、カリフォルニア州 Irvin の Mexim 1 Company 社で実施され、上記積層材の軽量の $1/2 \text{ mm}$ の薄い単一の層を試験して、上記全ての FAA およびボーイング試験を通過した。同じく、軽量の薄い層を通過する熱移動を減少するよう発明された断熱コーティングを有する層が、Flexible Ceramics 社によって試験された。FAA の 2000°F での溶落ち試験では、4 分以下で溶落ちてはいけない、または炎の表面から 4 インチ後方で測定された時に FAA の要求項目による許容値より高い熱水準を示さなければならない。この試験の目的は、軽量で煙を出さないか、毒性または熱放出が上記の発明によって現在実証されたものよりも優れているか、入手可能な材料で成功することである。見本の材料の初期の溶落ち評価では、5.5 分間溶落ちなかつた。認可された試験は、現在は行われていない。

【0062】

さらなる防火樹脂ブレンドの試験は、ロックタイトの液状ガスケットの最大温度およびトルク保持性能を超える 550 乃至 1000 でステンレス鋼ボルトを連結する締結具の接着剤を含む。

【0063】

同じく、上記の 1.1 mm の厚さの積層材は、4.5 年間の Ford における 350,000 マイル（要求値は 150,000 マイル）を超えるキャブフリート試験が実施され、排気マニホールドを密閉するガスケットが 16,500 で切断された際、815 の持続温度、30 psi のエンジン排気ガス圧力の下で排気ガスを密閉した。

【0064】

セラミックの保護被膜を瞬間的に形成する能力は、上記の弾性積層材が発火または燃焼する問題なく、上記ガスケットが 16,500 でレーザ切断された際に実証された。

【0065】

瞬間的に自己消火する積層材の能力は、その固有の自己消火特性により本発明が過早点火を起こさないという点で、点火チャンバ製品の製造にも重用される。

【0066】

ガスケットを必要としない排気マニホールドに適用される樹脂ブレンドと切断硬化型のねじったまたは網目状の E ガラス糸ロッドとの混合物と共に気密性密閉剤が使用される場合

10

20

30

40

50

、同様の利点が達成される。本発明は、液状ガスケットとして樹脂ブレンドを使用する。本発明は秘密保持契約の下、Ford トラックエンジンで 6000 時間超かけて試験され、試験はメタンガスで実施されたため、1000 に達する化石燃料燃焼エンジンよりも 100 高温で排気ガスが流れている状態で、結果として破損はなかった。

【0067】

図 1 A および 1 B を参照すると、上述のような典型的な 3 層複合材の積層材パネル 10 が示されている。図 1 A では、積層材 10 は第 1 の層 12、第 2 の層 14 および第 3 の層 16 を含む。縁部 18 は、上述の様に縁部 18 をセラミック化するためにレーザ切断した。

【0068】

耐熱または耐火積層材として使用された場合、第 1 の層 12 の上部表面 20 は、通常の使用においてそこに接触した熱を有する。例えば、F A R 25.853 に規定された 2000 °F の火炎浸透では、上部表面 20 にセラミックの耐火障壁を形成する。この状況下で、中間層 14 は、ゴムからセラミックへの変化における柔軟性のプレセラミックを形成する。下部層 16 は、未燃焼のエラストマ状態で保持される。これらの状態は、窒化ホウ素、シリカおよび酸化ホウ素添加剤を有するメチルおよびフェニルシリセスキオキサン樹脂ブレンドで積層され、E ガラス 1583 型 8 HS 生地で強化された 1.1 mm 厚さの複合材の積層材を使用した時に見られる。

【0069】

図 1 B を参照すると、図 1 A の積層材の樹脂基質は、繊維強化剤 22、窒化ホウ素およびシリカの微粒子 24 のフィラーシステムを含む。上述した表面 26 は、メチルおよび/またはフェニルシリセスキオキサンである。図 1 C の窒化ホウ素粒子 24 の拡大詳細図は、酸化ホウ素粒子 28 をその内部に示している。

【0070】

新しい装置、方法、物質の構成および手法を上述した。当業者は、本明細書に記載された本発明の概念の範囲を超えることなく、上記実施形態の複数の使用および改良を行ってもよい。従って、本発明は単に添付したクレームの合法的に許可される範囲によって規定される。

【図 1 A】

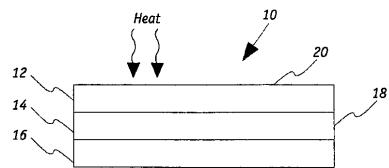


FIG. 1A

【図 1 B】

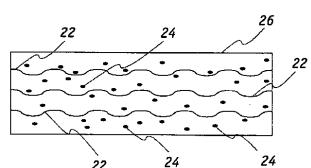


FIG. 1B

【図 1 C】

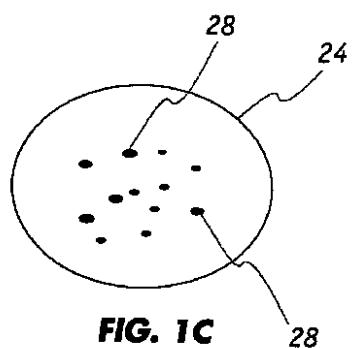


FIG. 1C

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 83/04 (2006.01) C 0 8 L 83/04

(74)代理人 100122655
弁理士 浅野 裕一郎

(74)代理人 100149799
弁理士 上村 陽一郎

(74)代理人 100117569
弁理士 龜岡 幹生

(72)発明者 クラーク, ウィリアム, エイ .
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95340, マーセド, イー.ドナアベニュー 1281

審査官 川端 康之

(56)参考文献 特許第5307804 (JP, B2)
特表2002-528616 (JP, A)
特開平1-221454 (JP, A)
特表2005-509077 (JP, A)
米国特許第6183873 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 J 5 / 0 4 - 5 / 1 0 , 5 / 2 4
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0