

(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2021-503531

(P2021-503531A)

(43) 公表日 令和3年2月12日(2021.2.12)

(51) Int.Cl.

C08J 9/28 (2006.01)

F 1

C08J 9/28

テーマコード(参考)

4 F O 7 4

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2020-527107 (P2020-527107)
(86) (22) 出願日	平成30年11月15日 (2018.11.15)
(85) 翻訳文提出日	令和2年5月15日 (2020.5.15)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2018/059004
(87) 國際公開番号	W02019/097451
(87) 國際公開日	令和1年5月23日 (2019.5.23)
(31) 優先権主張番号	62/587,054
(32) 優先日	平成29年11月16日 (2017.11.16)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100110803 弁理士 赤澤 太朗
(74) 代理人	100135909 弁理士 野村 和歌子
(74) 代理人	100133042 弁理士 佃 誠玄
(74) 代理人	100171701 弁理士 浅村 敏一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】吸熱粒子を含むポリマーマトリックス複合体及びその製造方法 (関連出願の相互参照) 本出願は、2017年11月16日に出願された米国特許仮出願第62/587054号の利益を主

(57) 【要約】

多孔質ポリマーネットワークと、ポリマーネットワーク構造体内に分布する複数の吸熱粒子と、を含む、ポリマーマトリックス複合体であって、吸熱粒子が、吸熱粒子及びポリマーの総重量(いずれの溶媒も除く)に基づいて、15~99重量パーセントの範囲で存在し、ポリマーマトリックス複合体が、200J/gを超える吸熱量を有する、ポリマーマトリックス複合体、並びにその製造方法。ポリマーマトリックス複合体は、例えば、充填材、熱エネルギー吸收材、及び受動電池安全部品として有用である。

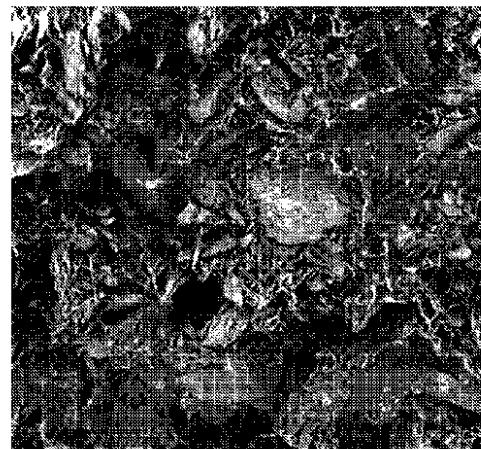


Fig. 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質ポリマーネットワークと、

前記ポリマーネットワーク構造体内に分布する複数の吸熱粒子と、
を含む、ポリマーマトリックス複合体であって、

前記吸熱粒子が、前記吸熱粒子及び前記ポリマーの総重量に基づいて、15～99重量パーセントの範囲で存在し、前記ポリマーマトリックス複合体が、200J/gを超える吸熱量を有する、ポリマーマトリックス複合体。

【請求項 2】

前記ポリマーマトリックス複合体が、少なくとも0.3g/cm³の密度を有する、請求項1に記載のポリマーマトリックス複合体。 10

【請求項 3】

前記ポリマーマトリックス複合体が、少なくとも5パーセントの空孔度を有する、請求項1又は2に記載のポリマーマトリックス複合体。

【請求項 4】

前記吸熱粒子が、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムのうちの少なくとも1つを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体。

【請求項 5】

前記吸熱粒子が、300ナノメートル～700マイクロメートルの範囲の平均粒子径を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体。 20

【請求項 6】

前記多孔質ポリマーネットワーク構造が、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、スチレン若しくはスチレン系のランダムコポリマー及びブロックコポリマー、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、又はエチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマーのうちの少なくとも1つを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体。 30

【請求項 7】

前記多孔質ポリマーネットワーク構造が、相分離した複数の相互連結モルフォロジーを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体。

【請求項 8】

前記多孔質ポリマーネットワーク構造体が、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ g/molの範囲の数平均分子量を有するポリマーを含み、前記ポリマーマトリックス複合体が、50～700マイクロメートルの範囲の厚さを有する層の形態である、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体の製造方法であって、 40

熱可塑性ポリマー、溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて、スラリーを供給することと、

前記スラリーを物品に形成することと、

前記物品中の前記溶媒の重量に基づいて、前記物品中の前記溶媒の少なくとも90重量パーセントを保持する環境において前記物品を加熱し、前記熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて、前記溶媒中の前記熱可塑性ポリマーの少なくとも50重量パーセントを可溶化することと、

前記溶媒からの前記熱可塑性ポリマーの相分離を誘起して、前記ポリマーマトリックス複合体を供給することと、 50

を含む、製造方法。

【請求項 10】

前記溶媒からの前記熱可塑性ポリマーの相分離を誘起した後、前記形成された物品から前記溶媒の少なくとも一部を除去することを更に含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記形成された物品から溶媒が除去されない、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

相分離を誘起することが、熱誘起相分離を含む、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記スラリー中の前記ポリマーが融点を有し、前記溶媒が沸点を有し、組み合わせることが、前記スラリー中の前記ポリマーの前記融点未満、かつ前記溶媒の前記沸点未満で実施される、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記スラリー中の前記ポリマーが融点を有し、相分離を誘起することが、前記スラリー中の前記ポリマーの前記融点未満で実施される、請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記ポリマーマトリックス複合体を圧縮することを更に含む、請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体の製造方法であって、

熱可塑性ポリマー、前記熱可塑性ポリマーが可溶な溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の吸熱粒子の懸濁液を形成することと、

前記溶媒からの前記熱可塑性ポリマーの相分離を誘起することと、

前記溶媒の少なくとも一部を除去して、前記ポリマーマトリックス複合体を供給することと、

を含む、製造方法。

【請求項 17】

相分離を誘起することが、熱誘起相分離又は溶媒誘起相分離のうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の前記ポリマーが融点を有し、前記溶媒が沸点を有し、組み合わせることが、前記混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の前記融点を超える、かつ前記溶媒の前記沸点未満の温度で実施される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の前記ポリマーが融点を有し、相分離を誘起することが、前記混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の前記ポリマーの前記融点未満で実施される、請求項 16 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記ポリマーマトリックス複合体を圧縮することを更に含む、請求項 16 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のポリマーマトリックス複合体を含む、充填材。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

集積回路、能動部品及び受動部品、光ディスクドライブ、電池、モータは、例えば、通常の使用中に熱が発生する。機器の長期的及び連続的な使用を延長するためには、発生し

10

20

30

40

50

た熱が消散しなければならない。ヒートパイプを含有するフィン付き金属ブロック及びヒートスプレッダは、一般に、通常の使用中に機器によって発生した熱を消散するためのヒートシンクとして使用される。熱界面材料は、熱源とヒートスプレッダとの間に熱的接続をもたらすために使用することができる。バッテリーパックなどのいくつかのシステムにおいては、短絡又は他の障害がある場合、個々の電池セルが熱暴走になり、セルの爆発を生じ得る。1つのセルからの熱暴走は、隣接するセルを加熱し、それにも熱暴走を生じることが多い。

【0002】

電池システムの充電及び放電を管理することは、電子的な電池管理システムによって行われることが多い。熱の管理は、伝熱材料、及び能動的冷却と受動的冷却との両方の組み合わせを介して、空気又は伝熱液界面によって行われることが多い。

10

【0003】

多孔質のフィルム及び膜は、概して、相分離プロセスによって製造され、したがって、典型的には、フォームが有するより小さく、より均一な孔径、及び異なる孔モルフォロジーを有する。多孔質フィルム上の孔は典型的には開いており、その結果、気体、液体、又は蒸気が、一方の主面から開孔を通って、他方の主面へ通過することができる。これらは、複数の相分離プロセスによって行うことができるが、最も一般的には、溶媒誘起相分離又は熱誘起相分離によって行われる。

【0004】

吸熱材料は、特定の温度において熱を吸収することが知られている。これは、相変化機構を伴うことが多い。

20

【0005】

特定の温度において熱を吸収するための、代替的な材料及び方法が所望される。

【発明の概要】

【0006】

一態様において、本開示は、

多孔質ポリマーネットワークと、

ポリマーネットワーク構造体内に分布する複数の吸熱粒子（すなわち、結合水を含む粒子であって、結合水が少なくとも90°の温度において脱着する）と、

30

を含む、ポリマーマトリックス複合体であって、

吸熱粒子が、吸熱粒子及びポリマーの総重量（いずれの溶媒も除く）に基づいて、15~99重量パーセントの範囲（いくつかの実施形態においては、25~98、50~98、75~98、又は更には93~97重量パーセントの範囲）で存在し、ポリマーマトリックス複合体が、200J/gを超える吸熱量を有する、ポリマーマトリックス複合体を記載する。本明細書で使用する場合、「吸熱粒子」は結合水を含む粒子を指し、結合水は少なくとも90°の温度において脱着する。

【0007】

いくつかの実施形態において、ポリマーマトリックス複合体によって吸収されるエネルギーは、ポリマーマトリックス複合体を圧縮することにより、ポリマーマトリックス複合体の密度が増加することによって改善する。

40

【0008】

別の態様において、本開示は、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体の第1の製造方法であって、

熱可塑性ポリマー、溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて（例えば、混合又はブレンドして）、スラリーを供給することと、

スラリーを物品（例えば、層）に形成することと、

物品中の溶媒の重量に基づいて、物品中の溶媒の少なくとも90°（いくつかの実施形態においては、少なくとも91、92、93、94、95、96、97、98、99、又は更には少なくとも99.5）重量パーセントを保持する環境において物品を加熱し、熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて、熱可塑性ポリマーの少なくとも50°（いくつかの実施

50

形態においては、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、又は更には 100) パーセントを可溶化することと、

溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起して、ポリマーマトリックス複合体を供給することと、

を含む、方法を記載する。

【0009】

別の態様において、本開示は、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体の第 2 の製造方法であって、

熱可塑性ポリマー、熱可塑性ポリマーのための溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて(例えば、混合又はブレンドして)、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の吸熱粒子の懸濁液を形成することと、

10

溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起することと、

溶媒の少なくとも一部を除去して、ポリマーマトリックス複合体を供給することと、
を含む、方法を記載する。

【0010】

本明細書で使用する場合、「混和性」は、物質が全ての割合で混合(すなわち、任意の濃度で互いに完全に溶解)して、溶液を形成する能力を指し、いくつかの溶媒ポリマー系については、ポリマーが溶媒と混和するために、熱が必要な場合もある。対照的に、有意な割合で溶液を形成しない場合、物質は非混和性である。例えば、ブタノンは水に有意に可溶であるが、これらの 2 種の溶媒は、全ての割合で可溶ではないため、混和性ではない。
。

20

【0011】

本明細書で使用する場合、「相分離」は、(例えば、温度又は溶媒濃度の変化によって)連続三次元ポリマーマトリックス複合体に変換される均質なポリマー溶媒溶液中に、粒子が均一に拡散するプロセスを指す。第 1 の方法において、所望の物品は、ポリマーが溶媒と混和性になる前に形成され、相分離は熱誘起相分離(thermally induced phase separation、TIPS)プロセスである。第 2 の方法において、ポリマーは、所望の物品が形成される前に、溶媒と混和性である。第 2 の方法において、相分離は、湿式若しくは乾式プロセスを使用する溶媒誘起相分離(solvent induced phase separation、SIPS)、又は熱誘起相分離法によって達成される。

30

【0012】

SIPS 湿式プロセスにおいては、相分離を誘起するため、ポリマーを溶解している溶媒を非溶媒と交換する。系内の新しい交換溶媒は、ポリマーの孔形成剤となる。SIPS 乾式プロセスにおいては、相分離を誘起するため、ポリマーを溶解している溶媒を蒸発させる。乾式プロセスにおいては、非溶媒もまた、ポリマーを溶解している溶媒によって溶液中に可溶化される。ポリマーについてのこの非溶媒は、可溶化溶媒が蒸発するにつれて、ポリマーの孔形成剤となる。追加の交換液を使用しないため、このプロセスは「乾式プロセス」であると考える。非溶媒はまた、通常は揮発性であるが、溶媒よりも少くとも 30 低い沸点を有する。

40

【0013】

TIPS プロセスにおいては、高温を使用して非溶媒をポリマーの溶媒とし、次いで温度を下げる、溶媒をポリマーの非溶媒に戻す。効果的には、高温溶媒は、熱が十分に除去され、その溶媒和容量を失うと、孔形成剤となる。熱相分離プロセスにおいて使用する溶媒は、揮発性であっても、不揮発性であってもよい。

【0014】

驚くべきことに、ポリマーマトリックス複合体を製造する第 1 の方法においては、粒子充填量が比較的高いことによって、溶媒を加熱してポリマーと混和性になった場合にその形態を維持する、層に成形することができるスラリーを作製することが可能になる。使用する溶媒は通常、揮発性であり、後に蒸発させる。TIPS プロセスを使用してポリマーマトリックス複合体を製造する第 2 の方法においては、使用する溶媒は通常、不揮発性で

50

ある。湿式又は乾式SIPSプロセスによってポリマーマトリックス複合体を作製するための第2の方法においては、溶媒は通常、湿式プロセスについては不揮発性であり、乾燥プロセスについては揮発性である。

【0015】

典型的には、従来の粒子填塞複合体（高密度ポリマー薄膜、接着剤等）において達成することができる最大粒子充填量は、粒子及び結合剤の体積に基づいて、約40～60体積%以下である。従来の粒子填塞複合体に60体積%超の粒子を組み込むことは、典型的には、このような高粒子充填材料は、コーティング若しくは押出法によって加工することができず、かつ／又は得られる複合体が非常に脆くなるため、達成可能ではない。従来の複合体はまた、典型的には、粒子表面への接近を防止し、起こり得る粒子と粒子との接触を最小化する結合剤によって、粒子を完全に封入する。典型的には、吸熱粒子填塞複合体によって吸収されるエネルギーは、粒子充填量に伴って増加するため、より高い粒子充填量にすることが望ましい。驚くべきことに、本明細書に記載する方法によって得る、高レベルの溶媒及び相分離モルフォロジーは、比較的少量の高分子量結合剤による、比較的高い粒子充填量を可能にする。多貫通孔質（through-porous）の相分離モルフォロジーによって、比較的低い粒子濃度から比較的高い粒子濃度において、試料が通気性であることも可能になる。高粒子充填量はまた、相分離中に形成し得る薄い非多孔質ポリマー層の形成を、最小化するのにも役立つ。更に、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、比較的可撓性であり、粒子が脱落しない傾向がある。理論に束縛されることを望むものではないが、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体の実施形態の別の利点は、粒子が結合剤によって完全にはコーティングされていないことであると考えられ、これによって、結合剤の多孔質な性質のため、マスキングがなく、高度の粒子表面接触が可能になる。高分子量結合剤はまた、高温（例えば135℃）においてさえ、溶媒の非存在下、容易には流動しない。

10

20

20

【0016】

吸熱粒子を含むポリマーマトリックス複合体は、例えば、充填材、熱エネルギー吸収材、及び受動電池安全部品として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体の概略図である。

30

【0018】

【図2】本明細書に記載する別の例示的なポリマーマトリックス複合体の概略図である。

【0019】

【図3】本明細書に記載する別の例示的なポリマーマトリックス複合体の概略図である。

【0020】

【図4】本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体（それぞれ、実施例1、2、3、及び4）の、断面の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope、SEM）写真である。

【図5】本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体（それぞれ、実施例1、2、3、及び4）の、断面の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope、SEM）写真である。

40

【図6】本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体（それぞれ、実施例1、2、3、及び4）の、断面の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope、SEM）写真である。

【図7】本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体（それぞれ、実施例1、2、3、及び4）の、断面の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope、SEM）写真である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

吸熱粒子は、吸熱粒子及びポリマーの総重量（いずれの溶媒も除く）に基づいて、15

50

~ 9 9 重量パーセントの範囲（いくつかの実施形態においては、 1 5 ~ 9 9 、 2 5 ~ 9 8 、 5 0 ~ 9 8 、 7 5 ~ 9 8 又は更には 9 3 ~ 9 7 重量パーセントの範囲）で存在する。

【 0 0 2 2 】

例示的な吸熱粒子は、加熱した際に固相と気相との両方に移行して、熱の吸収をもたらす固相を含む吸熱材料を構成する。いくつかの実施形態において、吸収時に粒子が分解する。「吸熱材料」は、典型的には、水和した水を放出することによって、熱を吸収する相変化（すなわち、液体から気体）を経由することによって、又は反応が正味の熱の吸収を要する他の化学変化を起こすことによって、熱を吸収する化合物を指す。典型的には、吸熱粒子は、少なくとも 2 0 0 J / g の吸熱量を有する。例示的な吸熱粒子は、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムのうちの少なくとも 1 つを含む。

10

【 0 0 2 3 】

吸熱粒子の例示的なサイズは、数百ナノメートル～数百マイクロメートルのサイズの範囲である。吸熱粒子の例示的な形状としては、不規則、板状、針状、球状の形状、及び凝集形態が挙げられる。凝集物は、例えば、数マイクロメートルから最大数ミリメートルを含むサイズの範囲であり得る。粒子は、例えば、最適な集積密度を可能にし得る、多峰性サイズ分布を有するように混合してもよい。

【 0 0 2 4 】

いくつかの実施形態において、吸熱粒子は、 3 0 0 nm ~ 7 0 0 マイクロメートルの範囲（いくつかの実施形態においては、 5 マイクロメートル ~ 3 0 0 マイクロメートル、 5 マイクロメートル ~ 1 5 0 マイクロメートル、又は更には 1 マイクロメートル ~ 3 0 0 マイクロメートルの範囲）の平均粒子径（最長寸法の平均長さ）を有する。

20

【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態において、吸熱粒子は、第 1 及び第 2 の異なる（すなわち、異なる組成若しくはミクロ構造、又は粒子径の）吸熱粒子を含む。いくつかの実施形態において、第 1 の吸熱粒子は、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムを含み、第 2 の吸熱粒子は、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムを含む。

30

【 0 0 2 6 】

いくつかの実施形態において、第 1 の吸熱粒子は、 3 0 0 nm ~ 7 0 0 マイクロメートルの範囲（いくつかの実施形態においては、 5 マイクロメートル ~ 3 0 0 マイクロメートル、 5 マイクロメートル ~ 1 5 0 マイクロメートル、又は更には 1 マイクロメートル ~ 3 0 0 マイクロメートルの範囲）の平均粒子径（最長寸法の平均長さ）を有し、第 2 の吸熱粒子は、 3 0 0 nm ~ 7 0 0 マイクロメートルの範囲（いくつかの実施形態においては、 5 マイクロメートル ~ 3 0 0 マイクロメートル、 5 マイクロメートル ~ 1 5 0 マイクロメートル、又は更には 1 マイクロメートル ~ 3 0 0 マイクロメートルの範囲）の平均粒子径（最長寸法の平均長さ）を有する。

【 0 0 2 7 】

いくつかの実施形態において、吸熱粒子は、 1 5 ~ 9 9 重量パーセントの範囲（いくつかの実施形態においては、 2 5 ~ 9 8 、 5 0 ~ 9 8 、 7 5 ~ 9 8 、又は更には 9 3 ~ 9 7 重量パーセントの範囲）で存在し、第 2 の吸熱粒子は、第 1 及び第 2 の吸熱粒子の総重量に基づいて、 1 5 ~ 9 9 重量パーセントの範囲（いくつかの実施形態においては、 2 5 ~ 9 8 、 5 0 ~ 9 8 、 7 5 ~ 9 8 、又は更には 9 3 ~ 9 7 重量パーセントの範囲）で存在する。

40

【 0 0 2 8 】

本明細書に記載する製造したままのポリマーマトリックス複合体（すなわち、いずれの圧縮よりも前）は、典型的には、少なくとも 0 . 3 g / cm³（いくつかの実施形態においては、 0 . 3 ~ 2 、 0 . 3 ~ 1 . 5 、又は更には 0 . 3 ~ 1 g / cm³ の範囲）の密度を有する。

50

【0029】

いくつかの実施形態において、圧縮ポリマーマトリックス複合体は、密度0.3~2.5、又は更には1.5~4g/cm³を有する。

【0030】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、少なくとも5パーセント（いくつかの実施形態においては、少なくとも10、20、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、又は更には少なくとも90パーセント、いくつかの実施形態においては、25~90パーセントの範囲）の空孔度を有する。

【0031】

ポリマーネットワーク構造は、多孔質ポリマーネットワーク、又は多孔質相分離ポリマーネットワークとして記載され得る。一般に、多孔質ポリマーネットワーク（製造したまま）は、複数の相互連結モルフォロジー（例えば、フィブリル、ノジュール、ノード、オーブンセル、クローズドセル、葉状レース（leafy lace）、ストランド、ノード、球体、又はハニカムのうちの少なくとも1つ）を含む、相互連結多孔質ポリマーネットワーク構造を含む。相互連結ポリマー構造は、粒子の表面に直接接着し、粒子の結合剤として作用し得る。この点に関して、隣接する粒子（例えば、粒子又は凝集粒子）同士の間の空間は、固体マトリックス材料とは対照的に、多孔質ポリマーネットワーク構造を含んでもよく、それによって所望の空孔度を提供する。

10

【0032】

いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は、ポリマーフィブリルの相互連結ネットワークを含む三次元網状構造を含み得る。いくつかの実施形態において、個々のフィブリルは、10nm~100nmの範囲（いくつかの実施形態においては、100nm~500nm、又は更には500nm~5マイクロメートルの範囲）の平均幅を有する。

20

【0033】

いくつかの実施形態において、粒子は、ポリマーネットワーク構造内に拡散しており、その結果、粒子の個々の単位（例えば、個々の粒子又は個々の凝集粒子）の外表面は大部分が、ポリマーネットワーク構造による接触又はコーティングをされていない。この点に関して、いくつかの実施形態において、個々の粒子の外表面に関する、ポリマーネットワーク構造の平均百分率面積被覆（すなわち、ポリマーネットワーク構造と直接接触している外表面積の百分率）は、個々の粒子の外表面の総表面積に基づいて、50パーセント以下（いくつかの実施形態においては、40、30、25、20、10、5、又は更には1パーセント以下）である。

30

【0034】

いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は、個々の粒子の内部の空孔度又は内表面の領域に浸透していない（例えば、個々の粒子又は個々の凝集粒子は大部分が、ポリマーネットワーク構造による接触又はコーティングをされていない）。

【0035】

いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は、少なくとも1種の熱可塑性ポリマーを含む、本質的にこれらからなる、又はこれらからなる場合がある。例示的な熱可塑性ポリマーとしては、ポリウレタン、ポリエステル（例えば、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及びポリ乳酸）、ポリアミド（例えば、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン12及びポリペプチド）、ポリエーテル（例えば、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシド）、ポリカーボネート（例えば、ビスフェノール-A-ポリカーボネート）、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート（例えば、アクリレート官能基を含有するモノマーの付加重合から形成される熱可塑性ポリマー）、ポリメタクリレート（例えば、メタクリレート官能基を含有するモノマーの付加重合から形成される熱可塑性ポリマー）、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン）、スチレン及びスチレン系の

40

50

ランダムコポリマー及びブロックコポリマー、塩素化ポリマー（例えば、ポリ塩化ビニル）、フッ素化ポリマー（例えば、ポリフッ化ビニリデン；テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンと、フッ化ビニリデンとのコポリマー；エチレンと、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー；並びにポリテトラフルオロエチレン）、並びにエチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマーが挙げられる。いくつかの実施形態において、熱可塑性ポリマーとしては、ホモポリマー、又はコポリマー（例えば、ブロックコポリマー若しくはランダムコポリマー）が挙げられる。いくつかの実施形態において、熱可塑性ポリマーは、少なくとも2種類の熱可塑性ポリマーの混合物（例えば、ポリエチレンとポリプロピレンとの混合物、又はポリエチレンとポリアクリレートとの混合物）を含む。いくつかの実施形態において、ポリマーは、ポリエチレン（例えば、超高分子量ポリエチレン）、ポリプロピレン（例えば、超高分子量ポリプロピレン）、ポリ乳酸、ポリ（エチレン-*c*o-クロロトリフルオロエチレン）、及びポリフッ化ビニリデンのうちの少なくとも1つであってよい。いくつかの実施形態において、熱可塑性ポリマーは、単一の熱可塑性ポリマーである（すなわち、少なくとも2種類の熱可塑性ポリマーの混合物ではない）。いくつかの実施形態において、熱可塑性ポリマーは、ポリエチレン（例えば、超高分子量ポリエチレン）から本質的になる、又はポリエチレンからなる。

10

【0036】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体を製造するために使用する熱可塑性ポリマーは、1000マイクロメートル未満（いくつかの実施形態においては、1~10、10~30、30~100、100~200、200~500、500~1000マイクロメートルの範囲）の粒子径を有する粒子である。

20

【0037】

いくつかの実施形態において、多孔質ポリマーネットワーク構造は、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、スチレン若しくはスチレン系のランダムコポリマー及びブロックコポリマー、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、又はエチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマーのうちの少なくとも1つを含む。

30

【0038】

いくつかの実施形態において、多孔質ポリマーネットワーク構造体は、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ g / mol の範囲（いくつかの実施形態においては、 $1 \times 10^6 \sim 8 \times 10^6$ 、 $2 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ 、又は更には $3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ g / mol の範囲）の数平均分子量を有するポリマーを含む。本開示の目的のため、数平均分子量は、当該技術分野において既知の技術（例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー（gel permeation chromatography、GPC））によって測定することができる。GPCは、熱可塑性ポリマーに対する好適な溶媒中、分子量分布の狭いポリマー標準（例えば、分子量分布の狭いポリスチレン標準）の使用を伴って、実施され得る。熱可塑性ポリマーは、一般に、部分的に結晶質であることを特徴とし、融点を示す。いくつかの実施形態において、熱可塑性ポリマーは、120~350 の範囲（いくつかの実施形態においては、120~300、120~250、又は更には120~200 の範囲）に融点を有し得る。熱可塑性ポリマーの融点は、当該技術分野において既知の技術（例えば、5~10 mg の試料によって、試料が窒素雰囲気下にある間、10 / 分の加熱走査速度で実施される、示差走査熱量測定（differential scanning calorimetry、DSC）試験におけるオンセット温度の測定）によって測定することができる。

40

【0039】

いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は連続ネットワーク構造体である（すなわち、ポリマー相は、空隙間に相互連結を形成し、構造全体にわたって延びている連続的な空隙又は孔を有する、オープンセルである構造を含む）。いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造のうちの少なくとも2（いくつかの実施形態にお

50

いては、少なくとも 5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、95 又は更には 100) 体積パーセントは、ポリマーの連続ネットワーク構造であり得る。本開示の目的のため、粒子から構成されるポリマーマトリックス複合体の体積の一部は、ポリマーネットワーク構造の一部分であるとは考えないことに留意されたい。いくつかの実施形態において、ポリマーネットワークは、相互連結された粒子のネットワークを形成する、2つの粒子の間に延びている。

【0040】

溶媒(例えば、第1の溶媒)は、混和性ポリマー溶媒溶液を形成するように選択される。いくつかの場合においては、混和性ポリマー溶媒溶液を形成するために、高温が必要とされ得る。溶媒は、少なくとも2種の個々の溶媒のブレンドであってもよい。いくつかの実施形態において、ポリマーがポリオレフィン(例えば、ポリエチレン及びポリプロピレンのうちの少なくとも1つ)である場合、溶媒は、例えば、鉱油、テトラリン、デカリン、オルトジクロロベンゼン、シクロヘキサン-トルエン混合物、ドデカン、パラフィン油/ワックス、ケロシン、イソパラフィン流体、p-キシレン/シクロヘキサン混合物(1/1重量/重量)、カンフェン、1,2,4トリクロロベンゼン、オクタン、オレンジ油、植物油、ヒマシ油、又はバーム核油のうちの少なくとも1つであり得る。いくつかの実施形態において、ポリマーがポリフッ化ビニリデンである場合、溶媒は、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、又は1,2,3トリアセトキシプロパンのうちの少なくとも1つであり得る。溶媒は、例えば、蒸発によって除去され得る。高蒸気圧溶媒が、この除去方法に特に適している。しかしながら、第1の溶媒が低い蒸気圧を有する場合、蒸気圧の高い第2の溶媒によって第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことが望ましい場合がある。例えば、いくつかの実施形態において、鉱油を第1の溶媒として使用する場合、高温(例えば、約60)のイソプロパノール、又はメチルノナフルオロブチルエーテル($C_4F_9OCH_3$)と、エチルノナフルオロブチルエーテル($C_4F_9OC_2H_5$)と、trans-1,2-ジクロロエチレンとのブレンド(例えば、3M Company, St. Paul, MNから、商品名「NOVEC 72DE」で入手可能)を第2の溶媒として使用して、第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことができる。いくつかの実施形態において、植物油又はバーム核油のうちの少なくとも1つを第1の溶媒として使用する場合、高温(例えば、約60)のイソプロパノールを第2の溶媒として使用することができる。いくつかの実施形態において、エチレンカーボネートを第1の溶媒として使用する場合、水を第2の溶媒として使用することができる。

【0041】

いくつかの実施形態において、追加の機能性を付与するために、又は加工助剤として作用するための、少量の他の添加剤をポリマーマトリックス複合体に添加することができる。これらとしては、粘度調整剤(例えば、ヒュームドシリカ、ブロックコポリマー、及びワックス)、可塑剤、熱安定剤(例えば、BASF、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツから、商品名「イルガノックス1010」で入手可能なものなど)、抗微生物剤(例えば、銀及び第四級アンモニウム)、難燃剤、酸化防止剤、染料、顔料、又は紫外線(ultraviolet、UV)安定剤が挙げられる。

【0042】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、50~7000マイクロメートルの範囲の厚さを有する層の形態であり、厚さは、層の基部から延びるいずれの突出部の高さも除外する。

【0043】

いくつかの実施形態において、多孔質ポリマーネットワーク構造は、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の誘起相分離によって生成される。いくつかの実施形態において、誘起相分離は、熱誘起相分離又は溶媒誘起相分離のうちの少なくとも1つである。

【0044】

第1の方法

10

20

30

40

50

本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体の第1の製造方法は、熱可塑性ポリマー、溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて（例えば、混合又はブレンドして）、スラリーを供給することと、

スラリーを物品（例えば、層）に形成することと、

物品中の溶媒の重量に基づいて、物品中の溶媒の少なくとも90（いくつかの実施形態においては、少なくとも91、92、93、94、95、96、97、98、99、又は更には少なくとも99.5）重量パーセントを保持する環境において物品を加熱し、熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて、熱可塑性ポリマーの少なくとも50（いくつかの実施形態においては、少なくとも55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、又は更には100）パーセントを可溶化することと、10

溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起して、ポリマーマトリックス複合体を供給することと、を含む。

【0045】

粒子が密である場合、典型的には、スラリーを連続的に混合又はブレンドして、溶媒からポリマー及び／又は粒子が、沈降又は分離することを防止又は低減する。いくつかの実施形態において、捕捉された空気を除去するため、当該技術分野において既知の技術を使用して、スラリーを脱気する。

【0046】

ナイフコーティング、ロールコーティング（例えば、画定されたニップに通すロールコーティング）、及び適切な寸法又はプロファイルを有する任意の数の異なるダイを通してコーティングすることを含む、当該技術分野において既知の技術を使用して、スラリーを物品に形成することができる。20

【0047】

第1の方法のいくつかの実施形態において、組み合わせることは、ポリマーの融点未満、かつ溶媒の沸点未満の少なくとも1つの温度で実施される。

【0048】

第1の方法のいくつかの実施形態において、加熱することは、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の融点を超える、かつ溶媒の沸点未満の少なくとも1つの温度で実施される。

【0049】

第1の方法のいくつかの実施形態において、相分離を誘起することは、スラリー中のポリマーの融点未満の少なくとも1つの温度で実施される。束縛されることを望むものではないが、いくつかの実施形態において、ポリマーと混和性のブレンドを製造するために使用する溶媒は、ポリマー中の融点降下を生じ得ると考えられる。本明細書に記載する融点は、ポリマー溶媒系の任意の融点降下未満のものを含む。30

【0050】

第1の方法のいくつかの実施形態において、溶媒は、少なくとも2種の個々の溶媒のブレンドである。いくつかの実施形態において、ポリマーがポリオレフィン（例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのうちの少なくとも1つ）である場合、溶媒は、鉱油、テトラリン、デカリン、1,2-オルトジクロロベンゼン、シクロヘキサン-トルエン混合物、ドデカン、パラフィン油／ワックス、ケロシン、p-キシレン／シクロヘキサン混合物（1/1重量／重量）、カンフェン、1,2,4トリクロロベンゼン、オクタン、オレンジ油、植物油、ヒマシ油、又はパーム核油のうちの少なくとも1つであり得る。いくつかの実施形態において、ポリマーがポリフッ化ビニリデンである場合、溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、又は1,2,3トリアセトキシプロパンのうちの少なくとも1つである。40

【0051】

第1の方法のいくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は、相分離中に形成され得る。いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の誘起相分離によってもたらされる。いくつかの実施形態において、相分離は、（例えば、加熱中に使用した温度より低い温度に急冷することによる熱誘起50

相分離（TIPS）によって熱的に誘起される。冷却は、例えば、空气中、液体中、又は固体界面上でもたらすことができ、相分離を制御するために変動させてもよい。ポリマーネットワーク構造は、本来的に多孔質であってもよい（すなわち、孔を有してもよい）。孔の構造は開放されていてもよく、これにより、ポリマーネットワーク構造の内側領域からポリマーネットワーク構造の外表面への流体連通、及び／又はポリマーネットワーク構造の第1の表面と反対側にあるポリマーネットワーク構造の第2の表面との間の流体連通が可能になる。

【0052】

本明細書に記載する方法のいくつかの実施形態において、溶媒とポリマーとの重量比は、少なくとも9:1である。いくつかの実施形態において、粒子とポリマーとの体積比は、少なくとも9:1である。いくつかの実施形態において、製造を容易にするため、室温で層を形成することが望ましい場合がある。典型的には、相分離を用いた層の形成中、比較的小さい孔は、溶媒抽出中に特に崩壊しやすい。本明細書に記載する方法によって達成可能な、比較的高い粒子のポリマーへの充填量は、孔の崩壊を低減させ、より均一で欠陥のないポリマーマトリックス複合体を供給し得る。

10

【0053】

いくつかの実施形態において、第1の方法は、溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起した後、形成された物品から溶媒の少なくとも一部（いくつかの実施形態においては、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、99.5、又は更には100重量パーセント）を除去することを更に含む。

20

【0054】

第1の方法のいくつかの実施形態において、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも90重量パーセントが除去され、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも90重量パーセントを除去する前に、形成された物品は第1の体積を有し、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも90重量パーセントを除去した後、形成された物品は第2の体積を有し、第1の体積と第2の体積との間の差（すなわち、（第1の体積マイナス第2の体積）を第1の体積で除算し、100をかける）は10パーセント未満（いくつかの実施形態においては、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.75、0.5パーセント未満、又は更には0.3パーセント未満）である。揮発性溶媒は、例えば、ポリマーマトリックス複合体の少なくとも1つの主面から溶媒を蒸発させることによって、ポリマーマトリックス複合体から除去することができる。蒸発は、例えば、熱、真空、又は空気流のうちの少なくとも1つを加えることによって、支援することができる。可燃性溶媒の蒸発は、溶媒定格（solvent-rated）オーブンにおいて、達成することができる。しかしながら、第1の溶媒が低い蒸気圧を有する場合、蒸気圧の高い第2の溶媒を使用して第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことができる。例えば、いくつかの実施形態において、鉱油を第1の溶媒として使用する場合、高温（例えば、約60）のイソプロパノール、又はメチルノナフルオロブチルエーテル（C₄F₉OCH₃）と、エチルノナフルオロブチルエーテル（C₄F₉OCH₂H₅）と、trans-1,2-ジクロロエチレンとのブレンド（例えば、3M Company, St. Paul, MNから商品名「NOVEC 72DE」で入手可能）を第2の溶媒として使用して、第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことができる。いくつかの実施形態において、植物油又はパーム核油のうちの少なくとも1つを第1の溶媒として使用する場合、高温（例えば、約60）のイソプロパノールを第2の溶媒として使用することができる。いくつかの実施形態において、エチレンカーボネートを第1の溶媒として使用する場合、水を第2の溶媒として使用することができる。

30

40

【0055】

第1の方法のいくつかの実施形態において、物品は第1及び第2の主面を有し、端部は第1及び第2の主面に垂直であり、端部は溶媒除去中、無拘束である（すなわち、抽出中

50

の拘束を必要としない）。これは、例えば、オープン内で拘束することなく、層の一部を乾燥させることによって行うことができる。連続乾燥は、例えば、ベルト上に支持された層の長尺部分を、オープンを通して搬送する際に乾燥させることによって達成することができる。あるいは、不揮発性溶媒の除去を促進するため、例えば、層の長尺部分を、相溶性の揮発性溶媒の浴を通して連続的に搬送することによって、溶媒を交換し、続いて層を拘束することなく乾燥させることができる。しかしながら、全ての不揮発性溶媒を、溶媒交換中に層から除去する必要はない。少量の不揮発性溶媒は残存し、ポリマーに可塑剤として作用し得る。

【0056】

第1の方法のいくつかの実施形態において、形成された相分離物品は、溶媒の除去後、少なくとも5パーセント（いくつかの実施形態においては、少なくとも10、20、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、又は更には少なくとも90パーセント、いくつかの実施形態においては、25～90パーセントの範囲）の空孔度を有する。この空孔度は、溶媒からのポリマーの相分離によって生じ、ポリマーマトリックス複合体における孔は溶媒で填塞されるため、当初は無填塞の空隙を残さない。溶媒が完全に又は部分的に除去された後、ポリマーマトリックス複合体における空隙の空間が曝露される。粒子対粒子相互作用は、溶媒乾燥プロセスに由来する毛細管が誘起する陰圧によって、多孔質ポリマーマトリックス複合体の崩壊又は変形を最小化することができる。

【0057】

第1の方法のいくつかの実施形態において、形成された物品から（溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起した後であっても）溶媒が除去されない。これは、例えば、不揮発性溶媒（例えば、鉱油又はワックス）を使用し、抽出／蒸発工程を完了させないことによって達成することができる。

【0058】

第2の方法

本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体の第2の製造方法は、熱可塑性ポリマー、熱可塑性ポリマーのための溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて（例えば、混合又はブレンドして）、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の吸熱粒子の懸濁液を形成することと、

溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起することと、

溶媒の少なくとも一部を除去して、ポリマーマトリックス複合体を供給することと、を含む、方法を記載する。

【0059】

いくつかの実施形態において、第2の方法は、相分離の前に、吸熱粒子を混和性ポリマー溶媒溶液に添加することを更に含む。ポリマーネットワーク構造は、このプロセスの相分離中に形成され得る。いくつかの実施形態において、ポリマーネットワーク構造は、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の誘起相分離によてもたらされる。いくつかの実施形態において、相分離は、熱的に（例えば、低温に急冷することによる熱誘起相分離（TIP S）によって）、化学的に（例えば、良溶媒を貧溶媒に置換することによる溶媒誘起相分離（SIPS）によって）、又は溶媒比率の変化によって（例えば、溶媒のうちの1種を蒸発させることによって）誘起される。不連続ポリマーブレンド（ポリマー補助相反転（polymer assisted phase inversion、PAPI）と呼ばれることがある）、水分誘起相分離、又は蒸気誘起相分離のような、当該技術分野において既知の他の相分離又は孔形成技術も使用することができる。ポリマーネットワーク構造は、本来的に多孔質であってよい（すなわち、孔を有してもよい）。孔の構造は開放されていてもよく、これにより、ポリマーネットワーク構造の内側領域からポリマーネットワーク構造の外表面への流体連通、及び／又はポリマーネットワーク構造の第1の表面と反対側にあるポリマーネットワーク構造の第2の表面との間の流体連通が可能になる。

【0060】

10

20

30

40

50

第2の方法のいくつかの実施形態において、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中のポリマーは融点を有し、溶媒は沸点を有し、組み合わせることは、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の融点を超え、かつ溶媒の沸点未満の少なくとも1つの温度で実施される。

【0061】

第2の方法のいくつかの実施形態において、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中のポリマーは融点を有し、相分離を誘起することは、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中のポリマーの融点未満の少なくとも1つの温度で実施される。熱可塑性ポリマー溶媒混合物は、熱可塑性ポリマーの溶媒中への溶解を促進するために加熱してもよい。熱可塑性ポリマーを溶媒から相分離した後、溶媒の蒸発、又は蒸気圧の高い第2の溶媒による溶媒の抽出、続いて第2の溶媒の蒸発を行うことを含む、当該技術分野において既知の技術を使用して、溶媒の少なくとも一部が、ポリマーマトリックス複合体から除去され得る。いくつかの実施形態において、溶媒、及び使用する場合、第2の溶媒の10～100重量パーセントの範囲（いくつかの実施形態においては、20～100、30～100、40～100、50～100、60～100、70～100、80～100、90～100、95～100、又は更には98～100重量パーセントの範囲）で、ポリマーマトリックス複合体から除去され得る。10

【0062】

溶媒は、典型的には、ポリマーを溶解し、混和性ポリマー溶媒溶液を形成することができるよう選択される。溶液を高温に加熱することによって、ポリマーの溶解が促進され得る。いくつかの実施形態において、ポリマーと溶媒とを組み合わせることは、20～350の範囲の少なくとも1つの温度で実施される。吸熱粒子は、ポリマーが溶解する前、ポリマーが溶解した後、又はそれらの間の任意の時点で、組み合わせることのいずれか又は全てにおいて、添加してよい。20

【0063】

いくつかの実施形態において、溶媒は、少なくとも2種の個々の溶媒のブレンドである。いくつかの実施形態において、ポリマーがポリオレフィン（例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのうちの少なくとも1つ）である場合、溶媒は、鉛油、パラフィン油／ワックス、カンフェン、オレンジ油、植物油、ヒマシ油、又はパーム核油のうちの少なくとも1つであり得る。いくつかの実施形態において、ポリマーがポリフッ化ビニリデンである場合、溶媒は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、又は1,2,3トリアセトキシプロパンのうちの少なくとも1つである。30

【0064】

いくつかの実施形態において、溶媒は、例えば蒸発によって除去することができ、蒸気圧の高い溶媒は、この除去方法に特に適している。しかしながら、第1の溶媒が低い蒸気圧を有する場合、蒸気圧の高い第2の溶媒を使用して第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことができる。例えば、いくつかの実施形態において、鉛油を第1の溶媒として使用する場合、高温（例えば、約60）のイソプロパノール、又はメチルノナフルオロブチルエーテル（C₄F₉OCH₃）と、エチルノナフルオロブチルエーテル（C₄F₉OCH₂H₅）と、trans-1,2-ジクロロエチレンとのブレンド（3M Company, St. Paul, MNから商品名「NOVEC 72DE」で入手可能）を第2の溶媒として使用して、第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことができる。いくつかの実施形態において、植物油又はパーム核油のうちの少なくとも1つを第1の溶媒として使用する場合、高温（例えば、約60）のイソプロパノールを第2の溶媒として使用することができる。いくつかの実施形態において、エチレンカーボネートを第1の溶媒として使用する場合、水を第2の溶媒として使用することができる。40

【0065】

典型的には、相分離プロセスにおいて、ブレンド混合物は、ポリマーが固化する前に層に形成する。ポリマーを溶媒中に溶解させ（混和性熱可塑性溶媒溶液の形成が可能になる）、吸熱粒子を拡散させてブレンド混合物を形成し、これを物品（例えば、層）に形成し50

、続いて相分離（例えば、TIPSについては温度低下、SIPSについては、溶媒の蒸発、又は非溶媒との溶媒交換）を行う。層形成は、当該技術分野において既知の技術を使用して実施することができ、これにはナイフコーティング、ロールコーティング（例えば、画定されたニップに通すロールコーティング）、及び押出成形（例えば、ダイに通す押出成形（例えば、適切な層寸法（すなわち、ダイ間隙の幅及び厚さ）を有するダイに通す押出成形））が挙げられる。一例示的実施形態において、混合物はペースト様の稠度を有し、押出成形（例えば、適切な層寸法（すなわち、ダイ間隙の幅及び厚さ）を有するダイに通す押出成形）によって層に形成される。

【0066】

スラリーを層に形成することの後、熱可塑性ポリマーがその溶媒中で混和性である場合、ポリマーは次いで相分離を誘起される。相分離を誘起するために、いくつかの技術を使用することができ、これには熱誘起相分離又は溶媒誘起相分離のうちの少なくとも1つが挙げられる。熱誘起相分離は、誘起相分離が実施される温度が、ポリマー、溶媒、及び吸熱粒子を組み合わせる温度よりも低い場合に起こり得る。これは、組み合わせることが室温近くで実施される場合、混和性ポリマー溶媒溶液を冷却することによって達成してもよく、又は、まず、混和性ポリマー溶媒溶液を高温に加熱し（組み合わせ中又は組み合わせることの後のいずれか）、続いて、混和性ポリマー溶媒溶液の温度を下げることによって達成してもよく、これにより、熱可塑性ポリマーの相分離が誘起される。いずれの場合も、冷却は、溶媒からのポリマーの相分離をもたらし得る。溶媒誘起相分離は、混和性ポリマー溶媒溶液に第2の溶媒、すなわち、ポリマーについての貧溶媒を添加することによって実施することができ、又は、混和性ポリマー溶媒溶液の溶媒の少なくとも一部を除去することによって（例えば、混和性ポリマー溶媒溶液の溶媒の少なくとも一部を蒸発させることによって）達成することができ、これにより、ポリマーの相分離が誘起される。相分離技術の組み合わせ（例えば、熱誘起相分離と溶媒誘起相分離）を利用してもよい。熱誘起相分離は、組み合わせることが高温で実施される場合、ポリマーの溶解も促進するため、有利であり得る。いくつかの実施形態において、熱誘起相分離は、組み合わせる温度未満の、5～300の範囲（いくつかの実施形態においては、5～250、5～200、5～150、15～300、15～250、15～200、15～130、又は更には25～110の範囲）の少なくとも1つの温度で実施される。

【0067】

相分離を誘起した後、溶媒の少なくとも一部を除去することによって、ポリマーネットワーク構造を有し、熱可塑性ポリマーネットワーク構造内に吸熱材料が分散した多孔質ポリマーマトリックス複合体を形成することができる。

【0068】

溶媒は、蒸発によって除去することができ、蒸気圧の高い溶媒は、この除去方法に特に適している。しかしながら、第1の溶媒が低い蒸気圧を有する場合、蒸気圧の高い第2の溶媒を使用して第1の溶媒を抽出し、続いて、第2の溶媒の蒸発を行うことができる。いくつかの実施形態において、溶媒、及び使用する場合、第2の溶媒の10～100重量パーセントの範囲（いくつかの実施形態においては、20～100、30～100、40～100、50～100、60～100、70～100、80～100、90～100、95～100、又は更には98～100重量パーセントの範囲）で、ポリマーマトリックス複合体から除去され得る。

【0069】

いくつかの実施形態において、第1及び第2の方法は、ポリマーマトリックス複合体を圧縮することを更に含む。すなわち、相分離を誘起した後、形成されたポリマーネットワーク構造を、例えば、ポリマーマトリックス複合体の通気抵抗を調整するため、圧縮してもよい。ポリマーマトリックス複合体の圧縮は、例えば、当該技術分野において既知である、従来のカレンダー加工によって達成され得る。

【0070】

ネットワーク構造が少なくとも圧縮力によって塑性変形するいくつかの実施形態におい

10

20

30

40

50

て、圧縮力の適用中に、振動エネルギーが付与されてもよい。これらの実施形態のいくつかにおいて、ポリマー複合体は、不定の長さのストリップの形態であり、圧縮力を適用する工程は、ストリップがニップを通過する際に行われる。かかるニップを通過する際に引張荷重が適用されてもよい。例えば、ニップは、少なくとも一方が振動エネルギーを適用する2つのローラーの間、少なくとも一方が振動エネルギーを適用するローラーとバーとの間、又は少なくとも一方が振動エネルギーを適用する2つのバーの間に形成され得る。圧縮力及び振動エネルギーの適用は、連続的なロールツーロール方式、又はステップアンドリピート方式で達成することができる。他の実施形態において、圧縮力を適用する工程は、例えば、少なくとも一方が振動エネルギーを適用するプレートと圧盤との間の、個別の層に対して行われる。いくつかの実施形態において、振動エネルギーは超音波の範囲（例えば、20 kHz）であるが、他の範囲が好適であると考えられる。ネットワーク構造を塑性変形させることに関する更なる詳細については、その開示内容は参照により組み込まれる、2017年10月30日に出願された、米国特許出願第62/578,732号の番号を有する同時係属出願を参照されたい。

10

【0071】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、破断することなく、0.5 mm（いくつかの実施形態においては、0.6 mm、0.7 mm、0.8 mm、0.9 mm、1 mm、2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、1 cm、5 cm、10 cm、25 cm、50 cm、又は更には1メートル）のロッドに巻き付けることができる。

20

【0072】

第1及び第2の方法の両方のいくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、平面状で反対側にある第1及び第2の主面を有する。いくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、反対側にある第1及び第2の主面を有し、第1主面は非平面状（例えば、湾曲状）である。図1を参照すると、本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体100は、反対側にある第1主面101及び第2主面102を有する。第1主面101は非平面状である。

【0073】

平面状及び非平面状の主面は、例えば、パターン化された基材（例えば、ライナー、ベルト、押型、又は工具）上にスラリーをコーティング又は押出すことによって、もたらすことができる。あるいは、例えば、成形スロットを有するダイを使用して、コーティング又は押出プロセス中に非平面状の表面を形成することができる。あるいは、例えば、溶媒が除去される前に、かつ／又は後、相分離が生じた後、パターン化された工具で層を成型又は成形することによって、構造を形成することができる。

30

【0074】

第1及び第2の方法の両方のいくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、第1主面から外向きに延びた第1突出部を有し、いくつかの実施形態において、第2主面から外向きに延びた第2突出部を有する。いくつかの実施形態において、第1突出部は第1主面と一体であり、いくつかの実施形態において、第2突出部は第2主面と一体である。例示的な突出部は、柱、レール、フック、角錐、連続レール、連続多方向レール、半球、円筒、又はマルチロープ円筒のうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態において、突出部は、円、正方形、矩形、三角形、五角形、他の多角形、正弦波、ヘリングボーン、又はマルチロープの形状のうちの少なくとも1つの断面を有する。

40

【0075】

図2を参照すると、本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体200は、第1主面201から外向きに延びた第1突出部205、及び第2主面202から外向きに延びた任意選択による第2突出部206を有する。

【0076】

突出部は、例えば、パターン化された基材（例えば、ライナー、ベルト、押型、又は工

50

具)の間にコーティング又は押出をすることによって、もたらすことができる。あるいは、成形スロットを有するダイを使用して、コーティング又は押出プロセス中に突出部を形成することができる。あるいは、例えば、溶媒が除去される前に、かつ/又は後、相分離が生じた後、パターン化された工具の間にフィルムを成型又は成形することによって、構造を形成することができる。

【0077】

第1及び第2の方法の両方のいくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、第1主面内に延びた第1窪みを有し、いくつかの実施形態において、第2主面内に延びた第2窪みを有する。例示的な窪みは、溝、スロット、反転角錐、穴(貫通穴若しくは止まり穴を含む)、又はへこみのうちの少なくとも1つを含む。図3を参照すると、本明細書に記載する例示的なポリマーマトリックス複合体300は、第1主面301内に延びた第1窪み307、及び第2主面302内に延びた任意選択による第2窪み308を有する。

10

【0078】

窪みは、例えば、パターン化された基材(例えば、ライナー、ベルト、押型、又は工具)の間にコーティング又は押出をすることによって、もたらすことができる。あるいは、例えば、成形スロットを有するダイを使用して、コーティング又は押出プロセス中に窪みを形成することができる。あるいは、例えば、溶媒が除去される前に、かつ/又は後、相分離が生じた後、パターン化された工具の間にフィルムを成型又は成形することによって、構造を形成することができる。

20

【0079】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載するポリマーマトリックス複合体は、補強材(例えば、ポリマーマトリックス複合体に、その中で部分的に、及び/又はその中に付着している)を更に含む。例示的な補強材としては、纖維、ストランド、不織布、織布材料、布地、メッシュ、及びフィルムが挙げられる。補強材は、例えば、熱で、接着剤で、又は超音波でポリマーマトリックス複合体に積層することができる。補強材は、例えば、コーティング又は押出プロセス中に、ポリマーマトリックス複合体内に埋め込むことができる。補強材は、例えば、複合体の主面同士の間、1つの主面上、又は両方の主面上にあり得る。2つ以上の種類の補強材を使用することもできる。

30

【0080】

吸熱粒子を含むポリマーマトリックス複合体は、例えば、充填材(火炎止め、難燃材、又は防火遮断材料の一部分としてのものを含む)、熱エネルギー吸収材(火炎止め、難燃材、又は防火遮断材料の一部分としてのものを含む)、及び受動電池安全部品として有用である。火炎止め、難燃材、又は防火遮断材料に関する詳細については、概して、例えば、その開示内容は参考により本明細書に組み込まれる、米国特許5,059,637号(Langer)、及び同第6,153,674号(Landen)を参照されたい。熱エネルギー吸収材構成体及び使用法に関する詳細については、概して、例えば、その開示内容は参考により本明細書に組み込まれる、米国特許第6,341,384号(Claude)を参照されたい。受動電池安全部品構成体及び使用法に関する詳細については、概して、例えば、その開示内容は参考により本明細書に組み込まれる、米国特許公開第2017/117598号(Yuki et al.)を参照されたい。

40

例示的な実施形態

1A. 多孔質ポリマーネットワーク構造体と、

ポリマーネットワーク構造体内に分布する複数の吸熱粒子(すなわち、結合水を含む粒子であって、結合水が少なくとも90°の温度において脱着する)と、

を含む、ポリマーマトリックス複合体であって、

吸熱粒子が、吸熱粒子及びポリマーの総重量(いずれの溶媒も除く)に基づいて、15~99重量パーセントの範囲(いくつかの実施形態においては、25~98、50~98、75~98、又は更には93~97重量パーセントの範囲)で存在し、ポリマーマトリックス複合体が、200J/gを超える吸熱量を有する、ポリマーマトリックス複合体。

50

2 A . 少なくとも 0 . 3 g / cm³ (いくつかの実施形態においては、 0 . 3 ~ 2 、 0 . 3 ~ 1 . 5 、 又は更には 0 . 3 ~ 1 g / cm³ の範囲) の密度を有する、例示的実施形態 1 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

3 A . 少なくとも 5 パーセント (いくつかの実施形態においては、 少なくとも 10 、 20 、 30 、 35 、 40 、 45 、 50 、 55 、 60 、 65 、 70 、 75 、 80 、 85 、 又は更には少なくとも 90 パーセント、 いくつかの実施形態においては、 25 ~ 90 パーセントの範囲) の空孔度を有する、例示的実施形態 1 A 又は 2 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

4 A . 吸熱粒子が、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムを含む、例示的実施形態 1 A ~ 3 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。 10

5 A . 吸熱粒子が、 300 nm ~ 700 マイクロメートルの範囲 (いくつかの実施形態においては、 5 マイクロメートル ~ 300 マイクロメートル、 5 マイクロメートル ~ 150 マイクロメートル、 又は更には 1 マイクロメートル ~ 300 マイクロメートルの範囲) の平均粒子径 (最長寸法の平均長さ) を有する、例示的実施形態 1 A ~ 4 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

6 A . 吸熱粒子が、第 1 及び第 2 の異なる (すなわち、異なる組成若しくはミクロ構造、又は粒子径の) 吸熱粒子を含む、例示的実施形態 1 A ~ 3 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

7 A . 第 1 の吸熱粒子が、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムを含み、第 2 の吸熱粒子が、重炭酸ナトリウム、硫酸カルシウム二水和物、アルミニウム三水和物、硫酸マグネシウム八水和物、シュウ酸アンモニウム、又はケイ酸ナトリウムを含む、例示的実施形態 6 A に記載のポリマーマトリックス複合体。 20

8 A . 第 1 の吸熱粒子が、 300 nm ~ 700 マイクロメートルの範囲 (いくつかの実施形態においては、 5 マイクロメートル ~ 300 マイクロメートル、 5 マイクロメートル ~ 150 マイクロメートル、 又は更には 1 マイクロメートル ~ 300 マイクロメートルの範囲) の平均粒子径 (最長寸法の平均長さ) を有し、第 2 の吸熱粒子が、 300 nm ~ 700 マイクロメートルの範囲 (いくつかの実施形態においては、 5 マイクロメートル ~ 300 マイクロメートル、 5 マイクロメートル ~ 150 マイクロメートル、 又は更には 1 マイクロメートル ~ 300 マイクロメートルの範囲) の平均粒子径 (最長寸法の平均長さ) を有する、例示的実施形態 6 A 又は 7 A に記載のポリマーマトリックス複合体。 30

9 A . 吸熱粒子が、 15 ~ 99 重量パーセントの範囲 (いくつかの実施形態においては、 25 ~ 98 、 50 ~ 98 、 75 ~ 98 、 又は更には 93 ~ 97 重量パーセントの範囲) で存在し、第 2 の吸熱粒子が、第 1 及び第 2 の吸熱粒子の総重量に基づいて、 15 ~ 99 重量パーセントの範囲 (いくつかの実施形態においては、 25 ~ 98 、 50 ~ 98 、 75 ~ 98 、 又は更には 93 ~ 97 重量パーセントの範囲) で存在する、例示的実施形態 6 A ~ 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

10 A . 多孔質ポリマーネットワーク構造が、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、スチレン若しくはスチレン系のランダムコポリマー及びブロックコポリマー、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、又はエチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマーのうちの少なくとも 1 つを含む、例示的実施形態 1 A ~ 9 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。 40

11 A . 多孔質ポリマーネットワーク構造が、相分離した複数の相互連結モルフォロジー (例えば、フィブリル、ノジュール、ノード、オープンセル、クローズドセル、葉状レース、ストランド、ノード、球体、又はハニカムのうちの少なくとも 1 つ) を含む、例示的実施形態 1 A ~ 10 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

12 A . 多孔質ポリマーネットワーク構造体が、 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ g / mol の 50

範囲（いくつかの実施形態においては、 $1 \times 10^6 \sim 8 \times 10^6$ 、 $2 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ 、又は更には $3 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ g / mol の範囲）の数平均分子量を有するポリマーを含む、例示的実施形態 1 A ~ 11 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

13 A . ポリマーマトリックス複合体が、50 ~ 7000 マイクロメートルの範囲の厚さを有する層の形態である、例示的実施形態 1 A ~ 12 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

14 A . 多孔質ポリマーネットワーク構造が、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の誘起相分離によって生成される、例示的実施形態 1 A ~ 13 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

15 A . 誘起相分離が、熱誘起相分離及び溶媒誘起相分離のうちの少なくとも 1 つである、例示的実施形態 14 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

16 A . 平面状で反対側にある第 1 及び第 2 の主面を有する、例示的実施形態 1 A ~ 15 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

17 A . 反対側にある第 1 及び第 2 の主面を有し、第 1 主面が非平面状（例えば、湾曲状、又は間に平坦面を有しない突出部）である、例示的実施形態 1 A ~ 16 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

18 A . 第 1 主面が、第 1 主面から外向きに延びた第 1 突出部を有する、例示的実施形態 16 A 又は 17 A に記載のポリマーマトリックス複合体。いくつかの実施形態において、突出部は、第 1 主面と一体である。

19 A . 第 1 突出部が、柱、レール、フック、角錐、連続レール、連続多方向レール、半球、円筒、又はマルチロープ円筒のうちの少なくとも 1 つである、例示的実施形態 18 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

20 20 A . 第 1 主面が、第 1 主面内に延びた第 1 窪みを有する、例示的実施形態 16 A ~ 19 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

21 A . 第 1 窪みが、溝、スロット、反転角錐、穴（貫通穴若しくは止まり穴を含む）、又はへこみのうちの少なくとも 1 つである、例示的実施形態 20 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

22 A . 第 2 主面が、第 2 主面から外向きに延びた第 2 突出部を有する、例示的実施形態 18 A ~ 21 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

23 A . 第 2 突出部が、柱、レール、フック、角錐、連続レール、連続多方向レール、半球、円筒、又はマルチロープ円筒のうちの少なくとも 1 つである、例示的実施形態 22 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

24 A . 第 2 主面が、第 2 主面内に延びた第 2 窪みを有する、例示的実施形態 18 A ~ 23 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

25 A . 第 2 窪みが、溝、スロット、反転角錐、穴（貫通穴若しくは止まり穴を含む）、又はへこみのうちの少なくとも 1 つである、例示的実施形態 24 A に記載のポリマーマトリックス複合体。

26 A . 補強材（例えば、ポリマーマトリックス複合体に、その内で部分的に、及び／又はその中に付着している）を更に含む、例示的実施形態 1 A ~ 25 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

27 A . 破断することなく、0.5 mm（いくつかの実施形態においては、0.6 mm、0.7 mm、0.8 mm、0.9 mm、1 mm、2 mm、3 mm、4 mm、5 mm、1 cm、5 cm、10 cm、25 cm、50 cm、又は更には 1 メートル）のロッドに巻き付けることができる、例示的実施形態 1 A ~ 26 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

28 A . 粘度調整剤（例えば、ヒュームドシリカ、ブロックコポリマー、及びワックス）、可塑剤、熱安定剤（例えば、BASF、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツから、商品名「イルガノックス 1010」で入手可能なものなど）、抗微生物剤（例えば、銀及び第四級アンモニウム）、難燃剤、酸化防止剤、染料、顔料、又は紫外線（UV）安定剤の

うちの少なくとも 1 つを含む、例示的実施形態 1 A ~ 27 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体。

1 B . 例示的実施形態 1 A ~ 28 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体の製造方法であって、

熱可塑性ポリマー、溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて（例えば、混合又はブレンドして）、スラリーを供給することと、

スラリーを物品（例えば、層）に形成することと、

物品中の溶媒の重量に基づいて、物品中の溶媒の少なくとも 90（いくつかの実施形態においては、少なくとも 91、92、93、94、95、96、97、98、99、又は更には少なくとも 99.5）重量パーセントを保持する環境において物品を加熱し、熱可塑性ポリマーの総重量に基づいて、熱可塑性ポリマーの少なくとも 50（いくつかの実施形態においては、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、又は更には 100）パーセントを可溶化することと、

溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起して、ポリマーマトリックス複合体を供給することと、

を含む、製造方法。

2 B . 溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起した後、形成された物品から溶媒の少なくとも一部（いくつかの実施形態においては、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、98、99、又は更には 100 重量パーセント）を除去することを更に含む、例示的実施形態 1 B に記載の方法。

3 B . 形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも 90 重量パーセントが除去され、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも 90 重量パーセントを除去する前に、形成された物品が第 1 の体積を有し、形成された物品中の溶媒の重量に基づいて、溶媒の少なくとも 90 重量パーセントを除去した後、形成された物品が第 2 の体積を有し、第 1 の体積と第 2 の体積との間の差（すなわち、（第 1 の体積マイナス第 2 の体積）を第 1 の体積で除算し、100 をかける）が 10 パーセント未満（いくつかの実施形態においては、9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.75、0.5 パーセント未満、又は更には 0.3 パーセント未満）である、例示的実施形態 2 B に記載の方法。

4 B . 物品が第 1 及び第 2 の主面を有し、端部が第 1 及び第 2 の主面に垂直であり、端部が溶媒除去中、無拘束である、例示的実施形態 3 B に記載の方法。

5 B . 形成された物品が、溶媒の除去後、少なくとも 5 パーセント（いくつかの実施形態においては、少なくとも 10、20、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、又は更には少なくとも 90 パーセント、いくつかの実施形態においては、25 ~ 90 パーセントの範囲）の空孔度を有する、例示的実施形態 3 B 又は 4 B に記載の方法。

6 B . 形成された物品から（溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起した後であっても）溶媒が除去されない、例示的実施形態 1 B に記載の方法。

7 B . 相分離を誘起することが、熱誘起相分離を含む、例示的実施形態 1 B ~ 6 B のいずれか 1 つに記載の方法。

8 B . スラリー中のポリマーが融点を有し、溶媒が沸点を有し、組み合わせることが、スラリー中のポリマーの融点未満、かつ溶媒の沸点未満で実施される、例示的実施形態 1 B ~ 7 B のいずれか 1 つに記載の方法。

9 B . スラリー中のポリマーが融点を有し、相分離を誘起することが、スラリー中のポリマーの融点未満で実施される、例示的実施形態 1 B ~ 8 B のいずれか 1 つに記載の方法。

10 B . ポリマーマトリックス複合体を圧縮することを更に含む、例示的実施形態 1 B ~ 9 B のいずれか 1 つに記載の方法。

10

20

30

40

50

11B. 圧縮力を適用することと同時に、ポリマーマトリックス複合体に振動エネルギーを適用することを更に含む、例示的実施形態1B～9Bのいずれか1つに記載の方法。

12B. 多孔質ポリマーネットワーク構造が、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、スチレン若しくはスチレン系のランダムコポリマー及びブロックコポリマー、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、又はエチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマーのうちの少なくとも1つを含む、例示的実施形態1B～10Bのいずれか1つに記載の方法。

13B. 多孔質ポリマーネットワーク構造が、複数の相互連結モルフォロジー（例えば、フィブリル、ノジュール、ノード、オープンセル、クローズドセル、葉状レース、ストランド、ノード、球体、又はハニカムのうちの少なくとも1つ）を含む、例示的実施形態1B～12Bのいずれか1つに記載の方法。 10

14B. 多孔質ポリマーネットワーク構造が、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の誘起相分離によって生成される、例示的実施形態1B～13Bのいずれか1つに記載の方法。

15B. 相分離を誘起することが、熱誘起相分離を含む、例示的実施形態14Bに記載の方法。

1C. 例示的実施形態1A～28Aのいずれか1つに記載のポリマーマトリックス複合体の製造方法であって、

熱可塑性ポリマー、熱可塑性ポリマーのための溶媒、及び複数の吸熱粒子を組み合わせて（例えば、混合又はブレンドして）、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中の指示粒子の懸濁液を形成すること、 20

溶媒からの熱可塑性ポリマーの相分離を誘起することと、

溶媒の少なくとも一部を除去して、ポリマーマトリックス複合体を供給することと、
を含む、製造方法。

2C. 相分離を誘起することが、熱誘起相分離又は溶媒誘起相分離のうちの少なくとも1つを含む、例示的実施形態1Cに記載の方法。

3C. 混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中のポリマーが融点を有し、溶媒が沸点を有し、組み合わせることが、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液の融点を超える、かつ溶媒の沸点未満で実施される、例示的実施形態1Cに記載の方法。 30

4C. 混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中のポリマーが融点を有し、相分離を誘起することが、混和性熱可塑性ポリマー溶媒溶液中のポリマーの融点未満で実施される、例示的実施形態1C～3Cのいずれか1つに記載の方法。

5C. ポリマーマトリックス複合体を圧縮することを更に含む、例示的実施形態1C～4Cのいずれか1つに記載の方法。

6C. 圧縮力を適用することと同時に、ポリマーマトリックス複合体に振動エネルギーを適用することを更に含む、例示的実施形態1C～4Cのいずれか1つに記載の方法。

7C. 多孔質ポリマーネットワーク構造が、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、スチレン若しくはスチレン系のランダムコポリマー及びブロックコポリマー、塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー、又はエチレンとクロロトリフルオロエチレンとのコポリマーのうちの少なくとも1つを含む、例示的実施形態1C～6Cのいずれか1つに記載の方法。 40

8C. 多孔質ポリマーネットワーク構造が、複数の相互連結モルフォロジー（例えば、フィブリル、ノジュール、ノード、オープンセル、クローズドセル、葉状レース、ストランド、ノード、球体、又はハニカムのうちの少なくとも1つ）を含む、例示的実施形態1C～7Cのいずれか1つに記載の方法。

1D. 例示的実施形態1A～28Aのいずれか1つに記載のポリマーマトリックス複合体を含む、充填材。

10

20

30

40

50

1 E . 例示的実施形態 1 A ~ 2 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体を含む、火炎止め機器。

1 F . 例示的実施形態 1 A ~ 2 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体を含む、熱エネルギー吸熱材。

1 G . 例示的実施形態 1 A ~ 2 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体を含む、難燃材。

1 H . 例示的実施形態 1 A ~ 2 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体を含む、防火遮断材料。

1 I . 例示的実施形態 1 A ~ 2 8 A のいずれか 1 つに記載のポリマーマトリックス複合体を含む、受動電池安全部品。

10

【 0 0 8 1 】

本発明の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に説明するが、これらの実施例において述べられる特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。全ての部及び百分率は、別段の指示のない限り、重量に基づく。

【 実施例 】

【 0 0 8 2 】

通気抵抗試験

タイマー (Gurley Precision Instruments から、Model 4320として入手) を有する透気度試験機 (Gurley Precision Instruments, Troy, NY から、Model 4110として入手) を使用して、通気抵抗を測定した。試料を試験機に留めた。タイマー及びフォトアイをリセットし、シリンダを解放し、4.88インチ (12.4 cm) の水の一定の力 (1215 N / m²) で、1平方インチ (6.5 cm²) の円に空気を通過させた。50 mL の空気が通過するまでの時間を記録した。

20

【 0 0 8 3 】

バブルポイント圧力試験

バブルポイント圧力は、多孔質膜における最大孔を特性評価するために、一般に使用される技術である。直径 47 mm のディスクを切り出し、試料を鉛油に浸漬して、試料の孔を十分に填塞し、湿潤させた。次いで、湿潤試料をホルダ (47 mm, Pall Corporation, Port Washington, NY から、ステンレスホルダ部品 # 2220) に配置した。試料の上部の圧力を、圧力制御装置を使用してゆっくりと上昇させ、ガス流量計によって下部のガス流を測定した。流れにベースライン流速からの有意な増加があった時点の圧力を記録した。これは、1平方インチ当たりのポンド (psi) (センチメートル水銀、cm Hg、又はパスカル、Pa) のバブルポイント圧力として報告した。この技術は、ASTM F 316 - 03 (2006)、「Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test」の修正であり、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれ、バブルポイント圧力に達した時点を定量化する自動圧力制御装置及び流量計を含むものであった。以下の式を用いて、ASTMに準拠して孔径を計算した。

30

限界孔径 (μm) = (ダイン / cm による表面張力 × 0.415) / (psi による圧力)。

【 0 0 8 4 】

圧力が psi の単位によるものであったため、0.415 の係数が含まれた。鉛油については、34.7 ダイン / cm の表面張力を使用した。

40

【 0 0 8 5 】

密度及び空孔度試験

試料の密度は、直径 47 mm のディスクを切り出し、好適な分解能 (典型的には、0.

50

0001グラム)の化学天秤上でディスクを秤量し、7.3psi(50.3KPa)の死重量及び直径0.63インチ(1.6cm)の平金敷を有し、約3秒の滞留時間(dwelling time)及び±0.0001インチの分解能を有する厚さ計(Testing Machines, Inc., New Castle, DEから、Model 49-70として入手)でディスクの厚さを測定することによって、その開示内容は参照により本明細書に組み込まれる、ASTM F-1315-17(2017)、「Standard Test Method for Density of a Sheet Gasket Material」と同様の方法を使用して計算した。次いで、試料の厚さ及び直径から計算した体積で質量を除算することによって、密度を計算した。ポリマーマトリックス複合体の成分の既知の密度及び重量分率を用いて、ポリマーマトリックス複合体の理論密度を、混合則によって計算した。理論密度及び測定密度を使用して、空孔度を以下のように計算した。

10

$$\text{空孔度} = [1 - (\text{測定密度} / \text{理論密度})] \times 100$$

【0086】

吸熱量試験

示差走査熱量計(Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MDから、商品名「DTG-60AH TGA/DTA」で入手)を使用して、材料の吸熱特性を測定した。インジウム粉末参照を使用して、10/分で実行し、事前にユニットを較正した。試料測定は、20mL/分の窒素フロー下、10/分の傾斜速度で行った。10ミリグラムの試料を銅パンに入れ、試料測定を非密封条件において実施した。吸熱量の応答を記録した。曲線下面積の積分によって、複合体構造についての単位重量当たりのエネルギー除去量(J/g)の計算が可能になる。

20

【0087】

実施例1

120ミリリットル(4オンス)ガラスジャーに、1.75グラムの超高分子量ポリエチレン(ultra-high molecular weight polyethylene、UHMWPE)(Celanese Corporation, Irving, TXから、商品名「GUR-2126」で入手)、及び23.2グラムの硫酸カルシウム二水和物(Alfa Aesar, Ward Hill, MAから、商品名「CALCIUM SULFATE DIHYDRATE, ACS, 98.0-102.0% POWDER, 36700」で入手)を投入し、70%強度で1分間、音響ミキサー(Resodyn Inc., Butte, MTから、商品名「LABRAM RESONATA COUSTIC MIXER」で入手)によって振とうした。23グラムの低臭気ケロシン(Alfa Aesarから入手)をこの混合物に添加し、均一なスラリーを得るまで、スパチュラによって手動で攪拌した。スラリーを、スコップによって室温(約25)で、3ミル(75マイクロメートル)の熱安定化ポリエチレンテレフタレート(polyethylene terephthalate、PET)ライナー(3M Companyから商品名「COATED PET ROLL #33716020500」で入手)に適用し、次いで3ミル(75マイクロメートル)の熱安定化PETライナー(「COATED PET ROLL #33716020500」)を上部に適用して、スラリーを挟んだ。次いで、36ミル(914.4マイクロメートル)の間隙に設定したノッチバーを使用することにより、PETライナーの間にスラリーを広げた。ノッチバーは、PETライナーよりも幅広であり、30ミル(762マイクロメートル)の有効湿潤フィルム厚さを得た。ノッチバーの下向きの圧力を増加させた漸進的な複数回パスを使用し、スラリーを平らにした。挟まれている形成したスラリーをアルミニウムトレイに置き、実験室オープン(Despatch, Minneapolis, MNから、商品名「DESPATCH RFD1-42-2E」で入手)に、135(275°F)において5分間入れ、活性化させた(すなわち、UHMWPEが溶媒に溶解して単相を形成することが可能になる)。活性化された、挟まれている形成したスラリーを有するトレイをオープンから取り出し、周囲温度(約25)まで空気冷却し、溶媒填塞ポリマーマトリックス複合体を形成した。上部及び下部のライナーを両方とも取り外し、ポリマー

30

40

50

マトリックス複合体を空気に曝露した。次いで、ポリマー・マトリックス複合体を、トレイのP E Tライナー（「C O A T E D P E T R O L L # 3 3 7 1 6 0 2 0 5 0 0」）上に戻し、トレイを実験室オープン（「D E S P A T C H R F D 1 - 4 2 - 2 E」）に、100（215°F）で1時間挿入した。蒸発後、ポリマー・マトリックス複合体をオープンから取り出し、周囲温度まで冷却し、特性評価した。

【0088】

図4を参照すると、ポリマー・マトリックス複合体の断面の走査型電子顕微鏡（S E M）デジタル画像（F E I Company, Hillsboro, ORから、商品名「P H E N O M」で入手）が示されている。断面試料は、液体窒素凍結割断に続いて、スパッタコーダー（Quorum Technologies, Laughton East Sussex, イングランドから、商品名「E M I T E C H K 5 5 0 X」で入手）による金スパッタコーティングを行うことによって調製した。
10

【0089】

得られたポリマー・マトリックス複合体は、31.2ミル（792.5マイクロメートル）の厚さであり、0.873 g / cm³の測定密度（「密度及び空孔度試験」によって決定した）、58.4%の空孔度（「密度及び空孔度試験」によって決定した）、223秒 / 50 cm³のガーレー通気抵抗（「通気抵抗試験試験」によって決定した）、1.9マイクロメートルのバブルポイント孔径（「バブルポイント圧力試験」によって決定した）、及び461 J / gのエネルギー除去（「吸熱量試験」によって決定した）を有していた。
20

【0090】

実施例2

実施例2は、スラリーが、3.5グラムのUHMWPE（「G U R - 2 1 2 6」）、46.5グラムの重炭酸ナトリウム（Macron Fine Chemicals, Center Valley, PAから、商品名「S O D I U M B I C A R B O N A T E , 7 4 1 2 - 1 2」で入手）、及び19.5グラムの低臭気ケロシンであったことを除いて、実施例1について記載したように調製し、試験した。
30

【0091】

図5を参照すると、ポリマー・マトリックス複合体の断面のS E Mデジタル画像が示されている。
30

【0092】

得られたポリマー・マトリックス複合体は、27.6ミル（701マイクロメートル）の厚さであり、0.664 g / cm³の密度、67%の空孔度、58秒 / 50 cm³のガーレー通気抵抗、3.3マイクロメートルのバブルポイント孔径、及び704 J / gのエネルギー除去を有していた。
40

【0093】

実施例3

実施例3は、スラリーが、1.75グラムのUHMWPE（「G U R - 2 1 2 6」）、23.25グラムの硫酸カルシウム二水和物（U. S. G y p s u m C o m p a n y , Chicago, ILから、商品名「T E R R A A L B A N O . 1 , C A L C I U M S U L F A T E」で入手）、及び17.5グラムの低臭気ケロシンであったことを除いて、実施例1について記載したように調製し、試験した。
40

【0094】

図6を参照すると、ポリマー・マトリックス複合体の断面のS E Mデジタル画像が示されている。
50

【0095】

得られたポリマー・マトリックス複合体は、45.4ミル（1153マイクロメートル）の厚さであり、0.7729 g / cm³の密度、64.2%の空孔度、234秒 / 50 cm³のガーレー通気抵抗、1.9マイクロメートルのバブルポイント孔径、及び211 J / gのエネルギー除去を有していた。
50

【0096】

実施例4

実施例4は、スラリーが、3.5グラムのUHMWPE(「GUR-2126」)、46.5グラムのアルミニウム三水和物(Huber Corporation, Atlanta, GAから、商品名「SB30 ALUMINUM TRIHYDRATE」で入手)、及び25グラムの低臭気ケロシンであったことを除いて、実施例1について記載したように調製し、試験した。

【0097】

図7を参照すると、ポリマーマトリックス複合体の断面のSEMデジタル画像が示されている。10

【0098】

得られたポリマーマトリックス複合体は、46.5ミル(1181マイクロメートル)の厚さであり、0.995 g/cm³の密度、54.3%の空孔度、1秒/50 cm³のガーレー通気抵抗、24マイクロメートルのバブルポイント孔径、及び761 J/gのエネルギー除去を有していた。

【0099】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない、本開示の予測可能な修正及び変更は、当業者にとって自明であろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載されている実施形態に限定されるものではない。

【図1】

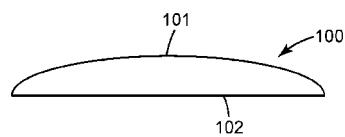


Fig. 1

【図2】

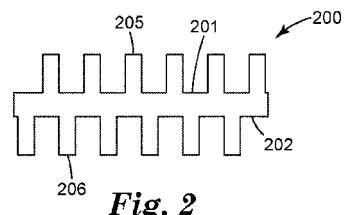


Fig. 2

【図3】

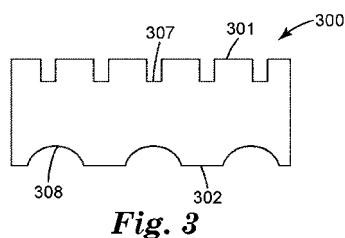


Fig. 3

【図4】

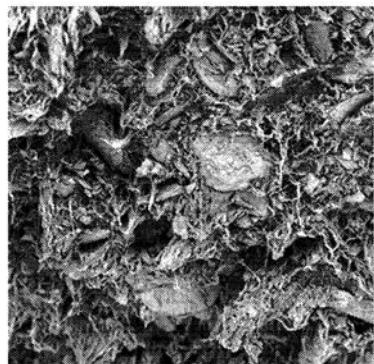


Fig. 4

【図5】

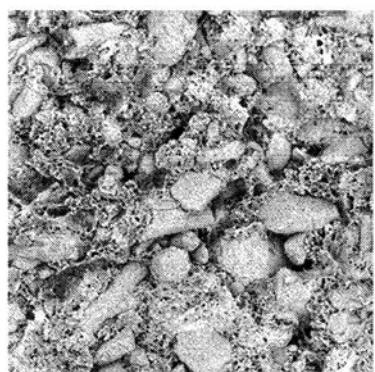


Fig. 5

【図6】

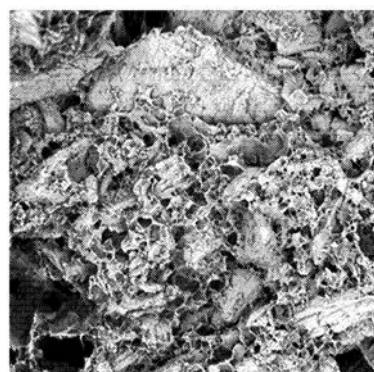


Fig. 6

【図7】

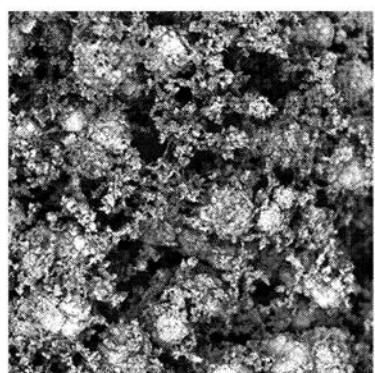


Fig. 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2018/059004

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J9/00 C08J9/28
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)
C08J

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 141 103 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 10 October 2001 (2001-10-10) paragraphs [0001], [0007], [0008], [0033], [0041] - [0046], [0048] - [0049], [0052] - [0053] paragraphs [0060], [0067] - [0070], [0079] -----	1-21
X	US 2014/037922 A1 (BOYER JAMES L [US] ET AL) 6 February 2014 (2014-02-06) paragraphs [0109] - [0111]; examples 1-6 -----	1-21
X	WO 2008/052122 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; MENNING BRUCE A [US]) 2 May 2008 (2008-05-02) paragraphs [0035] - [0037], [0108] - [0109], [0112] - [0114], [0122] examples 1, 4, 9, 10, 14-25 -----	1-8,21



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 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

Date of mailing of the international search report

29 January 2019

11/02/2019

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

Mayer, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/IB2018/059004

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1141103	A1 10-10-2001	AU 3784799 A DE 69923594 T2 EP 1141103 A1 JP 2002534572 A US 6171689 B1 WO 0042095 A1	01-08-2000 13-04-2006 10-10-2001 15-10-2002 09-01-2001 20-07-2000
US 2014037922	A1 06-02-2014	US 2014037922 A1 US 2018126024 A1	06-02-2014 10-05-2018
WO 2008052122	A1 02-05-2008	AU 2007308909 A1 BR PI0716328 A2 CA 2667457 A1 CN 101568353 A CN 105061803 A EP 2076293 A1 EP 2399615 A1 EP 2737911 A2 JP 5210317 B2 JP 5591288 B2 JP 2010516821 A JP 2012255168 A KR 20090079246 A US 2010036024 A1 US 2011183565 A1 US 2013302583 A1 WO 2008052122 A1 ZA 200902716 B	02-05-2008 04-03-2014 02-05-2008 28-10-2009 18-11-2015 08-07-2009 28-12-2011 04-06-2014 12-06-2013 17-09-2014 20-05-2010 27-12-2012 21-07-2009 11-02-2010 28-07-2011 14-11-2013 02-05-2008 28-07-2010

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,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,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 バートリング , ブランドン エー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター

(72)発明者 デーン , デレク ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター

(72)発明者 ハインズ , ポール ティー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター

(72)発明者 ウォラー , クリントン ピー ジュニア

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター

(72)発明者 ナヤー , サティンダー ケー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427 , スリーエム センター

F ターム(参考) 4F074 AA16 AA17 AA30 AA34 AA38 AA48 AA49 AA65 AA70 AA71
AA74 AA76 AA78 AA87 AC20 AC25 AC29 AC32 AD10 AG12
AG20 CB34 CB47 DA02 DA03 DA10 DA23 DA49 DA59

(54)【発明の名称】吸熱粒子を含むポリマーマトリックス複合体及びその製造方法 (関連出願の相互参照) 本出願は、2017年11月16日に出願された米国特許仮出願第62/587054号の利益を主張するものであり、その出願の開示内容の全ては、参照により本明細書に組み込まれる。