

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6174120号  
(P6174120)

(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 9/00	(2006.01) B 32 B 9/00 A
B 32 B 27/34	(2006.01) B 32 B 27/34
E 04 B 1/94	(2006.01) E 04 B 1/94 V
A 62 C 2/00	(2006.01) A 62 C 2/00 X

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-507131 (P2015-507131)	(73) 特許権者	390023674 イ・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国デラウエア州19805. ウィルミントン. センターロード974. ピー・オー・ボックス2915. チェスナ ット・ラン・プラザ
(86) (22) 出願日	平成25年4月17日 (2013.4.17)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(65) 公表番号	特表2015-520685 (P2015-520685A)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(43) 公表日	平成27年7月23日 (2015.7.23)	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(86) 國際出願番号	PCT/US2013/036863		
(87) 國際公開番号	W02013/158696		
(87) 國際公開日	平成25年10月24日 (2013.10.24)		
審査請求日	平成28年4月15日 (2016.4.15)		
(31) 優先権主張番号	61/625,867		
(32) 優先日	平成24年4月18日 (2012.4.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層シート

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第一および第二表面を有する担体と、前記担体の少なくとも一方の表面に隣接した無機耐火層とを備えた層状シートであつて、前記耐火層が 1.5 ~ 5.0 g/s/m の乾燥単位面積当たり重量を有し、前記耐火層と前記担体の前記表面との間の接着強さが 0.25 ポンド / インチ以上であり、かつ前記担体が、

(i) 70 ~ 90 重量 % のアラミド繊維および 10 ~ 30 重量 % の高分子バインダーを含み、

(ii) 親水性であり、

(iii) 第一の方向において少なくとも 3 ポンド / インチ、また第二の方向において少なくとも 2 ポンド / インチの湿潤引張強さを有し、前記第二の方向が前記第一の方向に対して直角であり、

(iv) 第一の方向において少なくとも 7 ポンド / インチ、また第二の方向において少なくとも 5 ポンド / インチの乾燥引張強さを有し、前記第二の方向が前記第一の方向に対して直角であり、

(v) 100 ガーレー透気抵抗度 (秒 / 100cc, 20 オンスシリンドー) 以下の通気度を有し、

(vi) 0.025 ~ 0.175 mm の厚さを有し、

(vii) 0.25 ~ 1.1 g/cc の密度を有し、かつ

(ix) 20 ~ 70 g/s/m の坪量を有する、

10

20

層状シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、参照により本明細書中に援用される2012年4月18日出願の米国仮特許出願第61/625,867号明細書に関して米国特許法第119条(e)に基づく特典を請求する。

【0002】

本発明は、担体層および無機耐火層を備えた多層シートと、その多層シートの製造方法に関する。好ましくはこの担体層は紙である。 10

【背景技術】

【0003】

Fayらの米国特許第6,322,022号明細書は、輸送機関、特に航空機用の耐溶落ちシステムを開示している。

【0004】

TomkinsおよびVogel-Martinの米国特許第6,670,291号明細書は、火炎バリア用途の積層シート材料を開示している。

【0005】

Goughらの米国特許第5,667,886号明細書は、基材層、塗膜層、および可撓性接着剤層を有する複合シートを開示している。その基材層は、好ましくはポリエスチルフィルムである。塗膜層は、鉱物、好ましくはバーミキュライトを含有する。 20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

安全に取り扱うことができ、続いて航空機構造体用の熱および音響ブランケットにおける火炎バリア構成要素として使用される多層複合材に加工することが可能な形態の薄い無機耐火層を提供する方法に対する必要性が引き続き存在している。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、第一および第二表面を有する紙担体と、その紙の少なくとも一方の表面に隣接した無機耐火層とを備えた層状シートを対象とし、その耐火層は、15~50gsmの乾燥単位面積当たり重量を有し、耐火層と紙の表面との間の接着強さが、少なくとも0.25ポンド/インチ、好ましくは少なくとも0.8ポンド/インチであり、その担体は、(i)70~90重量%のアラミド繊維および10~30重量%の高分子バインダーを含み、

(ii)親水性であり、

(iii)第一の方向において少なくとも3ポンド/インチ、また第二の方向において少なくとも2ポンド/インチの湿潤引張強さを有し、その第二の方向が第一の方向に対して直角であり、 40

(iv)第一の方向において少なくとも7ポンド/インチ、また第二の方向において少なくとも5ポンド/インチの乾燥引張強さを有し、その第二の方向が第一の方向に対して直角であり、

(v)100ガーレー透気抵抗度(秒/100cc、20オンスシリンダー)以下の通気度を有し、

(vi)0.025~0.175mmの厚さを有し、

(vii)0.25~1.1g/ccの密度を有し、かつ

(viii)20~70gsmの坪量を有する。

【0008】

本発明はまた、 50

( i ) 無機耐火性プレートレットの水性スラリーを担体の一方の表面に付着させて層状シートを形成するステップ、および

( i i ) この層状シートを 80 ~ 110 の温度で、耐火層中の残留含水量が 10 重量 % 以下、かつ耐火層と担体の表面との間の接着強さが 0.25 ポンド / インチ以上になるまで乾燥するステップ

を含む層状シートの形成と、それに続く後続の処理の方法に関し、

その耐火性プレートレットは、

- スラリーの 7 ~ 13 重量 % を構成し、
- 5 A ~ 5000 A の粒子厚を有し、かつ
- 15 ~ 25  $\mu\text{m}$  の平均直径を有し、

その担体は、

( a ) 第一の方向において少なくとも 3 ポンド / インチおよび第二の方向において少なくとも 2 ポンド / インチの湿潤引張強さ（第二の方向が第一の方向に対して直角である）と、

( b ) 第一の方向において少なくとも 7 ポンド / インチおよび第二の方向において少なくとも 5 ポンド / インチの乾燥引張強さと、

( c ) 0.025 ~ 0.175 mm の厚さと、

( d ) 0.25 ~ 1.1 g / cc の密度と、

( e ) 100 ガーレー透気抵抗度（秒 / 100cc、20 オンスシリンドラー）以下の通気度と、

( f ) 20 ~ 70 g / m<sup>2</sup> の坪量と

を有し、かつ

この担体は、70 ~ 90 重量 % のアラミド繊維と、10 ~ 30 重量 % の高分子バインダーとを含む。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】本発明の多層シートを通る断面の概略図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

図1は、担体または基材層11と、その担体層上に付着した無機耐火層12とを備えた多層シート10を通る断面を示す。好ましい担体材料は、耐炎性の高強度繊維湿式不織布担体である。好ましい不織布は紙である。本明細書中で使用される用語「担体」および「紙」は区別なく使用される。

#### 【0011】

#### 担体

担体は、図1中の13および14にそれぞれ示される第一および第二表面を有する。

#### 【0012】

一実施形態では担体は、70 ~ 90 重量 % のアラミド繊維および 10 ~ 30 重量 % のバインダーを含む。別の実施形態では担体は、80 ~ 90 重量 % のアラミド繊維および 10 ~ 20 重量 % のバインダーを含む。好ましいバインダーは、メタ - アラミドである。

#### 【0013】

本発明において使用される担体の厚さは、その積層品の最終用途または所望の特性に左右されるが、全体的な高い可撓性を与え、かつできる限り軽量にするために一般には厚さ 1 ~ 7 ミル (0.025 ~ 0.175 mm) であり、また 1 ~ 4 ミル (0.025 ~ 0.100 mm) でさえある。この担体の厚さは、さらには 1 ~ 3 ミル (0.025 ~ 0.075 mm) でさえあることができる。1 ミル未満の担体の厚さは、特に水を染み込ませた場合に望ましくない特徴、例えば弱くかつ寸法安定性の劣るシートを生じさせることになる。7 ミルを超える厚さを有する担体は、望ましくない重量および剛性を追加させることになる。

#### 【0014】

10

20

30

40

50

幾つかの実施形態では担体は、0.25～1.1 g/ccまたは0.50～1.1 g/cc、またさらには0.65～0.95 g/ccの密度を有する。0.25 g/cc未満の担体密度は、弱くフワフワした過度に目の粗い(open)構造などの望ましくない特徴を生じさせることになる。0.5 g/ccを超える担体密度は、周囲温度、周囲温度以下、または周囲温度を超える温度でのカレンダー加工、段プレスまたはダブルベルトプレス中での加圧成形などの高密度化工程による追加の高密度化を必要とする。幾つかの実施形態では担体は、その高密度化工程に間に少なくとも280 の温度、または330～360 さえもの温度に曝される。特に高密度化が少なくとも280 の温度で行われる場合、紙の密度が高いほど薄くかつ機械的に強い担体が可能になる。

## 【0015】

10

この低バインダー含量のために担体は、その塗布された紙の乾燥工程に悪影響を与えることなく高密度化後でさえ高い通気度を保持する。幾つかの実施形態では担体の坪量は、0.59～2.06 オンス/平方ヤード(20～70 g/m<sup>2</sup>)である。

## 【0016】

耐火層と紙の表面との間の接着強さは、少なくとも0.25 ポンド/インチ、好みくは少なくとも0.8 ポンド/インチである。接着強さの値が0.25 ポンド/インチ未満の場合、無機耐火層が担体から剥がれ落ちる可能性があり、耐火層の切断の恐れがある。少なくとも0.8 ポンド/インチの接着強さは、後続の工程の間に、または使用を開始した後、意図する用途の寿命の間に耐火層が担体から分離しないことを保証する。接着強さは、剥離値と呼ばれることがある。この場合、それは紙の表面と紙に塗布された膨張性塗料の間の剥離値である。

20

## 【0017】

この担体は、第一の方向において少なくとも3 ポンド/インチ、また第二の方向において少なくとも2 ポンド/インチの湿潤引張強さを有し、その第二の方向は第一の方向に対して直角である。別の実施形態では紙は、第一の方向において少なくとも5 ポンド/インチ、また第二の方向において少なくとも4 ポンド/インチの湿潤引張強さを有し、その第二の方向は第一の方向に対して直角である。好みい実施形態では第一の方向は、紙の平面内の長さ方向、すなわち紙の巻物が作られた方向である。これはまた、縦方向としても知られる。第二の方向は横方向として知られることがある。湿潤引張強さとは、本発明者らは、水を染み込ませた後の紙の引張強さを意味する。湿潤引張強さが第一の方向において3 ポンド/インチ未満の場合、紙にその重量が載り、紙に張力がかかることに起因して塗布工程の間に頻繁にシートが切断する高い危険性がある。

30

## 【0018】

この紙は、第一の方向において少なくとも7 ポンド/インチ、また第二の方向において少なくとも5 ポンド/インチの乾燥引張強さを有し、この第二の方向は第一の方向に対して直角である。乾燥引張強さとは、本発明者らは、周囲温度および湿度、一般には相対湿度48～52 %および22～24 でコンディショニングされた紙の引張強さを意味する。TAPPI T-402 sp-08は、紙、厚紙、およびパルプ製品に対する周囲条件を規定した規格の例である。

## 【0019】

40

第一の方向における少なくとも7 ポンド/インチの乾燥引張強さは、塗布されたウェブの目的に適った取扱いを後続の工程段階を通して保証するために、具体的には巻物のたるみおよびテレスコーピング現象を防ぐように巻取りの間の堅い巻物形成を保証するために必要である。

## 【0020】

幾つかの実施形態では担体は、第一の方向において少なくとも15 ポンド/インチ、また第二の方向において少なくとも10 ポンド/インチの乾燥引張強さを有する。

## 【0021】

この担体は親水性である。この特徴は乾燥工程を助ける。耐火性塗料分散液由来の水の大部分が担体によって吸収されるので、これは無機耐火層のより効率的な乾燥および形成

50

を可能にするだけでなく、耐火層中のプリスターなどの乾燥不良を防ぐことを可能にする。

**【0022】**

担体は、100ガーレー透気抵抗度(秒 / 100cc、20オンスシリンダー)以下の通気度を有する。100ガーレー透気抵抗度以下の通気度は、無機耐火層のきわめて効率的な乾燥および形成を可能にするだけでなく、耐火層中のプリスターなどの乾燥不良を防ぐことを可能にする。幾つかの実施形態では紙は、30秒以下のガーレー透気抵抗度(秒 / 100cc、20オンスシリンダー)、さらには10秒以下のガーレー透気抵抗度(秒 / 100cc、20オンスシリンダー)さえも通気度を有する。

**【0023】**

10

この紙のアラミド繊維は、メタ・アラミド、パラ・アラミド、またはこれら2種類の組合せであることができる。

**【0024】**

アラミド繊維の高温特性は、担体が150 の温度に少なくとも10分間曝される可能性がある場合、加工のステップの間の担体の熱的および機械的安定性を、すなわち150 の温度に少なくとも10分間曝されたときに紙が寸法を変えないことを保証する。

**【0025】**

20

この紙のアラミド繊維は、フロック、パルプ、またはこれらの組合せの形態であることができる。本明細書中で使用されるアラミドという用語は、アミド(-CONH-)結合の少なくとも85%が2個の芳香環に直接に付着しているポリアミドを意味する。添加物をアラミドと共に使用することができる。実際に、重量を基準にして10%ほどまでの他の高分子材料をアラミドにブレンドできること、またアラミドのジアミンを10%ほどの他のジアミンで置き換えた、またはアラミドの二酸塩化物を10%ほどの他の二酸塩化物で置き換えたコポリマーを使用することができることが分かっている。

**【0026】**

フロックは一般には、連続紡糸フィラメントを切断して特定の長さの小片によって製造される。フロックの長さが2mm未満の場合、一般に紙に適切な強度を与えるには短すぎ、またフロックの長さが25mmを超える場合、均一な湿式ウェブを形成することが非常に困難である。5μm未満、特に3μm未満の直径を有するフロックは、適切な断面の均一性および再現性を伴って生産することが困難であり、またフロックの直径が20μmを超える場合、軽から中程度の坪量の均一な紙を形成することが非常に困難である。

30

**【0027】**

本明細書中で使用される用語「パルプ」は、柄(stalk)とそれから広く伸びるフィブリルとを有する纖維性材料の粒子を意味する。柄は一般に柱状であり、直径が10~50μmである。フィブリルは、一般には柄に付着した纖細な毛髪状の部材であり、寸法は、直径がほんの1μmの何分の1または数μm、また長さが10~100μmである。アラミド繊維のフロックは、炭素繊維のフロックと似た長さである。メタおよびパラ・アラミド繊維の両方とも適しており、E.I.DuPont de Nemours, Richmond, VAから商品名Kevlar(登録商標)およびNomex(登録商標)で、またTeijin Twaron, Conyers, GAから商品名Twaron(登録商標)で入手できる。

40

**【0028】**

好ましいパルプ材料はp-アラミドである。しかしながらp-アラミドと他の合成または天然繊維、例えば液晶ポリエステル、ポリアレニアゾール(polyaryene azole)、メタ・アラミド、およびセルロースのブレンドを使用することができる。アラミドパルプの製造方法の一例が、Hainesらの米国特許第5,084,136号明細書中に開示されている。

**【0029】**

様々な熱硬化性および熱可塑性樹脂を、本発明の紙において高分子バインダーとして使

50

用することができる。これらの樹脂は、フィブリド、フレーク、粉末、およびフロックの形態で供給することができる。本明細書中で使用される用語「フィブリド」は、小さなフィルム状の本質的に二次元粒子の非常に細かく分割されたポリマー製品を意味し、 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の長さおよび幅と、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さとを有することが知られている。好ましい種類のバインダー樹脂は、アラミド、ポリイミド、フェノール樹脂、およびエポキシ樹脂である。しかしながら他の種類の樹脂もまた使用することができる。

#### 【0030】

フィブリドは、一般にはポリマー溶液を、その溶液の溶媒と不混和性である液体の凝固浴中に流すことによって製造される。ポリマー溶液の流れは、ポリマーが凝固する時に激しいせん断力および乱流にさらされる。本発明のフィブリド材料は、メタまたはパラ・アラミド、あるいはこれらのブレンドから選択することができる。より好ましくはフィブリドはメタ・アラミドである。10

#### 【0031】

紙は、雲母、バーミキュライトなどを含めた少量の無機粒子を含むことができ、これらの性能増強添加物の添加は、紙および最終積層品に、耐火性、熱伝導度、寸法安定性等の改良などの特性を付与することができる。

#### 【0032】

一つの好ましい実施形態ではこの纖維とフィブリドの形態のポリマーバインダーと一緒にしてスラリーにし、ワイヤー・スクリーンまたはベルト上で紙に転換される混合物を形成することができる。アラミド纖維およびアラミドフィブリドから紙を形成するための方法の例に関しては、Tokarsky の米国特許第 4,698,267 号明細書および同第 4,729,921 号明細書、Hesler らの米国特許第 5,026,456 号明細書、Kirayoglu らの米国特許第 5,223,094 号明細書および同第 5,314,742 号明細書が参照される。20

#### 【0033】

##### 無機耐火層

無機耐火層は、担体の少なくとも一方の表面に隣接する。耐火層は、 $15 \sim 50 \text{ g sm}$  の乾燥単位面積当たり重量と、 $10 \text{ 重量\%}$ 以下の残留含水率とを有する。幾つかの実施形態では耐火層は、 $20 \sim 35 \text{ g sm}$  の乾燥単位面積当たり重量と、 $3 \text{ 重量\%}$ 以下の残留含水率とを有する。この層を図 1 に 12 として示す。30

#### 【0034】

耐火層はプレートレットを含む。好ましくは層の少なくとも 85%、より好ましくは少なくとも 90%、また最も好ましくは少なくとも 95% がプレートレットからなる。幾つかの実施形態ではプレートレットは、層の 100% を構成する。耐火層は、製造の間のプレートレット分散液の不完全な乾燥に起因する多少の残留分散剤を含むことがある。

#### 【0035】

耐火層は、 $7.0 \sim 76 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $7.0 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さを有する。好ましくはこの層は、UL 94 耐炎性分類 (flame classification) の V-0 を有する。隣接するプレートレットが重なり合っているこの耐火層の機能は、火炎および高温ガス不透過性バリアを提供することである。無機プレートレットはクレー、例えばモンモリロナイト、バーミキュライト、雲母、タルク、およびこれらの組合せであることができる。好ましくはこの無機酸化物プレートレットは、約 600、より好ましくは約 800、最も好ましくは約 1000 において安定（すなわち、燃焼、溶融、または分解しない）である。バーミキュライトは好ましいプレートレット材料である。バーミキュライトは、多層結晶として天然に見出される水和アルミニケイ酸マグネシウムの雲母状鉱物である。バーミキュライトは一般に、理論上の酸化物を基準にして、(乾燥) 重量で約 38 ~ 46% の  $\text{SiO}_2$ 、約 16 ~ 24% の  $\text{MgO}$ 、約 11 ~ 16% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、約 8 ~ 13% の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含み、残りは一般に K、Ca、Ti、Mn、Cr、Na、および Ba の酸化物である。「剥脱」バーミキュライトとは、化学的にまたは熱で処理して結晶の層を膨張、分離させ、高アスペクト比のバーミキュライトプレートレットを生じさせ4050

たバーミキュライトを指す。好適なバーミキュライト材料は、W . R . Grace of Cambridge , MA から商用名 MicroLite 963 および MicroLite HTS - XE で入手できる。

#### 【 0 0 3 6 】

個々のプレートレットの厚さは、一般に約 5 ~ 約 5 , 0 0 0 、より好ましくは約 10 ~ 約 4 , 2 0 0 の範囲にある。プレートレットの最大幅の平均値は、一般に約 10 , 0 0 0 ~ 約 30 , 0 0 0 の範囲にある。個々のプレートレットのアスペクト比は、一般に 1 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 の範囲にある。

#### 【 0 0 3 7 】

好ましくはプレートレットは 1 5 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  の平均直径を有する。幾つかの他の実施形態ではプレートレットは 1 8 ~ 2 3  $\mu\text{m}$  の平均直径を有する。 10

#### 【 0 0 3 8 】

好ましい実施形態では耐火層は、陽イオン濃度 0 . 2 5 ~ 2 N の陽イオン濃厚水溶液と 10 ~ 5 0 の温度で接触させることにより生ずる陽イオンをさらに含む。陽イオン性溶液との接触は、耐火層を組み立てて複合積層品にする前に行われる。この陽イオン処理は、流体に曝された場合に耐火層に高い安定性を与える。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明の幾つかの実施形態では無機プレートレット層は、その層に追加の機械的強度を与えるために、単層のプレートレット層上に敷くか、または二層のプレートレット層上に置かれる軽量の目の粗い織物スクリムによって補強される。スクリムは、天然纖維、有機纖維、または無機纖維から作ることができ、ガラス、綿、ナイロン、またはポリエステルが典型的な例である。ガラス纖維スクリムが特に好ましい。スクリムは、織り構造体でも編み構造体でもよく、4 0 g / m<sup>2</sup> を超えない一般的な単位面積当たり重量を有する。 20

#### 【 0 0 4 0 】

幾つかの実施形態では耐火層は、後続の加工の間の接着剤層との結合を高めるために穴を開けられる。穿孔の程度は経験によって決められる。火炎バリア特性を損なうことを防ぐために個々の打ち抜き穴は、好ましくは最大寸法が 2 mm を超えるべきではない。好ましい実施形態では個々の打ち抜き穴は、少なくとも 1 0 mm 離れた一定の間隔が置かれるべきである。打ち抜き穴の形状は重要ではない。好適な打ち抜き穴には、円形、正方形、三角形、橢円形、および山形が挙げられる。 30

#### 【 0 0 4 1 】

##### 多層シートの形成方法

層状シートの形成と、それに続く後続の処理の方法は、

( i ) 無機耐火性プレートレットの水性スラリーを担体の一方の表面に付着させて層状シートを形成するステップ、および

( i i ) この層状シートを 8 0 ~ 1 1 0 の温度で、耐火層中の残留含水量が 1 0 重量 % 以下、かつ耐火層と担体の表面との間の接着強さが 0 . 2 5 ポンド / インチ以上になるまで乾燥するステップ

を含み、

この耐火性プレートレットは、

- スラリーの 7 ~ 1 3 重量 % を構成し、
- 5 A ~ 5 0 0 0 A の粒子厚を有し、かつ
- 1 5 ~ 2 5  $\mu\text{m}$  の平均直径を有し、

この担体は、

( a ) 第一の方向において少なくとも 3 ポンド / インチおよび第二の方向において少なくとも 2 ポンド / インチの湿潤引張強さ（第二の方向は第一の方向に対して直角である）と、

( b ) 第一の方向において少なくとも 7 ポンド / インチおよび第二の方向において少なくとも 5 ポンド / インチの乾燥引張強さと、

- ( c ) 0 . 0 2 5 ~ 0 . 1 7 5 mm の厚さと、

40

50

(d) 0.25 ~ 1.1 g / cc の密度と、  
 (e) 100 ガーレー透気抵抗度 (秒 / 100 cc, 20 オンスシリンダー) 以下の通気度と、

(f) 20 ~ 70 g sm の坪量と  
 を有し、

その担体は、70 ~ 90 重量% のアラミド繊維と、10 ~ 30 重量% の高分子バインダーとを含む。

#### 【0042】

耐火性プレートレットがスラリーの 11.5 ~ 13 重量% を構成する場合、スラリーは担体上への堆積の前に脱気 (脱ガス) することが好ましい。これは、閉じ込められた空気に起因する欠陥を減らすことになる。 10

#### 【0043】

スラリーのプレートレット含量が 7.0 ~ 8.5 % であり、かつ所望の塗膜重量が 27 g m s 以上である場合、好ましくは塗料は多段ステップで塗布される。例えば 30 g sm の総塗膜重量は、それぞれが 15 g sm の耐火性材料を与える 2 回のスラリーの塗布によって、または 10 g sm での 3 回の塗布によって達成することができる。

#### 【0044】

幾つかの実施形態では層状シートは、80 ~ 110 の温度で、耐火層中の残留含水量が 3 重量% 以下になるまで乾燥される。幾つかの他の実施形態ではその方法は、耐火層中の残留含水量が 10 重量% 未満になった後に、ステップ (i) における乾燥温度を 150 ~ 180 まで上げる任意選択のステップを含む。 20

#### 【0045】

幾つかの実施形態では耐火性プレートレットが、スラリーの 10 ~ 11 重量% を構成する。

#### 【0046】

好ましくは層状シートは、濡れた場合に 2 % 以下の収縮を有する。

#### 【0047】

担体は耐火性材料で被覆される前に、担体は、より良好な濡れを助長させるために処理されていてもよい。このような処理の例は、プラズマまたはコロナ処理である。

#### 【0048】

#### 耐火層の使用法

この層状シートは、断熱および音響ブランケット用の火炎バリア層における構成要素として使用することができる。そのようなブランケットの例は、米国特許出願公開第 2011 / 0094826 号明細書に記載されている。 30

#### 【0049】

#### 試験法

担体の湿潤引張強さは、TAPPI T 456 om-10 Tensile Breaking Strength of Water-saturated Paper and Paperboard ("Wet Tensile Strength") に従って測定された。 40

#### 【0050】

担体の乾燥引張強さは、TAPPI T 494 om-06 Tensile Properties of Paper and Paperboard (Using Constant Rate of Elongation Apparatus) に従って測定された。

#### 【0051】

担体の厚さは、TAPPI T 411 om-10 Thickness (Caliper) of Paper, Paperboard, and Combined Board に従って測定された。

#### 【0052】

10

20

30

40

50

担体の密度は、担体の厚さおよび坪量の測定値に基づく計算値である。

**【0053】**

担体の通気度は、TAPPI T 460 om-11 Air Resistance of Paper (Gurley Method, sec / 100cc, 20 oz. cyl.) に従って測定された。

**【0054】**

担体の寸法安定性は、片側だけを濡れに曝した場合に少なくとも2分間平坦な状態を保つ（すなわち、水分に関係する皺または襞がない）能力に基づいて格付けされた。

**【0055】**

担体の表面平滑度は、TAPPI T 538 om-08 Roughness of Paper and Paperboard (Sheffield Method) に従って測定された。 10

**【0056】**

耐火層の乾燥単位面積当たり重量は、ISO 536 (1995) Determination of Grammage、およびTAPPI T 410 Grammage of Paper and Paperboard (Weight per Unit Area) に従って測定された。

**【0057】**

耐火層の含水率は、ISO 287 (1985) Determination of Moisture Content - Oven Drying Method に従って測定された。 20

**【0058】**

二層複合シートを、試験法FAA FAR 25.856(b), App. F, Part VIIの温度および空気質量流束 (air mass flux) 試験条件を再現した燃焼試験にかけた。その多少低い熱流束をより高い空気質量流束で補正して、溶落ち試験の間に火炎バリア複合材に作用するはずの必要な熱機械ストレスレベルを再現した。

**【実施例】**

**【0059】**

下記の実施例では別段の指定がない限りすべての部数および重量は重量単位であり、またすべての度数は摂氏である。本発明に従って調製される実施例は数値で表示される。対照または比較例は文字で表示される。 30

**【0060】**

使用されるバーミキュライトは、供給されたままの7.5%の固形分を有するMicrolite (登録商標) 963の水性分散液の高固形分バージョンであった。この分散液は、W.R. Grace and Co., Cambridge, MA から得た。

**【0061】**

実施例 1

固形分 11.6 重量 %まで濃縮したバーミキュライト分散液を、厚さ 3 ミルのパラ - アラミド紙上にドクター・ブレードを使用して塗布し、紙上に耐火層を形成した。この紙は、DuPont から得た 3 ミルグレード紙であり、7.0 ~ 9.0 重量 % のパラ - アラミド繊維および10 ~ 30 重量 % のフィブリドの形態の高分子バインダーを含んだ。この紙を 360 でカレンダー加工して、坪量 1.78 オンス / 平方ヤード、平均厚さ 2.88 ミル、密度 0.83 g / cc、ガーレー透気抵抗度 6 秒 / 100cc (20 オンスシリンダー)、縦方向の乾燥引張強さ 19 ポンド / インチおよび横方向の乾燥引張強さ 16 ポンド / インチを有する仕上げ紙を生成した。湿潤引張強さは、縦方向が 7.5 ポンド / インチ、また横方向が 6.3 ポンド / インチであった。 40

**【0062】**

無機耐火層の含水率が 5 % 未満になるまで、その塗布された紙を空気浮上式従来型オーブン中で 85 の温度で 15 分間乾燥した。この無機耐火層は 37 gsm の乾燥塗膜重量を有した。 50

## 【0063】

アラミド紙上の無機耐火層は、効果的な軽量で可撓性の二層複合体を形成した。耐火フィルム層の露出側に接合される補強基材の助けなしには紙母材から耐火層の実質的な断片を取り除く実用的な方法はなかった。かなり屈曲させた後でさえ、残った無機耐火性材料がアラミド紙の表面に付着していた。

## 【0064】

この二層複合材を、試験法 F A A F A R 25 . 856 ( b ) , A p p . F , P a r t V I I の温度および空気質量流束 ( a i r m a s s f l u x ) 試験条件を再現した燃焼試験にかけた。無機耐火層側を火炎に曝した場合、試料は、その無機耐火層が効果的な火炎バリアとして働いて良好な耐延焼性を示した。

10

## 【0065】

## 比較例 A

これは、バインダー含量が 45 ~ 55 % であることを除いて実施例 1 と同様であった。この DuPont から得た Nomex (登録商標) メタ - アラミド紙は厚さ 2 ミルであった。これは、360 °C でカレンダー加工することによって 5 ミルから薄くされ、坪量 1.19 オンス / 平方ヤード、平均厚さ 2.19 ミル、密度 0.75 g / cc 、ガーレー透気抵抗度 450 秒 / 25 cc (20 オンスシリンダー) 、平滑度 100 シエフィールド単位未満、縦方向の乾燥引張強さ 24 ポンド / インチおよび横方向の乾燥引張強さ 12 ポンド / インチを有する仕上げ紙を生成した。湿潤引張強さは、縦方向が 21.09 ポンド / インチ、また横方向が 6.20 ポンド / インチであった。

20

## 【0066】

その二層複合体の試料の検査から、その乾燥耐火層がアラミド担体から、特に屈曲後には簡単に剥がれることができた。剥離特性は良好であったが、0.5 ポンド / インチの引張強さのせいでその無支持無機耐火性フィルム状材料の取扱いはきわめて困難であり、この材料をさらに加工するには特に注意しなければならなかつた。

## 【0067】

## 実施例 2

これは、別の高密度化法を使用したことによって比較例 A と同様であった。この紙は、DuPont から得た商用グレードの紙であった。これを 200 °C でカレンダー加工して、坪量 1.8 オンス / 平方ヤード、平均厚さ 2.63 ミル、密度 0.92 g / cc 、ガーレー透気抵抗度 20 秒 / 100 cc (20 オンスシリンダー) 、縦方向の乾燥引張強さ 17.69 ポンド / インチおよび横方向の乾燥引張強さ 13.67 ポンド / インチを有する仕上げ紙を生成した。湿潤引張強さは、縦方向が 5.49 ポンド / インチ、また横方向が 5.37 ポンド / インチであった。

30

## 【0068】

無機耐火層の含水率が 5 % 未満になるまで、その塗布された紙を空気浮上式従来型オーブン中で 85 °C の温度で 15 分間乾燥した。この無機耐火層は 37 g / m² の乾燥塗膜重量を有した。結果は、実施例 1 の場合と同じであった。

## 【0069】

## 比較例 B

40

これは、低温高密度化法を使用したことによって比較例 A と同様であった。この紙は、DuPont から得た 5 ミルグレードの Nomex (登録商標) であり、200 °C でカレンダー加工して、坪量 1.18 オンス / 平方ヤード、平均厚さ 1.66 ミル、密度 0.96 g / cc 、ガーレー透気抵抗度 1865 秒 / 25 cc (20 オンスシリンダー) 、平滑度 100 シエフィールド単位未満、縦方向の乾燥引張強さ 15.22 ポンド / インチおよび横方向の乾燥引張強さ 7.89 ポンド / インチを有する仕上げ紙を生成した。湿潤引張強さは、縦方向が 5.8 ポンド / インチ、また横方向が 2.22 ポンド / インチであった。

## 【0070】

無機耐火層の含水率が 5 % 未満になるまで、その塗布された紙を空気浮上式従来型オーブン中で 85 °C の温度で 15 分間乾燥した。この無機耐火層は 37 g / m² の乾燥塗膜重量を有した。結果は、実施例 1 の場合と同じであった。

50

ブン中で 85 の温度において、各 15 分間の 2 回の通過で合計 30 分間乾燥した。その耐火層は、37 gsm の乾燥塗膜重量を有した。

【0071】

結果は、比較例 A の場合と同じであった。

【0072】

比較例 C

固形分 10.6 重量 %まで濃縮したバーミキュライト分散液を、厚さ 2 ミルの金属蒸着した (metalлизирован) ポリエスチルフィルム上にスロットダイ塗工システムを使用して塗布し、フィルム上に耐火層を形成した。フィルムは片面を金属蒸着された。塗料をフィルムの金属蒸着された面に塗布した。このフィルムは、商品名 Mylar で E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, DE から得た。無機耐火層の含水率が 5 %未満になるまで、その塗布されたフィルムをオープン中で 110 以下の温度で乾燥した。総乾燥時間は 75 分を超え、それは 60 で 15 分、71 で 15 分、82 で 15 分、93 で 15 分、および 99 で 15 分超の段階的な乾燥を含んだ。この無機耐火層は 35 gsm の乾燥塗膜重量を有した。紙および耐火層を別々のロール上に巻き取った。

【0073】

この二層複合体の試料の検査から、乾燥された耐火層がフィルムの金属蒸着された側から自然に剥がれるのが観察された。剥離特性は良好であったが、0.5 ポンド / インチの引張強さのせいで無支持無機耐火性フィルム状材料の取扱いはきわめて困難であり、この材料をさらに加工するには特に注意しなければならなかった。

【0074】

比較例 D

固形分 13 重量 %まで濃縮したバーミキュライト分散液を、厚さ 6 μm のポリエーテルエーテルケトン (PEKK) フィルム上にスロットダイ塗工システムを使用して塗布し、フィルム上に耐火層を形成した。このフィルムは、Cytec Industries, Woodland Park, NJ から得たグレード DS-E であった。無機耐火層の含水率が 5 %未満になるまで、その塗布されたフィルムをオープン中で 110 以下の温度で乾燥した。乾燥時間は 45 分を超え、それは 71 で 9 分、82 で 6 分、93 で 6 分、および 96 で 25 分の段階的な乾燥を含んだ。この無機耐火層は 33 gsm の乾燥塗膜重量を有した。フィルムと耐火層の二層複合体をロール上に巻き取った。

【0075】

この塗工方法は、フィルムが皺になり襞がつく傾向のせいできわめて困難なことが分かった。さらに、濡れを助長しつつ均質な塗膜を得るためにフィルムをコロナ処理などの方法により表面処理しなければならなかつた。比較的途切れのない耐火層の塗膜が得られたが、その耐火層はきわめて不均一であり、かつその高粘度溶液中にトラップされた過度な気泡に関係した条痕および光斑の影響を受けた。

【0076】

比較例 E

固形分 7.5 重量 %まで濃縮したバーミキュライト分散液を、厚さ 0.5 ミルのポリイミドフィルム上にロール式ナイフ塗工システムを使用して塗布し、フィルム上に耐火層を形成した。このフィルムは、DuPont から商品名 Kapton で得た。無機耐火層の含水率が 5 %未満になるまで、その塗布されたフィルムをオープン中で 110 以下の温度で乾燥した。乾燥時間は 75 分を超え、それは 71 で 20 分、82 で 20 分、93 で 20 分、および 96 で 25 分超の段階的な乾燥を含んだ。無機耐火層は 33 gsm の目標乾燥塗膜重量を有した。フィルムと耐火層の二層複合体をロール上に巻き取った。

【0077】

この塗工方法は、塗料溶液の極度に低い粘度とフィルムが皺になり襞がつく傾向とが重なることによってきわめて困難なことが分かった。さらに、濡れを助長しつつ均質な塗膜を得るためにフィルムをコロナ処理などの方法により表面処理しなければならなかつた。

10

20

30

40

50

均一で途切れのない耐火層塗膜は得られなかった。

**【0078】**

**比較例 F**

固形分 10 . 8 重量 %まで濃縮したバーミキュライト分散液を、厚さ 2 ミルのポリイミド (Kapton (登録商標)) フィルム上にスロットダイ塗工システムを使用して塗布し、フィルム上に耐火層を形成した。無機耐火層の含水率が 5 %未満になるまで、その塗布されたフィルムをオーブン中で 110 以下の温度で乾燥した。乾燥時間は 75 分を超える、それは 71 で 9 分、82 で 6 分、93 で 6 分、および 96 で 60 分の段階的な乾燥を含んだ。無機耐火層は 33 g / m<sup>2</sup> の乾燥塗膜重量を有した。フィルムと耐火層の二層複合体をロール上に巻き取った。

10

**【0079】**

いったん 5 %未満の含水率まで乾燥されると、きわめて均一で途切れのない耐火層が生じた。円滑なロール巻取および後処理を可能にするのに十分な接着を有する層がフィルム表面に残った。耐火層は、その耐火層の露出側に接合された補強基材の助けにより高分子フィルム母材から簡単に剥がれた。補強基材の助けなしに高分子フィルム母材から耐火層の実質的な断片を剥がすこともまた可能であったが、フィルム状耐火層の早期の切断を防ぐには非常に苦労しなければならなかつた。

**【0080】**

無機耐火層側を火炎に曝した場合、試料は、その無機耐火層が効果的な火炎バリアとして働いて良好な耐延焼性を示した。

20

**【0081】**

しかしながら塗工工程の 75 分を超える乾燥時間は、実用的な値であるには長すぎた。さらにこの無機耐火性材料は、屈曲させた場合に高分子フィルム母材からの局所的な層間剥離 / 脱離の兆候を示した。

**【0082】**

**比較例 G**

これは、フィルム層が金属蒸着面を有しないことを除いて実施例 C と同様であった。結果は、延焼特性を除いて比較例 F の場合と同じであった。無機耐火層側を火炎に曝した場合、無機耐火層は効果的な火炎バリアとして働いたが、二層複合体全体が高分子フィルム側で延焼した。

30

**【0083】**

**比較例 H**

バーミキュライト分散液を、厚さ 5 . 6 ミルの補強したポリエチレンシート上にドクター・ブレードを使用して塗布した。ポリエチレンシートは、DuPont から得た Tyvek (登録商標) グレード 1056D であった。無機耐火層の含水率が 5 %未満になるまで、その塗布されたシートをオーブン中で 90 で乾燥した。乾燥時間は 30 分であった。耐火層の乾燥坪量は 37 g / m<sup>2</sup> であった。

**【0084】**

耐火層の露出側に接合された補強基材の助けがあってさえ、乾燥された耐火層をシートから取り外すことができなかつた。耐火層内の凝集結合破壊が観察された。このポリエチレンシートは使用には不適切であった。

40

**【0085】**

**比較例 I**

固形分 10 . 8 重量 %まで濃縮したバーミキュライト分散液を、厚さ 11 ミルの親水性の未仕上 (gray) の Rag Kraft 紙上にスロットダイ塗工システムを使用して塗布し、紙上に耐火層を形成した。紙は、50 重量 % のセルロース纖維および 50 重量 % の綿纖維のブレンドからなり、Crockery Technical Papers から得た。

**【0086】**

この紙は、坪量 8 . 1 オンス / 平方ヤード、平均厚さ 11 . 0 ミル、密度 1 . 0 c.c.、

50

ガーレー透気抵抗度 714 秒 / 100cc (20 オンスシリンダー)、平滑度 103 シェフィールド単位、縦方向の乾燥引張強さ 122.0 ポンド / インチおよび横方向の乾燥引張強さ 40.0 ポンド / インチを有した。湿潤引張強さは、縦方向が 6.4 ポンド / インチ、また横方向が 2.5 ポンド / インチであった。

## 【0087】

無機耐火層の含水率が 5 % 未満になるまで、その塗布された紙を空気浮上式オーブン中で 110 以下の温度で 15 分間乾燥した。乾燥温度差を上部 (バーミキュライト側) および下部 (紙側) に適用した。上側の乾燥プロファイルは、49 で 5 分間、60 で 5 分間、および 71 で 5 分間であった。下側の乾燥は、15 分間 99 のままであった。この無機耐火層は 33 gsm の乾燥塗膜重量を有した。フィルムと耐火層の二層複合体をロール上に巻き取った。

10

## 【0088】

いったん 5 % 未満の含水率まで乾燥されると、きわめて均一で途切れのない耐火層が生じた。円滑なロール巻取および後処理を可能にするのに十分な接着を有する層が紙の表面に残った。耐火層は、その耐火フィルムの露出側に接合された補強基材の助けにより紙母材から簡単に剥がれた。非常に苦労すれば補強基材の助けなしに紙母材から耐火層の短い断片を剥がすこともまた可能であった。

## 【0089】

無機耐火層側を火炎に曝した場合、無機耐火層は効果的な火炎バリアとして働いたが、二層複合体全体が紙側で延焼した。

20

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

[1] 第一および第二表面を有する担体と、前記担体の少なくとも一方の表面に隣接した無機耐火層とを備えた層状シートであって、前記耐火層が 15 ~ 50 gsm の乾燥単位面積当たり重量を有し、前記耐火層と前記担体の前記表面との間の接着強さが 0.25 ポンド / インチ以上であり、かつ前記担体が、

(i) 70 ~ 90 重量 % のアラミド繊維および 10 ~ 30 重量 % の高分子バインダーを含み、

(ii) 親水性であり、

(iii) 第一の方向において少なくとも 3 ポンド / インチ、また第二の方向において少なくとも 2 ポンド / インチの湿潤引張強さを有し、前記第二の方向が前記第一の方向に対して直角であり、

30

(iv) 第一の方向において少なくとも 7 ポンド / インチ、また第二の方向において少なくとも 5 ポンド / インチの乾燥引張強さを有し、前記第二の方向が前記第一の方向に対して直角であり、

(v) 100 ガーレー透気抵抗度 (秒 / 100cc、20 オンスシリンダー) 以下の通気度を有し、

(vi) 0.025 ~ 0.175 mm の厚さを有し、

(vii) 0.25 ~ 1.1 g / cc の密度を有し、かつ

(ix) 20 ~ 70 gsm の坪量を有する、

層状シート。

40

[2] 前記耐火層が 10 重量 % 以下の残留含水量を有する、前記 [1] に記載の層状シート。

[3] 前記無機耐火層がバーミキュライトを含む、前記 [1] に記載の層状シート。

[4] 前記紙を構成する前記アラミド繊維が、メタ - アラミド、パラ - アラミド、またはこれらの混合物である、前記 [1] に記載の層状シート。

[5] 濡れた場合、前記層状シートが 2 % 以下の収縮を有する、前記 [1] に記載の層状シート。

[6] 前記耐火層が、20 ~ 35 gsm の乾燥単位面積当たり重量を有する、前記 [1] に記載の層状シート。

[7] 前記紙が、第一の方向において少なくとも 5 ポンド / インチ、また第二の方向にお

50

いて少なくとも 4 ポンド / インチの湿潤引張強さを有し、前記第二の方向が前記第一の方向に対して直角である、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔8〕前記紙が、第一の方向において少なくとも 15 ポンド / インチ、また第二の方向において少なくとも 10 ポンド / インチの乾燥引張強さを有し、前記第二の方向が前記第一の方向に対して直角である、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔9〕前記紙が、30 ガーレー透気抵抗度(秒 / 100cc、20 オンスシリンダー)以下の通気度を有する、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔10〕前記紙が、10 ガーレー透気抵抗度(秒 / 100cc、20 オンスシリンダー)以下の通気度を有する、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔11〕前記担体が、0.025~0.100mm(1~4ミル)の厚さを有する、前記〔1〕に記載の層状シート。

10

〔12〕前記担体が、0.025~0.075mm(1~3ミル)の厚さを有する、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔13〕前記担体が、0.50~1.1g/cc の密度を有する、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔14〕前記担体が、0.65~0.95g/cc の密度を有する、前記〔1〕に記載の層状シート。

〔15〕前記耐火層と前記担体の前記表面との間の接着強さが、少なくとも 0.8 ポンド / インチである、前記〔1〕に記載の層状シート。

【図 1】

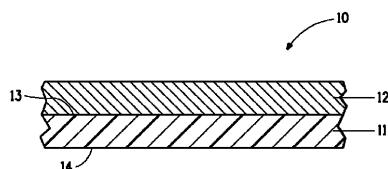


FIG. 1

---

フロントページの続き

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100179925

弁理士 窪田 真紀

(72)発明者 カウカ ダリウス ヴロジミエシュ

アメリカ合衆国 ヴァージニア州 23112 ミドロジアン フォックス クレスト ウェイ

15301

審査官 春日 淳一

(56)参考文献 特表2007-532798(JP,A)

特表平09-506938(JP,A)

特表2006-509661(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 - 43/00