

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年5月28日(28.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/076317 A1

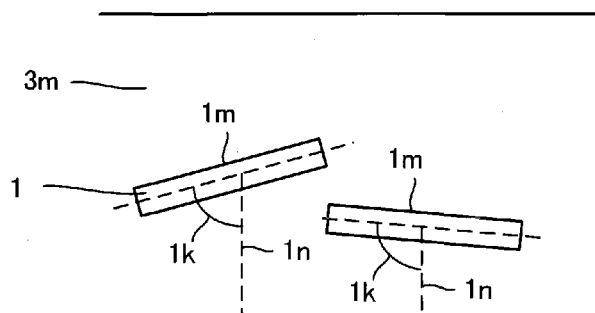
- (51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) F16L 59/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080701
- (22) 国際出願日: 2014年11月13日(13.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-239276 2013年11月19日(19.11.2013) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 小林 博治(KOBAYASHI, Hiroharu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 富田 崇弘(TOMITA, Takahiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 織部 晃暢(ORIBE, Akinobu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平(WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HEAT-INSULATING FILM AND HEAT-INSULATING FILM STRUCTURE

(54) 発明の名称: 断熱膜、および断熱膜構造

[図3B]



(57) Abstract: Provided are a heat-insulating film exhibiting an improved heat-insulation effect, and a heat-insulating film structure. In the heat-insulating film, porous plate-shaped fillers (1) are disposed so as to be dispersed in a matrix (3m) for binding the porous plate-shaped fillers (1). The porous plate-shaped fillers (1) are shaped as plates having an aspect ratio of 3 or above, a minimum length of 0.1-50 μm , and a porosity of 20-90%. In the heat-insulating film, the proportion of the number of porous plate-shaped fillers (1) in which the filler angle is no greater than 45° is no greater than 50%, the filler angle being the angle between the maximum-length side (1m) of the porous plate-shaped fillers (1) and a vertical line linking the center of the maximum-length side (1m) to a substrate. The heat-insulating film in which the porous plate-shaped fillers (1) are used has a longer heat conduction path than that in a case in which spherical or cubic fillers are used, making it possible to reduce thermal conductivity.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/076317 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

断熱効果を向上させた断熱膜、および断熱膜構造を提供する。断熱膜は、多孔質板状フィラー 1 が、多孔質板状フィラー 1 を結合するためのマトリックス 3 m に分散して配置されている。多孔質板状フィラー 1 は、アスペクト比が 3 以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、気孔率が 20 ~ 90 % である。断熱膜は、多孔質板状フィラー 1 の最大長辺 1 m と最大長辺 1 m の中心から基材へ下ろした垂線との角度であるフィラー角度が 45° 以下である多孔質板状フィラー 1 の個数割合が 50 % 以下である。多孔質板状フィラー 1 を用いた断熱膜は、球状や立方体状のフィラーを用いる場合と比べて、伝熱経路の長さが長くなり、熱伝導率を低くすることができる。

明 細 書

発明の名称：断熱膜、および断熱膜構造

技術分野

[0001] 本発明は、断熱効果を向上させるための断熱膜、および断熱膜構造に関する。

背景技術

[0002] 表面に形成することにより、断熱効率や難燃性を向上させるための断熱膜が望まれている。特許文献1には、表面硬度が高く傷付きを防止できるコーティング膜が開示されている。コーティング膜は、シリカ殻からなる中空粒子をバインダーに分散してなる。シリカ殻からなる中空粒子の耐摩耗性及び高硬度によって、コーティング膜が形成された基材の耐摩耗性を向上させることができる。また、シリカ殻からなる中空粒子の断熱性によって難燃性を向上させることができる。

[0003] 特許文献2には、断熱性能を向上させた構造部材を備える内燃機関が開示されている。特許文献2の内燃機関では、排気通路の内壁に隣接して断熱材が配置され、高温の作動ガス（排気ガス）が、断熱材が形成する流路に沿って流れるように構成されている。断熱材は、平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ のMSS（球状メソポーラスシリカ）粒子の各粒子が接合材を介して粒子同士が密集した状態で積層されている。MSS粒子には、平均孔径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ のメソ孔が無数に形成されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-200922号公報

特許文献2：特開2011-52630号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1では、略 $30 \sim 300 \text{ nm}$ の外径のシリカ殻からなる中空粒子

が有機樹脂バインダーまたは無機高分子バインダーあるいは有機無機複合バインダー中に略均一に分散しているため、コーティング膜の断熱性が得られる。また、特許文献2では、平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ で平均孔径 $1 \sim 10 \text{nm}$ のメソ孔を有するMSS（球状メソポーラスシリカ）粒子が密集した状態で積層されているため、断熱性能が高い。

[0006] 特許文献1や2で用いられる中空粒子や多孔質粒子は、低熱伝導率であるため、それ以外のマトリックス部分（粒子間を結合する相）が主な伝熱経路となることが推察される。これらの粒子は、立方体状又は球状であるため、熱の経路が図7に示すように比較的短くなり、熱伝導率が十分に低くならない。

[0007] 本発明の課題は、断熱効果を向上させた断熱膜、および断熱膜構造を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、多孔質板状フィラーが、多孔質板状フィラーを結合するためのマトリックスに分散するとともに、膜厚方向に平行な断面において、多孔質板状フィラーの角度が所定の範囲内である個数割合を所定の範囲内とすることにより上記課題を解決しうることを見出した。すなわち、本発明によれば、以下の断熱膜、および断熱膜構造が提供される。

[0009] [1] アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、気孔率が $20 \sim 90\%$ である多孔質板状フィラーが、前記多孔質板状フィラーを結合するためのマトリックスに分散しており、膜厚方向に平行な断面において、前記多孔質板状フィラーの最大長辺と前記最大長辺の中心から基材へ下ろした垂線との角度であるフィラー角度が 45° 以下である前記多孔質板状フィラーの個数割合が 50% 以下である断熱膜。

[0010] [2] 前記フィラー角度が 30° 以下の個数割合が 30% 以下で、かつ前記フィラー角度が 60° 以下の個数割合が 70% 以下である前記[1]に記載の断熱膜。

[0011] [3] 前記多孔質板状フィラーは、熱伝導率が $1 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であ

る前記〔１〕または〔２〕に記載の断熱膜。

[0012] 〔４〕 前記多孔質板状フィラーは、熱容量が $10 \sim 3000 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の断熱膜。

[0013] 〔５〕 前記多孔質板状フィラーは、ナノオーダーの気孔、またはナノオーダーの粒子もしくは結晶粒を含んで構成される前記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の断熱膜。

[0014] 〔６〕 前記多孔質板状フィラーは、金属酸化物を含む前記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の断熱膜。

[0015] 〔７〕 前記多孔質板状フィラーは、粒径が $1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ である粒子を含んで構成されている前記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の断熱膜。

[0016] 〔８〕 熱容量が $1500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 以下である前記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の断熱膜。

[0017] 〔９〕 熱伝導率が $1.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である前記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の断熱膜。

[0018] 〔１０〕 前記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の断熱膜が、基材上に形成された断熱膜構造。

[0019] 〔１１〕 前記断熱膜の表面に、セラミックスおよび／またはガラスを含み、気孔率が５％以下である表面緻密層を有する前記〔１０〕に記載の断熱膜構造。

[0020] 〔１２〕 前記基材と前記断熱膜との間、および／または前記断熱膜と前記表面緻密層との間に、厚さが前記断熱膜よりも薄い緩衝接合層を備える前記〔１１〕に記載の断熱膜構造。

発明の効果

[0021] アスペクト比が３以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、気孔率が２０～９０％である多孔質板状フィラーを含み、多孔質板状フィラーの最大長辺と最大長辺の中心から基材へ下ろした垂線との角度であるフィラー角度が 45° 以下である多孔質板状フィラーの個数割合が５０％以下である断熱膜は、球状や立方体状のフィラーを用いる場合と比べて、伝熱経路

の長さが長くなり、熱伝導率を低くすることができる。このため、薄い断熱膜であっても、従来よりも断熱効果が高い。また、マトリックスを介した多孔質板状フィラー同士の結合面積が、球状フィラーなどを用いる場合と比べて広くなるため、強度を高めることができる。さらに、多孔質板状フィラーが板状であるため、断熱膜の最表面に凹凸が形成されにくく、多孔質板状フィラーの脱粒、すなわち、断熱膜の欠損を防止することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]多孔質板状フィラーの一実施形態を示す模式図である。
- [図2]多孔質板状フィラーの他の実施形態を示す模式図である。
- [図3A]本発明の断熱膜、および断熱膜構造の一実施形態を示す模式図である。
- [図3B]フィラー角度について説明するための図である。
- [図3C]基材が平板でない場合のフィラー角度を説明するための図である。
- [図4]エンジンの一実施形態を示す模式図である。
- [図5A]本発明の断熱膜、および断熱膜構造の他の実施形態を示す模式図である。
- [図5B]本発明の断熱膜、および断熱膜構造のさらに他の実施形態を示す模式図である。
- [図6A]実施例1を示すSEM写真である。
- [図6B]比較例1を示すSEM写真である。
- [図7]比較例の断熱膜、および断熱膜構造を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0023] 以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。
- [0024] 1. 多孔質板状フィラー

図1に多孔質板状フィラー1の一実施形態を示す。多孔質板状フィラー1は、アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が0.1～50 μ mであり

、気孔率が20～90％である。気孔率は、より好ましくは40～85％であり、さらに好ましくは50～80％である。気孔率を20％以上とすることにより、多孔質板状フィラー1の熱伝導率を低くすることができ、気孔率を90％以下とすることにより、強度を確保することができる。本明細書において、気孔率は、次の式により求めたものである。

$$\text{気孔率 (\%)} = (1 - (\text{見かけ粒子密度} \div \text{真密度})) \times 100$$

上記の式において、見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定する。また、真密度は、多孔質板状フィラーを十分に粉碎した後、ピクノメータ法で測定する。

[0025] また、本明細書において、アスペクト比とは、多孔質板状フィラー1の最大長／最小長で定義される。ここで最大長とは、粒子（多孔質板状フィラー1）を一組の平行な面ではさんだときに最大となる長さである。また、最小長とは同様に粒子を一組の平行な面ではさんだときに最小となる長さのことであり、平板状である場合はいわゆる厚さに相当する。多孔質板状フィラー1の板状とは、アスペクト比が3以上でその最小長が0.1～50 μmであるものであれば、平板状（平らで湾曲していない板）のみならず、湾曲した板状のものや、厚み（最小長）が一定ではない板状ものも含まれる。また、繊維状、針状、塊状等の形状でもよい。このうち、多孔質板状フィラー1は、平板状であることが好ましい。また、板の面形状は、正方形、四角形、三角形、六角形、円形等のいずれの形状であってもよい。つまり、多孔質板状フィラー1は、平板状であれば、どのような形状であってもよい。

[0026] 多孔質板状フィラー1のアスペクト比は、3以上であることが好ましい。大きければ大きいほど断熱膜3を形成した際に、伝熱経路が屈折して長くなり断熱膜3の熱伝導率が低くなる。しかしながら、アスペクト比が大きすぎると、製造上の取扱いが困難となり、歩留まりが悪くなることがある。例えば、アスペクト比を大きくするために最小長を短くすると、強度を十分なものとすることができなくなることがある。一方、最大長を長くすると、多孔質板状フィラー1が大きくなり、破損することがある。このためアスペクト

比は、より好ましくは3以上50以下、さらに好ましくは3.5以上40以下、最も好ましくは4以上30以下である。

[0027] このような多孔質板状フィラー1が、後述するように断熱膜3に含まれることにより、断熱効果を向上させることができる。

[0028] 多孔質板状フィラー1は、ナノオーダーの気孔を含むことが好ましい。ここで、ナノオーダーとは、1nm以上1000nm未満のものを言う。この範囲の気孔を含むことにより、断熱効果を向上させることができる。

[0029] 多孔質板状フィラー1は、気孔径が10～500nmの気孔を有することが好ましい。気孔は、1つのフィラーに1個（中空粒子）であってもよいし、多数（多孔質粒子）を有していてもよい。中空粒子とは、粒子の内部に1つの閉気孔が存在する粒子である。多孔質粒子とは、粒子の内部が多孔質の粒子、すなわち、前記中空粒子以外の気孔を含む粒子である。多孔質板状フィラー1は、多孔質粒子のみならず、中空粒子を含むものとする。すなわち、多孔質板状フィラー1に含まれる気孔の個数は、1個でも多数でもよく、気孔は、閉気孔であっても、開気孔であってもよい。このような気孔を有する多孔質板状フィラー1が断熱膜3に含まれると、気孔によって断熱効果を向上させることができる。

[0030] 多孔質板状フィラー1の材料としては、例えば、中空の板状ガラス、中空の板状セラミックなどが挙げられる。また、メソポーラスシリカ、メソポーラスチタニア、メソポーラスジルコニア、シラスバルーンなどが挙げられる。あるいは、後述する製造方法で得られる多孔質板状フィラーも挙げられる。

[0031] 多孔質板状フィラー1は、金属酸化物を含むことが好ましく、金属酸化物のみからなることがさらに好ましい。金属酸化物を含むと、金属の非酸化物（例えば、炭化物や窒化物）に比べて金属と酸素の間のイオン結合性が強いために熱伝導率が低くなりやすいためである。

[0032] 多孔質板状フィラー1は、金属酸化物がZr、Y、Al、Si、Ti、Nb、Sr、La、Hf、Ce、Gd、Sm、Mn、Yb、Er、及びTaか

らなる群から選ばれる 1 の元素の酸化物あるいは 2 以上の元素の複合酸化物であることが好ましい。金属酸化物がこれらの元素の酸化物、複合酸化物であると、熱伝導の主因である格子振動（フォノン）による熱伝導が起こりにくくなるためである。多孔質板状フィラー 1 の具体的な材料としては、 $ZrO_2-Y_2O_3$ に Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Er_2O_3 等を添加したものが挙げられる。さらに具体的には、 $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ 、 $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ 、 $HfO_2-Y_2O_3$ 、 $CeO_2-Y_2O_3$ 、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 $Sm_2Zr_2O_7$ 、 $LaMnAl_{11}O_{19}$ 、 YTa_3O_9 、 $Y_{0.7}La_{0.3}Ta_3O_9$ 、 $Y_{1.08}Ta_{2.76}Zr_{0.24}O_9$ 、 $Y_2Ti_2O_7$ 、 $LaTa_3O_9$ 等が挙げられる。

[0033] 多孔質板状フィラー 1 は、無機材料、有機材料、あるいは無機材料と有機材料の複合材料であってもよい。中でも、ジルコニア、部分安定化ジルコニア（例えば、イットリア部分安定化ジルコニア）、完全安定化ジルコニア（例えば、イットリア完全安定化ジルコニア）、酸化イットリウム、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化ニオブ、酸化ストロンチウム、酸化ランタン、ジルコニウム、イットリア、アルミニウム、ケイ素、チタン、ニオブ、ストロンチウム、ランタン、希土類ジルコン酸塩（例えば、ランタンジルコネート）、希土類ケイ酸塩（例えば、イットリウムシリケート）、ニオブ酸塩（例えば、ニオブ酸ストロンチウム）、ムライト、雲母、スピネル、ジルコン、マグネシア、セリア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、炭酸ストロンチウム等の無機材料であることが好ましく、ジルコニア、部分安定化ジルコニア（例えば、イットリア部分安定化ジルコニア）、完全安定化ジルコニア（例えば、イットリア完全安定化ジルコニア）、酸化イットリウム、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化ニオブ、酸化ストロンチウム、酸化ランタン等の金属酸化物であることがより好ましい。これらは 1 種類だけでなく 2 種類以上を組み合わせ用いても良い。

[0034] 多孔質板状フィラー 1 は、粒径が $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である粒子を含んで構成されていることが好ましい。粒子とは、一つの結晶粒からなる粒子（単結

晶粒子)であっても良いし、多数の結晶粒からなる粒子(多結晶粒子)であっても良い。つまり、多孔質板状フィラー1がこの範囲の粒径の粒子の集まりであることが好ましい。粒径は、多孔質板状フィラー1の骨格を構成する粒子群のうちの1つの粒子の大きさ(球状であれば直径、そうでなければ最大径)を、電子顕微鏡観察の画像から計測したものである。粒径は、より好ましくは $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ であり、さらに好ましくは $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ である。このような範囲の粒径の多孔質板状フィラー1が断熱膜3に含まれると、断熱効果を向上させることができる。

[0035] 多孔質板状フィラー1の最小長は、 $0.1 \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ であり、より好ましくは $0.5 \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ であり、さらに好ましくは $2 \sim 15\text{ }\mu\text{ m}$ 、最も好ましくは $2 \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。多孔質板状フィラー1の最小長が $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ より短いと、製造工程中に多孔質板状フィラー1の形状を保つことが困難となることがある。多孔質板状フィラー1の最小長が $50\text{ }\mu\text{ m}$ より長いと、断熱膜3に含ませた際に多孔質板状フィラー1の積層数が減るため、伝熱経路が直線に近くなることで短くなり、断熱膜3の熱伝導率が高くなる。また、多孔質板状フィラー1の最小長が短いと、断熱膜3を薄くすることができる。すなわち、薄い断熱膜3であっても、断熱効果を向上させることができる。

[0036] 多孔質板状フィラー1は、熱伝導率が $1\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であることが好ましい。熱伝導率は、より好ましくは $0.7\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、さらに好ましくは $0.5\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、最も好ましくは $0.3\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である。このような熱伝導率の多孔質板状フィラー1が断熱膜3に含まれると、断熱効果を向上させることができる。

[0037] 多孔質板状フィラー1は、熱容量が $10 \sim 3000\text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ であることが好ましい。熱容量は、より好ましくは $10 \sim 2500\text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 、さらに好ましくは $300 \sim 2000\text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 、最も好ましくは $400 \sim 1500\text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である。このような範囲の熱容量の多孔質板状フィラー1が断熱膜3に含まれると、断熱効果を向上させることができる。なお、本明細書において、熱容量は、一般的には容積比熱と呼ばれ

る単位体積当たりで議論することとするため、単位は $\text{kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である。

[0038] 図2に示すように、多孔質板状フィラー1は、表面の少なくとも一部に、厚さ $1 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の被覆層7を有することが好ましい。さらに被覆層7は、熱伝達を抑制するおよび／又は輻射熱を反射するおよび／又は格子振動（フォノン）を散乱する、熱抵抗膜であることが好ましい。多孔質板状フィラー1の表面に数十 nm の熱抵抗膜を形成させると、さらに断熱膜3の熱伝導率を下げるができるため好ましい。熱抵抗膜は、被覆される多孔質板状フィラーと同一の材料でなければよく、多孔質板状フィラー1を異種材料（例えば、アルミナ、酸化亜鉛）で被覆することが望ましい。熱抵抗膜は緻密であっても多孔質であっても問題ないが、緻密であることが好ましい。熱抵抗膜は、多孔質板状フィラー1の表面の一部に形成されていることで、熱伝導率を下げる効果が得られるが、多孔質板状フィラー1の表面の全てが熱抵抗膜に覆われているとさらに熱伝導率を下げる効果が得られる。

[0039] 次に、多孔質板状フィラー1の製造方法について説明する。多孔質板状フィラー1の製造方法としては、プレス成形、鋳込み成形、押出成形、射出成形、テープ成形、ドクターブレード法等が挙げられ、いずれの方法であってもよいが、以下、ドクターブレード法を例として説明する。

[0040] まず、セラミックス粉末に、造孔材、バインダー、可塑剤、溶剤等を加えてボールミル等により混合することにより、グリーンシート成形用スラリーを調製する。

[0041] セラミックス粉末としては、ジルコニア粉末、部分安定化ジルコニア粉末（例えば、イットリア部分安定化ジルコニア粉末）、完全安定化ジルコニア粉末（例えば、イットリア完全安定化ジルコニア粉末）、アルミナ粉末、シリカ粉末、チタニア粉末、酸化ランタン粉末、イットリア粉末、希土類ジルコン酸塩粉末（例えば、ランタンジルコネート粉末）、希土類ケイ酸塩粉末（例えば、イットリウムシリケート粉末）、ニオブ酸塩粉末（例えば、ニオブ酸ストロンチウム粉末）、ムライト粉末、スピネル粉末、ジルコン粉末、

マグネシア粉末、イットリア粉末、セリア粉末、炭化ケイ素粉末、窒化けい素粉末、窒化アルミニウム粉末等を用いることができる。これらは1種類だけでなく2種類以上を組み合わせ用いても良い。また、粉末は乾燥粉末に限らず、水や有機溶媒中に分散したコロイド状態（ゾル状態）のものを用いても良い。造孔材としては、ラテックス粒子、メラミン樹脂粒子、PMMA粒子、ポリエチレン粒子、ポリスチレン粒子、カーボンブラック粒子、発泡樹脂、吸水性樹脂等を用いることができる。バインダーとしては、ポリビニルブチラル樹脂（PVB）、ポリビニルアルコール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアクリル樹脂等を用いることができる。可塑剤としては、DBP（フタル酸ジブチル）、DOP（フタル酸ジオクチル）等を用いることができる。溶剤としては、キシレン、1-ブタノール等を用いることができる。

[0042] 上記グリーンシート成形用スラリーに真空脱泡処理を施すことにより、粘度を100～10000cpsに調整する。その後、ドクターブレード装置によって、焼成後の厚さが0.1～100 μ mとなるようにグリーンシートを形成し、(0.5～200)mm×(0.5～200)mmの寸法に外形切断を行う。切断した成形体を800～2300℃、0.5～20時間にて焼成し、焼成後に適宜粉碎することにより、多孔質な薄板状フィラー（多孔質板状フィラー1）を得ることができる。なお、焼成前のグリーンシートの状態で所定の面形状（正方形、四角形、六角形、円形）などに切断や打ち抜きなどの加工をし、それを焼成し、焼成後に粉碎することなく、多孔質な薄板状フィラーを得ることもできる。

[0043] 2. コーティング組成物

コーティング組成物は、上述の多孔質板状フィラー1と、無機バインダー、無機高分子、有機無機ハイブリッド材料、酸化物ゾル、及び水ガラスからなる群より選択される一種以上と、を含む。さらに、緻密質なフィラー、粘性調整剤、溶媒、分散剤等を含んでいてもよい。コーティング組成物を塗布、乾燥及び／又は熱処理することにより、断熱膜3を形成することができる。コーティング組成物に含まれる具体的な物質は、セメント、ベントナイト

、リン酸アルミニウム、シリカゾル、アルミナゾル、ベーマイトゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、オルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル、ポリシラザン、ポリカルボシラン、ポリビニルシラン、ポリメチルシラン、ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、シリコーン、ジオポリマー、ケイ酸ナトリウム等である。また、有機無機ハイブリッド材料の場合、アクリルーシリカ系ハイブリッド材料、エポキシーシリカ系ハイブリッド材料、フェノールーシリカ系ハイブリッド材料、ポリカーボネートーシリカ系ハイブリッド材料、ナイロンーシリカ系ハイブリッド材料、ナイロンークレイ系ハイブリッド材料、アクリルーアルミナ系ハイブリッド材料、アクリルーケイ酸カルシウム水和物系ハイブリッド材料などが望ましい。

[0044] コーティング組成物の粘度は $0.1 \sim 800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $0.1 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらに好ましい。粘度が $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より小さい場合は、塗布後に流動し塗膜の厚さが不均質になることがある。 $800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より大きい場合には流動性がなく均質に塗布しにくいことがある。

[0045] 粘度を調整することにより、マトリックス3m中に多孔質板状フィラー1が均一に分散した断熱膜3とすることができる。例えば、粘度が高すぎると、多孔質板状フィラー1が均一に分散しにくく、断熱膜3の内部で多孔質板状フィラー1が少なくなっている部分が生じやすい。分散剤を添加することにより、コーティング組成物（スラリー）中の多孔質板状フィラー1の分散性を良くして、均質な断熱膜3を作ることができる。すなわち多孔質板状フィラー1の分散性を良くすることにより、均質な断熱膜3とすることができ、熱伝導率を低下させることができる。

[0046] 3. 断熱膜

図3Aを用いて、断熱膜3を説明する。本発明の断熱膜3は、上述の多孔質板状フィラー1が、多孔質板状フィラー1を結合するためのマトリックス3mに分散して配置されている。マトリックス3mとは、多孔質板状フィラー1の周囲やこれらの粒子間に存在する成分であり、これらの粒子間を結合する成分である。

- [0047] 本発明の断熱膜3は、多孔質板状フィラー1が層状に配置（積層）されていることが好ましい。ここで言う層状に配置とは、多孔質板状フィラー1の最小長の方向が、断熱膜3の厚さ方向と平行になる方向に、多数の多孔質板状フィラー1が配向した状態でマトリックス3m中に存在することを言う。なお、このとき、多孔質板状フィラー1の位置（重心の位置）は、断熱膜3のX、Y、Z方向（ただし、Z方向を厚さ（膜厚）方向とする）に整然と周期的に配置される必要はなく、ランダムに存在していても問題ない（ただし、後述するようなフィラー角度1kであることが必要。）。積層数は1以上であれば問題ないが、積層数が多い方が好ましく、5以上であることが望ましい。多孔質板状フィラー1が断熱膜3の中で、層状に積層されていることにより、伝熱経路が屈折して長くなり、断熱効果を向上させることができる。特に、多孔質板状フィラー1の位置は、図3Aに示すように、Z方向に整然と並んでいない方が（互い違いにずれている方が）、伝熱経路がより屈折して長くなるため、好ましい。
- [0048] 図3Aに示すように、熱伝導率が高いマトリックス3m部分が主な伝熱経路となるが、本発明の断熱膜3は、多孔質板状フィラー1を含み、伝熱経路は、熱を伝えたくない方向（膜厚方向）に対して迂回が多くなる。すなわち、伝熱経路の長さが長くなるため、熱伝導率を低くすることができる。また、マトリックス3mを介した多孔質板状フィラー1間の結合面積は、球状フィラー31（図7参照）よりも広くなるため、断熱膜全体の強度が高められ、エロージョンや剥離などが起こりにくくなる。
- [0049] 図3Bを用いてフィラー角度1kについて説明する。厚さ（膜厚）方向の断面において、多孔質板状フィラー1の最大長辺1mと最大長辺の中心から基材へ下ろした垂線1nとの角度をフィラー角度1kと呼ぶこととする。断熱膜3は、フィラー角度1kが45°以下である多孔質板状フィラー1の個数割合が50%以下であることが好ましい。
- [0050] より好ましくは、フィラー角度1kが30°以下の個数割合が30%以下で、かつフィラー角度1kが60°以下の個数割合が70%以下である。さ

らに好ましくは、フィラー角度 $1k$ が 30° 以下の個数割合が 20% 以下で、かつフィラー角度 $1k$ が 60° 以下の個数割合が 60% 以下である。マトリックス $3m$ 中の多孔質板状フィラー 1 のフィラー角度 $1k$ が上記の範囲であると、多孔質板状フィラー 1 によって効果的に熱を遮断することができ、断熱膜 3 の熱伝導率を低下させることができる。すなわち、断熱効果を高めることができる。

[0051] 図 $3C$ は、基材 8 が平板でない場合のフィラー角度 $1k$ を説明するための図である。基材 8 が平板でない場合でも同様にしてフィラー角度 $1k$ を定義することができる。この場合も、フィラー角度 $1k$ が上記の範囲であれば、多孔質板状フィラー 1 によって効果的に断熱することができる。

[0052] 断熱膜 3 は、多孔質板状フィラー 1 が、多孔質板状フィラー 1 を結合するためのマトリックス $3m$ に分散しており、多孔質板状フィラー：マトリックスの体積割合が $50:50 \sim 95:5$ であることが好ましい。より好ましくは、 $60:40 \sim 90:10$ 、さらに好ましくは、 $70:30 \sim 85:15$ である。多孔質板状フィラー 1 とマトリックス $3m$ との体積割合がこの範囲であると、熱伝導率をさらに下げることができる。これにより、断熱膜 3 の厚みを減らすことができる。したがって、断熱膜 3 を配設するスペースが少なく済み、コストを低減することもできる。また、多孔質板状フィラー 1 を結合する働きのあるマトリックス $3m$ が十分な結合力を発揮しやすく、多孔質板状フィラー 1 の剥離を防止することができる。つまり、膜の強度を向上させることができる。さらに、異種材料との接合時に熱応力を下げることができる。以上のように、多孔質板状フィラー 1 が多ければ断熱効果を向上させ、マトリックス $3m$ が多ければ膜の強度を向上させることができる。多孔質板状フィラー 1 とマトリックス $3m$ との体積割合を上記の範囲とすることにより、断熱性と膜の強度とを両立させることができる。

[0053] 断熱膜 3 は、多孔質板状フィラー 1 が板状であるため、球状フィラーの場合と比較して、断熱膜 3 の最表面に凹凸が形成されにくい。そのため、断熱膜部分に衝撃が加わった場合であっても、多孔質板状フィラー 1 の脱粒、す

なわち、断熱膜3の欠損を防止することができる。

[0054] 本発明の断熱膜3は、マトリックス3mとして、セラミックス、ガラス、および樹脂の少なくとも一種を含むことが好ましい。耐熱性の観点から、セラミックスまたはガラスがより好ましい。より具体的には、マトリックス3mとなる材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア、窒化けい素、酸窒化けい素、炭化けい素、酸炭化けい素、カルシウムシリケート、カルシウムアルミネート、カルシウムアルミノシリケート、リン酸アルミニウム、アルミノシリケート、カリウムアルミノシリケート、ガラス等を挙げることができる。これらは熱伝導率の観点から非晶質であることが好ましい。あるいは、マトリックス3mの材料がセラミックスの場合は、粒径が500nm以下の微粒子の集合体であることが望ましい。粒径が500nm以下の微粒子の集合体をマトリックス3mとすることにより、熱伝導率をさらに低くすることができる。また、マトリックス3mとなる材料が樹脂の場合は、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0055] 断熱膜3は、断熱膜3の全体の気孔率が10～90%であるとともに、多孔質板状フィラー1の気孔率が20～90%であり、マトリックス3mの気孔率が0～70%であることが好ましい。

[0056] 本発明の断熱膜3は、厚さが1μm～5mmであることが好ましい。このような厚さとすることにより、断熱膜3によって被覆される基材8の特性に悪影響を与えることなく、断熱効果を得ることができる。なお、断熱膜3の用途に応じてその厚さは上記範囲内で適宜選択することができる。

[0057] 本発明の断熱膜3は、熱容量が1500kJ/(m³・K)以下であることが好ましく、1300kJ/(m³・K)以下であることがより好ましく、1000kJ/(m³・K)以下であることがさらに好ましく、500kJ/(m³・K)以下であることが最も好ましい。低熱容量であると、例えば、エンジン燃焼室20に断熱膜3を形成した場合(図4参照)、燃料の排気後、断熱膜3の温度が冷えやすい。これにより、エンジン10の異常燃焼などの問

題を抑制することができる。

[0058] 本発明の断熱膜 3 は、熱伝導率が $1.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であることが好ましい。断熱膜 3 は、 $1 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下がさらに好ましく、 $0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下が最も好ましい。低熱伝導率であることにより、伝熱を抑制することができる。

[0059] 断熱膜 3 は、上述のコーティング組成物を基材 8 上に塗布し、乾燥して形成させることができる。また、乾燥後に熱処理して形成させることもできる。このとき、塗布と乾燥あるいは熱処理を繰り返し行うことで厚い断熱膜 3 を形成することができる。あるいは、断熱膜 3 を仮の基材上に形成させた後、仮の基材を除去することで、単独で薄板状に形成させた断熱膜 3 を別途作製し、この断熱膜 3 を、基材 8 に接着あるいは接合させてもよい。基材 8 としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木材、布、紙等を用いることができる。特に、基材 8 が金属の場合の例として、鉄、鉄合金、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル合金、コバルト合金、タングステン合金、銅合金などが挙げられる。

[0060] 4. 断熱膜構造

図 3 A、及び図 4 を用いて本発明の断熱膜構造を説明する。本発明の断熱膜構造は、図 3 A に示すように、上述の断熱膜 3 が、基材 8 上に形成された断熱膜構造である。さらに、図 4 は、断熱膜構造の一実施形態のエンジン燃焼室構造である。

[0061] 図 4 に示すように、本発明の断熱膜構造の一実施形態であるエンジン燃焼室構造は、エンジン構成部材 21（基材 8）のエンジン燃焼室 20 を構成する表面上に形成された断熱膜 3 を備える。本発明の断熱膜 3 を備えることにより、エンジン燃焼室 20 の断熱性能を向上させることができる。

[0062] 断熱膜 3 は、エンジン燃焼室 20 を構成するエンジン構成部材 21 の表面（内壁）に備えられる。具体的には、ピストン 14 の上面 14 s、吸気バルブ 16、排気バルブ 17 のバルブヘッド 16 s、17 s、シリンダヘッド 13 の底面 13 s 等が挙げられる。

- [0063] エンジン 10 は、シリンダ 12 が形成されたシリンダブロック 11 と、シリンダブロック 11 の上面を覆って取り付けられたシリンダヘッド 13 とを有して構成されている。シリンダブロック 11 のシリンダ 12 内には、ピストン 14 が上下方向に摺動可能に備えられている。
- [0064] シリンダヘッド 13 には、点火プラグ 15 が取り付けられている。また、吸気バルブ 16、排気バルブ 17 が取り付けられており、吸気バルブ 16 は、シリンダヘッド 13 に形成された吸気通路 18 を、排気バルブ 17 は、排気通路 19 を開閉するように構成されている。
- [0065] 図 4 に示すように、ピストン 14 の上面 14s に、断熱膜 3 が備えられている。また、吸気バルブ 16、排気バルブ 17 のバルブヘッド 16s、17s、シリンダヘッド 13 の底面 13s にも同様に、断熱膜 3 が備えられている。これらの面は、エンジン燃焼室 20 を形成する面であり、これらの面に、断熱膜 3 を備えることにより、断熱性能を向上させることができる。
- [0066] シリンダ 12、シリンダヘッド 13、ピストン 14 によって囲まれたエンジン燃焼室 20 に、吸気バルブ 16 の開弁により燃料が供給され、点火プラグ 15 によって点火されることにより、燃焼される。この燃焼により、ピストン 14 が押し下げられる。燃焼により発生した排気ガスは、排気バルブ 17 が開弁されることにより排気される。
- [0067] エンジン 10（図 4 参照）は、吸気→燃焼→膨張→排気のサイクルにおいて、燃焼時にエンジン燃焼室 20 の断熱性を確保する必要があり、そのため、エンジン燃焼室 20 に断熱膜 3 を設ける場合、断熱効果を得ることができる程度の厚さとする必要がある。しかし、吸気時に新たに吸入した空気が、断熱膜 3 にたまった熱を奪ってガス温度が高くなると、異常燃焼などの問題が生じることがある。そこで、断熱膜 3 は、断熱効果を得ることができる程度の厚さを有しつつ熱容量が小さいことが好ましい。そのため、断熱膜 3 の厚さは、1 μm ～5 mm の範囲がより好ましく、10 μm ～1 mm の範囲がさらに好ましい。断熱膜 3 の厚さをこの範囲とすることにより、断熱効果を十分なものとしつつ、異常燃焼などの問題の発生を抑制することができる。

[0068] 図5 Aに断熱膜構造の他の実施形態を示す。図5 Aの実施形態は、基材8上に緩衝接合層4（第一緩衝接合層4 a）、断熱膜3、表面緻密層2が形成された断熱膜構造の実施形態である。

[0069] 図5 Aに示すように、本発明の断熱膜構造は、断熱膜3の表面に、セラミックスおよび／またはガラスを含み、気孔率が5 %以下である表面緻密層2を備えることが好ましい。自動車などのエンジンの燃焼室や配管の内表面に断熱膜3を形成する場合には、断熱膜3の最表面に表面緻密層2を形成すると、燃料の吸収や燃えカスの付着を防止することができる。

[0070] さらに、断熱膜3の表面に表面緻密層2を有すると、エンジン燃焼室20に断熱膜3を備えた場合には、エンジン燃焼室20内における燃料の燃焼時には、表面緻密層2により輻射を反射し、排気時には、表面緻密層2から熱を放射することができる。また、断熱膜3は、表面緻密層2から、エンジン構成部材21への伝熱を抑制することができる。このため、燃料の燃焼時には、エンジン構成部材21の内壁（エンジン燃焼室20を構成する壁面）の温度が、エンジン燃焼室20のガス温度に追従して上昇しやすくなる。

[0071] 本発明の断熱膜構造は、基材8と断熱膜3との間（図5 A）、および／または断熱膜3と表面緻密層2との間（図5 B参照：第二緩衝接合層4 b）に、厚さが断熱膜3よりも薄い緩衝接合層4を備えることが好ましい。基材8の上に断熱膜3を形成し、緩衝接合層4を設けると、高温で使用、あるいは熱サイクルを受ける環境下で使用する場合には、基材8と断熱膜3との反応や熱膨張のミスマッチによる剥離を抑制することができる。

[0072] 以下、表面緻密層2や緩衝接合層4について詳しく説明する。

[0073] （表面緻密層）

表面緻密層2は、多孔質な構造の断熱膜3の表面に形成された断熱膜3よりも緻密なセラミックスを含む層である。表面緻密層2は、気孔率が5 %以下であり、0.01～4 %であることが好ましく、0.01～3 %であることがより好ましい。このような緻密層により、燃料の燃焼時のガス（燃料）の対流による熱伝達を防止することができる。また緻密なため、燃料の吸収

やスス、燃えカスが付着しにくい。

[0074] 表面緻密層 2 の材質は断熱膜 3 と類似のものが好ましく、同一組成で気孔率が 5 % 以下であるものがさらに好ましい。表面緻密層 2 は、セラミックスで形成することができ、例えば、アルミナ、シリカ、ムライト、窒化けい素、酸窒化けい素、炭化けい素、酸炭化けい素、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、ガラスなどが挙げられる。

[0075] 表面緻密層 2 は、燃料の燃焼時には、熱源である燃焼炎からの輻射伝熱を抑制する材料で構成される。また、表面緻密層 2 は、燃料の排気時には、自身の熱を放射しやすいものであることが好ましい。これには、ウィーンの変位則 ($\lambda_m T = 2898 [\mu m \cdot K]$: ここで、 λ_m は最大放射強度を示す波長、 T は温度を示す。) から予想される波長領域での反射率、輻射率を制御することが望ましい。すなわち、反射率は $2 \mu m$ より小さい波長において大きいことが好ましく、輻射率は $2 \mu m$ より大きい波長において大きいことが好ましい。

[0076] 気孔率が 5 % 以下の表面緻密層 2 により、燃焼開始直後～燃焼前期にはエンジン燃焼室 20 を構成する内壁への輻射伝熱を抑制することができる。また、燃焼後期～排気工程で、低温になると表面緻密層 2 から排気ガスへと熱を放射することで、次に導入される吸気ガスが高温になることを防止することができる。

[0077] 表面緻密層 2 は、波長 $2 \mu m$ における反射率が、0.5 より大きいことが好ましい。このような反射率を有することにより、断熱膜 3 への熱の伝導を抑制することができる。

[0078] 表面緻密層 2 は、波長 $2.5 \mu m$ における輻射率が、0.5 より大きいことが好ましい。また、このような輻射率を有することにより、熱せられた表面緻密層 2 を冷めやすくすることができる。

[0079] 表面緻密層 2 は、薄いほど好ましいが、厚さが $10 nm \sim 100 \mu m$ の範囲が適当である。また、表面緻密層 2 の熱容量は $3000 kJ / (m^3 \cdot K)$ 以下であることが好ましく、 $1000 kJ / (m^3 \cdot K)$ 以下であることがよ

り好ましい。厚さが上記範囲であること、また、低熱容量（薄膜、小体積）であることにより、エンジン燃焼室 20 に断熱膜 3、表面緻密層 2 を備えた場合には、エンジン構成部材 21 の内壁の温度がエンジン燃焼室 20 内のガス温度に追従しやすくなる。ガス温度と表面緻密層 2 との温度差が小さくなり、冷却損失を低減することができる。

[0080] 表面緻密層 2 は、熱伝導率が $3 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であることが好ましい。熱伝導率をこの範囲とすることにより、断熱膜 3 への熱の伝導を抑制することができる。

[0081] （緩衝接合層）

緩衝接合層 4 は、基材 8（エンジン構成部材 21）と断熱膜 3 との間、および／または断熱膜 3 と表面緻密層 2 との間にある、厚さが断熱膜 3 よりも薄い層である。緩衝接合層 4 により、これに接する両層の熱膨張やヤング率のミスマッチを解消し、熱応力による剥離を抑制することができる。

[0082] 緩衝接合層 4 としては接着機能を有するもの、あるいは、薄膜として形成させることが可能な材料が好ましい。緩衝接合層 4 としては、例えば、無機バインダー、無機高分子、酸化物ゾル、水ガラス、ろう材、めっき膜からなる層などが挙げられる。あるいは、緩衝接合層 4 としては、これらの材料に断熱膜 3 と類似の物質を複合化させた層であってもよい。また、単独で薄板状に形成させた断熱膜 3 を上記の材料により基材 8（エンジン構成部材 21）等に接合して得ることもできる。

[0083] 緩衝接合層 4 は、隣接する他の 2 層のいずれか一方より熱膨張係数が大きく、他方より熱膨張係数が小さいことが好ましい。また、緩衝接合層 4 は、隣接する他の 2 層よりヤング率が小さいことが好ましい。このように構成すると、層間のミスマッチを解消し、熱応力による剥離を抑制することができる。

[0084] 緩衝接合層 4 は、熱抵抗が大きいことが好ましく、具体的には、熱抵抗が $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K} / \text{W}$ 以上であることが好ましい。さらに、 $10^{-6} \sim 10 \text{ m}^2 \text{ K} / \text{W}$ であることが好ましく、 $10^{-5} \sim 10 \text{ m}^2 \text{ K} / \text{W}$ であることがより好ましく

、 $10^{-4} \sim 10 \text{ m}^2 \text{ K/W}$ であることがさらに好ましい。このような緩衝接合層4を形成することにより、断熱効果をさらに十分なものとすることができる。また、緩衝接合層4を形成することにより、被接合体の熱膨張のミスマッチを緩衝し、耐熱衝撃性・耐熱応力性を向上させることができる。

[0085] さらに、緩衝接合層4は、それぞれ接する層の相互の反応を抑制するような材料組成とすることが好ましく、これにより、耐酸化性や耐反応性が向上し、断熱膜3の耐久性が向上する。

[0086] 本発明の断熱膜は、エンジン燃焼室20に備える以外に、配管、調理器具、建材等にも利用することができる。

[0087] (製造方法)

次に、断熱膜構造の製造方法についてエンジン燃焼室構造を例として説明する。

[0088] エンジン燃焼室20を構成する内壁(エンジン構成部材21)と断熱膜3との間に、第一緩衝接合層4aを有するように構成する場合は、エンジン構成部材21の上に、第一緩衝接合層4aとなる材料を塗布(例えば、無機バインダーあるいは無機高分子、酸化物ゾル、水ガラス、ろう材の場合)、あるいは、めっき製膜して形成し、その上に断熱膜3を形成する。

[0089] 断熱膜3は、多孔質板状フィラー1を無機バインダーあるいは無機高分子、酸化物ゾル、水ガラスなどに分散させたコーティング組成物を、所定の基材8の上に塗布し、乾燥、さらには、熱処理して形成させることができる。乾燥・加熱後に存在するマトリックス3mと多孔質板状フィラー1の体積を考慮して、コーティング組成物の調合組成を決定する。具体的には、作製したい割合の体積から、密度を介して重量比を求め、多孔質板状フィラー1、マトリックス3mの重量を秤量することで、所望の体積比にすることができる。

[0090] フィラー角度 $1k$ が 45° 以下である多孔質板状フィラー1の個数割合を50%以下とするためには、コーティング組成物の粘度が $0.1 \sim 800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるように作製し、基材8上に塗布することが好ましい。粘度は

、0.1～400 mPa・sであることがさらに好ましい。コーティング組成物の粘度は、溶媒量、溶媒の種類によって調整することができる。粘度をこの範囲とすることにより、多孔質板状フィラー1がマトリックス3 m中でフィラー角度1 kが45°を超えやすくなる。また、粘度は、膜厚にも影響する。

[0091] その他の角度を調整する方法として、乾燥をゆるやかにし、溶媒が乾燥する際に対流を起こさないようにする方法がある。早く乾燥させるとコーティング組成物内に対流が起こり、フィラー角度1 kが乱れる。高温で短時間に乾燥させることは好ましくなく、低温で長時間かけて乾燥させることが好ましい。例えば、80℃以下で2時間以上かけて乾燥させることが好ましい。より好ましくは60℃以下で4時間以上、さらに20℃で24時間以上である。

[0092] 断熱膜3と表面緻密層2との間に、第二緩衝接合層4 bを有するように構成する場合は、断熱膜3上に、第二緩衝接合層4 bを第一緩衝接合層4 aと同様にして形成し、その上に表面緻密層2を形成する。

[0093] 表面緻密層2は、断熱膜3を形成した上に（または第二緩衝接合層4 bを形成した上に）、スパッタ法、PVD法、EB-PVD法、CVD法、AD法、溶射、プラズマスプレー法、コールドスプレー法、めっき、湿式コーティング後の熱処理などで形成することができる。または、表面緻密層2として緻密な薄板を別途作製し、断熱膜3を形成する材料を結合材として下地材（第一緩衝接合層4 a、あるいは、エンジン構成部材21）と結合して形成させてもよい。あるいは、表面緻密層2として緻密な薄板を別途作製し、第二緩衝接合層4 bにより断熱膜3と結合して形成させてもよい。

実施例

[0094] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0095] <実施例1～12，比較例1～2>

まず、イットリア部分安定化ジルコニア粉末に、造孔材（ラテックス粒子

あるいはメラミン樹脂粒子)、バインダーとしてのポリビニルブチラール樹脂(PVB)、可塑剤としてのDOP、溶剤としてのキシレンおよび1-ブタノールを加え、ボールミルにて30時間混合し、グリーンシート成形用スラリーを調製した。このスラリーに真空脱泡処理を施すことにより、粘度を4000cpsに調整した後、ドクターブレード装置によって焼成後の厚さが10 μ mとなるようにグリーンシートを形成し、50mm $\times$ 50mmの寸法に外形切断を行った。この成形体を1100 $^{\circ}$ C、1時間にて焼成し、焼成後に粉碎して多孔質な薄板状フィラー(多孔質板状フィラー1)を得た。

[0096] この多孔質板状フィラー1は、気孔径が50nmの気孔を含み、厚さ(最小長)が10 μ mであった。また、任意の多孔質板状フィラー20個についてアスペクト比を計測したところ、その値は4であった。また、多孔質板状フィラーの熱伝導率は0.3W/(m $\cdot$ K)、気孔率は60%、熱容量は1000kJ/(m³ $\cdot$ K)、粒径は0.13 μ mであった。

[0097] なお、多孔質板状フィラー1と同材料を別途、0.5mm $\times$ 5mm $\times$ 30mm程度に成形したものを焼成し、光交流法により熱拡散率を、同材料をDSC法により比熱を測定し、熱拡散率、比熱、密度(見かけ粒子密度)の積を熱伝導率とした。また、気孔率は、下記式で求めた。

$$\text{気孔率}(\%) = (1 - (\text{見かけ粒子密度} \div \text{真密度})) \times 100$$

上記の式において、見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定した。また、真密度は、多孔質板状フィラーを十分に粉碎した後、ピクノメータ法で測定した。

[0098] 多孔質板状フィラーの熱容量は、以下のようにして算出した。DSC法により比熱を測定し、比熱、密度(見かけ粒子密度)の積を多孔質板状フィラー1の熱容量とした。見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定した。

[0099] また、粒径は多孔質板状フィラーの微構造(FE-SEM)を観察し、粒子一粒の大きさを画像処理で測定し、10個の平均値を求めた。多孔質板状フィラー1について、表1に示す。

[0100] 次に、マトリックス 3 m となるポリシロキサン、多孔質板状フィラー 1、水を含むコーティング組成物を調製し、基材 8 である SUS 基板（直径 10 mm、厚さ 1 mm）上に塗布し、乾燥後、200℃の熱処理により、断熱膜 3 とした。このときの断熱膜 3 は多孔質板状フィラー 1 が厚さ方向に 5 枚以上積層されており、その厚さは全てにおいておよそ 100 μ m であった。

[0101] （面積による体積割合の規定）

断熱膜 3 の厚さ方向に平行な断面を SEM で観察した。断面における多孔質板状フィラー 1、マトリックス 3 m の面積から、多孔質板状フィラー 1 とマトリックス 3 m の体積割合を算出した。

[0102] （フィラー角度）

断熱膜の膜厚方向における断面の微構造を SEM にて観察した。図 6 A に実施例 1、図 6 B に比較例 1 の SEM 写真を示す。観察範囲の全ての多孔質板状フィラー 1 について、フィラー角度 1 k を算出した。フィラー角度 1 k は、多孔質板状フィラーの最大長辺と最大長辺の中心から基材へ下ろした垂線との角度である。

[0103] （熱伝導率）

レーザーフラッシュ 2 層モデルにて断熱膜 3 の厚さ方向に平行な断面における熱伝導率を測定した。熱伝導率について、1.0 W/(m·K) 以下を優として◎で、1.1～1.5 W/(m·K) を良として○、1.6 W/(m·K) 以上を不可として×で示す。

[0104] （熱容量）

断熱膜 3 の熱容量は、断熱膜 3 を粉砕した後、DSC 法で比熱を測定し、比熱×密度（見かけ粒子密度）の積から算出した。

[0105] 実施例 1～12、比較例 1～2 の断熱膜に係る面積による体積割合の規定、フィラー角度、熱伝導率の評価、熱容量の結果を表 2 に示す。

[0106] <実施例 13～22>

実施例 1～12、比較例 1、2 と同様の工程で多孔質板状フィラー 1 を得た。その後、実施例 1～12、比較例 1、2 と同様の方法で多孔質板状フィ

ラーのアスペクト比、気孔率、粒径、熱伝導率、熱容量を求め、表 1 に示した。

[0107] 次に、ポリシロキサン、多孔質板状フィラー 1、水を含むコーティング組成物（ペースト）を粘度が $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、多孔質板状フィラー 1 とマトリックス 3 m の体積割合が、多孔質板状フィラー 1 が 85%、マトリックス 3 m が 15% になるように調製し、基材 8 である SUS 基板（直径 10 mm、厚さ 1 mm）上に塗布し、 20°C で 24 時間乾燥後、 200°C の熱処理により、断熱膜 3 とした。その後、実施例 1 ～ 12，比較例 1、2 と同様の方法で、断熱膜 3 のフィラー角度、熱伝導率、並びに熱容量を求めた。この結果を表 2 に示す。

[0108]

[表1]

	ファイバー					熱伝導率 (W/(m・K))	熱容量 (kJ/(m ³ ・K))
	アスペクト比	最小長 (μm)	気孔率	粒径 (μm)			
実施例1	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例2	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例3	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例4	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例5	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例6	4	10	60%	0.13		0.30	1000
比較例1	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例7	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例8	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例9	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例10	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例11	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例12	4	10	60%	0.13		0.30	1000
比較例2	4	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例13	8	10	60%	0.13		0.30	1000
実施例14	20	2	60%	0.13		0.30	1000
実施例15	4	3	60%	0.13		0.30	1000
実施例16	4	7	60%	0.13		0.30	1000
実施例17	4	15	60%	0.13		0.30	1000
実施例18	4	10	52%	0.13		0.50	1250
実施例19	4	10	70%	0.13		0.15	750
実施例20	4	10	78%	0.13		0.10	560
実施例21	4	10	60%	0.07		0.28	1000
実施例22	4	10	60%	0.90		0.50	1000

[0109]

[表2]

	ペーストの粘度 (mPa・s)	乾燥方法 (乾燥温度・乾燥時間)	フィラー:マトリックス (体積)	フィラー角度			熱伝導率 (W/(m・K))	評価	断熱膜の 熱容量 (kJ/(m ³ ・K))
				30° 以下の 個数割合	45° 以下の 個数割合	60° 以下の 個数割合			
実施例1	5	80°C-2時間	85/15	35%	48%	70%	1.10	○	1090
実施例2	5	60°C-4時間	85/15	25%	49%	65%	0.80	◎	1090
実施例3	5	40°C-8時間	85/15	22%	43%	60%	0.50	◎	1090
実施例4	5	30°C-12時間	85/15	20%	41%	55%	0.40	◎	1090
実施例5	5	20°C-24時間	85/15	14%	32%	50%	0.35	◎	1090
実施例6	700	20°C-24時間	85/15	28%	45%	75%	1.20	○	1090
比較例1	1000	20°C-24時間	85/15	40%	60%	78%	1.70	×	1090
実施例7	5	80°C-2時間	70/30	33%	48%	68%	1.40	○	1180
実施例8	5	60°C-4時間	70/30	26%	46%	67%	1.00	◎	1180
実施例9	5	40°C-8時間	70/30	23%	44%	65%	0.70	◎	1180
実施例10	5	30°C-12時間	70/30	22%	41%	60%	0.40	◎	1180
実施例11	5	20°C-24時間	70/30	18%	35%	52%	0.38	◎	1180
実施例12	700	20°C-24時間	70/30	27%	46%	74%	1.50	○	1180
比較例2	1000	20°C-24時間	70/30	40%	58%	75%	2.00	×	1180
実施例13	5	20°C-24時間	85/15	14%	31%	48%	0.33	◎	1090
実施例14	5	20°C-24時間	85/15	14%	31%	47%	0.32	◎	1090
実施例15	5	20°C-24時間	85/15	14%	30%	48%	0.32	◎	1090
実施例16	5	20°C-24時間	85/15	14%	31%	49%	0.34	◎	1090
実施例17	5	20°C-24時間	85/15	14%	31%	47%	0.43	◎	1090
実施例18	5	20°C-24時間	85/15	14%	32%	50%	0.68	◎	1290
実施例19	5	20°C-24時間	85/15	14%	32%	50%	0.27	◎	890
実施例20	5	20°C-24時間	85/15	14%	32%	50%	0.24	◎	740
実施例21	5	20°C-24時間	85/15	14%	32%	50%	0.33	◎	1090
実施例22	5	20°C-24時間	85/15	14%	32%	50%	0.68	◎	1090

[0110] 実施例 1～22 の断熱膜 3 は、フィラー角度 $1k$ が 45° 以下である多孔質板状フィラー 1 の個数割合が 50% 以下であり、熱伝導率が $1.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下となった。フィラー角度 $1k$ が 30° 以下の個数割合が 30% 以下で、かつフィラー角度 $1k$ が 60° 以下の個数割合が 70% 以下の実施例 2～5, 8～11, 13～22 は、特に熱伝導率が低かった。なお、熱伝導率や熱容量がこの範囲であれば、断熱膜として断熱効果や難燃性が良いと言える。

[0111] 実施例 13 と実施例 5 を比較すると、実施例 13 の方が多孔質板状フィラー 1 のアスペクト比が大きく、断熱膜 3 のフィラー角度 $1k$ が 45° 以下の個数割合とフィラー角度 $1k$ が 60° 以下の個数割合が低い。このために、実施例 13 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率が低かった。また、実施例 14 の多孔質板状フィラー 1 は実施例 13 よりもさらにアスペクト比が大きいため、実施例 14 の断熱膜 3 はさらに熱伝導率が低かった。

[0112] 実施例 16 と実施例 5 を比較すると、実施例 16 の方が多孔質板状フィラー 1 の最小長が短く、フィラー角度 $1k$ が 45° 以下の個数割合とフィラー角度 $1k$ が 60° 以下の個数割合が低い。このために、実施例 16 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率が低かった。実施例 15 は、実施例 16 よりもさらに多孔質板状フィラー 1 の最小長が短いために、実施例 15 の断熱膜 3 は実施例 16 よりもさらに熱伝導率が低かった。

[0113] 実施例 17 と実施例 5 を比較すると、実施例 17 の方が多孔質板状フィラー 1 の最小長が長く、フィラー角度 $1k$ が 45° 以下の個数割合とフィラー角度 $1k$ が 60° 以下の個数割合が低い。このために、実施例 17 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率が高かった。

[0114] また、実施例 18 と実施例 5 を比較すると、実施例 18 の方が多孔質板状フィラー 1 の気孔率が低く、熱伝導率と熱容量が高い。このために、実施例 18 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率と熱容量が高かった。

[0115] その一方で、実施例 19 と実施例 5 を比較すると、実施例 19 の方が多孔質板状フィラー 1 の気孔率が高く、熱伝導率と熱容量が低い。このために、

実施例 19 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率と熱容量が低かった。実施例 20 は実施例 19 よりもさらに多孔質板状フィラー 1 の気孔率が高く、熱伝導率と熱容量が低い。このために、実施例 20 の断熱膜 3 は実施例 19 よりもさらに熱伝導率と熱容量が低下した。

- [0116] 実施例 21 と実施例 5 を比較すると、実施例 21 の方が多孔質板状フィラー 1 の粒径が小さく、熱伝導率と熱容量が低い。このために、実施例 21 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率が低かった。一方で、実施例 22 と実施例 5 を比較すると、実施例 22 の方が多孔質板状フィラー 1 の粒径が大きく、熱伝導率が高く、熱容量は低い。このために、実施例 22 の断熱膜 3 は実施例 5 よりも熱伝導率が高かった。

産業上の利用可能性

- [0117] 本発明の断熱膜、および断熱膜構造は、自動車等のエンジン、配管、建材、調理器具等に適用することができる。

符号の説明

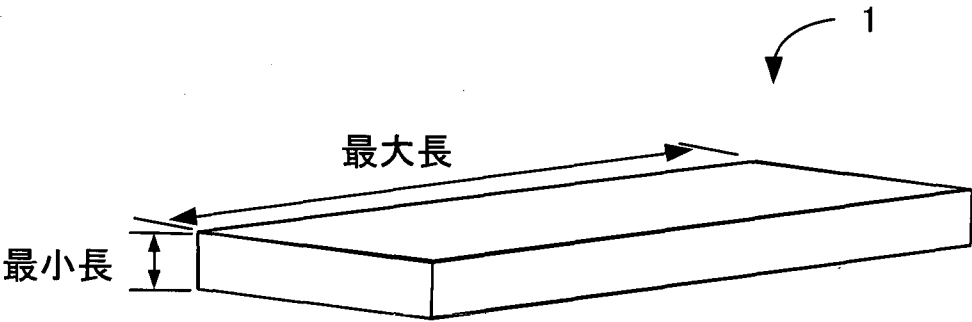
- [0118] 1 : 多孔質板状フィラー、1 k : フィラー角度、1 m : (フィラーの) 最大長辺、1 n : 垂線、2 : 表面緻密層、3 : 断熱膜、3 m : マトリックス、4 : 緩衝接合層、4 a : 第一緩衝接合層、4 b : 第二緩衝接合層、7 : 被覆層、8 : 基材、10 : エンジン、11 : シリンダブロック、12 : シリンダ、13 : シリンダヘッド、13 s : (シリンダヘッドの) 底面、14 : ピストン、14 s : (ピストンの) 上面、15 : 点火プラグ、16 : 吸気バルブ、16 s : バルブヘッド、17 : 排気バルブ、17 s : バルブヘッド、18 : 吸気通路、19 : 排気通路、20 : エンジン燃焼室、21 : エンジン構成部材、31 : 球状フィラー。

請求の範囲

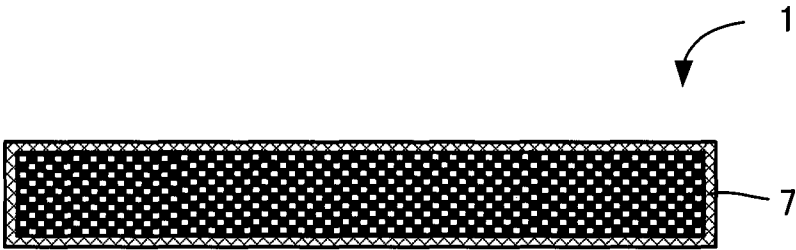
- [請求項1] アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、気孔率が $20 \sim 90\%$ である多孔質板状フィラーが、前記多孔質板状フィラーを結合するためのマトリックスに分散しており、膜厚方向に平行な断面において、前記多孔質板状フィラーの最大長辺と前記最大長辺の中心から基材へ下ろした垂線との角度であるフィラー角度が 45° 以下である前記多孔質板状フィラーの個数割合が 50% 以下である断熱膜。
- [請求項2] 前記フィラー角度が 30° 以下の個数割合が 30% 以下で、かつ前記フィラー角度が 60° 以下の個数割合が 70% 以下である請求項1に記載の断熱膜。
- [請求項3] 前記多孔質板状フィラーは、熱伝導率が $1 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である請求項1または2に記載の断熱膜。
- [請求項4] 前記多孔質板状フィラーは、熱容量が $10 \sim 3000 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である請求項1～3のいずれか1項に記載の断熱膜。
- [請求項5] 前記多孔質板状フィラーは、ナノオーダーの気孔、またはナノオーダーの粒子もしくは結晶粒を含んで構成される請求項1～4のいずれか1項に記載の断熱膜。
- [請求項6] 前記多孔質板状フィラーは、金属酸化物を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の断熱膜。
- [請求項7] 前記多孔質板状フィラーは、粒径が $1 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ である粒子を含んで構成されている請求項1～6のいずれか1項に記載の断熱膜。
- [請求項8] 熱容量が $1500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 以下である請求項1～7のいずれか1項に記載の断熱膜。
- [請求項9] 熱伝導率が $1.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の断熱膜。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の断熱膜が、基材上に形成された断熱膜構造。

- [請求項11] 前記断熱膜の表面に、セラミックスおよび／またはガラスを含み、気孔率が5%以下である表面緻密層を有する請求項10に記載の断熱膜構造。
- [請求項12] 前記基材と前記断熱膜との間、および／または前記断熱膜と前記表面緻密層との間に、厚さが前記断熱膜よりも薄い緩衝接合層を備える請求項11に記載の断熱膜構造。

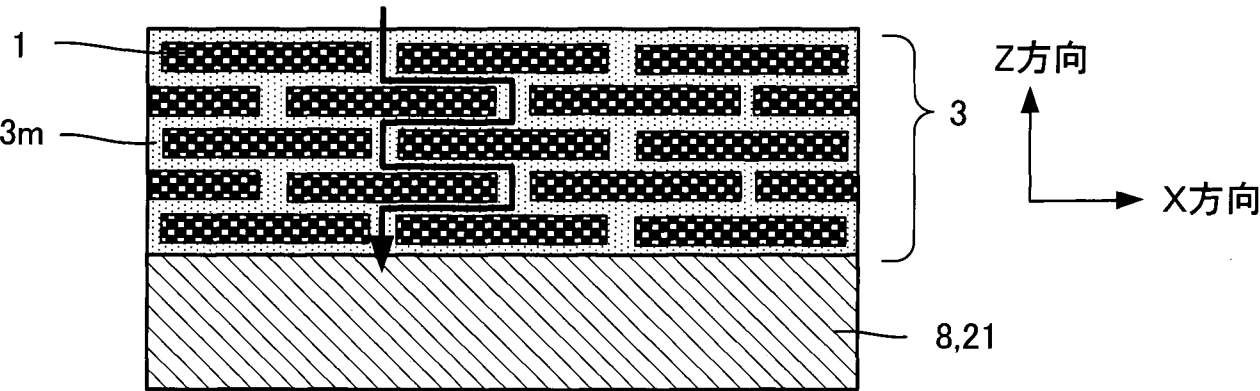
[図1]



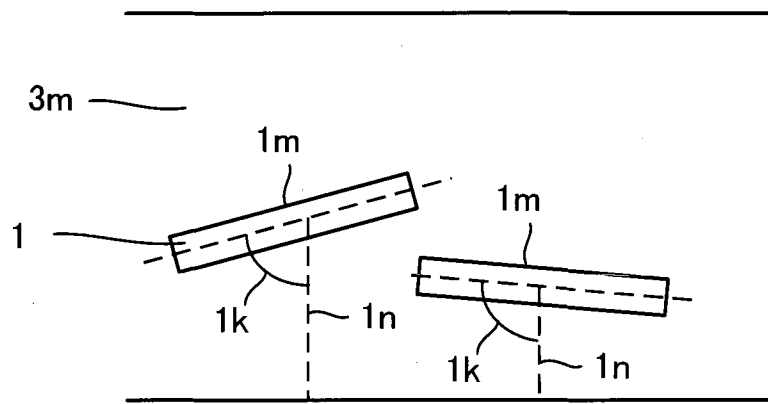
[図2]



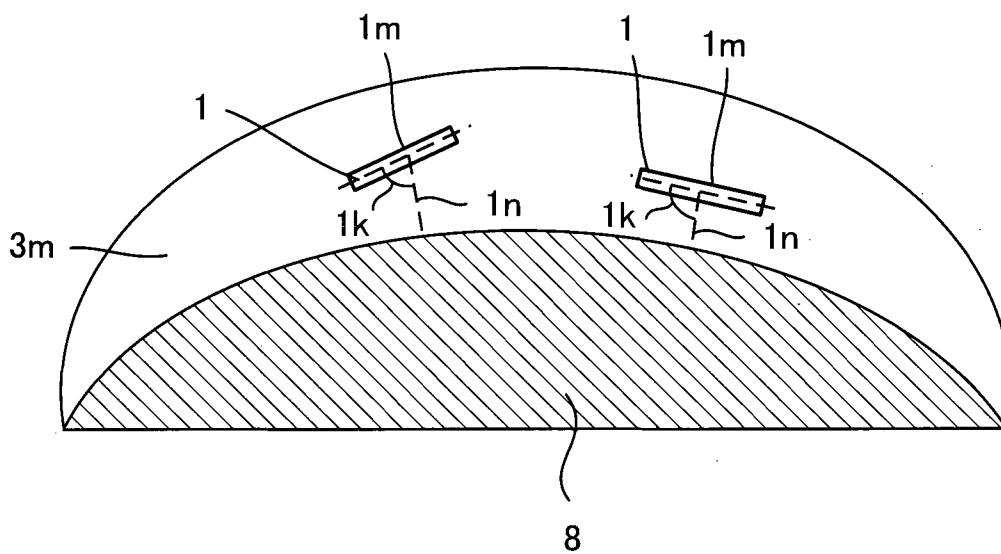
[図3A]



[図3B]

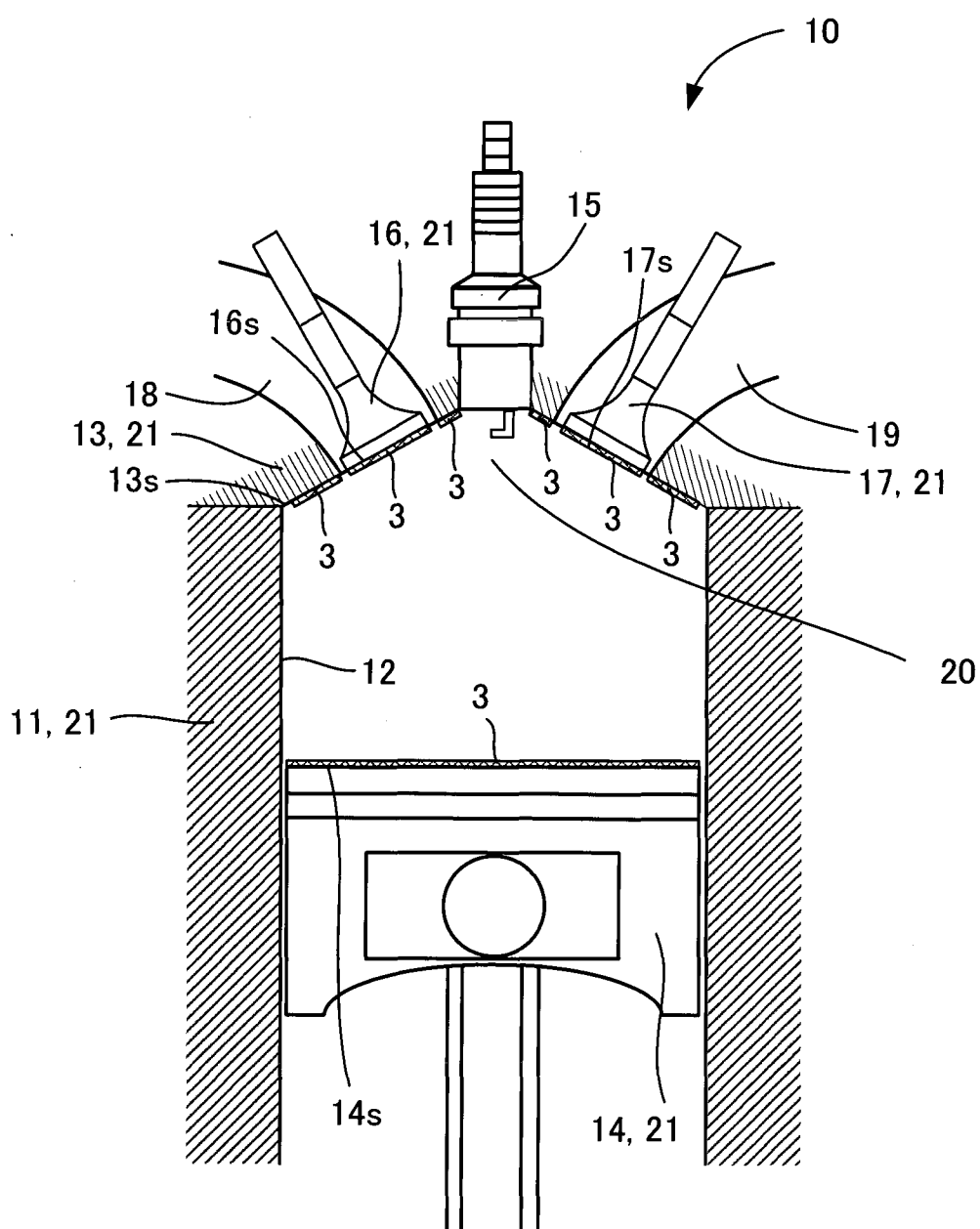


[図3C]



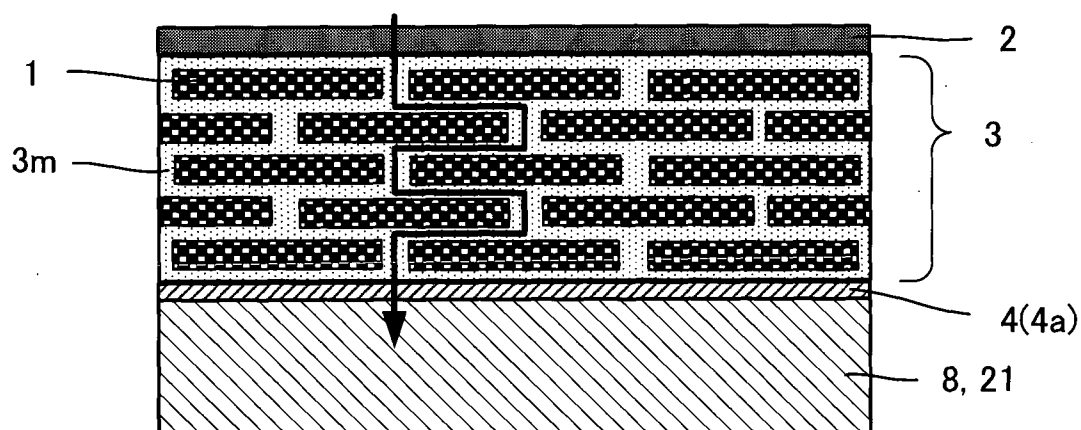
3 / 6

[図4]

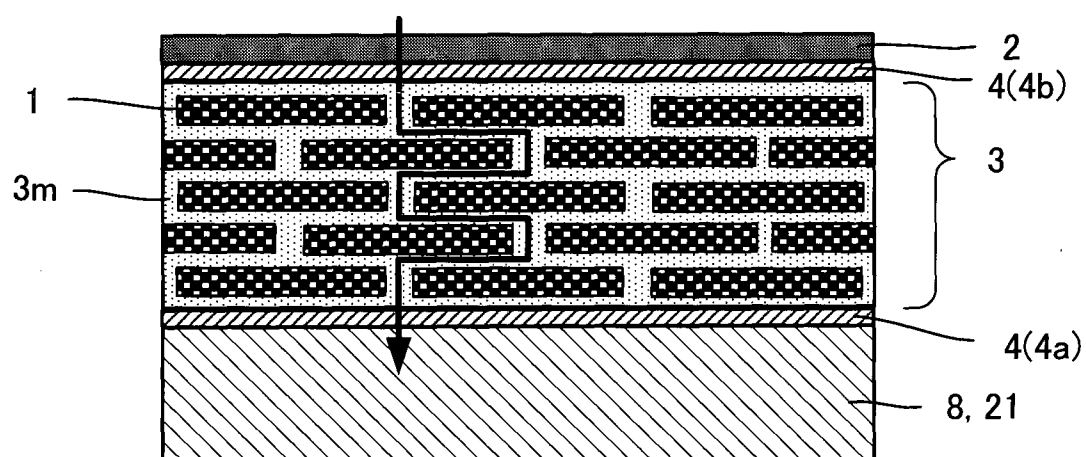


4 / 6

[図5A]

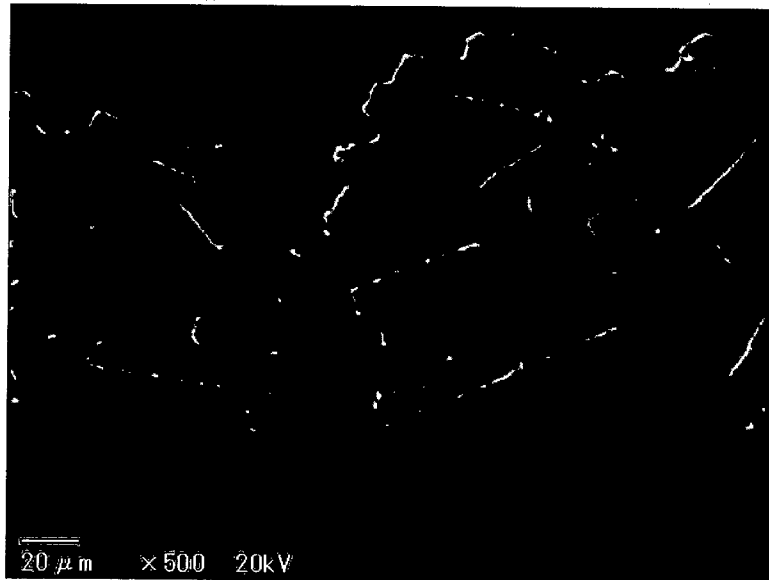


[図5B]

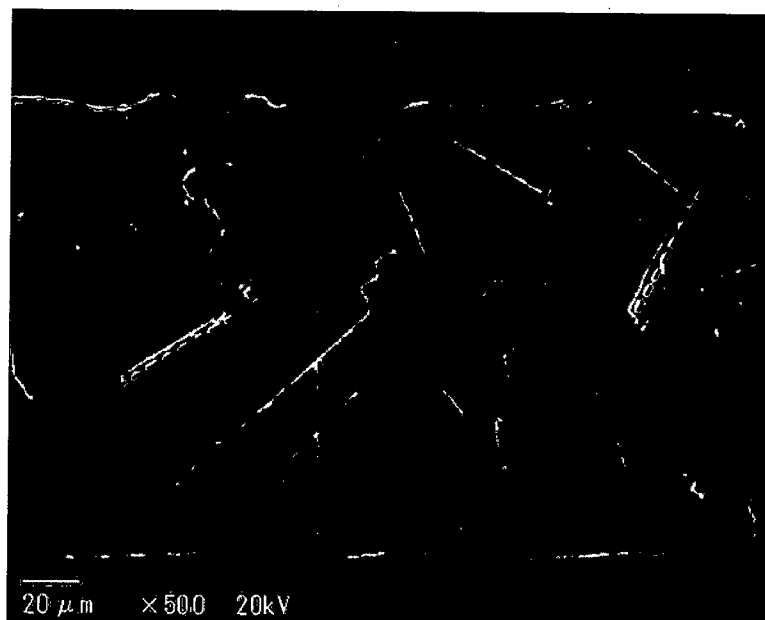


5 / 6

[図6A]

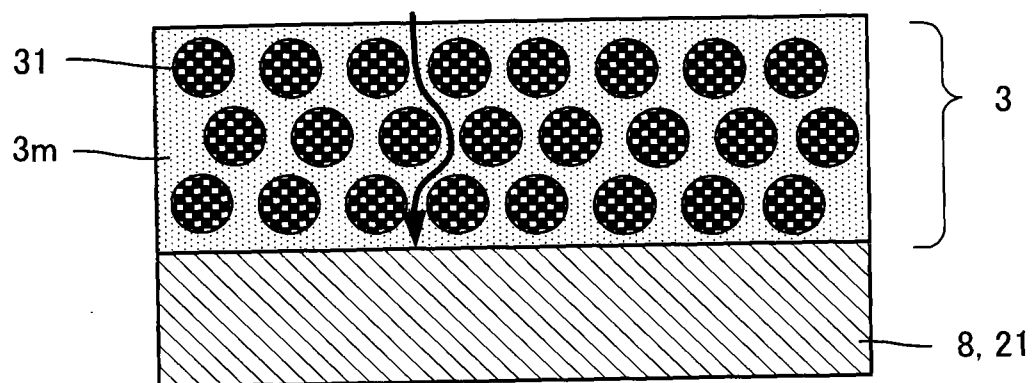


[図6B]



6 / 6

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D201/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, F16L59/00(2006.01)i

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)

C09D1/00-C09D201/10, C08L1/00-C08L101/16, C09C1/00-C09C3/12, F16L59/00-F16L59/22, B32B1/00-B32B43/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-112948 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 May 2007 (10.05.2007), claims (Family: none)	1-10 1-12
X Y	JP 2005-281400 A (Nichias Corp.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-10 1-12
X Y	JP 2011-122074 A (AS R&D Godo Kaisha), 23 June 2011 (23.06.2011), claims; paragraph [0016] (Family: none)	1-10 1-12

☒ 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
17 February 2015 (17.02.15)

Date of mailing of the international search report
03 March 2015 (03.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-67500 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims & WO 2003/106334 A1 & US 2005/0182153 A1 & EP 1512664 A1 & CN 1652997 A	1-10 1-12
X Y	JP 2004-43291 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), claims & WO 2003/099944 A1 & US 2005/0113485 A1 & EP 1512729 A1	1-10 1-12
X Y	JP 2006-521463 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 21 September 2006 (21.09.2006), claims; paragraphs [0018], [0019] & WO 2004/065295 A1 & US 2006/0257662 A1 & EP 1585703 A1 & CN 1735562 A & KR 2005122197 A & AU 2004205360 A1 & MX 2005007509 A	1-10 1-12
X Y	JP 2008-506802 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraph [0006] & WO 2006/008240 A1 & US 2008/0058459 A1 & EP 1769025 A1 & CN 101027353 A	1-10 1-12
X Y	JP 2005-517620 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 16 June 2005 (16.06.2005), claims; paragraph [0062] & WO 2003/068868 A2 & US 2005/0161678 A1 & EP 1476508 A2 & CN 1633477 A & KR 2004091645 A & AU 2003206875 A1 & MX 2004007992 A	1-10 1-12
X Y	JP 2010-500468 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraph [0163] & WO 2008/020925 A1 & US 2008/0045638 A1 & EP 2052028 A1 & CN 101511929 A & KR 2009029302 A & AU 2007285017 A1 & CA 2660532 A1 & MX 2009001661 A	1-10 1-12
Y	JP 9-295872 A (Kikusui Chemical Industries Co., Ltd.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-44843 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims (Family: none)	1-12
Y	WO 2013/129430 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), claims & US 2014/0352646 A1 & EP 2821382 A1	1-12
Y	WO 2013/125704 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims & EP 2818677 A1	1-12
P,X	WO 2013/191263 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 27 December 2013 (27.12.2013), claims (Family: none)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080701

In claims 1-12, what components, etc., the heat-insulating film (porous flaky filler and matrix) is configured of is unspecified. Consequently, claims 1-12 do not comply with the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

The modes disclosed in the description in the meaning of PCT Article 5 are limited to the heat-insulating film which is configured of a specific porous flaky filler, e.g., zirconia partially stabilized with yttria, and a specific matrix, e.g., PVB. In view of the fact that it is common technical knowledge of this technical field that the properties, etc., of a heat-insulating film greatly depend on the constituent components thereof and the like, claims 1-12 lack a support in the meaning of PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, F16L59/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D1/00～C09D201/10, C08L1/00～C08L101/16, C09C1/00～C09C3/12, F16L59/00～F16L59/22, B32B1/00～B32B43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Thomson Innovation

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	J P 2 0 0 7 - 1 1 2 9 4 8 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2 0 0 7 . 0 5 . 1 0 , [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1 ～ 1 0 1 ～ 1 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安 藤 達 也

4 Z

9 2 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	J P 2005-281400 A (ニチアス株式会社) 2005. 10. 13, [特許請求の範囲], 実施例 (ファミリーなし)	1~10 1~12
X Y	J P 2011-122074 A (AS R&D合同会社) 2011. 06. 23, [特許請求の範囲][0016] (ファミリーなし)	1~10 1~12
X Y	J P 2004-67500 A (日本板硝子株式会社) 2004. 03. 04, [特許請求の範囲] &WO 2003/106334 A1 &US 2005/0182153 A1 &EP 1512664 A1 &CN 1652997 A	1~10 1~12
X Y	J P 2004-43291 A (日本板硝子株式会社) 2004. 02. 12, [特許請求の範囲] &WO 2003/099944 A1 &US 2005/0113485 A1 &EP 1512729 A1	1~10 1~12

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2006-521463 A	1~10
Y	(チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2006.09.21, [特許請求の範囲][0018][0019] &WO 2004/065295 A1 &US 2006/0257662 A1 &EP 1585703 A1 &CN 1735562 A &KR 2005122197 A &AU 2004205360 A1 &MX 2005007509 A	1~12
X	J P 2008-506802 A	1~10
Y	(チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2008.03.06, [特許請求の範囲][0006] &WO 2006/008240 A1 &US 2008/0058459 A1 &EP 1769025 A1 &CN 101027353 A	1~12
X	J P 2005-517620 A	1~10
Y	(チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド) 2005.06.16, [特許請求の範囲][0062] &WO 2003/068868 A2 &US 2005/0161678 A1 &EP 1476508 A2 &CN 1633477 A &KR 2004091645 A &AU 2003206875 A1 &MX 2004007992 A	1~12

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	J P 2010-500468 A	1～10
Y	(エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2010.01.07, [特許請求の範囲][0163] &WO 2008/020925 A1 &US 2008/0045638 A1 &EP 2052028 A1 &CN 101511929 A &KR 2009029302 A &AU 2007285017 A1 &CA 2660532 A1 &MX 2009001661 A	1～12
Y	J P 9-295872 A (菊水化学工業株式会社) 1997.11.18, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1～12
Y	J P 2000-44843 A (三菱重工業株式会社) 2000.02.15, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1～12
Y	WO 2013/129430 A1 (日本碍子株式会社) 2013.09.06, 請求の範囲 &US 2014/0352646 A1 &EP 2821382 A1	1～12

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/125704 A1 (日本碍子株式会社) 2013.08.29, 請求の範囲 & EP 2818677 A1	1 ~ 12
P, X	WO 2013/191263 A1 (日本碍子株式会社) 2013.12.27, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1 ~ 12

請求項１～１２では、断熱膜（多孔質板状フィラー及びマトリックス）がどのような成分等から構成されるものであるのかが特定されていないことから、請求項１～１２は、PCT第６条における明確性の要件を欠いている。

また、PCT第５条の意味において明細書に開示されているのは、イットリア部分安定化ジルコニア等の特定の多孔質板状フィラーと、PVB等の特定のマトリックスから構成される断熱膜にすぎないところ、断熱膜の特性等はその構成成分等に依存する部分が大であることが当技術分野の技術常識であることを踏まえると、請求項１～１２は、PCT第６条の意味での裏付けを欠いている。