(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7063733号
(P7063733)

(45)発行日　令和4年5月9日(2022.5.9)

(24)登録日　令和4年4月25日(2022.4.25)

(51)国際特許分類

Ｂ０１Ｄ　71/70　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	71/70	５００	
Ｂ０１Ｄ　69/12　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	69/12		
Ｂ０１Ｄ　69/10　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	69/10		
Ｂ０１Ｄ　69/00　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	69/00		
Ｂ０１Ｄ　71/44　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	71/44		

請求項の数　6　（全11頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-108570(P2018-108570)
(22)出願日　平成30年6月6日(2018.6.6)
(65)公開番号　特開2019-209274(P2019-209274A)
(43)公開日　令和1年12月12日(2019.12.12)
審査請求日　令和2年12月14日(2020.12.14)

(73)特許権者　503376518
東芝ライフスタイル株式会社
神奈川県川崎市川崎区駅前本町２５番地１
(74)代理人　100076314
弁理士　蔦田 正人
(74)代理人　100112612
弁理士　中村 哲士
(74)代理人　100112623
弁理士　富田 克幸
(74)代理人　100163393
弁理士　有近 康臣
(74)代理人　100189393
弁理士　前澤 龍
(74)代理人　100203091

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　酸素富化膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、気体分離層と、前記気体分離層を支持する多孔質基材層と、前記気体分離層と前記多孔質基材層との間に中間層とを有する酸素富化膜の製造方法であって、
シロキサン結合を有する化合物を溶剤で希釈し、シリコーン系組成物を調製する工程と、
前記シリコーン系組成物を架橋反応させる工程と、
前記多孔質基材層に中間層組成物を塗布することにより中間層を積層する工程と、
前記中間層に、架橋反応後の前記シリコーン系組成物を塗布することにより気体分離層を積層する工程とを有する、酸素富化膜の製造方法。
【請求項２】
前記架橋反応により、前記シリコーン系組成物の２５℃における粘度を１Ｐａ・ｓ～５０Ｐａ・ｓに調整することを特徴とする、請求項１に記載の酸素富化膜の製造方法。
【請求項３】
前記架橋反応は、常温硬化、加熱硬化、エネルギー線硬化、及び電子線硬化からなる群より選択される１種又は２種以上を組合せた方法によるものであることを特徴とする、請求項１又は２に記載の酸素富化膜の製造方法。
【請求項４】
前記中間層が、ポリ（１－トリメチルシリル－１－プロピン）からなる、請求項１～３のいずれか１項に記載の酸素富化膜の製造方法。
【請求項５】

前記多孔質基材層の平均孔径が０．００１μｍ～１μｍである、請求項１～４のいずれか１項に記載の酸素富化膜の製造方法。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法により得られた酸素富化膜を用いて作製する、貯蔵庫の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の実施形態は、酸素富化膜の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
冷蔵庫などの貯蔵庫に貯蔵される食品などの貯蔵品の劣化要因として、空気中に存在する酸素による酸化がある。そこで、貯蔵容器の内部の空気をポンプなどの排気手段によって酸素富化膜（酸素分離膜）を通じて吸引することにより、高酸素濃度の空気が貯蔵容器の外部に排出され、貯蔵容器内の酸素濃度を低減させることで貯蔵品の酸化を抑えて貯蔵品の鮮度を維持することができる貯蔵庫が知られている。
【０００３】
このような貯蔵庫に用いられる酸素富化膜は、一般的に、シロキサン結合を有する化合物を含有するシリコーン系組成物に触媒などの反応促進剤を混合した混合液を多孔質基材層に塗布し、加熱して架橋させることにより硬化させている。
【０００４】
しかし、多孔質基材層上に直接シリコーン系組成物を塗布すると、多孔質基材層の孔部にシリコーン系組成物が含浸するため、均一な膜厚の気体分離層を形成するのが困難である。この問題を解決する方法として、気体分離層と多孔質基材層との間に、中間層を設けることが知られている。
【０００５】
また、酸素富化膜の気体分離能を向上させる方法としては、塗布するシリコーン系組成物の濃度を低くし、気体分離層の膜厚を薄くすることが挙げられる。
【０００６】
しかしながら、気体分離層の膜厚を薄くするために、シリコーン系組成物の濃度を低くすると粘度が下がり過ぎて、均一な膜厚の気体分離層を積層するのが困難な場合がある。
【０００７】
さらに、シリコーン系組成物の濃度を低くすると、中間層を構成する中間層組成物がシリコーン系組成物中の溶剤に溶け出し、中間層の表面が劣化するという問題があった。中間層の劣化によりその表面には微細な凹凸が形成されるため、その上に形成された気体分離層は膜厚にばらつきが生じ、膜厚の薄い個所に空気の透過が集中するため、優れた気体分離能が得られにくいという問題があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【文献】特開２０１５－６２８５６号公報
特開２００９－２０８０７９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は上記に鑑みてなされたものであり、シリコーン系組成物の濃度が低い場合であっても、中間層の表面を劣化させることなく、シリコーン系組成物を均一に塗布することができ、気体分離能に優れた酸素富化膜を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】

本実施形態の酸素富化膜の製造方法は、少なくとも、気体分離層と、前記気体分離層を支持する多孔質基材層と、前記気体分離層と前記多孔質基材層との間に中間層とを有する酸素富化膜の製造方法であって、シロキサン結合を有する化合物を溶剤で希釈し、シリコーン系組成物を調製する工程と、前記シリコーン系組成物を架橋反応させる工程と、前記多孔質基材層に中間層組成物を塗布することにより中間層を積層する工程と、前記中間層に、架橋反応後の前記シリコーン系組成物を塗布することにより気体分離層を積層する工程とを有するものである。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明の一実施形態に係る酸素富化膜を備える冷蔵庫を説明するための断面図。

【図２】図１の要部断面図。

【図３】本発明の一実施形態に係る酸素富化膜の模式断面図。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、一実施形態の酸素富化膜６２を備える冷蔵庫１について、図１～２に基づいて説明する。

【００１３】

（１）酸素富化膜６２を備える冷蔵庫１について

冷蔵庫１は、前面に開口する断熱箱体からなるキャビネット２を備える。キャビネット２は鋼板製の外箱３と合成樹脂製の内箱４との間に形成された断熱空間５に真空断熱材や発泡断熱材等の断熱材を有して構成されている。キャビネット２は内箱４の内側に複数の貯蔵空間が設けられており、貯蔵空間が断熱仕切壁６によって上下に区画されている。

【００１４】

断熱仕切壁６の上方の空間は、冷蔵温度帯（例えば、１～４℃）に冷却される貯蔵室であり、内部がさらに仕切壁７によって上下に区画されている。仕切壁７の上方には冷蔵室１０が設けられ、仕切壁７の下方には野菜室１２が設けられている。

【００１５】

冷蔵室１０の内部は、複数の棚板９によって上下に複数段に区画され、冷蔵室１０の背面に冷蔵室１０内の温度を測定する冷蔵温度センサ２５が設けられている。

【００１６】

冷蔵室１０の前面開口部には、ヒンジで枢支された回動式の冷蔵室扉１１が設けられている。野菜室１２の前面開口部は、引出し式の野菜室扉１３により閉塞されている。野菜室扉１３の庫内側には、貯蔵容器７０を保持する左右一対の支持枠が固着され、開扉動作とともに貯蔵容器７０が庫外に引き出されるように構成されている。野菜室１２の前面開口部の周縁部には、扉センサ２９が設けられ野菜室扉１３が開放状態にあるか閉塞状態にあるかを検知する。

【００１７】

野菜室１２内に設けられた貯蔵容器７０は、前方壁、後方壁７０ａ、左右側壁によって囲まれた有底の箱状の容器であり、上方に開口する上面開口部が設けられている。貯蔵容器７０の内部は野菜等の貯蔵品を収納する貯蔵空間Ｓ１が形成され、貯蔵容器７０の上面開口部より貯蔵品を出し入れするようになっている。貯蔵容器７０は、その上面開口部が蓋体７２によって開閉可能に閉塞されており、野菜室１２を循環する空気（風）の直接的な進入が抑制された閉塞容器を構成している。貯蔵容器７０の後方壁７０ａの下部には、開口部７０ｂが穿設されるとともに、開口部７０ｂの貯蔵空間Ｓ１側を、間隔をあけて覆うように設けられた風向板５２が設けられている。風向板５２は上方に行くほど前方へ傾斜しており、開口部７０ｂから吹き出す空気が貯蔵容器７０の天井面（つまり、蓋体７２）に向けて吹き出すようにこれを案内する。

【００１８】

断熱仕切壁６の下方の空間には、自動製氷機を備えた製氷室（不図示）と第１冷凍室１６とが左右に併設され、その下方に仕切板２２を介して第２冷凍室１７が設けられている。

【００１９】
製氷室、第１冷凍室１６及び第２冷凍室１７は、いずれも冷凍温度帯（例えば、－１７℃以下）に冷却される。第２冷凍室１７の背面には、第２冷凍室１７内の温度を測定するための冷凍温度センサ２６が設けられている。
【００２０】
製氷室、第１冷凍室１６、及び第２冷凍室１７の開口部は、野菜室１２と同様、引き出し式の扉１８，１９により閉塞されている。各扉１８，１９の裏面側に固着した左右一対の支持枠には貯蔵容器２０，２１が保持されており、開扉動作とともに該貯蔵容器２０，２１が庫外に引き出されるように構成されている。
【００２１】
冷蔵室１０及び野菜室１２の後部には、エバカバー２３で前後に仕切られた冷蔵冷却器室３２が設けられている。
【００２２】
冷蔵冷却器室３２には、冷蔵冷却器３０、冷蔵ファン３１、ドレインパン２７及び排気部９０が収納されている。冷蔵冷却器室３２は、ダクト３３によって冷蔵室１０と連結され、冷蔵冷却器３０が冷却した冷蔵冷却器室３２の空気を冷蔵ファン３１によってダクト３３を介して冷蔵室１０へ供給するようになっている。
【００２３】
ドレインパン２７は、冷蔵冷却器３０の下方に配置され、除霜運転時に冷蔵冷却器３０から生じる結露水（除霜水）を受ける。ドレインパン２７に溜まった結露水は、排水ホース２８を介してキャビネット２の背面下部に設けられた機械室３８に配置された蒸発皿４１へ排出する。
【００２４】
ドレインパン２７に溜まった結露水を機械室３８へ排出する排水ホース２８は、キャビネット２の背面壁に設けられた冷蔵冷却器室３２と機械室３８とを連通する挿通孔２ａに挿通され、冷蔵冷却器室３２から機械室３８へ引き出されている。
【００２５】
キャビネット２に設けられた挿通孔２ａは、挿通する排水ホース２８より口径が大きくなっている。そのため、挿通孔２ａに排水ホース２８を挿入した状態で、挿通孔２ａと排水ホース２８との間には、冷蔵冷却器室３２から機械室３８まで一続きに繋がった隙間が形成されている。つまり、挿通孔２ａと排水ホース２８との間に形成された隙間が、野菜室１２と機械室３８とを連通する通気孔２ｃとして機能する。
【００２６】
製氷室、第１冷凍室１６、及び第２冷凍室１７の後部には、エバカバー２４で前後に仕切られた冷凍冷却器室３６と、製氷室、第１冷凍室１６、及び第２冷凍室１７と冷凍冷却器室３６とを連結するダクト３７とが形成されている。冷凍冷却器室３６には、冷凍冷却器３４及び冷凍ファン３５が収納されており、冷凍冷却器３４が冷却した冷凍冷却器室３６の空気を冷凍ファン３５によってダクト３７を介して製氷室、第１冷凍室１６、及び第２冷凍室１７へ供給する。
【００２７】
冷蔵冷却器３０及び冷凍冷却器３４は、機械室３８に収納された圧縮機３９や凝縮器（不図示）とともに冷凍サイクルを構成する。冷凍サイクルでは、圧縮機３９から吐出された冷媒が不図示の切替弁によって冷蔵冷却器３０及び冷凍冷却器３４の一方に供給されることで所定温度に冷蔵冷却器３０及び冷凍冷却器３４が冷却される。
【００２８】
冷蔵冷却器３０は、冷蔵冷却器室３２の空気を冷却して、例えば、－１０～－２０℃の冷気を生成する。冷蔵冷却器室３２で生成された冷気は、冷蔵ファン３１の回転によって、ダクト３３を介して冷蔵室１０へ供給され、冷蔵室１０を冷却する。
【００２９】
冷蔵室１０を流れた冷気の一部は、仕切壁７の後部に設けられた吸込口から冷蔵冷却器室

３２へ戻り、残りの空気は仕切壁７に設けられた連通路７ａを通って野菜室１２の後方上部へ流れ込む。

【００３０】

野菜室１２に流れ込んだ冷気は、野菜室１２に設けられた貯蔵容器７０の外側を流れながら野菜室１２内を冷却することで、貯蔵容器７０の外側から間接的にその内部を冷却する。野菜室１２を流れた冷気は、吸込口から冷蔵冷却器室３２へ戻る。冷蔵冷却器室３２に戻った冷気は冷蔵冷却器３０と熱交換して再び冷却される。

【００３１】

冷凍冷却器３４は、冷凍冷却器室３６の空気を冷却して、例えば、－２０～－３０℃の冷気を生成する。生成した冷気は、冷凍ファン３５の回転によってダクト３７を介して製氷室、第１冷凍室１６及び第２冷凍室１７に供給され、これらの貯蔵室を冷却する。製氷室及び第１冷凍室１６を冷却した空気は、不図示の透孔を通って第２冷凍室１７へ流れ込み、第２冷凍室１７に供給された冷気と合流し、その後、第２冷凍室１７の背面に設けられた吸込口から冷凍冷却器室３６に戻り、冷凍冷却器３４と熱交換して再び冷却される。

【００３２】

（２）酸素分離モジュール６０について

このような構成の冷蔵庫１では、図１及び図２に示すように、酸素富化膜６２を備える酸素分離モジュール６０が、野菜室１２内、例えば、エバカバー２３で区画された冷蔵冷却器室３２の下方に貯蔵容器７０の後方壁７０ａと対向するように設けられている。

【００３３】

酸素分離モジュール６０は、箱形のケース６１の内部に酸素富化膜６２を備えたセル６３が設けられている。セル６３は、調整空間Ｓ３と、排気空間Ｓ４と、両空間Ｓ３，Ｓ４を仕切る酸素富化膜６２とで構成されている。なお、酸素分離モジュール６０は、ケース６１の内部に酸素富化膜６２の厚さ方向に複数のセル６３を重ねて設けてもよい。

【００３４】

酸素富化膜６２は、調整空間Ｓ３と排気空間Ｓ４との間に圧力差が生じると、高圧側の空気中の酸素が膜内部を拡散移動して低圧側の表面から離脱することで、高圧側の酸素濃度を低下させる。

【００３５】

セル６３に設けられた調整空間Ｓ３は、酸素富化膜６２に平行に近接して配置された隔壁との間に区画されたダクト状の空間であり、その一端に導入流路１９８が連結されている。導入流路１９８は、後述する排気部９０Ａと９０Ｂのそれぞれに接続された２本の送気流路９８が相互に合流してなる流路である。

【００３６】

調整空間Ｓ３の他端は、貯蔵容器７０の後方壁７０ａに設けられた開口部７０ｂと前後に対向する位置に開口し、この開口の周縁部を取り囲むようにゴム又はシリコーン等のゴム状弾性体からなるシール材６６が設けられている。

【００３７】

図１に示すような貯蔵容器７０を野菜室１２内に収納した状態において、シール材６６は開口部７０ｂを取り囲むように貯蔵容器７０の後方壁７０ａに当接する。これにより、貯蔵容器７０の開口部７０ｂと調整空間Ｓ３の先端とがシール材６６によって接続され、貯蔵空間Ｓ１の下部（貯蔵空間Ｓ１の高さ方向中央部より下側）においてケース６１内に設けられた調整空間Ｓ３と貯蔵容器７０の貯蔵空間Ｓ１とが連通する。

【００３８】

また、セル６３の排気空間Ｓ４には吸込流路１９７を接続する排気口６５が設けられている。

【００３９】

酸素分離モジュール６０は、排気部９０が接続されており、酸素富化膜６２を透過した貯蔵容器７０内部の空気を、排気部９０によって貯蔵容器７０の外部へ排気することで、貯蔵空間Ｓ１の酸素濃度を低減する。

【００４０】
排気部９０は、複数の排気手段、本実施形態では第１排気ポンプ９０Ａと第２排気ポンプ９０Ｂとを備える。
【００４１】
第１排気ポンプ９０Ａの出口流路９６と第２排気ポンプ９０Ｂの出口流路９６は、途中で合流して１つの庫外排気流路１９６となり、キャビネット２の背面壁に設けられた野菜室１２と機械室３８とを連通する挿通孔２ｂに挿通され、冷蔵冷却器室３２から機械室３８へ引き出されている。
【００４２】
第１排気ポンプ９０Ａと第２排気ポンプ９０Ｂは基本的な構成が共通するものであり、セル６３の排気空間Ｓ４の空気を吸込流路１９７及び入口流路９７を介して、排気ポンプ９０内のシリンダ室（不図示）へ取り込む吸気動作と、取り込んだ空気をシリンダ室から出口流路９６及び庫外排気流路１９６を介して機械室３８へ排出する排気動作とを繰り返す。
【００４３】
また、第１排気ポンプ９０Ａは、入口流路９７からシリンダ室へ空気を取り込む際に、駆動室（不図示）の空気を送気流路９８及び導入流路１９８を介して酸素分離モジュール６０の調整空間Ｓ３へ送り出す。
【００４４】
キャビネット２の背面上部には、冷蔵庫１の動作全般を制御する制御部５０が設けられている（図１参照）。制御部５０は、冷蔵温度センサ２５、冷凍温度センサ２６、扉センサ２９などの各種センサ等から入力される信号や、ＥＥＰＲＯＭ等の不揮発性記録媒体からなるメモリに記憶された制御プログラムに基づいて、冷蔵ファン３１、冷凍ファン３５、圧縮機３９、冷凍サイクルに設けられた切替弁（不図示）、排気ポンプ９０などの各種電気部品を制御することで、各室を所定温度に冷却したり、野菜室１２に設けた貯蔵容器７０内部の貯蔵空間Ｓ１の酸素濃度を低減したりする。
【００４５】
（３）酸素富化膜６２について
本実施形態に係る酸素富化膜６２は、図３に示すように、シロキサン結合を有する化合物を含有するシリコーン樹脂からなる気体分離層１０１と、気体分離層１０１を支持する多孔質基材層１０２とを有し、多孔質基材層１０２と気体分離層１０１との間には、中間層１０３を有する。
【００４６】
なお本明細書において、「シリコーン系組成物」とはシロキサン結合を有する化合物を含有し、架橋構造を形成しうる物質全般を指し、「シリコーン樹脂」とは、上記シリコーン系組成物が脱溶剤等により流動性を失ったもの全般を指し、架橋構造が形成されたものと形成されていないものの双方を含むものとする。
【００４７】
中間層１０３は、気体透過性が高いものであることが好ましく、そのような中間層１０３に用いられる中間層組成物としては、例えば、ポリ（１－トリメチルシリル－１－プロピン）を含有するものが挙げられ、モノマーやオリゴマー、溶剤、中間層に通常用いられる添加剤等を含んでいてもよい。
【００４８】
多孔質基材層１０２に形成された細孔の平均孔径は、特に限定されないが、０．００１μｍ～１μｍであることが好ましく、０．０１μｍ～０．１μｍであることがより好ましい。
【００４９】
本実施形態に係る酸素富化膜６２の製造方法は、特に限定されないが、例えば、シロキサン結合を有する化合物を溶剤で希釈し、シリコーン系組成物を調製する工程と、上記シリコーン系組成物を架橋反応させる工程と、多孔質基材層１０２に中間層組成物を塗布することにより中間層１０３を積層する工程と、中間層１０３に、架橋反応後の上記シリコーン系組成物を塗布することにより気体分離層１０１を積層する工程とを有するものとする

ことができる。
【００５０】
このように、シリコーン系組成物を中間層１０３に塗布する前に架橋反応させることにより、シリコーン系組成物の粘度が適度に大きくなるため、シリコーン系組成物のシロキサン結合を有する化合物の濃度が低い場合であっても、中間層１０３に均一に塗布することができる。膜厚の均一な気体分離層１０１が形成されることにより、膜全体で効率的に気体分離（気体透過）が行われるため、優れた気体分離能が得られる。
【００５１】
また、シリコーン系組成物としてシロキサン結合を有する化合物を溶剤で希釈した溶液を使用する場合に、シリコーン系組成物の増粘により、シリコーン系組成物による中間層１０３の表面の劣化を抑えることもできる。このメカニズムは定かではないが、溶液中でシロキサン結合を有する化合物が架橋反応することでシリコーン系組成物が増粘し、シリコーン系組成物の流動性が低下することで、中間層１０３を構成する中間層組成物のシリコーン系組成物に対する溶解性が悪くなるためと推測される。
【００５２】
また、架橋反応後の上記シリコーン系組成物を塗布する工程の後には、多孔質基材層１０２の変性を抑制する観点から、架橋反応をさせる工程を有していないことが好ましい。すなわち、上記シリコーン系組成物を塗布した後に架橋反応を行わない場合は、溶剤を揮発させることで、気体分離層１０１が中間層１０３を介して多孔質基材層１０２に固定される。その場合、溶剤を揮発させるために加熱してもよいが、加熱温度は、基材変性が起こらない温度以下であることが好ましく、使用する基材の種類によっても異なるが、例えば、５０℃～１２０℃であることが好ましく、８０℃～１００℃であることがより好ましい。１５０℃を超えると、多孔質基材層１０２が変性するおそれがあるからである。
【００５３】
上記シリコーン系組成物中のシロキサン結合を有する化合物の濃度は、特に限定されないが、気体分離層１０１の膜厚を薄くする観点から、０．１～５質量％であることが好ましく、０．５～２質量％であることがより好ましい。
【００５４】
上記シリコーン系組成物を架橋反応させる方法は、特に限定されないが、常温硬化、加熱硬化、エネルギー線硬化、電子線硬化などの方法が挙げられ、これらを単独で用いても良く、２種以上組み合わせて用いても良い。
【００５５】
上記シリコーン系組成物には、架橋反応させる方法に応じて反応促進剤を配合することができる。ここで、反応促進剤とは、架橋剤、触媒、ラジカル開始剤等の、シリコーン系組成物の架橋反応を促進する物質全般を指し、２種以上を併用してもよい。
【００５６】
架橋剤としては、これらに限定されないが、例えばトリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシシラン、テトラエトキシシシラン、テトラブトキシシシラン等のシラン系架橋剤が挙げられる。
【００５７】
触媒としては、付加反応や脱アルコール縮合反応に通常使用される、白金触媒等の金属触媒が使用可能である。
【００５８】
ラジカル開始剤としては、アシル系有機過酸化物やアルキル系有機過酸化物等の有機過酸化物やアゾ化合物等が使用可能である。
【００５９】
また、シリコーン系組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、シロキサン構造を有していないモノマーやプレポリマー、さらには酸素富化膜を形成する組成物に対して、通常用いられる添加剤を含有していてもよい。
【００６０】

上記架橋反応の反応条件は、架橋反応させる方法や使用するシロキサン結合を有する化合物に応じて適宜選択すればよく、これらに限定されるものではないが、常温硬化による場合には、常温で架橋反応を進行させ得る架橋剤や触媒を反応促進剤として使用し常温で放置すればよく、加熱硬化による場合には、加熱が必要な触媒を反応促進剤として使用し、例えば１００℃～１５０℃に加熱すればよく、エネルギー線硬化や電子線硬化による場合には、ラジカル開始剤を反応促進剤として使用し、紫外線等のエネルギー線を例えば１，０００ｍＪ／ｃｍ^2～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}や電子線を例えば１０ｋＧｙ～１００ｋＧｙで照射すればよい。

【００６１】

架橋反応後の上記シリコーン系組成物の２５℃における粘度は、特に限定されないが、中間層の表面を劣化させず、均一塗布性に優れる観点から、１Ｐａ・ｓ～５０Ｐａ・ｓであることが好ましく、１０Ｐａ・ｓ～３０Ｐａ・ｓであることがより好ましい。また、粘度が上記範囲内である場合、十分に架橋反応が進んでおり、シリコーン系組成物を中間層１０３に塗布した後に架橋反応を行わなくても十分な強度が得られやすい。ここで本明細書において、「粘度」とは、円錐平板型回転粘度計を用いて、回転数１００ｒｐｍで測定した値とする。

【００６２】

上記溶剤としては、特に限定されないが、シリコーン系組成物や反応促進剤などの溶解性や、溶剤の揮発性の観点から、ヘキサン、オクタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類や、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類であることが好ましい。

【００６３】

架橋反応後の上記シリコーン系組成物を塗布する方法は特に限定されず、ダイコーターやロールコータを用いたコーター塗布、刷毛塗り、浸漬、流し込み等の方法を適宜用いることができる。

【００６４】

（４）冷蔵庫１の減酸素運転の実行について

貯蔵容器７０の内部の酸素濃度を低減する減酸素運転を実行するには、扉センサ２９によって野菜室扉１３が閉扉状態にあることを検出している時に、排気部９０を動作させる。

【００６５】

具体的には、排気部９０を構成する第１排気ポンプ９０Ａと第２排気ポンプ９０Ｂを動作させる。第１排気ポンプ９０Ａ及び第２排気ポンプ９０Ｂが動作すると、酸素分離モジュール６０の排気空間Ｓ４の空気は、排気口６５から吸込流路１９７を介して第１排気ポンプ９０Ａ及び第２排気ポンプ９０Ｂのシリンダ室へ取り込まれ、シリンダ室から庫外排気流路１９６を介して機械室３８へ排出される。

【００６６】

これにより、排気空間Ｓ４が酸素富化膜６２を挟んで対向する調整空間Ｓ３より低圧になるため、調整空間Ｓ３の酸素が酸素富化膜６２を透過して排気空間Ｓ４へ移動し、調整空間Ｓ３の酸素濃度が低下する。

【００６７】

また、第１排気ポンプ９０Ａ及び第２排気ポンプ９０Ｂの動作に伴って、各ポンプ９０Ａ，９０Ｂの駆動室の空気が、送気流路９８及び導入流路１９８を介して酸素分離モジュール６０に設けられたセル６３の調整空間Ｓ３へ供給される。

【００６８】

調整空間Ｓ３へ供給された空気は、酸素が排気空間Ｓ４へ排出されながら酸素富化膜６２に沿って流れることで酸素濃度が低下し、その後、貯蔵容器７０の後方壁７０ａに設けられた開口部７０ｂから貯蔵空間Ｓ１へ供給される。

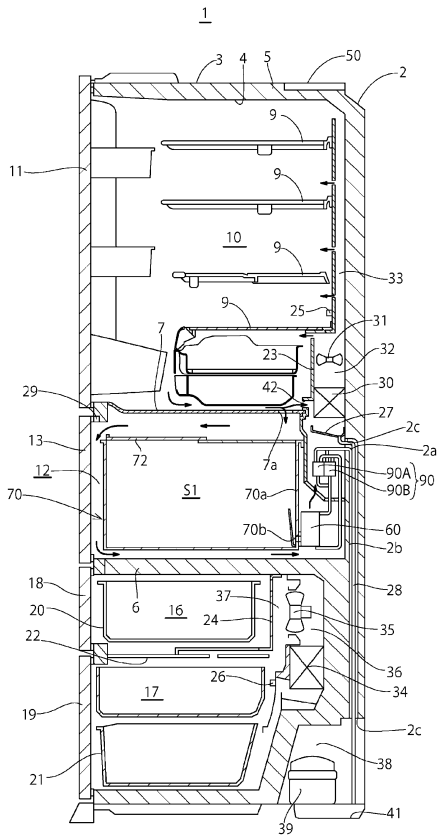
【００６９】

これにより、貯蔵空間Ｓ１の酸素濃度が低下して、貯蔵空間Ｓ１に収納した貯蔵品の酸化を抑えて貯蔵品の鮮度を維持することができる。

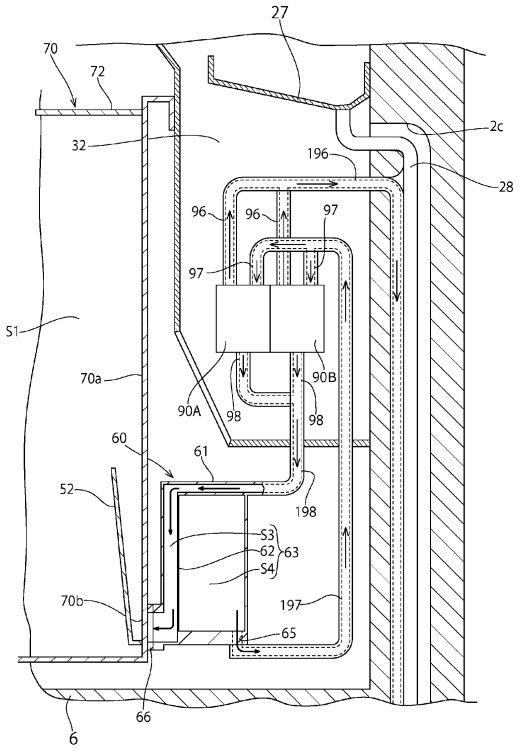
【００７０】
そして、第１排気ポンプ９０Ａ及び第２排気ポンプ９０Ｂの動作を開始してから所定時間が経過する等の所定の終了条件を満たすと、第１排気ポンプ９０Ａ及び第２排気ポンプ９０Ｂを停止して減酸素運転を終了する。
【００７１】
以上、本発明の実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することを意図していない。これらの実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の趣旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これらの実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。
【符号の説明】
【００７２】
１…冷蔵庫、２…キャビネット、１０…冷蔵室、１２…野菜室、３０…冷蔵冷却器、３１…冷蔵ファン、３２…冷蔵冷却器室、６０…酸素分離モジュール、６１…ケース、６２…酸素富化膜、６３…セル、６５…排気口、６６…シール材、７０…貯蔵容器、７０ａ…後方壁、７０ｂ…開口部、９０…排気部、９０Ａ…第１排気ポンプ、９０Ｂ…第２排気ポンプ、９６…出口流路、９７…入口流路、９８…送気流路、１９６…庫外排気流路、１９７…排気流路、１９８…導入流路、Ｓ１…貯蔵空間、Ｓ３…調整空間、Ｓ４…排気空間、１０１…気体分離層、１０２…多孔質基材層、１０３…中間層

【図面】

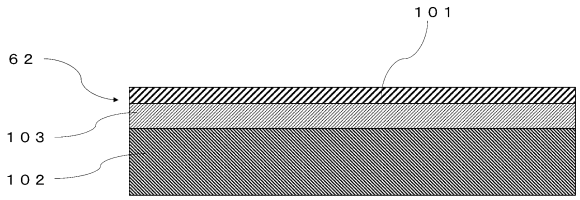
【図１】


1
3
4
5
50
2
9
11
10
33
25
31
7
23
32
29
42
30
27
2c
13
72
7a
2a
12
S1
90A
90B
90
70
70a
70b
60
2b
18
6
16
37
28
20
24
35
22
26
36
17
34
19
2c
21
38
39
41

【図２】


27
70
72
2c
32
196
28
96
96
97
97
S1
70a
90B
90A
98
98
60
61
52
198
S3
62
63
S4
70b
197
65
66
6

【図３】


１０１
６２
１０３
１０２

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｆ２５Ｄ　23/00　(2006.01)　　Ｆ２５Ｄ　23/00　３０２Ｚ

弁理士　水鳥 正裕
(72)発明者　冨田 篤志
神奈川県川崎市川崎区駅前本町２５番地１　東芝ライフスタイル株式会社内
(72)発明者　品川 英司
神奈川県川崎市川崎区駅前本町２５番地１　東芝ライフスタイル株式会社内
(72)発明者　小林 大謹
神奈川県川崎市川崎区駅前本町２５番地１　東芝ライフスタイル株式会社内
(72)発明者　中野 太陽
神奈川県川崎市川崎区駅前本町２５番地１　東芝ライフスタイル株式会社内
審査官　相田 元

(56)参考文献
特開２００９－２０８０７９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１４４７９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９６８２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１３６２１２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０３０５２２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２１４３１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２７８５２５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２１６６２３（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４６０２９２２（ＵＳ，Ａ）
特開２００７－０４０５７８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２１６６６７（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０７９３０４１８（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｄ　５３／２２
Ｂ０１Ｄ　６１／００－７１／８２
Ｃ０２Ｆ　１／４４
Ｆ２５Ｄ　２３／００