

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5700548号
(P5700548)

(45) 発行日 平成27年4月15日(2015. 4. 15)

(24) 登録日 平成27年2月27日(2015. 2. 27)

(51) Int.Cl.	F 1
C O 1 B 33/12 (2006.01)	C O 1 B 33/12 Z
F 1 6 L 59/02 (2006.01)	F 1 6 L 59/02

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-125496 (P2011-125496)	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成23年6月3日(2011. 6. 3)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2012-250882 (P2012-250882A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成24年12月20日(2012. 12. 20)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成26年5月23日(2014. 5. 23)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100133307
			弁理士 西本 博之
		(72) 発明者	新納 英明
			岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形体、被包体及び成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカを含み、平均粒子径 D_s が 5 nm 以上 30 nm 以下である小粒子と、シリカを含み、平均粒子径 D_L が 40 nm 以上 60 μ m 以下である大粒子とを含有し、

細孔を有しており、

細孔径が 0.003 μ m 以上 150 μ m 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.003}$ に対する、細孔径が 0.1 μ m 以上 150 μ m 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.1}$ の割合 $R_{0.1}$ が 50% 以上 85% 以下であり、

前記 $V_{0.1}$ が 0.2 mL/g 以上 3 mL/g 以下であり、

30℃における熱伝導率が 0.05 W/m・K 以下である成形体。

10

【請求項2】

赤外線不透明化粒子を含有し、800℃における熱伝導率が 0.15 W/m・K 以下である、請求項1に記載の成形体。

【請求項3】

前記赤外線不透明化粒子の平均粒子径が 0.5 μ m 以上 30 μ m 以下であり、前記赤外線不透明化粒子の含有率が、成形体の全質量を基準として、0.1質量%以上 39.5質量%以下である、請求項2に記載の成形体。

【請求項4】

ナトリウムを含有し、前記ナトリウムの含有量が、成形体の全質量を基準として、0.005質量%以上 3質量%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の成形体。

20

【請求項 5】

鉄を含有し、前記鉄の含有量が、成形体の全質量を基準として、0.005質量%以上6質量%以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載の成形体。

【請求項 6】

無機繊維を含有し、前記無機繊維の含有量が、成形体の全質量を基準として、0.1質量%以上50質量%以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の成形体。

【請求項 7】

前記無機繊維が生体溶解性を有する、請求項6に記載の成形体。

【請求項 8】

ゲルマニウムを含有し、前記ゲルマニウムの含有量が、成形体の全質量を基準として、10ppm以上1000ppm以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の成形体。

10

【請求項 9】

外被材と、

該外被材に収容された請求項1～8のいずれか一項に記載の成形体と、
を備える被包体。

【請求項 10】

前記外被材が無機繊維を含む、請求項9に記載の被包体。

【請求項 11】

前記外被材が樹脂フィルムである、請求項9に記載の被包体。

20

【請求項 12】

請求項1～8のいずれか一項に記載の成形体の製造方法であって、

シリカを含み、平均粒子径 D_s が5nm以上30nm以下である小粒子と、シリカを含み、平均粒子径 D_L が40nm以上60 μ m以下である大粒子と、を混合し、無機混合物を得る工程と、前記無機混合物を成形体のかさ密度が0.25g/cm³以上2.0g/cm³以下になるように成形する工程と、を有する、成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成型体、被包体及び成形体の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

室温での空気分子の平均自由行程は約100nmである。従って、直径100nm以下の空隙を有する多孔質体内では、空気による対流や伝導による伝熱が抑制されるため、このような多孔質体は優れた断熱作用を示す。

【0003】

この断熱作用の原理に従い、超微粒子は熱伝導率が低く断熱材に適していることが知られている。例えば、特許文献1には、シリカの超微粉末を多孔体に単独で成形した断熱材が記載されており、この断熱材のかさ密度は0.2～1.5g/cm³、BET比表面積は15～400m²/g、平均粒子径は0.001～0.5 μ m、積算総細孔容積は0.3～4cm³/gであり、平均細孔径1 μ m以下である細孔の積算細孔容積は成形体中の積算細孔容積の70%以上かつ平均細孔径0.1 μ m以下である細孔の積算細孔容積は成形体中の積算細孔容積の10%以上である。特許文献2には、リング内径が0.1 μ m以下となるようにリング状又はらせん状に会合した超微粒子によって、輻射吸収散乱材料等からなる粒子を被覆して多孔体被覆粒子を形成し、これを無機繊維又は多孔体被覆粒子と同様に形成された多孔体被覆繊維と混合して、断熱材前駆体の粉体とし、この前駆体を加圧成形して断熱材を製造する方法が記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献1】特開2007-169158号公報

【特許文献2】特許4367612号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構、平成17年度～18年度成果報告書 エネルギー使用合理化技術戦略的開発 エネルギー使用合理化技術実用化開発 「ナノ多孔・複合構造を持つ超低熱伝導材料の実用化開発」

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献1に記載されているように、超微粒子を主成分とする断熱材前駆体は、加圧成形した後、圧力を開放した時に、成形体が大きく膨張しやすい傾向がある。この膨張はスプリングバックと呼ばれている。特許文献1記載のシリカ成形体のように、超微粉末を主成分とする超微粒子を加圧成形した成形体には、スプリングバックが発生し、場合によっては成形欠陥が発生するという問題がある。確かに微細多孔構造は、断熱材の熱伝導を小さくするのに寄与するが、加圧成形時の空気抜きが不十分であると、スプリングバックが発生しやすい。特許文献2の断熱材には、非特許文献1に開示されているように、加圧成形時にプレス面に対して垂直な面に亀裂状の成形欠陥が発生する。このような成形欠陥が断熱材に存在すると、断熱材が破損する恐れがあるばかりか、断熱性能も低下するため製品として扱えず、歩留まりが低下するので好ましくない。また、超微粒子を主成分とする断熱材は、加圧成形した後、ラミネーションが発生しやすい傾向もある。ラミネーションとは、加圧成形をして得られた成形品について、主に厚み方向において2層以上に剥離してしまう現象のことをいう。このような層剥離が発生すると、製品として扱えず、歩留まりが低下するので好ましくない。

【0007】

一方、断熱材前駆体中に含まれる超微粒子の量を減らしてスプリングバックを小さくしたりラミネーションを抑制したりすることで、成形欠陥の発生抑制が可能ではあるものの、スプリングバックやラミネーション防ぐレベルにまで超微粒子量を減らすと、断熱材としての使用に障害が出るほど断熱性能が低下してしまう。

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、スプリングバックやラミネーションを抑制可能であり、且つ十分な断熱性能を示す成形体を提供することを目的とする。また、上記成形体が外被材に収容された被包体及び成形体の製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔がスプリングバックの起こり易さに影響することを発見した。さらに、細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の積算細孔容積が特定の範囲であるものは、成形欠陥の発生が少ないことを発見し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0010】

本発明の成形体は、シリカを含み、細孔を有しており、細孔径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.003}$ に対する、細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.1}$ の割合 $R_{0.1}$ が50%以上85%以下であり、 $V_{0.1}$ が 0.2mL/g 以上 3mL/g 以下であり、 30°C における熱伝導率が $0.05\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以下である。このような成形体であれば、スプリングバックやラミネーションを抑制可能であるため成形欠陥の発生が少なく、なおかつ十分な断熱性能を示すことが可能である。

【0011】

本発明の成形体で、赤外線不透明化粒子を含有する成形体は、 800°C における熱伝導

10

20

30

40

50

率が $0.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下であることが好ましい。

【0012】

上記本発明の成形体に含まれる赤外線不透明化粒子の平均粒子径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、赤外線不透明化粒子の含有率が、成形体の全質量を基準として、 0.1 質量%以上 39.5 質量%以下であることが好ましい。

【0013】

本発明の成形体はナトリウム (Na) を含有し、ナトリウム (Na) の含有量が、成形体の全質量を基準として、 0.005 質量%以上 3 質量%以下であることが好ましい。

【0014】

本発明の成形体は鉄 (Fe) を含有し、鉄 (Fe) の含有量が、成形体の全質量を基準として、 0.005 質量%以上 6 質量%以下であることが好ましい。

10

【0015】

本発明の成形体は無機繊維をさらに含有し、無機繊維の含有量が、成形体の全質量を基準として、 0.1 質量%以上 50 質量%以下であることが好ましい。

【0016】

上記本発明の成形体に含まれる無機繊維は、生体溶解性を有することが好ましい。

【0017】

本発明の成形体はゲルマニウム (Ge) を含有し、ゲルマニウム (Ge) の含有量が、成形体の全質量を基準として、 10 ppm 以上 1000 ppm 以下であることが好ましい。

20

【0018】

本発明の被包体は、外被材と、外被材に収容された上記成形体と、を備える。このような被包体は、本発明の成形体の優れた特徴を備えているだけでなく、成形体よりも取り扱いがより容易であるため、施工性にも優れる。

【0019】

上記本発明の被包体において、外被材は無機繊維を含むことが好ましい。

【0020】

上記本発明の被包体において、外被材は樹脂フィルムであることが好ましい。

【0021】

上記本発明の成形体の製造方法は、シリカを含み、平均粒子径 D_s が 5 nm 以上 30 nm 以下である小粒子と、シリカを含み、平均粒子径 D_L が 40 nm 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下である大粒子と、を混合し、無機混合物を得る工程と、無機混合物を成形体のかさ密度が 0.25 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下になるように成形する工程と、を有している。本製造方法によれば、スプリングバックやラミネーションを抑制可能であり、成形欠陥の発生が少なく、且つ十分な断熱性能を示す成形体を製造することができる。

30

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、スプリングバックやラミネーションを抑制可能であり、成形欠陥の発生が少なく、且つ十分な断熱性能を示す成形体を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

40

【0023】

【図1】本発明の一実施形態に係る被包体の断面模式図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る成形体が含有する小粒子及び大粒子の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0025】

50

〔1〕成形体

本実施形態の成形体は、シリカを含み、細孔を有しており、細孔径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.003}$ に対する、細孔径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.1}$ の割合 $R_{0.1}$ が 50% 以上 85% 以下であり、 $V_{0.1}$ が 0.2mL/g 以上 3mL/g 以下であり、 30°C における熱伝導率が $0.05\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以下である。なお、 $R_{0.1}$ は、 $(V_{0.1}/V_{0.003})\times 100$ と表してもよい。

【0026】

〔1-1〕シリカ

成形体中のシリカの含有率が 50% 質量%以上であると、固体伝導による伝熱が小さいため、断熱材用途の場合は好ましい。シリカの含有率が成形体の 75% 質量%以上であると、シリカ粒子同士の付着力が増して、成形体の原料である無機混合物の飛散が少なくなるためより好ましい。なお、本明細書中、シリカとは、組成式 SiO_2 で表される成分からなる成分の他、 SiO_2 を含む材料を指し、 SiO_2 に加えて金属成分等、他の無機化合物を含有する組成物を包含する。シリカは、純粋な二酸化ケイ素に加えて、 Si 及び種々の他元素との塩や複酸化物を含有してもよいし、水酸化物のような含水酸化物を含有してもよいし、シラノール基を有していてもよい。成形体中のシリカは、結晶質であっても、非晶質であっても、それらの混合体であってもよいが、断熱材用途の場合は非晶質であると、断熱材中の固体伝導による伝熱が小さく、断熱性能が向上するため、好ましい。

【0027】

成形体の用途によっては、成形体がシリカ粒子以外の材料を含有してもよい。シリカ粒子以外の材料については後で詳述するが、成形体がシリカ粒子以外の材料を含有する場合、シリカ粒子の含有量は、成形体の全質量を基準として 50% 質量%以上 99.9% 質量%以下であることが好ましい。シリカ粒子の含有量が 50% 質量%以上 97.5% 質量%以下で無機繊維や赤外線不透明化粒子を含有する成形体は、高い温度での断熱性能の向上といった効果がより好適にあらわれ、より好ましい。含有量が 60% 質量%以上 97.5% 質量%以下であると、成形体のかさ密度がより小さいため、さらに好ましい。

【0028】

シリカ粒子の粒子径は、成形体の熱伝導率や細孔容積に影響し、シリカ粒子の固体伝導の観点から、シリカ粒子の平均粒子径は 5nm 以上 $80\mu\text{m}$ 未満であることが好ましく、 10nm 以上 $50\mu\text{m}$ 未満であることがより好ましく、 10nm 以上 $30\mu\text{m}$ 未満であることがさらに好ましい。なお、本明細書中、平均粒子径とは、粒子 1000 個を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し、その等面積円相当径を求めて数平均を算出することにより得られる粒子径を言う。

【0029】

〔1-2〕無機繊維

成形体は無機繊維を含有することが好ましい。無機繊維を含有すると、加圧成形において、成形体からの粒子の脱落が少なく、生産性が高いという利点を有する。本明細書中、無機繊維とは、平均太さに対する無機繊維の平均長さの比(アスペクト比)が 10 以上であるものをいう。アスペクト比は 10 以上であることが好ましく、成形体の作製時において、小さい圧力で成形を可能とし、成形体の生産性を向上させる観点から 50 以上がより好ましく、成形体の曲げ強度の観点から 100 以上がさらに好ましい。無機繊維のアスペクト比は、FE-SEMにより測定した無機繊維 1000 本の太さ及び長さの平均値から求めることができる。無機繊維は成形体中で単分散して混合されていることが好ましいが、無機繊維が互いに絡まった状態や、複数の無機繊維が同一方向で揃った束の状態でもかまわない。また、単分散状態において、無機繊維の向きが同一方向で揃った状態であってもかまわないが、熱伝導率を小さくする観点から、無機繊維は、伝熱方向に対して垂直方向に配向していることが好ましい。

【0030】

無機繊維の例を示すと、ガラス長繊維(フィラメント)($\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2$

10

20

30

40

50

$\text{O}_3 - \text{CaO}$)、グラスウール ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$)、耐アルカリガラス繊維 ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$)、ロックウール (バサルトウール) ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$)、スラグウール ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$)、セラミックファイバー (ムライト繊維) ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$)、シリカ繊維 (SiO_2)、アルミナ繊維 ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$)、チタン酸カリウム繊維、アルミナウiskカー、炭化ケイ素ウiskカー、窒化ケイ素ウiskカー、炭酸カルシウムウiskカー、塩基性硫酸マグネシウムウiskカー、硫酸カルシウムウiskカー (セッコウ繊維)、酸化亜鉛ウiskカー、ジルコニア繊維、炭素繊維、黒鉛ウiskカー、フォスフェート繊維、AES (Alkaline Earth Silicate) ファイバー ($\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$)、天然鉱物のウォラストナイト、セピオライト、アタパルジャイト、ブルーサイトを挙げることができる。

10

【0031】

無機繊維の中でも、特に人体にとって安全である生体溶解性のAESファイバー (Alkaline Earth Silicate Fiber) を用いることが好ましい。AESファイバーとしては、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ 系の無機質のガラス (無機高分子) が挙げられる。

【0032】

無機繊維の平均太さは飛散を防ぐ観点で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。断熱材の場合は固体伝導による伝熱を押さえる観点で $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。無機繊維の平均太さは、FE-SEMにより、無機繊維1000本の太さを求めて、これを平均して求めることができる。

20

【0033】

断熱用途の場合、成形体中の無機繊維の含有量は、成形体からの粉体の脱離抑制の観点で成形体全体の質量に対して0.1質量%以上が好ましく、熱伝導率が $0.05\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下とする観点で50質量%以下であることが好ましい。

【0034】

シリカ粒子、赤外線不透明化粒子との混合の容易さの観点から、無機繊維の含有量は0.2質量%以上40質量%以下であることがより好ましく、かさ密度が小さくなる観点から0.2質量%以上20質量%以下であることがさらに好ましい。

【0035】

30

[1-3] 赤外線不透明化粒子

成形体は、赤外線不透明化粒子を含有することが、高い温度での断熱性能を要する場合は、好ましい。赤外線不透明化粒子とは、赤外線を反射、散乱又は吸収する材料からなる粒子を指す。成形体に赤外線不透明化粒子が混合されていると、輻射による伝熱が抑制されるため、特に 200°C 以上の高い温度領域での断熱性能が高い。

【0036】

赤外線不透明化粒子の例として、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、二酸化チタン、鉄チタン酸化物、酸化鉄、酸化銅、炭化ケイ素、金鉱石、二酸化クロム、二酸化マンガ、グラファイトなどの炭素質物質、炭素繊維、スピネル顔料、アルミニウムの粒子、ステンレス鋼の粒子、青銅の粒子、銅/亜鉛合金の粒子、銅/クロム合金の粒子を挙げることができる。従来、赤外線不透明物質として知られる上記の金属粒子又は非金属粒子を、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

40

【0037】

赤外線不透明化粒子としては、特に、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、二酸化チタン又は炭化ケイ素が好ましい。赤外線不透明化粒子の組成はFE-SEM EDXにより求められる。

【0038】

赤外線不透明化粒子の平均粒子径は、 200°C 以上での断熱性能の観点で $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、固体伝導の抑制による 200°C 未満での断熱性能の観点で $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、赤外線不透明化粒子の平均粒子径は、シリカ粒子と同じ方法

50

により求められる。無機繊維やシリカ粒子のサイズにもよるが、シリカ粒子が $5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の場合、シリカ粒子との混合の容易さの観点で赤外線不透明化粒子の平均粒子径は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが、より好ましい。

【0039】

成形体中の赤外線不透明化粒子の含有量は、 $0.1\text{ 質量}\%$ 以上 $39.5\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。赤外線不透明化粒子の含有率が $39.5\text{ 質量}\%$ より大きいと、固体伝導による伝熱が大きいと、 200°C 未満での断熱性能が低い傾向がある。 200°C 以上の断熱性能を向上させるためには、赤外線不透明化粒子の含有量は、 $0.5\text{ 質量}\%$ 以上 $35\text{ 質量}\%$ 以下がより好ましく、 $1\text{ 質量}\%$ 以上 $30\text{ 質量}\%$ 以下がさらに好ましい。シリカと赤外線不透明化粒子とを含有する成形体は、成形体の原料である粉体を調製する際、粉体中の赤外線不透明化粒子のみが含有する元素を蛍光X線分析法（XRF）で分析したり、赤外線不透明化粒子のみが含有する結晶構造を粉末X線回折（XRD）で分析したりすることで、粉体の混合状態の品質管理の指標として使用可能である。赤外線不透明化粒子の組成によっては黒色等に着色しているものもあるが、赤外線不透明化粒子が着色していると、目視で混合具合を確認できるという効果もある。

10

【0040】

赤外線不透明化粒子の含有量は、例えば、赤外線不透明化粒子の組成を FE-SEM EDX に測定し、赤外線不透明化粒子のみが含有する元素を蛍光X線分析法により定量することで、求めることができる。

【0041】

20

[1-4] 積算細孔容積

成形体は、細孔径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.1}$ の割合 $R_{0.1}$ が、細孔径が $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下である細孔の積算細孔容積 $V_{0.003}$ に対して 50% 以上 85% 以下であり、さらに $V_{0.1}$ は 0.2 mL/g 以上 3 mL/g 以下である。積算細孔容積は、後述する水銀圧入法により測定した値により定義される。 $R_{0.1}$ が 50% 未満であると成形欠陥が発生しやすい傾向があり、 85% 超であると断熱性能が低い傾向がある。 $V_{0.1}$ が 0.2 mL/g 未満であると断熱性能が低い傾向があり、 3 mL/g 超であると成形欠陥が発生しやすい傾向がある。なお、このとき $V_{0.003}$ は 0.5 mL/g 以上 3.8 mL/g 以下であることが好ましい。

【0042】

30

この理由は定かではないが、成形体に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔径が上記割合で存在し、且つ上記範囲の積算細孔容積であることにより、粒子間に取り込まれる空気が抜けやすくなり、その結果スプリングバックやラミネーションが抑制されると本発明者は推定している。成形体の成形欠陥や寸法変化を抑制する観点から、 $R_{0.1}$ が、成形体の全細孔容積に対して 50% 以上 80% 以下が好ましく、 52% 以上 78% 以下がより好ましく、 54% 以上 76% 以下がさらに好ましい。 $V_{0.1}$ は、 0.25 mL/g 以上 2.8 mL/g 以下が好ましく、 0.25 mL/g 以上 2.6 mL/g 以下がより好ましく、 0.25 mL/g 以上 2.4 mL/g 以下がさらに好ましい。なお、 $V_{0.003}$ は、 0.5 mL/g 以上 3.8 mL/g 以下が好ましく、 0.5 mL/g 以上 3.5 mL/g 以下がより好ましく、 0.6 mL/g 以上 3.0 mL/g 以下がさらに好ましい。

40

【0043】

[1-5] 熱伝導率

成形体は、 30°C における熱伝導率が $0.05\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下である。断熱性能の観点から、熱伝導率は $0.045\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下が好ましく、 $0.040\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下がより好ましく、 $0.037\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下がさらに好ましい。成形体が赤外線不透明化粒子を含む場合は、 800°C における熱伝導率が $0.15\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることが好ましく、 $0.14\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることがより好ましく、 $0.13\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることがさらに好ましい。熱伝導率の測定方法は、後述する。

【0044】

無機繊維、赤外線不透明化粒子を混合する場合、その混合量が過剰であると断熱性が低

50

下する場合があるため、熱伝導率を測定し、確認しながら適宜調製することが好ましい。例えば、シリカに平均繊維径が $12\text{ }\mu\text{m}$ 、平均長さが 5 mm の無機繊維を混合する場合、無機繊維の混合量は $30\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。例えば、シリカに平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ の赤外線不透明化粒子を混合する場合、赤外線不透明化粒子の混合量は $23\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。また、熱伝導率の小さい材料からなる無機繊維や赤外線不透明化粒子を選択して使用すると、熱伝導率が $0.05\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の成形体を得やすい傾向がある。

【0045】

[1-6] Na、Ge、Feの含有量

成形体は、粒子同士の付着力を高め、成形体からの粒子の脱離を少なくする観点から、成形体の全質量を基準としてNaの含有量が $0.005\text{ 質量}\%$ 以上 $3\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $0.005\text{ 質量}\%$ 以上 $2\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $0.005\text{ 質量}\%$ 以上 $1.5\text{ 質量}\%$ 以下であることがさらに好ましい。同様に、Geの含有量が 10 ppm 以上 1000 ppm 以下であることが好ましく、 20 ppm 以上 900 ppm 以下であることがより好ましく、 20 ppm 以上 800 ppm 以下であることがさらに好ましい。また、同様に、Feの含有量が $0.005\text{ 質量}\%$ 以上 $6\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $0.005\text{ 質量}\%$ 以上 $3\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $0.005\text{ 質量}\%$ 以上 $2\text{ 質量}\%$ 以下であることがさらに好ましい。成形体におけるNa、Ge、Feの含有量は、XRF（蛍光X線分析）により定量することができる。成形体は不純物としてアルミニウム（Al）、リン（P）、硫黄（S）、塩素（Cl）、ニッケル（Ni）を含んでいてもかまわない。

【0046】

[2] 成形体の製造方法

本実施形態の成形体の製造方法は、シリカを含み、平均粒子径 D_s が 5 nm 以上 30 nm 以下である小粒子と、シリカを含み、平均粒子径 D_L が 40 nm 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下である大粒子と、を混合し、無機混合物を得る工程と、無機混合物を成形体のかさ密度が 0.25 g/cm^3 以上 2.0 g/cm^3 以下になるように成形する工程と、を有する。

【0047】

[2-1] シリカ粒子

シリカ粒子の具体例としては、下記のもの挙げられる。
「シリカ」や「石英」と呼ばれるケイ素の酸化物。
ケイ素の部分酸化物。
シリカアルミナやゼオライトのようなケイ素の複合酸化物。
Na、Ca、K、Mg、Ba、Ce、B、Fe及びAlのいずれかのケイ酸塩（ガラス）。
ケイ素以外の元素の酸化物、部分酸化物、塩又は複合酸化物（アルミナやチタニア等）と、ケイ素の酸化物、部分酸化物、塩又は複合酸化物との混合体。
SiCやSiNの酸化物。

【0048】

成形体を断熱材とする場合、使用される温度においてシリカ粒子が熱的に安定であることが好ましい。具体的には、断熱材の使用最高温度において1時間保持したときに、シリカ粒子の重量が 10% 以上減少しないことが好ましい。また、シリカ粒子は耐水性を有することが好ましい。具体的には、 25°C の水 100 g に対するシリカ粒子の溶解量が 0.1 g 未満であることが好ましく、 0.01 g 未満であることがより好ましい。

【0049】

シリカ粒子の比重は、成形体を断熱材とする場合、 2.0 以上 4.0 以下であることが好ましい。 2.0 以上 3.0 以下であると、成形体のかさ密度が小さいためより好ましく、 2.0 以上 2.5 以下であるとさらに好ましい。ここで、シリカ粒子の比重は、ピクノメーター法により求まる真比重を指す。

【0050】

10

20

30

40

50

成形体はシリカ粒子を一種のみ含有してもよいし、2種類以上を含んでもよい。特に粒子径の異なる2種類の粒子、例えばシリカからなる小粒子と大粒子を含有すると熱伝導率や積算細孔容積を調整しやすくなるので、好ましい。上述したように、直径100nm以下の空隙を有する多孔質体は、熱伝導率が低く断熱材に適していることが知られている。このような成形体を得たい場合、粒子径100nm以下の超微粒子を加圧等によって成形するのが単純である。これに対して、従来は断熱材原料として適していないとみなされていた、例えばマイクロメートルオーダーのそれほど粒子径が小さくない粒子を原料にしても、適切な量で超微粒子と混合することにより優れた断熱性能を発現させることが可能であることを発見した。

【0051】

10

例えば、本実施形態においては、粒子径の異なる2種類の粒子、すなわち大粒子と小粒子を原料に含む成形体において、小粒子の平均粒子径 D_s は、5nm以上30nm以下である。 D_s が5nm以上であると、 D_s が上記の数値範囲外である場合に比べて、小粒子が化学的に安定である傾向があり、断熱性能が安定しやすい傾向がある。 D_s が30nm以下であると、 D_s が上記の数値範囲外である場合に比べて、小粒子同士の接触面積が小さく、成形体の固体伝導による伝熱が少なく、熱伝導率が小さい傾向がある。

【0052】

D_s は、5nm以上25nm以下であると、熱伝導率を小さくする観点から好ましく、5nm以上15nm以下であるとより好ましい。

【0053】

20

本実施形態において大粒子の平均粒子径 D_L は、 $D_s < D_L$ を満たし、40nm以上60 μ m以下である。 D_L は、前述の D_s と同じ方法により求められる。 D_L が40nm以上であると、成形体におけるスプリングバックが小さい傾向がある。 D_L が60 μ m以下であると、熱伝導率が小さい傾向がある他、 $R_{0.1}$ を、成形体の全細孔容積に対して50%以上85%以下にしやすい傾向がある。

【0054】

大粒子の平均粒子径 D_L は、40nm以上10 μ m以下であると、成形体が無機繊維や赤外線不透明化粒子を含む場合に、成形体の原料である無機混合物の調製時にこれらとの均一な混合が容易であるため好ましい。 D_L は、40nm以上5 μ m以下であると、粒子の付着力が大きく、成形体の原料である無機混合物からの粒子の脱落が少ないため、より好ましい。

30

【0055】

D_L が D_s の2倍以上であると、成形体のスプリングバックが小さくなるため、好ましい。 D_L は D_s の3倍以上であると、小粒子と大粒子からなる成形体のかさ比重が大きく、成形体体積が小さいと作業性が高いので、より好ましい。 D_L は D_s の4倍以上であると、小粒子と大粒子の粒径の差が大きく、小粒子と大粒子を混合した際に大粒子の小粒子に対する分散が容易であるので、さらに好ましい。成形体が断熱材用途の場合、粒子の凝集による固体伝熱の観点から、各々の粒子が分散していることが好ましい。

【0056】

複数の種類のシリカ粒子、例えば上述のように小粒子と大粒子を混合して無機混合物を得、それから成形体を調製する際は、各々の粒子から構成される成形体の熱伝導率や細孔容積を水銀圧入法で測定し、加成性が成立すると仮定して混合すると、 $R_{0.1}$ が、成形体の全細孔容積に対して50%以上85%以下であり、 $V_{0.1}$ が0.2mL/g以上3mL/g以下であり、 $V_{0.003}/V_{0.1}$ が1より大であり、30℃における熱伝導率が0.05W/m·K以下になりやすい傾向がある。無機繊維や赤外線不透明化粒子も含め、各々の粒子や原料のみで成形体を作製することが困難である場合は、成形体を作製せずに測定し、上述のように加成性が成立すると仮定すると、混合量を調整しやすいが、加成性から大きくずれる場合もあるため、各々の原料における熱伝導率や細孔容積をもとに原料の混合量を推定し、無機混合物を調整して成形体を作成し、作成した成形体について熱伝導率や積算細孔容積を測定しながら、混合量を適宜調整するのが好ましい。

40

50

【0057】

成形体は、水が成形体に浸み込んだ場合にハンドリング性の低下や成形体の変形、ひび割れ等が起こるのを抑制する観点から、撥水剤を含むことが好ましい。撥水剤としては、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、アクリル・エチレン共重合体ワックス等のワックス系撥水剤；シリコン樹脂、ポリジメチルシロキサン、アルキルアルコキシシラン等のシリコン系撥水剤；パーフロロアルキルカルボン酸塩、パーフロロアルキルリン酸エステル、パーフロロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のフッ素系撥水剤、アルキル基やパーフルオロ基を含むアルコキシシラン等のシランカップリング剤、トリメチルシリルクロライドや1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン等のシリル化剤等が挙げられる。これらは1種または2種以上で使用することができる。これらはそのまま用いてもよいし、溶液やエマルジョンの形態で用いることも可能である。また、撥水剤をそのまま、もしくは溶液やエマルジョンの形態としたものを、成形体に塗布することも可能である。塗布する方法は特に限定されないが、例えばハケ塗り、ローラー塗り、噴霧、吹付、エアレススプレー、ロールコーター、浸漬が挙げられる。撥水剤を成形体の原料である粉体に添加し、撥水処理を施した粉体を用いて成形体を作製した場合も、撥水効果を得ることができる。粉体への撥水剤の添加方法は特に限定されないが、例えば、これらの撥水剤を水又はアルコール等の溶媒で希釈したものを添加しながら粉体を攪拌後乾燥する方法、粉体を水又はアルコール等の溶媒に分散させてスラリーとし、そこへ撥水剤を添加して攪拌及び濾過後、乾燥する方法や、クロロトリメチルシラン等での蒸気処理が挙げられる。このうち、本実施形態においてはワックス系撥水剤、シリコン系撥水剤が好ましく用いられる。無機混合物中の撥水剤の含有量は、十分な撥水効果を付与する観点から、無機混合物全体の質量／撥水剤の質量比は100／30～100／0.1が好ましく、100／20～100／0.5がより好ましく、100／10～100／1がさらに好ましい。

10

20

【0058】

シリカ粒子としては、従来の製法で製造されるシリカ成分を有する粒子を原料とし、ナトリウムの含有量、熱伝導率を調整したものとすることができる。例えば、シリカ粒子は、酸性又はアルカリ性の条件下での湿式法により、ケイ酸イオンを縮合して製造された粒子でもよい。シリカを含む無機化合物粒子は、湿式法でアルコキシシランを加水分解・縮合して製造されたものでもよい。シリカ粒子は、湿式法で製造されたシリカ成分を焼成して製造されたものでもよい。シリカを含む無機化合物粒子は、塩化物などケイ素の化合物を気相で燃焼して製造されたものでもよい。シリカ粒子は、ケイ素金属やケイ素を含む原料を加熱して得られたケイ素ガスを酸化・燃焼して製造されたものでもよい。シリカ粒子は、ケイ石などを溶融して製造されたものでもよい。

30

【0059】

シリカ粒子に含まれるシリカ成分以外の成分としては、上記の製法において原料中に不純物として存在しているものを利用してよい。シリカ成分以外の成分を、シリカの製造プロセス中に添加してもよい。

【0060】

公知のシリカの製法には以下のものがある。

40

【0061】

＜湿式法で合成されるシリカ＞

ケイ酸ナトリウムを原料に酸性で作られるゲル法シリカ。

ケイ酸ナトリウムを原料にアルカリ性で作られる沈降法シリカ。

アルコキシシランの加水分解・縮合で合成されるシリカ。

【0062】

＜乾式法で合成されるシリカ＞

ケイ素の塩化物を燃焼して作られるヒュームドシリカ。

ケイ素金属ガスを燃焼して作られるシリカ。

フェロシリコン製造時などに副生するシリカヒューム。

50

アーク法やプラズマ法で製造されるシリカ。
ケイ石を溶融して作られる溶融シリカなど。

【0063】

2種類以上のシリカ粒子、例えば小粒子と大粒子を混合して成形体の原料を調製する場合、上記のシリカのうち、小粒子としては、ヒュームドシリカを用いることがより好ましい。大粒子としては、ヒュームドシリカ、ケイ素金属ガスを燃焼して作られるシリカ、シリカヒューム、溶融シリカを用いることがより好ましい。

【0064】

シリカを含む無機化合物粒子として、天然のケイ酸塩鉱物を使用することが可能である。天然の鉱物としては、例えばカンラン石類、緑簾石類、石英、長石類、沸石類等が挙げられる。天然のケイ酸塩鉱物に粉碎等の処理を施すことで平均粒子径が調整されて、成形体を構成するシリカ粒子として使用することが可能である。 $R_{0.1}$ や $V_{0.1}$ が上述した範囲を満たさない場合、後述する方法で複数のシリカ粒子を混合して成形体の原料として使用することが可能である。

【0065】

[2-2] Na、Ge、Fe

Na、Ge、Feは、シリカの製造プロセスや無機混合物の製造プロセス中に、Na、Ge、Feを含む化合物としてそれぞれ添加してもよいが、十分な量のNa、Ge、Feを予め含有しているシリカを含む無機化合物粒子を使用してもよい。Na、Ge、Feを含む化合物としては、特に限定されないが、例えばNa、Ge、Feの酸化物、複合酸化物、水酸化物、窒化物、炭化物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、難溶性の塩、及びアルコキシド等が挙げられる。これらは単独で添加してもよく、もしくはこれらの混合物を添加してもよい。Na、Ge、Feを不純物として含有するシリカを含む無機化合物粒子を無機混合物の原料とするのは、生産性、コスト、作業性の観点から、好ましい態様である。このようなシリカを含む無機化合物粒子は、例えば沈殿法で作られたシリカゲル由来の粒子やフェロシリコン製造時などに複製するシリカヒュームとして得ることができる。

【0066】

Na、Ge、Feをそれぞれ含む化合物を添加する方法は、特に限定されない。例えば、上記湿式法や乾式法で得られたシリカに添加してもよいし、シリカの上記各製造工程において添加してもよい。Na、Ge、Feをそれぞれ含む化合物は、水溶性であっても水に不溶であってもよい。Na、Ge、Feをそれぞれ含む化合物の水溶液として添加し、必要に応じて乾燥させてもよいし、Na、Ge、Feをそれぞれ含む化合物を固形物もしくは液状物の状態で添加してもよい。Na、Ge、Feをそれぞれ含む化合物は、予め所定の粒子径まで粉碎しておいてもよく、また、予備的に粗粉碎しておいてもよい。

【0067】

シリカ粒子が過剰な量のNa、Ge、Feを含んでいる場合は、シリカの製造プロセスや成形体の製造プロセス中に何らかの処理を施して、前記元素の含有量を所定範囲に調整してもよい。過剰な量のNa、Ge、Feを所定範囲に調整する方法は特に限定されない。例えば、Naの含有量の調整方法としては、酸性物質または他の元素による、置換、抽出、除去方法等が挙げられ、シリカを含む無機化合物粒子を硝酸や王水等で処理した後、乾燥し、成形体の原料として用いることが可能である。過剰な量のNa、Ge、Feの調整は、シリカ粒子を予め所望の粒子径まで粉碎した後に、行ってよいし、Na、Ge、Feを所定範囲に調整した後に、シリカ粒子を粉碎してもかまわない。

【0068】

[2-3] 混合方法

シリカ粒子、赤外線不透明化粒子及び無機繊維は、公知の粉体混合機、例えば、改訂六版 化学工学便覧（丸善）に掲載されているものを使用して混合することができる。この時、シリカを含む無機化合物粒子を2種類以上混合したり、Na、K、Mg、Ca、Fe、P、Sをそれぞれ含む化合物やその水溶液を混合することも可能である。公知の粉体混合機としては、容器回転型（容器自体が回転、振動、揺動する）として水平円筒型、V型

10

20

30

40

50

(攪拌羽根が付いていてもよい)、ダブルコーン型、立方体型及び揺動回転型、機械攪拌型(容器は固定され、羽根などで攪拌する)として、単軸リボン型、複軸パドル型、回転鋤型、二軸遊星攪拌型、円錐スクリー型、高速攪拌型、回転円盤型、ローラー付き回転容器型、攪拌付き回転容器型、高速楕円ローター型、流動攪拌型(空気、ガスによって攪拌する)として、気流攪拌型、重力による無攪拌型が挙げられる。これらの混合機を組み合わせて使用してもよい。

【0069】

シリカ粒子、赤外線不透明化粒子及び無機繊維の混合は、粉碎機として公知のもの、例えば、改訂六版 化学工学便覧(丸善)に掲載されているものを使用して、粒子を粉碎したり、無機繊維を裁断したり、粒子や無機繊維の分散性を向上させながら行ってもよい。この時、シリカを含む無機化合物粒子を2種類以上粉碎、分散させたり、Na、K、Mg、Ca、Fe、P、Sをそれぞれ含む化合物やその水溶液を粉碎、分散させたりすることも可能である。公知の粉碎機としては、ロールミル(高圧圧縮ロールミル、ロール回転ミル)、スタンプミル、エッジランナー(フレットミル、チリアンミル)、切断・せん断ミル(カッターミルなど)、ロッドミル、自生粉碎機(エロフォールミル、カスケードミルなど)、堅型ローラーミル(リングローラーミル、ローラーレスミル、ボールレースミル)、高速回転ミル(ハンマーミル、ケージミル、ディスインテグレーター、スクリーンミル、ディスクピンミル)、分級機内蔵型高速回転ミル(固定衝撃板型ミル、ターボ型ミル、遠心分級型ミル、アニュラー型ミル)、容器駆動媒体ミル(転動ボールミル(ポットミル、チューブミル、コニカルミル)、振動ボールミル(円形振動ミル、旋動振動ミル、遠心ミル)、遊星ミル、遠心流動化ミル)、媒体攪拌式ミル(塔式粉碎機、攪拌槽式ミル、横型流通槽式ミル、堅型流通槽式ミル、アニュラーミル)、気流式粉碎機(気流吸込型、ノズル内通過型、衝突型、流動層ジェット吹込型)、圧密せん断ミル(高速遠心ローラーミル、インナーピース式)、乳鉢、石臼などが挙げられる。これらの粉碎機を組み合わせ使用してもよい。

【0070】

これらの混合機と粉碎機のうち、攪拌羽根を有する粉体混合機、高速回転ミル、分級機内蔵型高速回転ミル、容器駆動媒体ミル、圧密せん断ミルが、粒子や無機繊維の分散性が向上するため、好ましい。粒子や無機繊維の分散性を向上させるには、攪拌羽根、回転板、ハンマープレート、ブレード、ピン等の先端の周速を100km/h以上にするのが好ましく、200km/h以上がより好ましく、300km/h以上がさらに好ましい。

【0071】

複数の種類のシリカ粒子を混合する場合、かさ比重が小さい順にシリカ粒子を攪拌機もしくは粉碎機に投入することが好ましい。無機繊維や赤外線不透明化粒子を含む場合は、シリカ粒子を混合した後に赤外線不透明化粒子を添加して混合し、さらにその後無機繊維を添加して混合するのが好ましい。

【0072】

[2-4] 成形方法

成形体は、原料である無機混合物を加圧成形して得ることができる。加圧成形方法としては、金型プレス成形法(ラム式加圧成形法)、ラバープレス法(静水圧成形法)、押出成形法など、従来から知られるセラミックス加圧成形法によって成形することができる。生産性の観点から、金型プレス成形法が好ましい。

【0073】

金型プレス成形法やラバープレス法において無機混合物を型に充填するときには、成形体の原料である無機混合物に振動を与えるなどして、均一に充填することが、成形体の厚みが均一となるため、好ましい。型内を減圧・脱気しながら無機混合物を型に充填すると、短時間で充填できるため、生産性の観点から好ましい。成形の条件を加圧圧力で制御しようとすると、使用する粉体のすべり性、粉体の粒子間や細孔への空気の取り込み量等によって、加圧した状態で保持する時間の経過に伴って圧力値が変化してしまうため、生産管理が困難になる傾向がある。これに対し、かさ密度を制御する方法は、時間の制御を要

することなく得られる成形体の荷重を目標値にし易い点で好ましい。なお、本実施形態の成形方法において、成形体のかさ密度は $0.25 \text{ g/cm}^3 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ であるが、運搬時の負担を軽減する等の観点から $0.25 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.25 \text{ g/cm}^3 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ がより好ましい。

【0074】

得られる成形体のかさ密度が所定の大きさになるように、成形体を製造する方法の一例を説明すると、まず成形体の体積及びかさ密度から必要な無機混合物の重量を求める。次いで、秤量した無機混合物を成形型に充填し、所定の厚みになるように加圧して成形する。具体的には、縦 30 cm 、横 30 cm 、厚み 20 mm でかさ密度が 0.5 g/cm^3 である成形体を製造する場合、目的とするかさ密度に製造する成形体の体積をかけることで、成形体の製造に必要な粉体の重量を求めることが可能である。すなわち、上述した成形体の例では、 $0.5 [\text{g/cm}^3] \times 30 [\text{cm}] \times 30 [\text{cm}] \times 2 [\text{cm}] = 900 [\text{g}]$ となり、必要な粉体は 900 g となる。

一般化すると、体積 $\alpha \text{ cm}^3$ で、かさ密度が $\beta \text{ g/cm}^3$ （ただし、 β は粉体のかさ密度より大きい）の成形体を製造する場合、 $\alpha \beta \text{ g}$ だけ、粉体を秤量し、体積 α まで粉体を圧縮することによって、成形する。

【0075】

加圧成形中又は加圧成形後の成形体を、成形体の耐熱性が十分である温度や時間の条件の範囲内で、加熱乾燥し、成形体の吸着水を除去した後実用に供すると、熱伝導率が低くなるため好ましい。さらに、加熱処理を施してもよい。

【0076】

寸法安定性の観点から、加熱処理温度は、その成形体の使用最高温度より高温が好ましい。成形体の用途により様々であるが、具体的には $400 \sim 1200^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ である。

【0077】

成形体の加熱処理の雰囲気は、空气中（又は大気中）、酸化性雰囲気中（酸素、オゾン、窒素酸化物、二酸化炭素、過酸化水素、次亜塩素酸、無機・有機過酸化物等）、及び不活性ガス雰囲気中（ヘリウム、アルゴン、窒素等）が挙げられる。加熱処理時間は、加熱処理温度及び断熱材の量に応じて適宜選択すればよい。加熱処理は、上記成形体を使用する箇所に設置した後に施してもよいし、成形体に加熱処置を施した後に使用箇所に設置してもよい。

【0078】

[3] 被包体

被包体は、外被材と、外被材に収容された成形体と、を有する。被包体は成形体と比較して取扱が容易で、施工もしやすいという利点を有する。図1は、本実施形態に係る被包体の断面模式図である。また、図2は本実施形態に係る成形体が含有する小粒子及び大粒子の断面模式図である。図1及び図2に示すように、本実施形態の被包体1は、複数の小粒子Sと、小粒子Sよりも粒子径が大きい複数の大粒子Lと、を含有する成形体2と、成形体2を収容する外被材3から構成される。成形体2内において、小粒子S及び大粒子Lは混合されており、大粒子Lの周囲に小粒子Sが存在している。なお、このような成形体2をコア材という場合がある。

【0079】

[3-1] 外被材

外被材は、コア材である成形体を収容可能な限り、特に限定されないが、例として、ガラスクロス、アルミナ繊維クロス、シリカクロス等の無機繊維織物、無機繊維編物、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、フッ素系樹脂フィルム等の樹脂フィルム、プラスチック金属フィルム、アルミニウム箔、ステンレス箔、銅箔等の金属箔、セラミックペーパー、無機繊維不織布、有機繊維不織布、ガラス繊維紙、炭素繊維紙、ロックウール紙、無機充填紙、有機繊維紙、セラミックコーティング、フッ素樹脂コーティング、シロ

キサン樹脂コーティング等の樹脂コーティング等を挙げることができる。被包体を断熱材とする場合、外被材の熱容量を小さくする観点から、外被材の厚みは薄い方が好ましいが、使用状況や必要な強度等に応じて適宜選択することが可能である。外被材が、コア材を使用する温度で安定なものからなる場合、使用時においても、外被材がコア材である無機混合物もしくは成形体を収容した状態である。高温で使用される被包体の場合は、使用後のコア材の取扱いがし易い観点で、耐熱性の高い外被材は好ましいが、本明細書中、「外被材」はコア材の使用時にコア材を収容しているものの他、コア材の運搬や施工の工程でコア材を収容しているものを包含する。つまり、外被材は運搬時や施工時にのみコア材を保護し、使用時には熔融及び／又は揮発してしまうものを包含するので、外被材そのものや外被材に含まれる有機成分は、コア材の使用温度で熔融や消失をしてもよい。

10

【0080】

外被材は、被覆工程が容易である観点から、ガラスクロス、アルミナ繊維クロス、シリカクロス等の無機繊維織物、無機繊維編物、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、フッ素系樹脂フィルム等の樹脂フィルム、プラスチックー金属フィルム、アルミニウム箔、ステンレス箔、銅箔等の金属箔、セラミックペーパー、無機繊維不織布、有機繊維不織布、ガラス繊維紙、炭素繊維紙、ロックウール紙、無機充填紙、有機繊維紙のようなシート形状が好ましい。

【0081】

被包体が高温で使用される場合、外被材は、熱的な安定性の観点から、ガラスクロス、アルミナ繊維クロス、シリカクロス等の無機繊維織物、無機繊維編物、セラミックペーパー、無機繊維不織布がより好ましい。外被材は、強度の観点から無機繊維織物がさらに好ましい。

20

【0082】**〔3-2〕 外被材で被覆する方法**

成形体は、シリカ粒子を含み、使用状況に応じて大粒子、赤外線不透明化粒子や無機繊維を添加し形成した無機混合物を原料とし、この無機混合物を加圧成形してコア材とし、外被材で被覆したものでよい。成形体をコア材とする場合は、後述するように、成形体の原料である無機混合物と外被材を共に加圧成形してもよいし、無機混合物を加圧成形した後外被材で被覆することも可能である。

30

【0083】

コア材を外被材で被覆する方法は特に限定されず、コア材の調製や成形と外被材での被覆を同時に実施してもよいし、コア材を調製又は成形後に外被材で被覆してもよい。

【0084】

外被材が無機繊維織物、樹脂フィルム、プラスチックー金属フィルム、金属箔、セラミックペーパー、無機繊維不織布、有機繊維不織布、ガラス繊維紙、炭素繊維紙、ロックウール紙、無機充填紙、有機繊維紙等のシート状の形態である場合、例えば無機繊維糸や樹脂繊維糸等での縫合、外被材の接着固定、縫合と接着の両方で被覆することが可能である。

【0085】

シート状の外被材が樹脂フィルム、プラスチックー金属フィルム、金属箔等の場合は、被覆工程の容易さの観点から、真空パックやシュリンクパックが好ましい。

40

【0086】

外被材がセラミックコーティング、樹脂コーティング等の場合は、コア材に刷毛やスプレーで塗布することにより、コア材を外被材で被覆することが可能である。

【0087】

加圧成形したコア材と外被材から構成される成形体に線状のくぼみを設け、成形体に柔軟性を付与することも可能である。線の形態は、成形体の使用状況に応じて直線状、曲線状、破線状等を選ぶことができ、これらのうち2種類以上を組み合わせてもよい。線の太さ、くぼみの深さは成形体の厚み、強度、使用状況に応じて決定される。

50

【0088】

外被材は、コア材の表面全体を被覆していてもよいし、コア材を部分的に被覆していてもよい。

【0089】

〔4〕用途

本実施形態の成形体及び被包体は、断熱材の他、吸音材、防音材、遮音材、反響防止材、消音材、研磨剤、触媒担体、吸着剤、芳香剤や殺菌剤などの薬剤を吸着する担体、脱臭剤、消臭剤、調湿材、充填剤、顔料等に好適に用いることもできる。

【0090】

〔5〕パラメータの測定

無機混合物の積算細孔容積の測定、熱伝導率の測定、スプリングバックの測定は、次の方法により実施する。

【0091】

〔積算細孔容積の測定〕

細孔分布測定装置 オートポア 9520形（株式会社 島津製作所製）を使用して、水銀圧入法により測定する。成形体をセルに入るように直方体に切断して1個を低感度セルに採り、初期圧約7kPa（約1psia、細孔直径約180μm相当）の条件で昇圧測定する。水銀パラメータは、装置デフォルトの水銀接触角130degrees、水銀表面張力485dynes/cmに設定し、測定する。

【0092】

〔熱伝導率の測定〕

縦30cm、横30cm、厚み20mmの形状にした成形体を測定試料とし、30℃での熱伝導率を、ヒートフローメーター HFM 436 Lambda（商品名、NETZSCH社製）を使用して熱伝導率を測定する。較正は、JISA1412-2に従い、密度163.12kg/m³、厚さ25.32mmのNIST SRM 1450c校正用標準板を使用して、高温側と低温側の温度差が20℃の条件において、15、20、24、30、40、50、60、65℃で予め実施する。800℃における熱伝導率は、JISA1421-1の方法に準拠して測定する。直径30cm、厚み20mmの円板状にした成形体2枚を測定試料とし、測定装置として、保護熱板法熱伝導率測定装置（英弘精機株式会社製）を使用する。

【0093】

〔スプリングバックの測定〕

成形体原料である無機混合物（前述の小粒子と大粒子を含み、必要に応じて、さらに赤外線不透明化粒子や無機繊維等を含む混合粉末全体）の、水平方向における寸法を固定し、無機混合物に対して垂直方向に所定のかさ密度の成形体を得られるように圧力を加えた状態での、無機混合物（成形体）の垂直方向における厚みを T_1 とし、加圧後、水平方向における成形体の寸法を固定したまま、圧力を開放した後の成形体の垂直方向における厚みを T_2 としたとき、 T_1 に対する $T_2 - T_1$ の比率、すなわち成形体の厚みの増加率 $100(T_2 - T_1)/T_1$ [%]を測定することで評価する。なお、「水平方向における寸法を固定」とするとは、例えば、正方形や円筒状の棒状の金型に成形体原料である無機混合物が充填された状態のことを指す。

【実施例】

【0094】

以下、本発明を実施例により更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。当業者は、以下に示す実施例のみならず様々な変更を加えて実施することが可能であり、かかる変更も本発明の特許請求の範囲に包含される。なお、実施例及び比較例における成形体の積算細孔容積の測定、熱伝導率の測定、スプリングバックの測定は、それぞれ上述のとおりとした。

【0095】

〔実施例1〕

平均粒子径が12 nmのシリカ粉体25質量%と、平均粒子径が80 nmのシリカ粉体75質量%をハンマーミルを使用して均一に混合したシリカ粉体を得た。このシリカ粉体792 gを使用して、内寸が縦30 cm、横30 cmの金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.44 g/cm³である実施例1の成形体を得た。実施例1の成形体においてはスプリングバックやラミネーションが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は105%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は79%、 $V_{0.1}$ は1.5 mL/g、 $V_{0.003}$ は1.9 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0266 W/m・Kであった。

【0096】

10

[実施例2]

平均粒子径が7.5 nmのシリカ粉体90質量%と、平均粒子径が60 μmのシリカ粉体10質量%をハンマーミルを使用して均一に混合したシリカ粉体を得た。このシリカ粉体421 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.23 g/cm³である実施例2の成形体を得た。実施例2の成形体においてはスプリングバックやラミネーションが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は107%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は68%、 $V_{0.1}$ は2.6 mL/g、 $V_{0.003}$ は3.8 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0205 W/m・Kであった。

20

【0097】

[実施例3]

平均粒子径が14 nmのシリカ粉体25質量%と、平均粒子径が150 nmのシリカ粉体75質量%をハンマーミルを使用して均一に混合したシリカ粉体を得た。このシリカ粉体900 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.5 g/cm³である実施例3の成形体を得た。実施例3の成形体においてはスプリングバックやラミネーションが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は103%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は53%、 $V_{0.1}$ は0.8 mL/g、 $V_{0.003}$ は1.5 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0264 W/m・Kであった。

30

【0098】

[実施例4]

平均粒子径が7.5 nmのシリカ粉体50質量%と、平均粒子径が80 nmのシリカ粉体50質量%をハンマーミルを使用して均一に混合したシリカ粉体を得た。このシリカ粉体594 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.33 g/cm³である実施例4の成形体を得た。実施例4の成形体においてはスプリングバックやラミネーションが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は104%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は67%、 $V_{0.1}$ は1.8 mL/g、 $V_{0.003}$ は2.7 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0198 W/m・Kであった。

40

【0099】

[実施例5]

平均粒子径が14 nmのシリカ粉体21質量%と、平均粒子径が150 nmのシリカ粉体63質量%をハンマーミルを使用して均一に混合した後、平均粒子径が1 μmの、赤外線不透明化粒子であるケイ酸ジルコニウム16質量%を添加して引き続き均一に混合し、シリカ粉体を得た。このシリカ粉体1042 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.58 g/cm³である実施例5の成形体を得た。実施例5の成形体においてはスプリングバックやラミネーション

50

オンが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は102%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は59%、 $V_{0.1}$ は1.0 mL/g、 $V_{0.003}$ は1.7 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0275 W/m・Kであった。さらに、上記シリカ粉体を819 gずつ使用して、内径が直径30 cmの円筒型の金型を使用して加圧成形を行い、直径30 cm、厚み20 mmの円板状の成形体を2枚得た。この2枚の成形体を用いて800℃における熱伝導率を測定したところ、0.0851 W/m・Kであった。

【0100】

[実施例6]

平均粒子径が7.5 nmのシリカ粉体22質量%と、平均粒子径が80 nmのシリカ粉体68質量%をハンマーミルを使用して均一に混合した後、平均繊維径が11 μmで平均繊維長さが6.4 mmのグラスファイバー10質量%を添加して高速せん断ミキサーで混合して均一にし、シリカ粉体を得た。このシリカ粉体864 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.48 g/cm³である実施例6の成形体を得た。実施例6の成形体においてはスプリングバックやラミネーションが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は106%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は61%、 $V_{0.1}$ は1.1 mL/g、 $V_{0.003}$ は1.8 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0263 W/m・Kであった。

【0101】

[実施例7]

平均粒子径が14 nmのシリカ粉体20質量%と、平均粒子径が6 μmのシリカ粉体60質量%をハンマーミルを使用して均一に混合した後、平均粒子径が1 μmの、赤外線不透明化粒子であるケイ酸ジルコニウム15質量%を添加して引き続き均一に混合し、さらに平均繊維径が11 μmで平均繊維長さが6.4 mmのグラスファイバー5質量%を添加して高速せん断ミキサーで混合して均一にし、シリカ粉体を得た。このシリカ粉体491 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.27 g/cm³である実施例7の成形体を得た。実施例7の成形体においてはスプリングバックやラミネーションが抑制されており、成形欠陥が見られなかった。この時の成形体の厚みの増加率は102%であった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は57%、 $V_{0.1}$ は0.4 mL/g、 $V_{0.003}$ は0.7 mL/gであった。また、30℃における熱伝導率は0.0263 W/m・Kであった。

【0102】

[比較例1]

平均粒子径が14 nmのシリカ粉体331 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が0.18 g/cm³である比較例1の成形体を得た。比較例1の成形体には、スプリングバックに起因すると推定される成形欠陥が見られた。このため、比較例1の成形体の熱伝導率を評価することができなかった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は72%、 $V_{0.1}$ は3.6 mL/g、 $V_{0.003}$ は5.0 mL/gであった。

【0103】

[比較例2]

平均粒子径が320 nmのシリカ粉体1978 gを使用して、実施例1と同じ金型で加圧成形を行い、縦30 cm、横30 cm、厚み20 mm、かさ密度が1.1 g/cm³である比較例2の成形体を得た。比較例2の成形体には、ラミネーションに起因すると推定される成形欠陥が見られた。このため、比較例2の成形体の熱伝導率を評価することができなかった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は95%、 $V_{0.1}$ は0.58 mL/g、 $V_{0.003}$ は0.61 mL/gであった。

【0104】

〔比較例 3〕

平均粒子径が 80 nm のシリカ粉体 1163 g を使用して、実施例 1 と同じ金型で加圧成形を行い、縦 30 cm 、横 30 cm 、厚み 20 mm 、かさ密度が 0.65 g/cm^3 である比較例 3 の成形体を得た。比較例 3 の成形体には、スプリングバックに起因すると推定される成形欠陥が見られた。このため、比較例 3 の成形体の熱伝導率を評価することができなかった。この成形体の積算細孔容積を測定したところ、 $R_{0.1}$ は 47% 、 $V_{0.1}$ は 0.52 mL/g 、 $V_{0.003}$ は 1.1 mL/g であった。

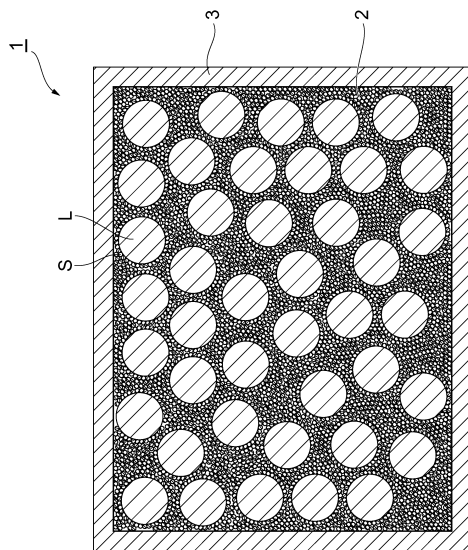
【符号の説明】

【0105】

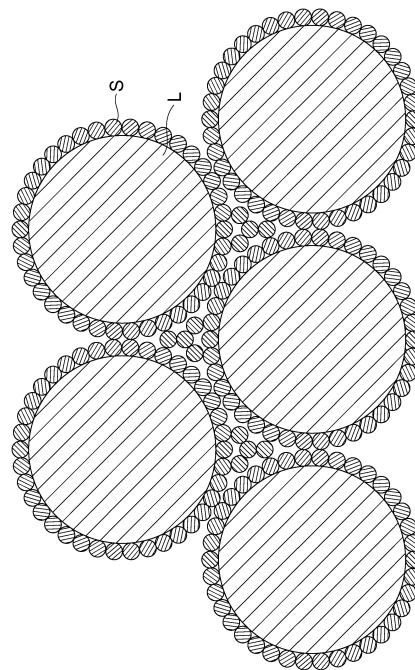
1…被包体、2…成形体、3…外被材、S…小粒子、L…大粒子。

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 飯塚 ちひろ

岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特表2007-527349 (JP, A)

特開平10-001376 (JP, A)

特開2007-169158 (JP, A)

特開2011-084441 (JP, A)

特開2009-299893 (JP, A)

特開2004-347091 (JP, A)

特開平07-149510 (JP, A)

特開平05-194008 (JP, A)

特開2011-073959 (JP, A)

特開2005-081495 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/00-33/193

C04B 35/14

F16L 59/00-59/22