

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6667083号
(P6667083)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月27日(2020.2.27)

(51) Int.Cl.

F 16 L 59/02 (2006.01)
D04 H 1/58 (2012.01)

F 1

F 16 L 59/02
D04 H 1/58

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2018-525053 (P2018-525053)
 (86) (22) 出願日 平成29年6月16日 (2017.6.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/022303
 (87) 国際公開番号 WO2018/003545
 (87) 国際公開日 平成30年1月4日 (2018.1.4)
 審査請求日 平成30年11月29日 (2018.11.29)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-131180 (P2016-131180)
 (32) 優先日 平成28年7月1日 (2016.7.1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 314012076
パナソニックIPマネジメント株式会社
大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100106116
弁理士 鎌田 健司
 (74) 代理人 100115554
弁理士 野村 幸一
 (72) 発明者 及川 一摩
大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニック株式会社内
 (72) 発明者 豊田 慶
大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】断熱材およびその断熱材を用いた機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリカキセロゲルと、

300まで溶けず、300以上の温度で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生できる纖維がメイン成分である不織布纖維と、

を含み、

前記不織布纖維と前記シリカキセロゲルとは複合化され、

前記不織布纖維は、その表面がカルボキシル基で形成されている断熱材であり、

前記不織布纖維は、酸化アクリルである断熱材。

【請求項 2】

10

前記纖維が、前記不織布纖維中の50体積%以上である請求項1記載の断熱材。

【請求項 3】

前記シリカキセロゲルを30~80重量%含む請求項1または2に記載の断熱材。

【請求項 4】

前記不織布纖維は、直径1~30μmの纖維からなる請求項1~3のいずれか1項に記載の断熱材。

【請求項 5】

前記不織布纖維を構成する纖維は、ヘヤピンループ構造を有する請求項1~4のいずれか1項に記載の断熱材。

【請求項 6】

20

前記不織布纖維を構成する纖維は、シュードノット構造を有する請求項1～4のいずれか1項に記載の断熱材。

【請求項7】

前記不織布纖維と前記シリカキセロゲルとのみを含む複合層と、
前記複合層に積層され、前記不織布纖維を含まず、前記シリカキセロゲルを含むシリカキセロゲル層と、
を含む請求項1～6のいずれか1項に記載の断熱材。

【請求項8】

保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、請求項1～7のいずれか1項に記載の断熱材を配置した機器。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱材およびその断熱材を用いた機器に関する。特に、難燃性の断熱材およびその断熱材を用いた機器に関する。

【背景技術】

【0002】

シリカエアロゲルという断熱材が知られている。シリカエアロゲルは、水ガラス（珪酸ナトリウム水溶液）やテトラメトキシシラン（TEOS）といったアルコキシシランを原料とし、ゼルゲル反応によって製造される。シリカリカエアロゲルは、数10nmオーダーのシリカ粒子が点接触で繋がったネットワーク構造から成るため脆く壊れやすい。そこで、その脆弱性を克服するために、シリカエアロゲルは、纖維や不織布、そして樹脂などの複合化により強度向上を図る検討がなされてきた。 20

【0003】

例えば、熱伝導率が23mW/mKを示す、アルコキシシランを原料とする粒状性シリカエアロゲルを、低融点纖維と高融点纖維の二成分から成る纖維材料に散布して、この複合材料を高温で加熱圧縮することにより製造したシリカエアロゲル／纖維複合材料が知られている（特許文献1）。この方法では、低融点纖維を融点以上に加熱圧縮することで、シリカエアロゲルと纖維を結合せしめており、エアロゲルの脱落を従来よりも緩和させることに成功している。 30

【0004】

また、シリカエアロゲルのような多孔質粉末を含む低密度粉末材料と、水溶性高分子溶液を含む断熱用塗料とそれを基材に塗布した薄い断熱材が報告されている。例えば、低密度粉末（シリカエアロゲル）と、数十重量%のPVA水溶液とを混合して断熱用塗料を調製し、これを、コピー用紙に塗料層の厚みが10μmとなるように塗布し、その上にもう1枚のコピー用紙を重ねて接着乾燥させて断熱材を作製している（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4237253号公報

40

【特許文献2】特開2013-100406号公報

【発明の概要】

【0006】

しかしながら、いずれの方法でもシリカエアロゲルの強度性は改善されてはいるが、高い断熱性と難燃性は兼備していなかった。

【0007】

よって、本願課題は、狭小空間においても、効果的に熱流を遮断できる高い断熱性と、類焼を防止できる難燃性を併せ持った断熱材とその断熱材を使用した機器を提供することである。

【0008】

50

上記課題を解決するため、シリカキセロゲルと、300℃以上の温度で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生できる不織布纖維と、を含む断熱材を用いる。また、保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、上記断熱材を配置した機器を用いる。

【0009】

本発明の断熱材によれば、従来の断熱材よりも熱伝導率が低いため、電子機器、車載機器、産業機器内の狭いスペースにおいても十分に断熱効果を発揮でき、発熱部品から筐体への伝熱を効果的に低減し得る。また本発明の断熱材は、難燃性を有しているため、断熱効果に加えて、万が一の熱暴走および発火時に類焼を防止する類焼防止効果を有している。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】図1Aは、実施の形態1の断熱材の断面図である。

【図1B】図1Bは、実施の形態1の断熱材の断面図である。

【図2】図2は、実施の形態のシリカキセロゲルの斜視図である。

【図3A】図3Aは、実施の形態の難燃性不織布材料の化学式を示す図である。

【図3B】図3Bは、実施の形態の難燃性不織布材料の化学式を示す図である。

【図4】図4は、実施の形態の纖維表面の化学構造を示す図である。

【図5A】図5Aは、実施の形態の纖維の物理的構造を示す図である。

【図5B】図5Bは、実施の形態の纖維の物理的構造を示す図である。

20

【図6】図6は、実施の形態の難燃性断熱材の製造方法を示す図である。

【図7】図7は、実施例1で作製した断熱材に接炎した様子を示す図である。

【図8】図8は、比較例1で作製した断熱材に接炎した様子を示す図である。

【図9】図9は、実施例1および比較例2で作製した断熱材断面のSEM画像の図である。

【図10】図10は、実施の形態のシリカキセロゲル充填率と熱伝導率の関係を示す図である。

【図11】図11は、実施の形態の纖維径と熱伝導率の関係を示す図である。

【図12A】図12Aは、実施の形態の難燃性断熱材の断面図である。

【図12B】図12Bは、実施の形態の難燃性断熱材の製造方法の図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本実施の形態を説明する。

【0012】

(実施の形態1)

<難燃性断熱材の構造の例示>

実施の形態の断熱材103aを、図1Aの断面図で示す。断熱材103aは、不織布纖維119とシリカキセロゲル104とからなる1層である。

【0013】

実施の形態別の断熱材103bを、図1Bの断面図で示す。不織布纖維119とシリカキセロゲル104とからなる複合層102と、その上面および下面で不織布纖維を含まず、シリカキセロゲル104とからなるシリカキセロゲル層101とから構成される3層構造の断熱材103bである。

40

【0014】

断熱材103aと断熱材103bとで、シリカキセロゲル104、不織布纖維119は同じ種類のものである。また、断熱材103aは、複合層102と同等のものである。

【0015】

断熱材103bでは、複合層102でのシリカキセロゲル104の充填率を高めて、断熱性を確保できる。しかしながら、複合層102の上面、下面のシリカキセロゲル層101のどちらか片方、もしくは両方ない場合でも、後述する熱伝導率が所望の範囲に入つて

50

いればよい。

【0016】

不織布纖維119の熱伝導率は、0.030～0.060W/mKである。シリカキセロゲル104の熱伝導率は、0.010～0.015W/mKである。結果、断熱材103b、103aの熱伝導率は、0.014～0.024W/mKである。

【0017】

<シリカキセロゲル104>

図2に実施の形態のシリカキセロゲル104の微細構造111を示す。シリカキセロゲル104は、シリカ1次粒子108が凝集して生成したシリカ2次粒子109が点接触で繋がっており、数十nmオーダーの細孔110を有する多孔質構造体である。シリカキセロゲル104の微細構造111は、複合層102、もしくはその上面および下面のシリカキセロゲル層101、無機バインダ層105に存在する。

【0018】

<断熱材の厚さ>

断熱材103a、103bの厚さは、0.03mm～3.0mmの範囲内にあり、好ましくは0.05mm～1.0mmの範囲内にある。

【0019】

断熱材103b、103aの厚みが、0.03mmよりも薄い場合には、断熱材103bの厚さ方向の断熱効果が低下する。断熱材103bの厚みが0.05mm以上厚い場合には、断熱材103bの厚さ方向の断熱効果が確保できる。

【0020】

一方、断熱材103a、103bの厚みが、1.0mmよりも厚ければ、近年薄型化・小型化が進む機器内への組み込みが難しくなる。

【0021】

<断熱材におけるシリカキセロゲル104の含有率>

断熱材103a、103bの総重量に占めるシリカキセロゲル104の重量の割合は、不織布纖維119の目付け、嵩密度、厚みによって最適な範囲が異なる。このため、一概にはいえないが、少なくとも30重量%以上あればよい。シリカキセロゲル104の重量の割合が、30重量%未満の場合、低熱伝導率化が難しくなる。又、シリカキセロゲル104の重量の割合が70重量%以下であればよい。シリカキセロゲル104の重量の割合が70重量%より高い場合、断熱材103bの熱伝導率は下がるもの、断熱材103bの柔軟性や強度が不足し、断熱材103bの繰り返しの使用により、断熱材103bからのシリカキセロゲル104の脱落が起こる可能性がある。

【0022】

<不織布纖維119の目付>

不織布纖維119の目付けとしては、5g/m²以上350g/m²以下を用いる。数値に関しては、以下の実施例でも説明する。なお、目付けとは、単位面積あたりの重さである。

【0023】

<不織布纖維119の嵩密度>

断熱材103bにおけるシリカキセロゲル104の含有率を高め、より熱伝導率を低減させるという観点から、不織布纖維119の嵩密度は、100kg/m³以上500kg/m³以下範囲が好ましい。

【0024】

連続体として機械的強度が伴った不織布を形成するためには、不織布の嵩密度は少なくとも100kg/m³必要である。また、不織布の嵩密度が500kg/m³より大きい場合、不織布中の空間体積が少なくなるため、充填することができるシリカキセロゲル104が相対的に減り、熱伝導率が高くなる。数値に関しては、以下の実施例でも説明する。

【0025】

10

20

30

40

50

<不織布纖維 119 の材質 >

不織布纖維 119 の材質としては、300 以上 の高温で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生しうる、炭素成分を含有する不織布纖維 119 がよい。なお、化学纖維の場合、300 までに溶け、黒い塊となりよくない。図 3 A, 図 3 B の構造式を用いて説明する。

【0026】

図 3 A に示すように、不織布纖維 119 は、部分的にニトリル基が残存した酸化アクリル 113、または、完全に環化した酸化アクリル 114 が好ましい。酸化アクリルは、ポリアクリロニトリル (PAN) 112 を大気中 200 ~ 300 で加熱することで得られるが、ポリアクリロニトリル (PAN) 112 自体は、より高温で加熱すると燃焼してしまうため、本実施の形態に用いる纖維としては好ましくない。10

【0027】

図 3 B に示す炭素纖維 115、黒鉛纖維 116 は、効率的に二酸化炭素を発生させるという観点から好ましい。

【0028】

なお、他の不織布纖維を含んでもよいが、上記不織布纖維 119 を不織布纖維中のメイン成分として含む必要がある。好ましくは、不織布纖維中の 50 体積% 以上、上記不織布纖維 119 を含むのが好ましい。上記不織布纖維は複数種類含んでもよい。

【0029】

<不織布纖維 119 の纖維径 >

本実施の形態で用いられる不織布纖維 119 の纖維径としては、熱伝導率と難燃性、生産性を両立させる観点から 1 ~ 30 μm が好ましい。20

【0030】

1 μm 未満の纖維径からなる断熱材 103a、103b の場合、比表面積が大きいため、二酸化炭素をより多く発生させることができ、尚且つ、固体の伝熱成分を低減させることができるために、低熱伝導率を実現できる一方で生産性が問題となる。

【0031】

30 μm より大きい纖維径からなる断熱材の場合、比表面積が小さくなり二酸化炭素の発生量が減少する。このため、効果的な難燃効果を得られなくなると同時に、固体の伝熱成分が増大する。結果、断熱材 103a、103b の熱伝導率が高くなってしまう。したがって、断熱材 103a、103b の熱伝導率と難燃性、生産性を両立させる観点から、不織布纖維 119 の纖維径は、1 ~ 30 μm が好ましい。30

【0032】

<不織布纖維 119 の纖維表面の化学構造と物理的構造 >

不織布纖維 119 としては、前述の通り、効率的に二酸化炭素を発生させるという観点から、部分的にニトリル基が残存した酸化アクリル 113、完全に環化した酸化アクリル 114、炭素纖維 115、黒鉛纖維 116 などが用いられる。これら不織布纖維 119 とシリカキセロゲル 104 とを複合化させる過程（以下の製法で説明、（7）疎水化 1（塩酸浸漬工程））で酸を使用する。

【0033】

その時、不織布纖維 119 の構造図の図 4 に示すように、酸によって不織布纖維 119 の表面がカルボキシル (-COOH) 117 変性される。このとき、不織布纖維 119 が強酸に浸漬される時の条件（酸濃度、時間、温度）によってカルボキシル基 117 の密度は異なる。およそ高濃度、長時間、高温になるほど官能基密度は増大する傾向にある。40

【0034】

こうして不織布纖維 119 の表面に形成されたカルボキシル基では、シリカキセロゲル 104 の形成過程（疎水化および乾燥）において、主に加熱による脱水縮合反応が進行する。

【0035】

カルボキシル基 117 の密度が高いと、不織布纖維 119 間および不織布纖維 119 内

50

の反応が進行しやすく、不織布纖維 119 同士の融着によって 2 本鎖（纖維同士の交差点）を形成しまう。

【0036】

不織布纖維 119 の径が太い 2 本鎖の形成は、熱伝導経路となってしまうため、断熱材設計の観点からは好ましくない。

【0037】

一方、カルボキシル基密度が中程度もしくは低い場合は、不織布纖維 119 間の脱水縮合反応は進行しにくく、2 本鎖が形成されることはない。

【0038】

ここで、同一の不織布纖維 119 表面内の隣接するカルボキシル基同士の脱水縮合反応の進行を抑えるため、緩やかなカーブを描いたヘアピンループ構造 120 が部分的に形成されるのが好ましい。10

【0039】

図 5 A は、そのヘアピンループ構造 120 を有する纖維を示す。不織布纖維 119 同士が接触しないので、その間での結合を阻害できる。また、ヘアピンループ構造 120 が連なったシードノット構造 121 も形成されることが好ましい。

【0040】

図 5 B は、そのシードノット構造 121 を有する纖維を示す。このヘアピンループ構造 120 およびシードノット構造 121 は、不織布纖維 119 の径は変化していないが、軽量で弾性率が低く構造用材料としては適していないシリカキセロゲル 104 の脆弱な構造を強化するために効果的である。20

【0041】

ヘアピンループ構造 120 とは、1 本の纖維が 1 点を軸として対称に並んでおり、屈曲部分をひとつ有する構造を指す（線対称性）。

【0042】

また、シードノット構造 121 は、1 本の纖維が 2 点を軸として屈曲して並んでおり、屈曲部分を二つ有する構造を指す（回転対称）。

【0043】

また、不織布纖維 119 の嵩密度、目付も高くしない方が上記の理由がから好ましい。

【0044】

なお、ヘアピンループ構造に限定されず、インターナルループ、バルジループ、プランチループでもよい。少なくとも一部に、ループ構造（輪状、リング状の構造）、言い換えると、少なくとも一部に曲状部があればよい。

【0045】

<断熱材の難燃化メカニズム>

一般に樹脂系の発泡断熱材では、接炎により有機物の熱分解が起こり、可燃性ガスが大量に発生し、この可燃性ガスに引火することで、断熱材が激しく燃焼することが知られている。

【0046】

本実施の形態の断熱材 103 a、103 b の難燃化メカニズムを以下に説明する。断熱材 103 a、103 b は、シリカキセロゲル 104 と、不織布纖維 119 を含む。シリカキセロゲル 104 を構成するシリカ粒子表面は、有機修飾されており疎水性を呈するが、300 以上の高温で長時間加熱すると、この有機修飾基は熱分解し、トリメチルシラノールなどが可燃性ガスとして大量に脱離する。この可燃性ガスが助燃剤として働く場合がある。40

【0047】

例えば、C ガラスからなるガラスペーパーは、基材自体は燃えないが、このガラスペーパーに比表面積が大きいシリカキセロゲル 104 (800 m² / g ~) を複合化すると、シリカキセロゲル 104 から発生した大量の可燃性ガスに引火し、C ガラスからなるガラスペーパーが燃焼してしまうといった場合がある。C ガラスは E ガラスよりも耐熱性が低50

く、目付にもよるが、750以上に加熱されると収縮、変形してしまう。本実施の形態の酸化アクリル、炭素繊維、黒鉛繊維などの不織布繊維119をシリカキセロゲル104うを含む断熱材103a、103bにおいては、300以上の高温、大気雰囲気下において、大気中の酸素と不織布繊維119中の炭素が反応して大量の二酸化炭素が発生、放出されることで、シリカキセロゲル104から脱離した可燃ガスが燃焼するのを防いでいる。

【0048】

<断熱材103bの製造方法、および使用原料>

断熱材103bの製造方法の概略を図6に示す。以下、図6に従って、断熱材103bを製造する場合の一例を示す。

10

【0049】

(1) 原料混合

高モル珪酸水溶液(東曹産業株式会社、 SiO_2 濃度14wt%)に、触媒として濃塩酸を1.4重量部添加、攪拌し、ゾル溶液を調合する。しかしながら、シリカの原料種は、高モル珪酸ソーダに限定されるものではなく、アルコキシランや水ガラス(低モル比)を用いてもよい。

【0050】

使用する酸の種類としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸等の無機酸類、酸性リン酸アルミニウム、酸性リン酸マグネシウム、酸性リン酸亜鉛等の酸性リン酸塩類、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、アゼライン酸等の有機酸等が挙げられる。使用する酸触媒の種類に制限はないが、得られるシリカキセロゲル104のゲル骨格強度、疎水性の観点から、塩酸が好ましい。

20

【0051】

上記の酸触媒を高モル珪酸水溶液に添加して調製したゾル溶液のゲル化を行う。ゾルのゲル化は、液体溶媒が揮発しないような密閉容器内で行うことが好ましい。

【0052】

高モル珪酸水溶液に酸を添加してゲル化させる場合、そのときのpH値は4.0~8.0が好ましい。pHが4.0未満の場合、あるいは8.0より大きい場合、そのときの温度にもよるが高モル珪酸水溶液がゲル化しない場合がある。

30

【0053】

(2) 含浸

不織布繊維119(材質 酸化アクリル、厚み仕様400um、目付53g/m²、寸法12cm)にゾル溶液を注ぎ、ハンドロールでゾル溶液を不織布に押し込んで含浸させる。ゾル溶液の含浸量は、不織布繊維119中の理論空間体積に対して過剰に使用する(>100%)。不織布中の理論空間体積は、不織布繊維119の嵩密度より計算する。尚、不織布材質、厚み、嵩密度は、前述の通り上記に限定されるものではない。また、含浸方法としては、不織布ロールをロール毎ゾル溶液に浸漬させる方法やRoll-to-Rollで不織布を一定速度で送りながら、ディスペンサーやスプレーノズルからゾル溶液を塗布する方法でもよいが、生産性の観点からRoll-to-Roll方式が好ましい。

40

【0054】

ロールにより不織布繊維119に圧力を加えながら原料液体を接触させることは、速やかな含浸を実現するために効率的である。

【0055】

(3) フィルム挟み

ゾル溶液を含浸させた不織布をPPフィルム(厚み50um×2枚、寸法B6)に挟み、室温23で約20分放置してゾルをゲル化させる。ゲル化待機、厚み規制、そして養生工程において含浸不織布を挟むフィルムの材質、厚みに関しては、上記に限定されるものではないが、フィルムの材質は、養生工程にて加熱を要するため、ポリプロピレン(P

50

P)、ポリエチレンテレフタラート(P E T)など、使用最高温度が 100 以上であり、尚且つ、線熱膨張係数が 100 ($\times 10^{-6} / \text{ }^\circ\text{C}$) 以下である樹脂素材が好ましい。

【 0 0 5 6 】

(4) 厚み規制

ゲル化を確認後、ギャップを 190 μm (フィルム厚込み) に設定した 2 軸ロールにフィルムごと含浸不織布を通して、不織布から余分なゲルを絞りだして厚みを 100 μm 狹いで規制する。尚、厚み規制の方法は、上記に限定されるものではなく、スキージやプレスといった方法で厚みを規制してもよい。

【 0 0 5 7 】

(5) 養生

容器にフィルムごとゲルシートを入れて、温度 85 、湿度 85 % 設定の恒温恒湿槽に 3 時間入れることで、シリカ粒子を成長 (シラノールの脱水縮合反応) させて多孔質構造を形成させる。

【 0 0 5 8 】

養生温度は、常圧下の場合においては、 50 ~ 100 が好ましく、 60 ~ 90 がより好ましい。

【 0 0 5 9 】

養生温度が 50 未満であると、ゲル化工程同様に反応の活性種である珪酸モノマーに必要な熱が伝わらず、シリカ粒子の成長が促進されず、養生が十分に進行するまでに時間を要する上に、生成される湿潤ゲルの強度が低く、乾燥時に大きく収縮する場合があり、所望のシリカキセロゲル 104 が得られない場合がある。

【 0 0 6 0 】

また、養生温度が 100 を越えると、容器を密閉していたとしても容器の中で水が揮発してゲルと分離する現象がみられ、これにより得られる湿潤ゲルの体積が減少して、所望のシリカキセロゲル 104 が得られない場合がある。 60 ~ 90 の範囲であれば、生産性を損なうことなく、シリカ粒子の適度な成長を促進でき、また、シリカ粒子同士が点接触で連結しているネック部分の強化を図ることができ、尚且つ、湿潤ゲルの水分を揮発されることなく、養生を実施することが可能である。

【 0 0 6 1 】

養生時間は、養生温度にもよるが、 0.5 ~ 6 時間が好ましく、 1 ~ 3 時間がより好ましい。養生時間が 0.5 時間未満であると、ゲル壁の強度向上が不十分な場合があり、 6 時間を越えると、ゲル壁の強度の向上における養生の効果が乏しくなり、逆に生産性を損なう場合がある。 1 ~ 3 時間であれば、生産性を損なうことなく、ゲル壁の強度向上を十分に行うことができる。

【 0 0 6 2 】

養生条件として、温湿度と時間はセットで考えなければならないが、ゲル骨格強度向上と生産性のバランスを考慮すると、 85 、 85 % 条件下で 1 ~ 3 時間処理するのが好ましい。キセロゲルの細孔容積を大きくしたり、平均細孔径を大きくするためには、ゲル化温度や養生温度を上記範囲内で高めたり、ゲル化時間と養生時間の合計時間を上記範囲内で長くすることが好ましい。また、シリカキセロゲル 104 の細孔容積を小さくしたり、平均細孔径を小さくするためには、ゲル化温度や養生温度を上記範囲内で低くしたり、ゲル化時間と養生時間の合計時間を上記範囲内で短くすることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

(6) フィルム剥がし

恒温槽から養生容器を取り出して室温で放冷させた後、養生後のサンプルを取り出して、フィルムを剥がす。

【 0 0 6 4 】

(7) 疎水化 1 (塩酸浸漬工程)

ゲルシートを塩酸 (4 ~ 12 規定) に浸漬後、常温 23 で 15 分以上放置してゲルシートの中に塩酸を取り込む。

10

20

30

40

50

【0065】

(8) 疎水化2(シロキサン処理工程)

ゲルシートを例えば、シリル化剤であるオクタメチルトリシロキサンとアルコールとして2-プロパノール(IPA)の混合液に浸漬させて、55の恒温槽に入れて2時間反応させる。トリメチルシロキサン結合が形成され始めると、ゲルシートから塩酸水が排出され、2液分離する(上層にシロキサン、下層に塩酸水、2-プロパノール)。

【0066】

(9) 乾燥

ゲルシートを150の恒温槽に移して2時間乾燥させる。

【0067】

以上、図6に従って、断熱材103bを製造する場合の一例を示したが、これに限定されるものではない。

10

【実施例】**【0068】**

以下、本実施の形態を実施例に基づいて説明する。但し、本実施の形態は、下記実施例に限定されるものではない。すべての反応は、大気下のもとで行われた。

【0069】

<評価>

尚、実施例では、不織布纖維119の目付(単位面積あたりの不織布纖維119の重量[g/m²])、もしくは厚みを変化させて断熱材103bを作製し、断熱材103bの熱伝導率、厚みを測定した。

20

【0070】

断熱材103bの熱伝導率測定には、熱流計HFM-436Lamda(NETZCH製)とTIM-tester(AnalysysTech製)を用いた。

【0071】

厚み測定には、デジマチックインジケータH0530(ミツトヨ製)を用いた。測定圧力は7.4kPaとした。測定箇所は、断熱材103bの10枚に対し、各々面内15点を測定した(合計150点)。

【0072】

接炎の評価をした。断熱材に炎を直接接触させ燃えるか評価した。

30

【0073】

各実施例、比較例の詳細の条件は以下で説明する。また、結果と条件を、表1に示す。

【0074】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
不織布纖維119の材質	酸化アクリル	酸化アクリル	炭素纖維80%+PET20%	炭素纖維80%+PVA20%	PET	酸化アクリル	酸化アクリル	酸化アクリル	酸化アクリル	炭素纖維80%+PVA20%	10
不織布纖維119の限界酸素指数	40	40	68	68	18	40	40	40	40	68	
不織布纖維119の目付[g/m ²]	53	20	30	10	105	53	53	53	53	10	
不織布纖維119の厚み[mm]	0.241	0.108	0.45	0.13	0.902	0.193	0.218	0.219	0.241	0.13	
シリカキセロゲル104の充填率[wt%]	42.2	66.9	67.1	69.6	63.1	49.2	47.8	46.4	0	0	
断熱材103bの厚み[mm]	0.305	0.246	0.503	0.2	1.05	0.656	0.501	0.538	0.241	0.13	
最大不織布纖維119の径[μm]	15	15	9	10	16	35	32	31	15	10	
断熱材103bの熱伝導率[W/mK]	0.022	0.018	0.019	0.021	0.019	26.26	25.85	26.63	0.042	0.034	
断熱材103bの熱伝導率評価	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	20
断熱材103bの接炎評価(燃えないこと)	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	
断熱材103bの総合評価	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	

【0075】

<合格基準>

断熱材の熱伝導率は0.024W/mK以下で、尚且つ接炎しても燃えないことを合格とする。しかし、双方を満足する条件を総合評価として合格とした。

【0076】

静止空気の常温における熱伝導率は0.026W/mK程度といわれている。そのため、効果的に熱の流れを絶つためには、断熱材103bの熱伝導率を静止空気より小さい熱伝導率とする必要がある。

【0077】

したがって、断熱材103bの熱伝導率の合格基準は、静止空気の熱伝導率よりも約10%低い0.024W/mK以下とした。0.024W/mKより大きいと、静止空気の熱伝導率とあまり変わらないため、空気断熱に対する優位性が損なわれる。

【0078】

接炎では、数秒間で、燃えると不合格、燃えないと合格とした。

【0079】

<全体>

実施例1～4、比較例1～4は、図1Aおよび図1Bに示す断熱材103b（複合層102とシリカキセロゲル層101と）から構成されている。比較例5、6は不織布纖維119のみである。

【0080】

比較例1は、不織布纖維119がポリエステルから構成される断熱材である。比較例2～4は、不織布纖維119として難燃性の酸化アクリルを用いているが、纖維径が30μmより大きいものを評価している。比較例5、6はシリカキセロゲル104を含有しない難燃性不織布のみの評価結果を示している。以下濃度は、重量%である。

【0081】

<実施例1>

高モル珪酸水溶液（東曹産業株式会社、SiO₂濃度14%）に、触媒として濃塩酸を

1.4 重量部添加、攪拌し、ゾル溶液を調合した。次いで、不織布纖維119（材質；酸化アクリル、厚み0.241mm、目付53g/m²）にゾル溶液を注ぐことでゾル溶液を不織布に含浸させた。ゾル溶液を含浸させた不織布をPPフィルム（厚み50μm×2枚）に挟み、室温23で20分放置してゾルをゲル化させた。ゲル化を確認後、ギャップを0.3mm（フィルム厚込み）に設定した2軸ロールにフィルムごと含浸不織布を通して、不織布から余分なゲルを絞りだして厚み0.30mm狙いで規制した。

【0082】

次いで、容器にフィルム付きの状態で上記ゲルシートを入れて、温度85、湿度85%設定の恒温恒湿槽に3時間入れることで、シリカ粒子を成長（シラノールの脱水縮合反応）させて多孔質構造を形成させた。恒温槽から養生容器を取り出して室温で放冷させた後、養生後のサンプルを取り出して、フィルムを剥がした。
10

【0083】

次に、ゲルシートを塩酸6規定に浸漬後、常温23で60分放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた。次いで、ゲルシートを、シリル化剤であるオクタメチルトリシロキサンと2-プロパノール（IPA）の混合液に浸漬させて、55の恒温槽に入れて2時間反応させた。トリメチルシロキサン結合が形成され始めると、ゲルシートから塩酸水が排出され、2液分離した状態となった（上層にシロキサン、下層に塩酸水、2-プロノール）。ゲルシートを150設定の恒温槽に移して大気雰囲気下2時間乾燥することでシートを得た。
20

【0084】

その結果、平均厚み0.305mm、熱伝導率0.022W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は42.2wt%であった。図7は実施例1で作製した断熱材に接炎したときの様子だが、全く燃えないことが分かった。
20

【0085】

図9は、実施例1および比較例2で作製した難燃性断熱材（酸化アクリルを材質とする不織布纖維119とシリカキセロゲル104の複合体）の走査型電子顕微鏡の観察画像である。実施例1は塩酸濃度6規定で処理した纖維、比較例2では塩酸濃度12規定で処理した纖維である。実施例1で作製した断熱材の断面構造（150倍）は、ヘアピンループ構造を有しており、纖維1本1本は独立しており、纖維径は15μmであった。
30

【0086】

<実施例2>
不織布纖維119の仕様を平均厚み0.108mm、目付20g/m²に変え、それに伴い、原料の使用量を1/2に変えた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。
30

【0087】

その結果、平均厚み0.246mm、熱伝導率0.0180W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は66.9wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかった。
40

【0088】

<実施例3>
不織布纖維119として、PETを20%含み炭素纖維を80%、平均厚み0.450mm、目付30g/m²に変え、それに伴い、原料の使用量を2倍に変えた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。炭素纖維は纖維同士の絡み合いがなく非常に解けやすいため、不織布基材として自立したものを得るために、本発明では、バインダとしてPETを20%添加した炭素纖維基材を用いた。
40

【0089】

その結果、平均厚み0.503mm、熱伝導率0.019W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は67.1wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかった。
50

【0090】

<実施例4>

不織布纖維119として、PVAを20%含み炭素纖維が80%、平均厚み0.130mm、目付10g/m²に変え、それに伴い、原料の使用量を1/2に変えた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。炭素纖維は纖維同士の絡み合いがなく非常に解けやすいため、不織布基材として自立したものを得るために、本発明では、バインダとしてPVAを20%添加した炭素纖維基材を用いた。

【0091】

その結果、平均厚み0.200mm、熱伝導率0.017W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は69.6wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかった。

10

【0092】

<比較例1>

不織布纖維119をPET(厚み0.902mm、目付105g/m²)に変えた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

【0093】

その結果、平均厚み1.05mm、熱伝導率0.0189W/mKの断熱材を得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は63.1wt%であった。図8は比較例1で作製した断熱材に接炎したときの様子だが、容易に燃えてしまうことが分かった。

【0094】

<比較例2>

20

ゲルシートを塩酸12規定に浸漬後、常温23で72時間放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

【0095】

その結果、平均厚み0.656mm、熱伝導率0.02626W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は49.2wt%であった。

【0096】

<比較例3>

ゲルシートを塩酸12規定に浸漬後、常温23で24時間放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

【0097】

30

その結果、平均厚み0.501mm、熱伝導率0.02585W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は47.8wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかつたものの、熱伝導率0.024W/mK以下の基準を満たしていなかつた。比較例3の断熱材の断面構造を観察した結果、纖維同士が融着して2本鎖を形成している部分が散見された。この2本鎖の最大纖維径は30μmよりも大きかった。

【0098】

<比較例4>

ゲルシートを塩酸12規定に浸漬後、常温23で60分放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

40

【0099】

その結果、平均厚み0.538mm、熱伝導率0.02663W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は46.4wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかつたものの、熱伝導率0.024W/mK以下の基準を満たしていなかつた。断熱材の断面構造を観察した結果、纖維同士が融着して2本となり、纖維径が太くなっている部分が散見された。

【0100】

<比較例5>

厚み0.241mm、目付53g/m²、材質が酸化アクリルである不織布纖維119に、シリカキセロゲル104を複合化させることなく、熱伝導率を測定した結果、0.0

50

4.2 W / m K であった。

【0101】

< 比較例 6 >

不織布纖維 119 として、ポリエステル 20 % を含み、炭素纖維が 80 %、平均厚み 0.130 mm、目付 10 g / m² に変え、シリカキセロゲル 104 を複合化させることなく、熱伝導率を測定した結果、0.034 W / m K であった。

【0102】

< 結果 >

(1) 実施例 1 と比較例 2との比較

図 9 は、実施例 1 および比較例 2 で作製した断熱材（酸化アクリルを材質とする不織布纖維 119 とシリカキセロゲル 104 の複合体）の走査型電子顕微鏡の観察画像である。
実施例 1 では、塩酸濃度 6 規定で処理した纖維、比較例 2 では塩酸濃度 12 規定で処理した纖維である。比較例 2 は、実施例 1 同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかったものの、熱伝導率 0.024 W / m K 以下の基準を満たしていなかった。比較例 2 の断熱材の断面構造を観察した結果、図 9 の SEM 画像（倍率 1000 倍）でわかるように、纖維同士が融着して 2 本となり、纖維径が太くなっている部分が散見された。この融着部分の纖維径は 35 μm であった。このことより、ゲルシートを 12 規定の塩酸に浸漬させることにより、酸化アクリル纖維表面が酸化され、纖維同士の融解と接着が起こっているものと推測された。また、纖維同士が融着して太くなることで、熱伝達経路が増えて熱伝導率が悪化したものと考えられる。

10

20

【0103】

(2) 全体

実施例 1 ~ 4 では、熱伝導率が 0.018 ~ 0.022 W / m K と非常に低く、尚且つ接炎しても燃えないことが分かった。図 10 はシリカキセロゲル 104 の充填率（重量 %）と断熱材の熱伝導率の関係を示したものである。シリカキセロゲル 104 の充填率と熱伝導率に相関がみられ、シリカキセロゲル 104 の充填率は 30 重量 % 以上必要であることが、熱伝導率 0.024 W / m K 以下を満足するための好ましい条件であることが分かった（図 10）。

【0104】

一方、断熱材の強度という観点では、シリカキセロゲル 104 の充填率 80 % より高くなると、不織布纖維 119 による効果的な補強がなされないシリカキセロゲル層 101 が部分的に形成されてしまうため、シリカキセロゲル 104 の破壊ないしは脱落が起こりやすくなるというデメリットが生じる。表 2 に、シリカキセロゲル 104 の充填率と、熱伝導率、ゲル脱落量との関係をまとめた。シリカキセロゲル 104 の充填率 30 重量 % と 80 重量 % とに臨界的意義がある。

30

【0105】

【表 2】

キセロゲル含有量 (重量%)	40未満	40以上 70以下	70より 多い
熱伝導率	高い	中	低い
ゲル脱落量	少ない	中	多い

40

50

【0106】

このように、熱伝導率だけでなく、強度という観点も鑑みて、これらを両立するシリカキセロゲル104の充填率の適性範囲を定義すると、30重量%以上、80重量%以下が好ましい。

【0107】

図11は断熱材を構成する不織布纖維119の最大纖維径と断熱材の熱伝導率の関係を示したものである。最大纖維径と熱伝導率には、相関がみられ、実施例1, 2と同じ酸化アクリル基材を用いたとしても、纖維径が30μmよりも大きい場合、熱伝達経路が多く形成されることにより熱伝導率が悪化することが分かった(図11)。纖維径は30μm以下が好ましい。

10

【0108】

以上より、高い断熱性と難燃性を両立するためには、不織布纖維119の纖維径が30μm以下、シリカキセロゲル104の充填率が30重量%以上、80重量%以下が好ましい。

【0109】

(実施の形態2)

また、別の断熱材107を、図12Aの断面図で示す。断熱材107は、不織布纖維119を含み、シリカキセロゲル104を含まない不織布纖維層106と、その両表面のシリカキセロゲル104が無機バインダで結着された無機バインダ層105との3層構造体である。記載しない事項は、実施の形態1と同様である。シリカキセロゲル104と不織布纖維119とが直接接触していないが、同じ断熱材107中にあり、実施の形態1と同様の効果がある。

20

【0110】

この構造にすると、実施の形態1の断熱材103bより製造が容易である。不織布纖維119に無機バインダとシリカキセロゲル104の混合物を塗布するだけよい。また、この構造では、シリカキセロゲル104と不織布纖維119とを分離したので、不織布纖維119とシリカキセロゲル104との関係が自由に設定できる。

【0111】

断熱材107の厚み、成分、シリカキセロゲル104濃度などは、断熱材103bと同様である。

30

【0112】

<断熱材107の製造方法>

記載しない事項は、実施の形態1の上記断熱材103bの製造方法と同じである。

【0113】

断熱材107の製造方法の概略を図12Bに示す。シリカキセロゲル104のような多孔質粉末を含む低密度粉末材料と、無機バインダとを混合し、難燃性不織布纖維119に塗布、乾燥させることで断熱材107を得る。無機バインダとは、低密度粉末材料と不織布纖維119を結合させる結着剤であり、一般に主成分、硬化剤、充填剤から構成されるが、公知の無機バインダを用いることができる。

40

【0114】

その混合物を不織布纖維119の両面に所定の厚みになるように塗布し、乾燥させる。このことで断熱材107を作製することができる。シリカキセロゲル104は熱伝導率が0.010~0.015W/mK、尚且つ、平均粒径が5~50μmのものが好ましい。この時、不織布纖維119の両面に同時に塗布させてもよいし、片面ずつ順番に塗布、乾燥させて作製してもよいが、これに限定されるものではない。不織布纖維119、シリカキセロゲル104は実施の形態1と同じである。その他、記載しない事項は実施の形態1と同様である。

【0115】

(全体として)

実施の形態1と2とは組み合わせることができる。

50

【0116】

シリカキセロゲル104と不織布纖維119とは同じ層に位置する必要はなく、同じ断熱材内に存在すればよい。

【0117】

本願の発明の断熱材は、各種機器において、保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、配置するのが好ましい。

【0118】

なお、%表示で、特に記載がないものは、重量%を示す。

【産業上の利用可能性】**【0119】**

本実施の形態の断熱材は、電子機器、車載機器、産業機器内の狭いスペースにおいても十分に断熱効果を発揮し得ることから広く利用される。情報機器、携帯機器、ディスプレイ、電装品など、熱に関わる全ての製品へ応用される。

10

【符号の説明】**【0120】**

101 シリカキセロゲル層

102 複合層

103a, 103b 断熱材

104 シリカキセロゲル

105 無機バインダ層

20

106 不織布纖維層

107 断熱材

108 シリカ1次粒子

109 シリカ2次粒子

110 細孔

111 シリカキセロゲルの微細構造

112 ポリアクリロニトリル(PAN)

113 酸化アクリル

114 酸化アクリル

115 炭素纖維

30

116 黒鉛纖維

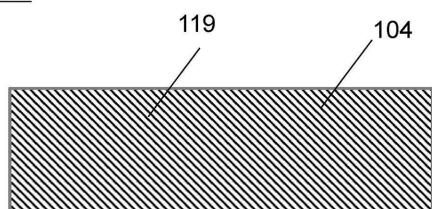
117 カルボキシル基

119 不織布纖維

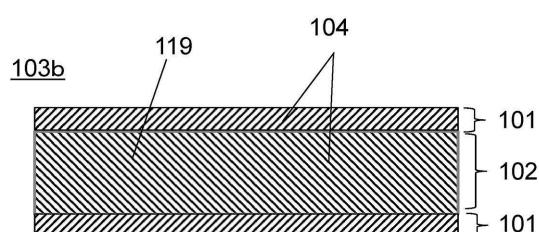
120 ヘアピンループ構造

121 シュードノット構造

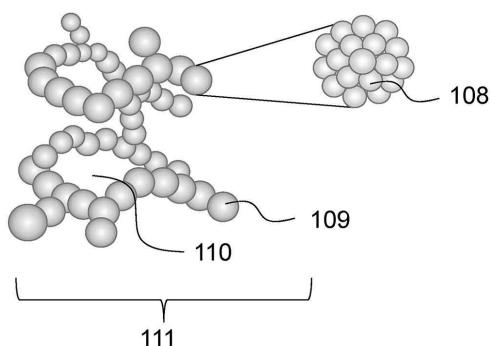
【図1A】

103a

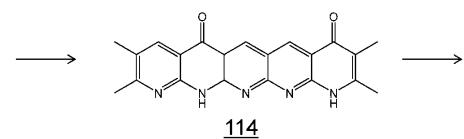
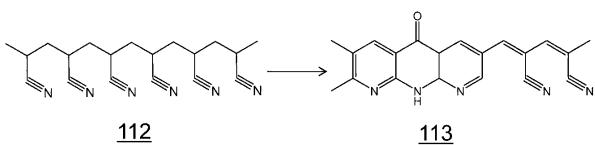
【図1B】



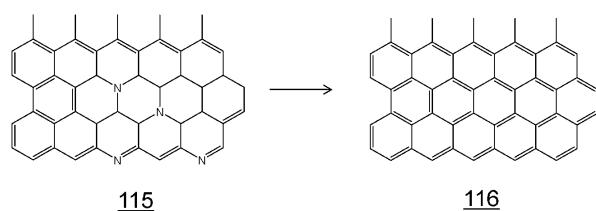
【図2】



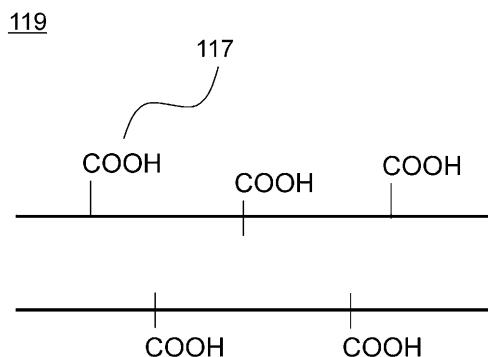
【図3A】



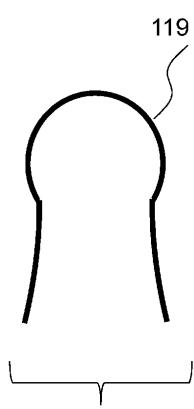
【図3B】



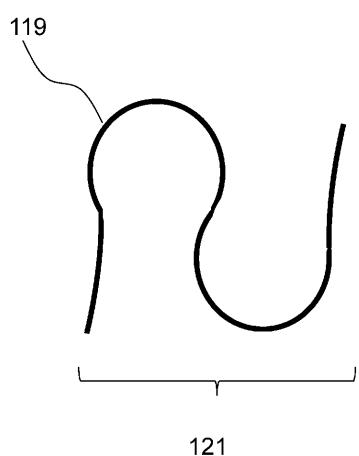
【図4】



【図5A】



【図 5 B】



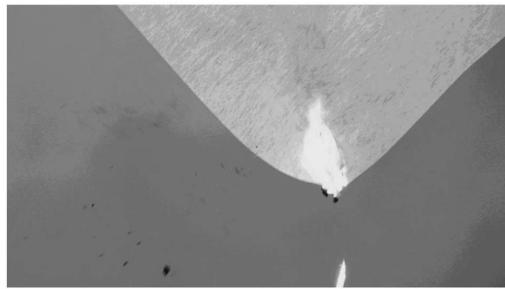
【図 6】



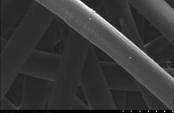
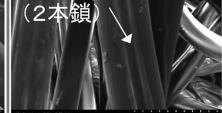
【図 7】



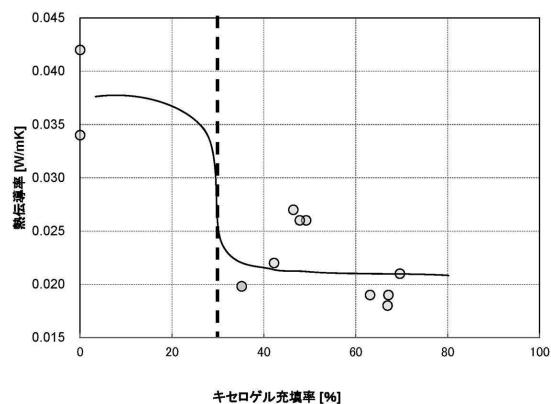
【図 8】



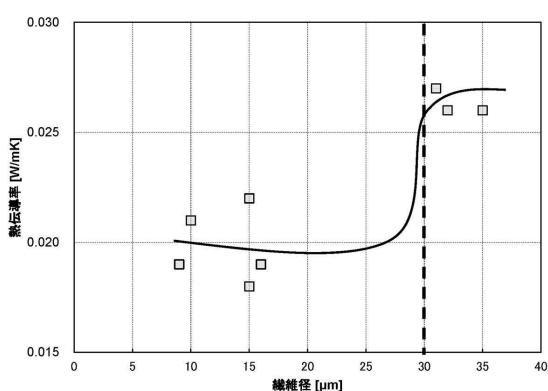
【図 9】

	実施例1	比較例2
150倍	 ヘアピンループ構造 15.0kV x150 SEM	 15.0kV x150 SEM
1000倍	 15.0kV x1000 SEM	 融着部分 (2本鎖) 15.0kV x1000 SEM

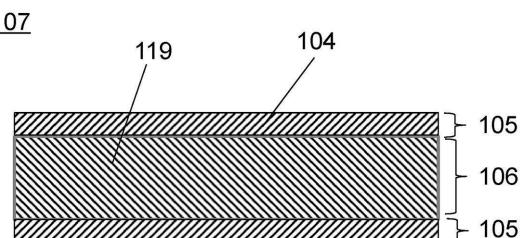
【図10】



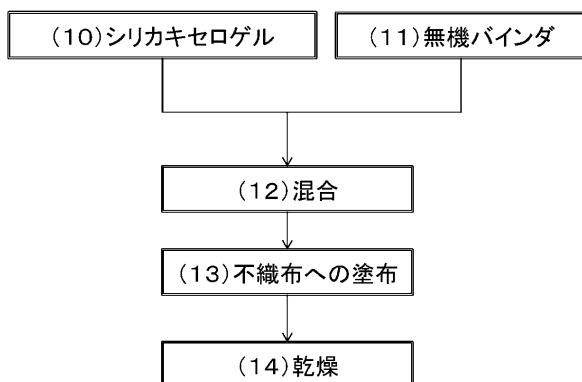
【図11】



【図12A】



【図12B】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 伸二
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

(72)発明者 酒谷 茂昭
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 柳本 幸雄

(56)参考文献 特開2011-136859(JP,A)
特開2016-047979(JP,A)
特開2014-035042(JP,A)
国際公開第2014/132652(WO,A1)
特表2015-528071(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F 16 L 59 / 02
B 32 B 5 / 28
C 01 B 33 / 16
D 04 H 1 / 58
D 04 H 1 / 413
F 25 D 23 / 06