

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5246442号
(P5246442)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl.

F 1

DO6M 11/79	(2006.01)	DO6M 11/79	
CO4B 41/50	(2006.01)	CO4B 41/50	
CO4B 38/00	(2006.01)	CO4B 38/00	301C
DO6M 11/45	(2006.01)	CO4B 38/00	301D
F16L 59/04	(2006.01)	DO6M 11/45	

請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-25274 (P2010-25274)
 (22) 出願日 平成22年2月8日(2010.2.8)
 (65) 公開番号 特開2011-162902 (P2011-162902A)
 (43) 公開日 平成23年8月25日(2011.8.25)
 審査請求日 平成24年4月9日(2012.4.9)

(73) 特許権者 000110804
 ニチアス株式会社
 東京都港区芝大門1丁目1番26号
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (72) 発明者 塚原 啓二
 東京都港区芝大門一丁目1番26号 ニチ
 アス株式会社内
 (72) 発明者 尾上 崇史
 東京都港区芝大門一丁目1番26号 ニチ
 アス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 断熱材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不織布またはマット状繊維材にシリカ骨格を有するエアロゲルを付着させた基材の表面の少なくとも一部が、アルミナからなるコーティング層で被覆されていることを特徴とする断熱材。

【請求項2】

アルミナの結晶形がベーマイトであることを特徴とする請求項1記載の断熱材。

【請求項3】

25における熱伝導率が25 mW / m · K以下であることを特徴とする請求項1または2記載の断熱材。

【請求項4】

不織布またはマット状繊維材にシリカ骨格を有するエアロゲルを付着させた基材の表面の少なくとも一部に、コロイダルアルミナまたはヒュームドアルミナの水分散液に、界面活性剤及び親水性有機溶媒の少なくとも1種を添加してなる塗布液を塗布し、乾燥することを特徴とする断熱材の製造方法。

【請求項5】

アルミナの結晶形がベーマイトであり、かつ、塗膜中の固形分濃度が40 ~ 100 g / m²となるように塗布することを特徴とする請求項4記載の断熱材の製造方法。

【請求項6】

塗布液において、界面活性剤としてカチオン系、アニオン系またはそれらを混合し、ア

ルミナ固形分100質量部に対して1～10質量部添加したことを特徴とする請求項4または5記載の断熱材の製造方法。

【請求項7】

塗布液において、親水性有機溶媒としてイソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、ブタノールまたはこれらを混合し、アルミナ固形分100質量部に対して1～10質量部添加したことを特徴とする請求項4～6の何れか1項に記載の断熱材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保温保冷用途の断熱材に関するものであり、特にプラント配管や工業炉、自動車等の曲面部分に対応できる断熱材に関する。

10

【背景技術】

【0002】

湾曲部分への適用が可能であることから、断熱効果の高いエアロゲルを繊維材に担持させた断熱材が知られている。例えば、アルコキシシランを加水分解・縮重合して得られるゲル状物質を不織布またはマット状に形成された繊維材に含浸させ、二酸化炭素やアルコールの溶媒中で超臨界乾燥して得られる断熱材が、柔軟性を持った高性能断熱材として広く使われつつある（特許文献1～3参照）。

【0003】

しかし、このようなエアロゲルを繊維材に担持させた断熱材では、微粒子間の結合力が小さいため、その表面は非常に脆弱で、微粒子が脱離し易い。そのため、このようなエアロゲルを繊維材に担持させた断熱材を製造、施工する作業者の手や着衣に微粒子の付着が頻繁に発生し、更に送風発生器が設置された屋内で使用する場合には多量の微粒子が飛散するという問題がある。

20

【0004】

このような微粒子の脱離の問題を解決するために、金属フィルムやプラスチックフィルム、ガラス繊維製の織布等の表装材で断熱材を覆うことが一般的に行われている。しかし、表装材の種類により使用温度が制限されたり、平板状の断熱材にしか適用できない等の不具合がある。

【0005】

30

微粒子の脱離を抑えるために、無機粒子や繊維状物質を、アルコキシド化合物の加水分解物や金属酸化物のゾル等からなるバインダーで結合したコーティング層を形成する対策が採られている（特許文献4参照）。しかしながら、このような方法では、簡便で緻密な膜を得ることができ微粒子の剥離を制御することができるものの、繊維材の断熱材が持つ柔軟性を維持することができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-34678号公報

【特許文献2】特表2000-506570号方法

40

【特許文献3】特開2002-265286号公報

【特許文献4】特開2007-230858号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はこのような状況を鑑みてなされたものであり、繊維材にエアロゲルを担持させた高性能断熱材の柔軟性を損なうことなく、断熱材からの微粒子の脱離を制御し、更には使用温度や形状の制限をなくすことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

上記問題を解決するために、本発明は下記の断熱材及びその製造方法を提供する。

(1) 不織布またはマット状繊維材にシリカ骨格を有するエアロゲルを付着させた基材の表面の少なくとも一部が、アルミナからなるコーティング層で被覆されていることを特徴とする断熱材。

(2) アルミナの結晶形がベーマイトであることを特徴とする上記(1)記載の断熱材。

(3) 25 における熱伝導率が $25 \text{ mW} / \text{m} \cdot \text{K}$ 以下であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の断熱材。

(4) 不織布またはマット状繊維材にシリカ骨格を有するエアロゲルを付着させた基材の表面の少なくとも一部に、コロイダルアルミナまたはヒュームドアルミナの水分散液に、界面活性剤及び親水性有機溶媒の少なくとも1種を添加してなる塗布液を塗布し、乾燥することを特徴とする断熱材の製造方法。

(5) アルミナの結晶形がベーマイトであり、かつ、塗膜中の固形分濃度が $40 \sim 100 \text{ g} / \text{m}^2$ となるように塗布することを特徴とする上記(4)記載の断熱材の製造方法。

(6) 塗布液において、界面活性剤としてカチオン系、ノニオン系またはそれらを混合し、アルミナ固形分100質量部に対して1~10質量部添加したことを特徴とする上記(4)または(5)記載の断熱材の製造方法。

(7) 塗布液において、親水性有機溶媒としてイソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、ブタノールまたはこれらを混合し、アルミナ固形分100質量部に対して1~10質量部添加したことを特徴とする上記(4)~(6)の何れか1項に記載の断熱材の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の断熱材は、基材の柔軟性を維持しつつ、アルミナからなるコーティング層により微粒子の脱離を抑制でき、しかもアルミナからなるコーティング層は熱伝導率の上昇を最小限に抑えるため、断熱性能を損なうこともない。

【0010】

また、製造においても、アルミナ源を含む塗布液を塗布し、乾燥するだけでよく、工程が簡易であるが、基材は疎水性が高いため界面活性剤及び親水性有機溶媒の少なくとも一方を塗布液に添加することにより、塗布性が良好になり、均質なコーティング層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】走査電子顕微鏡によるコーティング層表面の観察写真(100倍)である。

【図2】走査電子顕微鏡によるコーティング層表面の観察写真(1000倍)である。

【図3】発塵量測定装置の説明図である。

【図4】耐熱試験結果(発塵量変化)を示すグラフである。

【図5】耐熱試験結果(熱伝導率)を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0013】

本発明の断熱材は、不織布またはマット状繊維材にシリカ骨格を有するエアロゲル(以下「シリカエアロゲル」)を担持させたものを基材とするため、柔軟性を有しており、湾曲面への適用が容易である。

【0014】

シリカエアロゲルを担持させるには、アルコキシシランを加水分解・縮重合して得られるゲル状物質を、不織布またはマット状繊維材に含浸させ、二酸化炭素やアルコールの溶媒中で超臨界乾燥することにより得られる。シリカエアロゲルの担持量としては、基材全量の例えば10~90質量%であればよく、好ましくは20~80質量%、より好ましくは30~70質量%である。シリカエアロゲルは、超臨界条件下の溶媒除去時の収縮が起

10

20

30

40

50

こりにくく、高空隙率、超低密度化が容易にできるため、固体を介した伝導伝熱が小さくなる。また、内包する気孔径は空気の平均自由行程以下となるため、気孔内における気体の衝突に起因する熱伝達（気体伝熱）を制御することができる。よって、輻射伝熱の影響が小さい低温領域では、熱伝導率は極めて低く、断熱性能に優れている。具体的には、25における空気の熱伝導率が $0.028\text{ W/m}\cdot\text{K}$ であるのに対して、シリカエアゲルを担持させた基材は、 $0.02\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度の優れた熱伝導率を有している。

【0015】

尚、不織布及びマット状繊維材の材質としては、従来から使用されているガラスファイバー、セラミックファイバー、ポリエステルやポリアミド等の有機繊維が挙げられる。また、密度（目付け量）や厚さ等は、適用箇所に応じて適宜選択される。

10

【0016】

また、このような基材はエアロゲル断熱材として市場にも流通しており、例えば、aspinaerogels社製「PyroGel XT 5651」等をそのまま使用してもよい。

【0017】

本発明では、上記基材からのシリカ微粒子の脱離を抑えるために、基材の表面の一部、好ましくは全面にアルミナからなるコーティング層を形成する。コーティング層を形成するにはアルミナ源としてコロイダルアルミナまたはヒュームドアルミナの水分散液を含む塗布液を塗布し、乾燥する。また、アルミナ源のアルミナの結晶形がベーマイトであることが好ましい。こうしたベーマイトはその形状が棒状であったり板状であったりするので、コーティング層中で水平に平板状となって広がり、シリカ微粒子の脱離を防ぐ効果が高いとともに、基材の繊維と絡み合っただけで密着性が高まり、更には折り曲げも容易であるため基材の変形に良好に追従して柔軟な断熱材となる。尚、こうしたベーマイトの大きさは特に制限はないが、例えば平均粒径 $5\sim 40\ \mu\text{m}$ であればよく、 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ であってもよい。

20

【0018】

但し、基材は、撥水性を有するエチル基がシリカ骨格に結合しており、更に、生成過程に生じたトリメチルシラノールやヘキサメチルジシロキサン等の物質が混在しているため、極めて高い撥水性を有しているため、塗布液は、そのままでは基材に塗布することが難しい。

30

【0019】

そこで、基材への濡れ性を改善するために、塗布液に界面活性剤及び親水性有機溶媒の少なくとも一種を添加する。

【0020】

界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤はコロイド溶液のゲル化や沈殿物を生じる等の問題が生じるため、カチオン系、ノニオン系が望ましい。但し、断熱材への塗布方法によっては界面活性剤の添加により起泡する場合は、脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤を添加したり、親水性有機溶媒を加えることが好ましい。また、界面活性剤の添加量は、添加量が少ないと基材への濡れ性改善に至らず、多いと塗布液が基材の内部まで浸透し、熱伝導率等の特性に影響を与えるため、アルミナ固形分100質量部に対して1～10質量部が好ましい。

40

【0021】

親水性溶媒とは水との相溶性が高い有機溶媒であり、水への溶解量が例えば 50 g/L であればよく、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等の低級アルコール類が望ましい。中でも、安価で、危険性がなく取扱が容易で、水分を乾燥させる際、沸点が低く容易に気化するイソプロピルアルコールが好適である。また、親水性有機溶媒の添加量は、界面活性剤と同様の理由から、アルミナ固形分100質量部に対して1～10質量部が好ましい。

【0022】

尚、界面活性剤と親水性有機溶媒とを併用する場合は、合計でアルミナ固形分100質

50

量部に対して1～10質量部とする。また、混合比は任意である。

【0023】

塗布液の塗布方法としては、浸漬、ローラー、スプレーなど様々な方法があるが、スプレーを用いる手法が簡便で好適である。この時、吹付け量が少ないと、基材からの発塵を制御することができず、多いとコーティング層の厚みが増えることによって断熱材全体としての熱伝導率が上昇するとともに、コーティング層にワレ発生の問題が生じる。よって吹付け量はアルミナ固形分量が基材材の表面積に対して、 $40 \sim 160 \text{ g/m}^2$ であれば良く、 $60 \sim 100 \text{ g/m}^2$ であればより好適に使用できる。

【0024】

上記の吹付け量で、片面塗布、乾燥した後、裏面に塗布、乾燥する。この時の乾燥温度は水の沸点を超えていれば良く、 $105 \sim 150$ 、30分以上で乾燥できる。

【0025】

このようにして得られる本発明の断熱材は、シリカ微粒子の脱離をアルミナからなるコーティング層により抑制したものであるが、シリカエアロゾルが持つ高い断熱性能がほぼ維持されており、25における熱伝導率が $25 \text{ mW/m} \cdot \text{K}$ 以下である。また、基材の不織布またはマット状繊維材が持つ柔軟性も維持されている。

【0026】

尚、柔軟性については、例えば、JIS R 3453-2001（ジョイントシート）またはJPI-7S-4-1998（石油工業用石綿ジョイントシート）に準じるF値（Flexibility Factor）で定義することができる。即ち、外径の異なる鋼管を用意し、大径の鋼管から順に試験片（厚さ $t \text{ mm}$ 、幅 $25 \pm 1 \text{ mm}$ 、長さ $150 \pm 1 \text{ mm}$ ）を 180° にゆっくり折り曲げたときに、試験片に割れが生じない最小の鋼管径 $D \text{ (mm)}$ を求め、(1)式から算出する。ここで、割れとは、肉眼で明らかに分かる内部に及ぶものを指し、表面にわずかに現れている表面亀裂は含まない。そして、このF値が1.0以上であれば、柔軟性に優れていると判定できる。

【0027】

【数1】

$$F \text{ 値} = \frac{D}{t} \cdot \cdot \cdot (1)$$

【0028】

ガラス繊維材の表面にアルミナの棒状粒子を含む塗布液を塗布し、乾燥して得た断熱材の走査電子顕微鏡による表面観察写真を図1（倍率100倍）及び図2（倍率1000倍）に示すが、ガラス繊維の間に平板状の構造体が層をなして存在しているのがわかる。平板状の構造体は、塗膜中でアルミナの棒状粒子が平面状に凝集し、そのままの状態が抜けたことにより形成されたものである。そのため、平板状の構造体は結合力が弱いため多くの亀裂が生じており、この亀裂により断熱材は折り曲げが容易で断熱材全体として柔軟性を有する。また、平板状の構造体によって外部への粉塵の飛散も制御される。更には、平板状の構造体はガラス繊維と密着しており、構造体の脱離も抑制される。

【実施例】

【0029】

下記に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0030】

（実施例1）

エアロゲル断熱材として、aspens aerogels社製「Pyrogel XT 5651」を用いた。また、アルミナ源として日産化学工業株式会社製「アルミナゾルAS-520」（ベーマイトのコロイド水溶液）を用い、アルミナ固形分100質量部に対してイソプロピルアルコールが10質量部となるように混合して塗布液を調製した。この塗布液をスプレー容器に入れ、エアロゲル断熱材の片面に固形分が 40 g/m^2 となるまで

噴霧した後、加熱炉にて105℃で30分間乾燥させた。加熱炉から取り出した後、エアロゲル断熱材の裏面も同様に噴霧、乾燥して試験体とした。

【0031】

(実施例2)

エアロゲル断熱材への塗布液の固形分吹付け量を60g/m²とした以外は、実施例1と同様にして試験体を作製した。

【0032】

(実施例3)

エアロゲル断熱材への塗布液の固形分吹付け量を80g/m²とした以外は、実施例1と同様にして試験体を作製した。

10

【0033】

(実施例4)

エアロゲル断熱材への塗布液の固形分吹付け量を120g/m²とした以外は、実施例1と同様にして試験体を作製した。

【0034】

(実施例5)

エアロゲル断熱材への塗布液の固形分吹付け量を160g/m²とした以外は、実施例1と同様にして試験体を作製した。

【0035】

(比較例1)

エアロゲル断熱材にコーティング層を形成することなく、試験体とした。

20

【0036】

得られた各試験体について、熱伝導率、発塵量、柔軟性を各N=3で評価した。

【0037】

[熱伝導率評価方法]

測定器として(英弘精機社製「HC-110」)を用い、試験体を60mmに切断して熱伝導率を測定した。測定条件は試験体の上面を30℃、下面を20℃とし、0.1MPaの測定荷重を掛けた。測定によって得られた熱伝導率、試験前の無負荷時の試験体厚み、測定時の試験体厚みから(2)式により得られた値を25℃における熱伝導率とした。

【0038】

【数2】

30

$$\text{熱伝導率}(25^{\circ}\text{C}) = \frac{(\text{無負荷厚み})}{(\text{測定時厚み})} \times (\text{熱伝導率測定値}) \cdots (2)$$

【0039】

[発塵量評価方法]

試験体を50×50mmに切断してアルミニウム製治具に取付け、図3に示す粉塵評価用チャンバー内で、70mmの高さ(試験体の下端は45mm、上端は95mm)から90°転倒させた。これにより、試験体に28mNの衝撃荷重を加えたこととなる。そして、1.4mの帯電防止チューブでチャンバーとパーティクルカウンター(KC-22B, KC-01B:何れもリオン社製)を接続し、脱離したシリカ微粒子の数(粉塵量)を計測した。尚、測定開始時には図中に示したヘパフィルターを稼働させ、チャンバー内の発塵量が計測限界以下になったことを確認した後、測定を実施している。

40

【0040】

また、エアロゲル断熱材のシリカエアロゲルの一次粒子径は数nmであるため、測定可能範囲が1nm~100nmの電気泳動法を利用した粉塵測定器WP S M O D E L 1 0 0 0 X P (K E N O M A X社製)を用いて実施例、比較例ともに同様の測定を行ったが、粒子径が10nm以下の粒子の飛散は測定限界以下であったため、上記のパーティクルカウンターを用いた測定結果のみを記すこととした。

50

【 0 0 4 1 】

〔柔軟性評価方法〕

試験体の F 値を (1) 式から求め、F 値が 1 . 0 以上については表中に「 \square 」を付し、1 . 0 未満に「 \square 」を付した。

【 0 0 4 2 】

〔実施例 / 比較例評価結果〕

上述の熱伝導率、発塵量、柔軟性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	
コーティング層	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	アルミナ	なし	
粒子形状	棒状	棒状	棒状	棒状	棒状	—	
添加剤	I P A	I P A	I P A	I P A	I P A	なし	
固形分吹付け量 (g/m ²)	40	60	80	120	160	0	
発塵量 (個/L)	粒子径(μm)						
	0.08-0.1	79-297	30-208	33-135	63-89	56-76	254-1749
	0.1-0.2	112-1046	175-937	129-439	205-498	251-449	1977-17586
	0.2-0.3	248-1591	314-931	185-617	512-917	505-1056	2703-21519
	0.3-0.5	429-1904	380-1129	224-594	601-1010	568-1155	2360-16678
	0.5-1	156-675	149-457	93-222	242-366	24-331	794-6067
	1-2	255-830	180-430	101-267	291-424	202-420	889-6611
	2-5	315-826	170-364	91-275	218-364	182-253	628-5184
5以上	95-319	48-145	36-85	63-105	48-93	145-1764	
熱伝導率(mW/m・K)	19.1-22.0	19.6-23.1	19.1-22.0	20.2	20.1	19.1-21.1	
柔軟性	○	○	○	○	△	○	

10

20

【 0 0 4 4 】

コーティング層を施さない比較例 1 に対して、実施例 1 ~ 6 は全ての粒径範囲において大幅に発塵量が低減していることが確認された。また、コーティング層を形成しても熱伝導率に大きな上昇傾向は見受けられない。実施例ではコーティング層を形成していても比較例 1 とほぼ同様の柔軟性を示すが、固形分吹付け量が増えるのに従って柔軟性も低くなっており、試験体が硬くなっていくことが分かった。

30

【 0 0 4 5 】

〔耐熱性の確認〕

耐熱性を確認するため、上述の実施例 1 に従って作製した試験体を、400、500 で各 12 時間熱処理した後、上記と同様にして発塵量及び熱伝導率を評価した。発塵量については、粒径 0 . 2 ~ 0 . 3 μm の発塵量のみを図 5 に、熱伝導率の評価結果を図 6 に示す。

40

【 0 0 4 6 】

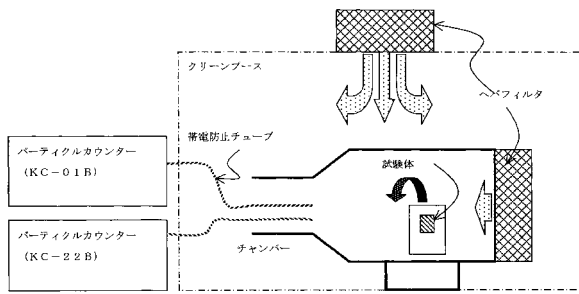
400、500 で熱処理を行っても、発塵量、熱伝導率にも大きな変化は見受けられず、本発明品の耐熱性が証明された。

【産業上の利用可能性】

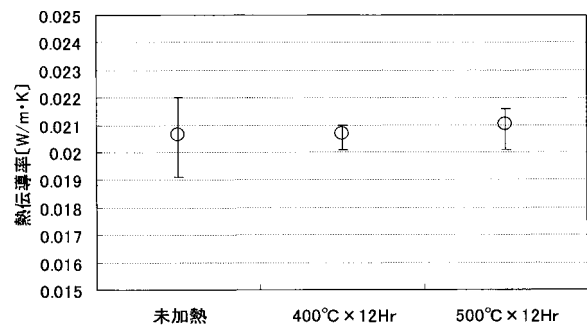
【 0 0 4 7 】

本発明の断熱材は広く保温保冷用途に利用でき、特にプラント配管や工業炉、自動車等の 500 の高温域まで、かつ、曲面部分に対応できる断熱材に適する。

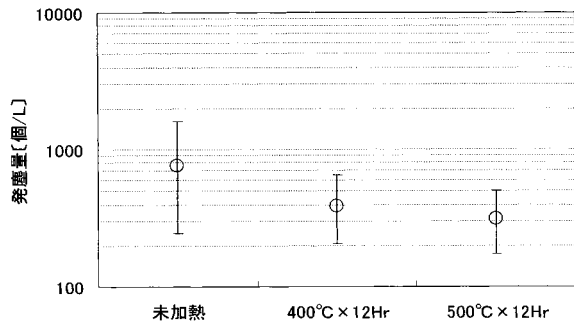
【図3】



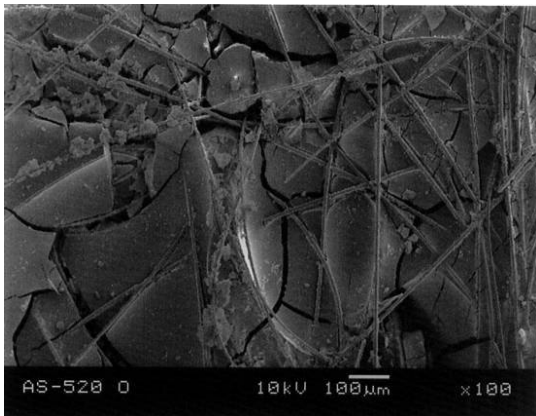
【図5】



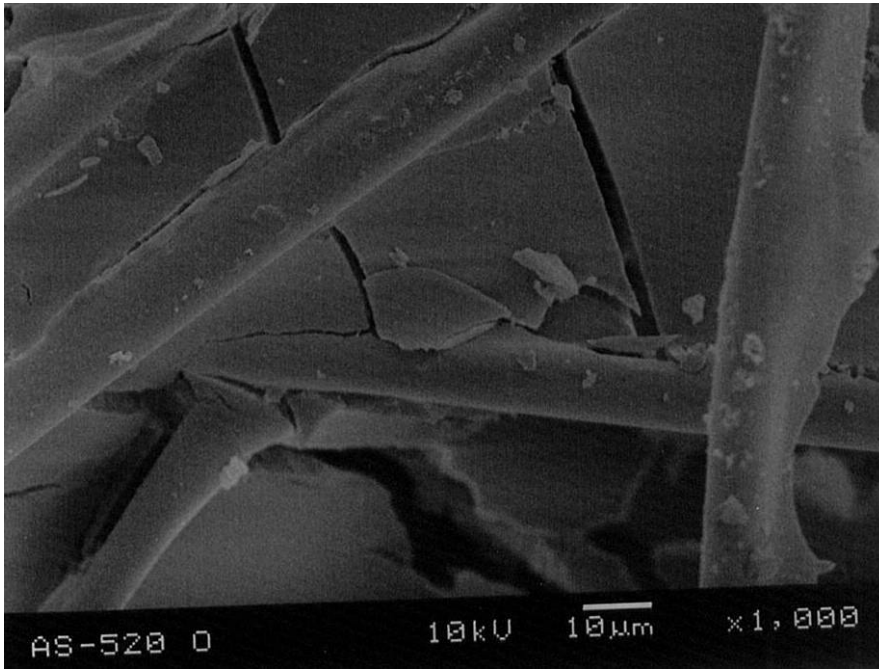
【図4】



【図1】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 1 6 L 59/05 (2006.01) F 1 6 L 59/04
C 0 4 B 32/00 (2006.01) F 1 6 L 59/05
C 0 4 B 32/00 A

(72)発明者 原 智彦
東京都港区芝大門一丁目1番26号 ニチアス株式会社内

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開平08-034678(JP,A)
特開2009-299893(JP,A)
特開2007-230858(JP,A)
特開2008-194974(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 4 B 3 2 / 0 0
C 0 4 B 3 8 / 0 0
C 0 4 B 4 1 / 5 0
D 0 6 M 1 0 / 0 0 - 1 1 / 8 4
D 0 6 M 1 6 / 0 0
D 0 6 M 1 9 / 0 0 - 2 3 / 1 8