

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6986332号
(P6986332)

(45) 発行日 令和3年12月22日(2021.12.22)

(24) 登録日 令和3年12月1日(2021.12.1)

(51) Int.Cl. F I
F 1 6 L 59/065 (2006.01) F 1 6 L 59/065
F 2 5 D 23/06 (2006.01) F 2 5 D 23/06 V

請求項の数 29 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-91732 (P2016-91732) (22) 出願日 平成28年4月28日 (2016.4.28) (65) 公開番号 特開2017-198324 (P2017-198324A) (43) 公開日 平成29年11月2日 (2017.11.2) 審査請求日 平成31年4月26日 (2019.4.26)</p>	<p>(73) 特許権者 390019839 三星電子株式会社 Samsung Electronics Co., Ltd. 大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129 129, Samsung-ro, Yeon gtong-gu, Suwon-si, G yeonggi-do, Republic of Korea (74) 代理人 110001427 特許業務法人前田特許事務所 (72) 発明者 鶴賀 俊光 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式 会社サムスン日本研究所内</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】断熱材、真空断熱材、それらの製造方法及びそれらを備えた冷蔵庫

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

外装体と、
 前記外装体に収納された容器と、
 前記外装体に収納され、ガスを吸着する吸着材と、
 前記容器の内面で形成される第1空間と、
 前記容器の外面と前記外装体の内面とで形成される第2空間と、
 を備え、
 前記容器は、前記第1空間と前記第2空間とに連通する開口部を備えており、
 前記吸着材の一部は、前記第1空間に存在しており、
 前記吸着材の残りの部分は、前記第2空間における少なくとも前記開口部周辺に存在し
 ており、
前記吸着材の残りの部分は、前記吸着材の全量に対して5質量%以上50質量%以下で
 ある

ことを特徴とする断熱材。

【請求項2】

請求項1において、
 前記容器は酸素ガス透過率が $16\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下である樹脂製の不織布
 で形成されている
 ことを特徴とする断熱材。

【請求項 3】

請求項 2 において、

前記樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン及びポリエチレンテレフタレートのうちいずれか又はその組み合わせであることを特徴とする断熱材。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項において、

前記吸着材は、前記開口部を通じて前記第 1 空間から前記第 2 空間に分散するように配置されていることを特徴とする断熱材。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項において、

前記開口部の最大径は、3 mm 以上 35 mm 以下である

ことを特徴とする断熱材。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の断熱材を用いた真空断熱材であって、

前記外装体は、ガスバリア性を有しており、

前記外装体の内部は減圧されている

ことを特徴とする真空断熱材。

20

【請求項 7】

請求項 6 において、

前記容器の対向する 2 つの面にそれぞれ開口部が設けられており、

前記 2 つの開口部の両方を貫通する軸が存在する

ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 8】

外装体と、

前記外装体に収納された容器と、

前記外装体に収納され、ガスを吸着する吸着材と、

前記容器の内面で形成される第 1 空間と、

前記容器の外面と前記外装体の内面とで形成される第 2 空間と、

を備え、

前記容器は、前記第 1 空間と前記第 2 空間とに連通する開口部を備えており、

前記吸着材の一部は、前記第 1 空間に存在しており、

前記吸着材の残りの部分は、前記第 2 空間における少なくとも前記開口部周辺に存在しており、

前記外装体は、ガスバリア性を有しており、

前記外装体の内部は減圧されており、

前記容器の対向する 2 つの面にそれぞれ開口部が設けられており、

前記 2 つの開口部の両方を貫通する軸が存在する

ことを特徴とする真空断熱材。

40

【請求項 9】

請求項 7 又は請求項 8 において、

前記外装体には、真空排気を行うための排気口が設けられており、

前記軸は、さらに前記排気口を貫いている

ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 10】

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項において、

前記第 2 空間には、芯材が充填されており、

前記開口部周辺には、前記芯材が存在しない空間が設けられている

ことを特徴とする真空断熱材。

50

【請求項 1 1】

請求項 6 ~ 1 0 のいずれか 1 項において、
前記吸着材は粉末状であり、
前記吸着材の平均粒子径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下である
ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 1 2】

請求項 6 ~ 1 1 のいずれか 1 項において、
前記吸着材は水分吸着材と水素吸着材を含む
ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 において、
前記水素吸着材は酸化パラジウム (I I)、酸化亜鉛、パラジウム、チタン、ニッケル
、及びマグネシウムのいずれか 1 種又はこれらの混合物である
ことを特徴とする真空断熱材。

10

【請求項 1 4】

請求項 6 ~ 1 3 のいずれか 1 項において、
前記吸着材は水分吸着材と酸素欠損した金属酸化物を含む
ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 において、
前記金属酸化物はチタン酸化物又はセリウム酸化物である
ことを特徴とする真空断熱材。

20

【請求項 1 6】

請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項において、
前記水分吸着材はアルカリ土類酸化物及びゼオライトのいずれか又はこれらの混合物で
ある
ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 において、
前記アルカリ土類酸化物は酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、
及び酸化バリウムのいずれか 1 種又はこれらの混合物である
ことを特徴とする真空断熱材。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 6 において、
前記アルカリ土類酸化物は平均 1 次粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下で且つ比表面積が $10 \text{m}^2 / \text{g}$
未満の酸化カルシウムである
ことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 1 9】

請求項 6 ~ 1 1 のいずれか 1 項において、
前記吸着材は遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物を含み、
前記パラジウムの量は前記遷移金属酸化物に対して $0.2 \text{質量}\%$ 以上 $2 \text{質量}\%$ 以下であ
り、
前記遷移金属酸化物は酸化セリウム及び酸化銅を含み、
前記酸化銅が前記遷移金属酸化物の全質量に対して $5 \text{質量}\%$ 以上 $50 \text{質量}\%$ 以下の範囲
である
ことを特徴とする真空断熱材。

40

【請求項 2 0】

請求項 1 9 において、
前記遷移金属酸化物は比表面積が $5 \text{m}^2 / \text{g}$ 以上 $50 \text{m}^2 / \text{g}$ 以下である
ことを特徴とする真空断熱材。

50

【請求項 2 1】

請求項 1 9 において、
前記吸着材は水酸化リチウム又は水酸化カルシウムよりなる群から選択される少なくとも一つの金属水酸化物をさらに含むことを特徴とする真空断熱材。

【請求項 2 2】

請求項 2 1 において、
前記少なくとも一つの金属水酸化物は前記遷移金属酸化物及び金属パラジウムの混合物に対して 5 0 質量%以上 9 5 質量%以下であることを特徴とする真空断熱材。

10

【請求項 2 3】

請求項 1 9 または請求項 2 1 において、
前記吸着材は水分吸着材をさらに含み、
前記遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物は前記水分吸着材に対して 0 . 8 質量%以上 5 質量%以下であることを特徴とする真空断熱材。

【請求項 2 4】

外装体と、
前記外装体に収納された容器と、
前記外装体に収納され、ガスを吸着する吸着材と
を備えた真空断熱材の製造方法であって、
前記容器を前記外装体内に挿入する前に、前記容器内側の第 1 空間に前記吸着材を配置する工程と、
前記容器に開口部を設ける工程と、
前記開口部が設けられた容器を前記外装体内に挿入して、前記外装体の内部の所定位置に配設する工程と、
前記容器が配設された外装体内の真空排気をする工程と
を備え、

20

前記真空排気をする工程では、前記真空排気の吸引力により、前記吸着材を前記容器から前記開口部の少なくとも一部を通じて前記外装体と前記容器との間の第 2 空間に露出、
分散させる
ことを特徴とする真空断熱材の製造方法。

30

【請求項 2 5】

請求項 2 4 において、
前記第 1 空間は、前記開口部で前記第 2 空間と連通しており、
前記開口部は、前記容器の対向する二面に 1 つずつ形成されており、
前記真空排気の吸引方向と平行の軸が、前記 2 つの開口部をともに貫くように前記開口部は形成されている
ことを特徴とする真空断熱材の製造方法。

【請求項 2 6】

請求項 2 4 又は請求項 2 5 において、
前記第 2 空間には、芯材が充填されており、
前記開口部が設けられた容器を前記外装体内に配設する工程前に、前記開口部が配置される予定の位置周辺に前記芯材の凹部を形成する工程を備えた
ことを特徴とする真空断熱材の製造方法。

40

【請求項 2 7】

請求項 2 4 ~ 2 6 のいずれか 1 項において、
前記吸着材は粉末状であり、
前記吸着材の平均粒子径は 0 . 1 μ m 以上 5 0 0 μ m 以下であることを特徴とする真空断熱材の製造方法。

50

【請求項 28】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の断熱材が配設された冷蔵庫。

【請求項 29】

請求項 6 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の真空断熱材が配設された冷蔵庫。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱材、真空断熱材、それらの製造方法及びそれらを備えた冷蔵庫に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

近年、世界的に冷蔵庫の省エネルギー化及び大容量化が進み、国内・海外を問わず冷蔵庫への真空断熱材の採用拡大が急速に進んでいる。真空断熱材とは、例えばグラスウールやシリカ粉末などの内部に微細で連通した空間を有する芯材を、ガスバリア性を有する外被材で覆い、外被材の内側を減圧密閉したものである。

【0003】

冷蔵庫の大容量化を目的に冷蔵庫の断熱厚を薄壁化するためには、省エネルギー性能確保の観点から、用いる断熱材の初期性能向上が必要である。また、薄壁化により、高温多湿環境において、冷蔵庫表面に結露が発生しやすくなることから、その防止のために、長期に亘ってその断熱性能が維持できるようにしなければならない。

20

【0004】

真空断熱材は真空排気後に内部に残存する空気や水蒸気をはじめとするガスが熱伝導の一因となる。また、外被材を通して外からガスが内部に侵入することで内部真空度が悪化し、断熱性能が低下する。そのため、真空断熱材内部に吸着材を配置し、吸着材がガスを吸着することで内部真空度が維持される。

【0005】

吸着材により真空断熱材を高性能化するためには、真空排気後に内部残存ガスを早期に除去する構成と、外部から侵入するガスを長期に除去する構成の両方が求められる。

【0006】

真空排気後に内部残存ガスを早期に除去する吸着材の構成としては、例えば特許文献 1 等がある。これは、芯材の表面より等間隔に設けた複数の挿入穴の底部内に吸着材を配置することにより、芯材の水分及びガス成分の吸着時間を短くするものである。

30

【0007】

また、外部から侵入するガスを長期に除去する構成としては、例えば特許文献 2 等がある。これは、難吸着性気体雰囲気中で、ゼオライト系吸着材を非通気性包装袋に気密に包装し、これに通気孔を形成した後、真空排気することで、真空度を保持して断熱性能の劣化を防止するものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

40

【特許文献 1】特開 2006 - 312947 号公報

【特許文献 2】特公平 5 - 83797 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、特許文献 1 に記載の構成では、複数の挿入穴の底部内に吸着材を配置した場合、吸着材の吸着時間が短くなるため、吸着材の失活が早まってしまい、長期に吸着性能を発揮できない課題がある。

【0010】

また、特許文献 2 に記載の構成では、吸着材を非通気性包装袋で包装し、これに通気孔を

50

形成した場合、通気孔の無い部分に存在する吸着材はターゲットのガスが近傍に来ないため、ガスの吸着が遅くなり、早期に吸着性能を発揮できない課題がある。

【0011】

そこで、本発明では、ガスを吸着する吸着材を含む断熱材について、吸着材による内部残存ガスの早期の吸着性能と、外部から侵入してくるガスの長期に亘る吸着性能を向上させて、断熱材の短期性能と長期性能とを同時に向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記の目的を達成するために、本発明では、断熱材に含まれるガス吸着材の一部を容器の内部に収容させるとともに、ガス吸着材の他の部分を外装体と容器の外面で形成される空間に分散させるようにした。

10

【0013】

すなわち、ここに開示する断熱材は、外装体と、前記外装体に収納された容器と、前記外装体に収納され、ガスを吸着する吸着材と、前記容器の内面で形成される第1空間と、前記容器の外面と前記外装体の内面とで形成される第2空間と、を備え、前記容器は、前記第1空間と前記第2空間とに連通する開口部を備えており、前記吸着材の一部は、前記第1空間に存在しており、前記吸着材の残りの部分は、前記第2空間における少なくとも前記開口部周辺に存在しており、前記吸着材の残りの部分は、前記吸着材の全量に対して5質量%以上50質量%以下であることを特徴とする。

【0014】

20

本発明によれば、容器外側の第2空間に吸着材が分散しているため、断熱材内に含まれるガスを早期に吸着することができる。また、吸着材は、容器内側の第1空間にも存在しているため、第2空間の吸着材の吸着性能が低下した場合であっても、第1空間に存在する吸着材の吸着性能により、長期に亘って吸着材の吸着性能を維持することができる。従って、断熱材の断熱性能において、短期性能及び長期性能のいずれも向上させることができる。

【0015】

また、前記吸着材の残りの部分は、前記吸着材の全量に対して5質量%以上50質量%以下である。これにより、第2空間に存在する吸着材によるガスの吸着が促進されるとともに、第1空間に存在する吸着材による長期的なガスの吸着性能も確保され、断熱材の短期性能と長期性能をとともに向上させることができる。

30

【0016】

好ましい態様では、前記容器は酸素ガス透過率が $16\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下である樹脂製の不織布で形成されている。これにより、容器における酸素等のガス透過量を適量にコントロール可能となることで、第1空間に存在する吸着材の劣化が生じにくくなり、吸着材の長期吸着性能を向上することができる。

【0017】

好ましい態様では、前記樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン及びポリエチレンテレフタレートの内いずれか又はその組み合わせである。これにより、前記容器の酸素ガス透過率を適正なものにすることができる。

40

【0018】

好ましい態様では、前記吸着材は、前記開口部を通じて前記第1空間から前記第2空間に分散するように配置されている。これにより、第2空間に存在する吸着材のガス吸着性能が低下してきても、第1空間に存在する吸着材が開口部を通じて効果的に外部から侵入してくるガスを吸着し、長期に亘って、断熱材の優れた断熱性能を維持できる。

【0019】

好ましい態様では、前記開口部の最大径は、3mm以上35mm以下である。これにより、外装体の外部から侵入するガスを容器内に取り込みやすくなり、断熱材の長期性能を向上させることができる。

【0020】

50

また、ここに開示する真空断熱材は、前記断熱材を用いたものであって、前記外装体は、ガスバリア性を有しており、前記外装体の内部は減圧されている。これにより、断熱材の断熱性能が大幅に向上する。

【0021】

好ましい態様では、前記容器の対向する2つの面にそれぞれ開口部が設けられており、前記2つの開口部の両方を貫通する軸が存在する。これにより、容器内の通気性が向上するから、第1空間に存在する吸着材の外部から侵入するガスの吸着性能が向上する。

また、ここに開示する真空断熱材は、外装体と、前記外装体に収納された容器と、前記外装体に収納され、ガスを吸着する吸着材と、前記容器の内面で形成される第1空間と、前記容器の外面と前記外装体の内面とで形成される第2空間と、を備え、前記容器は、前記第1空間と前記第2空間とに連通する開口部を備えており、前記吸着材の一部は、前記第1空間に存在しており、前記吸着材の残りの部分は、前記第2空間における少なくとも前記開口部周辺に存在しており、前記外装体は、ガスバリア性を有しており、前記外装体の内部は減圧されており、前記容器の対向する2つの面にそれぞれ開口部が設けられており、前記2つの開口部の両方を貫通する軸が存在することを特徴とする。

10

【0022】

好ましい態様では、前記外装体には、真空排気を行うための排気口が設けられており、前記軸は、さらに前記排気口を貫いている。これにより、真空断熱材内部の残存ガスを効果的に吸着することができる。

【0023】

20

好ましい態様では、前記第2空間には、芯材が充填されており、前記開口部周辺には、前記芯材が存在しない空間が設けられている。これにより、この開口部近傍の空間に配置された吸着材がガスと接触しやすくなるから、第2空間に存在する吸着材の吸着性能が向上する。

【0024】

前記吸着材は粉末状であり、前記吸着材の平均粒子径は0.1 μm以上500 μm以下である。これにより、ガスと吸着材との接触機会が増え、吸着材の吸着性能が向上するから、真空断熱材の短期性能と長期性能をとともに向上させることができる。

【0025】

好ましい態様では、前記吸着材は水分吸着材と水素吸着材を含む。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する水、水蒸気及び水素ガスを吸着することができる。

30

【0026】

前記水素吸着材は、具体的には例えば、酸化パラジウム(II)、酸化亜鉛、パラジウム、チタン、ニッケル、及びマグネシウムのいずれか1種又はこれらの混合物である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材外部から侵入する水素ガスの吸着性能が向上する。

【0027】

好ましい態様では、前記吸着材は水分吸着材と酸素欠損した金属酸化物を含む。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する酸素ガスを吸着することができる。

40

【0028】

好ましい態様では、前記酸素欠損した金属酸化物は、チタン酸化物又はセリウム酸化物であり、具体的には例えば、酸素欠損した酸化チタン TiO_{2-x} ($x: 0.1$ 以上 0.5 以下)、酸素欠損した酸化セリウム CeO_{2-x} ($x: 0.1$ 以上 0.7 以下)である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材外部から侵入する酸素ガスの吸着性能が向上する。

【0029】

好ましい態様では、前記水分吸着材はアルカリ土類酸化物及びゼオライトのいずれか又はこれらの混合物である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部

50

から侵入する水または水蒸気を吸着することができる。

【0030】

前記アルカリ土類酸化物は、具体的には例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、及び酸化バリウムのいずれか1種又はこれらの混合物である。より好ましい態様では、前記アルカリ土類酸化物は平均1次粒子径が1 μ m以下で且つ比表面積が10m²/g未満の酸化カルシウムである。これにより、併用する水素吸着材や酸素欠損した金属酸化物のガス吸着性能が向上し、真空断熱材の短期性能と長期性能をともに向上させることができる。

【0031】

好ましい態様では、前記吸着材は遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物を含み、前記パラジウムの量は前記遷移金属酸化物に対して0.2質量%以上2質量%以下であり、前記遷移金属酸化物は酸化セリウム及び酸化銅を含み、前記酸化銅が前記遷移金属酸化物の全質量に対して5質量%以上50質量%以下の範囲である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスを吸着することができる。

10

【0032】

好ましい態様では、前記遷移金属酸化物は比表面積が5m²/g以上50m²/g以下である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

【0033】

好ましい態様では、前記吸着材は水酸化リチウム又は水酸化カルシウムよりなる群から選択される少なくとも一つの金属水酸化物をさらに含む。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

20

【0034】

好ましい態様では、前記少なくとも一つの金属水酸化物は前記遷移金属酸化物及び金属パラジウムの混合物に対して50質量%以上95質量%以下である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

【0035】

好ましい態様では、前記吸着材は水分吸着材をさらに含み、前記遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物は前記水分吸着材に対して0.8質量%以上5質量%以下である。これにより、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材の外部から侵入する水、水蒸気、水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

30

【0036】

また、ここに開示する真空断熱材の製造方法は、外装体と、前記外装体に収納された容器と、前記外装体に収納され、ガスを吸着する吸着材とを備えた真空断熱材の製造方法であって、前記容器を前記外装体内に挿入する前に、前記容器内側の第1空間に前記吸着材を配置する工程と、前記容器に開口部を設ける工程と、前記開口部が設けられた容器を前記外装体内に挿入して、前記外装体の内部の所定位置に配設する工程と、前記容器が配設された外装体内の真空排気をする工程とを備え、前記真空排気をする工程では、前記真空排気の吸引力により、前記吸着材を前記容器から前記開口部の少なくとも一部を通じて前記外装体と前記容器との間の第2空間に露出、分散させることを特徴とする。

40

【0037】

本発明によれば、前記容器の開口部から第2空間に露出、分散した吸着材により、真空断熱材内部に存在するガスを早急に吸着させて、真空断熱材の初期性能・短期性能を向上させることができる。また、前記容器内側の第1空間に残った吸着材は、真空断熱材の外部から内部に入ってくるガスを長期に亘り吸着させることができるから、真空断熱材の長期性能を向上させることができる。

【0038】

50

好ましい態様では、前記第1空間は、前記開口部で前記第2空間と連通しており、前記開口部は、前記容器の対向する二面に1つずつ形成されており、前記真空排気の吸引方向と平行の軸が、前記2つの開口部をともに貫くように前記開口部は形成されている。これにより、真空排気の吸引作用により、排気口から遠い方の開口部から近い方の開口部に向かって、断熱材内の気体の流れが生じ、第1空間に収納された吸着材が排気口に近い方の開口部を通じて第2空間内に効果的に分散される。また、真空断熱材内部の残存ガスを効果的に吸着することができる。

【0039】

好ましい態様では、前記第2空間には、芯材が充填されており、前記開口部が設けられた容器を前記外装体内に配設する工程前に、前記開口部が配置される予定の位置周辺に前記芯材の凹部を形成する工程を備える。これにより、第1空間に位置していた吸着材が開口部を通じて第2空間に広がりやすくなる。

10

【0040】

好ましい態様では、前記吸着材は粉末状であり、前記吸着材の平均粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である。これにより、開口部からの吸着材の露出・分散が促進されるため、短期性能及び長期性能の双方に優れた真空断熱材をもたらすことができる。

【0041】

上述の断熱材及び真空断熱材は、例えば冷蔵庫、冷凍庫、給湯容器、自動車用断熱材、建造物用断熱材、自動販売機、保冷箱、保温箱、保冷車等に使用され得、特に好適には冷蔵庫に配設することができる。

20

【発明の効果】

【0042】

以上述べたように、本発明によれば、容器外側の第2空間に吸着材が分散しているため、断熱材内に含まれるガスを早期に吸着することができる。また、吸着材は、容器内側の第1空間にも存在しているため、第2空間の吸着材の吸着性能が低下した場合であっても、第1空間に存在する吸着材の吸着性能により、長期に亘って吸着材の吸着性能を維持することができる。従って、断熱材の断熱性能において、短期性能及び長期性能のいずれも向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】図1は、第1実施形態に係る冷蔵庫の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、第1実施形態に係る真空断熱材の構成を模式的に示す断面図である。

【図3】図3は、第1実施形態に係る真空断熱材の製造方法を示すフローチャートである。

30

【図4】図4は、第1実施形態に係る真空断熱材の製造工程における、外装体内の真空排気工程の様子を模式的に示す断面図である。

【図5】図5は、第2実施形態に係る真空断熱材の構成を模式的に示す断面図である。

【図6】図6は、実施例及び比較例に用いた容器の構成を模式的に示す斜視図である。

【図7】図7は、図6の容器において開口部の形成工程を模式的に示す平面図である。

【図8】図8は、図7の容器において開口部を形成した後の容器のA-A断面図である。

40

【図9】図9は、図7中一点鎖線で示す一方の開口部を含む箇所を展開図である。

【図10】図10は、実施例及び比較例に係る真空断熱材サンプルの作製7日後の熱伝導率指数を示すグラフである。

【図11】図11は、実施例及び比較例に係る真空断熱材サンプルの加速試験後の熱伝導率指数を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0044】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

50

【 0 0 4 5 】

(第1実施形態)

< 冷蔵庫 >

本実施形態に係る冷蔵庫Eは、図1に示すように、外箱33と、外箱33内に収納され、それぞれ内部に貯蔵室を形成する内箱32, 31とを備えている。内箱32, 31及び外箱33は、共に前方に開口部が形成されている。図1に示す例では、内箱32内の貯蔵室は、冷凍温度帯に設定される冷凍室43であり、内箱31内の貯蔵室は冷蔵温度帯に設定される冷蔵室45である。

【 0 0 4 6 】

冷蔵庫Eの背面部における内箱32, 31と外箱33との間には真空断熱材1、冷蔵庫Eの天井部における内箱31と外箱33との間には真空断熱材38、冷蔵庫Eの底部における内箱32と外箱33との間には真空断熱材39が配置されている。また、冷蔵庫Eの両側面部における内箱32, 31と外箱33の間にも真空断熱材(図示せず)が配置されている。なお、真空断熱材38, 39は、本実施形態に係る真空断熱材であってもよいし、冷蔵庫に一般に用いられる公知の断熱材又は真空断熱材であってもよい。また、冷蔵庫Eの扉、仕切り等にも真空断熱材1を適用してもよい。これにより、さらに断熱性能を向上させることができ、断熱性能や省エネ性能、内容積効率に優れた冷蔵庫を得ることができる。

【 0 0 4 7 】

この内箱32, 31、外箱33、真空断熱材1, 38, 39と、内箱32の開口部を閉塞する引き出し式の扉37、及び内箱31の開口部を閉塞する例えば回転式の扉35とは、断熱箱体40を構成している。外箱33は一部を除いて外部に露出しており、前方の端部で内箱32, 31に接続されている。

【 0 0 4 8 】

また、本実施形態の冷蔵庫Eは、断熱箱体40に加えて、発泡(硬質)ウレタン34、圧縮機41を含む冷凍サイクル、電気基板及び電気配線とを備える(図示しないものを含む)。外箱33と内箱32, 31との間の壁となる空間の適所には、冷凍サイクルにおける冷媒配管の一部や電気配線の一部、真空断熱材1がそれぞれ配設され、それ以外の空間のすべてが発泡ウレタン34又は発泡ポリスチレン等の断熱材で充填されている。それぞれの材質や基材厚さは特に限定されることはなく、例えば、外箱33は鉄やステンレス等、内箱32, 31はアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)等、冷媒配管は銅やアルミニウム、鉄等、冷媒はR134a、R600a等が使用可能である。

【 0 0 4 9 】

冷蔵庫Eへの真空断熱材1の配設位置としては、外箱33の内面への貼り付け、内箱32, 31の外面への貼り付け、外箱33と内箱32, 31の間に外箱33及び内箱32, 31に接着等させずに設置のいずれか、またはこれらの組み合わせである。貼り付け手段は、両面テープやホットメルト等の接着剤、粘着剤等を適用可能である。また、ホットメルトの塗布方法にはビード、ロールコート、パーコート、スパイラル等があるが、接着力が十分で且つ、作業上、工程上適切な手段を適宜選択する。

【 0 0 5 0 】

< 真空断熱材 >

本実施形態に係る真空断熱材1は、図2に示すように、外装体2に收容されたグラスウールやシリカ粉末などの微細空隙を有する芯材6と、容器7と、ガスを吸着する吸着材9とを備える。これらの芯材6、容器7及び吸着材9は、外装体2を構成する2枚の外装材で挟むように内包、密閉するように構成されている。真空断熱材1は、冷蔵庫Eの他に、例えば冷凍庫、給湯容器、自動車用断熱材、建造物用断熱材、自動販売機、保冷箱、保温箱、保冷車等に使用され得る。

【 0 0 5 1 】

外装体2を構成する外装材は、芯材6を空気や水分から隔離する役割を果たし、ガスバリア性を有する材料であれば、従来の如何なるものも利用できる。例えば、熱可塑性樹脂

10

20

30

40

50

からなるプラスチックフィルムや金属箔等をラミネート加工することでバリア性を付与したラミネートフィルム等を用いることができる。具体的には、図2に示すように、熱溶着フィルム5と、中間層のガスバリアフィルム4と、最外層の表面保護フィルム3を有する構成とすることができる。熱溶着フィルム5は、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂、又はこれらの混合物等が挙げられる。ガスバリアフィルム4は、アルミニウムやステンレス等の金属箔や、ポリエチレンテレフタレートフィルムやエチレン-ビニルアルコール共重合体に、アルミニウム等の金属原子や、アルミナやシリカ等の金属酸化物を蒸着したフィルム等が使用できる。表面保護フィルム3は、例えば、ポリアミド(ナイロン)(PA)、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等が挙げられる。また、外装体2は、上記のようなラミネートフィルムでなくてもよく、例えば、金属容器やガラス容器、樹脂と金属の積層されたガスバリア容器のようなものであってもよい。例えば、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、及びこれらのフィルムに金属蒸着したフィルム、金属箔などを成形した容器等を使用することができる。また、これらの例示したフィルム等の内、一種又は二種以上のフィルムをラミネートしたものを成形してもよい。

【0052】

芯材6は、図2に示すように、外装体2の内部に配置されており、真空断熱材1の骨格としての役割を有する。芯材6の材質としては、特に限定されず、公知の材料を使用できる。具体的には、グラスウール、ロックウール、アルミナ繊維、熱伝導率の低い金属からなる金属繊維等の無機繊維；ポリエステルやポリアミド、アクリル、ポリオレフィン、アラミドなどの合成繊維や木材パルプから製造されるセルロース、コットン、麻、ウール、シルクなどの天然繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維等の有機繊維等が挙げられる。上記芯材材料は、単独で使用されても又は2種以上の混合物であってもよい。これらのうち、断熱性能やコストの観点からグラスウールが好ましい。これらの材料からなる芯材は、繊維自体の弾性が高く、また繊維自体の熱伝導率が低く、なおかつ工業的に安価である。

【0053】

外装体2の内部は、断熱性能向上の観点から、外装体2の端に設けられた排気口8から真空引きされて、減圧されている。

【0054】

容器7は、図2に示すように、後述する吸着材9Aを保持する役割を有する。容器7としては、例えば不織布やガス透過性フィルム等の通気性のもの、あるいはガスバリアフィルム等の非通気性のものが使用可能である。容器7の材質としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ乳酸等の熱可塑性樹脂、およびそれらの混合物や積層体が挙げられる。容器7の形状は、特に限定されるものではなく、直方体、立方体、球状、袋状等の一般的な容器の形状を採用することができる。

【0055】

また、容器7は、酸素ガスの透過率が $16\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm}$ 以下である樹脂製の不織布で形成されていることが好ましい。このような特性の不織布を用いることにより、容器7における酸素等のガス透過量を適量にコントロール可能となることで、第1空間21に存在する吸着材9Aの劣化が生じにくくなり、吸着材の長期吸着性能を向上することができる。このような特性の不織布は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリエチレンテレフタレート等の1種又はこれらの混合体により形成することができる。

【0056】

真空断熱材1の内部は、容器7の内面7Aで形成される第1空間21と、容器7の外表面7Bと外装体2の内面2Aとで形成される第2空間22とを備える。容器7には、開口部23A、23Bが設けられており、第1空間21と第2空間22はこの開口部23A、23Bによって連通している。なお、図2において、開口部23A、23Bの内周面内の空

10

20

30

40

50

間は、第1空間21の一部とする。

【0057】

開口部23Aは、容器7の面のうち外装体2の排気口8に最も近い面に形成されている。そして、開口部23Bは、開口部23Aが形成されている面に対向する面、言い換えると外装体2の排気口8から最も遠い面に形成されている。開口部23A、23Bはともに円形であり、その直径は、開口部23A、23Bともに同一である。

【0058】

図2に示すように、開口部23Aと開口部23Bとを貫通する軸11が存在する。言い換えると容器7を開口部23A側の面から見たときに、開口部23Aと開口部23Bは重なっており、吸着材9が存在しない場合は開口部23A、23Bを通じて容器7の外側が見える状態となっている。また、軸11は、外装体2の排気口8の吸引方向とも平行になっている(図2では一致している)。

10

【0059】

ここに、吸着材9の一部である吸着材9Aは、容器7の内側の第1空間21に存在しており、吸着材9の残りの部分である吸着材9Bは、容器7と外装体2とで形成された第2空間22に存在している。吸着材9Bは、容器7の開口部23Aを通じて第1空間21から第2空間22に分散するように配置されている。

【0060】

本構成によれば、第2空間22に吸着材9Bが分散しているため、真空断熱材1内に含まれるガスを早期に吸着することができる。また、吸着材9Aが容器7内側の第1空間21に存在しているため、第2空間22の吸着材9Bの吸着性能が低下した場合であっても、第1空間21に存在する吸着材9Aにより、開口部23A、23Bを通じて外部から侵入してくるガスを吸着し、長期に亘って吸着材9の吸着性能を維持することができる。

20

【0061】

また、図2に示すように、排気口8に近い側の開口部23A周辺の第2空間22側には、開口部23A近傍における芯材6の除去、又は押し潰し等により、凹部61が形成されている。そして、凹部61から広がるように吸着材9Bが第2空間22に分散している。これにより、開口部23A近傍の凹部61に配置された吸着材9Bがガスと接触しやすくなるから、吸着材9の吸着性能が向上する。

【0062】

吸着材9は、ターゲットガスを吸着するガス吸着材、特に水素を吸着する水素吸着材と、水分を吸着する水分吸着材とを含むことが好ましい。以下、詳述する。

30

【0063】

まず、吸着材9は水素吸着材を含むことが好ましい。これは以下の理由による。すなわち、本発明者が鋭意検討したところ、水分吸着材のみを収容した真空断熱材中に残存する主なガスは、窒素、水素、酸素、一酸化炭素及び二酸化炭素であることが分かった。これらの内、水素は窒素、酸素、水と比べて熱伝導率が高い気体であり、真空断熱材中に存在することで熱伝導率の悪化に大きく影響する。また、酸素欠損を有するチタン酸化物又はセリウム酸化物等が水素還元によって製造された場合には、減圧状態でチタン酸化物又はセリウム酸化物等から水素が放出されることが分かった。これは、水素還元により酸素欠損構造を作り出すため、その欠損部分にトラップされた水素が減圧状態における酸素吸着過程でチタン酸化物又はセリウム酸化物等から放出される事によるものである。したがって、真空断熱材中に既述のチタン酸化物又はセリウム酸化物等を適用した場合に水素が放出され、真空断熱材の熱伝導率が却って悪化することがあり得ることが明らかとなった。したがって、本願発明のガス吸着材は、水素吸着成分を含有することが好ましい。水素吸着材と酸素欠損を有するチタン酸化物又はセリウム酸化物等を同一空間に置くことによって、チタン酸化物又はセリウム酸化物等が酸素を吸着する過程で放出される水素を脱水素材が吸着することによって、存在する微量水素を水に変換し、変換された水は、ガス吸着材に併存する水分吸着材によって吸着され、減圧環境の熱伝導率の劣化を抑えることが可能になる。

40

50

【 0 0 6 4 】

水素吸着材は具体的には例えば、酸化パラジウム（I I）、酸化亜鉛、パラジウム、チタン、ニッケル、及びマグネシウムのいずれか1種又はこれらの混合物を使用できる。これらの内、特に好ましいものは酸化パラジウム（I I）である。酸化パラジウム（I I）は、水素を水に変換する。このため、水分吸着材と酸化パラジウム（I I）とを合わせてガス吸着材とすることにより、水分だけでなく水素も除去できる吸着材が得られ、真空断熱材内に存在する、又は真空断熱材外部から侵入する水素ガスの吸着性能が向上する。

【 0 0 6 5 】

従って、吸着材9は、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する水素ガスを吸着させる観点から、酸化パラジウム（I I）を含むことが好ましい。吸着材9の総量に対する酸化パラジウム（I I）PdOの含有量は、好ましくは0.001質量%以上2.5質量%以下、より好ましくは0.0015質量%以上1質量%以下、特に好ましくは0.002質量%以上0.25質量%以下である。

10

【 0 0 6 6 】

また、吸着材9は、好ましくは酸素欠損した金属酸化物を含み、具体的には例えば酸素欠損した酸化チタン TiO_{2-x} （ x ：0.1以上0.5以下）、酸素欠損した酸化セリウム CeO_{2-x} （ x ：0.1以上0.7以下）を含む。これにより、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する酸素ガス等の吸着性能が向上する。吸着材9の総量における酸素欠損した金属酸化物の含有量は、好ましくは0.01質量%以上2.5質量%以下、より好ましくは0.05質量%以上2.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以上0.25質量%以下である。

20

【 0 0 6 7 】

酸素欠損を有するチタン酸化物又はセリウム酸化物等の酸素吸着速度はとても大きく、粉体のまま大気に出すと吸着熱により発熱し、大気中の酸素との反応で発火する虞がある。これに対して、樹脂とチタン酸化物又はセリウム酸化物等との混合物や二酸化炭素によるキャッピングにより、対処する手法も知られている。しかしながら、減圧下においては、樹脂との混合物は、樹脂からのアウトガスが発生し、二酸化炭素によるキャッピングも同様に二酸化炭素がアウトガスになる可能性が高い。

【 0 0 6 8 】

したがって、チタン酸化物又はセリウム酸化物等を真空断熱材に挿入する以前での大気中でのハンドリングの問題点が存在する。そこで、チタン酸化物又はセリウム酸化物等を水分吸着材と混合する、チタン酸化物又はセリウム酸化物等の核を水分吸着材で覆う有核錠の形態を利用する等で酸素欠損を有するチタン酸化物又はセリウム酸化物等と酸素との反応を律速させることができる。

30

【 0 0 6 9 】

さらに、吸着材9は、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する窒素ガスを吸着させる観点から、窒素吸着能を有する材料を含有してもよい。具体的には例えば、Li、V及びZrの少なくとも一種、例えば、金属Li、及び/又は、Li合金である。Li合金の中でもLiとアルカリ土類金属との合金、特に、Li-Ba合金が窒素の吸収特性が高いことから好ましい。吸着材9における上記金属の含有量は、好ましくは0.01質量%以上2.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上2.0質量%以下、特に好ましくは1.3質量%以上1.6質量%以下である。なお、これらの金属は水分により不活性化され得るため、上述の酸化カルシウム等の吸水性材料と併用することが好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

また、吸着材9は、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する水分を吸着させる観点から、水分吸着能を有する吸水性材料、すなわち水分吸着材を含むことが好ましい。

【 0 0 7 1 】

水分吸着材は、格別限定されるものではないが、化学的な水分吸着材であるアルカリ土

50

類酸化物が好ましい。アルカリ土類酸化物は、具体的には例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、及び酸化バリウムのいずれか1種又はこれらの混合物である。特に、酸化カルシウムは、水蒸気圧の極めて低い環境においても水分を吸着することができる、且つコスト面においても好ましい。酸化カルシウムは、比表面積が大きい方が水分を吸着しやすいと予想される。しかし、本発明者が検討した結果、酸化パラジウム(II)と組み合わせる水素の除去も行う場合には、ある程度比表面積が小さい方が良いことが明らかとなった。具体的に、酸化カルシウムの比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満にすることにより、比表面積が大きい酸化カルシウムを用いる場合と比べて、真空断熱材内部の水素濃度を大幅に低減できる。酸化カルシウムの比表面積はBET法により測定することができる。このような比表面積の酸化カルシウムを得るために、酸化カルシウムの平均1次粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0072】

また、物理的な水分吸着材を使用することもできる。物理的な水分吸着材としては、例えばゼオライト、アルミナ及びシリカゲル等の少なくとも1つを用いることができ、中でもゼオライトが好ましい。ゼオライトは特に限定されないが、例えば、多孔性結晶性アルミノケイ酸塩からなり、ゼオライト骨格中のシリカ対アルミナ比(Si/Al)が1~1500、好ましくは5~1000、さらに好ましくは5.5~500であるものを用いることができる。

【0073】

吸着材9における水分吸着材の含有量は、好ましくは75質量%以上99.999質量%以下、より好ましくは95質量%以上99.99質量%以下、特に好ましくは99.5質量%以上99.9質量%以下である。

20

【0074】

また、吸着材9は、遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物を含んでもよい。このとき、パラジウムの量は遷移金属酸化物に対して、好ましくは0.2質量%以上2質量%以下、より好ましくは0.3質量%以上1.9質量%以下、特に好ましくは0.4質量%以上1.8質量%以下である。また、遷移金属酸化物は酸化セリウム及び酸化銅を含んでもよい。このとき、酸化銅の含有量は、遷移金属酸化物の全質量に対して、好ましくは5質量%以上50質量%以下、より好ましくは7質量%以上30質量%以下、特に好ましくは10質量%以上20質量%以下の範囲である。これにより、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスを吸着することができる。

30

【0075】

なお、遷移金属酸化物の比表面積は、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $48\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $45\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。これにより、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

【0076】

吸着材9は水酸化リチウム又は水酸化カルシウムよりなる群から選択される少なくとも一つの金属水酸化物をさらに含んでもよい。このとき、金属水酸化物の含有量は遷移金属酸化物及び金属パラジウムの混合物に対して、好ましくは50質量%以上95質量%以下、より好ましくは55質量%以上90質量%以下、特に好ましくは60質量%以上85質量%以下である。これにより、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

40

【0077】

また、吸着材9は前記遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物に加えてさらに上述のような水分吸着材を含んでもよい。前記遷移金属酸化物及びパラジウムの混合物の含有量は、水分吸着材に対して、好ましくは0.8質量%以上5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上4.5質量%以下、特に好ましくは1.2質量%以上4.0質量%以下である。これにより、真空断熱材1内に存在する、又は真空断熱材1の外部から侵入する水、

50

水蒸気、水素ガス及び一酸化炭素ガスの吸着容量が増大する。

【0078】

<真空断熱材の製造方法>

図3に示すように、吸着材9を準備し、開口部23A、23Bを形成する前の容器7に吸着材9を配置する(S1)。吸着材9は、上述の材料を例えば自動乳鉢、混合ミル、ボールミル等の一般的な公知の手段を用いて混合させて用いることができる。なお、この工程は、アルゴンガス下などの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、吸着材9の総量に対する各材料の含有量が小さい場合には、各材料を数十倍にスケールアップして混合した後、混合物から必要量の吸着材9を秤量して用いるようにしてもよい。

【0079】

そして、工程S1において、吸着材9を配置した容器7に開口部23A、23Bを例えば穴あけ用治具等を用いて形成する(S2)。

【0080】

次に、外装体2の内部に芯材6を配置し、容器7が設置される予定の位置の、開口部23A周辺に該当する部分の芯材6を所定量取り除く、又は他の領域へ押しよけることにより、凹部61を形成する(S3)。

【0081】

そして、図4に示すように、開口部23A、23Bを形成した容器7を上記外装体2の内部の所定位置に配置する(S4)。なお、開口部23Aが排気口8に最も近くなり且つ開口部23A、23Bを貫通する軸11が真空排気の吸引方向と略平行(一致)になるように、容器7を配置する。

【0082】

最後に、外装体2内の気体を例えば真空ポンプなどで開放された排気口8から排気し(S5)、排気口8を閉じて外装体2を封止する(S6)。

【0083】

ここに、工程S5において、図4に示すように、真空排気の吸引力により、吸着材9は容器7の内側の第1空間21から開口部23Aを通じて第2空間22に露出、分散される。

【0084】

上述のごとく、真空排気の吸引方向と、開口部23A、23Bを貫通する軸11とは略平行であるため、排気口8から遠い方の開口部23Bから近い方の開口部23Aに向かって、真空断熱材1内に気体の流れが生じ、第1空間21に収納された吸着材9が排気口8に近い方の開口部23Aを通じて第2空間22内に効果的に分散される。

【0085】

このように、容器7の開口部23Aから第2空間22に露出、分散した吸着材9Bにより、真空断熱材1内部に存在するガスを早急に吸着させて、真空断熱材1の初期性能・短期性能を向上させることができる。また、容器7内側の第1空間21に残った吸着材9Aは、第2空間22の吸着材9Bの吸着性能が低下した後であっても、真空断熱材1の外部から内部に入ってくるガスを長期に亘り吸着させることができるので、真空断熱材1の長期性能を向上させることができる。

【0086】

なお、真空排気の手速度は、特に限定されるものではないが、初速度を約 $200\text{ m}^3/\text{h}$ 、最大速度を約 $400\text{ m}^3/\text{h}$ とすることができる。また、真空断熱材1内の真空度は、断熱性能向上の観点から、好ましくは 1 Pa 以下、より好ましくは 0.1 Pa 以下、特に好ましくは 0.01 Pa 以下である。

【0087】

また、吸着材9は、工程S5における第2空間22への分散性向上の観点から、好ましくは粉末状であり、吸着材9の平均粒子径は好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。なお、ここでいう粒子径とは、およそ二次粒子径を指している。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

吸着材 9 の全量に対する第 2 空間 2 2 に分散した吸着材 9 B の量の割合（以下、「分散率」という。）は、真空断熱材 1 の短期性能と長期性能をともに向上させる観点から、好ましくは 5 質量%以上 6 0 質量%未満、より好ましくは 5 質量%以上 5 0 質量%以下、特に好ましくは 1 0 質量%以上 2 5 質量%以下である。吸着材 9 B の量が 5 質量%未満では、吸着材 9 B の短期性能が十分に発揮されず、6 0 質量%以上では、吸着材 9 の長期性能が向上しない。

【 0 0 8 9 】

なお、工程 S 2 で形成する開口部 2 3 の形状は、特に限定されるものではないが、円形、矩形等の形状とすることができる。また、図 4 で示す容器 7 において、容器 7 の上面から側面を通して下面に亘って略半円筒状や略直方体状にくりぬくような構成にしてもよい。このとき、容器 7 の展開図における開口部 2 3 の最大径、すなわち例えば開口部 2 3 が円形の場合は直径、矩形の場合は対角線の長さ、楕円・長円の場合は長径等で表される開口部 2 3 の最大の幅は、好ましくは 3 mm 以上 3 5 mm 以下、より好ましくは 4 mm 以上 3 4 mm 以下、特に好ましくは 5 mm 以上 3 3 mm 以下である。

【 0 0 9 0 】

具体的には例えば、後述する実施例にあるように、図 6 に示すような容器 7 を用いてもよい。このとき、図 7 ~ 図 9 に示すように、略半円筒状の開口部 2 3 A , 2 3 B を形成することができる。略半円筒状の開口部 2 3 A , 2 3 B は、図 7 ~ 図 9 に示すように、開口径 d 及び最大径 D を有する。このとき、図 9 の展開図において、ヒートシール部 7 5 は展開していない。また容器 7 の上面に形成される開口は開口径 d の半円となっている。図 8 , 図 9 に示す開口部 2 3 A において、最大径 D は、以下の式 (1) により算出できる。

【 0 0 9 1 】

$$D = (d / 2) \times 2 + 2 h + k \quad \cdots (1)$$

但し、式 (1) において、 h は側面 7 1 の高さ、 k はヒートシール部の厚さを示す。

【 0 0 9 2 】

また、開口部 2 3 A , 2 3 B を形成する際には、図 7 に示すように、L 1 の形状でくりぬいてもよいし、L 2 の形状でくりぬいてもよい。なお、図 7 ~ 図 9 では、開口部 2 3 A , 2 3 B は同一形状同一寸法で形成されているが、開口部 2 3 A の最大径（あるいは面積）は開口部 2 3 B の最大径（あるいは面積）と異なる構成とし、異なる形状異なる寸法で形成してもよい。これにより、工程 S 5 の真空排気時に、開口部 2 3 からの吸着材 9 の分散が促進され得る。

【 0 0 9 3 】

工程 S 3 で形成する凹部 6 1 の形状は、特に限定されるものではないが、開口部 2 3 の周辺に略半球状や略直方体状に形成することができる。凹部 6 1 の大きさは、吸着材 9 の吸着性能及び真空断熱材 1 の断熱性能の両立の観点から、開口部 2 3 の大きさと同程度かそれ以上であり、容器 7 における開口部 2 3 を有する面の表面積よりも小さいことが好ましい。凹部 6 1 を形成することにより、容器 7 の開口部 2 3 近傍に配置される芯材 6 の量が減少し、又は無くなるため、第 1 空間 2 1 に位置していた吸着材 9 が開口部 2 3 を通じて第 2 空間 2 2 に広がりやすくなる。

【 0 0 9 4 】

（第 2 実施形態）

上記実施形態の真空断熱材 1 において、容器 7 は 2 つの開口部 2 3 A , 2 3 B を備えていたが、図 5 に示すように、開口部 2 3 を 1 つだけ設ける構成としてもよい。また、開口部 2 3 を設ける位置は、外装体 2 の排気口 8 側に限らず、容器 7 のいずれの面に形成してもよい。具体的には例えば、図 6 に示すように、容器 7 の面 7 2 に開口部 2 3 を設け、図 5 に示すように、真空排気の吸引方向に対して開口部 2 3 の開口方向が垂直方向を向くように設置してもよい。

【 0 0 9 5 】

本構成によれば、開口部 2 3 を 1 つだけ形成するから、工程 S 2 , S 4 における作業性

10

20

30

40

50

が向上する。また、工程 S 4 において容器 7 を外装体 2 内に設置する際に、排気口 8 の方向と合わせる必要がないので、容器 7 の設置方向を気にすることなく容易に設置することができる。

【 0 0 9 6 】

(第 3 実施形態)

第 1 ~ 第 2 実施形態では、開口部 2 3 は 2 つ又は 1 つ形成する構成であったが、3 つ以上の複数の開口部を設けてもよい。具体的には例えば、最大径 3 mm 程度の小さな開口部を多数設ける構成としてもよい。これにより、工程 S 4 において容器 7 を外装体 2 内に設置する際に、容器 7 の内部から吸着材 9 がこぼれにくく、作業性が向上する。

【 0 0 9 7 】

開口部 2 3 の態様によらず、容器 7 の外面 7 B の総表面積に対する、開口部 2 3 の面積の割合 (以下、「面積率」という。) は、好ましくは 2 % 以上 4 0 % 以下、より好ましくは 3 % 以上 3 0 % 以下、特に好ましくは 4 % 以上 2 0 % 以下である。これにより、吸着材 9 A と吸着材 9 B の割合を調節し、吸着材 9 の短期性能及び長期性能をとともに向上させることができる。

【 0 0 9 8 】

本構成の場合、吸着材 9 B は、形成された多数の開口部のうちの少なくとも一部から第 2 空間 2 2 に分散していればよい。

【 0 0 9 9 】

(第 4 実施形態)

第 1 ~ 第 3 実施形態では、真空断熱材 1 内に、吸着材 9 を収容する容器 7 を 1 個設置する構成であったが、真空断熱材 1 内に、吸着材 9 を収納する容器 7 を複数個設置する構成としてもよい。これにより、開口部の数も増加させることができ、真空断熱材 1 内の広範囲に亘って吸着材 9 B を分散させることができるので、吸着材 9 B の分散性が効果的に向上する。容器 7 同士は近くに設置されても遠くに設置されてもよいが、離して設置して吸着材 9 B をそれぞれにおいて分散する場合、吸着の効率が更に向上する。なお、容器 7 を複数個設置する場合には、上記工程 S 3 において、それぞれの容器 7 の設置場所に依じて複数の凹部 6 1 を形成しておくことが好ましい。

【 0 1 0 0 】

(その他の実施形態)

上記第 1 ~ 第 4 実施形態において、真空断熱材 1 は、外装体 2 の内部が減圧されたものであったが、真空引きを行わず、外装体 2 の内外で常圧の一般的な断熱材として構成することもできる。この場合、吸着材 9 A を収納する容器 7 を外装体 2 内に配置させるとともに、吸着材 9 B を芯材 6 内に分散させて配置させ、工程 S 5 を省略することにより断熱材を製造することができる。また、常圧の断熱材の製造方法として、上記工程 S 5 において真空排気を行って吸着材 9 B を分散させた後に、外装体 2 内部をアルゴン等の不活性ガスで大気開放して常圧に戻した後、外装体 2 を封止することにより、常圧の断熱材を製造してもよい。これにより、熱伝導率が空気に対して大きい気体等や吸湿した水等が断熱材内部の空隙に侵入しても、断熱性能の低下 (熱伝導率の増大) を抑制可能であり、断熱材の短期性能と長期性能をとともに向上させ得る。このような常圧の断熱材は、特に、保冷性能等を必要としない自動車用断熱材、建造物用断熱材等に好適に用いることができる。

【 実施例 】

【 0 1 0 1 】

次に、具体的に実施した実施例について説明する。

【 0 1 0 2 】

実施例 1 ~ 7 及び比較例 1 ~ 7 の真空断熱材のサンプルを作製し、試料作製から 7 日後及び加速試験後の熱伝導率を測定して、真空断熱材の性能を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

【表 1】

容器	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
総表面積 (mm ²)	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982	4982
吸着材容器の数 (個)	1	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	1	1	1
形状	半円筒	半円筒	半円筒	半円筒	半円筒	円形	正方形	-	-	半円筒	半円筒	円形	半円筒	円形
容器 1 個当たりの開口部の数 (箇所)	2	2	2	2	2	30	1	-	-	2	2	1	2	1
最大径D (mm)	11	23	33	29.5	33	3	28.3	-	-	37	41	2	43	10
形成位置 (図 6)	71,74	71,74	71,74	71,74	71,74	72	72	-	-	71,74	71,74	72	71,74	72
面積 (mm ²)	149	748	1594	1262	1594	212	400	-	-	2020	2496	3.1	2753	79
面積率 (%) ※1	3.0	15.0	32.0	25.3	32.0	4.3	8.0	-	-	40.5	50.1	0.1	55.3	1.6
形状	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	粉末	ビーズ
平均粒子径 (μm)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	2,000
分散率 (質量%)	5	15	25	40	50	5	6.5	0	0	60	75	0.5	37	0
CaO 量 (g) ※3	4	4	4	2	2	4	4	4	4	2	2	4	4	-
TiO _{2-x} 量 (mg) ※3	8.6	8.6	8.6	4.3	4.3	8.6	8.6	8.6	8.6	4.3	4.3	8.6	8.6	-
PdO 量 (mg) ※3	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0	0.05	0.05	0.1	0.1	-
熱伝導率	94	90	96	94	98	-	-	100	108	91	99	-	-	-
作製 7 日後	128	127	128	-	129	-	-	130	157	132	134	-	-	-
加速試験後	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	△	△	○	×	×
作業性	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	△	△	○	×	×

(※1) [開口部の面積 (mm²)] / [開口部形成前の容器の外表面積 (mm²)] × 100

(※2) 比較例 1 (分散量 0%) の作製 7 日後の熱伝導率 (W/m/K) を 100 とする。

(※3) 吸着材容器 1 個あたりの封入量

【 0 1 0 4 】

< 真空断熱材サンプルの作製 >

[実施例 1]

Arガス雰囲気下、吸着材として、酸化カルシウムCaO（平均粒子径50μm、BET比表面積5m²/g、吉澤石灰工業製）120g（99.783質量%）、酸素欠損した酸化チタンTiO_{2-x}（平均粒子径10μm、赤穂化成製Tilack NUT）258mg（0.215質量%）、酸化パラジウムPdO（平均粒子径10μm、和光純薬工業製）3.0mg（0.002質量%）の粉末をそれぞれ秤量し、乳鉢に入れてめん棒で混合させた。

【0105】

上記吸着材のうち4.0087gを秤量し、図6に示すような略直方体袋状の不織布容器（幅67mm、長さ67mm、厚さ3mm、ヒートシール幅10mm、ヒートシール部75を除く外面の総表面積4982mm²、ミラクロンPM-30D、山中産業製）に入れて封をした後、図7～図9に示すように、対向する2つの面71, 74に1つずつ開口径dが8mm、最大径Dが11mmとなる略半円筒状の開口部を、穴あけ用治具で切り抜いて形成した。

10

【0106】

別途、芯材としてグラスウール積層体を準備し、上記吸着材を入れた容器を配置する位置の開口部周辺のグラスウールを切り取って凹部を形成した。乾燥炉でグラスウール積層体を乾燥後、上記吸着材を入れた容器を、最大径11mmの開口部が排気口に向かうように所定位置に配置した。

【0107】

表面保護フィルム3をポリアミド（PA）15μm、ガスバリアフィルム4をアルミニウム蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルム（vmPET）12μm及びアルミニウム箔（AL）7μm、熱溶着フィルム5を直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）50μmとしたラミネートフィルムと、ガスバリアフィルム4をアルミニウム蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルム（vmPET）12μm×3枚、熱溶着フィルム5を直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）50μmとしたラミネートフィルムとで構成され、各々の熱溶着フィルム5同士をヒートシール（熱溶着）して袋状に形成した外装体を乾燥炉で乾燥した後、外装体内に上記吸着材を入れた容器が配置されたグラスウール積層体を挿入した。

20

【0108】

最後に、排気口から外装体内の気体を真空ポンプ（LEYVAC LV80、WSU501及びWAU501、Leybold Vacuum社製）を用いて初速度約200m³/hで排気し、真空チャンパー内の真空度が0.01Paとなつてから15分後に、排気口をヒートシールにより密閉して真空断熱材を作製した。

30

【0109】

[実施例2]

開口部の開口径dを20mm、最大径Dを23mmとした以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0110】

[実施例3]

開口部の開口径dを30mm、最大径Dを33mmとした以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

40

【0111】

[実施例4]

吸着材のうち2.00435gを秤量して不織布容器に入れ、開口部の開口径dを26.5mm、最大径Dを29.5mmとして、これを2個設置した以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0112】

[実施例5]

吸着材のうち2.00435gを秤量して不織布容器に入れ、開口部の開口径dを30mm、最大径Dを33mmとして、これを2個設置した以外は、実施例1と同様にサン

50

ルを作製した。

【0113】

[実施例6]

図6の符号72で示す面に、直径3mmの円形の開口部を30箇所形成した以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0114】

[実施例7]

図6の符号72で示す面に、対角線の長さが28.3mm(一辺の長さが20mm)の正方形の開口部を1つ形成した以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0115】

[比較例1]

開口部を設けない構成とした以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0116】

[比較例2]

開口部を設けない構成とし、且つ、吸着材として酸化カルシウムCaOのみ4gを用いた以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0117】

[比較例3]

吸着材のうち2.00435gを秤量して不織布容器に入れ、開口部の開口径dを34mm、最大径Dを37mmとして、これを2個設置した以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0118】

[比較例4]

吸着材のうち2.00435gを秤量して不織布容器に入れ、開口部の開口径dを38mm、最大径Dを41mmとして、これを2個設置した以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0119】

[比較例5]

図6の符号72で示す面に、直径2mmの円形の開口部を1つ形成した以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0120】

[比較例6]

開口部の開口径dを40mm、最大径Dを43mmの半円筒状とした以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0121】

[比較例7]

図6の符号72で示す面に、直径10mmの円形の開口部を1つ形成し、吸着材を平均粒子径2000 μ mのビーズ(シリカゲル、三菱化学アナリテック社製)とした以外は、実施例1と同様にサンプルを作製した。

【0122】

<吸着材の分散率について>

作製した真空断熱材サンプルについて、作製直後のサンプルの外装体を開封し、吸着材を含む容器の質量を秤量することにより、当初容器内に収容した吸着材の質量(総量)及び作製前後での質量差から容器内に残存する吸着材の質量と容器外に分散したと考えられる吸着材の質量を算出し、吸着材の総量に対する容器外に分散した吸着材の質量の割合を百分率で算出した。

【0123】

<加速試験について>

作製した真空断熱材のサンプルに対し、下記条件A, Bのサイクル試験を恒温恒湿槽(SSE-47TX-A、カトー社製)を用いて行った。

10

20

30

40

50

条件 A : - 3 0 、 2 . 5 時間

条件 B : 8 0 、 6 5 % R H、 5 . 5 時間

条件 A、昇温、条件 B、降温の順で実施したものを 1 サイクルとし、これを 2 8 サイクル行った。

【 0 1 2 4 】

< 熱伝導率の測定 >

作製した真空断熱材のサンプル (幅 2 9 0 mm、長さ 4 1 0 mm、厚さ 1 2 mm) について、

熱伝導率測定装置 (NETZSCH社製、HFM436、JIS A 1412-2 (熱流計法) に準拠) を用い、高温側 3 8 、低温側 1 0 (平均温度 2 4 、 T = 2 8 K) の条件で、外装体においてアルミニウム箔を含むラミネートフィルム側を低温側として熱伝導率を測定した。測定は、真空断熱材のサンプルを作製後 7 日間経過後と、上記加速試験後に行った。

10

【 0 1 2 5 】

なお、表 1 では、比較例 1 の真空断熱材のサンプルを作製後 7 日間経過後に測定した熱伝導率の測定値を 1 0 0 とし、それぞれのサンプルの測定値をその相対値である熱伝導率指数として示した。

【 0 1 2 6 】

< 作業性 >

図 3 の工程 S 2 及び工程 S 4 における作業性を示す。開口部の形成の容易さ及び開口部を形成後の容器の外装体への設置の時の作業性を、「 (非常に良い)」、「 (良い)」、「 (普通)」、「 x (悪い)」の 4 段階で評価した。

20

【 0 1 2 7 】

< 考察 >

表 1 に示すように、開口部を設けない構成の比較例 1 , 2 の真空断熱材サンプルに対し、実施例 1 ~ 5 のサンプルでは、熱伝導率指数が作製 7 日後及び加速試験後の双方で減少することが判った。このことから、容器に開口部を設け、吸着材を第 2 空間に分散させることにより、真空断熱材の短期性能及び長期性能の両方が向上することが判った。

【 0 1 2 8 】

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 , 3 , 4 のサンプルについて、吸着材の分散率に対する熱伝導率指数を図 1 0 , 1 1 に示す。分散率が 5 % ~ 5 0 % の実施例 1 ~ 5 では、作製 7 日後及び加速試験後の熱伝導率指数はともに比較例 1 よりも低い値となり、短期性能及び長期性能のいずれも向上することが判った。分散率が 6 0 % の比較例 3 では、作製 7 日後の熱伝導率指数は比較例 1 よりも低いものの、加速試験後の熱伝導率指数は比較例 1 よりも高い値となり、短期性能は向上するものの長期性能は比較例 1 より悪化傾向にあることが判った。

30

【 0 1 2 9 】

分散率が 7 5 % の比較例 4 では、加速試験後の熱伝導率指数は比較例 1 , 3 よりもさらに高い値となり、長期性能は向上しないことが判った。

【 0 1 3 0 】

実施例 6 では、容器の排気口に面さない面 7 2 に開口部を 3 0 箇所設ける構成としたが、分散量は多く作業性も良好であった。

40

【 0 1 3 1 】

実施例 7 では、容器の排気口に面さない面 7 2 に開口部を 1 つ設ける構成で、開口部の形状を正方形としたが、分散量は多く作業性も良好であった。

【 0 1 3 2 】

比較例 5 では、実施例 7 と同様に開口部を 1 つ設ける構成で、開口部の最大径 D を 2 mm の円形としたが、作業性は良いものの吸着材の分散量が少なかった。

【 0 1 3 3 】

比較例 6 では、実施例 1 と同様に開口部を 2 つ設ける構成で、開口部の最大径 D を 4 3

50

mmとしたが、分散量が多いものの作業性が悪かった。

【0134】

比較例7では、吸着材の形状を平均粒子径2000μmのビーズ状としたが、作業性及び分散量ともに良好ではなかった。

【産業上の利用可能性】

【0135】

本発明は、ガスを吸着する吸着材を含む断熱材について、断熱材の短期性能と長期性能とを同時に向上させることができるので、極めて有用である。

【符号の説明】

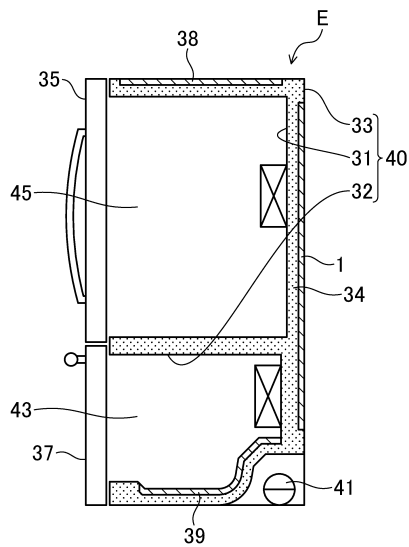
【0136】

- 1 真空断熱材（断熱材）
- 2 外装体
- 2A （外装体の）内面
- 6 芯材
- 7 容器
- 7A （容器の）内面
- 7B （容器の）外面
- 8 排気口
- 9, 9A, 9B 吸着材
- 11 軸
- 21 第1空間
- 22 第2空間
- 23, 23A, 23B 開口部
- 61 凹部

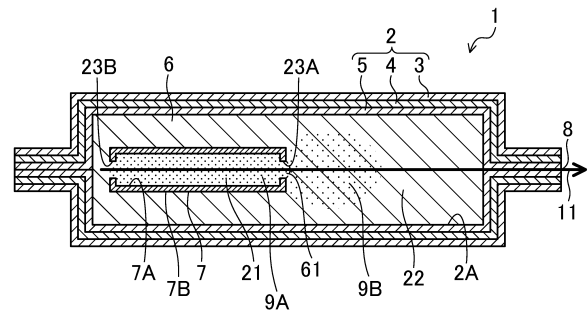
10

20

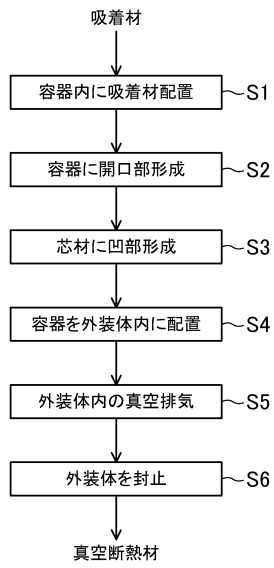
【図1】



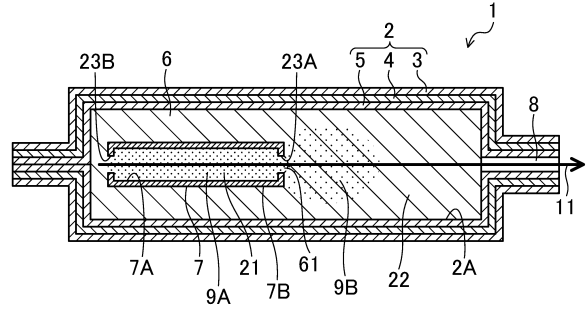
【図2】



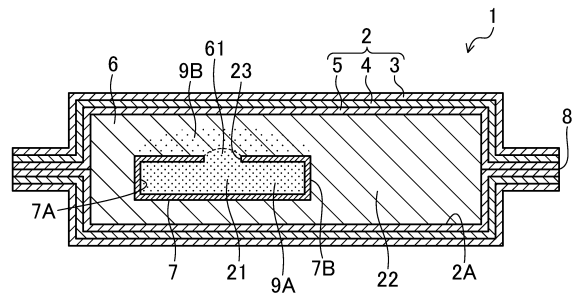
【図3】



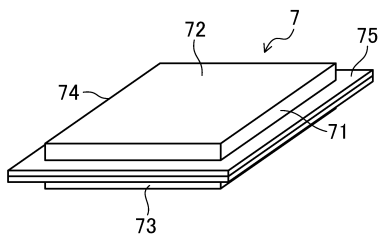
【図4】



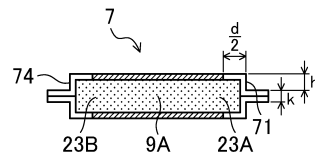
【図5】



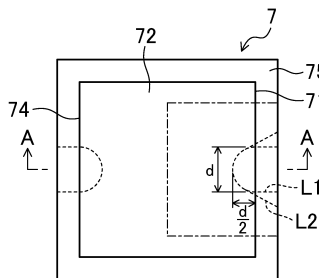
【図6】



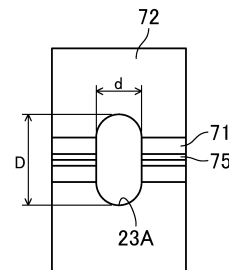
【図8】



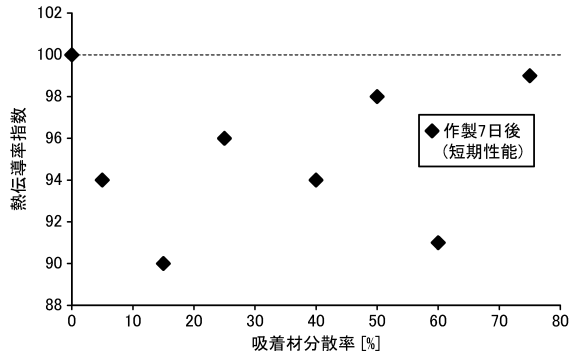
【図7】



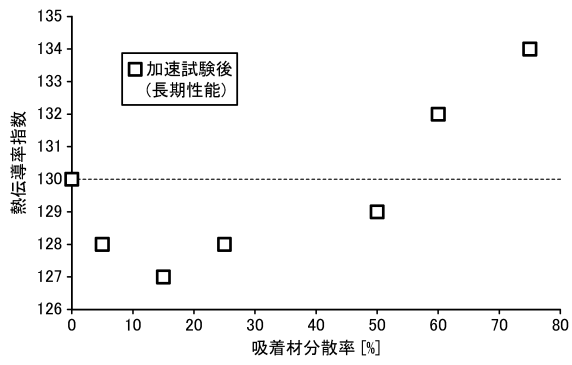
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

- (72)発明者 竹内 研二
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内
- (72)発明者 福崎 智数
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

審査官 伊藤 紀史

- (56)参考文献 特開平07 - 269780 (JP, A)
特開2010 - 060045 (JP, A)
米国特許第05505810 (US, A)
特開平09 - 047652 (JP, A)
中国特許出願公開第105435732 (CN, A)
特表2015 - 510442 (JP, A)
特開昭53 - 068412 (JP, A)
特公平04 - 051752 (JP, B2)
特開2007 - 155088 (JP, A)
特表2014 - 524557 (JP, A)
特開2015 - 104704 (JP, A)
特開2015 - 081676 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F16L 59/065
F25D 23/06