(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月3日(03.01.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/003475 A1

(51) 国際特許分類:
F25B 9/00 (2006.01)
B01D 53/26 (2006.01)
B01D 53/28 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
F16L 59/065 (2006.01)
F16L 59/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/047045

(22) 国際出願日： 2017年12月27日(27.12.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2017-125568 2017年6月27日(27.06.2017) JP
特願 2017-250801 2017年12月27日(27.12.2017) JP

(71) 出願人: 栗田工業株式会社 (**KURITA WATER INDUSTRIES LTD.**) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野末 満 (**NOZUE Mitsuru**); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 八木 稔 (**YAGI Minoru**); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目１０番１号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).

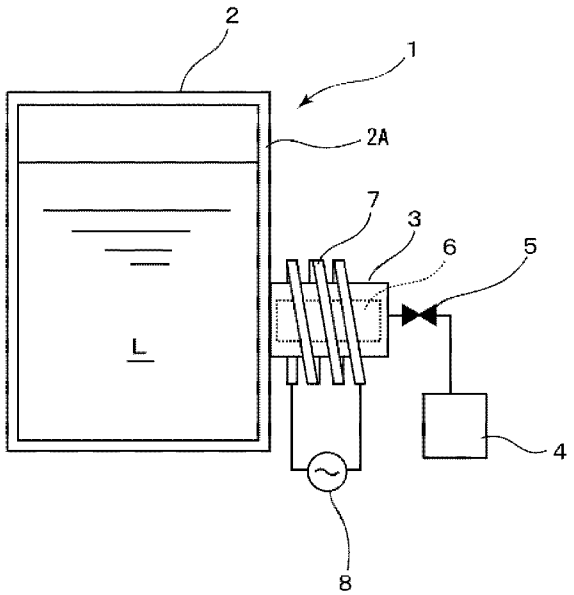
(74) 代理人: 早川 裕司, 外 (**HAYAKAWA Yuzi** et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂六丁目６番１５号 赤坂ウイングビル４階 特許業務法人ＳＡＮＳＵＩ国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) **Title:** VACUUM RETENTION SHEET

(54) 発明の名称： 真空度保持シート

[図1]



(57) **Abstract:** A vacuum retention sheet, formed from a binder resin and an inorganic moisture-absorbing material. For the binder resin, a fluorine-based resin provided with a heat resistance of at least 300°C is preferably used. For the inorganic moisture-absorbing material, an LSX-type or X-type zeolite in which the cation portion of the zeolite is ion-exchanged with Na, K, or Li is preferable. The inorganic moisture-absorbing material is made into a sheet together with the resin binder. It is preferable to form crosslinking points between the fibers of the resin binder, which have the same fiber

WO 2019/003475 A1

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

diameter or different fiber diameters, and form the fibers into a sheet shape having the desired thickness. This vacuum retention sheet has a high performance of absorbing water, etc., superior reproducibility when caused to repeatedly absorb and desorb water, and excellent convenience.

(57) 要約:真空度保持シートは、バインダ樹脂及び無機系水分吸収材から形成される。バインダ樹脂としては、３００℃以上の耐熱性を備えたフッ素系樹脂を用いるのが好ましい。また、無機系水分吸収材としては、ゼオライトのカチオン部分がＮａ、ＫあるいはＬｉでイオン交換されたＬＳＸ型又はＸ型ゼオライトが好ましい。この無機系水分吸収材を樹脂バインダとともにシート化するが、同一の繊維径あるいは異なる繊維径の樹脂バインダの繊維を該繊維間に架橋点を形成して所望の厚さのシート状とすることが好ましい。かかる真空度保持シートは、水分などの吸収能力が高く、繰り返し水分を吸脱着させた際の再現性が良好で利便性に優れる。

明　細　書

発明の名称 ： 真空度保持シート

技術分野

[0001] 本発明は真空度保持シートに関し、真空断熱管などの真空断熱層内の真空度を保持するのに好適な真空度保持シートに関する。

背景技術

[0002] ＬＮＧや液体窒素などの低温流体の輸送路を構築する構成材として、真空断熱管が知られている。真空断熱管の代表的な構成としては、内管と外管との二重構造で、内管と外管との間を真空引きしたものが挙げられる。

[0003] このような真空断熱管では、管自体、断熱材あるいは管どうしの接合部などの構成材料に含まれる水分（水蒸気）や、構成材料から長期的に放出される水分、長時間かけて同管を浸透してくる水分などが内管と外管間に存在すると、圧力の増加により真空度の低下を招き、断熱性が低下する。そこで、真空度の低下を防止するため、真空引きの際に断熱管を高温にして、構成材料に含まれる水分やガスなどを活性化させて排出させるベーキングと呼ばれる処理が行われる。また、経時的に滲出する水分に対しては、内管と外管間に水分（湿気）の吸収材を配置させることが効果的である。

[0004] そこで特許文献１には、真空容器内の残留ガスを吸収する吸収材として、通電により活性化してガスを吸収するゲッターを備える構成が開示されている。

[0005] 特許文献1：特開２００４－１３８２８３号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載された通電により活性化してガスを吸収するゲッターは、ベーキング処理の加熱温度が高くなるとゲッター自身が劣化してしまう。また、従来のガス吸収材は、水分の吸収能力が十分でなく、また、この吸収材は大気中で保管すると水分（湿度）を吸収するが、その後

、ベーキング処理により水分を揮散させた場合の吸湿性能の再現性が必ずしも良くないという問題点がある。真空断熱管の真空度の低下の要因は水分に起因するものがほとんどであり、水分の吸収能は重要である。さらに、この従来の吸収材は、粒体あるいは粉体であるので、真空断熱管などの真空層内に配置する際には、ある程度の量を別途包装して設置部材などを使用する必要があり、利便性に劣るという問題点がある。そこで、吸収材をシート状にすることで利便性を高めることが考えられるが、耐熱性と水分などの吸収能力を両方兼ね備えた真空度保持シートは従来なかった。

[0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、水分の吸着能力が高く、繰り返し水分を吸脱着させた際の再現性が良好で利便性に優れた真空度保持シートを提供することを目的とする。特に本発明は、耐熱性に優れた真空度保持シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために本発明は第一にバインダ樹脂及び無機系水分吸収材から形成される、真空度保持シートを提供する（発明１）。

[0009] かかる発明（発明１）によれば、真空度保持素材をシート状としているので形状の自由度が大きく、真空断熱エレメントの各所に取り付けることができる。そして、この真空度保持シートは、無機系水分吸収材が水分（湿度）を吸収するものであるが、無機系素材は耐熱性に優れているので、真空断熱エレメントの製造時などに行われるベーキング処理などで高温にさらされても水分吸収能を損なうことがない。

[0010] 上記発明（発明１）においては、前記無機系水分吸収材が無機多孔質材であることが好ましい（発明２）。特に上記発明（発明１、２）おいては、前記無機系水分吸収材がゼオライトであることが好ましい（発明３）。

[0011] かかる発明（発明２、３）によれば、無機系水分吸収材による水分吸収能を発揮しつつ好適にシート形状とすることができる。

[0012] 上記発明（発明３）おいては、前記ゼオライトがＸ型あるいはＬＳＸ型のゼオライトであることが好ましい（発明４）。

[0013] かかる発明（発明４）によれば、これらのゼオライトを用いることにより、一旦吸収した水分を真空状態においても好適に保持することができる。

[0014] 上記発明（発明１～４）おいては、前記無機系水分吸収材に水素吸蔵合金粉末を混合し、該水素吸蔵合金粉末の混合率が前記無機系水分吸収材と水素吸蔵合金粉末の合計１００容積％に対して、１０容積％以下であることが好ましい（発明５）。

[0015] かかる発明（発明５）によれば、真空度保持シートを設置した真空断熱エレメントの使用時などにおいて微量に発生する水素を吸収し、真空状態においても好適に保持することができる。

[0016] 上記発明（発明１～５）おいては、前記バインダ樹脂が耐熱性樹脂であることが好ましい（発明６）。

[0017] かかる発明（発明６）によれば、真空度保持シートがバインダ樹脂の耐熱温度以下に加熱されても劣化等を生じることがない。

[0018] 上記発明（発明６）おいては、前記耐熱性樹脂が耐熱温度３００℃以上のフッ素系樹脂であることが好ましい（発明７）。

[0019] かかる発明（発明７）によれば、３００℃以上の耐熱温度を有するフッ素系樹脂を用いることにより、真空断熱管などの真空断熱エレメントの製造時などに行われるベーキング処理でもシートに劣化等を生じることがない。

[0020] 上記発明（発明１～７）おいては、前記無機系水分吸収材のガス吸収能が加熱処理により再生可能であることが好ましい（発明８）。特に上記発明（発明８）おいては、前記無機系水分吸収材の加熱処理温度が前記耐熱性樹脂の耐熱温度以下であることが好ましい（発明９）。

[0021] かかる発明（発明８、９）によれば、大気中に保管するなどして、あらかじめ水分を吸収した真空度保持シートを真空断熱管などの真空断熱エレメントの製造時などに行われるベーキング処理の温度及び減圧状態に置くことにより、無機系水分吸収材が吸収した水分を放出させて、良好な水分吸収性能を再生することができる。

[0022] また本発明は第二に上記発明１～９のいずれかの真空度保持シートを真空

層に設けた真空断熱管を提供する（発明１０）。

[0023] かかる発明（発明１０）によれば、真空断熱管は１５０～３５０℃程度の温度でベーキング処理が施されるが、この真空度保持シートは熱負荷によっても水分吸収能を損なうことがなく、またシート状であるので、真空度保持シートを真空断熱管の外管の内面側に容易に固着することができ、真空度の維持性に優れている。

[0024] さらに本発明は第三に上記発明１～９のいずれかの真空度保持シートを真空層又は該真空層の連通部に設けた真空断熱容器を提供する（発明１１）。

[0025] かかる発明（発明１１）によれば、真空断熱容器は７０～９０℃程度の温度でベーキング処理が施されるが、この真空度保持シートは熱負荷によっても水分吸収能を損なうことがなく、またシート状であるので、真空度保持シートを真空断熱容器の外管の内面側に容易に固着することができ、真空度の維持性に優れている。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、バインダ樹脂及び無機系水分吸収材により真空度保持シートを構成しているので、形状の自由度が大きく、真空断熱エレメントの各所に取り付けることができる。そして、この真空度保持シートは、真空断熱エレメントの製造時などに行われるベーキング処理などで加熱されても水分吸収能を損なうことがない。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の一実施形態による真空度保持シートを用いた真空保持容器を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、この実施形態は例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

[0029] 本実施形態において真空度保持シートは、バインダ樹脂及び無機系水分吸収材から形成される。ここで、バインダ樹脂としては、ある程度の耐熱性を有するものが好ましく、真空度保持シートの用途に応じた樹脂を選定すれば

よい。例えば、真空度保持シートの用途が、真空断熱管では、該真空断熱管を構成する素材により、１５０～３５０℃程度の温度でベーキング処理が施されるので、それぞれのベーキング処理温度以上、３００℃以上、特に３５０℃以上の耐熱性を備えた樹脂を用いることが好ましい。具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）などの３００℃以上、特に３５０℃以上の耐熱性を備えたフッ素系樹脂を用いるのが好ましい。また、真空度保持シートの用途が、タンクローリなどの真空断熱容器では、７０～９０℃程度の温度でベーキング処理が施されるので、この温度以上の耐熱性を有する樹脂を選択すればよく、具体的には、シリコン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、アラミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどを用いることができる。

[0030] また、無機系水分吸収材としては、水分の吸収性に優れることから無機多孔質材を用いることが好ましい。この無機多孔質材としては、多孔質シリカ、金属ポーラス構造体、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、メタケイ酸アルミン酸マグネシウム、ゼオライト、活性アルミナ、酸化チタン、アパタイト、多孔質ガラス、酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム等が好適である。さらには活性炭、カーボンブラック、グラファイト、カーボンモレキュラーシーブ、カーボンナノチューブ、フラーレンなどの炭素系（カーボン系）素材等も好適に用いることができる。これらの無機系水分吸収材は単独で用いてもよいし、２種類以上の素材を併用してもよいが、ゼオライトが特に有効である。

[0031] なお、ゼオライトとしては、Ａ型、Ｘ型あるいはＬＳＸ型のゼオライトを用いるのが好ましい。特にゼオライトのカチオン部分がＮａ、ＫあるいはＬｉでイオン交換されたＬＳＸ型又はＸ型ゼオライト、Ａ型ゼオライト又はゼ

オライトのカチオン部分がＣａでイオン交換されたＡ型のゼオライトが好ましく、特に水分の吸収能と吸収した水分の保持能のバランスの点でカチオン部分がＮａ、ＫあるいはＬｉでイオン交換されたＬＳＸ型又はＸ型ゼオライトが好ましい。

[0032] このような無機系水分吸収材は、大気中で保管すると雰囲気中の湿度を吸収し、その後の水分の吸収性能が大幅に低減する。しかしながら、各種ゼオライトは、吸引しながら７０℃以上、好ましくは３００℃以上、特に３５０℃以上の温度に置くことにより、水分を追い出すことができ、吸湿性を再生させることが可能である。

[0033] また、無機系水分吸収材は粉末状とするのが好ましく、具体的には平均粒径を２００μｍ以下とするのが好ましい。粒径が２００μｍを超えると得られる真空度保持シートの機械的強度が低下する。なお、平均粒径の下限については０．５μｍ未満では取扱い性が低下するばかりか、かえって水分吸収性能が低下するため０．５μｍ以上とするのが好ましい。

[0034] さらに、本実施形態の真空度保持シートを設置する真空断熱エレメントが、使用状態において微量に水素が混入するような場合には、前記無機系水分吸収材に水素吸蔵合金粉末を混合することで、この水素を吸収する性能を付与することが好ましい。

[0035] この水素吸蔵合金としては、金属水素化物を形成することで、水素を吸収可能な金属や合金であればよく、例えば、ランタン，希土類ニッケル系合金、チタン系合金、マグネシウム系合金、パラジウム合金などを用いることができる。これの金属（合金）は、酸化物として用いるのが好ましく、特にパラジウム合金の酸化物は、水素吸蔵量が非常に多いため、少量で効果が期待できることから好ましい。

[0036] 上述したような水素吸蔵合金の配合量は、無機系水分吸収材と水素吸蔵合金粉末の合計１００容積％に対して、１０容積％以下、特に５容積％以下であるのが好ましい。水素は混入するとしても微量であり１０容積％程度の配合で十分な吸収効果が期待できる一方、水素吸蔵合金は高価であるため、１

０容積％を超えると経済的でない。

[0037] この無機系水分吸収材を樹脂バインダとともにシート化するが、無機系水分吸収材の配合割合は、樹脂バインダと無機系水分吸収材（水素吸蔵合金を混合した場合にはこれを含む）の合計１００重量％に対して、５～５０重量％であることが好ましい。無機系水分吸収材の配合割合が５重量％未満では、得られる真空度保持シートの水分吸収性能が十分でない一方、５０重量％を超えるとシート状に成形するのが困難となるか、シート状に成形できたとしても得られる真空度保持シートの機械的強度が低くなるため好ましくない。

[0038] 上述したようなバインダ樹脂及び無機系水分吸収材からなる真空度保持シートは、同一の繊維径あるいは異なる繊維径の樹脂バインダの繊維を該繊維間に架橋点を形成して所望の厚さのシート状とすることが好ましい。例えば、フッ素系樹脂の場合には、電界紡糸法などによりフッ素系樹脂の繊維を紡糸し、得られた未延伸繊維の短繊維からなるフッ素樹脂繊維を湿式抄造法によって抄造して抄造シートとし、この抄造シートをフッ素樹脂の融点以上に加熱して繊維間の交絡部を融着することにより架橋点を形成してシート状とし、必要に応じて一対の金属板などにより加熱しながら加圧保持したり、ローラ延伸したりすることにより、所望の厚さのフッ素系樹脂のシートを製造することができる。この際、無機系水分吸収材をフッ素系樹脂の電界紡糸液に分散するか、電界紡糸時に吐出している繊維に吹き付けるかすることでフッ素系樹脂シートに無機系水分吸収材を担持させることで、真空度保持シートを製造することができる。この真空度保持シートの厚さは、バインダ樹脂にもよるが、２０～２０００μｍ、特に５０～１０００μｍとすることができる。

[0039] 本実施形態の真空度保持シートは、水分の吸収性能に優れる一方、真空雰囲気中でも吸収した水分の保持性に優れている。そこで、本実施形態においては、最初に真空度保持シートを真空状態で高温に晒して加熱処理を施すことで、保存状態において吸収した水分を放出させることにより水分吸収性能

を再生する。この加熱処理は、真空断熱エレメント内に配置して、該真空断熱エレメントの製造時などに行われるベーキング処理などと同時に行えばよい。

[0040] 上述したような構成を有する本実施形態の真空度保持シートは、例えば、図１に示すような真空断熱装置に適用可能である。図１において真空断熱装置１は、内部に真空断熱層２Ａを有する真空断熱容器２と、この真空断熱容器２の真空断熱層２Ａに図示しない連通管を介して連通した連通部としての真空度保持シート収容部３と、この真空度保持シート収容部３に連通した真空ポンプ４とを備え、これら真空度保持シート収容部３と真空ポンプ４との連通箇所には開閉弁５が設けられている。この真空度保持シート収容部３の内壁面の全部又は一部には、真空度保持シート６が貼り付けられている。また、真空度保持シート収容部３内には図示しない温度計測手段が設けられているとともに真空度保持シート収容部３の外周には電熱ヒータ７が巻装されており、この電熱ヒータ７は直流電源８により真空度保持シート収容部３を加熱可能となっている。そして、前述した温度計測手段及び直流電源８は図示しないない制御手段に接続していて、直流電源８を制御して電熱ヒータ７による真空度保持シート収容部３の加熱を調整することで、真空度保持シート収容部３内を所定の温度に維持することが可能となっている。

[0041] この真空断熱装置１において、真空度保持シート収容部３に真空度保持シート６を収納したら開閉弁５を開成し、真空ポンプ４を起動して真空断熱層２Ａ内の空気を排出する。このとき直流電源８から電熱ヒータ７に通電して、真空度保持シート収容部３を加熱して内部の温度を７０～３５０℃で所望の温度に維持して真空断熱層２Ａ内が所定の真空度になるまで真空ポンプ４による吸引と電熱ヒータ７による断続的な加熱を継続する。そして、真空断熱層２Ａ内が所定の真空度になるまで真空ポンプ４による吸引と電熱ヒータ７による断続的な加熱を継続する。続いて、真空断熱層２Ａ内が所定の真空度になったら電熱ヒータ７への通電を停止し、開閉弁５を閉鎖して真空ポンプ４を切り離す。これにより真空断熱容器２の真空断熱層２Ａが形成される

ので、液化天然ガス（ＬＮＧ）Ｌを真空断熱容器２に充填しても、極低温状態を維持することができる。そして、長期間の保存により真空断熱層２Ａや真空度保持シート収容部３との接合部から後発的に水分などが滲出してきて、これが気化すると真空断熱層２Ａ内の真空度が低下するが、真空度保持シート６が迅速に水分を吸湿するので、真空断熱層２Ａ内の真空度を維持することができる。

[0042] このような本実施形態の真空度保持シートは、ＬＮＧなどの輸送用の真空断熱管に適用する場合には、バインダ樹脂として３００℃以上、特に３５０℃以上の耐熱性を備えた樹脂を用いるのが好ましい。本実施形態の真空度保持シートの真空度保持シートを二重構造の真空断熱管の外管の内面側に固着することより、真空度の維持性に優れた真空断熱管とすることができる。しかも、この真空度保持材はシート状であるので、真空断熱管の外管の内面側に容易に固着することができる。

[0043] また、バインダ樹脂として、タンクローリなどの真空断熱容器に適用する場合には、７０～９０℃程度の温度の耐熱性を備えた樹脂を用いるのが好ましい。本実施形態の真空度保持シートを二重構造の真空断熱容器の外側シェルの内面側に固着することより、真空度の維持性に優れた真空断熱容器とすることができる。しかも、この真空度保持材はシート状であるので、真空断熱容器の外側シェルの内面側に容易に固着することができる。

[0044] 以上、本発明について説明してきたが、本発明は上記実施形態に限定されず種々の変形実施が可能である。例えば、本発明はバインダ樹脂及び無機系水分吸収材を含む樹脂混合物により真空度保持シートを構成してさえいればよく、シート状に成形する方法などは前述した実施形態に限定されない。

実施例

[0045] 以下の具体的実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0046]（実施例１）

無機系水分吸収材として、乾燥状態のカチオン部分がＮａ及びＫでイオン

交換されたＬＳＸ型ゼオライトを用い、この無機系水分吸収材の吸湿性を評価するために、該無機系水分吸収材を２５℃、５０％ＲＨに設定した恒温恒湿度槽に３時間放置し、雰囲気中の水分を吸湿させた後、吸収した水分量を測定した。この水分量は、自動気化装置付きのカールフィッシャー水分測定装置を使用して３００℃で３０分の気化条件で測定し、初期無機系水分吸収材の質量を１００としたときの増加分を百分率で示した。結果を表１に示す。

[0047] 次に、この無機系水分吸収材の水分保持性能を評価するために、吸湿させたゼオライトを４０℃に設定した真空乾燥機内に１８時間放置した後の水分量を同様にして測定した。結果を表１にあわせて示す。また、放湿性を評価するために、吸湿させたゼオライトを真空ポンプに連通した伝熱ヒータを備えたステンレス製容器に収容し、３００℃に加熱しながら窒素雰囲気下に１８時間放置した後の水分量を同様にして測定した。結果を表１にあわせて示す。

[0048] （実施例２）

実施例１において、無機系水分吸収材として、Ｎａ及びＫでイオン交換されたＸ型ゼオライトを用いた以外は同様にして、吸湿性、水分保持性能及び放湿性を評価するためにそれぞれ水分量を測定した。結果を表１にあわせて示す。

[0049] （実施例３）

実施例１において、無機系水分吸収材として、Ｃａでイオン交換されたＡ型のゼオライトを用いた以外は同様にして、吸湿性、水分保持性能及び放湿性を評価するためにそれぞれ水分量を測定した。結果を表１にあわせて示す。

[0050]

[表1]

評価項目	水分量（ｗｔ％）		
	実施例１	実施例２	実施例３
吸湿性	14.7	16.4	22.8
水分保持性能	13.2	12.0	8.6
放湿性	1.22	2.02	1.11

[0051] 表１から明らかな通り、吸湿性はＣａでイオン交換されたＡ型のゼオライト（実施例３）が最も高く、次いでＮａ及びＫでイオン交換されたＸ型ゼオライトであったが、水分保持性能の点では、カチオン部分がＮａ及びＫでイオン交換されたＬＳＸ型ゼオライト（実施例１）は、４０℃の真空状態ではほとんど放湿しなかった。また、３００℃の窒素雰囲気下に置くことでいずれのゼオライトも水分をほぼ全部放湿することがわかる。これらの結果から、真空度保持シートの材料としては、吸湿性と水分保持性能とのバランスの点でカチオン部分がＮａ及びＫでイオン交換されたＬＳＸ型ゼオライトが好適であり、次にＮａ及びＫでイオン交換されたＸ型ゼオライトが好適であるといえる。

[0052]（実施例４）

カチオン部分がＮａ及びＫでイオン交換されたＬＳＸ型ゼオライト（平均粒径２５μｍ）をフッ素樹脂（ＰＴＦＥ）繊維７５重量％に対して２５重量％担持させてシート状に加工し、厚さ４３０μｍの真空度保持シートを作製した。この真空度保持シートの吸湿性を評価するために、乾燥させた真空度保持シートを２５℃、５０％ＲＨに設定した恒温恒湿度槽に３時間放置し、雰囲気中の水分を吸湿させた後、吸収した水分量を測定した。この水分量は自動気化装置付きのカールフィッシャー水分測定装置を使用して３００℃で３０分の気化条件で測定し、初期真空度保持シートの質量を１００としたときの増加分を百分率で示した。また、吸湿の前後の真空度保持シートの外観の変化を目視により観察した。これらの結果を表２に示す。

[0053] 次に吸湿後の真空度保持シートを３００℃の窒素雰囲気下で３時間乾燥させた。この水分放出後の真空度保持シートの吸湿能の再現性を評価するため

に、乾燥後の真空度保持シートを再度２５℃、５０％ＲＨに設定した恒温恒湿度槽に３時間放置し、雰囲気中の水分を吸湿させた後、吸収した水分量を測定した。また、吸湿の前後の真空度保持シートの外観の変化を目視により観察した。これらの結果を表２にあわせて示す。

[0054] [表2]

	水分量	外観
初期吸湿性	3.48 wt%	変化なし
吸湿能再現性	3.12 wt%	変化なし

[0055] （実施例５）

実施例４において、カチオン部分がＮａ及びＫでイオン交換されたＸ型ゼオライト（平均粒径２５μｍ）を用いた以外は同様にして真空度保持シート（厚さ４３０μｍ）を作製し、初期吸湿性及び吸湿能の再現性を評価するとともに外観の観察を行った。これらの結果を表３に示す。

[0056] [表3]

	水分量	外観
初期吸湿性	4.70wt%	変化なし
吸湿能再現性	4.22wt%	変化なし

[0057] 表２及び表３から明らかな通り、実施例４及び実施例５の真空度保持シートは、高温（３００℃）での乾燥により吸湿した水分を放出し吸湿能を再現することができることがわかる。そして、真空度保持シートの外観に変化はなく、フッ素系樹脂をバインダとすることで、真空度保持シート自体の耐熱性も確認できた。

[0058] （実施例６）

実施例４において、カチオン部分がＮａ及びＫでイオン交換されたＬＳＸ型ゼオライト９５容積％に対して、５容積％の酸化パラジウム粉末を混合したものを用いた以外は同様にして真空度保持シート（厚さ４３０μｍ）を作製した。

[0059] 次にこの真空度保持シートを、水素を５容積％含む窒素雰囲気下に十分な

時間放置し、その後この真空度保持シートを３００℃に加熱したところ、水素の放出が確認された。これにより実施例６の真空度保持シートが吸湿性のみならず、水素吸収性能を有することが確認された。

産業上の利用可能性

[0060] 上述したような本発明の真空度保持シートは、水分の吸収能力が高く、繰り返し水分を吸脱着させた際の再現性が良好で利便性に優れているので、その産業上の利用可能性は極めて大きい。このような真空度保持シートは、真空断熱管やタンクローリなどの真空層の水分の吸収材として好適である。

符号の説明

[0061] １　真空断熱装置

２　真空断熱容器

２Ａ　真空断熱層

３　真空度保持シート収容部（連通部）

４　真空ポンプ

５　開閉弁

６　真空度保持シート

７　電熱ヒータ

８　直流電源

請求の範囲

[請求項1] バインダ樹脂及び無機系水分吸収材から形成される、真空度保持シート。

[請求項2] 前記無機系水分吸収材が無機多孔質材である、請求項１に記載の真空度保持シート。

[請求項3] 前記無機系水分吸収材がゼオライトである、請求項１又は２に記載の真空度保持シート。

[請求項4] 前記ゼオライトがＸ型あるいはＬＳＸ型のゼオライトである、請求項３に記載の真空度保持シート。

[請求項5] 前記無機系水分吸収材に水素吸蔵合金粉末を混合し、該水素吸蔵合金粉末の混合率が前記無機系水分吸収材と水素吸蔵合金粉末の合計１００容積％に対して、１０容積％以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の真空度保持シート。

[請求項6] 前記バインダ樹脂が耐熱性樹脂である、請求項１～５のいずれか一項に記載の真空度保持シート。

[請求項7] 前記耐熱性樹脂が耐熱温度３００℃以上のフッ素系樹脂である、請求項６に記載の真空度保持シート。

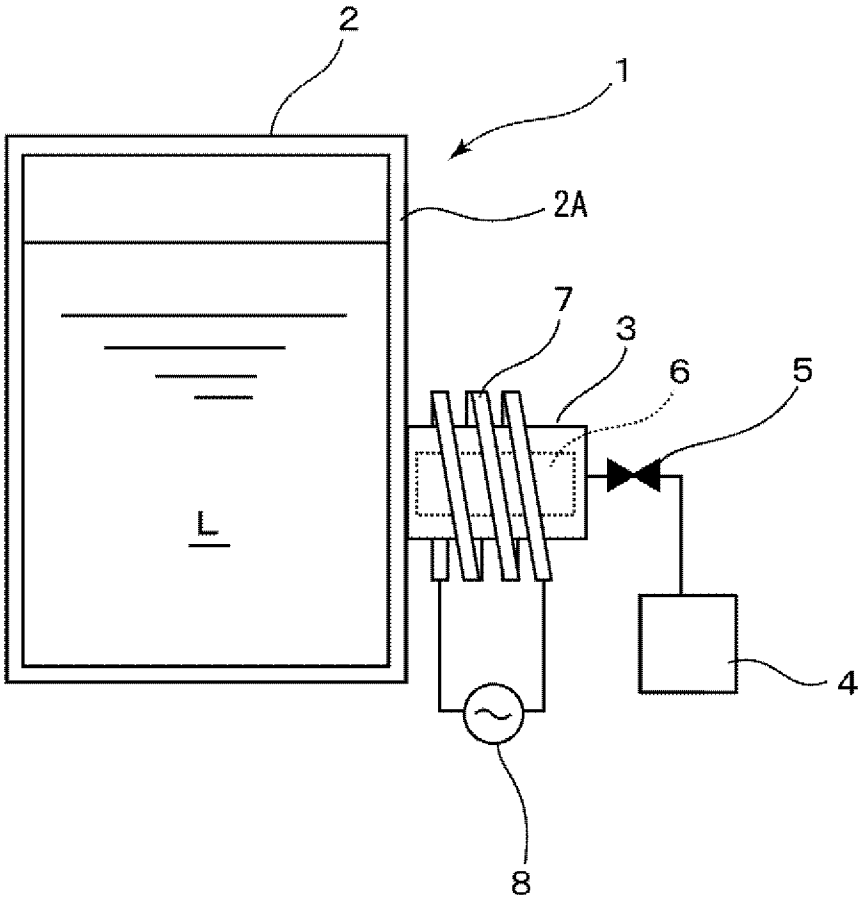
[請求項8] 前記無機系水分吸収材の水分吸収能が加熱処理により再生可能である、請求項１～７のいずれか一項に記載の真空度保持シート。

[請求項9] 前記無機系水分吸収材の加熱処理温度が前記耐熱性樹脂の耐熱温度以下である、請求項８に記載の真空度保持シート。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか一項に記載の真空度保持シートを真空層に設けた、真空断熱管。

[請求項11] 請求項１～９のいずれか一項に記載の真空度保持シートを真空層又は該真空層の連通部に設けた、真空断熱容器。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/047045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. F25B9/00(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, B01D53/28(2006.01)i, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, F16L59/065(2006.01)i, F16L59/14(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. F25B9/00, B01D53/26, B01D53/28, B01J20/18, B01J20/34, F16L59/065, F16L59/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-313652 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 06 December 2007, claims, paragraphs [0082], [0083], fig. 1-8 (Family: none)	1-3 4-6, 10-11 7-9
X Y A	JP 2011-143693 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 28 July 2011, claims, paragraphs [0062]-[0064], fig. 1-3 (Family: none)	1-3 4-6, 10-11 7-9
Y	WO 2012/032786 A1 (PANASONIC CORP.) 15 March 2012, paragraphs [0001], [0159], [0174]-[0182] & US 2013/01160652 A1, paragraphs [0001], [0177], [0190]-[0198] & EP 2614884 A1 & CN 103097018 A & KR 10-2013-0097204 A	4-6, 10-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13.02.2018	27.02.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/047045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-531562 A (LG HAUSYS, LTD.) 27 November 2014, paragraphs [0001], [0017] & US 2014/0166926 A1, paragraphs [0001], [0018] & WO 2013/032108 A1 & EP 2752397 A1 & KR 10-2013-0024542 A & TW 201309383 A & CN 103764591 A	4-6, 10-11
Y	JP 2006-153245 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 15 June 2006, claims, paragraphs [0016], [0023] & US 2007/0209516 A1, claims, paragraphs [0013], [0029] & WO 2006/059442 A1 & EP 1835221 A1 & CA 2563288 A & KR 10-2007-0085085 A	5-6, 10-11
Y	JP 2002-349259 A (ISUZU MOTORS LTD.) 04 December 2002, claims, paragraph [0030] (Family: none)	5-6, 10-11
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 031206/1988 (Laid-open No. 135296/1989) (KIYOHARA, Masako) 14 September 1989, description, page 5, line 8 to page 9, line 10, fig. 1, 2 (Family: none)	10-11
Y	JP 07-224760 A (NIPPON SANSO CORP.) 22 August 1995, claims, paragraphs [0010]-[0019], fig. 1, 2 (Family: none)	10-11
Y	JP 2001-132892 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 18 May 2001, claims, paragraphs [0016]-[0037], fig. 1-3 (Family: none)	10-11
A	JP 2006-055713 A (TOYOBO CO., LTD.) 02 March 2006, entire text, all drawings (Family: none)	1-11
A	JP 2006-291224 A (DYNIC CORP.) 26 October 2006, entire text, all drawings & US 2002/0183431 A1 & WO 2001/088041 A1 & EP 1270675 A1	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４７０４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　F25B9/00(2006.01)i, B01D53/26(2006.01)i, B01D53/28(2006.01)i, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, F16L59/065(2006.01)i, F16L59/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　F25B9/00, B01D53/26, B01D53/28, B01J20/18, B01J20/34, F16L59/065, F16L59/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	JP 2007-313652 A (凸版印刷株式会社) 2007.12.06, 特許請求の範囲、段落［0082］－［0083］、図１－図８（ファミリーなし）	1-3 4-6,10-11 7-9
X Y A	JP 2011-143693 A (大日本印刷株式会社) 2011.07.28, 特許請求の範囲、段落［0062］－［0064］、図１－図３（ファミリーなし）	1-3 4-6,10-11 7-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０２．２０１８	２７．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｌ　３５７７
渡邉　聡
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３３７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2012/032786 A1（パナソニック株式会社）2012.03.15，段落［0001］、［0159］、［0174］－［0182］ & US 2013/0160652 A1,段落［0001］、［0177］、［0190］－［0198］ & EP 2614884 A1 & CN 103097018 A & KR 10-2013-0097204 A	4-6,10-11
Y	JP 2014-531562 A（エルジー・ハウシス・リミテッド）2014.11.27，段落［0001］、［0017］ & US 2014/0166926 A1,段落［0001］、［0018］ & WO 2013/032108 A1 & EP 2752397 A1 & KR 10-2013-0024542 A & TW 201309383 A & CN 103764591 A	4-6,10-11
Y	JP 2006-153245 A（住友電気工業株式会社）2006.06.15，特許請求の範囲、段落［0016］、［0023］ & US 2007/0209516 A1,特許請求の範囲、段落［0013］、［0029］ & WO 2006/059442 A1 & EP 1835221 A1 & CA 2563288 A & KR 10-2007-0085085 A	5-6,10-11
Y	JP 2002-349259 A（いすゞ自動車株式会社）2002.12.04，特許請求の範囲、段落［0030］（ファミリーなし）	5-6,10-11
Y	日本国実用新案登録出願63-031206号(日本国実用新案登録出願公開01-135296号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム（清原まさ子）1989.09.14，明細書第５頁第８行－第９頁第10行、図１－図２（ファミリーなし）	10-11
Y	JP 07-224760 A（日本酸素株式会社）1995.08.22，特許請求の範囲、段落［0010］－［0019］、図１－図２（ファミリーなし）	10-11
Y	JP 2001-132892 A（三菱電機株式会社）2001.05.18，特許請求の範囲、段落［0016］－［0037］、図１－図３（ファミリーなし）	10-11
A	JP 2006-055713 A（東洋紡績株式会社）2006.03.02，全文、全図（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2006-291224 A（ダイニック株式会社）2006.10.26，全文、全図 & US 2002/0183431 A1 & WO 2001/088041 A1 & EP 1270675 A1	1-11