

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-142679

(P2010-142679A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 20/28 (2006.01)	BO1J 20/28 ZABZ	4G066
BO1J 20/20 (2006.01)	BO1J 20/20 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-319426 (P2008-319426)	(71) 出願人	000116574 愛三工業株式会社
(22) 出願日	平成20年12月16日 (2008.12.16)	(74) 代理人	110000394 特許業務法人岡田国際特許事務所
		(72) 発明者	小杉 隆司 愛知県大府市共和町一丁目1番地の1 愛三工業株式会社内
		(72) 発明者	牧野 勝彦 愛知県大府市共和町一丁目1番地の1 愛三工業株式会社内
		(72) 発明者	藤村 修 愛知県大府市共和町一丁目1番地の1 愛三工業株式会社内

最終頁に続く

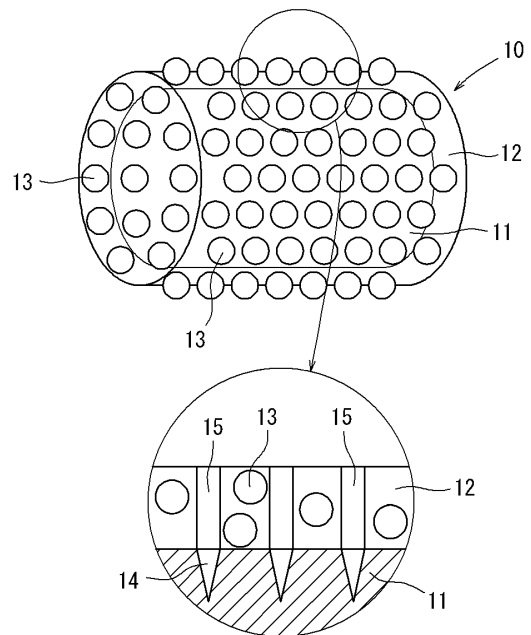
(54) 【発明の名称】 蓄熱材が付与された複合吸着材とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】蓄熱材をバインダを使用して付与しても、吸着材による吸着・脱離性能を損なうことなく、かつアルコール成分によってマイクロカプセルが劣化し難い複合吸着材とその製造方法を提供する。

【解決手段】粉末状の吸着材を粒状に成型した造粒吸着材11の表面に、緻密な多孔質構造を有するシリカゲル12をバインダとして、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材13が付着されている。造粒吸着材11の表面を覆うバインダ12の層には、造粒吸着材11における粉末吸着材同士の間隙14から空気が抜け出ることによって形成された通孔15が形成されている。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

吸着材に、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材が、多孔質物質をバインダとして付与された、複合吸着材。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の複合吸着材であって、

粉末状の吸着材を粒状に成型した造粒吸着材の表面に、緻密な多孔質構造を有する前記バインダによって前記蓄熱材が付着されている、複合吸着材。

【請求項 3】

請求項 2 に記載の複合吸着材であって、

前記造粒吸着材の表面を覆うバインダの層には、前記造粒吸着材における粉末吸着材同士の間隙から空気が抜け出すことによって形成された通孔が形成されている、複合吸着材。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の複合吸着材であって、

粉末状の吸着材と、前記蓄熱材とが、細孔が発達した粗い多孔質構造を有する前記バインダによって一体化されている、複合吸着材。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の複合吸着材であって、

前記蓄熱材のマイクロカプセルが、メラミン樹脂よりも耐アルコール性の高いポリエチレン、ポリプロピレンからなる、複合吸着材。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の複合吸着材であって、

前記吸着材が活性炭であり、前記バインダがシリカゲルである、複合吸着材。

【請求項 7】

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の複合吸着材を内部に備える、キャニスタ。

【請求項 8】

吸着材と、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材と、硫酸と、ケイ酸ナトリウム水溶液とを混合し、固液分離後、熟成する、シリカゲルをバインダとして吸着材に蓄熱材が付与された複合吸着材の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の複合吸着材の製造方法であって、

前記吸着材は、粉末状の吸着材が粒状に造粒された状態で混合され、水蒸気雰囲気中 100 以下で熟成される、複合吸着材の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の複合吸着材の製造方法であって、

前記固液分離後、大気圧から -5 ~ -80 KPa 減圧された条件に曝される、複合吸着材の製造方法。

【請求項 11】

請求項 8 に記載の複合吸着材の製造方法であって、

前記吸着材は、粉末状態で混合され、水蒸気雰囲気中 120 以上で熟成される、複合吸着材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材が付与された複合吸着材と、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

自動車等の燃料として使用されるガソリンは、その高い揮発性故に燃料タンク中で揮発して蒸発燃料（ベーパー）が発生する。特に、停止時の外気温度により又は走行時に、燃料タンク内が高温となると揮発量も多くなる。自動車においては、燃料タンクの内圧を一定レベルに制御するため、燃料タンク内のガスを大気中へ放出できる機構を有する。しかし、蒸発燃料が大気中へ放出されると大気汚染の原因となる。そこで、従来から燃料タンクと大気口との間にキャニスタが配されている。キャニスタには蒸発燃料を選択的に吸脱着可能な多孔質体からなる吸着材が内蔵されており、当該キャニスタに燃料タンク内のガスを透すことで、吸着材によって蒸発燃料を吸着しながら空気のみを大気中へ放出できるようになっている。キャニスタ内に吸着された蒸発燃料は、エンジン駆動時の吸気管負圧や吸引ポンプを利用してキャニスタ内に空気を導入することで脱離（バージ）される。

10

【0003】

多孔質体からなる吸着材は、この温度が高いと吸着容量が低下し、温度が低いと吸着容量が増大する特性を有する。しかし、吸着材に蒸発燃料が吸着される際、発熱反応である吸着熱（凝縮熱）によって吸着材温度が上昇してしまう。逆に、吸着材から蒸発燃料が脱離される際、吸熱反応である脱離熱（気化熱）によって吸着材温度が低下してしまう。したがって、吸着・脱離特性を向上させるには、蒸発燃料を吸着する際の温度上昇、及び蒸発燃料を脱離する際の温度低下をそれぞれできるだけ抑えることが望まれる。

【0004】

そこで、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル（外殻）に封入した蓄熱材が付与（一体化）された複合吸着材として特許文献1がある。特許文献1では、粉末吸着材の表面に該粉末吸着材よりも小さな粒子径の蓄熱材が付与されている。粉末吸着材表面への付着は、蓄熱材を静電的に付着させたり（段落0026）、セルロース、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、又は酢酸ビニルなどのバインダが添加された水溶液に蓄熱材を分散させた懸濁液に吸着材を混合し、その混合物を乾燥させることで複合化させたりしている（段落0027～0028）。また、このような複合吸着材を使用したキャニスタとして、特許文献2もある（請求項10、11）。このように、特許文献1や特許文献2のような複合吸着材によれば、蓄熱材が吸着材に接触した状態で作用するので、吸着材の吸着・脱離性能が的確に向上し、延いてはキャニスタの性能向上、及び小型化等が可能となる。なお、特許文献1や特許文献2のバインダは、非多孔質である。また、相変化物質を封入するマイクロカプセルは、一般的にメラミン樹脂が用いられる。

20

30

【0005】

ところで近年では、地球温暖化対策の一環として、バイオマスエタノール又はバイオエタノールとよばれる植物由来のアルコールを従来のガソリンに混合し、自動車用の燃料として利用する法制化が国際的に行われつつある。エタノールを混合したガソリンは、ガスホールと称されることもある。また、植物由来のエタノールとイソブテンを反応させたエチルターシャリーブチルエーテル（ETBE）を一般のガソリンに対して数%混合させたバイオガソリンも使用されつつある。バイオマスエタノールの原料としては、糖質あるいはデンプン質を多く含む植物資源が好適とされており、現在では、サトウキビに由来するモラセス（主に南米）、トウモロコシ（主に米国）、及び甜菜（主に欧州）が主な原料となっている。これらの植物は大気中のCO₂を吸収しているため、その植物原料からの燃料ならば、これを燃焼させてCO₂に変わっても、地球全体のCO₂の絶対量は増えないという考え（カーボンニュートラル）に基づく。このように、車両にアルコール混合燃料を使用した場合、蒸発燃料中には揮発したアルコール成分も含まれている。

40

【0006】

そこで、アルコール混合燃料用の複合吸着材として特許文献3がある。具体的には、粉末活性炭、粉末アルミナ、及び粉末シリカを混合、成型、熟成することで作製される。ここでの粉末アルミナは、粉末活性炭が蒸発燃料を吸着・脱離する際の温度上昇を抑えるものであって、蓄熱材と同様の作用を奏する。特許文献3の複合吸着材によれば、アルコール成分をシリカによって優先的に吸着させ、蒸発燃料を活性炭によって優先的に吸着させ

50

ながら、多孔質体であるシリカが活性炭のバインダとしても機能するので、従来使用されていたような非多孔質なバインダは不要となり、活性炭の細孔が閉塞されることが回避される。

【0007】

【特許文献1】特開2003-311118号公報

【特許文献2】特開2006-207485号公報

【特許文献3】特開平6-129312号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1や特許文献2の複合吸着材は、吸着材に相変化物質をマイクロカプセルへ封入した蓄熱材が付与されていることで、吸着材の温度変化を効果的に抑制し得る。しかし、単に蓄熱材を吸着材の表面にまぶしただけでは、振動等によって蓄熱材が剥がれ落ちる可能性がある。また、この場合、蓄熱材は剥き出し状態なので、アルコール混合燃料を使用した場合、耐アルコール性の低いメラミン樹脂製のマイクロカプセルから相変化物質が漏れ出るとおそれがある。すなわち、アルコール混合燃料が劣化して有機酸、過酸化物質などが増加した場合、これらの劣化成分はマイクロカプセルを成すメラミン樹脂の架橋を切断する働きがあり、メラミン樹脂の架橋度が低下することでマイクロカプセル内の相変化物質が漏れ出すおそれがある。相変化物質がマイクロカプセルから漏れ出してしまうと、蓄熱材マイクロカプセルによる潜熱が低減して所定の蓄熱効果を発揮できず、吸着材の性能が悪化してしまう。

【0009】

一方、バインダを使用した形態では、蓄熱材がバインダによって接着されていることで吸着材からの脱落の危険性は少なく、かつ蓄熱材がバインダによって覆われているので、アルコール混合燃料を使用した場合でも、メラミン樹脂製のマイクロカプセルが劣化する危険性も低減する。しかし、非多孔質なバインダを使用していることで、吸着材の細孔がバインダによって閉塞されてしまい、吸着特性が阻害されてしまうことが懸念される。

【0010】

これに対し特許文献3では、多孔質体であるシリカをバインダとして使用していることで、吸着材の細孔が閉塞されることが避けられる。しかし、シリカ自体の細孔径等には特に着目していないので、蒸発燃料が確実に吸着材の細孔にまで到達できる隙間（シリカの細孔）が確保されているかが懸念される。また、蓄熱材の代わりに吸着材よりも比熱の高いアルミナを使用して吸着材の温度変化を緩和させているが、アルミナは相変化物質よりも温度変化抑制作用に劣り、かつ比重が高いことから複合吸着材の重量が増大してしまう。そこで、特許文献3の複合吸着材においても、特許文献1や特許文献2のようにマイクロカプセルに相変化物質を封入した蓄熱材を使用することが考えられる。しかし、特許文献3では粉末シリカと粉末活性炭とを混合した状態で成型している。これでは、成形時に高い圧力が必要となり、メラミン樹脂製のマイクロカプセルに相変化物質を封入した蓄熱材を使用する場合は、成型時の圧力によってマイクロカプセルが破損するおそれがあるので、特許文献3では蓄熱材を使用することは難しい。しかも、粉末シリカを混合して熟成しただけでは、蓄熱材がバインダによって覆われている訳ではないので、アルコール混合燃料を使用した場合は、やはりマイクロカプセルが劣化する危険性が高い。

【0011】

そこで、本発明は上記課題を解決するものであって、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材をバインダを使用して付与しても、吸着材による吸着・脱離性能を損なうことなく、かつアルコール成分によってマイクロカプセルが劣化し難い複合吸着材とその製造方法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】

【0012】

本発明の複合吸着材は、吸着材に、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変

10

20

30

40

50

化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材が、多孔質物質をバインダとして付与されていることを特徴とする。前記吸着材としては、例えば活性炭を使用できる。前記バインダとしては、シリカゲルが好適である。例えばシリカゲルをバインダとする場合、吸着材と、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材と、硫酸と、ケイ酸ナトリウム水溶液とを混合し、固液分離後、熟成することで得られる。

【0013】

本発明においては、大きく分けて2つの形態の複合吸着材が提供される。第1形態の複合吸着材は、粉末状の吸着材を粒状に成型した造粒吸着材の表面に、緻密な多孔質構造を有する前記バインダによって前記蓄熱材が付着されている。この複合吸着材における前記吸着材は、粉末状の吸着材が粒状に造粒された状態でケイ酸ナトリウム水溶液に混合され、固液分離後、水蒸気雰囲気中において100以下で熟成される。水蒸気雰囲気中において100以下で熟成することで、シリカゲルの細孔は発達せず、緻密な(細孔径の小さい)多孔質構造を有するシリカゲルとなる。粒状の形態としては、代表的にはペレット状に造粒することができる。

10

【0014】

この場合、前記固液分離後、大気圧から-5~-80KPa減圧された条件に曝すことが好ましい。減圧条件に曝すタイミングとしては、固液分離後熟成する前に行っても良いし、減圧条件下において熟成してもよい。減圧条件に曝すことによって、前記造粒吸着材の表面を覆うバインダの層には、前記造粒吸着材における粉末吸着材同士の隙間から空気が抜け出ることによって形成された通孔が形成されることになる。

20

【0015】

第2形態の複合吸着材は、粉末状の吸着材と、前記蓄熱材とが、細孔が発達した粗い多孔質構造を有する前記バインダによって一体化されている。この複合吸着材における前記吸着材は、粉末状態でケイ酸ナトリウム水溶液に混合され、固液分離後、水蒸気雰囲気中において120以上で熟成される。水蒸気雰囲気中において120以上で熟成することによって、シリカゲルは良好に蒸発燃料が通過できる程度に細孔が発達した粗い多孔質構造となる。当該第2形態の複合吸着材では、蓄熱材のマイクロカプセルとしてメラミン樹脂を使用することもできるが、メラミン樹脂よりも耐アルコール性の高いポリエチレンやポリプロピレンを使用することが好ましい。

30

【0016】

なお、緻密な多孔質構造又は粗い多孔質構造とは、使用するバインダの一般的な細孔径を基準とした相対的な程度である。例えば、シリカゲルの細孔径は、一般的にJISグレードに応じて2~15nm程度とされることが多い。JISでは、平均細孔径2.0nmのRD型、平均細孔径2.5nmのA型、平均細孔径7nmのB型、平均細孔径10nmのID型が規定されている。これに対し本発明における緻密な多孔質構造とは、JISグレードがRD型やA型のような低水準ないしこれ以下の細孔径を有する多孔質構造を意味する。一方、本発明における粗い多孔質構造とは、JISグレードよりも大きな細孔径を有する多孔質構造を意味する。

40

【0017】

このような複合吸着材は、自動車に搭載される蒸発燃料処理装置に組み込まれ、燃料タンク内に貯留されている燃料が揮発することで発生した、アルコール成分や蒸発燃料を吸脱・脱離するためのキャニスタ用として好適に使用できる。

【発明の効果】

【0018】

本発明の複合吸着材によれば、吸着材に、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材が付与一体化されていることで、吸着材と蓄熱材とが良好に接触ないし近接した状態となり、的確に吸着材の温度変化を抑制することができる。蓄熱材は、バインダによって接着されているので、振動等によって剥がれ落ちる心配も無い。そのうえで、バインダとして多孔質物質を使用しているため、吸着

50

材の細孔が閉塞されることが避けられ、確実に吸着・脱離性能を発揮させることができる。バインダ自体も多孔質体からなれば、当該バインダ部分にも蒸発成分を吸着可能なので、複合吸着材の吸着・脱離性能（吸着容量）が向上する。

【0019】

例えばシリカゲルをバインダとする場合、吸着材や蓄熱材等をケイ酸ナトリウム水溶液へ混合し、固液分離後熟成することで得ていれば、熟成温度を適宜設定することで複合吸着材の形態に応じて容易にシリカゲルの多孔質構造（細孔径）を制御できる。また、シリカゲルをバインダとして用いていれば、当該シリカゲルにアルコール成分が優先的に吸着されるので、アルコール混合燃料に対する吸着・脱離性能を高めることができる。また、この製造方法によれば、必ずしも成形時に大きな圧力は必要ないので、蓄熱材のマイクロカプセルが破損する危険性も低減する。

10

【0020】

造粒吸着材の表面に蓄熱材が付与された第1形態の複合吸着材では、吸着材が最終的な複合吸着材の形状に予め造粒されているので、蓄熱材付与後に造粒成型する必要が無い。例えばシリカゲルをバインダとする場合に水蒸気雰囲気中において100以下で熟成するなどして、バインダが緻密な多孔質構造となっていれば、バインダに覆われた蓄熱材が劣化アルコール成分に暴露されることが防がれるので、メラミン樹脂製のマイクロカプセルを使用しても、相変化物質が漏れ出ることが防がれる。同時に、製造過程において減圧条件に曝されることによって、造粒吸着材表面を覆うバインダの層には通孔が形成されているので、吸着材の細孔への経路が確保されており、確実な吸着・脱離機能を確保できる。

20

【0021】

粉末状の吸着材と蓄熱材とがバインダによって付与一体化された第2形態の複合吸着材において、例えばシリカゲルをバインダとする場合に水蒸気雰囲気中において120以上で熟成するなどして、バインダが粗い多孔質構造となっていれば、発達した細孔を通して蒸発成分を的確に吸着・脱離できる。この場合も、ある程度蓄熱材はバインダに覆われていることで、メラミン樹脂製のマイクロカプセルを使用することも可能ではあるが、バインダの細孔が発達していることで、劣化アルコール成分に暴露される可能性は第1形態の複合吸着材よりも高い。そこで、蓄熱材のマイクロカプセルとして耐アルコール性の高いポリエチレンやポリプロピレンを使用していれば、このような問題を回避できる。

30

【0022】

このような複合吸着材をキャニスタに内蔵すれば、キャニスタの性能も必然的に向上し、小型化も可能となる。また、少ないパージ量でエミッション低減に繋げることもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の複合吸着材は、吸着材に、温度変化に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材が、多孔質物質をバインダとして付与一体化されている。多孔質物質からなるバインダとしては、シリカゲルが好ましい。この場合、複合吸着材は、吸着材と、蓄熱材と、硫酸と、ケイ酸ナトリウム水溶液とを混合し、固液分離後、熟成する基本的工程を経て得られる。

40

【0024】

本発明の複合吸着材は、自動車等の車両の燃料タンクから発生する蒸発燃料を処理する蒸発燃料処理装置に設置されるキャニスタ内に充填する吸着材として、好適に用いることができる。また、本発明の複合吸着材は、サトウキビ、モラセス、トウモロコシ、甜菜、ソルガム、ジャガイモ、サツマイモ、麦などの植物由来のバイオマスエタノールが数%～数十%ガソリンに混合された、アルコール混合燃料からの蒸発混合燃料を吸着・脱離するためのキャニスタ用として特に好適である。もちろん、バイオマスエタノールが混合されていない一般的なガソリンに対して使用しても構わない。現在実用化されつつあるアルコール混合燃料のアルコール混合率は、1～20vol%程度である。具体的には、米国で

50

はエタノールが10 vol %未満混合されたガソリン(E10)が使用され、ブラジルではエタノール20 vol %混合ガソリン(E20)が標準とされている。わが国では、エタノールの混合率が3 vol % (E3)までであれば自動車に使っても安全とされている。

【0025】

(吸着材)

吸着材としては、蒸発燃料を吸着・脱離可能な多孔質体である活性炭、ゼオライト、有機金属錯体などを使用できる。有機金属錯体としては、フマル酸銅、1,4-トランス-シクロヘキサジカルボン酸銅、スチルベンジカルボン酸銅、テレフタル酸銅、ターフェニルジカルボン酸銅、ピフェニルジカルボン酸銅、トランジカルボン酸銅、シンナミックジカルボン酸銅や、フマル酸銅、テレフタル酸銅、又はシンナミックジカルボン酸銅とトリエチルアミンとの3次元錯体などを挙げるができる。活性炭は、各種原料を賦活処理して得られた炭化物多孔質体である。活性炭の原料としては特に限定されず、公知の動植物系原料や合成樹脂系原料を使用できる。動植物系の原料としては、例えば松などの木質、竹、椰子殻、胡桃殻などの植物質、石炭質、獣骨や血液など動物質などがある。合成樹脂系の原料としては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のいずれも適用できるが、とくに薬品賦活での活性炭収率が大きいポリエステル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、又はポリイミドが好ましい。賦活処理としては、各種ガスを使用した物理的作用により多孔質化する高温炭化法や、化学薬品を使用する化学法がある。高温炭化法で使用する賦活ガスとしては、水蒸気、二酸化炭素、空気などがある。賦活薬品としては、代表的には水酸化カリウム(KOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)、塩化亜鉛(ZnCl)等が挙げられ、その他にもリン酸などのアルカリ金属塩や、アルカリ金属の水酸化物も使用できる。これらの吸着材は、単独で使用してもよく、或いは2種以上を併用してもよい。活性炭、ゼオライト、有機金属錯体の中でも、賦活処理によるある程度の細孔径制御や製造の容易性等から、活性炭が好ましい。

10

20

【0026】

活性炭は粉砕して粒子状(粉末状)としておくことが好ましい。なお、後述の第1形態では、当該粉末活性炭を粒状に造粒することになる。粉末活性炭の粒子径は、0.001~3.0mm程度が好ましい。この範囲であれば、根本的な吸着・脱離性能も良好になる。平均粒子径としては、0.005~2.0mm程度である。より好ましくは、微粉砕された微粉末とする。微粉砕の程度としては、粒子径0.25mm(250 μ m)以下が好ましく、0.08mm(80 μ m)以下がより好ましい。平均粒子径であれば、0.1mm以下が好ましい。さらに好ましくは、粒子径0.01mm(10 μ m)以下である。活性炭を微粉砕することで、最終的な複合活性炭における比表面積が増大し、吸着・脱離性能が向上する。

30

【0027】

活性炭の比表面積は、できるだけ大きい方が好ましい。本来的な活性炭の絶対吸着量が大きくなるからである。具体的には、少なくとも500 m^2/g 以上とし、一般的な活性炭の比表面積レベルである800 m^2/g 以上とすることが好ましい。より好ましくは1100 m^2/g 以上であり、さらに好ましくは高度に賦活処理した1500 m^2/g 以上である。但し、あまりに比表面積が大きすぎると、添着物を多量に添着する必要がある、及び活性炭の密度及び硬さが大きく低下するなどの問題が生じる。そこで、活性炭本来の比表面積の上限は、2500 m^2/g 程度とすればよい。なお、ブタン(C₄H₁₀)やペンタン(C₅H₁₂)等を主成分とする蒸発燃料の有効細孔径は、概ね2~7nm程度である。

40

【0028】

(蓄熱材)

蓄熱材としては、基本的には特に限定されることなく公知のものを使用できる。蓄熱材は、合成樹脂製の微細な中空球形のマイクロカプセル(外殻)内に、温度変化に応じて潜熱の吸収・放出を生じる相変化物質が封入された構成となっている。蓄熱材は、相変化物質を芯材料として、コアセルベーション法、in-situ法(界面反応法)、界面重合

50

法等の公知の方法によりマイクロカプセルを形成することで製造できる。例えば、相変化物質を分散した液媒体中で乳化剤などを用いて乳化し、これに所望の樹脂に対応する初期縮合物（プレポリマー）を添加した後、昇温し、重合反応を進めることによって、マイクロカプセル内に相変化物質が封入された蓄熱材を得ることができる。相変化物質を分散させる液媒体としては水が好ましいが、他にもメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコールや、アセトンなどの水混和性の液媒体を使用してもよい。蓄熱材（マイクロカプセル）の粒子径コントロールは、カプセル化する際の乳化剤の種類や濃度、乳化時の温度や時間、及び乳化方法などに応じて適宜設定すればよい。具体的には、蓄熱材の粒子径は0.1～25 μm程度とすることが好ましい。蓄熱材が過度に小さいと、蓄熱材においてマイクロカプセルの占める割合が増える反面、相変化物質の割合が相対的に減少するので、単位体積当たりの蓄熱量が低下してしまう。逆に、蓄熱材が過度に大きくても、マイクロカプセルの強度を確保するため（特に、造粒時の圧力に対して）、マイクロカプセルの厚みを過度に大きくする必要があり、やはり単位体積当たりの蓄熱量が低下してしまう。マイクロカプセルと相変化物質との重量比（マイクロカプセル：相変化物質）は、40：60～5：95程度とすることが好ましく、より好ましくは30：70～10：90程度である。

10

【0029】

マイクロカプセルの形成材料は、基本的には特に限定されることなく公知のものを使用でき、代表的にはメラミン樹脂が挙げられるが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリオルガノシロキサン等のほか、ホルムアルデヒド-尿素樹脂、尿素樹脂、尿素-ホルムアルデヒド-ポリアクリル酸共重合体、複素環状アミン-アルデヒド共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルニトリル、ポリブチルメタクリレート、ゼラチン等によっても形成できる。これらは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を混合使用してもよい。メラミン樹脂は、例えばホルムアルデヒドとメラミンをアルカリ条件下で縮合させてメチロールメラミンとしたのち、このメチロールメラミンを重縮合させる際の温度設定により、比較的簡単に網目状に架橋させることができる。メラミン樹脂（三次元網目状）にてカプセル体を構成することにより、相転移物質をより確実に収納することができる。

20

【0030】

相変化物質としては、吸着材の温度変化に応じて固相と液相との間で相変化可能な物質であれば特に限定されず、融点が10～80程度の有機化合物や無機化合物を使用できる。具体的には、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサンなどの直鎖の脂肪族炭化水素や、天然ワックス、石油ワックス、 $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ などの無機化合物の水和物、カプリン酸、ラウリル酸等の脂肪酸、炭素数が12から15の高級アルコール、及びパルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル等のエステル等が挙げられる。中でも、融点が20程度の相変化物質を用いることが好ましい。このような相変化物質としては、融点が18のヘキサデカンや、融点が22のヘプタデカン等がある。これら相変化物質は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を混合使用してもよい。

30

40

【0031】

以上、本発明の複合吸着材の構成要素について基本的事項を説明したが、以下に、本発明の具体的な形態について説明する。本発明では、大きく分けて2つの形態の複合吸着材が提供される。

【0032】

（第1の実施形態）

図1に、第1形態の複合吸着材10の基本的製造フローを示す。図2は、造粒吸着材11の表面に蓄熱材13を付与した直後の複合吸着材10の模式図である。図3は、第1形態の複合吸着材10の模式図である。第1形態の複合吸着材10は、図3に示すように、粉末状の吸着材を粒状に成型した造粒吸着材11の表面に、バインダ12によって複数の

50

蓄熱材 13 が付与されている。ここでのバインダ 12 自体は、緻密な多孔質構造を呈する。造粒吸着材 11 は、粉末吸着材同士の間隙 (空隙) 14 を有する多孔質な構造となっている。そして、造粒吸着材 11 の表面を被覆するように存在するバインダ 12 からなる層には、造粒吸着材 11 における粉末吸着材同士の間隙 14 から空気が抜け出ることによって形成された通孔 15 が形成されている。通孔 15 の孔径は、バインダ 12 の細孔径よりも大きい。造粒吸着材 11 は、多数の粉末吸着材をバインダによって所定形状に成型する公知の方法によって造粒すればよい。例えば、直径 1 ~ 3 mm 程度で長さ 2 ~ 5 mm 程度のペレット状 (円柱状) とすることが好ましい。このように造粒吸着材 11 をペレット状としておくと、キャニスタ内に収容したとき、これらの中に適宜な空隙が確保されるので、良好な通気性が確保されてキャニスタにおける圧力損失や吸着・脱離作用が損なわれることが避けられる。ペレット状に造粒する場合は、ペレットミル等公知の装置においてバインダと粉末吸着材とを混練し、円柱状に押し出した後、所定寸法で切断することで得られる。造粒吸着材 11 は、キャニスタ内に収容したとき、これらの中に適宜な空隙が確保される形状であれば、その他球状、多角形状、扁平状などとすることもできる。バインダとしては種々の熱硬化性樹脂を用いることができるが、最終的なキャニスタとして要求される温度や強度の点から、フェノール樹脂やアクリル樹脂が好適である。

10

20

30

40

50

【0033】

複合吸着材 10 のバインダ 12 としては、吸着材よりもアルコール成分を優先的に吸着するシリカゲルが好ましい。シリカゲルはコロイド粒子 (骨格粒子) が凝集した多孔質構造であり、吸着材に比して表面積が大きく細孔径 (骨格粒子同士の間隙) が小さい。本複合吸着材 10 においては、蓄熱材 13 がシリカゲル 12 内に分散した状態となっており、劣化アルコール由来成分が蓄熱材 13 へ接触することを避けるために、シリカゲル 12 の細孔径はできるだけ小さくすることが好ましい。具体的には、シリカゲル 12 の細孔径は 2 nm 以下、好ましくは 0.5 nm 以下、より好ましくは 0.1 nm 以下である。シリカゲル 12 の細孔径の下限は特に限定されないが、0.01 nm 程度である。シリカゲル 12 の細孔径があまりに小さいと、蒸発アルコール成分の吸着容量が過度に低下してしまう。

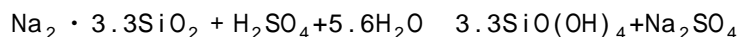
【0034】

< 製造方法 >
(混合工程)

次に、シリカゲルをバインダとした場合の第 1 形態の複合吸着材の製造方法について説明する。図 1 のフローに示すように、本発明では、ケイ酸ナトリウムを硫酸で分解する公知の方法により製造できる。まず、造粒吸着材と、蓄熱材と、シリカゲルの原料となるケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$ [$n = 1 \sim 5$]) 水溶液と、硫酸とを混合する。ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度は、造粒吸着材の表面にシリカゲルの層を形成できる程度であれば特に限定されないが、0.1 ~ 10 wt % を目安とすればよい。ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度が低すぎると、最終的に形成されるシリカゲル量 (バインダ量) が少なすぎて、有効量の蓄熱材を付着させられなかったり、蓄熱材が剥き出し状態となって劣化しやすくなるおそれがある。一方、ケイ酸ナトリウム水溶液の濃度が高すぎると、最終的に形成されるシリカゲル量 (バインダ量) が多くなりすぎ、コストが無駄に嵩んだり、蓄熱材と造粒吸着材との距離が大きくなると的確に温度変化を抑制できなくなるおそれがある。

【0035】

ケイ酸ナトリウム水溶液に硫酸を混合すると、次式の反応によってモノケイ酸が生成し、これが素早く脱水縮重合してシリカ一次粒子であるシリカゾルとなる。



この際の pH はできるだけ低く調整しておく。pH が比較的低ければ、シリカ粒子があまり発達せず、最終的に細孔径の小さなシリカゲルとなるからである。具体的には、pH 2 ~ 4 程度とする。硫酸の混合 (ゾル化) は、造粒吸着材の混合と同時に進めても良いし、ケイ酸ナトリウム水溶液に硫酸を混合してゾル化してから造粒吸着材を混合してもよい。蓄熱材は、硫酸と同時ないし硫酸の混合前に混合しておく。なお、蓄熱材や造粒吸着材

などの混合は、攪拌しながら行うことが好ましい。攪拌することで、造粒吸着材の表面に均一にシリカゾルを付着させることができると共に、シリカゾル中に蓄熱材を均一分散させられる。シリカ一次粒子の成長と凝集によって、三次元構造体のゲル構造が形成され、多孔質構造を有するシリカヒドロゲルとなり、定着する。シリカヒドロゲルのゲル化は、pH7以下、又はpH7~10で塩が存在する条件で促進される。これにより、図2に示すように、造粒吸着材11の表面が、蓄熱材13を分散された状態で含むシリカヒドロゲル16で覆われた状態となる。

【0036】

(固液分離工程)

造粒吸着材表面へ蓄熱材及びシリカヒドロゲルを付着できたら、次いで、固液分離した複合活性炭を水洗し、シリカヒドロゲル中の硫酸ナトリウムを除去する。固液分離方法としては、一般的な濾過のほか、フィルタープレスや遠心分離などでもよい。又は、メッシュ容器に造粒吸着材を配した状態でメッシュ容器ごと造粒吸着材をケイ酸ナトリウム溶液へ浸漬(ディップ)し、混合工程後にメッシュ容器を混合容器から取り出すだけでも可能である。洗浄の目安としては、複合吸着材を含む水洗液の電気伝導度が420~600 μ S/cm程度になるまで繰り返せばよい。

10

【0037】

(熟成工程・真空脱気工程)

水洗に次いで、水熱処理することでシリカヒドロゲルをオストワルド熟成する。これにより、骨格構造が大きくなり確りした構造となる。水熱処理時間は、1~10時間とすればよい。このときの水熱処理温度は、100以下とする。水熱処理温度を比較的低温に設定していることで、シリカゲルの細孔径が発達せず、細孔径を小さくできる。水熱処理温度の下限は、25程度である。

20

【0038】

また、水熱処理による熟成に先立って、又は水熱処理による熟成と同時に、複合吸着材を大気圧から-5~-80 kPa程度減圧された条件に曝し、真空脱気する。減圧条件下で真空脱気することで、図3に示すように、造粒吸着材11の表面を覆うシリカゲル12(この時点ではシリカヒドロゲル16)の層には、造粒吸着材11における粉末吸着材同士の隙間14から空気が抜け出すことによって形成された通孔15が形成される。減圧条件下において水熱処理すれば、製造工程を簡略化できる。

30

【0039】

最後に、複合吸着材10を加熱乾燥することで、造粒吸着材11の表面に、緻密な多孔質構造を有するシリカゲル12によって複数の蓄熱材13が付着され、かつシリカゲル12の層には通孔15が形成された複合吸着材10が得られる。シリカヒドロゲル16を加熱乾燥すると、水分蒸発により細孔内に生成した水のメニスカスが細孔内収縮力を発生し、シリカヒドロゲル16は収縮を伴いながら乾燥し、キセルゲル12となる。

【0040】

このように、第1形態の複合吸着材10においては、シリカゲル12の細孔径が小さく緻密な多孔質構造となっていることによって、蓄熱材13のマイクロカプセルが劣化アルコール由来成分によって劣化されることが効果的に防がれる。なお、蓄熱材13はバインダとしてのシリカゲル12によって覆われているが、造粒吸着材11の表面にまぶされた状態で存在し、シリカゲル12によって確実に造粒吸着材11と蓄熱材13とが接触ないし近接した状態が保たれているので、吸着材の温度変化抑制効果が大きく低下することはない。

40

【0041】

(第2の実施形態)

次に、第2形態の複合吸着材20について説明する。図4に、第2形態の複合吸着材20の基本的製造フローを示す。図5は、第2形態の複合吸着材20の模式図である。第2形態の複合吸着材20は、図5に示すように、粉末状の吸着材21と蓄熱材23とが、バインダ22によって一体化されている。ここでのバインダ22としても、シリカゲルを使

50

用している。本複合吸着材 20 においては、粉末吸着材 21 と蓄熱材 23 とがシリカゲル 22 によって混合分散された状態となっている。したがって、ここでのバインダ 22 自体は、蒸発燃料が複合吸着材 20 の内部にまで進入できる程度に、第 1 形態の複合吸着材 10 よりも細孔が発達した粗い多孔質構造を呈する。具体的には、シリカゲル 22 の細孔径は 15 nm 以上が好ましく、より好ましくは 20 nm 以上である。シリカゲル 22 の細孔径の上限は、50 nm 程度である。シリカゲル 22 の細孔径があまりに大きいと、比表面積の低下、及び蒸発アルコール成分を吸着できなくなる。なお、このように第 2 形態の複合吸着材 20 においては、バインダ 22 の細孔が蒸発燃料が通過できる程度に発達しているので、蓄熱材 23 に劣化アルコール由来成分が直接接触する可能性が高くなる。そこで、蓄熱材 23 のマイクロカプセルは、メラミン樹脂よりも耐アルコール性の高いポリエチレンやポリプロピレン製とすることが好ましい。

10

【0042】

<製造方法>

次に、シリカゲルをバインダとした場合の第 2 形態の複合吸着材の製造方法について説明する。第 2 形態の複合吸着材の製造方法も、基本的には第 1 形態の複合吸着材の製造方法と同様であり、図 4 のフローに示すように、ケイ酸ナトリウムを硫酸で分解する公知の方法により製造できる。したがって、以下には、第 1 形態の複合吸着材における製造方法と異なる点を中心に説明する。先ず、混合工程では、吸着材を粉末状態のまま混合する。この際の pH は比較的高めに調整しておく。pH が比較的高ければ、シリカ粒子の発達が促進されて粒子の凝集が粗くなり、最終的に細孔径の比較的大きなシリカゲルとなる。具体的には、pH 5 ~ 7 程度とする。固液分離工程は、第 1 形態の場合と同様である。

20

【0043】

熟成工程における水熱処理温度は、120 以上とする。水熱処理温度を比較的高く設定していることで、シリカゲル骨格構造の発達が促進され、細孔が発達した粗い多孔質構造となる。そのため、本第 2 形態の複合吸着材の製造方法においては、真空脱気は必ずしも必要ない。水熱処理温度の上限は、265 程度である。最後の加熱乾燥も、第 1 形態の場合と同様に行えばよい。第 2 形態の複合吸着材 20 の成型は、固液分離工程後熟成工程の前、又は熟成工程後に、適宜行えばよい。その他は、第 1 形態の複合吸着材の場合と同様なので、詳細は省略する。

30

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】第 1 形態の複合吸着材の製造フローである。

【図 2】製造途中における第 1 形態の複合吸着材の模式図である。

【図 3】第 1 形態の複合吸着材の模式図である。

【図 4】第 2 形態の複合吸着材の製造フローである。

【図 5】第 2 形態の複合吸着材の模式図である。

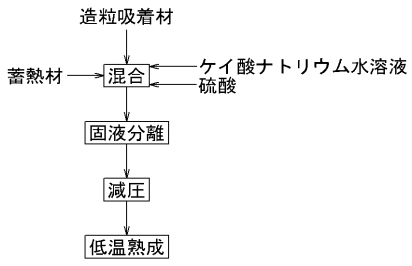
【符号の説明】

【0045】

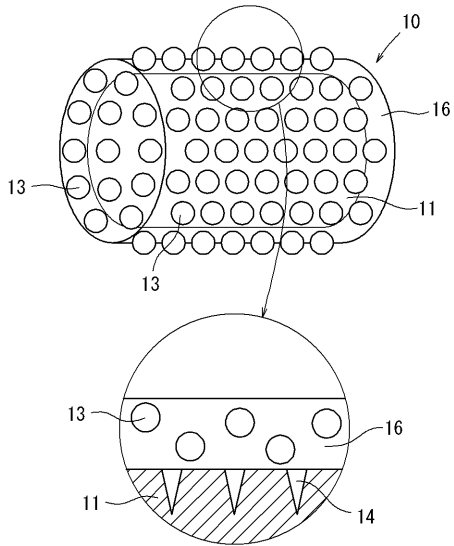
- 10・20 複合吸着材
- 11 造粒吸着材
- 12・22 シリカゲル（バインダ）
- 13・23 蓄熱材
- 14 隙間
- 15 通孔
- 21 粉末吸着材

40

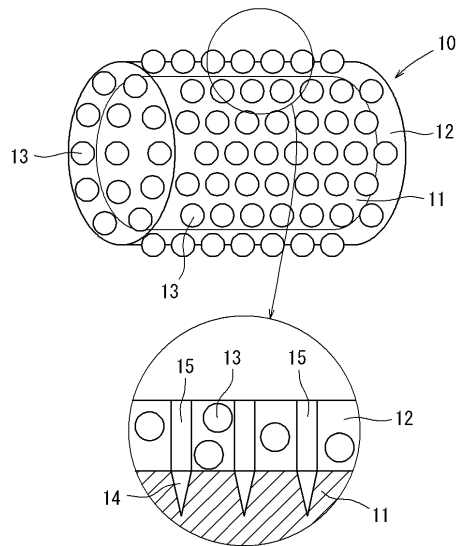
【 図 1 】



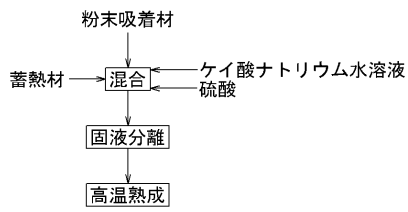
【 図 2 】



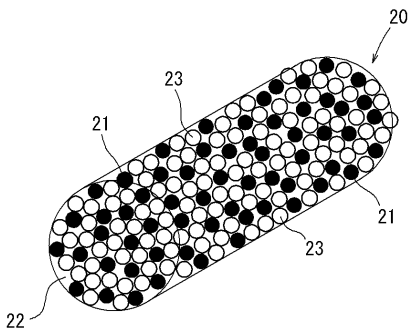
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G066 AA05B AA22D AA61B AB24B AE20D CA51 DA03 FA03 FA34 FA35
GA01