

(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
2015年6月18日(18.06.2015)



(10) 国際公開番号

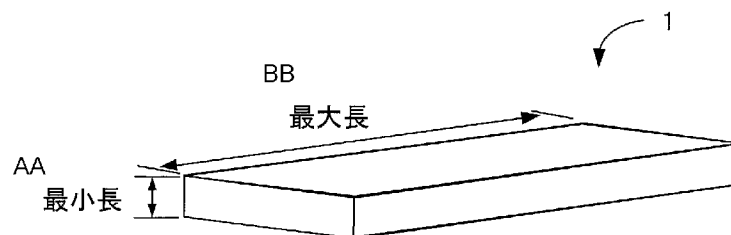
WO 2015/087887 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 7/12 (2006.01) C08K 7/24 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)
C04B 35/491 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C04B 38/06 (2006.01) F16L 59/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082599
- (22) 国際出願日: 2014年12月9日(09.12.2014)
- (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 2013-256352 2013年12月11日(11.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 小林 博治(KOBAYASHI, Hiroharu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 富田 崇弘(TOMITA, Takahiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 織部 晃暢(ORIBE, Akinobu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平(WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロアジア (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))

(54) Title: POROUS PLATE-SHAPED FILLER AND HEAT-INSULATING FILM

(54) 発明の名称: 多孔質板状フィラー、及び断熱膜

[図1]



AA Minimum length
BB Maximum length

(57) Abstract: Provided are: a porous plate-shaped filler capable of being used as a material for a heat-insulating film having excellent heat insulating properties; and the heat-insulating film. The porous plate-shaped filler (1) is a ZrO_2 -based porous plate-shaped filler (1) that has a plate shape having an aspect ratio of at least 3, has a minimum length of 0.1-50 μm , has a porosity of 20%-90%, has an oxygen defect, and is single phase. As a result of the ZrO_2 particles configuring the porous plate-shaped filler (1), the crystal structure is complicated and phonon is more readily dispersed.

(57) 要約: 断熱性能に優れた断熱膜の材料として用いることができる多孔質板状フィラー、及び断熱膜を提供する。多孔質板状フィラー1は、アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が0.1~50 μm であり、気孔率が20~90%であり、酸素欠陥を有し、単一相である ZrO_2 系多孔質板状フィラー1である。多孔質板状フィラー1を構成する ZrO_2 粒子が酸素欠陥を有することにより、結晶構造が複雑となりフォノンが散乱しやすくなる。



WO 2015/087887 A1

明 細 書

発明の名称：多孔質板状フィラー、及び断熱膜

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質板状フィラー、及び多孔質板状フィラーを含む断熱膜に関する。

背景技術

[0002] 表面に形成することにより、断熱効率や難燃性を向上させるための断熱膜が望まれている。特許文献1には、表面硬度が高く傷付きを防止できるコーティング膜が開示されている。コーティング膜は、シリカ殻からなる中空粒子をバインダーに分散してなる。シリカ殻からなる中空粒子の耐摩耗性及び高硬度によって、コーティング膜が形成された基材の耐摩耗性を向上させることができる。また、シリカ殻からなる中空粒子の断熱性によって難燃性を向上させることができる。

[0003] 特許文献2には、断熱性能を向上させた構造部材を備える内燃機関が開示されている。特許文献2の内燃機関では、排気通路の内壁に隣接して断熱材が配置され、高温の作動ガス（排気ガス）が、断熱材が形成する流路に沿って流れるように構成されている。断熱材は、平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の球状メソポーラスシリカ（MSS）粒子の各粒子が接合材を介して粒子同士が密集した状態で積層されている。MSS粒子には、平均孔径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ のメソ孔が無数に形成されている。

[0004] 特許文献3には、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{1.5+x}$ 、または、 $\text{Ln}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{1.5+x}$ （LnはSc、Y及びランタノイド元素からなる群より選択される1種類または2種類以上の元素）で表され、 $0.13 \leq x \leq 0.24$ を満たす化合物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-200922号公報

特許文献2：特開2011-52630号公報

特許文献3：特開2009-221551号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1では、外径30～300nm程度のシリカ殻からなる中空粒子を、有機樹脂バインダー、無機高分子バインダー、または有機無機複合バインダー中に分散させることで、形成されるコーティング膜が断熱性を発揮している。また、特許文献2では、平均粒径が0.1～3 μ mで平均孔径1～10nmのメソ孔を有するMSS（球状メソポーラスシリカ）粒子が密集した状態で積層される。そのため、特許文献2では、断熱性能が得られている。特許文献3の化合物は、酸素欠陥が不規則化することにより、従来の希土類安定化ジルコニアと比較して低熱伝導率を有するものである。

[0007] しかしながら、特許文献1～3に記載された材料であっても、この材料を用いて得られる断熱膜の断熱性能が十分ではなく、更に断熱性能に優れた断熱膜の材料の開発が切望されていた。即ち、特許文献1～3に記載された材料であっても、この材料を用いて得られる断熱膜の熱伝導率は十分に低くなかった。

[0008] 本発明の課題は、断熱性能に優れた断熱膜の材料として用いることができる多孔質板状フィラー、及び断熱膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、所定の形状で、酸素欠陥を有するZrO₂系多孔質板状フィラーは、断熱性能が従来よりも向上することを見出した。本発明によれば、以下に示す多孔質板状フィラー、及び断熱膜が提供される。

[0010] [1] アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が0.1～50 μ mであり、気孔率が20～90%であり、酸素欠陥を有し、単一相であるZrO₂系多孔質板状フィラー。

[0011] [2] OとZrのモル比が $2 < O/Zr < 2.8$ の範囲である前記[1]に記載のZrO₂系多孔質板状フィラー。

- [0012] [3] 組成式が $Zr_{(1-x-y)}O_{(2-x/2)}A_xB_y$ 、または、 $Zr_{(1-x-y)}O_{(2-x)}A_xB_y$ (Aは、Y, Al, La, Ca, Mgからなる群から選ばれた少なくとも1種、Bは、Ti, Si, Ce, Hfからなる群から選ばれた少なくとも1種。)であり、 $0 < x + y < 0.35$ 、かつ、 $x > 0$ である前記[1]または[2]に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [0013] [4] OとZrのモル比が $O/Zr < 2$ の範囲である前記[1]に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [0014] [5] 熱伝導率が $1W/(m \cdot K)$ 以下である前記[1]～[4]のいずれかに記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [0015] [6] 熱容量が $250 \sim 2500 kJ/(m^3 \cdot K)$ である前記[1]～[5]のいずれかに記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [0016] [7] 平均気孔径が $10 \sim 500 nm$ の気孔を有する前記[1]～[6]のいずれかに記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [0017] [8] 前記[1]～[7]のいずれかに記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラーを含む断熱膜。

発明の効果

- [0018] 本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラーは、 ZrO_2 粒子に酸素欠陥を有するものである。 ZrO_2 粒子に酸素欠陥を発生させることにより結晶構造が複雑となり、フォノンが散乱しやすくなり熱伝導率が下がる。さらに、アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu m$ であり、気孔率が $20 \sim 90\%$ であるため、本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラーは、断熱性能に優れた断熱膜の材料として用いることができる。
- [0019] 本発明の断熱膜は、本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラーを含むものである。そのため、本発明の断熱膜は、断熱性能に優れている。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラーの一実施形態を模式的に示す斜視図である。
- [図2]本発明の断熱膜の一実施形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

[0022] [1] 多孔質板状フィラー：

図1に ZrO_2 系多孔質板状フィラー1の一実施形態を示す。本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラー1は、アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu m$ であり、気孔率が $20 \sim 90\%$ であり、酸素欠陥を有し、単一相である。 ZrO_2 系とは、 ZrO_2 のZrの一部が他の原子で置換されていたり、Oが減少している ZrO_2 をいう。多孔質板状フィラー1を構成する ZrO_2 粒子が酸素欠陥を有することにより、結晶構造が複雑となりフォノンが散乱しやすくなる。このため本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラー1（以下、単に多孔質板状フィラーともいう）は、熱伝導率が低い酸素欠陥のない ZrO_2 粒子よりも、さらに熱伝導率が低い。したがって、断熱材料として適している。

[0023] 本明細書において、アスペクト比とは、多孔質板状フィラー1の最大長／最小長で定義される。ここで最大長とは、粒子（多孔質板状フィラー1）を一組の平行な面ではさんだときに最大となる長さである。また、最小長とは同様に粒子を一組の平行な面ではさんだときに最小となる長さのことであり、平板状である場合はいわゆる厚さに相当する。多孔質板状フィラー1の板状とは、アスペクト比が3以上でその最小長が $0.1 \sim 50 \mu m$ であるものであれば、平板状（平らで湾曲していない板）のみならず、湾曲した板状のものや、厚み（最小長）が一定ではない板状ものも含まれる。また、繊維状、針状、塊状等の形状でもよい。このうち、多孔質板状フィラー1は、平板状であることが好ましい。また、板の面形状は、正方形、四角形、三角形、六角形、円形等のいずれの形状であってもよい。つまり、多孔質板状フィラー1は、平板状であれば、どのような形状であってもよい。

[0024] 多孔質板状フィラー１のアスペクト比は、３以上であることが好ましい。大きければ大きいほど断熱膜３を形成した際に、伝熱経路が屈折して長くなり断熱膜３の熱伝導率が低くなる。しかしながら、アスペクト比が大きすぎると、製造上の取扱いが困難となり、歩留まりが悪くなることがある。例えば、アスペクト比を大きくするために最小長を短くすると、強度を十分なものとすることができなくなることがある。一方、最大長を長くすると、多孔質板状フィラー１が大きくなり、破損することがある。このためアスペクト比は、より好ましくは３以上５０以下、さらに好ましくは３．５以上４０以下、最も好ましくは４以上３０以下である。

[0025] 多孔質板状フィラー１は、気孔率が２０～９０％であることが好ましく、４０～８５％であることがより好ましく、５０～８０％であることがさらに好ましい。気孔率を２０％以上とすることにより、多孔質板状フィラー１の熱伝導率を低くすることができ、気孔率を９０％以下とすることにより、強度を確保することができる。本明細書において、気孔率は、次の式により求めたものである。

$$\text{気孔率 (\%)} = (1 - (\text{見かけ粒子密度} \div \text{真密度})) \times 100$$

上記の式において、見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定する。また、真密度は、多孔質板状フィラー１を十分に粉砕した後、ピクノメータ法で測定する。

[0026] 多孔質板状フィラー１は、平均気孔径が１０～５００ｎｍであることが好ましく、１０～３００ｎｍであることが更に好ましく、１０～１００ｎｍであることが特に好ましい。上記平均気孔径は、小さいほど熱伝導率が低くなるため好ましいが、製造コストが高くなるおそれがある。一方、５００ｎｍ超であると、熱伝導率が高くなりすぎるおそれがある。ここで、本明細書において「多孔質板状フィラーの平均気孔径」は、０．１～１００ｎｍの範囲ではガス吸着法を用い、１００ｎｍ～５００μｍの範囲では水銀ポロシメーター（水銀圧入法）を用いて測定した値である。

[0027] このような多孔質板状フィラー１が、後述するように断熱膜３に含まれる

ことにより、断熱効果を向上させることができる。

[0028] 多孔質板状フィラー1を構成する ZrO_2 粒子は、平均粒子径が 10 nm ～ $1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 10 nm ～ 500 nm であることが更に好ましく、 10 nm ～ 100 nm であることが特に好ましい。上記平均粒子径は、小さいほど熱伝導率が低くなるために好ましいが、 10 nm 未満であると製造コストが高くなるおそれがある。一方、 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 超であると、熱伝導率が高くなるおそれがある。なお、 ZrO_2 粒子の平均粒子径は、多孔質板状フィラーの微構造(FE-SEM)を観察し、粒子一粒の大きさを画像処理で測定し、 10 個の平均値として求めることができる。

[0029] 多孔質板状フィラー1の最小長は、 $0.1\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ であり、より好ましくは $0.5\sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ であり、さらに好ましくは $2\sim 15\text{ }\mu\text{ m}$ 、最も好ましくは $2\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ である。多孔質板状フィラー1の最小長が $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ より短いと、製造工程中に多孔質板状フィラー1の形状を保つことが困難であり、多孔質板状フィラー1の最小長が $50\text{ }\mu\text{ m}$ より長いと、断熱膜3に含まれた際に多孔質板状フィラー1の積層数が減るため、伝熱経路が直線に近くなることで短くなり、断熱膜3の熱伝導率が高くなる。また、多孔質板状フィラー1の最小長が短いと、断熱膜3を薄くすることができる。すなわち、薄い断熱膜3であっても、断熱効果を向上させることができる。

[0030] 多孔質板状フィラー1は、熱伝導率が $1\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下であることが好ましい。熱伝導率は、より好ましくは $0.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、さらに好ましくは $0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下、最も好ましくは $0.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下である。このような熱伝導率の多孔質板状フィラー1が断熱膜3に含まれると、断熱効果を向上させることができる。

[0031] 「多孔質板状フィラーの熱伝導率」は、以下のようにして算出される値である。まず、水銀ポロシメーターで多孔質板状フィラー1の密度を測定する。次に、DSC法で多孔質板状フィラー1の比熱を測定する。次に、光交流法で多孔質板状フィラー1の熱拡散率を測定する。その後、熱拡散率×比熱×密度＝熱伝導率の関係式から、多孔質板状フィラー1の熱伝導率を算出す

る。

[0032] 多孔質板状フィラー 1 は、熱容量が $250 \sim 2500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ であることが好ましい。熱容量は、より好ましくは $250 \sim 2300 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 、さらに好ましくは $250 \sim 2000 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である。このような範囲の熱容量の多孔質板状フィラー 1 が断熱膜 3 に含まれると、断熱効果を向上させることができる。なお、熱容量は気孔率によって変化するが、 ZrO_2 系多孔質板状フィラー 1 は、気孔率が 20% の場合に $2500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 程度、気孔率 90% の場合に $250 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 程度となる。なお、本明細書において、熱容量は、一般的には容積比熱と呼ばれる単位体積当たりで議論することとするため、単位は $\text{kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である。

[0033] 「多孔質板状フィラーの熱容量」は、以下のようにして算出される値である。DSC 法により比熱を測定し、比熱、密度（見かけ粒子密度）の積を多孔質板状フィラー 1 の熱容量とする。見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定する。

[0034] 以下、酸素欠陥を有する ZrO_2 系多孔質板状フィラー 1 の実施形態として、第一の実施形態、および第二の実施形態を説明する。

[0035] [1-1] 第一の実施形態：

第一の実施形態として、本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラー 1 は、酸素欠陥を有することにより、O と Zr のモル比が $2 < \text{O} / \text{Zr} < 2.8$ の範囲であることが好ましい。より好ましくは、 $2.1 < \text{O} / \text{Zr} < 2.7$ 、さらに好ましくは、 $2.2 < \text{O} / \text{Zr} < 2.6$ である。O と Zr のモル比 O / Zr が 2 からずれることにより、酸素欠陥が生じていると言える。これにより、結晶構造が複雑となりフォノンが散乱しやすくなり、熱伝導率が下がる。 $2 < \text{O} / \text{Zr}$ であることにより、熱伝導率低下の効果が得られやすい。一方、 $\text{O} / \text{Zr} < 2.8$ とすることにより、 ZrO_2 の低熱伝導性を生かしつつさらに低熱伝導とすることができる。

[0036] ZrO_2 系多孔質板状フィラー 1 は、具体的には、組成式が $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{O}$

$(2-x/2) A_x B_y$ 、または、 $Zr_{(1-x-y)} O_{(2-x)} A_x B_y$ (Aは、Y, Al, La, Ca, Mgからなる群から選ばれた少なくとも1種、Bは、Ti, Si, Ce, Hfからなる群から選ばれた少なくとも1種。)であり、 $0 < x + y < 0.35$ 、かつ、 $x > 0$ である。A (以下、置換原子ともいう)は、Zrと置換が容易な原子であり、Zrよりも価数が小さい原子である。B (Bについても置換原子というが、Bを入れるかは任意である。)もZrと置換が容易な原子であるが、価数がZrと同じ4価の原子である。Zrの一部は、4価以外の原子Aで置換され、酸素欠陥が生じている。このとき、Zrの一部は、TiやSiなどの4価の原子Bで置換されていてもよい。置換原子として上記のような原子を ZrO_2 に導入することにより (Aは必須、Bは任意)、Zr原子と置換原子との置換が起こり、それに伴い酸素欠陥が発生する。また、 O/Zr が2よりも大きくなる。置換原子を多く入れすぎると、酸素欠陥を入れる限界を超え、高熱伝導率な異相が生じ、高熱伝導率化することがある。

[0037] 置換原子の含有割合は、 $0 < x + y < 0.35$ かつ $x > 0$ であることが好ましく、 $0.05 < x + y < 0.3$ かつ $x > 0$ であることが更に好ましく、 $0.1 < x + y < 0.28$ かつ $x > 0$ であることが特に好ましい。上記範囲内であることにより、 ZrO_2 の特性を維持したまま、熱伝導率をさらに低減できるという利点がある。置換原子の含有割合が上記下限値未満であると、熱伝導率の低減効果が不十分であるおそれがある。上記上限値超であると、 ZrO_2 の有する耐熱性や強度などの材料特性において不具合が生じるおそれがある。

[0038] なお、化学分析 (JIS R1603) によりZr、O、置換原子の割合を測定し、その結果より、 O/Zr (モル比) を計算して求める。

[0039] 置換原子は、 ZrO_2 粒子内に固溶している。このように ZrO_2 粒子内に置換原子が固溶すると、更に熱伝導率を低くすることができる。

[0040] なお、「 ZrO_2 粒子内に置換原子が固溶する」とは、 ZrO_2 粒子内に置換原子を構成する元素の一部が ZrO_2 粒子の結晶構造内に存在している状態

であることを意味する。例えば、 ZrO_2 粒子の結晶構造中のZrのサイトに、置換原子である Y_2O_3 のYが置換することを意味する。このような状態であることは、多孔質板状フィラー1の化学分析（JIS R1603）を行い、構成する元素を特定すると共に、X線回折による結晶構造解析をすることで確認することができる。

[0041] 置換原子が2種類である場合、これらの体積比の値は、 $1/9 \sim 9$ であることが好ましい。上記比の値が上記範囲外であると、両者を共添加する効果が認められなくなる場合がある。

[0042] ZrO_2 系多孔質板状フィラー1は、単一相であることが好ましい。単一相とは、多孔質板状フィラー1の結晶構造が単一であるという意味である。例えば、X線解析を行ったときに ZrO_2 のみが検出され、添加剤（後述）の Y_2O_3 などが検出されない状態をいう。つまり、置換できる限界以下の添加剤が添加されている状態である。単一相であると、熱伝導率の高い Y_2O_3 などの結晶がなく、熱伝導率の低い $Zr_{(1-x-y)}O_{(2-x)}A_xB_y$ の結晶だけで構成されるため、熱伝導率が低くなる。

[0043] 置換原子を含む添加剤を ZrO_2 に添加し、熱処理することにより、置換原子を ZrO_2 内に導入することができる。置換原子を含む添加剤としては、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 La_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CeO_2 、 HfO_2 が挙げられる。添加剤の直径は、 ZrO_2 粒子の直径よりも小さいことが好ましい。このようにすることで、 ZrO_2 の特性を維持し易くなるという利点がある。なお、「添加剤の直径」とは、添加剤の平均粒子径ということもできる。また、「 ZrO_2 粒子の直径」とは、 ZrO_2 粒子の平均粒子径ということもできる。

[0044] 添加剤は、平均粒子径が $0.1 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが更に好ましく、 $0.1 \sim 50 \text{ nm}$ であることが特に好ましい。上記平均粒子径は、小さいほど好ましいが 0.1 nm 未満であると製造コストが高くなるおそれがある。一方、 300 nm 超であると、焼成時に ZrO_2 と添加剤との接触が十分に得られないことで反応が不十分に

なる可能性がある。また、 ZrO_2 の有する耐熱性や強度などの材料特性において不具合が生じるおそれがある。つまり、耐熱性が低くなったり、強度が低下したりするおそれがある。なお、「添加剤の平均粒子径」は、上述した ZrO_2 粒子の平均粒子径と同様にして測定した値である。

[0045] [1-2] 第二の実施形態：

第二の実施形態として、本発明の ZrO_2 系多孔質板状フィラー1は、酸素欠陥を有することにより、OとZrのモル比が $O/Zr < 2$ の範囲であることが好ましい。第二の実施形態は、Zrの一部が他の原子で置換されておらず、結晶中の酸素が抜かれたものである。これは、 ZrO_2 をAr等の雰囲気中で、 $800 \sim 2300^\circ\text{C}$ で0.5～20時間で熱処理することにより、作製することができる。

[0046] より好ましくは、 $1.8 < O/Zr < 2$ 、さらに好ましくは、 $1.85 < O/Zr < 2$ 、特に好ましくは、 $1.9 < O/Zr < 2$ である。OとZrのモル比 O/Zr が2からずれることにより、酸素欠陥が生じていると言える。これにより、結晶構造が複雑となりフォノンが散乱しやすくなり、熱伝導率が下がる。 O/Zr が1.8以下であると、結晶構造が不安定になることがある。

[0047] [2] 多孔質板状フィラーの製造方法：

[2-1] 第一の実施形態の多孔質板状フィラー：

本発明の多孔質板状フィラー1の製造方法の一の実施形態は、グリーンシート形成用スラリーを調製するスラリー調製工程と、グリーンシートを形成するグリーンシート形成工程と、焼成体を作製する焼成体作製工程と、焼成体を解砕して多孔質板状フィラー1を得る解砕工程と、を有する。上記スラリー調製工程は、 ZrO_2 粒子、置換原子を含む添加剤、及び造孔材を含むグリーンシート形成用スラリーを調製する工程である。上記グリーンシート形成工程は、グリーンシート形成用スラリーを膜状に形成してグリーンシートを形成する工程である。上記焼成体作製工程は、形成したグリーンシートを焼成して膜状の焼成体を作製する工程である。上記解砕工程は、焼成体を解

砕して多孔質板状フィラー 1 を得る工程である。

[0048] このような多孔質板状フィラー 1 の製造方法は、上記各工程を有するため、断熱性能に優れた断熱膜の材料として用いることができる多孔質板状フィラー 1 を製造することができる。

[0049] [2 - 1 - 1] スラリー調製工程：

グリーンシート形成用スラリーに含まれる ZrO_2 粒子及び置換原子は、上述した本発明の多孔質板状フィラー 1 の ZrO_2 粒子及び置換原子と同様のものである。

[0050] 造孔材は、焼成体作製工程において消失して複数の気孔を形成するものであれば特に制限はない。造孔材としては、例えば、カーボンブラック、ラテックス粒子、メラミン樹脂粒子、ポリメチルメタクリレート（PMMA）粒子、ポリエチレン粒子、ポリスチレン粒子、発泡樹脂、吸水性樹脂等を挙げることができる。これらの中でも、粒子サイズが小さく、多孔質板状フィラー 1 に小さな気孔を形成しやすいという利点があるため、カーボンブラックが好ましい。

[0051] グリーンシート形成用スラリーには、 ZrO_2 粒子、置換原子を含む添加剤、及び造孔材以外に、バインダー、可塑剤、溶剤などのその他の成分を含有させることができる。

[0052] バインダーとしては、ポリビニルブチラル樹脂（PVB）、ポリビニルアルコール樹脂・ポリ酢酸ビニル樹脂・ポリアクリル樹脂等を挙げることができる。可塑剤としては、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）等を挙げることができる。溶剤としては、キシレン、1-ブタノール等を挙げることができる。

[0053] グリーンシート形成用スラリー中の ZrO_2 粒子の含有割合は、5～20体積％であることが好ましい。

[0054] グリーンシート形成用スラリー中の添加剤（複数導入する場合は、すべての合計）の含有割合は、0.1～5体積％であることが好ましい。

[0055] グリーンシート形成用スラリー中の造孔材の含有割合は、2～20体積％

であることが好ましい。

[0056] グリーンシート形成用スラリー中の「その他の成分」の含有割合は、70～90体積%であることが好ましい。

[0057] グリーンシート形成用スラリーの粘度は、0.1～10Pa・sが好ましい。なお、このような粘度とするには、真空脱泡処理を施す方法が挙げられる。

[0058] [2-1-2] グリーンシート形成工程：

グリーンシートは、焼成後の厚さが10～50 μ mとなるような膜状であることが好ましい。

[0059] グリーンシート形成用スラリーを膜状に形成する方法としては、従来公知の方法を採用することができるが、例えば、ドクターブレード装置を用いた方法を採用することができる。

[0060] [2-1-3] 焼成体作製工程：

グリーンシートの焼成条件は、適宜設定することができるが、例えば、大気中にて800～2300℃で0.5～20時間とすることが好ましく、800～1800℃で5～20時間であることが更に好ましく、800～1300℃で5～20時間であることが特に好ましい。多孔質板状フィラー1が酸素欠陥を有するようにするためには、窯内に酸素ゲッター（金属、例えばZr、Ti、Alなど）を配置し、窯内の酸素濃度を下げて焼成することが好ましいが、これに限定されるものではない。

[0061] [2-1-4] 解砕工程：

焼成体を解砕する方法としては、例えば、乾式ビーズミル、ローラーミルなどを用いて焼成体を室温で解砕することができる。特に、「アスペクト比が3以上の板状で、最小長が0.1～50 μ mである」多孔質粒子を得るためには、気流式分級機を用い、整粒（分級）することが好ましい。

[0062] [2-2] 第二の実施形態の多孔質板状フィラー：

スラリー調製工程は、置換原子（添加剤）を入れずに、第一の実施形態の多孔質板状フィラー1と同様にして行う。その後の工程も第一の実施形態と

同様に行うことができる。ただし焼成体作製工程におけるグリーンシートの焼成条件は、酸素がない雰囲気（例えば、Ar 雰囲気中）、800～2300℃で0.5～20時間とすることが好ましく、800～1800℃で5～20時間であることが更に好ましく、800～1300℃で5～20時間であることが特に好ましい。

[0063] [3] 断熱膜：

本発明の断熱膜3は、本発明の多孔質板状フィラー1を材料として含むものである。このような断熱膜3は、断熱性能に優れている。

[0064] 図2を用いて、断熱膜3を説明する。図2は、本発明の断熱膜の一実施形態を模式的に示す膜厚方向に平行な断面図である。断熱膜3は、本発明の一実施形態の多孔質板状フィラー1と、この多孔質板状フィラー1を分散させるマトリックス3mと、を有している。つまり、多孔質板状フィラー1が、この多孔質板状フィラー1を結合するためのマトリックス3mに分散して配置されている。マトリックス3mとは、多孔質板状フィラー1の周囲やこれらの粒子間に存在する成分であり、これらの粒子間を結合する成分である。

[0065] 本発明の断熱膜3は、多孔質板状フィラー1が層状に配置（積層）されていることが好ましい。ここで言う層状に配置とは、多孔質板状フィラー1の最小長の方向が、断熱膜3の厚さ方向と平行になる方向に、多数の多孔質板状フィラー1が配向した状態でマトリックス3m中に存在することを言う。なお、このとき、多孔質板状フィラー1の位置（重心の位置）は、断熱膜3のX、Y、Z方向（ただし、Z方向を厚さ（膜厚）方向とする）に整然と周期的に配置される必要はなく、ランダムに存在していても問題ない。積層数は1以上であれば問題ないが、積層数が多い方が好ましく、5以上であることが望ましい。多孔質板状フィラー1が断熱膜3の中で、層状に積層されていることにより、伝熱経路が屈折して長くなり、断熱効果を向上させることができる。特に、多孔質板状フィラー1の位置は、図2に示すように、Z方向に整然と並んでいない方が（互い違いにずれている方が）、伝熱経路がより屈折して長くなるため、好ましい。

[0066] 図2に示すように、熱伝導率が高いマトリックス3m部分が主な伝熱経路となるが、本発明の断熱膜3は、多孔質板状フィラー1を含み、伝熱経路は、熱を伝えたくない方向（膜厚方向）に対して迂回が多くなる。すなわち、伝熱経路の長さが長くなるため、熱伝導率を低くすることができる。また、マトリックス3mを介した多孔質板状フィラー1間の結合面積は、球状フィラーよりも広くなるため、断熱膜全体の強度が高められ、エロージョンや剥離などが起こりにくくなる。

[0067] 本発明の断熱膜3は、マトリックス3mとして、セラミックス、ガラス、及び樹脂の少なくとも一種を含むことが好ましい。耐熱性が良好となるという観点から、マトリックス3mとしてはセラミックスまたはガラスがより好ましい。より具体的には、マトリックス3mとなる材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、ムライト、ジルコニア、チタニア、窒化けい素、酸窒化けい素、炭化けい素、酸炭化けい素、カルシウムシリケート、カルシウムアルミネート、カルシウムアルミノシリケート、リン酸アルミニウム、アルミノシリケート、カリウムアルミノシリケート、ガラス等を挙げることができる。これらは熱伝導率が低くなるという観点から非晶質であることが好ましい。あるいは、マトリックス3mの材料がセラミックスの場合は、マトリックスは、粒子径が500nm以下の微粒子の集合体であることが望ましい。粒子径が500nm以下の微粒子の集合体をマトリックスとすることにより、熱伝導率を更に低くすることができる。また、マトリックスとなる材料が樹脂の場合、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0068] 断熱膜3は、この断熱膜3の全体の気孔率が10～90%であり、マトリックス3mの気孔率が0～70%であることが好ましい。

[0069] 断熱膜3は、厚さが0.1～5mmであることが好ましい。このような厚さにすることにより、断熱膜3によって被覆される基材の特性に悪影響を与えることなく、断熱効果を得ることができる。なお、断熱膜3の厚さは、その用途に応じて上記範囲内で適宜選択することができる。

[0070] 断熱膜3は、熱容量が $1500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 以下であることが好ましく、 $1300 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 以下であることがより好ましく、 $1000 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 以下であることが更に好ましく、 $500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ 以下であることが最も好ましい。このように低熱容量であると、例えば、エンジン燃焼室に断熱膜3を形成した場合、燃料の排気後、エンジン燃焼室内のガス温度を低下させ易くなる。これにより、エンジンの異常燃焼などの問題を抑制することができる。

[0071] 断熱膜3は、熱伝導率が $1.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であることが好ましく、 $1 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下が更に好ましく、 $0.5 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下が特に好ましい。このように低熱伝導率であることにより、伝熱を抑制することができる。

[0072] 本発明の断熱膜は、例えば、「エンジン燃焼室を構成する表面」上に形成される断熱膜として用いることができる。また、本発明の断熱膜は、「自動車の排気管の内壁」に形成される断熱膜、発熱部からの熱を遮りたい場合の断熱膜として用いることができる。

[0073] 本発明の断熱膜3は、コーティング組成物を基材8上に塗布し、乾燥して形成させることができる。また、乾燥後に熱処理して形成させることもできる。このとき、塗布と乾燥または熱処理とを繰り返し行うことで断熱膜3を積層させて厚い断熱膜3（断熱膜の積層体）を形成することができる。または、断熱膜3を仮の基材8上に形成させた後、この仮の基材8を除去することで、単独で薄板状に形成させた断熱膜3を作製し、この断熱膜3を、目的とする基材8（「仮の基材8」とは異なる基材8）に接着または接合させてもよい。

[0074] 基材8としては、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木材、布、紙等を用いることができる。特に、基材8が金属の場合の例として、鉄、鉄合金、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル合金、コバルト合金、タングステン合金、銅合金などが挙げられる。

[0075] コーティング組成物は、上記多孔質板状フィラー1と、無機バインダー、

無機高分子、有機無機ハイブリッド材料、酸化物ゾル、及び水ガラスからなる群より選択される一種以上と、を含むものを用いることができる。更に、緻密質なフィラー、粘性調整剤、溶媒、分散剤等を含んでいてもよい。

[0076] コーティング組成物に含まれる具体的な物質は、セメント、ベントナイト、リン酸アルミニウム、シリカゾル、アルミナゾル、ベーマイトゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、オルトケイ酸テトラメチル、オルトケイ酸テトラエチル、ポリシラザン、ポリカルボシラン、ポリビニルシラン、ポリメチルシラン、ポリシロキサン、ポリシルセスキオキサンシリコーン、ジオポリマー、ケイ酸ナトリウム等である。また、有機無機ハイブリッド材料の場合、アクリルーシリカ系ハイブリッド材料、エポキシシリカ系ハイブリッド材料、フェノールシリカ系ハイブリッド材料、ポリカーボネートシリカ系ハイブリッド材料、ナイロンシリカ系ハイブリッド材料、ナイロンクレイ系ハイブリッド材料、アクリルアルミナ系ハイブリッド材料、アクリルケイ酸カルシウム水和物系ハイブリッド材料などが望ましい。

実施例

[0077] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0078] (実施例 1)

ZrO_2 原料 (ZrO_2 粒子) であるジルコニア粉末に、置換原子を含む添加剤として Y_2O_3 、造孔材としてカーボンブラック、バインダーとしてポリビニルブチラル樹脂 (PVB)、可塑剤としてフタル酸ジオクチル (DOP)、及び、溶剤としてキシレンと 1-ブタノールを加えた。これを原料組成物とした。原料組成物中の各成分の添加量 (調合量) は、ジルコニア粉末 0.94 mol、 Y_2O_3 0.03 mol とした (なお、実際に置換された割合は、後述するように化学分析にて調べた。調合については表 2、分析結果については表 3 に示す。)。さらに、 ZrO_2 粒子、置換原子の合計に対し、カーボンブラック 6 体積%、バインダー 9 体積%、可塑剤 4 体積%、溶剤 74.3 体積%であった。

[0079] 次に、この原料組成物をボールミルにて30時間混合し、グリーンシート成形用スラリー（コーティング組成物）を調製した。その後、このスラリーに真空脱泡処理を行った後、粘度を4 Pa・sに調整した。その後、上記スラリーを、ドクターブレード装置によって焼成後の厚さが10 μmとなるように膜状に塗工し、グリーンシートを形成した。このグリーンシートを縦50 mm×横50 mmの寸法となるように切断した。その後、この成形体を、600℃で5時間脱脂した後、1100℃で2時間焼成して、薄板状の焼成体を得た。その後、得られた焼成体を、乾式ビーズミルを用いて解砕して、多孔質板状フィラー1を得た。

[0080] 次に、得られた多孔質板状フィラー1は、ZrO₂粒子の直径が50 nmであった。多孔質板状フィラー1は、気孔率が60%であり、平均気孔径が0.30 μmであり、平均粒子径が0.28 μmであった。また、多孔質板状フィラー1は、熱伝導率が0.90 W/(m・K)、熱容量が870 kJ/(m³・K)であった。「多孔質板状フィラーの熱伝導率」は、焼成体（解砕前のもの）の熱伝導率を測定した値のことである。また、得られた多孔質板状フィラー1の任意の20個について測定したところ、アスペクト比が4で、最小長が10 μmであった。

[0081] なお、気孔率は下記式で求めた。

$$\text{気孔率 (\%)} = (1 - (\text{見かけ粒子密度} \div \text{真密度})) \times 100$$

上記の式において、見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定した。また、真密度は、多孔質板状フィラーを十分に粉砕した後、ピクノメータ法で測定した。

[0082] また、粒子径は多孔質板状フィラーの微構造（FE-SEM）を観察し、粒子一粒の大きさを画像処理で測定し、10個の平均値を求めた。

[0083] 多孔質板状フィラー1に含まれる原子の割合を化学分析（JIS R1603）により測定した。その結果より、O/Zr（モル比）を計算して求めた。表2に、Zr_(1-x-y)O_(2-x/2)A_xB_y、または、Zr_(1-x-y)O_(2-x)A_xB_yのx、y、O/Zrを示す。また、X線解析により単一相であるか（

Y₂O₃等の異相が存在するか)を確認した。

[0084] [熱伝導率]

多孔質板状フィラー1の熱伝導率は、以下のように測定した。まず、多孔質板状フィラー1と同材料を別途、0.5mm×5mm×30mmに成形したものを焼成し、光交流法により熱拡散率を、同材料をDSC法により比熱を測定し、熱拡散率、比熱、密度（見かけ粒子密度）の積を多孔質板状フィラー1の熱伝導率とした。見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定した。

[0085] [熱容量]

多孔質板状フィラー1の熱容量は、以下のように測定した。まず、多孔質板状フィラー1と同材料を別途、0.5mm×5mm×30mmに成形したものを焼成し、DSC法により比熱を測定し、比熱、密度（見かけ粒子密度）の積を多孔質板状フィラー1の熱容量とした。見かけ粒子密度は、水銀を用いた液浸法により測定した。

[0086] 次に、マトリックス3mとなるポリシロキサンと多孔質板状フィラー1を体積比で20：80になるように混合した。そして、この組成物を、基材であるアルミニウム合金上に塗布し、乾燥後、200℃で2時間熱処理して、基材上に断熱膜3（厚さ150μm）を形成した。

[0087] 断熱膜3の熱伝導率及び熱容量は、上記多孔質板状フィラー1の熱伝導率及び熱容量の測定方法と同様にして測定した。

[0088] (比較例1)

添加剤を入れずに大気雰囲気中で焼成して多孔質板状フィラー1を作製した。その他は実施例1と同様に行った。多孔質板状フィラー1の気孔率は、60%であった。

[0089] (実施例2～12、比較例2, 3)

表2のように添加剤、その添加量を変えて実施例1のように多孔質板状フィラー1を作製した。なお、添加剤の置換原子（Y, La, Ca, Mg, Ti, Si, Ce, Hf）とZrとの合計が1molとなるようにZrO₂の調

合量と添加剤の調合量とを決めた（なお、実際に置換された割合は、化学分析にて調べた。）。実施例 2～12、比較例 2, 3 の多孔質板状フィラー 1 の気孔率は、60%であった。

[0090]（実施例 13）

添加剤を添加せずに Ar 雰囲気中で焼成して多孔質板状フィラー 1 を作製した。その他は実施例 1 と同様に行った。多孔質板状フィラー 1 の気孔率は、60%であった。

[0091]（実施例 14～実施例 23）

原料組成物中の各成分の添加量（調合量）を、ジルコニア粉末 0.79 mol、 Y_2O_3 0.08 mol、 TiO_2 0.05 mol とした。そして、多孔質板状フィラー 1 のアスペクト比、最小長、気孔率、平均気孔径、及び平均粒子径が表 1 となるように多孔質板状フィラー 1 を作製した。その他は実施例 1 と同様に行った。多孔質板状フィラー 1 の気孔率は 52～78%であった。多孔質板状フィラー 1 のアスペクト比、最小長、気孔率、平均気孔径、及び平均粒子径を表 1、多孔質板状フィラー 1 の調合を表 2、分析結果等を表 3 に示す。

[0092]

[表1]

	フィラー				
	アスペクト比	最小長 (μm)	気孔率	平均気孔径 (μm)	平均粒子径 (μm)
比較例1	4	10	60%	0.30	0.30
実施例1	4	10	60%	0.30	0.28
実施例2	4	10	60%	0.30	0.26
比較例2	4	10	60%	0.30	0.23
実施例3	4	10	60%	0.30	0.07
実施例4	4	10	60%	0.30	0.28
実施例5	4	10	60%	0.30	0.26
比較例3	4	10	60%	0.30	0.23
実施例6	4	10	60%	0.30	0.26
実施例7	4	10	60%	0.30	0.13
実施例8	4	10	60%	0.30	0.12
実施例9	4	10	60%	0.30	0.13
実施例10	4	10	60%	0.30	0.12
実施例11	4	10	60%	0.30	0.13
実施例12	4	10	60%	0.30	0.13
実施例13	4	10	60%	0.30	0.30
実施例14	8	10	60%	0.30	0.13
実施例15	20	2	60%	0.30	0.13
実施例16	4	3	60%	0.30	0.13
実施例17	4	7	60%	0.30	0.13
実施例18	4	15	60%	0.30	0.13
実施例19	4	10	52%	0.28	0.13
実施例20	4	10	70%	0.33	0.13
実施例21	4	10	78%	0.35	0.13
実施例22	4	10	60%	0.30	0.07
実施例23	4	10	60%	0.30	0.90

[0093]

[表2]

	調合					焼成雰囲気
	ZrO ₂ の 調合量 (mol)	添加剤A	添加剤Aの 調合量 (mol)	添加剤B	添加剤Bの 調合量 (mol)	
比較例1	1	なし	0	なし	0	大気
実施例1	0.94	Y ₂ O ₃	0.03	なし	0	大気
実施例2	0.84	Y ₂ O ₃	0.08	なし	0	大気
比較例2	0.6	Y ₂ O ₃	0.2	なし	0	大気
実施例3	0.9	La ₂ O ₃	0.05	なし	0	大気
実施例4	0.97	CaO	0.03	なし	0	大気
実施例5	0.95	CaO	0.05	なし	0	大気
比較例3	0.5	CaO	0.5	なし	0	大気
実施例6	0.95	MgO	0.05	なし	0	大気
実施例7	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例8	0.74	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.1	大気
実施例9	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	SiO ₂	0.05	大気
実施例10	0.74	Y ₂ O ₃	0.08	SiO ₂	0.1	大気
実施例11	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	CeO ₂	0.05	大気
実施例12	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	HfO ₂	0.05	大気
実施例13	1	なし	0	なし	0	Ar
実施例14	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例15	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例16	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例17	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例18	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例19	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例20	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例21	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例22	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気
実施例23	0.79	Y ₂ O ₃	0.08	TiO ₂	0.05	大気

[0094]

[表3]

	分析結果							組成式	ファイラー 熱伝導率 (W/(m・K))	ファイラー 熱容量 (kJ/(m ³ ・K))	断熱膜 熱伝導率 (W/(m・K))	断熱膜 熱容量 (kJ/(m ³ ・K))
	置換原子A	A添加量 x	置換原子B	B添加量 y	x+y	O/Zr (モル比)	異相					
比較例1	なし	なし	なし	なし	0	2.00	なし	—	1.30	850	1.70	950
実施例1	Y	0.06	なし	なし	0.06	0.50	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.90	970	1.40	970
実施例2	Y	0.16	なし	なし	0.16	0.50	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.60	800	1.00	1010
比較例2	Y	0.4	なし	なし	0.4	2.29	あり	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	1.60	1000	2.20	1120
実施例3	La	0.1	なし	なし	0.1	0.50	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.70	880	1.20	980
実施例4	Ca	0.03	なし	なし	0.03	1.00	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.90	850	1.40	950
実施例5	Ca	0.05	なし	なし	0.05	1.00	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.70	880	1.20	980
比較例3	Ca	0.5	なし	なし	0.5	2.30	あり	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	1.70	1000	2.30	1120
実施例6	Mg	0.05	なし	なし	0.05	1.00	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.70	880	1.20	980
実施例7	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.24	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.50	1040
実施例8	Y	0.16	Ti	0.1	0.26	0.24	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.30	950	0.40	1080
実施例9	Y	0.16	Si	0.05	0.21	0.24	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.50	1040
実施例10	Y	0.16	Si	0.1	0.26	0.24	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.30	950	0.40	1080
実施例11	Y	0.16	Ca	0.05	0.21	0.24	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.50	1040
実施例12	Y	0.16	Hf	0.05	0.21	0.24	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.50	1040
実施例13	なし	なし	なし	なし	0	1.95	なし	—	0.80	850	1.30	950
実施例14	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.43	1040
実施例15	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.33	1040
実施例16	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.45	1040
実施例17	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.47	1040
実施例18	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.40	930	0.60	1040
実施例19	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.26	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.50	1000	0.60	1120
実施例20	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.36	850	0.40	950
実施例21	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.33	800	0.33	900
実施例22	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.35	930	0.39	1040
実施例23	Y	0.16	Ti	0.05	0.21	0.25	なし	Zr _{1-x-y} O _(2-x/2) A _x B _y	0.60	930	1.00	1040

[0095] モル比O/Zrが2からずれて酸素欠陥を有する実施例1～23の多孔質

板状フィラー 1 は、比較例 1 に対し、熱伝導率が低下し、熱容量が大きくなった。この多孔質板状フィラー 1 を用いた断熱膜 3 においても、同様に、熱伝導率が低下し、熱容量が大きくなった。比較例 2, 3 は、置換原子を含む添加剤の添加量が多く、異相を生じたため、比較例 1 よりも結果が良くなかった。実施例 13 は、添加剤を入れずに Ar 雰囲気にて焼成を行ったものであり、O/Zr が 1.95 で熱伝導率が低下し、熱容量は比較例 1 と同様であった。

[0096] 実施例 14 と実施例 7 を比較すると、実施例 14 の方が多孔質板状フィラー 1 のアスペクト比が大きい。このため、実施例 14 の断熱膜 3 の方が実施例 7 の断熱膜 3 よりも熱伝導率が低かった。

[0097] 実施例 15 と実施例 7 を比較すると、実施例 15 の方が多孔質板状フィラー 1 の最小長が短く、アスペクト比が大きい。したがって、実施例 15 の断熱膜 3 の方が実施例 7 の断熱膜 3 よりも熱伝導率が低かった。実施例 17 は実施例 7 よりも多孔質板状フィラー 1 の最小長が短い。また、実施例 16 の多孔質板状フィラー 1 の最小長は、さらに短い。このため、実施例 17 の断熱膜 3 は実施例 7 の断熱膜 3 よりも熱伝導率が低く、実施例 16 の断熱膜 3 はさらに熱伝導率が低かった。また、実施例 18 と実施例 7 を比較すると、実施例 18 の方が多孔質板状フィラー 1 の最小長が長い。このため、実施例 18 の断熱膜 3 は熱伝導率が高かった。

[0098] 実施例 19 と実施例 7 を比較すると、実施例 19 の方が多孔質板状フィラー 1 の気孔率が低く、平均気孔径が短く、熱伝導率が高い。このため、実施例 19 の断熱膜 3 は、実施例 7 の断熱膜 3 よりも熱伝導率が高かった。その一方で、実施例 20 と実施例 7 を比較すると、実施例 20 の多孔質板状フィラー 1 の気孔率が高く、平均気孔径が長く、熱伝導率が低い。このため、実施例 20 の断熱膜 3 は実施例 7 の断熱膜 3 よりも熱伝導率が低かった。また、実施例 21 の多孔質板状フィラー 1 は、実施例 20 よりも更に気孔率が高く、平均気孔径が長く、熱伝導率が低い。このため、実施例 21 の断熱膜 3 は、さらに熱伝導率が低かった。

[0099] 実施例 2 2 と実施例 7 を比較すると、実施例 2 2 の方が多孔質板状フィラー 1 の平均粒子径が小さく、熱伝導率が低い。このため、実施例 2 2 の断熱膜 3 は、実施例 7 よりも熱伝導率が低かった。その一方で、実施例 2 3 と実施例 7 を比較すると、実施例 2 3 の方が多孔質板状フィラー 1 の平均粒子径が大きく、熱伝導率が高い。このため、実施例 2 3 の断熱膜 3 は、実施例 7 よりも熱伝導率が高かった。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の多孔質板状フィラーは、断熱性能に優れた断熱膜の材料として用いることができる。本発明の断熱膜は、例えば「エンジン燃焼室を構成する表面」上に形成される断熱膜として用いることができる。

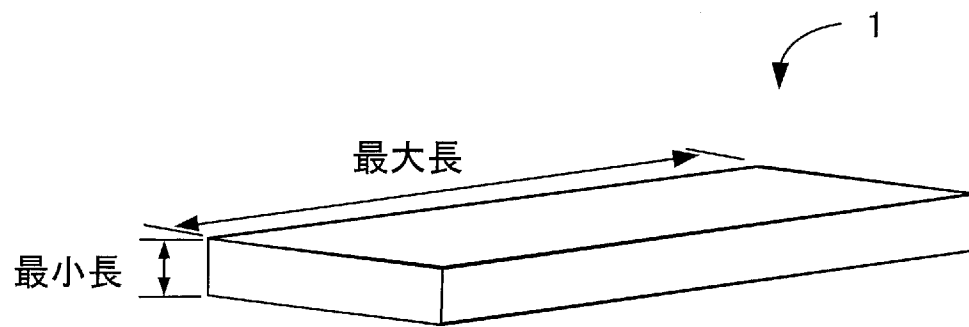
符号の説明

[0101] 1 : 多孔質板状フィラー、3 : 断熱膜、3 m : マトリックス、8 : 基材。

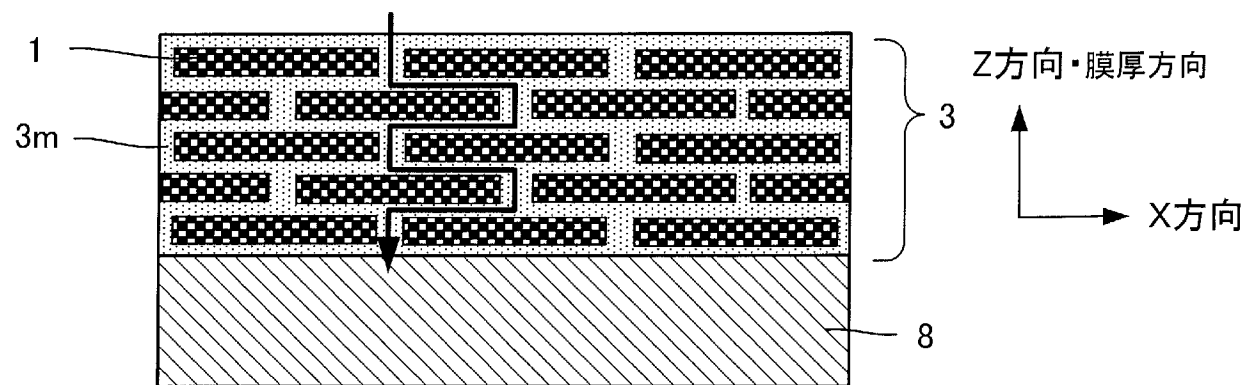
請求の範囲

- [請求項1] アスペクト比が3以上の板状で、その最小長が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、気孔率が $20 \sim 90\%$ であり、酸素欠陥を有し、単一相である ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項2] OとZrのモル比が $2 < \text{O} / \text{Zr} < 2.8$ の範囲である請求項1に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項3] 組成式が $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{O}_{(2-x/2)}\text{A}_x\text{B}_y$ 、または、 $\text{Zr}_{(1-x-y)}\text{O}_{(2-x)}\text{A}_x\text{B}_y$ （Aは、Y, Al, La, Ca, Mgからなる群から選ばれた少なくとも1種、Bは、Ti, Si, Ce, Hfからなる群から選ばれた少なくとも1種。）であり、 $0 < x + y < 0.35$ 、かつ、 $x > 0$ である請求項1または2に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項4] OとZrのモル比が $\text{O} / \text{Zr} < 2$ の範囲である請求項1に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項5] 熱伝導率が $1 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項6] 熱容量が $250 \sim 2500 \text{ kJ} / (\text{m}^3 \cdot \text{K})$ である請求項1～5のいずれか1項に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項7] 平均気孔径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ の気孔を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラー。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の ZrO_2 系多孔質板状フィラーを含む断熱膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D7/12(2006.01)i, C01G25/02(2006.01)i, C04B35/491(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K7/24(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, F16L59/00(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)

C09D7/12, C01G25/02, C04B35/491, C04B38/06, C08K3/22, C08K7/24, C09D1/00, C09D201/00, F16L59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

Thomson Innovation, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-504094 A (Saint-Gobain Centre de Recherches et d'Etudes Europeen),	1-8
Y	16 February 2012 (16.02.2012), claims & WO 2010/038204 A1 & EP 2344427 A1 & CN 102227390 A & FR 2936515 A1	1-8
Y	JP 2004-67500 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims; paragraphs [0019], [0032] & WO 2003/106334 A1 & US 2005/0182153 A1 & EP 1512664 A1 & CN 1652997 A	1-8



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

"I"

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
09 March 2015 (09.03.15)

Date of mailing of the international search report
17 March 2015 (17.03.15)

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/JP2014/082599

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 2009-533306 A (Ciba Holding Inc.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; paragraphs [0007], [0021], [0027], [0028] & WO 2007/115959 A2 & US 2007/0243337 A1 & EP 2004760 A2 & CN 101421360 A	1-8
Y	WO 2013/125021 A1 (Hitachi, Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; table 1 & JP 5182977 B1 & US 2013/0224591 A1 & CN 103380517 A & KR 2013116789 A	1-8
Y	JP 8-277194 A (Etsuro KATO), 22 October 1996 (22.10.1996), claims; paragraphs [0018], [0032] (Family: none)	1-8
Y	JP 63-195123 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 12 August 1988 (12.08.1988), claims; Prior Art (Family: none)	1-8
Y	JP 9-208307 A (Kawasaki Refractories Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), paragraph [0010] (Family: none)	1-8
Y	JP 9-198729 A (TDK Corp.), 31 July 1997 (31.07.1997), claims; paragraphs [0077], [0084], [0086] & US 5985404 A	1-8
Y	JP 4-342461 A (NGK Insulators, Ltd.), 27 November 1992 (27.11.1992), paragraphs [0010], [0011] (Family: none)	1-8
P,X	WO 2013/191263 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 27 December 2013 (27.12.2013), claims; paragraphs [0048], [0049] (Family: none)	1-8

With respect to the ZrO_2 -based porous plate-like filler of claim 1, it has been well known that the characteristics of a filler is greatly affected not only by the shape thereof but also by the components that constitute the filler, and the like. Claim 1, however, only sets forth possession of an oxygen defect. Meanwhile, only a ZrO_2 -based porous plate-like filler represented by a specific composition formula that is defined in claim 3 or a ZrO_2 -based porous plate-like filler (obtained by a specific production method) is disclosed by the description within the meaning of PCT Article 5. Consequently, claim 1 is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Similar judgment may be made with respect to also claims 2 and 4-8 directly or indirectly referring to claim 1 on account of similar reason.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D7/12(2006.01)i, C01G25/02(2006.01)i, C04B35/491(2006.01)i, C04B38/06(2006.01)i,
C08K3/22(2006.01)i, C08K7/24(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i,
F16L59/00(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（I P C））

Int.Cl. C09D7/12, C01G25/02, C04B35/491, C04B38/06, C08K3/22, C08K7/24, C09D1/00, C09D201/00, F16L59/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

Thomson Innovation, JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

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	J P 2 0 1 2 - 5 0 4 0 9 4 A	1 ~ 8
Y	(サン-ゴベン・セントル・ドウ・レシエルシェ・エ・デチュード・ユーロペアン) 2 0 1 2 . 0 2 . 1 6 , [特許請求の範囲] & W O 2 0 1 0 / 0 3 8 2 0 4 A 1 & E P 2 3 4 4 4 2 7 A 1 & C N 1 0 2 2 2 7 3 9 0 A & F R 2 9 3 6 5 1 5 A 1	1 ~ 8

☒ 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

0 9 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

安 藤 達 也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 2 8 5

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	J P 2004-67500 A (日本板硝子株式会社) 2004.03.04, [特許請求の範囲][0019][0032] &WO 2003/106334 A1 &US 2005/0182153 A1 &EP 1512664 A1 &CN 1652997 A	1~8
Y	J P 2009-533306 A (チバ ホールディング インコーポレーテッド) 2009.09.17, [特許請求の範囲][0007][0021][0027][0028] &WO 2007/115959 A2 &US 2007/0243337 A1 &EP 2004760 A2 &CN 101421360 A	1~8
Y	WO 2013/125021 A1 (株式会社日立製作所) 2013.08.29, 請求の範囲,[表1] &J P 5182977 B1 &US 2013/0224591 A1 &CN 103380517 A &KR 2013116789 A	1~8
Y	J P 8-277194 A (加藤 悦朗) 1996.10.22, [特許請求の範囲][0018][0032] (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 63-195123 A (太陽誘電株式会社) 1988.08.12, 特許請求の範囲,(従来技術) (ファミリーなし)	1~8

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	J P 9-208307 A (川崎炉材株式会社) 1997. 08. 12, [0010] (ファミリーなし)	1~8
Y	J P 9-198729 A (ディーディーケイ株式会社) 1997. 07. 31, [特許請求の範囲][0077][0084][0086] &US 5985404 A	1~8
Y	J P 4-342461 A (日本碍子株式会社) 1992. 11. 27, [0010][0011] (ファミリーなし)	1~8
P, X	WO 2013/191263 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 12. 27, 請求の範囲, [0048][0049] (ファミリーなし)	1~8

請求項1におけるZrO₂系多孔質板状フィラーについて、通常、フィラーの特性は、その形状だけでなく、フィラーを構成する成分等にも大きく影響を受けることが周知であるところ、請求項1では、酸素欠陥を有していることが規定されるだけであり、一方で、PCT第5条の意味において明細書に開示されているのは、請求項3で規定される特定の組成式のZrO₂系多孔質板状フィラー又は（特定の製造方法で得られた）ZrO₂多孔質板状フィラーにすぎないから、請求項1は、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

請求項1を直接又は間接的に引用する請求項2、4～8も、同様の理由で同様に判断される。