

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003545 A1

(51) 国際特許分類:

F16L 59/02 (2006.01) *D04H 1/413* (2012.01)
B32B 5/28 (2006.01) *F25D 23/06* (2006.01)
C01B 33/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022303

(22) 国際出願日: 2017年6月16日(16.06.2017)

(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 2016-131180 2016年7月1日(01.07.2016) JP

(71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中心区域見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 及川 一摩(OIKAWA Kazuma). 豊田 慶(TOYOTA Kei). 岡田 伸二(OKADA Shinji). 酒谷 茂昭(SAKATANI Shigeaki).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中心区域見2丁目

1 番 6 1 号 パナソニック IP マネジメント株式会社内 Osaka (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, 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, JP, 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.

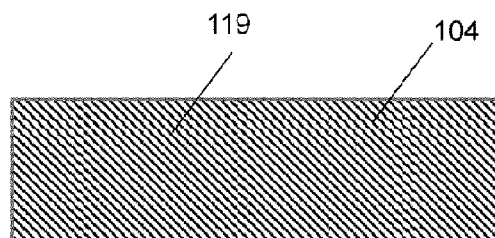
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: INSULATING MATERIAL AND EQUIPMENT USING INSULATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 断熱材およびその断熱材を用いた機器

[図1A]

103a



(57) Abstract: The present invention utilizes an insulating material containing a silica xerogel and a nonwoven fabric fiber that can generate carbon dioxide by reacting with atmospheric oxygen at temperatures of 300 ° C or higher. The insulating material uses oxidized acrylic as the nonwoven fabric fiber. The present invention also utilizes equipment in which the insulating material is disposed as a part of a heat insulating or a cold insulating structure or between a part that generates heat and a case.

(57) 要約: シリカキセロゲルと、300℃以上の温度で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生できる不織布繊維と、を含む断熱材を用いる。上記不織布繊維として、酸化アクリルを用いる断熱材。保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、上記断熱材を配置した機器を用いる。

[続葉有]

WO 2018/003545 A1

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：断熱材およびその断熱材を用いた機器

技術分野

[0001] 本発明は、断熱材およびその断熱材を用いた機器に関する。特に、難燃性の断熱材およびその断熱材を用いた機器に関する。

背景技術

[0002] シリカエアロゲルという断熱材が知られている。シリカエアロゲルは、水ガラス（珪酸ナトリウム水溶液）やテトラメトキシシラン（TEOS）といったアルコキシシランを原料とし、ゾルゲル反応によって製造される。シリカエアロゲルは、数10nmオーダーのシリカ粒子が点接触で繋がったネットワーク構造から成るため脆く壊れやすい。そこで、その脆弱性を克服するために、シリカエアロゲルは、繊維や不織布、そして樹脂などとの複合化により強度向上を図る検討がなされてきた。

[0003] 例えば、熱伝導率が23mW/mKを示す、アルコキシシランを原料とする粒状性シリカエアロゲルを、低融点繊維と高融点繊維の二成分から成る繊維材料に散布して、この複合材料を高温で加熱圧縮することにより製造したシリカエアロゲル／繊維複合材料が知られている（特許文献1）。この方法では、低融点繊維を融点以上に加熱圧縮することで、シリカエアロゲルと繊維を結合せしめており、エアロゲルの脱落を従来よりも緩和させることに成功している。

[0004] また、シリカエアロゲルのような多孔質粉末を含む低密度粉末材料と、水溶性高分子溶液を含む断熱用塗料とそれを基材に塗布した薄い断熱材が報告されている。例えば、低密度粉末（シリカエアロゲル）と、数十重量%のPVAc水溶液とを混合して断熱用塗料を調製し、これを、コピー用紙に塗料層の厚みが10μmとなるように塗布し、その上にもう1枚のコピー用紙を重ねて接着乾燥させて断熱材を作製している（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4 2 3 7 2 5 3号公報

特許文献2：特開2 0 1 3－1 0 0 4 0 6号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、いずれの方法でもシリカエアロゲルの強度性は改善されてはいるが、高い断熱性と難燃性は兼備していなかった。

[0007] よって、本願課題は、狭小空間においても、効果的に熱流を遮断できる高い断熱性と、類焼を防止できる難燃性を併せ持った断熱材とその断熱材を使用した機器を提供することである。

[0008] 上記課題を解決するため、シリカキセロゲルと、3 0 0℃以上の温度で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生できる不織布繊維と、を含む断熱材を用いる。また、保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、上記断熱材を配置した機器を用いる。

[0009] 本発明の断熱材によれば、従来の断熱材よりも熱伝導率が低いため、電子機器、車載機器、産業機器内の狭いスペースにおいても十分に断熱効果を発揮でき、発熱部品から筐体への伝熱を効果的に低減し得る。また本発明の断熱材は、難燃性を有しているため、断熱効果に加えて、万が一の熱暴走および発火時に類焼を防止する類焼防止効果を有している。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]図1 Aは、実施の形態1の断熱材の断面図である。

[図1B]図1 Bは、実施の形態1の断熱材の断面図である。

[図2]図2は、実施の形態のシリカキセロゲルの斜視図である。

[図3A]図3 Aは、実施の形態の難燃性不織布材料の化学式を示す図である。

[図3B]図3 Bは、実施の形態の難燃性不織布材料の化学式を示す図である。

[図4]図4は、実施の形態の繊維表面の化学構造を示す図である。

[図5A]図5 Aは、実施の形態の繊維の物理的構造を示す図である。

[図5B]図5 Bは、実施の形態の繊維の物理的構造を示す図である。

[図6]図6は、実施の形態の難燃性断熱材の製造方法を示す図である。

[図7]図7は、実施例1で作製した断熱材に接炎した様子を示す図である。

[図8]図8は、比較例1で作製した断熱材に接炎した様子を示す図である。

[図9]図9は、実施例1および比較例2で作製した断熱材断面のSEM画像の図である。

[図10]図10は、実施の形態のシリカセロゲル充填率と熱伝導率の関係を
示す図である。

[図11]図11は、実施の形態の繊維径と熱伝導率の関係を
示す図である。

[図12A]図12Aは、実施の形態の難燃性断熱材の断面図である。

[図12B]図12Bは、実施の形態の難燃性断熱材の製造方法の図である。

発明を実施するための形態

[0011] 次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本実施の形態を説明する。

[0012] (実施の形態1)

＜難燃性断熱材の構造の例示＞

実施の形態の断熱材103aを、図1Aの断面図で示す。断熱材103aは、不織布繊維119とシリカセロゲル104とからなる1層である。

[0013] 実施の形態の別の断熱材103bを、図1Bの断面図で示す。不織布繊維119とシリカセロゲル104とからなる複合層102と、その上面および下面で不織布繊維を含まず、シリカセロゲル104とからなるシリカセロゲル層101とから構成される3層構造の断熱材103bである。

[0014] 断熱材103aと断熱材103bとで、シリカセロゲル104、不織布繊維119は、同じ種類のものである。また、断熱材103aは、複合層102と同等のものである。

[0015] 断熱材103bでは、複合層102でのシリカセロゲル104の充填率を高めて、断熱性を確保できる。しかしながら、複合層102の上面、下面のシリカセロゲル層101のどちらか片方、もしくは両方ない場合でも、後述する熱伝導率が所望の範囲に入っていればよい。

[0016] 不織布繊維119の熱伝導率は、0.030～0.060W/mKである。シリカセロゲル104の熱伝導率は、0.010～0.015W/mK

である。結果、断熱材 103b、103a の熱伝導率は、0.014～0.024 W/mK である。

[0017] <シリカキセロゲル 104>

図 2 に実施の形態のシリカキセロゲル 104 の微細構造 111 を示す。シリカキセロゲル 104 は、シリカ 1 次粒子 108 が凝集して生成したシリカ 2 次粒子 109 が点接触で繋がっており、数十 nm オーダーの細孔 110 を有する多孔質構造体である。シリカキセロゲル 104 の微細構造 111 は、複合層 102、もしくはその上面および下面のシリカキセロゲル層 101、無機バインダ層 105 に存在する。

[0018] <断熱材の厚さ>

断熱材 103a、103b の厚さは、0.03 mm～3.0 mm の範囲内にあり、好ましくは 0.05 mm～1.0 mm の範囲内にある。

[0019] 断熱材 103b、103a の厚みが、0.03 mm よりも薄い場合には、断熱材 103b の厚さ方向の断熱効果が低下する。断熱材 103b の厚みが 0.05 mm 以上厚い場合には、断熱材 103b の厚さ方向の断熱効果が確保できる。

[0020] 一方、断熱材 103a、103b の厚みが、1.0 mm よりも厚ければ、近年薄型化・小型化が進む機器内への組み込みが難しくなる。

[0021] <断熱材におけるシリカキセロゲル 104 の含有率>

断熱材 103a、103b の総重量に占めるシリカキセロゲル 104 の重量の割合は、不織布繊維 119 の目付け、嵩密度、厚みによって最適な範囲が異なる。このため、一概にはいえないが、少なくとも 30 重量%以上あればよい。シリカキセロゲル 104 の重量の割合が、30 重量%未満の場合、低熱伝導率化が難しくなる。又、シリカキセロゲル 104 の重量の割合が 70 重量%以下であればよい。シリカキセロゲル 104 の重量の割合が 70 重量%より高い場合、断熱材 103b の熱伝導率は下がるものの、断熱材 103b の柔軟性や強度が不足し、断熱材 103b の繰り返しの使用により、断熱材 103b からのシリカキセロゲル 104 の脱落が起こる可能性がある。

[0022] <不織布繊維 1 1 9 の目付>

不織布繊維 1 1 9 の目付けとしては、 5 g/m^2 以上 350 g/m^2 以下を用いる。数値に関しては、以下の実施例でも説明する。なお、目付けとは、単位面積あたりの重さである。

[0023] <不織布繊維 1 1 9 の嵩密度>

断熱材 1 0 3 b におけるシリカセロゲル 1 0 4 の含有率を高め、より熱伝導率を低減させるという観点から、不織布繊維 1 1 9 の嵩密度は、 100 kg/m^3 以上 500 kg/m^3 以下範囲が好ましい。

[0024] 連続体として機械的強度が伴った不織布を形成するためには、不織布の嵩密度は少なくとも 100 kg/m^3 必要である。また、不織布の嵩密度が 500 kg/m^3 より大きい場合、不織布中の空間体積が少なくなるため、充填することができるシリカセロゲル 1 0 4 が相対的に減り、熱伝導率が高くなる。数値に関しては、以下の実施例でも説明する。

[0025] <不織布繊維 1 1 9 の材質>

不織布繊維 1 1 9 の材質としては、 300°C 以上の高温で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生しうる、炭素成分を含有する不織布繊維 1 1 9 がよい。なお、化学繊維の場合、 300°C までに溶け、黒い塊となりよくない。図 3 A、図 3 B の構造式を用いて説明する。

[0026] 図 3 A に示すように、不織布繊維 1 1 9 は、部分的にニトリル基が残存した酸化アクリル 1 1 3、または、完全に環化した酸化アクリル 1 1 4 が好ましい。酸化アクリルは、ポリアクリロニトリル (PAN) 1 1 2 を大気中 $200\sim 300^\circ\text{C}$ で加熱することで得られるが、ポリアクリロニトリル (PAN) 1 1 2 自体は、より高温で加熱すると燃焼してしまうため、本実施の形態に用いる繊維としては好ましくない。

[0027] 図 3 B に示す炭素繊維 1 1 5、黒鉛繊維 1 1 6 は、効率的に二酸化炭素を発生させるという観点から好ましい。

[0028] なお、他の不織布繊維を含んでもよいが、上記不織布繊維 1 1 9 を不織布繊維中でのメイン成分として含む必要がある。好ましくは、不織布繊維中の

50体積%以上、上記不織布繊維119を含むのが好ましい。上記不織布繊維は複数種類含んでもよい。

[0029] <不織布繊維119の繊維径>

本実施の形態で用いられる不織布繊維119の繊維径としては、熱伝導率と難燃性、生産性を両立させる観点から1~30 μ mが好ましい。

[0030] 1 μ m未満の繊維径からなる断熱材103a、103bの場合、比表面積が大きいため、二酸化炭素をより多く発生させることができ、尚且つ、固体の伝熱成分を低減させることができるため、低熱伝導率を実現できる一方で生産性が問題となる。

[0031] 30 μ mより大きい繊維径からなる断熱材の場合、比表面積が小さくなり二酸化炭素の発生量が減少する。このため、効果的な難燃効果を得られなくなると同時に、固体の伝熱成分が増大する。結果、断熱材103a、103bの熱伝導率が高くなってしまう。したがって、断熱材103a、103bの熱伝導率と難燃性、生産性を両立させる観点から、不織布繊維119の繊維径は、1~30 μ mが好ましい。

[0032] <不織布繊維119の繊維表面の化学構造と物理的構造>

不織布繊維119としては、前述の通り、効率的に二酸化炭素を発生させるという観点から、部分的にニトリル基が残存した酸化アクリル113、完全に環化した酸化アクリル114、炭素繊維115、黒鉛繊維116などが用いられる。これら不織布繊維119とシリカセロゲル104とを複合化させる過程（以下の製法で説明、(7)疎水化1（塩酸浸漬工程））で酸を使用する。

[0033] その時、不織布繊維119の構造図の図4に示すように、酸によって不織布繊維119の表面がカルボキシル(−COOH)117変性される。このとき、不織布繊維119が強酸に浸漬される時の条件（酸濃度、時間、温度）によってカルボキシル基117の密度は異なる。およそ高濃度、長時間、高温になるほど官能基密度は増大する傾向にある。

[0034] こうして不織布繊維119の表面に形成されたカルボキシル基では、シリ

カキセロゲル 104 の形成過程（疎水化および乾燥）において、主に加熱による脱水縮合反応が進行する。

[0035] カルボキシル基 117 の密度が高いと、不織布繊維 119 間および不織布繊維 119 内の反応が進行しやすく、不織布繊維 119 同士の融着によって 2 本鎖（繊維同士の交差点）を形成しまう。

[0036] 不織布繊維 119 の径が太い 2 本鎖の形成は、熱伝導経路となってしまうため、断熱材設計の観点からは好ましくない。

[0037] 一方、カルボキシル基密度が中程度もしくは低い場合は、不織布繊維 119 間の脱水縮合反応は進行しにくく、2 本鎖が形成されることは少ない。

[0038] ここで、同一の不織布繊維 119 表面内の隣接するカルボキシル基同士の脱水縮合反応の進行を抑えるため、緩やかなカーブを描いたヘアピンループ構造 120 が部分的に形成されるのが好ましい。

[0039] 図 5 A は、そのヘアピンループ構造 120 を有する繊維を示す。不織布繊維 119 同士が接触しないので、その間での結合を阻害できる。また、ヘアピンループ構造 120 が連なったシュードノット構造 121 も形成されることが好ましい。

[0040] 図 5 B は、そのシュードノット構造 121 を有する繊維を示す。このヘアピンループ構造 120 およびシュードノット構造 121 は、不織布繊維 119 の径は変化していないが、軽量で弾性率が低く構造用材料としては適していないシリカキセロゲル 104 の脆弱な構造を強化するために効果的である。

[0041] ヘアピンループ構造 120 とは、1 本の繊維が 1 点を軸として対称に並んでおり、屈曲部分をひとつ有する構造を指す（線対称性）。

[0042] また、シュードノット構造 121 は、1 本の繊維が 2 点を軸として屈曲して並んでおり、屈曲部分を二つ有する構造を指す（回転対称）。

[0043] また、不織布繊維 119 の嵩密度、目付も高くしない方が上記の理由がから好ましい。

[0044] なお、ヘアピンループ構造に限定されず、インターナルループ、バルジル

ープ、ブランチループでもよい。少なくとも一部に、ループ構造（輪状、リング状の構造）、言い換えると、少なくとも一部に曲状部があればよい。

[0045] <断熱材の難燃化メカニズム>

一般に樹脂系の発泡断熱材では、接炎により有機物の熱分解が起こり、可燃性ガスが大量に発生し、この可燃性ガスに引火することで、断熱材が激しく燃焼することが知られている。

[0046] 本実施の形態の断熱材 103a、103b の難燃化メカニズムを以下に説明する。断熱材 103a、103b は、シリカキセロゲル 104 と、不織布繊維 119 を含む。シリカキセロゲル 104 を構成するシリカ粒子表面は、有機修飾されており疎水性を呈するが、300℃以上の高温で長時間加熱すると、この有機修飾基は熱分解し、トリメチルシラノールなどが可燃性ガスとして大量に脱離する。この可燃性ガスが助燃剤として働く場合がある。

[0047] 例えば、C ガラスからなるガラスペーパーは、基材自体は燃えないが、このガラスペーパーに比表面積が大きいシリカキセロゲル 104（800m²/g）を複合化すると、シリカキセロゲル 104 から発生した大量の可燃性ガスに引火し、C ガラスからなるガラスペーパーが燃焼してしまうといった場合がある。C ガラスはE ガラスよりも耐熱性が低く、目付にもよるが、750℃以上に加熱されると収縮、変形してしまう。本実施の形態の酸化アクリル、炭素繊維、黒鉛繊維などの不織布繊維 119 をシリカキセロゲル 104 を含む断熱材 103a、103b においては、300℃以上の高温、大気雰囲気下において、大気中の酸素と不織布繊維 119 中の炭素が反応して大量の二酸化炭素が発生、放出されることで、シリカキセロゲル 104 から脱離した可燃ガスが燃焼するのを防いでいる。

[0048] <断熱材 103b の製造方法、および使用原料>

断熱材 103b の製造方法の概略を図 6 に示す。以下、図 6 に従って、断熱材 103b を製造する場合の一例を示す。

[0049] (1) 原料混合

高モル珪酸水溶液（東曹産業株式会社、SiO₂濃度 14wt%）に、触媒

として濃塩酸を1.4重量部添加、攪拌し、ゾル溶液を調合する。しかしながら、シリカの原料種は、高モル珪酸ソーダに限定されるものではなく、アルコキシシランや水ガラス（低モル比）を用いてもよい。

[0050] 使用する酸の種類としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸等の無機酸類、酸性リン酸アルミニウム、酸性リン酸マグネシウム、酸性リン酸亜鉛等の酸性リン酸塩類、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、アゼライン酸等の有機酸等が挙げられる。使用する酸触媒の種類に制限はないが、得られるシリカキセロゲル104のゲル骨格強度、疎水性の観点から、塩酸が好ましい。

[0051] 上記の酸触媒を高モル珪酸水溶液に添加して調製したゾル溶液のゲル化を行う。ゾルのゲル化は、液体溶媒が揮発しないような密閉容器内で行うことが好ましい。

[0052] 高モル珪酸水溶液に酸を添加してゲル化させる場合、そのときのpH値は4.0～8.0が好ましい。pHが4.0未満の場合、あるいは8.0より大きい場合、そのときの温度にもよるが高モル珪酸水溶液がゲル化しない場合がある。

[0053] (2) 含浸

不織布繊維119（材質 酸化アクリル、厚み仕様400 μ m、目付53g/m²、寸法12cm□）にゾル溶液を注ぎ、ハンドロールでゾル溶液を不織布に押し込んで含浸させる。ゾル溶液の含浸量は、不織布繊維119中の理論空間体積に対して過剰に使用する（>100%）。不織布中の理論空間体積は、不織布繊維119の嵩密度より計算する。尚、不織布材質、厚み、嵩密度は、前述の通り上記に限定されるものではない。また、含浸方法としては、不織布ロールをロール毎ゾル溶液に浸漬させる方法やRoll to Rollで不織布を一定速度で送りながら、ディスペンサーやスプレーノズルからゾル溶液を塗布する方法でもよいが、生産性の観点からRoll to Roll方式が好ましい。

[0054] ロールにより不織布繊維 119 に圧力を加えながら原料液体を接触させることは、速やかな含浸を実現するために効率的である。

[0055] (3) フィルム挟み

ゾル溶液を含浸させた不織布を PP フィルム（厚み 50 μm × 2 枚、寸法 B6）に挟み、室温 23℃ で約 20 分放置してゾルをゲル化させる。ゲル化待機、厚み規制、そして養生工程において含浸不織布を挟むフィルムの材質、厚みに関しては、上記に限定されるものではないが、フィルムの材質は、養生工程にて加熱を要するため、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）など、使用最高温度が 100℃ 以上であり、尚且つ、線熱膨張係数が 100（ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）以下である樹脂素材が好ましい。

[0056] (4) 厚み規制

ゲル化を確認後、ギャップを 190 μm （フィルム厚込み）に設定した 2 軸ロールにフィルムごと含浸不織布を通して、不織布から余分なゲルを絞りだして厚みを 100 μm 狙いで規制する。尚、厚み規制の方法は、上記に限定されるものではなく、スキージやプレスといった方法で厚みを規制してもよい。

[0057] (5) 養生

容器にフィルムごとゲルシートを入れて、温度 85℃、湿度 85% 設定の恒温恒湿槽に 3 時間入れることで、シリカ粒子を成長（シラノールの脱水縮合反応）させて多孔質構造を形成させる。

[0058] 養生温度は、常圧下においては、50～100℃ が好ましく、60～90℃ がより好ましい。

[0059] 養生温度が 50℃ 未満であると、ゲル化工程同様に反応の活性種である珪酸モノマーに必要な熱が伝わらず、シリカ粒子の成長が促進されず、養生が十分に進行するまでに時間を要する上に、生成される湿潤ゲルの強度が低く、乾燥時に大きく収縮する場合があります、所望のシリカキセロゲル 104 が得られない場合がある。

[0060] また、養生温度が 100℃ を越えると、容器を密閉していたとしても容器

の中で水が揮発してゲルと分離する現象がみられ、これにより得られる湿潤ゲルの体積が減少して、所望のシリカキセロゲル104が得られない場合がある。60～90℃の範囲であれば、生産性を損なうことなく、シリカ粒子の適度な成長を促進でき、また、シリカ粒子同士が点接触で連結しているネック部分の強化を図ることができ、尚且つ、湿潤ゲルの水分を揮発させることなく、養生を実施することが可能である。

[0061] 養生時間は、養生温度にもよるが、0.5～6時間が好ましく、1～3時間がより好ましい。養生時間が0.5時間未満であると、ゲル壁の強度向上が不十分な場合があり、6時間を越えると、ゲル壁の強度の向上における養生の効果が乏しくなり、逆に生産性を損なう場合がある。1～3時間であれば、生産性を損なうことなく、ゲル壁の強度向上を十分に行うことができる。

[0062] 養生条件として、温湿度と時間はセットで考えなければならないが、ゲル骨格強度向上と生産性のバランスを考慮すると、85℃、85%条件下で1～3時間処理するのが好ましい。キセロゲルの細孔容積を大きくしたり、平均細孔径を大きくするためには、ゲル化温度や養生温度を上記範囲内で高めたり、ゲル化時間と養生時間の合計時間を上記範囲内で長くすることが好ましい。また、シリカキセロゲル104の細孔容積を小さくしたり、平均細孔径を小さくするためには、ゲル化温度や養生温度を上記範囲内で低くしたり、ゲル化時間と養生時間の合計時間を上記範囲内で短くすることが好ましい。

[0063] (6) フィルム剥がし

恒温槽から養生容器を取り出して室温で放冷させた後、養生後のサンプルを取り出して、フィルムを剥がす。

[0064] (7) 疎水化1（塩酸浸漬工程）

ゲルシートを塩酸（4～12規定）に浸漬後、常温23℃で15分以上放置してゲルシートの中に塩酸を取り込む。

[0065] (8) 疎水化2（シロキサン処理工程）

ゲルシートを例えば、シリル化剤であるオクタメチルトリシロキサンとアルコールとして2-プロパノール（IPA）の混合液に浸漬させて、55℃の恒温槽に入れて2時間反応させる。トリメチルシロキサン結合が形成され始めると、ゲルシートから塩酸水が排出され、2液分離する（上層にシロキサン、下層に塩酸水、2-プロパノール）。

[0066] （9）乾燥

ゲルシートを150℃の恒温槽に移して2時間乾燥させる。

[0067] 以上、図6に従って、断熱材103bを製造する場合の一例を示したが、これに限定されるものではない。

実施例

[0068] 以下、本実施の形態を実施例に基づいて説明する。但し、本実施の形態は、下記実施例に限定されるものではない。すべての反応は、大気下のもとで行われた。

[0069] <評価>

尚、実施例では、不織布繊維119の目付（単位面積あたりの不織布繊維119の重量[g/m²]）、もしくは厚みを変化させて断熱材103bを作製し、断熱材103bの熱伝導率、厚みを測定した。

[0070] 断熱材103bの熱伝導率測定には、熱流計HFM 436 Lambda（NETZCH製）とTIM tester（Analysis Tech製）を用いた。

[0071] 厚み測定には、デジマチックインジケータ H0530（ミットヨ製）を用いた。測定圧力は7.4 kPaとした。測定箇所は、断熱材103bの10枚に対し、各々面内15点を測定した（合計150点）。

[0072] 接炎の評価をした。断熱材に炎を直接接触させ燃えるか評価した。

[0073] 各実施例、比較例の詳細の条件は以下で説明する。また、結果と条件を、表1に示す。

[0074]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
不織布繊維119の材質	酸化アクリル	酸化アクリル	炭素繊維80%+PET20%	炭素繊維80%+PVA20%	PET	酸化アクリル	酸化アクリル	酸化アクリル	酸化アクリル	炭素繊維80%+PVA20%
不織布繊維119の限界酸素指数	40	40	68	68	18	40	40	40	40	68
不織布繊維119の目付[g/m ²]	53	20	30	10	105	53	53	53	53	10
不織布繊維119の厚み[mm]	0.241	0.108	0.45	0.13	0.902	0.193	0.218	0.219	0.241	0.13
シリカキセロゲル104の充填率[wt%]	42.2	66.9	67.1	69.6	63.1	49.2	47.8	46.4	0	0
断熱材103bの厚み[mm]	0.305	0.246	0.503	0.2	1.05	0.656	0.501	0.538	0.241	0.13
最大不織布繊維119の径[μm]	15	15	9	10	16	35	32	31	15	10
断熱材103bの熱伝導率[W/mK]	0.022	0.018	0.019	0.021	0.019	26.26	25.85	26.63	0.042	0.034
断熱材103bの熱伝導率評価	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
断熱材103bの接炎評価(燃えないこと)	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
断熱材103bの総合評価	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

[0075] <合格基準>

断熱材の熱伝導率は0.024W/mK以下で、尚且つ接炎しても燃えないことを合格とする。しかし、双方を満足する条件を総合評価として合格とした。

[0076] 静止空気の常温における熱伝導率は0.026W/mK程度といわれている。そのため、効果的に熱の流れを絶つためには、断熱材103bの熱伝導率を静止空気より小さい熱伝導率とする必要がある。

[0077] したがって、断熱材103bの熱伝導率の合格基準は、静止空気の熱伝導率よりも約10%低い0.024W/mK以下とした。0.024W/mKより大きいと、静止空気の熱伝導率とあまり変わらないため、空気断熱に対する優位性が損なわれる。

[0078] 接炎では、数秒間で、燃えると不合格、燃えないと合格とした。

[0079] <全体>

実施例1～4、比較例1～4は、図1Aおよび図1Bに示す断熱材103b(複合層102とシリカキセロゲル層101と)から構成されている。比

較例 5, 6 は不織布繊維 119 のみである。

[0080] 比較例 1 は、不織布繊維 119 がポリエステルから構成される断熱材である。比較例 2～4 は、不織布繊維 119 として難燃性の酸化アクリルを用いているが、繊維径が $30\mu\text{m}$ より大きいものを評価している。比較例 5、6 はシリカキセロゲル 104 を含有しない難燃性不織布のみの評価結果を示している。以下濃度は、重量％である。

[0081] <実施例 1>

高モル珪酸水溶液（東曹産業株式会社、 SiO_2 濃度 14%）に、触媒として濃塩酸を 1.4 重量部添加、攪拌し、ゾル溶液を調合した。次いで、不織布繊維 119（材質；酸化アクリル、厚み 0.241mm 、目付 53g/m^2 ）にゾル溶液を注ぐことでゾル溶液を不織布に含浸させた。ゾル溶液を含浸させた不織布を PP フィルム（厚み $50\mu\text{m} \times 2$ 枚）に挟み、室温 23°C で 20 分放置してゾルをゲル化させた。ゲル化を確認後、ギャップを 0.3mm （フィルム厚込み）に設定した 2 軸ロールにフィルムごと含浸不織布を通して、不織布から余分なゲルを絞りだして厚み 0.30mm 狙いで規制した。

[0082] 次いで、容器にフィルム付きの状態を上記ゲルシートを入れて、温度 85°C 、湿度 85% 設定の恒温恒湿槽に 3 時間入れることで、シリカ粒子を成長（シラノールの脱水縮合反応）させて多孔質構造を形成させた。恒温槽から養生容器を取り出して室温で放冷させた後、養生後のサンプルを取り出して、フィルムを剥がした。

[0083] 次に、ゲルシートを塩酸 6 規定に浸漬後、常温 23°C で 60 分放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた。次いで、ゲルシートを、シリル化剤であるオクタメチルトリシロキサンと 2-プロパノール（IPA）の混合液に浸漬させて、 55°C の恒温槽に入れて 2 時間反応させた。トリメチルシロキサン結合が形成され始めると、ゲルシートから塩酸水が排出され、2 液分離した状態となった（上層にシロキサン、下層に塩酸水、2-プロパノール）。ゲルシートを 150°C 設定の恒温槽に移して大気雰囲気下 2 時間乾燥させる

ことでシートを得た。

[0084] その結果、平均厚み0.305 mm、熱伝導率0.022 W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は42.2 wt %であった。図7は実施例1で作製した断熱材に接炎したときの様子だが、全く燃えないことが分かった。

[0085] 図9は、実施例1および比較例2で作製した難燃性断熱材（酸化アクリルを材質とする不織布繊維119とシリカキセロゲル104の複合体）の走査型電子顕微鏡の観察画像である。実施例1は塩酸濃度6規定で処理した繊維、比較例2では塩酸濃度12規定で処理した繊維である。実施例1で作製した断熱材の断面構造（150倍）は、ヘアピンループ構造を有しており、繊維1本1本は独立しており、繊維径は15 μmであった。

[0086] <実施例2>

不織布繊維119の仕様を平均厚み0.108 mm、目付20 g/m²に変え、それに伴い、原料の使用量を1/2に変えた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

[0087] その結果、平均厚み0.246 mm、熱伝導率0.0180 W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は66.9 wt %であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかった。

[0088] <実施例3>

不織布繊維119として、PETを20%含み炭素繊維を80%、平均厚み0.450 mm、目付30 g/m²に変え、それに伴い、原料の使用量を2倍に変えた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。炭素繊維は繊維同士の絡み合いがなく非常に解けやすいため、不織布基材として自立したものを得るために、本発明では、バインダとしてPETを20%添加した炭素繊維基材を用いた。

[0089] その結果、平均厚み0.503 mm、熱伝導率0.019 W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は67.1

w t %であった。実施例 1 同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかった。

[0090] <実施例 4>

不織布繊維 1 1 9 として、P V A を 2 0 % 含み炭素繊維が 8 0 %、平均厚み 0. 1 3 0 m m、目付 1 0 g / m² に変え、それに伴い、原料の使用量を 1 / 2 に変えた以外は、実施例 1 と同様のプロセス条件にてシートを作製した。炭素繊維は繊維同士の絡み合いがなく非常に解けやすいため、不織布基材として自立したものを得るために、本発明では、バインダとして P V A を 2 0 % 添加した炭素繊維基材を用いた。

[0091] その結果、平均厚み 0. 2 0 0 m m、熱伝導率 0. 0 1 7 W / m K の断熱材 1 0 3 b を得た。このときのシリカセロゲル 1 0 4 の充填率は 6 9. 6 w t % であった。実施例 1 同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかった。

[0092] <比較例 1>

不織布繊維 1 1 9 を P E T (厚み 0. 9 0 2 m m、目付 1 0 5 g / m²) に変えた以外は、実施例 1 と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

[0093] その結果、平均厚み 1. 0 5 m m、熱伝導率 0. 0 1 8 9 W / m K の断熱材を得た。このときのシリカセロゲル 1 0 4 の充填率は 6 3. 1 w t % であった。図 8 は比較例 1 で作製した断熱材に接炎したときの様子だが、容易に燃えてしまうことが分かった。

[0094] <比較例 2>

ゲルシートを塩酸 1 2 規定に浸漬後、常温 2 3 °C で 7 2 時間放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた以外は、実施例 1 と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

[0095] その結果、平均厚み 0. 6 5 6 m m、熱伝導率 0. 0 2 6 2 6 W / m K の断熱材 1 0 3 b を得た。このときのシリカセロゲル 1 0 4 の充填率は 4 9. 2 w t % であった。

[0096] <比較例 3>

ゲルシートを塩酸 1 2 規定に浸漬後、常温 2 3 °C で 2 4 時間放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた以外は、実施例 1 と同様のプロセス条件に

てシートを作製した。

[0097] その結果、平均厚み0.501mm、熱伝導率0.02585W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は47.8wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかったものの、熱伝導率0.024W/mK以下の基準を満たしていなかった。比較例3の断熱材の断面構造を観察した結果、繊維同士が融着して2本鎖を形成している部分が散見された。この2本鎖の最大繊維径は30μmよりも大きかった。

[0098] <比較例4>

ゲルシートを塩酸12規定に浸漬後、常温23℃で60分放置してゲルシートの中に塩酸を取り込ませた以外は、実施例1と同様のプロセス条件にてシートを作製した。

[0099] その結果、平均厚み0.538mm、熱伝導率0.02663W/mKの断熱材103bを得た。このときのシリカキセロゲル104の充填率は46.4wt%であった。実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかったものの、熱伝導率0.024W/mK以下の基準を満たしていなかった。断熱材の断面構造を観察した結果、繊維同士が融着して2本となり、繊維径が太くなっている部分が散見された。

[0100] <比較例5>

厚み0.241mm、目付53g/m²、材質が酸化アクリルである不織布繊維119に、シリカキセロゲル104を複合化させることなく、熱伝導率を測定した結果、0.042W/mKであった。

[0101] <比較例6>

不織布繊維119として、ポリエステル20%を含み、炭素繊維が80%、平均厚み0.130mm、目付10g/m²に変え、シリカキセロゲル104を複合化させることなく、熱伝導率を測定した結果、0.034W/mKであった。

[0102] <結果>

(1) 実施例1と比較例2との比較

図9は、実施例1および比較例2で作製した断熱材（酸化アクリルを材質とする不織布繊維119とシリカキセロゲル104の複合体）の走査型電子顕微鏡の観察画像である。実施例1では、塩酸濃度6規定で処理した繊維、比較例2では塩酸濃度12規定で処理した繊維である。比較例2は、実施例1同様に、断熱材に接炎しても全く燃えなかったものの、熱伝導率 0.024 W/mK 以下の基準を満たしていなかった。比較例2の断熱材の断面構造を観察した結果、図9のSEM画像（倍率1000倍）でわかるように、繊維同士が融着して2本となり、繊維径が太くなっている部分が散見された。この融着部分の繊維径は $35\text{ }\mu\text{m}$ であった。このことより、ゲルシートを12規定の塩酸に浸漬させることにより、酸化アクリル繊維表面が酸化され、繊維同士の融解と接着が起こっているものと推測された。また、繊維同士が融着して太くなることで、熱伝達経路が増えて熱伝導率が悪化したものと考えられる。

[0103] (2) 全体

実施例1～4では、熱伝導率が $0.018\sim 0.022\text{ W/mK}$ と非常に低く、尚且つ接炎しても燃えないことが分かった。図10はシリカキセロゲル104の充填率（重量％）と断熱材の熱伝導率の関係を示したものである。シリカキセロゲル104の充填率と熱伝導率に相関がみられ、シリカキセロゲル104の充填率は30重量％以上必要であることが、熱伝導率 0.024 W/mK 以下を満足するための好ましい条件であることが分かった（図10）。

[0104] 一方、断熱材の強度という観点では、シリカキセロゲル104の充填率80％より高くなると、不織布繊維119による効果的な補強がなされないシリカキセロゲル層101が部分的に形成されてしまうため、シリカキセロゲル104の破壊ないしは脱落が起こりやすくなるというデメリットが生じる。表2に、シリカキセロゲル104の充填率と、熱伝導率、ゲル脱離量との関係をまとめた。シリカキセロゲル104の充填率30重量％と80重量％

とに臨界的意義がある。

[0105] [表2]

キセロゲル含有量 (重量%)	40未満	40以上 70以下	70より 多い
熱伝導率	高い	中	低い
ゲル脱落量	少ない	中	多い

[0106] このように、熱伝導率だけでなく、強度という観点も鑑みて、これらを両立するシリカキセロゲル104の充填率の適性範囲を定義すると、30重量%以上、80重量%以下が好ましい。

[0107] 図11は断熱材を構成する不織布繊維119の最大繊維径と断熱材の熱伝導率の関係を示したものである。最大繊維径と熱伝導率には、相関がみられ、実施例1、2と同じ酸化アクリル基材を用いたとしても、繊維径が30 μ mよりも大きい場合、熱伝達経路が多く形成されることにより熱伝導率が悪化することが分かった(図11)。繊維径は30 μ m以下が好ましい。

[0108] 以上より、高い断熱性と難燃性を両立するためには、不織布繊維119の繊維径が30 μ m以下、シリカキセロゲル104の充填率が30重量%以上、80重量%以下が好ましい。

[0109] (実施の形態2)

また、別の断熱材107を、図12Aの断面図で示す。断熱材107は、不織布繊維119を含み、シリカキセロゲル104を含まない不織布繊維層106と、その両表面のシリカキセロゲル104が無機バインダで結着された無機バインダ層105との3層構造体である。記載しない事項は、実施の形態1と同様である。シリカキセロゲル104と不織布繊維119とが直接接触していないが、同じ断熱材107中にあり、実施の形態1と同様の効果

がある。

[0110] この構造にすると、実施の形態 1 の断熱材 103b より製造が容易である。不織布繊維 119 に無機バインダとシリカキセロゲル 104 の混合物を塗布するだけでよい。また、この構造では、シリカキセロゲル 104 と不織布繊維 119 とを分離したので、不織布繊維 119 とシリカキセロゲル 104 との関係が自由に設定できる。

[0111] 断熱材 107 の厚み、成分、シリカキセロゲル 104 濃度などは、断熱材 103b と同様である。

[0112] <断熱材 107 の製造方法>

記載しない事項は、実施の形態 1 の上記断熱材 103b の製造方法と同じである。

[0113] 断熱材 107 の製造方法の概略を図 12B に示す。シリカキセロゲル 104 のような多孔質粉末を含む低密度粉末材料と、無機バインダとを混合し、難燃性不織布繊維 119 に塗布、乾燥させることで断熱材 107 を得る。無機バインダとは、低密度粉末材料と不織布繊維 119 を結合させる結着剤であり、一般に主成分、硬化剤、充填剤から構成されるが、公知の無機バインダを用いることができる。

[0114] その混合物を不織布繊維 119 の両面に所定の厚みになるように塗布し、乾燥させる。このことで断熱材 107 を作製することができる。シリカキセロゲル 104 は熱伝導率が $0.010 \sim 0.015 \text{ W/mK}$ 、尚且つ、平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが好ましい。この時、不織布繊維 119 の両面に同時に塗布させてもよいし、片面ずつ順番に塗布、乾燥させて作製してもよいが、これに限定されるものではない。不織布繊維 119、シリカキセロゲル 104 は実施の形態 1 と同じである。その他、記載しない事項は実施の形態 1 と同様である。

[0115] (全体として)

実施の形態 1 と 2 とは組み合わせることができる。

[0116] シリカキセロゲル 104 と不織布繊維 119 とは同じ層に位置する必要は

なく、同じ断熱材内に存在すればよい。

[0117] 本願の発明の断熱材は、各種機器において、保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、配置するのが好ましい。

[0118] なお、%表示で、特に記載がないものは、重量%を示す。

産業上の利用可能性

[0119] 本実施の形態の断熱材は、電子機器、車載機器、産業機器内の狭いスペースにおいても十分に断熱効果を発揮し得ることから広く利用される。情報機器、携帯機器、ディスプレイ、電装品など、熱に関わる全ての製品へ応用される。

符号の説明

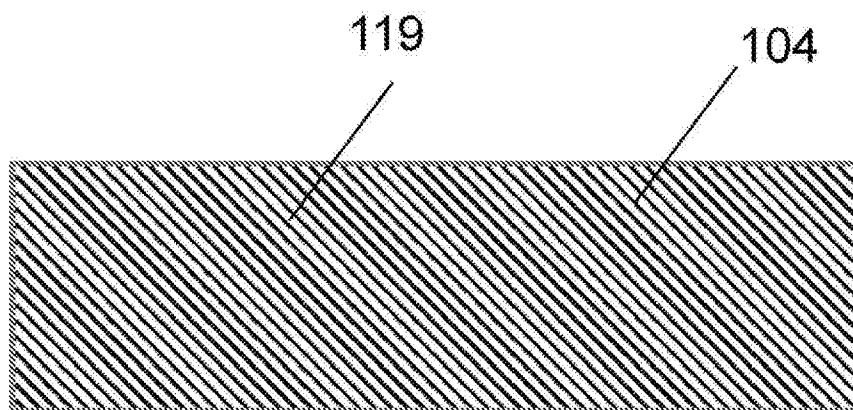
- [0120] 101 シリカキセロゲル層
102 複合層
103 a, 103 b 断熱材
104 シリカキセロゲル
105 無機バインダ層
106 不織布繊維層
107 断熱材
108 シリカ1次粒子
109 シリカ2次粒子
110 細孔
111 シリカキセロゲルの微細構造
112 ポリアクリロニトリル (PAN)
113 酸化アクリル
114 酸化アクリル
115 炭素繊維
116 黒鉛繊維
117 カルボキシル基

- 1 1 9 不織布繊維
- 1 2 0 ヘアピンループ構造
- 1 2 1 シュードノット構造

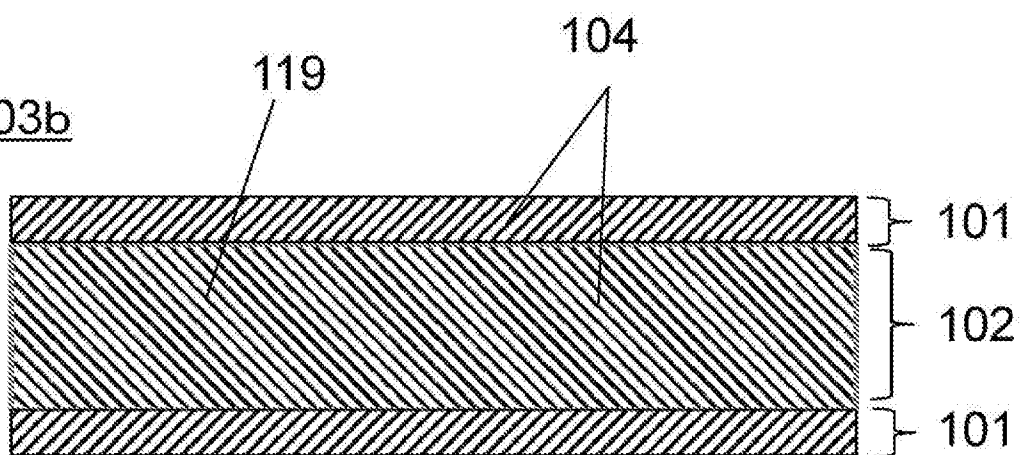
請求の範囲

- [請求項1] シリカキセロゲルと、
300℃以上の温度で大気中の酸素と反応して二酸化炭素を発生できる不織布繊維と、
を含む断熱材。
- [請求項2] 前記不織布繊維は、酸化アクリルである請求項1記載の断熱材。
- [請求項3] 前記不織布繊維は、炭素繊維、または、黒鉛繊維である請求項1記載の断熱材。
- [請求項4] 前記シリカキセロゲルを30～80重量%含む請求項1に記載の断熱材。
- [請求項5] 前記不織布繊維は、直径1～30μmの繊維からなる請求項1に記載の断熱材。
- [請求項6] 前記不織布繊維は、その表面がカルボキシル基で変性されている請求項1に記載の断熱材。
- [請求項7] 前記不織布繊維は、曲状部を有する請求項1に記載の断熱材。
- [請求項8] 前記シリカキセロゲルは、300℃以上で可燃性ガスを発生する有機修飾シリカキセロゲルである請求項1に記載の断熱材。
- [請求項9] 前記不織布繊維と前記シリカキセロゲルとを含む複合層と、
前記複合層に積層され、前記不織布繊維を含まず、前記シリカキセロゲルを含むシリカキセロゲル層と、
を含む請求項1に記載の断熱材。
- [請求項10] シリカキセロゲルを含まず、前記不織布繊維を含む不織布繊維層と、
前記不織布繊維層の片面もしくは両面に無機バインダを介して前記シリカキセロゲルを結着された無機バインダ層と、
を有する請求項1に記載の断熱材。
- [請求項11] 保温または保冷構造体の一部として、あるいは、発熱を伴う部品と筐体との間に、請求項1に記載の断熱材を配置した機器。

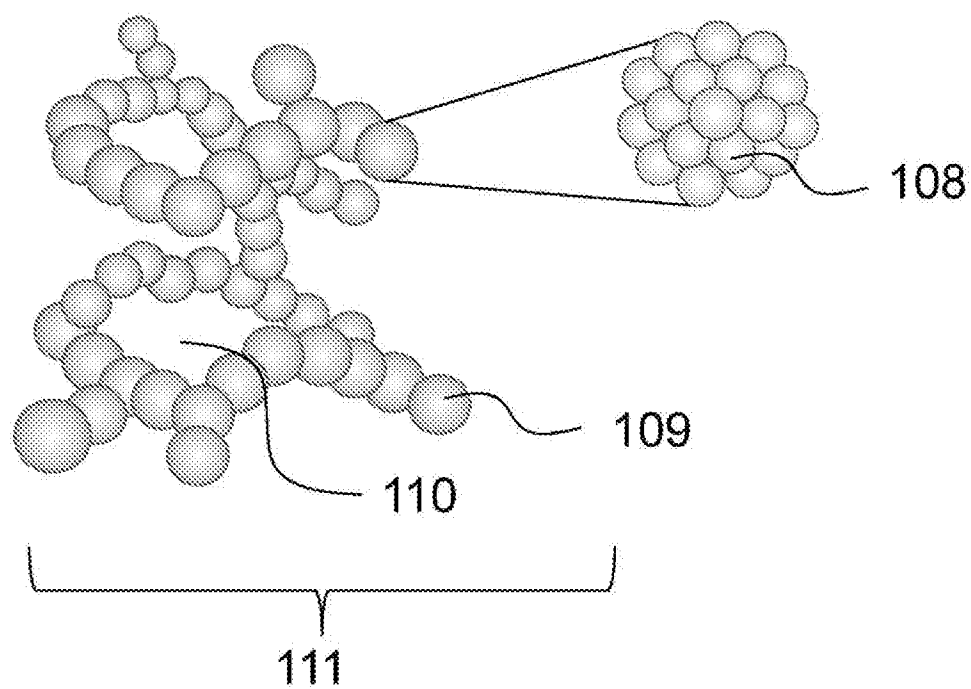
[図1A]

103a

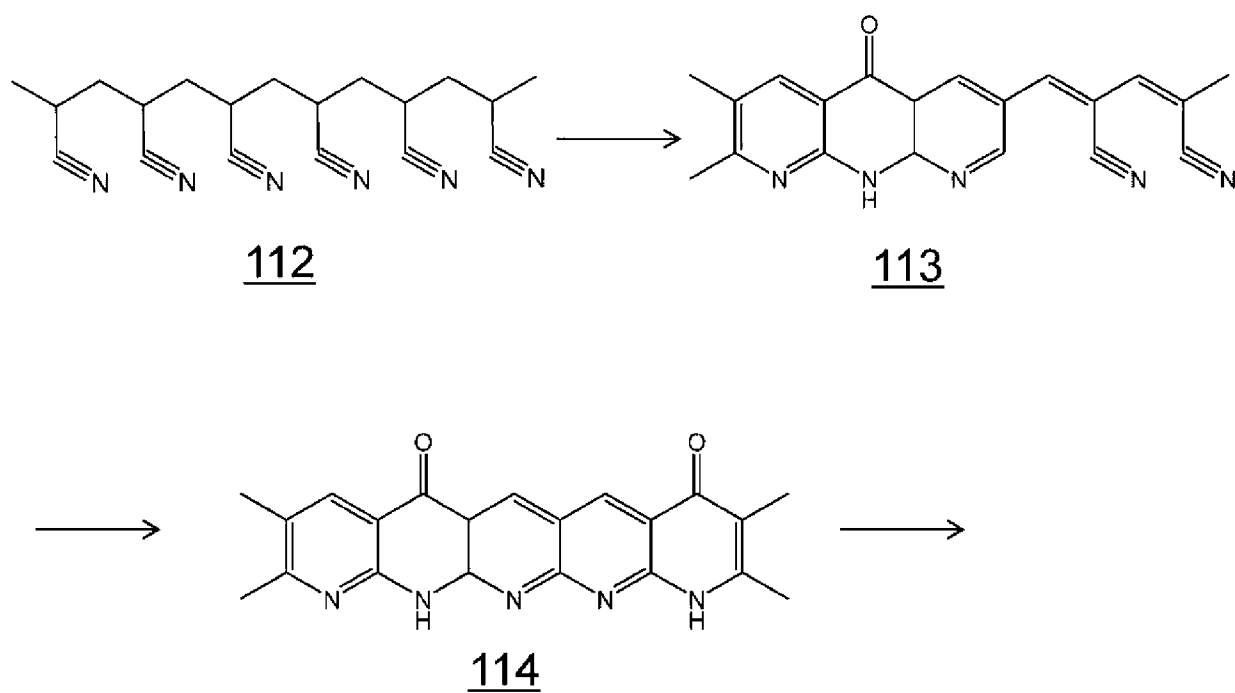
[図1B]

103b

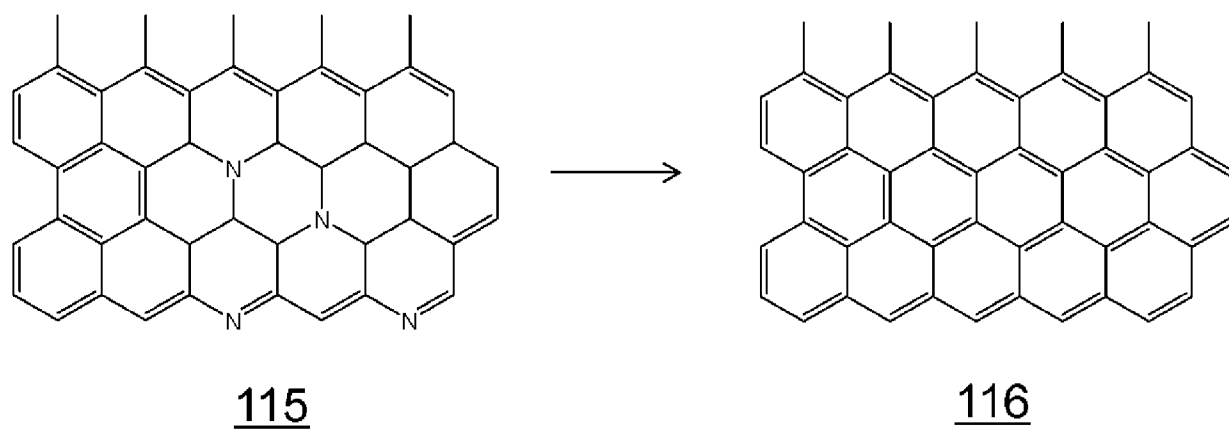
[図2]



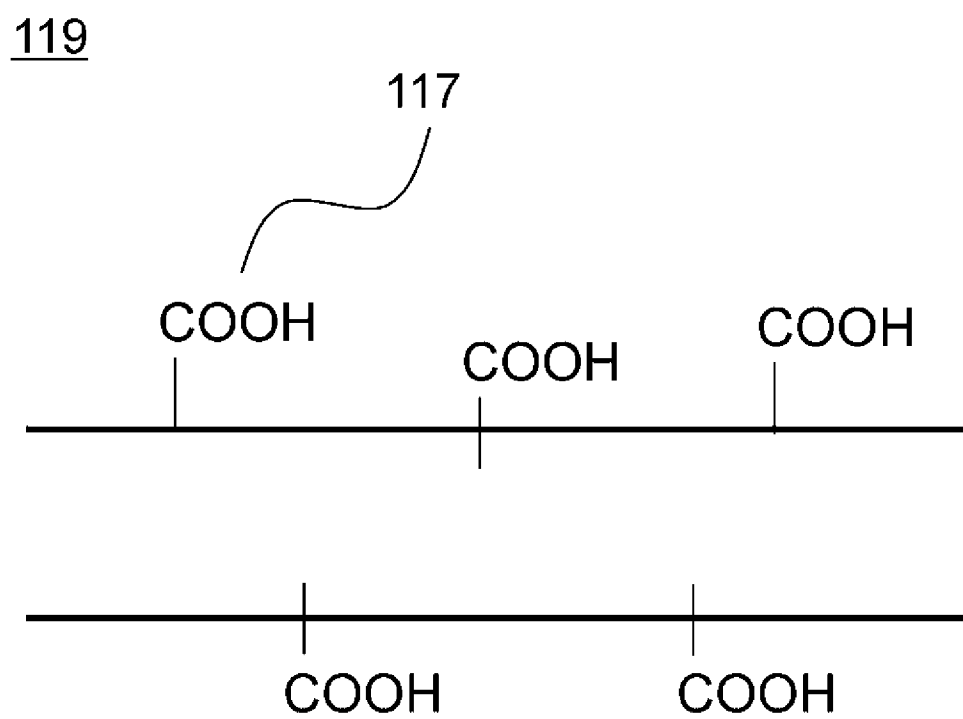
[図3A]



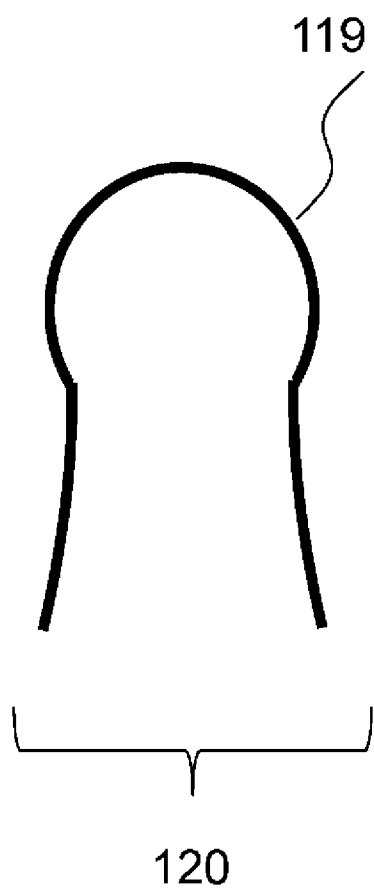
[図3B]



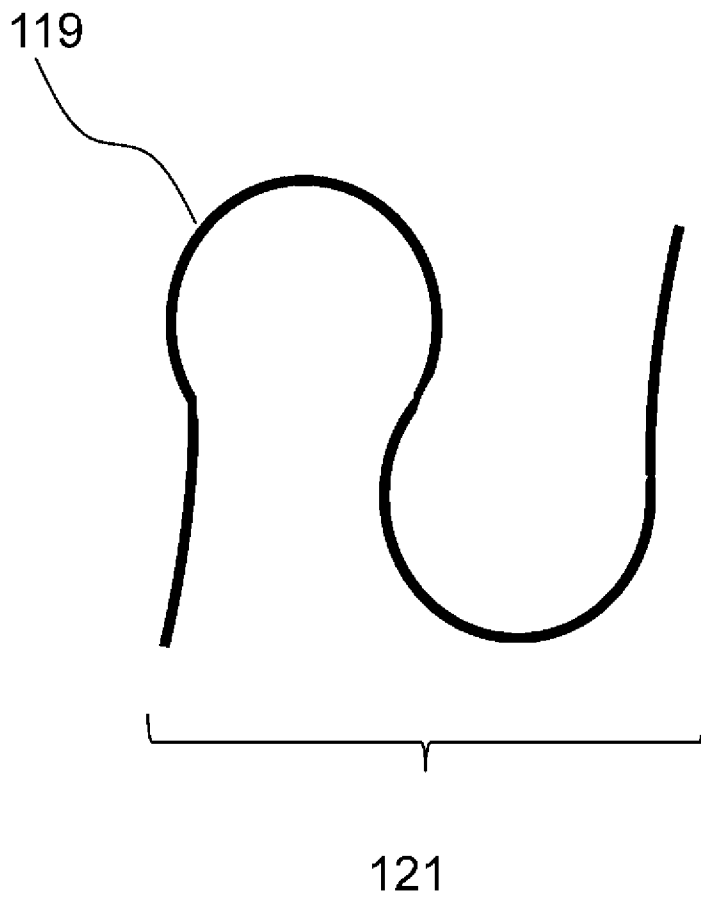
[図4]



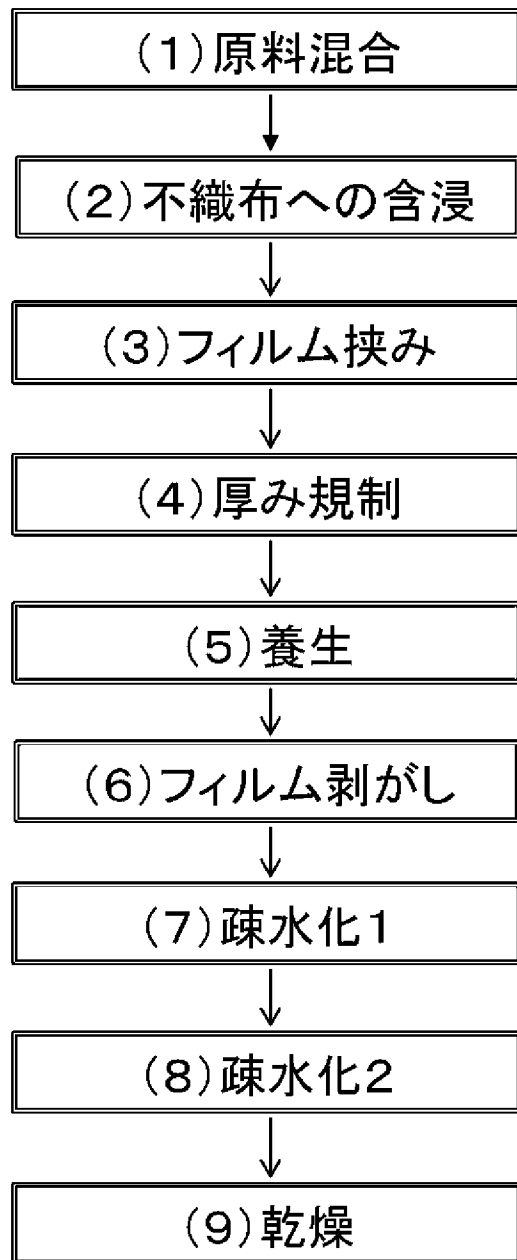
[図5A]



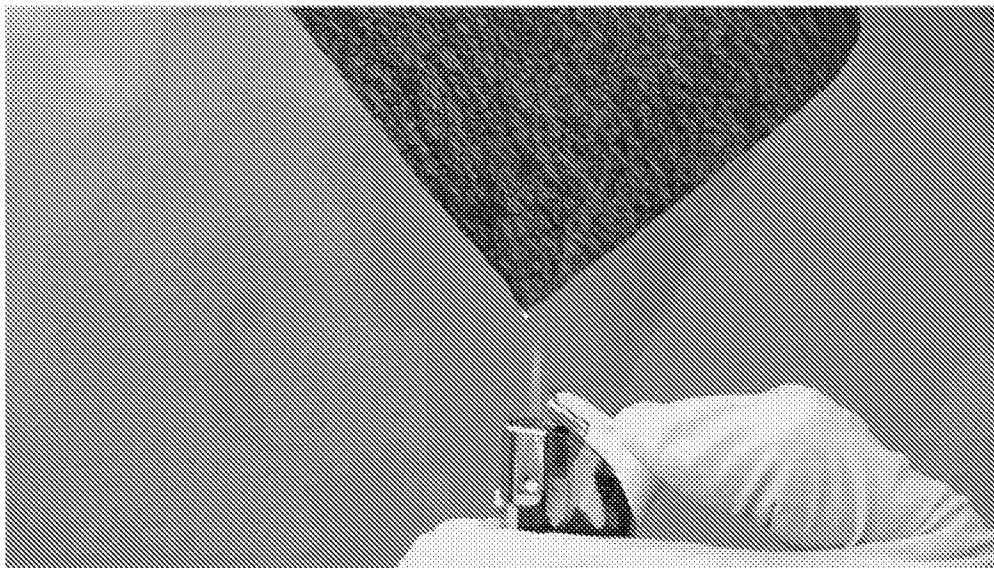
[図5B]



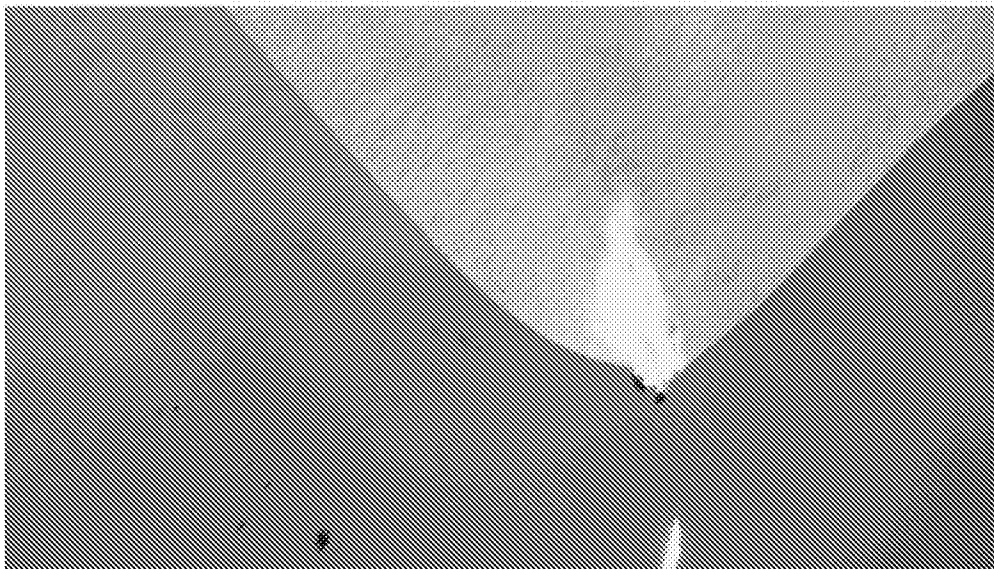
[図6]



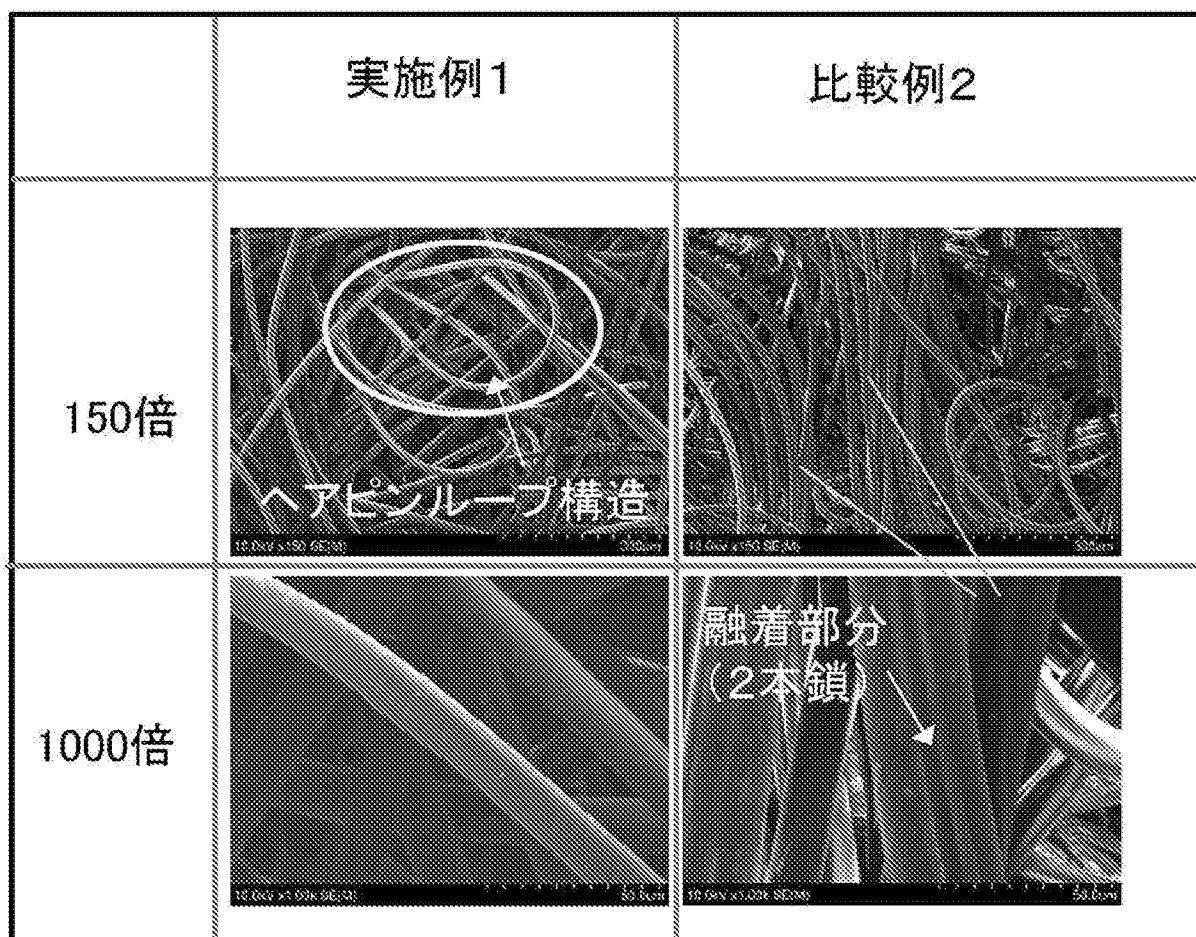
[図7]



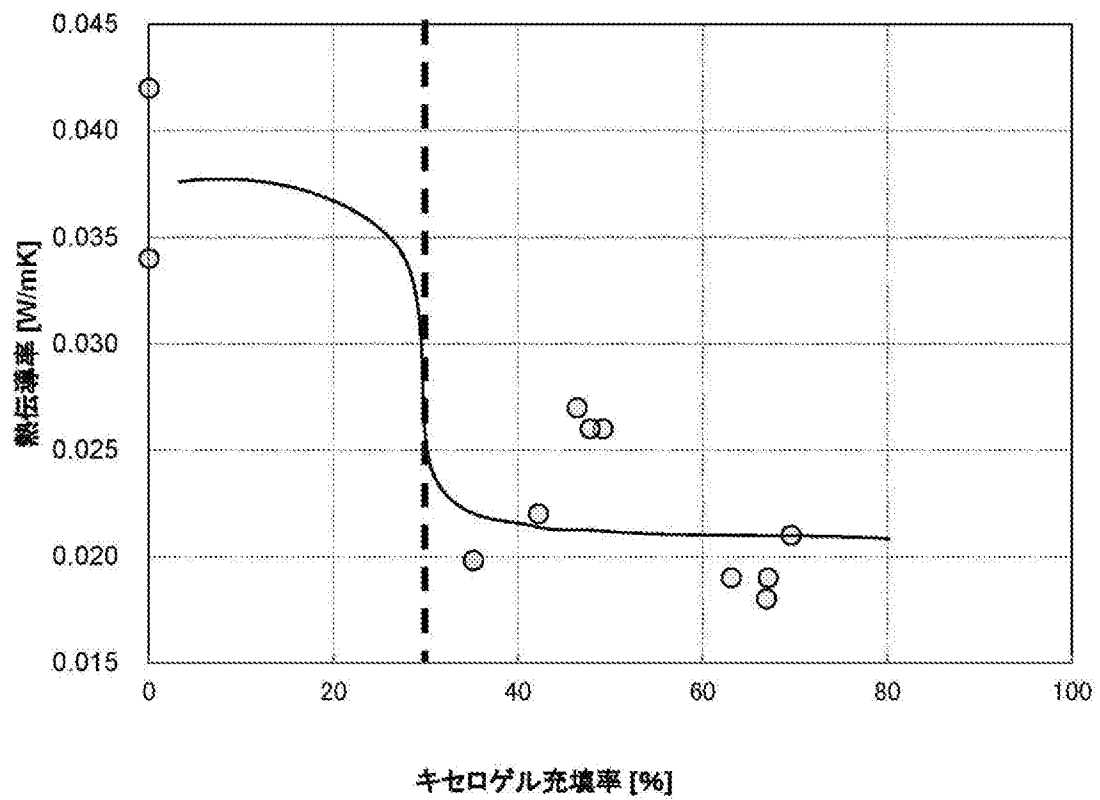
[図8]



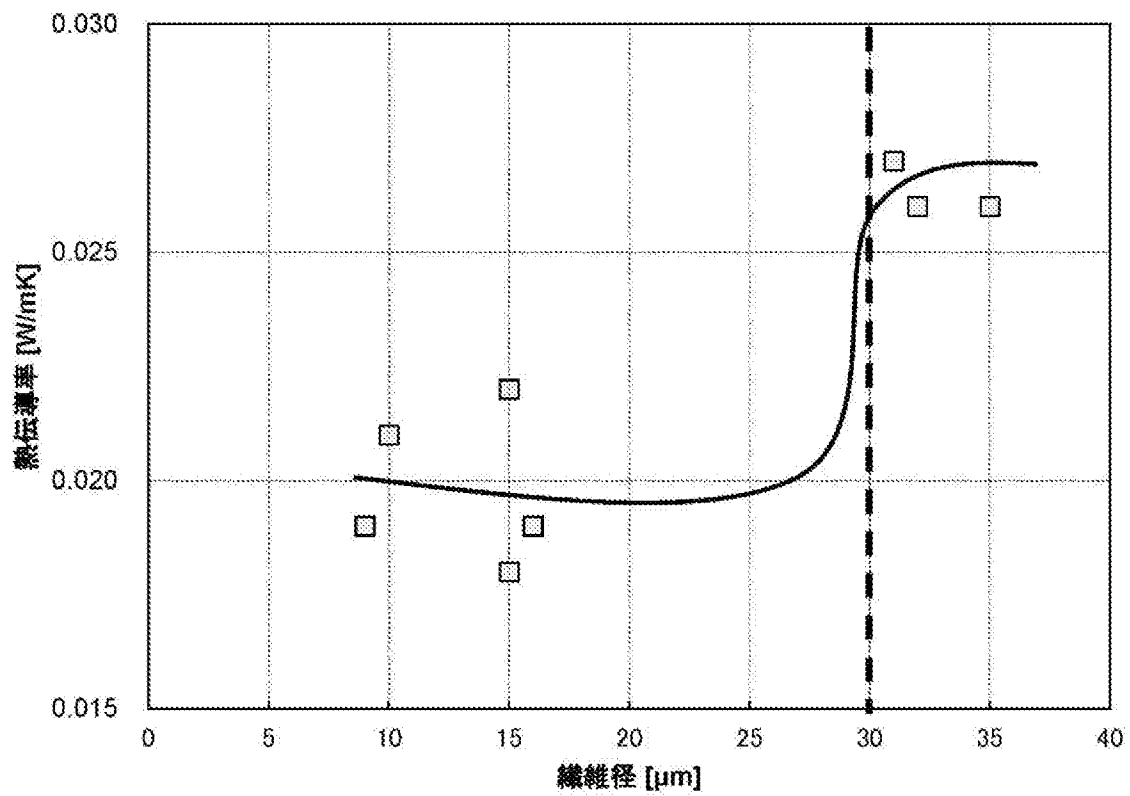
[図9]



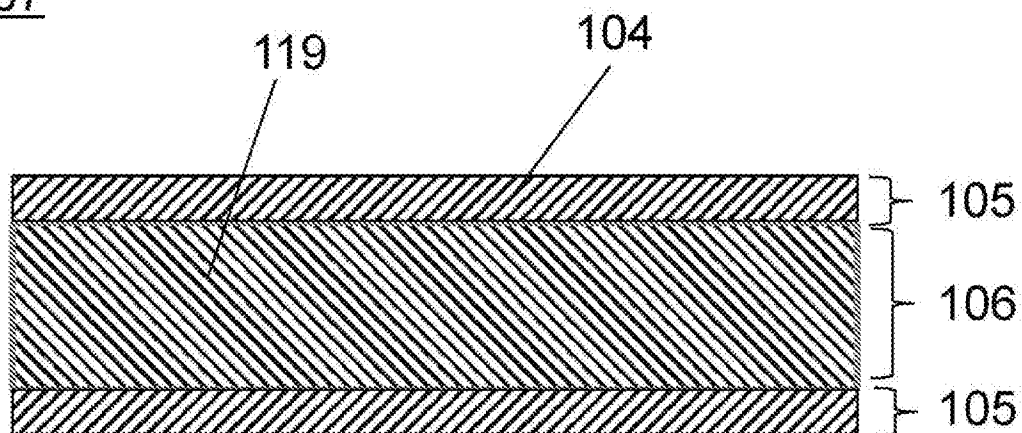
[図10]



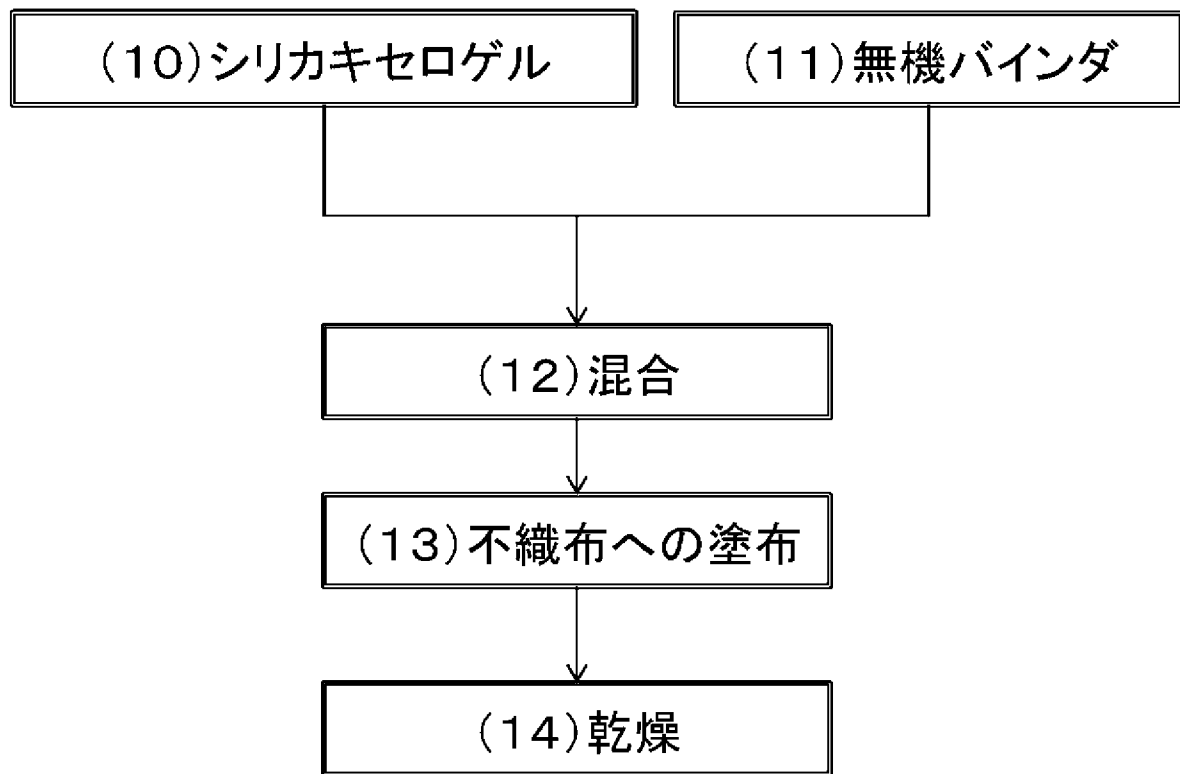
[図11]



[図12A]

107

[図12B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L59/02(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, C01B33/16(2006.01)i, D04H1/413(2012.01)i, F25D23/06(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)

F16L59/02, B32B5/28, C01B33/16, D04H1/413, F25D23/06

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
<u>X</u> Y	JP 2011-136859 A (Asahi Fiber Glass Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), entire text (Family: none)	<u>1, 3-6, 8</u> 2, 7, 9-11
Y	JP 2014-529519 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 13 November 2014 (13.11.2014), paragraph [0047] & US 2015/0053086 A1 paragraph [0054] & WO 2013/025827 A1 & EP 2744649 A1 & CN 104159734 A	2

☒ 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
06 September 2017 (06.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

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/JP2017/022303

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 2009-275857 A (Nichias Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraph [0040]; fig. 4 (Family: none)	7
Y	JP 2014-035042 A (Panasonic Corp.), 24 February 2014 (24.02.2014), claims 1 to 2; paragraphs [0014] to [0048]; fig. 1 to 4 (Family: none)	9-10
Y	WO 2014/132652 A1 (Panasonic Intellectual Property Management Co., Ltd.), 04 September 2014 (04.09.2014), paragraphs [0020] to [0095]; fig. 1 to 5C & JP 14-132652 A1 & US 2016/0003404 A1 paragraphs [0034] to [0108]; fig. 1 to 5c & EP 2963325 A1 & CN 105008786 A	10
Y	JP 2004-340420 A (Toshiba Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), paragraphs [0009] to [0034]; fig. 1 to 4 (Family: none)	11
A	JP 2012-211697 A (Nichias Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), paragraphs [0010] to [0059]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-11
A	JP 2009-299893 A (Nichias Corp.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraphs [0016] to [0171]; fig. 1 to 16 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F16L59/02(2006.01)i, B32B5/28(2006.01)i, C01B33/16(2006.01)i, D04H1/413(2012.01)i, F25D23/06(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. F16L59/02, B32B5/28, C01B33/16, D04H1/413, F25D23/06

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2011-136859 A (旭ファイバーグラス株式会社) 2011.07.14, 全文。	1, 3-6,
Y	(ファミリーなし)	8
		2, 7,
		9-11
Y	JP 2014-529519 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2014.11.13, 【0047】。 & US 2015/0053086 A1, [0054] & WO 2013/025827 A1	2

☑ 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

06.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

杉山 豊博

3 L

9038

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
	& EP 2744649 A1 & CN 104159734 A	
Y	JP 2009-275857 A (ニチアス株式会社) 2009. 11. 26, 【0040】、 図4。 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2014-035042 A (パナソニック株式会社) 2014. 02. 24, 請求項1 - 2、【0014】 - 【0048】、図1 - 4。 (ファミリーなし)	9 - 10
Y	WO 2014/132652 A1 (パナソニック IP マネジメント株式会社) 2014. 09. 04, 【0020】 - 【0095】、図1 - 図5C。 & JP 14-132652 A1 & US 2016/0003404 A1, [0034]-[0108], FIG. 1-FIG. 5c & EP 2963325 A1 & CN 105008786 A	10
Y	JP 2004-340420 A (株式会社東芝) 2004. 12. 02, 【0009】 - 【0 034】、図1 - 図4。 (ファミリーなし)	11
A	JP 2012-211697 A (ニチアス株式会社) 2012. 11. 01, 【0010】 - 【0059】、図1 - 図8。 (ファミリーなし)	1 - 11
A	JP 2009-299893 A (ニチアス株式会社) 2009. 12. 24, 【0016】 - 【0171】、図1 - 図16。 (ファミリーなし)	1 - 11