

(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  
2013年12月27日(27.12.2013)

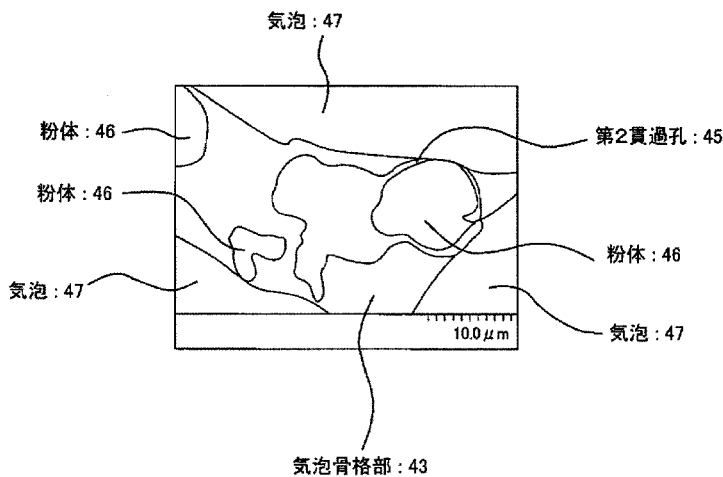


(10) 国際公開番号  
WO 2013/190846 A1

- (51) 国際特許分類:  
F25D 23/08 (2006.01) F25D 23/06 (2006.01)  
F16L 59/06 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/003874
  - (22) 国際出願日: 2013年6月20日(20.06.2013)
  - (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 2012-138697 2012年6月20日(20.06.2012) JP  
特願 2012-280664 2012年12月25日(25.12.2012) JP
  - (71) 出願人: パナソニック株式会社 (PANASONIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
  - (72) 発明者: 上門 一登 (UEKADO, Kazutaka). 平井剛樹 (HIRAI, Tsuyoki).
  - (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 Hyogo (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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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))  
— 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

(54) Title: INSULATING WALL, INSULATING CASING, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 断熱壁、ならびに断熱筐体およびその製造方法



(57) Abstract: An insulating casing (21) comprising a wall body and an open-cell foamed resin body (4) made of a thermosetting resin filled by integrated foaming into an insulating space formed by the wall body; the open-cell foamed resin body including a plurality of cells (47), a cell membrane (42), a cell skeletal section (43), a first through-hole (44) formed so as to pass through the cell membrane, and a second through-hole (45) formed so as to pass through the cell skeletal section; and the plurality of cells being communicated by the first through-hole and the second through-hole.

(57) 要約: 断熱筐体(21)は、壁体と、前記壁体により形成された断熱用空間に一体発泡により充填された熱硬化性樹脂の連続気泡樹脂体(4)と、を備え、前記連続気泡樹脂体は、複数の気泡(47)と、気泡膜部(42)と、気泡骨格部(43)と、前記気泡膜部を貫通するように形成された第1貫通孔(44)と、前記気泡骨格部を貫通するように形成された第2貫通孔(45)と、を含み、前記複数の気泡が前記第1貫通孔および前記第2貫通孔により連通している。

- 43 Cell skeletal section
- 45 Second through-hole
- 46 Powder
- 47 Cell



WO 2013/190846 A1

## 明 細 書

発明の名称：断熱壁、ならびに断熱筐体およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、断熱壁、ならびに断熱筐体およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、地球環境問題である温暖化の対策として省エネルギー化を推進する動きが活発している。たとえば、冷蔵庫や自動販売機などの様々な保冷保温機器では、その本体を成す断熱箱体の外箱と内箱との間の断熱用空間に「独立気泡ウレタンフォーム (urethane foam)」を充填発泡させる形態をとっていた。しかし、省エネルギー化の観点により、この形態から、該断熱用空間に「真空断熱材」を配設した上で「独立気泡ウレタンフォーム」を充填発泡させる形態へと移行している。この真空断熱材は、袋状に加工したガスバリア (gas barrier) 性の外被材内にグラスウール (glass wool) などから成る芯材を減圧密封したものである。さらに、真空断熱材には、吸着材を芯材と併せて減圧密封したものもある。真空断熱材は、硬質ウレタンフォームと比べると約20倍の断熱性能を有している。このため、真空断熱材は、その厚さを薄くしても十分な断熱性能が得られるという優れた特性を有している。したがって、真空断熱材は、断熱箱体の薄型化によって断熱箱体内の容積を大きくしたい顧客要望を満たしている。しかも、真空断熱材は、断熱性能の向上による省エネルギー化を図るための有効な手段として注目されている。

[0003] ただし、冷蔵庫などの断熱箱体の断熱用空間は一般的に複雑な形状を呈している。このため、真空断熱材の被覆面積、言い換えると、断熱箱体の伝熱総面積に対して真空断熱材の面積が占める割合には限界がある。そこで、特許文献1には、断熱箱体のブロー成形用のエア送入口から「連続気泡ウレタンフォーム」を断熱箱体の断熱用空間に充填発泡した後、該エア送入口に接続した真空排気装置により断熱箱体内を排気して真空にする技術が提案

されている。なお、連続気泡とは、各々の気泡が連通している構造のことをいう。これに対し、独立気泡とは、各々の気泡が独立して非連通である構造のことをいう。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9-119771号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1には、連続気泡ウレタンフォームの構造そのものについて明らかにされていない。さらに、連続気泡ウレタンフォームのスキン層が連続通気性を有することについて開示も示唆もされていない。また、このスキン層の構造については従来どの文献にも記載されていない。

[0006] このため、連続気泡樹脂体の気泡を連通化することによって断熱壁の断熱性低下および変形を抑制するという観点から未だ改善の余地があった。

[0007] 本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、その目的は、従来に比べて断熱性低下および変形を抑制することができる断熱壁、ならびに断熱筐体およびその製造方法を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明のある態様に係る断熱壁は、中空部が断熱用空間である壁体と、前記断熱用空間に一体発泡により充填され、熱硬化性樹脂で構成された連続気泡樹脂体と、を備え、前記連続気泡樹脂体は、複数の気泡と、前記気泡が隣接する箇所形成された気泡膜部と、前記気泡が隣接する箇所に形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部と、前記気泡膜部を貫通するように形成された第1貫通孔と、前記気泡骨格部を貫通するように形成された第2貫通孔と、を含み、前記複数の気泡が前記第1貫通孔および前記第2貫通孔により連通している。

[0009] 本発明によれば、密閉空間内に連続気泡ウレタンフォームを一体発泡により充填した断熱壁において、長期間の使用においても、ウレタン発泡の際の残存ガスによる断熱壁の変形等を防止することができる。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来に比べて断熱性低下および変形を抑制することができる断熱壁、ならびに断熱筐体およびその製造方法を提供することができる。

[0011] 本発明の前記目的、他の目的、特徴、および利点は、添付図面参照の下、以下の好適な実施態様の詳細な説明から明らかにされる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1A]本発明の実施の形態1に係る断熱箱体を備えた冷蔵庫の正面図

[図1B]図1AのA-A線に沿って切断した冷蔵庫の一部を示す部分断面図

[図2A]図1Aに示す連続気泡ウレタンフォームの構造例を模式的に示した図

[図2B]図1Aに示す連続気泡ウレタンフォームにおける対の気泡の間の状態を表した拡大写真

[図2C]図2Bに表した対の気泡の間の構成を説明するための図

[図2D]図2Aに示す連続気泡ウレタンフォームの気泡膜部に第1貫通孔が形成されている状態を表した拡大写真

[図2E]図2Dに表した気泡膜部および第1貫通孔の構成を説明するための図

[図2F]図2Aに示す連続気泡ウレタンフォームの気泡骨格部の状態を表した拡大写真

[図2G]図2Fに表した気泡骨格部の状態を説明するための図

[図2H]図2Fに示す気泡骨格部に第2貫通孔が形成されている状態をさらに詳しく表した拡大写真

[図2I]図2Hに表した気泡骨格部および第2貫通孔の構成を説明するための図

[図3]図1Aに示す冷蔵庫の組立て例を示すフローチャート

[図4]本発明の実施の形態2に係る断熱箱体を備えた冷蔵庫の組立て例を示す

フローチャート

[図5]本発明の実施の形態3に係る断熱箱体を備えた冷蔵庫の正面図

[図6]図5に示す気体吸着デバイスの断面図

[図7]連続気泡ウレタンフォームの性能試験および第1、第2貫通孔の有無の結果を示す図

[図8A]図7の実施例1の気泡骨格部に第2貫通孔が形成されている状態を表した写真

[図8B]図8Aを拡大した写真

[図8C]図7の実施例2の気泡骨格部に第2貫通孔が形成されている状態を表した写真

[図8D]図8Cの写真を拡大した写真

[図8E]図7の比較例1の気泡骨格部および紛体を示す写真

[図8F]図8Eの写真を拡大した写真

[図9]図1Aに示す断熱箱体の一体発泡成形を説明するための断面図

[図10]本発明の実施の形態4に係る断熱箱体の一体発泡成形を説明するための断面図

[図11]本発明のその他の実施の形態に係る断熱壁（断熱箱体）を示す断面図

[図12]本発明のその他の実施の形態に係る断熱箱体を示す断面図

### 発明を実施するための形態

[0013] (本発明の基礎となった知見)

本発明者らは、連続気泡樹脂体の構成およびこの連続気泡樹脂体のスキン層の構成について検討した。この結果、連続気泡樹脂体は、気泡、気泡膜部および気泡骨格部で主に構成されている。この気泡膜部は、隣接する一対の気泡の間に形成される、厚さ寸法が小さな隔壁である。また、気泡骨格部は、隣接する複数の対の気泡の間に形成される、厚さ寸法が気泡膜部より大きな隔壁である。そして、スキン層には、気泡膜部に比べて気泡骨格部の割合が大きい。このため、スキン層も含めて連続気泡樹脂体の連続通気性を確保するためには、従来の技術のような連続気泡樹脂体が気泡を単に有している

というだけでは足りない。つまり、気泡膜部のみならず気泡骨格部も貫通する貫通孔により各気泡を連通することが必要であることを本発明者らは見出した。

[0014] 特に、スキン層では、気泡の空間容積比率が相対的に小さく、気泡骨格部が多い。このため、厚み寸法が大きく、かつ、多数の気泡骨格部を貫通することが困難であるという新規の課題を見出した。

[0015] また、連続気泡樹脂体を断熱箱体と一体的に形成する一体発泡では、断熱箱体が連続気泡樹脂体の表皮材となる。このため、連続気泡樹脂体の形成後に、スキン層における気泡を連通化させる加工を行うことができない。このことから、連続気泡樹脂体を構成する樹脂の生成および発泡と同時に、気泡を連通化させておくことが必須となることも見出した。

[0016] なお、例えば、開放空間において連続気泡ウレタンフォームを発泡する場合にはスキン層は発生しにくい。一方、上記特許文献1のように閉空間の断熱箱体において連続気泡ウレタンフォームを一体発泡により形成する場合、一般的に、断熱箱体内の断熱用空間においてウレタンの生成工程と発泡工程とを同時に行っている。この場合、断熱箱体の近傍に気泡骨格部が多数存在するスキン層が必然的に発生する。これに対し、気泡骨格部を貫通して、隣接する気泡を連通化する方法は、特許文献1には開示されていない。

[0017] このように連通化されていない独立気泡には残存ガスが閉じ込められており、この残存ガスが時間の経過に伴い少しずつ放出される。これにより、断熱用空間が密閉されている断熱箱体では、放出された残存ガスにより断熱箱体が変形したり、断熱箱体の断熱性が低下したりしてしまう。

[0018] 本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、気泡を連通化することにより、従来に比べて断熱性低下および変形を抑制することができる断熱壁、ならびに断熱筐体およびその製造方法を提供することを目的としている。

[0019] 第1の本発明に係る断熱壁は、中空部が断熱用空間である壁体と、前記断熱用空間に一体発泡により充填され、熱硬化性樹脂で構成された連続気泡樹

脂体と、を備え、前記連続気泡樹脂体は、複数の気泡と、前記気泡が隣接する箇所に形成された気泡膜部と、前記気泡が隣接する箇所に形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部と、前記気泡膜部を貫通するように形成された第1貫通孔と、前記気泡骨格部を貫通するように形成された第2貫通孔と、を含み、前記複数の気泡が前記第1貫通孔および前記第2貫通孔により連通している。

[0020] この構成によれば、第1貫通孔が気泡膜部を貫通し、第2貫通孔が気泡骨格部を貫通している。これらの第1貫通孔および第2貫通孔により複数の気泡が連通するため、連続気泡樹脂体の全体において気泡が連続する。

[0021] よって、密閉空間内に連続気泡ウレタンフォームを一体発泡により充填した断熱壁において、独立気泡から残存ガスが放出され、断熱壁が変形したり、断熱性が低下したりすることを抑制することができる。この結果、長期信頼性が高い断熱壁を提供することができる。

[0022] 第2の本発明に係る断熱壁は、第1の本発明において、前記連続気泡樹脂体は、前記壁体の内面の近傍に形成されたスキン層を含み、前記スキン層において前記気泡膜部に対する前記気泡骨格部の比率が前記連続気泡樹脂体の中心部より高い。

[0023] この構成によれば、気泡骨格部が多いスキン層においても第2貫通孔が形成されているため、連続気泡樹脂体の全体において気泡が連続する。

[0024] 第3の本発明に係る断熱壁は、第1または第2の本発明において、前記連続気泡樹脂体は、分散された粉体をさらに含み、前記第2貫通孔は、前記粉体と前記連続気泡樹脂体を構成する熱硬化性樹脂との界面に形成される空隙を含んでいる。

[0025] この構成によれば、樹脂の厚みが大きい気泡骨格部においても、粉体により第2貫通孔が形成される。

[0026] 第4の本発明に係る断熱壁は、第3の本発明において、前記粉体は、前記熱硬化性樹脂に対し非親和性である。

[0027] この構成によれば、粉体と熱硬化性樹脂とが接着しにくいため、第2貫通

孔が効率的に形成される。

[0028] 第5の本発明に係る断熱壁では、第3または第4の本発明において、前記粉体の大きさは、前記気泡より小さい。

[0029] この構成によれば、連続気泡樹脂体内の内部空間が細くなり、連続気泡樹脂体の断熱性が向上する。

[0030] 第6の本発明に係る断熱壁では、第1から第5のいずれか1つの発明において、前記断熱用空間の圧力が大気圧より低い。

[0031] この構成によれば、連続気泡樹脂体内の内部空間が減圧され、連続気泡樹脂体の断熱性が向上する。

[0032] 第7の本発明に係る断熱壁では、第1から第6のいずれか1つの発明において、前記断熱用空間に配設された気体吸着デバイスをさらに備えている。

[0033] 第8の本発明に係る断熱壁は、第7の発明において、前記気体吸着デバイスは、炭酸ガスを吸着する吸着剤を含み、前記吸着剤は、バリウムおよびストロンチウムの少なくともいずれか一方でイオン交換したZSM-5ゼオライトからなる。

[0034] この構成によれば、独立気泡から放出される残存ガスを吸着剤が吸収することにより、連続気泡樹脂体内の圧力が低く保たれ、連続気泡樹脂体の断熱性が維持される。

[0035] 第9の本発明に係る断熱壁は、第1から第8のいずれか1つの発明において、前記連続気泡樹脂体は、連続気泡ウレタンフォームおよび連続気泡フェノールフォームのいずれか一方を含んでいる。

[0036] この構成によれば、断熱用空間内に連続気泡樹脂体を充填できるため、連続気泡樹脂体により壁体が十分に支えられるとともに、断熱壁の断熱性が向上する。

[0037] 第10の本発明に係る断熱筐体は、第1～第9のいずれか一つの発明に係る1つまたは複数の断熱壁により構成されている。

[0038] この構成によれば、断熱筐体が断熱壁により構成されることにより、断熱筐体の変形および断熱性低下が抑制され、長期信頼性が高い断熱筐体を提供

することができる。

を奏する。

[0039] 第11の本発明に係る断熱筐体を製造する方法は、壁体を用いて断熱用空間を形成することと、前記断熱用空間に複数の組成が異なるポリオール混合物、ポリイソシアネート、発泡剤、および粉体を充填することと、を含み、前記ポリオール混合物および前記ポリイソシアネートの重合反応により熱硬化性ウレタン樹脂が形成され、前記発泡剤により前記熱硬化性ウレタン樹脂内に複数の気泡が形成され、前記ポリオール混合物における複数のポリオールの組成の違いにより、前記気泡が隣接する個所に形成された気泡膜部を貫通する第1貫通孔が形成され、且つ前記粉体が前記熱硬化性ウレタン樹脂に対し非親和性であることにより、前記気泡が隣接する個所に形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部を貫通する第2貫通孔が前記粉体と前記熱硬化性ウレタン樹脂との間に形成される。

[0040] この構成によれば、ポリオール混合物、ポリイソシアネート、発泡剤、および粉体を断熱用空間に充填するだけで、連続気泡ウレタンフォームが断熱用空間で一体発泡により充填される。

[0041] 以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。なお、以下ではすべての図を通じて同一又は相当する要素には同一の参照符号を付して、特に言及しない場合にはその重複する説明を省略する。

[0042] (実施の形態1)

(冷蔵庫の構造例)

[冷蔵庫の構造例]

図1Aは、本発明の実施の形態1に係る断熱箱体21を備えた冷蔵庫20の正面図である。図1Bは、図1AのA-A線に沿って切断した冷蔵庫20の一部を示す部分断面図である。なお、図1Aおよび図1Bにおいて、冷蔵庫20の高さ方向を上下方向とし、冷蔵庫20の幅方向を左右方向とし、冷蔵庫20の厚み方向を前後方向とする。

[0043] 図1Aに示されるように、冷蔵庫20は、断熱箱体21、および、断熱箱体21に装着された扉（図示せず）を備える。断熱箱体21は、正面が開口する箱形の容器であって、内部空間を有する。その内部空間は、たとえば、仕切り板25によって上側の冷蔵室26と下側の冷凍室27とに区画されている。この冷蔵室26を開閉自在に閉塞するように、片開き式又は両開き式の回転式扉（図示せず）が断熱箱体21に取り付けられている。冷凍室27を前後方向に開閉自在に閉塞するように、引出し式の扉（図示せず）が断熱箱体21に取り付けられている。また、冷蔵庫20には、圧縮器、蒸発器、凝縮器を備えた冷凍サイクル（図示せず）が取り付けられている。なお、冷蔵庫20の内部空間は、冷蔵室26と冷凍室27との区画に限らない。たとえば、冷蔵庫20の内部空間は、用途の異なる複数の貯蔵室（冷蔵室、冷凍室、製氷室、野菜室など）に複数の仕切り板によって区画されてもよい。

[0044] 断熱箱体21は、1つまたは複数の断熱壁により構成される。この実施の形態では、断熱箱体21が1つの断熱壁により構成されているため、断熱壁は断熱箱体21の全体形状を有している。なお、たとえば、断熱壁が平板形状である場合、複数の断熱壁を組み合わせることによって箱形の断熱箱体21が形成されてもよい。

[0045] 断熱箱体21は、中空の壁体、および、壁体内の断熱用空間に充填されている連続気泡ウレタンフォーム4を備える。連続気泡ウレタンフォーム4は、断熱箱体21における断熱層の芯材を構成している。また、壁体は、外箱2、および、外箱内に収納される内箱3で構成される。たとえば、家庭用冷蔵庫のように複雑な形状を有する場合には、外箱2は金属（たとえば、鉄）で、内箱3は硬質樹脂（たとえば、ABS（Acrylonitrile Butadiene Styrene）樹脂）などの樹脂で形成される。また、業務用冷蔵庫のようにシンプルな形状の場合には、外箱2および内箱3のいずれも金属で形成されてもよい。さらに、外箱2および内箱3のいずれも樹脂で形成されてもよい。外箱2と内箱3との間の空間、つまり、壁体内の中空部は、断熱用空間として用いられる。なお、壁体は、内部に断熱用空

間を有していれば、外箱2および内箱3の2つの構成要素に限定されない。たとえば、壁体は、1つまたは3つ以上の構成要素により形成されていてもよい。

[0046] 外箱2の背板（冷蔵庫20の背板）には、たとえば、外箱2の右上部、左上部、右下部、および左下部の計4箇所にウレタン液注入口5が配設されている。このウレタン液注入口5は、外箱2の背板を貫通して、断熱用空間と外部とを連通する気体連通口であって、連続気泡ウレタンフォーム4の原料（ウレタン液）を注入するために用いられる。これらの4箇所のウレタン液注入口5は、外箱2の背板において左右対称に配設されている。このため、各々のウレタン液注入口5から注入されたウレタン液は、冷蔵庫20の外箱2と内箱3との間の断熱用空間の略中央部で合流する。以下では、各々のウレタン液注入口5から注入されたウレタン液が合流する冷蔵庫20の中空部をウレタン発泡合流部40aと呼ぶ。このウレタン発泡合流部40aは、冷蔵庫20の中央部1箇所に円形状に集中して形成される。なお、ウレタン液注入口5の数および配置は、ウレタン発泡合流部40aが中央部1箇所に集中するように形成されれば、前述の4箇所に限定されない。

[0047] ウレタン発泡合流部40aに対応した内箱3の背板の箇所には、複数の空気孔6が重点的に配設されている。この空気孔6は、内箱3の背板を貫通して、断熱用空間と外部とを連通する気体連通口であって、たとえば、ウレタン液の注入時、および、ウレタン液の発泡時に断熱用空間の空気を排出するために用いられる。また、ウレタン発泡合流部40aに近接した内箱3の背板の箇所にも複数の空気孔6が配設されている。

[0048] [連続気泡ウレタンフォームの構造例]

連続気泡ウレタンフォーム4は、熱硬化性樹脂（熱硬化性ウレタン樹脂）で構成された連続気泡樹脂体であり、断熱用空間において一体発泡により断熱用空間に充填されている。ここで、「一体発泡」とは、壁体の少なくとも一部により形成された断熱用空間に連続気泡ウレタンフォーム4の原料（ウレタン液）を注入し、断熱用空間において原料を発泡および固化させること

を意味する。この一体発泡成形品は、連続気泡ウレタンフォーム4が壁体2、3を表皮材としてこれに固着して、これらが一体的に形成された断熱箱体21である。

[0049] 連続気泡ウレタンフォーム4は、外箱2と内箱3との間を断熱しながら、外箱2および内箱3を支持してこれらの間の断熱用空間を保持する。つまり、連続気泡ウレタンフォーム4は芯材（芯部材）として機能する。この連続気泡ウレタンフォーム4の空隙率は、たとえば、95%以上である。空隙率が高くなるほど、連続気泡ウレタンフォーム4の断熱性が向上するが、外箱2および内箱3を支持する機械的な強度が低下する。このため、断熱性と機械的な強度とを考慮して、連続気泡ウレタンフォーム4の空隙率が定められる。

[0050] 図2Aは、図1Aに示す連続気泡ウレタンフォーム4の構造例を模式的に示した図である。図2Aに示すように、連続気泡ウレタンフォーム4は、コア層4aと、コア層4aの外周を覆うスキン層4bと、を有している。コア層4aは、スキン層4bより多くの気泡47（図2B、図2C）を含むことにより、スキン層4bより密度が低い。コア層4aは、連続気泡ウレタンフォーム4の中心部に位置する。また、スキン層4bは、外箱2および内箱3の内面の近傍に形成される。

[0051] 図2Bは、図2Aに示す連続気泡ウレタンフォーム4における対の気泡47の間の状態を表した拡大写真である。図2Cは、図2Bに表した対の気泡47の間の構成を説明するための図である。図2Aに示すコア層4aおよびスキン層4bは、それぞれ、図2Bおよび図2Cに示すとおり、複数の気泡47と、気泡膜部42と、気泡骨格部43とを含んでいる。ただし、気泡膜部42が占める割合は、スキン層4bに比べてコア層4aの方が多い。また、気泡骨格部43の割合は、コア層4aよりも発泡が不十分なスキン層4bの方が多い。このため、気泡膜部42に対する気泡骨格部43の比率は、コア層4aよりスキン層4bの方が高い。

[0052] 気泡47は、図2Bおよび図2Cに示すように、たとえば、1000 $\mu$ m

より小さい微細気泡である。気泡47どうしは、後述する第1貫通孔44および第2貫通孔45により連通しているため、気泡47が連続している。密度が同じ連続気泡ウレタンフォーム4では、気泡47が小さくかつ連続しているほど、連続気泡ウレタンフォーム4における伝熱ルートが長くなり、連続気泡ウレタンフォーム4の断熱性は向上する。ただし、気泡47のサイズが小さいほど、連続気泡ウレタンフォーム4における気泡47などの内部空間を減圧する際の流体抵抗（排気抵抗）が大きくなり、排気するための動力および時間が増える。よって、気泡47のサイズは、連続気泡ウレタンフォーム4の断熱性と排気効率とを考慮して定められる。

[0053] 気泡膜部42は、気泡47が近接する箇所に形成され、互いに対向する1対の気泡47の間に膜状に形成されている。気泡膜部42の厚み（気泡膜部42を挟む2つの気泡47の間の距離）は、図2Bおよび図2Cの右上部および左下部に典型的に示されているように、たとえば、3 $\mu$ m程度と薄い。

[0054] 気泡骨格部43は、図2Bおよび図2Cの中央部に典型的に示されるように、気泡47が隣接する箇所に形成される。この気泡骨格部43の厚み（1対の気泡47の間の距離）は、気泡膜部42より大きく、たとえば、150 $\mu$ m程度と厚い（図2F、図2G）。このため、気泡骨格部43は、互いに対向する複数の対の気泡47の間に形成されている。1対の気泡47の間の気泡膜部42と、他の1対の気泡47との間の気泡膜部42とは、気泡骨格部43において連続している。

[0055] ここで、上述の「気泡膜部」および「気泡骨格部」の定義によれば、連続気泡ウレタンフォーム4には、発泡の態様のバラツキに起因して「気泡膜部」および「気泡骨格部」のいずれにも該当しない領域が存在し得る。また、連続気泡ウレタンフォーム4が、発泡が不十分な領域を含む場合がある。このような領域においては、バルクの樹脂に気泡47が分散するような態様が存在し得る。

[0056] このような気泡膜部42は第1貫通孔によって貫通され、気泡骨格部43は第2貫通孔によって貫通されている。これにより、連続気泡ウレタンフ

ーム4では全ての気泡47が連通している。なお、全ての気泡47とは、連続気泡ウレタンフォーム4に存在する気泡47の完全に全部でなくてもよい。上述の通り、発泡の態様のバラツキなどにより、連通しないわずかな気泡47が残ることがある。

[0057] 図2Dは、図2Bの気泡膜部42における第1貫通孔44の状態を表した拡大写真である。図2Eは、図2Dに表した気泡膜部42および第1貫通孔44の構成を説明するための図である。

[0058] 第1貫通孔44は、図2Dおよび図2Eに示されるように、気泡膜部42を貫通している。図2Dおよび図2Eは、気泡47の内部から見た気泡膜部42の表面（気泡47と気泡膜部42との界面）を示している。この第1貫通孔44により、互いに接近して隣り合う気泡47どうしは連通する。第1貫通孔44は、たとえば、後述するように組成の異なる複数のポリオールを用いて発泡させることにより、分子レベルで歪が生じることにより形成される。

[0059] 図2Fは、図2Bの気泡骨格部43の状態を表した拡大写真である。図2Gは、図2Fに表した気泡骨格部43の構成を説明するための図である。図2Hは、図2Fに示す気泡骨格部43の状態をさらに詳しく表した拡大写真である。図2Iは、図2Hに表した気泡骨格部43の構成を説明するための図である。

[0060] 第2貫通孔45は、図2Hおよび図2Iに示されるように、粉体46と連続気泡ウレタンフォーム4を構成する熱硬化性ウレタン樹脂（熱硬化性樹脂）との界面に形成されている。この第2貫通孔45は、気泡骨格部43を貫通し、互いに離れて隣り合う気泡47どうしを連通している。また、第2貫通孔45の径寸法および長さ寸法は、第1貫通孔44よりも大きい。第2貫通孔45は、たとえば、たとえば、親和性の無い粉体46がウレタン樹脂と接着しないことにより形成される。

[0061] （断熱箱体を製造する方法）

上記構成の冷蔵庫20の断熱箱体21を製造する場合、まず、図1Aに示

すように、外箱2および内箱3を組み立てて、壁体を用意する。この壁体のウレタン液注入口5から断熱用空間にウレタン液を注入する。ウレタン液は、熱硬化性ウレタン樹脂成分（第1樹脂成分、第2樹脂成分）、発泡剤、および粉体46が混合された、連続気泡ウレタンフォーム4の原料である。

[0062] 第1樹脂成分は、たとえば、後述する第1、第2および第3のポリオール混合物である。ポリオール混合物は、たとえば、第1のポリオール10～40重量%と、第2のポリオール10～50重量%と、第3のポリオール25～65重量%とから構成されている。ポリオール混合物の水酸基価は、たとえば、200～500 mg KOH/gであり、特に、230～450 mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。このポリオール混合物の平均水酸基価が500 mg KOH/gを越えると、良好な連続気泡を得ることができない。他方、ポリオール混合物の平均水酸基価が200 mg KOH/gよりも小さいと、連続気泡ウレタンフォーム4の密度を高めても、断熱箱体21として要求される強度を得ることができない。

[0063] 第1のポリオールには、平均官能基数2～3.5、水酸基価25～60 mg KOH/g、好ましくは、28～50 mg KOH/gを有するポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。このポリオキシアルキレンポリオールは、ポリオキシエチレン単位の含有量が5重量%以下である。また、ポリオキシアルキレンポリオールは、その水酸基のうち、末端第1級水酸基量が15%以下である。なお、第1のポリオールは、2種以上を混合して、併用してもよい。

[0064] 第1のポリオールは、多価アルコールを開始剤とするプロピレンオキサイド付加物、即ち、ポリオキシプロピレンポリオールであることが好ましい。この第1のポリオールは、開始剤に、たとえばプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させることにより製造される。この付加重合の際には、水酸基価が25～60 mg KOH/gの範囲になるように調整される。

[0065] 開始剤には、平均官能基数が2～3.5である多価アルコールが用いられ

る。この多価アルコールには、たとえば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の2乃至3官能の多価アルコールを単独で、若しくは適宜に混合して用いられる。また、この多価アルコールは、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシド、ソルビトール、シヨ糖等の4乃至それ以上の多官能の多価アルコールを上記2乃至3官能の多価アルコールと適宜に混合して、平均官能基数が3.5以下となるように調整して得ることもできる。

[0066] 第1のポリオールの水酸基価が60 mg KOH/gを越えたり、ポリオキシエチレン含有量が5重量%を越えたり、或いは水酸基のうちの末端第1級水酸基が15%を越えたりした場合は、良好な連続気泡硬質ポリウレタンフォームを得ることができない。他方、水酸基価25 mg KOH/g未満であって、ポリオキシエチレンを含まないポリオールを製造することは困難である。

[0067] ポリオールの混合物は、かかる第1のポリオールを10~40重量%、好ましくは15~35重量%の範囲で含む。ポリオールの混合物において、第1のポリオールの量が10重量%よりも少ないときは、良好な連続気泡を有する硬質ポリウレタンフォームを得ることができない。一方、第1のポリオールの量が40重量%を越えるときは、以下の問題がある。たとえば、ポリオールの混合物をプレミックスとして使用するとき、種々の成分の分離の問題が生じる。

[0068] 第2のポリオールには、平均官能基数2~4および水酸基価200~300 mg KOH/gを有するポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。この第2のポリオールは、水酸基価が200~300 mg KOH/gの範囲になるように、開始剤にたとえばプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させることにより製造される。開始剤は、非アミン、好ましくは、平均官能基数が2~4である多価アルコールである。

[0069] 平均官能基数が2~4である多価アルコールとしては、たとえば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロ

ロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシド等の2乃至4官能の多価アルコールを単独で、若しくは適宜に混合して用いられる。さらに、この平均官能基数が2~4である多価アルコールは、ソルビトール、シヨ糖等の5乃至それ以上の多官能の多価アルコールを上記2乃至4官能の多価アルコールと適宜に混合して、平均官能基数が4以下となるように調整して得られる。

[0070] 第2のポリオールは、特に、プロピレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンから選ばれる少なくとも1種の多価アルコールへのプロピレンオキサイド付加物であることが好ましい。第2のポリオールは、2種以上のポリオールを併用することができる。

[0071] 第2のポリオールは、連続気泡の性能を損なうことなく、ポリオールの混合物およびプレミックスを均一に存在させるために有用である。つまり、第1のポリオールと第3のポリオールとは、相互に相溶性が低い。しかし、第2のポリオールは、ポリオールの混合物だけでなく、ポリオールの混合物に触媒、整泡剤、発泡剤等を配合したプレミックスにおいても、これらが分離することなく、これらを均一に且つ安定に存在させることができる。

[0072] ポリオールの混合物は、このような第2のポリオールを10~50重量%の範囲で含み、好ましくは、15~45重量%の範囲で含む。ポリオールの混合物において、第2のポリオールの含有量が10重量%よりも少ないときは、ポリオールの混合物やプレミックスを均一で安定に得ることが困難である。他方、第2のポリオールの含有量が50重量%を越えるときは、得られる連続気泡ウレタンフォーム4が強度において不十分であり、また、この耐熱性も不十分である。

[0073] 第3のポリオールには、平均官能基数2~6、および水酸基価が300 mg KOH/gを越えて、840 mg KOH/g以下であるポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。その水酸基のうち、末端第1級水酸基量が15%以下である。この第3のポリオールとしては、たとえば、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコールを含む。

[0074] 第3ポリオールは、水酸基価が300 mg KOH/gを越えて、840 mg KOH/g以下の範囲であるように、たとえば、プロピレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイドを開始剤に付加重合させることにより製造される。この開始剤には、非アミン、好ましくは、平均官能基数が2~6である多価アルコールが単独または適宜の混合物として用いられる。平均官能基数が2~6である多価アルコールは、たとえば、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、メチルグルコシド、ソルビトール、シヨ糖等である。

[0075] 特に、第3のポリオールには、好ましくは、平均官能基数2.5~6および水酸基価が300 mg KOH/gを越えて、550 mg KOH/g以下であるポリオキシアルキレンポリオールが用いられる。このポリオキシアルキレンポリオールは、水酸基のうち、第1級水酸基量が15%以下であって、好ましくは、ポリオキシプロピレンポリオールである。

[0076] 第3のポリオールとして、ソルビトールやグリセリンを開始剤とするポリオキシプロピレンポリオールを用いることもできる。これは、フォーム生成時のスコーチを抑制する観点から、好ましい。最も好ましくは、第3のポリオールとして、ポリオキシアルキレンポリオール、特に、ポリオキシプロピレンポリオールと、ジプロピレングリコール又はトリプロピレングリコールとの混合物が用いられる。このポリオキシアルキレンポリオールは、平均官能基数2.5~6および水酸基価が300 mg KOH/gを越えて、550 mg KOH/g以下であり、多価アルコールを開始剤として用いる。このように、第3のポリオールの一部としてジプロピレングリコール又はトリプロピレングリコールを用いることは、ポリオールの混合物の相溶性と安定性を高めるうえで有用である。

[0077] ポリオールの混合物は、かかる第3のポリオールを25~65重量%、好ましくは25~55重量%の範囲で含む。ポリオールの混合物において、第3のポリオールの含有量が25重量%よりも少ないときは、得られる連続気

泡ウレタンフォーム4が強度において劣る。一方、第3のポリオール含有量が65重量%を越えるときは、連続気泡ウレタンフォーム4において良好な連続気泡を得ることができない。

[0078] 第2樹脂成分は、ポリイソシアネートである。イソシアネートとして、たとえば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートが用いられる。ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、イソシアネート指数70~150にて反応する。イソシアネート指数は、(実際に用いられるポリイソシアネートの量/理論的なポリイソシアネートの量)×100で定義される。この理論的なポリイソシアネートの量は、ポリオール、モノオールおよび水のような活性水素を有する化合物のその活性水素との反応に必要とされる量である。

[0079] ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(クルードMDI、C-MDI、ポリメリックMDI)が好ましい。さらに、このポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、25℃において粘度が200ミリパスカル・秒(センチポイズ)以下であることが好ましい。このように、25℃における粘度が200ミリパスカル・秒以下であると、ポリオール混合物との相溶性がよく、連続気泡ウレタンフォーム4に連続気泡を形成しやすい。このようなポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートは、イソシアネート指数は、70~150、好ましくは、80~130の範囲である。イソシアネート指数が高すぎると、連続気泡ウレタンフォーム4の硬度は高いが、独立気泡を形成しやすくなる。一方、イソシアネート指数が低すぎると、連続気泡ウレタンフォーム4の強度が劣る。

[0080] ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの具体例としては、市販品として、ルプラネートM-20S(25℃における粘度180ミリパスカル・秒(センチポイズ))、ルプラネートM-12S(25℃における粘度120ミリパスカル・秒(センチポイズ)) (武田バーディッシュウレタン工業(株)製)、ミリオネートMR-200(日本ポリウレタン製)、スミジュール44V-20、44V-10(住友バイエルウレタン製)、パピー1

35（三菱化成ダウ製）等が挙げられる。

[0081] 発泡剤には、たとえば、水が用いられる。水は、ポリオール混合物100重量部に対して、0.5～5.5重量部であって、好ましくは、1.0～4.5重量部の範囲である。水の配合量が少ないと、連続気泡ウレタンフォーム4を得ることが困難であり、また、連続気泡ウレタンフォーム4の密度が高くなりすぎる。他方、水の配合量が多すぎると、連続気泡ウレタンフォーム4が低密度になりすぎて、 $1\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧縮強度（10%圧縮時）を得ることが困難である。なお、必要に応じて、ハロゲン化炭化水素やペンタン等の低沸点液体を水と共に発泡剤として併用してもよい。

[0082] 粉体46は、連続気泡ウレタンフォーム4に分散する微粉末である。粉体46の粒径は、気泡47より小さく、たとえば、 $1000\mu\text{m}$ より小さく、特に、たとえば、 $10\sim30\mu\text{m}$ が好ましい。粉体46は、連続気泡ウレタンフォーム4の樹脂に対して非親和性であって、そのSP値は、たとえば、9.5以下である。粉体46には、ポリエチレン（PE）、ナイロン（Ny-12）などが用いられる。ウレタン樹脂（連続気泡ウレタンフォーム4の樹脂）のSP値は、たとえば、10～11である。このため、ウレタン樹脂のSP値と粉体46のSP値との差が大きくなるほど、ウレタン樹脂と粉体46とが接着しにくくなる。これにより、ウレタン樹脂と粉体46との間に第2貫通孔45が形成される。

[0083] 整泡剤がさらにウレタン液に添加されてもよい。整泡剤には、一般的な硬質フォーム用の有機ポリシロキサン共重合体が用いられる。整泡剤としては、たとえば、ゴールド・シュミット社製のB-8404、B-8017、日本ユニカー社製のL-5410、L-5420、SZ-1127、L-582、東レダウコーニング社製のSH-190、SH-192、SH-193、信越化学製F-345、F-341、F-242T等が挙げられる。整泡剤の添加量は、たとえば、ポリオール混合物100重量部に対して、0.2～10重量部、好ましくは、0.5～3重量部の範囲である。

[0084] 触媒がさらにウレタン液に添加されてもよい。触媒としては、アミン系、

スズ系、鉛系等の触媒が用いられ、第3級アミンが好ましく用いられる。第3級アミンとして、たとえば、テトラメチルヘキサジアミン（TMHDA、カオライザー No. 1（花王製）、トヨキャットMR（東ソー製））、ペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA、カオライザー No. 3（花王製））、ダブコ33LV（エアー・プロダクツ製）、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル（トヨキャットET（東ソー製））等が挙げられる。これらは、単独で、又は混合して用いられる。特に、TMHDA／ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル（7／3）の混合物（以下、TE-30）が好ましい。本実施の形態において、触媒の添加量は、たとえば、ポリイソシアネート100重量部に対して、0.01～20重量%の範囲である。

[0085] 難燃剤、酸化防止剤、着色剤、減粘剤等の添加剤が必要に応じてウレタン液に添加されてもよい。難燃剤として、トリスクロロプロピルホスフェート（TCPP）が用いられる。減粘剤として、たとえば、プロピレンカーボネートが挙げられる。更に、必要に応じて、少量の低粘度ジオールやモノオールが用いられる。

[0086] [冷蔵庫の組立て例]

図3は図1Aに示す冷蔵庫20の組立て例を示すフローチャートである。図3に示されるように、冷蔵庫20の断熱箱体（断熱筐体）21については内箱3と外箱2とが独立して作製される。

[0087] 内箱3について、まず、ABS樹脂などの硬質樹脂をシート状に成形する（ステップ：S301）。この硬質樹脂のシートを所望の箱体形状の内箱3に真空成型する（ステップ：S302）。具体的には、硬質樹脂のシートを加熱し、軟化したシートが冷却固化する前に内箱3の金型にシートを押し当てる。そして、金型の穴から空気を抜いて、金型内を真空状態にし、シートを金型に密着させる。これにより、内箱3としての所望の箱体形状が得られる。

[0088] つぎに、箱体形状の内箱3の背板において、図1Aに示す空気孔6の配設

箇所それぞれに空気孔6をトリミングパンチにより打ち抜き加工する（ステップ：S303）。そして、内箱3と外箱2とが合体する前に内箱3に取り付けておくべき冷蔵庫20向けの所定の部品を内箱3に取り付ける（ステップ：S304）。

[0089] 外箱2について、金属製の鋼板を用意する（ステップ：S305）。図1Aに示すウレタン液注入口5の配設箇所のそれぞれにウレタン液注入口5をトリミングパンチにより鋼板に打ち抜き加工する（ステップ：S306）。そして、打ち抜き加工後の鋼板に対して曲げ加工などのプレス成型を施して、外箱2としての所望の箱体形状に成形する（ステップ：S307）。内箱3と外箱2とが合体する前に外箱2に取り付けておくべき冷蔵庫20向けの所定の部品を、外箱2に取り付ける（ステップ：S308）。

[0090] 前述のとおり作製された内箱3と外箱2とを合体させて、壁体を形成する（ステップ：S309）。具体的には、内箱3の側面前部に形成されたフランジを、外箱2の側面前部に形成された溝部へ嵌合させる。これにより、内箱3が外箱2に装着されて、中空の壁体が形成され、この内部空間が断熱用空間として形成される。この断熱用空間に連続気泡ウレタンフォーム4が充填される前に取り付けておくべき冷蔵庫20向けの所定の部品を、壁体2、3に取り付ける（ステップ：S310）。

[0091] つぎに、外箱2と内箱3との間の断熱用空間において連続気泡ウレタンフォーム4を一体発泡成形する（ステップS311）。この一体発泡成形について図9を参照しながら説明する。図9は、ウレタン発泡治具41aを用いた断熱箱体21の一体発泡成形を説明するための断面図である。なお、図9における2つのウレタン液注入口5は、図1Aに示す右側の上下2箇所のウレタン液注入口5を表している。この2つのウレタン液注入口5は、図9に示すように、3箇所のウレタン液溜り部40bそれぞれよりも後側に位置している。また、図1Aに示す左側の上下2箇所のウレタン液注入口5についても、右側のウレタン液注入口5と同様にウレタン液が注入される。

[0092] ウレタン発泡治具41aは、一体発泡成形時に壁体2、3を支持するため

の治具であって、たとえば、第1治具41a1および第2治具41a2により構成されている。第1治具41a1には、壁体の外箱2側を支えるように窪みが設けられている。この窪みは、外箱2の後面に沿った形状、つまり、断熱箱体21の後面に対応した形状を有している。この第1治具41a1には、箱体を窪みに嵌めた際に外箱2のウレタン液注入口5に対応する位置に穿孔41a3が設けられている。これにより、壁体2、3がウレタン発泡治具41aに覆われた際も、ウレタン液注入口5および穿孔41a3を介して断熱用空間は外部と連通することができる。また、第2治具41a2には、壁体の内箱3側を支えるように窪みが設けられている。この窪みは、内箱3の前面に沿った形状、つまり、仕切り板25を含む断熱箱体21の前面に対応した形状を有している。第2治具41a2には、箱体を窪みに嵌めた際に内箱3の空気孔6に対応する位置に穿孔（図示せず）が設けられている。これにより、壁体2、3がウレタン発泡治具41aに覆われた際も、空気孔6および穿孔を介して断熱用空間は外部と連通することができる。

[0093] このウレタン発泡治具41aを用いて一体発泡成形する際、まず、壁体の内箱3側を第2治具41a2の窪みに嵌め、外箱2側を第1治具41a1の窪みに嵌めるようにして第1治具41a1で覆う。これにより、壁体の全面がウレタン発泡治具41aに支えられ、ウレタン液が充填、発泡する際に壁体の変形することを防ぐことができる。

[0094] ウレタン液注入口5は穿孔41a3と連通し、空気孔6は第2治具41a2の穿孔と連通する。このため、穿孔41a3を介してウレタン液注入口5に、ウレタン液供給装置40の液供給ホース41の先端を接続する。そして、ウレタン液供給装置40から液供給ホース41を介して2箇所（図示せず）のウレタン液注入口5のそれぞれへウレタン液を注入する。なお、2箇所（図示せず）のウレタン液注入口5のそれぞれに供給されるウレタン液の量は、同じであってもよいし、断熱用空間に均一に充填されるように個別に調整されてもよい。

[0095] ウレタン液は、2箇所（図示せず）のウレタン液注入口5のそれぞれから断熱用空間に流入し、ウレタン液注入口5よりも前側に位置する3箇所（図示せず）のウレタン液溜り

部40bへ流れ、各ウレタン液溜り部40bに貯留される。このウレタン液の各成分が混合し、第1樹脂成分のポリオール混合物と第2樹脂成分のポリイソシアネートとが重合反応して、熱硬化性ウレタン樹脂が形成される。この重合反応で生じた熱により発泡剤が気化し、ウレタン樹脂内に気泡47が形成される。また、組成の異なる複数のポリオールによる分子レベルの歪が生じ、図2Dおよび図2Eに示すように、気泡膜部42に第1貫通孔44が形成される。さらに、図2Hおよび図2Iに示すように、熱硬化性ウレタン樹脂と紛体46との間に第2貫通孔45が形成され、第2貫通孔45が気泡骨格部43を貫通する。このようにして、連続気泡ウレタンフォーム4が形成される。

[0096] この際、連続気泡ウレタンフォーム4は、図9に示すように、各ウレタン液溜り部40bからウレタン液注入口5に向けて、断熱用空間内に存在している空気を押しのけながら膨張して、固相化していく。そして、連続気泡ウレタンフォーム4は、3箇所のウレタン液溜り部40bのそれぞれから後側へと向かい、ウレタン発泡合流部40aで合流して、断熱用空間に均一に満たされる。また、押しのけられた空気は、ウレタン発泡合流部40aで合流して、ウレタン発泡合流部40aから空気孔6（図1A）を介して排気される。このため、連続気泡ウレタンフォーム4の充填時、断熱用空間に空気溜り部の発生が防がれ、連続気泡ウレタンフォーム4の未充填部の形成が抑制される。

[0097] つぎに、断熱用空間に連続気泡ウレタンフォーム4が充填された成形品をウレタン発泡治具41aから取り出して、図3に示すように、壁体の内箱3にある各空気孔6を封止する（ステップS312）。そして、冷蔵庫20内に冷蔵庫20向けの残りの部品を壁体2、3に取り付ける（ステップS313）。そして、壁体の外箱2にある各ウレタン液注入口5を封止する（ステップS314）。これによって、冷蔵庫20が製造される。

[0098] なお、内箱3と外箱2とを固定するタイミングは特に限定されない。たとえば、内箱3と外箱2とが合体される（ステップ：S309）際に、内箱3

および外箱 2 を固着部材または接着剤などで固定してもよい。または、ウレタン液注入口 5 を封止する（ステップ S 3 1 4）際に、内箱 3 および外箱 2 を固定してもよい。

[0099] なお、ウレタン液注入口 5 の封止例としては、シート状のウレタン液注入口封止材の貼付による封止や、円板状のウレタン液注入口封止材を固定部材により機械的に固着させる封止を行うことができる。

[0100] [作用効果]

上記構成の断熱箱体 2 1 によれば、組成が異なる複数のポリオール混合物をウレタン液に用いることにより、気泡膜部 4 2 に第 1 貫通孔 4 4 が形成され、この第 1 貫通孔 4 4 によって、気泡膜部 4 2 を互いの間に挟む一対の気泡 4 7 が連通する。また、ウレタンフォームと親和性が低い粉体 4 6 をウレタン液に配合することにより、気泡骨格部 4 3 に第 2 貫通孔 4 5 が形成され、この第 2 貫通孔 4 5 によって気泡骨格部 4 3 を互いの間に挟む一対の気泡 4 7 が連通する。このため、断熱箱体 2 1 において連続気泡ウレタンフォーム 4 内の全てまたはほとんど全ての気泡 4 7 が連通する。この結果、連続気泡ウレタンフォーム 4 内に存在する独立気泡はない、または、極めて少ない。よって、空気孔 6 およびウレタン液注入口 5 を封止して断熱用空間を密閉した後に長期間が経過しても、独立気泡から放出される残存ガスの量は少ない。このため、残存ガスによる断熱箱体 2 1 の変形を防止することができる。

[0101] また、連続気泡ウレタンフォーム 4 の形成後に空気孔 6 およびウレタン液注入口 5 を封止することにより、断熱箱体 2 1 が密閉される。これにより、外部から断熱用空間内に空気が侵入することを防ぐことができる。これに伴い、空気に含まれる水分の侵入が抑えられ、水分により断熱用空間内の連続気泡ウレタンフォーム 4 が劣化することを抑制することができる。この結果、長期信頼性が高い断熱壁および断熱箱体 2 1 を提供することができる。

[0102] また、粉体 4 6 の径寸法は気泡 4 7 より小さいことにより、第 2 貫通孔 4 5 の長手方向の寸法は気泡 4 7 より小さくなる。また、厚みが薄い膜状の気

泡膜部 4 2 に第 1 貫通孔 4 4 が形成されるため、第 1 貫通孔 4 4 の長手方向の寸法は気泡 4 7 より小さくなる。さらに、これらの第 1 および第 2 貫通孔 4 4、4 5 は気泡 4 7 に連通するため、第 1 および第 2 貫通孔 4 4、4 5 の各径寸法は気泡 4 7 より小さい。よって、連続気泡ウレタンフォーム 4 の内部空間、つまり、気泡 4 7、第 1 および第 2 貫通孔 4 4、4 5 のサイズが小さく、断熱箱体 2 1 の断熱性は優れている。

[0103] さらに、熱硬化性樹脂で構成される連続気泡ウレタンフォーム 4 は、熱可塑性樹脂で構成される発泡樹脂より、形状が複雑な壁体であっても高い断熱性を発揮することができる。具体的には、熱可塑性樹脂で構成される発泡樹脂は、熱可塑性樹脂の粒状物を壁体内の断熱用空間に詰めてから、熱可塑性樹脂を発泡させることによって形成される。このため、複雑な平常の断熱用空間に熱可塑性樹脂の粒状物を均一に充填することが困難である。これにより、熱可塑性樹脂の発泡樹脂は壁体と密着せずに、空隙が形成されてしまう。この空隙により、発泡樹脂の断熱壁の断熱性が低下する。また、空隙によって、発泡樹脂が壁体を支持する力が低くなり、発泡樹脂内の空隙率を高くすることができず、発泡樹脂の断熱壁の断熱性が低くなる。

[0104] これに対し、熱硬化性樹脂の連続気泡ウレタンフォーム 4 では、複数の組成が異なるポリオール混合物、ポリイソシアネート、発泡剤、および粉体 4 6 を配合したウレタン液を用いる。このウレタン液は、粉体 4 6 を除き液体原料であって、粉体 4 6 のサイズが非常に小さい。このため、ウレタン液を断熱用空間に注入すると、複雑な形状の断熱用空間であっても均一に液体原料を断熱用空間内に充填することができる。このため、形成された連続気泡ウレタンフォーム 4 は、断熱用空間の形状に対応し、壁体（外箱 2 および内箱 3）に密着する。よって、連続気泡ウレタンフォーム 4 が壁体 2、3 を支持する力が大きく、連続気泡ウレタンフォーム 4 の空隙率を大きくすることができる。この結果、連続気泡ウレタンフォーム 4 で構成される断熱箱体 2 1 の断熱性が向上するとともに、断熱箱体 2 1 の重量を小さく抑えることができる。

## [0105] (実施の形態2)

本発明の実施の形態2に係る断熱箱体21は、図1Aに示す連続気泡ウレタンフォーム4を断熱用空間に形成した後、断熱用空間を真空引きしたものである。これにより、断熱用空間の圧力が大気圧より低くなり、断熱用空間が真空状態になる。なお、この真空状態は、断熱用空間の圧力が大気圧より低い状態を含む。

[0106] 本実施の形態2に係る断熱箱体21は、実施の形態1におけるウレタン液注入口5を真空引きのための真空ポンプが接続される排気孔としても兼用したものである。このため、実施の形態2に係る断熱箱体21に図1Aおよび図1Bに示した断熱箱体21の構造例を適用することができる。

[0107] 図4は、実施の形態2に係る断熱箱体21を備えた冷蔵庫20の組立て例を示すフローチャートである。図4に示すステップS1006、S1013およびS1014の処理は、図3に示すステップS306、S313およびS314の処理と異なる。このS1006、S1012およびS1014以外の図4に示すステップS1001～S1014の処理は、S306、S312およびS314以外の図3に示すステップS301～S314の処理とそれぞれ同様である。このため、これらの同様の処理については、その説明を省略する。

[0108] 図4に示すステップS1006の処理では、図1Aに示すウレタン液注入口5の配設箇所のそれぞれに孔径30(mm)の排気孔兼用のウレタン液注入口5をトリミングパンチにより鋼板に打ち抜き加工する。

[0109] ステップS1013の処理では、空気孔6を封止した後に、排気孔兼用のウレタン液注入口5に真空ポンプを接続する。そして、連続気泡ウレタンフォーム4が充填された断熱用空間を排気により減圧した上で、冷蔵庫20向けの部品を断熱箱体21に取り付ける。最後に、ステップS1014の処理において、排気孔兼用のウレタン液注入口5を封止する。このように、排気孔兼用のウレタン液注入口5を封止することによって、連続気泡ウレタンフォーム4が充填された断熱用空間を真空状態に維持することができる。

[0110] なお、排気孔兼用のウレタン液注入口5の封止例としては、特に限定されない。たとえば、シート状のウレタン液注入口封止材をウレタン液注入口5に接着剤などで貼り付けてもよい。さらに、シート状のウレタン液注入口封止材をウレタン液注入口5に固定部材で機械的に固着させてもよい。また、先端が封止可能なピンチ部を有するウレタン液注入口封止材をウレタン液注入口5に取り付けてもよい。

[0111] また、ウレタン液注入口5を排気孔と兼用せずに、ウレタン液注入口5とは独立して排気孔を配設してもよい。この排気孔の封止例にウレタン液注入口5の封止例を適用することができる。

[0112] (実施の形態3)

本発明の実施の形態3に係る断熱箱体21では、図5に示すように、連続気泡ウレタンフォーム4中に炭酸ガスなどを吸着する気体吸着デバイス85(吸着剤)が断熱用空間に配置されている。図5は、本発明の実施の形態3に係る断熱箱体21を備えた冷蔵庫20の正面図である。

[0113] 図5に示す断熱箱体21の左下側および右下側の冷凍室27の両側面の断熱用空間においてそれぞれに1つずつ気体吸着デバイス85が配置されている。これにより、冷凍室27の冷却保持温度が冷蔵室26よりも低いため、断熱用空間内の気体は、冷凍室27周辺の断熱空間内に移動し、気体吸着デバイス85により効率的に吸着され得る。もちろん、冷蔵庫20の大きさや形態に応じて気体吸着デバイス85の配置や個数を変更することができ、かかる2箇所の個数およびその配置に限られない。

[0114] 図6は、気体吸着デバイス85の断面図の一例である。図6に示すように、気体吸着デバイス85は、気体吸着物質86と、気体吸着物質86を収納する開口部88を有した収納容器87とから成る。

[0115] 気体吸着物質86は、密閉空間に残存又は侵入する水蒸気や空気、炭酸ガス等のガスを吸着する役割を果たす。気体吸着物質86としては、特に指定するものではないが、酸化カルシウムや酸化マグネシウム等の化学吸着物質や、ゼオライトのような物理吸着物質、あるいは、それらの混合物を使用す

ることができる。また、化学吸着性と物理吸着性とを併せ持った銅イオン交換されたZSM-5型ゼオライトも気体吸着物質86として使用することができる。このZSM-5型ゼオライトは、大気圧よりも低い低圧下における窒素吸着能力が特に高いことから、空気の混入の際の窒素を強力に吸着することが可能となる。

[0116] さらに、炭酸ガスを吸着する吸着剤、たとえば、バリウムおよび／またはストロンチウムでイオン交換したZSM-5ゼオライトも、気体吸着物質86として使用することができる。この炭酸ガスを吸着する気体吸着物質86は、ZSM-5型ゼオライトを主剤として、バリウムおよび／またはストロンチウムをイオン交換した材料であることが望ましい。従来技術の一つであるNa-A型ゼオライトの炭酸ガス吸着量は、10Pa下で3cc/gである。これに対し、バリウムイオン交換したZSM-5型ゼオライトは、10Pa下における12cc/gの炭酸ガス吸着量を有し、大容量の希薄炭酸ガスを吸着して除去することができる。これにより、気体吸着デバイス85が配置された断熱用空間の真空度を高く維持することが可能である。

[0117] 上記のようにバリウムおよび／またはストロンチウムでイオン交換したゼオライトは、バリウム(Ba)および／またはストロンチウム(Sr)を含有するZSM-5型ゼオライトを含む二酸化炭素吸着材であって、ZSM-5型ゼオライトがBa-O-Ba種および／または、Sr-O-Sr種を含むものである。これによって、二酸化炭素と強い相互作用を生じるため、平衡圧が大気圧よりも低い、二酸化炭素が希薄な条件においても、二酸化炭素を強固に吸着し、二酸化炭素大容量吸着が可能となる。上記のBa-O-Ba種の含有有無を確認する一例として、吸着させたアセチレンをプローブとしてFT-IR測定を行う方法がある。

[0118] 収納容器87は、空気および水蒸気等の気体を通過させにくい性質を持ち、気体吸着デバイス85の使用前に気体吸着物質86に気体を触れさせないようにする役割を果たす。収納容器87の材質および形状としては、特に指定するものではない。収納容器87の材質には、たとえばアルミニウム、銅

、鉄、ステンレスなどの金属材料が用いられる。収納容器 87 の形状は、たとえば、細長い扁平な筒状に成形されている。

[0119] 実施の形態 3 に係る冷蔵庫 20 の組立て例は、図 4 のフローチャートに示す冷蔵庫 20 の組み立て例とほぼ同様である。ただし、図 4 に示すステップ S1010 の処理で部品を壁体 2、3 に取り付ける際に、壁体 2、3 内の断熱用空間に複数の気体吸着デバイス 85 を分散して配置する。そして、断熱用空間に排気孔兼用のウレタン液注入口 5 から連続気泡ウレタンフォーム 4 のウレタン液を注入する。この断熱用空間に連続気泡ウレタンフォーム 4 が形成されると、空気孔 6 を空気孔封止材で封止する。それから、排気孔兼用のウレタン液注入口 5 から断熱用空間内を真空引きして、排気孔兼用のウレタン液注入口 5 をウレタン液注入口封止材により封止する。

[0120] この実施の形態によれば、断熱用空間を真空にする時間を短縮化することができる。すなわち、真空引きの際に粘性流の圧力（低真空）の間は、真空ポンプでも十分に排気できるが、分子流の真空度領域（高真空）では排気抵抗が大きくなるので、真空ポンプでの排気には時間がかかる。そこで、気体吸着デバイス 85 を断熱用空間内に予め分散配置して、気体吸着デバイス 85 に気体吸着機能を発揮させる。これにより、連続気泡ウレタンフォーム 4 の排気距離が短くなり、断熱用空間を効率的な減圧（真空引き）にすることができる。

[0121] さらに、断熱箱体 21 の断熱用空間内を真空引きした後に残存する微量ガスを気体吸着デバイス 85 は吸着するため、断熱用空間を所望の真空度に維持することができる。

[0122] なお、断熱用空間内に残存する微量ガスは、空気成分に加えて、水とイソシアネートとの反応によって生成する炭酸ガスも含まれる。このため、空気を吸着する気体吸着デバイス 85 に加えて、炭酸ガスを吸着する気体吸着デバイス 85 を断熱用空間内に分散配置してもよい。

[0123] また、真空引きしない実施の形態 1 に係る断熱箱体 21 や断熱壁の断熱用空間に気体吸着デバイス 86 を分散配置してもよい。気体吸着デバイスの気

体吸着機能が発揮されることにより、断熱用空間における連続気泡ウレタンフォーム4の劣化を防ぐことがさらに容易となる。

[0124] (実施の形態4)

本発明の実施の形態4に係る断熱箱体21は、壁体の一部を表皮材として連続気泡ウレタンフォーム4を一体発泡により成形し、この成形体に残りの壁体を装着することによって形成される。なお、この実施の形態では、壁体の一部を内箱3とし残りの壁体を外箱2として説明するが、これらを入れ替えた場合も同様であるためその説明を省略する。

[0125] 図10は断熱箱体21の一体発泡成形を説明するための断面図である。第1治具41a1を除いて、図10に示すウレタン発泡治具41aは図9に示すウレタン発泡治具41aと同様であるため、同様の部分についてはその説明を省略する。本実施の形態で説明するウレタン発泡治具41aは、一体発泡成形時に壁体3を支持すると共に、連続気泡ウレタンフォーム4を成形するための金型として機能する。つまり、第2治具41a2は、その窪みに内箱3が嵌められ、内箱3を支える。これに対し、第1治具41a1に設けられた窪みには外箱2が嵌められずに、窪みは外箱2の前面に沿った形状を有し、断熱箱体21の後面側の金型として機能する。なお、ウレタン液の注入時および発泡時に断熱用空間10から押し出された空気は第1治具41a1と第2治具41a2との隙間などから排出される場合がある。この場合、内箱3の空気孔6およびこれに対応して配置される第2治具41a2の穿孔が設けられていなくてもよい。

[0126] このウレタン発泡治具41aを用いて一体発泡形成する際、まず、図10に示すように、内箱3を第2治具41a2の窪みに嵌めてから、第1治具41a1を第2治具41a2上に配置する。これにより、第1治具41a1の窪みの前面および内箱3の後面で囲まれた内部空間が形成される。この内部空間は、外箱2の前面および内箱3の後面で囲まれた断熱用空間と同じ形状を有している。よって、ウレタン液供給装置40の液供給ホース41の先端をウレタン液注入口5に接続して、ウレタン液供給装置40から液供給ホー

ス41を介してウレタン液注入口5へウレタン液を注入する。これにより、ウレタン液は内箱3と一体発泡して、内箱3を連続気泡ウレタンフォーム4の表皮材とした成形体が形成される。この連続気泡ウレタンフォーム4は断熱用空間と対応した形状を有している。連続気泡ウレタンフォーム4の前面は内箱3で被覆されているが、後面は露出している。このため、成形体をウレタン発泡治具41aから取り出して、連続気泡ウレタンフォーム4の後面を外箱2で覆う。これにより、壁体2、3によって連続気泡ウレタンフォーム4の全体は被覆され、壁体および連続気泡ウレタンフォーム4が一体成型された断熱箱体21が製造される。

[0127] なお、実施の形態2と同様に、内箱3と一体発泡された連続気泡ウレタンフォーム4を外箱2で覆った後に、内箱3および外箱2で囲まれた断熱用空間を真空状態にしてもよい。この場合、内箱3および／または外箱2に排気孔が設けられているため、排気孔から排気して、断熱用空間10を真空状態にした後、排気孔を排気孔封止材で封止する。

[0128] さらに実施の形態3と同様に、内箱3と一体発泡された連続気泡ウレタンフォーム4を外箱2で覆った後に、内箱3および外箱2で囲まれた断熱用空間に気体吸着デバイス85を配置してもよい。または、連続気泡ウレタンフォーム4を内箱3および気体吸着デバイス85と一体発泡して成形した後に、この成形品に外箱2を装着してもよい。

[0129] また、内箱3と連続気泡ウレタンフォーム4との一体発泡成形体では、連続気泡ウレタンフォーム4の後面が露出している。このため、連続気泡ウレタンフォーム4の後面において、排気孔、または、排気孔兼用のウレタン液注入口5に対応する部分のスキン層を切除することができる。これにより、連続気泡ウレタンフォーム4において気泡47および各貫通孔44、45が多い部分が露出する。このため、この部分に真空ポンプを接続すると、連続気泡ウレタンフォーム4内の空気が気泡47および各貫通孔44、45を通りスムーズに排出することができる。

[0130] さらに、内箱3に空気孔6を設けることもできる。この場合、空気孔6に

対応して配置される第2治具41a2の穿孔が設けられる。これにより、内箱3と一体発泡された連続気泡ウレタンフォーム4を外箱2で覆った後に、空気孔6を空気孔封止材で封止する。

[0131] また、外箱2と連続気泡ウレタンフォーム4を一体発泡成形した後に、この成形品を内箱3で覆ってもよい。この場合、外箱2にウレタン液注入口5が設けられ、ウレタン液注入口5に対応する第1治具41a1の位置に穿孔41a3が設けられる。この場合、外箱2と一体発泡された連続気泡ウレタンフォーム4を内箱3で覆った後に、ウレタン液注入口5をウレタン液注入口封止材で封止することにより断熱箱体21が形成される。

[0132] 上記実施の形態によれば、内箱3と連続気泡ウレタンフォーム4を一体発泡成形した後に、この成形体に残りの外箱2を装着することによって断熱箱体21を製造しているため、断熱箱体21の変形を低減することができる。具体的には、外箱2が金属で形成され、内箱3が樹脂で形成されている場合、外箱2の熱膨張率と内箱3および連続気泡ウレタンフォーム4の熱膨張率が異なる。このため、ウレタン液が重合反応する際に発生した熱により、内箱3および連続気泡ウレタンフォーム4の寸法変化は外箱2より大きい。よって、外箱2および内箱3を合体してからその間の断熱用空間10に連続気泡ウレタンフォーム4が充填された断熱箱体21は、変形してしまう可能性がある。これに対して、外箱2を除き、内箱3と連続気泡ウレタンフォーム4のウレタン液とを一体発泡にて成形する。これにより、内箱3と連続気泡ウレタンフォーム4との熱膨張率が近いため、両者共に同程度に熱膨張した後に冷却収縮することにより、この成形体は変形しにくい。この成形体に、連続気泡ウレタンフォーム4の熱膨張率と異なる外箱2を装着して、断熱箱体21を形成すれば、断熱箱体21の寸法変形を防ぐことができる。

[0133] (その他の実施の形態)

上記全ての実施の形態では、内部空間を有しかつ正面が開口する箱形の容器である断熱箱体21を断熱壁の一例として説明した。ただし、断熱壁の形状などはこれに限らない。すなわち、断熱壁は、表皮材として機能する壁体

と、壁体の少なくとも一部と一体的に形成され、かつ、断熱材として機能する熱硬化性樹脂の連続気泡樹脂体とを備えていればよい。たとえば、図11に示すように、略平板形状の壁体23の断熱用空間に連続気泡ウレタンフォーム4を充填し、略平板形状の断熱壁を形成してもよい。この断熱壁は、たとえば、冷蔵庫20の扉や住宅の扉に利用される。この場合、壁体23は、1つの中空の容器から構成されており、その内部空間が断熱用空間に利用される。

[0134] 上記全ての実施の形態では、断熱箱体21を冷蔵庫20のフレームに用いたが、断熱箱体21の用途はこれに限定されない。たとえば、断熱箱体21は、図12に示すポット、携帯用保冷庫の筐体、恒温槽の筐体、貯湯タンクの筐体、クーラーボックス等に用いられ得る。図12の断熱箱体21では、外箱2および内箱3はそれぞれ、底を有する円筒形状を有しており、内箱3は外箱2内に収められる。この外箱2と内箱3との間の断熱用空間に連続気泡ウレタンフォーム4が一体発泡により充填されている。そして、外箱2を貫通するウレタン液注入口5はウレタン液注入口封止材50で封止され、内箱3を貫通する空気孔6は空気孔封止材60で封止されている。

[0135] 上記全ての実施の形態では、連続気泡樹脂体が連続気泡ウレタンフォーム4であって、これを構成する樹脂に熱硬化性ウレタン樹脂が用いられた。ただし、連続気泡樹脂体およびこれの構成樹脂は、構成樹脂が熱硬化性樹脂であれば、これに限らない。たとえば、連続気泡樹脂体が連続気泡フェノールフォームであって、この構成樹脂に熱硬化性フェノール樹脂が用いられてもよい。このフェノール樹脂の原料は、フェノール樹脂成分（たとえば、フェノールおよびホルムアルデヒド）、発泡剤、および粉体である。この粉体によりフェノール樹脂の気泡骨格部に第2貫通孔が形成される。

[0136] 上記全ての実施の形態では、組成の異なる複数のポリオールを用い、この歪によって気泡膜部42に第1貫通孔44を形成した。これに代えて、気泡膜部42を破裂させる破泡剤（たとえば、ステアリン酸カルシウム）などをウレタン液に配合することもできる。

[0137] なお、上記全実施の形態は、互いに相手を排除しない限り、互いに組み合わせてもよい。

[0138] 前記説明から、当業者にとっては、本発明の多くの改良や他の実施形態が明らかである。従って、前記説明は、例示としてのみ解釈されるべきであり、本発明を実行する最良の態様を当業者に教示する目的で提供されたものである。本発明の精神を逸脱することなく、その構造および／又は機能の詳細を実質的に変更できる。

### 実施例

[0139] 図7は、連続気泡ウレタンフォームの性能試験結果、および、第1、第2貫通孔44、45の有無を示す表である。図8Aは、図7の実施例1の気泡骨格部43に第2貫通孔45が形成されている状態を表した写真である。図8Bは、図8Aの写真を拡大したものである。図8Cは、図7の実施例2の気泡骨格部43に第2貫通孔45が形成されている状態を表した写真である。図8Dは、図8Cの写真を拡大したものである。図8Eは、図7の比較例1の気泡骨格部43および粉体を示す写真である。図8Fは、図8Eの写真を拡大したものである。

[0140] 第1樹脂成分、第2樹脂成分、発泡剤および粉体を混合したウレタン液を容器に充填して、連続気泡ウレタンフォームを形成し、これを試験片とした。実施例1および2ならびに比較例1および2の全て試験片について、同成分の第1樹脂成分および第2樹脂成分を用いた。また、全ての試験片について、発泡剤に水を用いた。実施例1、2および比較例1の試験片には粉体を用いたが、比較例2の試験片には粉体を用いなかった。各試験片に用いた粉体の成分およびSP値は、図7に示すとおりであり、各粉体の粒径は、気泡より小さく、10~50 $\mu$ mである。

[0141] 各試験片において気泡膜部42、気泡骨格部43およびスキン層4bをそれぞれ切断した。そして、各部分42、43、4bに第1または第2貫通孔44、45が形成されているか否かを顕微鏡にて観察した。

[0142] この結果、図7に示す通り、実施例1および2、比較例1および2の全て

の試験片において、気泡膜部42に第1貫通孔44が形成されていることを確認した。つまり、この気泡膜部42は、図2B、図2C、図2Fおよび図2Gに示す通り、たとえば、3 $\mu$ m程度と薄く、一对の気泡47が近接して形成される膜状の隔壁である。この気泡膜部42に、一例として図2Dおよび図2Eに示すように、第1貫通孔44が形成されていた。これにより、組成の異なる複数のポリオールを第1樹脂成分に用いることにより、第1貫通孔44が形成されることがわかった。

[0143] これに対し、第2貫通孔45の発生の有無は、粉体の有無および粉体のSP値に応じて異なった。つまり、気泡骨格部43は、図2B、図2C、図2Fおよび図2Gに示す通り、たとえば、150 $\mu$ mと厚く、複数の対の気泡47が近接して形成される隔壁である。この気泡骨格部43において粉体46のSP値が8.1である実施例1では、図8Aおよび図8Bに示すように、第2貫通孔45が形成された。また、粉体46のSP値が9.5である実施例2においても、図8Cおよび図8Dに示すように、気泡骨格部43に第2貫通孔45が形成された。これに対し、粉体のSP値が10.1である比較例1では、図8Eおよび図8Fに示すように、気泡骨格部43において粉体とウレタン樹脂が密着し、これらの間に第2貫通孔45が形成されなかった。また、粉体46を配合しなかった比較例2についても、気泡骨格部43およびスキン層4bにおいて隣り合う気泡47を連通する第2貫通孔45は見られなかった。このように、SP値が9.5以下と、ウレタン樹脂との親和性が低い粉体46により、スキン層4bおよび気泡骨格部43に第2貫通孔45が形成されることがわかった。

[0144] さらに、スキン層4bは、気泡骨格部43の比率の大きく、壁体2、3の近傍に多く存在する層である。よって、スキン層4bではウレタン樹脂の密度が高く、スキン層4bが硬いため、スキン層4bにおける気泡骨格部43を貫通する第2貫通孔43を形成することが難しかった。これに対し、ウレタン樹脂と親和性の低い粉体46を用いることにより、スキン層4bの気泡骨格部43に第2貫通孔45を形成し、スキン層4bに連続通気性を確保す

ることができた。

[0145] また、これらの試験片を真空引きした真空パックを作成し、この真空パック内の圧力の変化を観察した。まず、真空パック作成時の真空パック内の圧力を測定した後、真空パックを常圧常温の雰囲気下で24時間放置し、その真空パック内の圧力を再度測定した。そして、これらの圧力を比較し、放置後の圧力が作成時の圧力より上昇しているか否かを判断した。圧力が上昇している場合、図7の表において「×」と示し、圧力が上昇していない場合、図7の表において「○」と示した。

[0146] この結果、実施例1および2では、真空パックの圧力上昇は見られなかった。これに対し、比較例1および2では、真空パックの圧力は上昇していた。つまり、比較例1および2では、第1貫通孔44は形成されているが、気泡骨格部43およびスキン層4bにおいて第2貫通孔45が形成されていないため、ウレタンフォームに独立気泡が存在するためである。この独立気泡が時間の経過と共に破裂して、真空パック内の圧力が上昇している。これに対し、実施例1および2では、第1貫通孔44に加えて第2貫通孔45が形成され、連続気泡ウレタンフォーム全体において気泡47が連通し、独立気泡がないまたは少ないためである。これにより、時間が経過しても、真空パックの圧力は変化しない。よって、実施例1および2に第1貫通孔44および第2貫通孔45が形成され、これらにより連続気泡ウレタンフォームの真空度が保たれることがわかった。

### 産業上の利用可能性

[0147] 本発明の断熱壁、ならびに断熱箱体およびその製造方法は、従来に比べて断熱性低下および変形を抑制することができる断熱壁、ならびに断熱箱体およびその製造方法等として有用である。

### 符号の説明

- [0148]
- 2 外箱（壁体）
  - 3 内箱（壁体）
  - 4 連続気泡ウレタンフォーム（連続気泡樹脂体）

- 4 a コア層
- 4 b スキン層
- 4 2 気泡膜部
- 4 3 気泡骨格部
- 4 4 第1貫通孔
- 4 5 第2貫通孔
- 4 6 粉体
- 4 7 気泡
- 2 1 断熱箱体（断熱壁、断熱筐体）
- 8 5 気体吸着デバイス（吸着剤）

## 請求の範囲

- [請求項1] 中空部が断熱用空間である壁体と、  
前記断熱用空間に一体発泡により充填され、熱硬化性樹脂で構成された連続気泡樹脂体と、を備え、  
前記連続気泡樹脂体は、  
複数の気泡と、  
前記気泡が隣接する箇所に形成された気泡膜部と、  
前記気泡が隣接する箇所に形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部と、  
前記気泡膜部を貫通するように形成された第1貫通孔と、  
前記気泡骨格部を貫通するように形成された第2貫通孔と、  
を含み、  
前記複数の気泡が前記第1貫通孔および前記第2貫通孔により連通している、断熱壁。
- [請求項2] 前記連続気泡樹脂体は、前記壁体の内面の近傍に形成されたスキン層を含み、  
前記スキン層において前記気泡膜部に対する前記気泡骨格部の比率が前記連続気泡樹脂体の中心部より高い、請求項1に記載の断熱壁。
- [請求項3] 前記連続気泡樹脂体は、分散された粉体をさらに含み、  
前記第2貫通孔は、前記粉体と前記熱硬化性樹脂との界面に形成される空隙を含む、請求項1または2に記載の断熱壁。
- [請求項4] 前記粉体は、前記熱硬化性樹脂に対し非親和性である、請求項3に記載の断熱壁。
- [請求項5] 前記粉体の大きさは、前記気泡より小さい、請求項3または4に記載の断熱壁。
- [請求項6] 前記断熱用空間の圧力が大気圧より低い、請求項1～5のいずれか一項に記載の断熱壁。
- [請求項7] 前記断熱用空間に配設された気体吸着デバイスをさらに備える、請

求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の断熱壁。

[請求項8]

前記気体吸着デバイスは、炭酸ガスを吸着する吸着剤を含み、

前記吸着剤は、バリウムおよびストロンチウムの少なくともいずれか一方でイオン交換した Z S M - 5 ゼオライトからなる、請求項 7 に記載の断熱箱体。

[請求項9]

前記連続気泡樹脂体は、連続気泡ウレタンフォームおよび連続気泡フェノールフォームのいずれか一方を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の断熱壁。

[請求項10]

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の 1 つまたは複数の断熱壁により構成されている、断熱筐体。

[請求項11]

壁体を用いて断熱用空間を形成することと、

前記断熱用空間に複数の組成が異なるポリオール混合物、ポリイソシアネート、発泡剤、および粉体を充填することと、を含み、

前記ポリオール混合物および前記ポリイソシアネートの重合反応により熱硬化性ウレタン樹脂が形成され、

前記発泡剤により前記熱硬化性ウレタン樹脂内に複数の気泡が形成され、

前記ポリオール混合物における複数のポリオールの組成の違いにより、前記気泡が隣接する個所に形成された気泡膜部を貫通する第 1 貫通孔が形成され、且つ

前記粉体が前記熱硬化性ウレタン樹脂に対し非親和性であることにより、前記気泡が隣接する個所に形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部を貫通する第 2 貫通孔が前記粉体と前記熱硬化性ウレタン樹脂との間に形成される、断熱筐体を製造する方法。

**補正された請求の範囲**  
**[2013年10月23日(23.10.2013)国際事務局受理]**

- [1] (補正後) 中空部が断熱用空間である壁体と、  
前記断熱用空間に一体発泡により充填され、熱硬化性樹脂で構成された連続気泡樹脂体と、を備え、  
前記連続気泡樹脂体は、  
複数の気泡と、  
前記気泡が隣接する箇所に形成された気泡膜部と、  
前記気泡が隣接する箇所に形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部と、  
前記気泡膜部を貫通するように形成された第1貫通孔と、  
前記気泡骨格部を貫通するように形成された第2貫通孔と、  
を含み、  
前記複数の気泡が前記第1貫通孔および前記第2貫通孔により連通して、  
前記連続気泡樹脂体は、分散された粉体をさらに含み、  
前記粉体は、前記熱硬化性樹脂に対し非親和性であり、  
前記連続気泡樹脂体は、連続気泡ウレタンフォームおよび連続気泡フェノールフォームのいずれか一方を含む、断熱壁。
- [2] 前記連続気泡樹脂体は、前記壁体の内面の近傍に形成されたスキン層を含み、  
前記スキン層において前記気泡膜部に対する前記気泡骨格部の比率が前記連続気泡樹脂体の中心部より高い、請求項1に記載の断熱壁。
- [3] (補正後) 前記第2貫通孔は、前記粉体と前記熱硬化性樹脂との界面に形成される空隙を含む、請求項1または2に記載の断熱壁。
- [4] (削除)
- [5] (補正後) 前記粉体の大きさは、前記気泡より小さい、請求項1～3のいずれか一項に記載の断熱壁。
- [6] 前記断熱用空間の圧力が大気圧より低い、請求項1～5のいずれか一項に記載の断熱壁。

[7] 前記断熱用空間に配設された気体吸着デバイスをさらに備える、請求項1～6のいずれか一項に記載の断熱壁。

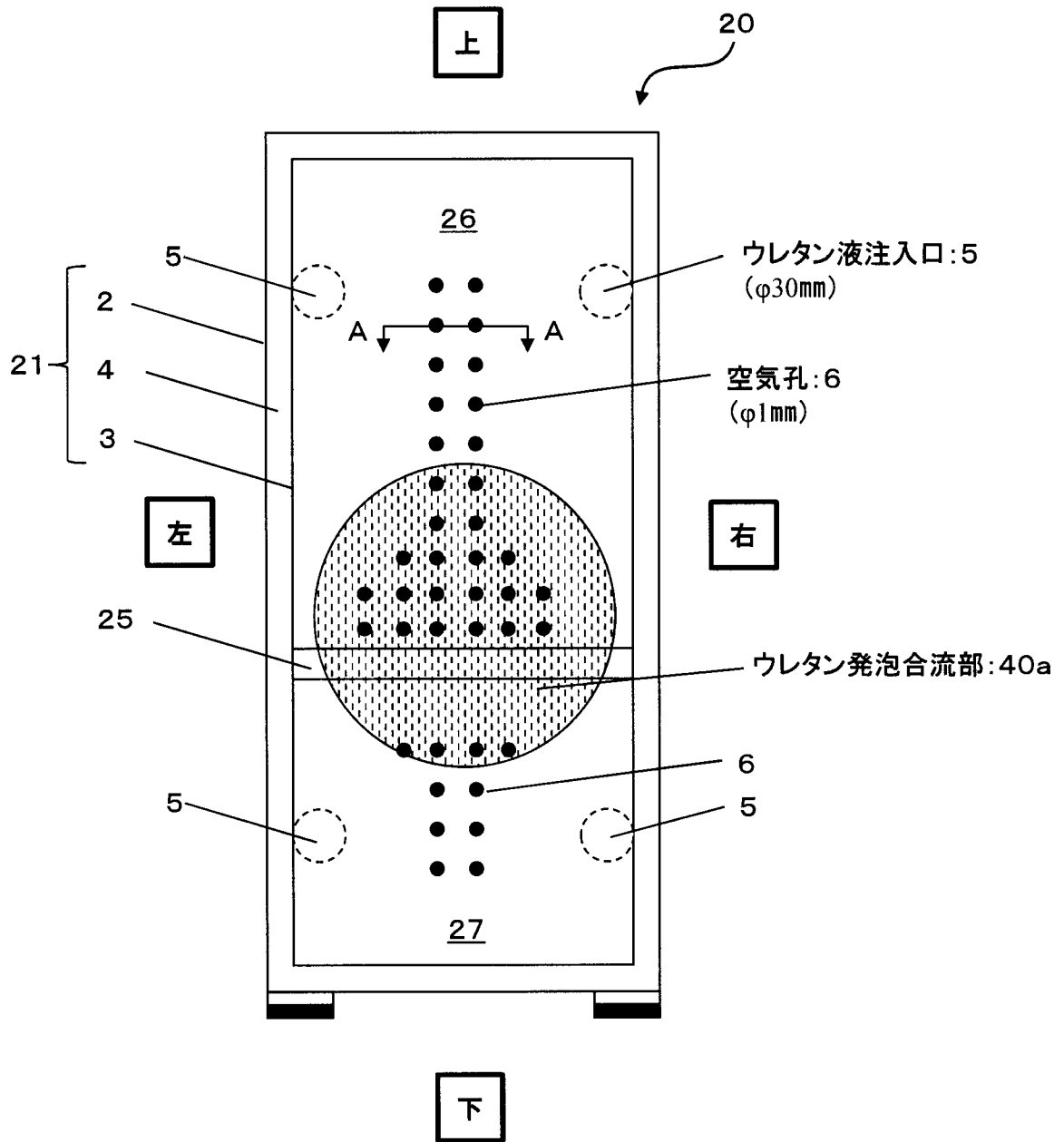
[8] 前記気体吸着デバイスは、炭酸ガスを吸着する吸着剤を含み、前記吸着剤は、バリウムおよびストロンチウムの少なくともいずれか一方でイオン交換したZSM-5ゼオライトからなる、請求項7に記載の断熱箱体。

[9] (削除)

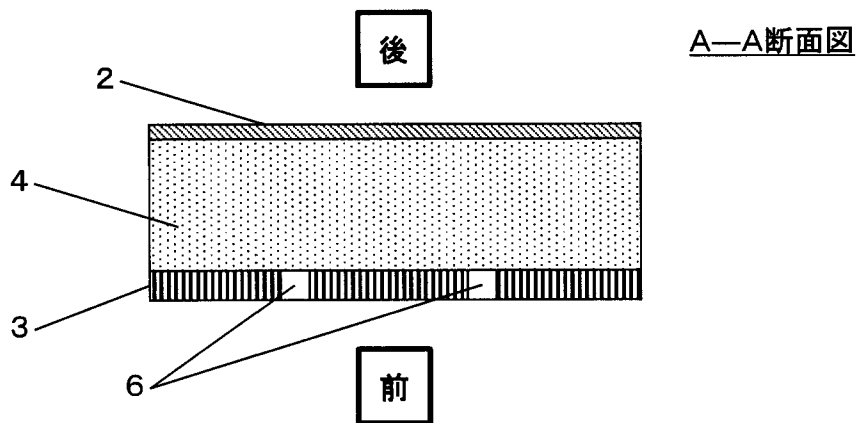
[10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の1つまたは複数の断熱壁により構成されている、断熱筐体。

[11] (補正後) 壁体を用いて断熱用空間を形成することと、  
前記断熱用空間に複数の組成が異なるポリオール混合物、ポリイソシアネート、発泡剤、および粉体を充填することと、を含み、  
前記ポリオール混合物および前記ポリイソシアネートの重合反応により熱硬化性ウレタン樹脂が形成され、  
前記熱硬化性ウレタン樹脂内に複数の気泡が形成され、  
前記気泡が隣接する箇所形成された気泡膜部と、  
前記気泡が隣接する箇所形成されるとともに隣接する前記気泡の間の距離が前記気泡膜部の厚みより大きく形成された気泡骨格部と、  
前記気泡膜部を貫通するように形成された第1貫通孔と、  
前記気泡骨格部を貫通するように形成された第2貫通孔と、が形成され、  
前記粉体が前記熱硬化性ウレタン樹脂に対し非親和性であることにより、前記第2貫通孔が形成されることを特徴とする、断熱筐体を製造する方法。

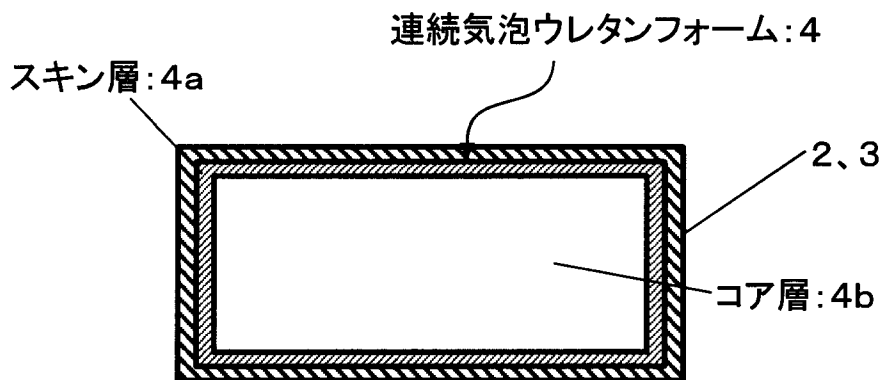
[図1A]



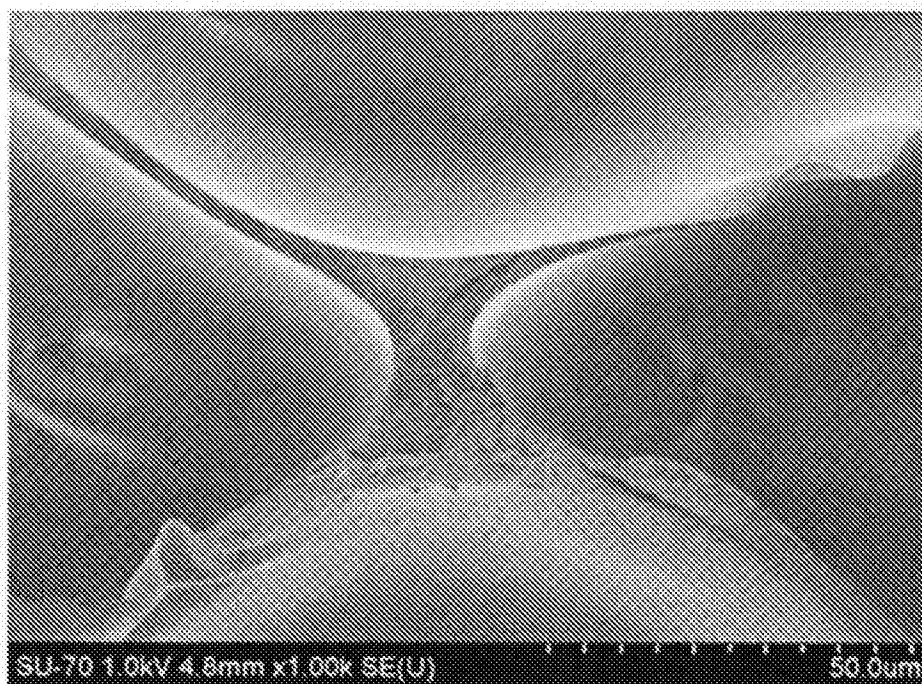
[図1B]



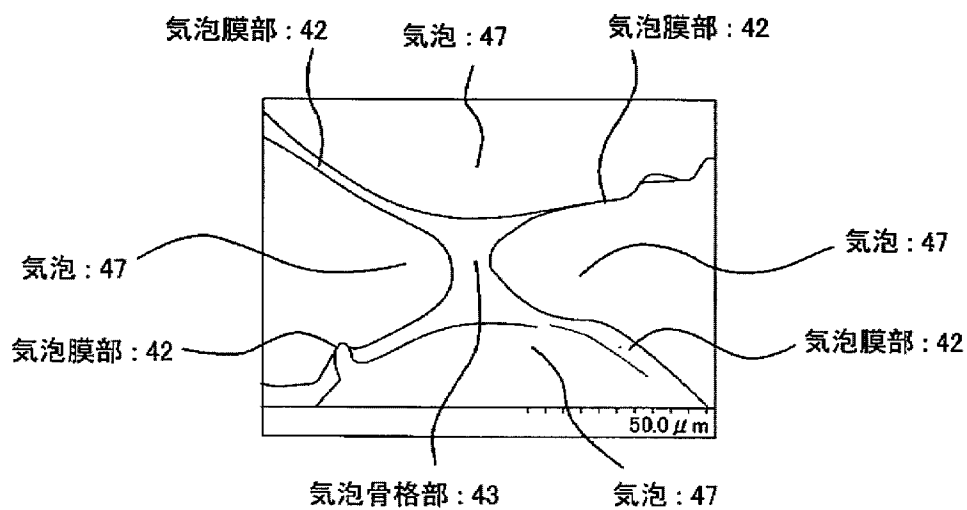
[図2A]



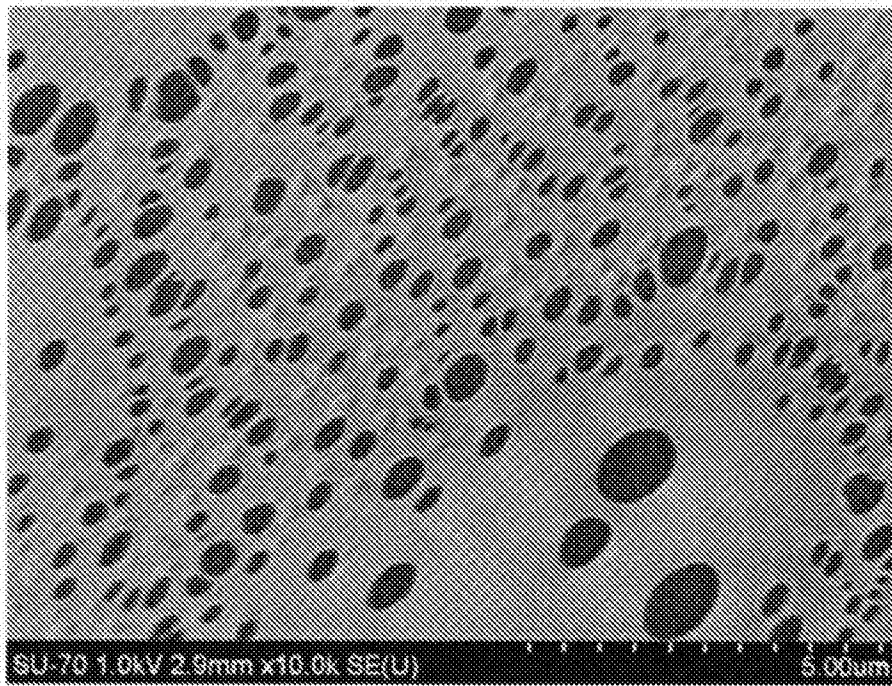
[図2B]



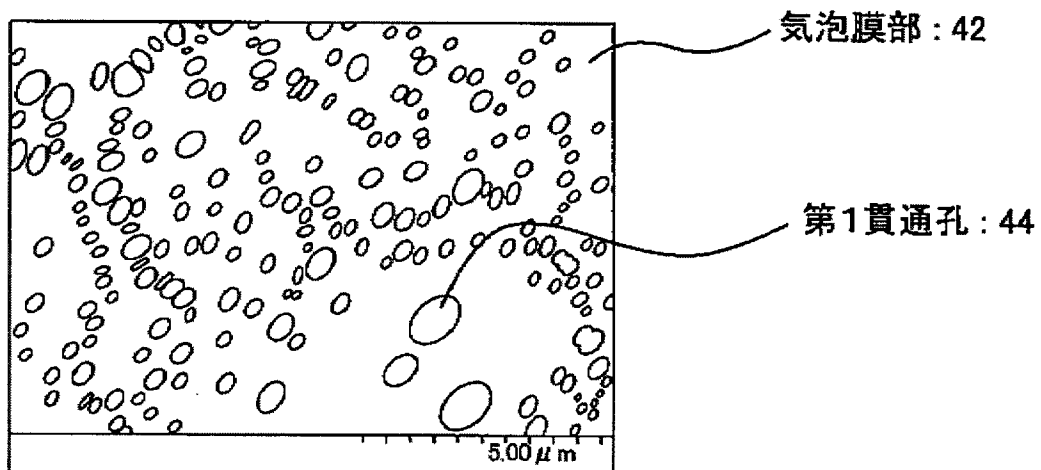
[図2C]



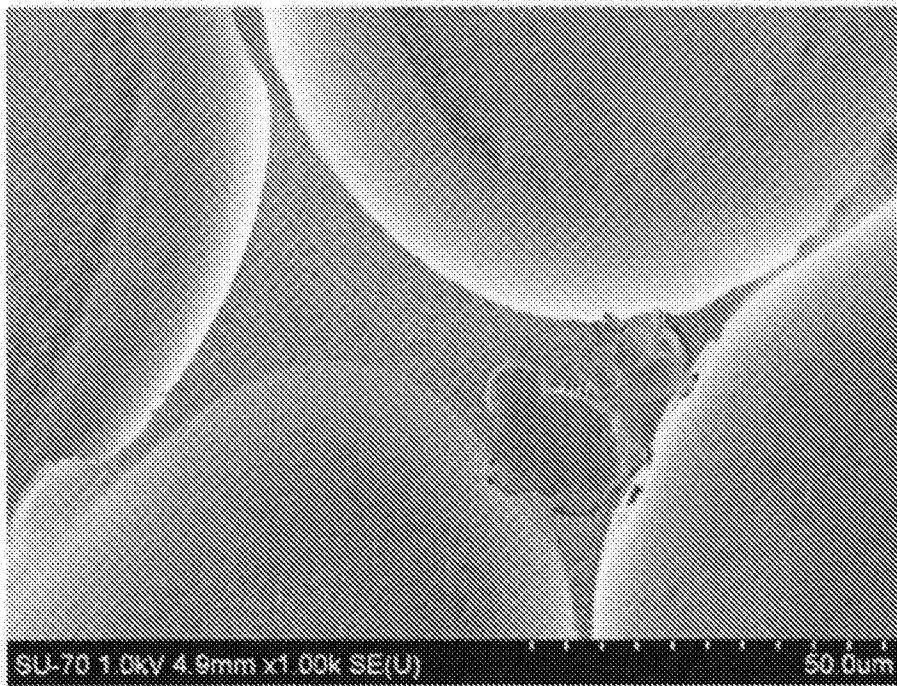
[図2D]



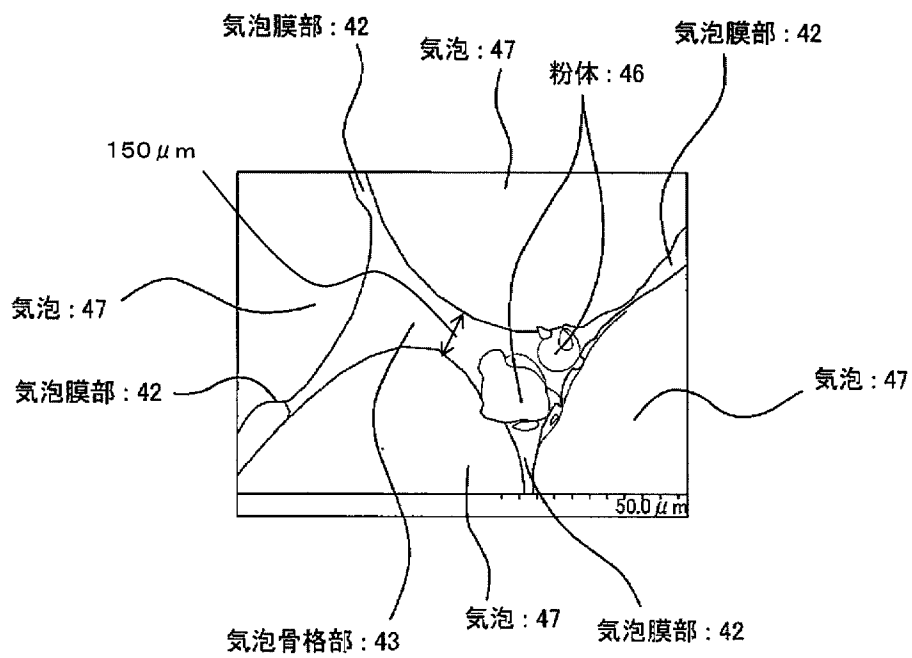
[図2E]



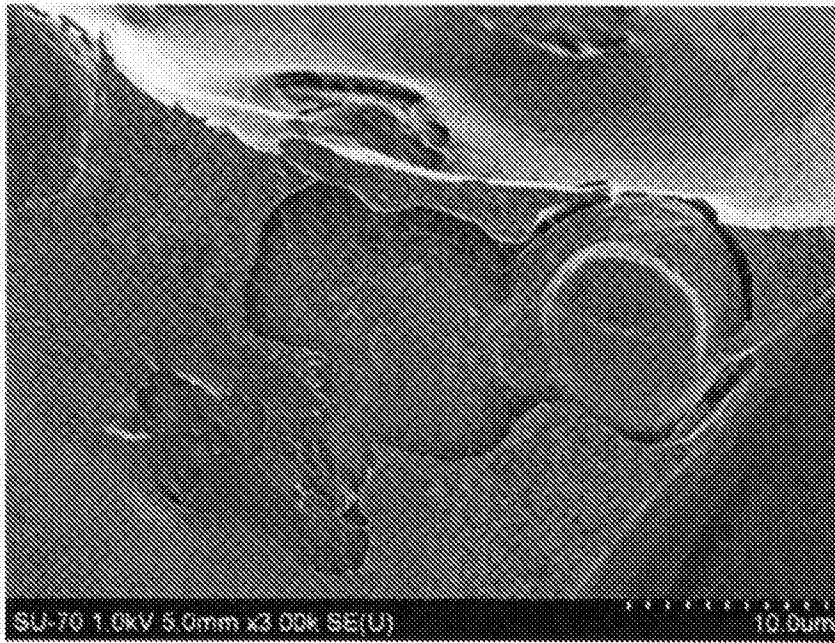
[図2F]



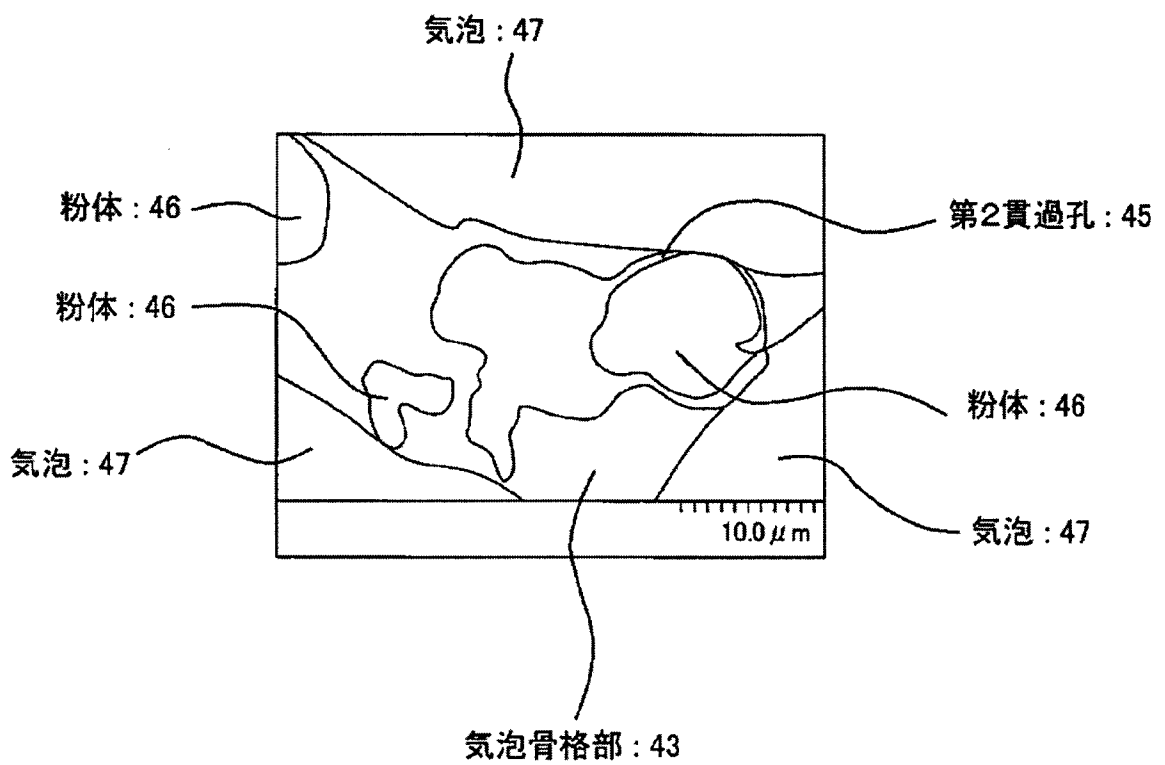
[図2G]



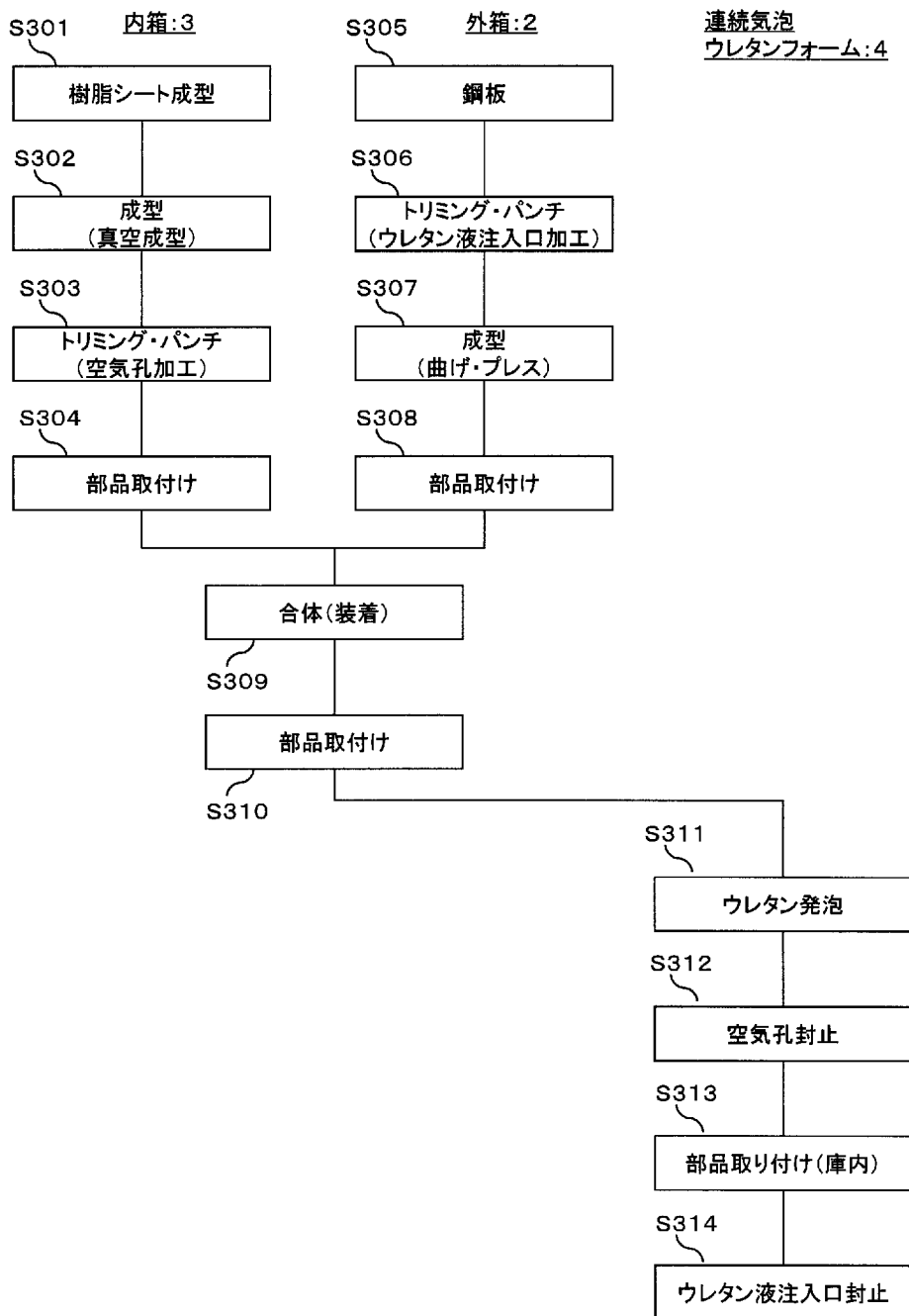
[図2H]



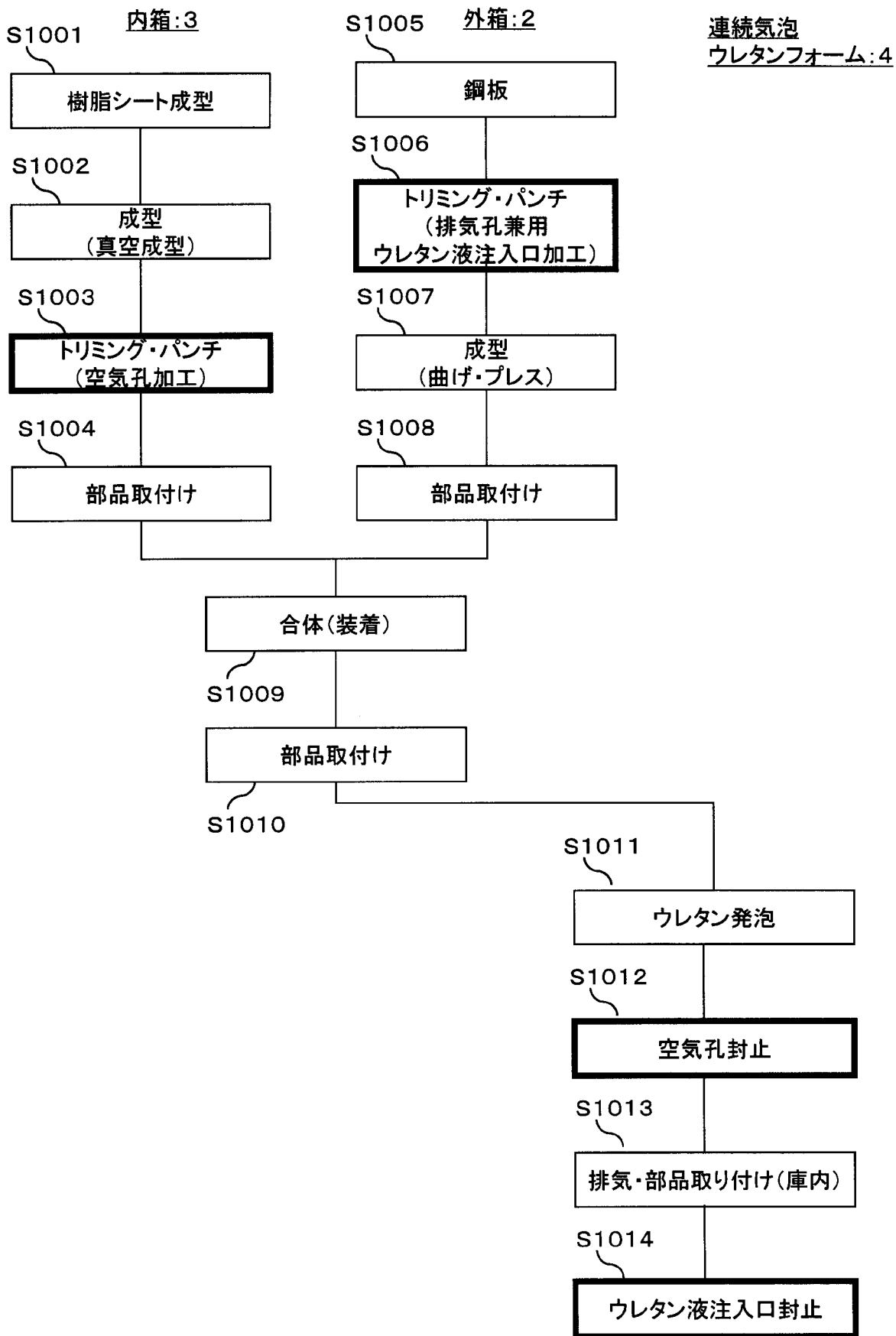
[図2I]



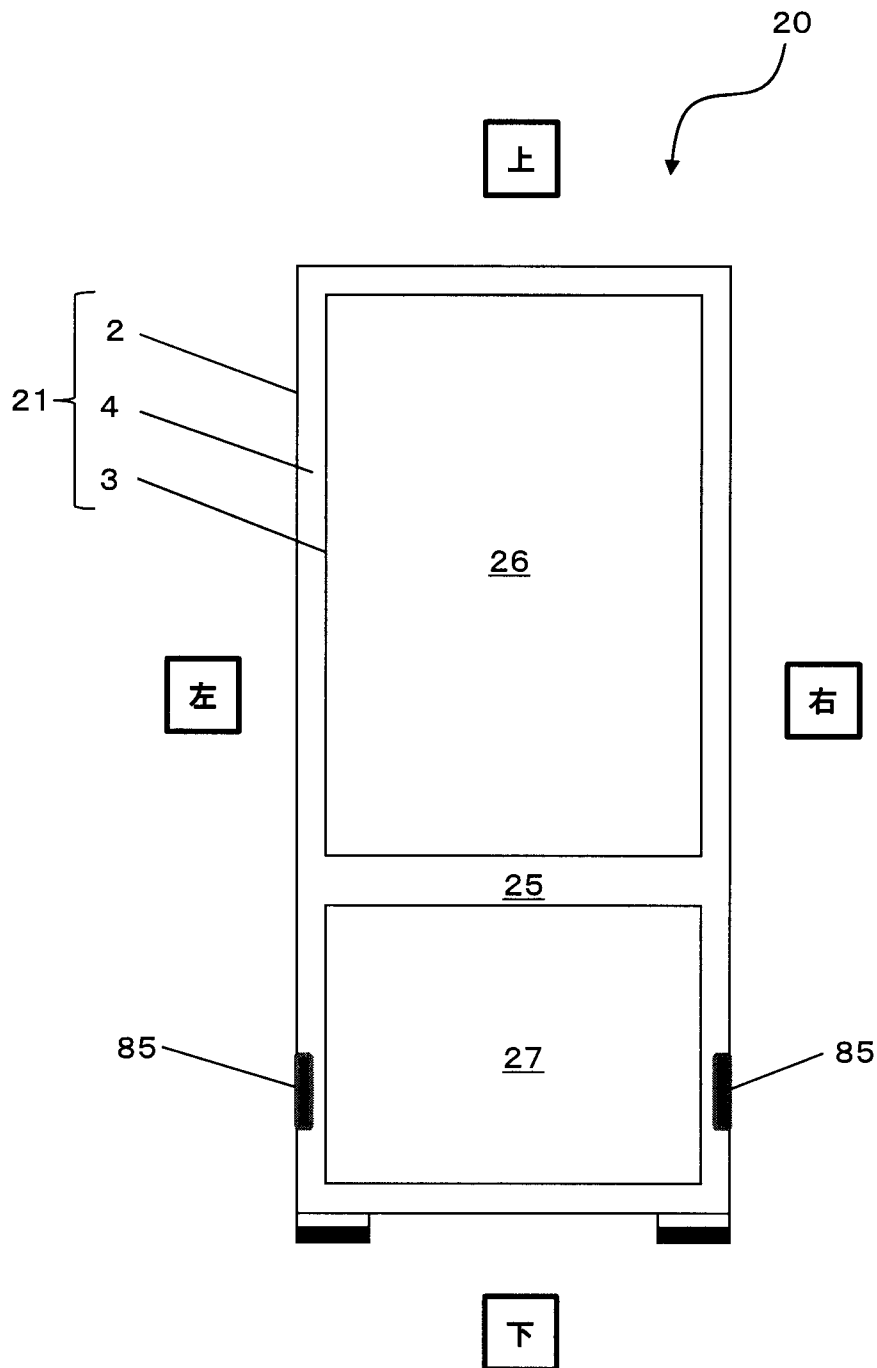
[図3]



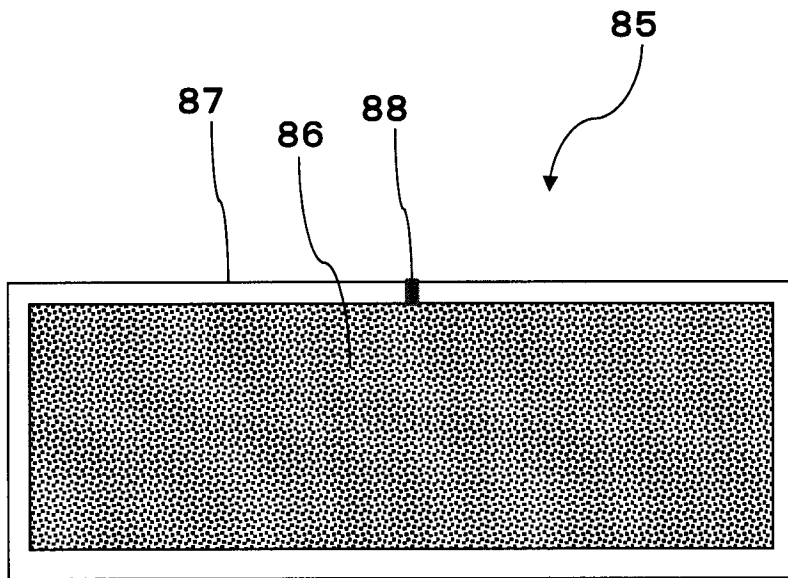
[図4]



[図5]



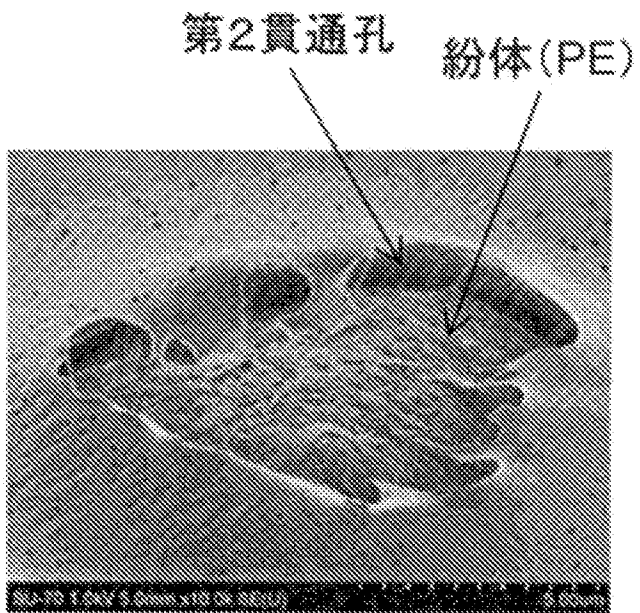
[図6]



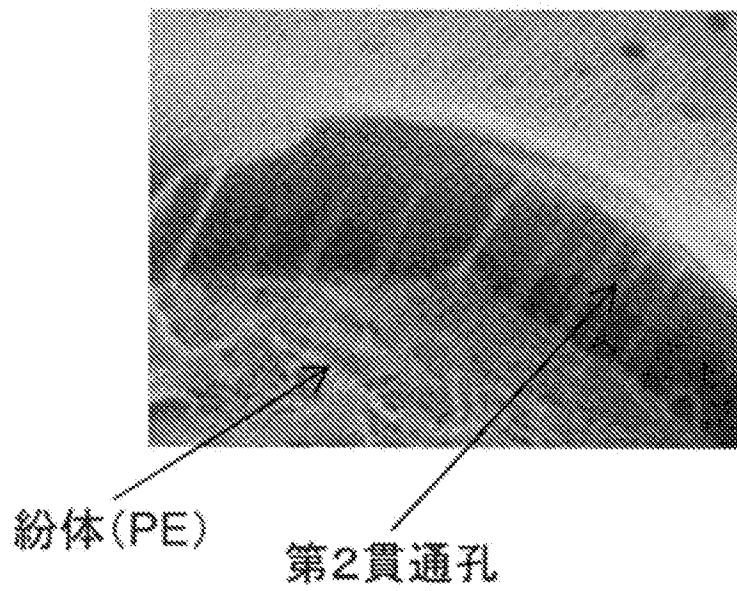
[図7]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
成分	PE	Ny-12	Ny-11	なし
Sp値	8.1	9.5	10.1	—
真空パック 圧力上昇	○	○	×	×
気泡膜部における 第1貫通孔	あり	あり	あり	あり
気泡骨格部における 第2貫通孔	あり	あり	なし	なし
スキン層における 第2貫通孔	あり	あり	なし	なし

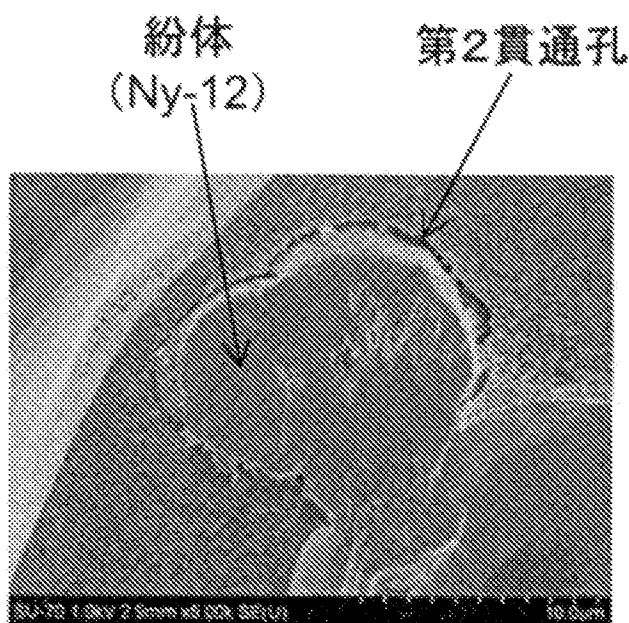
[図8A]



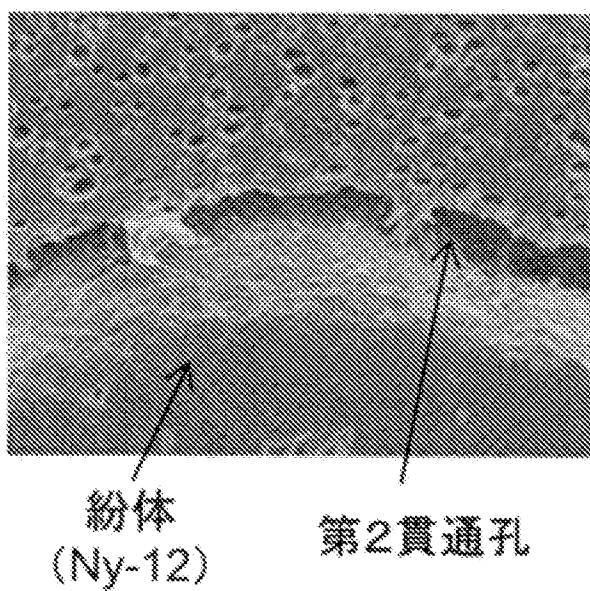
[図8B]



[図8C]

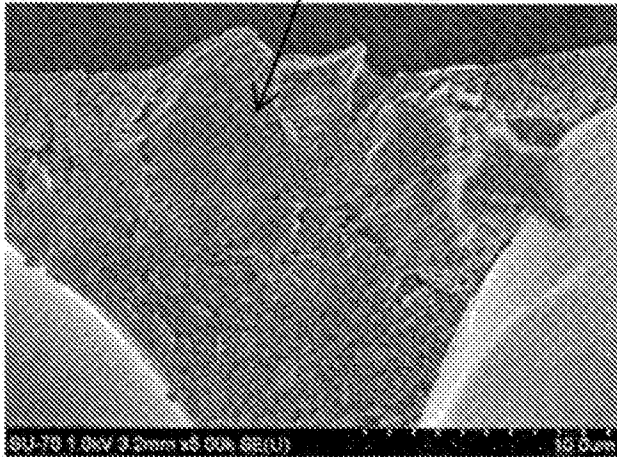


[図8D]

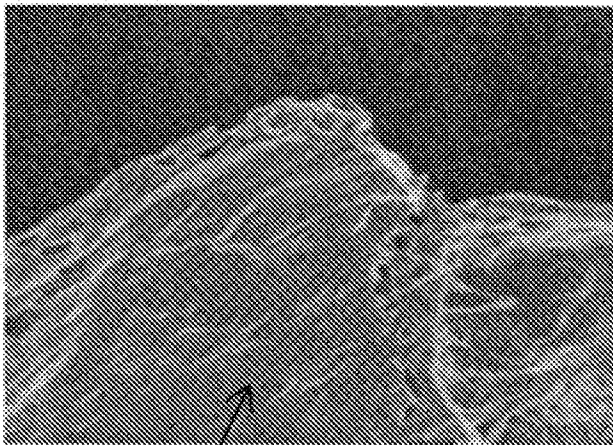


[図8E]

紛体(Ny-11)

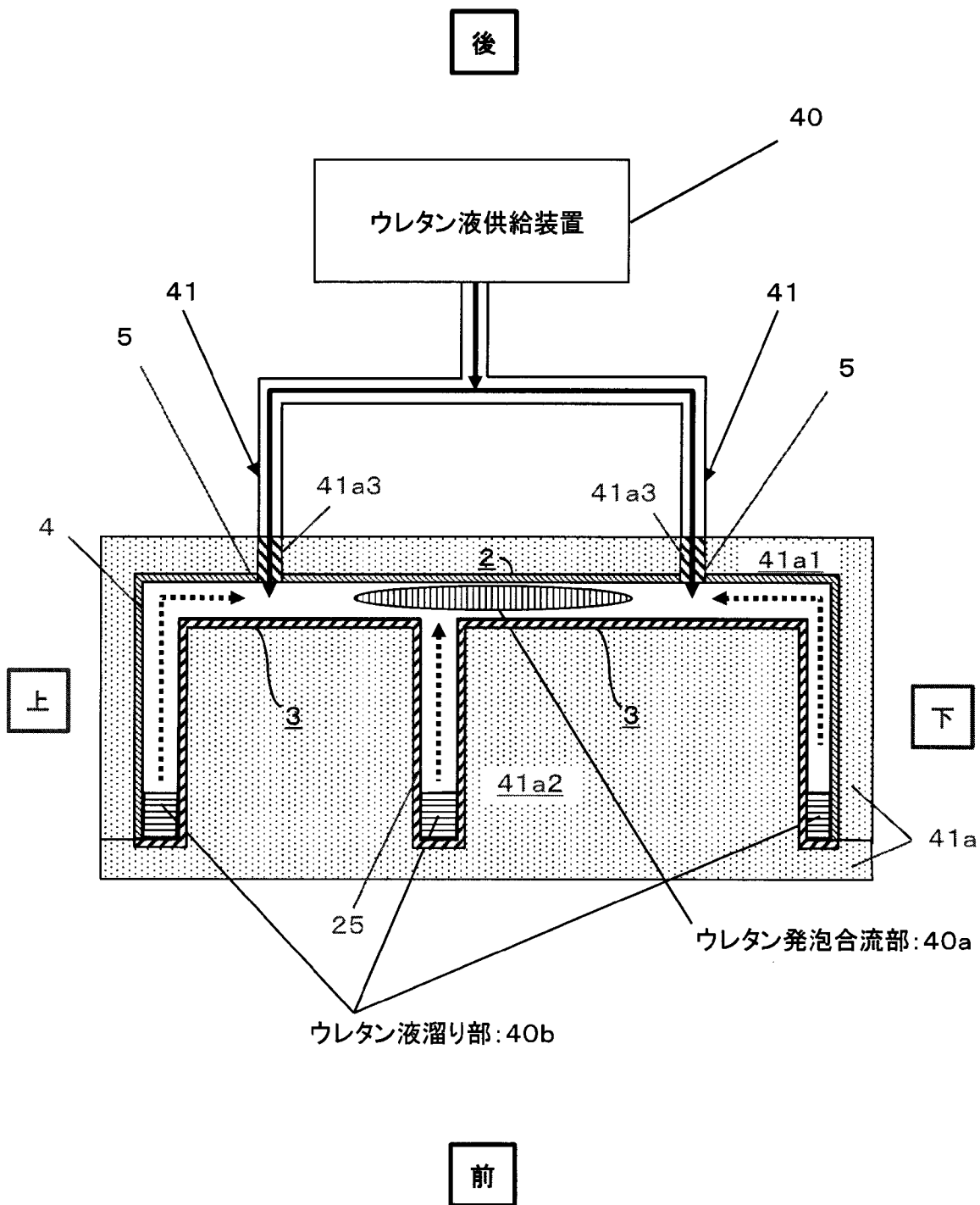


[図8F]

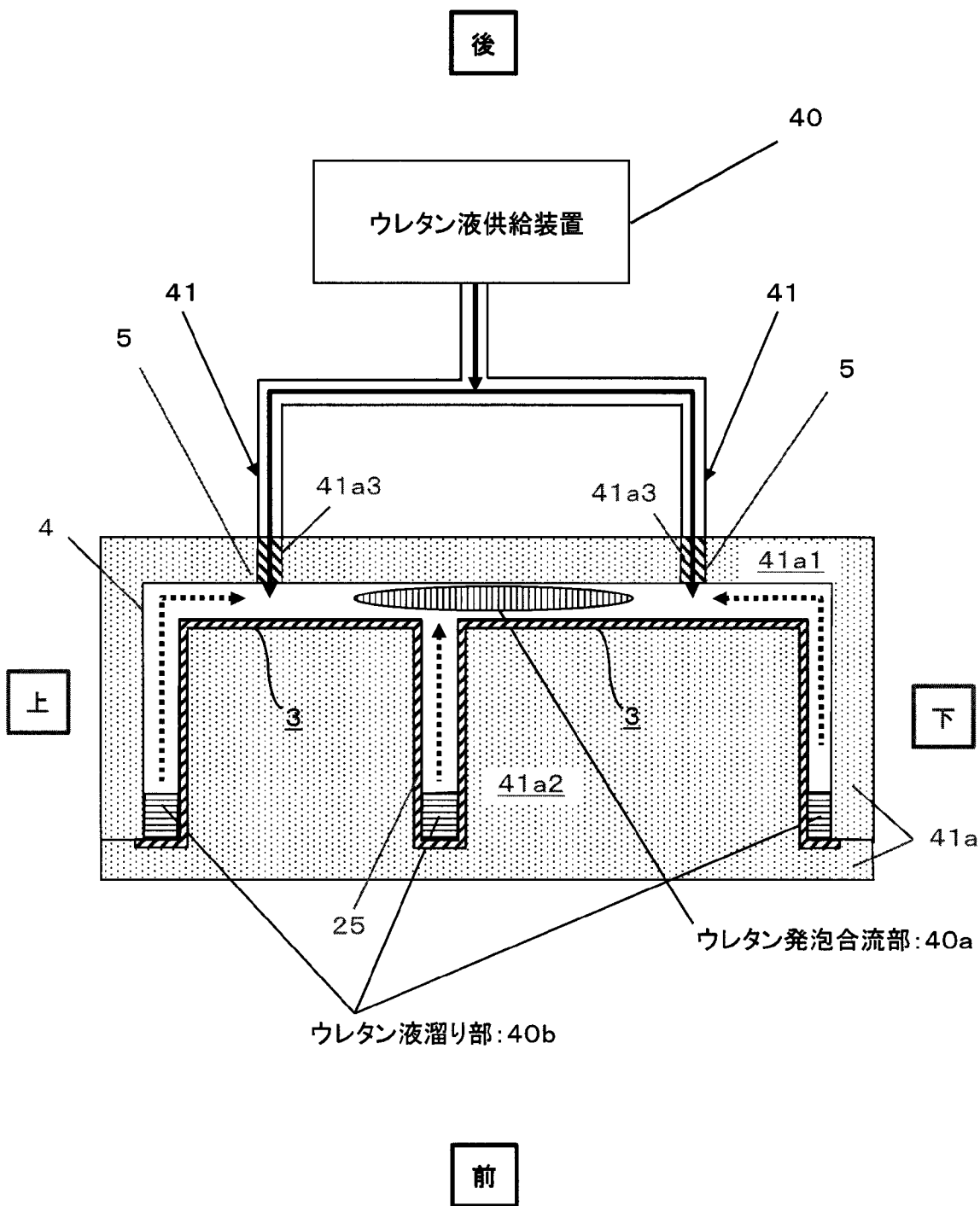


紛体(Ny-11)

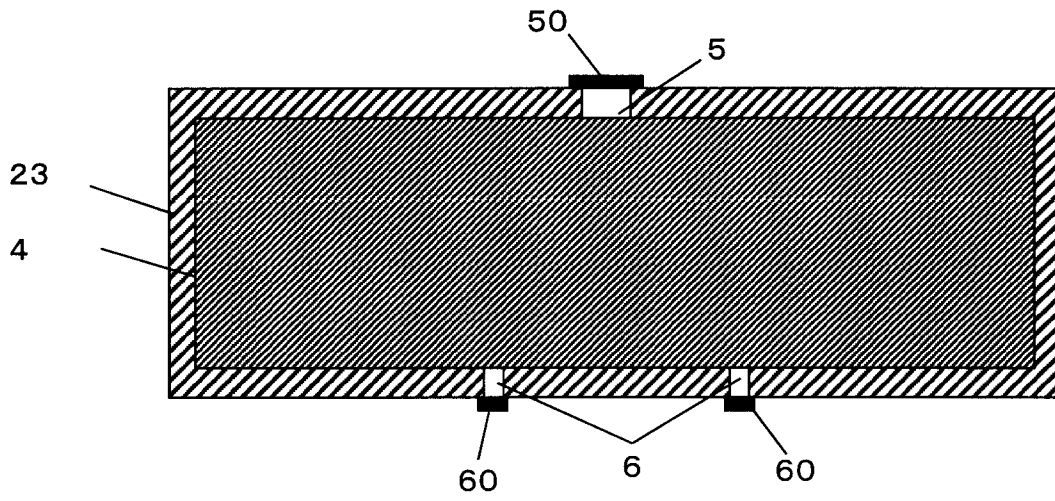
[図9]



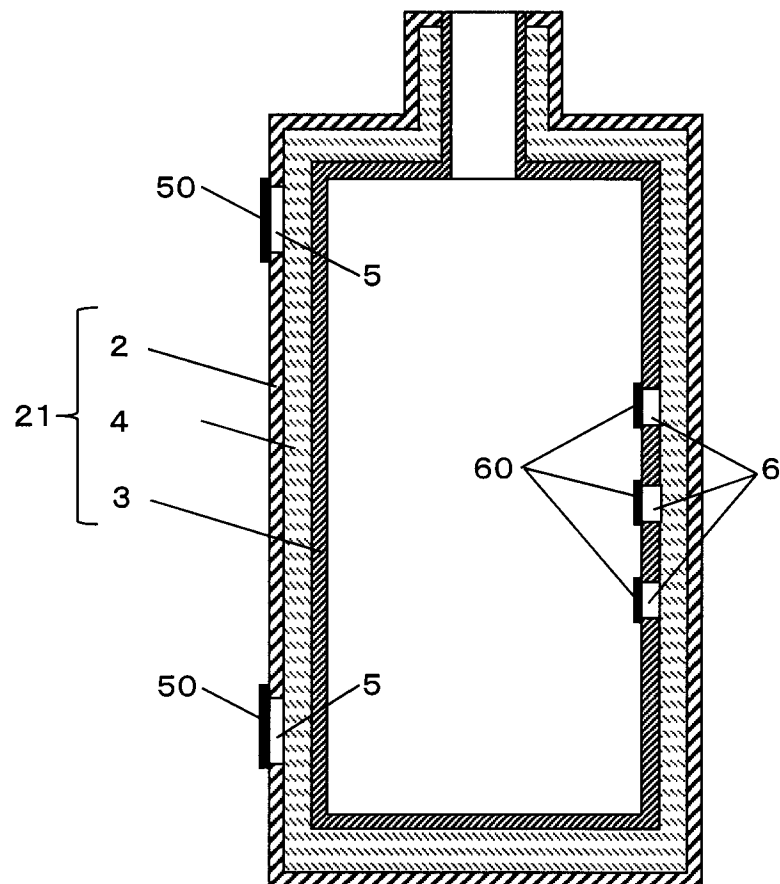
[図10]



[図11]



[図12]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2013/003874
--

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*F25D23/08(2006.01) i, F16L59/06(2006.01) 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)  
*F25D23/08, F16L59/06, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 9-119771 A (Sharp Corp.), 06 May 1997 (06.05.1997), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0010] to [0013], [0016] to [0017]; fig. 1 to 6) (Family: none)	1-11
Y	JP 2001-248782 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 14 September 2001 (14.09.2001), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0001], [0010] to [0104]; fig. 1 to 8) & US 2002/0168496 A1 & EP 1160524 A1 & WO 2001/048430 A1 & TW 554159 B & CN 1342255 A	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 August, 2013 (14.08.13)	Date of mailing of the international search report 27 August, 2013 (27.08.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/003874

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 8-311230 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 November 1996 (26.11.1996), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0002] to [0004], [0009], [0012]) (Family: none)	1-11
Y	JP 2006-528724 A (Eastman Kodak Co.), 21 December 2006 (21.12.2006), entire text; all drawings (particularly, paragraph [0002]) & US 2004/0229968 A1 & US 2005/0176836 A1 & EP 1622749 A & WO 2004/101246 A2	1-11
Y	JP 6-213561 A (Hitachi, Ltd.), 02 August 1994 (02.08.1994), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0002] to [0004], [0010]) (Family: none)	3-5,11
Y	JP 2007-238141 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0008], [0110]) (Family: none)	7,8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. F25D23/08(2006.01)i, F16L59/06(2006.01)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. F25D23/08, F16L59/06, 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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y	JP 9-119771 A (シャープ株式会社) 1997.05.06, 全文、全図 (特に、【0010】-【0013】、【0016】-【0017】、図1-図6) (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2001-248782 A (日清紡績株式会社) 2001.09.14, 全文、全図 (特に、【0001】、【0010】-【0104】、図1-図8) & US 2002/0168496 A1 & EP 1160524 A1 & WO 2001/048430 A1 & TW 554159 B & CN 1342255 A	1-11

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.08.2013	国際調査報告の発送日 27.08.2013
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) 柿沼 善一 電話番号 03-3581-1101 内線 3377

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	JP 8-311230 A (旭化成工業株式会社) 1996. 11. 26, 全文、全図 (特に、【0002】 - 【0004】、【0009】、【0012】) (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2006-528724 A (イーストマン コダック カンパニー) 2006. 12. 21, 全文、全図 (特に、【0002】) & US 2004/0229968 A1 & US 2005/0176836 A1 & EP 1622749 A & WO 2004/101246 A2	1-11
Y	JP 6-213561 A (株式会社日立製作所) 1994. 08. 02, 全文、全図 (特に、【0002】 - 【0004】、【0010】) (ファミリーなし)	3-5, 11
Y	JP 2007-238141 A (松下電器産業株式会社) 2007. 09. 20, 全文、全図 (特に、【0008】、【0110】) (ファミリーなし)	7, 8