

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



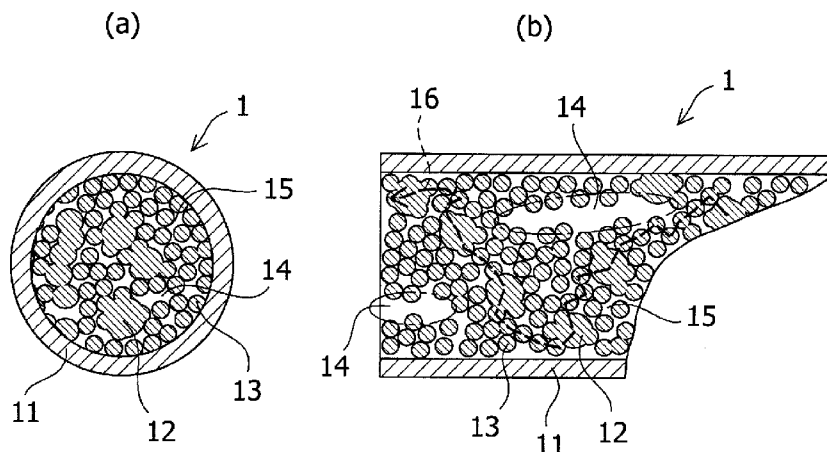
(10) 国際公開番号

WO 2016/194055 A1

- (51) 国際特許分類:
D01F 9/08 (2006.01) F16L 59/065 (2006.01)
D04H 1/4209 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065596
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 29 日(29.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 足立 栄希(ADACHI, Eiki); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 讃岐 育孝(SANUKI, Yasutaka); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 植田 厚(UEDA, Atsushi); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町 2 丁目 1 3 番 5 号赤坂エイトワンビル 7 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))

(54) Title: INORGANIC FIBERS AND VACUUM HEAT-INSULATION MATERIAL

(54) 発明の名称: 無機繊維及び真空断熱材



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: inorganic fibers capable of reducing thermal conduction in a wide temperature range; and an inorganic-fiber sheet and a vacuum heat-insulation material which include the inorganic fibers. Provided are: inorganic fibers 1 which each is configured of a hollow tube 11 comprising a metal oxide as the main component and metal oxide particles 12 and 13 packed into the hollow tube 11; an inorganic-fiber sheet comprises the inorganic fibers; and a vacuum heat-insulation material obtained by enclosing a core material comprising the inorganic fiber sheets by a covering material and vacuum-sealing the opening(s) of the covering material.

(57) 要約: 広い温度領域で低熱伝導化可能な無機繊維、及びこれを用いた無機繊維シート、真空断熱材を提供することを目的とする。金属酸化物を主成分とする中空管 11 内部に、金属酸化物粒子 12、13 が充填されてなる無機繊維 1、当該無機繊維を含んでなる無機繊維シート、並びに当該無機繊維シートを含んでなる芯材を、外被材により被包し、該外被材の開口部を真空封止してなる真空断熱材を提供する。

WO 2016/194055 A1

明 細 書

発明の名称： 無機繊維及び真空断熱材

技術分野

[0001] 本発明は、無機繊維、及びこれを用いた真空断熱材に関する。本発明は、特には、広い温度領域で低熱伝導化可能な無機繊維、及びこれを用いた真空断熱材に関する。

背景技術

[0002] ガラス繊維を外被材（ガスバリアフィルム）で水分吸着材や窒素酸素吸着材とともに真空封止した真空断熱材は、冷蔵庫等の冷熱機器の断熱パネルに採用され、消費電力の削減に貢献している。１９９０年代から２０１０年代にかけて、芯材、ガスバリアフィルム、吸着材、および製造方法の要素技術が開発されてきた（例えば、特許文献１）。その熱伝導率は２５℃前後で１ $\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 程度であり、ほぼ限界性能に達している。実際、２０１０年代からガラス繊維芯材開発は行われておらず、低温での真空断熱材用の芯材開発は、酸化物ガラス繊維に関して終了したと考えられる。

[0003] 真空断熱材の主な適応先は、冷蔵庫、冷蔵冷凍ショーケースなどの冷熱機器である。その使用温度範囲は基本的に５～２５℃以下であるが、飲料自動販売機内の温蔵商品庫（温蔵温度５５℃）の断熱のためにも採用されている。これらの製品における真空断熱材の採用メリットは、高断熱性と薄手化による省スペースである。

[0004] さらに、既存住宅の断熱化において居住空間減少を抑制するため薄手化できる真空断熱材を使った断熱壁需要があり、２０１０年代から住宅適応の可能性が模索されている。加えて、２０２０年の新築住宅でのネットエネルギーハウス標準化に向けてエネルギー使用効率の格段の向上が求められている。日本は南北に長く、夏季の住宅外壁表面温度が５０～６０℃程度になる地域がある。そのため、６０℃まで断熱性能の高い断熱壁が必要となる。また、家庭用燃料電池やヒートポンプの貯湯槽の保温温度は６５～９０℃であり、

省スペース化が可能な高性能真空断熱材の適応が可能である。このように、断熱材の使用温度範囲の上限拡大が求められている。

[0005] 以上のことから、真空断熱材は、低温域である 5°C から少なくとも 90°C までの中温域で需要があるものの、中温域でコストパフォーマンスの高い芯材が無い場合、ガラス繊維を芯材とした低温用真空断熱材を転用している状態である。ガラス繊維を芯材とした真空断熱材の応用として、本出願人により、中空部が形成されたガラス繊維を芯材とした真空断熱材も開発されている（例えば、特許文献2）。しかし、中温域でさらに低熱伝導化可能な真空断熱材が望まれる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-38123号公報

特許文献2：特開2014-202303号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従来の真空断熱材芯材用繊維は、酸化物ガラスを熔融し繊維にしたもので、直径数 μm 、長さは数十 μm 以上で内部は均一なアモルファス構造であり、繊維が熱伝導経路である。酸化物ガラス自体の熱伝導率は $1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度であるが、組成により $0.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ という例も知られている（上記特許文献1）。このガラスを繊維化し、高密度圧縮成型すると繊維に沿った熱伝導経路が長くなり、また、繊維間空隙のサイズがガス分子の平均自由行程以下となるため、低熱伝導率が実現する。 $0.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の酸化物ガラス繊維芯材を使った真空断熱材熱伝導率は、 $0.9\text{mWm}^{-1}\text{K}^{-1}$ （ 24°C ）と報告されており、繊維芯材とすることで200倍以上の低熱伝導化を達成している。

[0008] しかし、ガラス繊維を芯材とした真空断熱材は、一般に温度上昇に伴って断熱性能が悪化する。その原因は、ガスバリアフィルム内壁からの脱ガスや

内部に侵入した水分や空気等のガスによる真空度悪化、ガスバリアフィルムを通じた熱リーク、ガラス自体の熱伝導率上昇、及び、輻射に求めることができる。通常、真空断熱材はガス吸着材を内包しているため、真空度悪化による断熱性能悪化は抑制されている。また、ガスバリアフィルムを構成する材料特性を考えれば、熱リークは温度依存しない。一方、材料自体の熱伝導率上昇は緩やかであるが、確実に悪化原因である。更に、真空中の輻射強度は絶対温度の三乗に比例するため、熱伝導率が $1 \text{ mWm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ レベルでは無視できなくなり、温度上昇に伴う断熱性能悪化の主原因と考えられる。材料特性と輻射は不可避であるから、真空断熱材の中温域までの性能維持に応えるためには、低温から中温にかけての広範囲で芯材熱伝導率とその温度依存性を下げる必要がある。

課題を解決するための手段

- [0009] 以上の課題を解決するために、本発明者らは、無機材料を微細化し、温度上昇に対して熱伝導率変化が緩やかとなる微小サイズの粒子とし、粒子が連なった構造により熱伝導経路を形成とすることで、広い温度範囲で低熱伝導化する方法に着目し、本発明を完成するに至った。
- [0010] 本発明は、一実施形態によれば、無機繊維であって、金属酸化物を主成分とする中空管内部に、金属酸化物粒子が充填されてなる。
- [0011] 前記無機繊維において、前記中空管を構成する金属酸化物、及び前記金属酸化物粒子が、D e b y e 温度が 600 K 以下の金属酸化物であることが好ましい。
- [0012] 前記無機繊維において、前記金属酸化物粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましい。
- [0013] 前記無機繊維において、前記中空管を構成する金属酸化物及び前記金属酸化物粒子が、酸化ジルコニウム及びシリカを含み、前記無機繊維全体の質量中、シリカが、 $1 \sim 31$ 重量%含まれることが好ましい。
- [0014] 前記無機繊維において、前記金属酸化物粒子が、酸化ジルコニウム粒子、または、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、もしくは

酸化アルミニウム的一种以上が固溶した酸化ジルコニウム粒子であることが好ましい。

[0015] 前記無機繊維において、前記金属酸化物粒子が、非晶質あるいは結晶質であることが好ましい。

[0016] 前記無機繊維において、平均繊維径が4 μm 以下であり、平均繊維長が100 μm 以上であることが好ましい。

[0017] 本発明は、別の実施形態によれば、前述のいずれかの無機繊維を含んで無機繊維シートである。

[0018] 本発明は、また別の実施形態によれば、前述の無機繊維シートを含んでなる芯材を、外被材により被包し、該外被材の開口部を真空封止してなる真空断熱材である。

[0019] 本発明は、さらにまた別の実施形態によれば、前述の真空断熱材を備えてなる冷熱機器、移動体、または住宅設備である。

発明の効果

[0020] 本発明に係る無機繊維は、中空管内部の粒子充填構造による熱伝導経路を形成することにより、また粒子サイズによるフォノン速度の減少とフォノン平均自由行程の制限により、広い温度範囲で低熱伝導化を可能にすることができる。本発明に係る無機繊維を芯材とした真空断熱材は、特に、約5～90℃といった中温領域で、従来のガラス繊維で得られた熱伝導率を半減することができる。それゆえ、本発明に係る真空断熱材は、従来と比較して約半分の厚みにすることができ、冷熱機器や、移動体、住宅設備等において省スペース化が可能になる。また、冷熱機器や移動体においては、電力消費を大幅に抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る無機繊維の概念的な断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る真空断熱材の概念的な断面図である。

[図3]図3は、 SiO_2 濃度と真空断熱材試験片の熱伝導率の関係を示すグラ

フである。

[図4]図4は、 SiO_2 濃度と繊維内部の粒子径の関係を示すグラフである。

[図5]図5は、 SiO_2 濃度と繊維内部の粒子数密度の関係を示すグラフである。

[図6]図6は、真空封止した実施例3に係る無機繊維芯材の熱伝導率の温度依存性、及び真空封止したガラス繊維芯材の熱伝導率の温度依存性を示すグラフである。

[図7]図7は、実施例1で製造した無機繊維の電子顕微鏡写真である。

[図8]図8は、実施例3で製造した無機繊維の電子顕微鏡写真である。

[図9]図9は、比較例のガラス繊維の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明の実施の形態を説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施の形態によって限定されるものではない。

[0023] [第1実施形態：無機繊維及び無機繊維シート]

本発明は、第1実施形態によれば、無機繊維であって、金属酸化物を主成分とする中空管内部に、金属酸化物粒子が充填されてなる。図1は、第1実施形態による無機繊維の概念的な断面図であり、(a)は、繊維の径方向に平行な断面、(b)は、繊維の長さ方向に平行な断面を示す。

[0024] 図1を参照すると、無機繊維1は、金属酸化物を主成分とする中空管11の内部に、金属酸化物粒子12、13が充填されている。金属酸化物粒子12、13間には、細孔15が存在している。また、細孔15とは別に、より大きなボイド14が形成されている。金属酸化物粒子12、13は互いに接触して、繊維内部に熱伝導経路16を形成する。この繊維内部に形成された熱伝導経路16を有する構造により、本発明に係る無機繊維1は、低熱伝導化を可能にする。

[0025] 次に、無機繊維1を構成する各要素について説明する。中空管11は、その外側表面が無機繊維1の外壁面を形成して、その内側表面が形成する中空部に金属酸化物粒子12、13を内包する。中空管11において、肉厚部の

厚みは、無機繊維 1 の周方向及び長さ全体にわたって、略均一であり、無機繊維 1 の直径に対して、例えば、2～50%であってよく、12～35%であることが好ましい。なお、この厚みは、無機繊維 1 自体の平均繊維径によっても異なる場合がある。

[0026] 中空管 11 は金属酸化物を主成分としている。本発明において、金属酸化物を主成分とする、とは実質的に金属酸化物から構成され、それ以外に、製造過程で混入しうる不可避不純物等を含んでもよいことを言うものとする。中空管 11 を構成する金属酸化物としては、低熱伝導率であるべきだが、特に、低温から中温にかけて管の厚さ方向にもサイズ効果による低熱伝導化が期待できる Debye 温度が 600 K 以下の金属酸化物であることが好ましく、ジルコニア、シリカ、酸化亜鉛、あるいはこれらに、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、もしくは酸化アルミニウム的一种以上が固溶した金属酸化物から選択されてもよく、シリカから構成されることがより好ましい。特に、アモルファスシリカから構成されることが最も好ましい。表面に欠陥が少なければ、破壊靱性値が高いと期待されるからである。

[0027] 金属酸化物粒子 12、13 は、中空管 11 内部に充填され、互いに接触しており、また中空管 11 に接触している金属酸化物粒子 12、13 は、中空管 11 の内壁に固定された形態で存在する。金属酸化物粒子 12、13 は、エックス線小角散乱法で測定した平均粒径が、1～100 nm であることが好ましく、2～48 nm であることがさらに好ましい。図示するように、大粒子 12 と小粒子 13 が含まれている場合には、大粒子 12 の平均粒径が、20～100 nm であり、小粒子の平均粒径が、1～5 nm であることが好ましく、大粒子 12 の平均粒径が、26～48 nm であり、小粒子の平均粒径が、2～4 nm であることがさらに好ましい。このような粒子径範囲とすることで、中空管 11 内に充填される金属酸化物粒子 12、13 の総和の粒子数密度を大きくし、熱伝導経路を長くして、低熱伝導化が可能となるためである。

[0028] 図示する実施形態のように、金属酸化物粒子が、小粒子13と大粒子12を含む場合、粒子数密度は、以下の式で与えられる。

$$\text{粒子数密度} = \text{小粒子体積分率} / \text{小粒子体積} + \text{大粒子体積分率} / \text{大粒子体積}$$

そして、小粒子と大粒子のそれぞれが上記範囲の平均粒径を有する金属酸化物粒子が中空管に充填されている無機繊維においては、粒子数密度が、 $0.02 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} \sim 0.12 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ であることが好ましい。

[0029] 金属酸化物粒子12、13を構成する化合物は、Debye温度が600 K以下の金属酸化物であることが好ましく、ジルコニア、酸化亜鉛、シリカ、あるいは、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、もしくは酸化アルミニウム的一种以上が固溶したジルコニアから選択される一種類以上であることが好ましい。二種類以上の金属酸化物粒子が含まれる場合には、それらの粒子径は、上記の好ましい数値範囲内で、同一でも異なってもよい。

[0030] 一例として、中空管11がシリカを主成分として構成され、金属酸化物粒子12、13が、ジルコニアもしくはジルコニアに他の金属化合物が固溶してなる化合物を主成分とする場合、無機繊維全体の重量に占めるシリカの重量の割合は、1～31%であることが好ましく、5～31%であることがより好ましく9～31%であることがさらに好ましい。このとき、残余が、ジルコニアもしくはジルコニアに他の金属化合物が固溶してなる化合物であり、場合により不純物等を含んでもよい。また、本発明は、中空管11に微量のジルコニアもしくはジルコニアに他の金属化合物が固溶してなる化合物が混入したり、金属酸化物粒子12、13に微量のシリカが混入したりする場合があってもよい。

[0031] 図示する実施形態においては、金属酸化物粒子には、大粒子12と小粒子13が含まれているが、本発明は二種類の粒径を有する粒子が含まれる実施形態には限定されず、中空管11の内部に充填される金属酸化物粒子は、概ね均一な粒径を有する一種類の金属酸化物粒子のみからなるものであっても

よい。あるいは、大粒子、中粒子、小粒子と、概ね三種類の粒径に区別され、一種類あるいは二種類以上の金属酸化物から構成されていてもよいし、四種類以上の粒径に区別され、一種類あるいは二種類以上の金属酸化物から構成されていてもよい。いずれの実施形態においても、充填された複数の金属酸化物粒子が接触することにより、熱伝導経路を形成し、無機繊維 1 の低熱伝導化が可能となる。

[0032] 細孔 15 は、金属酸化物粒子 12、13 の間に形成され、金属酸化物粒子 12、13 の粒径によってその大きさが決定されうる。また、ボイド 14 は、無機繊維 1 の製造過程で混入しうる有機化合物が分解されて生成するものである。したがって、ボイド 14 の大きさは、有機化合物の分量等により適宜決定することができる。これらの細孔 15 とボイド 14 とを合わせた容積は、無機繊維 1 の空隙率として定義づけることができる。本実施形態における無機繊維 1 は、空隙率が、10～30 体積%であることが好ましく、15～25 体積%であることがより好ましい。かかる空隙率により、繊維強度を保ちながら、熱伝導経路をより長くする粒子充填構造を達成することができる。

[0033] このような無機繊維 1 は、全体として、実質的に金属酸化物から構成され、好ましくは、平均繊維径が 4 μm 以下、より好ましくは、1～4 μm であって、さらに好ましくは、1～3 μm であって、好ましくは、平均繊維長が 100 μm 以上である。本明細書において、無機繊維の平均繊維径とは、繊維 31～47 点における繊維径の算術平均値をいい、繊維径とは繊維を撮影した 5000 倍の電子顕微鏡写真をもとに測定した、繊維の長さ方向に対して直交する方向における長さをいう。また、平均繊維長とは、繊維 50 本における繊維長の算術平均値をいい、繊維長とは繊維を撮影した 500～5000 倍の電子顕微鏡写真をもとに測定した、繊維の長さ方向における長さをいう。

[0034] 本実施形態に係る無機繊維は、上記のような構造的特徴を有することで、金属酸化物粒子 12、13 が中空管 11 内に充填され、これらの金属酸化物

粒子 1 2、1 3 が連なって形成される熱伝導経路 1 6 を無機繊維 1 内部に有する。それゆえ、無機繊維 1 内部の熱伝導経路を、無機繊維 1 自体の繊維長よりも長くすることができ、無機繊維 1 を構成する材料自体の熱伝導率よりもはるかに低熱伝導化が可能となる。また、上記平均繊維径とすることで、機械強度が期待できる。

[0035] 次に、本発明に係る無機繊維 1 を、製造方法の観点から説明する。本発明に係る無機繊維 1 は、無機系ゾルを用いた電界紡糸方法によって製造することができる。金属アルコキシドを金属源として使用する

[0036] 紡糸原液としては、曳糸性を示す無機系ゾル溶液を使用することができる。この無機系ゾル溶液は、最終的に得られる無機繊維を構成する元素を含む化合物を含む溶液（原料溶液）を、100℃以下程度の温度で加水分解させ、縮重合させることによって得ることができる。

[0037] 無機繊維を構成する元素は、金属酸化物を構成しうる元素であれば特に限定されないが、前述の通り、好ましくは、ジルコニウム、ケイ素、イットリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムである。原料溶液においては、これらの金属源として、金属アルコキシドを使用することができる。無機繊維が二種類以上の金属酸化物から構成される場合には、それぞれの金属源となりうる金属アルコキシドを含む原料溶液を用いる。ジルコニウム源となる金属アルコキシドとしては、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムー n ーブトキシド、ジルコニウムー $t e r t$ ーブトキシド、ジルコニウムー $t e r t$ ープロポキシド等が挙げられる。シリカ源となる金属アルコキシドとしては、メチル基やエポキシ基で有機修飾されたシラン系化合物、例えば、ポリジメチルシロキサン、テトラブトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、イットリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム源としては、それぞれ、イットリウムー n ーブトキシド、メチルマグネシウムー $t e r t$ ーブトキシド、カルシウムー $s e c$ ーブトキシド、アルミニウムー $s e c$ ーブトキシド等が挙げられるが、これらには限定されない。

- [0038] この無機系ゾル溶液には、前記原料溶液に含まれる化合物を安定化する溶媒、例えば、エタノールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒または水を含んでいてもよい。または、前記原料溶液に含まれる化合物を加水分解するための水、及び加水分解反応を円滑に進行させる触媒（例えば、塩酸、硝酸など）を含んでいてもよい。また、前記原料溶液は、例えば、化合物を安定化させるキレート剤、前記化合物の安定化のためのシランカップリング剤、圧電性などの各種機能を付与することができる化合物、空隙率調整のための有機化合物、透明性、接着性改善、柔軟性、硬度（もろさ）調整のための有機化合物（例えば、ポリメチルメタクリレートなど）の添加剤を含んでいてもよい。なお、これらの添加剤は、加水分解を行う前、加水分解を行う際、あるいは加水分解後に添加することができる。原料溶液に含まれる化合物を加水分解するための水は原料によって異なり、特に限定するものではないが、例えば、テトラエトキシシランの場合、水の量がアルコキシドの4倍（モル比）を超えると曳糸性のゾル溶液を得ることが困難になるため、アルコキシドの4倍以下であることが好ましい。
- [0039] この原料溶液を加水分解させ、縮重合させる反応温度は、使用溶媒の沸点未満であれば良く、低い方が、適度に反応速度が遅く、曳糸性のゾル溶液を形成しやすい。あまり低すぎても反応が進行しにくいいため、60℃以上であり、100℃以下であることが好ましい。
- [0040] 曳糸性のゾル溶液は、静電紡糸可能な粘度であれば良く、例えば、粘度が5～20 Pa・sであることが好ましく、8～15 Pa・sであることがより好ましい。
- [0041] 静電紡糸の際の、電圧印加装置としては、例えば、直流高電圧発生装置やヴァン・デ・グラフ起電機を用いることができ、電界強度が+5～15 kV/cmとなるように印加するのが好ましい。紡糸原液の供給部としては、例えば、ノズル、ワイヤー、シリンダなどを使用することができるが、これらには限定されない。
- [0042] 静電紡糸して得られた無機繊維の焼成は、例えば、200～1500℃で

実施することができる。昇温速度は、例えば、 $10 \sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で、焼成時間は $10 \text{分} \sim 10 \text{時間}$ （好ましくは $30 \text{分} \sim 2 \text{時間}$ ）とすることができる。

[0043] 一例として、シリカからなる中空管内部にジルコニア粒子を内包してなる無機繊維の製造方法においては、ジルコニアブトキシドとポリジメチルシロキサン、あるいは、テトラエトキシシラン（TEOS）の混合系を、出発反応系として用いることができる。ジルコニアブトキシドは反応性が高く酸化物や水酸化物として析出するため、ジルコニアナノ粒子を繊維内部に充填することが可能となる。特に、TEOSに比較してジルコニアブトキシドの反応性は高いために、ジルコニアシリケートになることはない。本発明においては、特に、シリカ濃度を制御因子としたジルコニアナノ粒子充填構造を持つ無機繊維を形成できることを見出した。さらに具体的には、シリカ濃度が $23 \text{wt}\% - \text{SiO}_2$ となる仕込み比の時、粒子数密度を最大とすることができ、熱伝導率をもっとも低くすることができる。

[0044] しかしながら、本発明は、無機繊維が中空管にナノ粒子が充填した構造を製造できる方法であれば、どのような製造方法を用いてもよく、特定の製造方法には限定されない。上記の他に、例えば、あらかじめ粒径が $2 \sim 48 \text{nm}$ のジルコニアナノ粒子をオキシ塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニアアンモニウム等のジルコニア塩から合成し、シリカ源となるポリオルガノシロキサンやTEOSを含んだ曳糸性の溶液を製造し、それを電界紡糸法や遠心紡糸法、あるいは、熔融紡糸法で紡糸し、ナノ粒子構造化繊維を製造する事も可能である。このとき、溶液の粘度や密度、あるいは、表面張力を調整のため、有機高分子や界面活性剤を添加することもできる。

[0045] 本実施形態はまた、このような無機繊維1を含んでなる無機繊維シートに関する。無機繊維シートは、無機繊維1を含んでいれば、不織布、織布、編物、ネット等の形態であってよく、無機繊維1の含有量も任意であってよい。また、無機繊維シートは常法により製造することができる。一例として、

不織不状の無機繊維シートを製造する場合、上記の無機繊維の製造方法の過程で得られるゲル上の繊維を、適当な捕集体上に直接集積し、繊維ウェブとした後に、焼成して無機繊維シートを得ることができる。

[0046] 本発明の第1実施形態によれば、中空管11内部に金属酸化物粒子12、13が充填した構造の無機繊維1を得ることができる。この無機繊維1は、繊維内部の充填構造により、繊維が低熱伝導化されており、この無機繊維あるいはこれを含んでなる無機繊維シートは、後述する真空断熱材の芯材として有用である。

[0047] [第2実施形態：真空断熱材]

本発明は、第2実施形態によれば、真空断熱材に関する。図2は、本実施形態に係る真空断熱材の概念的な断面図である。図2に示す真空断熱材100は、外被材120に平板状にした芯材110を挿入して被包してなる。このような、真空断熱材100は、外被材12の開口部から外被材120の内部を、例えば、真空ポンプで外被材120内部の気体（ガス）を除去することにより、例えば10Pa以下、好ましくは1Pa以下まで減圧した後、外被材120の開口部を熱融着して真空封止（脱気密封）したものである。このように外被材120開口部を熱融着して真空封止（脱気密封）するため、真空断熱材100には外縁部にヒレ部分121が形成されている。

[0048] 芯材110は、第1実施形態において詳述した無機繊維から構成される無機繊維シートを、必要に応じて複数枚積層した平板状のものをを用いることができる。例えば、無機繊維シートを伝熱方向（厚さ方向）に複数枚積層した該シートの隣り合うシートの繊維の向きを所定の方に揃えて積層してもよく、無機繊維シートを伝熱方向に複数枚積層した該シートの隣り合うシートの繊維の向きを概略90°変えて積層してもよく、無機繊維シートを伝熱方向に複数枚積層した該シートの隣り合うシートの繊維を互いに貫入させて積層してもよい。また、一つの真空断熱材の芯材は、第1実施形態において詳述した無機繊維であれば、同一の無機繊維から構成されていてもよく、異なる複数種類の無機繊維から構成されていてもよい。

- [0049] 無機繊維シートを積層してなる平板状の芯材110は、密度が、 $130 \sim 326 \text{ kg/m}^3$ とすることが好ましく、 $196 \sim 261 \text{ kg/m}^3$ とすることがより好ましい。また、これら芯材を使用した真空断熱材の厚みは、従来品の典型的な厚みである、 12 mm より薄くても従来と同性能とすることができ、最低で 4 mm 程度でも従来品と同性能とすることができる。
- [0050] 図示しない変形形態において、芯材として、無機繊維シートとともに、さらに、例えば、硬質ウレタンフォーム板等を積層することもできる。硬質ウレタンフォーム板は、例えば、 50°C 以上の高温域で低熱伝導率であるため、真空断熱材において、高温領域に面して配設して用いると有利であるとされてきた。しかし、第1実施形態に係る無機繊維を用いた無機繊維シートは、広い温度領域で低熱伝導性を実現することができるため、このような別材を使用しなくても十分な断熱性能を達成することができる。
- [0051] 外被材120としては、ガスバリア性を有し、熱シール可能で、芯材110を収納して内部を真空に維持できるフィルム袋であれば、どのようなものでも用いることができる。例えば、ステンレススチール、アルミニウム、鉄などの金属薄板や、金属薄板とプラスチックフィルムとのラミネート材などがある。ラミネート材は、表面保護層、ガスバリア層、および熱溶着層によって構成されることが好ましい。表面保護層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが利用でき、さらに、耐折り曲げ性などを向上させるために、外側にナイロンフィルムなどを設けることが好ましい。ガスバリア層としては、アルミなどの金属箔フィルムや金属蒸着フィルムが利用可能であるが、断熱効果をより発揮するには金属蒸着フィルムが好ましい。この蒸着に使用されるフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、エチレンビニルアルコール共重合体樹脂フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムなどが好ましい。また、熱溶着層としては、低密度ポリエチレンフィルム、高密度ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、無延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、無延伸ポリプロピレン（CPP）などが使用可能で

ある。具体的に好ましいラミネート材としては、ナイロン／アルミ蒸着／アルミ箔／低密度ポリエチレン、ナイロン／アルミ蒸着PET／アルミ箔／高密度ポリエチレンや、PET／ナイロン／アルミ箔／CPPといった4層構造からなるガスバリア性のフィルム袋がある。なおフィルム袋は、上記のようなフィルムが、初めから袋の形状をしている物のみを指すのではなく、2枚のフィルムを重ねてその三方の周囲を密封した物、1枚のフィルムを折り曲げて、折れ部以外の二方を密封した物、または、チューブ状に作られたフィルム的一方を密封した物などでもよい。また、2枚のフィルムを使用する場合には、その2枚のフィルムは異なる種類であっても、異なる厚みであってもよい。

[0052] また、必要に応じて、吸着剤を芯材内に共存させるか、後述するフィルム袋自体に混在させてもよい。吸着剤は、水分を除去し、及び／または、微細な真空漏れによって流入するガス等を吸着させて真空度を維持するものであればよく、水酸化カルシウム、活性炭、活性炭素繊維、シリカゲル、ゼオライトまたはモレキュラーシーブ等が例示できるが、これらには限定されない。特に、ジルコニア粒子を含む真空断熱材は、これらの従来技術による吸着剤を別途使用しないでも、ジルコニア粒子を含む無機繊維自体が多孔質であるため、水分及びガスの吸着性能を発揮することができる点で有利である。

[0053] 本発明はまた別の実施形態によれば、かかる真空断熱材を備えてなる冷熱機器、移動体、または住宅設備である。冷熱機器としては、冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機、冷蔵什器、冷凍什器などが挙げられ、移動体としては、自動車、電車、船舶などが挙げられ、住宅設備としては、住宅断熱壁、貯湯槽などが挙げられる。また、人工衛星においても断熱材を備えることができる。冷熱機器の一例である、自動販売機において、本発明に係る真空断熱材は、冷蔵庫（冷蔵温度5℃）と温蔵庫（温蔵温度55℃）との仕切板に沿って配設することができる。また、自動販売機の背面板に沿って配設することもできる。

[0054] 本発明の第2実施形態による真空断熱材によれば、5℃～90℃の広い温

度領域で高い断熱性能を有する。このため、例えば、自動販売機の仕切板として用いたときに、従来、 600 kWh/year 程度の電力消費量を、 100 kWh/year 程度減らすことができる。また、従来、 20 mm 程度の厚みとしていた芯材（ガラス繊維と硬質ウレタンボードの合計厚み）を、中温領域での断熱性を確保するために用いていた硬質ウレタンボードの使用を省略できるため、無機繊維のみで最低 4 mm 程度としても同性能を維持することができる。さらに、 $5\sim 90^{\circ}\text{C}$ 付近の使用温度範囲で劣化することがなく、耐久性にも非常に優れた真空断熱材とすることができる。したがって、本実施形態による真空断熱材は、冷熱機器や移動体、住宅設備など多くの製品に適用可能である。

実施例

[0055] 以下に、本発明を、実施例を参照してより詳細に説明する。しかし、以下の実施例は本発明を限定するものではない。実施例では、本発明に係る無機繊維を製造し、その構造を評価した。また、当該無機繊維を用いて真空断熱材を製造し、熱伝導率を測定した。

[0056] [実施例1]

無機繊維の製造においては、出発物質として、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、テトラエトキシシラン（TEOS）、水、塩酸をそれぞれ $0.83:0.17:2:0.025$ の比率で混合した。その溶液を 80°C で反応させ、粘度は 10 P 以上とした。この溶液を静電紡糸法（印加電圧： $+10\text{ kV}$ ）により繊維化し、シート状に集積し、 800°C で2時間焼成し、有機物を完全に除去して無機繊維シートを得た。この時、目付密度は 19 g/m^2 であった。

[0057] 得られた無機繊維は、中空管が主としてアモルファス SiO_2 から構成され、中空管内に、平均粒径 4 nm のアモルファス ZrO_2 粒子と 48 nm の結晶質 ZrO_2 粒子のそれぞれが、体積分率が 0.66 と 0.64 で充填された構造であった。空隙率は、約 20% であった。この時の、無機繊維全体の質量におけるシリカ濃度は $9\text{ 重量}\%$ であり、残りは ZrO_2 であった。実施例中、平均粒径は、X線小角散乱装置（ブルカーエイエックスエス社製Nano

ーSTAR、リガク社製X線回折装置（SmartLab 9kW）により測定した際の散乱ピーク値に対応する平均値である。

[0058] 得られた無機繊維シートから、シート積層体（25g、15cm×15cm）を製造した。このシート積層体を減圧下、100℃で1時間加熱した後、ガスバリアフィルム袋に入れ、これを、1Pa以下まで減圧した。ガスバリアフィルムの層構成は、ナイロン25μm／アルミ蒸着PET12μm／アルミ箔6.5μm／低密度ポリエチレン50μmであり、低密度ポリエチレンが、無機繊維シートもしくはガラス繊維シートに接するようにして用いた。その後、真空封止装置（FCB-200 FUJII IMPULSE）を用い、開口部を熱融着により封止し、熱伝導率測定試料とした。この平板試料の熱伝導率を、熱伝導率計（HFM-436 NETZSCH JAPAN株式会社製）を用いて測定したところ、1.93mW／mK@25℃、3.85mW／mK@55℃であった。

[0059] [実施例2]

出発物質として、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、TEOS、水、塩酸をそれぞれ0.77：0.23：2：0.025の比率で混合した。その溶液を80℃で反応させ粘度は10P以上とした。この溶液を、実施例1と同様の条件で静電紡糸法により繊維化し、シート状に集積し、800℃で2時間焼成して有機物を完全に除去し、無機繊維シートを得た。この時、目付密度は18g／m²であった。

[0060] 得られた無機繊維は、中空管が主としてアモルファスSiO₂から構成され、平均粒径が3nmのアモルファスZrO₂粒子と40nmの結晶質ZrO₂粒子のそれぞれが、体積分率が0.41と0.59で充填された構造であった。空隙率は、20％であった。この時の、無機繊維全体の質量におけるシリカ濃度は13重量％であり、残りはZrO₂であった。

[0061] 得られた無機繊維シートから、実施例1と同様にしてシート積層体（25g、15cm×15cm）、熱伝導率測定用試料を製造した。この平板試料の熱伝導率を測定したところ、1.87mW／mK@25℃、3.18mW

／mK@55℃であった。

[0062] [実施例3]

出発物質として、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、TEOS、水、塩酸をそれぞれ0.62 : 0.38 : 2 : 0.025の比率で混合した。その溶液を80℃で反応させ粘度は10P以上とした。この溶液を、実施例1と同様の条件で静電紡糸法により繊維化し、シート状に集積し、800℃で2時間焼成して有機物を完全に除去し、無機繊維シートを得た。この時、目付密度は16g/m²であった。

[0063] 得られた繊維は、中空管が主としてアモルファスSiO₂から構成され、平均粒径2nmのアモルファスZrO₂粒子と32nmの結晶質ZrO₂粒子のそれぞれが、体積分率が0.43と0.57で充填された構造であった。空隙率は、20%であった。この時の、無機繊維全体の質量におけるシリカ濃度は23重量%であり、残りはZrO₂であった。

[0064] 得られた無機繊維シートから、実施例1と同様にしてシート積層体(25g、15cm×15cm)、熱伝導率測定用試料を製造した。この平板試料の熱伝導率を測定したところ、1.57mW/mK@25℃、2.60mW/mK@55℃であった。

[0065] [実施例4]

出発物質として、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、TEOS、水、塩酸をそれぞれ0.52 : 0.48 : 2 : 0.025の比率で混合した。その溶液を80℃で反応させ粘度は10P以上とした。この溶液を、実施例1と同様の条件で静電紡糸法により繊維化し、シート状に集積し、800℃で2時間焼成して有機物を完全に除去し、無機繊維シートを得た。この時、目付密度は16g/m²であった。

[0066] 得られた繊維は、中空管が主としてアモルファスSiO₂から構成され、平均粒径3nmのアモルファスZrO₂粒子と29nmの結晶質ZrO₂粒子のそれぞれが、体積分率が0.49と0.51で充填された構造であった。空隙率は、20%であった。この時の、無機繊維全体の質量におけるシリカ濃

度は31重量%であり、残りはZrO₂であった。

[0067] 得られた無機繊維シートから、実施例1と同様にしてシート積層体（25g、15cm×15cm）、熱伝導率測定用試料を製造した。この平板試料の熱伝導率を測定したところ、1.70mW/mK@25℃、2.90mW/mK@55℃であった。この時のシリカ濃度は31wt%であった。

[0068] [比較例]

中実ガラス繊維シート（15cm×15cm）25gを減圧下、100℃で1時間加熱した後、ガスバリアフィルム袋に入れ、1Pa以下まで減圧した後、開口部を熱融着により封止し試料とした。この平板試料の熱伝導率を25～55℃と実施例3の平板試料の熱伝導率を15～65℃で測定した。その結果、この温度範囲で、実施例3の平板試料の熱伝導率は、比較例の試料の半分の熱伝導率を示した。

[0069] 結果を、下記の表1にまとめて示す。表中、体積分率は、中空管内部に充填された粒子全体の体積を1としたときの、小粒子または大粒子の体積比を表す。

[0070] [表1]

実施例	SiO ₂ 濃度 wt%	VIP 熱伝導率 ($\times 10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)		粒構造	
		25℃	55℃	小粒子径 (nm)	大粒子径 (nm)
				体積分率	体積分率
1	9	1.93	3.85	4	48
				0.66	0.34
2	13	1.87	3.18	3	40
				0.41	0.59
3	23	1.57	2.60	2	32
				0.43	0.57
4	31	1.70	2.90	3	29
				0.49	0.51

[0071] 図3は、実施例1～4で得られた、シリカ濃度（wt%）と熱伝導率の関

係を示すグラフである。図4は、実施例1～4で得られた、シリカ濃度（wt %）と粒径の関係を示すグラフである。図5は、シリカ濃度（wt %）と粒子数密度の関係を表すグラフである。粒子数密度の定義は、第1実施形態において説明したとおりである。粒子数が多くなると、熱伝導経路が長くなり、熱伝導率を下げるができると考えられ、シリカ濃度23wt %の時、もっとも熱伝導率が低くなるはずである。この考察は、図3のグラフで示す熱伝導率の結果と符合している。図6は、実施例3の無機繊維と、比較例のガラス繊維（内部は中実）における、温度と熱伝導率の関係を示したグラフである。

[0072] 図7は、実施例1の無機繊維の電子顕微鏡写真であり、（a）は、繊維径方向の断面、（b）は繊維長方向の断面を示す。かかる断面写真から、中空管内部に金属酸化物粒子が充填した構造となっていることや、比較的大きなボイドの存在が確認できる。図8は、実施例3の無機繊維の電子顕微鏡写真であり、図9は、比較例の中実のガラス繊維の電子顕微鏡写真である。図7、8、9を比較して、実施例と比較例の繊維構造の差異が明らかに確認できる。

[0073] 上記結果について考察する。金属アルコキシド法では、ジルコニウムプロポキシド（ $Zr(OC_3H_7)_4$ ）やジルコニウムブトキシド（ $Zr(OC_4H_9)_4$ ）等のZr源とポリジメチルシロキサン（PDMS）、あるいは、テトラエトキシシラン（TEOS）の混合系であれば、Zr源はSi源に比べ反応性が高く酸化物や水酸化物として析出することが予想されるため、ジルコニアナノ粒子が繊維内部に充填することが予想される。従来のジルコニアアルコキシドとTEOSから製造される ZrO_2-SiO_2 繊維は、 SiO_2 を母材としてその内部に ZrO_2 微結晶粒が疎に分散したシリカ主成分の緻密構造であるとされている（作花済夫：“ゾルーゲル法の科学”、アグネ承風社(2014)）。 ZrO_2 濃度は48wt %以下なので ZrO_2 部分の体積分率は23%以下である。したがって疎に分散すると考えられるので、粒による熱伝導経路が形成されないから、繊維の熱伝導率は単純に ZrO_2 と SiO_2 の熱伝導率

と体積分率から SiO_2 の熱伝導率の15%増(1.6 W/mK)と推測される。一方、高温断熱材用に100 wt %の ZrO_2 繊維が提案されている(W. Guanghai, et. Al., “High temperature micro structural evolution of ZrO_2 fibers thermal insulation materials,” Key Engineering Materials 602, 319-322 (2014))。しかし、単純にバルクの ZrO_2 を繊維としたもので、熱伝導率(約2 W/mK)をそのまま利用することが目的であるため、耐熱性の低下原因となる SiO_2 は含まず、繊維内部は正方晶 ZrO_2 の多結晶である。以上のように、従来の ZrO_2 - SiO_2 繊維は、 SiO_2 繊維を基材とした改良、あるいは、 ZrO_2 自体の性能を利用するにとどまっていたため、 ZrO_2 濃度は48 wt %以下、あるいは、100 wt %であった。

[0074] 本発明者らは、 ZrO_2 濃度を48 wt %以上100 wt %以下とすれば、ジルコニア粒が繊維内部に稠密に形成し粒間の接触が可能となり粒間熱伝導経路が形成される可能性が高いと考えた。実際、 ZrO_2 が69 wt %以上含まれるように調整された $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ とTEOSを混合した曳糸性溶液から、内部構造が大小二種類のジルコニアナノ粒子からなり、小粒子径は2~4 nm、大粒子径は26~48 nmの範囲であるナノ粒子構造化ジルコニア繊維を得ることができた。このとき、シリカ濃度が23 wt %- SiO_2 となる仕込み比の時、粒子数密度が最大であり、この繊維の不織布シートを積層した芯材とした真空断熱材試験片(15 cm x 15 cm)の熱伝導率は1.5 mW/mK@25℃、2.6 mW/mK@55℃となった。これは、従来のシリカ繊維を芯材とした真空断熱材試験片と比べ、半分程度の値である。この繊維自体の熱伝導率は実測不可能だが、従来のガラス繊維芯材真空断熱材の熱伝導率とガラス自体の熱伝導率の比が222倍であるから(特許文献1)、繊維自体の熱伝導率は0.3 W/mK@25℃と推測される。これは、シリカ繊維を基材とした繊維の推定熱伝導率(1.6 W/mK)やジルコニアの熱伝導率(2 W/mK)に比べ小さい値である。そのため、ナノ粒子充填構造化により繊維自体が低熱伝導化していると考えられる。

[0075] 実施例1~4以外に、実施例3で製造した無機繊維シートを芯材の形態と

した後に、大気中で700℃、6時間加熱処理を行った繊維芯材について、実施例同様の方法で平板試料を製造し、熱伝導率を測定した場合に、25℃で、 $1.47 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ という値が得られた。芯材のみの熱伝導率は測定不可能なため、真空断熱材試料に基づく測定値から、計算上、ガスバリアフィルムを通じた熱リーク分と見積もられる $0.6 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ を差し引くと、推定芯材熱伝導率が、25℃で、 $0.87 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ となる。芯材サイズが15cm×15cm×5mmの真空断熱材試料としては、この推定芯材熱伝導率は、世界最高レベルであり、今後の真空断熱材として非常に有用である。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明による無機繊維は、真空断熱材の芯材として有効に用いることができる。本発明による無機繊維を用いてなる真空断熱材は、冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機、冷蔵什器、冷凍什器などの冷熱機器、住宅断熱壁、貯湯槽などの住宅設備、自動車、電車、船舶などの移動体、人工衛星などの断熱材として、特に有用である。

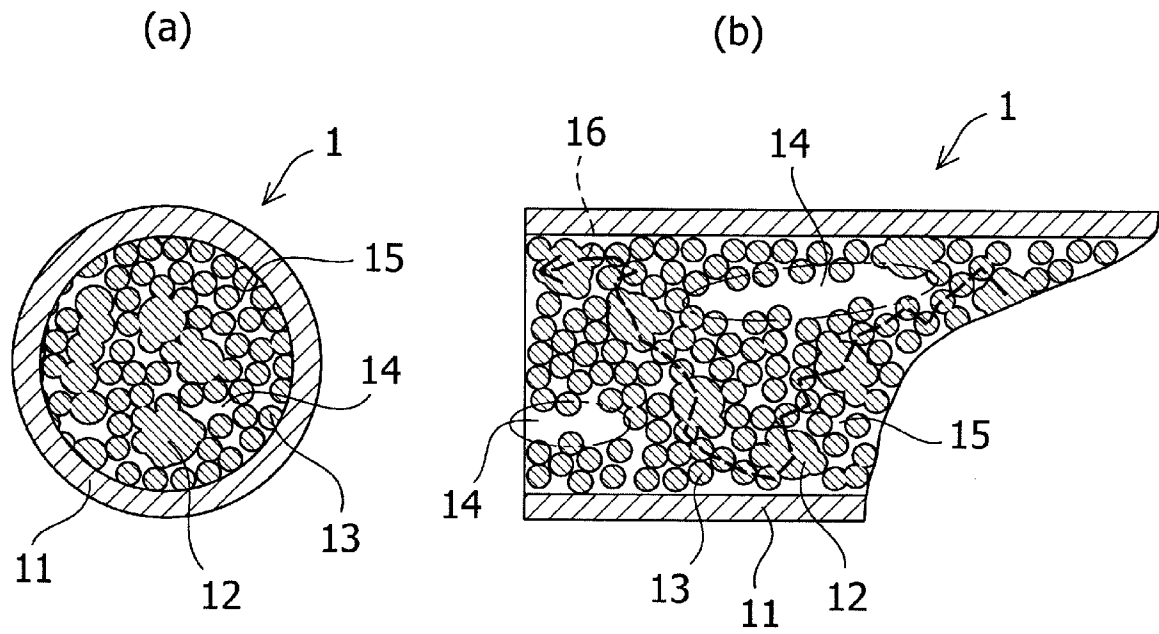
符号の説明

[0077]	1	無機繊維
	11	中空管
	12	大粒子
	13	小粒子
	14	ボイド
	15	細孔
	16	熱伝導経路
	100	真空断熱材
	110	芯材
	120	外被材
	121	ヒレ部分

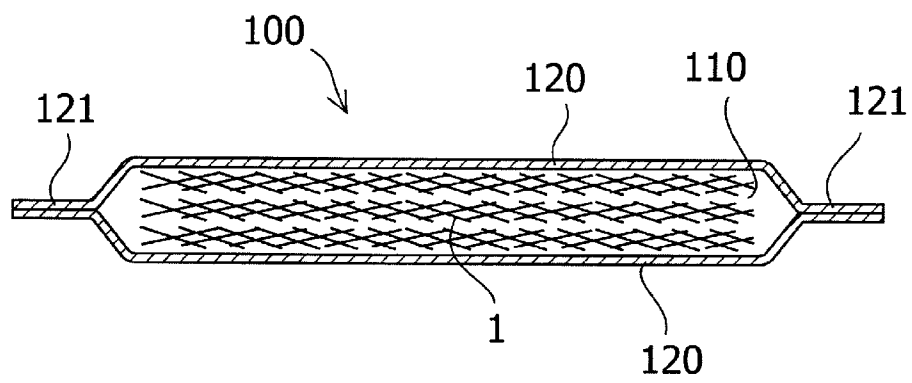
請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物を主成分とする中空管内部に、金属酸化物粒子が充填されてなる無機繊維。
- [請求項2] 前記中空管を構成する金属酸化物、及び前記金属酸化物粒子が、D e b y e 温度が6 0 0 K以下の金属酸化物である、請求項1に記載の無機繊維。
- [請求項3] 前記金属酸化物粒子の平均粒径が1～1 0 0 n mである、請求項1または2に記載の無機繊維。
- [請求項4] 前記中空管を構成する金属酸化物及び前記金属酸化物粒子が、酸化ジルコニウム及びシリカを含み、前記無機繊維全体の質量中、シリカが、1～3 1重量%含まれる、請求項1～3のいずれか1項に記載の無機繊維。
- [請求項5] 前記金属酸化物粒子が、酸化ジルコニウム粒子、または、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、もしくは酸化アルミニウム的一种以上が固溶した酸化ジルコニウム粒子である、請求項1～4のいずれか1項に記載の無機繊維。
- [請求項6] 前記金属酸化物粒子が、非晶質あるいは結晶質である、請求項1～5のいずれかに記載の無機繊維。
- [請求項7] 平均繊維径が4 μ m以下であり、平均繊維長が1 0 0 μ m以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の無機繊維。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の無機繊維を含んでなる無機繊維シート。
- [請求項9] 請求項8に記載の無機シートを含んでなる芯材を、外被材により被包し、該外被材の開口部を真空封止してなる真空断熱材。
- [請求項10] 請求項9に記載の真空断熱材を備えてなる冷熱機器、移動体、または住宅設備。

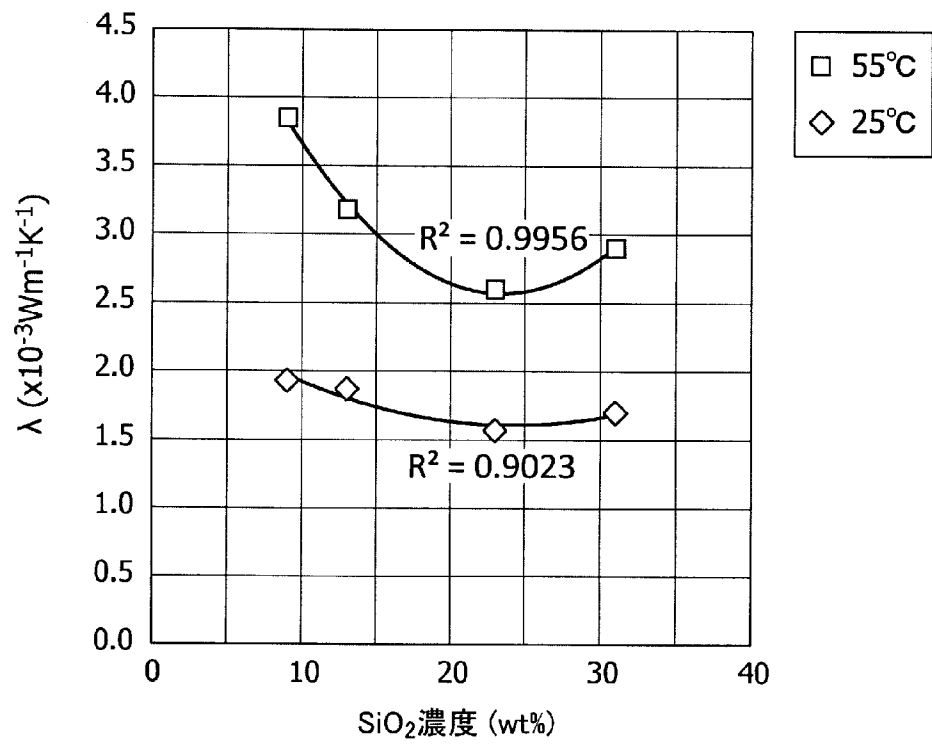
[図1]



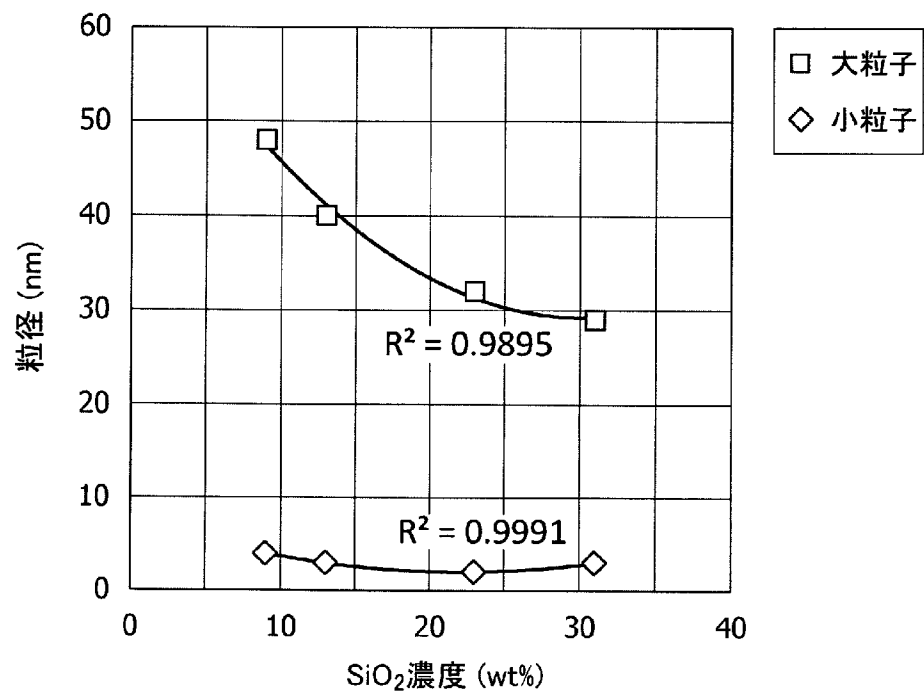
[図2]



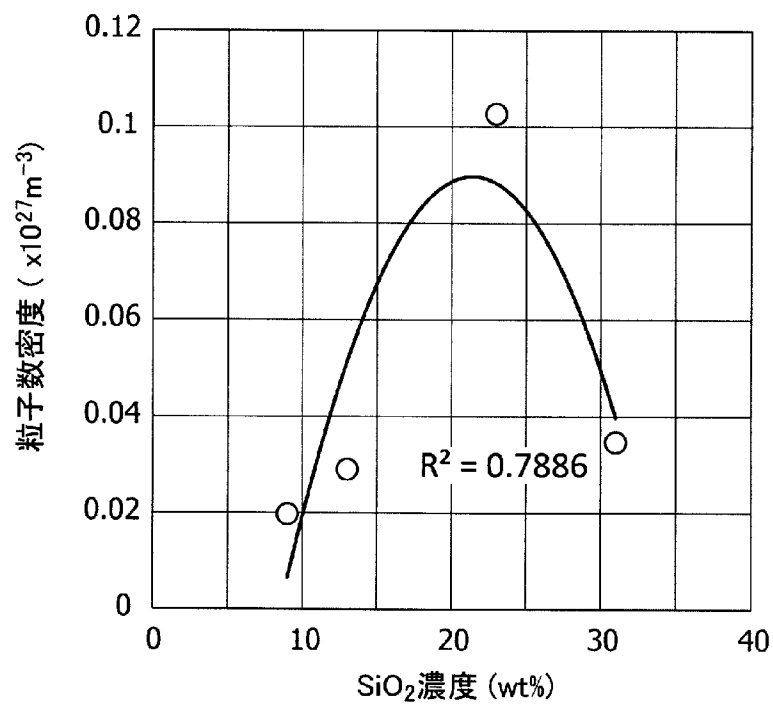
[図3]



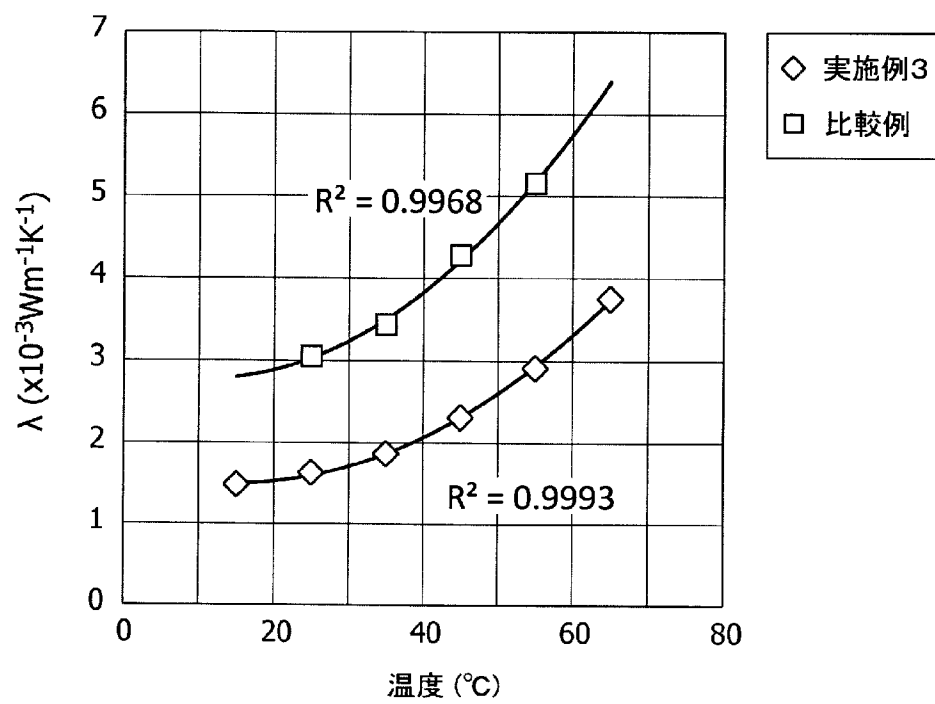
[図4]



[図5]

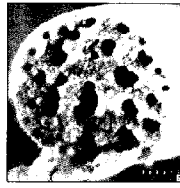


[図6]

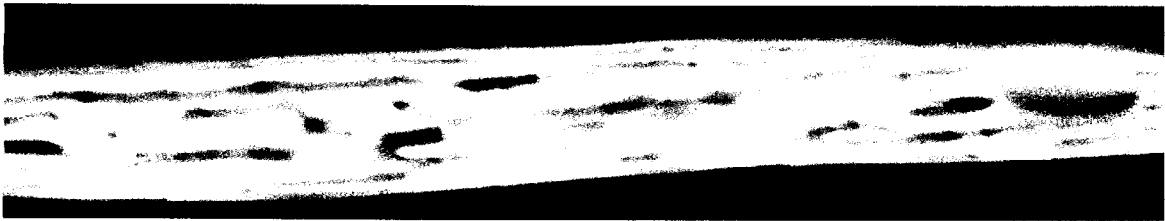


[図7]

(a)



(b)



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F9/08(2006.01)i, D04H1/4209(2012.01)i, F16L59/065(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)

D01F9/08-9/32, D04H1/00-18/04, F16L59/065

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/114566 A1 (Nichias Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; paragraphs [0002], [0039], [0046]; examples & JP 2011-196008 A & JP 2011-196007 A & US 2013/0331254 A1 & WO 2012/114565 A & EP 2679710 A1 & CN 103403238 A & KR 10-2014-0032377 A	1-7 8-10
X A	WO 2014/141783 A1 (Japan Vilene Co., Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), claims; paragraphs [0078] to [0086]; examples & JP 2014-173214 A & JP 2015-59161 A & JP 2015-86270 A	1-8 9,10

☒ 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
06 August 2015 (06.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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/JP2015/065596

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 2006-38123 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; paragraph [0002]; fig. 1 (Family: none)	8-10
Y	JP 2014-202303 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; paragraphs [0027], [0063] (Family: none)	8-10
A	JP 2010-189798 A (Teijin Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraph [0002] (Family: none)	1-10

The invention in claim 1 includes a specified feature wherein the inorganic fibers comprise hollow tubes comprising a metal oxide as the main component and metal oxide particles packed in the tubes. However, the kinds of the metal oxide constituting the hollow tubes and of the metal oxide constituting the metal oxide particles are unspecified, and hence the invention involves the inorganic fibers constituted of any metal oxides.

In general, however, metal oxides include various substances. It is hence considered that in cases when any materials are selected as the metal oxides, it is not possible to always produce the inorganic fibers which comprise hollow tubes comprising a metal oxide as the main component and metal oxide particles packed in the tubes.

In the description, the only embodiments described in the examples are ones in which silica constitutes the hollow tubes and zirconium oxide constitutes the metal oxide particles. In cases when inorganic fibers are to be produced using other combinations, it is not considered in this case also that the inorganic fibers which comprise hollow tubes comprising a metal oxide as the main component and metal oxide particles packed in the tubes are always produced.

Consequently, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the inorganic fibers described in the description, which comprise hollow tubes comprising silica as the main component and, packed in the tubes, metal oxide particles that are either zirconium oxide particles or particles of a solid solution of one or more of yttrium oxide, magnesium oxide, calcium oxide, and aluminum oxide in zirconium oxide. The invention in claims 1-4 and 6-10, which involves the cases in which the metal oxide constituting the hollow tubes or the metal oxide particles are constituted of any metal oxide, lacks a support in the meaning of PCT Article 6.

In this international search, a search was made only for the inorganic fibers which comprise hollow tubes comprising silica as the main component and, packed in the tubes, metal oxide particles that are either zirconium oxide particles or particles of a solid solution of one or more of yttrium oxide, magnesium oxide, calcium oxide, and aluminum oxide in zirconium oxide.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D01F9/08(2006.01)i, D04H1/4209(2012.01)i, F16L59/065(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. D01F9/08-9/32, D04H1/00-18/04, F16L59/065

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）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/114566 A1（ニチアス株式会社）2012.08.30, 請求の範囲、 [0002]、[0039]、[0046]、実施例 & JP 2011-196008 A & JP 2011-196007 A & US 2013/0331254 A1 & WO 2012/114565 A & EP 2679710 A1 & CN 103403238 A & KR 10-2014-0032377 A	1-7 8-10
X A	WO 2014/141783 A1（日本バイリーン株式会社）2014.09.18, 請求の 範囲、[0078]-[0086]、実施例 & JP 2014-173214 A & JP 2015-59161 A & JP 2015-86270 A	1-8 9, 10

☒ 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 6 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 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）

久保田 葵

4 S

5 2 8 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 2006-38123 A (松下電器産業株式会社) 2006. 02. 09, 特許請求の範囲、[0002]、図 1 (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 2014-202303 A (富士電機株式会社) 2014. 10. 27, 特許請求の範囲、[0027]、[0063] (ファミリーなし)	8-10
A	JP 2010-189798 A (帝人株式会社) 2010. 09. 02, 特許請求の範囲、[0002] (ファミリーなし)	1-10

請求項 1 に係る発明は、無機繊維について、金属酸化物を主成分とする中空管内部に、金属酸化物粒子が充填されてなることを特定する一方、中空管を構成する金属酸化物または金属酸化物粒子を構成する金属酸化物の種類については特定しておらず、任意の金属酸化物からなる場合を包含する。

しかし、一般に、金属酸化物には様々な物質が含まれるところ、該金属酸化物を任意に材料として選択した場合に、金属酸化物を主成分とする中空管内部に、金属酸化物粒子が充填されてなる無機繊維を常に設けることができるとは認められない。

そして、本願の明細書には、実施例において、シリカが中空管を構成し、酸化ジルコニウムが金属酸化物粒子を構成するもののみが記載されており、これ以外の組み合わせで無機繊維を設けた場合にも、金属酸化物を主成分とする中空管内部に、金属酸化物粒子が充填されてなる無機繊維を常に設けることができるとはやはり認められない。

よって、PCT 第 5 条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、シリカを主成分とする中空管内部に、酸化ジルコニウム粒子、または、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、もしくは酸化アルミニウムの一種以上が固溶した酸化ジルコニウム粒子である金属酸化物粒子が充填されてなる無機繊維のみであり、中空管を構成する金属酸化物または金属酸化物粒子が任意の金属酸化物からなる場合を包含する請求項 1 - 4、6 - 10 に係る発明は、PCT 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

本国際調査では、シリカを主成分とする中空管内部に、酸化ジルコニウム粒子、または、酸化イットリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、もしくは酸化アルミニウムの一種以上が固溶した酸化ジルコニウム粒子である金属酸化物粒子が充填されてなる無機繊維に範囲を限定して調査を行った。