

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7603158号
(P7603158)

(45)発行日 令和6年12月19日(2024.12.19)

(24)登録日 令和6年12月11日(2024.12.11)

(51)国際特許分類 F I
F 1 6 L 59/04 (2006.01) F 1 6 L 59/04

請求項の数 13 (全15頁)

(21)出願番号	特願2023-530033(P2023-530033)	(73)特許権者	000219602 住友理工株式会社 愛知県小牧市東三丁目1番地
(86)(22)出願日	令和4年7月29日(2022.7.29)	(74)代理人	100115657 弁理士 進藤 素子
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/029291	(74)代理人	100115646 弁理士 東口 倫昭
(87)国際公開番号	WO2023/181443	(72)発明者	田口 祐太郎 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工 株式会社内
(87)国際公開日	令和5年9月28日(2023.9.28)	(72)発明者	神田 成輝 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工 株式会社内
審査請求日	令和5年5月17日(2023.5.17)	審査官	広瀬 雅治
(31)優先権主張番号	特願2022-49657(P2022-49657)		
(32)優先日	令和4年3月25日(2022.3.25)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 断熱材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の粒子が連結して骨格をなし、内部に細孔を有し、表面および内部のうち少なくとも表面に疎水部位を有する多孔質構造体と、赤外線遮蔽粒子と、無機繊維と、有機添加剤と、を有し、該多孔質構造体の平均粒子径は10 μ m以上100 μ m以下であり、該赤外線遮蔽粒子の平均粒子径は、0.3 μ m以上22 μ m以下であり、該有機添加剤は、窒素ガス雰囲気下、昇温速度20 /分で室温から600 まで加熱し、加熱前後の質量から次の式(I)により算出される加熱残分が50質量%以下であり、次の(a) ~ (d) の条件を満足する断熱層を備え、

該断熱層における該多孔質構造体の充填状態を示す指標として、次の(i) ~ (i i i) の手順で算出される基準個数は10個以上であることを特徴とする断熱材。

<式(I)>

$$\text{加熱残分(\%)} = W_1 / W_0 \times 100$$

[W₀ : 加熱前のサンプル質量、W₁ : 加熱後のサンプル質量]

<条件>

- (a) 該無機繊維の含有量は、5質量%以上25質量%以下である。
(b) 該赤外線遮蔽粒子の含有量は、10質量%以上である。
(c) 該多孔質構造体および該赤外線遮蔽粒子を合わせた含有量は、70質量%以上である。
(d) 該赤外線遮蔽粒子の含有量に対する該多孔質構造体の含有量の比率は、1.2以上

10

20

である。

(a) ~ (d) の条件における各成分の含有量は、該断熱層の全体の質量を 1 0 0 質量 % として算出される。

< 手順 >

(i) 該断熱層の厚さ方向の断面を、走査型電子顕微鏡により倍率 2 0 0 倍で撮影し、得られた断面写真に、長さ 4 0 0 μ m の直線を 4 0 μ m 間隔で平行に五本描く。

(i i) 描いた該直線ごとに、該直線と交わる該多孔質構造体の個数を数えて、その総和を算出する。

(i i i) 算出された総和を 5 で除して、該多孔質構造体の基準個数とする。

【請求項 2】

前記赤外線遮蔽粒子は、赤外線の波長領域における輻射率が 0 . 6 以上の高輻射率粒子を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 3】

前記赤外線遮蔽粒子は、可視光線の波長領域における屈折率が 2 . 0 以上の高屈折率粒子を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 4】

前記有機添加剤は、界面活性剤を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 5】

前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤を有する請求項 4 に記載の断熱材。

【請求項 6】

前記界面活性剤は、非イオン性界面活性剤およびイオン性界面活性剤の両方を有する請求項 4 に記載の断熱材。

【請求項 7】

前記無機繊維の長さは、1 6 m m 以下である請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 8】

前記多孔質構造体は、複数のシリカ微粒子が連結して骨格をなすシリカエアロゲルを有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 9】

前記多孔質構造体は、複数のヒュームドシリカ微粒子が連結して骨格をなす凝集性構造体を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 1 0】

前記断熱層は、バインダーを有しない請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 1 1】

さらに、前記断熱層に積層される基材を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 1 2】

前記赤外線遮蔽粒子は、炭化ケイ素粒子を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【請求項 1 3】

前記赤外線遮蔽粒子は、酸化チタン粒子を有する請求項 1 に記載の断熱材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、シリカエアロゲルなどの多孔質構造体を用いた断熱材に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

車載部品、住宅用建材、産業機器などには、従来より熱流制御を目的として種々の断熱材が使用されている。断熱材の材料としては、熱伝導率が小さいシリカエアロゲルなどが知られている。例えば、ハイブリッド自動車や電気自動車などに搭載されるバッテリーパックにおいては、隣り合うバッテリーセル間などに断熱材が配置される。この種の断熱材には、バッテリーセルが異常に発熱した場合に熱の伝達を抑制し、熱暴走を抑制することができるよう、特に高温下における高い断熱性が要求される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

例えば、特許文献 1 には、シリカエアロゲル、シリカ短繊維、および赤外線吸収材を有する断熱層を、二枚の基布で挟んだ複合型断熱材が記載されている。同文献の段落 [0 0 4 8] には、赤外線吸収材は 4 0 0 ~ 9 0 0 の高温領域を保持したい場合に有効な保温材料になることが記載されている。特許文献 2 には、シリカエアロゲルが繊維基材に充填されたエアロゲル繊維体と、それを被覆する多孔性の被覆層と、を有する断熱材が記載されている。同文献の段落 [0 0 5 2]、[0 0 5 6] には、エアロゲル繊維体（断熱層）に、赤外線反射剤または赤外線吸収剤を配合すると、熱源からの輻射熱を効果的に遮断できることが記載されている。特許文献 3 には、シリカエアロゲル、セラミックス結晶、無機繊維、および赤外線作用材を有する断熱材が記載されている。同文献の段落 [0 0 4 1] には、炭化ケイ素、酸化チタンは、輻射熱エネルギーの低減に効果的であることが記載されている。特許文献 4 には、平均粒子径が 0 . 0 1 mm ~ 4 . 0 mm のシリカエアロゲル粉末と、平均粒子径が 2 μ m の炭化ケイ素粉末と、を混合した断熱材が記載されている。同文献の段落 [0 0 1 6] には、質量割合で、シリカエアロゲル粉末の 1 0 0 に対して炭化ケイ素粉末を 0 より大きく 1 1 0 より小さくすると、熱伝導率を小さくできることが記載されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 文献 】 国際公開第 2 0 2 1 / 0 9 5 2 7 9 号

20

【 文献 】 特開 2 0 0 9 - 2 9 9 8 9 3 号 公 報

【 文献 】 国際公開第 2 0 1 3 / 1 4 1 1 8 9 号

【 文献 】 特開 2 0 2 0 - 1 6 3 2 6 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

シリカエアロゲルは、複数のシリカ微粒子が連結して骨格をなし、骨格間に空気の平均自由行程よりも小さい細孔を有する。この微細な多孔性構造により、熱移動の三形態（伝導、対流、輻射）のうち、主に対流が抑制されて高い断熱性が発揮される。ここで、輻射は、電磁波により熱が移動する現象であり、温度が高いほど放出される輻射エネルギーが大きくなる。このため、高温雰囲気においては、輻射が熱移動の主要因になる。よって、高温になると、シリカエアロゲルだけでは所望の断熱性を得ることは難しく、上記特許文献 1 ~ 4 に記載されているように、赤外線遮蔽粒子を配合することが有効になる。

30

【 0 0 0 6 】

しかしながら、赤外線遮蔽粒子を配合した場合、赤外線遮蔽粒子同士が連結することにより、熱の伝達経路が形成されるおそれがある。さらに、無機繊維などの他の材料が配合されると、これらと赤外線遮蔽粒子とが連結されることにより、熱の伝達経路がより形成されやすくなる。結果、伝導による熱移動が大きくなり、断熱性が低下するおそれがある。したがって、単に赤外線遮蔽粒子を配合するだけでは、高温下での熱移動を抑制するという効果を十分に発揮させることができない。この点、特許文献 4 には、所定の粒子径のシリカエアロゲル粉末と炭化ケイ素粉末とを、所定の割合で混合した混合物の熱伝導率が記載されている。しかしながら、同文献においては、両粉末の粒子径を限定した上で、配合比を変化させて熱伝導率を測定しているに過ぎず、粒子の充填状態および熱の伝達経路の形成についての検討や、無機繊維などを配合する場合の検討はなされていない。

40

【 0 0 0 7 】

本開示は、このような実情に鑑みてなされたものであり、シリカエアロゲルなどの多孔質構造体を用い、高温下においても高い断熱性を有する断熱材を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

50

上記課題を解決するため、本開示の断熱材は、複数の粒子が連結して骨格をなし、内部に細孔を有し、表面および内部のうち少なくとも表面に疎水部位を有する多孔質構造体と、赤外線遮蔽粒子と、無機繊維と、を有し、次の(a)~(d)の条件を満足する断熱層を備えることを特徴とする。(a)~(d)の条件における各成分の含有量は、該断熱層の全体の質量を100質量%として算出される。

(a) 該無機繊維の含有量は、5質量%以上25質量%以下である。

(b) 該赤外線遮蔽粒子の含有量は、10質量%以上である。

(c) 該多孔質構造体および該赤外線遮蔽粒子を合わせた含有量は、70質量%以上である。

(d) 該赤外線遮蔽粒子の含有量に対する該多孔質構造体の含有量の比率は、1.2以上である。

10

【発明の効果】

【0009】

本開示の断熱材によると、断熱層における多孔質構造体、赤外線遮蔽粒子、および無機繊維の配合量を(a)~(d)のように規定することにより、輻射による熱移動の抑制と、熱の伝達経路形成の抑制と、を両立させて、常温では勿論、高温下においても高い断熱性を実現することができる。

【0010】

具体的には、(a)の条件を満足することにより、無機繊維による補強効果を発揮させつつ、熱の伝達経路の形成が抑制される。(b)の条件を満足することにより、輻射による熱の移動を効果的に抑制することができ、高温下における断熱性が向上する。(c)の条件を満足することにより、断熱性向上に寄与する多孔質構造体および赤外線遮蔽粒子の含有量が多くなり、断熱性が向上する。また、断熱性向上への寄与が小さい成分の含有量が相対的に少なくなるため、当該成分による熱の伝達経路の形成が抑制されるなどして断熱性が向上する。(d)の条件を満足することにより、赤外線遮蔽粒子同士の連結を、多孔質構造体により阻害することができる。これにより、熱の伝達経路が形成されにくくなり、断熱性が向上する。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】多孔質構造体の基準個数の測定方法を説明するための模式図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本開示の断熱材について詳細に説明する。本開示の断熱材は、以下の形態に限定されるものではなく、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良などを施した種々の形態にて実施することができる。

【0013】

<断熱層>

本開示の断熱材は、多孔質構造体と、赤外線遮蔽粒子と、無機繊維と、を有し、前述した(a)~(d)の条件を満足する断熱層を備える。

【0014】

[多孔質構造体]

多孔質構造体は、複数の粒子が連結して骨格をなし内部に細孔を有する。骨格をなす粒子(一次粒子)の直径は、2~5nm程度、骨格と骨格との間に形成される細孔の大きさは、10~50nm程度であることが望ましい。細孔の多くは、50nm以下のいわゆるメソ孔である。メソ孔は、空気の平均自由行程よりも小さいため、空気の対流が制限され熱の移動が阻害される。多孔質構造体の形状は、球状、異形状の塊状など、特に限定されないが、面取りされた形状または球状が望ましい。この場合、液中での分散性が向上するため、断熱層を製造するための組成物(断熱層用組成物)の調製が容易になる。また、多孔質構造体間の空隙を少なくして充填量を多くすることができ、これにより赤外線遮蔽粒子の連結も抑制されるため、断熱性を高めることができる。多孔質構造体は、製造された

40

50

状態で使用してもよいが、それをさらに粉碎処理して使用してもよい。粉碎処理には、ジェットミルなどの粉碎装置または球状化处理装置などを使用すればよい。粉碎処理することにより、粒子の角が取れ、粒子が丸みを帯びた形状になる。これにより、断熱層の表面が平滑になり、クラックが入りにくくなる。

【0015】

多孔質構造体の平均粒子径は1～200 μm 程度が望ましい。多孔質構造体の粒子径が大きいほど、表面積が小さくなり細孔容積が大きくなるため、断熱性を高める効果は大きくなる。但し、赤外線遮蔽粒子は多孔質構造体と多孔質構造体との間の隙間に充填されるため、多孔質構造体の粒子径が大きい場合、赤外線遮蔽粒子が存在しない領域が大きくなるおそれがある。この場合、熱源から発せられる赤外線が赤外線遮蔽粒子に当たる頻度が低下して、赤外線遮蔽効果が低下するおそれがある。例えば、多孔質構造体の平均粒子径は10 μm 以上、50 μm 以上であるとよく、断熱層用組成物の安定性や塗工のしやすさなども考慮すると、100 μm 以下であるとよい。平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定される体積基準の粒度分布から求められるメジアン径(D_{50})を採用すればよい。なお、市販品についてはカタログ値を採用してもよい。

10

【0016】

多孔質構造体の粒子径が異なる場合、大径の多孔質構造体間の隙間に小径の多孔質構造体が入りこむ。これにより、充填量を多くすることができ、かつ、小径の多孔質構造体により赤外線遮蔽粒子の連結を阻害することができるため、断熱性を高める効果がより大きくなる。このような観点から、多孔質構造体としては、粒子径分布が広いものを使用したり、平均粒子径が異なる二種以上を併用することが望ましい。また、断熱層の製造過程で材料の攪拌条件などを調整して、大径の粒子の一部が小径の粒子に粉碎されるようにしてもよい。

20

【0017】

多孔質構造体の含有量は、同じく断熱性向上に寄与する赤外線遮蔽粒子の含有量を考慮して、前述した(c)、(d)の条件を満足するように適宜決定すればよい。例えば、多孔質構造体の単独の含有量としては、断熱層全体の質量を100質量%とした場合の40質量%以上であることが望ましく、50質量%以上であるとより好適である。他方、多孔質構造体が多くなると、多孔質構造体が脱落しやすくなるおそれがある。このため、多孔質構造体の単独の含有量は、断熱層全体の質量を100質量%とした場合の75質量%以下であることが望ましく、70質量%以下であるとより好適である。

30

【0018】

断熱層において多孔質構造体の好適な充填状態を実現するという観点においては、例えば、次の(i)～(iii)の手順で算出される多孔質構造体の基準個数が10個以上、さらには15個以上である形態が望ましい。

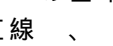
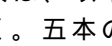

(i)断熱層の厚さ方向の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)により倍率200倍で撮影し、得られた断面写真に、長さ400 μm の直線を40 μm 間隔で平行に五本描く。

(ii)描いた直線ごとに、直線と交わる多孔質構造体の個数を数えて、その総和を算出する。

(iii)算出された総和を5で除して、多孔質構造体の基準個数とする。

40

【0019】

図1に、多孔質構造体の基準個数の測定方法を説明するための模式図を示す。図1は、多孔質構造体などの大きさ、形状、充填状態を含めて、断熱層を何ら限定するものではない。図1に示すように、断熱層の厚さ方向の断面をSEMにより倍率200倍で撮影した断面写真10においては、多孔質構造体11、赤外線遮蔽粒子12、および無機繊維13が観察される。多孔質構造体11の基準個数を測定する手順は、以下のとおりである。まず、断面写真10に、五本の直線、を描く。五本の直線、の長さはいずれも400 μm であり、直線同士の間隔は40 μm である。次に、五本の直線、ごとに、直線と交わる多孔質構造体11の個数を数えて、その総和を算出する。そして、算出された総和を5で除して基準個数を求める。例えば、描い

50

た直線と交わる多孔質構造体 1 1 の個数が、直線 については v 個、直線 については w 個、直線 については x 個、直線 については y 個、直線 については z 個である場合、基準個数は、「 $(v + w + x + y + z) / 5$ 」個になる。基準個数は、断熱層における多孔質構造体の充填状態を示す指標であり、10 個以上であれば、多孔質構造体の粒子径が大きすぎず、大径の多孔質構造体間の隙間に小径の多孔質構造体および赤外線遮蔽粒子などが適度に充填された状態が実現されていると判断することができる。

【0020】

多孔質構造体は、表面および内部のうち少なくとも表面に疎水部位を有する。表面に疎水部位を有すると、細孔への水分などの染み込みを抑制することができるため、多孔性構造が維持され、断熱性が損なわれにくい。例えば、シランカップリング剤などで表面処理

10

【0021】

多孔質構造体の種類は特に限定されない。一次粒子として、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどが挙げられる。なかでも化学的安定性に優れるという理由から、一次粒子がシリカである、すなわち複数のシリカ微粒子が連結して骨格をなすシリカエアロゲルが望ましい。また、複数のヒュームドシリカ微粒子が連結して骨格をなす凝集性構造体も好適である。

【0022】

シリカエアロゲルの製造方法は、特に限定されず、乾燥工程を常圧で行ったものでも、超臨界で行ったものでも構わない。例えば、疎水化処理を乾燥工程前に行うと、超臨界で乾燥する必要がなくなる、すなわち常圧で乾燥すればよい。より容易かつ低コストに製造することができる。エアロゲルを製造する際の乾燥方法の違いにより、常圧で乾燥したものを「キセロゲル」、超臨界で乾燥したものを「エアロゲル」と呼び分けることができるが、本明細書においては、その両方を含めて「エアロゲル」と称す。

20

【0023】

[赤外線遮蔽粒子]

赤外線遮蔽粒子は、熱源からの熱を吸収し、それを熱源側の表面から再放出することにより、熱源からの輻射熱を遮断して、特に高温下における断熱性の向上に寄与する。多孔質構造体間の隙間に充填され、赤外線遮蔽粒子同士や他の成分との連結を抑制して熱の伝達経路を形成しにくくするという観点から、赤外線遮蔽粒子の粒子径は比較的小さい方が望ましい。他方、粒子径が小さすぎると、赤外線が当たりにくくなり、さらには赤外線の散乱も充分ではなくなるため、輻射熱の遮断効果が発揮されにくい。このような観点から、赤外線遮蔽粒子の平均粒子径は、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $2.2 \mu\text{m}$ 以下であるとよい。赤外線遮蔽粒子の平均粒子径についても、多孔質構造体の場合と同様に、レーザー回折・散乱法により測定される体積基準の粒度分布から求められるメジアン径 (D_{50}) を採用すればよく、市販品についてはカタログ値を採用してもよい。

30

【0024】

赤外線遮蔽粒子としては、炭化ケイ素、カオリナイト、モンモリロナイト、窒化ケイ素、マイカ、アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化インジウムスズ、酸化セリウム、炭化ホウ素、酸化マンガン、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化鉄、酸化マグネシウム、チタン酸バリウムなどが挙げられる。なかでも、輻射熱の遮断効果を高めるという観点から、赤外線遮蔽粒子は、赤外線の波長領域における輻射率が 0.6 以上の高輻射率粒子を有することが望ましい。高輻射率粒子としては、炭化ケイ素、カオリナイト、窒化ケイ素、マイカ、アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム、酸化セリウム、炭化ホウ素、酸化マンガン、酸化スズ、酸化鉄などが挙げられる。また、入射する赤外線を散乱させて輻射熱の遮断効果を高めるという観点から、赤外線の波長領域における屈折率が高い粒子を有する形態も有効である。例えば、可視光線の波長領域における屈折率が 2.0 以上の高屈折率粒子が好適である。高屈折率粒子としては、炭化ケイ素

40

50

、酸化チタン、ジルコニア、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化マンガン、酸化スズ、酸化ピスマス、酸化鉄、チタン酸バリウムなどが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

例えば、炭化ケイ素、酸化チタン、窒化ケイ素、マイカ、アルミナ、窒化アルミニウム、炭化ホウ素、酸化鉄、酸化マグネシウムなどは、比熱が比較的大きいため、熱容量が大きく、粒子自体が温まりにくい。この点においても、断熱層の断熱性向上に寄与する。加えて、耐熱性も高いため、断熱層の耐熱性向上にも寄与する。特に、炭化ケイ素は、800 程度の高温雰囲気でも熱伝導率の上昇が少ないため好適である。

【 0 0 2 6 】

赤外線遮蔽粒子の含有量は、断熱層の全体の質量を100質量%とした場合の10質量%以上である(前述の条件(b))。輻射による熱移動の抑制効果を高めて、高温下での断熱性をより向上させるという観点から、赤外線遮蔽粒子の含有量を15質量%以上、さらには20質量%以上にするとよい。また、多孔質構造体および赤外線遮蔽粒子を合わせた含有量は、断熱層の全体の質量を100質量%とした場合の70質量%以上である(前述の条件(c))。断熱性をより向上させるという観点から、多孔質構造体および赤外線遮蔽粒子の合計含有量を、75質量%以上、さらには80質量%以上にするとよい。また、赤外線遮蔽粒子の含有量に対する多孔質構造体の含有量の比率[多孔質構造体の含有量(質量%) / 赤外線遮蔽粒子の含有量(質量%)]は、1.2以上である(前述の条件(d))。赤外線遮蔽粒子に対して多孔質構造体を質量比で1.2倍以上配合することにより、赤外線遮蔽粒子同士の連結を多孔質構造体により阻害して、熱の伝達経路の形成を抑制することができる。なお、赤外線遮蔽粒子の含有量を比較的多くして、輻射による熱移動の抑制効果を高めるという観点から、赤外線遮蔽粒子の含有量に対する多孔質構造体の含有量の比率は、8以下であると好適である。

【 0 0 2 7 】

[無機繊維]

無機繊維は、多孔質構造体の周りに物理的に絡み合っており存在することにより、断熱層の機械的強度を向上させると共に、多孔質構造体の脱落を抑制する。無機繊維の種類は特に限定されないが、耐熱性、機械的強度などを考慮すると、ガラス繊維、アルミナ繊維などのセラミック繊維が好適である。無機繊維の含有量は、断熱層の全体の質量を100質量%とした場合の5質量%以上25質量%以下である(前述の条件(a))。無機繊維の含有量をこの範囲にすることにより、無機繊維による補強効果を発揮させつつ、過度に熱の伝達経路を形成しないようにする。無機繊維の長さは、補強効果と熱の伝達経路の形成抑制との両方を考慮して、16mm以下であることが望ましい。

【 0 0 2 8 】

[その他の成分]

断熱層は、多孔質構造体、赤外線遮蔽粒子、および無機繊維の他に、有機添加剤、補強粒子などの他の成分を含んでもよい。ちなみに、断熱層の自立性を確保する、すなわち、断熱層単独で自重を支えることができ、断熱層単独で取り扱いが可能な状態にするという観点から、多孔質構造体などの成分を結着するバインダーを含む形態が挙げられる。しかしながら、多孔質構造体などの成分の表面や隙間にバインダーが存在すると、バインダーを介して熱の伝達経路が形成されるおそれがある。したがって、熱の伝達経路の形成を抑制し、高温下における高い断熱性を実現するという観点においては、断熱層はバインダーを有しない形態が望ましい。

【 0 0 2 9 】

(1) 有機添加剤

表面や内部に疎水部位を有する多孔質構造体は、水になじみにくい。なかでもシリカエアロゲル、中空シリカ、ヒュームドシリカ凝集性構造体などは比重が小さいため、水に浮きやすい。このため、多孔質構造体の水懸濁性を向上させて、水を溶媒として断熱層用組成物を調製する際に多孔質構造体を分散しやすくする観点や、断熱層の製造方法に合わせ

10

20

30

40

50

て断熱層用組成物のレオロジー、保水性を調整するという観点においては、有機添加剤を配合することが望ましい。

【0030】

有機添加剤としては、例えば、界面活性剤を使用すればよい。界面活性剤の種類は、特に限定されるものではなく、イオン性界面活性剤（カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤）および非イオン性界面活性剤の中から適宜選択すればよい。界面活性剤は、一種を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。例えば、イオン性界面活性剤を使用すると、比較的少量でも断熱層用組成物を高粘度化したり、断熱層用組成物中の多孔質構造体などの成分を分散安定化することができる。イオン性界面活性剤としては、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）、ポリカルボン酸アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸ナトリウム塩、TEMPPO酸化セルロースナノファイバー（CNF-Na）などが挙げられる。非イオン性界面活性剤を使用すると、断熱層用組成物を調製する際、多孔質構造体などの成分が溶媒中に取り込まれやすくなる。また、断熱層用組成物中でこれらの成分が凝集や分離した際に、再分散しやすくなったり、乾燥して断熱層を成形する際に溶媒が排出されやすくなる。非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサ이드（PEO）、ポリビニルアルコール（PVA）などが挙げられる。また、非イオン性界面活性剤およびイオン性界面活性剤を併用すると、前述した各々による効果を任意に調整することができるため、好適である。例えば、PEOの保水性はそれほど高くない。このため、断熱層用組成物を調製する際に多孔質構造体間の隙間に水が入りこみにくく、乾燥時に水が蒸発する際にボイドが発生しにくい。結果、多孔質構造体間の隙間に赤外線遮蔽粒子が充填されやすくなる。また、大径の多孔質構造体間の隙間に小径の多孔質構造体が充填されやすくなる。

【0031】

有機添加剤を配合する場合、高温に晒された際に分解したり炭化したりして生成した物質が熱の伝達経路を形成して、断熱性を低下させるおそれがある。例えば、600℃下での加熱残分が50質量%以下のものは、高温下で断熱性を低下させる生成物が少ないため好適である。具体的には、PEO、CMC-Na、ポリカルボン酸アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸ナトリウム塩、TEMPPO酸化セルロースナノファイバー（CNF-Na）、PVAなどが挙げられる。加熱残分は、熱重量分析（TGA）により測定すればよい。具体的には、有機添加剤の約5mgを白金製のパンに採取し、窒素ガス雰囲気下、昇温速度20℃/分で、室温から600℃まで加熱し、加熱前後の質量から次式（I）により算出する。

加熱残分（%）= $W_1 / W_0 \times 100 \dots (I)$

[W_0 : 加熱前のサンプル質量、 W_1 : 加熱後のサンプル質量]

【0032】

多孔質構造体などの成分の表面や隙間に有機添加剤が存在すると、それを介して熱の伝達経路が形成されるおそれがある。したがって、熱の伝達経路の形成を抑制するという観点においては、有機添加剤の含有量は、断熱層の全体の質量を100質量%とした場合の10質量%以下、さらには7質量%以下であることが望ましい。

【0033】

(2) 補強粒子

断熱層の機械的強度を向上させるという観点から、断熱層に補強粒子を配合してもよい。補強粒子の種類は特に限定されず、例えば、沈降法シリカ、ゲル法シリカ、溶融法シリカ、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの比較的硬度、比表面積が大きい無機系粒子を用いることができる。

【0034】

(3) 難燃剤

難燃剤を配合すると、断熱層に難燃性を付与することができる。難燃剤は、ハロゲン系、リン系、金属水酸化物系などの既に公知のものを使用すればよい。環境負荷を考慮する

10

20

30

40

50

と、リン系難燃剤を用いることが望ましい。リン系難燃剤としては、ポリリン酸アンモニウム、赤リン、リン酸エステルなどが挙げられる。なかでも、使用中に水分と接触しても難燃剤が流出しにくいという理由から、水に不溶なものが望ましく、例えばポリリン酸アンモニウムが好適である。

【0035】

<基材>

本開示の断熱材は、前述した断熱層を備えればよく、これ以外の構成については特に限定されない。例えば、断熱層を支持する基材を備えて構成することができる。この場合、基材を断熱層の厚さ方向の片側にのみ配置してもよく、断熱層を挟持するように両側に配置してよい。また、一枚の基材で断熱層を包んだ被覆体としてもよい。断熱層と基材との間に接着層を介在させてもよい。接着層は、接着成分の他、難燃剤などを含んでもよい。

10

【0036】

基材の材質は、布、樹脂、紙、鋼板などが挙げられる。布を構成する繊維としては、ガラス繊維、ロックウール、セラミックファイバー、アルミナ繊維、シリカ繊維、炭素繊維、金属繊維、ポリイミド繊維、アラミド繊維、ポリフェニレンサルファイド（PPS）繊維などが挙げられる。セラミックファイバーとしては、リフラクトリーセラミックファイバー（RCF）、多結晶質アルミナファイバー（Polycrystalline Wool：PCW）、アルカリアースシリケート（AES）ファイバーが知られている。なかでも、AESファイバーは、生体溶解性を有するためより安全性が高い。樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリアミド、PPSなどが挙げられる。紙としては、パルプ、パルプおよびケイ酸マグネシウムの複合材などが挙げられる。鋼板としては、ガルバリウム鋼板（登録商標）、トタン板、ステンレス鋼（SUS）板、鉄板、チタン板などが挙げられる。基材の形状は特に限定されず、織布、不織布、フィルム、シートなどが挙げられる。基材は、一層からなるものでも、同じ材料または異なる材料が二層以上に積層された積層体でもよい。

20

【0037】

例えば、ガラスクロスなど、ガラス繊維や金属繊維などの無機繊維から製造される布帛（織布）、不織布や、パルプおよびケイ酸マグネシウムの複合材として製造される耐火断熱紙は、熱伝導率が比較的小さく、高温雰囲気においても形状保持性が高い。また、耐熱性が高い基材を採用すると、高い耐熱性が要求される用途にも適用することができるため、本開示の断熱材の用途が広がる。さらに、耐火性を有する基材を採用すると、安全性がより向上する。耐熱性が高い基材は、ガラス繊維、ロックウール、セラミックファイバー、ポリイミド、PPSなどから製造すればよく、具体的には、ガラス繊維不織布、ガラスクロス、アルミガラスクロス、AESウールペーパー、ポリイミド繊維不織布などが挙げられる。

30

【0038】

<断熱材の製造方法>

本開示の断熱材は、多孔質構造体、赤外線遮蔽粒子、および無機繊維などを含む材料を加圧成形して製造することができる。あるいは、液状（スラリー状を含む）の断熱層用組成物を基材に塗布、乾燥して製造することができる。塗布には、刷毛塗りしたり、ブレードコーター、バーコーター、ダイコーター、コンマコーター（登録商標）、ロールコーターなどの塗工機や、スプレーなどを使用すればよい。あるいは、基材を断熱層用組成物に浸漬したり、抄造方法により断熱層用組成物を基材上に形成させるなどして製造してもよい。乾燥は、80～180の温度下で、数分～数十分程度行えばよい。

40

【0039】

断熱層の厚さは、用途に応じて適宜決定すればよく、例えば、断熱性の観点から、0.1mm以上、0.5mm以上、さらには1mm以上にすることが望ましい。断熱層が厚すぎると、コスト高になるだけでなく、強度が低下して脆くなる。このため、例えば、10mm以下、8mm以下が好適である。特に薄型化、柔軟性を高めるなどの観点においては、5mm以下、さらには3mm以下にすることが望ましい。

50

【実施例】**【0040】**

次に、実施例を挙げて本開示をより具体的に説明する。

【0041】**(1) 断熱材サンプルの製造**

後出の表1に示す組成の断熱材サンプルを製造した。まず、シリカエアロゲル、赤外線遮蔽粒子、ガラス繊維、有機添加剤、および補強粒子を混練機（（株）井上製作所製「トリミックス（登録商標）」）に投入して1分間攪拌混合した。そのまま攪拌を続けながら、固形分40～50%になるように水を添加すると共に、無機バインダーを配合するサンプル（後出の表1における比較例4、5）についてはコロイダルシリカ（シリカ粒子の水分分散液；シグマアルドリッチ社製「LUDOX（登録商標）LS」）を添加した。それからさらに、攪拌混合を15分間行った。その後、2分間攪拌を行うごとに攪拌を停止して、容器内壁面、ブレード表面などに付着した材料をへらでかき落とししながら、追加で30分間の攪拌混合を行い、粘土状の断熱層用組成物を製造した。

10

【0042】

使用した材料の詳細は以下のとおりである。

シリカエアロゲル粉末：キャボットコーポレーション製「Aerogel Particles P200」、粒子径0.1mm～1.2mm。

ガラス繊維：日本電気硝子（株）製「ウェットチョップ」、長さ3mm、フィラメント径6.5μm。

20

炭化ケイ素（SiC）粉末：（株）不二製作所製「フジランダムGC」、粒度規格#4000。

酸化チタン（TiO₂）粉末：東邦チタニウム（株）製「高純度酸化チタンHT0110」。

PEO：シグマアルドリッチ社製のポリエチレンオキシド、粘度平均分子量～100万。

CMC：シグマアルドリッチ社製のカルボキシルメチルセルロースナトリウム塩、分子量38万。

湿式シリカ：東ソー・シリカ（株）製「Nipsil（登録商標）NS-K」。

【0043】

次に、ガラス繊維ペーパーの上にSUS製の第一スペーサー板を重ねた台座を準備した。第一スペーサー板の厚さは4mmであり、中央に150mm角の正方形の注入孔が形成されている。製造した断熱層用組成物を第一スペーサー板の注入孔に充填し、板状に成形した。その後、第一スペーサー板を外し、別の第二スペーサー板を配置して、その上からガラス繊維ペーパーを重ね、「ガラス繊維ペーパー/断熱層用組成物/第二スペーサー板/ガラス繊維ペーパー」からなる積層体を製造した。第二スペーサー板の厚さは3mmであり、第一スペーサー板と同様に、中央に150mm角の正方形の注入孔が形成されている。第二スペーサー板の注入孔には断熱層用組成物が配置されている。これとは別に、厚さ5mm、320mm角のアルミニウム製の第一板材と、厚さ1mm、320mm角のアルミニウム製の第二板材と、を準備した。第一板材の一面には、複数の溝部が形成されている。複数の溝部は、各々、幅2.5mm、深さ3mm、長さ200mmの直線状を呈し、5mm間隔で平行に形成されている。第二板材には、直径1mmのパンチング穴が2mm間隔で全体に形成されている。第一板材の一面側に第二板材を重ね、その上に積層体を配置した。そして、積層体の上に第二板材を載せ、さらに第一板材を、溝部が形成されている一面が第二板材側になるように重ねた。この状態で、温度165℃、荷重約98kNにて、熱プレスによる加圧乾燥を30分間行った。その後、常温まで放冷し、第一板材、第二板材、上下のガラス繊維ペーパーおよび第二スペーサー板を取り外して、厚さ3mmの板状の断熱材サンプルを得た。

30

40

【0044】

得られた断熱材サンプルのうち、後出の表1における実施例1、3のサンプルについて、シリカエアロゲルの基準個数を測定した。測定方法は以下のとおりである。まず、断熱

50

材サンプルから所定の大きさの試験片を切り出し、前処理として白金コートを行った。その後、日本電子（株）製「クロスセクションポリッシャ（登録商標）SM09010」を使用して、加速電圧4kV、加工時間20時間にて断面出し加工を行った。次に、加工後の断面をオスミウムコートにより導電化処理し、（株）日立製作所製「SEM S-3400N」により反射電子像、加速電圧15kV、倍率200倍にて断面写真を撮影した。得られた断面写真に、長さ400 μ mの直線を40 μ m間隔で平行に五本描き、描いた直線ごとに、直線と交わるシリカエアロゲルの個数を数えた。そして、シリカエアロゲルの個数を合計し、その値を5で除して、基準個数を求めた。結果、実施例1のサンプルの基準個数は26.4、実施例3のサンプルの基準個数は16.2であった。

【0045】

10

（2）熱伝導率の測定

製造した断熱材サンプルの熱伝導率を、京都電子工業（株）製「迅速熱伝導率計 QTM-700」および「高温対応型プローブ PD-31N」を使用して、次のようにして測定した。まず、断熱材サンプルを二枚重ねた状態でプローブの上側と下側とを挟み、上から断熱材サンプルが潰れない程度の質量の重しを載せて電気炉内に設置した。それから、電気炉内の温度を800 に昇温し、炉内温度が安定した後、熱伝導率を測定した。

【0046】

（3）断熱性の評価

表1に、断熱材サンプルの組成、および熱伝導率の測定結果に基づく断熱性の評価結果を示す。断熱性の評価は、熱伝導率が0.3W/m \cdot K未満であれば合格（表中、 \square 印で示す）、熱伝導率が0.3W/m \cdot K以上であれば不合格（表中、 \times 印で示す）とした。

20

30

40

50

【表 1】

断熱材 サンプル	断熱性 評価	組成									
		シカ エアロゲル [質量%]	(b) 赤外線遮蔽粒子 [質量%]		(c) シカエアロゲル＋ 赤外線遮蔽粒子 [質量%]	(d) シカエアロゲル/ 赤外線遮蔽粒子	(a) 無機繊維 ガラス繊維 [質量%]	有機添加剤 [質量%]		無機ハイダー シカゲル粒子 [質量%]	補強粒子 湿式シカ [質量%]
		SiC [質量%]	TiO ₂ [質量%]				PEO [質量%]	CMC [質量%]			
実施例1	○	20	0	89	3.5	8	3	0	0	0	0
実施例2	○	15	0	70	3.7	12	3	3	0	0	6
実施例3	○	25	0	76	2.0	18	3	3	0	0	0
実施例4	○	10	0	85	7.5	8	3.5	3.5	0	0	0
実施例5	○	41	0	90	1.2	6	2	2	0	0	0
実施例6	○	0	41	90	1.2	6	2	2	0	0	0
実施例7	○	0	34	75	1.2	21	2	2	0	0	0
比較例1	×	0	0	87	-	10	3	0	0	0	0
比較例2	×	60	0	90	0.5	6	2	2	0	0	0
比較例3	×	5	0	74	13.8	19	3.5	3.5	0	0	0
比較例4	×	0	0	65	-	7	2.5	2.5	23	0	0
比較例5	×	10	0	50	4.0	6	2	2	19	21	0

【0047】

表 1 に示すように、前述した (a) ~ (d) の条件を満足する実施例 1 ~ 7 のサンプルは、いずれも熱伝導率が $0.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満であり、高温下においても断熱性に優れることが確認された。これに対して、比較例 1 のサンプルは、赤外線遮蔽粒子を含まず、条件 (b) ~ (d) を満足しない。比較例 2 のサンプルは、赤外線遮蔽粒子の含有量に対するシカエアロゲルの含有量の比率が 0.5 であり、条件 (d) を満足しない。比較例 3 のサンプルは、赤外線遮蔽粒子の含有量が 0.5 質量%であり、条件 (b) を満足しない。比較例 4 のサンプルは、赤外線遮蔽粒子を含まず、条件 (b) ~ (d) を満足しない。比較例 5 のサンプルは、シカエアロゲルと赤外線遮蔽粒子との合計含有量が 50 質量%

10

20

30

40

50

であり、条件(c)を満足しない。したがって、比較例1～5のサンプルは、いずれも熱伝導率が $0.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上になり、高温下における所望の断熱性を得ることはできなかった。

【産業上の利用可能性】

【0048】

本開示の断熱材は、車両用断熱材、住宅用断熱材、電子機器用断熱材、保温保冷容器用断熱材などに好適である。なかでも、高温雰囲気における断熱性が要求されるバッテリーパック、加熱式タバコ、防火用断熱シートなどへの使用が好適である。

【符号の説明】

【0049】

10：断熱層（断面写真）、11：多孔質構造体、12：赤外線遮蔽粒子、13：無機繊維。

10

20

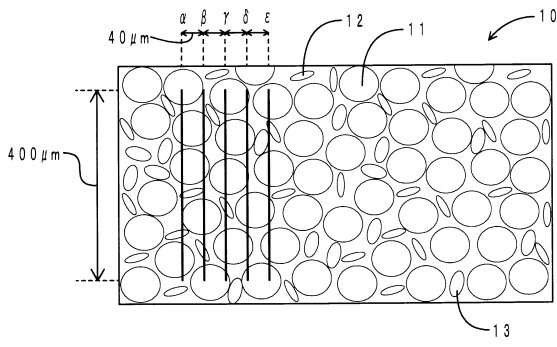
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第113666675(CN,A)
特開平07-033551(JP,A)
特表2015-529272(JP,A)
特開2015-224476(JP,A)
特開2009-299893(JP,A)
国際公開第2013/141189(WO,A1)
国際公開第2021/095279(WO,A1)
特開平07-237957(JP,A)
特開昭57-187512(JP,A)
特開2011-088125(JP,A)
特開2010-176947(JP,A)
特開2021-143733(JP,A)
中国実用新案第206943696(CN,U)
国際公開第2016/163670(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
F16L 59/04