

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-1942

(P2020-1942A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C04B	38/08	(2006.01)	C04B	38/08		D	3H036	
F16L	59/02	(2006.01)	F16L	59/02			4F100	
C04B	35/117	(2006.01)	C04B	35/117			4G019	
C04B	41/85	(2006.01)	C04B	41/85		C		
B32B	9/00	(2006.01)	B32B	9/00		A		

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-120483 (P2018-120483)	(71) 出願人	391029509 イソライト工業株式会社
(22) 出願日	平成30年6月26日 (2018. 6. 26)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(11) 特許番号	特許第6598932号 (P6598932)	(74) 代理人	100136825 弁理士 辻川 典範
(45) 特許公報発行日	令和1年10月30日 (2019. 10. 30)	(72) 発明者	末吉 篤 愛知県豊川市萩町向山7番地 イソライト 工業株式会社 音羽工場内
		(72) 発明者	三宅 健 愛知県豊川市萩町向山7番地 イソライト 工業株式会社 音羽工場内
		(72) 発明者	塩野 浩史 愛知県豊川市萩町向山7番地 イソライト 工業株式会社 音羽工場内
		Fターム(参考)	3H036 AA09 AB15 AB23 AB24 AE13 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 断熱材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱面側で使用することが可能な低発塵性で且つ低熱伝導率の断熱材を提供する。

【解決手段】 好適には雰囲気温度1400 で24時間かけて加熱したときの加熱線収縮率が3.0%以下であり且つ1200 での熱伝導率が0.18W/(m・K)以下である表面処理された断熱材の製造方法であって、マグネシアスピネル質多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の混合物を加圧成形する工程と、該加圧成形により得た成形体を焼結処理する工程と、酸性ゾル、アンモニウムイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態を有するシリカゾルからなる表面処理剤を該焼結処理により得た基材の表面にその単位表面積当たり固形分換算で0.04~0.20g/cm²の塗布量で塗布することで該基材の表面部に含浸層を形成する工程とからなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面処理された断熱材の製造方法であって、マグネシアスピネル質多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の混合物を加圧成形する工程と、該加圧成形により得た成形体を焼結処理する工程と、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態を有するシリカゾルからなる表面処理剤を該焼結処理により得た基材の表面にその単位表面積当たり固形分換算で $0.04 \sim 0.20 \text{ g/cm}^2$ の塗布量で塗布することで該基材の表面部に含浸層を形成する工程とからなることを特徴とする断熱材の製造方法。

【請求項 2】

前記含浸層が形成された前記基材に対して乾燥処理及び焼成処理をこの順に行うことより前記含浸層にシリカ質アモルファス層又は低熱膨張性若しくは高耐熱性の結晶層を生成する工程を更に有することを特徴とする、請求項 1 の断熱材の製造方法。

【請求項 3】

雰囲気温度 1400 で 24 時間かけて加熱したときの加熱線収縮率が 3.0% 以下であり且つ 1200 での熱伝導率が $0.18 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 以下であることを特徴とする、請求項 2 に記載の断熱材の製造方法。

【請求項 4】

前記乾燥処理後及び前記焼成処理後は、いずれも前記表面処理剤を塗布しない場合に比べて発塵性が抑えられていることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の断熱材の製造方法。

【請求項 5】

マグネシアスピネル質多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の焼結体からなる基材と、該基材の表面部に形成されているシリカ質アモルファス層又は低熱膨張性若しくは高耐熱性の結晶層とからなることを特徴とする低発塵性の断熱材。

【請求項 6】

雰囲気温度 1400 で 24 時間かけて加熱したときの加熱線収縮率が 3.0% 以下であり且つ 1200 での熱伝導率が $0.18 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 以下であることを特徴とする、請求項 5 に記載の低発塵性の断熱材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1200 以上の高温での熱処理が行われる工業炉等の熱処理設備に使用する断熱材には、上記高温下での耐熱性はもとより、省エネルギー化の観点から高い断熱性を有していることが求められている。特に、熱処理設備の本体シェルの内側となる熱面側での断熱性を良くすることで、放散熱量を効果的に低減することができるので該熱処理設備の熱効率を向上することができる。また、断熱材を焼成炉の熱面側で使用する際、該断熱材から生じる発塵等で被焼成物を汚染しないことが求められる場合がある。

【0003】

上記のような産業設備に使用する断熱材としては、マイクロポーラス系断熱材と称される低熱伝導率材料が知られている。この断熱材は、低熱伝導率を得るため、シリカ微粒子やアルミナ微粒子等のナノクラスの無機微粒子を加圧成形することで作製することができる。この加圧成形の際にバインダーを使用すると、無機微粒子同士の接点が多くなり、加熱時の伝導伝熱が大きくなるのでバインダーを使用しないことが多い。

【0004】

しかしながら、バインダーを使用しないと無機微粒子間の結合力が弱くなり、断熱材の表面から無機微粒子が脱離し易くなるため、施工時に発塵が生じて作業環境が悪化したり

10

20

30

40

50

、熱面側で使用すると被焼成物を汚染したりする問題が生ずることがあった。また、バインダーを使用しない断熱材は一般的に最高使用温度が1000前後、最大でも1200までになるため、専ら熱処理設備の本体シェルの外側となる冷面側での使用に限られていた。

【0005】

上記の断熱材表面からの無機微粒子の脱離による発塵を抑えるため、断熱材の表面をアルミ等の金属フィルム、プラスチックフィルム、ガラス繊維等の不織布等の表層材によって被覆する技術が知られている。しかしながら、それら表層材の材質によっては断熱材の使用温度が制限され、上記した高温での使用が不可能になる場合があった。

【0006】

また、断熱材の表面にコーティング剤や硬化剤等の表面処理剤を塗布することで含浸層を形成し、これにより無機微粒子の脱離による発塵を防止する方法がある。この場合、表面処理剤の溶媒には一般に水が用いられるため、断熱材に含まれるシリカ微粒子やアルミナ微粒子等のナノクラスの無機微粒子と水とが反応して凝集し、その結果、収縮や亀裂が生じて断熱材が損傷することがあった。更に、その収縮により密度が増加するため、伝導熱が大きくなって断熱性能が悪化することがあった。

【0007】

表面処理剤の溶媒を水に代えてエタノール等の揮発性溶剤にすることで、シリカ微粒子やアルミナ微粒子等のナノクラスの無機微粒子との反応を抑えることが考えられるが、収縮や亀裂が生じて損傷する問題や、それらにより断熱性能が悪化する問題は依然として生じていた。また、上記揮発性溶剤は水より高価であるうえ、揮発性の溶剤に対して作業環境面での対策が必要となるため工業的には不利であった。

【0008】

そこで、特許文献1には、断熱材の表面に釉薬からなる緻密な皮膜を形成する技術が開示されている。また、特許文献2には、表面処理剤の水分で断熱材に含まれるシリカ微粒子やアルミナ微粒子等のナノクラスの無機微粒子が収縮して生じた亀裂に、表面処理剤を構成するリン酸アルミ等の成分を貫入させることで剥がれにくくする技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭61-106476号公報

【特許文献2】特開2012-081701公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献1に記載の釉薬は焼結によって皮膜に亀裂が生じたり、皮膜自体が剥がれたりすることがあった。また、特許文献2の断熱材は微粒子の脱離と外表面における亀裂の発生を抑制することができると記載されているものの、被覆層の影響で伝導熱が大きくなって、断熱性が被覆前より低下してしまうと考えられる。

【0011】

本発明はこれら従来の断熱材が抱える問題点に鑑みてなされたものであり、断熱材を構成する基材からの無機微粒子の脱離による発塵が生じにくいため熱面側でも良好に使用できるうえ、1400で24時間かけて加熱したときの加熱線収縮率が3.0%以下の優れた耐熱性と、1200での熱伝導率が0.18W/(m・K)以下の優れた断熱性とを有する断熱材を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するため、本発明に係る断熱材の製造方法は、表面処理された断熱材の製造方法であって、マグネシアスピネル質多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び

10

20

30

40

50

赤外線散乱材の混合物を加圧成形する工程と、該加圧成形により得た成形体を焼結処理する工程と、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態を有するシリカゾルからなる表面処理剤を該焼結処理により得た基材の表面にその単位表面積当たり固形分換算で $0.04 \sim 0.20 \text{ g/cm}^2$ の塗布量で塗布することで該基材の表面部に含浸層を形成する工程とからなることを特徴としている。

【0013】

また、本発明に係る断熱材はマグネシアスピネル質多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の焼結体からなる基材と、該基材の表面部に形成されているシリカ質アモルファス層又は低熱膨張性若しくは高耐熱性の結晶層とからなることを特徴としている。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、熱面側で使用することが可能な低発塵性で且つ低熱伝導率の断熱材を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施形態の断熱材及びその製造方法について詳細に説明する。本発明の実施形態の断熱材は、マグネシアスピネル質の多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の焼結体からなる基材（母材とも称する）と、該基材の表面部に形成されているシリカ質アモルファス層又は低熱膨張性若しくは高耐熱性の結晶層とからなる。この断熱材は低発塵性であるうえ、雰囲気温度 1400 で 24 時間かけて加熱したときの加熱線収縮率が 3.0% 以下の優れた耐熱性と、 1200 での熱伝導率が $0.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以下の優れた断熱性とを有している。

【0016】

具体的に説明すると、本発明の実施形態の断熱材の基材を構成する多孔質骨材には、耐熱温度（最高使用温度とも称する） 1400 以上の高耐熱性の組成物からなり孔径 $500 \sim 1000 \text{ nm}$ の細孔を有する多孔質構造の断熱骨材を用いる。これにより、断熱材の最高使用温度を 1400 とすることができる。なお、耐熱温度 1400 とは雰囲気温度 1400 で 24 時間加熱したときの加熱線収縮率が 3.0% 以下の場合をいう。このような断熱骨材としては、例えばクアーズテック株式会社製のThermoscat（登録商標）等を挙げることができる。なお、本発明においては、特にことわらない限り、孔径は水銀ポロシメータによって測定したものである。

【0017】

また、本発明の実施形態の断熱材の基材を構成するアルミナ微粒子は、無機フィラーの役割を担うものであり、ナノサイズの微粒子を用いるのが好ましい。これにより、断熱材の基材を構成する多孔質骨材、無機繊維、及び赤外線散乱材の粒子間の空隙サイズを小さくでき、高温での気体の対流伝熱を抑制することができる。ここでナノサイズの微粒子とは、平均粒径 1 nm 以上 100 nm 以下の粒子を意味している。なお、本発明においては、特にことわらない限り、平均粒径とはBET法の比表面積（SA）から算出した等価球換算粒子径によって測定した体積基準の 50% 径（D50）である。

【0018】

また、本発明の実施形態の断熱材の基材を構成する強化材としての無機繊維は、 1400 以上の高耐熱性の組成物からなる繊維を用いるのが好ましい。このような耐火繊維としては、例えばアルミナ質繊維、ムライト質繊維、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ （カルシアアルミネート）繊維、ジルコニア繊維、生体溶解性繊維などを挙げることができ、これら無機繊維からなる群より選択される1種以上を使用するのが好ましい。これら無機繊維はいずれも発がん性のおそれがなく、特定化学物質に指定されていない点においても好ましい。

【0019】

上記の無機繊維の中では、ムライト質繊維（例えば株式会社ITM製のファイバーマックス1600）、又はアルミナ質繊維が好ましい。無機繊維は、平均繊維径が $1 \mu\text{m}$ 以上

10

20

30

40

50

10 μm 以下であるのが好ましく、2 μm 以上6 μm 以下であるのがより好ましい。なお、上記の平均繊維径とは、測定対象の繊維群を電子顕微鏡で撮影し、得られた画像の中から任意に選択した200本以上の繊維の幅方向の距離を計測し、これらを算術平均したものである。

【0020】

また、本発明の実施形態の断熱材の基材を構成する赤外線散乱材は、ふく射による伝熱を低減可能な1000以上の耐熱温度を有する組成物からなるものであれば特に限定はないが、赤外線反射性のあるものが好ましい。このような組成物としては、例えば珪酸ジルコニウム、ジルコニア、アルミナ等を挙げることができ、これら組成物からなる群より選択される1種以上を使用するのが好ましい。また、上記の赤外線散乱材は、平均粒径が100nm以上5000nm以下であるのが好ましく、特に上限は、ふく射伝熱をもたらす赤外線の1200のピーク波長と同程度の平均粒径である2000nm以下であるのがより好ましい。なお、この平均粒径はレーザ回折式粒度分布測定装置によって測定した体積基準の50%径(D50)である。

10

【0021】

本発明の実施形態の断熱材の基材では、上記多孔質骨材の含有率が少なすぎると該断熱材の全細孔の容積が小さくなるため伝導伝熱が多くなり、その結果、熱伝導率が大きくなって断熱性が低下する。逆に上記多孔質骨材の含有率が多すぎると該断熱材の強度が低下する。また、上記アルミナ微粒子の含有率が少なすぎると強度が低下し、逆に上記アルミナ微粒子の含有率が多すぎると該断熱材の全細孔の容積が小さくなるため伝導伝熱が多くなり、その結果、熱伝導率が大きくなって断熱性が低下する。

20

【0022】

また、上記無機繊維の含有率が少なすぎると強度が低下し、逆に上記無機繊維の含有率が多すぎるとふく射抑制に効果のある細孔よりも大きな細孔が増えるのでふく射が多くなり、その結果、熱伝導率が大きくなって断熱性が低下する。また、上記赤外線散乱材の含有率が少なすぎるとふく射抑制効果が少なくなり、熱伝導率が大きくなって断熱性が低下する。逆に上記赤外線散乱材の含有率が多すぎると該断熱材の強度が低下する。

【0023】

本発明の実施形態の断熱材の基材を構成する上記の各構成要素の含有量は、上記の点を考慮したうえで所望の断熱材の特性が得られるように適宜含有量を調整するのが好ましい。具体的には、本発明の実施形態の断熱材の基材を構成する上記の各構成要素の好適な含有量は、多孔質骨材では10~40質量%であり、アルミナ微粒子では40~60質量%であり、無機繊維では10~30質量%であり、赤外線散乱材では8~20質量%である。更に本発明の実施形態の断熱材の基材は、上記した多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材が合計98質量%以上含まれているのが好ましく、不可避不純物や成形助剤が含まれていてもよい。

30

【0024】

本発明の実施形態の断熱材の基材は、上記した多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材を有する原料を例えばレーディゲミキサーやヘンシェルミキサー等の高速混合機を用いて混合する乾式混合工程と、得られた混合物を例えば所望の形状に成形可能な型内に充填して乾式プレスする加圧成形工程と、該加圧成形により得た成形体を焼結処理する工程とにより作製することができる。上記の焼結処理工程によって、断熱材の熱収縮の防止の効果が得られると共に断熱材の強度が発現する。

40

【0025】

上記の焼結処理の条件には特に限定はないが、成形体の表面温度が1400となる温度条件で1時間程度保持するのが好ましい。この保持時間は、焼結処理する際の成形体の厚さによって適宜変えてもかまわない。この焼結処理により得られる断熱材の基材は、孔径100~2000nmの気孔が全気孔の容積の30%以上60%以下となるようにするのが好ましい。この値が30%未満では、ふく射の抑制効果が得られにくくなり、所望の低熱伝導率を得るのが困難になる。逆にこの値が60%を超えると、強度上の問題が生じ

50

るおそれがある。なお、上記の孔径100～2000nmの気孔の全気孔に対する容積割合が30%未満の場合は加圧成形時の圧力を低めに設定すればよく、逆に60%を超える場合は加圧成形時の圧力を高めに設定すればよい。

【0026】

上記したように、本発明の実施形態の断熱材の基材は焼結処理されているので水との反応性に乏しく、水分を塗布しても収縮や亀裂がほとんど生じない。よって、該焼結処理で得た基材の表面に水を溶媒とする表面処理剤として、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態のシリカゾルを塗布することで該基材の表面部に含浸層を形成し、これを熱処理することで無機微粒子の脱離による発塵を抑えることが可能になる。

10

【0027】

すなわち、一般にシリカゾルは加熱するとアモルフォスから結晶質のクリストバライトに変化し、この結晶質が多く生成すると熱収縮が大きくなって亀裂し、損傷することがあった。シリカゾルの多くは、「鋳物」と題する日本鋳造工学会発行の著書の第49巻第4号のP.235に記載のように、製造上アルカリ土類は含まれてはいないが、ナトリウム分が含まれているので結晶質を生成しやすい傾向があるからである。この対策として、酸性ゾルを使用することで結晶質の生成を抑えることが考えられるが、例えば雰囲気温度1300程度に加熱すると、上記の結晶質のクリストバライトの生成が多くなり、塗布量を減らしても熱収縮に起因して損傷する問題が依然として生ずることがあった。

【0028】

これに対して、上記した本発明の実施形態の断熱材は、基材の材料にマグネシアスピネル質の多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材を焼結処理した焼結体を用いるので、表面処理剤として酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態のシリカゾルを用いて塗布することにより、クリストバライトの生成温度域で焼成しても断熱材に含まれるマグネシアスピネル質多孔質骨材やアルミナ微粒子に反応し、その結果、別のアモルファスを形成したり、コーデイエライトに代表される低熱膨張性の結晶や、ムライト、マグネシアスピネルに代表される耐熱性の高い結晶を形成したりすることでクリストバライトの生成を抑制することができる。

20

【0029】

その結果、基材の表面部に上記表面処理剤の含浸層を有する断熱材は、これを乾燥処理して得た乾燥品及び該乾燥処理後に更に焼成処理して得た焼成品のいずれにおいても、上記表面処理剤で処理しない場合に比べて発塵性を顕著に抑えることができる。また、上記基材の表面処理剤にシリカゾルを用いることにより断熱材の耐熱性を高めることができ、よって雰囲気温度1400で24時間かけて加熱したときの加熱線収縮率を3.0%以下に抑えることができる。更に、シリカゾルの添加量の範囲を制限することで、上記の基材本来の低い熱伝導率を維持でき、よって1200での熱伝導率を0.18W/(m・K)以下に抑えることができるので優れた断熱性を実現することができる。上記の発塵性、断熱性、及び耐熱性はそれぞれ下記の方法で評価することができる。

30

【0030】

「発塵性の評価」

同様に作製した3個の基材を用意し、それらのうちの1つは表面に表面処理剤を塗布した後、雰囲気温度110で1時間かけて乾燥して乾燥品とする。また、残る2個のうちの1個は、上記と同様に乾燥した後、雰囲気温度1300で8時間かけて焼成して焼成品とする。そして最後に残る1個は上記の表面処理剤の塗布及び熱処理は行わずに未処理品とする。そして、これら3個の各々の表面に粘着テープ(ニチバン株式会社セロテープCT-24幅24mm)を貼りつけた後、この粘着テープを剥がしたときの該粘着テープへの粉塵の付着量を電子天秤で測定し、乾燥品及び焼成品の各々の付着量の未処理品の付着量に対する質量比(すなわち、乾燥品の付着量/未処理品の付着量、及び焼成品の付着量/未処理品の付着量)を算出する。上記質量比の異なる様々な種類の焼成品に対して表面を指で触ったところ、質量比0.2未満のものは塵が付かなかつた。従って、質量比

40

50

0.2未満であれば発塵性なしと評価することができる。

【0031】

「断熱性の評価」

上記と同様にして表面処理剤を塗布した基材に対して、雰囲気温度1000で8時間かけて焼成した後、保護熱板法(JIS A1412-1)に準拠した試験方法で熱伝導率を測定する。実測値は最大で平均温度900までであるが外挿値で1200での熱伝導率を算出する。この温度域で一般的に使用される断熱材は繊維質断熱材があり、この繊維質断熱材の中で1200での熱伝導率が最も小さい値は0.18W/(m・K)であるので、それ以下であれば高い断熱性を有していると評価することができる。

【0032】

「耐熱性の評価」

上記と同様にして表面処理剤を塗布した基材に対して、加熱線収縮率をASTM C356に準拠して雰囲気温度1400で24時間かけて焼成したときの加熱線収縮率を測定する。この耐熱性の評価では、加熱線収縮率が3.0%以下であれば高い耐熱性を有していると評価することができる。

【0033】

上記のマグネシアスピネル質の多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の焼結体からなる基材の表面に、その単位面積当たり固形分換算で0.04~0.20g/cm²の塗布量で上記のシリカゾルからなる表面処理剤を塗布して得た断熱材に対して上記の発塵性、断熱性及び耐熱性の評価を行った場合は、乾燥品及び焼成品のいずれにおいても、重量比0.2未満の低発塵性の評価が得られる。また、高い断熱性及び高い耐熱性を有しているとの評価が得られる。

【0034】

このように、マグネシアスピネル質の多孔質骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の焼結体からなる基材の表面に、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態のシリカゾルを表面処理剤として塗布することで、これにより形成される含浸層からの無機微粒子の脱離を抑えることができる。なお、表面処理剤としてシリカゾルを調製する際、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、及びアミン安定型ゾルのうちの2種以上を混ぜて用いても良いが、酸性ゾルは他のゾルと混合すると凝集するおそれがあるので、酸性ゾルだけは単独で使用するのが好ましい。

【0035】

上記表面処理剤として、ナトリウムイオン安定型ゾル、カリウムイオン安定型ゾル、又はリチウムイオン安定型ゾルの形態のシリカゾルを用いても含浸層からの無機微粒子の脱離はなく、重量比0.2未満で発塵性なしとの評価が得られる。しかし、この場合は加熱後に損傷が生じるおそれがある。その理由は、含浸層にクリスタライトが多く生じ、非含浸層との境界での熱収縮差による冷め割れが生じるためである。

【0036】

上記のナトリウムイオン安定型ゾル、カリウムイオン安定型ゾル、又はリチウムイオン安定型ゾルであっても、これをpH6以下の処理液、好ましくはpH1~6の処理液、より好ましくはpH2~5の処理液、特に好ましくはpH3~5の処理液で処理して酸性にすることで、クリスタライトの生成温度域で焼成しても、上記と同様に別のアモルファスを形成させたり、低熱膨張性の結晶(コージェライト)や耐熱性の高い結晶(ムライト、マグネシアスピネル)を形成させたりしてクリスタライトの生成を抑えることができるので、熱収縮による損傷が生じないようにできる。よって、含浸層からの無機微粒子の脱離を抑えることができるので、上記発塵性の評価において重量比0.2未満の低発塵性の評価が得られる。

【0037】

上記の処理液は酸性であれば弱酸でも強酸でもよく特に限定はないが、酸性度を大きくすると焼成によるクリスタライトの生成が少なくなる傾向がある。このように、表面処理剤に用いるシリカゾルがナトリウムイオン安定型ゾル、カリウムイオン安定型ゾル又は

10

20

30

40

50

リチウムイオン安定化ゾルであっても、酸性の処理液で処理すれば上記した本発明の効果を奏する断熱材を得ることができる。本発明においては、これらの場合も酸性ゾルの形態を有するシリカゾルとする。

【0038】

表面処理剤の塗布方法は、スプレー噴霧、刷毛塗り、浸漬等が可能であるが、塗布量を管理するうえでスプレー噴霧が好ましい。表面処理剤の塗布量は、基材表面の単位面積当たり固形分換算で $0.04 \sim 0.20 \text{ g/cm}^2$ であり、好ましくは $0.04 \sim 0.10 \text{ g/cm}^2$ である。この塗布量が 0.04 g/cm^2 未満では低発塵性の効果が得られなくなるおそれがあり、逆に 0.20 g/cm^2 を超えると耐熱性及び断熱性が低下するおそれがある。

10

【0039】

以上、説明したように、上記の本発明の実施形態の製造方法で作製することで得られる断熱材は、 1200 における熱伝導率を $0.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以下にすることができる。この熱伝導率の要件を満たさない場合は、成形体の配合割合を適宜変えればよい。例えば、強度が低くなり過ぎない範囲で多孔質骨材や赤外線散乱材の含有量を多くしたり、無機繊維やアルミナ微粒子の含有量を少なくしたりすればよい。あるいは、加圧成形時の圧力を低めに設定してもよい。また、雰囲気温度 1400 で24時間の加熱処理条件で再加熱したときの加熱線収縮率が 3.0% 以下となるので、断熱材の最高使用温度を 1400 とすることができる。

【実施例】

20

【0040】

[実施例1]

マグネシアスピネル質多孔質の断熱骨材、アルミナ微粒子、無機繊維、及び赤外線散乱材の焼結体からなる基材の表面に処理剤を塗布して断熱材を作製した後、得られた断熱材に対して発塵性、断熱性、及び断熱性の評価を行った。具体的に説明すると、マグネシアスピネル質多孔質の断熱骨材には、クアーズテック株式会社製のマグネシアスピネル質セラミックス(Thermoscat(登録商標)、平均粒径 8000 nm)を用い、アルミナ微粒子は、ナノサイズのアルミナ(キャボットジャパン株式会社製のSpectral Al(登録商標) 100 、BET法で測定した比表面積 $95 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径約 18 nm)を用いた。無機繊維には、ムライト繊維(株式会社ITM製ファイバマックス 1600 特殊品、平均繊維径 $4 \mu\text{m}$ 、ショット含有率 0.5 質量%)を用いた。赤外線散乱材には、珪酸ジルコニウム(キンセイマテック株式会社製のA-PAX、レーザ回折式粒度分布測定での平均粒径($D50$) $1.0 \mu\text{m}$ 、比屈折率 1.9)を用いた。

30

【0041】

上記のマグネシアスピネル質多孔質の断熱骨材 10 質量%、アルミナ微粒子 60 質量%、無機繊維 22 質量%、及び赤外線散乱材 8 質量%の割合で配合し、レーディゲミキサーに装入して混合した。得られた混合物を乾式プレスで加圧成形した後、雰囲気温度 1400 で1時間保持することで焼結処理し、基材を作製した。この基材を 1400 で24時間かけて加熱したときの加熱線収縮率は 2.6% であり、 1200 での熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であった。次に、上記基材の表面に、スプレー塗布により表面処理剤を塗布した。表面処理剤には酸性シリカゾル(日産化学工業株式会社製スノーテックスST-O)を用い、これを基材の表面に単位表面積当たり固形分換算で 0.04 g/cm^2 の塗布量で塗布した。

40

【0042】

上記にて作製した断熱材に対して、前述した「発塵性の評価」に従い評価したところ、乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、前述した「断熱性の評価」に従い評価したところ、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ であり、高い断熱性を有していることが分かった。更に「耐熱性の評価」に従い測定したところ、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い耐熱性を有していることが分かった。

50

【 0 0 4 3 】

[実施例 2]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.10 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

【 0 0 4 4 】

[実施例 3]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.20 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.8% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

10

【 0 0 4 5 】

[実施例 4]

表面処理剤にアンモニアイオン安定型シリカゾル（日産化学工業株式会社製スノーテックス ST-N）を用い、その塗布量を固形分換算で 0.04 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

20

【 0 0 4 6 】

[実施例 5]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.20 g/cm^2 とした以外は上記実施例 4 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.8% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

30

【 0 0 4 7 】

[実施例 6]

表面処理剤にアミン安定型シリカゾル（日産化学工業株式会社製 QAS-25）を用い、その塗布量を固形分換算で 0.04 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

40

【 0 0 4 8 】

[実施例 7]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.20 g/cm^2 とした以外は上記実施例 6 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.8% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

【 0 0 4 9 】

50

[比較例 1]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.03 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.5 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が生じたので発塵性ありと評価した。一方、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

【0050】

[比較例 2]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.21 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.3 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が生じたので発塵性ありと評価した。これは表面処理剤が過剰となりそれ自身からの発塵に起因していた。また、熱伝導率は $0.23 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、加熱線収縮率は 3.2% であり、断熱性と耐熱性はいずれも不良と評価した。

10

【0051】

[比較例 3]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.03 g/cm^2 とした以外は上記実施例 4 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.5 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が生じたので発塵性ありと評価した。一方、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

20

【0052】

[比較例 4]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.21 g/cm^2 とした以外は上記実施例 4 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.3 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が生じたので発塵性ありと評価した。これは表面処理剤が過剰となりそれ自身からの発塵に起因していた。また、熱伝導率は $0.23 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、加熱線収縮率は 3.2% であり、断熱性と耐熱性はいずれも不良と評価した。

30

【0053】

[比較例 5]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.03 g/cm^2 とした以外は上記実施例 6 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.5 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が生じたので発塵性ありと評価した。一方、熱伝導率は $0.16 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、加熱線収縮率は 2.6% であり、高い断熱性と高い耐熱性を有していた。

【0054】

[比較例 6]

表面処理剤の塗布量を固形分換算で 0.21 g/cm^2 とした以外は上記実施例 6 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.3 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が生じたので発塵性ありと評価した。これは表面処理剤が過剰となりそれ自身からの発塵に起因していた。また、熱伝導率は $0.23 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 、加熱線収縮率は 3.2% であり、断熱性と耐熱性はいずれも不良と評価した。

40

【0055】

[比較例 7]

表面処理剤にナトリウムイオン安定型シリカゾル(日産化学工業株式会社製スノーテック S T - 40)を用い、その塗布量を固形分換算で 0.04 g/cm^2 とした以外は上記実施例 1 と同様に断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸

50

層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、高い断熱性を有していたものの、耐熱性の評価の際に含浸層で剥離が生じ破損した。また、加熱線収縮率は 3.3% であり、耐熱性は不良と評価した。

【0056】

[比較例8]

表面処理剤にカリウムイオン安定型シリカゾル(日産化学工業株式会社製スノーテックスST-K2)を用い、その塗布量を固形分換算で $0.04\text{ g}/\text{cm}^2$ とした以外は上記実施例1と同様にして断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、高い断熱性を有していたものの、耐熱性の評価の際に含浸層で剥離が生じ破損した。また、加熱線収縮率は 3.3% であり、耐熱性は不良と評価した。

10

【0057】

[比較例9]

表面処理剤にリチウムイオン安定型シリカゾル(日産化学工業株式会社製スノーテックスLSS-35)を用い、その塗布量を固形分換算で $0.04\text{ g}/\text{cm}^2$ とした以外は上記実施例1と同様にして断熱材を作製し、発塵性、断熱性及び耐熱性について同様に評価した。その結果、発塵性評価では乾燥品及び焼成品のいずれも質量比 0.1 であり、含浸層からの無機微粒子の脱離が抑えられた低発塵性の断熱材であると評価した。また、熱伝導率は $0.20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、高い断熱性を有していたものの、耐熱性の評価の際に含浸層で剥離が生じ破損した。また、加熱線収縮率は 3.3% であり、耐熱性は不良と評価した。上記の実施例1~7及び比較例1~9の評価結果を下記表1にまとめた。

20

【0058】

【表 1】

	表面処理剤		固形分換算塗布量 [g/cm ²]	発塵性評価		耐熱性評価 加熱線収縮率 [%]	断熱性評価 熱伝導率 [W/(m·K)]
	シリカゾルの 種類	固形分換算塗布量 [g/cm ²]		乾燥品 質量比	焼成品 質量比		
実施例 1	酸性	0.04	0.1	0.1	2.6	0.16	
実施例 2	酸性	0.10	0.1	0.1	2.6	0.16	
実施例 3	酸性	0.20	0.1	0.1	2.8	0.18	
実施例 4	アンモニウムイオン安定型	0.04	0.1	0.1	2.6	0.16	
実施例 5	アンモニウムイオン安定型	0.20	0.1	0.1	2.8	0.18	
実施例 6	アミン安定型	0.04	0.1	0.1	2.6	0.16	
実施例 7	アミン安定型	0.20	0.1	0.1	2.8	0.18	
比較例 1	酸性	0.03	0.5	0.5	2.6	0.16	
比較例 2	酸性	0.21	0.3	0.3	3.2	0.23	
比較例 3	アンモニウムイオン安定型	0.03	0.5	0.5	2.6	0.16	
比較例 4	アンモニウムイオン安定型	0.21	0.3	0.3	3.2	0.23	
比較例 5	アミン安定型	0.03	0.5	0.5	2.6	0.16	
比較例 6	アミン安定型	0.21	0.3	0.3	3.2	0.23	
比較例 7	ナトリウムイオン安定型	0.04	0.1	0.1	3.3	0.20	
比較例 8	カリウムイオン安定型	0.04	0.1	0.1	3.3	0.20	
比較例 9	リチウムイオン安定型	0.04	0.1	0.1	3.3	0.20	

10

20

30

40

【0059】

上記表1の結果から、本発明の要件を満たす製造方法で作製した断熱材は発塵が抑えられるうえ、高い断熱性と高い耐熱性が得られることが分かる。これに対して本発明の要件を満たさない製造方法で作製した断熱材は、上記の特性のいずれかにおいて満足な結果が得られないことが分かる。

【手続補正書】

【提出日】令和1年6月18日(2019.6.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面処理された基材からなる断熱材の製造方法であって、マグネシアスピネル質多孔質骨材をその該基材中の含有率が 10 ~ 40 質量%となるように、平均粒径が 1 nm 以上 100 nm 以下のアルミナ微粒子をその該基材中の含有率が 40 ~ 60 質量%となるように、無機繊維をその該基材中の含有率が 10 ~ 30 質量%となるように、及び赤外線散乱材をその該基材中の含有率が 8 ~ 20 質量%となるように配合した混合物を加圧成形する工程と、該加圧成形により得た成形体を焼結処理する工程と、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態を有するシリカゾルからなる表面処理剤を該焼結処理により得た基材の表面にその単位表面積当たり固形分換算で 0.04 ~ 0.20 g / cm² の塗布量で塗布することで該基材の表面部に含浸層を形成する工程とからなることを特徴とする断熱材の製造方法。

【請求項 2】

前記含浸層が形成された前記基材に対して乾燥処理及び焼成処理をこの順に行うことより前記含浸層にシリカ質アモルファス層又は低熱膨張性若しくは高耐熱性の結晶層を生成する工程を更に有することを特徴とする、請求項 1 の断熱材の製造方法。

【請求項 3】

雰囲気温度 1400 で 24 時間かけて加熱したときの加熱線収縮率が 3.0 % 以下であり且つ 1200 での熱伝導率が 0.18 W / (m · K) 以下であることを特徴とする、請求項 2 に記載の断熱材の製造方法。

【請求項 4】

前記乾燥処理後及び前記焼成処理後は、いずれも前記表面処理剤を塗布しない場合に比べて発塵性が抑えられていることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の断熱材の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

上記目的を達成するため、本発明に係る断熱材の製造方法は、表面処理された基材からなる断熱材の製造方法であって、マグネシアスピネル質多孔質骨材をその該基材中の含有率が 10 ~ 40 質量%となるように、平均粒径が 1 nm 以上 100 nm 以下のアルミナ微粒子をその該基材中の含有率が 40 ~ 60 質量%となるように、無機繊維をその該基材中の含有率が 10 ~ 30 質量%となるように、及び赤外線散乱材をその該基材中の含有率が 8 ~ 20 質量%となるように配合した混合物を加圧成形する工程と、該加圧成形により得た成形体を焼結処理する工程と、酸性ゾル、アンモニアイオン安定型ゾル、又はアミン安定型ゾルの形態を有するシリカゾルからなる表面処理剤を該焼結処理により得た基材の表面にその単位表面積当たり固形分換算で 0.04 ~ 0.20 g / cm² の塗布量で塗布することで該基材の表面部に含浸層を形成する工程とからなることを特徴としている。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】削除

【補正の内容】

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA17A AA19A AA19B AA20B BA02 BA07 CA30A DE00A DG01A EH46B
EJ17A EJ42B EJ48A EJ48B EJ82B JA03 JJ01 JJ02 JM01B
4G019 LB01 LC02