

(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2006-2920

(P2006-2920A)

(43) 公開日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
F 1 6 L 59/06 (2006.01)	F 1 6 L 59/06	3 H 0 3 6
F 2 5 D 23/06 (2006.01)	F 2 5 D 23/06	3 L 1 0 2
	V	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-182562 (P2004-182562)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社
(22) 出願日	平成16年6月21日 (2004.6.21)		大阪府門真市大字門真1006番地
(出願人による申告) 平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「高性能、高機能真空断熱材」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355 弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	平井 千恵 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		Fターム(参考)	3H036 AA08 AB28 AB29 3L102 JA01 MA07 MB23 MB24

(54) 【発明の名称】 断熱体

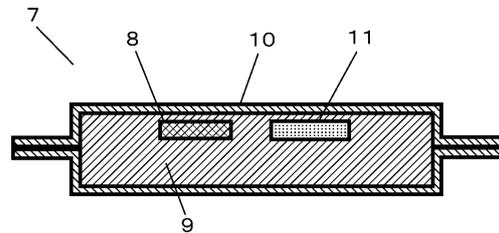
(57) 【要約】

【課題】 固体熱伝導が小さく、さらには活性度の低い気体を吸着可能である吸着材を得ることにより、断熱性能のよい断熱体を提供する。

【解決手段】 断熱体7は、芯材9と、ガスバリア性を有する外被材10と、気体を吸着可能な吸着材8と、水分吸着材11とを備え、外被材10が芯材9と吸着材8と水分吸着材11を被い、吸着材8が金属錯体を有することを特徴とするものである。吸着材8として金属錯体を有することにより、吸着材8の固体熱伝導を小さくすると共に、活性度の低い気体を吸着可能とすることができる。

【選択図】 図4

- 7 断熱体
- 8 吸着材
- 9 芯材
- 10 外被材
- 11 水分吸着材



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、芯材と、気体を吸着可能な吸着材と、前記芯材と前記吸着材を被うガスバリア性を有する外被材とを備え、前記吸着材が金属錯体を有することを特徴とする断熱体。

【請求項 2】

前記金属錯体が、三次元構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の断熱体。

【請求項 3】

前記金属錯体が、気体を吸着する前後で集積構造が変化し、細孔の大きさが変化することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の断熱体。

10

【請求項 4】

前記金属錯体が、少なくともアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属のうち少なくとも一種の金属を含むことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の断熱体。

【請求項 5】

前記金属が、ルテニウム、鉄、モリブデン、ジルコニウム、ニッケル、銅のうち少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の断熱体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸着材を含む断熱体に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化防止の観点から省エネルギーが強く望まれており、家庭用電化製品についても省エネルギー化は緊急の課題となっている。特に、冷蔵庫、冷凍庫、自動販売機等の保温保冷機器では熱を効率的に利用するという観点から、優れた断熱性能を有する断熱材が求められている。

【0003】

一般的な断熱材として、グラスウールなどの繊維材やウレタンフォームなどの発泡体を用いられている。しかし、これらの断熱材の断熱性能を向上するためには断熱材の厚さを増す必要があり、断熱材を充填できる空間に制限があって省スペースや空間の有効利用が必要な場合には適用することができない。

30

【0004】

そこで、高性能な断熱材として、真空断熱体が提案されている。これは、スペーサの役割を持つ芯材を、ガスバリア性を有する外被材中に挿入し内部を減圧にして封止した断熱体である。

【0005】

真空断熱体内部の真空度を上げることにより、高性能な断熱性能を得ることができるが、真空断熱体内部に存在する気体には大きくわけて次の 3 つがある。第 1 に、真空断熱体作製時、排気できずに残存する気体、第 2 に、減圧封止後、芯材や外被材から発生する気体（芯材や外被材に吸着している気体や、芯材の未反応成分が反応することによって発生する反応ガス等）、第 3 に、外被材を通過して外部から侵入してくる気体である。

40

【0006】

これらの気体を吸着するため、吸着材を真空断熱体に充填する方法が考案されている。

【0007】

例えば、真空断熱体内の二酸化炭素や水分を、汎用的な吸着材であるシリカアルミナ等で吸着するものがある（例えば、特許文献 1 参照）。

【0008】

また、真空断熱体内の気体を、Ba-Li 合金を用いて吸着するものがある（例えば、特許文献 2 参照）。

【0009】

50

真空断熱体内の吸着材が吸着すべき気体のうち、最も吸着困難な気体のひとつが窒素である。これは、窒素分子が約 940 kJ/mol という大きい結合エネルギーを有する非極性分子であるから、活性化させるのが非常に困難であるためである。しかし、Ba-Li合金により窒素を吸着可能とし、真空断熱体内部の真空度を維持するのである。

【0010】

また、近年、天然ガス自動車のメタン貯蔵を目的として、金属錯体に気体を吸脱着させる方法が考案されている。

【0011】

例えば、ピカルボン酸ハロゲン化錯体を加圧条件下でメタンと接触させることにより、ガスを吸着、貯蔵し、減圧にすることによりメタンを放出させるものである（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】特開昭61-103090号公報

【特許文献2】特表平9-512088号公報

【特許文献3】特開2000-109493号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献1に記載の上記従来構成では、窒素等活性の低い気体は吸着することができない。

【0013】

また、特許文献2に記載の上記従来構成では、窒素等を吸着させるために金属を用いており、吸着材自体の固体熱伝導が大きいため、結果吸着材を配設した部位の断熱性能が悪化するという課題があった。

【0014】

また、特許文献3に記載の上記従来構成では、加圧条件下での気体吸着であり、減圧下では気体は放出される。

【0015】

本発明は、上記従来課題を解決するもので、固体熱伝導が小さく、さらには窒素等活性度の低い気体を吸着可能である吸着材を得ることにより、断熱性能のよい断熱体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記従来課題を解決するために、本発明の断熱体は、少なくとも、芯材と、気体を吸着可能な吸着材と、前記芯材と前記吸着材を被うガスバリア性を有する外被材とを備え、前記吸着材が金属錯体を有することを特徴とするものである。

【0017】

吸着材として金属錯体を有することにより、吸着材の固体熱伝導を小さくすると共に、活性度の低い気体、特に窒素を吸着可能とすることができる。これは、金属錯体中の金属と気体との相互作用のため、及び金属錯体が強固で安定な多孔性骨格をもつ三次元構造であればその孔内部表面には金属が効率的に配置され、気体との相互作用が大きくなるため、その孔内部に活性度の低い気体を吸着できると考えられる。

【0018】

また、本発明における吸着材は、気体を吸着する前後で集積構造が変化し、細孔の大きさが変化することを特徴とするものである。

【0019】

これにより、金属錯体の集積構造のもつ孔のサイズと形等により気体を選択的に取り込み、吸着後細孔の大きさを変化させて気体を封じ込めることも可能となる。

【0020】

これによって、活性度の低い気体、特に窒素でも本吸着材が取り込み、封じ込め、減圧下でも気体を放出しないようにすることができるようになる。

10

20

30

40

50

【0021】

あるいは、活性度の低い気体を本吸着材が選択的に吸着し、水分など吸着しやすい気体を酸化カルシウム、シリカゲルなど汎用的な吸着材で吸着させることも可能となり、吸着材、ひいては断熱体の長寿命化を図ることができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明の断熱体は、吸着材として金属錯体を用いることにより、吸着材の固体熱伝導を小さくすると共に、真空断熱材中の残存気体や芯材からの発生ガス、及び経時的に外部から侵入してくる気体、その中でも特に活性度の低い気体を吸着可能とすることにより、断熱性能の向上を図ることができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

請求項1に記載の発明は、少なくとも、芯材と、気体を吸着可能な吸着材と、前記芯材と前記吸着材を被うガスバリア性を有する外被材とを備え、前記吸着材が金属錯体を有することを特徴とする断熱体である。

【0024】

吸着材は、金属錯体で、気体を吸着するものを利用できる。気体として、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、水、一酸化炭素等を吸着できるものが好ましいが、特に窒素を吸着可能なものが好ましい。

【0025】

また、金属錯体は一次元、二次元、三次元構造を有するものを利用できる。

20

【0026】

また、金属錯体からなる吸着材と、その他の吸着材、例えば公知の化学吸着材や物理吸着材を併用することも可能である。

【0027】

また、芯材としては有機、無機化合物からなる繊維材料、粉体材料、連通発泡体、及びそれらの混合物などを利用できる。

【0028】

また、外被材としては、少なくとも熱融着層、ガスバリア層、保護層を有するラミネートフィルム、あるいは金属やプラスチック、ガラス等の容器等、ガスバリア性を有する公知のものを利用できる。

30

【0029】

また、請求項2に記載の発明は、金属錯体が三次元構造を有することを特徴とする断熱体である。

【0030】

金属錯体が三次元構造をもち、気体を吸着していない状態でもその構造が維持されるような強固で安定な構造として、配位結合による二重シート構造が密接に絡み合って積層した多孔性骨格、あるいは三次元に配位結合でつなげた骨格をもつ構造等が必要である。

【0031】

これら本発明の断熱体に適用する金属錯体の構造として、例えば図1に示すように、自らの骨格同士が相互貫通した構造である相互貫入構造をもつ金属錯体1がある。図1では平面構造をもつ錯体が相互貫通しているが、三次元状の格子構造をもつ錯体が相互貫通したような構造でもよい。貫通しあっている骨格同士の隙間からなる孔に気体2を吸着することができる。

40

【0032】

あるいは図2に示すように、層構造4同士をピラー分子5が配位結合して連結したピラー層構造をもつ金属錯体3がある。あるいは図3に示すように格子状に連結した骨格をもつ連絡格子層構造をもつ金属錯体6等がある。

【0033】

また、請求項3に記載の発明は、金属錯体が、気体を吸着する前後で集積構造が変化し

50

、細孔の大きさが変化することを特徴とする断熱体である。

【0034】

このような集積構造をもつ金属錯体として、例えば相互貫入構造を有する錯体が、貫通しあっている骨格同士の隙間からなる孔に気体を吸着し、吸着後は孔が狭くなるといった構造、また、ピラー層構造のピラー分子が気体を吸着するときには開き、吸着後は閉じるといった構造などが考えられる。

【0035】

このような錯体の構造としては、例えば $[Cu_2(2,5\text{-ジヒドロキシ安息香酸})_2(4,4'\text{-ピピリジル})]_n$ や、 $[Cu_2(\text{テレフタル酸})_2(4,4'\text{-ピピリジル})]_n$ などがある。

10

【0036】

また、金属錯体が、少なくともアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属のうち少なくとも一種の金属を含むことを特徴とし、これらの中でもルテニウム、鉄、モリブデン、ジルコニウム、ニッケル、銅を含むことを特徴とするものである。

【0037】

これらの金属を含むことにより、他の吸着材では吸着しにくい窒素の吸着性能は向上する。あるいは、リチウム等も窒素吸着に有効である。

【0038】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、この実施の形態によって本発明が限定されるものではない。

20

【0039】

(実施の形態1)

図4は、本発明の実施の形態1における、金属錯体からなる吸着材8を適用した断熱体7の断面図を示すものである。

【0040】

断熱体7は、金属錯体からなる吸着材8と、芯材9と、ガスバリア性を有する外被材10と、水分吸着材11を備え、吸着材8と芯材9と水分吸着材11を被う前記外被材10の内部を減圧してなるものである。

【0041】

芯材9として無機繊維集合体を、外被材10として熱融着層、ガスバリア層、表面保護層からなるラミネートフィルムを使用している。

30

【0042】

金属錯体の種類を変えた吸着材を適用した断熱体における気体吸着の評価結果を実施例1から実施例4に示す。評価は、いずれも初期の内圧を13Paとし、その後の経時的な内圧増大を比較例1の断熱体と比較して行った。

【0043】

(実施例1)

吸着材として4,4'-ピフェニルジカルボン酸とルテニウムからなる錯体、及び水分吸着材として酸化カルシウムを用いて断熱体を作製した。経時1ヶ月後の内圧は18Paであり、比較例1と比較して経時的な劣化は少ない。これは、金属錯体が外被材を透過侵入してくる窒素や酸素などを吸着しているためと考える。

40

【0044】

(実施例2)

吸着材として、4,4'-ピピリジンと銅からなる錯体、及び水分吸着材として酸化カルシウムを用いて断熱体を作製した。経時1ヶ月後の内圧は18Paであり、比較例1と比較して経時的な劣化は少ない。これは、金属錯体が外被材を透過侵入してくる窒素や酸素などを吸着しているためと考える。

【0045】

(実施例3)

吸着材として、2,5-ジヒドロキシ安息香酸と4,4'-ピピリジンと銅からなる集

50

積金属錯体、及び水分吸着材として酸化カルシウムを用いて断熱体を作製した。経時1ヶ月後の内圧は16Paであり、比較例1と比較して経時的な劣化は少ない。これは、金属錯体が外被材を透過侵入してくる窒素や酸素などを吸着しているためと考える。

【0046】

(実施例4)

吸着材として、テレフタル酸と4,4'-ピピリジンと銅とからなる集積金属錯体、及び水分吸着材として酸化カルシウムを用いて断熱体を作製した。経時1ヶ月後の内圧は16Paであり、比較例1と比較して経時的な劣化は少ない。これは、金属錯体が外被材を透過侵入してくる窒素や酸素などを吸着しているためと考える。

【0047】

(実施の形態2)

図5は、本発明の実施の形態2における、金属錯体からなる吸着材8を適用した断熱体12の断面図を示すものである。

【0048】

断熱体12は、金属錯体からなる吸着材8と、芯材9と、ガスバリア性を有する外被材10とを備え、前記外被材10の内部を減圧してなるものである。芯材9、外被材10は実施の形態1と同様のものを使用している。

【0049】

金属錯体として実施例1にて使用した吸着材を適用した断熱体における断熱性能の評価結果を実施例5に示す。評価は、吸着材を含む部位の熱伝導率を測定し、比較例2の断熱体と比較した。

【0050】

(実施例5)

吸着材として4,4'-ピフェニルジカルボン酸とルテニウムからなる錯体を用いて断熱体を作製した。吸着材を含む部位の熱伝導率は、0.0025W/mKであり、比較例2と比較して熱伝導率は小さい。これは、吸着材に金属錯体を用いているため吸着材自身の熱伝導率が小さいためと考える。

【0051】

(実施の形態3)

図6は、本発明の実施の形態3における、金属錯体を含むことを特徴とする吸着材を適用した断熱体13の断面図を示すものである。

【0052】

断熱体13は、気体を吸着する吸着材8と、芯材9と、ガスバリア性を有する外被材14とを備え、前記外被材14の内部を減圧してなるものである。

【0053】

芯材9として無機繊維集合体を、外被材14としてステンレス鋼からなる容器を、吸着材として実施の形態1の金属錯体からなる吸着材8を用いたことを特徴とするものであり、真空排気時に除去しきれない窒素を金属錯体が吸着し、その結果、断熱体13の断熱性能の向上を図ることができる。

【0054】

次に本発明の断熱体に対する比較例を示す。評価方法は実施例に準じるものとする。

【0055】

(比較例1)

吸着材として、酸化カルシウムを用いて断熱体を作製した。経時1ヶ月後の内圧は20Paであった。

【0056】

(比較例2)

吸着材として、Ba-Li合金を用いて断熱体を作製した。吸着材を含む部位の熱伝導率は、0.0050W/mKであった。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0057】

以上のように、本発明にかかる断熱体は、吸着材の固体熱伝導を小さくすると共に、真空断熱材中の気体、その中でも特に活性の低い気体を吸着可能とすることにより、断熱性能の向上を図ることができ、優れた断熱性能を発現可能なものであり、冷凍冷蔵庫および冷凍機器をはじめとした温冷熱機器や、熱や寒さから保護したい物象などのあらゆる断熱用途に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】相互貫入構造をもつ金属錯体からなる吸着材の模式図

【図2】ピラー層構造をもつ金属錯体からなる吸着材の模式図

10

【図3】連絡格子層構造をもつ金属錯体からなる吸着材の模式図

【図4】本発明の実施の形態1における吸着材を適用した断熱体の断面図

【図5】本発明の実施の形態2における吸着材を適用した断熱体の断面図

【図6】本発明の実施の形態3における吸着材を適用した断熱体の断面図

【符号の説明】

【0059】

1 相互貫入構造をもつ金属錯体

2 気体

3 ピラー層構造をもつ金属錯体

4 層構造

20

5 ピラー分子

6 連絡格子層構造をもつ金属錯体

7 断熱体

8 吸着材

9 芯材

10 外被材

11 水分吸着材

12 断熱体

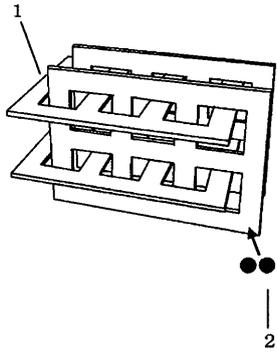
13 断熱体

14 外被材

30

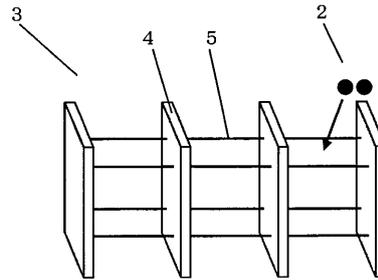
【 図 1 】

- 1 相互貫入構造をもつ金属錯体
- 2 気体



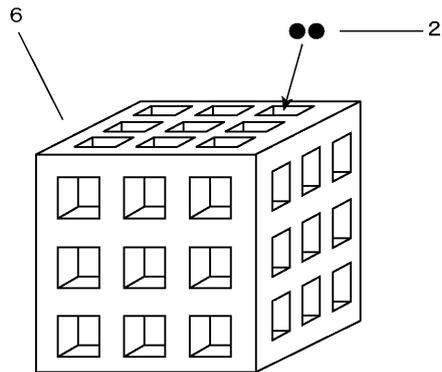
【 図 2 】

- 3 ピラー層構造をもつ金属錯体
- 4 層構造
- 5 ピラー分子



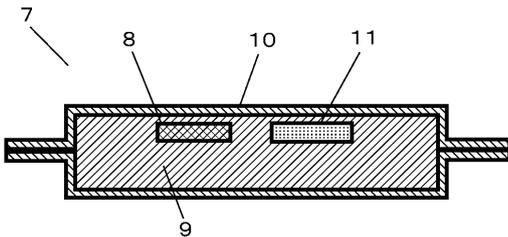
【 図 3 】

- 6 連絡格子層構造をもつ金属錯体



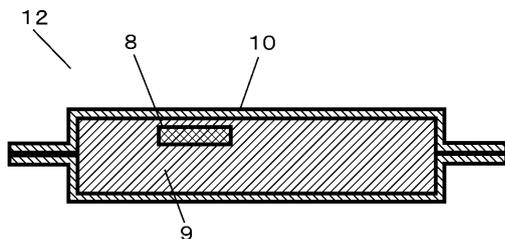
【 図 4 】

- 7 断熱体
- 8 吸着材
- 9 芯材
- 10 外被材
- 11 水分吸着材



【 図 5 】

- 12 断熱体



【 図 6 】

- 13 断熱体
- 14 外被材

