(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119948121 A
(43)申请公布日 2025.05.06

(21)申请号 202380036054.0
(22)申请日 2023.10.06
(30)优先权数据
2022-163424 2022.10.11 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/036604 2023.10.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/080252 JA 2024.04.18
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 泉宽之 丸山直树 荒木元章 村田直树
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 孔博 郭玫
(51)Int.Cl.
C09D 201/00(2006.01)
C09D 5/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书30页

(54)发明名称

涂液、涂液的制造方法及复合材料的制造方法

(57)摘要

一种涂液,其包含:乳化粒子,含有粘合剂树脂;气凝胶粒子;水溶性高分子,具有疏水性基团;及液态介质,所述粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元。

CN 119948121 A

1.一种涂液,其包含:

乳化粒子,含有粘合剂树脂;

气凝胶粒子;

水溶性高分子,具有疏水性基团;及

液态介质,

所述粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元。

2.根据权利要求1所述的涂液,其中,

所述气凝胶粒子的至少一部分形成凝聚体。

3.根据权利要求2所述的涂液,其中,

所述凝聚体的平均直径为所述气凝胶粒子的平均直径的2～40倍。

4.根据权利要求1所述的涂液,其中,

所述第一单体为均聚物的Tg小于0℃的(甲基)丙烯酸烷基酯。

5.根据权利要求1所述的涂液,其中,

所述粘合剂树脂还含有源自均聚物的Tg为0℃以上的第二单体的结构单元。

6.根据权利要求1所述的涂液,其中,

所述粘合剂树脂的Tg为10℃以下。

7.根据权利要求1所述的涂液,其中,

所述乳化粒子还含有非离子性乳化剂。

8.一种涂液的制造方法,其包括:

乳剂准备工序,准备包含含有粘合剂树脂的乳化粒子及第一液态介质的乳剂;

分散液准备工序,将气凝胶粒子、具有疏水性基团的水溶性高分子及第二液态介质进行混合,获得含有所述气凝胶粒子、所述水溶性高分子及所述第二液态介质的分散液;及

涂液制造工序,将所述乳剂和所述分散液进行混合,获得涂液,

所述粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元。

9.根据权利要求8所述的涂液的制造方法,其中,

所述分散液准备工序为将所述气凝胶粒子、所述水溶性高分子及所述第二液态介质进行混合而使所述气凝胶粒子凝聚的工序,

所述涂液制造工序为获得含有所述气凝胶粒子的凝聚体的涂液的工序。

10.根据权利要求9所述的涂液的制造方法,其中,

所述凝聚体的平均直径为所述气凝胶粒子的平均直径的2～40倍。

11.根据权利要求8所述的涂液的制造方法,其中,

所述第一单体为均聚物的Tg小于0℃的(甲基)丙烯酸烷基酯。

12.根据权利要求8所述的涂液的制造方法,其中,

所述粘合剂树脂还含有源自均聚物的Tg为0℃以上的第二单体的结构单元。

13.根据权利要求8所述的涂液的制造方法,其中,

所述粘合剂树脂的Tg为10℃以下。

14.根据权利要求8所述的涂液的制造方法,其中,

所述乳化粒子还含有非离子性乳化剂。

15.一种复合材料的制造方法,其包括:

涂布工序,将权利要求1至7中任一项所述的涂液涂布于支撑体上,获得涂膜;及

去除工序,从所述涂膜去除所述液态介质的至少一部分,获得复合材料。

16.一种复合材料的制造方法,其包括:

涂布工序,将通过权利要求8至14中任一项所述的制造方法制造的涂液涂布于支撑体上,获得涂膜;及

去除工序,从所述涂膜去除液态介质的至少一部分,获得复合材料。

17.一种复合材料,其为权利要求1至7中任一项所述的涂液的干燥物。

18.一种物品,其包括权利要求17所述的复合材料。

涂液、涂液的制造方法及复合材料的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂液、涂液的制造方法及复合材料的制造方法。

背景技术

[0002] 作为绝热材料优异的材料,已知有气凝胶。并且,提出有将气凝胶加工成粒子状而用作绝热材料的构成材料的方法(例如,专利文献1及2)。在专利文献1中提出有将粒子状的气凝胶用作构成绝热窗的树脂板等之间的填充剂。在专利文献2中示出如下方法:在制备包含气凝胶粒子和有机纤维的水分散液之后,使水蒸发,将由此获得的中间产物进一步加压成型,从而制造绝热材料(成型体)。

[0003] 以往技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2012-091943号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2014-035044号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 使气凝胶粒子分散于粘合剂树脂中的复合材料,期待通过涂液化来扩大适用对象、扩大用途。然而,若试图将复合材料涂液化,则有时难以使气凝胶粒子和粘合剂树脂均匀地分散于涂液中。

[0009] 并且,为了使涂液能够适用于各种用途,期望在低温下的成膜性优异。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种涂液,其气凝胶粒子及粘合剂树脂的分散性优异,能够形成含有气凝胶粒子及粘合剂树脂的复合材料,并且在低温(例如10℃以下)下的成膜性优异。并且,本发明的目的在于提供一种该涂液的制造方法及使用该涂液的复合材料的制造方法。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 本发明例如涉及以下的[1]~[16]。

[0013] [1]

[0014] 一种涂液,其包含:

[0015] 乳化粒子,含有粘合剂树脂;

[0016] 气凝胶粒子;

[0017] 水溶性高分子,具有疏水性基团;及

[0018] 液态介质,

[0019] 所述粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元。

[0020] [2]

[0021] 根据[1]所述的涂液,其中,

[0022] 所述气凝胶粒子的至少一部分形成凝聚体。

[0023] [3]

[0024] 根据[2]所述的涂液,其中,

[0025] 所述凝聚体的平均直径为所述气凝胶粒子的平均直径的2～40倍。

[0026] [4]

[0027] 根据[1]至[3]中任一项所述的涂液,其中,

[0028] 所述第一单体为均聚物的Tg小于0℃的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0029] [5]

[0030] 根据[1]至[4]中任一项所述的涂液,其中,

[0031] 所述粘合剂树脂还含有源自均聚物的Tg为0℃以上的第二单体的结构单元。

[0032] [6]

[0033] 根据[1]至[5]中任一项所述的涂液,其中,

[0034] 所述粘合剂树脂的Tg为10℃以下。

[0035] [7]

[0036] 根据[1]至[6]中任一项所述的涂液,其中,

[0037] 所述乳化粒子还含有非离子性乳化剂。

[0038] [8]

[0039] 一种涂液的制造方法,其包括:

[0040] 乳剂准备工序,准备包含含有粘合剂树脂的乳化粒子及第一液态介质的乳剂;

[0041] 分散液准备工序,将气凝胶粒子、具有疏水性基团的水溶性高分子及第二液态介质进行混合,获得含有所述气凝胶粒子、所述水溶性高分子及所述第二液态介质的分散液;及

[0042] 涂液制造工序,将所述乳剂和所述分散液进行混合,获得涂液,

[0043] 所述粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元。

[0044] [9]

[0045] 根据[8]所述的涂液的制造方法,其中,

[0046] 所述分散液准备工序为将所述气凝胶粒子、所述水溶性高分子及所述第二液态介质进行混合而使所述气凝胶粒子凝聚的工序,所述涂液制造工序为获得含有所述气凝胶粒子的凝聚体的涂液的工序。

[0047] [10]

[0048] 根据[9]所述的涂液的制造方法,其中,

[0049] 所述凝聚体的平均直径为所述气凝胶粒子的平均直径的2～40倍。

[0050] [11]

[0051] 根据[8]至[10]中任一项所述的涂液的制造方法,其中,

[0052] 所述第一单体为均聚物的Tg小于0℃的(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0053] [12]

[0054] 根据[8]至[11]中任一项所述的涂液的制造方法,其中,

[0055] 所述粘合剂树脂还含有源自均聚物的Tg为0℃以上的第二单体的结构单元。

[0056] [13]

[0057] 根据[8]至[12]中任一项所述的涂液的制造方法,其中,

[0058] 所述粘合剂树脂的Tg为10℃以下。

[0059] [14]

[0060] 根据[8]至[13]中任一项所述的涂液的制造方法,其中,

[0061] 所述乳化粒子还含有非离子性乳化剂。

[0062] [15]

[0063] 一种复合材料的制造方法,其包括:

[0064] 涂布工序,将[1]至[7]中任一项所述的涂液涂布于支撑体上,获得涂膜;及

[0065] 去除工序,从所述涂膜去除所述液态介质的至少一部分,获得复合材料。

[0066] [16]

[0067] 一种复合材料的制造方法,其包括:

[0068] 涂布工序,将通过[8]至[14]中任一项所述的制造方法制造的涂液涂布于支撑体上,获得涂膜;及

[0069] 去除工序,从所述涂膜去除液态介质的至少一部分,获得复合材料。

[0070] [17]

[0071] 一种复合材料,其为[1]至[7]中任一项所述的涂液的干燥物。

[0072] [18]

[0073] 一种物品,其包括[17]所述的复合材料。

[0074] 发明效果

[0075] 根据本发明,可提供一种涂液,其气凝胶粒子及粘合剂树脂的分散性优异,能够形成含有气凝胶粒子及粘合剂树脂的复合材料,并且在低温(例如10℃以下)下的成膜性优异。并且,根据本发明,提供一种该涂液的制造方法及使用该涂液的复合材料的制造方法。

具体实施方式

[0076] 以下,对本发明的优选实施方式进行详细说明。然而,本发明并不限定于以下实施方式。在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示将“~”前后记载的数值分别作为最小值和最大值而包括在内的范围。“A或B”只要包含A及B中的任一者即可,也可以包含两者。本实施方式中所例示的材料只要没有特别指定,则能够单独使用1种或者组合使用2种以上。

[0077] [涂液]

[0078] 本实施方式的涂液包含:乳化粒子,含有粘合剂树脂;气凝胶粒子;水溶性高分子,具有疏水性基团;及液态介质。在本实施方式中,粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元(第一结构单元)。

[0079] 本实施方式的涂液使粘合剂树脂作为乳化粒子分散。并且,本实施方式的涂液通过上述水溶性高分子,提高了气凝胶粒子的分散性。因此,通过本实施方式的涂液的涂布及干燥,能够容易形成含有气凝胶粒子及粘合剂树脂的均匀的复合材料。

[0080] 并且,本实施方式的涂液中的粘合剂树脂含有源自均聚物的Tg小于0℃的第一单体的结构单元(第一结构单元)。由此,本实施方式的涂液在低温(例如10℃以下)下的成膜性优异。

[0081] 在本实施方式中,气凝胶粒子可以形成凝聚体。

[0082] 通过气凝胶粒子形成凝聚体,在形成复合材料时,气凝胶粒子与树脂成分(粘合剂树脂)的接触界面变小,可抑制树脂成分向气凝胶粒子的细孔内的渗透,从而有获得具有更高的绝热性的复合材料的倾向。

[0083] <乳化粒子>

[0084] 粘合剂树脂例如可以为具有烯属不饱和键的单体成分的聚合物。这种粘合剂树脂具有源自单体成分的结构单元(也称为单体单元)。作为单体成分,例如可以举出具有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸类化合物、芳香族乙烯基化合物、杂环式乙烯基化合物、乙烯基酯类、单烯烃类、共轭二烯类、α,β-不饱和羧酸、氰化乙烯类等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上来使用。

[0085] 作为丙烯酸类化合物,例如可以举出(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯所具有的烷基可以为直链状、支链状或环状。(甲基)丙烯酸烷基酯所具有的烷基的碳原子数例如可以为1~20、1~18、1~16或1~14。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0086] 作为丙烯酸类化合物,也能够例示出具有(甲基)丙烯酰基及极性基团((甲基)丙烯酰基以外的极性基团)的含极性基团的丙烯酸类化合物。作为极性基团,例如可以举出羟基、氨基、取代氨基(例如二烷基氨基、羟烷基氨基等)、酰胺基、取代酰胺基(例如二烷基酰胺基、羟烷基酰胺基等)、环氧基、甲硅烷基(例如三烷氧基甲硅烷基等)、氰基、异氰酸酯基、磷酸基、羰基等。

[0087] 作为含极性基团的丙烯酸类化合物,例如可以举出在(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基上取代有极性基团的化合物。作为这种化合物,例如可以举出(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸羟乙酯等)、(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯等)、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸三烷氧基甲硅烷基烷基酯、(甲基)丙烯酸异氰酸烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸2-异氰酸乙酯等)、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯等。

[0088] 作为含极性基团的丙烯酸类化合物,还可以举出(甲基)丙烯酰基与极性基团键合的化合物。作为这种化合物,例如可以举出(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺、n-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺等。

[0089] 作为含极性基团的丙烯酸类化合物,还可以举出(甲基)丙烯酸二丙酮酯、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基烷基酯(例如,(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙基)等。

[0090] 作为丙烯酸类化合物,还可以举出丙烯醛、乙烯基烷基酮(例如,乙烯基甲基酮等)等。

[0091] 作为芳香族乙烯基化合物,例如可以举出苯乙烯、α-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯等。

[0092] 作为杂环式乙烯基化合物,例如可以举出乙烯基吡咯烷酮、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基噁唑啉、乙烯基吡咯等。

[0093] 作为乙烯基酯类,例如可以举出乙酸乙烯酯、烷基酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等。

[0094] 作为单烯烃类,例如可以举出乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等。

[0095] 作为共轭二烯类,例如可以举出丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等。

[0096] 作为α,β-不饱和羧酸,例如可以举出巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸及它们的酸酐等。

[0097] 作为氰化乙烯类,例如可以举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。

[0098] 从更显著发挥本发明的效果的观点出发,作为单体成分,优选选自由丙烯酸类化合物、芳香族乙烯基化合物、杂环式乙烯基化合物及α,β-不饱和羧酸组成的组中的化合物。

[0099] 从更显著发挥本发明的效果的观点出发,单体成分优选包含丙烯酸类化合物。丙烯酸类化合物的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为50质量%以上,也可以为60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上或95质量%以上,也可以为100质量%。

[0100] 即,丙烯酸类化合物的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为50~100质量%、60~100质量%、70~100质量%、80~100质量%、90~100质量%或95~100质量%。

[0101] 从更显著发挥本发明的效果的观点出发,丙烯酸类化合物优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为50质量%以上,从进一步提高复合材料的耐水性的观点出发,可以为60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上或90质量%以上。并且,(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为99质量%以下,也可以为97质量%以下或95质量%以下。

[0102] 即,(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为50~99质量%、50~97质量%、50~95质量%、60~99质量%、60~97质量%、60~95质量%、70~99质量%、70~97质量%、70~95质量%、80~99质量%、80~97质量%、80~95质量%、90~99质量%、90~97质量%或90~95质量%。

[0103] 丙烯酸类化合物还可以包含含极性基团的丙烯酸类化合物。含极性基团的丙烯酸类化合物的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为1质量%以上,也可以为3质量%以上或5质量%以上。并且,含极性基团的丙烯酸类化合物的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为30质量%以下,也可以为25质量%以下、20质量%以下、15质量%以下或10质量%以下。

[0104] 即,含极性基团的丙烯酸类化合物的含量以单体成分的总量基准计,例如可以为1~30质量%、1~25质量%、1~20质量%、1~15质量%、1~10质量%、3~30质量%、3~25质量%、3~20质量%、3~15质量%、3~10质量%、5~30质量%、5~25质量%、5~20质量%、5~15质量%或5~10质量%。

[0105] 单体成分例如可以选自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸及苯乙烯组成的组中。

[0106] 在本实施方式中,单体成分包含均聚物的Tg小于0℃的第一单体。

[0107] 作为第一单体,优选选自由丙烯酸类化合物、芳香族乙烯基化合物、杂环式乙烯基化合物及α,β-不饱和羧酸组成的组中的化合物。

[0108] 从更显著发挥本发明的效果的观点出发,第一单体优选包含丙烯酸类化合物,更优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯,进一步优选包含丙烯酸烷基酯。

[0109] 作为第一单体,例如可以举出:丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸月桂酯等丙烯酸烷基酯;甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙

烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正月桂酯等甲基丙烯酸烷基酯;丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸4-羟丁酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯等。并且,作为第一单体,也能够例示丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯等。

[0110] 在本实施方式中,丙烯酸类化合物还可以包含均聚物的Tg为0℃以上的第二单体。

[0111] 第二单体优选为选自由丙烯酸类化合物、芳香族乙烯基化合物、杂环式乙烯基化合物及α,β-不饱和羧酸组成的组中的化合物。

[0112] 作为第二单体,例如可以举出:丙烯酸甲酯;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯等甲基丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸;苯乙烯;等。并且,作为第二单体,也能够例示(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、马来酸、衣康酸等。

[0113] 第一单体及第二单体的含量并无特别限定,可以以使粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)成为后述优选范围内的方式适当选择。粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)能够通过后述实施例中所记载的方法来测定。

[0114] 另外,粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)能够根据构成粘合剂树脂的各单体单元的重量比率和各单体的均聚物的Tg,通过FOX公式来推算。可以参考通过FOX公式推算出的数值,以使粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)成为优选范围内的方式,适当选择第一单体及第二单体的含量。

[0115] 粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)例如可以为25℃以下,从进一步提高成膜性的观点出发,优选为20℃以下,更优选为15℃以下。并且,从低温下的成膜性更优异的观点出发,粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选为10℃以下,更优选为8℃以下,也可以为6℃以下。粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)的下限值不受特别限制,例如可以为-40℃以上,也可以为-20℃以上。

[0116] 即,粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)例如可以为-40~25℃、-40~20℃、-40~15℃、-40~10℃、-40~8℃、-40~6℃、-20~25℃、-20~20℃、-20~15℃、-20~10℃、-20~8℃或-20~6℃。

[0117] 粘合剂树脂例如能够通过在液态介质(优选为水系溶剂)中、乳化剂的存在下的单体成分的乳化聚合来制造。通过该乳化聚合,形成含有粘合剂树脂及乳化剂的乳化粒子。

[0118] 乳化剂只要是能够将粘合剂树脂乳化的乳化剂即可,可以为公知的乳化剂。作为乳化剂,例如可以举出阴离子性乳化剂、非离子性乳化剂等。

[0119] 从容易获得对金属的腐蚀性低的涂液的观点出发,乳化剂优选为非离子性乳化剂。通过选择非离子性乳化剂,可以认为由其他乳化剂(例如阴离子性乳化剂)所具有的离子引起的金属的腐蚀得到抑制。

[0120] 非离子性乳化剂只要是能够将粘合剂树脂乳化的非离子性乳化剂即可,可以为公知的非离子性乳化剂。作为非离子性乳化剂,例如可以举出聚氧化烯烷基醚、聚氧化烯烷基酚醚、聚氧化烯脂肪酸酯、聚氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯等,优选聚氧化烯烷基醚,更优选聚氧乙烯烷基醚。

[0121] 从使粘合剂树脂的乳化更容易的观点出发,乳化剂的HLB值优选为13以上,更优选为14以上,从进一步提高涂液的成膜性的观点出发,优选为15以上,更优选为16以上。并且,从防止复合材料的耐水性的降低的观点出发,乳化剂的HLB值优选为19以下。

[0122] 即,乳化剂的HLB值例如可以为13～19、14～19、15～19或16～19。

[0123] 乳化剂的含量相对于粘合剂树脂100质量份,例如可以为0.01质量份以上,从涂膜表面干燥延迟而提高成膜性及芯干性的观点出发,可以为0.1质量份以上、0.3质量份以上、0.5质量份以上、0.7质量份以上、0.9质量份以上或1质量份以上。并且,乳化剂的含量相对于粘合剂树脂100质量份,例如可以为15质量份以下,从进一步提高复合材料的耐水性的观点出发,可以为12质量份以下、10质量份以下、8质量份以下或6质量份以下。

[0124] 即,乳化剂的含量相对于粘合剂树脂100质量份,例如可以为0.01～15质量份、0.01～12质量份、0.01～10质量份、0.01～8质量份、0.01～6质量份、0.1～15质量份、0.1～12质量份、0.1～10质量份、0.1～8质量份、0.1～6质量份、0.3～15质量份、0.3～12质量份、0.3～10质量份、0.3～8质量份、0.3～6质量份、0.5～15质量份、0.5～12质量份、0.5～10质量份、0.5～8质量份、0.5～6质量份、0.7～15质量份、0.7～12质量份、0.7～10质量份、0.7～8质量份、0.7～6质量份、0.9～15质量份、0.9～12质量份、0.9～10质量份、0.9～8质量份、0.9～6质量份、1～15质量份、1～12质量份、1～10质量份、1～8质量份或1～6质量份。

[0125] 乳化粒子的平均粒径例如可以为50nm以上,也可以为70nm以上、90nm以上或100nm以上。并且,乳化粒子的平均粒径例如可以为400nm以下,也可以为350nm以下或300nm以下。

[0126] 即,乳化粒子的平均粒径例如可以为50～400nm、50～350nm、50～300nm、70～400nm、70～350nm、70～300nm、90～400nm、90～350nm、90～300nm、100～400nm、100～350nm或100～300nm。

[0127] 涂液中的乳化粒子的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为30质量%以上,也可以为35质量%以上、40质量%以上或45质量%以上。并且,涂液中的乳化粒子的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为80质量%以下,也可以为75质量%以下或70质量%以下。

[0128] 涂液中的乳化粒子的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为30～80质量%、30～75质量%、30～70质量%、35～80质量%、35～75质量%、35～70质量%、40～80质量%、40～75质量%、40～70质量%、45～80质量%、45～75质量%或45～70质量%。

[0129] 涂液中的乳化粒子的含量可以以使复合材料中的粘合剂树脂及乳化剂的含量成为后述优选范围内的方式适当调整。

[0130] ＜水溶性高分子＞

[0131] 水溶性高分子只要具有疏水性基团且具有水溶性即可。

[0132] 作为疏水性基团,例如可以举出烷基(优选碳原子数为6～26的长链烷基)、酯基、烷氧基、卤素等。在这些之中,作为疏水性基团,优选为烷基,更优选为碳原子数为6～26的长链烷基,进一步优选为碳原子数为8～26的长链烷基,更进一步优选为碳原子数为10～26的长链烷基,也可以为碳原子数为12～26的长链烷基,也可以为碳原子数为15～26的长链烷基。

[0133] 作为水溶性高分子,例如可以举出改性羧基乙烯基聚合物、改性聚醚氨基甲酸酯、纤维素类树脂、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、糊精类树脂、甲壳素类树脂、壳聚糖类树脂等。

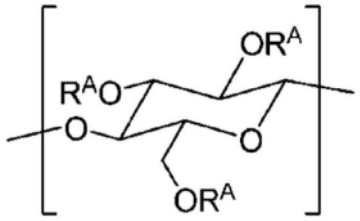
[0134] 作为水溶性高分子,能够优选使用纤维素类树脂。作为纤维素类树脂,例如可以举出甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素及将它们进一步改性(例

如,疏水化)而成的改性体等。

[0135] 作为纤维素类树脂,优选具有烷基的纤维素类树脂,更优选具有碳原子数为6～26的长链烷基的纤维素类树脂。根据这种纤维素类树脂,可更明显地发挥本发明的效果。长链烷基的碳原子数优选为6～26,更优选为8～26,进一步优选为10～26,更进一步优选为12～26,更进一步优选为15～26。

[0136] 在纤维素类树脂中,碳原子数为6～26的长链烷基的含量以纤维素类树脂的总量基准计,优选为0.01～5质量%,更优选为0.01～3质量%。

[0137] 作为纤维素类树脂,例如优选具有下述式(A-1)所表示的结构单元的纤维素类树脂。

[0138] 

(A-1)

[0139] 式(A-1)中,R^A表示氢原子、烷基、羟烷基、$-R^{A1}-O-R^{A2}$所表示的基团(R^{A1}表示烷二基或羟基烷二基,R^{A2}表示烷基。)或$-(R^{A3}O)_nH$所表示的基团(R^{A3}表示烷二基,n表示2以上的整数。)。3个R^A彼此可以相同也可以不同。其中,3个R^A中至少一个为烷基或$-R^{A1}-O-R^{A2}$所表示的基团。

[0140] 式(A-1)中,作为R^A中的烷基,优选碳原子数为1～26的烷基。并且,R^A中的烷基更优选为碳原子数为1～3的短链烷基或碳原子数为6～26的长链烷基。长链烷基的碳原子数优选为8～26,更优选为10～26,进一步优选为12～26,更进一步优选为15～26。

[0141] 式(A-1)中,作为R^A中的羟烷基,优选碳原子数为1～26的羟烷基,更优选碳原子数为1～10的羟烷基,进一步优选碳原子数为1～5的羟烷基。

[0142] 式(A-1)中,R^{A1}中的烷二基优选为碳原子数为1～26的烷二基,更优选为碳原子数为1～10的烷二基,进一步优选为碳原子数为1～5的烷二基。并且,R^{A1}中的羟基烷二基优选为碳原子数为1～26的羟基烷二基,更优选为碳原子数为1～10的羟基烷二基,进一步优选为碳原子数为1～5的羟基烷二基。

[0143] 式(A-1)中,作为R^{A2},优选碳原子数为1～26的烷基。并且,R^{A2}中的烷基更优选为碳原子数为1～3的短链烷基或碳原子数为6～26的长链烷基,更优选为长链烷基。长链烷基的碳原子数优选为8～26,更优选为10～26,进一步优选为12～26,更进一步优选为15～26。

[0144] 式(A-1)中,作为R^{A3},优选碳原子数为2～3的烷二基,更优选碳原子数为3的烷二基。

[0145] 式(A-1)中,优选3个R^A中至少一个为长链烷基或者3个R^A中至少一个为$-R^{A1}-O-R^{A2}$所表示的基团且R^{A2}为长链烷基。

[0146] 涂液中的水溶性高分子的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为0.03质量%以上,从进一步提高气凝胶粒子的分散性的观点出发,可以为0.05质量%以上、0.07质量%以上、0.09质量%以上、0.2质量%以上、0.4质量%以上、0.6质量%以上或0.8质量%以上。并且,涂液中的水溶性高分子的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为6质量%以下,从进一步提高复合材料的耐水性的观点出发,可以为5质量%以下、

4质量%以下或3质量%以下。

[0147] 即,涂液中的水溶性高分子的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为0.03～5质量%、0.03～4质量%、0.03～3质量%、0.05～5质量%、0.05～4质量%、0.05～3质量%、0.07～5质量%、0.07～4质量%、0.07～3质量%、0.09～5质量%、0.09～4质量%、0.09～3质量%、0.2～5质量%、0.2～4质量%、0.2～3质量%、0.4～5质量%、0.4～4质量%、0.4～3质量%、0.6～5质量%、0.6～4质量%、0.6～3质量%、0.8～5质量%、0.8～4质量%或0.8～3质量%。

[0148] 涂液中的水溶性高分子的含量相对于气凝胶粒子100质量份,例如可以为0.1质量份以上,从进一步提高气凝胶粒子的分散性的观点出发,可以为0.5质量份以上、1质量份以上、2质量份以上或3质量份以上。并且,从进一步提高复合材料的耐水性的观点出发,涂液中的水溶性高分子的含量相对于气凝胶粒子100质量份,例如可以为20质量份以下,也可以为15质量份以下或10质量份以下。

[0149] 即,涂液中的水溶性高分子的含量相对于气凝胶粒子100质量份,例如可以为0.1～20质量份、0.1～15质量份、0.1～10质量份、0.5～20质量份、0.5～15质量份、0.5～10质量份、1～20质量份、1～15质量份、1～10质量份、2～20质量份、2～15质量份、2～10质量份、3～20质量份、3～15质量份或3～10质量份。

[0150] 涂液中的水溶性高分子的含量可以以使复合材料中的水溶性高分子的含量成为后述优选范围内的方式适当调整。

[0151] ＜气凝胶＞

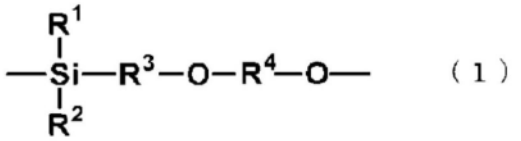
[0152] 在本实施方式中,“气凝胶”是指广义上的气凝胶即“Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas(由分散相为气体的微多孔性固体构成的凝胶)”。

[0153] 本实施方式的气凝胶例如为以二氧化硅为主要成分的二氧化硅气凝胶。作为二氧化硅气凝胶,例如可以举出导入了有机基团(甲基等)或有机链的所谓的有机-无机混合化的二氧化硅气凝胶。

[0154] 作为本实施方式的气凝胶,例如可以举出以下形态。通过采用各形态,能够获得具有与各形态相对应的绝热性、阻燃性、耐热性及柔软性的气凝胶。

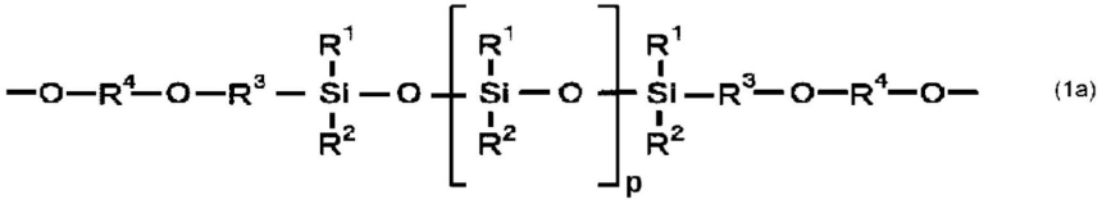
[0155] (第一形态)

[0156] 本实施方式的气凝胶能够具有下述通式(1)所表示的结构。本实施方式所涉及的气凝胶能够具有下述通式(1a)所表示的结构作为包含式(1)所表示的结构。



(1)

[0157]



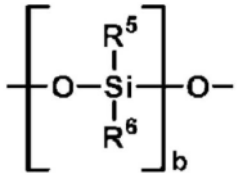
(1a)

[0158] 式(1)及式(1a)中,R^1及R^2分别独立地表示烷基或芳基,R^3及R^4分别独立地表示亚烷基。在此,作为芳基,可以举出苯基、取代的苯基等。另外,作为取代的苯基的取代基,可以举出烷基、乙烯基、巯基、氨基、硝基、氰基等。p表示1~50的整数。式(1a)中,2个以上的R^1各自可以相同也可以不同,同样地,2个以上的R^2各自可以相同也可以不同。式(1a)中,2个R^3各自可以相同也可以不同,同样地,2个R^4各自可以相同也可以不同。

[0159] 通过将上述式(1)或式(1a)所表示的结构作为气凝胶成分而导入到气凝胶的骨架中,成为低热传导率且柔软的气凝胶。从这种观点出发,式(1)及式(1a)中,作为R^1及R^2,可以分别独立地举出碳原子数为1~6的烷基、苯基等,作为该烷基,可以举出甲基等。并且,式(1)及式(1a)中,作为R^3及R^4,可以分别独立地举出碳原子数为1~6的亚烷基等,作为该亚烷基,可以举出亚乙基、亚丙基等。式(1a)中,p能够设为2~30,也可以为5~20。

[0160] (第二形态)

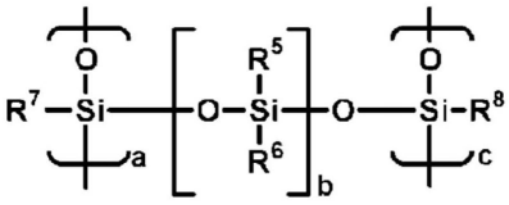
[0161] 本实施方式的气凝胶具有具备支柱部及桥接部的梯型结构,且桥接部能够具有下述通式(2)所表示的结构。通过将这种梯型结构作为气凝胶成分而导入到气凝胶的骨架中,能够提高耐热性和机械强度。另外,在本实施方式中,“梯型结构”是具有2根支柱部(struts)和连结支柱部彼此的桥接部(bridges)的结构(具有所谓的“梯子”的形态的结构)。在本形态中,气凝胶的骨架可以由梯型结构形成,但是也可以是气凝胶局部具有梯型结构。

[0162]  (2)

[0163] 式(2)中,R^5及R^6分别独立地表示烷基或芳基,b表示1~50的整数。在此,作为芳基,可以举出苯基、取代的苯基等。并且,作为取代的苯基的取代基,可以举出烷基、乙烯基、巯基、氨基、硝基、氰基等。另外,式(2)中,当b为2以上的整数时,2个以上的R^5各自可以相同也可以不同,同样地,2个以上的R^6各自也可以相同也可以不同。

[0164] 通过将上述结构作为气凝胶成分导入到气凝胶的骨架中,例如成为具有比以往的源自梯型硅氧烷的结构的气凝胶更优异的柔软性的气凝胶。

[0165] 成为支柱部的结构及其链长、以及成为桥接部的结构的间隔不受特别限定,但是从更加提高耐热性和机械强度的观点出发,作为梯型结构,可以具有下述通式(3)所表示的梯型结构。

[0166]  (3)

[0167] 式(3)中,R^5、R^6、R^7及R^8分别独立地表示烷基或芳基,a及c分别独立地表示1~3000的整数,b表示1~50的整数。在此,作为芳基,可以举出苯基、取代的苯基等。并且,作为取代的苯基的取代基,可以举出烷基、乙烯基、巯基、氨基、硝基、氰基等。另外,式(3)中,当b为2以上的整数时,2个以上的R^5各自可以相同也可以不同,同样地,2个以上的R^6各自也可以相

同也可以不同。并且,式(3)中,当a为2以上的整数时,2个以上的R^7各自可以相同也可以不同,同样地,当c为2以上的整数时,2个以上的R^8各自可以相同也可以不同。

[0168] 另外,从获得更优异的柔软性的观点出发,式(2)及(3)中,作为R^5、R^6、R^7及R^8(其中,R^7及R^8仅存在于式(3)中),可以分别独立地举出碳原子数为1~6的烷基、苯基等,作为该烷基,可以举出甲基等。并且,式(3)中,a及c能够分别独立地设为6~2000,但是也可以为10~1000。并且,式(2)及(3)中,b能够设为2~30,但是也可以为5~20。

[0169] (第三形态)

[0170] 本实施方式的气凝胶可以为含有选自由具有水解性官能团或缩合性官能团的硅化合物及具有水解性官能团的硅化合物的水解产物组成的组中的至少一种的溶胶的缩合物的湿润凝胶的干燥物(将由溶胶生成的湿润凝胶干燥而获得的物质)。另外,目前为止叙述的气凝胶也可以是如此通过将由含有硅化合物等的溶胶生成的湿润凝胶干燥而获得的气凝胶。

[0171] 作为具有水解性官能团或缩合性官能团的硅化合物,能够使用聚硅氧烷化合物。即,上述溶胶能够含有选自由具有水解性官能团或缩合性官能团的聚硅氧烷化合物及具有水解性官能团的聚硅氧烷化合物的水解产物组成的组中的至少一种化合物(以下,根据情况称为“聚硅氧烷化合物组”)。

[0172] 聚硅氧烷化合物中的官能团不受特别限定,能够设为在相同的官能团彼此之间进行反应或者与其他官能团进行反应的基团。作为水解性官能团,可以举出烷氧基。作为缩合性官能团,可以举出羟基、硅烷醇基、羧基、酚性羟基等。羟基可以包含于羟烷基等含有羟基的基团中。另外,具有水解性官能团或缩合性官能团的聚硅氧烷化合物还可以具有与水解性官能团及缩合性官能团不同的反应性基团(不属于水解性官能团及缩合性官能团的官能团)。作为反应性基团,可以举出环氧基、巯基、缩水甘油氧基、乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、氨基等。环氧基可以包含于缩水甘油氧基等含有环氧基的基团中。具有这些官能团及反应性基团的聚硅氧烷化合物可以单独使用或者混合使用2种以上。在这些官能团及反应性基团之中,例如,作为提高气凝胶的柔软性的基团,可以举出烷氧基、硅烷醇基、羟烷基等,在这些之中,烷氧基及羟烷基能够更加提高溶胶的相容性。并且,从提高聚硅氧烷化合物的反应性和减小气凝胶的热传导率的观点出发,烷氧基及羟烷基的碳原子数能够设为1~6,但是从更加提高气凝胶的柔软性的观点出发,可以为2~5,也可以为2~4。

[0173] (第四形态)

[0174] 从进一步强韧化的观点以及实现进一步优异的绝热性及柔软性的观点出发,本实施方式所涉及的气凝胶除了气凝胶成分以外,还可以含有二氧化硅粒子。也能够将含有气凝胶成分及二氧化硅粒子的气凝胶称为气凝胶复合体。气凝胶复合体中,尽管气凝胶成分与二氧化硅粒子复合化,但是认为仍然具有作为气凝胶的特征的簇结构,且三维地具有微细的多孔性结构。

[0175] 含有气凝胶成分及二氧化硅粒子的气凝胶能够称为作为溶胶的缩合物的湿润凝胶的干燥物,该溶胶含有选自由上述具有水解性官能团或缩合性官能团的硅化合物及具有水解性官能团的硅化合物的水解产物组成的组中的至少一种和二氧化硅粒子。因此,与第一形态~第三形态有关的记载也能够适当援用于本实施方式所涉及的气凝胶。

[0176] 作为二氧化硅粒子,能够无特别限制地进行使用,可以举出无定形二氧化硅粒子

等。作为无定形二氧化硅粒子,可以举出熔融二氧化硅粒子、气相二氧化硅粒子、胶体二氧化硅粒子等。在这些之中,胶体二氧化硅粒子的单分散性高,容易抑制在溶胶中的凝聚。另外,作为二氧化硅粒子,可以为具有中空结构、多孔结构等的二氧化硅粒子。

[0177] 二氧化硅粒子的形状不受特别限制,可以举出球状、茧型、缔合型等。在这些之中,通过使用球状的粒子作为二氧化硅粒子,容易抑制在溶胶中的凝聚。从容易赋予气凝胶适当的强度及柔软性、容易获得干燥时的耐收缩性优异的气凝胶的观点出发,二氧化硅粒子的平均一次粒径可以为1nm以上,也可以为5nm以上,也可以为20nm以上。从容易抑制二氧化硅粒子的固体导热、容易获得绝热性优异的气凝胶的观点出发,二氧化硅粒子的平均一次粒径可以为500nm以下,也可以为300nm以下,也可以为100nm以下。从这些观点出发,二氧化硅粒子的平均一次粒径可以为1～500nm,也可以为5～300nm,也可以为20～100nm。

[0178] 在本实施方式中,气凝胶成分的平均粒径及二氧化硅粒子的平均一次粒径能够通过使用扫描型电子显微镜(以下,简称为“SEM”。)直接观察气凝胶来获得。在此所说的“直径”是指将露出于气凝胶的截面上的粒子的截面视为圆时的直径。并且,“将截面视为圆时的直径”是指将截面的面积替换为相同面积的真圆时的该真圆的直径。另外,在计算平均粒径时,对100个粒子求出圆的直径,并取其平均。

[0179] 另外,二氧化硅粒子的平均粒径也能够从原料进行测量。例如,二轴平均一次粒径是根据利用SEM观察任意20个粒子而得到的结果以如下方式进行计算。即,以固体成分浓度通常为5～40质量%左右且分散于水中的胶体二氧化硅粒子为例子,在胶体二氧化硅粒子的分散液中将带有图案配线的晶圆切成2cm见方而获得的芯片浸渍约30秒之后,将该芯片用纯水冲洗约30秒钟,并进行吹氮干燥。然后,将芯片载置于SEM观察用试样台上,施加加速电压10kV,以10万倍的倍率观察二氧化硅粒子,并拍摄图像。从所获得的图像中任意选择20个二氧化硅粒子,将这些粒子的粒径的平均作为平均粒径。

[0180] ＜气凝胶粒子＞

[0181] 如后述,本实施方式中的气凝胶粒子例如能够通过将大块的气凝胶进行粉碎来获得。

[0182] 气凝胶粒子的平均粒径(D50)(也称为平均直径。)能够设为0.1～1000μm,但是也可以为0.5～700μm,也可以为1～500μm,也可以为3～100μm,也可以为5～50μm。若气凝胶粒子的平均粒径(D50)大,则容易获得分散性、操作性等优异的气凝胶粒子。另一方面,若平均粒径(D50)小,则容易获得分散性优异的气凝胶粒子。气凝胶粒子的平均粒径(D50)能够通过粉碎方法及粉碎条件、过筛、分级方法等适当地调整。

[0183] 气凝胶粒子的平均粒径(D50)能够通过激光衍射/散射法来测定。例如,向溶剂(乙醇)中以气凝胶粒子的含量成为0.05～5质量%的方式进行添加,并且用50W的超声波均质器振动15～30分钟,由此进行气凝胶粒子的分散。然后,将约10mL左右的分散液注入到激光衍射/散射式粒径分布测量装置中,在25℃下设为折射率1.3、吸收0而测量了粒径。然后,将该粒径分布中的累计值50%(体积基准)时的粒径设为平均粒径D50。作为测量装置,例如能够使用Microtrac MT3000(Nikkiso Co.,Ltd.制造,产品名)。

[0184] 并且,作为气凝胶粒子,也能够使用市售品。作为气凝胶粒子的市售品,例如可以举出ENOVA MT1100(CABOT CORPORATION制造)、AeroVa(JIOS AEROGEL CORPORATION制造)等。

[0185] 在本实施方式中,涂液中的气凝胶粒子的量以复合材料中的气凝胶粒子的含量以复合材料的总体积基准计,优选成为70体积%以上的量,更优选为成为72体积%以上的量,进一步优选为成为74体积%以上的量。并且,涂液中的气凝胶粒子的量可以为复合材料中的气凝胶粒子的含量以复合材料的总体积基准计,例如成为99体积%以下、98体积%以下或97体积%以下的量。

[0186] 即,涂液中的气凝胶粒子的量可以为复合材料中的气凝胶粒子的含量以复合材料的总体积基准计,成为70~99体积%、70~98体积%、70~97体积%、72~99体积%、72~98体积%、72~97体积%、74~99体积%、74~98体积%或74~97体积%的量。

[0187] <气凝胶粒子的制造方法>

[0188] 气凝胶粒子的制造方法不受特别限定,例如能够通过以下方法进行制造。

[0189] 本实施方式的气凝胶粒子能够通过如下制造方法来进行制造,该制造方法主要具备:溶胶生成工序;湿润凝胶生成工序,将在溶胶生成工序中获得的溶胶凝胶化,然后熟化而获得湿润凝胶;清洗及溶剂置换工序,将在湿润凝胶生成工序中获得的湿润凝胶进行清洗及(根据需要)溶剂置换;干燥工序,将进行清洗及溶剂置换后的湿润凝胶进行干燥;及粉碎工序,将通过干燥而获得的气凝胶进行粉碎。

[0190] 并且,也可以通过主要具备溶胶生成工序、湿润凝胶生成工序、将在湿润凝胶生成工序中获得的湿润凝胶进行粉碎的湿润凝胶粉碎工序、清洗及溶剂置换工序以及干燥工序的制造方法来进行制造。

[0191] 所获得的气凝胶粒子能够通过过筛、分级等进一步调整大小。通过调整粒子的大小,能够提高分散性。另外,“溶胶”是指产生凝胶化反应之前的状态,在本实施方式中,是指上述硅化合物和根据情况包含的二氧化硅粒子溶解或分散于溶剂中的状态。并且,湿润凝胶是指尽管包含液体介质,但是不具有流动性的湿润状态的凝胶固形物。

[0192] (溶胶生成工序)

[0193] 溶胶生成工序为将硅化合物和根据情况包含的二氧化硅粒子(也可以为包含二氧化硅粒子的溶剂)混合并进行水解反应之后生成溶胶的工序。在本工序中,为了促进水解反应,可以向溶剂中还添加酸催化剂。并且,如日本专利第5250900号公报所示,也能够向溶剂中添加表面活性剂、热水解性化合物等。另外,以抑制热辐射等为目的,可以向溶剂中添加碳石墨、铝化合物、镁化合物、银化合物、钛化合物等成分。

[0194] 作为溶剂,例如能够使用水或水与醇的混合液。作为醇,可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇等。在这些之中,在减小与凝胶壁的界面张力的观点上,作为表面张力低且沸点低的醇,可以举出甲醇、乙醇、2-丙醇等。这些可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0195] 例如,当使用醇作为溶剂时,醇的量相对于硅化合物组及聚硅氧烷化合物组的总量1摩尔能够设为4~8摩尔,但是也可以为4~6.5,或者也可以为4.5~6摩尔。通过将醇的量设为4摩尔以上,进一步容易获得良好的相容性,并且,通过设为8摩尔以下,容易进一步抑制凝胶的收缩。

[0196] 作为酸催化剂,可以举出氟酸、盐酸、硝酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、亚磷酸、次磷酸、溴酸、氯酸、亚氯酸、次氯酸等无机酸;酸性磷酸铝、酸性磷酸镁、酸性磷酸锌等酸性磷酸盐;乙酸、甲酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、己二酸、壬二酸等有机羧酸等。在这

些之中,作为进一步提高所获得的气凝胶的耐水性的酸催化剂,可以举出有机羧酸。作为该有机羧酸,可以举出乙酸,但是也可以为甲酸、丙酸、草酸、丙二酸等。这些可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0197] 通过使用酸催化剂,能够促进硅化合物的水解反应而在更短的时间内获得溶胶。

[0198] 酸催化剂的添加量相对于聚硅氧烷化合物组及硅化合物组的总量100质量份能够设为0.001～0.1质量份。

[0199] 作为表面活性剂,能够使用非离子性表面活性剂、离子性表面活性剂等。这些可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0200] 作为非离子性表面活性剂,例如能够使用包含聚氧乙烯等亲水部和主要由烷基形成的疏水部的化合物、包含聚氧丙烯等亲水部的化合物等。作为包含聚氧乙烯等亲水部和主要由烷基形成的疏水部的化合物,可以举出聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚等。作为包含聚氧丙烯等亲水部的化合物,可以举出聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯与聚氧丙烯的嵌段共聚物等。

[0201] 作为离子性表面活性剂,可以举出阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、两性离子表面活性剂等。作为阳离子性表面活性剂,可以举出十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵等,作为阴离子性表面活性剂,可以举出十二烷基磺酸钠等。并且,作为两性离子表面活性剂,可以举出氨基酸类表面活性剂、甜菜碱类表面活性剂、氧化胺类表面活性剂等。作为氨基酸类表面活性剂,例如可以举出酰基谷氨酸等。作为甜菜碱类表面活性剂,例如可以举出月桂基二甲基氨基乙酸甜菜碱、硬脂基二甲基氨基乙酸甜菜碱等。作为氧化胺类表面活性剂,例如可以举出月桂基二甲基氧化胺。

[0202] 认为这些表面活性剂在后述的湿润凝胶生成工序中发挥减小反应体系中的溶剂与逐渐生长的硅氧烷聚合物之间的化学亲和性的差异并抑制相分离的作用。

[0203] 表面活性剂的添加量还取决于表面活性剂的种类或硅化合物的种类及量,例如相对于聚硅氧烷化合物组及硅化合物组的总量100质量份,能够设为1～100质量份。另外,该添加量也可以为5～60质量份。

[0204] 认为热水解性化合物通过热水解而产生碱催化剂,使反应溶液呈碱性,来促进后述的湿润凝胶生成工序中的溶胶凝胶反应。因此,作为该热水解性化合物,只要是在水解之后能够使反应溶液成为碱性的化合物,则不受特别限定,能够举出尿素;甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酸酰胺;六亚甲基四胺等环状氮化合物等。在这些之中,尤其尿素容易获得上述促进效果。

[0205] 热水解性化合物的添加量只要是能够充分促进后述的湿润凝胶生成工序中的溶胶凝胶反应的量,则不受特别限定。例如,当使用尿素作为热水解性化合物时,其添加量相对于聚硅氧烷化合物组及硅化合物组的总量100质量份能够设为1～200质量份。另外,该添加量也可以为2～150质量份。通过将添加量设为1质量份以上,进一步容易获得良好的反应性,并且,通过设为200质量份以下,容易进一步抑制晶体的析出及凝胶密度的下降。

[0206] 溶胶生成工序的水解还取决于混合液中的硅化合物、二氧化硅粒子、酸催化剂、表面活性剂等的种类及量,例如可以在20～60℃的温度环境下进行10分钟～24小时,也可以在50～60℃的温度环境下进行5分钟～8小时。由此,硅化合物中的水解性官能团充分被水解,能够更加可靠地获得硅化合物的水解产物。

[0207] 但是,当向溶剂中添加热水解性化合物时,可以将溶胶生成工序的温度环境调节为抑制热水解性化合物的水解来抑制溶胶的凝胶化的温度。此时的温度只要是能够抑制热水解性化合物的水解的温度,则可以为任何温度。例如,当使用尿素作为热水解性化合物时,溶胶生成工序的温度环境能够设为0~40℃,但是也可以为10~30℃。

[0208] (湿润凝胶生成工序)

[0209] 湿润凝胶生成工序为将在溶胶生成工序中获得的溶胶凝胶化,然后熟化而获得湿润凝胶的工序。在本工序中,为了促进凝胶化,能够使用碱催化剂。

[0210] 作为碱催化剂,可以举出碳酸钙、碳酸钾、碳酸钠、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锂、碳酸铵、碳酸铜(II)、碳酸铁(II)、碳酸银(I)等碳酸盐类;碳酸氢钙、碳酸氢钾、碳酸氢钠、碳酸氢铵等碳酸氢盐类;氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯等碱金属氢氧化物;氢氧化铵、氟化铵、氯化铵、溴化铵等铵化合物;偏磷酸钠、焦磷酸钠、多磷酸钠等碱性磷酸钠盐;烯丙基胺、二烯丙基胺、三烯丙基胺、异丙胺、二异丙胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、2-乙基己胺、3-乙氧基丙胺、二异丁胺、3-(二乙基氨基)丙胺、二-2-乙基己胺、3-(二丁基氨基)丙胺、四甲基乙二胺、叔丁胺、仲丁胺、丙胺、3-(甲基氨基)丙胺、3-(二甲基氨基)丙胺、3-甲氧基胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪族胺类;吗啉、N-甲基吗啉、2-甲基吗啉、哌嗪及其衍生物、哌啶及其衍生物、咪唑及其衍生物等含氮杂环状化合物类等。在这些之中,氢氧化铵(氨水)在由于挥发性高、难以残留于干燥后的气凝胶粒子中而不易损害耐水性的方面,进而在经济性方面优异。上述碱催化剂可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0211] 通过使用碱催化剂,能够促进溶胶中的硅化合物及二氧化硅粒子的脱水缩合反应或脱醇缩合反应,能够在更短的时间内进行溶胶的凝胶化。并且,由此能够获得强度(刚性)更高的湿润凝胶。尤其,氨由于挥发性高,难以残留于气凝胶粒子中,因此通过使用氨作为碱催化剂,能够获得耐水性更优异的气凝胶粒子。

[0212] 碱催化剂的添加量相对于聚硅氧烷化合物组及硅化合物组的总量100质量份能够设为0.5~5质量份,但是也可以为1~4质量份。通过设为0.5质量份以上,能够在更短的时间内进行凝胶化,通过设为5质量份以下,能够更加抑制耐水性的下降。

[0213] 湿润凝胶生成工序中的溶胶的凝胶化可以在密闭容器内进行以免溶剂及碱催化剂挥发。凝胶化温度能够设为30~90℃,但是也可以为40~80℃。通过将凝胶化温度设为30℃以上,能够在更短的时间内进行凝胶化,能够获得强度(刚性)更高的湿润凝胶。并且,通过将凝胶化温度设为90℃以下,容易抑制溶剂(尤其是醇)的挥发,因此能够抑制体积收缩的同时进行凝胶化。

[0214] 湿润凝胶生成工序中的熟化可以在密闭容器内进行以免溶剂及碱催化剂挥发。通过熟化,构成湿润凝胶的成分的结合增强,其结果,能够获得足以抑制干燥时的收缩的强度(刚性)高的湿润凝胶。熟化温度能够设为30~90℃,但是也可以为40~80℃。通过将熟化温度设为30℃以上,能够获得强度(刚性)更高的湿润凝胶,通过将熟化温度设为90℃以下,容易抑制溶剂(尤其是醇)的挥发,因此能够抑制体积收缩的同时进行凝胶化。

[0215] 另外,由于难以判别溶胶的凝胶化结束时点的情况较多,因此溶胶的凝胶化及其后的熟化可以通过一系列操作来连续地进行。

[0216] 凝胶化时间和熟化时间能够根据凝胶化温度及熟化温度适当地设定。当在溶胶中

包含二氧化硅粒子时,与不包含的情况相比,尤其能够缩短凝胶化时间。其原因推测是由于溶胶中的硅化合物所具有的硅烷醇基或反应性基团与二氧化硅粒子的硅烷醇基形成氢键或化学键。另外,凝胶化时间能够设为10～120分钟,但是也可以为20～90分钟。通过将凝胶化时间设为10分钟以上,容易获得均质的湿润凝胶,通过设为120分钟以下,能够简化后述的清洗及溶剂置换工序至干燥工序。另外,作为凝胶化及熟化的工序整体,凝胶化时间与熟化时间的合计时间能够设为4～480小时,但是也可以为6～120小时。通过将凝胶化时间与熟化时间的合计设为4小时以上,能够获得强度(刚性)更高的湿润凝胶,通过设为480小时以下,更容易维持熟化效果。

[0217] 为了降低所获得的气凝胶粒子的密度或者增大平均细孔直径,可以在上述范围内提高凝胶化温度及熟化温度,或者在上述范围内延长凝胶化时间与熟化时间的合计时间。并且,为了提高所获得的气凝胶粒子的密度或者减小平均细孔直径,可以在上述范围内降低凝胶化温度及熟化温度,或者在上述范围内缩短凝胶化时间与熟化时间的合计时间。

[0218] (湿润凝胶粉碎工序)

[0219] 当进行湿润凝胶粉碎工序时,将在湿润凝胶生成工序中获得的湿润凝胶进行粉碎。粉碎例如能够通过将湿润凝胶放入亨舍尔型搅拌机中,或者在搅拌机内进行湿润凝胶生成工序,并在适当的条件(转速及时间)下运行搅拌机来进行。并且,更简单地,能够通过将湿润凝胶放入能够密闭的容器中,或者在能够密闭的容器内进行湿润凝胶生成工序,并使用振动器等振荡装置振荡适当的时间来进行。另外,根据需要,也能够使用喷射式粉碎机、辊磨机、珠磨机等调整湿润凝胶的粒径。

[0220] (清洗及溶剂置换工序)

[0221] 清洗及溶剂置换工序为具有如下工序的工序:清洗通过湿润凝胶生成工序或湿润凝胶粉碎工序而获得的湿润凝胶的工序(清洗工序);及将湿润凝胶中的清洗液置换为适合于干燥条件(后述的干燥工序)的溶剂的工序(溶剂置换工序)。清洗及溶剂置换工序也能够以不进行清洗湿润凝胶的工序而仅进行溶剂置换工序的方式来实施,但是从减少湿润凝胶中的未反应物、副产物等杂质、使得能够制造更高纯度的气凝胶粒子的观点出发,也可以清洗湿润凝胶。

[0222] 在清洗工序中,清洗通过湿润凝胶生成工序或湿润凝胶粉碎工序而获得的湿润凝胶。该清洗例如能够使用水或有机溶剂来反复进行。此时,通过加热能够提高清洗效率。

[0223] 作为有机溶剂,能够使用甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈、己烷、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氢呋喃、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、乙酸、甲酸等各种有机溶剂。上述有机溶剂可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0224] 在后述的溶剂置换工序中,为了抑制由干燥引起的凝胶的收缩,能够使用低表面张力的溶剂。但是,低表面张力的溶剂通常与水的互溶度极低。因此,当在溶剂置换工序中使用低表面张力的溶剂时,作为在清洗工序中使用的有机溶剂,可以举出对水及低表面张力的溶剂这两者具有高互溶性的亲水性有机溶剂。另外,在清洗工序中使用的亲水性有机溶剂能够发挥用于溶剂置换工序的预置换的作用。在上述有机溶剂之中,作为亲水性有机溶剂,可以举出甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等。另外,甲醇、乙醇、甲基乙基酮等在经济性方面优异。

[0225] 作为在清洗工序中使用的水或有机溶剂的量,能够设为可充分置换并清洗湿润凝胶中的溶剂的量。该量相对于湿润凝胶的容量能够设为3～10倍的量。清洗能够反复进行至清洗后的湿润凝胶中的含水率相对于二氧化硅质量成为10质量%以下。

[0226] 清洗工序中的温度环境能够设为清洗中使用的溶剂的沸点以下的温度,例如当使用甲醇时,能够设为30～60℃左右的加热。

[0227] 在溶剂置换工序中,为了抑制干燥工序中的气凝胶的收缩,将已清洗的湿润凝胶的溶剂置换为指定的置换用溶剂。此时,通过加热能够提高置换效率。作为置换用溶剂,具体而言,在干燥工序中,当在低于干燥中使用的溶剂的临界点的温度下且在大气压下进行干燥时,可以举出后述的低表面张力的溶剂。另一方面,当进行超临界干燥时,作为置换用溶剂,例如可以举出乙醇、甲醇、2-丙醇、二氯二氟甲烷、二氧化碳等或将它们混合2种以上而成的溶剂。

[0228] 作为低表面张力的溶剂,可以举出在20℃下的表面张力为30mN/m以下的溶剂。另外,该表面张力也可以为25mN/m以下,或者也可以为20mN/m以下。作为低表面张力的溶剂,例如可以举出戊烷(15.5)、己烷(18.4)、庚烷(20.2)、辛烷(21.7)、2-甲基戊烷(17.4)、3-甲基戊烷(18.1)、2-甲基己烷(19.3)、环戊烷(22.6)、环己烷(25.2)、1-戊烯(16.0)等脂肪族烃类;苯(28.9)、甲苯(28.5)、间二甲苯(28.7)、对二甲苯(28.3)等芳香族烃类;二氯甲烷(27.9)、氯仿(27.2)、四氯化碳(26.9)、1-氯丙烷(21.8)、2-氯丙烷(18.1)等卤代烃类;乙醚(17.1)、丙醚(20.5)、异丙醚(17.7)、丁基乙醚(20.8)、1,2-二甲氧基乙烷(24.6)等醚类;丙酮(23.3)、甲基乙基酮(24.6)、甲基丙基酮(25.1)、二乙酮(25.3)等酮类;乙酸甲酯(24.8)、乙酸乙酯(23.8)、乙酸丙酯(24.3)、乙酸异丙酯(21.2)、乙酸异丁酯(23.7)、丁酸乙酯(24.6)等酯类等(括号内表示在20℃下的表面张力,单位为[mN/m])。在这些之中,脂肪族烃类(己烷、庚烷等)为低表面张力且作业环境性优异。并且,在这些之中,通过使用丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷等亲水性有机溶剂,能够兼用为上述清洗工序的有机溶剂。另外,在这些之中,在进一步容易进行后述的干燥工序中的干燥的观点上,可以使用在常压下的沸点为100℃以下的溶剂。上述溶剂可以单独使用或者混合使用2种以上。

[0229] 作为溶剂置换工序中使用的溶剂的量,能够设为可充分置换清洗后的湿润凝胶中的溶剂的量。该量相对于湿润凝胶的容量能够设为3～10倍的量。

[0230] 溶剂置换工序中的温度环境能够设为置换中使用的溶剂的沸点以下的温度,例如,当使用庚烷时,能够设为30～60℃左右的加热。

[0231] 另外,当在凝胶中包含二氧化硅粒子时,溶剂置换工序并不是必须的。作为推断机理,如下所述。即,通过二氧化硅粒子作为三维网状的骨架的支撑体发挥作用而该骨架得以支撑,干燥工序中的凝胶的收缩得到抑制。因此,可以考虑能够不置换清洗中所使用的溶剂而将凝胶直接供给到干燥工序。如此,通过使用二氧化硅粒子,能够简化清洗及溶剂置换工序至干燥工序。

[0232] (干燥工序)

[0233] 在干燥工序中,将如上所述进行了清洗及(根据需要)溶剂置换后的湿润凝胶进行干燥。由此,能够获得气凝胶(气凝胶块或气凝胶粒子)。即,能够获得将由上述溶胶生成的湿润凝胶进行干燥而成的气凝胶。

[0234] 作为干燥方法不受特别限制,能够使用公知的常压干燥、超临界干燥或冷冻干燥。

在这些之中,从容易制造低密度的气凝胶的观点出发,能够使用常压干燥或超临界干燥。并且,从能够以低成本生产的观点出发,能够使用常压干燥。另外,在本实施方式中,常压是指0.1MPa(大气压)。

[0235] 气凝胶能够通过将清洗及(根据需要)溶剂置换后的湿润凝胶在低于干燥中使用的溶剂的临界点的温度下且在大气压下进行干燥来获得。干燥温度根据所置换的溶剂(当不进行溶剂置换时为清洗中所使用的溶剂)的种类而不同,尤其鉴于高温下的干燥加快溶剂的蒸发速度而有时在凝胶中产生大的龟裂的观点,能够设为20~150℃。另外,该干燥温度也可以为60~120℃。并且,干燥时间根据湿润凝胶的容量及干燥温度而不同,能够设为4~120小时。另外,在不妨碍生产率的范围内施加低于临界点的压力而加快干燥也包含在常压干燥中。

[0236] 气凝胶还能够通过将清洗及(根据需要)溶剂置换后的湿润凝胶进行超临界干燥来获得。超临界干燥能够通过公知的方法来进行。

[0237] 作为进行超临界干燥的方法,例如可以举出在湿润凝胶中所包含的溶剂的临界点以上的温度及压力下去除溶剂的方法。或者,作为进行超临界干燥的方法,可以举出如下方法:通过将湿润凝胶在液化二氧化碳中例如在20~25℃、5~20MPa左右的条件下浸渍来将湿润凝胶中所包含的溶剂的全部或一部分置换为临界点比该溶剂的临界点低的二氧化碳之后,单独去除二氧化碳或者去除二氧化碳与溶剂的混合物。

[0238] 通过这种常压干燥或超临界干燥而获得的气凝胶可以进一步在常压下且在105~200℃下追加干燥0.5~2小时左右。由此,进一步容易获得密度低且具有小细孔的气凝胶。追加干燥也可以在常压下且在150~200℃下进行。

[0239] (粉碎工序)

[0240] 当不进行湿润凝胶粉碎工序时,将通过干燥而获得的气凝胶(气凝胶块)进行粉碎而获得气凝胶粒子。例如,能够通过将气凝胶放入喷射式粉碎机、辊磨机、珠磨机、锤击式粉碎机等中,并以适当的转速和时间运行来进行。

[0241] <液态介质>

[0242] 作为液态介质,优选包含水的水类溶剂。水类溶剂中,除水以外,可以包含有机溶剂。有机溶剂只要具有与水的相溶性即可,例如可以举出甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇等醇类;二乙醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;乙酸、丙酸等羧酸;乙腈、二甲基甲酰胺、三乙胺等含氮化合物等。

[0243] 在本实施方式中,涂液中的液态介质的含量并无特别限定,可以根据所期望的涂液的粘度等适当变更。例如,液态介质的含量可以为涂液的不挥发成分浓度成为后述的优选范围的量。

[0244] 涂液的不挥发成分浓度例如可以为10质量%以上,优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。并且,涂液的不挥发成分浓度例如可以为70质量%以下,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下。

[0245] 即,涂液的不挥发成分浓度例如可以为10~70质量%、10~60质量%、10~50质量%、15~70质量%、15~60质量%、15~50质量%、20~70质量%、20~60质量%或20~50质量%。

[0246] <其他成分>

[0247] 在本实施方式中,涂液还可以含有除了上述以外的其他成分。

[0248] 本实施方式的涂液例如还可以含有增稠剂、纤维状物质、颜料、流平剂等。

[0249] 作为增稠剂,例如可以举出气相二氧化硅、粘土矿物等微粒。

[0250] 纤维状物质作为气凝胶粒子之间的锚定件发挥作用,能够进一步提高复合材料的强度。纤维状物质并无特别限定,可以为有机纤维或无机纤维。作为有机纤维,例如可以举出聚酰胺类纤维、聚酰亚胺类纤维、聚乙烯醇类纤维、聚偏二氯乙烯类纤维、聚氯乙烯类纤维、聚酯类纤维、聚丙烯腈类纤维、聚乙烯类纤维、聚丙烯类纤维、聚氨酯类纤维、酚类纤维、聚醚酯类纤维、聚乳酸类纤维、聚碳酸酯类纤维等。作为无机纤维,例如可以举出玻璃纤维、碳纤维、陶瓷纤维、金属纤维等。

[0251] 在本实施方式中,涂液可以包含纤维长度为1.5mm以上的纤维状物质,由此由涂液形成的复合材料的强度提高,并且即使在复合材料是膜状的情况下也有确保足够的绝热性的倾向。该原因并不确定,但是本发明人等推测如下。通常,为了确保成形体的强度,优选在成形体内纤维随机取向。在专利文献2中使用短纤维,认为是因为与长纤维相比,短纤维容易随机取向。然而,在制作厚度薄的膜状成形体时,若使短纤维随机取向,则在厚度方向(希望绝热的方向)容易形成基于纤维的热传导路(热路径),有时厚度方向的绝热性会受损。在本实施方式中,认为通过特意将涂液中所包含的纤维状物质设为长纤维(纤维长度为1.5mm以上的纤维状物质),在形成薄膜状的复合材料时,纤维状物质容易沿面方向取向,能够提高面方向上的强度的同时,充分地确保厚度方向上的绝热性。

[0252] 从更显著地获得上述效果的观点出发,纤维状物质的纤维长度可以为2mm以上、2.5mm以上或3mm以上。另一方面,从在涂液中的分散性及基于喷雾等的吐出性的观点出发,纤维状物质的纤维长度例如可以为20mm以下,也可以为15mm以下或10mm以下。

[0253] 即,纤维状物质的纤维长度例如可以为1.5~20mm、1.5~10mm、1.5~10mm、2~20mm、2~15mm、2~10mm、2.5~20mm、2.5~15mm、2.5~10mm、3~20mm、3~15mm或3~10mm。

[0254] 从在涂液中的分散性及获得良好的锚定功能的观点出发,纤维状物质的纤维直径例如可以为0.01~100μm。

[0255] 涂液中的纤维状物质的含量,以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为0.1质量%以上,从进一步提高成膜性的观点出发,可以为0.5质量%以上、1质量%以上或3质量%以上。并且,涂液中的纤维状物质的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为20质量%以下,从进一步提高涂布稳定性的观点出发,例如可以为15质量%以下或10质量%以下。

[0256] 即,涂液中的纤维状物质的含量以涂液中的不挥发成分的总量基准计,例如可以为0.1~20质量%、0.1~15质量%、0.1~10质量%、0.5~20质量%、0.5~15质量%、0.5~10质量%、1~20质量%、1~15质量%、1~10质量%、3~20质量%、3~15质量%或3~10质量%。

[0257] 并且,纤维(纤维长度为1.5mm以上的纤维状物质)的含量以纤维状物质的总量基准计,例如可以为30质量%以上,也可以为50质量%以上。该含量的上限并无特别限定,可以为100质量%(即,涂液中的所有纤维状物质的纤维长度为1.5mm以上)。

[0258] 涂液中的纤维状物质的含量可以以使复合材料中的纤维状物质的含量成为后述优选范围内的方式适当调整。

[0259] 本实施方式的涂液中的氯化物离子的含量例如可以为50质量ppm以下,从对金属的腐蚀性进一步得到抑制的观点出发,可以为30质量ppm以下、10质量ppm以下、5质量ppm以下或1质量ppm以下。

[0260] 本实施方式的涂液中的硫酸根离子的含量例如可以为50质量ppm以下,从对金属的腐蚀性进一步得到抑制的观点出发,可以为30质量ppm以下、10质量ppm以下、5质量ppm以下或1质量ppm以下。

[0261] 在本实施方式中,通过对涂液中的各成分使用含氯化物离子及硫酸根离子的含量少(或不含)的物质,可以达到上述优选范围。并且,在本实施方式中,由于使用非离子性乳化剂作为乳化剂,因此例如与使用阴离子性乳化剂的情况相比,容易将氯化物离子及硫酸根离子的含量调整为上述优选范围。

[0262] [涂液的制造方法]

[0263] 在本实施方式中,涂液可以通过包括乳剂准备工序、分散液准备工序及涂液制造工序的制造方法来制造。

[0264] 乳剂准备工序为准备乳剂的工序,该乳剂包含含有粘合剂树脂的乳化粒子和第一液态介质。

[0265] 乳剂准备工序例如可以为在第一液态介质中,在乳化剂的存在下,进行上述单体成分的乳化聚合,获得上述乳剂的工序。

[0266] 作为第一液态介质,可以例示与上述液态介质相同的液态介质。第一液态介质优选为水系溶剂。

[0267] 乳化聚合例如可以通过如下工序实施:工序(i),在第一液态介质中将单体成分和乳化剂进行混合,获得单体乳剂;及工序(ii),将单体乳剂和自由基聚合引发剂进行混合,进行单体成分的乳化聚合。

[0268] 在工序(i)中,乳化剂的量相对于单体成分100质量份,例如可以为0.01质量份以上,也可以为0.1质量份以上、0.3质量份以上、0.5质量份以上、0.7质量份以上、0.9质量份以上或1质量份以上。并且,在工序(i)中,乳化剂的量相对于单体成分100质量份,例如可以为15质量份以下,也可以为12质量份以下、10质量份以下、8质量份以下或6质量份以下。

[0269] 即,在工序(i)中,乳化剂的量相对于单体成分100质量份,例如可以为0.01～15质量份、0.01～12质量份、0.01～10质量份、0.01～8质量份、0.01～6质量份、0.1～15质量份、0.1～12质量份、0.1～10质量份、0.1～8质量份、0.1～6质量份、0.3～15质量份、0.3～12质量份、0.3～10质量份、0.3～8质量份、0.3～6质量份、0.5～15质量份、0.5～12质量份、0.5～10质量份、0.5～8质量份、0.5～6质量份、0.7～15质量份、0.7～12质量份、0.7～10质量份、0.7～8质量份、0.7～6质量份、0.9～15质量份、0.9～12质量份、0.9～10质量份、0.9～8质量份、0.9～6质量份、1～15质量份、1～12质量份、1～10质量份、1～8质量份或1～6质量份。

[0270] 自由基聚合引发剂只要是能够开始单体成分的乳化聚合的聚合引发剂,则不受特别限制,可以适当地从公知的自由基聚合引发剂中选择。

[0271] 作为自由基聚合引发剂,例如可以举出过氧化氢、叔丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双[N-(2-羟乙基)-2-甲基丙酰胺]等。

[0272] 在工序(ii)中,自由基聚合引发剂的量相对于单体成分100质量份,例如可以为

0.001质量份以上,也可以为0.01质量份以上、0.05质量份以上或0.1质量份以上。并且,在工序(ii)中,自由基聚合引发剂的量相对于单体成分100质量份,例如可以为5质量份以下,也可以为3质量份以下、2质量份以下或1质量份以下。

[0273] 即,在工序(ii)中,自由基聚合引发剂的量相对于单体成分100质量份,例如可以为0.001～5质量份、0.001～3质量份、0.001～2质量份、0.001～1质量份、0.01～5质量份、0.01～3质量份、0.01～2质量份、0.01～1质量份、0.05～5质量份、0.05～3质量份、0.05～2质量份、0.05～1质量份、0.1～5质量份、0.1～3质量份、0.1～2质量份或0.1～1质量份。

[0274] 在工序(ii)中,根据需要,可以与自由基聚合引发剂一起使用还原剂。由此,促进自由基聚合引发剂的自由基的产生。作为还原剂,例如可以举出:抗坏血酸、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖等还原性有机化合物;二氧化硫脲、肼等还原性无机化合物等。

[0275] 在工序(ii)中,可以在乳化聚合结束之后用中和剂中和。中和剂并无特别限定,可以为公知的中和剂。作为中和剂,例如可以举出氨水、吗啉、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾等。中和剂的量并无特别限定,例如,可以以使所获得的乳剂的pH成为7～11(优选为8～10)的方式适当调整。

[0276] 在工序(ii)中所获得的乳剂包含含有粘合剂树脂的乳化粒子。乳剂中的乳化粒子的平均粒径例如可以为50nm以上,也可以为70nm以上、90nm以上或100nm。并且,乳剂中的乳化粒子的平均粒径例如可以为400nm以下,也可以为350nm以下或300nm以下。

[0277] 即,乳剂中的乳化粒子的平均粒径例如可以为50～400nm、50～350nm、50～300nm、70～400nm、70～350nm、70～300nm、90～400nm、90～350nm、90～300nm、100～400nm、100～350nm或100～300nm。

[0278] 在本说明书中,乳剂中的乳化粒子的平均粒径表示在23℃下,通过使用MICROTRAC UPA150(MicrotracBEL Corp.制造)的动态光散射法(DLS)测定的值。

[0279] 在工序(ii)中所获得的乳剂的最低成膜温度(MFT)例如可以为25℃以下,从成膜性进一步提高的观点出发,优选为20℃以下,更优选为15℃以下。并且,从低温下的成膜性更优异的观点出发,乳剂的最低成膜温度(MFT)优选为10℃以下,更优选为8℃以下,可以为6℃以下。乳剂的最低成膜温度(MFT)的下限并无特别限定。另外,当涂料包含水系溶剂时,无法测定0℃以下的MFT。

[0280] 分散液准备工序为混合气凝胶粒子、水溶性高分子及第二液态介质,获得含有气凝胶粒子、水溶性高分子及第二液态介质的分散液的工序。

[0281] 分散液准备工序可以为将气凝胶粒子、水溶性高分子及第二液态介质混合成气凝胶粒子凝聚的方式,获得含有气凝胶粒子的凝聚体、水溶性高分子及第二液态介质的分散液的工序。

[0282] 第二液态介质能够例示与上述液态介质相同的液态介质。第二液态介质优选为水系溶剂。

[0283] 在分散液准备工序中,水溶性高分子的量相对于气凝胶粒子100质量份,例如可以为0.1质量份以上,也可以为0.5质量份以上、1质量份以上、2质量份以上或3质量份以上。并且,在分散液准备工序中,水溶性高分子的量相对于气凝胶粒子100质量份,例如可以为20质量份以下,也可以为15质量份以下或10质量份以下。

[0284] 即,在分散液准备工序中,水溶性高分子的量相对于气凝胶粒子100质量份,例如

可以为0.1～20质量份、0.1～15质量份、0.1～10质量份、0.5～20质量份、0.5～15质量份、0.5～10质量份、1～20质量份、1～15质量份、1～10质量份、2～20质量份、2～15质量份、2～10质量份、3～20质量份、3～15质量份或3～10质量份。

[0285] 在分散液准备工序中,混合方法并无特别限定,例如可以通过搅拌进行混合。

[0286] 搅拌速度会影响凝聚体的尺寸。搅拌速度越大,剪切应力越大,因此凝聚体的尺寸有减小的倾向。因此,从获得后述的优选尺寸的凝聚体的观点出发,优选以缓慢的搅拌速度进行混合。

[0287] 并且,混合时的粘度也会影响凝聚体的尺寸。即使是相同的搅拌速度,根据粘度剪切应力也会变化。若粘度高,则施加更大的剪切应力,凝聚体小尺寸化。另一方面,若粘度低,则剪切应力变小,凝聚体有变大的倾向。因此,通过根据粘度调整搅拌速度,能够实现所期望的凝聚体的尺寸。

[0288] 并且,混合时的液态介质的量也会影响凝聚体的尺寸。虽然最终组成相同,但是在(i)的从混合初期投入所有液态介质的方法与(ii)的在混合初期以少量液态介质进行混合后追加液态介质的方法中,凝聚体的尺寸不同。上述(ii)的方法与上述(i)的方法相比,初始粘度变高。因此,上述(ii)的方法与上述(i)的方法相比,凝聚体有小尺寸化的倾向。通过根据组成、混合装置(搅拌装置)等条件区分使用这些方法,能够形成所期望的尺寸的凝聚体。

[0289] 分散液中的凝聚体的尺寸并无特别限定,可以以使涂液中的凝聚体的尺寸成为后述优选范围内的方式适当调整。

[0290] 涂液制造工序为将乳剂和分散液进行混合而获得涂液的工序。

[0291] 在涂液制造工序中,混合方法并无特别限定,例如可以为通过搅拌进行混合。

[0292] 涂液制造工序中的混合方法与上述分散液准备工序中的混合方法同样地,可以以使气凝胶粒子的凝聚体的尺寸成为后述优选范围内的方式适当调整。

[0293] 凝聚体的平均直径例如可以为20μm以上,也可以为30μm以上。若凝聚体的平均直径大,则气凝胶与粘合剂树脂的接触界面变得更小,树脂向气凝胶的细孔内的渗透进一步得到抑制。凝聚体的平均直径例如可以为300μm以下,也可以为200μm以下或150μm以下。若凝聚体的平均直径小,则比较脆的气凝胶连续而导致的膜强度的降低得到抑制,容易获得更牢固的复合材料。

[0294] 即,凝聚体的平均直径例如可以为20～300μm、20～200μm、20～150μm、30～300μm、30～200μm或30～150μm。

[0295] 凝聚体的平均直径相对于气凝胶粒子的平均直径可以为2倍以上,也可以为3倍以上。若凝聚体的平均直径大,则气凝胶与粘合剂树脂的接触界面变得更小,树脂向气凝胶的细孔内的渗透进一步得到抑制。并且,凝聚体的平均直径相对于气凝胶粒子的平均直径可以为30倍以下,也可以为20倍以下或15倍以下。若凝聚体的平均直径小,则比较脆的气凝胶连续而导致的膜强度的降低得到抑制,容易获得更牢固的复合材料。

[0296] 即,凝聚体的平均直径相对于气凝胶粒子的平均直径可以为2～30倍、2～20倍、2～15倍、3～30倍、3～20倍或3～15倍。

[0297] 另外,在本说明书中,凝聚体的平均直径表示利用以下方法测量的值。

[0298] [涂液中的凝聚体的平均直径的测量方法]

[0299] 在100mL塑料杯中取入涂液20g左右,使用抹刀(Spatula)进行搅拌并以每次2g的量加入水,由此一边使其逐渐相容一边进行稀释。在玻璃板上取入稀释的样品,使用光学显微镜(OLYMPUS制造,型号:BX51)获取样品的显微镜照片。使用图像编辑软件ImageJ分析所得到的显微镜照片,求出显微镜照片内的多个凝聚体的直径。将所获得的值的平均值作为凝聚体的平均直径。

[0300] 并且,在本说明书中,气凝胶粒子的平均直径的含义与上述气凝胶粒子的平均粒径(D50)相同。

[0301] 在本实施方式中,当利用光学显微镜观察涂液稀释而成的稀释液时,在观察视野内的气凝胶粒子(包括凝聚体)所占的面积中,直径20μm以上的凝聚体(更优选直径50μm以上的凝聚体)所占的面积优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为70%以上,也可以为100%。

[0302] 另外,在本说明书中,涂液稀释而成的稀释液及该稀释液的观察方法可以与在上述[涂液中的凝聚体的平均直径的测量方法]中所制备的样品及该样品的观察方法相同。并且,“观察视野内的……面积”是使用图像编辑软件ImageJ分析显微镜照片而求出的。

[0303] <复合材料的制造方法>

[0304] 在本实施方式中,复合材料可以通过包括如下工序的制造方法来制造:涂布工序,将上述涂液涂布于支撑体上,获得涂膜;及去除工序,从涂膜去除液态介质的至少一部分而获得复合材料。即,本实施方式的复合材料可以为上述涂液的干燥物。

[0305] 本实施方式的复合材料例如可以为包含粘合剂树脂、气凝胶粒子及具有疏水性基团的水溶性高分子的复合材料。

[0306] 在本实施方式中,通过使用上述涂液,能够容易获得气凝胶粒子及粘合剂粒子适当地分散的复合材料。并且,在本实施方式中,通过使用上述涂液,即使在低温(例如10℃以下)下实施涂布工序的情况下,也能够以良好的膜形状获得复合材料。

[0307] 涂布涂液的支撑体不受特别限定。支撑体可以在制造复合材料之后从复合材料剥离,也可以不从复合材料剥离而使用。支撑体例如可以为复合材料的适用对象。构成支撑体的材料并无特别限定,例如可以为由金属、陶瓷、玻璃、树脂及它们的混合物形成的材料。并且,支撑体的形态可以根据使用目的、材质等适当选择,例如可以为块状、片状、粉末状、纤维状等。

[0308] 涂液的涂布方法不受特别限制,例如可举出浸涂、喷涂、旋涂、辊涂等。

[0309] 作为涂液的涂布方法,优选施加于涂液的压力为1.5MPa以下的涂布方法。根据这种涂布方法,抑制由涂布时的负荷引起的涂液中的凝聚体的粉碎,凝聚体产生上述效果更显著。例如,辊涂、泥刀抹涂、空气喷涂等涂布方法容易减小施加于涂液的压力,因此优选。

[0310] 在去除工序中,通过从涂膜去除液态介质的至少一部分,形成含有粘合剂树脂、气凝胶粒子及水溶性高分子的复合材料。

[0311] 从涂膜去除液态介质的方法不受特别限制,例如可以举出进行加热(例如,40~150℃)处理、减压(例如,10000Pa以下)处理或这两种处理的方法。

[0312] 复合材料的厚度并无特别限定,例如可以为0.05mm以上,也可以为0.1mm以上、0.5mm以上或1mm以上。并且,复合材料的厚度例如可以为30mm以下,也可以为20mm以下、10mm以下或5mm以下。

[0313] 即,复合材料的厚度例如可以为0.05～30mm、0.05～20mm、0.05～10mm、0.05～5mm、0.1～30mm、0.1～20mm、0.1～10mm、0.1～5mm、0.5～30mm、0.5～20mm、0.5～10mm、0.5～5mm、1～30mm、1～20mm、1～10mm或1～5mm。

[0314] 复合材料具有由气凝胶粒子引起的细孔。从可获得更高的绝热性的观点出发,复合材料的细孔容积优选为0.15cm^3/g以上,更优选为0.20cm^3/g以上,进一步优选为0.60cm^3/g以上。复合材料的细孔容积的上限并无特别限定。复合材料的细孔容积例如可以为5.0cm^3/g以下。

[0315] 即,复合材料的细孔容积例如可以为0.15～5.0cm^3/g、0.20～5.0cm^3/g或0.60～5.0cm^3/g。

[0316] 复合材料的热传导率例如为0.05W/(m·K)以下,优选为0.04W/(m·K)以下,更优选为0.035W/(m·K)以下。复合材料的热传导率的下限并无特别限定。复合材料的热传导率例如可以为0.01W/(m·K)以上。

[0317] 即,复合材料的热传导率例如可以为0.01～0.05W/(m·K)、0.01～0.04W/(m·K)或0.01～0.035W/(m·K)。

[0318] 本实施方式的复合材料具有源自气凝胶的优异的绝热性。因此,该复合材料能够适用于作为极低温容器、宇宙领域、管道、外壁等建筑领域、汽车空调单元、发动机等汽车领域、冰箱、冷冻库等家电领域、半导体领域、管道、储罐等工业用设备等中的绝热材料的用途等。并且,复合材料除了作为绝热材料的用途以外,还能够作为防水材料、吸音材料、减振材料、催化剂载体材料等使用。并且,本实施方式的复合材料的耐弯曲性优异。因此,本实施方式的复合材料能够优选用于对具有曲面的支撑体的应用、对具有弯曲的面的支撑体上的应用、配置于曲面上、缠绕于筒状部等。

[0319] 本实施方式的复合材料能够优选使用于与热源接触的用途。

[0320] 本实施方式的物品例如可以具备热源和与热源热接触的复合材料。

[0321] 以上,对本发明的优选实施方式进行了说明,但本发明并不限定于上述实施方式。

[0322] 实施例

[0323] 以下,利用实施例对本发明进行进一步详细的说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0324] (实施例1)

[0325] (1)乳剂的制造

[0326] 在具备搅拌装置、温度计、冷却管及滴液漏斗的反应容器中,装入离子交换水160质量份及非离子性乳化剂(EMULGEN 1150S-60,聚氧乙烯烷基醚的60％水溶液,Kao Corporation制造,HLB值:18.5)1.2质量份,进行搅拌,升温至65℃之后,通过对反应容器进行氮气通气而去除了溶解氧。

[0327] 接着,将274质量份的丙烯酸丁酯、173.5质量份的甲基丙烯酸甲酯、24质量份的甲基丙烯酸2-羟乙酯、9质量份的甲基丙烯酸、215质量份的离子交换水、48.8质量份的非离子性乳化剂(EMULGEN 1150S-60,聚氧乙烯烷基醚的60％水溶液,Kao Corporation制造,HLB值:18.5)在均质机中进行混合乳化,获得了单体乳剂。

[0328] 将该单体乳剂的3％搅拌后投入到上述反应容器中,作为自由基聚合引发剂投入0.7质量份的“Trigonox A-W70”(KAYAKU NOURYON CORPORATION制造,叔丁基过氧化氢的

70％水溶液)及0.23质量份的抗坏血酸,使其反应了15分钟。接着,将剩下的97％的单体乳剂、将0.9质量份的“Trigonox AW70”溶解于60质量份的离子交换水中的溶液及将0.37质量份的抗坏血酸溶解于60质量份的离子交换水中的溶液,分别经4小时滴加到反应容器中并进行反应。滴加结束之后,进一步在65℃下搅拌1小时之后,冷却至40℃以下,作为中和剂添加了浓度为26％的氨水2.9质量份。由此,获得了包含粘合剂树脂及含有非离子性乳化剂的乳化粒子和水的乳剂。

[0329] 乳剂的性状如下。

[0330] •不挥发成分浓度:49.5质量％

[0331] •23℃下的粘度:35mPa•s

[0332] •23℃下的pH:8.6

[0333] •最低成膜温度(MFT):5℃

[0334] •粘合剂树脂的玻璃化转变温度:9℃

[0335] •乳剂粒子的平均粒径:210nm

[0336] [乳剂的不挥发成分浓度的测定]

[0337] 称量1g的乳剂,载置于直径5cm的铝盘上,并放入干燥器内。一边使干燥机内的空气循环,一边在1大气压(1013hPa)、温度105℃下干燥1小时,测定了剩余成分的质量。计算出干燥后剩余的上述成分的质量比例(质量％)相对于干燥前的乳剂的质量(1g),作为不挥发成分浓度(质量％)。

[0338] [乳剂的粘度的测定]

[0339] 作为测量仪器,使用BL型粘度计,在温度23℃、转速60rpm的条件下进行了测定。

[0340] [乳剂的pH的测定]

[0341] 使用pH计(DKK-TOA CORPORATION制造,玻璃电极制氢离子浓度指示剂HM-30G),测定了23℃下的pH。

[0342] [乳化粒子的平均粒径的测定]

[0343] 在23℃下,使用MICROTRAC UPA150(MicrotracBEL Corp.制造)的动态光散射法(DLS)测定了乳化粒子的平均粒径(d50)。

[0344] [最低成膜温度(MFT)的测定]

[0345] 在热梯度式MFT测定器的测定面上使用0.3mm敷抹器涂布乳剂,并在无风的条件下进行了干燥。目视观测干燥皮膜的成膜不良裂纹,测定了MFT。

[0346] [粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)]

[0347] 粘合剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)通过利用流变仪(MCR-102,Anton Paar GmbH制造)测定损耗正切的温度依赖性而求出。具体而言,使用直径12mm的平行平板板,测定条件为振动模式下的频率1Hz、应变2％。将乳剂少量分取到测定板之后,使其与板接触,以10℃/分钟的速度从30℃升温至180℃,由此去除乳剂的挥发成分并且使树脂与板密合。接着,以2℃/分钟的速度从180℃降温至0℃,以1点/℃的间隔测定损耗正切,并将损耗正切最大的温度作为玻璃化转变温度。

[0348] (2)涂液的制造

[0349] 在500mL可拆式烧瓶中,取作为水溶性高分子的Sanjielose 90L(Daido Chemical Industry Co.,Ltd.制造)1质量份、异丙醇(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation

制造,试剂)9质量份、热水179质量份、玻璃纤维(Nitto Boseki Co.,Ltd.制造,产品名:CS 3J-891)4质量份,使用机械搅拌器以200rpm搅拌1分钟,获得了分散液。接着,将烧瓶在冰水浴中冷却并使用机械搅拌器以200rpm进行搅拌而溶解Sangelose 90L,获得了作为Sangelose90L的水溶液的预凝胶。在行星式搅拌机(PRIMIX Corporation制造,2P-1型)中,添加上述预凝胶188质量份和气凝胶粒子(CABOT制造,产品名称:ENOVA MT1100,粒子直径2～24μm,平均粒径(D50)10μm)21质量份,以25rpm搅拌了10分钟。接着,添加(1)中获得的乳剂86质量份,以25rpm搅拌15分钟而获得了涂液。

[0350] 另外,在涂液中,以固体成分的总体积基准计,气凝胶粒子的含量为84.9体积%。并且,涂液中,以不挥发成分的总量基准计,水溶性高分子的含量为1.5质量%,乳化粒子的含量(粘合剂树脂及乳化剂的合计量)为61.5质量%。

[0351] 通过以下方法测定了所获得的涂液中的气凝胶粒子的凝聚体的平均直径。将结果示于表1中。

[0352] ＜气凝胶粒子的凝聚体的平均直径的测定＞

[0353] 在100mL的塑料杯中取入20g左右的涂液,使用刮刀进行搅拌并以每次2g的量加入水,一边使其逐渐混合而稀释。将稀释的样品取在玻璃板上,使用光学显微镜(OLYMPUS制造,型号:BX51)观察涂液中的气凝胶粒子的凝聚体,获得了显微镜照片。使用图像编辑软件ImageJ对所获得的显微镜照片进行分析,求出气凝胶粒子的凝聚体的平均直径。

[0354] ＜氯化物离子及硫酸根离子的含量的测定＞

[0355] 在特氟龙(注册商标)容器中放入约2.0g的涂液和约20.0g的超纯水,在100℃下加热萃取了2小时。放冷后,以15000rpm进行1小时的离心分离,对上清液进行固相萃取后,进行超滤以作为测定试样。使用具备阴离子交换柱(Thermo Fisher Scientific K.K.制造,产品名称:AS20)的离子色谱仪(Thermo Fisher Scientific K.K.制造,产品名称:ICS-2000),在柱温度30℃、流速1.0mL/分钟、注入量25μL、氢氧化钾溶液的梯度设定0～5分钟时刻为5mM、15分钟时刻为30mM、20分钟时刻为55mM的条件下进行了离子含量的测定。根据保持时间10.8分钟时检测到的峰评价氯化物离子,根据保持时间16.1分钟时检测到的峰评价了硫酸根离子的含量。

[0356] ＜23℃下的复合材料的开裂评价＞

[0357] 在铝箔(UACJ Corporation制造,产品名:My Foil厚型50,厚度:50μm)上准备用氟树脂制成的纵横40mm、厚2mm的框,并且使用刮刀在该框内涂布了涂液,作为评价试样。将评价试样在设定为23℃60％RH的低温恒温恒湿机(Kanematsu Chemicals Ltd.制造HIFLEX FX411N)的槽内放置12小时,从涂液去除液态介质,获得了复合材料。关于所获得的复合材料,将整体无裂纹的情况设为A,将一部分存在裂纹的情况设为B,将整体存在裂纹的情况设为C,对开裂程度进行了评价。

[0358] ＜10℃下的复合材料的开裂评价＞

[0359] 在铝箔(UACJ Corporation制造,产品名:My Foil厚型50,厚度:50μm)上准备用氟树脂制成的纵横40mm、厚2mm的框,并且使用刮刀在该框内涂布了涂液,作为评价试样。将评价试样在设定为10℃60％RH的低温恒温恒湿机(Kanematsu Chemicals Ltd.制造HIFLEX FX411N)的槽内放置24小时,从涂液去除液态介质,获得了复合材料。关于所获得的复合材料,将整体无裂纹的情况设为A,将一部分存在裂纹的情况设为B,将整体存在裂纹的情况设

为C,对开裂程度进行了评价。

[0360] ＜复合材料的细孔容积的评价＞

[0361] 以与上述<23℃下的复合材料的开裂评价>相同的方法制作了复合材料。采取所获得的复合材料100mg,使用高灵敏度气体吸附分析仪(Quantachrome公司制造,AutoSorb iQ)计算出细孔容积。

[0362] ＜复合材料的热传导率的评价＞

[0363] 在铝箔(UACJ Corporation制造,产品名:My Foil厚型50,厚度:50μm)上准备用氟树脂制成的纵横200mm、厚3mm的框,并且使用刮刀在该框内涂布了涂液。在室温23℃下放置12小时,从涂液中去除液态介质,获得了1.5mm厚的复合材料。进而,重复该操作而获得了3.0m厚的复合材料。利用热传导率测量装置“HFM-446”(NETZSCH公司制造,产品名)通过稳态法测定了所获得的复合材料的热传导率。

[0364] ＜复合材料的腐蚀性的评价＞

[0365] 在碳钢板(100mm×70mm×0.8mm)上滴加数mL的涂液,将其在室温23℃下放置12小时,从涂液去除液态介质,形成了涂膜。接着,去除涂膜而使碳钢板表面露出,目视检查是否生锈,将未生锈的作为A,将在涂膜区域发生锈不满10%的作为B,将生锈了10%以上的作为C,对腐蚀性(闪锈)进行了评价。

[0366] ＜复合材料的耐候性的评价＞

[0367] 用空气喷涂将涂液涂布在碳钢板(100mm×70mm×0.8mm)上,厚度为2mm,将其在室温23℃下放置12小时,从涂液去除液态介质,获得了带有1mm厚的复合材料的碳钢板。接着,在下述所示条件下进行了240个循环、1920h的促进耐候试验之后,对白化进行了评价。

[0368] ·循环条件(1循环)

[0369] (1)照射时60±3℃4小时

[0370] (2)黑暗/湿润时50±2℃4小时

[0371] ·白化评价

[0372] 将压敏胶黏剂带强烈地按压于复合材料之后剥离,观察附着于胶带的微粉的量,参考JIS-K5600-8-6来判断等级(无附着的设为1级,微粉无间隙地转印到胶带整个面的设为5级,其中间的从附着量少的方向开始设为2级、3级、4级)。

[0373] ＜复合材料的耐弯曲性的评价＞

[0374] 将复合材料的厚度设为1mm或2mm,使用不锈钢板(100mm×70mm×0.3mm)作为基材,除此以外,以与<复合材料的耐候性的评价>相同的方式制造复合材料,作为评价试样。将评价试样沿着直径10mm的圆筒形芯轴折弯,目视确认了是否有裂纹及剥落。将未确认到裂纹及剥落的情况作为A,将确认到裂纹或剥落的情况作为B进行了评价。

[0375] (实施例2)

[0376] 在行星式搅拌机(PRIMIX Corporation制造,2P-1型)中以50rpm追加搅拌3分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法进行了评价。将结果示于表1中。

[0377] (实施例3)

[0378] 在行星式搅拌机(PRIMIX Corporation制造,2P-1型)中以50rpm追加搅拌5分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法

进行了评价。将结果示于表1中。

[0379] (实施例4)

[0380] 在行星式搅拌机(PRIMIX Corporation制造,2P-1型)中以50rpm追加搅拌15分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法进行了评价。将结果示于表1中。

[0381] (实施例5)

[0382] 将气凝胶粒子的量变更为14质量份,将乳剂的量变更为93质量份,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法进行了评价。将结果示于表2中。

[0383] (实施例6)

[0384] 将气凝胶粒子变更为JIOS Corporation制造,产品名称:Aerova(平均粒径(D50)17μm),除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。关于所获得的涂液,将以与实施例1相同的方法进行评价的结果示于表中。

[0385] (实施例7)

[0386] (1)气凝胶粒子A的制作

[0387] 作为含有二氧化硅粒子的原料,将PL-2L(Fuso Chemical Co.,Ltd.制造,产品名)100.0质量份、水80.0质量份、作为酸催化剂的乙酸0.5质量份、作为阳离子性表面活性剂的十六烷基三甲基溴化铵(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)1.0质量份及作为热水解性产物的尿素150.0质量份进行混合,将作为硅化合物的甲基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造,产品名:KBM-13)60.0质量份、二甲基二甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造:KMB-22)20.0质量份、两末端2官能烷氧基改性聚硅氧烷化合物(以下,称为“聚硅氧烷化合物A”)20.0质量份,使其在25℃下反应2小时而获得了溶胶。将所获得的溶胶在60℃下凝胶化之后,在60℃下熟化48小时,从而获得了湿润凝胶。

[0388] 另外,上述“聚硅氧烷化合物A”如下合成。首先,在具备搅拌机、温度计及蛇形冷凝管的1升的三口烧瓶中,将在两末端具有硅烷醇基的二甲基聚硅氧烷XC96-723(Momentive Performance Materials Japan LLC制造,产品名)100.0质量份、甲基三甲氧基硅烷181.3质量份及叔丁胺0.50质量份混合,并在30℃下反应了5小时。然后,将该反应液在1.3kPa的减压下,在140℃下加热2小时,通过去除挥发成分而获得了两末端2官能烷氧基改性聚硅氧烷化合物(聚硅氧烷化合物A)。

[0389] 然后,将所获得的湿润凝胶转移至塑料制瓶中,密闭之后,使用极限研磨机(AS ONE Corporation制造,MX-1000XTS),以27,000rpm粉碎10分钟,获得了粒子状的湿润凝胶。将所获得的粒子状湿润凝胶浸渍于甲醇2500.0质量份中,在25℃下经过24小时进行了清洗。将该清洗操作交换为新的甲醇并共计进行了3次。接着,将所清洗的粒子状湿润凝胶浸渍于作为低表面张力溶剂的庚烷2500.0质量份中,在25℃下经过24小时进行了溶剂置换。将该溶剂置换操作交换为新的庚烷并共计进行了3次。将清洗及溶剂置换的粒子状湿润凝胶在常压下,以40℃干燥96小时,然后在150℃下进一步干燥了2小时。最后,通过筛(TOKYO SCREEN CO.,LTD.制造,孔径45μm,线径32μm),获得了气凝胶粒子A。

[0390] (2)涂液的制造

[0391] 将气凝胶粒子变更为气凝胶粒子A,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂

液。关于所获得的涂液,将以与实施例1相同的方法进行评价的结果示于表2。

[0392] (比较例1)

[0393] 将乳剂变更为DIC Corporation制造,产品名称:BONCOAT DV759-EF(树脂的Tg:15℃),除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法进行了评价。将结果示于表3。

[0394] (比较例2)

[0395] 将乳剂变更为DIC Corporation制造,产品名称:Boncoat DV759-EF,用自转公转搅拌机(THINKY制造,产品名称:脱泡练太郎,型号:ARE-310)以1500rpm追加搅拌5分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法进行了评价。将结果示于表3。

[0396] (比较例3)

[0397] 将乳剂变更为DIC Corporation制造、产品名称:Boncoat DV759-EF,用自转公转搅拌机(THINKY制造,产品名称:脱泡练太郎,型号:ARE-310)以2000rpm追加搅拌5分钟,除此以外,以与实施例1相同的方式制造了涂液。对所获得的涂液,以与实施例1相同的方法进行了评价。将结果示于表3。

[0398] [表1]

[0399]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
涂液	凝聚体的平均直径(μm)	103	58	35	25
	氯化物离子的含量(质量ppm)	<1	<1	<1	<1
	硫酸根离子的含量(质量ppm)	<1	<1	<1	<1
复合材料	气凝胶粒子的含量(体积%)	85	85	85	85
	细孔容积(cm^3/g)	1.0	1.0	1.0	1.0
	热传导率(W/(m·K))	0.03	0.03	0.03	0.03
	开裂评价(23℃)	B	A	A	A
	开裂评价(10℃)	B	A	A	A
	耐腐蚀性	A	A	A	A
	耐候性	2级	2级	2级	2级
	耐弯曲性	A	A	A	A

[0400] [表2]

[0401]

		实施例5	实施例6	实施例7
涂液	凝聚体的平均直径（μm）	78	65	81
	氯化物离子的含量（质量ppm）	<1	<1	<1
	硫酸根离子的含量（质量ppm）	<1	<1	<1
复合材料	气凝胶粒子的含量（体积%）	77	85	85
	细孔容积（cm^3/g）	0.9	0.9	0.9
	热传导率（W/（m·K））	0.04	0.04	0.03
	开裂评价（23℃）	A	B	A
	开裂评价（10℃）	A	B	A
	耐腐蚀性	A	A	A
	耐候性	2级	2级	2级
	耐弯曲性	A	A	A

[0402] [表3]

[0403]

		比较例1	比较例2	比较例3
涂液	凝聚体的平均直径（μm）	83	12	10
	氯化物离子的含量（质量ppm）	51	51	51
	硫酸根离子的含量（质量ppm）	220	220	220
复合材料	气凝胶粒子的含量（体积%）	85	85	85
	细孔容积（cm^3/g）	1.0	0.1	0.1
	热传导率（W/（m·K））	0.03	0.04	0.04
	开裂评价（23℃）	A	C	C
	开裂评价（10℃）	C	C	C
	耐腐蚀性	C	C	C
	耐候性	4级	4级	4级
	耐弯曲性	B	B	B