

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-529797

(P2018-529797A)

(43) 公表日 平成30年10月11日(2018.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/00 (2006.01)	CO8G 18/00 O30	4C056
CO8G 18/76 (2006.01)	CO8G 18/76	4C063
CO7D 263/20 (2006.01)	CO7D 263/20	4J034
CO7D 251/34 (2006.01)	CO7D 251/34 D	
CO7D 413/14 (2006.01)	CO7D 413/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-504268 (P2018-504268)
 (86) (22) 出願日 平成28年6月20日 (2016.6.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年1月26日 (2018.1.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2016/064177
 (87) 国際公開番号 W02017/016755
 (87) 国際公開日 平成29年2月2日 (2017.2.2)
 (31) 優先権主張番号 15178682.9
 (32) 優先日 平成27年7月28日 (2015.7.28)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 391008825
 ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
 Henkel AG & Co. KGaA
 A
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
 Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イソシアネートおよび環状エーテルポリマーネットワークに基づく有機エアロゲル

(57) 【要約】

本発明は、2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られた有機エアロゲルに関する。本発明による有機エアロゲルは、良好な断熱特性および良好な機械的特性を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られた有機エアロゲル。

【請求項 2】

前記イソシアネート化合物および前記環状エーテル化合物を触媒の存在下で反応させる、請求項1に記載の有機エアロゲル。

【請求項 3】

前記イソシアネート化合物が2から6、好ましくは2から3の官能価を有する、請求項1または2に記載の有機エアロゲル。

10

【請求項 4】

前記環状エーテル化合物が2から6、好ましくは2から4の官能価を有する、請求項1から3のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

【請求項 5】

前記イソシアネート化合物が芳香族イソシアネート化合物または脂肪族イソシアネート化合物である、請求項1から4のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

【請求項 6】

前記環状エーテル化合物がエポキシ化合物またはオキサタン化合物である、請求項1から5のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

【請求項 7】

イソシアネート基に対するエポキシ基 / オキサタン基の比が18 : 1から1 : 15、好ましくは5 : 1から1 : 5である、請求項1から6のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

20

【請求項 8】

前記溶媒が極性溶媒、好ましくは極性非プロトン性溶媒である、請求項1から7のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

【請求項 9】

前記触媒が、アルキルアミン、芳香族アミン、イミダゾール誘導体、アザ化合物、グアニジン誘導体およびアミジンからなる群から選択される、請求項1から8のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

【請求項 10】

前記有機エアロゲルが、溶液の初期固形分に基づいて、3から30%、好ましくは5から20%の固形分を有する、請求項1から9のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

30

【請求項 11】

前記有機エアロゲルが、75mW / m²・K未満、好ましくは55mW / m²・K未満、より好ましくは50mW / m²・K未満、なおより好ましくは45mW / m²・K未満の熱伝導率を有する、請求項1から10のいずれか一項に記載の有機エアロゲル。

【請求項 12】

1) 環状エーテル化合物を溶媒に溶解させ、イソシアネート化合物を加え、混合する工程；

40

2) もし存在させるならば、触媒を加え、混合する工程；

3) 混合物を放置して、ゲルを形成させる工程；

4) 前記ゲルを溶媒で洗浄する工程；および

5) 前記ゲルを超臨界乾燥もしくは雰囲気乾燥によって乾燥する工程；

を含む、請求項1から11のいずれか一項に記載の有機エアロゲルを調製する方法。

【請求項 13】

室温から180 の温度を工程3において用途して、ゲルを形成させ、好ましくは、室温から150 の温度を用途する、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

請求項1から11のいずれか一項に記載の有機エアロゲルを含む、断熱材または音響材。

【請求項 15】

50

請求項1から11のいずれか一項に記載の有機エアロゲルの断熱材または音響材としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られた有機エアロゲルに関する。本発明による有機エアロゲルは、良好な断熱特性および良好な機械的特性を提供する。

【背景技術】

【0002】

エアロゲルは、通常、超臨界流体を備えた、細孔 - 充填溶媒をガスに交換することによって湿潤ゲルを乾燥することによって由来するナノ粒子の三次元低密度アセンブリである。これらの手段によって、蒸発による溶媒によってもたらされた毛管力は最小化され、大きな内部ポイドスペースを備えた構造が達成される。これらの材料の高い多孔度はそれらの非常に低い熱伝導率についての理由であり、そのため、エアロゲルを、断熱用途のための極端に魅力的な材料となる。

【0003】

市場における通常の断熱材と比較して、エアロゲルは、非常に低い熱伝導率を備えた軽量の材料である。従って、エアロゲルは、それらのナノ構造、およびガス相からの何らかの寄与の排除のため良好な断熱材であることで知られている。かくして、断熱層の厚みは、同様な断熱特性を得ながら低下させることができる。エアロゲルは、空気が充満されており、さらに、それらはエージングに付されないゆえに環境に優しい。

【0004】

断熱は、エネルギーを節約し、コストを低減化するのに、多くの異なる用途で重要である。そのような用途の例は、建築、運送および工業である。いくつかの用途では、熱移動を低下させるのに厚い断熱パネルを用いることが可能である。しかしながら、他の用途は、サイズの制限のためより薄い断熱パネル/層を必要とし得る。薄い断熱パネル/層では、材料の熱伝導率は、より厚い断熱パネル/層よりも、同一の断熱特性を得るのには極端に低くなければならない。加えて、いくつかの場合において、用途に依存して、高い機械的特性も要求され得る。

【0005】

既知のエアロゲルのほとんどは、主としてシリカに基づく無機エアロゲルである。それらの高い断熱特性に拘わらず、それらの脆性および貧弱な機械的特性のため遅い商品化が観察される。それらの低い機械的特性は、一般には、よく規定された狭い抗粒子ネックに帰される。この脆性は、種々の方法によって克服され得る。例えば、エアロゲルを有機ポリマーで架橋することによる、または予め形成された湿潤ゲルナノ構造の全内部多孔性表面への薄いコンフォーマルポリマーコーティングのポスト-ゲル化注型によるものである。

【0006】

他方、異なる有機エアロゲルも文献に記載されてきた。これらの材料は、一般には、多孔性材料を得るために実質的に乾燥されたゲルを生じさせるのに溶液中のモノマーを架橋することによって形成された異なる性質のポリマーネットワークに基づく。

【0007】

文献に記載された第一の有機エアロゲルは、熱分解によってカーボンエアロゲルを調製するのにも用いることができるフェノール - ホルムアルデヒド樹脂に基づくものであった。他の重要な有機エアロゲルは、多官能性イソシアネートを用いて調製される材料に基づくものである。これらのモノマーを用いて、(酸無水物との反応によって)ポリイミドエアロゲル、(カルボン酸との反応によって)ポリアミドエアロゲル、(ヒドロキシル化合物との反応によって)ポリウレタンエアロゲル、(アミノ化合物または触媒としての

10

20

30

40

50

水との反応によって)ポリカルボジイミドエアロゲルまたはポリ尿素エアロゲルを調製することができる。

【0008】

シリカ系エアロゲルなどの無機エアロゲルは、最も伝統的なタイプを表し、最良の断熱性能を示す。しかしながら、これらの材料は脆く、ほこりっぽく、容易に空気で運ばれ、従って、機械的応力に耐えることができない。そのため、時々、それらは有害材料として分類される。加えて、それらの脆さのため、それらは、機械的特性が要求されるいくつかの用途には適さない。

【0009】

他方、有機エアロゲルは頑強であって、機械的に安定しており、これは多くの用途では利点である。しかしながら、これらの材料のいくつかは欠点も有し得る。

10

【0010】

異なるポリマーネットワークが、有機エアロゲルの調製のために記載されてきた。レゾルシノール-ホルムアルデヒドネットワークに基づくエアロゲルは脆く、その硬化プロセスは長時間(5日まで)を要し、その結果、産業規模の生産で欠点を生じる。他方、イソシアネート基に基づく有機エアロゲルはより速い硬化プロセスを有し、それらの機械的特性は、イソシアネート部位との反応性官能基、ならびにモノマーおよび/またはオリゴマーの化学構造(すなわち、官能性の数、芳香族性または脂肪族性(aromatic or aliphatic nature)、立体障害等)に依存して修飾することができる。

【0011】

20

先行技術は、イソシアネート化学に基づく広く種々のエアロゲルを開示する。イソシアネート部位はポリウレタンエアロゲルを得るためにヒドロキシル化合物と反応させ;ポリ尿素エアロゲルを得るためにアミンまたは水と反応させ;ポリイミドエアロゲルを得るために酸無水物と反応させ;ポリアミドエアロゲルを得るためにカルボン酸と反応させてきた。これらの場合のほとんどにおいて、多官能性モノマーを用いて架橋度を増加させなければならず、その結果、通常、より高い機械的特性が得られる。ポリマーイソシアヌレートネットワークを形成するためのイソシアネート基の三量体化も記載されてきた。

【0012】

ポリウレタンおよびポリイソシアヌレートフォームなどのポリイソシアネート系硬質フォームは当該分野で知られており、例えば、冷蔵貯蔵デバイスの構築において断熱媒体として用いられている。これらのフォームは、一般には、発泡剤の存在下で調製される。硬質フォームの断熱特性は、気泡のサイズおよび気泡内容物(すなわち、フォームの調製で用いられる発泡剤)の熱伝導率を含めたいくつかの因子に依存する。ほとんどの通常の発泡剤はヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボンおよびシクロアルケンである。これらの発泡剤はクロロフルオロカーボンよりも許容されるが、それらは劣った断熱を提供する。

30

【0013】

イソシアネートおよびアミンに基づくポリ尿素エアロゲルは、それらの機械的安定性および/またはそれらの圧縮強度、ならびに熱伝導率のため全ての用途で満足すべきものではない。加えて、ゲル化時間はしばしば余りにも長い。さらに、先行技術は、イソシアネートおよびアミノ基の間の高い反応率の結果としての、この種の材料に関連する混合欠点の存在を述べている。これは、不均一かつ満足できない特性を有するエアロゲルに導く。

40

【0014】

オリゴマーイソシアネートおよび高分子量ポリオールとの反応によって得られたポリウレタンエアロゲルは入手可能性およびコストの点でいくつかの利点を有するが、エアロゲルの観点からは、それらはいくつかの不利を有する。文献に示唆された相対的溶解度の重要性を考慮すれば、試薬を超える生成物の全体的な増大した溶解度のため相-分離が遅延し、より大きなコロイド状粒子がもたらされる。その結果、表面-対-体積比は比較的低いと予想され、その結果、低い表面積材料が得られる。一般に、オリゴマー出発材料は、ナノ粒子の表面上において低い官能基密度を生じるはずであり、かくして、粒子間架橋も受

50

協されているはずであり、得られたエアロゲルは機械的に弱いと予想される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、機械的に頑強でありつつ、良好な断熱特性を提供する有機エアロゲルに対する要望が依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られた有機エアロゲルに関する。

10

【0017】

また、本発明は：1)環状エーテル化合物を溶媒に溶解させ、イソシアネート化合物を加え、混合する工程；2)もし存在させるならば、触媒を加え、混合する工程；3)混合物を放置して、ゲルを形成させる工程；4)該ゲルを溶媒で洗浄する工程；および5)該ゲルを超臨界もしくは雰囲気乾燥のいずれかによって乾燥する工程を含む、本発明による有機エアロゲルを調製する方法に関する。

【0018】

また、本発明は、本発明による有機エアロゲルを含む断熱材または音響材を含む。

【0019】

加えて、本発明は、本発明による有機エアロゲルの断熱材または音響材としての使用を含む。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下の節において、本発明をより詳細に記載する。かく記載された各態様は、明瞭に反対のことが指示されているのでなければ、いずれかの他の態様または複数の態様と組み合わせよう。特に、好ましいまたは有利であることが示されたいずれの特徴も、好ましいまたは有利であることが示されたいずれかの他の特徴または複数の特徴と組み合わせよう。

【0021】

本発明の文脈において、用いられる用語は、文脈がそうでないことを指示するものでなければ、以下の定義に従って解釈されるべきである。

30

【0022】

本明細書中で用いる場合、単数形「a」「an」（ある）および「the」（該）は、文脈が明瞭にそうでないことを指示するものでなければ、単数および複数の指示対象を共に含む。

【0023】

本明細書中で用いられる用語「comprising」（含んでいる）、「comprises」（含む）および「comprised of」（含んでなる）は、「including」（包含している）、「includes」（包含する）または「containing」（含有している）、「contains」（含有する）と同義であって、包括的であるか、または非限定的であって、追加の記載されていない部材、エレメントまたは方法工程を排除しない。

40

【0024】

数字の端の点の記載は、各範囲内に包摂される全ての数字および分数、ならびに記載された端の点を含む。

【0025】

全てのパーセント、部、割合および、従って、本明細書中で述べられた同様なものは、そうでないことが示されているのでなければ、重量に基づく。

【0026】

量、濃度または他の値またはパラメーターが、範囲、好ましい範囲、または好ましい上限の値および好ましい下限の値の形式で表される場合、いずれかの上限または好ましい値

50

をいずれかの下限または好ましい値と組み合わせることによって得られたいずれの範囲も、得られた範囲が明瞭に文脈上述べられているか否かを考慮することなく具体的に開示されていると理解されるべきである。

【0027】

本明細書中で引用された全ての文献は、ここに参照によりその全体を援用する。

【0028】

そうでないことが定義されているのでなければ、技術および科学用語を含めた該発明を開示するのに用いる全ての用語は、この発明が属する分野における当業者によって通常理解される意味を有する。さらなるガイドによって、用語の定義を、本発明の教示を良好に理解するために含める。

10

【0029】

本発明は、溶媒の存在下で、触媒の有りまたは無しにて、イソシアネートのモノマーおよび/またはオリゴマーと環状エーテル基との反応によって形成された新しいポリマーネットワークに基づく新規な有機エアロゲルの開発に関する。これらの基は、異なるメカニズムによって相互に反応して、高度に架橋されたポリマーネットワークを得ることができ、これは溶媒の存在下でゲル化する。超臨界または雰囲気条件における乾燥の後、数十から数百ナノメートルの範囲の細孔サイズを備えた軽量エアロゲルが得られる。非常に低い熱伝導率の値が、高い機械的特性と組み合わせで示され、これは、高度に多孔性の材料において得るのが最も困難な特性を表す。

【0030】

本発明は、2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られた有機エアロゲルに関する。

20

【0031】

用語「エアロゲル」とは、本明細書中においては、ガスがゲルの液体成分を置き換えた、ゲルに由来する合成多孔性低密度材料を意味する。それらの多孔度および密度のため、これらの材料は、一般には、低い熱伝導率を表す。

【0032】

用語「ゲル」は、本明細書中においては、定常状態にある場合には流動を呈しない、実質的に希薄な架橋系を有する固体ゼリー状の柔軟な材料である。

30

【0033】

本発明は、イソシアネート化合物および環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られた有機エアロゲルに関する。イソシアネートと環状エーテル基との反応は、環状エーテル樹脂の重合メカニズムのため、高い架橋度を備えたハイブリッドポリマーネットワークを調製することを可能とする。高い架橋度の結果、より低い架橋度を有する材料と比較して、より低い細孔サイズおよびより良好な機械的特性がもたらされる。これらの官能基の反応性を考慮すれば、得られるエアロゲルは異なる連結性を有してよい。

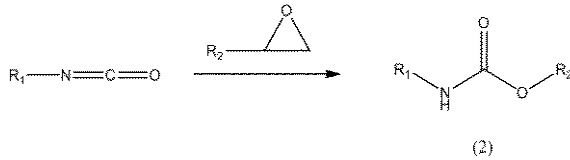
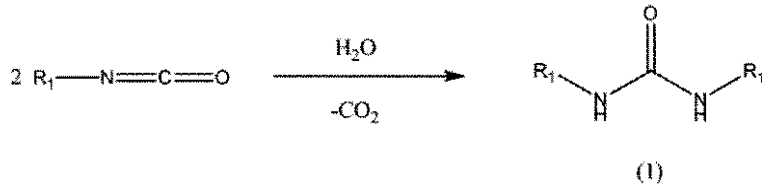
【0034】

イソシアネートおよびエポキシドの間の主反応をスキーム1において代表的な例として説明する。尿素(1)が、イソシアネートと水との反応において形成される。ウレタン(2)が、イソシアネートとエポキシド開環後におけるアルコキシドとの反応で得られる。イソシアネートの三量体化は、イソシアヌレート(3)の形成に導く。オキサゾリドン(4)が、高温におけるイソシアネートとエポキシとの反応から得られる。

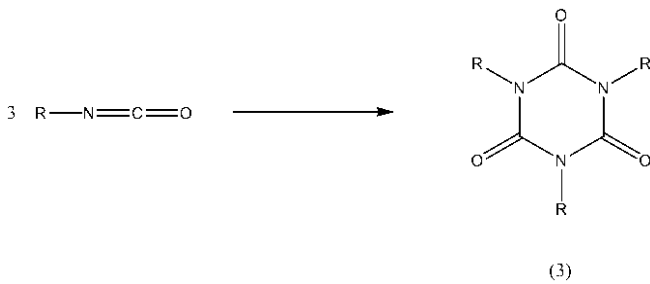
40

【0035】

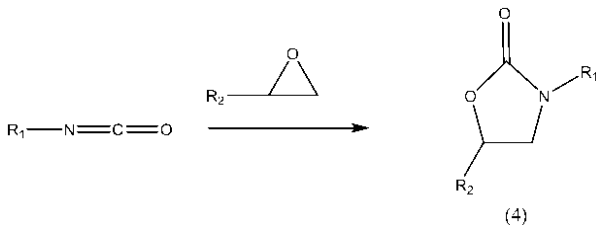
【化1】



10



20



30

スキーム1

【0036】

従って、得られたナノ多孔性ネットワークは、ポリウレタン(2)、ポリイソシアヌレート(3)およびポリオキサゾリドン(4)、ならびにより少ない程度であるがポリ尿素(1)を含み得る。本発明による有機エアロゲルは、あまり架橋されていないエアロゲルよりも高い架橋度、より低い細孔サイズおよびより良好な機械的特性を有する。

【0037】

1つの実施態様において、本発明による有機エアロゲルは、2以上の官能価を有するイソシアネートおよび2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒の存在下で反応させることによって得られる。

40

【0038】

もう1つの実施態様において、本発明による有機エアロゲルは、2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒および触媒の存在下で反応させることによって得られる。

【0039】

本発明で用いられる適切なイソシアネート化合物は、2以上の官能価を有する。好ましくは、該イソシアネート化合物は2から6の官能価、より好ましくは2から3の官能価を有する。用語「官能価」は、本明細書中においては、当該化合物におけるイソシアネート基の数を意味する。

【0040】

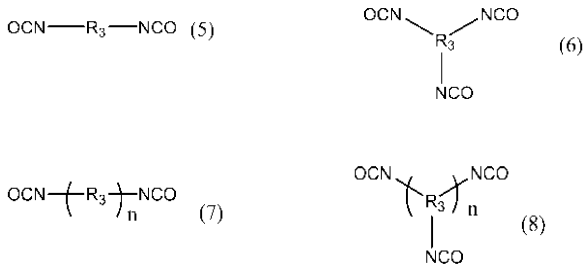
50

本発明で用いられる適切なイソシアネート化合物は、芳香族イソシアネート化合物または脂肪族イソシアネート化合物である。

【0041】

適切な脂肪族イソシアネート化合物(5)から(8)の例は：

【化2】



10

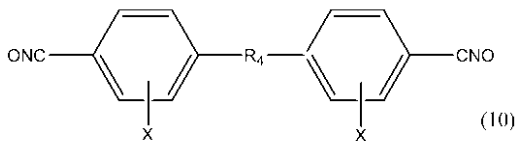
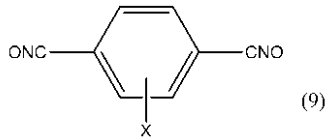
[式中、 R_3 は、単一結合のO、S、CO、 SO_2 、 $\text{O}_3\text{P}=\text{S}$ 、置換されたまたは置換されていないC1 - C30アルキル基、置換されたまたは置換されていないC3 - C30シクロアルキル基、置換されたまたは置換されていないアリール基、置換されたまたは置換されていないC7 - C30アルキルアリール基、置換されたまたは置換されていないC3 - C30ヘテロシクロアルキル基および置換されたまたは置換されていないC1 - C30ヘテロアルキル基およびそれらの組合せからなる群から選択され；および整数nは1から30である。]

である。

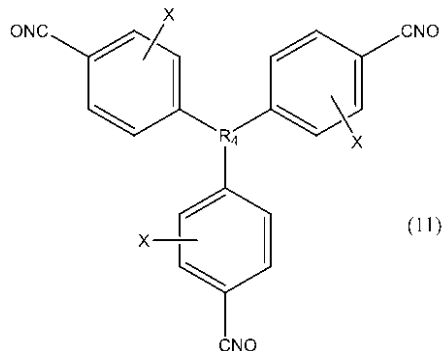
【0042】

本発明で用いる適切な芳香族イソシアネート化合物(9)から(12)の例は：

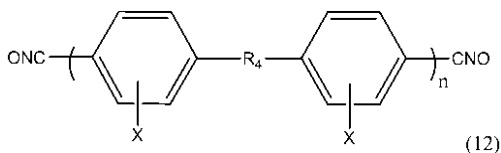
【化3】



30



40



[式中、Xは置換基、または異なる置換基を表し、独立して、2位、3位または4位において

50

それらの各フェニル環、およびそれらの各異性体に結合した、水素、ハロゲンおよび直鎖または分岐鎖C1 - C6アルキル基からなる群から選択され、R₄は単一結合のO、S、CO、SO₂、O₃P=S、置換されたまたは置換されていないC1 - C30アルキル基、置換されたまたは置換されていないC3 - C30シクロアルキル基、置換されたまたは置換されていないアリール基、置換されたまたは置換されていないC7 - C30アルキルアリール基、置換されたまたは置換されていないC3 - C30ヘテロシクロアルキル基および置換されたまたは置換されていないC1 - C30ヘテロアルキル基およびそれらの組合せからなる群から選択され；および整数nは1から30である。]

である。

【0043】

好ましくは、イソシアネート化合物は、1,3,5-トリス(6-イソシアナトヘキシル)-1,3,5-トリアジナン-2,4,6-トリオン、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、1-[ビス(4-イソシアナトフェニル)メチル]-4-イソシアナトベンゼン、2,4-ジイソシアナト-1-メチル-ベンゼン(TDI)、5-イソシアナト-1-(イソシアナトメチル)-1,3,3-トリメチル-シクロヘキサン(IPDI)、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、それらの異性体、それらのオリゴマーおよびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0044】

本発明で用いられる適切な商業的に入手可能なイソシアネートは、例えば、限定されるものではないが、全てBayerから入手可能であるDesmodur RE、Desmodur L75、Desmodur N 3300、Desmodur N3200、Desmodur HL、Desmodur ILおよびDesmodur RFE；SapiciからのPolurene KCおよびPolurene HRである。

【0045】

好ましくは、イソシアネート化合物は、(溶媒を含めた)反応混合物の全重量の0.5から25重量%、より好ましくは2から20重量%にて反応混合物中に存在させる。

【0046】

本発明で用いられる適切な環状エーテル化合物は、2以上の官能価を有する。好ましくは、該環状エーテル化合物は2から6、より好ましくは2から4の官能価を有する。用語「官能価」は、本明細書中においては、当該化合物における環状エーテル基の数を意味する。

【0047】

好ましくは、環状エーテル化合物は、(溶媒を含めた)反応混合物の全重量の0.5から25重量%、より好ましくは2から20重量%にて反応混合物中に存在させる。

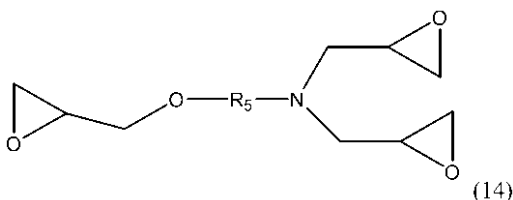
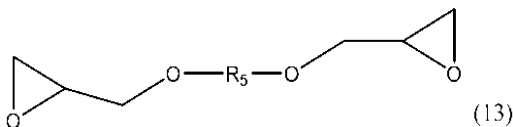
【0048】

好ましくは、本発明で用いられる環状エーテル化合物はエポキシ化合物またはオキサタン化合物である。

【0049】

本発明で用いられる適切なエポキシ化合物(13)から(19)の例は：

【化4】



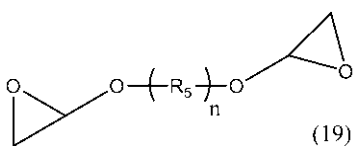
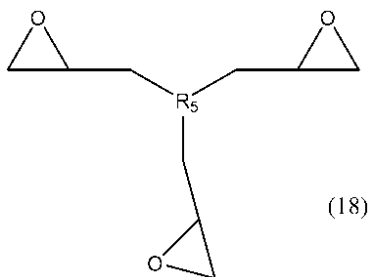
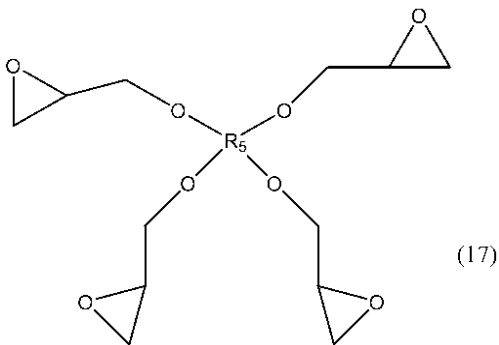
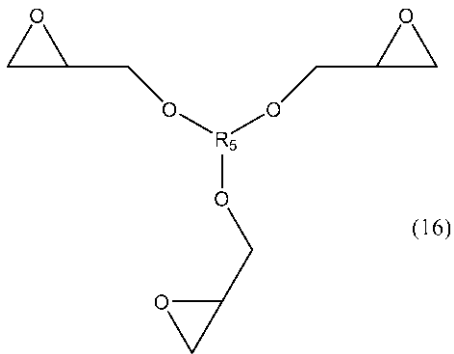
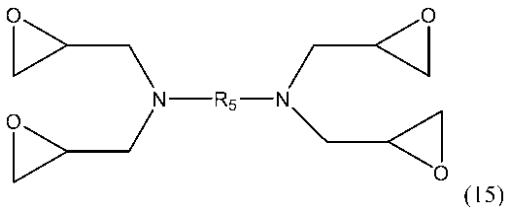
10

20

30

40

50



10

20

30

40

[式中、 R_5 は、置換されたまたは置換されていないC1 - C30アルキル基、置換されたまたは置換されていないC3 - C30シクロアルキル基、置換されたまたは置換されていないアリール基、置換されたまたは置換されていないC7 - C30アルキルアリール基、置換されたまたは置換されていないC3 - C30ヘテロシクロアルキル基および置換されたまたは置換されていないC1 - C30ヘテロアリール基からなる群から選択され；およびnは整数1から30である。]

である。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、エポキシ化合物は、N,N - ジグリシジル - 4 - グリシジルオキシアニリン

50

、フェノールノボラックエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンビスベンゼンアミンおよびその混合物からなる群から選択される。

【0051】

これらのエポキシ化合物は、熱伝導率および機械的特性の間の良好な妥協を提供するゆえに、好ましい。

【0052】

本発明で用いられる適切な商業的に入手可能なエポキシ化合物は、限定されるものではないが、CVC Thermoset resinsからの、1,4ブタンジオールジグリシジルエーテル(Erisys™ GE21)、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル(Erisys™ GE22)、エチレングリコールジグリシジルエーテル(Erisys™ EDGE)、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル(Erisys™ GE23)、1,6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル(Erisys™ GE25)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(Erisys™ GE30)、ポリグリセロール-3-ポリグリシジルエーテル(Erisys™ GE38)、ソルビトールグリシジルエーテル-脂肪族ポリ官能性エポキシ樹脂(Erisys™ GE60)、フェノールノボラックエポキシ樹脂(Epalloy™ 8220、8230、8240、8250、8280、8330、8350、8370)；Huntsmanからの1,1,2,2-テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル(Araldite(登録商標)XB-4399-3)、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンビスベンゼンアミン(Araldite(登録商標)MY720)、トリス-(ヒドロキシフェニル)メタン系エポキシ樹脂(Tactix(登録商標)742)、メタ-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル(Araldite(登録商標)MY0610、MY0600)、パラ-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル(Araldite(登録商標)MY0510、MY0500)、ビスフェノールA系エポキシ樹脂(Araldite(登録商標)GY6004、GY6005、GY9513、GY9580、GY9613、GY9615、GT6243、GT4248、GT6097、GT7072、Tactix(登録商標)123)およびフェノールノボラックエポキシ樹脂(Araldite EPN 1179、1180)；Dow ChemicalからのビスフェノールA系エポキシ樹脂(D.E.R.™ 317、330、331、332、337、362、383)およびポリプロピレングリコールエポキシ(D.E.R.™ 732、736)、フェノールノボラックエポキシ樹脂(D.E.N.™ 425、431、438、439、440)を含む。

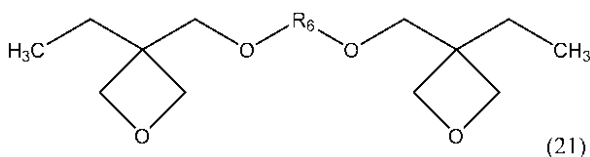
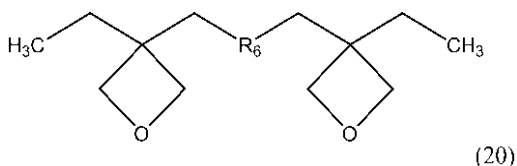
【0053】

好ましくは、エポキシ化合物は、(溶媒を含めた)反応混合物の全重量の0.5から25重量%、より好ましくは2から20重量%にて反応混合物に存在させる。

【0054】

本発明で用いられる適切なオキセタン化合物(20)から(24)の例は：

【化5】

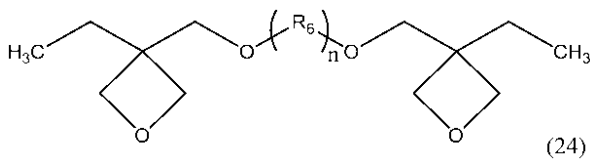
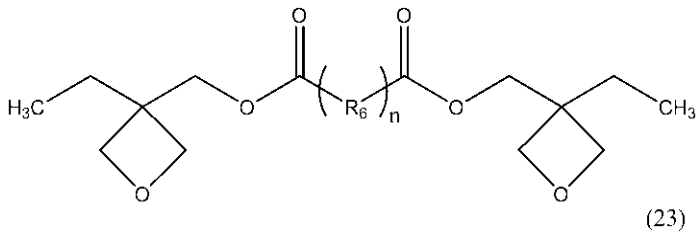
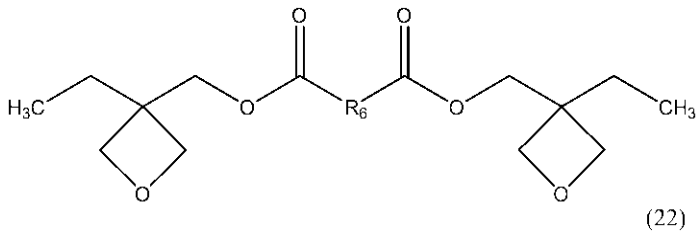


10

20

30

40



[式中、 R_6 は、置換されたまたは置換されていない $C1 - C30$ アルキル基、置換されたまたは置換されていない $C3 - C30$ シクロアルキル基、置換されたまたは置換されていないアリール基、置換されたまたは置換されていない $C7 - C30$ アルキルアリール基、置換されたまたは置換されていない $C3 - C30$ ヘテロシクロアルキル基および置換されたまたは置換されていない $C1 - C30$ ヘテロアルキル基からなる群から選択され；および n は整数1から30である。]

である。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、オキセタン化合物は、1, 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼンおよびビス [1 - エチル (3 - オキセタニル)] メチルエーテルからなる群から選択される。

【 0 0 5 6 】

これらのオキセタン化合物は熱伝導率および機械的特性の間の良好な妥協を提供するゆえに、それらは好ましい。

【 0 0 5 7 】

本発明で用いられる適切な商業的に入手可能なオキセタン化合物は、限定されるものではないが、Toagosei America INC. からの1, 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン (Eternacoll OXBP)、ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニル) メチル] テレフタレート (Eternacoll OXTP)、ビス [1 - エチル (3 - オキセタニル)] メチルエーテル (Aron OXT 221)、および1, 4 - ビス [(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン (Aron OXT 121) を含む。

【 0 0 5 8 】

好ましくは、オキセタン化合物は、(溶媒を含めた) 反応混合物の全重量の0.5から25重量%、より好ましくは2から20重量%にて反応混合物に存在させる。

【 0 0 5 9 】

本発明による有機エアロゲルは溶媒の存在下で得られる。本発明で用いられる適切な溶媒は極性溶媒、好ましくは極性非プロトン性溶媒である。

【 0 0 6 0 】

極性非プロトン性溶媒は、 H - 結合に供与することができる水素原子を有しないゆえに

10

20

30

40

50

、それらは好ましい。従って、求核付加反応に参加するアニオンは溶媒和ではなく、それらは反応することが阻害されない。

【0061】

本発明で用いられる適切な溶媒の例は、ジメチルアセタミド (DMAc)、ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF)、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン (MEK)、メチルイソブチルケトン (MIBK) およびそれらの混合物である。

【0062】

1つの高度に好ましい実施態様において、本発明による有機エアロゲルは、2以上の官能価を有するイソシアネート化合物および2以上の官能価を有する環状エーテル化合物を溶媒および触媒の存在下で反応させることによって得られる。

10

【0063】

本発明で用いられる適切な触媒は、アルキルアミン、芳香族アミン、イミダゾール誘導体、アザ化合物、グアニジン誘導体およびアミジンからなる群から選択される。

【0064】

適切な触媒は、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン (DMBA)、N,N-ジメチル-1-フェニルメタナミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、4,4'-メチレン-ビス(2-エチル-5-メチルイミダゾール)、3,4,6,7,8,9-ヘキサヒドロ-2H-ピリミド[1,2-a]ピリミジン、2,3,4,6,7,8,9,10-オクタヒドロピリミド[1,2-a]アゼピン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU)、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (TBD)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、キヌクリジンおよびそれらの混合物からなる群から選択され得る。

20

【0065】

好ましくは、該触媒は、ベンジルジメチルアミン (DMBA)、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (TBD)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリエチルアミンからなる群から選択される。

【0066】

前記した好ましい触媒は、より速いゲル化を提供し、それについてより低い温度しか必要としないゆえに、好ましい。

30

【0067】

触媒は、溶媒を含めた反応混合物の100部当たり0から10部 (phr)、好ましくは2.5から10phrだけ加える。

【0068】

2.5から10phrの範囲が好ましい。なぜならば、エアロゲルの性能は、7phr前後の触媒でプラトーに到達し、より高い触媒含有量はこの点を超えていずれの特性も改良しないからである。

【0069】

本発明による有機エアロゲルは、さらに、有機物、無機物、または有機および無機充填剤および繊維の組合せを含んでよい。

40

【0070】

高エポキシ含有量は低い熱伝導率を提供し；他方、高イソシアネート含有量はより良好な機械的特性を提供する。出願人は、驚くべきことに、エポキシ/オキシタン基のイソシアネート基に対する比が18:1から1:15である場合に低い熱伝導率および良好な機械的特性を提供することができることを見出した。好ましくは、本発明による有機エアロゲルは、18:1から1:15、より好ましくは5:1から1:5のイソシアネート基に対するエポキシ/オキシタン基の比を有する。

【0071】

50

本発明による有機エアロゲルは、溶液の初期固形分に基づいて3から30%、好ましくは5から20%の固形分を有する。

【0072】

5から20%の範囲の固形分が好ましい。なぜならば、それは、断熱特性および機械的特性の間の良好な妥協を提供するからである。高い固形分は高い機械的特性を提供する；しかしながら、高い固形分は貧弱な断熱特性を提供する。他方、低い固形分はより低い熱伝導率を提供するが、機械的特性は理想的ではない。

【0073】

本発明による有機エアロゲルは、75mW/m・K未満、55mW/m・K未満、より好ましくは50mW/m・K未満、なおより好ましくは45mW/m・K未満の熱伝導率を有する。ここに、熱伝導率は、以下に記載する試験方法に従って測定される。

10

【0074】

拡散率センサー方法

この方法において、熱伝導率は、拡散率センサーを用いることによって測定される。この方法において、熱源および測定センサーはデバイスの同じ側にある。該センサーは、材料を通してセンサーから拡散する熱を測定する。この方法は、実験室規模の試験に適している。

【0075】

定常状態条件系の方法

この方法において、熱伝導率は、定常状態条件系を用いることによって測定される。この方法において、試料を熱源およびヒートシンクの間に挟む。温度を一方側で上昇させ、材料を通して熱を流し、一旦温度が他方側で一定となれば、熱流束および温度差の双方が知られ、熱伝導率を測定することができる。

20

【0076】

本発明による有機エアロゲルの調製では、いくつかの態様が考慮されなければならない。官能価の化学量論的比、初期の固形分、(もし存在させるならば)触媒の量およびタイプ、溶媒のタイプ、ゲル化時間および温度は、材料の最終特性に影響する重要な因子である。特性の最良の組合せを有する材料を得るためのこの種のポリマーの合成の制御における困難は、イソシアネート-環状エーテル系ブレンドにおいて起こり得る多様な可能な反応の間の競合に存在する(スキーム1)。

30

【0077】

1つの実施態様において、本発明による有機エアロゲルは：

1) 環状エーテル化合物を溶媒に溶解させ、イソシアネート化合物を加え、混合する工程；

2) もし存在させるならば、触媒を加え、混合する工程；

3) 混合物を放置して、ゲルを形成させる工程；

4) 該ゲルを溶媒で洗浄する工程；および

5) 該ゲルを超臨界乾燥または雰囲気乾燥によって乾燥する工程；

を含む方法に従って調製される。

【0078】

反応混合物は、閉じた容器中で調製される。

40

【0079】

ゲル化工程(3)は、オープン中にて、予め設定された時間および温度で行われる。好ましくは、温度は工程3で用途され、より好ましくは、室温から180の温度がゲルを形成しつつ用途され、最も好ましくは、室温から150の温度が用途される。

【0080】

180よりも高い温度は、極端に高い沸点を持つ溶媒の使用を必要とするゆえに、室温から180の温度が好ましい。

【0081】

ゲル化時間は好ましくは1から24時間であり、好ましくは1から15時間であり、より好ま

50

しくは1から5時間である。

【0082】

洗浄時間は好ましくは18時間から72時間であり、好ましくは24時間から48時間である。

【0083】

工程3)の湿潤ゲルの溶媒は、ゲル化後に1回以上変化させる。洗浄工程は徐々に行い、もし必要であれば、乾燥プロセスのための好ましい溶媒まで行う。一旦湿潤ゲルが適切な溶媒中に留まれば、それを超臨界(CO₂)または雰囲気条件で乾燥し、最終のエアロゲル材料を得る。

【0084】

1つの実施態様において、洗浄工程は以下のように徐々に行う：1)DMAc/アセトン3:1;2)DMAc/アセトン1:1;3)DMAc/アセトン1:3;および4)アセトン。もう1つの実施態様において、全ての4回の洗浄工程はアセトンでなされる。一旦溶媒がアセトンによって完全に置き換えられれば、ゲルは超臨界(CO₂)または雰囲気条件で乾燥され、最終のエアロゲル材料が得られる。

【0085】

一旦その液相およびガス相が区別できなくなると、物質の超臨界状態に到達する。物質がこの相に入る圧力および温度は臨界点と呼ばれる。この相において、流体はガスの低い粘度を表し、液体のより高い密度を維持する。それはガスのように固体を通して流出することができ、液体のように材料を溶解させることができる。エアロゲルを考慮し、一旦湿潤ゲル細孔内部の液体が超臨界相に到達すれば、その分子は、毛管応力を生じさせる必要な表面張力を生じさせる十分な分子間力を保有しない。よって、溶媒は乾燥することができ、ゲルネットワークの収縮および可能性のある崩壊を最小化する。

【0086】

超臨界条件における乾燥プロセスは、ゲル中の溶媒をCO₂またはそれらの超臨界状態における他の適切な溶媒と交換することによって行われる。このため、ナノメーター細孔において蒸発の間に溶媒による毛管力は最小化され、ゲル体の収縮を低下させることができる。

【0087】

別法として、湿潤ゲルは雰囲気条件において乾燥することができ、そこでは、溶媒は室温にて蒸発する。しかしながら、液体が細孔から蒸発するにつれ、それは、界面エネルギーの間の差のためゲルに戻ろうとするメニスカスを生じさせることができる。これはゲル上に毛管応力を生じさせ得るのであり、これは収縮によって応答する。もしこれらの力が十分により高いならば、それらは全構造の崩壊または割れにさえつながり得る。しかしながら、この現象を最小化する異なる可能性がある。1つの実践的な解決は、液体および細孔の間の界面エネルギーを最小化するための低い表面張力を備えた溶媒の使用を含む。あいにくと、全ての溶媒がゲル化に至るものではなく、これは、いくつかの場合が、ゲル形成に必要とされる第一のものと乾燥プロセスに最も適切な第二のものとの間の溶媒の交換を必要とするであろうことを意味する。雰囲気乾燥のための慣用的な溶媒としてヘキサンが通常用いられる。というのは、その表面張力は慣用的な溶媒の中で最低のもの1つだからである。

【0088】

本発明による有機エアロゲルは、有機、無機または双方の化合物に基づいてよい適切な繊維または充填剤組成物(天然または合成のいずれか)によって補強することができる。

【0089】

1つの実施態様は、本発明による有機エアロゲルを含む断熱材または音響材を含む。

【0090】

また、本発明は、本発明による有機エアロゲルの、断熱材または音響材としての使用を含む。

【0091】

本発明による有機エアロゲルは、現在使用されているフォームパネルおよび他のフォー

10

20

30

40

50

ム製品を置き換える航空機、宇宙船、パイプライン、タンカーおよび海事船舶などの種々の用途において、自動車バッテリーハウジングにおいて、およびボンネットライナー、ランプ下で、タンクおよびボックスを含めた冷凍包装技術、ジャケットおよび履物ならびにテントにおいて断熱のために用いることができる。

【0092】

本発明による有機エアロゲルは、それらの軽量性、強度、所望の形状に形成される能力および優れた断熱特性のため建築材料において用いることもできる。

【0093】

本発明による有機エアロゲルは寒剤の貯蔵のために用いることができる。

【0094】

本発明による有機エアロゲルは、それらの高い油吸収速度のため、石油流出浄化のための吸着剤として用いることもできる。

【0095】

本発明による有機エアロゲルは、ショック吸収媒体として安全および保護機器で用いることもできる。

【実施例】

【0096】

実施例1

イソシアネート/エポキシエアロゲルは、Bayerからのモノマーであるメチリジントリ-p-フェニレントリイソシアネート(Desmodur RE)、およびHuntsmanからのN,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン(Araldite MY0510)から調製した。

【0097】

1.02g(3.68ミリモル)のAraldite MY0510を、300rpmで攪拌しつつ、15.06mlのN,N-ジメチルアセタミド(DMAc)と共に容器に入れた。得られたスラリーを、室温(20)にて、300rpmにおいて5分間攪拌した。引き続いて、Desmodur REを、該エポキシに対して当量比1:1で加えた。それを行うために、300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、4.94ml(3.68ミリモル)のDesmodur RE溶液を加えた。引き続いて、300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、0.62ml(4.16ミリモル)のN,N-ジメチルベンジルアミン(DMBA)を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて80で180分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

【0098】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続を24時間とし、溶媒を各工程についてのゲルの体積の3倍にて用いた。

【0099】

引き続いて、超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られた材料を乾燥した。

【0100】

熱伝導率は、明細書に記載された試験方法に従って熱拡散率センサーで測定した。

【0101】

圧縮ヤング率は、Instron 3366(ASTM D1621)で測定した。

【0102】

実施例で用いた基準ポリウレタンエアロゲルは、US20140147607 A1、20頁、段落[0162]における記載に従って社内で製造した。

【0103】

結果を表1にまとめる。

【0104】

10

20

30

40

【表 1】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	初期固形分 (wt%)	熱伝導率 (mW/m・K)	圧縮ヤング率 (MPa)
US20140147607 A1、20頁、[0162] に従って調製された基準エアロゲル	0.159	10	41	0.57
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.204	10	41	6.48

【0105】

10

本発明によるイソシアネート/エポキシエアロゲルは、文献に記載されたいくつかのエアロゲルと比較してより良好な機械的特性を有する。

【0106】

実施例2

イソシアネート/エポキシエアロゲルは、Bayerからのモノマーであるメチリジントリ-p-フェニレントリイソシアネート(Desmodur RE)およびSigma-Aldrichからのポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル(PEG-DGE)から調製した。

【0107】

4.77g(9.54ミリモル)のPEG-DGEを、300rpmで攪拌しつつ、51.46mlのN,N-ジメチルアセタミド(DMAc)と共に容器に入れた。得られたスラリーを、室温(20)にて、300rpmにおいて5分間攪拌した。引き続き、Desmodur REを当量比1:1で加えた。それを行うために、300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、8.53ml(6.27ミリモル)のDesmodur RE溶液を加えた。引き続き、300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、1.06ml(7.14ミリモル)のN,N-ジメチルベンジルアミン(DMBA)を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて80 で180分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

20

【0108】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続を24時間とし、溶媒を各工程についてのゲルの体積の3倍で用いた。

30

【0109】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、材料を乾燥した。

【0110】

圧縮ヤング率は、Instron 3366(ASTM D1621)で測定した。

【0111】

結果を表2にまとめる。

【0112】

【表 2】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	初期固形分 (wt%)	熱伝導率 (mW/m・K)	圧縮ヤング率 (MPa)
US20140147607 A1、20頁、[0162] に従って調製された基準エアロゲル	0.159	10	41	0.57
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.180	10	38	2.66

40

【0113】

本発明によるイソシアネート/エポキシエアロゲルは、文献に記載されたエアロゲルと比較してより良好な熱伝導率を有する。

【0114】

50

実施例3

イソシアネート/エポキシエアロゲルは、Bayerからのモノマーであるメチリジントリ-p-フェニレントリイソシアネート(Desmodur RE)、およびCVC Thermoset resinsからのErisys GE60から調製した。

【0115】

4.83g(4.83ミリモル)のErisys GE60を、300rpmで撹拌しつつ、52mlのN,N-ジメチルアセタミド(DMAc)と共に容器に入れた。得られたスラリーを、室温(20℃)にて、300rpmで5分間撹拌した。引き続き、Desmodur REを1:1.5のイソシアネート/エポキシ当量比で加えた。それを行うために、300rpmにおいて撹拌を継続しつつ、8.33ml(6.21ミリモル)のDesmodur RE溶液を加えた。引き続き、1.03ml(6.94ミリモル)のN,N-ジメチルベンジルアミン(DMBA)を加え、撹拌を300rpmにて継続した。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて80℃で180分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

10

【0116】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続を24時間とし、溶媒を各工程についてのゲルの体積の3倍で用いた。

【0117】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られた材料を乾燥した。

【0118】

結果を表3にまとめる。

20

【0119】

【表3】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	初期固形分 (wt%)	イソシアネート/ エポキシ比	熱伝導率* (mW/m·K)	圧縮ヤング 率** (MPa)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.435	10	1/3	49	10.50

30

【0120】

実施例4

イソシアネート/エポキシエアロゲルは、Bayer Corporationからのモノマーであるメチリジントリ-p-フェニレントリイソシアネート(Desmodur RE)、およびSigma-Aldrichからのポリ(エチレングリコール)ジグリシジルエーテル(PEG-DGE)から調製した。

【0121】

2.88g(5.76ミリモル)のPEG-DGEを、300rpmにおいて撹拌しつつ、44mlのN,N-ジメチルアセタミド(DMAc)と共に容器に入れた。得られたスラリーを、室温(20℃)において、300rpmで5分間撹拌した。引き続き、Desmodur REを3:1イソシアネート/エポキシ当量比で加えた。それを行うために、300rpmにおいて撹拌を継続しつつ、15.45ml(11.52ミリモル)のDesmodur RE溶液を加えた。引き続き、300rpmで撹拌を継続しつつ、1.38ml(9.9ミリモル)のトリエチルアミン(Et₃N)を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて120℃で60分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

40

【0122】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続を24時間とし、溶媒を各工程についてのゲルの体積の3倍で用いた。

【0123】

実施例5

50

4.93g (17.8ミリモル) のAraldite MY0510を、300rpmにおいて攪拌しつつ、52mlのN,N-ジメチルアセタミド (DMAc) と共に容器に入れた。得られたスラリーを、室温 (20) において、300rpmで5分間攪拌した。引き続いて、Desmodur REを1:3のイソシアネート/エポキシ当量比で加えた。300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、7.95ml (5.91ミリモル) のDesmodur RE溶液を加えた。引き続いて、300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、0.99ml (6.67ミリモル) のN,N-ジメチルベンジルアミン (DMBA) を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて150 で60分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

【0124】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続を24時間とし、溶媒を各工程におけるゲルの体積の3倍で用いた。

【0125】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、材料を乾燥した。

【0126】

熱伝導率は、前記にて明細書中に記載された方法に従って熱拡散率センサーで測定した。

【0127】

線収縮は、以下の式：

【数1】

$$\text{線収縮 (\%)} = \frac{\text{初期長さ} - \text{最終長さ}}{\text{初期長さ}} * 100$$

によって計算した、一次元の減少と定義することができる。

【0128】

結果を表4にまとめる。

【0129】

【表4】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率* (mW/m・K)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.157	3	37

【0130】

Desmodur REおよびAraldite MY0510で調製したエアロゲルのFTIRスペクトルは、オキサゾリドン環の形成のため、1750cm⁻¹においてバンドを示した。ウレタン (1700cm⁻¹) もイソシアネート環 (1680cm⁻¹) もその温度で形成されなかった。FTIRスペクトルは、ATR Golden Gateアクセサリを備えたBrukerからのFTIR Tensor 27分光光度計を用いて得られた。

【0131】

実施例6

4.77g (9.54ミリモル) のPEG-DGEを、300rpmで攪拌しつつ、51.46mlのN,N-ジメチルアセタミド (DMAc) と共に容器に入れた。得られたスラリーを、室温 (20) にて、300rpmで5分間攪拌した。引き続いて、Desmodur REを当量比1:1で加えた。それを行うために、300rpmにおいて攪拌を継続しつつ、8.53ml (6.27ミリモル) のDesmodur RE溶液を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて80 で180分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

【0132】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセ

10

20

30

40

50

トンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続は24時間とし、溶媒は各工程についてのゲルの体積の3倍で用いた。

【0133】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、材料を乾燥した。

【0134】

結果を表5にまとめる。

【0135】

【表5】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率* (mW/m・K)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.102	45	78

10

【0136】

実施例7

1.20g (3.3ミリモル)のAronオキセタンOXTPを、室温(20)にて、15.36mlのN,N-ジメチルアセタミド(DMAc)に溶解させ、1g(2.2ミリモル)のDesmodur REを3:2のイソシアネート/オキセタン当量比で加えた。引き続き、300rpmにおいて攪拌しつつ、0.12ml(0.79ミリモル)のN,N-ジメチルベンジルアミン(DMBA)を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物をシールされた型に注ぎ、オープン中にて80 で30分間加熱した。白色のゲルが得られた。

20

【0137】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄し、各工程の持続は24時間とし、溶媒を各工程についてのゲルの体積の3倍で用いた。

【0138】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、材料を乾燥した。

【0139】

結果を表6にまとめる。

30

【0140】

【表6】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率* (mW/m・K)
イソシアネート/ オキセタンエアロゲル	0.120	18	39

【0141】

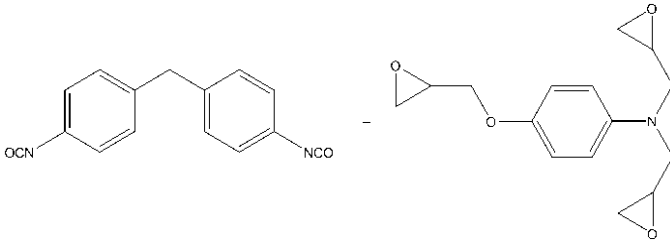
実施例8

イソシアネート/エポキシエアロゲルは(Sigma-Aldrichからの)モノマーである4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、および(Huntsmanからの)N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、Araldite MY0510から調製した。

40

【0142】

【化6】



【0143】

1.29g (4.65ミリモル)のAraldite MY0510を、300rpmにおいて攪拌しつつ、25mLのN,N-ジメチルアセタミド (DMAc) と共に容器に加えた。得られたスラリーを、室温 (20) にて、300rpmで5分間攪拌した。引き続いて、MDIを1:1のイソシアネート/エポキシ比で加え、300rpmにおける攪拌を継続しつつ、1.59g (6.36ミリモル)のMDIを加えた。引き続いて、300rpmにおいて攪拌しつつ、0.58mL (3.91ミリモル)のN,N-ジメチルベンジルアミン (DMBA) を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物を引き続いてシールされた型に注ぎ、オープン内部で80 にて180分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

10

【0144】

得られたゲルを、アセトン1:3DMAc、アセトン1:1DMAc、アセトン3:1DMAcおよびアセトンの混合液で段階的に洗浄した。各洗浄サイクルは24時間とし、溶媒中のゲルの体積の3倍を各洗浄サイクルで用いた。

20

【0145】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られたゲルを乾燥した。

【0146】

結果を表7にまとめる。

【0147】

【表7】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.517	37

30

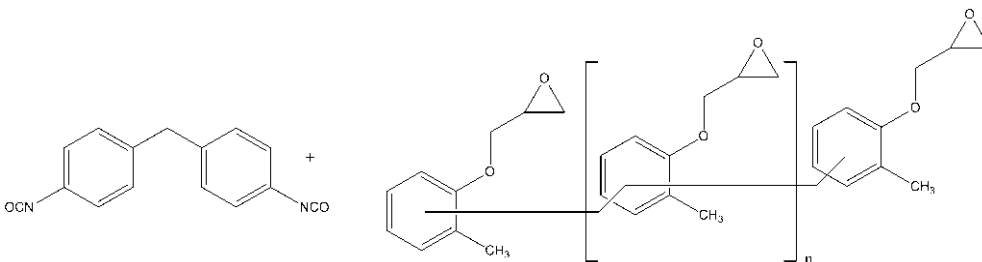
【0148】

実施例8

イソシアネート/エポキシエアロゲルは、共にSigma-Aldrichからの4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) およびポリ [(o-クレジルグリシジルエーテル) - コ - ホルムアルデヒド] Mn ~ 1050から調製した。

【0149】

【化7】



40

【0150】

1.84g (1.75ミリモル)のポリ [(o-クレジルグリシジルエーテル) - コ - ホルムアルデヒド] を、300rpmにおいて攪拌しつつ、25mLのN,N-ジメチルアセタミド (DMAc) と共

50

に容器に加えた。得られたスラリーを、室温（20℃）にて、300rpmで5分間攪拌した。引き続き、300rpmにおける攪拌を継続しつつ、MDIを1：1のイソシアネート／エポキシ比で加え、1.03g（4.12ミリモル）のMDIを加えた。引き続き、300rpmにおいて攪拌しつつ、0.57mL（3.84ミリモル）のN,N-ジメチルベンジルアミン（DMBA）を加えた。溶液の最終固形分はほぼ10wt%であった。反応混合物を引き続きシールされた型に注ぎ、オープンの内部で80℃にて180分間加熱した。茶色のゲルが得られた。

【0151】

得られたゲルを、アセトン1：3DMAc、アセトン1：1DMAc、アセトン3：1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄した。各洗浄サイクルは24時間とし、溶媒中のゲルの体積の3倍を各洗浄サイクルで用いた。

【0152】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られたゲルを乾燥した。

【0153】

結果を表8にまとめる。

【0154】

【表8】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.914	40

【0155】

実施例9

イソシアネート／エポキシエアロゲルは、SapiciからのモノマーであるPolurene KCおよびSigma-AldrichからのビスフェノールAジグリシジルエーテルから調製した。

【0156】

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（2.47g、7.3ミリモル）を20mLのN,N-ジメチルアセタミド（DMAc）に溶解させ、Polurene KCを加えた（6.65g、酢酸ブチル中に3.33gの純粋なKCを含有、2.1ミリモル）。第二の溶液を調製し、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン（0.057g、0.04ミリモル）を1.58mLのDMAcに溶解させた。双方の溶液を混合し、シールされた型に注ぎ、室温にて2時間放置した。溶液の最終固形分はほぼ20wt%であって、当量比は1：1であった。

【0157】

得られたゲルを、アセトン1：3DMAc、アセトン1：1DMAc、アセトン3：1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄した。各洗浄サイクルは24時間とし、溶媒中のゲルの体積の3倍を各洗浄サイクルで用いた。

【0158】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られたゲルを乾燥した。

【0159】

熱伝導率は、明細書に記載された試験方法に従って熱拡散率センサーで測定した。圧縮ヤング率はInstron 3366（ASTM D1621）で測定した。結果を表9にまとめる。

【0160】

【表9】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率 (mW/m・K)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.497	34	54

10

20

30

40

50

【 0 1 6 1 】

実施例10

イソシアネート / エポキシエアロゲルは、SapiciからのモノマーであるPolurene KCおよびSigma-Aldrichからのポリ [(o - クレジルグリシジルエーテル) - コ - ホルムアルデヒド] から調製した (官能価6および4.8) 。

【 0 1 6 2 】

ポリ [(o - クレジルグリシジルエーテル) - コ - ホルムアルデヒド] (2.70g、2.5ミリモル) の第一の溶液を20mLのN, N - ジメチルアセタミド (DMAc) に溶解させ、引き続いて、Polurene KCを加えた (6.30g、酢酸ブチル中に3.15gの純粋なKCを含有、2.0ミリモル) 。第二の溶液は、1, 5, 7 - トリアザピシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン (0.058g、0.04ミリモル) を1.60mLのDMAcに溶解させることによって調製した。双方の溶液を混合し、シールされた型に注ぎ、室温にて2時間放置した。溶液の最終固形分はほぼ20wt % であって、当量比は1 : 1であった。

10

【 0 1 6 3 】

得られたゲルを、アセトン1 : 3DMAc、アセトン1 : 1DMAc、アセトン3 : 1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄した。各洗浄サイクルは24時間とし、溶媒中のゲルの体積の3倍を各洗浄サイクルで用いた。

【 0 1 6 4 】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られたゲルを乾燥した。

【 0 1 6 5 】

熱伝導率は、明細書に記載された試験方法に従って熱拡散率センサーで測定した。圧縮ヤング率は、Instron 3366 (ASTM D1621) で測定した。結果を表10にまとめる。

20

【 0 1 6 6 】

【 表 1 0 】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率 (mW/m・K)
イソシアネート/ エポキシエアロゲル	0.474	29	62

30

【 0 1 6 7 】

実施例11

イソシアネート / オキシタンエアロゲルは、SapiciからのモノマーであるPolurene KCおよびToagosei America INC. からの4, 4' - ビス [(3 - エチル - 3 - オキシタニル) メトキシメチル] ピフェニル (OXBP) から調製した。

【 0 1 6 8 】

OXBP (1.70g、4.1ミリモル) の第一の溶液を10mLのN, N - ジメチルアセタミド (DMAc) に溶解させ、Polurene KCを加えた (4.35g、酢酸ブチル中の2.18gの純粋なKCを含有、1.4ミリモル) 。第二の溶液を調製し、1, 5, 7 - トリアザピシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン (0.038g、0.03ミリモル) を4.18mLのDMAcに溶解させた。双方の溶液を混合し、シールされた型に注ぎ、室温にて5時間放置した。溶液の最終固形分はほぼ20wt % であった。

40

【 0 1 6 9 】

得られたゲルを、アセトン1 : 3DMAc、アセトン1 : 1DMAc、アセトン3 : 1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄した。各洗浄サイクルは24時間とし、溶媒中のゲルの体積の3倍を各洗浄サイクルで用いた。

【 0 1 7 0 】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られたゲルを乾燥した。

【 0 1 7 1 】

熱伝導率は、明細書に記載された試験方法に従って熱拡散率センサーで測定した。圧縮ヤング率は、Instron 3366 (ASTM D1621) で測定した。結果を表11にまとめる。

50

【 0 1 7 2 】

【表 1 1】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率 (mW/m・K)	ヤング率 (MPa)
イソシアネート/ オキシタンエアロゲル	0.490	35	73	64

【 0 1 7 3 】

実施例 12

イソシアネート / オキシタンエアロゲルは、SapiciからのモノマーであるPolurene HR およびToagosei America INCからのビス [1 - エチル (3 - オキシタニル)] メチルエーテル (OXT-221) から調製した。

【 0 1 7 4 】

OXT - 221 (1.13g、5.3ミリモル) の第一の溶液を10mLのN , N - ジメチルアセタミド (DM Ac) に溶解させ、Polurene HRを加えた (5.55g、酢酸ブチル中に2.77gの純粋なHRを含有、2.7ミリモル) 。第二の溶液は、1 , 5 , 7 - トリアザピシクロ [4.4.0] デカ - 5 - エン (0.039g、0.03ミリモル) を3.64mLのDMAcに溶解させることによって調製した。双方の溶液を混合し、シールされた型に注ぎ、室温に24時間放置した。溶液の最終固形分はほぼ20wt %であった。

【 0 1 7 5 】

得られたゲルは、アセトン1 : 3DMAc、アセトン1 : 1DMAc、アセトン3 : 1DMAcおよびアセトンの混合液中で段階的に洗浄した。各洗浄サイクルは24時間とし、溶媒中のゲルの体積の3倍を各洗浄サイクルで用いた。

【 0 1 7 6 】

超臨界二酸化炭素での超臨界乾燥によって、得られたゲルを乾燥した。

【 0 1 7 7 】

熱伝導率は、明細書に記載された試験方法に従って熱拡散率センサーで測定した。圧縮ヤング率は、Instron 3366 (ASTM D1621) で測定した。結果を表12にまとめる。

【 0 1 7 8 】

【表 1 2】

エアロゲル	密度 (g/cm ³)	線収縮 (%)	熱伝導率 (mW/m・K)	ヤング率 (MPa)
イソシアネート/ オキシタンエアロゲル	0.488	33	68	43

【 0 1 7 9 】

本発明によるイソシアネート / エポキシエアロゲルは、0.1から0.3g / cm³の範囲の密度および0.2MPaから64MPaまでの圧縮弾性率を示す。エアロゲルの熱伝導率は拡散率方法の手段によって測定することができ、33から73mW / m・Kの範囲の熱伝導率を示す。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/064177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/76 C08G18/00 C08G18/32 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/44028 A1 (ICI PLC [GB]) 8 October 1998 (1998-10-08) pages 1-3,7,8	1-15
X	----- US 2010/160472 A1 (LEE JE KYUN [US] ET AL) 24 June 2010 (2010-06-24) paragraphs [0009] - [0012], [0040]; claims	1,12,14, 15
A	----- US 2014/147607 A1 (LEVENTIS NICHOLAS [US] ET AL) 29 May 2014 (2014-05-29) cited in the application examples -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
10 August 2016	19/08/2016	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vaccaro, Eleonora	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/064177

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9844028	A1	08-10-1998	EP 0971976 A1 WO 9844028 A1	19-01-2000 08-10-1998
US 2010160472	A1	24-06-2010	NONE	
US 2014147607	A1	29-05-2014	US 2014147607 A1 US 2015267026 A1	29-05-2014 24-09-2015

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 C 0 7 D 263/24 (2006.01) C 0 7 D 263/24

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(71) 出願人 514056229
 ヘンケル アイピー アンド ホールディング ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハ
 フツング
 ドイツ連邦共和国 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 6 7

(74) 代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子

(74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

(72) 発明者 ミケル・ロンバ・ウゲット
 スペイン 5 0 0 1 7 サラゴサ、カリェ・ミゲル・ラボルダタ 3 7 番、キント・デ

(72) 発明者 ホアン・ガルドウニョ・ペレス
 スペイン 0 8 0 4 1 バルセロナ、ランブラ・デ・ボラルト 8 5 番、プリメロ・セクスト

(72) 発明者 エリサベト・トレス・カノ
 スペイン 0 8 0 2 2 バルセロナ、パセイグ・サン・ジェルバジ 8 7 番、プリメロ・クアルタ

(72) 発明者 ファウアド・サルヒ
 スペイン 0 8 1 9 5 バルセロナ、サント・クガ・ダル・バリエス、カレル・ダルジェンティナ 2 3
 番

(72) 発明者 セルジ・バッサガナス・トゥロン
 スペイン 1 7 8 0 0 ジローナ、オロト、カレル・イグナシ・ルピオ 8 番

(72) 発明者 アスタ・サカリテ
 スペイン 4 3 1 3 0 タラゴナ、アレキテクテ・フホル・プロケ 8 番、エスカレラ 5、キント・セグ
 ンダ

F ターム (参考) 4C056 AA01 AB01 AC02 AD01 AE02 AF01 BA08 BA11 BB04 BC06
 4C063 AA05 BB06 CC52 DD43 EE10
 4J034 AA10 DK05 DK08 HA01 HA07 HA08 HC12 HC52 HC64 HC65
 HC67 HC71 JA14 KA01 KB02 KD12 KE02 QC10 RA12 RA19