

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7196852号
(P7196852)

(45)発行日 令和4年12月27日(2022.12.27)

(24)登録日 令和4年12月19日(2022.12.19)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 101/00 (2006.01)	C 0 9 D 101/00
C 0 9 D 133/00 (2006.01)	C 0 9 D 133/00
C 0 9 D 163/00 (2006.01)	C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 5/00 (2006.01)	C 0 9 D 5/00 Z
請求項の数 11 (全30頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-546522(P2019-546522)	(73)特許権者	000004455 昭和電工マテリアルズ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(86)(22)出願日	平成30年4月16日(2018.4.16)	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/015700	(74)代理人	100128381 弁理士 清水 義憲
(87)国際公開番号	WO2019/069492	(74)代理人	100169454 弁理士 平野 裕之
(87)国際公開日	平成31年4月11日(2019.4.11)	(72)発明者	小暮 海斗 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
審査請求日	令和3年3月16日(2021.3.16)	(72)発明者	牧野 竜也 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
(31)優先権主張番号	PCT/JP2017/036163		
(32)優先日	平成29年10月4日(2017.10.4)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 塗液、塗膜の製造方法及び塗膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エアロゲル粒子と、
液状媒体と、
第一のバインダ樹脂と、
前記液状媒体に対する溶解度が前記第一のバインダ樹脂より低い第二のバインダ樹脂と、
を含み、
前記第二のバインダ樹脂の含有量が、前記第一のバインダ樹脂の含有量より多く、
前記第一のバインダ樹脂及び前記第二のバインダ樹脂の合計含有量が、前記エアロゲル粒子100質量部に対して150質量部以下である、塗液。

【請求項2】

前記液状媒体が、水を含む水系溶媒である、請求項1に記載の塗液。

【請求項3】

前記第一のバインダ樹脂及び前記第二のバインダ樹脂の合計含有量が、前記エアロゲル粒子100質量部に対して5質量部以上である、請求項1又は2に記載の塗液。

【請求項4】

前記第一のバインダ樹脂がセルロース系樹脂である、請求項1～3のいずれか一項に記載の塗液。

【請求項5】

前記第二のバインダ樹脂が、熱可塑性樹脂である、請求項1～4のいずれか一項に記載

の塗液。

【請求項 6】

前記第二のバインダ樹脂が、アクリル樹脂である、請求項 5 に記載の塗液。

【請求項 7】

前記第二のバインダ樹脂が、熱硬化性樹脂であり、

前記塗液が、硬化剤を更に含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の塗液。

【請求項 8】

前記第二のバインダ樹脂が、エポキシ樹脂であり、

前記塗液が、エポキシ樹脂硬化剤を更に含む、請求項 7 に記載の塗液。

【請求項 9】

繊維状物質を更に含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の塗液。

10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の塗液から、前記液状媒体を除去する工程を備える、塗膜の製造方法。

【請求項 11】

エアロゲル粒子と、

第一のバインダ樹脂と、

液状媒体に対する溶解度が前記第一のバインダ樹脂より低い第二のバインダ樹脂又はその硬化体と、

を含み、

20

前記第二のバインダ樹脂の含有量が、前記第一のバインダ樹脂の含有量より多く、

前記第一のバインダ樹脂及び前記第二のバインダ樹脂の合計含有量が、前記エアロゲル粒子 100 質量部に対して 150 質量部以下である、塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗液、塗膜の製造方法及び塗膜に関する。

【背景技術】

【0002】

断熱性、透明性等に優れる材料としてエアロゲルが知られている。このような特性を有するエアロゲルを粒子状に加工し、断熱材の構成材料として用いる方法が提案されている（例えば、特許文献 1）。特許文献 1 では、エアロゲル粒子と有機繊維とを含む水分散液を調製した後、水を蒸発させることにより得られる中間生成物をさらにプレス成型することで、断熱材（成型体）を製造する方法が示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2014 - 35044 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

ところで、断熱材を成型体として得る場合、例えば断熱対象の複雑な表面形状に沿った成型体を製造することはそもそも困難である。また、仮に所望の形状の成型体を得ることができたとしても、その後成型体を断熱対象に接着する等の技術が別途必要である。これらの問題点を鑑み、エアロゲル粒子を含む塗液を調製して断熱対象に塗布することで、断熱対象上に断熱材を直接形成する方法が考えられる。しかしながら、特許文献 1 に記載の水分散液を塗液として用いても、十分な塗膜強度及び接着性を有する塗膜を形成することは困難である。

【0005】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、塗膜強度及び接着性に優れる塗膜を得

50

ることができるエアロゲル粒子含有塗液を提供することを目的とする。本発明はまた、上記塗液を用いた塗膜の製造方法、並びに、塗膜強度及び接着性に優れたエアロゲル粒子含有塗膜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】

【0006】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、塗液中の液状媒体に対する溶解度が異なる二種以上のバインダ樹脂を用いることで、塗膜強度及び接着性に優れた塗膜を形成できることを見出した。

【0007】

本発明は、エアロゲル粒子と、液状媒体と、第一のバインダ樹脂と、液状媒体に対する溶解度が第一のバインダ樹脂より低い第二のバインダ樹脂と、を含む、塗液を提供する。このような塗液によれば、塗膜強度及び接着性に優れた塗膜を得ることができる。

10

【0008】

本発明において、液状媒体は、水を含む水系溶媒であってよい。これによりエアロゲル粒子の分散性が向上して、均一な塗膜が得られやすくなる。

【0009】

本発明において、第二のバインダ樹脂の含有量は、第一のバインダ樹脂の含有量より多くしてよい。これにより、塗膜強度及び接着性により優れた塗膜が得られやすくなる。

【0010】

本発明において、第一のバインダ樹脂はセルロース系樹脂であってよい。これにより、塗膜強度及び接着性が優れた塗膜が得られるのに加え、塗液の粘度が高くなり膜形成しやすくなるという効果がある。

20

【0011】

本発明において、第二のバインダ樹脂は熱可塑性樹脂であってよい。これにより、接着性に一層優れた塗膜が得られやすくなる。また、本発明において、第二のバインダ樹脂はアクリル樹脂であってよい。

【0012】

本発明において、第二のバインダ樹脂は熱硬化性樹脂であってもよく、このとき塗膜は硬化剤を更に含んでいてよい。これにより、塗膜強度に一層優れた塗膜が得られやすくなる。また、本発明において、第二のバインダ樹脂はエポキシ樹脂であってもよく、このとき塗膜はエポキシ樹脂硬化剤を更に含んでいてよい。

30

【0013】

本発明において、塗液は、繊維状物質を更に含んでいてよい。これにより、塗膜強度に一層優れた塗膜が得られやすくなる。

【0014】

本発明はまた、上記塗液から、液状媒体を除去する工程を備える、塗膜の製造方法を提供する。このような製造方法によれば、塗膜強度及び接着性に優れた塗膜を容易に得ることができる。

【0015】

本発明はさらに、エアロゲル粒子と、第一のバインダ樹脂と、水系溶媒に対する溶解度が第一のバインダ樹脂より低い第二のバインダ樹脂又はその硬化体と、を含む、塗膜に関する。このような塗膜は、塗膜強度及び接着性に優れ、断熱材等の用途に好適に用いることができる。

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、塗膜強度及び接着性に優れた塗膜（エアロゲル塗膜）を得ることができるエアロゲル粒子含有塗液を提供することができる。本発明はまた、上記塗液を用いた塗膜の製造方法、並びに、塗膜強度及び接着性に優れたエアロゲル粒子含有塗膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 鋳を用いて塗液を対象物上に塗布する方法を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。「A又はB」とは、A及びBのいずれか一方を含んでいればよく、両方を含んでいてもよい。本実施形態で例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【 0 0 1 9 】

< エアロゲル >

狭義には、湿潤ゲルに対して超臨界乾燥法を用いて得られた乾燥ゲルをエアロゲル、大気圧下での乾燥により得られた乾燥ゲルをキセロゲル、凍結乾燥により得られた乾燥ゲルをクライオゲルと称するが、本実施形態においては、湿潤ゲルのこれらの乾燥手法によらず、得られた低密度の乾燥ゲルを「エアロゲル」と称する。すなわち、本実施形態において、「エアロゲル」とは、広義のエアロゲルである「Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas (分散相が気体である微多孔性固体から構成されるゲル)」を意味する。一般的に、エアロゲルの内部は、網目状の微細構造を有しており、2～200 nm程度の粒子状のエアロゲル成分が結合したクラスター構造を有している。このクラスターにより形成される骨格間には、100 nmに満たない細孔がある。これにより、エアロゲルは、三次元的に微細な多孔性の構造が形成されている。なお、本実施形態に係るエアロゲルは、例えば、シリカを主成分とするシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルとしては、例えば、有機基(メチル基等)又は有機鎖を導入した、いわゆる有機-無機ハイブリッド化されたシリカエアロゲルが挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

本実施形態に係るエアロゲルとしては、以下の態様が挙げられる。これらの態様を採用することにより、断熱性、難燃性、耐熱性及び柔軟性に優れたエアロゲルを得ることが容易となる。各々の態様を採用することで、各々の態様に応じた断熱性、難燃性、耐熱性及び柔軟性を有するエアロゲルを得ることができる。

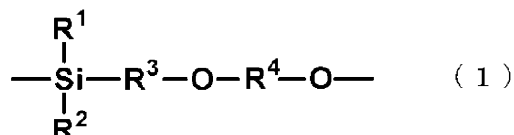
30

【 0 0 2 1 】

(第一の態様)

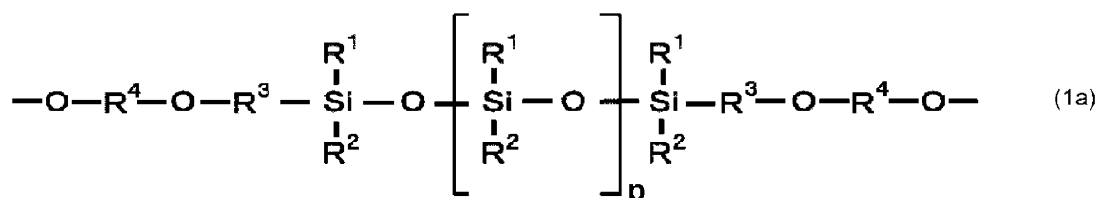
本実施形態に係るエアロゲルは、下記一般式(1)で表される構造を有することができる。本実施形態に係るエアロゲルは、式(1)で表される構造を含む構造として、下記一般式(1a)で表される構造を有することができる。

【 化 1 】



40

【 化 2 】



50

【0022】

式(1)及び式(1a)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリアル基を示し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。ここで、アリアル基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。なお、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。 p は1~50の整数を示す。式(1a)中、2個以上の R^1 は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個以上の R^2 は各々同一であっても異なってもよい。式(1a)中、2個の R^3 は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個の R^4 は各々同一であっても異なってもよい。

【0023】

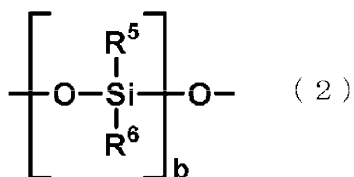
上記式(1)又は式(1a)で表される構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルとなる。このような観点から、式(1)及び式(1a)中、 R^1 及び R^2 としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(1)及び式(1a)中、 R^3 及び R^4 としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基等が挙げられる。式(1a)中、 p は2~30とすることができ、5~20であってもよい。

【0024】

(第二の態様)

本実施形態に係るエアロゲルは、支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有し、かつ橋かけ部が下記一般式(2)で表される構造を有することができる。このようなラダー型構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、耐熱性と機械的強度を向上させることができる。なお、本実施形態において「ラダー型構造」とは、2本の支柱部(s t r u t s)と支柱部同士を連結する橋かけ部(b r i d g e s)とを有するもの(いわゆる「梯子」の形態を有するもの)である。本態様において、エアロゲルの骨格がラダー型構造からなってもよいが、エアロゲルが部分的にラダー型構造を有していてもよい。

【化3】



【0025】

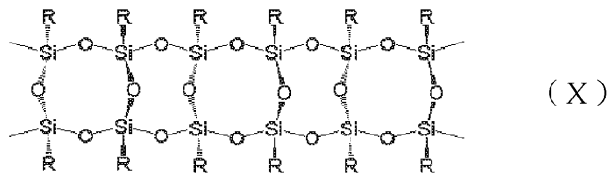
式(2)中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリアル基を示し、 b は1~50の整数を示す。ここで、アリアル基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式(2)中、 b が2以上の整数の場合、2個以上の R^5 は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R^6 も各々同一であっても異なってもよい。

【0026】

上記の構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、例えば、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有する(すなわち、下記一般式(X)で表される構造を有する)エアロゲルよりも優れた柔軟性を有するエアロゲルとなる。シルセスキオキサンは、組成式： $(\text{R Si O}_{1.5})_n$ を有するポリシロキサンであり、カゴ型、ラダー型、ランダム型等の種々の骨格構造を有することができる。なお、下記一般式(X)にて示すように、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有するエアロゲルでは、橋かけ部の構造が-O-であるが、本実施形態に係るエアロゲルでは、

橋かけ部の構造が上記一般式(2)で表される構造(ポリシロキサン構造)である。ただし、本態様のエアロゲルは、一般式(2)で表される構造に加え、さらにシルセスキオキサンに由来する構造を有していてもよい。

【化4】



10

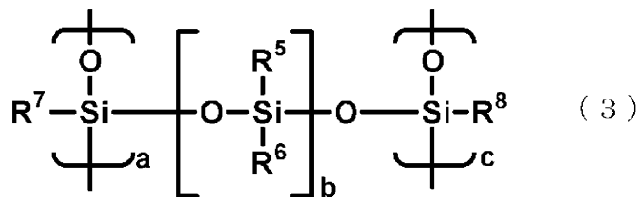
【0027】

式(X)中、Rはヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を示す。

【0028】

支柱部となる構造及びその鎖長、並びに橋かけ部となる構造の間隔は特に限定されないが、耐熱性と機械的強度とをより向上させるという観点から、ラダー型構造としては、下記一般式(3)で表されるラダー型構造を有していてもよい。

【化5】



20

【0029】

式(3)中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、a及びcはそれぞれ独立に1~3000の整数を示し、bは1~50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式(3)中、bが2以上の整数の場合、2個以上のR⁵は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上のR⁶も各々同一であっても異なってもよい。また、式(3)中、aが2以上の整数の場合、2個以上のR⁷は各々同一であっても異なってもよく、同様にcが2以上の整数の場合、2個以上のR⁸は各々同一であっても異なってもよい。

30

【0030】

なお、より優れた柔軟性を得る観点から、式(2)及び(3)中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸(ただし、R⁷及びR⁸は式(3)中のみ)としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(3)中、a及びcは、それぞれ独立に6~2000とすることができるが、10~1000であってもよい。また、式(2)及び(3)中、bは、2~30とすることができるが、5~20であってもよい。

40

【0031】

(第三の態様)

本実施形態に係るエアロゲルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種、を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物(ゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥して得られるもの:ゾル由来の湿潤ゲルの乾燥物)であってもよい。なお、これまで述べてきたエアロゲルも、このように、ケイ素化合物等を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥することで得られるものであってもよい。

【0032】

50

加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、ポリシロキサン化合物を用いることができる。すなわち、上記ゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物（以下、場合により「ポリシロキサン化合物群」という）を含有することができる。

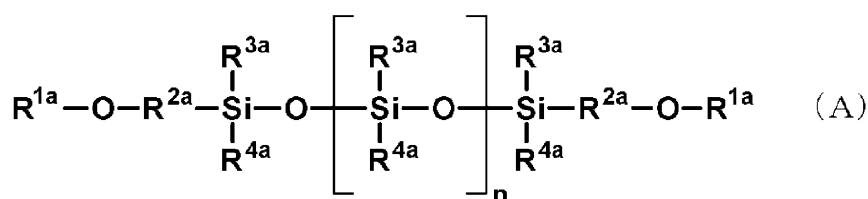
【0033】

ポリシロキサン化合物における官能基は、特に限定されないが、同じ官能基同士で反応するか、あるいは他の官能基と反応する基とすることができる。加水分解性の官能基としては、アルコキシ基が挙げられる。縮合性の官能基としては、水酸基、シラノール基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。水酸基は、ヒドロキシアルキル基等の水酸基含有基に含まれていてもよい。なお、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる反応性基（加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基）をさらに有していてもよい。反応性基としては、エポキシ基、メルカプト基、グリシドキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基等が挙げられる。エポキシ基は、グリシドキシ基等のエポキシ基含有基に含まれていてもよい。これらの官能基及び反応性基を有するポリシロキサン化合物は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの官能基及び反応性基のうち、例えば、エアロゲルの柔軟性を向上する基としては、アルコキシ基、シラノール基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられ、これらのうち、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基は、ゾルの相溶性をより向上することができる。また、ポリシロキサン化合物の反応性の向上とエアロゲルの熱伝導率の低減の観点から、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基の炭素数は1～6とすることができるが、エアロゲルの柔軟性をより向上する観点から2～4であってもよい。

【0034】

分子内にヒドロキシアルキル基を有するポリシロキサン化合物としては、下記一般式（A）で表される構造を有するものが挙げられる。下記一般式（A）で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、一般式（1）及び式（1a）で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。

【化6】



【0035】

式（A）中、 R^{1a} はヒドロキシアルキル基を示し、 R^{2a} はアルキレン基を示し、 R^{3a} 及び R^{4a} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 n は1～50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（A）中、2個の R^{1a} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R^{2a} は各々同一であっても異なってもよい。また、式（A）中、2個以上の R^{3a} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R^{4a} は各々同一であっても異なってもよい。

【0036】

上記構造のポリシロキサン化合物を含有するゾルの縮合物である（ゾルから生成された）湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、式（A）中、 R^{1a} としては炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基等が挙げられ、当該ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシエチル基、ヒドロキシブ

ロピル基等が挙げられる。また、式(A)中、 R^{2a} としては炭素数が1~6のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基等が挙げられる。また、式(A)中、 R^{3a} 及び R^{4a} としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(A)中、 n は2~30とすることができるが、5~20であってもよい。

【0037】

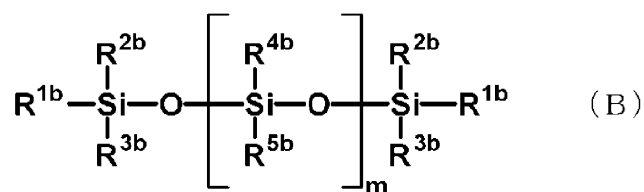
上記一般式(A)で表される構造を有するポリシロキサン化合物としては、市販品を用いることができ、X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003等の化合物(いずれも、信越化学工業株式会社製)、XF42-B0970、Fluid OFOH 702-4%等の化合物(いずれも、モメンティブ社製)などが挙げられる。

10

【0038】

分子内にアルコキシ基を有するポリシロキサン化合物としては、下記一般式(B)で表される構造を有するものが挙げられる。下記一般式(B)で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、一般式(2)又は(3)で表される橋かけ部を有するラダー型構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。

【化7】



20

【0039】

式(B)中、 R^{1b} はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、 R^{2b} 及び R^{3b} はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、 R^{4b} 及び R^{5b} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 m は1~50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式(B)中、2個の R^{1b} は各々同一であっても異なってもよく、2個の R^{2b} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R^{3b} は各々同一であっても異なってもよい。また、式(B)中、 m が2以上の整数の場合、2個以上の R^{4b} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R^{5b} も各々同一であっても異なってもよい。

30

【0040】

上記構造のポリシロキサン化合物又はその加水分解生成物を含有するゾルの縮合物である(ゾルから生成された)湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、式(B)中、 R^{1b} としては炭素数が1~6のアルキル基、炭素数が1~6のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルキル基又はアルコキシ基としてはメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、式(B)中、 R^{2b} 及び R^{3b} としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、式(B)中、 R^{4b} 及び R^{5b} としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(B)中、 m は2~30とすることができるが、5~20であってもよい。

40

【0041】

上記一般式(B)で表される構造を有するポリシロキサン化合物は、特開2000-26609号公報、特開2012-233110号公報等にて報告される製造方法を適宜参照して得ることができる。また、当該ポリシロキサン化合物としてXR31-B1410

50

(モメンティブ社製)を用いることもできる。

【0042】

なお、アルコキシ基は加水分解するため、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物はゾル中にて加水分解生成物として存在する可能性があり、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物とその加水分解生成物は混在していてもよい。また、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物において、分子中のアルコキシ基の全てが加水分解されていてもよいし、部分的に加水分解されていてもよい。

【0043】

これら、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物は、単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0044】

本実施形態に係るエアロゲルを作製するにあたり、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、上述のポリシロキサン化合物以外のケイ素化合物を用いることができる。すなわち、上記のケイ素化合物を含有するゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物(ポリシロキサン化合物を除く)、及び、加水分解性の官能基を有する当該ケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種(以下、場合により「ケイ素化合物群」という)を、上述のポリシロキサン化合物群に加えて、あるいは上述のポリシロキサン化合物群に代えて、含有することができる。ケイ素化合物における分子内のケイ素数は1又は2とすることができる。

20

【0045】

分子内に加水分解性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、アルキルケイ素アルコキシド等が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシドは、耐水性を向上する観点から、加水分解性の官能基の数を3個以下とすることができる。このようなアルキルケイ素アルコキシドとしては、モノアルキルトリアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、モノアルキルモノアルコキシシラン、ジアルキルモノアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン等が挙げられ、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。ここで、加水分解性の官能基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基などが挙げられる。

30

【0046】

縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、シランテトラオール、メチルシラントリオール、ジメチルシランジオール、フェニルシラントリオール、フェニルメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、n-プロピルシラントリオール、ヘキシルシラントリオール、オクチルシラントリオール、デシルシラントリオール、トリフルオロプロピルシラントリオール等が挙げられる。

【0047】

加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる上述の反応性基(加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基)をさらに有していてもよい。

40

【0048】

加水分解性の官能基の数が3個以下であり、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等も用いることができる。

50

【0049】

また、縮合性の官能基を有し、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルシラントリオール、3-グリシドキシプロピルシラントリオール、3-グリシドキシプロピルメチルシランジオール、3-メタクリロキシプロピルシラントリオール、3-メタクリロキシプロピルメチルシランジオール、3-アクリロキシプロピルシラントリオール、3-メルカプトプロピルシラントリオール、3-メルカプトプロピルメチルシランジオール、N-フェニル-3-アミノプロピルシラントリオール、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルシランジオール等も用いることができる。

【0050】

さらに、分子末端の加水分解性の官能基が3個以下のケイ素化合物であるビストリメトキシシリルメタン、ビストリメトキシシリルエタン、ビストリメトキシシリルヘキサン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等も用いることができる。

10

【0051】

加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）、及び、加水分解性の官能基を有する当該ケイ素化合物の加水分解生成物は、単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

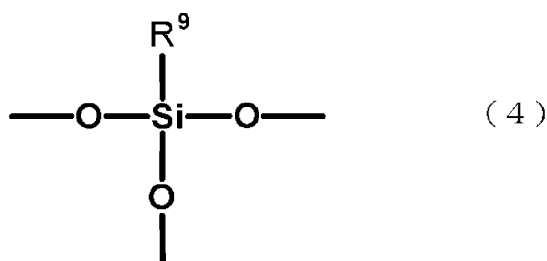
【0052】

上記のケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）を使用することにより、下記一般式(4)～(6)で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。本実施形態に係るエアロゲルは、これらの構造をのうちいずれかを単独で、又は2種以上有することができる。

20

【0053】

【化8】



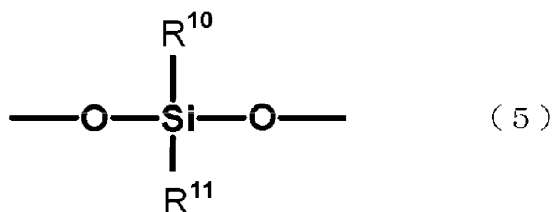
30

【0054】

式(4)中、 R^9 はアルキル基を示す。ここで、アルキル基としては炭素数が1～6のアルキル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。

【0055】

【化9】



40

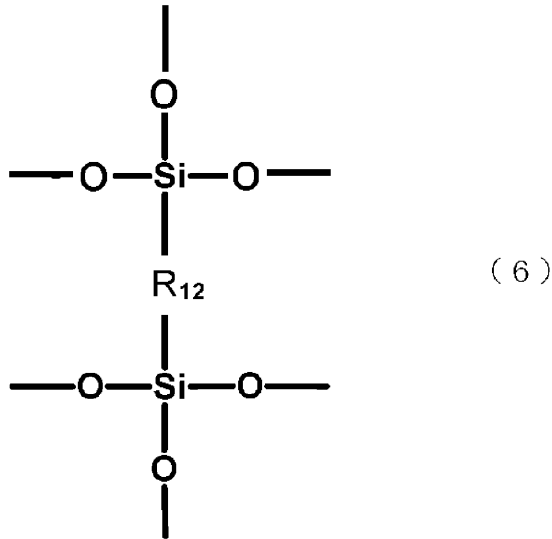
【0056】

式(5)中、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立にアルキル基を示す。ここで、アルキル基としては炭素数が1～6のアルキル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。

【0057】

50

【化 1 0】



10

【 0 0 5 8】

式(6)中、 R^{12} はアルキレン基を示す。ここで、アルキレン基としては炭素数が1～10のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

20

【 0 0 5 9】

(第四の態様)

本実施形態に係るエアロゲルは、さらに強靱化する観点並びにさらに優れた断熱性及び柔軟性を達成する観点から、エアロゲル成分に加え、さらにシリカ粒子を含有していてもよい。エアロゲル成分及びシリカ粒子を含有するエアロゲルを、エアロゲル複合体ということもできる。エアロゲル複合体は、エアロゲル成分とシリカ粒子とが複合化されていながらも、エアロゲルの特徴であるクラスター構造を有しており、三次元的に微細な多孔性の構造を有していると考えられる。

【 0 0 6 0】

エアロゲル成分及びシリカ粒子を含有するエアロゲルは、上述の、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種と、シリカ粒子と、を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物ということができる。したがって、第一の態様～第三の態様に関する記載は、本実施形態に係るエアロゲルに対しても適宜準用することができる。

30

【 0 0 6 1】

シリカ粒子としては、特に制限なく用いることができ、非晶質シリカ粒子等が挙げられる。非晶質シリカ粒子としては、熔融シリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子等が挙げられる。これらのうち、コロイダルシリカ粒子は単分散性が高く、ゾル中での凝集を抑制し易い。なお、シリカ粒子としては、中空構造、多孔質構造等を有するシリカ粒子であってもよい。

40

【 0 0 6 2】

シリカ粒子の形状は特に制限されず、球状、繭型、会合型等が挙げられる。これらのうち、シリカ粒子として球状の粒子を用いることにより、ゾル中での凝集を抑制し易くなる。シリカ粒子の平均一次粒子径は、適度な強度及び柔軟性をエアロゲルに付与し易く、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易い観点から、1nm以上であってもよく、5nm以上であってもよく、20nm以上であってもよい。シリカ粒子の平均一次粒子径は、シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、500nm以下であってもよく、300nm以下であってもよく、100nm以下

50

であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の平均一次粒子径は、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ であってもよく、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ であってもよく、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ であってもよい。

【0063】

本実施形態において、エアロゲル成分の平均粒子径及びシリカ粒子の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（以下「SEM」と略記する。）を用いてエアロゲルを直接観察することにより得ることができる。ここでいう「直径」とは、エアロゲルの断面に露出した粒子の断面を円とみなした場合の直径を意味する。また、「断面を円とみなした場合の直径」とは、断面の面積を同じ面積の真円に置き換えたときの当該真円の直径のことである。なお、平均粒子径の算出に当たっては、 100 個の粒子について円の直径を求め、その平均を取るものとする。

10

【0064】

なお、シリカ粒子の平均粒子径は、原料からも測定することができる。例えば、二軸平均一次粒子径は、任意の粒子 20 個をSEMにより観察した結果から、次のようにして算出される。すなわち、通常固形分濃度が $5 \sim 40$ 質量％程度で、水中に分散しているコロイダルシリカ粒子を例にすると、コロイダルシリカ粒子の分散液に、パターン配線付きウエハを 2 cm 角に切って得られたチップを約 30 秒浸した後、当該チップを純水にて約 30 秒間すすぎ、窒素ブロー乾燥する。その後、チップをSEM観察用の試料台に載せ、加速電圧 10 kV を掛け、 10 万倍の倍率にてシリカ粒子を観察し、画像を撮影する。得られた画像から 20 個のシリカ粒子を任意に選択し、それらの粒子の粒子径の平均を平均粒子径とする。

20

【0065】

シリカ粒子の 1 g 当たりのシラノール基数は、耐収縮性に優れるエアロゲルを得易くなる観点から、 10×10^{18} 個/ g 以上であってもよく、 50×10^{18} 個/ g 以上であってもよく、 100×10^{18} 個/ g 以上であってもよい。シリカ粒子の 1 g 当たりのシラノール基数は、均質なエアロゲルが得易くなる観点から、 1000×10^{18} 個/ g 以下であってもよく、 800×10^{18} 個/ g 以下であってもよく、 700×10^{18} 個/ g 以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の 1 g 当たりのシラノール基数は、 $10 \times 10^{18} \sim 1000 \times 10^{18}$ 個/ g であってもよく、 $50 \times 10^{18} \sim 800 \times 10^{18}$ 個/ g であってもよく、 $100 \times 10^{18} \sim 700 \times 10^{18}$ 個/ g であってもよい。

【0066】

上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量（加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物の含有量、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物の含有量の総和）は、良好な反応性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量 100 質量部に対し、 5 質量部以上であってもよく、 10 質量部以上であってもよい。上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量は、良好な相溶性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量 100 質量部に対し、 50 質量部以下であってもよく、 30 質量部以下であってもよい。これらの観点から、上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量は、ゾルの総量 100 質量部に対し、 $5 \sim 50$ 質量部であってもよく、 $10 \sim 30$ 質量部であってもよい。

30

【0067】

上記ゾルがケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）を含有する場合、ケイ素化合物群（加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物の含有量、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物の含有量の総和）は、良好な反応性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量 100 質量部に対し、 5 質量部以上であってもよく、 10 質量部以上であってもよい。上記ゾルに含まれるケイ素化合物群の含有量は、良好な相溶性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量 100 質量部に対し、 50 質量部以下であってもよく、 30 質量部以下であってもよい。これらの観点から、上記ゾルに含まれるケイ素化合物群の含有量は、 $5 \sim 50$ 質量部であってもよく、 $10 \sim 30$ 質量部であってもよい。

40

【0068】

50

ゾルが、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群を共に含む場合、ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量との比は、良好な相溶性がさらに得易くなる観点から、1 : 0.5以上であってもよく、1 : 1以上であってもよい。ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量との比は、ゲルの収縮がさらに抑制し易くなる観点から、1 : 4以下であってもよく、1 : 2以下であってもよい。これらの観点から、ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量との比は、1 : 0.5 ~ 1 : 4であってもよく、1 : 1 ~ 1 : 2であってもよい。

【0069】

上記ゾルにシリカ粒子が含まれる場合、シリカ粒子の含有量は、適度な強度をエアロゲルに付与し易くなり、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、ゾルの総量100質量部に対し、1質量部以上であってもよく、4質量部以上であってもよい。シリカ粒子の含有量は、シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、ゾルの総量100質量部に対し、20質量部以下であってもよく、15質量部以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の含有量は、ゾルの総量100質量部に対し、1 ~ 20質量部であってもよく、4 ~ 15質量部であってもよい。

10

【0070】

<エアロゲル粒子>

本実施形態におけるエアロゲル粒子は、例えば後述のとおりバルクのエアロゲルを粉碎することにより得ることができる。

20

【0071】

エアロゲル粒子の平均粒子径D50は1 ~ 1000 μmとすることができるが、3 ~ 700 μmであってもよく、5 ~ 500 μmであってもよく、10 ~ 100 μmであってもよく、10 ~ 50 μmであってもよい。エアロゲル粒子の平均粒子径D50が1 μm以上であることにより、分散性、取り扱い性等に優れるエアロゲル粒子が得易くなる。一方、平均粒子径D50が1000 μm以下であることにより、分散性に優れるエアロゲル粒子が得易くなる。エアロゲル粒子の平均粒子径は、粉碎方法及び粉碎条件、ふるい、分級の仕方等により適宜調整することができる。

【0072】

エアロゲル粒子の平均粒子径D50はレーザー回折・散乱法により測定することができる。例えば、溶媒(エタノール)に、エアロゲル粒子の含有量が0.05 ~ 5質量%となるように添加し、50Wの超音波ホモジナイザーで15 ~ 30分振動することによって、エアロゲル粒子の分散を行う。その後、分散液の約10 mL程度をレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置に注入して、25 で、屈折率1.3、吸収0として粒子径を測定する。そして、この粒子径分布における積算値50% (体積基準)での粒径を平均粒子径D50とする。測定装置としては、例えばMicrotrac MT3000 (日機装株式会社製、製品名)を用いることができる。

30

【0073】

エアロゲル粒子の比表面積は350 m²/g以下とすることができるが、300 m²/g以下であってもよく、250 m²/g以下であってもよく、150 m²/g以下であってもよい。これにより、成膜性に優れる塗液を調製し易い。エアロゲル粒子の比表面積の下限は特に限定されないが、塗液中での凝集抑制及び充填率の向上という観点から、30 m²/g程度とすることができる。エアロゲル粒子の比表面積を調整する方法としては様々考えられるが、例えば、一般式(2)で表される橋架け部構造を有するエアロゲル成分の量を調整すること、シリカ粒子の量を調整すること等が挙げられる。

40

【0074】

比表面積はBET法により測定することができる。測定装置としては、ガス吸着量測定装置(カンタクローム・インスルツメンツ・ジャパン合同会社製、Autosorb-iQ (Autosorbは登録商標))を用いることができる。

【0075】

50

< エアロゲル粒子の製造方法 >

エアロゲル粒子の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の方法により製造することができる。

【0076】

本実施形態のエアロゲル粒子は、ゾル生成工程と、ゾル生成工程で得られたゾルをゲル化し、その後熟成して湿潤ゲルを得る湿潤ゲル生成工程と、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換する洗浄及び溶媒置換工程と、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥する乾燥工程と、乾燥により得られたエアロゲルを粉砕する粉砕工程とを主に備える製造方法により製造することができる。

【0077】

また、ゾル生成工程と、湿潤ゲル生成工程と、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを粉砕する湿潤ゲル粉砕工程と、洗浄及び溶媒置換工程と、乾燥工程とを主に備える製造方法により製造してもよい。

【0078】

得られたエアロゲル粒子は、ふるい、分級等によって大きさをさらに揃えることができる。粒子の大きさを整えることで分散性を高めることができる。なお、「ゾル」とは、ゲル化反応が生じる前の状態であって、本実施形態においては上記ケイ素化合物と、場合によりシリカ粒子と、が溶媒中に溶解又は分散している状態を意味する。また、湿潤ゲルとは、液体媒体を含んでいながらも、流動性を有しない湿潤状態のゲル固形物を意味する。

【0079】

（ゾル生成工程）

ゾル生成工程は、ケイ素化合物と、場合によりシリカ粒子（シリカ粒子を含む溶媒であってもよい）と、を混合して加水分解反応を行った後、ゾルを生成する工程である。本工程においては、加水分解反応を促進させるため、溶媒中にさらに酸触媒を添加してもよい。また、特許第5250900号公報に示されるように、溶媒中に界面活性剤、熱加水分解性化合物等を添加することもできる。さらに、熱線輻射抑制等を目的として、溶媒中にカーボングラファイト、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、銀化合物、チタン化合物等の成分を添加してもよい。

【0080】

溶媒としては、例えば、水、又は、水及びアルコールの混合液を用いることができる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール等が挙げられる。これらの中でも、ゲル壁との界面張力を低減させる点で、表面張力が低くかつ沸点の低いアルコールとしては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等が挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

【0081】

例えば溶媒としてアルコールを用いる場合、アルコールの量は、ケイ素化合物群及びポリシロキサン化合物群の総量1モルに対し、4～8モルとすることができるが、4～6.5であってもよく、又は4.5～6モルであってもよい。アルコールの量を4モル以上にすることにより良好な相溶性をさらに得易くなり、また、8モル以下にすることによりゲルの収縮をさらに抑制し易くなる。

【0082】

酸触媒としては、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、臭素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸等の無機酸；酸性リン酸アルミニウム、酸性リン酸マグネシウム、酸性リン酸亜鉛等の酸性リン酸塩；酢酸、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、アゼライン酸等の有機カルボン酸などが挙げられる。これらの中でも、得られるエアロゲルの耐水性をより向上する酸触媒としては有機カルボン酸が挙げられる。当該有機カルボン酸としては酢酸が挙げられるが、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸等であってもよい。これらは単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

酸触媒を用いることで、ケイ素化合物の加水分解反応を促進させて、より短時間でゾルを得ることができる。

【 0 0 8 4 】

酸触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量 1 0 0 質量部に対し、0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 質量部とすることができる。

【 0 0 8 5 】

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤等を用いることができる。これらは単独で、又は 2 種類以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 8 6 】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物、ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物などを使用できる。ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物としては、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

イオン性界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、両イオン性界面活性剤としては、アミノ酸系界面活性剤、ペタイン系界面活性剤、アミノオキシド系界面活性剤等が挙げられる。アミノ酸系界面活性剤としては、例えば、アシルグルタミン酸等が挙げられる。ペタイン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン等が挙げられる。アミノオキシド系界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミノオキシドが挙げられる。

【 0 0 8 8 】

これらの界面活性剤は、後述する湿潤ゲル生成工程において、反応系中の溶媒と、成長していくシロキサン重合体との間の化学的親和性の差異を小さくし、相分離を抑制する作用をすると考えられている。

【 0 0 8 9 】

界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、あるいはケイ素化合物の種類及び量にも左右されるが、例えばポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量 1 0 0 質量部に対し、1 ~ 1 0 0 質量部とすることができる。なお、同添加量は 5 ~ 6 0 質量部であってもよい。

【 0 0 9 0 】

熱加水分解性化合物は、熱加水分解により塩基触媒を発生して、反応溶液を塩基性とし、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を促進すると考えられている。よって、この熱加水分解性化合物としては、加水分解後に反応溶液を塩基性にできる化合物であれば、特に限定されず、尿素；ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド等の酸アミド；ヘキサメチレンテトラミン等の環状窒素化合物などを挙げることができる。これらの中でも、特に尿素は上記促進効果を得られ易い。

【 0 0 9 1 】

熱加水分解性化合物の添加量は、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を十分に促進することができる量であれば、特に限定されない。例えば、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合、その添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 2 0 0 質量部とすることができる。なお、同添加量は 2 ~ 1 5 0 質量部であってもよい。添加量を 1 質量部以上とすることにより、良好な反応性をさ

10

20

30

40

50

らに得易くなり、また、200質量部以下とすることにより、結晶の析出及びゲル密度の低下をさらに抑制し易くなる。

【0092】

ゾル生成工程の加水分解は、混合液中のケイ素化合物、シリカ粒子、酸触媒、界面活性剤等の種類及び量にも左右されるが、例えば20～60の温度環境下で10分～24時間行ってもよく、50～60の温度環境下で5分～8時間行ってもよい。これにより、ケイ素化合物中の加水分解性官能基が十分に加水分解され、ケイ素化合物の加水分解生成物をより確実に得ることができる。

【0093】

ただし、溶媒中に熱加水分解性化合物を添加する場合は、ゾル生成工程の温度環境を、熱加水分解性化合物の加水分解を抑制してゾルのゲル化を抑制する温度に調節してもよい。この時の温度は、熱加水分解性化合物の加水分解を抑制できる温度であれば、いずれの温度であってもよい。例えば、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合は、ゾル生成工程の温度環境は0～40とすることができるが、10～30であってもよい。

【0094】

(湿潤ゲル生成工程)

湿潤ゲル生成工程は、ゾル生成工程で得られたゾルをゲル化し、その後熟成して湿潤ゲルを得る工程である。本工程では、ゲル化を促進させるため塩基触媒を用いることができる。

【0095】

塩基触媒としては、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸銅(II)、炭酸鉄(II)、炭酸銀(I)等の炭酸塩類；炭酸水素カルシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩類；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム化合物；メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム等の塩基性リン酸ナトリウム塩；アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン類；モルホリン、N-メチルモルホリン、2-メチルモルホリン、ピペラジン及びその誘導体、ピペリジン及びその誘導体、イミダゾール及びその誘導体等の含窒素複素環状化合物類などが挙げられる。これらの中でも、水酸化アンモニウム(アンモニア水)は、揮発性が高く、乾燥後のエアロゲル粒子中に残存し難いため耐水性を損ない難いという点、さらには経済性の点で優れている。上記の塩基触媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

【0096】

塩基触媒を用いることで、ゾル中のケイ素化合物、及びシリカ粒子の、脱水縮合反応又は脱アルコール縮合反応を促進することができ、ゾルのゲル化をより短時間で行うことができる。また、これにより、強度(剛性)のより高い湿潤ゲルを得ることができる。特に、アンモニアは揮発性が高く、エアロゲル粒子中に残留し難いので、塩基触媒としてアンモニアを用いることで、より耐水性の優れたエアロゲル粒子を得ることができる。

【0097】

塩基触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量100質量部に対し、0.5～5質量部とすることができるが、1～4質量部であってもよい。0.5質量部以上とすることにより、ゲル化をより短時間で行うことができ、5質量部以下とす

ることにより、耐水性の低下をより抑制することができる。

【0098】

湿潤ゲル生成工程におけるゾルのゲル化は、溶媒及び塩基触媒が揮発しないように密閉容器内で行ってもよい。ゲル化温度は、30～90 とすることができるが、40～80 であってもよい。ゲル化温度を30 以上とすることにより、ゲル化をより短時間に行うことができ、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができる。また、ゲル化温度を90 以下にすることにより、溶媒（特にアルコール）の揮発を抑制し易くなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。

【0099】

湿潤ゲル生成工程における熟成は、溶媒及び塩基触媒が揮発しないように密閉容器内で行ってもよい。熟成により、湿潤ゲルを構成する成分の結合が強くなり、その結果、乾燥時の収縮を抑制するのに十分な強度（剛性）の高い湿潤ゲルを得ることができる。熟成温度は、30～90 とすることができるが、40～80 であってもよい。熟成温度を30 以上とすることにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ことができ、熟成温度を90 以下にすることにより、溶媒（特にアルコール）の揮発を抑制し易くなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。

10

【0100】

なお、ゾルのゲル化終了時点を判別することは困難な場合が多いため、ゾルのゲル化とその後の熟成とは、連続して一連の操作で行ってもよい。

【0101】

ゲル化時間と熟成時間は、ゲル化温度及び熟成温度により適宜設定することができる。ゾル中にシリカ粒子が含まれている場合は、含まれていない場合と比較して、特にゲル化時間を短縮することができる。この理由は、ゾル中のケイ素化合物が有するシラノール基又は反応性基が、シリカ粒子のシラノール基と水素結合又は化学結合を形成するためであると推察する。なお、ゲル化時間は10～120分間とすることができるが、20～90分間であってもよい。ゲル化時間を10分間以上とすることにより均質な湿潤ゲルを得易くなり、120分間以下とすることにより後述する洗浄及び溶媒置換工程から乾燥工程の簡略化が可能となる。なお、ゲル化及び熟成の工程全体として、ゲル化時間と熟成時間との合計時間は、4～480時間とすることができるが、6～120時間であってもよい。ゲル化時間と熟成時間の合計を4時間以上とすることにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ことができ、480時間以下にすることにより熟成の効果をより維持し易くなる。

20

【0102】

得られるエアロゲル粒子の密度を下げたり、平均細孔径を大きくするために、ゲル化温度及び熟成温度を上記範囲内で高めたり、ゲル化時間と熟成時間の合計時間を上記範囲内で長くしてもよい。また、得られるエアロゲル粒子の密度を上げたり、平均細孔径を小さくするために、ゲル化温度及び熟成温度を上記範囲内で低くしたり、ゲル化時間と熟成時間の合計時間を上記範囲内で短くしてもよい。

30

【0103】

（湿潤ゲル粉碎工程）

湿潤ゲル粉碎工程を行う場合、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを粉碎する。粉碎は、例えば、ヘンシャル型ミキサーに湿潤ゲルを入れるか、又はミキサー内で湿潤ゲル生成工程を行い、ミキサーを適度な条件（回転数及び時間）で運転することにより行うことができる。また、より簡易的には密閉可能な容器に湿潤ゲルを入れるか、又は密閉可能な容器内で湿潤ゲル生成工程を行い、シェイカー等の振盪装置を用いて、適度な時間振盪することにより行うことができる。なお、必要に応じて、ジェットミル、ローラーミル、ビーズミル等を用いて、湿潤ゲルの粒子径を調整することもできる。

40

【0104】

（洗浄及び溶媒置換工程）

洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉碎工程により得られた湿潤

50

ゲルを洗浄する工程（洗浄工程）と、湿潤ゲル中の洗浄液を乾燥条件（後述の乾燥工程）に適した溶媒に置換する工程（溶媒置換工程）を有する工程である。洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲルを洗浄する工程を行わず、溶媒置換工程のみを行う形態でも実施可能であるが、湿潤ゲル中の未反応物、副生成物等の不純物を低減し、より純度の高いエアロゲル粒子の製造を可能にする観点からは、湿潤ゲルを洗浄してもよい。

【0105】

洗浄工程では、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉碎工程により得られた湿潤ゲルを洗浄する。当該洗浄は、例えば水又は有機溶媒を用いて繰り返し行うことができる。この際、加温することにより洗浄効率を向上させることができる。

【0106】

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、ギ酸等の各種の有機溶媒を使用することができる。上記の有機溶媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

【0107】

後述する溶媒置換工程では、乾燥によるゲルの収縮を抑制するため、低表面張力の溶媒を用いることができる。しかし、低表面張力の溶媒は、一般的に水との相互溶解度が極めて低い。そのため、溶媒置換工程において低表面張力の溶媒を用いる場合、洗浄工程で用いる有機溶媒としては、水及び低表面張力の溶媒の双方に対して高い相互溶解性を有する親水性有機溶媒が挙げられる。なお、洗浄工程において用いられる親水性有機溶媒は、溶媒置換工程のための予備置換の役割を果たすことができる。上記の有機溶媒の中で、親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。なお、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等は経済性の点で優れている。

【0108】

洗浄工程に使用される水又は有機溶媒の量としては、湿潤ゲル中の溶媒を十分に置換し、洗浄できる量とすることができる。当該量は、湿潤ゲルの容量に対して3~10倍の量とすることができる。洗浄は、洗浄後の湿潤ゲル中の含水率が、シリカ質量に対し、10質量%以下となるまで繰り返すことができる。

【0109】

洗浄工程における温度環境は、洗浄に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、メタノールを用いる場合は、30~60程度の加温とすることができる。

【0110】

溶媒置換工程では、乾燥工程におけるエアロゲルの収縮を抑制するため、洗浄した湿潤ゲルの溶媒を所定の置換用溶媒に置き換える。この際、加温することにより置換効率を向上させることができる。置換用溶媒としては、具体的には、乾燥工程において、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて、大気圧下で乾燥する場合は、後述の低表面張力の溶媒が挙げられる。一方、超臨界乾燥をする場合は、置換用溶媒としては、例えば、エタノール、メタノール、2-プロパノール、ジクロロジフルオロメタン、二酸化炭素等、又はこれらを2種以上混合した溶媒が挙げられる。

【0111】

低表面張力の溶媒としては、20における表面張力が30mN/m以下の溶媒が挙げられる。なお、当該表面張力は25mN/m以下であっても、又は20mN/m以下であってもよい。低表面張力の溶媒としては、例えば、ペンタン(15.5)、ヘキサン(18.4)、ヘプタン(20.2)、オクタン(21.7)、2-メチルペンタン(17.4)、3-メチルペンタン(18.1)、2-メチルヘキサン(19.3)、シクロペンタン(22.6)、シクロヘキサン(25.2)、1-ペンテン(16.0)等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン(28.9)、トルエン(28.5)、m-キシレン(28.7)

10

20

30

40

50

、p-キシレン(28.3)等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン(27.9)、クロロホルム(27.2)、四塩化炭素(26.9)、1-クロロプロパン(21.8)、2-クロロプロパン(18.1)等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル(17.1)、プロピルエーテル(20.5)、イソプロピルエーテル(17.7)、ブチルエチルエーテル(20.8)、1,2-ジメトキシエタン(24.6)等のエーテル類；アセトン(23.3)、メチルエチルケトン(24.6)、メチルプロピルケトン(25.1)、ジエチルケトン(25.3)等のケトン類；酢酸メチル(24.8)、酢酸エチル(23.8)、酢酸プロピル(24.3)、酢酸イソプロピル(21.2)、酢酸イソブチル(23.7)、エチルブチレート(24.6)等のエステル類などが挙げられる(かっこ内は20での表面張力を示し、単位は[mN/m]である)。これらの中で、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン等)は低表面張力でありかつ作業環境性に優れている。また、これらの中でも、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン等の親水性有機溶媒を用いることで、上記洗浄工程の有機溶媒と兼用することができる。なお、これらの中でも、さらに後述する乾燥工程における乾燥が容易な点で、常圧での沸点が100以下の溶媒を用いてもよい。上記の溶媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

10

【0112】

溶媒置換工程に使用される溶媒の量としては、洗浄後の湿潤ゲル中の溶媒を十分に置換できる量とすることができる。当該量は、湿潤ゲルの容量に対して3~10倍の量とすることができる。

20

【0113】

溶媒置換工程における温度環境は、置換に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、ヘプタンを用いる場合は、30~60程度の加温とすることができる。

【0114】

なお、ゲル中にシリカ粒子が含まれている場合、溶媒置換工程は必須ではない。推察されるメカニズムとしては次のとおりである。すなわち、シリカ粒子が三次元網目状の骨格の支持体として機能することにより、当該骨格が支持され、乾燥工程におけるゲルの収縮が抑制される。そのため、洗浄に用いた溶媒を置換せずに、ゲルをそのまま乾燥工程に付すことができると考えられる。このように、シリカ粒子を用いることで、洗浄及び溶媒置換工程から乾燥工程の簡略化が可能である。

30

【0115】

(乾燥工程)

乾燥工程では、上記のとおり洗浄及び(必要に応じ)溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥させる。これにより、エアロゲル(エアロゲルブロック又はエアロゲル粒子)を得ることができる。すなわち、上記ゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥してなるエアロゲルを得ることができる。

【0116】

乾燥の手法としては特に制限されず、公知の常圧乾燥、超臨界乾燥又は凍結乾燥を用いることができる。これらの中で、低密度のエアロゲルを製造し易いという観点からは、常圧乾燥又は超臨界乾燥を用いることができる。また、低コストで生産可能という観点からは、常圧乾燥を用いることができる。なお、本実施形態において、常圧とは0.1MPa(大気圧)を意味する。

40

【0117】

エアロゲルは、洗浄及び(必要に応じ)溶媒置換した湿潤ゲルを、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて、大気圧下で乾燥することにより得ることができる。乾燥温度は、置換された溶媒(溶媒置換を行わない場合は洗浄に用いられた溶媒)の種類により異なるが、特に高温での乾燥が溶媒の蒸発速度を速め、ゲルに大きな亀裂を生じさせる場合があるという点に鑑み、20~150とすることができる。なお、当該乾燥温度は60~120であってもよい。また、乾燥時間は、湿潤ゲルの容量及び乾燥温度により異なるが、4~120時間とすることができる。なお、生産性を阻害しない範囲内において臨

50

界点未満の圧力をかけて乾燥を早めることも、常圧乾燥に包含されるものとする。

【0118】

エアロゲルは、また、洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換した湿潤ゲルを、超臨界乾燥することによっても得ることができる。超臨界乾燥は、公知の手法にて行うことができる。超臨界乾燥する方法としては、例えば、湿潤ゲルに含まれる溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にて溶媒を除去する方法が挙げられる。あるいは、超臨界乾燥する方法としては、湿潤ゲルを、液化二酸化炭素中に、例えば、20～25、5～20 MPa程度の条件で浸漬することで、湿潤ゲルに含まれる溶媒の全部又は一部を当該溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素を単独で、又は二酸化炭素及び溶媒の混合物を除去する方法が挙げられる。

10

【0119】

このような常圧乾燥又は超臨界乾燥により得られたエアロゲルは、さらに常圧下にて、105～200で0.5～2時間程度追加乾燥してもよい。これにより、密度が低く、小さな細孔を有するエアロゲルをさらに得易くなる。追加乾燥は、常圧下にて、150～200で行ってもよい。

【0120】

（粉碎工程）

湿潤ゲル粉碎工程を行わない場合は、乾燥により得られたエアロゲル（エアロゲルブロック）を粉碎することによりエアロゲル粒子を得る。例えば、ジェットミル、ローラーミル、ピーズミル、ハンマーミル等にエアロゲルを入れ、適度な回転数と時間で運転することにより行うことができる。

20

【0121】

<塗液>

塗液は、上述のエアロゲル粒子、液状媒体、第一のバインダ樹脂、及び第二のバインダ樹脂を含む。塗液は、上述のエアロゲル粒子、液状媒体、第一のバインダ樹脂、及び第二のバインダ樹脂の混合物であるということもできる。塗液中のエアロゲル粒子は、細孔内が液状媒体で満たされていてもよい。なお、塗液のうち高粘度（例えば、1000 mPa・s以上）のものをペーストとすることができる。

【0122】

第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂は、塗膜形成後にエアロゲル粒子同士を結着する機能を有する。第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂は、いずれも液状媒体に溶解し、第一のバインダ樹脂の液状媒体に対する溶解度は、第二のバインダ樹脂の液状媒体に対する溶解度より高い。

30

【0123】

このような第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂を塗液に含ませることで、塗膜強度及び接着性に優れた塗膜が得られる。この理由は必ずしも定かではないが、発明者らは次のように推察している。第一のバインダ樹脂と第二のバインダ樹脂は液状媒体に対する溶解度が異なるため、塗膜形成時の乾燥工程（液状媒体を除去する工程）において、液状媒体に対して第二のバインダ樹脂が第一のバインダ樹脂より先に飽和し、第二のバインダ樹脂が先に析出しやすくなる。このような溶解度の差異により、塗膜形成時に特徴的なバインダ構造が形成され、優れた塗膜強度及び接着性が得られると考えられる。

40

【0124】

上述の特徴的なバインダ構造については必ずしも定かではないが、例えば、第二のバインダ樹脂が先にエアロゲル粒子（及び後述の繊維状物質）上に結着し、第一のバインダ樹脂が第二のバインダ樹脂を介してエアロゲル粒子間（又は、エアロゲル粒子と繊維状物質との間若しくは繊維状物質間）を結着することで、優れた塗膜強度及び接着性が得られていることが推測される。また、第二のバインダ樹脂が粒状となってエアロゲル粒子間を埋め、その後、第一のバインダ樹脂で結着されることで、エアロゲル粒子同士が強固に結着しているとも考えられる。

【0125】

50

バインダ樹脂は、塗膜形成後にエアロゲル粒子同士を結着する機能を有する。バインダ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂（アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを主たる構造単位として含む重合体）、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニル系樹脂等が挙げられる。また、バインダ樹脂として、アクリル酸系樹脂（アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩を構造単位として含む重合体）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール等を用いることもできる。第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂はこれらの中から選択してよく、後述の樹脂から選択してもよい。

10

【0126】

本実施形態では、第二のバインダ樹脂の含有量が、第一のバインダ樹脂の含有量より多いことが好ましい。これにより、上述の効果がより顕著に奏される。第二のバインダ樹脂の含有量は、第一のバインダ樹脂100質量部に対して100質量部を超えることが好ましく、150質量部以上がより好ましく、200質量部以上であってよく、300質量部以上であってよく、400質量部以上であってよく、600質量部以上であってよく、

【0127】

また、第二のバインダ樹脂の含有量は、断熱性能に優れる観点からは、第一のバインダ樹脂100質量部に対して、800質量部以下であってよく、700質量部以下が好ましく、600質量部以下であってよく、500質量部以下であってよく、400質量部以下であってよく、

20

【0128】

第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂の合計含有量は、例えば、エアロゲル粒子100質量部に対して、5質量部以上であってよく、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上がより好ましく、20質量部以上が更に好ましい。これにより、エアロゲル粒子がバインダ樹脂によって強固に結着されやすくなり、塗膜の強度が一層向上する。

【0129】

また、第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂の合計含有量は、例えば、エアロゲル粒子100質量部に対して、150質量部以下であってよく、130質量部以下であることが好ましく、100質量部以下がより好ましく、90質量部以下が更に好ましい。これにより、塗膜中のエアロゲル粒子の比率が高くなり、塗膜の断熱性が一層向上する。

30

【0130】

第一のバインダ樹脂は、塗膜形成後にエアロゲル粒子同士を結着する機能を有し、液状媒体に溶解可能な樹脂であればよい。例えば、液状媒体が水系溶媒であるとき、第一のバインダ樹脂としては、例えば、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル酸系樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらのうち、増粘性に優れる観点からは、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン、アクリル酸系樹脂を好適に用いることができる。

40

【0131】

セルロース系樹脂としては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。

【0132】

アクリル酸系樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合ポリマー、ポリアクリル酸塩、アクリル酸塩共重合ポリマー等が挙げられる。

【0133】

第二のバインダ樹脂は、液状媒体に溶解可能であり、液状媒体に対する溶解度が第一のバインダ樹脂より低い樹脂であればよい。第二のバインダ樹脂は、熱可塑性樹脂であってよく、熱硬化性樹脂であってよく、

50

【 0 1 3 4 】

熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。これらのうち、取り扱い性の観点からは、アクリル樹脂、ポリビニルアルコールを好適に用いることができる。

【 0 1 3 5 】

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン等が挙げられる。これらのうち、耐熱性に優れる観点からは、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂を好適に用いることができる。

【 0 1 3 6 】

第二のバインダ樹脂が熱硬化性樹脂であるとき、塗膜は、硬化剤を更に含有してよい。硬化剤は特に限定されず、熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜変更してよい。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であるとき、硬化剤としては、公知のエポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリアミド系硬化剤等が例示でき、反応性の観点からはアミン系、ポリアミド系を好適に用いることができる。

10

【 0 1 3 7 】

液状媒体としては水及び有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、該エアロゲル粒子を分散し得るものであれば特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、p - シメン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類などが挙げられる。これらの中でも、揮発性、沸点等の観点から、アルコール類及びケトン類を用いることができ、特にアルコール類を好適に用いることができる。アルコール類及びケトン類は、水、水系樹脂等との混合が容易であるため、それらの成分との併用時にも好適である。

20

【 0 1 3 8 】

好適な一態様において、液状媒体は、水を含む水系溶媒であることが好ましい。水系溶媒は、水であってよく、水及び有機溶媒を含む混合溶媒であってもよい。このような液状媒体によれば、エアロゲル粒子の分散性が向上して、均一な塗膜が得られやすくなる。

30

【 0 1 3 9 】

塗液は、繊維状物質を更に含有してよい。このような塗液を用いると、塗膜中でエアロゲル粒子が繊維状物質と結着されるため、アンカー効果によって、エアロゲル粒子の塗膜からの脱落が防止される。また、塗膜中に繊維状物質が分散することで、塗膜の強度が一層向上する。

【 0 1 4 0 】

繊維状物質としては、有機繊維及び無機繊維が挙げられる。有機繊維としてはポリアミド系、ポリイミド系、ポリビニルアルコール系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系、ポリアクリロニトリル系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリウレタン系、フェノール系、ポリエーテルエステル系、ポリ乳酸系等が挙げられる。無機繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。

40

【 0 1 4 1 】

繊維状物質の繊維長は特に限定されないが、例えば、1.5 mm以上が好ましく、2 mm以上がより好ましく、2.5 mm以上が更に好ましい。繊維状物質の繊維長の上限は特に制限されないが、塗液中での分散性の観点から、例えば20 mm以下であってよい。

【 0 1 4 2 】

繊維の繊維径は、塗液中での分散性、良好なアンカー機能等の観点から、0.01 ~ 100 μmとすることができる。

50

【0143】

繊維状物質の含有量は特に限定されないが、例えば、エアロゲル粒子100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、7質量部以上がより好ましく、9質量部以上が更に好ましい。これにより、繊維状物質によるアンカー効果が得られやすくなり、塗膜強度が一層向上する。

【0144】

また、繊維状物質の含有量は、例えば、エアロゲル粒子100質量部に対して、25質量部以下が好ましく、20質量部以下がより好ましく、15質量部以下が更に好ましい。これにより、塗膜中のエアロゲル粒子の比率が高くなり、塗膜の断熱性が一層向上する。

【0145】

塗液は、上記以外の他の成分を更に含有してよい。他の成分としては、例えば、増粘剤、顔料、レベリング剤、成膜助剤等が挙げられる。増粘剤は塗液の粘性を向上させ、対象に対する塗工性をより良好にすることができる。増粘剤としては、例えば、有機系ポリマー、フュームドシリカ、層状無機添加剤、粘土鉱物等の微粒子が挙げられる。

【0146】

塗液の濃度は特に限定されず、所望の塗膜の厚さ、塗工方法等に応じて適宜変更してよい。例えば、塗液中のエアロゲル粒子の含有量は、0.1~30質量%であってよく、1~25質量%であってもよい。また、鋺等を用いた塗布に好適であるという観点からは、塗液中のエアロゲル粒子の含有量は2質量%以上であってもよく、3質量%以上であってもよい。

【0147】

塗液中の第一のバインダ樹脂及び第二のバインダ樹脂の合計含有量は、エアロゲル粒子同士の結着性、塗膜の断熱性等の観点から、1~40質量%とすることができるが、1~30質量%であってもよい。

【0148】

塗液中の繊維状物質の含有量は、塗液中での分散性、良好なアンカー機能の発現性等の観点から、1~50質量%とすることができるが、1~30質量%であってもよい。

【0149】

増粘剤の含有量は、所望の塗液粘度（例えば、1000 mPa・s以上）となるように適宜調整することができる。塗液の粘度はバインダ樹脂を配合することにより向上させることもできるため、その場合は必ずしも増粘剤を配合する必要はない。

【0150】

本実施形態の塗液は、例えば、プラントや発電所のような大規模施設から、家電、自動車等が有する中・小型機器まで幅広く適応可能であり、様々な状況においてエネルギーロスの低減を図ることができる。

【0151】

<塗膜の製造方法及び塗膜>

塗膜の製造方法（塗膜形成方法）は、エアロゲル粒子、液状媒体、第一のバインダ樹脂、及び第二のバインダ樹脂を含む塗液から、液状媒体を除去する工程を備える。より具体的には、塗膜の製造方法は、上述の塗液を対象物上に塗布する工程と、対象物上に塗布された塗液から液状媒体を除去する工程と、を備えることができる。

【0152】

塗液を対象物上に塗布する方法としては特に制限されず、例えばディップコート、スプレーコート、スピコート、ロールコート等が挙げられる。塗膜の形成に際しては、塗布された塗液を0~40℃の環境に放置してもよく、あるいは塗布された塗液に対し、加熱（例えば、40~150℃）処理、減圧（例えば、10000 Pa以下）処理、又はそれらの両処理を行ってもよい。

【0153】

なお、本実施形態の塗液は高粘度（ペースト状）であってもよいため、図1に示すように鋺（金属へら）等を用いて塗液を対象物上に塗布することができる。図1では、鋺を用

10

20

30

40

50

いて塗液を配管の屈曲部に塗布している。本実施形態の塗液であれば、従来の断熱塗料では実現困難な厚みの塗膜を短時間で形成することができる。具体的には、そのような塗液であれば、一度の塗布により少なくとも2 mm程度の厚さの塗膜を形成することができ、0.5 mm程度の厚さの塗膜しか得られなかった従来の塗料に比して極めて高い作業効率を実現することができる。なお、塗液はエアロゲル粒子を含むため、従来の断熱塗料よりも断熱性能に優れた塗膜を得ることができる。

【0154】

第二のバインダ樹脂が熱硬化性樹脂であるとき、塗膜の製造方法は、第二のバインダ樹脂を硬化する工程を備えてよい。本実施形態では、例えば、液状媒体を除去してから、第二のバインダ樹脂を硬化してよい。すなわち、塗膜の製造方法は、液状媒体を除去する工程と、第二のバインダ樹脂を硬化する工程とを備えてよい。また、本実施形態では、例えば、液状媒体の除去と同時に、第二のバインダ樹脂を硬化してもよい。すなわち、塗膜の製造方法は、液状媒体の除去及び第二のバインダ樹脂の硬化を行う工程を備えてよい。

10

【0155】

これにより、エアロゲル粒子、第一のバインダ樹脂、及び、第二のバインダ樹脂（又はその硬化体）を含む塗膜を得ることができる。

【0156】

塗膜中のエアロゲル粒子の含有量は、例えば40質量%以上であってよく、50質量%以上が好ましく、60質量%以上であってよく、70質量%以上であってよい。これにより、塗膜の断熱性が一層向上する。また、塗膜中のエアロゲル粒子の含有量は、例えば95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。これにより、塗膜が形成しやすくなる傾向がある。

20

【0157】

塗膜中の第一のバインダ樹脂の含有量は、エアロゲル粒子100質量部に対して、例えば2質量部以上であってよく、5質量部以上が好ましく、8質量部以上がより好ましい。また、塗膜中の第一のバインダ樹脂の含有量は、エアロゲル粒子100質量部に対して、例えば20質量部以下であってよく、17質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましい。

【0158】

塗膜中の第二のバインダ樹脂（又はその硬化体）の含有量は、エアロゲル粒子100質量部に対して、例えば10質量部以上であってよく、15質量部以上が好ましく、20質量部以上であってよい。また、塗膜中の第二のバインダ樹脂（又はその硬化体）の含有量は、エアロゲル粒子100質量部に対して、例えば100質量部以下であってよく、80質量部以下が好ましく、60質量部以下であってよく、40質量部以下であってよい。

30

【0159】

塗膜は、例えば、エアロゲル粒子を50～95質量%、バインダ樹脂を1～50質量%含むことができる。塗膜の厚さは特に限定されず、例えば0.01～5 mmであってよい。

【0160】

塗膜は、本実施形態のエアロゲル粒子が疎水性を有するため、良好な撥水性を有する。すなわち、塗膜が水を含んでしまうことによる性能劣化（例えば断熱性の低下）が生じ難く、塗膜の交換頻度を低減することができる。また、良好な撥水性により、塗膜の保護を目的とした外装材を設ける必要もない。撥水性は、塗膜と水との接触角を測定することで評価できる。接触角は90°以上とすることができ、110°以上であってよく、130°以上であってよい。塗膜の接触角は、例えば塗膜中のエアロゲル粒子の含有量、液状媒体の種類や含有量等により調整することができる。

40

【0161】

塗膜は良好な耐熱性を有する。耐熱性は、塗膜の5%重量減少時の温度を測定することで評価できる。例えば、示差熱重量同時測定装置を用い、昇温速度10 / min の条件で500 まで昇温させ測定を行った場合、5%重量減少時の温度は150 以上とす

50

ることができ、200 以上であってもよく、250 以上であってもよい。塗膜の耐熱性は、例えばバインダ樹脂の種類や塗膜中の含有量等により調整することができる。

【0162】

対象物を構成する材料としては特に制限されず、金属、セラミック、ガラス、樹脂、これらの複合材料等が挙げられる。対象物の形態としては、使用する目的又は材料に応じて適宜選択することができ、ブロック状、シート状、パウダー状、繊維状等が挙げられる。

【0163】

なお、対象物の形態はより複雑であってもよい。複雑な形状を有する部品、屈曲部を有する配管（パイプ）等のような、シート状、ボード状等の平面状の断熱材を取り付け難い対象物に対しても、本実施形態の塗液であればその表面に断熱層を設けることができる。

10

【0164】

塗膜は、エアロゲルに由来する優れた断熱性、耐熱性、難燃性、撥水性等を有する。このような利点から、当該塗膜を、極低温容器、宇宙分野、建築分野、自動車分野（例えば自動車部品用の断熱材）、家電分野、半導体分野、産業用設備（例えばプラント、発電所等の各種配管用の断熱材）等における断熱材としての用途等に適用できる。なお、当該塗膜は、断熱材としての用途の他に、撥水材、吸音材、静振材、触媒担持材等としても利用することができる。

【実施例】

【0165】

次に、下記の実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を制限するものではない。

20

【0166】

（エアロゲル粒子の作製）

シリカ粒子含有原料としてPL-2L（扶桑化学工業株式会社製、製品名）を100.0質量部、水を80.0質量部、酸触媒として酢酸を0.5質量部、カチオン系界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム（和光純薬工業株式会社製）を1.0質量部、及び熱加水分解性化合物として尿素を150.0質量部混合し、これにケイ素化合物としてメチルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名：KBM-13）を60.0質量部、ジメチルジメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名：KBM-22）を20.0質量部、上記一般式（B）で表される構造を有する両末端2官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（以下、「ポリシロキサン化合物A」という）を20.0質量部加え、25 で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60 でゲル化した後、60 で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。

30

【0167】

なお、上記「ポリシロキサン化合物A」は次のようにして合成した。まず、攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた1リットルの3つ口フラスコにて、両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサンXC96-723（モメンティブ社製、製品名）を100.0質量部、メチルトリメトキシシランを181.3質量部及びt-ブチルアミンを0.50質量部混合し、30 で5時間反応させた。その後、この反応液を、1.3kPaの減圧下、140 で2時間加熱し、揮発分を除去することで、両末端2官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（ポリシロキサン化合物A）を得た。

40

【0168】

その後、得られた湿潤ゲルをプラスチック製ボトルに移し、密閉後、エクストリームミル（アズワン株式会社製、MX-1000XTS）を用いて、27,000rpmで10分間粉碎し、粒子状の湿潤ゲルを得た。得られた粒子状の湿潤ゲルをメタノール2500.0質量部に浸漬し、25 で24時間かけて洗浄を行った。この洗浄操作を、新しいメタノールに交換しながら合計3回行った。次に、洗浄した粒子状の湿潤ゲルを、低表面張力溶媒であるヘプタン2500.0質量部に浸漬し、25 で24時間かけて溶媒置換を行った。この溶媒置換操作を、新しいヘプタンに交換しながら合計3回行った。洗浄及び溶媒置換された粒子状の湿潤ゲルを、常圧下にて、40 で96時間乾燥し、その後さら

50

に 150 で 2 時間乾燥した。最後に、ふるい（東京スクリーン株式会社製、目開き 45 μm 、線径 32 μm ）にかけ、上記一般式（3）、（4）及び（5）で表される構造を有するエアロゲル粒子を得た。

【0169】

（実施例 A - 1）

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（松本油脂株式会社製、製品名：MP - 3000）を 10 質量部、ガラス繊維（製品名：チョップドストランド、繊維径：13 μm 、繊維長：3 mm）を 10 質量部、エアロゲル粒子を 100 質量部、アクリル樹脂（日立化成株式会社製、製品名：KH - CT - 865）を 16 質量部、メチルエチルケトン（MEK）を 350 質量部、水を 200 質量部混合して、塗液を得た。

10

【0170】

塗液を、アルミ箔（株式会社 UACJ 製、製品名：マイホイル厚型 50、厚さ：50 μm ）上に乾燥後厚さが 2 mm となるように塗布し、60 に加熱した乾燥機（エスペック株式会社製、製品名：パーフェクトオープン SPHH - 301）で 2 時間乾燥させ、エアロゲル含有塗膜を得た。

【0171】

得られた塗膜について、以下の方法で、塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表 1 に示す。

【0172】

< 引張り強度の測定 >

得られた塗膜を 2 × 5 × 5 mm のサイズに加工し、測定サンプルとした。測定装置としては、小型卓上試験機「EZ Test」（株式会社島津製作所製、製品名）を用いた。なお、ロードセルとしては 500 N を使用した。また、上下に配置したねじ式平面形つかみ具を用い、上下間距離を 25 mm としてサンプルをセットし、2.5 mm/min の速度で引張りを行った。測定はサンプルが破断した時点で終了とした。

20

【0173】

< ピール強度の測定 >

アルミ箔付き塗膜を 3 mm 間隔で切断し、測定サンプルとした。測定装置としては、小型卓上試験機「EZ Test」（株式会社島津製作所製、製品名）を用いた。測定はアルミ箔面を上側にしてサンプルを固定し、アルミ箔をはさみ、50 mm/min の速度で引張りを行った。測定はアルミ箔が塗膜から剥離した時点で終了とした。

30

【0174】

（実施例 A - 2）

アクリル樹脂の量を 33 質量部に変更したこと以外は、実施例 A - 1 と同様にして塗液を調製した。また、得られた塗液を用い、実施例 A - 1 と同じ方法でエアロゲル含有塗膜を作製した。得られた塗膜について、実施例 A - 1 と同じ方法で塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表 1 に示す。

【0175】

（実施例 A - 3）

アクリル樹脂の量を 66 質量部に変更したこと以外は、実施例 A - 1 と同様にして塗液を調製した。また、得られた塗液を用い、実施例 A - 1 と同じ方法でエアロゲル含有塗膜を作製した。得られた塗膜について、実施例 A - 1 と同じ方法で塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表 1 に示す。

40

【0176】

（実施例 B - 1）

ヒドロキシプロピルメチルセルロース（松本油脂株式会社製、製品名：MP - 3000）を 10 質量部、ガラス繊維（製品名：チョップドストランド、繊維径：13 μm 、繊維長：3 mm）を 10 質量部、エアロゲルパウダを 100 質量部、エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、製品名：jER 811）を 16 質量部、硬化剤としてトリエチレンテトラミン（TETA、和光純薬株式会社製）を 1.6 質量部、メチルエチルケトン（ME

50

K) を 350 質量部、水を 200 質量部混合して、塗液を得た。

【0177】

塗液を、アルミ箔（株式会社UACJ製、製品名：マイホイル厚型50、厚さ：50 μm）上に乾燥後厚さが2mmとなるように塗布し、60 に加熱した乾燥機（エスペック株式会社製、製品名：パーフェクトオープンSPHH-301）で2時間乾燥させ、エアロゲル含有塗膜を得た。

【0178】

得られた塗膜について、実施例A-1と同じ方法で塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表1に示す。

【0179】

（実施例B-2）

エポキシ樹脂の量を33質量部、硬化剤の量を3.3質量部に変更したこと以外は、実施例B-1と同様にして塗液を調製した。また、得られた塗液を用い、実施例B-1と同じ方法でエアロゲル含有塗膜を作製した。得られた塗膜について、実施例A-1と同じ方法で塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表1に示す。

【0180】

（実施例B-3）

エポキシ樹脂の量を66質量部、硬化剤の量を6.6質量部に変更したこと以外は、実施例B-1と同様にして塗液を調製した。また、得られた塗液を用い、実施例B-1と同じ方法でエアロゲル含有塗膜を作製した。得られた塗膜について、実施例A-1と同じ方法で塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表1に示す。

【0181】

なお、実施例の塗液の粘度はいずれも10000 mPa・s超であった。

【0182】

（比較例1）

アクリル樹脂を配合しなかったこと以外は、実施例A-1と同様にして塗液を調製した。また、得られた塗液を用い、実施例A-1と同じ方法でエアロゲル含有塗膜を作製した。得られた塗膜について、実施例A-1と同じ方法で塗膜強度（引張り強度）及び接着強度（ピール強度）を測定した。結果を表1に示す。

【0183】

表1中、「第二のバインダ樹脂」は、第一のバインダ樹脂100質量部に対する含有量を示し、「ピール強度」は上記＜ピール強度の測定＞の測定結果を示し、「引張り破断強度」は上記＜引張り強度の測定＞の測定結果を示す。

【0184】

【表1】

	実施例 A-1	実施例 A-2	実施例 A-3	実施例 B-1	実施例 B-2	実施例 B-3	比較例 1
第二のバインダ樹脂	160	330	660	160	330	660	-
ピール強度(kN/m)	0.026	0.037	0.045	0.033	0.041	0.047	0.012
引張り破断強度(MPa)	0.57	0.60	0.70	0.50	0.57	0.61	0.2

【0185】

（撥水性評価）

実施例A-1にて得られた塗膜の撥水性を、水との接触角を測定することで評価した。塗膜を50×50mmのサイズに加工し、測定サンプルとした。そして、測定サンプル表面に約3 μLの純水を滴下し、5分後の接触角を測定した。測定装置として、接触角計（株式会社ニック製、LSE-B100）を用いた。塗膜の接触角は123°であった。

10

20

30

40

50

【0186】

(耐熱性評価)

実施例 A - 1 にて得られた塗膜を用いて、耐熱性を評価した。まず、得られた塗膜をアルミ箔から剥がし、測定サンプルとした。測定装置として、示差熱重量同時測定装置（株式会社日立ハイテクサイエンス製、TG/DTA STA7300）を用い、昇温速度 10 /min で 500 まで昇温させて測定を行い、5%重量減少時の温度を記録した。なお、水の蒸発による重量変化を除くために、100 での塗膜の重量を基準重量（ゼ口点）とした。塗膜の 5%重量減少時の温度は 270 であった。

【0187】

(断熱性能評価)

実施例 A - 1 の塗液を用いて得られる塗膜について、断熱性能を評価した。まず、塗液をアルマイト処理したアルミニウム板（50 × 50 mm、厚み 0.5 mm）上に規定の厚さになるように、金属へらを用いて塗布した。この塗液を室温（25 ）で 2 時間乾燥した後、60 に加熱した乾燥機（エスペック株式会社製、パーフェクトオープン SPHH - 301）でさらに 2 時間乾燥させ、塗膜厚さの異なる複数の評価サンプルを準備した。厚い塗膜を得る場合には、一旦塗布をした後に室温で 2 時間乾燥させてから再度塗布を行った。所望の厚さが得られるまでこれを繰り返した。なお、一度の塗布により厚さが 2 mm 程度の塗膜を得ることができた。評価サンプルを、アルミ板側がガラスヒータ（株式会社プラスト製、S - 101）に面するように置き、150 まで昇温した。150 で 1 時間保持後の評価サンプル表面の温度（塗膜表面の温度）を、赤外線サーモグラフィ（株式会社アピステ製、FSV - 1200 - L16）を用いて測定した。塗膜が無い（塗膜厚さ 0 mm）状態では 150 であった表面温度が、塗膜厚さが 1.0 mm、2.0 mm、5.0 mm、10.0 mm と厚くなるにつれ、130、110、85、65 と低下した。

10

20

30

40

50

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 7/61 (2018.01) C 0 9 D 7/61
C 0 9 D 7/65 (2018.01) C 0 9 D 7/65
- (72)発明者 小竹 智彦
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 泉 寛之
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- (72)発明者 高安 慧
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内
- 審査官 上條 のぶよ
- (56)参考文献 国際公開第2019/069495(WO, A1)
 米国特許第03367742(US, A)
 特表2006-515556(JP, A)
 特表2004-534108(JP, A)
 韓国登録特許第10-1645973(KR, B1)
 中国特許出願公開第106939492(CN, A)
 特開2017-031386(JP, A)
 特表平10-508049(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C 0 9 D