

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7285200号

(P7285200)

(45)発行日 令和5年6月1日(2023.6.1)

(24)登録日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 212/36 (2006.01)

C 0 8 F 212/36

C 0 8 F 220/20 (2006.01)

C 0 8 F 220/20

C 0 8 F 220/24 (2006.01)

C 0 8 F 220/24

C 0 8 L 25/02 (2006.01)

C 0 8 L 25/02

C 0 8 L 33/08 (2006.01)

C 0 8 L 33/08

請求項の数 9 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-212419(P2019-212419)

(22)出願日 令和1年11月25日(2019.11.25)

(65)公開番号 特開2020-100812(P2020-100812  
A)

(43)公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)

審査請求日 令和4年11月22日(2022.11.22)

(31)優先権主張番号 16/228,472

(32)優先日 平成30年12月20日(2018.12.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

早期審査対象出願

(73)特許権者 504407000

パロ アルト リサーチ センター インコ

ーポレイテッド

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4

3 0 4 パロ アルト カイオーテ ヒル

ロード 3 3 3 3

(74)代理人 100094569

弁理士 田中 伸一郎

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100067013

弁理士 大塚 文昭

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100109335

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低屈折率モノマーを使用する高光透過性ポリマーエアロゲル

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重合されたモノマー及び架橋剤を含むポリマーエアロゲルであって、前記モノマー及び架橋剤が、ジビニルベンゼンとヘキサンジオールジアクリレート又は1H, 1H, 6H, 6H-ペルフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(F-HDDA)との組み合わせからなり、前記ポリマーエアロゲルが、少なくとも20%/3mmの可視透過率、50%/3mm以下のヘーズ、及び少なくとも10%の多孔率を有する、ポリマーエアロゲル。

## 【請求項 2】

前記モノマー及び架橋剤が、ジビニルベンゼンと1H, 1H, 6H, 6H-ペルフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(F-HDDA)との組み合わせからなり、前記ポリマーエアロゲルが、6%/3mm未満のヘーズ、300m<sup>2</sup>/g超の比表面積、20%超の多孔率、10nm未満の平均孔径、及び半値全幅10nm未満の孔径分布を有する、請求項1に記載のポリマーエアロゲル。

## 【請求項 3】

前記モノマー及び架橋剤が、ジビニルベンゼンと1H, 1H, 6H, 6H-ペルフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(F-HDDA)との組み合わせからなり、前記ポリマーエアロゲルが、250 を超える分解開始温度を有する、請求項1に記載のポリマーエアロゲル。

## 【請求項 4】

10

20

前記モノマー及び架橋剤が、ジビニルベンゼンと1H, 1H, 6H, 6H-ペルフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート(F-HDDA)との組み合わせからなり、前記ポリマーエアロゲルが、少なくとも20重量%のフッ素を含む、請求項1に記載のポリマーエアロゲル。

【請求項5】

前記エアロゲルが、制御剤を含む、請求項1に記載のポリマーエアロゲル。

【請求項6】

前記制御剤が、連鎖移動剤、有機チオール連鎖移動剤、ドデカンチオール、クロロホルム、オクチルメルカプタン、及び1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタンからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項5に記載のポリマーエアロゲル。

10

【請求項7】

前記制御剤が、安定したフリーラジカル重合を可能にする試薬、安定したニトロキシド、アルコキシアミン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)、及び4-ヒドロキシ-TEMPOからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項5に記載のポリマーエアロゲル。

【請求項8】

前記制御剤が、RAFT重合の媒介を可能にする試薬、トリチオカーボネート連鎖移動剤、ザンテート連鎖移動剤、ベンゾジチオエート連鎖移動剤、及びATRP重合の媒介を可能にするリガンド配位遷移金属イオンからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項5に記載のポリマーエアロゲル。

20

【請求項9】

前記ポリマーエアロゲルが、反応開始剤の少なくとも一部又は連鎖移動剤の少なくとも一部を含む、請求項1に記載のポリマーエアロゲル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリマーエアロゲル、より具体的には、高光透過性エアロゲルに関する。

【0002】

多孔質透過性エアロゲルは、窓における低コストの熱障壁のための材料として有望である。ポリマー系エアロゲルは、無数の入手可能なモノマー及び架橋剤ビルディングブロック並びに異なる重合法で獲得可能である広範囲の特性により、その他の種類のエアロゲルに優る利点を有する。多孔質ポリマーエアロゲルを設計して、大きい気孔体積、広い比表面積、小さい孔径、高い機械的強度、良好な化学的安定性、及び調整可能な疎水性を有するように設計することができる。これらの形態的及び化学的特性は、その用途におけるエアロゲルの有効性を定義する。

30

【0003】

ポリマーエアロゲルを合成するため、縮合又はラジカル重合を含む各種方法を使用することができる。ラジカル重合は、合成ポリマーの最終特性を制御するための確立された技術と併せて、広範囲のモノマー及び架橋剤との適合性を提供する。制御ラジカル重合は、これらの方法がエアロゲルの孔径分布を制御することができるため、ポリマーエアロゲルの開発に特に有益である。制御ラジカル重合法の例としては、連鎖移動剤(CTA)、安定したフリーラジカルにより媒介される重合(SFRP)、原子移動ラジカル重合(ATRP)、ラジカル付加開裂移動(RAFT)、及びその他の制御重合法が挙げられる。非制御重合又は制御重合により形成されるポリマーゲルは、凍結乾燥、超臨界若しくは蒸発乾燥されてもよく、これらはまた、それらの多孔率の劇的な損失故に、キセロゲルとしても知られ得る。

40

【0004】

熱障壁などの熱管理用途で使用されるポリマーエアロゲルは、高気孔体積及び小さい孔径故に有益である。高い多孔率及び小さい孔径は、密度を低減させることにより熱伝導率を低下させ、クヌーセン効果による細孔充填ガスの伝導率を低下させて、フォノン散乱を

50

増加させる、という結果をもたらす。機械的強度、化学的安定性、及び調整可能な表面エネルギーもまた、多孔質ポリマーエアロゲルの用途において重要な役割を果たす。

【 0 0 0 5 】

しかし、多孔質材料における高い光透過性及び低いヘーズの達成には、根本的な困難が存在する。多孔質エアロゲルの大きな気孔体積は、より大きい細孔幅であるマクロ細孔（50 nm 超）及びメソ細孔（2 ~ 50 nm）から誘導される。これらのより大きな孔径は、レイリー散乱及びノ又はミー散乱により光を散乱させる。理論的には、小さいメソ細孔及びミクロ細孔（< 2 nm）の数を増加させることにより高い多孔率を回避することができるが、特に生成及び維持に関して、エアロゲルの合成処理中及び合成後の処理中におけるこの形態は、多くの課題を有する。周囲条件下で乾燥時に小さい細孔が崩壊し、これにより高い多孔率と高い光透過性との組み合わせを達成するために典型的に必要なとされる小さい細孔の発生を制限する。

10

【 0 0 0 6 】

高い透明断熱材を製造するための1つのアプローチは、シリカエアロゲルを使用することである。ゾル-ゲル法は、ゾル-ゲル前駆体の加水分解、重縮合、及びエージングを使用して、これらのエアロゲルを生成し、次に乾燥される無機ゲルを形成する。シリカエアロゲルは、超臨界条件で乾燥させた場合に高い多孔率及び高い光透過性を示すことができる。しかし、超臨界乾燥は、実用的な用途に関して拡張性のない専用装置を必要とし、コストが高く、かつ多くの時間を消費する。超臨界CO<sub>2</sub>乾燥は、典型的には、液体CO<sub>2</sub>への溶媒交換処理にかけられた溶媒和ゲルで開始され、次に数時間高温及び高圧処理にかけられる。超臨界CO<sub>2</sub>乾燥は、蒸発する液相由来の表面張力を排除し、細孔壁の崩壊を低減し、またより小さい細孔が存在し続けることを可能にすることにより、エアロゲルの孔径を維持する。しかし、これらのエアロゲルは機械的に脆弱でかつ親水性であり、周囲湿度にて安定しているように後処理されることを必要とする。

20

【 0 0 0 7 】

多孔質ポリマーエアロゲルは、より大きな機械的強度並びに形態的及び科学的特性の微調整を可能にすることにより、シリカエアロゲルの固有の制限をいくらか克服する。高い多孔率を有するポリマーエアロゲルは、乾燥時に細孔収縮を低減させる剛性モノマー及び架橋剤からなる。ポリマーエアロゲルを高い多孔率（> 90 %）にて合成することができるが、多くの場合、マクロ細孔及びより大きなメソ細孔を含有し、光散乱が過剰であり、かつ光透過性がほとんど又は全くない。高い光透過性及び低い光散乱を伴うポリマーエアロゲルは、通常、ミクロ細孔及び小さいメソ細孔を主に含有し、周囲条件下で乾燥させる場合に比較的低い最大多孔率（10 ~ 40 %）が得られる。細孔収縮又は光散乱のいずれかを本質的に低減させることができるプロセスが望ましい。

30

【 0 0 0 8 】

本明細書に示される態様によれば、重合性モノマー及び架橋剤を有するポリマーエアロゲルが提供され、このポリマーエアロゲルは、少なくとも1つのモノマー又は少なくとも1つの架橋剤が1.5未満の屈折率を有し、またポリマーエアロゲルは、少なくとも20 % / 3 mmの可視透過率、50 % / 3 mm以下のヘーズ、及び少なくとも10 %の多孔率を有する。

40

【 0 0 0 9 】

本明細書に示される態様によれば、前駆体を溶媒へと溶解させることを含むエアロゲルの製造方法が提供され、この前駆体は、前駆体溶液を形成するためのモノマー、架橋剤、制御剤、及び反応開始剤を含み、少なくとも1つのモノマー又は少なくとも1つの架橋剤が1.5以下の屈折率を有し、前駆体溶液を重合してゲルポリマーを形成し、またゲルポリマーから溶媒を除去してエアロゲルポリマーを生成する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 】

【図1】高い多孔率、光透過性、低いヘーズのポリマーエアロゲルを製造する方法の一実施形態の、フローチャートを示す。

50

【図2】エアロゲル及び対応する低屈折率エアロゲルの光透過性及び散乱スペクトルの、グラフを示す。

【図3】透明多孔質ポリマーエアロゲルの細孔体積及び孔径分布の、比較グラフを示す。

【図4】質量対温度における、熱安定性のグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書における実施形態は、より高い屈折率の対応物と比較した場合に、より高い多孔率及び孔径にて、より低いヘーズ及びより高い光透過性を伴うエアロゲルを、低屈折率前駆体を使用して生成する。実施形態は、熱伝導率の低下を示すエアロゲルを生成してよく、透明な熱障壁における用途に関して利益を有する。

10

【0012】

本明細書で使用する場合、用語「高い光透過性」とは、エアロゲルが20%/3mm以上の可視透過率を有することを意味する。用語「低いヘーズ」とは、50%/3mmよりも小さいヘーズを有するエアロゲルを意味する。更に、用語「剛性」とは、バルクホモポリマーとして重合される場合に、少なくとも3.5ギガパスカル(GPa)の剛性を有するモノマー及び/又は架橋剤を意味する。用語「高い多孔率」とは、10%超の多孔率を有するエアロゲルを意味する。

【0013】

図1は、高い光透過性及び低いヘーズを有する多孔質ポリマーエアロゲルを製造するためのプロセスの、一実施形態を示す。10では、前駆体は溶媒へと溶解され、前駆体は、1.5以下、1.45以下、又は1.4以下の屈折率を有する少なくとも1つのモノマー又は架橋剤を含む。本明細書における用語「架橋剤」とは、重合中にその他のモノマーと架橋する能力を有するモノマーを含むことができる。

20

【0014】

低屈折率を伴うモノマー及び/又は架橋剤は、ヘーズを低減して透過性を高めるために、ポリマーエアロゲル配合物中に組み込まれる、又は置換され得る。低屈折率前駆体は、新たな透明多孔質ポリマーエアロゲルを作製する、又は、典型的にはそれらの高い屈折率の対応物から合成される多孔質ポリマーエアロゲルの透過性を増加させる。低屈折率前駆体は、30ナノメートル未満などの、より小さい孔寸法でのみ透過可能なより高い屈折率モノマーと比較して、30ナノメートル超のものなどの、より大きい平均孔寸法での透過性の増大を可能にする。低屈折率前駆体により、低濃度、>50nmの細孔などのより大きなサイズの欠陥、又はポリマークラスタといったより大きな許容誤差に対処する。より高い孔寸法にて透過性を達成することにより、透過性エアロゲルのより高い多孔率が可能になるが、これは、窓熱障壁用途における熱伝導率を低減する利点がある。

30

【0015】

透過性の向上した多孔質ポリマーエアロゲルを合成するために使用される単官能性若しくは二官能性モノマー及び/又は多官能性架橋剤は、対応する高密度ホモポリマーのバルク屈折率に基づいて選択される。透明多孔質ポリマーエアロゲルをもたらす低屈折率モノマー及び/又は架橋剤は、典型的にはフッ素化される、及び/又は低分極率若しくは低誘電率を伴う化学基を含有する。モノマー及びそれらの対応するポリマーのより低い屈折率は、可視周波数範囲の光などの、振動電場又は電磁場との相互作用を生じにくい化学結合から生じる、より低い分極率に起因する。低屈折率ポリマー前駆体を用いることにより、ポリマーネットワークと細孔内の物質との間の屈折率差が低減される場合に、レイリー散乱などの散乱現象が減少するため、光透過性が増大し、かつヘーズが低減される。窓用途では、細孔内の物質は、1気圧以下(真空)で、空気、窒素、アルゴン、又はクリプトンなどの気体である。このようなガス及び真空は、1.001未満の屈折率を有するが、ポリマーは1.001超の屈折率を有し、典型的には1.3を超える。従って、ポリマーの屈折率を低下させることにより、光散乱が低減される。

40

【0016】

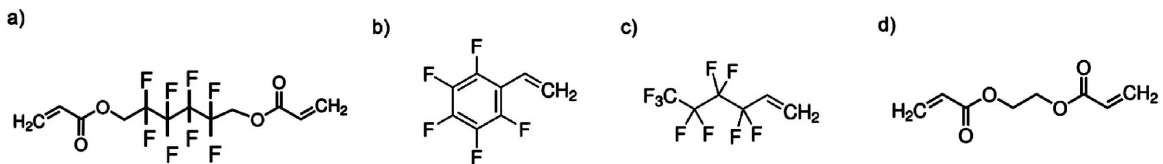
モノマーは、多孔質エアロゲルを生成する共重合スキームにおいて、重合性前駆体の総

50

量に対して50質量%未満の含有量にて単官能性であり得る。二官能性及び多官能性モノマー及び/又は架橋剤は、重合性前駆体の50～100体積%の含有量にて多孔質及び透過性ポリマーエアロゲルを作製することができる。単官能性手段は、重合又は架橋反応に関与することができる1つの基を有する。二官能性又は多官能性手段は、2つ又は複数のこのような基をそれぞれ有する。多孔質及び透過性ポリマーエアロゲルを作製するために使用される低屈折率モノマーの例としては、1H, 1H, 6H, 6H - ペルフルオロ - 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (F - HDDA)、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロスチレン、1H, 1H, 2H - ペルフルオロ - 1 - ヘキセン、エチレングリコールジアクリレート、メタクリレート官能化ペルフルオロポリエーテル、及びアクリレート官能化ペルフルオロポリエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。以下の図は、低屈折率モノマー及び/又は架橋剤の例の分子構造を示す。これらは、重合性前駆体の0.1～100体積%、より具体的には0.1～20体積%を構成する。

【0017】

【化1】



【0018】

上に示すように、左から右への分子は、1H, 1H, 6H, 6H - ペルフルオロ - 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (F - HDDA)、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロスチレン、1H, 1H, 2H - ペルフルオロ - 1 - ヘキセン、及びエチレングリコールジアクリレートである。低屈折率モノマーのその他の例としては、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメタクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 2 - トリフルオロエチルアクリレート、メタクリレート官能化ペルフルオロポリエーテル、及びアクリレート官能化ペルフルオロポリエーテルが挙げられる。表1は、共通モノマー及び/又は架橋剤に対応する選択されたポリマーの屈折率の例を示す。屈折率が1.5、1.45又は1.4未満の低屈折率モノマーは、0.1～70体積%の重合性前駆体を構成する。

【0019】

【表1】

ポリマー	屈折率
ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)	1.3010
ポリ(テトラフルオロエチレン)	1.3500
ポリ(エチレンオキシド)	1.4539
ポリ(4-フルオロ-2-トリフルオロメチルスチレン)	1.4600
ポリスチレン	1.5894
ポリ(p-ジビニルベンゼン)	1.6150

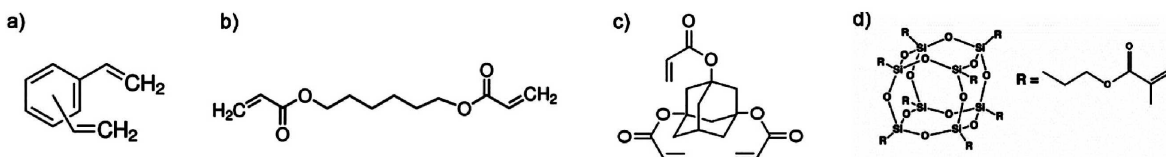
【0020】

低屈折率前駆体から合成された多孔質ポリマーエアロゲルは、剛性モノマーと組み合わせられてもよく、前述のように、剛性又は硬性モノマーは、バルクホモポリマーとして重合された場合に3.5GPaを超える剛性を有する。この組み合わせにより、多孔率が増大し、乾燥時の収縮が減少する。剛性はまた、使用されるモノマー及び/又は架橋剤に対応するポリマーのガラス転移温度を比較することにより、測定されてよい。剛性モノマー及び/又は架橋剤は、多くの場合、より高い屈折率を有するため、低屈折率前駆体の組み込

みは、ヘーズを減少させ、これらの材料における光透過性を増大させる役割を果たす。低屈折率前駆体と組み合わせることができる一般的なモノマー及び架橋剤の例を、以下に示す。これらは、30～99.9体積%の重合性前駆体を構成する。

【0021】

【化2】



10

【0022】

上記の剛性モノマー及び架橋剤の例としては、ジビニルベンゼン（DVB）、ヘキサジオールジアクリレート（HDDA）、ヘキサジオールジメタクリレート、トリメタクリレートアダマンタン、オクタメタクリルPOSS、及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートが挙げられるが、これらの例に限定されない。前駆体溶液への剛性モノマー及び/又は架橋剤の添加は、任意のプロセスである。いくつかのモノマー及び架橋剤は、低屈折率及び高剛性を同時に有し得る。このようなモノマー及び架橋剤は、重合性前駆体の0～100体積%を構成し得る。

【0023】

図1に戻ると、前駆体溶液の形成後、溶液は12にて重合される。重合は、上述の特性を有するモノマー及び架橋剤からなるポリマーをもたらす、ということに留意されたい。従来の又は制御されたラジカル（共）重合を使用して、多孔質及び透過性ポリマーエアロゲルを合成してよい。これは、例として、連鎖移動剤の使用、又はラジカル付加開裂移動（RAFT）重合、原子移動ラジカル重合（ATRP）、若しくは安定したフリーラジカル重合（SFPR）などのプロセスの使用を挙げることができる。熱反応開始剤などの反応開始剤によるラジカルの放出速度を調整することにより、ラジカル重合を制御することができる。良好な溶媒の使用もまた、部分的にラジカル重合を制御することができる。溶媒は、溶媒とポリマーとの間のフローリー・ハギンス相互作用パラメータが0.5未満である場合、又は溶媒とポリマーとの間のヒルデブランド及び/又はハンセン溶解度パラメータにおける差が小さい場合、「良好」と定義される。重合を制御することは、得られるエアロゲルの多孔率、光透過性、及びヘーズを決定するポリマーエアロゲルの孔径分布を制御する。

20

30

【0024】

12における重合後に、14においてポリマーゲルを乾燥する。乾燥は、周囲乾燥、凍結乾燥、又は超臨界CO<sub>2</sub>乾燥を伴ってよい。ゲルを乾燥させる前に、溶媒交換されることができ、又はゾルを直接交換することができる。

【実施例】

【0025】

ゲル前駆体を、n-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、1,2-ジクロロベンゼン、キシレン、又はジメチルホルムアミドなどの高沸点有機溶媒中に溶解させ、乾燥N<sub>2</sub>で脱気した。典型的なゲル前駆体混合物は、ラジカル反応開始剤、モノマー（類）及び/又は架橋剤（複数可）、及び連鎖移動剤又は別の制御剤からなる。アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）は典型的に使用される熱反応開始剤であるが、反応開始剤はまた、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化tert-ブチル、過酸化ジクミル、光開始剤、ベンゾフェノン、アントラキノン、カンファーキノン、及びベンゾインからなることができる。反応開始剤は、重合性前駆体及び溶媒を含む、0.001～10重量%の前駆体溶液を構成する。

40

【0026】

前駆体溶液はまた、有機チオール、RAFT重合プロセスの媒介を可能にする連鎖移動剤、トリチオカーボネート連鎖移動剤、ザンテート連鎖移動剤、ベンゾジチオエート連鎖

50

移動剤、ドデカンチオール、クロロホルム、オクチルメルカプタン、若しくは 1, 8 - ジメルカプト - 3, 6 - ジオキサオクタンなどの連鎖移動剤、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ (TEMPO)、4 - ヒドロキシ - TEMPO、若しくはアルコキシアミンの分解に由来するニトロキシドなどのニトロキシドラジカル、又は ATRP 重合の媒介を可能にするリガンド配位遷移金属イオンのうち少なくとも 1 つからなる制御剤を含んでよい。制御剤 (複数可) はそれぞれ、前駆体溶液の 0.0001 ~ 10 重量 % を構成してよい。

#### 【0027】

モノマー (類) 及び / 又は架橋剤 (複数可) は、一般に、ジビニルベンゼン、トリメタクリルアダマンタン、又はジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの剛性モノマーと、1H、1H、6H、6H - ペルフルオロ - 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレートなどの低屈折率モノマーとの組み合わせからなる。重合性材料対溶媒の組成は、0.1 体積 % ~ 70 体積 % の範囲である。脱気した溶液を成形型へと注型し、90 のオープン中で約 1 ~ 2 時間重合させたが、50 ~ 150 の範囲で、少なくとも 1 分間の間、加熱することができる。重合はまた、可視光線若しくは紫外放射線、又はより一般的には電磁放射線への曝露により、室温にて、20 以上で発生し得る。

#### 【0028】

ゲルを成形型から取り出して、その後の乾燥工程の前に溶媒交換した。最初に、ゲルを、テトラヒドロフラン、n - メチルピロリドン、ベンゼン、又はジメチルホルムアミドなどの良溶媒へと溶媒交換して任意のオリゴマーを抽出し、また次に、乾燥前に、低溶媒 - ポリマー相互作用強度を有する溶媒、又はアセトン若しくはヘプタンなどの貧溶媒へと交換した。静的溶媒交換又は流動的溶媒交換を使用することができる。静的溶媒交換では、2 g の湿潤ゲルを 10 mL の溶媒中に 1 日間置いた。各種類の溶媒に対して 2 回の交換を行った。あるいは、わずか 1 回の溶媒交換により、アセトンなどの低表面張力溶媒へとゲルを直接交換することができる。ゲルは、溶媒交換されずに乾燥させることもできる。本方法を使用して得られたエアロゲルは、典型的には、より小さい孔径及び多孔率を有する。

#### 【0029】

溶媒交換ゲルを乾燥させることにより、エアロゲルを生成した。周囲乾燥又は超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥のいずれかを使用することができる。周囲乾燥では、ヘプタンなどの非溶媒又はアセトンなどの低表面張力溶媒中に浸漬したゲルを、被覆容器内で 2 ~ 3 日間かけてゆっくりと乾燥させて、次に、高温 50 にて真空下で乾燥させた。超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥では、アセトン又はアルコールなどの溶媒中のゲルは、液体 CO<sub>2</sub> と溶媒交換され、かつ超臨界乾燥される。より高い多孔率及びより大きい孔径は、一般に超臨界 CO<sub>2</sub> 乾燥により達成される。

#### 【0030】

分光光度計による光透過及び散乱測定は、光透過率及び散乱透過率を定量的に決定するために、透明多孔質エアロゲル上で実施することができる。これらの測定から、可視光透過率及びヘーズ値は、多孔質ポリマーエアロゲルの透過性を評価するための指標として報告され得る。曲線 20 におけるより高い屈折率 (DVB / HDDA) 及び曲線 22 における低屈折率 (DVB / F - HDDA) を伴う多孔質ポリマーエアロゲルによる可視領域内の透過光及び散乱光の例を図 2 に示すが、低屈折率エアロゲルは、より高い可視光透過率及びより低い可視光散乱率を示す。

#### 【0031】

光学的測定に加えて、ブルナウアー - エメット - テラー (BET) の比表面積 (SSA) (Brunauer Emmett Teller (BET) specific surface areas (SSA)) を、N<sub>2</sub> 吸着ボロシメトリーにより測定することができる。より高い表面積は、典型的には、同等の細孔体積におけるより小さい孔径、より大量の小さい細孔、等しい孔径におけるより大きい細孔体積、同じサイズのより多い細孔、又はこれらの組み合わせを意味する。BET SSA は、多孔質ポリマーエアロゲルの全体的な多孔率及び / 又は孔径を決定するための良好な指標である。材料の積算空隙量 (C

10

20

30

40

50

P V ) 及び孔径分布もまた決定することができる。多孔質ポリマーエアロゲルを合成するための低屈折率モノマー及び／若しくは架橋剤の使用、又はこれらの構成成分を既存の前駆体組成物へと組み込む及び／若しくは置換することは、得られたポリマーエアロゲルの形態に影響を及ぼし得る。典型的には、C - F 結合を導入するためのフッ素化などの低屈折率を伴うモノマー又は架橋剤が、C - H 結合及びより高屈折率を伴う類似のモノマー又は架橋剤を置換する場合、SSA は維持され、光透過性が増加し、かつヘーズが減少する。表 2 は、同様の SSA を伴う類似の低分極率モノマー ( F - H D D A ) による、より高分極率モノマー ( H D D A ) の置換の実施例を示す。

【 0 0 3 2 】

【表 2】

DVB含有量 (体積%)	アクリレート含有量 (体積%)	光透過率 (%/3mm)	ヘーズ (%/3mm)	CPVによる多孔率(%)	BET SSA (m <sup>2</sup> /g)
60	40(HDDA)	32.0	7.4	25	329
60	40(F-HDDA)	39.6	5.5	23	386

【 0 0 3 3 】

高屈折率モノマー及び／又は架橋剤のみから構成されるポリマーエアロゲルと比較して、比表面積及びC P V はほぼ同じであるが、ヘーズは25%まで著しく低くなる。超臨界乾燥させた場合、低屈折率ポリマーエアロゲルは、高屈折率エアロゲルと比較して、比較的低いヘーズ (< 30%) にて高い多孔率 (> 50%) を示すことができる。制御された重合は、周囲乾燥条件下にて高いSSA (> 600 m<sup>2</sup>/g) 及び低ヘーズ (< 15% / 3 mm) を伴う、高い多孔率 (> 40%) に媒体を与えることができる。

【 0 0 3 4 】

多孔質ポリマーエアロゲルの細孔体積は、複数の方法により推定することができる。第1の方法は、それらの質量をそれらの体積により除することによりポリマーエアロゲルの密度を見出すことを伴い、これは次に、細孔体積分率を計算するために、それぞれのポリマーのバルク密度により除される。細孔体積を測定するために使用される別の方法は、N<sub>2</sub> 吸着ポロシメトリーである。これらの方法は、典型的には、バルクポリマー密度が周知である場合に互いに一貫しており、かつ両方とも多孔質ポリマーエアロゲルにおける細孔体積を比較するための良好な測定基準としての役割を果たす。多孔質ポリマーエアロゲル ( D V B / H D D A ) 並びにその低屈折率対応物 ( D V B / F - H D D A ) の、孔径分布及び細孔体積 ( N<sub>2</sub> ポロシメトリー ) の比較を、図 3 に示す。D V B / H D D A に関して、曲線 30 は孔径を示し、かつ曲線 32 は細孔体積を示し、また D V B / F - H D D A に関して、曲線 34 は孔径を示し、かつ曲線 36 は細孔体積を示す。2つのエアロゲルは、類似の孔径分布及び細孔体積を有する。低屈折率前駆体を組み込んだエアロゲルは、より低いヘーズ、< 6% / 3 mm を有する。図 3 は、本明細書の実施形態が、ヘーズ < 6% / 3 mm、比表面積 > 300 m<sup>2</sup>/g、多孔率 > 20%、平均孔径 < 10 nm、及び半値全幅 10 nm 未満の孔径分布を伴う多孔質ポリマーエアロゲルの合成を可能にすることを示す。これらは、図 3 の低屈折率を伴うエアロゲルの識別特徴である。

【 0 0 3 5 】

別の実施形態では、ポリマーネットワークの屈折率は、重合工程後に低減され得る。これは、材料中の C - C 及び／又は C - H 結合に対する C - F 結合の数を増加させることにより達成することができる。C - F 結合の追加は、F 原子をポリマー構造に直接追加して H などのその他の原子の代わりに F 原子を置換することにより、又は F を含有する分子を追加することにより達成され得る。C - F 結合の追加は、溶媒中で、官能化反応後のための構成成分を含有する媒体中でゲルを重合する、又は官能化後のための構成成分を含有する媒体へと交換した溶媒とゲルを重合することにより、実施され得る。C - F 結合の追加はまた、エアロゲルが乾燥された後に実施され得る。フッ素化は重合とエアロゲルの微細化との間のプロセスにおける任意の点で生じ得るため、その順序は示されるべきではない

10

20

30

40

50

。使用することができるフッ素化反応は、 $F_2$ 、 $HF$ 、又は $XeF_2$ 、又は求電子芳香族置換反応（ $EAS$ ）による直接フッ素化である。 $EAS$ 反応の一実施形態では、フッ素は、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ などの脱離基を含有するフッ素化分子と共に、 $FeCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、又は $BF_4$ -付加物などのルイス酸触媒を使用することにより、ポリマーネットワーク中の芳香族基にフッ素が追加される。 $EAS$ 反応の別の実施形態では、フッ素は、 $BF_4$ 、 $FSO_3$ 、トリフレート、及び $PF_6$ などの対イオンを伴う、1-(クロロメチル)-4-フルオロ-1,4-ジアゾニアビシクロ[2.2.2]オクタンなどの1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンから誘導されるイオン性化合物を使用して、追加される。イオン性化合物は、単独で、又はトリフルオロメタンスルホン酸若しくはトリフルイミド酸などの超酸と共に、のどちらかで使用される。ポリマーゲル又はエアロゲルは、フッ素化試薬又はフッ素含有基との反応を強化又は有効化するために前処理されてもよい。

10

#### 【0036】

本実施形態は、前駆体溶液の内容物が低屈折率モノマー及び架橋剤を有さず、かつ重合後のゲルの屈折率を低減させるプロセスが存在することを除いて、上記で開示されている方法と同様のプロセスを伴うであろう。本実施形態はまた、屈折率を更に低減させるために、低屈折率モノマーを既に含有するゲル上で実施することもできる。

#### 【0037】

フッ素化と同様に、別の実施形態では、炭化水素含有量に対するシロキサン量は、屈折率を低減させるために、重合後の改質により増加させることができる。シロキサン基は、交互の $Si$ 及び $O$ 結合の繰り返し単位を含み、 $Si$ 原子はまた、メチル基、水素基、又は炭化水素基との結合を形成する。一般構造は、 $X-[-(SiR_1R_2)-O-]_n$ であり、式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、主鎖中の $O$ 原子に結合していないメチル基、水素基、又は炭化水素基である。シロキサン基は、ポリマーゲル又はエアロゲルへその組み込みを可能にするために、アルコキシシラン、ハロゲン化物、水酸化物、アミン、エポキシド、チオール、ビニル、又はカルボン酸などの別の反応性官能基 $X$ を含む。ポリマーゲル又はエアロゲルは、例えば、 $UV$ による酸化、化学酸化剤への曝露、又はプラズマ処理により前処理されて、シロキサン基との反応を可能にし得る。シロキサンは、試薬を重合溶媒に導入することにより、又は試薬を含有する媒体に1回以上の溶媒交換を行うことにより、溶媒とゲルと反応させてよい。シロキサンは、それを蒸気として導入する、又はエアロゲルの細孔内でそれを凝縮させることにより、乾燥エアロゲルと反応させてよい。シロキサンは重合とエアロゲルの微細化との間のプロセスにおける任意の点で生じ得るため、その順序は示されるべきではない。

20

30

#### 【0038】

フッ素、フッ素含有化学基、又はシロキサン含有化学基による、ポリマーゲル又はエアロゲルの後改質による屈折率の低減の実施形態は、単なる実施例に過ぎない。これらの実施例に対する実施形態の制限は意図されておらず、またこのような制限は示されるべきではない。その他の化学結合又は官能基を使用して、ゲル又はエアロゲルの屈折率を低下させてよい。

#### 【0039】

実施形態は、多孔率を減少させることなく、より高い屈折率の対応物と比較した場合に、光透過性が増大し、かつヘーズが減少した多孔質ポリマーエアロゲルの生成を可能にする。これらの実施形態から得られるエアロゲルは、窓熱障壁用途において特に好適である。例えば高酸素又はフッ素含有量を有する広範囲の低屈折率モノマー及び/又は架橋剤が存在し、かつこれは、得られる多孔質透過性ポリマーの特性を微調整するために、制御された重合方法により剛性モノマー及び/又は架橋剤と容易に共重合され得る。低屈折率ポリマーエアロゲル、特にフッ素原子を含有するものは、それらの高屈折率の対応物と比較して、一般に、疎水性、耐化学性、及び熱安定性の増大を有する。疎水性、耐化学性、及び熱安定性は、一般に、フッ素含有量と共に増大する。低屈折率モノマー及び/又は架橋剤は、一般に、酸素及びフッ素などの重原子から構成され、これは、フォノン散乱を増大

40

50

させ、かつ熱伝導率を低下させ、これらのポリマーエアロゲルを、透明な熱障壁として特に好適にする。本質的に、高い多孔率での低い熱伝導率と低いヘーズとの組み合わせ故に、低屈折率モノマーで作製されたエアロゲルは、 $0.1 \text{ W/mK}$ より低い熱伝導率に到達することができる。分解開始温度とは、乾燥エアロゲルの質量の2%が失われる温度を意味する。

#### 【0040】

図4は、熱重量分析により測定した際に、20重量%のフッ素含有量を伴うエアロゲルが、フッ素を含まないエアロゲルよりも高い熱安定性を有することを示す。熱安定性の指標は、分解反応により質量の2%が失われる温度を意味する分解開始温度である。分解開始温度は、乾燥エアロゲルを25 ~ 高温、例えば400 まで不活性ガス雰囲気下で20 /分の速度で加熱し、同時にエアロゲルの質量を測定することにより、測定される。測定直前に、乾燥したエアロゲルは、典型的には50 へと5分間加熱する、又は同様の手順により再乾燥される。分解開始温度よりも高い温度まで20 /分の速度で加熱すると、2%を超える質量損失が生じる。異なる加熱速度を使用することは、分解開始温度の測定に影響を及ぼし得る。分解開始温度は、フッ素化材料については318 であり、また非フッ素化エアロゲルに関しては210 である。低屈折率フッ素化モノマーの組み込みは、250 を超える分解温度を達成することを可能にする。

#### 【0041】

このようにして、より高い屈折率類似体と比較した場合に、低屈折率モノマーを組み込むことにより生じる多孔質ポリマーのヘーズの低減及び光透過性の増加は、新規である。モノマー及び/又は架橋剤をそれらの低屈折率類似体で置換することによる、多孔質ポリマーエアロゲルのヘーズの低減及び光透過性の増大が、本明細書の実施形態により可能である。本明細書の実施形態はまた、高い比表面積 ( $> 500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) と一体となった低いヘーズ ( $< 30\% / 3 \text{ mm}$ ) を伴って、超臨界乾燥条件下 (多孔率  $> 40\%$ ) にて、高多孔質ポリマーエアロゲルを生成する能力をも提供する。なお、これらは、高い比表面積 ( $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) と一体となった低いヘーズ ( $< 15\% / 3 \text{ mm}$ ) を伴って、周囲乾燥条件下 (多孔率  $> 40\%$ ) にて多孔質ポリマーエアロゲルを生成する能力、及び低屈折率モノマーを使用して合成した多孔質ポリマーエアロゲルにおいて、大きい孔寸法 ( $< 60 \text{ nm}$ ) にて透過性を維持する能力を提供する。

10

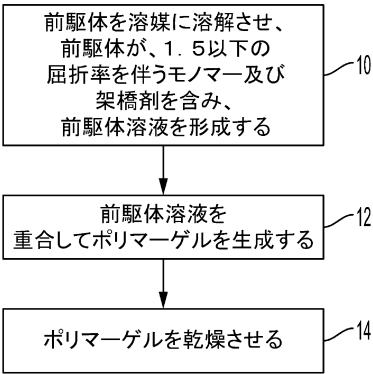
20

30

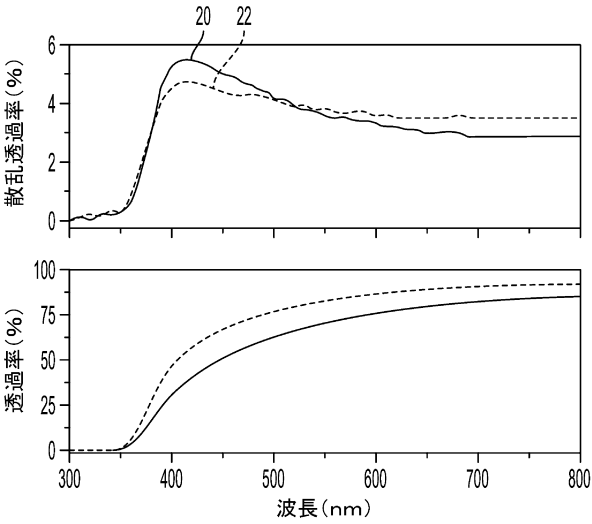
40

50

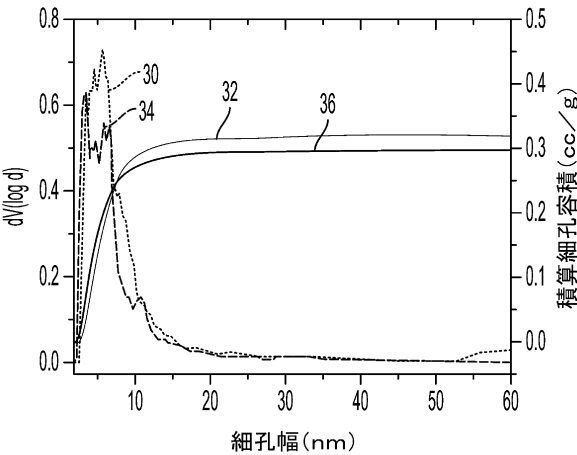
【図面】  
【図 1】



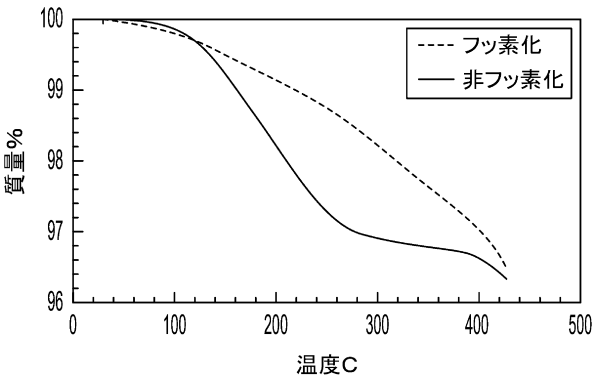
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 33/16 (2006.01)

F I

C 0 8 L 33/16

弁理士 上杉 浩

(74)代理人 100120525

弁理士 近藤 直樹

(74)代理人 100139712

弁理士 那須 威夫

(72)発明者 エリー・バルガー

カナダ国 オンタリオ州 エル0エム 1ピー0 ノッタワ コンセッション 1775

(72)発明者 マハティ・チンタパリ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94041 マウンテン・ビュー ウエスト・デyna・ストリート 1077エイ

(72)発明者 ガブリエル・イフタイム

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94568 ダブリン マングローブ・ドライブ 4841

(72)発明者 クエンティン・ヴァン・オーバーメーア

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94041 マウンテン・ビュー ハイ・スクール・ウェイ 950 アpartment 33

(72)発明者 ジェシカ・ルイス・ベイカー・リベスト

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94301 パロアルト エマーソン・ストリート 1754

(72)発明者 ラヴィ・ニラカント

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94061 レッドウッド・シティ ジェノバ・アベニュー 565 ナンバー3

(72)発明者 スティーブン・メックラー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94063 レッドウッド・シティ ブルースター・アベニュー 536

審査官 長岡 真

(56)参考文献 米国特許出願公開第2018/0093456 (US, A1)

特開2017-043708 (JP, A)

国際公開第2017/195715 (WO, A1)

国際公開第2019/210094 (WO, A2)

Methyl Acrylate, [online], 東京化成工業株式会社, 2022年12月26日, URL <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/A0145>ビスコート#230 HDDA, [online], 大阪有機化学工業株式会社, 2022年12月26日, URL <https://www.ooc.co.jp/products/chemical/bifunctional/HDDA>

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )