



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0081878
(43) 공개일자 2025년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/02 (2006.01) C08K 7/22 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09D 5/08 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01) C09D 7/80 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/024 (2013.01)
C08K 7/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7012653
(22) 출원일자(국제) 2023년10월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/036528
(87) 국제공개번호 WO 2024/080239
국제공개일자 2024년04월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-163419 2022년10월11일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
(72) 발명자
마루야마 나오키
일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙내
이즈미 히로유키
일본 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고 가부시끼가이샤 레조낙내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 도액, 도액의 제조 방법 및 복합 재료의 제조 방법

(57) 요약

바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와, 에어로젤 입자와, 소수성기를 갖는 수용성 고분자와, 액상 매체를 포함하는, 도액.

(52) CPC특허분류

C09D 201/00 (2013.01)

C09D 5/022 (2013.01)

C09D 5/08 (2013.01)

C09D 7/70 (2018.01)

C09D 7/80 (2018.01)

(72) 발명자

아라키 모토아키

일본 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
가부시끼가이샤 레조낙내

무라타 나오키

일본 도쿄토 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방 1고
가부시끼가이샤 레조낙내

명세서

청구범위

청구항 1

바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와,
에어로젤 입자와,
소수성기를 갖는 수용성 고분자와,
액상 매체를 포함하는, 도액.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 에어로젤 입자의 적어도 일부가 응집체를 형성하고 있는, 도액.

청구항 3

청구항 2에 있어서,
상기 응집체의 평균 직경이, 상기 에어로젤 입자의 평균 직경의 2~40배인, 도액.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 비이온성 유화제의 함유량이, 상기 바인더 수지 100질량부에 대하여, 0.5~10질량부인, 도액.

청구항 5

청구항 1에 있어서,
상기 비이온성 유화제의 HLB값이, 13~19인, 도액.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 비이온성 유화제가, 폴리옥시에틸렌알킬에터인, 도액.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 소수성기가, 탄소수 6~26의 알킬기인, 도액.

청구항 8

바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와, 제1 액상 매체를 포함하는 에멀션을 준비하는 에멀션 준비 공정과,
에어로젤 입자와, 소수성기를 갖는 수용성 고분자와, 제2 액상 매체를 혼합하여, 상기 에어로젤 입자, 상기 수용성 고분자 및 상기 제2 액상 매체를 함유하는 분산액을 얻는 분산액 준비 공정과,
상기 에멀션과 상기 분산액을 혼합하여, 도액을 얻는 도액 제조 공정을 포함하는, 도액의 제조 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
상기 분산액 준비 공정이, 상기 에어로젤 입자와, 상기 수용성 고분자와, 상기 제2 액상 매체를 혼합하여, 상기

에어로젤 입자를 응집시키는 공정이고,

상기 도액 제조 공정이, 상기 에어로젤 입자의 응집체를 함유하는 도액을 얻는 공정인, 도액의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 응집체의 평균 직경이, 상기 에어로젤 입자의 평균 직경의 2~40배인, 도액의 제조 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 비이온성 유화제의 함유량이, 상기 바인더 수지 100질량부에 대하여, 0.5~10질량부인, 도액의 제조 방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 비이온성 유화제의 HLB값이, 13~19인, 도액의 제조 방법.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 비이온성 유화제가, 폴리옥시에틸렌알킬에터인, 도액의 제조 방법.

청구항 14

청구항 8에 있어서,

상기 소수성기가, 탄소수 6~26의 알킬기인, 도액의 제조 방법.

청구항 15

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 도액을 지지체 상에 도포하여, 도막을 얻는 도포 공정과,

상기 도막으로부터 상기 액상 매체의 적어도 일부를 제거하여 복합 재료를 얻는 제거 공정을 포함하는, 복합 재료의 제조 방법.

청구항 16

청구항 8 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법으로 제조된 도액을 지지체 상에 도포하여, 도막을 얻는 도포 공정과,

상기 도막으로부터 액상 매체의 적어도 일부를 제거하여 복합 재료를 얻는 제거 공정을 포함하는, 복합 재료의 제조 방법.

청구항 17

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 도액의 건조물인, 복합 재료.

청구항 18

청구항 17에 기재된 복합 재료를 포함하는, 물품.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 도액, 도액의 제조 방법 및 복합 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 단열재가 우수한 재료로서, 에어로젤이 알려져 있다. 또, 에어로젤을 입자상으로 가공하여, 단열재의 구성 재료로서 이용하는 방법이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 및 2). 특허문헌 1에서는, 입자상의 에어로젤을, 단열창을 구성하는 수지판 등의 사이의 충전제로서 이용하는 것이 제안되고 있다. 특허문헌 2에서는, 에어로젤 입자와 유기 섬유를 포함하는 수분산액을 조제한 후, 물을 증발시킴으로써 얻어지는 중간 생성물을 더 프레스 성형함으로써, 단열재(성형체)를 제조하는 방법이 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-091943호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2014-035044호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 에어로젤 입자를 바인더 수지에 분산시킨 복합 재료는, 도액화함으로써 적용 대상의 확대, 용도의 확대가 기대된다. 그러나, 복합 재료를 도액화하려고 하면, 에어로젤 입자와 바인더 수지를 도액 중에 균일하게 분산시키는 것이 곤란해지는 경우가 있었다.

[0005] 또, 도액을 다양한 대상에 적용 가능하게 하기 위해서는, 철판 등의 금속에 대한 부식성이 낮은 것이 바람직하다.

[0006] 따라서 본 발명은, 에어로젤 입자 및 바인더 수지의 분산성이 우수하고, 에어로젤 입자 및 바인더 수지를 함유하는 복합 재료를 형성 가능하며, 또한, 금속에 대한 부식성이 낮은 도액을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또 본 발명은, 당해 도액의 제조 방법, 및, 당해 도액을 이용한 복합 재료의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 예를 들면, 이하의 [1] 내지 [16]에 관한 것이다.

[0008] [1]

[0009] 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와,

[0010] 에어로젤 입자와,

[0011] 소수성기를 갖는 수용성 고분자와,

[0012] 액상 매체를 포함하는, 도액.

[0013] [2]

[0014] 상기 에어로젤 입자의 적어도 일부가 응집체를 형성하고 있는, [1]에 기재된 도액.

[0015] [3]

[0016] 상기 응집체의 평균 직경이, 상기 에어로젤 입자의 평균 직경의 2~40배인, [2]에 기재된 도액.

[0017] [4]

[0018] 상기 비이온성 유화제의 함유량이, 상기 바인더 수지 100질량부에 대하여, 0.5~10질량부인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 도액.

[0019] [5]

[0020] 상기 비이온성 유화제의 HLB값이, 13~19인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 도액.

[0021] [6]

- [0022] 상기 비이온성 유화제가, 폴리옥시에틸렌알킬에터인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 도액.
- [0023] [7]
- [0024] 상기 소수성기가, 탄소수 6~26의 알킬기인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 도액.
- [0025] [8]
- [0026] 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와, 제1 액상 매체를 포함하는 에멀션을 준비하는 에멀션 준비 공정과,
- [0027] 에어로젤 입자와, 소수성기를 갖는 수용성 고분자와, 제2 액상 매체를 혼합하여, 상기 에어로젤 입자, 상기 수용성 고분자 및 상기 제2 액상 매체를 함유하는 분산액을 얻는 분산액 준비 공정과,
- [0028] 상기 에멀션과 상기 분산액을 혼합하여, 도액을 얻는 도액 제조 공정을 포함하는, 도액의 제조 방법.
- [0029] [9]
- [0030] 상기 분산액 준비 공정이, 상기 에어로젤 입자와, 상기 수용성 고분자와, 상기 제2 액상 매체를 혼합하여, 상기 에어로젤 입자를 응집시키는 공정이고,
- [0031] 상기 도액 제조 공정이, 상기 에어로젤 입자의 응집체를 함유하는 도액을 얻는 공정인, [8]에 기재된 도액의 제조 방법.
- [0032] [10]
- [0033] 상기 응집체의 평균 직경이, 상기 에어로젤 입자의 평균 직경의 2~40배인, [9]에 기재된 도액의 제조 방법.
- [0034] [11]
- [0035] 상기 비이온성 유화제의 함유량이, 상기 바인더 수지 100질량부에 대하여, 0.5~10질량부인, [8] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 도액의 제조 방법.
- [0036] [12]
- [0037] 상기 비이온성 유화제의 HLB값이, 13~19인, [8] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 도액의 제조 방법.
- [0038] [13]
- [0039] 상기 비이온성 유화제가, 폴리옥시에틸렌알킬에터인, [8] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 도액의 제조 방법.
- [0040] [14]
- [0041] 상기 소수성기가, 탄소수 6~26의 알킬기인, [8] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 도액의 제조 방법.
- [0042] [15]
- [0043] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도액을 지지체 상에 도포하여, 도막을 얻는 도포 공정과,
- [0044] 상기 도막으로부터 상기 액상 매체의 적어도 일부를 제거하여 복합 재료를 얻는 제거 공정을 포함하는, 복합 재료의 제조 방법.
- [0045] [16]
- [0046] [8] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법으로 제조된 도액을 지지체 상에 도포하여, 도막을 얻는 도포 공정과,
- [0047] 상기 도막으로부터 상기 액상 매체의 적어도 일부를 제거하여 복합 재료를 얻는 제거 공정을 포함하는, 복합 재료의 제조 방법.
- [0048] [17]
- [0049] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 도액의 건조물인, 복합 재료.
- [0050] [18]
- [0051] [17]에 기재된 복합 재료를 포함하는, 물품.

발명의 효과

[0052] 본 발명에 의하면, 에어로젤 입자 및 바인더 수지의 분산성이 우수하고, 에어로젤 입자 및 바인더 수지를 함유하는 복합 재료를 형성 가능하며, 또한, 금속에 대한 부식성이 낮은 도액이 제공된다. 또 본 발명에 의하면, 당해 도액의 제조 방법, 및, 당해 도액을 이용한 복합 재료의 제조 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명의 적합한 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. "A 또는 B"란, A 및 B 중 어느 일방을 포함하고 있으면 되고, 양방을 포함하고 있어도 된다. 본 실시형태에서 예시하는 재료는, 특별히 설명하지 않는 한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0054] [도액]

[0055] 본 실시형태의 도액은, 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와, 에어로젤 입자와, 소수성기를 갖는 수용성 고분자와, 액상 매체를 포함한다.

[0056] 본 실시형태의 도액은, 바인더 수지를 유화 입자로서 분산시키고 있다. 또, 본 실시형태의 도액은, 상기 수용성 고분자에 의하여, 에어로젤 입자의 분산성을 향상시키고 있다. 이 때문에, 본 실시형태의 도액의 도포 및 건조에 의하여, 에어로젤 입자 및 바인더 수지를 함유하는 균일한 복합 재료를 용이하게 형성할 수 있다.

[0057] 또, 본 실시형태의 도액은, 바인더 수지를 유화시키는 유화제로서 비이온성 유화제가 선택되어 있다. 이로써, 다른 유화제(예를 들면, 음이온성 유화제)를 이용한 경우와 비교하여, 도액의 금속에 대한 부식성이 현저하게 억제된다. 이 이유는 반드시 명확한 것은 아니지만, 비이온성 유화제를 선택함으로써, 다른 유화제가 갖는 이온에 기인하는 금속의 부식이 억제되기 때문이라고 생각된다.

[0058] 본 실시형태에 있어서, 에어로젤 입자는 응집체를 형성하고 있어도 된다.

[0059] 에어로젤 입자가 응집체를 형성함으로써, 복합 재료 형성 시에, 에어로젤 입자와 수지 성분(바인더 수지)의 접촉 계면이 작아지고, 에어로젤 입자의 미세 구멍 내로의 수지 성분의 침투가 억제되어, 보다 높은 단열성을 갖는 복합 재료가 얻어지는 경향이 있다.

[0060] <유화 입자>

[0061] 바인더 수지는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체 성분의 중합체여도 된다. 이와 같은 바인더 수지는, 단량체 성분에서 유래하는 구조 단위(단량체 단위라고도 한다)를 갖는다. 단량체 성분으로서, 예를 들면, (메트)아크릴로일기를 갖는 아크릴계 화합물, 방향족 바이닐 화합물, 복소환식 바이닐 화합물, 바이닐에스터류, 모노올레핀류, 공액 다이올레핀류, α, β-불포화 카복실산, 사이안화 바이닐류, 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0062] 아크릴계 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 알킬에스터를 들 수 있다. (메트)아크릴산 알킬에스터가 갖는 알킬기는, 직쇄상, 분기상 또는 환상이어도 된다. (메트)아크릴산 알킬에스터가 갖는 알킬기의 탄소수는, 예를 들면, 1~20, 1~18, 1~16 또는 1~14여도 된다. (메트)아크릴산 알킬에스터로서는, 예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 아이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, 사이클로헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트, 아이소보로닐(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0063] 아크릴계 화합물로서는, (메트)아크릴로일기 및 극성기((메트)아크릴로일기 이외의 극성기)를 갖는 극성기 함유 아크릴계 화합물도 예시할 수 있다. 극성기로서는, 예를 들면, 하이드록시기, 아미노기, 치환 아미노기(예를 들면 다이알킬아미노기, 하이드록시알킬아미노기 등), 아마이드기, 치환 아마이드기(예를 들면 다이알킬아마이드기, 하이드록시알킬아마이드기 등), 에폭시기, 실릴기(예를 들면 트라이알콕시실릴기 등), 사이아노기, 아이소사이아네이트기, 인산기, 카보닐기 등을 들 수 있다.

[0064] 극성기 함유 아크릴계 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 알킬에스터의 알킬기 상에 극성기가 치환된 화합물을 들 수 있다. 이와 같은 화합물로서는, 예를 들면, 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트(예를 들면, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트 등), 다이알킬아미노알킬(메트)아크릴레이트(예를 들면, 다이메틸아미노에틸(메

트)아크릴레이트 등), 글리시딜(메트)아크릴레이트, 트라이알콕시실릴알킬(메트)아크릴레이트, 아이소사시아네이토알킬(메트)아크릴레이트(예를 들면, 2-아이소사시아네이토에틸(메트)아크릴레이트 등), 2-(메트)아크릴로일 옥시에틸에시드포스페이트 등을 들 수 있다.

- [0065] 극성기 함유 아크릴계 화합물로서는, 또한, (메트)아크릴로일기와 극성기가 결합된 화합물도 들 수 있다. 이와 같은 화합물로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산, (메트)아크릴아마이드, n-메틸올(메트)아크릴아마이드, 다이아세톤아크릴아마이드 등을 들 수 있다.
- [0066] 극성기 함유 아크릴계 화합물로서는, 또한, 다이아세톤(메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시알킬(메트)아크릴레이트(예를 들면, 아세토아세톡시에틸(메트)아크릴레이트) 등도 들 수 있다.
- [0067] 아크릴계 화합물로서는, 아크롤레인, 바이닐알킬케톤(예를 들면, 바이닐메틸케톤 등) 등도 들 수 있다.
- [0068] 방향족 바이닐 화합물로서는, 예를 들면, 스타이렌, α -메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, 에틸바이닐벤젠 등을 들 수 있다.
- [0069] 복소환식 바이닐 화합물로서는, 예를 들면, 바이닐피롤리돈, 바이닐피란, 바이닐싸이오펜, 바이닐옥사졸린, 바이닐피롤 등을 들 수 있다.
- [0070] 바이닐에스터류로서는, 예를 들면, 아세트산 바이닐, 알케인산 바이닐, 버사트산 바이닐 등을 들 수 있다.
- [0071] 모노올레핀류로서는, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌, 아이소뷰틸렌 등을 들 수 있다.
- [0072] 공액 다이올레핀류로서는, 예를 들면, 뷰타다이엔, 아이소프렌, 클로로프렌 등을 들 수 있다.
- [0073] α, β -불포화 카복실산으로서는, 예를 들면, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산 및 이들의 무수물 등을 들 수 있다.
- [0074] 사이안화 바이닐류로서는, 예를 들면, 아크릴로나이트릴, 메타크릴로나이트릴 등을 들 수 있다.
- [0075] 단량체 성분으로서는, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 나타나는 관점에서, 아크릴계 화합물, 방향족 바이닐 화합물, 복소환식 바이닐 화합물 및 α, β -불포화 카복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 화합물이 바람직하다.
- [0076] 단량체 성분은, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 나타나는 관점에서, 아크릴계 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 아크릴계 화합물의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 50질량% 이상이어도 되고, 60질량% 이상, 70질량% 이상, 80질량% 이상, 90질량% 이상 또는 95질량% 이상이어도 되며, 100질량%여도 된다.
- [0077] 즉, 아크릴계 화합물의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 50~100질량%, 60~100질량%, 70~100질량%, 80~100질량%, 90~100질량%, 또는 95~100질량%여도 된다.
- [0078] 아크릴계 화합물은, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 나타나는 관점에서, (메트)아크릴산 알킬에스터를 포함하는 것이 바람직하다. (메트)아크릴산 알킬에스터의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 50질량% 이상이어도 되고, 복합 재료의 내수성이 보다 향상되는 관점에서는, 60질량% 이상, 70질량% 이상, 80질량% 이상 또는 90질량% 이상이어도 된다. 또, (메트)아크릴산 알킬에스터의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 99질량% 이하여도 되고, 97질량% 이하 또는 95질량% 이하여도 된다.
- [0079] 즉, (메트)아크릴산 알킬에스터의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 50~99질량%, 50~97질량%, 50~95질량%, 60~99질량%, 60~97질량%, 60~95질량%, 70~99질량%, 70~97질량%, 70~95질량%, 80~99질량%, 80~97질량%, 80~95질량%, 90~99질량%, 90~97질량%, 또는 90~95질량%여도 된다.
- [0080] 아크릴계 화합물은, 극성기 함유 아크릴계 화합물을 더 포함하고 있어도 된다. 극성기 함유 아크릴계 화합물의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 1질량% 이상이어도 되고, 3질량% 이상 또는 5질량% 이상이어도 된다. 또, 극성기 함유 아크릴계 화합물의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 30질량% 이하여도 되고, 25질량% 이하, 20질량% 이하, 15질량% 이하 또는 10질량% 이하여도 된다.
- [0081] 즉, 극성기 함유 아크릴계 화합물의 함유량은, 단량체 성분의 전량 기준으로, 예를 들면 1~30질량%, 1~25질량%, 1~20질량%, 1~15질량%, 1~10질량%, 3~30질량%, 3~25질량%, 3~20질량%, 3~15질량%, 3~10질량%, 5~30질량%, 5~25질량%, 5~20질량%, 5~15질량% 또는 5~10질량%여도 된다.
- [0082] 단량체 성분은, 예를 들면, 메틸(메트)아크릴레이트, n-뷰틸(메트)아크릴레이트,

2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 및 스타이렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되어도 된다.

- [0083] 단량체 성분은, 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)가 후술하는 적합한 범위 내로 되도록 적절히 선택해도 된다. 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0084] 또한, 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 바인더 수지를 구성하는 각 단량체 단위의 중량 비율과, 각 단량체의 호모폴리머의 Tg로부터, FOX의 식에 의하여 추산할 수 있다. FOX의 식에 의하여 추산된 수치를 참고로, 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)가 적합한 범위 내로 되도록 단량체 성분을 적절히 선택해도 된다.
- [0085] 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들면 25℃ 이하여도 되고, 성막성이 보다 향상되는 관점에서는, 20℃ 이하인 것이 바람직하며, 15℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 저온에서의 성막성이 더 우수한 관점에서는, 10℃ 이하인 것이 바람직하고, 8℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 6℃ 이하여도 된다. 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 하한값에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 -40℃ 이상이어도 되며, -20℃ 이상이어도 된다.
- [0086] 즉, 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 예를 들면 -40~25℃, -40~20℃, -40~15℃, -40~10℃, -40~8℃, -40~6℃, -20~25℃, -20~20℃, -20~15℃, -20~10℃, -20~8℃, 또는 -20~6℃여도 된다.
- [0087] 바인더 수지는, 예를 들면, 액상 매체(바람직하게는 수계 용매) 중, 비이온성 유화제의 존재하에서의 단량체 성분의 유화 중합에 의하여, 제조할 수 있다. 당해 유화 중합에 의하여, 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자가 형성된다.
- [0088] 비이온성 유화제는, 바인더 수지를 유화 가능한 비이온성 유화제이면 되고, 공지의 비이온성 유화제여도 된다. 비이온성 유화제로서는, 예를 들면, 폴리옥시알킬렌알킬에터, 폴리옥시알킬렌알킬페놀에터, 폴리옥시알킬렌 지방산 에스터, 폴리옥시알킬렌소비탄 지방산 에스터 등을 들 수 있고, 폴리옥시알킬렌알킬에터가 바람직하며, 폴리옥시에틸렌알킬에터가 보다 바람직하다.
- [0089] 비이온성 유화제의 HLB값은, 바인더 수지의 유화가 보다 용이해지는 관점에서, 바람직하게는 13 이상이고, 보다 바람직하게는 14 이상이며, 도액의 성막성이 보다 향상되는 관점에서는, 바람직하게는 15 이상이고, 보다 바람직하게는 16 이상이다. 또, 비이온성 유화제의 HLB값은, 복합 재료의 내수성의 저하를 방지하는 관점에서는, 19 이하인 것이 바람직하다.
- [0090] 즉, 비이온성 유화제의 HLB값은, 예를 들면 13~19, 14~19, 15~19, 또는 16~19여도 된다.
- [0091] 비이온성 유화제의 함유량은, 바인더 수지 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.01질량부 이상이어도 되고, 도막의 표면 건조가 지연되어 성막성 및 코어 건조성이 향상되는 관점에서는, 0.1질량부 이상, 0.3질량부 이상, 0.5질량부 이상, 0.7질량부 이상, 0.9질량부 이상 또는 1질량부 이상이어도 된다. 또, 비이온성 유화제의 함유량은, 바인더 수지 100질량부에 대하여, 예를 들면 20질량부 이하여도 되고, 복합 재료의 내수성이 보다 향상되는 관점에서는, 15질량부 이하, 12질량부 이하, 10질량부 이하 또는 8질량부 이하여도 된다.
- [0092] 즉, 비이온성 유화제의 함유량은, 바인더 수지 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.01~20질량부, 0.01~15질량부, 0.01~12질량부, 0.01~10질량부, 0.01~8질량부, 0.1~20질량부, 0.1~15질량부, 0.1~12질량부, 0.1~10질량부, 0.1~8질량부, 0.3~20질량부, 0.3~15질량부, 0.3~12질량부, 0.3~10질량부, 0.3~8질량부, 0.5~20질량부, 0.5~15질량부, 0.5~12질량부, 0.5~10질량부, 0.5~8질량부, 0.7~20질량부, 0.7~15질량부, 0.7~12질량부, 0.7~10질량부, 0.7~8질량부, 0.9~20질량부, 0.9~15질량부, 0.9~12질량부, 0.9~10질량부, 0.9~8질량부, 1~20질량부, 1~15질량부, 1~12질량부, 1~10질량부, 또는 1~8질량부여도 된다.
- [0093] 유화 입자의 평균 입자경은, 예를 들면 50nm 이상이어도 되고, 70nm 이상, 90nm 이상 또는 100nm 이상이어도 된다. 또, 유화 입자의 평균 입자경은, 예를 들면 400nm 이하여도 되고, 350nm 이하 또는 300nm 이하여도 된다.
- [0094] 즉, 유화 입자의 평균 입자경은, 예를 들면 50~400nm, 50~350nm, 50~300nm, 70~400nm, 70~350nm, 70~300nm, 90~400nm, 90~350nm, 90~300nm, 100~400nm, 100~350nm, 또는 100~300nm이어도 된다.
- [0095] 도액 중의 유화 입자의 함유량(바인더 수지 및 비이온성 유화제의 합계량)은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 30질량% 이상이어도 되고, 35질량% 이상, 40질량% 이상 또는 45질량% 이상이어도 된다. 또, 도액 중의 유화 입자의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 80질량% 이하여도 되고, 75질량% 이하 또는 70질량% 이하여도 된다.

[0096] 도액 중의 유화 입자의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 30~80질량%, 30~75질량%, 30~70질량%, 35~80질량%, 35~75질량%, 35~70질량%, 40~80질량%, 40~75질량%, 40~70질량%, 45~80질량%, 45~75질량%, 또는 45~70질량%여도 된다.

[0097] 도액 중의 유화 입자의 함유량은, 복합 재료 중의 바인더 수지 및 비이온성 유화제의 함유량이, 후술하는 적합한 범위 내로 되도록 적절히 조정해도 된다.

[0098] <수용성 고분자>

[0099] 수용성 고분자는, 소수성기를 갖고, 또한, 수용성을 갖고 있으면 된다.

[0100] 소수성기로서는, 예를 들면, 알킬기(바람직하게는, 탄소수 6~26의 장쇄의 알킬기), 에스터기, 알콕시기, 할로젠 등을 들 수 있다. 이들 중, 소수성기로서는, 알킬기가 바람직하고, 탄소수 6~26의 장쇄의 알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 8~26의 장쇄의 알킬기가 더 바람직하고, 탄소수 10~26의 장쇄의 알킬기가 한층 바람직하며, 탄소수 12~26의 장쇄의 알킬기여도 되고, 탄소수 15~26의 장쇄의 알킬기여도 된다.

[0101] 수용성 고분자로서는, 예를 들면, 변성 카복실바이닐 폴리머, 변성 폴리에터유레테인, 셀룰로스계 수지, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴산염, 폴리바이닐피롤리돈, 텍스트린계 수지, 키틴계 수지, 키토산계 수지 등을 들 수 있다.

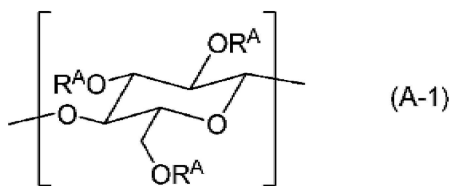
[0102] 수용성 고분자로서는, 셀룰로스계 수지를 적합하게 이용할 수 있다. 셀룰로스계 수지로서는, 예를 들면, 메틸셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 하이드록시에틸셀룰로스, 하이드록시프로필메틸셀룰로스, 및, 이들을 더 변성(예를 들면, 소수화)한 변성체 등을 들 수 있다.

[0103] 셀룰로스계 수지로서는, 알킬기를 갖는 셀룰로스계 수지가 바람직하고, 탄소수 6~26의 장쇄 알킬기를 갖는 셀룰로스계 수지가 보다 바람직하다. 이와 같은 셀룰로스계 수지에 의하면, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 나타난다. 장쇄 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 6~26, 보다 바람직하게는 8~26, 더 바람직하게는 10~26, 한층 바람직하게는 12~26, 보다 한층 바람직하게는 15~26이다.

[0104] 셀룰로스계 수지에 있어서, 탄소수 6~26의 장쇄 알킬기의 함유량은, 셀룰로스계 수지의 전량 기준으로 0.01~5질량%인 것이 바람직하고, 0.01~3질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0105] 셀룰로스계 수지로서는, 예를 들면, 하기 식 (A-1)로 나타나는 구조 단위를 갖는 셀룰로스계 수지가 바람직하다.

[0106] [화학식 1]



[0107]

[0108] 식 (A-1) 중, R^A 는, 수소 원자, 알킬기, 하이드록시알킬기, $-R^{A1}-O-R^{A2}$ 로 나타나는 기(R^{A1} 은 알케인다이일기 또는 하이드록시알케인다이일기를 나타내고, R^{A2} 는 알킬기를 나타낸다.), 또는, $-(R^A)_nH$ 로 나타나는 기(R^A 은 알케인다이일기를 나타내며, n 은 2 이상의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다. 3개의 R^A 는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다. 단, 3개의 R^A 중, 적어도 하나는, 알킬기 또는 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ 로 나타나는 기이다.

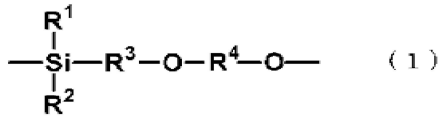
[0109] 식 (A-1) 중, R^A 에 있어서의 알킬기로서는, 탄소수 1~26의 알킬기가 바람직하다. 또, R^A 에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1~3의 단쇄 알킬기, 또는, 탄소수 6~26의 장쇄 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 장쇄 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 8~26, 보다 바람직하게는 10~26, 더 바람직하게는 12~26, 한층 바람직하게는 15~26이다.

[0110] 식 (A-1) 중, R^A 에 있어서의 하이드록시알킬기로서는, 탄소수 1~26의 하이드록시알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~10의 하이드록시알킬기가 보다 바람직하며, 탄소수 1~5의 하이드록시알킬기가 더 바람직하다.

- [0111] 식 (A-1) 중, R^{A1} 에 있어서의 알케인다이일기는, 바람직하게는 탄소수 1~26의 알케인다이일기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 알케인다이일기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 알케인다이일기이다. 또, R^{A1} 에 있어서의 하이드록시알케인다이일기는, 바람직하게는 탄소수 1~26의 하이드록시알케인다이일기이고, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 하이드록시알케인다이일기이며, 더 바람직하게는 탄소수 1~5의 하이드록시알케인다이일기이다.
- [0112] 식 (A-1) 중, R^{A2} 로서는, 탄소수 1~26의 알킬기가 바람직하다. 또, R^{A2} 에 있어서의 알킬기는, 탄소수 1~3의 단쇄 알킬기, 또는, 탄소수 6~26의 장쇄 알킬기인 것이 보다 바람직하며, 장쇄 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 장쇄 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 8~26, 보다 바람직하게는 10~26, 더 바람직하게는 12~26, 한층 바람직하게는 15~26이다.
- [0113] 식 (A-1) 중, R^{A3} 으로서는, 탄소수 2~3의 알케인다이일기가 바람직하고, 탄소수 3의 알케인다이일기가 보다 바람직하다.
- [0114] 식 (A-1)에 있어서, 3개의 R^A 중 적어도 하나가 장쇄 알킬기이거나, 3개의 R^A 중 적어도 하나가 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ 로 나타나는 기이며 또한 R^{A2} 가 장쇄 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0115] 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 0.03질량% 이상이어도 되고, 에어로젤 입자의 분산성이 보다 향상되는 관점에서는, 0.05질량% 이상, 0.07질량% 이상, 0.09질량% 이상, 0.2질량% 이상, 0.4질량% 이상, 0.6질량% 이상 또는 0.8질량% 이상이어도 된다. 또, 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 6질량% 이하여도 되고, 복합 재료의 내수성이 보다 향상되는 관점에서는, 5질량% 이하, 4질량% 이하 또는 3질량% 이하여도 된다.
- [0116] 즉, 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 0.03~5질량%, 0.03~4질량%, 0.03~3질량%, 0.05~5질량%, 0.05~4질량%, 0.05~3질량%, 0.07~5질량%, 0.07~4질량%, 0.07~3질량%, 0.09~5질량%, 0.09~4질량%, 0.09~3질량%, 0.2~5질량%, 0.2~4질량%, 0.2~3질량%, 0.4~5질량%, 0.4~4질량%, 0.4~3질량%, 0.6~5질량%, 0.6~4질량%, 0.6~3질량%, 0.8~5질량%, 0.8~4질량%, 또는 0.8~3질량%여도 된다.
- [0117] 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 에어로젤 입자 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.1질량부 이상이어도 되고, 에어로젤 입자의 분산성이 보다 향상되는 관점에서는, 0.5질량부 이상, 1질량부 이상, 2질량부 이상 또는 3질량부 이상이어도 된다. 또, 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 복합 재료의 내수성이 보다 향상되는 관점에서는, 에어로젤 입자 100질량부에 대하여, 예를 들면 20질량부 이하여도 되고, 15질량부 이하 또는 10질량부 이하여도 된다.
- [0118] 즉, 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 에어로젤 입자 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.1~20질량부, 0.1~15질량부, 0.1~10질량부, 0.5~20질량부, 0.5~15질량부, 0.5~10질량부, 1~20질량부, 1~15질량부, 1~10질량부, 2~20질량부, 2~15질량부, 2~10질량부, 3~20질량부, 3~15질량부, 또는 3~10질량부여도 된다.
- [0119] 도액 중의 수용성 고분자의 함유량은, 복합 재료 중의 수용성 고분자의 함유량이, 후술하는 적합한 범위 내로 되도록 적절히 조정해도 된다.
- [0120] <에어로젤>
- [0121] 본 실시형태에 있어서, "에어로젤"이란, 넓은 의미의 에어로젤인 "Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas(분산상(相)이 기체인 미(微)다공성 고체로 구성되는 겔)"를 의미한다.
- [0122] 본 실시형태의 에어로젤은, 예를 들면, 실리카를 주성분으로 하는 실리카 에어로젤이다. 실리카 에어로젤로서는, 예를 들면, 유기기(메틸기 등) 또는 유기쇄를 도입한, 이른바 유기-무기 하이브리드화된 실리카 에어로젤을 들 수 있다.
- [0123] 본 실시형태의 에어로젤로서는, 예를 들면, 이하의 양태를 들 수 있다. 각각의 양태를 채용함으로써, 각각의 양태에 따른 단열성, 난연성, 내열성 및 유연성을 갖는 에어로젤을 얻을 수 있다.
- [0124] (제1 양태)
- [0125] 본 실시형태의 에어로젤은, 하기 일반식 (1)로 나타나는 구조를 가질 수 있다. 본 실시형태에 관한 에어로젤은,

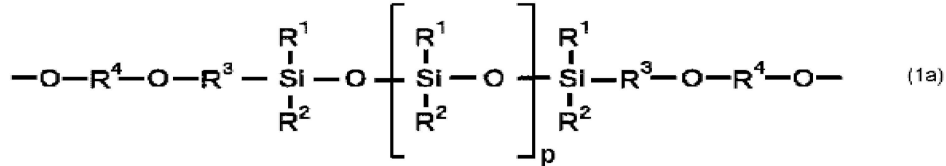
식 (1)로 나타나는 구조를 포함하는 구조로서, 하기 일반식 (1a)로 나타나는 구조를 가질 수 있다.

[0126] [화학식 2]



[0127]

[0128] [화학식 3]



[0129]

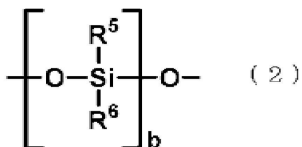
[0130] 식 (1) 및 식 (1a) 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 알킬렌기를 나타낸다. 여기에서, 아릴기로서는 페닐기, 치환 페닐기 등을 들 수 있다. 또한, 치환 페닐기의 치환기로서는, 알킬기, 바이닐기, 머캅토기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기 등을 들 수 있다. p는 1~50의 정수를 나타낸다. 식 (1a) 중, 2개 이상의 R¹은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 동일하게, 2개 이상의 R²는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 식 (1a) 중, 2개의 R³은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 동일하게, 2개의 R⁴는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0131] 상기 식 (1) 또는 식 (1a)로 나타나는 구조를 에어로젤 성분으로서 에어로젤의 골격 중에 도입함으로써, 저열전도율 또한 유연한 에어로젤이 된다. 이와 같은 관점에서, 식 (1) 및 식 (1a) 중, R¹ 및 R²로서는 각각 독립적으로 탄소수가 1~6인 알킬기, 페닐기 등을 들 수 있고, 당해 알킬기로서는 메틸기 등을 들 수 있다. 또, 식 (1) 및 식 (1a) 중, R³ 및 R⁴로서는 각각 독립적으로 탄소수가 1~6인 알킬렌기 등을 들 수 있으며, 당해 알킬렌기로서는 에틸렌기, 프로필렌기 등을 들 수 있다. 식 (1a) 중, p는 2~30으로 할 수 있고, 5~20이어도 된다.

[0132] (제2 양태)

[0133] 본 실시형태의 에어로젤은, 지주부(支柱部) 및 가교부를 구비하는 래더형 구조를 갖고, 또한 가교부가 하기 일반식 (2)로 나타나는 구조를 가질 수 있다. 이와 같은 래더형 구조를 에어로젤 성분으로서 에어로젤의 골격 중에 도입함으로써, 내열성과 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서 "래더형 구조"란, 2개의 지주부(struts)와 지주부끼리를 연결하는 가교부(bridges)를 갖는 것(이른바 "사다리"의 형태를 갖는 것)이다. 본 양태에 있어서, 에어로젤의 골격이 래더형 구조로 이루어져 있어도 되지만, 에어로젤이 부분적으로 래더형 구조를 갖고 있어도 된다.

[0134] [화학식 4]



[0135]

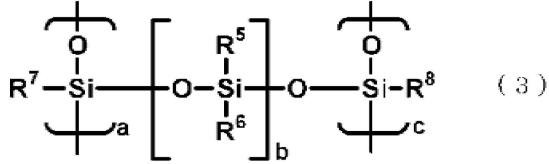
[0136] 식 (2) 중, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, b는 1~50의 정수를 나타낸다. 여기에서, 아릴기로서는 페닐기, 치환 페닐기 등을 들 수 있다. 또, 치환 페닐기의 치환기로서는, 알킬기, 바이닐기, 머캅토기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기 등을 들 수 있다. 또한, 식 (2) 중, b가 2 이상의 정수인 경우, 2개 이상의 R⁵는 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 동일하게 2개 이상의 R⁶도 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0137] 상기의 구조를 에어로젤 성분으로서 에어로젤의 골격 중에 도입함으로써, 예를 들면, 종래의 래더형 실세스퀴옥

세인에서 유래하는 구조를 갖는 에어로젤보다 우수한 유연성을 갖는 에어로젤이 된다.

[0138] 지주부가 되는 구조 및 그 쇠길, 및 가교부가 되는 구조의 간격은 특별히 한정되지 않지만, 내열성과 기계적 강도를 보다 향상시킨다는 관점에서, 래더형 구조로서는, 하기 일반식 (3)으로 나타나는 래더형 구조를 갖고 있어도 된다.

[0139] [화학식 5]



[0140]

[0141] 식 (3) 중, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸은 각각 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, a 및 c는 각각 독립적으로 1~3000의 정수를 나타내며, b는 1~50의 정수를 나타낸다. 여기에서, 아릴기로서는 페닐기, 치환 페닐기 등을 들 수 있다. 또, 치환 페닐기의 치환기로서는, 알킬기, 바이닐기, 머캡토기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기 등을 들 수 있다. 또한, 식 (3) 중, b가 2 이상의 정수인 경우, 2개 이상의 R⁵는 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 동일하게 2개 이상의 R⁶도 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 식 (3) 중, a가 2 이상의 정수인 경우, 2개 이상의 R⁷은 각각 동일해도 되고 상이해도 되며, 동일하게 c가 2 이상의 정수인 경우, 2개 이상의 R⁸은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0142] 또한, 보다 우수한 유연성을 얻는 관점에서, 식 (2) 및 (3) 중, R⁵, R⁶, R⁷ 및 R⁸(단, R⁷ 및 R⁸은 식 (3) 중에서만)로서는 각각 독립적으로 탄소수가 1~6인 알킬기, 페닐기 등을 들 수 있고, 당해 알킬기로서는 메틸기 등을 들 수 있다. 또, 식 (3) 중, a 및 c는, 각각 독립적으로 6~2000으로 할 수 있지만, 10~1000이어도 된다. 또, 식 (2) 및 (3) 중, b는, 2~30으로 할 수 있지만, 5~20이어도 된다.

[0143] (제3 양태)

[0144] 본 실시형태의 에어로젤은, 가수분해성의 관능기 또는 축합성의 관능기를 갖는 규소 화합물, 및, 가수분해성의 관능기를 갖는 규소 화합물의 가수분해 생성물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 졸의 축합물인 습윤 젤의 건조물(졸로부터 생성된 습윤 젤을 건조하여 얻어지는 것)이어도 된다. 또한, 지금까지 설명해 온 에어로젤도, 이와 같이, 규소 화합물 등을 함유하는 졸로부터 생성된 습윤 젤을 건조함으로써 얻어지는 것이어도 된다.

[0145] 가수분해성의 관능기 또는 축합성의 관능기를 갖는 규소 화합물로서는, 폴리실록세인 화합물을 이용할 수 있다. 즉, 상기 졸은, 가수분해성의 관능기 또는 축합성의 관능기를 갖는 폴리실록세인 화합물, 및, 가수분해성의 관능기를 갖는 폴리실록세인 화합물의 가수분해 생성물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(이하, 경우에 따라 "폴리실록세인 화합물군"이라고 한다)을 함유할 수 있다.

[0146] 폴리실록세인 화합물에 있어서의 관능기는, 특별히 한정되지 않지만, 동일한 관능기끼리 반응하거나, 혹은 다른 관능기와 반응하는 기로 할 수 있다. 가수분해성의 관능기로서는, 알콕시기를 들 수 있다. 축합성의 관능기로서는, 수산기, 실란올기, 카복실기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있다. 수산기는, 하이드록시알킬기 등의 수산기 함유기에 포함되어 있어도 된다. 또한, 가수분해성의 관능기 또는 축합성의 관능기를 갖는 폴리실록세인 화합물은, 가수분해성의 관능기 및 축합성의 관능기와는 상이한 반응성기(가수분해성의 관능기 및 축합성의 관능기에 해당하지 않는 관능기)를 더 갖고 있어도 된다. 반응성기로서는, 에폭시기, 머캡토기, 글리시독시기, 바이닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아미노기 등을 들 수 있다. 에폭시기는, 글리시독시기 등의 에폭시기 함유기에 포함되어 있어도 된다. 이들 관능기 및 반응성기를 갖는 폴리실록세인 화합물은 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 이들 관능기 및 반응성기 중, 예를 들면, 에어로젤의 유연성을 향상시키는 기로서는, 알콕시기, 실란올기, 하이드록시알킬기 등을 들 수 있고, 이들 중, 알콕시기 및 하이드록시알킬기는, 졸의 상용성을 보다 향상시킬 수 있다. 또, 폴리실록세인 화합물의 반응성의 향상과 에어로젤의 열전도율의 저감의 관점에서, 알콕시기 및 하이드록시알킬기의 탄소수는 1~6으로 할 수 있지만, 에어로젤의 유연성을 보다 향상시키는 관점에서 2~5여도 되고, 2~4여도 된다.

- [0147] (제4 양태)
- [0148] 본 실시형태에 관한 에어로젤은, 더 강인화(強韌化)하는 관점 및 더 우수한 단열성 및 유연성을 달성하는 관점에서, 에어로젤 성분 에 더하여, 실리카 입자를 더 함유하고 있어도 된다. 에어로젤 성분 및 실리카 입자를 함유하는 에어로젤을, 에어로젤 복합체라고 할 수도 있다. 에어로젤 복합체는, 에어로젤 성분과 실리카 입자가 복합화되어 있으면서도, 에어로젤의 특징인 클러스터 구조를 갖고 있으며, 3차원적으로 미세한 다공성의 구조를 갖고 있다고 생각된다.
- [0149] 에어로젤 성분 및 실리카 입자를 함유하는 에어로젤은, 상술한, 가수분해성의 관능기 또는 축합성의 관능기를 갖는 규소 화합물, 및, 가수분해성의 관능기를 갖는 규소 화합물의 가수분해 생성물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종과, 실리카 입자를 함유하는 졸의 축합물인 습윤 젤의 건조물이라고 할 수 있다. 따라서, 제1 양태~제3 양태에 관한 기재는, 본 실시형태에 관한 에어로젤에 대해서도 적절히 준용할 수 있다.
- [0150] 실리카 입자로서는, 특별히 제한 없이 이용할 수 있고, 비정질 실리카 입자 등을 들 수 있다. 비정질 실리카 입자로서는, 용융 실리카 입자, 흡드 실리카 입자, 콜로이드 실리카 입자 등을 들 수 있다. 이들 중, 콜로이드 실리카 입자는 단(單)분산성이 높아, 졸 중에서의 응집을 억제하기 쉽다. 또한, 실리카 입자로서는, 중공(中空) 구조, 다공질 구조 등을 갖는 실리카 입자여도 된다.
- [0151] 실리카 입자의 형상은 특별히 제한되지 않고, 구상(球狀), 누에고치형, 회합형 등을 들 수 있다. 이들 중, 실리카 입자로서 구상의 입자를 이용함으로써, 졸 중에서의 응집을 억제하기 쉬워진다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 적절한 강도 및 유연성을 에어로젤에 부여하기 쉬워, 건조 시의 내수축성이 우수한 에어로젤이 얻기 쉬운 관점에서, 1nm 이상이어도 되고, 5nm 이상이어도 되며, 20nm 이상이어도 된다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 실리카 입자의 고체 열전도를 억제하기 쉬워져, 단열성이 우수한 에어로젤이 얻기 쉬워지는 관점에서, 500nm 이하여도 되고, 300nm 이하여도 되며, 100nm 이하여도 된다. 이들 관점에서, 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 1~500nm여도 되고, 5~300nm여도 되며, 20~100nm여도 된다.
- [0152] 본 실시형태에 있어서, 에어로젤 성분의 평균 입자경 및 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 주사형 전자 현미경(이하 "SEM"이라고 약기한다.)을 이용하여 에어로젤을 직접 관찰함으로써 얻을 수 있다. 여기에서 말하는 "직경"이란, 에어로젤의 단면(斷面)에 노출된 입자의 단면을 원으로 간주한 경우의 직경을 의미한다. 또, "단면을 원으로 간주한 경우의 직경"이란, 단면의 면적을 동일한 면적의 진원으로 치환했을 때의 당해 진원의 직경이다. 또한, 평균 입자경의 산출에 있어서는, 100개의 입자에 대하여 원의 직경을 구하고, 그 평균을 취하는 것으로 한다.
- [0153] 또한, 실리카 입자의 평균 입자경은, 원료로부터도 측정할 수 있다. 예를 들면, 2축 평균 1차 입자경은, 임의의 입자 20개를 SEM에 의하여 관찰한 결과로부터, 다음과 같이 하여 산출된다. 즉, 통상 고휘분 농도가 5~40질량% 정도이고, 수중에 분산되어 있는 콜로이드 실리카 입자를 예로 하면, 콜로이드 실리카 입자의 분산액에, 패턴 배선 부착 웨이퍼를 한 번이 2cm인 정사각형으로 잘라 얻어진 칩을 약 30초 침지한 후, 당해 칩을 순수로 약 30초간 행구어, 질소 블로 건조한다. 그 후, 칩을 SEM 관찰용의 시료대에 올려, 가속 전압 10kV를 가하고, 10만배의 배율로 실리카 입자를 관찰하며, 화상을 촬영한다. 얻어진 화상으로부터 20개의 실리카 입자를 임의로 선택하고, 그들 입자의 입자경의 평균을 평균 입자경으로 한다.
- [0154] <에어로젤 입자>
- [0155] 본 실시형태에 있어서의 에어로젤 입자는, 예를 들면 후술하는 바와 같이 벌크의 에어로젤을 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0156] 에어로젤 입자의 평균 입자경(D50)(평균 직경이라고도 한다.)은 0.1~1000 μm로 할 수 있지만, 0.5~700 μm여도 되고, 1~500 μm여도 되며, 3~100 μm여도 되고, 5~50 μm여도 된다. 에어로젤 입자의 평균 입자경(D50)이 크면, 분산성, 취급성 등이 우수한 에어로젤 입자가 얻기 쉬워진다. 한편, 평균 입자경(D50)이 작으면, 분산성이 우수한 에어로젤 입자가 얻기 쉬워진다. 에어로젤 입자의 평균 입자경(D50)은, 분쇄 방법 및 분쇄 조건, 체, 분급의 방법 등에 의하여 적절히 조정할 수 있다.
- [0157] 에어로젤 입자의 평균 입자경(D50)은 레이저 회절·산란법에 의하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 용매(에탄올)에, 에어로젤 입자의 함유량이 0.05~5질량%가 되도록 첨가하고, 50W의 초음파 호모지나이저로 15~30분 진동시킴으로써, 에어로젤 입자의 분산을 행한다. 그 후, 분산액의 약 10mL 정도를 레이저 회절·산란식 입자경 분포 측정 장치에 주입하고, 25℃에서, 굴절률 1.3, 흡수 0으로 하여 입자경을 측정한다. 그리고, 이 입자경 분포에 있

어서의 적산값 50%(체적 기준)에서의 입경을 평균 입자경 D50으로 한다. 측정 장치로서는, 예를 들면 Microtrac MT3000(닛코스 주식회사제, 제품명)을 이용할 수 있다.

[0158] 또, 에어로젤 입자로서는, 시판품을 이용할 수도 있다. 에어로젤 입자의 시판품으로서는, 예를 들면, ENOVA MT1100(CABOT사제), AeroVa(JIOS AEROGEL CORPORATION사제) 등을 들 수 있다.

[0159] 본 실시형태에 있어서, 도액 중의 에어로젤 입자의 양은, 복합 재료에 있어서의 에어로젤 입자의 함유량이, 복합 재료의 전체 체적 기준으로, 70체적% 이상이 되는 양인 것이 바람직하고, 72체적% 이상이 되는 양인 것이 보다 바람직하며, 74체적% 이상이 되는 양인 것이 더 바람직하다. 또, 도액 중의 에어로젤 입자의 양은, 복합 재료에 있어서의 에어로젤 입자의 함유량이, 복합 재료의 전체 체적 기준으로, 예를 들면 99체적% 이하, 98체적% 이하 또는 97체적% 이하가 되는 양이어도 된다.

[0160] 즉, 도액 중의 에어로젤 입자의 양은, 복합 재료에 있어서의 에어로젤 입자의 함유량이, 복합 재료의 전체 체적 기준으로, 70~99체적%, 70~98체적%, 70~97체적%, 72~99체적%, 72~98체적%, 72~97체적%, 74~99체적%, 74~98체적%, 또는 74~97체적%가 되는 양이어도 된다.

[0161] <에어로젤 입자의 제조 방법>

[0162] 에어로젤 입자의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 이하의 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0163] 본 실시형태의 에어로젤 입자는, 졸 생성 공정과, 졸 생성 공정에서 얻어진 졸을 젤화하고, 그 후 숙성하여 습윤 젤을 얻는 습윤 젤 생성 공정과, 습윤 젤 생성 공정에서 얻어진 습윤 젤을 세정 및 (필요에 따라) 용매 치환하는 세정 및 용매 치환 공정과, 세정 및 용매 치환한 습윤 젤을 건조하는 건조 공정과, 건조에 의하여 얻어진 에어로젤을 분쇄하는 분쇄 공정을 주로 구비하는 제조 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0164] 또, 졸 생성 공정과, 습윤 젤 생성 공정과, 습윤 젤 생성 공정에서 얻어진 습윤 젤을 분쇄하는 습윤 젤 분쇄 공정과, 세정 및 용매 치환 공정과, 건조 공정을 주로 구비하는 제조 방법에 의하여 제조해도 된다.

[0165] 얻어진 에어로젤 입자는, 체, 분급 등에 의하여 크기를 더 맞출 수 있다. 입자의 크기를 조정함으로써 분산성을 높일 수 있다. 또한, "졸"이란, 젤화 반응이 발생하기 전의 상태이며, 본 실시형태에 있어서는 상기 규소 화합물과, 경우에 따라 실리카 입자가 용매 중에 용해 또는 분산되어 있는 상태를 의미한다. 또, 습윤 젤이란, 액체 매체를 포함하고 있으면서도, 유동성을 갖지 않는 습윤 상태의 젤 고형물을 의미한다.

[0166] (졸 생성 공정)

[0167] 졸 생성 공정은, 규소 화합물과, 경우에 따라 실리카 입자(실리카 입자를 포함하는 용매여도 된다)를 혼합하여 가수분해 반응을 행한 후, 졸을 생성하는 공정이다. 본 공정에 있어서는, 가수분해 반응을 촉진시키기 위하여, 용매 중에 산촉매를 더 첨가해도 된다. 또, 일본 특허공보 제5250900호에 나타나는 바와 같이, 용매 중에 계면활성제, 열가수분해성 화합물 등을 첨가할 수도 있다. 또한, 열선 복사 억제 등을 목적으로 하여, 용매 중에 카본 그래파이트, 알루미늄 화합물, 마그네슘 화합물, 은 화합물, 타이타늄 화합물 등의 성분을 첨가해도 된다.

[0168] 용매로서는, 예를 들면, 물, 또는, 물 및 알코올의 혼합액을 이용할 수 있다. 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 2-프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, t-부탄올 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 젤 벽과의 계면장력을 저감시키는 점에서, 표면장력이 낮고 또한 비점이 낮은 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0169] 예를 들면 용매로서 알코올을 이용하는 경우, 알코올의 양은, 규소 화합물군 및 폴리실록세인 화합물군의 총량 1몰에 대하여, 4~8몰로 할 수 있지만, 4~6.5여도 되고, 또는 4.5~6몰이어도 된다. 알코올의 양을 4몰 이상으로 함으로써 양호한 상용성을 더 얻기 쉬워지고, 또, 8몰 이하로 함으로써 젤의 수축을 더 억제하기 쉬워진다.

[0170] 산촉매로서는, 불산, 염산, 질산, 황산, 아황산, 인산, 아인산, 차아인산, 브로민산, 염소산, 아염소산, 차아염소산 등의 무기산; 산성 인산 알루미늄, 산성 인산 마그네슘, 산성 인산 아연 등의 산성 인산염; 아세트산, 폼산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 석신산, 시트르산, 말산, 아디프산, 아젤라산 등의 유기 카복실산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 에어로젤의 내수성을 보다 향상시키는 산촉매로서는 유기 카복실산을 들 수 있다. 당해 유기 카복실산으로서 아세트산을 들 수 있지만, 폼산, 프로피온산, 옥살산, 말론산 등이어도 된다. 이들은 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0171] 산촉매를 이용함으로써, 규소 화합물의 가수분해 반응을 촉진시켜, 보다 단시간에 졸을 얻을 수 있다.

- [0172] 산촉매의 첨가량은, 폴리실록세인 화합물군 및 규소 화합물군의 총량 100질량부에 대하여, 0.001~0.1질량부로 할 수 있다.
- [0173] 계면활성제로서는, 비이온성 계면활성제, 이온성 계면활성제 등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0174] 비이온성 계면활성제로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 등의 친수부와 주로 알킬기로 이루어지는 소수부를 포함하는 화합물, 폴리옥시프로필렌 등의 친수부를 포함하는 화합물 등을 사용할 수 있다. 폴리옥시에틸렌 등의 친수부와 주로 알킬기로 이루어지는 소수부를 포함하는 화합물로서는, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌알킬에터 등을 들 수 있다. 폴리옥시프로필렌 등의 친수부를 포함하는 화합물로서는, 폴리옥시프로필렌알킬에터, 폴리옥시에틸렌과 폴리옥시프로필렌의 블록 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0175] 이온성 계면활성제로서는, 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양쪽 이온성 계면활성제 등을 들 수 있다. 양이온성 계면활성제로서는, 브로민화 세틸트라이메틸암모늄, 염화 세틸트라이메틸암모늄 등을 들 수 있고, 음이온성 계면활성제로서는, 도데실설푼산 나트륨 등을 들 수 있다. 또, 양쪽 이온성 계면활성제로서는, 아미노산계 계면활성제, 베타인계 계면활성제, 아민옥사이드계 계면활성제 등을 들 수 있다. 아미노산계 계면활성제로서는, 예를 들면, 아실글루탐산 등을 들 수 있다. 베타인계 계면활성제로서는, 예를 들면, 라우릴다이메틸아미노아세트산 베타인, 스테아릴다이메틸아미노아세트산 베타인 등을 들 수 있다. 아민옥사이드계 계면활성제로서는, 예를 들면 라우릴다이메틸아민옥사이드를 들 수 있다.
- [0176] 이들 계면활성제는, 후술하는 습윤 젤 생성 공정에 있어서, 반응계 내의 용매와, 성장해 가는 실록세인 중합체의 사이의 화학적 친화성의 차이를 작게 하여, 상분리를 억제하는 작용을 한다고 생각되고 있다.
- [0177] 계면활성제의 첨가량은, 계면활성제의 종류, 혹은 규소 화합물의 종류 및 양에도 좌우되지만, 예를 들면 폴리실록세인 화합물군 및 규소 화합물군의 총량 100질량부에 대하여, 1~100질량부로 할 수 있다. 또한, 동일 첨가량은 5~60질량부여도 된다.
- [0178] 열가수분해성 화합물은, 열가수분해에 의하여 염기 촉매를 발생하며, 반응 용액을 염기성으로 하여, 후술하는 습윤 젤 생성 공정에서의 졸젤 반응을 촉진한다고 생각되고 있다. 따라서, 이 열가수분해성 화합물로서는, 가수분해 후에 반응 용액을 염기성으로 할 수 있는 화합물이면, 특별히 한정되지 않고, 요소; 폼아마이드, N-메틸폼아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, 아세트아마이드, N-메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드 등의 산 아마이드; 헥사메틸렌테트라민 등의 환상 질소 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 요소는 상기 촉진 효과가 얻어지기 쉽다.
- [0179] 열가수분해성 화합물의 첨가량은, 후술하는 습윤 젤 생성 공정에서의 졸젤 반응을 충분히 촉진시킬 수 있는 양이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 열가수분해성 화합물로서 요소를 이용한 경우, 그 첨가량은, 폴리실록세인 화합물군 및 규소 화합물군의 총량 100질량부에 대하여, 1~200질량부로 할 수 있다. 또한, 동일 첨가량은 2~150질량부여도 된다. 첨가량을 1질량부 이상으로 함으로써, 양호한 반응성을 더 얻기 쉬워지고, 또, 200질량부 이하로 함으로써, 결정의 석출 및 젤 밀도의 저하를 더 억제하기 쉬워진다.
- [0180] 졸 생성 공정의 가수분해는, 혼합액 중의 규소 화합물, 실리카 입자, 산촉매, 계면활성제 등의 종류 및 양에도 좌우되지만, 예를 들면 20~60℃의 온도 환경하에서 10분~24시간 행해도 되고, 50~60℃의 온도 환경하에서 5분~8시간 행해도 된다. 이로써, 규소 화합물 중의 가수분해성 관능기가 충분히 가수분해되어, 규소 화합물의 가수분해 생성물을 보다 확실히 얻을 수 있다.
- [0181] 단, 용매 중에 열가수분해성 화합물을 첨가하는 경우는, 졸 생성 공정의 온도 환경을, 열가수분해성 화합물의 가수분해를 억제하여 졸의 젤화를 억제하는 온도로 조절해도 된다. 이때의 온도는, 열가수분해성 화합물의 가수분해를 억제할 수 있는 온도이면, 어느 온도여도 된다. 예를 들면, 열가수분해성 화합물로서 요소를 이용한 경우는, 졸 생성 공정의 온도 환경은 0~40℃로 할 수 있지만, 10~30℃여도 된다.
- [0182] (습윤 젤 생성 공정)
- [0183] 습윤 젤 생성 공정은, 졸 생성 공정에서 얻어진 졸을 젤화하고, 그 후 숙성하여 습윤 젤을 얻는 공정이다. 본 공정에서는, 젤화를 촉진시키기 위하여 염기 촉매를 이용할 수 있다.
- [0184] 염기 촉매로서는, 탄산 칼슘, 탄산 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 바륨, 탄산 마그네슘, 탄산 리튬, 탄산 암모늄, 탄산 구리(II), 탄산 철(II), 탄산 은(I) 등의 탄산염류; 탄산 수소 칼슘, 탄산 수소 칼륨, 탄산 수소 나트륨, 탄산 수소 암모늄 등의 탄산 수소염류; 수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 세슘 등의 알칼리 금속

수산화물; 수산화 암모늄, 불화 암모늄, 염화 암모늄, 브로민화 암모늄 등의 암모늄 화합물; 메타 인산 나트륨, 파이로 인산 나트륨, 폴리 인산 나트륨 등의 염기성 인산 나트륨염; 알릴아민, 다이알릴아민, 트라이알릴아민, 아이소프로필아민, 다이아이소프로필아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 2-에틸헥실아민, 3-에톡시프로필아민, 다이아이소부틸아민, 3-(다이에틸아미노)프로필아민, 다이-2-에틸헥실아민, 3-(다이부틸아미노)프로필아민, 테트라메틸에틸렌디아민, t-부틸아민, sec-부틸아민, 프로필아민, 3-(메틸아미노)프로필아민, 3-(다이메틸아미노)프로필아민, 3-메톡시아민, 다이메틸에탄올아민, 메틸다이에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민 등의 지방족 아민류; 모폴린, N-메틸모폴린, 2-메틸모폴린, 피페라진 및 그 유도체, 피페리딘 및 그 유도체, 이미다졸 및 그 유도체 등의 함질소 복소환상 화합물류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 수산화 암모늄(암모니아수)은, 휘발성이 높아, 건조 후의 에어로젤 입자 중에 잔존하기 어렵기 때문에 내수성을 저해하기 어렵다는 점, 나아가서는 경제성의 점에서 우수하다. 상기의 염기 촉매는 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0185] 염기 촉매를 이용함으로써, 졸 중의 규소 화합물, 및 실리카 입자의, 탈수 축합 반응 또는 탈알코올 축합 반응을 촉진시킬 수 있어, 졸의 젤화를 보다 단시간에 행할 수 있다. 또, 이로써, 강도(강성)가 보다 높은 습윤 젤을 얻을 수 있다. 특히, 암모니아는 휘발성이 높아, 에어로젤 입자 중에 잔류하기 어려우므로, 염기 촉매로서 암모니아를 이용함으로써, 보다 내수성이 우수한 에어로젤 입자를 얻을 수 있다.

[0186] 염기 촉매의 첨가량은, 폴리실록세인 화합물군 및 규소 화합물군의 총량 100질량부에 대하여, 0.5~5질량부로 할 수 있지만, 1~4질량부여도 된다. 0.5질량부 이상으로 함으로써, 젤화를 보다 단시간에 행할 수 있고, 5질량부 이하로 함으로써, 내수성의 저하를 보다 억제할 수 있다.

[0187] 습윤 젤 생성 공정에 있어서의 졸의 젤화는, 용매 및 염기 촉매가 휘발되지 않도록 밀폐 용기 내에서 행해도 된다. 젤화 온도는, 30~90℃로 할 수 있지만, 40~80℃여도 된다. 젤화 온도를 30℃ 이상으로 함으로써, 젤화를 보다 단시간에 행할 수 있어, 강도(강성)가 보다 높은 습윤 젤을 얻을 수 있다. 또, 젤화 온도를 90℃ 이하로 함으로써, 용매(특히 알코올)의 휘발을 억제하기 쉬워지기 때문에, 체적 수축을 억제하면서 젤화할 수 있다.

[0188] 습윤 젤 생성 공정에 있어서의 숙성은, 용매 및 염기 촉매가 휘발되지 않도록 밀폐 용기 내에서 행해도 된다. 숙성에 의하여, 습윤 젤을 구성하는 성분의 결합이 강해지고, 그 결과, 건조 시의 수축을 억제하는 데 충분한 강도(강성)가 높은 습윤 젤을 얻을 수 있다. 숙성 온도는, 30~90℃로 할 수 있지만, 40~80℃여도 된다. 숙성 온도를 30℃ 이상으로 함으로써, 강도(강성)가 보다 높은 습윤 젤을 얻을 수 있고, 숙성 온도를 90℃ 이하로 함으로써, 용매(특히 알코올)의 휘발을 억제하기 쉬워지기 때문에, 체적 수축을 억제하면서 젤화할 수 있다.

[0189] 또한, 졸의 젤화 종료 시점을 판별하는 것은 곤란한 경우가 많기 때문에, 졸의 젤화와 그 후의 숙성은, 연속하여 일련의 조작으로 행해도 된다.

[0190] 젤화 시간과 숙성 시간은, 젤화 온도 및 숙성 온도에 따라 적절히 설정할 수 있다. 졸 중에 실리카 입자가 포함되어 있는 경우는, 포함되어 있지 않은 경우와 비교하여, 특히 젤화 시간을 단축할 수 있다. 이 이유는, 졸 중의 규소 화합물이 갖는 실란올기 또는 반응성기가, 실리카 입자의 실란올기와 수소 결합 또는 화학 결합을 형성하기 때문이라고 추측된다. 또한, 젤화 시간은 10~120분간으로 할 수 있지만, 20~90분간이어도 된다. 젤화 시간을 10분간 이상으로 함으로써 균질한 습윤 젤을 얻기 쉬워지고, 120분간 이하로 함으로써 후술하는 세정 및 용매 치환 공정으로부터 건조 공정의 간략화가 가능해진다. 또한, 젤화 및 숙성의 공정 전체로서, 젤화 시간과 숙성 시간의 합계 시간은, 4~480시간으로 할 수 있지만, 6~120시간이어도 된다. 젤화 시간과 숙성 시간의 합계를 4시간 이상으로 함으로써, 강도(강성)가 보다 높은 습윤 젤을 얻을 수 있고, 480시간 이하로 함으로써 숙성의 효과를 보다 유지하기 쉬워진다.

[0191] 얻어지는 에어로젤 입자의 밀도를 낮추거나, 평균 미세 구멍 직경을 크게 하기 위하여, 젤화 온도 및 숙성 온도를 상기 범위 내에서 높이거나, 젤화 시간과 숙성 시간의 합계 시간을 상기 범위 내에서 길게 해도 된다. 또, 얻어지는 에어로젤 입자의 밀도를 높이거나, 평균 미세 구멍 직경을 작게 하기 위하여, 젤화 온도 및 숙성 온도를 상기 범위 내에서 낮게 하거나, 젤화 시간과 숙성 시간의 합계 시간을 상기 범위 내에서 짧게 해도 된다.

[0192] (습윤 젤 분쇄 공정)

[0193] 습윤 젤 분쇄 공정을 행하는 경우, 습윤 젤 생성 공정에서 얻어진 습윤 젤을 분쇄한다. 분쇄는, 예를 들면, 헨셀형 믹서에 습윤 젤을 넣거나, 또는 믹서 내에서 습윤 젤 생성 공정을 행하고, 믹서를 적절한 조건(회전수 및 시간)으로 운전함으로써 행할 수 있다. 또, 보다 간이적으로는 밀폐 가능한 용기에 습윤 젤을 넣거나, 또는 밀폐 가능한 용기 내에서 습윤 젤 생성 공정을 행하고, 셰이커 등의 진탕 장치를 이용하여, 적절한 시간 진탕함

로써 행할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 제트 밀, 롤러 밀, 비즈 밀 등을 이용하여, 습윤 젤의 입자경을 조정할 수도 있다.

- [0194] (세정 및 용매 치환 공정)
- [0195] 세정 및 용매 치환 공정은, 습윤 젤 생성 공정 또는 습윤 젤 분쇄 공정에 의하여 얻어진 습윤 젤을 세정하는 공정(세정 공정)과, 습윤 젤 중의 세정액을 건조 조건(후술하는 건조 공정)에 적합한 용매로 치환하는 공정(용매 치환 공정)을 갖는 공정이다. 세정 및 용매 치환 공정은, 습윤 젤을 세정하는 공정을 행하지 않고, 용매 치환 공정만을 행하는 형태에서도 실시 가능하지만, 습윤 젤 중의 미반응물, 부생성물 등의 불순물을 저감시켜, 보다 순도가 높은 에어로젤 입자의 제조를 가능하게 하는 관점에서는, 습윤 젤을 세정해도 된다.
- [0196] 세정 공정에서는, 습윤 젤 생성 공정 또는 습윤 젤 분쇄 공정에 의하여 얻어진 습윤 젤을 세정한다. 당해 세정은, 예를 들면 물 또는 유기 용매를 이용하여 반복하여 행할 수 있다. 이때, 가온함으로써 세정 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0197] 유기 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-뷰탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-다이메톡시에테인, 아세토나이트릴, 헥세인, 톨루엔, 다이에틸에터, 클로로폼, 아세트산 에틸, 테트라하이드로퓨란, 염화메틸렌, N,N-다이메틸폼아마이드, 다이메틸설폭사이드, 아세트산, 폼산 등의 각종 유기 용매를 사용할 수 있다. 상기의 유기 용매는 단독으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0198] 후술하는 용매 치환 공정에서는, 건조에 의한 젤의 수축을 억제하기 위하여, 저표면 장력의 용매를 이용할 수 있다. 그러나, 저표면 장력의 용매는, 일반적으로 물과의 상호 용해도가 매우 낮다. 그 때문에, 용매 치환 공정에 있어서 저표면 장력의 용매를 이용하는 경우, 세정 공정에서 이용하는 유기 용매로서는, 물 및 저표면 장력의 용매의 쌍방에 대하여 높은 상호 용해성을 갖는 친수성 유기 용매를 들 수 있다. 또한, 세정 공정에 있어서 이용되는 친수성 유기 용매는, 용매 치환 공정을 위한 예비 치환의 역할을 할 수 있다. 상기의 유기 용매 중에서, 친수성 유기 용매로서는, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다. 또한, 메탄올, 에탄올, 메틸에틸케톤 등은 경제성의 점에서 우수하다.
- [0199] 세정 공정에 사용되는 물 또는 유기 용매의 양으로서, 습윤 젤 중의 용매를 충분히 치환하여, 세정할 수 있는 양으로 할 수 있다. 당해 양은, 습윤 젤의 용량에 대하여 3~10배의 양으로 할 수 있다. 세정은, 세정 후의 습윤 젤 중의 함수율이, 실리카 질량에 대하여, 10질량% 이하가 될 때까지 반복할 수 있다.
- [0200] 세정 공정에 있어서의 온도 환경은, 세정에 이용하는 용매의 비점 이하의 온도로 할 수 있고, 예를 들면, 메탄올을 이용하는 경우는, 30~60℃ 정도의 가온으로 할 수 있다.
- [0201] 용매 치환 공정에서는, 건조 공정에 있어서의 에어로젤의 수축을 억제하기 위하여, 세정한 습윤 젤의 용매를 소정의 치환용 용매로 치환한다. 이때, 가온함으로써 치환 효율을 향상시킬 수 있다. 치환용 용매로서는, 구체적으로는, 건조 공정에 있어서, 건조에 이용되는 용매의 임계점 미만의 온도로, 대기압하에서 건조하는 경우는, 후술하는 저표면 장력의 용매를 들 수 있다. 한편, 초임계 건조를 하는 경우는, 치환용 용매로서는, 예를 들면, 에탄올, 메탄올, 2-프로판올, 다이클로로다이플루오로메테인, 이산화 탄소 등, 또는 이들을 2종 이상 혼합한 용매를 들 수 있다.
- [0202] 저표면 장력의 용매로서는, 20℃에 있어서의 표면 장력이 30mN/m 이하인 용매를 들 수 있다. 또한, 당해 표면 장력은 25mN/m 이하여도 되고, 또는 20mN/m 이하여도 된다. 저표면 장력의 용매로서는, 예를 들면, 펜테인(15.5), 헥세인(18.4), 헵테인(20.2), 옥테인(21.7), 2-메틸펜테인(17.4), 3-메틸펜테인(18.1), 2-메틸헥세인(19.3), 사이클로펜테인(22.6), 사이클로헥세인(25.2), 1-펜텐(16.0) 등의 지방족 탄화 수소류; 벤젠(28.9), 톨루엔(28.5), m-자일렌(28.7), p-자일렌(28.3) 등의 방향족 탄화 수소류; 다이클로로메테인(27.9), 클로로폼(27.2), 사염화 탄소(26.9), 1-클로로프로페인(21.8), 2-클로로프로페인(18.1) 등의 할로젠화 탄화 수소류; 에틸에터(17.1), 프로필에터(20.5), 아이소프로필에터(17.7), 뷰틸에틸에터(20.8), 1,2-다이메톡시에테인(24.6) 등의 에터류; 아세톤(23.3), 메틸에틸케톤(24.6), 메틸프로필케톤(25.1), 다이에틸케톤(25.3) 등의 케톤류; 아세트산 메틸(24.8), 아세트산 에틸(23.8), 아세트산 프로필(24.3), 아세트산 아이소프로필(21.2), 아세트산 아이소뷰틸(23.7), 에틸뷰티레이트(24.6) 등의 에스터류 등을 들 수 있다(괄호 안은 20℃에서의 표면 장력을 나타내고, 단위는 [mN/m]이다). 이들 중에서, 지방족 탄화 수소류(헥세인, 헵테인 등)는 저표면 장력이며 또한 작업 환경성이 우수하다. 또, 이들 중에서도, 아세톤, 메틸에틸케톤, 1,2-다이메톡시에테인 등의 친수성 유기 용매를 이용함으로써, 상기 세정 공정의 유기 용매와 겸용할 수 있다. 또한, 이들 중에서도, 후술하는 건조 공정에 있어서의 건조가 용이한 점에서, 상압에서의 비점이 100℃ 이하인 용매를 더 이용해도 된다. 상기의 용매는 단독

으로, 또는 2종류 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

- [0203] 용매 치환 공정에 사용되는 용매의 양으로서는, 세정 후의 습윤 젤 중의 용매를 충분히 치환할 수 있는 양으로 할 수 있다. 당해 양은, 습윤 젤의 용량에 대하여 3~10배의 양으로 할 수 있다.
- [0204] 용매 치환 공정에 있어서의 온도 환경은, 치환에 이용하는 용매의 비점 이하의 온도로 할 수 있고, 예를 들면, 헵테인을 이용하는 경우는, 30~60℃ 정도의 가온으로 할 수 있다.
- [0205] 또한, 젤 중에 실리카 입자가 포함되어 있는 경우, 용매 치환 공정은 필수는 아니다. 추측되는 메커니즘으로서 는 다음과 같다. 즉, 실리카 입자가 3차원 그물코상의 골격의 지지체로서 기능함으로써, 당해 골격이 지지되어, 건조 공정에 있어서의 젤의 수축이 억제된다. 그 때문에, 세정에 이용한 용매를 치환하지 않고, 젤을 그대로 건조 공정에 제공할 수 있다고 생각된다. 이와 같이, 실리카 입자를 이용함으로써, 세정 및 용매 치환 공정으로부터 건조 공정의 간략화가 가능하다.
- [0206] (건조 공정)
- [0207] 건조 공정에서는, 상기와 같이 세정 및 (필요에 따라)용매 치환한 습윤 젤을 건조시킨다. 이로써, 에어로젤(에어로젤 블록 또는 에어로젤 입자)을 얻을 수 있다. 즉, 상기 졸로부터 생성된 습윤 젤을 건조하여 이루어지는 에어로젤을 얻을 수 있다.
- [0208] 건조의 수법으로서 는 특별히 제한되지 않고, 공지의 상압 건조, 초임계 건조 또는 동결 건조를 이용할 수 있다. 이들 중에서, 저밀도의 에어로젤을 제조하기 쉽다는 관점에서는, 상압 건조 또는 초임계 건조를 이용할 수 있다. 또, 저비용으로 생산 가능이라는 관점에서는, 상압 건조를 이용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 상압이란 0.1MPa(대기압)을 의미한다.
- [0209] 에어로젤은, 세정 및 (필요에 따라) 용매 치환한 습윤 젤을, 건조에 이용되는 용매의 임계점 미만의 온도로, 대기압하에서 건조함으로써 얻을 수 있다. 건조 온도는, 치환된 용매(용매 치환을 행하지 않는 경우는 세정에 이용된 용매)의 종류에 따라 상이하지만, 특히 고온에서의 건조가 용매의 증발 속도를 빠르게 하고, 젤에 큰 균열을 발생시키는 경우가 있다는 점을 감안하여, 20~150℃로 할 수 있다. 또한, 당해 건조 온도는 60~120℃여도 된다. 또, 건조 시간은, 습윤 젤의 용량 및 건조 온도에 따라 상이하지만, 4~120시간으로 할 수 있다. 또한, 생산성을 저해하지 않는 범위 내에 있어서 임계점 미만의 압력을 가하여 건조를 앞당기는 것도, 상압 건조에 포함되는 것으로 한다.
- [0210] 에어로젤은, 또, 세정 및 (필요에 따라)용매 치환한 습윤 젤을, 초임계 건조함으로써도 얻을 수 있다. 초임계 건조는, 공지의 수법으로 행할 수 있다.
- [0211] 초임계 건조하는 방법으로서 는, 예를 들면, 습윤 젤에 포함되는 용매의 임계점 이상의 온도 및 압력으로 용매를 제거하는 방법을 들 수 있다. 혹은, 초임계 건조하는 방법으로서 는, 습윤 젤을, 액화 이산화 탄소 중에, 예를 들면, 20~25℃, 5~20MPa 정도의 조건으로 침지함으로써, 습윤 젤에 포함되는 용매의 전부 또는 일부를 당해 용매보다 임계점이 낮은 이산화 탄소를 치환한 후, 이산화 탄소를 단독으로, 또는 이산화 탄소 및 용매의 혼합물을 제거하는 방법을 들 수 있다.
- [0212] 이와 같은 상압 건조 또는 초임계 건조에 의하여 얻어진 에어로젤은, 또한 상압하에서, 105~200℃에서 0.5~2시간 정도 추가 건조해도 된다. 이로써, 밀도가 낮고, 작은 미세 구멍을 갖는 에어로젤을 더 얻기 쉬워진다. 추가 건조는, 상압하에서, 150~200℃에서 행해도 된다.
- [0213] (분쇄 공정)
- [0214] 습윤 젤 분쇄 공정을 행하지 않는 경우는, 건조에 의하여 얻어진 에어로젤(에어로젤 블록)을 분쇄함으로써 에어로젤 입자를 얻는다. 예를 들면, 제트 밀, 롤러 밀, 비즈 밀, 해머 밀 등에 에어로젤을 넣고, 적절한 회전수와 시간으로 운전함으로써 행할 수 있다.
- [0215] <액상 매체>
- [0216] 액상 매체로서 는, 물을 포함하는 수계 용매가 바람직하다. 수계 용매에는, 물 이외에 유기 용매가 포함되어 있어도 된다. 유기 용매는, 물과의 상용성을 갖는 것이면 되고, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 뷰탄올, 에틸렌글라이콜, 프로필렌글라이콜 등의 알코올류; 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인 등의 에터류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 아세트산, 프로피온산 등의 카복실산; 아세토나이트릴, 다이메틸폼아마이드, 트라이에틸아민 등의 질소 함유 화합물 등을 들 수 있다.

- [0217] 본 실시형태에 있어서, 도액 중의 액상 매체의 함유량은 특별히 한정되지 않고, 원하는 도액의 점도 등에 따라 적절히 변경해도 된다. 예를 들면, 액상 매체의 함유량은, 도액의 불휘발분 농도가 후술하는 적합한 범위로 되는 양이어도 된다.
- [0218] 도액의 불휘발분 농도는, 예를 들면, 10질량% 이상이어도 되고, 바람직하게는 15질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상이다. 또, 도액의 불휘발분 농도는, 예를 들면, 70질량% 이하여도 되고, 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 50질량% 이하이다.
- [0219] 즉, 도액의 불휘발분 농도는, 예를 들면 10~70질량%, 10~60질량%, 10~50질량%, 15~70질량%, 15~60질량%, 15~50질량%, 20~70질량%, 20~60질량%, 또는 20~50질량%여도 된다.
- [0220] <그 외의 성분>
- [0221] 본 실시형태에 있어서, 도액은, 상기 이외의 다른 성분을 더 함유하고 있어도 된다.
- [0222] 본 실시형태의 도액은, 예를 들면, 증점제, 섬유상 물질, 안료, 레벨링제 등을 더 함유하고 있어도 된다.
- [0223] 증점제로서는, 예를 들면, 폼드 실리카, 점토 광물 등의 미립자를 들 수 있다.
- [0224] 섬유상 물질은, 에어로젤 입자 간의 앵커로서 기능하고, 복합 재료의 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 섬유상 물질은 특별히 한정되지 않고, 유기 섬유 또는 무기 섬유여도 된다. 유기 섬유로서는, 예를 들면, 폴리아마이드계 섬유, 폴리이미드계 섬유, 폴리바이닐알코올계 섬유, 폴리 염화 바이닐리덴계 섬유, 폴리 염화 바이닐계 섬유, 폴리에스터계 섬유, 폴리아크릴로나이트릴계 섬유, 폴리에틸렌계 섬유, 폴리프로필렌계 섬유, 폴리우레테인계 섬유, 페놀계 섬유, 폴리에테르에스터계 섬유, 폴리락트산계 섬유, 폴리카보네이트계 섬유 등을 들 수 있다. 무기 섬유로서는, 예를 들면, 유리 섬유, 탄소 섬유, 세라믹 섬유, 금속 섬유 등을 들 수 있다.
- [0225] 본 실시형태에 있어서, 도액은, 섬유 길이가 1.5mm 이상인 섬유상 물질을 포함해도 된다. 이로써, 도액으로 형성되는 복합 재료의 강도가 향상되며, 또한, 복합 재료가 막상인 경우에서도 충분한 단열성이 확보되는 경향이 있다. 이 이유는 반드시 명확한 것은 아니지만, 본 발명자들은 다음과 같이 추측하고 있다. 일반적으로, 성형체의 강도 확보를 위해서는 성형체 내에서 섬유가 랜덤으로 배향되어 있는 것이 바람직하다. 특허문헌 2에 있어서 단섬유가 이용되고 있는 것은, 장섬유에 비하여 단섬유가 랜덤으로 배향되기 쉽기 때문이라고 생각된다. 그러나, 두께가 얇은 막상의 성형체를 제작한 경우, 단섬유를 랜덤으로 배향시키면, 두께 방향(단열하고자 하는 방향)에 있어서 섬유에 의한 열전도로(열 패스)가 형성되기 쉬워, 두께 방향의 단열성이 저해되는 경우가 있다. 본 실시형태에서는, 도액에 포함되는 섬유상 물질을 일부러 장섬유(섬유 길이가 1.5mm 이상인 섬유상 물질)로 함으로써, 얇은 막상의 복합 재료를 형성했을 때에, 섬유상 물질이 면방향으로 배향되기 쉬워져, 면방향에 있어서의 강도를 향상시키면서, 두께 방향에 있어서의 단열성을 충분히 확보하는 것이 가능해진다고 생각한다.
- [0226] 상기 효과가 보다 현저하게 얻어지는 관점에서는, 섬유상 물질의 섬유 길이는 2mm 이상, 2.5mm 이상 또는 3mm 이상이어도 된다. 한편, 도액 중에서의 분산성, 및, 스프레이 등에 의한 도출성의 관점에서는, 섬유상 물질의 섬유 길이는, 예를 들면 20mm 이하여도 되고, 15mm 이하 또는 10mm 이하여도 된다.
- [0227] 즉, 섬유상 물질의 섬유 길이는, 예를 들면 1.5~20mm, 1.5~10mm, 1.5~10mm, 2~20mm, 2~15mm, 2~10mm, 2.5~20mm, 2.5~15mm, 2.5~10mm, 3~20mm, 3~15mm, 또는 3~10mm여도 된다.
- [0228] 섬유상 물질의 섬유 직경은, 도액 중에서의 분산성, 및, 양호한 앵커 기능을 얻는 관점에서, 예를 들면 0.01~100 μm여도 된다.
- [0229] 도액 중의 섬유상 물질의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 0.1질량% 이상이어도 되고, 성막성이 보다 향상되는 관점에서는, 0.5질량% 이상, 1질량% 이상 또는 3질량% 이상이어도 된다. 또, 도액 중의 섬유상 물질의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 20질량% 이하여도 되고, 도포 안정성이 보다 향상되는 관점에서는, 예를 들면 15질량% 이하 또는 10질량% 이하여도 된다.
- [0230] 즉, 도액 중의 섬유상 물질의 함유량은, 도액 중의 불휘발분의 전량 기준으로, 예를 들면 0.1~20질량%, 0.1~15질량%, 0.1~10질량%, 0.5~20질량%, 0.5~15질량%, 0.5~10질량%, 1~20질량%, 1~15질량%, 1~10질량%, 3~20질량%, 3~15질량%, 또는 3~10질량%여도 된다.
- [0231] 또, 섬유(섬유 길이가 1.5mm 이상인 섬유상 물질)의 함유량은, 섬유상 물질의 전량 기준으로, 예를 들면 30질량% 이상이어도 되고, 50질량% 이상이어도 된다. 당해 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100질량%(즉, 도액

중의 전체 섬유상 물질의 섬유 길이가 1.5mm 이상)여도 된다.

- [0232] 도액 중의 섬유상 물질의 함유량은, 복합 재료 중의 섬유상 물질의 함유량이, 후술하는 적합한 범위 내로 되도록 적절히 조정해도 된다.
- [0233] 본 실시형태의 도액 중의 염화물 이온의 함유량은, 예를 들면 50질량ppm 이하여도 되고, 금속에 대한 부식성이 보다 억제되는 관점에서는, 30질량ppm 이하, 10질량ppm 이하, 5질량ppm 이하 또는 1질량ppm 이하여도 된다.
- [0234] 본 실시형태의 도액 중의 황산 이온의 함유량은, 예를 들면 50질량ppm 이하여도 되고, 금속에 대한 부식성이 보다 억제되는 관점에서는, 30질량ppm 이하, 10질량ppm 이하, 5질량ppm 이하 또는 1질량ppm 이하여도 된다.
- [0235] 본 실시형태에서는, 도액 중의 각 성분에 대하여 염화물 이온 및 황산 이온의 함유량이 적은(또는 포함하지 않는) 것을 이용함으로써, 상술한 적합한 범위를 달성해도 된다. 또 본 실시형태에서는, 유화제로서 비이온성 유화제를 이용하고 있기 때문에, 예를 들면 음이온성 유화제를 이용한 경우와 비교하여, 염화물 이온 및 황산 이온의 함유량을 상술한 적합한 범위로 조정하기 쉽다.
- [0236] [도액의 제조 방법]
- [0237] 본 실시형태에 있어서, 도액은, 에멀션 준비 공정과, 분산액 준비 공정과, 도액 제조 공정을 포함하는 제조 방법에 의하여 제조해도 된다.
- [0238] 에멀션 준비 공정은, 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와, 제1 액상 매체를 포함하는 에멀션을 준비하는 공정이다.
- [0239] 에멀션 준비 공정은, 예를 들면, 제1 액상 매체 중, 비이온성 유화제의 존재하에서, 상술한 단량체 성분의 유화 중합을 행하여, 상기 에멀션을 얻는 공정이어도 된다.
- [0240] 제1 액상 매체로서는, 상술한 액상 매체와 동일한 것을 예시할 수 있다. 제1 액상 매체는, 수계 용매인 것이 바람직하다.
- [0241] 유화 중합은, 예를 들면, 제1 액상 매체 중, 단량체 성분과 비이온성 유화제를 혼합하여, 단량체 유화액을 얻는 공정(i)과, 단량체 유화액과 라디칼 중합 개시제를 혼합하여, 단량체 성분의 유화 중합을 행하는 공정(ii)에 의하여 실시해도 된다.
- [0242] 공정(i)에 있어서, 비이온성 유화제의 양은, 단량체 성분 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.01질량부 이상이어도 되고, 0.1질량부 이상, 0.3질량부 이상, 0.5질량부 이상, 0.7질량부 이상, 0.9질량부 이상 또는 1질량부 이상이어도 된다. 또, 공정(i)에 있어서, 비이온성 유화제의 양은, 단량체 성분 100질량부에 대하여, 예를 들면 15질량부 이하여도 되고, 12질량부 이하, 10질량부 이하, 8질량부 이하 또는 6질량부 이하여도 된다.
- [0243] 즉, 공정(i)에 있어서, 비이온성 유화제의 양은, 단량체 성분 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.01~15질량부, 0.01~12질량부, 0.01~10질량부, 0.01~8질량부, 0.01~6질량부, 0.1~15질량부, 0.1~12질량부, 0.1~10질량부, 0.1~8질량부, 0.1~6질량부, 0.3~15질량부, 0.3~12질량부, 0.3~10질량부, 0.3~8질량부, 0.3~6질량부, 0.5~15질량부, 0.5~12질량부, 0.5~10질량부, 0.5~8질량부, 0.5~6질량부, 0.7~15질량부, 0.7~12질량부, 0.7~10질량부, 0.7~8질량부, 0.7~6질량부, 0.9~15질량부, 0.9~12질량부, 0.9~10질량부, 0.9~8질량부, 0.9~6질량부, 1~15질량부, 1~12질량부, 1~10질량부, 1~8질량부, 또는 1~6질량부여도 된다.
- [0244] 라디칼 중합 개시제는, 단량체 성분의 유화 중합을 개시할 수 있는 중합 개시제이면 특별히 제한되지 않고, 공지 라디칼 중합 개시제로부터 적절히 선택해도 된다.
- [0245] 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 과산화 수소, tert-뷰틸하이드로퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드, 4,4'-아조비스(4-사이아노발레르산), 2,2'-아조비스[N-(2-하이드록시에틸)-2-메틸프로페인아마이드] 등을 들 수 있다.
- [0246] 공정(ii)에 있어서, 라디칼 중합 개시제의 양은, 단량체 성분 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.001질량부 이상이어도 되고, 0.01질량부 이상, 0.05질량부 이상 또는 0.1질량부 이상이어도 된다. 또, 공정(ii)에 있어서, 라디칼 중합 개시제의 양은, 단량체 성분 100질량부에 대하여, 예를 들면 5질량부 이하여도 되고, 3질량부 이하, 2질량부 이하 또는 1질량부 이하여도 된다.
- [0247] 즉, 공정(ii)에 있어서, 라디칼 중합 개시제의 양은, 단량체 성분 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.001~5질량부, 0.001~3질량부, 0.001~2질량부, 0.001~1질량부, 0.01~5질량부, 0.01~3질량부, 0.01~2질량부,

0.01~1질량부, 0.05~5질량부, 0.05~3질량부, 0.05~2질량부, 0.05~1질량부, 0.1~5질량부, 0.1~3질량부, 0.1~2질량부, 또는 0.1~1질량부여도 된다.

- [0248] 공정(ii)에서는, 필요에 따라, 라디칼 중합 개시제와 함께 환원제를 사용해도 된다. 이로써, 라디칼 중합 개시제의 라디칼 발생이 촉진된다. 환원제로서는, 예를 들면, 아스코브산, 타타르산, 시트르산, 포도당 등의 환원성 유기 화합물, 이산화 싸이오 요소, 하이드라진 등의 환원성 무기 화합물 등을 들 수 있다.
- [0249] 공정(ii)에서는, 유화 중합의 종료 후에, 중화제로 중화해도 된다. 중화제는 특별히 한정되지 않고, 공지의 중화제여도 된다. 중화제로서는, 예를 들면, 암모니아수, 모폴린, 2-아미노-2-메틸-1-프로판올, 트라이에틸아민, 트라이에탄올아민, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등을 들 수 있다. 중화제의 양은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 얻어지는 에멀션의 pH가 7~11(바람직하게는 8~10)이 되도록 적절히 조정해도 된다.
- [0250] 공정(ii)에서 얻어지는 에멀션은, 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자를 포함한다. 에멀션 중의 유화 입자의 평균 입자경은, 예를 들면 50nm 이상이어도 되고, 70nm 이상, 90nm 이상 또는 100nm여도 된다. 또, 에멀션 중의 유화 입자의 평균 입자경은, 예를 들면 400nm 이하여도 되고, 350nm 이하 또는 300nm 이하여도 된다.
- [0251] 즉, 에멀션 중의 유화 입자의 평균 입자경은, 예를 들면 50~400nm, 50~350nm, 50~300nm, 70~400nm, 70~350nm, 70~300nm, 90~400nm, 90~350nm, 90~300nm, 100~400nm, 100~350nm, 또는 100~300nm이어도 된다.
- [0252] 본 명세서 중, 에멀션 중의 유화 입자의 평균 입자경은, 23℃에 있어서, MICROTRAC UPA150(마이크로트랙 · 벨 주식회사제)을 이용한 동적 광산란법(DLS)에 의하여 측정되는 값을 나타낸다.
- [0253] 공정(ii)에서 얻어지는 에멀션의 최저 조막 온도(MFT)는, 예를 들면 25℃ 이하여도 되고, 성막성이 보다 향상되는 관점에서는, 20℃ 이하인 것이 바람직하며, 15℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 에멀션의 최저 조막 온도(MFT)는, 저온에서의 성막성이 더 우수한 관점에서는, 10℃ 이하인 것이 바람직하고, 8℃ 이하인 것이 보다 바람직하며, 6℃ 이하여도 된다. 에멀션의 최저 조막 온도(MFT)의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 또한, 수계 용매를 포함하는 도료의 경우, 0℃ 이하의 MFT는 측정할 수 없다.
- [0254] 분산액 준비 공정은, 에어로젤 입자와, 수용성 고분자와, 제2 액상 매체를 혼합하여, 에어로젤 입자, 수용성 고분자 및 제2 액상 매체를 함유하는 분산액을 얻는 공정이다.
- [0255] 분산액 준비 공정은, 에어로젤 입자와, 수용성 고분자와, 제2 액상 매체를, 에어로젤 입자가 응집하도록 혼합하여, 에어로젤 입자의 응집체, 수용성 고분자 및 제2 액상 매체를 함유하는 분산액을 얻는 공정이어도 된다.
- [0256] 제2 액상 매체는, 상술한 액상 매체와 동일한 것을 예시할 수 있다. 제2 액상 매체는, 수계 용매인 것이 바람직하다.
- [0257] 분산액 준비 공정에 있어서, 수용성 고분자의 양은, 에어로젤 입자 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.1질량부 이상이어도 되고, 0.5질량부 이상, 1질량부 이상, 2질량부 이상 또는 3질량부 이상이어도 된다. 또, 분산액 준비 공정에 있어서, 수용성 고분자의 양은, 에어로젤 입자 100질량부에 대하여, 예를 들면 20질량부 이하여도 되고, 15질량부 이하 또는 10질량부 이하여도 된다.
- [0258] 즉, 분산액 준비 공정에 있어서, 수용성 고분자의 양은, 에어로젤 입자 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.1~20질량부, 0.1~15질량부, 0.1~10질량부, 0.5~20질량부, 0.5~15질량부, 0.5~10질량부, 1~20질량부, 1~15질량부, 1~10질량부, 2~20질량부, 2~15질량부, 2~10질량부, 3~20질량부, 3~15질량부, 또는 3~10질량부여도 된다.
- [0259] 분산액 준비 공정에 있어서, 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 교반에 의한 혼합이어도 된다.
- [0260] 교반 속도는, 응집체의 사이즈에 영향을 준다. 교반 속도가 클수록 전단 응력이 가해지기 때문에, 응집체의 사이즈는 저하되는 경향이 있다. 따라서, 후술하는 적합한 사이즈의 응집체를 얻는 관점에서는, 작은 교반 속도로 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0261] 또, 혼합 시의 점도도 응집체의 사이즈에 영향을 준다. 동일한 교반 속도여도, 점도에 따라, 전단 응력은 변화한다. 점도가 높으면, 보다 큰 전단 응력이 가해져, 응집체는 저사이즈화된다. 한편, 점도가 낮으면, 전단 응력은 작아지고, 응집체는 커지는 경향이 있다. 따라서, 점도에 따라 교반 속도를 조정함으로써, 원하는 응집체의 사이즈를 실현할 수 있다.
- [0262] 또, 혼합 시의 액상 매체의 양도 응집체의 사이즈에 영향을 준다. 최종적인 조성이 동일하더라도, (i) 혼합 초

기부터 액상 매체를 전량 투입하는 방법과, (ii) 혼합 초기는 적은 액상 매체량으로 혼합하고, 그 후에 액상 매체를 추가하는 방법에서는, 응집체의 사이즈가 상이하다. 상기 (ii) 방법은, 상기 (i) 방법에 비하여, 초기의 점도가 높아진다. 이 때문에, 상기 (ii)의 방법은, 상기 (i)의 방법에 비하여, 응집체가 저사이즈화되는 경향이 있다. 조성, 혼합 장치(교반 장치) 등의 조건에 맞추어 이들 방법을 구분하여 사용함으로써, 원하는 사이즈의 응집체를 형성할 수 있다.

- [0263] 분산액 중의 응집체의 사이즈는 특별히 한정되지 않고, 도액에 있어서의 응집체의 사이즈가 후술하는 적합한 범위 내로 되도록 적절히 조정해도 된다.
- [0264] 도액 제조 공정은, 에멀션과 분산액을 혼합하여, 도액을 얻는 공정이다.
- [0265] 도액 제조 공정에 있어서, 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 교반에 의한 혼합이어도 된다.
- [0266] 도액 제조 공정에 있어서의 혼합 방법은, 상술한 분산액 준비 공정에 있어서의 혼합 방법과 동일하게, 에어로젤 입자의 응집체의 사이즈가 후술하는 적합한 범위 내로 되도록 적절히 조정해도 된다.
- [0267] 응집체의 평균 직경은, 예를 들면 20 μm 이상이어도 되고, 30 μm 이상이어도 된다. 응집체의 평균 직경이 크면, 에어로젤과 바인더 수지의 접촉 계면이 보다 작아져, 에어로젤의 미세 구멍 내로의 수지의 침투가 한층 억제된다. 응집체의 평균 직경은, 예를 들면 300 μm 이하여도 되고, 200 μm 이하 또는 150 μm 이하여도 된다. 응집체의 평균 직경이 작으면, 비교적 부서지기 쉬운 에어로젤이 연속됨으로 인한 막강도의 저하가 억제되어, 보다 강고한 복합 재료가 얻어지기 쉬워진다.
- [0268] 즉, 응집체의 평균 직경은, 예를 들면 20~300 μm , 20~200 μm , 20~150 μm , 30~300 μm , 30~200 μm , 또는 30~150 μm 여도 된다.
- [0269] 응집체의 평균 직경은, 에어로젤 입자의 평균 직경에 대하여, 2배 이상이어도 되고, 3배 이상이어도 된다. 응집체의 평균 직경이 크면, 에어로젤과 바인더 수지의 접촉 계면이 보다 작아져, 에어로젤의 미세 구멍 내로의 수지의 침투가 한층 억제된다. 또, 응집체의 평균 직경은, 에어로젤 입자의 평균 직경에 대하여, 30배 이하여도 되고, 20배 이하 또는 15배 이하여도 된다. 응집체의 평균 직경이 작으면, 비교적 부서지기 쉬운 에어로젤이 연속됨으로 인한 막강도의 저하가 억제되어, 보다 강고한 복합 재료가 얻어지기 쉬워진다.
- [0270] 즉, 응집체의 평균 직경은, 에어로젤 입자의 평균 직경에 대하여, 2~30배, 2~20배, 2~15배, 3~30배, 3~20배, 또는 3~15배여도 된다.
- [0271] 또한, 본 명세서 중, 응집체의 평균 직경은, 이하의 방법으로 측정되는 값을 나타낸다.
- [0272] [도액 중의 응집체의 평균 직경의 측정 방법]
- [0273] 100mL 폴리 컵에 도액을 20g 정도 취하고, 스페큘러를 이용하여 교반하면서 물을 2g씩 더함으로써, 서서히 풀면서 희석한다. 희석한 샘플을 유리 플레이트 상에 취하고, 광학 현미경(OLYMPUS제, 형번: BX51)을 이용하여 샘플의 현미경 사진을 취득한다. 얻어진 현미경 사진을, 화상 편집 소프트웨어 ImageJ를 이용하여 해석하고, 현미경 사진 내의 복수의 응집체의 직경을 구한다. 얻어진 값의 평균값을, 응집체의 평균 직경으로 한다.
- [0274] 또, 본 명세서 중, 에어로젤 입자의 평균 직경은, 상술한 에어로젤 입자의 평균 입자경(D50)과 동일한 의미이다.
- [0275] 본 실시형태에서는, 도액을 희석한 희석액을 광학 현미경에 의하여 관찰했을 때, 관찰 시야 내의 에어로젤 입자(응집체를 포함한다)가 차지하는 면적 중, 직경 20 μm 이상의 응집체(보다 바람직하게는 직경 50 μm 이상의 응집체)가 차지하는 면적이, 50% 이상인 것이 바람직하고, 60% 이상인 것이 보다 바람직하며, 70% 이상인 것이 더 바람직하고, 100%여도 된다.
- [0276] 또한, 본 명세서 중, 도액을 희석한 희석액 및 당해 희석액의 관찰 방법은, 상술한 [도액 중의 응집체의 평균 직경의 측정 방법]에서 조제한 샘플 및 당해 샘플의 관찰 방법과 동일해도 된다. 또, "관찰 시야 내의 ...면적"은, 현미경 사진을 화상 편집 소프트웨어 ImageJ를 이용하여 해석하여 구해진다.
- [0277] <복합 재료의 제조 방법>
- [0278] 본 실시형태에 있어서, 복합 재료는, 상기 도액을 지지체 상에 도포하여, 도막을 얻는 도포 공정과, 도막으로부터 액상 매체의 적어도 일부를 제거하여 복합 재료를 얻는 제거 공정을 포함하는 제조 방법에 의하여 제조되어도 된다. 즉, 본 실시형태의 복합 재료는, 상기 도액의 건조물이어도 된다.

- [0279] 본 실시형태의 복합 재료는, 예를 들면, 바인더 수지와, 비이온성 유화제와, 에어로젤 입자와, 소수성기를 갖는 수용성 고분자를 포함하는, 복합 재료여도 된다.
- [0280] 본 실시형태에서는, 상기 도액의 사용에 의하여, 에어로젤 입자 및 바인더 입자가 적합하게 분산된 복합 재료를 용이하게 얻을 수 있다. 또, 본 실시형태의 도액은, 도포부터 건조까지의 사이에 발생하는 부식(플래시 러스트)이 억제되기 때문에, 철강 등의 금속 표면에 있어서의 복합 재료의 형성에 유용하다. 이 때문에, 본 실시형태의 도액 및 복합 재료는, 금속과 접촉할 가능성이 있는 용도(예를 들면, 플랜트 배관, 산업 설비 등)에 시공 관리상의 우려 없이 적합하게 이용할 수 있다.
- [0281] 도액을 도포하는 지지체는 특별히 한정되지 않는다. 지지체는, 복합 재료의 제조 후에 복합 재료로부터 박리되어도 되고, 복합 재료로부터 박리되지 않고 사용되어도 된다. 지지체는, 예를 들면, 복합 재료의 적용 대상이여도 된다. 지지체를 구성하는 재료는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 금속, 세라믹, 유리, 수지, 이들의 혼합물로 형성되는 것이어도 된다. 또, 지지체의 형태는, 사용 목적, 재질 등에 따라 적절히 선택해도 되고, 예를 들면, 블록상, 시트상, 파우더상, 섬유상 등이어도 된다.
- [0282] 도액의 도포 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 딥 코트, 스프레이 코트, 스핀 코트, 롤 코트 등을 들 수 있다.
- [0283] 도액의 도포 방법으로서, 도액에 가해지는 압력이 1.5MPa 이하인 도포 방법이 바람직하다. 이와 같은 도포 방법에 의하면, 도포 시의 부하에 의한 도액 중의 응집체의 해체가 억제되어, 응집체에 의한 상술한 효과가 보다 현저하게 나타난다. 예를 들면 롤러 코팅, 인두 코팅, 에어 스프레이 등의 도포 방법은, 도액에 가해지는 압력을 저감시키기 쉽기 때문에 바람직하다.
- [0284] 제거 공정에서는, 도막으로부터 액상 매체의 적어도 일부를 제거함으로써, 바인더 수지, 비이온성 유화제, 에어로젤 입자 및 수용성 고분자를 함유하는 복합 재료가 형성된다.
- [0285] 도막으로부터 액상 매체를 제거하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 가열(예를 들면, 40~150℃) 처리, 감압(예를 들면, 10000Pa 이하) 처리, 또는 그들 양 처리를 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0286] 복합 재료의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 0.05mm 이상이어도 되며, 0.1mm 이상, 0.5mm 이상 또는 1mm 이상이어도 된다. 또, 복합 재료의 두께는, 예를 들면 30mm 이하여도 되고, 20mm 이하, 10mm 이하 또는 5mm 이하여도 된다.
- [0287] 즉, 복합 재료의 두께는, 예를 들면 0.05~30mm, 0.05~20mm, 0.05~10mm, 0.05~5mm, 0.1~30mm, 0.1~20mm, 0.1~10mm, 0.1~5mm, 0.5~30mm, 0.5~20mm, 0.5~10mm, 0.5~5mm, 1~30mm, 1~20mm, 1~10mm, 또는 1~5mm여도 된다.
- [0288] 복합 재료는, 에어로젤 입자에 기인하는 미세 구멍을 갖고 있다. 복합 재료의 미세 구멍 용적은, 보다 높은 단열성이 얻어지는 관점에서, 0.15cm³/g 이상이 바람직하고, 0.20cm³/g 이상이 보다 바람직하며, 0.60cm³/g 이상이 더 바람직하다. 복합 재료의 미세 구멍 용적의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 복합 재료의 미세 구멍 용적은, 예를 들면 5.0cm³/g 이하여도 된다.
- [0289] 즉, 복합 재료의 미세 구멍 용적은, 예를 들면 0.15~5.0cm³/g, 0.20~5.0cm³/g, 또는 0.60~5.0cm³/g이여도 된다.
- [0290] 복합 재료의 열전도율은, 예를 들면 0.05W/(m·K) 이하이고, 바람직하게는 0.04W/(m·K) 이하, 보다 바람직하게는 0.035W/(m·K) 이하이다. 복합 재료의 열전도율의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 복합 재료의 열전도율은, 예를 들면 0.01W/(m·K) 이상이어도 된다.
- [0291] 즉, 복합 재료의 열전도율은, 예를 들면 0.01~0.05W/(m·K), 0.01~0.04W/(m·K), 또는 0.01~0.035W/(m·K)이여도 된다.
- [0292] 본 실시형태의 복합 재료는, 에어로젤에서 유래하는 우수한 단열성을 갖는다. 이 때문에, 당해 복합 재료는, 극저온 용기, 우주 분야, 배관, 외벽 등의 건축 분야, 카 에어컨 유닛, 엔진 등의 자동차 분야, 냉장고, 냉동고 등의 가전 분야, 반도체 분야, 배관, 탱크 등의 산업용 설비 등에 있어서의 단열재로서의 용도 등에 적용할 수 있다. 또, 복합 재료는, 단열재로서의 용도 외에, 발수재, 흡음재, 정진재, 촉매 담지재 등으로서도 이용할 수 있다. 또, 본 실시형태의 복합 재료는, 내굴곡성이 우수하다. 이 때문에, 본 실시형태의 복합 재료는, 곡면을 갖는 지지체로의 적용, 굴곡되는 면을 갖는 지지체 상으로의 적용, 곡면 상으로의 배치, 통상부에 대한 권취 등에 적합하게 이용할 수 있다.

- [0293] 본 실시형태의 복합 재료는, 열원과 접촉하는 용도에 적합하게 사용할 수 있다.
- [0294] 본 실시형태의 물품은, 예를 들면, 열원과, 열원에 열적으로 접촉하고 있는 복합 재료를 구비하고 있어도 된다.
- [0295] 이상, 본 발명의 적합한 실시형태에 대하여 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다.
- [0296] 실시예
- [0297] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0298] (실시예 1)
- [0299] (1) 에멀션의 제조
- [0300] 교반 장치, 온도계, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 반응 용기에, 이온 교환수 160질량부와, 비이온성 유화제 (에마르겐 1150S-60, 폴리옥시에틸렌알킬에터의 60% 수용액, 가오 주식회사제, HLB값: 18.5) 1.2질량부를 투입하고, 교반하여, 65℃로 승온한 후에 반응 용기로의 질소 통기에 의하여 용존 산소를 제거했다.
- [0301] 이어서, 274질량부의 아크릴산 뷰틸과, 173.5질량부의 메타크릴산 메틸과, 24질량부의 메타크릴산 2-하이드록시에틸과, 9질량부의 메타크릴산과, 215질량부의 이온 교환수와, 48.8질량부의 비이온성 유화제(에마르겐 1150S-60, 폴리옥시에틸렌알킬에터의 60% 수용액, 가오 주식회사제, HLB값: 18.5)를, 호모믹서로 혼합 유화하여, 단량체 유화액을 얻었다.
- [0302] 이 단량체 유화액의 3%를 상기 반응 용기에 교반하에서 투입하고, 라디칼 중합 개시제로서 0.7질량부의 "트리고녹스 A-W70"(가야쿠 뉴리온 주식회사제, tert-뷰틸하이드로퍼옥사이드의 70% 수용액) 및 0.23질량부의 아스코브산을 투입하여, 15분간 반응시켰다. 이어서, 남은 97%의 단량체 유화액과, 0.9질량부의 "트리고녹스 A-W70"을 60질량부의 이온 교환수에 용해한 용액과, 0.37질량부의 아스코브산을 60질량부의 이온 교환수에 용해한 용액을, 각각 4시간 동안 반응 용기에 적하하여 반응시켰다. 적하 종료 후, 다시 65℃에서 1시간 교반한 후, 40℃ 이하로 냉각하고, 중화제로서 농도 26%의 암모니아수를 2.9질량부 첨가했다. 이로써, 바인더 수지 및 비이온성 유화제를 함유하는 유화 입자와 물을 포함하는 에멀션을 얻었다.
- [0303] 에멀션의 성상은 이하와 같았다.
- [0304] · 불휘발분 농도: 49.5질량%
- [0305] · 23℃에 있어서의 점도: 35mPa · s
- [0306] · 23℃에 있어서의 pH: 8.6
- [0307] · 최저 조막 온도(MFT): 5℃
- [0308] · 바인더 수지의 유리 전이 온도: 9℃
- [0309] · 에멀션 입자의 평균 입자경: 210nm
- [0310] [에멀션의 불휘발분 농도의 측정]
- [0311] 에멀션을 1g 칭량하고, 직경 5cm의 알루미늄 접시 상에 재치하여, 건조기 내에 넣었다. 건조기 내의 공기를 순환시키면서, 1기압(1013hPa), 온도 105℃에서 1시간 건조시켜, 남은 성분의 질량을 측정했다. 건조 전의 에멀션의 질량(1g)에 대한, 건조 후에 남은 상기 성분의 질량 비율(질량%)을 산출하여, 불휘발분 농도(질량%)로 했다.
- [0312] [에멀션의 점도의 측정]
- [0313] 측정 기기로서 BL형 점도계를 이용하여, 온도 23℃, 회전수 60rpm의 조건으로 측정했다.
- [0314] [에멀션의 pH의 측정]
- [0315] pH 미터(도아 디케이케이 주식회사제, 유리 전극식 수소 이온 농도 지시계 HM-30G)를 이용하여, 23℃에 있어서의 pH를 측정했다.
- [0316] [유화 입자의 평균 입자경의 측정]
- [0317] 23℃에 있어서, MICROTRAC UPA150(마이크로트랙 · 벨 주식회사제)을 이용한 동적 광산란법(DLS)에 의하여, 유화 입자의 평균 입자경(d50)을 측정했다.

- [0318] [최저 조막 온도(MFT)의 측정]
- [0319] 열구배(熱勾配)식 MFT 측정기의 측정면에 0.3mm 애플리케이션을 이용하여 에멀션을 도포하고, 무풍하에서 건조시켰다. 건조 피막의 성막 불량 크랙을 육안 관측하고, MFT를 측정했다.
- [0320] [바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)]
- [0321] 바인더 수지의 유리 전이 온도(Tg)는, 레오미터(MCR-102, 안톤 필사제)에 의하여 손실 탄젠트의 온도 의존성을 측정하여 구했다. 구체적으로는, 직경 12mm의 평행 평판 플레이트를 이용하고, 측정 조건은, 진동 모드에서 주파수 1Hz, 변형 2%로 했다. 에멀션을 측정 플레이트에 소량 분취한 후, 플레이트를 접촉시키고, 30℃로부터 180℃까지 10℃/분의 속도로 승온시킴으로써, 에멀션의 휘발분을 제거함과 함께 수지를 플레이트에 밀착시켰다. 이어서 180℃로부터 0℃까지 2℃/분의 속도로 강온하고, 손실 탄젠트를 1점/℃의 간격으로 측정하여, 손실 탄젠트가 최대가 되는 온도를 유리 전이 온도로 했다.
- [0322] (2) 도액의 제조
- [0323] 500mL 세퍼러블 플라스크에, 수용성 고분자로서 산젤로스 90L(다이도 가세이 고교 주식회사제) 1질량부, 아이소프로필알코올(후지 필름 와코 준야쿠 고교 주식회사제, 시약) 9질량부, 열수 179질량부, 유리 섬유(닛토 보세키 주식회사제, 제품명: CS 3J-891) 4질량부를 취하고, 메커니컬 스티러를 이용하여 200rpm으로 1분간 교반하여, 분산액을 얻었다. 계속해서, 플라스크를 빙수욕으로 냉각하면서, 메커니컬 스티러를 이용하여 200rpm으로 교반하여 산젤로스 90L를 용해하여, 산젤로스 90L의 수용액인 프리젤을 얻었다. 플래너터리 믹서(프라이믹스사제, 2P-1형)에, 상기 프리젤 188질량부와 에어로젤 입자(CABOT제, 제품명: ENOVA MT1100, 입자 직경 2~24 μm, 평균 입자경(D50)10 μm) 21질량부를 첨가하고, 25rpm으로 10분간 교반했다. 계속해서 (1)에서 얻은 에멀션 86질량부를 첨가하고, 25rpm으로 15분간 교반하여 도액을 얻었다.
- [0324] 또한, 도액 중, 고형분의 전체 체적 기준으로, 에어로젤 입자의 함유량은 84.9체적%였다. 또, 도액 중, 불휘발분의 전량 기준으로, 수용성 고분자의 함유량은 1.5질량%, 유화 입자의 함유량(바인더 수지 및 유화제의 합계량)은 61.5질량%였다.
- [0325] 얻어진 도액 중의 에어로젤 입자의 응집체의 평균 직경을, 이하의 방법으로 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0326] <에어로젤 입자의 응집체의 평균 직경의 측정>
- [0327] 100mL의 폴리 컵에 도액을 20g 정도 취하고, 스페출러를 이용하여 교반하면서 물을 2g씩 더하여, 서서히 풀면서 희석했다. 희석한 샘플을 유리 플레이트 상에 취하고, 광학 현미경(OLYMPUS제, 형번: BX51)을 이용하여, 도액 중의 에어로젤 입자의 응집체를 관찰하여, 현미경 사진을 얻었다. 얻어진 현미경 사진에 대하여 화상 편집 소프트웨어 ImageJ를 이용하여 해석하고, 에어로젤 입자의 응집체의 평균 직경을 구했다.
- [0328] <염화물 이온 및 황산 이온의 함유량의 측정>
- [0329] 테프론(등록 상표) 용기에 약 2.0g의 도액과 약 20.0g의 초순수를 넣고, 100℃에서 2시간 가열 추출했다. 방랭 후, 원심 분리를 15000rpm으로 1시간 행하여, 상등액을 고상 추출 후, 한외 여과하여 측정 시료로 했다. 이온 함유량의 측정을, 음이온 교환 칼럼(써모 피셔 사이언티픽 주식회사제, 제품명: AS20)을 구비한 이온 크로마토그래피(써모 피셔 사이언티픽 주식회사제, 제품명: ICS-2000)를 이용하여, 칼럼 온도 30℃, 유속 1.0mL/분, 주입량 25 μL, 수산화 칼륨 용액의 그라디언트 설정 0~5분 시점에서 5mM, 15분 시점에서 30mM, 20분 시점에서 55mM의 조건으로 행했다. 지속 시간 10.8분에서 검출되는 피크로부터 염화물 이온을 평가하고, 지속 시간 16.1분에서 검출되는 피크로부터 황산 이온의 함유량을 평가했다.
- [0330] <23℃에서의 복합 재료의 균열 평가>
- [0331] 알루미늄박(주식회사 UACJ제, 제품명: 마이 포일 두꺼운 형 50, 두께: 50 μm) 상에 불소 수지로 제작한 가로세로 40mm, 두께 2mm의 프레임을 준비하고, 스페출러를 이용하여 그 프레임 내에 도액을 도포하여, 평가 시료로 했다. 평가 시료를, 23℃ 60%RH로 설정한 저온 항온 항습기(구스모토 가세이 주식회사제 HIFLEX FX411N)의 조(槽) 내에 12시간 방치하여 도액으로부터 액상 매체를 제거하여, 복합 재료를 얻었다. 얻어진 복합 재료에 관하여, 전체에 균열이 없는 경우를 A, 일부에 균열이 있는 경우를 B, 전체에 균열이 있는 경우를 C로 하여, 균열 정도를 평가했다.
- [0332] <10℃에서의 복합 재료의 균열 평가>

- [0333] 알루미늄박(주식회사 UACJ제, 제품명: 마이 포일 두꺼운 형 50, 두께: 50 μm) 상에 불소 수지로 제작한 가로세로 40mm, 두께 2mm의 프레임을 준비하고, 스펙츨러를 이용하여 그 프레임 내에 도액을 도포하여, 평가 시료로 했다. 평가 시료를, 10℃ 60%RH로 설정한 저온 항온 항습기(구스모토 가세이 주식회사제 HIFLEX FX411N)의 조(槽) 내에 24시간 방치하여 도액으로부터 액상 매체를 제거하여, 복합 재료를 얻었다. 얻어진 복합 재료에 관하여, 전체에 균열이 없는 경우를 A, 일부에 균열이 있는 경우를 B, 전체에 균열이 있는 경우를 C로 하여, 균열 정도를 평가했다.
- [0334] <복합 재료의 미세 구멍 용적의 평가>
- [0335] 상기 <23℃에서의 복합 재료의 균열 평가>와 동일한 방법으로 복합 재료를 제작했다. 얻어진 복합 재료를 100mg 채취하고, 고감도 가스 흡착 애널라이저(Quantachrome사제, AutoSorb iQ)를 이용하여, 미세 구멍 용적을 산출했다.
- [0336] <복합 재료의 열전도율의 평가>
- [0337] 알루미늄박(주식회사 UACJ제, 제품명: 마이 포일 두꺼운 형 50, 두께: 50 μm) 상에 불소 수지로 제작한 가로세로 200mm, 두께 3mm의 프레임을 준비하고, 스펙츨러를 이용하여 그 프레임 내에 도액을 도포했다. 실온 23℃에서 12시간 방치하여 도액으로부터 액상 매체를 제거하여, 1.5mm 두께의 복합 재료를 얻었다. 또한, 이 조작을 반복하여 3.0mm 두께의 복합 재료를 얻었다. 얻어진 복합 재료의 열전도율을, 열전도율 측정 장치 "HFM-446"(NETZSCH사제, 제품명)에 의하여 정상법으로 측정했다.
- [0338] <복합 재료의 부식성의 평가>
- [0339] 탄소 강판(100mm×70mm×0.8mm) 상에 도액을 수 mL 적하하고, 실온 23℃에서 12시간 방치하여 도액으로부터 액상 매체를 제거하여, 도막을 형성했다. 이어서, 도막을 제거하여 탄소 강판 표면을 노출시키고, 녹의 유무를 육안으로 확인하여, 녹이 없는 것을 A, 도막 영역의 10% 미만에 녹이 발생한 것을 B, 10% 이상 발생한 것을 C로 하여, 부식성(플래시 러스트)을 평가했다.
- [0340] <복합 재료의 내후성의 평가>
- [0341] 탄소 강판(100mm×70mm×0.8mm) 상에 도액을 에어 스프레이로 2mm 두께로 도포하고, 실온 23℃에서 12시간 방치하여 도액으로부터 액상 매체를 제거하여, 1mm 두께의 복합 재료 부착 탄소 강판을 얻었다. 이어서, 하기에 나타내는 조건으로 240사이클, 1920h의 촉진 내후 시험을 행한 후, 백아화(chalking)를 평가했다.
- [0342] · 사이클 조건(1사이클)
- [0343] (1) 조사 시 60±3℃ 4시간
- [0344] (2) 암흑·습윤 시 50±2℃ 4시간
- [0345] · 백아화 평가
- [0346] 점착 테이프를 복합 재료에 강하게 압압한 후 벗겨내고, 테이프에 부착된 미분의 양을 관찰하여, JIS-K5600-8-6을 참조하여 등급을 판단했다(부착이 없는 것이 1급, 테이프 전체면에 미분이 간극 없이 전사되는 것을 5급으로 하고, 그 중간의 것을 부착량이 적은 쪽부터 2급, 3급, 4급으로 했다).
- [0347] <복합 재료의 내굴곡성의 평가>
- [0348] 복합 재료의 두께를 1mm 또는 2mm로 하고, 기재로서 스테인리스판(100mm×70mm×0.3mm)을 이용한 것 이외에는, <복합 재료의 내후성의 평가>와 동일하게 하여 복합 재료를 제조하여, 평가 시료로 했다. 평가 시료를 직경 10mm의 원통형 맨드릴을 따르도록 절곡하여, 균열 및 박리의 유무를 육안으로 확인했다. 균열 및 박리가 확인되지 않았던 경우를 A, 균열 또는 박리가 확인된 경우를 B로 하여 평가했다.
- [0349] (실시에 2)
- [0350] 플래너터리 믹서(프라이믹스사제, 2P-1형)로 50rpm으로 3분간 추가 교반한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0351] (실시에 3)
- [0352] 플래너터리 믹서(프라이믹스사제, 2P-1형)로 50rpm으로 5분간 추가 교반한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게

하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0353] (실시예 4)
- [0354] 플래너터리 믹서(프라이믹스사제, 2P-1형)로 50rpm으로 15분간 추가 교반한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0355] (실시예 5)
- [0356] 에어로젤 입자의 양을 14질량부, 에멀션의 양을 93질량부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0357] (실시예 6)
- [0358] 에어로젤 입자를, JIOS사제, 제품명: Aerova(평균 입자경(D50) 17 μm)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가한 결과를 표에 나타낸다.
- [0359] (실시예 7)
- [0360] (1) 에어로젤 입자 A의 제작
- [0361] 실리카 입자 함유 원료로서 PL-2L(후소 가가쿠 고교 주식회사제, 제품명)을 100.0질량부, 물을 80.0질량부, 산 촉매로서 아세트산을 0.5질량부, 양이온성 계면활성제로서 브로민화 세틸트라이메틸암모늄(와코 준야쿠 고교 주식회사제)을 1.0질량부, 및 열가수분해성 생성물로서 요소를 150.0질량부 혼합하고, 여기에 규소 화합물로서 메틸트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제, 제품명: KBM-13)을 60.0질량부, 다이메틸다이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교 주식회사제: KMB-22)을 20.0질량부, 양 말단 2관능 알콕시 변성 폴리실록세인 화합물(이하, "폴리실록세인 화합물 A"라고 한다)을 20.0질량부 더하고, 25℃에서 2시간 반응시켜 졸을 얻었다. 얻어진 졸을 60℃에서 젤화한 후, 60℃에서 48시간 숙성하여 습윤 젤을 얻었다.
- [0362] 또한, 상기 "폴리실록세인 화합물 A"는 다음과 같이 하여 합성했다. 먼저, 교반기, 온도계 및 덤로스 냉각관을 구비한 1리터의 3구 플라스크로, 양 말단에 실란올기를 갖는 다이메틸폴리실록세인 XC96-723(모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈·체팬 공동회사제, 제품명)을 100.0질량부, 메틸트라이메톡시실레인을 181.3질량부 및 t-부틸아민을 0.50질량부 혼합하고, 30℃에서 5시간 반응시켰다. 그 후, 이 반응액을, 1.3kPa의 감압하, 140℃에서 2시간 가열하고, 휘발분을 제거함으로써, 양 말단 2관능 알콕시 변성 폴리실록세인 화합물(폴리실록세인 화합물 A)을 얻었다.
- [0363] 그 후, 얻어진 습윤 젤을 플라스틱제 보틀로 옮기고, 밀폐 후, 익스트림 밀(애즈원 주식회사제, MX-1000XTS)을 이용하여, 27,000rpm으로 10분간 분쇄하여, 입자상의 습윤 젤을 얻었다. 얻어진 입자상의 습윤 젤을 메탄올 2500.0질량부에 침지하고, 25℃에서 24시간 동안 세정을 행했다. 이 세정 조작을, 새로운 메탄올로 교환하면서 함께 3회 행했다. 다음으로, 세정한 입자상의 습윤 젤을, 저표면 장력 용매인 헵테인 2500.0질량부에 침지하고, 25℃에서 24시간 동안 용매 치환을 행했다. 이 용매 치환 조작을, 새로운 헵테인으로 교환하면서 함께 3회 행했다. 세정 및 용매 치환된 입자상의 습윤 젤을, 상압하에서, 40℃에서 96시간 건조하고, 그 후 다시 150℃에서 2시간 건조했다. 마지막으로, 체(도쿄 스크린 주식회사제, 눈 크기 45 μm, 선 직경 32 μm)에 쳐, 에어로젤 입자 A를 얻었다.
- [0364] (2) 도액의 제조
- [0365] 에어로젤 입자를, 에어로젤 입자 A로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가한 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0366] (비교예 1)
- [0367] 에멀션을, DIC 주식회사제, 제품명: 본코트 DV759-EF(수지의 Tg: 15℃)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0368] (비교예 2)
- [0369] 에멀션을, DIC 주식회사제, 제품명: 본코트 DV759-EF 변경하고, 자전 공전 교반 믹서(THINKY제, 제품명: 아와토리 렌타로, 형번: ARE-310)로 1500rpm 5분간 추가 교반한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조

했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0370] (비교예 3)

[0371] 에멀션을, DIC 주석회사제, 제품명: 본코트 DV759-EF 변경하고, 자전 공전 교반 믹서(THINKY제, 제품명: 아와토리 렌타로, 형번: ARE-310)로 2000rpm 5분간 추가 교반한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도액을 제조했다. 얻어진 도액에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0372] [표 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
도액	응집체의 평균 직경(μm)	103	58	35	25
	염화물 이온의 함유량(질량ppm)	<1	<1	<1	<1
	황산 이온의 함유량(질량ppm)	<1	<1	<1	<1
복합 재료	에어로젤 입자의 함유량(체적%)	85	85	85	85
	미세 구멍 용적(cm ³ /g)	1.0	1.0	1.0	1.0
	열전도율(W/(m·K))	0.03	0.03	0.03	0.03
	균열 평가(23℃)	B	A	A	A
	균열 평가(10℃)	B	A	A	A
	내부식성	A	A	A	A
	내후성	2급	2급	2급	2급
	내굴곡성	A	A	A	A

[0373]

[0374] [표 2]

		실시예 5	실시예 6	실시예 7
도액	응집체의 평균 직경(μm)	78	65	81
	염화물 이온의 함유량(질량ppm)	<1	<1	<1
	황산 이온의 함유량(질량ppm)	<1	<1	<1
복합 재료	에어로젤 입자의 함유량(체적%)	77	85	85
	미세 구멍 용적(cm ³ /g)	0.9	0.9	0.9
	열전도율(W/(m·K))	0.04	0.04	0.03
	균열 평가(23℃)	A	B	A
	균열 평가(10℃)	A	B	A
	내부식성	A	A	A
	내후성	2급	2급	2급
	내굴곡성	A	A	A

[0375]

[0376] [표 3]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3
도액	응집체의 평균 직경(μm)	83	12	10
	염화물 이온의 함유량(질량ppm)	51	51	51
	황산 이온의 함유량(질량ppm)	220	220	220
복합 재료	에어로젤 입자의 함유량(체적%)	85	85	85
	미세 구멍 용적(cm^3/g)	1.0	0.1	0.1
	열전도율($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)	0.03	0.04	0.04
	균열 평가(23°C)	A	C	C
	균열 평가(10°C)	C	C	C
	내부식성	C	C	C
	내후성	4급	4급	4급
	내굴곡성	B	B	B

[0377]