



(21)申請案號：105127939

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : **C08L83/06 (2006.01)**
C01B33/16 (2006.01)

C08G77/14 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/01 日本

2015-171863

(71)申請人：日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：泉寬之 IZUMI, HIROYUKI (JP)；牧野龍也 MAKINO, TATSUYA (JP)；小竹智彦
KOTAKE, TOMOHIKO (JP)；吉川知里 KIKKAWA, CHISATO (JP)；宮武正人
MIYATAKE, MASATO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

溶膠組成物及氣凝膠

(57)摘要

本發明提供一種氣凝膠形成用溶膠組成物，其含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及該具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

溶膠組成物及氣凝膠

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種用以形成絕熱性及生產性優異的氣凝膠的溶膠組成物及氣凝膠。

【先前技術】

【0002】 導熱率小且具有絕熱性的材料已知有二氧化矽氣凝膠。二氧化矽氣凝膠作為具有優異的功能性（絕熱性等）、特異的光學特性、特異的電特性等的功能原材料而有用，例如用於：利用二氧化矽氣凝膠的超低介電常數特性的電子基板材料、利用二氧化矽氣凝膠的高絕熱性的絕熱材料、利用二氧化矽氣凝膠的超低折射率的光反射材料等。

【0003】 作為製造如上所述的二氧化矽氣凝膠的方法，已知將使烷氧基矽烷水解、聚合而獲得的凝膠狀化合物（醇凝膠（alcogel））於分散介質的超臨界條件下進行乾燥的超臨界乾燥法（例如參照專利文獻 1）。超臨界乾燥法是將醇凝膠及分散介質（乾燥中使用的溶媒）導入至高壓容器中，對分散介質施加其臨界點以上的溫度及壓力而成為超臨界流體，藉此去除醇凝膠中所含的溶媒的方法。但是，超臨界乾燥法由於需要高壓製程，故而需要對可耐受超臨界的特殊裝置等進行設備投資，此外還需要大量的工夫和時

間。

【0004】 因此，提出了使用不需要高壓製程的通用方法將醇凝膠進行乾燥的方法。此種方法例如已知如下方法：藉由將單烷基三烷氧基矽烷與四烷氧基矽烷以特定的比率併用來作為凝膠原料，而提高所獲得的醇凝膠的強度，於常壓下進行乾燥（例如參照專利文獻 2）。然而，於採用此種常壓乾燥的情況下，藉由因醇凝膠內部的毛細管力所引起的應力，而存在凝膠收縮的傾向。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]美國專利第 4402927 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2011-93744 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決的課題]

如上所述，對現有的製造製程所具有的問題點進行出於多種觀點的研究，另一方面，即便採用所述任一製程，所獲得的氣凝膠的操作性亦差，大型化困難，因此生產性存在課題。例如，藉由所述製程而獲得的塊狀氣凝膠存在只要欲以手接觸而拿起即會破損的情況。推測其原因在於：氣凝膠的密度低；以及氣凝膠具有 10 nm 左右的微粒子僅微弱地連結的細孔結構。

【0007】 作為改善現有的氣凝膠所具有的所述問題的方法，考慮藉由將凝膠的細孔徑擴大至微米級程度而對凝膠賦予柔軟性的方法。然而，以所述方式獲得的氣凝膠存在導熱率大幅度增大的問

題，導致失去氣凝膠的優異絕熱性。

【0008】 本發明是鑒於所述情況而形成，目的在於提供一種用以形成絕熱性及生產性優異的氣凝膠的溶膠組成物及氣凝膠。

[解決課題的手段]

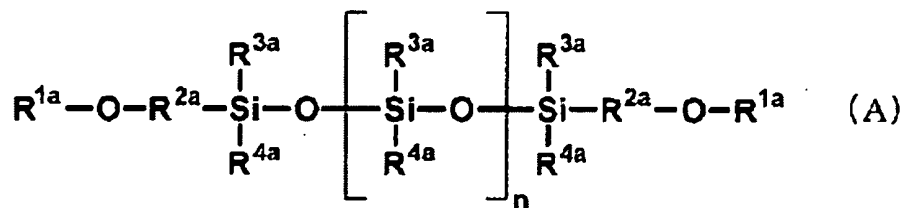
【0009】 本發明者為了達成所述目的而反覆進行積極研究，結果發現，若為使用分子內具有反應性基（水解性官能基或縮合性官能基）的聚矽氧烷化合物而獲得的溶膠組成物，則所獲得的氣凝膠不僅表現出優異的絕熱性，而且操作性提高，亦可大型化，因此可提高生產性，從而完成了本發明。

【0010】 本發明提供一種氣凝膠形成用溶膠組成物，其含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。由該溶膠組成物所獲得的氣凝膠的絕熱性及生產性優異。

【0011】 此時，所述縮合性官能基可列舉羥基烷基，另外該羥基烷基的碳數可設為 1~6。藉此，可獲得具有更優異的絕熱性及柔軟性的氣凝膠。

【0012】 此外，於縮合性官能基為羥基烷基的情況下，所述聚矽氧烷化合物可列舉下述通式（A）所表示者。藉此，所獲得的氣凝膠可達成更優異的絕熱性及柔軟性。

[化 1]

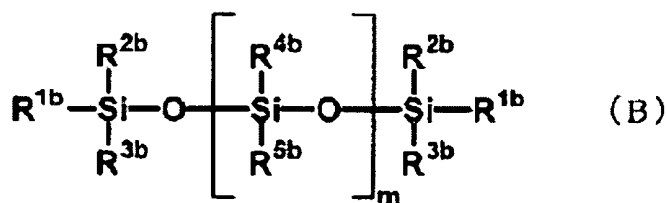


式 (A) 中， R^{1a} 表示經基烷基， R^{2a} 表示伸烷基， R^{3a} 及 R^{4a} 分別獨立地表示烷基或芳基， n 表示 1~50 的整數。

【0013】 本發明中，另外，水解性官能基可列舉烷氧基，另外，該烷氧基的碳數可設為 1~6。藉此，可獲得具有更優異的絕熱性及柔軟性的氣凝膠。

【0014】 此外，於水解性官能基為烷氧基的情況下，所述聚矽氧烷化合物可列舉下述通式 (B) 所表示者。藉此，所獲得的氣凝膠可達成更優異的絕熱性及柔軟性。

[化 2]



式 (B) 中， R^{1b} 表示烷基、烷氧基或芳基， R^{2b} 及 R^{3b} 分別獨立地表示烷氧基， R^{4b} 及 R^{5b} 分別獨立地表示烷基或芳基， m 表示 1~50 的整數。

【0015】 本發明中，相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，可將具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物的含量設為 5 質量份~50 質量份。藉此，可獲得具有更優異的絕熱性及柔軟性的氣凝

膠。

【0016】 本發明中，所述溶膠亦可更含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物（聚矽氧烷化合物除外）、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。藉此，所獲得的氣凝膠可達成進而優異的絕熱性及生產性。

【0017】 另外，本發明提供一種氣凝膠，其為作為所述溶膠組成物的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物。由所述溶膠組成物所獲得的氣凝膠的絕熱性及生產性優異。

【0018】 所述乾燥物可藉由在低於濕潤凝膠的乾燥中使用的溶媒的臨界點的溫度及大氣壓下進行的乾燥而獲得。藉此，更容易獲得絕熱性及生產性優異的氣凝膠。

[發明的效果]

【0019】 依據本發明，可提供用以形成絕熱性及生產性優異的氣凝膠的溶膠組成物及氣凝膠。本發明中所達成的具有優異的導熱率及壓縮彈性模數的氣凝膠迄今無任何報告，本發明具有可有效應用於多種用途的可能性。

【圖式簡單說明】

【0020】

無

【實施方式】

【0021】 以下，對本發明的較佳實施形態進行詳細說明。但，本發明並不限定於以下的實施形態。

【0022】 <定義>

本說明書中，使用「 $\sim$ 」來表示的數值範圍表示包含「 $\sim$ 」的前後所記載的數值來分別作為最小值及最大值的範圍。本說明書中階段性地記載的數值範圍中，某階段的數值範圍的上限值或下限值亦可置換為其他階段的數值範圍的上限值或下限值。本說明書中記載的數值範圍中，該數值範圍的上限值或下限值亦可置換為實施例中所示的值。所謂「A 或 B」若包含 A 及 B 的其中任一者即可，亦可同時包含兩者。本說明書中例示的材料只要無特別說明，則可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。本說明書中，於組成物中存在多種相當於各成分的物質的情況下，只要無特別說明，則組成物中的各成分的含量是指組成物中所存在的多種物質的合計量。

【0023】 <氣凝膠>

狹義而言，將對濕潤凝膠使用超臨界乾燥法而獲得的乾燥凝膠稱為氣凝膠，將藉由大氣壓下的乾燥而獲得的乾燥凝膠稱為乾燥凝膠 (xerogel)，將藉由冷凍乾燥而獲得的乾燥凝膠稱為凍凝膠 (cryogel)，但本實施形態中，不論濕潤凝膠的該些乾燥方法如何，均將所獲得的低密度的乾燥凝膠稱為「氣凝膠」。即，本實施形態中所謂氣凝膠是指廣義的氣凝膠「凝膠組成的微孔固體中的分散相是氣體 (Gel comprised of amicroporous solid in which the dispersed phase is a gas) (由分散相為氣體的微多孔性固體所構成的凝膠)」。通常，氣凝膠的內部成為網眼狀的微細結構，具有 2 nm

~20 nm 左右的氣凝膠粒子（構成氣凝膠的粒子）結合而成的簇結構。於由該簇所形成的骨架間存在小於 100 nm 的細孔。藉此，氣凝膠具有三維性微細的多孔性結構。此外，本實施形態中的氣凝膠例如是以二氧化矽作為主成分的二氧化矽氣凝膠。二氧化矽氣凝膠可列舉導入有例如有機基（甲基等）或有機鏈的所謂有機-無機混合化的二氧化矽氣凝膠。本實施形態的氣凝膠如以下所說明，為絕熱性及生產性（柔軟性）優異者。

【0024】 < 氣凝膠形成用溶膠組成物 >

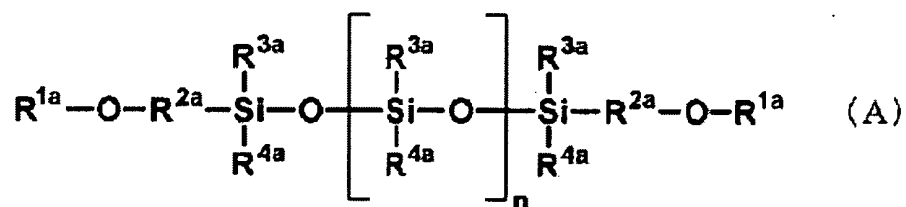
本實施形態的氣凝膠形成用溶膠組成物含有選自由（於分子內）具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種（以下，視情況稱為「聚矽氧烷化合物群組」）。

【0025】 水解性官能基例如可列舉烷氧基。縮合性官能基（與水解性官能基相當的官能基除外）可列舉羥基、矽烷醇基、羧基、酚性羥基等。羥基亦可包含於羥基烷基等含羥基的基團中。此外，具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物亦可更具有與水解性官能基及縮合性官能基不同的反應性基（與水解性官能基及縮合性官能基不相當的官能基）。反應性基可列舉環氧基、巰基、縮水甘油氧基、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、胺基等。環氧基亦可包含於縮水甘油氧基等含環氧基的基團中。具有該些官能基及反應性基的聚矽氧烷化合物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。該些官能基及反應性基中，烷氧基、矽烷醇基、及

羟基烷基可进一步提高气凝胶的柔软性，进而烷氧基及羟基烷基可进一步提高溶胶组成物的相容性。此外，就提高聚矽氧烷化合物的反应性以及降低气凝胶的导热率的观点而言，烷氧基及羟基烷基的碳数可设为 1~6，就进一步提高气凝胶的柔软性的观点而言，进而亦可设为 2~4。

【0026】 具有羟基烷基的聚矽氧烷化合物例如可列举具有下述通式 (A) 所表示的结构者。

[化 3]



【0027】 式 (A) 中， R^{1a} 表示羟基烷基， R^{2a} 表示伸烷基， R^{3a} 及 R^{4a} 分别独立地表示烷基或芳基， n 表示 1~50 的整数。此处，芳基可列举苯基、经取代的苯基等。另外，经取代的苯基的取代基可列举烷基、乙烯基、巯基、胺基、硝基、氰基等。此外，式 (A) 中，2 个 R^{1a} 分别可相同亦可不同，同样地，2 个 R^{2a} 分别可相同亦可不同。另外，式 (A) 中，2 个以上的 R^{3a} 分别可相同亦可不同，同样地，2 个以上的 R^{4a} 分别可相同亦可不同。

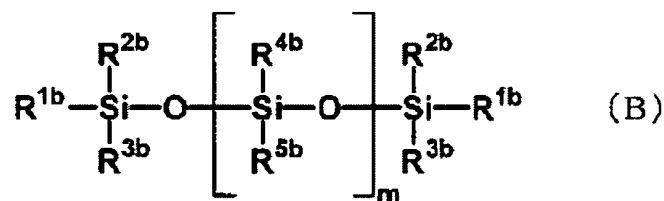
【0028】 藉由使用作为含有所述结构的聚矽氧烷化合物的溶胶组成物的缩合物（由溶胶组成物生成）的湿润凝胶，更容易获得低导热率且柔软的气凝胶。就所述观点而言，式 (A) 中， R^{1a} 可列举碳数为 1~6 的羟基烷基等，该羟基烷基可列举羟基乙基、羟

基丙基等。另外，式(A)中， R^{2a} 可列舉碳數為1~6的伸烷基等，該伸烷基可列舉伸乙基、伸丙基等。另外，式(A)中， R^{3a} 及 R^{4a} 分別獨立地可列舉碳數為1~6的烷基、苯基等，該烷基可列舉甲基等。另外，式(A)中， n 可設為2~30，進而可設為5~20。

【0029】具有所述通式(A)所表示的結構的聚矽氧烷化合物可使用市售品，可列舉：X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003等化合物（均為信越化學工業股份有限公司製造），XF42-B0970、Fluid OFOH 702-4%等化合物（均為邁圖（Momentive）公司製造）等。

【0030】具有烷氧基的聚矽氧烷化合物例如可列舉具有下述通式(B)所表示的結構者。

[化 4]



【0031】式(B)中， R^{1b} 表示烷基、烷氧基或芳基， R^{2b} 及 R^{3b} 分別獨立地表示烷氧基， R^{4b} 及 R^{5b} 分別獨立地表示烷基或芳基， m 表示1~50的整數。此處，芳基可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，經取代的苯基的取代基可列舉烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。此外，式(B)中，2個 R^{1b} 分別可相同亦可不同，2個 R^{2b} 分別可相同亦可不同，同樣地，2個 R^{3b} 分別可相同亦可不同。另外，式(B)中，於 m 為2以上的整數的情況下，2個以

上的 R^{4b} 分別可相同亦可不同，同樣地，2 個以上的 R^{5b} 亦分別可相同亦可不同。

【0032】藉由使用作為含有所述結構的聚矽氧烷化合物或其水解產物的溶膠組成物的縮合物（由溶膠組成物生成）的濕潤凝膠，更容易獲得低導熱率且柔軟的氣凝膠。就所述觀點而言，式（B）中， R^{1b} 可列舉碳數為 1～6 的烷基、碳數為 1～6 的烷氧基等，該烷基或烷氧基可列舉甲基、甲氧基、乙氧基等。另外，式（B）中， R^{2b} 及 R^{3b} 分別獨立地可列舉碳數為 1～6 的烷氧基等，該烷氧基可列舉甲氧基、乙氧基等。另外，式（B）中， R^{4b} 及 R^{5b} 分別獨立地可列舉碳數為 1～6 的烷基、苯基等，該烷基可列舉甲基等。另外，式（B）中， m 可設為 2～30，進而可設為 5～20。

【0033】具有所述通式（B）所表示的結構的聚矽氧烷化合物例如可適當參照日本專利特開 2000-26609 號公報、日本專利特開 2012-233110 號公報等中報告的製造方法而獲得。

【0034】此外，烷氧基會水解，故而具有烷氧基的聚矽氧烷化合物具有於溶膠組成物中作為水解產物而存在的可能性，具有烷氧基的聚矽氧烷化合物與其水解產物亦可混在一起。另外，具有烷氧基的聚矽氧烷化合物中，分子中的烷氧基可全部水解，亦可部分性地水解。

【0035】該些具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0036】 製作本實施形態的氣凝膠時，含有所述聚矽氧烷化合物或其水解產物的溶膠組成物亦可包含聚矽氧烷化合物以外的矽化合物（矽（silicon）化合物）。即，本實施形態的溶膠組成物亦可更含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物（聚矽氧烷化合物除外）、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種（以下，視情況稱為「矽化合物群組」）。矽化合物中的分子內的矽數可設為 1 或 2。

【0037】 具有水解性官能基的矽化合物並無特別限定，例如可列舉烷氧化烷基矽。烷氧化烷基矽中，水解性官能基的數量為 3 個以下者可進一步提高耐水性。如上所述的烷氧化烷基矽可列舉：單烷基三烷氧基矽烷、單烷基二烷氧基矽烷、二烷基二烷氧基矽烷、單烷基單烷氧基矽烷、二烷基單烷氧基矽烷、三烷基單烷氧基矽烷等，具體而言可列舉：甲基三甲氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷等。

【0038】 具有縮合性官能基的矽化合物並無特別限定，例如可列舉：矽烷四醇、甲基矽烷三醇、二甲基矽烷二醇、苯基矽烷三醇、苯基甲基矽烷二醇、二苯基矽烷二醇、正丙基矽烷三醇、己基矽烷三醇、辛基矽烷三醇、癸基矽烷三醇、三氟丙基矽烷三醇等。

【0039】 具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物亦可更具有與水解性官能基及縮合性官能基不同的所述反應性基。

【0040】 水解性官能基的數量為 3 個以下，具有反應性基的矽化合物亦可使用：乙烯基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲

氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

【0041】 另外，具有縮合性官能基且具有反應性基的矽化合物亦可使用：乙烯基矽烷三醇、3-縮水甘油氧基丙基矽烷三醇、3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷二醇、3-甲基丙烯醯氧基丙基矽烷三醇、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基矽烷二醇、3-丙烯醯氧基丙基矽烷三醇、3-巰基丙基矽烷三醇、3-巰基丙基甲基矽烷二醇、N-苯基-3-胺基丙基矽烷三醇、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基矽烷二醇等。

【0042】 另外，亦可使用分子末端的水解性官能基的數量為 3 個以下的矽化合物即雙三甲氧基矽烷基甲烷、雙三甲氧基矽烷基乙烷、雙三甲氧基矽烷基己烷、乙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等。

【0043】 該些具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0044】 此外，相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，所述溶膠組成物中所含的聚矽氧烷化合物群組的含量（具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物的含量、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物的含量的總和）可設為 5 質量份

以上，亦可為 10 質量份以上。相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，該含量可設為 50 質量份以下，可為 30 質量份以下。即，相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，聚矽氧烷化合物群組的含量可設為 5 質量份～50 質量份，進而可設為 10 質量份～30 質量份。藉由設為 5 質量份以上，更容易獲得良好的反應性，另外，藉由設為 50 質量份以下，更容易獲得良好的相容性。

【0045】 另外，於溶膠組成物更含有所述矽化合物的情況下，聚矽氧烷化合物群組的含量、與矽化合物群組的含量（具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物的含量、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物的含量的總和）的比可設為 1：0.5～1：4，進而亦可設為 1：1～1：2。藉由將該些化合物的含量的比設為 1：0.5 以上，更容易獲得良好的相容性，另外，藉由設為 1：4 以下，更容易抑制凝膠的收縮。

【0046】 相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的含量的總和可設為 5 質量份以上，亦可為 10 質量份以上。相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，該含量的總和可設為 50 質量份以下，可為 30 質量份以下。即，相對於溶膠組成物的總量 100 質量份，聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的含量的總和可設為 5 質量份～50 質量份，進而亦可設為 10 質量份～30 質量份。藉由設為 5 質量份以上，更容易獲得良好的反應性，另外，藉由設為 50 質量份以下，更容易獲得良好的相容性。此時，聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的含量的比可設

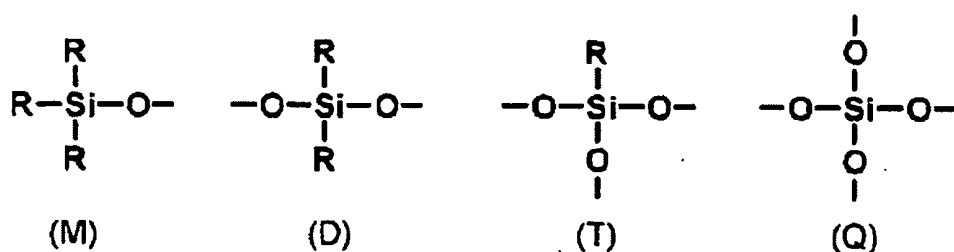
為所述範圍內。

【0047】 <氣凝膠的具體形式>

本實施形態的氣凝膠為作為所述溶膠組成物的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物（藉由將由所述溶膠組成物所生成的濕潤凝膠進行乾燥而獲得），所述溶膠組成物含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中。此外，所述縮合物可利用藉由具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解所獲得的水解產物的縮合反應而獲得，亦可利用具有不為藉由水解所獲得的官能基的縮合性官能基的聚矽氧烷化合物的縮合反應而獲得。聚矽氧烷化合物若具有水解性官能基及縮合性官能基的至少一者即可，亦可具有水解性官能基及縮合性官能基的兩者。

【0048】 本實施形態的氣凝膠可含有具有包含矽氧烷鍵（Si-O-Si）的主鏈的聚矽氧烷。氣凝膠可具有下述 M 單元、D 單元、T 單元或 Q 單元作為結構單元。

[化 5]



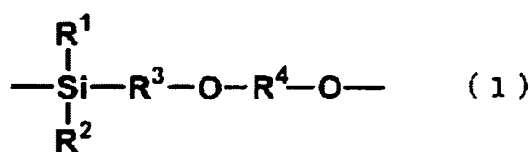
【0049】 所述式中，R 表示鍵結於矽原子上的原子（氫原子等）或者原子團（烷基等）。M 單元為包含矽原子與 1 個氧原子鍵結的

一價基團的單元。D 單元為包含矽原子與 2 個氧原子鍵結而成的二價基團的單元。T 單元為包含矽原子與 3 個氧原子鍵結而成的三價基團的單元。Q 單元為包含矽原子與 4 個氧原子鍵結而成的四價基團的單元。與該些單元的含量有關的資訊可藉由核磁共振矽譜 (Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Si-NMR) 而獲得。

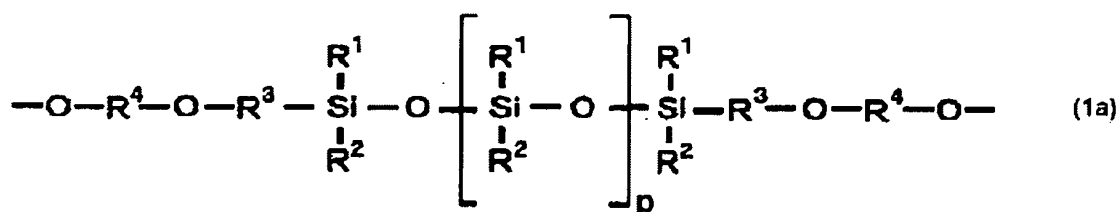
【0050】 本實施形態的氣凝膠可列舉具有以下所示的結構等者。藉由氣凝膠具有該些結構，而容易表現出優異的導熱率及壓縮彈性模數。此外，本實施形態中，氣凝膠可具有以下所示的結構的任一種。

【0051】 本實施形態的氣凝膠可具有下述通式 (1) 所表示的結構。本實施形態的氣凝膠可具有下述通式 (1a) 所表示的結構來作為包含式 (1) 所表示的結構的結構。藉由使用具有所述通式 (A) 所表示的結構的聚矽氧烷化合物，可將式 (1) 及式 (1a) 所表示的結構導入至氣凝膠的骨架中。

[化 6]



[化 7]



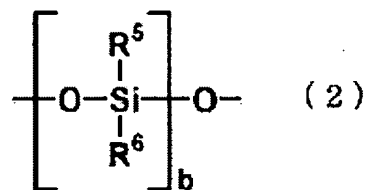
【0052】 式 (1) 及式 (1a) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示烷基或

芳基， R^3 及 R^4 分別獨立地表示伸烷基。此處，芳基可列舉苯基、經取代的苯基等。此外，經取代的苯基的取代基可列舉烷基、烯基、巯基、胺基、硝基、氰基等。 p 表示 1~50 的整數。式 (1a) 中，2 個以上的 R^1 分別可相同亦可不同，同樣地，2 個以上的 R^2 分別可相同亦可不同。式 (1a) 中，2 個 R^3 分別可相同亦可不同，同樣地，2 個 R^4 分別可相同亦可不同。

【0053】 藉由將所述式 (1) 或式 (1a) 所表示的結構導入至氣凝膠的骨架中，而成為低導熱率且柔軟的氣凝膠。就所述觀點而言，式 (1) 及式 (1a) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷基、苯基等，該烷基可列舉甲基等。另外，式 (1) 及式 (1a) 中， R^3 及 R^4 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的伸烷基等，該伸烷基可列舉伸乙基、伸丙基等。式 (1a) 中， p 可設為 2~30，亦可為 5~20。

【0054】 本實施形態的氣凝膠為具有包括支柱部及橋聯部的梯子型結構的氣凝膠，且亦可為橋聯部由下述通式 (2) 所表示的氣凝膠。藉由在氣凝膠的骨架中導入此種梯子型結構，可提高耐熱性及機械強度。藉由使用具有所述通式 (B) 所表示的結構的聚矽氧烷化合物，可將具有通式 (2) 所表示的橋聯部的梯子型結構導入至氣凝膠的骨架中。此外，本實施形態中所謂「梯子型結構」是具有 2 根支柱部 (struts) 以及將支柱部彼此連結的橋聯部 (bridges) 者 (具有所謂「梯子」的形態者)。本形式中，氣凝膠骨架可包括梯子型結構，但氣凝膠亦可部分性地具有梯子型結構。

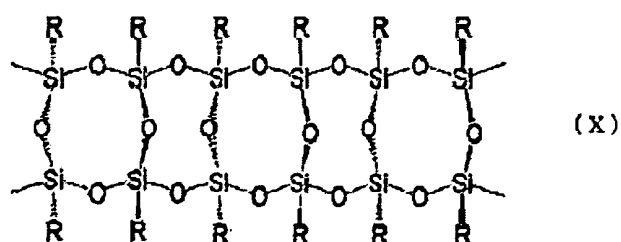
[化 8]



【0055】 式(2)中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示烷基或芳基， b 表示1~50的整數。此處，芳基可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，經取代的苯基的取代基可列舉烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。此外，式(2)中，於 b 為2以上的整數的情況下，2個以上的 R^5 分別可相同亦可不同，同樣地，2個以上的 R^6 亦分別可相同亦可不同。

【0056】 藉由將所述結構導入至氣凝膠的骨架中，例如成為較具有由現有的梯子型倍半矽氧烷而來的結構(即，具有下述通式(X)所表示的結構)的氣凝膠而言，具有更優異的柔軟性的氣凝膠。倍半矽氧烷為具有組成式： $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的聚矽氧烷，可具有籠型、梯子型、無規型等多種骨架結構。如下述通式(X)所示，具有由現有的梯子型倍半矽氧烷而來的結構的氣凝膠中，橋聯部的結構為-O-(具有所述T單元作為結構單元)，但本形式的氣凝膠中，橋聯部的結構為所述通式(2)所表示的結構(聚矽氧烷結構)。但，本實施形態的氣凝膠除了具有通式(1)~通式(3)所表示的結構以外，亦可更具有由倍半矽氧烷而來的結構。

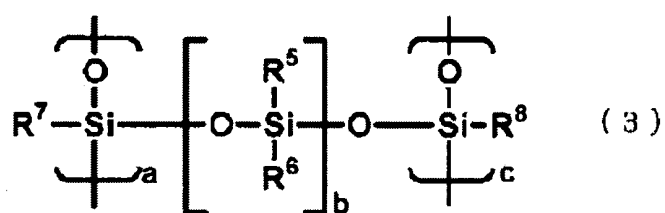
[化 9]



【0057】 式 (X) 中，R 表示羥基、烷基或芳基。

【0058】 成為支柱部的結構及其鏈長、以及成為橋聯部的結構的間隔並無特別限定，就進一步提高耐熱性及機械強度的觀點而言，梯子型結構可列舉下述通式 (3) 所表示的梯子型結構。

[化 10]



【0059】 式 (3) 中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立地表示烷基或芳基， a 及 c 分別獨立地表示 1~3000 的整數， b 表示 1~50 的整數。此處，芳基可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，經取代的苯基的取代基可列舉烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。此外，式 (3) 中，於 b 為 2 以上的整數的情況下，2 個以上的 R^5 分別可相同亦可不同，同樣地，2 個以上的 R^6 亦分別可相同亦可不同。另外，式 (3) 中，於 a 為 2 以上的整數的情況下，2 個以上的 R^7 分別可相同亦可不同，同樣地於 c 為 2 以上的整數的情況下，2 個以上的 R^8 分別可相同亦可不同。

【0060】 此外，就獲得更優異的柔軟性的觀點而言，式 (2) 及

式(3)中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 (其中， R^7 及 R^8 僅在式(3)中)分別獨立地可列舉碳數為1~6的烷基、苯基等，該烷基可列舉甲基等。另外，式(3)中， a 及 c 可分別獨立地設為6~2000，進而亦可設為10~1000。另外，式(2)及式(3)中， b 可設為2~30，進而可設為5~20。

【0061】 <氣凝膠的製造方法>

繼而，對氣凝膠的製造方法進行說明。氣凝膠的製造方法並無特別限定，例如可利用以下方法來製造。

【0062】 即，本實施形態的氣凝膠可利用主要包括以下步驟的製造方法來製造：溶膠(溶膠組成物)生成步驟；濕潤凝膠生成步驟，將溶膠生成步驟中獲得的溶膠組成物進行凝膠化，然後熟化而獲得濕潤凝膠；對濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行洗滌及溶媒置換的步驟；以及乾燥步驟，對經洗滌及溶媒置換的濕潤凝膠進行乾燥。此外，所謂「溶膠」是產生凝膠化反應之前的狀態，於本實施形態中是指所述聚矽氧烷化合物群組、與視情況的矽化合物群組溶解或分散於溶媒中的狀態。另外，所謂濕潤凝膠是指雖包含液體介質，但不具有流動性的濕潤狀態的凝膠固形物。

【0063】 以下，對本實施形態的氣凝膠的製造方法的各步驟進行說明。

【0064】 (溶膠生成步驟)

溶膠生成步驟是將所述的聚矽氧烷化合物以及視需要的矽化

合物及溶媒進行混合，使其水解而生成溶膠組成物的步驟。本步驟中，為了促進水解反應，可於溶媒中進而添加酸觸媒。另外，亦可如日本專利第 5250900 號公報所述，於溶媒中添加界面活性劑、熱水解性化合物等。

【0065】 作為溶媒，例如可使用水、或者水及醇類的混合液。醇類可列舉甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、第三丁醇等。該些溶媒中，容易降低與凝膠壁的界面張力、表面張力低且沸點低的醇可列舉甲醇、乙醇、2-丙醇等。該些溶媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0066】 例如於使用醇類作為溶媒的情況下，相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 1 莫耳，醇類的量可設為 4 莫耳～8 莫耳，進而可設為 4 莫耳～6.5 莫耳，亦可設為 4.5 莫耳～6 莫耳。藉由將醇類的量設為 4 莫耳以上，更容易獲得良好的相容性，另外，藉由設為 8 莫耳以下，更容易抑制凝膠的收縮。

【0067】 酸觸媒可列舉：氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸、亞硫酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、溴酸、氯酸、亞氯酸、次亞氯酸等無機酸類；酸性磷酸鋁、酸性磷酸鎂、酸性磷酸鋅等酸性磷酸鹽類；乙酸、甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、己二酸、壬二酸等有機羧酸類等。該些酸觸媒中，進一步提高所獲得的氣凝膠的耐水性的酸觸媒可列舉有機羧酸類。該有機羧酸類可列舉乙酸，亦可為甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸等。該些酸可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0068】 藉由使用酸觸媒，可促進聚矽氧烷化合物及矽化合物的水解反應，可以更短的時間來獲得溶膠組成物。

【0069】 相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，酸觸媒的添加量可設為 0.001 質量份～0.1 質量份。

【0070】 界面活性劑可使用非離子性界面活性劑、離子性界面活性劑等。該些界面活性劑可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0071】 非離子性界面活性劑例如可使用：包含聚氧乙烯等親水部以及主要含有烷基的疏水部的化合物、包含聚氧丙烯等親水部的化合物等。包含聚氧乙烯等親水部以及主要含有烷基的疏水部的化合物可列舉：聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚等。包含聚氧丙烯等親水部的化合物可列舉：聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯與聚氧丙烯的嵌段共聚物等。

【0072】 離子性界面活性劑可列舉陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩離子性界面活性劑等。陽離子性界面活性劑可列舉溴化鯨蠟基三甲基銨、氯化鯨蠟基三甲基銨等，陰離子性界面活性劑可列舉十二烷基磺酸鈉等。另外，兩離子性界面活性劑可列舉胺基酸系界面活性劑、甜菜鹼系界面活性劑、胺氧化物系界面活性劑等。胺基酸系界面活性劑例如可列舉醯基麩胺酸等。甜菜鹼系界面活性劑例如可列舉月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、硬脂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼等。胺氧化物系界面活性劑例如可列舉月桂基二甲基胺氧化物等。

【0073】 該些界面活性劑於後述的濕潤凝膠生成步驟中發揮如

下作用：減小反應系統中的溶媒、與成長而來的矽氧烷聚合體之間的化學親和性的差異，抑制相分離。

【0074】 界面活性劑的添加量雖亦取決於界面活性劑的種類、或者聚矽氧烷化合物及矽化合物的種類及量，但例如相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，可設為 1 質量份～100 質量份，進而可設為 5 質量份～60 質量份。

【0075】 熱水解性化合物藉由熱水解而產生鹼觸媒，使反應溶液成為鹼性，來促進後述的濕潤凝膠生成步驟中的溶膠凝膠反應。因此，該熱水解性化合物若為可於水解後使反應溶液成為鹼性的化合物，則並無特別限定，可列舉：脲；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等酸醯胺；六亞甲基四胺等環狀氮化合物等。該些化合物中，特別是脲容易獲得所述促進效果。

【0076】 熱水解性化合物的添加量只要是能夠充分促進後述濕潤凝膠生成步驟中的溶膠凝膠反應的量，則並無特別限定。例如，於使用脲作為熱水解性化合物的情況下，相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，所述脲的添加量可設為 1 質量份～200 質量份，進而可設為 2 質量份～150 質量份。藉由將添加量設為 1 質量份以上，更容易獲得良好的反應性，另外，藉由設為 200 質量份以下，更容易抑制結晶的析出以及凝膠密度的下降。

【0077】 溶膠生成步驟的水解雖亦取決於混合液中的聚矽氧烷

化合物、矽化合物、酸觸媒、界面活性劑等的種類及量，但例如可於 20℃～60℃ 的溫度環境下進行 10 分鐘～24 小時，亦可於 50℃～60℃ 的溫度環境下進行 5 分鐘～8 小時。藉此，聚矽氧烷化合物以及矽化合物中的水解性官能基充分水解，可更確實地獲得聚矽氧烷化合物的水解產物及矽化合物的水解產物。

【0078】 但，於在溶媒中添加熱水解性化合物的情況下，亦可將溶膠生成步驟的溫度環境調節為抑制熱水解性化合物的水解而抑制溶膠組成物的凝膠化的溫度。此時的溫度若為可抑制熱水解性化合物的水解的溫度，則可為任意的溫度。例如，於使用脲作為熱水解性化合物的情況下，溶膠生成步驟的溫度環境可設為 0℃～40℃，進而可設為 10℃～30℃。

【0079】 （濕潤凝膠生成步驟）

濕潤凝膠生成步驟是將溶膠生成步驟中獲得的溶膠組成物進行凝膠化，然後熟化而獲得濕潤凝膠得的步驟。本步驟中，為了促進凝膠化，可使用鹼觸媒。

【0080】 鹼觸媒可列舉：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；氫氧化銨、氟化銨、氯化銨、溴化銨等銨化合物；偏磷酸鈉、焦磷酸鈉、多磷酸鈉等鹼性磷酸鈉鹽；烯丙基胺、二烯丙基胺、三烯丙基胺、異丙基胺、二異丙基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、2-乙基己基胺、3-乙氧基丙基胺、二異丁基胺、3-(二乙基胺基)丙基胺、二-2-乙基己基胺、3-(二丁基胺基)丙基胺、四甲基乙二胺、第三丁基胺、第二丁基胺、丙基胺、

3-(甲基胺基)丙基胺、3-(二甲基胺基)丙基胺、3-甲氧基胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪族胺類；嗎啉、N-甲基嗎啉、2-甲基嗎啉、哌嗪及其衍生物、哌啶及其衍生物、咪唑及其衍生物等含氮雜環狀化合物類等。該些化合物中，氫氧化銨（氨水）於因揮發性高，難以殘存於乾燥後的氣凝膠中而難以損及耐水性的方面，進而於經濟性的方面優異。所述鹼觸媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

● **【0081】** 藉由使用鹼觸媒，可促進溶膠組成物中的聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的脫水縮合反應及/或脫醇縮合反應，可以更短的時間進行溶膠組成物的凝膠化。另外，藉此可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠。特別是氨由於揮發性高，難以殘留於氣凝膠中，故而藉由使用氨作為鹼觸媒，可獲得耐水性更優異的氣凝膠。

● **【0082】** 相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，鹼觸媒的添加量可設為 0.5 質量份～5 質量份，進而可設為 1 質量份～4 質量份。藉由將添加量設為 0.5 質量份以上，可以更短的時間進行凝膠化，藉由設為 5 質量份以下，可進一步抑制耐水性的下降。

【0083】 濕潤凝膠生成步驟中的溶膠組成物的凝膠化亦可為了溶媒及鹼觸媒不揮發，而於密閉容器內進行。凝膠化溫度可設為 30℃～90℃，進而可設為 40℃～80℃。藉由將凝膠化溫度設為 30℃ 以上，可以更短的時間進行凝膠化，可獲得強度（剛性）更高

的濕潤凝膠。另外，藉由將凝膠化溫度設為 90℃ 以下，容易抑制溶媒（特別是醇類）的揮發，因此可一邊抑制體積收縮一邊進行凝膠化。

【0084】 濕潤凝膠生成步驟中的熟化亦可為了溶媒及鹼觸媒不揮發，而於密閉容器內進行。藉由熟化，構成濕潤凝膠的成分的結合變強，其結果為，可獲得對於抑制乾燥時的收縮而言充分的強度（剛性）高的濕潤凝膠。熟化溫度可設為 30℃～90℃，進而可設為 40℃～80℃。藉由將熟化溫度設為 30℃ 以上，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠，藉由將熟化溫度設為 90℃ 以下，容易抑制溶媒（特別是醇類）的揮發，因此可一邊抑制體積收縮一邊進行凝膠化。

【0085】 此外，由於難以判別溶膠組成物的凝膠化結束時間點的情況多，故而溶膠組成物的凝膠化與然後的熟化亦可連續地以一系列的操作來進行。

【0086】 凝膠化時間與熟化時間根據凝膠化溫度及熟化溫度而不同，可將凝膠化時間與熟化時間合計而設為 4 小時～480 小時，進而亦可設為 6 小時～120 小時。藉由將凝膠化時間與熟化時間的合計設為 4 小時以上，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠，藉由設為 480 小時以下，更容易維持熟化的效果。

【0087】 為了降低所獲得的氣凝膠的密度、或增大平均細孔徑，可於所述範圍內提高凝膠化溫度及熟化溫度，或於所述範圍內延長凝膠化時間與熟化時間的合計時間。另外，為了提高所獲得的

氣凝膠的密度，或減小平均細孔徑，可於所述範圍內降低凝膠化溫度及熟化溫度，或於所述範圍內縮短凝膠化時間與熟化時間的合計時間。

【0088】（洗滌及溶媒置換步驟）

洗滌及溶媒置換步驟為包括以下步驟的步驟：對藉由所述濕潤凝膠生成步驟而獲得的濕潤凝膠進行洗滌的步驟（洗滌步驟）；以及將濕潤凝膠中的洗滌液置換為適合於乾燥條件（後述乾燥步驟）的溶媒的步驟（溶媒置換步驟）。洗滌及溶媒置換步驟亦可以不進行對濕潤凝膠進行洗滌的步驟，而僅進行溶媒置換步驟的形態來實施，但就減少濕潤凝膠中的未反應物、副產物等雜質，可製造純度更高的氣凝膠的觀點而言，亦可對濕潤凝膠進行洗滌。

【0089】 洗滌步驟中，對所述濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行洗滌。該洗滌可使用例如水或有機溶媒來反覆進行。此時，可藉由加溫來提高洗滌效率。

【0090】 有機溶媒可使用：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈、己烷、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氫呋喃、二氯甲烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙酸、甲酸等各種有機溶媒。所述有機溶媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0091】 後述的溶媒置換步驟中，為了抑制由乾燥引起的凝膠的收縮，可使用低表面張力的溶媒。但是，低表面張力的溶媒通常與水的相互溶解度極低。因此，於溶媒置換步驟中使用低表面張

力的溶媒的情況下，洗滌步驟中使用的有機溶媒可列舉對水及低表面張力的溶媒的兩者具有高的相互溶解性的親水性有機溶媒。此外，洗滌步驟中使用的親水性有機溶媒可發揮用以進行溶媒置換步驟的預置換的作用。所述有機溶媒中，親水性有機溶媒可列舉：甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等。此外，甲醇、乙醇、甲基乙基酮等於經濟性的方面優異。

【0092】 洗滌步驟中使用的水或有機溶媒的量可設為能夠將濕潤凝膠中的溶媒充分置換、洗滌的量。相對於濕潤凝膠的體積，該量可設為 3 倍～10 倍的量。可反覆進行洗滌，直至洗滌後的濕潤凝膠中的含水率相對於二氧化矽質量而成為 10 質量%以下。

【0093】 洗滌步驟中的溫度環境可設為洗滌中使用的溶媒的沸點以下的溫度，例如於使用甲醇的情況下，可設為 30℃～60℃左右的加溫。

【0094】 溶媒置換步驟中，為了抑制後述乾燥步驟中的收縮，而將經洗滌的濕潤凝膠的溶媒置換為既定的置換用溶媒。此時，可藉由進行加溫而提高置換效率。作為置換用溶媒，具體而言，乾燥步驟中，於在低於乾燥中使用的溶媒的臨界點的溫度下，在大氣壓下進行乾燥的情況下，可列舉後述的低表面張力的溶媒。另一方面，於進行超臨界乾燥的情況下，置換用溶媒例如可列舉乙醇、甲醇、2-丙醇、二氯二氟甲烷、二氧化碳等、或者將該些溶媒混合兩種以上而成的溶媒。

【0095】 低表面張力的溶媒可列舉 20℃ 下的表面張力為 30

mN/m 以下的溶媒。此外，該表面張力可為 25 mN/m 以下，亦可為 20 mN/m 以下。低表面張力的溶媒例如可列舉：戊烷（15.5）、己烷（18.4）、庚烷（20.2）、辛烷（21.7）、2-甲基戊烷（17.4）、3-甲基戊烷（18.1）、2-甲基己烷（19.3）、環戊烷（22.6）、環己烷（25.2）、1-戊烯（16.0）等脂肪族烴類；苯（28.9）、甲苯（28.5）、間二甲苯（28.7）、對二甲苯（28.3）等芳香族烴類；二氯甲烷（27.9）、氯仿（27.2）、四氯化碳（26.9）、1-氯丙烷（21.8）、2-氯丙烷（18.1）等鹵化烴類；乙醚（17.1）、丙醚（20.5）、異丙醚（17.7）、丁基乙醚（20.8）、1,2-二甲氧基乙烷（24.6）等醚類；丙酮（23.3）、甲基乙基酮（24.6）、甲基丙基酮（25.1）、二乙基酮（25.3）等酮類；乙酸甲酯（24.8）、乙酸乙酯（23.8）、乙酸丙酯（24.3）、乙酸異丙酯（21.2）、乙酸異丁酯（23.7）、丁酸乙酯（24.6）等酯類等（括弧內表示 20℃ 下的表面張力，單位為[mN/m]）。該些溶媒中，脂肪族烴類（己烷、庚烷等）為低表面張力且作業環境性優異。另外，該些溶媒中，藉由使用丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷等親水性有機溶媒，可兼用作所述洗滌步驟的有機溶媒。此外，該些溶媒中，進而就後述乾燥步驟中的乾燥容易的方面而言，可使用常壓下的沸點為 100℃ 以下的溶媒。所述有機溶媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0096】 溶媒置換步驟中使用的溶媒的量可設為能夠將洗滌後的濕潤凝膠中的溶媒充分置換的量。相對於濕潤凝膠的體積，該量可設為 3 倍～10 倍的量。

【0097】 溶媒置換步驟中的溫度環境可設為用於置換的溶媒的沸點以下的溫度，例如於使用庚烷的情況下，可設為 $30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 左右的加溫。

【0098】 （乾燥步驟）

乾燥步驟中，是如上所述經洗滌及溶媒置換的濕潤凝膠進行乾燥。藉此，最終可獲得氣凝膠。即，可獲得將由所述溶膠組成物所生成的濕潤凝膠進行乾燥而成的氣凝膠。

【0099】 乾燥的方法並無特別限制，可使用公知的常壓乾燥、超臨界乾燥或者冷凍乾燥。該些方法中，就容易製造低密度的氣凝膠的觀點而言，可使用常壓乾燥或者超臨界乾燥。另外，就可以低成本來生產的觀點而言，可使用常壓乾燥。此外，本實施形態中，所謂常壓是指 0.1 MPa （大氣壓）。

【0100】 本實施形態的氣凝膠可藉由將經洗滌及溶媒置換的濕潤凝膠，於低於乾燥中使用的溶媒的臨界點的溫度下，於大氣壓下進行乾燥而獲得。乾燥溫度根據被置換的溶媒的種類而不同，但鑒於存在特別高溫下的乾燥加快溶媒的蒸發速度而使凝膠產生大的龜裂的情況的方面，可設為 $20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。此外，該乾燥溫度進而亦可設為 $30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。另外，乾燥時間根據濕潤凝膠的體積及乾燥溫度而不同，可設為 4 小時 $\sim$ 120 小時。此外，本實施形態中，於不阻礙生產性的範圍內施加壓力來加快乾燥的情況亦包含於常壓乾燥中。

【0101】 另外，本實施形態的氣凝膠亦可藉由將經洗滌及溶媒置

換的濕潤凝膠進行超臨界乾燥而獲得。超臨界乾燥可利用公知的方法來進行。進行超臨界乾燥的方法例如可列舉以濕潤凝膠中所含的溶媒的臨界點以上的溫度及壓力來去除溶媒的方法。或者，進行超臨界乾燥的方法可列舉如下方法：藉由以例如 20℃～25℃、5 MPa～20 MPa 左右的條件，將濕潤凝膠浸漬於液化二氧化碳中，而將濕潤凝膠中所含的溶媒的全部或一部分置換為臨界點低於該溶媒的二氧化碳，然後將二氧化碳單獨去除，或者將二氧化碳及溶媒的混合物去除。

【0102】 藉由如上所述的常壓乾燥或超臨界乾燥而獲得的氣凝膠亦可進而於常壓下，於 105℃～200℃ 下追加乾燥 0.5 小時～2 小時左右。藉此，更容易獲得密度低、具有小的細孔的氣凝膠。追加乾燥亦可於常壓下，於 150℃～200℃ 下進行。

【0103】 經過以上步驟而獲得的本實施形態的氣凝膠具有現有的氣凝膠所難以達成的優異的絕熱性及生產性。就所述優點而言，可應用於作為建築領域、汽車領域、家電製品、半導體領域、產業用設備等中的絕熱材的用途等。另外，本實施形態的氣凝膠除了可用於作為絕熱材的用途以外，還可作為塗料用添加劑、化妝品、抗結塊劑、觸媒載體等來利用。

[實施例]

【0104】 繼而，藉由下述實施例，對本發明進一步進行詳細說明，但該些實施例並不限制本發明。

【0105】 [氣凝膠的製作]

(實施例 1)

將作為聚矽氧烷化合物的 40.0 質量份的所述通式 (A) 所表示的甲醇 (carbinol) 改質矽氧烷「X-22-160AS」(信越化學工業股份有限公司製造, 製品名)、作為矽化合物的 60.0 質量份的三甲氧基矽烷「LS-530」(信越化學工業股份有限公司製造, 製品名: 以下略記為『MTMS』)、120.0 質量份的水以及 80.0 質量份的甲醇進行混合, 於其中添加作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸, 於 25℃ 下進行 8 小時反應而獲得溶膠組成物。於所獲得的溶膠組成物中, 添加作為鹼觸媒的 40.0 質量份的 5% 濃度的氨水, 於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後, 於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後, 將所獲得的濕潤凝膠浸漬於 2500.0 質量份的甲醇中, 於 60℃ 下花 12 小時進行洗滌。一邊交換為新的甲醇一邊進行 3 次該洗滌操作。繼而, 將經洗滌的濕潤凝膠浸漬於作為低表面張力溶媒的 2500.0 質量份的庚烷中, 於 60℃ 下花 12 小時進行溶媒置換。一邊交換為新的庚烷一邊進行 3 次該溶媒置換操作。將經洗滌及溶媒置換的濕潤凝膠於常壓下、40℃ 下乾燥 96 小時, 然後進而於 150℃ 下乾燥 2 小時, 藉此獲得具有所述通式 (1) 及通式 (1a) 所表示的結構的氣凝膠 1。

【0106】 (實施例 2)

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的溴化鯨蠟基三甲基銨 (和光純藥工業股份有限公司製造: 以下略記為『CTAB』) 以及作為

熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為聚矽氧烷化合物的 20.0 質量份的所述通式(A)所表示的 X-22-160AS 以及作為矽化合物的 80.0 質量份的 MTMS，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得具有所述通式(1)及通式(1a)所表示的結構的氣凝膠 2。

● **【0107】** (實施例 3)

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為聚矽氧烷化合物的 20.0 質量份的所述通式(B)所表示的兩末端二官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物(以下，稱為「聚矽氧烷化合物 A」)以及作為矽化合物的 80.0 質量份的 MTMS，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得具有所述通式(2)及通式(3)所表示的梯子型結構的氣凝膠 3。

● **【0108】** 此外，所述「聚矽氧烷化合物 A」是以如下方式來合成。首先，於具備攪拌機、溫度計及戴氏冷凝管的 1 升的三口燒瓶中，將 100.0 質量份的羥基末端二甲基聚矽氧烷「XC96-723」(邁圖(Momentive)公司製造，製品名)、181.3 質量份的甲基三甲氧基

矽烷及 0.50 質量份的第三丁基胺進行混合，於 30℃ 下進行 5 小時反應。然後，將該反應液於 1.3 kPa 的減壓下、140℃ 下加熱 2 小時，去除揮發成分，藉此獲得兩末端二官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物（聚矽氧烷化合物 A）。

【0109】（實施例 4）

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為聚矽氧烷化合物的 20.0 質量份的所述通式（A）所表示的 X-22-160AS 以及作為矽化合物的 60.0 質量份的 MTMS 及 20.0 質量份的雙三甲氧基矽烷基己烷，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得具有所述通式（1）及通式（1a）所表示的結構的氣凝膠 4。

【0110】（實施例 5）

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為聚矽氧烷化合物的所述通式（B）所表示的 20.0 質量份的聚矽氧烷化合物 A 以及作為矽化合物的 60.0 質量份的 MTMS 及 20.0 質量份的雙三甲氧基矽烷基己烷，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80

℃下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得具有所述通式 (2) 及通式 (3) 所表示的梯子型結構的氣凝膠 5。

【0111】 (實施例 6)

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為聚矽氧烷化合物的 20.0 質量份的所述通式 (B) 所表示的兩末端三官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物（以下，稱為「聚矽氧烷化合物 B」）以及作為矽化合物的 80.0 質量份的 MTMS，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得具有所述通式 (2) 及通式 (3) 所表示的梯子型結構的氣凝膠 6。

【0112】 此外，所述「聚矽氧烷化合物 B」是以如下方式來合成。首先，於具備攪拌機、溫度計及戴氏冷凝管的 1 升的三口燒瓶中，將 100.0 質量份的 XC96-723、202.6 質量份的四甲氧基矽烷以及 0.50 質量份的第三丁基胺進行混合，於 30℃ 下進行 5 小時反應。然後，將該反應液於 1.3 kPa 的減壓下、140℃ 下加熱 2 小時，去除揮發成分，藉此獲得兩末端三官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物（聚矽氧烷化合物 B）。

【0113】 (比較例 1)

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為矽化合物的 100.0 質量份的 MTMS，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得氣凝膠 7。

【0114】（比較例 2）

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為矽化合物的 70.0 質量份的 MTMS 以及 30.0 質量份的二甲基二甲氧基矽烷「LS-520」（信越化學工業股份有限公司製造，製品名：以下略記為『DMDMS』），於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得氣凝膠 8。

【0115】（比較例 3）

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為矽化合物的 60.0 質量份的 MTMS 以及 40.0 質量份的 DMDMS，於 25℃ 下進行

2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，以與實施例 1 相同的方式，獲得氣凝膠 9。

【0116】（比較例 4）

將 200.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.10 質量份的乙酸、作為陽離子系界面活性劑的 20.0 質量份的 CTAB 以及作為熱水解性化合物的 120.0 質量份的脲進行混合，於其中添加作為矽化合物的 100.0 質量份的 MTMS，於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠組成物。將所獲得的溶膠組成物於 60℃ 下進行 8 小時凝膠化後，於 80℃ 下進行 48 小時熟化而獲得濕潤凝膠。然後，將所獲得的濕潤凝膠浸漬於 2500.0 質量份的甲醇中，於 60℃ 下花 12 小時進行洗滌。一邊交換為新的甲醇一邊進行 3 次該洗滌操作。繼而，將經洗滌的濕潤凝膠浸漬於 2500.0 質量份的 2-丙醇中，於 60℃ 下花 12 小時進行溶媒置換。一邊交換為新的 2-丙醇一邊進行 3 次該溶媒置換操作。

【0117】繼而，進行經溶媒置換的濕潤凝膠的超臨界乾燥。將高壓釜內以 2-丙醇裝滿，加入經溶媒置換的濕潤凝膠。接著，於高壓釜內送入液化二氧化碳，將高壓釜內以作為分散介質的 2-丙醇及二氧化碳的混合物裝滿。然後，以高壓釜內的環境成為 80℃、14 MPa 的方式進行加熱及加壓，使超臨界狀態的二氧化碳於高壓釜內充分流通後，進行減壓，去除凝膠中所含的 2-丙醇與二氧化碳。如上所述，獲得具有所述通式(1)所表示的結構的氣凝膠 10。

【0118】 將各實施例及比較例中的乾燥方法及 Si 原料（聚矽氧烷化合物及矽化合物）歸納示於表 1 中。

【0119】 [各種評價]

對於各實施例及比較例中獲得的氣凝膠 1～氣凝膠 10，依據以下的條件來測定導熱率、壓縮彈性模數、最大壓縮變形率及變形恢復率，進行評價。將評價結果歸納示於表 2 中。

【0120】 （1）導熱率的測定

使用進刀角為約 20 度～25 度的刀片，將氣凝膠加工為 150 mm×150 mm×100 mm 的尺寸，作為測定樣品。繼而，為了確保面的平行，視需要以#1500 以上的砂紙進行整形。將所獲得的測定樣品，於導熱率測定前，使用恆溫乾燥機「DVS402」（大和科學股份有限公司製造，製品名），於大氣壓下、100℃下乾燥 30 分鐘。繼而，將測定樣品轉移至乾燥器中，冷卻至 25℃。

【0121】 導熱率的測定是使用常法導熱率測定裝置「HFM436Lambda」（耐馳（NETZSCH）公司製造，製品名）來進行。測定條件設為大氣壓下、平均溫度 25℃。將如上所述獲得的測定樣品以 0.3 MPa 的負重夾持於上部及下部加熱器間，將溫度差 ΔT 設為 20℃，一邊利用保護加熱器來調整為一維的熱流，一邊對測定樣品的上表面溫度、下表面溫度等進行測定。而且，由下式來求出測定樣品的熱阻 R_s 。

$$R_s = N ((T_U - T_L) / Q) - R_0$$

式中， T_U 表示測定樣品上表面溫度， T_L 表示測定樣品下表面

溫度， R_o 表示上下界面的接觸熱阻， Q 表示熱通量計功率輸出。

此外， N 為比例係數，使用校正試樣來預先求出。

【0122】 根據所獲得的熱阻 R_s ，由下式來求出測定樣品的導熱率 λ 。

$$\lambda = d/R_s$$

式中， d 表示測定樣品的厚度。

【0123】 (2) 壓縮彈性模數、最大壓縮變形率及變形恢復率的測定

使用進刀角為約 20 度～25 度的刀片，將氣凝膠加工為 7.0 mm 見方的立方體（骰子狀），作為測定樣品。繼而，為了確保面的平行，視需要以 #1500 以上的砂紙對測定樣品進行整形。將所獲得的測定樣品，於導熱率測定前，使用恆溫乾燥機「DVS402」（大和科學股份有限公司製造，製品名），於大氣壓下、100℃ 下乾燥 30 分鐘。繼而，將測定樣品轉移至乾燥器中，冷卻至 25℃。

【0124】 作為測定裝置，使用小型桌上試驗機「EZTest」（島津製作所股份有限公司製造，製品名）。此外，荷重元使用 500 N。另外，使用不鏽鋼製的上壓盤（ $\phi 20$ mm）及下壓盤（ $\phi 118$ mm）作為壓縮測定用夾具。於平行配置的上壓盤及下壓盤之間設置測定樣品，以 1 mm/min 的速度進行壓縮。測定溫度設為 25℃，測定是於施加超過 500 N 的負荷的時間點或者測定樣品破壞的時間點作為結束。此處，應變 ε 是由下式求出。

$$\varepsilon = \Delta d/d_l$$

式中， Δd 表示由負荷引起的測定樣品的厚度的位移（mm）， d_1 表示施加負荷之前的測定樣品的厚度（mm）。

另外，壓縮應力 σ （MPa）是由下式求出。

$$\sigma = F/A$$

式中， F 表示壓縮力（N）， A 表示施加負荷之前的測定樣品的剖面積（mm²）。

【0125】 壓縮彈性模數 E （MPa）是於 0.1 N～0.2 N 的壓縮力範圍內，由下式求出。

$$E = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

式中， σ_1 表示於壓縮力為 0.1N 時測定的壓縮應力（MPa）， σ_2 表示於壓縮力為 0.2 N 時測定的壓縮應力（MPa）， ε_1 表示於壓縮應力 σ_1 下測定的壓縮應變， ε_2 表示於壓縮應力 σ_2 下測定的壓縮應變。

【0126】 進而，將施加負荷之前的測定樣品的厚度設為 d_1 ，將施加 500 N 的最大負荷的時間點或者測定樣品破壞的時間點的厚度設為 d_2 ，且將去除負荷後的測定樣品的厚度設為 d_3 ，依據以下的式子來算出變形恢復率及最大壓縮變形率。

$$\text{變形恢復率} = (d_3 - d_2) / (d_1 - d_2) \times 100$$

$$\text{最大壓縮變形率} = (d_1 - d_2) / d_1 \times 100$$

【0127】 [表 1]

	乾燥方法	Si 原料	
		種類	添加量 (質量份)
實施例 1	常壓	X-22-160AS	40.0
		MTMS	60.0
實施例 2	常壓	X-22-160AS	20.0
		MTMS	80.0
實施例 3	常壓	聚矽氧烷化合物 A	20.0
		MTMS	80.0
實施例 4	常壓	X-22-160AS	20.0
		MTMS	60.0
		雙三甲氧基矽烷基己烷	20.0
實施例 5	常壓	聚矽氧烷化合物 A	20.0
		MTMS	60.0
		雙三甲氧基矽烷基己烷	20.0
實施例 6	常壓	聚矽氧烷化合物 B	20.0
		MTMS	80.0
比較例 1	常壓	MTMS	100.0
比較例 2	常壓	MTMS	70.0
		DMDMS	30.0
比較例 3	常壓	MTMS	60.0
		DMDMS	40.0
比較例 4	超臨界	MTMS	100.0

【0128】 [表 2]

	導熱率 (W/m·K)	壓縮彈性模數 (MPa)	變形恢復率 (%)	最大壓縮變形率 (%)
實施例 1	0.027	0.20	94.6	87.2
實施例 2	0.017	1.42	93.7	85.2
實施例 3	0.016	1.64	93.2	84.2
實施例 4	0.019	0.98	95.1	85.9
實施例 5	0.018	1.22	94.3	85.5
實施例 6	0.015	1.84	92.2	83.2
比較例 1	0.017	7.40	破壞	17.3
比較例 2	0.041	1.25	92.5	84.3
比較例 3	0.045	0.15	96.2	87.6
比較例 4	0.017	7.38	破壞	15.8

【0129】 根據表 2 了解到，實施例的氣凝膠均為：導熱率為 0.03 W/m·K 以下，壓縮彈性模數為 2 MPa 以下，變形恢復率為 90%

以上，最大壓縮變形率為 80%以上，具有絕熱性及柔軟性。

【0130】 另一方面，比較例 1 及比較例 4 雖然導熱率為 $0.03 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下，但壓縮彈性模數大，對變形而言脆弱，因此容易被破壞。另外，比較例 2 的導熱率大。比較例 3 雖然柔軟性充分，但導熱率大。

[產業上的可利用性]

【0131】 由本發明的氣凝膠形成用溶膠組成物所獲得的氣凝膠具有現有的氣凝膠所難以達成的優異的絕熱性及柔軟性。就所述優點而言，可應用於作為建築領域、汽車領域、家電製品、半導體領域、產業用設備等中的絕熱材的用途等。另外，本發明的氣凝膠除了可用於作為絕熱材的用途以外，還可作為塗料用添加劑、化妝品、抗結塊劑、觸媒載體等來利用。

【符號說明】

【0132】

無

201714968

專利案號: 105127939



發明不刊

201714968

【發明摘要】

申請日: 105.8.31.

IPC分類: C08L83/06(2006.01)
C08G77/14(2006.01)
C01B33/16(2006.01)

【中文發明名稱】

溶膠組成物及氣凝膠

【中文】

本發明提供一種氣凝膠形成用溶膠組成物，其含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及該具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

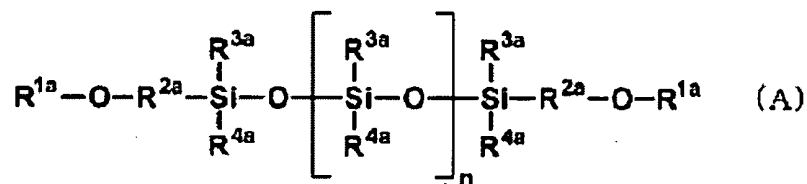
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種氣凝膠形成用溶膠組成物，其含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及所述具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的溶膠組成物，其中所述縮合性官能基為羥基烷基。

【第3項】 如申請專利範圍第 2 項所述的溶膠組成物，其中所述羥基烷基的碳數為 1～6。

【第4項】 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述的溶膠組成物，其中所述聚矽氧烷化合物是由下述通式 (A) 所表示：

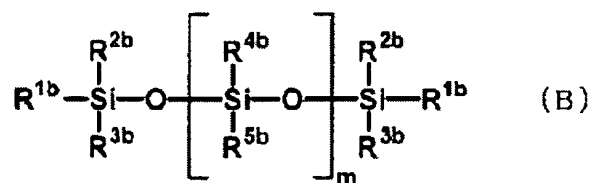


[式 (A) 中， R^{1a} 表示羥基烷基， R^{2a} 表示伸烷基， R^{3a} 及 R^{4a} 分別獨立地表示烷基或芳基， n 表示 1～50 的整數]。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述的溶膠組成物，其中所述水解性官能基為烷氧基。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的溶膠組成物，其中所述烷氧基的碳數為 1～6。

【第7項】 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的溶膠組成物，其中所述聚矽氧烷化合物為下述通式 (B) 所表示的聚矽氧烷化合物：



[式 (B) 中， R^{1b} 表示烷基、烷氧基或芳基， R^{2b} 及 R^{3b} 分別獨立地表示烷氧基， R^{4b} 及 R^{5b} 分別獨立地表示烷基或芳基， m 表示 1~50 的整數]。

【第8項】如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的溶膠組成物，其中相對於所述溶膠組成物的總量 100 質量份，所述具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及所述具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物的含量為 5 質量份～50 質量份。

【第9項】如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的溶膠組成物，其更含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物（聚矽氧烷化合物除外）、以及所述具有水解性官能基的矽化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。

【第10項】一種氣凝膠，其為作為如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的溶膠組成物的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物。

【第11項】如申請專利範圍第 10 項所述的氣凝膠，其中所述乾燥物是藉由在低於所述濕潤凝膠的乾燥中使用的溶媒的臨界點的溫度及大氣壓下進行的乾燥而獲得。