

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/040171 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 7/61 (2018.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01) *F16L 59/02* (2006.01)
C09D 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032553

(22) 国際出願日: 2019年8月21日(21.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-156903 2018年8月24日(24.08.2018) JP

(71) 出願人: 住友理工株式会社(SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者: 熊谷 信志 (KUMAGAI Shinji); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 片山 直樹 (KATAYAMA Naoki); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 東口 倫昭, 外 (HIGASHIGUCHI Michiaki et al.); 〒4510051 愛知県名古屋市西区則武新町4-4-19 S G 名古屋駅ビル402号室 東口特許事務所 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** COATING MATERIAL FOR HEAT INSULATION MATERIAL AND HEAT INSULATION MATERIAL

(54) 発明の名称: 断熱材用塗料および断熱材

(57) **Abstract:** Provided is a coating material for a heat insulation material, comprising a silica aerogel, an aqueous emulsion binder, and a polysaccharide. The thickening and colloid stabilizing effects of the polysaccharide suppress the separation of the silica aerogel and improve the dispersibility thereof in the coating material. Also provided is a heat insulation material comprising a cured product of the coating material for a heat insulation material in at least part of a surface or the inside of the base material. In addition to the silica aerogel, the cured product comprises the polysaccharide which is less likely to form a heat conduction path compared with fibrous materials. With this configuration, the thermal conductivity of the cured product is lowered and a heat insulation material having an excellent heat insulation effect is achieved.

(57) 要約: 断熱材用塗料は、シリカエアロゲルと、水性エマルジョン系バインダーと、多糖類と、を有する。多糖類の増粘効果および保護コロイド性により、塗料におけるシリカエアロゲルの分離を抑制し分散性を向上させる。断熱材は、基材の表面および内部の少なくとも一部に、当該断熱材用塗料の硬化物を有する。硬化物はシリカエアロゲルを含む他、ファイバー状の物質と比較して熱の伝達経路が形成されにくい多糖類を含む。これにより、硬化物の熱伝導率を小さくし、断熱性に優れた断熱材が実現される。

WO 2020/040171 A1

明 細 書

発明の名称：断熱材用塗料および断熱材

技術分野

[0001] 本発明は、シリカエアロゲルを用いた断熱材用塗料および断熱材に関する。

背景技術

[0002] シリカエアロゲルは、シリカ微粒子が連結して骨格をなし10～50nm程度の大きさの細孔構造を有する多孔質材料である。シリカエアロゲルの熱伝導率は、空気のそれよりも小さい。このため、シリカエアロゲルの高い断熱性を活かした断熱材の開発が進んでいる。

[0003] 例えば、特許文献1には、水分散性ポリウレタンによって結合されたシリカエアロゲルを含み、熱伝導率が0.025W/m・K以下の物品が記載されている。特許文献2には、シリカエアロゲル粒子と、陰イオン性官能基を持つ有機ナノファイバーと、水溶性非イオン界面活性剤と、水溶性樹脂と、水と、を有するシリカエアロゲル粒子の水分散液が記載され、さらにそれを乾燥して断熱材を製造することが記載されている。特許文献3には、シリカエアロゲル粒子と、フェノール樹脂などの親水性接着剤と、親水基および疎水基を有する両親媒性化合物（界面活性剤）と、を有する断熱材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2013-534958号公報

特許文献2：特開2018-43927号公報

特許文献3：特開2014-35045号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 断熱材に用いられるシリカエアロゲルは、内部に水分などが浸入して細孔

を潰さないように、表面に疎水部位を有するものが多い。例えば特許文献 1 に記載されているように、シリカエアロゲルの固定などを目的としてウレタンバインダーを用いる場合、分散媒として疎水性溶媒を用いると、当該溶媒がシリカエアロゲルの細孔に浸入してしまう。このため、疎水性溶媒ではなく、水にウレタンバインダーを分散した分散液にシリカエアロゲルを添加して、塗料を調製している。しかしながら、シリカエアロゲルは、表面に疎水部位を有するため、水になじみにくい。加えて、比重が小さいため、水に浮きやすい。よって、水を分散媒とするバインダー分散液にシリカエアロゲルを分散させるのは難しく、分散工程に時間を要していた。また、一旦塗料を調製しても、すぐにシリカエアロゲルが水と分離して浮いてしまうという問題があった。このため、塗料を調製したら速やかに成形、塗工などの次工程を行わなければならない、作業工程上の制約が大きかった。さらに、塗料に圧力を加えると分離してしまうため、塗工機による塗工が難しく、連続生産に対応することができなかった。

[0006] また、特許文献 2 に記載されている断熱材には、有機ナノファイバーが配合されている。ファイバー状の物質は、シリカエアロゲルの周りに絡みつき、増粘効果や、シリカエアロゲルの分散媒からの分離抑制効果を発揮する。しかしながら、本発明者の検討によると、ファイバー状の物質を配合した場合、それが熱の伝達経路になってしまい、配合量の増加と共に断熱材の熱伝導率が大きくなり断熱性が低下することがわかった。

[0007] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、シリカエアロゲルが分離しにくく塗工性が良好な断熱材用塗料を提供することを課題とする。また、当該断熱材用塗料を用いることにより、製造しやすく断熱性に優れた断熱材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] (1) 上記課題を解決するため、本発明の断熱材用塗料は、シリカエアロゲルと、水性エマルジョン系バインダーと、多糖類と、を有することを特徴とする。

[0009] (2) 上記課題を解決するため、本発明の断熱材は、基材の表面および内部の少なくとも一部に、上記(1)に記載した本発明の断熱材用塗料の硬化物を有することを特徴とする。

発明の効果

[0010] (1) 本発明の断熱材用塗料は、多糖類を有する。多糖類は、一種または二種以上の単糖類がグリコシド結合したものであり、高い粘性を有する。多糖類が含まれることにより、塗料の粘性が高くなり、シリカエアロゲルが分散媒から分離しにくくなる。これにより、塗料中に、シリカエアロゲルが安定して保持される。また、塗料の粘性が高くなると液だれしにくくなるため、塗料を基材に塗布しやすい。多糖類は、分子鎖の絡み合いで増粘することによりシリカエアロゲルの分離を抑制する。このため、多糖類を配合しても、ファイバー状の物質とは異なり、熱の伝達経路が形成されにくい。よって、多糖類の配合量を増加しても断熱性が低下しにくい。

[0011] 上述したように、シリカエアロゲルは表面に疎水部位を有し、これにより細孔構造を維持している。例えば、親水部位と疎水部位の両方を有する多糖類を配合すると、疎水部位がシリカエアロゲルの疎水部位と選択的に結合し、親水部位がシリカエアロゲルの周りを囲むように配置されることにより、保護コロイドのような状態になる。この作用によっても、分散媒からのシリカエアロゲルの分離が抑制されると共に、シリカエアロゲルの分散性が向上する。これにより、分散に要する時間を短縮することができ、塗料化が容易になる。また、親水部位を有する多糖類は、シリカエアロゲルの細孔に浸入しにくい。

[0012] このように、本発明の断熱性塗料によると、シリカエアロゲルを容易に分散することができ、分散工程の時間を短縮することができる。また、塗料を調製した後に、シリカエアロゲルが水などの分散媒から分離しにくいため、作業工程上の制約が少なくなる。すなわち、塗料を調製した後、急いで次工程を行う必要はなくなるため、数日経ってから次工程を行うことができる。加えて、塗工機による塗工が可能になり、連続生産にも対応することができ

る。また、塗料の粘度が高いため、フィルム状の基材にも塗工しやすくなり、様々な形態の断熱材を容易に製造することができる。また、多糖類は、食品などの添加物としても用いられ入手が容易で安価である。よって、本発明の断熱材用塗料によると、断熱材を低コストで製造することができる。

[0013] ちなみに、特許文献2、3には、界面活性剤を配合することが記載されている。しかし、界面活性剤は保護コロイド性を有するものの、増粘性に乏しいため、塗工性の改善効果は小さい。

[0014] (2) 本発明の断熱材は、塗工性に優れた本発明の断熱材用塗料を用いるため、製造しやすい。また、本発明の断熱材を構成する硬化物は、シリカエアロゲルを含む他、ファイバー状の物質と比較して熱の伝達経路が形成されにくい多糖類を含む。よって、硬化物の熱伝導率を小さくすることができ、これにより高い断熱性を有する断熱材を実現することができる。例えば、主鎖が長く分子鎖の絡み合いが生じやすい多糖類を使用すると、シリカエアロゲルの保持性がより高くなる。これにより、硬化物におけるシリカエアロゲルの脱落（いわゆる粉落ち）を抑制することができる。また、硬化物の強度が高くなることにより、ひび割れなども抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の断熱材用塗料および断熱材の実施の形態について説明する。なお、本発明の断熱材用塗料および断熱材は、以下の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良などを施した種々の形態にて実施することができる。

[0016] <断熱材用塗料>

本発明の断熱材用塗料（以下適宜、「塗料」と称する）は、シリカエアロゲルと、水性エマルジョン系バインダーと、多糖類と、を有する。

[0017] [シリカエアロゲル]

シリカエアロゲルの構造、形状、大きさなどは、特に限定されない。例えば、シリカエアロゲルの骨格をなすシリカ微粒子（一次粒子）の直径は2～5 nm程度、骨格と骨格との間に形成される細孔の大きさは、10～50 nm

m程度であることが望ましい。細孔の多くは、50nm以下のいわゆるメソ孔である。メソ孔は、空気の平均自由行程よりも小さいため、空気の対流が制限され熱の移動が阻害される。これにより、シリカエアロゲルは高い断熱性を有する。

[0018] シリカエアロゲルの形状としては、球状、異形状の塊状などがあるが、球状が望ましい。球状の場合、分散性が向上するため塗料化しやすい。また、最密充填しやすいため充填量を多くすることができ、断熱性を高める効果が大きくなる。また、表面積が小さくなるため、熱伝導率が比較的大きいバインダーの量を低減することができ、断熱性の向上につながる。

[0019] シリカエアロゲルの最大長さを粒子径とした場合、平均粒子径は1~200 μ m程度が望ましい。シリカエアロゲルの粒子径が大きいほど、表面積が小さくなり細孔（空隙）容積が大きくなるため、断熱性を高める効果は大きくなる。例えば、平均粒子径が10 μ m以上のものが好適である。一方、塗料の安定性や塗工のしやすさを考慮すると、平均粒子径が100 μ m以下のものが好適である。また、粒子径が異なる二種類以上を併用すると、小径のシリカエアロゲルが大径のシリカエアロゲル間の隙間に入りこむため、充填量を多くすることができ、断熱性を高める効果が大きくなる。

[0020] シリカエアロゲルは、表面および内部のうち少なくとも表面に疎水部位を有するものが望ましい。この種のシリカエアロゲルは、製造過程において、疎水基を付与するなどの疎水化処理を施して製造することができる。少なくとも表面に疎水部位を有すると、水分などの染み込みを抑制することができるため、細孔構造が維持され、断熱性が損なわれにくい。シリカエアロゲルの製造方法は、特に限定されず、乾燥工程を常圧で行ったものでも、超臨界で行ったものでも構わない。例えば、疎水化処理を乾燥工程前に行うと、超臨界で乾燥する必要がなくなる、すなわち常圧で乾燥すればよいから、より容易かつ低コストに製造することができる。

[0021] 球状のシリカエアロゲルを常圧乾燥により製造する方法としては、例えば、特許第4960534号公報に記載されている方法が挙げられる。同公報

によると、シリカエアロゲルは、水性シリカゾル調製工程→エマルジョン形成工程→ゲル化工程→溶媒置換工程→疎水化処理工程→乾燥工程を経て製造することができる。エマルジョン形成工程においては、前工程で得られた水性シリカゾルを疎水性溶媒中に分散させて、W/O型エマルジョン（疎水性溶媒中に水滴が分散しているエマルジョン）を形成する。これにより、分散質であるシリカゾルが表面張力などにより球状になり、それを後工程でゲル化することにより、球状のゲル化体を得ることができる。

[0022] [多糖類]

多糖類としては、カルボキシルメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、キサンタンガム、アガロース、カラギナンなどが挙げられる。なかでも、シリカエアロゲルの細孔への浸入を抑制するという観点から、水との相溶性が高いものが望ましく、例えば、溶解度パラメータ（solubility parameter：S P値）が21以上で、水のS P値に近いものを採用することが望ましい。S P値が水のそれに近い多糖類は、水との相溶性が高い（水に溶けやすい）。後述のシミュレーションソフトウェアによると、水のS P値は29.7と推算される。よって、S P値が21以上の多糖類は親水性が高く、疎水性を有する細孔との親和性が低くなるため、シリカエアロゲルの細孔に浸入しにくくなる。多糖類のS P値が34以上であるとより好適である。一方、多糖類のS P値は、50以下であることが望ましい。

[0023] 本明細書において、溶解度パラメータは、（株）JSOL製の材料物性シミュレーションソフトウェア「J-OCTA（登録商標）」により算出された値を採用する。同シミュレーションにおいては、原子団寄与法を用いてS P値を推算している。

[0024] 多糖類のうち、主鎖が長く、側鎖がないか短いものは、分子鎖の絡み合いが多くなる。これにより、シリカエアロゲルの保持性が高くなるため、硬化物におけるシリカエアロゲルの脱落を抑制することができる。さらに硬化物

の強度が高くなることにより、ひび割れなども抑制することができる。このような観点から、特にカルボキシメチルセルロースが好適である。

[0025] 保護コロイド性を発揮させてシリカエアロゲルの分散性を向上させるという観点から、多糖類は、親水部位および疎水部位を有することが望ましい。また、分子鎖による絡み合いを多くして高い増粘効果を発揮させるという観点から、多糖類の分子量は大きい方が望ましい。例えば、主鎖が長く側鎖が短いという点で好適なカルボキシメチルセルロースの場合、分子量は7万以上、10万以上、さらには30万以上であるとよい。

[0026] 多糖類としてカルボキシメチルセルロースを用いた場合、所望の増粘効果を発揮させるという理由から、その含有量を、塗料全体を100質量%とした場合の0.08質量%以上にすることが望ましい。0.2質量%以上にとより好適である。他方、粘度が高くなりすぎると塗工性が低下するおそれがあるため、カルボキシメチルセルロース含有量は、塗料全体を100質量%とした場合の4質量%以下であることが望ましい。好適には2質量%以下、さらには0.6質量%以下である。

[0027] [水性エマルジョン系バインダー]

水性エマルジョン系バインダーは、水を溶媒としたエマルジョン状のバインダーである。水性エマルジョン系バインダーは、界面活性剤または親水基の導入により乳化されている。水性エマルジョン系バインダーによると、乾燥時に界面活性剤や親水基が揮発することにより親水性が低下し、水に溶解しにくくなるため、塗料の硬化後にべたつきが生じにくいと考えられる。エマルジョン化する方法としては、界面活性剤を乳化剤として使用した強制乳化型でも、親水基が導入された自己乳化型でも構わない。

[0028] バインダー成分としては、樹脂でもゴムでもよい。すなわち、樹脂エマルジョンでもゴムエマルジョンでもよい。樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂とウレタン樹脂との混合物などが挙げられる。ゴムとしては、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、アクリルゴムなどが挙げられる。塗料の硬化物を柔軟にするとい

う観点から、ウレタン樹脂、スチレンブタジエンゴムなどが好適である。

[0029] 塗料の硬化物において、バインダー層の強度を高めて、断熱材の強度を向上させるという観点から、架橋剤などを併用してバインダー成分を架橋させてもよい。すなわち、本発明の断熱材用塗料は、シリカエアロゲル、水性エマルジョン系バインダー、多糖類の他に、架橋剤などの他の成分を含んでいてもよい。

[0030] [調製方法]

本発明の断熱材用塗料は、シリカエアロゲル、水性エマルジョン系バインダー、多糖類と、必要に応じて添加剤と、を水に添加し攪拌して調製すればよい。なお、表面や内部に疎水部位を有するシリカエアロゲルは、水になじみにくい。加えて、比重が小さいため、水に浮きやすく分散しにくい。よって、シリカエアロゲルの分散性を考慮すると、水に水性エマルジョン系バインダーおよび多糖類を加えて液の粘度を高めてから、シリカエアロゲルを添加することが望ましい。攪拌は、羽根攪拌でもよいが、積極的にせん断力を加えたり、超音波を加えたりしてもよい。自転公転攪拌装置や、メディア型攪拌装置を用いてもよい。

[0031] <断熱材>

本発明の断熱材は、基材の表面および内部の少なくとも一部に、上述した本発明の断熱材用塗料の硬化物を有する。基材の材質は、不織布などの布、樹脂などが挙げられる。基材の形状は特に限定されず、フィルム状でも成形体でもよい。本発明の断熱材は、本発明の断熱材用塗料を基材の表面に塗布し、塗膜を乾燥して製造することができる。塗布には、バーコーター、ダイコーター、コンマコーター（登録商標）、ロールコーターなどの塗工機や、スプレーなどを使用すればよい。あるいは、本発明の断熱材用塗料に基材を浸漬した後、乾燥させてもよい。塗布、浸漬のいずれの方法においても、基材が布や多孔質な材料からなる場合には、塗布した塗料の一部が基材の内部に含浸する。

[0032] 断熱材用塗料の硬化物は、シリカエアロゲルと、水性エマルジョン系バイ

ンダーと、多糖類と、を有する。各々の成分については、本発明の断熱材用塗料において説明したとおりである。硬化物におけるシリカエアロゲルの含有量は、硬化物の断熱性を向上させるという観点から、硬化物全体の質量を100質量%とした場合の40質量%以上であることが望ましい。50質量%以上、65質量%以上であるとより好適である。一方、シリカエアロゲルが多すぎると脱落しやすくなるため、シリカエアロゲルの含有量は、硬化物全体の質量を100質量%とした場合の75質量%以下であることが望ましい。

実施例

[0033] 次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0034] <塗料の調製>

[実施例1～3]

まず、水に、水性エマルジョン系バインダーとしてのウレタン樹脂エマルジョン（三洋化成工業（株）製「パーマリン（登録商標）UA-368」、固形分50質量%）と、多糖類としてのカルボキシルメチルセルロース（CMC：SP値34.4、分子量38万）を添加して攪拌した。そこに、球状のシリカエアロゲル（平均粒子径10 μ m）を添加して攪拌し、塗料を調製した。シリカエアロゲルは、上述した特許第4960534号公報に記載されている方法に準じて製造されたものであり、表面および内部に疎水部位を有する。CMCの添加量を変えて3種類の塗料を調製し、実施例1～3の塗料とした。実施例1～3の塗料は、本発明の断熱材用塗料の概念に含まれる。

[0035] [実施例4]

CMCの種類（分子量）を変更した点以外は、実施例1と同様にして、実施例4の塗料を調製した。実施例4においては、分子量が10万のCMCを使用した。実施例4の塗料は、本発明の断熱材用塗料の概念に含まれる。

[0036] [実施例5]

多糖類として、CMCではなくキサンタンガム（SP値34.7、分子量

200万以上)を使用した点以外は、実施例3と同様にして、実施例5の塗料を調製した。実施例5の塗料は、本発明の断熱材用塗料の概念に含まれる。

[0037] [実施例6]

多糖類として、CMCではなくヒドロキシエチルセルロース(HEC:アシュランド社製「Natrosol(登録商標) HH」、SP値31.7、分子量130万)を使用した点以外は、実施例1と同様にして、実施例6の塗料を調製した。実施例6の塗料は、本発明の断熱材用塗料の概念に含まれる。

[0038] [実施例7]

多糖類として、CMCではなくヒドロキシプロピルセルロース(HPC:アシュランド社製「Klucel(登録商標) H」、SP値28.5、分子量115万)を使用した点以外は、実施例1と同様にして、実施例7の塗料を調製した。実施例7の塗料は、本発明の断熱材用塗料の概念に含まれる。

[0039] [比較例1]

多糖類ではなく、増粘剤1(非イオン性合成系会合型増粘剤:アシュランド社製「Aquaflow(登録商標) XLS-530」、SP値19.5)を9.89質量%添加した点以外は実施例1と同様にして、比較例1の塗料を調製した。

[0040] [比較例2]

多糖類ではなく、増粘剤2(非イオン性合成系会合型増粘剤:アシュランド社製「Aquaflow(登録商標) NHS-350」、SP値20.1)を9.89質量%添加した点以外は実施例1と同様にして、比較例2の塗料を調製した。増粘剤2は、疎水成分と会合することでネットワークを形成する増粘剤である。このため、単体ではあまり増粘しないが、疎水粒子を添加すると増粘する。

[0041] [比較例3]

多糖類ではなく、ポリビニルピロリドン（PVP：SP値36.4、分子量200万）を2.67質量%添加した点以外は、実施例1と同様にして、比較例3の塗料を調製した。

[0042] <塗料の評価方法>

調製した塗料の分離性、塗工性、および細孔への浸入性を次の方法により評価した。調製した塗料における各成分の含有量、および塗料の評価結果については、後出の表1にまとめて示す。

[0043] [分離性]

調製した塗料を静置し、目視観察により分離するまでの時間を測定した。なお、比較例1、2については、シリカエアロゲルが塊状に凝集して分散しなかったため塗料化することができなかった。

[0044] [塗工性]

調製した塗料を、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムにブレードコーティングした。そして、はじきや固形分の分離がなく塗工できた場合を塗工性良好（後出の表1中、○印で示す）、塗工できたが、厚さが均一にならないなど若干の問題があった場合を塗工性普通（同表中、△印で示す）、はじきや固形分の分離があり塗工できなかった場合を塗工性不良（同表中、×印で示す）と評価した。

[0045] [細孔への浸入性]

添加剤（実施例1～7においては多糖類、比較例1～3においては順に増粘剤1、増粘剤2、PVP）を水に溶解した水溶液に、シリカエアロゲルを添加、攪拌した。そして、シリカエアロゲルが沈まなかった場合を細孔への浸入なし（後出の表1中、○印で示す）、シリカエアロゲルが沈んだ場合を細孔への浸入あり（同表中、×印で示す）と評価した。

[0046] <断熱材の製造および評価>

調製した塗料を基材に塗布、乾燥して断熱材を製造し、その断熱性、塗膜におけるひび割れおよびシリカエアロゲルの脱落の有無を評価した。

[0047] [断熱性]

断熱性の評価用サンプルを、次のようにして製造した。まず、調製した塗料を不織布（倉敷繊維加工（株）製、厚さ5 mm、目付け130 g/m²）の両面にブレードコーティングし、100℃下で1時間乾燥した。ブレードコーティングの際、不織布の内部に空気層ができないよう注意した。このようにして両面に塗膜が形成された不織布を2枚準備し、各々の一面に同じ塗料を重ねてブレードコーティングした後、当該一面同士を貼り合わせた。そして、重ね合わせた二枚の不織布に、1 kgのおもりを載せ、その状態で100℃下で30分間乾燥した。その後、おもりを外して100℃下で2時間乾燥した。このようにして、積層された2枚の不織布の表面および内部に塗料の硬化物を有するサンプル（縦200 mm、横200 mm、厚さ10 mmの正形状）を製造した。実施例1～7の塗料を用いたサンプルは、本発明の断熱材の概念に含まれる。

[0048] 次に、製造したサンプルの熱伝導率を、JIS A1412-2（1999）の熱流計法に準拠した、英弘精機（株）製の熱流束計「HC-074」を用いて測定した。

[0049] [塗膜のひび割れ、シリカエアロゲルの脱落性]

調製した塗料を不織布（同上）の一面にブレードコーティングし、100℃下で1時間乾燥して、塗膜の評価用サンプルを製造した。実施例1～7の塗料を用いたサンプルは、本発明の断熱材の概念に含まれる。

[0050] まず、製造したサンプルの塗膜を目視観察し、ひび割れの有無を調べた。後出の表1中、ひび割れがなかった場合を○印で、あった場合を×印で示す。次に、サンプルの塗膜に、弱粘着テープ（スリーエム社製「スコッチ（登録商標）はってはがせるテープ」（製品番号：811-3-12））を貼り、それを剥がした時にシリカエアロゲルが付着するか否かを調べた。そして、シリカエアロゲルが付着しなかった場合を脱落なし（以下の表1中、○印で示す）、一部付着した場合を若干の脱落あり（同表中、△印で示す）、多量に付着した場合を脱落多し（同表中、×印で示す）と評価した。

[0051] 表1に、調製した塗料における各成分の含有量、塗料の評価結果、および

断熱材の評価結果を示す。なお、断熱材の評価に使用したサンプルの塗膜におけるシリカエアロゲルの含有量は、以下のとおりである（塗膜全体を100質量%とする）。

実施例1、4、6、7：72.2質量%、実施例2：72.8質量%、実施例3、5：71.7質量%、比較例1、2：46.3質量%、比較例3：64.3質量%。

[表1]

塗料 [質量%]	水性エマルジョン 系ハイダー	シリカエプロゲル	SP値	分子量	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
					4.80	4.81	4.79	4.80	4.79	4.80	4.80	4.34	4.34	4.69
塗料 [質量%]	シリカエプロゲル	ウレタン樹脂エマルジョン	—	—	13.56	13.58	13.54	13.56	13.54	13.56	13.56	12.27	12.27	13.25
		球状、平均粒子径10 μ m	—	—	0.41	0.27	0.55	—	—	—	—	—	—	—
		多糖類:OMC	34.4	38万	—	—	—	0.41	—	—	—	—	—	—
		多糖類:OMC	34.4	10万	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		多糖類:キサンタンガム	34.7	≥ 200 万	—	—	—	—	0.55	—	—	—	—	—
		多糖類:HEC	31.7	130万	—	—	—	—	—	0.41	—	—	—	—
		多糖類:HPC	28.5	115万	—	—	—	—	—	—	0.41	—	—	—
		増粘剤1「Aquaflo [®] XLS-530」	19.5	—	—	—	—	—	—	—	—	9.89	—	—
		増粘剤2「Aquaflo [®] NHS-350」	20.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.89	—
		PVP	36.4	200万	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.67
塗料の評価結果	塗工性	分離するまでの時間	29.7	—	81.23	81.34	81.12	81.23	81.12	81.23	81.23	73.50	73.50	79.39
		塗工性	—	—	1週間以上	1週間以上	1週間以上	1週間以上	1週間以上	1週間以上	1週間以上	塗料化不可	塗料化不可	数時間
断熱材の評価結果	断熱材におけるひび割れの有無	細孔への浸入性	—	—	○	△	△	○	○	○	○	—	×	×
		熱伝導率 [W/m $\cdot$ K]	—	—	0.0262	0.0262	0.0262	0.0262	0.0262	0.0262	0.0262	成膜できず 測定不可	成膜できず 測定不可	成膜できず 測定不可
		塗膜におけるひび割れの有無	—	—	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×
		シリカエプロゲルの脱落性	—	—	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×

※1 登録商標

[0052] 表1に示すように、多糖類を含む実施例1～7の塗料によると、比較例3

の塗料と比較して、シリカエアロゲルが分離するまでの時間が長くなり、塗工性も向上した。比較例3の塗料に添加されたPVPは、分子鎖が短く、保護コロイド性を有しない。このため、シリカエアロゲルの分離を抑制したり分散性を向上させる効果は見られなかった。なお、比較例1、2の塗料については、SP値が21未満の増粘剤を添加した。このため、増粘剤がシリカエアロゲルの細孔に浸入し、シリカエアロゲルを分散させることができず、塗料としての体をなさなかった。結果、比較例1～3の塗料によると、塗膜を形成することができず、断熱材としての評価を行うことができなかった。

[0053] 実施例1～7の塗料を用いたサンプル（断熱材）においては、いずれも熱伝導率が小さくなった。例えば、40℃の空気の熱伝導率は0.0272W/m・K以下である。したがって、実施例1～7の塗料を用いたサンプルは、当該空気よりも高い断熱性を有していることがわかる。

[0054] 塗膜にCMCを含む実施例1～4のサンプルにおいては、シリカエアロゲルの脱落はほとんどなく、ひび割れも見られなかった。実施例4のサンプルにおいて、若干の脱落が認められたが、これは、CMCの分子量が、実施例1～3のサンプルと比較して小さかったため、分子鎖による絡み合いが少なくなり、シリカエアロゲルの保持性が低下したためと考えられる。一方、塗膜にキサンタンガムを含む実施例5のサンプルにおいては、シリカエアロゲルの脱落が多く、ひび割れが生じてしまった。この理由は、キサンタンガムは主鎖が短く側鎖を有するため、分子鎖の絡み合いが少なくなり、シリカエアロゲルの保持性が低下したためと考えられる。同様に、塗膜にHECまたはHPCを含む実施例6、7のサンプルにおいても、シリカエアロゲルの脱落が多く、ひび割れが生じてしまった。この理由は、HEC、HPCは大きな分子量を有するが、それは側鎖が長いためであり、CMCと比較して主鎖の絡み合いが少ない分、シリカエアロゲルの保持性が低下したためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の断熱材は、自動車用断熱内装材、住宅用断熱材、家電用断熱材、

電子部品用断熱材、保温保冷容器用断熱材などに好適である。

請求の範囲

- [請求項1] シリカエアロゲルと、水性エマルジョン系バインダーと、多糖類と、を有する断熱材用塗料。
- [請求項2] 前記多糖類の溶解度パラメータ（S P 値）は、21以上である請求項1に記載の断熱材用塗料。
- [請求項3] 前記多糖類は、親水部位および疎水部位を有する請求項1または請求項2に記載の断熱材用塗料。
- [請求項4] 前記多糖類は、カルボキシメチルセルロースを有する請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の断熱材用塗料。
- [請求項5] 前記カルボキシメチルセルロースの含有量は、塗料全体を100質量%とした場合の0.08質量%以上4質量%以下である請求項4に記載の断熱材用塗料。
- [請求項6] 前記シリカエアロゲルは、少なくとも表面に疎水部位を有する請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の断熱材用塗料。
- [請求項7] 前記水性エマルジョン系バインダーは、ウレタン樹脂を有する請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の断熱材用塗料。
- [請求項8] 基材の表面および内部の少なくとも一部に、請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の断熱材用塗料の硬化物を有する断熱材。
- [請求項9] 前記硬化物における前記シリカエアロゲルの含有量は、40質量%以上75質量%以下である請求項8に記載の断熱材。
- [請求項10] 前記基材は、樹脂または布である請求項8または請求項9に記載の断熱材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D7/61 (2018.01) i, C09D7/65 (2018.01) i, C09D101/00 (2006.01) i,
C09D175/04 (2006.01) i, F16L59/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/00, F16L59/00-59/22, C08K3/00-
13/08, C08L1/00-101/14, C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 108129628 A (QUANGANG PETROCHEMICAL RESEARCH INSTITUTE OF FUJIAN NORMAL UNIVERSITY) 08 June 2018, claims 1, 4, 6, 8, paragraphs [0001], [0059], [0089], [0090], [0099] (Family: none)	1-5, 7, 8, 10 6, 9
X Y	CN 107556862 A (JIANGSU MARINE VICTORY COATING CO., LTD.) 09 January 2018, claims 1, 8, 10, paragraphs [0001], [0033]-[0042] (Family: none)	1-3, 8 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September 2019 (18.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032553

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107267010 A (LION TRUNK (BEIJING) TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 October 2017, claims 1-4, paragraphs [0069]-[0095], [0170]-[0172] (Family: none)	1-3, 7, 8 6
Y	WO 2013/141189 A1 (IMAE INDUSTRY CO., LTD.) 26 September 2013, claims 1, 4-6, paragraphs [0023], [0089], examples 1-9 & EP 2829527 A1, claims 1, 4-6, paragraphs [0023], [0087], examples 1-9 & US 2014/0057083 A1	6, 9
Y	JP 10-508049 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 04 August 1998, claims 1-6, page 7, lines 16-18, examples 1-4 & US 5948314 A, claims 1-5, column 3, lines 61-66 & EP 787112 B1	6, 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D7/61(2018.01)i, C09D7/65(2018.01)i, C09D101/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, F16L59/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/00, F16L59/00-59/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	CN 108129628 A (QUANGANG PETROCHEMICAL RESEARCH INSTITUTE OF FUJIAN NORMAL UNIVERSITY) 2018.06.08, [請求項 1], [請求項 4], [請求項 6], [請求項 8], [0001], [0059], [0089], [0090], [0099] (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 10 6, 9
X Y	CN 107556862 A (JIANGSU MARINE VICTORY COATING CO., LTD) 2018.01.09, [請求項 1], [請求項 8], [請求項 10], [0001], [0033]-[0042] (ファミリーなし)	1-3, 8 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤田 雅也

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

8381

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	CN 107267010 A (LION TRUNK(BEIJING) TECHNOLOGY CO., LTD) 2017. 10. 20, [請求項 1]-[請求項 4], [0069]-[0095], [0170]-[0172] (ファミリーなし)	1-3, 7, 8 6
Y	WO 2013/141189 A1 (井前工業株式会社) 2013. 09. 26, [請求項 1], [請求項 4]-[請求項 6], [0023], [0089], 実施例 1-9 & EP 2829527 A1, Claims 1, 4-6, [0023], [0087], Examples 1-9 & US 2014/0057083 A1	6, 9
Y	JP 10-508049 A (ヘキスト・アクチュンゲゼルシャフト) 1998. 08. 04, 特許請求の範囲 1. - 6., 7 頁 16 - 18 行, 実施例 1 - 4 & US 5948314 A, Claims 1-5, Column 3 lines 61-66 & EP 787112 B1	6, 9