

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8424
(P2005-8424A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/157	CO1B 33/157	4G042
CO1B 13/32	CO1B 13/32	4G072
CO1B 33/159	CO1B 33/159	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2003-131415 (P2003-131415)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社
(22) 出願日	平成15年5月9日 (2003.5.9)		大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願2002-201404 (P2002-201404)	(74) 代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
(32) 優先日	平成14年7月10日 (2002.7.10)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	橋田 卓
(31) 優先権主張番号	特願2002-261591 (P2002-261591)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32) 優先日	平成14年9月6日 (2002.9.6)	(72) 発明者	鈴木 正明
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-116884 (P2003-116884)	(72) 発明者	橋本 和彦
(32) 優先日	平成15年4月22日 (2003.4.22)		大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4G042 DA01 DB11 DB26 DD13 DE09
			最終頁に続く

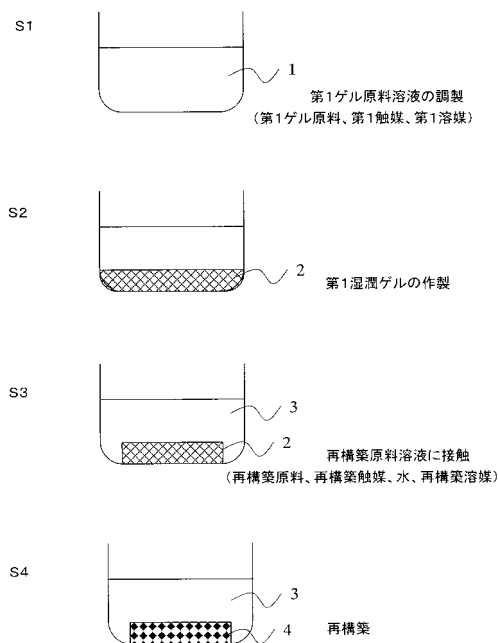
(54) 【発明の名称】 多孔体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】有機溶媒等との接触による収縮および/または割れが発生し難い乾燥ゲルを含む多孔体の製造方法を提供す。

【解決手段】乾燥ゲルを含む多孔体の製造方法であって、乾燥ゲルを製造する工程が、第1固体骨格と第1細孔とを有する第1ゲル2を用意する工程と、第1固体骨格の少なくとも一部を分解するとともに第1固体骨格よりも太い第2固体骨格を形成する再構築工程とを包含する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乾燥ゲルを含む多孔体の製造方法であって、
前記乾燥ゲルを製造する工程が、
第 1 固体骨格と第 1 細孔とを有する第 1 ゲルを用意する工程と、
前記第 1 固体骨格の少なくとも一部を分解するとともに前記第 1 固体骨格よりも太い第 2 固体骨格を形成する再構築工程と、
を包含する、多孔体の製造方法。

【請求項 2】

前記再構築工程は、粒径が 10 nm 以上 100 nm 以下の粒子を生成する再構築原料溶液に前記第 1 ゲルを接触させる工程を包含する、請求項 1 に記載の多孔体の製造方法。 10

【請求項 3】

前記第 1 ゲルを用意する工程は、
第 1 ゲル原料と、第 1 触媒と、第 1 溶媒とを含む第 1 ゲル原料溶液からゾルゲル法によって第 1 湿潤ゲルを作製する工程を包含する、請求項 1 または 2 に記載の多孔体の製造方法。

【請求項 4】

前記再構築工程は、再構築原料と、再構築触媒と、水と、再構築溶媒とを含む再構築原料溶液に前記第 1 湿潤ゲルを接触させる工程を包含する、請求項 3 に記載の多孔体の製造方法。 20

【請求項 5】

前記再構築工程において、前記再構築原料溶液中で粒径が 10 nm 以上 100 nm 以下の粒子が生成される、請求項 4 に記載の多孔体の製造方法。

【請求項 6】

前記再構築工程によって形成された第 2 湿潤ゲルを、更なる触媒を含む水溶液に接触させ、前記第 2 固体骨格の一部を分解するとともに、前記第 2 固体骨格の強度を高めるゲル補強工程を更に有する、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項 7】

前記第 2 固体骨格の表面を疎水化する工程をさらに包含する、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の多孔体の製造方法。 30

【請求項 8】

前記第 2 固体骨格の表面を疎水化する工程は、前記再構築工程とともに実行される、請求項 7 に記載の多孔体の製造方法。

【請求項 9】

前記乾燥ゲルは親水性を有する、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の多孔体の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製造方法によって製造された多孔体。

【請求項 11】

前記乾燥ゲルは、固体骨格と細孔とを有し、前記細孔は細孔径が 2 nm 以上 40 nm 以下の範囲の第 1 細孔を含み、前記第 1 細孔の容積が $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である、請求項 10 に記載の多孔体。 40

【請求項 12】

固体骨格と細孔とを有する乾燥ゲルであって、前記細孔は細孔径が 2 nm 以上 40 nm 以下の範囲の第 1 細孔を含み、前記第 1 細孔の容積が $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である乾燥ゲルを含む多孔体。

【請求項 13】

前記第 1 細孔の容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下で、且つ、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の乾燥ゲルを含む、請求項 12 に記載の多孔体。

【請求項 14】

前記固体骨格の表面が親水性を有する、請求項 12 または 13 に記載の多孔体。 50

【請求項 15】

少なくとも一部の表面部分の密度が、他の部分よりも高い、請求項 12 から 14 のいずれかに記載の多孔体。

【請求項 16】

前記乾燥ゲルの平均密度が 50 kg/m^3 以上 500 kg/m^3 以下である、請求項 12 から 15 のいずれかに記載の多孔体。

【請求項 17】

前記乾燥ゲルの固体骨格は無機材料から形成されている、請求項 12 から 16 のいずれかに記載の多孔体。

【請求項 18】

前記無機材料は無機酸化物を含む、請求項 17 に記載の多孔体。

【請求項 19】

前記乾燥ゲルは、ペンタンに浸漬した後に加熱乾燥した場合に割れを生じない、請求項 10 から 18 のいずれかに記載の多孔体。

【請求項 20】

基体と、前記基体上に形成された多孔体層とを有し、前記多孔体層は請求項 10 から 19 のいずれかに記載の多孔体を含む、複合体。

【請求項 21】

請求項 2 に記載の製造方法における前記ゲル原料溶液として用いられるゲル原料溶液であって、ゲル原料と、触媒と、水と、溶媒とを含む、ゲル原料溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、断熱材、吸音材、触媒担体、LSI等に用いられる層間絶縁材料、超音波等の音波の送受波器の音響整合層等に用いられる低密度の多孔体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

低密度の多孔体は、その低い密度、大きな比表面積、微細な細孔構造、低い誘電率、低い音響インピーダンスのために断熱材、吸音材、触媒担体、LSI等の層間絶縁材料、超音波の送受波器の音響整合層等に用いられる。

【0003】

例えば、断熱材としては、低密度であるために固体熱伝導が低減される。また、さらに微細な細孔構造を有するために優れた断熱性能を発揮する。また、減圧した容器内に封じ込めることにより、より高い断熱性能を発揮する。断熱材は、例えば熱家電機器や住宅等の断熱のために用いられる。

【0004】

上記の断熱材や他の用途に用いられる場合、使用の形態としては、多孔体以外の成分を含まないブロック状あるいは膜状の多孔体として、必要な部分に挿入されるか、必要な部分に直接形成されることで用いられる。また、粉体や粒体状の多孔体として容器等に充填して用いられる。粉体や粒体を有機、無機のバインダーで成型することでブロック状にして用いることもできる。さらに、これらのブロック体、粉体成型体には、強度補強のために繊維体等のフィラーが添加されることがある。多孔体の1つとして、乾燥ゲルが知られている。乾燥ゲルだけを用いて多孔体を構成することもできるし、上述のようにバインダーおよび/またはフィラー等と混合した多孔体を構成することもある。「乾燥ゲル」とは、ゾルゲル反応によって形成される多孔体であり、ゲル原料液の反応によって固体化した固体骨格が溶媒を含んで構成された湿潤ゲルを乾燥して溶媒除去することで形成されるものである。

【0005】

湿潤ゲルや乾燥ゲルの細孔径が小さいため、乾燥ゲルの製造過程で湿潤ゲルから溶媒を除

10

20

30

40

50

いて乾燥する際に、あるいは製造後に、得られた乾燥ゲルを有機溶媒に接触した際に、細孔中に形成される気液界面に起因し、細孔径に反比例する毛管力が発生する。この毛管力のために、ゲルは収縮し、その際表面の水酸基同士が水素結合などにより接着することで、収縮した状態が固定され、結果的に乾燥ゲルの密度が上昇する。また、この収縮が進行する際に、乾燥ゲルは、そのストレスによりクラックや割れを生じることもある。

【0006】

乾燥ゲルの製造過程で上述の問題が生じると、所望の乾燥ゲルが得られないことになり、製造後に上述の問題が生じると、性能の劣化につながる。例えば、乾燥ゲルを含む多孔体を断熱材として用いると、密度上昇や割れによる隙間の発生により、熱伝導率の上昇や、熱の漏れが起こり、断熱性能の低下につながる。また、音響整合層に用いる場合は、音速の上昇により音波の送信効率が低下し、割れにより下地との剥離が起こった場合にも、大幅な送受信効率の低下が起こる。吸音材に用いる場合にも、密度上昇により、音の吸収効率が初期の設計値から変化する。

10

【0007】

乾燥ゲル製造時の密度上昇や、割れの発生を抑制するために、乾燥時に毛管力が発生しない超臨界乾燥法を適用することが特許文献1に開示されている。また、密度上昇を抑制するために、骨格が金属酸化物からなる乾燥ゲルに関して、表面を有機シリル基で修飾して疎水化することにより乾燥ゲル(固体骨格)の表面の水酸基数を低減する方法が特許文献1および非特許文献1に開示されている。

【0008】

特許文献1に記載されている方法では、金属アルコキシドであるアルコキシシランが原料に用いられる。この原料から、ゾルゲル法を用いることで、アルコール溶媒を含んだ湿潤ゲルが形成される。続いて、湿潤ゲル中に残存する水が、アルコールで置換することで除かれる。次に、超臨界二酸化炭素中で、疎水化剤であるシリル化剤を湿潤ゲル表面に作用させて有機シリル基を導入し、疎水化処理が施される。最後に、臨界温度以上で二酸化炭素を除いて超臨界乾燥が行われる。こうして得られた乾燥ゲルが、骨格がケイ素酸化物からなり、表面に有機シリル基を有する多孔体となる。

20

【0009】

非特許文献1に記載されている方法では、上記の場合と同様にして湿潤ゲルが形成され、アルコール置換により湿潤ゲル中に残存する水が除かれる。疎水化は、炭化水素系溶媒中でシリル化剤を湿潤ゲルの表面に作用させて、有機シリル基を導入することで行われる。乾燥は、湿潤ゲル中の溶媒を加熱乾燥により除くことにより行われる。こうして、骨格がケイ素酸化物からなり、表面に有機シリル基を有する乾燥ゲルが得られる。

30

【0010】

また、特許文献2には、テトラアルコキシランの加水分解および重縮合によってアルコゲルを形成し、得られたアルコゲルをテトラアルコキシシランの溶液と接触させることによってアルコゲルのスケルトン(固体骨格)を強化できる、と記載されている。

【0011】

【特許文献1】

特開平7-138375号公報

40

【特許文献2】

特表平6-510268号公報

【非特許文献1】

ジャーナル オブ クリスタリン ソリッド 186巻、104-112頁、1995年

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者の実験によると、上記特許文献1および非特許文献1に記載されている方法によっても、 $50 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上 $150 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下の低密度ゲルを製造する場合、ゲルの機械的強度が弱いため、湿潤ゲルの水を有機溶媒(アルコールや炭化水素系溶媒)に置換した後の乾燥過程における密度上昇を抑

50

制することは困難であることがわかった。

【0013】

また、密度が 150 kg/m^3 超 500 kg/m^3 以下の乾燥ゲルを製造する場合、ゲル強度が比較的強いので、有機溶媒に置換した後の乾燥過程、あるいは得られた乾燥ゲルを再び有機溶媒に接触した後の乾燥過程において、密度上昇が起こらない場合があるものの、有機溶媒から乾燥過程での毛管力による収縮ストレスが発生するため、これによる割れ、すなわちゲルの固体骨格の崩壊を回避することは困難であった。

【0014】

さらに、上記特許文献2による方法を用いても、乾燥ゲルの固体骨格を強化する効果は限定的で、密度が 500 kg/m^3 以下の乾燥ゲルにおける固体骨格の崩壊の問題の発生を抑制することは困難であった。

10

【0015】

本発明は上記の諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、有機溶媒等との接触による収縮および/または割れが発生し難い乾燥ゲルを含む多孔体およびその製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明の多孔体の製造方法は、乾燥ゲルを含む多孔体の製造方法であって、前記乾燥ゲルを製造する工程が、第1固体骨格と第1細孔とを有する第1ゲルを用意する工程と、前記第1固体骨格の少なくとも一部を分解するとともに前記第1固体骨格よりも太い第2固体骨格を形成する再構築工程とを包含することを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

20

【0017】

ある実施形態において、前記再構築工程は、粒径が 10 nm 以上 100 nm 以下の粒子を生成する再構築原料溶液に前記第1ゲルを接触させる工程を包含する。

【0018】

ある実施形態において、前記第1ゲルを用意する工程は、第1ゲル原料と、第1触媒と、第1溶媒とを含む第1ゲル原料溶液からゾルゲル法によって第1湿潤ゲルを作製する工程を包含する。

【0019】

ある実施形態において、前記再構築工程は、再構築原料と、再構築触媒と、水と、再構築溶媒とを含む再構築原料溶液に前記第1湿潤ゲルを接触させる工程を包含する。

30

【0020】

ある実施形態において、前記再構築工程において、前記再構築原料溶液中で粒径が 10 nm 以上 100 nm 以下の粒子が生成される。

【0021】

ある実施形態において、前記再構築工程によって形成された第2湿潤ゲルを、更なる触媒（第3触媒）を含む水溶液に接触させ、前記第2固体骨格の一部を分解するとともに、前記第2固体骨格の強度を高めるゲル補強工程を更に有する。

【0022】

ある実施形態において、前記第2固体骨格の表面を疎水化する工程をさらに包含する。

40

【0023】

ある実施形態において、前記第2固体骨格の表面を疎水化する工程は、前記再構築工程とともに実行される。

【0024】

ある実施形態において、前記乾燥ゲルは親水性を有する。

【0025】

なお、本発明による再構築工程は、第1ゲル原料溶液と別に調製された再構築原料溶液中でのゲル化を伴うため、第2ゲル化工程と呼ぶこともできる。また、再構築原料、再構築触媒および再構築溶媒をそれぞれ、第2ゲル原料、第2触媒、第2溶媒と呼ぶこともある

50

。

【0026】

本発明による多孔体は、上記のいずれかの製造方法によって製造された多孔体であることを特徴とする。ある実施形態において、多孔体が有する前記乾燥ゲルは、固体骨格と細孔とを有し、前記細孔は細孔径が2 nm以上40 nm以下の範囲の第1細孔を含み、前記第1細孔の容積が $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である。

【0027】

本発明による多孔体は、固体骨格と細孔とを有する乾燥ゲルであって、前記細孔は細孔径が2 nm以上40 nm以下の範囲の第1細孔を含み、前記第1細孔の容積が $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下である乾燥ゲルを含むことを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

10

【0028】

ある実施形態において、前記第1細孔の容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下で、且つ、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の乾燥ゲルを含む。前記第1細孔の容積が $0.4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下の乾燥ゲルを得ることもできる。

【0029】

ある実施形態において、前記固体骨格の表面は親水性を有する。

【0030】

ある実施形態において、少なくとも一部の表面部分の密度が、他の部分よりも高い。

【0031】

ある実施形態において、前記乾燥ゲルの平均密度が $50 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以上 $500 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下である。

20

【0032】

ある実施形態において、前記乾燥ゲルの固体骨格は無機材料から形成されている。

【0033】

ある実施形態において、前記無機材料は無機酸化物を含む。

【0034】

ある実施形態において、前記乾燥ゲルは、n-ヘキサンに浸漬した後に加熱乾燥した場合に、割れを生じない。

【0035】

本発明による複合体は、基体と、前記基体上に形成された多孔体層とを有し、前記多孔体層は上記のいずれに記載の多孔体を含むことを特徴とする。

30

【0036】

本発明によるゲル原料溶液は、上記乾燥ゲルの製造工程における再構築工程の前記ゲル原料溶液として用いられるゲル原料溶液であって、ゲル原料と、触媒と、水と、溶媒とを含むことを特徴とする。

【0037】

【発明の実施の形態】

以下に、図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明する。

【0038】

まず、本発明による乾燥ゲルを含む多孔体の製造方法の実施形態を説明する。以下では、本発明の効果が顕著である、密度が $500 \text{ kg} / \text{m}^3$ 以下の乾燥ゲルを製造する方法を例示するが、本発明の製造方法を用いて $500 \text{ kg} / \text{m}^3$ 超の密度の乾燥ゲルを製造することもできる。

40

【0039】

本発明の実施形態の乾燥ゲルを含む多孔体の製造方法における乾燥ゲルを製造する工程は、第1固体骨格と第1細孔とを有する第1ゲルを用意する工程と、第1固体骨格の少なくとも一部を分解するとともに第1固体骨格よりも太い第2固体骨格を形成する再構築工程（第2ゲル化工程ということもある。）とを包含する。第1ゲルは公知の方法で製造したものをを用いることができる。

【0040】

50

再構築工程は、粒径が10nm以上100nm以下の粒子を生成する再構築原料溶液（「第2ゲル原料溶液」ということもある。）に第1ゲルを接触させる工程によって実行される。

【0041】

第1ゲルを用意する工程は、公知の方法で実行することができ、例えば、第1ゲル原料と、第1触媒（ゲル化触媒）と、第1溶媒とを含む第1ゲル原料溶液からゾルゲル法によって第1湿潤ゲルを作製する工程を包含する。この工程を第1ゲル化工程と呼ぶこともある。なお、ここでは、乾燥後の密度が 500 kg/m^3 以下となる湿潤ゲルを作製する。

【0042】

再構築工程において、第1ゲルを接触させる上記再構築原料溶液（第2ゲル原料溶液）は、例えば、再構築原料（第2ゲル原料）と、再構築触媒（第2触媒）と、水と、再構築溶媒（第2溶媒）とを含む。再構築原料は第1ゲル原料と同じであってもよいし、再構築触媒は第1触媒と同じであってもよい。再構築原料溶液は、水を含むことが必要であり、再構築原料溶液中で粒径が10nm以上100nm以下の粒子が生成される溶液を用いることが好ましい。

【0043】

再構築原料溶液に接触させる第1ゲルは、湿潤ゲル（第1湿潤ゲル）であることが好ましい。ここで例示するように乾燥後の密度が 500 kg/m^3 以下となる湿潤ゲルを乾燥すると、その過程でゲルに割れが生じることがあるが、湿潤ゲルのままで再構築原料溶液に接触させると、第1ゲルが低密度のゲルであっても、密度上昇や固体骨格の崩壊による割れの発生が防止される。なお、最終的な乾燥ゲルを粉末（顆粒状を含む）の形態で利用する場合には、湿潤ゲルを乾燥した後で再構築工程に供しても良い。この場合には、第1ゲルの固体骨格の表面を疎水化しておくことが好ましい。この疎水化工程は公知の方法で行うことができる。

【0044】

この再構築工程は、1回に限らず、段階的に複数回実行してもよい。また、再構築工程によって形成された第2湿潤ゲルを、第3触媒を含む水溶液に接触させ、第2固体骨格の一部を分解するとともに、第2固体骨格の強度を高めるゲル補強工程を更に有してもよい。

【0045】

また、得られた第2固体骨格の表面を疎水化する工程をさらに包含してもよく、疎水化工程は、再構築工程の後に行ってもよいし、再構築工程と同じ工程で実行してもよい。勿論、再構築工程によって得られた第2固体骨格を有する第2湿潤ゲルを乾燥した後で、疎水化工程を実行してもよい。

【0046】

本発明の実施形態における乾燥ゲルの製造方法によって、有機溶媒等との接触による収縮および/または割れが発生し難い乾燥ゲルが得られるメカニズムの概要を説明する。

【0047】

まず、第1ゲル化工程では、相対的に密度の小さい湿潤ゲルの固体骨格（例えば、乾燥後の密度が 500 kg/m^3 以下）を形成し、再構築工程（第2ゲル化工程）では、第1ゲル化工程で構成された第1固体骨格上に、再構築原料（第2ゲル原料）となるモノマーあるいはオリゴマーを重合させて形成される微粒子を、主として重合させることで、第1固体骨格の細い部分を補強して、第1固体骨格よりも太い第2固体骨格を形成しつつ、密度の上昇が進行する。このように、一度ゲルの固体骨格を形成した後に、再度ゲル化工程を有するため、湿潤ゲルの状態での密度向上も可能となり、従来得られなかった高い密度の乾燥ゲルを得ることも可能となる。

【0048】

また、再構築工程では、上述の重合による密度上昇と並行して、第1固体骨格の分解（溶解）も進行する。すなわち、再構築原料溶液中の水と再構築触媒（第2触媒）との存在によって、第1固体骨格の加水分解が並行して起こる。そのため、第1ゲルの微細な細孔構造が消失し、第1固体骨格よりも太い第2固体骨格と粗い細孔とを有するゲル構造の再構

築が促進される。

【0049】

また、本発明による実施形態の製造方法によれば、ゲル化時に進行する湿潤ゲルの収縮が抑制されるので、基体上などに乾燥ゲルを形成する場合に、割れや基体からの脱落等が低減される効果が得られる。これは以下のように説明できる。

【0050】

一般的にゲル化時には、架橋の進行に伴い、初期密度の高いゲルほど、収縮により寸法減少が生じる。ところが、本発明の実施形態の乾燥ゲルの製造方法は、第1ゲル化と再構築工程とを有するので、一定の密度のゲルを得るために必要な、第1ゲル化工程でのゲル密度を低くすることが可能となり、その結果、第1ゲル化工程における収縮を抑制することができる。

10

【0051】

なお、第1湿潤ゲルを作製した第1ゲル原料溶液にゲル原料を追加することなく、第1湿潤ゲルをその溶液中に一定温度で放置する従来エージング処理によっても、ゲル強度が向上することが知られている。この従来エージング処理では、第1固体骨格の細い部分にある水酸基間で脱水縮合が進行して結合が強くなるためゲル強度が上昇すると考えられている。しかしながら、この場合、ゲル原料の補給がないため骨格を太くする効果が小さく、十分な強度の向上を得ることができない。

【0052】

また、上述の特許文献2に記載の方法では、ゲル原料が補強されるので、上述のエージング処理も強度の向上はあるものの、2~40nmの小さな細孔の大半が残存しているため、有機溶媒との接触、乾燥による割れ、クラックを回避するのに十分な強度を得ることはできない。

20

【0053】

これはいずれの方法においても、最初に形成されたゲルの固体骨格(第1固体骨格)を分解することが無いので、微細な細孔がそのまま残存し、その細孔で発生する毛管力が低減されないためと考えられる。

【0054】

以下に、さらに詳しく本発明の製造方法に関する実施の形態について説明する。

【0055】

30

(実施の形態1)

本実施形態の乾燥ゲルからなる多孔体の製造方法は、図1に示したように、第1ゲル原料溶液(第1ゲル原料、第1触媒、第1溶媒を含む)1を調製する工程S1と、第1ゲル原料溶液1から第1湿潤ゲル2を作製する工程S2と、第1湿潤ゲル2を別途調製した再構築原料溶液(再構築原料、再構築触媒、水および再構築溶媒を含む。)3に接触させる工程S3と、再構築原料溶液3中で、第1湿潤ゲル2の固体骨格よりも太い第2固体骨格を有する第2湿潤ゲル4を作製する工程S4とを含んでいる。さらに、工程S4の後に疎水化工程を実行し、疎水化された第2湿潤ゲルを乾燥することによって、有機溶媒等との接触による収縮および/または割れが発生し難い乾燥ゲルが得られる。後に説明するように、このようにして得られる乾燥ゲルは、細孔径が2nm以上40nm以下の範囲の細孔の容積が $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である点に特徴を有している。

40

【0056】

なお、本明細書において、特に断らない限り、「細孔容積」は、窒素吸着法によりBJH法を用いて算出された細孔容積であり、「比表面積」は窒素吸着法によりBET法を用いて算出された比表面積とする。

【0057】

以下で各工程を順に説明して行く。

【0058】

(第1ゲル化工程)

本実施形態では、まず、いわゆるゾルゲル法により第1湿潤ゲル1を作製する(図1のS

50

1 ~ S 2)。その際、第 1 ゲル原料に第 1 触媒 (ゲル化触媒) を加えてゲル化を進行させる。

【 0 0 5 9 】

本実施形態の製造方法で用いられるゲル原料としては、ゾルゲル法に用いられる一般的な原料が用いられる。例えば、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン等の酸化物微粒子や対応するアルコキシド等がある。この中でも金属としてケイ素を含有する化合物が、入手の容易性から好ましい。また、金属アルコキシドの場合、既に述べたように、反応制御の容易性の観点からもケイ素が好ましい。例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランおよびトリアルコキシシラン、ジアルコキシシラン等のケイ素アルコキシドが用いられる。

10

【 0 0 6 0 】

ここで、ジアルコキシシランは単独では、ゲルを形成し難いため、他のゲル原料と混合して用いられる。さらに、これらのオリゴマーをゲル原料として用いれば、ゲル原料の沸点が下がるために、製造時の安全性が高くなる効果を奏する。その他、コロイダルシリカ、水ガラス、水ガラスから電気透析により得られるケイ酸水溶液等は価格が低いため好適に用いられる。

【 0 0 6 1 】

ゲル化触媒としては、一般的な有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基が用いられる。有機酸として、酢酸、クエン酸など、無機酸として、硫酸、塩酸、硝酸など、有機塩基として、ピペリジンなど、無機塩基として、アンモニアなどがある。また、ピペリジン等のイミン系のものを用いれば細孔径が大きくなる効果があるため毛管力低減の観点からより好ましい。

20

【 0 0 6 2 】

第 1 溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の低級アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールのモノあるいはジエーテル、アセトン等の低級ケトン、テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン等の低級エーテルのような水溶性有機溶媒が用いられる。また、第 1 ゲル原料の加水分解、縮重合でゲルが形成される場合には、加水分解に必要な水も添加される。

【 0 0 6 3 】

(再構築工程)

第 1 ゲル化工程に引き続き、再構築工程 (図 1 の S 3 ~ S 4) が実施される。再構築工程では、第 1 ゲル化工程で形成された第 1 湿潤ゲル 2 の固体骨格のいつ部を分解しながら、新たな固体骨格 (第 2 固体骨格 4) を形成する。具体的には、まず再構築工程のための再構築原料と、再構築触媒および水と、必要に応じて溶媒を添加混合することによって再構築原料溶液 3 を調製し (S 3)、これに第 1 ゲル化工程で得られた第 1 湿潤ゲル 1 を浸漬させる。

30

【 0 0 6 4 】

上記の再構築触媒の添加は重合を進め、新たな固体骨格の成長を加速する。また、水および再構築触媒の添加は、加水分解により第 1 湿潤ゲルの固体骨格を構成する微粒子の分解 (溶解) を進め、第 1 湿潤ゲルの微細な細孔構造を崩すように作用する。さらに、この加水分解は上記の再構築触媒によっても加速される。このように、古い固体骨格 (第 1 固体骨格) を崩す速度と、新たな固体骨格 (第 2 固体骨格) を形成する速度が共に非常に大きいために、大幅な細孔構造の変化を伴う固体骨格の再構築が初めて可能になると考えられる。

40

【 0 0 6 5 】

この様子を図 2 (a) および (b) を参照しながら説明する。図 2 (a) は第 1 湿潤ゲル 1 の第 1 固体構造 2 a を模式的に示す図であり、図 2 (b) は本実施形態によって得られる第 2 湿潤ゲル 4 の第 2 固体骨格 4 a を模式的に示している。これらの図 2 は、後述する実施例によって得られた乾燥ゲルの S E M 観察結果に基づいている。

50

【0066】

図2(a)に示す第1固体骨格2aは、数nmの粒子から構成されており、2nm以上40nm以下の細孔の容積は $3\text{ cm}^3/\text{g} \sim 5\text{ cm}^3/\text{g}$ 程度ある。従来の乾燥ゲルの製造方法では、この湿潤ゲルを疎水化した後乾燥するわけであるが、微細な細孔が多いため上述したように、ゲルの収縮や割れを生じていた。すなわち、図2(a)に示した構造を有する乾燥ゲルを得ることは難しかった。

【0067】

これに対し、本実施形態による第2湿潤ゲル4が有する第2固体骨格4aは、第1固体骨格2aの一部が分解し、且つ、再構築原料のゲル化によって生成された微細な粒子が結合することによって、主として10nm程度から100nm程度の粒子から構成される第2固体骨格4aが形成される。このとき、2nm以上40nm以下の細孔の容積は $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下にまで大幅に減少する。従って、再構築工程の後で、第2湿潤ゲル4を乾燥しても、ゲルの収縮や割れの発生が抑制される。また、このようにして、有機溶媒の浸入・乾燥時に収縮の原因となる微細な細孔が大幅に減少するために、有機溶媒に接触した際の、収縮、割れを抑制することが可能になる。

10

【0068】

具体的な実験結果を示してこの現象を説明する。

【0069】

図3(a)~(e)は、再構築原料溶液(後述する実施例2と同一組成)に生成される粒子の粒度分布を測定した結果を示すグラフである。粒度分布の測定は、動的散乱を用いて粒子のブラウン運動によるドップラーシフトを測定することによって行った。この測定は、日機装株式会社製の粒度分布計(MICROTRAC UPA150)を用いて行った。図3(a)は溶液を調製後、1時間、(b)は5時間、(c)は10時間、(d)は24時間、(e)は48時間後の結果を示している。なお、溶液を調製後1時間までは生成される粒子の量が少なく、散乱強度が弱いので信頼性の高いデータが得られなかった。

20

【0070】

図3(a)~(e)から、この再構築原料溶液では、数時間~10時間にかけて30nm~100nm程度の粒子が形成されていることがわかる。なお、初期の数時間では比較的大きな粒子が形成され、時間の経過につれて比較的小さい粒子が多数形成されている。これは初期には不均一な反応が起こるためと考えられる。また、一旦形成された大きな粒子が時間の経過につれて分解している可能性も考えられる。

30

【0071】

このような溶液に第1湿潤ゲルを浸漬すると、再構築原料溶液中に存在する30nm~100nmの粒子のうち、反応性の高い(比表面積が大きい)比較的小さい粒子が優先的に、第1ゲルの固体骨格に縮重合する。また、これと並行して、第1固体骨格からモノマーあるいはオリゴマーが溶解する(加水分解される)ことで、固体骨格の再構成が進行する。

【0072】

種々検討した結果によると、縮重合に寄与する粒子の径は、その処理液の粒度分布に依存し、10nm~50nm粒子が同数程度分布している場合には、再構成されたゲルは反応性の高い10nm~20nm程度の小さい粒子でほぼ形成され、40nm~100nmの粒子が同数程度分布している場合には、40nm~60nm程度の相対的に小さい粒子が主に縮重合に寄与すると考えられる。従って、効率的な再構築を行うためには、再構築原料溶液として、粒径が10nm以上100nm以下の粒子を生成するゲル原料溶液を用いることが好ましいと考えられる。

40

【0073】

また、通常粒子が大きくなると重合等の反応性が低下し、粒子同士の結合も弱くなるが、本実施形態の製造方法によれば、10nm~100nmの粒子は、再構築ゲル化溶液中で形成されて、直ぐに第1固体骨格上に重合する(第1固体骨格の表面に結合する)。すなわち、生成された粒子の表面が反応性(活性)に富んだ状態で第1固体骨格と反応するの

50

で、反応が速く進行する。さらに、第1固体骨格を構成する粒子間のネック部は、活性で変形の自由度が高いために、このネック部が特に厚くなりやすく、粒子間の結合を強化できるという効果もある。

【0074】

次に、図4(a)および(b)を参照しながら、再構築工程によって、細孔径の大きな第2湿潤ゲルが形成されていることを説明する。図4(a)は、窒素ガスを用いたBJH法によって求めた累積細孔曲線(細孔容積(cm^3/g)と細孔径(細孔直径)との関係)を示すグラフであり、図4(b)は微分細孔曲線を示すグラフである。それぞれの図において、曲線CおよびDは第1湿潤ゲル(乾燥後)の累積・微分細孔曲線を示し、曲線A、BおよびEは、本実施形態による再構築工程を経た後、すなわち、第2湿潤ゲル(乾燥後)の累積・微分細孔曲線をそれぞれ示している。曲線Fは上記の特許文献2に記載されている方法で、第1湿潤ゲルの骨格を補強した湿潤ゲル(乾燥後)の累積細孔曲線を示している。

10

【0075】

図4(a)および(b)から明らかなように、第1湿潤ゲル(曲線CおよびD)は、2nm以上40nm以下の微細な細孔の細孔容積が $3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であるのに対し、本実施形態の再構築工程を経ることによって、 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 以下まで低減されている(曲線A、BおよびE)。特に、曲線Eの試料では $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以下まで低減されている。

【0076】

このように、再構築工程によって、細孔径の小さな細孔の容積が減少するのは、第1固体骨格の一部が加水分解によって崩壊しているためと考えられる。

20

【0077】

一方、特許文献2の方法では、細孔径が2nm以上40nm以下の細孔の細孔容積は $2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上あり、第1固体骨格の崩壊および再構築は起こっていない。

【0078】

さらに、再構築工程の処理時間を長くするか、触媒および/または水の濃度を高くすること等で、上記細孔容積を $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下にまで低減することが可能である。この際、比表面積も $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下に減少する。

【0079】

これは、本発明の好ましい乾燥ゲルからなる多孔体の構成である。この場合には、有機溶媒との接触により収縮が起こらないことに加え、割れの発生も回避することが可能となる。また、再構築後の湿潤ゲルを乾燥する時に、超臨界乾燥に依らなくても、通常の加熱乾燥により、割れ、収縮のないブロック状の乾燥ゲルからなる多孔体を得られる効果がある。

30

【0080】

また、本実施形態で得られる乾燥ゲルは、従来の乾燥ゲルよりも残存する官能基(ゲル化に消費されなかった官能基)の量が数割程度少ない。例えば、表1に示すように、アルコキシシランを用いて第1ゲルを形成した場合、従来の乾燥ゲルに比べ、再構築工程を行った本発明による乾燥ゲルの方が残存する官能基(アルコキシ基およびシラノール基)の割合は半分になっている。なお、表1に例示した乾燥ゲルはいずれも、ジメチルジメトキシシランで疎水化処理を施したものであり、官能基を有するSiの原子数は、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 測定によって求めた。

40

【0081】

【表1】

	官能基を有さないSi原子数	官能基を有するSi原子数
従来乾燥ゲル (ゲル原料TMOS、疎水化剤 ジメチルジメトキシシラン、密 度 0.21g/cm^3)	100	54
本発明乾燥ゲル (ゲル原料TEOS、疎水化剤ジ メチルジメトキシシラン、密度 0.38g/cm^3)	100	27

【0082】

10

一般にアルコキシシランを用いて形成されたゲルは、固体骨格を形成する粒子が小さく、粒子表面にあって重合に寄与していない官能基の数が多い。本実施形態の製造方法によると、再構築ゲル原料溶液中で形成された $10 \sim 100 \text{ nm}$ の粒子が主として新たな骨格を形成する、すなわち第1ゲルの固体骨格の表面に結合するため、表面積が減少し、それに応じて表面に残された官能基も減少すると考えられる。本実施形態による乾燥ゲルをSEM観察すると、固体骨格の表面に 10 nm 程度から数十 nm の粒子の存在が確認できる。

【0083】

また、再構築触媒と水の添加濃度により、室温以下でも再構築を十分に進行させることができるので、昇温を嫌う材料や部品等使う必要がある場合に、本実施形態の製造方法は特に好ましい。

20

【0084】

また、再構築工程では、第1ゲル化で形成された湿潤ゲルの外部ではなく、湿潤ゲルの固体骨格上で選択的に進行することが重要である。そのためには、再構築ゲル原料が、第1湿潤ゲル内に十分に入っていくために、ゲル化に要する時間を長くすることが好ましい。あるいは、再構築ゲル原料が、短い時間で湿潤ゲル中に入っていくように、湿潤ゲルを小さな片あるいは粒子とするか、薄膜とすることが好ましい。

【0085】

既に述べたように初期に低密度ゲル骨格を形成することで、ゲル化時の収縮が小さくなるため、収縮による割れや基体からの欠落が減少し、断熱材、吸音材、絶縁材料、音響整合層等として使用される時の良好な性能が確保され、特性のばらつきも小さくなるという効果を奏する。また、多孔体の細孔径も大きくなることから、事故などで有機溶媒に接触した際、乾燥過程に生じる割れや収縮が低減され、使用時の信頼性が高くなるという効果を奏する。

30

【0086】

再構築工程で用いられる再構築触媒としては、第1ゲル化工程で用いられるゲル化触媒群の中のものを使用することができるが、特に、第1ゲル化工程時のゲル化触媒と同一のものである必要はない。

【0087】

また、再構築工程で用いられる再構築ゲル原料としては、第1ゲル化工程で用いられるゲル原料が用いられ、第1ゲル原料と再構築ゲル原料との関係は、特に制限を受けない。例えば、第1ゲル化工程で、ゲル原料としてアルコキシシランであるテトラエトキシシランが用いられた場合には、再構築工程では、再構築ゲル原料としてテトラエトキシシランを用いることができる他、ゲル原料が溶解する溶媒を選べば、他の金属アルコキシドや、ケイ酸水溶液等も用いることも可能である。

40

【0088】

この工程で用いられる溶媒は、上で述べたように再構築ゲル原料、再構築触媒が溶解すれば特に制限を受けない。

【0089】

(疎水化工程)

再構築工程に続き、疎水化工程を実施する。この工程では、再構築工程までに得られた湿

50

潤ゲルの表面に、溶媒中に溶解した疎水化剤を反応させることで、疎水基を導入する。疎水化剤は、後述するクロロシラン等の場合は、水と反応して湿潤ゲル表面との反応性が低下するため、疎水化の前に、水溶性の溶媒により洗浄することで、あるいは水と共沸する溶媒を用いて留去することで水を除くことが好ましい。

【0090】

本発明に用いられる疎水化剤としては、反応性が高い点からシリル化剤が好ましく、例えばシラザン化合物、クロロシラン化合物、アルキルシラノール化合物およびアルキルアルコキシシラン化合物等がある。

【0091】

これらのシリル化剤は、シラザン化合物、クロロシラン化合物、アルキルアルコキシシラン化合物の場合は、直接あるいは加水分解を受けて、対応するアルキルシラノールになってからゲル表面のシラノール基と反応する。また、アルキルシラノールをシリル化剤として用いれば、そのまま表面のシラノール基と反応する。

10

【0092】

これらの中でも、疎水化時の反応性が高いことと入手の容易性から、クロロシラン化合物、シラザン化合物が特に好ましく、入手の容易性及び疎水化時に塩化水素、アンモニア等のガスを発生しないことからアルキルアルコキシシランが特に好適に用いられる。

【0093】

具体的には、トリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシランおよびジメチルジクロロシランなどのクロロシラン化合物、ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン化合物、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシランおよびジエトキシジメチルシランなどのアルキルアルコキシシラン化合物、トリメチルシラノールおよびトリエチルシラノールなどのシラノール化合物に代表されるシリル化剤がある。これらを用いれば、湿潤ゲル表面にトリメチルシリル基などのアルキルシリル基を導入することで疎水化を進行させることができる。

20

【0094】

また、疎水化剤として、フッ素化されたシリル化剤を用いれば、疎水性が強くなり非常に効果的である。

【0095】

また、疎水化剤としては、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、エチレングリコールおよびグリセロールなどのアルコール類の他、蟻酸、酢酸、プロピオン酸およびコハク酸などのカルボン酸なども用いることができる。これらは、ゲル表面の水酸基と反応してエーテルまたはエステルを形成することで疎水化を進めるが、反応が比較的遅いため高温の条件が必要である。

30

【0096】

(乾燥工程)

疎水化工程に続き、乾燥工程を実施する。この工程では、疎水化工程までに得られた湿潤ゲルから溶媒を除くことにより、乾燥ゲルを得る。

【0097】

湿潤ゲルから溶媒を除く乾燥方法としては、(1)加熱乾燥法(2)超臨界乾燥法(3)凍結乾燥法の3つの方法がある。加熱乾燥法は、最も一般的簡便な乾燥法であり、溶媒を含む湿潤ゲルを加熱することで、液体状態の溶媒を気化させて除去するものであり、この乾燥によることが最も好ましい。なお、ここでいう「加熱乾燥」は、上記の加熱の程度が極端に低い場合として、加熱を行わずに放置して乾燥する自然乾燥も含むものとする。

40

乾燥時に、ゲルの密度が低い場合にはゲル中の溶媒の表面張力に比例する毛管力のために、ゲルが一時的に収縮し割れを生じることがある。このため、乾燥時の溶媒は沸点での表面張力が小さい炭化水素系の溶媒が好ましく、特に安価なヘキサン、ペンタンあるいはその混合物が好ましい。一方、安全性の観点からは、イソプロパノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、さらに水あるいは水と有機溶媒との混合溶媒からの乾燥が好ましい。本実施の形態では湿潤ゲルが、後述の超臨界乾燥法により細孔容積が 0.5 cm^3

50

/g 以下、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の乾燥ゲルを与える湿潤ゲルであれば、アルコール類、水をはじめとする多くの溶媒からの乾燥によっても割れ、収縮が抑制される。

【0098】

超臨界乾燥法は、溶媒除去時の溶媒の表面張力を下げるために、表面張力が0である超臨界流体を用いるものである。乾燥時に、溶媒は液体状態を経ずに取り除かれる。乾燥に用いられる超臨界流体として、水、アルコール、二酸化炭素等の超臨界状態があるが、最も低温で超臨界状態が得られ、しかも無害である二酸化炭素が好適に用いられる。

【0099】

具体的には、まず耐圧容器中に液化二酸化炭素を導入することで、耐圧容器中の湿潤ゲル中の溶媒を液化二酸化炭素に置換する。次に、圧力と温度を臨界点以上に上げることで超臨界状態とし、温度を保ったまま徐々に二酸化炭素を放出して乾燥を完了させる。

10

【0100】

凍結乾燥法は、湿潤ゲル中の溶媒を凍結させた後に、昇華により溶媒を除く乾燥方法である。液体状態を経ず、ゲル中に気液界面を生じず毛管力が働かないために乾燥時のゲルの収縮を抑制することができる。

【0101】

凍結乾燥法に用いられる溶媒は、凝固点での蒸気圧が高いものが好ましく、第3ブタノール、グリセリン、シクロヘキサン、シクロヘキサノール、パラ-キシレン、ベンゼン、フェノールなどが挙げられる。これらのなかでも、融点における蒸気圧が高いという点から、特に第3ブタノール、シクロヘキサンが好ましい。

20

【0102】

凍結乾燥時には、湿潤ゲル中の溶媒を、上記の凝固点での蒸気圧が高い溶媒に置換しておくことが効果的である。また、ゲル化時に用いる溶媒を、凝固点での蒸気圧が高い溶媒にしておけば、溶媒置換を省略して効率的な製造が可能となるためより好ましい。

【0103】

乾燥は、疎水化工程の後に行ってもよいし、疎水化工程の前に行ってもよい。乾燥工程を経た後で疎水化する場合は、乾燥ゲルを溶液中ではなく、疎水化剤の蒸気にさらすことで乾燥ゲル表面に疎水基を導入する。従って、使用する溶媒量が減少するという効果を奏する。

【0104】

この時使用する、疎水化剤としては、上述の疎水化剤を用いることができるが、反応性の高さからトリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン等のクロロシラン化合物が最も好ましい。また、クロロシラン化合物以外の疎水化剤を用いる場合は、アンモニアや塩化水素等の気体状態で導入可能な触媒を用いることも有効である。

30

【0105】

また、気相で疎水化を行う場合は、溶媒や疎水化剤の沸点に制限を受けずに疎水化時の温度を高めることができる。従って、気相での疎水化は、反応を早めるために有効である。また、湿潤ゲルが薄膜や粉体であれば、疎水化剤蒸気の浸入が容易であり、薄膜の場合は溶媒量削減の効果も大きいとより好ましい。

【0106】

また、再構築工程と疎水化工程とを同時に行うことも可能である。この場合二つの工程を同時に進めるために、短時間で乾燥ゲルからなる多孔体得られるという効果が得られる。

40

【0107】

再構築工程兼疎水化工程は、具体的には、第1ゲル化工程で得られた湿潤ゲルを、再構築工程で用いる再構築ゲル原料溶液と疎水化剤とを混合した処理液に浸漬することで実施する。こうすることで、ゲルの再構築と疎水化が同時に進行する。再構築原料、疎水化時の疎水化剤は、上述のものと同じものを用いることが可能である。例えば、水ガラスから電気透析により得られるケイ酸水溶液から第1ゲル化を行った後、得られた湿潤ゲルを、水溶性溶媒を用いること等により、ゲル原料であるアルコキシシランと、疎水化剤であるシ

50

ラザン化合物等とを溶解させた溶液中で、再構築と疎水化とが同時に行われる。

【0108】

上記のように再構築工程と疎水化工程とを同時に行う場合、溶解性等を満たせば特にこれらのゲル原料や疎水化剤の組み合わせに制限されるものではない。また、疎水化剤として、アルキル基を有する、多官能のアルキルアルコキシシラン、クロロシラン、アルキルシラノールを用いると、アルキル基がゲル骨格の中に導入されるため、ゲルに柔軟性が付与され、脆さが改善されるという効果も奏する。このとき、ゲル骨格の中心部は堅く、周辺部は柔軟性を有した特徴的な構造を有することになる。

【0109】

(実施の形態2)

本実施の形態の特徴は、実施の形態1で示した製造方法において、疎水化工程を省略し、疎水性溶媒から加熱乾燥を行うことである。なお、この疎水化工程は、特許文献1や非特許文献1に記載されているように、従来の低密度の乾燥ゲルの製造方法においては、ゲルの収縮を抑制するために必要な工程であった。

【0110】

本実施形態においては、第1ゲル化工程 再構築工程 加熱乾燥工程によって、親水性を有する乾燥ゲルが得られる。親水性を有した湿潤ゲルを、疎水性溶媒から乾燥すると、疎水性溶媒が乾燥ゲル内に浸入した際に、親水性の多孔体表面と疎水性の溶媒との接触角が大きくなることで、 \cos に比例する毛管力が低減され、同じ密度の疎水性を有する乾燥ゲルに比較して、乾燥時の割れや、収縮が抑制される効果を奏する。

【0111】

ここで、疎水性の溶媒とは、水と混じり合わない溶媒のことであり、特に、水との相溶性が特に低く、表面張力が低いことから、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素やヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン系の溶媒等が好ましい。上記の溶媒から乾燥するためには、乾燥工程の前に、アルコール類等の親水性溶媒で湿潤ゲル内の水を置換し、さらに親水性溶媒を乾燥溶媒である疎水性溶媒に置換することが好ましい。あるいは、疎水性溶媒中で、共沸により親水性溶媒および水を除いて、湿潤ゲル内を乾燥溶媒である疎水性溶媒に置換することが好ましい。

【0112】

また、湿潤ゲル内の表面は、親水性が高い方が乾燥時の収縮抑制に効果があるため、湿潤ゲル内に残るアルコキシ基等の疎水性基を加水分解により水酸基等の親水性基とすることが好ましい。例えばアルコキシ基の加水分解は、湿潤ゲルを、体積で水を数割以上含む水溶性溶媒の水溶液中に浸漬して処理することで容易に行うことができる水溶性溶媒としては、一様な水溶液を形成すれば特に問題はなく、例えばアセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等が好適に用いられる。もちろん、必要に応じて、乾燥後に、既に述べた疎水化剤の蒸気に晒すことで疎水性を付与することも可能である。

【0113】

なお、乾燥工程、疎水化工程以外は実施の形態1と同様に行うことができる。また、使用する原材料も、乾燥溶媒を除いて、実施の形態1と同じものが用いられる。

【0114】

(実施の形態3)

本実施の形態の特徴は、ゲル補強工程を有することである。この工程では、再構築工程を経た湿潤ゲル(第2湿潤ゲル)を、ゲル化触媒を含んだ水溶液に接触させる。この際、第2固体骨格の加水分解が進行して密度は低下するが、同時に加水分解して形成された水酸基同士の縮合も進むため、ゲル強度が顕著に上昇する効果を奏する。特に、ゲル補強工程におけるゲル化によって第2固体骨格を形成する粒子の径がさらに大きくなり、粒子間に形成されるネック部は太くなり、比表面積は減少する。その結果、この工程によりネック部が補強され、ゲルの第2固体骨格全体の強度が向上する。実際は、ネック部が太く補強されると同時に、溶解したゲルの縮重合も進むことから、小さな細孔も減少して、さらに溶剤浸漬乾燥時の毛管力が低下する。実際、ゲル補強工程により、2nm以上40nm以

10

20

30

40

50

下の細孔容積の減少と比表面積の減少が、上述したのと同様の方法で観測される。

【0115】

ゲル補強工程での密度の減少は、5%以上30%以下の範囲で起こることが好ましい。5%程度以下であると、強度向上の効果が小さく、30%以上減少する場合、密度減少による強度低下する。

【0116】

一方、従来のエージング処理では、ゲル化後に残存したモノマーが共存する。モノマーが存在するために、ゲル密度は低下せず、反対に僅かに増加することがある。また、加水分解と脱水縮合が、本実施の形態のように進行しないため、加水分解により形成される水酸基の縮合に伴う強度向上の効果は得られにくい。

10

【0117】

加水分解を十分に進行させるために、この工程の処理液（触媒を含む水溶液、ゲル原料は含まない。）は20wt%以上の水を含むことが好ましい。また、ゲル化触媒濃度も高い方が、加水分解、水酸基の縮合の速度が上昇するため好ましい。ゲル化触媒としては、既に述べた一般的なゲル化触媒が適用可能である。

【0118】

水溶液は、有機系のゲル化触媒を溶解させるために、あるいは、モノマーの溶解度を抑制して、加水分解と縮重合のバランスを調整するために、有機溶媒を含むことが好ましい場合がある。その有機溶媒としては、水溶性の有機溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の1価、多価の低級アルコールがある。その他、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の低級ケトン、エーテルも好適に用いられる。

20

【0119】

また、ゲル補強工程時の温度は、加水分解、縮重合が進みやすいように高い温度が好ましい。加水分解と縮重合のバランスは上述のように、有機溶媒の添加などによって調整可能である。

【0120】

（実施の形態4）

本実施の形態の特徴は、再構築工程で、第1湿潤ゲルを再構築原料溶液に浸漬する際に、第1湿潤ゲルの特定の表面のみが、再構築原料溶液に接触するように再構築工程を行うことである。製造方法としての他の工程や工程の順番は、実施の形態1と同じであり、同様の原材料が用いられる。

30

【0121】

こうすることで、特定の表面で密度が高く、他の面に向けて密度が連続的に減少する、乾燥ゲルからなる多孔体が得られる。

【0122】

最も簡単なものが、図5(a)に示したような、平板状の形態である。対応する湿潤ゲルの表面11を再構築原料溶液に接触させるように浸漬させ、反対の表面は処理容器の底等に接するようにすることで、あるいは反対の表面を別の部品に隙間が空かないように固定することで、再構築工程の処理を進める。こうすることで、図5(b)に示すように、表面11から反対の表面に向かって連続的に密度が低下した、ゲル（多孔体）からなるブロック体10を得ることができる。

40

【0123】

多孔体の表面の密度を高めることによって、表面の強度が確保され取り扱いが容易になる効果がある。また、音波の送受波器の音響整合層に用いることにより送受信の効率向上する効果がある。

【0124】

再構築工程で、このような密度分布が形成されるのは、再構築原料溶液中でモノマーやオリゴマーが重合により成長して、湿潤ゲル内への浸入に要する時間が、湿潤ゲル表面の方

50

が内部よりも短くなり、その時間差が重合による密度上昇に必要な時間よりも大きくなるためと考えられる。従って、密度勾配の大きさは、再構築原料溶液中のモノマーやオリゴマーの重合速度を変えることで調整することができる。

【0125】

(実施の形態5)

本実施の形態の特徴は、上述の乾燥ゲルからなる多孔体が、基体と接して複合化され、固定されていることである。

【0126】

例えば、図6(a)に示した複合体23は、基体21の内側に、乾燥ゲルからなる多孔体22が基体21に結合して形成されている。この多孔体22が、従来の乾燥ゲルからなる多孔体であれば、複合体23が有機溶媒に接触して乾燥する際に、生じる毛管力により多孔体に割れが生じ、多孔体22が基体21から脱落する場合もある。それに対し、本発明の上記の乾燥ゲルからなる多孔体22である場合は、乾燥による割れが生じないため、複合体23として使用する場合は、耐溶剤性が上昇する効果を奏する。

10

【0127】

また、図6(b)に示した複合体23は、基体21の空間にドーナツ状の乾燥ゲルからなる多孔体22が保持されている。この場合、有機溶媒への接触、乾燥時の多孔体の収縮による割れは、より進行しやすくなる。これは、多孔体の収縮に抗するように多孔体中に基体の一部が存在し、大きな応力が働くためである。一般的には、同様の理由で多孔体と基体とがより複雑な形状で複合体を形成しているほど、有機溶媒への接触、乾燥時の多孔体の収縮による割れはより発生しやすくなる。従って、乾燥ゲルからなる多孔体が上述のように微細孔が少ないために、収縮割れが非常に起こりにくい本実施の形態の複合体では、多孔体との基体との複合形状が複雑であるほど、従来の複合体に比較して耐溶剤性の効果が大きくなる。

20

【0128】

このような、複合体の製造方法を説明する。

【0129】

第1の方法は、図6(a)、(b)のような場合は、二つの方法がある。

【0130】

一つは、別途作製した乾燥ゲルからなる多孔体を基体に接着剤等によって貼り付ける方法である。二つめは、実施の形態1に従って、ゲル化工程で、ゲル原料等を基体の形成する空間に流し込んで湿潤ゲルを形成し、その後の処理を行った後、乾燥させる方法である。

30

【0131】

前者の方法では、従来の乾燥ゲルからなる多孔体を用いる場合に比べて、有機溶媒等を含む等して粘度が低く多孔体への浸入が起こりやすい接着剤を用いることができるため実施が容易である。また、後者の方法では、乾燥時に凍結乾燥方や超臨界乾燥に比較して、特別な設備を必要とせず簡便な、加熱乾燥法により、割れの無い乾燥ゲルからなる多孔体を得る効果を奏する。

【0132】

さらに、図6(c)のような場合には、別途作製した乾燥ゲルからなる多孔体を、基体に貼り付けることが、基体との複合形状が複雑なため困難である。したがって、実施の形態1と同様にして、直接、基体の空間に湿潤ゲルを形成し、その後の処理を経て、乾燥ゲルからなる多孔体を得る方法のみが可能となる。

40

【0133】

上述したように、このように基体との複合の形態が複雑であるほど、乾燥時に加熱乾燥により割れを抑制する効果が大きくなる。基体としては、製造法が多孔体を後から貼り付ける場合には、必要な強度を満たせば、有機高分子、金属、セラミックあるいはこれらの複合材料などの任意の材料を用いることができる。

【0134】

また、フォームや多孔体、繊維集合体も使用される。製造方法が、基体の空間に直接湿潤

50

ゲルを形成する方法である場合は、基体との接着性を上げることがより重要となるために、基体の中に一部、湿潤ゲルが形成されてアンカーとして働く方が好ましい。このために、連通構造の多孔体、繊維集合体を含む基体が好適に用いられる。あるいは、基体と直接化学結合を形成することが好ましい。例えば、ゲル中に存在するシラノール基等の金属-OH基と反応する官能基を有する材料、具体的には左記官能基を有するガラス、金属、セラミック等が用いられる。

【0135】

また、基体としては、実施の形態1で述べた再構築原料溶液（第2ゲル原料溶液）による膨潤、触媒による腐食等に対する耐性を有していることが好ましい。

【0136】

耐膨潤性の観点からは、有機高分子ではフッ素樹脂系が好ましい。耐腐食性に関しては、金属が問題になるが、例えば、ステンレスはアンモニア等の塩基性触媒に対しては好適に用いられる。セラミック材料も、通常の条件で使うことに特に問題はない。腐食の観点から問題がある材料も表面処理等により使用が可能となる場合がある。

【0137】

ここで説明した複合体は、断熱材、吸音材、触媒担体、LSI等に用いられる層間絶縁材料、超音波等の音波の送受波器の音響整合層等に用いられ、各用途により、上で述べた以外の構成要素が加わる場合もある。

【0138】

（多孔体の好ましい形態）

本発明の実施形態による乾燥ゲルおよびそれを含む多孔体は、有機溶媒の浸入・乾燥による収縮や割れの発生が抑制される。上述したように、これは、本発明の実施形態による乾燥ゲルが、従来の乾燥ゲルに比べて微細な細孔が少ないことによる。具体的には、細孔容積で規定され、直径が2nm以上40nm以下の細孔が占める細孔容積が $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であるためと考えられる。すなわち、本発明の上記の実施形態によって、上記の条件を満足する乾燥ゲルが始めて製造され、その特性を調べることによって、直径が2nm以上40nm以下の細孔が占める細孔容積が $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の乾燥ゲルで、有機溶媒の浸入・乾燥による収縮や割れの発生が抑制されることが見出された。この細孔容積は、ゾルゲル法により作製される従来の乾燥ゲルからなる多孔体の細孔容積 $1.5\text{ cm}^3/\text{g} \sim 5\text{ cm}^3/\text{g}$ に比較して、かなり小さくなっている。

【0139】

上述したように、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の構造を模式的に示したものが図2(b)である。図2(a)に示した従来の乾燥ゲルからなる多孔体に比較して、微細な細孔が減少する代わりに、大きな細孔を有し、多孔体の固体骨格も太い。また、その結果、比表面積は、従来のものより小さい。なお、図2は、模式的に示したものであり、実際は、図2(b)に示した構造の中に、図2(a)に近い微細な構造が僅かに含まれることもある。

【0140】

上述したように、微細な細孔が減少するために有機溶媒等が浸入・乾燥する際の毛管力により生じるゲルの収縮割れが抑制される。本発明によると、例えばn-ヘキサンに浸漬した後加熱乾燥しても割れを生じない乾燥ゲルを得ることができる。

【0141】

なお、乾燥ゲルの具体的な用途（断熱材、吸音材、触媒担体、LSI等に用いられる層間絶縁材料、超音波等の音波の送受波器の音響整合層等）を考慮すれば、本発明の乾燥ゲルの平均密度は $50\text{ kg}/\text{m}^3$ 以上 $500\text{ kg}/\text{m}^3$ 以下の範囲にあることが好ましい。

【0142】

具体的には本発明では、 $50\text{ kg}/\text{m}^3$ 以上 $500\text{ kg}/\text{m}^3$ 以下という低い密度を有する乾燥ゲルからなる多孔体について、2nm以上40nm以下の範囲の細孔に対応する細孔容積が $1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

【0143】

10

20

30

40

50

細孔容積が小さくなる結果、比表面積も小さくなる。従来の乾燥ゲルからなる多孔体の比表面積は $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度であるのに対し、本発明では同密度の多孔体で、半分程度以下($250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)の比表面積となる。特に、従来では得ることが困難であった比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の乾燥ゲルおよびそれを含む多孔体を得ることができる。

【0144】

このように微細な細孔が減少し細孔容積が減少することで、有機溶媒に接触した際の毛管力が低減され、収縮が抑制される効果を奏する。

【0145】

また、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体は、密度が $150\text{ kg}/\text{m}^3$ 程度以下と低い場合でも、有機溶剤に対して収縮を抑制する効果を奏する。これは、密度が低く固体骨格の強度が低いにもかかわらず、微細な細孔が少なく、固体骨格が持ちこたえられる程度に、毛管力を低減できるためである。

10

【0146】

また、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体は、密度が $300\text{ kg}/\text{m}^3 \sim 350\text{ kg}/\text{m}^3$ 以上の、ひび割れのないブロック体であることが好ましい。これは、従来得ることが困難であった構成である。

【0147】

これは、以下の理由による。本来、密度を高くして、固体骨格の強度を強くすることが、収縮や割れを抑制することに効果的であるが、上述したように、従来のゾルゲル法により得られる多孔体は、ゲル原料中で多孔体の固体骨格となる成分の割合が低いために、湿潤ゲルの状態で $300\text{ kg}/\text{m}^3 \sim 350\text{ kg}/\text{m}^3$ 以上の高密度のゲルを得ることが難しかった。また、従来の乾燥ゲルからなる多孔体の製造方法でも、乾燥時に収縮が発生すれば高密度ゲルが得られることがあるが、割れのないものを得ることが難しかった。特に、多孔体が基体と一体となった複合体の場合は、製造時のゲル化工程あるいは乾燥工程での収縮がおこると、基体の大きさが変わらず、多孔体のみが収縮するため、多孔体の割れ、脱落が特に起こりやすい場合がある。また使用時に有機溶媒などの溶媒に接触、乾燥した際にも、複合体の場合は、多孔体の割れ、脱落が起こりやすい場合がある。従って、複合体の多孔体に本発明の多孔体を適用する際の効果が特に大きくなる。このような乾燥ゲルからなる多孔体が、上述の本発明の製造方法によって得られる。

20

30

【0148】

また、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体は、ゲルを形成する材料であれば、無機材料、有機材料のいずれから構成される。例えば、有機材料であればフェノール系、メラミン系、アミド系等の有機高分子がある。また無機材料であれば、各種の無機酸化物が適用可能で、チタン、シリコン、バナジウム、アルミ、ジルコニウム等の酸化物がある。

【0149】

これらの中でも、乾燥ゲルからなる多孔体の主成分が、ケイ素酸化物であることが好ましい。これは、以下の理由による。ケイ素酸化物は、後の製造方法で述べるように、安価な水ガラス系ゲル原料から得られるため製造コストが低くなる。また、ケイ素のアルコキシドは、他の金属のアルコキシドのより反応性が温和であるため、反応の制御が容易で、乾燥ゲルからなる多孔体もより容易に得られるためである。

40

【0150】

また、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体では、その表面が有機シリル基により修飾されていることが好ましい。有機シリル基で修飾されていることで、表面に疎水性が付与され、多孔体の吸湿を回避でき、吸湿に伴う性能劣化も回避可能となる。有機シリル基としては、その中に有機基を1~3つ有するものがあり、その有機基としては、様々なアルキル基、アリール基等が用いられる。耐熱性の観点から、メチル基を有するものが好ましい。具体的には、トリメチルシリル基、ジメチルシリル基等が好適な例である。

【0151】

本発明の乾燥ゲルからなる多孔体は、細孔径が 2 nm 以上 40 nm 以下の細孔容積が0 .

50

$5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下で、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。平均密度は上記と同じ範囲であり、構成される材料も、上記と同じものが適用される。

【0152】

微細な細孔に対する細孔容積がさらに小さくなり、それに伴い窒素吸着法により測定される比表面積も小さくなることで、有機溶媒に触れた際の収縮が抑制され、ストレスが大幅に低減される。この結果、収縮による密度上昇の抑制に加えて、割れやクラックの発生も回避される効果を奏する。

【0153】

このことにより、断熱材あるいは超音波送受波器の音響整合層としてブロック状あるいはモノリス状で用いる際に、有機溶媒が接触した場合の種々の性能低下が抑制される。

10

【0154】

また、乾燥ゲルからなる多孔体がブロック状で、液状の接着剤を用いて他の部品と接着して使用する場合、接着剤の浸入、乾燥に伴う割れを回避して接着することが可能となる効果も奏する。

【0155】

本発明の乾燥ゲルからなる多孔体は、固体骨格の表面が親水性を有する乾燥ゲルからなる多孔体であってもよい。多孔体が親水性を有していることは、乾燥ゲルからなる多孔体を水に接触させることで水が浸入することで確認できる。

【0156】

親水性を有することで、炭化水素等の水と混じり合わない溶媒と接触・乾燥した際の、収縮や割れが、同じ密度の疎水性を有する多孔体よりも低減される効果を奏する。これは、溶媒が多孔体内に浸入した際に、親水性の多孔体表面と疎水性の溶媒との接触角が大きくなることで、 \cos に比例する毛管力が低減されるためと考えられる。また、吸着剤や触媒担体等に用いる場合に、極性の高い物質の吸着や触媒の担時が容易になるという効果も奏する。表面の親水性は、水酸基やアミノ基等の親水基の存在によって生じる。例えば、上述した金属アルコキシドを原料としてゾルゲル法により湿潤ゲルが形成される場合、金属酸化物が固体骨格を形成するが、金属アルコキシドが加水分解して生じる水酸基が表面に残ることによって親水性が付与される。中でもケイ素酸化物を固体骨格として用いることが好ましく、表面水酸基は、シラノール基として存在する。

20

【0157】

本発明のある実施形態の乾燥ゲルからなる多孔体は、少なくとも一部の表面での密度が他の部分よりも高い。この場合、平均密度が同じでも表面部の密度を高くできるため、最も強度が必要な表面での強度が確保され、取り扱いが容易となる効果を奏する。また、平均密度は上記と同じ範囲であり、構成される材料も、上記と同じものが適用される。

30

【0158】

例えば、実施の形態4で例示した、図5(a)に示すように板状のブロック体10である。このブロック体10は、図5(b)に示すように、厚さdの方向に密度が連続的に変化し、表面11の密度が最も高くなっている。密度が高く、強度が確保できる表面11が、外部に向く配置で使用すれば、表面11の損傷の危険性を下げることができる。

【0159】

また、図5に示したブロック体10のように、一方の表面11から他の表面へ向かうに従い、連続的に密度が低くなる乾燥ゲルからなる多孔体は、超音波などの送受波器の音響整合層に好適に用いられる。音響抵抗の高いものと低いもの間に配置され、音響抵抗の整合をとるのが音響整合層であるが、高い密度に対応する高い音響抵抗から、低い密度に対応する低い音響抵抗まで徐々に変化する構造が、音波の送受信の効率を高めるからである。

40

【0160】

図5では、一方の表面の密度が高い場合を示したが、上表面と下表面との両方の面の密度が高く、内部の密度が低くなる場合もある。この場合、例えば、外部と接触する可能性のある、両方の表面の強度を確保することが可能となる。

50

【0161】

以下に、具体的な実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は、以下で用いたゲル原料、ゲル化触媒等の原材料の種類、量等の内容に必ずしも制限されるものではない。

【0162】

【実施例】

《実施例1および比較例1》

(実施例1)

実施例1では、第1ゲル化原料として水ガラスから電気透析により得られるケイ酸水溶液を用いて第1湿潤ゲルを作製し、再構築原料(第2ゲル原料)としてテトラエトキシシランを用いて再構築工程を行った後、疎水化工程後および乾燥工程を経て、乾燥ゲルからなる多孔体を得た。

10

【0163】

具体的には、第1ゲル化工程として、まずSiO₂濃度9重量%およびNa₂O濃度0.6重量%のケイ酸水溶液に、2N硫酸を加えてpHを6~8に調整し、ゲル化を進行させて湿潤ゲルの第1固体骨格を形成した。

【0164】

引き続き、上記の湿潤ゲルを、0.2N酢酸に浸漬することで湿潤ゲルに残存したナトリウムを酢酸ナトリウムとし、さらにイオン交換水で洗浄することで、大半の酢酸ナトリウムおよび第1ゲル化工程時に形成されていた硫酸ナトリウムを除去した。

【0165】

次に、再構築工程(第2ゲル化工程)では、第1ゲル化で得られた湿潤ゲルを、テトラエトキシシラン/イソプロパノール=4/1(体積比)と、0.1Nアンモニア水とを95:5の体積比で混合した溶液に、室温にて16時間浸漬することで行った。

20

【0166】

さらに、得られた湿潤ゲルを、アセトン中に浸漬することで、湿潤ゲル中の溶媒をアセトンに置換した。次に、アセトンに対して10体積%となるようにトリメチルクロロシランを、加えて室温で1日間疎水化処理を行った。

【0167】

最後に、疎水化されたゲルを耐圧容器の中に入れ、この容器中に液化二酸化炭素を流通させることで、ゲル内の溶媒を液化二酸化炭素に置換した。そして、容器内にさらに液化二酸化炭素をポンプで送り込むことにより、容器内の圧力を10MPaまで上昇させた。その後、50まで昇温することで容器内を超臨界状態とした。つぎに、温度を50に保ったまま、圧力をゆっくりと開放することで乾燥を完了した。

30

【0168】

(比較例1)

実施例1と同様に第1ゲル化工程を行い湿潤ゲルを作製し、得られた湿潤ゲルを、イソプロパノールに浸漬して、ゲル内の水をイソプロパノールに置換した後、テトラエトキシシラン/イソプロパノール=4/1(体積比)中に80で6日間浸漬した。すなわち、比較例1では、実施例1の再構築工程に代えて、ゲル原料と溶媒とを含む溶液に水および触媒を混合せず、湿潤ゲルを浸漬した。

40

【0169】

実施例1で得られた乾燥ゲルからなる多孔体の密度は、210kg/m³であり、比較例1のものの密度は、220kg/m³であった。n-ヘキサンに浸漬乾燥後の密度変化を比較したところ、実施例1の乾燥ゲルからなる多孔体は、比較例1の多孔体よりも密度変化が小さかった。具体的には、n-ヘキサンに浸漬乾燥後の密度は、実施例1の多孔体が210kg/m³、比較例1の多孔体が260kg/m³であった。

【0170】

このように、実施例1で密度変化が小さく収縮が小さい(密度変化および収縮がほとんどない)多孔体が得られたのは、水および触媒を添加することにより、モノマーの重合および第1固体骨格の再溶解が起こり、固体骨格の再構築が効率よく進んだためと考えられる

50

。

【0171】

《実施例2および比較例2、3》

(実施例2)

実施例2では、第1ゲル化工程、再構築工程、疎水化工程、乾燥工程を経て、乾燥ゲルからなる多孔体を作製し、有機溶剤への接触による変化を検討した。

【0172】

(1)第1ゲル化工程：

まず、テトラエトキシシラン/エタノール/水/塩化水素 = 1 / 15 / 1 / 0.00078 (モル比)で混合して、65 の恒温槽に3時間に置くことにより、テトラエトキシシランの加水分解を進行させた。次に、さらに、水/NH₃ = 2.5 / 0.0057 (テトラエトキシシランに対するモル比)を加えて混合し、1日間50 恒温槽中に置き、ゲル化を進行させ、湿潤ゲルを得た。この時点で、湿潤ゲルを切断し、10mm x 10mm x 3mmの形状とした。

【0173】

(2)再構築工程

再構築原料(第2ゲル原料)としてテトラエトキシシラン、再構築触媒(第2触媒)としてアンモニア水を用いた。第1ゲル化工程で得られた湿潤ゲルを、テトラエトキシシラン/エタノール/アンモニア水 = 60 / 35 / 5 (体積比)で混合して得られる再構築原料溶液(第2ゲル原料溶液)に浸漬して70 恒温槽中で処理を行った。処理時間は、9時間、10.5時間、13時間、24時間の3つの場合を別々に行った。アンモニア水は0.1Nのものを用い、再構築原料溶液は、湿潤ゲル体積の20倍量を使用した。

【0174】

(3)疎水化工程

再構築工程で得られた湿潤ゲルを、ゲル体積の5倍体積のイソプロピルアルコールに浸漬して2回洗浄を行った。この湿潤ゲルを、ジメチルジメトキシシラン/イソプロピルアルコール/アンモニア水 = 45 / 45 / 10 (重量比)を混合して得られる疎水化液に40 で1日間、混合しながら疎水化処理を行った。疎水化液としては、湿潤ゲルの体積の20倍量を使用した。

【0175】

(4)乾燥工程

最後に、疎水化されたゲルを、ゲル体積の5倍体積のイソプロピルアルコールに浸漬して2回洗浄を行った。次に、ゲルを耐圧容器の中に入れ、この容器中に液化二酸化炭素を流通させることで、ゲル内のイソプロピルアルコールを液化二酸化炭素に置換した。次に、容器内にさらに液化二酸化炭素をポンプで送り込むことにより、容器内の圧力を10MPaまで上昇させた。その後、50 まで昇温することで容器内を超臨界状態とした。次に、温度を50 に保ったまま、圧力をゆっくりと開放することで乾燥を完了した。

【0176】

(5)耐溶剤試験

得られた乾燥ゲルの密度、2~40nmの細孔に対応する細孔容積、比表面積を測定した。密度は、重量測定と、乾燥ゲルを水に浸漬した際の浮力から体積を求めて、この値から算出した。細孔容積、比表面積は、窒素吸着法によりB J H法、B E T法を適用して算出した。

【0177】

再構築工程の処理時間が、9時間、10.5時間、13時間、24時間の順に、密度(150kg/m³、190kg/m³、250kg/m³、420kg/m³)、細孔容積(0.9cm³/g、0.7cm³/g、0.5cm³/g、0.3cm³/g)、比表面積(390m²/g、340m²/g、270m²/g、180m²/g)であった。

【0178】

上記の乾燥ゲルに対して、有機溶媒としてn-ヘキサンを選択して、耐溶剤試験を行った

。具体的には、乾燥ゲルをn-ヘキサンに浸漬した後、空气中で自然乾燥を行った。再構築工程の処理時間が、9時間、10.5時間のものは、収縮による密度上昇は起こらなかったが、乾燥時に割れが生じた。処理時間が13時間、24時間のものは、密度上昇、割れ共に発生しなかった。

【0179】

(比較例2)

比較のために、実施例2で第1ゲル化が終了した湿潤ゲルに、疎水化工程と乾燥工程を実施例同様に行って乾燥ゲルを作製した。同様にして測定された密度は 81 kg/m^3 、細孔容積 $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、比表面積 $270 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、同様の耐溶剤試験により、寸法が2割以上収縮し、割れを生じて多くの片に分解した。

10

【0180】

(比較例3)

さらに従来ゾルゲル法により作製した乾燥ゲルで収縮を抑制の可能性を検討するため、高い初期密度のゲルを得ることを目的として、テトラエトキシシラン/エタノール/水=1/1/4(モル比)および1/5/4(モル比)を混合して室温にてゲル化を進行させた。水は0.1Nアンモニア水の形で添加混合した。その後、比較例2と同様にして、乾燥ゲルを作製し、各物性値の測定を行った。

【0181】

各物性値は順に、密度(170 kg/m^3 、 280 kg/m^3)、細孔容積($2.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $2.7 \text{ cm}^3/\text{g}$)、比表面積($550 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $510 \text{ m}^2/\text{g}$)であった。また、同様の耐溶剤試験は、密度 170 kg/m^3 のものが、収縮により密度が倍以上に増加し、割れも生じて細片となった。密度 280 kg/m^3 のものは、密度が 290 kg/m^3 に上昇し、多数の割れを生じた。

20

【0182】

このように、微細な細孔が少ない本発明の乾燥ゲルを作製することで、同密度の従来乾燥ゲルに比べて、耐溶剤性が向上することがわかった。具体的には、収縮が抑制される効果、さらに細孔容積が小さいものに関しては、収縮抑制に加えて、割れも回避できる効果を確認した。これは、微細な細孔が減少し、溶媒浸入・乾燥時の毛管力が低減されるためであると考えられる。

【0183】

《実施例3》

実施例3でも、第1ゲル化工程、再構築工程、疎水化工程、乾燥工程を経て、乾燥ゲルからなる多孔体を作製したが、乾燥ゲルの表面の強度を上げるために、再構築工程において、再構築原料溶液(第2ゲル原料溶液)の湿潤ゲルへの接触が、片方の表面のみで起こるようにした。

30

【0184】

第1ゲル化工程で、 $30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ (深さ)の凹部を有するPTFE(例えばテフロン(登録商標))製の治具中に湿潤ゲルを形成した。その後の再構築工程でも、湿潤ゲルが上記治具中に形成されたままの状態で行い、再構築原料溶液が上記の板状湿潤ゲルの上部からしか接触しないよう状態を保った。再構築工程時の処理時間は24時間とした。これ以外は、実施例2と同様に乾燥ゲルを作製した。

40

【0185】

実施例2と同様にして、平均密度、乾燥ゲル全体の平均値として、細孔容積と比表面積を求めた結果、密度 330 kg/m^3 、細孔容積 $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、比表面積 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例2と同じ耐溶剤試験を行ったが収縮、割れ共観測されなかった。

【0186】

さらに、再構築工程時に再構築原料溶液に接触していた方から厚さ方向に、 $0 \sim 1 \text{ mm}$ 、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 、 $2 \sim 3 \text{ mm}$ の各部分の密度を測定したところ、順に、 450 kg/m^3 、 330 kg/m^3 、 230 kg/m^3 であった。

【0187】

50

また、乾燥ゲルの密度が高い表面と低い表面とを向かい合わせて、お互いに押しつけると、密度が低い方の表面が先に変形を起こした。

【0188】

このように、再構築工程時に、湿潤ゲルの一方の表面からしか、再構築原料溶液が接触しないようにすることにより、表面密度が高く、表面の強度を確保した乾燥ゲルからなる多孔体を形成することが可能となった。

【0189】

《実施例4》

実施例4では、第1ゲル化工程、再構築工程、疎水化工程を経た後、加熱乾燥により乾燥ゲルを作製した。

10

【0190】

実施例2において再構築工程の時間を24時間のものを、疎水化工程終了後、ゲル体積の5倍体積のイソプロピルアルコールで置換した。また、この湿潤ゲルの一部を同様の方法でn-ヘキサンに置換した。これらの湿潤ゲルを35の雰囲気中で加熱乾燥した。

【0191】

実施例2と同様にして、得られた乾燥ゲルの密度、細孔容積、比表面積を測定した。それらの値は、イソプロピルアルコール、n-ヘキサンから乾燥したものの順に、密度(250 kg/m³、250 kg/m³)、細孔容積(0.5 cm³/g、0.49 cm³/g)、比表面積(280 m²/g、270 m²/g)であり、実施例2の超臨界乾燥によって得られた乾燥ゲルと同等であった。また、乾燥ゲルからなる多孔体には割れは観察されなかつた。

20

【0192】

このように、本発明の製造方法により、湿潤ゲルを形成することにより、加熱乾燥によっても、収縮、割れのない乾燥ゲルからなる多孔体を得られることが確認できた。これは、多孔体中の微細な細孔が少ないために、乾燥時の毛管力が低減されるためと考えられる。

【0193】

《実施例5》

実施例5では、第1ゲル化工程、再構築工程の後、疎水化工程を経ずに、疎水性溶媒から加熱乾燥により乾燥ゲルを作製した。

【0194】

実施例2において、再構築工程の時間が10.5時間のものを、再構築工程終了後、湿潤ゲルを、ゲル体積の5倍体積のイソプロピルアルコール/水=50/50(重量比)で2回置換し、70の雰囲気中に1日保管した。引き続き、ゲル体積の5倍体積のイソプロピルアルコールに浸漬して置換する操作を2回行った。さらに、同様の方法で湿潤ゲル内のイソプロパノールをイソオクタンに置換した。最後に、得られた湿潤ゲルを35の雰囲気中で加熱乾燥した。実施例2と同様にして、物性値の測定を行った結果は、密度(190 kg/m³)、細孔容積(0.9 cm³/g)、比表面積(380 m²/g)であり、実施例2の超臨界乾燥によって得られた乾燥ゲルと同等であった。また、乾燥ゲルからなる多孔体には実施例2で観察された割れは観察されなかつた。

30

【0195】

このように、疎水化処理をすることなく疎水性溶媒から乾燥することで、疎水化処理を施す場合に比べて、割れの低減をする効果があることが確認された。これは、親水性のゲル表面と疎水性溶媒とで生じる毛管力が、疎水性のゲル表面と疎水性溶媒とで生じる毛管力に比べてより小さくなるためと考えられる。

40

【0196】

《実施例6および比較例4》

実施例6では、乾燥ゲルからなる多孔体と基体とが複合化された複合体を、乾燥法として加熱乾燥法を適用して作製し、耐溶剤性を検討した。

【0197】

基体としては、図6(a)の形状で、直径20mm、高さ7mm、肉厚2mmのパイレッ

50

クス（登録商標）製の基体を用いた。第1ゲル化工程時に、ゲル原料を含む混合液を基体中に流し込み、フッ素樹脂製の蓋をかぶせた状態で密閉して湿潤ゲルを作製した。再構築工程に入る前に、前記の蓋を取り外し、以降の疎水化工程までの処理を行った。処理の条件は実施例2と同様の条件で行った。ただし、再構築工程の処理時間は13時間とした。引き続き、湿潤ゲルをゲル体積の5倍体積のイソプロピルアルコールに浸漬して置換する操作を2回行った。さらに、同様の方法で湿潤ゲル内のイソプロパノールをn-ヘキサンに置換した。最後に、得られた湿潤ゲルを35の雰囲気中で加熱乾燥した。複合体から多孔体を切り出して、実施例2と同様にして物性値の測定を行った。得られた結果は、密度（ 255 kg/m^3 ）、細孔容積（ $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）、比表面積（ $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であり、実施例2の超臨界乾燥によって得られた乾燥ゲルと同等であった。また、多孔体を切り出す前に複合体中の多孔体には割れは観察されなかった。さらに、実施例2と同様にして、上記物性値測定複合体と同時に作製した別の複合体に関して耐溶剤性試験を行った。試験後、複合体の多孔体部には割れは観察されなかった。また、複合体から切り出した多孔体の物性値は試験前と同等の値であった。

10

【0198】

（比較例4）

比較のために、比較例2と同様に、原料組成がテトラエトキシシラン/エタノール/水 = 1/1/4（モル比）となる混合液を用いて、実施例6と同様に基体中に疎水化された湿潤ゲルを形成し、実施例6と同様にしてn-ヘキサンから加熱乾燥を行った。乾燥後、複合体中の多孔体には、割れが生じ、一部が基体から脱落した。

20

【0199】

このように、複合体中の多孔体を微細孔が少ないものにすることによって、乾燥時の多孔体の割れや基体からの脱落が回避され、加熱乾燥が可能となり、耐溶剤性も得られることが確認された。これは、多孔体の微細孔が減少することにより対応する毛管力が減少したためと考えられる。

【0200】

《実施例7》

実施例7では、第1ゲル化工程、再構築工程（第2ゲル化工程）の後に、ゲル補強工程を実施して乾燥ゲルを作製した。

【0201】

実施例3と同様にして、第1ゲル化工程で $30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の湿潤ゲルを2個作製し、さらに再構築工程も同様に実施した。

30

【0202】

上記のうち1個は、実施例3と同様にして、乾燥ゲルとした。残りの1個には、2Nアンモニア水/イソプロパノール = 50/50（重量比）に浸漬することで、ゲル補強工程を実施した。その後、実施例3と同様に乾燥ゲルとした。ゲル補強工程の処理液の体積はゲル体積の20倍、ゲル補強工程の処理時間は24時間とした。

【0203】

実施例2と同様にして、物性値の測定を行った結果は、ゲル補強工程を行わなかったものが、密度（ 330 kg/m^3 ）、細孔容積（ $0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）、比表面積（ $240 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であり、ゲル補強工程を実施したものは、密度（ 300 kg/m^3 ）、細孔容積（ $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ ）、比表面積（ $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ）であった。また、多孔体には割れは観察されなかった。

40

【0204】

溶媒としてイソプロパノール、乾燥温度として50とした他は実施例1と同様にして、耐溶剤試験を行った。乾燥ゲルは、両方とも収縮、割れともに観察されなかった。

【0205】

さらに、上記の2つの乾燥ゲルを、再構築工程において再構築原料溶液に接していた表面を向かい合わせて、御互いに一方が変形するまで押し付けた。この結果、ゲル補強工程を経ていない乾燥ゲルが先に変形し割れを生じた。

50

【0206】

このように、ゲル補強工程を実施することにより、密度が減少するにもかかわらず乾燥ゲルの強度が向上することがわかった。これは、ゲル補強工程により、乾燥ゲルを構成する粒子間のネック部が補強され、小さな細孔も減少しているためと考えられる。また、上記のように対応する比表面積の減少と細孔容積の減少が確認された。

【0207】

上記の実施例では、湿潤ゲルを乾燥することなく再構築工程に供したが、これに限られない。低密度の湿潤ゲルを乾燥するとその過程でゲルに割れが生じることがあるが、最終的な乾燥ゲルを粉末（顆粒状を含む）の形態で利用する場合には、乾燥した後で再構築工程に供しても良い。勿論、実施例で示したように、湿潤ゲルに対して再構築処理を行うと、低密度のゲルであっても、密度上昇や、固体骨格の崩壊による割れの発生が防止され、例えば、従来の製造方法では得ることができなかったブロック状の低密度乾燥ゲルを得ることができる。

10

【0208】

上記の実施形態では、乾燥ゲルからなる多孔体について説明したが、上記の乾燥ゲルそのものを多孔体として用いる場合に限られず、上記の乾燥ゲルと従来の乾燥ゲルあるいはバインダやフィラー（短繊維）などと混合して多孔体を構成してもよい。バインダやフィラーと混合して多孔体を形成する方法には公知の方法（例えば特表平10-508049号公報参照）を採用することができるので、ここではその説明を省略する。

【0209】

20

【発明の効果】

本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の特徴は、2 nm ~ 40 nmの細孔に対応する細孔容積が $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることである。そのことによって、有機溶媒との接触により収縮しない多孔体を得られる効果がある。

【0210】

さらに、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の好ましい形態は、2 nm以上40 nm以下の細孔に対応する細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下で比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である特徴を有する。このことにより、有機溶媒との接触により収縮しないことに加え、割れも回避できる多孔体を得られる効果がある。

【0211】

30

さらに、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の好ましい形態は多孔体の表面が親水性を有することであり、各種の物質の担持が容易になる効果および、疎水性の溶媒に対する耐溶剤性が向上する効果がある。

【0212】

さらに、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の好ましい形態は、表面から連続的に密度が低下するような密度分布を有することを特徴とする。表面の密度を選択的に上げられるために、取り扱いに必要な強度の確保が容易になるという効果がある。

【0213】

本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の製造方法は、第1ゲル化工程と再構築工程とを有する。再構築工程は、再構築原料、再構築触媒、水を含む再構築原料溶液を用いて実行され得る。このことにより、細孔構造の大幅な再構築が進行し、2 nm以上40 nm以下の微細な細孔が少ない乾燥ゲルからなる多孔体が容易に得られる効果がある。

40

【0214】

また、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の製造方法は、第1ゲル化工程と再構築工程とを有し、再構築工程では、再構築原料、再構築触媒、および水を含む再構築原料溶液を用いることに加え、疎水化工程を経ず疎水溶媒から加熱乾燥することが特徴である。このことにより、より低密度で、収縮割れのない親水性を有する乾燥ゲルからなる多孔体が容易に得られる効果がある。

【0215】

さらに、本発明の乾燥ゲルからなる多孔体の好ましい形態は、再構築工程時に、湿潤ゲル

50

の特定の表面を再構築原料溶液に接触させることが特徴である。このことにより、ある特定の表面から連続的に密度の低下する乾燥ゲルからなる多孔体が容易に得られるという効果がある。

【0216】

また、本発明の複合体の特徴は、2 nm以上40 nm以下の範囲の細孔に対応する細孔容積が $0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下で乾燥ゲルからなる多孔体が基体と複合化されていることが特徴である。このことにより、複合体としての耐溶剤性が向上し、加熱乾燥が可能となり製造が容易となることで、対応する断熱材、吸音材、触媒担体、LSI等に用いられる層間絶縁材料、超音波等の音波の送受波器の音響整合層の信頼性が向上し、それらの提供が容易になる効果がある。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施形態の乾燥ゲルの製造方法を説明するための模式図である。

【図2】(a)本発明による実施形態の乾燥ゲルの製造方法における第1固体骨格を模式的に示す図であり、(b)は再構築工程を経て得られた第2個体骨格を模式的に示す図である。

【図3】(a)～(e)は、再構築原料溶液(実施例1)に生成される粒子の粒度分布を測定した結果を示すグラフである。

【図4】(a)は、種々の乾燥ゲルについてBJH法によって求めた累積細孔曲線(細孔容積(cm^3 / g)と細孔径(細孔直径)との関係)を示すグラフであり、(b)は微分細孔曲線である。

20

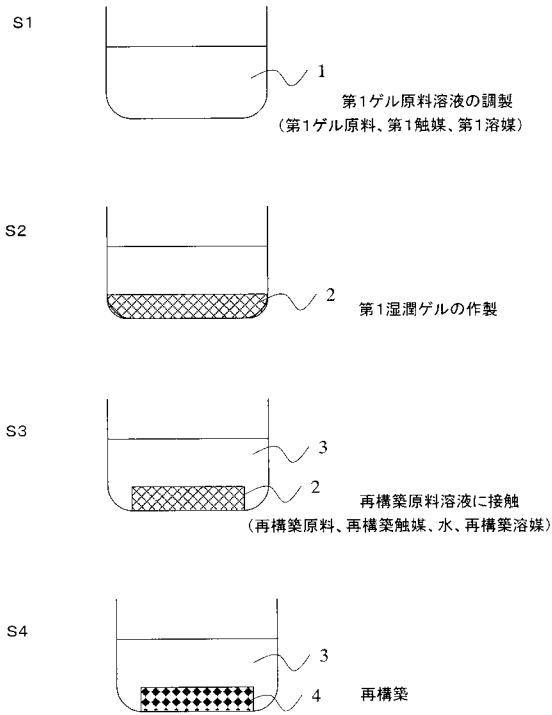
【図5】(a)は本発明による実施の形態の乾燥ゲルからなる平板状の多孔体を示す模式図であり、(b)は多孔体内の密度分布を示す模式図である。

【図6】(a)、(b)および(c)は、本発明による実施形態の乾燥ゲルからなる多孔体と基体とを含む複合体の模式図である。

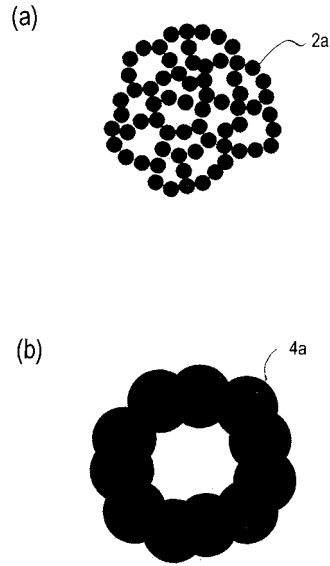
【符号の説明】

- 1 第1ゲル原料溶液
- 2 第1湿潤ゲル
- 3 再構築原料溶液(第2ゲル原料溶液)
- 4 第2湿潤ゲル

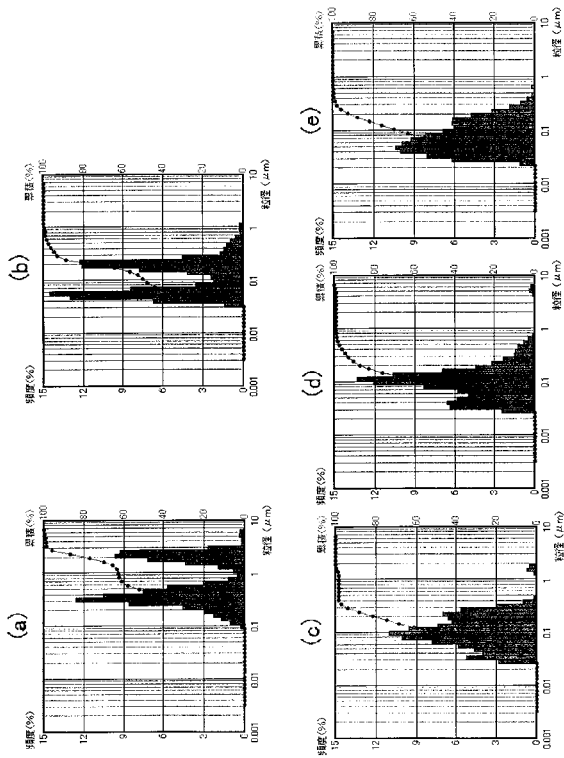
【 図 1 】



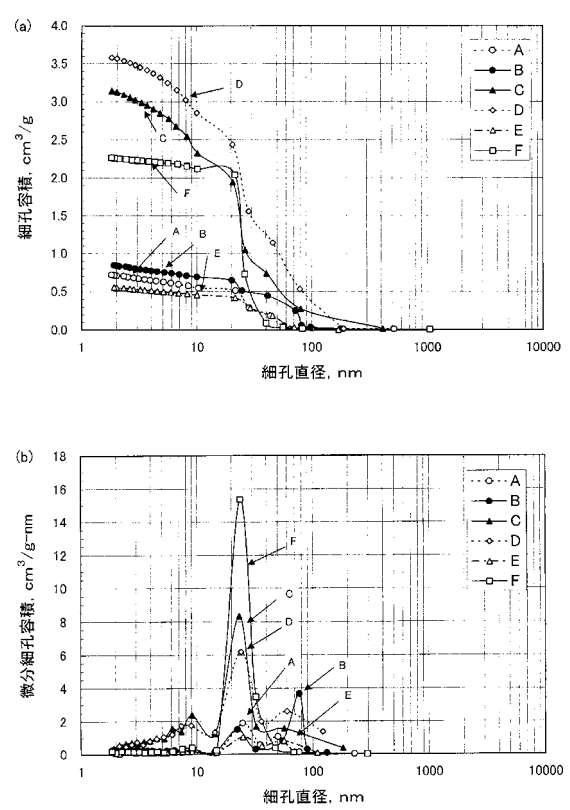
【 図 2 】



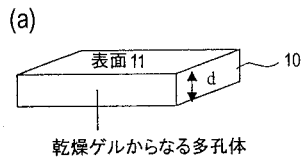
【 図 3 】



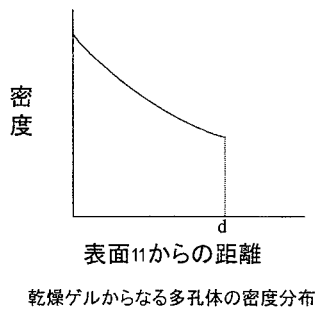
【 図 4 】



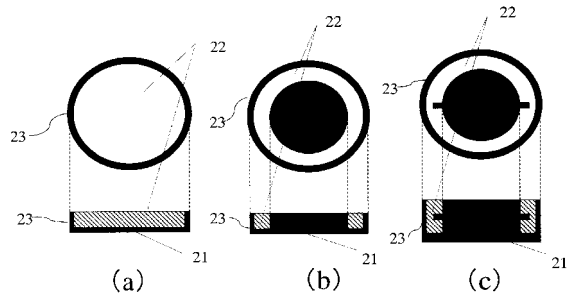
【 図 5 】



(b)



【 図 6 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA28 AA41 BB15 CC04 CC10 HH30 JJ11 JJ23 LL06 MM01
PP05 PP17 QQ07 RR05 RR12 TT01