(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2018-76231
(P2018-76231A)
(43)公開日　平成30年5月17日(2018.5.17)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01B 33/16	(2006.01)	C01B	33/16		4F074
C08J 9/28	(2006.01)	C08J	9/28	CFH	4G072
C08G 77/48	(2006.01)	C08G	77/48		4J246
C08G 77/04	(2006.01)	C08G	77/04		

審査請求 未請求　請求項の数 9　ＯＬ　（全 26 頁）

(21)出願番号　特願2018-11610(P2018-11610)
(22)出願日　平成30年1月26日(2018.1.26)
(62)分割の表示　特願2017-538023(P2017-538023)の分割
原出願日　平成28年8月29日(2016.8.29)
(31)優先権主張番号　特願2015-171856(P2015-171856)
(32)優先日　平成27年9月1日(2015.9.1)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

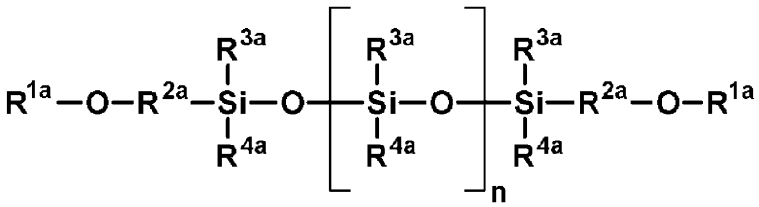
(71)出願人　000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100169454
弁理士　平野　裕之
(72)発明者　小竹　智彦
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内
(72)発明者　牧野　竜也
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エアロゲル

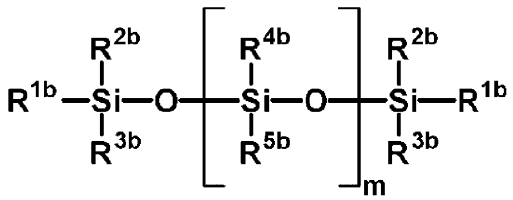
(57)【要約】
【課題】断熱性と生産性とに優れるエアロゲルを提供すること。
【解決手段】加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有しかつ平均分子量が３００～１５００ｇ／ｍｏｌであるポリシロキサン化合物、及び、該加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物であるエアロゲル。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有しかつ平均分子量が３００～１５００ｇ／ｍｏｌであるポリシロキサン化合物、及び、該加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物であるエアロゲル。
【請求項２】
前記縮合性の官能基がヒドロキシアルキル基である、請求項１記載のエアロゲル。
【請求項３】
前記ヒドロキシアルキル基の炭素数が１～６である、請求項２記載のエアロゲル。
【請求項４】
前記ポリシロキサン化合物が下記一般式（Ａ）で表される、請求項２又は３記載のエアロゲル。
【化１】



（Ａ）

［式（Ａ）中、R^{1a}はヒドロキシアルキル基を示し、R^{2a}はアルキレン基を示し、R^{3a}及びR^{4a}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｎは３～１５の整数を示す。］
【請求項５】
前記加水分解性の官能基がアルコキシ基である、請求項１記載のエアロゲル。
【請求項６】
前記アルコキシ基の炭素数が１～６である、請求項５記載のエアロゲル。
【請求項７】
前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式（Ｂ）で表されるポリシロキサン化合物である、請求項５又は６記載のエアロゲル。
【化２】

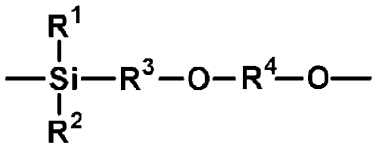


（Ｂ）

［式（Ｂ）中、R^{1b}はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、R^{2b}及びR^{3b}はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、R^{4b}及びR^{5b}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｍは３～１５の整数を示す。］
【請求項８】
前記ゾルが、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、該加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有する、請求項１～７のいずれか一項記載のエアロゲル。
【請求項９】
前記乾燥物が、前記湿潤ゲルの乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度及び大気圧下で行われる乾燥により得られる、請求項１～８のいずれか一項記載のエアロゲル。

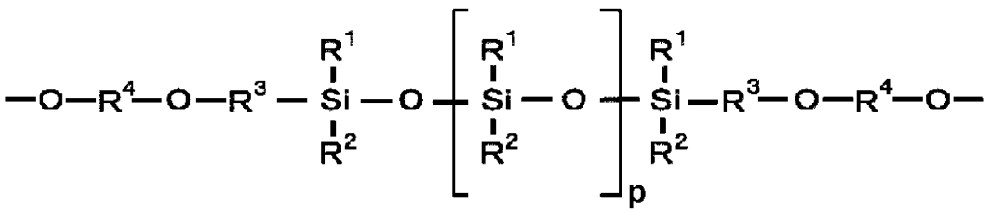
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、断熱性と生産性とに優れるエアロゲルに関する。
【背景技術】
【０００２】
熱伝導率が小さく断熱性を有する材料としてシリカエアロゲルが知られている。シリカエアロゲルは、優れた機能性（断熱性等）、特異な光学特性、特異な電気特性などを有する機能素材として有用なものであり、例えば、シリカエアロゲルの超低誘電率特性を利用した電子基板材料、シリカエアロゲルの高断熱性を利用した断熱材料、シリカエアロゲルの超低屈折率を利用した光反射材料等に用いられている。
【０００３】
このようなシリカエアロゲルを製造する方法として、アルコキシシランを加水分解し、重合して得られたゲル状化合物（アルコゲル）を、分散媒の超臨界条件下で乾燥する超臨界乾燥法が知られている（例えば特許文献１参照）。超臨界乾燥法は、アルコゲルと分散媒（乾燥に用いる溶媒）とを高圧容器中に導入し、分散媒をその臨界点以上の温度と圧力をかけて超臨界流体とすることにより、アルコゲルに含まれる溶媒を除去する方法である。しかし、超臨界乾燥法は高圧プロセスを要するため、超臨界に耐え得る特殊な装置等への設備投資が必要であり、なおかつ多くの手間と時間が必要である。
【０００４】
そこで、アルコゲルを、高圧プロセスを要しない汎用的な方法を用いて乾燥する手法が提案されている。このような方法としては、例えば、ゲル原料として、モノアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとを特定の比率で併用することにより、得られるアルコゲルの強度を向上させ、常圧で乾燥させる方法が知られている（例えば特許文献２参照）。しかしながら、このような常圧乾燥を採用する場合、アルコゲル内部の毛細管力に起因するストレスにより、ゲルが収縮する傾向がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】米国特許第４４０２９２７号
【特許文献２】特開２０１１－９３７４４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
このように、従来の製造プロセスが抱える問題点について様々な観点からの検討が行われている一方で、上記いずれのプロセスを採用したとしても、得られたエアロゲルは取り扱い性が悪く、大型化が困難であるため、生産性に課題があった。例えば、上記プロセスにより得られた塊状のエアロゲルは、手で触って持ち上げようとするだけで破損してしまう場合がある。これは、エアロゲルの密度が低いことと、エアロゲルが１０ｎｍ程度の微粒子が弱く連結しているだけの細孔構造を有していることとに由来すると推察される。
【０００７】
従来のエアロゲルが有するこのような問題を改善する手法として、ゲルの細孔径をマイクロメータースケール程度にまで大きくすることでゲルに柔軟性を付与する方法が考えられる。しかしながら、そのようにして得られるエアロゲルは熱伝導率が大幅に増大するという問題があり、エアロゲルの優れた断熱性が失われてしまう。
【０００８】
本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、断熱性と生産性とに優れるエアロゲルを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】

【０００９】
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定範囲の分子量を有するポリシロキサン化合物を用いることにより、エアロゲルを作製した時に、優れた断熱性が発現されるとともに、取り扱い性が向上して大型化も可能となるため、生産性を高めることができることを見出し、本発明の完成に至った。
【００１０】
本発明は、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有しかつ平均分子量が３００～１５００ｇ／ｍｏｌであるポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物であるエアロゲルを提供するものである。このようにして得られたエアロゲルは、断熱性と生産性とに優れる。
【００１１】
本発明のエアロゲルは、下記一般式（１）で表される構造を有することができる。このようなエアロゲルは、断熱性と生産性とに優れる。下記一般式（１）で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率に制御し易い。
【化１】



（１）

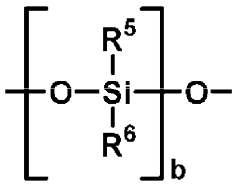
式（１）中、R^1及びR^2はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R^3及びR^4はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。
【００１２】
本発明のエアロゲルは、上記一般式（１）で表される構造を含む構造として、下記一般式（１ａ）で表される構造を有することができる。
【化２】



(1a)

式（１ａ）中、R^1及びR^2はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R^3及びR^4はそれぞれ独立にアルキレン基を示し、ｐは３～１５の整数を示す。
【００１３】
本発明のエアロゲルは、支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有し、前記橋かけ部が下記一般式（２）で表されるものとすることができる。このようなエアロゲルは、エアロゲル自体の断熱性を維持しつつ、ラダー型構造に起因する優れた柔軟性を有している。

【化３】



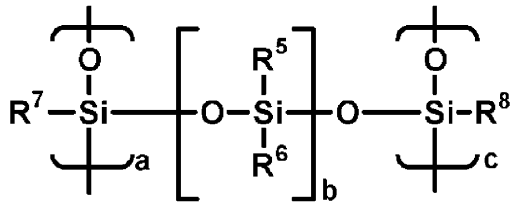
（２）

式（２）中、Ｒ^{5}及びＲ^{6}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｂは３～１５の整数を示す。

【００１４】

なお、ラダー型構造を有するエアロゲルとしては、下記一般式（３）で表されるラダー型構造を有するものが挙げられる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を達成することができる。

【化４】



（３）

式（３）中、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ａ及びｃはそれぞれ独立に１～３０００の整数を示し、ｂは３～１５の整数を示す。

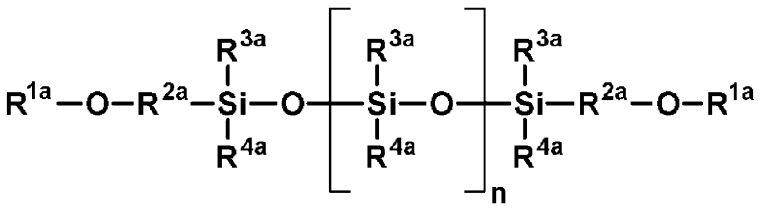
【００１５】

上記縮合性の官能基としてはヒドロキシアルキル基が挙げられ、また当該ヒドロキシアルキル基の炭素数は１～６とすることができる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を有するエアロゲルとなる。

【００１６】

なお、縮合性の官能基がヒドロキシアルキル基である場合、上記ポリシロキサン化合物としては、下記一般式（Ａ）で表されるものが挙げられる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を達成することができる。

【化５】



（Ａ）

式（Ａ）中、Ｒ^{1a}はヒドロキシアルキル基を示し、Ｒ^{2a}はアルキレン基を示し、Ｒ^{3a}及びＲ^{4a}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｎは３～１５の整数を示す。

【００１７】

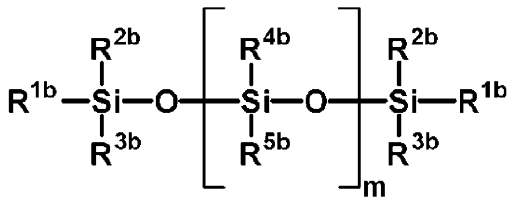
本発明においては、また、上記加水分解性の官能基としてアルコキシ基が挙げられ、また当該アルコキシ基の炭素数は１～６とすることができる。これにより、より優れた断熱

性及び柔軟性を有するエアロゲルとなる。

【００１８】

なお、加水分解性の官能基がアルコキシ基である場合、上記ポリシロキサン化合物としては、下記一般式（Ｂ）で表されるものが挙げられる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を達成することができる。

【化６】



（Ｂ）

式（Ｂ）中、R^{1b}はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、R^{2b}及びR^{3b}はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、R^{4b}及びR^{5b}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｍは３～１５の整数を示す。

【００１９】

本発明において、上記ゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有していてもよい。これにより、さらに優れた断熱性及び生産性を達成することができる。

【００２０】

また、上記乾燥物は、湿潤ゲルの乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度及び大気圧下で行われる乾燥により得ることができる。これにより、断熱性と生産性とに優れるエアロゲルをさらに得易くなる。

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、断熱性と生産性とに優れるエアロゲルを提供することができる。すなわち、特定範囲の分子量を有するポリシロキサン化合物を用いることにより、エアロゲルを作製した時に、優れた断熱性が発現されるとともに、取り扱い性が向上して大型化も可能となり、生産性を高めることができる。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【００２３】

＜定義＞

本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

【００２４】

＜エアロゲル＞

狭義には、湿潤ゲルに対して超臨界乾燥法を用いて得られた乾燥ゲルをエアロゲル、大

気圧下での乾燥により得られた乾燥ゲルをキセロゲル、凍結乾燥により得られた乾燥ゲルをクライオゲルと称するが、本実施形態においては、湿潤ゲルのこれらの乾燥手法によらず、得られた低密度の乾燥ゲルを「エアロゲル」と称する。すなわち、本実施形態においてエアロゲルとは、広義のエアロゲルである「Ｇｅｌ　ｃｏｍｐｒｉｓｅｄ　ｏｆ　ａ　ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｕｓ　ｓｏｌｉｄ　ｉｎ　ｗｈｉｃｈ　ｔｈｅ　ｄｉｓｐｅｒｓｅｄ　ｐｈａｓｅ　ｉｓ　ａ　ｇａｓ（分散相が気体である微多孔性固体から構成されるゲル）」を意味するものである。一般的にエアロゲルの内部は、網目状の微細構造となっており、２～２０ｎｍ程度のエアロゲル粒子（エアロゲルを構成する粒子）が結合したクラスター構造を有している。このクラスターにより形成される骨格間には、１００ｎｍに満たない細孔がある。これにより、エアロゲルは、三次元的に微細な多孔性の構造を有している。なお、本実施形態におけるエアロゲルは、例えば、シリカを主成分とするシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルとしては、例えば、有機基（メチル基等）又は有機鎖を導入した、いわゆる、有機－無機ハイブリッド化されたシリカエアロゲルが挙げられる。本実施形態のエアロゲルは、断熱性と生産性（柔軟性）とに優れたものである。

【００２５】

本実施形態のエアロゲルは、（分子内に）加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有しかつ平均分子量が３００～１５００ｇ／ｍｏｌであるポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種（以下、場合により「ポリシロキサン化合物群」という）を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物（上記のゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥して得られるもの）である。ポリシロキサン化合物の平均分子量をこの範囲とすることにより、断熱性と生産性とに優れるエアロゲルを得ることができる。

【００２６】

ポリシロキサン化合物における加水分解性の官能基及び縮合性の官能基は、特に限定されない。加水分解性の官能基としては、例えば、アルコキシ基が挙げられる。縮合性の官能基（加水分解性の官能基に該当する官能基を除く）としては、水酸基、シラノール基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。水酸基は、ヒドロキシアルキル基等の水酸基含有基に含まれていてもよい。なお、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる反応性基（加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基）を更に有していてもよい。反応性基としては、エポキシ基、メルカプト基、グリシドキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基等が挙げられる。エポキシ基は、グリシドキシ基等のエポキシ基含有基に含まれていてもよい。これらの官能基及び反応性基を有するポリシロキサン化合物は単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。これらの官能基及び反応性基のうち、アルコキシ基、シラノール基、及びヒドロキシアルキル基はエアロゲルの柔軟性をより向上することができ、さらにアルコキシ基及びヒドロキシアルキル基はゾルの相容性をより向上することができる。なお、ポリシロキサン化合物の反応性の向上とエアロゲルの熱伝導率の低減の観点から、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基の炭素数は１～６とすることができるが、エアロゲルの柔軟性をより向上する観点からさらに２～４としてもよい。

【００２７】

ポリシロキサン化合物の平均分子量は、エアロゲルの柔軟性をより向上するという観点から、３００ｇ／ｍｏｌ以上とすることができるが、５００ｇ／ｍｏｌ以上としてもよい。一方、ゾルの相容性をより向上するという観点から、１５００ｇ／ｍｏｌ以下とすることができるが、１２００ｇ／ｍｏｌ以下としてもよい。すなわち、ポリシロキサン化合物の平均分子量は３００～１５００ｇ／ｍｏｌとすることができるが、５００～１２００ｇ／ｍｏｌとしてもよい。

【００２８】

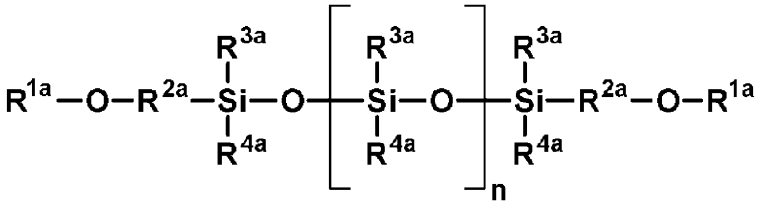
なお、本実施形態において平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて、ポリスチレン換算で算出した平均分子量（Ｍｗ）により測定すること

ができる。具体的には、トルエン溶離液を用いて、ＲＩ（示差屈折検出器）により検出することができる。

【００２９】

ヒドロキシアルキル基を有するポリシロキサン化合物としては、例えば、下記一般式（Ａ）で表される構造を有するものが挙げられる。

【化７】



（Ａ）

【００３０】

式（Ａ）中、R^{1a}はヒドロキシアルキル基を示し、R^{2a}はアルキレン基を示し、R^{3a}及びR^{4a}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｎは３～１５の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（Ａ）中、２個のR^{1a}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個のR^{2a}は各々同一であっても異なっていてもよい。また、式（Ａ）中、２個以上のR^{3a}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のR^{4a}は各々同一であっても異なっていてもよい。

【００３１】

上記構造のポリシロキサン化合物を含有するゾルの縮合物である（ゾルから生成された）湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、式（Ａ）中、R^{1a}としては、炭素数が１～６のヒドロキシアルキル基等が挙げられ、当該ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。また、式（Ａ）中、R^{2a}としては炭素数が１～６のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。また、式（Ａ）中、R^{3a}及びR^{4a}としては、それぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。また、式（Ａ）中、ｎは３～１５とすることができるが、さらに６～１２としてもよい。

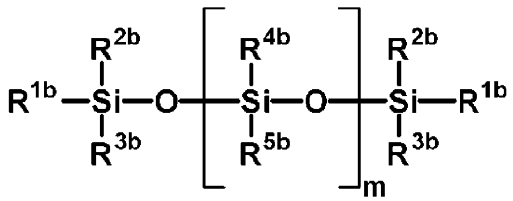
【００３２】

上記一般式（Ａ）で表される構造を有するポリシロキサン化合物としては、市販品を用いることができ、Ｘ－２２－１６０ＡＳ、ＫＦ－６００１、ＫＦ－６００２、ＫＦ－６００３等の化合物（いずれも、信越化学工業株式会社製）、ＸＦ４２－Ｂ０９７０、Ｆｌｕｉｄ　ＯＦＯＨ　７０２－４％等の化合物（いずれも、モメンティブ社製）などが挙げられる。

【００３３】

アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物としては、例えば、下記一般式（Ｂ）で表される構造を有するものが挙げられる。

【化８】



（Ｂ）

【００３４】

式（Ｂ）中、R^{1b}はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、R^{2b}及びR^{3b}はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、R^{4b}及びR^{5b}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｍは３～１５の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（Ｂ）中、２個のR^{1b}は各々同一であっても異なっていてもよく、２個のR^{2b}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個のR^{3b}は各々同一であっても異なっていてもよい。また、式（Ｂ）中、２個以上のR^{4b}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のR^{5b}も各々同一であっても異なっていてもよい。

【００３５】

上記構造のポリシロキサン化合物又はその加水分解生成物を含有するゾルの縮合物である（ゾルから生成された）湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、式（Ｂ）中、R^{1b}としては、炭素数が１～６のアルキル基、炭素数が１～６のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルキル基又はアルコキシ基としては、メチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、式（Ｂ）中、R^{2b}及びR^{3b}としては、それぞれ独立に炭素数が１～６のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、式（Ｂ）中、R^{4b}及びR^{5b}としては、それぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。また、式（Ｂ）中、ｍは３～１５とすることができるが、さらに６～１２としてもよい。

【００３６】

上記一般式（Ｂ）で表される構造を有するポリシロキサン化合物は、例えば、特開２０００－２６６０９号公報、特開２０１２－２３３１１０号公報等にて報告される製造方法を適宜参照して得ることができる。

【００３７】

なお、アルコキシ基は加水分解するため、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物はゾル中にて加水分解生成物として存在する可能性があり、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物とその加水分解生成物とは混在していてもよい。また、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物において、分子中のアルコキシ基の全てが加水分解されていてもよいし、部分的に加水分解されていてもよい。

【００３８】

これら、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物は、単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００３９】

本実施形態のエアロゲルを作製するにあたり、上記のポリシロキサン化合物又はその加水分解生成物を含有するゾルは、ポリシロキサン化合物以外のケイ素化合物（シリコン化合物）を含んでいてもよい。すなわち、本実施形態のゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種（以下、場合により「ケイ素化合物群」という）をさらに含有することができる。ケイ素化合物における分子内のケイ素数は１又は２とすることができる。

【００４０】

加水分解性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、例えば、アルキルケイ素アルコキシドが挙げられる。アルキルケイ素アルコキシドの中でも、加水分解性の官能基の数が３個以下のものは耐水性をより向上することができる。このようなアルキルケイ素アルコキシドとしては、モノアルキルトリアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、モノアルキルモノアルコキシシラン、ジアルキルモノアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン等が挙げられ、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキ

シシラン、エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【００４１】

縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、例えば、シランテトラオール、メチルシラントリオール、ジメチルシランジオール、フェニルシラントリオール、フェニルメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、ｎ－プロピルシラントリオール、ヘキシルシラントリオール、オクチルシラントリオール、デシルシラントリオール、トリフルオロプロピルシラントリオール等が挙げられる。

【００４２】

加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる、上述の反応性基を更に有していてもよい。

【００４３】

加水分解性の官能基の数が３個以下であり、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン等も用いることができる。

【００４４】

また、縮合性の官能基を有し、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルシラントリオール、３－グリシドキシプロピルシラントリオール、３－グリシドキシプロピルメチルシランジオール、３－メタクリロキシプロピルシラントリオール、３－メタクリロキシプロピルメチルシランジオール、３－アクリロキシプロピルシラントリオール、３－メルカプトプロピルシラントリオール、３－メルカプトプロピルメチルシランジオール、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルシラントリオール、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルシランジオール等も用いることができる。

【００４５】

また、分子末端の加水分解性の官能基の数が３個以下のケイ素化合物であるビストリメトキシシリルメタン、ビストリメトキシシリルエタン、ビストリメトキシシリルヘキサン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等も用いることができる。

【００４６】

これら、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物は、単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００４７】

なお、上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量（加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物の含有量、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物の含有量の総和）は、ゾルの総量１００質量部に対し、５質量部以上とすることができ、１０質量部以上であってもよい。当該含有量は、ゾルの総量１００質量部に対し、５０質量部以下とすることができ、３０質量部以下であってもよい。すなわち、ポリシロキサン化合物群の含有量は、ゾルの総量１００質量部に対し、５～５０質量部とすることができるが、さらに１０～３０質量部としてもよい。５質量部以上にすることにより良好な反応性をさらに得易くなり、また、５０質量部以下にすることにより良好な相溶性をさらに得易くなる。

【００４８】

また、ゾルが、上記ケイ素化合物をさらに含有する場合は、ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量（加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物の含有量、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物の含有量の総和）との比は、１：０．５～１：４とすることができるが、さらに１：１～

１：２としてもよい。これらの化合物の含有量の比を１：０．５以上とすることにより良好な相溶性をさらに得易くなり、また、１：４以下とすることによりゲルの収縮をさらに抑制し易くなる。

【００４９】

ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の含有量の総和は、ゾルの総量１００質量部に対し、５質量部以上とすることができ、１０質量部以上であってもよい。当該含有量の総和は、ゾルの総量１００質量部に対し、５０質量部以下とすることができ、３０質量部以下であってもよい。すなわち、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の含有量の総和は、ゾルの総量１００質量部に対し、５～５０質量部とすることができるが、さらに１０～３０質量部としてもよい。５質量部以上にすることにより良好な反応性をさらに得易くなり、また、５０質量部以下にすることにより良好な相溶性をさらに得易くなる。この際、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の含有量の比は上記範囲内とすることができる。

【００５０】

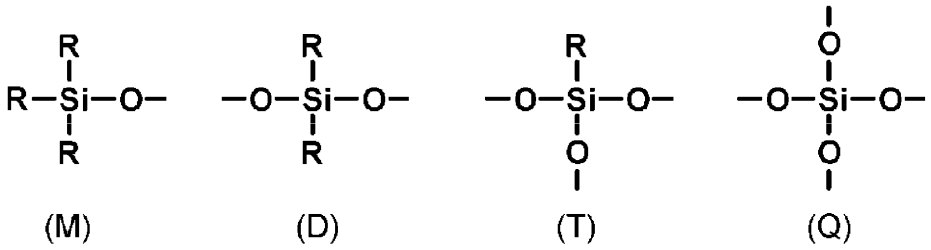
＜エアロゲルの具体的態様＞

本実施形態のエアロゲルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有しかつ平均分子量が３００～１５００ｇ／ｍｏｌであるポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有する上記のゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物である（上記のゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥することで得られる）。なお、上記縮合物は、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解により得られた加水分解生成物の縮合反応により得られてもよく、加水分解により得られた官能基ではない縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物の縮合反応により得られてもよい。ポリシロキサン化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基の少なくとも一方を有していればよく、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基の双方を有していてもよい。

【００５１】

本実施形態のエアロゲルは、シロキサン結合（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ）を含む主鎖を有するポリシロキサンを含有することができる。エアロゲルは、構造単位として、下記Ｍ単位、Ｄ単位、Ｔ単位又はＱ単位を有することができる。

【化９】



【００５２】

上記式中、Ｒは、ケイ素原子に結合している原子（水素原子等）又は原子団（アルキル基等）を示す。Ｍ単位は、ケイ素原子が１個の酸素原子と結合した一価の基からなる単位である。Ｄ単位は、ケイ素原子が２個の酸素原子と結合した二価の基からなる単位である。Ｔ単位は、ケイ素原子が３個の酸素原子と結合した三価の基からなる単位である。Ｑ単位は、ケイ素原子が４個の酸素原子と結合した四価の基からなる単位である。これらの単位の含有量に関する情報は、Ｓｉ－ＮＭＲにより得ることができる。

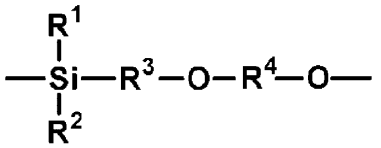
【００５３】

本実施形態のエアロゲルとしては、以下に示す構造を有するものが挙げられる。エアロゲルがこれらの構造を有することにより、優れた熱伝導率及び圧縮弾性率を発現し易くなる。なお、本実施形態においては、エアロゲルは以下に示す構造をいずれも有していてもよい。

【００５４】

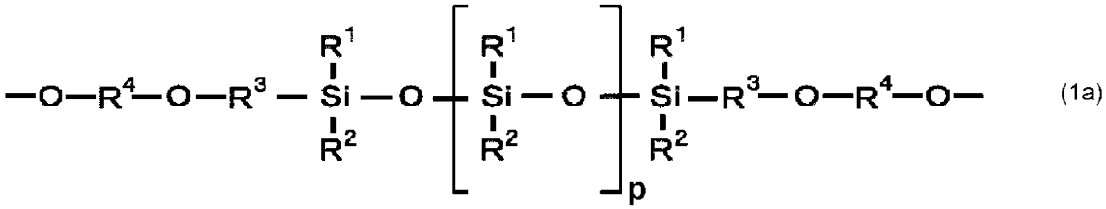
本実施形態のエアロゲルは、下記一般式（１）で表される構造を有することができる。本実施形態のエアロゲルは、式（１）で表される構造を含む構造として、下記一般式（１ａ）で表される構造を有することができる。上記一般式（Ａ）で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、式（１）及び式（１ａ）で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。

【化１０】



（１）

【化１１】



(1a)

【００５５】

式（１）及び式（１ａ）中、R^1及びR^2はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R^3及びR^4はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。なお、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。ｐは３～１５の整数を示す。式（１ａ）中、２個以上のR^1は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に、２個以上のR^2は各々同一であっても異なっていてもよい。式（１ａ）中、２個のR^3は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に、２個のR^4は各々同一であっても異なっていてもよい。

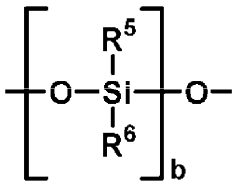
【００５６】

上記式（１）又は式（１ａ）で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルとなる。このような観点から、式（１）及び式（１ａ）中、R^1及びR^2としては、それぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。また、式（１）及び式（１ａ）中、R^3及びR^4としては、それぞれ独立に炭素数が１～６のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。式（１ａ）中、ｐは３～１５とすることができ、６～１２であってもよい。

【００５７】

本実施形態のエアロゲルは、支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有するエアロゲルであり、かつ橋かけ部が下記一般式（２）で表されるエアロゲルであってもよい。エアロゲルの骨格中にこのようなラダー型構造を導入することにより、耐熱性と機械的強度を向上させることができる。上記一般式（Ｂ）で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、一般式（２）で表される橋かけ部を有するラダー型構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。なお、本実施形態において「ラダー型構造」とは、２本の支柱部（ｓｔｒｕｔｓ）と支柱部同士を連結する橋かけ部（ｂｒｉｄｇｅｓ）とを有するもの（いわゆる「梯子」の形態を有するもの）である。本態様において、エアロゲル骨格がラダー型構造からなっていてもよいが、エアロゲルが部分的にラダー型構造を有していてもよい。

【化１２】



（２）

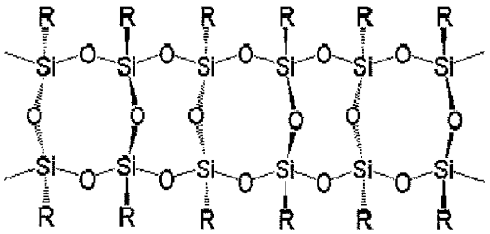
【００５８】

式（２）中、Ｒ^{5}及びＲ^{6}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｂは３～１５の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（２）中、２個以上のＲ^{5}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のＲ^{6}も各々同一であっても異なっていてもよい。

【００５９】

上記の構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、例えば、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有する（すなわち、下記一般式（Ｘ）で表される構造を有する）エアロゲルよりも優れた柔軟性を有するエアロゲルとなる。シルセスキオキサンは、組成式：（ＲＳｉＯ$_{1.5}$）$_{n}$を有するポリシロキサンであり、カゴ型、ラダー型、ランダム型等の種々の骨格構造を有することができる。下記一般式（Ｘ）に示すように、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有するエアロゲルでは、橋かけ部の構造が－Ｏ－（構造単位として上記Ｔ単位を有する）であるが、本態様のエアロゲルでは、橋かけ部の構造が上記一般式（２）で表される構造（ポリシロキサン構造）である。ただし、本実施形態のエアロゲルは、一般式（１）～（３）で表される構造に加え、さらにシルセスキオキサンに由来する構造を有していてもよい。

【化１３】



（Ｘ）

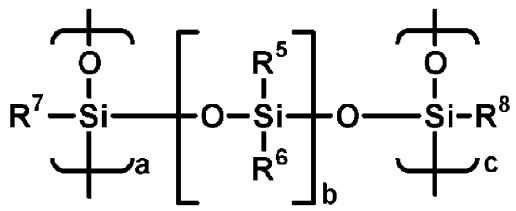
【００６０】

式（Ｘ）中、Ｒはヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を示す。

【００６１】

支柱部となる構造及びその鎖長、並びに橋かけ部となる構造の間隔は特に限定されないが、耐熱性と機械的強度とをより向上させるという観点から、ラダー型構造としては、下記一般式（３）で表されるラダー型構造が挙げられる。

【化１４】



（３）

【００６２】

式（３）中、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ａ及びｃはそれぞれ独立に１～３０００の整数を示し、ｂは３～１５の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（３）中、２個以上のＲ^{5}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のＲ^{6}も各々同一であっても異なっていてもよい。また、式（３）中、ａが２以上の整数の場合、２個以上のＲ^{7}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様にｃが２以上の整数の場合、２個以上のＲ^{8}は各々同一であっても異なっていてもよい。

【００６３】

なお、より優れた柔軟性を得る観点から、式（２）及び（３）中、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}（ただし、Ｒ^{7}及びＲ^{8}は式（３）中のみ）としては、それぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。また、同様の観点から、式（３）中、ａ及びｃは、それぞれ独立に６～２０００とすることができるが、１０～１０００としてもよい。さらに、同様の観点から、式（２）及び（３）中、ｂは、３～１５とすることができるが、６～１２としてもよい。

【００６４】

＜エアロゲルの製造方法＞

次に、エアロゲルの製造方法について説明する。エアロゲルの製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の方法により製造することができる。

【００６５】

すなわち、本実施形態のエアロゲルは、ゾル生成工程と、ゾル生成工程で得られたゾルをゲル化し、その後熟成して湿潤ゲルを得る湿潤ゲル生成工程と、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを洗浄及び溶媒置換する工程と、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥する乾燥工程とを主に備える製造方法により製造することができる。なお、「ゾル」とは、ゲル化反応が生じる前の状態であって、本実施形態においては上記ポリシロキサン化合物群と、場合によりケイ素化合物群とが溶媒中に溶解若しくは分散している状態を意味する。また、湿潤ゲルとは、液体媒体を含んでいながらも、流動性を有しない湿潤状態のゲル固形物を意味する。

【００６６】

以下、本実施形態のエアロゲルの製造方法の各工程について説明する。

【００６７】

（ゾル生成工程）

ゾル生成工程は、上述のポリシロキサン化合物及び必要に応じケイ素化合物と溶媒とを混合し、加水分解させてゾルを生成する工程である。本工程においては、加水分解反応を促進させるため、溶媒中にさらに酸触媒を添加することができる。また、特許第５２５０９００号公報に示されるように、溶媒中に界面活性剤、熱加水分解性化合物等を添加することもできる。

【００６８】

溶媒としては、例えば、水、又は、水及びアルコール類の混合液を用いることができる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｔ－ブタノール等が挙げられる。これらの中でも、ゲル壁との界面張力を低減させ易い、表面張力が低く且つ沸点の低いアルコールとしては、メタノール、エタノール、２－プロパノール等が挙げられる。これらは単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００６９】

例えば溶媒としてアルコール類を用いる場合、アルコール類の量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量１モルに対し、４～８モルとすることができるが、さらに４～６．５モルとしてもよく、４．５～６モルとしてもよい。アルコール類の量を４モル以上にすることにより良好な相容性をさらに得易くなり、また、８モル以下にすること

によりゲルの収縮をさらに抑制し易くなる。

【００７０】

酸触媒としては、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、臭素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸等の無機酸類；酸性リン酸アルミニウム、酸性リン酸マグネシウム、酸性リン酸亜鉛等の酸性リン酸塩類；酢酸、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、アゼライン酸等の有機カルボン酸類などが挙げられる。これらの中でも、得られるエアロゲルの耐水性をより向上する酸触媒としては有機カルボン酸類が挙げられる。当該有機カルボン酸類としては酢酸が挙げられるが、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸等であってもよい。これらは単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００７１】

酸触媒を用いることで、ポリシロキサン化合物及びケイ素化合物の加水分解反応を促進させて、より短時間でゾルを得ることができる。

【００７２】

酸触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量１００質量部に対し、０．００１～０．１質量部とすることができる。

【００７３】

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤等を用いることができる。これらは単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００７４】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物、ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物などを使用できる。ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物としては、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体等が挙げられる。

【００７５】

イオン性界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、両イオン性界面活性剤としては、アミノ酸系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、アミンオキシド系界面活性剤等が挙げられる。アミノ酸系界面活性剤としては、例えば、アシルグルタミン酸等が挙げられる。ベタイン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。アミンオキシド系界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミンオキシド等が挙げられる。

【００７６】

これらの界面活性剤は、後述する湿潤ゲル生成工程において、反応系中の溶媒と、成長していくシロキサン重合体との間の化学的親和性の差異を小さくし、相分離を抑制する作用をする。

【００７７】

界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、あるいはポリシロキサン化合物及びケイ素化合物の種類並びに量にも左右されるが、例えばポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量１００質量部に対し、１～１００質量部とすることができるが、さらに５～６０質量部としてもよい。

【００７８】

熱加水分解性化合物は、熱加水分解により塩基触媒を発生して、反応溶液を塩基性とし、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を促進するものである。よって、この熱加水分解性化合物としては、加水分解後に反応溶液を塩基性にできる化合物であれば、特に

限定されず、尿素；ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等の酸アミド；ヘキサメチレンテトラミン等の環状窒素化合物などを挙げることができる。これらの中でも、特に尿素は上記促進効果を得られ易い。

【００７９】

熱加水分解性化合物の添加量は、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を十分に促進することができる量であれば、特に限定されない。例えば、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合、その添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量１００質量部に対して、１～２００質量部とすることができるが、さらに２～１５０質量部としてもよい。添加量を１質量部以上とすることにより、良好な反応性をさらに得易くなり、また、２００質量部以下とすることにより、結晶の析出及びゲル密度の低下をさらに抑制し易くなる。

【００８０】

ゾル生成工程の加水分解は、混合液中のポリシロキサン化合物、ケイ素化合物、酸触媒、界面活性剤等の種類及び量にも左右されるが、例えば２０～６０℃の温度環境下で、１０分～２４時間行ってもよく、５０～６０℃の温度環境下で５分～８時間行ってもよい。これにより、ポリシロキサン化合物及びケイ素化合物中の加水分解性官能基が十分に加水分解され、ポリシロキサン化合物の加水分解生成物及びケイ素化合物の加水分解生成物をより確実に得ることができる。

【００８１】

ただし、溶媒中に熱加水分解性化合物を添加する場合は、ゾル生成工程の温度環境を、熱加水分解性化合物の加水分解を抑制してゾルのゲル化を抑制する温度に調節してもよい。この時の温度は、熱加水分解性化合物の加水分解を抑制できる温度であれば、いずれの温度であってもよい。例えば、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合は、ゾル生成工程の温度環境は０～４０℃とすることができるが、さらに１０～３０℃としてもよい。

【００８２】

（湿潤ゲル生成工程）

湿潤ゲル生成工程は、ゾル生成工程で得られたゾルをゲル化し、その後熟成して湿潤ゲルを得る工程である。本工程では、ゲル化を促進させるため塩基触媒を用いることができる。

【００８３】

塩基触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム化合物；メタ燐酸ナトリウム、ピロ燐酸ナトリウム、ポリ燐酸ナトリウム等の塩基性燐酸ナトリウム塩；アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、３－エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、３－（ジエチルアミノ）プロピルアミン、ジ－２－エチルヘキシルアミン、３－（ジブチルアミノ）プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ｔ－ブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、プロピルアミン、３－（メチルアミノ）プロピルアミン、３－（ジメチルアミノ）プロピルアミン、３－メトキシアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン類；モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、２－メチルモルホリン、ピペラジン及びその誘導体、ピペリジン及びその誘導体、イミダゾール及びその誘導体等の含窒素複素環状化合物類などが挙げられる。これらの中でも、水酸化アンモニウム（アンモニア水）は、揮発性が高く、乾燥後のエアロゲルに残存し難いため耐水性を損ない難いという点、さらには経済性の点で優れている。上記の塩基触媒は単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００８４】

塩基触媒を用いることで、ゾル中のポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の、脱

水縮合反応及び／又は脱アルコール縮合反応を促進することができ、ゾルのゲル化をより短時間で行うことができる。またこれにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができる。特に、アンモニアは揮発性が高く、エアロゲル中に残留し難いので、塩基触媒としてアンモニアを用いることで、より耐水性の優れたエアロゲルを得ることができる。

【００８５】

塩基触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量１００質量部に対し、０．５～５質量部とすることができるが、さらに１～４質量部としてもよい。添加量を０．５質量部以上とすることにより、ゲル化をより短時間で行うことができ、５質量部以下とすることにより、耐水性の低下をより抑制することができる。

【００８６】

湿潤ゲル生成工程におけるゾルのゲル化は、溶媒及び塩基触媒が揮発しないように密閉容器内で行ってもよい。ゲル化温度は、３０～９０℃とすることができるが、さらに４０～８０℃としてもよい。ゲル化温度を３０℃以上とすることにより、ゲル化をより短時間に行うことができ、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができる。また、ゲル化温度を９０℃以下にすることにより、溶媒（特にアルコール類）の揮発を抑制し易くなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。

【００８７】

湿潤ゲル生成工程における熟成は、溶媒及び塩基触媒が揮発しないように密閉容器内で行ってもよい。熟成により、湿潤ゲルを構成する成分の結合が強くなり、その結果、乾燥時の収縮を抑制するのに十分な強度（剛性）の高い湿潤ゲルを得ることができる。熟成温度は、３０～９０℃とすることができるが、さらに４０～８０℃としてもよい。熟成温度を３０℃以上とすることにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができ、熟成温度を９０℃以下にすることにより、溶媒（特にアルコール類）の揮発を抑制し易くなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。

【００８８】

なお、ゾルのゲル化終了時点を判別することは困難な場合が多いため、ゾルのゲル化とその後の熟成とは、連続して一連の操作で行ってもよい。

【００８９】

ゲル化時間と熟成時間は、ゲル化温度及び熟成温度により異なるが、ゲル化時間と熟成時間とを合計して、４～４８０時間とすることができ、さらに６～１２０時間としてもよい。ゲル化時間と熟成時間の合計を４時間以上とすることにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができ、４８０時間以下にすることにより熟成の効果をより維持し易くなる。

【００９０】

得られるエアロゲルの密度を下げたり、平均細孔径を大きくするために、ゲル化温度及び熟成温度を上記範囲内で高めたり、ゲル化時間と熟成時間の合計時間を上記範囲内で長くしたりすることができる。また、得られるエアロゲルの密度を上げたり、平均細孔径を小さくするために、ゲル化温度及び熟成温度を上記範囲内で低くしたり、ゲル化時間と熟成時間の合計時間を上記範囲内で短くしたりすることができる。

【００９１】

（洗浄及び溶媒置換工程）

洗浄及び溶媒置換工程は、上記湿潤ゲル生成工程により得られた湿潤ゲルを洗浄する工程（洗浄工程）と、湿潤ゲル中の洗浄液を乾燥条件（後述の乾燥工程）に適した溶媒に置換する工程（溶媒置換工程）を有する工程である。洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲルを洗浄する工程を行わず、溶媒置換工程のみを行う形態でも実施可能であるが、湿潤ゲル中の未反応物、副生成物等の不純物を低減し、より純度の高いエアロゲルの製造を可能にする観点からは、湿潤ゲルを洗浄してもよい。

【００９２】

洗浄工程では、上記湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを洗浄する。当該洗浄は、例

えば水又は有機溶媒を用いて繰り返し行うことができる。この際、加温することにより洗浄効率を向上させることができる。

【００９３】

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、１，２－ジメトキシエタン、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、ギ酸等の各種の有機溶媒を使用することができる。上記の有機溶媒は単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００９４】

後述する溶媒置換工程では、乾燥によるゲルの収縮を抑制するため、低表面張力の溶媒を用いることができる。しかし、低表面張力の溶媒は、一般的に水との相互溶解度が極めて低い。そのため、溶媒置換工程において低表面張力の溶媒を用いる場合、洗浄工程で用いる有機溶媒としては、水及び低表面張力の溶媒の双方に対して高い相互溶解性を有する親水性有機溶媒が挙げられる。なお、洗浄工程において用いられる親水性有機溶媒は、溶媒置換工程のための予備置換の役割を果たすことができる。上記の有機溶媒の中で、親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、２－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。なお、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等は経済性の点で優れている。

【００９５】

洗浄工程に使用される水又は有機溶媒の量としては、湿潤ゲル中の溶媒を十分に置換し、洗浄できる量とすることができる。当該量は、湿潤ゲルの容量に対して３～１０倍の量とすることができる。洗浄は、洗浄後の湿潤ゲル中の含水率が、シリカ質量に対し、１０質量％以下となるまで繰り返すことができる。

【００９６】

洗浄工程における温度環境は、洗浄に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、メタノールを用いる場合は、３０～６０℃程度の加温とすることができる。

【００９７】

溶媒置換工程では、後述する乾燥工程における収縮を抑制するため、洗浄した湿潤ゲルの溶媒を所定の置換用溶媒に置き換える。この際、加温することにより置換効率を向上させることができる。置換用溶媒としては、具体的には、乾燥工程において、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて大気圧下で乾燥する場合は、後述の低表面張力の溶媒が挙げられる。一方、超臨界乾燥をする場合は、置換用溶媒としては、例えば、エタノール、メタノール、２－プロパノール、ジクロロジフルオロメタン、二酸化炭素等、又はこれらを２種以上混合した溶媒が挙げられる。

【００９８】

低表面張力の溶媒としては、２０℃における表面張力が３０ｍＮ／ｍ以下の溶媒が挙げられる。なお、当該表面張力は２５ｍＮ／ｍ以下であってもよく、２０ｍＮ／ｍ以下であってもよい。低表面張力の溶媒としては、例えば、ペンタン（１５．５）、ヘキサン（１８．４）、ヘプタン（２０．２）、オクタン（２１．７）、２－メチルペンタン（１７．４）、３－メチルペンタン（１８．１）、２－メチルヘキサン（１９．３）、シクロペンタン（２２．６）、シクロヘキサン（２５．２）、１－ペンテン（１６．０）等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン（２８．９）、トルエン（２８．５）、ｍ－キシレン（２８．７）、ｐ－キシレン（２８．３）等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン（２７．９）、クロロホルム（２７．２）、四塩化炭素（２６．９）、１－クロロプロパン（２１．８）、２－クロロプロパン（１８．１）等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル（１７．１）、プロピルエーテル（２０．５）、イソプロピルエーテル（１７．７）、ブチルエチルエーテル（２０．８）、１，２－ジメトキシエタン（２４．６）等のエーテル類；アセトン（２３．３）、メチルエチルケトン（２４．６）、メチルプロピルケトン（２５．１）、ジエチルケトン（２５．３）等のケトン類；酢酸メチル（２４．８）、酢酸エチル（２３

．８）、酢酸プロピル（２４．３）、酢酸イソプロピル（２１．２）、酢酸イソブチル（２３．７）、エチルブチレート（２４．６）等のエステル類などが挙げられる（かっこ内は２０℃での表面張力を示し、単位は［ｍＮ／ｍ］である）。これらの中で、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン等）は低表面張力でありかつ作業環境性に優れている。また、これらの中でも、アセトン、メチルエチルケトン、１，２－ジメトキシエタン等の親水性有機溶媒を用いることで、上記洗浄工程の有機溶媒と兼用することができる。なお、これらの中でも、さらに後述する乾燥工程における乾燥が容易な点で、常圧での沸点が１００℃以下の溶媒を用いてもよい。上記の有機溶媒は単独で、あるいは２種類以上を混合して用いてもよい。

【００９９】

溶媒置換工程に使用される溶媒の量としては、洗浄後の湿潤ゲル中の溶媒を十分に置換できる量とすることができる。当該量は、湿潤ゲルの容量に対して３～１０倍の量とすることができる。

【０１００】

溶媒置換工程における温度環境は、置換に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、ヘプタンを用いる場合は、３０～６０℃程度の加温とすることができる。

【０１０１】

（乾燥工程）

乾燥工程では、上記のとおり洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥させる。これにより、最終的にエアロゲルを得ることができる。すなわち、上記ゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥してなるエアロゲルを得ることができる。

【０１０２】

乾燥の手法としては特に制限されず、公知の常圧乾燥、超臨界乾燥又は凍結乾燥を用いることができる。これらの中で、低密度のエアロゲルを製造し易いという観点からは、常圧乾燥又は超臨界乾燥を用いることができる。また、低コストで生産可能という観点からは常圧乾燥を用いることができる。なお、本実施形態において、常圧とは０．１ＭＰａ（大気圧）を意味する。

【０１０３】

本実施形態のエアロゲルは、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて、大気圧下で乾燥することにより得ることができる。乾燥温度は、置換された溶媒の種類により異なるが、特に高温での乾燥が溶媒の蒸発速度を速め、ゲルに大きな亀裂を生じさせる場合があるという点に鑑み、２０～８０℃とすることができる。なお、当該乾燥温度はさらに３０～６０℃としてもよい。また、乾燥時間は、湿潤ゲルの容量及び乾燥温度により異なるが、４～１２０時間とすることができる。なお、本実施形態において、生産性を阻害しない範囲内において圧力をかけて乾燥を早めることも常圧乾燥に包含される。

【０１０４】

本実施形態のエアロゲルは、また、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを、超臨界乾燥することによっても得ることができる。超臨界乾燥は、公知の手法にて行うことができる。超臨界乾燥する方法としては、例えば、湿潤ゲルに含まれる溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にて溶媒を除去する方法が挙げられる。あるいは、超臨界乾燥する方法としては、湿潤ゲルを、液化二酸化炭素中に、例えば、２０～２５℃、５～２０ＭＰａ程度の条件で浸漬することで、湿潤ゲルに含まれる溶媒の全部又は一部を当該溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素を単独で、又は二酸化炭素及び溶媒の混合物を除去する方法が挙げられる。

【０１０５】

このような常圧乾燥又は超臨界乾燥により得られたエアロゲルは、さらに常圧下にて、１０５～２００℃で０．５～２時間程度追加乾燥してもよい。これにより、密度が低く、小さな細孔を有するエアロゲルをさらに得易くなる。追加乾燥は、常圧下にて、１５０～２００℃で行うことができる。

【０１０６】
以上の工程を経て得られる本実施形態のエアロゲルは、従来のエアロゲルでは達成困難であった優れた断熱性と生産性とを有している。このような利点から、建築分野、自動車分野、家電製品、半導体分野、産業用設備等における断熱材としての用途等に適用できる。また、本実施形態のエアロゲルは、断熱材としての用途の他に、塗料用添加剤、化粧品、アンチブロッキング剤、触媒担持体等として利用することができる。
【実施例】
【０１０７】
次に、下記の実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を制限するものではない。
【０１０８】
［エアロゲルの作製］
（実施例１）
ポリシロキサン化合物として上記一般式（Ａ）で表されるカルビノール変性シロキサン「Ｘ－２２－１６０ＡＳ」（信越化学工業株式会社製、製品名、平均分子量９３２ｇ／ｍｏｌ）を４０．０質量部、ケイ素化合物としてメチルトリメトキシシラン「ＬＳ－５３０」（信越化学工業株式会社製、製品名：以下『ＭＴＭＳ』と略記）を６０．０質量部、水を１２０．０質量部及びメタノールを８０．０質量部混合し、これに酸触媒として酢酸を０．１０質量部加え、２５℃で８時間反応させてゾルを得た。得られたゾルに、塩基触媒として５％濃度のアンモニア水を４０．０質量部加え、６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後、得られた湿潤ゲルをメタノール２５００．０質量部に浸漬し、６０℃で１２時間かけて洗浄を行った。この洗浄操作を、新しいメタノールに交換しながら３回行った。次に、洗浄した湿潤ゲルを、低表面張力溶媒であるヘプタン２５００．０質量部に浸漬し、６０℃で１２時間かけて溶媒置換を行った。この溶媒置換操作を、新しいヘプタンに交換しながら３回行った。洗浄及び溶媒置換された湿潤ゲルを、常圧下にて、４０℃で９６時間乾燥し、その後さらに１５０℃で２時間乾燥することで、上記一般式（１）及び（１ａ）で表される構造を有するエアロゲル１を得た。
【０１０９】
（実施例２）
水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム（和光純薬工業株式会社製：以下『ＣＴＡＢ』と略記）を２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（Ａ）で表されるＸ－２２－１６０ＡＳを４０．０質量部及びケイ素化合物としてＭＴＭＳを６０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、上記一般式（１）及び（１ａ）で表される構造を有するエアロゲル２を得た。
【０１１０】
（実施例３）
水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（Ｂ）で表される、両末端２官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（以下、「ポリシロキサン化合物Ａ」という、平均分子量９６６ｇ／ｍｏｌ）を４０．０質量部及びケイ素化合物としてＭＴＭＳを６０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、上記一般式（２）及び（３）で表されるラダー型構造を有するエアロゲル３を得た。
【０１１１】
なお、上記「ポリシロキサン化合物Ａ」は次のようにして合成した。まず、撹拌機、温

度計及びジムロート冷却管を備えた１リットルの３つ口フラスコにて、ヒドロキシ末端ジメチルポリシロキサン「ＸＣ９６－７２３」（モメンティブ社製、製品名）を１００．０質量部、メチルトリメトキシシランを１８１．３質量部及びｔ－ブチルアミンを０．５０質量部混合し、３０℃で５時間反応させた。その後、この反応液を、１．３ｋＰａの減圧下、１４０℃で２時間加熱し、揮発分を除去することで、両末端２官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（ポリシロキサン化合物Ａ）を得た。

【０１１２】

（実施例４）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（Ｂ）で表されるポリシロキサン化合物Ａを２０．０質量部及びケイ素化合物としてＭＴＭＳを８０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、上記一般式（２）及び（３）で表されるラダー型構造を有するエアロゲル４を得た。

【０１１３】

（実施例５）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（Ｂ）で表される、両末端３官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（以下、「ポリシロキサン化合物Ｂ」という、平均分子量７０２ｇ／ｍｏｌ）を４０．０質量部及びケイ素化合物としてＭＴＭＳを６０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、上記一般式（２）及び（３）で表されるラダー型構造を有するエアロゲル５を得た。

【０１１４】

なお、上記「ポリシロキサン化合物Ｂ」は次のようにして合成した。まず、撹拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた１リットルの３つ口フラスコにて、ＸＣ９６－７２３を１００．０質量部、テトラメトキシシランを２０２．６質量部及びｔ－ブチルアミンを０．５０質量部混合し、３０℃で５時間反応させた。その後、この反応液を、１．３ｋＰａの減圧下、１４０℃で２時間加熱し、揮発分を除去することで、両末端３官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（ポリシロキサン化合物Ｂ）を得た。

【０１１５】

（実施例６）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（Ｂ）で表されるポリシロキサン化合物Ｂを２０．０質量部及びケイ素化合物としてＭＴＭＳを８０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、上記一般式（２）及び（３）で表されるラダー型構造を有するエアロゲル６を得た。

【０１１６】

（比較例１）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにケイ素化合物としてＭＴＭＳを１００．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、エアロゲル７を得た。

【０１１７】

（比較例２）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにケイ素化合物としてＭＴＭＳを７０．０質量部及びジメチルジメトキシシラン「ＬＳ－５２０」（信越化学工業株式会社製、製品名：以下『ＤＭＤＭＳ』と略記）を３０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、エアロゲル８を得た。

【０１１８】

（比較例３）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにケイ素化合物としてＭＴＭＳを６０．０質量部及びＤＭＤＭＳを４０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例１と同様にして、エアロゲル９を得た。

【０１１９】

（比較例４）

水を２００．０質量部、酸触媒として酢酸を０．１０質量部、カチオン系界面活性剤としてＣＴＡＢを２０．０質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を１２０．０質量部混合し、これにケイ素化合物としてＭＴＭＳを１００．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃で８時間ゲル化した後、８０℃で４８時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後、得られた湿潤ゲルをメタノール２５００．０質量部に浸漬し、６０℃で１２時間かけて洗浄を行った。この洗浄操作を、新しいメタノールに交換しながら３回行った。次に、洗浄した湿潤ゲルを、２－プロパノール２５００．０質量部に浸漬し、６０℃で１２時間かけて溶媒置換を行った。この溶媒置換操作を、新しい２－プロパノールに交換しながら３回行った。

【０１２０】

次に、溶媒置換した湿潤ゲルの超臨界乾燥を行った。オートクレーブ内を２－プロパノールで満たし、溶媒置換した湿潤ゲルを入れた。そして、オートクレーブ内に液化炭酸ガスを送り、オートクレーブ内を分散媒である２－プロパノール及び二酸化炭素の混合物で満たした。その後、オートクレーブ内の環境が８０℃、１４ＭＰａとなるように加熱及び加圧して、超臨界状態の二酸化炭素をオートクレーブ内に十分に流通させた後、減圧し、ゲルに含まれる２－プロパノールと二酸化炭素を除去した。このようにして、エアロゲル１０を得た。

【０１２１】

各実施例及び比較例における、乾燥方法及びＳｉ原料（ポリシロキサン化合物及びケイ素化合物）を表１にまとめて示す。

【０１２２】

［各種評価］

各実施例及び比較例で得られたエアロゲル１～１０について、以下の条件に従って熱伝導率、圧縮弾性率、最大圧縮変形率、変形回復率、密度及び気孔率を測定し、評価した。評価結果をまとめて表２に示す。

【０１２３】

（１）熱伝導率の測定

刃角約２０～２５度の刃を用いて、エアロゲルを１５０ｍｍ×１５０ｍｍ×１００ｍｍのサイズに加工し、測定サンプルとした。次に、面の平行を確保するために、必要に応じて＃１５００以上の紙やすりで整形した。得られた測定サンプルを、熱伝導率測定前に、定温乾燥機「ＤＶＳ４０２」（ヤマト科学株式会社製、製品名）を用いて、大気圧下、１００℃で３０分間乾燥した。次いで測定サンプルをデシケータ中に移し、２５℃まで冷却した。

【０１２４】
熱伝導率の測定は、定常法熱伝導率測定装置「ＨＦＭ４３６Ｌａｍｂｄａ」（ＮＥＴＺＳＣＨ社製、製品名）を用いて行った。測定条件は、大気圧下、平均温度２５℃とした。上記の通り得られた測定サンプルを０．３ＭＰａの荷重にて上部及び下部ヒーター間に挟み、温度差ΔＴを２０℃とし、ガードヒーターによって一次元の熱流になるように調整しながら、測定サンプルの上面温度、下面温度等を測定した。そして、測定サンプルの熱抵抗R_Sを次式より求めた。

$$R_S = N((T_U - T_L)/Q) - R_O$$

式中、T_Uは測定サンプル上面温度を示し、T_Lは測定サンプル下面温度を示し、R_Oは上下界面の接触熱抵抗を示し、Ｑは熱流束計出力を示す。なお、Ｎは比例係数であり、較正試料を用いて予め求めておいた。

【０１２５】
得られた熱抵抗R_Sより、測定サンプルの熱伝導率λを次式より求めた。

$$\lambda = d/R_S$$

式中、ｄは測定サンプルの厚さを示す。

【０１２６】
（２）圧縮弾性率、最大圧縮変形率及び変形回復率の測定
刃角約２０～２５度の刃を用いて、エアロゲルを７．０ｍｍ角の立方体（サイコロ状）に加工し、測定サンプルとした。次に、面の平行を確保するために、必要に応じて＃１５００以上の紙やすりで測定サンプルを整形した。得られた測定サンプルを、熱伝導率測定前に、定温乾燥機「ＤＶＳ４０２」（ヤマト科学株式会社製、製品名）を用いて、大気圧下、１００℃で３０分間乾燥した。次いで測定サンプルをデシケータ中に移し、２５℃まで冷却した。

【０１２７】
測定装置としては、小型卓上試験機「ＥＺＴｅｓｔ」（株式会社島津製作所製、製品名）を用いた。なお、ロードセルとしては５００Ｎを使用した。また、ステンレス製の上圧盤（φ２０ｍｍ）及び下圧盤（φ１１８ｍｍ）を圧縮測定用冶具として用いた。平行に配置した上圧盤及び下圧盤の間に測定サンプルをセットし、１ｍｍ／ｍｉｎの速度で圧縮を行った。測定温度は２５℃とし、測定は、５００Ｎ超の負荷をかけた時点又は測定サンプルが破壊した時点で終了とした。ここで、ひずみεは次式より求めた。

$$\varepsilon = \Delta d/d1$$

式中、Δｄは負荷による測定サンプルの厚みの変位（ｍｍ）を示し、ｄ１は負荷をかける前の測定サンプルの厚み（ｍｍ）を示す。
また、圧縮応力σ（ＭＰａ）は、次式より求めた。

$$\sigma = F/A$$

式中、Ｆは圧縮力（Ｎ）を示し、Ａは負荷をかける前の測定サンプルの断面積（mm^2）を示す。

【０１２８】
圧縮弾性率Ｅ（ＭＰａ）は、０．１～０．２Ｎの圧縮力範囲において、次式より求めた。

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

式中、σ_1は圧縮力が０．１Ｎにおいて測定される圧縮応力（ＭＰａ）を示し、σ_2は圧縮力が０．２Ｎにおいて測定される圧縮応力（ＭＰａ）を示し、ε_1は圧縮応力σ_1において測定される圧縮ひずみを示し、ε_2は圧縮応力σ_2において測定される圧縮ひずみを示す。

【０１２９】
さらに、変形回復率及び最大圧縮変形率は、負荷をかける前の測定サンプルの厚みをｄ１とし、５００Ｎの最大負荷をかけた時点又は測定サンプルが破壊した時点の厚みをｄ２、負荷を取り除いた後の測定サンプルの厚みをｄ３として、以下の式に従って算出した。

$$\text{変形回復率} = (d3 - d2)/(d1 - d2) \times 100$$

最大圧縮変形率＝（ｄ１－ｄ２）／ｄ１×１００

【０１３０】

（３）密度及び気孔率の測定

エアロゲルについての、３次元網目状に連続した通孔（細孔）の中心細孔径、密度及び気孔率は、ＤＩＮ６６１３３に準じて水銀圧入法により測定した。なお、測定温度を室温（２５℃）とし、測定装置としては、オートポアＩＶ９５２０（株式会社島津製作所製、製品名）を用いた。

【０１３１】

【表１】

	乾燥方法	Ｓｉ原料	
		種類	添加量（質量部）
実施例１	常圧	Ｘ－２２－１６０ＡＳ	40.0
		ＭＴＭＳ	60.0
実施例２	常圧	Ｘ－２２－１６０ＡＳ	40.0
		ＭＴＭＳ	60.0
実施例３	常圧	ポリシロキサン化合物Ａ	40.0
		ＭＴＭＳ	60.0
実施例４	常圧	ポリシロキサン化合物Ａ	20.0
		ＭＴＭＳ	80.0
実施例５	常圧	ポリシロキサン化合物Ｂ	40.0
		ＭＴＭＳ	60.0
実施例６	常圧	ポリシロキサン化合物Ｂ	20.0
		ＭＴＭＳ	80.0
比較例１	常圧	ＭＴＭＳ	100.0
比較例２	常圧	ＭＴＭＳ	70.0
		ＤＭＤＭＳ	30.0
比較例３	常圧	ＭＴＭＳ	60.0
		ＤＭＤＭＳ	40.0
比較例４	超臨界	ＭＴＭＳ	100.0

【０１３２】

【表２】

	熱伝導率 (W/m・K)	圧縮弾性率 (MPa)	変形回復率 (%)	最大圧縮変形率 (%)	密度 (g/cm^3)	気孔率 (%)
実施例１	0.027	0.20	94.6	87.2	0.19	88.7
実施例２	0.022	0.68	95.5	86.8	0.17	89.0
実施例３	0.019	0.94	95.2	86.0	0.17	90.5
実施例４	0.016	1.64	93.2	84.2	0.16	91.2
実施例５	0.018	0.10	94.2	85.0	0.17	91.5
実施例６	0.015	1.84	92.2	83.2	0.16	92.2
比較例１	0.017	7.40	破壊	17.3	0.17	91.2
比較例２	0.041	1.25	92.5	84.3	0.18	86.8
比較例３	0.045	0.15	96.2	87.6	0.19	86.4
比較例４	0.017	7.38	破壊	15.8	0.16	92.2

【０１３３】

表２から、実施例のエアロゲルは、いずれも熱伝導率が０．０３Ｗ／ｍ・Ｋ以下、圧縮弾性率が２ＭＰａ以下、変形回復率が９０％以上、最大圧縮変形率が８０％以上、であり、断熱性と柔軟性を有することが読み取れる。

【０１３４】

一方、比較例１及び比較例４は、熱伝導率が０．０３Ｗ／ｍ・Ｋ以下であるが、圧縮弾性率が大きく変形に対して脆いため、容易に破壊されてしまった。また、比較例２は、熱伝導率が大きかった。比較例３は、柔軟性は十分であるが熱伝導率が大きかった。

【産業上の利用可能性】

【０１３５】

本発明のエアロゲルは、従来のエアロゲルでは達成困難であった優れた断熱性と柔軟性を有している。このような利点から、建築分野、自動車分野、家電製品、半導体分野、産業用設備等における断熱材としての用途等に適用できる。また、本発明のエアロゲルは、断熱材としての用途の他に、塗料用添加剤、化粧品、アンチブロッキング剤、触媒担持体等として利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　吉川　知里
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内
(72)発明者　泉　寛之
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内
(72)発明者　宮武　正人
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内

Ｆターム(参考) 4F074 AA92 AA93 AB01 AD17 CB34 CB47 CC28Y DA02 DA07 DA08
DA32
4G072 AA28 CC07 CC08 GG01 HH28 HH30 JJ23 JJ41 JJ42 KK01
KK03 LL11 MM23 MM31 MM33 PP01 PP03 PP06 PP14 PP15
QQ02 RR05 UU07 UU15 UU17 UU30
4J246 AA03 AA11 AB06 BA140 BA14X BB020 BB021 BB022 BB02X BB260
BB262 BB26X CA140 CA14E CA14X CA240 CA24X CA530 CA53E CA53X
CA560 CA56E CA56X FA071 FA081 FA131 FA381 FA421 FA441 FA461
FA611 FB081 FB211 FD02 FD06 FE04 FE06 FE34 GB07 GB13
GB18 GC11 HA09