(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
2021年8月5日(05.08.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/153764 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 101/00 (2006.01) *C09D 201/02* (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) *F16L 59/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/003335

(22) 国際出願日： 2021年1月29日(29.01.2021)

(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：
PCT/JP2020/003789 2020年1月31日(31.01.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (**SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 東ヶ崎 慶(**TOGASAKI Kei**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 泉 寛之(**IZUMI Hiroyuki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 横田 弘(**YOKOTA Hiroshi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, IT, JO, JP, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: MANUFACTURING METHOD FOR COATING LIQUID AND MANUFACTURING METHOD FOR INSULATING MATERIAL

(54) 発明の名称： 塗液の製造方法及び断熱材の製造方法

(57) Abstract: This manufacturing method for a coating liquid comprises: a preparation step for preparing aerogel particles, a water-soluble polymer having a hydrophobic group, and a liquid medium; and a mixing step for mixing the aerogel particles, the water-soluble polymer, and the liquid medium prepared in the preparation step and aggregating the aerogel particles to obtain a coating liquid containing the aggregate of the aerogel particles, the water-soluble polymer and the liquid medium.

(57) 要約：エアロゲル粒子、疎水性基を有する水溶性高分子及び液状媒体を準備する準備工程と、前記準備工程で準備された前記エアロゲル粒子、前記水溶性高分子及び前記液状媒体を混合して前記エアロゲル粒子を凝集させ、前記エアロゲル粒子の凝集体、前記水溶性高分子及び前記液状媒体を含有する塗液を得る混合工程と、を含む、塗液の製造方法。

WO 2021/153764 A1

明　細　書

発明の名称 ： 塗液の製造方法及び断熱材の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、塗液の製造方法及び断熱材の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　断熱性に優れる材料としてエアロゲルが知られている。また、エアロゲルを粒子状に加工し、断熱材の構成材料として用いる方法が提案されている（例えば、特許文献１及び２）。特許文献１では、粒子状のエアロゲルを、断熱窓を構成する樹脂板等の間の充填剤として用いることが提案されている。特許文献２では、エアロゲル粒子と有機繊維とを含む水分散液を調製した後、水を蒸発させることにより得られる中間生成物をさらにプレス成型することで、断熱材（成型体）を製造する方法が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－９１９４３号公報

特許文献2：特開２０１４－３５０４４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　エアロゲル粒子を樹脂成分中に分散させた複合材料は優れた耐熱性が期待される。しかし、このような複合材料を塗液化した場合、エアロゲル粒子の細孔内に樹脂成分が浸透して細孔構造が失われ断熱性が低下する、塗膜の強度が十分に得られずひび割れが生じやすい、といった課題があった。

[0005]　そこで本発明は、エアロゲル粒子の細孔内への樹脂成分の浸透が抑制され、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材を得ることが可能な、断熱材の製造方法を提供することを目的とする。また本発明は、上記断熱材を形成するための塗液及びその製造方法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

[0006] 本発明の一側面は、エアロゲル粒子、疎水性基を有する水溶性高分子及び液状媒体を準備する準備工程と、上記準備工程で準備された上記エアロゲル粒子、上記水溶性高分子及び上記液状媒体を混合して上記エアロゲル粒子を凝集させ、上記エアロゲル粒子の凝集体、上記水溶性高分子及び上記液状媒体を含有する塗液を得る混合工程と、を含む、塗液の製造方法に関する。

[0007] 上記製造方法で得られる塗液は、エアロゲル粒子の凝集によりエアロゲル粒子と樹脂成分との接触界面が少なくなり、エアロゲル粒子の細孔内への樹脂成分の浸透が抑制されている。また、上記製造方法で得られる塗液は、予め準備したエアロゲル粒子の凝集体を配合したものではなく、エアロゲル粒子を他成分との混合時に凝集させたものであるため、エアロゲル粒子及びその凝集体が均一に分散しており、エアロゲル粒子の偏在による塗膜の不均一化、ひび割れ等を抑制できる。さらに上記製造方法では、樹脂成分として疎水基を有する水溶性高分子を用いているため、エアロゲル粒子の分散性が更に向上し、エアロゲル粒子の充填率を高くした場合でもエアロゲル粒子及びその凝集体が均一に分散した塗液を得ることができる。このため、上記製造方法で得られる塗液によれば、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材が得られる。

[0008] 一態様において、上記凝集体の平均直径は、上記準備工程で準備された上記エアロゲル粒子の平均直径の２～４０倍であってよい。このような凝集体を形成することで、上述の効果がより顕著に奏される。

[0009] 一態様において、上記塗液を希釈した希釈液を光学顕微鏡によって観察したとき、観察視野内の上記エアロゲル粒子及び上記凝集体が占める面積のうち、直径２０μｍ以上の上記凝集体が占める面積は、５０％以上であってよい。これにより、上述の効果がより顕著に奏される。

[0010] 一態様において、上記塗液中の上記エアロゲル粒子及び上記凝集体の合計含有量は、固形分の全体積基準で、７０体積％以上であってよい。

[0011] 一態様において、上記水溶性高分子は、セルロース系樹脂を含んでいてよい。

[0012] 本発明の他の一側面は、上記製造方法で製造された塗液を支持体上に塗布して、塗膜を得る塗布工程と、上記塗膜から上記液状媒体の少なくとも一部を除去して断熱材を得る除去工程と、を含む、断熱材の製造方法に関する。このような製造方法によれば、エアロゲル粒子の細孔内への樹脂成分の浸透が抑制され、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材を容易に得ることができる。

[0013] 一態様において、上記断熱材の細孔容積は、０．１５ｃｍ^3／ｇ以上であってよい。

[0014] 本発明の更に他の一側面は、エアロゲル粒子の凝集体、疎水性基を有する水溶性高分子及び液状媒体を含有する塗液であり、上記塗液を希釈した希釈液を光学顕微鏡によって観察したとき、観察視野内の上記エアロゲル粒子及び上記凝集体が占める面積のうち、直径２０μｍ以上の前記凝集体が占める面積が５０％以上である、塗液に関する。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、エアロゲル粒子の細孔内への樹脂成分の浸透が抑制され、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材を得ることが可能な、断熱材の製造方法が提供される。また本発明によれば、上記断熱材を形成するための塗液を容易に製造可能な、塗液の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0016] 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。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。「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのいずれか一方を含んでいればよく、両方を含んでいてもよい。本実施形態で例示する材料は、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。

[0017] 本実施形態に係る塗液の製造方法は、エアロゲル粒子、疎水性基を有する水溶性高分子及び液状媒体を準備する準備工程と、準備工程で準備されたエ

アロゲル粒子、水溶性高分子及び液状媒体を混合してエアロゲル粒子を凝集させ、エアロゲル粒子の凝集体、水溶性高分子及び液状媒体を含有する塗液を得る混合工程と、を含む。

[0018] 本実施形態の製造方法で得られる塗液は、エアロゲル粒子の凝集によりエアロゲル粒子と樹脂成分との接触界面が少なくなり、エアロゲル粒子の細孔内への樹脂成分の浸透が抑制されている。なお、接触界面を少なくするため、予めエアロゲル粒子の凝集体を準備することも考えられるが、この場合、塗液中に凝集体を分散させることが困難であり、分散のための撹拌操作等によって凝集体が崩れるおそれもある。本実施形態では、エアロゲル粒子を他成分との混合時に凝集させることで、エアロゲル粒子及びその凝集体が均一に分散し、エアロゲル粒子の偏在による塗膜の不均一化、ひび割れ等が抑制される。また、本実施形態では、樹脂成分として疎水基を有する水溶性高分子を用いることで、エアロゲル粒子の分散性が更に向上しており、エアロゲル粒子の充填率を高くした場合でもエアロゲル粒子及びその凝集体が均一に分散した塗液を得ることができる。このため、本実施形態の製造方法によれば、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材を形成可能な塗液を得ることができる。

[0019] 本実施形態に係る断熱材の製造方法は、上記方法で製造された塗液を支持体上に塗布して、塗膜を得る塗布工程と、塗膜から液状媒体の少なくとも一部を除去して断熱材を得る除去工程と、を含む。本実施形態に係る断熱材の製造方法は、上記方法で塗液を得る塗液製造工程を更に含んでいてもよい。

[0020] 本実施形態の製造方法によれば、エアロゲル粒子の細孔内への樹脂成分の浸透が抑制され、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材を容易に得ることができる。

[0021] ＜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。一般的に、エアロゲルの内部は、網目状の微細構造を有しており、２～２０ｎｍ程度の粒子状のエアロゲル成分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が形成されている。

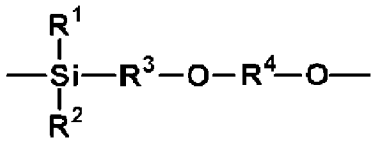
[0022] 本実施形態に係るエアロゲルは、例えば、シリカを主成分とするシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルとしては、例えば、有機基（メチル基等）又は有機鎖を導入した、いわゆる有機－無機ハイブリッド化されたシリカエアロゲルが挙げられる。

[0023] 本実施形態に係るエアロゲルとしては、例えば、以下の態様が挙げられる。これらの態様を採用することにより、断熱性、難燃性、耐熱性及び柔軟性に優れるエアロゲルを得ることが容易となる。各々の態様を採用することで、各々の態様に応じた断熱性、難燃性、耐熱性及び柔軟性を有するエアロゲルを得ることができる。

[0024] （第一の態様）

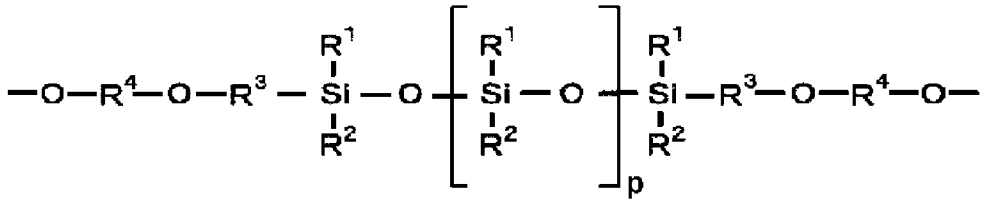
本実施形態に係るエアロゲルは、下記一般式（１）で表される構造を有することができる。本実施形態に係るエアロゲルは、式（１）で表される構造を含む構造として、下記一般式（１ａ）で表される構造を有することができる。

[化1]



（１）

[化2]



(1a)

[0025] 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１～５０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。

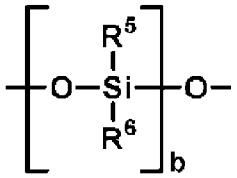
[0026] 上記式（１）又は式（１ａ）で表される構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルとなる。このような観点から、式（１）及び式（１ａ）中、R^1及びR^2としてはそれぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式（１）及び式（１ａ）中、R^3及びR^4としてはそれぞれ独立に炭素数が１～６のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基等が挙げられる。式（１ａ）中、ｐは２～３０とすることができ、５～２０であってもよい。

[0027] （第二の態様）

本実施形態に係るエアロゲルは、支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有し、かつ橋かけ部が下記一般式（２）で表される構造を有することができる。このようなラダー型構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に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。

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、エアロゲルの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3]



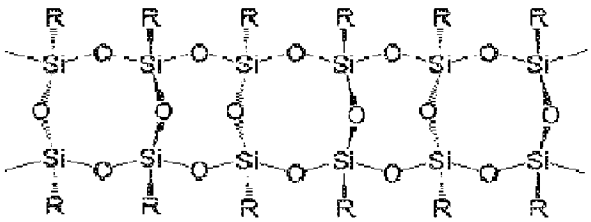
（２）

[0028] 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１～５０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、ｂが２以上の整数の場合、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。

[0029] 上記の構造をエアロゲル成分として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。なお、下記一般式（Ｘ）にて示すように、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－であるが、本実施形態に係るエアロゲルでは、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、本態様のエアロゲルは、一般式（２）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4]

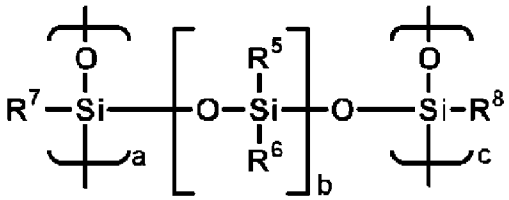


（X）

[0030] 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。

[0031] 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を有していてもよい。

[化5]



（３）

[0032] 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１～５０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、ｂが２以上の整数の場合、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。

[0033] 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、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であってもよい。また、式（２）及び（３）中、ｂは、２～３０とすることができるが、５～２０であってもよい。

[0034]（第三の態様）

本実施形態に係るエアロゲルは、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（ゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥して得られるもの：ゾル由来の湿潤ゲルの乾燥物）であってもよい。なお、これまで述べてきたエアロゲルも、このように、ケイ素化合物等を含有する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ものであってもよい。

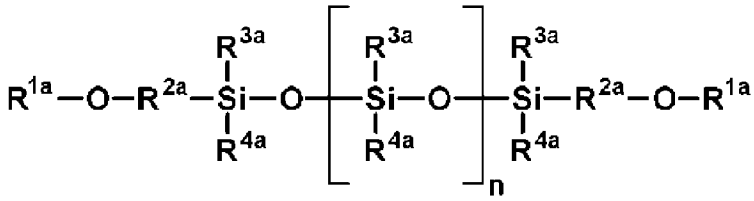
[0035] 加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、ポリシロキサン化合物を用いることができる。すなわち、上記ゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物（以下、場合により「ポリシロキサン化合物群」という）を含有することができる。

[0036] ポリシロキサン化合物における官能基は、特に限定されないが、同じ官能基同士で反応するか、あるいは他の官能基と反応する基とすることができる。加水分解性の官能基としては、アルコキシ基が挙げられる。縮合性の官能基としては、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）をさら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、又は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、例えば、エアロゲルの柔軟性を向上する基としては、アルコキシ基、シラノール基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられ、これらのうち、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基は、ゾルの相溶性をより向上することができる。また、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２～５であってもよく、２～４であってもよい。

[0037] 分子内に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、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。下記一般式（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、一般式（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6]



（A）

[0038] 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１～５０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、

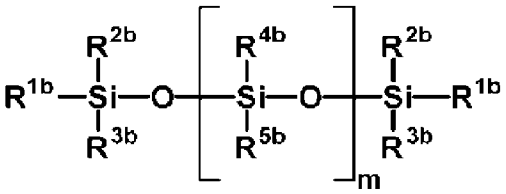
式（Ａ）中、２個以上のＲ^{3a}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のＲ^{4a}は各々同一であっても異なっていてもよい。

[0039] 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２～３０とすることができるが、５～２０であってもよい。

[0040] 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。

[0041] 分子内にアルコキシ基を有するポリシロキサン化合物としては、下記一般式（Ｂ）で表される構造を有するものが挙げられる。下記一般式（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）又は（３）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。

[化7]



（Ｂ）

[0042] 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１～５０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、ｍが２以上の整数の場合、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。

[0043] 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２～３０とすることができるが、３～３５であってもよく、５～２０であってもよい。

[0044] 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、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。また、当該ポリシロキサン化合物としてＸＲ３１－Ｂ１４１０（モメンティブ社製）を用いることもできる。

[0045] 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。

[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、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0047] 本実施形態に係るエアロゲルを作製するにあたり、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としては、上述のポリシロキサン化合物以外のケイ素化合物を用いることができる。すなわち、上記のケイ素化合物を含有するゾルは、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当該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、上述のポリシロキサン化合物群に加えて、あるいは上述のポリシロキサン化合物群に代えて、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。

[0048] 分子内に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、アルキルケイ素アルコキシド等が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシドは、耐水性を向上する観点から、加水分解性の官能基の数を３個以下とすることができる。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、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキ

シシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。ここで、加水分解性の官能基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基などが挙げられる。

[0049] 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、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。

[0050] 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（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）をさらに有していてもよい。

[0051] 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。

[0052] 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

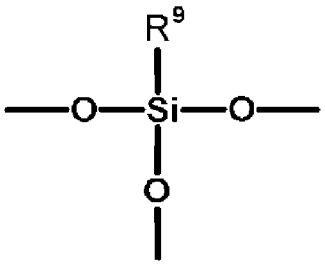
－３－アミノプロピルシラントリオール、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルシランジオール等も用いることができる。

[0053] さらに、分子末端の加水分解性の官能基が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。

[0054] 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当該ケイ素化合物の加水分解生成物は、単独で、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0055] 上記のケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）を使用することにより、下記一般式（４）～（６）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。本実施形態に係るエアロゲルは、これらの構造のうちいずれかを単独で、又は２種以上有することができる。

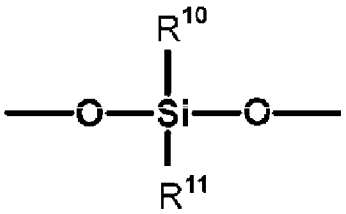
[0056] [化8]



（４）

[0057] 式（４）中、R^9はアルキル基を示す。ここで、アルキル基としては炭素数が１～６のアルキル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。

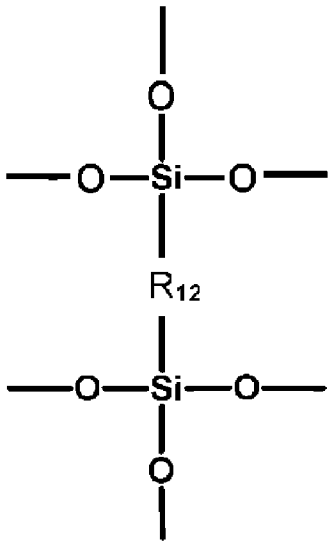
[0058] [化9]



（５）

[0059] 式（５）中、R^{10}及びR^{11}はそれぞれ独立にアルキル基を示す。ここで、アルキル基としては炭素数が１～６のアルキル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。

[0060] [化10]



（６）

[0061] 式（６）中、R^{12}はアルキレン基を示す。ここで、アルキレン基としては炭素数が１～１０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、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0062] （第四の態様）

本実施形態に係るエアロゲルは、さらに強靭化する観点並びにさらに優れた断熱性及び柔軟性を達成する観点から、エアロゲル成分に加え、さらにシリカ粒子を含有していてもよい。エアロゲル成分及びシリカ粒子を含有するエアロゲルを、エアロゲル複合体ということもできる。エアロゲル複合体は、エアロゲル成分とシリカ粒子とが複合化されていながらも、エアロゲルの特徴であるクラスター構造を有しており、三次元的に微細な多孔性の構造を有していると考えられる。

[0063] エアロゲル成分及びシリカ粒子を含有するエアロゲルは、上述の、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からなる群より選択される少なくとも一種と、シリカ粒子と、を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲル

の乾燥物ということができる。したがって、第一の態様～第三の態様に関する記載は、本実施形態に係るエアロゲルに対しても適宜準用することができる。

[0064] シリカ粒子としては、特に制限なく用いることができ、非晶質シリカ粒子等が挙げられる。非晶質シリカ粒子としては、溶融シリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子等が挙げられる。これらのうち、コロイダルシリカ粒子は単分散性が高く、ゾル中での凝集を抑制し易い。なお、シリカ粒子としては、中空構造、多孔質構造等を有するシリカ粒子であってもよい。

[0065] シリカ粒子の形状は特に制限されず、球状、繭型、会合型等が挙げられる。これらのうち、シリカ粒子として球状の粒子を用いることにより、ゾル中での凝集を抑制し易くなる。シリカ粒子の平均一次粒子径は、適度な強度及び柔軟性をエアロゲルに付与し易く、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易い観点から、１ｎｍ以上であってもよく、５ｎｍ以上であってもよく、２０ｎｍ以上であってもよい。シリカ粒子の平均一次粒子径は、シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、５００ｎｍ以下であってもよく、３００ｎｍ以下であってもよく、１００ｎｍ以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の平均一次粒子径は、１～５００ｎｍであってもよく、５～３００ｎｍであってもよく、２０～１００ｎｍであってもよい。

[0066] 本実施形態において、エアロゲル成分の平均粒子径及びシリカ粒子の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（以下「ＳＥＭ」と略記する。）を用いてエアロゲルを直接観察することにより得ることができる。ここでいう「直径」とは、エアロゲルの断面に露出した粒子の断面を円とみなした場合の直径を意味する。また、「断面を円とみなした場合の直径」とは、断面の面積を同じ面積の真円に置き換えたときの当該真円の直径のことである。なお、平均粒子径の算出に当たっては、１００個の粒子について円の直径を求め、その平均を取るものとする。

[0067] なお、シリカ粒子の平均粒子径は、原料からも測定することができる。例えば、二軸平均一次粒子径は、任意の粒子２０個をＳＥＭにより観察した結果から、次のようにして算出される。すなわち、通常固形分濃度が５～４０質量％程度で、水中に分散しているコロイダルシリカ粒子を例にすると、コロイダルシリカ粒子の分散液に、パターン配線付きウエハを２ｃｍ角に切って得られたチップを約３０秒浸した後、当該チップを純水にて約３０秒間すすぎ、窒素ブロー乾燥する。その後、チップをＳＥＭ観察用の試料台に載せ、加速電圧１０ｋＶを掛け、１０万倍の倍率にてシリカ粒子を観察し、画像を撮影する。得られた画像から２０個のシリカ粒子を任意に選択し、それらの粒子の粒子径の平均を平均粒子径とする。

[0068] シリカ粒子の１ｇ当たりのシラノール基数は、耐収縮性に優れるエアロゲルを得易くなる観点から、10×10^{18}個／ｇ以上であってもよく、50×10^{18}個／ｇ以上であってもよく、100×10^{18}個／ｇ以上であってもよい。シリカ粒子の１ｇ当たりのシラノール基数は、均質なエアロゲルが得易くなる観点から、1000×10^{18}個／ｇ以下であってもよく、800×10^{18}個／ｇ以下であってもよく、700×10^{18}個ｇ以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の１ｇ当たりのシラノール基数は、10×10^{18}～1000×10^{18}個／ｇであってもよく、50×10^{18}～800×10^{18}個／ｇであってもよく、100×10^{18}～700×10^{18}個／ｇであってもよい。

[0069] 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、良好な反応性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、５質量部以上であってもよく、１０質量部以上であってもよい。上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量は、良好な相溶性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、５０質量部以下であってもよく、３０質量部以下であってもよい。これらの観点から、上

記ゾルに含まれる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質量部であってもよく、１０～３０質量部であってもよい。

[0070] 上記ゾルがケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）を含有する場合、ケイ素化合物群（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）は、良好な反応性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、５質量部以上であってもよく、７質量部以上であってもよく、１０質量部以上であってもよい。上記ゾルに含まれるケイ素化合物群の含有量は、良好な相溶性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、５０質量部以下であってもよく、４０質量部以下であってもよく、３０質量部以下であってもよい。

[0071] ゾルが、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群を共に含む場合、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との比は、良好な相溶性がさらに得易くなる観点から、１：０．５以上であってもよく、１：０．７以上であってもよく、１：１以上であってもよい。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との比は、ゲルの収縮がさらに抑制し易くなる観点から、１：４以下であってもよく、１：３以下であってもよく、１：２以下であってもよい。これらの観点から、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との比は、１：０．５～１：４であってもよく、１：０．７～１：３であってもよく、１：１～１：２であってもよい。

[0072] 上記ゾルにシリカ粒子が含まれる場合、シリカ粒子の含有量は、適度な強度をエアロゲルに付与し易くなり、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、１質量部以上であってもよく、２質量部以上であってもよく、４質量部以上であってもよい。シリカ粒子の含有量は、シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、

２０質量部以下であってもよく、１７質量部以下であってもよく、１５質量部以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の含有量は、ゾルの総量１００質量部に対し、１～２０質量部であってもよく、２～１７質量部であってもよく、４～１５質量部であってもよい。

[0073] ＜エアロゲル粒子＞

本実施形態におけるエアロゲル粒子は、例えば後述のとおりバルクのエアロゲルを粉砕することにより得ることができる。

[0074] エアロゲル粒子の平均粒子径Ｄ５０（平均直径ともいう。）は０．１～１０００μｍとすることができるが、０．５～７００μｍであってもよく、１～５００μｍであってもよく、３～１００μｍであってもよく、５～５０μｍであってもよい。エアロゲル粒子の平均粒子径Ｄ５０が大きいと、分散性、取り扱い性等に優れるエアロゲル粒子が得易くなる。一方、平均粒子径Ｄ５０が小さいと、分散性に優れるエアロゲル粒子が得易くなる。エアロゲル粒子の平均粒子径は、粉砕方法及び粉砕条件、ふるい、分級の仕方等により適宜調整することができる。

[0075] エアロゲル粒子の平均粒子径Ｄ５０はレーザー回折・散乱法により測定することができる。例えば、溶媒（エタノール）に、エアロゲル粒子の含有量が０．０５～５質量％となるように添加し、５０Ｗの超音波ホモジナイザーで１５～３０分振動することによって、エアロゲル粒子の分散を行う。その後、分散液の約１０ｍＬ程度をレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置に注入して、２５℃で、屈折率１．３、吸収０として粒子径を測定する。そして、この粒子径分布における積算値５０％（体積基準）での粒径を平均粒子径Ｄ５０とする。測定装置としては、例えばＭｉｃｒｏｔｒａｃ　ＭＴ３０００（日機装株式会社製、製品名）を用いることができる。

[0076] また、エアロゲル粒子としては、市販品を用いることもできる。エアロゲル粒子の市販品としては、例えば、ＥＮＯＶＡ　ＭＴ１１００（ＣＡＢＯＴ社製）、ＡｅｒｏＶａ（ＪＩＯＳ　ＡＥＲＯＧＥＬ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ社製）等が挙げられる。

[0077] 本実施形態において、エアロゲル粒子の量は、塗液中のエアロゲル粒子及び凝集体の合計含有量が、固形分の全体積基準で、７０体積％以上となる量であることが好ましく、７２体積％以上となる量であることがより好ましく、７４体積％以上となる量であることが更に好ましい。また、エアロゲル粒子の量は、塗液中のエアロゲル粒子及び凝集体の合計含有量が、固形分の全体積基準で、例えば９９体積％以下となる量であってよく、９８体積％以下となる量であってよく、９７体積％以下となる量であってもよい。

[0078] ＜エアロゲル粒子の製造方法＞

エアロゲル粒子の製造方法は、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。

[0079] 本実施形態のエアロゲル粒子は、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（必要に応じ）溶媒置換する洗浄及び溶媒置換工程と、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥する乾燥工程と、乾燥により得られたエアロゲルを粉砕する粉砕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。

[0080] また、ゾル生成工程と、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粉砕する湿潤ゲル粉砕工程と、洗浄及び溶媒置換工程と、乾燥工程とを主に備える製造方法により製造してもよい。

[0081] 得られたエアロゲル粒子は、ふるい、分級等によって大きさをさらに揃えることができる。粒子の大きさを整えることで分散性を高めることができる。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ケイ素化合物と、場合によりシリカ粒子と、が溶媒中に溶解又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。

[0082] （ゾル生成工程）

ゾル生成工程は、ケイ素化合物と、場合によりシリカ粒子（シリカ粒子を含む溶媒であってもよい）と、を混合して加水分解反応を行った後、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してもよい。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。さらに、熱線輻射抑制等を目的として、溶媒中にカーボングラファイト、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、銀化合物、チタン化合物等の成分を添加してもよい。

[0083] 溶媒としては、例えば、水、又は、水及びアルコールの混合液を用いることができる。アルコールとしては、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る点で、表面張力が低くか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、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0084] 例えば溶媒としてアルコールを用いる場合、アルコールの量は、ケイ素化合物群及びポリシロキサン化合物群の総量１モルに対し、４～８モルとすることができるが、４～６．５であってもよく、又は４．５～６モルであってもよい。アルコールの量を４モル以上にすることにより良好な相溶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。

[0085] 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；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；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が挙げられる。当該有機カルボン酸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、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0086] 酸触媒を用いることで、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。

[0087] 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。

[0088] 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、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0089] 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。

[0090] 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が挙げられる。

[0091] 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と考えられている。

[0092] 界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、あるいはケイ素化合物の種類及び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。なお、同添加量は５～６０質量部であってもよい。

[0093] 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と考えられている。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。

[0094] 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。なお、同添加量は２～１５０質量部であってもよい。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。

[0095] ゾル生成工程の加水分解は、混合液中のケイ素化合物、シリカ粒子、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、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、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。

[0096] 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、１０～３０℃であってもよい。

[0097] （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。

[0098] 塩基触媒としては、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸銅（ＩＩ）、炭酸鉄（ＩＩ）、炭酸銀（Ｉ）等の炭酸塩類；炭酸水素カルシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩類；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粒子中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、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0099] 塩基触媒を用いることで、ゾル中のケイ素化合物、及びシリカ粒子の、脱水縮合反応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、エアロゲル粒子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粒子を得ることができる。

[0100] 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、１～４質量部であってもよい。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。

[0101] 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、４０～８０℃であってもよい。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）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。

[0102] 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、４０～８０℃であってもよい。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）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。

[0103] 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。

[0104] 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適宜設定することができる。ゾル中にシリカ粒子が含まれている場合は、含まれていない場合と比較して、特にゲル化時間を短縮することができる。この理由は、ゾル中のケイ素化合物が有するシラノール基又は反応性基が、シリカ粒子のシラノール基と水素結合又は化学結合を形成するためであると推察する。なお、ゲル化時間は１０～１２０分間とすることができるが、２０～９０分間であってもよい。ゲル化時間を１０分間以上とすることにより均質な湿潤ゲルを得易くなり、１２０分間以下とすることにより後述する洗浄及び溶媒置換工程から乾燥工程の簡略化が可能となる。なお、ゲル化及び熟成の工程全体として、ゲル化時間と熟成時間との合計時間は、４～４８０時間とすることができるが、６～１２０時間であってもよい。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。

[0105] 得られるエアロゲル粒子の密度を下げたり、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てもよい。また、得られるエアロゲル粒子の密度を上げたり、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てもよい。

[0106] （湿潤ゲル粉砕工程）

湿潤ゲル粉砕工程を行う場合、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを粉

砕する。粉砕は、例えば、ヘンシャル型ミキサーに湿潤ゲルを入れるか、又はミキサー内で湿潤ゲル生成工程を行い、ミキサーを適度な条件（回転数及び時間）で運転することにより行うことができる。また、より簡易的には密閉可能な容器に湿潤ゲルを入れるか、又は密閉可能な容器内で湿潤ゲル生成工程を行い、シェイカー等の振盪装置を用いて、適度な時間振盪することにより行うことができる。なお、必要に応じて、ジェットミル、ローラーミル、ビーズミル等を用いて、湿潤ゲルの粒子径を調整することもできる。

[0107] （洗浄及び溶媒置換工程）

洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉砕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粒子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。

[0108] 洗浄工程では、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉砕工程により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。

[0109] 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、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 溶媒置換工程では、乾燥工程におけるエアロゲルの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。

[0114] 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、又は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。上記の溶媒は単独で、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] なお、ゲル中にシリカ粒子が含まれている場合、溶媒置換工程は必須ではない。推察されるメカニズムとしては次のとおりである。すなわち、シリカ粒子が三次元網目状の骨格の支持体として機能することにより、当該骨格が支持され、乾燥工程におけるゲルの収縮が抑制される。そのため、洗浄に用いた溶媒を置換せずに、ゲルをそのまま乾燥工程に付すことができると考えられる。このように、シリカ粒子を用いることで、洗浄及び溶媒置換工程から乾燥工程の簡略化が可能である。

[0118] （乾燥工程）

乾燥工程では、上記のとおり洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥させる。これにより、エアロゲル（エアロゲルブロック又はエアロゲル粒子）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。

[0119] 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。

[0120] エアロゲルは、洗浄及び（必要に応じ）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（溶媒置換を行わない場合は洗浄に用いられた溶媒）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、２０～１５０℃とすることができる。なお、当該乾燥温度は６０～１２０℃であってもよい。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、生産性を阻害しない範囲内において臨界点未満の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ものとする。

[0121] エアロゲルは、また、洗浄及び（必要に応じ）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。

[0122] 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℃で行ってもよい。

[0123] （粉砕工程）

湿潤ゲル粉砕工程を行わない場合は、乾燥により得られたエアロゲル（エアロゲルブロック）を粉砕することによりエアロゲル粒子を得る。例えば、ジェットミル、ローラーミル、ビーズミル、ハンマーミル等にエアロゲルを入れ、適度な回転数と時間で運転することにより行うことができる。

[0124] ＜水溶性高分子＞

本実施形態において、水溶性高分子は、疎水性基を有し、且つ、水溶性を有していればよい。

[0125] 疎水性基としては、例えば、アルキル基（好ましくは、炭素数６～２６の長鎖のアルキル基）、エステル基、アルコキシ基、ハロゲン等が挙げられる。これらのうち、疎水性基としては、アルキル基が好ましく、炭素数８～２６の長鎖のアルキル基がより好ましく、炭素数１０～２６の長鎖のアルキル基が更に好ましく、炭素数１２～２６の長鎖のアルキル基が一層好ましく、炭素数１５～２６の長鎖のアルキル基であってもよい。

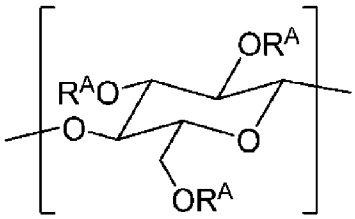
[0126] 水溶性高分子としては、例えば、変性カルボキシルビニルポリマー、変性ポリエーテルウレタン、セルロース系樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、デキストリン系樹脂、キチン系樹脂、キトサン系樹脂等が挙げられる。

[0127] 水溶性高分子としては、セルロース系樹脂を好適に用いることができる。セルロース系樹脂としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及び、これらを更に変性（例えば、疎水化）した変性体、等が挙げられる。

[0128] セルロース系樹脂としては、アルキル基を有するセルロース系樹脂が好ましく、炭素数６～２６の長鎖アルキル基を有するセルロース系樹脂がより好ましい。このようなセルロース系樹脂によれば、本発明の効果がより顕著に奏される。長鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは８～２６であり、より好ましくは１０～２６、更に好ましくは１２～２６、一層好ましくは１５～２６である。

[0129] セルロース系樹脂としては、例えば、下記式（Ａ－１）で表される構造単位を有するセルロース系樹脂が好ましい。

[0130] [化11]



(A-1)

[0131] 式（Ａ－１）中、R^Aは、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、$-R^{A1}-O-R^{A2}$で表される基（R^{A1}はアルカンジイル基又はヒドロキシアルカンジイル基を示し、R^{A2}はアルキル基を示す。）を示す。３個のR^Aは、互いに同一でも異なっていてもよい。但し、３個のR^Aのうち、少なくとも一つは、アルキル基又は$-R^{A1}-O-R^{A2}$で表される基である。

[0132] 式（Ａ－１）中、R^Aにおけるアルキル基としては、炭素数１～２６のアル

キル基が好ましい。また、R^Aにおけるアルキル基は、炭素数１～３の短鎖アルキル基、又は、炭素数６～２６の長鎖アルキル基であることがより好ましい。長鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは８～２６、より好ましくは１０～２６、更に好ましくは１２～２６、一層好ましくは１５～２６である。

[0133] 式（Ａ－１）中、R^Aにおけるヒドロキシアルキル基としては、炭素数１～２６のヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数１～１０のヒドロキシアルキル基がより好ましく、炭素数１～５のヒドロキシアルキル基が更に好ましい。

[0134] 式（Ａ－１）中、R^{A1}におけるアルカンジイル基は、好ましくは炭素数１～２６のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数１～１０のアルカンジイル基であり、更に好ましくは炭素数１～５のアルカンジイル基である。また、R^{A1}におけるヒドロキシアルカンジイル基は、好ましくは炭素数１～２６のヒドロキシアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数１～１０のヒドロキシアルカンジイル基であり、更に好ましくは炭素数１～５のヒドロキシアルカンジイル基である。

[0135] 式（Ａ－１）中、R^{A2}としては、炭素数１～２６のアルキル基が好ましい。また、R^{A2}におけるアルキル基は、炭素数１～３の短鎖アルキル基、又は、炭素数６～２６の長鎖アルキル基であることがより好ましく、長鎖アルキル基であることがより好ましい。長鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは８～２６、より好ましくは１０～２６、更に好ましくは１２～２６、一層好ましくは１５～２６である。

[0136] 式（Ａ－１）において、３個のR^Aのうち少なくとも一つが長鎖アルキル基であるか、３個のR^Aのうち少なくとも一つが$-R^{A1}-O-R^{A2}$で表される基であり且つR^{A2}が長鎖アルキル基であることが好ましい。

[0137] セルロース系樹脂において、炭素数６～２６の長鎖アルキル基の含有量が、セルロース系樹脂の全量基準で０．０１～５質量％であることが好ましく、０．０１～３質量％であることがより好ましい。

[0138] 本実施形態において、塗液中の水溶性高分子の含有量は、塗液中の固形分

の全体積基準で、例えば０．０１体積％以上であってよく、０．１体積％以上が好ましく、０．３体積％以上がより好ましい。また、水溶性高分子の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例えば１０体積％以下であってよく、好ましくは５体積％以下であり、より好ましくは３体積％以下である。

[0139] ＜液状媒体＞

液状媒体としては、水を含む水系溶媒が好ましい。水系溶媒には、水以外に有機溶媒が含まれていてもよい。有機溶媒は、水との相溶性を有するものであればよく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、トリエチルアミン等の窒素含有化合物等が挙げられる。

[0140] 本実施形態において、塗液中の液状媒体の含有量は特に限定されず、所望の塗液の粘度等に応じて適宜変更してよい。例えば、液状媒体の含有量は、塗液の固形分濃度が後述の好適な範囲となる量であってよい。

[0141] 塗液の固形分濃度は、例えば、１０質量％以上であってよく、好ましくは１５質量％以上、より好ましくは２０質量％以上である。また、塗液の固形分濃度は、例えば、７０質量％以下であってよく、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。

[0142] ＜その他の成分＞

本実施形態において、塗液は、エアロゲル粒子、水溶性高分子及び液状媒体以外の成分を更に含有していてもよい。

[0143] 本実施形態に係る塗液は、例えば、バインダ樹脂を更に含有していてもよい。バインダ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイ

ミド樹脂、ポリビニル系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び強靭性という観点から、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂等を好適に用いることができる。

[0144] 本実施形態において、塗液がバインダ樹脂を含有する場合、塗液中のバインダ樹脂の含有量は、固形分の全体積基準で、例えば３０体積％以下であってよく、好ましくは２８体積％以下、より好ましくは２５体積％以下である。また、塗液中のバインダ樹脂の含有量は、固形分の全体積基準で、例えば０．１体積％以上であってよく、１体積％以上であってもよい。

[0145] また、本実施形態に係る複合材料は、上記以外の成分として、増粘剤、繊維状物質、顔料、レベリング剤等を更に含んでいてもよい。

[0146] 増粘剤としては、例えば、フュームドシリカ、粘土鉱物等の微粒子が挙げられる。

[0147] 繊維状物質はエアロゲル粒子間のアンカー機能を発現することができ、複合材料による塗膜の強度をより向上することができる。繊維状物質としては特に制限されず、有機繊維及び無機繊維が挙げられる。有機繊維としては、例えば、ポリアミド系繊維、ポリイミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリウレタン系繊維、フェノール系繊維、ポリエーテルエステル系繊維、ポリ乳酸系繊維、ポリカーボネート系繊維等が挙げられる。無機繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。

[0148] ＜塗液の製造方法＞

本実施形態において、塗液は、エアロゲル粒子、水溶性高分子及び液状媒体を準備する準備工程と、準備工程で準備されたエアロゲル粒子、水溶性高分子及び液状媒体を混合してエアロゲル粒子を凝集させ、エアロゲル粒子の凝集体、水溶性高分子及び液状媒体を含有する塗液を得る混合工程と、を含む製造方法によって製造される。

[0149] 準備工程では、エアロゲル粒子、水溶性高分子及び液状媒体以外の成分（例えば、上述の＜その他の成分＞に記載の成分）を更に準備してもよい。

[0150] 混合工程では、準備工程で準備した各成分を、エアロゲル粒子が凝集するように混合する。混合方法は、エアロゲル粒子が凝集体を形成し得る方法であればよく、例えば、準備工程で準備した各成分を撹拌混合する方法が挙げられる。

[0151] 撹拌速度は、凝集体のサイズに影響する。撹拌速度が大きいほどせん断応力が塗液にかかるため、凝集体のサイズは低下する傾向にある。したがって、後述の好適なサイズの凝集体を得る観点からは、小さな撹拌速度で塗液を作製することが望ましい。

[0152] また、混合時の粘度も凝集体のサイズに影響する。同一の撹拌速度であっても、粘度に応じて塗液にかかるせん断応力は変化する。粘度が高ければ、より大きなせん断応力が塗液にかかり、凝集体は低サイズ化する。一方、塗液粘度が低ければ、同一の撹拌速度であっても塗液にかかるせん断応力は小さくなり、凝集体は大きくなる。従って、塗液粘度に応じて撹拌速度を調整することで、所望の凝集体サイズの塗液を作製することができる。

[0153] また、添加剤によって凝集体のサイズを変化させることもできる。凝集体のサイズに強く影響する添加剤として、表面調整剤、界面活性剤、分散剤、エマルジョン樹脂等が挙げられる。

[0154] 表面調整剤及び界面活性剤は、エアロゲル粒子と溶液との表面エネルギーを低下させる。表面エネルギーが低いほど界面を小さくしようとする力が弱く、凝集体のサイズは小さくなる傾向にある。したがって、表面調整剤及び界面活性剤の添加は、表面エネルギーを低下させ、凝集体を低サイズ化させる。

[0155] 分散剤は、粒子表面に付着することで、静電的又は立体障害的な斥力によって粒子同士の接近を抑制するものである。分散剤は、エアロゲル粒子の表面に付着して、エアロゲル粒子同士の接近を抑制するため、分散剤の添加により凝集体が低サイズ化する。

[0156] エマルジョン樹脂は、主に分散剤によって樹脂が水中に分散したものである。このようなエマルジョン樹脂は、エアロゲル粒子の表面に吸着され、付随する分散剤によってエアロゲル粒子同士の接近を抑制する。すなわち、エマルジョン樹脂の添加は、凝集体を低サイズ化させる。

[0157] また、混合時の液状媒体の量も凝集体のサイズに影響する。最終的に製造される塗液の組成が同一であっても、（ｉ）混合初期から液状媒体を全量投入する方法と、（ｉｉ）混合初期は少ない液状媒体量で混合し、その後に液状媒体を追加する方法と、では凝集体のサイズが異なる。上記（ｉｉ）の方法は上記（ｉ）の方法に比べて、初期の塗液粘度が高くなり、上述の添加剤を添加した場合はその濃度も高くなる。このため、上記（ｉｉ）の方法は、上記（ｉ）の方法に比べて凝集体が低サイズ化する傾向がある。塗液組成、混合装置（撹拌装置）等の条件に合わせてこれらの方法を使い分けることで、所望のサイズの凝集体を形成することができる。

[0158] 凝集体は、サイズが大きいほどエアロゲルと樹脂成分との接触界面が小さくなって、エアロゲルの細孔内への樹脂成分の浸透がより抑制されやすくなる。この観点から、本実施形態では、直径２０μｍ以上の凝集体が形成されていることが好ましく、直径４０μｍ以上の凝集体が形成されていることがより好ましく、直径５０μｍ以上の凝集体が形成されていることが更に好ましい。一方、比較的脆弱なエアロゲルが連続することによる膜強度の低下を避ける観点からは、凝集体の直径は４００μｍ以下が好ましく、直径３００μｍ以下がより好ましい。

[0159] 本実施形態では、凝集体の平均直径が、準備工程で準備されたエアロゲル粒子の平均直径の２倍以上であることが好ましく、４倍以上であることがより好ましく、８倍以上であることが更に好ましい。これにより、エアロゲルと樹脂成分との接触界面がより小さくなって、エアロゲルの細孔内への樹脂成分の浸透がより抑制されやすくなる。また、凝集体の平均直径は、準備工程で準備されたエアロゲル粒子の平均直径の４０倍以下であることが好ましく、３０倍以下であることがより好ましく、２０倍以下であることが更に好

ましい。これにより、比較的脆弱なエアロゲルが連続することによる膜強度の低下が抑制され、より高い膜強度が得られやすくなる。

[0160] なお、本明細書中、凝集体の平均直径は、以下の方法で測定される値を示す。

［塗液中の凝集体の平均直径の測定方法］

１００ｍＬポリカップに塗液を２０ｇ程度とり、スパチュラを用いて撹拌しながら水を２ｇずつ加えることで、徐々になじませながら希釈する。希釈したサンプルをガラスプレート上にとり、光学顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ製、型番：ＢＸ５１）を用いてサンプルの顕微鏡写真を取得する。得られた顕微鏡写真を、画像編集ソフトＩｍａｇｅＪを用いて解析し、顕微鏡写真内の複数の凝集体の直径を求める。得られた値の平均値を、凝集体の平均直径とする。

[0161] また、本明細書中、エアロゲル粒子の平均直径とは、上述のエアロゲル粒子の平均粒子径Ｄ５０と同義である。

[0162] 本実施形態では、塗液を希釈した希釈液を光学顕微鏡によって観察したとき、観察視野内のエアロゲル粒子及び凝集体が占める面積のうち、直径２０μｍ以上の凝集体（より好ましくは直径５０μｍ以上の凝集体）が占める面積が、５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましく、７０％以上であることが更に好まく、１００％であってもよい。

[0163] なお、本明細書中、塗液を希釈した希釈液及び当該希釈液の観察方法は、上述の［塗液中の凝集体の平均直径の測定方法］で調製したサンプル及び当該サンプルの観察方法と同じであってよい。また、「観察視野内の…面積」は、顕微鏡写真を画像編集ソフトＩｍａｇｅＪを用いて解析して求められる。

[0164] ＜断熱材の製造方法＞

本実施形態において、断熱材は、上記塗液を支持体上に塗布して、塗膜を得る塗布工程と、塗膜から液状媒体の少なくとも一部を除去して断熱材を得る除去工程と、を含む製造方法により製造される。この製造方法によれば、

塗液中でエアロゲル粒子の凝集体が形成され、エアロゲル細孔内への樹脂の浸透が十分に抑制されているため、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材が得られる。

[0165] 塗液を塗布する支持体は特に限定されない。支持体は、断熱材を製造後に断熱材から剥離されてよく、断熱材から剥離することなく使用さてもよい。支持体は、例えば、断熱材の適用対象であってもよい。支持体を構成する材料は特に限定されず、例えば、金属、セラミック、ガラス、樹脂、これらの複合材料等であってよい。また、支持体の形態は、使用目的、材質等に応じて適宜選択してよく、例えば、ブロック状、シート状、パウダー状、繊維状等であってよい。

[0166] 塗液の塗布方法は特に制限されず、例えば、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、ロールコート等が挙げられる。

[0167] 塗液の塗布方法としては、塗液にかかる圧力が１．５ＭＰａ以下の塗布方法が好ましい。このような塗布方法によれば、塗布時の負荷による塗液中の凝集体の解砕が抑制され、上述の効果がより顕著に奏される。例えばローラー塗り、コテ塗り、エアスプレー等の塗布方法は、塗液にかかる圧力を低減しやすいため好ましい。

[0168] 除去工程では、塗膜から液状媒体の少なくとも一部を除去することで、エアロゲル粒子の凝集体と水溶性樹脂とを含有する複合材料からなる断熱材が形成される。

[0169] 塗膜から液状媒体を除去する方法は特に制限されず、例えば、加熱（例えば、４０～１５０℃）処理、減圧（例えば、１００００Ｐａ以下）処理、又はそれらの両処理を行う方法が挙げられる。

[0170] 断熱材の厚さは特に限定されず、例えば０．０１～３０ｍｍであってよく、０．１～２０ｍｍであってもよい。

[0171] 断熱材は、エアロゲル粒子に起因する細孔を有している。断熱材の細孔容積は、より高い断熱性が得られる観点から、０．１５ｃｍ^3／ｇ以上が好ましく、０．２０ｃｍ^3／ｇ以上がより好ましく、０．６０ｃｍ^3／ｇ以上が更に

好ましい。断熱材の細孔容積の上限は特に限定されない。断熱材の細孔容積は、例えば５．０ｃｍ^3／ｇ以下であってよい。

[0172] 断熱材の熱伝導率は、例えば０．０５Ｗ／（ｍ・Ｋ）以下であり、好ましくは０．０４Ｗ／（ｍ・Ｋ）以下、より好ましくは０．０３５Ｗ／（ｍ・Ｋ）以下である。断熱材の熱伝導率の下限は特に限定されない。断熱材の熱伝導率は、例えば０．０１Ｗ／（ｍ・Ｋ）以上であってよい。

[0173] 本実施形態の製造方法により製造される断熱材は、エアロゲルに由来する優れた断熱性、耐熱性、難燃性等を有する。このため、当該断熱材は、極低温容器、宇宙分野、建築分野、自動車分野、家電分野、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。なお、当該断熱材は、断熱材としての用途の他に、撥水材、吸音材、静振材、触媒担持材等としても利用することができる。

[0174] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0175] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0176] （実施例１）

５００ｍＬセパラブルフラスコに、水溶性高分子としてサンジェロース９０Ｌ（大同化成工業株式会社製）６質量部、イソプロピルアルコール（富士フィルム和光純薬工業株式会社製、試薬）４６質量部、熱水８４０質量部をとり、メカニカルスターラを用いて２００ｒｐｍで１分間撹拌し、分散液を得た。続いて、フラスコを氷水浴で冷却しながら、メカニカルスターラを用いて２００ｒｐｍで撹拌してサンジェロース９０Ｌを溶解して、サンジェロース９０Ｌの水溶液であるプレゲルを得た。プラネタリーミキサー（プライミクス社製、２Ｐ－１型）に、上記プレゲル８９２質量部とアクリル樹脂エマルジョン水溶液（ＤＩＣ株式会社製、製品名：ボンコートＤＶ７５９－ＥＦ）１０００質量部とをとり１００ｒｐｍで撹拌した。続いてエアロゲル粒

子（ＣＡＢＯＴ製、製品名：ＥＮＯＶＡ　ＭＴ１１００、粒子直径２－２４μｍ、平均粒子径（Ｄ５０）１０μｍ）１００質量部を添加し、その後１００ｒｐｍで撹拌して塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は７４．７体積％、水溶性高分子の含有量は０．４体積％、アクリル樹脂の含有量は２４．９体積％であった。

[0177]（実施例２）

実施例１の塗液を、１５０ｍＬタイトボーイ　ＴＢ－２（アズワン株式会社製）にとりわけ、自転公転撹拌ミキサ（ＴＨＩＮＫＹ製、製品名：あわとり練太郎、型番：ＡＲＥ－３１０）を用いて１０００ｒｐｍの撹拌を５分間行い、実施例２の塗液を得た。

[0178]（実施例３）

水溶性高分子の量を５質量部に、イソプロピルアルコールの量を８０質量部に、熱水の量を９５０質量部にそれぞれ変更し、ガラス繊維（日東紡績株式会社製、製品名：ＣＳ　３Ｊ－８９１）２０質量部を更に添加したこと以外は、実施例１と同様にして分散液を得て、当該分散液から実施例１と同様の方法でプレゲルを得た。このプレゲルを用いたこと、アクリル樹脂エマルジョン水溶液の量を５００質量部に変更したこと、並びに、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を１００ｒｐｍ及び６０分に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８４．８５体積％、水溶性高分子の含有量は０．３５体積％、アクリル樹脂の含有量は１４．１４体積％、ガラス繊維の含有量は０．６５体積％であった。

[0179]（実施例４）

水溶性高分子をマーポローズＭＰ－３００００（松本油脂製薬株式会社製）５質量部に変更したこと、イソプロピルアルコールの量を４０質量部に変更したこと、並びに、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を２５ｒｐｍ及び１５分に変更したこと以外は、実施例３と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８４

．８５体積%、水溶性高分子の含有量は０．３５体積%、アクリル樹脂の含有量は１４．１４体積%、ガラス繊維の含有量は０．６５体積%であった。

[0180]（実施例５）

水溶性高分子をマーポローズＭＰ－３００００（松本油脂製薬株式会社製）５質量部に変更したこと、イソプロピルアルコールの量を８８０質量部に変更したこと、並びに、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を１００ｒｐｍ及び９０分に変更したこと以外は、実施例３と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８４．８５体積%、水溶性高分子の含有量は０．３５体積%、アクリル樹脂の含有量は１４．１４体積%、ガラス繊維の含有量は０．６５体積%であった。

[0181]（実施例６）

水溶性高分子の量を５０質量部に、イソプロピルアルコールの量を８０質量部に、熱水の量を１９００質量部にそれぞれ変更し、ガラス繊維（日東紡績株式会社製、製品名：ＣＳ　３Ｊ－８９１）４０質量部を更に添加したこと以外は、実施例１と同様にして分散液を得て、当該分散液から実施例１と同様の方法でプレゲルを得た。このプレゲルを用いたこと、アクリル樹脂エマルジョン水溶液の量を５００質量部に変更したこと、並びに、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を５０ｒｐｍ及び３０分に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８１．７２体積%、水溶性高分子の含有量は３．４０体積%、アクリル樹脂の含有量は１３．６２体積%、ガラス繊維の含有量は１．２６体積%であった。

[0182]（実施例７）

イソプロピルアルコールの量を１６０質量部に変更したこと以外は実施例３と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８４．８５体積%、水溶性高分子の含有量は０．３５体積%、アクリル樹脂の含有量は１４．１４体積%、ガラス繊維の含有量は

０．６５体積％であった。

[0183]（実施例８）

ガラス繊維の量を５０質量部に変更したこと、並びに、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を２５ｒｐｍ及び３０分に変更したこと以外は、実施例３と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８４．０３体積％、水溶性高分子の含有量は０．３５体積％、アクリル樹脂の含有量は１４．００体積％、ガラス繊維の含有量は１．６２体積％であった。

[0184]（実施例９）

水溶性高分子として、サンジェロース９０Ｌ（大同化成工業株式会社製）１０質量部及びマーポローズＭＰ－３００００（松本油脂製薬株式会社製）１０質量部を用い、イソプロピルアルコールの量を１６０質量部に変更し、熱水の量を２８００質量部に変更し、ガラス繊維の量を４０質量部に変更し、アクリル樹脂エマルジョン水溶液の量を６００質量部に変更し、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を５０ｒｐｍ及び３０分に変更したこと以外は、実施例３と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は８１．１７体積％、水溶性高分子の含有量は１．３５体積％、アクリル樹脂の含有量は１６．２３体積％、ガラス繊維の含有量は１．２５体積％であった。

[0185]（実施例１０）

水溶性高分子として、サンジェロース９０Ｌ（大同化成工業株式会社製）４質量部及びマーポローズＭＰ－３００００（松本油脂製薬株式会社製）４質量部を用い、イソプロピルアルコールの量を１６質量部に変更し、熱水の量を１００質量部に変更し、アクリル樹脂エマルジョン水溶液の量を８０質量部に変更し、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を５０ｒｐｍ及び３０分に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は９６．７７体積％、水溶性高分子の含有量は０．６５体積％、アクリル樹脂の含有量は

２．５８体積％であった。

[0186]（実施例１１）

水溶性高分子の量を５質量部に変更し、イソプロピルアルコールの量を４０質量部に変更し、熱水の量を９５０質量部に変更し、アクリル樹脂エマルジョン水溶液の量を５０質量部に変更し、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を５０ｒｐｍ及び６０分に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は９７．９６体積％、水溶性高分子の含有量は０．４１体積％、アクリル樹脂の含有量は１．６３体積％であった。

[0187]（実施例１２）

アクリル樹脂エマルジョン水溶液の量を１２５０質量部に変更し、エアロゲル粒子添加後の撹拌速度及び撹拌時間を５０ｒｐｍ及び３０分に変更したこと以外は、実施例１１と同様の方法で塗液を得た。なお、塗液中、固形分の全体積基準で、エアロゲル粒子の含有量は７０．３８体積％、水溶性高分子の含有量は０．２９体積％、アクリル樹脂の含有量は２９．３３体積％であった。

[0188]（比較例１）

実施例１の塗液を、１５０ｍＬタイトボーイ　ＴＢ－２（アズワン株式会社製）にとりわけ、自転公転撹拌ミキサ（ＴＨＩＮＫＹ製、製品名：あわとり練太郎、型番：ＡＲＥ－３１０）を用いて１５００ｒｐｍの撹拌を５分間行い、比較例１の塗液を得た。

[0189]（比較例２）

実施例１の塗液を、１５０ｍＬタイトボーイ　ＴＢ－２（アズワン株式会社製）にとりわけ、自転公転撹拌ミキサ（ＴＨＩＮＫＹ製、製品名：あわとり練太郎、型番：ＡＲＥ－３１０）を用いて２０００ｒｐｍの撹拌を５分間行い、比較例２の塗液を得た。

[0190]　実施例１～１２、比較例１～２の各塗液について、以下の方法で評価した。結果を表１～３に示す。

[0191] ＜塗液の顕微鏡観察＞

１００ｍＬポリカップに塗液を２０ｇ程度とり、スパチュラを用いて撹拌しながら水を２ｇずつ加え、徐々になじませながら希釈した。希釈したサンプルをガラスプレート上にとり、光学顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ製、型番：ＢＸ５１）を用いて、塗液中のエアロゲル粒子及びその凝集体を観察し、顕微鏡写真を得た。得られた顕微鏡写真について画像編集ソフトＩｍａｇｅＪを用いて解析し、エアロゲル粒子の凝集体の平均直径を求めた。

[0192] ＜断熱材のひび割れ評価＞

アルミ箔（株式会社ＵＡＣＪ製、製品名：マイホイル厚型５０、厚さ：５０μｍ）上にフッ素樹脂で作製した縦横４０ｍｍ、厚み２ｍｍの枠を用意し、ヘラを用いてその枠内に塗液を塗布した。室温２３℃で１２時間放置して塗液から液状媒体を除去し、断熱材を得た。得られた断熱材に関して、断熱材全体にヒビのないものをＡ、一部にヒビがあるものをＢ、全体にヒビがあるものをＣとして、ひび割れ具合を評価した。

[0193] ＜断熱材の細孔容積の評価＞

上記＜断熱材のひび割れ評価＞と同じ方法で断熱材を作製した。作製した断熱材を１００ｍｇ採取し、高感度ガス吸着アナライザー（Ｑｕａｎｔａｃｈｒｏｍｅ社製、ＡｕｔｏＳｏｒｂ　ｉＱ）を用いて、細孔容積を算出した。

[0194] ＜断熱材の熱伝導率の評価＞

アルミ箔（株式会社ＵＡＣＪ製、製品名：マイホイル厚型５０、厚さ：５０μｍ）上にフッ素樹脂で作製した縦横２００ｍｍ、厚み３ｍｍの枠を用意し、ヘラを用いてその枠内に塗液を塗布した。室温２３℃で１２時間放置して塗液から液状媒体を除去し、断熱材を得た。得られた断熱材の熱伝導率は熱伝導率測定装置「ＨＦＭ－４４６」（ＮＥＴＺＳＣＨ社製、製品名）により定常法で測定した。

[0195] 実施例１～１２及び比較例１～２における各成分の配合量（表中の（１）、質量部）、塗液中の各成分の含有量（表中の（２）、固形分の全体積基準

の体積%）、及び、評価結果を表１～３に示す。

[0196] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
（1）	水溶性高分子1	6	6	5	－	－	50
	水溶性高分子2	－	－	－	5	5	－
	IPA	46	46	80	40	880	80
	熱水	840	840	950	950	950	1900
	ガラス繊維	－	－	20	20	20	40
	アクリル樹脂エマルジョン水溶液	1000	1000	500	500	500	500
	エアロゲル粒子	100	100	100	100	100	100
（2）	水溶性高分子	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	3.4
	ガラス繊維	－	－	0.7	0.7	0.7	1.3
	アクリル樹脂	24.9	24.9	14.1	14.1	14.1	13.6
	エアロゲル粒子	74.7	74.7	84.9	84.9	84.9	81.7
凝集体の平均直径（μm）		93	47	35	300	25	83
ひび割れ評価		A	B	A	B	B	A
細孔容積（cm^3／g）		0.67	0.26	1.08	1.10	0.97	0.81
熱伝導率（W／（m・K））		0.034	0.034	0.029	0.029	0.029	0.030

[0197]

[表2]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(1)	水溶性高分子1	5	5	10	4	5	5
	水溶性高分子2	−	−	10	4	−	−
	IPA	160	80	160	16	40	40
	熱水	950	950	2800	100	950	950
	ガラス繊維	20	50	40	−	−	−
	アクリル樹脂エマルジョン水溶液	500	500	600	80	50	1250
	エアロゲル粒子	100	100	100	100	100	100
(2)	水溶性高分子	0.4	0.4	1.4	0.7	0.4	0.3
	ガラス繊維	0.7	1.6	1.3	−	−	−
	アクリル樹脂	14.1	14.0	16.2	2.6	1.6	29.3
	エアロゲル粒子	84.9	84.0	81.2	96.8	98.0	70.4
凝集体の平均直径(μm)		30	200	120	84	155	80
ひび割れ評価		A	A	A	A	A	A
細孔容積(cm^3/g)		0.98	1.02	0.83	1.21	1.30	0.58
熱伝導率(W/(m・K))		0.029	0.029	0.030	0.024	0.024	0.036

[0198]

[表3]

		比較例1	比較例2
（1）	水溶性高分子１	６	６
	水溶性高分子２	－	－
	IPA	４６	４６
	熱水	８４０	８４０
	ガラス繊維	－	－
	アクリル樹脂エマルジョン水溶液	１０００	１０００
	エアロゲル粒子	１００	１００
（2）	水溶性高分子	０．４	０．４
	ガラス繊維	－	－
	アクリル樹脂	２４．９	２４．９
	エアロゲル粒子	７４．７	７４．７
凝集体の平均直径（μｍ）		１２	１０
ひび割れ評価		Ｃ	Ｃ
細孔容積（cm^3／ｇ）		０．１２	０．１３
熱伝導率（Ｗ／（ｍ・Ｋ））		０．０４２	０．０４４

[0199] 表１～３に示すとおり、実施例１～１２では、高い細孔容積及び高い断熱性が実現され、成膜時のひび割れも抑制された。一方、比較例１及び比較例２では、エアロゲル粒子より大きい凝集体が確認されず、細孔容積が小さく、熱伝導率が大きく、成膜時に全体にひび割れが生じた。

請求の範囲

[請求項1] エアロゲル粒子、疎水性基を有する水溶性高分子及び液状媒体を準備する準備工程と、

前記準備工程で準備された前記エアロゲル粒子、前記水溶性高分子及び前記液状媒体を混合して前記エアロゲル粒子を凝集させ、前記エアロゲル粒子の凝集体、前記水溶性高分子及び前記液状媒体を含有する塗液を得る混合工程と、

を含む、塗液の製造方法。

[請求項2] 前記凝集体の平均直径が、前記準備工程で準備された前記エアロゲル粒子の平均直径の２～４０倍である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記塗液を希釈した希釈液を光学顕微鏡によって観察したとき、観察視野内の前記エアロゲル粒子及び前記凝集体が占める面積のうち、直径２０μｍ以上の前記凝集体が占める面積が５０％以上である、請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記塗液中の前記エアロゲル粒子及び前記凝集体の合計含有量が、固形分の全体積基準で、７０体積％以上である、請求項１～３のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項5] 前記水溶性高分子が、セルロース系樹脂を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の製造方法で製造された塗液を支持体上に塗布して、塗膜を得る塗布工程と、

前記塗膜から前記液状媒体の少なくとも一部を除去して断熱材を得る除去工程と、

を含む、断熱材の製造方法。

[請求項7] 前記断熱材の細孔容積が０．１５ｃｍ^3／ｇ以上である、請求項６に記載の製造方法。

[請求項8] エアロゲル粒子の凝集体、疎水性基を有する水溶性高分子及び液状媒体を含有する塗液であり、

前記塗液を希釈した希釈液を光学顕微鏡によって観察したとき、観察視野内の前記エアロゲル粒子及び前記凝集体が占める面積のうち、直径２０μｍ以上の前記凝集体が占める面積が５０％以上である、塗液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/003335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D 101/00(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 201/02(2006.01)i; F16L 59/02(2006.01)i
FI: C09D101/00; C09D183/04; C09D201/02; F16L59/02
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)
C09D101/00; C09D183/04; C09D201/02; F16L59/02

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/012553 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims, examples	1-8
A	WO 2019/069495 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, examples	1-8
A	WO 2019/069412 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 11 April 2019 (2019-04-11) claims, examples	1-8
A	JP 2018-43927 A (KRI, INC.) 22 March 2018 (2018-03-22) claims, examples	1-8
A	JP 2019-182728 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 24 October 2019 (2019-10-24) claims, examples	1-8
A	JP 2019-119691 A (KAO CORP.) 22 July 2019 (2019-07-22) claims, examples	1-8

☒ 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
19 March 2021 (19.03.2021)

Date of mailing of the international search report
06 April 2021 (06.04.2021)

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/JP2021/003335

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-210446 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 30 November 2017 (2017-11-30) claims, examples	1-8
A	JP 2008-31044 A (KAO CORP.) 14 February 2008 (2008-02-14) claims, examples	1-8
P, X	WO 2020/209131 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) claims, examples 1-3	1-8
P, X	WO 2020/208756 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) claims, examples 1-3	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/003335

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2020/012553 A1	16 Jan. 2020	(Family: none)	
WO 2019/069495 A1	11 Apr. 2019	TW 201918528 A CN 111164167 A KR 10-2020-0061336 A	
WO 2019/069412 A1	11 Apr. 2019	TW 201918528 A CN 111164167 A KR 10-2020-0061336 A	
JP 2018-43927 A	22 Mar. 2018	(Family: none)	
JP 2019-182728 A	24 Oct. 2019	(Family: none)	
JP 2019-119691 A	22 Jul. 2019	(Family: none)	
JP 2017-210446 A	30 Nov. 2017	(Family: none)	
JP 2008-31044 A	14 Feb. 2008	(Family: none)	
WO 2020/209131 A1	15 Oct. 2020	(Family: none)	
WO 2020/208756 A1	15 Oct. 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/003335

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 101/00(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 201/02(2006.01)i; F16L 59/02(2006.01)i
FI: C09D101/00; C09D183/04; C09D201/02; F16L59/02

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））

C09D101/00; C09D183/04; C09D201/02; F16L59/02

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	WO 2020/012553 A1 (日立化成株式会社) 16.01.2020 (2020-01-16) 特許請求の範囲、実施例	１－８
A	WO 2019/069495 A1 (日立化成株式会社) 11.04.2019 (2019-04-11) 特許請求の範囲、実施例	１－８
A	WO 2019/069412 A1 (日立化成株式会社) 11.04.2019 (2019-04-11) 特許請求の範囲、実施例	１－８
A	JP 2018-43927 A (株式会社ＫＲＩ) 22.03.2018 (2018-03-22) 特許請求の範囲、実施例	１－８
A	JP 2019-182728 A (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 24.10.2019 (2019-10-24) 特許請求の範囲、実施例	１－８
A	JP 2019-119691 A (花王株式会社) 22.07.2019 (2019-07-22) 特許請求の範囲、実施例	１－８
A	JP 2017-210446 A (三菱鉛筆株式会社) 30.11.2017 (2017-11-30) 特許請求の範囲、実施例	１－８

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
19.03.2021	06.04.2021

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

上條　のぶよ 4Z 9454

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/003335

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
A	JP 2008-31044 A (花王株式会社) 14.02.2008 (2008-02-14) 特許請求の範囲、実施例	１－８
P, X	WO 2020/209131 A1 (日立化成株式会社) 15.10.2020 (2020-10-15) 特許請求の範囲、実施例１－３	１－８
P, X	WO 2020/208756 A1 (日立化成株式会社) 15.10.2020 (2020-10-15) 特許請求の範囲、実施例１－３	１－８

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/003335

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/012553 A1	16.01.2020	（ファミリーなし）	
WO 2019/069495 A1	11.04.2019	TW 201918528 A CN 111164167 A KR 10-2020-0061336 A	
WO 2019/069412 A1	11.04.2019	TW 201918528 A CN 111164167 A KR 10-2020-0061336 A	
JP 2018-43927 A	22.03.2018	（ファミリーなし）	
JP 2019-182728 A	24.10.2019	（ファミリーなし）	
JP 2019-119691 A	22.07.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-210446 A	30.11.2017	（ファミリーなし）	
JP 2008-31044 A	14.02.2008	（ファミリーなし）	
WO 2020/209131 A1	15.10.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/208756 A1	15.10.2020	（ファミリーなし）	