

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

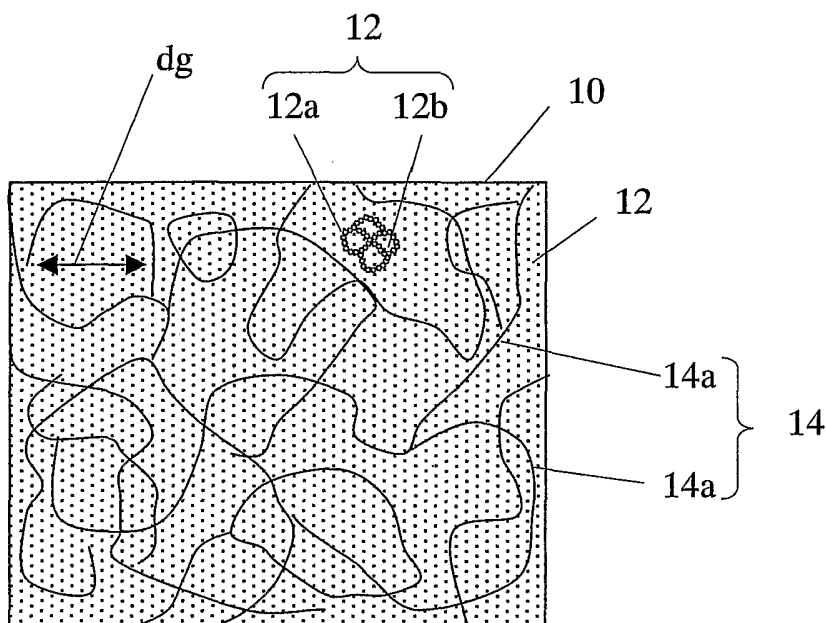
(10) 国際公開番号  
WO 2004/106235 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 33/152 (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒5400038 大阪府大阪市中央区内淡路町一丁目 3 番 6 号 片岡ビル 2 階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007584
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-152604 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

/ 続葉有 /

(54) Title: DRY GEL COMPOUND BODY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 乾燥ゲル複合体およびその製造方法



(57) Abstract: A dry gel compound body (10), comprising a dry gel (12) and an expansible three-dimensional network structure (14). At least a part of the dry gel (12) is held in the networks of the expansible three-dimensional net structure (14). Accordingly, the falling of the dry gel from the surface of the compound body can be suppressed and prevented, and the compound body can be used stably.

(57) 要約: 本発明の乾燥ゲル複合体 10 は、乾燥ゲル 12 と、膨張性 3 次元網目構造体 14 とを有しており、乾燥ゲル 12 の少なくとも一部は、膨張性 3 次元網目構造体 14 の網目内に保持されており、その結果、表面からの乾燥ゲルの脱落が抑制・防止され、安定な使用が可能となる。



IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 乾燥ゲル複合体およびその製造方法

#### 5 技術分野

本発明は、乾燥ゲル複合体およびその製造方法に関し、特に、ブロックなどのバルク状で用いることができる乾燥ゲル複合体およびその製造方法に関する。

#### 10 背景技術

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。

15 多孔体の1つとして、乾燥ゲルが知られている。「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部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り、固体骨格部と細孔とを有する。

20 乾燥ゲルは優れた特性を有する反面、機械的な強度が弱いため、利用できる用途が限定されていた。そこで、乾燥ゲルの機械的な強度を改善するために、バインダや補強材を用いる方法が検討されている。

5        バインダを用いる方法は、比較的多くのバインダを用いる必要があり、乾燥ゲル複合体の密度が大きくなる結果、乾燥ゲル本来の特性を発揮できなくなる。本発明者の検討によると、例えば、乾燥ゲルをバインダ（例えばエポキシ樹脂）に分散して安定なブロック状乾燥ゲル複合体を得るためには、乾燥ゲルの質量の50%以上のエポキシ樹脂を添加する必要がある。また、バインダ（例えばエポキシ樹脂）の量を減らすために溶剤を用いると、溶剤が乾燥ゲルの細孔内に侵入し、その際の毛管力で乾燥ゲルの構造が破壊されるという問題が生じる。

10        これに対し、繊維体や多孔質シートなどの補強材を用いる方法を採用すると、比較的少ない量のバインダで、あるいはバインダを用いなくとも、ブロック状の乾燥ゲル複合体を得ることができるので、乾燥ゲル複合体の密度上昇を抑制することができる。

15        補強材を用いて乾燥ゲル複合体を製造する方法として、例えば、特表平10-504793号公報および特表平10-504792号公報に記載されているように、湿潤ゲルを形成する際に繊維体を分散し、ブロック状の湿潤ゲルを作製し、これを乾燥させることによって、ブロック状の乾燥ゲル複合体を得る方法がある。また、特開2002-275305号公報に記載されているように、補強材  
20        として、繊維体に代えて多孔質シート（発泡体シートなど）を用いる方法も知られている。

      また、乾燥ゲルの粉末（顆粒を含む）を作製し、この乾燥ゲル粉末と繊維体等の補強材とバインダとを混合し、この混合物を成型す

ることによってブロック状の乾燥ゲル複合体を得る方法も知られている。

しかしながら、繊維体や多孔質シートなどの補強材を用いて、乾燥ゲル複合体の強度を向上しても、ブロック状複合体の表面から乾燥ゲルが脱落することあった。

図3を参照しながらこの原因を説明する。図3は、補強材として繊維体を用いたブロック状の乾燥ゲル複合体の構造を模式的に示す図である。

乾燥ゲル複合体30は、乾燥ゲル32と、補強材としての繊維体34とを有している。乾燥ゲル32は、固体骨格部32aと細孔32bとを有しており、固体骨格部32aは模式的に図示した様に互いに結合した複数の微細な粒子で形成されている。固体骨格部32aを構成する粒子の大きさは、例えば数nm～100nm程度であり、細孔の平均直径は、例えば数十nmから数百nm程度である。

繊維体（例えばガラスウール）34を用いると、繊維体34を構成する個々の繊維（典型的には太さ10μm程度～数十μmのガラス繊維）34aを均一に分散することが難しく、隣接する繊維34aの間隔dfは一般に数μmから数百μmとなる。このように繊維34a間の間隔が広いと、乾燥ゲル32を保持する効果が弱く、乾燥ゲル複合体30の表面から乾燥ゲル32の一部が脱落する。

これを防止するために、繊維34aの間隔dfを例えば1μm以下にするためには多くの繊維34aを分散させる必要があり、乾燥ゲル複合体30の密度が上昇してしまう。また、繊維34aを均一

に分散することは難しく、繊維 3 4 a の間隔 d f が数  $\mu$  m 以上の部分を無くすことは実質的に不可能に近い。

繊維体 3 4 とともにバインダを用いると、乾燥ゲル 3 2 が表面から脱落しない乾燥ゲル複合体 3 0 を得ることはできるが、乾燥ゲル複合体の密度が上昇してしまうので、乾燥ゲルの利点を十分に生かすことができない。本発明者の検討によると、バインダとして例えばエポキシ樹脂を用いると、少なくとも乾燥ゲルの質量の 5 0 質量%超、典型的には 1 0 0 質量%近くのエポキシ樹脂を用いないと、表面から乾燥ゲルの脱落が生じない乾燥ゲル複合体を得ることができない。

## 発明の開示

本発明は上記諸点に鑑みてなされたものであり、その目的は、表面からの乾燥ゲルの脱落が抑制・防止され、安定な使用が可能な乾燥ゲル複合体を提供することおよびその製造方法を提供することにある。

本発明の乾燥ゲル複合体は、乾燥ゲルと、膨張性 3 次元網目構造体とを有し、前記乾燥ゲルの少なくとも一部は、前記膨張性 3 次元網目構造体の網目内に保持されていることを特徴とし、そのことによって上記目的が達成される。

前記乾燥ゲル複合体の空孔率は 7 0 % 以上であることが好ましく、8 5 % 以上 9 5 % 以下の範囲にあることがさらに好ましい。

前記膨張性 3 次元網目構造体の全体に対する質量分率は、5 % 以上 5 0 % 以下の範囲内にあることが好ましい。

前記膨張性 3 次元網目構造体が有する前記網目構造の平均網目間隔が  $1\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、前記膨張性 3 次元網目構造体が有する前記網目構造の平均網目間隔が  $100\text{nm}$  以下であることがさらに好ましい。

- 5       ある実施形態において、前記膨張性 3 次元網目構造体は、吸液性を有する高分子材料で形成されている。

ある実施形態において、乾燥ゲル複合体は、表面を有するブロック状であって、前記膨張性 3 次元網目構造体が前記表面の近傍に偏在している。

- 10       ある実施形態において、乾燥ゲル複合体は、透光性を有する。

ある実施形態において、乾燥ゲル複合体は、補強材をさらに含む。

乾燥ゲルの密度は  $50\text{kg}/\text{m}^3$  以上  $500\text{kg}/\text{m}^3$  以下の範囲内にあることが好ましく、乾燥ゲル複合体の密度は  $100\text{kg}/\text{m}^3$  以上  $1000\text{kg}/\text{m}^3$  以下の範囲内にあることが好ましい。

- 15       本発明の乾燥ゲル複合体の製造方法は、膨潤ゲルを調製する工程と、前記膨潤ゲルの網目構造の内部で、湿潤ゲルを形成する工程と、前記湿潤ゲルを乾燥する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       ある実施形態において、前記膨潤ゲルを調製する工程は、膨張性 3 次元網目構造を有する高分子材料を用意する工程と、前記高分子材料に液体を吸収させる工程とを包含する。

ある実施形態において、前記膨潤ゲルを調製する工程は、前記高分子材料に前記液体を吸収させることによって体積を 5 倍以上に膨張させる工程を包含する。

ある実施形態において、前記湿潤ゲルを調製する工程は、ゲル原料と、触媒と、溶媒とを含むゲル原料溶液を調製する工程を含み、前記膨潤ゲルを調製する工程は、前記ゲル原料溶液中に前記高分子材料を混合する工程を包含する。

- 5       ある実施形態において、前記湿潤ゲルを調製する工程は、前記高分子材料に前記ゲル原料を吸収させた後に、ゲル化速度を制御する工程を包含する。

- 10       ある実施形態において、所定の形状の型を用意する工程をさらに包含し、少なくとも前記湿潤ゲルを乾燥する工程を前記型の内部で実行する。

ある実施形態において、前記膨潤ゲルを含む前記ゲル原料溶液を貧溶媒中に液滴状に分散させる工程をさらに包含する。

### 図面の簡単な説明

- 15       図1は、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体10の構成を模式的に示す図である。

図2(a)～(c)は、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体10の製造方法を説明するための図である。

- 20       図3は、従来の乾燥ゲル複合体30の構成を模式的に示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体およびその製造方法を説明する。

図 1 は本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体 10 の構造を示す  
模式図である。乾燥ゲル複合体 10 は、乾燥ゲル 12 と、膨張性 3  
次元網目構造体 14 とを有しており、乾燥ゲル 12 の少なくとも一  
部は、膨張性 3 次元網目構造体 14 の網目内に保持されている。膨  
張性 3 次元網目構造体 14 は、例えば、吸液性を有する高分子の膨  
潤ゲルが有する 3 次元網目構造であり、適当な液体（例えば溶剤）  
と接触させることによって網目間隔  $d_g$  が膨張する性質を有してい  
るものを指す。乾燥ゲル複合体 10 が有する膨張性網目構造 14 は、  
3 次元的に架橋（化学的または物理的架橋）した高分子鎖 14 a に  
よって構成されており、ある程度膨張した状態（高分子鎖 14 a が  
ある程度伸びた状態）にある。膨張性 3 次元網目構造体 14 は完全  
に膨張しきった状態にある必要はない。

乾燥ゲル 12 は、固体骨格部 12 a と細孔 12 b とを有しており、  
固体骨格部 12 a は、例えば、模式的に図示した様に互いに結合し  
た複数の微細な粒子で形成されている。固体骨格部 12 a を構成す  
る粒子の大きさは、例えば数  $\text{nm}$  ～ 100  $\text{nm}$  程度であり、細孔の  
平均直径は、例えば十  $\text{nm}$  から数百  $\text{nm}$  程度ある。本発明による実  
施形態の乾燥ゲル複合体 10 には、密度が 50  $\text{kg}/\text{m}^3$  以上 50  
0  $\text{kg}/\text{m}^3$  以下の範囲の乾燥ゲル 12 を好適に用いることができ  
る。

また、細孔 12 b の中は、バインダ等が充填されていない空孔が  
存在している。このために、上記のような低密度を実現することが  
可能となる。熱伝導率や、音響抵抗を十分に下げるためには、空孔  
率は 70 % 以上であることが好ましい。一方、空孔率が大きすぎる

と十分な強度が得られないため、97%以下の空孔率であることが好ましい。同様の理由から、さらに好ましい空孔率の範囲は、85%以上95%以下の範囲である。空孔率は、空孔部を除いた固体部の体積を真密度計を用いて測定することにより求めることができる。

膨張性3次元網目構造体14が有する網目構造の平均網目間隔は数 $\mu\text{m}$ 以下であり、典型的には1 $\mu\text{m}$ 以下であるので、乾燥ゲル複合体10の全体の50質量%以下であっても乾燥ゲル12を網目内に安定に保持することが可能であり、乾燥ゲル12が乾燥ゲル複合体10の表面から脱落することを抑制・防止することができる。乾燥ゲル12の脱落をさらに効果的に抑制・防止するためには、膨張性3次元網目構造体14の平均網目間隔は100nm以下であることが好ましい。なお、膨張性3次元網目構造体14は、典型的には高分子鎖14aから構成され、その太さは数百nm以下であるので、平均網目間隔が1 $\mu\text{m}$ 以下の緻密な3次元網目構造であっても、乾燥ゲル複合体10の密度上昇に対する影響は小さい。

従来繊維体34は乾燥ゲル複合体30中にばらばらに分散しているのに対し（図3参照）、本実施形態の乾燥ゲル複合体10が有する膨張性3次元網目構造体14は、架橋構造を有しているので、乾燥ゲル12を安定に保持することができる。また、膨張性3次元網目構造体14を構成する高分子鎖14aは、柔軟性を有しているので、乾燥ゲル複合体10にストレスがかかって破壊されることがなく、たとえ乾燥ゲル12に割れが発生しても、小さな網目の膨張

性 3 次元網目構造体 1 4 が乾燥ゲル 1 2 を保持するので、乾燥ゲル 1 2 のかけらが脱落することを抑制する。

膨張性 3 次元網目構造体 1 4 は、乾燥ゲル複合体 1 0 の全体に亘って均一に分布するように構成され得るが、ブロック状の乾燥ゲル複合体 1 0 の表面により高密度で膨張性 3 次元網目構造体 1 4 を形成しても良い。このように、膨張性 3 次元網目構造体 1 4 を表面の近傍に偏在させることによって、乾燥ゲル複合体 1 0 の表面から乾燥ゲル 1 2 が脱落することをさらに効果的に抑制・防止することができる。

10 本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体 1 0 は、従来のバインダや補強材（例えば繊維体）を用いなくても、表面から乾燥ゲル 1 2 が脱落することを抑制でき、且つ、乾燥ゲルの機械強度を向上することができるが、バインダや補強材を混合してもよい。バインダおよび／または補強材と併用する場合でも、従来よりも少ない添加量  
15 で、乾燥ゲルの脱落を抑制し、且つ、従来よりも高い機械的強度を得ることができる。すなわち、表面から乾燥ゲルの脱落が防止された従来よりも密度の低い乾燥ゲル複合体を得ることができる。例えば、本発明によると、密度が  $50 \text{ kg/m}^3$  以上  $500 \text{ kg/m}^3$  以下の範囲の乾燥ゲルを用いて、密度が  $60 \text{ kg/m}^3$  以上  $600$   
20  $\text{kg/m}^3$  以下の範囲の乾燥ゲルを得ることができる。

乾燥ゲル複合体 1 0 の強度を高める必要がある場合は、補強材をさらに添加することが好ましい。補強材はバインダよりも強度を向上させる効果が高い。好適な、補強材は例えば繊維体である。繊維体は、直径が  $1 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、長さが  $1 \text{ m}$

m以上50mm以下の範囲内にあるものが好ましい。乾燥ゲル複合体10の全体に対する質量分率は20%以下であることが好ましい。

膨張性3次元網目構造体14の乾燥ゲル複合体10の全体に対する質量分率は、要求される特性に応じて、また必要に応じて添加する補強材の添加量に応じて適宜設定される。但し、膨張性3次元網目構造体14の全体に対する質量分率が5質量%未満であると、膨張性3次元網目構造体14による脱落防止効果や補強効果が十分に得られない場合があり、50質量%を超えると乾燥ゲル複合体の密度が上昇し、乾燥ゲルの特性を十分に発揮できないことがある。従って、膨張性3次元網目構造体14の全体に対する質量分率は、5%以上50%以下の範囲内にあることが好ましい。なお、エポキシ樹脂などのバインダは、密度上昇や乾燥ゲルの破壊を伴い易いので、用いないことが好ましい。

また、本発明によると、エポキシ樹脂など色（例えば黄色）が着きやすいバインダを用いる必要が無いので、透光性を有する乾燥ゲル複合体14を得ることができるという利点がある。透光性を有する乾燥ゲル複合体10は、例えば透光性を有する断熱材として好適に用いることができる。

上述したように、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体10は、膨張性3次元網目構造体14によって乾燥ゲル12が保持された構造を有しているので、乾燥ゲル12の特性（例えば、優れた断熱性、広い表面積、小さい音響インピーダンス）を損なうことなく、乾燥ゲル12の表面からの脱落が抑制され、且つ、機械的強度が向上している。

例えば、乾燥ゲル複合体の空孔率を70%以上とすれば、グラスウール程度の低熱伝導率（約40 W/mK）を実現することができる。さらに、空孔率を85%以上95%以下とすることで、一般的な硬質ウレタンフォームの熱伝導率（約22 W/mK）よりもさらに低い熱伝導率（約13～20 W/mK）を実現することができる。

また、乾燥ゲル複合体の空孔率を70%以上とすれば、従来のガラスバルーンをエポキシ樹脂で固めた音響整合層の音響特開2002-275305号公報（約 $1 \times 10^6 \text{ kg/s} \cdot \text{m}^2$ 、 $1 \times 10^6 \text{ kg/s} \cdot \text{m}^2 = 1 \text{ MRay}$ ）よりも低い約0.4～0.6×10<sup>6</sup> kg/s・m<sup>2</sup>を実現することができる。更に、空孔率を85%以上95%以下とすることで、約0.01～0.1×10<sup>6</sup> kg/s・m<sup>2</sup>の極めて低い音響インピーダンスを実現することができる。

超音波の送受波器の音響整合層は、圧電体と外部との音響インピーダンスの整合をとり、超音波の送受信の効率を高める役割を担う。例えば、外部が気体の場合、音響インピーダンスが非常に小さい音響整合層が必要となる。都市ガス用のメタンの場合、音響整合層の音響インピーダンスは0.10×10<sup>6</sup> kg/s・m<sup>2</sup>程度であることが望ましい。上述した従来の技術では、このように低い音響インピーダンスを得ることは困難であったが、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体を用いると0.10×10<sup>6</sup> kg/s・m<sup>2</sup>以下の音響インピーダンスを得ることができる。

膨張性3次元網目構造体14は、例えば、高分子材料で構成される。この高分子材料は、液体を吸収して自重の5倍以上に膨張する性質を有し、液体を吸収した状態で高分子ゲルとなる。このような

高分子材料のなかには自重の千倍程度の液体を吸収する材料もあり、  
いわゆる高分子吸収剤として利用されている。

5 本発明の乾燥ゲル複合体 10 の膨張性 3 次元網目構造体 14 に用  
いられる高分子材料は、炭素骨格を有する有機高分子であってもよ  
いし、Si などの無機骨格を有する無機高分子でもよく、有機と無  
機との複合高分子であってもよい。これらのなかでも、一般に高分  
子吸収剤と呼ばれているものが、その膨潤性および／または柔軟性  
10 の観点から好ましい。好適に用いられる高分子吸収剤としては、ポ  
リアクリル酸系、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体ケン化  
物系、ポリビニルアルコール・無水マレイン酸反応物系、ポリアク  
リルニトリルケン化物系、ポリエチレンオキシド系、デンプン・ア  
クリロニトリルグラフト重合体ケン化物、カルボキシメチルセルロ  
ース架橋体系、ポリビニルアセトアミド系等を例示することができる。  
また、ゲル原料溶液との親和性を向上するために、これらを変  
15 性してもよい。

乾燥ゲル複合体 10 の乾燥ゲル 12 としては、無機酸化物（金属  
酸化物を含む）や有機高分子からなり、ゾルゲル法によって形成さ  
れる乾燥ゲルを広く用いることができる。但し、本発明によると、  
上述したように乾燥ゲル 12 の特性を損なわない乾燥ゲル複合体 1  
20 0 を得ることができるので、特に、低密度の乾燥ゲル 12、例えば  
密度が  $500 \text{ kg/m}^3$  以下の乾燥ゲル 12 を用いる場合に顕著な  
効果を奏する。

無機酸化物としては、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チ  
タン等の酸化物を例示することができる。この中でもケイ素の酸化

物化合物が入手の容易性から好ましい。また、無機酸化物の他に、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂等の有機高分子も用いることができる。

5       また、上記の無機酸化物を原料として得られる乾燥ゲル 1 2 は、必要に応じて、疎水化処理を施してもよい。乾燥ゲル 1 2 の固体骨格部 1 2 a の表面に疎水性を付与することによって、湿潤ゲルからの乾燥過程における固体骨格部 1 2 a の崩壊および／または使用環境における水分の吸着による性能変化を起し難くすることができるので、信頼性の高い乾燥ゲル複合体 1 0 が得られる。

10       上述したように、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体 1 0 は、ブロック状の成型体である場合に特に優位性を発揮するが、粉末（顆粒を含む）やシート状等様々な形態で用いることができる。

次に、図 2（a）～（c）を参照しながら、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体の製造方法を説明する。

15       本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体 1 0 の製造方法は、膨潤ゲルを調製する工程と、膨潤ゲルの網目構造の内部で湿潤ゲルを形成する工程と、湿潤ゲルを乾燥する工程とを包含する。すなわち、本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体の製造方法は、膨潤ゲルの網目構造の内部で湿潤ゲルを形成することに特徴がある。

20       （膨潤ゲルの調製）

まず、図 2（a）に模式的に示すように、容器 1 内にゲル原料溶液 1 1 を高分子鎖 1 4 a で形成された網目構造内に保持した膨潤ゲル 1 4 A を調製する。膨潤ゲル 1 4 A は、例えば高分子吸収剤がゲル原料溶液 1 1 を吸収することによって形成される。ゲル原料溶液

1 1 は、ゾルゲル反応で湿潤ゲルを形成するゲル原料、ゲル化触媒と溶媒（例えば、水やアルコール）とを含んでいる。ゲル原料の濃度は、目的とする乾燥ゲルの密度に応じて適宜調整する。

例えば、容器 1 内にゲル原料溶液を公知の方法で調製し、その中  
5 に高分子吸収剤（例えば粉末）を添加混合することによって、図 2（a）に示す膨潤ゲル 1 4 A を調製することができる。高分子吸収剤は、自らゲル原料溶液 1 1 を吸収し、容器 1 内の全体に広がった膨張性 3 次元網目構造体を形成する。

このとき、ゲル原料溶液 1 1 を吸収した膨潤ゲル 1 4 A が、図 1  
10 を参照しながら説明した膨張性 3 次元網目構造体 1 4 を形成するように、高分子吸収剤の選定および添加量（ゲル原料溶液に対する配合割合）の調整を行う。すなわち、平均網目間隔  $d_g$  は  $1\ \mu\text{m}$  以下が好ましく、 $100\ \text{nm}$  以下であることがさらに好ましい。なお、膨潤ゲル 1 4 A の網目の内部における湿潤ゲルの形成反応を阻害し  
15 たり、あるいは形成される湿潤ゲルの細孔が小さくなり過ぎないように、平均網目間隔  $d_g$  は湿潤ゲル（最終的な乾燥ゲルもほぼ同じ）の細孔の平均直径（例えば  $40\ \text{nm}$ ）よりも大きいことが好ましい。また、全体の密度は、溶媒の量に対するゲル原料および高分子吸収剤の使用量により調整する。

20 もちろん、ゲル原料を含まない溶媒を吸収させることで、膨潤ゲルを形成させてもよい。この場合は、ゲル化時に、この膨潤ゲルをさらにゲル原料液に加えて、膨潤ゲル内にゲル原料を浸透させる。

なお、膨潤ゲル 1 4 A を形成する高分子材料は、高分子吸収剤に限られず、種々の高分子材料を用いることができる。但し、ゲル原

料溶液の吸収性を考慮して適宜選択する。例えば、ゲル原料溶液の溶媒がアルコールの場合には、膨潤性の観点から非イオン性の高分子材料を用いることが好ましい。

（湿潤ゲルの形成）

- 5        湿潤ゲルの形成は、それが膨潤ゲルの網目の内部で進行することが以外は公知のゾルゲル反応と同じである。

ゲル原料溶液 1 1 中のゲル原料が触媒の存在下でゲル化し粒子を形成し、この粒子が互いに結合することによって固体骨格部 1 2 a が形成される。その結果、図 2（b）に模式的に示すように、固体  
10    骨格部 1 2 a で包囲された細孔 1 2 b 内にゲル原料溶液（または溶媒） 1 1 が含まれた、湿潤ゲル 1 2 A が形成される。

なお、膨潤ゲルの網目構造の内部でゲル化を進行させるために、ゲル原料溶液中の触媒濃度を通常よりも低めに調整しておく、あるいは添加しないことが好ましい。ゲル原料溶液中に高分子吸収剤を  
15    投入してから、高分子吸収剤の十分にゲル原料溶液を吸収し膨潤ゲルを形成するまで、言い換えると、ゲル原料溶液が高分子吸収剤の網目構造の内部に十分に浸透するまで、ゲル化の進行を遅らせることが好ましい。

具体的には、まず、予め、高分子吸収剤全体に浸透し、全体が一  
20    様で白濁部のない外観になる時間を測定しておく。次に、高分子吸収剤を含まないゲル原料単独でのゲル化時間を、少なくとも前記時間よりも長くなるように、触媒量を減らして調整する。この際、3次元網目構造体の中でゲル化が加速される場合があるため、ゲル原料単体でのゲル化時間を、高分子吸収剤へのゲル原料への浸透時間

の5倍以上に調整することが好ましい。ゲル原料が、高分子吸収剤に浸透する時間は、高分子吸収剤の外部のゲル原料濃度の変化をガスクロマトグラフィ等により分析することによって決定することができる。あるいは、高分子吸収剤がゲル原料溶液を十分に吸収した  
5 後に、触媒を添加または、必要に応じて追加する。また、触媒量の調整だけでなく、温度を調整することによってゲル化を遅延させてもよい。

また、ゲル原料を含まない溶媒を吸収させて膨潤ゲルを形成させた場合も、膨潤ゲル内にゲル原料を浸透させ湿潤ゲルを形成させる  
10 際には、上記と同様にゲル化時間を調整することが好ましい。

なお、高分子吸収剤がゲル原料溶液を十分に吸収したことは目視で容易に確認できる。典型的には、高分子吸収剤がゲル原料溶液の全てを吸収するように配合量を調製するので、自由に流動する液体成分が無くなったことで確認できる。

15 ゲル原料としては、既に述べたように、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これらを生成するアルコキシド（金属アルコキシドということもある。）等がある。これらの中でも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、  
20 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好適に用いられる。

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ることが好ましい。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に好適に用いられる。

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、細孔の直径が比較的大きな湿潤ゲルを得ることができるので、毛管力による乾燥時の収縮を抑制できるという利点を得られる。

ゲル原料溶液に用いられる溶媒は、ゲル原料が金属アルコキシドの場合には、金属アルコキシドと水とを溶解させる水溶性の溶媒、特にエタノール、メタノール等のアルコール類が好適に用いられる。また、ゲル原料が水ガラス等の場合には、溶媒として水を用いる。

このようにして、容器 1 内で、膨潤ゲル 1 4 A の網目に保持された湿潤ゲル 1 2 A が形成される。膨潤ゲル 1 4 A はゲル原料溶液 1 1 を吸収して容器 1 内に広がっているので、容器 1 の内面に沿った形状を有することとなる。この容器 1 内で、膨潤ゲル 1 4 A に保持された湿潤ゲル 1 2 A を乾燥することによって、膨潤ゲル 1 4 A の形状を保ったままの乾燥ゲル複合体 1 0 が得られる。すなわち、容器

1 を所定の形状の型として利用することによって、所望の形状の乾燥ゲル複合体 10 を得ることができる。

また、膨潤ゲル 14 A を形成する高分子材料は粉末に限られず、シート状であってもよい。シート状の高分子材料を用いると、シート状の膨潤ゲル（最終的には乾燥ゲル複合体）を得ることができる。

なお、粉末状の乾燥ゲル複合体を形成する場合には、粉末状の膨潤ゲルを作製しても良い。例えば、ゲル原料溶液を十分に含んだ膨潤ゲルを貧溶媒中に分散することによって、液滴状の膨潤ゲルを形成し、この状態で湿潤ゲルの形成を進行させる。湿潤ゲルが形成された後、貧溶媒から膨潤ゲルを分離し、乾燥することによって、粉末状（顆粒状を含む）の乾燥ゲル複合体を得ることができる。

#### （湿潤ゲルの乾燥）

上述のようにして得られた湿潤ゲル 12 A の細孔 12 b 内に含まれていた溶媒 11 を除くことにより、図 2（c）に示すように、乾燥ゲル 12 を含む乾燥ゲル複合体 10 を得る。この乾燥工程は、膨潤ゲル 14 A の網目内に湿潤ゲル 12 A が保持された状態で実行されるので、高分子吸収剤の高分子鎖 14 a で形成された膨潤性 3 次元網目構造 14 の網目内に乾燥ゲル 12 が保持された乾燥ゲル複合体 10 が得られる。なお、乾燥工程において、膨潤ゲル 14 A の網目が収縮し過ぎないように、ゲル原料溶液の濃度を調整しておくことができる。

湿潤ゲル 12 A から溶媒を除く乾燥方法としては、加熱乾燥法、超臨界乾燥法および凍結乾燥法の 3 つの方法がある。

加熱乾燥法は、最も一般的な乾燥法であり、溶媒を含む湿潤ゲルを加熱することで、溶媒を気化させて除去するものである。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。

5 除去される溶媒としては、炭化水素系、アルコール系、ケトン系、芳香族炭化水素系等一般的な有機溶媒が用いられる。但し、乾燥時に、湿潤ゲル中の溶媒の表面張力に比例する毛管力が働きゲルが収縮して密度が上昇したり、クラックが生じることがある。従って、特に低密度（例えば、 $150\text{ kg/m}^3$ 以下）の乾燥ゲル複合体を  
10 得たい場合には、乾燥時の溶媒は沸点での表面張力が小さく収縮を起こしにく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。

超臨界乾燥法は、溶媒除去時の溶媒の表面張力を下げて、発生する毛管力を低減するために、表面張力が零である超臨界流体を用いるものである。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代表的なものであるが、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。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  
15 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。

20 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、また、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。凍結乾燥では、溶媒の凍結時に、溶媒から湿潤ゲル骨格が排除されて細孔構造が大きくなる場合があるため、溶媒として混合溶媒を用いる等して、細孔構造の粗大化を抑制する場合もある。

5       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、凝固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。

10       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。

（疎水化処理）

15       この乾燥工程の前に、または乾燥工程の後に、疎水化処理を施すことによって、表面に疎水性を有する乾燥ゲル複合体10を得ることができる。

20       疎水化処理を乾燥工程の前に行う場合、湿潤ゲルの固体骨格部の表面水酸基に、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。疎水化剤として後述するクロロシラン等を用いる場合、疎水化剤が水と反応して湿潤ゲルの表面との反応性が低下するため、疎水化の前に、湿潤ゲルに含まれる溶媒を水溶性の溶媒に置換する、あるいは水と共沸する溶媒を用いて留去することによって、水を除くことが好ましい。

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。

5       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OH基等と反応する。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OH基等と反応する。

10       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。

15       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  
20       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、湿潤ゲルあるいは乾燥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。

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。

さらに、疎水化剤として、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、ゲルの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にすることが好ましい。

また、乾燥工程の後に、疎水化処理を行う場合、乾燥したゲルを、疎水化剤蒸気にさらすことによって、固体骨格部の表面に残る水酸基と反応させて、疎水基を導入することができる。この時使用する、疎水化剤としては、上述した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。

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、反応を速めるために有効である。また、乾燥ゲルが薄膜や粉末であれば、疎水化剤蒸気の浸入が容易であり、薄膜の場合は溶媒量を削減することができる。

本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体は、膨張性 3 次元網目構造体に加え、従来の繊維体等を補助補強材として用いてもよい。

膨張性 3 次元網目構造体により表面からのゲルの脱落が抑制されることに加え、補助補強材により乾燥ゲル複合体としての強度をさらに向上する効果が得られる。このとき、膨張性 3 次元網目構造体が補助補強材と絡まって、乾燥ゲルを保持していることがより好ましい。

このような、乾燥ゲル複合体は、上述の製造方法において、ゲル原料溶液に、高分子吸収剤に加えて繊維体等の補助補強材を添加し、この状態でゲル化を進行させることで製造することができる。これにより乾燥ゲルが、数  $\mu\text{m}$  以下の網目間隔、典型的には  $1\ \mu\text{m}$  以下の網目間隔の膨張性 3 次元網目構造体により保持されるとともに、その外側で繊維体等の補強材により  $10\ \mu\text{m}$  程度の以上の間隔で保持された多重補強構造の乾燥ゲル複合体が得られる。

補助補強材としては、ハニカム構造体や、無機繊維（ガラス繊維や鉱物繊維を含む）、有機繊維（例えば、ポリエステル系繊維、アラミド系繊維、ナイロン系繊維等の合成繊維の他に天然繊維）、あるいはこれらの繊維からなる繊維布や不織布等の繊維体（繊維の集合体）も使用することができる。また、ポリウレタン系、ポリエステル系、塩化ビニル系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、シリコーン系等のフォームも用いることができる。これらのうちハニカム構造体や各種フォームと各種繊維からなる織布や不織布などの繊維体が好適に用いられる。

上記の補助補強材をゲル原料溶液に添加して湿潤ゲルを形成する場合、あらかじめ、繊維、発泡体（フォーム）等の補強材を攪拌の容易な長さに切断し、ゲル原料溶液中で攪拌してもよい。

上記の実施形態では、膨張性 3 次元網目構造が均一に形成された乾燥ゲル複合体およびその製造方法を説明したが、乾燥ゲル複合体の表面に膨張性 3 次元網目構造体が偏在する構成を得ることもできる。

- 5       このような構成を有する乾燥ゲル複合体は、乾燥ゲルの脱落防止に最も重要な、表面部が特に補強されているため、少ない膨張性 3 次元網目構造体の量で、乾燥ゲルの脱落を効果的に抑制することができる。

- 10       このような乾燥ゲル複合体は、例えば、上述の製造方法において湿潤ゲルを形成する工程で、粉末状の高分子吸収剤をゲル原料溶液に浸した状態でゲル化を進行させ、容器 1 の底部に表面層となる薄層を形成したあと、さらにゲル原料溶液のみを加えて湿潤ゲルを形成することによって製造することができる。

- 15       もちろん、このときに繊維体などの補強材を併用してもよい。例えば、ゲル原料溶液の下部に繊維体を沈降させた後に、上述のようにして湿潤ゲルを形成すればよい。

- 20       本発明による実施形態の乾燥ゲル複合体として、乾燥ゲルの細孔の平均直径が数十 nm 以下で、乾燥ゲル、膨張性 3 次元網目構造体ともに可視域に強い吸収を有さず、透光性を有するものが得られる。特に、膨張性 3 次元網目構造体の平均網目間隔  $d_g$  を数十 nm 程度以下にすることによって、膨張性 3 次元網目構造体による可視光の散乱が減少し、さらに優れた透明性を得ることができる。

可視光を透過する乾燥ゲル複合体に用いられる乾燥ゲルとしては、上述の乾燥ゲルのうち、微細な細孔を有し、可視域での吸収がない

ものを好適に用いられる。特に、中でも可視域での吸収が少ないこと、およびゲル原料の入手の容易性から、二酸化ケイ素からなる乾燥ゲルを好適に用いることができる。膨張性 3 次元網目構造体を形成する材料としては、数十 nm 以下の微細な網目構造を有する高分子吸収剤を好適に用いることができる。

このような透光性、透明性を有する乾燥ゲル複合体は、例えば冷蔵庫や窓に適用される透明あるいは透光性の断熱材として用いられる。

以下、具体的な実施例に基づき本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### [実施例]

##### (実施例 1 および比較例 1)

膨張性 3 次元網目構造体を形成する高分子材料としてポリ（N-ビニルアセトアミド）系高分子吸収剤を用い、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を用い、二酸化ケイ素を主成分とする乾燥ゲルを有する乾燥ゲル複合体を形成した。

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）で混合した。このゲル原料溶液 1 cc に対し、粉末状のポリ（N-ビニルアセトアミド）系高分子吸収剤（GE-191；昭和高分子社製）を 0.03 g の割合で混合し、ゲル原料溶液中で白濁すること無く均一に膨潤させた。

この状態で、ゲル原料溶液を室温で 1 時間、さらに 65℃の恒温槽に 3 時間置くことにより、テトラエトキシシランの加水分解を進行させ、さらに、ゲル化触媒である水／NH<sub>3</sub>＝2.5／0.00

5 7（テトラエトキシシランに対するモル比）を加えて混合して、  
密閉容器中 5 0℃でゲル化を進めた。

5 一日後、密閉容器中に形成された膨張性 3 次元網目構造体に保持  
された湿潤ゲルに、その 5 倍体積のエタノールを加えて 4 5℃で放  
置して、湿潤ゲル内を純粋なエタノールで置換した。さらに、この  
エタノール置換の操作を 1 回行った。

10 得られた、エタノール置換された湿潤ゲルをオートクレーブ中で、  
湿潤ゲル中のエタノールを液化二酸化炭素に置換した後、4 0℃、  
1 0 M P a の条件とし、さらに温度を維持して圧力を開放すること  
で二酸化炭素を除いて乾燥を行った。

このとき密閉容器中に型をつくることで 1 0 m m × 3 m m × 2 0  
m m の直方体の乾燥ゲル複合体を得た。この実施例 1 の乾燥ゲル複  
合体は、3 m m 厚みの面を通して反対側が透けて見え、透明性を有  
していることが確認された。

15 この乾燥ゲル複合体の質量から求めた密度は、1 3 0 k g / m<sup>3</sup>  
であった。次に、空孔を除いた固体部の体積を真密度測定装置（島  
津製作所製のアキュアピック 1 3 3 0）により求め、前記の密度と、  
前記空孔を除いた固体部の体積とから空孔率を算出した。空孔率は、  
9 1 % であった。

20 比較のために、従来の補強材としてフェノール樹脂で成型された  
グラスウール集合体（グラスロンウール；旭ファイバーガラス社  
製）を用いて乾燥ゲル複合体を作製した。実施例と同様にして、テ  
トラエトキシシラン／エタノール／水／塩化水素＝1／1 5／1／  
0．0 0 0 7 8（モル比）のゲル原料溶液 1 c c に対し、補強材と

して上記グラスウールを 0.03 g の割合で浸漬し、実施例と同じようにしてゲル化を進行させ、10 mm×3 mm×20 mmの直方体の乾燥ゲル複合体を得た。この比較例 1 の乾燥ゲル複合体は、補強材のために黄土色を呈し透明性を有していなかった。

5        実施例と同様にして、密度と空孔率を求めたところ、密度は 120 kg/m<sup>3</sup>、空孔率は 93%であった。

実施例 1 の乾燥ゲル複合体と比較例 1 の乾燥ゲル複合体を、10 mm×30 mmの面を合わせて表面を摺り合わせたところ、比較例 1 の乾燥ゲル複合体の表面から先に数十 μm以下の乾燥ゲル粒体の脱落が生じ、乾燥ゲル複合体に割れが生じた。これに対し、実施例 10        1 の乾燥ゲル複合体は、乾燥ゲルの脱落および割れともに生じなかった。

電子顕微鏡で観察したところ、実施例 1 の乾燥ゲル複合体は 50 nm程度以上の網目構造および細孔構造は観察されなかった。これ 15        に対し、比較例 1 の乾燥ゲル複合体は、グラスウール繊維間が 100 μm以上離れて存在している部分が存在していることがわかった。

このように、実施例 1 の乾燥ゲル複合体で表面からのゲルの脱落、割れが生じにくくなったのは、膨張性 3 次元網目構造体がより細かく乾燥ゲルを保持しているためと考えられる。また、その透明性は、 20        乾燥ゲル、膨張性 3 次元網目構造体ともに、可視域に吸収がないこと、およびその微細な構造により可視光の散乱が減少したことによると考えられる。

## (実施例 2 および比較例 2)

膨張性 3 次元網目構造体を形成する高分子材料としてポリアクリ  
ル酸系高分子吸収剤を用い、ゲル原料としてケイ酸水溶液を用いて、  
二酸化ケイ素を主成分とする乾燥ゲルを有する乾燥ゲル複合体を形  
成した。

まず、電気透析により水ガラスより  $\text{Na}_2\text{O}$  分を 0.5 % まで低  
減させた、 $\text{SiO}_2$  分を 12 % 含むケイ酸水溶液に、2 N 硫酸を加  
えた。この際、加える硫酸量を調整することで pH を約 7 とし、ゲ  
ル化を進めた。この時、粉末状のポリアクリル酸系高分子吸収剤  
(アクアリック CA ; 株式会社日本触媒製) を、ケイ酸水溶液 1  
cc に対し、0.031 g の割合で混合し、ゲル原料溶液中で膨潤  
させ、その後にゲル化を完了させた。

この後は、実施例 1 と同様にして、 $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$   
の乾燥ゲル複合体を得た。この実施例 2 の乾燥ゲル複合体は、白濁  
していたが良好な透光性を有していた。また、実施例 1 と同様にし  
て求めた、密度と空孔率は、順に  $200\text{ kg/m}^3$ 、87 % であっ  
た。

比較のために、従来の補強材とし  $10\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  に  
切り出した密度  $31\text{ kg/m}^3$  の連続気泡を有するポリウレタンフ  
ォームシート (アラム社製) に、実施例 2 のケイ酸水溶液と希硫酸  
の混合液を加えることで、後は、実施例 2 と同様にして  $10\text{ mm} \times$   
 $5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  の直方体の乾燥ゲル複合体を得た。この比較例 2  
乾燥ゲル複合体は、補強材のために白色を呈しほとんど透光性を有

していなかった。実施例と同様にして求めた、密度と空孔率は、順に  $190 \text{ kg/m}^3$ 、88%であった。

実施例2の乾燥ゲル複合体と比較例2の乾燥ゲル複合体を、 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の面を合わせて表面を摺り合わせたところ、比較例  
5 の乾燥ゲル複合体表面のポリウレタンフォームシート気泡中から先に乾燥ゲル粒体の脱落が生じた。

電子顕微鏡で観察したところ、実施例2の乾燥ゲル複合体は数百  
nm以下の網目構造および10～20 nm程度の細孔構造が観察さ  
れた。これに対し、比較例2の乾燥ゲル複合体は、気泡が約1 mm  
10 径であり、その中に乾燥ゲルの10～20 nm程度の細孔構造が観  
察された。

このように、実施例2の乾燥ゲル複合体で表面からのゲルの脱落  
が起きにくくなったのは、膨張性3次元網目構造体がより細かく乾  
燥ゲルを保持しているためと考えられる。

15 （実施例3および比較例3）

膨張性3次元網目構造体に加え補助補強材としてグラスウールを  
用いて乾燥ゲル複合体を形成した。膨張性3次元網目構造体を形成  
する高分子材料としては、ポリ（N-ビニルアセトアミド）系高分  
子吸収剤、ゲル原料としては、アルコキシシランであるテトラメト  
20 キシシランを用いて、二酸化ケイ素を主成分とする乾燥ゲルを形成  
した。

まず、テトラメトキシシラン／エタノール／水＝1／7／4（モ  
ル比）で混合した。水は、0.01 Nアンモニア水と形で用いた。  
このゲル原料溶液1 ccに対し、粉末状のポリ（N-ビニルアセト

アミド)系高分子吸収剤(GE-191;昭和高分子社製)を0.03gの割合で混合し、さらに補助補強材としてグラスウール集合体(グラスロンウール;旭ファイバーガラス社製)をゲル原料溶液1ccに対して0.02gの割合で混合して、10mm×1mm×20mmの型の中でゲル化を進めた。上述の混合開始から10分後には、ゲル原料は高分子吸収剤に均一に浸透し、60分後にはゲル化が完了していた。

次に、これを、ジメチルジメトキシシラン/イソプロピルアルコール/水=45/45/10(質量比)の混合溶液中に室温で1日浸漬することで疎水化処理を施した。水は、1Nアンモニア水の形で加えた。

さらに、実施例1と同様にして、エタノール置換を行い、エタノール置換と同様にしてヘキサン置換を行った。最後に、ヘキサン置換した湿潤ゲルを50℃の恒温槽中で乾燥して、10mm×1mm×20mmの乾燥ゲル複合体を得た。得られた実施例3の乾燥ゲル複合体は、水に浮き、良好な疎水性を示した。実施例1と同様にして求めた、密度と空孔率は、順に160kg/m<sup>3</sup>、89%であった。

比較のために、従来の補強材としてグラスウール集合体(グラスロンウール;旭ファイバーガラス社製)をゲル原料溶液1ccに対して0.05gの割合で混合して、後は実施例3と同様にして、乾燥ゲル複合体を作製した。この比較例3の乾燥ゲル複合体は、実施例3の乾燥ゲル複合体と同様に、水に浮き、良好な疎水性を示した。

また、実施例 1 と同様にして求めた、密度と空孔率は、順に  $160 \text{ kg/m}^3$ 、 $90\%$ であった。

実施例 3 の乾燥ゲル複合体と比較例 3 の乾燥ゲル複合体を、 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ の面を合わせて表面を摺り合わせたところ、比較例  
5 3 の乾燥ゲル複合体の表面から先に乾燥ゲル粒子の脱落が生じた。  
また、実施例 3 と比較例 3 の細長い乾燥ゲル複合体の中心を合わせて  
クロスさせた状態で、両方から押し付けたところ、比較例 3 の乾  
燥ゲル複合体が先に変形を起こした。

電子顕微鏡で観察したところ、実施例 3 の乾燥ゲル複合体では、  
10 膨張性 3 次元網目構造体および乾燥ゲルについては、 $50 \text{ nm}$ 以下  
の網目構造および細孔構造が観察された。また、補助補強材につい  
ては、膨張性 3 次元網目構造体と絡みながら、グラスウール繊維間  
に  $100 \mu\text{m}$ 以上の間隔を有するものがあることが確認された。一  
方、比較例 3 の乾燥ゲル複合体についても、同様に  $100 \mu\text{m}$ 以上  
15 の間隔が存在することが確認された。

実施例 3 の乾燥ゲル複合体において、表面での乾燥ゲルの脱落が  
抑制されるのは、乾燥ゲルが膨張性 3 次元網目構造体により微細に  
保持されているからであり、強度が強くなるのは、膨張性 3 次元網  
目構造体による保持に加え、膨張性 3 次元網目構造体と絡み合った  
20 補強材（繊維体）が乾燥ゲルの全体をより強く結びつけて保持して  
いるためと考えられる。

## 産業上の利用可能性

本発明の乾燥ゲル複合体は、乾燥ゲルが膨張性 3 次元網目構造体により保持された構成を有しており、そのために、表面から乾燥ゲルの脱落が起こりにくいという効果が得られる。また、膨張性 3 次元網目構造体が微細な構造を有しているため、断熱材、音響整合層、触媒担体等として用いた場合に、断熱性、音響抵抗、比表面積等に関する性能の低下が小さいという効果が得られる。

また、膨張性 3 次元網目構造体および乾燥ゲルが共に数十  $\mu\text{m}$  以下の構造を有する乾燥ゲル複合体は、可視光の散乱が小さく、可視域に吸収がない材料を用いることによって、透明断熱材に好適に用いられる。

また、本発明の乾燥ゲル複合体の製造方法により、上記の特徴を有する乾燥ゲル複合体を効率良く製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 乾燥ゲルと、膨張性 3 次元網目構造体とを有し、  
前記乾燥ゲルの少なくとも一部は、前記膨張性 3 次元網目構造体  
5 の網目内に保持されている、乾燥ゲル複合体。
2. 空孔率が 70 % 以上である請求項 1 に記載の乾燥ゲル複合  
体。
- 10 3. 前記膨張性 3 次元網目構造体の全体に対する質量分率は、  
5 % 以上 50 % 以下の範囲内にある、請求項 1 または 2 に記載の乾  
燥ゲル複合体。
4. 前記膨張性 3 次元網目構造体が有する前記網目構造の平均  
15 網目間隔が  $1\ \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の  
乾燥ゲル複合体。
5. 前記膨張性 3 次元網目構造体が有する前記網目構造の平均  
網目間隔が  $100\ \text{nm}$  以下である、請求項 4 に記載の乾燥ゲル複合  
20 体。
6. 前記膨張性 3 次元網目構造体は、吸液性を有する高分子材  
料で形成されている、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の乾燥ゲル  
複合体。

7. 表面を有するブロック状であって、前記膨張性 3 次元網目構造体が前記表面の近傍に偏在している、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の乾燥ゲル複合体。

5 8. 透光性を有する、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の乾燥ゲル複合体。

9. 補強材をさらに含む、請求項 1 から 8 のいずれかに乾燥ゲル複合体。

10

10. 膨潤ゲルを調製する工程と、  
前記膨潤ゲルの網目構造の内部で、湿潤ゲルを形成する工程と、  
前記湿潤ゲルを乾燥する工程と、  
を包含する、乾燥ゲル複合体の製造方法。

15

11. 前記膨潤ゲルを調製する工程は、膨張性 3 次元網目構造を有する高分子材料を用意する工程と、前記高分子材料に液体を吸収させる工程とを包含する、請求項 10 に記載の乾燥ゲル複合体の製造方法。

20

12. 前記膨潤ゲルを調製する工程は、前記高分子材料に前記液体を吸収させることによって体積を 5 倍以上に膨張させる工程を包含する、請求項 9 または 10 に記載の乾燥ゲルの製造方法。

1 3. 前記湿潤ゲルを調製する工程は、ゲル原料と、触媒と、  
溶媒とを含むゲル原料溶液を調製する工程を含み、前記膨潤ゲルを  
調製する工程は、前記ゲル原料溶液中に前記高分子材料を混合する  
工程を包含する、請求項 1 1 または 1 2 に記載の乾燥ゲル複合体の  
5 製造方法。

1 4. 前記湿潤ゲルを調製する工程は、前記高分子材料に前記  
ゲル原料を吸収させた後に、ゲル化速度を制御する工程を包含する、  
請求項 1 3 に記載の乾燥ゲル複合体の製造方法。  
10

1 5. 所定の形状の型を用意する工程をさらに包含し、少なく  
とも前記湿潤ゲルを乾燥する工程を前記型の内部で実行する、請求  
項 1 0 から 1 4 のいずれかに記載の乾燥ゲルの製造方法。

1 6. 前記膨潤ゲルを含む前記ゲル原料溶液を貧溶媒中に液滴  
15 状に分散させる工程をさらに包含する、請求項 1 3 または 1 4 に記  
載の乾燥ゲルの製造方法。

図 1

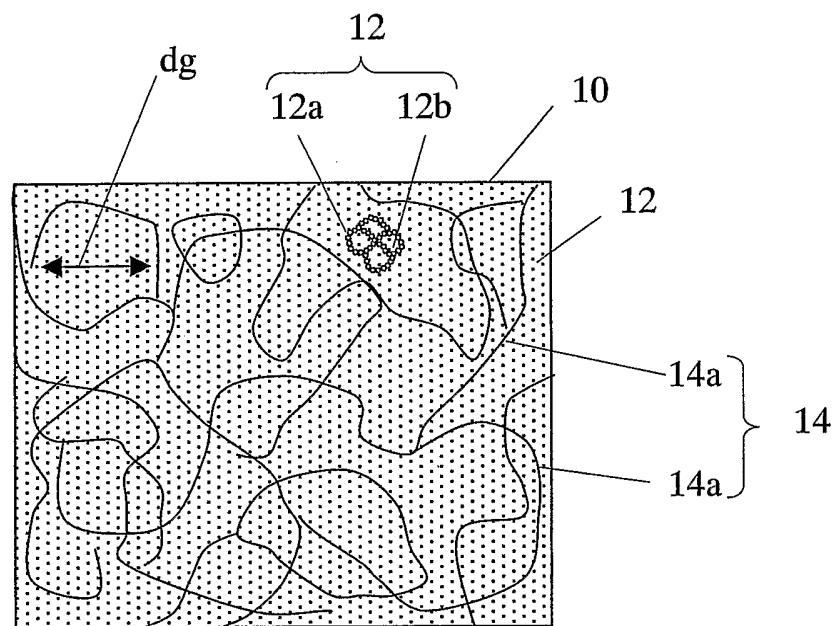


図2

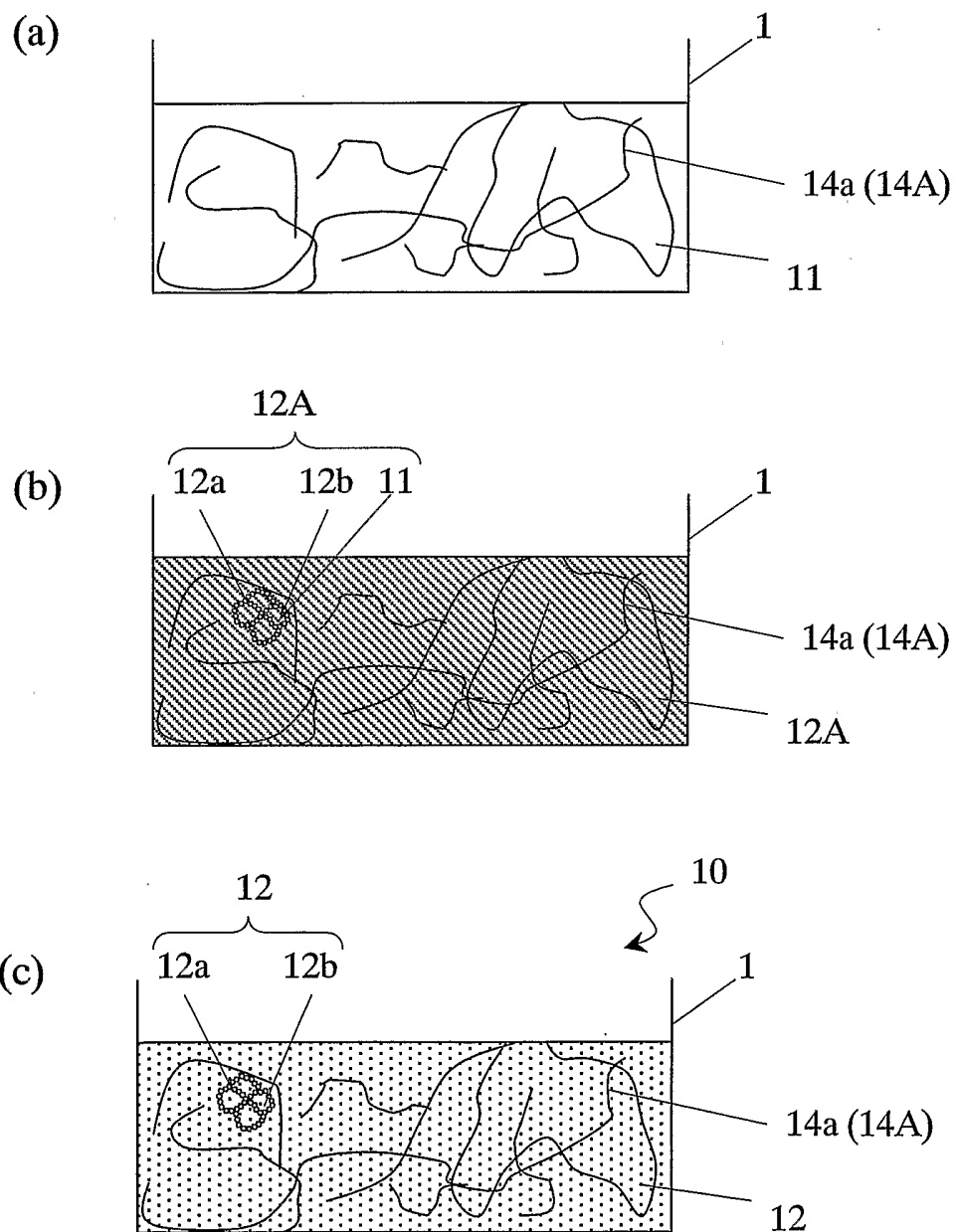
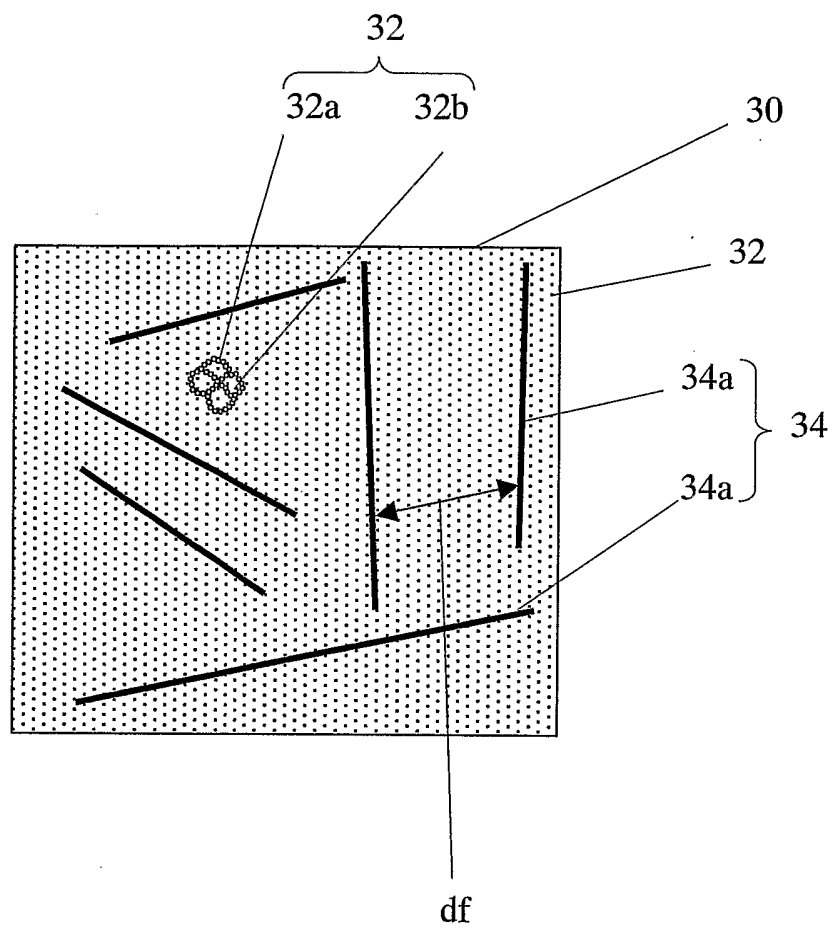


図3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/152

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/00-33/193Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No.    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| X<br>Y    | JP 63-246159 A (Kao Corp.),<br>13 October, 1988 (13.10.88),<br>Claim 1; page 2, lower right column, line 9 to<br>page 3, upper left column, line 1; page 3, lower<br>left column, lines 10 to 15<br>& EP 278601 A2<br>Claim 1; page 3, lines 43 to 47<br>& US 5489469 A | 1, 3, 6<br>2, 4, 5, 7-16 |
| Y         | JP 2002-275305 A (Matsushita Electric<br>Industrial Co., Ltd.),<br>25 September, 2002 (25.09.02),<br>Claims 1, 5, 6; Par. No. [0040]<br>(Family: none)                                                                                                                  | 2, 4, 5, 7-16            |

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 August, 2004 (11.08.04)Date of mailing of the international search report  
31 August, 2004 (31.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 7-257657 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha),<br>09 October, 1995 (09.10.95),<br>Par. No. [0021]<br>& US 5789076 A<br>Column 4, lines 47 to 52 | 2, 4, 5, 7-16         |
| Y         | JP 2002-362983 A (Matsushita Electric<br>Industrial Co., Ltd.),<br>18 December, 2002 (18.12.02),<br>Par. No. [0005]<br>(Family: none)          | 9                     |
| Y         | JP 2001-80915 A (Matsushita Electric Industrial<br>Co., Ltd.),<br>27 March, 2001 (27.03.01),<br>Par. No. [0017]<br>(Family: none)              | 16                    |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B33/152

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号         |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| X<br>Y          | JP 63-246159 A (花王株式会社)<br>1988. 10. 13, 請求項1, 第2頁右下欄第9行-第3頁<br>左上欄第1行, 第3頁左下欄第10行-第15行<br>& EP 278601 A2, 請求項1, 第3頁第43行-<br>第47行<br>& US 5489469 A | 1, 3, 6<br>2, 4, 5, 7-16 |
| Y               | JP 2002-275305 A (松下電器産業株式会社)<br>2002. 09. 25, 請求項1, 請求項5, 請求項6,<br>【0040】 (ファミリーなし)                                                                | 2, 4, 5, 7-16            |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 2004

国際調査報告の発送日

31. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                 |                  |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | JP 7-257657 A (昭和電工株式会社)<br>1995. 10. 09, 【0021】<br>&US 5789076 A, 第4欄第47行-第52行 | 2, 4, 5, 7-16    |
| Y                     | JP 2002-362983 A (松下電器産業株式会社)<br>2002. 12. 18, 【0005】 (ファミリーなし)                 | 9                |
| Y                     | JP 2001-80915 A (松下電器産業株式会社)<br>2001. 03. 27, 【0017】 (ファミリーなし)                  | 16               |