

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7616080号
(P7616080)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

| | | | |
|--------------------------|---------|--------|---------|
| (51)国際特許分類 | F I | | |
| C 0 9 D 201/00 (2006.01) | C 0 9 D | 201/00 | |
| C 0 9 D 183/04 (2006.01) | C 0 9 D | 183/04 | |
| B 0 5 D 7/24 (2006.01) | B 0 5 D | 7/24 | 3 0 3 B |
| F 1 6 L 59/00 (2006.01) | B 0 5 D | 7/24 | 3 0 1 H |
| | F 1 6 L | 59/00 | |

請求項の数 6 (全28頁)

| | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2021-574703(P2021-574703) | (73)特許権者 | 000004455 株式会社レゾナック 東京都港区東新橋一丁目9番1号 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年1月29日(2021.1.29) | (74)代理人 | 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 |
| (86)国際出願番号 | PCT/JP2021/003314 | (74)代理人 | 100128381 弁理士 清水 義憲 |
| (87)国際公開番号 | WO2021/153755 | (74)代理人 | 100169454 弁理士 平野 裕之 |
| (87)国際公開日 | 令和3年8月5日(2021.8.5) | (72)発明者 | 泉 寛之 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 |
| 審査請求日 | 令和5年10月31日(2023.10.31) | (72)発明者 | 東ヶ崎 慶 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 |
| (31)優先権主張番号 | PCT/JP2020/003803 | | 最終頁に続く |
| (32)優先日 | 令和2年1月31日(2020.1.31) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | | |

(54)【発明の名称】 断熱材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【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前記エアロゲル粒子が凝集するように混合して得られた塗液を、前記塗液にかかる圧力が1.5MPa以下の塗布手段で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2】

前記塗液が、前記エアロゲル粒子の凝集体を含み、

前記凝集体の平均直径が、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エアロゲル粒子の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エアロゲル粒子の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】

10

20

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】

前記断熱材の細孔容積が、 $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、断熱材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

断熱性に優れた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】

【文献】特開 2012 - 91943 号公報

【文献】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。

【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上記エアロゲル粒子が凝集するように混合して得られた塗液を、上記塗液にかかる圧力が 1.5 MPa 以下の塗布手段で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。

【0007】

上記製造方法における塗液は、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、塗液中にエアロゲル粒子及びその凝集体が均一に分散する。そして、上記製造方法では、塗液にかかる圧力が 1.5 MPa 以下の塗布手段を用いることで、塗布

10

20

30

40

50

時の負荷による凝集体の解砕を抑制している。このため、上記製造方法によれば、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材が得られる。

【0008】

一態様において、上記塗液は上記エアロゲル粒子の凝集体を含み、上記凝集体の平均直径は、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含む塗液によれば、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エアロゲル粒子の凝集体が占める面積のうち、直径20 μ m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。

10

【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エアロゲル粒子の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】

一態様において、上記断熱材の細孔容積は、0.15g/cm³以上であってよい。

【発明の効果】

【0013】

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。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

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用いることができる。

30

【0015】

本実施形態に係る断熱材の製造方法は、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エアロゲル粒子が凝集するように混合して得られた塗液を、塗液にかかる圧力が1.5MPa以下の塗布手段で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。

【0016】

本実施形態の製造方法における塗液は、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、塗液中にエアロゲル粒子及びその凝集体が均一に分散する。そして、上記製造方法では、塗液に係る圧力が1.5MPa以下の塗布手段を用いることで、塗布時の負荷による凝集体の解砕を抑制している。このため、上記製造方法によれば、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材が得られる。

40

【0017】

<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

50

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 ~ 20 nm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、100 nm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。

10

【0018】

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。

【0019】

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た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。

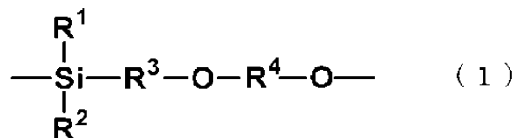
【0020】

20

(第一の態様)

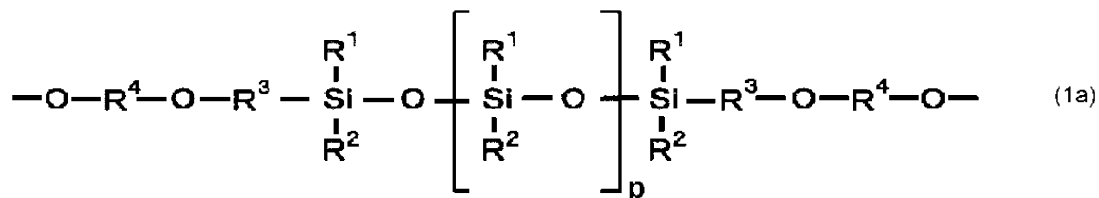
本実施形態に係るエアロゲルは、下記一般式(1)で表される構造を有することができる。本実施形態に係るエアロゲルは、式(1)で表される構造を含む構造として、下記一般式(1a)で表される構造を有することができる。

【化1】



30

【化2】



【0021】

式(1)及び式(1a)中、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R³及びR⁴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R¹は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個以上のR²は各々同一であっても異なってもよい。式(1a)中、2個のR³は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個のR⁴は各々同一であっても異なってもよい。

40

【0022】

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

50

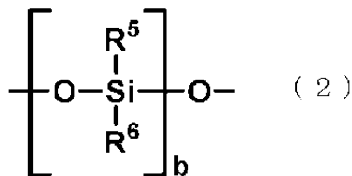
、式(1)及び式(1a)中、 R^1 及び R^2 としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(1)及び式(1a)中、 R^3 及び R^4 としてはそれぞれ独立に炭素数が1~6のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基等が挙げられる。式(1a)中、 p は2~30とすることができ、5~20であってもよい。

【0023】

(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(*s t r u t s*)と支柱部同士を連結する橋かけ部(*b r i d g e s*)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ないもよいが、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】



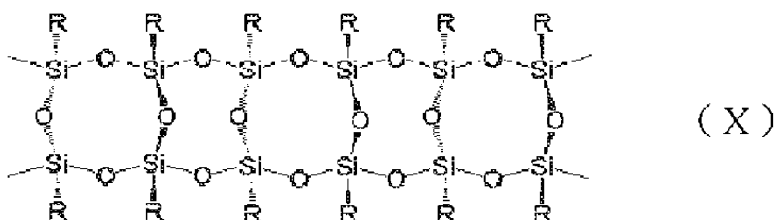
【0024】

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もよい。

【0025】

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： $(R Si O_{1.5})_n$ 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】



10

20

30

40

50

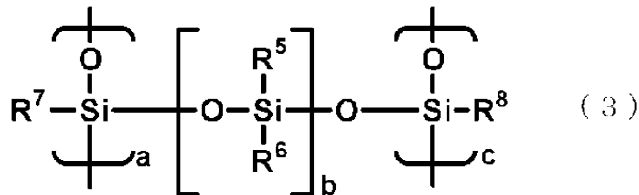
【0026】

式(X)中、Rはヒドロキシ基、アルキル基又はアリアル基を示す。

【0027】

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】



10

【0028】

式(3)中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立にアルキル基又はアリアル基を示し、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、アリア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R⁵は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上のR⁶も各々同一であっても異なってもよい。また、式(3)中、aが2以上の整数の場合、2個以上のR⁷は各々同一であっても異なってもよく、同様にcが2以上の整数の場合、2個以上のR⁸は各々同一であっても異なってもよい。

20

【0029】

なお、より優れた柔軟性を得る観点から、式(2)及び(3)中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸(ただし、R⁷及びR⁸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。

30

【0030】

(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。

【0031】

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。

40

【0032】

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

50

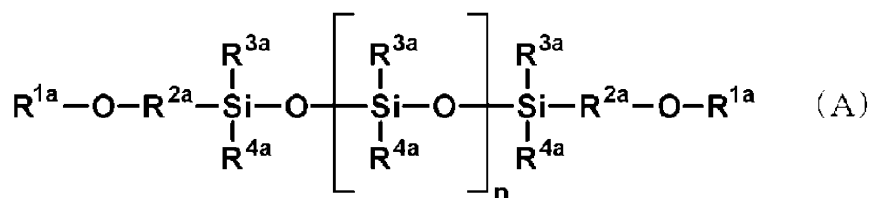
の水酸基含有基に含まれていてもよい。なお、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる反応性基（加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基）をさらに有していてもよい。反応性基としては、エポキシ基、メルカプト基、グリシドキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基等が挙げられる。エポキシ基は、グリシドキシ基等のエポキシ基含有基に含まれていてもよい。これらの官能基及び反応性基を有するポリシロキサン化合物は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの官能基及び反応性基のうち、例えば、エアロゲル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。

10

【0033】

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】



20

【0034】

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もよい。

30

【0035】

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。

40

【0036】

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

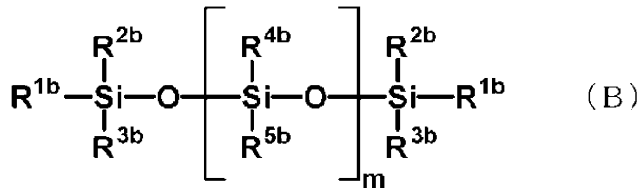
50

る。

【 0 0 3 7 】

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 】



10

【 0 0 3 8 】

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もよく、2 個の R^{2b} は各々同一であっても異なってもよく、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もよい。

20

【 0 0 3 9 】

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。

30

【 0 0 4 0 】

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。

40

【 0 0 4 1 】

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。

【 0 0 4 2 】

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

50

2種類以上を混合して用いてもよい。

【0043】

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。

10

【0044】

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。

20

【0045】

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。

【0046】

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。

30

【0047】

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。

40

【0048】

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。

【0049】

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

50

キシリルメタン、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。

【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（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。

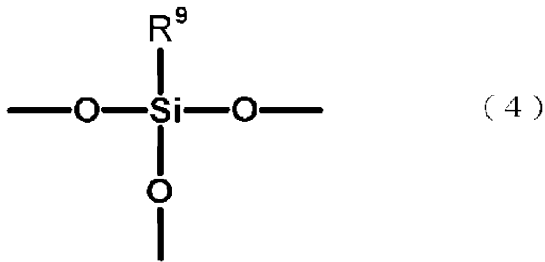
【0051】

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。

10

【0052】

【化8】



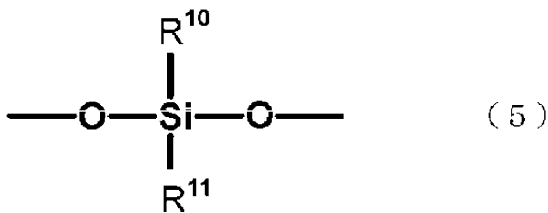
20

【0053】

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。

【0054】

【化9】



30

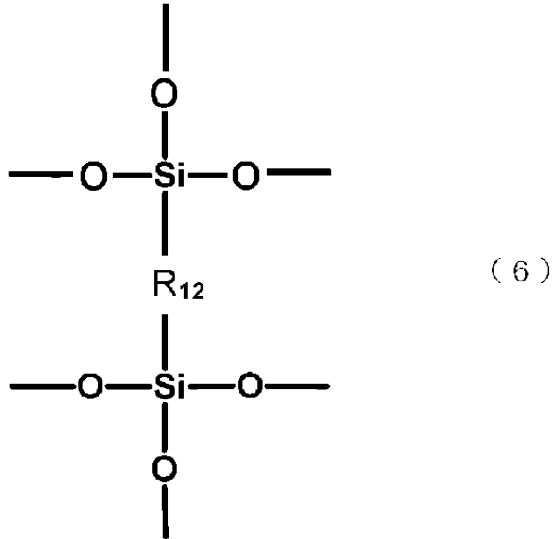
【0055】

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。

【0056】

40

【化 1 0】



10

【 0 0 5 7】

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。

20

【 0 0 5 8】

(第四の態様)

本実施形態に係るエアロゲルは、さらに強靱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。

30

【 0 0 5 9】

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。

【 0 0 6 0】

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、熔融シリカ粒子、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。

40

【 0 0 6 1】

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

50

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、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ であってもよく、 $5 \sim 300 \text{ nm}$ であってもよく、 $20 \sim 100 \text{ nm}$ であってもよい。

【0062】

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。

10

【0063】

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 $5 \sim 40$ 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 2 cm 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 10 kV 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。

20

【0064】

シリカ粒子の 1 g 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 1 g 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 1 g 当たりのシラノール基数は、 $10 \times 10^{18} \sim 1000 \times 10^{18}$ 個/ g であってもよく、 $50 \times 10^{18} \sim 800 \times 10^{18}$ 個/ g であってもよく、 $100 \times 10^{18} \sim 700 \times 10^{18}$ 個/ g であってもよい。

【0065】

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、 $5 \sim 50$ 質量部であってもよく、 $10 \sim 30$ 質量部であってもよい。

30

【0066】

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。

40

【0067】

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

50

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。

【0068】

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。

10

【0069】

<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碎することにより得ることができる。

20

【0070】

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、粉碎方法及び粉碎条件、ふるい、分級の仕方等により適宜調整することができる。

【0071】

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。

30

【0072】

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。

40

【0073】

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もよく、98体積%以下となる量であってもよく、97体積%以下となる量であってもよい。

【0074】

50

< 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。

【 0 0 7 5 】

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。

【 0 0 7 6 】

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。

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

（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 5 2 5 0 9 0 0 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。

【 0 0 7 9 】

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。

【 0 0 8 0 】

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。

【 0 0 8 1 】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

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。

【 0 0 8 3 】

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 1 0 0 質量部に対し、0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 質量部とすることができる。

【 0 0 8 4 】

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。

【 0 0 8 5 】

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。

【 0 0 8 6 】

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、ペタイン系界面活性剤、アミノ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。ペ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ペタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン等が挙げられる。アミノ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ノオキシドが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

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。

【 0 0 8 8 】

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 1 0 0 質量部に対し、1 ~ 1 0 0 質量部とすることができる。なお、同添加量は 5 ~ 6 0 質量部であってもよい。

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

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 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 2 0 0 質量部とすることができる。なお、同添加量は 2 ~ 1 5 0 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

10

20

30

40

50

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。

【0091】

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。

【0092】

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。

【0093】

(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。

【0094】

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；メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム等の塩基性リン酸ナトリウム塩；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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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。

10

【0099】

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。

【0100】

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。

20

30

【0101】

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。

【0102】

（湿潤ゲル粉碎工程）

湿潤ゲル粉碎工程を行う場合、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを粉碎する。粉碎は、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。

40

【0103】

（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碎工程により得られた湿潤

50

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。

【0104】

洗浄工程では、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉碎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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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)

10

20

30

40

50

、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。

10

【0111】

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。

20

【0112】

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る。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。

【0113】

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。

30

【0114】

(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。

【0115】

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。

40

【0116】

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

50

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。

【0117】

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、5～20 MPa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。

10

【0118】

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。

【0119】

（粉碎工程）

湿潤ゲル粉碎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）を粉碎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、ピーズミル、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。

20

【0120】

<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。

【0121】

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。

30

【0122】

水溶性高分子としては、例えば、変性カルボキシビニルポリマー、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。

【0123】

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。

40

【0124】

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。

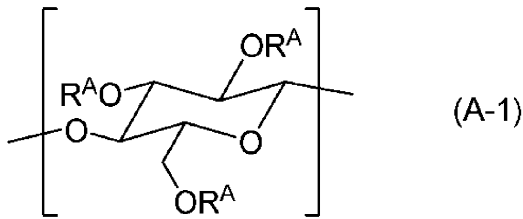
【0125】

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。

50

【 0 1 2 6 】

【 化 1 1 】



【 0 1 2 7 】

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。

10

【 0 1 2 8 】

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。

20

【 0 1 2 9 】

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。

【 0 1 3 0 】

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。

30

【 0 1 3 1 】

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。

【 0 1 3 2 】

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。

40

【 0 1 3 3 】

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。

【 0 1 3 4 】

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

50

、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。

【0135】

<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。

10

【0136】

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。

【0137】

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。

20

【0138】

<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。

【0139】

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、耐熱性及び強靱性という観点から、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。

30

【0140】

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%以上であってよい。

【0141】

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。

40

【0142】

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。

【0143】

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、

50

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。

【0144】

<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てよい。

【0145】

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。

10

【0146】

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攪拌混合する方法が挙げられる。

【0147】

攪拌速度は、凝集体のサイズに影響する。攪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、後述な好適なサイズの凝集体を得る観点からは、小さな攪拌速度で塗液を作製することが望ましい。

【0148】

また、混合時の粘度も凝集体のサイズに影響する。同一の攪拌速度であっても、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、同一の攪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、塗液粘度に応じて攪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。

20

【0149】

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。

【0150】

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。

30

【0151】

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。

【0152】

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。

40

【0153】

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

50

装置（攪拌装置）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。

【0154】

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20 μm以上の凝集体が形成されていることが好ましく、直径40 μm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50 μm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400 μm以下が好ましく、直径300 μm以下がより好ましい。

10

【0155】

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。

【0156】

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]

100 mLポリカップに塗液を20 g程度とり、スパチュラを用いて攪拌しながら水を2 g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Image J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。

20

【0157】

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。

30

【0158】

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20 μm以上の凝集体（より好ましくは直径50 μm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しく、100%であってもよい。

【0159】

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Image Jを用いて解析して求められる。

40

【0160】

<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、塗液にかかる圧力が1.5 MPa以下の塗布手段で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が凝集することでエアロゲル細孔内への樹脂の浸透が十分に抑制されており、所定の塗布手段の採用によりエアロゲル粒子の凝集体の解砕を抑制しつつ塗膜を形成できるため、高い断熱性及び高い成膜性を有する断熱材が得られる。

50

【0161】

塗液の塗布対象は特に限定されない。塗布の対象物（例えば支持体）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せてもよい。対象物は、例えば、断熱材の適用対象であってもよい。対象物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もよい。また、対象物の形態は、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、繊維状等であってもよい。

【0162】

塗液の塗布方法は特に制限されず、塗液にかかる圧力が1.5 MPa以下の方法であればよい。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。

10

【0163】

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。

【0164】

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、10000 Pa以下）処理、又はそれらの両処理を行う方法が挙げられる。

【0165】

断熱材の厚さは特に限定されず、例えば0.01～30 mmであってもよく、0.1～20 mmであってもよい。

20

【0166】

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、 $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上が好ましく、 $0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.60 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 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 $5.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であってもよい。

【0167】

断熱材の熱伝導率は、例えば $0.05 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であり、好ましくは $0.04 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、より好ましくは $0.035 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 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 $0.01 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であってもよい。

30

【0168】

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。

【0169】

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。

40

【実施例】

【0170】

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。

【0171】

（塗液の製造方法）

500 mL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200 rpmで1分間攪拌し、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

50

カニカルスターラを用いて200rpmで攪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で攪拌した。続いてエアロゲル粒子（CABOT製、製品名：ENOVAMT1100、粒子直径2-24 μ m、平均粒子径（D50）10 μ m）100質量部を添加し、その後100rpmで攪拌して塗液を得た。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。

【0172】

（実施例1）

上記で作成した塗液100質量部と純水10質量部をポリカップにとりメカニカルスターラを用いて200rpmで5分間攪拌して塗液を希釈した。希釈した塗液を砂骨ローラー（大塚刷毛製、砂骨材レギュラーローラー粗目4インチ）を用いて500gの荷重をかけながら、塗液の厚みが2mmとなるようにアルミ箔（株式会社UACJ製、製品名：マイホイル厚型50、厚さ：50 μ m）に塗工し、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。ローラー塗工時に塗液にかかる圧力はローラーの接地面積と荷重から換算して25kPaであった。

【0173】

（実施例2）

実施例1で作製した希釈液を多用ガン（明治機械製、SGA-2）にとり、塗料ノズル径5.5mm、吹き付け空気圧力0.06MPaで、実施例1と同様にアルミ箔に塗布し、乾燥させて断熱材を得た。

【0174】

（実施例3）

実施例1で作製した希釈液を圧送タンク（明治機械製、P-2A）とスプレーガン（明治機械製、F210-P12P）を用いて、0.3MPaの送液圧力により、実施例1と同様にアルミ箔に塗布し、乾燥させて断熱材を得た。

【0175】

（比較例1）

実施例1で作製した希釈液をエアレススプレー（Graco製、Ultra Max）の専用カップにとり3.4MPaの塗工圧力により、実施例1と同様にアルミ箔に塗布し、乾燥させて断熱材を得た。

【0176】

実施例及び比較例について、以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0177】

<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攪拌しながら水を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。

【0178】

<断熱材のひび割れ評価>

支持板のアルミ板（25cm \times 40cm \times 0.1cm）に貼り付けたアルミ箔（株式会社UACJ製、製品名：マイホイル厚型50、厚さ：50 μ m）上に、実施例又は比較例に示す方法を用いて、縦横200~250mm、塗液の厚みが2mmとなるように塗工し、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。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 9 】

< 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、Auto SorbiQ）を用いて、細孔容積を算出した。

【 0 1 8 0 】

< 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：50 μ m）上に<断熱材のひび割れ評価>と同じ方法で断熱材を作製し、さらに2回重ね塗りすることで縦横200～250mm、厚み3mmの板状サンプルを作製し、乾燥後アルミ箔を剥がして端部を切り落とし縦横200mmに成形した。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。なお、本評価は、実施例1及び比較例1の塗液のみ行った。

【 0 1 8 1 】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 |
|--|-------|------|------|-------|
| 凝集体の平均直径(μ m) | 93 | 93 | 93 | 93 |
| 塗工圧力(MPa) | 0.025 | 0.06 | 0.30 | 3.5 |
| ひび割れ評価 | A | A | A | C |
| 細孔容積(cm^3/g) | 0.67 | 0.53 | 0.28 | 0.12 |
| 熱伝導率($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) | 0.034 | — | — | 0.060 |

【 0 1 8 2 】

表1に示すとおり、実施例では、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、比較例では、塗布手段により細孔容積が小さく、熱伝導率が大きく、成膜時に全体にひび割れが生じた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 横田 弘

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

審査官 橋本 栄和

(56)参考文献 国際公開第2020/012553(WO, A1)
国際公開第2019/069495(WO, A1)
国際公開第2019/069412(WO, A1)
特開2018-43927(JP, A)
特開2019-182728(JP, A)
特開2019-119691(JP, A)
特開2017-210446(JP, A)
特開2008-31044(JP, A)
国際公開第2020/209131(WO, A1)
国際公開第2020/208756(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 - 201/10
F16L 59/00
B05D 7/24