



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201918528 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：107127825

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C09D5/00 (2006.01)**C01B33/18 (2006.01)****C08L83/04 (2006.01)****B01J13/04 (2006.01)**

(30)優先權：2017/10/04

世界智慧財產權組織

PCT/JP2017/036179

2018/04/16

世界智慧財產權組織

PCT/JP2018/015703

(71)申請人：日商日立化成股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本(72)發明人：泉寬之 IZUMI, HIROYUKI (JP)；牧野竜也 MAKINO, TATSUYA (JP)；小竹智彦
KOTAKE, TOMOHIKO (JP)；高安慧 TAKAYASU, SATOSHI (JP)；小暮海斗
KOGURE, KAITO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：1 共 66 頁

(54)名稱

塗液、塗膜的製造方法及塗膜

(57)摘要

本發明是有關於一種塗液，其包含氣凝膠粒子以及液狀介質。

【發明說明書】

【中文發明名稱】塗液、塗膜的製造方法及塗膜

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種塗液、塗膜的製造方法及塗膜。

【先前技術】

【0002】 作為絕熱性、透明性等優異的材料，已知有氣凝膠。提出一種將具有此種特性的氣凝膠加工成粒子狀而用作絕熱材的構成材料的方法（例如，專利文獻 1 及專利文獻 2）。於專利文獻 1 中提出將粒子狀的氣凝膠用作構成絕熱窗的樹脂板等之間的填充劑。於專利文獻 2 中示出如下的方法：製備包含氣凝膠粒子與有機纖維的水分散液後，進一步對藉由使水蒸發而獲得的中間產物進行壓製成型，藉此製造絕熱材（成型體）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-91943 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2014-35044 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

本發明是鑒於所述的情況而成者，目的在於提供一種新穎的含氣凝膠粒子的塗液。另外，本發明的目的在於提供一種使用該塗液的塗膜的製造方法、以及新穎的塗膜。

[解決課題之手段]

【0005】 本發明提供一種塗液，其包含氣凝膠粒子以及液狀介質。

【0006】 本發明提供一種塗液，其包含：比表面積為 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下的氣凝膠粒子、黏合劑樹脂、以及液狀介質。此種塗液與利用現有技術而獲得的包含氣凝膠粒子的塗液不同，可獲得良好的塗膜。

【0007】 所述塗液中，液狀介質可包含有機溶媒。藉此，可進一步提高氣凝膠粒子的分散性。

【0008】 所述塗液中，黏合劑樹脂可設為選自由環氧樹脂、矽酮樹脂、苯酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚乙酸乙烯酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、纖維素系樹脂及聚乙烯基系樹脂所組成的群組中的至少一種。藉此，可進一步提高成膜性。

【0009】 另外，本發明提供一種塗液，其包含：氣凝膠粒子、黏合劑樹脂、纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質、以及液狀介質。與利用現有技術而獲得的塗液相比，此種塗液可獲得絕熱性優異的塗膜。

【0010】 所述塗液中，液狀介質可包含有機溶媒。藉此，可提高氣凝膠粒子的分散性。

【0011】 所述塗液中，纖維狀物質的纖維長可設為 20 mm 以下。藉此，可提高纖維狀物質的分散性。

【0012】 所述塗液中，以塗液中的纖維狀物質的總質量為基準，纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質的含量可設為 30 質量%以上。藉此，可進一步提高絕熱性及塗膜強度。

【0013】 進而，本發明提供一種塗液，其包含：氣凝膠粒子、液狀介質、第一黏合劑樹脂、以及相對於液狀介質的溶解度較第一黏合劑樹脂低的第二黏合劑樹脂。根據此種塗液，可獲得塗膜強度及接著性優異的塗膜。

【0014】 所述塗液中，液狀介質亦可為包含水的水系溶媒。藉此，氣凝膠粒子的分散性提高，容易獲得均勻的塗膜。

【0015】 所述塗液中，第二黏合劑樹脂的含量可較第一黏合劑樹脂的含量多。藉此，容易獲得塗膜強度及接著性更優異的塗膜。

【0016】 所述塗液中，第一黏合劑樹脂亦可為纖維素系樹脂。藉此，存在如下效果：除可獲得塗膜強度及接著性優異的塗膜以外，塗液的黏度容易變高而進行膜形成。

【0017】 所述塗液中，第二黏合劑樹脂亦可為熱塑性樹脂。藉此，容易獲得接著性進一步優異的塗膜。再者，第二黏合劑樹脂亦可為丙烯酸樹脂。

【0018】 所述塗液中，第二黏合劑樹脂亦可為熱硬化性樹脂，此時塗膜亦可進而包含硬化劑。藉此，容易獲得塗膜強度進一步優異的塗膜。再者，第二黏合劑樹脂亦可為環氧樹脂，此時塗膜亦可進而包含環氧樹脂硬化劑。

【0019】 所述塗液亦可進而包含纖維狀物質。藉此，容易獲得塗

膜強度進一步優異的塗膜。

【0020】 本發明的各塗液中，黏度亦可為 1000 mPa·s 以上。藉此，可進一步提高成膜性。

【0021】 本發明的各塗液亦可包含有機纖維及無機纖維的至少一者。藉此，容易獲得塗膜強度進一步優異的塗膜。

【0022】 另外，本發明提供一種塗膜的製造方法，其包括自所述塗液去除液狀介質的步驟。

【0023】 進而，本發明提供一種塗膜，其包含：比表面積為 350 m²/g 以下的氣凝膠粒子、以及黏合劑樹脂或其硬化體，且包含：氣凝膠粒子、黏合劑樹脂或其硬化體、以及纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質，且包含：氣凝膠粒子、第一黏合劑樹脂、相對於水系溶媒的溶解度較第一黏合劑樹脂低的第二黏合劑樹脂或其硬化體。藉由本發明的製造方法而獲得的塗膜及本發明的塗膜具有良好的膜質。

[發明的效果]

【0024】 根據本發明，可提供一種新穎的含氣凝膠粒子的塗液。另外，本發明可提供一種使用該塗液的塗膜的製造方法、以及新穎的塗膜（氣凝膠塗膜）。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 是表示使用鋤刀（trowel）而將塗液塗佈於對象物上的方法的圖。

【實施方式】

【0026】 以下，對本發明的較佳實施形態進行詳細說明。其中，本發明並不限定於以下的實施形態。本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍表示包含「～」的前後所記載的數值來分別作為最小值及最大值的範圍。所謂「A 或 B」，只要包含 A 及 B 的任一者即可，亦可包含兩者。本實施形態中例示的材料只要無特別說明，則可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。

【0027】 < 氣凝膠 >

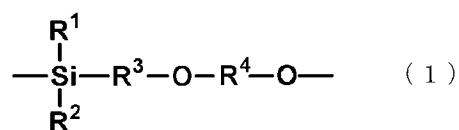
狹義而言，將對濕潤凝膠使用超臨界乾燥法而獲得的乾燥凝膠稱為氣凝膠，將藉由大氣壓下的乾燥而獲得的乾燥凝膠稱為乾凝膠（xerogel），將藉由冷凍乾燥而獲得的乾燥凝膠稱為凍凝膠（cryogel），但本實施形態中，不論濕潤凝膠的該些乾燥方法如何，均將所獲得的低密度的乾燥凝膠稱為「氣凝膠」。即，本實施形態中，所謂「氣凝膠」是指廣義的氣凝膠「由分散相為氣體的微多孔性固體所構成的凝膠（Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas）」。通常，氣凝膠的內部具有網狀的微細結構，且具有 2 nm～20 nm 左右的粒子狀的氣凝膠成分結合而成的簇結構。於由該簇所形成的骨架間存在小於 100 nm 的細孔。藉此，氣凝膠形成有三維性微細的多孔性的結構。再者，本實施形態中的氣凝膠例如是以二氧化矽作為主成分的二氧化矽氣凝膠。作為二氧化矽氣凝膠，可列舉導入有例如有機基（甲基等）或有機鏈的所謂經有機-無機混合化的二氧化矽氣凝膠。

【0028】 作為本實施形態的氣凝膠，可列舉以下的態樣。藉由採用該些態樣，容易獲得絕熱性、阻燃性、耐熱性及柔軟性優異的氣凝膠。藉由採用各態樣，可獲得具有與各態樣對應的絕熱性、阻燃性、耐熱性及柔軟性的氣凝膠。

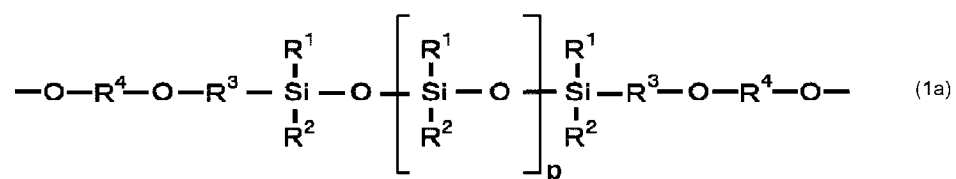
【0029】 （第一態樣）

本實施形態的氣凝膠可具有下述通式（1）所表示的結構。本實施形態的氣凝膠可具有下述通式（1a）所表示的結構來作為包含式（1）所表示的結構的結構。

[化 1]



[化 2]



【0030】 式（1）及式（1a）中， R^1 及 R^2 分別獨立地表示烷基或芳基， R^3 及 R^4 分別獨立地表示伸烷基。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。再者，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。 p 表示 1～50

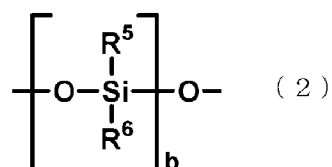
的整數。式 (1a) 中，兩個以上的 R^1 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^2 分別可相同亦可不同。式 (1a) 中，兩個 R^3 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個 R^4 分別可相同亦可不同。

【0031】 藉由將所述式 (1) 或式 (1a) 所表示的結構作為氣凝膠成分而導入至氣凝膠的骨架中，而成為低導熱率且柔軟的氣凝膠。就此種觀點而言，式 (1) 及式 (1a) 中， R^1 及 R^2 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷基、苯基等，作為該烷基，可列舉甲基等。另外，式 (1) 及式 (1a) 中， R^3 及 R^4 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的伸烷基等，作為該伸烷基，可列舉伸乙基、伸丙基等。式 (1a) 中， p 可設為 2~30，亦可為 5~20。

【0032】 (第二態樣)

本實施形態的氣凝膠具有包括支柱部及橋聯部的階梯型結構，且橋聯部可具有下述通式 (2) 所表示的結構。藉由將此種階梯型結構作為氣凝膠成分而導入至氣凝膠的骨架中，可提高耐熱性與機械強度。再者，本實施形態中所謂「階梯型結構」是具有兩根支柱部 (struts) 及將支柱部彼此連結的橋聯部 (bridges) 者 (具有所謂「梯子」的形態者)。本態樣中，氣凝膠的骨架可包括階梯型結構，但氣凝膠亦可部分性地具有階梯型結構。

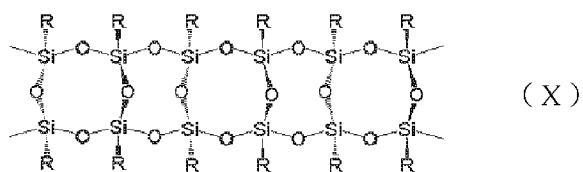
[化 3]



【0033】 式(2)中， R^5 及 R^6 分別獨立地表示烷基或芳基， b 表示1~50的整數。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。再者，式(2)中，於 b 為2以上的整數的情況下，兩個以上的 R^5 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^6 亦分別可相同亦可不同。

【0034】 藉由將所述結構作為氣凝膠成分而導入至氣凝膠的骨架中，例如成為較具有由現有的階梯型矽倍半氧烷而來的結構（即，具有下述通式(X)所表示的結構）的氣凝膠而言，具有更優異的柔軟性的氣凝膠。矽倍半氧烷為具有組成式： $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的聚矽氧烷，可具有籠型、階梯型、無規型等多種骨架結構。再者，如由下述通式(X)所示般，具有由現有的階梯型矽倍半氧烷而來的結構的氣凝膠中，橋聯部的結構為 $-\text{O}-$ ，但本實施形態的氣凝膠中，橋聯部的結構為所述通式(2)所表示的結構（聚矽氧烷結構）。其中，本態樣的氣凝膠除具有通式(2)所表示的結構以外，亦可進而具有由矽倍半氧烷而來的結構。

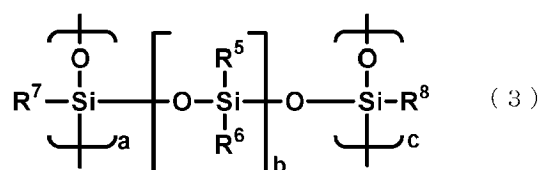
[化 4]



【0035】 式 (X) 中，R 表示羥基、烷基或芳基。

【0036】 成為支柱部的結構及其鏈長、以及成為橋聯部的結構的間隔並無特別限定，就進一步提高耐熱性與機械強度的觀點而言，作為階梯型結構，亦可具有下述通式 (3) 所表示的階梯型結構。

[化 5]



【0037】 式 (3) 中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立地表示烷基或芳基， a 及 c 分別獨立地表示 1~3000 的整數， b 表示 1~50 的整數。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。再者，式 (3) 中，於 b 為 2 以上的整數的情況下，兩個以上的 R^5 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^6 亦分別可相同亦可不同。另外，式 (3) 中，於 a 為 2 以上的整數的情況下，兩個以上的 R^7 分別可相同亦可不同，同樣地，於 c 為 2 以上的整數的情況下，兩個以上的 R^8 分別可相同亦可不同。

【0038】 再者，就獲得更優異的柔軟性的觀點而言，式（2）及式（3）中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 （其中， R^7 及 R^8 僅在式（3）中）分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷基、苯基等，作為該烷基，可列舉甲基等。另外，式（3）中，a 及 c 可分別獨立地設為 6~2000，亦可為 10~1000。另外，式（2）及式（3）中，b 可設為 2~30，亦可為 5~20。

【0039】 （第三態樣）

本實施形態的氣凝膠可為作為溶膠的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物（將由溶膠生成的濕潤凝膠進行乾燥而得者：由溶膠而來的濕潤凝膠的乾燥物），所述溶膠含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種。再者，以上所述的氣凝膠亦可為如上所述般藉由將含有矽化合物等的溶膠所生成的濕潤凝膠進行乾燥而獲得者。

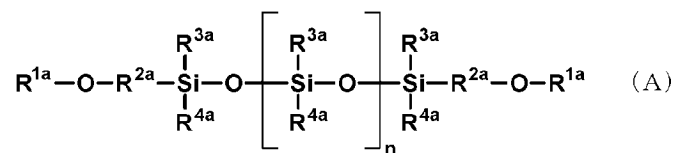
【0040】 作為具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物，可使用聚矽氧烷化合物。即，所述溶膠可含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種化合物（以下，視情況稱為「聚矽氧烷化合物群組」）。

【0041】 聚矽氧烷化合物中的官能基並無特別限定，可設為由相同的官能基彼此進行反應、或者與其他官能基進行反應的基。作為水解性官能基，可列舉烷氧基。作為縮合性官能基，可列舉：

經基、矽烷醇基、羧基、酚性經基等。經基亦可包含於經基烷基等含經基的基中。再者，具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物亦可進而具有與水解性官能基及縮合性官能基不同的反應性基（與水解性官能基及縮合性官能基不相當的官能基）。作為反應性基，可列舉：環氧基、巰基、縮水甘油氧基、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、胺基等。環氧基亦可包含於縮水甘油氧基等含環氧基的基中。具有該些官能基及反應性基的聚矽氧烷化合物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。該些官能基及反應性基中，例如，作為提高氣凝膠的柔軟性的基，可列舉：烷氧基、矽烷醇基、經基烷基等，該些基中，烷氧基及經基烷基可進一步提高溶膠的相容性。另外，就提高聚矽氧烷化合物的反應性及降低氣凝膠的導熱率的觀點而言，烷氧基及經基烷基的碳數可設為 1~6，就進一步提高氣凝膠的柔軟性的觀點而言，亦可為 2~4。

【0042】 作為分子內具有經基烷基的聚矽氧烷化合物，可列舉具有下述通式（A）所表示的結構者。藉由使用具有下述通式（A）所表示的結構的聚矽氧烷化合物，可將通式（1）及式（1a）所表示的結構導入至氣凝膠的骨架中。

[化 6]



【0043】 式 (A) 中， R^{1a} 表示羥基烷基， R^{2a} 表示伸烷基， R^{3a} 及 R^{4a} 分別獨立地表示烷基或芳基， n 表示 1~50 的整數。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。再者，式 (A) 中，兩個 R^{1a} 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個 R^{2a} 分別可相同亦可不同。另外，式 (A) 中，兩個以上的 R^{3a} 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^{4a} 分別可相同亦可不同。

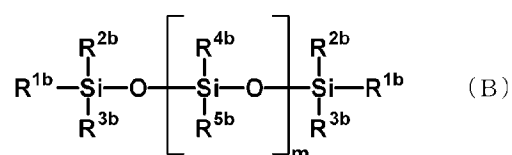
【0044】 藉由使用作為含有所述結構的聚矽氧烷化合物的溶膠的縮合物（由溶膠生成）的濕潤凝膠，更容易獲得低導熱率且柔軟的氣凝膠。就此種觀點而言，式 (A) 中， R^{1a} 可列舉碳數為 1~6 的羥基烷基等，作為該羥基烷基，可列舉羥基乙基、羥基丙基等。另外，式 (A) 中， R^{2a} 可列舉碳數為 1~6 的伸烷基等，作為該伸烷基，可列舉伸乙基、伸丙基等。另外，式 (A) 中， R^{3a} 及 R^{4a} 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷基、苯基等，作為該烷基，可列舉甲基等。另外，式 (A) 中， n 可設為 2~30，亦可為 5~20。

【0045】 作為具有所述通式 (A) 所表示的結構的聚矽氧烷化合物，可使用市售品，可列舉：X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003 等化合物（均為信越化學工業股份有限公司製造），XF42-B0970、Fluid OFOH 702-4%等化合物（均為日本邁圖高新材

料（Momentive Performance Materials Japan）合同公司製造）等。

【0046】 作為分子內具有烷氧基的聚矽氧烷化合物，可列舉具有下述通式（B）所表示的結構者。藉由使用具有下述通式（B）所表示的結構的聚矽氧烷化合物，可將具有通式（2）或通式（3）所表示的橋聯部的階梯型結構導入至氣凝膠的骨架中。

[化 7]



【0047】 式（B）中， R^{1b} 表示烷基、烷氧基或芳基， R^{2b} 及 R^{3b} 分別獨立地表示烷氧基， R^{4b} 及 R^{5b} 分別獨立地表示烷基或芳基， m 表示 1~50 的整數。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氰基等。再者，式（B）中，兩個 R^{1b} 分別可相同亦可不同，兩個 R^{2b} 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個 R^{3b} 分別可相同亦可不同。另外，式（B）中，於 m 為 2 以上的整數的情況下，兩個以上的 R^{4b} 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^{5b} 亦分別可相同亦可不同。

【0048】 藉由使用作為含有所述結構的聚矽氧烷化合物或其水解產物的溶膠的縮合物（由溶膠生成）的濕潤凝膠，更容易獲得低導熱率且柔軟的氣凝膠。就此種觀點而言，式（B）中， R^{1b} 可

列舉碳數為 1~6 的烷基、碳數為 1~6 的烷氧基等，作為該烷基或烷氧基，可列舉：甲基、甲氧基、乙氧基等。另外，式 (B) 中， R^{2b} 及 R^{3b} 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷氧基等，作為該烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基等。另外，式 (B) 中， R^{4b} 及 R^{5b} 分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷基、苯基等，作為該烷基，可列舉甲基等。另外，式 (B) 中， m 可設為 2~30，亦可為 5~20。

【0049】 具有所述通式 (B) 所表示的結構的聚矽氧烷化合物可適宜參照日本專利特開 2000-26609 號公報、日本專利特開 2012-233110 號公報等中報告的製造方法而獲得。

【0050】 再者，烷氧基進行水解，故具有烷氧基的聚矽氧烷化合物具有於溶膠中作為水解產物而存在的可能性，具有烷氧基的聚矽氧烷化合物與其水解產物亦可混合存在。另外，具有烷氧基的聚矽氧烷化合物中，分子中的烷氧基可全部水解，亦可部分性地水解。

【0051】 該些具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0052】 於製作本實施形態的氣凝膠時，作為具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物，可使用所述的聚矽氧烷化合物以外的矽化合物。即，所述含有矽化合物的溶膠除所述聚矽氧烷化合物群組以外、或者代替所述聚矽氧烷化合物群組而可含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物（聚矽氧烷化合物

除外)、以及具有水解性官能基的該矽化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種(以下,視情況稱為「矽化合物群組」)。矽化合物中的分子內的矽數可設為 1 或 2。

【0053】 分子內具有水解性官能基的矽化合物並無特別限定,可列舉烷氧化烷基矽等。就提高耐水性的觀點而言,烷氧化烷基矽可將水解性官能基的數量設為三個以下。作為此種的烷氧化烷基矽,可列舉:單烷基三烷氧基矽烷、單烷基二烷氧基矽烷、二烷基二烷氧基矽烷、單烷基單烷氧基矽烷、二烷基單烷氧基矽烷、三烷基單烷氧基矽烷等,具體可列舉:甲基三甲氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷等。此處,作為水解性官能基,可列舉甲氧基、乙氧基等烷氧基等。

【0054】 具有縮合性官能基的矽化合物並無特別限定,可列舉:矽烷四醇、甲基矽烷三醇、二甲基矽烷二醇、苯基矽烷三醇、苯基甲基矽烷二醇、二苯基矽烷二醇、正丙基矽烷三醇、己基矽烷三醇、辛基矽烷三醇、癸基矽烷三醇、三氟丙基矽烷三醇等。

【0055】 具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物亦可進而具有與水解性官能基及縮合性官能基不同的所述反應性基(與水解性官能基及縮合性官能基不相當的官能基)。

【0056】 作為水解性官能基的數量為三個以下且具有反應性基的矽化合物,亦可使用乙烷基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基

丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷等。

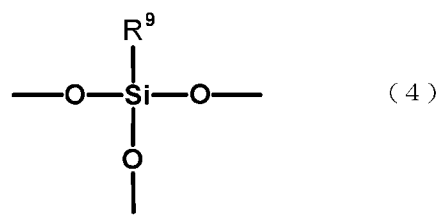
【0057】 另外，作為具有縮合性官能基且具有反應性基的矽化合物，亦可使用乙烯基矽烷三醇、3-縮水甘油氧基丙基矽烷三醇、3-縮水甘油氧基丙基甲基矽烷二醇、3-甲基丙烯醯氧基丙基矽烷三醇、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基矽烷二醇、3-丙烯醯氧基丙基矽烷三醇、3-巰基丙基矽烷三醇、3-巰基丙基甲基矽烷二醇、N-苯基-3-胺基丙基矽烷三醇、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基矽烷二醇等。

【0058】 進而，亦可使用分子末端的水解性官能基為三個以下的矽化合物，即，雙三甲氧基矽烷基甲烷、雙三甲氧基矽烷基乙烷、雙三甲氧基矽烷基己烷、乙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷等。

【0059】 具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物（聚矽氧烷化合物除外）、以及具有水解性官能基的該矽化合物的水解產物可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

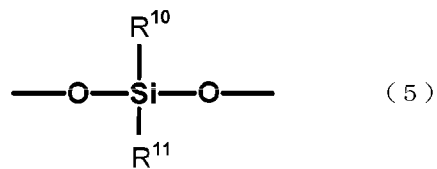
【0060】 藉由使用所述矽化合物（聚矽氧烷化合物除外），可將下述通式（4）～通式（6）所表示的結構導入至氣凝膠的骨架中。本實施形態的氣凝膠可單獨、或者具有兩種以上的該些結構中的任一種。

【0061】 [化 8]



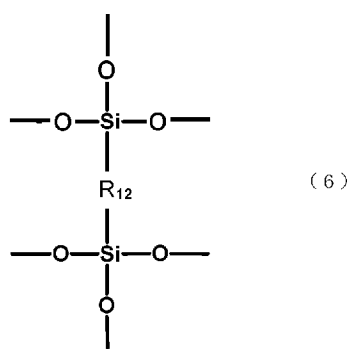
【0062】 式（4）中， R^9 表示烷基。此處，作為烷基，可列舉碳數為 1～6 的烷基等，作為該烷基，可列舉甲基等。

【0063】 [化 9]



【0064】 式（5）中， R^{10} 及 R^{11} 分別獨立地表示烷基。此處，作為烷基，可列舉碳數為 1～6 的烷基等，作為該烷基，可列舉甲基等。

【0065】 [化 10]



【0066】 式(6)中， R^{12} 表示伸烷基。此處，作為伸烷基，可列舉碳數為1~10的伸烷基等，作為該伸烷基，可列舉伸乙基、伸己基等。

【0067】 (第四態樣)

就進一步強韌化的觀點及進一步達成優異的絕熱性及柔軟性的觀點而言，本實施形態的氣凝膠除氣凝膠成分以外，亦可進而含有二氧化矽粒子。亦可將含有氣凝膠成分及二氧化矽粒子的氣凝膠稱為氣凝膠複合體。氣凝膠複合體中氣凝膠成分與二氧化矽粒子進行複合化，但具有作為氣凝膠的特徵的簇結構，具有三維性微細的多孔性的結構。

【0068】 含有氣凝膠成分及二氧化矽粒子的氣凝膠可稱為所述作為溶膠的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物，所述溶膠含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物、及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物所組成的群組中的至少一種，以及二氧化矽粒子。因而，關於第一態樣~第三態樣的記載亦可適宜適用於本實施形態的氣凝膠。

【0069】 二氧化矽粒子可無特別限制地使用，可列舉非晶質二氧化矽粒子等。作為非晶質二氧化矽粒子，可列舉：熔融二氧化矽粒子、氣相二氧化矽粒子、膠質二氧化矽粒子等。該些粒子中，膠質二氧化矽粒子的單分散性高，容易抑制溶膠中的凝聚。再者，二氧化矽粒子亦可為具有中空結構、多孔質結構等的二氧化矽粒子。

【0070】 二氧化矽粒子的形狀並無特別限制，可列舉球狀、繭型、締合型等。該些形狀中，藉由使用球狀的粒子作為二氧化矽粒子，容易抑制溶膠中的凝聚。就容易對氣凝膠賦予適度的強度及柔軟性，容易獲得乾燥時的耐收縮性優異的氣凝膠的觀點而言，二氧化矽粒子的平均一次粒徑可為 1 nm 以上，亦可為 5 nm 以上，抑或可為 20 nm 以上。就容易抑制二氧化矽粒子的固體導熱，容易獲得絕熱性優異的氣凝膠的觀點而言，二氧化矽粒子的平均一次粒徑可為 500 nm 以下，亦可為 300 nm 以下，抑或可為 100 nm 以下。就該些觀點而言，二氧化矽粒子的平均一次粒徑可為 1 nm～500 nm，亦可為 5 nm～300 nm，抑或可為 20 nm～100 nm。

【0071】 於本實施形態中，氣凝膠成分的平均粒徑及二氧化矽粒子的平均一次粒徑可藉由使用掃描式電子顯微鏡（以下略記為「SEM（scanning electron microscope）」）對氣凝膠直接進行觀察而獲得。此處所謂的「直徑」是指將在氣凝膠的剖面露出的粒子的剖面視為圓的情況下的直徑。另外，所謂「將剖面視為圓的情況下的直徑」是將剖面的面積置換為相同面積的正圓時的該正圓的直徑。再者，算出平均粒徑時，對於 100 個粒子求出圓的直徑，取其平均值。

【0072】 再者，二氧化矽粒子的平均粒徑亦可根據原料進行測定。例如，雙軸平均一次粒徑是根據利用 SEM 來觀察任意的 20 個粒子的結果，以如下方式算出。即，若以通常固體成分濃度為 5 質量%～40 質量%左右的分散於水中的膠質二氧化矽粒子為例，則

於膠質二氧化矽粒子的分散液中，浸漬將帶有圖案配線的晶圓切割為 2 cm 見方而獲得的晶片約 30 秒後，將該晶片以純水沖洗約 30 秒鐘，進行氮吹（nitrogen blow）乾燥。之後，將晶片載置於 SEM 觀察用的試樣臺上，施加 10 kV 的加速電壓，以 10 萬倍的倍率來觀察二氧化矽粒子，拍攝圖像。自所獲得的圖像中任意地選擇 20 個二氧化矽粒子，將該些粒子的粒徑的平均值作為平均粒徑。

【0073】 就容易獲得耐收縮性優異的氣凝膠的觀點而言，二氧化矽粒子每 1 g 的矽烷醇基數可為 10×10^{18} 個/g 以上，亦可為 50×10^{18} 個/g 以上，抑或可為 100×10^{18} 個/g 以上。就容易獲得均質的氣凝膠的觀點而言，二氧化矽粒子每 1 g 的矽烷醇基數可為 1000×10^{18} 個/g 以下，亦可為 800×10^{18} 個/g 以下，抑或可為 700×10^{18} 個/g 以下。就該些觀點而言，二氧化矽粒子每 1 g 的矽烷醇基數可為 10×10^{18} 個/g $\sim 1000 \times 10^{18}$ 個/g，亦可為 50×10^{18} 個/g $\sim 800 \times 10^{18}$ 個/g，抑或可為 100×10^{18} 個/g $\sim 700 \times 10^{18}$ 個/g。

【0074】 就更容易獲得良好的反應性的觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，所述溶膠中所含的聚矽氧烷化合物群組的含量（具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物的含量、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解產物的含量的總和）可為 5 質量份以上，亦可為 10 質量份以上。就更容易獲得良好的相容性的觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，所述溶膠中所含的聚矽氧烷化合物群組的含量可為 50 質量份以下，亦可為 30 質量份以下。就該些觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量

份，所述溶膠中所含的聚矽氧烷化合物群組的含量可為 5 質量份～50 質量份，亦可為 10 質量份～30 質量份。

【0075】 於所述溶膠含有矽化合物（聚矽氧烷化合物除外）的情況下，就更容易獲得良好的反應性的觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，矽化合物群組（具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物的含量、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解產物的含量的總和）可為 5 質量份以上，亦可為 10 質量份以上。就更容易獲得良好的相容性的觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，所述溶膠中所含的矽化合物群組的含量可為 50 質量份以下，亦可為 30 質量份以下。就該些觀點而言，所述溶膠中所含的矽化合物群組的含量可為 5 質量份～50 質量份，亦可為 10 質量份～30 質量份。

【0076】 於溶膠一同包含聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的情況下，就更容易獲得良好的相容性的觀點而言，聚矽氧烷化合物群組的含量與矽化合物群組的含量的比可為 1：0.5 以上，亦可為 1：1 以上。就更容易抑制凝膠的收縮的觀點而言，聚矽氧烷化合物群組的含量與矽化合物群組的含量的比可為 1：4 以下，亦可為 1：2 以下。就該些觀點而言，聚矽氧烷化合物群組的含量與矽化合物群組的含量的比可為 1：0.5～1：4，亦可為 1：1～1：2。

【0077】 於所述溶膠中包含二氧化矽粒子的情況下，就容易對氣凝膠賦予適度的強度，容易獲得乾燥時的耐收縮性優異的氣凝膠的觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，二氧化矽粒子的含

量可為 1 質量份以上，亦可為 4 質量份以上。就容易抑制二氧化矽粒子的固體導熱，容易獲得絕熱性優異的氣凝膠的觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，二氧化矽粒子的含量可為 20 質量份以下，亦可為 15 質量份以下。就該些觀點而言，相對於溶膠的總量 100 質量份，二氧化矽粒子的含量可為 1 質量份～20 質量份，亦可為 4 質量份～15 質量份。

【0078】 < 氣凝膠粒子 >

本實施形態的氣凝膠粒子例如如後述般，可藉由對塊狀的氣凝膠進行粉碎而獲得。

【0079】 氣凝膠粒子的比表面積可設為 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，可為 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，亦可為 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，抑或可為 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。藉此，容易製備成膜性優異的塗液。氣凝膠粒子的比表面積的下限並無特別限定，就於塗液中的凝聚抑制及填充率的提高的觀點而言，可設為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右。作為調整氣凝膠粒子的比表面積的方法，考慮多種，例如可列舉：調整具有通式（2）所表示的橋聯部結構的氣凝膠成分的量、調整二氧化矽粒子的量等。

【0080】 比表面積可利用 BET 法來進行測定。作為測定裝置，可使用氣體吸附量測定裝置（日本康塔儀器（Quantachrome Instruments Japan）合同公司製造，Autosorb-iQ（Autosorb 為註冊商標））。

【0081】 氣凝膠粒子的平均粒徑 D50 可設為 $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ ，但亦可為 $3 \mu\text{m} \sim 700 \mu\text{m}$ ，亦可為 $5 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ ，亦可為 $10 \mu\text{m} \sim 100$

μm ，亦可為 $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。藉由氣凝膠粒子的平均粒徑 D50 為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，容易獲得分散性、操作性等優異的氣凝膠粒子。另一方面，藉由平均粒徑 D50 為 $1000\ \mu\text{m}$ 以下，容易獲得分散性優異的氣凝膠粒子。氣凝膠粒子的平均粒徑可藉由粉碎方法及粉碎條件、篩分、分級的方式等來適宜調整。

【0082】 氣凝膠粒子的平均粒徑 D50 可藉由雷射繞射·散射法進行測定。例如，於溶媒（乙醇）中以氣凝膠粒子的含量成為 0.05 質量%～5 質量%的方式進行添加，利用 50 W 的超音波均質機進行 15 分鐘～30 分鐘振動，藉此進行氣凝膠粒子的分散。之後，將分散液的約 10 mL 左右注入雷射繞射·散射式粒徑分佈測定裝置中，於 25°C 下設為折射率 1.3、吸收 0 來測定粒徑。然後，將該粒徑分佈中的累計值 50%（體積基準）下的粒徑設為平均粒徑 D50。作為測定裝置，例如可使用麥奇克（Microtrac）MT3000（日機裝股份有限公司製造，製品名）。

【0083】 <氣凝膠粒子的製造方法>

氣凝膠粒子的製造方法並無特別限定，例如可利用以下方法來製造。

【0084】 本實施形態的氣凝膠粒子可利用主要包括以下步驟的製造方法來製造：溶膠生成步驟；濕潤凝膠生成步驟，將溶膠生成步驟中獲得的溶膠進行凝膠化，之後熟化而獲得濕潤凝膠；清洗及溶媒置換步驟，對濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行清洗及（視需要的）溶媒置換；乾燥步驟，對經清洗及溶媒置換

的濕潤凝膠進行乾燥；以及粉碎步驟，對藉由乾燥而獲得的氣凝膠進行粉碎。

【0085】 另外，亦可利用主要包括以下步驟的製造方法來製造：溶膠生成步驟；濕潤凝膠生成步驟；濕潤凝膠粉碎步驟，對濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行粉碎；清洗及溶媒置換步驟；以及乾燥步驟。

【0086】 所獲得的氣凝膠粒子可藉由篩分、分級等進一步使大小一致。可藉由調整粒子的大小來提高分散性。再者，所謂「溶膠」是產生凝膠化反應之前的狀態，於本實施形態中是指所述矽化合物、視情況的二氧化矽粒子溶解或分散於溶媒中的狀態。另外，所謂濕潤凝膠，是指雖包含液體介質，但不具有流動性的濕潤狀態的凝膠固形物。

【0087】 （溶膠生成步驟）

溶膠生成步驟為如下步驟：將矽化合物、與視情況的二氧化矽粒子（亦可為包含二氧化矽粒子的溶媒）混合並進行水解反應後，生成溶膠。本步驟中，為了促進水解反應，亦可於溶媒中進而添加酸觸媒。另外，如日本專利第 5250900 號公報所示，亦可於溶媒中添加界面活性劑、熱水解性化合物等。進而，以抑制紅外線輻射等為目的，亦可於溶媒中添加碳石墨、鋁化合物、鎂化合物、銀化合物、鈦化合物等成分。

【0088】 作為溶媒，例如可使用水、或者水及醇的混合液。作為醇，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、第

三丁醇等。該些溶媒中，就減少與凝膠壁的界面張力的方面而言，作為表面張力低且沸點低的醇，可列舉：甲醇、乙醇、2-丙醇等。該些溶媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0089】 例如於使用醇作為溶媒的情況下，相對於矽化合物群組及聚矽氧烷化合物群組的總量 1 莫耳，醇的量可設為 4 莫耳～8 莫耳，亦可為 4 莫耳～6.5 莫耳，或者亦可為 4.5 莫耳～6 莫耳。藉由將醇的量設為 4 莫耳以上，更容易獲得良好的相容性，另外，藉由設為 8 莫耳以下，更容易抑制凝膠的收縮。

【0090】 作為酸觸媒，可列舉：氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸、亞硫酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、溴酸、氯酸、亞氯酸、次氯酸等無機酸；酸性磷酸鋁、酸性磷酸鎂、酸性磷酸鋅等酸性磷酸鹽；乙酸、甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、己二酸、壬二酸等有機羧酸等。該些酸觸媒中，作為進一步提高所獲得的氣凝膠的耐水性的酸觸媒，可列舉有機羧酸。作為該有機羧酸，可列舉乙酸，亦可為甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸等。該些酸觸媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0091】 藉由使用酸觸媒，可促進矽化合物的水解反應，可以更短時間獲得溶膠。

【0092】 相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，酸觸媒的添加量可設為 0.001 質量份～0.1 質量份。

【0093】 作為界面活性劑，可使用非離子性界面活性劑、離子性界面活性劑等。該些界面活性劑可單獨使用、或者將兩種以上混

合使用。

【0094】 作為非離子性界面活性劑，例如可使用：包含聚氧乙烯等親水部及主要含有烷基的疏水部的化合物、包含聚氧丙烯等親水部的化合物等。作為包含聚氧乙烯等親水部及主要含有烷基的疏水部的化合物，可列舉：聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚等。作為包含聚氧丙烯等親水部的化合物，可列舉聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯與聚氧丙烯的嵌段共聚物等。

【0095】 作為離子性界面活性劑，可列舉：陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩離子性界面活性劑等。作為陽離子性界面活性劑，可列舉溴化鯨蠟基三甲基銨、氯化鯨蠟基三甲基銨等，作為陰離子性界面活性劑，可列舉十二烷基磺酸鈉等。另外，作為兩離子性界面活性劑，可列舉：胺基酸系界面活性劑、甜菜鹼系界面活性劑、胺氧化物系界面活性劑等。作為胺基酸系界面活性劑，例如可列舉醯基麩胺酸等。作為甜菜鹼系界面活性劑，例如可列舉月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、硬脂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼等。作為胺氧化物系界面活性劑，例如可列舉月桂基二甲基胺氧化物。

【0096】 認為該些界面活性劑於後述的濕潤凝膠生成步驟中發揮如下作用：減小反應系統中的溶媒、與成長的矽氧烷聚合體之間的化學親和性的差異，抑制相分離。

【0097】 界面活性劑的添加量雖亦取決於界面活性劑的種類、或

者矽化合物的種類及量，但例如相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，可設為 1 質量份～100 質量份。再者，該添加量亦可為 5 質量份～60 質量份。

【0098】 認為，熱水解性化合物藉由熱水解而產生鹼觸媒，使反應溶液成為鹼性，來促進後述的濕潤凝膠生成步驟中的溶膠凝膠反應。因此，該熱水解性化合物只要為可於水解後使反應溶液成為鹼性的化合物，則並無特別限定，可列舉：脲；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等酸醯胺；六亞甲基四胺等環狀氮化合物等。該些化合物中，特別是脲容易獲得所述促進效果。

【0099】 熱水解性化合物的添加量只要是可充分促進後述的濕潤凝膠生成步驟中的溶膠凝膠反應的量，則並無特別限定。例如，於使用脲作為熱水解性化合物的情況下，相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，所述脲的添加量可設為 1 質量份～200 質量份。再者，所述添加量亦可為 2 質量份～150 質量份。藉由將添加量設為 1 質量份以上，更容易獲得良好的反應性，另外，藉由設為 200 質量份以下，更容易抑制結晶的析出以及凝膠密度的下降。

【0100】 溶膠生成步驟的水解雖亦取決於混合液中的矽化合物、二氧化矽粒子、酸觸媒、界面活性劑等的種類及量，但例如可於 20℃～60℃ 的溫度環境下進行 10 分鐘～24 小時，亦可於 50℃～60℃ 的溫度環境下進行 5 分鐘～8 小時。藉此，矽化合物中的

水解性官能基充分水解，可更確實地獲得矽化合物的水解產物。

【0101】 其中，於在溶媒中添加熱水解性化合物的情況下，亦可將溶膠生成步驟的溫度環境調節為抑制熱水解性化合物的水解而抑制溶膠的凝膠化的溫度。此時的溫度只要為可抑制熱水解性化合物的水解的溫度，則可為任意的溫度。例如，於使用脲作為熱水解性化合物的情況下，溶膠生成步驟的溫度環境可設為 0℃～40℃，亦可為 10℃～30℃。

【0102】 （濕潤凝膠生成步驟）

濕潤凝膠生成步驟是將溶膠生成步驟中獲得的溶膠進行凝膠化，之後熟化而獲得濕潤凝膠的步驟。本步驟中，為了促進凝膠化，可使用鹼觸媒。

【0103】 作為鹼觸媒，可列舉：碳酸鈣、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋰、碳酸銨、碳酸銅（II）、碳酸鐵（II）、碳酸銀（I）等碳酸鹽類；碳酸氫鈣、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫銨等碳酸氫鹽類；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻等鹼金屬氫氧化物；氫氧化銨、氟化銨、氯化銨、溴化銨等銨化合物；偏磷酸鈉、焦磷酸鈉、多磷酸鈉等鹼性磷酸鈉鹽；烯丙基胺、二烯丙基胺、三烯丙基胺、異丙基胺、二異丙基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、2-乙基己基胺、3-乙氧基丙基胺、二異丁基胺、3-(二乙基胺基)丙基胺、二-2-乙基己基胺、3-(二丁基胺基)丙基胺、四甲基乙二胺、第三丁基胺、第二丁基胺、丙基胺、3-(甲基胺基)丙基胺、3-(二甲基胺基)丙基胺、3-甲氧基胺、二甲基乙醇胺、甲

基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪族胺類；嗎啉、N-甲基嗎啉、2-甲基嗎啉、哌嗪及其衍生物、哌啶及其衍生物、咪唑及其衍生物等含氮雜環狀化合物類等。該些鹼觸媒中，氫氧化銨（氨水）於因揮發性高，難以殘存於乾燥後的氣凝膠粒子中而難以損及耐水性的方面，進而於經濟性的方面優異。所述鹼觸媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0104】 藉由使用鹼觸媒，可促進溶膠中的矽化合物、以及二氧化矽粒子的脫水縮合反應或脫醇縮合反應，可以更短時間進行溶膠的凝膠化。另外，藉此可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠。特別是氨由於揮發性高，難以殘留於氣凝膠粒子中，故藉由使用氨作為鹼觸媒，可獲得耐水性更優異的氣凝膠粒子。

【0105】 相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，鹼觸媒的添加量可設為 0.5 質量份～5 質量份，亦可為 1 質量份～4 質量份。藉由設為 0.5 質量份以上，可以更短時間進行凝膠化，藉由設為 5 質量份以下，可進一步抑制耐水性的下降。

【0106】 濕潤凝膠生成步驟中的溶膠的凝膠化亦可於密閉容器內進行以不使溶媒及鹼觸媒揮發。凝膠化溫度可設為 30℃～90℃，亦可為 40℃～80℃。藉由將凝膠化溫度設為 30℃ 以上，可於更短時間內進行凝膠化，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠。另外，藉由將凝膠化溫度設為 90℃ 以下，容易抑制溶媒（特別是醇）的揮發，因此可一邊抑制體積收縮一邊進行凝膠化。

【0107】 濕潤凝膠生成步驟中的熟化亦可於密閉容器內進行以

不使溶媒及鹼觸媒揮發。藉由熟化，構成濕潤凝膠的成分的結合變強，其結果為，可獲得對於抑制乾燥時的收縮而言充分的強度（剛性）高的濕潤凝膠。熟化溫度可設為 $30^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，亦可為 $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。藉由將熟化溫度設為 30°C 以上，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠，藉由將熟化溫度設為 90°C 以下，容易抑制溶媒（特別是醇）的揮發，因此可一邊抑制體積收縮一邊進行凝膠化。

【0108】再者，由於難以判別溶膠的凝膠化結束時間點的情況多，故溶膠的凝膠化與之後的熟化亦可連續地以一系列的操作來進行。

【0109】凝膠化時間與熟化時間可根據凝膠化溫度及熟化溫度而適宜設定。於溶膠中包含二氧化矽粒子的情況下，與不包含二氧化矽粒子的情況相比，特別是可縮短凝膠化時間。推測其原因在於：溶膠中的矽化合物所具有的矽烷醇基或反應性基與二氧化矽粒子的矽烷醇基形成氫鍵或化學鍵。再者，凝膠化時間可設為 10 分鐘～120 分鐘，亦可為 20 分鐘～90 分鐘。藉由將凝膠化時間設為 10 分鐘以上，容易獲得均質的濕潤凝膠，藉由設為 120 分鐘以下，可使後述的清洗及溶媒置換步驟至乾燥步驟簡略化。再者，作為凝膠化及熟化的步驟整體，凝膠化時間與熟化時間的合計時間可設為 4 小時～480 小時，亦可為 6 小時～120 小時。藉由將凝膠化時間與熟化時間的合計設為 4 小時以上，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠，藉由設為 480 小時以下，更容易維持熟化的效果。

【0110】 為了降低所獲得的氣凝膠粒子的密度、或增大平均細孔徑，亦可於所述範圍內提高凝膠化溫度及熟化溫度，或於所述範圍內延長凝膠化時間與熟化時間的合計時間。另外，為了提高所獲得的氣凝膠粒子的密度，或減小平均細孔徑，亦可於所述範圍內降低凝膠化溫度及熟化溫度，或於所述範圍內縮短凝膠化時間與熟化時間的合計時間。

【0111】 （濕潤凝膠粉碎步驟）

於進行濕潤凝膠粉碎步驟的情況下，對濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行粉碎。粉碎例如可藉由以下方式進行：將濕潤凝膠放入亨舍爾型混合機（**Henschel mixer**）中或者於混合機內進行濕潤凝膠生成步驟，並使混合機於適度的條件（轉速及時間）下運轉。另外，更簡易而言，可藉由以下方式進行：將濕潤凝膠放入可密閉的容器中或者於可密閉的容器內進行濕潤凝膠生成步驟，並使用振動器等振盪裝置進行適度時間的振盪。再者，視需要亦可使用噴磨機、輥磨機、珠磨機等調整濕潤凝膠的粒徑。

【0112】 （清洗及溶媒置換步驟）

清洗及溶媒置換步驟為具有以下步驟的步驟：對藉由濕潤凝膠生成步驟或濕潤凝膠粉碎步驟而獲得的濕潤凝膠進行清洗的步驟（清洗步驟）；以及將濕潤凝膠中的清洗液置換為適合於乾燥條件（後述的乾燥步驟）的溶媒的步驟（溶媒置換步驟）。清洗及溶媒置換步驟亦可以不進行清洗濕潤凝膠的步驟，而僅進行溶媒置換步驟的形態來實施，但就減少濕潤凝膠中的未反應物、副產物

等雜質，可製造純度更高的氣凝膠粒子的觀點而言，亦可對濕潤凝膠進行清洗。

【0113】 清洗步驟中，對藉由濕潤凝膠生成步驟或濕潤凝膠粉碎步驟而獲得的濕潤凝膠進行清洗。該清洗可使用例如水或有機溶媒來反覆進行。此時，可藉由加溫來提高清洗效率。

【0114】 作為有機溶媒，可使用：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈、己烷、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氫呋喃、二氯甲烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙酸、甲酸等各種有機溶媒。所述有機溶媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0115】 後述的溶媒置換步驟中，為了抑制由乾燥引起的凝膠的收縮，可使用低表面張力的溶媒。但是，低表面張力的溶媒通常與水的相互溶解度極低。因此，於溶媒置換步驟中使用低表面張力的溶媒的情況下，作為清洗步驟中使用的有機溶媒，可列舉對水及低表面張力的溶媒的兩者具有高的相互溶解性的親水性有機溶媒。再者，清洗步驟中使用的親水性有機溶媒可發揮用以進行溶媒置換步驟的預置換的作用。所述有機溶媒中，作為親水性有機溶媒，可列舉：甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等。再者，甲醇、乙醇、甲基乙基酮等於經濟性的方面優異。

【0116】 清洗步驟中使用的水或有機溶媒的量可設為可將濕潤凝膠中的溶媒充分置換、清洗的量。相對於濕潤凝膠的容量，該量可設為 3 倍～10 倍的量。可反覆進行清洗，直至清洗後的濕潤

凝膠中的含水率相對於二氧化矽質量而成為 10 質量%以下。

【0117】 清洗步驟中的溫度環境可設為用於清洗的溶媒的沸點以下的溫度，例如於使用甲醇的情況下，可設為 30℃～60℃ 左右的加溫。

【0118】 溶媒置換步驟中，為了抑制乾燥步驟中的氣凝膠的收縮，將經清洗的濕潤凝膠的溶媒置換為既定的置換用溶媒。此時，可藉由進行加溫來提高置換效率。作為置換用溶媒，具體而言，乾燥步驟中於低於用於乾燥的溶媒的臨界點的溫度下，在大氣壓下進行乾燥的情況下，可列舉後述的低表面張力的溶媒。另一方面，於進行超臨界乾燥的情況下，作為置換用溶媒，例如可列舉：乙醇、甲醇、2-丙醇、二氯二氟甲烷、二氧化碳等、或者將該些溶媒混合兩種以上而成的溶媒。

【0119】 作為低表面張力的溶媒，可列舉 20℃ 下的表面張力為 30 mN/m 以下的溶媒。再者，該表面張力亦可為 25 mN/m 以下，或者亦可為 20 mN/m 以下。作為低表面張力的溶媒，例如可列舉：戊烷（15.5）、己烷（18.4）、庚烷（20.2）、辛烷（21.7）、2-甲基戊烷（17.4）、3-甲基戊烷（18.1）、2-甲基己烷（19.3）、環戊烷（22.6）、環己烷（25.2）、1-戊烯（16.0）等脂肪族烴類；苯（28.9）、甲苯（28.5）、間二甲苯（28.7）、對二甲苯（28.3）等芳香族烴類；二氯甲烷（27.9）、氯仿（27.2）、四氯化碳（26.9）、1-氯丙烷（21.8）、2-氯丙烷（18.1）等鹵化烴類；乙醚（17.1）、丙醚（20.5）、異丙醚（17.7）、丁基乙醚（20.8）、1,2-二甲氧基乙烷（24.6）等醚類；

丙酮 (23.3)、甲基乙基酮 (24.6)、甲基丙基酮 (25.1)、二乙基酮 (25.3) 等酮類；乙酸甲酯 (24.8)、乙酸乙酯 (23.8)、乙酸丙酯 (24.3)、乙酸異丙酯 (21.2)、乙酸異丁酯 (23.7)、丁酸乙酯 (24.6) 等酯類等 (括弧內表示 20℃ 下的表面張力，單位為[mN/m])。該些溶媒中，脂肪族烴類 (己烷、庚烷等) 為低表面張力且作業環境性優異。另外，該些溶媒中，藉由使用丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷等親水性有機溶媒，可兼用作所述清洗步驟的有機溶媒。再者，該些溶媒中，進而就後述的乾燥步驟中的乾燥容易的方面而言，可使用常壓下的沸點為 100℃ 以下的溶媒。所述溶媒可單獨使用、或者將兩種以上混合使用。

【0120】 溶媒置換步驟中所使用的溶媒的量可設為可將清洗後的濕潤凝膠中的溶媒充分置換的量。相對於濕潤凝膠的容量，該量可設為 3 倍～10 倍的量。

【0121】 溶媒置換步驟中的溫度環境可設為用於置換的溶媒的沸點以下的溫度，例如於使用庚烷的情況下，可設為 30℃～60℃ 左右的加溫。

【0122】 再者，於在凝膠中包含二氧化矽粒子的情況下，溶媒置換步驟並非必須。所推測的機制如下所述。即，藉由二氧化矽粒子作為三維網狀骨架的支撐體而發揮功能，該骨架被支撐，乾燥步驟中的凝膠的收縮得到抑制。因此，認為可不置換用於清洗的溶媒，而將凝膠直接交付至乾燥步驟。

【0123】 (乾燥步驟)

乾燥步驟中，使所述般經清洗及（視需要的）溶媒置換的濕潤凝膠進行乾燥。藉此，可獲得氣凝膠（氣凝膠塊體或氣凝膠粒子）。即，可獲得將由所述溶膠所生成的濕潤凝膠進行乾燥而成的氣凝膠。

【0124】 乾燥的方法並無特別限制，可使用公知的常壓乾燥、超臨界乾燥或冷凍乾燥。該些方法中，就容易製造低密度的氣凝膠的觀點而言，可使用常壓乾燥或超臨界乾燥。另外，就可以低成本來生產的觀點而言，可使用常壓乾燥。再者，本實施形態中，所謂常壓是指 0.1 MPa（大氣壓）。

【0125】 氣凝膠可藉由將經清洗及（視需要的）溶媒置換的濕潤凝膠，在低於用於乾燥的溶媒的臨界點的溫度下、大氣壓下進行乾燥而獲得。乾燥溫度根據所置換的溶媒（於未進行溶媒置換的情況下為用於清洗的溶媒）的種類而不同，但鑒於存在特別高溫下的乾燥加快溶媒的蒸發速度而使凝膠產生大的裂紋的情況的方面，可設為 20℃～150℃。再者，該乾燥溫度亦可為 60℃～120℃。另外，乾燥時間根據濕潤凝膠的容量及乾燥溫度而不同，可設為 4 小時～120 小時。再者，於不阻礙生產性的範圍內施加低於臨界點的壓力來加快乾燥的情況亦包含於常壓乾燥中。

【0126】 另外，氣凝膠亦可藉由將經清洗及（視需要的）溶媒置換的濕潤凝膠進行超臨界乾燥而獲得。超臨界乾燥可利用公知的方法來進行。作為進行超臨界乾燥的方法，例如可列舉以濕潤凝膠中所含的溶媒的臨界點以上的溫度及壓力來去除溶媒的方法。

或者，作為進行超臨界乾燥的方法，可列舉如下方法：藉由以例如 $20^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 $5\text{ MPa} \sim 20\text{ MPa}$ 左右的條件，將濕潤凝膠浸漬於液化二氧化碳中，而將濕潤凝膠中所含的溶媒的全部或一部分置換為臨界點低於該溶媒的二氧化碳後，將二氧化碳單獨去除，或者將二氧化碳及溶媒的混合物去除。

【0127】 藉由此種常壓乾燥或超臨界乾燥而獲得的氣凝膠亦可進而於常壓下，於 $105^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下追加乾燥 0.5 小時 $\sim$ 2 小時左右。藉此，更容易獲得密度低、具有小的細孔的氣凝膠。追加乾燥亦可於常壓下，於 $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 下進行。

【0128】 （粉碎步驟）

於不進行濕潤凝膠粉碎步驟的情況下，對藉由乾燥而獲得的氣凝膠（氣凝膠塊體）進行粉碎，藉此獲得氣凝膠粒子。例如，可藉由將氣凝膠放入噴磨機、輥磨機、珠磨機、錘磨機等中並以適度的轉速與時間進行運轉來進行。

【0129】 <塗液>

塗液包含氣凝膠粒子以及液狀介質。亦可於塗液中的氣凝膠粒子的細孔內充滿液狀介質。作為該塗液，更具體而言，可列舉以下所示的第一塗液 $\sim$ 第三塗液。再者，可將塗液中高黏度（例如， $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上）者稱為膏。

【0130】 （第一塗液）

第一塗液包含所述比表面積為 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下的氣凝膠粒子、黏合劑樹脂、以及液狀介質。第一塗液亦可為所述氣凝膠粒子、

黏合劑樹脂及液狀介質的混合物。

【0131】 第一塗液中，氣凝膠粒子的比表面積為 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。藉此，可製備成膜性優異的塗液。其理由未必確定，但發明者等人如以下般推測。認為氣凝膠粒子的比表面積左右相對於黏合劑樹脂的吸附力（吸附量）。因而，於該比表面積過大的情況下，液狀介質與黏合劑樹脂一同進入具有多孔質結構的氣凝膠粒子內，難以於塗液的狀態下使適當量的黏合劑樹脂存在於氣凝膠粒子表面。藉此，於使塗液乾燥時，無法充分地進行利用黏合劑樹脂的氣凝膠粒子的黏著，無法獲得具有良好的膜質的塗膜。相對於此，認為若氣凝膠粒子的比表面積為所述範圍內，則可使適當量的黏合劑樹脂存在於氣凝膠粒子表面，因此可形成氣凝膠粒子藉由黏合劑樹脂而較佳地黏著而成的塗膜。

【0132】 黏合劑樹脂具有於塗膜形成後將氣凝膠粒子彼此黏著的功能。作為黏合劑樹脂，例如可列舉：環氧樹脂、矽酮樹脂、苯酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂（包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯作為主要的結構單元的聚合體）、聚氯乙烯樹脂、聚乙酸乙烯酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、纖維素系樹脂、聚乙烯基系樹脂等。另外，作為黏合劑樹脂，亦可使用丙烯酸系樹脂（包含丙烯酸、丙烯酸鹽、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸鹽作為結構單元的聚合體）、聚乙烯基醇、聚環氧乙烷、聚乙二醇等。該些黏合劑樹脂中，就耐熱性及強韌性的觀點而言，

可較佳地使用矽酮樹脂、丙烯酸樹脂、苯酚樹脂及聚酯樹脂。

【0133】 再者，作為纖維素系樹脂，例如可列舉：羥基丙基甲基纖維素、羧基甲基纖維素銨、羥基乙基甲基纖維素等。另外，作為聚乙烯基系樹脂，例如可列舉聚乙烯基醇、聚乙烯基吡咯啉酮等。

【0134】 作為丙烯酸系樹脂，例如可列舉：聚丙烯酸、丙烯酸共聚合聚合物、聚丙烯酸鹽、丙烯酸鹽共聚合聚合物等。

【0135】 於黏合劑樹脂為熱硬化性樹脂時，塗液亦可進而含有硬化劑。硬化劑並無特別限定，可對應於熱硬化性樹脂的種類來適宜變更。例如，於熱硬化性樹脂為環氧樹脂時，作為硬化劑，可使用公知的環氧樹脂硬化劑。作為環氧樹脂硬化劑，例如可例示：胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、聚醯胺系硬化劑等，就反應性的觀點而言，可較佳地使用胺系硬化劑及聚醯胺系硬化劑。

【0136】 作為液狀介質，可列舉水及有機溶媒。作為有機溶媒，只要為可分散該氣凝膠粒子者，則並無特別限制，例如可列舉：甲苯、二甲苯、均三甲苯、枯烯、對異丙基甲苯（*p*-cymene）等芳香族烴類；己烷、庚烷、戊烷等脂肪族烴類；二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類；*N,N*-二甲基甲醯胺、*N,N*-二甲基乙醯胺、*N*-甲基吡咯啉酮等醯胺類等。該些中，就揮發性、沸點等觀點而言，可使用醇類及酮類，

可特佳地使用醇類。醇類及酮類與水、水系樹脂等的混合容易，因此於與該些成分併用時亦較佳。

【0137】塗液亦可包含增黏劑、纖維狀物質、顏料、調平劑、成膜助劑等作為其他成分。

【0138】增黏劑可使塗液的黏性提高，並使相對於對象的塗敷性更良好。作為增黏劑，例如可列舉：有機系聚合物、氣相二氧化矽、層狀無機添加劑、黏土礦物等的微粒子。

【0139】纖維狀物質可於塗膜形成後表現出氣凝膠粒子間的錨定功能，並可進一步提高塗膜強度。纖維狀物質並無特別限制，可列舉有機纖維及無機纖維。作為有機纖維，例如可列舉：聚醯胺系纖維、聚醯亞胺系纖維、聚乙基醇系纖維、聚偏二氯乙烯系纖維、聚氯乙烯系纖維、聚酯系纖維、聚丙烯腈系纖維、聚乙烯系纖維、聚丙烯系纖維、聚胺基甲酸酯系纖維、苯酚系纖維、聚醚酯系纖維、聚乳酸系纖維、聚碳酸酯系纖維等。作為無機纖維，例如可列舉：玻璃纖維、碳纖維、陶瓷纖維、金屬纖維等。

【0140】就分散性、氣凝膠粒子的填充量、塗液的黏度等觀點而言，塗液中的氣凝膠粒子的含量可設為 0.1 質量%～30 質量%，亦可為 1 質量%～25 質量%。另外，就適於使用鋤刀等的塗佈的觀點而言，塗液中的氣凝膠粒子的含量可為 2 質量%以上，亦可為 3 質量%以上。

【0141】就氣凝膠粒子彼此的黏著性、塗膜的絕熱性等觀點而言，塗液中的黏合劑樹脂的含量可設為 1 質量%～40 質量%，亦可

為 1 質量%～30 質量%。

【0142】 例如，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗液中的黏合劑樹脂的含量可設為 5 質量份以上，亦可為 10 質量份以上，亦可為 15 質量份以上，亦可為 20 質量份以上。藉此，氣凝膠粒子藉由黏合劑樹脂而容易牢固地黏著，塗膜的強度得到進一步提高。

【0143】 另外，例如相對於氣凝膠粒子 100 質量份，黏合劑樹脂的含量可設為 150 質量份以下，亦可為 130 質量份以下，亦可為 100 質量份以下，亦可為 90 質量份以下。藉此，塗膜中的氣凝膠粒子的比率變高，塗膜的絕熱性得到進一步提高。

【0144】 就於塗液中的分散性、良好的錨定功能的表現性等觀點而言，塗液中的纖維狀物質的含量可設為 1 質量%～50 質量%，亦可為 1 質量%～30 質量%。

【0145】 例如相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗液中的纖維狀物質的含量可設為 5 質量份以上，亦可為 7 質量份以上，亦可為 9 質量份以上。藉此，容易獲得纖維狀物質的錨定效果，塗膜強度得到進一步提高。

【0146】 另外，例如相對於氣凝膠粒子 100 質量份，纖維狀物質的含量可設為 50 質量份以下，亦可為 35 質量份以下，亦可為 25 質量份以下，亦可為 20 質量份以下，亦可為 15 質量份以下。藉此，塗膜中的氣凝膠粒子的比率變高，塗膜的絕熱性得到進一步提高。

【0147】 增黏劑的含量可以成為所期望的塗液黏度（例如，1000

mPa·s 以上)的方式適宜調整。塗液的黏度亦可藉由調配黏合劑樹脂來提高，因此所述情況下未必需要調配增黏劑。

【0148】 (第二塗液)

第二塗液包含氣凝膠粒子、黏合劑樹脂、纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質、以及液狀介質。第二塗液亦可為所述氣凝膠粒子、黏合劑樹脂、纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質、及液狀介質的混合物。以下，對第二塗液進行說明，但適宜省略與第一塗液的記載重覆的內容。

【0149】 第二塗液包含纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質。藉此，可提高塗膜強度，並可確保塗膜的絕熱性。其理由未必確定，但發明者等人如以下般推測。通常若製作專利文獻 2 之類的壓製成型體，則為了確保成型體的進一步的強度，較佳為纖維於成型體內無規地進行配向。認為專利文獻 2 中使用短纖維是因為：與長纖維相比，短纖維容易無規地進行配向。然而，於製作厚度薄的膜狀成型體的情況下，使纖維無規地進行配向時，於厚度方向（欲絕熱的方向）容易產生由纖維形成的熱通路，導致損及厚度方向的絕熱性。相對於此，本實施形態的塗液包含長纖維。於使用塗液而於對象表面形成薄的塗膜的情況下，推測藉由強行使用長纖維（纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質），纖維容易於面內進行配向。藉此，認為可提高面方向的強度，並可維持厚度方向的高的絕熱性。

【0150】 就該觀點而言，該纖維長可設為 2 mm 以上，亦可為 2.5

mm 以上，亦可為 3 mm 以上。另一方面，纖維長的上限並無特別限制，就於塗液中的分散性的觀點而言，可設為 20 mm。

【0151】 就於塗液中的分散性、良好的錨定功能等觀點而言，纖維狀物質的纖維徑可設為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0152】 塗液中的纖維狀物質的含量如所述般。另外，以纖維狀物質的總質量為基準，纖維長為 1.5 mm 以上的纖維的含量可設為 30 質量%以上，亦可為 50 質量%以上。該含量的上限可設為 100 質量%（即，實質上塗液中的所有纖維狀物質的纖維長為 1.5 mm 以上）。

【0153】 （第三塗液）

第三塗液包含氣凝膠粒子、液狀介質、第一黏合劑樹脂、及第二黏合劑樹脂。第三塗液亦可為氣凝膠粒子、液狀介質、第一黏合劑樹脂、及第二黏合劑樹脂的混合物。以下，對第三塗液進行說明，但適宜省略與第一塗液及第二塗液的記載重覆的內容。

【0154】 第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂具有於塗膜形成後將氣凝膠粒子彼此黏著的功能。第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂均溶解於液狀介質中，第一黏合劑樹脂相對於液狀介質的溶解度較第二黏合劑樹脂相對於液狀介質的溶解度高。

【0155】 藉由使此種第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂包含於塗液中，可獲得塗膜強度及接著性優異的塗膜。其理由未必確定，但發明者等人如以下般推測。第一黏合劑樹脂與第二黏合劑樹脂相對於液狀介質的溶解度不同，因此於塗膜形成時的乾燥步驟（去

除液狀介質的步驟)中，相對於液狀介質，第二黏合劑樹脂較第一黏合劑樹脂而先飽和，第二黏合劑樹脂容易先析出。認為，根據此種溶解度的差異，於塗膜形成時形成特徵性的黏合劑結構，可獲得優異的塗膜強度及接著性。

【0156】 關於所述特徵性的黏合劑結構未必確定，但推測如下：例如第二黏合劑樹脂先黏著於氣凝膠粒子(及後述的纖維狀物質)上，第一黏合劑樹脂經由第二黏合劑樹脂而黏著於氣凝膠粒子間(或者氣凝膠粒子與纖維狀物質間或纖維狀物質間)，藉此可獲得優異的塗膜強度及接著性。另外，亦認為，第二黏合劑樹脂成為粒狀並填埋於氣凝膠粒子間，之後利用第一黏合劑樹脂進行黏著，藉此氣凝膠粒子彼此牢固地黏著。

【0157】 作為黏合劑樹脂，可列舉所述樹脂。第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂可自該些中選擇，更具體而言亦可自後述的樹脂中選擇。

【0158】 本實施形態中，較佳為第二黏合劑樹脂的含量較第一黏合劑樹脂的含量多。藉此，可更顯著地發揮所述效果。相對於第一黏合劑樹脂 100 質量份，第二黏合劑樹脂的含量較佳為超過 100 質量份，更佳為 150 質量份以上，亦可為 200 質量份以上，亦可為 300 質量份以上，亦可為 400 質量份以上，亦可為 600 質量份以上。

【0159】 另外，就絕熱性能優異的觀點而言，相對於第一黏合劑樹脂 100 質量份，第二黏合劑樹脂的含量亦可為 800 質量份以下，

較佳為 700 質量份以下，亦可為 600 質量份以下，亦可為 500 質量份以下，亦可為 400 質量份以下。

【0160】 就氣凝膠粒子彼此的黏著性、塗膜的絕熱性等觀點而言，塗液中的第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂的合計含量可設為 1 質量%～40 質量%，亦可為 1 質量%～30 質量%。

【0161】 例如，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂的合計含量亦可為 5 質量份以上，較佳為 10 質量份以上，更佳為 15 質量份以上，進而佳為 20 質量份以上。藉此，氣凝膠粒子藉由黏合劑樹脂而容易牢固地黏著，塗膜的強度得到進一步提高。

【0162】 另外，例如相對於氣凝膠粒子 100 質量份，第一黏合劑樹脂及第二黏合劑樹脂的合計含量亦可為 150 質量份以下，較佳為 130 質量份以下，更佳為 100 質量份以下，進而佳為 90 質量份以下。藉此，塗膜中的氣凝膠粒子的比率變高，塗膜的絕熱性得到進一步提高。

【0163】 第一黏合劑樹脂只要為具有於塗膜形成後將氣凝膠粒子彼此黏著的功能、且可溶解於液狀介質中的樹脂即可。例如，於液狀介質為水系溶媒時，作為第一黏合劑樹脂，例如可列舉：纖維素系樹脂、聚乙烷基醇、聚乙烷基吡咯啉酮、丙烯酸系樹脂、聚環氧乙烷、聚乙二醇等。該些中，就增黏性優異的觀點而言，可較佳地使用纖維素系樹脂、聚乙烷基吡咯啉酮、丙烯酸系樹脂。

【0164】 第二黏合劑樹脂只要為可溶解於液狀介質中、且相對於

液狀介質的溶解度較第一黏合劑樹脂而低的樹脂即可。第二黏合劑樹脂可為熱塑性樹脂，亦可為熱硬化性樹脂。

【0165】 作為熱塑性樹脂，例如可列舉：丙烯酸樹脂、聚乙烷基醇、聚丙烯、聚氯乙烯等。該些中，就操作性的觀點而言，可較佳地使用丙烯酸樹脂、聚乙烷基醇。

【0166】 作為熱硬化性樹脂，例如可列舉：環氧樹脂、矽酮樹脂、聚胺基甲酸酯等。該些中，就耐熱性優異的觀點而言，可較佳地使用環氧樹脂、矽酮樹脂。

【0167】 於第二黏合劑樹脂為熱硬化性樹脂時，塗膜亦可進而含有硬化劑。硬化劑並無特別限定，可對應於熱硬化性樹脂的種類來適宜變更。例如，於熱硬化性樹脂為環氧樹脂時，作為硬化劑，可使用公知的環氧樹脂硬化劑。作為環氧樹脂硬化劑，例如可例示：胺系硬化劑、酸酐系硬化劑、聚醯胺系硬化劑等，就反應性的觀點而言，可較佳地使用胺系、聚醯胺系。

【0168】 作為液狀介質，可列舉所述水及有機溶媒。於較佳的一態樣中，液狀介質較佳為包含水的水系溶媒。水系溶媒可為水，亦可為包含水及有機溶媒的混合溶媒。根據此種液狀介質，氣凝膠粒子的分散性提高，容易獲得均勻的塗膜。

【0169】 本實施形態的塗液例如可廣泛適應於工廠或發電站之類的大規模設施至家電、汽車等具有的中型·小型機器，於各種狀況下可實現能耗的減少。

【0170】 <塗膜的製造方法及塗膜>

塗膜的製造方法（塗膜形成方法）包括自包含氣凝膠粒子及液狀介質的塗液中去除液狀介質的步驟。更具體而言，塗膜的製造方法可包括：將所述塗液塗佈於對象物上的步驟；以及自塗佈於對象物上的塗液中去除液狀介質的步驟。

【0171】 將塗液塗佈於對象物上的方法並無特別限制，例如可列舉：浸漬塗佈、噴霧塗佈、旋塗、輥塗佈等。於形成塗膜時，可將經塗佈的塗液放置於 $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的環境下，或者亦可對經塗佈的塗液進行加熱（例如， $40^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）處理、減壓（例如， 10000 Pa 以下）處理、或者該些兩種處理。

【0172】 再者，本實施形態的塗液亦可為高黏度（膏狀），因此如圖 1 所示，可使用鏟刀（金屬刮刀）等而將塗液塗佈於對象物上。圖 1 中是使用鏟刀而將塗液塗佈於配管的彎曲部。若為本實施形態的塗液，則可以短時間形成利用現有的絕熱塗料難以實現的厚度的塗膜。具體而言，若為此種塗液，則可藉由一次塗佈來形成至少 2 mm 左右的厚度的塗膜，與僅獲得 0.5 mm 左右的厚度的塗膜的現有的塗料相比，可實現極高的作業效率。再者，塗液包含氣凝膠粒子，因此可獲得絕熱性能較現有的絕熱塗料更優異的塗膜。

【0173】 於使用第一塗液的情況下，藉此可獲得包含比表面積為 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下的氣凝膠粒子及黏合劑樹脂（或其硬化體）的第一塗膜。第一塗膜可包含 $40\text{ 質量}\% \sim 95\text{ 質量}\%$ 的氣凝膠粒子，可包含 $1\text{ 質量}\% \sim 50\text{ 質量}\%$ 的黏合劑樹脂（或其硬化體）。

【0174】 於使用第二塗液的情況下，藉此可獲得包含氣凝膠粒子、黏合劑樹脂（或其硬化體）、及纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質的第二塗膜。第二塗膜可包含 40 質量%～95 質量%的氣凝膠粒子，可包含 1 質量%～40 質量%的黏合劑樹脂（或其硬化體），可包含 1 質量%～50 質量%的纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質。

【0175】 於使用第三塗液的情況下，藉此可獲得包含氣凝膠粒子、第一黏合劑樹脂、及第二黏合劑樹脂（或其硬化體）的第三塗膜。

【0176】 塗膜中的氣凝膠粒子的含量例如可設為 40 質量%以上，亦可為 50 質量%以上，亦可為 60 質量%以上，亦可為 70 質量%以上。藉此，塗膜的絕熱性得到進一步提高。另外，塗膜中的氣凝膠粒子的含量例如可設為 95 質量%以下，亦可為 90 質量%以下。藉此，存在容易形成塗膜的傾向。

【0177】 特別是關於第三塗膜，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗膜中的第一黏合劑樹脂的含量例如可為 2 質量份以上，較佳為 5 質量份以上，更佳為 8 質量份以上。另外，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗膜中的第一黏合劑樹脂的含量例如可為 20 質量份以下，較佳為 17 質量份以下，更佳為 15 質量份以下。

【0178】 特別是關於第三塗膜，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗膜中的第二黏合劑樹脂（或其硬化體）的含量例如可為 10 質量份以上，較佳為 15 質量份以上，亦可為 20 質量份以上。另外，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗膜中的第二黏合劑樹脂（或其

硬化體)的含量例如可為 100 質量份以下，較佳為 80 質量份以下，可為 60 質量份以下，亦可為 40 質量份以下。

【0179】塗膜的厚度並無特別限制，例如可設為 0.01 mm～5 mm。

【0180】塗膜由於本實施形態的氣凝膠粒子具有疏水性，故具有良好的撥水性。即，難以產生由塗膜包含水所引起的性能劣化（例如絕熱性的下降），可減少塗膜的更換頻率。另外，藉由良好的撥水性，無需設置以保護塗膜為目的的外裝材。撥水性可藉由測定塗膜與水的接觸角來進行評價。接觸角可設為 90°以上，亦可為 110°以上，亦可為 130°以上。塗膜的接觸角例如可根據塗膜中的氣凝膠粒子的含量、液狀介質的種類或含量等來調整。

【0181】塗膜具有良好的耐熱性。耐熱性可藉由測定塗膜的 5% 重量減少時的溫度來進行評價。例如，於使用示差熱重量同時測定裝置，於昇溫速度 10℃/min 的條件下昇溫至 500℃ 為止來進行測定的情況下，5%重量減少時的溫度可設為 150℃ 以上，亦可為 200℃ 以上，亦可為 250℃ 以上。塗膜的耐熱性例如可根據黏合劑樹脂的種類或塗膜中的含量等來調整。

【0182】構成對象物的材料並無特別限制，可列舉：金屬、陶瓷、玻璃、樹脂、該些的複合材料等。作為對象物的形態，可對應於所使用的目的或材料而適宜選擇，可列舉：塊體狀、片狀、粉末狀、纖維狀等。

【0183】再者，對象物的形態亦可更複雜。若為本實施形態的塗

液，則對於具有複雜形狀的零件、具有彎曲部的配管（**pipe**）等之類的難以安裝片狀、板狀等平面狀的絕熱材的對象物而言，亦可於其表面設置絕熱層。

【0184】塗膜具有由氣凝膠而來的優異的絕熱性、耐熱性、阻燃性、撥水性等。由於此種優點，故可將該塗膜適用於作為極低溫容器、太空領域、建築領域、汽車領域（例如汽車零件用的絕熱材）、家電領域、半導體領域、產業用設備（例如工廠、發電站等各種配管用的絕熱材）等中的絕熱材的用途等。再者，該塗膜除作為絕熱材的用途以外，亦可用作撥水材、吸音材、定振材、觸媒擔載材等。

[實施例]

【0185】其次，藉由下述實施例來對本發明進一步進行詳細說明，但該些實施例並不限制本發明。

【0186】＜實驗 1＞

（氣凝膠粒子 A 的製作）

將作為含二氧化矽粒子的原料的 100.0 質量份的 PL-2L（扶桑化學工業股份有限公司製造，製品名）、80.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.5 質量份的乙酸、作為陽離子性界面活性劑的 1.0 質量份的溴化鯨蠟基三甲基銨（和光純藥工業股份有限公司製造）、以及作為熱水解性化合物的 150.0 質量份的脲進行混合，於其中加入作為矽化合物的 60.0 質量份的甲基三甲氧基矽烷（信越化學工業股份有限公司製造，製品名：KBM-13）、20.0 質量份的二甲基二

甲氧基矽烷（信越化學工業股份有限公司製造，製品名：KBM-22）、20.0 質量份的具有所述通式（B）所表示的結構的兩末端二官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物（以下，稱為「聚矽氧烷化合物 A」），於 25℃ 下進行 2 小時反應而獲得溶膠。將所獲得的溶膠於 60℃ 下進行凝膠化後，於 60℃ 下熟化 48 小時而獲得濕潤凝膠。

【0187】 再者，所述「聚矽氧烷化合物 A」是以如下方式來合成。首先，於具備攪拌機、溫度計及戴氏冷凝管的 1 升的三口燒瓶中，將 100.0 質量份的於兩末端具有矽烷醇基的二甲基聚矽氧烷 XC96-723（日本邁圖高新材料（Momentive Performance Materials Japan）合同公司製造，製品名）、181.3 質量份的甲基三甲氧基矽烷以及 0.50 質量份的第三丁基胺進行混合，於 30℃ 下進行 5 小時反應。之後，將該反應液於 1.3 kPa 的減壓下、140℃ 下加熱 2 小時，去除揮發成分，藉此獲得兩末端二官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物（聚矽氧烷化合物 A）。

【0188】 之後，將所獲得的濕潤凝膠移至塑膠製瓶中並加以密閉後，使用極限磨機（Extreme Mill）（亞速旺（AS ONE）股份有限公司製造，MX-1000XTS），以 27,000 rpm 進行 10 分鐘粉碎而獲得粒子狀的濕潤凝膠。將所獲得的粒子狀的濕潤凝膠浸漬於 2500.0 質量份的甲醇中，於 25℃ 下花 24 小時進行清洗。一邊更換為新的甲醇一邊進行共計 3 次的該清洗操作。繼而，將經清洗的粒子狀的濕潤凝膠浸漬於作為低表面張力溶媒的 2500.0 質量份的

庚烷中，於 25℃ 下花 24 小時進行溶媒置換。一邊更換為新的庚烷一邊進行共計 3 次的該溶媒置換操作。將經清洗及溶媒置換的粒子狀的濕潤凝膠於常壓下、40℃ 下乾燥 96 小時，之後進而於 150℃ 下乾燥 2 小時。最後，施加至篩子（東京網屏股份有限公司製造，孔徑 45 μm ，線徑 32 μm ），從而獲得具有所述通式（3）、通式（4）及通式（5）所表示的結構的氣凝膠粒子 A。

【0189】 （氣凝膠粒子 B 的準備）

準備 JIOS AeroVa（註冊商標，JIOS 氣凝膠股份有限公司（JIOS AEROGEL CORPORATION）製造，製品名）作為氣凝膠粒子 B。

【0190】 （實施例 1-1）

於 300 mL 的可分離式燒瓶中量取氣凝膠粒子 A 10 g、玻璃纖維（日東紡績股份有限公司製造，CS 3 PE-908，平均纖維長 3 mm）1 g、異丙醇（和光純藥工業股份有限公司製造，試劑）35 g、及羧基甲基纖維素銨（和光純藥工業股份有限公司，試劑）1 g，使用機械攪拌器並以 150 rpm 攪拌 15 分鐘，從而獲得異丙醇分散液。繼而，向該分散液中添加 50 g 的水並溶解羧基甲基纖維素銨，從而獲得塗液 1-1。

【0191】 （其他實施例及比較例）

除如表 1 所示般變更塗液的調配原料及調配量以外，與實施例 1-1 同樣地進行而製備塗液，從而獲得塗液 1-2～塗液 1-5。實施例的塗液的黏度均超過 10000 mPa·s。

【0192】 [表 1]

		實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	比較例 1-1	比較例 1-2
塗液		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
氣凝膠粒子	粒子 A	10	10	10	-	-
	粒子 B	-	-	-	10	10
黏合劑樹脂	CMC-NH ₄	1	1	1	1	1
纖維	玻璃纖維	1	-	-	1	-
	維尼綸纖維	-	1	-	-	1
液狀介質	IPA	35	35	35	35	35
	水	50	50	50	50	50

(單位：g)

*CMC-NH₄：和光純藥工業股份有限公司製造，羧基甲基纖維素鈉
玻璃纖維：日東紡績股份有限公司製造，CS 3 PE-908，平均纖維長 3 mm
維尼綸纖維：可樂麗 (Kuraray) 股份有限公司製造，VPB303，平均纖維長 3 mm

【0193】 (比表面積測定)

使用氣體吸附量測定裝置 (日本康塔儀器 (Quantachrome Instruments Japan) 合同公司製造，Autosorb-iQ (Autosorb 為註冊商標)) 來測定氣凝膠粒子的 BET 比表面積。氣凝膠粒子 A 的比表面積為 125 m²/g，氣凝膠粒子 B 的比表面積為 716 m²/g。

【0194】 (平均粒徑測定)

於乙醇中以氣凝膠粒子的含量成為 0.5 質量%的方式進行添加，利用 50 W 的超音波均質機對其賦予 20 分鐘振動，藉此製備分散液。將所獲得的分散液 10 mL 注入至麥奇克 (Microtrac) MT3000 (日機裝股份有限公司製造，製品名) 中，於 25℃ 下設為折射率 1.3、吸收 0 來測定粒徑。然後，將所獲得的粒徑分佈中的累計值 50% (體積基準) 下的粒徑設為平均粒徑 D50。氣凝膠粒子 A 的平均粒徑 D50 為 20 μm，氣凝膠粒子 B 的平均粒徑 D50 為 8.7 μm。

【0195】 (成膜性評價)

使用金屬刮刀，以厚度成為 2 mm 的方式將實施例及比較例

的塗液塗佈於鋁箔上。然後，藉由於 120℃ 下加熱 1 小時，自塗液中去除液狀介質而獲得塗膜。藉由目視來觀察所獲得的塗膜，評價塗液的成膜性。即，將無裂紋且具有良好的外觀的情況評價為成膜性良好，將產生裂紋的情況評價為成膜性不良。將評價結果示於表 2 中。

【0196】 [表 2]

	實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	比較例 1-1	比較例 1-2
成膜性	良好	良好	良好	不良	不良

【0197】 再者，關於實施例 1-1 及實施例 1-2，對於每一鋁箔而將成膜性評價中獲得的塗膜切割為 30 cm×30 cm 後，去除鋁箔，結果可於不破壞塗膜的情況下剝離鋁箔。另外，利用穩態法來評價該塗膜的絕熱性，結果導熱率十分低（32 mW/m·K ~ 35 mW/m·K）。

【0198】 （撥水性評價）

藉由測定與水的接觸角來評價實施例 1-1 中獲得的塗膜的撥水性。將塗膜加工為 50 mm×50 mm 的尺寸，作為測定樣品。然後，於測定樣品表面滴加約 3 μL 的純水並測定 5 分鐘後的接觸角。作為測定裝置，使用接觸角計（尼克（Nick）股份有限公司製造，LSE-B100）。塗膜的接觸角為 145°。

【0199】 （耐熱性評價）

使用實施例 1-1 中獲得的塗膜來評價耐熱性。首先，將所獲得的塗膜自鋁箔剝離，作為測定樣品。作為測定裝置，使用示差熱熱重量同時測定裝置（日立高新技術科技（Hitachi High-Tech

Science) 股份有限公司製造, TG/DTA STA7300), 以昇溫速度 10 °C/min 昇溫至 500°C 為止來進行測定, 並記錄 5% 重量減少時的溫度。再者, 因將由水的蒸發引起的重量變化排除在外, 故將 100 °C 下的塗膜的重量設為基準重量 (零點)。塗膜的 5% 重量減少時的溫度為 320°C。

【0200】 (絕熱性能評價)

對使用實施例 1-1 的塗液而獲得的塗膜評價絕熱性能。首先, 使用金屬刮刀, 以成為規定厚度的方式將塗液塗佈於經鋁陽極氧化處理的鋁板 (50 mm×50 mm, 厚 0.5 mm) 上。將該塗液於室溫 (25°C) 下乾燥 2 小時後, 利用加熱至 60°C 的乾燥機 (愛斯佩克 (Espec) 股份有限公司製造, 帕非特烘箱 (PERFECT OVEN) SPHH-301) 進而乾燥 2 小時, 準備塗膜厚度不同的多個評價樣品。於獲得厚的塗膜的情況下, 暫時塗佈後於室溫下乾燥 2 小時後再次進行塗佈。重覆此操作直至獲得所期望的厚度為止。再者, 藉由一次塗佈可獲得厚度為 2 mm 左右的塗膜。以鋁板側面向玻璃加熱器 (必達 (Blast) 股份有限公司製造, S-101) 的方式安置評價樣品, 並昇溫至 150°C。使用紅外線測溫儀 (thermography) (艾匹特 (Apiste) 股份有限公司製造, FSV-1200-L16) 來測定於 150 °C 下保持 1 小時後的評價樣品表面的溫度 (塗膜表面的溫度)。隨著塗膜厚度變厚而為 1.0 mm、2.0 mm、5.0 mm、10.0 mm, 在無塗膜 (塗膜厚度為 0 mm) 的狀態下為 150°C 的表面溫度下降而為 130°C、100°C、75°C、60°C。

【0201】 <實驗 2>**(實施例 2-1)**

於 300 mL 的可分離式燒瓶中量取利用與實驗 1 的「氣凝膠粒子 A 的製作」相同的順序而製作的氣凝膠粒子 10 g、芳族聚醯胺纖維（帝人股份有限公司製造，泰科努拉（Technora），平均纖維長 6 mm）5 g、異丙醇（和光純藥工業股份有限公司製造，試劑）100 g、及羧基甲基纖維素鈉（和光純藥工業股份有限公司製造，試劑）2 g，使用機械攪拌器並以 150 rpm 攪拌 15 分鐘，從而獲得異丙醇分散液。繼而，向該分散液中添加 100 g 的水並溶解羧基甲基纖維素鈉，從而獲得塗液 2-1。

【0202】（其他實施例及比較例）

除如表 3 所示般變更塗液的調配原料及調配量以外，與實施例 2-1 同樣地進行而製備塗液，從而獲得塗液 2-2～塗液 2-7。實施例的塗液的黏度均超過 10000 mPa·s。再者，實施例 2-6 中，PVA 2 g 及水 98 g 是指使用 2 wt%PVA 水溶液 100 g 來代替羧基甲基纖維素鈉及水。

【0203】 [表 3]

		實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	實施例 2-4	實施例 2-5	實施例 2-6	比較例 2-1
塗液		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
氣凝膠粒子		10	10	10	10	10	10	10
黏合劑 樹脂	CMC-NH ₄	2	2	-	1	1	-	1
	MP-30000	-	-	1	-	-	-	-
	PVA	-	-	-	-	-	2	-
纖維	玻璃纖維 A	-	-	-	-	1	-	-
	玻璃纖維 B	-	-	-	-	-	1	-
	EFH150-31	-	-	-	-	-	-	1
	維尼綸纖維	-	-	3	1	-	-	-
	芳族聚醯胺纖維	5	1	-	-	-	-	-
液狀介 質	IPA	100	100	-	35	35	-	35
	乙醇	-	-	50	-	-	-	-
	MEK	-	-	-	-	-	50	-
	水	100	100	30	50	50	98	50

(單位：g)

*CMC-NH₄：和光純藥工業股份有限公司製造，羧基甲基纖維素鈉

MP-30000：和光純藥工業股份有限公司製造，羥基丙基甲基纖維素

玻璃纖維 A：日東紡績股份有限公司製造，CS 3 PE-908，平均纖維長 3 mm

玻璃纖維 B：日東紡績股份有限公司製造，CS 12 PE-908，平均纖維長 12 mm

EFH150-31：中央玻璃纖維（Central Glass Fiber）股份有限公司製造，平均纖維長 150 μm，纖維徑 11 μm

維尼綸纖維：可樂麗（Kuraray）股份有限公司製造，VPB303，平均纖維長 3 mm

芳族聚醯胺纖維：帝人股份有限公司製造，泰科努拉（Technora），平均纖維長 6 mm

【0204】 （導熱率測定）

使用金屬刮刀，以厚度成為 2 mm 的方式將實施例及比較例的塗液塗佈於鋁箔上。然後，藉由於 120℃ 下加熱 1 小時，自塗液中去除液狀介質，從而獲得帶有塗膜的鋁箔。利用穩態法來測定所獲得的塗膜的導熱率。將結果示於表 4 中。

【0205】 （絕熱性評價）

將導熱率測定中獲得的帶有塗膜的鋁箔以鋁箔成為玻璃加熱器側的方式，載置於利用溫度控制裝置（必達（Blast）股份有限公司製造，BT-101）將溫度設定為 100℃ 的玻璃加熱器（必達（Blast）

股份有限公司製造，S-101）上。使玻璃加熱器與鋁箔經由塗佈量 1 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 的矽酮油（信越化學工業股份有限公司製造，KF96-100CS）而接觸。然後，測定經過 5 分鐘後的塗膜表面的溫度。將結果示於表 4 中。

【0206】 [表 4]

	實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	實施例 2-4	實施例 2-5	實施例 2-6	比較例 2-1
導熱率 ($\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$)	35	33	35	32	35	35	57
表面溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	70	70	65	65	65	68	80

【0207】 再者，對於每一鋁箔而將實施例的塗膜切割為 30 cm×30 cm，並去除鋁箔。對任一塗膜而言，可於不破壞塗膜的情況下剝離鋁箔。另一方面，對比較例的塗膜進行相同的操作，結果塗膜遭到破壞而於鋁箔上殘存塗膜。認為，於比較例中使用短纖維，因此為了獲得充分的塗膜強度而需要更多的纖維量。其中，認為於增加纖維量的情況下，進而形成有由短纖維形成的熱通路，因此導熱率變得更大。

【0208】 <實驗 3>

（實施例 A-1）

將 10 質量份的羥基丙基甲基纖維素（松本油脂股份有限公司製造，製品名：MP-30000）、10 質量份的玻璃纖維（製品名：切股（chopped strand），纖維徑：13 μm ，纖維長：3 mm）、100 質量份的利用與實驗 1 的「氣凝膠粒子 A 的製作」相同的順序而製作的氣凝膠粒子、16 質量份的丙烯酸樹脂（日立化成股份有限公司製造，製品名：KH-CT-865）、350 質量份的甲基乙基酮（MEK）、

200 質量份的水進行混合而獲得塗液。

【0209】 以乾燥後厚度成為 2 mm 的方式將塗液塗佈於鋁箔（UACJ 股份有限公司製造，製品名：麻依虹璐厚度型號 50，厚度：50 μm ）上，利用加熱至 60℃ 的乾燥機（愛斯佩克（Espec）股份有限公司製造，製品名：帕非特烘箱（PERFECT OVEN）SPHH-301）乾燥 2 小時而獲得含氣凝膠的塗膜。

【0210】 對所獲得的塗膜，利用以下的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0211】 <拉伸強度的測定>

將所獲得的塗膜加工為 2 mm×5 mm×5 mm 的尺寸，作為測定樣品。作為測定裝置，使用小型桌上試驗機「EZTest」（島津製作所股份有限公司製造，製品名）。再者，負載單元是使用 500 N。另外，使用上下配置的螺釘式平面形夾具，將上下間距離設為 25 mm 來設置樣品，以 2.5 mm/min 的速度進行拉伸。測定是設為於樣品斷裂的時間點結束。

【0212】 <剝離強度的測定>

以 3 mm 為間隔切斷帶有鋁箔的塗膜，作為測定樣品。作為測定裝置，使用小型桌上試驗機「EZTest」（島津製作所股份有限公司製造，製品名）。測定是使鋁箔面為上側並固定樣品，夾住鋁箔，以 50 mm/min 的速度進行拉伸。測定是設為於鋁箔自塗膜剝離時的時間點結束。

【0213】 （實施例 A-2）

除將丙烯酸樹脂的量變更為 33 質量份以外，與實施例 A-1 同樣地進行而製備塗液。另外，使用所獲得的塗液，利用與實施例 A-1 相同的方法來製作含氣凝膠的塗膜。對所獲得的塗膜，利用與實施例 A-1 相同的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0214】（實施例 A-3）

除將丙烯酸樹脂的量變更為 66 質量份以外，與實施例 A-1 同樣地進行而製備塗液。另外，使用所獲得的塗液，利用與實施例 A-1 相同的方法來製作含氣凝膠的塗膜。對所獲得的塗膜，利用與實施例 A-1 相同的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0215】（實施例 B-1）

將 10 質量份的羥基丙基甲基纖維素（松本油脂股份有限公司製造，製品名：MP-30000）、10 質量份的玻璃纖維（製品名：切股（chopped strand），纖維徑：13 μm ，纖維長：3 mm）、100 質量份的氣凝膠粒子、16 質量份的環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製造，製品名：jER811）、1.6 質量份的作為硬化劑的三乙四胺（TETA，和光純藥股份有限公司製造）、350 質量份的甲基乙基酮（MEK）、200 質量份的水進行混合而獲得塗液。

【0216】 以乾燥後厚度成為 2 mm 的方式將塗液塗佈於鋁箔（UACJ 股份有限公司製造，製品名：麻依虹璐厚度型號 50，厚度：50 μm ）上，利用加熱至 60℃ 的乾燥機（愛斯佩克（Espec）

股份有限公司製造，製品名：帕非特烘箱（PERFECT OVEN）SPHH-301）乾燥 2 小時而獲得含氣凝膠的塗膜。

【0217】 對所獲得的塗膜，利用與實施例 A-1 相同的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0218】 （實施例 B-2）

除將環氧樹脂的量變更為 33 質量份、將硬化劑的量變更為 3.3 質量份以外，與實施例 B-1 同樣地進行而製備塗液。另外，使用所獲得的塗液，利用與實施例 B-1 相同的方法來製作含氣凝膠的塗膜。對所獲得的塗膜，利用與實施例 A-1 相同的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0219】 （實施例 B-3）

除將環氧樹脂的量變更為 66 質量份、將硬化劑的量變更為 6.6 質量份以外，與實施例 B-1 同樣地進行而製備塗液。另外，使用所獲得的塗液，利用與實施例 B-1 相同的方法來製作含氣凝膠的塗膜。對所獲得的塗膜，利用與實施例 A-1 相同的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0220】 再者，實施例的塗液的黏度均超過 10000 mPa·s。

【0221】 （比較例 1）

除不調配丙烯酸樹脂以外，與實施例 A-1 同樣地進行而製備

塗液。另外，使用所獲得的塗液，利用與實施例 A-1 相同的方法來製作含氣凝膠的塗膜。對所獲得的塗膜，利用與實施例 A-1 相同的方法來測定塗膜強度（拉伸強度）及接著強度（剝離強度）。將結果示於表 5 中。

【0222】 表 5 中，「第二黏合劑樹脂」表示相對於第一黏合劑樹脂 100 質量份的含量，「剝離強度」表示所述＜剝離強度的測定＞的測定結果，「拉伸斷裂強度」表示所述＜拉伸強度的測定＞的測定結果。

【0223】 [表 5]

	實施例 A-1	實施例 A-2	實施例 A-3	實施例 B-1	實施例 B-2	實施例 B-3	比較例 1
第二黏合劑樹脂	160	330	660	160	330	660	-
剝離強度 (kN/m)	0.026	0.037	0.045	0.033	0.041	0.047	0.012
拉伸斷裂強度 (MPa)	0.57	0.60	0.70	0.50	0.57	0.61	0.2

【0224】 與實施例 1-1 同樣地對實施例 A-1 進行撥水性評價。塗膜的接觸角為 123°。另外，與實施例 1-1 同樣地對實施例 A-1 進行耐熱性評價。塗膜的 5%重量減少時的溫度為 270℃。進而，與實施例 1-1 同樣地對實施例 A-1 進行絕熱性能評價。隨著塗膜厚度變厚而為 1.0 mm、2.0 mm、5.0 mm、10.0 mm，在無塗膜（塗膜厚度為 0 mm）的狀態下為 150℃ 的表面溫度下降而為 130℃、110℃、85℃、65℃。

【符號說明】

【0225】

無



201918528

【發明摘要】

【中文發明名稱】塗液、塗膜的製造方法及塗膜

【中文】

本發明是有關於一種塗液，其包含氣凝膠粒子以及液狀介質。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種塗液，其包含氣凝膠粒子以及液狀介質。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的塗液，其進而包含黏合劑樹脂，所述氣凝膠粒子的比表面積為 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【第 3 項】如申請專利範圍第 2 項所述的塗液，其中所述液狀介質包含有機溶媒。

【第 4 項】如申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述的塗液，其中所述黏合劑樹脂為選自由環氧樹脂、矽酮樹脂、苯酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚乙酸乙烯酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、纖維素系樹脂、及聚乙烯基系樹脂所組成的群組中的至少一種。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述的塗液，其進而包含黏合劑樹脂、以及纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質。

【第 6 項】如申請專利範圍第 5 項所述的塗液，其中所述液狀介質包含有機溶媒。

【第 7 項】如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述的塗液，其中所述纖維狀物質的纖維長為 20 mm 以下。

【第 8 項】如申請專利範圍第 5 項至第 7 項中任一項所述的塗液，其中以所述塗液中的所述纖維狀物質的總質量為基準，纖維長為 1.5 mm 以上的所述纖維狀物質的含量為 30 質量%以上。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項所述的塗液，其進而包含第一

黏合劑樹脂、以及相對於所述液狀介質的溶解度較所述第一黏合劑樹脂低的第二黏合劑樹脂。

【第 10 項】如申請專利範圍第 9 項所述的塗液，其中所述液狀介質為包含水的水系溶媒。

【第 11 項】如申請專利範圍第 9 項或第 10 項所述的塗液，其中所述第二黏合劑樹脂的含量較所述第一黏合劑樹脂的含量多。

【第 12 項】如申請專利範圍第 9 項至第 11 項中任一項所述的塗液，其中所述第一黏合劑樹脂為纖維素系樹脂。

【第 13 項】如申請專利範圍第 9 項至第 12 項中任一項所述的塗液，其中所述第二黏合劑樹脂為熱塑性樹脂。

【第 14 項】如申請專利範圍第 13 項所述的塗液，其中所述第二黏合劑樹脂為丙烯酸樹脂。

【第 15 項】如申請專利範圍第 9 項至第 12 項中任一項所述的塗液，其中所述第二黏合劑樹脂為熱硬化性樹脂，所述塗液進而包含硬化劑。

【第 16 項】如申請專利範圍第 15 項所述的塗液，其中所述第二黏合劑樹脂為環氧樹脂，所述塗液進而包含環氧樹脂硬化劑。

【第 17 項】如申請專利範圍第 9 項至第 16 項中任一項所述的塗液，其進而包含纖維狀物質。

【第 18 項】如申請專利範圍第 1 項至第 17 項中任一項所述的塗液，其黏度為 1000 mPa·s 以上。

【第 19 項】如申請專利範圍第 1 項至第 18 項中任一項所述的塗

液，其包含有機纖維及無機纖維的至少一者。

【第 20 項】一種塗膜的製造方法，其包括自如申請專利範圍第 1 項至第 19 項中任一項所述的塗液去除所述液狀介質的步驟。

【第 21 項】一種塗膜，其包含氣凝膠粒子。

【第 22 項】如申請專利範圍第 21 項所述的塗膜，其進而包含黏合劑樹脂或其硬化體，所述氣凝膠粒子的比表面積為 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【第 23 項】如申請專利範圍第 21 項所述的塗膜，其進而包含：黏合劑樹脂或其硬化體、以及纖維長為 1.5 mm 以上的纖維狀物質。

【第 24 項】如申請專利範圍第 21 項所述的塗膜，其進而包含：第一黏合劑樹脂、相對於水系溶媒的溶解度較所述第一黏合劑樹脂低的第二黏合劑樹脂或其硬化體。

