(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4000423号
(P4000423)
(45)発行日　平成19年10月31日(2007.10.31)　(24)登録日　平成19年8月24日(2007.8.24)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 21/00	(2006.01)	C09K	21/00	
C03C 27/06	(2006.01)	C03C	27/06	101F
C08K 5/00	(2006.01)	C08K	5/00	

請求項の数 15　(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-548810
(86)(22)出願日	平成10年5月13日(1998.5.13)
(65)公表番号	特表2001-525869(P2001-525869A)
(43)公表日	平成13年12月11日(2001.12.11)
(86)国際出願番号	PCT/EP1998/002843
(87)国際公開番号	WO1998/051739
(87)国際公開日	平成10年11月19日(1998.11.19)
審査請求日	平成17年3月14日(2005.3.14)
(31)優先権主張番号	19720269.1
(32)優先日	平成9年5月14日(1997.5.14)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者
ライプニッツ―インスティトゥート　フィア　ノイエ　マテリアーリエン　ゲマインニュッツィゲ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクタ　ハフトゥンク
ドイツ国　ディー―６６１２３　ザールブリュッケン　イム　シュタットヴァルトゲボイデ　４３アー
(74)代理人
弁理士　三枝　英二
(74)代理人
弁理士　掛樋　悠路
(74)代理人
弁理士　小原　健志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】断熱のためのナノ複合材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

断熱のためのナノ複合材料であって、

(A)少なくとも35重量％の粒度1-200ｎｍの無機化合物の粒子；

(B)10-60重量％のポリオール、アルカノールアミン、ポリアミン、ポリテトラアルキルアンモニウム塩およびその混合物から選択されることを特徴とする、該粒子(A)の表面基と反応および／または相互作用し得る少なくとも２つの官能基を有する化合物；

(C)1-40重量％の水および／または(B)で定義された官能基を有しないか又は１つのみ有する有機溶媒；

上記パーセンテージは、該成分(A)、(B)および(C)の合計に基づく；並びに

(D)添加剤は使用されない、

を混合することによって得ることができる、ナノ複合材料。

【請求項２】

少なくとも40重量％の成分(A)を特徴とする、請求項１に記載のナノ複合材料。

【請求項３】

15-45重量％、特に20-35重量％の成分(B)を特徴とする、請求項１または２に記載のナノ複合材料。

【請求項４】

10-35重量％、特に15-30重量％の成分(C)を特徴とする、請求項１～３のいずれか１つに記載のナノ複合材料。

【請求項５】
成分(A)が、元素Al、Si、P、B、Sn、Zn、Ti、Zr、Wおよび／またはアルカリおよびアルカリ土類金属の酸化物の、および対応する混合酸化物の、特にSi、Al、Tiおよび／またはZrの(混合)酸化物の粒子を含むことを特徴とする、請求項１～４のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項６】
成分（Ａ）として、Siとアルカリ金属との混合酸化物の粒子を含む、請求項１～５のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項７】
成分（Ａ）としての粒子が、そのままで使用されるか、またはin situ形成される請求項１～６のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項８】
成分(B)が、-OH、$-NH_2$、-NHR、$-NR_2$、$-NR_3^+X^-$からなる群から選択される少なくとも２個、好ましくは少なくとも３個の官能基を有する１種以上の化合物および任意のその混合物を含み、基Rは、同一または異なって、必要に応じて炭化水素基で置換され、X^-は無機または有機アニオンを示すことを特徴とする、請求項１～７のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項９】
成分(B)が、グリセロール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリテトラアルキルアンモニムハロゲン化物およびその混合物から選択されることを特徴とする、請求項１～８のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項１０】
成分（Ｂ）として、グリセロールを含む請求項１～９のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項１１】
成分(C)が、少なくとも50重量％、好ましくは90重量％の水からなることを特徴とする、請求項１～１０のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項１２】
成分(C)のための有機溶媒が、モノアルコール、モノカルボン酸、無水カルボン酸、エステル、エーテル、モノアミン、モノメルカプタンおよび任意のその混合物から選択されることを特徴とする、請求項１～１１のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項１３】
固化された、好ましくは透明なゲルの形態である、請求項１～１２のいずれか１つに記載のナノ複合材料。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか１つに記載のナノ複合材料の、防火加工、特に建築用コンポネント間の空間の充填剤としての使用。
【請求項１５】
透明な断熱ガラス・アセンブリーを製造するための請求項１４に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
本発明は、断熱(例えば、防火加工)のためのナノ複合材料、特に、断熱ガラス・アセンブリー用の充填剤として好適である好ましくは透明なナノ複合材料に関する。
公知の溶媒含有無機ゲルは、特にそれらの溶液相と接触するとき、曇り、ふくれ並びに割れを伴う収縮を呈するエージング現象を示す。該エージングの兆候は、しばしば、シネレシスという言葉で要約され、それらは文献中で、進行性の縮合反応および相分離によって説明されている。
水中SiO_2粒子のゲル化分散液は、例えば、希釈コロイド・シリカゾル溶液を濃縮することによって調製され得る。ゲル化すると、個々のSiO_2粒子は先ず、Si-OH基が縮合してそれ

以上開裂され得ないSi-O-Si結合を形成するまで、それらの間に水素結合を生じる。堅牢な該Si-O-Si結合により、ゲルは益々脆くなり、含有溶媒の毛管力の影響下およびゲル体の収縮により生じる引張応力によって、最後には破損する。
反応性基は表面荷電により遮蔽され得、その結果、該シネレシス活性基は互いに分離されることが公知である。周知のその例は、水酸化テトラメチルアンモニウムのような塩基によるSiO_2の安定化である。荷電による該表面修飾は、シネレシスを防ぐのに有効であるが、粒子間に十分な相互作用がないので、不動化の消失という代償を払う。さらに、粒子が互いに接近しすぎる場合、荷電による遮蔽は崩壊して自然のゲル形成が起こり、該シネレシスのブロッキングの損失を生じるので、比較的希釈された溶液のみがこのようにして調製され得る。
特定の用途、例えば、(防火用)窓ガラス間の透明な充填剤として、長期間上述のようなエージング現象なしに透明であり続けるゲルを使用することが必要である。例えば、異なる材料からなるドアまたは壁ユニット中で複雑な形状の隙間に充填されるとき、該ゲルがそれらの形状を正確に維持することも重要である。ここで、比較的高い固形分含量でも、溶媒によるいかなるエージング現象も起こり得ないことも、特に重要である。これは、オストワルト・メカニズムによって進行する溶液相を介する自然のエージング・プロセスが通常は回避され得ないので、困難である。しかしながら、そのようなシステムが熱防御として使用されるなら、高い固形分含量は必要である。熱が作用すると、水ガラスの場合に公知であるように、断熱として作用する細孔を有する発泡体が形成される。例えば、火事の場合に要求されるような(例えば、DIN 4102を参照)十分に高い断熱効果は、続いて、非常に濃厚な充填剤または複数の窓ガラス・アセンブリーによって実現され得るのみであり、それは非常に高いシステム重量をもたらし、この結果、その適用の可能性を制限する。
従って、本発明は、シネレシスから完全に免れおよび現在の技術水準より十分に低い(熱防御としての)層厚であると同時に十分に高い固形分含量を得ることを可能にするゲル・システムを提供する課題に基づくものであり、さらに透明な壁の場合に特に不可欠である長期の透明性を提供するものである。
現在、驚くべきことに、エージング現象を示さない透明な固体ゲル材料が、該シネレシスの原因である基を遮蔽するが同時に機械的に安定なゲル体を形成するのに必要である十分に強い結合力を生じる特定の有機化合物と、無機固体のナノスケール粒子とを混合することによって調製され得ることが見い出された。
nm範囲の粒子の使用により、光散乱は最小であるので、十分な透明性が確実にされ得る。さらに、粒子との界面でのマトリックス構造は変化し、その高い比率により、システムの全体的特性に決定的役割を果たす。
上記の原理を利用することによって、シネレシスに対し安定である固体で無色のナノ複合材料ゲルが、従って、好適な物質の存在下に無機(好ましくは、酸化物)粒子を分散することによって調製され得、該物質は、一方で、該コロイド粒子のシネレシス活性基を保護し、他方ではさらに、粒子の特定の架橋度に影響する。
従って、本発明の目的は、断熱のためのナノ複合材料であり、該ナノ複合材料は、
(A)少なくとも35重量％のナノスケールの必要に応じて表面修飾された無機化合物の粒子;
(B)10-60重量％の該ナノスケール粒子(A)の表面基と反応および／または相互作用し得る少なくとも２つの官能基を有する化合物;
(C)1-40重量％の水および／または(B)で定義された官能基を有しないか又は１つのみ有する有機溶媒;
上記パーセンテージは、該成分(A)、(B)および(C)の合計に基づく;並びに
(D)該ナノ複合材料に基づき0-10重量％の添加剤、
を混合することによって得ることができる。
好ましくは、先に定義されたナノ複合材料は、その最終状態では硬い(固化された)固体ゲルとして存在する透明な材料である。
以下で、本発明によるナノ複合材料を構成する材料が、より詳細に説明される。
成分(A)は、無機化合物のナノスケール粒子からなる。本明細書および請求の範囲で使用

されるように、用語「ナノスケール粒子(nanoskaligen Teilchen)」は、200nmまでの、好ましくは100nmまでの、特に50nmまでの(平均)粒度を有する粒子を指す。特に好ましい粒度は、1-20nmの範囲である。該ナノ複合材料を製造するために、該粒子を、該成分(A)、(B)および(C)に基づき、少なくとも35重量％、好ましくは少なくとも40重量％、特に少なくとも45重量％の量で使用する。

一般に、該粒子は、無機酸化物である化合物の粒子であり、特に、元素アルミニウム、ケイ素、リン、ホウ素、スズ、亜鉛、チタン、ジルコニウム、タングステン、並びにアルカリおよびアルカリ土類金属の酸化物、並びに、上述の任意の酸化物の混合酸化物、Si、Al、Tiおよび／またはZrの(混合)酸化物が好ましい、およびSiO_2およびその混合酸化物が特に好ましい。しかしながら、本発明によれば、酸化物とは異なる無機化合物、例えば、炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物なども使用され得る。

該粒子は、そのままで使用され得るか、または(当業者に周知の)好適な方法によりin situ形成され得るのみであり得る。

さらに、該粒子は、必要に応じて表面修飾され得る。ナノスケール(特に、酸化物)粒子の表面修飾は、従来技術から公知であり、および例えばDE-A-42 12 633に記載されている。

上述のように、本発明のナノ複合材料の成分(B)は、一方で、粒子間反応によるエージング現象が該ナノ複合材料において回避され得、他方で、粒子が更に互いに十分に結合(架橋)され、その結果、固体の機械的に安定なゲル体が提供されるように、成分(A)の該ナノスケール粒子を遮蔽する役割を果たす。

成分(B)は、本発明のナノ複合材料の成分(A)、(B)および(C)に基づき、10～60重量％を占める。好ましくは、成分(B)は、15～45重量％、特に20～35重量％の量で使用され、20～30重量％の成分(B)が特に好ましい。

成分(B)は、該ナノスケール粒子(A)の表面に存在する表面基と反応および／または相互作用し得る、少なくとも２つ、好ましくは少なくとも３つ(殆どの場合、５０未満)の官能基を有する、１つ以上の、特に１つの化合物(好ましくは、有機または無機／有機の性質)からなる。該ナノスケール粒子(A)の表面基は、該粒子を構成する無機材料故に存在するもの(例えば、ヒドロキシ基)、または次の工程における該無機粒子の表面修飾によって粒子表面に提供されたものである。

成分(B)の化合物の該官能基の、ナノスケール粒子(A)の該表面基との反応は、共有結合またはイオン結合およびコンプレックス結合をそれぞれ生じる慣用されている反応であり得る。例示的目的のみのために、水を遊離するヒドロキシ基の縮合反応またはヒドロキシ基とカルボキシ基との反応がここで言及され得る。これに関連して、用語「相互作用」は、化合物(B)の官能基とナノスケール粒子(A)の表面基との間の任意の相互作用を意味し、該相互作用は、該成分(B)の官能基を生じ、該ナノスケール粒子(A)の表面基は、上記の(共有、イオンまたは配位)結合が観察されることなく互いに永久的に直に近接している。これに関連して、水素結合およびファンデルワールスまたは供与体-受容体相互作用が例として言及され得る。

化合物(B)の官能基は、好ましくは、-OH(-Si-OHを含む)、-SH、$-NH_2$、-NHR、$-NR_2$($-CONH_2$、-CONHR、$-CONR_2$を含む)、$-NR_3^+X^-$、-COOH、-COOR、-COR、-SiORおよび-CSRからなる群から選択されるものである。化合物(B)は、勿論、２つ(またはそれ以上)の同一の官能基あるいは互いに異なる官能基を有し得る。さらに、１つ以上の該官能基は、例えば、(例えば、(メタ)アクリル化合物の)(活性化された)C-C二重結合であり得る。

所与の式において、Rは、必要に応じて置換された炭化水素基(Kohlenwasserstoffgruppe)、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ビニル、アリル、フェニル、ベンジル、トリルおよびナフチルのような、好ましくは20個までの、特に10個までの炭素原子を有する、例えば、アルキル、アリール、アルケニル、アルカリールおよびアラルキル基を示す。２つ以上の基Rが基中に存在する場合、該基は同一または異なり得る。好ましくは、Rは、C_{1-4}アルキル基である。X^-は、ハロゲン化物(特に、塩化物、臭化物およびヨウ化物)、スルフェート、ニトレート、ホスフェート、水酸化物、ホルメート、アセテート、プロピオネートおよびオキサレートのような無機または有機アニオンを示す。

成分(B)のための好ましいクラスの化合物は、ポリオール、アルカノールアミン、ポリアミン、ポリテトラアルキルアンモニウム塩およびその混合物である。３個以上のヒドロキシル基を有するポリオールが、特に好ましい。
本発明により使用され得る化合物(B)の具体例は、グリセロール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリテトラアルキルアンモニムハロゲン化物(特に、ポリテトラメチルアンモニムクロリドおよびブロミド)、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミドおよび該化合物の混合物である。該化合物のうち、グリセロール、ソルビトールおよびペンタエリスリトールが好ましい。グリセロールが、特に好ましい。
当然に、化合物(B)は、室温で液体であるか、または少なくとも成分(C)に十分に可溶性であるかのいずれかである化合物であるべきである。
本発明により使用される成分(C)は、1-40重量％、好ましくは10-35重量％、特に15-30重量％の量で使用される。特に好ましい成分(C)の範囲は、20-25重量％である。
成分(C)は、水、１種以上の有機溶媒、水および１種以上の水混和性有機溶媒からなり得る。好ましくは、それは、少なくとも50重量％、特に少なくとも90重量％の水からなり、成分(C)としての水の単独使用が特に好ましい。有機溶媒が、成分(C)として又はその構成成分として使用される場合、該溶媒は、成分(B)に関して定義された官能基の最大で１つを有する。
該成分(C)に好適な例示的溶媒として、モノアルコール(例えば、メタノール、エタノールおよびプロパノールのような1～4個の炭素原子を有する)、モノカルボン酸(好ましくは、蟻酸、酢酸およびプロピオン酸のような1～4個の炭素原子を有する)、無水カルボン酸(無水酢酸など)、エステル(好ましくは、酢酸エチルのような2～6個の総炭素原子を有する)、エーテル(好ましくは、ジメチルエーテルおよびジエチルエーテルのような2～6個の炭素原子を有する)、モノアミン(第一級、第二級および第三級の、好ましくはジエチルアミンおよびトリエチルアミンのような6個までの炭素原子を有する)、モノメルカプタン(エタンチオールおよびプロパンチオールなど)が言及され得る。勿論、同じクラスの化合物(例えば、２種のアルコール)または異なるタイプの化合物に属する化合物の混合物を使用することも可能である。使用に供される成分(C)における特に好ましい有機溶媒は、メタノールおよびエタノールのようなアルカノールである。
本発明によるナノ複合材料の製造に必要に応じて使用される成分(D)は、全ナノ複合材料に基づき、最大で10重量％、好ましくは最大で5重量％、特に最大で3重量％の量で使用される。好ましくは、成分(D)は、使用されない。成分(D)が使用される場合、添加剤は、そのような目的用の慣用されている添加剤からなり、例えば、該成分(A)のための慣用されている安定化剤、尿素、金属コロイド、染料(例えば、フタロシアニン染料、フォトクロミック染料またはサーモクロミック染料)である。
本発明によるナノ複合材料は、成分(A)、(B)および(C)(並びに、必要に応じて(D))を任意の順序で(および、好ましくは周囲温度で)組合せ、混合することによって、単純に調製され得る。
ナノ複合材料が、例えば、断熱用窓ガラスの充填剤として使用される場合、それは好ましくは、該成分(A)～(D)が組合された後すぐに、それが意図される空間に充填され、続いて、該空間内で硬化される(固化してゲルを形成する)。硬化プロセスは、室温で起こり得るが、高温で(例えば、80℃まで)強く促進される。
実験的に、本発明によるナノ複合材料は、80℃での促進されたエージング・テストの60日以上後でも、ふくれ、曇り、収縮または相分離のような公知のシネレシス現象のいずれも示さず、加熱すると、優れた熱防御を確実にする細孔を有する密なミクロ構造を生じる、機械的に安定で、透明で硬いゲル体を提供可能であることが見い出された。例えば、分類F-30に対応する防火加工は、5mm厚の熱的にプレ圧縮された窓ガラスを有する慣用されている断熱ガラス・アセンブリー中に8mmのみの厚さを有するゲル充填剤で達成され得る。

従来技術のゲルを用いると、これは、12～15mm厚をそれぞれ有する複合窓ガラス・アセンブリーおよびゲル充填剤を用いて達成されるのみである。
さらに、本発明によるナノ複合材料の少なくとも１部は、熱互変性特性(加熱すると、より大きい、光分散粒子を形成するナノスケール粒子(A)の可逆性の凝集による、該凝集は、白色を呈するナノ複合材料を生じる)を示す。ナノ複合材料を介する輻射熱の浸透は、予防および防止がそれぞれ為されるので、これは、防火加工に対して更に貢献する。
本発明によるナノ複合材料は、多くの分野、例えば、ガラス(特に、透明な断熱ガラス・アセンブリー)またはプラスチック、金属、木材、石膏プラスター、ファーマセル(Fermacel)、圧縮紙(Preβspan)、セラミック、天然または合成の石からなる建築用コンポネント間の空間用の、並びに防火目的の電気ケーブルにおいて、充填剤として使用され得る。それはまた、建築用コンポネントのコーティング組成物として使用され得、例えば、バルク材料または成形部品の形態で熱的および機械的に安定な発泡体の製造に好適である。
本発明のナノ複合材料はまた、それによって得ることができる材料の透明性が問題でない場合に、顔料または(有機または無機の、例えば、繊維性、微粉砕またはプレート様の)より粗い非ナノスケール凝集物、例えば、マイカ顔料、酸化鉄、木材粉、ガラスファイバー、金属ファイバー、カーボンファイバー、砂、粘土、ベントナイトとのブレンドとして使用され得る。
下記の実施例は、本発明を例示するのに役立つ。

実施例１

ナノスケールSiO_2(10kg; DegussaからのAerosil OX50)、8.5kgのグリセロールおよび7.9kgの水を溶解機ディスクを用いて均一にし、乳白色のゾルを形成する。得られた混合物に、4.15kgのKOH(残留含水量15重量％)を激しく攪拌しながら加える。次に、混合物を、それが沸騰するまで蒸発させ、10分後に、該混合物を、9mmの窓ガラス間の距離をあけて断熱ガラス・アセンブリーに充填する。数時間後、混合物は、固化して半透明のゲルを形成し、それは、80℃で4-8時間の熱処理後に、水のように清明で透明になる。最終組成は、次の通りである：28.8重量％の水、28.8重量％のグリセロールおよび42.4重量％のケイ酸ナトリウム。
木材ボードを用いた引火試験を、該混合物で行なった。発泡体は、ホットバーナーの1300℃の炎に曝した時でも短時間では溶融され得ないが、該高温に対する断熱を提供した。
組成物を、プレ圧縮した窓ガラス(厚さ5mm)および8mmの窓ガラス間に空間を有する断熱ガラス・アセンブリーに充填するとき、分類F-30がDIN 4102による引火試験で達成される。同じ結果が市販のゲルによって達成されるためには、該ゲルは、12-15mmの窓ガラス間にゲル充填用の空間を必要とし、従って、より高い重量であり、より操作しにくい。

実施例２

ナノスケールSiO_2(10kg; Aerosil OX 50)を、8.0kgのグリセロール、0.5kgのペンタエリスリトールおよび5kgの水の混合物中に攪拌し、溶解機ディスクを用いて均一化して乳白色のゾルを形成する。ポリオール修飾されたSiO_2ナノ粒子の分散液が得られる。並行して、4.15kgの水酸化カリウム・ペレット(残留含水量15重量％)を、2.9kgの水に溶解する。
ゲル様ナノ複合材料を形成するために、SiO_2分散液を、冷却しながら該KOH溶液と完全に混合し、脱気し、断熱ガラス・アセンブリーに充填する。数時間以内に、マスは、それ自身で固化して半透明なゲルを形成する。ゲル化プロセスは、熱により加速され、約4-8時間後には、実施例１と比較して化合物B中のOH基数が多く(4対3)、それから得られるより強い粒子架橋のために、実施例１で得られるものよりも硬い、透明なゲルを生じる。

実施例３

0.5kgのペンタエリスリトールの代わりに0.5kgのソルビトールを使用することを除いて、実施例２を繰返す。実施例１および２と本質的に同じ結果(実施例２よりもゲルのより高い硬度を除いて)が得られる。

フロントページの続き

(74)代理人
弁理士 中川 博司
(74)代理人
弁理士 舘 泰光
(74)代理人
弁理士 齋藤 健治
(74)代理人
弁理士 藤井 淳
(74)代理人
弁理士 関 仁士
(74)代理人
弁理士 中野 睦子
(72)発明者 シュミット ヘルムート
ドイツ国 ディー―６６１３０ ザールブリュッケン イム ケーニッヒスフェルト ２９
(72)発明者 メニッヒ マルチン
ドイツ国 ディー―６６２８７ クイエルシード ミッテルシュトラーセ ５
(72)発明者 ヨンシュカー ゲルハルト
ドイツ国 ディー―６６５８３ シュピーゼン―エルフェルスベルグ グリュンヴァルトシュトラーセ １２

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平０６－１１５９７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09K 21/00
C03C 27/06
C08K 5/00