(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月16日(16.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/012554 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) *C09D 7/65* (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/026016

(22) 国際出願日： 2018年7月10日(10.07.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 泉 寛之 (**IZUMI Hiroyuki**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 牧野 竜也 (**MAKINO Tatsuya**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小竹 智彦(**KOTAKE Tomohiko**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 高安 慧(**TAKAYASU Satoshi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 直義(**SATOU Naoyosi**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/012554 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING COATING LIQUID, COATING LIQUID, AND COATING FILM

(54) 発明の名称： 塗液の製造方法、塗液及び塗膜

(57) **Abstract:** The present invention pertains to a method for producing a coating liquid equipped with a stirring step for stirring a starting material which contains porous particles, a binder resin and a liquid medium by using a planetary mixer. In addition, the present invention pertains to a coating liquid which contains porous particles, a binder resin and a liquid medium, wherein the content of the porous particles is at least 20 mass%. The present invention also pertains to a coating film which contains porous particles and a binder resin, wherein the content of the porous particles is at least 80 mass% and the density thereof is 0.4 g/cm^3 or less.

(57) 要約：本発明は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む原料をプラネタリミキサーにより撹拌する撹拌工程を備える、塗液の製造方法に関する。また、本発明は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含み、多孔質粒子の含有量が２０質量％以上である、塗液に関する。さらに、本発明は、多孔質粒子及びバインダ樹脂を含み、多孔質粒子の含有量が８０質量％以上であり、密度が０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下である、塗膜に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 塗液の製造方法、塗液及び塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、塗液の製造方法、塗液及び塗膜に関する。

背景技術

[0002] 多孔質粒子を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）。特許文献１では、多孔質粒子（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材として用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－９１９４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 多孔質粒子を充填剤として粒子のまま取り扱う場合、上記のように多孔質粒子以外の構成が不可欠である。一方で、多孔質粒子の層を対象の表面に直接形成することができれば、構成をよりシンプルにすることができ、また層形成時に対象の表面形状による制約も受け難い。

[0005] 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、新規な多孔質粒子含有塗液の製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、当該製造方法により得られる塗液、及び当該塗液を用いて得られる塗膜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] 本発明は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む原料をプラネタリミキサーにより撹拌する撹拌工程を備える、塗液の製造方法を提供する。本発明の製造方法により得られる塗液中には、従来に比して多量の多孔質粒子が分散状態で存在している。そのため、対象表面に、多孔質粒子を密に含

む塗膜を形成することができる。

[0007] 本発明の製造方法は、原料を高速剪断撹拌機により撹拌する予備撹拌工程を、撹拌工程前に備えていてもよい。これにより、多孔質粒子を液状媒体中により均一に混合し易くなる。

[0008] 本発明の製造方法において、液状媒体は水を含むことができる。また、当該液状媒体はさらに有機溶媒を含むことができる。

[0009] 本発明の製造方法において、バインダ樹脂は、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、セルロース系樹脂、及びポリビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むことができる。これにより成膜性をより向上することができる。

[0010] 本発明の製造方法において、多孔質粒子はエアロゲル粒子であってもよい。

[0011] 本発明はまた、上記本発明の製造方法により得られる塗液を提供する。具体的には、本発明は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含み、多孔質粒子の含有量が２０質量％以上である、塗液を提供する。本発明の塗液中には、従来に比して多量の多孔質粒子が分散状態で存在している。そのため、対象表面に、多孔質粒子を密に含む塗膜を形成することができる。塗液中に多量の多孔質粒子を分散させることができた一因としては、分散方法を適切に調整したことが挙げられる。

[0012] 本発明の塗液において、液状媒体は水を含むことができる。また、当該液状媒体はさらに有機溶媒を含むことができる。

[0013] 本発明の塗液において、バインダ樹脂は、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、セルロース系樹脂、及びポリビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むことができる。これにより成膜性をより向上することができる。

[0014] 本発明の塗液の比重は０．８以下とすることができる。

[0015] 本発明はまた、多孔質粒子及びバインダ樹脂を含み、多孔質粒子の含有量が８０質量％以上であり、密度が０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下である、塗膜を提供する。従来、このように多孔質粒子が高充填された軽質な塗膜（多孔質塗膜）は非常に得難かったが、上記本発明の塗液を用いることでこれを実現することが可能となった。

[0016] 本発明の塗膜において、バインダ樹脂は、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、セルロース系樹脂、及びポリビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むことができる。これにより膜質をより向上することができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、新規な多孔質粒子含有塗液の製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、当該製造方法により得られる塗液、及び当該塗液を用いて得られる塗膜（多孔質塗膜）を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのいずれか一方を含んでいればよく、両方を含んでいてもよい。本実施形態で例示する材料は、特に断らない限り、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0019] ＜多孔質粒子＞

多孔質粒子としては、無機多孔質粒子及び有機多孔質粒子が挙げられる。

[0020] 無機多孔質粒子の構成材料としては、金属酸化物（複合酸化物含む）、水酸化物、窒化物、炭化物、炭酸塩、硼酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩等が挙げられる。具体的には、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の水酸化物、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミニウム等の窒化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硼酸アルミニウム、硼酸マグネシウム等の硼酸塩、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム等の硫酸塩、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、リン酸カルシウム等のリン酸塩などが挙げられる。その他、上記構成材料としては、硝子、ゼオライト、エアロゲル等を用いることもできる。

[0021] 有機多孔質粒子の構成材料としては、木炭、活性炭、高分子多孔質焼結体、樹脂フォーム、シリコーン多孔質体等が挙げられる。

[0022] 多孔質粒子は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 多孔質粒子の比表面積は１２００ｍ^2／ｇ以下とすることができるが、１０００ｍ^2／ｇ以下であってもよく、９００ｍ^2／ｇ以下であってもよく、８００ｍ^2／ｇ以下であってもよい。これにより、成膜性に優れる塗液を調製し易い。多孔質粒子の比表面積の下限は特に限定されないが、塗液中での凝集抑制及び充填率の向上という観点から、３０ｍ^2／ｇ程度とすることができる。

[0024] 比表面積はＢＥＴ法により測定することができる。測定装置としては、ガス吸着量測定装置（カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製、Ａｕｔｏｓｏｒｂ－ｉＱ（Ａｕｔｏｓｏｒｂは登録商標））を用いることができる。

[0025] 多孔質粒子の平均粒子径Ｄ５０は１～１０００μｍとすることができるが、３～７００μｍであってもよく、５～５００μｍであってもよく、１０～

１００μｍであってもよく、１０～５０μｍであってもよい。多孔質粒子の平均粒子径Ｄ５０が１μｍ以上であることにより、分散性、取り扱い性等に優れる多孔質粒子が得易くなる。一方、平均粒子径Ｄ５０が１０００μｍ以下であることにより、分散性に優れる多孔質粒子が得易くなる。多孔質粒子の平均粒子径は、粉砕方法及び粉砕条件、ふるい、分級の仕方等により適宜調整することができる。

[0026] 多孔質粒子の平均粒子径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、多孔質粒子の含有量が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、多孔質粒子の分散を行う。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。

[0027] 以下、多孔質粒子の一例としてエアロゲル粒子について説明するが、多孔質粒子は以下の態様に限定されるものではない。

[0028] （エアロゲル粒子）

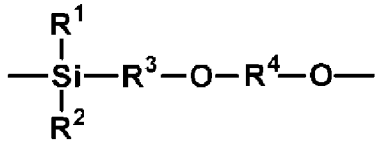
狭義には、湿潤ゲルに対して超臨界乾燥法を用いて得られた乾燥ゲルをエアロゲル、大気圧下での乾燥により得られた乾燥ゲルをキセロゲル、凍結乾燥により得られた乾燥ゲルをクライオゲルと称するが、本実施形態においては、湿潤ゲルのこれらの乾燥手法によらず、得られた低密度の乾燥ゲルを「エアロゲル」と称する。すなわち、本実施形態において、「エアロゲル」とは、広義のエアロゲルである「Ｇｅｌ　ｃｏｍｐｒｉｓｅｄ　ｏｆ　ａ　ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｕｓ　ｓｏｌｉｄ　ｉｎ　ｗｈｉｃｈ　ｔｈｅ　ｄｉｓｐｅｒｓｅｄ　ｐｈａｓｅ　ｉｓ　ａ　ｇａｓ（分散相が気体である微多孔性固体から構成されるゲル）」を意味する。一般的に、エアロゲルの内部は、網目状の微細構造を有しており、２～２０ｎｍ程度の粒子状のエアロゲル成

分が結合したクラスター構造を有している。このクラスターにより形成される骨格間には、１００ｎｍに満たない細孔がある。これにより、エアロゲルは、三次元的に微細な多孔性の構造が形成されている。なお、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。

[0029] 本実施形態におけるエアロゲル粒子は特に限定されず、種々の公知の製造方法により製造されたエアロゲル粒子を用いることができる。一例として、本実施形態のエアロゲル粒子を構成し得るエアロゲルについて説明する。当該エアロゲルは、後述するように、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）である。

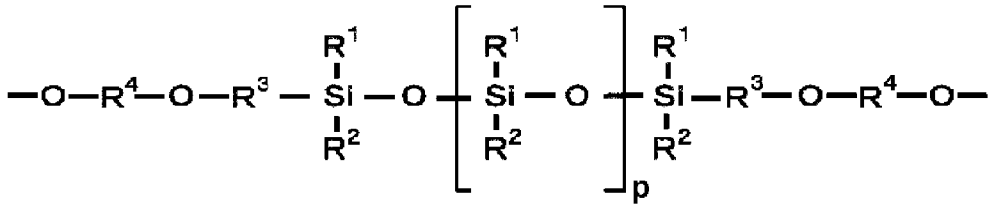
[0030] 本実施形態に係るエアロゲルは、下記一般式（１）で表される構造を有することができる。本実施形態に係るエアロゲルは、式（１）で表される構造を含む構造として、下記一般式（１ａ）で表される構造を有することができる。

[化1]



（１）

[化2]



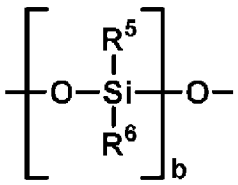
(1a)

[0031] 式（１）及び式（１ａ）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、Ｒ[3]及びＲ[4]はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。なお、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。ｐは１～５０の整数を示す。式（１ａ）中、２個以上のＲ[1]は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に、２個以上のＲ[2]は各々同一であっても異なっていてもよい。式（１ａ）中、２個のＲ[3]は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に、２個のＲ[4]は各々同一であっても異なっていてもよい。

[0032] 上記式（１）又は式（１ａ）で表される構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルとなる。このような観点から、式（１）及び式（１ａ）中、Ｒ[1]及びＲ[2]としてはそれぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式（１）及び式（１ａ）中、Ｒ[3]及びＲ[4]としてはそれぞれ独立に炭素数が１～６のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基等が挙げられる。式（１ａ）中、ｐは２～３０とすることができ、５～２０であってもよい。

[0033] 本実施形態に係るエアロゲルは、また、支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有し、かつ橋かけ部が下記一般式（２）で表される構造を有することができる。このようなラダー型構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、耐熱性と機械的強度を向上させることができる。なお、本実施形態において「ラダー型構造」とは、２本の支柱部（ｓｔｒｕｔｓ）と支柱部同士を連結する橋かけ部（ｂｒｉｄｇｅｓ）とを有するもの（いわゆる「梯子」の形態を有するもの）である。本態様において、エアロゲルの骨格がラダー型構造からなっていてもよいが、エアロゲルが部分的にラダー型構造を有していてもよい。

[化3]

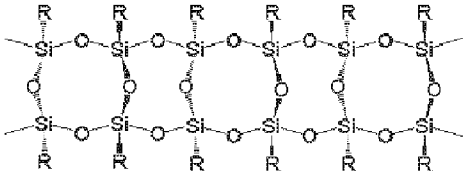


（２）

[0034] 式（２）中、Ｒ[5]及びＲ[6]はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｂは１～５０の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（２）中、ｂが２以上の整数の場合、２個以上のＲ[5]は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のＲ[6]も各々同一であっても異なっていてもよい。

[0035] 上記の構造をエアロゲル成分としてエアロゲルの骨格中に導入することにより、例えば、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有する（すなわち、下記一般式（Ｘ）で表される構造を有する）エアロゲルよりも優れた柔軟性を有するエアロゲルとなる。シルセスキオキサンは、組成式：（ＲＳｉＯ$_{1.5}$）$_n$を有するポリシロキサンであり、カゴ型、ラダー型、ランダム型等の種々の骨格構造を有することができる。なお、下記一般式（Ｘ）にて示すように、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有するエアロゲルでは、橋かけ部の構造が－Ｏ－であるが、本実施形態に係るエアロゲルでは、橋かけ部の構造が上記一般式（２）で表される構造（ポリシロキサン構造）である。ただし、本態様のエアロゲルは、一般式（２）で表される構造に加え、さらにシルセスキオキサンに由来する構造を有していてもよい。

[化4]

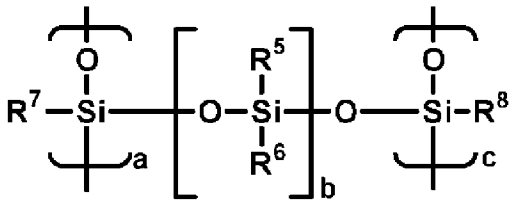


（Ｘ）

[0036] 式（Ｘ）中、Ｒはヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を示す。

[0037] 支柱部となる構造及びその鎖長、並びに橋かけ部となる構造の間隔は特に限定されないが、耐熱性と機械的強度とをより向上させるという観点から、ラダー型構造としては、下記一般式（３）で表されるラダー型構造を有していてもよい。

[化5]



（３）

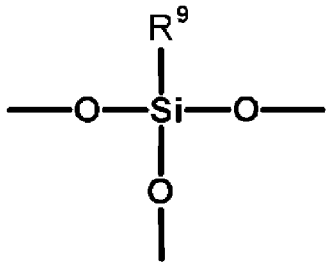
[0038] 式（３）中、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ａ及びｃはそれぞれ独立に１～３０００の整数を示し、ｂは１～５０の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（３）中、ｂが２以上の整数の場合、２個以上のＲ^{5}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のＲ^{6}も各々同一であっても異なっていてもよい。また、式（３）中、ａが２以上の整数の場合、２個以上のＲ^{7}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様にｃが２以上の整数の場合、２個以上のＲ^{8}は各々同一であっても異なっていてもよい。

[0039] なお、より優れた柔軟性を得る観点から、式（２）及び（３）中、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}及びＲ^{8}（ただし、Ｒ^{7}及びＲ^{8}は式（３）中のみ）としてはそれぞれ独立に炭素数が１～６のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式（３）中、ａ及びｃは、それぞれ独立に６～２０００とすることができるが、１０～１０００であってもよい。また、式（２）及び（３）中、ｂは、２～３０とすることができるが、５～２０であってもよい。

[0040] また、エアロゲルの原料として、後述のシランモノマーを使用することに

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、これらの構造を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。

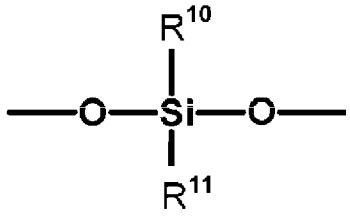
[0041] [化6]



（４）

[0042] 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。

[0043] [化7]

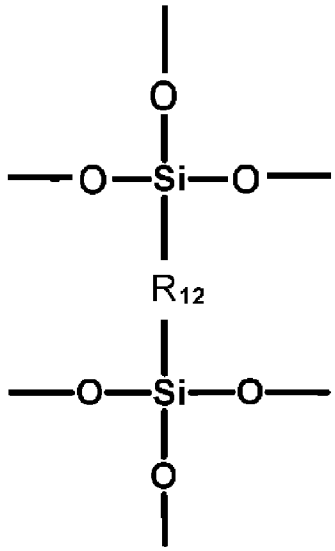


（５）

[0044] 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。

[0045]

[化8]



（６）

[0046] 式（６）中、Ｒ１２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。

[0047] 本実施形態に係るエアロゲルは、さらに強靭化する観点並びにさらに優れた断熱性及び柔軟性を達成する観点から、エアロゲル成分に加え、さらにシリカ粒子を含有していてもよい。エアロゲル成分及びシリカ粒子を含有するエアロゲルを、エアロゲル複合体ということもできる。エアロゲル複合体は、エアロゲル成分とシリカ粒子とが複合化されていながらも、エアロゲルの特徴であるクラスター構造を有しており、三次元的に微細な多孔性の構造を有していると考えられる。

[0048] 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、上述の表現に倣えば、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。

[0049] シリカ粒子としては、特に制限なく用いることができ、非晶質シリカ粒子等が挙げられる。非晶質シリカ粒子としては、溶融シリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子等が挙げられる。これらのうち、コロイ

ダルシリカ粒子は単分散性が高く、ゾル中での凝集を抑制し易い。なお、シリカ粒子としては、中空構造、多孔質構造等を有するシリカ粒子であってもよい。

[0050] シリカ粒子の形状は特に制限されず、球状、繭型、会合型等が挙げられる。これらのうち、シリカ粒子として球状の粒子を用いることにより、ゾル中での凝集を抑制し易くなる。シリカ粒子の平均一次粒子径は、適度な強度及び柔軟性をエアロゲルに付与し易く、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易い観点から、１ｎｍ以上であってもよく、５ｎｍ以上であってもよく、２０ｎｍ以上であってもよい。シリカ粒子の平均一次粒子径は、シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなる観点から、５００ｎｍ以下であってもよく、３００ｎｍ以下であってもよく、１００ｎｍ以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の平均一次粒子径は、１～５００ｎｍであってもよく、５～３００ｎｍであってもよく、２０～１００ｎｍであってもよい。

[0051] 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。

[0052] なお、シリカ粒子の平均粒子径は、原料からも測定することができる。例えば、二軸平均一次粒子径は、任意の粒子２０個をＳＥＭにより観察した結果から、次のようにして算出される。すなわち、通常固形分濃度が５～４０質量％程度で、水中に分散しているコロイダルシリカ粒子を例にすると、コロイダルシリカ粒子の分散液に、パターン配線付きウエハを２ｃｍ角に切って得られたチップを約３０秒浸した後、当該チップを純水にて約３０秒間す

すぎ、窒素ブロー乾燥する。その後、チップをＳＥＭ観察用の試料台に載せ、加速電圧１０ｋＶを掛け、１０万倍の倍率にてシリカ粒子を観察し、画像を撮影する。得られた画像から２０個のシリカ粒子を任意に選択し、それらの粒子の粒子径の平均を平均粒子径とする。

[0053] シリカ粒子の１ｇ当たりのシラノール基数は、耐収縮性に優れるエアロゲルを得易くなる観点から、１０×10^{18}個／ｇ以上であってもよく、５０×10^{18}個／ｇ以上であってもよく、１００×10^{18}個／ｇ以上であってもよい。シリカ粒子の１ｇ当たりのシラノール基数は、均質なエアロゲルが得易くなる観点から、１０００×10^{18}個／ｇ以下であってもよく、８００×10^{18}個／ｇ以下であってもよく、７００×10^{18}個／ｇ以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の１ｇ当たりのシラノール基数は、１０×10^{18}～１０００×10^{18}個／ｇであってもよく、５０×10^{18}～８００×10^{18}個／ｇであってもよく、１００×10^{18}～７００×10^{18}個／ｇであってもよい。

[0054] （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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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、例えばケイ素化合物と、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。

[0058] （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、を溶媒中で混合し、必要に応じて加水分解反応を行う工程である。より具体的には、ゾル生成工程は、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物、縮合性の官能基を有するケイ素化合物、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物を加水分解してなる加水分解生成物等を含むゾルを生成する工程である。ゾル生成工程は、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、を含有するゾルを生成する工程であるということもできる。上記に例示したエアロゲルは、このようなゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥することで得ることができる。

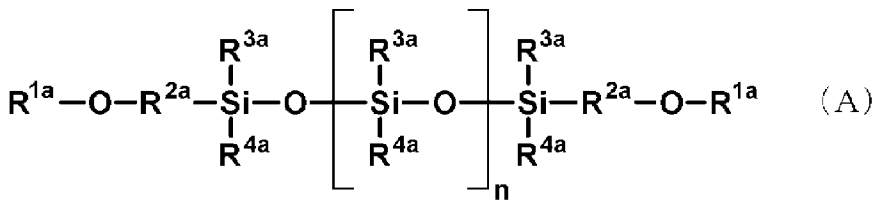
[0059] ケイ素化合物としては、ポリシロキサン化合物を用いることができる。すなわち、上記ゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物（以下、場合により「ポリシロキサン化合物群」という）を含有することができる。

[0060] ポリシロキサン化合物における官能基は、特に限定されないが、同じ官能基同士で反応するか、あるいは他の官能基と反応する基とすることができる。加水分解性の官能基としては、アルコキシ基が挙げられる。縮合性の官能基としては、水酸基、シラノール基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。水酸基は、ヒドロキシアルキル基等の水酸基含有基に含まれていてもよい。なお、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポ

リシロキサン化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる反応性基（加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基）をさらに有していてもよい。反応性基としては、エポキシ基、メルカプト基、グリシドキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基等が挙げられる。エポキシ基は、グリシドキシ基等のエポキシ基含有基に含まれていてもよい。これらの官能基及び反応性基を有するポリシロキサン化合物は単独で、又は２種類以上を混合して用いてもよい。これらの官能基及び反応性基のうち、例えば、エアロゲルの柔軟性を向上する基としては、アルコキシ基、シラノール基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられ、これらのうち、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基は、ゾルの相溶性をより向上することができる。また、ポリシロキサン化合物の反応性の向上とエアロゲルの熱伝導率の低減の観点から、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基の炭素数は１～６とすることができるが、エアロゲルの柔軟性をより向上する観点から２～４であってもよい。

[0061] 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9]



（A）

[0062] 式（Ａ）中、R^{1a}はヒドロキシアルキル基を示し、R^{2a}はアルキレン基を示し、R^{3a}及びR^{4a}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｎは１～５０の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキ

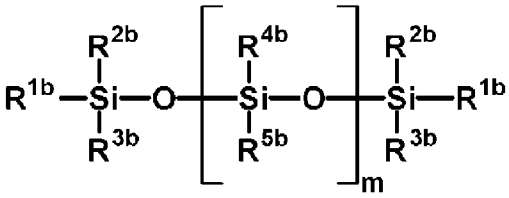
ル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（Ａ）中、２個のＲ^{1a}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個のＲ^{2a}は各々同一であっても異なっていてもよい。また、式（Ａ）中、２個以上のＲ^{3a}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のＲ^{4a}は各々同一であっても異なっていてもよい。

[0063] 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。

[0064] 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・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）などが挙げられる。

[0065] 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10]



（B）

[0066] 式（B）中、R^{1b}はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、R^{2b}及びR^{3b}はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、R^{4b}及びR^{5b}はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、ｍは１～５０の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（B）中、２個のR^{1b}は各々同一であっても異なっていてもよく、２個のR^{2b}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個のR^{3b}は各々同一であっても異なっていてもよい。また、式（B）中、ｍが２以上の整数の場合、２個以上のR^{4b}は各々同一であっても異なっていてもよく、同様に２個以上のR^{5b}も各々同一であっても異なっていてもよい。

[0067] 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、５～２０であってもよい。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] これら、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物は、単独で、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0071] 本実施形態に係るエアロゲルを作製するにあたり、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。そのようなケイ素化合物としてはシランモノマーが挙げられる。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シランモノマー、及び、加水分解性の官能基を有する当該シランモノマー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「シランモノマー群」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。シランモノマーにおける分子内のケイ素数は１～６とすることができる。

[0072] 加水分解性の官能基を有するシランモノマーとしては、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。

[0073] 縮合性の官能基を有するシランモノマーとしては、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。

[0074] シランモノマーは、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。

[0075] 加水分解性の官能基及び反応性基を有するシランモノマーとして、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。

[0076] 縮合性の官能基及び反応性基を有するシランモノマーとして、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。

[0077] シランモノマーは２以上のケイ素原子を有していてもよく、ビストリメトキシシリルメタン、ビストリメトキシシリルエタン、ビストリメトキシシリルヘキサン等も用いることができる。

[0078] 加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するシランモノマー、及び、加水分解性の官能基を有する当該シランモノマー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。

[0079] エアロゲルがさらにシリカ粒子を含む場合は、ゾル生成工程は、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と、シリカ粒子と、を含有するゾルを生成する工程であるということができる。

[0080] 上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量（加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物の含有量、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物の含有量の総和）は、良好な反応性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、５質量部以上であってもよく、１０質量部以上であってもよい。上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量は、良好な相溶性をさらに得易くなる観点から、ゾルの総量１００質量部に対し、５０質量部以下であってもよく、３０質量部以下であってもよい。これらの観点から、上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物群の含有量は、ゾルの総量１００質量部に対し、５～５０質量部であってもよく、１０～３０質量部であってもよい。

[0081] 上記ゾルがシランモノマーを含有する場合、シランモノマー群の含有量（加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するシランモノマーの含有量、

及び、加水分解性の官能基を有するシランモノマー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シランモノマー群の含有量は、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シランモノマー群の含有量は、５～５０質量部であってもよく、１０～３０質量部であってもよい。

[0082] ゾルが、ポリシロキサン化合物群及びシランモノマー群を共に含む場合、ポリシロキサン化合物群の含有量と、シランモノマー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、１：１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、シランモノマー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、１：２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、シランモノマー群の含有量との比は、１：０．５～１：４であってもよく、１：１～１：２であってもよい。

[0083] 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、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、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、４～１５質量部であってもよい。

[0084] ゾル生成工程では、ケイ素化合物の混合及び場合により加水分解のために溶媒が用いられる。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。

[0085] 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、ポリシロキサン化合物群及びシランモノマー群の総量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。

[0086] また溶媒には、加水分解反応を促進させるための酸触媒が含まれていてもよい。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。

[0087] 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。

[0088] 酸触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びシランモノマー群の総量１００質量部に対し、０．００１～０．１質量部とすることができる。

[0089] また、特許第５２５０９００号公報に示されるように、溶媒中に界面活性剤、熱加水分解性化合物等を添加することもできる。

[0090] 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。

[0091] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物、ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物などを使用できる。ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物としては、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体等が挙げられる。

[0092] イオン性界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、両イオン性界面活性剤としては、アミノ酸系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、アミンオキシド系界面活性剤等が挙げられる。アミノ酸系界面活性剤としては、例えば、アシルグルタミン酸等が挙げられる。ベタイン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。アミンオキシド系界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミンオキシドが挙げられる。

[0093] 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。

[0094] 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シランモノマー群の総量１００質量部に対し、１～１００質量部とすることができる。な

お、同添加量は５～６０質量部であってもよい。

[0095] 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。

[0096] 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シランモノマー群の総量１００質量部に対して、１～２００質量部とすることができる。なお、同添加量は２～１５０質量部であってもよい。添加量を１質量部以上とすることにより、良好な反応性をさらに得易くなり、また、２００質量部以下とすることにより、結晶の析出及びゲル密度の低下をさらに抑制し易くなる。

[0097] ゾル生成工程では、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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100]（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。

[0101] 塩基触媒としては、炭酸カルシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸銅（ＩＩ）、炭酸鉄（ＩＩ）、炭酸銀（Ｉ）等の炭酸塩類；炭酸水素カルシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩類；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム化合物；メタ燐酸ナトリウム、ピロ燐酸ナトリウム、ポリ燐酸ナトリウム等の塩基性燐酸ナトリウム塩；アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、３－エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、３－（ジエチルアミノ）プロピルアミン、ジ－２－エチルヘキシルアミン、３－（ジブチルアミノ）プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ｔ－ブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、プロピルアミン、３－（メチルアミノ）プロピルアミン、３－（ジメチルアミノ）プロピルアミン、３－メトキシアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン類；モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、２－メチルモルホリン、ピペラジン及びその誘導体、ピペリジン及びその誘導体、イミダゾール及びその誘導体等の含窒素複素環状化合物類などが挙げられる。これらの中でも

、水酸化アンモニウム（アンモニア水）は、揮発性が高く、乾燥後のエアロゲル粒子中に残存し難いため耐水性を損ない難いという点、さらには経済性の点で優れている。上記の塩基触媒は単独で、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0102] 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。

[0103] 塩基触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びシランモノマー群の総量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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] （湿潤ゲル粉砕工程）

湿潤ゲル粉砕工程を行う場合、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを粉砕する。粉砕は、例えば、ヘンシャル型ミキサーに湿潤ゲルを入れるか、又はミキサー内で湿潤ゲル生成工程を行い、ミキサーを適度な条件（回転数及

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

[0110]（洗浄及び溶媒置換工程）

洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉砕工程により得られた湿潤ゲルを洗浄する工程（洗浄工程）と、湿潤ゲル中の洗浄液を乾燥条件（後述の乾燥工程）に適した溶媒に置換する工程（溶媒置換工程）を有する工程である。洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲルを洗浄する工程を行わず、溶媒置換工程のみを行う形態でも実施可能であるが、湿潤ゲル中の未反応物、副生成物等の不純物を低減し、より純度の高いエアロゲル粒子の製造を可能にする観点からは、湿潤ゲルを洗浄してもよい。

[0111] 洗浄工程では、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉砕工程により得られた湿潤ゲルを洗浄する。当該洗浄は、例えば水又は有機溶媒を用いて繰り返し行うことができる。この際、加温することにより洗浄効率を向上させることができる。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。

[0117] 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（２

２．６）、シクロヘキサン（２５．２）、１－ペンテン（１６．０）等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン（２８．９）、トルエン（２８．５）、ｍ－キシレン（２８．７）、ｐ－キシレン（２８．３）等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン（２７．９）、クロロホルム（２７．２）、四塩化炭素（２６．９）、１－クロロプロパン（２１．８）、２－クロロプロパン（１８．１）等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル（１７．１）、プロピルエーテル（２０．５）、イソプロピルエーテル（１７．７）、ブチルエチルエーテル（２０．８）、１，２－ジメトキシエタン（２４．６）等のエーテル類；アセトン（２３．３）、メチルエチルケトン（２４．６）、メチルプロピルケトン（２５．１）、ジエチルケトン（２５．３）等のケトン類；酢酸メチル（２４．８）、酢酸エチル（２３．８）、酢酸プロピル（２４．３）、酢酸イソプロピル（２１．２）、酢酸イソブチル（２３．７）、エチルブチレート（２４．６）等のエステル類などが挙げられる（かっこ内は２０℃での表面張力を示し、単位は［ｍＮ／ｍ］である）。これらの中で、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン等）は低表面張力でありかつ作業環境性に優れている。また、これらの中でも、アセトン、メチルエチルケトン、１，２－ジメトキシエタン等の親水性有機溶媒を用いることで、上記洗浄工程の有機溶媒と兼用することができる。なお、これらの中でも、さらに後述する乾燥工程における乾燥が容易な点で、常圧での沸点が１００℃以下の溶媒を用いてもよい。上記の溶媒は単独で、又は２種類以上を混合して用いてもよい。

[0118] 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。

[0119] 溶媒置換工程における温度環境は、置換に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、ヘプタンを用いる場合は、３０～６０℃程度の加温とすることができる。

[0120] 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。

[0121] （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。

[0122] 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。

[0123] エアロゲルは、洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換した湿潤ゲルを、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて、大気圧下で乾燥することにより得ることができる。乾燥温度は、置換された溶媒（溶媒置換を行わない場合は洗浄に用いられた溶媒）の種類により異なるが、特に高温での乾燥が溶媒の蒸発速度を速め、ゲルに大きな亀裂を生じさせる場合があるという点に鑑み、２０～１５０℃とすることができる。なお、当該乾燥温度は６０～１２０℃であってもよい。また、乾燥時間は、湿潤ゲルの容量及び乾燥温度により異なるが、４～１２０時間とすることができる。なお、生産性を阻害しない範囲内において臨界点未満の圧力をかけて乾燥を早めることも、常圧乾燥に包含されるものとする。

[0124] エアロゲルは、また、洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換した湿潤ゲルを、超臨界乾燥することによっても得ることができる。超臨界乾燥は、公知の手

法にて行うことができる。超臨界乾燥する方法としては、例えば、湿潤ゲルに含まれる溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にて溶媒を除去する方法が挙げられる。あるいは、超臨界乾燥する方法としては、湿潤ゲルを、液化二酸化炭素中に、例えば、２０～２５℃、５～２０ＭＰａ程度の条件で浸漬することで、湿潤ゲルに含まれる溶媒の全部又は一部を当該溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素を単独で、又は二酸化炭素及び溶媒の混合物を除去する方法が挙げられる。

[0125] 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。

[0126] （粉砕工程）

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

[0127] ＜塗液の製造方法及び塗液＞

塗液の製造方法は、上記の多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む原料をプラネタリミキサーにより撹拌する撹拌工程を備える。プラネタリミキサー（遊星運動型ミキサー）は低速剪断により原料を撹拌する機器であるため、当該撹拌工程を低速剪断撹拌工程と言うこともできる。プラネタリミキサーを用いる場合の撹拌条件は、攪拌速度を８～２００ｒｐｍとし、攪拌時間を１～１２０分間とすることができる。好適には、撹拌速度は２０～１５０ｒｐｍであってもよく、攪拌時間は５～８０分間であってもよい。

[0128] 塗液の製造方法は、原料を高速剪断撹拌機により撹拌する予備撹拌工程を、プラネタリミキサーにより撹拌する撹拌工程前に備えていてもよい。すなわち、塗液の製造方法は、原料を高速剪断撹拌機により撹拌する高速剪断撹拌工程と、その後の低速剪断撹拌機により撹拌する低速剪断撹拌工程とを備

えることができる。高速剪断撹拌機とは、概ね１０００ｒｐｍ以上の撹拌速度にて剪断撹拌を行う撹拌機であり、具体的にはホモミキサー等が挙げられる。高速剪断撹拌機を予備撹拌手段として用いる場合の撹拌条件は、攪拌速度を１０００～３０００ｒｐｍとし、攪拌時間を１～２０分間とすることができる。好適には、撹拌速度は１５００～２５００ｒｐｍであってもよく、攪拌時間は１～５分間であってもよい。

[0129] プラネタリミキサーとしては、プラネタリーミキサーシリーズ（株式会社井上製作所製、製品名）、ピーディーミキサーシリーズ（株式会社井上製作所製、製品名）、ハイビスミックスシリーズ（プライミクス株式会社製、製品名）、ハイビスディスパーミックスシリーズ（プライミクス株式会社製、製品名）等が挙げられ、ホモミキサーとしては、Ｌ５シリーズ（ＳＩＬＶＥＲＳＯＮ製、製品名）、ホモミクサーＭＡＲＫＩＩシリーズ（プライミクス株式会社製、製品名）等が挙げられる。

[0130] なお、多孔質粒子が有する空孔内に液状の成分（バインダ樹脂、液状媒体等）が多く入り込むと、塗液比重が上昇し、その結果塗膜の密度が大きくなる。このことを抑制するべく、塗液の調製に当たっては、使用する多孔質粒子の特性に応じて撹拌条件を調整したり（過度な条件での攪拌を行わない）、あるいはバインダ樹脂の種類を変更したりする（液状の成分の粘度を上げる、多孔質粒子に対して親和性の低いバインダ樹脂を選択する）ことが好ましい。なお、プラネタリミキサーを用いた遊星運動による低速での剪断撹拌は、多孔質粒子を撹拌するのに適しており、上記の問題が生じ難い。特に、上記の撹拌条件にて、またホモミキサー等を併用して撹拌を実施することで、塗液比重の上昇を抑えつつ、分散性のより良好な塗液を調製することができる。

[0131] 塗液は、上述の多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む。塗液は、上記の塗液の製造方法により得ることができる。

[0132] バインダ樹脂は、塗膜形成後に多孔質粒子同士を結着する機能を有する。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、セルロース系樹脂、ポリビニル系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び強靭性という観点から、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂及びポリエステル樹脂を好適に用いることができる。

[0133] なお、セルロース系樹脂としては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が挙げられる。また、ポリビニル系樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

[0134] バインダ樹脂が熱硬化性樹脂であるとき、塗液は、硬化剤をさらに含有していてよい。硬化剤は特に限定されず、熱硬化性樹脂の種類に応じて適宜変更してよい。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であるとき、硬化剤としては、公知のエポキシ樹脂硬化剤を用いることができる。エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリアミド系硬化剤等が例示でき、反応性の観点からはアミン系硬化剤及びポリアミド系硬化剤を好適に用いることができる。

[0135] 液状媒体としては水及び有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、多孔質粒子を分散し得るものであれば特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、ｐ－シメン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素類；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；メタノール、エタノール、イソプロパノール（イソプロピルアルコール）、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；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類などが挙げられる。これら

の中でも、揮発性、沸点等の観点から、アルコール類及びケトン類を用いることができ、特にアルコール類を好適に用いることができる。アルコール類及びケトン類は、水、水系樹脂等との混合が容易であるため、それらの成分との併用時にも好適である。

[0136] 塗液は、他の成分として増粘剤、繊維状物質、顔料、レベリング剤等を含んでいてもよい。

[0137] 増粘剤は塗液の粘性を向上させ、対象に対する塗工性をより良好にすることができる。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。

[0138] 繊維状物質は塗膜形成後に多孔質粒子間のアンカー機能を発現することができ、塗膜強度をより向上することができる。繊維状物質としては特に制限されず、有機繊維及び無機繊維が挙げられる。有機繊維としては、例えば、ポリアミド系繊維、ポリイミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリウレタン系繊維、フェノール系繊維、ポリエーテルエステル系繊維、ポリ乳酸系繊維、ポリカーボネート系繊維等が挙げられる。無機繊維としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、金属繊維等が挙げられる。

[0139] 本実施形態の塗液中には、従来に比して多量の多孔質粒子が含まれており、塗液中の多孔質粒子の含有量は２０質量％以上である。より低密度の塗膜を得るという観点から、当該含有量は２５質量％以上とすることができ、３０質量％以上であってもよく、３０質量％超であってもよい。なお、当該含有量の上限は特に制限されないが、多孔質粒子の分散性、良好な塗工性等の観点から、５０質量％とすることができる。

[0140] 塗液中のバインダ樹脂の含有量は、多孔質粒子同士の結着性、塗膜の断熱性等の観点から、１質量％以上とすることができ、２質量％以上であってもよく、３質量％以上であってもよい。また、当該含有量は、１０質量％以下

とすることができるが、７質量％以下であってもよく、５質量％以下であってもよい。

[0141] 塗液中のバインダ樹脂の含有量は、例えば、多孔質粒子１００質量部に対して、５質量部以上とすることができるが、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く、１２質量部以上であってもよい。これにより、多孔質粒子がバインダ樹脂によって強固に結着され易くなり、塗膜の強度が一層向上する。

[0142] また、バインダ樹脂の含有量は、例えば、多孔質粒子１００質量部に対して、２０質量部以下とすることができるが、１８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。これにより、塗膜中の多孔質粒子の比率が高くなり、塗膜密度を低下することができ、また塗膜の断熱性が一層向上する。

[0143] 塗液中の繊維状物質の含有量は、塗液中での分散性、良好なアンカー機能の発現性等の観点から、０．０１～３０質量％とすることができるが、０．１～１０質量％であってもよい。

[0144] 塗液中の繊維状物質の含有量は、例えば、多孔質粒子１００質量部に対して、５質量部以上とすることができるが、７質量部以上であってもよく、９質量部以上であってもよい。これにより、繊維状物質によるアンカー効果が得られ易くなり、塗膜強度が一層向上する。

[0145] また、繊維状物質の含有量は、例えば、多孔質粒子１００質量部に対して、５０質量部以下とすることができるが、３５質量部以下であってもよく、２５質量部以下であってもよく、２０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。これにより、塗膜中の多孔質粒子の比率が高くなり、塗膜の断熱性が一層向上する。

[0146] 増粘剤の含有量は、所望の塗液粘度（例えば、１０００ｍＰａ・ｓ以上）となるように適宜調整することができる。塗液の粘度はバインダ樹脂を配合することにより向上させることもできるため、その場合は必ずしも増粘剤を配合する必要はない。

[0147] 塗液中の固形分全体に対する多孔質粒子の割合は、９０体積％以上とすることができるが、９５体積％以上であってもよく、９８体積％以上であってもよい。また、塗液中の固形分全体に対するバインダ樹脂の割合は、３体積％以下とすることができるが、２．５体積％以下であってもよく、２体積％以下であってもよい。

[0148] 液状媒体は水を主成分（例えば９０質量％以上）として含んでいてもよい。水は撥水性の多孔質粒子が有する多孔質構造内に浸入し難いため、塗液化がより容易になる。ただし、液状媒体は、多孔質粒子とバインダ樹脂との混練性をより向上するために、有機溶媒を含んでいてもよい。液状媒体中の有機溶媒の含有量は、１質量％以上とすることができ、３質量％以上であってもよく、５質量％以上であってもよい。

[0149] 塗液の比重は０．８以下とすることができるが、０．７７以下であってもよく、０．７５以下であってもよい。比重の下限は、クラックの発生を抑制しつつ塗膜を形成し易いという観点から、０．３５とすることができ、０．６としてもよい。塗液の比重は、室温（１０～３０℃）環境で、ディスポーザブルシリンジを用いて測定することができる。具体的には、２．５ｍＬのディスポーザブルシリンジに１．５ｍＬ以上の塗液を詰め、シリンジ内の空気を抜いた後に、シリンジ及び塗液の合計重量（Ａ）を計測する。続いてシリンジから塗液を１．０ｍＬ押し出した後のシリンジ及びシリンジ内の塗液の合計重量（Ｂ）を計測する。そして（Ａ）－（Ｂ）の重量差を塗液１．０ｍＬあたりの重量として、塗液の比重を算出することができる。ただし、塗液の比重は、シリンジを用いた上記の方法の他、レーザー体積計、浮ひょう、比重計等によっても測定することができる。

[0150] なお、本実施形態に係る塗液は多孔質粒子含有塗液と言うことができるが、粘度次第ではペースト状であってもよく、多孔質粒子含有ペーストと言うことができる。

[0151] ＜塗膜の製造方法及び塗膜＞

塗膜は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む上記塗液から、液

状媒体を除去することで形成することができる。より具体的には、塗膜の製造方法（塗膜形成方法）は、上述の塗液を対象物上に塗布する工程と、対象物上に塗布された塗液から液状媒体を除去する工程と、を備えることができる。

[0152] 塗液を対象物上に塗布する方法としては特に制限されず、例えばディップコート、スプレーコート、スピンコート、ロールコート等が挙げられる。塗膜の形成に際しては、塗布された塗液に対し、加熱（例えば、４０～１５０℃）処理、減圧（例えば、１００００Ｐａ以下）処理、又はそれらの両処理を行うことで、塗液から液状媒体を除去すればよい。

[0153] 上記工程により、多孔質粒子及びバインダ樹脂を含む塗膜を得ることができる。

[0154] 塗膜中の多孔質粒子の含有量は、例えば、８０質量％以上とすることができるが、８５質量％以上であってもよく、９０質量％以上であってもよい。これにより、塗膜密度が低下し、塗膜の断熱性が一層向上する。塗膜中の多孔質粒子の含有量は、例えば、９５質量％以下とすることができるが、９３質量％以下であってもよい。これにより、塗膜が形成し易くなる傾向がある。

[0155] 塗膜中の多孔質粒子の割合は、９０体積％以上とすることができるが、９５体積％以上であってもよく、９８体積％以上であってもよい。また、塗膜中のバインダ樹脂の割合は、３体積％以下とすることができるが、２．５体積％以下であってもよく、２体積％以下であってもよい。

[0156] 本実施形態の塗液を用いることにより、非常に軽質な塗膜（多孔質塗膜）を得ることができる。塗膜の密度は０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下とすることができるが、０．３７ｇ／ｃｍ^{3}以下であってもよく、０．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下であってもよい。塗膜の密度の下限は特に制限されないが、良好な塗膜強度を得易いという観点から、０．１ｇ／ｃｍ^{3}とすることができ、０．２ｇ／ｃｍ^{3}としてもよい。塗膜の密度は、ＪＩＳ　Ｚ　８８２７：２０１２に記載の「液中ひょう量法による密度及び比重の測定方法」、あるいは「幾何学的測定に

よる密度及び比重の測定方法に」により測定することができる。

[0157] 塗膜の厚さは特に制限されず、例えば、０．０１～５ｍｍとすることができる。

[0158] 対象物を構成する材料としては特に制限されず、金属、セラミック、ガラス、樹脂、これらの複合材料等が挙げられる。対象物の形態としては、使用する目的又は材料に応じて適宜選択することができ、ブロック状、シート状、パウダー状、繊維状等が挙げられる。

[0159] 塗膜は、多孔質粒子の種類に応じて種々の特性（例えば優れた断熱性、耐熱性、難燃性等）を有する。このような利点から、当該塗膜を、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、当該塗膜は、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。

実施例

[0160] 次に、下記の実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を制限するものではない。

[0161] （多孔質粒子Ａの作製）

シリカ粒子含有原料としてＰＬ－２Ｌ（扶桑化学工業株式会社製、製品名）を１００．０質量部、水を８０．０質量部、酸触媒として酢酸を０．５質量部、カチオン性界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム（和光純薬工業株式会社製）を１．０質量部、及び熱加水分解性化合物として尿素を１５０．０質量部混合し、これにケイ素化合物としてメチルトリメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名：ＫＢＭ－１３）を６０．０質量部、ジメチルジメトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名：ＫＢＭ－２２）を２０．０質量部、上記一般式（Ｂ）で表される構造を有する両末端２官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（以下、「ポリシロキサン化合物Ｘ」という）を２０．０質量部加え、２５℃で２時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを６０℃でゲル化した後、６０℃で４８時間熟成して

湿潤ゲルを得た。

[0162] なお、上記「ポリシロキサン化合物Ｘ」は次のようにして合成した。まず、撹拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた１リットルの３つ口フラスコにて、両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサンＸＣ９６－７２３（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、製品名）を１００．０質量部、メチルトリメトキシシランを１８１．３質量部及びｔ－ブチルアミンを０．５０質量部混合し、３０℃で５時間反応させた。その後、この反応液を、１．３ｋＰａの減圧下、１４０℃で２時間加熱し、揮発分を除去することで、両末端２官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（ポリシロキサン化合物Ｘ）を得た。

[0163] その後、得られた湿潤ゲルをプラスチック製ボトルに移し、密閉後、エクストリームミル（アズワン株式会社製、ＭＸ－１０００ＸＴＳ）を用いて、２７，０００ｒｐｍで１０分間粉砕し、粒子状の湿潤ゲルを得た。得られた粒子状の湿潤ゲルをメタノール２５００．０質量部に浸漬し、２５℃で２４時間かけて洗浄を行った。この洗浄操作を、新しいメタノールに交換しながら合計３回行った。次に、洗浄した粒子状の湿潤ゲルを、低表面張力溶媒であるヘプタン２５００．０質量部に浸漬し、２５℃で２４時間かけて溶媒置換を行った。この溶媒置換操作を、新しいヘプタンに交換しながら合計３回行った。洗浄及び溶媒置換された粒子状の湿潤ゲルを、常圧下にて、４０℃で９６時間乾燥し、その後さらに１５０℃で２時間乾燥した。最後に、ふるい（東京スクリーン株式会社製、目開き４５μｍ、線径３２μｍ）にかけ、上記一般式（３）、（４）及び（５）で表される構造を有する多孔質粒子Ａ（エアロゲル粒子Ａ）を得た。

[0164]（多孔質粒子Ｂの準備）

多孔質粒子Ｂ（エアロゲル粒子Ｂ）としてＪＩＯＳ　ＡｅｒｏＶａ（登録商標、ＪＩＯＳ　ＡＥＲＯＧＥＬ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ社製、製品名）を準備した。

[0165]（多孔質粒子の比表面積測定）

多孔質粒子のＢＥＴ比表面積を、ガス吸着量測定装置（カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製、Ａｕｔｏｓｏｒｂ－ｉＱ（Ａｕｔｏｓｏｒｂは登録商標））を用いて測定した。多孔質粒子Ａの比表面積は１２５ｍ^2／ｇ、多孔質粒子Ｂの比表面積は７１６ｍ^2／ｇであった。

[0166]（多孔質粒子の平均粒子径測定）

エタノールに、多孔質粒子の含有量が０．５質量％となるように添加し、これに５０Ｗの超音波ホモジナイザーで２０分間振動を与えることで分散液を調製した。得られた分散液１０ｍＬをＭｉｃｒｏｔｒａｃ　ＭＴ３０００（日機装株式会社製、製品名）に注入し、２５℃で、屈折率１．３、吸収０として粒子径を測定した。そして、得られた粒子径分布における積算値５０％（体積基準）での粒子径を平均粒子径Ｄ５０とした。多孔質粒子Ａの平均粒子径Ｄ５０は２０μｍ、多孔質粒子Ｂの平均粒子径Ｄ５０は１７μｍであった。

[0167]（実施例１）

１００ｍＬポリカップに、ヒドロキシプロピルメチルセルロースとしてマーポローズＭＰ３００００（松本油脂株式会社製、製品名、比重１．２）を５．００ｇ、イソプロピルアルコールを１０ｇとり、薬さじによりかき混ぜることでＭＰ３００００の分散液を調製した。次に、５００ｍＬポリカップに純水を１００ｇとり、ホモミキサーＬ５Ｒ（ＳＩＬＶＥＲＳＯＮ製、製品名）により純水を２０００ｒｐｍで撹拌しながら、上記の分散液を全量添加した。撹拌時間は３分間とした。これによりベース液を調製した。

[0168] 次に、ハイビスミックス２Ｐ－０３型（プライミクス株式会社製、製品名）の受け容器に、上記のベース液を全量入れ、１００ｒｐｍで撹拌しながら、多孔質粒子Ａを５０ｇ添加した。撹拌時間は６０分間とした。これにより実施例１の塗液を得た。

[0169]（その他の実施例及び比較例）

塗液の配合原料及び撹拌方式を表１又は２に示すように変更したこと以外は、実施例１と同様にして塗液を調製した。なお、比較例２については、泡

とり練太郎ＡＲＶ－３１０（株式会社シンキー製、製品名）の専用容器に塗液の配合原料を投入し、撹拌速度２０００ｒｐｍで２０分間撹拌することで塗液を得た。

[0170] [表1]

				実施例1	実施例2
配合	多孔質粒子	種類		A	B
		含有量	g	50.00	37.50
			mL	250	187.5
	バインダ樹脂	種類		MP30000	MP30000
		含有量	g	5.00	5.00
			mL	4.17	4.17
	液状媒体	種類1		IPA	IPA
		含有量	g	10	10
			mL	12.8	12.8
		種類2		水	水
		含有量	g	100	100
撹拌方式		撹拌手段1		A	A
		撹拌速度	rpm	2000	2000
		撹拌時間	min	3	3
		撹拌手段2		B	B
		撹拌速度	rpm	100	100
		撹拌時間	min	60	60

[0171] [表2]

				比較例1	比較例2
配合	多孔質粒子	種類		A	A
		含有量	g	50.00	5.00
			mL	250	25
	バインダ樹脂	種類		MP30000	MP30000
		含有量	g	5.00	0.50
			mL	4.17	0.42
	液状媒体	種類1		IPA	IPA
		含有量	g	10	1
			mL	12.8	1.3
		種類2		水	水
		含有量	g	100	10
撹拌方式		撹拌手段1		A	C
		撹拌速度	rpm	2000	2000
		撹拌時間	min	20	20
		撹拌手段2		－	－
		撹拌速度	rpm	－	－
		撹拌時間	min	－	－

[0172] 表１及び２中、撹拌手段Ａ～Ｃの詳細は以下のとおりである。

Ａ：ホモミキサー　Ｌ５Ｒ（ＳＩＬＶＥＲＳＯＮ製、製品名）

Ｂ：プラネタリミキサー　ハイビスミックス２Ｐ－０３（プライミクス株式

会社製、製品名）

Ｃ：あわとり練太郎　ＡＲＶ－３１０（株式会社シンキー製、製品名、自転公転型ミキサー）

[0173]（各種評価）

各例にて得られた塗液について以下の評価を行った。評価結果を表３に示す。

[0174]（塗液分散性評価）

各例にて得られた塗液をメスシリンダー様の縦長のガラス容器に入れ、容器に蓋をした。その状態で６０分間静置した後、塗液の状態を目視にて観察した。評価基準は以下のとおりとした。

良好：白濁したペースト状であった。

不良：液状の成分と多孔質粒子とが分離し、塗液全体の１体積％以上の上澄みが生じていた。

[0175]（塗液比重測定）

各例で得られた塗液の比重をディスポーザブルシリンジ（テルモ株式会社製、容量２．５ｍＬ）を用いて測定した。具体的には、室温（１０～３０℃）環境で、シリンジからプランジャーを外し、塗液内に気泡が入らないように薬さじを用いてシリンジに塗液詰め、プランジャーを再度セットしてシリンジ先端の気泡を抜いた。電子天秤により、塗液を含むシリンジ全体の重量と、塗液を１ｍＬ吐出した後の重量との差を塗液１ｍＬ当たりの重量とし、塗液の比重を算出した。

[0176]（成膜性評価）

各例で得られた塗液を用いて塗膜を形成した。具体的には、塗液を、金属ヘラを用いて、厚みが２ｍｍとなるようにアルミ箔上に塗布した。そして１２０℃で１時間加熱することで塗液から液状媒体を除去し、塗膜を得た。得られた塗膜を目視にて観察し、以下の評価基準に従って評価した。

良好：クラックのない良好な外観を有していた。

不良：クラックが発生していた。

[0177] （塗膜密度測定）

上記の成膜性評価で得られた塗膜の密度を測定した。具体的には、得られた塗膜を３ｃｍ×３ｃｍにカットして測定サンプルとし、水温２０℃の水槽を備えた比重計（アルファーミラージュ株式会社製、ＭＤＳ－３００）を用いて、測定サンプルの空中及び水中での重量を測定し、塗膜の比重を得た。

[0178] [表3]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
塗液	多孔質粒子含有量（質量%）	30.3	24.6	30.3	30.3
	分散性	良好	良好	不良	良好
	比重	0.75	0.39	−	0.85
	成膜性	良好	良好	−	良好
塗膜	多孔質粒子含有量（質量%）	90.9	88.2	−	90.9
	密度（g/cm^3）	0.36	0.13	−	0.50

請求の範囲

[請求項1] 多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む原料をプラネタリミキサーにより撹拌する撹拌工程を備える、塗液の製造方法。

[請求項2] 前記原料を高速剪断撹拌機により撹拌する予備撹拌工程を、前記撹拌工程前に備える、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記液状媒体が水を含む、請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記液状媒体がさらに有機溶媒を含む、請求項３に記載の製造方法。

[請求項5] 前記バインダ樹脂が、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、セルロース系樹脂、及びポリビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項6] 前記多孔質粒子がエアロゲル粒子である、請求項１～５のいずれか一項に記載の製造方法。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の製造方法により得られる塗液。

[請求項8] 多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含み、前記多孔質粒子の含有量が２０質量％以上である、塗液。

[請求項9] 前記液状媒体が水を含む、請求項８に記載の塗液。

[請求項10] 前記液状媒体がさらに有機溶媒を含む、請求項９に記載の塗液。

[請求項11] 前記バインダ樹脂が、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、セルロース系樹脂、及びポリビニル系樹脂か

らなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項８～１０のいずれか一項に記載の塗液。

[請求項12] 比重が０．８以下である、請求項８～１１のいずれか一項に記載の塗液。

[請求項13] 多孔質粒子及びバインダ樹脂を含み、前記多孔質粒子の含有量が８０質量％以上であり、密度が０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下である、塗膜。

[請求項14] 前記バインダ樹脂が、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、セルロース系樹脂、及びポリビニル系樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項１３に記載の塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C09D201/00(2006.01)i, C09D7/61(2018.01)i, C09D7/65(2018.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C09D201/00, C09D7/61, C09D7/65

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-515556 A (DEGUSSA AG) 01 June 2006, claims, example 2 & US 2004/0120876 A1, claims, example 2 & WO 2004/054927 A1 & BR 317453 A & KR 10-2005-0091733 A & CN 1747899 A	7 1-6
X Y	JP 2004-534108 A (CABOT CORP.) 11 November 2004, claims, examples & US 2002/0173561 A1, claims, examples & WO 2002/074868 A1 & EP 1368439 A1 & CN 1511183 A & CA 2440986 A1	7 1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28.09.2018	16.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-508049 A (HOECHST AG) 04 August 1998, claims, page 3, lines 3-8, page 9, line 13 to page 10, line 15, page 11, lines 11-19, example 3 & US 5948314 A, claims, column 1, lines 7-15, column 4, line 66 to column 5, line 40, column 6, lines 7-20, examples 1-4 & WO 1996/012683 A1 & EP 787112 A1 & DE 4437424 A1	7-14 1-6
X Y	JP 2017-31386 A (HYUNDAI MOTOR CO.) 09 February 2017, claims, paragraphs [0044]-[0062], examples 1-3 & US 2017/0029681 A1, claims, paragraphs [0060]-[0087], examples 1-3 & EP 3124555 A1 & CN 106398496 A	7-14 1-6
X Y	JP 2007-514810 A (BURCHILL, G. Stuart, Jr.) 07 June 2007, claims, paragraphs [0029], [0044], examples 1, 2 & US 2005/0148692 A1, claims, paragraphs [0029], [0047], [0048], examples 1, 2 & WO 2005/047746 A2 & EP 1697671 A1 & KR 10-2006-0133993 A & CN 1878667 A	7-14 1-6
X Y	JP 2017-194632 A (CANON INC.) 26 October 2017, claims, paragraph [0039], examples 1-13 & US 2017/0299840 A1, claims, examples 1-13	1, 3-5, 7-14 1-6
X Y	JP 2016-109943 A (CANON INC.) 20 June 2016, claims, examples 1-5 (Family: none)	1, 5, 7-14 1-6
X Y	JP 2006-504543 A (CABOT CORP.) 09 February 2006, claims, paragraph [0017], examples 1, 2 & US 2003/0215640 A1, claims, paragraph [0019], examples 1, 2 & WO 2003/064025 A1 & EP 1469939 A1 & CN 1622852 A & RU 2004126237 A	7-14 1-6
X Y	JP 2005-525454 A (CABOT CORP.) 25 August 2005, claims, paragraph [0020], example 1C & US 2004/0077738 A1, claims, paragraph [0021], example 1C & WO 2003/097227 A1 & EP 1515796 A1 & CN 1668372 A & RU 2004136601 A	7-14 1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-513431 A (HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG) 16 November 1999, claims, example 47 & US 6316092 B1, claims, example 47 & WO 1997/013803 A1 & EP 854892 A1 & CA 2232628 A & CN 1199411 A	7-14 1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026016

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

[see extra sheet]

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/026016

(Continuation of Box No. III)

Document 1: JP 2006-515556 A (DEGUSSA AG) 01 June 2006, claims, example 2 & US 2004/0120876 A1 (claims, example 2) & WO 2004/054927 A1 & BR 317453 A & KR 10-2005-0091733 A & CN 1747899 A

Document 2: JP 2004-534108 A (CABOT CORPORATION) 11 November 2004, claims, examples & US 2002/0173561 A1 (claims, examples) & WO 2002/074868 A1 & EP 1368439 A1 & CN 1511183 A & CA 2440986 A1

Document 3: JP 10-508049 A (HOECHST AG) 04 August 1998, claims, page 9, line 13 to page 10, line 15, page 11, lines 11-19, examples & US 5948314 A (claims, column 4, line 66 to column 5, line 40, column 6 lines 7-20, example 3) & WO 1996/012683 A1 & EP 787112 A1 & DE 4437424 A1

Document 4: JP 2017-31386 A (HYUNDAI MOTOR CO.) 09 February 2017, claims, paragraphs [0049]-[0060], examples & US 2017/0029681 A1 (claims, paragraphs [0060]-[0084], examples) & EP 3124555 A1 & CN 106398496 A

Document 5: JP 2007-514810 A (BURCHILL, Stuart, G. Jr.) 07 June 2007, claims, examples 1, 2 & US 2005/0148692 A1 (claims, examples 1, 2) & WO 2005/047746 A2 & EP 1697671 A1 & KR 10-2006-0133993 A & CN 1878667 A

(Invention 1) Claims 1-7

Claims 1-7 are identified as invention 1 due to having the special technical feature of being a coating liquid manufacturing method, comprising: a stirring step for stirring a raw material containing porous particles, a binder resin, and a liquid medium with a planetary mixer.

(Invention 2) Claims 8-12

Claims 8-12 share, with claim 1 identified as invention 1, the feature of being a coating liquid that contains porous particles, a binder resin, and a liquid medium. However, this feature does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in documents 1 to 5, and thus this feature cannot be said to be a special technical feature. Furthermore, there is no other identical or corresponding special technical feature between these inventions.

Moreover, claims 8-12 are not dependent claims of claim 1. Additionally, claims 8-12 are not substantially identical to or similarly closely related to any claim identified as invention 1.

Therefore, claims 8-12 cannot be identified as invention 1.

Claims 8-12 are identified as invention 2 due to having the special technical feature of being a coating liquid that contains porous particles, a binder resin, and a liquid medium, wherein the content of the porous particles is 20 mass% or more.

(Invention 3) Claims 13, 14

Claims 13 and 14 share, with claim 1 identified as invention 1, the feature of containing porous particles and a binder resin. However, this feature does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in documents 1 to 5, and thus this feature cannot be said to be a special technical feature. Furthermore, there is no other identical or corresponding special technical feature between these inventions.

Moreover, claims 13 and 14 are not dependent claims of claim 1. Additionally, claims 13 and 14 are not substantially identical to or similarly closely related to any claim identified as invention 1.

Therefore, claims 13 and 14 cannot be identified as invention 1.

Claims 13 and 14 are identified as invention 3 due to having the special technical feature of being a coating film containing porous particles and a binder resin, wherein the content of the porous particles is 80 mass% or more, and the density is 0.4g/cm3 or less.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２６０１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/00(2006.01)i, C09D7/61(2018.01)i, C09D7/65(2018.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/00, C09D7/61, C09D7/65

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2006-515556 A (デグサ アクチエンゲゼルシャフト) 2006.06.01, 特許請求の範囲、実施例２ & US 2004/0120876 A1 (CLAIMS, EXAMPLE 2) & WO 2004/054927 A1 & BR 317453 A & KR 10-2005-0091733 A & CN 1747899 A	7 1-6
X Y	JP 2004-534108 A (キャボット コーポレイション) 2004.11.11, 特許請求の範囲、実施例 & US 2002/0173561 A1 (CLAIMS, EXAMPLES) & WO 2002/074868 A1 & EP 1368439 A1 & CN 1511183 A & CA 2440986 A1	7 1-6

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０９．２０１８	１６．１０．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　９４５４
上條　のぶよ
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 10-508049 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1998.08.04, 特許請求の範囲、３頁３～８行、９頁１３行～１０頁１５行、１１頁１１～１９行、実施例３ & US 5948314 A (CLAIMS, COLUMN 1 LINE 7-15, COLUMN 4 LINE 66－COLUMN 5 LINE 40, COLUMN 6 LINE 7-20, EXAMPLE 1-4) & WO 1996/012683 A1 & EP 787112 A1 & DE 4437424 A1	7-14 1-6
X Y	JP 2017-31386 A (現代自動車株式会社) 2017.02.09, 特許請求の範囲、【００４４】～【００６２】、実施例１～３ & US 2017/0029681 A1 (CLAIMS, [0060]-[0087], EXAMPLE 1-3) & EP 3124555 A1 & CN 106398496 A	7-14 1-6
X Y	JP 2007-514810 A (バーチル，ジー．スチュアート，ジュニア) 2007.06.07, 特許請求の範囲、【００２９】、【００４４】、実施例１，２ & US 2005/0148692 A1 (CLAIMS, [0029], [0047]-[0048], EXAMPLE 1,2) & WO 2005/047746 A2 & EP 1697671 A1 & KR 10-2006-0133993 A & CN 1878667 A	7-14 1-6
X Y	JP 2017-194632 A (キヤノン株式会社) 2017.10.26, 特許請求の範囲、【００３９】、実施例１～１３ & US 2017/0299840 A1 (CLAIMS, EXAMPLE 1-13)	1,3-5,7-14 1-6
X Y	JP 2016-109943 A (キヤノン株式会社) 2016.06.20, 特許請求の範囲、実施例１～５（ファミリーなし）	1,5,7-14 1-6
X Y	JP 2006-504543 A (キャボット　コーポレイション) 2006.02.09, 特許請求の範囲、【００１７】、実施例１，２ & US 2003/0215640 A1 (CLAIMS, [0019], EXAMPLE 1,2) & WO 2003/064025 A1 & EP 1469939 A1 & CN 1622852 A & RU 2004126237 A	7-14 1-6
X Y	JP 2005-525454 A (キャボット　コーポレイション) 2005.08.25, 特許請求の範囲、【００２０】、実施例１Ｃ & US 2004/0077738 A1 (CLAIMS, [0021], EXAMPLE 1C) & WO 2003/097227 A1 & EP 1515796 A1 & CN 1668372 A & RU 2004136601 A	7-14 1-6
X Y	JP 11-513431 A (ヘキスト、リサーチ、アンド、テクノロジー、ドイッチェラント、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング、ウント、コンパニー、コマンディート、ゲゼルシャフト) 1999.11.16, 特許請求の範囲、実施例４７ & US 6316092 B1 (CLAIMS, EXAMPLE 47) & WO 1997/013803 A1 & EP 854892 A1 & CA 2232628 A & CN 1199411 A	7-14 1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２６０１６

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
（特別ページ参照）

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（第Ⅲ欄の続き）
文献１：JP 2006-515556 A（デグサ アクチエンゲゼルシャフト）2006.06.01，特許請求の範囲、実施例２ & US 2004/0120876 A1（CLAIMS, EXAMPLE 2）& WO 2004/054927 A1 & BR 317453 A & KR 10-2005-0091733 A & CN 1747899 A
文献２：JP 2004-534108 A（キャボット コーポレイション）2004.11.11，特許請求の範囲、実施例 & US 2002/0173561 A1（CLAIMS, EXAMPLES）& WO 2002/074868 A1 & EP 1368439 A1 & CN 1511183 A & CA 2440986 A1
文献３：JP 10-508049 A（ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト）1998.08.04，特許請求の範囲、９頁１３行～１０頁１５行、１１頁１１～１９行、実施例３ & US 5948314 A（CLAIMS, COLUMN 4 LINE 66－COLUMN 5 LINE 40, COLUMN 6 LINE 7-20, EXAMPLE 3）& WO 1996/012683 A1 & EP 787112 A1 & DE 4437424 A1
文献４：JP 2017-31386 A（現代自動車株式会社）2017.02.09，特許請求の範囲、【００４９】～【００６０】、実施例 & US 2017/0029681 A1（CLAIMS, [0060]-[0084], EXAMPLES）& EP 3124555 A1 & CN 106398496 A
文献５：JP 2007-514810 A（バーチル，ジー．スチュアート，ジュニア）2007.06.07，特許請求の範囲、実施例１，２ & US 2005/0148692 A1（CLAIMS, EXAMPLE 1,2）& WO 2005/047746 A2 & EP 1697671 A1 & KR 10-2006-0133993 A & CN 1878667 A

（発明１）請求項１－７
請求項１－７は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む原料をプラネタリミキサーにより撹拌する撹拌工程を備える、塗液の製造方法という特別な技術的特徴を有しているので、発明１に区分する。
（発明２）請求項８－１２
請求項８－１２は、発明１に区分された請求項１と、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含む塗液という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１～５の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
さらに、請求項８－１２は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項８－１２は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項８－１２は発明１に区分できない。
そして、請求項８－１２は、多孔質粒子、バインダ樹脂及び液状媒体を含み、前記多孔質粒子の含有量が２０質量%以上である、塗液という特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。
（発明３）請求項１３，１４
請求項１３，１４は、発明１に区分された請求項１と、多孔質粒子およびバインダ樹脂を含むという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１～５の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
さらに、請求項１３，１４は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項１３，１４は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
したがって、請求項１３，１４は発明１に区分できない。
そして、請求項１３，１４は、多孔質粒子及びバインダ樹脂を含み、前記多孔質粒子の含有量が８０質量%以上であり、密度が０．４ｇ／ｃｍ^{3}以下である、塗膜という特別な技術的特徴を有しているので、発明３に区分する。