

(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10月15日(15.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/208759 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 101/00 (2006.01) *C09D 7/40* (2018.01)
C08L 1/26 (2006.01) *C09D 105/16* (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/015703

(22) 国際出願日: 2019年4月10日(10.04.2019)

(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: 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). 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). 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). 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). 横倉 亜唯 (**YOKOKURA Ai**); 〒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 M Y P L A Z A (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))

(54) **Title:** COATING LIQUID, COMPOSITE MATERIAL, AND COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗液、複合材料及び塗膜

(57) **Abstract:** This coating liquid contains: aerogel particles; at least one type of a cellulose-based resin selected from the group consisting of cellulose and cellulose derivatives; an amphiphilic compound having a macrocyclic structure; and a liquid medium.

(57) 要約: エアロゲル粒子と、セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも一種のセルロース系樹脂と、大環状構造を有する両親媒性化合物と、液状媒体と、を含有する、塗液。



WO 2020/208759 A1

明 細 書

発明の名称：塗液、複合材料及び塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、塗液、複合材料及び塗膜に関する。

背景技術

[0002] 断熱性に優れる材料としてエアロゲルが知られている。また、エアロゲルを粒子状に加工し、断熱材の構成材料として用いる方法が提案されている（例えば、特許文献1及び2）。特許文献1では、粒子状のエアロゲルを、断熱窓を構成する樹脂板等の間の充填剤として用いることが提案されている。特許文献2では、エアロゲル粒子と有機繊維とを含む水分散液を調製した後、水を蒸発させることにより得られる中間生成物をさらにプレス成型することで、断熱材（成型体）を製造する方法が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-91943号公報

特許文献2：特開2014-35044号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] エアロゲル粒子の充填率が高い複合材料は、優れた耐熱性が期待される。しかし、このような複合材料を塗液化しようとする、エアロゲル粒子を塗液中に分散させることが困難であったり、塗液が高粘度化してスプレー塗布が困難となったり、低粘度化のために固形分濃度を下げると厚膜形成が困難となる等の課題があった。

[0005] そこで、本発明は、エアロゲル粒子の充填率が高い複合材料を塗液化した塗液であって、厚膜形成が可能な固形分濃度でも十分に粘度が低い塗液を提供することを目的とする。また、本発明は、エアロゲル粒子の充填率が高い複合材料、及び、当該複合材料から構成さ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] 本発明の一側面は、エアロゲル粒子と、セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも一種のセルロース系樹脂と、大環状構造を有する両親媒性化合物と、液状媒体と、を含有する、塗液に関する。このような塗液は、セルロース系樹脂によってエアロゲル粒子の分散性が向上し、更に、両親媒性化合物によってセルロース系樹脂間の水素結合が緩和されて低粘度化している。このため、上記塗液は、エアロゲル粒子の充填率を高くでき、且つ、厚膜形成が可能な固形分濃度としても十分に低い粘度を維持できる。

[0007] 上記エアロゲル粒子の含有量は、固形分の全体積基準で、80体積%以上であってよい。

[0008] 上記両親媒性化合物は、シクロデキストリンを含んでいてよい。

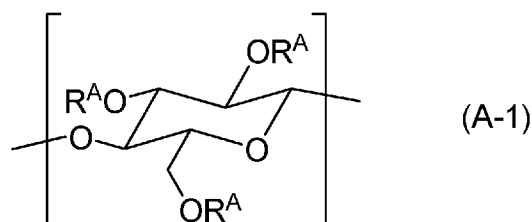
[0009] 上記両親媒性化合物は、 α -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてよい。

[0010] 上記セルロース系樹脂は、アルキル基を有するセルロース誘導体を含んでいてよい。

[0011] 上記セルロース系樹脂は、炭素数6～26のアルキル基を有するセルロース誘導体を含んでいてよい。

[0012] 上記セルロース系樹脂は、下記式（A-1）で表される構造単位を有するセルロース誘導体を含んでいてよい。

[化1]



[式中、 R^A は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基（ R^{A1} はアルカンジイル基又はヒドロキシアルカンジイ

ル基を示し、 R^{A2} はアルキル基を示す。)を示す。3個の R^A は、互いに同一でも異なってもよい。但し、3個の R^A のうち、少なくとも一つは、アルキル基又は $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基である。]

[0013] 上記液状媒体は、水を含む水系溶媒であってよい。

[0014] 上記塗液の25℃における粘度は、30000 mPa・s以下であってよい。

[0015] 本発明の他の一側面は、エアロゲル粒子と、セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも一種のセルロース系樹脂と、大環状構造を有する両親媒性化合物と、を含有する、複合材料に関する。

[0016] 上記エアロゲル粒子の含有量は、80体積%以上であってよい。

[0017] 上記両親媒性化合物は、シクロデキストリンを含んでいてよい。

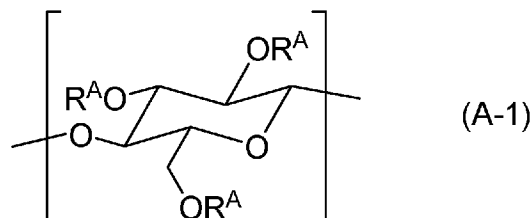
[0018] 上記両親媒性化合物は、 α -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群より選択される少なくとも一種を含んでいてよい。

[0019] 上記セルロース系樹脂は、アルキル基を有するセルロース誘導体を含んでいてよい。

[0020] 上記セルロース系樹脂は、炭素数6～26のアルキル基を有するセルロース誘導体を含んでいてよい。

[0021] 上記セルロース系樹脂は、下記式(A-1)で表される構造単位を有するセルロース誘導体を含んでいてよい。

[化2]



[式中、 R^A は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基(R^{A1} はアルカンジイル基又はヒドロキシアルカンジイル基を示し、 R^{A2} はアルキル基を示す。)]を示す。3個の R^A は、互いに同一でも異なってもよい。但し、3個の R^A のうち、少なくとも一つは、アル

キル基又は $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基である。]

[0022] 本発明の更に他の一態様は、上述の複合材料から構成される、塗膜に関する。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、エアロゲル粒子の充填率が高い複合材料を塗液化した塗液であって、厚膜形成が可能な固形分濃度でも十分に粘度が低い塗液が提供される。また、本発明によれば、エアロゲル粒子の充填率が高い複合材料、及び、当該複合材料から構成される塗膜が提供される。

発明を実施するための形態

[0024] 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を用いることができる。

[0025] <塗液>

本実施形態に係る塗液は、エアロゲル粒子と、セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも一種のセルロース系樹脂と、大環状構造を有する両親媒性化合物と、液状媒体と、を含有する。

[0026] 本実施形態に係る塗液は、セルロース系樹脂によってエアロゲル粒子の分散性が向上しており、更に、両親媒性化合物によってセルロース系樹脂間の水素結合が緩和されて低粘度化している。このため、本実施形態に係る塗液は、エアロゲル粒子の充填率を高くでき、且つ、厚膜形成が可能な固形分濃度としても十分に低い粘度を維持できる。また、本実施形態では、両親媒性化合物が嵩高い大環状構造を有するため、両親媒性化合物がエアロゲル粒子の空隙に取り込まれることが避けられ、上述の効果を顕著に発現できる。

[0027] 塗液中のエアロゲル粒子の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例

例えば80体積%以上であってよく、好ましくは85体積%以上、より好ましくは90体積%以上である。また、塗液中のエアロゲル粒子の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例えば99体積%以下であってよく、好ましくは97体積%以下である。

[0028] 塗液の固形分濃度は、例えば、10質量%以上であってよく、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上である。これにより、厚膜形成が容易となる。また、塗液の固形分濃度は、例えば、70質量%以下であってよく、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。これにより、スプレー塗布等に好適な粘度がより得られやすくなる。

[0029] 塗液の25℃における粘度は、例えば30000 mPa・s以下であり、より好ましくは20000 mPa・s以下である。これにより、スプレー塗布等の塗布方法により適用しやすくなる。また、塗液の25℃における粘度は、例えば1000 mPa・s以上であってよく、好ましくは5000 mPa・s以上である。これにより、厚膜形成がより容易となる。

[0030] なお、塗液の粘度は、TA Instruments社製ARES-G2のAPSユニットと直径34 mmのカップと直径31.4 mmのボブとを用いて周波数10 Hzにおけるずり粘度を測定した値を示す。

[0031] <エアロゲル>

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

分が結合したクラスター構造を有している。このクラスターにより形成される骨格間には、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。

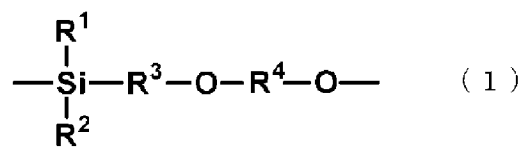
[0032] 本実施形態に係るエアロゲルは、例えば、シリカを主成分とするシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルとしては、例えば、有機基（メチル基等）又は有機鎖を導入した、いわゆる有機－無機ハイブリッド化されたシリカエアロゲルが挙げられる。

[0033] 本実施形態に係るエアロゲルとしては、例えば、以下の態様が挙げられる。これらの態様を採用することにより、断熱性、難燃性、耐熱性及び柔軟性に優れるエアロゲルを得ることが容易となる。各々の態様を採用することで、各々の態様に応じた断熱性、難燃性、耐熱性及び柔軟性を有するエアロゲルを得ることができる。

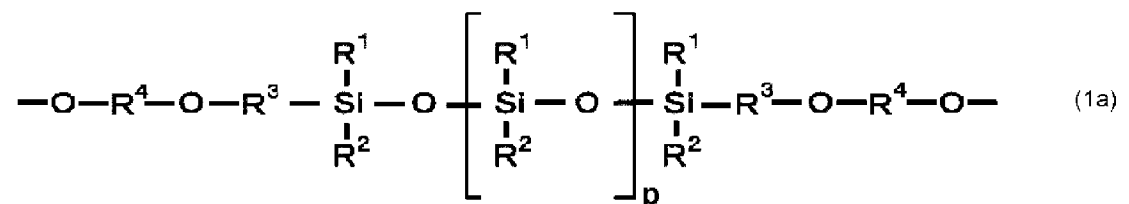
[0034] （第一の態様）

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

[化3]



[化4]



[0035] 式（1）及び式（1a）中、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R³及びR⁴はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。こ

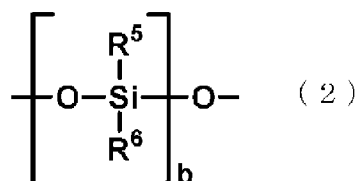
ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。なお、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。pは1～50の整数を示す。式(1a)中、2個以上の R^1 は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個以上の R^2 は各々同一であっても異なってもよい。式(1a)中、2個の R^3 は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個の R^4 は各々同一であっても異なってもよい。

[0036] 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。

[0037] (第二の態様)

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

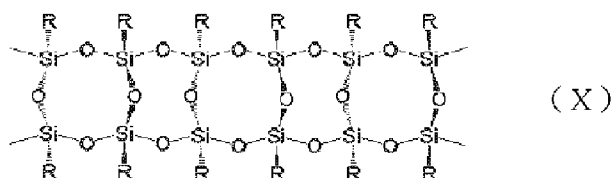
[化5]



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

[0039] 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： $(\text{R}-\text{Si}-\text{O})_{1.5}$ 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 $-\text{O}-$ 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もよい。

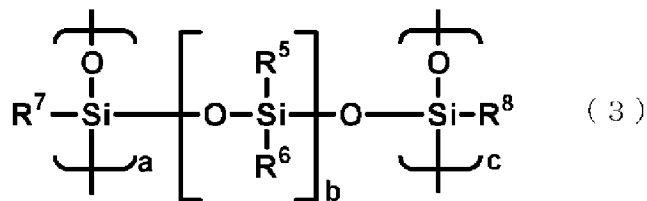
[化6]



[0040] 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。

[0041] 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7]



[0042] 式 (3) 中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、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R⁵は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上のR⁶も各々同一であっても異なってもよい。また、式 (3) 中、aが2以上の整数の場合、2個以上のR⁷は各々同一であっても異なってもよく、同様にcが2以上の整数の場合、2個以上のR⁸は各々同一であっても異なってもよい。

[0043] なお、より優れた柔軟性を得る観点から、式 (2) 及び (3) 中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸ (ただし、R⁷及びR⁸は式 (3) 中のみ) としてはそれぞれ独立に炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式 (3) 中、a及びcは、それぞれ独立に6～2000とすることができるが、10～1000であってもよい。また、式 (2) 及び (3) 中、bは、2～30とすることができるが、5～20であってもよい。

[0044] (第三の態様)

本実施形態に係るエアロゲルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種、を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物（ゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥して得られるもの：ゾル由来の湿潤ゲルの乾燥物）であってもよい。なお、これまで述べてきたエアロゲルも、このように、ケイ素化合物等を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥することで得られるものであってもよい。

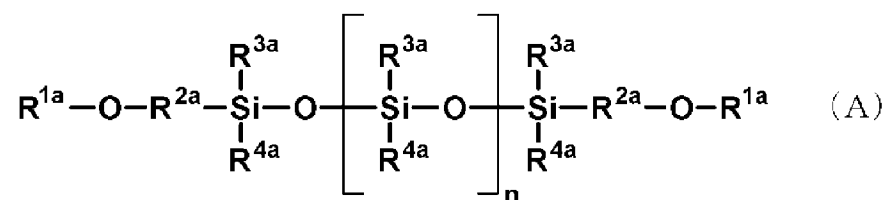
[0045] 加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、ポリシロキサン化合物を用いることができる。すなわち、上記ゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物（以下、場合により「ポリシロキサン化合物群」という）を含有することができる。

[0046] 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。

[0047] 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8]



[0048] 式（A）中、 R^{1a} はヒドロキシアルキル基を示し、 R^{2a} はアルキレン基を示し、 R^{3a} 及び R^{4a} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 n は1～50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（A）中、2個の R^{1a} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R^{2a} は各々同一であっても異なってもよい。また、式（A）中、2個以上の R^{3a} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R^{4a} は各々同一であっても異なってもよい。

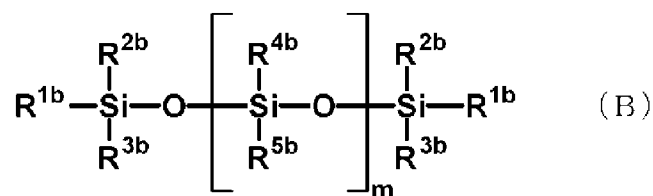
[0049] 上記構造のポリシロキサン化合物を含有するゾルの縮合物である（ゾルから生成された）湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、式（A）中、 R^{1a} としては炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基等が挙げられ、当該ヒドロキシアル

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。

[0050] 上記一般式（A）で表される構造を有するポリシロキサン化合物としては、市販品を用いることができ、X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003等の化合物（いずれも、信越化学工業株式会社製）、XF42-B0970、Fluid OFOH 702-4%等の化合物（いずれも、モメンティブ社製）などが挙げられる。

[0051] 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9]



[0052] 式（B）中、 R^{1b} はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、 R^{2b} 及び R^{3b} はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、 R^{4b} 及び R^{5b} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 m は1～50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（B）中、2個

の R^{1b} は各々同一であっても異なってもよく、2個の R^{2b} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R^{3b} は各々同一であっても異なってもよい。また、式(B)中、 m が2以上の整数の場合、2個以上の R^{4b} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R^{5b} も各々同一であっても異なってもよい。

[0053] 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。

[0054] 上記一般式(B)で表される構造を有するポリシロキサン化合物は、特開2000-26609号公報、特開2012-233110号公報等にて報告される製造方法を適宜参照して得ることができる。また、当該ポリシロキサン化合物としてXR31-B1410(モメンティブ社製)を用いることもできる。

[0055] 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。

- [0056] 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。
- [0057] 本実施形態に係るエアロゲルを作製するにあたり、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、上述のポリシロキサン化合物以外のケイ素化合物を用いることができる。すなわち、上記のケイ素化合物を含有するゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）、及び、加水分解性の官能基を有する当該ケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種（以下、場合により「ケイ素化合物群」という）を、上述のポリシロキサン化合物群に加えて、あるいは上述のポリシロキサン化合物群に代えて、含有することができる。ケイ素化合物における分子内のケイ素数は1又は2とすることができる。
- [0058] 分子内に加水分解性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、アルキルケイ素アルコキシド等が挙げられる。アルキルケイ素アルコキシドは、耐水性を向上する観点から、加水分解性の官能基の数を3個以下とすることができる。このようなアルキルケイ素アルコキシドとしては、モノアルキルトリアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、モノアルキルモノアルコキシシラン、ジアルキルモノアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン等が挙げられ、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。ここで、加水分解性の官能基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基などが挙げられる。
- [0059] 縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、シランテトラオール、メチルシラントリオール、ジメチルシランジオール、フェニルシラントリオール、フェニルメチルシランジオール、ジフェニルシラ

ンジオール、*n*-プロピルシラントリオール、ヘキシルシラントリオール、オクチルシラントリオール、デシルシラントリオール、トリフルオロプロピルシラントリオール等が挙げられる。

[0060] 加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる上述の反応性基（加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基）をさらに有していてもよい。

[0061] 加水分解性の官能基の数が3個以下であり、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等も用いることができる。

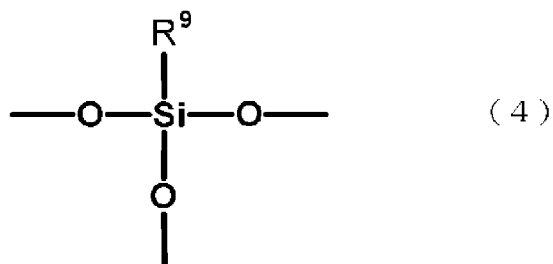
[0062] また、縮合性の官能基を有し、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルシラントリオール、3-グリシドキシプロピルシラントリオール、3-グリシドキシプロピルメチルシランジオール、3-メタクリロキシプロピルシラントリオール、3-メタクリロキシプロピルメチルシランジオール、3-アクリロキシプロピルシラントリオール、3-メルカプトプロピルシラントリオール、3-メルカプトプロピルメチルシランジオール、*N*-フェニル-3-アミノプロピルシラントリオール、*N*-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルシランジオール等も用いることができる。

[0063] さらに、分子末端の加水分解性の官能基が3個以下のケイ素化合物であるビストリメトキシシリルメタン、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、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等も用いることができる。

[0064] 加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）、及び、加水分解性の官能基を有する当該ケイ素化合物の加水分解生成物は、単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

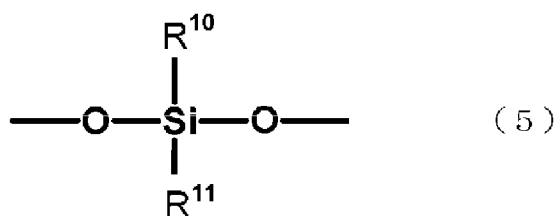
[0065] 上記のケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）を使用することにより、下記一般式（4）～（6）で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。本実施形態に係るエアロゲルは、これらの構造をのうちのいずれかを単独で、又は2種以上有することができる。

[0066] [化10]



[0067] 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。

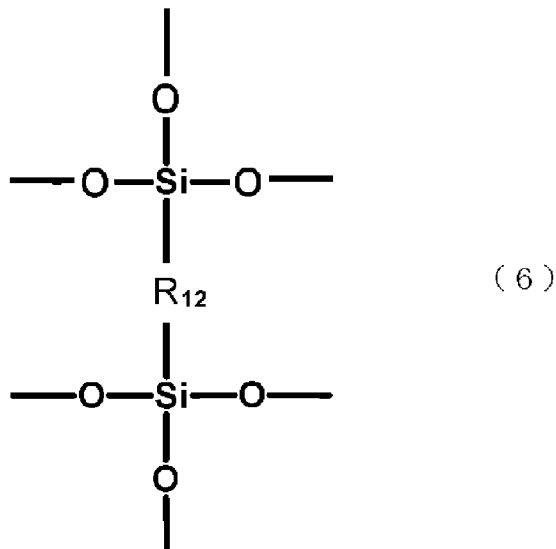
[0068] [化11]



[0069] 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。

[0070]

[化12]



[0071] 式(6)中、 R^{12} はアルキレン基を示す。ここで、アルキレン基としては炭素数が1～10のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0072] (第四の態様)

本実施形態に係るエアロゲルは、さらに強靱化する観点並びにさらに優れた断熱性及び柔軟性を達成する観点から、エアロゲル成分に加え、さらにシリカ粒子を含有してもよい。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。

[0073] エアロゲル成分及びシリカ粒子を含有するエアロゲルは、上述の、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種と、シリカ粒子と、を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物ということができる。したがって、第一の態様～第三の態様に関する記載は、本実施形態に係るエアロゲルに対しても適宜準用することができる。

[0074] シリカ粒子としては、特に制限なく用いることができ、非晶質シリカ粒子等が挙げられる。非晶質シリカ粒子としては、熔融シリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子、コロイダルシリカ粒子等が挙げられる。これらのうち、コロイダルシリカ粒子は単分散性が高く、ゾル中での凝集を抑制し易い。なお、シリカ粒子としては、中空構造、多孔質構造等を有するシリカ粒子であってもよい。

[0075] 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、1 nm以上であってもよく、5 nm以上であってもよく、20 nm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、500 nm以下であってもよく、300 nm以下であってもよく、100 nm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、1～500 nmであってもよく、5～300 nmであってもよく、20～100 nmであってもよい。

[0076] 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。

[0077] 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2 cm角に切って得られたチップを約30秒浸した後、当該チップを純水にて約30秒間すすぎ、窒素ブロー乾燥する。その後、チップをSEM観察用の試料台に載せ、加速電圧10 kVを掛け、10万倍の倍率にてシリカ粒子を観察し、画像を撮影する。得られた画像から20個のシリカ粒子を任意に選択し、それらの粒子の粒子径の平均を平均粒子径とする。

[0078] シリカ粒子の1 g当たりのシラノール基数は、耐収縮性に優れるエアロゲルを得易くなる観点から、 10×10^{18} 個/g以上であってもよく、 50×10^{18} 個/g以上であってもよく、 100×10^{18} 個/g以上であってもよい。シリカ粒子の1 g当たりのシラノール基数は、均質なエアロゲルを得易くなる観点から、 1000×10^{18} 個/g以下であってもよく、 800×10^{18} 個/g以下であってもよく、 700×10^{18} 個/g以下であってもよい。これらの観点から、シリカ粒子の1 g当たりのシラノール基数は、 $10 \times 10^{18} \sim 1000 \times 10^{18}$ 個/gであってもよく、 $50 \times 10^{18} \sim 800 \times 10^{18}$ 個/gであってもよく、 $100 \times 10^{18} \sim 700 \times 10^{18}$ 個/gであってもよい。

[0079] 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。

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

[0081] ゾルが、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群を共に含む場合、ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量との比は、良好な相溶性がさらに得易くなる観点から、1 : 0.5 以上であってもよく、1 : 1 以上であってもよい。ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量との比は、ゲルの収縮がさらに抑制し易くなる観点から、1 : 4 以下であってもよく、1 : 2 以下であってもよい。これらの観点から、ポリシロキサン化合物群の含有量と、ケイ素化合物群の含有量との比は、1 : 0.5～1 : 4 であってもよく、1 : 1～1 : 2 であってもよい。

[0082] 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。

[0083] <エアロゲル粒子>

本実施形態におけるエアロゲル粒子は、例えば後述のとおりバルクのエアロゲルを粉砕することにより得ることができる。

[0084] エアロゲル粒子の平均粒子径D50は1～1000 μ mとすることができるが、3～700 μ mであってもよく、5～500 μ mであってもよく、10～100 μ mであってもよく、10～50 μ mであってもよい。エアロゲル粒子の平均粒子径D50が1 μ m以上であることにより、分散性、取り扱い性等に優れるエアロゲル粒子が得易くなる。一方、平均粒子径D50が1000 μ m以下であることにより、分散性に優れるエアロゲル粒子が得易くなる。エアロゲル粒子の平均粒子径は、粉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。

[0085] エアロゲル粒子の平均粒子径D50はレーザー回折・散乱法により測定することができる。例えば、溶媒（エタノール）に、エアロゲル粒子の含有量が0.05～5質量%となるように添加し、50Wの超音波ホモジナイザーで15～30分振動することによって、エアロゲル粒子の分散を行う。その後、分散液の約10mL程度をレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置に注入して、25℃で、屈折率1.3、吸収0として粒子径を測定する。そして、この粒子径分布における積算値50%（体積基準）での粒径を平均粒子径D50とする。測定装置としては、例えばMicrotrac MT3000（日機装株式会社製、製品名）を用いることができる。

[0086] また、エアロゲル粒子としては、市販品を用いることもできる。エアロゲル粒子の市販品としては、例えば、ENOVA IC3100（Cabot CORPORATION社製）、AeroVa（JIOS AEROGEL CORPORATION社製）等が挙げられる。

[0087] <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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 得られたエアロゲル粒子は、ふるい、分級等によって大きさをさらに揃えることができる。粒子の大きさを整えることで分散性を高めることができる。なお、「ゾル」とは、ゲル化反応が生じる前の状態であって、本実施形態においては上記ケイ素化合物と、場合によりシリカ粒子と、が溶媒中に溶解又は分散している状態を意味する。また、湿潤ゲルとは、液体媒体を含んでいながらも、流動性を有しない湿潤状態のゲル固形物を意味する。

[0091] （ゾル生成工程）

ゾル生成工程は、ケイ素化合物と、場合によりシリカ粒子（シリカ粒子を含む溶媒であってもよい）と、を混合して加水分解反応を行った後、ゾルを生成する工程である。本工程においては、加水分解反応を促進させるため、溶媒中にさらに酸触媒を添加してもよい。また、特許第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。さらに、熱線輻射抑制等を目的として、溶媒中にカーボングラファイト、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、銀化合物、チタン化合物等の成分を添加してもよい。

[0092] 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。

[0093] 例えば溶媒としてアルコールを用いる場合、アルコールの量は、ケイ素化合物群及びポリシロキサン化合物群の総量 1 モルに対し、4～8 モルとすることができるが、4～6.5 であってもよく、又は 4.5～6 モルであってもよい。アルコールの量を 4 モル以上にすることにより良好な相溶性をさらに得易くなり、また、8 モル以下にすることによりゲルの収縮をさらに抑制し易くなる。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 酸触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量 100 質量部に対し、0.001～0.1 質量部とすることができる。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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、アミノオキシド系界面活性剤等が挙げられる。アミノ酸系界面活性剤としては、例えば、アシルグルタミン酸等が挙げられる。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。アミノオキシド系界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミノオキシドが挙げられる。

[0100] 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。

[0101] 界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、あるいはケイ素化合物の種類及び量にも左右されるが、例えばポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量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。

[0102] 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。

[0103] 熱加水分解性化合物の添加量は、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を十分に促進することができる量であれば、特に限定されない。例えば、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合、その添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] (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。

[0107] 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

(11)、炭酸鉄(11)、炭酸銀(1)等の炭酸塩類；炭酸水素カルシウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩類；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム化合物；メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム等の塩基性リン酸ナトリウム塩；アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン類；モルホリン、N-メチルモルホリン、2-メチルモルホリン、ピペラジン及びその誘導体、ピペリジン及びその誘導体、イミダゾール及びその誘導体等の含窒素複素環状化合物類などが挙げられる。これらの中でも、水酸化アンモニウム(アンモニア水)は、揮発性が高く、乾燥後のエアロゲル粒子中に残存し難いため耐水性を損ない難いという点、さらには経済性の点で優れている。上記の塩基触媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

[0108] 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。

- [0109] 塩基触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の総量 100 質量部に対し、0.5～5 質量部とすることができるが、1～4 質量部であってもよい。0.5 質量部以上とすることにより、ゲル化をより短時間で行うことができ、5 質量部以下とすることにより、耐水性の低下をより抑制することができる。
- [0110] 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。
- [0111] 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。
- [0112] 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。
- [0113] 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。

[0114] 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。

[0115] （湿潤ゲル粉碎工程）

湿潤ゲル粉碎工程を行う場合、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを粉碎する。粉碎は、例えば、ヘンシャル型ミキサーに湿潤ゲルを入れるか、又はミキサー内で湿潤ゲル生成工程を行い、ミキサーを適度な条件（回転数及び時間）で運転することにより行うことができる。また、より簡易的には密閉可能な容器に湿潤ゲルを入れるか、又は密閉可能な容器内で湿潤ゲル生成工程を行い、シェイカー等の振盪装置を用いて、適度な時間振盪することにより行うことができる。なお、必要に応じて、ジェットミル、ローラーミル、ビーズミル等を用いて、湿潤ゲルの粒子径を調整することもできる。

[0116] （洗浄及び溶媒置換工程）

洗浄及び溶媒置換工程は、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉碎工程により得られた湿潤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。

[0117] 洗浄工程では、湿潤ゲル生成工程又は湿潤ゲル粉碎工程により得られた湿潤ゲルを洗浄する。当該洗浄は、例えば水又は有機溶媒を用いて繰り返し行うことができる。この際、加温することにより洗浄効率を向上させることができる。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 低表面張力の溶媒としては、20℃における表面張力が30 mN/m以下の溶媒が挙げられる。なお、当該表面張力は25 mN/m以下であっても、又は20 mN/m以下であってもよい。低表面張力の溶媒としては、例えば、ペンタン（15.5）、ヘキサン（18.4）、ヘプタン（20.2）、オクタン（21.7）、2-メチルペンタン（17.4）、3-メチルペンタン（18.1）、2-メチルヘキサン（19.3）、シクロペンタン（22.6）、シクロヘキサン（25.2）、1-ペンテン（16.0）等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン（28.9）、トルエン（28.5）、m-キシレン（28.7）、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（カッコ内は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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] （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。

- [0128] 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0.1 MPa（大気圧）を意味する。
- [0129] 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。
- [0130] エアロゲルは、また、洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換した湿潤ゲルを、超臨界乾燥することによっても得ることができる。超臨界乾燥は、公知の手法にて行うことができる。超臨界乾燥する方法としては、例えば、湿潤ゲルに含まれる溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にて溶媒を除去する方法が挙げられる。あるいは、超臨界乾燥する方法としては、湿潤ゲルを、液化二酸化炭素中に、例えば、20～25℃、5～20 MPa程度の条件で浸漬することで、湿潤ゲルに含まれる溶媒の全部又は一部を当該溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素を単独で、又は二酸化炭素及び溶媒の混合物を除去する方法が挙げられる。
- [0131] 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。

[0132] (粉碎工程)

湿潤ゲル粉碎工程を行わない場合は、乾燥により得られたエアロゲル（エアロゲルブロック）を粉碎することによりエアロゲル粒子を得る。例えば、ジェットミル、ローラーミル、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。

[0133] <セルロース系樹脂>

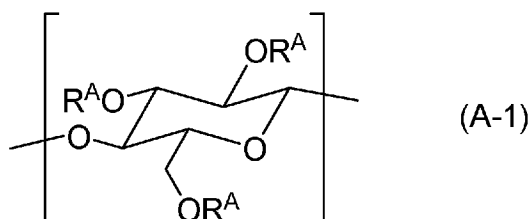
本実施形態において、セルロース系樹脂は、セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される。セルロース誘導体は、セルロースを部分的に変性した高分子であり、セルロースの変性体ということもできる。

[0134] セルロース誘導体としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、及び、これらを更に変性（例えば、疎水化）した変性体、等が挙げられる。

[0135] セルロース系樹脂としては、アルキル基を有するセルロース誘導体が好ましく、炭素数6～26の長鎖アルキル基を有するセルロース誘導体がより好ましい。このようなセルロース誘導体によれば、本発明の効果がより顕著に奏される。長鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは8～26、より好ましくは10～26、更に好ましくは12～26、一層好ましくは15～26である。

[0136] セルロース系樹脂としては、例えば、下記式（A-1）で表される構造単位を有するセルロース誘導体が好ましい。

[0137] [化13]



[0138] 式（A-1）中、R^Aは、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、

—R^{A1}—O—R^{A2}で表される基（R^{A1}はアルカンジイル基又はヒドロキシアルカンジイル基を示し、R^{A2}はアルキル基を示す。）を示す。3個のR^Aは、互いに同一でも異なってもよい。但し、3個のR^Aのうち、少なくとも一つは、アルキル基又は—R^{A1}—O—R^{A2}で表される基である。

[0139] 式（A-1）中、R^Aにおけるアルキル基としては、炭素数1～26のアルキル基が好ましい。また、R^Aにおけるアルキル基は、炭素数1～3の短鎖アルキル基、又は、炭素数6～26の長鎖アルキル基であることがより好ましい。長鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは8～26、より好ましくは10～26、更に好ましくは12～26、一層好ましくは15～26である。

[0140] 式（A-1）中、R^Aにおけるヒドロキシアルキル基としては、炭素数1～26のヒドロキシアルキル基が好ましく、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基がより好ましく、炭素数1～5のヒドロキシアルキル基が更に好ましい。

[0141] 式（A-1）中、R^{A1}におけるアルカンジイル基は、好ましくは炭素数1～26のアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数1～10のアルカンジイル基であり、更に好ましくは炭素数1～5のアルカンジイル基である。また、R^{A1}におけるヒドロキシアルカンジイル基は、好ましくは炭素数1～26のヒドロキシアルカンジイル基であり、より好ましくは炭素数1～10のヒドロキシアルカンジイル基であり、更に好ましくは炭素数1～5のヒドロキシアルカンジイル基である。

[0142] 式（A-1）中、R^{A2}としては、炭素数1～26のアルキル基が好ましい。また、また、R^{A2}におけるアルキル基は、炭素数1～3の短鎖アルキル基、又は、炭素数6～26の長鎖アルキル基であることがより好ましく、長鎖アルキル基であることがより好ましい。長鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは8～26、より好ましくは10～26、更に好ましくは12～26、一層好ましくは15～26である。

[0143] 式（A-1）において、3個のR^Aのうち少なくとも一つが長鎖アルキル基であるか、3個のR^Aのうち少なくとも一つが—R^{A1}—O—R^{A2}で表される基

であり且つ R^{A2} が長鎖アルキル基であることが好ましい。

[0144] セルロース系樹脂において、炭素数6～26の長鎖アルキル基の含有量が、セルロース系樹脂の全量基準で0.01～5質量%であることが好ましく、0.01～3質量%であることがより好ましい。

[0145] 本実施形態に係る塗液において、セルロース系樹脂の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例えば0.01体積%以上であってよく、0.1体積%以上であってよく、0.3体積%以上であってよい。また、セルロース系樹脂の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例えば10体積%以下であってよく、好ましくは5体積%以下であり、3体積%以下であってよい。

[0146] <両親媒性化合物>

本実施形態において、両親媒性化合物は、親水性部及び疎水性部の両方を有する化合物である。また、本実施形態において、両親媒性化合物は、大環状構造を有する。すなわち、本実施形態における両親媒性化合物は、親水性部及び疎水性部を有する大環状化合物、ということもできる。なお、本明細書中、「大環状構造」とは、10個以上（好ましくは20個以上）の原子からなる環状構造を示す。

[0147] 本実施形態では、両親媒性化合物が嵩高い大環状構造を有している。このため、エアロゲル粒子の空隙に両親媒性化合物が入り込むことなく、上述の効果が顕著に発現される。

[0148] 両親媒性化合物としては、例えば、シクロデキストリン、ポルフィリン、クラウンエーテル及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0149] シクロデキストリンとしては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンが挙げられ、このうち、水溶性に優れた観点から、 α -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンが好ましい。

[0150] 本実施形態に係る塗液において、両親媒性化合物の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例えば0.1体積%以上であってよく、0.2体積%

以上であってもよく、0.3体積%以上であってもよい。また、両親媒性化合物の含有量は、塗液中の固形分の全体積基準で、例えば5体積%以下であってもよく、好ましくは3体積%以下であり1体積%以下であってもよい。

[0151] 本実施形態に係る塗液において、両親媒性化合物の含有量は、セルロース系樹脂100部に対して、体積比で、0.1部以上であることが好ましく、1部以上であることがより好ましく、10部以上であることが更に好ましい。また、両親媒性化合物の含有量は、セルロース系樹脂100部に対して、体積比で、500部以下であることが好ましく、300部以下であることがより好ましく、100部以下であることが更に好ましい。これにより、上述の効果がより顕著に奏される。

[0152] <液状媒体>

液状媒体としては、水を含む水系溶媒が好ましい。水系溶媒には、水以外に有機溶媒が含まれていてもよい。有機溶媒は、水との相溶性を有するものであればよく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、トリエチルアミン等の窒素含有化合物等が挙げられる。

[0153] 本実施形態に係る塗液において、液状媒体の含有量は特に限定されず、所望の塗液の粘度等に応じて適宜変更してよい。例えば、液状媒体の含有量は、塗液の固形分濃度が上述の好適な範囲となる量であってもよい。

[0154] <その他の成分>

本実施形態に係る塗液は、エアロゲル粒子、セルロース系樹脂、両親媒性化合物及び液状媒体以外の成分を更に含有していてもよい。

[0155] 本実施形態に係る塗液は、例えば、バインダ樹脂を更に含有していてもよい。バインダ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹

脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニル系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び強靱性という観点から、シリコン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂等を好適に用いることができる。

[0156] 本実施形態に係る塗液がバインダ樹脂を含有する場合、バインダ樹脂の含有量は、固形分の全体積基準で、例えば20体積%以下であってよく、好ましくは18体積%以下であり、より好ましくは16体積%以下である。また、バインダ樹脂の含有量は、固形分の全体積基準で、例えば0.1体積%以上であってよく、1体積%以上であってもよい。

[0157] また、本実施形態に係る複合材料は、上記以外の成分として、増粘剤、繊維状物質、顔料、レベリング剤等を更に含んでいてもよい。

[0158] 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。

[0159] 繊維状物質はエアロゲル粒子間のアンカー機能を発現することができ、複合材料による塗膜の強度をより向上することができる。繊維状物質としては特に制限されず、有機繊維及び無機繊維が挙げられる。有機繊維としては、例えば、ポリアミド系繊維、ポリイミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリウレタン系繊維、フェノール系繊維、ポリエーテルエステル系繊維、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。

[0160] 本実施形態に係る塗液によれば、塗液の塗布及び液状媒体の除去によって、後述の複合材料から構成される塗膜を容易に形成することができる。

[0161] 塗液を塗布する方法は特に制限されず、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。

[0162] 塗布された塗液から液状媒体を除去する方法は特に制限されず、例えば、加熱（例えば、40～150℃）処理、減圧（例えば、10000Pa以下）処理、又はそれらの両処理を行う方法が挙げられる。

[0163] 塗液を塗布する対象物は特に限定されない。対象物を構成する材料は、例えば、金属、セラミック、ガラス、樹脂、これらの複合材料等であってよい。また、対象物の形態は、使用目的、材質等に応じて適宜選択してよく、例えば、ブロック状、シート状、パウダー状、繊維状等であってよい。

[0164] <複合材料、塗膜>

本実施形態に係る複合材料は、エアロゲル粒子と、セルロース系樹脂と、両親媒性化合物とを含有する。本実施形態に係る複合材料は、上述の塗液から、液状媒体を除去したものであってよい。すなわち、複合材料における各成分としては、上述の塗液における各成分と同じものが例示でき、複合材料における各成分の含有量は、上述の塗液における各成分の含有量と同じであってよい。

[0165] 本実施形態に係る塗膜は、上述の複合材料から構成されている。本実施形態に係る塗膜は、上述の塗液の塗布及び液状媒体の除去によって形成されたものであってよい。

[0166] 塗膜の厚さは特に限定されず、例えば0.01～30mmであってよく、0.1～20mmであってもよい。

[0167] 本実施形態に係る複合材料及び塗膜は、エアロゲルに由来する優れた断熱性、耐熱性、難燃性等を有する。このため、当該複合材料及び塗膜は、極低温容器、宇宙分野、建築分野、自動車分野、家電分野、半導体分野、産業用設備等における断熱材としての用途等に適用できる。なお、当該複合材料及び塗膜は、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。

[0168] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0169] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0170] <実施例 1>

エアロゲル粒子（J I O S 社製、製品名：A e r o V a）を 1 0 0 質量部、疎水化ヒドロキシプロピルメチルセルロース（大同化成株式会社製、製品名：サンジェローズ 9 0 L）を 2. 5 質量部、バインダ樹脂（D V 7 5 9 - E F、D I C 株式会社製）を 1 6 0 質量部、イソプロピルアルコールを 2 0 質量部、水を 4 1 0 質量部、 α -シクロデキストリン（富士フィルム和光純薬株式会社）を 2. 5 質量部混合して、塗液（固形分濃度：2 4. 5 質量％）を調製した。エアロゲル粒子の含有量は 8 9. 7 体積％、セルロース系樹脂の含有量は 0. 4 体積％、バインダ樹脂の含有量は 9. 6 体積％、両親媒性化合物の含有量は 0. 4 体積％である。

[0171] 得られた塗液の粘度を、レオメータを用いて、周波数 1 0 H z の条件で測定した。また、得られた塗液の塗工をエアレススプレー（G r a c o 製）を用いて行い、塗液が霧状に噴出した場合を A、霧状に噴出できなかった場合を B として、施工性を評価した。また、形成された塗膜の厚みを測定した。結果を表 1 に示す。

[0172] <比較例 1>

エアロゲル粒子の配合量を 9 0 体積％に変更し、シクロデキストリンを配合せず、バインダ樹脂（D V 7 5 9 - E F、D I C 株式会社製）の配合量を 9. 6 体積％に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、塗液（固形分濃度：2 4. 3 質量％）を調製した。得られた塗液の粘度、施工性及び塗膜の厚みを、実施例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 に示す。

[0173] <比較例 2>

塗液の固形分濃度が 1 6. 1 質量％となるように液状媒体の量を変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、塗液を調製した。得られた塗液の粘度、施工性及び塗膜の厚みを、実施例 1 と同様にして求めた。結果を表 1 に示す。

[0174] <比較例 3>

シクロデキストリンに代えて、レオドールTW-L120（界面活性剤、花王株式会社製）0.4体積%を配合したこと以外は、実施例1と同様にし、塗液を調製した。得られた塗液の粘度、施工性及び塗膜の厚みを、実施例1と同様に求めた。結果を表1に示す。

[0175] [表1]

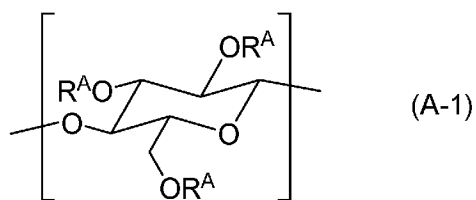
	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
固 形 分 濃 度 (質 量 %)	24.5	24.3	16.1	24.5
粘 度 (mPa・s)	15000	32000	10000	32000
施 工 性	A	B	A	B
塗 膜 の 厚 み (mm)	2.0	—	0.5	—

[0176] 表1に示すとおり、実施例1では、高い固形分濃度と高い施工性（すなわち低粘度）とを両立でき、スプレー塗布による厚膜形成が可能な塗液が得られた。比較例1及び比較例3では、塗液の粘度が著しく高くなり、十分な固形分濃度と施工性との両立ができなかった。また、比較例2では、施工性の確保のため固形分濃度を低くしたが、固形分濃度の低さから、厚膜形成が困難であった。

請求の範囲

- [請求項1] エアロゲル粒子と、
セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも一種のセルロース系樹脂と、
大環状構造を有する両親媒性化合物と、
液状媒体と、
を含有する、塗液。
- [請求項2] 前記エアロゲル粒子の含有量が、固形分の全体積基準で、80体積%以上である、請求項1に記載の塗液。
- [請求項3] 前記両親媒性化合物が、シクロデキストリンを含む、請求項1又は2に記載の塗液。
- [請求項4] 前記両親媒性化合物が、 α -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン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3に記載の塗液。
- [請求項5] 前記セルロース系樹脂が、アルキル基を有するセルロース誘導体を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の塗液。
- [請求項6] 前記セルロース系樹脂が、炭素数6～26のアルキル基を有するセルロース誘導体を含む、請求項5に記載の塗液。
- [請求項7] 前記セルロース系樹脂が、下記式(A-1)で表される構造単位を有するセルロース誘導体を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の塗液。

[化1]

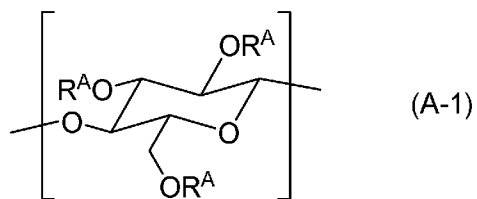


[式中、 R^A は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基 (R^{A1} はアルカンジイル基又はヒドロ

キシアルカンジイル基を示し、 R^{A2} はアルキル基を示す。)を示す。
3個の R^A は、互いに同一でも異なってもよい。但し、3個の R^A のうち、少なくとも一つは、アルキル基又は $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基である。]

- [請求項8] 前記液状媒体が、水を含む水系溶媒である、請求項1～7のいずれか一項に記載の塗液。
- [請求項9] 25℃における粘度が30000 mPa・s以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の塗液。
- [請求項10] エアロゲル粒子と、
セルロース及びセルロース誘導体からなる群より選択される少なくとも一種のセルロース系樹脂と、
大環状構造を有する両親媒性化合物と、
を含有する、複合材料。
- [請求項11] 前記エアロゲル粒子の含有量が80体積%以上である、請求項10に記載の複合材料。
- [請求項12] 前記両親媒性化合物が、シクロデキストリンを含む、請求項10又は11に記載の複合材料。
- [請求項13] 前記両親媒性化合物が、 α -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリン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12に記載の複合材料。
- [請求項14] 前記セルロース系樹脂が、アルキル基を有するセルロース誘導体を含む、請求項10～13のいずれか一項に記載の複合材料。
- [請求項15] 前記セルロース系樹脂が、炭素数6～26のアルキル基を有するセルロース誘導体を含む、請求項14に記載の複合材料。
- [請求項16] 前記セルロース系樹脂が、下記式(A-1)で表される構造単位を有するセルロース誘導体を含む、請求項10～15のいずれか一項に記載の複合材料。

[化2]



[式中、 R^A は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基（ R^{A1} はアルカンジイル基又はヒドロキシアルカンジイル基を示し、 R^{A2} はアルキル基を示す。）を示す。3個の R^A は、互いに同一でも異なってもよい。但し、3個の R^A のうち、少なくとも一つは、アルキル基又は $-R^{A1}-O-R^{A2}$ で表される基である。]

[請求項17] 請求項10～16のいずれか一項に記載の複合材料から構成される、塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09D101/00 (2006.01) i, C08L1/26 (2006.01) i, C09D7/20 (2018.01) i, C09D7/40 (2018.01) i, C09D105/16 (2006.01) 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. C09D1/00-201/10, C08L1/00-1/32

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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.
A	JP 2003-510443 A (CABOT CORPORATION) 18 March 2003, entire text & US 6478864 B1, entire text & WO 2001/023480 A1 & CA 2385506 A1 & CN 1377390 A	1-17
A	JP 2007-514810 A (BURCHILL, G. Stuart, Jr.) 07 June 2007, entire text & US 2005/0148692 A1, entire text & WO 2005/047746 A2 & CA 2545928 A1 & KR 10-2006-0133993 A & CN 1878667 A	1-17
A	JP 2013-203804 A (TOKUYAMA CORP.) 07 October 2013, entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2014-035044 A (PANASONIC CORP.) 24 February 2014, entire text (Family: none)	1-17



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
26.06.2019

Date of mailing of the international search report
09.07.2019

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/JP2019/015703

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-147664 A (CI KASEI CO., LTD.) 02 June 1998, entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2008-231258 A (THE UNIVERSITY OF TOKYO) 02 October 2008, entire text & WO 2008/114524 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D101/00(2006.01)i, C08L1/26(2006.01)i, C09D7/20(2018.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D105/16(2006.01)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. C09D1/00-201/10, C08L1/00-1/32

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2003-510443 A（キャボット コーポレイション）2003.03.18, 全文 & US 6478864 B1, 全文 & WO 2001/023480 A1 & CA 2385506 A1 & CN 1377390 A	1-17
A	JP 2007-514810 A（バーチル, ジー. スチュアート, ジュニア） 2007.06.07, 全文 & US 2005/0148692 A1, 全文 & WO 2005/047746 A2 & CA 2545928 A1 & KR 10-2006-0133993 A & CN 1878667 A	1-17

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26.06.2019

国際調査報告の発送日

09.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

田澤 俊樹

4Z

3836

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
A	JP 2013-203804 A (株式会社トクヤマ) 2013. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2014-035044 A (パナソニック株式会社) 2014. 02. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 10-147664 A (シーアイ化成株式会社) 1998. 06. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-231258 A (国立大学法人 東京大学) 2008. 10. 02, 全文 & WO 2008/114524 A1	1-17