



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202432745 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112138547

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl. : C09D201/00 (2006.01)

C09D5/02 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/11 日本

2022-163421

(71)申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：丸山直樹 MARUYAMA, NAOKI (JP)；泉寬之 IZUMI, HIROYUKI (JP)；荒木元章 ARAKI, MOTOAKI (JP)；村田直樹 MURATA, NAOKI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 72 頁

(54)名稱

塗液、塗液的製造方法及複合材料的製造方法

(57)摘要

一種塗液，包含：乳化粒子，含有黏合劑樹脂；氣凝膠粒子；水溶性高分子，具有疏水性基；以及液狀介質，且氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】塗液、塗液的製造方法及複合材料的製造方法

【中文】

一種塗液，包含：乳化粒子，含有黏合劑樹脂；氣凝膠粒子；水溶性高分子，具有疏水性基；以及液狀介質，且氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】塗液、塗液的製造方法及複合材料的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種塗液、塗液的製造方法及複合材料的製造方法。

【先前技術】

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

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 專利文獻 1：日本專利特開 2012-091943 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2014-035044 號公報

【發明內容】

【0004】 [發明所欲解決之課題]

藉由將氣凝膠粒子分散於黏合劑樹脂中而得的複合材料塗液化而期待應用對象的擴大、用途的擴大。但是，若欲對複合材料

進行塗液化，則有難以使氣凝膠粒子以及黏合劑樹脂均勻地分散於塗液中的情況。

【0005】 另外，為了能夠將塗液應用於各種對象，理想的是對鐵板等金屬的腐蝕性低。

【0006】 因此，本發明的目的在於提供一種氣凝膠粒子及黏合劑樹脂的分散性優異、能夠形成含有氣凝膠粒子及黏合劑樹脂的複合材料、且對金屬的腐蝕性低的塗液。另外，本發明的目的在於提供一種該塗液的製造方法、及使用該塗液的複合材料的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明例如有關於以下的[1]～[18]。

[1]

一種塗液，包含：

乳化粒子，含有黏合劑樹脂；

氣凝膠粒子；

水溶性高分子，具有疏水性基；以及

液狀介質，且

氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

[2]

如[1]所述的塗液，其中所述氣凝膠粒子的至少一部分形成凝聚體。

[3]

如[2]所述的塗液，其中所述凝聚體的平均直徑是所述氣凝膠粒子的平均直徑的 2 倍～40 倍。

[4]

如[1]至[3]中任一項所述的塗液，其中所述乳化粒子更含有非離子性乳化劑。

[5]

如[4]所述的塗液，其中所述非離子性乳化劑為聚氧乙烯烷基醚。

[6]

如[1]至[5]中任一項所述的塗液，其中所述黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度（glass transition temperature，T_g）為 10℃ 以下。

[7]

如[1]至[6]中任一項所述的塗液，其中所述疏水性基為碳數 6～26 的烷基。

[8]

一種塗液的製造方法，包括：

乳液準備步驟，準備包含含有黏合劑樹脂的乳化粒子以及第一液狀介質的乳液；

分散液準備步驟，將氣凝膠粒子、具有疏水性基的水溶性高分子以及第二液狀介質混合，獲得含有所述氣凝膠粒子、所述水溶性高分子及所述第二液狀介質的分散液；以及

塗液製造步驟，將所述乳液以及所述分散液混合，獲得塗液，
且

所述塗液中的氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，所述
塗液中的硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

[9]

如[8]所述的塗液的製造方法，其中所述分散液準備步驟是將
所述氣凝膠粒子、所述水溶性高分子以及所述第二液狀介質混合，
使所述氣凝膠粒子凝聚的步驟，

所述塗液製造步驟是獲得含有所述氣凝膠粒子的凝聚體的塗
液的步驟。

[10]

如[9]所述的塗液的製造方法，其中所述凝聚體的平均直徑是
所述氣凝膠粒子的平均直徑的 2 倍～40 倍。

[11]

如[8]至[10]中任一項所述的塗液的製造方法，其中所述乳化
粒子更含有非離子性乳化劑。

[12]

如[11]所述的塗液的製造方法，其中所述非離子性乳化劑為
聚氧乙烯烷基醚。

[13]

如[8]至[12]中任一項所述的塗液的製造方法，其中所述黏合
劑樹脂的 T_g 為 10°C 以下。

[14]

如[8]至[13]中任一項所述的塗液的製造方法，其中所述疏水性基為碳數 6～26 的烷基。

[15]

一種複合材料的製造方法，包括：

塗佈步驟，將如[1]至[7]中任一項所述的塗液塗佈於支撐體上，獲得塗膜；以及

除去步驟，自所述塗膜除去所述液狀介質的至少一部分而獲得複合材料。

[16]

一種複合材料的製造方法，包括：

塗佈步驟，將藉由如[8]至[14]中任一項所述的製造方法製造的塗液塗佈於支撐體上，獲得塗膜；以及

除去步驟，自所述塗膜除去液狀介質的至少一部分而獲得複合材料。

[17]

一種複合材料，是如[1]至[7]中任一項所述的塗液的乾燥物。

[18]

一種物品，包含如[17]所述的複合材料。

[發明的效果]

【0008】 根據本發明，提供一種氣凝膠粒子及黏合劑樹脂的分散性優異、能夠形成含有氣凝膠粒子及黏合劑樹脂的複合材料、且

對金屬的腐蝕性低的塗液。另外，根據本發明，提供一種該塗液的製造方法、及使用該塗液的複合材料的製造方法。

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明的較佳實施形態進行詳細說明。其中，本發明並不限定於以下的實施形態。本說明書中，使用「～」來表示的數值範圍表示包含「～」的前後所記載的數值分別作為最小值及最大值的範圍。所謂「A 或 B」，只要包含 A 及 B 的其中任一者即可，亦可包含兩者。本實施形態中例示的材料只要無特別說明，則可單獨使用一種或將兩種以上組合而使用。

【0010】 [塗液]

本實施形態的塗液包含：乳化粒子，含有黏合劑樹脂；氣凝膠粒子；水溶性高分子，具有疏水性基；以及液狀介質。在本實施形態中，塗液中的氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，塗液中的硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

【0011】 本實施形態的塗液使黏合劑樹脂分散為乳化粒子。另外，本實施形態的塗液藉由所述水溶性高分子而提高氣凝膠粒子的分散性。因此，藉由本實施形態的塗液的塗佈及乾燥，可容易地形成含有氣凝膠粒子及黏合劑樹脂的均勻的複合材料。

【0012】 另外，本實施形態的塗液的氯化物離子及硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。藉此，由氯化物離子及硫酸根離子引起的金屬的腐蝕被抑制。

【0013】 在本實施形態中，氣凝膠粒子可形成凝聚體。

【0014】 藉由氣凝膠粒子形成凝聚體，在形成複合材料時，氣凝膠粒子與樹脂成分（黏合劑樹脂）的接觸界面變小，而抑制樹脂成分向氣凝膠粒子的細孔內的滲透，有獲得具有更高的絕熱性的複合材料的傾向。

【0015】 < 乳化粒子 >

黏合劑樹脂例如可為具有乙烯性不飽和鍵的單體成分的聚合物。此種黏合劑樹脂具有來源於單體成分的結構單元（亦稱為單體單元）。作為單體成分，例如可列舉：具有(甲基)丙烯酸醯基的丙烯酸系化合物、芳香族乙烯基化合物、雜環式乙烯基化合物、乙烯基酯類、單烯烴類、共軛二烯烴類、 α,β -不飽和羧酸、氰化乙烯基類等。該些可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合來使用。

【0016】 作為丙烯酸系化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯所具有的烷基可為直鏈狀、分支狀或環狀。(甲基)丙烯酸烷基酯所具有的烷基的碳數例如可為 1~20、1~18、1~16 或 1~14。作為(甲基)丙烯酸烷基酯，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯等。

【0017】 作為丙烯酸系化合物，亦可例示具有(甲基)丙烯酸醯基及極性基（(甲基)丙烯酸醯基以外的極性基）的含極性基的丙烯酸系化合物。作為極性基，例如可列舉：羥基、胺基、經取代的胺基（例

如二烷基胺基、羥基烷基胺基等)、醯胺基、經取代的醯胺基(例如二烷基醯胺基、羥基烷基醯胺基等)、環氧基、矽烷基(例如三烷氧基矽烷基等)、氰基、異氰酸酯基、磷酸基、羰基等。

【0018】 作為含極性基的丙烯酸系化合物，例如可列舉在(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基上極性基進行了取代的化合物。作為此種化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸羥烷基酯(例如(甲基)丙烯酸羥乙酯等)、(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷基酯(例如(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯等)、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸三烷氧基矽烷基烷基酯、(甲基)丙烯酸異氰酸烷基酯(例如(甲基)丙烯酸 2-異氰酸乙酯等)、2-(甲基)丙烯酸醯氧基乙基酸式磷酸酯等。

【0019】 作為含極性基的丙烯酸系化合物，另外亦可列舉(甲基)丙烯酸醯基與極性基鍵結的化合物。作為此種化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸醯胺、*n*-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、二丙酮丙烯酸醯胺等。

【0020】 作為含極性基的丙烯酸系化合物，另外亦可列舉(甲基)丙烯酸二丙酮酯、(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基烷基酯(例如，(甲基)丙烯酸乙醯乙醯氧基乙酯)等。

【0021】 作為丙烯酸系化合物，亦可列舉：丙烯醛、乙烯基烷基酮(例如乙烯基甲基酮等)等。

【0022】 作為芳香族乙烯基化合物，例如可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯等。

【0023】 作為雜環式乙烯基化合物，例如可列舉：乙烯基吡咯啉

酮、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基噁唑啉、乙烯基吡咯等。

【0024】 作為乙烯基酯類，例如可列舉：乙酸乙烯酯、烷酸乙烯酯、叔碳酸（Versatic Acid）乙烯酯等。

【0025】 作為單烯烴類，例如可列舉：乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯等。

【0026】 作為共軛二烯烴類，例如可列舉：丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等。

【0027】 作為 α,β -不飽和羧酸，例如可列舉：巴豆酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸及該些的酸酐等。

【0028】 作為氰化乙烯基類，例如可列舉：丙烯腈、甲基丙烯腈等。

【0029】 作為單體成分，就更顯著地發揮本發明的效果的觀點而言，較佳為選自由丙烯酸系化合物、芳香族乙烯基化合物、雜環式乙烯基化合物及 α,β -不飽和羧酸所組成的群組中的化合物。

【0030】 就更顯著地發揮本發明的效果的觀點而言，單體成分較佳為包含丙烯酸系化合物。丙烯酸系化合物的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 50 質量%以上，亦可為 60 質量%以上、70 質量%以上、80 質量%以上、90 質量%以上或 95 質量%以上，亦可為 100 質量%。

即，丙烯酸系化合物的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 50 質量%～100 質量%、60 質量%～100 質量%、70 質量%～100 質量%、80 質量%～100 質量%、90 質量%～100 質量%、或

95 質量%～100 質量%。

【0031】 就更顯著地發揮本發明的效果的觀點而言，丙烯酸系化合物較佳為包含(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 50 質量%以上，就進一步提高複合材料的耐水性的觀點而言，可為 60 質量%以上、70 質量%以上、80 質量%以上或 90 質量%以上。另外，(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 99 質量%以下，亦可為 97 質量%以下或 95 質量%以下。

即，(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 50 質量%～99 質量%、50 質量%～97 質量%、50 質量%～95 質量%、60 質量%～99 質量%、60 質量%～97 質量%、60 質量%～95 質量%、70 質量%～99 質量%、70 質量%～97 質量%、70 質量%～95 質量%、80 質量%～99 質量%、80 質量%～97 質量%、80 質量%～95 質量%、90 質量%～99 質量%、90 質量%～97 質量%、90 質量%～95 質量%、50 質量%～99 質量%、50 質量%～97 質量%、或 50 質量%～95 質量%。

【0032】 丙烯酸系化合物可更包含含極性基的丙烯酸系化合物。含極性基的丙烯酸系化合物的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 1 質量%以上，亦可為 3 質量%以上或 5 質量%以上。另外，含極性基的丙烯酸系化合物的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 30 質量%以下，亦可為 25 質量%以下、20 質量%以下、15 質量%以下或 10 質量%以下。

即，含極性基的丙烯酸系化合物的含量以單體成分的總量為基準計例如可為 1 質量%～30 質量%、1 質量%～25 質量%、1 質量%～20 質量%、1 質量%～15 質量%、1 質量%～10 質量%、3 質量%～30 質量%、3 質量%～25 質量%、3 質量%～20 質量%、3 質量%～15 質量%、3 質量%～10 質量%、5 質量%～30 質量%、5 質量%～25 質量%、5 質量%～20 質量%、5 質量%～15 質量%或 5 質量%～10 質量%。

【0033】 單體成分例如可選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸及苯乙烯所組成的群組。

【0034】 單體成分可適宜選擇，以使黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g)處於後述的較佳的範圍內。黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度(T_g)可藉由後述的實施例所記載的方法進行測定。

【0035】 再者，黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g)可根據構成黏合劑樹脂的各單體單元的重量比率以及各單體的均聚物的 T_g ，藉由 FOX 公式進行推算。可參考由 FOX 公式推算出的數值，適宜選擇單體成分，以使黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g)處於較佳的範圍內。

【0036】 黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g)例如可為 25℃以下，就成膜性進一步提高的觀點而言，較佳為 20℃以下，更佳為 15℃以下。另外，就低溫下的成膜性更優異的觀點而言，黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g)較佳為 10℃以下，更佳為 8℃以下，亦可

為 6°C 以下。黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g) 對下限值並無特別限制，例如可為 -40°C 以上，亦可為 -20°C 以上。

即，黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度 (T_g) 例如可為 -40°C ~ 25°C、-40°C ~ 20°C、-40°C ~ 15°C、-40°C ~ 10°C、-40°C ~ 8°C、-40°C ~ 6°C、-20°C ~ 25°C、-20°C ~ 20°C、-20°C ~ 15°C、-20°C ~ 10°C、-20°C ~ 8°C 或 -20°C ~ 6°C。

【0037】 黏合劑樹脂例如可藉由在液狀介質（較佳為水系溶媒）中、在乳化劑的存在下的單體成分的乳化聚合來製造。藉由該乳化聚合，可形成含有黏合劑樹脂及乳化劑的乳化粒子。

【0038】 乳化劑只要是能夠乳化黏合劑樹脂的乳化劑，亦可為公知的乳化劑。作為乳化劑，例如可列舉：陰離子性乳化劑、非離子性乳化劑等。

【0039】 就容易獲得對金屬的腐蝕性低的塗液的觀點而言，乳化劑較佳為非離子性乳化劑。認為藉由選擇非離子性乳化劑，可抑制由其他乳化劑（例如陰離子性乳化劑）所具有的離子引起的金屬的腐蝕。

【0040】 非離子性乳化劑只要是能夠使黏合劑樹脂乳化的非離子性乳化劑即可，可為公知的非離子性乳化劑。作為非離子性乳化劑，例如可列舉：聚氧伸烷基烷基醚、聚氧伸烷基烷基苯酚醚、聚氧伸烷基脂肪酸酯、聚氧伸烷基脫水山梨糖醇脂肪酸酯等，較佳為聚氧伸烷基烷基醚，更佳為聚氧乙烯烷基醚。

【0041】 就黏合劑樹脂的乳化變得更容易的觀點而言，乳化劑的

親水親油平衡（Hydrophilic-lipophilic balance，HLB）值較佳為 13 以上，更佳為 14 以上，就塗液的成膜性進一步提高的觀點而言，較佳為 15 以上，更佳為 16 以上。另外，就防止複合材料的耐水性降低的觀點而言，乳化劑的 HLB 值較佳為 19 以下。

即，乳化劑的 HLB 值例如可為 13～19、14～19、15～19、或 16～19。

【0042】 相對於黏合劑樹脂 100 質量份，乳化劑的含量例如可為 0.01 質量份以上，就塗膜的表面乾燥延遲而成膜性及芯乾性提高的觀點而言，亦可為 0.1 質量份以上、0.3 質量份以上、0.5 質量份以上、0.7 質量份以上、0.9 質量份以上或 1 質量份以上。另外，相對於黏合劑樹脂 100 質量份，乳化劑的含量例如可為 15 質量份以下，就複合材料的耐水性進一步提高的觀點而言，可為 12 質量份以下、10 質量份以下、8 質量份以下或 6 質量份以下。

即，相對於黏合劑樹脂 100 質量份，乳化劑的含量例如可為 0.01 質量份～15 質量份、0.01 質量份～12 質量份、0.01 質量份～10 質量份、0.01 質量份～8 質量份、0.01 質量份～6 質量份、0.1 質量份～15 質量份、0.1 質量份～12 質量份、0.1 質量份～10 質量份、0.1 質量份～8 質量份、0.1 質量份～6 質量份、0.3 質量份～15 質量份、0.3 質量份～12 質量份、0.3 質量份～10 質量份、0.3 質量份～8 質量份、0.3 質量份～6 質量份、0.5 質量份～15 質量份、0.5 質量份～12 質量份、0.5 質量份～10 質量份、0.5 質量份～8 質量份、0.5 質量份～6 質量份、0.7 質量份～15 質量份、0.7 質量

份～12 質量份、0.7 質量份～10 質量份、0.7 質量份～8 質量份、0.7 質量份～6 質量份、0.9 質量份～15 質量份、0.9 質量份～12 質量份、0.9 質量份～10 質量份、0.9 質量份～8 質量份、0.9 質量份～6 質量份、1 質量份～15 質量份、1 質量份～12 質量份、1 質量份～10 質量份、1 質量份～8 質量份、或 1 質量份～6 質量份。

【0043】 乳化粒子的平均粒徑例如可為 50 nm 以上，亦可為 70 nm 以上、90 nm 以上或 100 nm 以上。另外，乳化粒子的平均粒徑例如可為 400 nm 以下，亦可為 350 nm 以下或 300 nm 以下。

即，乳化粒子的平均粒徑例如可為 50 nm～400 nm、50 nm～350 nm、50 nm～300 nm、70 nm～400 nm、70 nm～350 nm、70 nm～300 nm、90 nm～400 nm、90 nm～350 nm、90 nm～300 nm、100 nm～400 nm、100 nm～350 nm 或 100 nm～300 nm。

【0044】 塗液中的乳化粒子的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 30 質量%以上，亦可為 35 質量%以上、40 質量%以上或 45 質量%以上。另外，塗液中的乳化粒子的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 80 質量%以下，亦可為 75 質量%以下或 70 質量%以下。

塗液中的乳化粒子的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 30 質量%～80 質量%、30 質量%～75 質量%、30 質量%～70 質量%、35 質量%～80 質量%、35 質量%～75 質量%、35 質量%～70 質量%、40 質量%～80 質量%、40 質量%～75 質量%、40 質量%～70 質量%、45 質量%～80 質量%、45 質量%～75

質量%、或 45 質量%~70 質量%。

【0045】 塗液中的乳化粒子的含量可適宜調整，以使複合材料中的黏合劑樹脂及乳化劑的含量處於後述的較佳的範圍內。

【0046】 <水溶性高分子>

水溶性高分子只要具有疏水性基且具有水溶性即可。

【0047】 作為疏水性基，例如可列舉：烷基（較佳為碳數 6~26 的長鏈烷基）、酯基、烷氧基、鹵素等。該些中，作為疏水性基，較佳為烷基，更佳為碳數 6~26 的長鏈烷基，進而佳為碳數 8~26 的長鏈烷基，進而更佳為碳數 10~26 的長鏈烷基，亦可為碳數 12~26 的長鏈烷基，亦可為碳數 15~26 的長鏈烷基。

【0048】 作為水溶性高分子，例如可列舉：改質羧基乙烯基聚合物、改質聚醚胺基甲酸酯、纖維素系樹脂、聚環氧乙烷、聚乙烯基醇、聚丙烯酸鹽、聚乙烯基吡咯啉酮、糊精系樹脂、幾丁質系樹脂、殼聚糖系樹脂等。

【0049】 作為水溶性高分子，可較佳地使用纖維素系樹脂。作為纖維素系樹脂，例如可列舉：甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥基乙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、及將該些進而改質（例如，疏水化）而成的改質體等。

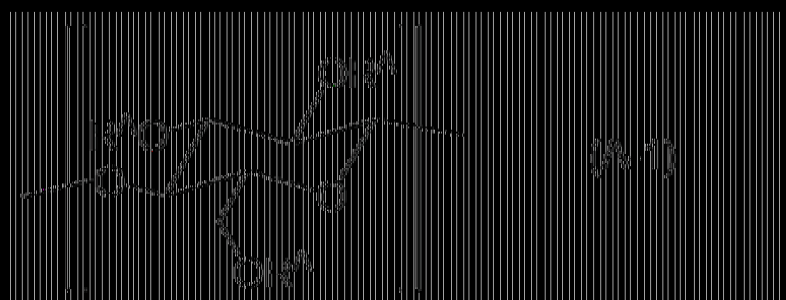
【0050】 作為纖維素系樹脂，較佳為具有烷基的纖維素系樹脂，更佳為具有碳數 6~26 的長鏈烷基的纖維素系樹脂。根據此種纖維素系樹脂，可更顯著地發揮本發明的效果。長鏈烷基的碳數較佳為 6~26，更佳為 8~26，進而佳為 10~26，進一步佳為 12~

26，進一步更佳為 15～26。

〔0051〕 在纖維素系樹脂中，碳數 6～26 的長鏈烷基的含量以纖維素系樹脂的總量為基準計較佳為 0.01 質量%～5 質量%，更佳為 0.01 質量%～3 質量%。

〔0052〕 作為纖維素系樹脂，例如較佳為具有下述式（A-1）所表示的結構單元的纖維素系樹脂。

〔化 1〕



〔0053〕 式（A-1）中， R^A 表示氫原子、烷基、經基烷基、 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ 所表示的基（ R^{A1} 表示烷基或經基烷基， R^{A2} 表示烷基）、或者 $-(R^{A3}O)_mH$ 所表示的基（ R^{A3} 表示烷基， m 表示 2 以上的整數）。三個 R^A 彼此可相同亦可不同。其中，三個 R^A 中至少一個為烷基或 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ 所表示的基。

〔0054〕 式（A-1）中，作為 R^A 中的烷基，較佳為碳數 1～26 的烷基。另外， R^A 中的烷基更佳為碳數 1～3 的短鏈烷基、或碳數 6～26 的長鏈烷基。長鏈烷基的碳數較佳為 8～26，更佳為 10～26，進而佳為 12～26，進一步佳為 15～26。

【0055】 式 (A-1) 中，作為 R^A 中的羥基烷基，較佳為碳數 1~26 的羥基烷基，更佳為碳數 1~10 的羥基烷基，進而佳為碳數 1~5 的羥基烷基。

【0056】 式 (A-1) 中， R^{A1} 中的烷二基較佳為碳數 1~26 的烷二基，更佳為碳數 1~10 的烷二基，進而佳為碳數 1~5 的烷二基。另外， R^{A1} 中的羥基烷二基較佳為碳數 1~26 的羥基烷二基，更佳為碳數 1~10 的羥基烷二基，進而佳為碳數 1~5 的羥基烷二基。

【0057】 式 (A-1) 中，作為 R^{A2} ，較佳為碳數 1~26 的烷基。另外， R^{A2} 中的烷基更佳為碳數 1~3 的短鏈烷基、或碳數 6~26 的長鏈烷基，更佳為長鏈烷基。長鏈烷基的碳數較佳為 8~26，更佳為 10~26，進而佳為 12~26，進一步佳為 15~26。

【0058】 式 (A-1) 中，作為 R^{A3} ，較佳為碳數 2~3 的烷二基，更佳為碳數 3 的烷二基。

【0059】 式 (A-1) 中，較佳為三個 R^A 中至少一個為長鏈烷基、或三個 R^A 中至少一個為 $-R^{A1}-O-R^{A2}$ 所表示的基且 R^{A2} 為長鏈烷基。

【0060】 塗液中的水溶性高分子的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 0.03 質量%以上，就氣凝膠粒子的分散性進一步提高的觀點而言，亦可為 0.05 質量%以上、0.07 質量%以上、0.09 質量%以上、0.2 質量%以上、0.4 質量%以上、0.6 質量%以上或 0.8 質量%以上。另外，塗液中的水溶性高分子的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 6 質量%以下，就

複合材料的耐水性進一步提高的觀點而言，亦可為 5 質量%以下、4 質量%以下或 3 質量%以下。

即，塗液中的水溶性高分子的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 0.03 質量%～5 質量%、0.03 質量%～4 質量%、0.03 質量%～3 質量%、0.05 質量%～5 質量%、0.05 質量%～4 質量%、0.05 質量%～3 質量%、0.07 質量%～5 質量%、0.07 質量%～4 質量%、0.07 質量%～3 質量%、0.09 質量%～5 質量%、0.09 質量%～4 質量%、0.09 質量%～3 質量%、0.2 質量%～5 質量%、0.2 質量%～4 質量%、0.2 質量%～3 質量%、0.4 質量%～5 質量%、0.4 質量%～4 質量%、0.4 質量%～3 質量%、0.6 質量%～5 質量%、0.6 質量%～4 質量%、0.6 質量%～3 質量%、0.8 質量%～5 質量%、0.8 質量%～4 質量%、或 0.8 質量%～3 質量%。

【0061】 相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗液中的水溶性高分子的含量例如可為 0.1 質量份以上，就進一步提高氣凝膠粒子的分散性的觀點而言，可為 0.5 質量份以上、1 質量份以上、2 質量份以上或 3 質量份以上。另外，就複合材料的耐水性進一步提高的觀點而言，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗液中的水溶性高分子的含量例如可為 20 質量份以下，亦可為 15 質量份以下或 10 質量份以下。

即，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，塗液中的水溶性高分子的含量例如可為 0.1 質量份～20 質量份、0.1 質量份～15 質量份、0.1 質量份～10 質量份、0.5 質量份～20 質量份、0.5 質量份～15

質量份、0.5 質量份～10 質量份、1 質量份～20 質量份、1 質量份～15 質量份、1 質量份～10 質量份、2 質量份～20 質量份、2 質量份～15 質量份、2 質量份～10 質量份、3 質量份～20 質量份、3 質量份～15 質量份、或 3 質量份～10 質量份。

【0062】塗液中的水溶性高分子的含量可適宜調整，以使複合材料中的水溶性高分子的含量處於後述的較佳的範圍內。

【0063】 < 氣凝膠 >

本實施形態中，所謂「氣凝膠」是指廣義的氣凝膠「由分散相為氣體的微多孔性固體所構成的凝膠（Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas）」。

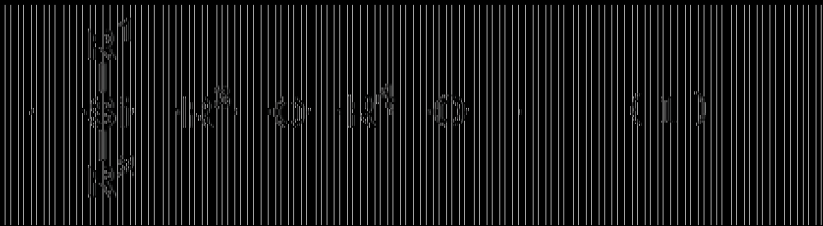
【0064】本實施形態的氣凝膠例如是以二氧化矽（silica）作為主成分的二氧化矽氣凝膠。作為二氧化矽氣凝膠，可列舉導入有例如有機基（甲基等）或有機鏈的所謂經有機-無機混合（hybrid）化的二氧化矽氣凝膠。

【0065】作為本實施形態的氣凝膠，例如可列舉以下的態樣。藉由採用各態樣，可獲得具有與各態樣對應的絕熱性、阻燃性、耐熱性及柔軟性的氣凝膠。

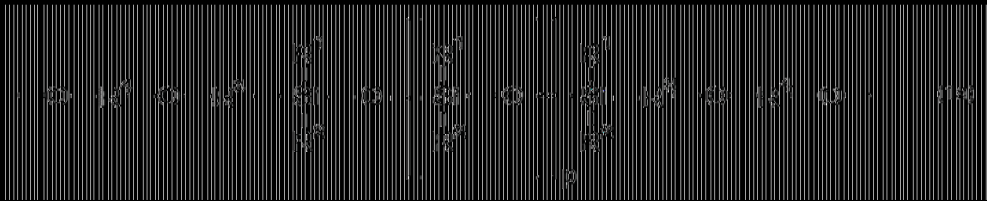
【0066】（第一態樣）

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

[化 2]



[化 3]



〔0067〕 式（1）及式（1a）中，R¹及 R²分別獨立地表示烷基或芳基，R³及 R⁴分別獨立地表示仲烷基。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。再者，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氬基等。p 表示 1～50 的整數。式（1a）中，兩個以上的 R¹分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R²分別可相同亦可不同。式（1a）中，兩個 R³分別可相同亦可不同，同樣地，兩個 R⁴分別可相同亦可不同。

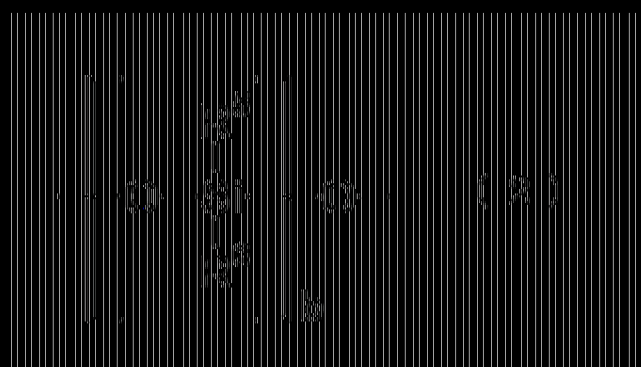
〔0068〕 藉由將所述式（1）或式（1a）所表示的結構作為氣凝膠成分而導入至氣凝膠的骨架中，而成為低導熱率且柔軟的氣凝膠。就此種觀點而言，式（1）及式（1a）中，作為 R¹及 R²，分別獨立地可列舉碳數為 1～6 的烷基、苯基等，作為該烷基，可列舉甲基等。另外，式（1）及式（1a）中，作為 R³及 R⁴，分別獨

立地可列舉碳數為 1~6 的仲烷基等，作為該仲烷基，可列舉仲乙基、仲丙基等。式 (1a) 中，p 可設為 2~30，亦可為 5~20。

[(0069)] (第二態樣)

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

〔化 4〕



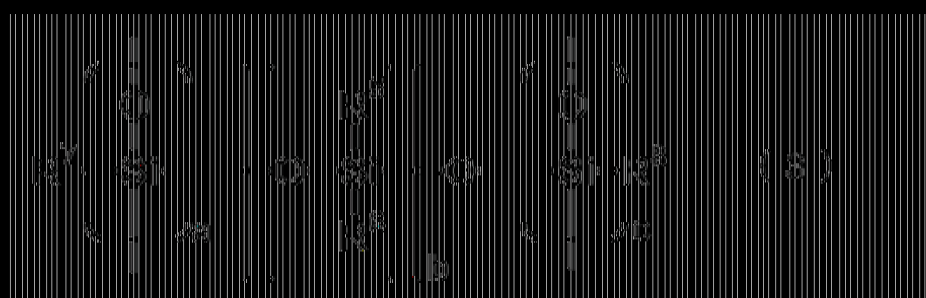
[(0070)] 式(2)中，R⁵及 R⁶分別獨立地表示烷基或芳基，b 表示 1~50 的整數。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氬基等。再者，式(2)中，於 b 為 2 以上的

整數的情況下，兩個以上的 R^5 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^6 亦分別可相同亦可不同。

[(0071)] 藉由將所述結構作為氣凝膠成分而導入至氣凝膠的骨架中，例如成為較具有由現有的階梯型矽倍半氧烷(silsesquioxane)而來的結構的氣凝膠而言，具有更優異的柔軟性的氣凝膠。

[(0072)] 成為支柱部的結構及其鏈長、以及成為橋聯部的結構的間隔並無特別限定，就進一步提高耐熱性與機械強度的觀點而言，階梯型結構亦可具有下述通式(3)所表示的階梯型結構。

〔化 5〕



[(0073)] 式(3)中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 分別獨立地表示烷基或芳基， a 及 c 分別獨立地表示1~3000的整數， b 表示1~50的整數。此處，作為芳基，可列舉苯基、經取代的苯基等。另外，作為經取代的苯基的取代基，可列舉：烷基、乙烯基、巰基、胺基、硝基、氟基等。再者，式(3)中，於 b 為2以上的整數的情況下，兩個以上的 R^5 分別可相同亦可不同，同樣地，兩個以上的 R^6 亦分別可相同亦可不同。另外，式(3)中，於 a 為2以上的整數的情

況下，兩個以上的 R^7 分別可相同亦可不同，同樣地，於 c 為 2 以上的整數的情況下，兩個以上的 R^8 分別可相同亦可不同。

【0074】 再者，就獲得更優異的柔軟性的觀點而言，式 (2) 及式 (3) 中，作為 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 (其中， R^7 及 R^8 僅在式 (3) 中)，分別獨立地可列舉碳數為 1~6 的烷基、苯基等，作為該烷基，可列舉甲基等。另外，式 (3) 中， a 及 c 分別獨立地可設為 6~2000，但亦可為 10~1000。另外，式 (2) 及式 (3) 中， b 可設為 2~30，但亦可為 5~20。

【0075】 (第三態樣)

本實施形態的氣凝膠亦可為作為如下溶膠 (sol) 的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物 (將由溶膠生成的濕潤凝膠乾燥而獲得者)，所述溶膠含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解生成物所組成的群組中的至少一種。再者，以上所述的氣凝膠亦可為如所述般藉由將由含有矽化合物等的溶膠生成的濕潤凝膠進行乾燥而獲得者。

【0076】 作為具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物，可使用聚矽氧烷化合物。即，所述溶膠可含有選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物、以及具有水解性官能基的聚矽氧烷化合物的水解生成物所組成的群組中的至少一種化合物 (以下，視情況稱為「聚矽氧烷化合物群組」)。

【0077】 聚矽氧烷化合物中的官能基並無特別限定，但可設為相同官能基彼此進行反應或者與其他官能基進行反應的基。作為水

解性官能基，可列舉烷氧基。作為縮合性官能基，可列舉：羥基、矽烷醇基、羧基、酚性羥基等。羥基亦可包含於羥基烷基等含羥基的基中。再者，具有水解性官能基或縮合性官能基的聚矽氧烷化合物亦可進而具有與水解性官能基及縮合性官能基不同的反應性基（與水解性官能基及縮合性官能基不相當的官能基）。作為反應性基，可列舉：環氧基、巰基、縮水甘油氧基、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、胺基等。環氧基亦可包含於縮水甘油氧基等含環氧基的基中。具有該些官能基及反應性基的聚矽氧烷化合物可單獨使用或將兩種以上混合使用。該些官能基及反應性基中，例如，作為提高氣凝膠的柔軟性的基，可列舉：烷氧基、矽烷醇基、羥基烷基等，該些基中，烷氧基及羥基烷基可進一步提高溶膠的相容性。另外，就提高聚矽氧烷化合物的反應性及降低氣凝膠的導熱率的觀點而言，烷氧基及羥基烷基的碳數可設為 1~6，就進一步提高氣凝膠的柔軟性的觀點而言，可為 2~5，亦可為 2~4。

【0078】（第四態樣）

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

【0079】 含有氣凝膠成分及二氧化矽粒子的氣凝膠可稱為作為如下溶膠的縮合物的濕潤凝膠的乾燥物，所述溶膠含有所述的選自由具有水解性官能基或縮合性官能基的矽化合物、以及具有水解性官能基的矽化合物的水解生成物所組成的群組中的至少一種，以及二氧化矽粒子。因而，關於第一態樣～第三態樣的記載亦可適宜適用於本實施形態的氣凝膠。

【0080】 作為二氧化矽粒子，可無特別限制地使用，可列舉非晶質二氧化矽粒子等。作為非晶質二氧化矽粒子，可列舉：熔融二氧化矽粒子、煙製（fumed）二氧化矽粒子、膠質（colloidal）二氧化矽粒子等。該些中，膠質二氧化矽粒子的單分散性高，且容易抑制於溶膠中的凝聚。再者，作為二氧化矽粒子，亦可為具有中空結構、多孔質結構等的二氧化矽粒子。

【0081】 二氧化矽粒子的形狀並無特別限制，可列舉球狀、繭型、縮合型等。該些中，藉由使用球狀的粒子作為二氧化矽粒子，容易抑制於溶膠中的凝聚。就容易對氣凝膠賦予適度的強度及柔軟性，容易獲得乾燥時的耐收縮性優異的氣凝膠的觀點而言，二氧化矽粒子的平均一次粒徑可為 1 nm 以上，亦可為 5 nm 以上，抑或可為 20 nm 以上。就容易抑制二氧化矽粒子的固體導熱，容易獲得絕熱性優異的氣凝膠的觀點而言，二氧化矽粒子的平均一次粒徑可為 500 nm 以下，亦可為 300 nm 以下，抑或可為 100 nm 以下。就該些觀點而言，二氧化矽粒子的平均一次粒徑可為 1 nm～500 nm，亦可為 5 nm～300 nm，抑或可為 20 nm～100 nm。

【0082】 本實施形態中，氣凝膠成分的平均粒徑及二氧化矽粒子的平均一次粒徑可藉由使用掃描式電子顯微鏡（以下略記為「SEM（scanning electron microscope）」）對氣凝膠直接進行觀察而獲得。此處所謂的「直徑」是指將在氣凝膠的剖面露出的粒子的剖面視為圓的情況下的直徑。另外，所謂「將剖面視為圓的情況下的直徑」是將剖面的面積置換為相同面積的正圓時的該正圓的直徑。再者，算出平均粒徑時，對於 100 個粒子求出圓的直徑，取其平均值。

【0083】 再者，二氧化矽粒子的平均粒徑亦可根據原料來測定。例如，雙軸平均一次粒徑是根據利用 SEM 來觀察任意的 20 個粒子的結果，以如下方式算出。即，若以通常固體成分濃度為 5 質量%～40 質量%左右且分散於水中的膠質二氧化矽粒子為例，則於膠質二氧化矽粒子的分散液中，浸漬將帶有圖案配線的晶圓切割為 2 cm 見方而獲得的晶片約 30 秒後，將該晶片以純水沖洗約 30 秒鐘，進行氮吹（nitrogen blow）乾燥。之後，將晶片載置於 SEM 觀察用的試樣台上，施加 10 kV 的加速電壓，以 10 萬倍的倍率來觀察二氧化矽粒子，拍攝圖像。自所獲得的圖像中任意地選擇 20 個二氧化矽粒子，將該些粒子的粒徑的平均值作為平均粒徑。

【0084】 < 氣凝膠粒子 >

本實施形態的氣凝膠粒子例如如後述般，可藉由將整體（bulk）的氣凝膠粉碎而獲得。

【0085】 氣凝膠粒子的平均粒徑（D50）（亦稱為平均直徑）可設

為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ ，但亦可為 $0.5\ \mu\text{m} \sim 700\ \mu\text{m}$ ，亦可為 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ ，亦可為 $3\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，亦可為 $5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。氣凝膠粒子的平均粒徑（D50）大時，容易獲得分散性、操作性等優異的氣凝膠粒子。另一方面，平均粒徑（D50）小時，容易獲得分散性優異的氣凝膠粒子。氣凝膠粒子的平均粒徑（D50）可藉由粉碎方法及粉碎條件、篩分、分級的方式等來適宜調整。

【0086】 氣凝膠粒子的平均粒徑（D50）可藉由雷射繞射-散射法來測定。例如，以氣凝膠粒子的含量成為 0.05 質量%～5 質量%的方式添加於溶媒（乙醇）中，利用 50 W 的超音波均質機進行 15 分鐘～30 分鐘振動，藉此進行氣凝膠粒子的分散。之後，將分散液的約 10 mL 左右注入至雷射繞射-散射式粒徑分佈測定裝置中，於 25℃ 下設為折射率 1.3、吸收 0 來測定粒徑。然後，將該粒徑分佈中的累計值 50%（體積基準）下的粒徑設為平均粒徑 D50。作為測定裝置，例如可使用麥奇克（Microtrac）MT3000（日機裝股份有限公司製造，製品名）。

【0087】 另外，作為氣凝膠粒子，亦可使用市售品。作為氣凝膠粒子的市售品，例如可列舉艾諾瓦（ENOVA）MT1100（卡博特（CABOT）公司製造）、艾勞瓦（AeroVa）（喬斯氣凝膠公司（JIOS AEROGEL CORPORATION）製造）等。

【0088】 在本實施形態中，塗液中的氣凝膠粒子的量較佳為使複合材料中的氣凝膠粒子的含量以複合材料的總體積為基準計成為 70 體積%以上的量，更佳為成為 72 體積%以上的量，進而佳為成

為 74 體積%以上的量。另外，塗液中的氣凝膠粒子的量亦可為使複合材料中的氣凝膠粒子的含量以複合材料的總體積為基準計例如成為 99 體積%以下、98 體積%以下或 97 體積%以下的量。

即，塗液中的氣凝膠粒子的量可為使複合材料中的氣凝膠粒子的含量以複合材料的總體積為基準計成為 70 體積%～99 體積%、70 體積%～98 體積%、70 體積%～97 體積%、72 體積%～99 體積%、72 體積%～98 體積%、72 體積%～97 體積%、74 體積%～99 體積%、74 體積%～98 體積%或 74 體積%～97 體積%的量。

【0089】 <氣凝膠粒子的製造方法>

氣凝膠粒子的製造方法並無特別限定，例如可藉由以下的方法來製造。

【0090】 本實施形態的氣凝膠粒子可藉由主要包括以下步驟的製造方法來製造：溶膠生成步驟；濕潤凝膠生成步驟，將溶膠生成步驟中獲得的溶膠進行凝膠化，之後加以熟化而獲得濕潤凝膠；清洗及溶媒置換步驟，對濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行清洗及（視需要的）溶媒置換；乾燥步驟，對經清洗及溶媒置換的濕潤凝膠進行乾燥；以及粉碎步驟，對藉由乾燥而獲得的氣凝膠進行粉碎。

【0091】 另外，亦可藉由主要包括以下步驟的製造方法來製造：溶膠生成步驟；濕潤凝膠生成步驟；濕潤凝膠粉碎步驟，對濕潤凝膠生成步驟中獲得的濕潤凝膠進行粉碎；清洗及溶媒置換步驟；以及乾燥步驟。

【0092】 所獲得的氣凝膠粒子可藉由篩分、分級等進一步使大小一致。可藉由調整粒子的大小來提高分散性。再者，所謂「溶膠」是產生凝膠化反應之前的狀態，於本實施形態中是指所述矽化合物與視情況的二氧化矽粒子溶解或分散於溶媒中的狀態。另外，所謂濕潤凝膠，是指雖包含液狀介質，但不具有流動性的濕潤狀態的凝膠固形物。

【0093】 （溶膠生成步驟）

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

【0094】 作為溶媒，例如可使用水、或者水及醇的混合液。作為醇，可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇、正丁醇、2-丁醇、第三丁醇等。該些中，就降低與凝膠壁的界面張力的方面而言，作為表面張力低且沸點低的醇，可列舉：甲醇、乙醇、2-丙醇等。該些可單獨使用或將兩種以上混合使用。

【0095】 例如於使用醇作為溶媒的情況下，相對於矽化合物群組及聚矽氧烷化合物群組的總量 1 莫耳，醇的量可設為 4 莫耳～8 莫耳，但亦可為 4 莫耳～6.5 莫耳，或者亦可為 4.5 莫耳～6 莫耳。

藉由將醇的量設為 4 莫耳以上，更容易獲得良好的相容性，另外，藉由設為 8 莫耳以下，更容易抑制凝膠的收縮。

【0096】 作為酸觸媒，可列舉：氫氟酸、鹽酸、硝酸、硫酸、亞硫酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、溴酸、氯酸、亞氯酸、次亞氯酸等無機酸；酸性磷酸鋁、酸性磷酸鎂、酸性磷酸鋅等酸性磷酸鹽；乙酸、甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、檸檬酸、蘋果酸、己二酸、壬二酸等有機羧酸等。該些中，作為進一步提高所獲得的氣凝膠的耐水性的酸觸媒，可列舉有機羧酸。作為該有機羧酸，可列舉乙酸，但亦可為甲酸、丙酸、乙二酸、丙二酸等。該些可單獨使用或將兩種以上混合使用。

【0097】 藉由使用酸觸媒，可促進矽化合物的水解反應，可以更短的時間獲得溶膠。

【0098】 相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，酸觸媒的添加量可設為 0.001 質量份～0.1 質量份。

【0099】 作為界面活性劑，可使用非離子性界面活性劑、離子性界面活性劑等。該些可單獨使用或將兩種以上混合使用。

【0100】 作為非離子性界面活性劑，例如可使用：含有聚氧乙烯等親水部及主要包含烷基的疏水部的化合物、包含聚氧丙烯等親水部的化合物等。作為含有聚氧乙烯等親水部及主要包含烷基的疏水部的化合物，可列舉：聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯烷基醚等。作為包含聚氧丙烯等親水部的化合物，可列舉聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯與聚氧丙烯的嵌段共聚物

等。

【0101】 作為離子性界面活性劑，可列舉：陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑、兩離子性界面活性劑等。作為陽離子性界面活性劑，可列舉溴化鯨蠟基三甲基銨、氯化鯨蠟基三甲基銨等，作為陰離子性界面活性劑，可列舉十二烷基磺酸鈉等。另外，作為兩離子性界面活性劑，可列舉：胺基酸系界面活性劑、甜菜鹼系界面活性劑、胺氧化物系界面活性劑等。作為胺基酸系界面活性劑，例如可列舉醯基麩胺酸等。作為甜菜鹼系界面活性劑，例如可列舉月桂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼、硬脂基二甲基胺基乙酸甜菜鹼等。作為胺氧化物系界面活性劑，例如可列舉月桂基二甲基胺氧化物。

【0102】 認為該些界面活性劑於後述的濕潤凝膠生成步驟中發揮如下作用：減小反應系統中的溶媒與成長而來的矽氧烷聚合體之間的化學親和性的差異、抑制相分離。

【0103】 界面活性劑的添加量亦受到界面活性劑的種類或矽化合物的種類以及量的影響，例如相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，可設為 1 質量份～100 質量份。再者，該添加量亦可為 5 質量份～60 質量份。

【0104】 據信，熱水解性化合物藉由熱水解而產生鹼觸媒，使反應溶液成為鹼性，來促進後述的濕潤凝膠生成步驟中的溶膠凝膠反應。因此，作為該熱水解性化合物，只要為可於水解後使反應溶液成為鹼性的化合物，則並無特別限定，可列舉：脲；甲醯胺、

N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等酸醯胺；六亞甲基四胺等環狀氮化合物等。該些中，特別是脲容易獲得所述促進效果。

【0105】 熱水解性化合物的添加量只要為可充分促進後述的濕潤凝膠生成步驟中的溶膠凝膠反應的量，則並無特別限定。例如，於使用脲作為熱水解性化合物的情況下，相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，其添加量可設為 1 質量份～200 質量份。再者，該添加量亦可為 2 質量份～150 質量份。藉由將添加量設為 1 質量份以上，更容易獲得良好的反應性，另外，藉由設為 200 質量份以下，更容易抑制結晶的析出及凝膠密度的下降。

【0106】 溶膠生成步驟的水解亦受到混合液中的矽化合物、二氧化矽粒子、酸觸媒、界面活性劑等的種類及量的影響，例如可於 20℃～60℃的溫度環境下進行 10 分鐘～24 小時，亦可於 50℃～60℃的溫度環境下進行 5 分鐘～8 小時。藉此，矽化合物中的水解性官能基充分地水解，而可更確實地獲得矽化合物的水解生成物。

【0107】 然而，於在溶媒中添加熱水解性化合物的情況下，亦可將溶膠生成步驟的溫度環境調節為抑制熱水解性化合物的水解而抑制溶膠的凝膠化的溫度。此時的溫度只要為可抑制熱水解性化合物的水解的溫度，則可為任意的溫度。例如，於使用脲作為熱水解性化合物的情況下，溶膠生成步驟的溫度環境可設為 0℃～

40℃，但亦可為 10℃～30℃。

【0108】 （濕潤凝膠生成步驟）

濕潤凝膠生成步驟為如下步驟：將溶膠生成步驟中獲得的溶膠進行凝膠化，之後加以熟化而獲得濕潤凝膠。於本步驟中，為了促進凝膠化，可使用鹼觸媒。

【0109】 作為鹼觸媒，可列舉：碳酸鈣、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸鋇、碳酸鎂、碳酸鋰、碳酸銨、碳酸銅(II)、碳酸鐵(II)、碳酸銀(I)等碳酸鹽類；碳酸氫鈣、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫銨等碳酸氫鹽類；氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻等鹼金屬氫氧化物；氫氧化銨、氟化銨、氯化銨、溴化銨等銨化合物；偏磷酸鈉、焦磷酸鈉、多磷酸鈉等鹼性磷酸鈉鹽；烯丙基胺、二烯丙基胺、三烯丙基胺、異丙基胺、二異丙基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、2-乙基己基胺、3-乙氧基丙基胺、二異丁基胺、3-(二乙基胺基)丙基胺、二-2-乙基己基胺、3-(二丁基胺基)丙基胺、四甲基乙二胺、第三丁基胺、第二丁基胺、丙基胺、3-(甲基胺基)丙基胺、3-(二甲基胺基)丙基胺、3-甲氧基胺、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等脂肪族胺類；嗎啉、N-甲基嗎啉、2-甲基嗎啉、哌嗪及其衍生物、哌啶及其衍生物、咪唑及其衍生物等含氮雜環狀化合物類等。該些中，氫氧化銨（氨水）於以下方面優異：由於揮發性高，難以殘存於乾燥後的氣凝膠粒子中，故難以損害耐水性的方面；以及經濟性的方面。所述鹼觸媒可單獨使用或將兩種以上混合使用。

【0110】 藉由使用鹼觸媒，可促進溶膠中的矽化合物、及二氧化矽粒子的脫水縮合反應或脫醇縮合反應，且可以更短的時間進行溶膠的凝膠化。另外，藉此可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠。特別是氨的揮發性高，難以殘留於氣凝膠粒子中，因此藉由使用氨作為鹼觸媒，可獲得耐水性更優異的氣凝膠粒子。

【0111】 相對於聚矽氧烷化合物群組及矽化合物群組的總量 100 質量份，鹼觸媒的添加量可設為 0.5 質量份～5 質量份，但亦可為 1 質量份～4 質量份。藉由設為 0.5 質量份以上，可以更短的時間進行凝膠化，藉由設為 5 質量份以下，可進一步抑制耐水性的下降。

【0112】 濕潤凝膠生成步驟中的溶膠的凝膠化可以溶媒及鹼觸媒不揮發的方式於密閉容器內進行。凝膠化溫度可設為 30℃～90℃，但亦可為 40℃～80℃。藉由將凝膠化溫度設為 30℃ 以上，可以更短的時間進行凝膠化，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠。另外，藉由將凝膠化溫度設為 90℃ 以下，容易抑制溶媒（特別是醇）的揮發，因此可一面抑制體積收縮一面進行凝膠化。

【0113】 濕潤凝膠生成步驟中的熟化可以溶媒及鹼觸媒不揮發的方式於密閉容器內進行。藉由熟化，構成濕潤凝膠的成分的結合變強，結果為，可獲得對於抑制乾燥時的收縮而言充分的強度（剛性）高的濕潤凝膠。熟化溫度可設為 30℃～90℃，但亦可為 40℃～80℃。藉由將熟化溫度設為 30℃ 以上，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠，藉由將熟化溫度設為 90℃ 以下，容易抑制溶媒

(特別是醇)的揮發，因此可一面抑制體積收縮一面進行凝膠化。

【0114】 再者，由於難以判別溶膠的凝膠化結束時間點的情況多，故溶膠的凝膠化與之後的熟化亦可連續地以一系列的操作來進行。

【0115】 凝膠化時間與熟化時間可根據凝膠化溫度及熟化溫度而適宜設定。與溶膠中不包含二氧化矽粒子的情況相比，溶膠中包含二氧化矽粒子的情況下特別是可縮短凝膠化時間。推測其原因在於：溶膠中的矽化合物所具有的矽烷醇基或反應性基與二氧化矽粒子的矽烷醇基形成氫鍵或化學鍵。再者，凝膠化時間可設為 10 分鐘～120 分鐘，但亦可為 20 分鐘～90 分鐘。藉由將凝膠化時間設為 10 分鐘以上，容易獲得均質的濕潤凝膠，藉由設為 120 分鐘以下，可實現後述的清洗及溶媒置換步驟至乾燥步驟的簡化。再者，作為凝膠化及熟化的步驟整體，凝膠化時間與熟化時間的合計時間可設為 4 小時～480 小時，但亦可為 6 小時～120 小時。藉由將凝膠化時間與熟化時間的合計設為 4 小時以上，可獲得強度（剛性）更高的濕潤凝膠，藉由設為 480 小時以下，更容易維持熟化的效果。

【0116】 為了降低所獲得的氣凝膠粒子的密度、或增大平均細孔徑，亦可於所述範圍內提高凝膠化溫度及熟化溫度，或於所述範圍內延長凝膠化時間與熟化時間的合計時間。另外，為了提高所獲得的氣凝膠粒子的密度，或減小平均細孔徑，亦可於所述範圍內降低凝膠化溫度及熟化溫度，或於所述範圍內縮短凝膠化時間

與熟化時間的合計時間。

【0117】 （濕潤凝膠粉碎步驟）

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

【0118】 （清洗及溶媒置換步驟）

清洗及溶媒置換步驟為具有以下步驟的步驟：對藉由濕潤凝膠生成步驟或濕潤凝膠粉碎步驟而獲得的濕潤凝膠進行清洗的步驟（清洗步驟）；以及將濕潤凝膠中的清洗液置換為適合於乾燥條件（後述的乾燥步驟）的溶媒的步驟（溶媒置換步驟）。清洗及溶媒置換步驟亦可以不進行對濕潤凝膠進行清洗的步驟，而僅進行溶媒置換步驟的形態來實施，但就減少濕潤凝膠中的未反應產物、副生成物等雜質，可製造純度更高的氣凝膠粒子的觀點而言，亦可對濕潤凝膠進行清洗。

【0119】 清洗步驟中，對藉由濕潤凝膠生成步驟或濕潤凝膠粉碎步驟而獲得的濕潤凝膠進行清洗。該清洗可使用例如水或有機溶媒來反覆進行。此時，可藉由加溫來提高清洗效率。

【0120】 作為有機溶媒，可使用：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷、乙腈、己烷、甲苯、二乙醚、氯仿、乙酸乙酯、四氫呋喃、二氯甲烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、乙酸、甲酸等各種有機溶媒。所述有機溶媒可單獨使用或將兩種以上混合使用。

【0121】 於後述的溶媒置換步驟中，為了抑制由乾燥引起的凝膠的收縮，可使用低表面張力的溶媒。但是，低表面張力的溶媒一般與水的相互溶解度極低。因此，於溶媒置換步驟中使用低表面張力的溶媒的情況下，作為清洗步驟中使用的有機溶媒，可列舉對水及低表面張力的溶媒兩者具有高的相互溶解性的親水性有機溶媒。再者，清洗步驟中所使用的親水性有機溶媒可發揮用以進行溶媒置換步驟的預置換的作用。所述有機溶媒中，作為親水性有機溶媒，可列舉：甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、甲基乙基酮等。再者，甲醇、乙醇、甲基乙基酮等於經濟性的方面優異。

【0122】 清洗步驟中所使用的水或有機溶媒的量可設為可將濕潤凝膠中的溶媒充分置換、清洗的量。相對於濕潤凝膠的容量，該量可設為 3 倍～10 倍的量。可反覆進行清洗，直至清洗後的濕潤凝膠中的含水率相對於二氧化矽質量而成為 10 質量%以下。

【0123】 清洗步驟中的溫度環境可設為清洗中使用的溶媒的沸點以下的溫度，例如於使用甲醇的情況下，可設為 30℃～60℃左右的加溫。

【0124】 於溶媒置換步驟中，為了抑制乾燥步驟中的氣凝膠的收

縮，將經清洗的濕潤凝膠的溶媒置換為規定的置換用溶媒。此時，可藉由加溫來提高置換效率。作為置換用溶媒，具體而言，乾燥步驟中於在未滿乾燥中所使用的溶媒的臨界點的溫度下，在大氣壓下進行乾燥的情況下，可列舉後述的低表面張力的溶媒。另一方面，於進行超臨界乾燥的情況下，作為置換用溶媒，例如可列舉：乙醇、甲醇、2-丙醇、二氯二氟甲烷、二氧化碳等、或者將該些溶媒混合兩種以上而成的溶媒。

【0125】 作為低表面張力的溶媒，可列舉 20℃ 下的表面張力為 30 mN/m 以下的溶媒。再者，該表面張力可為 25 mN/m 以下，或者可為 20 mN/m 以下。作為低表面張力的溶媒，例如可列舉：戊烷（15.5）、己烷（18.4）、庚烷（20.2）、辛烷（21.7）、2-甲基戊烷（17.4）、3-甲基戊烷（18.1）、2-甲基己烷（19.3）、環戊烷（22.6）、環己烷（25.2）、1-戊烯（16.0）等脂肪族烴類；苯（28.9）、甲苯（28.5）、間二甲苯（28.7）、對二甲苯（28.3）等芳香族烴類；二氯甲烷（27.9）、氯仿（27.2）、四氯化碳（26.9）、1-氯丙烷（21.8）、2-氯丙烷（18.1）等鹵化烴類；乙醚（17.1）、丙醚（20.5）、異丙醚（17.7）、丁基乙醚（20.8）、1,2-二甲氧基乙烷（24.6）等醚類；丙酮（23.3）、甲基乙基酮（24.6）、甲基丙基酮（25.1）、二乙基酮（25.3）等酮類；乙酸甲酯（24.8）、乙酸乙酯（23.8）、乙酸丙酯（24.3）、乙酸異丙酯（21.2）、乙酸異丁酯（23.7）、丁酸乙酯（24.6）等酯類等（括弧內表示 20℃ 下的表面張力，單位為[mN/m]）。該些中，脂肪族烴類（己烷、庚烷等）為低表面張力且作業環境性

優異。另外，該些中，藉由使用丙酮、甲基乙基酮、1,2-二甲氧基乙烷等親水性有機溶媒，可兼用作所述清洗步驟的有機溶媒。再者，該些中，就後述的乾燥步驟中的乾燥更容易的方面而言，亦可使用常壓下的沸點為 100℃ 以下的溶媒。所述溶媒可單獨使用或將兩種以上混合使用。

【0126】 溶媒置換步驟中所使用的溶媒的量可設為可將清洗後的濕潤凝膠中的溶媒充分置換的量。相對於濕潤凝膠的容量，該量可設為 3 倍～10 倍的量。

【0127】 溶媒置換步驟中的溫度環境可設為置換中使用的溶媒的沸點以下的溫度，例如於使用庚烷的情況下，可設為 30℃～60℃ 左右的加溫。

【0128】 再者，於在凝膠中包含二氧化矽粒子的情況下，溶媒置換步驟並非必需。所推測的機制如以下般。即，藉由二氧化矽粒子作為三維網眼狀的骨架的支撐體而發揮功能，該骨架被支撐，乾燥步驟中的凝膠的收縮得到抑制。因此，認為可不置換用於清洗的溶媒，而將凝膠直接賦予至乾燥步驟。如此，藉由使用二氧化矽粒子，可實現清洗及溶媒置換步驟至乾燥步驟的簡化。

【0129】 （乾燥步驟）

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

【0130】 作為乾燥的方法，並無特別限制，可使用公知的常壓乾燥、超臨界乾燥或冷凍乾燥。該些方法中，就容易製造低密度的氣凝膠的觀點而言，可使用常壓乾燥或超臨界乾燥。另外，就可以低成本來生產的觀點而言，可使用常壓乾燥。再者，本實施形態中，所謂常壓是指 0.1 MPa（大氣壓）。

【0131】 氣凝膠可藉由將經清洗及（視需要）溶媒置換的濕潤凝膠，於未滿乾燥中所使用的溶媒的臨界點的溫度下且於大氣壓下進行乾燥而獲得。乾燥溫度根據所置換的溶媒（於未進行溶媒置換的情況下為清洗中所使用的溶媒）的種類而不同，但鑒於存在特別是高溫下的乾燥加快溶媒的蒸發速度而使凝膠產生大的龜裂的情況的方面，可設為 20℃～150℃。再者，該乾燥溫度亦可為 60℃～120℃。另外，乾燥時間根據濕潤凝膠的容量及乾燥溫度而不同，可設為 4 小時～120 小時。再者，於不阻礙生產性的範圍內施加未滿臨界點的壓力來加快乾燥的情況亦包含於常壓乾燥中。

【0132】 另外，氣凝膠亦可藉由將經清洗及（視需要的）溶媒置換的濕潤凝膠進行超臨界乾燥而獲得。超臨界乾燥可利用公知的方法來進行。

作為進行超臨界乾燥的方法，例如可列舉以濕潤凝膠中所含的溶媒的臨界點以上的溫度及壓力來去除溶媒的方法。或者，作為進行超臨界乾燥的方法，可列舉如下方法：藉由以例如 20℃～25℃、5 MPa～20 MPa 左右的條件，將濕潤凝膠浸漬於液化二氧化碳中，而將濕潤凝膠中所含的溶媒的全部或一部分置換為臨界

點低於該溶媒的二氧化碳，然後將二氧化碳單獨去除，或者將二氧化碳及溶媒的混合物去除。

【0133】 藉由此種的常壓乾燥或超臨界乾燥而獲得的氣凝膠亦可進而於常壓下，於 105℃～200℃ 下追加乾燥 0.5 小時～2 小時左右。藉此，更容易獲得密度低、具有小的細孔的氣凝膠。追加乾燥亦可於常壓下，於 150℃～200℃ 下進行。

【0134】 （粉碎步驟）

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

【0135】 <液狀介質>

作為液狀介質，較佳為包含水的水系溶媒。於水系溶媒中除水以外可包含有機溶媒。有機溶媒只要為與水具有相容性者即可，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇等醇類；二乙醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等醚類；丙酮、甲基乙基酮等酮類；乙酸、丙酸等羧酸；乙腈、二甲基甲醯胺、三乙基胺等含氮化合物等。

【0136】 本實施形態中，塗液中的液狀介質的含量並無特別限定，亦可根據所需的塗液的黏度等來適宜變更。例如，液狀介質的含量可為塗液的不揮發成分濃度成為後述的較佳範圍的量。

【0137】 塗液的不揮發成分濃度例如可為 10 質量%以上，較佳為

15 質量%以上，更佳為 20 質量%以上。另外，塗液的不揮發成分濃度例如可為 70 質量%以下，較佳為 60 質量%以下，更佳為 50 質量%以下。

即，塗液的不揮發成分濃度例如可為 10 質量%～70 質量%、10 質量%～60 質量%、10 質量%～50 質量%、15 質量%～70 質量%、15 質量%～60 質量%、15 質量%～50 質量%、20 質量%～70 質量%、20 質量%～60 質量%、或 20 質量%～50 質量%。

【0138】 <其他成分>

在本實施形態中，塗液可更含有所述以外的其他成分。

【0139】 本實施形態的塗液例如亦可更含有增稠劑、纖維狀物質、顏料、調平劑等。

【0140】 作為增稠劑，例如可列舉燻製二氧化矽、黏土礦物等微粒子。

【0141】 纖維狀物質可作為氣凝膠粒子間的錨定發揮功能，可進一步提高複合材料的強度。纖維狀物質並無特別限定，可為有機纖維或無機纖維。作為有機纖維，例如可列舉：聚醯胺系纖維、聚醯亞胺系纖維、聚乙基醇系纖維、聚偏二氯乙烯系纖維、聚氯乙烯系纖維、聚酯系纖維、聚丙烯腈系纖維、聚乙烯系纖維、聚丙烯系纖維、聚胺基甲酸酯系纖維、酚系纖維、聚醚酯系纖維、聚乳酸系纖維、聚碳酸酯系纖維等。作為無機纖維，例如可列舉：玻璃纖維、碳纖維、陶瓷纖維、金屬纖維等。

【0142】 在本實施形態中，塗液可包含纖維長度為 1.5 mm 以上

的纖維狀物質，藉此，有由塗液形成的複合材料的強度提高，並且即使在複合材料為膜狀的情況下亦確保充分的絕熱性的傾向。所述理由未必確定，但本發明者等人推測如下。通常，為了確保成形體的強度，較佳為纖維在成形體內隨機配向。在專利文獻 2 中認為使用短纖維的原因在於，與長纖維相比，短纖維容易隨機配向。但是，在製作厚度薄的膜狀的成形體的情況下，若使短纖維隨機配向，則存在如下情況：在厚度方向（欲絕熱的方向）上容易形成由纖維形成的熱傳導通路（熱路徑），而損害厚度方向上的絕熱性。在本實施形態中，認為藉由將塗液中所含的纖維狀物質特意製成長纖維（纖維長度為 1.5 mm 以上的纖維狀物質），在形成薄的膜狀的複合材料時，纖維狀物質容易沿面方向配向，在提高面方向上的強度的同時能夠充分確保厚度方向上的絕熱性。

【0143】就更顯著地獲得所述效果的觀點而言，纖維狀物質的纖維長度可為 2 mm 以上、2.5 mm 以上或 3 mm 以上。另一方面，就在塗液中的分散性及利用噴霧等的噴出性的觀點而言，纖維狀物質的纖維長度例如可為 20 mm 以下，亦可為 15 mm 以下或 10 mm 以下。

即，纖維狀物質的纖維長度例如可為 1.5 mm～20 mm、1.5 mm～10 mm、1.5 mm～10 mm、2 mm～20 mm、2 mm～15 mm、2 mm～10 mm、2.5 mm～20 mm、2.5 mm～15 mm、2.5 mm～10 mm、3 mm～20 mm、3 mm～15 mm 或 3 mm～10 mm。

【0144】就獲得在塗液中的分散性及良好的錨定功能的觀點而

言，纖維狀物質的纖維直徑例如可為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

【0145】塗液中的纖維狀物質的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 0.1 質量%以上，就成膜性進一步提高的觀點而言，亦可為 0.5 質量%以上、1 質量%以上或 3 質量%以上。另外，塗液中的纖維狀物質的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 20 質量%以下，就塗佈穩定性進一步提高的觀點而言，例如亦可為 15 質量%以下或 10 質量%以下。

即，塗液中的纖維狀物質的含量以塗液中的不揮發成分的總量為基準計例如可為 0.1 質量% $\sim$ 20 質量%、0.1 質量% $\sim$ 15 質量%、0.1 質量% $\sim$ 10 質量%、0.5 質量% $\sim$ 20 質量%、0.5 質量% $\sim$ 15 質量%、0.5 質量% $\sim$ 10 質量%、1 質量% $\sim$ 20 質量%、1 質量% $\sim$ 15 質量%、1 質量% $\sim$ 10 質量%、3 質量% $\sim$ 20 質量%、3 質量% $\sim$ 15 質量%、或 3 質量% $\sim$ 10 質量%。

【0146】另外，纖維（纖維長度為 1.5 mm 以上的纖維狀物質）的含量以纖維狀物質的總量為基準計例如可為 30 質量%以上，亦可為 50 質量%以上。該含量的上限並無特別限定，亦可為 100 質量%（即，塗液中的全部纖維狀物質的纖維長度為 1.5 mm 以上）。

【0147】塗液中的纖維狀物質的含量可適宜調整，以使複合材料中的纖維狀物質的含量處於後述的較佳的範圍內。

【0148】本實施形態的塗液中的氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，就進一步抑制對金屬的腐蝕性的觀點而言，亦可為 30 質量 ppm 以下、10 質量 ppm 以下、5 質量 ppm 以下或 1 質量 ppm

以下。

【0149】 本實施形態的塗液中的硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下，就進一步抑制對金屬的腐蝕性的觀點而言，亦可為 30 質量 ppm 以下、10 質量 ppm 以下、5 質量 ppm 以下或 1 質量 ppm 以下。

【0150】 在本實施形態中，對於塗液中的各成分，使用氯化物離子及硫酸根離子的含量少（或不含）的成分，從而可達成所述較佳的範圍。另外，例如若使用非離子性乳化劑作為乳化劑，則與使用其他乳化劑（例如陰離子性乳化劑）的情況相比，容易將氯化物離子及硫酸根離子的含量調整為所述較佳的範圍。

【0151】 [塗液的製造方法]

在本實施形態中，塗液可藉由包括乳液準備步驟、分散液準備步驟、以及塗液製造步驟的製造方法來製造。

【0152】 乳液準備步驟是準備包含含有黏合劑樹脂的乳化粒子、以及第一液狀介質的乳液的步驟。

【0153】 乳液準備步驟例如可為如下步驟：在第一液狀介質中，在乳化劑的存在下，進行所述單體成分的乳化聚合，從而獲得所述乳液。

【0154】 作為第一液狀介質，可例示與所述液狀介質相同的介質。第一液狀介質較佳為水系溶媒。

【0155】 乳化聚合例如可藉由在第一液狀介質中混合單體成分與乳化劑，而獲得單體乳化液的步驟（i）、以及混合單體乳化液與

自由基聚合起始劑，進行單體成分的乳化聚合的步驟(ii)來實施。

【0156】 在步驟(i)中，相對於單體成分 100 質量份，乳化劑的量例如可為 0.01 質量份以上，亦可為 0.1 質量份以上、0.3 質量份以上、0.5 質量份以上、0.7 質量份以上、0.9 質量份以上或 1 質量份以上。另外，在步驟(i)中，相對於單體成分 100 質量份，乳化劑的量例如可為 15 質量份以下，亦可為 12 質量份以下、10 質量份以下、8 質量份以下或 6 質量份以下。

即，在步驟(i)中，相對於單體成分 100 質量份，乳化劑的量例如可為 0.01 質量份～15 質量份、0.01 質量份～12 質量份、0.01 質量份～10 質量份、0.01 質量份～8 質量份、0.01 質量份～6 質量份、0.1 質量份～15 質量份、0.1 質量份～12 質量份、0.1 質量份～10 質量份、0.1 質量份～8 質量份、0.1 質量份～6 質量份、0.3 質量份～15 質量份、0.3 質量份～12 質量份、0.3 質量份～10 質量份、0.3 質量份～8 質量份、0.3 質量份～6 質量份、0.5 質量份～15 質量份、0.5 質量份～12 質量份、0.5 質量份～10 質量份、0.5 質量份～8 質量份、0.5 質量份～6 質量份、0.7 質量份～15 質量份、0.7 質量份～12 質量份、0.7 質量份～10 質量份、0.7 質量份～8 質量份、0.7 質量份～6 質量份、0.9 質量份～15 質量份、0.9 質量份～12 質量份、0.9 質量份～10 質量份、0.9 質量份～8 質量份、0.9 質量份～6 質量份、1 質量份～15 質量份、1 質量份～12 質量份、1 質量份～10 質量份、1 質量份～8 質量份、或 1 質量份～6 質量份。

【0157】 自由基聚合起始劑只要是可開始單體成分的乳化聚合的聚合起始劑，則並無特別限制，可自公知的自由基聚合起始劑中適宜選擇。

【0158】 作為自由基聚合起始劑，例如可列舉：過氧化氫、第三丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮雙[N-(2-羥乙基)-2-甲基丙醯胺]等。

【0159】 在步驟(ii)中，相對於單體成分 100 質量份，自由基聚合起始劑的量例如可為 0.001 質量份以上，亦可為 0.01 質量份以上、0.05 質量份以上或 0.1 質量份以上。另外，在步驟(ii)中，相對於單體成分 100 質量份，自由基聚合起始劑的量例如可為 5 質量份以下，亦可為 3 質量份以下、2 質量份以下或 1 質量份以下。

即，在步驟(ii)中，相對於單體成分 100 質量份，自由基聚合起始劑的量例如可為 0.001 質量份～5 質量份、0.001 質量份～3 質量份、0.001 質量份～2 質量份、0.001 質量份～1 質量份、0.01 質量份～5 質量份、0.01 質量份～3 質量份、0.01 質量份～2 質量份、0.01 質量份～1 質量份、0.05 質量份～5 質量份、0.05 質量份～3 質量份、0.05 質量份～2 質量份、0.05 質量份～1 質量份、0.1 質量份～5 質量份、0.1 質量份～3 質量份、0.1 質量份～2 質量份、或 0.1 質量份～1 質量份。

【0160】 在步驟(ii)中，視需要亦可一併使用自由基聚合起始劑與還原劑。藉此，促進自由基聚合起始劑的自由基產生。作為還原劑，例如可列舉：抗壞血酸、酒石酸、檸檬酸、葡萄糖等還

原性有機化合物、二氧化硫脲、胼等還原性無機化合物等。

【0161】 在步驟 (ii) 中，乳化聚合結束後，亦可利用中和劑進行中和。中和劑並無特別限定，可為公知的中和劑。作為中和劑，例如可列舉：氨水、嗎啉、2-胺基-2-甲基-1-丙醇、三乙胺、三乙醇胺、氫氧化鈉、氫氧化鉀等。中和劑的量並無特別限定，例如可適宜調整成使所獲得的乳液的 pH 為 7~11 (較佳為 8~10)。

【0162】 步驟 (ii) 中獲得的乳液包含含有黏合劑樹脂的乳化粒子。乳液中的乳化粒子的平均粒徑例如可為 50 nm 以上，亦可為 70 nm 以上、90 nm 以上或 100 nm。另外，乳液中的乳化粒子的平均粒徑例如可為 400 nm 以下，亦可為 350 nm 以下或 300 nm 以下。

即，乳液中的乳化粒子的平均粒徑例如可為 50 nm~400 nm、50 nm~350 nm、50 nm~300 nm、70 nm~400 nm、70 nm~350 nm、70 nm~300 nm、90 nm~400 nm、90 nm~350 nm、90 nm~300 nm、100 nm~400 nm、100 nm~350 nm、或 100 nm~300 nm。

【0163】 本說明書中，乳液中的乳化粒子的平均粒徑表示在 23℃ 下藉由使用麥奇克(MICROTRAC)UPA150(麥奇克拜爾(Microtrac BEL)股份有限公司製造)的動態光散射法(dynamic light scattering, DLS)測定而得的值。

【0164】 步驟 (ii) 中獲得的乳液的最低成膜溫度 (minimum filming temperature, MFT) 例如可為 25℃ 以下，就成膜性進一步提高的觀點而言，較佳為 20℃ 以下，更佳為 15℃ 以下。另外，就低溫下的成膜性更優異的觀點而言，乳液的最低成膜溫度 (MFT)

較佳為 10℃ 以下，更佳為 8℃ 以下，亦可為 6℃ 以下。乳液的最低成膜溫度（MFT）的下限並無特別限定。再者，在包含水系溶媒的塗料的情況下，無法測定 0℃ 以下的 MFT。

【0165】 分散液準備步驟是將氣凝膠粒子、水溶性高分子、以及第二液狀介質混合，獲得含有氣凝膠粒子、水溶性高分子及第二液狀介質的分散液的步驟。

【0166】 分散液準備步驟亦可為將氣凝膠粒子、水溶性高分子、以及第二液狀介質以氣凝膠粒子凝聚的方式混合，獲得含有氣凝膠粒子的凝聚體、水溶性高分子及第二液狀介質的分散液的步驟。

【0167】 第二液狀介質可例示與所述液狀介質相同者。第二液狀介質較佳為水系溶媒。

【0168】 在分散液準備步驟中，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，水溶性高分子的量例如可為 0.1 質量份以上，亦可為 0.5 質量份以上、1 質量份以上、2 質量份以上或 3 質量份以上。另外，在分散液準備步驟中，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，水溶性高分子的量例如可為 20 質量份以下，亦可為 15 質量份以下或 10 質量份以下。

即，在分散液準備步驟中，相對於氣凝膠粒子 100 質量份，水溶性高分子的量例如可為 0.1 質量份～20 質量份、0.1 質量份～15 質量份、0.1 質量份～10 質量份、0.5 質量份～20 質量份、0.5 質量份～15 質量份、0.5 質量份～10 質量份、1 質量份～20 質量

份、1 質量份～15 質量份、1 質量份～10 質量份、2 質量份～20 質量份、2 質量份～15 質量份、2 質量份～10 質量份、3 質量份～20 質量份、3 質量份～15 質量份、或 3 質量份～10 質量份。

【0169】 在分散液準備步驟中，混合方法並無特別限定，例如可為藉由攪拌的混合。

【0170】 攪拌速度影響凝聚體的尺寸。攪拌速度越大，剪切應力越大，因此凝聚體的尺寸有下降的傾向。因此，就獲得後述的較佳的尺寸 of 凝聚體的觀點而言，理想的是以小的攪拌速度混合。

【0171】 另外，混合時的黏度亦影響凝聚體的尺寸。即使是相同的攪拌速度，剪切應力亦根據黏度而發生變化。若黏度高，則施加更大的剪切應力，凝聚體低尺寸化。另一方面，若黏度低，則剪切應力變小，有凝聚體變大的傾向。因此，藉由根據黏度調整攪拌速度，可實現所期望的凝聚體的尺寸。

【0172】 另外，混合時的液狀介質的量亦影響凝聚體的尺寸。即使最終的組成相同，在(i)自混合初期全量投入液狀介質的方法、與(ii)混合初期以少的液狀介質量混合，然後追加液狀介質的方法中，凝聚體的尺寸不同。所述(ii)的方法與所述(i)的方法相比，初期的黏度變高。因此，所述(ii)的方法與所述(i)的方法相比，有凝聚體低尺寸化的傾向。藉由根據組成、混合裝置（攪拌裝置）等條件分開使用該些方法，可形成所期望的尺寸的凝聚體。

【0173】 分散液中的凝聚體的尺寸並無特別限定，可適宜調整，

以使塗液中的凝聚體的尺寸處於後述的較佳的範圍內。

【0174】 塗液製造步驟是將乳液與分散液混合而獲得塗液的步驟。

【0175】 在塗液製造步驟中，混合方法並無特別限定，例如可為藉由攪拌的混合。

【0176】 塗液製造步驟中的混合方法與所述分散液準備步驟中的混合方法同樣，可適宜調整氣凝膠粒子的凝聚體的尺寸，以使其處於後述的較佳的範圍內。

【0177】 凝聚體的平均直徑例如可為 20 μm 以上，亦可為 30 μm 以上。當凝聚體的平均直徑大時，氣凝膠與黏合劑樹脂的接觸界面變得更小，可進一步抑制樹脂向氣凝膠的細孔內的滲透。凝聚體的平均直徑例如可為 300 μm 以下，亦可為 200 μm 以下或 150 μm 以下。當凝聚體的平均直徑小時，可抑制相對脆的氣凝膠連續而引起的膜強度的降低，從而容易獲得更牢固的複合材料。

即，凝聚體的平均直徑例如可為 20 μm ～300 μm 、20 μm ～200 μm 、20 μm ～150 μm 、30 μm ～300 μm 、30 μm ～200 μm 、或 30 μm ～150 μm 。

【0178】 相對於氣凝膠粒子的平均直徑，凝聚體的平均直徑可為 2 倍以上，亦可為 3 倍以上。當凝聚體的平均直徑大時，氣凝膠與黏合劑樹脂的接觸界面變得更小，可進一步抑制樹脂向氣凝膠的細孔內的滲透。另外，相對於氣凝膠粒子的平均直徑，凝聚體的平均直徑可為 30 倍以下，亦可為 20 倍以下或 15 倍以下。當凝聚

體的平均直徑小時，可抑制相對脆的氣凝膠連續而引起的膜強度的降低，從而容易獲得更牢固的複合材料。

即，相對於氣凝膠粒子的平均直徑，凝聚體的平均直徑可為 2 倍～30 倍、2 倍～20 倍、2 倍～15 倍、3 倍～30 倍、3 倍～20 倍、或 3 倍～15 倍。

【0179】 再者，在本說明書中，凝聚體的平均直徑表示藉由以下方法測定而得的值。

[塗液中的凝聚體的平均直徑的測定方法]

在 100 mL 塑膠杯中取 20 g 左右的塗液，一邊使用刮刀攪拌一邊每次加入 2 g 的水，藉此一邊緩慢地調和一邊稀釋。將稀釋的樣品置於玻璃板上，並使用光學顯微鏡（奧林巴斯（OLYMPUS）製造，型號：BX51）獲得樣品的顯微鏡照片。使用圖像編輯軟體 ImageJ 對所獲得的顯微鏡照片進行分析，求出顯微鏡照片內的多個凝聚體的直徑。將所獲得的值的平均值設為凝聚體的平均直徑。

【0180】 另外，在本說明書中，氣凝膠粒子的平均直徑與所述氣凝膠粒子的平均粒徑（D50）為相同含義。

【0181】 在本實施形態中，當利用光學顯微鏡觀察對塗液進行稀釋而得的稀釋液時，觀察視場內的氣凝膠粒子（包含凝聚體）所佔的面積中，直徑 20 μm 以上的凝聚體（更佳為直徑為 50 μm 以上的凝聚體）所佔的面積較佳為 50%以上，更佳為 60%以上，進而佳為 70%以上，亦可為 100%。

【0182】 再者，在本說明書中，對塗液進行稀釋而得的稀釋液及該稀釋液的觀察方法可與如上所述的[塗液中的凝聚體的平均直徑的測定方法]中製備的樣品及該樣品的觀察方法相同。另外，「觀察視場內的...面積」使用圖像編輯軟體 ImageJ 對顯微鏡照片進行分析而求出。

【0183】 <複合材料的製造方法>

在本實施形態中，複合材料可藉由包括將所述塗液塗佈於支撐體上而獲得塗膜的塗佈步驟、以及自塗膜除去液狀介質的至少一部分而獲得複合材料的除去步驟的製造方法來製造。即，本實施形態的複合材料可為所述塗液的乾燥物。

【0184】 本實施形態的複合材料例如可為包含黏合劑樹脂、氣凝膠粒子、以及具有疏水性基的水溶性高分子的複合材料。

【0185】 在本實施形態中，藉由使用所述塗液，可容易地獲得氣凝膠粒子及黏合劑粒子適宜分散的複合材料。另外，本實施形態的塗液可抑制自塗佈至乾燥之間產生的腐蝕（閃鏽），因此有效用於鋼鐵等金屬表面的複合材料的形成。因此，本實施形態的塗液及複合材料可在有可能與金屬接觸的用途（例如，成套設備配管、產業設備等）中無施工管理上的顧慮地較佳地使用。

【0186】 塗佈塗液的支撐體並無特別限定。支撐體可在製造複合材料後自複合材料剝離，亦可不自複合材料剝離而使用。支撐體例如可為複合材料的應用對象。構成支撐體的材料並無特別限定，例如可由金屬、陶瓷、玻璃、樹脂、該些的混合物形成。另外，

支撐體的形態可根據使用目的、材質等來適宜選擇，例如可為塊體狀、片狀、粉末狀、纖維狀等。

【0187】 塗液的塗佈方法並無特別限制，例如可列舉：浸漬塗佈、噴塗、旋塗、輥塗等。

【0188】 作為塗液的塗佈方法，較佳為對塗液施加的壓力為 1.5 MPa 以下的塗佈方法。根據此種塗佈方法，可抑制塗佈時的負荷引起的塗液中的凝聚體的破碎，更顯著地發揮凝聚體所帶來的所述效果。例如輥塗、抹塗、空氣噴射等塗佈方法由於容易降低對塗液施加的壓力，因此較佳。

【0189】 在除去步驟中，自塗膜除去液狀介質的至少一部分，藉此形成含有黏合劑樹脂、氣凝膠粒子及水溶性高分子的複合材料。

【0190】 自塗膜除去液狀介質的方法並無特別限制，例如可列舉進行加熱（例如 40℃～150℃）處理、減壓（例如 10000 Pa 以下）處理、或此兩種處理的方法。

【0191】 複合材料的厚度並無特別限定，例如可為 0.05 mm 以上，亦可為 0.1 mm 以上、0.5 mm 以上或 1 mm 以上。另外，複合材料的厚度例如可為 30 mm 以下，亦可為 20 mm 以下、10 mm 以下或 5 mm 以下。

即，複合材料的厚度例如可為 0.05 mm～30 mm、0.05 mm～20 mm、0.05 mm～10 mm、0.05 mm～5 mm、0.1 mm～30 mm、0.1 mm～20 mm、0.1 mm～10 mm、0.1 mm～5 mm、0.5 mm～30 mm、

0.5 mm $\sim$ 20 mm、0.5 mm $\sim$ 10 mm、0.5 mm $\sim$ 5 mm、1 mm $\sim$ 30 mm、
1 mm $\sim$ 20 mm、1 mm $\sim$ 10 mm 或 1 mm $\sim$ 5 mm。

【0192】 複合材料具有由氣凝膠粒子引起的細孔。就可獲得更高的絕熱性的觀點而言，複合材料的細孔容積較佳為 0.15 cm³/g 以上，更佳為 0.20 cm³/g 以上，進而佳為 0.60 cm³/g 以上。複合材料的細孔容積的上限並無特別限定。複合材料的細孔容積例如可為 5.0 cm³/g 以下。

即，複合材料的細孔容積例如可為 0.15 cm³/g $\sim$ 5.0 cm³/g、0.20 cm³/g $\sim$ 5.0 cm³/g、或 0.60 cm³/g $\sim$ 5.0 cm³/g。

【0193】 複合材料的導熱率例如為 0.05 W/(m·K) 以下，較佳為 0.04 W/(m·K) 以下，更佳為 0.035 W/(m·K) 以下。複合材料的導熱率的下限並無特別限制。複合材料的導熱率例如可為 0.01 W/(m·K) 以上。

即，複合材料的導熱率例如可為 0.01 W/(m·K) $\sim$ 0.05 W/(m·K)、0.01 W/(m·K) $\sim$ 0.04 W/(m·K) 或 0.01 W/(m·K) $\sim$ 0.035 W/(m·K)。

【0194】 本實施形態的複合材料具有來源於氣凝膠的優異的絕熱性。因此，該複合材料可適用於作為極低溫容器、宇宙領域、配管、外壁等建築領域、汽車空調單元、發動機等汽車領域、冰箱、冷凍庫等家電領域、半導體領域、配管、罐等產業用設備等中的絕熱材的用途等。另外，除了作為絕熱材的用途以外，複合材料亦可作為防水材、吸音材、定振材、觸媒擔載材等使用。另

外，本實施形態的複合材料的耐彎曲性優異。因此，本實施形態的複合材料可適用於具有曲面的支撐體、適用於具有彎曲的面的支撐體上、較佳地用於曲面上的配置、向筒狀部的捲繞等。

【0195】 本實施形態的複合材料可較佳地用於與熱源接觸的用途。

【0196】 本實施形態的物品例如可包括：熱源、以及與熱源熱接觸的複合材料。

【0197】 以上，對本發明的較佳的實施形態進行了說明，但本發明並不限定於所述實施形態。

[實施例]

【0198】 以下，藉由實施例來對本發明進一步進行詳細說明，但本發明並不限定於該些實施例。

【0199】 < 實施例 1 >

(1) 乳液的製造

在包括攪拌裝置、溫度計、冷卻管及滴液漏斗的反應容器中，加入離子交換水 160 質量份、以及非離子性乳化劑（愛慕根（EMULGEN）1150S-60、聚氧乙烯烷基醚的 60%水溶液、花王股份有限公司製造、HLB 值：18.5）1.2 質量份，進行攪拌，升溫至 65℃ 後，藉由向反應容器的氮氣通氣而除去溶解氧。

【0200】 接下來，將 274 質量份的丙烯酸丁酯、173.5 質量份的甲基丙烯酸甲酯、24 質量份的甲基丙烯酸 2-羥乙酯、9 質量份的甲基丙烯酸、215 質量份的離子交換水、以及 48.8 質量份的非離

子性乳化劑（愛慕根（EMULGEN）1150S-60、聚氧乙烯烷基醚的 60%水溶液、花王股份有限公司製造、HLB 值：18.5）利用均質混合機混合乳化，獲得單體乳化液。

【0201】 在攪拌下將該單體乳化液的 3%投入至所述反應容器中，並投入作為自由基聚合起始劑的 0.7 質量份的「托利阿諾(Trigonox) A-W70」(化藥諾力昂(Nouryon)股份有限公司製造、第三丁基過氧化氫的 70%水溶液)及 0.23 質量份的抗壞血酸，使其反應 15 分鐘。接下來，花費 4 小時將剩餘的 97%的單體乳化液、在 60 質量份的離子交換水中溶解 0.9 質量份的「托利阿諾(Trigonox) A-W70」而得的溶液、以及在 60 質量份的離子交換水中溶解 0.37 質量份的抗壞血酸而得的溶液分別滴加至反應容器中使其反應。滴加結束後，進而在 65℃下攪拌 1 小時後，冷卻至 40℃以下，添加 2.9 質量份的濃度 26%的氨水作為中和劑。藉此，獲得包含含有黏合劑樹脂及非離子性乳化劑的乳化粒子、以及水的乳液。

【0202】 乳液的性狀如下所述。

- 不揮發成分濃度：49.5 質量%
- 23℃下的黏度：35 mPa·s
- 23℃下的 pH：8.6
- 最低成膜溫度（MFT）：5℃
- 黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度：9℃
- 乳液粒子的平均粒徑：210 nm

【0203】 [乳液的不揮發成分濃度的測定]

秤量 1 g 的乳液，將其載置於直徑 5 cm 的鋁盤上並放入乾燥器中。一邊使乾燥機內的空氣循環，一邊在 1 個氣壓(1013 hPa)、溫度 105℃下乾燥 1 小時，測定殘留的成分的質量。算出乾燥後殘留的所述成分的質量相對於乾燥前的乳液的質量(1 g)的比例(質量%)，作為不揮發成分濃度(質量%)。

【0204】 [乳液的黏度的測定]

使用 BL 型黏度計作為測定設備，在溫度 23℃、轉速 60 rpm 的條件下進行測定。

【0205】 [乳液的 pH 的測定]

使用 pH 計(東亞電波(TOADKK)股份有限公司製造、玻璃電極式氫離子濃度指示器 HM-30G)，測定 23℃下的 pH。

【0206】 [乳化粒子的平均粒徑的測定]

在 23℃下，藉由使用麥奇克(MICROTRAC) UPA150 (麥奇克拜爾(Microtrac BEL)股份有限公司製造)的動態光散射法(DLS)測定乳化粒子的平均粒徑(d50)。

【0207】 [最低成膜溫度(MFT)的測定]

使用 0.3 mm 敷料器在熱梯度式 MFT 測定器的測定面上塗佈乳液，在無風下乾燥。目視觀察乾燥皮膜的成膜不良裂紋，測定 MFT。

【0208】 [黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度(T_g)]

黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度(T_g)是藉由流變儀(MCR-102，安東帕(Anton Paar)公司製造)測定損失正切的溫度依存性而求

出。具體而言，使用直徑 12 mm 的平行平板，測定條件設為振動模式下頻率 1 Hz、應變 2%。在測定板上分取少量乳液後，使板接觸，以 10°C/分鐘的速度自 30°C 升溫至 180°C，藉此除去乳液的揮發成分，並且使樹脂與板密接。接下來，以 2°C/分鐘的速度自 180°C 降溫至 0°C，以 1 點/°C 的間隔測定損失正切，將損失正切為最大的溫度設為玻璃轉移溫度。

【0209】 (2) 塗液的製造

在 500 mL 可分離燒瓶中，取作為水溶性高分子的桑吉洛斯 (SANGELOSE) 90 L (大同化成工業股份有限公司製造) 1 質量份、異丙醇 (富士膠片和光純藥工業股份有限公司製造、試劑) 9 質量份、熱水 179 質量份、玻璃纖維 (日東紡織股份有限公司製造，產品名：CS 3J-891) 4 質量份，利用機械攪拌器以 200 rpm 攪拌 1 分鐘，獲得分散液。接下來，一邊利用冰水浴冷卻燒瓶，一邊使用機械攪拌器以 200 rpm 進行攪拌，溶解桑吉洛斯 (SANGELOSE) 90 L，從而獲得作為桑吉洛斯 (SANGELOSE) 90 L 的水溶液的預凝膠。在行星式混合機 (譜萊密克司 (Primix) 公司製造，2P-1 型) 中添加所述預凝膠 188 質量份以及氣凝膠粒子 (卡博特 (CABOT) 製造，產品名：艾諾瓦 (ENOVA) MT1100，粒子直徑 2 μm ~ 24 μm 、平均粒徑 (D50) 10 μm) 21 質量份，以 25 rpm 攪拌 10 分鐘。繼而，添加 (1) 中獲得的乳液 86 質量份，以 25 rpm 攪拌 15 分鐘，獲得塗液。

再者，在塗液中，以固體成分的總體積為基準計，氣凝膠粒

子的含量為 84.9 體積%。另外，在塗液中，以不揮發成分的總量為基準計，水溶性高分子的含量為 1.5 質量%，乳化粒子的含量（黏合劑樹脂及乳化劑的合計量）為 61.5 質量%。

利用以下方法測定所獲得的塗液中的氣凝膠粒子的凝聚體的平均直徑。將結果示於表 1。

【0210】 < 氣凝膠粒子的凝聚體的平均直徑的測定 >

在 100 mL 塑膠杯中取 20 g 左右的塗液，一邊使用刮刀攪拌一邊每次加入 2 g 的水，一邊緩慢地調和一邊稀釋。將稀釋的樣品置於玻璃板上，並使用光學顯微鏡（奧林巴斯（OLYMPUS）製造，型號：BX51），觀察塗液中的氣凝膠粒子的凝聚體，獲得顯微鏡照片。使用圖像編輯軟體 ImageJ 對所獲得的顯微鏡照片進行分析，求出氣凝膠粒子的凝聚體的平均直徑。

【0211】 < 氯化物離子及硫酸根離子的含量的測定 >

將約 2.0 g 的塗液以及約 20.0 g 的超純水放入鐵氟龍（Teflon）（註冊商標）容器中，在 100℃下加熱萃取 2 小時。放冷後，以 15000 rpm 進行離心分離 1 小時，固相萃取上清液後，進行超濾作為測定試樣。對於離子含量的測定，使用包括陰離子交換管柱（賽默飛世爾科技（Thermo Fisher Scientific）股份有限公司製造，產品名：AS20）的離子層析儀（賽默飛世爾科技（Thermo Fisher Scientific）股份有限公司製造，產品名：ICS-2000），在如下條件下進行：管柱溫度 30℃、流速 1.0 mL/分鐘、注入量 25 μ L、氫氧化鉀溶液的梯度設定在 0～5 分鐘時為 5 mM、在 15 分鐘時為 30

mM、在 20 分鐘時為 55 mM。根據保持時間 10.8 分鐘時檢測出的峰評價氯化物離子，根據保持時間 16.1 分鐘時檢測出的峰評價硫酸根離子的含量。

【0212】 <23℃下的複合材料的裂紋評價>

準備在鋁箔（UACJ 股份有限公司製造，產品名：麻依虹璐厚度型號 50，厚度：50 μm ）上利用氟樹脂製作的縱橫 40 mm、厚度 2 mm 的框，使用壓勺在該框內塗佈塗液，作為評價試樣。將評價試樣放置於設定為 23℃ 60%RH 的低溫恆溫恆濕機（楠本化成股份有限公司製造的海富萊克斯（HIFLEX）FX411N）的槽內 12 小時，自塗液中除去液狀介質，獲得複合材料。對於所獲得的複合材料，將整體無裂痕的情況設為 A，將一部分有裂痕的情況設為 B，將整體有裂痕的情況設為 C，對裂紋情況進行評價。

【0213】 <10℃下複合材料的裂紋評價>

準備在鋁箔（UACJ 股份有限公司製造，產品名：麻依虹璐厚度型號 50，厚度：50 μm ）上利用氟樹脂製作的縱橫 40 mm、厚度 2 mm 的框，使用壓勺在該框內塗佈塗液，作為評價試樣。將評價試樣放置於設定為 10℃ 60%RH 的低溫恆溫恆濕機（楠本化成股份有限公司製造的海富萊克斯（HIFLEX）FX411N）的槽內 24 小時，自塗液中除去液狀介質，獲得複合材料。對於所獲得的複合材料，將整體無裂痕的情況設為 A，將一部分有裂痕的情況設為 B，將整體有裂痕的情況設為 C，對裂紋情況進行評價。

【0214】 <複合材料的細孔容積的評價>

利用與所述 $< 23^{\circ}\text{C}$ 下的複合材料的裂紋評價 $>$ 相同的方法製作複合材料。採集所獲得的複合材料 100 mg，使用高感度氣體吸附分析儀（康塔（Quantachrome）公司製造，澳特色布（AutoSorb iQ），算出細孔容積。

【0215】 $<$ 複合材料的導熱率的評價 $>$

準備在鋁箔（UACJ 股份有限公司製造，產品名：麻依虹璐厚度型號 50，厚度： $50\text{ }\mu\text{m}$ ）上利用氟樹脂製作的縱橫 200 mm、厚度 3 mm 的框，使用壓勺在該框內塗佈塗液。在室溫 23°C 下放置 12 小時，自塗液中除去液狀介質，獲得 1.5 mm 厚的複合材料。進而，重複該操作，獲得 3.0 mm 厚的複合材料。藉由導熱率測定裝置「HFM-446」（耐馳（NETZSCH）公司製造，產品名）利用穩定法測定所獲得的複合材料的導熱率。

【0216】 $<$ 複合材料的腐蝕性的評價 $>$

在碳鋼板（ $100\text{ mm}\times 70\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$ ）上滴加幾 mL 塗液，在室溫 23°C 下放置 12 小時，自塗液中除去液狀介質，形成塗膜。接下來，除去塗膜，使碳鋼板表面露出，目視有無生鏽，將沒有生鏽的情況設為 A，將在塗膜區域的不足 10% 產生生鏽的情況設為 B，將 10% 以上產生生鏽的情況設為 C，評價腐蝕性（閃鏽）。

【0217】 $<$ 複合材料的耐候性的評價 $>$

在碳鋼板（ $100\text{ mm}\times 70\text{ mm}\times 0.8\text{ mm}$ ）上利用空氣噴射以 2 mm 厚度塗佈塗液，在室溫 23°C 下放置 12 小時，自塗液中除去液狀介質，獲得 1 mm 厚的帶複合材料的碳鋼板。接下來，在下述所示的

條件下進行 240 個循環、1920 h 的促進耐候試驗後，評價粉化。

·循環條件（1 個循環）

（1）照射時 $60\pm 3^{\circ}\text{C}$ 4 小時

（2）黑暗、濕潤時 $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ 4 小時

·粉化評價

將黏著帶強力按壓於複合材料上後剝下，觀察附著於帶上的微粉的量，參照日本工業標準（Japanese Industrial Standard, JIS）-K5600-8-6 判斷等級（無附著者為 1 級，帶的整面無縫隙地轉印微粉者為 5 級，介於兩者之間的按照附著量少者依次為 2 級、3 級、4 級）。

【0218】 <複合材料的耐彎曲性的評價>

將複合材料的厚度設為 1 mm 或 2 mm，使用不鏽鋼板（100 mm×70 mm×0.3 mm）作為基材，除此以外，與<複合材料的耐候性的評價>同樣地製造複合材料，作為評價試樣。將評價試樣以沿著直徑 10 mm 的圓筒形心軸的方式折彎，目視確認有無裂紋及剝離。將未確認到裂紋及剝離的情況評價為 A，將確認到裂紋或剝離的情況評價為 B。

【0219】（實施例 2）

利用行星式混合機（譜萊密克司（Primix）公司製造，2P-1 型）以 50 rpm 追加攪拌 3 分鐘，除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。將結果示於表 1。

【0220】（實施例 3）

利用行星式混合機（譜萊密克司（Primix）公司製造，2P-1 型）以 50 rpm 追加攪拌 5 分鐘，除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。將結果示於表 1。

【0221】（實施例 4）

利用行星式混合機（譜萊密克司（Primix）公司製造，2P-1 型）以 50 rpm 追加攪拌 15 分鐘，除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。將結果示於表 1。

【0222】（實施例 5）

將氣凝膠粒子的量變更為 14 質量份、將乳液的量變更為 93 質量份，除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。將結果示於表 2。

【0223】（實施例 6）

將氣凝膠粒子變更為喬斯（JIOS）公司製造的產品名：艾勞瓦（Aerova）（平均粒徑（D50）17 μm ），除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。將利用與實施例 1 同樣的方法評價所獲得的塗液的結果示於表中。

【0224】（實施例 7）**（1）氣凝膠粒子 A 的製作**

將作為含二氧化矽粒子的原料的 100.0 質量份的 PL-2L（扶

桑化學工業股份有限公司製造，製品名)、80.0 質量份的水、作為酸觸媒的 0.5 質量份的乙酸、作為陽離子性界面活性劑的 1.0 質量份的溴化鯨蠟基三甲基銨(和光純藥工業股份有限公司製造)、以及作為熱水解性生成物的 150.0 質量份的脲進行混合，於其中加入作為矽化合物的 60.0 質量份的甲基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製造，製品名：KBM-13)、20.0 質量份的二甲基二甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製造：KMB-22)、20.0 質量份的兩末端二官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物(以下，稱為「聚矽氧烷化合物 A」)，於 25℃ 下反應 2 小時而獲得溶膠。將所獲得的溶膠於 60℃ 下進行凝膠化後，於 60℃ 下熟化 48 小時而獲得濕潤凝膠。

再者，所述「聚矽氧烷化合物 A」是以如下方式來合成。首先，於包括攪拌機、溫度計及戴氏冷卻管的 1 升的三口燒瓶中，將 100.0 質量份的兩末端具有矽烷醇基的二甲基聚矽氧烷 XC96-723(日本邁圖高新材料(Momentive Performance Materials Japan)合同公司製造，製品名)、181.3 質量份的甲基三甲氧基矽烷及 0.50 質量份的第三丁基胺混合，於 30℃ 下反應 5 小時。之後，於 1.3 kPa 的減壓下、140℃ 下對該反應液進行 2 小時加熱而將揮發成分去除，藉此獲得兩末端二官能烷氧基改質聚矽氧烷化合物(聚矽氧烷化合物 A)。

之後，將所獲得的濕潤凝膠移至塑膠製瓶中並加以密閉，然後使用極限磨機(Extreme Mill)(亞速旺(AS ONE)股份有限公

司製造，MX-1000XTS)，以 27,000 rpm 進行 10 分鐘粉碎而獲得粒子狀的濕潤凝膠。將所獲得的粒子狀的濕潤凝膠浸漬於 2500.0 質量份的甲醇中，於 25℃下花 24 小時進行清洗。一面更換為新的甲醇一面進行合計三次的該清洗操作。其次，將經清洗的粒子狀的濕潤凝膠浸漬於作為低表面張力溶媒的 2500.0 質量份的庚烷中，於 25℃下花 24 小時進行溶媒置換。一面更換為新的庚烷一面進行合計三次的該溶媒置換操作。將經清洗及溶媒置換的粒子狀的濕潤凝膠於常壓下、40℃下乾燥 96 小時，之後進而於 150℃下乾燥 2 小時。最後，施加至篩子（東京網屏股份有限公司製造，孔徑 45 μm ，線徑 32 μm ），從而獲得氣凝膠粒子 A。

【0225】（2）塗液的製造

除了將氣凝膠粒子變更為氣凝膠粒子 A 以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。將利用與實施例 1 同樣的方法評價所獲得的塗液的結果示於表 2。

【0226】（比較例 1）

除了將乳液變更為迪愛生（DIC）股份有限公司製造的產品名：凡克特（VONCOAT）DV759-EF（樹脂的 T_g ：15℃）以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。將結果示於表 3。

【0227】（比較例 2）

將乳液變更為迪愛生（DIC）股份有限公司製造的產品名：凡克特（VONCOAT）DV759-EF，利用自轉公轉攪拌混合器（新

基（THINKY）製造、產品名：去泡攪拌煉太郎、型號：ARE-310）
以 1500 rpm 追加攪拌 5 分鐘，除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。
將結果示於表 3。

【0228】（比較例 3）

將乳液變更為迪愛生（DIC）股份有限公司製造的產品名：凡克特（VONCOAT）DV759-EF，利用自轉公轉攪拌混合器（新基（THINKY）製造、產品名：去泡攪拌煉太郎、型號：ARE-310）以 2000 rpm 追加攪拌 5 分鐘，除此以外，與實施例 1 同樣地製造塗液。對於所獲得的塗液，利用與實施例 1 同樣的方法進行評價。
將結果示於表 3。

【0229】[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
塗液	凝聚體的平均直徑（μm）	103	58	35	25
	氯化物離子的含量（質量 ppm）	<1	<1	<1	<1
	硫酸根離子的含量（質量 ppm）	<1	<1	<1	<1
複合材料	氣凝膠粒子的含量（體積%）	85	85	85	85
	細孔容積（cm ³ /g）	1.0	1.0	1.0	1.0
	導熱率（W/（m·K））	0.03	0.03	0.03	0.03
	裂紋評價（23℃）	B	A	A	A
	裂紋評價（10℃）	B	A	A	A
	耐腐蝕性	A	A	A	A
	耐候性	2 級	2 級	2 級	2 級
	耐彎曲性	A	A	A	A

【0230】[表 2]

		實施例 5	實施例 6	實施例 7
塗液	凝聚體的平均直徑（μm）	78	65	81
	氯化物離子的含量（質量 ppm）	<1	<1	<1
	硫酸根離子的含量（質量 ppm）	<1	<1	<1
複合材料	氣凝膠粒子的含量（體積%）	77	85	85
	細孔容積（cm ³ /g）	0.9	0.9	0.9
	導熱率（W/（m·K））	0.04	0.04	0.03

裂紋評價（23°C）	A	B	A
裂紋評價（10°C）	A	B	A
耐腐蝕性	A	A	A
耐候性	2 級	2 級	2 級
耐彎曲性	A	A	A

【0231】 [表 3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
塗液	凝聚體的平均直徑（μm）	83	12	10
	氯化物離子的含量（質量 ppm）	51	51	51
	硫酸根離子的含量（質量 ppm）	220	220	220
複合材料	氣凝膠粒子的含量（體積%）	85	85	85
	細孔容積（cm³/g）	1.0	0.1	0.1
	導熱率（W/（m·K））	0.03	0.04	0.04
	裂紋評價（23°C）	A	C	C
	裂紋評價（10°C）	C	C	C
	耐腐蝕性	C	C	C
	耐候性	4 級	4 級	4 級
	耐彎曲性	B	B	B

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種塗液，包含：

乳化粒子，含有黏合劑樹脂；

氣凝膠粒子；

水溶性高分子，具有疏水性基；以及

液狀介質，且

氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的塗液，其中所述氣凝膠粒子的至少一部分形成凝聚體。

【請求項3】 如請求項 2 所述的塗液，其中所述凝聚體的平均直徑是所述氣凝膠粒子的平均直徑的 2 倍～40 倍。

【請求項4】 如請求項 1 所述的塗液，其中所述乳化粒子更含有非離子性乳化劑。

【請求項5】 如請求項 4 所述的塗液，其中所述非離子性乳化劑為聚氧乙烯烷基醚。

【請求項6】 如請求項 1 所述的塗液，其中所述黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度為 10℃ 以下。

【請求項7】 如請求項 1 所述的塗液，其中所述疏水性基為碳數 6～26 的烷基。

【請求項8】 一種塗液的製造方法，包括：

乳液準備步驟，準備包含含有黏合劑樹脂的乳化粒子以及第

一液狀介質的乳液；

分散液準備步驟，將氣凝膠粒子、具有疏水性基的水溶性高分子以及第二液狀介質混合，獲得含有所述氣凝膠粒子、所述水溶性高分子及所述第二液狀介質的分散液；以及

塗液製造步驟，將所述乳液以及所述分散液混合，獲得塗液，
且

所述塗液中的氯化物離子的含量為 50 質量 ppm 以下，所述塗液中的硫酸根離子的含量為 50 質量 ppm 以下。

【請求項9】 如請求項 8 所述的塗液的製造方法，其中所述分散液準備步驟是將所述氣凝膠粒子、所述水溶性高分子以及所述第二液狀介質混合，使所述氣凝膠粒子凝聚的步驟，

所述塗液製造步驟是獲得含有所述氣凝膠粒子的凝聚體的塗液的步驟。

【請求項10】 如請求項 9 所述的塗液的製造方法，其中所述凝聚體的平均直徑是所述氣凝膠粒子的平均直徑的 2 倍～40 倍。

【請求項11】 如請求項 8 所述的塗液的製造方法，其中所述乳化粒子更含有非離子性乳化劑。

【請求項12】 如請求項 11 所述的塗液的製造方法，其中所述非離子性乳化劑為聚氧乙烯烷基醚。

【請求項13】 如請求項 8 所述的塗液的製造方法，其中所述黏合劑樹脂的玻璃轉移溫度為 10℃ 以下。

【請求項14】 如請求項 8 所述的塗液的製造方法，其中所述疏

水性基為碳數 6～26 的烷基。

【請求項15】 一種複合材料的製造方法，包括：

塗佈步驟，將如請求項 1 至 7 中任一項所述的塗液塗佈於支撐體上，獲得塗膜；以及

除去步驟，自所述塗膜除去所述液狀介質的至少一部分而獲得複合材料。

【請求項16】 一種複合材料的製造方法，包括：

塗佈步驟，將藉由如請求項 8 至 14 中任一項所述的製造方法製造的塗液塗佈於支撐體上，獲得塗膜；以及

除去步驟，自所述塗膜除去液狀介質的至少一部分而獲得複合材料。

【請求項17】 一種複合材料，是如請求項 1 至 7 中任一項所述的塗液的乾燥物。

【請求項18】 一種物品，包含如請求項 17 所述的複合材料。