

(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
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/117202 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 9/28 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
C08G 77/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/042811
- (22) 国際出願日: 2023年11月29日(29.11.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-193721 2022年12月2日(02.12.2022) JP
特願 2023-118673 2023年7月20日(20.07.2023) JP
- (71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス株式会社(TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 櫻木 新(SAKURAGI, Arata); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社 総合研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京

都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

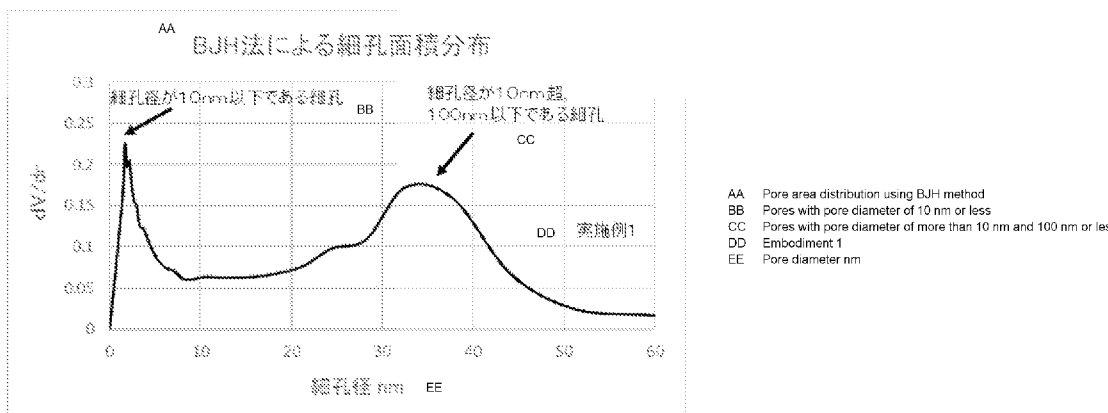
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: POROUS BODY AND METHOD FOR PRODUCING POROUS BODY

(54) 発明の名称: 多孔質体および多孔質体の製造方法

図 1



(57) Abstract: Provided is a porous body having the structure represented by formula (1). (1): $-M-(OX)_n-O-M-$ (In formula (1), M is a metal atom, X is a divalent or higher alcohol residue, and n is an integer of 1 or above.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される構造を有する多孔質体を提供する。 $-M-(OX)_n-O-M-$ (1) (上記一般式(1)中、Mは金属原子であり、Xは2価以上のアルコール残基であり、nは1以上の整数である。)

[続葉有]

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：多孔質体および多孔質体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質体および多孔質体の製造方法に関し、さらに詳しくは、強度を向上した多孔質体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 広義には、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、分散相が気体の微多孔性固体から構成される低密度の乾燥ゲルを「エアロゲル」と称する。また、多孔質体とは一般的には材料内部に孔（空隙）を持つ個体の総称であるが、本実施形態においては、下記の方法で行われる窒素吸着測定によって得られる窒素吸着等温線において、飽和蒸気圧 P_0 に対する平衡圧力 P の相対圧力 P/P_0 が $0 \sim 0.99$ における窒素吸着量の最大値が $100 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上である構造体と定義する。

[0003] エアロゲルなどの多孔質体は、多量な微細の気孔を有することから、高比表面積、低密度、高断熱性、特異な光学特性、特異な電気特性などの優れた機能を多数有する材料として知られており、触媒、ガスセンサー、断熱材、電子基板材料等への応用が期待されている。また、材料組成によっては可視光線に対して高い透明性を有するため、超低屈折率を利用した光反射材料や透明断熱材用途として住宅用断熱窓材やソーラーヒートコレクターパネル用断熱材に用いることが検討されている。

[0004] しかしながら、エアロゲルは材料強度が低く、脆いことが課題として挙げられる。そのため、バルク状や薄膜状のエアロゲルでは、衝撃や振動によって、ひび割れや破壊が生じやすく、また、顆粒状や粉末状のエアロゲルでは、樹脂との混合又は混練等の際にかかる応力によって、エアロゲルの細孔構

造が破損してしまう可能性がある。

[0005] また、エアロゲルの製造には特殊な高圧プロセスが必要であることも課題視されている。通常、エアロゲルなどの多孔質体は液相反応であるゾルーゲル法が用いられ（たとえば、特許文献1）、出発物質から成るゾルを湿潤ゲルに固化（ゾルーゲル転移）させ、次いで、得られた湿潤ゲル内の溶媒等の分散成分を乾燥によって、気体に置き換えることで、細孔構造を形成させることができる。尚、ゾルとは、ゲル化が起こる前の状態であって、ゾル状の出発物質または出発物質から成る生成物が液体媒体中に溶解又は分散し、流動性を有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。

[0006] 上記の湿潤ゲルの乾燥方法として、湿潤ゲルに内包された溶媒を溶媒の臨界点以上の温度と圧力環境下で超臨界流体として排出する方法（超臨界乾燥）を用いると、高い気孔率を有するエアロゲルが得られることが知られている。しかし、このような方法は高圧プロセスであるため、高額な設備と高度な安全対策が必要である等の課題が生じる。従って、超臨界乾燥を用いずに、高い気孔率を有する多孔質体の製造方法が確立されれば、熱風やハロゲンヒーター等を用いた汎用的な乾燥機が適用可能な点から、生産面でより好ましいと言える。

[0007] エアロゲルなどの多孔質体を超臨界乾燥の代わりに、湿潤ゲル内の溶媒の臨界点未満の温度および圧力下の乾燥（以下、「大気圧乾燥」と呼ぶことがある。）によって製造する場合、湿潤ゲルの乾燥時に下記式で表される毛細管力がゲル内部に生じる。

$$P_c = -2\gamma \cos(\theta) / a$$

（上記式において、 P_c は毛細管力、 γ は溶媒の表面張力、 θ は溶媒と毛細管壁の接触角、 a は細孔半径）

[0008] 従って、大気圧乾燥によって多孔質体を得るためには、上記の毛細管力によって、湿潤ゲルの収縮に伴う細孔容量の減少を極力避ける必要があり、また、多孔質体をバルク状に製造するためには、乾燥時のヒビ割れや破壊を防

ることが必要となる。

[0009] 前記毛細管力を小さくするには、前記の毛細管力の式より、ゲルの細孔径 a を大きくする、溶媒の表面張力 γ を小さくする、接触角 θ を大きくする（濡れにくくする）方法が考えられるが、これらの創意工夫のみでは、エアロゲルのような高い気孔率の多孔質体は得られにくく、特に、バルク状の大型の多孔質体を得る際は、乾燥時のヒビ割れや破壊が生じやすい。

[0010] 上記の理由より、高い気孔率と実用的な強度を併せ持つエアロゲルなどの多孔質体を大気圧乾燥で作製するためには、多孔質体の骨格強度を向上させることが極めて重要である。金属アルコキシドの生成物から成る無機系エアロゲルの場合、骨格強度を向上するためには、無機成分と有機成分を複合化する有機－無機ハイブリッド法が有用であることが知られる。特に、エアロゲルの透明性を維持したまま、強度を向上させるためには、無機成分と有機成分が分子レベルに複合化させることが望ましく、具体的には、シリル化処理を行う手法、有機修飾基を有する金属アルコキシドを使用する手法、柔軟性を示すポリマー成分を複合化させる手法などが挙げられる。

[0011] シリル化処理とは、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 等の官能基をシリルエーテル化合物等のシリル化剤と反応させ、有機ケイ素構造を導入する方法である。エアロゲルなどの多孔質体をシリル化する場合は、乾燥前の湿潤ゲルをシリル化剤が含まれた溶液又は蒸気環境下に静置して処理する方法が知られているが、この手法は、工程数が増え、場合によっては、塩酸等の副生成物が発生するため、生産面の点からあまり好ましくない。

[0012] また、有機修飾基を有する金属アルコキシドを使用する手法として、非イオン性界面活性剤を酸性溶液に溶解させ、ここにアルキルケイ素アルコキシドを添加して加水分解反応を行い、生成物を固化させた後に加熱乾燥する多孔質体の製造方法が特許文献2などに提案されているが、アルキルケイ素アルコキシドはアルコキシシランの中でも比較的高価であるため、アルキルケイ素アルコキシドを主に使用しない多孔質体の製造方法が確立されれば、より安価で好ましいと言える。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平 1 0－1 8 2 2 6 1 号公報

特許文献2：特許第 5 2 5 0 9 0 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

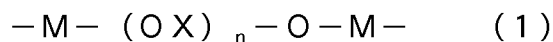
[0014] 本発明の目的は、強度を向上した高い気孔率を有する多孔質体およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は、金属アルコキシド（A）と架橋性化合物（B）のエステル交換反応を介することで得られる $-M-(OX)_n-O-M-$ で表される特定の構造を有する多孔質体によれば、高い気孔率を有するかつ材料骨格の強度を向上した多孔質体を簡易的な工程で製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記の [1] ～ [18] に係る発明を提供するものである。

[0016] [1] 下記一般式（1）で表される構造を有する多孔質体。



（上記一般式（1）中、Mは金属原子であり、Xは2価以上の任意の有機基であり、nは上記構造の繰り返し数（1以上の整数）である。）

[2] 上記一般式（1）中、Xは2価以上のアルコール残基またはエステル残基である [1] に記載の多孔質体。

[3] 上記一般式（1）中、Xは2価以上のアルキレン基である [1] に記載の多孔質体。

[4] 上記一般式（1）中、Xの炭素数が6以下である [1] ～ [3] のいずれかに記載の多孔質体。

[5] 上記一般式（1）中、Mは、Siである [1] ～ [4] のいずれかに

記載の多孔質体。

[6] 温度 77 ケルビンの窒素吸着測定において、IUPACで定義される I V 型に分類される窒素吸脱着等温線を示す [1] ~ [5] のいずれかに記載の多孔質体。

[7] 細孔径が 100 nm 以下である細孔を有する [1] ~ [6] のいずれかに記載の多孔質体。

[8] 細孔径が 10 nm 以下である細孔を有する [1] ~ [7] のいずれかに記載の多孔質体。

[9] 細孔径が 10 nm 以下である細孔と、細孔径が 10 nm 超、100 nm 以下である細孔とを有する [1] ~ [8] のいずれかに記載の多孔質体。

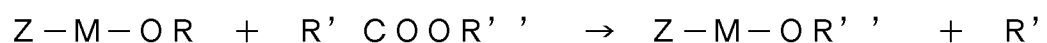
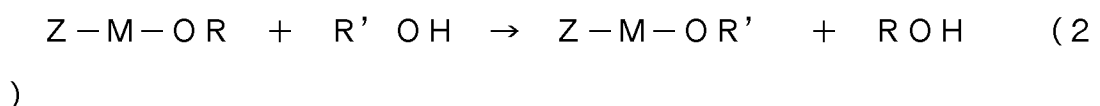
[10] B J H 法によって得られる細孔径に対する細孔面積分布において、(細孔径が 10 nm 以下の細孔面積分布の最大値) > (細孔径が 10 nm 超、100 nm 以下の細孔面積分布の最大値) となることを特徴とする [1] ~ [9] のいずれかに記載の多孔質体。

[11] 3 mm 厚みに換算した場合の波長 600 nm の直線透過光に対する透過率が 10 % 以上である [1] ~ [10] のいずれかに記載の多孔質体。

[12] D D / M A S 法を用いて測定された固体 ^{29}Si - NMR スペクトルにおいて、含ケイ素結合単位である M 単位、D 単位、T 単位及び Q 単位に由来するピークの合計面積のうち、Q 単位に由来するピーク面積の割合が 10 % 以上である [1] ~ [11] のいずれかに記載の多孔質体。

[13] バルク状である [1] ~ [12] のいずれかに記載の多孔質体。

[14] 金属アルコキシド (A) と、アルコール性水酸基および／またはエステル結合を合計で 2 個以上有する架橋性化合物 (B) とを用い、下記式 (2) および／または下記式 (3) によるエステル交換反応を進行させるエステル交換反応工程を含む多孔質体の製造方法。



COOR (3)

(上記式(2)、(3)中、Mは金属原子であり、R、R'、R''は任意の有機基であり、Zは任意の基である。)

[15] 前記エステル交換反応工程において、前記式(2)および／または前記式(3)によるエステル交換反応を、溶液状態で進行させる[14]に記載の多孔質体の製造方法。

[16] 前記エステル交換反応工程を経た、水が実質的に含まれない溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体とした[14]又は[15]に記載の多孔質体の製造方法。

[17] 前記エステル交換反応工程を経た、湿潤ゲルを溶媒に浸した状態で乾燥させる工程を含む[14]～[16]いずれかに記載の多孔質体の製造方法。

[18] 前記エステル交換反応工程を経た、湿潤ゲルを湿潤ゲル中に内包した溶媒の臨界点未満の温度および／または圧力下で乾燥させる工程を含む[14]～[17]のいずれかに記載の多孔質体の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、強度を向上した高い気孔率を有する多孔質体およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明によって得られたエアロゲルのBJH法による細孔面積分布を示す図である。

[図2]金属アルコキシドの加水分解反応および重縮合反応を経て得られるハイドロゲルを前駆体とした従来のエアロゲルの製造方法を示す図である。

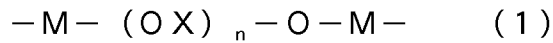
[図3]本発明のエステル交換反応を経て水を実質的に含まない溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体とすることで、工程を簡略化したエアロゲルの製造方法を示す図である。

[図4]本発明によって得られたバルク状のエアロゲルの外観である。

発明を実施するための形態

[0019] <多孔質体>

本発明の多孔質体は、下記一般式（１）で表される構造を有する多孔質体である。



（上記一般式（１）中、Mは金属原子であり、Xは２価以上の任意の有機基であり、nは１以上の整数である。）

[0020] 本発明の多孔質体は、上記一般式（１）で表される構造を含有することにより、特に、 $M-(OX)_n-O-M$ で表される、金属原子Mが酸素原子Oに介した有機鎖Xの架橋構造を有することで、多孔質体の強度を向上させることができる。その結果、湿潤ゲルの乾燥時にヒビ割れや破壊のないバルク状のエアロゲルを作製することや顆粒状や粉末状で使用する場合に、樹脂との混合又は混練等の際に掛かる応力によって、細孔構造が破損されにくい多孔質体を得るものである。また、本発明の技術によれば、高い細孔容量の多孔質体や細孔径が10nm以下の細孔が10nm超100nm以下の細孔よりも多く存在する多孔質体を製造することも可能である。本発明の多孔質体は、たとえば、ゾルーゲル法により得ることができ、超臨界乾燥などの高圧プロセスを必要とせず、シリル化処理工程を行わずとも大気圧乾燥によってバルク状や粉末状の多孔質体を製造できる点から、比較的容易かつ安価に製造することが可能である。

[0021] 上記一般式（１）中、Mは金属アルコキシドとして存在できる金属原子であればよく、特に限定されないが、Si、Ti、Zr、Mg、Zn、Pb、Al、Ba、Y、W、V、Na、Li、In等が好ましく、可視光に対する高い透明性を有し、これにより光学特性が必要とされる用途に好適に用いることができるという観点より、Si、Tiがより好ましく、Siが特に好ましい。尚、金属原子Mとしては、一種単独であってもよいし、二種以上が含まれたものであってもよい。

[0022] また、Xは２価以上の任意の有機基であればよく、特に限定されないが、直鎖状、分岐鎖状または環状の２価以上のアルコール残基またはエステル残

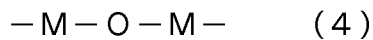
基であることが好ましく、直鎖状、分岐鎖状または環状の2価以上のアルキレン基であることがより好ましく、直鎖状または分岐鎖状の2価以上のアルキレン基であることがさらに好ましく、Xの炭素数が2個以上であることが好ましく、2個～10個がより好ましく、2個～6個がさらに好ましく、2個～4個がさらにより好ましく、2個が特に好ましい。Xは C_mH_{2m} （mは、好ましくは2以上であり、より好ましくは2～10であり、さらに好ましくは2～6であり、さらにより好ましくは2～4であり、特に好ましくは2である。）で表される基であることが特に好ましい。Xの具体例としては、1, 1-エチレン基、1, 2-エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 3-ブチレン基、1, 4-ブチレン基、2, 3-ブチレン基、1, 2-ペンチレン基、1, 3-ペンチレン基、1, 4-ペンチレン基、1, 5-ペンチレン基、2, 3-ペンチレン基、2, 4-ペンチレン基、1, 2-ヘキシレン基、1, 3-ヘキシレン基、1, 4-ヘキシレン基、1, 5-ヘキシレン基、1, 6-ヘキシレン基、2, 3-ヘキシレン基、2, 4-ヘキシレン基、2, 5-ヘキシレン基、3, 4-ヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロプロピレン基、1, 3-シクロプロピレン基、1, 2-シクロブチレン基、1, 2-シクロプロピレン基などが挙げられる。これらの中でも、1, 2-エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 2-ペンチレン基、1, 2-ヘキシレン基が好ましく、1, 2-エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 2-ブチレン基、1, 2-ヘキシレン基がより好ましく、1, 2-エチレン基、1, 2-プロピレン基がさらに好ましく、1, 2-エチレン基が特に好ましい。Xとしては、一種単独であってもよいし、二種以上が含まれたものであってもよい。

[0023] 尚、Xは3価以上の有機基であってもよく、1つのXが、3つ以上の酸素原子を介して、3つ以上の金属原子Mと結合したような構造を形成していてもよい。すなわち、Xが3価の有機基である場合は、1つのXが、3つの酸

素原子を介して、3つの金属原子Mと結合したような構造を形成していてもよい。同様にXが4価以上の有機基である場合には、1つのXが、4つ以上の酸素原子を介して、4つ以上の金属原子Mと結合したような構造を形成していてもよい。

[0024] nは1以上の整数であり、好ましくは1～100、より好ましくは1～10であり、さらに好ましくは1～4であり、特に好ましくは1である。

[0025] また、本発明の多孔質体は、上記一般式(1)で表される構造に加えて、下記一般式(4)で表される構造を含有するものであってもよい。すなわち、2つの金属原子Mが、1つの酸素原子を介して結合した構造を有していてもよい。



(上記一般式(4)中、Mは上記一般式(1)と同じである。)

[0026] 本発明の多孔質体は温度77ケルビン下で相対圧力 P/P_0 に対する窒素吸着量 $[g/g$ もしくは $cm^3(STP)/g]$ の変化を測定した場合、IUPACで定義されるI V型に分類される窒素吸着等温線を示すことが好ましい。I V型の窒素吸着等温線は、2～50nmのメソ細孔を有していることを示し、また吸着と脱着のプロセスが一致しない現象(ヒステリシス)が見られ、多孔質体と吸着質間に比較的強い相互作用が生じていると推測することができる。

[0027] また、本発明の多孔質体は、窒素吸着測定の本JH法による細孔容量が、好ましくは $0.3cm^3/g$ 以上であり、より好ましくは $1.0cm^3/g$ 以上、さらに好ましくは $3.0cm^3/g$ 以上、特に好ましくは $4.0cm^3/g$ 以上である。細孔容量が、上記範囲であることにより、熱伝導率をより低くすることができる。

[0028] 上記「本JH法による細孔容量」は、測定対象のサンプルを、1kPa以下の真空下において、150℃の温度で2時間以上乾燥させ、その後液体窒素温度における窒素の吸着等温線を取得し、本JH法(Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., J. Am.

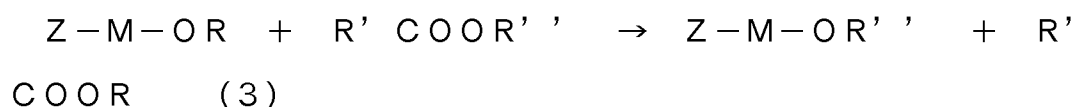
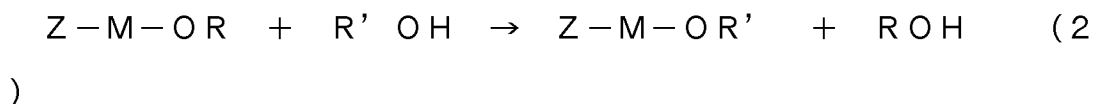
Chem. Soc. 73, 373 (1951)) により解析して得られる細孔半径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔に由来する細孔容量であり、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0029] 本発明の多孔質体は、BET 比表面積が、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET 比表面積は、たとえば、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0030] また、本発明の多孔質体は、3 mm 厚みに換算した場合の波長 600 nm の直線透過光の透過率が 10% 以上であることが好ましく、より好ましくは 30% 以上であり、さらに好ましくは 50% 以上であり、さらにより好ましくは 60% 以上であり、特に好ましくは 70% 以上である。多孔質体の直線透過光の透過率は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0031] <多孔質体の製造方法>

本発明の多孔質体の製造方法としては、特に限定されないが、金属アルコキシド (A) と、アルコール性水酸基および／またはエステル結合を合計で 2 個以上有する架橋性化合物 (B) とを用い、下記式 (2) および／または下記式 (3) によるエステル交換反応を進行させる工程（以下、「エステル交換反応工程」ということがある）を含む多孔質体の製造方法が好適である。



（上記式 (2)、(3) 中、M は金属原子であり、R, R', R'' は任意の有機基であり、Z は任意の基である。）

[0032] すなわち、本発明の製造方法によれば、上記エステル交換反応工程により、上記一般式 (1) で表される構造（すなわち、 $\text{M-(OX)}_n\text{-O-M}$ で表

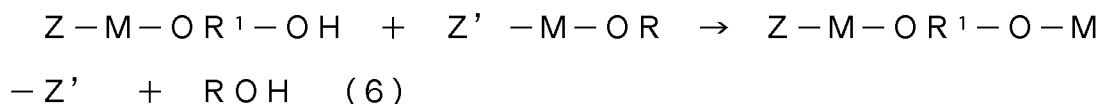
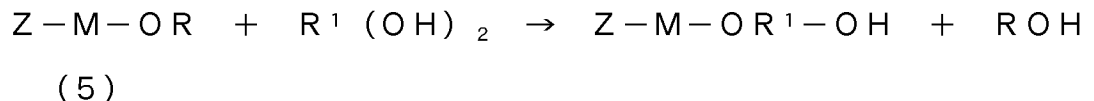
される構造)を好適に導入することができ、これにより、本発明の多孔質体を好適に製造することができるものである。

以下、本発明の製造方法について、説明する。

[0033] (エステル交換反応工程)

エステル交換反応工程においては、金属アルコキシド(A)と、アルコール性水酸基および／またはエステル結合を合計で2個以上有する架橋性化合物(B)とを用い、上記式(2)および／または上記式(3)によるエステル交換反応を進行させるものである。

[0034] そして、エステル交換反応工程において、たとえば、アルコール性水酸基を2個有する化合物、すなわち、 $R^1(OH)_2$ (R^1 は、任意の有機基)で表される化合物を用いた場合、下記式(5)次いで(6)に示すエステル交換反応を多段階的に進行させ、上記一般式(1)で表される構造($n=1$)を形成することができるものである。

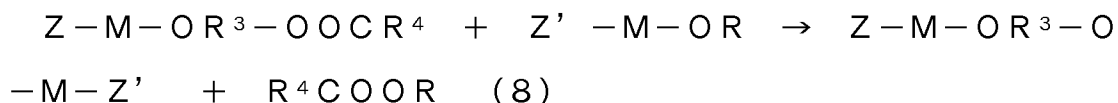
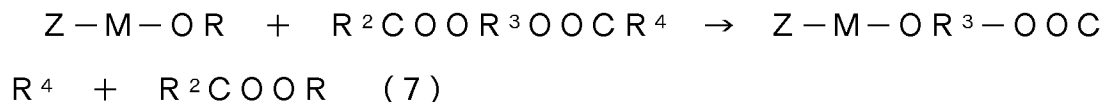


(上記式(5)、(6)中、Mは金属原子であり、R、 R^1 は任意の有機基であり、Z、Z'は任意の基である。後述の式(7)～(12)、(14)～(18)においても同様。)

また、反応条件によっては、上記式(2)および／または上記式(3)によるエステル交換反応の前後もしくは同時に架橋性化合物(B)同士で2量体以上に反応することで、上記一般式(1)の構造(n が1よりも大きい整数)を形成することも可能である。

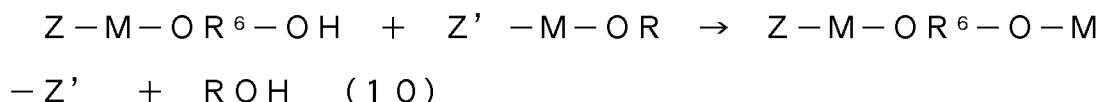
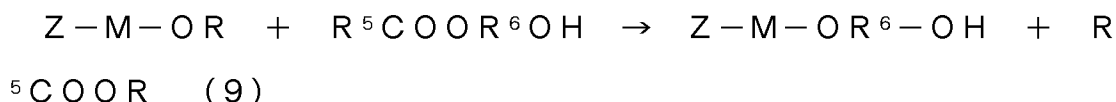
[0035] 同様に、たとえば、エステル結合を2個有する化合物、すなわち、 $R^2COOR^3OOCR^4$ (R^2 、 R^3 、 R^4 は、任意の有機基)で表される化合物を用いた場合、下記式(7)、次いで下記式(8)に示すエステル交換反応を進行させることで、上記一般式(1)で表される構造($n=1$)を形成すること

ができるものである。

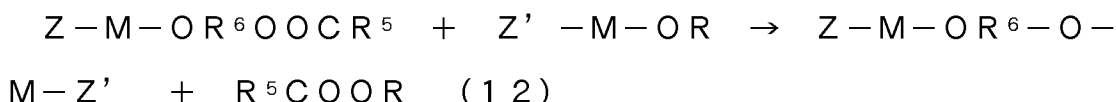
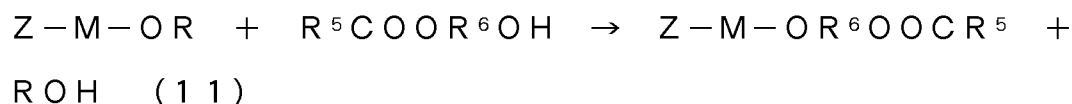


(上記式(7)、(8)中、Mは金属原子であり、R、R²、R³、R⁴は任意の有機基であり、Z、Z'は任意の基である。)

[0036] 同様に、たとえば、アルコール性水酸基を1個有し、かつ、エステル結合を1個有する化合物、すなわち、R⁵COOR⁶OH (R⁵、R⁶は、任意の有機基)で表される化合物を用いた場合、下記式(9)、次いで下記式(10)に示すエステル交換反応および／または下記式(11)、次いで下記式(12)に示すエステル交換反応を進行させることで、上記一般式(1)で表される構造を形成することができるものである。また、HOR⁵COOR⁶で表される化合物を用いた場合でも、同様の反応によって上記一般式(1)で表される構造を形成することも可能である。



または



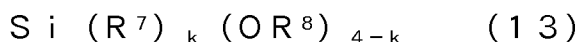
(上記式(9)～(12)中、Mは金属原子であり、R、R⁵、R⁶は炭素数1以上の任意の有機基であり、Z、Z'は任意の基である。)

なお、上記式(5)～(12)において、R¹、R³、R⁶は、好ましくは、直鎖状、分岐鎖状または環状の2価以上のアルキレン基であることがより好

ましく、直鎖状または分岐鎖状の2個以上のアルキレン基であることがさらに好ましい。また、 R^1 、 R^3 、 R^6 は、炭素数が2個以上のアルキレン基であることが好ましく、炭素数は2個～10個であることがより好ましく、2個～6個であることがさらに好ましく、2個～4個であることがさらにより好ましく、2個であることが特に好ましい。

[0037] 金属アルコキシド(A)としては、特に限定されず、金属原子と、1個以上のアルコキシド基を含有する化合物であればよいが、金属原子としては、Si、Ti、Zr、Mg、Zn、Pb、Al、Ba、Y、W、V、Na、Li、In等が好ましく、Si、Ti、Zrがより好ましく、Siが特に好ましい。なお、金属アルコキシド(A)としては、一種単独であってもよいし、二種以上が含まれたものであってもよい。

[0038] 金属アルコキシド(A)としては、下記一般式(13)で表されるアルコキシランを好適に用いることができる。



(上記一般式(13)中、 R^7 は炭素数1以上の任意の有機基であり、 R^8 は炭素数1以上のアルキル基であり、 k は0～3の整数である。)

[0039] 上記一般式(13)中、 R^7 は、炭素数1以上の有機基であり、特に限定されないが、アルキル基、エポキシ基、グリシジル基、イソシアネート基、チオール基等の官能基やF、Cl、Br、I等のハロゲン原子を有してもよい。好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基、さらに好ましくは炭素数1～3のアルキル基、特に好ましくは炭素数1のメチル基である。

[0040] また、上記一般式(13)中、アルコキシ基 OR^8 としては、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基)であり、さらに好ましくは炭素数1～2(メトキシ基、エトキシ基)であり、特に好ましくは炭素数1(メトキシ基)である。また、 k は0～3の整数であり、好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である。

。すなわち、 $\text{Si}(\text{OR}^8)_4$ であることが特に好ましい。

[0041] 上記一般式(13)中、 $k = 1 \sim 3$ の金属アルコキシド(A)は、特に限定されないが、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオ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、ビニルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらの化合物のメトキシ基の一部または全部がエトキシ基等の他のアルコキシ基に置換されたものも、同様に使用可能である。

[0042] 上記一般式(13)中、 $k = 0$ の金属アルコキシド(A)の具体例としては、特に限定されないが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどが挙げられ、これらの中でも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましく、テトラメトキシシランがより好ましい。

[0043] また、金属アルコキシド(A)として金属原子Mが有機成分で架橋されたアルコキシドを使用することも可能であり、具体的には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を挙げることができる。上記金属アルコキシド(A)としては、目的に応じて一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、透明性かつ高い細孔容量を有する多孔質体を得るには、テトラメトキシシランもしくはテトラエトキシシランを単独で用いるのが好ましい。

[0044] また、金属アルコキシド(A)としては、強度や撥水性などを改質させる目的で、上記一般式(13)中の $k = 1$ 以上のアルコキシシランを使用してもよい。 $k = 1$ 以上のアルコキシシランを使用する場合は、 $k = 1$ 以上のアルコキシシランと架橋性高分子(B)との相溶性を向上できる点から、 $k = 0$ のアルコキシシランと併用した方が好ましく、全アルコキシシランの合計重量のうち、 $k = 0$ のアルコキシシランが占める割合は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは60重量%以

上、特に好ましくは80重量%以上である。上記の範囲よりも少ない場合は、 $k = 1$ 以上のアルコキシシランと架橋性高分子（B）が相溶しにくく、不透明化しやすい恐れがある。

[0045] 本発明の多孔質体は、 ^{29}Si -NMRにおいて、シリカ化合物の基本構成単位であるM単位、D単位、T単位及びQ単位に由来するピークの合計面積のうち、Q単位に由来するピーク面積の割合が好ましくは10%以上、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは60%以上、特に好ましくは80%以上である。上記範囲よりも少ない場合は架橋性化合物（B）が相溶しにくく、得られる多孔質体の不透明化しやすくなる恐れがある。

また、M単位、D単位、T単位及びQ単位の分類はそれぞれ以下の通りである。

M：1個のケイ素原子に結合した酸素原子が1個と水素原子又は1価の有機基が3個の含ケイ素結合単位

D：1個のケイ素原子に結合した酸素原子が2個と水素原子又は1価の有機基が2個の含ケイ素結合単位

T：1個のケイ素原子に結合した酸素原子が3個と水素原子又は1価の有機基が1個の含ケイ素結合単位

Q：1個のケイ素原子に結合した酸素原子が4個の含ケイ素結合単位。

なお、上記の分類における有機基とはケイ素原子に結合する原子が炭素原子である1価の有機基である。

M単位、D単位、T単位及びQ単位に由来するピークの合計面積のうち、Q単位に由来するピーク面積の割合は、たとえば、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0046] 架橋性化合物（B）としては、アルコール性水酸基および／またはエステル結合を合計で2個以上有する化合物であればよいが、金属原子Mを架橋させるためにはアルコール性水酸基またはエステル結合を合計2個以上有する必要があり、特にアルコール性水酸基を2個有する化合物が好ましい。アル

コール性水酸基を2個以上有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,3-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,3-ヘキサンジオール、2,4-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、3,4-ヘキサンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,3-ヘプタンジオール、1,4-ヘプタンジオール、1,5-ヘプタンジオール、1,6-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2,3-ヘプタンジオール、2,4-ヘプタンジオール、2,5-ヘプタンジオール、3,4-ヘプタンジオール、3,5-ヘプタンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、3-アリルオキシ-1,2-プロパンジオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、グリセリン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチルグリコール、トリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、エリトリトールやソルビトールといった糖アルコール、チキン、キトサン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースといったグリコシド結合によって単糖分子が多数重合した多糖類及び前記多糖類の金属塩などが挙げられる。これらの中でも、2つのヒドロキシ基が隣接し、炭素数が6以下の化合物、すなわちエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,3-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、2,3-ヘキサンジオール、3,4-ヘキサンジオールが好ましく、2つのヒドロキシ基が隣接し、炭素

数が4以下の化合物、すなわちエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオールがより好ましく、エチレングリコールがさらに好ましい。上記の炭素数が6以下の化合物を用いると、ヒビや破壊のないバルク状の多孔質体や細孔容量の多い多孔質体を得ることができ、特に、エチレングリコールを使用した場合は、極めて高い細孔容量の多孔質体が作製できる。

[0047] この理由は定かではないが、以下のように推測している。架橋性化合物（B）の炭素数が6より多い場合、エステル交換反応によって形成される架橋構造の架橋点間距離が長くなり、架橋密度の低い湿潤ゲルが得られやすい。その結果、湿潤ゲルの強度が不足し、乾燥工程の際に多孔質体のヒビ割れや破壊又は細孔容量の減少が生じるやすい。一方で、上記の炭素数が6以下の架橋性化合物（B）を用いた場合は、架橋密度が適切に制御されることで、湿潤ゲルが乾燥時の毛細管力に耐えるほどに強度が向上し、多孔質体のヒビ割れや破壊又は細孔容量の減少を防ぐことができたと推測している。

[0048] さらに、エチレングリコールを架橋性化合物（B）として用いた場合では、エチレングリコールが金属アルコキシド（A）を含む溶液と混和しにくいため、一部の未反応のエチレングリコールが湿潤ゲルに内包されることで多孔質体の細孔容量を増大させたと推測している。

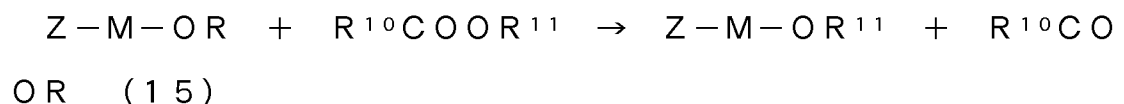
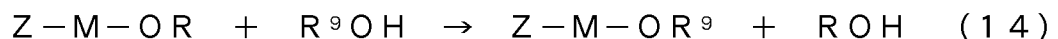
[0049] 架橋性化合物（B）として、エステル結合を2個以上有する化合物の具体例としては、ジアシルグリセロール、トリアシルグリセロール、酢酸セルロース、ポリエステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレン-ポリ酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。この中でもポリ酢酸ビニル樹脂やエチレン-ポリ酢酸ビニル共重合体を用いると長鎖のアルキル鎖を導入させることができ、柔軟性を付与する面で好適に使用できる。また、エステル結合と水酸基をそれぞれ併せ持つ化合物の具体例としては、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル等が挙げられる。

[0050] 金属アルコキシド（A）と、架橋性化合物（B）との使用割合は、特に限定されず、得られる多孔質体に含まれる上記一般式（1）で表される構造の

導入量に応じて調整すればよいが、金属アルコキシド（Ａ）：架橋性化合物（Ｂ）のモル比で、好ましくは１：０．１～１：１０の範囲、より好ましくは１：３～１：６の範囲、さらに好ましくは１：３．５～１：４．５の範囲である。また、金属アルコキシド（Ａ）と、架橋性化合物（Ｂ）との使用割合は、「金属アルコキシド（Ａ）中のアルコキシド基の総量：架橋性化合物（Ｂ）中のアルコール性水酸基およびエステル結合の総量」のモル比が、好ましくは１：０．０５～１：５．０の範囲、より好ましくは１：１．５～１：３の範囲、さらに好ましくは１：１．７５～１：２．２５の範囲である。金属アルコキシド（Ａ）と、架橋性化合物（Ｂ）との使用割合を上記範囲とすることにより、強度を向上した多孔質体を得ることができる。

[0051] そして、エステル交換反応工程においては、金属アルコキシド（Ａ）と、架橋性化合物（Ｂ）とを用い、これらを混合等で接触をさせることで、上記式（２）および／または上記式（３）によるエステル交換反応を進行させるものである。

[0052] また、金属アルコキシド（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）のエステル交換反応に加えて、金属アルコキシド（Ａ）とヒドロキシ基またはエステル結合を１つ有する化合物とのエステル交換反応を併用してもよい。ヒドロキシ基１つ有する化合物（１価アルコール）との反応は下記式（１４）で示され、エステル結合を１つ有する化合物との反応は下記式（１５）で示される。



（上記一般式（１４）～（１５）中、Ｍは金属原子であり、Ｒ、Ｒ^９、Ｒ^{１０}、Ｒ^{１１}は炭素数１以上の任意の有機基であり、Ｚは任意の基である。）

[0053] ヒドロキシ基もしくはエステル結合を１つ有する化合物によって、有機鎖が導入された場合、架橋構造は形成されず、得られる多孔質体の３次元網目構造の発達を阻害することから、機械的強度等の物性を制御することが期待できる。また、ビニル基、アリル基、エポキシ基、カルボン酸基などの反応

性を有する官能基やF、C r、B r、Iなどのハロゲン元素を導入することもできる。

[0054] 上記のヒドロキシ基またはエステル結合を1つ有する化合物としては、1価アルコールがより好ましく、特に限定されないが、2-プロパノール、ターシャリーブタノール、アリルアルコール、2-クロロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、5-フッ化プロパノール（2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール）、2-（ペルフルオロ-n-オクチル）エタノール、ペンタフルオロフェノール、1-（ペンタフルオロフェニル）エタノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、セリン、トレオニンなどが挙げられる。この中でも2, 2, 2-トリフルオロエタノールなどのフッ素原子を有するアルコールは、フッ素原子由来の撥水性、低屈折率化、低誘電率化といった性能の付与に有効である。これら一価アルコールは一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 上記エステル交換反応を進行させる方法は、特に限定されないが、液体状の金属アルコキシド（A）と、架橋性化合物（B）とを攪拌混合して行う方法、金属アルコキシド（A）の反応物から成る湿潤ゲルを、架橋性化合物（B）が含まれた溶液または蒸気中に静置する方法、アルコール性水酸基および／またはエステル結合を分子構造中に少なくとも2個有する湿潤ゲルを、金属アルコキシド（A）が含まれた溶液中に浸漬する方法等が考えられるが、反応効率や作業効率の観点から、液体状の金属アルコキシド（A）と、架橋性化合物（B）とを攪拌混合して行う方法がより好ましい。

[0056] 上記エステル交換反応で用いる有機溶媒としては、金属アルコキシド（A）や架橋性化合物（B）を溶解する溶媒であればよく、特に限定されないが、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式飽和炭化水素；テトラヒドロフラン、アニソール、ジエチルエーテルなどのエーテル；酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル；アセトン、2-メチ

ルエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒；などが挙げられる。これらの中でも、ケトンや、非プロトン性極性溶媒が好ましく、反応を阻害せず、かつ、より高い細孔容量の多孔質体を得ることができるという観点から、2-メチルエチルケトン、アセトニトリルが好ましく、2-メチルエチルケトンがより好ましい。有機溶媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。有機溶媒の使用量は、金属アルコキシド（A）に対する有機溶媒の重量比で好ましくは0.2～8.0、より好ましくは1.0～4.0、さらに好ましくは1.2～2.0である。

[0057] また、本発明の技術は、出発物質から成るゾル中に水を含まないもしくは水の混入量を極力少量で、金属アルコキシドの反応物から成る湿潤ゲルを作製できる点が特異的である。ハイドロゲルを前駆体とした従来法では、金属アルコキシドを水と反応させ、加水分解反応および重縮合反応によってM-O-M骨格を発達させるため、少なくとも金属アルコキシドのアルコキシド基と等モル程度の水を出発物質から成るゾルに混入する必要がある。その結果、ゾルーゲル転移によって得られる湿潤ゲルは、水を主成分とした溶媒を内包したゲル（ハイドロゲル）となる。一方で、本発明の技術によれば、金属アルコキシド（A）を反応させるために水の添加が不要もしくは必要最小限で適用可能なため、水の代わりに有機溶剤やイオン液体等を使用することで、水が実質的に含まれない溶媒を内包した湿潤ゲルを多孔質体の前駆体として作製することができる。ここで、水が実質的に含まれない溶媒とは、金属アルコキシド（A）や架橋性化合物（B）などを溶解させるために加えられた溶媒の内、水分の占める割合が20重量%以下の溶媒であることを意味する。

[0058] 本発明の技術によって、水が実質的に含まれない溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体として、多孔質体を作製することで、前記のハイドロゲルを前駆体とした従来法と比べて以下のような利点が期待できる。

(I) 水よりも優れた分散性を有する溶媒を湿潤ゲルに内包させることで、得られる多孔質体の細孔容量を増やし、また細孔分布を変化させることができる。

(II) 水に溶解しない疎水性成分や水に失活する成分をから成るゾルに効果的に添加することができる。

以下に詳細を説明する。

[0059] (I) の利点に関して、ゾルーゲル法によって得られる多孔質体は、湿潤ゲルに内包された溶媒を気体に置き換えて、細孔を形成させるため、湿潤ゲル内の溶媒の分散状態が細孔構造に大きく影響することが容易に推測できる。前記のハイドロゲルを前駆体とした従来法では、金属アルコキシドは疎水性のため、金属アルコキシドから成るゾル中に水は分散しにくい。一方で、本発明の技術によれば、水の代わりに金属アルコキシド (A) や架橋性化合物 (B) に対して溶解性を示す有機溶剤を溶媒として主に用いることで、溶媒を湿潤ゲル内に効果的に分散させ、前記のハイドロゲルを前駆体とした従来法で得られる多孔質体とは異なる細孔構造を形成させることができる。

[0060] より具体的には、たとえば水の代わりに 2-メチルエチルケトンを中心に内包させた湿潤ゲルを前駆体として多孔質体を形成させると、多孔質体の細孔容量が増大し、かつ、BJH法による細孔面積分布において細孔径が 10 nm 以下の細孔が 10 nm 超、100 nm 以下の細孔よりも存在比が多い細孔構造が形成され则认为られる (図 1)。さらに本手法によれば、細孔径が比較的大きな多孔質体を得ることが可能である。上記の毛細管力の式より、細孔径を大きくすることで、乾燥時に生じる毛細管力は減少する。その結果、孔質体にヒビや破壊が生じにくく、また、細孔容量の減少を抑制することが可能となる。

[0061] 水が実質的に含まれない溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体とする場合は、出発物質から成るゾル中に含まれる溶媒の全量に対する水の割合として、0.1~20 重量%以下が好ましく、1.0~15.0 重量%以下がより好ましく、2.0~10.0 重量%以下がさらに好ましく、4.0~8.0 重量

％が特に好ましい。上記範囲よりも水の割合が多い場合は、細孔容量が増大しにくい恐れがあり、上記範囲よりも少ない場合は、金属アルコキシド（A）の加水分解反応が進みにくく、３次元網目構造が発達しないことから、細孔容量が増大しにくい恐れがある。

[0062] （II）の利点に関して、前記のハイドロゲルを前駆体とした従来法において、出発物質から成るゾルに疎水性成分を加える場合は疎水性成分がゾル中の水と相分離し、不均一化しやすく、また、水に失活する成分を加える場合は水との失活によって効果的に添加することが困難である。そのため、前記のハイドロゲルを前駆体とした従来法では、出発物質から成るゾルに効果的に添加できる成分は、水との親和性が高いかつ水によって失活しない成分に限られていた。また、疎水性成分や水に失活する成分を多孔質体に効率的に導入する場合は、金属アルコキシドと水との反応を経て、ハイドロゲルを作製し、次いで、溶媒置換等の処理でハイドロゲル内の水を取り除いた後に、疎水性成分や水と反応性を有する成分を含む溶液中もしくは蒸気雰囲気下に湿潤ゲルを静置する等の工程が必要である。しかし、このような手法は、副生成物の除去が必要な場合が多く、また、煩雑な工程が増える点から、生産性の観点で好ましくない。

[0063] 一方で、本発明の技術によれば、水が実質的に含まれない系にて反応を行うことができるため、金属アルコキシドから成るゾル状の出発物質に疎水性成分や水と反応性を有する成分を有効に添加することで、簡易的に複合化することができる。換言すれば、上記のハイドロゲルを前駆体とした従来法で行っていたハイドロゲル内の水分を取り除く工程と疎水性成分や水と反応性を有する成分を含む溶液中もしくは蒸気雰囲気下に湿潤ゲルを静置する工程を不要とすることが期待できる。

[0064] 前記の疎水性成分としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース化合物、ナノファイバー成分などが挙げられ、また、水と反応性を有する成分としては、シリル化剤やイソシアネート化合物などが挙げられる。前記のシリル化剤やイソシアネート化合物は金属アルコキシド（A）の加水分解

反応によって生じるシラノール基や架橋性化合物（B）の未反応部であるヒドロキシ基等と反応することで導入が可能で、耐水性、機械的強度、断熱性の改善などが期待できる。また、上記の方法によって湿潤ゲル中に疎水性成分等を混合させた後、ゲル内の疎水成分を溶剤や酸、塩基で溶かす又は加熱によって除去することで、疎水性成分由来の細孔を形成させることも期待できる。

[0065] 前記ナノファイバー成分としては、セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバー等の天然物系の有機ナノファイバーや、アラミドナノファイバーやポリエステルナノファイバー、ポリウレタンナノファイバー等の合成樹脂系の有機ナノファイバーが挙げられる

[0066] 前記シリル化剤としては、クロロトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルホネート、クロロトリエチルシラン、ターシャリーブチルジメチルクロロシラン、クロロトリエチルシラン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、クロロメチルトリメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、トリクロロメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジクロロシラン、トリス（N, N-ジメチルアミノ）メチルシラン、ビス（N, N-ジメチルアミノ）ジメチルシランおよび（N, N-ジメチルアミノ）トリメチルシランなどが挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチルジシロキサンを出発物質から成るゾル中に加えることで、かさ密度が低く、断熱性の高い多孔質ゲルを作製することが可能である。上記シリル化剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 前記イソシアネート化合物としては、イソシアネート酸メチル、イソシアネート酸ブチル、イソシアネート酸フェニル、イソシアネート酸メチルフェニル、イソシアネート酸オクタデシル等の1官能イソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート酸メチレンジフェニル（MDI）、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1, 3

ーフェニレンジイソシアネート、4-クロル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-ブトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、o-ニトロベンジジンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジベンジル等の芳香族ジイソシアネート化合物；メチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート (PDI)、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、1, 10-デカメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 等の脂環式ジイソシアネート化合物等が挙げられる。また、上記イソシアネート化合物から、アダクト体、イソシアヌレート体、ビウレット体、アロファネート体などの基本構造を有するポリイソシアネート化合物も使用可能である。イソシアネート化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0068] 尚、上記では2官能の芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートを例示したが、ポリイソシアネートとしては、3官能以上のポリイソシアネート (例えば、3官能のトリイソシアネート、及び、4官能のテトライソシアネート) も挙げられる。より具体的には、ポリイソシアネートとしては、上記の2官能のポリイソシアネートの3量体であるビューレット体又はイソシアヌレート体、トリメチロールプロパン等のポリオールと2官能のポリイソシアネートとの付加体、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等の重合性基を有するポリイソシアネート、及び、リジントリイソシアネートも挙げられる。なかでも、3官能以上のポリイソシアネートとしては、2官能のポリイソシアネート

と分子中に3つ以上の活性水素基を有する化合物（例えば、3官能以上の、ポリオール、ポリアミン、又はポリチオール等）とのアダクト体（付加物）である3官能以上のポリイソシアネート（アダクト型である3官能以上のポリイソシアネート）、及び、2官能のポリイソシアネートの3量体（ビウレット型又はイソシアヌレート型）が挙げられる。

[0069] また、本発明の技術には、特に限定されないが、目的に応じて、フィラー、補強材、界面活性剤などの添加剤を出発物質から成るゾル中に加えることも可能である。フィラーは、無機フィラーであってもよく、有機フィラーであってもよい。無機フィラーとしては、無機微粒子、薄片状粘土等が挙げられる。無機微粒子としては、金ナノ粒子、銀ナノ粒子といった金属ナノ粒子、アルミナ粒子、酸化銅粒子、酸化鉄粒子、酸化コバルト粒子、酸化チタン粒子、酸化亜鉛ナノ粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子といった金属酸化物粒子、シリコンナノ粒子、炭化ケイ素ナノ粒子、炭化チタン粒子、金ナノワイヤ、銀ナノワイヤ、酸化チタンナノワイヤ、酸化亜鉛ナノワイヤ、金ナノロッド、炭化ケイ素ナノファイバー、中空シリカ、中実シリカ等が挙げられる。薄片状粘土としては、合成サポナイト、モンモリロナイト、ナノタルク、ミクロマイカ等が挙げられる。有機フィラーとしては、セルロースナノファイバー、カーボンナノファイバー、アラミドナノファイバー、ポリオキシベンゾイルウイスキー等が挙げられる。

[0070] 補強材としてはシリカ成分と均一に分散する成分が好ましく、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン等のポリマー化合物やヒドロキシプロピルセルロースやカルボキシメチルセルロース等の多糖類及び前記多糖類の金属塩等が挙げられる。

[0071] 界面活性剤は非イオン性界面活性剤およびイオン性界面活性剤のいずれも使用することができ、イオン性界面活性剤には、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤および両イオン性界面活性剤を用いることができる。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ヒマシ油、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

ニルエーテルおよびポリオキシエチレンアルキルエーテル、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。

[0072] また、イオン性界面活性剤には、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または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、ドデシルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。両イオン性界面活性剤として、アシルグルタミン酸、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、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、ラウリルジメチルアミノオキシド等が挙げられる。

[0073] また、エステル交換反応工程においては、上記式（２）および／または上記式（３）によるエステル交換反応を効率的に進行させるという観点より、触媒を用いることが好ましく、触媒としては、通常、酸性もしくは塩基性のものが用いられるが、中性付近の反応条件を選ぶ場合にはチタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシドといったチタン化合物などを利用することも可能である。これらの中では酸触媒がより好ましく、特に限定されないが、鉬酸、ヘテロポリ酸、有機スルホン酸、有機カルボン酸、無機固体酸、酸性イオン交換樹脂などが利用できる。より具体的には、硫酸、塩酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、クメンスルホン酸、キシレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸、マロン酸、ギ酸、プロピオン酸、酢酸などを用いることができるが、これらの中でも、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸が好ましく、硫酸がより好ましい。また、酸性を示す金属塩を用いることで、金属原子を骨格中に導入することも可能であり、より具体的には塩化アルミニウム、塩化アルミニウム６水和物、硝酸アルミニウム、硝酸アルミニウム９水和物などを触媒として使用することでA１原子を導入する手法が挙げられる。

[0074] 塩基性触媒としては、ナトリウムメトキシド、アルカリ金属水酸化物、ア

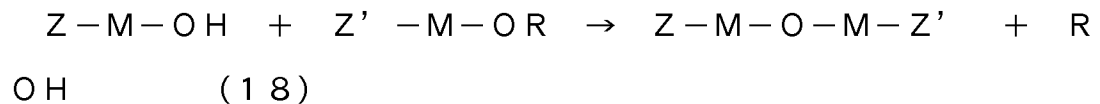
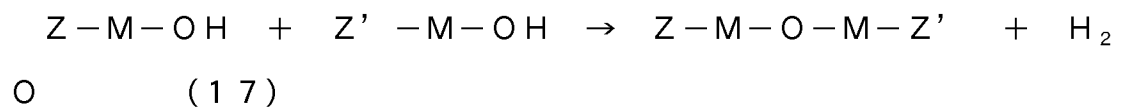
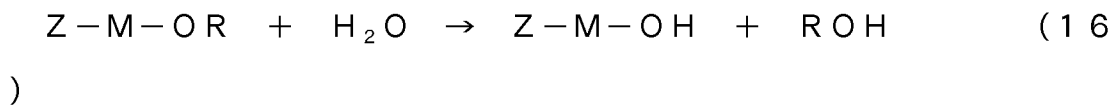
ルカリ金属アルコキシド、アルカリ土類酸化物、四級アンモニウム塩化合物、四級ホスホニウム塩化合物、塩基性イオン交換樹脂などが挙げられ、アルカリ金属アルコキシドや塩基性イオン交換樹脂がより好ましい。

[0075] 上記触媒は必要に応じて、水や有機溶剤等の溶媒で希釈した状態で使用することができる。たとえば、硫酸を添加する際の濃度は、水で希釈して0.1～80重量%が好ましく、0.5～20重量%がより好ましく、1～5重量%が更に好ましい。

[0076] 本発明における触媒の使用量は、金属アルコキシド（A）の種類、触媒の種類、反応温度等により異なるが、硫酸を使用した場合には金属アルコキシド（A）1モルに対して、硫酸成分が好ましくは0.01ミリモル～200ミリモル、より好ましくは0.10ミリモル～20ミリモル、さらに好ましくは0.14ミリモル～1.00ミリモル、特に好ましくは0.16ミリモル～0.22ミリモルの範囲である。これらの触媒は1種類のみならず2種類以上を組み合わせることも可能である。

[0077] エステル交換反応工程における、反応温度は特に限定されないが、好ましくは5～120℃、より好ましくは20～80℃、さらに好ましくは20～40℃である。溶媒の沸点以上の温度域であれば、還流等で溶媒の揮発を防止する方が好ましい。また、必要に応じて、真空下もしくは窒素、アルゴン等の不活性ガスを封入しながら反応を行うことも可能である。また、反応時間も特に限定されないが、好ましくは1秒～6時間、より好ましくは30分～3時間、更に好ましくは45分～90分である。

[0078] そして、特に限定されないが、必要に応じて上記式（2）および／または上記式（3）によるエステル交換反応工程の前後もしくは同時に、水や触媒を添加し、下記式（16）～（18）に示す金属アルコキシドの加水分解反応及び重縮合反応を進行させることができる。この反応によって得られる多孔質体に、上記一般式（1）で表される構造（すなわち、 $-M-(OX)_n-O-M-$ で表される構造）に加えて、上記一般式（4）で表される構造（すなわち、 $-M-O-M-$ で表される構造）を形成させることができる。



(上記一般式(16)～(18)中、Mは金属原子であり、Rは炭素数1以上の任意の有機基であり、Z、Z'は任意の基である。)

[0079] 尚、上記式(16)～(18)で表される反応は、主として、金属アルコキシド(A)のうち、架橋性化合物(B)に対して反応していない、未反応のアルコキシド基と、水とが反応することにより生成するものであると考えられるため、エステル交換反応工程に使用する、金属アルコキシド(A)と架橋性化合物(B)との量、水の使用量などによって適宜調整することができる。水の使用量は、金属アルコキシド(A)1モルに対して、好ましくは0～50モル、より好ましくは0～20モル、さらに好ましくは0～3モル、特に好ましくは0.5～1モルの範囲である。上記範囲よりも小さい場合は、M-O-M結合が不足し、乾燥時に湿潤ゲルが収縮しやすく、または大きい場合は金属アルコキシド(A)の加水分解・重縮合反応が優先して起こり、架橋性化合物(B)とのエステル交換反応が効率的に進まず、ゲルのヒビ割れや破壊が発生しやすくなる。

[0080] 上記式(16)～(18)の反応の酸触媒としては、上記式(2)および／または上記式(3)によるエステル交換反応工程に使用する酸触媒と同様に、鉱酸、ヘテロポリ酸、有機スルホン酸、カルボン酸類、無機固体酸、酸性イオン交換樹脂などが利用できる。尚、上記式(2)および／または上記式(3)によるエステル交換反応工程に酸触媒を使用した場合、エステル交換反応工程と同時または後に水を加えるのみで、上記式(16)～(18)の反応を進行させることもできる。上記酸触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] 尚、上記式（２）および／または下記式（３）によるエステル交換反応及び上記式（１６）～（１８）の金属アルコキシド（Ａ）の加水分解反応、重縮合反応をそれぞれ行うには、酸性条件下でエステル交換反応を行った後に、金属アルコキシドの加水分解反応、重縮合反応を進行させることが好ましい。具体的には、まず、金属アルコキシド（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）から成る溶液に酸触媒を混合し、次いで、水と塩基触媒を加える手順、もしくは金属アルコキシド（Ａ）と架橋性化合物（Ｂ）から成る溶液に酸触媒と塩基性の生成物を発生する加水分解性化合物を混合し、酸触媒によるエステル交換反応を行った後に、加水分解性化合物から塩基性生成物を発生させる手順が好ましい。前記手順で塩基触媒を加えた際の溶液のｐＨは３．５～８．０が好ましく、５．０～７．８がより好ましく、６．６～７．４がさらに好ましい。上記範囲よりｐＨが高いと、ゾル状の反応物質が即座にゲル化してしまうため、生産性に劣り、上記範囲よりｐＨが低いと、バルク状の多孔質体を得られにくい。

[0082] また、上記式（１６）～（１８）の反応の塩基触媒としては、特に限定されないが、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（Ⅰ）、炭酸鉄（Ⅰ）、炭酸銀（Ⅰ）、炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液等の炭酸塩類；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；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウムの水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；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、ｎ－

オクチルアミン、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やアンモニア水などが挙げられる。

[0083] また、加水分解反応などにより塩基性の生成物を発生する加水分解性化合物を上記式(16)～(18)の反応の触媒として使用することも可能であり、具体的には尿素、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などの酸アミド、および、環状窒素化合物であるヘキサメチレンテトラミンを用いることができるが、加水分解後に溶媒を塩基性にする化合物であれば特に制限はない。

[0084] 上記塩基触媒の中でも、アンモニア水、*n*-オクチルアミン、尿素が好ましく、アンモニア水がより好ましい。上記塩基触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。塩基触媒の使用量は、特に限定されず、規定のpHに調整できればよいが、アンモニア水を使用した場合では、金属アルコキシド(A) 1モルに対して、アンモニア成分が好ましくは0.1～100ミリモル、より好ましくは2～20ミリモル、さらに好ましくは4～8ミリモルの範囲である。

[0085] ゲル化させる方法は特に限定されないが、上記したエステル交換反応工程を経て得られたゾル状の反応物について、上記式(2)および／または下記式(3)によるエステル交換反応をより進行させ(必要に応じて、上記式(16)～(18)で表される反応についても、より進行させ)、これによりゲル化が起こるような条件とすればよいが、ゾル状の反応物を密閉容器内で、室温または高温下で数秒～数日間静置することで、湿潤ゲルを得ることがで

きる。

[0086] (熟成工程)

熟成工程は所定のエネルギーを、所定の時間をかけて、湿潤ゲルの架橋反応を進めるものであり、エネルギーの一例としては、熱（温度）が挙げられる。具体的には、得られた湿潤ゲルを密閉容器内で、適当な温度と時間を掛けることで湿潤ゲルを熟成させることができる。熟成工程によって上記式（２）および／または上記式（３）によるエステル交換反応や上記式（１６）～（１８）の加水分解および重縮合反応が進行し、３次元網目構造をより発達させることができる。熟成条件は、金属アルコキシド（Ａ）の種類、溶媒の沸点、試料のｐＨや体積などによって変化するが、熟成温度は５～１２０℃が好ましく、４０～１００℃がより好ましく、５０～８０℃がさらに好ましい。また、熟成時間は１時間～１２０時間が好ましく、２４時間～９６時間がより好ましく、４８時間～７２時間がさらに好ましい。上記範囲で熟成を行うことで、より好適な強度の湿潤ゲルを得ることができる。

[0087] 尚、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として行ってもよい。

[0088] (乾燥工程)

次いで、上記熟成工程を経て得られた、前駆体の湿潤ゲルについて、乾燥を行うことで多孔質体を得ることができる。

[0089] 上記の方法で得られた湿潤ゲルの乾燥方法は、特に限定されず、大気圧乾燥、湿潤ゲルに内包された溶媒の臨界点以上の温度及び圧力下で乾燥する方法、ＣＯ₂等のガスを封入し、封入したガスの超臨界状態を経て乾燥する方法、凍結乾燥によって溶媒を昇華させる方法等が挙げられるが、生産面の観点から、大気圧乾燥が最も好ましい。

[0090] 大気圧乾燥を用いる場合、湿潤ゲルの乾燥時に生じる毛細管力は、前記の毛細管力の式より、湿潤ゲルに内包されている溶媒の表面張力と比例関係である。従って、水などの表面張力が高い溶媒を内包した湿潤ゲルを乾燥させると、大きな毛細管力が生じ、多孔質体のヒビや破壊又は細孔容量の減少が

生じやすいため、好適でない。そのため、上記の多孔質体のヒビや破壊又は細孔容量の減少を防ぐためには、乾燥工程を行う前に、20℃における表面張力が30mN/m以下の溶媒（以下、「低表面張力溶媒」ということがある。）を湿潤ゲルに内包させておくことが極めて重要である。低表面張力溶媒を湿潤ゲルに内包させる方法としては、低表面張力溶媒を主成分とする溶媒を含んだゾルをゾルーゲル転移によって固化させる、又は、下記の方法で、湿潤ゲル内の溶媒を低表面張力溶媒に置換する方法などが挙げられる。

[0091] 本発明においては、乾燥工程を行う前に、前駆体の湿潤ゲルに含まれる溶媒を別の溶媒に置換する溶媒置換処理を行ってもよい。溶媒置換処理を行うことで、湿潤ゲル中に残存する水分、触媒、未反応のシリコン化合物や架橋性化合物（B）、界面活性剤等の添加剤を除去し、さらに、低表面張力溶媒を内包させることで乾燥時に湿潤ゲルに掛かる毛細管力を弱めることができる。

[0092] 上記の溶媒置換処理は、湿潤ゲルに内包していた溶媒とは別の溶媒に置換した後に、さらに別の溶媒に置換する処理であってもよい。すなわち、溶媒置換処理は、異なる溶媒を用いた多段階の処理であってもよい。また、溶媒置換処理は、別の溶媒への置換を十分なものとするために、同じ溶媒による置換を複数回行ってもよい。すなわち、ゾルーゲル転移によって湿潤ゲルに内包された溶媒を、別の溶媒に置換する操作を複数回（たとえば、3回）行い、次いで、さらに別の溶媒に置換する操作を複数回（たとえば、3回）行う処理であってもよい。たとえば、上記の方法で得られた湿潤ゲルを十分に浸漬される量のメタノールに浸した状態で24時間程度加熱し、室温まで冷却した後、浸漬していたメタノールを取り除き、得られた湿潤ゲルを再度新鮮なメタノールに浸漬させ、加熱する。この作業を3回繰り返した後、メタノールの代わりにn-ヘプタンを用いて、メタノールを用いた溶媒置換処理と同様の作業を3回繰り返すことでn-ヘプタンへの溶媒置換を完了することができる。

[0093] 溶媒置換工程で使用する溶媒は、特に限定されないが、まず、有機系の極

性溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類に置換し、次いで、低表面張力溶媒として *n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素や2,3-ジヒドロデカフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロオクタン、メチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテルなどの分子中に少なくとも1個以上のフッ素原子を含むフッ素系溶媒を好適に使用することができる。すなわち、まず、エステル交換反応工程等を出発物質から成るゾルに加えられた溶媒と、低表面張力溶媒との両方に対して、親和性を示す有機溶剤に置換し、次いで、低表面張力溶媒に置換することで、効率的に低表面張力溶媒への置換えができる。

[0094] また、本発明の技術によれば、水が実質的に含まれない溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体とすることで、溶媒置換工程を簡略化もしくは無くすることが期待できる。水を実質的に含む溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体とした場合、ゾルーゲル転移によって湿潤ゲルに内包された溶媒は炭化水素類などの疎水的な低表面張力溶媒と混和しにくいため、湿潤ゲル内の溶媒を直接的に低表面張力溶媒に置換することは困難である。そのため、まず、ゾルーゲル転移によって湿潤ゲルに内包された溶媒をアルコール類などの溶媒に置換した後に、低表面張力溶媒に再度置換する工程がそれぞれ必要となる（図2）。これらの溶媒置換工程は数時間～1日間程度の作業を複数回繰り返す煩雑な工程であり、溶媒置換工程を簡略化できれば、生産面でより好ましいといえる。

[0095] 本発明の技術によれば、ゾルーゲル転移によって2-メチルエチルケトン（25 mN/m）やアセトニトリル（19 mN/m）のような表面張力の低い溶媒を湿潤ゲル中に予め内包させることで、溶媒置換工程なしでも、大気圧乾燥時に生じる毛細管力を小さくすることができ、また、*n*-ヘキサン（18 mN/m）、*n*-ヘプタン（21 mN/m）やフッ素系溶媒などの更に表面張力の低い溶媒に置換する場合においても、置換する溶媒と混和しやすい溶媒（たとえば、メタノール、エタノール、2-メチルエチルケトンなど）を

予め湿潤ゲルに内包させることで、上記の湿潤ゲル内の溶媒と、低表面張力溶媒との両方に対して、親和性を示す溶媒への置換工程を仲介せず、直接的に低表面張力溶媒に置換できる点から、溶媒置換工程を簡略化することが期待できる（図3）。尚、（）内の数値は20℃における表面張力の値である。

[0096] 乾燥工程における乾燥条件としては、特に限定されず、前駆体の湿潤ゲルに内包される溶媒の種類に応じて適宜選択すればよいが、通常は、0.01 MPa～0.3 MPaで-30℃～150℃、より好ましくは0.05 MPa～0.2 MPaで0℃～120℃、さらに好ましくは0.08 MPa～0.12 MPaで20℃～80℃、特に好ましくは0.08 MPa～0.12 MPaで20℃～40℃の範囲であり、乾燥時間は湿潤ゲル内の溶媒が完全に除去されるまでの最短時間であればよいが、通常は1時間～120時間の範囲であり、好ましくは24時間～96時間、より好ましくは48時間～72時間とすることができる。また、乾燥速度を制御させ、得られる多孔質体のひび割れや破壊をより発生しにくくするために、湿潤ゲルをn-ヘプタン、n-ヘキサンなどの低表面張力溶媒に浸漬した状態のまま大気圧下で乾燥させることがより好ましい。また、乾燥工程終了後、多孔質体の3次元網目構造を更に発達させる等の目的で乾燥工程よりも高温の熱処理を行うことも可能である。

[0097] （粉砕工程）

本発明の技術によれば、用途に応じて、上記工程を経て得られた多孔質ゲルを顆粒状、粉末状に粉砕して使用することも可能である。粉砕方法は、特に限定されないが、ミキサー等による機械的な切削によって、目的とする形状に加工することが可能である。

[0098] 以上のようにして、本発明の多孔質体を製造することができる。

[0099] 本発明の多孔質体は、多孔質であることから高い細孔容量を有し、これにより、熱伝導率が低いことに加えて、強度を向上できる点から、断熱材、防音材、低誘電率材料などとして好適に用いることができる。また、本発明の

多孔質体は、その高い比表面積を利用することで、触媒やガスセンサー、油吸着材などに用いることもでき、さらには、その優れた透明性により、低屈折率材料等の各種光学材料用途にも用いることができ、また、透明断熱材として、住宅用断熱窓材やソーラーヒートコレクターパネルの断熱材用途に用いることもできる。

[0100] 本発明の多孔質体の形状は特に限定されず、用いる用途によって適宜選択すればよいが、特定の形状をした成形体であってもよいし、パネル状や、顆粒状・粉末状であってもよく、さらには、溶媒に溶解させることで、塗料として使用してもよいし、前記塗料を布、紙、発泡体、フィルム、ガラス板、金属板などの基材に複合化することも可能であり、これらの形態においても断熱材、防音材、低誘電率材料として好適に用いることができる。

[0101] また、本発明の多孔質体の製造方法によれば、超臨界乾燥などの高圧プロセスを必要とせず、大気圧下での乾燥が適用可能であり、また、乾燥時の細孔容量の減少や多孔質体のひび割れや破壊も抑制できることから、比較的容易かつ安価に、高い細孔容量の多孔質体を製造することが可能である。

実施例

[0102] 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0103] (バルク状多孔質体)

<実施例 1>

架橋性化合物 (B) としてエチレングリコール (EG) 4.8 g、溶媒として2-メチルエチルケトン (MEK) 4.2 g、および、金属アルコキシド (A) としてテトラメトキシシラン (TMOS) 3.0 gを混合した。この際、2相に分相した混合溶液が得られた。次いで、得られた混合溶液について攪拌を行い、攪拌下、室温 (25℃) 環境にて、酸触媒として2重量%の硫酸水溶液を、混合溶液中に18 μ L滴下させ、室温のまま1時間攪拌させることにより、均一な透明溶液を得た。次いで、塩基触媒として0.64重量%のアンモニア水を0.30 g加え、数秒攪拌することで、ゾルを作製

した。作製したゾルをゲル化する前にポリプロピレン製の密閉容器内に移し、密閉した状態で60℃で72時間静置することで、湿潤ゲルを作製し、熟成を行った。

[0104] 次に、1回目の溶媒置換工程として、得られた湿潤ゲルを、室温環境下でメタノールに浸漬させ、密閉容器内にて、60℃で24時間静置した。次いで、2回目の溶媒置換工程として、浸漬に用いたメタノールを排出し、得られた湿潤ゲルを再度新鮮なメタノールに浸漬し、密閉容器内にて、60℃で24時間静置した。次いで、3回目の溶媒置換工程として2回目の工程と同様の操作を行った。

[0105] 次いで、上記にてメタノールに合計3回浸漬させた湿潤ゲルを密閉容器から取り出し、1回目の低表面張力溶媒の置換工程として、取り出した湿潤ゲルを、室温環境下で低表面張力溶媒であるn-ヘプタンに浸漬させ、密閉容器内にて、60℃で24時間静置した。次いで、2回目の低表面張力溶媒の置換工程として、浸漬に用いたn-ヘプタンを排出し、得られた湿潤ゲルを再度新鮮なn-ヘプタンに浸漬し、密閉容器内にて、60℃で24時間静置した。次いで、3回目の低表面張力溶媒の置換工程も2回目の工程と操作の作業を行った。

[0106] 次いで、上記にてn-ヘプタンに合計3回浸漬させた湿潤ゲルをn-ヘプタンから取り出し、乾燥機内に静置し、乾燥を行った。具体的には、蓋の中心にφ2mmの穴を1個開けた容器内に湿潤ゲルを入れ、37℃の乾燥雰囲気下で3日間の条件で、湿潤ゲルの入った容器を静置することで乾燥操作を行い、溶媒を取り除くことにより、図4に示すようなヒビや割れ等の欠陥のない多孔質体を得た。表1に、製造に用いた各材料の使用量および評価結果を示した。尚、各評価は下記に従って行った。

[0107] また、実施例1において、下記の固体¹³C NMR測定により、上記一般式(1)で表される構造（すなわち、 $-M-(OX)_n-O-M-$ で表される構造）を含有することを確認した（後述する実施例2～23においても同様）。

[0108] ・ 外観評価

乾燥終了後の実施例、比較例の各サンプルを目視で観察し、以下の通り評価した。

○：ヒビや割れ等の欠陥が目視で確認できない

△：割れ等の欠陥は目視で確認できないが、ヒビが目視で確認できる

×：湿潤ゲルが得られないもしくは割れ等の欠陥によってバルク状のサンプルが得られない

[0109] ・ 固体 ^{13}C -NMR測定

得られた多孔質体について、フーリエ変換核磁気共鳴装置（「製品名：JNM-ECA400」、日本電子株式会社製）を用いて、以下の条件で測定し、 ^{13}C -NMRスペクトルを得た。

温度：室温

観測核： ^{13}C

回転数：5 kHz

積算回数：1000回

測定モード：CPMAS法

待ち時間：5 s

上記条件から得られたNMRスペクトルにおいて、 $-\text{Si}-(\text{OX})_n-\text{O}-\text{Si}-$ 構造（本実施例の場合、 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}$ 構造）のXに該当するC原子由来のピークが45～55 ppmに確認された。

[0110] ・ 固体 ^{29}Si -DD/MAS-NMR測定

得られた多孔質ゲルについて、フーリエ変換核磁気共鳴装置（「製品名：JNM-ECA400」、日本電子株式会社製）を用いて、以下の条件で測定し、 ^{29}Si -DD/MAS-NMRスペクトルを得て、M単位、D単位、T単位及びQ単位に由来するピーク面積の合計値をそれぞれ求め、これら全ピーク面積の合計値に対するQ単位に由来するピーク面積の割合を求めた。尚、データ解析は、フーリエ変換後のスペクトルの波形処理を行った各ピークの面積を算出した。

温度：室温

観測核： ^{29}Si

回転数：5 kHz

積算回数：8000回

測定モード：DD/MAS法

待ち時間：10 s

尚、各ピークの帰属は以下の通りに行った。

Q単位由来のピーク：ピークトップが -75 ppm 以下のピーク

T単位由来のピーク：ピークトップが -50 ppm ～ -75 ppm のピーク

D単位由来のピーク：ピークトップが -10 ppm ～ -50 ppm のピーク

M単位由来のピーク：ピークトップが -10 ppm 以上のピーク

[0111] ・機械的強度の評価

直径8 mm、高さ10 mmの円柱形状の多孔質体を作製し、測定サンプルとした。そして、圧縮試験機としてオートグラフ（製品名「AG-1S」、島津製作所社製）を用いて、荷重測定部に針先形状が1 mm ϕ 、SR=0.5の突き刺し針を設置し、1 mm/minの速度にて、円柱状の多孔質体の上面の中央部に向けて、圧縮方向に針を突き刺し、測定サンプルが破壊に至るまでの最大強度を、破壊強度とした。

[0112] 上記の方法で測定した破壊強度を以下の通りに評価した。

◎：破壊強度が40 N以上

○：破壊強度が20～40 N未満

△：破壊強度が4～20 N未満

×：破壊強度が4 N未満

[0113] ・窒素吸着量の評価

得られた多孔質体について、比表面積・細孔分布測定装置（製品名「BELSORP MAX II」、マイクロトラック・ベル株式会社製）を使用

し、測定サンプルを真空下で 150℃ 2 時間加熱処理した後、吸着温度 77 ケルビンにての窒素吸脱着測定を行い、窒素吸脱着等温線を得た。

[0114] 上記の方法で得られた窒素吸脱着等温線において、飽和蒸気圧 P_0 に対する平衡圧力 P の相対圧力 P/P_0 が 0～0.99 における窒素吸着量の最大値を以下の通りに評価した。

◎：窒素吸着量の最大値が $3000 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上である

○：窒素吸着量の最大値が $2000 \sim 3000 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 未満である

△：窒素吸着量の最大値が $100 \sim 2000 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 未満である

×：窒素吸着量の最大値が $100 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 未満である

[0115] ・細孔容量の評価

上記の方法で得られた吸脱着等温線から B J H 法によって細孔容量を算出した。算出した細孔容量を下記の通り評価した。

◎：細孔容量が $4.0 \text{ m}^3/\text{g}$ 以上である

○：細孔容量が $2.0 \sim 4.0 \text{ m}^3/\text{g}$ 未満である

△：細孔容量が $0.3 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{g}$ 未満である

×：細孔容量が $0.3 \text{ m}^3/\text{g}$ 未満であるもしくは明確な細孔が存在せず、適切な細孔容量が算出できない

[0116] ・細孔分布の評価

B J H 法から図 1 のような細孔面積分布が得られ、細孔面積分布のピークトップ位置に対する細孔径を多孔質体の細孔径と見なした。尚、上記の細孔面積分布とは、細孔がシリンダー状であると仮定した際の細孔分布を細孔側面積で示した曲線のことである。細孔側面積は下記式で示すことができる。

$$S = dV/dr = 2\pi rL$$

(S ：細孔側面積、 V ：細孔体積、 r ：細孔半径、 L ：細孔高さ)

[0117] 細孔構造の評価方法として、上記の方法で見なした多孔質体の細孔径と細孔面積分布のピーク高さから以下の通りに評価した。

◎：細孔径が10nm以下の細孔と10nm超、100nm以下の細孔をどちらも有し、且つ（細孔径が10nm以下の細孔面積分布の最大値）>（細孔径が10nm超、100nm以下の細孔面積分布の最大値）である

○：細孔径が10nm以下の細孔と10nm超、100nm以下の細孔をどちらも有し、且つ（細孔径が10nm以下の細孔面積分布の最大値）≤（細孔径が10nm超、100nm以下の細孔面積分布の最大値）である

△：細孔径が10nm以下の細孔を有するが、細孔径が10nm超、100nm以下の細孔は確認されない

×：細孔径が100nm以下の範囲で明確な細孔が確認されない（細孔面積分布において100nm以下に明確なピークトップが確認されない）

[0118] ・BET比表面積の評価

上記の方法で得られた吸脱着等温線から飽和蒸気圧 P_0 に対する平衡圧力 P の相対圧力 P/P_0 が0.05～0.30の直線性に優れる領域でBET法を用いてBET比表面積を算出した。算出したBET比表面積を以下の通り評価した。

◎：BET比表面積が1000 m^2/g 以上である

○：BET比表面積が500～1000 m^2/g 未満である

△：BET比表面積が100～500 m^2/g 未満である

×：BET比表面積が100 m^2/g 未満であるもしくは明確な細孔が存在せず、適切なBET比表面積が算出できない

[0119] ・光透過率の評価

得られた多孔質体について、紫外／可視分光光度計（「UV-3600 plus」、株式会社島津製作所製）を用いて、スリット幅は2.0nm、測定波長範囲は800nm～200nmの条件にて、直線透過光に対する透過率の測定を行った。

得られた多孔質体について、紫外／可視分光光度計（「UV-3600 plus」、株式会社島津製作所製）を用いて、スリット幅は2.0nm、測定波長範囲は800nm～200nmの条件にて、直線透過光に対する

る透過率の測定を行った。

尚、多孔質体の光透過率は、波長600nm（可視光）に対する値を採用し、多孔質体の厚さが3mmのときの値となるよう補正した。厚さ補正後の透過率 T_c は、L a m b e r t の式を変形して次式のように示される。

$$T_c = (T' / 100)^{3/t} \times (1 - r / 100)^2$$

ここで T_c は厚さ補正後の透過率（％）、 t は多孔質体の実測の厚み（mm）、 T' は実測の透過率 T に対する内部透過率（％）、 r は表面反射率（％）を示し、 T' 及び r は下記の式から算出される。

$$T' = T / (1 - r / 100)^2$$

$$r (\%) = 100 \times ((n - 1) / (n + 1))^2$$

ここで、 T は波長600nmに対する実測の透過率、 n は屈折率を示し、 $n = 1.03$ として r 、 T' 及び T_c を算出した。

光透過率の評価方法として、上記の方法で算出された厚さ補正後の透過率から以下の通りに評価した。

- ◎：厚さ補正後の透過率 T_c が60％以上
- ：厚さ補正後の透過率 T_c が40～60％未満
- △：厚さ補正後の透過率 T_c が10～40％未満
- ×：厚さ補正後の透過率 T_c が10％未満

[0120] ＜実施例2＞

アンモニア水の使用量を、表1に示す量となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0121] ＜実施例3，4＞

エチレングリコール（EG）の使用量を、表1に示す量となるように変更した以外は、実施例1と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0122] ＜実施例5＞

シリル化剤としてのヘキサメチルジシロキサン（HMDO）を表1に示す

量にて使用した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。尚、HMD O の配合は、硫酸水溶液を混合してから 1 時間後に添加し、室温下環境にて 1 時間攪拌した。

[0123] <実施例 6>

硫酸水溶液を 30 重量%で 18 μ L に変更し、シリル化剤としてのヘキサメチルジシラザン (HMD S) を表 1 に示す量にて使用するとともに、アンモニア水を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。尚、HMD S の配合は、硫酸水溶液を混合してから 1 時間後に添加した。

[0124] <実施例 7>

硫酸水溶液を 20 重量%で 18 μ L に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0125] <実施例 8>

硫酸水溶液を 100 重量%で 12 μ L に変更するとともに、アンモニア水を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0126] <実施例 9>

硫酸水溶液に代えて、2 重量%のドデシルベンゼンスルホン酸 (D B S) 水溶液を、表 1 に示す量となる条件にて使用するとともに、アンモニア水の使用量を、表 1 に示す量となるように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0127] <実施例 10>

ゾル状の出発物質中に尿素を、表 1 に示す量となる条件にて添加し、アンモニア水を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0128] <実施例 11>

アンモニア水に代えて、n-オクチルアミンを 2-メチルエチルケトン (MEK) で 50 重量%となるように調整した n-オクチルアミン溶液を、表

1 に示す量となる条件にて使用した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0129] <実施例 1 2>

テトラメトキシシラン、2-メチルエチルケトンと共に 2, 2, 2-トリフルオロエタノールを表 1 に示す量にて使用し、2 重量%の硫酸水溶液を 18 μ L 添加後、室温で 1 時間攪拌し、次いでエチレングリコールを表 1 に示す量にて使用し、そのまま室温で 1 時間攪拌したこと以外は実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0130] <実施例 1 3, 1 4>

エチレングリコール (EG) に代えて、1, 2-プロパンジオール (1, 2-PG) を表 1、表 2 に示す量にて使用した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

[0131] <実施例 1 5>

エチレングリコール (EG) に代えて、1, 2-プロパンジオール (1, 2-PG) を表 2 に示す量にて使用したとともに、MEK の使用量を、表 2 に示す量となるように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0132] <実施例 1 6>

エチレングリコール (EG) に代えて、1, 2-ブタンジオール (1, 2-BG) を表 2 に示す量にて使用した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0133] <実施例 1 7>

エチレングリコール (EG) に代えて、1, 2-ヘキサンジオール (1, 2-HG) を表 2 に示す量にて使用した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0134] <実施例 1 8>

MEK に代えて、アセトニトリルを使用したとともに、アンモニア水の使用量を、表 2 に示す量に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体

を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0135] <実施例 1 9>

M E K の使用量を、表 2 に示す量となるように変更するとともに、水の配合量が表 2 に示す量となるように、水を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。尚、水の添加は、アンモニア水を加える直前に行った。

[0136] <実施例 2 0>

硫酸水溶液を 1 0 重量%で 1 8 μ L に変更するとともに、硫酸水溶液を混合してから 1 時間後に疎水性成分として疎水性エポキシ樹脂（「デナコール（登録商標）E X - 9 9 1 L」、ナガセケムテックス株式会社製）をテトラメトキシシラン 1 . 0 g に対する重量部で表 2 に示す量となるように添加し、熟成工程によって得られた湿潤ゲルを、溶媒置換工程および低表面張力溶媒の置換工程を行わずに、6 0 $^{\circ}$ C の乾燥雰囲気下で 3 日間乾燥を行った以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0137] <実施例 2 1>

テトラメトキシシラン（T M O S）に代えて、テトラエトキシシラン（T E O S）を使用し、アンモニア水の使用量を、表 2 に示す量に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0138] <実施例 2 2>

メタノールで 3 回溶媒置換を行う代わりに、メタノールで 1 回溶媒置換した後に、アセトンで 6 0 $^{\circ}$ C 2 4 時間の溶媒置換を 2 回行い、ポリイソシアネート化合物（「タケネート（登録商標）D - 1 7 0 N」、三井化学株式会社製）をアセトンによって 1 0 重量%に調整した溶液中に得られた湿潤ゲルを浸漬し、6 0 $^{\circ}$ C 2 4 時間静置し、次いで n - ヘプタンを用いた浸漬作業以降は実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0139] <実施例 2 3>

出発物質に界面活性剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）を 0.27 g 加え、金属アルコキシド（A）としてテトラメトキシシラン（TMOS）2.7 g とジメチルジメトキシシラン（DMDMS）を 0.3 g にし、アンモニア水を 10.0 重量%で 0.06 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、多孔質体を得て、同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。尚、表 2 内の数値は、金属アルコキシド（A）として加えたテトラメトキシシラン（TMOS）とジメチルジメトキシシラン（DMDMS）のモル数の合計値に対する添加量を示した。結果を表 2 に示す。

[0140] <比較例 1>

エチレングリコール（EG）を使用せず、アンモニア水の使用量を表 2 に示す量となるように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体の製造を行ったものの、湿潤ゲルが得られず、多孔質体を得ることができなかった。結果を表 2 に示す。

[0141] <比較例 2>

エチレングリコール（EG）に代えて、水を添加し、水とアンモニア水の使用量を、表 2 に示す量となるように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、多孔質体の製造を行ったものの、湿潤ゲルの強度が低く、乾燥時にゲルが崩壊し、バルク状の多孔質体を得ることができなかった。結果を表 2 に示す。

[0142] <比較例 3>

熟成工程によって得られた湿潤ゲルを、溶媒置換工程および低表面張力溶媒の置換工程を行わずに、60℃の乾燥雰囲気下で3日間乾燥を行った以外は、実施例 1 と同様にして、生成物を得て、同様に評価を行った。得られた生成物は細孔構造をほとんど有していないため、細孔容量及びBET比表面積が適切に算出できなかった。結果を表 2 に示す。

[0143] <比較例 4>

出発物質に界面活性剤として臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（

C T A B) を 0. 2 7 g 加え、金属アルコキシド (A) としてテトラメトキシシラン (T M O S) 1. 2 g とジメチルジメトキシシラン (D M D M S) 1. 8 g とを使用し、アンモニア水を 1 0. 0 重量%で 0. 0 6 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、多孔質体の製造を行ったものの、湿潤ゲルが得られず、多孔質体を得ることができなかった。尚、表 2 内の数値は、金属アルコキシド (A) として加えたテトラメトキシシラン (T M O S) とジメチルジメトキシシラン (D M D M S) のモル数の合計値に対する添加量を示した。結果を表 2 に示す。

[0144] (粉末状多孔質体)

<実施例 2 4>

上記の実施例 1 にて得られたバルク状の多孔質体を強力小型粉砕機フォー スミル F M - 1 (大阪ケミカル株式会社) を用いて粉砕処理し、次いでステンレスふるいを用いて、粒径が 1 0 0 μ m ~ 5 0 0 μ m の粉末状の試料を得た。尚、各評価は下記に従って行った。結果を表 3 に示す。

[0145] ・熱伝導率の評価

上記の方法で得られた粉末状の多孔質体を、アグネ製熱伝導率測定装置 (A R C - T C - 1 0 0 0 型) を用いて、非定常法である熱線法により大気雰囲気下で 2 3 $^{\circ}$ C の熱伝導率を測定した。

[0146] ・かさ密度の評価

上記の熱伝導率の評価の際に、5 0 m L の測定セル内に試料をタッピングしながら、粉末状の試料を充填させた状態の試料重量を計測し、以下の式によって試料のかさ密度を算出した。

$$\text{かさ密度 [g / m L]} = \text{測定セル内の試料重量 [g]} / \text{測定セル体積 [m L]}$$

尚、上記のかさ密度とは多孔質体の表面及び内部に存在する細孔も試料の体積と見なした場合の単位体積当たりの重量のことを指す。

[0147] <実施例 2 5>

上記の実施例 5 にて得られたバルク状の多孔質体を用いて、実施例 2 4 と

同様の方法により粉末状の試料を得た。結果を表 3 に示す。

[0148]

[表1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
金属アルコキサイド (A)	TMOS [モル]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	TEOS [モル]													
	DMDMS [モル]													
	MEK [モル]													
溶媒	アセトニトリル [モル]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	EG [モル]	4	4	6	2	4	4	4	4	4	4	4	3	
	1,2-PG [モル]													4
	1,2-BG [モル]													
1価アルコール	1,2-HG [モル]													
	2,2,2-トリフルオロエタノール [モル]												1	
	硫酸 [ミリモル]	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	2.85	2.09	11.58		0.19	0.19	0.19	0.19
	DBS [ミリモル]									0.17				
塩基触媒	アンモニア [ミリモル]	5.83	17.5	5.83	5.83	5.83		5.83		5.83	16.5		5.83	5.83
	尿素 [ミリモル]													
	イタチルアミン [ミリモル]											1.44		
	HMDO [ミリモル]					95								
シリル化剤	HMDS [ミリモル]						8.8							
	エポキシ樹脂[重量部]													
	界面活性剤													
	CATB [モル]													
ゲル化前の水の配合量 [モル]	0.91	0.91	2.62	0.91	0.91	0.91	0.04	0.91	0	0.91	0.05	0.05	0.91	0.91
	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	ポリシランエーテル化合物の浸漬		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	溶剤置換工程の有無	○	△	△	○	△	○	○	△	△	△	○	△	○
外観評価	Q単位構造 [%]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	破壊強度の評価	△	△	△	△	△	△	○	○	△	△	△	△	△
	窒素吸着量の評価	◎	◎	◎	△	◎	△	△	△	◎	△	△	◎	△
	細孔容量の評価	◎	◎	◎	△	◎	◎	△	△	◎	◎	◎	◎	◎
細孔径分布の評価	細孔径分布の評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	BET表面積の評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	光透過率の評価	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	◎	△	△	△	◎

表 1、表 2 中、各化合物は、以下の通りである。

T M O S : テトラメトキシシラン

T E O S : テトラエトキシシラン

D M D M S : ジメチルジメトキシシラン

M E K : 2-メチルエチルケトン

E G : エチレングリコール

1, 2-P G : 1, 2-プロパンジオール

1, 2-B G : 1, 2-ブタンジオール

1, 2-H G : 1, 2-ヘキサジオール

D B S : ドデシルベンゼンスルホン酸

H M D O : ヘキサメチルジシロキサン

H M D S : ヘキサメチルジシラザン

C A T B : 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム

また、表 1、表 2 中、疎水性成分を除く各化合物の配合量は金属アルコキシド (A) 1 モルに対するモル数もしくはミリモル数で表記した。疎水性成分の配合量は金属アルコキシド (A) の総重量を 100 重量部とした場合における重量部で表記した。尚、水の混入量は酸触媒や塩基触媒中の水分量を含めた総量である。

[0150] [表3]

表 3

	粉碎サンプル	熱伝導率 [W / (m・K)]	かさ密度 [g / cm ³]
実施例 24	実施例 1	0.024	0.072
実施例 25	実施例 5	0.018	0.053

[0151] 表 1、2 に示すように、実施例 1 ~ 23 によれば、一般式 (1) で表される構造 (すなわち、 $-M-(OX)_n-O-M-$ で表される構造) を含有する多孔質体は、強度の向上や細孔容量の増大が確認された。また、表 3 に示すように、実施例 24、25 によれば、粉末状の多孔質体において、優れた断熱性を示すことが確認され、さらに、ヘキサメチルジシロキサンを配合した多孔質体はかさ密度が低く、より高い断熱性を示すことが確認された。

請求の範囲

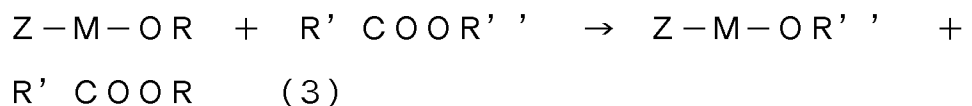
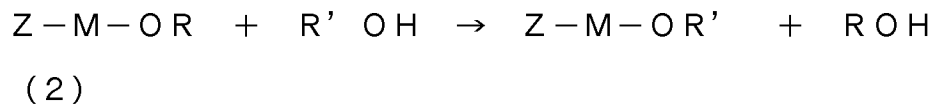
- [請求項1] 下記一般式（１）で表される構造を有する多孔質体。
- $$-M-(OX)_n-O-M- \quad (1)$$
- （上記一般式（１）中、Mは金属原子であり、Xは２価以上の任意の有機基であり、nは１以上の整数である。）
- [請求項2] 上記一般式（１）中、Xは２価以上のアルコール残基またはエステル残基である請求項１に記載の多孔質体。
- [請求項3] 上記一般式（１）中、Xは２価以上のアルキレン基である請求項１に記載の多孔質体。
- [請求項4] 上記一般式（１）中、Xの炭素数が６以下である請求項１に記載の多孔質体。
- [請求項5] 上記一般式（１）中、Mは、Siである請求項１に記載の多孔質体。
- [請求項6] 温度７７ケルビンの窒素吸脱着測定において、IUPACで定義されるⅠⅤ型に分類される窒素吸脱着等温線を示す請求項１～５のいずれかに記載の多孔質体。
- [請求項7] 細孔径が１００nm以下である細孔を有する請求項１～５のいずれかに記載の多孔質体。
- [請求項8] 細孔径が１０nm以下である細孔を有する請求項１～５のいずれかに記載の多孔質体。
- [請求項9] 細孔径が１０nm以下である細孔と、細孔径が１０nm超、１００nm以下である細孔とを有する請求項１～５のいずれかに記載の多孔質体。
- [請求項10] BJH法によって得られる細孔面積分布において、（細孔径が１０nm以下の細孔面積分布の最大値）＞（細孔径が１０nm超、１００nm以下の細孔面積分布の最大値）となることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の多孔質体。
- [請求項11] ３mm厚みに換算した場合の波長６００nmの直線透過光に対する

透過率が10%以上である請求項1～5のいずれかに記載の多孔質体。

[請求項12] DD/MAS法を用いて測定された固体²⁹Si-NMRスペクトルにおいて、含ケイ素結合単位であるM単位、D単位、T単位及びQ単位に由来するピークの合計面積のうち、Q単位に由来するピーク面積の割合が10%以上である請求項1～5のいずれかに記載の多孔質体。

[請求項13] バルク状である請求項1～5のいずれかに記載の多孔質体。

[請求項14] 金属アルコキシド（A）と、アルコール性水酸基および／またはエステル結合を合計で2個以上有する架橋性化合物（B）とを用い、下記式（2）および／または下記式（3）によるエステル交換反応を進行させるエステル交換反応工程を含む多孔質体の製造方法。



（上記式（2）、（3）中、Mは金属原子であり、R、R'、R''は任意の有機基であり、Zは任意の基である。）

[請求項15] 前記エステル交換反応工程において、前記式（2）および／または前記式（3）によるエステル交換反応を、溶液状態で進行させる請求項14に記載の多孔質体の製造方法。

[請求項16] 前記エステル交換反応工程を経た、水が実質的に含まれない溶媒を内包した湿潤ゲルを前駆体とした請求項14又は15に記載の多孔質体の製造方法。

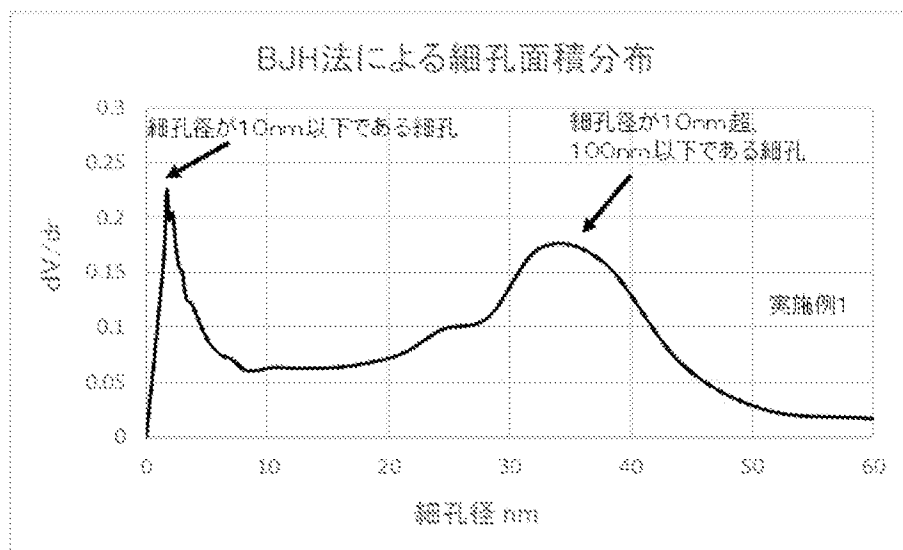
[請求項17] 前記エステル交換反応工程を経た、湿潤ゲルを溶媒に浸した状態で乾燥させる工程を含む請求項14又は15に記載の多孔質体の製造方法。

[請求項18] 前記エステル交換反応工程を経た、湿潤ゲルを湿潤ゲル中に内包し

た溶媒の臨界点未満の温度及び／又は圧力下で乾燥させる工程を含む
請求項 1 4 又は 1 5 に記載の多孔質体の製造方法。

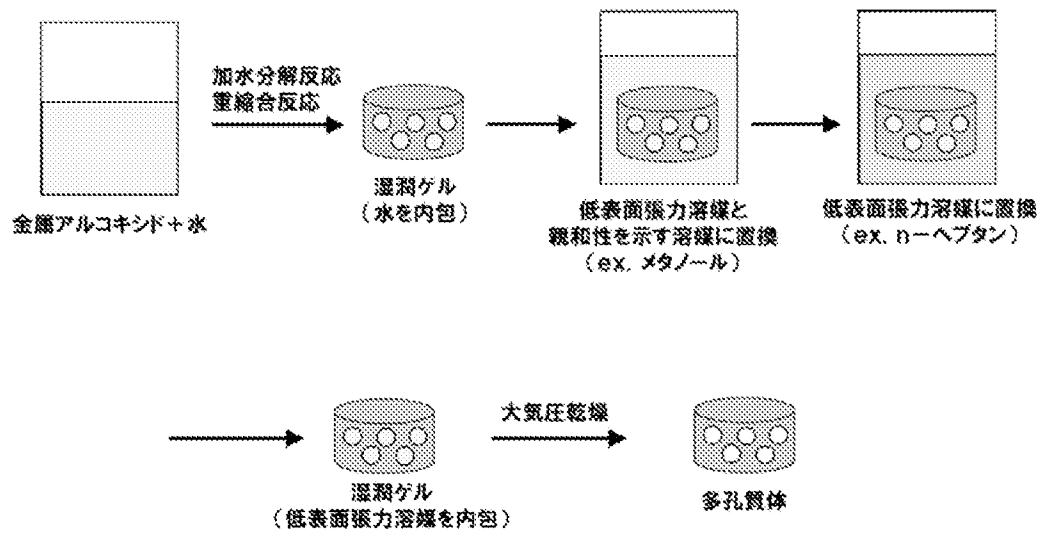
[図1]

図 1



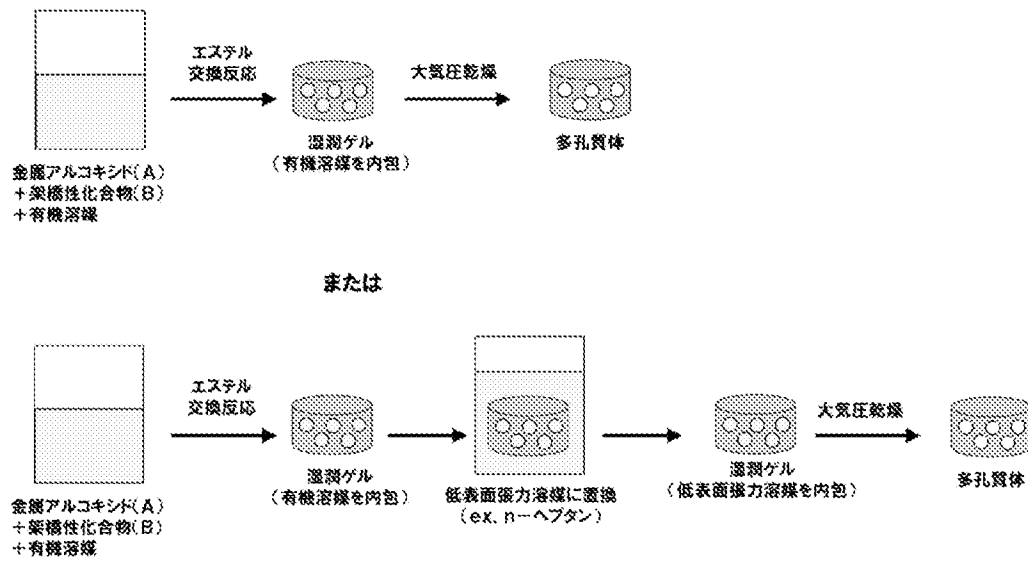
[図2]

図 2



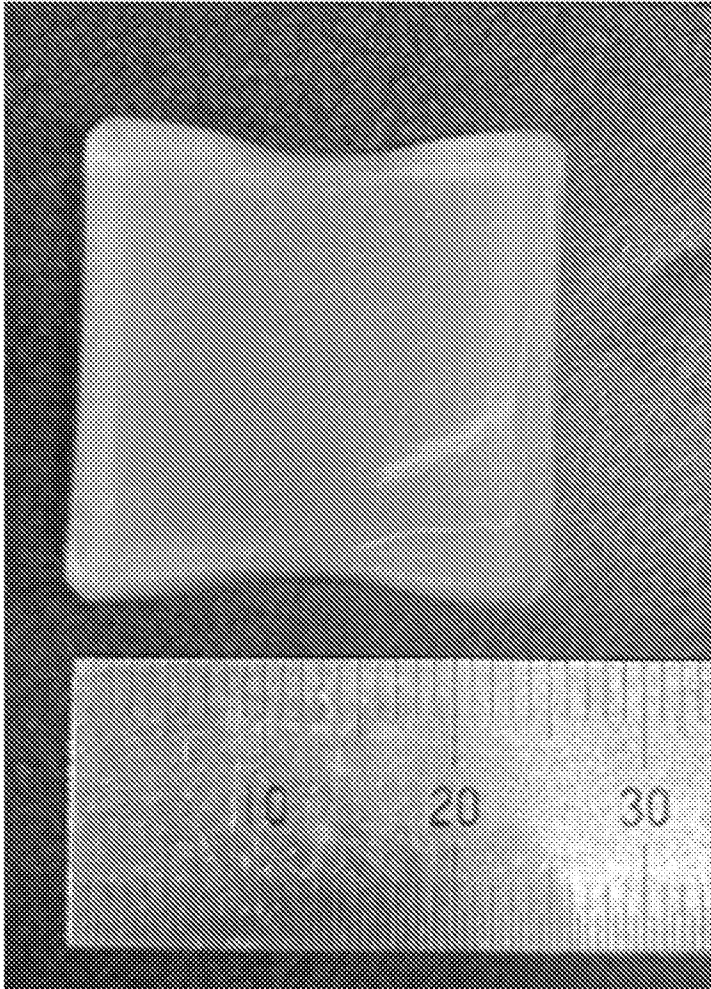
[図3]

図 3



[図4]

図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/042811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 9/28**(2006.01)i; **C08G 77/02**(2006.01)i; **C08G 77/04**(2006.01)i

FI: C08J9/28 101; C08G77/02; C08G77/04; C08J9/28 CFH

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)

C08J9/28; C08G77/02; C08G77/04

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2012-524127 A (CORNING INC.) 11 October 2012 (2012-10-11) whole document, in particular, claims, paragraphs [0050]-[0083], [0119], [0120], fig. 1, 2	1-5, 7, 8, 11, 12, 14-16
A	JP 2021-503532 A (LG CHEM, LTD.) 12 February 2021 (2021-02-12) whole document	1-18

☐ 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

08 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/042811

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-524127	A	11 October 2012	US 2010/0234529 A1 whole document, in particular, claims, paragraphs [0050]- [0096], [0146]-[0154], fig. 1, 2 WO 2010/105119 A1 EP 2230277 A1 CN 102421851 A	

JP	2021-503532	A	12 February 2021	US 2020/0407231 A1 entire text WO 2019/112393 A1 EP 3722349 A1 KR 10-2019-0067984 A CN 111372973 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 9/28(2006.01)i; C08G 77/02(2006.01)i; C08G 77/04(2006.01)i FI: C08J9/28 101; C08G77/02; C08G77/04; C08J9/28 CFH		
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）） C08J9/28; C08G77/02; C08G77/04		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	JP 2012-524127 A（コーニング インコーポレイテッド）11.10.2012（2012-10-11） 文献全体、特に特許請求の範囲、段落0050-0083、0119-0120、図1、図2	1-5, 7, 8, 11, 12, 14-16
A	JP 2021-503532 A（エルジー・ケム・リミテッド）12.02.2021（2021-02-12） 文献全体	1-18
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 08.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大村 博一 4F 3973 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/042811

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2012-524127	A	11.10.2012	US 2010/0234529 A1 文献全体、特に特許請求の範囲、段落[0050]－[0096]、[0146]－[0154]、[Fig.1]、[Fig.2] WO 2010/105119 A1 EP 2230277 A1 CN 102421851 A	
JP	2021-503532	A	12.02.2021	US 2020/0407231 A1 文献全体 WO 2019/112393 A1 EP 3722349 A1 KR 10-2019-0067984 A CN 111372973 A	