

明 細 書

発明の名称：エアロゲル

技術分野

[0001] 本発明は、断熱性と生産性とに優れるエアロゲルに関する。

背景技術

[0002] 熱伝導率が小さく断熱性を有する材料としてシリカエアロゲルが知られている。シリカエアロゲルは、優れた機能性（断熱性等）、特異な光学特性、特異な電気特性などを有する機能素材として有用なものであり、例えば、シリカエアロゲルの超低誘電率特性を利用した電子基板材料、シリカエアロゲルの高断熱性を利用した断熱材料、シリカエアロゲルの超低屈折率を利用した光反射材料等に用いられている。

[0003] このようなシリカエアロゲルを製造する方法として、アルコキシシランを加水分解し、重合して得られたゲル状化合物（アルコゲル）を、分散媒の超臨界条件下で乾燥する超臨界乾燥法が知られている（例えば特許文献1参照）。超臨界乾燥法は、アルコゲルと分散媒（乾燥に用いる溶媒）とを高圧容器中に導入し、分散媒をその臨界点以上の温度と圧力をかけて超臨界流体とすることにより、アルコゲルに含まれる溶媒を除去する方法である。しかし、超臨界乾燥法は高圧プロセスを要するため、超臨界に耐え得る特殊な装置等への設備投資が必要であり、なおかつ多くの手間と時間が必要である。

[0004] そこで、アルコゲルを、高圧プロセスを要しない汎用的な方法を用いて乾燥する手法が提案されている。このような方法としては、例えば、ゲル原料として、モノアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとを特定の比率で併用することにより、得られるアルコゲルの強度を向上させ、常圧で乾燥させる方法が知られている（例えば特許文献2参照）。しかしながら、このような常圧乾燥を採用する場合、アルコゲル内部の毛細管力に起因するストレスにより、ゲルが収縮する傾向がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第4 4 0 2 9 2 7号

特許文献2：特開2 0 1 1－9 3 7 4 4号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このように、従来の製造プロセスが抱える問題点について様々な観点からの検討が行われている一方で、上記いずれのプロセスを採用したとしても、得られたエアロゲルは取り扱い性が悪く、大型化が困難であるため、生産性に課題があった。例えば、上記プロセスにより得られた塊状のエアロゲルは、手で触って持ち上げようとするだけで破損してしまう場合がある。これは、エアロゲルの密度が低いことと、エアロゲルが1 0 n m程度の微粒子が弱く連結しているだけの細孔構造を有していることとに由来すると推察される。

[0007] 従来のエアロゲルが有するこのような問題を改善する手法として、ゲルの細孔径をマイクロメータースケール程度にまで大きくすることでゲルに柔軟性を付与する方法が考えられる。しかしながら、そのようにして得られるエアロゲルは熱伝導率が大幅に増大するという問題があり、エアロゲルの優れた断熱性が失われてしまう。

[0008] 本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、断熱性と生産性とに優れたエアロゲルを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率を有するエアロゲルであれば、優れた断熱性が発現されるとともに、取り扱い性が向上して大型化も可能となるため、生産性を高めることができることを見出し、本発明の完成に至った。

[0010] 本発明は、大気圧下、2 5℃において、熱伝導率が0. 0 3 W／m・K以下でありかつ圧縮弾性率が2 M P a以下であるエアロゲルを提供するもので

ある。すなわち、本発明のエアロゲルは、従来技術により得られるエアロゲルとは異なり、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率を有するため、断熱性と生産性との優れるものである。これにより、優れた断熱性が発現されるとともに、エアロゲルの取り扱い性が向上して大型化も可能となるため、生産性を高めることができる。

[0011] 本発明のエアロゲルは、変形回復率を90%以上とすることができる。このようなエアロゲルは、より優れた柔軟性を有することができる。

[0012] 本発明のエアロゲルは、最大圧縮変形率を80%以上とすることができる。このようなエアロゲルは、さらに優れた柔軟性を有することができる。

[0013] 本発明は、DD/MAS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Q、T及びDを以下の通り規定したとき、Q及びTに由来するシグナル面積と、Dに由来するシグナル面積との比Q+T:Dが1:0.01~1:0.5であるエアロゲルを提供するものである。ただし、以下において、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。

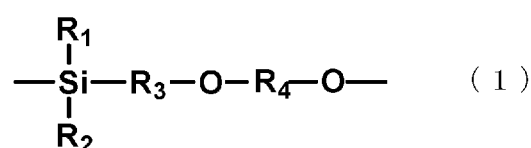
Q: 1個のケイ素原子に結合した酸素原子が4個の含ケイ素結合単位。

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。

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。

[0014] 本発明は、下記一般式(1)で表される構造を有するエアロゲルを提供するものである。このようなエアロゲルは、断熱性と生産性との優れる。下記一般式(1)で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率に制御しやすい。

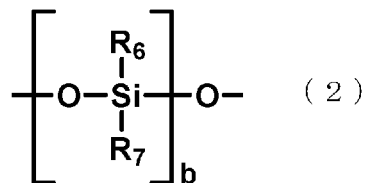
[化1]



式（１）中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。

[0015] 本発明は、支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有し、前記橋かけ部が下記一般式（２）で表される、エアロゲルを提供するものである。このようなエアロゲルは、エアロゲル自体の断熱性を維持しつつ、ラダー型構造に起因する優れた柔軟性を有している。このような構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率に制御しやすい。

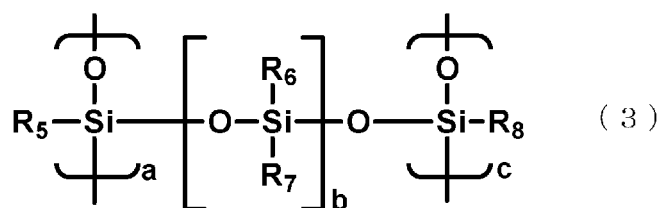
[化2]



式（２）中、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 b は１～５０の整数を示す。

[0016] なお、ラダー型構造を有するエアロゲルとしては、下記一般式（３）で表される構造を有するものが挙げられる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を達成することができる。

[化3]



式（３）中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 a 及び c はそれぞれ独立に１～３０００の整数を示し、 b は１～５０の整数を示す。

[0017] 本発明は、また、分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも

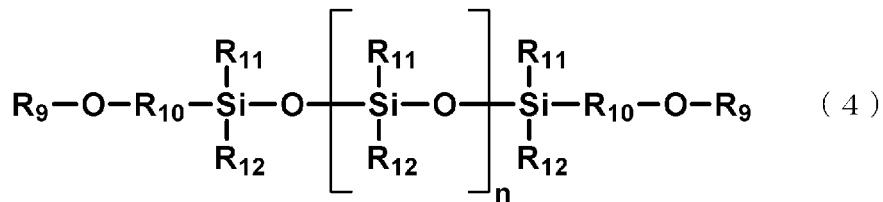
も一種を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥してなるエアロゲルを提供するものである。このようにして得られたエアロゲルは、断熱性と生産性に優れる。また、このようにしてエアロゲルを得ることにより、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率に制御しやすい。

[0018] なお、上述したエアロゲルは、分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥してなるものであってもよい。

[0019] このとき、上記反応性基としてはヒドロキシアルキル基が挙げられ、また当該ヒドロキシアルキル基の炭素数は1～6とすることができる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を有するエアロゲルとなる。

[0020] なお、反応性基がヒドロキシアルキル基である場合、上記ポリシロキサン化合物としては、下記一般式(4)で表されるものが挙げられる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を達成することができる。

[化4]

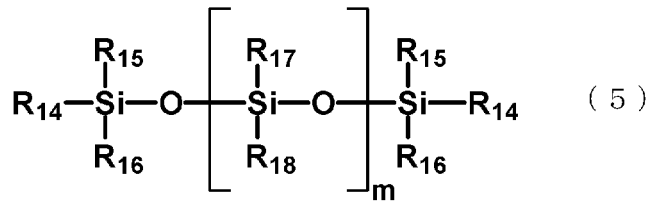


式(4)中、 R_9 はヒドロキシアルキル基を示し、 R_{10} はアルキレン基を示し、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 n は1～50の整数を示す。

[0021] 本発明においては、また、上記反応性基としてはアルコキシ基も挙げられ、また当該アルコキシ基の炭素数は1～6とすることができる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を有するエアロゲルとなる。

[0022] なお、反応性基がアルコキシ基である場合、上記ポリシロキサン化合物としては、下記一般式(5)で表されるものが挙げられる。これにより、より優れた断熱性及び柔軟性を達成することができる。

[化5]



式（５）中、 R_{14} はアルキル基又はアルコキシ基を示し、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 m は１～５０の整数を示す。

[0023] 本発明において、上記ゾルは、分子内に加水分解性の官能基を有するシリコン化合物及び該シリコン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有していてもよい。これにより、さらに優れた断熱性及び生産性を達成することができる。

[0024] また、上記乾燥は、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度及び大気圧下で行うことができるが、超臨界乾燥であってもよい。これにより、断熱性と生産性との優れるエアロゲルをさらに得やすくなる。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、断熱性と生産性との優れるエアロゲルを提供することができる。すなわち、特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率を有するエアロゲルにより、優れた断熱性が発現されるとともに、取り扱い性が向上して大型化も可能となり、生産性を高めることができる。上記に規定されるような特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率を有するエアロゲルはこれまで一切報告がなされておらず、本発明は様々な用途に活用できる可能性を有している。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]定常法熱伝導率測定装置を用いて、本実施形態のエアロゲルの熱伝導率を大気圧下で測定した際の測定チャートである。

[図2]圧縮弾性率が０．２０ＭＰaの本発明のエアロゲルを測定した際の応力－ひずみ曲線である。

[図3]DD/MAS法を用いて測定された、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート表面処理シリカの固体 ^{29}Si -NMRスペクトルを示す図である。

[図4]DD/MAS法を用いて測定された、シリコーンゴムの固体 ^{29}Si -NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0028] <エアロゲル>

狭義には、湿潤ゲルに対して超臨界乾燥法を用いて得られた乾燥ゲルをエアロゲル、大気圧下での乾燥により得られた乾燥ゲルをキセロゲル、凍結乾燥により得られた乾燥ゲルをクライオゲルと称するが、本実施形態においては、湿潤ゲルのこれらの乾燥手法によらず、得られた低密度の乾燥ゲルをエアロゲルと称する。すなわち、本実施形態においてエアロゲルとは、広義のエアロゲルである「Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas (分散相が気体である微多孔性固体から構成されるゲル)」を意味するものである。一般的にエアロゲルの内部は網目状の微細構造となっており、2~20nm程度のエアロゲル粒子が結合したクラスター構造を有している。このクラスターにより形成される骨格間には、100nmに満たない細孔があり、三次元的に微細な多孔性の構造をしている。なお、本実施形態におけるエアロゲルは、シリカを主成分とするシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルとしては、メチル基等の有機基又は有機鎖を導入した、いわゆる有機-無機ハイブリッド化されたシリカエアロゲルが挙げられる。本実施形態のエアロゲルは、以下説明するとおり断熱性と生産性（柔軟性）とに優れたものである。

[0029] [熱伝導率]

本実施形態のエアロゲルは、大気圧下、25℃において、熱伝導率が0.03W/m・K以下である。熱伝導率は、さらに0.025W/m・K以下

であってもよく、 $0.02\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であってもよい。熱伝導率が $0.03\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることにより、高性能断熱材であるポリウレタンフォーム以上の断熱性を得ることができる。なお、熱伝導率の下限值は特に限定されないが、例えば $0.01\text{ W/m}\cdot\text{K}$ とすることができる。

[0030] 熱伝導率は、定常法により測定することができる。具体的には例えば、定常法熱伝導率測定装置「HFM436 Lambda」（NETZSCH社製、製品名、HFM436 Lambdaは登録商標）を用いて測定することができる。図1は、この定常法熱伝導率測定装置を用いて、後述する本実施例10のエアロゲルの熱伝導率を大気圧下で測定した際の測定チャートを示す図である。図1によれば、実際に測定された本実施例に係るエアロゲルが、 25°C において、 $0.020\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有することが分かる。

[0031] 定常法熱伝導率測定装置を用いた熱伝導率の測定方法の概要は次の通りである。

[0032] （測定サンプルの準備）

刃角約 $20\sim 25$ 度の刃を用いて、エアロゲルを $150\times 150\times 100\text{ mm}^3$ のサイズに加工し、測定サンプルとする。なお、HFM436 Lambdaにおける推奨サンプルサイズは $300\times 300\times 100\text{ mm}^3$ であるが、上記サンプルサイズで測定した際の熱伝導率は、推奨サンプルサイズで測定した際の熱伝導率と同程度の値となることを確認済みである。次に、面の平行を確保するために、必要に応じて $\#1500$ 以上の紙やすりで測定サンプルを整形する。そして、熱伝導率測定前に、定温乾燥機「DVS402」（ヤマト科学株式会社製、製品名）を用いて、大気圧下、 100°C で30分間、測定サンプルを乾燥する。次いで測定サンプルをデシケータ中に移し、 25°C まで冷却する。これにより、熱伝導率測定用の測定サンプルを得る。

[0033] （測定方法）

測定条件は、大気圧下、平均温度 25°C とする。上記の通り得られた測定サンプルを 0.3 MPa の荷重にて上部及び下部ヒーター間に挟み、温度差 ΔT を 20°C とし、ガードヒーターによって一次元の熱流になるように調整

しながら、測定サンプルの上面温度、下面温度等を測定する。そして、測定サンプルの熱抵抗 R_s を次式より求める。

$$R_s = N \left((T_U - T_L) / Q \right) - R_o$$

式中、 T_U は測定サンプル上面温度を示し、 T_L は測定サンプル下面温度を示し、 R_o は上下界面の接触熱抵抗を示し、 Q は熱流束計出力を示す。なお、 N は比例係数であり、校正試料を用いて予め求めておく。

[0034] 得られた熱抵抗 R_s より、測定サンプルの熱伝導率 λ を次式より求める。

$$\lambda = d / R_s$$

式中、 d は測定サンプルの厚さを示す。

[0035] [圧縮弾性率]

本実施形態のエアロゲルは、25℃における圧縮弾性率が2 MPa以下である。圧縮弾性率は、さらに1 MPa以下であってもよく、0.5 MPa以下であってもよい。圧縮弾性率が2 MPa以下であることにより、取り扱い性が優れるエアロゲルとすることができる。なお、圧縮弾性率の下限値は特に限定されないが、例えば0.05 MPaとすることができる。

[0036] [変形回復率]

本実施形態のエアロゲルは、25℃における変形回復率を90%以上とすることができる。変形回復率は、さらに94%以上としてもよく、98%以上としてもよい。変形回復率が90%以上であることにより、優れた強度、変形に対する優れた柔軟性等をより得やすくなる。なお、変形回復率の上限値は特に限定されないが、例えば100%とすることができ、さらに99%とすることができる。

[0037] [最大圧縮変形率]

本実施形態のエアロゲルは、25℃における最大圧縮変形率を80%以上とすることができる。最大圧縮変形率は、さらに83%以上としてもよく、86%以上としてもよい。最大圧縮変形率が80%以上であることにより、優れた強度、変形に対する優れた柔軟性等をより得やすくなる。なお、最大圧縮変形率の上限値は特に限定されないが、例えば90%とすることができ

る。

[0038] これら圧縮弾性率、変形回復率及び最大圧縮変形率は、小型卓上試験機「E Z T e s t」（株式会社島津製作所製、製品名）を用いて測定することができる。小型卓上試験機を用いた圧縮弾性率等の測定方法の概要は次の通りである。

[0039] （測定サンプルの準備）

刃角約20～25度の刃を用いて、エアロゲルを7.0mm角の立方体（サイコロ状）に加工し、測定サンプルとする。次に、面の平行を確保するために、必要に応じて#1500以上の紙やすりで測定サンプルを整形する。そして、測定前に、定温乾燥機「DVS402」（ヤマト科学株式会社製、製品名）を用いて、大気圧下、100℃で30分間、測定サンプルを乾燥する。次いで測定サンプルをデシケータ中に移し、25℃まで冷却する。これにより、圧縮弾性率、変形回復率及び最大圧縮変形率測定用の測定サンプルを得る。

[0040] （測定方法）

500Nのロードセルを使用する。また、ステンレス製の上圧盤（φ20mm）、下圧盤（φ118mm）を圧縮測定用治具として用いる。測定サンプルをこれら治具の間にセットし、1mm/minの速度で圧縮を行い、25℃における測定サンプルサイズの変位等を測定する。測定は、500N超の負荷をかけた時点又は測定サンプルが破壊した時点で終了とする。ここで、圧縮ひずみ ε は次式より求めることができる。

$$\varepsilon = \Delta d / d_1$$

式中、 Δd は負荷による測定サンプルの厚みの変位（mm）を示し、 d_1 は負荷をかける前の測定サンプルの厚み（mm）を示す。

また、圧縮応力 σ （MPa）は、次式より求めることができる。

$$\sigma = F / A$$

式中、 F は圧縮力（N）を示し、 A は負荷をかける前の測定サンプルの断面積（mm²）を示す。

[0041] 図2は、後述する本実施例1のエアロゲルの圧縮応力-圧縮ひずみ曲線を示す図である。なお、圧縮弾性率E (MPa)は、例えば0.1~0.2Nの圧縮力範囲において、次式より求めることができる。

$$E = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

式中、 σ_1 は圧縮力が0.1Nにおいて測定される圧縮応力 (MPa)を示し、 σ_2 は圧縮力が0.2Nにおいて測定される圧縮応力 (MPa)を示し、 ε_1 は圧縮応力 σ_1 において測定される圧縮ひずみを示し、 ε_2 は圧縮応力 σ_2 において測定される圧縮ひずみを示す。

[0042] 図2及び上記式によれば、実際に測定された本実施例に係るエアロゲルが、25℃において、0.20MPaの圧縮弾性率を有することが分かる。

[0043] 一方、変形回復率及び最大圧縮変形率は、負荷をかける前の測定サンプルの厚みをd1、500Nの最大負荷をかけた時点又は測定サンプルが破壊した時点の測定サンプルの厚みをd2、負荷を取り除いた後の測定サンプルの厚みをd3として、以下の式に従って算出することができる。

$$\text{変形回復率} = (d3 - d2) / (d1 - d2) \times 100$$

$$\text{最大圧縮変形率} = (d1 - d2) / d1 \times 100$$

[0044] なお、これら熱伝導率、圧縮弾性率、変形回復率及び最大圧縮変形率は、後述するエアロゲルの製造条件、原料等を変更することにより適宜調整することができる。

[0045] [含ケイ素結合単位Q、T及びDに係るシグナル面積]

本実施形態のエアロゲルは、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Q、T及びDを以下の通り規定したとき、Q及びTに由来するシグナル面積と、Dに由来するシグナル面積との比 (シグナル面積比) Q+T:Dを1:0.01~1:0.5とすることができる。シグナル面積比は、さらに1:0.01~1:0.3としてもよく、1:0.02~1:0.2としてもよく、1:0.03~1:0.1としてもよい。シグナル面積比を1:0.01以上とすることにより、より優れた柔軟性を得やすい傾向があり、1:0.5以下とすることによ

り、より低い熱伝導率を得やすい傾向がある。

[0046] なお、下記Q、T及びDにおける「酸素原子」とは、主として2個のケイ素原子間を結合する酸素原子であるが、例えばケイ素原子に結合した水酸基が有する酸素原子である場合も考えられる。また、「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価の有機基であり、例えば炭素数が1～10の非置換又は置換の1価の有機基が挙げられる。非置換の1価の有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基が挙げられる。また、置換の1価の有機基としては、これら炭化水素基の水素原子がハロゲン原子、所定の官能基、所定の官能基含有有機基等で置換された炭化水素基（置換有機基）、あるいは特にシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等の環の水素原子がアルキル基で置換された炭化水素基、などが挙げられる。なお、上記ハロゲン原子としては塩素原子、フッ素原子等が（すなわち、クロロアルキル基、ポリフルオロアルキル基等のハロゲン原子置換有機基となる）、上記官能基としては、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、シアノ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等が、上記官能基含有有機基としては、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、N-アミノアルキル置換アミノアルキル基等が、それぞれ挙げられる。

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。

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。

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。

[0047] シグナル面積比Q+T：Dがこの範囲に含まれることにより、断熱性及び生産性をより高めることができる。

[0048] シグナル面積比は、固体²⁹S i-NMRスペクトルにより確認することが

できる。一般的に固体 ^{29}Si -NMRの測定手法は特に限定されず、例えば、CP/MAS法とDD/MAS法が挙げられるが、本実施形態においては定量性の点からDD/MAS法を採用している。

[0049] ところで、Roychen Josephらは、Macromolecules、1996、29、pp. 1305-1312において、固体 ^{29}Si -NMRを用いて、コロイダルシリカとポリメタクリル酸メチルとのコンポジットの構造解析を報告している。また、荒又らは、BUNSEKI KAGAKU、1998、47、pp. 971-978において、固体 ^{29}Si -NMRを用いて、シリコーンゴム中のシリカーシロキサン界面分析を報告している。固体 ^{29}Si -NMRスペクトルの測定に当たっては、これらの報告を適宜参照することができる。

[0050] 固体 ^{29}Si -NMRスペクトルにおける含ケイ素結合単位Q、T及びDの化学シフトは、Q単位：-90~-120 ppm、T単位：-45~-80 ppm、D単位：0~-40 ppmの範囲にそれぞれ観察されるため、含ケイ素結合単位Q、T及びDのシグナルを分離し、各単位に由来するシグナル面積を計算することが可能である。なお、スペクトル解析に際しては、解析精度向上の点から、Window関数として指数関数を採用し、なおかつLine Broadening係数を0~50 Hzの範囲に設定することができる。

[0051] 例えば、図3は、DD/MAS法を用いて測定された、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート表面処理シリカの固体 ^{29}Si -NMRスペクトルを示す図である。また、図4は、DD/MAS法を用いて測定された、シリコーンゴムの固体 ^{29}Si -NMRスペクトルを示す図である。図3及び図4に示すように、DD/MAS法を用いた固体 ^{29}Si -NMRにより、含ケイ素結合単位Q、T及びDのシグナルの分離は可能である。

[0052] ここで、図3及び図4を用いて、シグナル面積比の計算方法を説明する。例えば、図3においては、-90~-120 ppmの化学シフト範囲において、シリカ由来のQ単位シグナルが観測されている。また、-45~-80

ppmの化学シフト範囲において、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートと反応物に由来するT単位のシグナルが観測されている。シグナル面積（積分値）は、それぞれの化学シフト範囲において、シグナルを積分することにより得られる。Q単位のシグナル面積を1とした場合、図3のシグナル面積比Q:Tは、1:0.32と計算される。なお、シグナル面積は一般的なスペクトル解析ソフト（例えば、ブルカー社製のNMRソフトウェア「TopSpin」（TopSpinは登録商標））を用いて算出されるものである。

[0053] また、図4においては、-90~-120ppmの化学シフト範囲において、ヒュームドシリカを充填したシリコーンゴム中のQ単位シグナルが観測されている。また、0~-40ppmの化学シフト範囲において、ヒュームドシリカを充填したシリコーンゴム中のD単位のシグナルが観測されている。シグナル面積（積分値）は、それぞれの化学シフト範囲において、シグナルを積分することにより得られる。Q単位のシグナル面積を1とした場合、図4のシグナル面積比Q:Dは、1:0.04と計算される。

[0054] [密度及び気孔率]

本実施形態のエアロゲルは、25℃における密度を0.05~0.25g/cm³とすることができるが、さらに0.1~0.2g/cm³としてもよい。密度が0.05g/cm³以上であることにより、より優れた強度及び柔軟性を得ることができ、また、0.25g/cm³以下であることにより、より優れた断熱性を得ることができる。

[0055] 本実施形態のエアロゲルは、また、25℃における気孔率を85~95%とすることができるが、さらに87~93%としてもよい。気孔率が85%以上であることにより、より優れた断熱性を得ることができ、また、95%以下であることにより、より優れた強度及び柔軟性を得ることができる。

[0056] エアロゲルについての、3次元網目状に連続した通孔（細孔）の中心細孔径、密度及び気孔率は、DIN66133に準じて水銀圧入法により測定することができる。

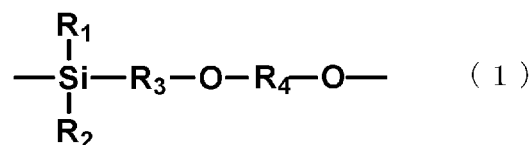
[0057] <エアロゲルの具体的態様>

本実施形態のエアロゲルとしては、以下の第一～第三の態様が挙げられる。第一～第三の態様を採用することにより、エアロゲルの熱伝導率及び圧縮弾性率を特定範囲に制御することが容易となる。ただし、第一～第三の態様の各々を採用することは、必ずしも本実施形態にて規定する特定範囲の熱伝導率と特定範囲の圧縮弾性率とを有するエアロゲルを得ることが目的ではない。各々の態様を採用することで、各々の態様に応じた熱伝導率及び圧縮弾性率を有するエアロゲルを得ることができる。

[0058] (第一の態様)

本実施形態のエアロゲルは、下記一般式(1)で表される構造を有することができる。

[化6]



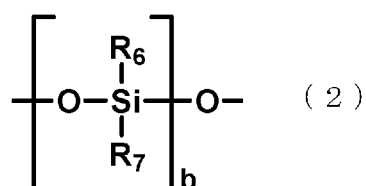
[0059] 式(1)中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。なお、置換フェニル基の置換基としては、例えばアルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0060] 上記の構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルとなる。このような観点から、式(1)中、 R_1 及び R_2 としては、それぞれ独立に炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(1)中、 R_3 及び R_4 としては、それぞれ独立に炭素数が1～6のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

[0061] (第二の態様)

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

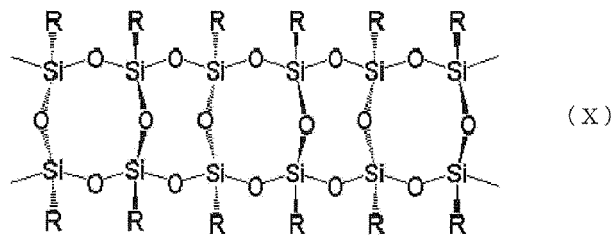
[化7]



[0062] 式（２）中、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 b は１～５０の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、例えばアルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（２）中、 b が２以上の整数の場合、２個以上の R_6 は各々同一であっても異なってもよく、同様に２個以上の R_7 も各々同一であっても異なってもよい。

[0063] 上記の構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、例えば、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有する（すなわち、下記一般式（X）で表される構造を有する）エアロゲルよりも優れた柔軟性を有するエアロゲルとなる。なお、下記一般式（X）にて示すように、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有するエアロゲルでは、橋かけ部の構造がーOーであるが、本実施形態のエアロゲルでは、橋かけ部の構造が上記一般式（２）で表される構造（ポリシロキサン構造）である。

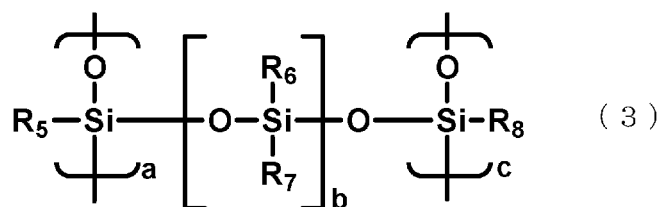
[化8]



[0064] 式 (X) 中、R はヒドロキシ基、アルキル基又はアリアル基を示す。

[0065] 支柱部となる構造及びその鎖長、並びに橋かけ部となる構造の間隔は特に限定されないが、耐熱性と機械的強度とをより向上させるという観点から、ラダー型構造としては、下記一般式 (3) で表される構造が挙げられる。

[化9]



[0066] 式 (3) 中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリアル基を示し、 a 及び c はそれぞれ独立に 1 ～ 3000 の整数を示し、 b は 1 ～ 50 の整数を示す。ここで、アリアル基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、例えばアルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式 (3) 中、 b が 2 以上の整数の場合、2 個以上の R_6 は各々同一であっても異なってもよく、同様に 2 個以上の R_7 も各々同一であっても異なってもよい。また、式 (3) 中、 a が 2 以上の整数の場合、2 個以上の R_5 は各々同一であっても異なってもよく、同様に c が 2 以上の整数の場合、2 個以上の R_8 は各々同一であっても異なってもよい。

[0067] なお、より優れた柔軟性を得る観点から、式 (2) 及び (3) 中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 (ただし、 R_5 及び R_8 は式 (3) 中のみ) としては、それぞれ独立に炭素数が 1 ～ 6 のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式 (3) 中、 a 及び c は、そ

れぞれ独立に6～2000とすることができるが、さらに10～1000としてもよい。また、式(2)及び(3)中、bは、2～30とすることができるが、さらに5～20としてもよい。

[0068] (第三の態様)

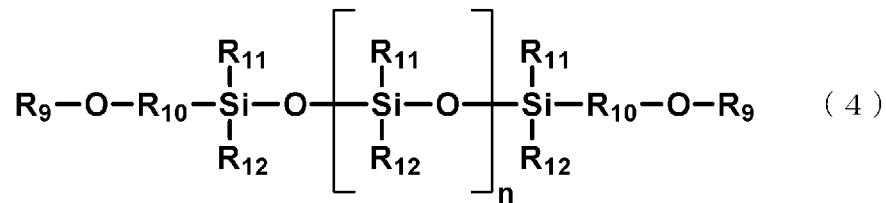
本実施形態のエアロゲルは、分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥して得られるものであってもよい。なお、これまで述べてきたエアロゲルも、このように分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥することで得られるものであってもよい。

[0069] 分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物における反応性基は、特に限定されないが、例えば、アルコキシ基、シラノール基、ヒドロキシアルキル基、エポキシ基、ポリエーテル基、メルカプト基、カルボキシル基、フェノール基等が挙げられる。これらの反応性基を有するポリシロキサン化合物は単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。これらのうちアルコキシ基、シラノール基、ヒドロキシアルキル基又はポリエーテル基はエアロゲルの柔軟性をより向上することができ、さらにアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基はゾルの相容性をより向上することができる。なお、ポリシロキサン化合物の反応性の向上とエアロゲルの熱伝導率の低減の観点から、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基の炭素数は1～6とすることができるが、エアロゲルの柔軟性をより向上する観点からさらに2～4としてもよい。

[0070] 分子内にヒドロキシアルキル基を有するポリシロキサン化合物としては、下記一般式(4)で表される構造を有するものが挙げられる。下記一般式(4)で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、前記一般式(1)で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することがで

きる。

[化10]



[0071] 式(4)中、 R_9 はヒドロキシアルキル基を示し、 R_{10} はアルキレン基を示し、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 n は1～50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、例えばアルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式(4)中、2個の R_9 は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R_{10} は各々同一であっても異なってもよい。また、式(4)中、2個以上の R_{11} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R_{12} は各々同一であっても異なってもよい。

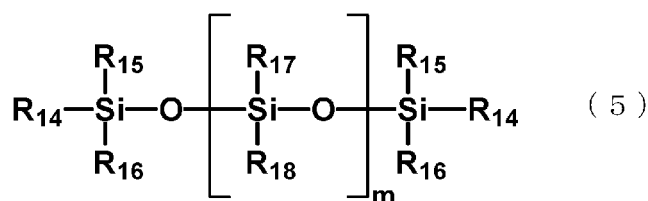
[0072] 上記構造のポリシロキサン化合物等を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得やすくなる。このような観点から、式(4)中、 R_9 としては炭素数が1～6のヒドロキシアルキル基等が挙げられ、当該ヒドロキシアルキル基としてはヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。また、式(4)中、 R_{10} としては炭素数が1～6のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基等が挙げられる。また、式(4)中、 R_{11} 及び R_{12} としてはそれぞれ独立に炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(4)中、 n は2～30とすることができるが、さらに5～20としてもよい。

[0073] 上記一般式(4)で表される構造を有するポリシロキサン化合物としては、市販品を用いることができ、X-22-160AS、KF-6001、K

F-6002、KF-6003等の化合物（いずれも、信越化学工業株式会社製）、XF42-B0970、Fluid OFOH 702-4%等の化合物（いずれも、モメンティブ社製）などが挙げられる。

[0074] 分子内にアルコキシ基を有するポリシロキサン化合物としては、下記一般式（5）で表される構造を有するものが挙げられる。下記一般式（5）で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、前記一般式（2）で表される橋かけ部を有するラダー型構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。

[化11]



[0075] 式（5）中、 R_{14} はアルキル基又はアルコキシ基を示し、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 m は1～50の整数を示す。ここで、アリール基としてはフェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、例えばアルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、式（5）中、2個の R_{14} は各々同一であっても異なってもよく、2個の R_{15} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R_{16} は各々同一であっても異なってもよい。また、式（5）中、 m が2以上の整数の場合、2個以上の R_{17} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R_{18} も各々同一であっても異なってもよい。

[0076] 上記構造のポリシロキサン化合物等を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得やすくなる。このような観点から、式（5）中、 R_{14} としては炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルキル基又

はアルコキシ基としてはメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、式(5)中、 R_{15} 及び R_{16} としてはそれぞれ独立に炭素数が1～6のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、式(5)中、 R_{17} 及び R_{18} としてはそれぞれ独立に炭素数が1～6のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。また、式(5)中、 m は2～30とすることができるが、さらに5～20としてもよい。

[0077] 上記一般式(5)で表される構造を有するポリシロキサン化合物は、例えば、特開2000-26609号公報、特開2012-233110号公報等にて報告される製造方法を適宜参照して得ることができる。

[0078] なお、アルコキシ基は加水分解するため、分子内にアルコキシ基を有するポリシロキサン化合物はゾル中にて加水分解生成物として存在する可能性があり、分子内にアルコキシ基を有するポリシロキサン化合物とその加水分解生成物は混在していてもよい。また、分子内にアルコキシ基を有するポリシロキサン化合物において、分子中のアルコキシ基の全てが加水分解されていてもよいし、部分的に加水分解されていてもよい。

[0079] これら、分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物は、単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0080] 本実施形態のエアロゲルを作製するにあたり、上記のポリシロキサン化合物等を含有するゾルは、分子内に加水分解性の官能基を有するシリコン化合物及び該シリコン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有することができる。シリコン化合物における分子内のケイ素数は1又は2とすることができる。分子内に加水分解性の官能基を有するシリコン化合物としては、特に限定されないが、例えば、アルキルケイ素アルコキシドが挙げられる。アルキルケイ素アルコキシドの中でも、加水分解性の官能基の数が3個以下のものは耐水性をより向上することができる。このようなアルキルケイ素アルコキシドとしては、例えばメチルトリメト

キシシラン、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。また、分子末端の加水分解性の官能基の数が3個以下のシリコン化合物であるビストリメトキシシリルメタン、ビストリメトキシシリルエタン、ビストリメトキシシリルヘキサン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等も用いることができる。これらのシリコン化合物は、単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0081] なお、上記ゾルに含まれるポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物の含有量は、ゾルの総量100質量部に対し、5～50質量部とすることができるが、さらに10～30質量部としてもよい。5質量部以上にすることにより良好な反応性をさらに得やすくなり、また、50質量部以下にすることにより良好な相溶性をさらに得やすくなる。

[0082] また、ゾルが、上記シリコン化合物をさらに含有する場合は、ポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物の含有量とシリコン化合物及び該シリコン化合物の加水分解生成物の含有量との比は、1：0.5～1：4とすることができるが、さらに1：1～1：2としてもよい。これらの化合物の含有量の比を1：0.5以上とすることにより良好な相溶性をさらに得やすくなり、また、1：4以下とすることによりゲルの収縮をさらに抑制しやすくなる。

[0083] ポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物並びにシリコン化合物及び該シリコン化合物の加水分解生成物の含有量の総和は、ゾルの総量100質量部に対し、5～50質量部とすることができるが、さらに10～30質量部としてもよい。5質量部以上にすることにより良好な反応性をさらに得やすくなり、また、50質量部以下にすることにより良好な相溶性をさらに得やすくなる。この際、ポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物並びにシリコン化合物及び該シリコン化合物の加水分解生成物の含有量の比は上記範囲内とすることができる。

[0084] <エアロゲルの製造方法>

次に、エアロゲルの製造方法について説明する。エアロゲルの製造方法は

、特に限定されないが、例えば以下の方法により製造することができる。

[0085] すなわち、本実施形態のエアロゲルは、ゾル生成工程と、ゾル生成工程で得られたゾルをゲル化し、その後熟成して湿潤ゲルを得る湿潤ゲル生成工程と、湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを洗浄及び溶媒置換する工程と、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥する乾燥工程とを主に備える製造方法により製造することができる。なお、ゾルとは、ゲル化反応が生じる前の状態であって、本実施形態においては上記ポリシロキサン化合物及び／又はポリシロキサン化合物の加水分解生成物と、場合によりシリコン化合物及び／又はシリコン化合物の加水分解生成物とが溶媒中に溶解若しくは分散している状態を意味する。また、湿潤ゲルとは、液体媒体を含んでいながらも、流動性を有しない湿潤状態のゲル固形物を意味する。

[0086] 以下、本実施形態のエアロゲルの製造方法の各工程について説明する。

[0087] (ゾル生成工程)

ゾル生成工程は、上述のポリシロキサン化合物及び／又はシリコン化合物と溶媒とを混合し、加水分解させてゾルを生成する工程である。本工程においては、加水分解反応を促進させるため、溶媒中にさらに酸触媒を添加することができる。また、特許第5250900号に示されるように、溶媒中に界面活性剤、熱加水分解性化合物等を添加することもできる。

[0088] 溶媒としては、例えば、水、又は、水及びアルコール類の混合液を用いることができる。アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール等が挙げられる。これらの中でも、ゲル壁との界面張力を低減させやすい、表面張力が低く且つ沸点の低いアルコールとしては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等が挙げられる。これらは単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0089] 例えば溶媒としてアルコール類を用いる場合、アルコール類の量は、ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の総量1モルに対し、4～8モルとすることができるが、さらに4～6.5モルとしてもよく、4.5～6モルと

してもよい。アルコール類の量を4モル以上により良好な相容性をさらに得やすくなり、また、8モル以下によりゲルの収縮をさらに抑制しやすくなる。

[0090] 酸触媒としては、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、臭酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸等の無機酸類；酸性リン酸アルミニウム、酸性リン酸マグネシウム、酸性リン酸亜鉛等の酸性リン酸塩類；酢酸、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、リンゴ酸、アジピン酸、アゼライン酸等の有機カルボン酸類などが挙げられる。これらの中でも、得られるエアロゲルの耐水性をより向上する酸触媒としては有機カルボン酸類が挙げられる。当該有機カルボン酸類としては酢酸が挙げられるが、ギ酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸等であってもよい。これらは単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0091] 酸触媒を用いることで、ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の加水分解反応を促進させて、より短時間でゾルを得ることができる。

[0092] 酸触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の総量100質量部に対し、0.001～0.1質量部とすることができる。

[0093] 界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤等を用いることができる。これらは単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0094] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含むもの、ポリオキシプロピレン等の親水部を含むものなどを使用できる。ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含むものとしては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。ポリオキシプロピレン等の親水部を含むものとしては、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体等が挙げられる。

[0095] イオン性界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等が挙げられる。カチオン性界面活性剤としては、臭化セチルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム等が挙げられ、アニオン性界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。また、両イオン性界面活性剤としては、アミノ酸系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、アミノオキシド系界面活性剤等が挙げられる。アミノ酸系界面活性剤としては、例えば、アシルグルタミン酸等が挙げられる。ベタイン系界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。アミノオキシド系界面活性剤としては、例えばラウリルジメチルアミノオキシド等が挙げられる。

[0096] これらの界面活性剤は、後述する湿潤ゲル生成工程において、反応系中の溶媒と、成長していくシロキサン重合体との間の化学的親和性の差異を小さくし、相分離を抑制する作用をする。

[0097] 界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、あるいはポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の種類並びに量にも左右されるが、例えばポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の総量100質量部に対し、1～100質量部とすることができるが、さらに5～60質量部としてもよい。

[0098] 熱加水分解性化合物は、熱加水分解により塩基触媒を発生して、反応溶液を塩基性とし、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を促進するものである。よって、この熱加水分解性化合物としては、加水分解後に反応溶液を塩基性にできる化合物であれば、特に限定されず、尿素；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等の酸アミド；ヘキサメチレンテトラミン等の環状窒素化合物などを挙げることができる。これらの中でも、特に尿素は上記促進効果を得られやすい。

[0099] 熱加水分解性化合物の添加量は、後述する湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を十分に促進することができる量であれば、特に限定されない。例えば

、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合、その添加量は、ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の総量 100 質量部に対して、1～200 質量部とすることができるが、さらに 2～150 質量部としてもよい。添加量を 1 質量部以上とすることにより、良好な反応性をさらに得やすくなり、また、200 質量部以下とすることにより、結晶の析出及びゲル密度の低下をさらに抑制しやすくなる。

[0100] ゾル生成工程の加水分解は、混合液中のポリシロキサン化合物、シリコン化合物、酸触媒、界面活性剤等の種類及び量にも左右されるが、例えば 20～60℃の温度環境下で、10分～24時間行ってもよく、50～60℃の温度環境下で5分～8時間行ってもよい。これにより、ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物中の加水分解性官能基が十分に加水分解され、ポリシロキサン化合物の加水分解生成物及びシリコン化合物の加水分解生成物をより確実に得ることができる。

[0101] ただし、溶媒中に熱加水分解性化合物を添加する場合は、ゾル生成工程の温度環境を、熱加水分解性化合物の加水分解を抑制してゾルのゲル化を抑制する温度に調節してもよい。この時の温度は、熱加水分解性化合物の加水分解を抑制できる温度であれば、いずれの温度であってもよい。例えば、熱加水分解性化合物として尿素を用いた場合は、ゾル生成工程の温度環境は 0～40℃とすることができるが、さらに 10～30℃としてもよい。

[0102] (湿潤ゲル生成工程)

湿潤ゲル生成工程は、ゾル生成工程で得られたゾルをゲル化し、その後熟成して湿潤ゲルを得る工程である。本工程では、ゲル化を促進させるため塩基触媒を用いることができる。

[0103] 塩基触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム化合物；メタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム等の塩基性リン酸ナトリウム塩；アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン

、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、プロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族アミン類；モルホリン、N-メチルモルホリン、2-メチルモルホリン、ピペラジン及びその誘導体、ピペリジン及びその誘導体、イミダゾール及びその誘導体等の含窒素複素環状化合物類などが挙げられる。これらの中でも、水酸化アンモニウム（アンモニア水）は、揮発性が高く、乾燥後のエアロゲルに残存し難いため耐水性を損なわないという点、さらには経済性の点で優れている。上記の塩基触媒は単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0104] 塩基触媒を用いることで、ゾル中のポリシロキサン化合物及び／又はポリシロキサン化合物の加水分解生成物並びにシリコン化合物及び／又はシリコン化合物の加水分解生成物の、脱水縮合反応及び脱アルコール縮合反応を促進することができ、ゾルのゲル化をより短時間で行うことができる。またこれにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができる。特に、アンモニアは揮発性が高く、エアロゲル中に残留し難いので、塩基触媒としてアンモニアを用いることで、より耐水性の優れたエアロゲルを得ることができる。

[0105] 塩基触媒の添加量は、ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物の総量100質量部に対し、0.5～5質量部とすることができるが、さらに1～4質量部としてもよい。添加量を0.5質量部以上とすることにより、ゲル化をより短時間で行うことができ、5質量部以下とすることにより、耐水性の低下をより抑制することができる。

- [0106] 湿潤ゲル生成工程におけるゾルのゲル化は、溶媒及び塩基触媒が揮発しないように密閉容器内で行ってもよい。ゲル化温度は、30～90℃とすることができるが、さらに40～80℃としてもよい。ゲル化温度を30℃以上とすることにより、ゲル化をより短時間に行うことができ、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができる。また、ゲル化温度を90℃以下にすることにより、溶媒（特にアルコール類）の揮発を抑制しやすくなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。
- [0107] 湿潤ゲル生成工程における熟成は、溶媒及び塩基触媒が揮発しないように密閉容器内で行ってもよい。熟成により、湿潤ゲルを構成する成分の結合が強くなり、その結果、乾燥時の収縮を抑制するのに十分な強度（剛性）の高い湿潤ゲルを得ることができる。熟成温度は、30～90℃とすることができるが、さらに40～80℃としてもよい。熟成温度を30℃以上とすることにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができ、熟成温度を90℃以下にすることにより、溶媒（特にアルコール類）の揮発を抑制しやすくなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。
- [0108] なお、ゾルのゲル化終了時点を判別することは困難な場合が多いため、ゾルのゲル化とその後の熟成とは、連続して一連の操作で行ってもよい。
- [0109] ゲル化時間と熟成時間は、ゲル化温度及び熟成温度により異なるが、ゲル化時間と熟成時間とを合計して、4～480時間とすることができ、さらに6～120時間としてもよい。ゲル化時間と熟成時間の合計を4時間以上とすることにより、強度（剛性）のより高い湿潤ゲルを得ることができ、480時間以下にすることにより熟成の効果をより維持しやすくなる。
- [0110] 得られるエアロゲルの密度を下げたり、平均細孔径を大きくするためには、ゲル化温度及び熟成温度を上記範囲内で高めたり、ゲル化時間と熟成時間の合計時間を上記範囲内で長くしたりすることができる。また、得られるエアロゲルの密度を上げたり、平均細孔径を小さくするためには、ゲル化温度及び熟成温度を上記範囲内で低くしたり、ゲル化時間と熟成時間の合計時間を上記範囲内で短くしたりすることができる。

[0111] (洗浄及び溶媒置換工程)

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

[0112] 洗浄工程では、上記湿潤ゲル生成工程で得られた湿潤ゲルを洗浄する。当該洗浄は、例えば水又は有機溶媒を用いて繰り返し行うことができる。この際、加温することにより洗浄効率を向上させることができる。

[0113] 有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、1, 2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、ギ酸等の各種の有機溶媒を使用することができる。上記の有機溶媒は単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0114] 後述する溶媒置換工程では、乾燥によるゲルの収縮を抑制するため、低表面張力の溶媒を用いることができる。しかし、低表面張力の溶媒は、一般的に水との相互溶解度が極めて低い。そのため、溶媒置換工程において低表面張力の溶媒を用いる場合、洗浄工程で用いる有機溶媒としては、水及び低表面張力の溶媒の双方に対して高い相互溶解性を有する親水性有機溶媒が挙げられる。なお、洗浄工程において用いられる親水性有機溶媒は、溶媒置換工程のための予備置換の役割を果たすことができる。上記の有機溶媒の中で、親水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。なお、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン等は経済性の点で優れている。

- [0115] 洗浄工程に使用される水又は有機溶媒の量としては、湿潤ゲル中の溶媒を十分に置換し、洗浄できる量とすることができる。当該量は、湿潤ゲルの容量に対して3～10倍の量とすることができる。洗浄は、洗浄後の湿潤ゲル中の含水率が、シリカ質量に対し、10質量%以下となるまで繰り返すことができる。
- [0116] 洗浄工程における温度環境は、洗浄に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、メタノールを用いる場合は、30～60℃程度の加温とすることができる。
- [0117] 溶媒置換工程では、後述する乾燥工程における収縮を抑制するため、洗浄した湿潤ゲルの溶媒を所定の置換用溶媒に置き換える。この際、加温することにより置換効率を向上させることができる。置換用溶媒としては、具体的には、乾燥工程において、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて大気圧下で乾燥する場合は、後述の低表面張力の溶媒が挙げられる。一方、超臨界乾燥をする場合は、置換用溶媒としては、例えば、エタノール、メタノール、2-プロパノール、ジクロロジフルオロメタン、二酸化炭素等、又はこれらを2種以上混合した溶媒が挙げられる。
- [0118] 低表面張力の溶媒としては、20℃における表面張力が30 mN/m以下のものが挙げられる。なお、当該表面張力は25 mN/m以下であってもよく、20 mN/m以下であってもよい。低表面張力の溶媒としては、例えば、ペンタン（15.5）、ヘキサン（18.4）、ヘプタン（20.2）、オクタン（21.7）、2-メチルペンタン（17.4）、3-メチルペンタン（18.1）、2-メチルヘキサン（19.3）、シクロペンタン（22.6）、シクロヘキサン（25.2）、1-ペンテン（16.0）等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン（28.9）、トルエン（28.5）、*m*-キシレン（28.7）、*p*-キシレン（28.3）等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン（27.9）、クロロホルム（27.2）、四塩化炭素（26.9）、1-クロロプロパン（21.8）、2-クロロプロパン（18.1）等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル（17.1）、プロピルエーテ

ル（20.5）、イソプロピルエーテル（17.7）、ブチルエチルエーテル（20.8）、1,2-ジメトキシエタン（24.6）等のエーテル類；アセトン（23.3）、メチルエチルケトン（24.6）、メチルプロピルケトン（25.1）、ジエチルケトン（25.3）等のケトン類；酢酸メチル（24.8）、酢酸エチル（23.8）、酢酸プロピル（24.3）、酢酸イソプロピル（21.2）、酢酸イソブチル（23.7）、エチルブチレート（24.6）等のエステル類などが挙げられる（カッコ内は20℃での表面張力を示し、単位は[mN/m]である）。これらの中で、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン等）は低表面張力でありかつ作業環境性に優れている。また、これらの中でも、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン等の親水性有機溶媒を用いることで、上記洗浄工程の有機溶媒と兼用することができる。なお、これらの中でも、さらに後述する乾燥工程における乾燥が容易な点で、常圧での沸点が100℃以下のものを用いてもよい。上記の有機溶媒は単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0119] 溶媒置換工程に使用される溶媒の量としては、洗浄後の湿潤ゲル中の溶媒を十分に置換できる量とすることができる。当該量は、湿潤ゲルの容量に対して3～10倍の量とすることができる。

[0120] 溶媒置換工程における温度環境は、置換に用いる溶媒の沸点以下の温度とすることができ、例えば、ヘプタンを用いる場合は、30～60℃程度の加温とすることができる。

[0121] （乾燥工程）

乾燥工程では、上記の通り洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを乾燥させる。これにより、最終的にエアロゲルを得ることができる。

[0122] 乾燥の手法としては特に制限されず、公知の常圧乾燥、超臨界乾燥又は凍結乾燥を用いることができるが、これらの中で、低密度のエアロゲルを製造しやすいという観点からは、常圧乾燥又は超臨界乾燥を用いることができる。また、低コストで生産可能という観点からは常圧乾燥を用いることができ

る。なお、本実施形態において、常圧とは0.1 MPa（大気圧）を意味する。

[0123] 本実施形態のエアロゲルは、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて、大気圧下で乾燥することにより得ることができる。乾燥温度は、置換された溶媒の種類により異なるが、特に高温での乾燥が溶媒の蒸発速度を速め、ゲルに大きな亀裂を生じさせる場合があるという点に鑑み、20～80℃とすることができる。なお、当該乾燥温度はさらに30～60℃としてもよい。また、乾燥時間は、湿潤ゲルの容量及び乾燥温度により異なるが、4～120時間とすることができる。なお、本実施形態において、生産性を阻害しない範囲内において圧力をかけて乾燥を早めることも常圧乾燥に包含される。

[0124] 本実施形態のエアロゲルは、また、洗浄及び溶媒置換した湿潤ゲルを、超臨界乾燥することによっても得ることができる。超臨界乾燥は、公知の手法にて行うことができる。超臨界乾燥する方法としては、例えば、湿潤ゲルに含まれる溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にて溶媒を除去する方法が挙げられる。あるいは、超臨界乾燥する方法としては、湿潤ゲルを、液化二酸化炭素中に、例えば、20～25℃、5～20 MPa程度の条件で浸漬することで、湿潤ゲルに含まれる溶媒の全部又は一部を当該溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素を単独で、又は二酸化炭素及び溶媒の混合物を除去する方法が挙げられる。

[0125] このような常圧乾燥又は超臨界乾燥により得られたエアロゲルは、さらに常圧下にて、105～200℃で0.5～2時間程度追加乾燥してもよい。これにより、密度が低く、小さな細孔を有するエアロゲルをさらに得やすくなる。追加乾燥は、常圧下にて、150～200℃で行うことができる。

[0126] 以上の工程を経て得られる本実施形態のエアロゲルは、大気圧下、25℃での熱伝導率が0.03 W/m・K以下であり、圧縮弾性率が2 MPa以下であり、従来のエアロゲルでは達成困難であった優れた断熱性と生産性とを有している。このような利点から、建築分野、自動車分野、家電製品、半導

体分野、産業用設備等における断熱材としての用途等に適用できる。また、本実施形態のエアロゲルは、断熱材としての用途の他に、塗料用添加剤、化粧品、アンチブロッキング剤、触媒担持体等として利用することができる。

実施例

[0127] 次に、下記の実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例は本発明を制限するものではない。

[0128] [エアロゲルの作製]

(実施例 1)

ポリシロキサン化合物として上記一般式 (4) で表されるカルビノール変性シロキサン「X-22-160AS」(信越化学工業株式会社製、製品名) を 40.0 質量部、シリコン化合物としてメチルトリメトキシシラン「LS-530」(信越化学工業株式会社製、製品名: 以下『MTMS』と略記) を 60.0 質量部、水を 120.0 質量部及びメタノールを 80.0 質量部混合し、これに酸触媒として酢酸を 0.10 質量部加え、25℃で 8 時間反応させてゾルを得た。得られたゾルに、塩基触媒として 5% 濃度のアンモニア水を 40.0 質量部加え、60℃で 8 時間ゲル化した後、80℃で 48 時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後、得られた湿潤ゲルをメタノール 2500.0 質量部に浸漬し、60℃で 12 時間かけて洗浄を行った。この洗浄操作を、新しいメタノールに交換しながら 3 回行った。次に、洗浄した湿潤ゲルを、低表面張力溶媒であるヘプタン 2500.0 質量部に浸漬し、60℃で 12 時間かけて溶媒置換を行った。この溶媒置換操作を、新しいヘプタンに交換しながら 3 回行った。洗浄及び溶媒置換された湿潤ゲルを、常圧下にて、40℃で 96 時間乾燥し、その後さらに 150℃で 2 時間乾燥することで、上記一般式 (1) で表される構造を有するエアロゲル 1 を得た。

[0129] (実施例 2)

ポリシロキサン化合物として上記一般式 (4) で表される X-22-160AS を 40.0 質量部、シリコン化合物として MTMS を 60.0 質量部、水を 120.0 質量部及びメタノールを 80 質量部混合し、これに酸触媒

として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤として臭化セチルトリメチルアンモニウム（和光純薬工業株式会社製：以下『CTAB』と略記）を20.0質量部加え、25℃で8時間反応させてゾルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式（1）で表される構造を有するエアロゲル2を得た。

[0130]（実施例3）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（4）で表されるX-22-160ASを40.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式（1）で表される構造を有するエアロゲル3を得た。

[0131]（実施例4）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、非イオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロック共重合体である「F-127」（BASF社製、製品名）を20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（4）で表されるX-22-160ASを40.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式（1）で表される構造を有するエアロゲル4を得た。

[0132]（実施例5）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として

尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(4)で表されるX-22-160ASを20.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを80.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式(1)で表される構造を有するエアロゲル5を得た。

[0133] (実施例6)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(5)で表される、両末端2官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物(以下、「ポリシロキサン化合物A」という)を40.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式(2)及び(3)で表される構造を含むラダー型構造を有するエアロゲル6を得た。

[0134] なお、上記「ポリシロキサン化合物A」は次のようにして合成した。まず、攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた1リットルの3つ口フラスコにて、ヒドロキシ末端ジメチルポリシロキサン「XC96-723」(モメンティブ社製、製品名)を100.0質量部、メチルトリメトキシシランを181.3質量部及びt-ブチルアミンを0.50質量部混合し、30℃で5時間反応させた。その後、この反応液を、1.3kPaの減圧下、140℃で2時間加熱し、揮発分を除去することで、両末端2官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物(ポリシロキサン化合物A)を得た。

[0135] (実施例7)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として

尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(5)で表されるポリシロキサン化合物Aを20.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを80.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式(2)及び(3)で表されるラダー型構造を有するエアロゲル7を得た。

[0136] (実施例8)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(4)で表されるX-22-160ASを20.0質量部並びにシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部及びビストリメトキシシリルヘキサンを20.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式(1)で表される構造を有するエアロゲル8を得た。

[0137] (実施例9)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(5)で表されるポリシロキサン化合物Aを20.0質量部並びにシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部及びビストリメトキシシリルヘキサンを20.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式(2)及び(3)で表されるラダー型構造を有するエアロゲル9を得た。

[0138] (実施例10)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系

界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(4)で表されるX-22-160ASを20.0質量部及び上記一般式(5)で表されるポリシロキサン化合物Aを20.0質量部並びにシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、上記一般式(1)で表される構造と上記一般式(2)及び(3)で表されるラダー型構造とを有するエアロゲル10を得た。

[0139] (実施例11)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式(4)で表されるX-22-160ASを40.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後、得られた湿潤ゲルをメタノール2500.0質量部に浸漬し、60℃で12時間かけて洗浄を行った。この洗浄操作を、新しいメタノールに交換しながら3回行った。次に、洗浄した湿潤ゲルを、2-プロパノール2500.0質量部に浸漬し、60℃で12時間かけて溶媒置換を行った。この溶媒置換操作を、新しい2-プロパノールに交換しながら3回行った。

[0140] 次に、溶媒置換した湿潤ゲルの超臨界乾燥を行った。オートクレーブ内を2-プロパノールで満たし、溶媒置換した湿潤ゲルを入れた。そして、オートクレーブ内に液化炭酸ガスを送り、オートクレーブ内を分散媒である2-プロパノール及び二酸化炭素の混合物で満たした。その後、オートクレーブ内の環境が80℃、14MPaとなるように加熱及び加圧して、超臨界状態の二酸化炭素をオートクレーブ内に十分に流通させた後、減圧し、ゲルに含

まれる 2-プロパノールと二酸化炭素を除去した。このようにして、上記一般式（１）で表される構造を有するエアロゲル 11 を得た。

[0141] （実施例 12）

水を 200.0 質量部、酸触媒として酢酸を 0.10 質量部、カチオン系界面活性剤として CTAB を 20.0 質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を 120.0 質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（５）で表されるポリシロキサン化合物 A を 40.0 質量部及びシリコン化合物として MTMS を 60.0 質量部加え、25℃で 2 時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを 60℃で 8 時間ゲル化した後、80℃で 48 時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例 11 と同様にして、上記一般式（２）及び（３）で表されるラダー型構造を有するエアロゲル 12 を得た。

[0142] （実施例 13）

水を 200.0 質量部、酸触媒として酢酸を 0.10 質量部、カチオン系界面活性剤として CTAB を 20.0 質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を 120.0 質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（５）で表される、両末端 3 官能アルコキシ変性ポリシロキサン化合物（以下、「ポリシロキサン化合物 B」という）を 40.0 質量部及びシリコン化合物として MTMS を 60.0 質量部加え、25℃で 2 時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを 60℃で 8 時間ゲル化した後、80℃で 48 時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例 1 と同様にして、エアロゲル 13 を得た。

[0143] なお、上記「ポリシロキサン化合物 B」は次のようにして合成した。まず、攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた 1 リットルの 3 つ口フラスコにて、XC96-723 を 100.0 質量部、テトラメトキシシランを 202.6 質量部及び t-ブチルアミンを 0.50 質量部混合し、30℃で 5 時間反応させた。その後、この反応液を、1.3 kPa の減圧下、140℃で 2 時間加熱し、揮発分を除去することで、両末端 3 官能アルコキシ変性ポ

リシロキサン化合物（ポリシロキサン化合物B）を得た。

[0144]（実施例14）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにポリシロキサン化合物として上記一般式（5）で表されるポリシロキサン化合物Bを20.0質量部及びシリコン化合物としてMTMSを80.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、エアロゲル14を得た。

[0145]（比較例1）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにシリコン化合物としてMTMSを100.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、エアロゲル15を得た。

[0146]（比較例2）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにシリコン化合物としてMTMSを70.0質量部及びジメチルジメトキシシラン「LS-520」（信越化学工業株式会社製、製品名：以下『DMDMS』と略記）を30.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、エアロゲル16を得た。

[0147]（比較例3）

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系

界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにシリコン化合物としてMTMSを60.0質量部及びDMDMSを40.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例1と同様にして、エアロゲル17を得た。

[0148] (比較例4)

水を200.0質量部、酸触媒として酢酸を0.10質量部、カチオン系界面活性剤としてCTABを20.0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を120.0質量部混合し、これにシリコン化合物としてMTMSを100.0質量部加え、25℃で2時間反応させてゾルを得た。得られたゾルを60℃で8時間ゲル化した後、80℃で48時間熟成して湿潤ゲルを得た。その後は、実施例11と同様にして、エアロゲル18を得た。

[0149] 各実施例及び比較例における、乾燥方法及びSi原料（ポリシロキサン化合物及びシリコン化合物）を表1にまとめて示す。

[0150] [各種評価]

各実施例及び比較例で得られたエアロゲル1～18について、以下の条件に従って熱伝導率、圧縮弾性率、最大圧縮変形率、変形回復率、含ケイ素結合単位Q、T及びDのシグナル面積比、密度並びに気孔率を測定し、評価した。評価結果をまとめて表2に示す。

[0151] (1) 熱伝導率の測定

刃角約20～25度の刃を用いて、エアロゲルを150×150×100mm³のサイズに加工し、測定サンプルとした。次に、面の平行を確保するために、必要に応じて#1500以上の紙やすりで整形した。得られた測定サンプルを、熱伝導率測定前に、定温乾燥機「DVS402」（ヤマト科学株式会社製、製品名）を用いて、大気圧下、100℃で30分間乾燥した。次いで測定サンプルをデシケータ中に移し、25℃まで冷却した。

[0152] 熱伝導率の測定は、定常法熱伝導率測定装置「HFM436Lambda

」(NETZSCH社製、製品名)を用いて行った。測定条件は、大気圧下、平均温度25℃とした。上記の通り得られた測定サンプルを0.3MPaの荷重にて上部及び下部ヒーター間に挟み、温度差 ΔT を20℃とし、ガードヒーターによって一次元の熱流になるように調整しながら、測定サンプルの上面温度、下面温度等を測定した。そして、測定サンプルの熱抵抗 R_s を次式より求めた。

$$R_s = N \left((T_U - T_L) / Q \right) - R_o$$

式中、 T_U は測定サンプル上面温度を示し、 T_L は測定サンプル下面温度を示し、 R_o は上下界面の接触熱抵抗を示し、 Q は熱流束計出力を示す。なお、 N は比例係数であり、校正試料を用いて予め求めておいた。

[0153] 得られた熱抵抗 R_s より、測定サンプルの熱伝導率 λ を次式より求めた。

$$\lambda = d / R_s$$

式中、 d は測定サンプルの厚さを示す。

[0154] (2) 圧縮弾性率、最大圧縮変形率及び変形回復率の測定

刃角約20～25度の刃を用いて、エアロゲルを7.0mm角の立方体(サイコロ状)に加工し、測定サンプルとした。次に、面の平行を確保するために、必要に応じて#1500以上の紙やすりで測定サンプルを整形した。得られた測定サンプルを、熱伝導率測定前に、定温乾燥機「DVS402」(ヤマト科学株式会社製、製品名)を用いて、大気圧下、100℃で30分間乾燥した。次いで測定サンプルをデシケータ中に移し、25℃まで冷却した。

[0155] 測定装置としては、小型卓上試験機「EZTest」(株式会社島津製作所製、製品名)を用いた。なお、ロードセルとしては500Nを使用した。また、ステンレス製の上圧盤($\phi 20\text{mm}$)及び下圧盤($\phi 118\text{mm}$)を圧縮測定用治具として用いた。平行に配置した上圧盤及び下圧盤の間に測定サンプルをセットし、1mm/minの速度で圧縮を行った。測定温度は25℃とし、測定は、500N超の負荷をかけた時点又は測定サンプルが破壊した時点で終了とした。ここで、ひずみ ε は次式より求めた。

$$\varepsilon = \Delta d / d_1$$

式中、 Δd は負荷による測定サンプルの厚みの変位 (mm) を示し、 d_1 は負荷をかける前の測定サンプルの厚み (mm) を示す。

また、圧縮応力 σ (MPa) は、次式より求めた。

$$\sigma = F / A$$

式中、 F は圧縮力 (N) を示し、 A は負荷をかける前の測定サンプルの断面積 (mm²) を示す。

[0156] 圧縮弾性率 E (MPa) は、0.1～0.2 Nの圧縮力範囲において、次式より求めた。

$$E = (\sigma_2 - \sigma_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$

式中、 σ_1 は圧縮力が0.1 Nにおいて測定される圧縮応力 (MPa) を示し、 σ_2 は圧縮力が0.2 Nにおいて測定される圧縮応力 (MPa) を示し、 ε_1 は圧縮応力 σ_1 において測定される圧縮ひずみを示し、 ε_2 は圧縮応力 σ_2 において測定される圧縮ひずみを示す。

[0157] さらに、変形回復率及び最大圧縮変形率は、負荷をかける前の測定サンプルの厚みを d_1 とし、500 Nの最大負荷をかけた時点又は測定サンプルが破壊した時点の厚みを d_2 、負荷を取り除いた後の測定サンプルの厚みを d_3 として、以下の式に従って算出した。

$$\text{変形回復率} = (d_3 - d_2) / (d_1 - d_2) \times 100$$

$$\text{最大圧縮変形率} = (d_1 - d_2) / d_1 \times 100$$

[0158] (3) 含ケイ素結合単位 Q、T 及び D に係るシグナル面積比の測定

固体²⁹Si-NMR装置として「FT-NMR AV400WB」(ブルカー・バイオスピン株式会社製、製品名)を用いて測定を行った。測定条件は、測定モード: DD/MAS法、プローブ: 4 mm ϕ のCPMASプローブ、磁場: 9.4 T、共鳴周波数: 79 Hz、MAS回転数: 6 kHz、遅延時間: 150 秒とした。標準試料としては、3-トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウムを用いた。

[0159] 測定サンプルとしてはエアロゲルを細かく裁断したものを準備し、これを

ZrO₂製ローターに詰めて、プローブに装着して測定を行った。また、スペクトル解析においては、Line Broadening係数を2Hzとし、得られた含ケイ素結合単位Q、T及びDに係るシグナル面積比（Q+T：D）を求めた。

[0160] （４）密度及び気孔率の測定

エアロゲルについての、３次元網目状に連続した通孔（細孔）の中心細孔径、密度及び気孔率は、DIN 66133に準じて水銀圧入法により測定した。なお、測定温度を室温（25℃）とし、測定装置としては、オートポアIV9520（株式会社島津製作所製、製品名）を用いた。

[0161]

[表1]

	乾燥方法	S i 原料	
		種類	添加量 (重量部)
実施例 1	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	40.0
		M T M S	60.0
実施例 2	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	40.0
		M T M S	60.0
実施例 3	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	40.0
		M T M S	60.0
実施例 4	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	40.0
		M T M S	60.0
実施例 5	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	20.0
		M T M S	80.0
実施例 6	常圧	ポリシロキサン化合物 A	40.0
		M T M S	60.0
実施例 7	常圧	ポリシロキサン化合物 A	20.0
		M T M S	80.0
実施例 8	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	20.0
		M T M S	60.0
		ビストリメトキシシリルヘキサン	20.0
実施例 9	常圧	ポリシロキサン化合物 A	20.0
		M T M S	60.0
		ビストリメトキシシリルヘキサン	20.0
実施例 1 0	常圧	X - 2 2 - 1 6 0 A S	20.0
		ポリシロキサン化合物 A	20.0
		M T M S	60.0
実施例 1 1	超臨界	X - 2 2 - 1 6 0 A S	40.0
		M T M S	60.0
実施例 1 2	超臨界	ポリシロキサン化合物 A	40.0
		M T M S	60.0
実施例 1 3	常圧	ポリシロキサン化合物 B	40.0
		M T M S	60.0
実施例 1 4	常圧	ポリシロキサン化合物 B	20.0
		M T M S	80.0
比較例 1	常圧	M T M S	100.0
比較例 2	常圧	M T M S	70.0
		D M D M S	30.0
比較例 3	常圧	M T M S	60.0
		D M D M S	40.0
比較例 4	超臨界	M T M S	100.0

[0162] [表2]

	熱伝導率 [W/m・K]	圧縮弾性率 [MPa]	変形回復率 [%]	最大圧縮変形率 [%]	Q + T : D 面積比	密度 [g/cm ³]	気孔率 [%]
実施例 1	0.027	0.20	94.6	87.2	1 : 0.10	0.19	88.7
実施例 2	0.024	0.42	95.0	87.1	1 : 0.10	0.18	88.4
実施例 3	0.022	0.68	95.5	86.8	1 : 0.10	0.17	89.0
実施例 4	0.024	0.43	95.1	87.0	1 : 0.10	0.18	88.8
実施例 5	0.017	1.42	93.7	85.2	1 : 0.04	0.17	90.6
実施例 6	0.019	0.94	95.2	86.0	1 : 0.09	0.17	90.5
実施例 7	0.016	1.64	93.2	84.2	1 : 0.03	0.16	91.2
実施例 8	0.019	0.98	95.1	85.9	1 : 0.04	0.17	90.6
実施例 9	0.018	1.22	94.3	85.5	1 : 0.04	0.16	90.8
実施例 10	0.020	0.85	96.2	86.4	1 : 0.10	0.18	90.1
実施例 11	0.022	0.70	95.6	86.6	1 : 0.10	0.18	89.4
実施例 12	0.019	0.96	95.0	86.0	1 : 0.10	0.17	89.8
実施例 13	0.018	0.10	94.2	85.0	1 : 0.07	0.17	91.5
実施例 14	0.015	1.84	92.2	83.2	1 : 0.02	0.16	92.2
比較例 1	0.017	7.40	破壊	17.3	1 : 0	0.17	91.2
比較例 2	0.041	1.25	92.5	84.3	1 : 0.54	0.18	86.8
比較例 3	0.045	0.15	96.2	87.6	1 : 0.67	0.19	86.4
比較例 4	0.017	7.38	破壊	15.8	1 : 0	0.16	92.2

[0163] なお、図 1 は、定常法熱伝導率測定装置を用いて、実施例 10 のエアロゲルの熱伝導率を大気圧下で測定した際の測定チャートを示す図である。図 1 によれば、実施例 10 に係るエアロゲルが、25℃において、0.020 W/m・K の熱伝導率を有することが分かる。

[0164] また、図 2 は、実施例 1 のエアロゲルの応力-ひずみ曲線を示す図である。図 2 より、実施例 1 に係るエアロゲルの、25℃における圧縮弾性率が 0.20 MPa であると算出できる。

[0165] 表 2 から、実施例のエアロゲルは、いずれも熱伝導率が 0.03 W/m・K 以下、圧縮弾性率が 2 MPa 以下、変形回復率が 90% 以上、最大圧縮変形率が 80% 以上、であり、断熱性と柔軟性を有することが読み取れる。また、実施例のエアロゲルは、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 Q、T 及び D に係るシグナル面積比 Q + T : D が 1 : 0.01 ~ 1 : 0.5 の範囲であった。

[0166] 一方、比較例 1 及び比較例 4 は、熱伝導率が 0.03 W/m・K 以下であるが、圧縮弾性率が大きく変形に対して脆いため、容易に破壊されてしまった。また、比較例 2 は、熱伝導率が大きかった。比較例 3 は、柔軟性は十分

であるが熱伝導率が大きかった。

産業上の利用可能性

[0167] 本発明のエアロゲルは、大気圧下、 25°C において、熱伝導率が $0.03\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下でありかつ圧縮弾性率が 2 MPa 以下であり、従来のエアロゲルでは達成困難であった優れた断熱性と柔軟性を有している。このような利点から、建築分野、自動車分野、家電製品、半導体分野、産業用設備等における断熱材としての用途等に適用できる。また、本発明のエアロゲルは、断熱材としての用途の他に、塗料用添加剤、化粧品、アンチブロッキング剤、触媒担持体等として利用することができる。

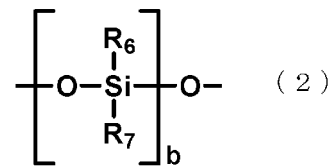
請求の範囲

- [請求項1] 大気圧下、25℃において、熱伝導率が0.03W/m・K以下でありかつ圧縮弾性率が2MPa以下であるエアロゲル。
- [請求項2] 変形回復率が90%以上である、請求項1記載のエアロゲル。
- [請求項3] 最大圧縮変形率が80%以上である、請求項1又は2記載のエアロゲル。
- [請求項4] 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Q、T及びDを以下の通り規定したとき、Q及びTに由来するシグナル面積と、Dに由来するシグナル面積との比Q+T:Dが1:0.01~1:0.5である、エアロゲル。
 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。
 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。
 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。
 [ただし、前記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。]
- [請求項5] 下記一般式(1)で表される構造を有するエアロゲル。
 [化1]

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ | \\ \text{—Si—R}_3\text{—O—R}_4\text{—O—} \\ | \\ \text{R}_2 \end{array} \quad (1)$$

 [式(1)中、R₁及びR₂はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R₃及びR₄はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。]
- [請求項6] 支柱部及び橋かけ部を備えるラダー型構造を有し、前記橋かけ部が下記一般式(2)で表される、エアロゲル。

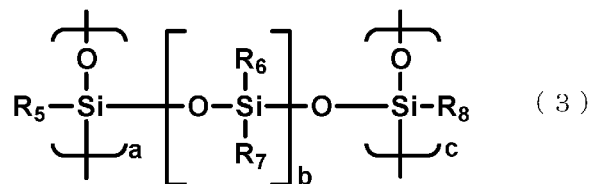
[化2]



[式(2)中、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 b は1～50の整数を示す。]

[請求項7] 下記一般式(3)で表される構造を有する、請求項6記載のエアロゲル。

[化3]



[式(3)中、 R_5 、 R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 a 及び c はそれぞれ独立に1～3000の整数を示し、 b は1～50の整数を示す。]

[請求項8] 分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥してなるエアロゲル。

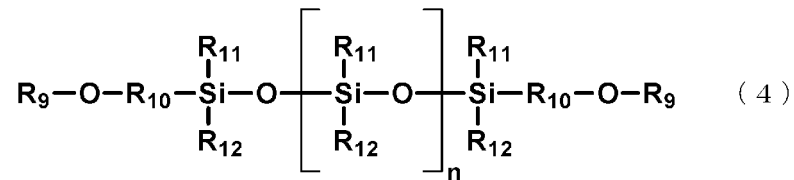
[請求項9] 分子内に反応性基を有するポリシロキサン化合物及び該ポリシロキサン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥してなる、請求項1～7のいずれか一項記載のエアロゲル。

[請求項10] 前記反応性基がヒドロキシアルキル基である、請求項8又は9記載のエアロゲル。

[請求項11] 前記ヒドロキシアルキル基の炭素数が1～6である、請求項10記載のエアロゲル。

[請求項12] 前記ポリシロキサン化合物が下記一般式（４）で表される、請求項１０又は１１記載のエアロゲル。

[化4]



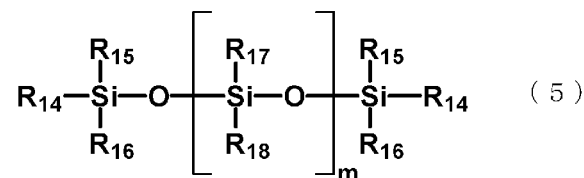
[式（４）中、 R_9 はヒドロキシアルキル基を示し、 R_{10} はアルキレン基を示し、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 n は１～５０の整数を示す。]

[請求項13] 前記反応性基がアルコキシ基である、請求項８又は９記載のエアロゲル。

[請求項14] 前記アルコキシ基の炭素数が１～６である、請求項１３記載のエアロゲル。

[請求項15] 前記ポリシロキサン化合物が、下記一般式（５）で表されるポリシロキサン化合物である、請求項１３又は１４記載のエアロゲル。

[化5]



[式（５）中、 R_{14} はアルキル基又はアルコキシ基を示し、 R_{15} 及び R_{16} はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 m は１～５０の整数を示す。]

[請求項16] 前記ゾルが、分子内に加水分解性の官能基を有するシリコン化合物及び該シリコン化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種をさらに含有する、請求項８～１５のいずれか一項記載のエアロゲル。

- [請求項17] 前記乾燥が、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度及び大気圧下で行われる、請求項8～16のいずれか一項記載のエアロゲル。
- [請求項18] 前記乾燥が超臨界乾燥である、請求項8～16のいずれか一項記載のエアロゲル。