

(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
2018年4月5日(05.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/061211 A1

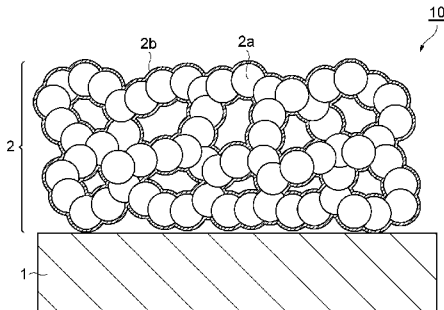
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/40 (2006.01) F16L 59/02 (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079165
- (22) 国際出願日: 2016年9月30日(30.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 泉 寛之(IZUMI Hiroyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 牧野 竜也(MAKINO Tatsuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小竹 智彦(KOTAKE Tomohiko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AEROGEL COMPOSITE, AEROGEL COMPOSITE, AND HEAT-INSULATED OBJECT

(54) 発明の名称: エアロゲル複合体の製造方法、エアロゲル複合体及び被断熱体

(57) Abstract: The present invention relates to a process for producing an aerogel composite, the process comprising a step in which a coating fluid comprising a coating material and a solvent is infiltrated into an aerogel and a step in which the solvent is removed from the infiltrated coating fluid.

(57) 要約: 本発明は、エアロゲルに、コーティング材料及び溶媒を含むコーティング液を浸透させる工程と、浸透させたコーティング液から溶媒を除去する工程と、を備える、エアロゲル複合体の製造方法に関する。



WO 2018/061211 A1

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

エアロゲル複合体の製造方法、エアロゲル複合体及び被断熱体

技術分野

[0001] 本発明は、エアロゲル複合体の製造方法、エアロゲル複合体及び被断熱体に関する。

背景技術

[0002] 低熱伝導性の材料としてエアロゲルが知られている。エアロゲルは微細多孔質の構造を有することで、内部において空気をはじめとする気体の移動が抑制され、低熱伝導が達成されている。エアロゲルのこのような特性を活かした断熱部材として、シート状のエアロゲルを備える断熱シートが開発されている（例えば、下記特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-167685号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、エアロゲルはナノサイズの微粒子の集合体と言ってもよく、使用に際しては、エアロゲル表面から脱離した微粒子により発塵する問題（粉落ち）がある。また、エアロゲルの骨格自体が脆くなり易く、十分な耐久力に欠けるという問題がある。これらの問題は、結局のところ断熱部材としての機能の低下を招く。一般に、断熱部材は長期にわたり対象物を断熱する必要があるため、エアロゲルが断熱部材として長期にわたり十分なパフォーマンスを発揮することは難しいのが現状である。

[0005] 特許文献1では、主として発塵の問題に対処するべく、エアロゲルシートを、樹脂コートされたガラス繊維製布帛等で挟み込み、積層体として断熱の用に供している。

[0006] しかしながら、特許文献1の技術では、エアロゲル表面から外部への発塵を抑制することはできたとしても、発塵自体を抑制できている訳ではない。また、エアロゲルシート自体の脆さは改善されていないため、外部からの衝撃によりエアロゲルの骨格自体が破壊される虞がある。このように、従来の技術では、エアロゲルの優れた低熱伝導性が容易に失われ得るため、エアロゲルの強靱化が求められている。

[0007] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、優れた靱性を有するエアロゲル複合体の製造方法、エアロゲル複合体及び被断熱体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

[0008] 本発明は、エアロゲルに、コーティング材料及び溶媒を含むコーティング液を浸透させる工程と、浸透させたコーティング液から溶媒を除去する工程と、を備える、エアロゲル複合体の製造方法を提供する。このような方法により得られるエアロゲル複合体は優れた靱性を有している。

[0009] 本発明において、コーティング液の、25℃における粘度は35 mPa・s以下であってもよい。これにより良好なコーティングを形成することができる。

[0010] 本発明において、コーティング材料は熱硬化性樹脂を含むことができる。これにより良好なコーティングを形成することができる。

[0011] 本発明において、エアロゲルが、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物であってもよい。このようなエアロゲルは、断熱性及び柔軟性を有すると共に、施工性にも優れる。

[0012] 本発明はまた、エアロゲルと、エアロゲル内部の空隙を形成するエアロゲル粒子の表面の少なくとも一部を被覆するコーティングと、を有するエアロゲル複合体を提供する。このようなエアロゲル複合体は優れた靱性を有している。

[0013] 本発明において、エアロゲル複合体の密度は $0.30 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ とすることができる。これにより、エアロゲル複合体の靱性及び断熱性がより向上する。

[0014] 本発明において、エアロゲル複合体の、波長 700 nm の光に対する透過率が 15% 以下であってもよい。これにより、エアロゲル複合体の断熱性がより向上する。

[0015] 本発明はさらに、断熱対象物に、上記のエアロゲル複合体を備える被断熱体を提供する。靱性に優れたエアロゲル複合体を用いた被断熱体であるため、優れた低熱伝導性が容易に失われ難い。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、優れた靱性を有するエアロゲル複合体の製造方法、エアロゲル複合体及び被断熱体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本実施形態の被断熱体を模式的に示す断面図である。

[図2]実施例3で得られたエアロゲル複合体の断面SEM写真である。

[図3]比較例1で得られたエアロゲルの断面SEM写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、場合により図面を参照しつつ本開示の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0019] <定義>

本明細書において、「 \sim 」を用いて示された数値範囲は、「 \sim 」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「A又はB」とは、A及びBのどちらか一方を含んでいればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種

以上を組み合わせて用いることができる。本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

[0020] <被断熱体>

本実施形態の被断熱体では、断熱対象物上にエアロゲル複合体が形成されている。図1は、本実施形態の被断熱体を模式的に示す断面図である。図1に示すように、被断熱体10では、断熱対象物1上に断熱層としてエアロゲル複合体2が形成されている。エアロゲル複合体2は、エアロゲル2aと、エアロゲル2a内部の空隙を形成するエアロゲル粒子の表面の少なくとも一部を被覆するコーティング2bと、を有する。エアロゲル2aは、エアロゲル粒子から構成される三次元的に微細な網目状の骨格を有しており、当該骨格には多数の空隙が存在している。すなわち、エアロゲル複合体2においては、当該三次元網目状の骨格が保たれたまま、骨格（エアロゲル粒子により形成されるエアロゲル2a）の表面の少なくとも一部が、コーティング2bで被覆されている。

[0021] エアロゲル複合体2は、断熱対象物1上の少なくとも一部（一部又は全体）に設けることができる。被断熱体10は、断熱対象物1とエアロゲル複合体2とが直接一体的に接合されていてもよく、断熱対象物1とエアロゲル複合体2とがプライマ層等の他の層を介して接合されていてもよい。

[0022] 被断熱体10は、エアロゲル複合体2上に、さらにバリア層（図示せず）を備えていてもよい。

[0023] （断熱対象物）

断熱対象物を構成する材料としては、金属、セラミックス、ガラス、樹脂、これらの複合材料等が挙げられる。すなわち、断熱対象物は、金属、セラミックス、ガラス及び樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むことができる。断熱対象物の形態としては、使用する目的又は材料に応じて、ブロック状、シート状、パウダー状、球状、繊維状等が採用できる。

[0024] 上記金属としては、金属の単体、金属の合金、酸化被膜が形成された金属

等が挙げられる。金属元素としては、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、チタン、クロム、コバルト、スズ、金、銀等が挙げられる。後述のゾル生成工程で使用する材料への耐食性に優れる観点から、金属として、チタン、金、銀等の単体、酸化被膜が形成された鉄及びアルミニウム等を用いることができる。

[0025] 上記セラミックスとしては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等の酸化物、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化ホウ素等の炭化物、これらの混合物などが挙げられる。

[0026] 上記ガラスとしては、石英ガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス等が挙げられる。

[0027] 上記樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン等が挙げられる。

[0028] 表面粗さが大きい断熱対象物、又は、多孔質構造の断熱対象物を用いることにより、良好なアンカー効果が得られるため、エアロゲル複合体との密着性を更に向上させることができる。断熱対象物1の表面粗さ R_a は、このような観点から100nm以上であってもよく、500nm以上であってもよい。断熱対象物が多孔質構造である場合、断熱性を更に向上する観点から、多孔質構造が有する孔が連通孔である態様、さらに当該孔の体積の合計が断熱対象物の全体積のうち50~99体積%である態様を採用し得る。なお、表面粗さ R_a は次のように測定することができる。すなわち、JIS B0601に準拠し、光学式表面粗さ計（Veeco Metrogy Group製、Wyko NT9100）を用いて、表面の算術平均粗さを測定することができる。

[0029] (エアロゲル複合体)

・エアロゲルの定義

狭義には、湿潤ゲルに対して超臨界乾燥法を用いて得られた乾燥ゲルをエアロゲル、大気圧下での乾燥により得られた乾燥ゲルをキセロゲル、凍結乾

燥により得られた乾燥ゲルをクライオゲルと称するが、本実施形態においては、湿潤ゲルのこれらの乾燥手法によらず、得られた低密度の乾燥ゲルを「エアロゲル」と称する。すなわち、本実施形態において、「エアロゲル」とは、広義のエアロゲルである「Gel comprised of a microporous solid in which the dispersed phase is a gas (分散相が気体である微多孔性固体から構成されるゲル)」を意味する。一般的に、エアロゲル2aは、その内部に網目状の微細構造を有しており、2~20nm程度のエアロゲル粒子(エアロゲルを構成する粒子)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(空隙)がある。これにより、エアロゲル2aは、三次元的に微細な多孔性の構造が形成されている。なお、本実施形態に係るエアロゲル2aは、例えば、シリカを主成分とするシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルとしては、例えば、有機基(メチル基等)又は有機鎖を導入した、いわゆる有機-無機ハイブリッド化されたシリカエアロゲルが挙げられる。

[0030] ・エアロゲルの原料

エアロゲルは、種々のケイ素化合物を原料として得られる。具体的には、エアロゲルとしては、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物(ゾルから生成された湿潤ゲルを乾燥して得られるもの)が挙げられる。なお、上記縮合物は、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解により得られた加水分解生成物の縮合反応により得られてもよく、加水分解により得られた官能基ではない縮合性の官能基を有するケイ素化合物の縮合反応により得られてもよい。ケイ素化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基の少なくとも一方を有していればよく、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基の双方を有していてもよい。

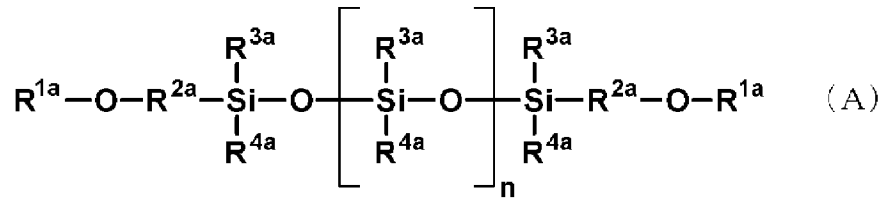
[0031] ケイ素化合物は、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシ

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

[0032] 加水分解性の官能基としては、例えば、アルコキシ基が挙げられる。縮合性の官能基（加水分解性の官能基に該当する官能基を除く）としては、水酸基、シラノール基、カルボキシル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。水酸基は、ヒドロキシアルキル基等の水酸基含有基に含まれていてもよい。なお、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる反応性基（加水分解性の官能基及び縮合性の官能基に該当しない官能基）を更に有していてもよい。反応性基としては、エポキシ基、メルカプト基、グリシドキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アミノ基等が挙げられる。エポキシ基は、グリシドキシ基等のエポキシ基含有基に含まれていてもよい。これらの官能基及び反応性基を有するポリシロキサン化合物は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。これらの官能基及び反応性基のうち、例えば、エアロゲルの柔軟性を向上する基としては、アルコキシ基、シラノール基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられ、これらのうち、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基はゾルの相溶性をより向上することができる。また、ポリシロキサン化合物の反応性の向上とエアロゲルの熱伝導率の低減の観点から、アルコキシ基及びヒドロキシアルキル基の炭素数は1～6とすることができるが、エアロゲルの柔軟性をより向上する観点から2～4であってもよい。

[0033] 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、例えば、下記一般式（A）で表される構造を有するものが挙げられる。

[化1]



[0034] 一般式 (A) 中、 R^{1a} はヒドロキシアルキル基を示し、 R^{2a} はアルキレン基を示し、 R^{3a} 及び R^{4a} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリアル基を示し、 n 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、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、一般式 (A) 中、2 個の R^{1a} は各々同一であっても異なってもよく、同様に 2 個の R^{2a} は各々同一であっても異なってもよい。また、一般式 (A) 中、2 個以上の R^{3a} は各々同一であっても異なってもよく、同様に 2 個以上の R^{4a} は各々同一であっても異なってもよい。

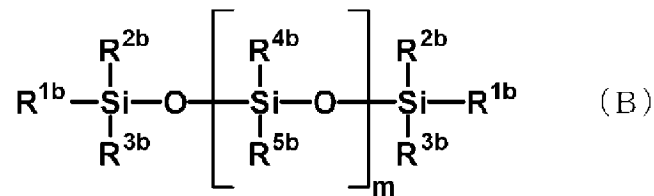
[0035] 上記構造のポリシロキサン化合物を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、一般式 (A) 中、 R^{1a} としては炭素数が 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基等が挙げられ、当該ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。また、一般式 (A) 中、 R^{2a} としては炭素数が 1 ~ 6 のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。また、一般式 (A) 中、 R^{3a} 及び R^{4a} としては、それぞれ独立に炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。また、一般式 (A) 中、 n は 2 ~ 30 とすることができるが、5 ~ 20 であってもよい。

[0036] 上記一般式 (A) で表される構造を有するポリシロキサン化合物としては、市販品を用いることができ、X-22-160AS、KF-6001、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。

[0037] アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物としては、例えば、下記一般式（B）で表される構造を有するものが挙げられる。

[化2]



[0038] 一般式（B）中、 R^{1b} はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示し、 R^{2b} 及び R^{3b} はそれぞれ独立にアルコキシ基を示し、 R^{4b} 及び R^{5b} はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 m は1～50の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、一般式（B）中、2個の R^{1b} は各々同一であっても異なってもよく、2個の R^{2b} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個の R^{3b} は各々同一であっても異なってもよい。また、一般式（B）中、 m が2以上の整数の場合、2個以上の R^{4b} は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上の R^{5b} も各々同一であっても異なってもよい。

[0039] 上記構造のポリシロキサン化合物又はその加水分解生成物を含むゾルの縮合物である湿潤ゲルを用いることにより、低熱伝導率かつ柔軟なエアロゲルをさらに得易くなる。このような観点から、一般式（B）中、 R^{1b} としては、炭素数が1～6のアルキル基、炭素数が1～6のアルコキシ基等が挙げられ、当該アルキル基又はアルコキシ基としては、メチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、一般式（B）中、 R^{2b} 及び R^{3b} としては、それぞれ独立に炭素数が1～6のアルコキシ基等が挙げられ、当該アル

コキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。また、一般式 (B) 中、 R^{4b} 及び R^{5b} としては、それぞれ独立に炭素数が 1~6 のアルキル基、フェニル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。また、一般式 (B) 中、 m は 2~30 とすることができるが、5~20 であってもよい。

[0040] 上記一般式 (B) で表される構造を有するポリシロキサン化合物は、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。

[0041] なお、アルコキシ基は加水分解するため、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物はゾル中にて加水分解生成物として存在する可能性があり、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物とその加水分解生成物とは混在していてもよい。また、アルコキシ基を有するポリシロキサン化合物において、分子中のアルコキシ基の全てが加水分解されていてもよいし、部分的に加水分解されていてもよい。

[0042] これら、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するポリシロキサン化合物、及び、加水分解性の官能基を有するポリシロキサン化合物の加水分解生成物は、単独で、又は 2 種類以上を混合して用いてもよい。

[0043] ケイ素化合物は、ポリシロキサン化合物以外のケイ素化合物を含んでもよい。すなわち、本実施形態のゾルは、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物（ポリシロキサン化合物を除く）、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種（以下、場合により「ケイ素化合物群」という）を含有することができる。ケイ素化合物における分子内のケイ素数は 1 又は 2 とすることができる。

[0044] 加水分解性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、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

、モノアルキルトリアルコキシシラン、モノアルキルジアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、モノアルキルモノアルコキシシラン、ジアルキルモノアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン等が挙げられ、具体的には、メチルトリメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0045] 縮合性の官能基を有するケイ素化合物としては、特に限定されないが、例えば、シランテトラオール、メチルシラントリオール、ジメチルシランジオール、フェニルシラントリオール、フェニルメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、n-プロピルシラントリオール、ヘキシルシラントリオール、オクチルシラントリオール、デシルシラントリオール、トリフルオロプロピルシラントリオール等が挙げられる。

[0046] 加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物は、加水分解性の官能基及び縮合性の官能基とは異なる、上述の反応性基を更に有していてもよい。

[0047] 加水分解性の官能基の数が3個以下であり、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等も用いることができる。

[0048] また、縮合性の官能基を有し、反応性基を有するケイ素化合物として、ビニルシラントリオール、3-グリシドキシプロピルシラントリオール、3-グリシドキシプロピルメチルシランジオール、3-メタクリロキシプロピルシラントリオール、3-メタクリロキシプロピルメチルシランジオール、3-アクリロキシプロピルシラントリオール、3-メルカプトプロピルシラン

トリオール、3-メルカプトプロピルメチルシランジオール、N-フェニル-3-アミノプロピルシラントリオール、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルシランジオール等も用いることができる。

[0049] また、分子末端の加水分解性の官能基の数が3個以下のケイ素化合物であるビストリメトキシシリルメタン、ビストリメトキシシリルエタン、ビストリメトキシシリルヘキサン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等も用いることができる。

[0050] これら、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物は、単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。

[0051] ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の含有量の総和は、ゾルの総量100質量部に対し、5質量部以上とすることができ、10質量部以上であってもよい。当該含有量の総和は、ゾルの総量100質量部に対し、50質量部以下とすることができ、30質量部以下であってもよい。すなわち、ポリシロキサン化合物群及びケイ素化合物群の含有量の総和は、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易くなり、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易くなる。

[0052] 本実施形態のエアロゲルは、シリカ粒子を含有していてもよい。すなわち、エアロゲルを与えるゾルは、シリカ粒子を更に含有していてもよく、本実施形態のエアロゲルは、シリカ粒子を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物であってもよい。

[0053] シリカ粒子としては、特に制限なく用いることができるが、例えば非晶質シリカ粒子が挙げられる。非晶質シリカ粒子としては、例えば、熔融シリカ粒子、ヒュームドシリカ粒子及びコロイダルシリカ粒子が挙げられる。これらのうち、コロイダルシリカ粒子は、単分散性が高く、ゾル中での凝集を抑制し易い。

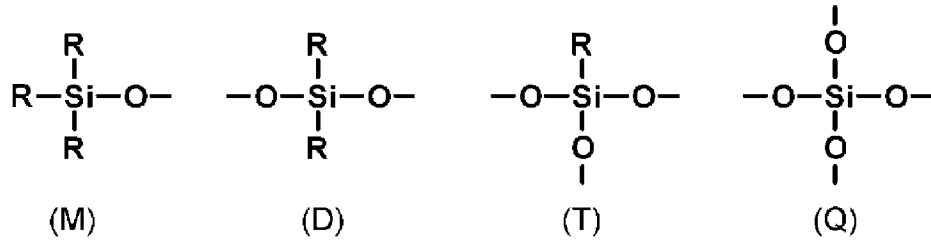
[0054] シリカ粒子の形状としては、特に制限されず、球状、繭型、会合型等が挙げられる。これらのうち、シリカ粒子として球状の粒子を用いることにより、ゾル中での凝集を抑制し易くなる。シリカ粒子の平均一次粒子径は、適度な強度をエアロゲルに付与し易くなり、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易くなることから、1 nm以上とすることができ、5 nm以上であってもよく、10 nm以上であってもよい。一方、シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなることから、シリカ粒子の平均一次粒子径は、500 nm以下とすることができ、300 nm以下であってもよく、250 nm以下であってもよい。すなわち、シリカ粒子の平均一次粒子径は、1~500 nmとすることができ、5~300 nmであってもよく、10~250 nmであってもよい。なお、シリカ粒子の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（以下「SEM」と略記する。）を用いた観察により測定することができる。

[0055] 適度な強度をエアロゲルに付与し易くなり、乾燥時の耐収縮性に優れるエアロゲルが得易くなることから、上記ゾルに含まれるシリカ粒子の含有量は、ゾルの総量100質量部に対し、1質量部以上とすることができ、4質量部以上であってもよい。シリカ粒子の固体熱伝導を抑制し易くなり、断熱性に優れるエアロゲルが得易くなることから、上記ゾルに含まれるシリカ粒子の含有量は、20質量部以下とすることができ、15質量部以下であってもよく、12質量部以下であってもよく、10質量部以下であってもよく、8質量部以下であってもよい。すなわち、シリカ粒子の含有量は、ゾルの総量100質量部に対し、1~20質量部とすることができ、4~15質量部であってもよく、4~12質量部であってもよく、4~10質量部であってもよく、4~8質量部であってもよい。

[0056] ・エアロゲルの構造

本実施形態のエアロゲルは、シロキサン結合（Si-O-Si）を含む主鎖を有するポリシロキサンを含有することができる。エアロゲルは、構造単位として、下記M単位、D単位、T単位又はQ単位を有することができる。

[化3]

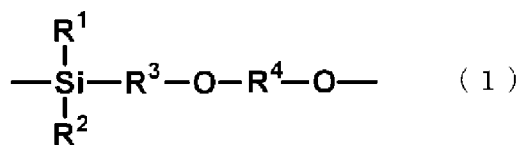


[0057] 上記式中、Rは、ケイ素原子に結合している原子（水素原子等）又は原子団（アルキル基等）を示す。M単位は、ケイ素原子が1個の酸素原子と結合した一価の基からなる単位である。D単位は、ケイ素原子が2個の酸素原子と結合した二価の基からなる単位である。T単位は、ケイ素原子が3個の酸素原子と結合した三価の基からなる単位である。Q単位は、ケイ素原子が4個の酸素原子と結合した四価の基からなる単位である。これらの単位の含有量に関する情報は、Si-NMRにより得ることができる。

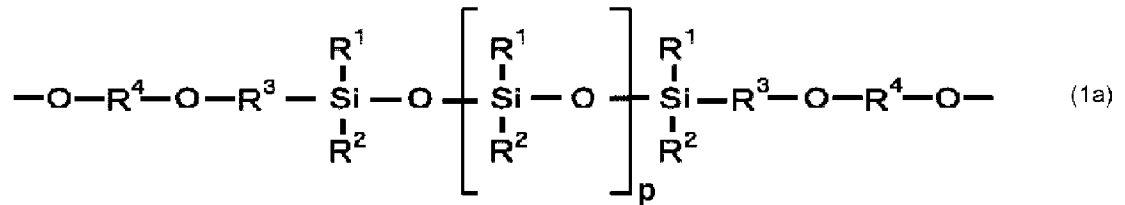
[0058] 本実施形態のエアロゲルとしては、以下に示す構造等を有するものが挙げられる。エアロゲルがこれらの構造を有することにより、優れた熱伝導率及び圧縮弾性率を発現し易くなる。なお、本実施形態においては、エアロゲルは以下に示す構造をいずれも有していてもよい。

[0059] 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。本実施形態のエアロゲルは、一般式（1）で表される構造を含む構造として、下記一般式（1a）で表される構造を有することができる。上記一般式（A）で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することにより、一般式（1）及び一般式（1a）で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することができる。

[化4]



[化5]



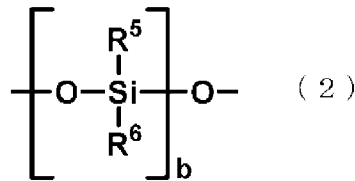
[0060] 一般式(1)及び一般式(1a)中、R¹及びR²はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、R³及びR⁴はそれぞれ独立にアルキレン基を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。なお、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。pは1～50の整数を示す。一般式(1a)中、2個以上のR¹は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個以上のR²は各々同一であっても異なってもよい。一般式(1a)中、2個のR³は各々同一であっても異なってもよく、同様に、2個のR⁴は各々同一であっても異なってもよい。

[0061] 上記一般式(1)又は一般式(1a)で表される構造をエアロゲルの骨格中に導入することにより、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、一般式(1)及び一般式(1a)中、R¹及びR²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、一般式(1)及び一般式(1a)中、R³及びR⁴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。一般式(1a)中、pは2～30とすることができ、5～20であってもよい。

[0062] 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。上記一般式(B)で表される構造を有するポリシロキサン化合物を使用することに

より、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。なお、本実施形態において「ラダー型構造」とは、２本の支柱部（struts）と支柱部同士を連結する橋かけ部（bridges）とを有するもの（いわゆる「梯子」の形態を有するもの）である。本態様において、エアロゲル骨格がラダー型構造からなってもよいが、エアロゲルが部分的にラダー型構造を有していてもよい。

[化6]

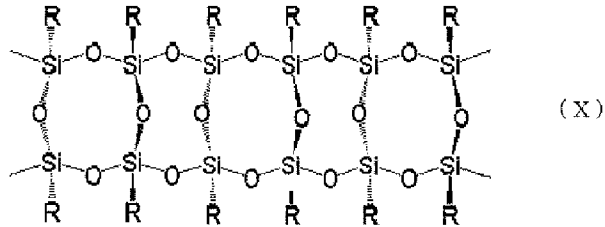


[0063] 一般式（２）中、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、 b は１～５０の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、一般式（２）中、 b が２以上の整数の場合、２個以上の R^5 は各々同一であっても異なってもよく、同様に２個以上の R^6 も各々同一であっても異なってもよい。

[0064] 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。シルセスキオキサンは、組成式： $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ を有するポリシロキサンであり、カゴ型、ラダー型、ランダム型等の種々の骨格構造を有することができる。下記一般式（X）に示すように、従来のラダー型シルセスキオキサンに由来する構造を有するエアロゲルでは、橋かけ部の構造が—O—（構造単位として上記T単位を有する）であるが、本態様のエアロゲルでは、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。ただし、本実施形態のエアロゲルは、一般式（１）

～(3)で表される構造に加え、さらにシルセスキオキサンに由来する構造を有していてもよい。

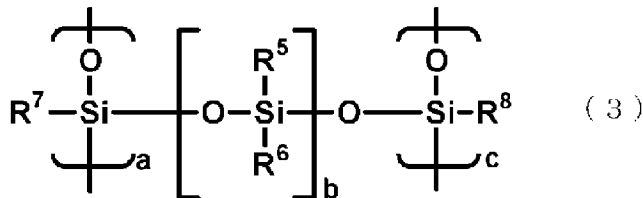
[化7]



[0065] 一般式 (X) 中、R はヒドロキシ基、アルキル基又はアリール基を示す。

[0066] 支柱部となる構造及びその鎖長、並びに橋かけ部となる構造の間隔は特に限定されないが、耐熱性と機械的強度とをより向上させるという観点から、ラダー型構造としては、下記一般式 (3) で表されるラダー型構造が挙げられる。

[化8]

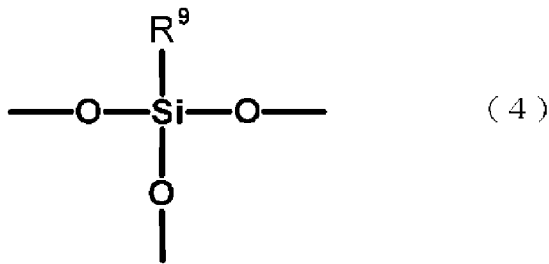


[0067] 一般式 (3) 中、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立にアルキル基又はアリール基を示し、a及びcはそれぞれ独立に1～3000の整数を示し、bは1～50の整数を示す。ここで、アリール基としては、フェニル基、置換フェニル基等が挙げられる。また、置換フェニル基の置換基としては、アルキル基、ビニル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、一般式 (3) 中、bが2以上の整数の場合、2個以上のR⁵は各々同一であっても異なってもよく、同様に2個以上のR⁶も各々同一であっても異なってもよい。また、一般式 (3) 中、aが2以上の整数の場合、2個以上のR⁷は各々同一であっても異なってもよく、同様にcが2以上の整数の場合、2個以上のR⁸は各々同一であっても異なってもよい。

[0068] なお、より優れた柔軟性を得る観点から、一般式（２）及び（３）中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 （ただし、 R^7 及び R^8 は一般式（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、一般式（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、一般式（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。

[0069] 本実施形態のエアロゲルは、下記一般式（４）で表される構造を有することができる。本実施形態のエアロゲルは、シリカ粒子を含有すると共に、下記一般式（４）で表される構造を有することができる。

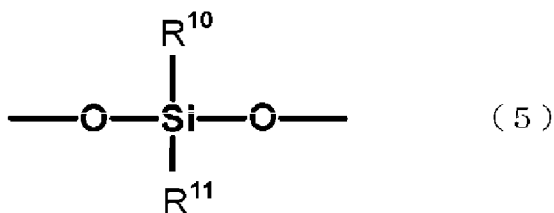
[化9]



[0070] 一般式（４）中、 R^9 はアルキル基を示す。ここで、アルキル基としては、炭素数が１～６のアルキル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。

[0071] 本実施形態のエアロゲルは、下記一般式（５）で表される構造を有することができる。本実施形態のエアロゲルは、シリカ粒子を含有すると共に、下記一般式（５）で表される構造を有することができる。

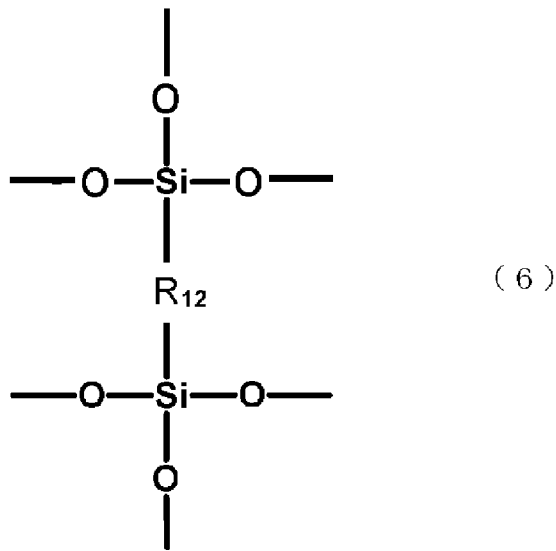
[化10]



[0072] 一般式(5)中、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立にアルキル基を示す。ここで、アルキル基としては、炭素数が1～6のアルキル基等が挙げられ、当該アルキル基としては、メチル基等が挙げられる。

[0073] 本実施形態のエアロゲルは、下記一般式(6)で表される構造を有することができる。本実施形態のエアロゲルは、シリカ粒子を含有すると共に、下記一般式(6)で表される構造を有することができる。

[化11]



[0074] 一般式(6)中、 R^{12} はアルキレン基を示す。ここで、アルキレン基としては、炭素数が1～10のアルキレン基等が挙げられ、当該アルキレン基としては、エチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0075] ・コーティング

コーティングを形成する材料(コーティング材料)としては、熱硬化性樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらのうち、耐熱性と高強度という観点から、コーティング材料としてシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を用いることができる。

[0076] シリコーン樹脂としては特に限定されず、オイル系シリコーン、エラストマー系シリコーン、レジン系シリコーン、シラン系シリコーン等の種々のシ

リコーン樹脂が挙げられる。具体的には、アミノ変性シロキサン、エポキシ変性シロキサン、フェノール変性シロキサン、メタクリレート変性シロキサン、アルコキシ変性シロキサン、カルビノール変性シロキサン、ビニル変性シロキサン、チオール変性シロキサン等が挙げられる。製品名であれば、RSN-0409、RSN-0431、RSN-0804、RSN-0805、RSN-0806、RSN-0808、RSN-0840等（東レ・ダウコーニング社製）、KF-8010、X-22-161A、KF-105、X-22-163A、X-22-169AS、KF-6001、KF-2200、X-22-164A、X-22-162C、X-22-167C、X-22-173BX等（信越化学工業株式会社製）が挙げられる。なお、種類、分子量、官能基等が異なる2種以上のシリコーン樹脂を、適当な割合で混合したシリコーン樹脂を使用することもできる。

[0077] シリコーン樹脂の硬化剤としては、酸、塩基、金属触媒等が挙げられる。具体的には、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸等の酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア、ジメチルアミン、アニリン、アミノ変性シロキサン等の塩基、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト等の金属触媒などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0078] エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の多官能エポキシ樹脂が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0079] エポキシ樹脂の硬化剤としては、フェノール樹脂、酸無水物、アミン類、イミダゾール類、ホスフィン類等が挙げられる。これらは単独で用いても、

2種以上を併用してもよい。

[0080] フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールナフトールホルムアルデヒド重縮合物、トリフェニルメタン型多官能フェノール樹脂等が挙げられる。

[0081] 酸無水物としては、メチルシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等が挙げられる。

[0082] アミン類としては、例えば、ジシアンジアミド、脂環式ポリアミン、脂肪族ポリアミン、アニリンホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

[0083] イミダゾール類としては、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノ-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加体、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加体、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、エポキシ樹脂とイミダゾール類の付加体等が挙げられる。

[0084] ホスフィン類としては、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラ(4-

メチルフェニル) ボレート、テトラフェニルホスホニウム (4-フルオロフェニル) ボレート等が挙げられる。

[0085] フェノール樹脂としては、エポキシ樹脂の硬化剤として挙げられたものを使用することができる。すなわち、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールナフトールホルムアルデヒド重縮合物、トリフェニルメタン型多官能フェノール樹脂等が挙げられる。

[0086] コーティング材料としては、また、ポリシラザンが挙げられる。ポリシラザンの構造は下記一般式 (P) で示すことができる。

[化12]



[0087] 一般式 (P) 中、 R_x 、 R_y 、 R_z はそれぞれ独立に水素又は置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を示す。 n は 2 ~ 1000 とすることができる。

[0088] ポリシラザンを水と反応させることにより酸化ケイ素が得られる。ポリシラザンを原料として得られる酸化ケイ素には、ポリシラザンと水との反応の程度により、 Si—O で表される結合、 Si—N で表される結合、 Si—H で表される結合及び N—H で表される結合等を含有し得る。ポリシラザンとしては、パーヒドロポリシラザン (ペルヒドロポリシラザン)、メチルヒドロポリシラザン等のオルガノポリシラザン、ケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリシラザン等が挙げられる。耐熱性、入手容易性、緻密なコーティングを得られる等の観点から、ポリシラザンとしてパーヒドロポリシラザンを用いることができる。ポリシラザンの平均分子量は 100 ~ 50000 g/mol 程度とすることができる。

[0089] ・エアロゲル複合体の物性

エアロゲル複合体の密度は強靱化と断熱特性の両立という観点から、0.

30 g/cm³以上とすることができるが、0.50 g/cm³以上であってもよく、0.70 g/cm³以上であってもよく、また1.15 g/cm³以下とすることができるが、1.10 g/cm³以下であってもよく、1.00 g/cm³以下であってもよい。すなわち、エアロゲル複合体の密度は、0.30~1.15 g/cm³とすることができるが、0.50~1.10 g/cm³であってもよく、0.70~1.00 g/cm³であってもよい。密度は、例えば、比重計により、あるいはサンプル測長及び重量測定をすることにより、測定することができる。

[0090] 波長700 nmの光に対するエアロゲル複合体の透過率は、強靱化と断熱特性の両立という観点から、15%以下とすることができるが、10%以下であってもよく、5%以下であってもよく、3%以下であってもよい。当該透過率の下限は特に限定されないが、0とすることができる。透過率は、分光光度計、ヘーズメーター等により測定することができる。

[0091] エアロゲル複合体中のエアロゲルの含有量は、好適な断熱性を発現するという観点から、30質量%以上とすることができるが、40質量%以上であってもよく、また90質量%以下とすることができるが、80質量%以下であってもよい。すなわち、エアロゲルの含有量は、30~90質量%とすることができるが、40~80質量%であってもよい。また、エアロゲル複合体中のコーティングの含有量は、断熱性の低下を抑制するという観点から、1質量%以上とすることができるが、5質量%以上であってもよく、また60質量%以下とすることができるが、50質量%以下であってもよい。すなわち、コーティングの含有量は、1~60質量%とすることができるが、5~50質量%であってもよい。

[0092] エアロゲル複合体の厚さは、良好な断熱性を得易くなることから、1 μm以上であってもよく、10 μm以上であってもよく、30 μm以上であってもよい。エアロゲル複合体の厚さは、後述の洗浄及び溶媒置換工程並びに乾燥工程を短縮できる観点から、1000 μm以下であってもよく、200 μm以下であってもよく、100 μm以下であってもよい。これらの観点から

、エアロゲル複合体の厚さは、1～1000 μm であってもよく、10～200 μm であってもよく、30～100 μm であってもよい。

[0093] (バリア層)

バリア層は、エアロゲル複合体の脆性改善、耐油性向上等を目的として形成される。バリア層を形成する材料（バリア層形成材料）としては、ポリシラザンと水との反応物、シロキサン系化合物等が挙げられる。

[0094] ポリシラザンとしては上述のポリシラザンを用いることができる。

[0095] シロキサン系化合物は、シロキサン結合（Si—O—Si結合）を有する化合物である。シロキサン系化合物としては、例えば、シロキサン結合（Si—O—Si結合）を有するポリマ又はオリゴマが挙げられる。シロキサン系化合物の具体例は、シリコーン（シリコン樹脂）、加水分解性の官能基を有する有機ケイ素化合物の縮合物、及びシリコーン変性されたポリマを含む。加水分解性の官能基を有する有機ケイ素化合物としては、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及びトリメチルメトキシシランが挙げられる。エアロゲル層との接着性、耐熱性等の観点から、シロキサン系化合物は、例えば、シリコーン又はメチルトリメトキシシランの縮合物であってもよい。

[0096] 上記バリア層は、例えば、充填材を更に含んでもよい。充填材を構成する材料としては、金属、セラミック等が挙げられる。上記金属としては、例えば、金属の単体；金属の合金；酸化被膜が形成された金属等が挙げられる。上記金属としては、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、チタン、クロム、コバルト、スズ、金、銀等が挙げられる。上記セラミックとしては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等の酸化物；窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の窒化物；炭化ケイ素、炭化ホウ素等の炭化物；これらの混合物などが挙げられる。充填材を構成する材料は、例えば、熔融シリカ、フェュードシリカ、コロイダルシリカ、中空状シリカ、ガラス、及び鱗片状シリカであってもよい。上記ガラスとしては、石英ガラス、ソーダガラス、ホウケイ酸ガラス等が挙げられる。

[0097] バリア層におけるバリア層形成材料の含有量は、緻密なバリア層を得易くする観点から、バリア層の全体積に対して、例えば、20体積%以上であってもよく、30体積%以上であってもよく、40体積%以上であってもよい。バリア層形成材料の含有量は、バリア層形成のための作業性向上の観点から、バリア層の全体積に対して、例えば、80体積%以下であってもよく、70体積%以下であってもよく、60体積%以下であってもよい。バリア層が充填材を含有する場合、バリア層における充填材の含有量は、エアロゲル複合体へのバリア層組成物の浸透抑制及び耐熱性向上の観点から、バリア層の全体積に対して、例えば、0.1体積%以上であってもよく、1体積%以上であってもよく、5体積%以上であってもよい。

[0098] バリア層の厚みは、脆性改善、耐油性向上等の観点から、例えば、1 μ m以上であってもよく、5 μ m以上であってもよく、10 μ m以上であってもよい。バリア層の厚みは、バリア層形成後の取扱性向上の観点から、例えば、1000 μ m以下であってもよく、200 μ m以下であってもよく、100 μ m以下であってもよい。エアロゲル複合体とバリア層との合計の厚みは、より良好な断熱性及び耐油性を得る観点から、例えば、2 μ m以上であってもよく、15 μ m以上であってもよく、40 μ m以上であってもよい。エアロゲル複合体とバリア層との合計の厚みは、製造工程時間の短縮、取扱性向上等の観点から、例えば、2000 μ m以下であってもよく、400 μ m以下であってもよく、200 μ m以下であってもよい。

[0099] <被断熱体の製造方法>

次に、被断熱体の製造方法について説明する。被断熱体は、例えば、断熱対象物にエアロゲルを形成する工程（A：エアロゲル形成工程）と、エアロゲルにコーティング液を浸透させた後溶媒を除去する工程（B：コーティング工程）と、を備える方法により製造できる。なお、被断熱体がバリア層を備える場合は、これらの工程により得られたエアロゲル複合体上にバリア層を形成する工程（C：バリア層形成工程）をさらに実施することができる。

[0100] A：エアロゲル形成工程

エアロゲル形成工程は、例えば、エアロゲルを形成するためのゾルを生成させるゾル生成工程と、得られたゾルを断熱対象物に塗工してゾル塗膜を形成するゾル塗膜形成工程と、ゾル塗膜から湿潤ゲルを生成させる湿潤ゲル生成工程と、湿潤ゲルを洗浄（及び必要に応じ溶媒置換）する工程と、洗浄した湿潤ゲルを乾燥する乾燥工程とを主に備えることができる。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、ケイ素化合物（必要に応じてさらにシリカ粒子）が溶媒中に溶解若しくは分散している状態をいう。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。

[0101] （ゾル生成工程）

ゾル生成工程は、例えば、ケイ素化合物（必要に応じてさらにシリカ粒子）と溶媒とを混合し、加水分解反応を行い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、更に酸触媒を添加してもよい。また、特許第5250900号公報に示されるように、界面活性剤、熱加水分解性化合物等を添加することもできる。さらに、熱線輻射抑制等を目的として、カーボングラファイト、アルミニウム化合物、マグネシウム化合物、銀化合物、チタン化合物等の成分を添加してもよい。

[0102] 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る点で、表面張力が低くかつ沸点の低いアルコールとしては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等が挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

[0103] 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、ケイ素化合物の総量1モルに対し、例えば、4～8モルであってもよく、4～6.5であってもよく、4.5～6モルであってもよい。アルコール類の量を4モル以上にすることにより良好な相溶性を更に得易くなり、また、8モ

ル以下にすることによりゲルの収縮を更に抑制し易くなる。

- [0104] 酸触媒としては、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、臭素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸等の無機酸類；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、又は2種類以上を混合して用いてもよい。
- [0105] 酸触媒を用いることで、ケイ素化合物の加水分解反応を促進させて、より短時間でゾルを得ることができる。
- [0106] 酸触媒の添加量は、ケイ素化合物の総量100質量部に対し、例えば、0.001~0.1質量部とすることができる。
- [0107] 界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤等を用いることができる。これらは単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。
- [0108] 非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物、ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物などを使用できる。ポリオキシエチレン等の親水部と主にアルキル基からなる疎水部とを含む化合物としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。ポリオキシプロピレン等の親水部を含む化合物としては、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのブロック共重合体等が挙げられる。
- [0109] 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、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、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。

- [0110] これらの界面活性剤は、湿潤ゲル生成工程において、反応系中の溶媒と、成長していくシロキサン重合体との間の化学的親和性の差異を小さくし、相分離を抑制する作用をすると考えられる。
- [0111] 界面活性剤の添加量は、界面活性剤の種類、あるいはケイ素化合物の種類並びに量にも左右されるが、例えば、ケイ素化合物の総量100質量部に対し、1～100質量部であってもよく、5～60質量部であってもよい。
- [0112] 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、湿潤ゲル生成工程でのゾルゲル反応を促進すると考えられている。よって、この熱加水分解性化合物としては、加水分解後に反応溶液を塩基性にできる化合物であれば、特に限定されず、尿素；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の酸アミド；ヘキサメチレンテトラミン等の環状窒素化合物などを挙げることができる。これらの中でも、特に尿素は上記促進効果を得られ易い。
- [0113] 熱加水分解性化合物の添加量は、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、ケイ素化合物の総量100質量部に対して、例えば、1～200質量部であってもよく、2～150質量部であってもよい。添加量を1質量部以上とすることにより、良好

な反応性を更に得易くなり、また、200質量部以下とすることにより、結晶の析出及びゲル密度の低下を更に抑制し易くなる。

[0114] ゾル生成工程の加水分解は、混合液中のケイ素化合物、シリカ粒子、酸触媒、界面活性剤等の種類及び量にも左右されるが、例えば、20～60℃の温度環境下で10分～24時間行ってもよく、50～60℃の温度環境下で5分～8時間行ってもよい。これにより、ケイ素化合物中の加水分解性官能基が十分に加水分解され、ケイ素化合物の加水分解生成物をより確実に得ることができる。

[0115] 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℃であってもよく、10～30℃であってもよい。

[0116] (ゾル塗膜形成工程)

ゾル塗膜形成工程は、上記ゾルを含むゾル塗液を断熱対象物に塗工してゾル塗膜を形成する工程である。上記ゾル塗液は、上記ゾルからなる態様であってもよい。また、上記ゾル塗液は、上記ゾルを、流動性を有する程度にゲル化(半ゲル化)させたものであってもよい。ゾル塗液は、例えば、ゲル化を促進させるため、塩基触媒を含んでいてもよい。

[0117] 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等が挙げられる。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中に残存し難いため耐水性を損なわないという点、更には経済性の点で優れている。上記の塩基触媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

[0118] 塩基触媒を用いることで、ゾル中のケイ素化合物及びシリカ粒子の、脱水縮合反応、脱アルコール縮合反応、又はそれら両者の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。

[0119] 塩基触媒の添加量は、ケイ素化合物の総量100質量部に対し、例えば、0.5~5質量部であってもよく、1~4質量部であってもよい。上記添加量を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。

[0120] 上記ゾルを半ゲル化させる場合、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。この場合のゲル化温度は、例えば、30~90℃であってもよく、40~80℃であってもよい。ゲル化温度を30℃以上とすることにより、ゲル化をより短時間に行うことができる。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

揮発を抑制し易くなるため、体積収縮を抑えながらゲル化することができる。

[0121] 上記ゾルを半ゲル化させる場合のゲル化時間は、ゲル化温度により異なるが、ゾル中にシリカ粒子を含有する場合は、従来のエアロゲルに適用されるゾルと比較して、ゲル化時間を短縮することができる。この理由は、ゾル中のケイ素化合物が有する反応性基又はシラノール基が、シリカ粒子のシラノール基と水素結合又は化学結合を形成するためであると推察する。なお、ゲル化時間は、例えば、10～360分であってもよく、20～180分であってもよい。ゲル化時間が10分以上であることにより、ゾルの粘度が適度に向し、断熱対象物への塗工性が向上し、360分以下であることにより、ゾルが完全にゲル化されることを抑制し易く、かつ、断熱対象物との良好な接着性が得られ易い。

[0122] ゾル塗液を断熱対象物に塗工する方法に特に制限はないが、例えば、ディップコート、スプレーコート、スピコート、ロールコート等が挙げられる。

[0123] (湿潤ゲル生成工程)

湿潤ゲル生成工程は、例えば、上記ゾル塗膜から湿潤ゲルを生成させる工程である。湿潤ゲル生成工程においては、例えば、上記ゾル塗膜を加熱することにより、ゾル塗膜をゲル化させた後、得られたゲルを必要に応じ熟成させることにより湿潤ゲルを生成させる。湿潤ゲル生成工程は、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。湿潤ゲル生成工程においてゲルを熟成させると、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）の高い湿潤ゲルが得られ易い。湿潤ゲル生成工程における加熱温度及び熟成温度は、例えば、30～90℃であってもよく、40～80℃であってもよい。加熱温度又は熟成温度を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、加熱温度又は熟成温度を90℃以下にすることにより、溶媒（特にアルコール類）の揮発を抑制し易くなるため、体積収縮を抑えながら

ゲル化することができる。

[0124] (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。なお、ゲル中にシリカ粒子が含まれている場合には、後述するように溶媒置換工程は必ずしも必須ではない。

[0125] 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。

[0126] 有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、ヘキサン、トルエン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、酢酸、ギ酸等の各種の有機溶媒を使用することができる。上記の有機溶媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

[0127] 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。

[0128] 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、例えば、3～10倍の量とすることができる。洗浄は、例えば、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。

[0129] 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る。例えば、メタノールを用いる場合、30～60℃程度の温度であってもよい。

[0130] 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。

[0131] 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、又は20 mN/m以下であってもよい。低表面張力の溶媒としては、例えば、ペンタン(15.5)、ヘキサン(18.4)、ヘプタン(20.2)、オクタン(21.7)、2-メチルペンタン(17.4)、3-メチルペンタン(18.1)、2-メチルヘキサン(19.3)、シクロペンタン(22.6)、シクロヘキサン(25.2)、1-ペンテン(16.0)等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン(28.9)、トルエン(28.5)、m-キシレン(28.7)、p-キシレン(28.3)等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン(27.9)、クロロホルム(27.2)、四塩化炭素(26.

9)、1-クロロプロパン(21.8)、2-クロロプロパン(18.1)等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル(17.1)、プロピルエーテル(20.5)、イソプロピルエーテル(17.7)、ブチルエチルエーテル(20.8)、1,2-ジメトキシエタン(24.6)等のエーテル類；アセトン(23.3)、メチルエチルケトン(24.6)、メチルプロピルケトン(25.1)、ジエチルケトン(25.3)等のケトン類；酢酸メチル(24.8)、酢酸エチル(23.8)、酢酸プロピル(24.3)、酢酸イソプロピル(21.2)、酢酸イソブチル(23.7)、エチルブチレート(24.6)等のエステル類などが挙げられる(カッコ内は20℃での表面張力を示し、単位は[mN/m]である)。これらの中で、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、ヘプタン等)は低表面張力でありかつ作業環境性に優れている。また、これらの中でも、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン等の親水性有機溶媒を用いることで、上記洗浄工程の有機溶媒と兼用することができる。なお、これらの中でも、後述する乾燥工程における乾燥が更に容易な点で、常圧での沸点が100℃以下の溶媒を用いてもよい。上記の溶媒は単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

[0132] 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、例えば、3~10倍の量とすることができる。

[0133] 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る。例えば、ヘプタンを用いる場合、30~60℃程度の温度であってもよい。

[0134] なお、上述のとおり、ゲル中にシリカ粒子が含まれている場合、溶媒置換工程は必須ではない。推察されるメカニズムとしては次のとおりである。シリカ粒子が含まれていない場合、乾燥工程における収縮を抑制するため、湿潤ゲルの溶媒を所定の置換用溶媒(低表面張力の溶媒)に置き換えることが好ましい。一方で、シリカ粒子が含まれている場合、シリカ粒子が三次元網目状の骨格の支持体として機能することにより、当該骨格が支持され、乾燥

工程におけるゲルの収縮が抑制されると考えられる。したがって、洗浄に用いた溶媒を置換せずに、ゲルをそのまま乾燥工程に付すことができると考えられる。なお、このように、洗浄及び溶媒置換工程から乾燥工程の簡略化が可能であるが、溶媒置換工程を行うことを何ら排除するものではない。

[0135] (乾燥工程)

乾燥工程では、上記のとおり洗浄（及び必要に応じ溶媒置換）した湿潤ゲルを乾燥させる。

[0136] 乾燥の手法としては特に制限されず、公知の常圧乾燥、超臨界乾燥又は凍結乾燥を用いることができる。これらの中で、低密度のエアロゲルを製造し易いという観点からは、常圧乾燥又は超臨界乾燥を用いることができる。また、低コストで生産可能という観点からは、常圧乾燥を用いることができる。なお、本実施形態において、常圧とは0.1 MPa（大気圧）を意味する。

[0137] 本実施形態に係るエアロゲルは、例えば、洗浄及び（必要に応じ）溶媒置換した湿潤ゲルを、乾燥に用いられる溶媒の臨界点未満の温度にて、大気圧下で乾燥することにより得ることができる。乾燥温度は、置換された溶媒（溶媒置換を行わない場合は洗浄に用いられた溶媒）の種類により異なるが、特に高温での乾燥が溶媒の蒸発速度を速め、ゲルに大きな亀裂を生じさせる場合があるという点に鑑み、例えば、20～150℃であってもよく、60～120℃であってもよい。また、乾燥時間は、湿潤ゲルの容量及び乾燥温度により異なるが、例えば、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臨界点未満の圧力をかけて乾燥を早めることも、常圧乾燥に包含されるものとする。

[0138] 本実施形態に係るエアロゲル形成工程においては、急激な乾燥によるエアロゲルのクラックを抑制する観点から、乾燥工程の前にプレ乾燥を行ってもよい。プレ乾燥温度は、例えば、60～180℃であってもよく、90～150℃であってもよい。プレ乾燥時間は、エアロゲルの容量及び乾燥温度により異なるが、例えば、1～30分であってもよい。

[0139] 乾燥工程における乾燥方法は、例えば、超臨界乾燥であってもよい。超臨界乾燥は、公知の手法にて行うことができる。超臨界乾燥する方法としては、例えば、湿潤ゲルに含まれる溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にて溶媒を除去する方法が挙げられる。あるいは、超臨界乾燥する方法としては、湿潤ゲルを、液化二酸化炭素中に、例えば、20～25℃、5～20MPa程度の条件で浸漬することで、湿潤ゲルに含まれる溶媒の全部又は一部を当該溶媒より臨界点の低い二酸化炭素に置換した後、二酸化炭素を単独で、又は二酸化炭素及び溶媒の混合物を除去する方法が挙げられる。

[0140] 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、更に常圧下にて、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更に得易くなる。追加乾燥は、常圧下にて、150～200℃で行ってもよい。

[0141] B：コーティング工程

コーティング工程は、例えば、コーティング材料及び溶媒を含むコーティング液を調製する液調製工程と、得られたコーティング液をエアロゲルに浸透させる浸透工程と、浸透させたコーティング液から溶媒を除去する溶媒除去工程と、を備えることができる。

[0142] (液調製工程)

溶媒中にコーティング材料を添加することでコーティング液を調製する。溶媒は、エアロゲルへの浸透性の観点から有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、後工程における溶媒除去を低温で行い易い観点から、蒸気圧が小さい有機溶媒を用いることができ、特に沸点が100℃以下である有機溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1,4-ジオキサン、ジクロロメタン、ベンゼン、シクロヘキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等を用いることができる。

[0143] コーティング液中のコーティング材料の含有量（固形分）は、適度な厚みのコーティングを形成するという観点から、1質量%以上とすることができる。

るが、5質量%以上であってもよく、また40質量%以下とすることができるが、20質量%以下であってもよい。すなわち、コーティング材料の含有量は、1~40質量%とすることができるが、5~20質量%であってもよい。

[0144] コーティング液の粘度は、エアロゲルへの浸透性を十分に確保する観点から、25℃において35 mPa・s以下とすることができる。同様の観点から、当該粘度は20 mPa・s以下であってもよく、10 mPa・s以下であってもよい。当該粘度の下限は特に限定されないが、浸透工程のプロセスの尤度という観点から、1 mPa・sとすることができる。粘度は、E型粘度計、振動式粘度計等により測定することができる。

[0145] (浸透工程)

本工程では、調製されたコーティング液が、エアロゲル内部の空隙中に十分に行き渡るように浸透させる。具体的には、コーティング液にエアロゲルを浸漬させるディッピング法、エアロゲルにコーティング液を塗布する塗布法等が挙げられる。浸透方法は制限されず、エアロゲルの大きさ、形状等に応じて好適な手法であればよい。本実施形態においては、エアロゲルの深部（例えば断熱対象物と接する側）にまでコーティング液が浸透するように、適度に希釈されたコーティング液を用いている。本工程は特に、エアロゲルの表面に樹脂層等を設けるという思想ではなく、エアロゲルの内部にまでコーティング材料を浸透させてエアロゲルの骨格自体を強化するという思想に基づくものである。これにより粉落ちに加えてエアロゲルの脆さを改善することができるため、断熱信頼性に優れる被断熱体を得ることができる。

[0146] ディッピング法の場合、コーティング液を浸透させる時間は、コーティング液の粘度、エアロゲルの濡れ性等に依存するため一概には言えないが、少なくとも5秒以上とすることができ、10秒以上であってもよく、30秒以上であってもよい。浸透させる時間は長くても特に問題はないが、作業効率の観点から1分程度とすることができる。

[0147] 塗布法の場合、塗工方法（塗工機）としては、ダイコーター、コンマコー

タ、バーコータ、キスコータ、ロールコーター等を利用することができる。また、塗布量は、エアロゲルの空隙をコーティング液で十分に満たす観点から、エアロゲルの体積の90～120%とすることができる。塗布量が90%以上であれば、エアロゲルに対する処理斑を抑制し易く、120%以下であれば、溶媒除去後にエアロゲル複合体上に余分な樹脂が残り難い。

[0148] 浸透工程における温度は、コーティング材料の種類、コーティング液中のコーティング材料の含有量等に応じて、コーティング液がエアロゲルに浸透し易いように適宜調整することができる。例えば、コーティング液をエアロゲルに浸透させる際のコーティング液の粘度が35 mPa・s以下となるように温度を調整することで、浸透工程をより好適に実施することができる。なお、作業効率と良好な浸透性とを両立する観点から、当該温度は、例えば0～80℃とすることができ、10～60℃であってもよく、20～40℃であってもよい。

[0149] (溶媒除去工程)

本工程では、コーティング液が浸透したエアロゲルから、コーティング液中の溶媒を除去する。これにより、エアロゲルにおいて、多孔性の構造が保たれたまま、エアロゲル粒子により形成される骨格の表面が、コーティング材料により被覆される。

[0150] 溶媒の除去は、エアロゲルの厚さ、コーティング材料の種類等に依存するため一概には言えないが、溶媒の蒸発速度をコントロールし易い観点から、50～150℃の加熱温度にて行うことができる。同様の観点から、加熱温度は60～120℃であってもよい。加熱時間は、加熱温度によって異なるが、作業効率を確保しつつ、伝熱抑制性を有するエアロゲルの内部まで十分に加熱するという観点から、1～18時間とすることができ、1～5時間であってもよい。

[0151] なお、溶媒の揮発に伴う発泡等により、エアロゲルが破壊されることを抑制する観点から、加熱処理は多段階で行ってもよい。例えば、主として溶媒を除去する一段階目加熱（低温加熱）と、主として樹脂を硬化させる二段階

目加熱（高温加熱）とを行ってもよい。加熱温度及び加熱時間は、上記範囲内で適宜設定すればよい。

[0152] C：バリア層形成工程

バリア層形成工程においては、例えば、バリア層形成材料を含有するバリア層形成用組成物を、エアロゲル複合体に接触させた後、必要に応じ加熱及び乾燥することにより、エアロゲル複合体上にバリア層を形成させる。エアロゲル複合体上にその他の層が設けられている場合には、バリア層形成用組成物は、その他の層に接触させればよい。なお、本工程は、上記コーティング工程とは異なり、エアロゲル複体内にバリア層形成用組成物を浸透させることを目的としていない。したがって、上記コーティング液との対比において、例えば、バリア層形成用組成物中におけるバリア層形成材料の含有量（固形分）は、少なくとも40質量%超とすることができ、また、バリア層形成用組成物の粘度は、25℃において少なくとも35 mPa・s超とすることができる。なお、バリア層形成用組成物がエアロゲル複合体中に浸透しないような接触方法（例えば、後述のスプレーコート）を採用する場合は、バリア層形成材料の含有量を40質量%程度としても、あるいはバリア層形成用組成物の粘度を10 mPa・s程度としてもよい。

[0153] 接触方法は、バリア層形成用組成物の種類、バリア層の厚み、又はエアロゲル複合体の撥水性等によって適宜選択することができる。接触方法としては、例えば、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、ロールコート等が挙げられる。その中で、エアロゲル内部へのバリア層形成用組成物の浸透が抑制され易い観点から、スプレーコートが好適に利用できる。

[0154] バリア層形成工程では、バリア層形成用組成物を乾燥及び定着させる観点から、加熱処理を施してもよく、不純物を除去する観点から、洗浄又は乾燥を行ってもよい。

[0155] 以上のとおり説明した本実施形態の被断熱体は、断熱対象物上に、コーティング材料により骨格が強化されたエアロゲルであるエアロゲル複合体を備えている。そのため、エアロゲル自体の優れた低熱伝導性を有すると共に、

当該低熱伝導性を長期にわたり発現することのできる靱性を有している。このような利点から、本実施形態のエアロゲル複合体は、極低温容器、宇宙分野、建築分野、自動車分野、家電分野、半導体分野、産業用設備等、様々な環境下における断熱材としての用途等に適用できる。

実施例

[0156] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(基材の準備)

[0157] 基材として以下のものを準備した。

エアロゲル複合体靱性評価用：アルミニウム合金板：A 6 0 6 1 P（竹内金属箔粉工業株式会社製、製品名、寸法：3 0 0 mm×3 0 0 mm×0. 5 mm、アルマイト処理）

エアロゲル複合体密度測定用：アルミニウム箔（厚さ2 0 μm）

エアロゲル複合体透過率測定用：スライドガラス（松浪ガラス工業株式会社製、製品名S 1 2 1 4：厚さ1. 3 mm）

[0158] (ゾル塗液の調製)

水を2 0 0. 0質量部、酸触媒として酢酸を0. 1 0質量部、カチオン系界面活性剤としてC T A Bを2 0. 0質量部及び熱加水分解性化合物として尿素を1 2 0. 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（B）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4 0. 0質量部及びケイ素化合物としてMTMSを6 0. 0質量部加え、2 5℃で2時間反応させた。その後、6 0℃で2時間かけてゾルゲル反応をさせてゾル塗液を得た。

[0159] 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 Lの3つ口フラスコにて、両末端にシラノール基を有するジメチルポリシロキサン（モメンティブ社製、製品名：X C 9 6 - 7 2 3）を1 0 0. 0質量部、メチルトリメトキシシランを1 8 1. 3質量部及びt-ブチルアミンを0. 5 0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。

[0160]（コーティング液の調製）

希釈溶媒MEK（2-ブタノン）76gに、シリコーン樹脂KR-300（信越化学工業株式会社製、樹脂分50質量%）40g及びアミン系硬化剤KBM-603（信越化学工業株式会社製、樹脂分100質量%）4gを加えて混合し、コーティング液中の樹脂含有量が20質量%である熱硬化性樹脂コーティング液を調製した。また、各成分の量を変更することで、コーティング液中の樹脂含有量が5、10又は30質量%であるコーティング液を調製した。なお、各コーティング液の25℃における粘度は、E型粘度計（東機産業株式会社製、RE80H型、ロータ 1°34'×R24）を用い、サンプル量を1.1mL、温度を25℃、回転速度を100rpm、測定時間を1分間として測定した。樹脂含有量が5及び10質量%のコーティング液については、測定範囲外であった（粘度が十分に低かった）ため粘度を測定しなかった。

[0161]（バリア層形成用組成物の調製）

パーヒドロポリシラザンを含むAZ-NL120A-20（AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社製、製品名）に、フュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製、アエロジル（商標登録）R972）を混合し、バリア層形成用組成物を得た。なお、バリア層の全体積に対する、フュームドシリカの含有量を5体積%とした。

[0162]（実施例1）

アルミニウム合金板を、バットに入れたゾル塗液に浸した後に取り出し、60℃で30分ゲル化して、ゲル層の厚さが100μmの構造体を得た。その後、得られた構造体を密閉容器に移し、60℃で12時間熟成した。

[0163] 熟成した構造体を水2000mLに浸漬し、30分かけて洗浄を行った。次に、メタノール2000mLに浸漬し、60℃で30分かけて洗浄を行っ

た。メタノールによる洗浄を、新しいメタノールに交換しながら更に2回行った。次に、メチルエチルケトン2000mLに浸漬し、60℃で30分かけて溶媒置換を行った。メチルエチルケトンによる洗浄を新しいメチルエチルケトンに交換しながら更に2回行った。洗浄及び溶媒置換された構造体を、常圧下にて、120℃で6時間乾燥することで、アルミニウム合金板上に、上記一般式(2)及び(3)で表される構造を有するエアロゲルを形成した。

[0164] エアロゲルが形成されたアルミニウム合金板を、バットに入れたコーティング液(樹脂含有量:5質量%)に10秒間浸した後に取り出した。この際、余分に付着したコーティング液を拭き取った。なお、エアロゲルにコーティング液を浸透させた際のコーティング液の温度は25℃であった。これを乾燥機に入れ、90℃で1時間、続いて150℃で1時間加熱することで、アルミニウム合金板上にエアロゲル複合体を形成し、評価サンプルを得た。

[0165] (実施例2~4)

コーティング液を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして評価サンプルを得た。

[0166] (実施例5)

実施例3と同様にして、アルミニウム合金板上にエアロゲル複合体を形成した。その後、さらにエアロゲル複合体上に、エアブラシを用いてバリア層形成用組成物を塗布した後、150℃2時間の加熱硬化をすることでバリア層を形成し、評価サンプルとした。エアロゲル複合体とバリア層の合計厚さは120μmであった。

[0167] (比較例1)

実施例1と同様にして、アルミニウム合金板上にエアロゲルを形成し、その後コーティング液は浸透させずに評価サンプルとした。

[0168] (比較例2)

比較例1と同様にして、アルミニウム合金板上にエアロゲルを形成した。その後、さらに実施例5と同様にして、エアロゲル上にバリア層を形成し、

評価サンプルとした。

[0169] [表1]

	コーティング	樹脂含有量 (質量%)	粘度 (mPa・s@25°C)	バリア層
実施例1	熱硬化性樹脂 コーティング	5	-	-
実施例2		10	-	-
実施例3		20	3.5	-
実施例4		30	10.2	-
実施例5		20	3.5	有
比較例1	-	-	-	-
比較例2	-	-	-	有

[0170] (韌性評価)

各評価サンプルを10枚重ね、その上から金属製の治具(サイズ10mm×1mm×1mm:1mm×1mmの面がサンプル接触面)を用いて、エアロゲル複合体側から200Nの圧縮力を加えた。その後、評価サンプルに潰れ、割れ等が発生したかを目視にて確認し、以下の基準に従って評価をした。評価結果を表2に示す。

A評価: 評価サンプルに潰れも割れも発生しなかった。

B評価: 評価サンプルに潰れが発生していた。

C評価: 一部の評価サンプルに潰れ又は割れが発生していた。

[0171] (密度測定)

エアロゲル複合体の密度を測定した。アルミニウム箔上に、上記手順に準じてエアロゲル複合体又はエアロゲル(厚さ50μm)を形成し、これを測定サンプルとして密度を測定した。密度の測定はJIS Z 8807の幾何学的測定法に準じて行った。なお、体積は5cm×5cm×50μm(ノギスで測定)とし、重量は電子天秤で秤量し、測定サンプルの密度を算出した。測定結果を表2に示す。なお、表中、比較例1及び2はエアロゲルの密度を示す。

[0172] (透過率測定)

エアロゲル複合体の、波長500~700nmの光に対する透過率を測定した。スライドガラス上に、上記手順に準じてエアロゲル複合体又はエアロゲル(厚さ50μm)を形成し、これを測定サンプルとして透過率を測定し

た。透過率の測定は J I S K 0 1 1 5 に準じて行った。測定結果を表 2 に示す。なお、表中の数値は、左から波長 7 0 0 n m、6 0 0 n m、5 0 0 n m の結果である。また、スライドガラス及びシリコーン樹脂の透過率（%）は、それぞれ 8 8、8 8、8 8 であった。なお、表中、比較例 1 及び 2 はエアロゲルの透過率を示す。

[0173] [表2]

	韌性評価	エアロゲル複合体の密度 (g/cm ³)	エアロゲル複合体の透過率 (%)
実施例 1	A	0.64	<1, <1, <1
実施例 2	A	0.72	<1, <1, <1
実施例 3	A	0.99	<1, <1, <1
実施例 4	A	1.12	5, 4, 4
実施例 5	A	0.99	<1, <1, <1
比較例 1	B	0.40	<1, <1, <1
比較例 2	C	0.40	<1, <1, <1

[0174] 実施例のエアロゲル複合体は優れた韌性を有していた。

[0175] なお、図 2 は、実施例 3 で得られたエアロゲル複合体の断面 S E M 写真であり、図 3 は、比較例 1 で得られたエアロゲルの断面 S E M 写真である。前者においては、エアロゲルが有する三次元網目状の骨格が保たれたまま、骨格（エアロゲル粒子により形成されるエアロゲル）の表面が、コーティングで被覆されていることが理解される。このような断面、並びに測定された密度及び透過率に鑑み、実施例のエアロゲル複合体は、良好な断熱性が維持されているものと見込まれる。

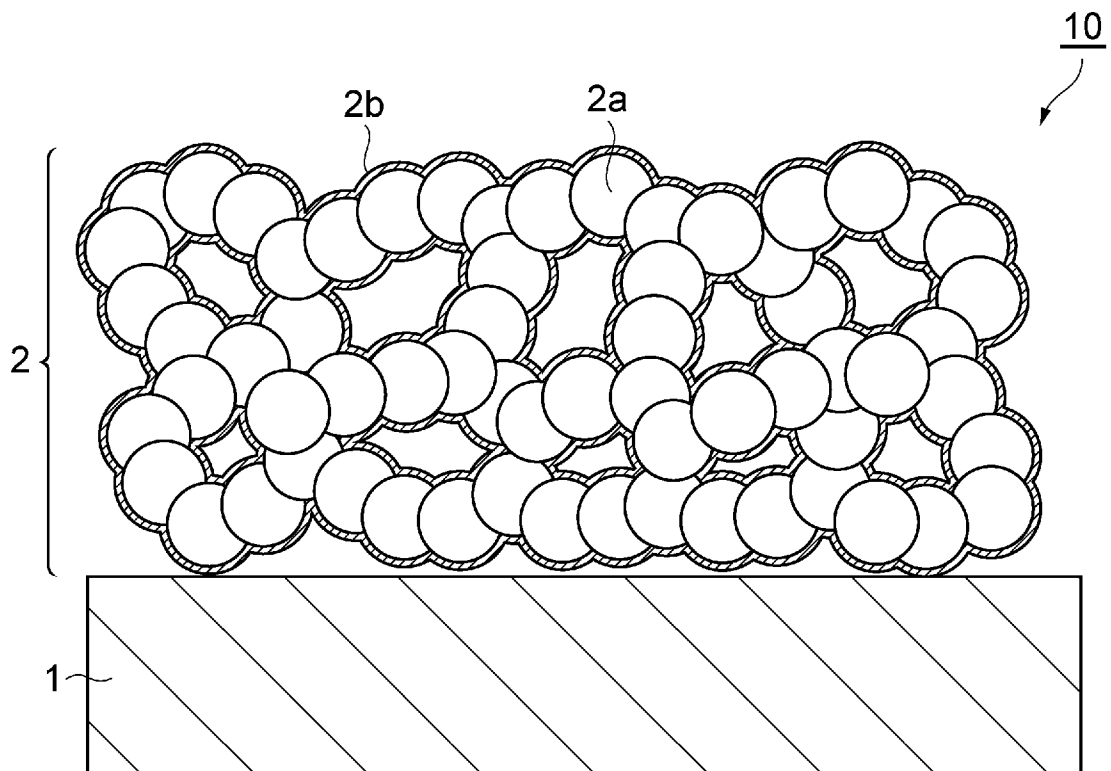
符号の説明

[0176] 1 …断熱対象物、2 …エアロゲル複合体、2 a …エアロゲル、2 b …コーティング、1 0 …被断熱体。

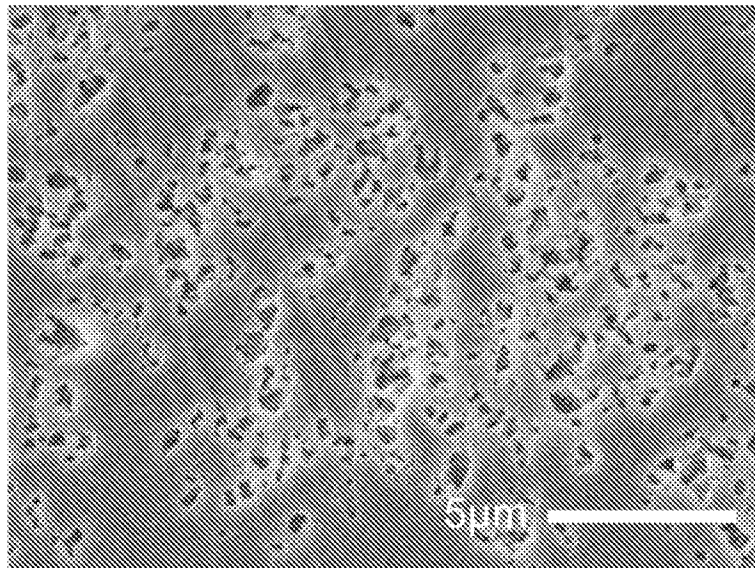
請求の範囲

- [請求項1] エアロゲルに、コーティング材料及び溶媒を含むコーティング液を浸透させる工程と、
前記浸透させたコーティング液から前記溶媒を除去する工程と、
を備える、エアロゲル複合体の製造方法。
- [請求項2] 前記コーティング液の、 25°C における粘度が $35\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記コーティング材料が熱硬化性樹脂を含む、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記エアロゲルが、加水分解性の官能基又は縮合性の官能基を有するケイ素化合物、及び、前記加水分解性の官能基を有するケイ素化合物の加水分解生成物からなる群より選択される少なくとも一種を含有するゾルの縮合物である湿潤ゲルの乾燥物である、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] エアロゲルと、
前記エアロゲル内部の空隙を形成するエアロゲル粒子の表面の少なくとも一部を被覆するコーティングと、
を有するエアロゲル複合体。
- [請求項6] 密度が $0.30\sim 1.15\text{ g}/\text{cm}^3$ である、請求項5に記載のエアロゲル複合体。
- [請求項7] 波長 700 nm の光に対する透過率が 15% 以下である、請求項5又は6に記載のエアロゲル複合体。
- [請求項8] 断熱対象物に、請求項5～7のいずれか一項に記載のエアロゲル複合体を備える被断熱体。

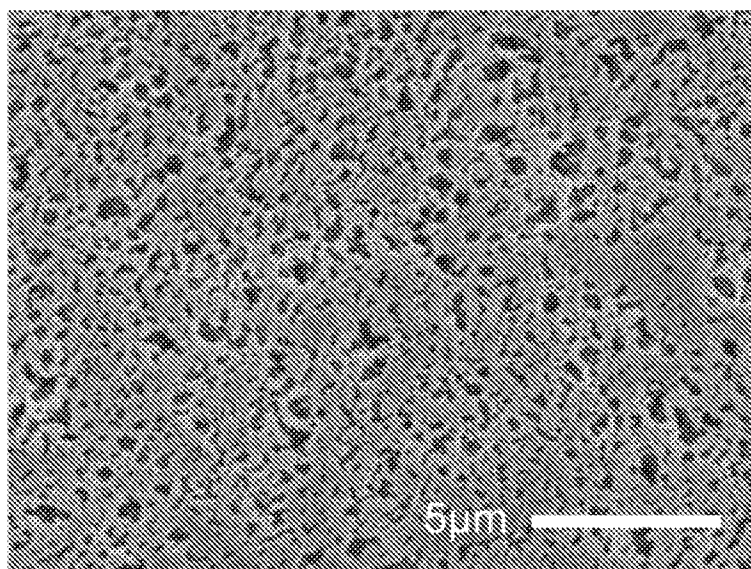
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/079165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/40(2006.01)i, B32B5/16(2006.01)i, F16L59/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J9/00-9/42, B32B1/00-43/00, F16L59/00-59/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-117024 A (Samsung Electro Mechanics Co., Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; paragraphs [0043], [0047], [0056] to [0059] & US 2013/0143030 A1 claims; paragraphs [0044], [0048], [0057] to [0059] & KR 10-2013-0061991 A & TW 201334644 A	1, 3, 5 4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 December 2016 (22.12.16)	Date of mailing of the international search report 10 January 2017 (10.01.17)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2014/132656 A1 (Panasonic Corp.), 04 September 2014 (04.09.2014), claims; paragraphs [0006], [0007], [0016], [0036], [0037], [0045], [0047] to [0051] & US 2016/0003402 A1 paragraphs [0008], [0009], [0028], [0048], [0049], [0057], [0059] to [0063] & EP 2963326 A1 & CN 105102873 A	1-8 4
E,X	WO 2016/159196 A1 (Nitto Denko Corp.), 06 October 2016 (06.10.2016), claims; paragraphs [0052] to [0057], [0068] to [0071], [0099] (Family: none)	1-8
A	JP 2009-73731 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraphs [0016], [0017], [0034] to [0037] & US 2009/0082479 A1 claims; paragraphs [0041] to [0044] & KR 10-2009-0030635 A	1-8
A	WO 2016/121757 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 August 2016 (04.08.2016), claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08J9/40(2006.01)i, B32B5/16(2006.01)i, F16L59/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08J9/00-9/42, B32B1/00-43/00, F16L59/00-59/22

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 1971-2016年
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年
 日本国登録実用新案公報 1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-117024 A（サムソン エレクトロメカニクスカンパニーリミテッド。）2013.06.13, 特許請求の範囲, [0043], [0047], [0056]-[0059] & US 2013/0143030 A1, クレーム, [0044], [0048], [0057]-[0059] & KR 10-2013-0061991 A & TW 201334644 A	1, 3, 5 4
X Y	WO 2014/132656 A1（パナソニック株式会社）2014.09.04, 請求の範囲, [0006], [0007], [0016], [0036], [0037], [0045], [0047]-[0051] &	1-8 4

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

国際調査を完了した日 22.12.2016	国際調査報告の発送日 10.01.2017
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 増田 亮子 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	US 2016/0003402 A1, [0008], [0009], [0028], [0048], [0049], [0057], [0059]-[0063]& EP 2963326 A1 & CN 105102873 A	
E, X	WO 2016/159196 A1 (日東電工株式会社) 2016. 10. 06, 請求の範囲, [0052]-[0057], [0068]-[0071], [0099] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2009-73731 A (三星電子株式会社) 2009. 04. 09, 特許請求の範囲, [0016], [0017], [0034]-[0037] & US 2009/0082479 A1, クレーム, [0041]-[0044] & KR 10-2009-0030635 A	1-8
A	WO 2016/121757 A1 (日立化成株式会社) 2016. 08. 04, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8