

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/024413

発行日 平成28年7月25日(2016.7.25)

(43) 国際公開日 平成26年2月13日(2014.2.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
F 1 6 L 59/04 (2006.01)	F 1 6 L 59/04	3 H 0 3 6
C O 1 B 33/16 (2006.01)	C O 1 B 33/16	4 G O 7 2

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

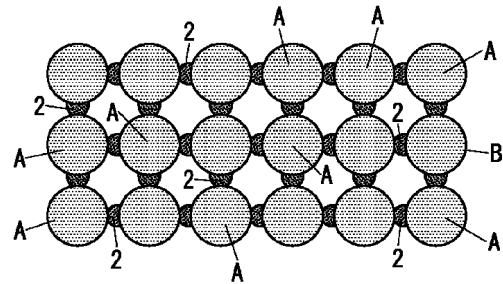
出願番号	特願2014-529270 (P2014-529270)	(71) 出願人	314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/004571	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
(22) 国際出願日	平成25年7月29日(2013.7.29)	(74) 代理人	100155745 弁理士 水尻 勝久
(31) 優先権主張番号	特願2012-177526 (P2012-177526)	(74) 代理人	100143465 弁理士 竹尾 由重
(32) 優先日	平成24年8月9日(2012.8.9)	(74) 代理人	100136696 弁理士 時岡 恭平
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	生駒 善光 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-40050 (P2013-40050)		
(32) 優先日	平成25年2月28日(2013.2.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 断熱材及びその製造方法

(57) 【要約】

複数のエアロゲル粒子Aを接着剤2で結合して形成される断熱材B及びその製造方法に関する。エアロゲル粒子Aは、平均粒径が500µm以上である。接着剤2はエアロゲル粒子Aの表面に点状に形成されている。接着剤2の平均粒径とエアロゲル粒子Aの平均粒径の比率(接着剤/エアロゲル粒子)は1/200~1/10である。断熱材Bの製造にあたっては、接着剤2として熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を含む粉末を用いる。強度が高く断熱性に優れた断熱材Bを得ることができる。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数のエアロゲル粒子を接着剤で結合して形成される断熱材であって、
前記エアロゲル粒子は、平均粒径が $500\ \mu\text{m}$ 以上であり、
前記接着剤は前記エアロゲル粒子の表面に点状に形成され、前記接着剤の平均粒径と前記エアロゲル粒子の平均粒径の比率（接着剤 / エアロゲル粒子）は $1/200 \sim 1/10$ であることを特徴とする断熱材。

【請求項 2】

前記エアロゲル粒子は、粒度分布において、 $500\ \mu\text{m}$ 以上のピークと、 $500\ \mu\text{m}$ 未満のピークとを有することを特徴とする請求項 1 に記載の断熱材。

10

【請求項 3】

前記エアロゲル粒子 100 質量部に対して、前記接着剤が $5 \sim 30$ 質量部含有されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の断熱材。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の断熱材の製造方法であって、
前記接着剤は熱硬化性樹脂を含む粉末であり、前記粉末の接着剤の溶融状態での溶解度パラメータと前記エアロゲル粒子の溶解度パラメータとの差は 4 以上であり、
前記粉末の接着剤を複数の前記エアロゲル粒子の表面に付着し、加熱により前記粉末の接着剤を前記エアロゲル粒子の表面で溶融させた後に硬化させることによって、前記複数のエアロゲル粒子を前記硬化した点状の接着剤で結合することを特徴とする断熱材の製造方法。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の断熱材の製造方法であって、
前記接着剤は熱可塑性樹脂を含む粉末であり、
前記粉末の接着剤を複数のエアロゲル粒子の表面に付着し、前記熱可塑性樹脂の軟化点よりも高くても融点よりも低い温度で前記粉末の接着剤を加熱することにより、前記粉末の接着剤を前記エアロゲル粒子の表面で軟化させ、この後、前記熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い温度まで冷却することによって、前記複数のエアロゲル粒子を固化した点状の接着剤で結合することを特徴とする断熱材の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、エアロゲル粒子を用いた断熱材及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、断熱材として、ウレタンフォームやフェノールフォームなどのフォーム材（発泡性の断熱材）が知られている。フォーム材は、発泡により生じた気泡によって断熱性を発揮するものである。このようなウレタンフォームやフェノールフォームは、一般的に、熱伝導率が空気の熱伝導率よりも高い。したがって、断熱性をより高めるためには、熱伝導率を空気よりも低くすることが有利である。空気よりも低い熱伝導率を達成させる方法として、ウレタンフォームやフェノールフォームなどの発泡させた材料の空隙内にフロンガスなどの熱伝導率の低いガスを充填させる方法などが知られている。しかしながら、空隙内にガスを充填する方法では、経時的に空隙内からガスが漏れ出ていき、熱伝導率が上昇してしまう可能性がある。

40

【0003】

近年、ケイ酸カルシウムの多孔体やガラス繊維を $10\ \text{Pa}$ 程度の真空状態にしたものなど、真空を利用して断熱性を高める手法が提案されている。しかし、真空による断熱は、真空状態を保つ必要があり、経時的な劣化や製造コストにおいて問題がある。さらに真空を利用して断熱材を形成するにしても、真空を維持するために形状の制約を受け、用途が著しく限定されてしまい、十分に実用化がなされていない。

50

【0004】

ところで、常圧でも空気の熱伝導率より小さい断熱材の材料として、微細多孔質シリカの集合体（いわゆるエアロゲル）が知られている。この材料は、例えば、米国特許第4402927号、米国特許第4432956号、米国特許第4610863号に開示されているような方法で得ることができる。これらの方法によれば、原料としてアルコキシシラン（別にシリコンアルコキシド又はアルキルシリケートとも称する）を用い、エアロゲルを作製することができる。具体的には、シリカエアロゲルは、アルコキシシランを溶媒の存在下で加水分解させて縮重合して得られるシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状化合物を、溶媒の臨界点以上の超臨界条件で乾燥することによって得ることができる。溶媒としては、例えば、アルコールまたは液化二酸化炭素等が用いられる。そして、エアロゲルが粒子状になったエアロゲル粒子は、熱伝導率が空気よりも低く、断熱材の原料として有用である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第4402927号

【特許文献2】米国特許第4432956号

【特許文献3】米国特許第4610863号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

しかしながら、エアロゲル粒子を成形して断熱材を作製したとしても、粒子自体が脆いものであるため、成形物の強度は低くなり、割れたり壊れたりしやすいものになってしまう。強度を高めるために、接着剤を増加することが考えられるが、その場合、接着剤によってかえって断熱性が低下するおそれがある。すなわち、接着剤を増加すると、図9に示すように、エアロゲル粒子Aの表面全体が接着剤102で覆われると共に隣り合うエアロゲル粒子A、Aの間の空間にも接着剤102が充填されることになる。この接着剤102を通じて断熱材Bの表面と裏面との間で熱が伝導しやすくなり、断熱材Bの断熱性能が低下する場合があった。

【0007】

30

そのため、断熱性が低下することを抑制しつつ、断熱材の強度を高めて、強度と断熱性能とを両立させることが求められている。

【0008】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、強度が高く断熱性に優れた断熱材及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の断熱材は、複数のエアロゲル粒子を接着剤で結合して形成される断熱材であって、

40

前記エアロゲル粒子は、平均粒径が500 μ m以上であり、

前記接着剤は前記エアロゲル粒子の表面に点状に形成され、前記接着剤の平均粒径と前記エアロゲル粒子の平均粒径の比率（接着剤/エアロゲル粒子）は1/200～1/10であることを特徴とするものである。

【0010】

本発明にあつては、前記エアロゲル粒子は、粒度分布において、500 μ m以上のピークと、500 μ m未満のピークとを有することが好ましい。

【0011】

本発明にあつては、前記エアロゲル粒子100質量部に対して、前記接着剤が5～30質量部含有されていることが好ましい。

【0012】

50

本発明の断熱材の製造方法は、上記の断熱材の製造方法であって、

前記接着剤は熱硬化性樹脂を含む粉末であり、前記粉末の接着剤の溶融状態での溶解度パラメータと前記エアロゲル粒子の溶解度パラメータとの差は4以上であり、

前記粉末の接着剤を複数の前記エアロゲル粒子の表面に付着し、加熱により前記粉末の接着剤を前記エアロゲル粒子の表面で溶融させた後に硬化させることによって、前記複数のエアロゲル粒子を前記硬化した点状の接着剤で結合することを特徴とするものである。

【0013】

本発明の断熱材の製造方法は、上記の断熱材の製造方法であって、

前記接着剤は熱可塑性樹脂を含む粉末であり、

前記粉末の接着剤を複数のエアロゲル粒子の表面に付着し、前記熱可塑性樹脂の軟化点よりも高くても融点よりも低い温度で前記粉末の接着剤を加熱することにより、前記粉末の接着剤を前記エアロゲル粒子の表面で軟化させ、この後、前記熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い温度まで冷却することによって、前記複数のエアロゲル粒子を固化した点状の接着剤で結合することを特徴とするものである。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明の断熱材は、エアロゲル粒子が点状の接着剤で結合され、平均粒径の比率（接着剤／エアロゲル粒子）が $1/200 \sim 1/10$ であるため、接着剤を通じて生じる熱の移動を少なくすることができ、強度が高く断熱性に優れるものである。

【0015】

本発明の断熱材の製造方法は、エアロゲル粒子に付着した粉末の接着剤を加熱した際に、接着剤がエアロゲル粒子の表面で広がりにくくなって点状になり、複数のエアロゲル粒子を点状の接着剤で結合しやすくなるものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の断熱材の実施形態の一例を示す模式図である。

【図2】(a)～(c)は、エアロゲル粒子の一例の模式図である。

【図3】エアロゲル粒子の電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例1において、エアロゲル粒子の表面に接着剤が点状に付着した状態を示す電子顕微鏡写真である。

30

【図5】本発明の断熱材の製造工程の一例を示す概略図である。

【図6】(a)～(d)は本発明の断熱材の製造工程の一例を示す断面図である。

【図7】実施例1の断熱材のX線CT（コンピュータ断層撮影）画像である。

【図8】比較例3の断熱材のX線CT画像である。

【図9】従来例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の断熱材は、複数のエアロゲル粒子Aを接着剤2で結合して形成される断熱材Bである。エアロゲル粒子Aは、平均粒径が $500 \mu\text{m}$ 以上である。接着剤2はエアロゲル粒子Aの表面に点状に形成されている。接着剤2の平均粒径とエアロゲル粒子Aの平均粒径の比率（接着剤／エアロゲル粒子）は $1/200 \sim 1/10$ である。図1に、断熱材Bの一例の模式図が示されている。

40

【0018】

エアロゲル(aerogel)は、ゲル中に含まれる溶媒を乾燥により気体に置換した多孔性の物質(多孔質体)である。粒子状のエアロゲルをエアロゲル粒子という。エアロゲルとしては、シリカエアロゲル、カーボンエアロゲル、アルミナエアロゲルなどが知られているが、このうちシリカエアロゲルを好ましく用いることができる。シリカエアロゲルは、断熱性に優れ、製造が容易であり、コストも安く、他のエアロゲルよりも容易に得ることができる。なお、ゲル中の溶媒が蒸発などにより失われ、空隙を持つ網目構造となったものをキセロゲル(xerogel)ということもあるが、本明細書におけるエアロ

50

ゲルは、キセロゲルを含むものであってよい。

【0019】

図2に、エアロゲル粒子の一例の模式図を示す。図2(a)及び(b)に示すように、このエアロゲル粒子Aはシリカエアロゲル粒子であり、数10ナノオーダー(例えば20~40nm)の気孔を有するシリカ(SiO_2)構造体である。このようなエアロゲル粒子Aは超臨界乾燥などによって得ることができる。エアロゲル粒子Aは、エアロゲル粒子Aを構成する微粒子P(シリカ微粒子)が三次元の網目状に連結することにより形成されている。シリカ微粒子1個の大きさは例えば1~2nm程度である。図2(c)に示すように、エアロゲル粒子Aの数10ナノオーダーの気孔には気体Gが入り込むことができる。そして、この気孔が空気の成分である窒素や酸素の移動を阻害することにより、熱伝導率を空気よりも低いレベルに低下させることができる。例えば、従来の断熱材における空気が熱伝導率 WLF 35~45 $mW/m \cdot K$ であったところ、エアロゲル粒子Aにより熱伝導率 WLF 9~12 $mW/m \cdot K$ のレベルまで熱伝導率を低下させることができる。なお、エアロゲル粒子Aは、一般的に、疎水性の性質を有する。例えば、図2(b)に示すシリカエアロゲル粒子では、アルキル基(メチル基: CH_3)がケイ素(Si)に結合しており、ケイ素に結合した水酸基(OH)は少ない。したがって、表面の極性は低い。

10

【0020】

図3は、シリカエアロゲル粒子の電子顕微鏡写真である。このシリカエアロゲル粒子は超臨界乾燥法によって得たものである。シリカエアロゲル粒子が三次元の立体網目構造をとることはこの写真からも理解される。なお、エアロゲル粒子Aは、一般的に10nm未満の大きさのシリカ微粒子が線状に連結して網目構造が形成されるものであるが、微粒子の境目が曖昧になったり、シリカ構造($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$)が線状に延びたりして網目構造が形成されていてもよい。

20

【0021】

エアロゲル粒子としては、特に限定されるものではなく、一般的な製造方法によって得られたものを用いることができる。代表的なものとして、超臨界乾燥法によって得られるエアロゲル粒子と、水ガラスを利用して得られるエアロゲル粒子とがある。

【0022】

超臨界乾燥法によって得られるシリカエアロゲル粒子は、液相反応であるゾル-ゲル法によって重合させてシリカ粒子を作製し、溶媒を超臨界乾燥によって除去することにより得ることができる。原料としては、例えば、アルコキシシラン(シリコンアルコキシド又はアルキルシリケートともいう)を用いる。そして、このアルコキシシランを溶媒の存在下で加水分解させて縮重合して得られるシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状化合物を、溶媒の臨界点以上の超臨界条件で乾燥する。溶媒としては、例えば、アルコールまたは液化二酸化炭素などを用いることができる。このように超臨界条件によって乾燥されることにより、ゲルの網目構造を保持したまま溶媒が除去されて、エアロゲルを得ることができる。エアロゲルが粒子状となったエアロゲル粒子は、溶媒を含むゲルを粉砕して粒子化し、この溶媒を含んだ粒子状のゲルを超臨界乾燥することにより得ることができる。あるいは、エアロゲル粒子は、超臨界乾燥によって得られたエアロゲルのバルク体を粉砕することにより得ることができる。

30

40

【0023】

エアロゲル粒子の原料となるアルコキシシランとしては、特に限定されるものではないが、2官能、3官能又は4官能のアルコキシシランを単独で又は複数種を混合して用いることができる。2官能アルコキシシランとしては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等が挙げられる。3官能アルコキシシランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエト

50

キシシラン等が挙げられる。4官能アルコキシシランとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。また、アルコキシシランとして、ビストリメチルシリルメタン、ビストリメチルシリルエタン、ビストリメチルシリルヘキサン、ビニルトリメトキシシランなどを用いることもできる。また、アルコキシシランの部分加水分解物を原料に用いてもよい。

【0024】

アルコキシシランの加水分解と縮重合は、水の存在下で行うことが好ましく、さらに水との相溶性を有し、且つアルコキシシランを溶解する有機溶媒と、水との混合液を用いて行うことが好ましい。このような混合液を溶媒として用いた場合、加水分解工程と縮重合工程を連続して行うことができ、効率よくゲルを得ることができる。その際、生成するポリマーは、上記溶媒を分散媒とするゲル化物（湿潤ゲル）として得られる。水との相溶性を有し、且つアルコキシシランを溶解する溶媒としては、特に限定はされないが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコールや、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらは一種のみを用いても良いし、二種以上を併用してもよい。

10

【0025】

また、アルコキシシランの加水分解と縮重合は、アルコキシシランのアルコキシ基を脱離させて縮合反応を起こさせることが可能な触媒の存在下で行うことが好ましい。このような触媒としては、酸性触媒、塩基性触媒等が挙げられる。具体的には、酸性触媒としては、例えば、塩酸、クエン酸、硝酸、硫酸、フッ化アンモニウム等が挙げられる。また、塩基性触媒としては、例えば、アンモニア、ピペリジン等が挙げられる。

20

【0026】

また、アルコキシシランの反応液中には、適宜の成分を添加してもよい。例えば、界面活性剤、官能基導入剤、などが挙げられる。このような添加成分により、エアロゲル粒子に適宜の機能性を付与することができる。

【0027】

そして、得られた湿潤ゲルを超臨界乾燥することにより、エアロゲルを得ることができる。その際、湿潤ゲルを切断や粉碎などによってあらかじめ粒子化して、溶媒を含んだ粒子状のゲルを作製し、この粒子状のゲルを超臨界乾燥することが好ましい。それにより、エアロゲル構造を破壊することなく粒子化及び乾燥を行うことができ、エアロゲル粒子を容易に得ることができる。この場合、粒子状のゲルの大きさを揃えておくことにより、エアロゲル粒子の大きさを整えることができる。また、エアロゲルをバルクで得た後に、エアロゲルのバルク体を粉碎機により粉碎することにより、エアロゲル粒子を得るようにしてもよい。なお、得られたエアロゲル粒子はふるいや分級などによって、粒子の大きさをさらに揃えることができる。エアロゲル粒子の大きさが整うと、取扱い性を高めることができるとともに、安定な成形物を得やすくすることができる。

30

【0028】

水ガラスを利用して得られるエアロゲル粒子は、例えば、シリカゾルの作製、シリカゾルのゲル化、熟成、ゲルの粉碎、溶媒置換、疎水化処理、乾燥という工程を順番に行う常圧乾燥法により製造することができる。水ガラスは、一般的にケイ酸ナトリウムなどのケイ酸金属塩の高濃度の水溶液である。例えば、ケイ酸金属塩を水に溶かして加熱することで得られる。

40

【0029】

シリカゾル作製の原料としては、ケイ酸アルコキシド、ケイ酸アルカリ金属塩等を使用することができる。ケイ酸アルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。また、ケイ酸アルコキシドとして、上記超臨界乾燥法で説明した各種のアルコキシシランを用いてもよい。また、ケイ酸アルカリ金属塩としては、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム等が挙げられる。このうち、安価な点でケイ酸アルカリ金属塩を好適に用いることができ、更には入手が容易であるケイ酸ナトリウムをより好適に用いることができる。

50

【 0 0 3 0 】

ケイ酸アルカリ金属塩を用いる場合には、塩酸、硫酸等の無機酸により中和する方法が、あるいは対イオンが H^+ とされている陽イオン交換樹脂を用いる方法により、シリカゾルを作製することができる。これらの方法のうちでも、陽イオン交換樹脂を用いることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

酸型の陽イオン交換樹脂を用いてシリカゾルを作製するには、陽イオン交換樹脂を充填した充填層に適切な濃度のケイ酸アルカリ金属塩の溶液を通過させることにより行うことができる。あるいは、シリカゾルの作製は、ケイ酸アルカリ金属塩の溶液に、陽イオン交換樹脂を添加、混合し、アルカリ金属を除去した後に濾別するなどして陽イオン交換樹脂を分離することにより行うことができる。その際、陽イオン交換樹脂の量は、溶液に含まれるアルカリ金属を交換可能な量以上であることが好ましい。陽イオン交換樹脂により溶液の脱アルカリ（脱金属）が行われる。

10

【 0 0 3 2 】

酸型の陽イオン交換樹脂としては、例えば、スチレン系、アクリル系、メタクリル系等で、イオン交換性基としてスルホン酸基やカルボキシル基が置換されたものを用いることができる。このうち、スルホン酸基を有する、いわゆる強酸型の陽イオン交換樹脂を好適に用いることができる。なお、陽イオン交換樹脂は、アルカリ金属の交換に使用した後に、硫酸や塩酸を通過させることで、再生処理を行うことができる。

20

【 0 0 3 3 】

シリカゾルの作製後、シリカゾルをゲル化させ、次いでその熟成を行う。ゲル化及び熟成においては、pHを調整することが好ましい。すなわち、通常、陽イオン交換樹脂によりイオン交換されたシリカゾルのpHは低く、例えば3以下である。このようなシリカゾルを中和して弱酸性から中性のpH領域とすることによりシリカゾルがゲル化する。例えば、シリカゾルのpHを5.0～5.8、好ましくは5.3～5.7とすることによってゲル化させることができる。pHの調整は塩基及び酸の添加により行うことができる。塩基としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸アルカリ金属塩などを用いることができる。酸としては、塩酸、クエン酸、硝酸、硫酸などを用いることができる。pH調整後、ゲルを静置して熟成を行う。熟成は、例えば、40～80の温度条件で、4～24時間程度であってもよい。

30

【 0 0 3 4 】

熟成工程に引き続き、ゲルを粉砕することが好ましい。このゲルの粉砕により、目的とするエアロゲル粒子を容易に得ることが可能になる。ゲルの粉砕は、例えばヘンシャル型のミキサーにゲルを入れるか、あるいはミキサー内でゲル化させ、ミキサーを適度な回転数と時間で運転することにより行うことができる。

【 0 0 3 5 】

粉砕工程に引き続き、好ましくは、溶媒置換が行われる。この溶媒置換はゲルを乾燥するに際し、乾燥収縮を起こさないよう、ゲルの作製に用いた水などの溶媒を、表面張力の小さな溶媒に置き換えるものである。直接水を表面張力の小さな溶媒に置き換えることは困難なため、通常はこの溶媒置換は、複数の段階、好ましくは2段階で行なわれる。1段目に用いる溶媒の選定基準としては、水、及び2段目の溶媒置換に用いられる溶媒に対して馴染みが良いことが挙げられる。1段目は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等を用いることができ、好適には、エタノールを用いることができる。また2段目に用いる溶媒の選定基準としては、引き続き行われる疎水化処理に用いられる処理剤と反応しないこと、乾燥収縮を起こさないために表面張力が小さいことが挙げられる。2段目に用いる溶媒としては、ヘキサン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン等を用いることができ、好適にはヘキサンを用いることができる。もちろん、必要に応じて、上記1段目の溶媒置換と2段目の溶媒置換との間に、更なる溶媒置換を行っても構わない。

40

【 0 0 3 6 】

50

溶媒置換の後に、疎水化処理を行うことが好ましい。疎水化処理に用いる処理剤としては、アルキルアルコキシシランやハロゲン化アルキルシランなどを用いることができる。例えば、ジアルキルジクロロシラン、モノアルキルトリクロロシランを好ましく用いることができ、原料コストや反応性を考慮するとジメチルジクロロシランを特に好適に用いることができる。なお、疎水化処理は、溶媒置換の前に行ってもよい。

【0037】

そして、疎水化処理の後に、濾別して溶媒とゲルとを分離する。次いで、未反応の処理剤を取り除くためにゲルを溶媒で洗浄する。その後、ゲルを乾燥する。乾燥は常圧であってよい。また、加温したり温風を吹き込んだりしてもよい。乾燥は、不活性ガス（例えば窒素）の雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、ゲル中の溶媒がゲルからとり除かれ、エアロゲル粒子を得ることができる。

10

【0038】

臨界乾燥法によって得たエアロゲル粒子と、水ガラスを利用して得たエアロゲル粒子とは、基本的に同じ構造を有するものである。すなわち、シリカ微粒子が連結し、三次元の網目状となった粒子構造となる。

【0039】

エアロゲル粒子の形状は、特に限定されるものではなく、種々の形状であってよい。上記で説明した方法でエアロゲル粒子を得た場合、粒子化するために粉碎等を行っているため、通常、エアロゲル粒子の形状は不定形の形状となる。いわば表面がごつごつした岩状の粒子となる。もちろん、球状やラグビーボール状などの粒子でもよい。また、パネル状、フレーク状、繊維状であってよい。また、エアロゲル粒子は、成形に用いる原料としては、粒子の大きさが種々のものが混合したものであってよい。成形物においては、エアロゲル微粒子が接着して一体化されるため、粒子の大きさが揃っていてもよい。

20

【0040】

エアロゲル粒子の大きさは、例えば、粒子の最長の長さが50nm以上10mm以下の範囲であってよい。ただし、強度、取扱い性や成形容易性の観点からは、大きすぎる粒子や小さすぎる粒子が少ない方が好ましい。特に小さすぎる粒子が多くなり、エアロゲル粒子の平均粒径が500 μ mを下回ると、一般的に市販されている粉末接着剤（平均粒径30 μ m）で固めることが困難になる。固めるためには、粉末接着剤の添加量を増やせばよいが、接着剤の量が増えると、成形体（断熱材B）の断熱性能が大幅に低下してしまう。したがって、エアロゲル粒子の最長の長さが100 μ m以上2mm未満の範囲の粒子が多く存在する方が好ましい。

30

【0041】

エアロゲル粒子としては、平均粒径が500 μ m以上であるものを用いる。それにより、成形された断熱材の断熱性を向上することができる。さらに、エアロゲル粒子の平均粒径は500 μ m以上5mm以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは、500 μ m以上1.5mm以下の範囲である。上記のような範囲の平均粒径のエアロゲル粒子を用いることにより、後述のような、接着剤の平均粒径とエアロゲル粒子の平均粒径との比率が1/200~1/10となる断熱材を製造しやすくなる。また、断熱材の構成においては、断熱材内部に多くの空孔ができると熱伝導率を十分に低くすることができなくなって、断熱性の低下に繋がるおそれがある。空孔は、エアロゲル粒子間の隙間として形成され得る。この空孔の発生を防止するためにはエアロゲル粒子の平均粒径が500 μ m以上であることが有効である。

40

【0042】

エアロゲル粒子は、粒度分布において、500 μ m以上のピークと、500 μ m未満のピークとを有することが好ましい。それにより、エアロゲル粒子を高密度に充填しやすくなるため、断熱性をさらに向上することができる。

【0043】

エアロゲル粒子の粒度分布が500 μ m以上のピークと500 μ m未満のピークとを有する場合、ピークの数、全体として複数（2以上）であればよく、二つであっても、三

50

つ以上であってもよい。断熱材の設計や製造の容易性からは、エアロゲル粒子の粒度分布においては、ピークの数が増えることが好ましい一態様である。

【0044】

エアロゲル粒子では、粒度分布が500 μ m以上のピークと、500 μ m未満のピークとを有する場合、500 μ m以上のピークの粒径の値が、500 μ m未満のピークの粒径の値の5倍以上であることがより好ましい。それにより、エアロゲル粒子をさらに充填しやすくなるため、断熱性をより向上することができる。

【0045】

エアロゲル粒子は、エアロゲルビーズとも呼ばれ、不定形かつゴム性を有する。一般的に剛性の高い粒子を高密度充填する場合、粒度分布において粒径の異なる複数のピークを有する粒子を用いることがよいとされ、その際の好適な粒径はシミュレーションにより算出され得る。しかしながら、エアロゲル粒子は、剛性が低く圧縮によって形が変形するため、剛性の高い粒子の場合のシミュレーションを利用することができず、好適な粒度分布を見積もることは難しい。そのため、粒度分布においてピークを複数有するエアロゲル粒子を用いる場合は、実際に粒径の大きいエアロゲル粒子で成形体を作製し、この成形体についてX線CT等で空孔のサイズを測定し、その空孔にあったサイズのエアロゲル粒子を添加することが好ましい。例えば、平均粒径1mmのエアロゲル粒子に、平均粒径100 μ mのエアロゲル粒子を添加することで、空孔が約50%減少し断熱性を向上することができる。

【0046】

本発明の断熱材は、以上で説明したようなエアロゲル粒子を接着剤で結合して形成されている。

【0047】

図6(d)に、断熱材の実施形態の一例を示す。断熱材Bは、エアロゲル粒子Aの成型物(エアロゲル層3)と表面シート4とにより構成されている。この形態では、断熱材Bは板状の断熱材B(断熱ボード)として形成されている。もちろん、適宜の成形型を用いるなどして成形することにより、ボード以外の形状の成形も可能である。この断熱材Bはエアロゲル粒子Aが接着して形成されたエアロゲル層3の両面に表面シート4が積層された構成を有している。エアロゲル層3を表面シート4で覆うことにより、断熱材Bの強度を高めることができる。なお、表面シート4はエアロゲル層3の一方の面のみに積層されていてもよいが、強度を高めるためには両面に積層されていることが好ましい。また、表面シート4は必要に応じて用いることができ、なくてもよい。断熱材Bの形状は、建材として使用しやすい板状に形成されるのが好ましいが、これに限らず、使用目的に応じた任意の形状に形成することができる。また、断熱材Bの厚み(エアロゲル層3と表面シート4の積層方向の寸法)は、所望の断熱性能や使用目的に応じて適宜設定可能であるが、例えば、0.1~100mmとすることができる。

【0048】

エアロゲル層3は、多数個のエアロゲル粒子Aを接着剤2で接着して結合することにより形成されている。接着剤2としては、熱伝導を少なくするという観点から、熱伝導率がより小さいものを用いるのが好ましい。また、接着剤2は補強効果を高くするという観点から、接着強度がより大きいものを用いるのが好ましい。さらに、接着剤2は、エアロゲル粒子Aの細孔の中に侵入していないことが好ましい。接着剤2がエアロゲル粒子Aの細孔に侵入すると、エアロゲル粒子Aの熱伝導率が大きくなって断熱性が低下するおそれがある。

【0049】

図1に示すように、隣接するエアロゲル粒子Aは点状の接着剤2を介して結合されている。図1では、エアロゲル粒子A及び接着剤2が規則正しく配置された様子が示されているが、これは単に模式的に示しているだけであり、実際の断熱材Bにおいては、エアロゲル粒子A及び接着剤2は不規則に接着されている。このとき、接着剤2は、連結して複数のエアロゲル粒子Aの間を線状に配置するようなことがなく、接着剤2が分断されて

10

20

30

40

50

点状になっていればよい。点状の接着剤 2 は、例えば、ドット状に配置されていてもよい。点状の接着剤 2 は、例えば、島状に配置されていてもよい。

【 0 0 5 0 】

点状の接着剤 2 は、断熱材 B 内において、点在していてもよい。接着剤 2 は、隣り合うエアロゲル粒子 A の間に配置される。断熱材 B は、複数のエアロゲル粒子 A が密集されて形成され得るが、その際、複数のエアロゲル粒子 A の間に隙間が形成される。接着剤 2 は、複数のエアロゲル粒子 A の間の隙間に配置されていてもよい。

【 0 0 5 1 】

図 4 は、エアロゲル粒子 A の表面に接着剤が点状に付着した状態の一例を示す電子顕微鏡写真である。図 4 では、後述の実施例 1 において調製したシリカエアロゲル粒子 A における写真が示されている。図 4 においては、点状の接着剤 2 は、略球形あるいは略半球形の状態でエアロゲル粒子 A の表面に付着している。点状の接着剤 2 の形状は適宜の形状であってよい。点状の接着剤 2 の断面形状は、例えば、円形、楕円形、多角形、などであってよい。もちろん、点状の接着剤 2 の断面形状は、不定形であってよい。

10

【 0 0 5 2 】

接着剤 2 の平均粒径とエアロゲル粒子 A の平均粒径の比率（接着剤 2 / エアロゲル粒子 A）は、 $1 / 200 \sim 1 / 10$ である。この場合の平均粒径は、断面積から真円換算した径で定義される。平均粒径の比率（接着剤 2 / エアロゲル粒子 A）は、より好ましくは、 $1 / 150 \sim 1 / 20$ である。接着剤 2 の平均粒径とエアロゲル粒子 A の平均粒径は、X 線 CT によって得られる接着剤 2 とエアロゲル粒子 A の断面積から求めることができる。例えば 100 個の点状の接着剤 2 の平均値と、100 個のエアロゲル粒子 A の平均値を用いることができる。接着剤 2 の平均粒径とエアロゲル粒子 A の平均粒径の比率（接着剤 2 / エアロゲル粒子 A）は、 $1 / 200 \sim 1 / 10$ であれば、隣接するエアロゲル粒子 A を点状の接着剤 2 で接着して結合しやすくなる。接着剤 2 の平均粒径とエアロゲル粒子 A の平均粒径の比率（接着剤 2 / エアロゲル粒子 A）は、より好ましくは、 $1 / 150 \sim 1 / 20$ である。接着剤 2 の平均粒径とエアロゲル粒子 A の平均粒径の比率は接着剤 2 の平均粒径とエアロゲル粒子 A の平均粒径の比率（接着剤 2 / エアロゲル粒子 A）は、さらに好ましくは、 $1 / 100 \sim 1 / 50$ である。

20

【 0 0 5 3 】

成形前のエアロゲル粒子 A においては、平均粒径を適宜の粒度分布計で測ることもできる。粒度分布計としては、レーザー回折粒度分布測定装置などが例示される。また、成形前の接着剤 2 においては、粉末の接着剤 2 を用いる場合には、平均粒径を適宜の粒度分布計で測ることもできる。粒度分布計としては、レーザー回折粒度分布測定装置などが例示される。粉末の接着剤 2 においては、成形時に複数の粉末が結合せずに、一つの粉末から一つの接着剤 2 が形成される場合には、成形体における接着剤 2 の平均粒径は、粉末の接着剤 2 の平均粒径と等しいと近似することができる。そのため、成形後において、上記の平均粒径の比率に入るように、成形前にエアロゲル粒子 A 及び接着剤 2 の平均粒径を調整することができる。好ましくは、成形前において、エアロゲル粒子 A の平均粒径と接着剤 2 の平均粒径との比率が、上記に示した比率の範囲に入るようにする。もちろん、成形体中の接着剤 2 においては、複数の粉末から一つの接着剤 2（硬化物又は固化物）が形成されてもよい。

30

40

【 0 0 5 4 】

成形後のエアロゲル粒子 A の平均粒径は、溶剤などで接着剤 2 を溶解させて、個々のエアロゲル粒子 A を、分離した粒子として抽出し、このエアロゲル粒子 A を分散させて、粒度分布計で測定することにより求めることもできる。この方法は、エアロゲル粒子 A の粒子径にバラつきが大きい際には有効な測定方法となり得る。エアロゲル粒子 A の平均粒径として、この方法で求めた値を採用してもよい。ただし、平均粒径は X 線 CT によって測定した値が優先される。

【 0 0 5 5 】

複数個の点状の接着剤 2 は、互いに接触しないように、間隔を置いて配置されているこ

50

とが好ましい。このとき、隣り合う点状の接着剤 2 は、間隔を介して隣り合っていることになる。接着剤 2 が接触しないことにより、熱伝導のパスが生じにくくなるため、断熱性を高めることができる。

【0056】

エアロゲル粒子 A の表面は、接着剤 2 で覆われないことが好ましい。エアロゲル粒子 A の表面が接着剤 2 で覆われると、エアロゲル粒子 A の細孔が塞がれるおそれがあるため、断熱性が低下するおそれがある。また、エアロゲル粒子 A の表面が接着剤 2 で覆われると、熱伝導のパスができやすくなるおそれがある。

【0057】

断熱材 B においては、複数のエアロゲル粒子 A が点状の接着剤 2 で結合しており、隣接するエアロゲル粒子 A が点接触（点接続）により結合されている。そのため、接着剤 2 を通じてのエアロゲル粒子 A、A 間の熱の移動を少なくすることができる。それにより、接着剤 2 によるエアロゲル粒子 A、A 間の結合を高めながら断熱性の低下を少なくすることができる。

【0058】

接着剤 2 としては熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂のいずれかを含有するものを用いることができる。接着剤 2 は、熱硬化性樹脂のみからなるものであってもよい。あるいは、接着剤 2 は、熱可塑性樹脂のみからなるものであってもよい。もちろん、接着剤 2 には、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とのいずれかの他に、適宜の添加物が含まれていてもよい。

【0059】

接着剤 2 に含まれる熱硬化性樹脂としては、熔融状態でエアロゲル粒子 A の表面に対して弾く性質を有するものであることが好ましい。後述のように、断熱材 B の製造工程において、接着剤 2 の熱硬化性樹脂は加熱によって熔融した後、硬化して接着するものである。したがって、接着剤 2 の熱硬化性樹脂は熔融時にエアロゲル粒子 A の表面で弾かれて広がりにくい方が点状の接着剤 2 を形成しやすくなる。そこで、エアロゲル粒子 A の表面で熔融した接着剤 2 が広がりにくくするために、エアロゲル粒子 A の表面に対して弾く性質を有する熱硬化性樹脂を接着剤 2 に含有させるのが好ましい。ここで、「エアロゲル粒子 A の表面に対して弾く性質を有する」とは定量的に規定すると、熔融状態での接着剤 2 の溶解度パラメータ（SP 値）と、エアロゲル粒子 A の溶解度パラメータとの差が 4 以上であることが好ましい。接着剤 2 のエアロゲル粒子 A の表面に対して弾く性質は、接着剤 2 に含まれる熱硬化性樹脂の種類や構造（官能基の種類や重合度など）などによって決まるものである。接着剤 2 の熱硬化性樹脂は熔融状態で親水性を有するものであることが好ましい。この場合、疎水性のエアロゲル粒子 A の表面で熔融状態の接着剤 2 が弾かれやすくなって、接着剤 2 をエアロゲル粒子 A の表面に点状に付着させやすくなる。具体的には、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂などから選ばれる 1 種以上の熱硬化性樹脂が接着剤 2 に含有されていることが好ましい。

【0060】

粉末の接着剤 2 の熔融状態での SP 値は、原子団寄与法によって得られる接着剤 2 の分子構造から算出することができる。エアロゲル粒子 A の SP 値は、表面を修飾した表面処理剤の分子構造から原子団寄与法によって算出することができる。尚、熔融状態での接着剤 2 の SP 値とエアロゲル粒子 A の SP 値との差は大きいほど好ましいので、上限は特に設定されない。例えば、この差は、20 以下であってもよい。

【0061】

さらに、高い断熱性を維持したまま強度を向上させるためには、柔軟性の高い熱硬化性樹脂を含む接着剤 2 を使用することが好ましい。例えば、フェノール樹脂の場合、ゴム変性、カシュー変性、エポキシ変性したものを使用すれば、断熱性を低下させることなく強度を向上させることができる。ここで、本実施の形態において「柔軟性の高い」とは、動的粘弾性測定における $\tan \delta$ が大きく架橋密度を下げたことを意味する。

【0062】

一方、熱可塑性樹脂を含む接着剤 2 としては、ホットメルト接着剤を用いることができ

る。後述のように、断熱材 B の製造工程において、接着剤 2 の熱可塑性樹脂は加熱により軟化させるだけであり、溶融状態にはしなくてよい。すると、接着剤 2 の熱可塑性樹脂はエアロゲル粒子 A の表面で広がりにくくなり、点状の接着剤 2 を形成しやすくなる。そのため、接着剤 2 には通常のホットメルト接着剤用の熱可塑性樹脂を用いることができる。具体的には、エチレン - アクリレート共重合体、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂などから選ばれる 1 種以上の熱可塑性樹脂を接着剤 2 として用いることが好ましい。

【0063】

断熱材 B においては、エアロゲル粒子 A 100 質量部に対して、接着剤 2 が 5 ~ 30 質量部含有されていることが好ましい。エアロゲル粒子 A と接着剤 2 の含有割合は、接着剤 2 の種類や断熱材 B の断熱性能と強度などを勘案して適宜設定されるものであるが、接着性及び断熱性の観点から、より好適な比率が設定され得る。そこで、例えば、100 質量部のエアロゲル粒子 A に対して、5 ~ 30 質量部、好ましくは 10 ~ 25 質量部の接着剤 2 を混合することができる。接着剤 2 が少なくなるほど断熱材 B の熱伝導率が低くなるが強度が低下する傾向にあり、接着剤 2 が多くなるほど断熱材 B の強度が高くなるが熱伝導率が増加する傾向にある。そのため、接着剤 2 の混合量は 100 質量部のエアロゲル粒子 A に対して、10 ~ 20 質量部であることがより好ましい。

10

【0064】

断熱材 B の密度は、断熱性能に大きな影響を与え得る。この密度はエアロゲル粒子 A と接着剤 2 の仕込み量、断熱材 B の厚さを勘案して適宜設定されるものである。断熱材 B の密度が低くなれば、空気層が介入して断熱性能が低下しやすくなる。一方、密度が高くなれば、接着剤 2 が熱橋となりやすく、熱伝導率が低下しやすくなる。断熱材 B の密度は、例えば、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲であってもよい。それにより、取り扱い性が高まる。例えば、エアロゲル粒子 A の 100 質量部に対して接着剤 2 を 17 質量部用いて断熱材 B を作製した場合、ボード (断熱材 B) の密度は $0.13 \sim 0.21 \text{ g/cm}^3$ にすることができる。

20

【0065】

断熱材 B において、接着剤 2 とエアロゲル粒子 A との体積比率 (接着剤 2 / エアロゲル粒子 A) は、 $0.003 \sim 0.05$ であることが好ましい。それにより、接着剤 2 によって熱の伝達経路が作られるのを抑制しつつ、断熱材 B の強度を高めることができる。この体積比率は、X 線 CT による画像解析から求めることができる。接着剤 2 とエアロゲル粒子 A との体積比率 (接着剤 2 / エアロゲル粒子 A) は、 $0.006 \sim 0.04$ の範囲がより好ましく、 $0.006 \sim 0.03$ の範囲がさらに好ましい。

30

【0066】

断熱材 B を切断したときの断面において、接着剤 2 が占める面積とエアロゲル粒子 A が占める面積との比率 (接着剤 2 / エアロゲル粒子 A) は、 $0.004 \sim 0.04$ であることが好ましい。それにより、接着剤 2 によって熱の伝達経路が作られるのを抑制しつつ、断熱材 B の強度を高めることができる。この面積比率は、X 線 CT による画像解析から求めることができる。切断面における接着剤 2 が占める面積とエアロゲル粒子 A が占める面積との比率 (接着剤 2 / エアロゲル粒子 A) は、 $0.006 \sim 0.04$ の範囲がより好ましく、 $0.006 \sim 0.03$ の範囲がさらに好ましい。

40

【0067】

断熱材 B の製造方法について、以下に説明する。

【0068】

まず、エアロゲル粒子 A の表面に接着剤 2 を付着させる。この場合、接着剤 2 は常温で粉末であることが好ましい。これにより、エアロゲル粒子 A に接着剤 2 を点状に付着させやすくなる。エアロゲル粒子 A に接着剤 2 を付着させる方法としては、例えば、粉体混合機で攪拌する方法を採用することができる。付着のためには、接着剤 2 は、接着剤 2 自体で固まらないとともに、エアロゲル粒子 A に付着する程度の粘着性を有することが好ましい。このとき、接着剤 2 の粘着性を高めるために、水などの液体を少量加えつつ、乾燥を

50

行いながら混合を行ってもよい。

【0069】

粉末の接着剤2の粒径(大きさ)の平均値は、エアロゲル粒子Aの粒径(大きさ)の平均値よりも小さい方が好ましい。それにより、エアロゲル粒子Aに接着剤2を点状に付着させやすくなるものである。常温で粉末の接着剤2の平均粒径は、上記の点状に付着した接着剤2の平均粒径やエアロゲル粒子Aの平均粒径の場合と同様に、X線CTによって得られる接着剤2の断面積から求めることができる。例えば100個の粉末の接着剤2の平均値を用いることができる。あるいは、粒度分布測定装置によって平均粒径を求めてもよい。

【0070】

原料として使用する粉末の接着剤2の平均粒径と、エアロゲル粒子Aの平均粒径の比率(接着剤2/エアロゲル粒子A)は、 $1/200 \sim 1/10$ であることが好ましい。それにより、成形された後においても、この平均粒径の比率の範囲内で点状の接着剤2でエアロゲル粒子Aを結合しやすくなる。

【0071】

エアロゲル粒子Aとしては、平均粒径が $500 \mu\text{m}$ 以上のものを用いることができる。また、エアロゲル粒子Aとして、平均粒径が $500 \mu\text{m}$ 以上を満たすのであれば、粒度分布において、 $500 \mu\text{m}$ 以上のピークと、 $500 \mu\text{m}$ 未満のピークとを有するものを用いてもよい。また、粒度分布において $500 \mu\text{m}$ 以上のピークを有する大粒径のエアロゲル粒子Aと、粒度分布において $500 \mu\text{m}$ 未満のピークを有する小粒径のエアロゲル粒子Aとを併用してもよい。粒径の異なるエアロゲル粒子Aを併用する場合には、混合後のエアロゲル粒子Aにおいて、平均粒径が $500 \mu\text{m}$ 以上を満たせばよい。

【0072】

大粒径のエアロゲル粒子Aと小粒径のエアロゲル粒子Aとを混合する場合、大粒径のエアロゲル粒子Aの量は、小粒径のエアロゲル粒子Aの量よりも多いことが好ましい。さらに、大粒径のエアロゲル粒子Aの量は、小粒径のエアロゲル粒子Aの量の3倍以上であることが好ましい。大粒径のエアロゲル粒子Aの量が多くなることで、大粒径のエアロゲル粒子Aの隙間に小粒径のエアロゲル粒子Aを入れることができるため、より高充填化が可能になる。大粒径のエアロゲル粒子Aの量は、小粒径のエアロゲル粒子Aの量の20倍以下であってよく、10倍以下であってよい。

【0073】

大粒径のエアロゲル粒子Aの平均粒径の好ましい範囲は、上記のエアロゲル粒子Aで説明した範囲であってよい。一方、小粒径のエアロゲル粒子Aの平均粒径は、大粒径の平均粒径の $3/10$ 以下であることが好ましく、 $5/10$ 以下であることがより好ましい。小粒径のエアロゲル粒子Aの平均粒径は、例えば、 $50 \mu\text{m}$ 以上であってよく、さらには $100 \mu\text{m}$ 以上であってよい。小粒径のエアロゲル粒子Aの平均粒径は、例えば、 $400 \mu\text{m}$ 以下であってよく、さらには $300 \mu\text{m}$ 以下であってよい。

【0074】

図5は、エアロゲル粒子Aに接着剤2を付着させる方法の一例を示している。図5に示すように、例えば、エアロゲル粒子Aに接着剤2を付着させるにあたっては、エアロゲル粒子Aと粉末の接着剤2とを容器5に入れる。そして、蓋を閉めるなどして容器5を密封し、容器5を振る。これにより、エアロゲル粒子Aと接着剤2とが粉体混合されて、接着剤2が付着したエアロゲル粒子Aを得ることができる。尚、生産レベルにおいては、ミルやミキサーなどの適宜の粉体混合機を使用して粉体混合を行うことができる。ただし、強力な攪拌力が働くと粒子が壊れるおそれがあるので、粒子が破壊されない程度の攪拌力で混合することが好ましい。

【0075】

次に、接着剤2が付着したエアロゲル粒子Aを加熱加圧成形する。この成形により、エアロゲル粒子Aが接着剤2により接着して成形された断熱材Bを得ることができる。

【0076】

10

20

30

40

50

図6は、接着剤2が付着したエアロゲル粒子Aを成形して断熱材Bを製造する方法の一例を示している。

【0077】

図6に示すように、成形にあたっては、プレス機30を用いる。このプレス機30はプレス下型31とプレス上型32とを備えて構成されている。そして、まず、図6(a)に示すように、プレス下型31に側壁型31bを取り付けて凹部31aを形成した後、この凹部31aの底面に離型シート34を敷き、その上に表面シート4を重ねる。次に、容器5からエアロゲル粒子Aをプレス下型31上の凹部31aに投入する。尚、図6では、接着剤2の図示を省略して記載しているが、エアロゲル粒子Aは上記で説明した接着剤2が付着しているものを用いる。次いで、図6(b)に示すように、薬さじ、ヘラなどの平滑具33により表面を平らにならす。次に、表面が平坦になったエアロゲル粒子Aの上に表面シート4を重ね、さらにその上に、離型シート34を重ねる。そして、図6(c)で示すように、プレス上型32を凹部31aに上方から押し込んで挿入し、加熱加圧して押圧(プレス)する。このとき、エアロゲル粒子Aが押し潰されて壊れない程度のプレス圧力で押圧することが好ましい。このプレスにより接着剤2が接着性を発揮して、エアロゲル粒子Aが接着されて結合一体化する。また、表面シート4とエアロゲル粒子Aとが接着剤2の接着作用により接着されて表面シート4がエアロゲル粒子Aの成形物と一体化する。そして、プレス終了後に成形物を取り出し、乾燥機で乾燥する。これにより、図6(d)に示すように、エアロゲル粒子Aの成型物(エアロゲル層3)と表面シート4とにより構成される断熱材Bが形成される。

【0078】

ここで、接着剤2が、熱硬化性樹脂を含む場合と、熱可塑性樹脂を含む場合とでは、加熱処理の条件を異ならせることができる。加熱処理条件を好適化することにより、点状の接着剤2でエアロゲル粒子Aを結合しやすくなる。

【0079】

接着剤2が熱硬化性樹脂を含む粉末である場合、粉末の接着剤2の熔融状態での溶解度パラメータとエアロゲル粒子Aの溶解度パラメータとの差が4以上であるようにする。そして、粉末の接着剤2を複数のエアロゲル粒子Aの表面に付着し、加熱により粉末の接着剤2をエアロゲル粒子Aの表面で熔融させた後に硬化させる。これにより、複数のエアロゲル粒子Aを硬化した点状の接着剤2で結合することができる。

【0080】

一方、接着剤2が熱可塑性樹脂を含む粉末である場合、粉末の接着剤2を複数のエアロゲル粒子Aの表面に付着し、熱可塑性樹脂の軟化点よりも高くても融点よりも低い温度で粉末の接着剤2を加熱する。このとき、粉末の接着剤2をエアロゲル粒子Aの表面で軟化させる。この後、熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い温度まで冷却する。これにより、複数のエアロゲル粒子Aを固化した点状の接着剤2で結合することができる。

【0081】

つまり、加熱加圧成形時においては、接着剤2として熱硬化性樹脂を含有しているか、熱可塑性樹脂を含有しているかによって、その加熱履歴が異なる。すなわち、接着剤2として熱硬化性樹脂を含有している場合は、常温で粉末の接着剤2の熱硬化性樹脂が加熱溶解する状態にまで加熱し、この後さらに加熱してエアロゲル粒子Aを接着した状態で接着剤2を硬化させている。一方、接着剤2として熱可塑性樹脂を含有している場合は、常温で粉末の接着剤2の熱可塑性樹脂の軟化点よりも高くても融点よりも低い温度で加熱し、接着剤2を軟化させる。この後、接着剤2の熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い温度にまで冷却することによりエアロゲル粒子Aを接着した状態で接着剤2を固化させている。このようにして接着剤2として熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂のいずれを含有していても隣接するエアロゲル粒子Aを点接触で結合することができる。

【0082】

成形条件は適宜に好適化することができる。成形温度は、例えば、80~200の範囲であってよく、好ましくは、100~190の範囲であってよい。成形時間は、例え

10

20

30

40

50

ば、1～60分の範囲であってよく、好ましくは、5～30分の範囲であってよい。成形時の圧力は、0.1～10MPaの範囲であってよく、好ましくは、0.5～5MPaの範囲であってよい。

【0083】

成形の際には、充填密度、すなわち体積当たりの充填量も重要である。充填密度が低すぎると、接着性が弱くなったり、断熱性が低下したりするおそれがある。一方、充填密度が高すぎると、接着剤2が広がってしまっただ点状になりにくくなるおそれがある。例えば、縦120mm、横120mm、厚み10mmの容積内(144×10³mm³)に、エアロゲル粒子Aと接着剤2との合計量が、30g以下の割合となる充填密度で成形することが好ましい。また、この容積内に、エアロゲル粒子Aと接着剤2との合計量が、15g以上の割合となる充填密度で成形することが好ましい。また、エアロゲル粒子Aと接着剤2との合計量が、0.1～0.5g/cm³の充填密度で成形されることも好ましく、この場合、0.13～0.21g/cm³の充填密度で成形されることがより好ましい。もちろん、点状に接着できるのであれば、密度はこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0084】

(実施例1)

<シリカエアロゲル粒子の合成方法>

アルコキシシランとしてテトラメトキシシランのオリゴマー(コルコート株式会社製:メチルシリケート51、平均分子量470)、溶媒としてエタノール(ナカライテスク株式会社製特級試薬)、水、及び触媒として0.01モル/リットルのアンモニア水を用いた。上記テトラメトキシシランのオリゴマーを1モル、エタノールを120モル、水を20モル、アンモニア水を2.16モルの比率で配合したゾル状反応液を得た。この後、ゾル状反応液を室温で静置し、ゲル化させ、ゲル状化合物を得た。

【0085】

次に、耐圧容器を用い、このゲル状反応液を18、圧力5.4MPa(55kgf/cm²)の液化二酸化炭素中に入れ、ゲル状化合物内のエタノールを二酸化炭素に置換する操作を3時間行った。その後耐圧容器内を二酸化炭素の超臨界条件である温度80、圧力15.7MPa(160kg/cm²)とし、溶媒除去を48時間行った。この超臨界状態の雰囲気、疎水化処理剤としてヘキサメチルジシラザンを0.3モル/リットルの割合で添加し、2時間かけて疎水化処理剤を超臨界流体中に拡散させ、この超臨界流体中にゲル状化合物を放置し疎水化を施した。その後、超臨界状態の二酸化炭素を流通した後に減圧し、ゲル状化合物に含まれるエタノールと疎水化処理剤を除去した。疎水化処理剤投入から減圧までの時間は15時間を要した。その後、耐圧容器から取り出し、シリカエアロゲル粒子を得た。このシリカエアロゲル粒子は、かさ密度が0.086g/cm³、平均粒径1100μmであった。尚、平均粒径は、X線CTによって得られる100個のシリカエアロゲル粒子の断面積から真円換算した径を用いた。このシリカエアロゲル粒子のSP値は6である。

【0086】

<断熱材の成形方法>

合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径1.1mm)18gと、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径20μm)のフェノール樹脂(Kf6004、旭有機化学工業製、SP値11)3gとをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が180、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

【0087】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率(接着剤/シリカエアロゲル粒子)が1/30であった。

【0088】

(実施例2)

実施例1で合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径1.1mm)18gと、熱可塑性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径20 μ m)のPEパウダー(軟化点95、融点130)4gをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。なお、PEはポリエチレンの略である。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を軟化させ、所望の大きさに成型した。プレス成形条件は、金型温度が110、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が10分とした。この後、常温にまで冷却して接着剤を固化させて断熱材を得た。

10

【0089】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率(接着剤/シリカエアロゲル粒子)が1/10であった。

【0090】

(実施例3)

実施例1で合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径1.1mm)18gと、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径20 μ m)のフェノール樹脂(Kf6004、旭有機化学工業製、SP値11)6gとをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が180、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

20

【0091】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率(接着剤/シリカエアロゲル粒子)が1/30であった。

【0092】

(実施例4)

実施例1で合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径1.1mm)18gと、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径20 μ m)のフェノール樹脂(TD-696A、DIC社製、SP値11)3gとをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が180、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

30

【0093】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率(接着剤/シリカエアロゲル粒子)が1/30であった。

【0094】

(実施例5)

実施例1で合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径1.1mm)18gと、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径20 μ m)のフェノール樹脂(TD-697A、DIC社製、SP値11)3gとをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が180、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

40

【0095】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率(接着剤/エアロゲル粒子)が1/30であった。

【0096】

50

(実施例 6)

実施例 1 で合成したシリカエアロゲル粒子 (平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$) 21.6g と、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末 (平均粒径 $20 \mu\text{m}$) のフェノール樹脂 (Kf 6004、旭有機化学工業製、SP 値 11) 3.6g とをデイスパーで 3 分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦 120mm 、横 120mm 、厚み 10mm の金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が 180°C 、加圧圧力が 0.98MPa (10kgf/cm^2)、加圧時間が 15 分とした。このようにして断熱材を得た。

【0097】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率 (接着剤 / シリカエアロゲル粒子) が $1/30$ であった。

10

【0098】

(実施例 7)

実施例 1 のシリカエアロゲル粒子の合成方法と同様の合成方法で、適宜条件を変えて合成を行い、平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$ のシリカエアロゲル粒子を合成した。このシリカエアロゲル粒子の SP 値は 6 である。

【0099】

実施例 1 で合成したシリカエアロゲル粒子 (平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$) 15g と、上記で合成したシリカエアロゲル粒子 (平均粒径 $0.15 \mu\text{m}$) 3g と、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末 (平均粒径 $20 \mu\text{m}$) のフェノール樹脂 (Kf 6004、旭有機化学工業製、SP 値 11) 3g とをデイスパーで 3 分間攪拌を行い、これらを均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦 120mm 、横 120mm 、厚み 10mm の金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が 180°C 、加圧圧力が 0.98MPa (10kgf/cm^2)、加圧時間が 15 分とした。このようにして断熱材を得た。

20

【0100】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率 (接着剤 / シリカエアロゲル粒子) が $1/25$ であった。

【0101】

(比較例 1)

実施例 1 で合成されたシリカエアロゲル粒子を用い、接着剤を使用せずに、断熱材 (シリカエアロゲルモノリス体) を得た。

30

【0102】

(比較例 2)

実施例 1 で合成したシリカエアロゲル粒子 (平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$) 18g と、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末 (平均粒径 $20 \mu\text{m}$) の不飽和ポリエステル樹脂 (SP 値 < 9) 3g とをデイスパーで 3 分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲルと接着剤の混合物を縦 120mm 、横 120mm 、厚み 10mm の金型に入れ、プレス成型を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が 150°C 、加圧圧力が 0.98MPa (10kgf/cm^2)、加圧時間が 15 分とした。このようにして断熱材を得た。

40

【0103】

この断熱材では、接着剤がシリカエアロゲル粒子の孔に入り、点状に付着しなかったため、接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率は測定できなかった。その理由は、SP 値に起因するもの考えられる。

【0104】

(比較例 3)

実施例 1 で合成したシリカエアロゲル (平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$) 18g と、接着剤として上記と同様の粉末のフェノール樹脂 (Kf 6004、旭有機化学工業製、SP 値 11) 18g とをデイスパーで 3 分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエア

50

ロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が180、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

【0105】

この断熱材では、接着剤がシリカエアロゲル粒子の表面に層状に付着して、点状に付着しなかったため、接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率は測定できなかった。その理由は、接着剤量に起因するものと考えられる。

【0106】

(比較例4)

実施例1で合成したシリカエアロゲル(平均粒径1.1mm)18gと、熱可塑性樹脂を含む接着剤として上記と同様の粉末のPEパウダー18g(軟化点95、融点130)とをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲルと接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を軟化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が200、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が10分とした。この後、常温にまで冷却して接着剤を固化させて断熱材を得た。

【0107】

この断熱材では、接着剤がシリカエアロゲル粒子の孔に入り、点状に付着しなかったため、接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率は測定できなかった。その理由は、接着剤量、成形温度に起因するものと考えられる。

【0108】

(比較例5)

実施例1で合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径1.1mm)27gと、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径30μm)のフェノール樹脂(TD-696A、DIC社製、SP値11)4.5gとをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲル粒子と接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に入れ、プレス成形を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が180、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

【0109】

この断熱材では、接着剤がシリカエアロゲル粒子の表面に層状に付着して、点状に付着しなかったため、接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率は測定できなかった。その理由は、充填密度に起因するものと考えられる。

【0110】

(比較例6)

実施例7で合成したシリカエアロゲル粒子(平均粒径0.15mm)18gと、熱硬化性樹脂を含む接着剤として粉末(平均粒径20μm)のフェノール樹脂(Kf6004、旭有機化学工業製、SP値11)3gとをデイスパーで3分間攪拌を行い、両者を均一に混合した。得られたシリカエアロゲルと接着剤の混合物を縦120mm、横120mm、厚み10mmの金型に上記のサンプルを入れ、プレス成型を行い接着剤を硬化させ、所望の大きさに成形した。プレス成形条件は、金型温度が150、加圧圧力が0.98MPa(10kgf/cm²)、加圧時間が15分とした。このようにして断熱材を得た。

【0111】

この断熱材では、点状の接着剤の平均粒径とシリカエアロゲル粒子の平均粒径の比率(接着剤/シリカエアロゲル粒子)が1/5であった。

【0112】

(評価)

実施例及び比較例の断熱材について、強度と熱伝導率を測定した。強度はJIS K7221に準拠して測定し、熱伝導率はJIS A1412に準拠して測定した。表1に結

10

20

30

40

50

果を示す。

【0113】

また、実施例1で調製した接着剤が付着したシリカエアロゲル粒子について、電子顕微鏡写真を撮影し、接着剤の接着状態を確認した。図4に結果を示す。

【0114】

また、実施例1と比較例3の断熱材について、X線CTを用いて接着剤の接着状態を観察した。測定条件はX線の管電圧は60kV、管電流は100 μ Aで行い、サンプルを0.5度ずつ回転させ、合計720枚の像を撮影し、それらの像を再構築した。図7に実施例1の結果を示し、図8に比較例3の結果を示す。

【0115】

10

【表1】

	強度(MPa)	熱伝導率(mW/mK)
実施例1	0.08	15
実施例2	0.07	16
実施例3	0.1	18
実施例4	0.14	15
実施例5	0.13	15
実施例6	0.1	16
実施例7	0.09	14
比較例1	0.01	13
比較例2	-	-
比較例3	0.15	28
比較例4	-	-
比較例5	0.28	24
比較例6	-	-

20

30

表1より、比較例1では接着剤を用いていないため、強度が低くなった。

【0116】

比較例2では、熱硬化性樹脂を含む接着剤として不飽和ポリエステル樹脂を用いており、接着剤の溶融状態での溶解度パラメータとシリカエアロゲル粒子の溶解度パラメータとの差が4より小さくなっている。そのため、シリカエアロゲル粒子の表面に対して溶融した接着剤が弾かず、接着剤がシリカエアロゲル粒子の細孔に入り込んだものと考えられる。その結果、得られた断熱材は十分に固まらずに、成形体として断熱材を得ることができず、強度及び熱伝導率は測定できなかった。

40

【0117】

比較例3では、樹脂が孔には入らなかったが、接着剤がシリカエアロゲル粒子の表面に層状に付着し、接着剤が線状に連結され、熱を伝えるパスが形成された。そのため、断熱性能が低下した。

【0118】

比較例4では、成形時に熱可塑性樹脂の接着剤の溶融温度にまで加熱したため、接着剤がシリカエアロゲル粒子の細孔に入り込んだものと考えられる。その結果、得られた断熱材は十分に固まらずに、成形体として断熱材を得ることができず、強度及び熱伝導率は測定できなかった。

50

【0119】

比較例5では、成形時に充填密度を増やしたために、接着剤がシリカエアロゲル粒子の表面に層状に付着し、熱を伝えるパスが形成されたものと考えられる。そのため、断熱性能が低下した。

【0120】

比較例6では、シリカエアロゲル粒子の平均粒径が小さく、シリカエアロゲル粒子の表面に対して、十分な量の接着剤が存在していなかったため、接着点が少なくなり、固まらなくなった。その結果、得られた断熱材は十分に固まらずに、成形体として断熱材を得ることができず、強度及び熱伝導率は測定できなかった。

【0121】

それに対して、実施例1～7の断熱材においては、断熱性と強度とを両立している。

【0122】

実施例4、5では、柔軟性の構造を骨格（実施例4ではゴム変性、実施例5ではカシュー変性）に持つ接着剤を用いている。これにより、断熱性を保ち強度を向上させることができる。

【0123】

実施例6では、断熱材の密度を増やしても、熱伝導率があまり増えない範囲があり、熱伝導率をできるだけ維持したまま強度を向上できることが確認された。

【0124】

実施例7では、小粒径のエアロゲル粒子と大粒径のエアロゲル粒子とを混合し、エアロゲル粒子の粒径を制御することで、成形体の空孔を減少させて、エアロゲル粒子をできるだけ高充填させている。そのため、断熱性が向上している。

【0125】

図4に示す電子顕微鏡写真より、実施例1では、エアロゲル粒子Aの表面に接着剤2が点状に付着していることが確認される。このように接着剤2が点状に付着することにより、複数のエアロゲル粒子Aが点状に接着されるものと考えられる。

【0126】

図7に示すX線CT像より、実施例1では、隣接するエアロゲル粒子Aは点状の接着剤2を介して結合されていることが確認される。また、図7では、断熱材B中には複数の空隙Sが存在していることが確認される。それに対して、図8に示すX線CT像より、比較例3では、隣接するエアロゲル粒子Aは面状又は網目状の接着剤2を介して結合されていることが確認される。また、図8では、空隙Sがほとんど存在していないことが確認される。このため、実施例1では、比較例3よりも断熱性と強度とをともに向上していると考えられる。

【符号の説明】

【0127】

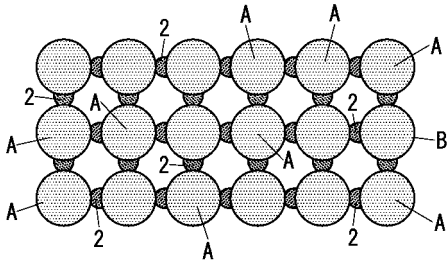
- A エアロゲル粒子
- B 断熱材
- 2 接着剤

10

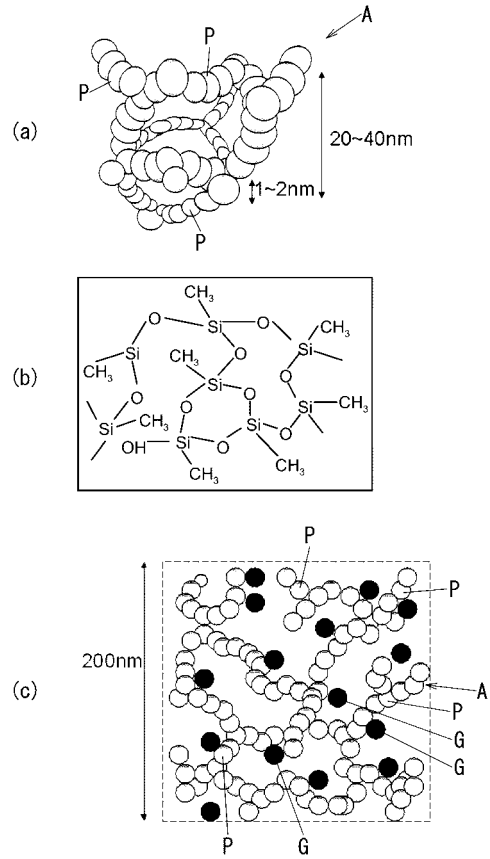
20

30

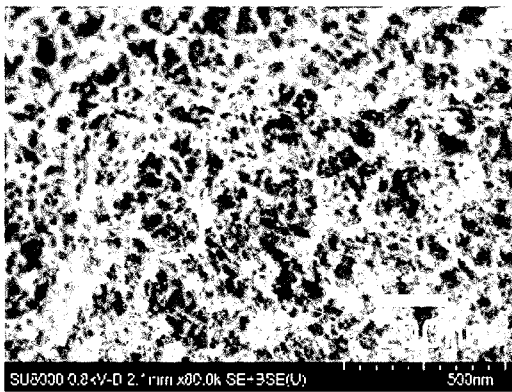
【 図 1 】



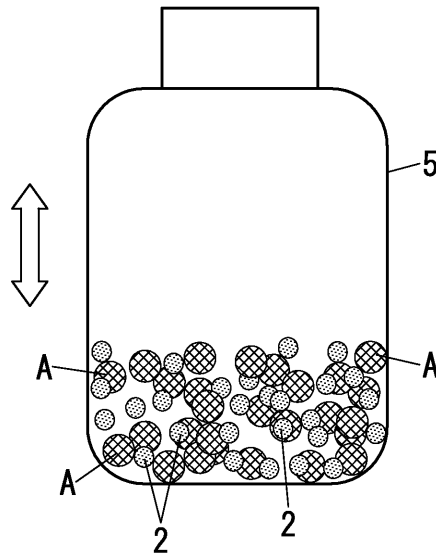
【 図 2 】



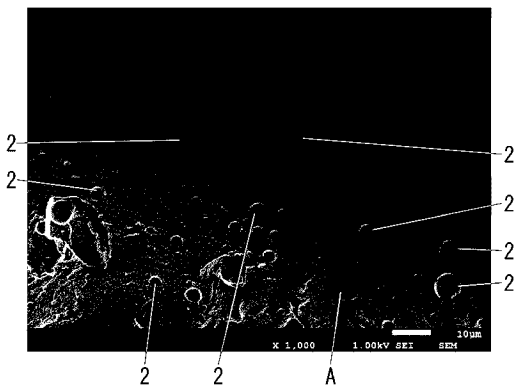
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



【手続補正書】

【提出日】平成25年12月12日(2013.12.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のエアロゲル粒子を接着剤で結合して形成される断熱材であって、
前記エアロゲル粒子は、平均粒径が $500\mu\text{m}$ 以上であり、
前記接着剤は前記エアロゲル粒子の表面に点状に形成され、前記接着剤の平均粒径と前記エアロゲル粒子の平均粒径の比率（接着剤/エアロゲル粒子）は $1/200\sim 1/10$ であり、
前記接着剤は、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂のいずれかを含有することを特徴とする断熱材。

【請求項2】

前記エアロゲル粒子は、粒度分布において、 $500\mu\text{m}$ 以上のピークと、 $500\mu\text{m}$ 未満のピークとを有することを特徴とする請求項1に記載の断熱材。

【請求項3】

前記エアロゲル粒子100質量部に対して、前記接着剤が5～30質量部含有されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の断熱材。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の断熱材の製造方法であって、
前記接着剤は熱硬化性樹脂を含む粉末であり、前記粉末の接着剤の溶融状態での溶解度パラメータと前記エアロゲル粒子の溶解度パラメータとの差は4以上であり、
前記粉末の接着剤を複数の前記エアロゲル粒子の表面に付着し、加熱により前記粉末の接着剤を前記エアロゲル粒子の表面で溶融させた後に硬化させることによって、前記複数のエアロゲル粒子を前記硬化した点状の接着剤で結合することを特徴とする断熱材の製造方法。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項に記載の断熱材の製造方法であって、
前記接着剤は熱可塑性樹脂を含む粉末であり、
前記粉末の接着剤を複数のエアロゲル粒子の表面に付着し、前記熱可塑性樹脂の軟化点よりも高くても融点よりも低い温度で前記粉末の接着剤を加熱することにより、前記粉末の接着剤を前記エアロゲル粒子の表面で軟化させ、この後、前記熱可塑性樹脂の軟化点よりも低い温度まで冷却することによって、前記複数のエアロゲル粒子を固化した点状の接着剤で結合することを特徴とする断熱材の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/004571
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER F16L59/04(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) F16L59/04		
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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
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 A	JP 2003-42387 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 February 2003 (13.02.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3 2 4-5
X Y A	JP 2004-10423 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3 2 4-5
Y	WO 2008/051029 A1 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY), 02 May 2008 (02.05.2008), paragraph [101]; fig. 2, 5 & KR 10-2009-0078357 A	2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 October, 2013 (16.10.13)		Date of mailing of the international search report 29 October, 2013 (29.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2013/004571									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. F16L59/04(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. F16L59/04											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 A	J P 2003-42387 A (松下電器産業株式会社) 200 3.02.13, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 3 2 4-5									
X Y A	J P 2004-10423 A (松下電器産業株式会社) 200 4.01.15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 3 2 4-5									
Y	WO 2008/051029 A1 (KOREA INSTITUTE OF	2									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 16.10.2013		国際調査報告の発送日 29.10.2013									
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) 黒石 孝志	3 L 9527								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3337									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2013/004571
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
	INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 2008.05.02, [101], Fig.2, Fig.5 & KR 10-2009-0078357 A	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72) 発明者 安藤 秀行
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 釘宮 一真
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 柴田 哲司
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 細井 健太
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

(72) 発明者 日高 康博
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 3H036 AA09 AB18 AB23 AC06
4G072 AA28 BB05 CC08 DD01 DD02 GG01 HH28 QQ02 TT01 UU30

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。