

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-533163

(P2017-533163A)

(43) 公表日 平成29年11月9日(2017.11.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/16 (2006.01)	CO1B 33/16	4G072
DO6M 11/79 (2006.01)	DO6M 11/79	4L031

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 42 頁)

(21) 出願番号	特願2017-516991 (P2017-516991)	(71) 出願人	506229844 アスペン エアロゲルズ, インコーポレイ ティド アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01 532, ノースポロー, フォーブス ロー ド 30, ビルディング ビー
(86) (22) 出願日	平成27年10月2日 (2015. 10. 2)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月15日 (2017. 5. 15)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/053750	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02016/054524	(74) 代理人	100093665 弁理士 蛭谷 厚志
(87) 国際公開日	平成28年4月7日 (2016. 4. 7)		
(31) 優先権主張番号	62/059, 555		
(32) 優先日	平成26年10月3日 (2014. 10. 3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/118, 864		
(32) 優先日	平成27年2月20日 (2015. 2. 20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/232, 945		
(32) 優先日	平成27年9月25日 (2015. 9. 25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された疎水性エアロゲル材料

(57) 【要約】

本開示は、耐久性があり扱いが容易であり、水性環境で好ましい性能を有し、及び好ましい燃焼及び自己加熱の性質をまた有する、エアロゲル組成物を提供する。また提供されるのは、耐久性があり扱いが容易であり、水性環境で好ましい性能を有し、及び好ましい燃焼及び自己加熱の性質を有する、エアロゲル組成物を調製する方法である。さらに提供されるのは、エアロゲル組成物の疎水性、液水吸収、燃焼熱、又は熱分解開始点の温度を改善する方法である。

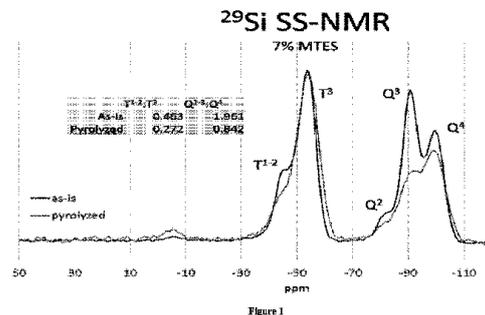


Figure 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a) シリカゲル前駆体材料及び溶媒を含む前駆体溶液を提供する工程と、  
b) 前記前駆体溶液中の前記シリカゲル前駆体材料をゲル組成物に遷移させる工程と、  
c) 前記ゲル組成物から溶媒の少なくとも一部を抽出して、第 1 エアロゲル組成物を得る工程と、  
d) 前記第 1 エアロゲル組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気さらして、第 2 エアロゲル組成物を得る工程と  
を含み、工程 d) の前に、少なくとも 1 つの疎水結合ケイ素を前記第 1 エアロゲル組成物に組み入れることをさらに含む、方法。

10

## 【請求項 2】

強化材料を前記第 1 エアロゲル組成物に組み入れることをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記強化材料がシート状の繊維強化材料を含む、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記第 1 エアロゲル組成物が、400 ~ 700 の温度で約 30 秒間 ~ 約 200 分間の時間、減酸素雰囲気さらされる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 エアロゲル組成物の処理中にさらされる温度が、850 未満の温度に制限される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 6】

減酸素雰囲気が 0.1 容積% ~ 5 容積%の酸素を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記第 2 エアロゲル組成物が、1 wt% ~ 25 wt%の疎水性有機含有量を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記第 2 エアロゲル組成物中の 50%以上の疎水性有機材料が脂肪族疎水基を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記疎水結合ケイ素が、前記前駆体溶液中に少なくとも 1 つの疎水基を有する少なくとも 1 つのシリカゲル前駆体材料を含めることで、前記第 1 エアロゲル組成物に組み入れられる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記疎水結合ケイ素が、ゲル又は第 1 エアロゲル組成物を疎水剤にさらすことで、前記第 1 エアロゲル組成物に組み入れられる、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 11】

少なくとも 1 つの疎水結合ケイ素を含む第 1 エアロゲル組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気さらして、第 2 エアロゲル組成物を得ることを含む方法。

40

## 【請求項 12】

前記第 1 エアロゲル組成物が、強化材料を含む強化エアロゲル組成物である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記強化材料がシート状の繊維強化材料を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記第 1 エアロゲル組成物が、300 ~ 700 の温度で約 30 秒間 ~ 約 200 分間の時間、減酸素雰囲気さらされる、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 15】

50

熱処理でさらされる温度が、850 未満の温度に制限される、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

減酸素雰囲気量が 0.1 容積% ~ 5 容積%の酸素を含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

前記第 2 エアロゲル組成物が、1 wt% ~ 25 wt%の疎水性有機含有量を有する、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

前記第 2 エアロゲル組成物中の 50%以上の疎水性有機材料が脂肪族疎水基を含む、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 19】

前記第 2 エアロゲル組成物が、前記第 1 エアロゲル組成物に比べて低い液水吸収の割合を有する、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

前記第 2 エアロゲル組成物が、前記第 1 エアロゲル組成物に比べて低い燃焼熱を有する、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 21】

前記第 2 エアロゲル組成物が、前記第 1 エアロゲル組成物に比べて高い熱分解開始点の温度を有する、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 22】

請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたエアロゲル組成物。

【請求項 23】

以下の性質、

- a) 0.60 g / cm<sup>3</sup>以下の密度と、
- b) 50 mW / M · K 以下の熱伝導度と、
- c) 40 wt%以下の液水吸収と、
- d) 717 cal / g 未満の燃焼熱と、
- e) 300 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点と

を有する、請求項 22 に記載のエアロゲル組成物。 30

【請求項 24】

以下の性質、

- a) 0.40 g / cm<sup>3</sup>以下の密度と、
- b) 30 mW / M · K 以下の熱伝導度と、
- c) 40 wt%以下の液水吸収と、
- d) 600 cal / g 未満の燃焼熱と、
- e) 525 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点と

を有する、請求項 22 に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 25】

前記エアロゲル組成物中の疎水性有機含有量が 1 wt% ~ 25 wt%である、請求項 22 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。 40

【請求項 26】

0.01 ~ 0.4 の  $T^{1-2} : T^3$  の比を有する、請求項 22 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 27】

シリカ系骨格を含み、以下の性質、

- a) 0.60 g / cm<sup>3</sup>以下の密度と、
- b) 50 mW / M · K 以下の熱伝導度と、
- c) 40 wt%以下の液水吸収と、
- d) 717 cal / g 未満の燃焼熱と、

e) 300 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点とを有する、エアロゲル組成物。

【請求項 28】

強化材料を含む強化エアロゲル組成物である、請求項 22 ~ 27 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 29】

前記強化材料がシート状の繊維強化材料を含む、請求項 22 ~ 28 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 30】

0.40 g / cm<sup>3</sup>以下の密度を有する、請求項 22 ~ 29 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。 10

【請求項 31】

30 mW / M · K 以下の熱伝導度を有する、請求項 22 ~ 30 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 32】

600 cal / g 未満の燃焼熱を有する、請求項 22 ~ 31 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 33】

550 cal / g 以下の燃焼熱を有する、請求項 22 ~ 32 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。 20

【請求項 34】

500 cal / g 以下の燃焼熱を有する、請求項 22 ~ 33 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 35】

250 cal / g ~ 600 cal / g の燃焼熱を有する、請求項 22 ~ 34 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 36】

500 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 35 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 37】

525 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 36 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。 30

【請求項 38】

575 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 37 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 39】

600 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 38 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 40】

525 ~ 650 の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 39 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。 40

【請求項 41】

前記エアロゲル組成物中の疎水性有機含有量が約 1 wt % ~ 約 25 wt % である、請求項 22 ~ 40 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 42】

前記エアロゲル組成物中の疎水性有機含有量が約 1 wt % ~ 約 15 wt % である、請求項 22 ~ 41 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

【請求項 43】

前記エアロゲル組成物中の 50 wt % 以上の疎水性有機含有量が脂肪族疎水基を含む、請求項 22 ~ 42 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。 50

## 【請求項 44】

約 0.01 ~ 0.4 の  $T^{1-2} : T^3$  の比を有する、請求項 22 ~ 43 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 45】

約 0.1 ~ 1.5 の  $Q^{1-3} : Q^4$  の比を有する、請求項 22 ~ 44 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 46】

シリカ系骨格を含み、以下の性質、  
 a) 40 wt % 以下の液水吸収と、  
 b) 717 cal / g 未満の燃焼熱と  
 を有する、エアロゲル組成物。

10

## 【請求項 47】

強化材料を含む強化エアロゲル組成物である、請求項 22 ~ 46 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 48】

600 cal / g 未満の燃焼熱を有する、請求項 22 ~ 47 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 49】

250 cal / g ~ 600 cal / g の燃焼熱を有する、請求項 22 ~ 48 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

20

## 【請求項 50】

前記エアロゲル組成物中の疎水性有機含有量が 1 wt % ~ 25 wt % である、請求項 22 ~ 49 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 51】

0.01 ~ 0.4 の  $T^{1-2} : T^3$  の比を有する、請求項 22 ~ 50 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 52】

シリカ系骨格を含み、以下の性質、  
 a) 40 wt % 以下の液水吸収と、  
 b) 300 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点と  
 を有する、エアロゲル組成物。

30

## 【請求項 53】

強化材料を含む強化エアロゲル組成物である、請求項 22 ~ 52 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 54】

525 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 53 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 55】

525 ~ 650 の疎水性有機材料の熱分解開始点を有する、請求項 22 ~ 54 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

40

## 【請求項 56】

前記エアロゲル組成物中の疎水性有機含有量が 1 wt % ~ 25 wt % である、請求項 22 ~ 55 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【請求項 57】

0.01 ~ 0.4 の  $T^{1-2} : T^3$  の比を有する、請求項 22 ~ 56 のいずれか 1 項に記載のエアロゲル組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

[ 関連出願への相互参照 ]

50

本出願は、2014年10月3日に出願した米国仮特許出願第62/059555号、2015年2月20日に出願した同第62/118864号、及び2015年9月25日に出願した同第62/232945号からの優先権の利益を主張し、これらの全ては、本出願中の用語の任意の定義を管理したまま、参照することによりその全てが本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

低密度のエアロゲル材料は、利用可能である最良な固体絶縁体であると広く考えられている。エアロゲルは、伝導（低い構造密度が固体骨格を通じてエネルギー伝達のための蛇行した経路（*tortuous path*）をもたらす）、対流（大きな孔容積と極めて小さな孔サイズが最小の対流をもたらす）、及び放射（IR吸収又は散乱ドーパントが、エアロゲルマトリックスにわたって容易に分散する）を最小化することにより、主に絶縁体として機能する。エアロゲルは、加熱及び冷却絶縁、音響絶縁、電子誘電体、航空宇宙、エネルギー保存及び製造、並びに濾過を含む、広い範囲の用途で使用することができる。さらに、エアロゲル材料は、それらを様々な絶縁及び非絶縁用途で十分に有用にさせる、多くの他の興味深い音響的、光学的、機械的、及び化学的性質を示す。

10

【発明の概要】

【0003】

1つの一般的態様において、本開示は、水性環境で好ましい性能を有し、好ましい燃焼及び自己加熱の性質をまた有する、耐久性があつて扱いが容易なエアロゲル組成物を提供することができる。幾つかの実施形態において、本開示は、水性環境で好ましい性能を有し、好ましい燃焼及び自己加熱の性質をまた有する、柔軟で弾性があり自己支持性がある強化エアロゲル組成物であるエアロゲル組成物を示す。

20

【0004】

別の一般的態様において、本開示は、シリカ系骨格を含み、以下の性質、a)  $0.60 \text{ g/cm}^3$ 以下の密度、b)  $50 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下の熱伝導度、及びc)  $40 \text{ wt}\%$ 以下の液水吸収を有するエアロゲル組成物を提供することができる。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $717 \text{ cal/g}$ 未満の燃焼熱を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $300 \sim 700$ の疎水性有機材料の熱分解開始点の温度を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $0.50 \text{ g/cm}^3$ 以下、 $0.40 \text{ g/cm}^3$ 以下、 $0.30 \text{ g/cm}^3$ 以下、 $0.25 \text{ g/cm}^3$ 以下、又は $0.20 \text{ g/cm}^3$ 以下の密度を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $45 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下、 $40 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下、 $35 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下、 $30 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下、 $25 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下、 $20 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下の熱伝導度、又は $5 \text{ mW/M}\cdot\text{K} \sim 50 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ の熱伝導度を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $35 \text{ wt}\%$ 以下、 $30 \text{ wt}\%$ 以下、 $25 \text{ wt}\%$ 以下、 $20 \text{ wt}\%$ 以下、 $15 \text{ wt}\%$ 以下、又は $10 \text{ wt}\%$ 以下の液水吸収を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $650 \text{ cal/g}$ 以下、 $600 \text{ cal/g}$ 以下、 $550 \text{ cal/g}$ 以下、 $500 \text{ cal/g}$ 以下、 $450 \text{ cal/g}$ 以下、 $400 \text{ cal/g}$ 以下の燃焼熱、又は $250 \text{ cal/g} \sim 717 \text{ cal/g}$ の燃焼熱を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $400$ 以上、 $450$ 以上、 $475$ 以上、 $500$ 以上、 $525$ 以上、 $550$ 以上、 $575$ 以上、 $600$ 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点の温度、又は $400 \sim 700$ の疎水性有機材料の熱分解開始点の温度を有する。好ましい実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、以下の性質、a)  $0.40 \text{ g/cm}^3$ 以下の密度、b)  $40 \text{ mW/M}\cdot\text{K}$ 以下の熱伝導度、c)  $40 \text{ wt}\%$ 以下の液水吸収、d)  $140 \text{ cal/g} \sim 600 \text{ cal/g}$ の燃焼熱、及びe)  $525 \sim 700$ の熱分解開始点の温度を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、 $0.01 \sim 0.5$ の $T^{1-2} - T^3$ シリカ種の比、及び/又は $0.1 \sim 1.5$ の $Q^{2-3} : Q^4$ シリカ種の比を有する。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、強化エアロゲル組成物、繊維強化エアロゲル組

30

40

50

成物、又はエアロゲルブランケット組成物である。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル組成物は、約1wt%～約30wt%、約1wt%～約25wt%、約1wt%～約20wt%、約1wt%～約15wt%、約1wt%～約10wt%、又は約1wt%～約5wt%の疎水性有機含有量を有する。

#### 【0005】

別の一般的態様において、本開示は、a) シリカゲル前駆体材料と、溶媒と、任意選択で触媒とを含む前駆体溶液を提供する工程と、b) 前駆体溶液中のシリカゲル前駆体材料をゲル材料又は組成物に遷移させる工程と、c) ゲル材料又は組成物から溶媒の少なくとも一部を抽出して、エアロゲル材料又は組成物を得る工程と、d) 少なくとも1つの疎水結合ケイ素を、i) 前駆体組成物中に、少なくとも1つの疎水基を有する少なくとも1つのシリカゲル前駆体材料を含めること、又はii) 前駆体溶液、ゲル組成物、又はエアロゲル組成物を疎水剤にさらすことのうち1つ又は両方によって、エアロゲル材料又は組成物中に組み入れる工程と、e) エアロゲル材料又は組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気さらすことによって、エアロゲル材料又は組成物を熱処理する工程とを含む、エアロゲル組成物を調製する方法を提供することができる。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、エアロゲル組成物を、約30秒間～約200分間の時間、300 ～650 の温度で減酸素雰囲気さらして、処理されたエアロゲル組成物を得ることを含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、前駆体溶液中のシリカゲル前駆体材料がゲル組成物に遷移する前又は遷移する際のいずれかに、強化材料を前駆体溶液と組み合わせることによって、強化材料をエアロゲル組成物に組み入れることを含む。好ましい実施形態において、強化材料は、連続シート状の繊維強化材料を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、850 未満の温度に制限されたエアロゲル組成物の熱処理の温度にさらすことを含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、30時間以下の時間内である、前駆体溶液中の少なくとも1つのゲル前駆体をゲル材料に変えるための合計時間を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、0.1容積%～5容積%の酸素を含む減酸素雰囲気を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、約1wt%～約25wt%のエアロゲル組成物中の疎水性有機含有量を提供するエアロゲル組成物中に、少なくとも1つの疎水結合ケイ素を組み入れる工程を含む。好ましい実施形態において、本開示の方法は、エアロゲル組成物を製造する。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、以下の性質、a) 0.60g/cm<sup>3</sup>以下の密度、b) 50mW/M・K以下の熱伝導度、c) 40wt%以下の液水吸収、d) 150cal/g～717cal/gの燃焼熱、及びe) 300 ～700 の疎水性有機材料の熱分解開始点の温度を有するエアロゲル組成物を製造する。

#### 【0006】

別の一般的態様において、本開示は、a) 少なくとも1つの疎水結合ケイ素を含む第1エアロゲル組成物を製造する工程と、b) 第1エアロゲル組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気さらす工程とを含む、エアロゲル組成物を調製する方法を提供することができる。別の一般的態様において、本開示は、少なくとも1つの疎水結合ケイ素を含む第1エアロゲル組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気さらして、第2エアロゲル組成物を得ることを含む方法を提供することができる。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、エアロゲル材料又は組成物を、約30秒間～約200分間の時間、300 ～650 の温度で減酸素雰囲気さらして、処理されたエアロゲル材料又は組成物を得ることを含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、850 未満の温度に制限された、エアロゲル材料又は組成物の熱処理の温度にさらすことを含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、シリカ系エアロゲル材料であるエアロゲル組成物を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、強化エアロゲル組成物であるエアロゲル組成物を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、0.1容積%～5容積%の酸素を含む減酸素雰囲気を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、約1wt%～約25wt%の疎水性有機含有量を有するエアロゲル組成物を含む。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、処理方法の前のエアロゲル組成物に比べて疎水性が改善された

10

20

30

40

50

、処理されたエアロゲル組成物を製造する。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、処理方法の前のエアロゲル組成物に比べて少ない液水吸収を有する処理されたエアロゲル組成物を製造する。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、処理方法の前のエアロゲル組成物に比べて少ない燃焼熱を有する処理されたエアロゲル組成物を製造する。幾つかの実施形態において、本開示の方法は、処理方法の前のエアロゲル組成物に比べて高い熱分解開始点の温度を有する処理されたエアロゲル組成物を製造する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本開示のエアロゲル組成物の例についての、 $^{29}\text{Si}$  固体状態 NMR スペクトルである。

10

【図2】本開示のエアロゲル組成物の例についての、TGA / DSC 分析を描いたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

エアロゲルは、骨格内で統合した孔の関連ネットワークを持つ、相互接続構造の骨格と、空気のようなガスで主に構成された孔のネットワーク内の間隙相を含む連続気泡を持つ多孔質材料の分類である。エアロゲルは、典型的に、低い密度、高い多孔率、大きい表面積、及び小さい孔サイズによって特徴付けられる。エアロゲルは、それらの物理的及び構造的性質によって他の多孔質材料から区別することができる。

【0009】

20

本開示の内容の範囲内において、「エアロゲル」又は「エアロゲル材料」という用語は、骨格内で統合した相互接続孔の関連ネットワークを持つ、相互接続構造の骨格を含み、分散された間隙媒体として空気のようなガスを含有するゲルを言い表し、それは、エアロゲルに起因する、以下の物理的及び構造的性質（窒素ポロシメトリー試験に従う）、(a) 約  $2\text{ nm}$  ~ 約  $100\text{ nm}$  の範囲の平均孔径、(b) 少なくとも  $80\%$  以上の多孔率、及び (c) 約  $20\text{ m}^2/\text{g}$  以上の表面積、によって特徴づけられる。

【0010】

したがって、本開示のエアロゲル材料は、前の段落で説明された定義要素を満たす任意のエアロゲル又は他の連続気泡化合物を含み、そうでない場合は、キセロゲル、クリオゲル、アンピゲル、微多孔材料などとして分類される場合がある化合物を含む。

30

【0011】

エアロゲル材料はまた、(d) 約  $2.0\text{ mL/g}$  以上、好ましくは約  $3.0\text{ mL/g}$  以上の孔容積、(e) 約  $0.50\text{ g/cc}$  以下、好ましくは  $0.25\text{ g/cc}$  の密度、及び (f)  $50\%$  以上の、 $2\text{ ~ }50\text{ nm}$  の孔径を有する孔を含む合計孔容積を含む、追加の物理的性質によってさらに特徴付けることができるが、エアロゲル材料として化合物を特徴づけるために、これらの追加の性質を満たすことは要求されない。

【0012】

本開示の内容の範囲内において、「革新的な処理及び抽出技術」という用語は、ゲルの骨格構造に低い孔崩壊及び低い収縮をもたらすように、ウェットゲル材料中の液体間隙相を空気のようなガスで置き換える方法を言い表す。大気圧蒸発のような乾燥技術により、しばしば、蒸発されるべき又は除去されるべき間隙相の液体 - 蒸気界面で、強い毛管圧及び他の物質移動制限がもたらされる。液体の蒸発又は除去により作り出された強い毛管力によって、ゲル材料内で大きい孔収縮及び骨格崩壊が引き起こされる場合がある。液体間隙相の抽出の際に革新的な処理及び抽出技術を使用することで、液相抽出の際の孔及びゲルの骨格への毛管力の好ましくない影響が低減される。

40

【0013】

幾つかの実施形態において、革新的な処理及び抽出技術は、近臨界若しくは超臨界流体、又は近臨界若しくは超臨界条件を使用して、ウェットゲル材料から液体間隙相を抽出する。これは、液体又は液体の混合物の臨界点の近く又は臨界点の上で、ゲルから液体間隙相を除去することにより達成することができる。共溶媒又は溶媒交換は、近臨界又は超臨

50

界流体の抽出プロセスを最適化するために使用することができる。

【0014】

幾つかの実施形態において、革新的な処理及び抽出技術は、液体 - 蒸気界面での毛管圧及び他の物質移動制限の不可逆効果を低減するためにゲル骨格を変更することを含む。この実施形態は、疎水剤又は他の機能剤でゲル骨格を処理することを含み、それにより、ゲル骨格が、液体空隙層の臨界点未満で行われる液相抽出の際に、いかなる崩壊力に耐えるか又はいかなる崩壊力から回復することが可能となる。この実施形態はまた、液体空隙相の臨界点未満で行われる液相抽出の際、崩壊力に耐えるか又は崩壊力から回復するのに十分に高い骨格率を提供する官能基又は骨格要素を組み込むことを含むことができる。

【0015】

本開示の内容の範囲内において、「骨格」又は「骨格構造」という用語は、ゲル又はエアロゲルの立体構造を形成する相互接続オリゴマー、ポリマー又はコロイダル粒子のネットワークを言い表す。骨格構造を作り上げるポリマー又は粒子は、典型的に、約100オングストロームの径を有する。しかしながら、本開示の骨格構造はまた、ゲル又はエアロゲル内に立体構造を形成する全ての径サイズの相互接続オリゴマー、ポリマー又はコロイダル粒子のネットワークを含むことができる。さらに、「シリカ系エアロゲル」又は「シリカ系骨格」という用語は、シリカが、ゲル又はエアロゲル内に固体骨格構造を形成する、50wt%以上のオリゴマー、ポリマー又はコロイダル粒子を含むエアロゲル骨格を言い表す。

【0016】

本開示の内容の範囲内において、「エアロゲル組成物」という用語は、複合体の成分としてエアロゲル材料を含む任意の複合体材料を言い表す。エアロゲル組成物の例としては、限定されないが、繊維強化エアロゲル複合体；乳白剤のような添加剤要素を含むエアロゲル複合体；エアロゲル発泡体複合体；エアロゲルポリマー複合体；及びエアロゲルの粒状物、粒子、顆粒、ビーズ、又は紛体を、固形物又は半固形物材料（例えば、バインダ、レジン、セメント、発泡体、ポリマー、又は類似の固形物材料）中に組み入れた複合体材料が挙げられる。

【0017】

本開示の内容の範囲内において、「モノリス型」という用語は、エアロゲル材料又は組成物中に含まれる50wt%超のエアロゲルが、単一相互接続エアロゲルナノ構造の形態であるエアロゲル材料を言い表す。モノリス型エアロゲル材料は、最初に単一相互接続ゲル又はエアロゲルナノ構造を有するように形成されるが、その後には割れる、砕ける、又は分裂して非単一エアロゲルナノ構造になるエアロゲル材料を含む。モノリス型エアロゲル材料は、粒状エアロゲル材料から区別される。「粒状エアロゲル材料」という用語は、エアロゲル材料中に含まれる50wt%超のエアロゲルが、共に組み合わせるか又は圧縮される場合があるが、個々の粒子間で相互接続エアロゲルナノ構造が不足している、粒状物、粒子、顆粒、ビーズ、又は紛体の形態であるエアロゲル材料を言い表す。

【0018】

本開示の内容の範囲内において、「強化エアロゲル組成物」という用語は、エアロゲル材料内にエアロゲル骨格の部分でない強化相を含むエアロゲル組成物を言い表す。強化相は、増加した柔軟性、弾性、適合性又は構造安定性をエアロゲル材料に提供する任意の材料であることができる。よく知られた強化材料の例としては、限定されないが、連続気泡発泡体強化材料、独立気泡発泡体強化材料、連続気泡膜、ハチの巣強化材料、ポリマー強化材料、及び繊維強化材料（例えば、分散繊維、織布材料、不織布材料、綿（batting）、ウェブ、マット、及びフェルト）が挙げられる。追加的に、繊維系強化は、1つ又は複数のその他の強化材料と組み合わせることができ、組成物の限定された好ましい部分にわたって又はその中で連続的に配向させることができる。

【0019】

本開示の内容の範囲内において、「繊維強化エアロゲル組成物」という用語は、強化相として繊維強化材料を含む強化エアロゲル組成物を言い表す。繊維強化材料の例としては

10

20

30

40

50

、限定されないが、離散繊維、織布材料、不織布材料、綿、ウェブ、マット、フェルト、又はそれらの組み合わせが挙げられる。繊維強化材料は、限定されないが、ポリエステル、ポリオレフィンテレフタレート、ポリ(エチレン)ナフタレート、ポリカーボネート(例えば、レーヨン、ナイロン)、綿(例えば、DuPont製のライクラ)、炭素(例えば、グラファイト)、ポリアクリロニトリル(PAN)、酸化PAN、未炭化熱処理PANs(例えば、SGL carbon製のもの)、繊維ガラス系材料(例えば、Sガラス、901ガラス、902ガラス、475ガラス、Eガラス)、石英のようなシリカ系繊維(例えば、Saint-Gobain製のQuartzel)、Qフェルト(Johns Manville製)、Saffil(Saffil製)、Durablanket(Unifrax製)及び他のシリカ繊維、Duraback(Carborundum製)、Kevlar、Nomex、Sontera(全てDuPont製)のようなポリアラミド繊維、Conex(Taijin製)、Tyvek(DuPont製)のようなポリオレフィン、Dyneema(DSM製)、Spectra(Honeywell製)、Typer、Xavan(両方DuPont製)のような他のポリプロピレン繊維、Teflon(DuPont製)として商標名を持つPTFEのようなフルオロポリマー、Goretex(W.L.GORE製)、Nicalon(COI Ceramics製)のような炭化ケイ素繊維、Nextel(3M製)のようなセラミック繊維、アクリルポリマー、綿、絹、麻、皮革、スエードの繊維、PBO-Zylon繊維(Tyobo製)、Vectan(Hoechst製)のような液晶材料、Cambrelle繊維(DuPont製)、ポリウレタン、ポリアミド、木質繊維、ホウ素、アルミニウム、鉄、ステンレス鋼繊維、及び他の熱可塑性材料、例えば、PEEK、PES、PEI、PEK、PPSを含む、様々な範囲の材料を含むことができる。

#### 【0020】

本開示の内容の範囲内において、「エアロゲルブランケット」又は「エアロゲルブランケット組成物」という用語は、連続シート状の強化材料で強化されたエアロゲル組成物を言い表す。エアロゲルブランケット組成物は、非連続的な繊維又は発泡ネットワーク、例えば、繊維材料の分離凝集体又は塊で強化された他の強化エアロゲル組成物から区別することができる。エアロゲルブランケット組成物は、それらが極めて適合性があり、単純又は複雑な形状の表面を覆うようなブランケットのように使用することができるため、柔軟性を要求し、またエアロゲルの優れた熱絶縁性質を維持する用途に対して特に有用である。エアロゲルブランケット組成物及び類似の繊維強化エアロゲル組成物は、公開されたUS特許出願公開第2002/0094426号(段落12~16、25~27、38~58、60~88)で説明され、それは、個別に述べられた節及び段落に従って、参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0021】

本開示の内容の範囲内において、「ウェットゲル」という用語は、相互接続孔のネットワーク内の移動間隙相が、従来の溶媒のような液相、液体二酸化炭素のような液化ガス、又はそれらの組み合わせで主に構成されるゲルを言い表す。エアロゲルは、典型的に、ウェットゲルの初期の製造を要求し、その後、ゲル中の移動間隙液相を空気で置き換えるような革新的な処理及び抽出を行う。ウェットゲルの例としては、限定されないが、アルコゲル、ハイドロゲル、ケトゲル(ket gel)、カーボゲル、及び当業者に公知の任意の他のウェットゲルが挙げられる。

#### 【0022】

本開示の内容の範囲内において、「添加剤」又は「添加剤要素」という用語は、エアロゲルの製造前、製造中、又は製造後にエアロゲル組成物に加えることができる材料を言い表す。添加剤は、エアロゲルにおける望ましい性質を改変若しくは改善するために、又はエアロゲルにおける望ましくない性質に対抗するために、加えることができる。添加剤は、典型的に、ゲル化する前又はゲル化中のいずれかにエアロゲル材料に加えられる。添加剤の例としては、限定されないが、マイクロ繊維、充填材、強化剤、安定剤、増粘剤、弾性化合物、乳白剤、着色化合物又は色素化合物、放射線吸収化合物、放射線反射化合物、

腐食防止剤、熱伝導成分、相変換材料、pH調整剤、酸化還元調整剤、HCN緩和剤、オ  
フガス緩和剤、導電性化合物、誘電化合物、磁性化合物、レーダー防止成分、硬化剤、収  
縮防止剤、及び当業者に公知な他のエアロゲル添加剤が挙げられる。添加剤の他の例とし  
ては、煙抑制剤及び火炎抑制剤が挙げられる。公開された米国特許出願公開第20070  
272902号(A1)(段落[0008]及び[0010]~[0039])では、煙  
抑制剤及び火炎抑制剤の教示を含み、それらは、個別に述べられた段落に従って、参照に  
より本明細書に組み込まれる。

#### 【0023】

本開示の内容の範囲内において、「柔軟」及び「柔軟性」という用語は、エアロゲル材  
料又は組成物がマクロ構造の破壊なく湾曲又は屈曲される能力を言い表す。好ましくは、  
本開示のエアロゲル組成物は、微視的な破壊なく、5°以上、25°以上、45°以上、  
65°以上、又は85°以上で曲がることのできる、及び/又は、微視的な破壊なく、4  
フィート未満、2フィート未満、1フィート未満、6インチ未満、3インチ未満、2イン  
チ未満、1インチ未満、又は1/2インチ未満の湾曲半径を有する。同様に、「高度に柔  
軟」又は「高度な柔軟性」という用語は、微視的な破壊なく、90°以上に曲がること  
ができる、及び/又は1/2未満の湾曲半径を有するエアロゲル材料又は組成物を言い表  
す。さらに、「分類された柔軟」及び「柔軟と分類する」という用語は、ASTM分類標準  
C1101(ASTM International, West Conshohocken, PA)に従って柔軟と分類することが  
できるエアロゲル材料又は組成物を言い表す。

10

20

#### 【0024】

本開示のエアロゲル材料又は組成物は、柔軟である、高度に柔軟である、及び/又は分  
類された柔軟であることができる。本開示のエアロゲル材料又は組成物はまた、ドレー  
プ性であることができる。本開示の内容の範囲内において、「ドレープ性の」及び「ドレー  
プ性」という用語は、エアロゲル材料又は組成物が、微視的な破壊なく、約4インチ以  
下の湾曲半径を持ち、90°以上で湾曲又は屈曲される能力を言い表す。本開示のエアロ  
ゲル材料又は組成物は、組成物が非剛体であり、3次元の表面又は対象物に適用及び適  
合するか、又は様々な形状及び構成に事前形成されて、導入及び適用を容易にするこ  
とができるように、柔軟であることが好ましい。

#### 【0025】

本開示の内容の範囲内において、「弾性のある」及び「弾性」という用語は、圧縮、屈  
曲、又は湾曲を通じた変形の後に初期の形態又は寸法に少なくとも部分的に回復する、エ  
アロゲル材料又は組成物の能力を言い表す。弾性は完全又は部分的であることができ、  
それは回復の割合によって表すことができる。本開示のエアロゲル材料又は組成物は、好  
ましくは、変形の後に初期の形態及び寸法に対して、25%超、50%超、60%超、70  
%超、75%超、80%超、85%超、90%超、又は95%超の回復をする弾性を有す  
る。同様に、「分類された弾性のある」及び「弾性のあると分類する」という用語は、  
ASTM分類標準C1101(ASTM International, West Conshohocken, PA)に従って弾性があると分類することが  
できる本開示のエアロ  
ゲル材料又は組成物を言い表す。

30

40

#### 【0026】

本開示の内容の範囲内において、「自己支持性」という用語は、エアロゲル及びエアロ  
ゲル組成物中の任意の強化相の物理的性質に主に基づいて、柔軟である及び/又は弾性  
のある、エアロゲル材料又は組成物の能力を言い表す。本開示の自己支持性エアロゲル  
材料又は組成物は、柔軟性及び/又は弾性を材料に提供するための下地基材に依存する  
他のエアロゲル材料、例えば被膜と区別することができる。

#### 【0027】

本開示の内容の範囲内において、「収縮」という用語は、2)ゾルゲル前駆体溶液中の  
固形物含有量から計算された目標密度に対する、1)乾燥エアロゲル材料又は組成物の測  
定された最終密度と、ゾルゲル前駆体溶液中の固形物含有量から計算された目標密度との

50

間の差、の比を言い表す。収縮は、以下の等式、 $\text{収縮} = [\text{最終密度} (\text{g} / \text{cm}^3) - \text{目標密度} (\text{g} / \text{cm}^3)] / [\text{目標密度} (\text{g} / \text{cm}^3)]$  によって計算することができる。好ましくは、本開示のエアロゲル材料の収縮は、好ましくは、50%以下、25%以下、10%以下、8%以下、6%以下、5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下、0.1%以下、約0.01%以下、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲である。

#### 【0028】

本開示の内容の範囲内において、「熱伝導度」及び「TC」という用語は、2つの表面間で温度差を持つ材料又は組成物の両側での2つの表面間で伝熱する、材料又は組成物の能力の測定値を言い表す。熱伝導度は、具体的に、単位時間あたりかつ単位表面積あたりに伝達した熱エネルギーを温度差で割ったものとして測定される。それは、典型的に、 $\text{mW} / \text{M} \cdot \text{K}$  (ミリワット毎メートル\*ケルビン)としてSI単位で記録される。材料の熱伝導度は、限定されないが、熱流計装置による安定状態の伝熱性に対する試験方法 (ASTM C518, ASTM International, West Conshohocken, PA); 保護熱板装置による安定状態の熱フラックス測定及び伝熱性に対する試験方法 (ASTM C177, ASTM International, West Conshohocken, PA); パイプ絶縁体の安定状態の伝熱性に対する試験方法 (ASTM C335, ASTM International, West Conshohocken, PA); 薄いヒーターの伝熱性試験 (ASTM C1114, ASTM International, West Conshohocken, PA); 保護熱板及び熱流計方法による熱抵抗の決定 (EN12667, British Standards Institution, United Kingdom); 又は安定状態の熱抵抗及び関連する性質 - 保護熱板装置 (ISO8203, International Organization for Standardization, Switzerland) を含む、当技術分野で公知な方法によって決定することができる。本開示の内容の範囲内において、別段の記載がない限り、熱伝導度の測定は、約37.5の温度、大気圧、及び約2psiの圧縮で、ASTM C177標準に従って得られる。好ましくは、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約50mW/mK以下、約40mW/mK以下、約30mW/mK以下、約25mW/mK以下、約20mW/mK以下、約18mW/mK以下、約16mW/mK以下、約14mW/mK以下、約12mW/mK以下、約10mW/mK以下、約5mW/mK以下、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の熱伝導度を有する。

#### 【0029】

本開示の内容の範囲内において、「密度」という用語は、エアロゲル材料又は組成物の単位体積あたりの質量の測定値を言い表す。「密度」という用語は、一般的に、エアロゲル材料の真の密度、並びにエアロゲル組成物のバルク密度を言い表す。密度は、典型的に、 $\text{kg} / \text{m}^3$ 又は $\text{g} / \text{cc}$ として記録される。エアロゲル材料又は組成物の密度は、限定されないが、事前形成されたブロック及びボードタイプの熱絶縁体の寸法及び密度に対する標準試験方法 (ASTM C303, ASTM International, West Conshohocken, PA); ブランケット又はバット熱絶縁体の厚さ及び密度に対する標準試験方法 (ASTM C167, ASTM International, West Conshohocken, PA); 又は事前形成されたパイプ絶縁体の見かけ密度の決定 (ISO18098, International Organization for Standardization, Switzerland) を含む、当技術分野で公知な方法によって決定することができる。本開示の内容の範囲内において、密度の測定は、別段の記載がない限り、ASTM C167標準に従って得られる。好ましくは、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約0.60g/cc以下、約0.50g/cc以下、約0.40g/cc以下、約0.30g/cc以下、約0.25g/cc以下、約0.20g/cc以下、約0.18g/cc以下、約0.16g/cc以下、約0.14g/cc以下、約0.12g/cc以下、約0.10g/cc以下、約0.05g/cc以下、約0.01g/cc以下、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の密度

を有する。

【0030】

本開示の内容の範囲内において、「疎水性」という用語は、水に反発するエアロゲル材料又は組成物の能力の測定値を言い表す。

【0031】

エアロゲル材料又は組成物の疎水性は、液水吸収に従って表すことができる。本開示の内容の範囲内において、「液水吸収」という用語は、エアロゲル材料又は組成物の液水を吸収する又はそうでなければ保持する潜在力の測定値を言い表す。液水吸収は、幾つかの測定条件下で液水にさらされた場合、エアロゲル材料又は組成物によって吸収された又はそうでなければ保持された水の割合（質量又は体積）として表すことができる。エアロゲル材料又は組成物の液水吸収は、限定されないが、繊維状ガラス絶縁体の保水（撥水性）特性を決定するため標準試験方法（ASTM C1511, ASTM International, West Conshohocken, PA）；熱絶縁体材料の浸水による水吸収に対する標準試験方法（ASTM C1763, ASTM International, West Conshohocken, PA）；アプリケーションを構築するための熱絶縁体生成物、部分的浸水による短時間の水吸収の決定（EN1609, British Standards Institution, United Kingdom）を含む、当技術分野で公知な方法によって決定することができる。本開示の内容の範囲内において、液水吸収の測定は、別段の記載がない限り、周辺圧力かつ温度下で、ASTM C1511標準に従って得られる。好ましくは、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約100wt%以下、約80wt%以下、約60wt%以下、約50wt%以下、約40wt%以下、約30wt%以下、約20wt%以下、約15wt%以下、約10wt%以下、約8wt%以下、約3wt%以下、約2wt%以下、約1wt%以下、約0.1wt%以下、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の、ASTM C1511に従った液水吸収を有することができる。本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約100wt%以下、約80wt%以下、約60wt%以下、約50wt%以下、約40wt%以下、約30wt%以下、約20wt%以下、約15wt%以下、約10wt%以下、約8wt%以下、約3wt%以下、約2wt%以下、約1wt%以下、約0.1wt%以下、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の、ASTM C1763に従った液水吸収を有することができる。別のエアロゲル材料又は組成物に対して液水吸収が改善されたエアロゲル材料又は組成物は、参照エアロゲル材料又は組成物に比べて低い割合の液水吸収/保持を有する。

10

20

30

【0032】

エアロゲル材料又は組成物の疎水性は、水蒸気吸収に従って表すことができる。本開示の内容の範囲内において、「水蒸気吸収」という用語は、水蒸気を吸収するエアロゲル材料又は組成物の潜在性の測定値を言い表す。水蒸気吸収は、幾つかの測定条件下で水蒸気にさらされた場合、エアロゲル材料又は組成物によって吸収された又はそうでなければ保持された水の割合（質量）として表すことができる。エアロゲル材料又は組成物の水蒸気吸収は、限定されないが、結晶面の無い鉱物繊維絶縁体の水蒸気吸着を決定するための標準試験方法（ASTM C1104, ASTM International, West Conshohocken, PA）を含む、当技術分野で公知な方法によって決定することができる。本開示の内容の範囲内において、水蒸気吸収の測定は、別段の記載がない限り、周辺圧力及び温度下で、ASTM C1104標準に従って得られる。好ましくは、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約50wt%以下、約40wt%以下、約30wt%以下、約20wt%以下、約15wt%以下、約10wt%以下、約8wt%以下、約3wt%以下、約2wt%以下、約1wt%以下、約0.1wt%以下、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の水蒸気吸収を有することができる。別のエアロゲル材料又は組成物に対して水蒸気吸収が改善されたエアロゲル材料又は組成物は、参照エアロゲル材料又は組成物に比べて低い割合の水蒸気吸収/保持を有する。

40

【0033】

50

エアロゲル材料又は組成物の疎水性は、材料の表面との界面で水滴の平衡接触角を測定することによって表すことができる。本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約90°以上、約120°以上、約130°以上、約140°以上、約150°以上、約160°以上、約170°以上、約175°以上、又はこれらの値の任意の2つの間の水接触角を有することができる。

#### 【0034】

本開示の内容の範囲内において、「燃焼熱」及び「HOC」という用語は、エアロゲル材料又は組成物の燃焼で解放される熱エネルギーの量の測定値を言い表す。燃焼熱は、典型的に、エアロゲル材料又は組成物のグラムあたりの開放された熱エネルギーのカロリー(cal/g)で、又はエアロゲル材料又は組成物のキログラムあたりの解放された熱エネルギーのメガジュール(MJ/kg)で記録される。材料又は組成物の燃焼熱は、限定されないが、生成物に対する燃焼試験の反応-合計の燃焼熱(発熱量)の決定(ISO 1716, International Organization for Standardization, Switzerland)を含む、当技術分野で公知な方法によって決定することができる。本開示の内容の範囲内において、燃焼熱の測定は、別段の記載がない限り、ISO 1716標準と一致する条件に従って得られる。好ましくは、本開示のエアロゲル組成物は、約750 cal/g以下、約717 cal/g以下、約700 cal/g以下、約650 cal/g以下、約600 cal/g以下、約575 cal/g以下、約550 cal/g以下、約500 cal/g以下、約450 cal/g以下、約400 cal/g以下、約350 cal/g以下、約300 cal/g以下、約250 cal/g以下、約200 cal/g以下、約150 cal/g以下、約100 cal/g以下、約50 cal/g以下、約25 cal/g以下、約10 cal/g以下、又はこれらの値の任意の2つの間の燃焼熱を有することができる。別のエアロゲル組成物に対して燃焼熱が改善されたエアロゲル組成物は、参照エアロゲル組成物と比べて低い熱燃焼値を有する。

10

20

#### 【0035】

本開示の内容の範囲内において、「疎水性有機材料の熱分解開始点」、「熱分解開始点」及び「Td」という用語は、疎水性有機材料の分解からの急激な発熱反応が材料又は組成物内で現れる環境熱の最低温度の測定値を言い表す。材料又は組成物の熱分解開始点は、熱重量分析(TGA)を使用して測定することができる。材料のTGA曲線は、周囲の温度の増加にさらされた際の材料の質量損失(重量%)を示す。材料の熱分解開始点は、以下のTGA曲線の接線、TGA曲線の基線に接する線、及び疎水性有機材料の分解に関する急激な分解事象の間の最大の傾きの点でのTGA曲線に接する線の接線、の接点と相関する場合がある。本開示の内容の範囲内において、疎水性有機材料の熱分解開始点の測定は、別段の記載がない限り、この段落で提供されたようなTGA分析を使用して得られる。

30

#### 【0036】

材料の熱分解開始点はまた、示差走査熱量(DSC)分析を使用して測定することができる。材料のDSC曲線は、周囲温度の漸増にさらされた際の材料によって解放された熱エネルギー(mW/mg)を示す。材料の熱分解開始点の温度は、mW/mg(熱エネルギー出力の変化)が最大に増加した、したがって、エアロゲル材料からの発熱の熱生成を示している、DSC曲線中の点と相関する場合がある。本開示の内容の範囲内において、DSCを使用した熱分解開始点の測定は、別段の記載がない限り、20 /分以下の温度ランプ速度を使用して得られる。

40

#### 【0037】

好ましくは、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約100以上、約150以上、約200以上、約250以上、約300以上、約350以上、約400以上、約450以上、約500以上、約550以上、約600以上、約650以上、約700以上、約750以上、約800以上、又はこれらの値の任意の2つの間の熱分解開始点を有する。別のエアロゲル材料又は組成物に対して熱分解開始点が改善さ

50

れたエアロゲル材料又は組成物は、参照エアロゲル材料又は組成物と比べて高い熱分解開始点の温度を有する。

【0038】

本開示の内容の範囲内において、「自己加熱温度」という用語は、発熱反応が絶縁系、例えば、エアロゲル材料又は組成物を含む絶縁系内で特殊な測定条件下において現れる環境熱の最低温度の測定値を言い表す。本開示の内容の範囲内において、絶縁系の自己加熱温度の測定は、別段の記載がない限り、以下の手順、a)各辺で20mmの寸法を持つ幾何学的立方体である絶縁系を提供すること、b)絶縁系の中心に熱電対測定デバイスを設置すること、及びc)自己加熱発熱事象が起こるまで、絶縁系を一連の増加温度にさらすこと、に従って測定され、それは、絶縁系内で自己加熱発熱事象を示すのに十分有意な量で試料の外部さらし温度を超える、熱電対測定デバイスの温度によって示される。好ましくは、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、約100以上、約150以上、約200以上、約250以上、約300以上、約350以上、約400以上、約450以上、約500以上、約550以上、約600以上、約650以上、約700以上、約750以上、約800以上、又はこれらの値の任意の2つの間の自己加熱温度を有する。別のエアロゲル材料又は組成物に対して自己加熱温度が改善されたエアロゲル材料又は組成物は、参照エアロゲル材料又は組成物に比べて高い自己加熱温度を有する。

10

【0039】

エアロゲルは、最も一般的に、相互接続オリゴマー、ポリマー又はコロイダル粒子で構成される相互接続構造の骨格として説明される。エアロゲル骨格は、無機前駆体材料(例えば、シリカ系エアロゲルの製造で使用される前駆体)、有機前駆体材料(例えば、炭素系エアロゲルの製造で使用される前駆体)、有機/無機混成前駆体材料、及びそれらの組み合わせを含む、様々な範囲の前駆体材料から作ることができる。本開示の内容の範囲内において、「アマルガムエアロゲル」という用語は、2つ以上の異なるゲル前駆体の組み合わせから製造されたエアロゲルを言い表す。

20

【0040】

無機エアロゲルは、一般的に、金属酸化物又は金属アルコキシド材料から形成される。金属酸化物又は金属アルコキシド材料は、酸化物か又は酸化物を形成することができる任意の金属のアルコキシドかに基づくことができる。そのような金属としては、限定されないが、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、セリウムなどが挙げられる。無機シリカエアロゲルは、伝統的に、シリカ系アルコキシド(例えば、テトラエトキシシラン)の加水分解及び縮合を通じてか、又はケイ酸又は水ガラスのゲル化を通じて作られる。シリカ系エアロゲル合成物のための他の関連する無機前駆体材料としては、限定されないが、金属ケイ酸塩、例えば、ケイ酸ナトリウム又はケイ酸カリウム、アルコキシシラン、部分的に加水分解したアルコキシシラン、テトラエトキシシラン(TEOS)、部分的に加水分解したTEOS、TEOSの縮合ポリマー、テトラメトキシシラン(TMOS)、部分的に加水分解したTMOS、TMOSの縮合ポリマー、テトラ-n-プロポキシシラン、部分的に加水分解したテトラ-n-プロポキシシラン及び/又はテトラ-n-プロポキシシランの縮合ポリマー、ポリエチルシリケート、部分的に加水分解したポリエチルシリケート、モノマーアルキルアルコキシシラン、ビス-トリアルコキシアルキル若しくはアリールシラン、多面体シルセスキオキサン、又はそれらの組み合わせが挙げられる。

30

40

【0041】

本開示の幾つかの実施形態において、約1.9~2の水/シリカ比で加水分解された、事前に加水分解したTEOS、例えば、Silbond H-5(SBH5, Silbond Corp)を、商業的に利用可能であるとして使用することができるか、又はゲル化プロセスに組み入れる前にさらに加水分解することができる。部分的に加水分解したTEOS又はTMOS、例えば、ポリエチルシリケート(Silbond 40)又はポリメチルシリケートを、商業的に利用可能であるとして使用することができるか、又はゲル化プ

50

ロセスに組み入れる前にさらに加水分解することができる。

【0042】

無機エアロゲルはまた、少なくとも1つの疎水基、例えば、アルキル金属アルコキシド、シクロアルキル金属アルコキシド、及びアリール金属アルコキシドを含むゲル前駆体を含むことができ、それは、安定性及び疎水性のようなゲル中の幾つかの性質を付与するか又は改善することができる。無機シリカエアロゲルは、具体的に、アルキルシラン又はアリールシランのような疎水性前駆体を含むことができる。疎水性ゲル前駆体は、ゲル材料の骨格を形成するための一次前駆体材料として使用することができる。しかしながら、疎水性ゲル前駆体は、より一般的には、アマalgamエアロゲルの形成において、単純な金属アルコキシドと組み合わせて共前駆体として使用される。シリカ系エアロゲル合成物のための疎水性無機前駆体材料としては、限定されないが、トリメチルメトキシシラン [ T M S ]、ジメチルジメトキシシラン [ D M S ]、メチルトリメトキシシラン [ M T M S ]、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン [ D M D S ]、メチルトリエトキシシラン [ M T E S ]、エチルトリエトキシシラン [ E T E S ]、ジエチルジエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン [ P h T E S ]、ヘキサメチルジシラザン及びヘキサエチルジシラザンなどが挙げられる。

10

【0043】

エアロゲルはまた、疎水性を付与する又は改善するために処理されることができる。疎水処理は、ゾルゲル溶液、液相抽出前のウェットゲル、又は液相抽出後のエアロゲルに適用することができる。疎水処理は、特に、金属酸化物エアロゲル、例えば、シリカエアロゲルの製造において一般的である。ゲルの疎水処理の例は、特にシリカウェットゲルを処理する内容において、以下でより詳細に議論される。しかしながら、本明細書で提供される具体例及び例示は、本開示の範囲を、いかなる具体的な種類の疎水処理手順又はエアロゲル基材に限定することを意図するものでない。本開示は、当業者に公知ないかなるゲル又はエアロゲル、並びに、ウェットゲル形態又は乾燥エアロゲル形態のいずれかのエアロゲル、の疎水処理の関連方法を含むことができる。

20

【0044】

疎水処理は、ゲル上のヒドロキシ部分、例えば、シリカゲルの骨格上に存在するシラノール基 ( S i - O H ) が疎水剤の官能基と反応することによって行われる。得られた反応は、シラノール基と疎水剤とをシリカゲルの骨格上で疎水基に変える。疎水剤化合物は、以下の反応、 $R_N M X_{4-N}$  ( 疎水剤 ) + M O H ( シラノール ) → M O M R\_N ( 疎水基 ) + H X、に従ってゲル上のヒドロキシル基と反応することができる。疎水処理は、シリカゲルの外部マクロ表面上、並びにゲルの孔ネットワーク内の内部孔表面上の両方で起こることができる。

30

【0045】

ゲルは、疎水剤と、任意選択の疎水処理溶媒との混合物中に浸されることができ、疎水剤は可溶であり、それはまた、ウェットゲル中でゲル溶媒に混和である。広い範囲の疎水処理溶媒、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、キシレン、トルエン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド、及びヘキサン、を使用することができる。液体又はガス形態の疎水剤をまた、疎水性を付与するためにゲルと直接接触させることができる。

40

【0046】

疎水処理プロセスは、疎水剤がウェットゲルに浸透するのを助けるために、混合又は攪拌を含むことができる。疎水処理プロセスはまた、温度及びpHのような他の条件を変えて、処理反応をさらに促進し最適化することを含むことができる。反応が完了した後、ウェットゲルは未反応物及び反応副産物を除去するために洗浄される。

【0047】

エアロゲルの疎水処理のための疎水剤は、一般的に、式： $R_N M X_{4-N}$ の化合物であり、式中、Mは金属であり、Rは疎水基、例えば、 $C H_3$ 、 $C H_2 C H_3$ 、 $C_6 H_6$ 、又は類似の疎水アルキル、シクロアルキル、若しくはアリール部分であり、Xはハロゲン、通常C 1

50

である。疎水剤の具体例としては、限定されないが、トリメチルクロロシラン [ T M C S ]、トリエチルクロロシラン [ T E C S ]、トリフェニルクロロシラン [ T P C S ]、ジメチルクロロシラン [ D M C S ]、ジメチルジクロロシラン [ D M D C S ] などが挙げられる。疎水剤はまた、式： $Y(R_3M)_2$ であることができ、式中、Mは金属であり、Yは架橋基、例えば、NH又はOであり、Rは疎水基、例えば、 $CH_3$ 、 $CH_2CH_3$ 、 $C_6H_6$ 、又は類似の疎水アルキル、シクロアルキル、若しくはアリール部分である。そのような疎水剤の具体例は、限定されないが、ヘキサメチルジシラザン [ H M D Z ] 及びヘキサメチルジシロキサン [ H M D S O ] が挙げられる。疎水剤は、式： $R_N M V_{4-N}$ の化合物をさらに含むことができ、式中、Vはハロゲン以外の反応基又は脱離基である。そのような疎水剤の具体例としては、限定されないが、ビニルトリエトキシシラン及びビニルトリメトキシシランが挙げられる。

10

## 【 0 0 4 8 】

本開示の内容の範囲内において「疎水結合ケイ素」という用語は、ケイ素原子と共有結合した少なくとも1つの疎水基を含むゲル又はエアロゲルの骨格内のケイ素原子を言い表す。疎水結合ケイ素の例としては、限定されないが、少なくとも1つの疎水基（例えば、M T E S 又は D M D S ）を含むゲル前駆体から形成されたゲル骨格内のシリカ基におけるケイ素元素が挙げられる。疎水結合ケイ素はまた、限定されないが、追加の疎水基を組成物中に組み入れることによって疎水性を付与する又は改善するために、疎水剤（例えば、H M D Z ）で処理されたゲル骨格中又はゲルの表面上のケイ素原子を含むことができる。本開示の疎水基は、限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tertブチル基、オクチル基、フェニル基、又は当業者に公知な他の置換又は未置換の疎水性有機基が挙げられる。本開示の内容の範囲内において、「疎水基」、「疎水性有機材料」及び「疎水性有機含有量」という用語は、具体的に、有機溶媒とシラノール基の間の反応の生成物であるゲル材料の骨格上の、容易に加水分解する有機ケイ素結合アルコキシ基を除外する。

20

## 【 0 0 4 9 】

本開示の内容の範囲内において、「脂肪族疎水基」、「脂肪族疎水性有機材料」及び「脂肪族疎水性有機含有量」という用語は、限定されないが、飽和又は不飽和（芳香族を除く）であることができ、直鎖状、分枝状、環状部分（例えば、融解、架橋、及びスピロ融解ポリ環状）又はそれらの組み合わせ、例えば、アルキル、アルケニル、アルキニル、（シクロアルキル）アルキル、（シクロアルケニル）アルキル、又は（シクロアルキル）アルケニル部分、及びヘテロ脂肪族部分（1つ又は複数の炭素原子が、独立して、酸素、硫黄、窒素、又はリンからなる群より選択される1つ又は複数の原子によって置換された）を含むことができる、1～40個の炭素原子を含有する炭化水素部分を含む脂肪族炭化水素に限定される疎水結合ケイ素上の疎水基を説明する。本開示の幾つかの実施形態において、エアロゲル組成物中の50%以上の疎水性有機材料は脂肪族疎水基を含む。

30

## 【 0 0 5 0 】

エアロゲル中に含有する疎水結合ケイ素の量は、NMR分光、例えば、C P / M A S <sup>29</sup> S i 固体状態NMRを使用して分析することができる。エアロゲルのNMR分析は、Mタイプの疎水結合ケイ素（単官能性シリカ、例えばT M S 誘導体）；Dタイプの疎水結合ケイ素（二官能性シリカ、例えば、D M D S 誘導体）；Tタイプの疎水結合ケイ素（三官能性シリカ、例えばM T E S 誘導体）；及びQタイプのケイ素（四官能性シリカ、例えばT E O S 誘導体）の特徴づけ及び相対的な定量化を可能とする。NMR分析はまた、特定タイプの疎水結合ケイ素をサブタイプに分類（例えば、Tタイプの疎水結合ケイ素をT<sup>1</sup>種、T<sup>2</sup>種、及びT<sup>3</sup>種に分類）することを可能とすることによって、エアロゲル中に含有する疎水結合ケイ素の化学結合を分析するために使用することができる。シリカ材料のNMR分析に関する具体的な詳細は、Geppiらによる文献「有機/無機複数成分材料の研究への固体状態NMRの適用 ( Applications of Solid - State NMR to the Study of Organic / Inorganic Multicomponent Materials )」中で、具体的には7～9ペー

40

50

ジ ( A p p l . S p e c . R e v . ( 2 0 0 8 ) , 4 4 - 1 : 1 - 8 9 ) で確認することができ、それは、具体的に述べたページに従って、参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 0 5 1 】

C P / M A S <sup>29</sup> S i N M R 分析における疎水結合ケイ素の特徴づけは、以下の化学シフトピーク：M<sup>1</sup> ( 3 0 から 1 0 p p m ) ; D<sup>1</sup> ( 1 0 から - 1 0 p p m ) 、 D<sup>2</sup> ( - 1 0 から - 2 0 p p m ) ; T<sup>1</sup> ( - 3 0 から - 4 0 p p m ) 、 T<sup>2</sup> ( - 4 0 から - 5 0 p p m ) 、 T<sup>3</sup> ( - 5 0 から - 7 0 p p m ) ; Q<sup>2</sup> ( - 7 0 から - 8 5 p p m ) 、 Q<sup>3</sup> ( - 8 5 から - 9 5 p p m ) 、 Q<sup>4</sup> ( - 9 5 から - 1 1 0 p p m ) に基づくことができる。これらの化学シフトピークは、おおよそでありかつ例示であり、制限される又は限定的であることが意図されない。材料内の様々なケイ素種に起因する正確な化学シフトピークは、材料の特定の化学成分に依存し、一般的に、当業者による日々の実験及び分析を通じて解釈することができる。

10

【 0 0 5 2 】

本開示のエアロゲル材料は、約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 5 、約 0 . 0 1 ~ 約 0 . 3 、又は約 0 . 1 ~ 約 0 . 3 の T<sup>1-2</sup> : T<sup>3</sup> の比を有することができる。T<sup>1-2</sup> : T<sup>3</sup> の比は、T<sup>3</sup> 種に対する T<sup>1</sup> 種と T<sup>2</sup> 種との組み合わせの比を示す。T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup> 及び T<sup>3</sup> の量は、前に規定したように、<sup>29</sup> S i N M R 分析における T<sup>1</sup> 種、T<sup>2</sup> 種、又は T<sup>3</sup> 種にそれぞれ関連する個々の化学シフトピークの合計によって定量化することができる。本開示のエアロゲル材料は、約 0 . 1 ~ 2 . 5 、約 0 . 1 ~ 2 . 0 、約 0 . 1 ~ 1 . 5 、約 0 . 1 ~ 1 . 0 、又は約 0 . 5 ~ 1 . 0 の Q<sup>2-3</sup> : Q<sup>4</sup> の比を有することができる。Q<sup>2-3</sup> : Q<sup>4</sup> の比は、Q<sup>4</sup> 種に対する Q<sup>2</sup> 種と Q<sup>3</sup> 種との組み合わせの比を示す。Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>、及び Q<sup>4</sup> の量は、前に規定したように、<sup>29</sup> S i N M R 分析における Q<sup>2</sup> 種、Q<sup>3</sup> 種、又は Q<sup>4</sup> 種にそれぞれ関連する個々の化学シフトピークの合計によって定量化することができる。

20

【 0 0 5 3 】

本開示の内容の範囲内において、「疎水性有機含有量」という用語は、エアロゲル材料又は組成物中の骨格に結合した疎水性有機材料の量を言い表す。エアロゲル材料又は組成物の疎水性有機含有量は、エアロゲル材料又は組成物中の材料の全体量に対するエアロゲル骨格上の疎水性有機材料の量の質量割合として表すことができる。疎水性有機含有量は、エアロゲル材料又は組成物を製造するのに使用される材料の性質及び相対濃度に基づいて、当業者が計算することができる。疎水性有機含有量はまた、不活性雰囲気中で熱重量分析 ( T G A ) を使用して測定することができる。具体的には、エアロゲル中の疎水性有機材料の割合は、T G A 分析中の燃焼熱の温度にさらされた場合の、T G A 分析中の湿度の損失、残留溶媒の損失、及び容易に加水分解するアルコキシ基の損失に対してなされる調整を含む、疎水性エアロゲル材料又は組成物における質量損失の割合に相関する場合がある。

30

【 0 0 5 4 】

本開示のエアロゲル材料又は組成物は、5 0 w t % 以下、4 0 w t % 以下、3 0 w t % 以下、2 5 w t % 以下、2 0 w t % 以下、1 5 w t % 以下、1 0 w t % 以下、8 w t % 以下、6 w t % 以下、5 w t % 以下、4 w t % 以下、3 w t % 以下、2 w t % 以下、1 w t % 以下、又はこれらの値の任意の2つの間の疎水性有機含有量を有することができる。

40

【 0 0 5 5 】

「燃料含有量」という用語は、エアロゲル材料又は組成物中の燃焼可能な材料の全体量を言い表し、それは、T G A 分析又は T G - D S C 分析中に燃焼熱の温度にさらされた場合の、湿度の損失に対してなされた調整を含む、エアロゲル材料又は組成物における質量損失の全体の割合に相関する場合がある。エアロゲル材料又は組成物の燃料含有量は、疎水性有機含有量、並びに他の燃焼可能な材料、例えば、残留アルコール溶媒、充填材材料、強化材料、及び容易に加水分解するアルコキシ基を含むことができる。

【 0 0 5 6 】

有機エアロゲルは、一般的に、炭素系ポリマー前駆体から形成される。そのようなポリマー材料としては、限定されないが、レゾルシノールホルムアルデヒド ( R F ) 、ポリイ

50

ミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、アクリレートオリゴマー、ポリオキシアルキレン、ポリウレタン、ポリフェノール、ポリブタジエン、トリアルコキシシリル末端ポリジメチルシロキサン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリフルフルアル、メラミン・ホルムアルデヒド、クレゾールホルムアルデヒド、フェノールフルフルアル、ポリエーテル、ポリオール、ポリイソシアネート、ポリヒドロキシベンゼン、ポリビニルアルコールジアルデヒド、ポリシアヌレート、ポリアクリルアミド、様々なエポキシ、寒天、アガロース、キトサン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。1つの例として、有機RFエアロゲルは、典型的に、アルカリ条件下で、ホルムアルデヒドでレゾルシノール又はメラミンをゾルゲルポリマー化することで作られる。

【0057】

有機/無機混成エアロゲルは、オルモシル(ormosil)(有機的に改質されたシリカ)エアロゲルで主に構成される。これらのオルモシル材料は、シリカネットワークと共有結合した有機成分を含む。オルモシルは、典型的に、伝統的なアルコキシド前駆体Y(OX)<sub>4</sub>で有機的に改質されたシランR-Si(OX)<sub>3</sub>の加水分解及び縮合を通じて形成される。これらの式で、Xは、例えば、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>を示すことができ、Yは、例えば、Si、Ti、Zr、又はAlを示すことができ、Rは任意の有機断片、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、メタクリレート、アクリレート、ビニル、エポキシドなどであることができる。オルモシルエアロゲル中の有機成分はまた、シリカネットワークにわたって分散するか又はシリカネットワークと化学結合することができる。

【0058】

本開示の内容の範囲内において、「オルモシル」という用語は、前述の材料並びに他の有機的に改質されたセラミックスを包含し、時々「オルモサー(ormocer)」と言い表される。オルモシルは、しばしば、例えば、ゾルゲルプロセスを通じてオルモシル膜を基材材料上に流涎した被膜として使用される。本開示の他の有機-無機混成エアロゲルの例としては、限定されないが、シリカ-ポリエーテル、シリカ-PMMA、シリカ-キトサン、炭化物、ニトリド、並びに前述した有機及び無機エアロゲル形成化合物の他の組み合わせが挙げられる。公開された米国特許出願公開第20050192367(段落[0022]~[0038]及び[0044]~[0058])では、そのような有機-無機混成材料の教示を含み、それは、個別に述べられた節及び段落に従って、参照により本明細書に組み込まれる。

【0059】

本開示のエアロゲルは、好ましくは、ケイ素アルコキシドから形成された加水分解シリケートエステルのアルコール溶液から主に形成された無機シリカエアロゲルである。しかしながら、本開示は、全体として、当業者に公知のいかなる他のエアロゲル組成物で実施することができ、いかなる1つの前駆体材料又は前駆体材料のアマルガム混合物に限定されない。

【0060】

エアロゲルの製造は、一般的に、以下の工程、i)ゾルゲル溶液を形成すること、ii)ゾルゲル溶液からゲルを形成すること、及びiii)革新的な処理及び抽出を通じてゲル材料から溶媒を抽出して、乾燥エアロゲル材料を得ることを含む。このプロセスは、以下でより詳細に、具体的には、シリカエアロゲルのような無機エアロゲルを形成する内容において議論される。しかしながら、本明細書で提供される具体例及び例示は、本開示をいずれの特定タイプのエアロゲル及び/又は調製方法に限定することを意図しない。本開示は、当業者に公知のあらゆる関連する調製方法によって形成されたあらゆるエアロゲルを含むことができる。

【0061】

無機エアロゲルを形成する第1工程は、一般的に、アルコール系溶媒中での金属アルコキシド前駆体の加水分解及び縮合を通じての、ゾルゲル溶液の形成である。無機エアロゲルの形成における主な変数としては、ゾルゲル溶液中に含まれるアルコキシド前駆体のタ

10

20

30

40

50

イブ、溶媒の性質、処理温度、及びゾルゲル溶液のpH（酸又は塩基の追加によって変えることができる）、並びにゾルゲル溶液中の前駆体/溶媒/水の比が挙げられる。ゾルゲル溶液の形成におけるこれらの変数の制御は、「ゾル」状態から「ゲル」状態へのゲル材料のその後の変換の際に、ゲル骨格の成長及び凝集の制御を可能とすることができる。得られたエアロゲルの性質は、前駆体溶液のpH及び反応物のモル比によって影響を受けるが、ゲルの形成を可能とする任意のpH及び任意のモル比が、本開示中で使用されることがある。

#### 【0062】

ゾルゲル溶液は、少なくとも1つのゲル前駆体を溶媒と組み合わせることによって形成される。ゾルゲル溶液を形成するために使用するための適切な溶媒は、1～6個、好ましくは2～4個の炭素原子を持つ低級アルコールを含むが、他の溶媒を当業者に公知であるものとして使用することができる。有用な溶媒の例としては、限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、アセト酢酸エチル、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。複数の溶媒をまた、所望のレベルの分散を得るために又はゲル材料の性質を最適化するために組み合わせることができる。したがって、ゾルゲル及びゲルの形成工程のための任意選択の溶媒の選択は、ゾルゲル溶液中に組み入れられた特定の前駆体、充填材及び添加剤、並びに、ゲル化及び液相抽出のための目標処理条件、及び最終エアロゲル材料の所望の性質に依存する。

10

#### 【0063】

水はまた、前駆体-溶媒溶液の中に存在することができる。水は、金属アルコキシド前駆体を金属ヒドロキシド前駆体に加水分解するために作用する。加水分解反応は、（例として、エタノール溶媒中でTEOSを使用して） $Si(O C_2H_5)_4 + 4 H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4 (C_2H_5OH)$ であることができる。得られた加水分解された金属ヒドロキシド前駆体は、個々の分子として又は小さいポリマー化した（若しくはオリゴマー化した）分子のコロイド状クラスタとして、「ゾル」状態の溶媒溶液中で懸濁されたままである。例えば、 $Si(OH)_4$ 前駆体のポリマー化/縮合は、以下、 $2 Si(OH)_4 = (OH)_3 Si - O - Si(OH)_3 + H_2O$ のように起こる場合がある。このポリマー化は、ポリマー化した（オリゴマー化した） $SiO_2$ （シリカ）分子のコロイド状クラスタが形成されるまで続く場合がある。

20

#### 【0064】

酸及び塩基を、溶液のpHを制御するために、及び前駆体材料の加水分解及び縮合反応に触媒作用を及ぼすために、ゾルゲル溶液中に組み入れることができる。いずれの酸を、前駆体反応に触媒作用を及ぼすために、及びより低いpH溶液を得るために使用することができるが、好ましい酸としては、 $HCl$ 、 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、シュウ酸及び酢酸が挙げられる。同様に、いずれの塩基を、前駆体反応に触媒作用を及ぼすために、及びより高いpH溶液を得るために使用することができるが、好ましい塩基は $NH_4OH$ を含む。

30

#### 【0065】

ゾルゲル溶液は、追加の共ゲル化前駆体、並びに充填材材料及び他の添加剤を含むことができる。充填材材料及び他の添加剤を、ゲルの形成前又は形成中のあらゆる時点でゾルゲル溶液中に分散することができる。充填材材料及び他の添加剤をまた、当業者に公知な様々な技術を通じて、ゲル化後にゲル材料中に組み入れることができる。好ましくは、ゲル化前駆体、溶媒、触媒、水、充填材材料及び他の添加剤を含むゾルゲル溶液は、適切な条件下で効率的なゲル形成を可能とする均一溶液である。

40

#### 【0066】

ゾルゲル溶液が形成され最適化された後、ゾルゲル中のゲル形成成分はゲル材料に変換されることができる。ゲル形成成分をゲル材料に変換するプロセスは、ゲル材料のゲル点までゲルが固体化する初期ゲル形成工程を含む。ゲル材料のゲル点は、ゲル化溶液が流れ抵抗を示す及び/又はその容積にわたって実質的に連続なポリマー骨格を形成する点として理解することができる。ゲル形成技術の範囲は当業者に公知である。例としては、限定されないが、混合物を十分な時間静止状態に維持すること、溶液のpHを調整すること、

50

溶液の温度を調整すること、ある形態のエネルギー（紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波、超音波、粒子線、電磁気）を混合物に与えること、又はそれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0067】

ゲル形成成分をゲル材料に変換するプロセスはまた、液相抽出の前にエージング工程（硬化とも言い表される）を含むことができる。ゲル材料がそのゲル点に達した後のゲル材料のエージングは、ネットワーク内の架橋の数を増加させることによってゲル骨格をさらに強化することができる。ゲルエージングの時間は、得られるエアロゲル材料内の様々な性質を制御するために調整することができる。このエージング手順は、液相抽出中の潜在的な容積減少及び収縮を阻止するのに有用であることができる。エージングは、（抽出の前に）延長された時間、ゲルを静止状態で維持すること、上昇した温度でゲルを維持すること、架橋促進化合物を追加すること、又はそれらの任意の組み合わせを含むことができる。エージングのための好ましい温度は、通常、約10～約100である。ゲル材料のエージングは、典型的に、ウェットゲル材料の液相抽出まで続く。

10

#### 【0068】

ゲル形成材料をゲル材料に変換するための時間は、初期ゲル形成の時間（ゲル化開始からゲル点まで）、並びに、液相抽出前のゲル材料の任意のその後の硬化及びエージングの時間（ゲル点から液相抽出開始まで）の両方を含む。ゲル形成材料をゲル材料に変換するための全体の時間は、典型的に、約1分間～7日間、好ましくは約30時間以下、約24時間以下、約15時間以下、約10時間以下、約6時間以下、約4時間以下、約2時間以下、約1時間以下、約30分間以下、又は約15分間以下である。

20

#### 【0069】

得られたゲル材料は、ウェットゲル中に存在する一次反応溶媒を置き換えるために、適切な二次溶媒中で洗浄することができる。そのような二次溶媒は、1つ又は複数の脂肪族炭素原子を持つ直鎖状1価アルコール、2つ以上の炭素原子を持つ2価アルコール、分枝状アルコール、環状アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール、エーテル、ケトン、環状エーテル又はそれらの誘導体であることができる。

#### 【0070】

ゲル材料が形成され処理された後、次いで、ゲルの液相は、革新的な処理及び抽出技術を含む、抽出方法を使用してウェットゲルから少なくとも部分的に抽出されて、エアロゲル材料を形成することができる。他の要因の中で、液相抽出は、エアロゲルの特性、例えば、多孔率及び密度、並びに熱伝導度のような関連する性質を操作する重要な役割を担う。一般的に、エアロゲルは、低い収縮性をウェットゲルの孔ネットワーク及び骨格にもたらす方法で、液相がゲルから抽出された場合に得られる。

30

#### 【0071】

エアロゲルは、一般的に、液体移動相の臨界点の近く又はその上の温度及び圧力で、ゲル材料から液体移動相を除去することで形成される。臨界点に達する（略臨界）又臨界点を超える（超臨界）（すなわち、系の圧力及び温度が、それぞれ臨界圧力及び臨界温度であるか又はそれより大きい）と、新しい超臨界相が、液相又は蒸気相と異なる流体において現れる。次いで、溶媒を、液体-蒸気界面、毛管圧、又は液体-蒸気の境界に典型的に関連する、任意の関連する物質移動制限を導くことなく、除去することができる。追加的に、一般に、超臨界相は、有機溶媒により混和性があり、したがって、より良い抽出に対する潜在性を有する。共溶媒及び溶媒交換はまた、一般的に、超臨界流体の乾燥プロセスを最適化するために使用される。

40

#### 【0072】

蒸発又は抽出が、超臨界点より下で起こった場合、液体蒸発によって作り出された毛管力により、ゲル材料内で収縮及び孔崩壊が引き起こされる場合がある。溶媒抽出プロセス中に臨界圧力及び温度の近く又はその上で移動相を維持することは、そのような毛管力の好ましくない影響を減らす。本開示の幾つかの実施形態において、溶媒系の臨界点のちょうど下の略臨界条件を使用することで、十分に低い収縮を持つエアロゲル材料又は組成物

50

を製造すること、したがって、商業的に実行可能な最終生成物を製造することが可能となることがある。

【0073】

幾つかの追加のエアロゲル抽出技術は当技術分野で公知であり、エアロゲルを乾燥するのに超臨界流体を使用する際の様々な範囲の異なるアプローチを含む。例えば、Kistler (J. Phys. Chem. (1932) 36: 52-64) は、ゲル溶媒がその臨界圧力及び温度の上で維持され、それによって、蒸発毛管力を減らし、ゲルネットワークの構造的完全性を維持する、単純な超臨界抽出プロセスを説明する。米国特許第4610863号明細書では、ゲル溶媒が液体二酸化炭素で交換され、その後二酸化炭素が超臨界状態になる条件で抽出される抽出プロセスを説明する。米国特許第6670402号明細書では、実質的に超臨界条件以上に事前加熱及び事前加圧された抽出器中に、(液体というよりむしろ)超臨界二酸化炭素を注入することによって、急激な溶媒交換を通じてゲルから液相を抽出し、それによってエアロゲルを製造することを教示する。米国特許第5962539号明細書では、ポリマー分解の温度未満の臨界温度を有する流体に対して有機溶媒を交換することによって、及び超臨界的に流体/ゾルゲルを抽出することによって、有機溶媒中でゾルゲル形態であるポリマー材料からエアロゲルを得るためのプロセスを説明する。米国特許第6315971号明細書では、ゲル固形物と乾燥剤とを含むウェットゲルを乾燥して、乾燥中にゲルの収縮を減らすのに十分な乾燥条件下で乾燥材を除去すること、を含むゲルを製造するためのプロセスを説明する。米国特許第5420168号明細書では、レゾルシノール/ホルムアルデヒドエアロゲルを、単純な空気乾燥手順を使用して製造することができるプロセスを説明する。米国特許第5565142号明細書では、ゲル骨格及び孔が、周辺乾燥又は亜臨界抽出中に崩壊に耐えることができるように、ゲル表面をより強く、より疎水性に改質する乾燥技術を説明する。エアロゲル材料から液相を抽出する他の例は、米国特許第5275796号及び同第5395805号明細書において確認することができる。

10

20

【0074】

ウェットゲルから液相を抽出する1つの好ましい実施形態は、例えば、最初にゲルの孔ネットワーク中に存在する一次溶媒を液体二酸化炭素に実質的に交換すること、並びに、次いで、二酸化炭素の臨界温度(約31.06)超に、(典型的にはオートクレーブ中で)ウェットゲルを加熱すること、及び系の圧力を二酸化炭素の臨界圧力(約1070 psig)超の圧力に増加させることを含む、二酸化炭素の超臨界条件を使用する。ゲル材料周辺の圧力を、ゲルから超臨界二酸化炭素流体を除去するのを容易にするためにわずかに変動させることができる。ウェットゲルから一次溶媒を連続的に除去するのを容易にするために、抽出システムを通じて、二酸化炭素を再循環させることができる。最後に、温度及び圧力を周辺条件にゆっくり戻して、乾燥エアロゲル材料を製造する。二酸化炭素はまた、抽出チャンパーに注入される前に、超臨界状態に事前処理することができる。

30

【0075】

エアロゲルを形成する代替的方法の1つの例としては、水中で塩基性金属酸化物前駆体(例えば、ケイ酸ナトリウム)を酸性化してハイドロゲルを作ることが挙げられる。塩副産物は、イオン交換によって及び/又は形成されたゲルをその後水で洗浄することによって、ケイ酸前駆体から除去することができる。ゲルの孔から水を除去することを、極性有機溶媒、例えば、エタノール、メタノール、又はアセトンとの交換によって行うことができる。次いで、ゲル中の液相は、革新的な処理及び抽出技術を使用して、少なくとも部分的に抽出される。

40

【0076】

エアロゲルを形成する代替的方法の別の例としては、表面ヒドロキシル基の疎水性トリメチルシリルエーテルへの変換を通じてウェットゲル状態のマトリックス材料を化学的に改質することによって、溶媒/孔界面での有害な毛管圧の力を減らし、それによって、溶媒の臨界点未満の温度及び圧力でゲル材料から液相抽出を可能とすることが挙げられる。

【0077】

50

エアロゲル材料又は組成物の大量製造は、大規模にゲル材料を連続的に形成することに関する困難性、並びに、革新的な処理及び抽出技術を使用して、大量にゲル材料から液相抽出することに関する困難性によって複雑化される場合がある。本開示のエアロゲル材料又は組成物は、大規模に製造するのに適合することが好ましい。幾つかの実施形態において、本開示のゲル材料は、連続成形及びゲル化プロセスを通じて大規模で製造することができる。幾つかの実施形態において、本開示のエアロゲル材料又は組成物は、大規模な抽出容器の使用を要する、大規模で製造される。本開示の大規模な抽出容器は、約0.1 m<sup>3</sup>以上、約0.25 m<sup>3</sup>以上、約0.5 m<sup>3</sup>以上、又は約0.75 m<sup>3</sup>以上の容積を有する抽出容器を含むことができる。

【0078】

本開示のエアロゲル組成物は、15 mm以下、10 mm以下、5 mm以下、3 mm以下、2 mm以下、又は1 mm以下の厚さを有することができる。

【0079】

乾燥エアロゲル材料又は組成物は、エアロゲル材料又は組成物の目標性質を最適化するために、さらに処理することができる。幾つかの実施形態において、乾燥エアロゲル組成物を、1つ又は複数の熱処理、例えば、熱分解にさらして、熱処理されたエアロゲル組成物を製造することができる。注意深く制御された熱処理を使用して、エアロゲル材料又は組成物の炭化水素燃料含有量を減らす又は安定化することができ、それにより、エアロゲル材料又は組成物の関連するHOC及びT<sub>g</sub>性質を改善することができる。幾つかの実施形態において、乾燥エアロゲル組成物の熱処理は、様々な範囲の温度、圧力、時間、及び大気圧条件下で起こることができる。

【0080】

本開示の幾つかの実施形態において、乾燥エアロゲル組成物を、200 以上、250 以上、300 以上、350 以上、400 以上、450 以上、500 以上、550 以上、600 以上、650 以上、700 以上、750 以上、800 以上、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の処理温度にさらすことができる。

【0081】

本開示の幾つかの実施形態において、乾燥エアロゲル組成物を、3時間以上、10秒間～3時間、10秒間～2時間、10秒間～1時間、10秒間～45分間、10秒間～30分間、10秒間～15分間、10秒間～5分間、10秒間～1分間、1分間～3時間、1分間～1時間、1分間～45分間、1分間～30分間、1分間～15分間、1分間～5分間、10分間～3時間、10分間～1時間、10分間～45分間、10分間～30分間、10分間～15分間、30分間～3時間、30分間～1時間、30分間～45分間、45分間～3時間、45分間～90分間、45分間～60分間、1時間～3時間、1時間～2時間、1時間～90分間、又はこれらの値の任意の2つの間の範囲の時間で、1つ又は複数の熱処理にさらすことができる。

【0082】

本開示の幾つかの実施形態において、乾燥エアロゲル組成物を200 ～750 の処理温度に、10秒間～3時間の時間で熱処理にさらすことができる。

【0083】

エアロゲル材料又は組成物の熱処理は、減酸素環境において起こることができる。本発明の内容の範囲内において、「減酸素環境」という用語は、10容積%以下の酸素（標準条件での周辺空気中の酸素の量未満である）の容積の濃度を含む雰囲気を言い表す。減酸素環境は、（限定されないが、）窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、アルゴン、及びキセノンを含む不活性ガスの濃度が上昇された陽圧雰囲気を含むことができる。減酸素環境はまた、真空及び部分真空を含む、酸素の濃度が減少した真空雰囲気を含むことができる。減酸素環境は、制限された燃焼により密閉された雰囲気中の酸素含有量の一部が消費された密閉された容器中に含まれる雰囲気をさらに含むことができる。減酸素環境は、10容積%以下の酸素、8容積%以下の酸素、6容積%以下の酸素、5容積%以下の酸素、4容積%以下の酸素、3容積%以下の酸素、2容積%以下の酸素、又は1容積%以下の酸素

10

20

30

40

50

、を含むことができる。減酸素環境は、0.1～10容積%の酸素、0.1～5容積%の酸素、0.1～3容積%の酸素、0.1～2容積%の酸素、又は0.1～1容積%の酸素を含むことができる。本開示の1つの実施形態において、疎水性エアロゲル材料又は組成物は、約85%～約99.9%の不活性ガス（例えば、窒素）を含む減酸素雰囲気中で熱処理される。本開示の好ましい実施形態において、乾燥疎水性エアロゲル組成物は、約200～約800の温度で、約1分間～約3時間の時間、約95%～約99.9%の不活性ガス（例えば、窒素）を含む減酸素雰囲気中で熱処理される。

#### 【0084】

エアロゲル材料又は組成物の熱処理は、幾つかのエアロゲル材料の様々な性質に大きく悪影響を与える場合がある。例えば、Raora (J. Sol-Gel Sci. Tech., 2004, 30:141-147) は、310 超の温度にさらされた場合に疎水性を全て失う疎水性を提供するために、共ゲル化及び表面誘導体化の両方を通じて加えられた様々な疎水反応剤（例えば、MTMS、MTES、TMES、PhTES、ETES、DMCS、TMCS及びHMDZ）で、TEOS前駆体から作られたエアロゲルを教示し（390 まで安定であるDMCS共ゲル、及び520 まで安定であるPhTES共ゲルを除く）、Liura (J. Sol-Gel Sci. Tech., 2012, 62:126-133) は、標準雰囲気中で430 超の温度にさらされた場合にその疎水性を失う疎水性を提供するために、HMDZで処理されたケイ酸ナトリウム前駆体から作られたエアロゲル材料を教示し、Zhou (Inorg. Mat., 2008, 44-9:976-979) は、標準雰囲気中で500 超の温度にさらされた場合にその疎水性を失う疎水性を提供するために、TMCSで処理されたTEOS前駆体から作られたエアロゲル材料を教示する。1つの実施形態において、本開示のエアロゲル材料又は組成物の熱処理は、950 未満、900 未満、850 未満、800 未満、750 未満、700 未満、650 未満、又は600 未満での温度さらしに限定される。

#### 【0085】

幾つかの実施形態において、本開示は、エアロゲル材料、組成物、及び、制御された熱処理によりエアロゲル材料の炭化水素燃料含有量を減らす又は安定化する（それによって、HOC及びT<sub>g</sub>のようなエアロゲル材料の関連する性質を改善する）ことが可能となる処理方法を提供し、それにより、エアロゲル材料が、約550 以上の温度へのさらし、及び約650 以上の温度へのさらしを含む、高温での疎水性の機能レベルを維持することが可能となる。

#### 【0086】

本開示の実施形態は、本明細書で議論されたいずれの処理、抽出及び処理技術、並びに、本明細書で規定されたようなエアロゲル、エアロゲル系材料、及びエアロゲル組成物を製造するための、当業者に公知な他の処理、抽出及び処理技術を使用して、行うことができる。

#### 【0087】

エアロゲル組成物は、より柔軟で、耐性があり、適合性がある複合体生成物を得るために、様々な繊維強化材料で繊維強化することができる。繊維強化剤を、ゲル化プロセス中のあらゆる時点でゲルに加え、ウェットな繊維状ゲル組成物を製造することができる。次いで、ウェットゲル組成物を乾燥して繊維強化エアロゲル組成物を製造することができる。繊維強化材料は、離散繊維、織布材料、不織布材料、綿、ウェブ、マット、及びフェルトの形態であることができる。繊維強化は、有機繊維状材料、無機繊維状材料、又はそれらの組み合わせから作ることができる。

#### 【0088】

好ましい実施形態において、不織布繊維強化材料は、相互接続又は交絡繊維強化材料の連続シートとして、エアロゲル組成物中に組み入れられる。プロセスは、ゲル前駆体溶液を、連続シートに状の相互接続又は交絡繊維強化材料に成形する又は含浸することで、連続シート状の繊維強化ゲルを最初に製造することを含む。次いで、液相は、繊維強化ゲルシートから少なくとも部分的に抽出されてシート状の繊維強化エアロゲル組成物を製造す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0089】

エアロゲル組成物はまた、伝熱の放射性成分を減らすために、乳白剤を含むことができる。ゲル形成の前のあらゆる時点で、不透明化合物又はそれらの前駆体を、ゲル前駆体を含む混合物中に分散させることができる。不透明化合物の例としては、限定されないが、炭化ホウ素 [B<sub>4</sub>C]、珪藻土、マンガンフェライト、MnO、NiO、SnO、Ag<sub>2</sub>O、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、カーボンブラック、酸化チタン、鉄チタン酸化物、酸化アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄(II)、酸化鉄(III)、二酸化マンガン、鉄チタン酸化物(イルメナイト)、酸化クロム、炭化物(例えば、SiC、TiC又はWC)、又はそれらの混合物が挙げられる。不透明化合物前駆体の例としては、限定されないが、TiOSO<sub>4</sub>又はTiOCl<sub>2</sub>が挙げられる。

10

【0090】

本開示のエアロゲル材料及び組成物は、絶縁材料として極めて効果的であることが示されてきた。しかしながら、本開示の方法及び材料の適用が、絶縁に関する用途に限定されることは意図されない。本開示の方法及び材料は、本開示の材料及び方法によって提供される性質又は手順の一意的組み合わせから利益を得る任意の系又は用途に適用することができる。

【0091】

以下の例は、本開示の非限定的な実施形態及び性質を提供する。

【実施例】

20

【0092】

例 1

Kグレードのケイ酸ナトリウムを前駆体として使用し、それは、質量で2.88のSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O比を含み、31.7wt%のSiO<sub>2</sub>と、11wt%のNa<sub>2</sub>Oとを含有していた。ナトリウムメチルシリコネートは水中で30%のNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>として利用可能であった。ケイ酸ナトリウムとナトリウムメチルシリコネートとを組み合わせ、得られた31.4%のエアロゲル塊が、エアロゲル材料内で7.0wt%の期待疎水性有機含量を持つナトリウムメチルシリコネートから生じた(NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>からのSiO<sub>1.5</sub>CH<sub>3</sub>)。

【0093】

30

この組み合わせを、酸性化ゾル中に9.68wt%のシリカ固形物(6.64wt%のSiO<sub>2</sub>と3.04wt%のSiO<sub>1.5</sub>CH<sub>3</sub>)が存在するように、32%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に加える前に希釈した。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>との両方を氷浴中で10に冷却した。Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を高速攪拌しながらH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にゆっくり加えた。ゲル化を避けるために温度が12度を超えないような速度で、この発熱性の追加を行った。ゾルを4に冷却して、いくらかのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>Oの沈殿を促進した。溶液の温度を4で維持した。硫酸ナトリウムをさらに沈殿させるために、エタノールを水性ゾルの容積の68.7%に等しい量で加えて、ゾル中の成分のモル比を1:0.409:2.34:6.97:0.156のSi(水ガラスから):Si(メチルシリコネートから):EtOH:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にした。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を真空濾過により速やかに除去した。

40

【0094】

ゲルを、触媒としての希釈水酸化アンモニウム(水中で10容積%の28%NH<sub>4</sub>OH)を追加することで0.07~0.08g/ccの目標エアロゲル密度で成形した。85容積%のゾルと、5容積%のEtOHと、10容積%の触媒流とを使用した(数秒にわたって加えた)。触媒を加えた後、ゾルを300rpmで30秒間攪拌して、次いで、繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。約1時間の硬化の後、エアロゲル材料を、3:1のEtOH:ゲルの容積比を持つEtOH浴に入れて、エージングの前に水含有量を減らした。次いで、それらを、3:1の流体:ゲル比で、0.8wt/容積%のNH<sub>3</sub>を含有するエタノールエージング流体中において68で14時間エージングした。試験片を、超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110で2時間乾燥した。

50

## 【 0 0 9 5 】

繊維強化相は、9マイクロ径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45wt%のエアロゲルと、55wt%の繊維とであり、約0.16~0.20g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08g/ccのエアロゲル密度を与えた)。

## 【 0 0 9 6 】

## 例 2

EtOH及びH<sub>2</sub>O中で酸性触媒を用いてTEOSとMTESとを共加水分解することで、ゾルを作った。ゾル材料のモル比を調整して、エアロゲル材料内において約7.0wt%の有機含有量を持つエアロゲルを得た。ゾルを60℃で4時間攪拌して、次いで、室温に冷却した。加水分解中にゾルの容積が約3%減少し、EtOHを加えてゾルをその元の容積に戻した。

## 【 0 0 9 7 】

0.5MのNH<sub>4</sub>OHを、0.07~0.08g/ccの目標エアロゲル密度を持つ複合ゾルに加えた。ゾルを繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。約1時間の硬化の後、エアロゲル材料を、3:1の流体:ゲル比で、0.8wt/容積%のNH<sub>3</sub>を含有するエタノールエージング流体中において68℃で約16時間エージングした。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110℃で2時間乾燥した。

## 【 0 0 9 8 】

繊維強化相は、9マイクロ径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45wt%のエアロゲルと、55wt%の繊維とであり、約0.16~0.20g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08g/ccのエアロゲル密度を与えた)。

## 【 0 0 9 9 】

## 例 3

EtOH及びH<sub>2</sub>O中で酸性触媒を用いてTEOSとMTESとを共加水分解することで、ゾルを作った。ゾル材料のモル比を調整して、エアロゲル材料内において約7.0wt%の有機含有量を持つエアロゲルを得た。ゾルを60℃で4時間攪拌して、次いで、室温に冷却した。炭化ホウ素[B<sub>4</sub>C]、カーボンブラック、二酸化マンガン、酸化チタン、又はケイ酸ジルコニウムを、複合ゾルの別のバッチに組み入れて、次いで、それを1時間以上攪拌した。

## 【 0 1 0 0 】

0.5MのNH<sub>4</sub>OHを、0.07~0.08g/ccの目標エアロゲル密度を持つ複合ゾルに加えた。ゾルを繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。約1時間の硬化の後、エアロゲル材料を、3:1の流体:ゲル比で、0.8wt/容積%のNH<sub>3</sub>を含有するエタノールエージング流体中において68℃で約16時間エージングした。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110℃で2時間乾燥した。

## 【 0 1 0 1 】

繊維強化相は、9マイクロ径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45wt%のエアロゲルと、55wt%の繊維とであり、約0.16~0.20g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08g/ccのエアロゲル密度を与えた)。

## 【 0 1 0 2 】

## 例 4

EtOH及びH<sub>2</sub>O中で酸性触媒を用いてTEOSを加水分解することで、ポリエチルシリケートゾルを製造し、次いで、6時間以上周辺温度で攪拌した。EtOH及びH<sub>2</sub>O中で酸性触媒を用いてMTESを加水分解することで、ポリメチルシルセスキオキサンゾルを製造し、次いで、6時間以上周辺温度で攪拌した。ポリエチルシリケート(TEOS)ゾルとポリメチルシルセスキオキサン(MTES)ゾルとを組み合わせ、約10~11wt%の有機含有量を持つエアロゲルを得た。炭化ケイ素粉末(F1200グリット)

又は二酸化チタン粉末を、約 15 : 1 のゾル : 粉末の質量比を持つ、別バッチの複合ゾルに組み入れた。複合ゾルを 1 時間以上攪拌した。

【0103】

0.5 M の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を、0.07 ~ 0.08 g / cc の最終エアロゲルの目標密度を持つ、複合ゾルに加えた。ゾルを、不織布のガラス繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。エアロゲル材料を、0.5 wt / 容積% の  $\text{NH}_3$  を含有するエタノールエージング流体中で、10 時間以上エージングした。試験片を超臨界  $\text{CO}_2$  で溶媒抽出して、次いで、約 180 °C で従来法の加熱で乾燥した。

【0104】

得られたエアロゲル材料は、約 45 wt % のエアロゲルと、55 wt % の繊維とであり、約 0.16 ~ 0.20 g / cc の期待材料密度を得た (0.07 ~ 0.08 g / cc のエアロゲル密度を与えた)。

10

【0105】

例 5

$\text{EtOH}$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  中で酸性触媒を用いて  $\text{TEOS}$  を加水分解することで、ポリエチルシリケートゾルを製造し、6 時間以上周辺温度で攪拌した。 $\text{EtOH}$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  中で酸性触媒を用いて  $\text{MTES}$  を加水分解することで、ポリメチルシルセスキオキサンゾルを製造し、次いで、6 時間以上周辺温度で攪拌した。ポリエチルシリケート ( $\text{TEOS}$ ) ゾルとポリメチルシルセスキオキサン ( $\text{MTES}$ ) ゾルとを組み合わせ、約 10 ~ 11 wt % の有機含有量を持つエアロゲルを得た。酸化鉄、炭化チタン、珪藻土、マンガンフェライト又は鉄チタン酸化物を、別のバッチの複合ゾルに組み入れた。複合ゾルを 1 時間以上攪拌した。

20

【0106】

0.5 M の  $\text{NH}_4\text{OH}$  を、0.07 ~ 0.08 g / cc の最終エアロゲルの目標密度を持つ、複合ゾルに加えた。ゾルを、不織布のガラス繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。エアロゲル材料を、0.5 wt / 容積% の  $\text{NH}_3$  を含有するエタノールエージング流体中で、10 時間以上エージングした。試験片を超臨界  $\text{CO}_2$  で溶媒抽出して、次いで、約 180 °C で従来法の加熱で乾燥した。

【0107】

得られたエアロゲル材料は、約 45 wt % のエアロゲルと、55 wt % の繊維とであり、約 0.16 ~ 0.20 g / cc の期待材料密度を得た (0.07 ~ 0.08 g / cc のエアロゲル密度を与えた)。

30

【0108】

例 6

$\text{EtOH}$  及び 1 mM のシュウ酸水溶液中で、 $\text{TEOS}$  と有機シラン疎水性物質とを共加水分解することで、ゾルを得た。有機シラン疎水性物質の共前駆体を、以下、メチルトリメトキシシラン ( $\text{MTMS}$ )、メチルトリエトキシシラン ( $\text{MTES}$ )、トリメチルエトキシシラン ( $\text{TMES}$ )、エチルトリエトキシシラン ( $\text{ETES}$ )、及びフェニルトリエトキシシラン ( $\text{PhTES}$ ) から選択することができる。この例では、 $\text{PhTES}$  を有機シラン疎水性物質として使用した。 $\text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{シュウ酸}$  のモル比を、1 mM のシュウ酸として水と共に導入されたシュウ酸で、5 : 7 :  $1.26 \times 10^{-4}$  で一定に保った。 $\text{TEOS}$  と  $\text{PhTES}$  とのモル比を提供して、それぞれの場合において、8.0 wt % と 9.0 wt % の疎水性有機含有量と、目標密度は 0.07 ~ 0.08 g / cc であったとを持つエアロゲルを得た。これらの 2 つの配合物についてのゾル成分のモル比は、それぞれ、0.0719 : 1 : 8.98 :  $12.57 : 2.26 \times 10^{-4}$  及び 0.0825 : 1 : 9.18 :  $12.85 : 2.31 \times 10^{-4}$  の  $\text{PhTES} : \text{TEOS} : \text{EtOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{シュウ酸}$  であった。

40

【0109】

ゾルを 15 分間攪拌して、次いで、繊維強化相に流し込み、60 °C のオーブンでゲルを得た。60 °C で 21 ~ 33 時間の硬化の後、エアロゲル材料を、3 : 1 の流体 : ゲル比で

50

、0.8 wt / 容積%のNH<sub>3</sub>を含有するエタノールエージング流体中において68 で22時間エージングした。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110 で2時間乾燥した。

【0110】

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45 wt %のエアロゲルと、55 wt %の繊維とであり、約0.16~0.20 g / ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08 g / ccのエアロゲル密度を与えた)。

【0111】

例7

1 mMのシュウ酸水溶液の触媒で、MeOH中でTEOSとPhTESとを共加水分解することで、ゾルを作った。MeOH : H<sub>2</sub>O : シュウ酸のモル比を、1 mMのシュウ酸として水と共に導入されたシュウ酸で、66 : 7 : 1.26 × 10<sup>-4</sup>で一定に保った。全ての配合物について、目標密度は0.07~0.08 g / ccであった。PhTES含有量を変えて、7.0、11.0、又は19.0 wt %の目標有機含有量を持つエアロゲルを得た。これらの配合物についてのゾル成分のモル比は、それぞれ、1 : 0.062 : 16.57 : 1.76 : 3.16 × 10<sup>-5</sup>、1 : 0.105 : 18.15 : 1.93 : 3.47 × 10<sup>-5</sup>、及び1 : 0.217 : 22.18 : 2.35 : 4.24 × 10<sup>-5</sup>のTEOS : PhTES : MeOH : H<sub>2</sub>O : シュウ酸であった。ゾルを28 で24時間撹拌した。

【0112】

加水分解したゾルをゲル化するために、前工程中の1モルごとのH<sub>2</sub>Oに対して追加の1モルのH<sub>2</sub>Oを加える量で、1 MのNH<sub>4</sub>OHを加えた。これは、7.0、11.0、及び19.0 wt %の有機配合物について、それぞれ、TEOS 1モルあたり0.0316、0.0347、又は0.0424モルのNH<sub>4</sub>OHをもたらす。ゾルを3分間撹拌して、次いで、繊維強化相に流し込み、28度でゲルを得た。ゲルを2日間室温で硬化して、次いで、24時間ごとに新しいエタノールで4日間エタノール浴に浸した。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110 で2時間乾燥した。

【0113】

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45 wt %のエアロゲルと、55 wt %の繊維とであり、約0.16~0.20 g / ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08 g / ccのエアロゲル密度を与えた)。

【0114】

例8

MeOH中で、86 mMのNH<sub>4</sub>OH触媒を用いてテトラメチルオルソシリケート(TMOS)とPhTESとを共加水分解することで、ゾルを作った。溶媒と触媒との間のモル比を、86 mMのNH<sub>4</sub>OHとして水と共に導入されたNH<sub>4</sub>OHで、11 : 5 : 3.7 × 10<sup>-3</sup>のMeOH : H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>OHで一定に保った。全ての配合物について、目標密度は0.07~0.08 g / ccであった。PhTES含有量を変えて、7.0、11.0、又は19.0 wt %の目標有機含有量を持つエアロゲルを得た。これらの配合物についてのゾル成分のモル比は、それぞれ、1 : 0.062 : 16.61 : 7.55 : 5.59 × 10<sup>-3</sup>、1 : 0.105 : 18.04 : 8.20 : 6.07 × 10<sup>-3</sup>、及び1 : 0.217 : 21.78 : 9.90 : 7.33 × 10<sup>-3</sup>のTMOS : PhTES : MeOH : H<sub>2</sub>O : NH<sub>4</sub>OHであった。

【0115】

ゾルを15分間撹拌して、次いで、繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。ゲルを3日間室温で硬化して、次いで、24時間ごとに新しいエタノールで4日間エタノール浴に浸した。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110 で2時間乾燥した。

【0116】

10

20

30

40

50

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45wt%のエアロゲルと、55wt%の繊維とであり、約0.16~0.20g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08g/ccのエアロゲル密度を与えた)。

【0117】

例9

EtOH及びH<sub>2</sub>O中で、1MのHCl触媒を用いてTEOSと1,2-ビス(トリエトキシリル)エタン(BTESE)とを共加水分解することで、ゾルを作った。7.0、8.0、又は9.0wt%の有機含有量を持つエアロゲルを、それぞれ、1:0.223:13.84:3.46:2.42×10<sup>-3</sup>、1:0.275:15.04:3.76:2.63×10<sup>-3</sup>、及び1:0.334:16.24:4.06:2.84×10<sup>-3</sup>のTEOS:BTESE:EtOH:H<sub>2</sub>O:HClのモル比を使用することで得た。それぞれの場合において、BTESE含有量を変えつつ、溶媒と触媒との間の比を8:2:1.4×10<sup>-3</sup>のEtOH:H<sub>2</sub>O:HClで一定に保った。ゾルを60℃で4時間攪拌して、次いで、室温に冷却した。加水分解中にゾルの容積が約3%減少し、EtOHを加えてゾルをその元の容積に戻した。

10

【0118】

加水分解したゾルをゲル化するために、最終成形ゲルが8.0容積%の0.5MのNH<sub>4</sub>OHを含有し、最終エアロゲルの目標密度が0.07~0.08g/ccであるように、希釈したNH<sub>4</sub>OHを加えた。ゾルを繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。約1時間の硬化の後、エアロゲル材料を、3:1の流体:ゲル比で、0.8wt/容積%のNH<sub>3</sub>を含有するエタノールエージング流体中において68℃で約16時間エージングした。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110℃で2時間乾燥した。

20

【0119】

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45wt%のエアロゲルと、55wt%の繊維とであり、約0.16~0.20g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08g/ccのエアロゲル密度を与えた)。

【0120】

例10

Kグレードのケイ酸ナトリウムを前駆体として使用して、それは質量で2.88のSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O比を含み、31.7wt%のSiO<sub>2</sub>と11wt%のNa<sub>2</sub>Oとを含有していた。ケイ酸ナトリウム前駆体を、最初に水で希釈して、次いで、32%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>に加えた。得られた溶液は、酸性化ゾル中に10.34wt%のSiO<sub>2</sub>と、1.34MのNa<sup>+</sup>と、1.50MのH<sup>+</sup>とを含んでいた。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とNa<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>との両方を氷浴中で10℃に冷却して、次いで、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を高速攪拌しながらH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液にゆっくり加えた。ゲル化を避けるために温度が12度を超えないような速度で、この発熱性の追加を行った。ゾルを4℃に冷却して、いくらかのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>Oの沈殿を促進した。溶液の温度を4℃に維持した。

30

【0121】

THFを、6.72wt%のSiO<sub>2</sub>が最終ゾル内に含まれるまでの量で加えて、それによってNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をさらに沈殿させた。沈殿したNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を真空濾過で素早く除去して、NaClを、ゾルが飽和するまで、濾過されたゾル溶液に加えた。NaClは、水性相と有機相との分離を引き起こす。95%のH<sub>2</sub>Oを有機相から除去し、100%のSiO<sub>2</sub>を有機相に分配した。約0.18gSiO<sub>2</sub>/mLの期待固形物含有量で、有機相を隔離した。ゾル中の成分のモル比が1(Si):6.256(EtOH):0.975(H<sub>2</sub>O):4.115(THF)であるように、エタノールをTHF層の容積の104%に等しい量で加えた。

40

【0122】

MTE S前駆体ゾル溶液を調製して、それは、2.7のH<sub>2</sub>O:Si(モル比)を持つ

50

69.4 wt %のMTESと、EtOHで希釈した70 mMの酢酸(99.7%)とを含み、それは26 wt %の期待固形物含有量[SiO<sub>1.5</sub>(CH<sub>3</sub>)]を提供した。MTES : EtOH : H<sub>2</sub>O : HOAcのモル比は、1 : 0.624 : 2.703 : 0.0199であった。ゾルを魔法瓶中で5時間攪拌し、次いで、冷却により急冷した。

#### 【0123】

85.9容積%のケイ酸ゾル(1a)と14.1容積%のMTES(1b)とを組み合わせ、2時間攪拌して、7.0 wt %の期待疎水性有機含有量を持つ、31.4 wt %の期待最終エアロゲル塊が疎水成分から生じた(MTESからのSiO<sub>1.5</sub>CH<sub>3</sub>)。

#### 【0124】

触媒としての希釈水酸化アンモニウム(水中で2.5容積%の28%NH<sub>4</sub>OH)及びEtOHを加えることで、ゲルを0.07~0.08 g/ccの目標密度で成形した。67容積%のゾル溶液と、21容積%のEtOHと、12容積%の触媒流とを使用した(数秒間にわたって加えた)。触媒を追加した後、ゾルを300 rpmで30秒間攪拌して、次いで、繊維強化相に流し込み、ゲルを得た。約1時間の硬化の後、エアロゲル材料を、3:1の流体:ゲル比で、0.8 wt /容積%のNH<sub>3</sub>を含有するエタノールエージング流体中において68 で約16時間エージングした。試験片を超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110 で2時間乾燥した。

#### 【0125】

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10 mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45 wt %のエアロゲルと、55 wt %の繊維とであり、約0.16~0.20 g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08 g/ccのエアロゲル密度を与えた)。

#### 【0126】

##### 例11

Kグレードのケイ酸ナトリウムを使用して、それは質量で2.88のSiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>Oを有し、31.7 wt %のSiO<sub>2</sub>と11 wt %のNa<sub>2</sub>Oとを含有し、1.48 g/mLの密度を有した。それを、希釈された溶液が22.1 wt %の元の水ガラス(7.0 wt %のSiO<sub>2</sub>)を含有するように、最初に水で希釈した。希釈ケイ酸ナトリウムを、アンバーライトNa<sup>+</sup>樹脂を通すことでイオン交換を行った。次いで、得られたケイ酸を、H<sub>2</sub>Oと1MのNH<sub>4</sub>OHとを追加することでゲル化して、希釈液H<sub>2</sub>Oと触媒流とを、それぞれ、最終ハイドロゾルの6.9容積%と0.4容積%とに分配した。ゾルを、300 rpmで30秒間攪拌して、繊維強化相に流し込みゲル化した。Si:H<sub>2</sub>O:NH<sub>3</sub>のモル比は1:47.8:0.0016であり、目標シリカエアロゲルの密度は0.07~0.08 g/ccであった。ゲルを50 で3時間エージングした。エタノールとの溶媒交換を36時間で3回行い、次いで、エタノールを36時間で3回ヘキサンと交換した。

#### 【0127】

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10 mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45 wt %のエアロゲルと、55 wt %の繊維とであり、約0.16~0.20 g/ccの期待材料密度を得た(0.07~0.08 g/ccのエアロゲル密度を与え、疎水処理を含まない)。

#### 【0128】

以下の疎水性シリル化剤:メチルトリメトキシシラン(MTMS)、メチルトリエトキシシラン(MTES)、ビニルトリメトキシシラン(VTMS)、フェニルトリメトキシシラン(PhTMS)、フェニルトリエトキシシラン(PhTES)、又はジメチルジメトキシシラン(DMDMS)のうちの1つで、ウェットゲルの疎水処理を行った。ゲルのシラン化を、4:1の流体:ゲル比を使用して、20容積%の疎水性物質を含有するヘキサン浴中において50 で24時間行った。流体中の疎水性物質とゲル中のSiとのモル比は、どの疎水性物質を使用したかに応じて、2.8~5.0の範囲であった。ゲルを24時間で2回ヘキサンをういて洗浄して、次いで、超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110 で2時間乾燥した。

10

20

30

40

50

## 【0129】

## 例12

シュウ酸触媒の存在下で、EtOHで希釈して、TEOSの加水分解及び縮合によってシリカゲルを調製した。TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : シュウ酸のモル比は、1 mMのシュウ酸として水と共に導入されたシュウ酸で、1 : 7.60 : 10.64 : 1.92 × 10<sup>-4</sup>であった。目標シリカエアロゲルの密度は0.07 ~ 0.08 g / ccであった。ゾルを15分間攪拌して、次いで、繊維強化相に流し込み、60 のオープン中でゲルを得た。

## 【0130】

繊維強化相は、9ミクロン径の繊維を持ち、約3.8オンス/平方フィートの密度を持つ約10mm厚のシリカPD綿であった。得られたエアロゲル材料は、約45wt%のエアロゲルと、55wt%の繊維とであり、約0.16 ~ 0.20 g / ccの期待材料密度を得た(0.07 ~ 0.08 g / ccのエアロゲル密度を与え、疎水処理を含まない)。

10

## 【0131】

ゲルをメタノール中で20容積%の疎水性反応剤を含有する浴に移動して、4 : 1の流体 : ゲル比を使用して45 で24時間加熱した。疎水性反応剤は、以下、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、メチルトリエトキシシラン(MTES)、エチルトリエトキシシラン(ETES)、又はフェニルトリエトキシシラン(PhTES)のうちの1つである。流体中の疎水性物質とゲル中のSiとのモル比は、どの疎水性物質を使用したかに応じて2.8 ~ 4.8の範囲であった。次いで、ゲルを45 で6時間おきに、3回EtOHで洗浄して、次いで、超臨界CO<sub>2</sub>で溶媒抽出して、次いで、110 で2時間乾燥した。

20

## 【0132】

## 例13

例1、2、6、7、8、及び9では、各例において期待されたエアロゲル材料(3.0 ~ 5.0wt%の複合体)中に約7.0 ~ 9.0wt%の疎水性有機含有量を持つエアロゲル組成物を製造した。例4では、エアロゲル材料(4.0 ~ 6.0wt%の複合体)中に約9.0 ~ 11.0wt%の疎水性有機含有量を持つエアロゲル組成物を製造した。例7及び8ではまた、エアロゲル材料(6.0 ~ 9.0wt%の複合体)中に約11.0 ~ 19.0wt%のPhTES疎水性有機含有量を持つエアロゲル組成物を製造した。例3及び5では、調整された製造条件(疎水性材料の量、時間、温度など)下で、エアロゲル材料中に約9.0 ~ 11.0wt%の疎水性有機含有量を持つエアロゲル組成物を製造することができる。例10 ~ 12では、調整された製造条件(疎水性材料の量、時間、温度など)下で、エアロゲル材料中に約7.0 ~ 9.0wt%の疎水性有機含有量を持つエアロゲル組成物を製造することができる。

30

## 【0133】

例1、2、6、7、8及び9において製造された試料、並びに、炭化ケイ素粉末を含む例4において製造された試料を、200 ~ 700 の範囲の処理温度の選択値に達するまで10 /分の温度ランプ速度で、N<sub>2</sub>下において管状炉中で熱処理した。処理時間が完了した後、炉を5 /分の冷却ランプで冷却することができ、試料を除去した。

40

## 【0134】

処理された試料は、例2からの7%のMTES試料；例1からのNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>試料；例9からの7%、8%及び9%のBTSES試料；例6からの8%及び9%のPhTES試料；例7からの11%及び19%のPhTES試料；並びに例8からの7%、11%及び19%のPhTES試料を含んでいた。試料を、200 ~ 700 の範囲の様々な温度下で、10秒間 ~ 1時間の範囲の時間熱処理した。475 で10分間及び525 で10分間処理した試料を追加の試験のために選択した。

## 【0135】

ステンレス鋼フォイルバッグ中の各バッチから試料試験片を密閉し、450 ~ 800 の様々な温度で、60分間以下の時間で事前加熱された不活性炉中にバッグを入れるこ

50

とによって、二酸化チタン粉末を含む例 4 において製造された試料を熱処理した。

【0136】

例 4 からの処理された試料（二酸化チタン粉末又は炭化ケイ素粉末）は、粉末材料によって（S = 炭化ケイ素、T = 二酸化チタン）、熱処理温度によって（450 ~ 800）、及び処理時間によって（0 ~ 60）、本開示中で特定される。

【0137】

7%、8%及び9%のBTSEからの試料の熱処理は、約475 で開始した分解の兆候を示した。PhTESからの試料の熱処理は全て、400 超の高い温度での不安定なフェニル種の兆候を示した。

【0138】

例 14

表 1 は例 13 からの処理されたエアロゲル複合体試料の密度の測定値を示す。密度の測定はASTM C167に従って行った。全ての複合体のエアロゲル試料は0.216 g / cc未満の密度が測定された。

【0139】

例 15

表 1 は、例 13 からの処理されたエアロゲル複合体試料についての熱伝導度（TC）の測定値を示す。TCの測定は、ASTM C177に従って、約37.5 の温度、及び2 psiの圧縮（8 x 8 試料）又は8 psiの圧縮（4 x 4 試料）で行った。

【0140】

全ての処理されたエアロゲル複合体試料は、31.6 mW / mK以下の熱伝導度の測定値を有した。

【0141】

例 16

約7.0 ~ 8.0 wt%の疎水性有機含有量を持つエアロゲル組成物は、典型的に、製造の際に親水性であると予測され、約350 wt%以上のC1511の期待水吸収値（周辺条件で15分間の浸水下）を持つ。

【0142】

表 1 は、例 13 からの処理されたエアロゲル複合体試料についての、減酸素熱処理前後の両方での液水吸収の測定値を示す。全ての測定を、ASTM C1511に従って行った（周辺条件で15分間の浸水下）。

【0143】

7%のMTESと7%のNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>との両方についての処理前試料は、400 wt%水吸収超の液水吸収の測定値を有した。7%、8%及び9%のBTSEの全てについての処理前試料は、340 wt%水吸収超の液水吸収の測定値を有した。PhTES材料全てについての処理前試料は、280%液水吸収超の測定値を有した。

【0144】

7%のMTESについての処理後試料は、約0.0 wt%水吸収の液水吸収の測定値を有し、それは7%のMTESについての処理前試料より低かった。7%のNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>についての処理後試料は、（475 で10分間熱処理したサンプルに対して）約81 wt%水吸収の液水吸収の測定値を有した。BTSEについての全ての処理後試料は、290 wt%水吸収超の液水吸収の測定値を有した。PhTESについての全ての処理後試料は、約275 wt%水吸収の液水吸収の測定値を有した。

【0145】

例 17

表 1 は、例 13 からの処理されたエアロゲル複合体試料についての、減酸素熱処理前後の両方での燃焼熱（HOC）の測定値を示す。HOC測定は、ISO1716測定標準に一致した条件に従って行った。

【0146】

7%のMTESについての処理前試料は約600 cal / gのHOCの測定値を有し、

10

20

30

40

50

処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約425 cal/gのHOCの測定値を有した。7%のNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>についての処理前試料は約415 cal/gのHOCの測定値を有し、処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約140 cal/gのHOCの測定値を有した。9%のBTES Eについての処理前試料は約780 cal/gのHOCの測定値を有し、9%のBTES Eについての処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約285 cal/g HOCの測定値を有した。9%のPhTES（例3-1からの）についての処理前試料は約437 cal/gのHOCの測定値を有し、処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約144 cal/gのHOCの測定値を有した。7%のPhTES（例3-3からの）についての処理前試料は約351 cal/gのHOCの測定値を有し、処理後試料（400 で10分間熱処理された）は約120 cal/gのHOCの測定値を有した。11%のPhTES（例3-3からの）についての処理前試料は約403 cal/gのHOCの測定値を有し、処理後試料（400 で10分間熱処理された）は約110 cal/gのHOCの測定値を有した。

10

【0147】

例18

図1は、例13からの7%のMTES試料についての、525 で10分間の減酸素熱処理前後の両方でのCP/MAS<sup>29</sup>Si固体状態NMR分析を示す。

【0148】

7%のMTESについての処理前試料は約0.463のT<sup>1-2</sup>:T<sup>3</sup>比と、約1.961のQ<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup>比とを示した。7%のMTESについての処理後試料は約0.272のT<sup>1-2</sup>:T<sup>3</sup>比と、約0.842のQ<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup>比とを示した。重なったピークは、個々に比を得るために、統合されたピークを畳み込みを解いて得た(デコンボリューションした)。

20

【0149】

例19

図2は、例13からの7%のMTES試料と、7%のNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>試料と、9%のBTES E試料と、9%のPhTES（例3-1）試料とについての、525 で10分間の減酸素熱処理前後のTGA/DSC分析を示す。TGA/DSC分析を、20 /分のランプ速度で、周辺温度から1000 までの範囲の温度について行った。

【0150】

表1は、図2に示されたTGA/DSC分析のプロットに基づいて、処理前試料についての熱分解開始点の温度( )を示す。

30

【0151】

7%のMTESについての処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約545のT<sub>g</sub>の測定値を有した。7%のNaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>についての処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約600のT<sub>g</sub>の測定値を有した。9%のBTES Eについての処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約460のT<sub>g</sub>の測定値を有した。9%のPhTESについての処理後試料（525 で10分間熱処理された）は約595のT<sub>g</sub>の測定値を有した。

【0152】

【表 1】

[表 1]

例	複合体密度 (g/cc)	熱伝導度** (mW/MK)	液水吸収* (wt%)	液水吸収** (wt%)	HOC* (cal/g)	HOC** (cal/g)	Td** (°C)
1	0.173	30.5	約450	81.0	416	142	600
2	0.159	25.1	約425	0.0	601	426	544
4-T-5-600	0.206	15.9	-	5.8	-	269	636
4-T-10-600	約0.200	-	-	0.9	-	-	626
4-T-5-625	0.187	15.8	-	4.5	-	317	624
4-T-10-625	約0.185	-	-	1.7	-	-	625
4-T-5-650	0.203	16.85	-	1.5	-	265	636
4-T-20-650	約0.200	-	-	1.5	-	-	625
4-S-10-525	0.202	16.0	-	2.5	-	355	609
4-S-10-550	0.216	18.0	-	0.0	-	316	610
4-S-10-575	0.212	-	-	0.0	-	343	625
6-8%	0.142	-	475	401.0	252	-	-
6-9%	0.148	21.0	480	432.0	437	144	594
7-7%	0.185	20.3	450	360.0	715	146	-
7-11%	0.182	24.9	371	311.0	868	352	-
7-19%	0.199	31.2	283	277.0	1076	571	-
8-7%	0.180	17.9	403	354.0	351	132	-
8-11%	0.177	17.5	412	413.0	403	157	-
8-19%	0.175	18.7	461	404.0	531	303	-
9-7%	0.182	-	約400	343.0	612	-	-
9-8%	0.180	-	約355	328.0	-	-	-
9-9%	0.183	31.6	約345	297.0	780	287	459
*	減酸素熱処理の前						
**	別段の記載がない限り、475°C~525°Cで10分間の減酸素熱処理の後						
-	取得した測定値なし						

10

20

30

## 【0153】

本明細書で使用される場合、別段の記載がない限り、接続詞「及び (and)」は包括的であることが意図され、接続詞「又は (or)」は排他的であることが意図されない。例えば、語句「又は、代替的に (or, alternatively)」は排他的であることが意図される。

## 【0154】

本開示に記載している内容において（特に、特許請求の範囲の内容において）、「1つの (a)」、「1つの (an)」、「その (the)」という用語、又は類似の指示対象は、別段の記載がないか又は文脈により明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を含むと解されるべきである。

40

## 【0155】

「含む (comprising)」、「有する (having)」、「含む (including)」、及び「含有する (containing)」という用語は、別段の記載がない限り、制限のない用語（すなわち、「含むが、限定されない」を意味する）として解されるべきである。

## 【0156】

本明細書で使用される場合、「約 (about)」という用語は、示したような特定の

50

性質、組成物、量、値又はパラメータについて典型的である変位、例えば、実験誤差、測定誤差、近似誤差、計算誤差、平均値からの標準偏差、日々の微調整に基づく変位の程度を言い表す。

【0157】

本明細書中の値の範囲の記述は、別段の記載がない限り、その範囲内にあるそれぞれの別個の値を個々に言い表す省略方法として提供されることが単に意図され、それぞれの別個の値は、それが本明細書に個々に示されるように、本明細書中に組み込まれる。

【図1】

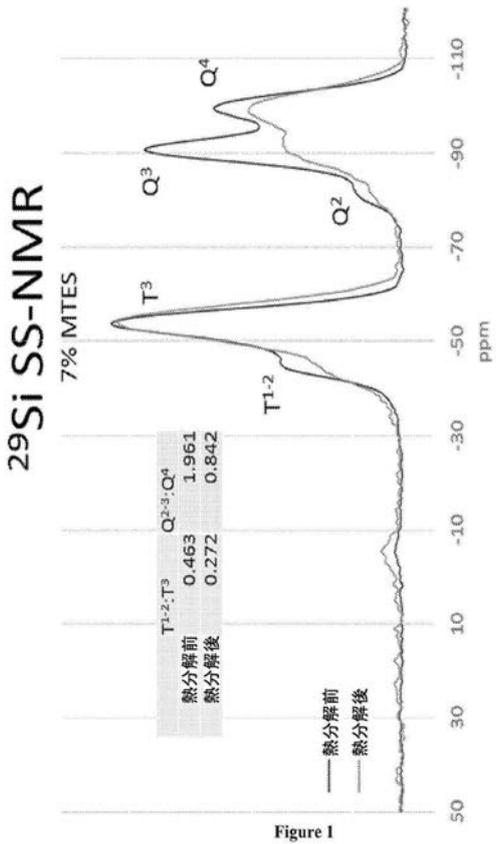


Figure 1

【図2】

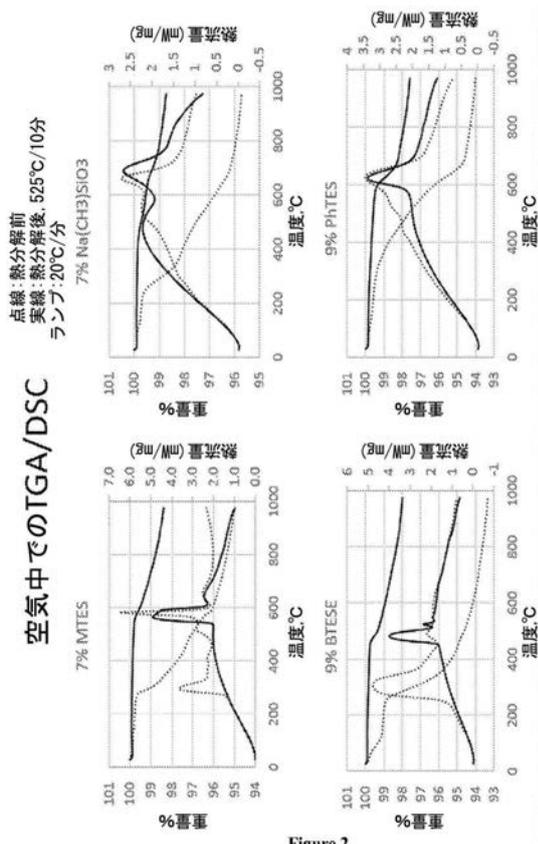


Figure 2

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月15日(2017.5.15)

【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】

a) シリカゲル前駆体材料及び溶媒を含む前駆体溶液を提供する工程と、

b) 前記前駆体溶液を強化材料と組み合わせる工程と、

c) 前記前駆体溶液中の前記シリカゲル前駆体材料をゲル組成物に遷移させて、強化シリカ系ゲル組成物を形成する工程と、

d) 前記強化シリカ系ゲル組成物から溶媒の少なくとも一部を抽出して、第1強化シリカ系エアロゲル組成物を得る工程と、

e) 前記第1強化シリカ系エアロゲル組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気中で1つ又は複数の熱処理にさらして、第2強化シリカ系エアロゲル組成物を得る工程と  
を含み、工程e)の前に、少なくとも1つの疎水結合ケイ素を前記第1強化シリカ系エアロゲル組成物に組み入れることをさらに含む、方法。

【請求項2】

少なくとも1つの疎水結合ケイ素を含む第1強化シリカ系エアロゲル組成物を、300 超の温度で減酸素雰囲気中で1つ又は複数の熱処理にさらして、第2強化シリカ系エアロゲル組成物を得ることを含む方法であって、前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物が、以下の性質、i) 40 wt %以下の液水吸収と、ii) 500 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点とを有する、方法。

【請求項3】

前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物が以下の性質、iii) 717 cal/g以下の燃焼熱と、iv) 15 mW/M・K ~ 40 mW/M・Kの熱伝導度とを有する、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物がシート状の繊維強化材料を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

あらゆるエアロゲル組成物の減酸素雰囲気中でのあらゆる熱処理が、700 未満の温度に制限される、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物が、1 wt % ~ 15 wt %の疎水性有機含有量を有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物が、前記第1強化シリカ系エアロゲル組成物に比べて低い液水吸収を有する、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物が40 wt %以下の液水吸収を有し、以下の性質、ii) 500 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又はiii) 265 cal/g ~ 717 cal/gの燃焼熱のうち1つ又は複数を有する、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記第2強化シリカ系エアロゲル組成物が40 wt %以下の液水吸収を有し、以下の性質、ii) 525 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又はiii) 265 cal/g ~ 600 cal/gの燃焼熱のうち1つ又は複数を有する、請求項1~7のい

れか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 強化シリカ系エアロゲル組成物が 40 wt % 以下の液水吸収を有し、以下の性質、i i ) 550 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又は i i i ) 265 cal / g ~ 550 cal / g の燃焼熱のうち 1 つ又は複数を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 2 強化シリカ系エアロゲル組成物が 40 wt % 以下の液水吸収を有し、以下の性質、i i ) 575 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又は i i i ) 265 cal / g ~ 500 cal / g の燃焼熱のうち 1 つ又は複数を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法で製造されたエアロゲル組成物。

【請求項 13】

シリカ系骨格を含み、以下の性質、i ) 40 wt % 以下の液水吸収と、i i ) 500 以上の疎水性有機材料の熱分解開始点とを有する、強化エアロゲル組成物。

【請求項 14】

以下の性質、i i i ) 717 cal / g 以下の燃焼熱を有する、請求項 13 に記載の強化エアロゲル組成物。

【請求項 15】

シート状の繊維強化材料を含む、請求項 13 又は 14 に記載の強化エアロゲル組成物。

【請求項 16】

以下の性質、i ) 40 wt % 以下の液水吸収と、i i ) 500 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点と、i i i ) 265 cal / g ~ 717 cal / g の燃焼熱と、i v ) 15 mW / M · K ~ 40 mW / M · K の熱伝導度とを有する、請求項 13 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の強化エアロゲル組成物。

【請求項 17】

以下の性質、i i ) 525 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又は i i i ) 265 cal / g ~ 600 cal / g の燃焼熱のうち 1 つ又は複数を有する、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の強化エアロゲル組成物。

【請求項 18】

以下の性質、i i ) 550 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又は i i i ) 265 cal / g ~ 550 cal / g の燃焼熱のうち 1 つ又は複数を有する、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の強化エアロゲル組成物。

【請求項 19】

以下の性質、i i ) 575 ~ 635 の疎水性有機材料の熱分解開始点、又は i i i ) 265 cal / g ~ 500 cal / g の燃焼熱のうち 1 つ又は複数を有する、請求項 13 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の強化エアロゲル組成物。

【請求項 20】

前記強化エアロゲル組成物中の疎水性有機含有量が約 1 wt % ~ 約 15 wt % である、請求項 13 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の強化エアロゲル組成物。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/053750
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C01B33/158 C01B33/159 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	INGALE S V ET AL: "Physico-chemical properties of silica aerogels prepared from TMOS/MTMS mixtures", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 18, no. 5, 4 September 2010 (2010-09-04), pages 567-572, XP019947248, ISSN: 1573-4854, DOI: 10.1007/S10934-010-9410-4 figures 1,2,6 ----- -/--	1,4-11, 14-27, 30-46, 48-52, 54-57
<input checked="" 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 14 January 2016		Date of mailing of the international search report 11/04/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bomm, Jana

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/053750

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUN-WOOK HONG ET AL: "Porous silica aerogel/honeycomb ceramic composites fabricated by an ultrasound stimulation process", METALS AND MATERIALS, vol. 18, no. 3, 1 June 2012 (2012-06-01), pages 481-486, XP055240584, Korea ISSN: 1598-9623, DOI: 10.1007/s12540-012-3015-1	1,6-11, 16, 18-27, 30-46, 48-52, 54-57
A	2. Experimental Procedures  -----	4,5,14, 15,17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2015/053750**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1, 11, 22-27(completely); 4-10, 14-21, 30-46, 48-52, 54-57(partially)

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2015/ 053750

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 11, 22-27(completely); 4-10, 14-21, 30-46, 48-52, 54-57(partially)

The first invention refers to an aerogel and a method for producing the same.

---

2. claims: 2, 3, 12, 13, 28, 29, 47, 53(completely); 4-10, 14-21, 30-46, 48-52, 54-57(partially)

The second invention refers to a reinforced aerogel and a method for producing the same.

---

## 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, ST, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100195213

弁理士 木村 健治

(72)発明者 オーウェン エバンズ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01824, チェルムズフォード, ソノラ ドライブ 2

(72)発明者 キャスリン デクラフト

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01752, マールボロ, ファーム ロード 750, アパートメント 230

(72)発明者 ニコラス ザフィロプロス

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01778, ウェイランド, メイン ストリート 282

(72)発明者 ウェンティン ドン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01752, マールボロ, イースト メイン ストリート 319 エル12

(72)発明者 デイビッド ミハルシク

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01532, ノースバラ, プリガム ストリート 114

(72)発明者 ジョージ グールド

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01756, メンダン, ミルビル ロード 174

(72)発明者 イリーナ メルニコバ

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02762, プレインビル, ハンコック ストリート 37

Fターム(参考) 4G072 AA28 CC01 CC02 CC08 GG02 GG03 HH21 HH28 HH30 JJ12

JJ14 JJ15 JJ23 JJ33 JJ47 KK01 KK03 KK07 KK09 LL11

LL15 MM14 MM23 MM31 PP03 PP14 PP15 PP17 QQ07 RR05

TT04 TT30

4L031 AA29 AB01 BA20 DA08 DA16 DA17