

明 細 書

発明の名称：断熱成形体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エアロゲル粒子を用いた断熱成形体及びその製造方法に関するものである。

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。

[0003] 近年、ケイ酸カルシウムの多孔体やガラス繊維を10Pa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。

[0004] ところで、常圧でも空気の熱伝導率よりも低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、シリカ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。

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

- [0006] しかしながら、エアロゲル粒子は、非常に軽量であると共に、強度が小さく脆いため、取扱いが難しい。また、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、補強材などを混合したり接着材料を増加したりすることが考えられるが、その場合、補強材や接着材料によってかえって断熱性が低下するおそれがある。そのため、断熱性が低下することを抑制しつつ、エアロゲル粒子やその成形物の強度を高めて、強度と断熱性能とを両立させることが求められている。
- [0007] 本発明は上記の点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成形体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

- [0008] 本発明に係る断熱成形体は、接着剤で被覆された第一エアロゲル粒子と、接着剤で被覆されていない第二エアロゲル粒子とが混在して成形されている

ことを特徴とするものである。

[0009] 本発明に係る断熱成形体の製造方法は、接着剤で被覆された第一エアロゲル粒子と、接着剤で被覆されていない第二エアロゲル粒子とを混合して成形することを特徴とするものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、強度が高く断熱性に優れた断熱成形体を得ることができるものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]断熱成形体の内部を拡大して示す模式図の一例である。

[図1B]断熱成形体の内部を拡大して示す模式図の他の一例である。

[図2A]断熱成形体の成形方法の一例の一工程を示す概略図である。

[図2B]断熱成形体の成形方法の一例の他の工程を示す概略図である。

[図2C]断熱成形体の成形方法の一例の他の工程を示す概略図である。

[図2D]断熱成形体の成形方法の一例の他の工程を示す概略図である。

[図3A]エアロゲル粒子の一例の模式図である。

[図3B]エアロゲル粒子の他の一例の模式図である。

[図3C]エアロゲル粒子の他の一例の模式図である。

[図4]エアロゲル粒子の電子顕微鏡写真である。

[図5]従来の断熱成形体の内部を拡大して示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

[0013] 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て、空隙を持つ網目構

造となったものをキセロゲル (x e r o g e l) ということもあるが、本明細書におけるエアロゲルは、キセロゲルを含むものであってよい。

[0014] 図3A～図3Cに、エアロゲル粒子Aの一例の模式図を示す。図3A及び図3B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（SiO₂）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。シリカ微粒子の1個の大きさは例えば1～2nm程度である。図3C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 $W L F \lambda \quad 35 \sim 45 mW / m \cdot K$ であったところ、エアロゲル粒子Aにより熱伝導率 $W L F \lambda \quad 9 \sim 12 mW / m \cdot K$ 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3Bに示すシリカエアロゲル粒子では、アルキル基（メチル基：CH₃）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。

[0015] 図4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Pの境目が曖昧になったり、シリカ構造（-O-Si-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。

[0016] エアロゲル粒子A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Aと、水ガラスを利用して得られるエアロゲル粒子Aとがある。

[0017] 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ー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Aは、溶媒を含むゲルを粉碎して粒子化し、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A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碎することにより得ることができる。

[0018] エアロゲル粒子A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。

[0019] 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よいし、二種以上を併用してもよい。

[0020] 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。

[0021] 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Aに適宜の機能性を付与することができる。

[0022] 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砕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A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

ル粒子A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砕機により粉砕することにより、エアロゲル粒子Aを得るようにしてもよい。なお、得られたエアロゲル粒子A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A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。

[0023] 水ガラスを利用して得られるエアロゲル粒子Aは、例えば、シリカゾルの作製、シリカゾルのゲル化、熟成、ゲルの粉砕、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。

[0024] 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。

[0025] 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か、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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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の範囲内とすることによってゲル化させることができる。pHの調整は塩基又は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。

[0029] 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Aを容易に得ることが可能になる。ゲルの粉砕は、例えばヘンシェ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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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Aを得ることができる。

[0033] 超臨界乾燥法によって得たエアロゲル粒子Aと、水ガラスを利用して得たエアロゲル粒子A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。

[0034] エアロゲル粒子A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A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A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、繊維状であってもよい。また、エアロゲル粒子A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、エアロゲル粒子Aが接着して一体化されるため、粒子の大きさが揃っていなくてもよい。エアロゲル粒子Aの大きさは、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。具体的には、エアロゲル粒子Aの平均粒子径は100 μ m以上5mm以下の範囲内であることが好ましく、500 μ m以上1.5mm以下の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書において、平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。

[0035] そして、本発明に係る断熱成形体Bを製造するにあたっては、エアロゲル粒子Aとして、第一エアロゲル粒子A1及び第二エアロゲル粒子A2の2種類のものを用いる。すなわち、本発明に係る断熱成形体Bは、図1A又は図1Bに示すように、第一エアロゲル粒子A1と、第二エアロゲル粒子A2とが混在して成形されている。

[0036] 第一エアロゲル粒子A1は、その外表面が接着剤4で被覆されている。

[0037] 接着剤4としては、熱可塑性樹脂のみを用いたり、熱硬化性樹脂のみを用いたり、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の両方を用いたりすることができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、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、ナイロン樹脂等を挙げることができ、これらのうち1種のみを用いたり2種以上を組み合わせ用いたりすることができる。熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができ

、これらのうち1種のみを用いたり2種以上を組み合わせて用いたりすることができる。

[0038] 接着剤4は、第一エアロゲル粒子A1の外表面の50%以上を被覆していることが好ましく、80%以上（上限は100%）を被覆していることがより好ましい。

[0039] 第一エアロゲル粒子A1を被覆している接着剤4の厚さは0.1~50 μ mの範囲内であることが好ましく、0.5~10 μ mの範囲内であることがより好ましい。

[0040] 断熱成形体Bにおける接着剤4の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、断熱成形体B全量に対して5~50質量%の範囲内である。

[0041] 第二エアロゲル粒子A2は、その外表面が接着剤4で全く被覆されていない。

[0042] 第一エアロゲル粒子A1の平均粒子径（ただし、接着剤4の厚さを除く）は、第二エアロゲル粒子A2の平均粒子径に対して $1/500 \sim 1/1$ の範囲内であることが好ましく、 $1/100 \sim 1/2$ の範囲内であることがより好ましい。第一エアロゲル粒子A1の平均粒子径が第二エアロゲル粒子A2の平均粒子径に対して $1/500$ 以上であることによって、取扱性や成形性が損なわれることを抑制することができる。第一エアロゲル粒子A1の平均粒子径が第二エアロゲル粒子A2の平均粒子径に対して $1/1$ 以下であることによって、いわゆる熱橋（heat bridge）が形成されにくくなって、断熱性が損なわれることを抑制することができる。

[0043] 第一エアロゲル粒子A1（ただし、接着剤4の質量を除く）と第二エアロゲル粒子A2の質量比は、 $1/10 \sim 1/1$ の範囲内であることが好ましい。上記の質量比が $1/10$ 以上であることによって、取扱性や成形性が損なわれることを抑制することができる。上記の質量比が $1/1$ 以下であることによって、熱橋が形成されにくくなって、断熱性が損なわれることを抑制することができる。

[0044] 次に本発明に係る断熱成形体Bの製造方法について説明する。この方法は

、第一エアロゲル粒子A1の外表面を接着剤4で被覆する第一工程と、外表面が接着剤4で被覆された第一エアロゲル粒子A1と、外表面が接着剤4で被覆されていない第二エアロゲル粒子A2とを混合して成形する第二工程とを有する。

[0045] 第一工程において、第一エアロゲル粒子A1を接着剤4で被覆するにあたっては、一般的な造粒装置やコーティング装置を用いることができる。各装置の方式としては、例えば、容器回転式、ブレード回転式、流動式等を挙げることができるが、使用する接着剤4に応じていずれかの方式を選択すればよい。そして、上記の装置の中に第一エアロゲル粒子A1、接着剤4、必要に応じて水をそれぞれ所定量入れ、所定時間混合した後、乾燥することによって、接着剤4で被覆された第一エアロゲル粒子A1を得ることができる。

[0046] 次に第二工程において、接着剤4で被覆された第一エアロゲル粒子A1と、接着剤4で被覆されていない第二エアロゲル粒子A2とを混合して成形するにあたっては、例えば、圧縮法、トランスファー法、射出法、押し出し法等を挙げることができる。使用する接着剤4や、製造予定の断熱成形体Bの形状に応じていずれかの成形法を選択すればよい。

[0047] 図2A～図2Dは第二工程の一例を示すものである。図2A～図2Dでは第一エアロゲル粒子A1を被覆している接着剤4を図示省略している。まず第一エアロゲル粒子A1と第二エアロゲル粒子A2とを容器5中において均一に混合して混合物を得る。次にこの混合物を成形するにあたっては、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。

[0048] そして、図2A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6を重ねる。次に、容器5からエアロゲル粒子A（第一エアロゲル粒子A1及び第二エアロゲル粒子A2の混合物）をプレス下型31上の凹部31aに投入する。このとき、プレス下型31は加熱により接着剤4の硬化温度以下まで予熱されていることが好ましい。

- [0049] 次に図2Bに示すように、葉さじ、ヘラなどの平滑具33により表面を平らにならす。その後、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6を重ね、さらにその上に離型シート34を重ねる。
- [0050] そして、図2C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4が接着性を発揮して、エアロゲル粒子Aが接着されて一体化する。また、表面シート6とエアロゲル粒子Aとが接着剤4の接着作用により接着されて表面シート6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。
- [0051] これにより、図2Dに示すように、エアロゲル粒子Aの成形物（エアロゲル層A3）と表面シート6とにより構成される断熱成形体Bが得られる。なお、表面シート6とエアロゲル層A3との密着性を高めるために、硬化前のエアロゲル層A3と表面シート6との界面に接着剤4を挿入してもよい。
- [0052] 上記の断熱成形体Bは、板状の断熱ボードとして形成されているが、適宜の成形型を用いてプレスすることにより、ボード以外の形状の成形も可能である。この断熱成形体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A3の両面に表面シート6が積層された構成を有している。エアロゲル層A3を表面シート6で覆うことにより、断熱成形体Bの強度を高めることができる。表面シート6としては、例えば、樹脂シート、繊維シート、樹脂含浸繊維シートなどを用いることができる。表面シート6が樹脂を含む場合、表面シート6の樹脂でエアロゲル層A3を接着一体化させることができれば、エアロゲル層A3と表面シート6との密着性をさらに高めることができる。なお、表面シート6はエアロゲル層A3の一方の面のみに積層されていてもよい。また、両面に表面シート6が設けられていないエアロゲル層A3により断熱成形体Bを構成してもよい。ただし、強度を高めるためには両面に表面シート6が積層されていることが好ましい。
- [0053] 上記のようにして得られた断熱成形体Bにおいては、図1A又は図1Bに

示すように、第二エアロゲル粒子A 2が接着剤4で被覆されていないことによって、接着剤4が非連続的に存在することとなる。

[0054] 図1 Aは、エアロゲル粒子Aのうち、第一エアロゲル粒子A 1が個別に接着剤4で被覆されている場合を示す模式図である。また図1 Aは、第一エアロゲル粒子A 1の平均粒子径と第二エアロゲル粒子A 2の平均粒子径とが同程度であることを示している。そして、図1 Aに示すものでは、接着剤4で被覆された第一エアロゲル粒子A 1同士の間、接着剤4で被覆されていない第二エアロゲル粒子A 2が介在している結果、接着剤4が非連続的に存在している。

[0055] 一方、図1 Bは、接着剤4で被覆された第一エアロゲル粒子A 1が複数集合して集合体7を複数形成している場合を示す模式図である。また図1 Bは第一エアロゲル粒子A 1の平均粒子径が第二エアロゲル粒子A 2の平均粒子径よりも小さい場合を示している。実際には例えば、第一エアロゲル粒子A 1の平均粒子径は第二エアロゲル粒子A 2の平均粒子径に対して $1/500$ であるか又は $1/500$ よりも若干大きい。そして、図1 Bに示すものでは、第一エアロゲル粒子A 1が集合して形成する集合体7同士の間、接着剤4で被覆されていない第二エアロゲル粒子A 2がところどころで介在している結果、接着剤4が非連続的に存在している。

[0056] 図1 Aでは一つ一つの第一エアロゲル粒子A 1が接着剤4で被覆され、図1 Bでは接着剤4で被覆された第一エアロゲル粒子A 1が複数集合して集合体7を形成しているが、図1 A及び図1 Bの形態が混在していてもよい。すなわち、断熱成形体Bにおいて、一つ一つの第一エアロゲル粒子A 1が接着剤4で被覆されたものと、集合体7とが混在していてもよい。

[0057] 接着剤4は熱を伝えやすく、いわゆる熱橋となりやすいが、エアロゲル層A 3内において接着剤4が分散して存在することによって、熱橋の形成が抑制されるので、優れた断熱性を得ることができるものである。また第二エアロゲル粒子A 2は接着剤4で被覆されていないが、第一エアロゲル粒子A 1を被覆している接着剤4によって、第一エアロゲル粒子A 1同士、及び第一

エアロゲル粒子 A 1 と第二エアロゲル粒子 A 2 とを接着することができるので、高い強度を得ることもできる。このように本発明によれば、強度が高く断熱性に優れた断熱成形体 B を得ることができ、この断熱成形体 B は建築材料などとして好適に利用することができるものである。

[0058] 図 5 は従来の断熱成形体 B の内部を拡大して示す模式図である。この図 5 に示すものでは、接着剤 4 で被覆されたエアロゲル粒子 A 1 同士が隣接している結果、接着剤 4 が連続的に存在している。そのため、高い強度を得ることができる反面、熱橋が形成されやすくなり、断熱性が低下しやすくなる。

実施例

[0059] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

[0060] (実施例 1)

<エアロゲル粒子の製造方法>

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 5 1、平均分子量 4 7 0）、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. 0 1 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 1 2 0 モル、水を 2 0 モル、アンモニア水を 2. 1 6 モルの比率で配合したゾル状反応液を得た。

[0061] 次に、上記ゾル状反応液を容器に流し込み、室温で静置してゲル化することによって、ゲル状化合物を得た。

[0062] 次に、耐圧容器を用い、上記ゲル状化合物を 1 8 °C、圧力 5. 4 M P a （ 5 5 k g f / c m ² ） 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 8 0 °C、圧力 1 6 M P a （ 1 6 0 k g f / c m ² ） とし、溶媒除去を 4 8 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エアロゲル粒子（シリカエアロゲル粒子）を得た。このエアロゲル粒子は、平均粒子径が約700 μm であり、かさ密度が0.086 g/cm^3 であった。

[0063] <接着剤の被覆方法>

上記のようにして得られたエアロゲル粒子を目開き500 μm の篩に掛け、平均粒子径が約300 μm の第一エアロゲル粒子を得た。残部は第二エアロゲル粒子として用いた。

[0064] また接着剤として、フェノール樹脂（旭有機材工業（株）製「工業用フェノールSP1103」）及びアクリル樹脂（信越化学工業（株）製「ビニブラン2687」）を用いた。

[0065] そして、容器回転式コーティング装置（愛知電機（株）製「ロッキングミキサーRM-10」）の中に第一エアロゲル粒子1.3 g 、フェノール樹脂0.75 g 、アクリル樹脂2.5 g 、水3 g を入れ、10分間混合した後、乾燥することによって、接着剤で被覆された第一エアロゲル粒子を得た。このようにして得られた第一エアロゲル粒子において、接着剤は、第一エアロゲル粒子の外表面の80%以上を被覆している。また、第一エアロゲル粒子を被覆している接着剤の厚さは4 μm である。

[0066] なお、第二エアロゲル粒子には接着剤を被覆しなかった。

[0067] <エアロゲル粒子の成形方法>

上記のようにして得られた接着剤で被覆された第一エアロゲル粒子と、接着剤で被覆されていない第二エアロゲル粒子7.2 g とを容器中において均一に混合して混合物を得た。そして、この混合物を180 $^{\circ}\text{C}$ 、20分間の条件でプレス機により成形することによって、板状の断熱成形体を製造した。このようにして得られた断熱成形体の熱伝導率は0.016 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ であった。熱伝導率の測定は、「JIS A 1412-1 熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法」に基づいて行った。またこの断熱成形体は建築材

料などとして使用可能な強度を有し、具体的には3点曲げ試験による強度は0.06MPaであった。3点曲げ強度の測定は、「JIS K 7221-2 硬質発泡プラスチック-曲げ試験-」に基づいて行った。

[0068] (比較例1)

<エアロゲル粒子の製造方法>

実施例1と同様にして、エアロゲル粒子を製造した。

[0069] <接着剤の被覆方法>

接着剤として、実施例1と同様のものを用いた。

[0070] そして、容器回転式コーティング装置(愛知電機(株)製「ロッキングミキサーRM-10」)の中にエアロゲル粒子8.5g、フェノール樹脂0.75g、アクリル樹脂2.5g、水3gを入れ、10分間混合した後、乾燥することによって、接着剤で被覆されたエアロゲル粒子を得た。このようにして得られたエアロゲル粒子において、接着剤は、エアロゲル粒子の外表面の80%以上を被覆している。また、エアロゲル粒子を被覆している接着剤の厚さは1 μ mである。

[0071] <エアロゲル粒子の成形方法>

接着剤で被覆されたエアロゲル粒子のみを容器中において均一に混合して混合物を得た。そして、この混合物を180 $^{\circ}$ C、20分間の条件でプレス機により成形することによって、板状の断熱成形体を製造した。このようにして得られた断熱成形体の3点曲げ試験による強度は0.06MPaであったが、熱伝導率は0.017W/m \cdot Kであった。

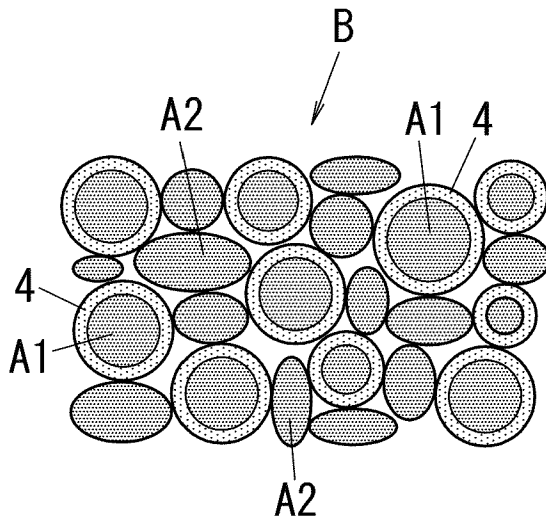
符号の説明

- [0072] A1 第一エアロゲル粒子
A2 第二エアロゲル粒子
B 断熱成形体
4 接着剤

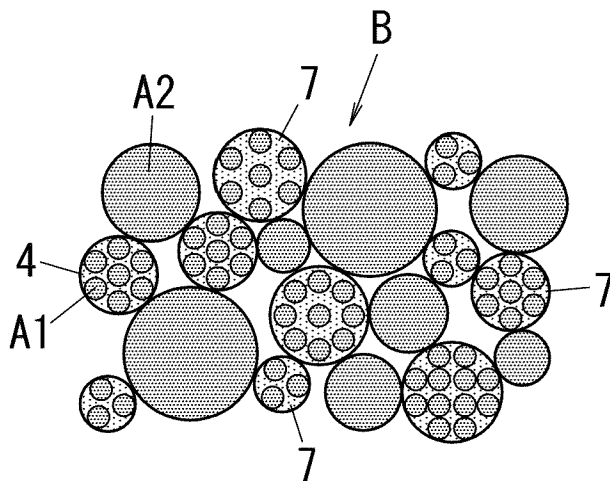
請求の範囲

- [請求項1] 接着剤で被覆された第一エアロゲル粒子と、接着剤で被覆されていない第二エアロゲル粒子とが混在して成形されていることを特徴とする断熱成形体。
- [請求項2] 接着剤で被覆された第一エアロゲル粒子と、接着剤で被覆されていない第二エアロゲル粒子とを混合して成形することを特徴とする断熱成形体の製造方法。

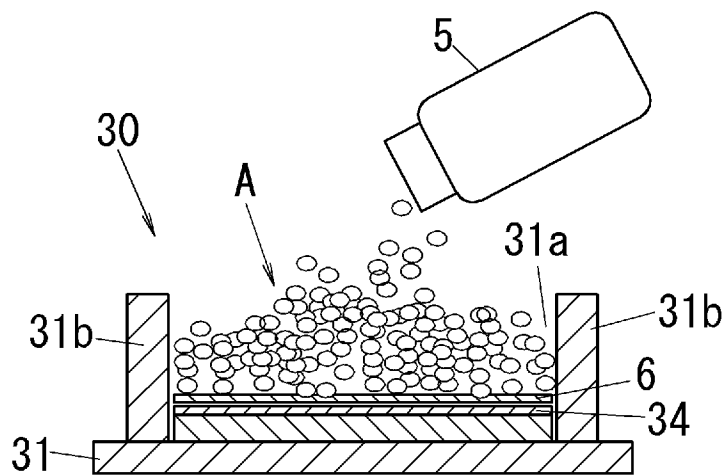
[図1A]



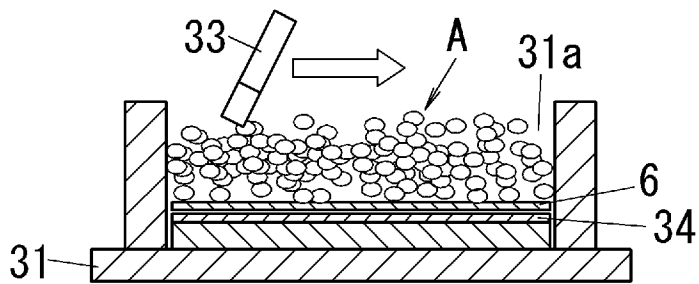
[図1B]



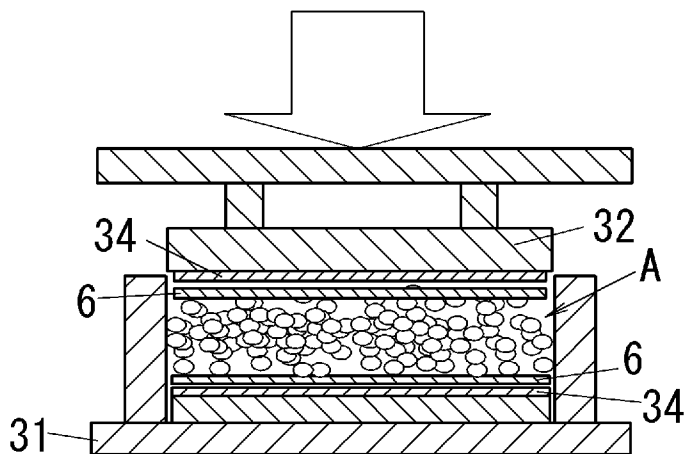
[図2A]



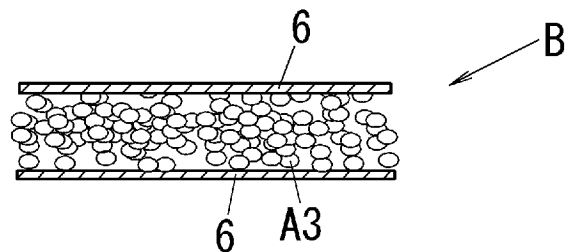
[図2B]



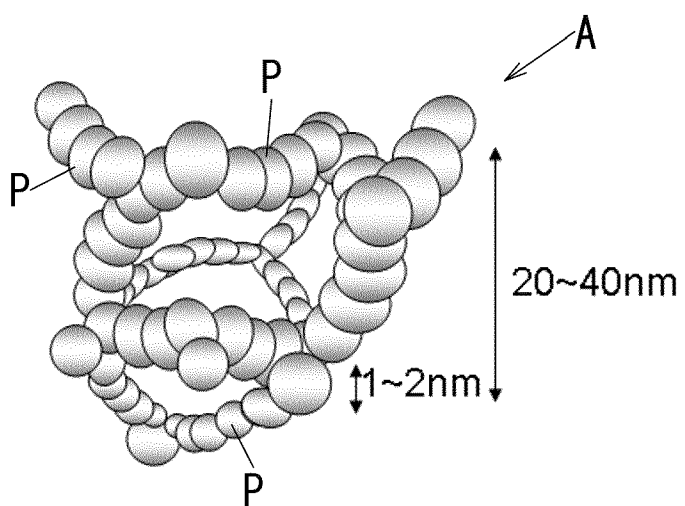
[図2C]



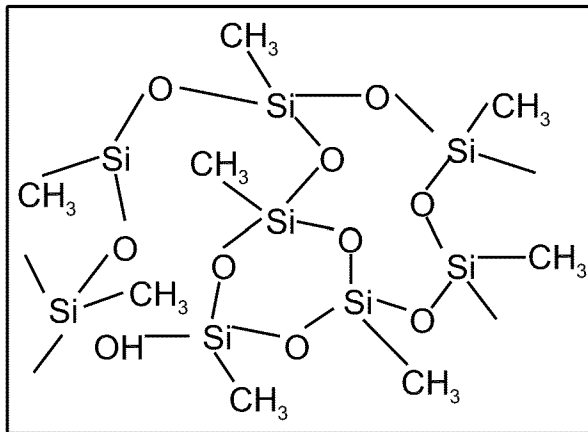
[図2D]



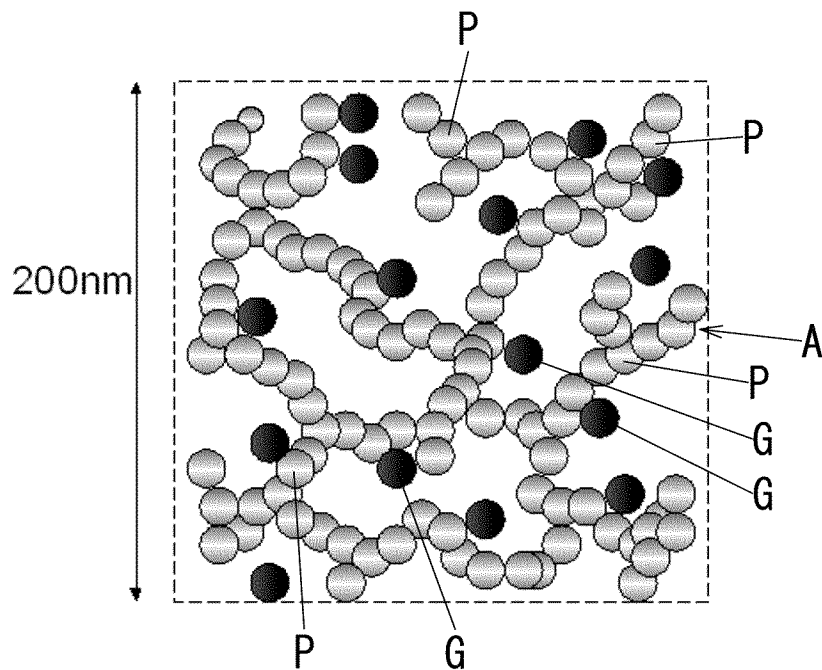
[図3A]



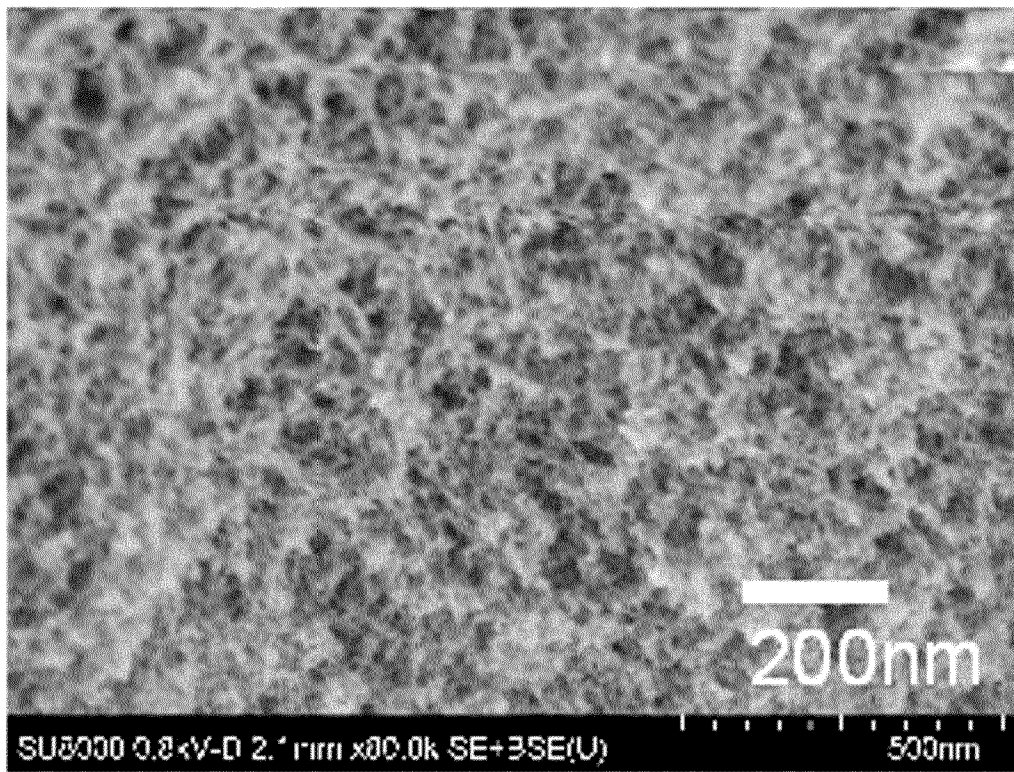
[図3B]



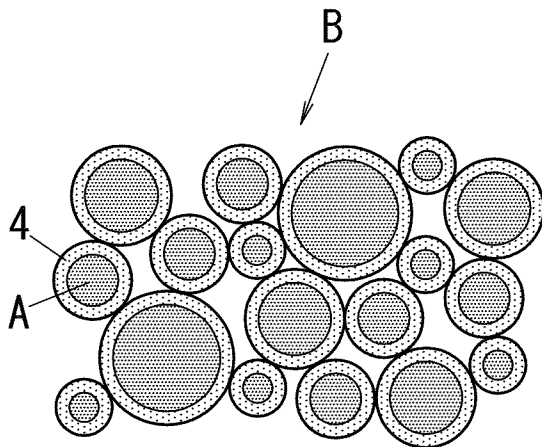
[図3C]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/001074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
F16L59/04(2006.01) i, C01B33/16(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, C01B33/16

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2001-099393 A (Matsushita Refrigeration Co.), 10 April 2001 (10.04.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1, 2
A	JP 2001-082682 A (Matsushita Refrigeration Co.), 30 March 2001 (30.03.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1, 2

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 April, 2014 (28.04.14)	Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/001074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-512764 A (Cabot Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text; all drawings & US 2008/0287561 A1 & EP 1966289 A & WO 2007/047970 A2 & KR 10-2008-0072856 A & CN 101346420 A & RU 2008119999 A	1,2
A	JP 2003-042386 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 February 2003 (13.02.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1,2
A	JP 2012-525290 A (Cabot Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1,2
A	JP 2004-010423 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1,2

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, C01B33/16(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, C01B33/16				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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		
A	JP 2001-099393 A（松下冷機株式会社）2001.04.10, 全文、全図（ファミリーなし）	1, 2		
A	JP 2001-082682 A（松下冷機株式会社）2001.03.30, 全文、全図（ファミリーなし）	1, 2		
A	JP 2009-512764 A（キャボット コーポレーション）2009.03.26, 全文、全図 & US 2008/0287561 A1 & EP 1966289 A & WO 2007/047970 A2 & KR 10-2008-0072856 A & CN 101346420 A & RU 2008119999 A	1, 2		
A	JP 2003-042386 A（松下電器産業株式会社）2003.02.13, 全文、全図（ファミリーなし）	1, 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 「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 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 28.04.2014	国際調査報告の発送日 13.05.2014			
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） 木村 麻乃 電話番号 03-3581-1101 内線 3337	<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; border: 1px solid black; text-align: center;">3 L</td> <td style="width:50%; border: 1px solid black; text-align: center;">4 0 3 0</td> </tr> </table>	3 L	4 0 3 0
3 L	4 0 3 0			

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-525290 A (キャボット コーポレイション) 2012. 10. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2004-010423 A (松下電器産業株式会社) 2004. 01. 15, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 2