

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/039541

発行日 令和2年10月29日 (2020.10.29)

(43) 国際公開日 平成31年2月28日 (2019.2.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 9/28 (2006.01)	CO8J 9/28 I O I	4 F O 7 4
CO8G 77/50 (2006.01)	CO8J 9/28 C F H	4 J 2 4 6
	CO8G 77/50	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

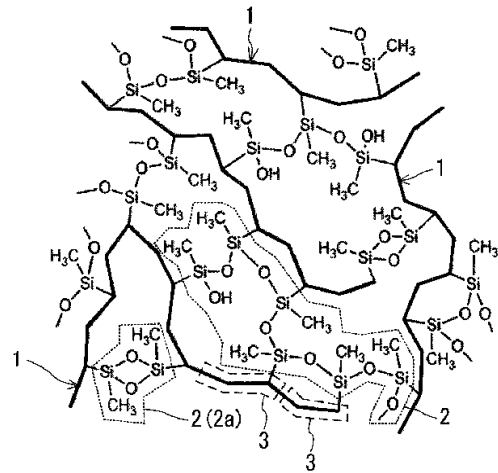
出願番号 特願2019-537674 (P2019-537674)	(71) 出願人 504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/031141	(74) 代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(22) 国際出願日 平成30年8月23日 (2018.8.23)	(72) 発明者 中西 和樹 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内
(31) 優先権主張番号 特願2017-162308 (P2017-162308)	(72) 発明者 金森 主祥 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内
(32) 優先日 平成29年8月25日 (2017.8.25)	(72) 発明者 祖国慶 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低密度ゲル体とその製造方法

(57) 【要約】

本開示の低密度ゲル体は、ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有し、前記骨格においてポリシロキサン鎖と有機重合鎖とが、ポリシロキサン鎖のケイ素原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている。有機重合鎖は、脂肪族炭化水素鎖であってもよい。ポリシロキサン鎖は、ポリオルガノシロキサン鎖であってもよい。本開示の低密度ゲル体は、曲げ柔軟性を含む機械的特性が向上した新規な低密度ゲル体である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有し、
前記骨格において前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記ポリシロキサン鎖のケイ素原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている低密度ゲル体。

【請求項 2】

前記ポリシロキサン鎖がポリオルガノシロキサン鎖である請求項 1 に記載の低密度ゲル体。

【請求項 3】

前記ポリオルガノシロキサン鎖の前記ケイ素原子に結合しているオルガノ基が、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である請求項 2 に記載の低密度ゲル体。

【請求項 4】

前記オルガノ基がメチル基である請求項 3 に記載の低密度ゲル体。

【請求項 5】

前記有機重合鎖が脂肪族炭化水素鎖である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 6】

前記有機重合鎖が、ビニル重合鎖、ビニリデン重合鎖、アリル重合鎖、または(メタ)アクリル重合鎖である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 7】

前記有機重合鎖の重合度が 2 ~ 10000 である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 8】

前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記有機重合鎖が有する特定の繰り返し単位において互いに結合されている請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 9】

厚さ 2 mm のシートとしたときに、厚さ方向における波長 550 nm の光の透過率が 70 % 以上である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 10】

熱伝導率が 20 mW / (m · K) 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 11】

繰り返し単位 A を有する有機前駆鎖を含み、前記繰り返し単位 A が、加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を側鎖に有する溶液系において、

ゾル-ゲル法により、前記繰り返し単位 A の側鎖に位置する前記官能基の加水分解反応と、前記ケイ素原子を有する前記側鎖間の重縮合反応と、を進行させて、

前記有機前駆鎖の主鎖を含む有機重合鎖と、当該有機重合鎖における前記側鎖が結合していた複数の位置にて共有結合により前記有機重合鎖に結合された、前記ケイ素原子を含むポリシロキサン鎖と、を形成し、前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖に富む骨格相と、前記溶液系の溶媒に富む溶液相と、から構成される湿潤ゲルを形成する、ゲル化工程と；

前記湿潤ゲルを乾燥させて、前記骨格相を骨格とし、前記溶液相を細孔として、互いに結合された前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖を含む前記骨格と、前記細孔と、を有する低密度ゲル体を得る乾燥工程と；

を含む、低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 12】

前記加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を有するとともに、重合性基をさらに有するケイ素化合物に対して、前記重合性基による重合を進行させて、前記ケイ素化合物に由来する前記繰り返し単位 A を有する前記有機前駆鎖を形成する前駆体形成工程

10

20

30

40

50

をさらに含む、請求項 1 1 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 3】

前記重合性基が、ビニル基、ビニリデン基、アリル基、および（メタ）アクリル基から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 2 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 4】

前記前駆体形成工程と前記ゲル化工程とを連続して実施する請求項 1 2 または 1 3 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 5】

前記ケイ素原子にオルガノ基が結合しており、

前記ポリシロキサン鎖としてポリオルガノシロキサン鎖を形成する、請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

10

【請求項 1 6】

前記オルガノ基が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である請求項 1 5 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 7】

前記有機重合鎖が脂肪族炭化水素鎖である請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 8】

前記溶液系が塩基性触媒をさらに含む請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

20

【請求項 1 9】

前記溶液系が相分離抑制剤をさらに含む請求項 1 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 2 0】

前記加水分解性の官能基が炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である請求項 1 1 ~ 1 9 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 2 1】

前記有機前駆鎖における前記繰り返し単位 A の重合度が 2 ~ 1 0 0 0 0 である請求項 1 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、低密度ゲル体とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

エアロゲルおよびキセロゲルをはじめとする低密度ゲル体は、空孔率が高く、その名称に示されているように低密度の固相のゲル体である。低密度ゲル体は、特徴的な特性、例えば、小さい比重、大きい比表面積、小さい熱伝導率（高い断熱性）を示す。これらの優れた特性により、低密度ゲル体には、例えば、断熱材、遮音材、担持体、吸着体等の種々の用途への応用が期待される。しかし、従来の低密度ゲル体は、低密度であるが故に上記優れた特性を示す一方で、低密度であるが故に脆い（機械的特性が低い）。この脆さと、当該脆さが故に低密度ゲル体の製造にあたって高コストの超臨界乾燥が必須とされていることが、種々の用途への低密度ゲル体の実用化の障害となっている。より具体的な例として、シリカエアロゲルは、一般に、小さい比重、小さい熱伝導率および高い光学的透明性を示す。これらの特徴は、複層ガラスの中間層（断熱層）としての用途に有利である。しかし、シリカエアロゲルの低い機械的特性が、当該用途への実用化の障害となっている。

40

【0 0 0 3】

シリカベースの低密度ゲル体について、機械的特性の向上が試みられている。試みの一例では、ゾル-ゲル法による低密度ゲル体の製造において、メチルトリメトキシシラン等の 3 官能性ケイ素化合物と、ジメチルジメトキシシラン等の 2 官能性ケイ素化合物との混

50

合物を原料化合物として採用している。この方法では、3官能性ケイ素化合物に由来するポリシルセスキオキサンの3次元ネットワークと、2官能性ケイ素化合物に由来する、当該3次元ネットワークに比べて相対的に柔軟な線状のポリシロキサン鎖（シロキサン結合の分岐を有さないポリシロキサン鎖）とが混在した構造を有する骨格が形成され、これにより、低密度ゲル体の機械的特性の向上が図られる。特許文献1～3には、上記方法により形成された低密度ゲル体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2007/010949号

10

【特許文献2】特開2014-61457号公報

【特許文献3】特開2016-69499号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

低密度ゲル体の機械的特性として、一方向への圧縮力に対する強度、柔軟性および復元性等（以下、「圧縮柔軟性」と記載する）がある。低密度ゲル体の圧縮柔軟性は、特許文献1～3にも開示がある。本発明者らの検討によれば、低密度ゲル体の実用化に要求される機械的特性として、圧縮柔軟性の高さに加えて、低密度ゲル体を曲げようとする力に対する強度、柔軟性および復元性等（以下、「曲げ柔軟性」と記載する）の高さも重要である。しかし、従来の低密度ゲル体では、曲げ柔軟性について全く考慮されていない。従来の低密度ゲル体は、当該ゲル体を曲げようとする力によって容易に破壊されるか、あるいは、ある程度の曲げ柔軟性を有するゲル体においても、その程度は未だ不十分である。

20

【0006】

本発明の目的は、曲げ柔軟性を含む機械的特性が向上した新規な低密度ゲル体とその製造方法の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有し、

30

前記骨格において前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記ポリシロキサン鎖のケイ素原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている低密度ゲル体、

を提供する。

【0008】

別の側面において、本発明は、

繰り返し単位Aを有する有機前駆鎖を含み、前記繰り返し単位Aが、加水分解性の官能基が2つ以上結合したケイ素原子を側鎖に有する溶液系において、

ゾル-ゲル法により、前記繰り返し単位Aの側鎖に位置する前記官能基の加水分解反応と、前記ケイ素原子を有する前記側鎖間の重縮合反応と、を進行させて、

40

前記有機前駆鎖の主鎖を含む有機重合鎖と、当該有機重合鎖における前記側鎖が結合していた複数の位置にて共有結合により前記有機重合鎖に結合された、前記ケイ素原子を含むポリシロキサン鎖と、を形成し、前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖に富む骨格相と、前記溶液系の溶媒に富む溶液相と、から構成される湿潤ゲルを形成する、ゲル化工程と；

前記湿潤ゲルを乾燥させて、前記骨格相を骨格とし、前記溶液相を細孔として、互いに結合された前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖を含む前記骨格と、前記細孔と、を有する低密度ゲル体を得る乾燥工程と；

を含む、低密度ゲル体の製造方法、

を提供する。

50

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、曲げ柔軟性を含む機械的特性が向上した新規な低密度ゲル体とその製造方法とが達成される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本開示の低密度ゲル体の骨格における分子構造の一例を示す模式図である。

【図2】図2は、実施例において実施した、2官能性ケイ素化合物から低密度ゲル体を作製するステップを模式的に示す図である。

【図3】図3は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲルおよびキセロゲル）に対するフーリエ変換赤外分光分析（FTIR）の評価結果を示す図である。

【図4】図4は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲルおよびキセロゲル）に対する固相²⁹Si-核磁気共鳴（NMR）の評価結果を示す図である。

【図5A】図5Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の外観を示す図である。

【図5B】図5Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲルおよびキセロゲル）の外観を示す図である。

【図6】図6は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察像を示す図である。

【図7A】図7Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の窒素吸着/脱着等温線の評価結果を示す図である。

【図7B】図7Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の細孔分布の評価結果を示す図である。

【図8】図8は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲルおよびキセロゲル）が水に浮かぶ状態を示す図である。

【図9】図9は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲルおよびキセロゲル）の表面における水の接触状態および接触角を示す図である。

【図10】図10は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の熱重量分析（TG-DTA）による熱安定性の評価結果を示す図である。

【図11】図11は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の窒素吸着/脱着等温線の評価結果を示す図である。

【図12】図12は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の断面のSEMによる観察像を示す図である。

【図13】図13は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の細孔分布の評価結果を示す図である。

【図14A】図14Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の一軸圧縮試験における応力-歪み曲線（S-S曲線）を示す図である。

【図14B】図14Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の一軸圧縮試験におけるS-S曲線を示す図である。

【図15A】図15Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の3点曲げ試験におけるS-S曲線を示す図である。

【図15B】図15Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の3点曲げ試験におけるS-S曲線を示す図である。

【図16A】図16Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の一軸圧縮試験時の圧縮および復元の状態を示す図である。

【図16B】図16Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の3点曲げ試験時の曲げおよび復元の状態を示す図である。

【図17A】図17Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）を手によって大きく曲げたときの曲げおよび復元の状態を示す図である。

10

20

30

40

50

【図17B】図17Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）を手によって大きく曲げたときの曲げおよび復元の状態を示す図である。

【図18A】図18Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の窒素吸着/脱着等温線の評価結果を示す図である。

【図18B】図18Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の細孔分布の評価結果を示す図である。

【図19】図19は、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の断面のSEM観察像を示す図である。

【図20】図20は、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の外観を示す図である。

【図21】図21は、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の外観を示す図である。

【図22A】図22Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の一軸圧縮試験におけるS-S曲線を示す図である。

【図22B】図22Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の一軸圧縮試験におけるS-S曲線を示す図である。

【図23】図23は、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の3点曲げ試験におけるS-S曲線を示す図である。

【図24A】図24Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の一軸圧縮試験時の圧縮および復元の状態を示す図である。

【図24B】図24Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）の3点曲げ試験時の曲げおよび復元の状態を示す図である。

【図25】図25は、実施例で作製した低密度ゲル体（エアロゲル）を手によって大きく曲げたときの曲げおよび復元の状態を示す図である。

【図26A】図26Aは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の断面のSEM観察像を示す図である。

【図26B】図26Bは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の断面のSEM観察像を示す図である。

【図26C】図26Cは、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の断面のSEM観察像を示す図である。

【図27】図27は、実施例で作製した低密度ゲル体（キセロゲル）の3点曲げ試験におけるS-S曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書では、IUPACによる提唱に基づき、孔径（細孔径）が50nm超の細孔をマクロ孔、孔径が2nm以上50nm以下の細孔をメソ孔と称する。なお、孔径が2nm未満の細孔は、一般に、ミクロ孔と称される。細孔の孔径および平均孔径は、予想される孔径および平均孔径の大きさに基づいて選択される一般的な細孔分布測定、例えば、マクロ孔について水銀圧入法による細孔分布測定、メソ孔について窒素ガス吸着法による細孔分布測定により、求めることができる。

【0012】

[低密度ゲル体]

本開示の低密度ゲル体は、骨格（framework）と細孔（空孔）とを有する固相のゲル体である。骨格および細孔は、いずれも3次元の網目構造を有する連続相であり、互いに入り組んでゲル体の内部に分布している。骨格は、細孔の壁面を構成する。

【0013】

低密度ゲル体の密度（比重）は、例えば、 0.5 g/cm^3 以下であり、 0.4 g/cm^3 以下、 0.35 g/cm^2 以下、 0.3 g/cm^2 以下、さらには 0.25 g/cm^2 以下であってもよい。密度の下限は限定されないが、例えば、 0.05 g/cm^2 以上である。低密度ゲル体の密度は、 $0.16\sim 0.31\text{ g/cm}^2$ であってもよい。

10

20

30

40

50

【0014】

本開示の低密度ゲル体は、ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有する。ポリシロキサン鎖は、2以上のシロキサン結合(-Si-O-)が連続した鎖である。ポリシロキサン鎖は、当該鎖を構成するケイ素(Si)原子を起点とするシロキサン結合の分岐を有していてもよいし、有していなくてもよい。シロキサン結合が連続したポリシロキサン鎖の構造単位について、Q単位(1つのケイ素原子を起点として2つの上記分岐を有する単位)、T単位(1つのケイ素原子を起点として1つの上記分岐を有する単位)、およびD単位(上記分岐を有さない単位)との表記が当業者によく知られている。本開示の低密度ゲル体が有する骨格においてポリシロキサン鎖と有機重合鎖とは、ポリシロキサン鎖のSi原子を結合点(ポリシロキサン鎖側の結合点)として、双方の鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている。この共有結合にSi原子の結合の手が1つ使用されるため、当該骨格が含むポリシロキサン鎖は、複数のT単位および/またはD単位を必ず含む。ポリシロキサン鎖は、T単位および/またはD単位からなりうるし、D単位からなりうる。D単位からなるポリシロキサン鎖は、上記シロキサン結合の分岐を有さない線状のポリシロキサン鎖である。ポリシロキサン鎖は、Q単位をさらに含んでもよい。T単位および/またはQ単位を含むポリシロキサン鎖は、上記分岐に基づくシロキサン結合の3次元的な分子ネットワークを形成しうる。骨格が含むポリシロキサン鎖が有する単位の種類および各単位の含有率は、例えば、後述の製造方法における有機前駆鎖の構成、より具体的には、有機前駆鎖における繰り返し単位Aの種類および含有率、ならびに前駆体形成工程において有機前駆鎖の形成に用いるケイ素化合物の種類および含有率等により、制御できる。本開示の低密度ゲル体が有する骨格は、含まれる構造単位の種類および/または含有率が互いに異なる複数のポリシロキサン鎖を含んでもよい。

10

20

【0015】

本開示の低密度ゲル体が有する骨格が含むポリシロキサン鎖は、ポリオルガノシロキサン鎖であってもよい。ポリオルガノシロキサン鎖は、当該鎖を構成するSi原子に、1つのSi原子あたり少なくとも1つの、典型的には1つの、オルガノ基が結合した構造単位を有する。オルガノ基は非重合性の有機基であって、典型的には1価の基である。オルガノ基は、Si原子を分岐点としてポリシロキサン鎖から分岐した末端基を構成する。オルガノ基が結合した構造単位は、D単位である。D単位である当該構造単位は、Si原子の残る1つの結合の手を介して、有機重合鎖と上記共有結合を形成しうる。ポリオルガノシロキサン鎖は、D単位からなる鎖でありうる。

30

【0016】

有機重合鎖は、有機の重合性基の重合により形成される鎖である。有機重合鎖は、当該重合性基を有する有機単量体の重合により形成される重合体の主鎖を含んでもよいし、当該重合体の主鎖であってもよい。有機重合鎖は、Si原子を含んでもいなくてもよいが、典型的にはSi原子を含まない。

【0017】

図1に、本開示の低密度ゲル体の骨格における分子構造の一例を示す。図1の例に示す骨格は、ポリシロキサン鎖としてポリオルガノシロキサン鎖を含む。当該骨格に含まれるポリオルガノシロキサン鎖の一種は、オルガノ基としてメチル基(-CH₃基)が結合したD単位からなる線状の鎖である。当該骨格においてポリシロキサン鎖(図1の例においては、ポリオルガノシロキサン鎖)2と有機重合鎖1とは、ポリシロキサン鎖2のSi原子をポリシロキサン鎖2側の結合点として、双方の鎖1, 2上の複数の位置にて、共有結合により互いに結合されている。図1に示す例において結合点であるSi原子は、ポリシロキサン鎖2の末端以外の場所に複数存在している。ポリシロキサン鎖2の末端のSi原子も有機重合鎖1との結合点でありうる。図1には、有機重合鎖1との結合点である、ポリシロキサン鎖2の末端のSi原子も示されている。当該骨格には、直鎖状のポリシロキサン鎖2だけでなく、環状のポリシロキサン鎖2aも存在している。水酸基(-OH基)が結合した、ポリシロキサン鎖2の末端に位置するSi原子が存在する。ポリシロキサン鎖2と有機重合鎖1とは、有機重合鎖1が有する繰り返し単位3ごとに互いに結合され

40

50

ている。また、ポリシロキサン鎖 2 と有機重合鎖 1 とは、ポリシロキサン鎖 2 の D 単位が有する Si 原子の結合の手を介して互いに結合されている。ポリシロキサン鎖 2 と有機重合鎖 1 とは、互いに絡み合いながら、それぞれ 3 次元方向に延びる複合分子ネットワークを構成している。

【0018】

本開示の低密度ゲル体の骨格における分子構造は、複数のポリシロキサン鎖 2 のネットワークを有機重合鎖 1 が複数の上記結合点において架橋した構造ととらえることもできる。また、本開示の低密度ゲル体の骨格における分子構造は、有機重合鎖 1 と、有機重合鎖 1 における Si 原子を有する複数の側鎖、例えば、有機重合鎖 1 の特定の繰り返し単位 3 ごとに存在する側鎖、の重合鎖であるポリシロキサン鎖 2 とを含む構造ととらえることもできる。この観点においてポリシロキサン鎖 2 は、1 つの有機重合鎖 1 内の重合鎖でも、2 以上の有機重合鎖 1 間の重合鎖でもありうる。

10

【0019】

図 1 から明らかであるように、本開示の低密度ゲル体の骨格は、ポリシルセスキオキサン鎖および線状のポリオルガノシロキサン鎖により構成される従来の有機 - 無機ハイブリッドゲルの骨格、あるいは、シリカにナノファイバーを混合した低密度ゲル体の骨格とは全く異なっている。

【0020】

ポリシロキサン鎖 2 および有機重合鎖 1 を含む上述した骨格を有する本開示の低密度ゲル体は、低密度ゲル体特有の低い密度を有しながらも、曲げ柔軟性を含む高い機械的特性を有する。より具体的には、本開示の低密度ゲル体は、当該ゲル体を一方向に圧縮しようとする力（圧縮力）に対する高い強度（破壊強度）、柔軟性および復元性等を有するとともに、当該ゲル体を曲げようとする力（曲げの力）に対する高い強度（破壊強度）、柔軟性および復元性等を有する。このような高い機械的特性は、ポリシロキサン鎖、特に 3 次元の分子ネットワーク構造を持つポリシロキサン鎖、に比べて相対的に柔軟である有機重合鎖 1 と、ポリシロキサン鎖 2 とが複数の位置にて共有結合により互いに結合されていることによって、圧縮力および曲げの力に対する高い強度、柔軟性および復元性が生じること、に基づく。

20

【0021】

また、ポリオルガノシロキサン鎖、特に D 単位を含むポリオルガノシロキサン鎖、を骨格が含む場合、以下の理由（1）および（2）により、曲げの力に対するより高い強度、柔軟性および復元性が期待される。

30

（1）Si 原子に結合したオルガノ基をポリシロキサン鎖 2 が有すると、ポリシロキサン鎖 2 から分岐した末端基であるオルガノ基と、当該基に隣接するポリシロキサン鎖 2 および有機重合鎖 1 との間に立体的な分子間の反発力が生じることにより、上記圧縮および曲げからの復元力が強く生じる。

（2）D 単位を含むポリシロキサン鎖 2、特に D 単位からなるポリシロキサン鎖 2、の分子構造が、ポリシルセスキオキサン鎖等の 3 次元分子ネットワークよりも柔軟である。

【0022】

本開示の低密度ゲル体は、例えば、以下の機械的特性を有しうる。

40

【0023】

弾性率（ヤング率）は、例えば 0.5 MPa 以上であり、低密度ゲル体の構成によっては、1 MPa 以上、さらには 5 MPa 以上でありうる。弾性率の上限は限定されないが、例えば、50 MPa 以下である。弾性率は、一方向への圧縮（一軸圧縮）による応力 - 歪み曲線（S - S 曲線）の測定により求めることができる。

【0024】

圧縮力に対する強度は、一軸圧縮による S - S 曲線の測定により求めた最大破壊強度（破壊による破断点が当該曲線上に生じるまでに到達した最大強度）にして、例えば 1 MPa 以上であり、低密度ゲル体の構成によっては、10 MPa 以上、さらには 20 MPa 以上でありうる。当該強度の上限は限定されないが、例えば、500 MPa 以下である。

50

【 0 0 2 5 】

圧縮力に対する柔軟性および復元性について、本開示の低密度ゲル体は、例えば、圧縮率 50 % の一軸圧縮に対する復元性を有し、低密度ゲル体の構成によっては、圧縮率 60 %、70 %、さらには 80 % の一軸圧縮に対する復元性を有する。なお、本明細書における「一軸圧縮に対する復元性」とは、評価対象物のある一定の方向に一軸圧縮したときの S - S 曲線（当該曲線の「歪み」は圧縮率とすることができる）上で破壊による破断点が生じないとともに、圧縮力を取り除いたときに歪みを回復できる特性を意味する。ただし、歪みを 100 % 回復できる（圧縮する前の初期状態にまで完全に回復できる）必要はない。破断点が生じない限り、圧縮力を取り除いたときに圧縮（圧縮率）が残った状態であってもよく、最終的に低密度ゲル体に残った圧縮率（%）を 100 % から引いた値を、評価対象物の復元率（%）とすることができる。復元率も低密度ゲル体の圧縮柔軟性の指標となり、復元率が高いほど低密度ゲル体の圧縮柔軟性が高い。

10

【 0 0 2 6 】

本開示の低密度ゲル体では、圧縮率 50 % の一軸圧縮に対する復元率が、例えば 80 % 以上、低密度ゲル体の構成によっては、85 % 以上、90 % 以上、さらには 95 % 以上でありうる。また、低密度ゲル体の構成によっては、圧縮率 60 %、70 %、さらには 80 % の一軸圧縮に対する復元率において同様の数値範囲をとりうる。

【 0 0 2 7 】

本開示の低密度ゲル体では、当該ゲル体の構成によっては、上記一軸圧縮試験を複数回繰り返し実施した（圧縮力の印加および解放を 1 サイクルとして、複数の印加および解放サイクルを実施した）ときにも、上記弾性率、強度、復元性および復元率から選ばれる少なくとも 1 つの特性を示しうる。サイクル回数は、例えば 10 回であり、20 回、40 回、50 回、70 回、90 回、さらには 100 回でありうる。

20

【 0 0 2 8 】

曲げの力に対する強度は、3点曲げ試験による応力 - 歪み曲線（S - S 曲線）の測定により求めた最大破壊強度（破壊による破断点が当該曲線上に生じるまでに到達した最大強度）にして、例えば 0.01 MPa 以上であり、低密度ゲル体の構成によっては、0.1 MPa 以上、さらには 0.2 MPa 以上でありうる。当該強度の上限は限定されないが、例えば、10 MPa 以下である。

【 0 0 2 9 】

曲げの力に対する柔軟性および復元性について、本開示の低密度ゲル体は、実施例に後述する 3点曲げ試験において、歪み量に相当する荷重点の変位量にして 10 mm の曲げに対する復元性を有し、低密度ゲル体の構成によっては、上記変位量にして 12 mm、15 mm、17 mm、さらには 20 mm の曲げに対する復元性を有する。なお、本明細書における「曲げに対する復元性」とは、3点曲げ試験による S - S 曲線上で破壊による破断点が生じないとともに、曲げの力を取り除いたときに歪みを回復できる特性を意味する。ただし、歪みを 100 % 回復できる（曲げの力を加える前の初期状態にまで完全に回復できる）必要はない。破断点が生じない限り、曲げの力を取り除いたときに変位量が残った状態であってもよく、低密度ゲル体に加えた最大変位量に対する、最終的に低密度ゲル体に残った変位量の比率（%）を 100 % から引いた値を、評価対象物の復元率（%）とすることができる。復元率も低密度ゲル体の曲げ柔軟性の指標となり、復元率が高いほど低密度ゲル体の曲げ柔軟性が高い。

30

40

【 0 0 3 0 】

本開示の低密度ゲル体では、実施例に後述する 3点曲げ試験において、歪み量に相当する荷重点の変位量にして 10 mm の曲げに対する復元率が、例えば 80 % 以上、低密度ゲル体の構成によっては、85 % 以上、90 % 以上、さらには 95 % 以上でありうる。また、低密度ゲル体の構成によっては、上記変位量にして 12 mm、15 mm、17 mm、さらには 20 mm の曲げに対する復元率において同様の数値範囲をとりうる。

【 0 0 3 1 】

本開示の低密度ゲル体では、当該ゲル体の構成によっては、上記 3点曲げ試験を複数回

50

繰り返し実施した（荷重点への荷重の印加および解放を1サイクルとして、複数の印加および解放サイクルを実施した）ときにも、上記弾性率、強度、復元性および復元率から選ばれる少なくとも1つの特性を示しうる。サイクル回数は、例えば10回であり、20回、40回、50回、70回、90回、さらには100回でありうる。

【0032】

本開示の低密度ゲル体は、当該ゲル体の構成によっては、10～30mmの曲率半径を有する軸、例えば、10～30mmの直径を有する円柱、に対して、例えば90°以上、120°以上、150°以上、180°以上、210°以上、240°以上、270°以上、さらには360°以上の巻付けが可能である。このような巻き付け可能な低密度ゲル体は、従来、存在しない。

10

【0033】

本開示の低密度ゲル体は、ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有するとともに、上述した機械的特性の少なくとも1つ、特に、曲げの力に対する機械的特性の少なくとも1つ、を有する低密度ゲル体であってもよい。

【0034】

本開示の低密度ゲル体は、エアロゲルまたはキセロゲルであってもよい。なお、エアロゲルおよびキセロゲルの名称の相違は、湿潤ゲルから固相の低密度ゲル体を形成する際の乾燥手法の相違に由来する。超臨界乾燥により形成した固相の低密度ゲル体をエアロゲルと、常圧乾燥により形成した固相の低密度ゲル体をキセロゲルと、一般に称する。本開示の低密度ゲル体は高い機械的特性を有しており、すなわち常圧乾燥が可能であるため、キセロゲルでありうる。もちろん、さらに別の乾燥手法、例えば凍結乾燥法、により形成した他の名称、例えばクライオゲル、の低密度ゲル体であってもよい。

20

【0035】

有機重合鎖1の具体的な構成は限定されない。曲げ柔軟性を含む機械的特性がより向上することから、有機重合鎖1は、好ましくは脂肪族炭化水素鎖である。脂肪族炭化水素鎖は、炭素原子および水素原子以外にも、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含んでいてもよい。

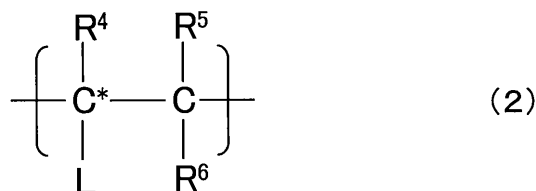
【0036】

有機重合鎖1は、ポリシロキサン鎖2のSi原子と結合した原子（ポリシロキサン鎖2との有機重合鎖1側の結合点となる原子）を有する特定の繰り返し単位Bを有していてもよい。なお、当該原子は、繰り返し単位Bの側鎖（有機重合鎖1の側鎖）に位置していても、繰り返し単位Bの主鎖（有機重合鎖1の主鎖）に位置していてもよい。繰り返し単位Bは、例えば、以下の式（2）に示す単位である。

30

【0037】

【化1】



40

【0038】

式（2）のR⁴は、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基またはハロゲン原子である。アルキル基は、例えば、炭素数1～4のアルキル基であり、メチル基、エチル基であってもよく、メチル基であってもよい。ハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子である。フェニル基が有しうる置換基は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；水酸基；カルボキシ基である。R⁴は、水素原子またはメチル基であってもよい。

【0039】

R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、

50

置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、ハロゲン原子、N, N - ジメチルアミド基、N - イソプロピルアミド基、カルボキシル基、またはカルボキシルエステル基 (-COOR⁷) である。アルキル基、ハロゲン原子、およびフェニル基が有しうる置換基の例は、R⁴の説明で上述したものと同一である。R⁵およびR⁶は、互いに独立して、水素原子、メチル基、カルボキシル基、またはカルボキシルエステル基であってもよい。R⁷は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基またはイソプロピル基であり、メチル基またはエチル基であってもよい。

【0040】

R⁴ ~ R⁶の組み合わせの一例では、R⁴ ~ R⁶は、互いに独立して、水素原子またはメチル基である。

10

【0041】

式(2)における連結部Lは、例えば、環状であってもよく、分岐を有していてもよい炭素数1 ~ 10のアルキレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基；アミド基；エステル基；エーテル基；またはこれらの組み合わせである。フェニレン基が有しうる置換基は、R⁴の説明において上述した、フェニル基が有しうる置換基と同じである。エステル基は、例えば、-COOR⁷で示されるカルボキシエステル基である。連結部Lは、メチレン基、エチレン基、プロピレンエステル基であってもよい。ただし、式(2)において、連結部Lは存在しなくてもよい。有機重合鎖1が式(2)に示す繰り返し単位Bを有する場合、Lが存在するときは側鎖に位置するLが、Lが存在しないときは主鎖の炭素原子C*が、ポリシロキサン鎖2のケイ素原子との結合を形成しうる(有機重合鎖1側の結合点となりうる)。

20

【0042】

R⁴ ~ R⁶が水素原子である場合、式(2)の繰り返し単位は、ビニル単量体単位である。このとき、有機重合鎖1は、連結部Lを含んでもよいビニル重合鎖でありうる。

【0043】

R⁴が水素原子以外の基であり、R⁵およびR⁶が水素原子である場合、式(2)の繰り返し単位は、ビニリデン単量体単位である。このとき、有機重合鎖1は、連結部Lを含んでもよいビニリデン重合鎖でありうる。

【0044】

R⁴ ~ R⁶のいずれか一つの基がメチル基であり、残る2つの基が水素原子である場合、式(2)の繰り返し単位は、アリル単量体単位である。このとき、有機重合鎖1は、連結部Lを含んでもよいアリル重合鎖でありうる。また、R⁴ ~ R⁶が水素原子であり、連結部Lがメチレン基である場合にも、式(2)の繰り返し単位はアリル構造、より具体的には、主鎖のC - C*構造を含むアリル構造、を有するアリル単量体単位である。当該アリル単量体単位の一例は、アリル単量体単位、アリルメチル単量体単位である。このとき、有機重合鎖1はアリル重合鎖でありうる。

30

【0045】

R⁴が水素原子またはメチル基であり、R⁵が水素原子であり、R⁶がカルボキシル基またはカルボキシルエステル基(-COOR⁷)である場合、式(2)の繰り返し単位は、(メタ)アクリル単量体単位である。このとき、有機重合鎖1は、連結部Lを含んでもよい(メタ)アクリル重合鎖でありうる。また、連結部Lが炭素原子C*に結合したカルボキシエステル基を有する場合、例えば、連結部Lが(メタ)アクリロキシプロピル基である場合、にも、式(2)の繰り返し単位は(メタ)アクリル構造、より具体的に、主鎖のC - C*構造を含む(メタ)アクリル構造、を有する(メタ)アクリル単量体単位である。当該(メタ)アクリル単量体単位の一例は、(メタ)アクリロキシプロピル単量体単位、(メタ)アクリロキシプロピルメチル単量体単位である。このとき、有機重合鎖1は(メタ)アクリル重合鎖でありうる。

40

【0046】

すなわち、有機重合鎖1は、ビニル重合鎖、ビニリデン重合鎖、アリル重合鎖、または(メタ)アクリル重合鎖でありうる。

50

【0047】

有機重合鎖1が繰り返し単位Bを有する場合、繰り返し単位Bにおいて、ポリシロキサン鎖2と有機重合鎖1とが互いに結合されていてもよい。図1に示す例では、繰り返し単位3は繰り返し単位Bであり、繰り返し単位3においてこのような結合がなされている。ただし、本開示の低密度ゲル体の骨格では、必ずしも全ての繰り返し単位Bにおいて、有機重合鎖1とポリシロキサン鎖2とが結合されていなくてもよい。

【0048】

有機重合鎖1は、ポリビニルメチルジメトキシシラン(PVMDMS)の主鎖であってもよい。また、有機重合鎖1は、ポリビニルポリメチルシロキサン(PVPMS)の「ポリビニル部分」であってもよい。PVPMSは、PVMDMSにおける加水分解性の基であるメトキシ基の加水分解反応、およびSi原子を含むPVMDMSの側鎖間の重縮合反応を経て得られた物質である。このため、PVPMSは、ビニル重合鎖である有機重合鎖1と、側鎖間の重縮合反応を経て形成されたポリシロキサン鎖2とを有する。PVPMSにおける有機重合鎖1とポリシロキサン鎖2とは、ポリシロキサン鎖2のSi原子を結合点として、双方の鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている状態にある。このとき、本開示の低密度ゲル体は、PVPMSにより骨格が構成されるPVPMS低密度ゲル体でありうる。同様に、本開示の低密度ゲル体は、有機重合鎖1とポリシロキサン鎖2とが共有結合により結合されていることから、有機重合鎖1の名称(上記例では、ポリビニル)と、ポリシロキサン鎖2の名称(上記例では、ポリメチルシロキサン)とを組み合わせた名称を有する重合体により骨格が構成された低密度ゲル体であってもよい。

【0049】

なお、PVPMSの有機重合鎖1の繰り返し単位は、式(2)に示す繰り返し単位(ただし、 $R^4 \sim R^6$ は水素原子であり、連結部Lは存在しない)である。また、PVPMSのポリシロキサン鎖2は、オルガノ基としてメチル基を有し、かつ、D単位により構成されるポリオルガノシロキサン鎖である。

【0050】

有機重合鎖1の重合度(有機重合鎖1における繰り返し単位の数であって、繰り返し単位Bの数であってもよい)は、例えば2~10000であり、10~1000、20~100、40~80であってもよい。有機重合鎖1の重合度がこれらの範囲にある場合、曲げ柔軟性を含む低密度ゲル体の高い機械的特性をより確実に得ることができる。有機重合鎖1の重合度が過度に大きくなると、低密度ゲル体の密度が上昇する傾向にあり、場合によっては低密度ゲル体特有の低い密度を保てなくなることがある。有機重合鎖1の重合度が過度に小さくなると、曲げ柔軟性を含む高い機械的特性が得られなくなることがある。

【0051】

有機重合鎖1の重量平均分子量Mwは、例えば100~100000であり、1000~20000、3000~100000であってもよい。有機重合鎖1のMwがこれらの範囲にある場合、曲げ柔軟性を含む低密度ゲル体の高い機械的特性をより確実に得ることができる。有機重合鎖1のMwが過度に大きくなると、低密度ゲル体の密度が上昇する傾向にあり、場合によっては低密度ゲル体特有の低い密度を保てなくなることがある。有機重合鎖1のMwが過度に小さくなると、曲げ柔軟性を含む高い機械的特性が得られなくなることがある。

【0052】

有機重合鎖1は、上述した範囲の重合度および/またはMwを有するポリマー鎖であることが好ましい。ただし、有機重合鎖1は、ダイマーまたはオリゴマーであってもよい。

【0053】

有機重合鎖1は、ポリシロキサン鎖2のSi原子と結合した原子を有さない繰り返し単位Cをさらに有しうる。より具体的には、有機重合鎖1は、ポリシロキサン鎖2のSi原子と結合した原子を有する繰り返し単位、例えば繰り返し単位B、と、繰り返し単位Cとの共重合鎖であってもよい。繰り返し単位Cは、ポリシロキサン鎖2のSi原子と結合した原子を有する繰り返し単位、例えば繰り返し単位B、と共重合可能な単位である。

【0054】

繰り返し単位Cは、例えば、エチレン単位、プロピレン単位、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、(メタ)アクリル酸単位、(メタ)アクリル酸エステル単位、塩化ビニレン単位、スチレン単位である。

【0055】

有機重合鎖1が繰り返し単位Cをさらに有する場合、有機重合鎖1における繰り返し単位Cの含有率は、有機重合鎖1が有する全ての繰り返し単位の数に対する割合にして、例えば50%以下であり、20%以下、10%以下であってもよい。繰り返し単位Cの割合が過度に大きくなると、有機重合鎖1とポリシロキサン鎖2との結合の程度が減少して、曲げ柔軟性を含む高い機械的特性が得られなくなることがある。

10

【0056】

低密度ゲル体の骨格に含まれる有機重合鎖1の組成は、フーリエ変換赤外分光分析(F T I R)、ラマン分光法、¹H-核磁気共鳴(NMR)および¹³C-NMR等の各種の分析手法により当該骨格を分析することで評価できる。また、有機重合鎖1の重合度は、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)等の各種の分析手法により当該骨格を分析することで評価できる。

【0057】

ポリシロキサン鎖2の重合度、すなわち、当該鎖に含まれるシロキサン結合(-Si-O-)の数、は限定されないが、例えば2~10000であり、2~1000、10~1000であってもよい。

20

【0058】

D単位からなるポリシロキサン鎖2は、基本的には、線状の鎖である。D単位と、T単位および/またはQ単位とが混在するポリシロキサン鎖2は、D単位が連続する部分において線状の鎖であり、T単位および/またはQ単位を分岐点とする3次元的な分子ネットワークを形成しうる。

【0059】

ポリオルガノシロキサン鎖であるポリシロキサン鎖2のケイ素原子に結合しているオルガノ基は、例えば、アルキル基、ヒドリド基、アミノプロピル基、メルカプトプロピル基であり、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

30

【0060】

骨格における有機重合鎖1とポリシロキサン鎖2との含有比率は限定されないが、ポリシロキサン鎖2が有するSi原子の数に対する、有機重合鎖1におけるポリシロキサン鎖2のSi原子と結合した原子を有する繰り返し単位、例えば繰り返し単位B、の数の比により表して、例えば1~10であり、1~3であってもよい。

【0061】

本開示の低密度ゲル体の骨格は、有機重合鎖1およびポリシロキサン鎖2を含むナノ粒子の凝集体であってもよい。

【0062】

本開示の低密度ゲル体の骨格径は、例えば100nm以下であり、50nm以下、30nm以下、さらには20nm以下であってもよい。骨格径の下限は限定されず、例えば1nm以上であり、5nm以上であってもよい。なお、骨格径は、骨格が延びる方向に垂直な断面の径(例えば、当該断面の面積に等しい仮想の円の直径)である。骨格径は、例えば、電子顕微鏡による低密度ゲル体の観察により求めることができる。本開示の低密度ゲル体の平均骨格径は、例えば1~100nmであり、5~50nm、5~20nmであってもよい。電子顕微鏡の観察により平均骨格径を求める場合、評価対象物である低密度ゲル体の骨格の任意の場所に対して少なくとも10点の評価ポイントを設け、各評価ポイントにおいて評価した値の平均値を、当該低密度ゲル体の平均骨格径とすることができる。

40

【0063】

本開示の低密度ゲル体における細孔径は、例えば500nm以下であり、100nm以

50

下、60 nm以下、50 nm以下、さらには20 nm以下であってもよい。細孔径の下限は限定されず、例えば5 nm以上であり、10 nm以上であってもよい。細孔径は、例えば、電子顕微鏡による低密度ゲル体の観察および/または窒素吸着法による細孔分布測定により求めることができる。本開示の低密度ゲル体の平均細孔径は、例えば5 ~ 500 nmであり、10 ~ 100 nm、20 ~ 60 nmであってもよい。電子顕微鏡の観察により平均細孔径を求める場合、評価対象物である低密度ゲル体における任意かつ少なくとも10の細孔の径を評価し、その平均値を、当該低密度ゲル体の平均細孔径とすることができる。

【0064】

本開示の低密度ゲル体は、マクロ孔を有さない低密度ゲル体であってもよい。例えば、後述する製造方法において、マクロ孔が形成されうるマクロ相分離の発生を抑制する製造条件とすることにより、マクロ孔を有さない本開示の低密度ゲル体を製造できる。なお、本発明者らの検討によれば、ゾル-ゲル法によるシリカベースの低密度ゲル体の製造において、3官能性ケイ素化合物と2官能性ケイ素化合物との混合物を原料化合物として使用する従来の方法では、可視光を散乱するサイズの大きなマクロ孔が形成されるマクロ相分離が生じて、シリカエアロゲルが本来示しうる高い光学的透明性が失われる傾向がある。本開示の低密度ゲル体がマクロ孔を有さない低密度ゲル体でありうることは、高い光学的透明性をより確実に示しうる点で、従来の方法により得た低密度ゲル体よりも有利である。

10

【0065】

本開示の低密度ゲル体の空孔率は、レーザー共焦点顕微鏡による測定値にして、例えば50%以上であり、60%以上、70%以上、さらには80%以上であってもよい。空孔率の上限は限定されないが、例えば99%以下である。

20

【0066】

本開示の低密度ゲル体は、その構成によっては、曲げ柔軟性を含む高い機械的特性を有するとともに、以下に示す各特性から選ばれる少なくとも1つの特性をさらに有しうる。これは、本開示の低密度ゲル体が、例えば、機械的特性を向上させるためのポリマーまたは低分子化合物を単純に混合したゲル体とは異なり、上記分子構造による、より均質な構造を有しうることに基づくと考えられる。上記少なくとも1つの特性をさらに有する低密度ゲル体は、例えば、後述する製造方法において製造条件を制御することにより製造可能である。

30

【0067】

また、本開示の低密度ゲル体は、ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有するとともに、上述した機械的特性の少なくとも1つ、特に、曲げの力に対する機械的特性の少なくとも1つ、と、以下に示す各特性から選ばれる少なくとも1つの特性とを有する低密度ゲル体であってもよい。

【0068】

・比表面積 (SSA)

本開示の低密度ゲル体は、大きな比表面積 (SSA) を有しうる。SSAは、例えば500 m²/g以上であり、低密度ゲル体の構成によっては、600 m²/g以上、さらには700 m²/g以上でありうる。SSAの上限は限定されず、例えば1500 m²/g以下であり、1000 m²/g以下でありうる。SSAは、700 ~ 1000 m²/g、800 ~ 1000 m²/g、さらには900 ~ 1000 m²/gでありうる。なお、大きなSSAを有する低密度ゲル体は、例えば、吸着剤、触媒の用途に有利である。

40

【0069】

・全細孔容積

本開示の低密度ゲル体は、大きな全細孔容積を有しうる。全細孔容積は、例えば2 cm³/g以上であり、低密度ゲル体の構成によっては、2.5 cm³/g以上、3 cm³/g以上、3.5 cm³/g以上、さらには4 cm³/g以上でありうる。全細孔容積の上限は限定されず、例えば8 cm³/g以下である。なお、大きな全細孔容積を有する低密

50

度ゲル体は、例えば、断熱材、触媒の用途に有利である。

【0070】

・光学の透明性

本開示の低密度ゲル体は、高い可視光透過率（波長550nmの光に対する透過率）を有しうる。可視光透過率は、厚さ2mmのシートとしたときに、当該厚さ方向における透過率にして、例えば60%以上であり、低密度ゲル体の構成によっては、70%以上、80%以上、85%以上、さらには90%以上でありうる。可視光透過率の上限は限定されず、例えば95%以下である。なお、高い可視光透過率を有する低密度ゲル体は、例えば、透光性断熱材、光触媒担体、チェレンコフ光検出器の用途に有利である。透光性断熱材は、例えば、複層ガラスの中間層（断熱層）として使用できる。

10

【0071】

・熱伝導率

本開示の低密度ゲル体は、小さな熱伝導率を有しうる。

【0072】

多孔質体の熱伝導率（ t_{total} ）は、主に、固体伝導率（ s ）、ガス伝導率（ g ）および放射伝導率（ r ）の3つの成分により構成され、 t_{total} は、式 $t_{total} = s + g + r$ により表される。本開示の低密度ゲル体は、例えば 0.5 g/cm^3 以下の低い密度を有するとともに、細孔と、典型的にはナノ粒子の凝集により形成された骨格との均一性が高い3次元の網目構造を有していることから、 s は低いと考えられる。

20

【0073】

g は、以下の式により示される。

$$g = \alpha \cdot g^0 / (1 + 2 \cdot L_{mf} \cdot P_0 / [P \cdot D])$$

上記式の α は空孔率であり、 g^0 は非対流自由気体分子の熱伝導率（ $\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ）、 α は細孔内のガスに特有の定数、 L_{mf} はガス分子の平均自由行程（ nm ）、 P_0 は参照ガスの圧力（ Pa ）、 P はガスの圧力（ Pa ）、 D は多孔体における平均細孔径（ nm ）である。本開示の低密度ゲル体における平均細孔径は、例えば60nm以下、好ましくは50nm未満であり、環境中の主要な分子の平均自由行程（70nm程度）よりも小さいため、 g は抑制される。 t_{total} への室温における r の寄与はほとんどない。したがって、本開示の低密度ゲル体は、非常に小さな熱伝導率（ t_{total} ）を示しうる。

30

【0074】

本開示の低密度ゲル体の熱伝導率は、例えば $25 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であり、低密度ゲル体の構成によっては、 $20 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下、さらには $18 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下でありうる。熱伝導率の下限は限定されず、例えば $10 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上である。なお、小さな熱伝導率を有する低密度ゲル体は、例えば、断熱材の用途に有利である。

【0075】

・撥水性

本開示の低密度ゲル体は、表面の高い撥水性を有しうる。本開示の低密度ゲル体では、表面における水の接触角を、例えば 120° 以上、低密度ゲル体の構成によっては、 130° 以上、 140° 以上、さらには 150° 以上とすることができる。 150° 以上の接触角となる撥水性は、一般に、超撥水性と呼ばれる。すなわち、本開示の低密度ゲル体は、表面の超撥水性を有しうる。なお、表面の高い撥水性を有する低密度ゲル体は、例えば、断熱材、防汚材料の用途に有利である。

40

【0076】

本開示の低密度ゲル体はポリシロキサン鎖2を有するが、例えばポリシロキサン鎖2がD単位を含む、特にD単位からなる場合に、-OH基の含有量（水酸基密度）の低い低密度ゲル体でありうる。低い水酸基密度は、低密度ゲル体の高い撥水性に寄与する。また、当該ゲル体を製造する際の湿潤ゲルの乾燥時に、骨格の不可逆的な収縮を抑制でき、これにより、低い密度、大きなSSA、大きな全細孔容積、高い光学の透明性、および小さな

50

熱伝導率から選ばれる少なくとも1つの特性をより確実に得ることができる。水酸基密度の低い低密度ゲル体は、例えば、後述する製造方法において、ゾル-ゲル法による湿潤ゲルの形成条件を制御することにより、具体的には、重縮合反応を促進させる反応条件を採用することにより製造可能である。また、-OH基と反応する改質剤による改質処理によっても製造可能である。

【0077】

本開示の低密度ゲル体における-OH基の含有量（水酸基密度）は、例えば $5/nm^2$ 以下であり、低密度ゲル体の構成によっては、 $3/nm^2$ 以下、 $2/nm^2$ 以下、さらには $1/nm^2$ 以下であってもよい。水酸基の含有量の下限は、例えば $0.1/nm^2$ 以上であり、 $0.2/nm^2$ 以上であってもよい。低密度ゲル体における水酸基密度は、例えば、固体NMR法または熱分析法により評価できる。

10

【0078】

本開示の低密度ゲル体の形状は限定されない。高い機械的特性を有することにより、本開示の低密度ゲル体は様々な形状をとることができる。本開示の低密度ゲル体の形状は、例えば、粒子、シート、または直方体およびディスクのようなバルク（塊状）である。すなわち、本開示の低密度ゲル体は、シートおよびバルク等のモノリス体であってもよい。モノリス体である低密度ゲル体は、高い機械的特性を有することと相まって、従来の粒子状の低密度ゲル体に比べて取り扱いが容易である。また、粒子を凝集および成形することで特定の形状とした低密度ゲル体に比べて、特性の均一度を向上できる。さらに、高い機械的特性を有することにより、大きなサイズのモノリス体、例えば大面積のシートや厚さの大きなシートとすることもできるとともに、常圧乾燥による乾燥手法を採用できることと相まって、本開示の低密度ゲル体の工業的な製造を視野に入れることができる。

20

【0079】

本開示の低密度ゲル体は、高い機械的特性を有することに基づき、切断、切削などの機械的加工によって、形状を比較的容易に変化させることができる。

【0080】

本開示の低密度ゲル体の用途は限定されない。低い密度（すなわち軽量）、高い機械的特性、低い熱伝導率、高い可視光透過率等の種々の特性に基づき、任意の用途に使用できる。具体的な用途は、例えば、断熱材、吸着剤、触媒、触媒担体、チェレンコフ光検出器である。また、シート状の低密度ゲル体は、例えば、複層ガラスの中間層（断熱層）に使用できる。

30

【0081】

高い曲げ柔軟性を有する本開示の低密度ゲル体は、当該特性に基づく用途に使用可能である。具体的な用途は、例えば、本開示の低密度ゲル体が破断することなく管体等に巻き付け可能でありうることに基づく、冷媒または熱媒の輸送パイプに巻き付けて使用される断熱材である。

【0082】

圧縮力および曲げの力に対する高い復元性を有する本開示の低密度ゲル体は、これらの力による変形が繰り返し印加される用途に対する使用を視野に入れることができる。

【0083】

本開示の低密度ゲル体は、例えば、以下に示す製造方法により形成できる。本開示の低密度ゲル体は、以下の製造方法により得た低密度ゲル体であってもよい。

40

【0084】

[低密度ゲル体の製造方法]

本開示の製造方法は、以下のゲル化工程および乾燥工程を含む。

【0085】

ゲル化工程では、

繰り返し単位Aを有する有機前駆鎖（繰り返し単位Aは、加水分解性の官能基Dが2つ以上結合したSi原子を側鎖に有する）を含む溶液系において、ゾル-ゲル法により、繰り返し単位Aの側鎖に位置する官能基Dの加水分解反応と、Si原子を有する上記側鎖間

50

の重縮合反応とを進行させて、

有機前駆鎖の主鎖を含む有機重合鎖と、当該有機重合鎖における上記側鎖が結合していた複数の位置にて共有結合により上記有機重合鎖に結合された、上記 Si 原子を含むポリシロキサン鎖と、を形成し、当該ポリシロキサン鎖および有機重合鎖に富む骨格相と、溶液系の溶媒に富む溶液相と、から構成される湿潤ゲルを形成する。

【0086】

乾燥工程では、

ゲル化工程を経て形成された湿潤ゲルを乾燥させて、

上記骨格相を骨格とし、上記溶液相を細孔として、互いに結合されたポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格と、細孔と、を有する低密度ゲル体を得る。

10

【0087】

この製造方法により、本開示の低密度ゲル体を形成できる。

【0088】

(ゲル化工程)

有機前駆鎖は繰り返し単位 A を有する。繰り返し単位 A は、Si 原子を側鎖に有する。Si 原子には、加水分解性の官能基 D が 2 以上結合している。有機前駆鎖の主鎖は、ゲル化工程により、湿潤ゲルの骨格相に含まれる有機重合鎖となる。なお、繰り返し単位 A の側鎖に、主鎖と Si 原子とを連結する連結部が存在する場合、当該連結部は、ゲル化工程後に有機重合鎖に含まれるとする。連結部は、例えば、式 (1) および (2) の連結部 L である。また、この有機重合鎖は、乾燥工程を経て、低密度ゲル体の骨格に含まれる有機重合鎖 1 となる。有機前駆鎖の側鎖に位置する Si 原子および官能基 D は、ゲル化工程において実施されるゾル - ゲル法による加水分解反応および重縮合反応を経て、湿潤ゲルの骨格相に含まれるポリシロキサン鎖に変化する。このポリシロキサン鎖は、乾燥工程を経て、低密度ゲル体の骨格に含まれるポリシロキサン鎖 2 となる。有機重合鎖と、ゲル化工程によりポリシロキサン鎖を構成する Si 原子とは、有機前駆鎖の主鎖と側鎖の関係にあるため、ゲル化工程後の湿潤ゲルの骨格相および低密度ゲル体の骨格に含まれる有機重合鎖とポリシロキサン鎖とは、上記 Si 原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている状態をとる。双方の鎖の結合の状態は、本開示の低密度ゲル体の説明において上述した状態でありうる。

20

【0089】

加水分解性の官能基は、例えば炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基であり、安定した加水分解反応および重縮合反応を進行させられることから、好ましくは、メトキシ基またはエトキシ基である。

30

【0090】

繰り返し単位 A が側鎖に有する上記 Si 原子には、オルガノ基がさらに結合していてもよい。この場合、Si 原子に結合しているオルガノ基の数は、1 つであってもよい。また、この場合、ゲル化工程では、ポリシロキサン鎖としてポリオルガノシロキサン鎖が形成される。オルガノ基は、本開示の低密度ゲル体の説明において上述したとおりである。

【0091】

繰り返し単位 A は、ゲル化工程後の有機重合鎖が脂肪族炭化水素鎖となる単位であってもよい。脂肪族炭化水素鎖は、炭素原子および水素原子以外にも、酸素原子、窒素原子、硫黄原子およびハロゲン原子から選ばれる少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよい。脂肪族炭化水素鎖は、ビニル重合鎖、ビニリデン重合鎖、アリル重合鎖、または (メタ) アクリル重合鎖であってもよい。

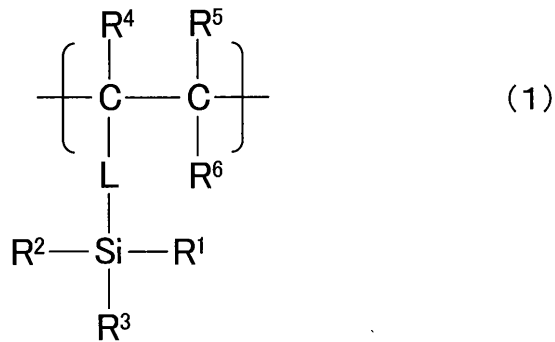
40

【0092】

繰り返し単位 A は、例えば、以下の式 (1) に示す単位である。

【0093】

【化 2】



10

【0094】

式(1)の R^1 は官能基Dまたはオルガノ基であって、より具体的には、炭素数1~4のアルコキシ基または炭素数1~4のアルキル基であってもよく、メトキシ基、エトキシ基、メチル基であってもよい。 R^2 および R^3 は官能基Dであって、より具体的には、互いに独立して、炭素数1~4のアルコキシ基であってもよく、メトキシ基またはエトキシ基であってもよい。

【0095】

$R^4 \sim R^6$ および連結部Lは、上述した式(2)の $R^4 \sim R^6$ および連結部Lと同じである。連結部Lが存在しない場合、当該箇所は単結合であり、側鎖のSi原子は、繰り返し単位Aの主鎖の炭素原子に結合している。

20

【0096】

$R^4 \sim R^6$ が水素原子である場合、式(1)の繰り返し単位Aは、ビニル単量体単位である。このとき、ゲル化工程により、連結部Lを含みうるビニル重合鎖である有機重合鎖が形成されうる。

【0097】

R^4 が水素原子以外の基であり、 R^5 および R^6 が水素原子である場合、式(1)の繰り返し単位Aは、ビニリデン単量体単位である。このとき、ゲル化工程により、連結部Lを含みうるビニリデン重合鎖である有機重合鎖が形成されうる。

【0098】

$R^4 \sim R^6$ のいずれか一つの基がメチル基であり、残る2つの基が水素原子である場合、式(1)の繰り返し単位Aは、アリル単量体単位である。このとき、ゲル化工程により、連結部Lを含みうるアリル重合鎖である有機重合鎖が形成されうる。また、 $R^4 \sim R^6$ が水素原子であり、連結部Lがメチレン基である場合にも、式(1)の繰り返し単位Aはアリル単量体単位である。当該アリル単量体単位の一例は、アリルメチルジメトキシシラン単位、アリルメチルジエトキシシラン単位、アリルトリメトキシシラン単位、アリルトリエトキシシラン単位である。

30

【0099】

R^4 が水素原子であり、 R^5 が水素原子またはメチル基であり、 R^6 がカルボキシル基またはカルボキシルエステル基($-\text{COOR}^7$)である場合、式(1)の繰り返し単位Aは、(メタ)アクリル単量体単位である。このとき、ゲル化工程により、連結部Lを含みうる(メタ)アクリル重合鎖である有機重合鎖が形成されうる。また、主鎖の炭素原子に結合したカルボキシル基を連結部Lが有する場合、例えば、連結部Lが(メタ)アクリロキシプロピル基である場合、にも、式(1)の繰り返し単位Aは(メタ)アクリル単量体単位である。当該(メタ)アクリル単量体単位の一例は、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン単位、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン単位、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン単位、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン単位である。

40

【0100】

具体的な有機前駆鎖は、例えば、ポリビニルメチルジメトキシシラン(PVMDMS)、ポリビニルメチルジエトキシシラン、ポリアリルメチルジメトキシシラン、ポリアリル

50

メチルジエトキシシラン、ポリ(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ポリ(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ポリp-スチリルメチルジメトキシシラン、ポリp-スチリルメチルジエトキシシラン、ポリビニルトリメトキシシラン、ポリビニルトリエトキシシラン、ポリアリルトリメトキシシラン、ポリアリルトリエトキシシラン、ポリ(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ポリ(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ポリp-スチリルトリメトキシシラン、ポリp-スチリルトリエトキシシランである。

【0101】

有機前駆鎖における繰り返し単位Aの重合度は、本開示の低密度ゲル体の説明において上述した、有機重合鎖の重合度と同じ範囲をとりうる。すなわち、有機前駆鎖における繰り返し単位Aの重合度は、例えば2~10000であり、10~1000、20~100、40~80であってもよい。

10

【0102】

有機前駆鎖の重量平均分子量Mwは、例えば100~100000であり、1000~20000、3000~100000であってもよい。

【0103】

有機前駆鎖は、繰り返し単位A以外の単位を有していてもよい。繰り返し単位A以外の単位は、例えば、本開示の低密度ゲル体の説明において上述した繰り返し単位Cである。有機前駆鎖が繰り返し単位Cをさらに有する場合、有機前駆鎖における繰り返し単位Cの含有率は、本開示の低密度ゲル体の説明において上述した、有機重合鎖1における繰り返し単位Cの含有率と同様でありうる。

20

【0104】

溶液系における有機前駆鎖の含有率は、例えば1~60質量%であり、5~50質量%、10~40質量%であってもよい。

【0105】

溶液系の溶媒は、有機前駆鎖に対する上記加水分解反応および重縮合反応の進行が可能である限り、限定されない。溶媒は、例えば、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ベンジルアルコール、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等であり、これらの混合溶媒であってもよい。溶媒は、好ましくは、水、ベンジルアルコールおよびこれらの混合溶媒である。溶媒は、極性溶媒であってもよいし、極性溶媒とともに非極性溶媒を含んでいてもよい。溶液系は水系であってもよい。

30

【0106】

溶液系は、上記加水分解反応および重縮合反応を促進させるための触媒を含んでいてもよい。触媒は限定されない。触媒は酸触媒であっても塩基性触媒であってもよいが、塩基性触媒の使用により、上記加水分解反応および重縮合反応をより促進できる。この観点からは、溶液系は塩基性触媒をさらに含む。なお、酸触媒および塩基性触媒は、それぞれ、水素イオンおよび水酸化物イオンを放出することで溶液のpHを変化させ、加水分解反応および重縮合反応を促進する触媒を意味する。

【0107】

酸触媒は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸；ギ酸、酢酸、シュウ酸等の有機酸であり、加水分解反応および重縮合反応のより安定的な進行が可能であることから、好ましくは、無機酸である。塩基性触媒は、例えば、水酸化第4級アンモニウム、第4級アンモニウム塩、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、尿素であり、加水分解反応および重縮合反応のより安定的な進行が可能であるとともに、これらの反応をより促進できることから、好ましくは、水酸化第4級アンモニウムである。水酸化第4級アンモニウムは、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドである。第4級アンモニウム塩は、例えば、炭酸ビス(テトラメチルアンモニウム)カーボネート(TMACO)、炭酸ビス(テトラエチルアンモニウム)カーボネート、炭酸ビス(テトラプロピルアンモニウム)カーボネートである。塩基性触媒は、TMAOH、TMACOが好ましい

40

50

。TMAOHは、TMACOに比べて塩基度が高い。

【0108】

溶液系における触媒の含有率は、例えば0.1～30質量%であり、0.5～20質量%、1～10質量%であってもよい。

【0109】

本開示の低密度ゲル体を得られる限り、溶液系は他の物質を含みうる。

【0110】

他の物質は、例えば、相分離抑制剤である。相分離抑制剤は、湿潤ゲル形成時における骨格相と溶液相とのマクロ相分離を抑制する作用を有する。相分離抑制剤は、例えば、極性溶媒と、基本的に疎水性である重縮合反応組成物との双方に対する親和性を有する物質であり、より具体的な例は、炭素数2以上のハロゲン化第4級アンモニウム塩、およびブロックコポリマーである。相分離抑制剤は、n-ヘキサデシルトリメチルクロリド、n-ヘキサデシルトリメチルブロミド、ポリエチレンオキシド-block-ポリプロピレンオキシド-block-ポリエチレンオキシド、炭素数2以上のポリオキシエチレンアルキルエーテルであってもよい。

10

【0111】

他の物質の別の例は、ゲル化工程において、有機前駆鎖の繰り返し単位Aにおける側鎖のSi原子との間で、ゾル-ゲル法による加水分解反応および重縮合反応の進行が可能なケイ素化合物である。当該ケイ素化合物は、例えば、テトラメトキシシラン(TMOS)、テトラエトキシシラン、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である。

20

【0112】

ゾル-ゲル法における加水分解反応および重縮合反応は連続して進行する。反応温度は、例えば0～120であり、60～100であってもよい。反応時間は、反応系の組成により異なるが、例えば1～120時間であり、1～72時間であってもよい。

【0113】

ゲル化工程では、重縮合反応の反応率を向上させることを目的として、熟成期間を設けてもよい。熟成期間を設けることにより、ポリシロキサン鎖におけるSi原子に結合した-OH基の量(水酸基密度)を低減できる。湿潤ゲルが含む-OH基の量を減らすことにより、乾燥工程において常圧乾燥を選択した場合における-OH基間の反応が抑制され、低密度ゲル体の不可逆的な収縮を抑制できる。また、湿潤ゲルが含む-OH基の量を減らすことにより、最終的に得られる低密度ゲル体の表面の疎水性を向上できる。表面の疎水性は水の接触角により評価できる。熟成温度は、例えば0～120であり、60～100であってもよい。熟成時間は、例えば24～120時間であり、48～72時間であってもよい。

30

【0114】

ゲル化工程では、加水分解反応および重縮合反応を経て形成された湿潤ゲルに対して、-OH基の量を減らす改質処理を実施してもよい。当該処理は、例えば、-OH基と結合する改質剤を湿潤ゲルと接触させることにより実施できる。改質剤は、例えば、ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシランである。HMDSを用いた場合、-OH基は-O-Si(CH₃)₃基に変換される。処理は、改質剤を含む溶液を、塗布、噴霧、浸漬等の手法により湿潤ゲルと接触させて実施できる。処理温度は、例えば0～100であり、処理時間は、例えば1～48時間である。

40

【0115】

有機前駆鎖の形成方法は限定されない。有機前駆鎖は、例えば、2以上の官能基Dが結合したSi原子を有するとともに、重合性基をさらに有するケイ素化合物に対して重合性基による重合を進行させて形成できる。すなわち、本開示の製造方法は、ゲル化工程および乾燥工程に加えて、ゲル化工程の前に、2以上の官能基Dが結合したSi原子を有するとともに、重合性基をさらに有するケイ素化合物に対して重合性基による重合を進行させ

50

て、当該ケイ素化合物に由来する繰り返し単位 A を有する有機前駆鎖を形成する前駆体形成工程をさらに含んでもよい。

【0116】

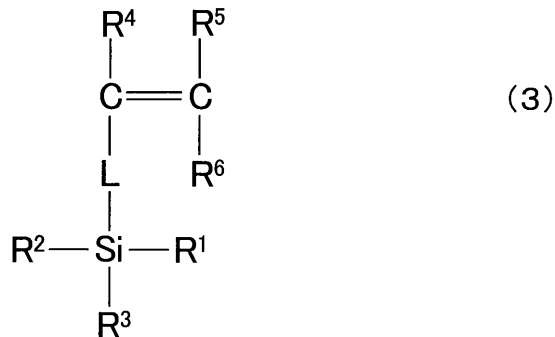
重合性基は限定されず、例えば、当該重合性基の重合により脂肪族炭化水素鎖が形成される基である。より具体的に、重合性基は、ビニル基、ビニリデン基、アリル基、および(メタ)アクリル基から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0117】

ケイ素化合物は、例えば、以下の式(3)に示す化合物である。

【0118】

【化3】



10

20

【0119】

式(3)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ およびLは、式(1)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ およびLと同じである。

【0120】

具体的なケイ素化合物は、例えば、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、p-スチリルメチルジメトキシシラン、p-スチリルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシランである。

30

【0121】

ケイ素化合物は、オルガノ基と2つの官能基Dとが結合したSi原子を有するとともに、重合性基をさらに有していてもよい。このケイ素化合物は、2官能性ケイ素化合物である。

【0122】

前駆体形成工程におけるケイ素化合物の重合法は、重合性基の種類により選択でき、例えばラジカル重合を選択できる。

【0123】

ラジカル重合は、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の任意の重合法により実施できる。溶液重合または塊状重合を選択することにより、前駆体形成工程とゲル化工程とを連続して実施することも可能である。双方の工程を連続して実施できることは、本開示の低密度ゲル体の工業的な製造に有利である。また、これまでの説明および後述の実施例により明らかであるように、本開示の製造方法では、単一のケイ素化合物、例えば2官能性ケイ素化合物、を出発物質として低密度ゲル体を得ることも可能である。この点も、本開示の低密度ゲル体の工業的な製造に有利である。

40

【0124】

前駆体形成工程における重合系は、有機前駆鎖が得られる限り、上記ケイ素化合物以外の物質を含んでもよい。当該物質は、例えば、ラジカル開始剤、アニオン開始剤、カチオン開始剤である。

50

【 0 1 2 5 】

ラジカル開始剤は限定されず、パーオキシド系、アゾ系、レドックス系であってもよい。パーオキシド系の重合開始剤は、例えば、ジ - tert - ブチルパーオキシド、tert - ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシドである。

【 0 1 2 6 】

重合系における重合開始剤の含有量は、例えば 0 . 1 ~ 1 0 質量%であり、1 ~ 1 0 質量%であってもよい。

【 0 1 2 7 】

ラジカル重合を溶液重合により実施する場合、重合系の溶媒は、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、N , N - ジメチルホルムアミドおよびこれらの混合溶媒である。前駆体形成工程の重合系における溶媒と、ゲル化工程の溶液系における溶媒とは同一であってもよい。

10

【 0 1 2 8 】

重合温度は、例えば 0 ~ 2 5 0 であり、1 0 0 ~ 2 0 0 であってもよい。重合時間は、例えば 1 ~ 7 2 時間であり、1 2 ~ 4 8 時間であってもよい。

【 0 1 2 9 】

乾燥工程を経て得られる低密度ゲル体の特性を、ゲル化工程の条件により制御することが可能である。ゲル化工程の条件の制御の例を示す。

【 0 1 3 0 】

・前駆体形成工程とゲル化工程とを連続して実施する場合、前駆体形成工程における重合率を上げ、未反応で残留するケイ素化合物の量を低減させることにより、ゲル化工程におけるゲル化の均一度を向上できるとともに、マクロ相分離の発生を抑制できる。ゲル化の均一度向上および/またはマクロ相分離の抑制により、例えば、低密度ゲル体の可視光透過率が向上し、比表面積 (S S A) が増加し、細孔径および骨格径が減少する傾向を示す。前駆体形成工程におけるケイ素化合物の重合率は、例えば、重合時間、重合温度、重合開始剤の種類、および重合系における重合開始剤の含有率等の制御により向上できる。なお、本開示の低密度ゲル体では、ゲル化の均一度の向上により、骨格を構成するナノ粒子のサイズが縮小する結果生じるレイリー散乱によって、若干の青みを有する透明な色調が現れることがある。

20

30

【 0 1 3 1 】

・ゲル化工程に触媒を使用する場合、触媒の塩基度を上げることにより、重縮合反応をより速く進行させることができ、これにより、ゲル化工程におけるマクロ相分離の発生を抑制できる。また、熟成期間を設ける場合、触媒の塩基度が高いほど、重縮合反応の反応率を向上でき、湿潤ゲルおよび低密度ゲル体における - O H 基の残留量を低減できる。マクロ相分離の抑制および - O H 基の量の低減による効果は上述のとおりである。

【 0 1 3 2 】

・ゲル化工程の溶液系における有機前駆鎖の含有率を小さくすることにより、最終的に得られる低密度ゲル体の比表面積 (S S A) を大きくし、かさ密度を下げるができる。ただし、この場合、低密度ゲル体の細孔径、細孔径分布および骨格径が大きくなる傾向を示すと同時に、これにより可視光透過率が低下する傾向を示す。換言すれば、溶液系における有機前駆鎖の含有率を大きくすることにより、低密度ゲル体の細孔径、細孔径分布および骨格径を小さくすることができ、例えば、当該ゲル体の可視光透過率を向上できる。

40

【 0 1 3 3 】

・熟成期間を設けること、および湿潤ゲルに対して - O H 基の量を減らす改質処理を行うことによる効果は上述のとおりである。

【 0 1 3 4 】

(乾燥工程)

乾燥工程では、ゲル化工程を経て形成された湿潤ゲルを乾燥させて、湿潤ゲルの骨格相

50

を骨格とし、溶液相を細孔として、低密度ゲル体を得る。

【0135】

湿潤ゲルの乾燥には、低密度ゲル体を得るための公知の乾燥方法を適用できる。乾燥方法は、例えば、超臨界乾燥、常圧乾燥、凍結乾燥である。なお、一般に、湿潤ゲルを超臨界乾燥して得た低密度ゲル体をエアロゲル、常圧乾燥して得た低密度ゲル体をキセロゲル、凍結乾燥して得た低密度ゲル体をクライオゲルと称する。

【0136】

超臨界乾燥には、超臨界状態にある流体として、例えば、二酸化炭素流体、メタノール流体、水流体を使用できる。実施が容易であることから、二酸化炭素流体の使用が好ましい。超臨界乾燥を行う前に、湿潤ゲルの溶媒置換を行ってもよい。

10

【0137】

本開示の低密度ゲル体は高い機械的特性を有するため、常圧乾燥によってキセロゲルとすることができる。常圧乾燥の温度は限定されず、例えば20～80であり、40～60であってもよい。常圧乾燥を行う前に、ゲルに含まれる溶媒をより低沸点の溶媒に置換する溶媒置換を行ってもよい。これにより、常圧乾燥をより確実に実施できる。

【0138】

ゲル化工程および乾燥工程は連続して実施できる。

【0139】

本開示の製造方法は、上記低密度ゲル体得られる限り、これまで説明した以外の任意の工程を含むことができる。当該工程は、例えば洗浄工程である。

20

【0140】

上述した説明から明らかであるように、本開示の製造方法では、形成する低密度ゲル体の形状の自由度を高くできる。このため本開示の製造方法では、フィルムに限られることなく、より形状の自由度が高い成形体として低密度ゲル体を形成できる。成形体は、例えば、モノリス体でありうる。また、形成された低密度ゲル体についても、その高い機械的特性に基づき、切断、切削などの機械的加工によって形状を比較的容易に変化させることができる。

【実施例】

【0141】

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、以下に示す実施例に限定されない。

30

【0142】

[化合物名]

本実施例において、化合物名および重合体名として以下の略語を使用する。

VMDMS：ビニルメチルジメトキシシラン

DTBP：ジ-tert-ブチルパーオキシド

PVMDMS：ポリビニルメチルジメトキシシラン

BzOH：ベンジルアルコール

TMAOH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

TMACO：ビス(テトラメチルアンモニウム)カーボネート

PVPMS：ポリビニルポリメチルシロキサン

HMDMS：ヘキサメチルジシロキサン

40

【0143】

[材料の準備]

蒸留水は、林純薬工業製のものを準備した。DTBPは、東京化成工業製のものを準備した。VMDMS、TMAOH(濃度25質量%の水溶液)およびHMDMSは、シグマアルドリッチ製のものを準備した。BzOH、2-プロパノールおよびn-ヘキサンは、キシダ化学製のものを準備した。TMACO(濃度25質量%の水溶液)は、TMAOHと二酸化炭素とを反応させて得た。具体的に、10mLのTMAOHに過剰の二酸化炭素をバブリングして、TMAOHの二酸化炭素との反応(テトラメチルアンモニウムバイカー

50

ポネート (T M A B C) を形成する反応) を完全に進行させた。次に、得られた T M A B C と 1 0 m L の T M A O H とを混合して、 T M A C O を得た。

【 0 1 4 4 】

[作製した P V M D M S の評価方法]

実施例で作製した P V M D M S の各特性は、以下のように評価した。

【 0 1 4 5 】

< 重量平均分子量 M w および分子量分布 M w / M n >

P V M D M S の M w および M w / M n (M n : 数平均分子量) は、ゲル濾過クロマトグラフィー (G P C) により評価した。 G P C システムには S h o d e x 製 G P C 1 0 4 を、カラムには S h o d e x 製 L F 6 0 4 を、展開溶媒にはクロロホルムをそれぞれ使用した。

10

【 0 1 4 6 】

< 重合率 >

P V M D M S の V M D M S からの重合率 (conversion) は、¹ H - N M R 測定により評価した。 N M R 装置にはブルカー製、 Avance III を使用し、基準周波数を 4 0 0 M H z とした。

【 0 1 4 7 】

[作製した低密度ゲル体の評価方法]

実施例で作製した低密度ゲル体の各特性は、以下のように評価した。

【 0 1 4 8 】

< 密度 >

低密度ゲル体のかさ密度は、円柱状のサンプルの直径、高さおよび重量より求めた。低密度ゲル体の真密度 (骨格の密度) は、ヘリウムピクノメトリにより評価した。

20

【 0 1 4 9 】

< 全細孔容積 >

低密度ゲル体の全細孔容積は、上記求めたかさ密度および真密度より算出した。

【 0 1 5 0 】

< 可視光透過率 >

低密度ゲル体の可視光透過率は、積分球を備えた紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光製、 V - 6 7 0) により評価した。

30

【 0 1 5 1 】

< 表面の官能基 >

低密度ゲル体の表面の官能基は、フーリエ変換赤外分光分析 (F T I R) により同定した。 F T I R の測定装置には、島津製作所製 IRAffinity-1 を使用した。

【 0 1 5 2 】

< 細孔の形態 >

低密度ゲル体における細孔の形態は、電界放出型走査型電子顕微鏡 (F E S E M) により評価した。 F E S E M には、日本電子製 JSM-6700F を使用した。

【 0 1 5 3 】

< 吸着 / 脱着等温線、比表面積および細孔径分布 >

低密度ゲル体の吸着 / 脱着等温線、比表面積 (S S A) および細孔径分布は、窒素吸着分析法により評価した。評価装置には、マイクロトラック・ベル製 BELSORP-mini を用いた。窒素吸着 / 脱着測定の前に、サンプルを真空下、 1 2 0 でおおよそ 6 時間脱気した。 S S A は、ブルナウワー - エメット - テラー (B E T) 法を用いて吸着枝より求めた。細孔径分布は、パレット - ジョイナー - ハレンダ (B J H) 法を用いて吸着枝より求めた。

40

【 0 1 5 4 】

< 一軸圧縮試験および 3 点曲げ試験 >

低密度ゲル体に対する一軸圧縮試験および 3 点曲げ試験は、圧縮・引張試験機 (島津製作所製、 EZGraph) により実施した。

【 0 1 5 5 】

50

一軸圧縮試験について、サンプルの形状は直径10～13mm、高さ5～10mmの円柱とした。当該試験における圧縮軸の方向は、円柱の高さ方向とした。サンプルの圧縮時にサンプルの上面に均一に圧力が加わるように、当該上面を完全に覆う圧縮板を用いた。圧縮速度は0.5mm/分とした。

【0156】

3点曲げ試験について、サンプルの形状は幅10mm、長さ50mm、厚さ1mmの直方体とした。支点間距離は25mmとした。サンプルの長さ方向の中央部が支点間の中央に位置するように、支点上にサンプルを戴置した。当該中央部を荷重点として、先端半径0.3mmの圧子を荷重点に押し当てて3点曲げ試験を実施した。試験速度は0.5mm/分とした。

10

【0157】

<接触角>

低密度ゲル体の表面における水の接触角は、接触角計（協和界面科学製、DM-561Hi）を用いて評価した。評価に用いる水滴の体積は3μLとした。

【0158】

<熱安定性>

低密度ゲル体の熱安定性は、示差熱天秤（TG-DTA）装置（リガク製Thermo plus EVO TG8120）を用い、昇温速度5 /分として空気中で評価した。

【0159】

<²⁹Si-NMR>

低密度ゲル体に対する²⁹Si-NMRは、交差分極マジック角スピニング（CP-MAS）法により実施した。NMR装置にブルカー製、Avençe III 800USを用い、静磁場は18.8Tとした。プローブは4mmとし、MAS回転周波数は、外部参照物質としてヘキサメチルシクロトリシロキサンを用いて12kHzにセットした。

20

【0160】

<熱伝導率>

低密度ゲル体の室温における熱伝導率は、熱流量計（ネッチ製、HFM 436 Lambda）を用いて、常温および常圧環境下で評価した。サンプルは、幅10mm、長さ10mm、厚さ1mmの直方体とした。

【0161】

30

[低密度ゲル体の作製]

本実施例では、2官能性ケイ素化合物としてVMDMSを用い、VMDMSから有機前駆鎖であるPVMDMSを形成して、図2に示す工程により、PVMDMS低密度ゲル体を作製した。PVMDMSの繰り返し単位Aは、図2の符号4により示される単位である。

【0162】

<VMDMSからのPVMDMSの重合>

VMDMS、および反応開始剤として重合系における含有率を1または5モル%に調整したDTBPを熱水反応装置に収容した。次に、反応器内の気体をアルゴンガスにより置換した後、反応器を密閉した。次に、反応器を120 に昇温して、予め決めておいた反応時間（6、12、24、48または72時間）保持することで、VMDMSのラジカル塊状重合を進行させた。反応時間の経過後、室温で自然冷却し、主成分としてPVMDMSを含む透明かつ粘調の液体を得た。

40

【0163】

<低密度ゲル体の作製>

上述のように得た液体1mLに、BzOH、蒸留水、および塩基触媒としてTMAOHまたはTMACOを、後述の表2に記載の量、この順に攪拌しながら加えた。全て加え終わった後、さらに5分間攪拌して得られたゾルをガラス製のボトルに移し、ボトルを密閉した状態で、80 にセットした加熱炉に1時間収容して、ゾル-ゲル反応を進行させた。次に、当該反応により形成された湿潤ゲルを80 または100 で4日間熟成した後

50

、60 の温度下で2 - プロパノールによる溶媒置換を2日間実施して、残留化合物を除去した。

【0164】

その後、湿潤ゲルを超臨界乾燥または常圧乾燥して、PVPMSのエアロゲル（超臨界乾燥）またはキセロゲル（常圧乾燥）を得た。超臨界乾燥は、二酸化炭素流体を用いて80、13.5 MPaの条件で実施した。常圧乾燥は、HMDSによる改質処理を行わない場合について、湿潤ゲルに対して50 の温度下でn - ヘキサンによる溶媒置換を3回実施した後（各回8時間）、室温で2日間、続いて80 で1日間の乾燥条件で実施した。HMDSによる改質処理を行う場合は、湿潤ゲルに対してHMDSによる処理を50 で2日間実施し、その後、湿潤ゲルに対して50 の温度下でn - ヘキサンによる溶媒置換を3回実施した後（各回8時間）、室温で2日間、続いて80 で1日間の乾燥条件で実施した。処理に用いるHMDSの量は、出発物質であるVMDMSに対して体積比で2倍とした。なお、n - ヘキサンの代わりに2 - プロパノールを用いて溶媒置換を行った場合においても、同様の結果を得ることができた。

10

【0165】

以下の表1に、VMDMSのラジカル重合により得られたPVMDMS（製造例1～10）の評価結果を示す。

【0166】

【表1】

	DTBP 濃度 (モル%)	重合時間 (時間)	Mw	重合度	Mw/Mn	反応率 (%)
製造例1	1	6	—	—	—	—
製造例2	1	12	—	—	—	—
製造例3	1	24	5358	40.5	1.86	91
製造例4	1	48	5356	40.5	1.86	95
製造例5	1	72	6038	45.7	2.09	99
製造例6	5	6	—	—	—	—
製造例7	5	12	—	—	—	—
製造例8	5	24	—	—	—	—
製造例9	5	48	—	—	—	—
製造例10	5	72	—	—	—	—

20

※「—」は未測定を示す。

30

【0167】

表1に示すように、重合系におけるDTBPの濃度を1モル%に固定したときに、得られたPVMDMSの重合度は、重合時間24、48および72時間について、それぞれ40.5、40.5および45.7であった。また、VMDMSからPVMDMSへの重合率は、それぞれ91%、95%および99%であった。重合時間が長くなるほど、重合度が大きくなるとともに重合率が向上した。

40

【0168】

以下の表2および表3に、ゲル化工程により低密度ゲル体を作製する際の出発組成と、得られたPVPMS低密度ゲル体の特性を示す。

【0169】

なお、本実施例における低密度ゲル体のサンプル名は、以下の規則に従っている。サン

50

プル名の先頭のSおよびAについて、Sは、超臨界乾燥により得られたエアロゲルを、Aは、常圧乾燥により得られたキセロゲルをそれぞれ意味する。2文字目のHは、TMAOHをゲル化工程の触媒に使用して得たゲルを、Cは、TMACOをゲル化工程の触媒に使用して得たゲルをそれぞれ意味する。3文字目の「1」は、VMDSからPVMSを重合する際に使用したDTBPの濃度が1モル%であることを、「5」は当該濃度が5モル%であることをそれぞれ意味する。ハイフンを挟んでこれに続く数字は、VMDSの重合時間を意味する。再度ハイフンを挟んで続く数字「1」、「2」および「3」は、PVMSのケイ素原子に対するBzOHのモル比がそれぞれ4.3、5.0および5.7であることを意味する。サンプルのなかに、さらにMまたは数字「100」が追記されたものがあるが、それぞれ、湿潤ゲルに対するHMSによる処理を実施したサンプル、および熟成温度を100としたサンプルを意味する。数字「100」がサンプル名に含まれていないサンプルの熟成温度は80とした。

【0170】

【表2】

サンプル	DTBP (mol%)	重合時間 (時間)	BzOH/Si (mol/mol)	H ₂ O/Si (mol/mol)	TMAOH/Si (mol/mol)	TMACO/Si (mol/mol)
SH1-24-1	1	24	4.3	2.0	0.030	-
SH1-48-1	1	48	4.3	2.0	0.030	-
AH1-48-1	1	48	4.3	2.0	0.030	-
AH1-48-1-M	1	48	4.3	2.0	0.030	-
AH1-48-1-100	1	48	4.3	2.0	0.030	-
SH1-48-2	1	48	5.0	1.6	0.052	-
AH1-48-2-100	1	48	5.0	2.0	0.045	-
SH1-48-3	1	48	5.7	1.6	0.067	-
SC1-48-1	1	48	4.3	2.0	-	0.030
AC1-48-1	1	48	4.3	2.0	-	0.030
AC1-48-1-M	1	48	4.3	2.0	-	0.030
SC1-48-2	1	48	5.0	2.0	-	0.052
SH1-6-1	1	6	4.3	2.0	0.030	-
SH1-12-1	1	12	4.3	2.0	0.030	-
SH1-72-1	1	72	4.3	2.0	0.030	-
SH5-48-1	5	48	4.3	2.0	0.030	-

【0171】

10

20

30

40

【表 3】

サンプル	かさ密度 (g/cm ³)	SSA (BET) (m ² /g)	平均孔径 (nm)	全細孔容積 (cm ³ /g)	可視光透 過率 (%)	熱伝導率 mW/(m・K)
SH1-24-1	0.23	904	37.4	3.57	76.9	-
SH1-48-1	0.23	950	28.1	3.50	83.2	15.3
AH1-48-1	0.31	902	24.4	2.38	90.2	-
AH1-48-1-M	0.24	930	28.1	3.32	87.3	-
AH1-48-1-100	0.21	906	43.6	3.95	80.6	15.4
SH1-48-2	0.19	919	43.6	4.39	76.4	15.2
AH1-48-2-100	0.18	908	50.4	4.70	73.5	-
SH1-48-3	0.16	937	58.1	5.37	68.6	15.0
SC1-48-1	0.21	948	37.4	3.91	80.1	16.4
AC1-48-1	0.28	901	24.4	2.72	82.2	-
AC1-48-1-M	0.22	926	37.4	3.70	80.5	16.5
SC1-48-2	0.18	958	50.4	4.68	72.9	16.2
SH1-6-1	0.22	248	>100	3.69	0	-
SH1-12-1	0.22	701	58.1	3.73	16.8	-
SH1-72-1	0.23	953	28.1	3.46	84.3	-
SH5-48-1	0.23	936	32.3	3.48	84.6	-

※可視光透過率は、厚さ2mmの低密度ゲル体について、波長550nmの光に対する当該厚さ方向の透過率である。

※「-」は未測定を意味する。

【0172】

以下、結果の考察を記載する。

【0173】

PVMDMS重合時の重合時間が、作製したPVPMMS湿潤ゲルおよび低密度ゲル体の構造および特性に影響を与えることが確認された。

【0174】

図3のFTIRスペクトルに示すように、重合時間が長くなるにつれて、低密度ゲル体に残留するビニル基の量が減少した。なお、FTIRスペクトルにおいて、波数3056 cm⁻¹の吸収が=C-H伸縮振動に、波数1600 cm⁻¹の吸収がC=C伸縮振動に、波数1406 cm⁻¹の吸収が=CH₂対称面内変角(はさみ)に(ただし-C-H変形と重複している)、波数532 cm⁻¹の吸収が=CH変角に、それぞれ対応する。例えば、サンプルSH1-24-1(重合時間24時間)について、FTIRスペクトルにより同定されたビニル基に対応する吸収は非常に弱く、サンプルSH1-48-1(重合時間48時間)ではビニル基の吸収は確認されなかった。また、図4の²⁹Si-NMRによれば、サンプルSH1-24-1について、ビニル基が結合したシリコン(CH₂=CH(CH₃)SiO₂/₂)のピークが化学シフト-35ppm近傍に確認されたが、このピークはサンプルSH1-48-1では確認されなかった。この結果は、これら2種類のサンプルにおけるPVMDMSの異なる重合率に対応していた。

【0175】

重合系において重合されなかった未反応のVMDMSは、ゾル-ゲル反応における加水分解および重縮合プロセスの進行中に環状および鎖状の分子構造を形成する傾向にあり、当該分子構造の形成はゾルの不均一なゲル化につながると考えられた。また、重合系におけるVMDMSの残留量が多い場合、疎水性の重縮合物と極性溶媒との間のマクロ相分離が生じやすくなり、沈殿、あるいは粗いゲルドメインを有する可視光透過率の小さい低密度ゲル体が形成される傾向にあった。一方、PVMDMSの加水分解および重縮合の間、シロキサン縮合物の疎水性によっても同様のマクロ相分離が進行する可能性が考えられるが、ある程度大きな重合度（実施例サンプルでは40超）を有するPVMDMS分子が多数の加水分解可能な基を持つことで高い架橋密度とより均一なゲル化とが促進されたため、VMDMSの残留に起因するマクロ相分離に比べて、PVMDMS自身の疎水性に起因するマクロ相分離は抑制されたと推定される。

10

【0176】

より具体的に、PVMDMSの重合時間を短時間（6または12時間）としたときの湿潤ゲルの可視光透過率が低かったのに対して、重合時間をより長時間（24、48または72時間）としたときの湿潤ゲルの可視光透過率は大きく向上した。これに対応して、PVMDMSの重合時間が6または12時間の低密度ゲル体（サンプルSH1-6-1およびSH1-12-1）が白色不透明または半透明であったのに対し（図5A参照）、当該重合時間が24、48または72時間の低密度ゲル体（サンプルSH1-24-1、SH1-48-1およびSH1-72-1）は、より均一なゲル化により形成された微細なナノ粒子に起因する短波長の光のレイリー散乱による青みがかかった透明であった（図5Aおよび図5B参照）。

20

【0177】

表3に示すように、本実施例で作製したPVPM S低密度ゲル体のかさ密度は0.16~0.31 g/cm³の範囲にあり、PVMDMSの重合時間を48および72時間とした低密度ゲル体の可視光透過率は68~91%の範囲、条件によっては、70~91%の範囲、さらには80~91%の範囲にあった。

【0178】

また、PVMDMSの重合時間がより長くなるほど、低密度ゲル体の比表面積（SSA）が大きくなるとともに、細孔径および骨格径が小さくなる傾向がみられた。具体的に、PVMDMSの重合時間が24、48および72時間の低密度ゲル体のSSAは900 m²/gを超え、重合時間がより短い低密度ゲル体のSSA（サンプルSH1-6-1について248 m²/g、サンプルSH1-12-1について701 m²/g）よりも大きかった。また、平均細孔径は、サンプルSH1-6-1の100 nm超から、サンプルSH1-12-1の58.1 nm、さらにはサンプルSH1-72-1の28.1 nmに減少した。また、サンプルSH1-6-1、SH1-12-1およびSH1-24-1の断面のSEMによる観察像（図6）からも、PVMDMSの重合時間が6時間であるサンプルSH1-6-1が大きな細孔と、大きな粒子の凝集体である骨格とを有していることが確認された。サンプルSH1-6-1のこの構造は、疎水性の重縮合物の架橋度が低下したことに起因するマクロ相分離に基づくと推定される。また、図6から、PVMDMSの重合時間が長くなるほど、低密度ゲル体の細孔径および骨格径が小さくなる傾向を読み取ることができる。この傾向は、図7Aおよび図7Bに示す窒素吸着/脱着等温線評価および細孔分布の評価結果からも確認された。

30

40

【0179】

図3に示すFTIRの評価結果および図4に示す²⁹Si-NMRの評価結果によれば、得られたPVPM S低密度ゲル体の骨格には、VMDMSのケイ素原子に結合したメチル基およびビニル基に由来する、豊富なメチル基およびビニル重合鎖が含まれていることが確認された。一方、当該骨格に含まれる-OH基の量はわずかであった。

【0180】

FTIRスペクトルにおいて、波数2962 cm⁻¹、2920 cm⁻¹および285

50

1 cm^{-1} の吸収はC-H結合の伸縮振動に、波数 1456 cm^{-1} および 1406 cm^{-1} の吸収はC-H結合の変角および変形に、それぞれ対応する。波数 1260 cm^{-1} および 815 cm^{-1} 近傍の吸収はC-H結合の変形およびSi-C結合の伸縮運動に、それぞれ対応する。これらのC-HおよびSi-C結合は、PVPMS低密度ゲル体における上記メチル基およびビニル重合鎖に基づく。

【0181】

一方、FTIRスペクトルにおいて、波数 3000 cm^{-1} から 3600 cm^{-1} の間にあるブロードかつ弱い吸収は、-OH基の伸縮運動に対応する。当該吸収がブロードかつ弱いことは、低密度ゲル体に含まれる-OH基の量がわずかであることを意味している。また、Si-O-Si結合の伸縮運動に対応する波数 1085 cm^{-1} 近傍および 780 cm^{-1} 近傍に吸収がみられ、これにより、ゲル化工程によるポリオルガノシロキサン鎖の形成が確認された。

10

【0182】

図4の ^{29}Si -NMRプロファイルにおいて、化学シフト -19 ppm に位置する鋭いピークは、 $(\text{CH}_2\text{CH})_n(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$ 種に対応している。 ^{29}Si -NMRプロファイルによっても、上記豊富なメチル基、ビニル重合鎖およびポリオルガノシロキサン鎖の存在が確認された。

【0183】

図8に示すように、実施例で作製した低密度ゲル体(サンプルSH1-48-1およびサンプルAH1-48-1-M)は、少なくとも2か月の間、水面に浮くことが確認された。これは、当該低密度ゲル体が、豊富なメチル基およびわずかな-OH基を含む従来にない構造を有しており、高い疎水性を示すためである。実施例で作製した全ての低密度ゲル体において、表面の水の接触角が 120° 以上であった。また、PVMDSの重合時間が短いほど、粗い表面を有する低密度ゲル体が形成されるため、形状効果によって表面の疎水性が高くなる傾向を示した。PVMDSの重合時間が異なるサンプルについて、表面における水の接触状態を図9に示す。サンプルSH1-6-1は、接触角 154° の超撥水性を示した。

20

【0184】

図10に、サンプルSH1-48-1について、TG-DTAによる熱安定性の評価結果を示す。図10に示すように、サンプルSH1-48-1は 200° 近傍まで安定であった。なお、図10に示すTG-DTAプロファイルにおいて、 200° を超えたあたりの熱流はビニル重合鎖の熱分解に、 490° 近傍より始まる2つめの熱流はメチル基の熱分解に、それぞれ対応している。

30

【0185】

図11に示すように、実施例で作製した低密度ゲル体は、窒素吸着/脱着等温線評価において、当該低密度ゲル体が有するメソ多孔性の3次元網目構造に対応する、相対圧力 $0.5\sim 1.0$ での毛細管凝縮工程を有するタイプIVの等温線を示した。

【0186】

図12に、サンプルSH1-48-1、SC1-48-1、SH1-48-2およびSC1-48-2について、断面のSEM観察像を示す。図12に示すように、これらの低密度ゲル体は、凝集したナノ粒子により構成される、ランダムに相互接続された均質な多孔構造を有していた。

40

【0187】

ゾル-ゲル反応に用いた塩基触媒であるTMACOおよびTMAOHについて、TMACOの塩基度はTMAOHよりも低い。これは、TMACOがTMAOHと二酸化炭素との反応により得られることから明らかである。表3および図12に示す結果から、塩基触媒の種類のみが異なる(触媒濃度は同じ)ゾル-ゲル反応では、より塩基度の高いTMAOHを使用した場合に、細孔径および骨格径が小さくなり、可視光透過率が高くなる傾向が確認された。これは、塩基度の高い触媒の使用によって重縮合反応が促進されることに起因すると考えられる。

50

【 0 1 8 8 】

具体的に、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 の細孔径および粒子径は、それぞれ 1 0 ~ 4 0 n m の範囲および 1 0 ~ 3 5 n m の範囲にあった。一方、サンプル S C 1 - 4 8 - 1 の細孔径および粒子径は、それぞれ 1 0 ~ 5 0 n m の範囲および 1 5 ~ 5 0 n m の範囲にあり、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 の細孔径および粒子径の方がサンプル S C 1 - 4 8 - 1 よりも小さかった。そして、表 3 に示すように、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 はサンプル S C - 4 8 - 1 に比べて高い可視光透過率を示した。

【 0 1 8 9 】

また、塩基度のより高い触媒である T M A O H を用いることにより、湿潤ゲルの熟成期間における重縮合反応を促進できた。このことは、触媒に T M A O H を用いた場合、熟成期間における体積の減少量（収縮量）が大きいことから確認できる。収縮量が大きいことは、表 3 に示すように、サンプル S C 1 - 4 8 - 1 に比べてサンプル S H 1 - 4 8 - 1 の方が密度が高く、全細孔容積が小さいことから確認できる。なお、S S A は、双方のサンプルでほぼ同じ（ $950 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度）であった。

10

【 0 1 9 0 】

サンプル S H 1 - 4 8 - 2 およびサンプル S C 1 - 4 8 - 2 についても、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 およびサンプル S C 1 - 4 8 - 1 と同様の傾向が確認された。

【 0 1 9 1 】

ゲル化工程の溶液系における有機前駆鎖の濃度が相対的に低いサンプル S H 1 - 4 8 - 2、S H 1 - 4 8 - 3 および S C 1 - 4 8 - 2 は、当該濃度が相対的に高いサンプル S H 1 - 4 8 - 1 および S C 1 - 4 8 - 1 と同様の $900 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える高い S S A を示した。しかし、サンプル S H 1 - 4 8 - 2、S H 1 - 4 8 - 3 および S C 1 - 4 8 - 2 では、図 1 2 および図 1 3 に示すように、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 および S C 1 - 4 8 - 1 に比べて、細孔径がより大きくなるとともに、細孔径分布が拡大し、かつ粒子径の大きな方向に移動する傾向を示した。例えば、サンプル S C 1 - 4 8 - 2 の細孔径および粒子径は、それぞれ 1 0 ~ 6 0 n m および 1 5 ~ 6 0 n m の範囲にあり、サンプル S C 1 - 4 8 - 1 の細孔径および粒子径の範囲よりも大きかった。また、細孔径が大きくなることで可視光の分散が強くなったため、溶液系における有機前駆鎖の濃度が相対的に低い条件で形成された低密度ゲル体は、当該濃度が相対的に高い条件で形成された低密度ゲル体に比べて可視光透過率が低くなる傾向を示した。例えば、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 の可視光透過率が 8 3 . 2 % であるのに対し、サンプル S H 1 - 4 8 - 2 の可視光透過率は 7 6 . 4 %、サンプル S H 1 - 4 8 - 3 の可視光透過率は 6 8 . 6 % であった。また、溶液系における有機前駆鎖の濃度が低くなるほど、低密度ゲル体のかさ密度が低下した。例えば、サンプル S H 1 - 4 8 - 1 のかさ密度が $0.23 \text{ g} / \text{cm}^3$ であるのに対し、サンプル S H 1 - 4 8 - 2 のかさ密度は $0.19 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、サンプル S H 1 - 4 8 - 3 のかさ密度は $0.16 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

20

30

【 0 1 9 2 】

図 1 4 A および図 1 4 B に、作製した低密度ゲル体の一軸圧縮試験における S - S 曲線を示す。図 1 5 A および図 1 5 B に、作製した低密度ゲル体の 3 点曲げ試験における S - S 曲線を示す。図 1 4 A ~ 図 1 5 B に示す各サンプルは、圧縮力に対する高い強度、柔軟性および復元性と、曲げの力に対する高い強度、柔軟性および復元性を有していた。例えば、これらのサンプルは、圧縮率 8 0 % の圧縮または変位量 1 8 ~ 2 4 m m の曲げを加えても、亀裂等の破壊が生じることなく、圧縮力または曲げの力を取り除くことにより、ほぼ元の形状への復元が可能であった。

40

【 0 1 9 3 】

また、サンプル S C 1 - 4 8 - 1 について、一軸圧縮および解放のサイクルを 1 0 0 回繰り返しても、ほぼ元の形状に復元する特性（spring back 特性）を有していることが確認された。具体的に、図 1 4 B に示すように、1 0 0 サイクル後の S - S 曲線も実質的に初期の S - S 曲線と同じ形を保っていた。

【 0 1 9 4 】

50

一軸圧縮試験によるS-S曲線より求めたサンプルSH1-48-1およびSC-48-1のヤング率は、それぞれ5.2MPaおよび4.0MPaであった。また、サンプルSH1-48-2およびSC1-48-2の弾性率は、それぞれ3.4MPaおよび3.2MPaであった。サンプルSH1-48-1のポアソン比は約0.1であった。

【0195】

なお、サンプルSH1-48-2およびSC1-48-2は、サンプルSH1-48-1およびSC1-48-1と同様の圧縮柔軟性および曲げ柔軟性を有していたが、これらのサンプルに比べて弾性が若干低い傾向にあった。具体的に、図14A, 14Bに示すように、サンプルSH1-48-2およびSC1-48-2の圧縮後回復率(spring back率)は、一軸圧縮試験における圧縮率が80%のときに、それぞれ87%および93%であった。ただし、圧縮力の解放後、室温で1時間程度放置した後の回復率は、それぞれ95%および99%に増加し、さらに120℃で1時間熱処理することにより、ほぼ元の形状に復元可能であった。これは、圧縮の間、柔軟性を有する骨格が比較的サイズの大きな細孔内に折りたたまれており、圧縮力が取り除かれた直後にこそ、骨格が折りたたまれた状態が保持されるものの、室温での放置の間に折りたたみが次第に解けるとともに、熱処理によって骨格中のメチル基およびビニル重合鎖が反発および緩和してスプリングバックが起き続けるためと推定される。また、サンプルSH1-48-2およびSC1-48-2は、3点曲げ試験において、サンプルSH1-48-1およびSC1-48-1と同様に、変位量18~24mmの大きな変形後も、ほぼ元の形状への復元が可能であった。

10

【0196】

図16Aに、サンプルSH1-48-1について、一軸圧縮試験(圧縮率80%)時の圧縮および復元の状態を示す。図16Bに、サンプルSH1-48-1について、3点曲げ試験(変位量約8mm)時の曲げおよび復元の状態を示す。

20

【0197】

さらに、図17Aおよび図17Bに示すように、手によってサンプルSH1-48-2およびSH1-48-3を大きく曲げたところ、亀裂等の損傷が生じることなく曲げることができ、また、曲げの力を取り除くことによってほぼ元の形状に復元可能であった。これらの低密度ゲル体が、非常に高い曲げ特性を有していることが確認された。

【0198】

図18Aおよび図18Bに、常圧乾燥により得たキセロゲルについて、窒素吸着/脱着等温線評価および細孔分布の評価結果を示す。図19に、同キセロゲルについて、断面のSEMによる観察像を示す。図18A、図18Bおよび図19に示すように、常圧乾燥により得たキセロゲルにおいても、超臨界乾燥により得たエアロゲルと同様の構造および特性が得られることが確認された。

30

【0199】

ただし、改質処理なしに80℃で熟成したキセロゲルについて、乾燥方法が異なる以外は同じ条件で作製した対応するエアロゲルに比べて、密度が高くなった。具体的に、サンプルAH1-48-1およびAC1-48-1の密度は、それぞれ0.31g/cm³および0.28g/cm³であった。一方、エアロゲルサンプルSH1-48-1およびSC1-48-1の密度は、それぞれ0.23g/cm³および0.21g/cm³であった。密度に関するこの変化は、常圧乾燥時における一時的な収縮の間に、骨格内で隣接する少量の-OH基間に縮合が生じて、部分的に不可逆な収縮が生じるためと考えられる。このため、表3および図18Bに示すように、サンプルAH1-48-1およびAC1-48-1の細孔径の範囲(10~40nm)およびSSA(900m²/g未満)は、対応するエアロゲルサンプルSH1-48-1およびSC1-48-1の細孔径およびSSAよりも小さくなった。また、細孔径が小さいほど可視光の散乱が抑制されるため、サンプルAH1-48-1およびAC1-48-1の可視光透過率は、それぞれ90.2%および82.2%であり、乾燥方法が異なる以外は同じ条件で作製した対応するエアロゲルサンプルSH1-48-1およびSC1-48-1よりも高かった。

40

【0200】

50

H M D S による改質処理を行ったサンプル A H 1 - 4 8 - 1 - M および A C 1 - 4 8 - 1 - M の湿潤ゲルでは、常圧乾燥の際に、骨格に働く毛細管力によって一時的な大きな収縮（収縮率約 2 1 %）が生じたが、最終的にほぼ元の形状に復元した。これは、これらサンプルの骨格に豊富なメチル基およびビニル重合鎖が存在していること、ならびに - O H 基の量がほぼゼロであることによると推定される。

【 0 2 0 1 】

なお、サンプル A H 1 - 4 8 - 1 - M について、図 3 に示すように、F T I R の吸収スペクトルには、おそらく、濃度の低さと V M D M S に由来する末端のメチル基に対応するピークとの重複とによって、- S i (C H ₃)₃ 基の吸収ピークが観察されなかった。しかし、図 4 に示すように、²⁹ S i - N M R プロファイルには、- O - S i (C H ₃)₃ 基のピーク（化学シフト 6 . 5 p p m 近傍）が確認された。

10

【 0 2 0 2 】

図 5 B に示すように、この改質処理を経ることにより、常圧乾燥時に収縮がほとんど発生しないキセロゲルが得られた。また、図 2 0 に示すように、亀裂の発生が抑制された大きなサイズのキセロゲルパネル（キセロゲル自体としては、サンプル A C 1 - 4 8 - 1 - M と同じ）が得られた。さらに、このパネルは、溶液系の溶液を数 m L から数百 m L にスケールアップするだけで形成できた。H M D S により処理したキセロゲルサンプル A H 1 - 4 8 - 1 - M および A C 1 - 4 8 - 1 - M の密度は、それぞれ 0 . 2 4 g / c m ³ および 0 . 2 2 g / c m ³ であり、乾燥方法および表面処理の有無のみが異なる以外は作製条件が同じである、対応するエアロゲルと同等であった。

20

【 0 2 0 3 】

図 5 B および図 2 1 に示すように、常圧乾燥の前の改質処理を行うことなく、熟成の温度を 1 0 0 とすることによっても、サンプル A H 1 - 4 8 - 1 - 1 0 0 のような収縮がほぼ生じていない透明なモノリス体であるキセロゲルが得られた。熟成を 8 0 で実施したキセロゲルに比べて常圧乾燥時における不可逆な収縮が抑制された理由は、より高温での熟成によって重縮合反応がより促進され、骨格における - O H 基の量が低下したためと推定される。このキセロゲルは、改質剤、溶媒および処理時間を消費する改質処理を行うことなく常圧乾燥により得られるため、低コストによる製造が可能であり、実用性が高い。熟成温度を 1 0 0 とした常圧乾燥キセロゲルであるサンプル A H 1 - 4 8 - 1 - 1 0 0 および A H 1 - 4 8 - 2 - 1 0 0 は、乾燥方法および熟成温度のみが異なる以外は作製条件が同じである、対応するエアロゲルに匹敵する低い密度（それぞれ 0 . 2 1 g / c m ³ および 0 . 1 8 g / c m ³）を有していた。

30

【 0 2 0 4 】

図 9 に示すように、サンプル A H 1 - 4 8 - 1 - M、A C 1 - 4 8 - 1 - M および A H 1 - 4 8 - 1 - 1 0 0 の水に対する接触角は、それぞれ 1 2 7 °、1 3 3 ° および 1 3 2 ° であった。表 3 に示すように、これらのサンプルの可視光透過率は、それぞれ 8 7 . 3 %、8 0 . 5 % および 8 0 . 6 % であった。また、図 1 8 B に示すように、細孔径は、それぞれ 1 0 ~ 4 0 n m、1 0 ~ 5 0 n m および 1 0 ~ 5 5 n m の範囲にあった。さらに、図 1 9 に示すように、骨格径は、それぞれ 1 0 ~ 3 5 n m、1 5 ~ 5 0 n m および 1 5 ~ 5 5 n m の範囲にあった。表 3 に示すように、全細孔容積は、それぞれ 3 . 3 2、3 . 7 0 および 3 . 9 5 c m ³ / g であった。図 2 2 A および 2 2 B に示す一軸圧縮試験による S - S 曲線から算出したヤング率は、それぞれ 6 . 6、5 . 8 および 7 . 6 M P a であった。なお、これらの特性は、乾燥方法ならびに表面処理の有無または熟成温度のみが異なる以外は作製条件が同じである、対応するエアロゲルが示す特性と同様であった。

40

【 0 2 0 5 】

これに加えて、キセロゲルサンプル A H 1 - 4 8 - 1 - M、A C 1 - 4 8 - 1 - M および A H 1 - 4 8 - 1 - 1 0 0 は、エアロゲルサンプル S H 1 - 4 8 - 1 および S C 1 - 4 8 - 1 に匹敵する優れた機械的特性を有していた。図 2 2 A、図 2 2 B、図 2 3、図 2 4 A、図 2 4 B および図 2 5 に示すように、これらのサンプルは、高い圧縮柔軟性および曲げ柔軟性を有していた。例えば、これらのサンプルは、亀裂の発生なく 8 0 % の圧縮率で

50

圧縮することが可能であり、圧縮力を取り除くことにより、速やかにほぼ元の形状に復元可能であった。また、100サイクルの圧縮および解放後も、ほぼ元の形状に復元可能であり(図22A、図22B参照)、比表面積(SSA)、細孔径および3次元網目構造も保持されていた(図26A~図26C参照)。なお、図22Aおよび図22Bは、キセロゲルサンプルについて、一軸圧縮試験によるS-S曲線を示す図であり、図23は、キセロゲルサンプルについて、3点曲げ試験によるS-S曲線を示す図である。図24Aおよび図24Bは、サンプルAC1-48-1-Mについて、一軸圧縮試験(圧縮率80%)時の圧縮および復元の状態、および3点曲げ試験(変位量約8mm)時の曲げおよび復元の状態を示す図である。図25は、手によってサンプルAC1-48-1-Mを大きく曲げた際の復元の状態を示す図である。サンプルAC1-48-1-Mは、曲げの力を取り除くことによってほぼ元の形状に復元可能であった。これらの低密度ゲル体が、非常に高い曲げ特性を有していることが確認された。図26A~26Cは、サンプルAH1-48-1-M、AC1-48-1-MおよびAH1-48-1-100について、100回の一軸圧縮試験サイクル後における断面のSEM観察像を示す図である。

10

【0206】

さらに、これらキセロゲルサンプルについて、大きな変位量(17~20mm)の3点曲げ試験の後も、ほぼ元の形状に復元可能であった。また、図27に示すように、変位量12mmの3点曲げ試験を20サイクル実施後も亀裂が生じることなく、これらのキセロゲルサンプルは非常に高い曲げ柔軟性を示した。エアロゲルおよびキセロゲルを含め、本開示の低密度ゲル体が示すこのような優れた機械的特性は、シリカ、金属酸化物、セルロース、ポリマーまたはカーボンにより構成される従来の低密度ゲル体、およびシリカベースの有機-無機ハイブリッドゲルである従来の低密度ゲル体では達成できない。

20

【0207】

表3に示すように、サンプルSH1-48-2、SC1-48-1およびSC1-48-2の室温における熱伝導率は非常に低く、それぞれ15.2mW/(m·K)、16.4mW/(m·K)および16.2mW/(m·K)であった。この熱伝導率の値は、従来のシリアエアロゲルおよびPMSQエアロゲルと同等である。常圧乾燥により得たキセロゲルであるサンプルAC1-48-1-MおよびAH1-48-1-100の室温における熱伝導率は、上記エアロゲルサンプルと同様に低く、それぞれ16.5mW/(m·K)および15.4mW/(m·K)であった。これらの低密度ゲル体は、非常に優れた機械的特性、とりわけ、高い曲げ柔軟性、を有しているにもかかわらず、熱伝導性の上昇が抑制されたゲル体であった。

30

【0208】

本発明は、その意図及び本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆる点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均等な意味及び範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

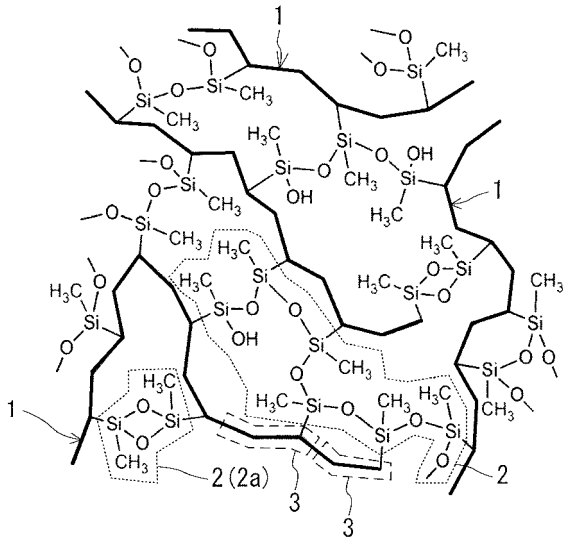
【産業上の利用可能性】

【0209】

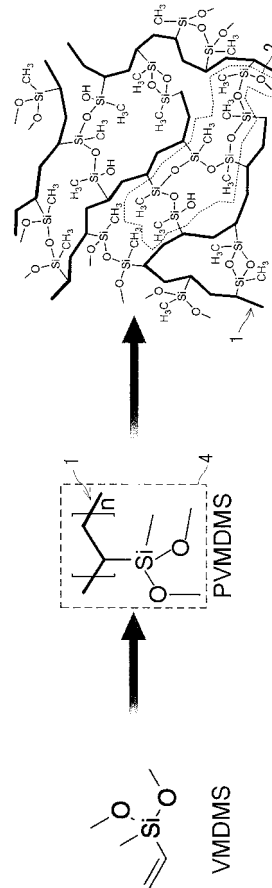
本発明の低密度ゲル体は、曲げ柔軟性を含む高い機械的特性という、従来の低密度ゲル体にはない優れた特性を有する。本発明の低密度ゲル体は、この特性に着目した種々の用途への応用が期待される。

40

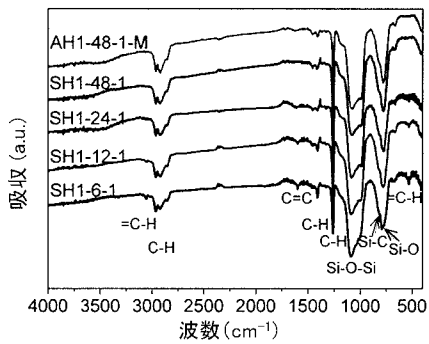
【 図 1 】



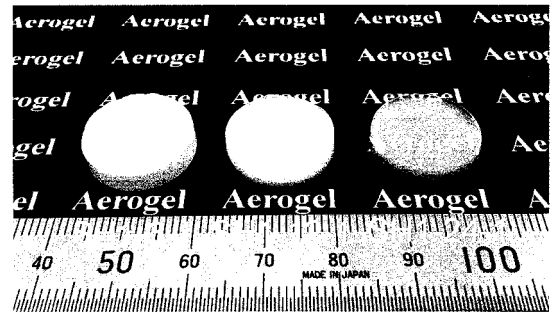
【 図 2 】



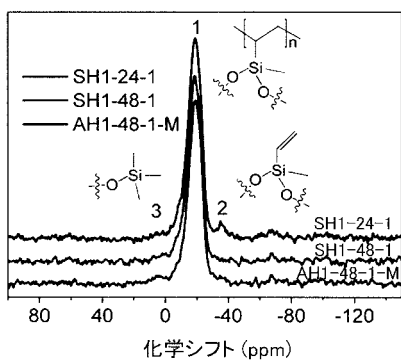
【 図 3 】



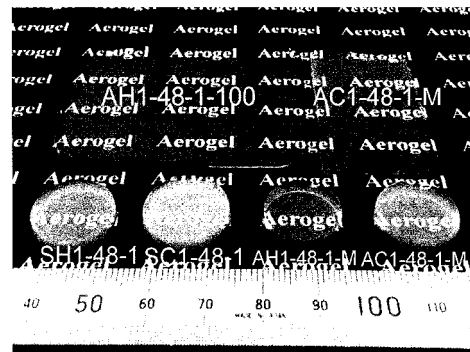
【 図 5 A 】



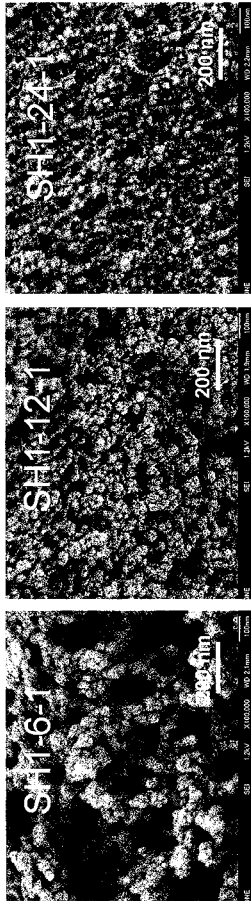
【 図 4 】



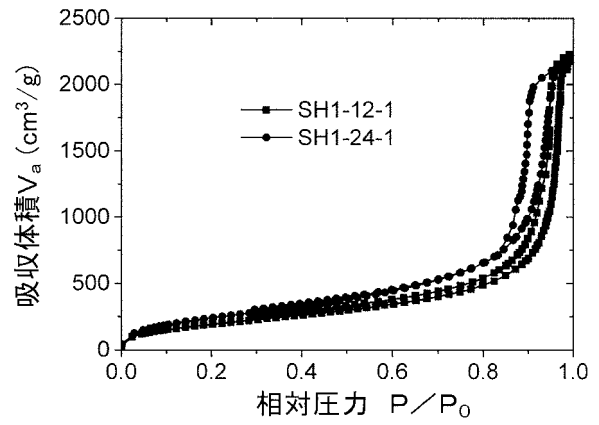
【 図 5 B 】



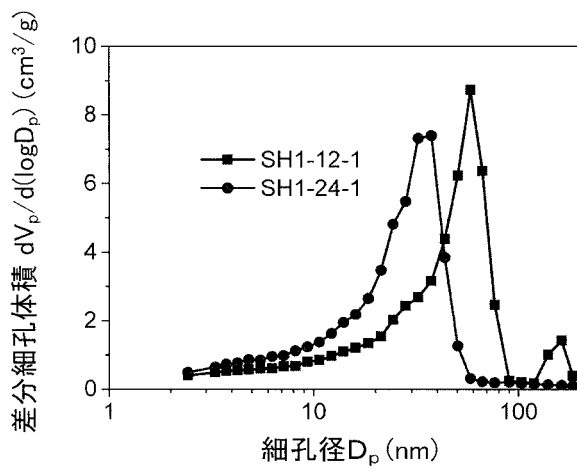
【 図 6 】



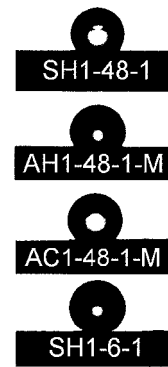
【 図 7 A 】



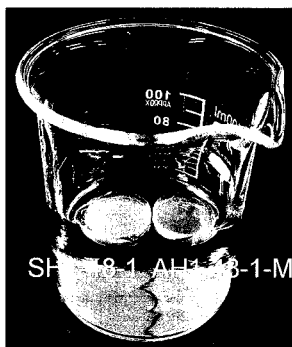
【 図 7 B 】



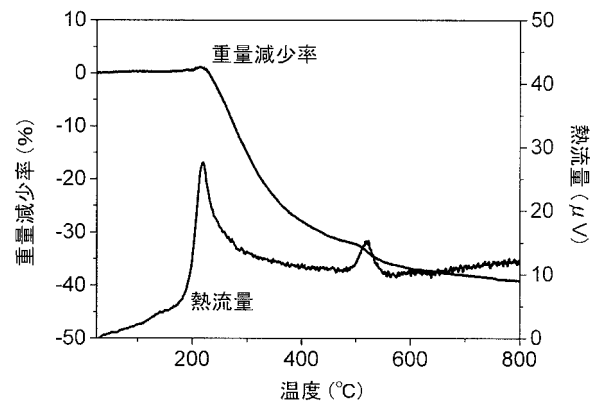
【 図 9 】



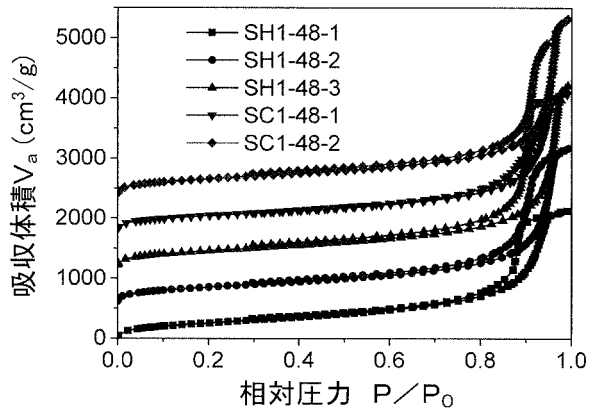
【 図 8 】



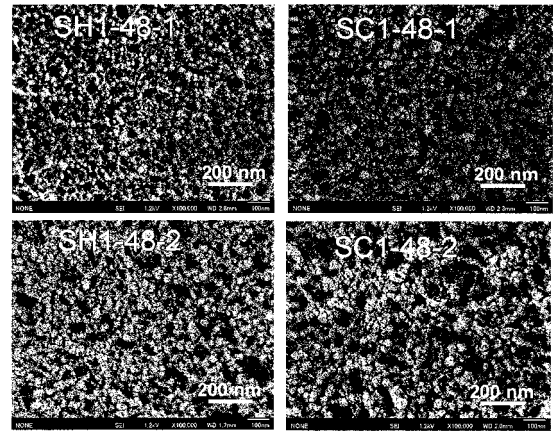
【 図 10 】



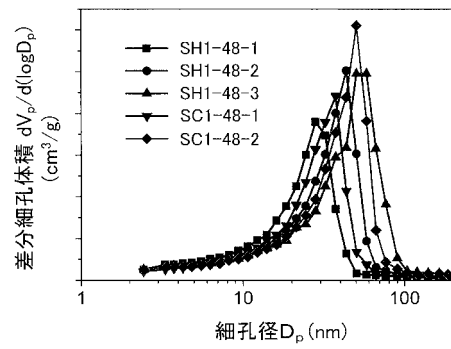
【 図 1 1 】



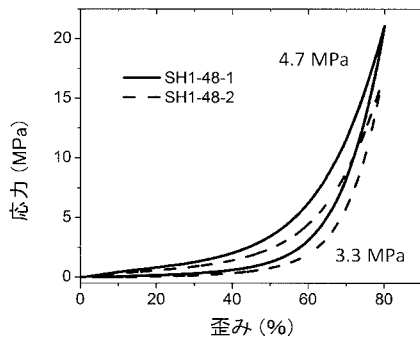
【 図 1 2 】



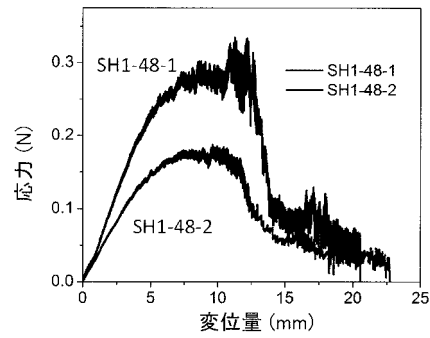
【 図 1 3 】



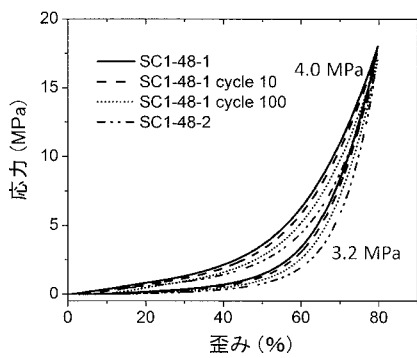
【 図 1 4 A 】



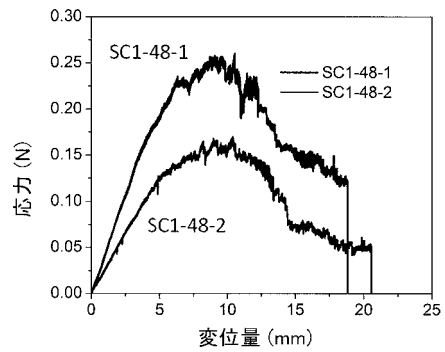
【 図 1 5 A 】



【 図 1 4 B 】



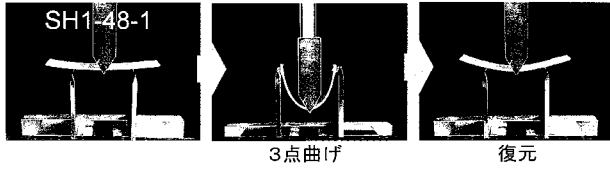
【 図 1 5 B 】



【図16A】



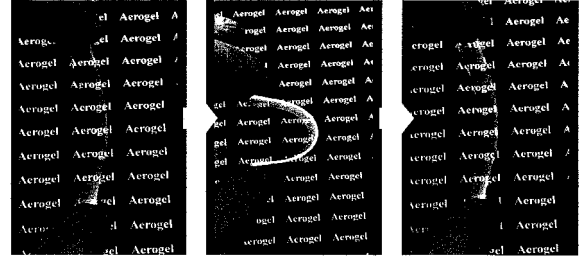
【図16B】



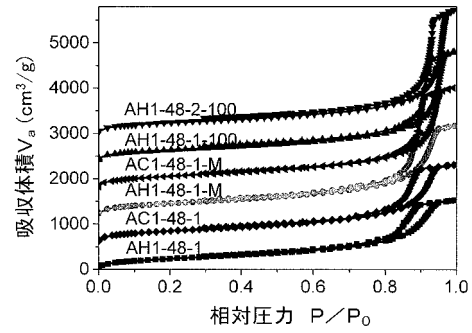
【図17A】



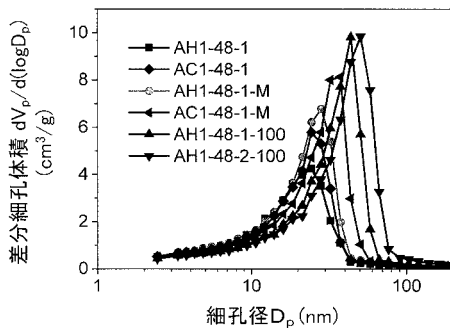
【図17B】



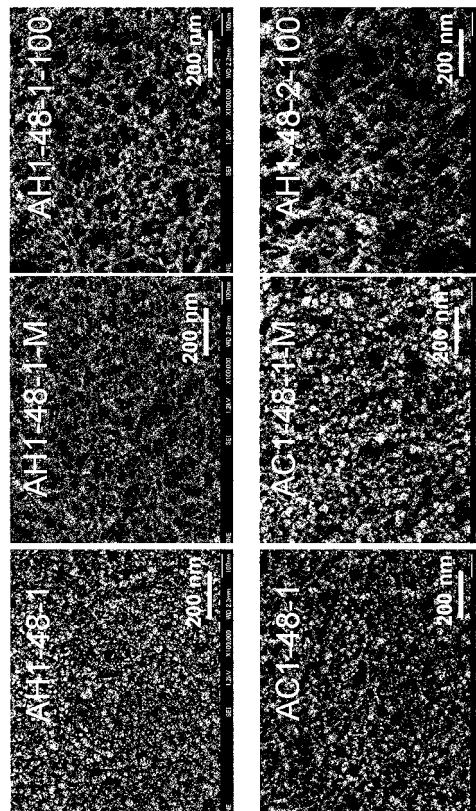
【図18A】



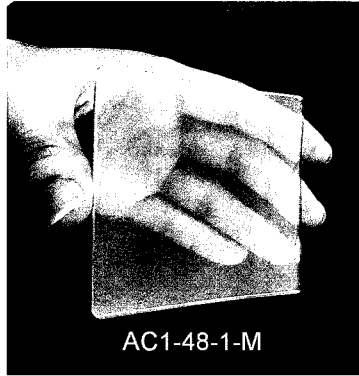
【図18B】



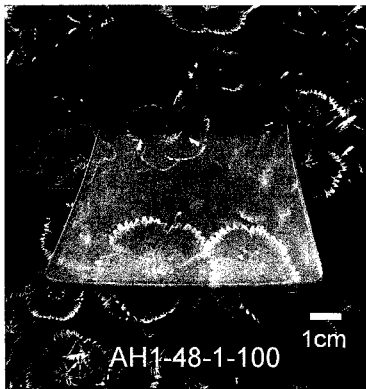
【図19】



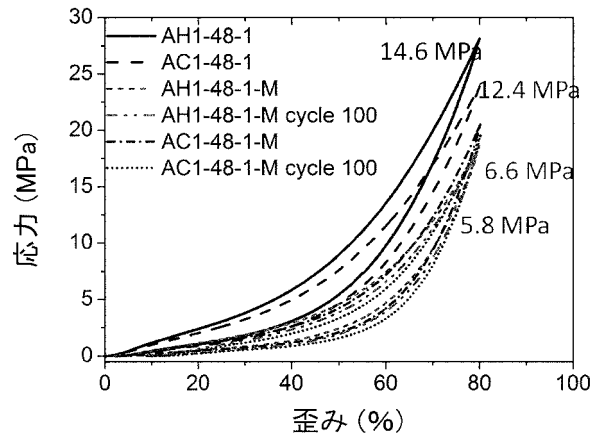
【 図 2 0 】



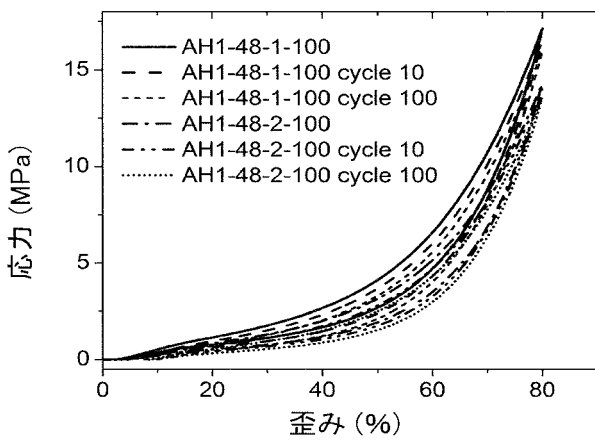
【 図 2 1 】



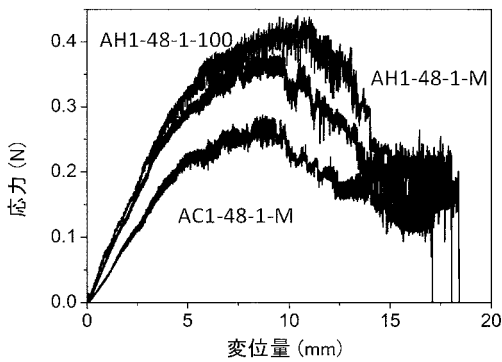
【 図 2 2 A 】



【 図 2 2 B 】



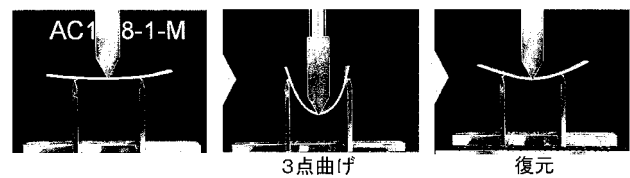
【 図 2 3 】



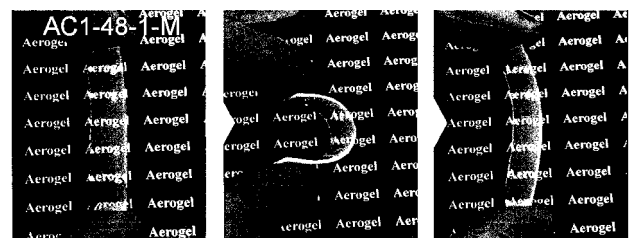
【 図 2 4 A 】



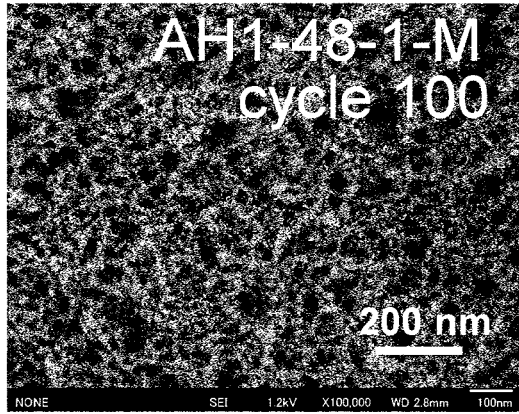
【 図 2 4 B 】



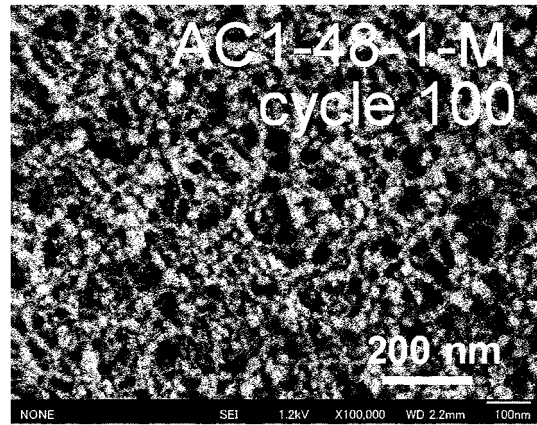
【 図 2 5 】



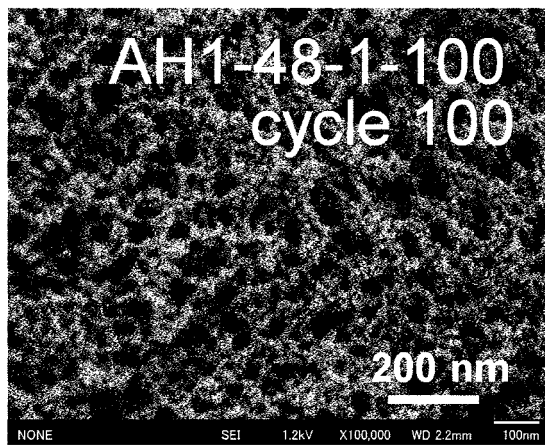
【 図 2 6 A 】



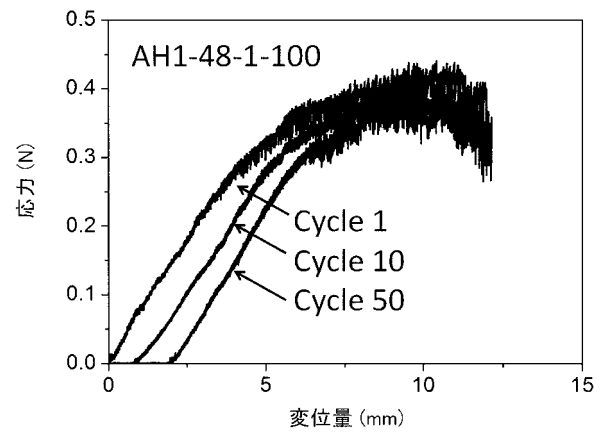
【 図 2 6 B 】



【 図 2 6 C 】



【 図 2 7 】



【手続補正書】

【提出日】平成31年2月12日(2019.2.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

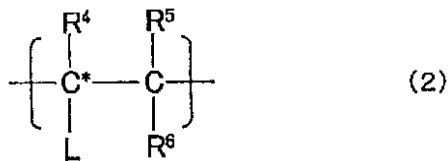
ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有し、

前記骨格において前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記ポリシロキサン鎖のケイ素原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されており、

前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とは、前記有機重合鎖が有する特定の繰り返し単位において互いに結合されており、

前記繰り返し単位が、以下の式(2)に示す単位である低密度ゲル体。

【化1】



式(2)の R^4 は、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基またはハロゲン原子である。 R^5 および R^6 は、互いに独立して、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、ハロゲン原子、N,N-ジメチルアミド基、またはN-イソプロピルアミド基である。連結部Lは、環状であってもよく、分岐を有していてもよい炭素数1~10のアルキレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基；アミド基；エーテル基；またはこれらの組み合わせである。ただし、連結部Lは存在しなくてもよい。

【請求項2】

前記ポリシロキサン鎖がポリオルガノシロキサン鎖である請求項1に記載の低密度ゲル体。

【請求項3】

前記ポリオルガノシロキサン鎖の前記ケイ素原子に結合しているオルガノ基が、炭素数1~4のアルキル基である請求項2に記載の低密度ゲル体。

【請求項4】

前記オルガノ基がメチル基である請求項3に記載の低密度ゲル体。

【請求項5】

(削除)

【請求項6】

(削除)

【請求項7】

前記有機重合鎖の重合度が2~10000である請求項1~4のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項8】

(削除)

【請求項9】

厚さ2mmのシートとしたときに、厚さ方向における波長550nmの光の透過率が70%以上である請求項1~4、7のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 10】

熱伝導率が $20 \text{ mW} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である請求項 1 ~ 4, 7, 9 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 11】

繰り返し単位 A を有する有機前駆鎖を含み、前記繰り返し単位 A が、加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を側鎖に有する溶液系において、

ゾル-ゲル法により、前記繰り返し単位 A の側鎖に位置する前記官能基の加水分解反応と、前記ケイ素原子を有する前記側鎖間の重縮合反応と、を進行させて、

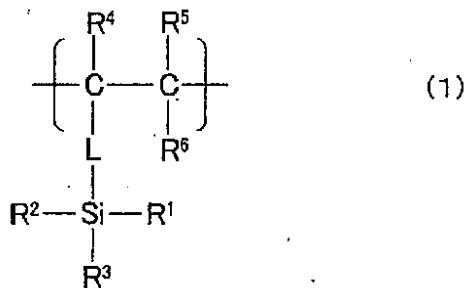
前記有機前駆鎖の主鎖を含む有機重合鎖と、当該有機重合鎖における前記側鎖が結合していた複数の位置にて共有結合により前記有機重合鎖に結合された、前記ケイ素原子を含むポリシロキサン鎖と、を形成し、前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖に富む骨格相と、前記溶液系の溶媒に富む溶液相と、から構成される湿潤ゲルを形成する、ゲル化工程と；

前記湿潤ゲルを乾燥させて、前記骨格相を骨格とし、前記溶液相を細孔として、互いに結合された前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖を含む前記骨格と、前記細孔と、を有する低密度ゲル体を得る乾燥工程と；

を含み、

前記繰り返し単位 A が、以下の式 (1) に示す単位である低密度ゲル体の製造方法。

【化 2】



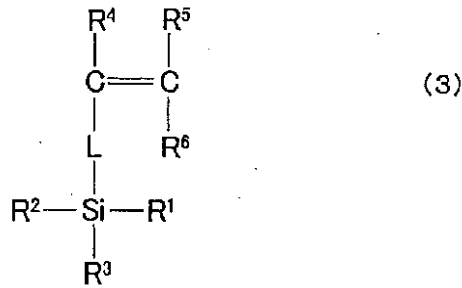
式 (1) の R^1 は、加水分解性の官能基またはオルガノ基である。 R^2 および R^3 は、互いに独立して、加水分解性の官能基である。 R^4 は、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基またはハロゲン原子である。 R^5 および R^6 は、互いに独立して、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、ハロゲン原子、N, N - ジメチルアミド基、または N - イソプロピルアミド基である。連結部 L は、環状であってもよく、分岐を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基；アミド基；エーテル基；またはこれらの組み合わせである。ただし、連結部 L は存在しなくてもよい。

【請求項 12】

前記加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を有するとともに、重合性基をさらに有するケイ素化合物に対して、前記重合性基による重合を進行させて、前記ケイ素化合物に由来する前記繰り返し単位 A を有する前記有機前駆鎖を形成する前駆体形成工程をさらに含み、

前記ケイ素化合物が以下の式 (3) に示す化合物である請求項 11 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【化 3】



式(3)の R^1 は、加水分解性の官能基またはオルガノ基である。 R^2 および R^3 は、互いに独立して、加水分解性の官能基である。 R^4 は、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基またはハロゲン原子である。 R^5 および R^6 は、互いに独立して、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、ハロゲン原子、N,N-ジメチルアミド基、またはN-イソプロピルアミド基である。連結部Lは、環状であってもよく、分岐を有していてもよい炭素数1~10のアルキレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基；アミド基；エーテル基；またはこれらの組み合わせである。ただし、連結部Lは存在しなくてもよい。

【請求項13】

(削除)

【請求項14】

前記前駆体形成工程と前記ゲル化工程とを連続して実施する請求項12に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項15】

前記ケイ素原子にオルガノ基が結合しており、

前記ポリシロキサン鎖としてポリオルガノシロキサン鎖を形成する、請求項11、12、14のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項16】

前記オルガノ基が炭素数1~4のアルキル基である請求項15に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項17】

(削除)

【請求項18】

前記溶液系が塩基性触媒をさらに含む請求項11、12、14~16のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項19】

前記溶液系が相分離抑制剤をさらに含む請求項11、12、14~16、18のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項20】

前記加水分解性の官能基が炭素数1~4のアルコキシ基である請求項11、12、14~16、18、19のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項21】

前記有機前駆鎖における前記繰り返し単位Aの重合度が2~10000である請求項11、12、14~16、18~20のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項22】

水酸基密度が $5/nm^2$ 以下である請求項1~4、7、9、10のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項23】

前記有機重合鎖が、前記繰り返し単位の単独重合鎖である請求項1~4、7、9、10

、 22 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 24】

前記有機重合鎖がポリビニルメチルジメトキシシラン (PVMDMS) の主鎖である請求項 1 ~ 4、7、9、10、22 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 25】

キセロゲルである請求項 1 ~ 4、7、9、10、22 ~ 24 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 26】

前記乾燥工程において前記湿潤ゲルを常圧乾燥により乾燥させて、キセロゲルである前記低密度ゲル体を得る請求項 11、12、14 ~ 16、18 ~ 21 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 27】

ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有し、

前記骨格において前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記ポリシロキサン鎖のケイ素原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されており、

前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とは、前記有機重合鎖が有する特定の繰り返し単位において互いに結合されている低密度ゲル体 (ただし、有機変性シリカエアロゲル組成物であって、前記エアロゲルのシリケートネットワーク内に結合されているアクリレート系オリゴマーを含む組成物を除く)。

【請求項 28】

繰り返し単位 A を有する有機前駆鎖を含み、前記繰り返し単位 A が、加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を側鎖に有する溶液系において、

ゾル - ゲル法により、前記繰り返し単位 A の側鎖に位置する前記官能基の加水分解反応と、前記ケイ素原子を有する前記側鎖間の重縮合反応と、を進行させて、

前記有機前駆鎖の主鎖を含む有機重合鎖と、当該有機重合鎖における前記側鎖が結合していた複数の位置にて共有結合により前記有機重合鎖に結合された、前記ケイ素原子を含むポリシロキサン鎖と、を形成し、前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖に富む骨格相と、前記溶液系の溶媒に富む溶液相と、から構成される湿潤ゲルを形成する、ゲル化工程と；

前記湿潤ゲルを乾燥させて、前記骨格相を骨格とし、前記溶液相を細孔として、互いに結合された前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖を含む前記骨格と、前記細孔と、を有する低密度ゲル体を得る乾燥工程と；

を含み、

前記乾燥工程において前記湿潤ゲルを常圧乾燥により乾燥させて、キセロゲルである前記低密度ゲル体を得る、低密度ゲル体の製造方法。

【手続補正書】

【提出日】令和2年1月24日 (2020.1.24)

【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】

ポリシロキサン鎖および有機重合鎖を含む骨格を有し、

前記骨格において前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記ポリシロキサン鎖のケイ素原子を結合点として、双方の前記鎖上の複数の位置にて共有結合により互いに結合されている低密度ゲル体。

【請求項 2】

前記ポリシロキサン鎖がポリオルガノシロキサン鎖である請求項 1 に記載の低密度ゲル体。

【請求項 3】

前記ポリオルガノシロキサン鎖の前記ケイ素原子に結合しているオルガノ基が、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である請求項 2 に記載の低密度ゲル体。

【請求項 4】

前記オルガノ基がメチル基である請求項 3 に記載の低密度ゲル体。

【請求項 5】

前記有機重合鎖の重合度が 2 ~ 10000 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

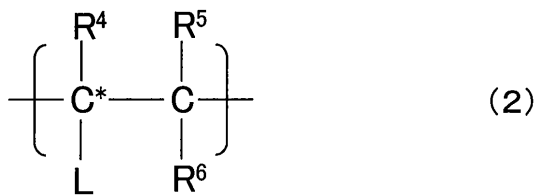
【請求項 6】

前記ポリシロキサン鎖と前記有機重合鎖とが、前記有機重合鎖が有する特定の繰り返し単位において互いに結合されている請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 7】

前記繰り返し単位が、以下の式 (2) に示す単位である請求項 6 に記載の低密度ゲル体

【化 1】



式 (2) の R^4 は、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基またはハロゲン原子である。 R^5 および R^6 は、互いに独立して、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、ハロゲン原子、N, N - ジメチルアミド基、または N - イソプロピルアミド基である。連結部 L は、環状であってもよく、分岐を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基；アミド基；エーテル基；またはこれらの組み合わせである。ただし、連結部 L は存在しなくてもよい。

【請求項 8】

前記有機重合鎖が、ビニル重合鎖、ビニリデン重合鎖、アリル重合鎖、または (メタ) アクリル重合鎖である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 9】

厚さ 2 mm のシートとしたときに、厚さ方向における波長 550 nm の光の透過率が 70 % 以上である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 10】

熱伝導率が $20 \text{ mW} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の低密度ゲル体。

【請求項 11】

繰り返し単位 A を有する有機前駆鎖を含み、前記繰り返し単位 A が、加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を側鎖に有する溶液系において、

ゾル - ゲル法により、前記繰り返し単位 A の側鎖に位置する前記官能基の加水分解反応と、前記ケイ素原子を有する前記側鎖間の重縮合反応と、を進行させて、

前記有機前駆鎖の主鎖を含む有機重合鎖と、当該有機重合鎖における前記側鎖が結合していた複数の位置にて共有結合により前記有機重合鎖に結合された、前記ケイ素原子を含むポリシロキサン鎖と、を形成し、前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖に富む骨格相と、前記溶液系の溶媒に富む溶液相と、から構成される湿潤ゲルを形成する、ゲル化工程と；

前記湿潤ゲルを乾燥させて、前記骨格相を骨格とし、前記溶液相を細孔として、互いに

結合された前記ポリシロキサン鎖および前記有機重合鎖を含む前記骨格と、前記細孔と、を有する低密度ゲル体を得る乾燥工程と；

を含む、低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 2】

前記加水分解性の官能基が 2 つ以上結合したケイ素原子を有するとともに、重合性基をさらに有するケイ素化合物に対して、前記重合性基による重合を進行させて、前記ケイ素化合物に由来する前記繰り返し単位 A を有する前記有機前駆鎖を形成する前駆体形成工程をさらに含む、請求項 1 1 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 3】

前記前駆体形成工程と前記ゲル化工程とを連続して実施する請求項 1 2 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

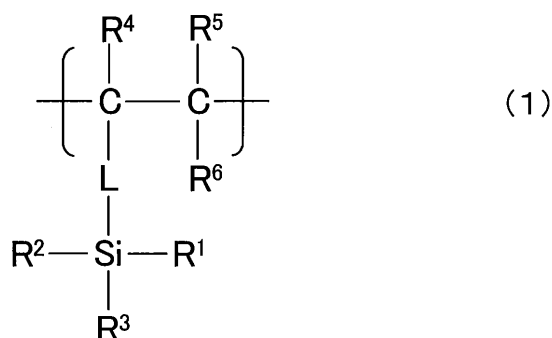
【請求項 1 4】

前記重合性基が、ビニル基、ビニリデン基、アリル基、および（メタ）アクリル基から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 2 または 1 3 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 5】

前記繰り返し単位 A が、以下の式（1）に示す単位である請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【化 2】



式（1）の R¹は、加水分解性の官能基またはオルガノ基である。R²および R³は、互いに独立して、加水分解性の官能基である。R⁴は、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基またはハロゲン原子である。R⁵および R⁶は、互いに独立して、水素原子、分岐を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、水酸基、ハロゲン原子、N, N - ジメチルアミド基、または N - イソプロピルアミド基である。連結部 L は、環状であってもよく、分岐を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基；置換基を有していてもよいフェニレン基；アミド基；エーテル基；またはこれらの組み合わせである。ただし、連結部 L は存在しなくてもよい。

【請求項 1 6】

前記ケイ素原子にオルガノ基が結合しており、

前記ポリシロキサン鎖としてポリオルガノシロキサン鎖を形成する、請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 7】

前記オルガノ基が炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である請求項 1 6 に記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 8】

前記溶液系が塩基性触媒をさらに含む請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 1 9】

前記溶液系が相分離抑制剤をさらに含む請求項 1 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 20】

前記加水分解性の官能基が炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である請求項 11 ~ 19 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 21】

前記有機前駆鎖における前記繰り返し単位 A の重合度が 2 ~ 10000 である請求項 11 ~ 20 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【請求項 22】

前記乾燥工程において前記湿潤ゲルを常圧乾燥により乾燥させて、キセロゲルである前記低密度ゲル体を得る、請求項 11 ~ 21 のいずれかに記載の低密度ゲル体の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/031141
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08J9/28 (2006.01) i, C08G77/42 (2006.01) i, C08G77/50 (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) Int.Cl. C08J9/00-9/42, C08J3/075, C08G77/00-77/62 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-519780 A (ASPEN AEROGELS, INC.) 19 July 2007, claims 1-3, 5-8, 12, 16, paragraphs [0055]-[0057], [0063], [0070]-[0075], [0087], examples, fig. 1-4 & US 2005/0192366 A1, claims 1-3, 5-8, 12, 16, paragraphs [0061]-[0066], [0074], [0098]-[0103], [0115], examples 1-10, fig. 1-4 & WO 2005/098553 A2 & EP 1714195 A2 & CN 101014535 A & KR 10-2007-0046977 A	1-21
<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 07 November 2018 (07.11.2018)		Date of mailing of the international search report 20 November 2018 (20.11.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031141

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-230073 A (NICHIAS CORP.) 22 August 2000, claims 1-4, 6, 7, paragraphs [0004], [0005], examples 1-12 (Family: none)	1-6
P, X	WO 2018/097106 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 31 May 2018, claims 1, 3-6, 9-10, 12-15, paragraphs [0007], [0014], [0031]-[0034], [0036], [0095], examples 1-6 (Family: none)	1-5, 7, 9, 10
A	JP 2015-212360 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 26 November 2015, claims 1-3, 5, 9, paragraphs [0013], [0034]-[0186] & US 2015/0299465 A1, claims 1-3, 5, 9, paragraphs [0015], [0054]-[0208] & CN 105038233 A & TW 201546139 A	1-21
A	JP 2003-128825 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 08 May 2003, claims 1-3, paragraphs [0008]-[0065], examples (Family: none)	1-21

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 1 1 4 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/28(2006.01)i, C08G77/42(2006.01)i, C08G77/50(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J9/00-9/42, C08J3/075, C08G77/00-77/62											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2018年										
日本国実用新案登録公報	1996-2018年										
日本国登録実用新案公報	1994-2018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) JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	JP 2007-519780 A (アスペン エアロゲルズ, インコーポレイティド) 2007.07.19, [請求項1]-[請求項3], [請求項5]-[請求項8], [請求項12], [請求項16], [0055]-[0057], [0063], [0070]-[0075], [0087], 実施例, 図1-図4 & US 2005/0192366 A1, Claims 1-3, 5-8, 12, 16, [0061]-[0066], [0074], [0098]-[0103], [0115], Examples 1-10, FIG 1-FIG 4 & WO 2005/098553 A2 & EP 1714195 A2 & CN 101014535 A & KR 10-2007-0046977 A	1-21									
<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、一般的な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		の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 07.11.2018		国際調査報告の発送日 20.11.2018									
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) 藤田 雅也	4 F 8381								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3430								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 3 1 1 4 1
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
X	JP 2000-230073 A (ニチアス株式会社) 2000.08.22, [請求項1]-[請求項4], [請求項6], [請求項7], [0004], [0005], 実施例1-実施例12 (ファミリーなし)	1-6
P, X	WO 2018/097106 A1 (旭硝子株式会社) 2018.05.31, [請求項1], [請求項3]-[請求項6], [請求項9]-[請求項10], [請求項12]-[請求項15], [0007], [0014], [0031]-[0034], [0036], [0095], 実施例1-6 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9, 10
A	JP 2015-212360 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2015.11.26, [請求項1]-[請求項3], [請求項5], [請求項9], [0013], [0034]-[0186] & US 2015/0299465 A1, Claims 1-3, 5, 9, [0015], [0054]-[0208] & CN 105038233 A & TW 201546139 A	1-21
A	JP 2003-128825 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.05.08, [請求項1]-[請求項3], [0008]-[0065], 実施例 (ファミリーなし)	1-21

フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(出願人による申告)平成24年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業、「先端的低炭素化技術開発(A L C A)」「有機無機ハイブリッドエアロゲルを基材とする多用途断熱材の開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

Fターム(参考) 4F074 AA48 AA92 AA95 AH03 BB22 BB23 CB34 CB43 CB47 CC04Y
 CC06X CC06Y CC10X CC22X CC27Y CC28Y CC29Y CC45Y CC45Z CC46Y
 DA02 DA03 DA07 DA08 DA23 DA24 DA32 DA54 DA59
 4J246 AA11 AB15 BA02X BB022 BB02X BB131 BB13X CA24X FA081 FA441
 FA611 FA77 FB271 FE06 GB13 GB18 GC01 GC23 GC49 HA08
 HA09 HA58

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