

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157428 A1

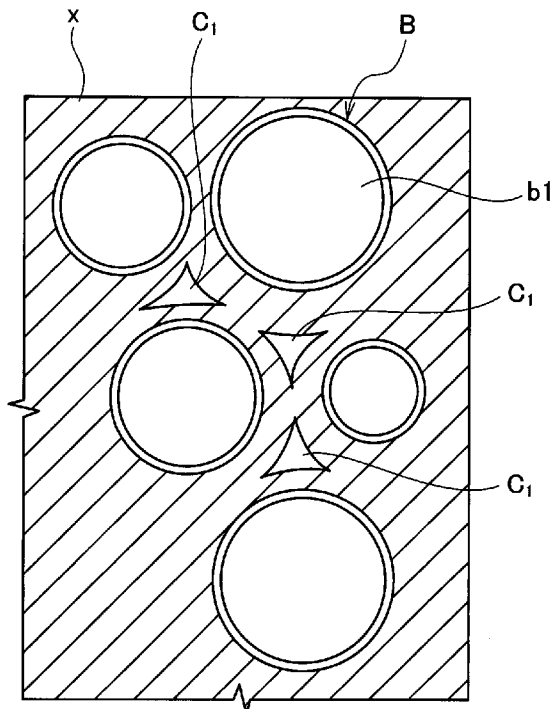
- (51) 国際特許分類:
C08J 9/32 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058701
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 26 日(26.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-067255 2013 年 3 月 27 日(27.03.2013) JP
特願 2013-205462 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 五藤 昌彦(GOTOH, Masahiko); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中村 浩造(NAKAMURA, Kouzou); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SILICONE RESIN FOAM AND SEALING MATERIAL

(54) 発明の名称: シリコーン樹脂発泡体およびシール材

[図2]



(57) Abstract: A silicone resin foam according to the present invention comprises a silicone resin curing product (A) and multiple particles (B) dispersed in the silicone resin curing product (A) and having voids (b1) formed inside thereof, wherein voids (C) surrounded by the silicone resin curing product (A) or by both the silicone resin curing product (A) and the particles (B) are formed in the silicone resin curing product (A).

(57) 要約: 本発明に係るシリコーン樹脂発泡体は、シリコーン樹脂硬化物 (A) と、前記シリコーン樹脂硬化物 (A) に分散され、かつ内部に空洞部 (b1) を有する複数の粒子 (B) とを備え、前記シリコーン樹脂硬化物 (A) 中には、前記シリコーン樹脂硬化物 (A) によって、又はシリコーン樹脂硬化物 (A) と前記粒子 (B) によって包囲された空洞部 (C) を有する。



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

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：シリコーン樹脂発泡体およびシール材

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン樹脂によって形成される発泡体および太陽電池用途で好適に使用されるシール材に関する。

背景技術

[0002] 従来、発泡体には、化学発泡剤を用いた発泡体、中空粒子を用いた発泡体、架橋反応時に離脱した水素ガスによって発泡する発泡体、及び超臨界ガス発泡を用いた発泡体等が知られている（例えば、特許文献1～4参照）。

また、発泡体は、シール材として太陽電池関連分野で使用されることが知られている。太陽電池用シール材は、例えば、太陽電池パネルの周端部が支持枠材に固定される際、パネル周端部と支持枠材の間に配置され、パネル内部に水等が浸入することを防止する。従来、太陽電池用シール材としては、EPDM等のゴムをアゾジカルボンアミド等の発泡剤によって発泡した発泡体や、アクリル系発泡体等が使用されている（例えば、特許文献5、6参照）。

[0003] しかし、太陽電池に使用されるシール材は、薄厚でありつつも、高い衝撃吸収性及びシール性を発揮するものが望まれている。また、太陽電池は、長期間野外に設置されて使用されるため、シール材には、昼夜や四季の寒暖差による温度変化が生じても性能が維持されるように、高い耐寒耐熱性、耐光性を有するものも望まれている。しかし、従来、薄厚でありつつも、衝撃吸収性、シール性、耐寒耐熱性、及び耐光性に優れた太陽電池用シール材は知られていない。

一方で、高い耐寒耐熱性、耐光性を有する材料としては、シリコーン樹脂が広く知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-214439号公報

特許文献2：特許第3274487号公報

特許文献3：特公平5-15729号公報

特許文献4：特開平9-77898号公報

特許文献5：特開2009-71233号公報

特許文献6：特開2012-1707号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、シリコーン樹脂からなる発泡体は、薄厚でありながらも、高い衝撃吸収性、シール性を有するものを製造することが困難である。

例えば特許文献1，3，4のように、樹脂内部でガスを発生させて、シリコーン樹脂の発泡体を形成する場合、その高いガス透過性から、シートの厚みが薄いとガス発生部位と外部空間までの距離が短くなり、多くのガスが外部空間に抜けることになる。そのため、シリコーン樹脂中にガスの残存量が低下し、発泡倍率を十分に上げることができない。

[0006] また、特許文献2のように、中空粒子によって発泡体を形成する場合、中空粒子を小さくすれば中空粒子外殻の容積が増加し、発泡倍率を十分に向上することができない。また、発泡体が薄い場合には、中空粒子のサイズを大きくすれば中空粒子の配合量を多くできず、薄厚の発泡体では中空粒子のサイズに関わらず、発泡倍率を向上させることが困難であった。なお、中空粒子外殻を極薄にすれば、理論上、発泡倍率を高くすることが可能であるが、実際には、発泡体を形成する工程、例えばロール成型工程やプレス工程などにおいて、中空粒子が破壊されてしまうため、実現が困難である。

以上のように、例えば2.5mm以下の薄厚のシリコーン樹脂発泡体で、高い発泡倍率を実現するのは困難であった。

[0007] 本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、発泡体の厚みにかかわらず薄厚であっても、発泡倍率を高くでき、衝撃吸収性、シール性、耐寒耐熱性、耐光性に優れた発泡体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討の結果、内部に空洞部を有する複数の粒子をシリコーン樹脂中に分散させ、その空洞部を発泡体の気泡とする他に、粒子間の隙間を、シリコーン樹脂を充填せずに空洞のままとすることで、高い発泡倍率のシリコーン樹脂発泡体を製造できることを見出した。また、そのシリコーン樹脂発泡体単体、及びその発泡体にフィルムをさらに積層した積層体は、薄厚であっても衝撃吸収性、シール性、耐寒耐熱性、及び耐光性が良好であり、太陽電池用に有用であることを見出し、以下の本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の（１）～（７）を提供するものである。

（１）シリコーン樹脂組成物を硬化してなるシリコーン樹脂硬化物（Ａ）と、前記シリコーン樹脂硬化物（Ａ）中に分散され、かつ内部に空洞部（ｂ１）を有する複数の粒子（Ｂ）とを含み、前記シリコーン樹脂硬化物（Ａ）中には、前記シリコーン樹脂硬化物（Ａ）によって、又はシリコーン樹脂硬化物（Ａ）と前記粒子（Ｂ）によって包囲された空洞部（Ｃ）を有し、前記空洞部（ｂ１）と、空洞部（Ｃ）の容積比が２：１～１：４であるシリコーン樹脂発泡体。

（２）前記シリコーン樹脂発泡体が、前記シリコーン樹脂組成物及び前記複数の粒子（Ｂ）を含みかつ粒子（Ｂ）周辺に空間がある混合物を、硬化して得られたものであって、前記空洞部（Ｃ）が、前記空間により形成されたものである上記（１）に記載のシリコーン樹脂発泡体。

（３）前記空洞部（Ｃ）が化学発泡剤を用いて形成されたものではない上記（１）又は（２）に記載のシリコーン樹脂発泡体。

（４）厚みが０．０５～２．５ｍｍで、発泡倍率が７ｃｃ／ｇ以上である上記（１）～（３）のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体。

（５）前記複数の粒子（Ｂ）が、膨張された発泡粒子を含む上記（１）～（４）のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体。

（６）上記（１）～（５）のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体と、前記シリコーン樹脂発泡体に積層されたフィルム（Ｅ）及び／又は粘着剤層（

F) とを備えるシール材。

(7) 上記(1)～(5)のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体の製造方法であって、内部に空洞部(b1)を有する粒子(B)とシリコーン樹脂組成物との混合物であって、粒子(B)周辺に空間がある混合物を得る工程と、前記混合物を硬化させてシリコーン樹脂発泡体を得る工程とを有するシリコーン樹脂発泡体の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、発泡体の厚みにかかわらず薄厚であっても、高い発泡倍率を有し、衝撃吸収性、シール性、耐寒耐熱性、及び耐光性等に優れた発泡体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]工程1において発泡前の粒子を含有する混合物を示す模式図である。

[図2]発泡後の粒子を含有する混合物を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について実施形態を参照しつつさらに詳細に説明する。

(シリコーン樹脂発泡体)

本発明のシリコーン樹脂発泡体は、シリコーン樹脂組成物を硬化してなるシリコーン樹脂硬化物(A)と、そのシリコーン樹脂硬化物(A)中に分散され、内部に空洞部(b1)を有する複数の粒子(B)とを含むものであって、詳しくは、シリコーン樹脂組成物に複数の粒子(B)が分散された樹脂粒子混合物を硬化して形成したものである。

また、本発明のシリコーン樹脂発泡体には、後述するように、シリコーン樹脂硬化物(A)中に、粒子(B)内部の空洞部(b1)とは別の空洞部(C)がある。

[0012] [シリコーン樹脂硬化物(A)]

シリコーン樹脂硬化物(A)は、硬化性を有するシリコーン樹脂組成物を硬化して得られるものである。シリコーン樹脂組成物は、二液混合型液状タイプの付加反応型シリコーン樹脂組成物であることが好ましい。

シリコーン樹脂組成物は、例えば1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（x）と、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン（y）と、白金系触媒（z）とを含むものである。

シリコーン樹脂組成物は、主剤としての（x）成分に、（y）成分と（z）成分が混合することで硬化反応が開始され、例えば高温下ではその反応が促進されるものである。

したがって、二液混合型液状タイプの付加反応型シリコーン樹脂組成物においては、（x）成分と（y）成分を含むものを一液とし、（z）成分を含むものをもう一方の一液としてもよい。または、（x）成分と（z）成分とを含むものを一液とし、（y）成分を含むものをもう一方の一液としてもよい。

[0013] （x）成分のオルガノポリシロキサンは、シリコーン樹脂組成物の主剤を構成するものであって、ケイ素原子結合アルケニル基を少なくとも2つ有し、そのアルケニル基としては、ビニル基、アリル基等が例示される。また、アルケニル基以外のケイ素原子に結合される有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基で例示される炭素数1～3のアルキル基；フェニル基、トリル基で例示されるアリール基；3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基で例示される置換アルキル基等が挙げられる。（x）成分の分子構造は直鎖状、分枝鎖状のいずれであってもよい。

（x）成分（すなわち、主剤）の分子量は特に限定はないが、23℃における粘度が20Pa・s以下であることが好ましく、0.1～15Pa・sであることがより好ましく、2.5～8Pa・sであることが更に好ましい。本発明においては上記オルガノポリシロキサンを2種以上組み合わせて使用してもよい。

また、本発明では、（x）成分（すなわち、主剤）の粘度を8Pa・s以下とすることで、後述するように、シリコーン樹脂組成物と粒子（B）を混合して、粒子を発泡する際に、空洞部（b1）、及び後で空洞部（C）とな

る空間を形成しやすくなる。

なお、粘度は、毛細管粘度計を用い、J I S Z 8 8 0 3 に準拠して測定されるものである。

[0014] (y)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、硬化剤を構成するものであり、(z)成分の白金系触媒の存在下に(y)成分のケイ素原子結合水素原子が、(x)成分中のオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合アルケニル基に付加反応し、硬化性シリコーン樹脂組成物を架橋、硬化するものである。(y)成分は1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有することが必要である。(y)成分において、ケイ素原子に結合される有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基で例示される炭素数1～3のアルキル基；フェニル基、トリル基で例示されるアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基で例示されるハロゲン原子置換アルキル基等が挙げられる。(y)成分の分子構造は、直鎖状、分枝鎖状、環状、網目状のいずれであってもよい。

(y)成分の分子量は特に限定されないが、23℃における粘度が0.005～8 Pa・sであることが好ましく、0.01～4 Pa・sであることがより好ましい。

(y)成分の添加量は、本成分中のケイ素原子結合水素原子と(x)成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル比が(0.5:1)～(20:1)となるような量であり、好ましくは(1:1)～(3:1)の範囲である。このモル比が0.5以上になると硬化性が比較的良好になるとともに、20以下となるとシリコーン樹脂発泡体の硬度が適切な大きさになる。

[0015] (z)成分の白金系触媒は、シリコーン樹脂組成物を硬化させるために用いられる。白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、ヘキサクロロ白金酸等の塩化白金酸、四塩化白金、塩化テトラアンミン白金等の塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯化合物、ロジウム化合物、パラジウム化合物等が例示される。また、シリコーン樹脂組成物の可使時間を長くするために、これらの白金系触

媒を含有する熱可塑性樹脂粒子として用いてもよい。

この白金系触媒の添加量は、通常、(×)成分100万重量部に対して白金系金属として0.1～500重量部であり、好ましくは1～50重量部の範囲内である。白金系触媒の添加量を0.1重量部以上とすることで付加反応が適切に進行させることができ、500重量部以下とすることにより経済的に本発明を実施できる。

シリコーン樹脂組成物の市販品例としては、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の2成分加熱硬化型液状シリコーンゴム「TSE3032」等が挙げられる。

[0016] [複数の粒子(B)]

粒子(B)の平均粒子径は、シリコーン樹脂発泡体の厚みによって異なるが、好ましくは5 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上、更に好ましくは20 μ m以上、また、好ましくは300 μ m以下、より好ましくは150 μ m以下、更に好ましくは120 μ m以下である。平均粒子径を300 μ m以下とすることで、シリコーン樹脂発泡体が極薄となっても、粒子(B)により独立気泡が形成され、シール材として機能することが可能になる。また、5 μ m以上とすることで、耐衝撃性やシール性を良好にすることができる。

複数の粒子(B)は、シリコーン樹脂発泡体(A)中に分散され、かつ、内部に空洞部を有する。複数の粒子(B)は、異なる粒子径分布を示してもよいし、単一の粒子径分布を示してもよい。

なお、「異なる分布を示す」とは、後述する方法で例えば100個の粒子(B)の粒子径を測定して粒子分布のグラフを作成したときに、2つ以上のピークがあることを意味し、「3種類の粒子径分布を示す」とは、3つのピークがあることを意味する。

粒子(B)の形状としては、球状、板状、針状及び不定形状等が挙げられる。粒子(B)の充填性及び分散性をより一層高める観点からは、粒子(B)は球状であることが好ましい。なお、球状の粒子のアスペクト比は5以下であり、好ましくは2以下、より好ましくは1.2以下である。

なお、本明細書において平均粒子径とは、走査型電子顕微鏡、光学顕微鏡等を用いて、観察した視野中の100個の粒子の一次粒子の大きさをそれぞれ測定したときの測定値の平均値である。平均粒子径は、上記粒子が球形である場合には粒子の直径の平均値を意味し、非球形である場合には粒子の長径の平均値を意味する。また、アスペクト比とは短径と長径の比（長径の平均値／短径の平均値）で表されるものとする。

[0017] 粒子（B）は、外殻を有し、その内部に空洞部（b1）があるいわゆる中空粒子である。粒子（B）は、内部に1つの空洞部を有することが好ましい。粒子（B）は、有機粒子であることが好ましく、すなわち、粒子（B）の外殻の材質は、有機化合物であることが好ましい。

粒子（B）の空隙率は、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上、好ましくは98%以下、より好ましくは97%以下、更に好ましくは96%以下である。上記空隙率が50%以上であると、シール材の耐衝撃吸収性、シール性及び柔軟性が高くなり、80%以上又は90%以上とすると、より一層高くなる。上記空隙率が98%以下であると、粒子（B）の強度が高くなり、外殻に割れが生じ難くなり、97%以下又は96%以下とすると強度がより一層高くなる。

なお、本明細書において空隙率は、上記粒子（B）全体積中に占める空隙部分の体積を百分率（%）で表した体積比を意味する。具体的には、例えば、マイクロ스코プで撮影した写真より任意に粒子を100個抽出し、粒子外径の長径と短径、粒子空孔部の長径と短径を計測する。そして、下記式により各々の粒子の空隙率を算出し、粒子100個の空隙率の平均値を、粒子（B）の空隙率とする。

空隙率（体積%）＝ $\frac{((\text{空孔部長径} + \text{空孔部短径}) / (\text{外径の長径} + \text{外径の短径}))^3 \times 100}{100}$

[0018] 粒子（B）は、発泡粒子（B₁）を膨張して形成した中空粒子であることが好ましい。本発明では、発泡粒子（B₁）の使用により、シリコーン樹脂発泡体の耐衝撃性能や柔軟性がより一層高くなるとともに、シリコーン樹脂発泡

体の厚みを薄くすることが可能になる。また、中空粒子の外殻を薄くできるので、その分、発泡体の発泡倍率を高くすることができる。

上記発泡粒子 (B_1) は、加熱により発泡、膨張する熱発泡性を有する、熱膨張性マイクロカプセルがより好ましい。熱膨張性マイクロカプセルは、外殻樹脂の内部に低沸点溶剤等の揮発性物質が内包されたものであり、加熱により外殻樹脂が軟化し、内包された揮発性物質が揮発ないし膨張するため、その圧力で外殻が膨張して粒子径が大きくなり、中空粒子となるものである。なお、熱膨張性マイクロカプセルを発泡させる温度は、特に限定されないが、後述する発泡開始温度より大きく、最大発泡温度未満であることが好ましい。

[0019] 熱膨張性マイクロカプセルの外殻は、熱可塑性樹脂から形成されることが好ましい。熱可塑性樹脂は、エチレン、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、クロロプレン等のビニル重合体およびこれらの共重合体；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルから選ばれる1種又は2種以上を用いることができるが、内包された揮発性物質が透過しにくい点からアクリロニトリルの共重合体が好ましい。熱膨張性マイクロカプセルの内部に内包される揮発性物質としては、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の炭素数3～8の炭化水素；石油エーテル；塩化メチル、メチレンクロリド等のメタンのハロゲン化物； CCl_3F 、 CCl_2F_2 等のクロロフロオロカーボン；テトラメチルシラン、トリメチルエチルシラン等のテトラアルキルシラン等から選択される1種又は2種以上の低沸点液体が使用される。

熱膨張性マイクロカプセルの好適例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデンなどを主成分とした共重合体を外殻樹脂とし、イソブタン等の炭素数3～8の炭化水素を内包したマイクロカプセルが挙げられる。

[0020] 発泡前の熱膨張性マイクロカプセルは、平均粒子径が、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\ \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 未満である。平均粒子径が上記下限値以上とすることで、粒子同士の凝集をおこりにくくし、熱膨張性マイクロカプセルを樹脂中に均一に分散させやすくなる。また上限値以下とすることで発泡体になった時に、厚み方向の気泡数が少なくなったり、気泡が大きくなったりすることを防止し、機械物性等の品質を安定させることができる。

また、熱膨張性マイクロカプセル等の発泡粒子 (B_1) は、平均粒子径が好ましくは2倍以上、好ましくは10倍以下大きくなるように膨張して、上記粒子 (B) となることが好ましい。また、熱膨張性マイクロカプセル等の発泡粒子の発泡開始温度は、 $95\sim150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $105\sim140^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。また、最大発泡温度は、 $120\sim200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $135\sim180^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

熱膨張性マイクロカプセルの市販品例としては、日本フィライト株式会社製「EXPANCEL」、積水化学工業株式会社製「アドバンセル」、松本油脂製薬株式会社製「マツモトマイクロスフェア」、株式会社クレハ製「マイクロスフェア」等が挙げられる。

[0021] 本発明では、内部に空洞部を有する粒子 (B) を形成するための未発泡の発泡粒子は、シリコーン樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上含まれ、また、好ましくは30質量部以下、より好ましくは10質量部以下含まれる。

発泡粒子の含有量を上記下限以上及び上記上限以下とすると、シリコーン樹脂発泡体のシール性及び衝撃吸収性と、シート強度がバランスよく高くなる。

[0022] 本発明におけるシリコーン樹脂発泡体は、粒子 (B) に加えて、シリコーン樹脂硬化物 (A) 中に分散され、内部に空洞部を有しない粒子 (D) をさらに含有していてもよい。粒子 (D) は、無機粒子、有機粒子及び有機無機複合粒子のいずれでもよい。

粒子（D）としては、例えば、アルミナ、合成マグネサイト、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、タルク、マイカ、及びハイドロタルサイトから選択される１種又は２種以上の無機化合物からなる無機粒子が挙げられ、無機粒子及び有機粒子の両方が使用されてもよい。

[0023] [その他成分]

シリコーン樹脂発泡体を形成するための樹脂粒子混合物には、必要に応じて、カップリング剤、分散剤、酸化防止剤、消泡剤、着色剤、変性剤、粘度調整剤、光拡散剤、硬化抑制剤、難燃剤等の各種添加剤をさらに含んでもよい。上記着色剤としては、顔料が挙げられる。上記粘度調整剤としては、シリコーンオイル等が挙げられる。

[0024] [空洞部（C）]

本発明のシリコーン樹脂発泡体は、粒子（B）内部の空洞部（b 1）以外にも空洞部（C）を有する。その空洞部（C）は、シリコーン樹脂硬化物（A）によって、又はシリコーン樹脂硬化物（A）と粒子（B）によって包囲された空洞部であり、シリコーン樹脂硬化物（A）中にあるものである。また、粒子（D）がある場合には、空洞部（C）は、シリコーン樹脂硬化物（A）及び／又は粒子（B）と、粒子（D）とによって包囲された空洞部を有していてもよい。

本発明では、中空粒子内部の空洞部（b 1）によってのみでは、発泡倍率を十分に高くすることが困難であるが、空洞部（C）を有することで発泡倍率を十分に高くすることができる。

[0025] また、空洞部（C）は、発泡体を形成するための樹脂粒子混合物に、後述するように、外部から気体として混入された空気により形成されたものであることが好ましい。

つまり、本発明の空洞部（C）は、樹脂粒子混合物に配合された、粒子（B）以外の化学発泡剤等の発泡剤による発泡によって形成されたものではないことが好ましい。これにより、粒子（B）の発泡（膨張）以外に発泡剤を

発泡させる必要がなくなり、高倍率化や工程の簡略化が可能になる。すなわち、粒子（B）と発泡剤とを同時に発泡させると、互いに発泡を阻害し、高倍率化が難しく、また、これらをそれぞれ別のタイミングで発泡させると工程が複雑になるが、そのような問題が生じることはない。

さらに発泡剤発泡時に外部空間に発泡ガスが抜けて、高倍率化が困難になったりすることもない。また、本発明では、粒子（B）以外の発泡剤を用いないことで、化学発泡剤等の発泡剤が発泡破壊されたことによって生じる発泡残渣の量を、少なくすることもできる。

なお、本発明において化学発泡剤とは、化学反応により気体を発生させて、その気体により樹脂組成物中に直接気泡を形成するものであり、外殻内部に発泡剤が封入され、粒子内部に気泡（空洞部（b 1））を形成し得るマイクロカプセル等は含まれない。

[0026] [空洞部（b 1）と空洞部（C）の容積比]

本発明のシリコーン樹脂発泡体においては、空洞部（b 1）と、空洞部（C）の容積比（b 1 : C）が、2 : 1 ~ 1 : 4 となるものである。容積比が、この範囲外となると、シリコーン樹脂発泡体の発泡倍率を十分に高くすることができず、また、発泡体を容易に製造できなくなるおそれがある。そのような観点から、容積比（b 1 : C）は、1 : 1 ~ 1 : 2 であることが好ましい。

[0027] [シリコーン樹脂発泡体の厚み]

シリコーン樹脂発泡体の厚みは0.05 mm以上であることが好ましく、2.5 mm以下であることが好ましい。本発明では、厚みを0.05 mm以上とすることで、シール材にしたときに高い衝撃吸収性能や、シール性を確保することができる。また、2.5 mm以下とすることで、後述する太陽電池パネル、携帯電話の薄型化や、内燃機関又は内燃機関回り等の各種車両用部品の小型化、軽量化等が可能になる。また、厚みはより好ましくは0.1 mm以上であり、またより好ましくは1 mm以下である。

[0028] [シリコーン樹脂発泡体の発泡倍率]

本発明において、シリコーン樹脂発泡体の発泡倍率は、好ましくは $7 \text{ cc} / \text{g}$ 以上である。上限については特に制限されるものではないが、シール材として使用する場合には、好ましくは $20 \text{ cc} / \text{g}$ 以下である。発泡倍率を上記範囲内とすることで、シール材としたときに衝撃吸収性、シール性、柔軟性を高いものとすることができる。

また、 2.5 mm 以下の薄厚のシリコーン樹脂発泡体では、粒子 (B) の空洞部 (b1) のみでは、発泡倍率を $5 \text{ cc} / \text{g}$ 以上とすることが困難であったが、本発明では、空洞部 (C) を設けたことで、発泡倍率を容易に $7 \text{ cc} / \text{g}$ 以上とすることが可能になる。また、発泡倍率を上記上限値以下とすることで、独立気泡率を適切な範囲とし、また、シリコーン樹脂発泡体の強度を良好にすることができる。

[0029] [独立気泡率]

本発明のシリコーン樹脂発泡体において、粒子 (B) 内部の空洞部 (b1) は、通常、独立気泡となる。一方、空洞部 (C) は、独立気泡である場合と連続気泡である場合とがある。

シリコーン樹脂発泡体における、全気泡に対する独立気泡の割合（独立気泡率という）は、好ましくは 65% 以上、より好ましくは 75% 以上、最も好ましくは 80% 以上となる。本発明では、粒子 (B) が中空粒子であり、また、好ましくは既に発泡させた発泡粒子を含むシリコーン樹脂組成物を硬化させたものであるため、このように独立気泡率を高くすることができる。

独立気泡率は、JIS K7138 (2006) に準拠して求めることができる。

[0030] [シリコーン樹脂発泡体の製造方法]

本発明のシリコーン樹脂発泡体の製造方法は、粒子 (B) の内部の空洞部 (b1) 以外にも、空間 (C₁) を樹脂粒子混合物中に形成し、その樹脂粒子混合物を硬化することで、薄厚でありながらも高倍率の発泡体を製造するものである。

本発明の一実施形態に係るシリコーン樹脂発泡体の製造方法は、以下の工

程 1 ～工程 4 を備えるものである。

[0031] (工程 1)

本工程 1 では、まず、膨張性マイクロカプセル等の未発泡の複数の発泡粒子 (B_1) を発泡させ、内部に空洞部 (b_1) を有する粒子 (B) を得る。このとき、未発泡の発泡粒子は、シリコン樹脂組成物の主剤 (x) に加えて、その混合物を加熱することで、膨張させることが好ましい。具体的には、未発泡の発泡粒子を主剤 (x) に加えて、プラネタリーミキサー、3 本ロール等で攪拌して混合し、次いで、その混合物を例えばステンレスベルトや PET フィルム上に薄く塗工等することで載せて、その後加熱炉等で加熱して、発泡粒子を膨張させることが好ましい。

[0032] 図 1 は、本工程 1 における、加熱膨張前の発泡粒子 (B_1) と主剤 (x) の混合物の模式図である。図 1 に示すように、発泡粒子 (B_1) の発泡前において、シリコン樹脂組成物の主剤 (x) と発泡粒子 (B_1) の混合物には、通常、後述する空間 (C_1) は形成されていない。

図 2 は、発泡粒子を加熱膨張した後の混合物の模式図である。本工程 1 で得たシリコン樹脂組成物の主剤 (x) と、発泡済みの粒子 (B) との混合物においては、図 2 に示すように、径が大きくなった粒子 (B) 周辺における、主剤 (x) 中には外部の空気により空間 (C_1) ができる。この空間 (C_1) は、後に空洞部 (C) となり、すなわち、空洞部 (C) は結果として、外部の空気を取り込んで形成したことになる。

[0033] なお、空間 (C_1) は、以下のように形成されると推定される。

工程 1 では、発泡粒子 (B_1) が膨張すると混合物は外観上 1.5 ～ 7.5 倍に大きく膨らむこと、膨張する際に主剤 (x) が発泡粒子 (B_1) の外周に取り付いたままとなりやすいこと、及び、発泡粒子 (B_1) からガスが放出されること等により、複数の発泡粒子 (B_1) 間の主剤 (x) 中には、放出されたガスにより形成された空間 (C_1) ができる。そして、空間 (C_1)、すなわち空洞部 (C) のガスは、その後、外部の空气に置き換えられ、結果として、外部から取り込まれた空気により形成されたものになる。

なお、本発明では、未発泡の発泡粒子は、単独で膨張させると、膨張後に合着してしまうおそれがあるが、シリコーン樹脂組成物の主剤に混合することで合着等させることなく、発泡させることができる。

[0034] また、発泡させるにあたってシリコーン樹脂組成物の主剤の粘度が高いと発泡性が損なわれるため、シリコーン樹脂組成物の主剤の粘度は、上記したように低い方が望ましい。粒子（B）自身の発泡倍率が高いほど、粒子（B）の周辺に形成され、後に空洞部（C）となる空間（C₁）が大きくなるので、発泡倍率が高くなりやすい。当然粒子（B）の発泡倍率が高ければ最終的な発泡倍率も高くなることは言うまでもない。さらに主剤は工程1と工程2に分けて混合するが、工程1では膨張性マイクロカプセルの重量と主剤（すなわち、工程1で加えられるシリコーン樹脂組成物）の質量比が2：1～1：20の割合であることが好ましい。膨張性マイクロカプセルがこの範囲より多い場合には、膨張後に合着してしまうおそれがある。少ない場合には、膨張後の粒子間の距離が長くなり空間（C₁）ができにくくなり、空洞部（C）が形成されないことがある。上記質量比のより好ましい範囲は1：5～1：15である。

なお、工程1において、未発泡の発泡粒子が混合されるのは、その発泡性を著しく阻害せず、空間（C₁）を形成し得るならば、シリコーン樹脂組成物の硬化剤等のシリコーン樹脂組成物の主剤以外の成分であってもよい。

[0035] （工程2）

次に、工程1でシリコーン樹脂組成物の主剤等に混合された粒子（B）を、残りのシリコーン樹脂組成物及び粒子（D）等のその他の成分に混合し、樹脂粒子混合物を作製する。発泡粒子のガスにより、例えば、組成物中に空間ができると、通常、その空間は設計上不要な空隙であるため、混合、攪拌、圧縮等により消失させようとするのが一般的と考えられる。しかし、本工程2では、上記工程1で形成した空間（C₁）が消失しないように混合して、樹脂粒子混合物を作製する。

ここで、樹脂粒子混合物の主剤および硬化剤が均一になる様に混合する際

、工程 1 で形成した後に空洞部（C）となるべく空間が、混合する程に小さくなってしまふ。場合によっては空洞部（C）がこの混合の際になくなってしまふこともある。そこで、空間（C₁）を消失させることなく、混合物がより容易に均一になりやすいように、主剤および硬化剤の粘度は先に記したように低いほうが好ましい。特にこの工程で空洞部（C）が消失する最も大きな要因としては、工程 1 での主剤の混合量が挙げられる。工程 1 での主剤の混合量が上記（工程 1）で記した量より少ない場合には、工程 2 でも合着を起きやすく、合着を起こすと粒子（B）が変形して空洞部（C）を形成する空間を消失させる方向に働いてしまふからである。

[0036] 混合は、シリコン樹脂組成物の硬化が進まない状態であれば限定されないが、例えば 5 ～ 25℃ 程度の通常的环境下で行われることが好ましい。

さらに、工程 2 における混合は、空洞部（C）を形成する空間を消失させないようにするために、プロペラ翼、バドル翼、アンカー翼、ファウドラ翼、螺旋帯翼、板状翼等の低剪断攪拌方法で混ぜることが好ましい。

[0037] （工程 3）

次に、工程 2 で得られた樹脂粒子混合物を、厚みが均一になるようにして、例えばフィルム上に配置する。フィルムについては、特に限定されないが、シリコン樹脂発泡体から容易に離型できるフィルムが好ましく、具体的には PET フィルムが挙げられる。このように容易に離型できるフィルムを使用すると、フィルムを工程 4 の完了段階で取り外すことで表面がフラットなシリコン樹脂発泡体を得ることができる。

また、本工程では、樹脂粒子混合物の上にさらに別のフィルムを配置させてもよい。

さらに、最終的な製品形態をシリコン樹脂発泡体とフィルムとの積層体とする場合、上記フィルムのうち、少なくとも 1 枚を取り外さなければよい。

厚みが均一になるようにフィルム上に樹脂粒子混合物を配置する方法としては、2 本ロール成型法、カレンダーロール成型法、プレス成型法、金型吐

出成型法などが挙げられる。この際、樹脂粒子混合物には、粒子（B）が破壊され、又は気泡が減少しないように高い圧力が作用されないように調整されることが好ましい。例えば、極薄化する場合には、2本ロール成型法において、クリアランスを段階的に狭くした2本ロールを複数個所設けて、それらの間をクリアランスが広い側から順次通すことでシート化する方法が例示される。

また、本工程3では、フィルム上に樹脂粒子混合物を配置する代わりに、フィルム以外の部材の上に、樹脂粒子混合物を配置してもよい。例えば、樹脂粒子混合物は、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂製、鉄製、ステンレス製等のベルトの上に配置してもよいし、離型性のよい板材の上に配置してもよい。なお、ベルトの上に配置する場合には、例えば硬化後等にそのまま搬送することが可能になる。

[0038] (工程4)

工程4では、上記工程3でフィルム上等に配置された樹脂粒子混合物を加熱しシリコン樹脂組成物を硬化させて、シリコン樹脂発泡体を得る。このときの加熱温度は、粒子（B）の外殻の溶融温度未満であることが好ましく、また、粒子（B）が既に発泡しているときには、その粒子を発泡させたときの温度未満であることが好ましい。これにより、硬化時の加熱によって、粒子（B）の形状や粒子径が変化することが防止される。具体的な加熱温度は、例えば20～120℃、好ましくは50～90℃である。

加熱時間は、シリコン樹脂が完全硬化するまで加熱する必要はなく、フィルムが剥離できる状態になれば加熱を止めてもよい。なお、加熱停止後も室温で硬化反応は進行する。

なお、工程4では、樹脂粒子混合物を紙芯等に巻き付けたような状態で硬化させてもよい。

得られたシリコン樹脂発泡体は、必要に応じて冷却され、また、フィルム等から剥離される。

[0039] [シール材]

本発明のシリコン樹脂発泡体は、好ましくは、シート状のシール材として使用されるものである。シール材は、部材間に配置され、部材間に生じる隙間をシールするために用いられる。

本発明のシール材は、例えば太陽電池パネル用シール材として使用されるものである。その場合、シール材は、例えば、太陽電池パネルの周縁部に取付けられる。そして、そのシール材が取付けられた太陽電池パネルの周縁部は、四角枠状のフレーム内に挿入され、それにより、太陽電池パネルは、フレームに支持されることとなる。シール材は、太陽電池パネルとフレームの間をシールし、パネル周縁部に粉塵や水分等が浸入するのを防止する。

[0040] 太陽電池パネル用シール材は、シリコン樹脂発泡体単体で使用されてもよいが、シリコン樹脂発泡体の一方の面又は両面に他の層が設けられたものであってもよい。例えば、太陽電池パネル用シール材は、シリコン樹脂発泡体の片面にフィルム（E）が積層されたものでもよい。また、シール材は、シリコン樹脂発泡体の片面に粘着剤層（F）が設けられたものであってもよい。この場合、粘着剤層（F）は、シリコン樹脂発泡体に直接積層されてもよいが、プライマー層等の他の層を介して積層されていてもよい。また、シリコン樹脂発泡体の片面にフィルム（E）が、反対側の面に粘着剤層（F）が設けられてもよい。

[0041] フィルム（E）はシリコン樹脂発泡体と、接着、融着等されて一体化されていることが望ましい。この場合、シリコン樹脂発泡体と、フィルム（E）との積層体が、シール材として使用される。

フィルム（E）の厚みは、0.01～0.1mmが好ましい。0.01mm以上となると、シール材の絶縁破壊電圧を大きくし、例えば、上記した太陽電池パネルと、金属製のフレームの間の絶縁性を確保できる。また、0.01mm以上とすることで透湿度が小さくなり、水密性を高めることができる。また、0.1mm以下とすることで、凹凸面への追従が良好となり、シール材のシール性能が良好になる。

フィルム（E）は、その素材を選ばないが、好ましくはPE（ポリエチレ

ン)、PP (ポリプロピレン) フィルム等のポリオレフィン系であるものや、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム等のポリエステル系であるものが挙げられる。

フィルム(E)は、伸張性の観点から、ポリオレフィン、特にPE、PPフィルムであるものが望ましい。フィルム(E)にこれらの伸張性があるものを使用すると、シリコン樹脂発泡体を太陽電池パネル等の周辺に施工する場合、張力をかけながら密着することができ、それにより、太陽電池パネルとの密着性を上げ、結果として水密性を向上できる。

また、フィルム(E)は、耐候性、耐光性に優れている安定剤処方のPEフィルムも好適である。

[0042] 粘着剤層は、例えばシリコン樹脂発泡体の片面に粘着剤が塗工されて形成され、その粘着剤としては、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ゴム系粘着剤、シリコン粘着剤等を用いることができるが、アクリル系粘着剤が好ましい。粘着剤層は、再剥離可能であり、例えば、被着体に一旦接着された後でもその被着体等から剥離可能である。

プライマー層を構成するプライマーとしては、粘着剤層とシリコン樹脂発泡体との接着性を高めるための接着促進剤等を用いることができる。接着促進剤の具体的な市販品としては、ダウコーニング社のP5200、信越化学工業社のプライマーT、プライマーA-10、プライマーR-3、プライマーAQ-1、プライマーB-20等が挙げられる。

[0043] また、フィルム(E)は、樹脂フィルムと、その樹脂フィルムのシリコン樹脂発泡体側の面とは反対側の面に、シリコン系剥離剤や長鎖アルキル系剥離剤等の剥離剤から形成される離型層とを備えるものが使用されてもよい。このように、離型層が設けられると、発泡体とフィルム(E)の積層体がロール状に巻かれたときに、フィルム(E)の反対側の面と、例えばシリコン樹脂発泡体の剥離性が良好になり、上記積層体の繰り出しが容易になる。

[0044] また、フィルム(E)は、シリコン樹脂発泡体に一体化しておらずに離

型フィルムであってもよい。離型フィルムは、通常、シリコーン樹脂発泡体がシール材として使用される場合に、シリコーン樹脂発泡体から取り除かれる。離型フィルムは、シリコーン樹脂発泡体に接触する面に離型処理が施されているとしてもよい。

離型フィルムとしては、例えば基材がPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム等のポリエステル系であるものや、基材がPE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）フィルム等のポリオレフィン系であるものが挙げられるが、上記した伸張性の観点から、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）フィルム等のポリオレフィン系の基材のものが使用されることが好ましい。

[0045] 本発明のシリコーン樹脂発泡体は、発泡したシリコーン製のものであり、引き裂き強度が弱いので、フィルム（E）が積層されたものにおいては、フィルム（E）の伸張強度とのバランスが重要である。例えば、シリコーン樹脂発泡体の5%伸張時の張力は、フィルム（E）の5%伸張時の張力の15～50%とすることが好ましい。15%以上とすることで、張力が大きくなり、フィルム（E）と発泡体の密着性が良好となる。また、50%以下とすることで、巻重体から繰り出して被取付体に密着させる際等に、発泡体とフィルム（E）の積層体が引き裂けることを防止できる。すなわち、上記範囲とすることで、適度な張力でフィルム（E）と発泡体の積層体を、被取付体（例えば、太陽電池パネル）に密着させることができ、特に自動化機器を用いて密着させるときに有効である。

なお、本明細書において、5%伸張時の張力とは、幅25mm×測定長さ100mmのサンプルを引張試験機にて長さ方向に5%伸張させたときの張力をいい、太陽電池パネル用シール材において離型フィルムのMD方向に平行となる方向を伸張方向とする。

[0046] なお、本発明のシリコーン樹脂発泡体は、太陽電池用途以外にも使用可能で、携帯電話内部のシール材、自動車、自動二輪車等の車両用シール材として使用可能である。また、シール材以外の用途に使用してもよい。

実施例

[0047] 本発明を、実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

[0048] [測定方法]

各物性及び性能について、以下に示す通りの方法で評価した。

＜粒子（B）の平均粒子径・空隙率＞

マイクロ스코プ（キーエンス社製、型式VH-Zシリーズ）を用いて明細書記載の方法により算出した。

＜発泡開始温度、最大発泡温度＞

熱機械分析装置（TMA）（TMA2940、TA instruments社製）を用い、発泡開始温度（ T_s ）及び最大発泡温度（ T_{max} ）を測定した。具体的には、試料 $25\mu\text{g}$ を直径7mm、深さ1mmのアルミ製容器に入れ、上から0.1Nの力を加えた状態で、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 80°C から 220°C まで加熱し、測定端子の垂直方向における変位を測定し、変位が上がり始める温度を発泡開始温度、その変位の最大値を最大変位量とし、最大変位量における温度を最大発泡温度とした。

[0049] ＜厚み＞

ダイヤルゲージで $1\mu\text{m}$ 単位まで計測した。

＜発泡倍率、独立気泡率＞

シリコーン樹脂発泡体から一辺が5cmの平面正形状の試験片を切り出す。試験片の厚みを測定し、試験片の見掛け体積 V_1 を算出するとともに試験片の重量 W_1 を測定する。この体積 V_1 及び重量 W_1 から以下の式で発泡倍率を算出する。また、体積 V_1 及び重量 W_1 から比重も算出する。

$$\text{発泡倍率} = V_1 / W_1$$

また、気泡（すなわち、空洞部（b1）と空洞部（C））の占める見掛け体積 V_2 を下記式に基づいて算出する。なお、試験片を構成している樹脂の密度は、 $1\text{g}/\text{cm}^3$ とする。

$$\text{気泡の占める見掛け体積 } V_2 = V_1 - W_1$$

続いて、試験片を23℃の蒸留水中に水面から100mmの深さに沈めて、試験片に15kPaの圧力を3分間に亘って加える。水中で圧力を解放後、試験片を水中から取り出して試験片の表面に付着した水分を除去し、試験片の重量 W_2 を測定し、下記式に基づいて連続気泡率 F_1 及び独立気泡率 F_2 を算出する。

$$\text{連続気泡率 } F_1 (\%) = 100 \times (W_2 - W_1) / V_2$$

$$\text{独立気泡率 } F_2 (\%) = 100 - F_1$$

[0050] <空洞部 (b1) と空洞部 (C) の容積比>

まず、以下の手順 (A) (B) を行う。

(A) 発泡体を、 T_g 以下の状態となるように液体窒素で凍らす。その後、ミクロトームを用いて断面をスライスする。

(B) 次いで、スライスした断面を、電子顕微鏡で撮影し、得られた写真より断面がスライスされた中空粒子による空隙部分の面積の総和を S_{11} 、写真全体の面積を S_{21} とし検出する。

次に上記 (A) と同様にミクロトームにより $2 \mu m$ を削りだす。その後、(B) と同様に撮影して中空粒子内部の空隙部分の面積の総和を S_{12} 、写真全体の面積を S_{22} として検出する。同様に繰り返して20枚の断面を撮影して、 S_{13} 、 S_{14} 、 $\dots$ 、 S_{120} 、 S_{23} 、 S_{24} 、 $\dots$ 、 S_{220} を検出し、 S_{11}/S_{21} 、 S_{12}/S_{22} 、 $\dots$ 、 S_{120}/S_{220} を算出する。そして、これら $S_{11}/S_{21} \sim S_{120}/S_{220}$ の平均値 S_1/S_2 を算出する。

次に、上述した見掛け体積 V_1 、 V_2 も用いて、粒子 (B) 内部の空洞部 (b1) と、それ以外の空洞部 (空洞部 (C)) の容積比を下記式より算出する。

空洞部 (b1) : 空洞部 (C) の容積比

$$= V_1 \times (S_1 / S_2) : V_2 - V_1 \times (S_1 / S_2)$$

<圧縮強度>

JIS K6767に準拠して、シリコーン樹脂発泡体の20%、50%圧縮強度を測定した。なお、本発明においては、シリコーン樹脂発泡体を合

計厚みが10mmになるように複数枚重ねて測定を行った。

[0051] [実施例1]

(粒子(B)の作製)

熱膨張性マイクロカプセル(平均粒子径16 μ m、球状、発泡開始温度122℃、最大発泡温度167℃、積水化学工業株式会社製「アドバンセルEML101」)5質量部と、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製シリコン樹脂(2成分加熱硬化型液状シリコンゴム)の主剤である「TSE3032A」(粘度(23℃):4.2Pa·s)50質量部とを、プラネタリーミキサーにより混ぜて均一にして混合物を得た。次いで、PETフィルム上にその混合物を載せて155℃で4分間加熱し、熱膨張性マイクロカプセルを膨張させて、内部に空洞部を有する粒子(B)を含有する混合物を得た。得られた混合物は、外観上大きく膨らみ、粒子(B)間の主剤中に空間が形成されていた。

[0052] (樹脂粒子混合物の作製)

次に、上記主剤中の空間がシリコン樹脂組成物で充填されて消失しないようにファウドラー翼を用いて1分間に50回転の速度で、粒子(B)を含有する混合物10.45質量部と、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製シリコン樹脂の主剤である「TSE3032A」2.5質量部と、硬化剤である「TSE3032B」(粘度(23℃):0.7Pa·s)1.2質量部とを常温(23℃)にて混合して、シリコン樹脂組成物と粒子(B)とからなる樹脂粒子混合物を得た。なお、樹脂粒子混合物において、熱膨張性マイクロカプセルは、シリコン樹脂組成物100質量部に対して、7.2質量部配合されていた。

[0053] (シリコン樹脂発泡体の作製)

樹脂粒子混合物を定量的連続的に0.6mmのクリアランスの2本ロールの間に供給してPETフィルム(東レ社製、ルミラーS、厚み0.05mm)の間に延展し、内径6インチの紙芯に巻き付けて90℃で30分間連続的に加熱した。この時点では硬化反応は完了していないと考えられるが、その

後の取り扱いにおいて不具合が生じないので、加熱を止めた。常温で1日放置した後にPETフィルムを剥がして、シート状のシリコーン樹脂発泡体を得た。

シリコーン樹脂発泡体において、粒子(B)の平均粒子径は $80\mu\text{m}$ となり、発泡前の熱膨張性マイクロカプセルの5倍となるとともに、粒子(B)の空隙率は90.1%であった。また、粒子(B)内部以外にも空洞部(C)があった。シリコーン樹脂発泡体の各種物性を測定し、その結果を表2に示す。

[0054] [実施例2]

(粒子(B)の作製)

熱膨張性マイクロカプセル(平均粒子径 $16\mu\text{m}$ 、球状、発泡開始温度 122°C 、最大発泡温度 167°C 、積水化学工業株式会社製「アドバンセルEML101」)5質量部と、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製シリコーン樹脂(2成分加熱硬化型液状シリコーンゴム)の主剤である「TSE3032A」(粘度(23°C): $4.2\text{Pa}\cdot\text{s}$)50質量部とを、3本ロールにより混ぜて均一にして混合物を得た。次いで、PETフィルム上にその混合物を載せて 155°C で4分間加熱し、熱膨張性マイクロカプセルを膨張させて、内部に空洞部を有する粒子(B)を含有する混合物を得た。得られた混合物は、外観上大きく膨らみ、粒子(B)間の主剤中に空間が形成されていた。

[0055] (樹脂粒子混合物の作製)

次に、上記主剤中の空間がシリコーン樹脂組成物で充填されて消失しないようにプラストミルを用いて、粒子(B)を含有する混合物8.8質量部と、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製シリコーン樹脂の主剤である「TSE3032A」4質量部と、硬化剤である「TSE3032B」(粘度(23°C): $0.7\text{Pa}\cdot\text{s}$)1.2質量部とを常温(23°C)にて混合して、シリコーン樹脂組成物と粒子(B)とからなる樹脂粒子混合物を得た。なお、樹脂粒子混合物において、熱膨張性マイク

ロカプセルはシリコーン樹脂組成物 100 質量部に対して、6.1 質量部配合されていた。

その後、樹脂粒子混合物を、2 本ロールを 4 か所設けそれらのクリアランスを 1.0 mm、0.6 mm、0.3 mm、0.2 mm と段階的に狭くしたものに、順次通すことでシート化した以外は実施例 1 と同様にして、シリコーン樹脂発泡体を得た。

シリコーン樹脂発泡体において、粒子 (B) の平均粒子径は $80\ \mu\text{m}$ となり、発泡前の熱膨張性マイクロカプセルの 5 倍となるとともに、粒子 (B) の空隙率は 90.1% であった。また、粒子 (B) 内部以外にも空洞部 (C) があった。シリコーン樹脂発泡体の各種物性を測定し、その結果を表 2 に示す。

[0056] [実施例 3]

表 1 に示すように配合量を変更した以外は、実施例 1 と同様にシリコーン樹脂組成物と粒子 (B) とからなる樹脂粒子混合物を得た。なお、樹脂粒子混合物において、熱膨張性マイクロカプセルは、シリコーン樹脂組成物 100 質量部に対して、9.1 質量部配合されていた。

その後、上記樹脂粒子混合物を使用して、2 本ロール間のクリアランスを 2.2 mm と変更した以外は実施例 1 と同様にして、シリコーン樹脂発泡体を得た。シリコーン樹脂発泡体において、粒子 (B) の平均粒子径は $80\ \mu\text{m}$ となり、発泡前の熱膨張性マイクロカプセルの 5 倍となるとともに、粒子 (B) の空隙率は 90.1% であった。また、粒子 (B) 内部以外にも空洞部 (C) があった。シリコーン樹脂発泡体の各種物性を測定し、その結果を表 2 に示す。

[0057] [比較例 1]

表 1 に示すように配合量を変更した以外は、実施例 1 と同様に実施して、樹脂粒子混合物を得た。なお、樹脂粒子混合物において、熱膨張性マイクロカプセルは、シリコーン樹脂組成物 100 質量部に対して、5.3 質量部配合されていた。

その後、上記樹脂粒子混合物を使用して、2本ロール間のクリアランスを0.65mmと変更した以外は実施例1と同様にして、シリコーン樹脂発泡体を得た。

比較例1では、粒子(B)の作製工程において、既に粒子(B)の合着が確認され、且つ樹脂粒子混合物の作製の工程において、合着がさらに進んだと見られ、均一性が乏しく、かつ空洞部(C)の形成が十分ではない、シリコーン樹脂発泡体を得られた。そのシリコーン樹脂発泡体の各種物性を測定し、その結果を表2に示す。

[0058] [比較例2]

表1に示すように配合量を変更した以外は、実施例1と同様にして、粒子(B)を含有する混合物を得た。

次に、粒子(B)を含有する混合物7.7質量部と、主剤である「TSE 3032A」5.0質量部と、硬化剤である「TSE 3032B」1.2質量部とを常温(23℃)にて混合して、シリコーン樹脂組成物と粒子(B)とからなる樹脂粒子混合物を得た。なお、樹脂粒子混合物において、熱膨張性マイクロカプセルは、シリコーン樹脂組成物100質量部に対して、3.0質量部配合されていた。

その後、プレス機で、圧力10MPa、50℃で3時間加熱して、シリコーン樹脂発泡体を得た。熱膨張性マイクロカプセルの比率が小さいので十分な発泡倍率が得られず、空洞部(C)もプレス成型で系外に押し出してしまったので容積比(b1:C)は小さなものとなった。

[0059] [比較例3]

表1に示すように配合量を変更した以外は、実施例1と同様にして、粒子(B)を含有する混合物を得た。

次に、粒子(B)を含有する混合物2.1質量部と、主剤である「TSE 3032A」10.6質量部と、硬化剤である「TSE 3032B」1.2質量部とを常温(23℃)にて混合して、シリコーン樹脂組成物と粒子(B)とからなる樹脂粒子混合物を得た。なお、樹脂粒子混合物において、熱膨

張性マイクロカプセルは、シリコン樹脂組成物 100 質量部に対して、5.3 質量部配合されていた。

その後、上記樹脂粒子混合物を使用して、バンクができるように 2 本ロール間に供給して、そのクリアランスを 0.3 mm と変更した以外は実施例 1 と同様にして、シリコン樹脂発泡体を得た。本比較例 3 では、一段階でロールクリアランスを狭くしたので、混合物がロール間で押しつぶされるように供給され、空洞部 (C) は形成できなかった。

[0060] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
粒子(B)を含有する混合物	熱膨張性マイクロカプセル	アドバンセル EML101	アドバンセル EML101	アドバンセル EML101	アドバンセル EML101	アドバンセル EML101	アドバンセル EML101
	質量部	5	5	5	5	5	5
	主剤	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A
	質量部	50	50	50	2	50	10
	主剤/マイクロカプセル	10	10	10	0.4	10	2
樹脂粒子混合物	粒子(B)を含有する混合物						
	質量部	10.45	8.8	13.2	0.98	4.4	2.1
	主剤	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A	TSE3032A
	質量部	2.5	4	0	11.7	8	10.6
	硬化剤	TSE3032B	TSE3032B	TSE3032B	TSE3032B	TSE3032B	TSE3032B
	質量部	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

[0061] [表2]

表2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
発泡体の厚み(mm)	0.48	0.10	2.10	0.55	0.50	0.51
発泡体比重(g/cc)	0.083	0.11	0.065	0.46	0.82	0.21
発泡体の発泡倍率(倍)	12	9	15	2.2	1.2	4.8
発泡体の独立気泡率(%)	80	84	73	88	92	100
容積比(b1:C)	1:1.7	1:1.4	1:2.4	1:0.15	1:0.015	1:0
発泡体20%圧縮応力(MPa)	0.09	0.12	0.07	0.21	0.24	0.19
発泡体50%圧縮応力(MPa)	0.13	0.21	0.10	0.78	1.02	0.51

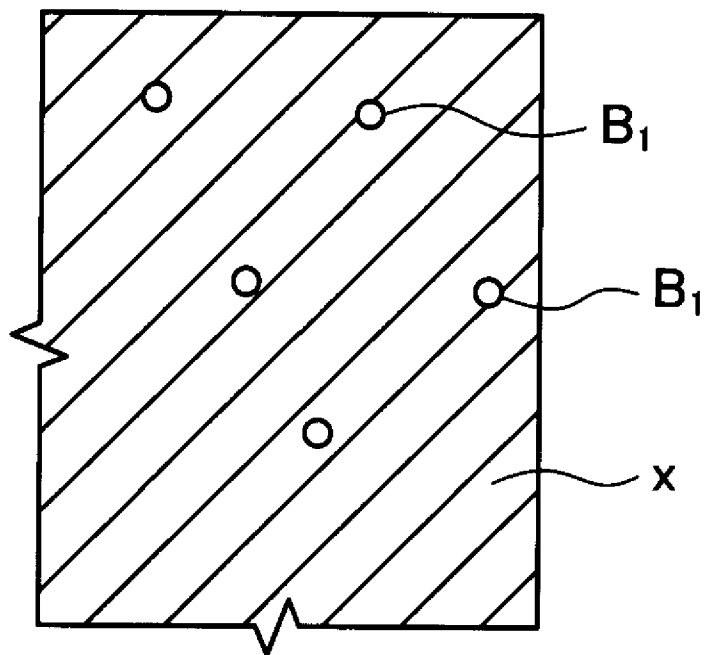
[0062] 表 2 から明らかなように、実施例 1～3 においては、空洞部 (C) の容積を大きくすることができたため、薄厚でありながらも高い発泡倍率を得ることができ、20%、50%圧縮応力が良好で、衝撃吸収性、シール性に優れた発泡体を得ることができた。一方で、比較例 1～3 においては、空洞部 (C) の容積が小さく、高い発泡倍率の発泡体を得ることができなかった。そ

のため、圧縮応力、特に50%圧縮応力が高くなり、衝撃吸収性、シール性に優れた発泡体を得ることができなかった。

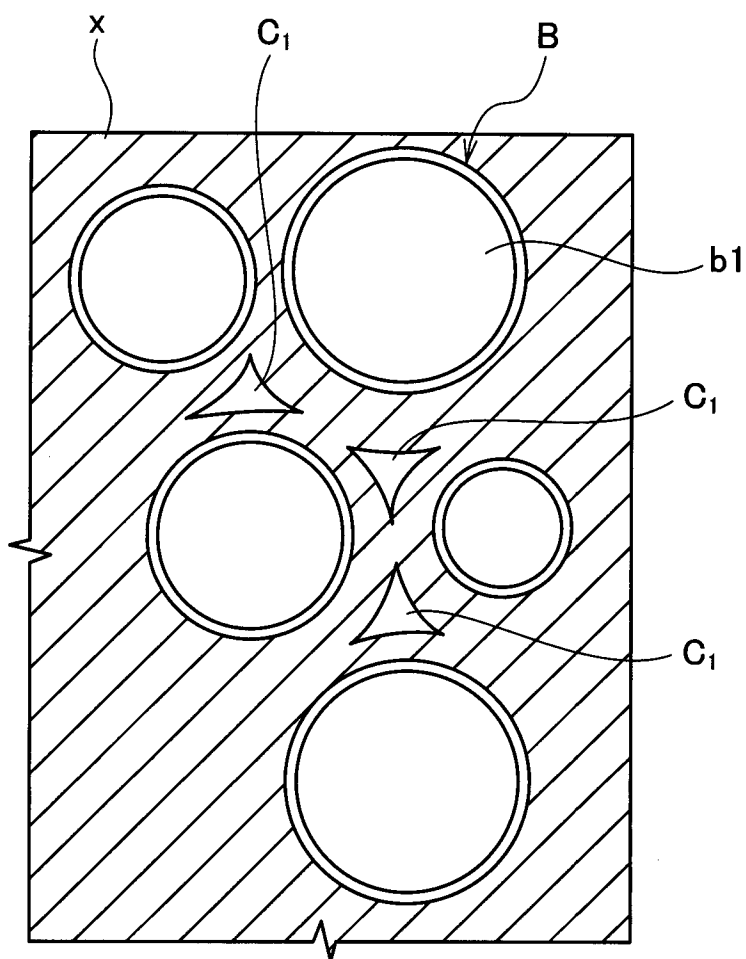
請求の範囲

- [請求項1] シリコーン樹脂組成物を硬化してなるシリコーン樹脂硬化物（A）と、前記シリコーン樹脂硬化物（A）中に分散され、かつ内部に空洞部（b 1）を有する複数の粒子（B）とを含み、前記シリコーン樹脂硬化物（A）中に、前記シリコーン樹脂硬化物（A）によって、又はシリコーン樹脂硬化物（A）と前記粒子（B）によって包囲された空洞部（C）を有し、前記空洞部（b 1）と、空洞部（C）の容積比が2：1～1：4であるシリコーン樹脂発泡体。
- [請求項2] 前記シリコーン樹脂発泡体が、前記シリコーン樹脂組成物及び前記複数の粒子（B）を含みかつ粒子（B）周辺に空間がある混合物を、硬化して得られたものであって、前記空洞部（C）が、前記空間により形成されたものである請求項1に記載のシリコーン樹脂発泡体。
- [請求項3] 前記空洞部（C）が化学発泡剤を用いて形成されたものではない請求項1又は2に記載のシリコーン樹脂発泡体。
- [請求項4] 厚みが0.05～2.5mmで、発泡倍率が7cc/g以上である請求項1～3のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体。
- [請求項5] 前記複数の粒子（B）が、膨張された発泡粒子を含む請求項1～4のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体と、前記シリコーン樹脂発泡体に積層されたフィルム（E）及び／又は粘着剤層（F）とを備えるシール材。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載のシリコーン樹脂発泡体の製造方法であって、
- 内部に空洞部（b 1）を有する粒子（B）とシリコーン樹脂組成物との混合物であって、粒子（B）周辺に空間がある混合物を得る工程と、前記混合物を硬化させてシリコーン樹脂発泡体を得る工程とを有するシリコーン樹脂発泡体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/32(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J9/32, B32B5/18, C09K3/10

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 2003-096223 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 03 April 2003 (03.04.2003), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-070838 A (Canon Inc.), 08 March 2002 (08.03.2002), entire text & US 2002/0028736 A1 & CN 1340746 A	1-7
A	JP 2006-288772 A (Nishikawa Rubber Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
13 June, 2014 (13.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058701

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 2003-147207 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 21 May 2003 (21.05.2003), entire text & US 2004/0132890 A1 & EP 1423471 A & WO 2003/020817 A1 & DE 60203807 D & DE 60203807 T & CA 2458817 A & AT 293657 T	1-7
A	JP 2002-012696 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 January 2002 (15.01.2002), entire text & US 2002/0014712 A1 & US 2003/0130363 A1 & TW 574094 B	1-7
P,A	WO 2013/176179 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J9/32(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, C09K3/10(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（I P C））

Int.Cl. C08J9/32, B32B5/18, C09K3/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2003-096223 A（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社） 2003.04.03, 文献全体（ファミリーなし）	1 - 7
A	JP 2002-070838 A（キヤノン株式会社）2002.03.08, 文献全体 & US 2002/0028736 A1 & CN 1340746 A	1 - 7
A	JP 2006-288772 A（西川ゴム工業株式会社）2006.10.26, 文献全体 （ファミリーなし）	1 - 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

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

1 3 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

大村 博一

4 F

3 9 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 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 2003-147207 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 2003.05.21, 文献全体 & US 2004/0132890 A1 & EP 1423471 A & WO 2003/020817 A1 & DE 60203807 D & DE 60203807 T & CA 2458817 A & AT 293657 T	1 - 7
A	JP 2002-012696 A (信越化学工業株式会社) 2002.01.15, 文献全体 & US 2002/0014712 A1 & US 2003/0130363 A1 & TW 574094 B	1 - 7
P, A	WO 2013/176179 A1 (積水化学工業株式会社) 2013.11.28, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 7