(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
2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/104762 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 9/24 (2006.01) *C08J 9/28* (2006.01)
C08G 77/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086362

(22) 国際出願日: 2015 年 12 月 25 日(25.12.2015)

(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 2014-266782 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) JP
特願 2015-152967 2015 年 7 月 31 日(31.07.2015) JP
特願 2015-176204 2015 年 9 月 7 日(07.09.2015) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 春田　裕宗(HARUTA Hiromoto); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 中村　恒三(NAKAMURA Kozo); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP). 宇和田　一貴(UWADA Kazuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP). 武本　博之(TAKEMOTO Hiroyuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP). 村上　奈穂(MURAKAMI Nao); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号　日東電工株式会社内 Osaka (JP). 服部　大輔(HATTORI Daisuke); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 辻丸　光一郎, 外(TSUJIMARU Koichiro et al.); 〒6008813 京都府京都市下京区中堂寺南町１３４　京都リサーチパーク１号館３０１号室 Kyoto (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, ST, 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)）

(54) **Title**: POROUS SILICONE OBJECT AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : シリコーン多孔体およびその製造方法

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a porous silicone object in which a porous structure having a high porosity has been formed while inhibiting cracking and which has strength. The porous silicone object according to the present invention is characterized by containing microporous silicon compound particles, the microporous silicon compound particles having been chemically bonded to each other by a catalytic action. The porous silicone object according to the present invention has, for example, scratch resistance determined with Bencot (registered trademark) of 60-100% and folding endurance in accordance with the MIT testing of 100 or more in terms of the number of folding operations. The porous silicone object can be produced, for example, by using a sol containing particles obtained by pulverizing a gel-state silicon compound to thereby form a precursor of the porous silicone object and by chemically bonding the particles contained in the precursor of the porous silicone object. It is preferable that the chemical bonding between the particles be chemical crosslinks between the particles.

(57) 要約:　本発明は、例えば、亀裂の発生を抑制しつつ空隙率の高い多孔構造を形成し、且つ強度も兼ね備えるシリコーン多孔体の提供を目的とする。　本発明のシリコーン多孔体は、ケイ素化合物の微細孔粒子を含み、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合していることを特徴とする。本発明のシリコーン多孔体は、例えば、ベンコット（登録商標）による耐擦傷性が、６０～１００％であり、ＭＩＴ試験による耐折回数が、１００回以上である。前記シリコーン多孔体は、例えば、ゲル状ケイ素化合物の粉砕物を含むゾルを用いて、前記シリコーン多孔体の前駆体を形成し、前記シリコーン多孔体の前駆体に含まれる前記粉砕物同士を化学的に結合させることにより製造できる。前記粉砕物同士の化学的な結合は、例えば、前記粉砕物同士の化学的な架橋結合であることが好ましい。

WO 2016/104762 A1

明　細　書

発明の名称 ： シリコーン多孔体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン多孔体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多孔質構造については、様々な材料および製法を用いた事例が多数見られ、低屈折率層等の光学部材、断熱材、吸音材、再生医療用基材等の幅広い分野の製品に用いられている。前記多孔質構造には、単一の空隙（空孔）が分散した独泡構造、前記独泡構造がくっついた連泡構造等の、分散状態で表される定義が存在する。また、空隙サイズや、いろいろな多孔質構造の定義も存在する。

[0003] そのような多孔質構造を作製する方法としては、例えば、湿潤ゲル中に含まれる溶媒を、その超臨界条件下で気体と置き換えることにより、前記湿潤ゲルの骨格構造がそのまま凍結された収縮のない乾燥ゲル体を得る方法がある（例えば、特許文献１参照）。この乾燥ゲル体には、常圧下でゲル溶媒を徐々に蒸発除去したキセロゲルと、低いかさ密度と高い気孔率とを有する“空気のようなゲル”すなわちエアロゲルとに分けられる。

[0004] 一般に、エアロゲルのバルク体を作製する場合は、ゲルの乾燥時に、ゲル体に亀裂が入らないようにすることが課題である。前記亀裂は、乾燥中のゲル体の細孔中に残存している溶液の表面張力に基づく毛管力による引張り応力が、ゲルの強さより大きい時に生じる。超臨界条件では、表面張力がなくなることで亀裂のないバルク体を得ることができるものの、その後に大きい細孔を除く過程として高温の焼結処理を行う際、亀裂が入る場合がある。そのような高温処理時の亀裂発生を抑制する目的で、水より高沸点で表面張力が小さい溶媒を使用したり、微粒子シリカを混入させる等の例（非特許文献１）がある。

[0005] 一方で、空隙率が高いシリコーン多孔体を形成すると、シリカゲル材料の

かさ密度が低下するために強度が著しく低下する課題がある。強度が低下すると、耐擦傷性が低くなる等の使用上の問題がある。これに対して従来は、シリコーン多孔体を焼成して強度を向上させる方法が開示されている（例えば、特許文献２～５参照）。しかしながら、焼成処理においては２００℃以上の高温処理を長時間行うためにバッチ処理が前提となり、工業的に連続生産を行うことができなくなる。また、焼成処理を行う場合には、シリカゲルの結晶安定相が低温相から高温相に一度相転移した後、焼結が終わり放冷される際に、大きな体積変化を伴い亀裂が発生するという課題がある。

[0006] 他方、シリカエアロゲル膜をアルカリ処理することで未反応シラノール基を縮合反応させ、それによってシリカエアロゲル膜の強度を高めることが開示されている（例えば、特許文献６参照）。しかしながら、この場合、一度形成したシリカエアロゲル膜に対してアルカリ処理液を浸漬させるため、アルカリ溶液が空隙内部に浸透することで未反応シラノール基の脱水縮合反応が起きることが前提である。そのためにシリカエアロゲル膜が膨潤・乾燥することになり、アルカリ処理をする前後でシリカエアロゲル膜の空隙率が低下する。結果的に、強度と空隙率のトレードオフの関係になり両方の特性を両立しにくい課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００５－１５４１９５号公報

特許文献2：特開２００６－２９７３２９号公報

特許文献3：特開２００６－２２１１４４号公報

特許文献4：特開２００６－０１１１７５号公報

特許文献5：特開２００８－０４０１７１号公報

特許文献6：特開２００９－２５８７１１号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｔ．Ａｄａｃｈｉ，Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．，２２．４４０７－４４１０（１９８７）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで、本発明は、例えば、亀裂の発生を抑制しつつ空隙率の高い多孔構造を形成し、且つ強度も兼ね備えるシリコーン多孔体およびその製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記目的を達成するために、本発明のシリコーン多孔体は、ケイ素化合物の微細孔粒子を含み、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合していることを特徴とする。

[0011] 本発明のシリコーン多孔体の製造方法は、

ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液を作製する工程、

前記液に前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒を添加する工程、

および、

前記微細孔粒子同士を触媒作用により化学的に結合させる結合工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明のシリコーン多孔体は、前記ケイ素化合物の微細孔粒子を使用しており、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合していることによって、前記多孔構造が固定化されている。これにより、亀裂（クラック）の発生を抑制しつつ空隙率の高い多孔構造を形成し、且つ強度も兼ね備えるシリコーン多孔体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図１は、本発明において、基材１０上にシリコーン多孔体２０を形成する方法の一例を模式的に示す工程断面図である。

[図2]図２は、本発明のシリコーン多孔体の製造方法における工程の一部と、それに用いる装置の一例とを模式的に示す図である。

[図3]図３は、本発明のシリコーン多孔体の製造方法における工程の一部と、それに用いる装置の別の一例とを模式的に示す図である。

[図4]図４は、実施例のシリコーン多孔体の断面ＳＥＭ像である。

[図5]図５は、実施例のシリコーン多孔体における微細孔粒子のＴＥＭ像である。

[図6]図６は、本発明において、基材上にシリコーン多孔体を形成する方法の別の一例を模式的に示す工程断面図である。

[図7]図７は、本発明のシリコーン多孔体の製造方法における工程の一部と、それに用いる装置のさらに別の一例とを模式的に示す図である。

[図8]図８は、本発明のシリコーン多孔体の製造方法における工程の一部と、それに用いる装置のさらに別の一例とを模式的に示す図である。

[図9]図９は、本発明において、基材上にシリコーン多孔体を形成する方法のさらに別の一例を模式的に示す工程断面図である。

[図10]図１０は、本発明のシリコーン多孔体の製造方法における工程の一部と、それに用いる装置のさらに別の一例とを模式的に示す図である。

[図11]図１１は、本発明のシリコーン多孔体の製造方法における工程の一部と、それに用いる装置のさらに別の一例とを模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のシリコーン多孔体は、例えば、その多孔質構造が、孔構造が連続した連泡構造体である。

[0015] 本発明の製造方法は、例えば、前記触媒が、ケイ素化合物ゾル同士の架橋結合を促進する触媒である。

[0016] 以下、本発明について、例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の説明により限定および制限されない。

[0017] ［１．シリコーン多孔体］

本発明のシリコーン多孔体は、前述のように、ケイ素化合物の微細孔粒子を含み、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合していることを特徴とする。なお、本発明において、「粒子」（例えば、

前記ケイ素化合物の微細孔粒子等）の形状は、特に限定されず、例えば、球状でも良いが、非球状系等でも良い。

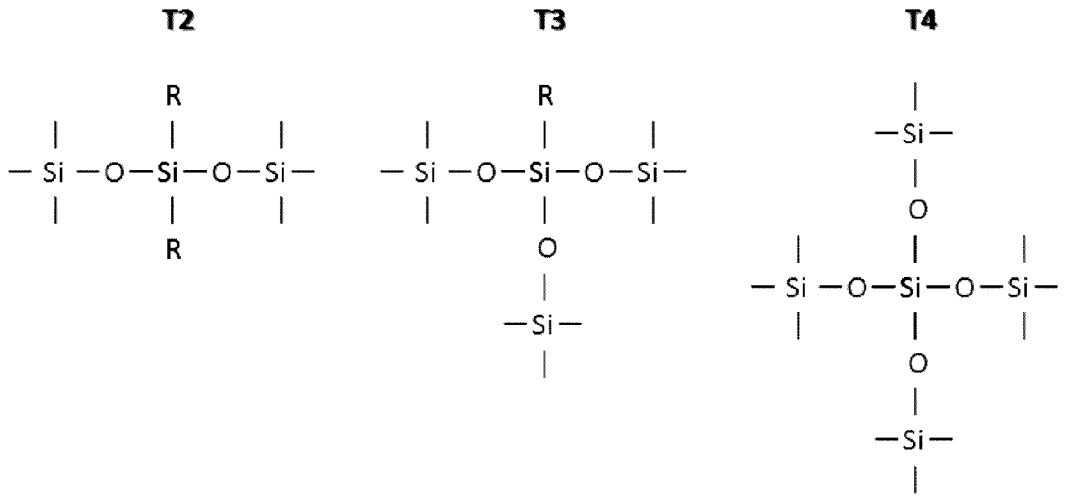
[0018] 本発明のシリコーン多孔体は、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合（例えば、架橋）していることにより、三次元構造が形成されている。このような構成を有することによって、本発明のシリコーン多孔体は、空隙を有する構造であるが、あわせて十分な強度と、亀裂の発生を抑制する十分な可撓性とを維持できる。したがって、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、多孔構造のバルク体またはフィルム体として、様々な部材に使用できる。具体的には、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、低屈折率層等の光学部材、断熱材、吸音材、再生医療用基材、結露防止材、インク受像材等として使用できる。本発明のシリコーン多孔体は、例えば、用途や目的によっても異なるが、特にキセロゲルが好ましい。従来、キセロゲルは強度に優れるが空隙率が低く、一方、エアロゲルは、空隙率が高いが強度が低かった。これに対し、本発明のシリコーン多孔体は、高い空隙率および強度を兼ね備える。すなわち、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、キセロゲルであってもエアロゲルと同様に高い空隙率を実現できる。また、本発明のシリコーン多孔体において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子は、ゲル状ケイ素化合物の粉砕物であることが好ましい。前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物により、未粉砕のゲル状ケイ素化合物とは異なる新たな三次元構造が形成され、且つ、前記粉砕物同士の化学結合（例えば、架橋）が形成される。これにより、本発明のシリコーン多孔体は、未粉砕のゲル状ケイ素化合物とは異なる物性（例えば、前述の十分な強度、十分な可撓性等）を発揮することができる。また、本発明において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子は、例えば、ゾルゲル数珠状粒子、ナノ粒子（中空ナノシリカ・ナノバルーン粒子）、ナノ繊維等であっても良い。

[0019] 本発明のシリコーン多孔体は、前述のように、前記ケイ素化合物の微細孔粒子（好ましくはゲル状ケイ素化合物の粉砕物）を含み、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合している。本発明のシリ

コーン多孔体において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士の化学的な結合（化学結合）の形態は、特に制限されず、前記化学結合の具体例は、例えば、架橋結合等が挙げられる。なお、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を化学的に結合させる方法は、本発明の製造方法において、詳細を述べる。

[0020] 前記架橋結合は、例えば、シロキサン結合である。ただし、本発明の化学結合は、シロキサン構造に限定されない。前記シロキサン結合は、例えば、以下に示す、Ｔ２の結合、Ｔ３の結合、Ｔ４の結合が例示できる。本発明のシリコーン多孔体が前記シロキサン結合を有する場合、例えば、いずれか一種の結合を有してもよいし、いずれか二種の結合を有してもよいし、三種全ての結合を有してもよい。前記シロキサン結合のうち、Ｔ２およびＴ３の比率が多いほど、可撓性に富み、ゲル本来の特性を期待できるが、強度が脆弱になる。一方で、前記シロキサン結合のうちＴ４比率が多いと、強度を発現しやすいが、空隙サイズが小さくなり、可撓性が脆くなる。このため、例えば、用途に応じて、Ｔ２、Ｔ３、Ｔ４比率を変えることが好ましい。

[0021] [化1]



[0022] 本発明のシリコーン多孔体が前記シロキサン結合を有する場合、Ｔ２、Ｔ３およびＴ４の割合は、例えば、Ｔ２を「１」として相対的に表した場合、Ｔ２：Ｔ３：Ｔ４＝１：［１～１００］：［０～５０］、１：［１～８０］：［０～４０］、１：［５～６０］：［０～３０］である。

[0023] また、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、含まれるケイ素原子がシロキサン結合していることが好ましい。具体例として、前記シリコーン多孔体に含まれる全ケイ素原子のうち、未結合のケイ素原子（つまり、残留シラノール）の割合は、例えば、５０％未満、３０％以下、１５％以下、である。

[0024] 前記ケイ素化合物の微細孔粒子は、特に限定されないが、好ましくは、前述のとおり、ゲル状ケイ素化合物の粉砕物である。前記ゲル状ケイ素化合物のゲル形態は、特に制限されない。「ゲル」とは、一般に、溶質が、相互作用のために独立した運動性を失って集合した構造をもち、固化した状態をいう。また、ゲルの中でも、一般に、ウェットゲルは、分散媒を含み、分散媒中で溶質が一様な構造をとるものをいい、キセロゲルは、溶媒が除去されて、溶質が、空隙を持つ網目構造をとるものをいう。本発明において、前記ゲル状ケイ素化合物は、例えば、ウェットゲルを用いることが好ましい。

[0025] 本発明のシリコーン多孔体は、孔構造を有しており、孔の空隙サイズは、空隙（孔）の長軸の直径および短軸の直径のうち、前記長軸の直径を指すものとする。好ましい空孔サイズは、例えば、５ｎｍ～１０ｃｍである。前記空隙サイズは、その下限が、例えば、５ｎｍ以上、１０ｎｍ以上、２０ｎｍ以上であり、その上限が、例えば、１０ｃｍ以下、１ｍｍ以下、１μｍ以下であり、その範囲が、例えば、５ｎｍ～１０ｃｍ、１０ｎｍ～１ｍｍ、２０ｎｍ～１μｍである。空隙サイズは、空隙構造を用いる用途に応じて好ましい空隙サイズが決まるため、例えば、目的に応じて、所望の空隙サイズに調整する必要がある。なお、本発明のシリコーン多孔体における孔構造の好ましい形態の例は、例えば、後述の実施例における図４（断面ＳＥＭ像）に示すとおりである。ただし、図４は例示であり、本発明をなんら限定しない。また、空隙サイズは、例えば、以下の方法により評価できる。

[0026] （シリコーン多孔体の断面ＳＥＭ観察）

本発明において、シリコーン多孔体の形態は、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）を用いて観察および解析できる。具体的には、例えば、樹脂フィルム上に形成したシラノール多孔体サンプルを、冷却下でＦＩＢ加工（加速電圧：３

０ｋＶ）し、得られた断面サンプルについてＦＩＢ－ＳＥＭ（ＦＥＩ社製：商品名Ｈｅｌｉｏｓ　ＮａｎｏＬａｂ６００、加速電圧：１ｋＶ）により、観察倍率１００，０００倍にて断面電子像を得ることができる。

[0027]（空隙サイズの評価）

本発明において、前記空隙サイズは、ＢＥＴ試験法により定量化できる。具体的には、比表面積測定装置（マイクロメリティック社製：商品名ＡＳＡＰ２０２０）のキャピラリに、サンプル（本発明のシリコーン多孔体）を０．１ｇ投入した後、室温で２４時間、減圧乾燥を行って、空隙構造内の気体を脱気する。そして、前記サンプルに窒素ガスを吸着させることで吸着等温線を描き、細孔分布を求める。これによって、空隙サイズが評価できる。

[0028] 本発明のシリコーン多孔体は、例えば、ベンコット（登録商標）による耐擦傷性が、６０～１００％である。前記耐擦傷性は、例えば、膜強度等の強度を意味する。本発明は、例えば、このような強度を有することから、各種プロセスでの耐擦傷性に優れる。本発明は、例えば、前記シリコーン多孔体を製膜した後の巻き取りおよび製品フィルムを取り扱う際の生産プロセス内での、耐キズ付き性を有する。また、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、膜密度を調整しつつ、膜強度を上げることができる。具体的には、後述する加熱工程での触媒反応を利用して、ケイ素化合物の微細孔粒子（好ましくはシリカゾル微粒子、より好ましくはゲル状シリカ化合物を粉砕して得られるシリカゾル微粒子）のシラノール基を架橋反応し、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士の結合力を上げることができる。残留シラノール基の量と、架橋反応のバランスとを調整することで、空孔率を制御しつつ膜強度を付与することができる。これにより、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、本来脆弱である空隙構造に、一定レベルの強度を付与することができる。

[0029] 前記耐擦傷性は、その下限が、例えば、６０％以上、８０％以上、９０％以上であり、その上限が、例えば、１００％以下、９９％以下、９８％以下であり、その範囲が、例えば、６０～１００％、８０～９９％、９０～９８％である。

[0030] 前記耐擦傷性は、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0031] （耐擦傷性の評価）

（１） アクリルフィルムに塗工・成膜をした空隙層（本発明のシリコーン多孔体）を、直径１５ｍｍ程度の円状にサンプリングする。

（２） 次に、前記サンプルについて、蛍光Ｘ線（島津製作所社製：ＺＳＸ ＰｒｉｍｕｓII）でケイ素を同定して、Ｓｉ塗布量（Si_0）を測定する。つぎに、前記アクリルフィルム上の前記空隙層について、前述のサンプリングした近傍から、５０ｍｍ×１００ｍｍに前記空隙層をカットし、これをガラス板（厚み３ｍｍ）に固定した後、ベンコット（登録商標）による摺動試験を行う。摺動条件は、重り１００ｇ、１０往復とする。

（３） 摺動を終えた前記空隙層から、前記（１）と同様にサンプリングおよび蛍光Ｘ測定を行うことで、擦傷試験後のＳｉ残存量（Si_1）を測定する。耐擦傷性は、ベンコット（登録商標）による摺動試験前後のＳｉ残存率（％）で定義し、以下の式で表される。

耐擦傷性（％）＝［残存したＳｉ量（Si_1）／Ｓｉ塗布量（Si_0）］×１００（％）

[0032] 本発明のシリコーン多孔体は、例えば、ＭＩＴ試験による耐折回数が、１００回以上である。前記耐折回数は、例えば、可撓性を示し、可撓性とは、例えば、物質の変形のし易さを意味する。本発明は、例えば、このような可撓性を有することから、前述のような亀裂の発生を抑制し、また、例えば、製造時における巻き取りや使用時等における取扱い性にも優れる。

[0033] 前記耐折回数は、その下限が、例えば、１００回以上、５００回以上、１０００回以上であり、その上限が、特に制限されず、例えば、１００００回以下であり、その範囲が、例えば、１００～１００００回、５００～１００００回、１０００～１００００回である。

[0034] 前記ＭＩＴ試験による耐折回数は、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0035] （耐折試験の評価）

前記空隙層（本発明のシリコーン多孔体）を、２０ｍｍ×８０ｍｍの短冊状にカットした後、ＭＩＴ耐折試験機（テスター産業社製：ＢＥ－２０２）に取り付け、１．０Ｎの荷重をかける。前記空隙層を抱き込むチャック部は、Ｒ２．０ｍｍを使用し、耐折回数を最大１００００回行い、前記空隙層が破断した時点の回数を耐折回数とする。

[0036] 本発明のシリコーン多孔体において、膜密度は、特に制限されず、その下限が、例えば、１ｇ／ｃｍ^{3}以上、１０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、その上限が、例えば、５０ｇ／ｃｍ^{3}以下、４０ｇ／ｃｍ^{3}以下、３０ｇ／ｃｍ^{3}以下、２．１ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、その範囲が、例えば、５～５０ｇ／ｃｍ^3、１０～４０ｇ／ｃｍ^3、１５～３０ｇ／ｃｍ^3、１～２．１ｇ／ｃｍ^{3}である。また、本発明のシリコーン多孔体において、前記膜密度に基づく空孔率は、特に制限されず、その下限が、例えば、４０％以上、５０％以上、７０％以上、８５％以上であり、その上限が、例えば、９８％以下、９５％以下であり、その範囲が、例えば、４０～９８％、５０～９５％、７０～９５％、８５～９５％である。

[0037] 前記膜密度は、例えば、以下のような方法により測定でき、空孔率は、例えば、前記膜密度に基づいて、以下のようにして算出できる。

[0038] （膜密度、空孔率の評価）

基材（アクリルフィルム）上に空隙層（本発明のシリコーン多孔体）を形成した後、この積層体における前記空隙層について、Ｘ線回折装置（ＲＩＧＡＫＵ社製：ＲＩＮＴ－２０００）を用いて全反射領域のＸ線反射率を測定した。そして、Ｉｎｔｅｎｓｉｔｙと２θのフィッティグを行った後に、前記積層体（空隙層・基材）の全反射臨界角から膜密度（ｇ／ｃｍ^3）を算出し、さらに、空孔率（Ｐ％）を、以下の式より算出した。

空孔率（Ｐ％）＝４５．４８×膜密度（ｇ／ｃｍ^3）＋１００（％）

[0039] 本発明のシリコーン多孔体は、前述のように孔構造（多孔質構造）を有していればよく、例えば、前記孔構造が連続した連泡構造体であってもよい。前記連泡構造体とは、例えば、前記シリコーン多孔体において、三次元的に

、孔構造が連なっていることを意味し、前記孔構造の内部空隙が連続している状態ともいえる。多孔体が連泡構造を有する場合、これにより、シリコーン多孔体中に占める空孔率を高めることが可能であるが、中空シリカのような独泡粒子を使用する場合は、連泡構造を形成できない。これに対して、本発明のシリコーン多孔体は、前記ケイ素化合物の微細孔粒子（好ましくはシリカゾル微粒子、より好ましくはゾルを形成するゲル状ケイ素化合物の粉砕物であるシリカゾル微粒子）が三次元の樹状構造を有するために、例えば、製造過程において、塗工膜（前記シリカゾル微粒子を含むゾルの塗工膜）中で、前記樹状粒子が沈降・堆積することで、容易に連泡構造を形成することが可能である。また、本発明のシリコーン多孔体は、より好ましくは、連泡構造が複数の細孔分布を有するモノリス構造を形成することが好ましい。前記モノリス構造は、例えば、ナノサイズの微細な空隙が存在する構造と、同ナノ空隙が集合した連泡構造として存在する階層構造を指す。前記モノリス構造を形成する場合、例えば、微細な空隙で強度を付与しつつ、粗大な連泡空隙で高い空孔率を付与し、強度と高空孔率とを両立することができる。それらのモノリス構造を形成するには、例えば、まず、前記シリカゾル微粒子に粉砕する前段階のゲル（ゲル状ケイ素化合物）において、生成する空隙構造の細孔分布を制御することが好ましい。また、前記ゲル状ケイ素化合物を粉砕する際、例えば、粉砕後のシリカゾル微粒子の粒度分布を所望のサイズに制御することで、前記モノリス構造を形成させることができる。

[0040] 本発明のシリコーン多孔体において、透明性を示すヘイズは、特に制限されず、その下限が、例えば、０．１％以上、０．２％以上、０．３％以上であり、その上限が、例えば、３０％以下、１０％以下、３％以下であり、その範囲が、例えば、０．１～３０％、０．２～１０％、０．３～３％である。

[0041] 前記ヘイズは、例えば、以下のような方法により測定できる。

[0042] （ヘイズの評価）

空隙層（本発明のシリコーン多孔体）を５０ｍｍ×５０ｍｍのサイズにカ

ットし、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所社製：ＨＭ－１５０）にセットしてヘイズを測定する。

ヘイズ値については、以下の式より算出を行う。

ヘイズ（％）＝［拡散透過率（％）／全光線透過率（％）］×１００（％）

[0043] 前記屈折率は、一般に、真空中の光の波面の伝達速度と、媒質内の伝播速度との比を、その媒質の屈折率という。本発明のシリコーン多孔体の屈折率は、特に制限されず、その上限が、例えば、１．２５以下、１．２０以下、１．１５以下であり、その下限が、例えば、１．０５以上、１．０６以上、１．０７以上であり、その範囲が、例えば、１．０５以上～１．２５以下、１．０６以上～１．２０以下、１．０７以上～１．１５以下である。

[0044] 本発明において、前記屈折率は、特に断らない限り、波長５５０ｎｍにおいて測定した屈折率をいう。また、屈折率の測定方法は、特に限定されず、例えば、下記の方法により測定できる。

[0045]（屈折率の評価）

アクリルフィルムに空隙層（本発明のシリコーン多孔体）を形成した後に、５０ｍｍ×５０ｍｍのサイズにカットし、これを粘着層でガラス板（厚み：３ｍｍ）の表面に貼合する。前記ガラス板の裏面中央部（直径２０ｍｍ程度）を黒マジックで塗りつぶして、前記ガラス板の裏面で反射しないサンプルを調製する。エリプソメーター（Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ　Ｊａｐａｎ社製：ＶＡＳＥ）に前記サンプルをセットし、５００ｎｍの波長、入射角５０～８０度の条件で、屈折率を測定し、その平均値を屈折率とする。

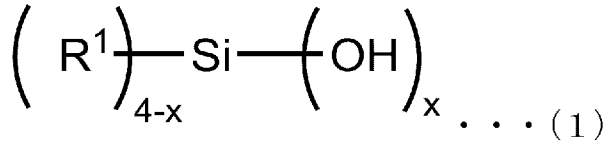
[0046] 本発明のシリコーン多孔体の厚みは、特に制限されず、その下限が、例えば、０．０１μｍ以上、０．０５μｍ以上であり、その上限が、例えば、１ｍ以下、１ｃｍ以下、１００μｍ以下であり、その範囲が、例えば、０．０５～１００μｍである。フィルム体の場合には、用途や要求特性によって調整するものであり、例えば、透過率を重視する場合には、０．０１μｍ以上１０μｍ以下が好ましく、例えば、断熱性を重視する場合には、１００μｍ

以上１ｍ以下が好ましい。

[0047] 前記ゲル状ケイ素化合物は、例えば、モノマーのケイ素化合物をゲル化したゲル化物が挙げられる。具体的に、前記ゲル状ケイ素化合物は、例えば、前記モノマーのケイ素化合物が互いに結合したゲル化物、具体例として、前記モノマーのケイ素化合物が互いに水素結合または分子間力結合したゲル化物が挙げられる。前記結合は、例えば、脱水縮合による結合が挙げられる。前記ゲル化の方法は、本発明の製造方法において後述する。

[0048] 本発明において、前記モノマーのケイ素化合物は、特に制限されない。前記モノマーのケイ素化合物は、例えば、下記式（１）で表される化合物が挙げられる。前記ゲル状ケイ素化合物が、前述のように、モノマーのケイ素化合物が互いに水素結合または分子間力結合したゲル化物の場合、式（１）のモノマー間は、例えば、それぞれの水酸基を介して水素結合できる。

[0049] [化2]

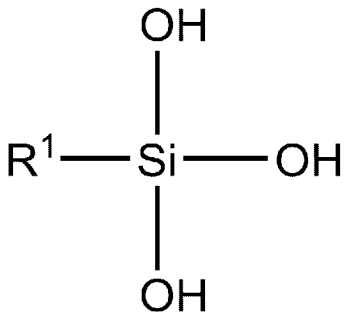


・・・（１）

[0050] 前記式（１）中、例えば、Ｘは、２、３または４であり、Ｒ[1]は、直鎖もしくは分枝アルキル基、である。前記Ｒ[1]の炭素数は、例えば、１～６、１～４、１～２である。前記直鎖アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、前記分枝アルキル基は、例えば、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。前記Ｘは、例えば、３または４である。

[0051] 前記式（１）で表されるケイ素化合物の具体例としては、例えば、Ｘが３である下記式（１’）に示す化合物が挙げられる。下記式（１’）において、Ｒ[1]は、前記式（１）と同様であり、例えば、メチル基である。Ｒ[1]がメチル基の場合、前記ケイ素化合物は、トリス（ヒドロキシ）メチルシランである。前記Ｘが３の場合、前記ケイ素化合物は、例えば、３つの官能基を有する３官能シランである。

[0052] [化3]

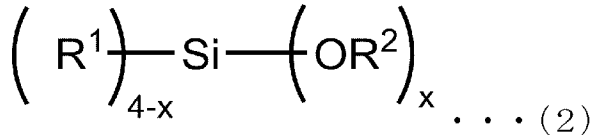


・・・(1')

[0053] また、前記式（１）で表されるケイ素化合物の具体例としては、例えば、Ｘが４である化合物が挙げられる。この場合、前記ケイ素化合物は、例えば、４つの官能基を有する４官能シランである。

[0054] 前記モノマーのケイ素化合物は、例えば、ケイ素化合物前駆体の加水分解物でもよい。前記ケイ素化合物前駆体としては、例えば、加水分解により前記ケイ素化合物を生成できるものであればよく、具体例として、下記式（２）で表される化合物が挙げられる。

[0055] [化4]



・・・(2)

[0056] 前記式（２）中、例えば、Ｘは、２、３または４であり、

R^1およびR^2は、それぞれ、直鎖もしくは分枝アルキル基であり、

R^1およびR^2は、同一でも異なっていても良く、

R^1は、Ｘが２の場合、互いに同一でも異なっていても良く、

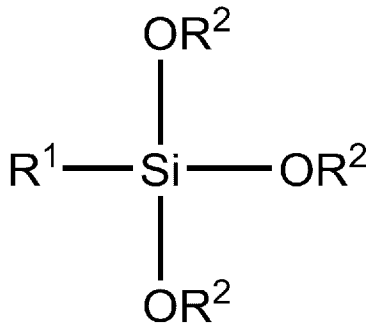
R^2は、互いに同一でも異なっていても良い。

[0057] 前記ＸおよびR^1は、例えば、前記式（１）におけるＸおよびR^1と同じである。また、前記R^2は、例えば、式（１）におけるR^1の例示が援用できる。

[0058] 前記式（２）で表されるケイ素化合物前駆体の具体例としては、例えば、Ｘが３である下記式（２'）に示す化合物が挙げられる。下記式（２'）に

おいて、Ｒ[1]およびＲ[2]は、それぞれ、前記式（２）と同様である。Ｒ[1]およびＲ[2]がメチル基の場合、前記ケイ素化合物前駆体は、トリメトキシ（メチル）シラン（以下、「ＭＴＭＳ」ともいう）である。

[0059] [化5]



・・・(2')

[0060] 前記モノマーのケイ素化合物は、特に制限されず、例えば、本発明のシリコーン多孔体の用途に応じて、適宜選択できる。本発明のシリコーン多孔体において、前記モノマーのケイ素化合物は、例えば、低屈折率性を重視する場合、低屈折率性に優れる点から、前記３官能シランが好ましく、また、強度（例えば、耐擦傷性）を重視する場合は、耐擦傷性に優れる点から、前記４官能シランが好ましい。一方で、柔軟性を付与したい場合は、可撓性に優れる点から、前記２官能シランが好ましい。また、前記ゲル状ケイ素化合物の原料となる前記モノマーのケイ素化合物は、例えば、一種類のみを使用してもよいし、二種類以上を併用してもよい。具体例として、前記モノマーのケイ素化合物として、例えば、前記３官能シランのみを含んでもよいし、前記４官能シランのみを含んでもよいし、前記３官能シランと前記４官能シランの両方を含んでもよいし、さらに、その他のケイ素化合物を含んでもよい。前記モノマーのケイ素化合物として、二種類以上のケイ素化合物を使用する場合、その比率は、特に制限されず、適宜設定できる。

[0061] 本発明のシリコーン多孔体において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子（好ましくは、ゲル状シリカ化合物の粉砕物）の粒度バラツキを示す体積平均粒子径は、特に制限されず、その下限が、例えば、０．０５μｍ以上、０．１０μｍ以上、０．２０μｍ以上であり、その上限が、例えば、２．００μｍ

以下、１．５０μｍ以下、１．００μｍ以下であり、その範囲が、例えば、０．０５μｍ～２．００μｍ、０．１０μｍ～１．５０μｍ、０．２０μｍ～１．００μｍである。前記粒度分布は、例えば、光遠心沈降法、動的光散乱法、レーザー回折法等の粒度分布評価装置、および走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）等の電子顕微鏡等により測定することができるが、これらの手法に限定される訳ではない。また、本発明において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子は定型であっても不定形であっても良い。また、前記ケイ素化合物の微細孔粒子が、粒子１つあたり単一または複数の微細孔を有していることが好ましい。本発明において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の好ましい形態は、例えば、後述の実施例における図５（ＴＥＭ像）に示すとおりである。ただし、図５は例示であり、本発明をなんら限定しない。また、本発明において、前記ケイ素化合物の微細孔粒子のＴＥＭ像は、例えば、以下の方法により観察できる。

[0062]（微細孔粒子のＴＥＭ観察）

本発明において、ケイ素化合物の微細孔粒子の形態は、ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）を用いて観察および解析できる。具体的には、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の分散液を適度な濃度に希釈し、さらにカーボン支持体上に分散および乾燥させて微細孔粒子サンプルを得る。そして、そのサンプルをＴＥＭ（日立製作所社製、商品名Ｈ－７６５０、加速電圧：１００ｋＶ）により、観察倍率１００，０００倍にて電子像を得ることができる。

[0063] また、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の粒度バラツキを示す粒度分布は、特に制限されず、例えば、粒径０．４μｍ～１μｍの粒子が、５０～９９．９重量％、８０～９９．８重量％、９０～９９．７重量％であり、または、粒径１μｍ～２μｍの粒子が、０．１～５０重量％、０．２～２０重量％、０．３～１０重量％である。前記粒度分布は、例えば、粒度分布評価装置または電子顕微鏡により測定することができる。

[0064] 本発明のシリコーン多孔体は、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を化学的に結合させるための触媒を含んでいても良い。前記触媒の含有率

は、特に限定されないが、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の重量に対し、例えば、０．０１～２０重量％、０．０５～１０重量％、または０．１～５重量％である。

[0065] また、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、さらに、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を含んでいても良い。前記架橋補助剤の含有率は、特に限定されないが、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の重量に対して０．０１～２０重量％、０．０５～１５重量％、または０．１～１０重量％である。

[0066] 本発明のシリコーン多孔体の形態は、特に制限されず、例えば、フィルム形状でもよいし、バルク体等でもよい。

[0067] 本発明のシリコーン多孔体の製造方法は、特に制限されないが、例えば、以下に示す本発明の製造方法により製造することができる。

[0068] ［２．シリコーン多孔体の製造方法］

本発明のシリコーン多孔体の製造方法は、前述のように、ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液を作製する工程、前記液に前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒を添加する工程、および、前記微細孔粒子同士を触媒作用により化学的に結合させる結合工程を含むことを特徴とする。前記ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液は、特に限定されないが、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子を含む懸濁液である。なお、前述のとおり、前記ケイ素化合物の微細孔粒子は、ゲル状シリカ化合物の粉砕物であることが好ましい。以下において、主に、前記ケイ素化合物の微細孔粒子が、ゲル状シリカ化合物の粉砕物（以下、単に「粉砕物」ということがある。）である場合について説明する。ただし、本発明のシリコーン多孔体の製造方法は、前記ケイ素化合物の微細孔粒子として、ゲル状シリカ化合物の粉砕物以外の微粒子を用いても、同様に行うことができる。また、前記塗工液を使用する以外にも、例えばエアロゾルデポジション法（AD法）等を用いてドライ環境下で基材上にシリコーン多孔体を製造してもよい。

[0069] 本発明の製造方法によれば、亀裂の発生を抑制しつつ空隙率の高い多孔構

造を形成し、且つ、十分な強度を兼ね備えるシリコーン多孔体を形成できる。その理由は、例えば、以下のように推測されるが、本発明は、この推測には制限されない。

[0070] 本発明の製造方法で使用する前記粉砕物は、前記ゲル状ケイ素化合物を粉砕したものであるため、前記粉砕前のゲル状ケイ素化合物の三次元構造が、三次元基本構造に分散された状態となっている。そして、本発明の製造方法では、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物を含むゾルを用いて前記三次元基本構造が堆積され、前記三次元基本構造に基づく多孔構造が形成されている。つまり、本発明の製造方法によれば、前記ゲル状ケイ素化合物の三次元構造とは異なる、前記三次元基本構造の前記粉砕物から形成された新たな多孔構造が形成される。また、本発明の製造方法においては、さらに、前記粉砕物同士を化学的に結合させるため、前記新たな三次元構造が固定化される。このため、本発明の製造方法により得られる前記シリコーン多孔体は、空隙を有する構造であるが、亀裂の発生を抑制しつつ十分な強度を兼ね備えることが維持できる。本発明の製造方法によれば、例えば、前記シリコーン多孔体を単体のバルク体として製造したり、前記シリコーン多孔体を様々な対象物に対する付加部材として形成することもできる。本発明により得られるシリコーン多孔体は、例えば、空隙を利用する部材として、低屈折率層等の光学部材、断熱材、吸音材、再生医療用基材、結露防止材、インク受像材等の幅広い分野の製品に使うことが可能であり、また、各種機能を付与した積層フィルムの作製にも使用できる。

[0071] 本発明の製造方法は、特に記載しない限り、前記本発明のシリコーン多孔体の説明を援用できる。本発明は、例えば、用途や目的によって、どのようなゲルの製造にも利用できるが、特にキセロゲルの製造に有効である。また、前述のとおり、本発明のシリコーン多孔体によれば、例えば、キセロゲルであってもエアロゲルと同様に高い空隙率を実現できる。

[0072] 本発明の製造方法において、前記ゲル状ケイ素化合物およびその粉砕物、前記モノマーのケイ素化合物およびケイ素化合物前駆体は、前記本発明のシ

リコーン多孔体における説明を援用できる。

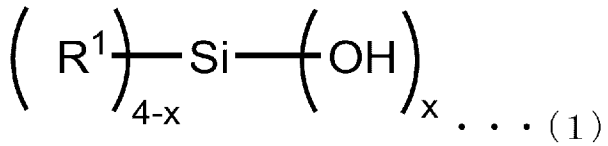
[0073] 本発明の製造方法は、前述のように、前記ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液（好ましくは、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物を含むゾル）を作製する工程を有する。前記粉砕物は、例えば、前記ゲル状ケイ素化合物を粉砕して得られる。前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕によって、前述のように、前記ゲル状ケイ素化合物の三次元構造が破壊され、三次元基本構造に分散される。

[0074] 以下に、前記ケイ素化合物のゲル化による前記ゲル状ケイ素化合物の生成、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕による粉砕物の調製について説明するが、本発明は、以下の例示には制限されない。

[0075] 前記ケイ素化合物のゲル化は、例えば、前記モノマーのケイ素化合物を、互いに水素結合させることまたは分子間力結合させることで行うことができる。

[0076] 前記モノマーのケイ素化合物は、例えば、前記本発明のシリコーン多孔体において述べた前記式（１）で表されるケイ素化合物が挙げられる。

[0077] [化6]



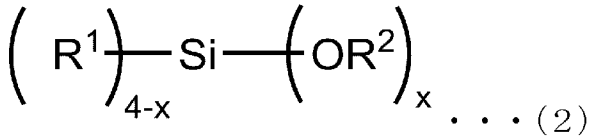
・・・（1）

[0078] 前記式（１）のケイ素化合物は、水酸基を有するため、前記式（１）のモノマー間は、例えば、それぞれの水酸基を介して、水素結合または分子間力結合が可能である。

[0079] また、前記ケイ素化合物は、前述のように、前記ケイ素化合物前駆体の加水分解物でもよく、例えば、前記本発明のシリコーン多孔体において述べた前記式（２）で表されるケイ素化合物前駆体を、加水分解して生成してもよい。

[0080]

[化7]



・・・(2)

[0081] 前記ケイ素化合物前駆体の加水分解の方法は、特に制限されず、例えば、触媒存在下での化学反応により行うことができる。前記触媒としては、例えば、シュウ酸、酢酸等の酸等が挙げられる。前記加水分解反応は、例えば、シュウ酸の水溶液を、前記ケイ素化合物とジメチルスルホキシドとの混合液（例えば懸濁液）に、室温環境下でゆっくり滴下混合させた後に、そのまま３０分程度撹拌することで行うことができる。前記ケイ素化合物前駆体を加水分解する際は、例えば、前記ケイ素化合物前駆体のアルコキシ基を完全に加水分解することで、その後のゲル化・熟成・空隙構造形成後の加熱・固定化を、さらに効率良く発現することができる。

[0082] 前記モノマーのケイ素化合物のゲル化は、例えば、前記モノマー間の脱水縮合反応により行うことができる。前記脱水縮合反応は、例えば、触媒存在下で行うことが好ましく、前記触媒としては、例えば、塩酸、シュウ酸、硫酸等の酸触媒、およびアンモニア、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基触媒等の、脱水縮合触媒が挙げられる。前記脱水縮合触媒は、塩基触媒が特に好ましい。前記脱水縮合反応において、前記モノマーのケイ素化合物に対する前記触媒の添加量は、特に制限されず、前記モノマーのケイ素化合物１モルに対して、触媒は、例えば、０．１～１０モル、０．０５～７モル、０．１～５モルである。

[0083] 前記モノマーのケイ素化合物のゲル化は、例えば、溶媒中で行うことが好ましい。前記溶媒における前記ケイ素化合物の割合は、特に制限されない。前記溶媒は、例えば、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、γ－ブチルラクトン（ＧＢＬ）、アセトニトリル（ＭｅＣＮ）、エチレングリコールエチルエーテル（ＥＧＥＥ）等が挙げら

れる。前記溶媒は、例えば、１種類でもよいし、２種類以上を併用してもよい。前記ゲル化に使用する溶媒を、以下、「ゲル化用溶媒」ともいう。

[0084] 前記ゲル化の条件は、特に制限されない。前記ケイ素化合物を含む前記溶媒に対する処理温度は、例えば、２０～３０℃、２２～２８℃、２４～２６℃であり、処理時間は、例えば、１～６０分、５～４０分、１０～３０分である。前記脱水縮合反応を行う場合、その処理条件は、特に制限されず、これらの例示を援用できる。前記ゲル化を行うことで、例えば、シロキサン結合が成長し、シリカ一次粒子が形成され、さらに反応が進行することで、前記一次粒子同士が、数珠状に連なり三次元構造のゲルが生成される。

[0085] 前記ゲル化により得られた前記ゲル状ケイ素化合物は、ゲル化反応の後、熟成処理を施すことが好ましい。前記熟成処理により、例えば、ゲル化で得られた三次元構造を有するゲルの一次粒子をさらに成長させることで、粒子自体のサイズを大きくすることが可能であり、結果的には、粒子同士が接触しているネック部分の接触状態を、点接触から面接触に増やすことができる。上記のような熟成処理を行ったゲルは、例えば、ゲル自体の強度が増加し、結果的には、粉砕を行った後の三次元基本構造の強度を向上できる。これにより、例えば、前記粉砕物を塗工した後の乾燥工程において、前記三次元基本構造が堆積した空隙構造の細孔サイズが、乾燥過程の溶媒揮発に伴って収縮することを抑制できる。

[0086] 前記熟成処理は、例えば、所定の温度で所定の時間、前記ゲル状ケイ素化合物をインキュベートすることにより行える。前記所定の温度は、特に制限されず、その下限が、例えば、３０℃以上、３５℃以上、４０℃以上であり、その上限が、例えば、８０℃以下、７５℃以下、７０℃以下であり、その範囲が、例えば、３０～８０℃、３５～７５℃、４０～７０℃である。前記所定の時間は、特に制限されず、その下限が、例えば、５時間以上、１０時間以上、１５時間以上であり、その上限が、例えば、５０時間以下、４０時間以下、３０時間以下であり、その範囲が、例えば、５～５０時間、１０～４０時間、１５～３０時間である。なお、熟成の最適な条件については、例

えば、前記のシリカ一次粒子サイズの増大、およびネック部分の接触面積の増大が得られる条件が主目的である。さらには、使用している溶媒の沸点を考慮することが好ましく、例えば、熟成温度が高すぎると、溶媒が過剰に揮発してしまい、塗工液（ゲル液）濃度の濃縮により三次元空隙構造の細孔が閉口する等の不具合が生じる可能性がある。一方で、例えば、熟成温度が低すぎる場合は、前記の熟成による効果が十分に得られないばかりでなく、量産プロセスの経時での温度バラツキが増大することとなり、品質に劣る製品ができる可能性がある。

[0087] 前記熟成処理は、例えば、前記ゲル化処理と同じ溶媒を使用でき、具体的には、前記ゲル処理後の反応物（つまり、前記ゲル状ケイ素を含む前記溶媒）に対して、そのまま施すことが好ましい。ゲル化後の熟成処理を終えた前記ゲル（前記ゲル状ケイ素化合物）に含まれる残留シラノール基のモル数は、例えば、添加した原材料（例えば、前記ケイ素化合物前駆体）のアルコキシ基のモル数を１００とした場合の残留シラノール基の割合であり、その上限が、例えば、５０％以下、４０％以下、３０％以下であり、その下限が、例えば、１％以上、３％以上、５％以上であり、その範囲が、例えば、１～５０％、３～４０％、５～３０％である。ゲルの硬度を上げる目的では、例えば、残留シラノール基のモル数が低いほど好ましい。シラノール基のモル数が高すぎると、例えば、シリコーン多孔体の前駆体が架橋されるまでに、空隙構造を保持できなくなる可能性がある。一方で、シラノール基のモル数が低すぎると、例えば、結合工程において、シリコーン多孔体の前駆体を架橋できなくなり、十分な強度を付与できなくなる可能性がある。なお、上記はシラノール基の例であるが、例えば、モノマーのケイ素化合物を各種反応性官能基で修飾した場合は、各々の官能基に対しても同様の現象を適用できるものとする。

[0088] 前記モノマーのケイ素化合物を前記ゲル化用溶媒中でゲル化した後、得られたゲル状ケイ素化合物を粉砕する。前記粉砕は、例えば、前記ゲル化用溶媒中のゲル状ケイ素化合物に対して、そのまま粉砕処理を施してもよいし、

前記ゲル化用溶媒を他の溶媒に置換してから、前記他の溶媒中のゲル状ケイ素化合物に対して、粉砕処理を施してもよい。また、例えば、ゲル化反応に用いた触媒および用いた溶媒が、熟成工程後も残存することで、液の経時ゲル化（ポットライフ）、乾燥工程時の乾燥効率低下を発生させる場合は、他の溶媒に置換することが好ましい。前記他の溶媒を、以下、「粉砕用溶媒」ともいう。

[0089] 前記粉砕用溶媒は、特に制限されず、例えば、有機溶媒が使用できる。前記有機溶媒は

、例えば、沸点１３０℃以下、沸点１００℃以下、沸点８５℃以下の溶媒が挙げられる。具体例としては、例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）、エタノール、メタノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、メチルセロソルブ、アセトン、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）等が挙げられる。前記粉砕用溶媒は、例えば、１種類でもよいし、２種類以上の併用でもよい。

[0090] 前記ゲル化用溶媒と前記粉砕用溶媒との組合せは、特に制限されず、例えば、ＤＭＳＯとＩＰＡとの組合せ、ＤＭＳＯとエタノールとの組合せ、ＤＭＳＯとメタノールとの組合せ、ＤＭＳＯとブタノールとの組合せ等が挙げられる。このように、前記ゲル化用溶媒を前記粉砕用溶媒に置換することで、例えば、後述する塗膜形成において、より均一な塗工膜を形成することができる。

[0091] 前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕方法は、特に制限されないが、高圧メディアレス粉砕装置を用いることが好ましい。例えば、超音波ホモジナイザー、高速回転ホモジナイザー、高圧押し出し粉砕装置、その他のキャビテーション現象を用いる湿式メディアレス粉砕装置もしくは高圧で液同士を斜向衝突させる粉砕装置等により行うことができる。ボールミル等のメディア粉砕を行う装置は、例えば、粉砕時にゲルの空隙構造を物理的に破壊するのに対し、ホモジナイザー等の本発明に好ましいキャビテーション方式粉砕装置は、メディアレス方式により媒質の物理的破壊現象を伴わず、ゲル三次元構造に

すでに内包されている比較的弱い結合のシリカゾル粒子接合面を、高圧・高速のせん断力で剥離する。これにより、得られるゾル三次元構造は、例えば、サブミクロン領域の一定範囲の粒度分布をもつ空隙構造を保持することができ、塗工・乾燥時の堆積による空隙構造を再形成できる。前記粉砕の条件は、特に制限されず、例えば、瞬間的に高速の流れを与えることで、溶媒を揮発させることなくゲルを粉砕することができることが好ましい。例えば、前述のような粒度バラツキ（例えば、体積平均粒子径または粒度分布）の粉砕物となるように粉砕することが好ましい。仮に粉砕時間・強度等の仕事量が不足した場合は、例えば、粗粒が残ることとなり緻密な細孔を形成できないばかりか、外観欠点も増加し、高い品質を得ることができない可能性がある。一方で、仕事量が過多な場合は、例えば、所望の粒度分布よりも微細なゾル粒子となり、塗工・乾燥後に堆積した空隙サイズが微細となり、所望の空孔率に満たない可能性がある。

[0092] 以上のようにして、前記微細孔粒子（ゲル状ケイ素化合物の粉砕物）を含む液（例えば懸濁液）を作製することができる。さらに、前記微細孔粒子を含む液を作製した後に、または作製工程中に、前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒を加えることにより、前記微細孔粒子および前記触媒を含む含有液を作製することができる。前記触媒の添加量は、特に限定されないが、前記微細孔粒子（ゲル状ケイ素化合物の粉砕物）の重量に対し、例えば、０．０１～２０重量％、０．０５～１０重量％、または０．１～５重量％である。この触媒により、例えば、後述の結合工程において、前記微細孔粒子同士を化学的に結合させることができる。前記触媒は、例えば、前記微細孔粒子同士の架橋結合を促進する触媒であっても良い。前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる化学反応としては、シリカゾル分子に含まれる残留シラノール基の脱水縮合反応を利用することが好ましい。シラノール基の水酸基同士の反応を前記触媒で促進することで、短時間で空隙構造を硬化させる連続成膜が可能である。前記触媒としては、例えば、光活性触媒および熱活性触媒が挙げられる。前記光活性触媒によれば、例えば、加熱によらずに前

記微細孔粒子同士を化学的に結合（例えば架橋結合）させることができる。これによれば、例えば、加熱による収縮が起こりにくいため、より高い空隙率を維持できる。また、前記触媒に加え、またはこれに代えて、触媒を発生する物質（触媒発生剤）を用いても良い。例えば、前記触媒が架橋反応促進剤であり、前記触媒発生剤が、前記架橋反応促進剤を発生する物質でも良い。例えば、前記光活性触媒に加え、またはこれに代えて、光により触媒を発生する物質（光触媒発生剤）を用いても良いし、前記熱活性触媒に加え、またはこれに代えて、熱により触媒を発生する物質（熱触媒発生剤）を用いても良い。前記光触媒発生剤としては、特に限定されないが、例えば、光塩基発生剤（光照射により塩基性触媒を発生する触媒）、光酸発生剤（光照射により酸性触媒を発生する物質）等が挙げられ、光塩基剤が好ましい。前記光塩基発生剤としては、例えば、９－アントリルメチル　Ｎ，Ｎ－ジエチルカルバメート（9-anthrylmethyl　N,N-diethylcarbamate、商品名ＷＰＢＧ－０１８）、（Ｅ）－１－［３－（２－ヒドロキシフェニル）－２－プロペノイル］ピペリジン（(E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl]piperidine、商品名ＷＰＢＧ－０２７）、１－（アントラキノン－２－イル）エチル　イミダゾールカルボキシレート（1-(anthraquinon-2-yl)ethyl　imidazolecarboxylate、商品名ＷＰＢＧ－１４０）、２－ニトロフェニルメチル　４－メタクリロイルオキシピペリジン－１－カルボキシラート（商品名ＷＰＢＧ－１６５）、１，２－ジイソプロピル－３－〔ビス（ジメチルアミノ）メチレン〕グアニジウム　２－（３－ベンゾイルフェニル）プロピオナート（商品名ＷＰＢＧ－２６６）、１，２－ジシクロヘキシル－４，４，５，５－テトラメチルビグアニジウム　ｎ－ブチルトリフェニルボラート（商品名ＷＰＢＧ－３００）、および2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン（東京化成工業株式会社）、4-ピペリジンメタノールを含む化合物（商品名HDPD-PB100：ヘレウス社製）等が挙げられる。なお、前記「ＷＰＢＧ」を含む商品名は、いずれも和光純薬工業株式会社の商品名である。前記光酸発生剤としては、例えば、芳香族スルホニウム塩

（商品名SP-170：ADEKA社）、トリアリールスルホニウム塩（商品名CPI101A：サンアプロ社）、芳香族ヨードニウム塩（商品名Irgacure250：チバ・ジャパン社）等が挙げられる。また、前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒は、前記光活性触媒および前記光触媒発生剤に限定されず、例えば、熱活性触媒または尿素のような熱触媒発生剤でも良い。前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒は、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基触媒、塩酸、酢酸、シュウ酸等の酸触媒等が挙げられる。これらの中で、塩基触媒が好ましい。前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒は、例えば、前記粉砕物（微細孔粒子）を含むゾル粒子液（例えば懸濁液）に、塗工直前に添加して使用する、または前記触媒を溶媒に混合した混合液として使用することができる。前記混合液は、例えば、前記ゾル粒子液に直接添加して溶解した塗工液、前記触媒を溶媒に溶解した溶液、前記触媒を溶媒に分散した分散液でもよい。前記溶媒は、特に制限されず、例えば、各種有機溶剤、水、緩衝液等が挙げられる。

[0093] また、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子が、３官能以下の飽和結合官能基を少なくとも含むケイ素化合物から得られたゲル状ケイ素化合物の粉砕物である場合、前記ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液を作製した後に、または作製工程中に、さらに、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を添加してもよい。この架橋補助剤が、粒子同士の間に入り込み、粒子と架橋補助剤が各々相互作用もしくは結合することで、距離的に多少離れた粒子同士も結合させることが可能であり、効率よく強度を上げることが可能となる。前記架橋補助剤としては、多架橋シランモノマーが好ましい。前記多架橋シランモノマーは、具体的には、例えば、２以上３以下のアルコキシシリル基を有し、アルコキシシリル基間の鎖長が炭素数１以上１０以下であっても良く、炭素以外の元素も含んでもよい。前記架橋補助剤としては、例えば、ビス（トリメトキシシリル）エタン、ビス（トリエトキシシリル）エタン、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）プロパン、ビ

ス（トリメトキシシリル）プロパン、ビス（トリエトキシシリル）ブタン、ビス（トリメトキシシリル）ブタン、ビス（トリエトキシシリル）ペンタン、ビス（トリメトキシシリル）ペンタン、ビス（トリエトキシシリル）ヘキサン、ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、ビス（トリメトキシシリル）-N-ブチル-N-プロピル-エタン-1,2-ジアミン、トリス-（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、トリス-（3-トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられる。この架橋補助剤の添加量としては、特に限定されないが、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の重量に対して０．０１～２０重量%、０．０５～１５重量%、または０．１～１０重量%である。

[0094] 前記シリコーン多孔体は、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液（好ましくは、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物を含むゾル）を用いて、塗工膜を形成することにより形成できる。前記ケイ素化合物の微細孔粒子の塗工は、例えば、後述する各種塗工方式を用いることができ、また、これらに限定されない。また、前記粉砕物を含む溶媒を、前記基材に直接塗工することにより、前記塗工膜を形成することができる。また、前記多孔体前駆体、つまり、後述する結合工程前の前記塗工膜は、例えば、前記本発明のシリコーン多孔体に対する前駆膜（または前駆層）ということもできる。前記塗工膜を形成することにより、例えば、前記三次元構造が破壊された前記粉砕物が沈降・堆積することによって、新たな三次元構造が構築される。

[0095] 前記溶媒（以下、「塗工用溶媒」ともいう）は、特に制限されず、例えば、有機溶媒が使用できる。前記有機溶媒は、例えば、沸点１３０℃以下の溶媒が挙げられる。具体例としては、例えば、ＩＰＡ、エタノール、メタノール、ブタノール等が挙げられ、また、前記粉砕用溶媒と同様のものが使用できる。本発明が、前記ゲル状ケイ素化合物を粉砕する工程を含む場合、前記塗工膜の形成工程においては、例えば、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物を含む前記粉砕用溶媒を、そのまま使用してもよい。

[0096] 前記塗工膜の形成工程においては、例えば、前記溶媒に分散させたゾル状

の前記ケイ素化合物の微細孔粒子（以下、「ゾル粒子液」という）を、前記基材上に塗工することが好ましい。本発明のゾル粒子液は、例えば、基材上に塗工・乾燥した後に、結合工程により化学架橋を行うことで、一定レベル以上の強度を有する空隙層を、連続成膜することが可能である。なお、本発明における「ゾル」とは、ゲルの三次元構造を粉砕することで、空隙構造の一部を保持したナノ三次元構造のシリカゾル粒子が溶媒中に分散して流動性を示す状態をいう。

[0097] 前記溶媒における前記ケイ素化合物の微細孔粒子の濃度は、特に制限されず、例えば、０．３～８０％（ｖ／ｖ）、０．５～４０％（ｖ／ｖ）、１．０～１０％（ｖ／ｖ）である。前記粉砕物の濃度が高すぎると、例えば、前記ゾル粒子液の流動性が著しく低下し、塗工時の凝集物・塗工スジを発生させる可能性がある。一方で、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の濃度が低すぎると、例えば、前記ゾル粒子液の溶媒の乾燥に相当の時間がかかるだけでなく、乾燥直後の残留溶媒も高くなるために、空孔率が低下してしまう可能性がある。

[0098] 前記ゾル粒子液の物性は、特に制限されない。前記ゾル粒子液のせん断粘度は、例えば、１００００１／ｓのせん断速度において、例えば、粘度１００ｃＰａ・ｓ以下、粘度１０ｃＰａ・ｓ以下、粘度１ｃＰａ・ｓ以下である。せん断粘度が高すぎると、例えば、塗工スジが発生し、グラビア塗工の転写率の低下等の不具合が見られる可能性がある。逆に、せん断粘度が低すぎる場合は、例えば、塗工時のウェット塗布厚みを厚くすることができず、乾燥後に所望の厚みが得られない可能性がある。

[0099] 前記基材に対する前記ケイ素化合物の微細孔粒子の塗工量は、特に制限されず、例えば、所望の前記シリコーン多孔体の厚み等に応じて、適宜設定できる。具体例として、厚み０．１～１０００μｍの前記シリコーン多孔体を形成する場合、前記基材に対する前記粉砕物の塗工量は、前記基材の面積１ｍ^{2}あたり、例えば、０．０１～６００００ｇ、０．１～５０００ｇ、１～５０ｇである。前記ゾル粒子液の好ましい塗工量は、例えば、液の濃度や塗工

方式等と関係するため、一義的に定義することは難しいが、生産性を考慮すると、できるだけ薄層で塗工することが好ましい。塗布量が多すぎると、例えば、溶媒が揮発する前に乾燥炉で乾燥される可能性が高くなる。これにより、溶媒中でナノ粉砕ゾル粒子が沈降・堆積し、空隙構造を形成する前に、溶媒が乾燥することで、空隙の形成が阻害されて空孔率が大きく低下する可能性がある。一方で、塗布量が薄過ぎると、基材の凹凸・親疎水性のバラツキ等により塗工ハジキが発生するリスクが高くなる可能性がある。

[0100] 前記基材に前記粉砕物を塗工した後、前記塗工膜に乾燥処理を施してもよい。本発明の乾燥処理温度は、比較的低い温度から処理できる点が特徴で、短時間の連続生産に適している。前記乾燥処理によって、例えば、前記塗工膜中の前記溶媒（前記ゾル粒子液に含まれる溶媒）を除去するだけでなく、乾燥処理中に、ゾル粒子を沈降・堆積させ、空隙構造を形成させることを目的としている。前記乾燥処理の温度は、例えば、５０～２００℃、６０～１５０℃、７０～１３０℃であり、前記乾燥処理の時間は、例えば、０．１～３０分、０．２～１０分、０．３～３分である。乾燥処理温度、および時間については、例えば、連続生産性や高い空孔率の発現の関連では、より低く短いほうが好ましい。条件が厳しすぎると、例えば、基材が樹脂フィルムの場合、前記基材のガラス転移温度に近づくことで、前記基材が乾燥炉の中で伸展してしまい、塗工直後に、形成された空隙構造にクラック等の欠点が発生する可能性がある。一方で、条件が緩すぎる場合、例えば、乾燥炉を出たタイミングで残留溶媒を含むため、次工程でロールと擦れた際に、スクラッチ傷が入る等の外観上の不具合が発生する可能性がある。

[0101] 一方で、前記乾燥処理は、例えば、自然乾燥でもよいし、加熱乾燥でもよいし、減圧乾燥でもよい。前記乾燥方法は、特に制限されず、例えば、一般的な加熱手段が使用できる。前記加熱手段は、例えば、熱風器、加熱ロール、遠赤外線ヒーター等が挙げられる。中でも、工業的に連続生産することを前提とした場合は、加熱乾燥を用いることが好ましい。また、使用される溶媒については、乾燥時の溶媒揮発に伴う収縮応力の発生、それによる空隙層

（前記シリコーン多孔体）のクラック現象を抑える目的で、表面張力が低い溶媒が好ましい。前記溶媒としては、例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）に代表される低級アルコール、ヘキサン、ペルフルオロヘキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。目的のシラノール多孔体の厚み、溶媒種によって、乾燥処理温度・時間を変えることができる。

[0102] 前記基材は、特に制限されず、目的のシラノール多孔体の構成に応じて、基材を使用しない多孔体や基材上に形成した多孔体を作り分けることができる。例えば、熱可塑性樹脂製の基材、ガラス製の基材、シリコンに代表される無機基板、熱硬化性樹脂等で成形されたプラスチック、半導体等の素子、カーボンナノチューブに代表される炭素繊維系材料等が好ましく使用できるが、これらに限定されない。前記基材の形態は、例えば、フィルム、プレート等が挙げられる。前記熱可塑性樹脂は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、アクリル、セルロースアセテートプロピオネート（ＣＡＰ）、シクロオレフィンポリマー（ＣＯＰ）、トリアセテート（ＴＡＣ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等の透明性の高い基材が挙げられる。

[0103] 本発明の製造方法において、前記結合工程は、前記塗工膜に含まれる前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を化学的に結合させる工程であり、湿式処理と乾式処理のどちらでも好ましく処理することができる。前記結合工程によって、例えば、前記多孔体の前駆体における前記ケイ素化合物の微細孔粒子の三次元構造が、固定化される。従来の焼結による固定化を行う場合は、例えば、２００℃以上の高温処理を行うことで、シラノール基の脱水縮合、シロキサン結合の形成を誘発する。本発明の前記結合工程においては、上記の脱水縮合反応を触媒する各種添加剤を反応させることで、例えば、基材が樹脂フィルムの場合に、前記基材にダメージを起こすことなく、１００℃前後の比較的低い熱風乾燥温度、および数分未満の短い処理時間で、湿式処理を行うことができる。また、前記乾燥工程後に紫外線照射を行って、光触媒反応により短時間の乾式処理で結合反応を行ってもよく、連続的に空隙構造を

形成・固定化することができる。湿式処理は、前記塗工膜を形成しながら架橋反応を起こすため、熱風乾燥工程のみで処理ができる長所がある一方、空隙構造を形成しつつ架橋反応が並行して起きるために、高空隙率の形成が阻害される短所がある。また、一度空隙構造を形成した後に、触媒溶液を浸漬させることで結合反応を起こす場合も、同様の現象が想定される。それに対して、乾式処理は、シラノール前駆体の高空隙構造を形成させた後に架橋反応を起こす２段階反応のために、高空隙構造の形成を阻害されにくい長所を有する。目的に応じて湿式処理と乾式処理を使い分けることが好ましい。

[0104] 前記化学的に結合させる方法は、特に制限されず、例えば、前記ゲル状ケイ素化合物の種類に応じて、適宜決定できる。具体例として、前記化学的な結合は、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士の化学的な架橋結合により行うことができ、その他にも、例えば、酸化チタン等の無機粒子等を、前記ケイ素化合物の微細孔粒子に添加した場合、前記無機粒子と前記ケイ素化合物の微細孔粒子とを化学的に架橋結合させることも考えられる。また、酵素等の生体触媒を担持させる場合も、触媒活性点とは別の部位と前記粉砕物とを化学架橋結合させる場合もある。したがって、本発明は、例えば、前記ゾル粒子同士で形成する空隙層（シリコーン多孔体）だけでなく、有機無機ハイブリッド空隙層、ホストゲスト空隙層等の応用展開が考えられるが、これらに限定されない。

[0105] 前記結合工程は、例えば、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の種類に応じて、触媒存在下での化学反応により行うことができる。本発明における化学反応としては、シリカゾル分子に含まれる残留シラノール基の脱水縮合反応を利用することが好ましい。シラノール基の水酸基同士の反応を前記触媒で促進することで、短時間で空隙構造を硬化させる連続成膜が可能である。ただし、その他の反応性官能基を有機修飾したケイ素モノマー材料をシリカゲル原料として用いることもでき、結合工程で反応する官能基はシラノール基に限定される訳ではない。前記触媒としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等の塩基触媒、塩酸、酢酸、シュウ酸等

の酸触媒等が挙げられるが、これらに限定されない。前記脱水縮合反応の触媒は、塩基触媒が特に好ましい。また、光（例えば紫外線）を照射することで触媒活性が発現する、光酸発生触媒、光塩基発生触媒、光酸発生剤、光塩基発生剤等も好ましく用いることができる。光酸発生触媒、光塩基発生触媒、光酸発生剤、および光塩基発生剤としては、特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。前記触媒は、例えば、前述のとおり、前記粉砕物を含むゾル粒子液に、塗工直前に添加して使用する、または前記触媒を溶媒に混合した混合液として使用することが好ましい。前記混合液は、例えば、前記ゾル粒子液に直接添加して溶解した塗工液、前記触媒を溶媒に溶解した溶液、前記触媒を溶媒に分散した分散液でもよい。前記溶媒は、前述のとおり、特に制限されず、例えば、各種有機溶剤、水、緩衝液等が挙げられる。

[0106] 前記触媒存在下での化学反応は、例えば、事前に前記ゾル粒子液に添加された前記触媒を含む前記塗工膜に対し光照射もしくは加熱、または、前記塗工膜に、前記触媒を吹き付けてから光照射もしくは加熱、または、前記触媒を吹き付けながら光照射もしくは加熱することによって、行うことができる。例えば、前記触媒が光活性触媒である場合は、光照射により、前記微細孔粒子同士を化学的に結合させて前記多孔体を形成することができる。また、前記触媒が、熱活性触媒である場合は、加熱により、前記微細孔粒子同士を化学的に結合させて前記多孔体を形成することができる。前記光照射における積算光量は、特に限定されないが、＠３６０ｎｍ換算で、例えば、２００～８００ｍＪ／ｃｍ^2、２５０～６００ｍＪ／ｃｍ^2、または３００～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。照射量が十分でなく触媒の光吸収による分解が進まず効果が不十分となることを防止する観点からは、２００ｍＪ／ｃｍ^{2}以上の積算光量が良い。また、空隙層下の基材にダメージがかかり熱ジワが発生することを防止する観点からは、８００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下の積算光量が良い。前記加熱処理の条件は、特に制限されず、前記加熱温度は、例えば、５０～２５０℃、６０～１５０℃、７０～１３０℃であり、前記加熱時間は、例えば、０．１～３０分、０．２～１０分、０．３～３分である。また、使用される溶

媒については、例えば、乾燥時の溶媒揮発に伴う収縮応力の発生、それによる空隙層のクラック現象を抑える目的で、表面張力が低い溶媒が好ましい。例えば、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）に代表される低級アルコール、ヘキサン、ペルフルオロヘキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。また、例えば、上記IPA等にペルフルオロ系界面活性剤もしくはシリコン系界面活性剤を少量添加し表面張力を低下させてもよい。

[0107] 以上のようにして、本発明のシリコーン多孔体を製造することができるが、本発明の製造方法は、これに限定されない。

[0108] また、得られた本発明のシリコーン多孔体に対し、例えば、加熱エージング等の処理をして強度を向上させる強度向上工程（以下「エージング工程」ともいう場合がある。）を行っても良い。例えば、本発明のシリコーン多孔体が樹脂フィルム上に積層されている場合、前記強度向上工程（エージング工程）により、前記樹脂フィルムに対する粘着ピール強度を向上させることができる。前記強度向上工程（エージング工程）においては、例えば、本発明のシリコーン多孔体を加熱しても良い。前記エージング工程における温度は、例えば４０～７０℃、４５～６５℃、５０～６０℃である。前記エージング工程を行う時間は、例えば１０～３０ｈｒ、１３～２５ｈｒ、１５～２０ｈｒである。前記エージング工程においては、例えば、加熱温度を低温にすることで、前記シリコーン多孔体の収縮を抑制しながら粘着ピール強度を向上させ、高空隙率と強度の両立を達成できる。

[0109] 前記強度向上工程（エージング工程）において起こる現象およびメカニズムは不明であるが、例えば、本発明のシリコーン多孔体中に含まれる触媒により、前記微細孔粒子同士の化学的な結合（例えば架橋反応）がさらに進むことにより、強度が向上すると考えられる。具体例として、前記微細孔粒子が、ケイ素化合物の微細孔粒子（例えばゲル状シリカ化合物の粉砕体）であって、前記シリコーン多孔体中に残留シラノール基（ＯＨ基）が存在する場合、前記残留シラノール基同士が架橋反応により化学的に結合すると考えられる。なお、本発明のシリコーン多孔体中に含まれる触媒は、特に限定され

ないが、例えば、前記結合工程で用いた触媒でも良いし、前記結合工程で用いた光塩基発生触媒が光照射により発生した塩基性物質、前記結合工程で用いた光酸発生触媒が光照射により発生した酸性物質等でも良い。ただし、この説明は例示であり、本発明を限定しない。

[0110] また、本発明のシリコーン多孔体上に、さらに粘接着層を形成しても良い（粘接着層形成工程）。具体的には、例えば、本発明のシリコーン多孔体上に、粘着剤または接着剤を塗布（塗工）することにより、前記粘接着層を形成しても良い。また、基材上に前記粘接着層が積層された粘着テープ等の、前記粘接着層側を、本発明のシリコーン多孔体上に貼り合せることにより、本発明のシリコーン多孔体上に前記粘接着層を形成しても良い。この場合、前記粘着テープ等の基材は、そのまま貼り合せたままにしても良いし、前記粘接着層から剥離しても良い。本発明において、「粘着剤」および「粘着層」は、例えば、被着体の再剥離を前提とした剤または層をいう。本発明において、「接着剤」および「接着層」は、例えば、被着体の再剥離を前提としない剤または層をいう。ただし、本発明において、「粘着剤」と「接着剤」は、必ずしも明確に区別できるものではなく、「粘着層」と「接着層」は、必ずしも明確に区別できるものではない。本発明において、前記粘接着層を形成する粘着剤または接着剤は特に限定されず、例えば、一般的な粘着剤または接着剤等が使用できる。前記粘着剤または接着剤としては、例えば、アクリル系、ビニルアルコール系、シリコーン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系等のポリマー製接着剤、ゴム系接着剤等が挙げられる。また、グルタルアルデヒド、メラミン、シュウ酸等のビニルアルコール系ポリマーの水溶性架橋剤等から構成される接着剤等も挙げられる。これら粘着剤および接着剤は、１種類のみ用いても、複数種類を併用（例えば、混合、積層等）しても良い。前記粘接着層の厚みは、特に制限されないが、例えば、０．１～１００μｍ、５～５０μｍ、１０～３０μｍ、または１２～２５μｍである。

[0111] さらに、本発明のシリコーン多孔体を、前記粘接着層と反応させて、本発

明のシリコーン多孔体と前記粘接着層との中間に配置された中間層を形成しても良い（中間層形成工程）。前記中間層により、例えば、本発明のシリコーン多孔体と前記粘接着層とが剥離しにくくなる。この理由（メカニズム）は不明であるが、例えば、前記中間層の投錨性（投錨効果）によると推測される。前記投錨性（投錨効果）とは、前記空隙層と前記中間層との界面付近において、前記中間層が前記空隙層内部に入り組んだ構造をしていることにより、前記界面が強固に固定される現象（効果）をいう。ただし、この理由（メカニズム）は、推測される理由（メカニズム）の一例であり、本発明を限定しない。本発明のシリコーン多孔体と前記粘接着層との反応も、特に限定されないが、例えば、触媒作用による反応でも良い。前記触媒は、例えば、本発明のシリコーン多孔体中に含まれる触媒でも良い。具体的には、例えば、前記結合工程で用いた触媒でも良いし、前記結合工程で用いた光塩基発生触媒が光照射により発生した塩基性物質、前記結合工程で用いた光酸発生触媒が光照射により発生した酸性物質等でも良い。また、本発明のシリコーン多孔体と前記粘接着層との反応は、例えば、新たな化学結合が生成される反応（例えば架橋反応）でも良い。前記反応の温度は、例えば４０～７０℃、４５～６５℃、５０～６０℃である。前記エージング工程を行う時間は、例えば１０～３０ｈｒ、１３～２５ｈｒ、１５～２０ｈｒである。また、この中間層形成工程が、本発明のシリコーン多孔体の強度を向上させる前記強度向上工程（エージング工程）を兼ねていても良い。

[0112] このようにして得られる本発明のシリコーン多孔体は、例えば、さらに、他のフィルム（層）と積層して、前記多孔質構造を含む積層構造体としてもよい。この場合、前記積層構造体において、各構成要素は、例えば、粘着剤または接着剤を介して積層させてもよい。

[0113] 前記各構成要素の積層は、例えば、効率的であることから、長尺フィルムを用いた連続処理（いわゆるＲｏｌｌ　ｔｏ　Ｒｏｌｌ等）により積層を行ってもよく、基材が成形物・素子等の場合は、バッチ処理を行ったものを積層してもよい。

[0114] 以下に、基材上に前記本発明のシリコーン多孔体を形成する方法について、連続処理工程に関して、図１～３を用いて例をあげて説明する。図２については、前記シリコーン多孔体を製膜した後に、保護フィルムを貼合して巻き取る工程を示しているが、別の機能性フィルムに積層を行う場合は、上記の手法を用いてもよいし、別の機能性フィルムを塗工、乾燥した後に、上記成膜を行った前記シリコーン多孔体を、巻き取り直前に貼り合せることも可能である。なお、図示した製膜方式はあくまで一例であり、これらに限定されない。

[0115] 図１の断面図に、前記基材上に前記シリコーン多孔体を形成する方法における工程の一例を、模式的に示す。図１において、前記シリコーン多孔体の形成方法は、基材１０上に、ケイ素化合物の微細孔粒子のゾル粒子液２０’’を塗工する塗工工程（１）、ゾル粒子液２０’’を乾燥させて、前記シリコーン多孔体の前駆層である塗工膜２０’を形成する塗工膜形成工程（乾燥工程）（２）、および、塗工膜２０’に化学処理（例えば、架橋処理）をして、シリコーン多孔体２０を形成する化学処理工程（例えば、架橋処理工程）（３）を含む。このようにして、図示のとおり、基材１０上にシリコーン多孔体２０を形成できる。なお、前記シリコーン多孔体の形成方法は、前記工程（１）～（３）以外の工程を、適宜含んでいても良いし、含んでいなくても良い。

[0116] 前記塗工工程（１）において、ゾル粒子液２０’’の塗工方法は特に限定されず、一般的な塗工方法を採用できる。前記塗工方法としては、例えば、スロットダイ法、リバースグラビアコート法、マイクログラビア法（マイクログラビアコート法）、ディップ法（ディップコート法）、スピンコート法、刷毛塗り法、ロールコート法、フレキソ印刷法、ワイヤーバーコート法、スプレーコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、リバースコート法等が挙げられる。これらの中で、生産性、塗膜の平滑性等の観点から、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ロールコート法、マイクログラビアコート法等が好ましい。前記ゾル粒子液２０’’の塗工

量は、特に限定されず、例えば、多孔質構造（シリコーン多孔体）２０の厚みが適切になるように適宜設定可能である。多孔質構造（シリコーン多孔体）２０の厚みは、特に限定されず、例えば、前述の通りで
ある。

[0117] 前記乾燥工程（２）において、ゾル粒子液２０’’を乾燥し（すなわち、ゾル粒子液２０’’に含まれる分散媒を除去し）、塗工膜（前駆層）２０’を形成する。乾燥処理の条件は、特に限定されず、前述の通りである。

[0118] さらに、前記化学処理工程（３）において、塗工前に添加した前記触媒（例えば、光活性触媒またはＫＯＨ等の熱活性触媒）を含む塗工膜２０’に対し、光照射または加熱し、塗工膜（前駆体）２０’中の前記粉砕物同士を化学的に結合させて（例えば、架橋させて）、シリコーン多孔体２０を形成する。前記化学処理工程（３）における光照射または加熱条件は、特に限定されず、前述の通りである。

[0119] つぎに、図２に、スロットダイ法の塗工装置およびそれを用いた前記シリコーン多孔体の形成方法の一例を模式的に示す。なお、図２は、断面図であるが、見易さのため、ハッチを省略している。

[0120] 図示のとおり、この装置を用いた方法における各工程は、基材１０を、ローラによって一方向に搬送しながら行う。搬送速度は、特に限定されず、例えば、１～１００ｍ／分、３～５０ｍ／分、５～３０ｍ／分である。

[0121] まず、送り出しローラ１０１から基材１０を繰り出して搬送しながら、塗工ロール１０２において、基材１０にゾル粒子液２０’’を塗工する塗工工程（１）を行い、続いて、オーブンゾーン１１０内で乾燥工程（２）に移行する。図２の塗工装置では、塗工工程（１）の後、乾燥工程（２）に先立ち、予備乾燥工程を行う。予備乾燥工程は、加熱をせずに、室温で行うことができる。乾燥工程（２）においては、加熱手段１１１を用いる。加熱手段１１１としては、前述のとおり、熱風器、加熱ロール、遠赤外線ヒーター等を適宜用いることができる。また、例えば、乾燥工程（２）を複数の工程に分け、後の乾燥工程になるほど乾燥温度を高くしても良い。

[0122] 乾燥工程（２）の後に、化学処理ゾーン１２０内で化学処理工程（３）を行う。化学処理工程（３）においては、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が光活性触媒を含む場合、基材１０の上下に配置したランプ（光照射手段）１２１で光照射する。または、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が熱活性触媒を含む場合、ランプ（光照射装置）１２１に代えて熱風器（加熱手段）を用い、基材１０の上下に配置した熱風器１２１で基材１０を加熱する。この架橋処理により、塗工膜２０’中の前記粉砕物同士の化学的結合が起こり、シリコーン多孔体２０が硬化・強化される。なお、熱風器の代わりに、紫外線照射器も好ましく用いることができる。そして、化学処理工程（３）の後、基材１０上にシリコーン多孔体２０が形成された積層体を、巻き取りロール１０５により巻き取る。なお、図２では、前記積層体のシリコーン多孔体２０を、ロール１０６から繰り出される保護シートで被覆して保護している。ここで、前記保護シートに代えて、長尺フィルムから形成された他の層を、多孔質構造２０上に積層させても良い。

[0123] 図３に、マイクログラビア法（マイクログラビアコート法）の塗工装置およびそれを用いた前記多孔質構造の形成方法の一例を模式的に示す。なお、同図は、断面図であるが、見易さのため、ハッチを省略している。

[0124] 図示のとおり、この装置を用いた方法における各工程は、図２と同様、基材１０を、ローラによって一方向に搬送しながら行う。搬送速度は、特に限定されず、例えば、１～１００ｍ／分、３～５０ｍ／分、５～３０ｍ／分である。

[0125] まず、送り出しローラ２０１から基材１０を繰り出して搬送しながら、基材１０にゾル粒子液２０’’を塗工する塗工工程（１）を行う。ゾル粒子液２０’’の塗工は、図示のとおり、液溜め２０２、ドクター（ドクターナイフ）２０３およびマイクログラビア２０４を用いて行う。具体的には、液溜め２０２に貯留されているゾル粒子液２０’’を、マイクログラビア２０４表面に付着させ、さらに、ドクター２０３で所定の厚さに制御しながら、マイクログラビア２０４で基材１０表面に塗工する。なお、マイクログラビア

２０４は、例示であり、これに限定されるものではなく、他の任意の塗工手段を用いても良い。

[0126] つぎに、乾燥工程（２）を行う。具体的には、図示のとおり、オーブンゾーン２１０中に、ゾル粒子液２０’’が塗工された基材１０を搬送し、オーブンゾーン２１０内の加熱手段２１１により加熱して乾燥する。加熱手段２１１は、例えば、図２と同様でも良い。また、例えば、オーブンゾーン２１０を複数の区分に分けることにより、乾燥工程（２）を複数の工程に分け、後の乾燥工程になるほど乾燥温度を高くしても良い。乾燥工程（２）の後に、化学処理ゾーン２２０内で、化学処理工程（３）を行う。化学処理工程（３）においては、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が光活性触媒を含む場合、基材１０の上下に配置したランプ（光照射手段）２２１で光照射する。または、例えば、乾燥後の塗工膜２０’が熱活性触媒を含む場合、ランプ（光照射装置）２２１に代えて熱風器（加熱手段）を用い、基材１０の下方に配置した熱風器（加熱手段）２２１で、基材１０を加熱する。この架橋処理により、塗工膜２０’中の前記粉砕物同士の化学的結合が起こり、シリコーン多孔体２０が形成される。

[0127] そして、化学処理工程（３）の後、基材１０上にシリコーン多孔体２０が形成された積層体を、巻き取りロール２５１により巻き取る。その後に、前記積層体上に、例えば、他の層を積層させてもよい。また、前記積層体を巻き取りロール２５１により巻き取る前に、前記積層体に、例えば、他の層を積層させてもよい。

[0128] なお、図６～８に、本発明のシリコーン多孔体を形成する方法における連続処理工程の別の一例を示す。図６の断面図に示すとおり、この方法は、シリコーン多孔体２０を形成する化学処理工程（例えば、架橋処理工程）（３）の後に、強度向上工程（エージング工程）（４）を行うこと以外は、図１～３に示す方法と同じである。図６に示すとおり、強度向上工程（エージング工程）（４）においては、シリコーン多孔体２０の強度を向上させ、強度が向上したシリコーン多孔体２１とする。強度向上工程（エージング工程）

（４）は、特に限定されないが、例えば前述のとおりである。

[0129] 図７は、スロットダイ法の塗工装置およびそれを用いた前記シリコーン多孔体の形成方法の、図２と別の一例を示す模式図である。図示のとおり、この塗工装置は、化学処理工程（３）を行う化学処理ゾーン１２０の直後に、強度向上工程（エージング工程）（４）を行う強度向上ゾーン（エージングゾーン）１３０を有すること以外は、図２の装置と同じである。すなわち、化学処理工程（３）の後に、強度向上ゾーン（エージングゾーン）１３０内で強度向上工程（エージング工程）（４）を行い、シリコーン多孔体２０の樹脂フィルム１０に対する粘着ピール強度を向上させて、粘着ピール強度が向上したシリコーン多孔体２１を形成する。強度向上工程（エージング工程）（４）は、例えば、基材１０の上下に配置した熱風器（加熱手段）１３１を用いて、前述のようにシリコーン多孔体２０を加熱することにより行っても良い。加熱温度、時間等は、特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。その後、図３と同様に、基材１０上にシリコーン多孔体２１が形成された積層フィルムを、巻き取りロール１０５により巻き取る。

[0130] 図８は、マイクログラビア法（マイクログラビアコート法）の塗工装置およびそれを用いた前記多孔質構造の形成方法の、図３と別の一例を示す模式図である。図示のとおり、この塗工装置は、化学処理工程（３）を行う化学処理ゾーン２２０の直後に、強度向上工程（エージング工程）（４）を行う強度向上ゾーン（エージングゾーン）２３０を有すること以外は、図３の装置と同じである。すなわち、化学処理工程（３）の後に、強度向上ゾーン（エージングゾーン）２３０内で強度向上工程（エージング工程）（４）を行い、シリコーン多孔体２０の樹脂フィルム１０に対する粘着ピール強度を向上させて、粘着ピール強度が向上したシリコーン多孔体２１を形成する。強度向上工程（エージング工程）（４）は、例えば、基材１０の上下に配置した熱風器（加熱手段）２３１を用いて、前述のようにシリコーン多孔体２０を加熱することにより行っても良い。加熱温度、時間等は、特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。その後、図３と同様に、基材１０上に

シリコーン多孔体２１が形成された積層フィルムを、巻き取りロール２５１により巻き取る。

[0131] また、図９～１１に、本発明のシリコーン多孔体を形成する方法における連続処理工程の別の一例を示す。図９の断面図に示すとおり、この方法は、シリコーン多孔体２０を形成する化学処理工程（例えば、架橋処理工程）（３）の後に、シリコーン多孔体２０上に粘接着層３０を塗工する粘接着層塗工工程（粘接着層形成工程）（４）、および、シリコーン多孔体２０を粘接着層３０と反応させて中間層２２を形成する中間層形成工程（５）を含む。これら以外は、図９～１１の方法は、図６～８に示す方法と同じである。また、図９では、中間層形成工程（５）が、シリコーン多孔体２０の強度を向上させる工程（強度向上工程）を兼ねており、中間層形成工程（５）の後に、シリコーン多孔体２０が、強度の向上したシリコーン多孔体２１に変化している。ただし、本発明はこれに限定されず、例えば、中間層形成工程（５）の後にシリコーン多孔体２０が変化していなくても良い。粘接着層塗工工程（粘接着層形成工程）（４）および中間層形成工程（５）は、特に限定されないが、例えば前述のとおりである。

[0132] 図１０は、スロットダイ法の塗工装置およびそれを用いた前記シリコーン多孔体の形成方法の、さらに別の一例を示す模式図である。図示のとおり、この塗工装置は、化学処理工程（３）を行う化学処理ゾーン１２０の直後に、粘接着層塗工工程（４）を行う粘接着層塗工ゾーン１３０ａを有すること以外は、図７の装置と同じである。同図において、粘接着層塗工ゾーン１３０ａの直後に配置された中間層形成ゾーン（エージングゾーン）１３０は、基材１０の上下に配置した熱風器（加熱手段）１３１により、図７の強度向上ゾーン（エージングゾーン）１３０と同様の加熱処理を行うことができる。すなわち、図１０の装置では、化学処理工程（３）の後に、粘接着層塗工ゾーン１３０ａ内で、粘接着層塗工手段１３１ａにより、シリコーン多孔体２０上に粘着剤または接着剤を塗布（塗工）し、粘接着層３０を形成する粘接着層塗工工程（粘接着層形成工程）（４）を行う。また、前述のとおり、

粘着剤または接着剤の塗布（塗工）に代えて、粘接着層３０を有する粘着テープ等の貼合（貼付）でも良い。さらに、中間層形成ゾーン（エージングゾーン）１３０内で中間層形成工程（エージング工程）（５）を行い、シリコーン多孔体２０と粘接着層３０を反応させて中間層２２を形成する。また、前述のとおり、この工程で、シリコーン多孔体２０は、強度が向上したシリコーン多孔体２１となる。熱風器（加熱手段）１３１による加熱温度、時間等は、特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。

[0133] 図１１は、マイクログラビア法（マイクログラビアコート法）の塗工装置およびそれを用いた前記多孔質構造の形成方法の、さらに別の一例を示す模式図である。図示のとおり、この塗工装置は、化学処理工程（３）を行う化学処理ゾーン２２０の直後に、粘接着層塗工工程（４）を行う粘接着層塗工ゾーン２３０ａを有すること以外は、図８の装置と同じである。同図において、粘接着層塗工ゾーン２３０ａの直後に配置された中間層形成ゾーン（エージングゾーン）２３０は、基材１０の上下に配置した熱風器（加熱手段）２３１により、図８の強度向上ゾーン（エージングゾーン）２３０と同様の加熱処理を行うことができる。すなわち、図１１の装置では、化学処理工程（３）の後に、粘接着層塗工ゾーン２３０ａ内で、粘接着層塗工手段２３１ａにより、シリコーン多孔体２０上に粘着剤または接着剤を塗布（塗工）し、粘接着層３０を形成する粘接着層塗工工程（粘接着層形成工程）（４）を行う。また、前述のとおり、粘着剤または接着剤の塗布（塗工）に代えて、粘接着層３０を有する粘着テープ等の貼合（貼付）でも良い。さらに、中間層形成ゾーン（エージングゾーン）２３０内で中間層形成工程（エージング工程）（５）を行い、シリコーン多孔体２０と粘接着層３０を反応させて中間層２２を形成する。また、前述のとおり、この工程で、シリコーン多孔体２０は、強度が向上したシリコーン多孔体２１となる。熱風器（加熱手段）２３１による加熱温度、時間等は、特に限定されないが、例えば、前述のとおりである。

[0134] ［３．シリコーン多孔体の用途］

本発明のシリコーン多孔体は、前述のように、例えば、空気層と同程度の機能を奏することから、前記空気層を有する対象物に対して、前記空気層に代えて利用することができる。本発明においては、前記本発明のシリコーン多孔体を含むことが特徴であって、その他の構成は何ら制限されない。

[0135] 本発明としては、前記シリコーン多孔体を含むことを特徴とする断熱材、吸音材、結露防止材、低屈折率層等の光学部材等が挙げられる。これらの本発明の部材は、透明な場合には、例えば、空気層が必要な個所に配置することで使用できる。これらの部材の形態は、特に制限されず、例えば、フィルムでもよい。

[0136] また、本発明としては、例えば、前記シリコーン多孔体を含むことを特徴とする再生医療用基材が挙げられる。前記基材は、例えば、足場材である。前述のように本発明のシリコーン多孔体は、空気層と同程度の機能を発揮する多孔構造を有している。前記シリコーン多孔体の空隙は、例えば、細胞、栄養源、空気等の保持に適していることから、本発明のシリコーン多孔体は、例えば、再生医療用の足場として有用である。

[0137] 本発明のシリコーン多孔体を含む部材としては、これらの他に、例えば、全反射部材、インク受像材、単層ＡＲ（減反射）、単層モスアイ（ｍｏｔｈ ｅｙｅ）、誘電率材等が挙げられる。

実施例

[0138] つぎに、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0139] （実施例１）

本実施例では、以下のようにして本発明の多孔質構造を製造した。

[0140] （１）ケイ素化合物のゲル化

ＤＭＳＯ ２．２ｇに、ケイ素化合物の前駆体であるＭＴＭＳを０．９５ｇ溶解させた。前記混合液に、０．０１ｍｏｌ／Ｌのシュウ酸水溶液を０．５ｇ添加し、室温で３０分、撹拌を行うことで、ＭＴＭＳを加水分解して、トリス（ヒドロキシ）メチルシランを生成した。

[0141] ＤＭＳＯ ５．５ｇに、２８％濃度のアンモニア水０．３８ｇ、および純水０．２ｇを添加した後、さらに、前記加水分解処理した前記混合液を追添し、室温で１５分撹拌することで、トリス（ヒドロキシ）メチルシランのゲル化を行い、ゲル状ケイ素化合物を得た。

[0142] （２）熟成処理

前記ゲル化処理を行った混合液を、そのまま、４０℃で２０時間インキュベートして、熟成処理を行った。

[0143] （３）粉砕処理

つぎに、前記熟成処理したゲル状ケイ素化合物を、スパチュラを用いて、数ｍｍ～数ｃｍサイズの顆粒状に砕いた。そこに、ＩＰＡ ４０ｇを添加し、軽く撹拌した後、室温で６時間静置して、ゲル中の溶媒および触媒をデカンテーションした。同様のデカンテーション処理を３回繰り返し、溶媒置換を完了した。そして、前記混合液中の前記ゲル状ケイ素化合物に対して、高圧メディアレス粉砕を行った。この粉砕処理は、ホモジナイザー（商品名ＵＨ－５０、エスエムテー社製）を使用し、５ｃｃのスクリュー瓶に、ゲル１．１８ｇ、およびＩＰＡ １．１４ｇを秤量した後、５０Ｗ、２０ｋＨｚの条件で２分間の粉砕で行った。

[0144] 前記粉砕処理によって、前記混合液中の前記ゲル状ケイ素化合物を粉砕したことにより、前記混合液は、前記粉砕物のゾル粒子液となった。前記混合液に含まれる前記粉砕物の粒度バラツキを示す体積平均粒子径を、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計（日機装社製、ＵＰＡ－ＥＸ１５０型）にて確認したところ、０．５０～０．７０であった。さらに、０．３重量％のＫＯＨ水溶液を用意し、前記ゾル粒子液０．５ｇに対して０．０２ｇの触媒ＫＯＨを添加して、塗工液を調製した。

[0145] （４）塗工膜の形成およびシリコーン多孔体の形成

そして、バーコート法により、前記塗工液を、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）製基材の表面に塗布して、塗工膜を形成した。前記塗布は、前記基材の表面１ｍｍ^{2}あたり前記ゾル粒子液６μＬとした。前記塗工膜を、温

度１００℃で１分処理し、前記粉砕物同士の架橋反応を完了させた。これにより、前記基材上に、前記粉砕物同士が化学的に結合した厚み１μｍのシリコーン多孔体が形成された。

[0146] （比較例１）

前記塗工液について触媒ＫＯＨを未添加とした以外は、実施例１と同様の方法により、多孔体を形成した。

[0147] （５）多孔質構造の特性の確認

前記基材から前記多孔体を剥離し、前述の方法により強度（ベンコット（登録商標）による耐擦傷性）を確認した。さらに、屈折率、ヘイズおよび空隙率も測定した。

[0148] これらの結果を、下記表１に示す。

[0149] [表1]

項目	実施例１	比較例１
屈折率	１．１６	１．１２
ヘイズ	０．３	０．３
空隙率	５９％	７５％
耐擦傷性	７８％	６％

[0150] 前記表１に示すように、得られた厚み１μｍの実施例１のシリコーン多孔体は、空隙率の高い多孔構造を有するが、十分な強度と可撓性とを、兼ね備えていることを確認できた。このため、本発明のシリコーン多孔体が、熟成シリカ化合物ゾルを架橋反応させることで、膜強度と可撓性とを両立できるシラノール多孔体として、極めて有用であることがわかった。さらに、実施例１のシリコーン多孔体は、低屈折率と低ヘイズという良好な光学特性も併せ持っていた。なお、図４に、実施例１のシリコーン多孔体の断面ＳＥＭ像を示す。また、図５に、実施例１のシリコーン多孔体における微細孔粒子のＴＥＭ像を示す。

[0151] （実施例２）

本実施例では、以下のようにして本発明の多孔質構造を製造した。

[0152] まず、実施例１と同様にして、前記「（１）ケイ素化合物のゲル化」および「（２）熟成処理」を行った。つぎに、０．３重量％のＫＯＨ水溶液に代えて、１．５重量％の光塩基発生触媒（和光純薬工業株式会社：商品名ＷＰＢＧ２６６）のＩＰＡ（イソプロピルアルコール）溶液を前記ゾル粒子液に添加したこと以外は、実施例１と同様にして前記「（３）粉砕処理」を行い、塗工液を調製した。前記光塩基発生触媒のＩＰＡ溶液の添加量は、前記ゾル粒子液０．７５ｇに対して０．０３１ｇとした。その後、実施例１と同様にして前記「（４）塗工膜の形成およびシリコーン多孔体の形成」を行った。このようにして得た乾燥後の多孔体にＵＶ照射した。前記ＵＶ照射は、波長３６０ｎｍの光を照射し、光照射量（エネルギー）は５００ｍＪとした。さらに、ＵＶ照射後、６０℃での加熱エージングを２２ｈｒ行なって本実施例の多孔質構造を形成した。

[0153] （実施例３）

ＵＶ照射後に加熱エージングを行わなかったこと以外は、実施例２と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0154] （実施例４）

光塩基発生触媒のＩＰＡ溶液添加後、さらに、５重量％のビス（トリメトキシ）シランを前記ゾル液０．７５ｇに対して０．０１８ｇ加えて塗工液を調整した以外は、実施例２と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0155] （実施例５）

光塩基発生触媒のＩＰＡ溶液の添加量を、前記ゾル液０．７５ｇに対して、０．０５４ｇとした以外は、実施例２と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0156] （実施例６）

実施例２と同様にして乾燥後の多孔体にＵＶ照射した後、加熱エージングする前に、粘着剤（粘接着層）が片面に塗布されたＰＥＴフィルムの、前記粘着剤側を、前記多孔体に室温で貼付してから６０℃で２２ｈｒ加熱エージ

ングした。これ以外は実施例２と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0157] （実施例７）

ＰＥＴフィルム貼付後に加熱エージングを行わなかったこと以外は、実施例６と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0158] （実施例８）

光塩基発生触媒のＩＰＡ溶液添加後、さらに、５重量％のビス（トリメトキシ）シランを前記ゾル液０．７５ｇに対して０．０１８ｇ加えて塗工液を調整した以外は、実施例６と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0159] （実施例９）

光塩基発生触媒のＩＰＡ溶液の添加量を、前記ゾル液０．７５ｇに対して、０．０５４ｇとした以外は、実施例６と同様の操作を行ない、本実施例の多孔質構造を形成した。

[0160] 実施例２～９の多孔質構造について、前述の方法により屈折率およびヘイズを測定した結果を、下記表２および３に示す。

[0161] [表2]

	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
屈折率	１．１４	１．１５	１．１５	１．１６
ヘイズ	０．４	０．４	０．４	０．４
空隙率	６５％	６２％	６２％	５９％
耐擦傷性	７０％	７０％	７５％	７８％

[0162] [表3]

	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９
屈折率	１．１４	１．１５	１．１５	１．１６
ヘイズ	０．４	０．４	０．４	０．４
空隙率	６５％	６２％	６２％	５９％
耐擦傷性	７０％	７５％	７５％	７８％

[0163] 前記表２および３に示すとおり、得られた厚み１μｍの実施例２～９のシ

リコーン多孔体は、いずれも、屈折率が１．１４～１．１６と極めて低く、かつ、ヘイズ値も０．４という極めて低い数値を示すという、優れた光学特性を有していた。なお、このように屈折率がきわめて低いことは、空隙率が高いことを意味する。また、実際に、表２および３に示すとおり、空隙率が高いことも確認した。さらに、実施例２～９のシリコーン多孔体は、実施例１と同様、十分な強度と可撓性とを、兼ね備えていることも確認した。なお、実施例２～９は、塗工液を１週間保存した後に目視観察しても変化が確認されなかったことから、塗工液の保存安定性にも優れ、安定した品質のシリコーン多孔体を効率よく製造できることも確認された。

産業上の利用可能性

[0164] 以上、説明したとおり、本発明のシリコーン多孔体は、前記ゲル状ケイ素化合物の粉砕物を含むことによって、空隙を有する多孔構造が形成され、この多孔質構造により、前記粉砕物同士を化学的に結合していることによって、前記多孔構造が固定化されているため、空隙を有する構造であるが、十分な強度と可撓性を維持できる。このため、本発明のシリコーン多孔体は、膜強度と可撓性を必要とされる空隙構造を提供できる点で有用である。例えば、空隙を利用する部材として、低屈折率層等の光学部材、断熱材や吸音材、インク受像材等の幅広い分野の製品に使用することもできる。

符号の説明

[0165] １０　基材

２０　多孔質構造

２０’　塗工膜（前駆層）

２０’’　ゾル粒子液

２１　強度が向上した多孔質構造（多孔体）

１０１　送り出しローラ

１０２　塗工ロール

１１０　オーブンゾーン

１１１　熱風器(加熱手段)

１２０　化学処理ゾーン

１２１　ランプ（光照射手段）または熱風器(加熱手段)

１３０ａ　粘接着層塗工ゾーン

１３０　中間体形成ゾーン

１３１ａ　粘接着層塗工手段

１３１　熱風器(加熱手段)

１０５　巻き取りロール

１０６　ロール

２０１　送り出しローラ

２０２　液溜め

２０３　ドクター（ドクターナイフ）

２０４　マイクログラビア

２１０　オーブンゾーン

２１１　加熱手段

２２０　化学処理ゾーン

２２１　ランプ（光照射手段）または熱風器（加熱手段）

２３０ａ　粘接着層塗工ゾーン

２３０　中間体形成ゾーン

２３１ａ　粘接着層塗工手段

２３１　熱風器(加熱手段)

２５１　巻き取りロール

請求の範囲

[請求項1] ケイ素化合物の微細孔粒子を含み、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士が触媒作用を介して化学的に結合していることを特徴とするシリコーン多孔体。

[請求項2] 前記シリコーン多孔体の空孔率が、４０％以上である、請求項１記載のシリコーン多孔体。

[請求項3] 前記シリコーン多孔体の多孔質構造が、孔構造が連続した連泡構造体である、請求項１または２記載のシリコーン多孔体。

[請求項4] 前記ケイ素化合物の微細孔粒子が、ゲル状シリカ化合物の粉砕体を含む、請求項１から３のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体。

[請求項5] 透明性を示すヘイズが、５％未満である、請求項１から４のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体。

[請求項6] 前記シリコーン多孔体が膜状である、請求項１から５のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体。

[請求項7] 強度を示すベンコット（登録商標）による耐擦傷性が、６０～１００％であり、

可撓性を示すＭＩＴ試験による耐折回数が、１００回以上である、請求項１から６のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体。

[請求項8] さらに、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を含む、請求項１から７のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体。

[請求項9] 前記架橋補助剤の含有率が、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の重量に対して０．０１～２０重量％である請求項８記載のシリコーン多孔体。

[請求項10] ケイ素化合物の微細孔粒子を含む液を作製する工程、

前記液に前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒を添加する工程、

および、

前記微細孔粒子同士を触媒作用により化学的に結合させる結合工程を含むことを特徴とするシリコーン多孔体の製造方法。

[請求項11] 前記結合工程における触媒反応が、湿式処理および／または乾式処理である、請求項１０記載のシリコーン多孔体の製造方法。

[請求項12] 前記ケイ素化合物の微細孔粒子が、シリカゾル微粒子を含む、請求項１０または１１記載のシリコーン多孔体の製造方法。

[請求項13] 前記シリカゾル微粒子が、ゲル状シリカ化合物を粉砕して得られる、請求項１２記載のシリコーン多孔体の製造方法。

[請求項14] 前記粉砕が、高圧メディアレス粉砕によって行われる、請求項１３記載のシリコーン多孔体の製造方法。

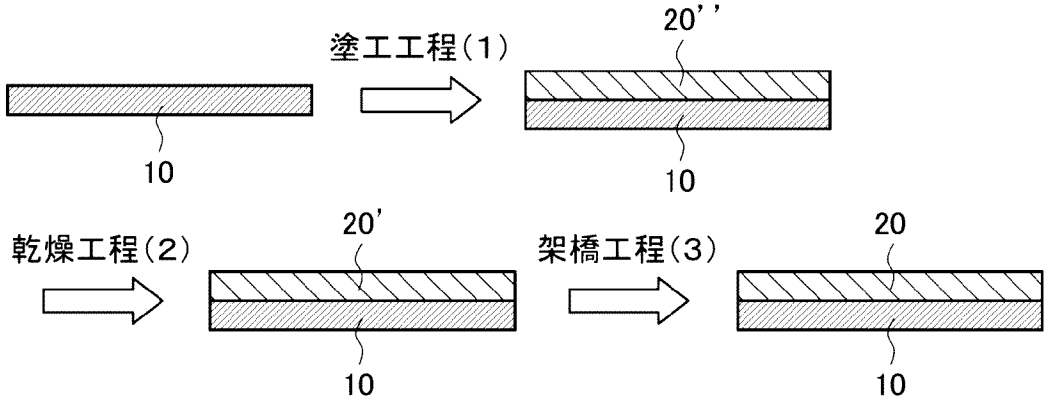
[請求項15] 前記結合工程において、前記化学的結合が、架橋結合である、請求項１０から１４のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体の製造方法。

[請求項16] 前記結合工程における触媒反応を行う乾燥温度が、５０℃以上２００℃未満である、請求項１０から１５のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体の製造方法。

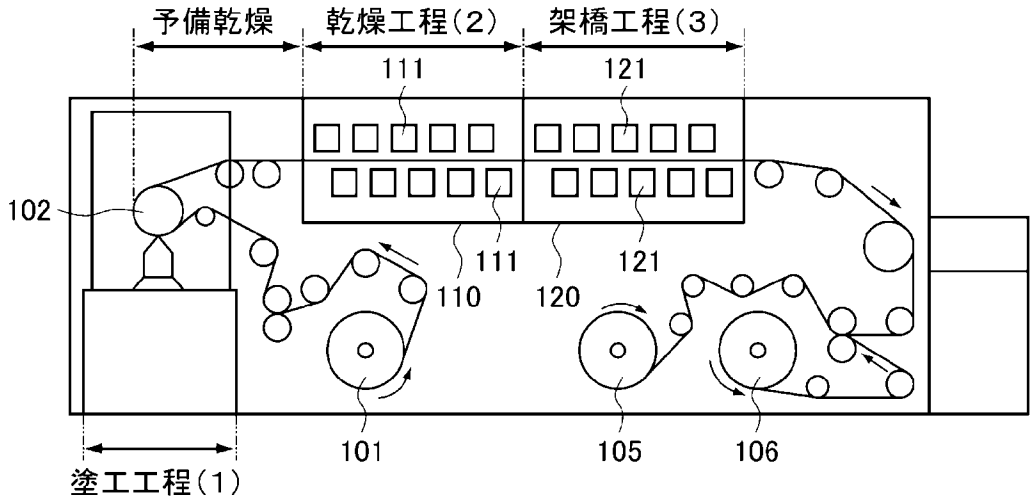
[請求項17] さらに、前記液に、前記ケイ素化合物の微細孔粒子同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を添加する工程を含む、請求項１０から１６のいずれか一項に記載のシリコーン多孔体の製造方法。

[請求項18] 前記架橋補助剤の添加量が、前記ケイ素化合物の微細孔粒子の重量に対して０．０１～２０重量％である請求項１７記載のシリコーン多孔体の製造方法。

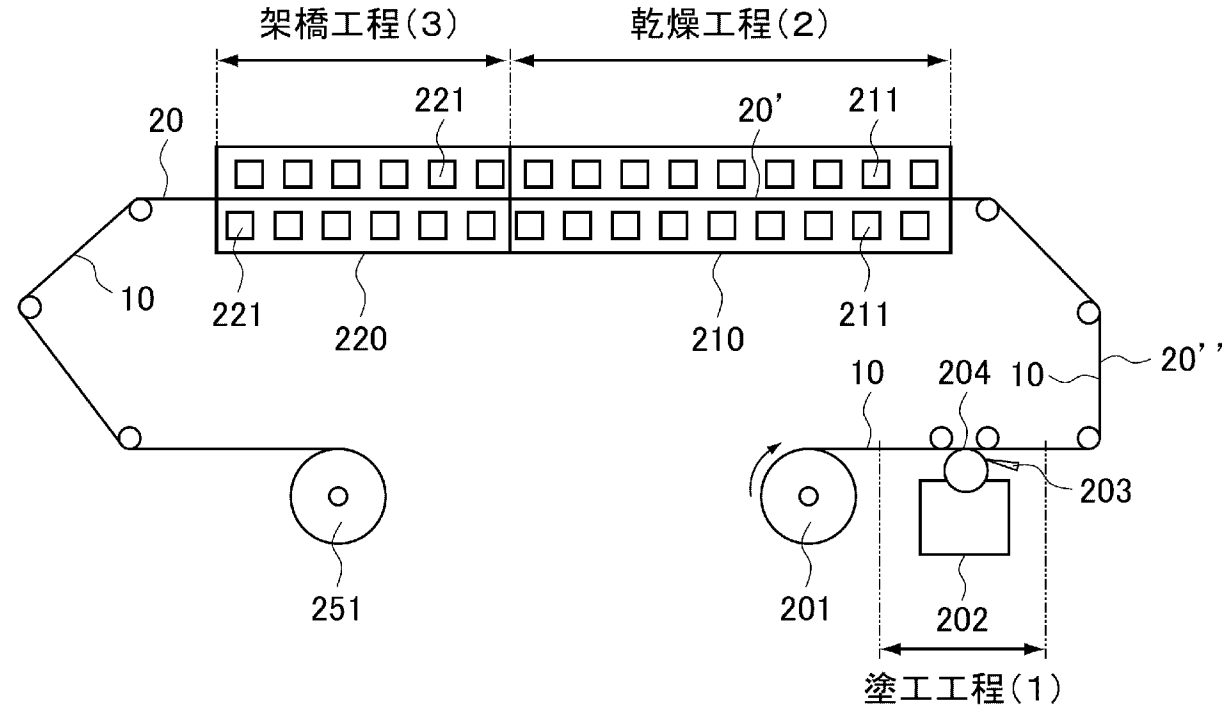
[図1]


塗工工程(1)
20''
10
10
乾燥工程(2)
20'
架橋工程(3)
20
10
10

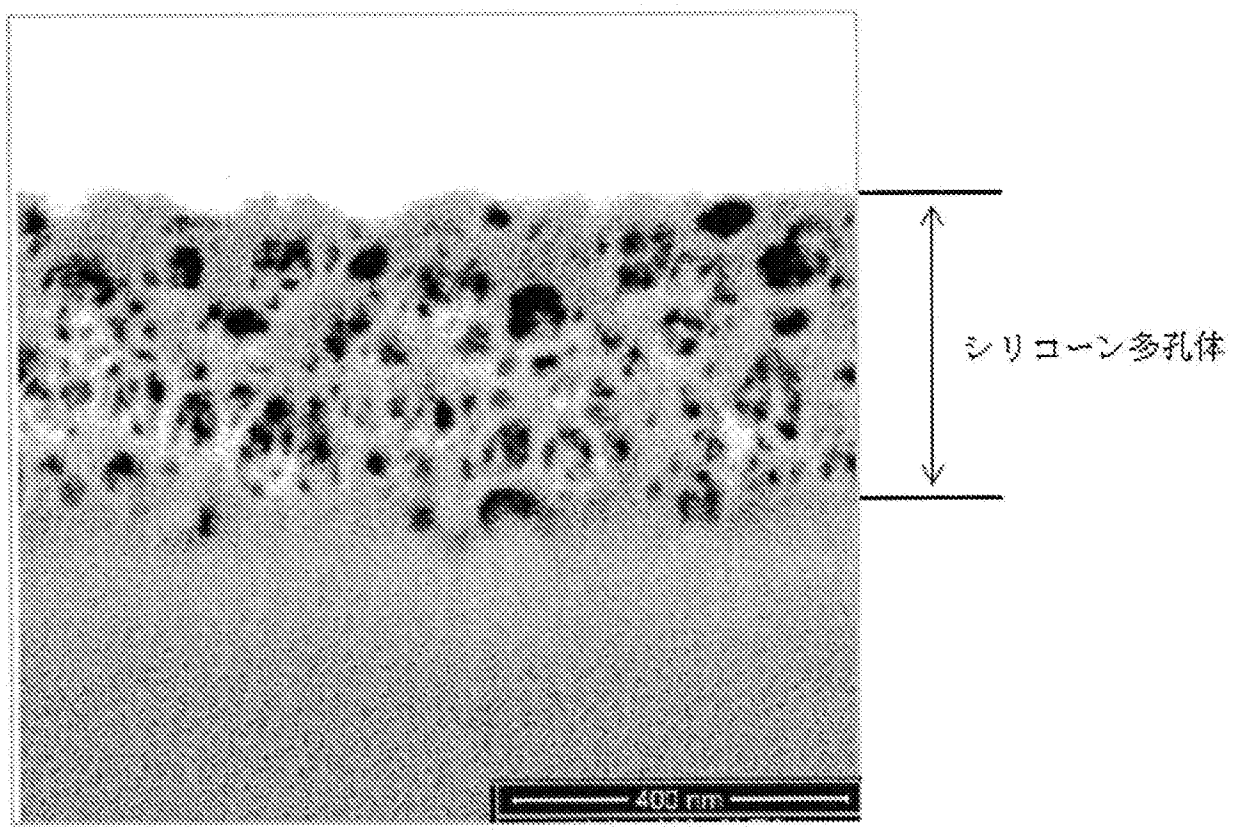
[図2]


予備乾燥
乾燥工程(2)
架橋工程(3)
111
121
102
111
121
110
120
101
105
106
塗工工程(1)

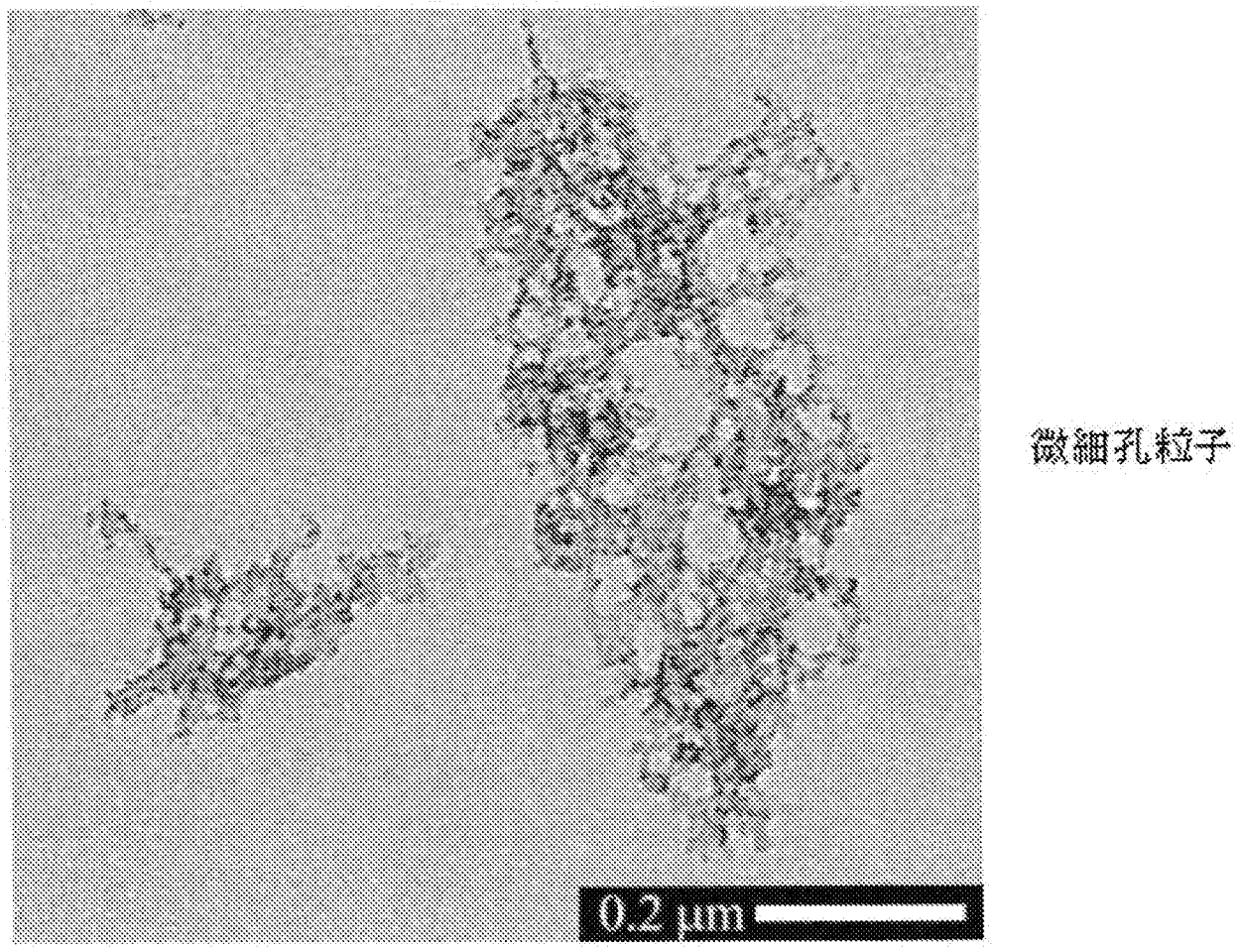
[図3]


架橋工程(3)
乾燥工程(2)
221
20'
211
20
10
221
220
210
211
10
204
10
20''
203
251
201
202
塗工工程(1)

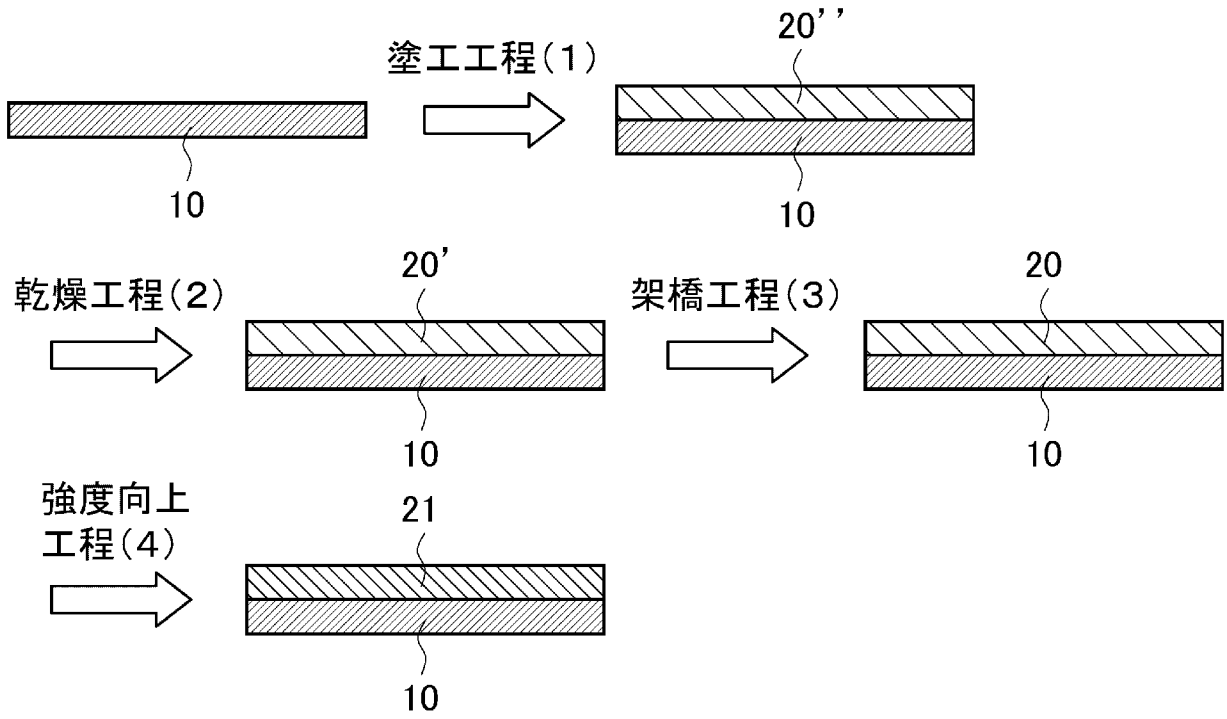
[図4]



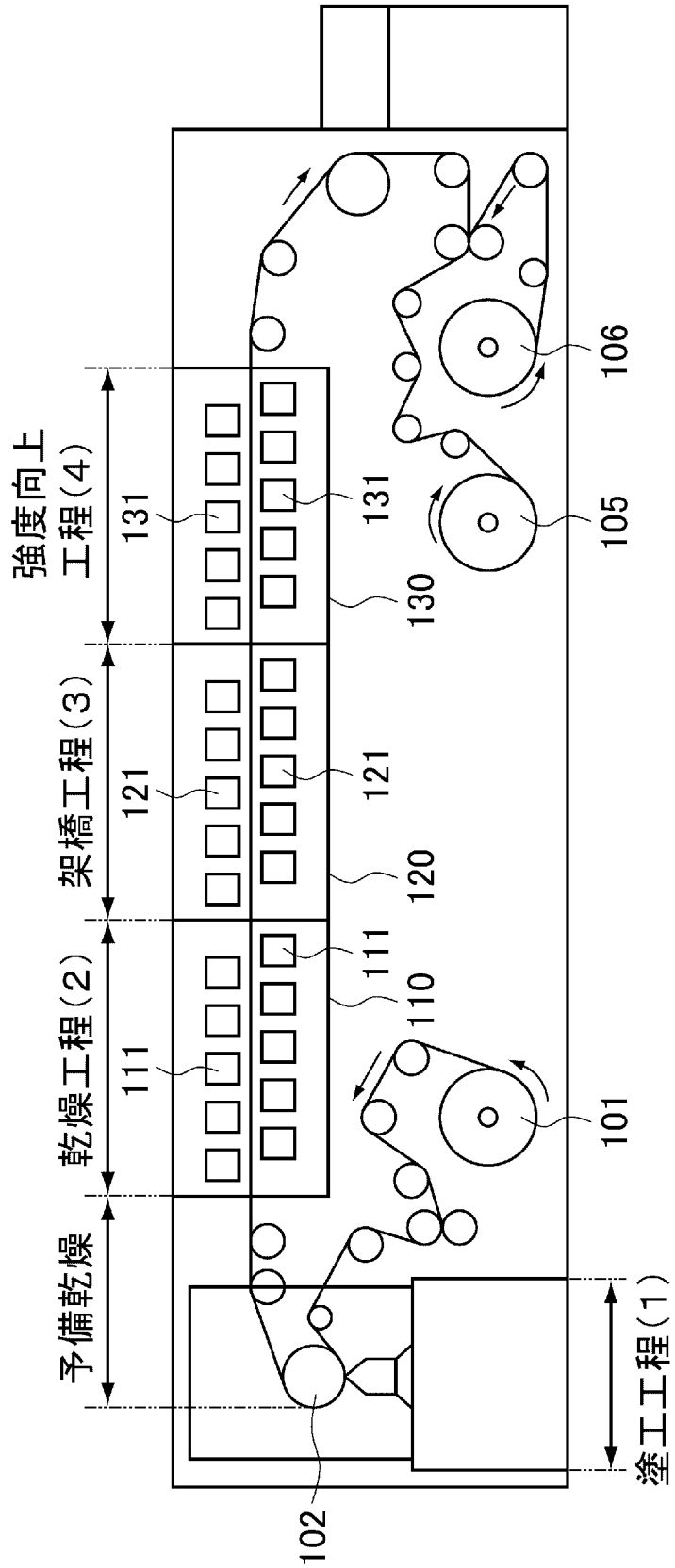
[図5]



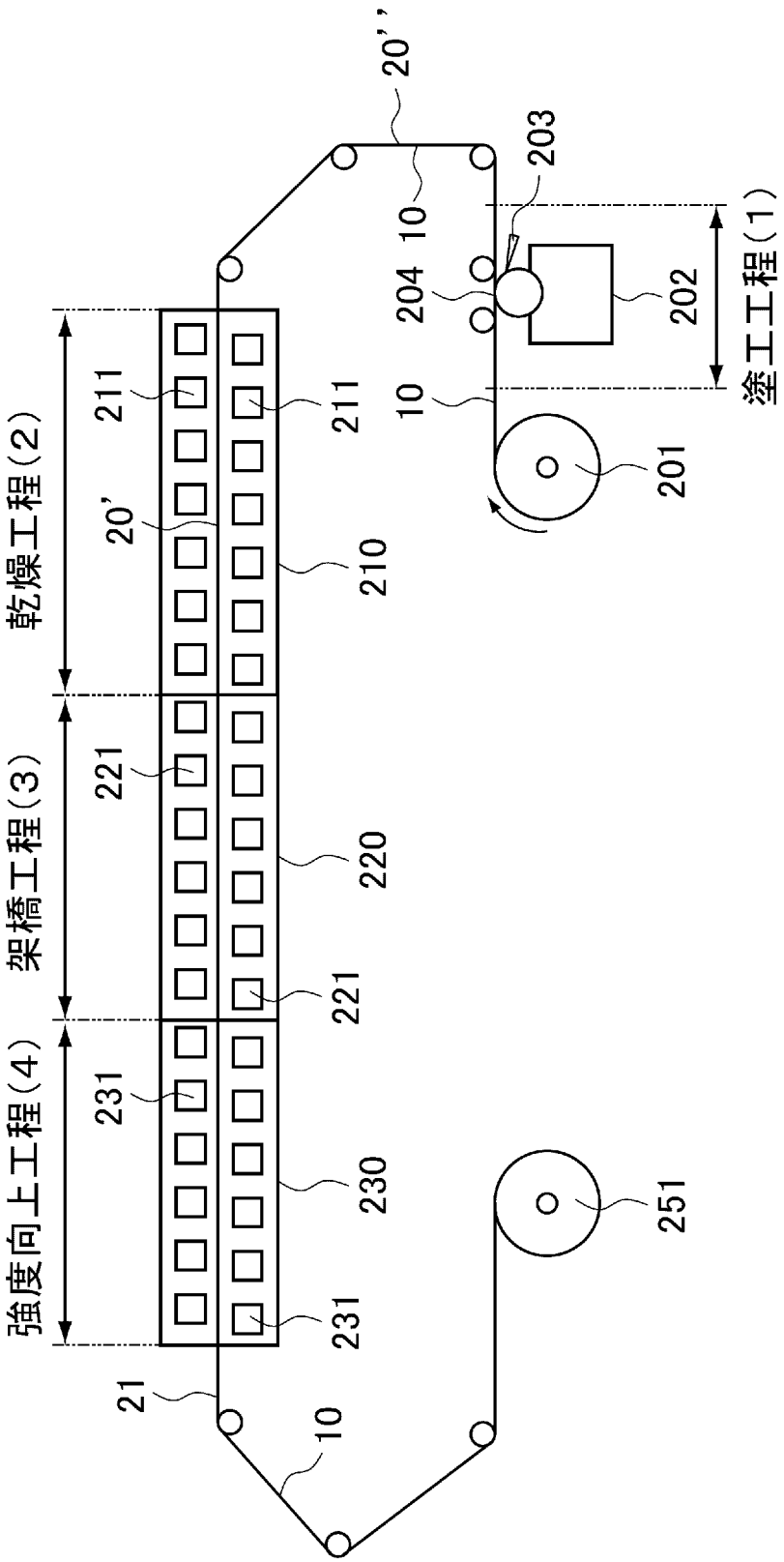
[図6]



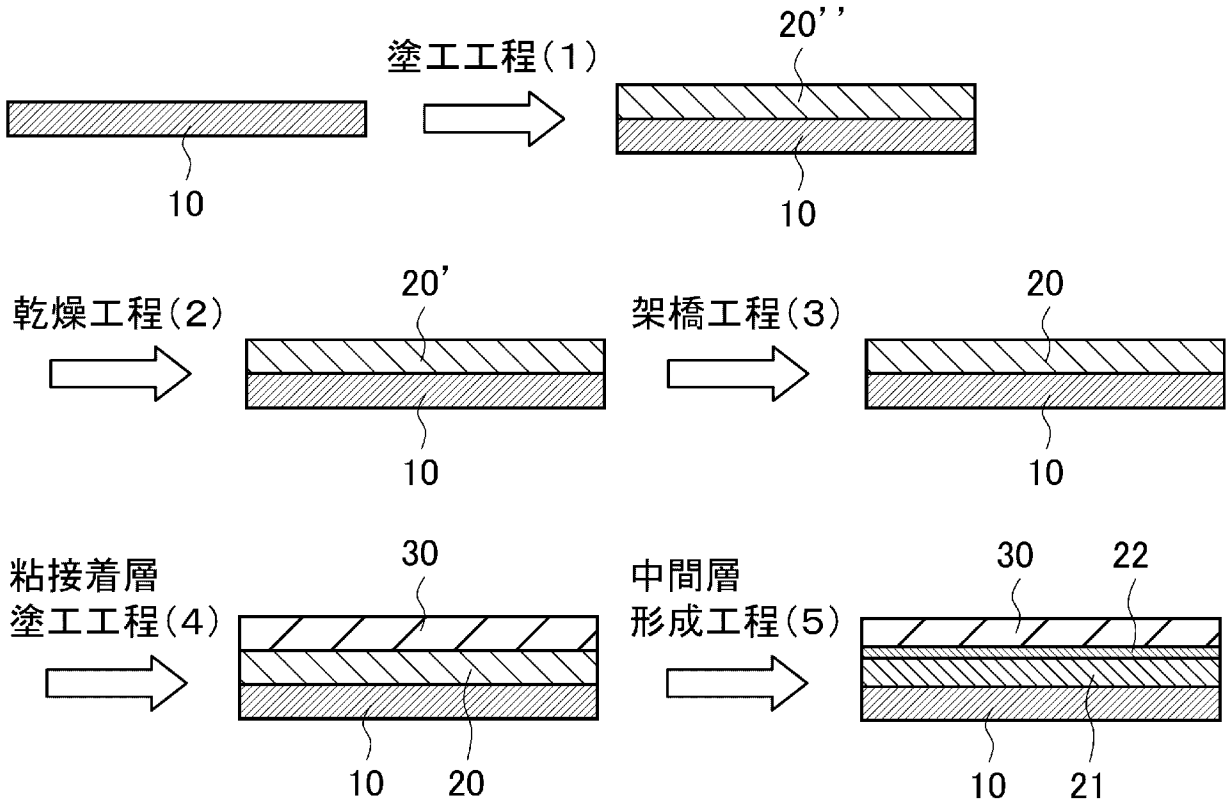
[図7]


強度向上
工程(4)
架橋工程(3)
乾燥工程(2)
予備乾燥
塗工工程(1)
131
121
111
130
120
110
101
102
105
106

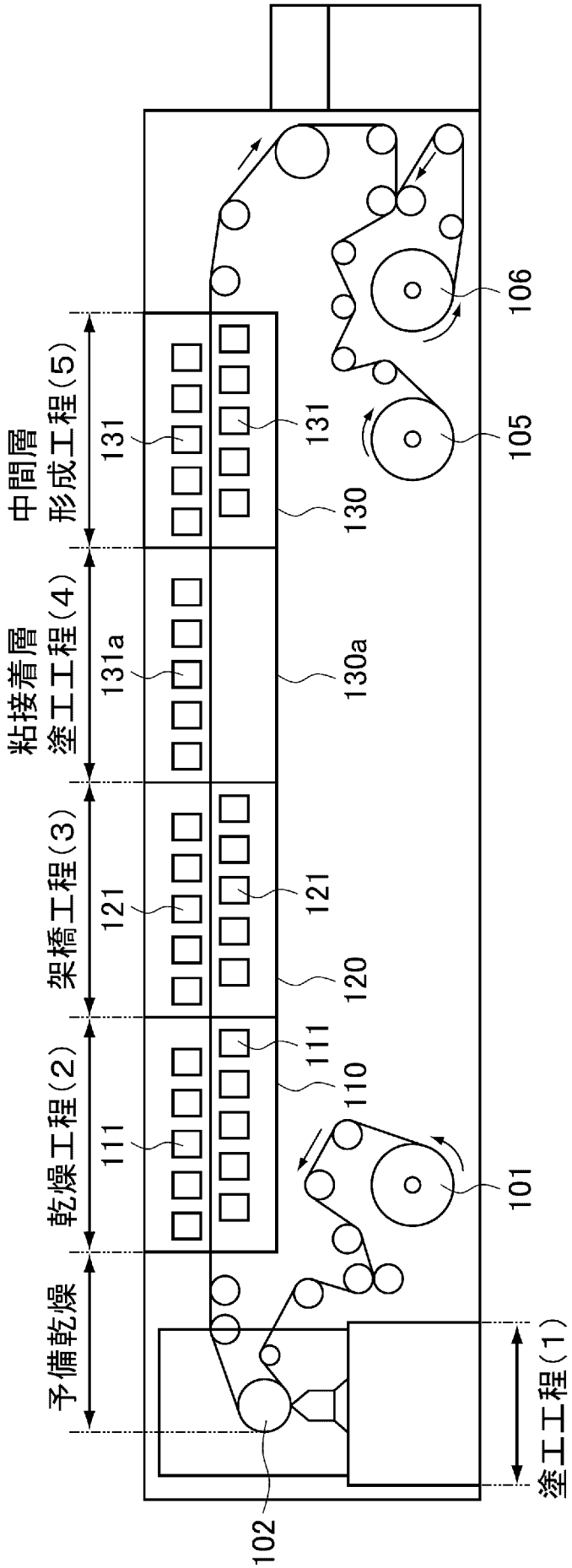
[図8]


20''
203
10
204
202
塗工工程(1)
10
201
211
211
20'
210
乾燥工程(2)
221
220
架橋工程(3)
221
231
230
強度向上工程(4)
231
251
21
10

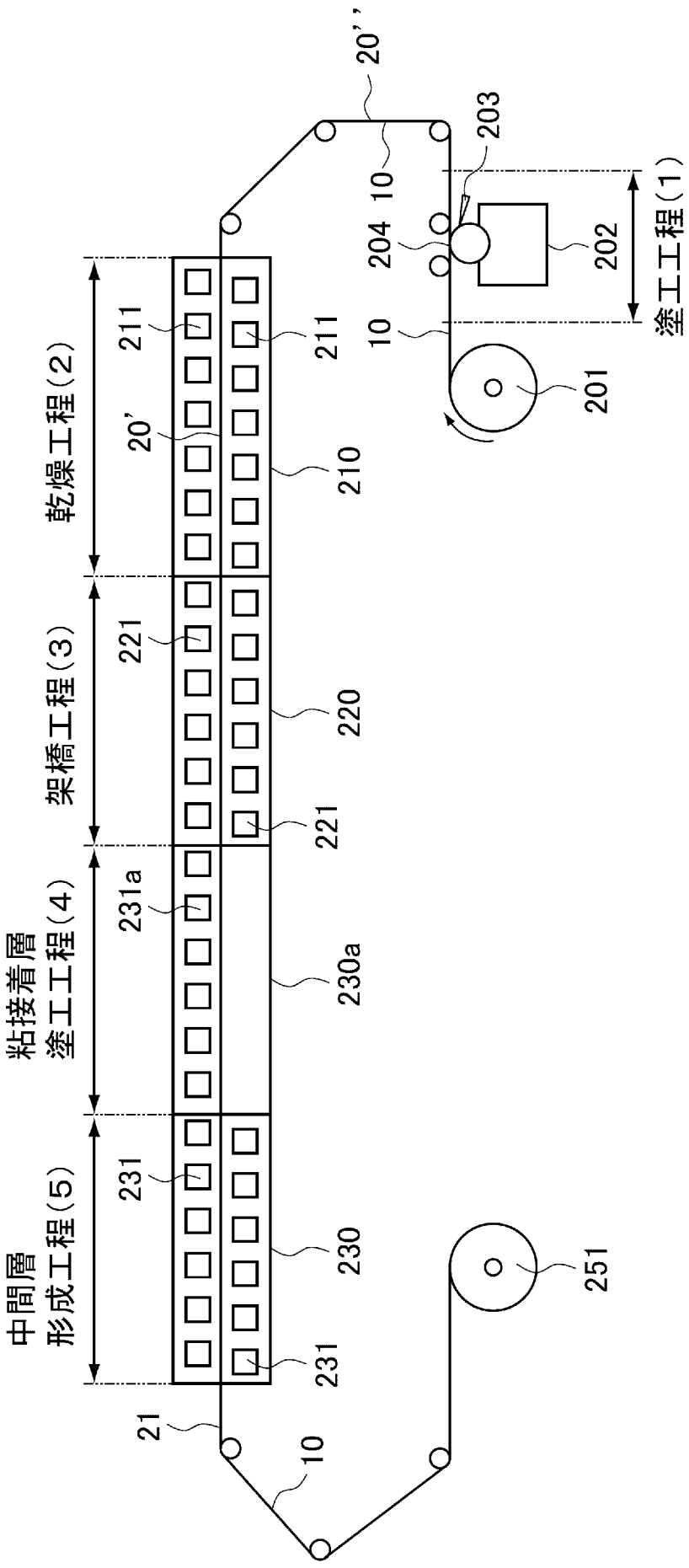
[図9]


塗工工程(1)
20''
10
10
乾燥工程(2)
20'
10
架橋工程(3)
20
10
粘接着層
塗工工程(4)
30
10
20
中間層
形成工程(5)
30
22
10
21

[図10]


予備乾燥
乾燥工程(2)
架橋工程(3)
粘接着層
塗工工程(4)
中間層
形成工程(5)
塗工工程(1)
101
102
105
106
110
111
120
121
130
130a
131
131a

[図11]


20''
203
10
204
202
塗工工程(1)
10
201
211
211
20'
210
乾燥工程(2)
221
220
架橋工程(3)
221
231a
230a
粘接着層
塗工工程(4)
231
230
231
中間層
形成工程(5)
21
10
251

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/086362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J9/24(2006.01)i, *C08G77/44*(2006.01)i, *C08J9/28*(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)
C08J9/00-9/42, C08G77/00-77/62, C01B33/00-33/193

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2004-323752 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 2000-264620 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 September 2000 (26.09.2000), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 2005-350519 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), entire text (Family: none)	1-18

☒ 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	Date of mailing of the international search report
29 February 2016 (29.02.16)	08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/086362

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/0132846 A1 (Nicholas Leventis), 08 July 2004 (08.07.2004), entire text & US 2010/0316550 A1 & US 2013/0085290 A1	1-18
A	JP 2000-119433 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 April 2000 (25.04.2000), entire text & US 6300385 B1 & EP 995773 A2	1-18
A	JP 05-506681 A (The Procter & Gamble Co.), 30 September 1993 (30.09.1993), entire text & US 5124188 A & US 5102597 A & WO 1991/015362 A1 & EP 595803 A1	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８６３６２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J9/24(2006.01)i, C08G77/44(2006.01)i, C08J9/28(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, C08G77/00-77/62, C01B33/00-33/193

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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 2004-323752 A (松下電器産業株式会社) 2004.11.18, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2000-264620 A (松下電工株式会社) 2000.09.26, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2005-350519 A (松下電器産業株式会社) 2005.12.22, 全文 (ファミリーなし)	1-18

☑　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	国際調査報告の発送日
２９．０２．２０１６	０８．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　４６７４
北澤　健一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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	US 2004/0132846 A1 (Nicholas Leventis) 2004.07.08, 全文 & US 2010/0316550 A1 & US 2013/0085290 A1	1-18
A	JP 2000-119433 A (松下電器産業株式会社) 2000.04.25, 全文 & US 6300385 B1 & EP 995773 A2	1-18
A	JP 05-506681 A (ザ、プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー) 1993.09.30, 全文 & US 5124188 A & US 5102597 A & WO 1991/015362 A1 & EP 595803 A1	1-18