

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7610968号
(P7610968)

(45)発行日 令和7年1月9日(2025.1.9)

(24)登録日 令和6年12月25日(2024.12.25)

(51)国際特許分類

F I

F 0 2 B 77/11 (2006.01)
C 0 8 G 77/20 (2006.01)
C 0 8 J 5/18 (2006.01)
C 0 8 K 5/01 (2006.01)
C 0 8 K 7/16 (2006.01)

F 0 2 B 77/11 A
C 0 8 G 77/20
C 0 8 J 5/18 C F H
C 0 8 K 5/01
C 0 8 K 7/16

請求項の数 19 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-209566(P2020-209566)
(22)出願日 令和2年12月17日(2020.12.17)
(65)公開番号 特開2022-96453(P2022-96453A)
(43)公開日 令和4年6月29日(2022.6.29)
審査請求日 令和5年10月2日(2023.10.2)

(73)特許権者 000003137
マツダ株式会社
広島県安芸郡府中町新地3番1号
(73)特許権者 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(74)代理人 110001427
弁理士法人前田特許事務所
(72)発明者 山本 一陽
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツ
ダ株式会社内
(72)発明者 角島 信司
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツ
ダ株式会社内
(72)発明者 古賀 広之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遮熱フィルム作製の付加硬化型シリコーン樹脂、それを用いてエンジンの燃焼室の内面に遮熱フィルムを形成する方法、遮熱フィルム、およびそれを用いてエンジンの燃焼室か

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルガノポリシロキサンを含有する遮熱フィルム作製の付加硬化型シリコーン樹脂を用いて、エンジンの燃焼室の内面に遮熱フィルムを形成する方法であって、

前記オルガノポリシロキサンは、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(T単位)、 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 単位(D単位)、及び $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 単位(M単位)(各単位中、 $R^1 \sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。)を少なくとも含む複数の単位を組み合わせる構成され、これら全構成単位のうち、T単位とD単位とM単位とのモル比が、 $T:33.3 \sim 71.4 \text{ mol}\%$ 、 $D:7.0 \sim 42.9 \text{ mol}\%$ 、 $M:11.1 \sim 42.9 \text{ mol}\%$ であることを特徴とする、遮熱フィルムを形成する方法。

【請求項2】

請求項1に記載の遮熱フィルムを形成する方法であって、

前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記T単位と前記D単位と前記M単位とのモル比が、 $T:40 \sim 62.9 \text{ mol}\%$ 、 $D:17.8 \sim 34.3 \text{ mol}\%$ 、 $M:15.0 \sim 34.3 \text{ mol}\%$ であることを特徴とする、遮熱フィルムを形成する方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の遮熱フィルムを形成する方法であって、

前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記D単位または前記M単位には、付加硬化反応時に反応する原子団である付加硬化反応基が含まれることを特徴とする、遮熱フィルムを形成する方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の遮熱フィルムを形成する方法であって、
前記 D 単位または前記 M 単位には、
前記付加硬化反応基としてのビニル基がケイ素原子に直接結合される第 1 型と、
前記ビニル基と反応する水素原子がケイ素元素に直接結合される第 2 型と、
が含まれ、
前記第 1 型と前記第 2 型との配合比（第 1 型：第 2 型）が、1：1であることを特徴とする、遮熱フィルムを形成する方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の遮熱フィルムを形成する方法であって、
前記ビニル基および前記水素原子以外の、上記 R¹～R⁶はいずれも、ケイ素原子に直接結合されるメチル基であることを特徴とする、遮熱フィルムを形成する方法。

10

【請求項 6】

オルガノポリシロキサンを含有する付加硬化型シリコーン樹脂を成膜してなる遮熱フィルムであって、
中空粒子と、
ナノ粒子と、
を含有し、
前記付加硬化型シリコーン樹脂と前記中空粒子と前記ナノ粒子との総量に占める、前記中空粒子の割合と前記ナノ粒子の割合とを合わせたものが、37体積%以上82体積%以下であり、

20

前記オルガノポリシロキサンは、R¹SiO_{3/2}単位（T単位）、R²R³SiO_{2/2}単位（D単位）、及びR⁴R⁵R⁶SiO_{1/2}単位（M単位）（各単位中、R¹～R⁶は、脂肪族炭化水素または水素である。）を少なくとも含む複数の単位を組み合わせる構成され、これら全構成単位のうち、T単位とD単位とM単位とのモル比が、T：33.3～71.4mol%、D：7.0～42.9mol%、M：11.1～42.9mol%であることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の遮熱フィルムであって、
前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記 T 単位と前記 D 単位と前記 M 単位とのモル比が、T：40～62.9mol%、D：17.8～34.3mol%、M：15.0～34.3mol%であることを特徴とする、遮熱フィルム。

30

【請求項 8】

請求項 6 又は請求項 7 に記載の遮熱フィルムであって、
前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記 D 単位または前記 M 単位には、付加硬化反応時に反応する原子団である付加硬化反応基が含まれることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の遮熱フィルムであって、
前記 D 単位または前記 M 単位には、
前記付加硬化反応基としてのビニル基がケイ素原子に直接結合される第 1 型と、
前記ビニル基と反応する水素原子がケイ素元素に直接結合される第 2 型と、
が含まれ、
前記第 1 型と前記第 2 型との配合比（第 1 型：第 2 型）が、1：1であることを特徴とする、遮熱フィルム。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載の遮熱フィルムであって、
前記ビニル基および前記水素原子以外の、上記 R¹～R⁶はいずれも、ケイ素原子に直接結合されるメチル基であることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 11】

50

請求項 6 から請求項 10 までのいずれか 1 項に記載の遮熱フィルムであって、前記遮熱フィルムの膜厚が 20 μm 以上 150 μm 以下であることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 12】

請求項 6 から請求項 11 までのいずれか 1 項に記載の遮熱フィルムであって、前記中空粒子のメディアン径が、30 μm またはそれ以下であることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 13】

請求項 6 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載の遮熱フィルムであって、前記中空粒子の中空率が、60 体積% 以上であることを特徴とする、遮熱フィルム。

10

【請求項 14】

請求項 6 から請求項 13 までのいずれか 1 項に記載の遮熱フィルムであって、前記付加硬化型シリコーン樹脂と前記中空粒子と前記ナノ粒子との総量に占める、前記中空粒子の割合が、30 体積% 以上 60 体積% 以下であることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 15】

請求項 6 から請求項 14 までのいずれか 1 項に記載の遮熱フィルムであって、前記付加硬化型シリコーン樹脂は、溶媒としてのトルエンをさらに含有し、これを樹脂溶液とすることを特徴とする、遮熱フィルム。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の遮熱フィルムであって、前記樹脂溶液に占める、前記トルエンの割合が、30 体積% 以上 70 体積% 以下であることを特徴とする、遮熱フィルム。

20

【請求項 17】

オルガノポリシロキサンを含有する付加硬化型シリコーン樹脂を成膜してなる遮熱フィルムを用いて、エンジンの燃焼室から外部への放熱を防ぐ遮熱方法であって、前記オルガノポリシロキサンは、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位 (T 単位)、 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 単位 (D 単位)、及び $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 単位 (M 単位) (各単位中、 $R^1 \sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。) を少なくとも含む複数の単位を組み合わせる構成され、これら全構成単位のうち、T 単位と D 単位と M 単位とのモル比が、T : 33.3 ~ 71.4 mol%、D : 7.0 ~ 42.9 mol%、M : 11.1 ~ 42.9 mol% であることを特徴とする、遮熱方法。

30

【請求項 18】

請求項 17 に記載の遮熱方法であって、前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記 T 単位と前記 D 単位と前記 M 単位とのモル比が、T : 40 ~ 62.9 mol%、D : 17.8 ~ 34.3 mol%、M : 15.0 ~ 34.3 mol% であることを特徴とする、遮熱方法。

【請求項 19】

請求項 6 から請求項 16 までのいずれか 1 項に記載の遮熱フィルムを用いて、エンジンの燃焼室から外部への放熱を防ぐ遮熱方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主として、付加硬化型シリコーン樹脂およびそれを用いた遮熱フィルムなどに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、エネルギーの供給が必要な産業機器や民生機器において、エネルギー効率を高めるために、遮熱フィルムを利用する場合があった。例えば、特許文献 1 には、エンジンの燃焼室を形成するピストンの頂面に、断熱層 (遮熱フィルム) を設けることが、記載され

50

ている。

【0003】

特許文献1の断熱層は、多数の中空粒子とバインダとを含んでおり、バインダとしてのシリコーン樹脂には、基本構成単位としてT単位とD単位とが含まれている。特許文献1の断熱層では、シリコーン樹脂の基本構成単位としてT単位の他にD単位も含めることにより、耐熱性を向上させつつ、熱伝導率及び体積比熱を低減することができる、としている。

【0004】

しかしながら、断熱層をなすシリコーン樹脂を、剛直性と柔軟性とを併せ持つものとするために、シリコーン樹脂全体に占める各基本構成単位の割合をより適正化することが求められている。

10

【0005】

とりわけ、特許文献1のように、高温高圧下で爆発を生じさせるエンジンの燃焼室のような過酷な場所で、断熱層(遮熱フィルム)を用いる場合、遮熱フィルムには、高い耐熱性が要求され、また、燃焼ガスの流れを乱さないように、断熱層表面にクラックなどが生じることは確実に防止する必要があるなど、要求水準が非常に高くなる。そこで、このような用途に好適に用いることが可能な、高性能の遮熱フィルムの開発が望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2016-65155号公報(特に段落0009、0013-0015)

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上述の事情を鑑みてなされたものであり、高い耐熱性を有する遮熱フィルムであって、クラックの発生などを確実に防止することができる、遮熱フィルムの作製に特に適した、付加硬化型シリコーン樹脂を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の第1の観点によれば、オルガノポリシロキサンを含有する遮熱フィルム作製の付加硬化型シリコーン樹脂を用いて、エンジンの燃焼室の内面に遮熱フィルムを形成する方法であって、前記オルガノポリシロキサンは、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(T単位)、 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 単位(D単位)、及び $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 単位(M単位)(各単位中、 $R^1\sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。)を少なくとも含む複数の単位を組み合わせることで構成され、これら全構成単位のうち、T単位とD単位とM単位とのモル比が、 $T:33.3\sim71.4mol\%$ 、 $D:7.0\sim42.9mol\%$ 、 $M:11.1\sim42.9mol\%$ であることを特徴とする、遮熱フィルムを形成する方法が提供される。

30

【0009】

これによれば、高い耐熱性を有する遮熱フィルムであって、クラックの発生などを確実に防止することができる、遮熱フィルムの作製に特に適した、付加硬化型シリコーン樹脂を用いて、エンジンの燃焼室の内面に遮熱フィルムを形成する方法が提供される。

40

【0010】

本発明の第2の観点では、第1の観点に係る遮熱フィルムを形成する方法において、前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記T単位と前記D単位と前記M単位とのモル比が、 $T:40\sim62.9mol\%$ 、 $D:17.8\sim34.3mol\%$ 、 $M:15.0\sim34.3mol\%$ であることが好ましい。

【0011】

これによれば、遮熱フィルムの作製に特に適した、付加硬化型シリコーン樹脂のT単位とD単位とM単位とのモル比を、より具体化することができる。

【0012】

50

本発明の第3の観点では、第1の観点又は第2の観点に係る遮熱フィルムを形成する方法において、前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記D単位または前記M単位には、付加硬化反応時に反応する原子団である付加硬化反応基が含まれることが好ましい。

【0013】

これによれば、付加硬化後の三次元網目構造において、架橋密度が過剰に高くなることが防止され、遮熱フィルムにクラックが発生することを防止することができる。

【0014】

本発明の第4の観点では、第3の観点に係る遮熱フィルムを形成する方法において、前記D単位または前記M単位には、前記付加硬化反応基としてのビニル基がケイ素原子に直接結合される第1型と、前記ビニル基と反応する水素原子がケイ素元素に直接結合される第2型と、が含まれ、前記第1型と前記第2型との配合比（第1型：第2型）が、1：1であることが好ましい。

10

【0015】

これによれば、付加硬化反応後に未反応のビニル基又は水素原子が残存することを防止できる。

【0016】

本発明の第5の観点では、第4の観点に係る遮熱フィルムを形成する方法において、前記ビニル基および前記水素原子以外の、上記 $R^1 \sim R^6$ はいずれも、ケイ素原子に直接結合されるメチル基であることが好ましい。

20

【0017】

これによれば、遮熱フィルムの耐熱性を向上させることができる。

【0018】

本発明によれば、遮熱フィルム作製の付加硬化型シリコーン樹脂を用いて、エンジンの燃焼室の内面に遮熱フィルムを提供する方法が提供される。

【0019】

これによれば、高温高圧下で爆発を生じさせるエンジンの燃焼室のような過酷な場所で遮熱フィルムを用いても、遮熱フィルムの耐熱性が維持され、またクラックが生じないため燃焼ガスの流れが乱されない。

【0020】

本発明の第6の観点によれば、オルガノポリシロキサンを含有する付加硬化型シリコーン樹脂を成膜してなる遮熱フィルムであって、中空粒子と、ナノ粒子と、を含有し、前記付加硬化型シリコーン樹脂と前記中空粒子と前記ナノ粒子との総量に占める、前記中空粒子の割合と前記ナノ粒子の割合とを合わせたものが、37体積%以上82体積%以下であり、前記オルガノポリシロキサンは、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位（T単位）、 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 単位（D単位）、及び $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 単位（M単位）（各単位中、 $R^1 \sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。）を少なくとも含む複数の単位を組み合わせる構成され、これら全構成単位のうち、T単位とD単位とM単位とのモル比が、T：33.3～71.4mol%、D：7.0～42.9mol%、M：11.1～42.9mol%である、遮熱フィルムが提供される。

30

【0021】

これによれば、高い耐熱性を有する遮熱フィルムであって、しかも、クラックの発生などを確実に防止することができる、遮熱フィルムが提供される。

【0022】

本発明の第7の観点では、第6の観点に係る遮熱フィルムにおいて、前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記T単位と前記D単位と前記M単位とのモル比が、T：40～62.9mol%、D：17.8～34.3mol%、M：15.0～34.3mol%であることが好ましい。

40

【0023】

これによれば、遮熱フィルムの作製に特に適した、付加硬化型シリコーン樹脂のT単位

50

とD単位とM単位とのモル比を、より具体化することができる。

【0024】

本発明の第8の観点では、第6の観点又は第7の観点到に係る遮熱フィルムにおいて、前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記D単位または前記M単位には、付加硬化反応時に反応する原子団である付加硬化反応基が含まれることが好ましい。

【0025】

これによれば、付加硬化後の三次元網目構造において、架橋密度が過剰に高くなることが防止され、遮熱フィルムにクラックが発生することを防止することができる。

【0026】

本発明の第9の観点では、第8の観点到に係る遮熱フィルムにおいて、前記D単位または前記M単位には、前記付加硬化反応基としてのビニル基がケイ素原子に直接結合される第1型と、前記ビニル基と反応する水素原子がケイ素元素に直接結合される第2型と、が含まれ、前記第1型と前記第2型との配合比(第1型:第2型)が、1:1であることが好ましい。

10

【0027】

これによれば、付加硬化反応後に未反応のビニル基又は水素原子が残存することを防止できる。

【0028】

本発明の第10の観点では、第9の観点到に係る遮熱フィルムにおいて、前記ビニル基および前記水素原子以外の、上記R¹~R⁶はいずれも、ケイ素原子に直接結合されるメチル基であることが好ましい。

20

【0029】

これによれば、遮熱フィルムの耐熱性を向上させることができる。

【0030】

本発明の第6の観点到に係る遮熱フィルムにおいて、中空粒子と、ナノ粒子と、を含有し、前記付加硬化型シリコーン樹脂と前記中空粒子と前記ナノ粒子との総量に占める、前記中空粒子の割合と前記ナノ粒子の割合とを合わせたものが、37体積%以上82体積%以下である。

【0031】

これにより、付加硬化型シリコーン樹脂を付加硬化したものによるバインダとしての機能を発揮させつつ、中空粒子とナノ粒子とを十分な量だけ遮熱フィルムに含有させることができる。

30

【0032】

本発明の第11の観点では、第6の観点到から第10の観点到までのいずれか1つに係る遮熱フィルムにおいて、前記遮熱フィルムの膜厚が20μm以上150μm以下であることが好ましい。

【0033】

これによれば、遮熱フィルムの内部応力を減少させることができ、クラックの発生を防止することができる。

【0034】

本発明の第12の観点では、第6から第11の観点到までのいずれか1つに係る遮熱フィルムにおいて、前記中空粒子のメディアン径が、30μmまたはそれ以下であることが好ましい。

40

【0035】

これによれば、遮熱フィルムに要求される遮熱性能を満たし易くなる。

【0036】

本発明の第13の観点では、6から第12の観点到までのいずれか1つに係る遮熱フィルムにおいて、前記中空粒子の中空率が、60体積%以上であること、さらには70体積%以上であることが好ましい。

【0037】

50

これによれば、遮熱フィルムに要求される遮熱性能をより満たし易くなる。

【0038】

本発明の第14の観点では、第6の観点から第13の観点までのいずれか1つに係る遮熱フィルムにおいて、前記付加硬化型シリコーン樹脂と前記中空粒子と前記ナノ粒子との総量に占める、前記中空粒子の割合が、30体積%以上60体積%以下であること、さらには40体積%以上55体積%以下であることが好ましい。

【0039】

これによれば、中空粒子を必要十分な量だけ遮熱フィルムに含有させることができる。

【0040】

本発明の第15の観点では、第6の観点から第14の観点までのいずれか1つに係る遮熱フィルムにおいて、前記付加硬化型シリコーン樹脂は、溶媒としてのトルエンをさらに含有することが好ましく、これを樹脂溶液とする。

10

【0041】

これによれば、樹脂溶液においてオルガノポリシロキサンを良好に溶解させることができる。

【0042】

本発明の第16の観点では、第15の観点に係る遮熱フィルムにおいて、前記樹脂溶液に占める、前記トルエンの割合が、30体積%以上70体積%以下であることが好ましい。

【0043】

これによれば、樹脂溶液とナノ粒子とのHSP距離を適正に保つことが容易となる。

20

【0044】

本発明の第17の観点によれば、オルガノポリシロキサンを含有する付加硬化型シリコーン樹脂を成膜してなる遮熱フィルムを用いて、エンジンの燃焼室から外部への放熱を防ぐ遮熱方法であって、前記オルガノポリシロキサンは、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(T単位)、 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 単位(D単位)、及び $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 単位(M単位)(各単位中、 $R^1\sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。)を少なくとも含む複数の単位を組み合わせる構成され、これら全構成単位のうち、T単位とD単位とM単位とのモル比が、 $T:33.3\sim71.4mol\%$ 、 $D:7.0\sim42.9mol\%$ 、 $M:11.1\sim42.9mol\%$ である、遮熱方法が提供される。

本発明の第18の観点では、第17の観点に係る遮熱方法において、前記オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、前記T単位と前記D単位と前記M単位とのモル比が、 $T:40\sim62.9mol\%$ 、 $D:17.8\sim34.3mol\%$ 、 $M:15.0\sim34.3mol\%$ であることが好ましい。

30

本発明の第19の観点によれば、第6の観点から第16の観点までのいずれか1つに係る遮熱フィルムを用いて、エンジンの燃焼室から外部への放熱を防ぐ遮熱方法が提供される。

【0045】

これによれば、高温高圧下で爆発を生じさせるエンジンの燃焼室のような過酷な場所でも、遮熱フィルムの耐熱性が維持され、また遮熱フィルムにクラックが生じないため燃焼ガスの流れが乱されない。

40

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明の適用例として、エンジンの燃焼室付近の構成を示す縦断面図である。

【図2】エンジンのピストン頂面に設けられた遮熱フィルムの構成を示す縦断面図である。

【図3】遮熱フィルムの拡大断面図である。

【図4】(a)左は第1実験例の実施例における塗布面を撮影した写真であり、右はその拡大図である。(b)左は第1実験例の比較例における塗布面を撮影した写真であり、右はその拡大図である。

【図5】第1実験例で得られた、実施例と比較例のそれぞれにおける塗布面の内部応力を示す棒グラフである。

50

【図6】第2実験例で得られた、実施例と比較例のそれぞれにおける、付加硬化型シリコン樹脂（溶液）の温度と重量維持率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0047】

以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。なお、以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、この説明により本発明を限定することを意図するものではない。

【0048】

< 1 . 実施形態 >

遮熱フィルムは、遮熱対象に応じて、付加硬化型シリコン樹脂をフィルム状に成膜してなるものである。本発明を限定する趣旨ではないが、以下、好ましい実施形態を説明する。

【0049】

< 1 - 1 . 遮熱フィルムの適用例 >

以下では、本発明に係る遮熱フィルム11が適用されるディーゼルエンジンの概略構成について、図1を参照して説明する。図1は、ディーゼルエンジンの燃焼室付近の構成を示す縦断面図である。このディーゼルエンジンは、アルミ合金製のピストン1と、シリンダブロック2と、シリンダヘッド3と、吸気バルブ4と、吸気ポート5と、排気バルブ6と、排気ポート7と、燃焼噴射弁8とを備える。ピストン1は、シリンダブロック2の気筒内を、上下に往復運動する。シリンダヘッド3には、吸気ポート5と排気ポート7とが形成され、吸気ポート5には吸気バルブ4が、排気ポート7には排気バルブ6が、それぞれ開閉可能に設けられる。ディーゼルエンジンの燃焼室は、ピストン1の頂面、シリンダブロック2、シリンダヘッド3、吸気バルブ4および排気バルブ6のそれぞれの傘部内面（燃焼室に臨む面）で形成される。ピストン1の頂面には、キャビティ9が形成される。

【0050】

上記ディーゼルエンジンでは、燃料噴射弁8から燃焼室内に液体燃料が噴射されることにより、ピストン1が、燃焼室で生じる爆発から得られる推進力によって上記気筒内を往復運動し、ピストン1の往復運動がロッド（図示省略）を介して、クランク軸（図示省略）の回転運動に変換されて、動力が得られる。から得られる推進力によって気筒内を往復運動し、ピストン78の往復運動がロッドを介してクランク軸24の回転運動に変換されて動力が得られる。液体燃料を燃焼室110内に噴射することにより、ピストン78は、燃焼室110で生じる爆発から得られる推進力によって気筒内を往復運動し、ピストン78の往復運動がロッドを介してクランク軸24の回転運動に変換されて動力が得られる。液体燃料を燃焼室110内に噴射することにより、ピストン78は、燃焼室110で生じる爆発から得られる推進力によって気筒内を往復運動し、ピストン78の往復運動がロッドを介してクランク軸24の回転運動に変換されて動力が得られる。液体燃料を燃焼室110内に噴射することにより、ピストン78は、燃焼室110で生じる爆発から得られる推進力によって気筒内を往復運動し、ピストン78の往復運動がロッドを介してクランク軸24の回転運動に変換されて動力が得られる。

【0051】

図2は、ディーゼルエンジンのピストン1の頂面に設けられた遮熱フィルム11の構成を示す縦断面図である。図2に示すように、ピストン1の頂面に遮熱フィルム11が形成されている。

【0052】

< 1 - 2 . 遮熱フィルムの概略構成 >

以下では、遮熱フィルム11の概略構成について、図3を参照して説明する。図3は、遮熱フィルム11の拡大断面図である。遮熱フィルム11は、多数の中空粒子12と、シリコン樹脂バインダ13と、多数のナノ粒子14とを備える。

【0053】

遮熱フィルム11の膜厚は、例えば、20 μ m以上150 μ m以下であり、より好まし

10

20

30

40

50

くは、 $40\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である。ただし、上記遮熱フィルム11の膜厚の数値範囲は、一般的なディーゼルエンジンの燃焼室の内面に遮熱フィルムを設ける場合の好ましい範囲に過ぎず、エンジンの大きさなどに応じて様々に変わり得る。また、エンジンの燃焼室以外の、過酷な状況で用いる産業機器・民生機器などに遮熱フィルムを設ける場合は、適宜に、当該遮熱フィルムの膜厚の数値範囲を上述よりも小さく、あるいは大きく変更することもできる。

【0054】

< 1 - 3 . 中空粒子の構成 >

以下では、中空粒子12の構成について説明する。図3に示すように、中空粒子12は、遮熱フィルム11の全体に亘って、略均一に分散されて存在する。中空粒子12は、無機酸化物からなる粒子である。具体的には、中空粒子12は、ガラスバルーン、ガラスバルブ、フライアッシュバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、アルミノシリケートバルーン等の、ケイ素系酸化物成分（例えば、シリカ）又はアルミニウム系酸化物成分（例えば、アルミナ）を含有する、セラミック系中空粒子としてもよい。

10

【0055】

中空粒子12は、遮熱フィルム11の膜厚よりも小さい μm オーダーの粒径を有する。中空粒子12のメディアン径、すなわち全ての中空粒子12の粒子径の中央値は、例えば、 $30\ \mu\text{m}$ またはそれ以下であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ またはそれ以下である。また、中空粒子12の中空率は、例えば、60体積%またはそれ以上であり、より好ましくは70体積%またはそれ以上である。

20

【0056】

多数の中空粒子12と、シリコーン樹脂バインダ13と、多数のナノ粒子14とを合わせたものの総量に占める、中空粒子12の割合は、例えば、30体積%以上60体積%以下であり、より好ましくは40体積%以上55体積%以下である。中空粒子12の上記割合は、遮熱フィルム11に要求される遮熱性能（レベル）に応じて、適宜に調整することが可能である。

【0057】

< 1 - 4 . ナノ粒子の構成 >

以下では、ナノ粒子14の構成について説明する。図3においては、ナノ粒子14を点々で表している。図3に示すように、ナノ粒子14は、シリコーン樹脂バインダ13の全体に亘って、略均一に分散されて存在する。ナノ粒子14は、中空または中実の粒子である。ナノ粒子14は、無機化合物または金属からなる粒子である。具体的には、ナノ粒子14は、ジルコニア、アルミナ、シリカ、チタニア等の無機化合物からなるとしてもよく、あるいは、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属からなるとしてもよい。

30

【0058】

ナノ粒子14は、遮熱フィルム11の膜厚よりも大幅に小さいnmオーダーの粒径を有する。ナノ粒子14の平均粒径、すなわち全てのナノ粒子14の粒子径の平均値は、 $500\ \text{nm}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \text{nm}$ 以上 $200\ \text{nm}$ 以下であることがさらに好ましく、さらには、 $1\ \text{nm}$ 以上 $120\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。

【0059】

多数の中空粒子12と、シリコーン樹脂バインダ13と、多数のナノ粒子14とを合わせたものの総量に占める、中間粒子12の割合とナノ粒子14の割合とを合わせたものは、37体積%以上82体積%以下であることが好ましい。

40

【0060】

< 1 - 5 . シリコーン樹脂バインダの構成 >

シリコーン樹脂バインダ13は、熱硬化型シリコーン樹脂溶液が、後述する方法で焼成されて固められたものである。シリコーン樹脂バインダ13は、中空粒子12をピストン1の頂面付近に保持すると共に、中空粒子12同士の間隙を埋めて遮熱フィルム11の母材（マトリックス）を形成する。シリコーン樹脂バインダ13には、付加硬化されたオルガノポリシロキサンが含有される。すなわち、熱硬化型シリコーン樹脂溶液には、付加硬

50

化反応前のオルガノポリシロキサンが含有される。なお、熱硬化型シリコーン樹脂溶液の詳細な構成については後述する。

【0061】

< 1 - 6 . 熱硬化型シリコーン樹脂溶液の詳細構成 >

以下では、熱硬化型シリコーン樹脂溶液（以下、単に「シリコーン樹脂溶液」と称する。）の構成について、詳細に説明する。

【0062】

シリコーン樹脂溶液は、オルガノポリシロキサンと、溶媒とを含有する。

【0063】

溶媒は、後にシリコーン樹脂溶液とナノ粒子とが混合されたときに、シリコーン樹脂溶液とナノ粒子との間のHSP距離を適宜に（例えば、 $8.5 \text{ MPa}^{0.5}$ 以下となるように）調整するためのものである。溶媒としては、上記の目的を達成できるものであれば、公知の種々の溶媒を採用し得るが、例えばトルエンを好ましく使用することができる。シリコーン樹脂溶液の総量に占める、トルエンの割合は、例えば、30体積%以上70体積%以下とすることができる。

10

【0064】

オルガノポリシロキサンの1つの分子は、基本構成単位（シロキサン単位）として、 $R^1 \text{ Si O}_{3/2}$ で表される単位（以下、「T単位」と称する。）と、 $R^2 R^3 \text{ Si O}_{2/2}$ で表される単位（以下、「D単位」と称する。）と、 $R^4 R^5 R^6 \text{ Si O}_{1/2}$ で表される単位（以下、「M単位」と称する。）とを、少なくとも含んでいる。なお、各単位中、 $R^1 \sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。 $R^1 \sim R^6$ の具体的な構成については、後述する。本実施形態のオルガノポリシロキサンの1つの分子は、T単位とD単位とM単位とが、モル比が、T：33.3～71.4 mol%、D：7.0～42.9 mol%、M：11.1～42.9 mol%となるように組み合わせられて構成されている。より好ましくは、本実施形態のオルガノポリシロキサンの1つの分子は、T単位とD単位とM単位とが、モル比が、T：40～62.9 mol%、D：17.8～34.3 mol%、M：15.0～34.3 mol%となるように組み合わせられて構成される。

20

【0065】

一般的に、オルガノポリシロキサンの1つの分子に含まれるT単位の割合が大きい程、ポリオルガノシロキサンの耐熱性が向上し、また、焼成後の生成物（本実施形態では、遮熱フィルム11）の剛直性が増大する。これは、T単位の割合が大きい程、含まれるシロキサン結合（Si-O-Si）の架橋構造が多くなるためである。結合エネルギーが比較的大きいシロキサン結合を多く含むことで、耐熱性が高くなる。

30

【0066】

また、本願の発明者は、オルガノポリシロキサンの1つの分子に含まれるM単位の割合が小さすぎると、貯安性が悪化することを見出した。一方で、本願の発明者は、M単位の割合が大きすぎると、熱に弱い有機基が多く含まれることとなり、耐熱性が悪化することも見出した。

【0067】

本実施形態では、オルガノポリシロキサンの1つの分子に含まれるT単位とD単位とM単位とのモル比を、上述のような数値範囲とすることにより、一般的にはトレードオフの関係にある剛直性と柔軟性とを、併せ持つような材料を実現できている。

40

【0068】

ただし、T単位とD単位とM単位とに加えて、 $\text{Si O}_{4/2}$ で表される単位（以下、「Q単位」と称する。）も、本実施形態のオルガノポリシロキサンの一部に含まれているとしてもよい。

【0069】

本実施形態におけるオルガノポリシロキサンに含まれているT単位を、下記の化学式（1）に示す。化学式（1）のように、 R^1 は、ケイ素原子に直接結合されるメチル基である。

50

【 0 0 7 0 】

【化 1】



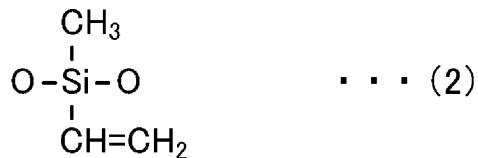
【 0 0 7 1 】

本実施形態におけるオルガノポリシロキサンに含まれているD単位を、下記の化学式(2)および化学式(3)に示す。本実施形態のオルガノポリシロキサンに含まれるD単位においては、化学式(2)で表される第1型と、化学式(3)で表される第2型とが、1:1の配合比(第1型:第2型)で混在している。第1型においては、化学式(2)のように、 R^2 は、ケイ素原子に直接結合されるメチル基である。また、第1型においては、化学式(2)のように、 R^3 は、ケイ素原子に結合されるビニル基である。第2型においては、化学式(3)のように、 R^2 は、ケイ素原子に直接結合されるメチル基である。また、第2型においては、化学式(3)のように、 R^3 は、ケイ素原子に直接結合される水素原子である。

10

【 0 0 7 2 】

【化 2】



20

【 0 0 7 3 】

【化 3】



30

【 0 0 7 4 】

D単位の第1型のうちの上記ビニル基(R^3)は、本実施形態に係る「付加硬化反応基」に相当する。また、D単位の第2型のうちの上記水素原子(R^3)も、本実施形態に係る「付加硬化反応基」に相当する。

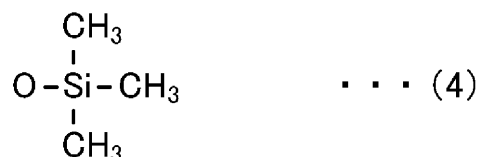
【 0 0 7 5 】

本実施形態におけるオルガノポリシロキサンに含まれているM単位を、下記の化学式(4)に示す。化学式(4)のように、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ、ケイ素原子に直接結合されるメチル基である。

40

【 0 0 7 6 】

【化 4】



50

【 0 0 7 7 】

一般的に、有機基（特に、炭素数の大きいもの。）は、炭素原子間の結合エネルギーが比較的小さく、そのため熱に弱いことが知られている。従来、シロキサン単位に炭素数の大きい有機基（例えば、フェニル基）が含まれているような構造の、オルガノポリシロキサンが知られているが、このようなオルガノポリシロキサンをを用いて遮熱フィルムを製造した場合、高温高圧下で爆発を生じさせるエンジンの燃焼室のような過酷な場所での使用には耐えられない。この点、本実施形態のオルガノポリシロキサンは、シロキサン単位に含まれる原子団（基）のうち、D単位（第1型）のビニル基を除く有機基は全て、炭素数が最小のメチル基である。それ故に、本実施形態のオルガノポリシロキサンをを用いて製造した遮熱フィルムは、耐熱性が高く、エンジンの燃焼室のような過酷な場所での使用に特に適している。

10

【 0 0 7 8 】

上述のようなオルガノポリシロキサンは、公知の方法で製造できる。例えば、加水分解縮合反応により上記のシロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシラン及び/又はオルガノアルコキシシラン、あるいはその部分加水分解縮合物と、全ての加水分解性基（クロル基、アルコキシ基など）を加水分解するのに過剰の水を、原料シラン化合物及び生成するオルガノポリシロキサンを溶解可能な有機溶剤中、酸性条件下において加水分解縮合反応させることで得られる。所望の重量平均分子量のオルガノポリシロキサンを得るには、モノマーの混合比、反応温度及び時間、水、有機溶剤の配合量を調整することで可能である。このようにして製造されたオルガノポリシロキサンは、使用する前、不要な有機溶剤が除去され、析出物は濾過により除去される。

20

【 0 0 7 9 】

不要な有機溶剤を除去した後のオルガノポリシロキサンが、上述の溶媒（例えば、トルエン）と混合されることにより、シリコーン樹脂溶液が生成される。

【 0 0 8 0 】

< 1 - 7 . 遮熱フィルムの製造方法 >

以下では、遮熱フィルム11の製造方法について、説明する。この製造方法は、ナノ粒子分散液の調製工程、このナノ粒子分散液を基材に塗布する塗布工程、および、塗布したナノ粒子分散液の層を焼成して固める焼成工程を、備える。

【 0 0 8 1 】

< 1 - 7 - 1 . 調製工程 >

初めに、上述のようにして生成されたシリコーン樹脂溶液に、ナノ粒子を添加し、攪拌することにより、ナノ粒子分散液を調製する。ナノ粒子の配合量は、例えばシリコーン樹脂溶液とナノ粒子の総量に占める割合が10体積%以上55体積%以下となるようにしてもよい。

30

【 0 0 8 2 】

シリコーン樹脂溶液にナノ粒子を添加して攪拌したものに、さらに、中空粒子を添加して攪拌することにより、中空粒子を含有するナノ粒子分散液を調製するようにしてもよい。中空粒子の配合量は、要求される遮熱性能に応じて適宜に調製することができる。例えば、中空粒子の配合量を、30体積%以上60体積%以下としてもよい。

40

【 0 0 8 3 】

得られたナノ粒子分散液は、遮熱フィルム11などを製造するまで保存しておくことができる。上述のように、ナノ粒子とシリコーン樹脂溶液とのHSP距離が適正となるように調整してあるから、保存中も、当該分散液におけるナノ粒子の分散状態が維持される。

【 0 0 8 4 】

< 1 - 7 - 2 . 塗布工程 >

上記中空粒子を含有しないナノ粒子分散液の場合は、これに中空粒子を混合した混合物として基材（本実施形態の場合は、ピストン）に塗布することにより、また、上記中空粒子を予め添加したナノ粒子分散液の場合は、これをそのまま基材に塗布することにより、塗布層を形成する。この塗布は、例えばスプレーを用いて行うことができるが、これに限

50

定されるものではなく、刷毛やへらを用いて塗布するようにしてもよい。塗布工程に当たっては、適宜の溶媒を付加的に添加することによって、ナノ粒子分散液の粘度を、塗布に適した粘度に調整することによってもよい。

【0085】

< 1 - 7 - 3 . 焼成工程 >

基材上の塗布層を乾燥させ、焼成して、遮熱フィルムを形成する。すなわち、この焼成により、シリコン樹脂溶液のD単位に含まれる付加硬化反応基が、反応する。具体的には、第1型のD単位に含まれるビニル基と、第2型のD単位に含まれる水素原子とが、付加重合反応して結合され、それによりシリコン樹脂が硬化する。これにより、中空粒子およびナノ粒子を含有する遮熱フィルムが得られる。焼成は、例えば塗布層を100~200程度の温度で数分ないし数時間に亘って加熱することによって、行うことができる。

10

【実施例】

【0086】

以下、調製例、実施例、及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0087】

なお、以下において、重量平均分子量(Mw)の値は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、製品名: HLC-8320GPC EccSEC、東ソー(株)製)を用いてテトラヒドロフランを展開溶媒として測定した標準ポリスチレン換算値である。

【0088】

シリコンオリゴマーの粘度は、キャノン・フェンスケ型粘度計を用いて測定した25における値である。ポリシロキサンの粘度は、JIS Z 8803の9.2に準拠し、単一円筒型回転粘度計を用いて25で測定した値である。

20

【0089】

また、シリコン樹脂の組成は、 ^1H -NMR測定(装置名: ULTRA SHIELD 400 Plus、Bruker製)および ^{29}Si -NMR測定(装置名: JNM-ECX5002、JEOL製)の結果から算出した。

【0090】

各略号はそれぞれ下記のシロキサン単位を表す。Q: $\text{SiO}_4/2$ 、 T^{Me} : $\text{MeSiO}_3/2$ 、 T^{H} : $\text{HSiO}_3/2$ 、 T^{Vi} : $\text{ViSiO}_3/2$ 、 T^{Ph} : $\text{PhSiO}_3/2$ 、 D^{H} : $\text{MeHSiO}_2/2$ 、 D^{Vi} : $\text{MeViSiO}_2/2$ 、 M^{H} : $\text{Me}_2\text{HSiO}_1/2$ 、 M^{Vi} : $\text{Me}_2\text{ViSiO}_1/2$ 、 M : $\text{Me}_3\text{SiO}_1/2$ (式中、Meはメチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基をそれぞれ表す。)

30

< 2 . 第1実験例 >

[シリコンオリゴマーの合成]

[合成例1]

攪拌装置、温度計、冷却管および滴下装置を備えたガラスフラスコに、メチルトリメトキシシラン4,087gを投入した後、攪拌しながら1規定塩酸486gを1時間かけて滴下し、67で2時間熟成させた。得られた液をプロピレンオキシド29gで中和し、揮発成分と溶媒を留去することで、シリコンオリゴマー(1A)を得た。得られたシリコンオリゴマー(1A)は、Mw1,700、粘度 $25\text{mm}^2/\text{s}$ であった。

40

【0091】

[オルガノポリシロキサンの合成]

< 2 - 1 . 本発明の実験例に係るオルガノポリシロキサン - 1の合成 >

攪拌装置、温度計、冷却管および滴下装置を備えたガラスフラスコに、 T^{Me} 単位が50mol%、 D^{Vi} 単位が12.5mol%、 D^{H} 単位が12.5mol%、M単位が25mol%となるように、シリコンオリゴマー(1A)445g、ビニルメチルジメトキシシラン165g、メチルジメトキシシラン133g、ヘキサメチルジシロキサン202g、トルエン780gを仕込み、攪拌しながらメタンスルホン酸10gを投入した後、さらに水105gを1時間かけて滴下し、67で2時間熟成させ、さらに80~90の

50

温度範囲で3時間熟成させた。得られた液を抽出水の液性が中性になるまで水洗した後、溶媒を留去して生成物を得た。

【0092】

得られたオルガノポリシロキサンは、粘度1,000 mPa・sであり、NMR測定の結果から、T^{Me}単位50 mol%と、D^H単位12.5 mol%と、D^{Vi}単位12.5 mol%と、M単位25 mol%が含まれていた。また、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は30,000であった。このことにより、本発明の実施例に係るオルガノポリシロキサンにおけるT単位：D単位：M単位の配合比は、2：1：1であった。

【0093】

また、NMR測定の結果から、各単位（T単位、D単位、M単位）のケイ素原子に接続される炭化水素基は、ビニル基およびメチル基であることを確認できた。

10

【0094】

< 2 - 2 . 比較例に係るオルガノポリシロキサン 2の合成 >

攪拌装置、温度計、冷却管および滴下装置を備えたガラスフラスコに、T^{Me}単位が50 mol%、T^H単位が10 mol%、T^{Vi}単位が10 mol%、M^H単位が30 mol%、となるように、シリコーンオリゴマー（1A）427 g、トリメトキシシラン122 g、ビニルトリメトキシシラン148 g、テトラメチルジシロキサン202 g、トルエン638 gを仕込み、攪拌しながらメタンスルホン酸10 gを投入した後、さらに水100 gを1時間かけて滴下し、67 °Cで2時間熟成させ、さらに80 ~ 90 °Cの温度範囲で3時間熟成させた。得られた液を抽出水の液性が中性になるまで水洗した後、溶媒を留去して生成物を得た。

20

【0095】

得られたオルガノポリシロキサンは、粘度25,000 mPa・sであり、NMR測定の結果から、T単位50 mol%と、T^H単位10 mol%と、T^{Vi}単位10 mol%と、M^H単位30 mol%と、が含まれていた。また、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は40,000であった。

【0096】

このことより、比較例に係るオルガノポリシロキサン - 2におけるT単位：D単位：M単位の配合比は、7：0：3であった。

【0097】

また、NMR測定の結果から、各単位（T単位、D単位、M単位）のケイ素原子に接続される炭化水素基は、ビニル基およびメチル基であることを確認できた。

30

【0098】

< 2 - 3 . 実験 >

オルガノポリシロキサン - 1と、オルガノポリシロキサン - 2とを、それぞれ、アルミニウムからなる平面状の基材に、50 μmの厚さとなるように塗布した。これをオープンで、200 °Cの下で2時間加熱した。なお、発明者らは、事前の予備実験により、200 °Cの下30分以上加熱すれば、オルガノポリシロキサンにおける付加硬化反応が略100%完了するとの知見を得ている。

【0099】

< 2 - 4 . 実験結果 >

そして、200 °Cの下で2時間加熱した後の、基材を観察した。その結果、オルガノポリシロキサン - 2を塗布した方の基材においては、図4 (b)に示すように、塗布面に多数のクラックが発生しているのが観察された。一方、オルガノポリシロキサン - 1を塗布した方の基材においては、図4 (a)に示すように、塗布面にクラックは見られなかった。

40

【0100】

なお、オルガノポリシロキサン - 1を塗布した基材において、塗布面の弾性率（E）と、塗布面の線膨張係数（ α_c ）と、塗布面のガラス転移温度（ T_g ）とを、それぞれナノインデンテーション法、TMA法、DMA法で得た。また、基材の線膨張係数（ α_m ）を公知の方法で得た。また、実験室内の温度（ T_r ）を温度計により測定した。これらを用

50

いて、以下の式(1)により、オルガノポリシロキサン-1を塗布した基材における、塗布面の内部応力(P)を求めたところ、約11MPaであった。

$$P = E(a_c - a_m)(T_g - T_r) \dots (1)$$

同様にして、上の式(1)により、オルガノポリシロキサン-2を塗布した基材における、塗布面の内部応力(P)を求めたところ、約38MPaであった。比較のために、オルガノポリシロキサン-1における結果と、オルガノポリシロキサン-2における結果とを、棒グラフにして並べたものを、図5に示してある。図4および図5を参照すると、実施例では比較例と比べて塗布面の内部応力が大幅に少なく、それ故に、実施例では比較例と比べてクラックの発生が大幅に少ないことが、推察される。

【0101】

<3. 第2実験例>

<3-1. 比較例2に係るオルガノポリシロキサン 3の合成>

攪拌装置、温度計、冷却管および滴下装置を備えたガラスフラスコに、 T^{Ph} 単位が50mol%、 D^H 単位が12.5mol%、 D^{Vi} 単位が12.5mol%、M単位が25mol%、となるように、フェニルトリメトキシシラン991g、メチルジメトキシシラン133g、ビニルメチルジメトキシシラン165g、ヘキサメチルジシロキサン203g、トルエン1050gを仕込み、攪拌しながらメタンスルホン酸15gを投入した後、さらに水216gを1時間かけて滴下し、67で2時間熟成させ、さらに80~90の温度範囲で3時間熟成させた。得られた液を抽出水の液性が中性になるまで水洗した後、溶媒を留去して生成物を得た。

【0102】

得られたオルガノポリシロキサンは、粘度1,000mPa·sであり、NMR測定の結果から、 T^{Ph} 単位50mol%と、 D^H 単位12.5mol%と、 D^{Vi} 単位12.5mol%とM単位25mol%と、が含まれていた。このことより、比較例2に係るオルガノポリシロキサン-2におけるT単位：D単位：M単位の配合比は、2：1：1であった。また、オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は2,000であった。

【0103】

また、NMR測定の結果から、各単位(T単位、D単位、M単位)のケイ素原子に接続される炭化水素基は、ビニル基、メチル基およびフェニル基であることを確認できた。

【0104】

すなわち、比較例2に係るオルガノポリシロキサンでは、 $R^1 \sim R^6$ のうちの約30%が、比較的炭素数が大きいフェニル基であり、 $R^1 \sim R^6$ のうちの残りの約半分は、それよりも炭素数が小さい原子団(炭化水素基)または水素原子であった。

【0105】

<3-3. 実験>

オルガノポリシロキサン-1と、オルガノポリシロキサン-3とを、200で硬化させた膜の熱重量減少を、TG-DTAによって評価した。評価条件は、30から800まで、10/minで昇温した。

【0106】

<3-4. 実験結果>

オルガノポリシロキサン-1を200で硬化させた膜の重量を100としたときの、オルガノポリシロキサン-1の重量維持率(%)の経時変化を、図6に示した。同様に、オルガノポリシロキサン-3を200で硬化させた膜の重量を100としたときの、オルガノポリシロキサン-3の重量維持率(%)の経時変化を、図6に示した。図6を見れば明らかなように、比較例では、500を過ぎたあたりから重量維持率が著しく減少し、700を過ぎたあたりでは重量維持率が50%程度となっている。これに対し、実験例では、500よりも手前で一旦、重量維持率が減少するものの、それ以降は重量維持率はなだらかに減少するのみであり、700を過ぎても重量維持率は80%に保持されている。これより、 $R^1 \sim R^6$ の原子団に含まれる炭素数が小さい方が、耐熱性が高くなると考えられる。

10

20

30

40

50

【0107】

< 4. まとめ >

以上に示したように、オルガノポリシロキサンは、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位（T単位）、 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 単位（D単位）、及び $R^4R^5R^6SiO_{1/2}$ 単位（M単位）（各単位中、 $R^1 \sim R^6$ は、脂肪族炭化水素または水素である。）を少なくとも含む複数の単位を組み合わせる構成され、これら全構成単位のうち、T単位とD単位とM単位とのモル比が、T：33.3～71.4 mol%、D：11.1～42.9 mol%、M：7.0～42.9 mol%、より好ましくは、T：40～62.9 mol%、D：17.8～34.3 mol%、M：15.0～34.3 mol%である。これにより、高い耐熱性を有する遮熱フィルム11であって、しかも、クラックの発生などを確実に防止することができる、遮熱フィルム11が提供される。

10

【0108】

また、遮熱フィルム11において、オルガノポリシロキサンの上記全構成単位のうち、D単位には、付加硬化反応時に反応する原子団である付加硬化反応基が含まれる。これにより、付加硬化後の三次元網目構造において、架橋密度が過剰に高くなることが防止され、遮熱フィルム11にクラックが発生することを防止することができる。

【0109】

また、D単位には、付加硬化反応基としてのビニル基がケイ素原子に直接結合される第1型と、前記ビニル基と反応する水素原子がケイ素元素に直接結合される第2型と、が含まれ、前記第1型と前記第2型との配合比（第1型：第2型）が、1：1である。これにより、付加硬化反応後に未反応のビニル基又は水素原子が残存することを防止できる。

20

【0110】

また、遮熱フィルム11において、ビニル基および水素原子以外の、上記 $R^1 \sim R^6$ はいずれも、ケイ素原子に直接結合されるメチル基である。これにより、遮熱フィルムの耐熱性を向上させることができる。

【0111】

また、遮熱フィルム11は、中空粒子12と、ナノ粒子14と、を含有し、付加硬化型シリコーン樹脂と中空粒子12とナノ粒子14との総量に占める、中空粒子12の割合とナノ粒子14の割合とを合わせたものが、37体積%以上82体積%以下である。これにより、中空粒子12とナノ粒子14とを十分な量だけ遮熱フィルムに含有させることができる。

30

【0112】

また、遮熱フィルム11の膜厚は25 μm 以上100 μm 以下である。これにより、遮熱フィルム11の内部応力を減少させることができ、クラックの発生を防止することができる。

【0113】

また、中空粒子のメディアン径は、30 μm またはそれ以下である。これにより、遮熱フィルム11に要求される遮熱性能を満たし易くなる。

【0114】

さらに、中空粒子の中空率は、60体積%またはそれ以上である。これにより、遮熱フィルム11に要求される遮熱性能をより満たし易くなる。

40

【0115】

また、遮熱フィルム11において、付加硬化型シリコーン樹脂と中空粒子12とナノ粒子14との総量に占める、中空粒子12の割合が、30体積%以上60体積%以下である。これにより、中空粒子12を必要十分な量だけ遮熱フィルム11に含有させることができる。

【0116】

また、付加硬化型シリコーン樹脂は、溶媒としてのトルエンをさらに含有し、これを樹脂溶液とする。これにより、樹脂溶液においてオルガノポリシロキサンを良好に溶解させることができる。

50

【 0 1 1 7 】

さらに、遮熱フィルム 1 1 において、樹脂溶液に占める、トルエンの割合が、3 0 体積 % 以上 7 0 体積 % 以下である。これにより、樹脂溶液とナノ粒子 1 4 との H S P 距離を適正に保つことが容易となる。

【 0 1 1 8 】

< 4 . 変形例 >

以上に本発明の好適な実施形態及び実施例を示した。しかしながら、本発明はこれに限定されるものではなく、上記の実施形態及び実施例に対して種々の変更を加えることが可能である。

【 0 1 1 9 】

< 4 - 1 . 第 1 変形例 >

上記の実施例では、付加硬化反応基の全てが、D 単位に結合されているとした。しかしながら、必ずしもこれに限るものではなく、上記に代えて、付加硬化反応基の一部が、M 単位に結合しているとしてもよい。

【 0 1 2 0 】

< 4 - 2 . 第 2 変形例 >

上記の実施例では、 $R^1 \sim R^6$ の全てが、炭素数が最小であるメチル基であるとした。斯かる構成は、耐熱性を向上させる上で好適であるが、必ずしもこれに限らない。すなわち、例えば重量維持率が 6 0 % 以上に維持されることを耐熱性の条件とした場合、全ての $R^1 \sim R^6$ のうちの約 3 0 m o l % またはそれ以下の有機基が、フェニル基であるとしてもよい。

【 符号の説明 】

【 0 1 2 1 】

- | | |
|-----|--------------|
| 1 | ピストン |
| 1 1 | 遮熱フィルム |
| 1 2 | 中空粒子 |
| 1 3 | シリコーン樹脂バイнда |
| 1 4 | ナノ粒子 |

10

20

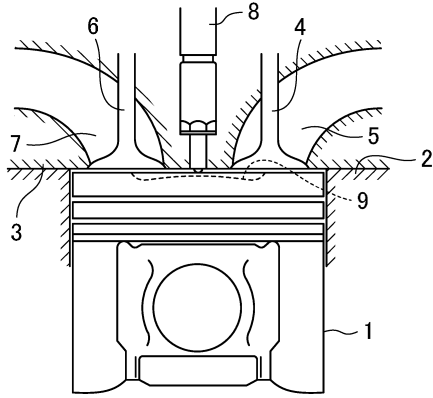
30

40

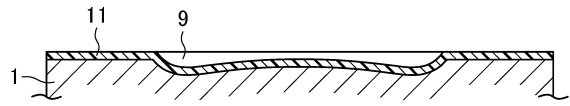
50

【図面】

【図 1】

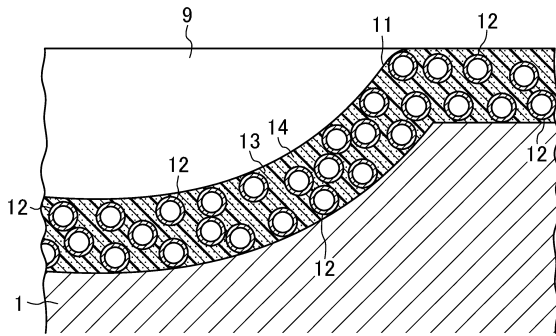


【図 2】

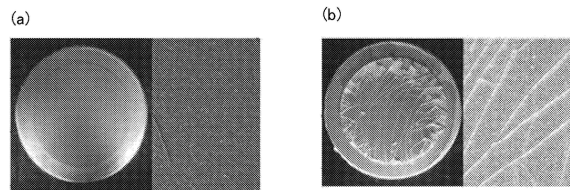


10

【図 3】



【図 4】



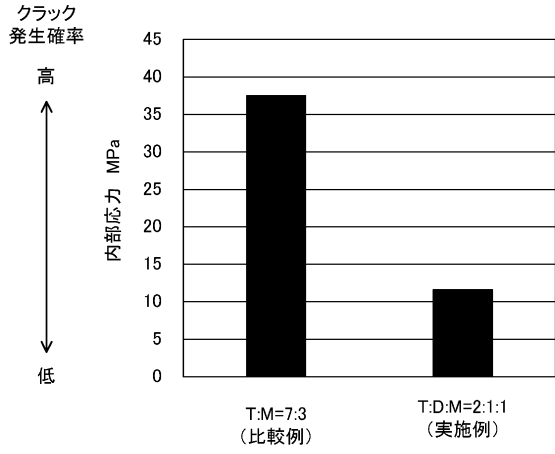
20

30

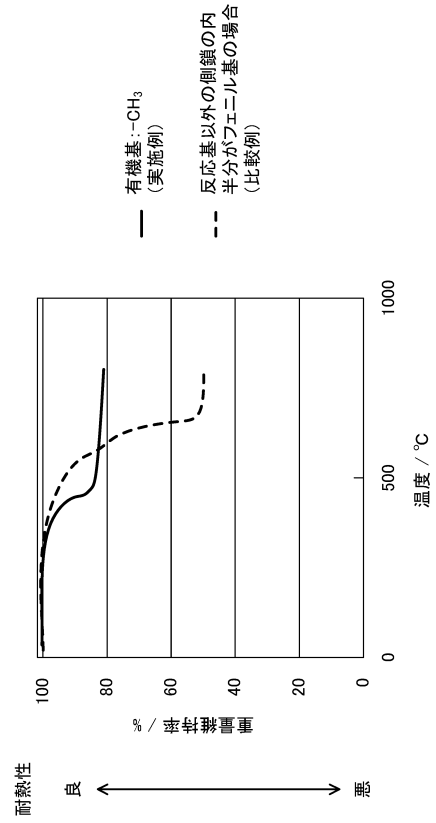
40

50

【 図 5 】



【 図 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I	
<i>C 0 8 K</i>	<i>7/22 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>7/22</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>83/07 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>83/07</i>
<i>F 1 6 L</i>	<i>59/02 (2006.01)</i>	<i>F 1 6 L</i>	<i>59/02</i>

(54)【発明の名称】 ら外部への放熱を防ぐ遮蔽方法
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72)発明者 根岸 千幸

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 峯村 正彦

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 樋口 浩一

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 国際公開第2009/066608(WO, A1)

特開2019-089940(JP, A)

特開2017-155847(JP, A)

国際公開第2020/213657(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 G *77/00 - 77/62*

C 0 8 K *3/00 - 13/08*

C 0 8 L *1/00 - 101/14*

C 0 8 J *5/18*

F 1 6 L *59/02*

F 0 2 B *77/11*