

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-183171
(P2019-183171A)

(43) 公開日 令和1年10月24日(2019.10.24)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8J 9/24 (2006.01)		CO8J	9/24	CFH
CO8G 77/04 (2006.01)		CO8G	77/04	4F074
				4J246

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2019-133188 (P2019-133188)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	令和1年7月18日 (2019.7.18)		日東電工株式会社
(62) 分割の表示	特願2015-176205 (P2015-176205) の分割	(74) 代理人	100115255
原出願日	平成27年9月7日 (2015.9.7)		弁理士 辻丸 光一郎
(31) 優先権主張番号	特願2014-266782 (P2014-266782)	(74) 代理人	100129137
(32) 優先日	平成26年12月26日 (2014.12.26)		弁理士 中山 ゆみ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100154081
			弁理士 伊佐治 創
(31) 優先権主張番号	特願2014-266784 (P2014-266784)	(72) 発明者	服部 大輔
(32) 優先日	平成26年12月26日 (2014.12.26)		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
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	春田 裕宗
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒作用を介して結合した空隙構造フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 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空隙構造フィルムの提供を目的とする。

【解決手段】 本発明の空隙構造フィルムは、微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士が、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。本発明の空隙構造フィルムは、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。前記空隙構造フィルムは、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、前記シリコン多孔体の前駆体を形成し、前記シリコ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。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士が、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空隙構造フィルム。

【請求項 2】

前記構成単位同士が直接的な結合を含んでいる請求項 1 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 3】

前記構成単位同士が間接的な結合を含んでいる請求項 1 または 2 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 4】

前記構成単位同士の結合が、水素結合もしくは共有結合を含んでいる請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 5】

前記構成単位が、粒子状、繊維状、および平板状からなる群から選択される少なくとも一つの形状の構成単位である請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 6】

前記粒子状および平板状の構成単位が、無機物からなる請求項 5 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 7】

前記粒子状構成単位の構成元素が、Si、Mg、Al、Ti、Zn および Zr からなる群から選択される少なくとも一つの元素を含む請求項 5 または 6 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 8】

前記粒子状の構成単位が、ケイ素化合物の微細孔粒子を含み、前記微細孔粒子が、ゲル状シリカ化合物の粉碎体を含む請求項 7 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 9】

前記ゲル状シリカ化合物の粉碎体を基材上に堆積させて膜を形成する請求項 8 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 10】

さらに、前記構成単位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 9 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 11】

前記架橋補助剤の含有率が、前記構成単位の重量に対して 0.01 ~ 20 重量%である請求項 10 に記載の空隙構造フィルム。

【請求項 12】

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、請求項 8 から 11 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 13】

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 12 に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 14】

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 12 または 13 に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 15】

前記シリカゾル微粒子が、ゲル状シリカ化合物を粉碎して得られる、請求項 14 に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

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 15 に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 17】

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 12 から 16 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 18】

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 12 から 17 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【請求項 19】

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 12 から 18 のいずれか一項に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

10

【請求項 20】

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 19 に記載の空隙構造フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒作用を介して結合した空隙構造フィルムおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

20

【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。

30

【0004】

一般に、エアロゲルの多孔質構造を作製する場合は、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多孔質構造を得ることができるものの、その後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。

40

【0005】

一方で、空隙率が高い構造体を形成すると、構造体骨格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、例えば空隙構造を為す構成物質がシリコン多孔体の場合は、シリコ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パ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。同様の現象は、シリカゲルに限らず様々な空隙構造を形成する構成物質で確認できる。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【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

【非特許文献】

【0007】

【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】

【0008】

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空隙構造フィルム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】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明の空隙構造フィルムは、微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士が、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。以下においては、主に、シリコンの微細孔粒子同士が直接的もしくは間接的に化学的に結合している多孔体の空隙層（空隙構造フィルム）について説明する。また、以下において、シリコン多孔体である本発明の空隙構造フィルムを「本発明のシリコン多孔体」ということがある。

【0010】

本発明のシリコ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。ただし、本発明の空隙構造フィルムおよび本発明のシリコン多孔体は、この製造方法に限定されず、どのような製造方法により製造しても良い。

【発明の効果】

【0011】

本発明の空隙構造フィルムは、前述のとおり、微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士が、触媒作用を介して化学的に結合している。例えば、本発明のシリコン多孔体は、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空隙構造フィルムを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明において、基材10上にシリコン多孔体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、本発明の空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルム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、実施例のシリコン多孔体の断面SEM像である。

【図5】図5は、実施例のシリコン多孔体における微細孔粒子のTEM像である。

10

20

30

40

50

【図6】図6は、本発明において、基材上にシリコ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、本発明の空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルム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】

【0013】

本発明のシリコン多孔体は、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。

【0014】

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。

【0015】

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。

【0016】

本発明の空隙構造フィルムにおいて、例えば、前記構成単位同士の結合が、水素結合もしくは共有結合を含んでいても良い。本発明の空隙構造フィルムを形成する構成単位は、例えば、粒子状、繊維状、平板状の少なくとも一つの形状を有する構成からなっても良い。前記粒子状および平板状の構成単位は、例えば、無機物からなっても良い。また、前記粒子状構成単位の構成元素は、例えば、Si、Mg、Al、Ti、ZnおよびZrからなる群から選択される少なくとも一つの元素を含んでいても良い。粒子状を形成する構造体（構成単位）は、実粒子でも中空粒子でもよく、具体的にはシリコン粒子や微細孔を有するシリコン粒子、シリカ中空ナノ粒子やシリカ中空ナノバルーン等が挙げられる。繊維状の構成単位は、例えば、直径がナノサイズのナノファイバーであり、具体的にはセルロースナノファイバーやアルミナナノファイバー等が挙げられる。平板状の構成単位は、例えば、ナノクレイが挙げられ、具体的にはナノサイズのベントナイト（例えばクニピアF〔商品名〕）等が挙げられる。前記繊維状の構成単位は、特に限定されないが、例えば、カーボンナノファイバー、セルロースナノファイバー、アルミナナノファイバー、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバー、ポリマーナノファイバー、ガラスナノファイバー、およびシリカナノファイバーからなる群から選択される少なくとも一つの繊維状物質であっても良い。また、本発明の空隙構造フィルムにおいて、前記微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士は、触媒作用を介して、例えば、直接的または間接的に化学的に結合している部分を含んでいる。なお、本発明の前記空隙構造フィルム中において、前記一種類または複数種類の構成単位同士の少なくとも一部が触媒作用を介して化学的に結合していれば良い。具体的には、例えば、構成単位同士が接触していても化学的に結合していない部分が存在していても良い。また、本発明において、構成単位同士が「間接的に結合している」とは、構成単位量以下の少量のバインダー成分を仲介して構成単位同士が結合していることを指す。構成単位同士が「直接的に結合している」とは、構成単位同士が、バインダー成分等を介さずに直接結合していることを指す。

【0017】

[1. 空隙構造フィルム]

10

20

30

40

50

以下、本発明の空隙構造フィルムについて、主に、本発明のシリコーン多孔体を中心に説明する。ただし、前述のとおり、本発明の空隙構造フィルムは、シリコーン多孔体のみ限定されない。また、前述のとおり、本発明の空隙構造フィルムは、シリコーン多孔体以外であっても、前述のとおり、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という効果を奏する。

【0018】

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。

10

【0019】

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。

20

30

【0020】

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。

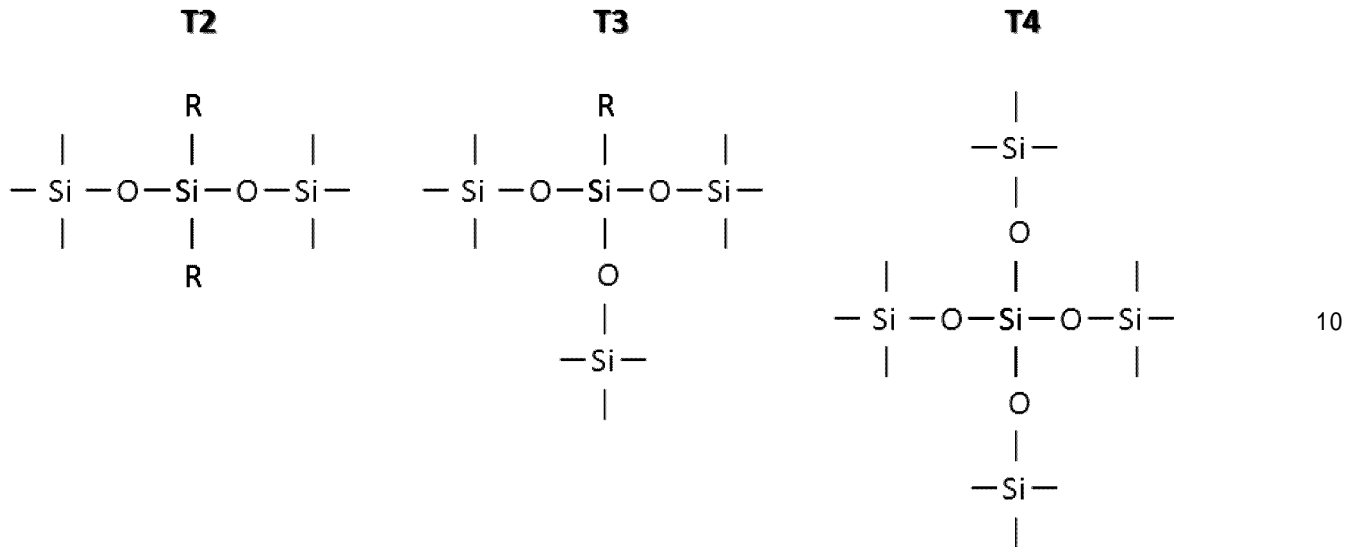
【0021】

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、強度と発現しやすいが、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。

40

【0022】

【化 1】



【0023】

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。

【0024】

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。

【0025】

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樣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。

【0026】

本発明の空隙構造フィルム（代表的には本発明のシリコーン多孔体、以下同じ）は、例えば、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。好ましい空隙サイズは、例えば、5 nm ~ 10 cmである。前記空隙サイズは、その下限が、例えば、5 nm以上、10 nm以上、20 nm以上であり、その上限が、例えば、10 cm以下、1 mm以下、1 μm以下であり、その範囲が、例えば、5 nm ~ 10 cm、10 nm ~ 1 mm、20 nm ~ 1 μm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、本発明の空隙構造フィルム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。

【0027】

（空隙構造フィルムの断面SEM観察）

本発明において、空隙構造フィルムの形態は、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：30kV）し、得られた断面サンプルについてFIB-SEM（FEI社製：商品名Helios NanoLab 600、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。

【0028】

（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（マイクロメリテック社製：商品名ASAP 2020）のキャピラリに、サンプル（本発明の空隙構造フィルム）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。

10

【0029】

本発明の空隙構造フィルムは、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、前記空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルムは、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、例えば、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。

20

【0030】

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。

【0031】

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。

30

【0032】

（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（本発明の空隙構造フィルム）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 Primus II）でケイ素を同定して、Si塗布量（ S_{i0} ）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（ S_{i1} ）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（ S_{i1} ）/ Si塗布量（ S_{i0} ）] × 100（%）

40

【0033】

本発明の空隙構造フィルムは、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。

【0034】

50

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。

【0035】

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。

【0036】

(耐折試験の評価)

前記空隙層(本発明の空隙構造フィルム)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。

10

【0037】

本発明の空隙構造フィルムにおいて、膜密度は、特に制限されず、その下限が、例えば、1g/cm³以上、10g/cm³以上、15g/cm³以上であり、その上限が、例えば、50g/cm³以下、40g/cm³以下、30g/cm³以下、2.1g/cm³以下であり、その範囲が、例えば、5~50g/cm³、10~40g/cm³、15~30g/cm³、1~2.1g/cm³である。また、本発明の空隙構造フィルムにおいて、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。

20

【0038】

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。

【0039】

(膜密度、空孔率の評価)

基材(アクリルフィルム)上に空隙層(本発明の空隙構造フィルム)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2のフィッティングを行った後に、前記積層体(空隙層・基材)の全反射臨界角から膜密度(g/cm³)を算出し、さらに、空孔率(P%)を、以下の式より算出する。

30

$$\text{空孔率}(P\%) = 45.48 \times \text{膜密度}(g/cm^3) + 100(\%)$$

【0040】

本発明の空隙構造フィルムは、例えば、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、前記空隙構造フィルムにおいて、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、空隙構造フィルム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碎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、本発明の空隙構造フィルムは、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、

40

50

前記シリカゾル微粒子に粉碎する前段階のゲル（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碎する際、例えば、粉碎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。

【0041】

本発明の空隙構造フィルムにおいて、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。

【0042】

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。

【0043】

（ヘイズの評価）

空隙層（本発明の空隙構造フィルム）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。

$$\text{ヘイズ}(\%) = [\text{拡散透過率}(\%) / \text{全光線透過率}(\%)] \times 100(\%)$$

【0044】

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。本発明の空隙構造フィルムの屈折率は、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。

【0045】

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。

【0046】

（屈折率の評価）

アクリルフィルムに空隙層（本発明の空隙構造フィルム）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。

【0047】

本発明の空隙構造フィルムの厚みは、特に制限されず、その下限が、例えば、1nm以上、10nm以上、50nm以上、100nm以上であり、その上限が、例えば、1000μm以下、500μm以下、100μm以下、80μm以下であり、その範囲が、例えば、1nm~1000μm、10nm~500μm、50nm~100μm、100nm~80μm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。

【0048】

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。

10

20

30

40

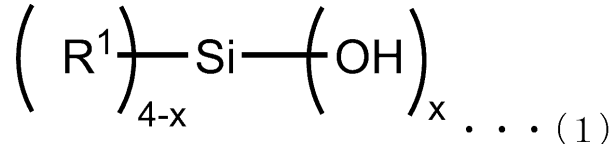
50

【0049】

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。

【0050】

【化2】



10

【0051】

前記式(1)中、例えば、Xは、2、3または4であり、R¹は、直鎖もしくは分枝アルキル基、である。前記R¹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。

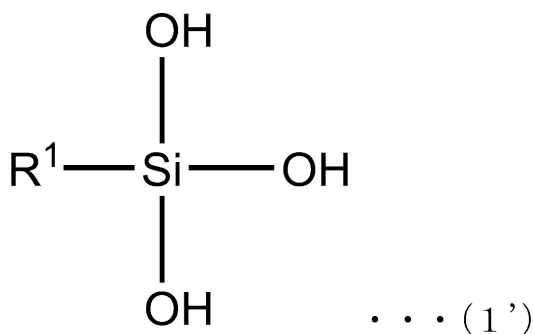
【0052】

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、R¹は、前記式(1)と同様であり、例えば、メチル基である。R¹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。

20

【0053】

【化3】



30

【0054】

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。

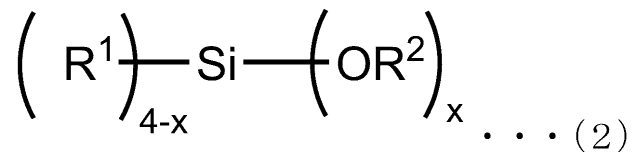
40

【0055】

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。

【0056】

【化4】



【0057】

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。

10

【0058】

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。

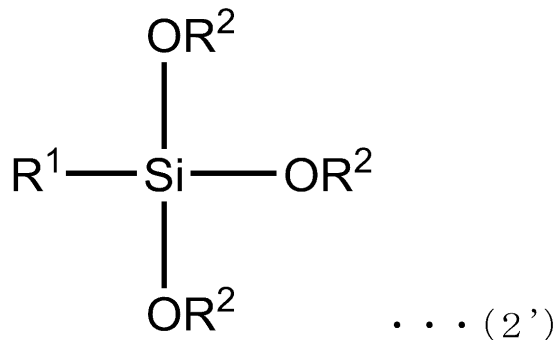
【0059】

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。

20

【0060】

【化5】



30

【0061】

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。

40

【0062】

本発明のシリコン多孔体において、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碎物)の粒度パラツキを示す体積平均粒子径は、特に制限されず、

50

その下限が、例えば、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.10\ \mu\text{m}$ 以上、 $0.20\ \mu\text{m}$ 以上であり、その上限が、例えば、 $2.00\ \mu\text{m}$ 以下、 $1.50\ \mu\text{m}$ 以下、 $1.00\ \mu\text{m}$ 以下であり、その範囲が、例えば、 $0.05\ \mu\text{m} \sim 2.00\ \mu\text{m}$ 、 $0.10\ \mu\text{m} \sim 1.50\ \mu\text{m}$ 、 $0.20\ \mu\text{m} \sim 1.00\ \mu\text{m}$ 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。

10

【0063】

(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： $100\ \text{kV}$) により、観察倍率100,000倍にて電子像を得ることができる。

20

【0064】

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 $0.4\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ の粒子が、 $50 \sim 99.9$ 重量%、 $80 \sim 99.8$ 重量%、 $90 \sim 99.7$ 重量%であり、または、粒径 $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ の粒子が、 $0.1 \sim 50$ 重量%、 $0.2 \sim 20$ 重量%、 $0.3 \sim 10$ 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。

【0065】

本発明の空隙構造フィルムは、例えば、前記微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士を化学的に結合させるための触媒を含んでも良い。前記触媒の含有率は、特に限定されないが、前記構成単位の重量に対し、例えば、 $0.01 \sim 20$ 重量%、 $0.05 \sim 10$ 重量%、または $0.1 \sim 5$ 重量%である。

30

【0066】

また、本発明の空隙構造フィルムは、例えば、さらに、前記微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士を間接的に結合させるための架橋補助剤を含んでも良い。前記架橋補助剤の含有率は、特に限定されないが、例えば、前記構成単位の重量に対して $0.01 \sim 20$ 重量%、 $0.05 \sim 15$ 重量%、または $0.1 \sim 10$ 重量%である。

【0067】

本発明の空隙構造フィルムの形態は、特に制限されず、例えば、フィルム形状であればよい。

40

【0068】

本発明の空隙構造フィルムの製造方法は、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。

【0069】

[2.空隙構造フィルムの製造方法]

以下、本発明の空隙構造フィルムの製造方法について、主に、本発明のシリコン多孔体の製造方法を中心に説明する。本発明のシリコ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が好ましいがその限りではない。前記ケイ素化合物

50

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、微細孔粒子を含む溶液以外からシリコン多孔体を作製する方法をとってもよく、例えばエアロゾルデポジション（AD法）のようなドライ成膜法を用いて、粉砕物を基材上に積層させシリコン多孔体を得てもよい。

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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。

【0073】

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ン多孔体における説明を援用できる。

【0074】

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。

【0075】

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。

【0076】

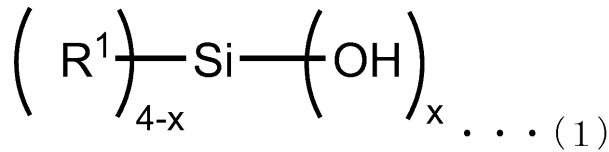
前記ケイ素化合物のゲル化は、例えば、前記モノマーのケイ素化合物を、互いに水素結合させることまたは分子間力結合させることで行うことができる。

【0077】

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。

【0078】

【化6】



10

【0079】

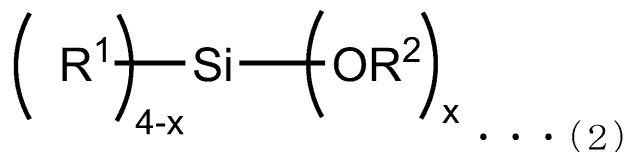
前記式(1)のケイ素化合物は、水酸基を有するため、前記式(1)のモノマー間は、例えば、それぞれの水酸基を介して、水素結合または分子間力結合が可能である。

【0080】

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。

【0081】

【化7】



20

【0082】

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分程度攪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。

30

【0083】

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。

40

【0084】

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

50

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。

【0085】

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。

【0086】

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、粉碎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、前記粉碎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。

【0087】

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。

【0088】

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、その下限が、例えば、50%以下、40%以下、30%以下であり、その上限が、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。

【0089】

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

10

20

30

40

50

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。

【0090】

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。

10

【0091】

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、DMSOとメタノール、DMSOとブタノール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。

【0092】

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、仕事量が過剰な場合は、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。

20

30

【0093】

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

40

50

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。前記酸や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-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-カルボキシレート(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-テトラメチルピグアニジウム n-ブチルトリフェニルボレート(商品名WPBG-300)、および2-(9-オキソキサテン-2-イル)プロピオン酸1,5,7-トリアザピシクロ[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)また、前記微細孔粒子同士を化学的に結合させる触媒は、前記光活性触媒に限定されず、例えば、尿素のような熱活性触媒でも良い。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。また、前記微細孔粒子以外の空隙構造を形成できる液には、前記酸や塩基以外の加熱や光照射によりラジカルを発生させる触媒を含んでもよく、空隙構造フィルムの構成単位に応じて、最適な触媒を選択できる。

10

20

30

40

50

【0094】

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。

【0095】

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。

【0096】

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。

【0097】

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。

【0098】

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、空隙率が低下してしまう可能性がある。

【0099】

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、10001/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。

【0100】

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 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の前記シリコ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、 $0.01 \sim 60000 \text{g}$ 、 $0.1 \sim 5000 \text{g}$ 、 $1 \sim 50 \text{g}$ 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。

10

【0101】

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、 $50 \sim 200$ 、 $60 \sim 150$ 、 $70 \sim 130$ であり、前記乾燥処理の時間は、例えば、 $0.1 \sim 30$ 分、 $0.2 \sim 10$ 分、 $0.3 \sim 3$ 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。

20

【0102】

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。

30

【0103】

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。

40

【0104】

50

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。

10

【0105】

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。

20

【0106】

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。

30

40

【0107】

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

50

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光照射量（エネルギー）は、特に限定されないが、@360nm換算で、例えば、200~800mJ/cm²、250~600mJ/cm²、または300~400mJ/cm²である。照射量が十分でなく触媒発生剤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/cm²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/cm²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。

10

【0108】

以上のようにして、本発明の空隙構造フィルム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。

【0109】

また、得られた本発明の空隙構造フィルムに対し、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、本発明の空隙構造フィルム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40~80、50~70、55~65である。前記反応の時間は、例えば5~30hr、7~25hr、または10~20hr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、前記空隙構造フィルム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。

20

【0110】

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、本発明の空隙構造フィルム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碎体）であって、前記シリコ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、本発明の空隙構造フィルム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。

30

40

【0111】

また、本発明の空隙構造フィルム上に、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、本発明のシリコン多孔体上に貼り合わせるにより、本発明のシリコ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

50

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 ~ 100 μm 、5 ~ 50 μm 、10 ~ 30 μm 、または12 ~ 25 μm である。

10

【0112】

さらに、本発明の空隙構造フィルムを、前記粘接着層と反応させて、本発明の空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルム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、本発明の空隙構造フィルム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 ~ 80、50 ~ 70、55 ~ 65である。前記反応の時間は、例えば5 ~ 30 hr、7 ~ 25 hr、または10 ~ 20 hrである。また、この中間層形成工程が、本発明のシリコ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。

20

【0113】

このようにして得られる本発明の空隙構造フィルムは、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。

30

【0114】

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、パッチ処理を行ったものを積層してもよい。

【0115】

以下に、基材上に前記本発明の空隙構造フィルム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。なお、図1 ~ 3と、後述の図6 ~ 8および9 ~ 11を用いた説明では、空隙構造フィルムがシリコン多孔体である場合を例に挙げて説明している。しかし、本発明の空隙構造フィルムは、シリコン多孔体以外の場合でも、同様に連続処理工程で製造可能である。また、図2については、前記シリコ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ン多孔体を、巻き取り直前に貼り合わ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。

40

【0116】

50

図1の断面図に、前記基材上に前記シリコ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上にシリコン多孔体20を形成できる。なお、前記シリコ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。

【0117】

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)、スピコート法、刷毛塗り法、ロールコート法、フレキシ印刷法、ワイパーコート法、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。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

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。

【0121】

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。

【0122】

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、オープンゾーン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。

【0123】

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

10

20

30

40

50

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、

10

【0124】

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。

【0125】

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。

【0126】

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。

20

【0127】

つぎに、乾燥工程(2)を行う。具体的には、図示のとおり、オープンゾーン210中に、ゾル粒子液20''が塗工された基材10を搬送し、オープンゾーン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、オープンゾーン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、シリコン多孔体20が形成される。

30

40

【0128】

そして、化学処理工程(3)の後、基材10上にシリコン多孔体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、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。

【0129】

なお、図6~8に、本発明のシリコ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

50

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、シリコン多孔体 20 の強度を向上させ、強度が向上したシリコン多孔体 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。

【0130】

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。

10

【0131】

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。

20

30

【0132】

また、図 9 ~ 11 に、本発明のシリコ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、シリコン多孔体 20 が、強度の向上したシリコン多孔体 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。

40

【0133】

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) 1

50

30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、シリコン多孔体20は、強度が向上したシリコン多孔体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。

10

【0134】

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、シリコン多孔体20は、強度が向上したシリコン多孔体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。

20

【0135】

30

[3. 空隙構造フィルムの用途]

本発明の空隙構造フィルムは、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、前記本発明の空隙構造フィルム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。

【0136】

本発明としては、前記空隙構造フィルム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、フィルムであればよい。

40

【0137】

また、本発明としては、例えば、前記空隙構造フィルム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空隙構造フィルムは、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。前記空隙構造フィルムの空隙は、例えば、細胞、栄養源、空気等の保持に適していることから、本発明の空隙構造フィルムは、例えば、再生医療用の足場として有用である。

【0138】

本発明の空隙構造フィルム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。

50

【実施例】

【0139】

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。

【0140】

(実施例1)

本実施例では、以下のようにして本発明の空隙構造フィルム(シリコーン多孔体)を製造した。

【0141】

(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、攪拌を行うことで、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。

10

【0142】

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分攪拌することで、トリストリス(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。

【0143】

(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。

20

【0144】

(3)粉碎処理

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、軽く攪拌した後、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碎を行った。この粉碎処理は、ホモジナイザー(商品名UH-50、エスエムテ社製)を使用し、5ccのスクリュウ瓶に、ゲル1.18g、およびIPA 1.14gを秤量した後、50W、20kHzの条件で2分間の粉碎で行った。

30

【0145】

前記粉碎処理によって、前記混合液中の前記ゲル状ケイ素化合物を粉碎したことにより、前記混合液は、前記粉碎物のゾル粒子液となった。前記混合液に含まれる前記粉碎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。

40

【0146】

(4)塗工膜の形成およびシリコーン多孔体の形成

そして、パーコート法により、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1mm²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、前記粉碎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、前記粉碎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。このようにして、空隙構造フィルムを製造することができた。

【0147】

(比較例1)

50

前記塗工液について触媒 K O H 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。

【 0 1 4 8 】

(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（ペンコット（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。

【 0 1 4 9 】

これらの結果を、下記表 1 に示す。

【 0 1 5 0 】

【表 1】

項目	実施例 1	比較例 1
屈折率	1. 1 6	1. 1 2
ヘイズ	0. 3	0. 3
空隙率	5 9 %	7 5 %
耐擦傷性	7 8 %	6 %

10

【 0 1 5 1 】

前記表 1 に示すように、得られた厚み 1 μ m の実施例 1 のシリコン多孔体は、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 のシリコン多孔体の断面 S E M 像を示す。また、図 5 に、実施例 1 のシリコン多孔体における微細孔粒子の T E M 像を示す。

20

【 0 1 5 2 】

(実施例 2)

本実施例では、以下のようにして本発明の空隙構造フィルム（シリコン多孔体）を製造した。

30

【 0 1 5 3 】

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 K O H 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 W P B G 2 6 6 ）の I P A （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) 粉碎処理」を行い、塗工液を調製した。前記光塩基発生触媒の I P A 溶液の添加量は、前記ゾル粒子液 0 . 7 5 g に対して 0 . 0 3 1 g 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 U V 照射した。前記 U V 照射は、波長 3 6 0 n m の光を照射し、光照射量（エネルギー）は 5 0 0 m J とした。さらに、U V 照射後、6 0 での加熱エージングを 2 2 h r 行なって本実施例の多孔質構造を形成した。

40

【 0 1 5 4 】

(実施例 3)

U V 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。

【 0 1 5 5 】

(実施例 4)

光塩基発生触媒の I P A 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 . 7 5 g に対して 0 . 0 1 8 g 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。

50

【 0 1 5 6 】

(実施例 5)

光塩基発生触媒の I P A 溶液の添加量を、前記ゾル液 0 . 7 5 g に対して、0 . 0 5 4 g 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。

【 0 1 5 7 】

(実施例 6)

実施例 2 と同様にして乾燥後の多孔体に U V 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 P E T 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 6 0 で 2 2 h r 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。

10

【 0 1 5 8 】

(実施例 7)

P E T 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。

【 0 1 5 9 】

(実施例 8)

光塩基発生触媒の I P A 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 . 7 5 g に対して 0 . 0 1 8 g 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。

20

【 0 1 6 0 】

(実施例 9)

光塩基発生触媒の I P A 溶液の添加量を、前記ゾル液 0 . 7 5 g に対して、0 . 0 5 4 g 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。

【 0 1 6 1 】

(実施例 1 0)

M T M S に代えて M g F ₂ と T E O S （テトラエトキシシラン）とを混合して多孔質構造体を形成した以外は、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。

【 0 1 6 2 】

実施例 2 ~ 1 0 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。

30

【 0 1 6 3 】

【表 2】

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
屈折率	1. 1 4	1. 1 5	1. 1 5	1. 1 6
ヘイズ	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4
空隙率	6 5%	6 2%	6 2%	5 9%
耐擦傷性	7 0%	7 0%	7 5%	7 8%

40

【 0 1 6 4 】

【表 3】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
屈折率	1. 1 4	1. 1 5	1. 1 5	1. 1 6	1. 1 8
ヘイズ	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4
空隙率	6 5%	6 2%	6 2%	5 9%	5 2%
耐擦傷性	7 0%	7 5%	7 5%	7 8%	8 0%

【 0 1 6 5 】

10

前記表 2 および 3 に示すとおり、得られた厚み 1 μm の実施例 2 ~ 10 のシリコン多孔体は、いずれも、屈折率が 1. 1 4 ~ 1. 1 8 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 ~ 10 のシリコン多孔体は、実施例 1 と同様、十分な強度と可撓性を、兼ね備えていることも確認した。なお、実施例 2 ~ 10 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】

20

【 0 1 6 6 】

以上、説明したとおり、本発明の空隙構造フィルムは、微細な空隙構造を形成する一種類または複数種類の構成単位同士が、触媒作用を介して化学的に結合しており、例えば、本発明のシリコン多孔体は、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。このため、本発明の空隙構造フィルムは、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、本発明の空隙構造フィルムは、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。

30

【符号の説明】

【 0 1 6 7 】

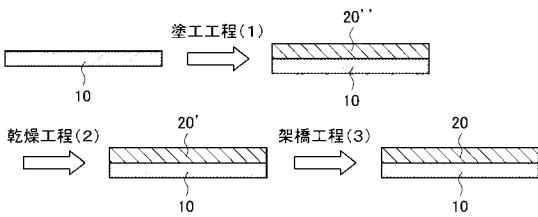
- 1 0 基材
- 2 0 多孔質構造
- 2 0 ' 塗工膜 (前駆層)
- 2 0 ' ' ゼル粒子液
- 2 1 強度が向上した多孔質構造 (多孔体)
- 1 0 1 送り出しローラ
- 1 0 2 塗工ロール
- 1 1 0 オープンゾーン
- 1 1 1 熱風器 (加熱手段)
- 1 2 0 化学処理ゾーン
- 1 2 1 ランプ (照射手段) または熱風器 (加熱手段)
- 1 3 0 a 粘接着層塗工ゾーン
- 1 3 0 中間体形成ゾーン
- 1 3 1 a 粘接着層塗工手段
- 1 3 1 熱風器 (加熱手段)
- 1 0 5 巻き取りロール
- 1 0 6 ロール
- 2 0 1 送り出しローラ

40

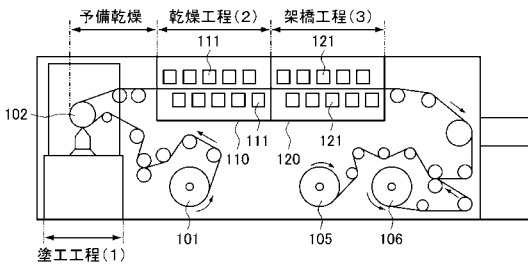
50

- 2 0 2 液溜め
- 2 0 3 ドクター（ドクターナイフ）
- 2 0 4 マイクログラビア
- 2 1 0 オープンゾーン
- 2 1 1 加熱手段
- 2 2 0 化学処理ゾーン
- 2 2 1 ランプ（光照射手段）または熱風器（加熱手段）
- 2 3 0 a 粘接着層塗工ゾーン
- 2 3 0 中間体形成ゾーン
- 2 3 1 a 粘接着層塗工手段
- 2 3 1 熱風器（加熱手段）
- 2 5 1 巻き取りロール

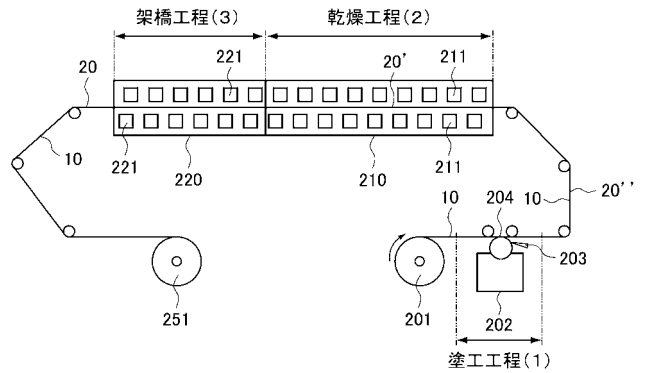
【 図 1 】



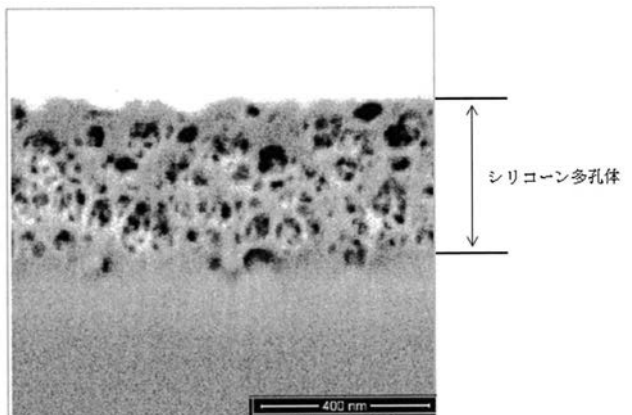
【 図 2 】



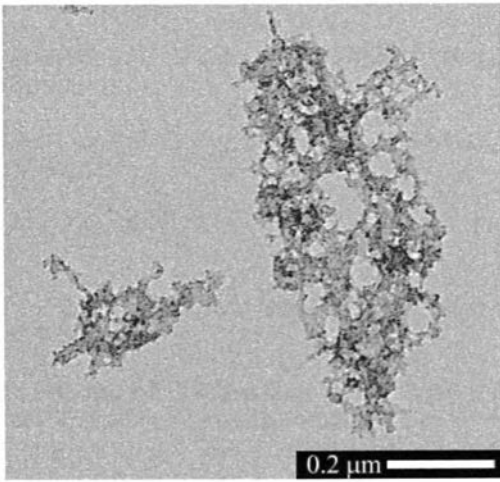
【 図 3 】



【 図 4 】

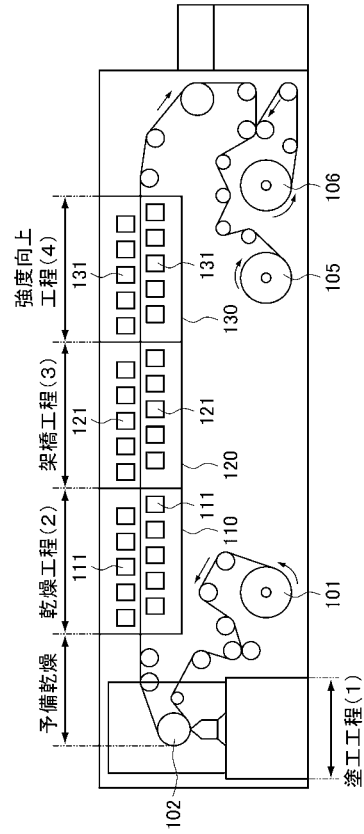


【 図 5 】

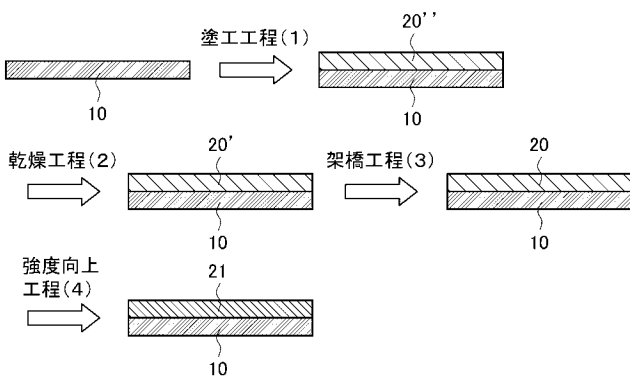


微細孔粒子

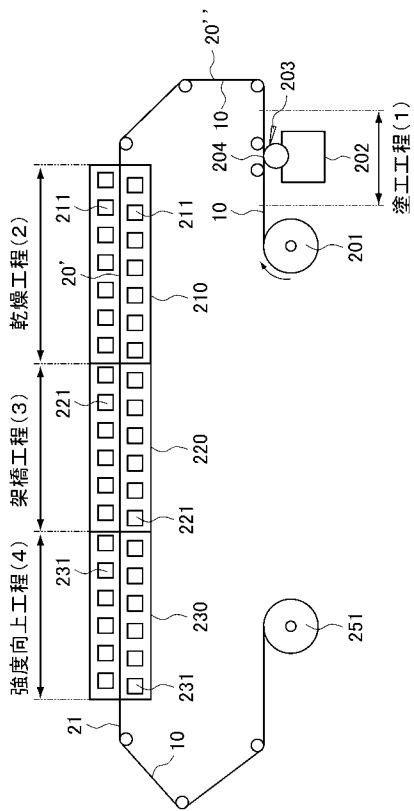
【 図 7 】



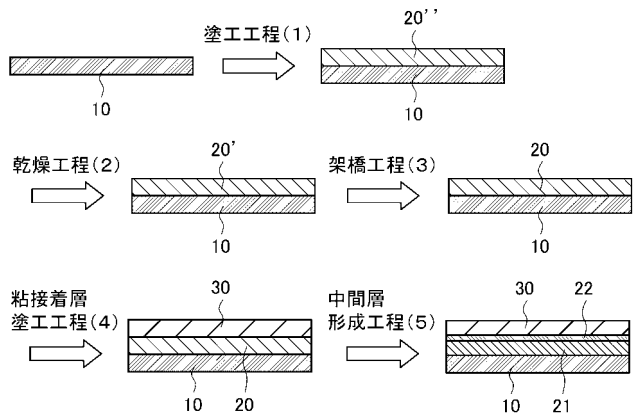
【 図 6 】



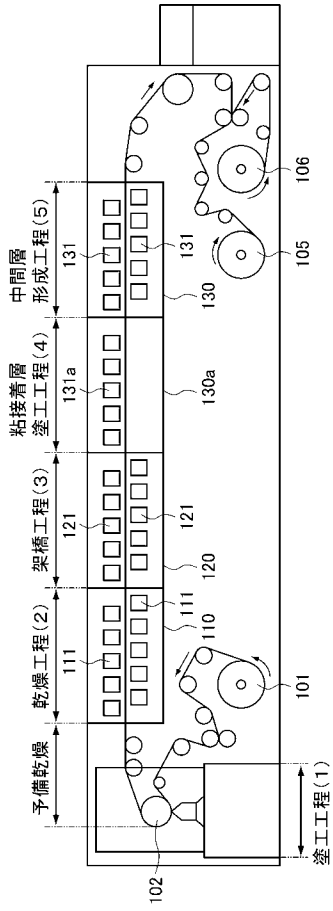
【 図 8 】



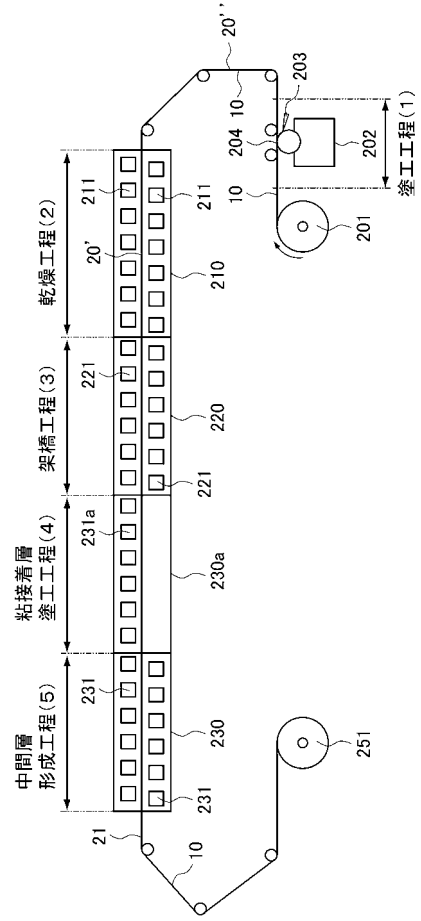
【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2015-152966(P2015-152966)

(32)優先日 平成27年7月31日(2015.7.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 中村 恒三
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

(72)発明者 宇和田 一貴
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

(72)発明者 武本 博之
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

(72)発明者 村上 奈穂
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

Fターム(参考) 4F074 AA90 AD17 BB22 CA51 CC12Y CC30Y DA02 DA08 DA24
4J246 AA03 BA120 BA12X BB020 BB022 BB02X CA240 CA24X FA071 FA081
FA131 FA381 FA431 FB081 FB211 GB13 GB18 GC23 GC24 HA09
HA11