

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5178532号
(P5178532)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 83/05	(2006.01) CO8L 83/05
CO8L 83/07	(2006.01) CO8L 83/07
CO8K 3/04	(2006.01) CO8K 3/04
B32B 27/00	(2006.01) B32B 27/00 101 B32B 27/00 L

請求項の数 17 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2008-553244 (P2008-553244)
(86) (22) 出願日	平成19年1月10日 (2007.1.10)
(65) 公表番号	特表2009-525383 (P2009-525383A)
(43) 公表日	平成21年7月9日 (2009.7.9)
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/000631
(87) 国際公開番号	W02007/092118
(87) 国際公開日	平成19年8月16日 (2007.8.16)
審査請求日	平成22年1月6日 (2010.1.6)
(31) 優先権主張番号	60/764,502
(32) 優先日	平成18年2月2日 (2006.2.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	596012272 ダウ・コーニング・コーポレイション アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード 2200
(74) 代理人	100110423 弁理士 曽我 道治
(74) 代理人	100084010 弁理士 古川 秀利
(74) 代理人	100094695 弁理士 鈴木 憲七
(74) 代理人	100111648 弁理士 梶並 順
(74) 代理人	100122437 弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコーン樹脂フィルム、その調製方法、およびナノ材料充填シリコーン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $(R^1 R^2_2 Si O_{1/2})_w (R^2_2 Si O_{2/2})_x (R^1 Si O_{3/2})_y (Si O_{4/2})_z (I)$ を持つシリコーン樹脂(A)または式 $(R^1 R^5_2 Si O_{1/2})_w (R^5_2 Si O_{2/2})_x (R^5 Si O_{3/2})_y (Si O_{4/2})_z (I'')$ を持つシリコーン樹脂(A') (式中、R¹は、C₁~C₁₀ヒドロカルビルまたはC₁~C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく；R²は、R¹またはアルケニルであり；R⁵は、R¹または-Hであり；wは0~0.8であり；xは0~0.6であり；yは0~0.99であり；zは0~0.35であり；w+x+y+z=1；y+z/(w+x+y+z)は0.2~0.99であり；w+x/(w+x+y+z)は0.01~0.8であり；但し、該シリコーン樹脂(A)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、または該シリコーン樹脂(A')は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ)、および光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物と、

炭素ナノ材料と

を含む、ナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 2】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、式 $(R^1 R^2_2 Si O_{1/2})_w (R^2_2 Si O_{2/2})_x (R^1 Si O_{3/2})_y (Si O_{4/2})_z (I)$ を持つ前記シリコーン樹脂(A)；該シリコーン樹脂(A)を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ有機硅素化合物(B)；および触媒量の前記光活性化ヒドロシリル

化触媒(C)を含む、請求項 1 に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 3】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) を持つ前記シリコーン樹脂(A')；該シリコーン樹脂(A')を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持つ有機硅素化合物(B')；および触媒量の前記光活性化ヒドロシリル化触媒(C)を含む、請求項 1 に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 4】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) を持つシリコーン樹脂(A)；該シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持つ有機硅素化合物(B)；触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒(C)；ならびに (i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV) および (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V) から選択された式を持つシリコーンゴム(D)を含み；式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、R⁵は、R¹もしくは -H であり、下付き文字 a および b は各々 1 ～ 4 の値を持ち、w は 0 ～ 0.8 であり、x は 0 ～ 0.6 であり、y は 0 ～ 0.99 であり、z は 0 ～ 0.35 であり、w + x + y + z = 1、y + z / (w + x + y + z) は 0.2 ～ 0.99 であり、w + x / (w + x + y + z) は 0.01 ～ 0.8 であり、但し、該シリコーン樹脂および該シリコーンゴム(D) (i) は各々、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、該シリコーンゴム(D) (ii) は、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持ち、そして該シリコーン樹脂(A)における硅素結合アルケニル基に対する該シリコーンゴム(D)における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子のモル比が 0.01 ～ 0.5 である、請求項 1 に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 5】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、式 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (III) を持つシリコーン樹脂(A')；該シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持つ有機硅素化合物(B')；触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒(C)；ならびに (i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV) および (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V) から選択された式を持つシリコーンゴム(D)を含み；式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、R⁵は、R¹もしくは -H であり、下付き文字 a および b は各々 1 ～ 4 の値を持ち、w は 0 ～ 0.8 であり、x は 0 ～ 0.6 であり、y は 0 ～ 0.99 であり、z は 0 ～ 0.35 であり、w + x + y + z = 1、y + z / (w + x + y + z) は 0.2 ～ 0.99 であり、w + x / (w + x + y + z) は 0.01 ～ 0.8 であり、但し、該シリコーン樹脂および該シリコーンゴム(D) (i) は各々、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持ち、該シリコーンゴム(D) (i) は、1分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、そして該シリコーン樹脂(A')における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子に対する該シリコーンゴム(D)における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子のモル比が 0.01 ～ 0.5 である、請求項 1 に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 6】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、ヒドロシリル化触媒、そして任意に有機溶媒の存在下で、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) を持つシリコーン樹脂と式 $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5$ (VI) を持つシリコーンゴムとを反応させて可溶反応生成物を形成することによって調製されたゴム変性シリコーン樹脂(A') (式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビル

10

20

30

40

50

もしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく； R^2 は、 R^1 もしくはアルケニルであり； R^5 は、 R^1 もしくは -H であり； 下付き文字 c は、 4 よりも大きく、 1,000 までの値を持ち； w は 0 ~ 0.8 であり； x は 0 ~ 0.6 であり； y は 0 ~ 0.99 であり； z は 0 ~ 0.35 であり； $w + x + y + z = 1$ ； $y + z / (w + x + y + z)$ は 0.2 ~ 0.99 であり； $w + x / (w + x + y + z)$ は 0.01 ~ 0.8 であり； 但し、該シリコーン樹脂 (I) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、該シリコーンゴム (VI) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持ち、そしてシリコーン樹脂 (I) における硅素結合アルケニル基に対する該シリコーンゴム (VI) における硅素結合水素原子のモル比が 0.01 ~ 0.5 である)；該ゴム変性シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持つ有機硅素化合物 (B)；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒 (C) を含む、請求項 1 に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 7】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、ヒドロシリル化触媒、そして任意に有機溶媒の存在下で、式 $(R^1 R^5_2 SiO_{1/2})_w (R^5_2 SiO_{2/2})_x (R^5 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$ (III) を持つシリコーン樹脂と式 $R^1 R^2_2 SiO (R^2_2 SiO)_d SiR^2_2 R^1$ (VII) を持つシリコーンゴムとを反応させて可溶反応生成物を形成することによって調製されたゴム変性シリコーン樹脂 (A'') (式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく； R^2 は、 R^1 もしくはアルケニルであり； R^5 は、 R^1 もしくは -H であり； 下付き文字 d は、 4 よりも大きく、 1,000 までの値を持ち； w は 0 ~ 0.8 であり； x は 0 ~ 0.6 であり； y は 0 ~ 0.99 であり； z は 0 ~ 0.35 であり； $w + x + y + z = 1$ ； $y + z / (w + x + y + z)$ は 0.2 ~ 0.99 であり； $w + x / (w + x + y + z)$ は 0.01 ~ 0.8 であり； 但し、該シリコーン樹脂 (III) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持ち；該シリコーンゴム (VII) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち；そして該シリコーン樹脂 (III) における硅素結合水素原子に対する該シリコーンゴム (VII) における硅素結合アルケニル基のモル比が 0.01 ~ 0.5 である)；該ゴム変性シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持つ有機硅素化合物 (B')；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒 (C) を含む、請求項 1 に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項 8】

前記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が反応性希釈剤 (E) を更に含み、反応性希釈剤 (E) は、(i) 1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、且つ 25 における粘度が 0.001 ~ 2 Pa · s である有機シロキサン (ここで、(E) (i) の粘度は、前記シリコーン組成物の前記シリコーン樹脂の粘度の 20 % 以下であり、該有機シロキサンは、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_m (R^2_2 SiO_{2/2})_n (R^1 SiO_{3/2})_p (SiO_{4/2})_q$ を持つ、式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 R^2 は、 R^1 もしくはアルケニルであり、m は 0 ~ 0.8 であり、n = 0 ~ 1、p = 0 ~ 0.25、q = 0 ~ 0.2、m + n + p + q = 1、そして、m + n は 0 でなく、但し、p + q = 0 の場合、n は 0 でなく、これらアルケニル基が全て末端ではない) と、(ii) 1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持ち、且つ 25 における粘度が 0.001 ~ 2 Pa · s である有機水素シロキサンであって、(E) (ii) におけるアルケニル基 1 モル当たり、(E) (ii) における硅素結合水素原子 0.5 ~ 3 モルを与えるのに充分な量の有機水素シロキサン (ここで、該有機水素シロキサンは、式 $(HR^1_2 SiO_{1/2})_s (R^1 SiO_{3/2})_t (SiO_{4/2})_v$ を持つ、式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、s は 0.25 ~ 0.8 であり、t は 0 ~ 0.5 であり、v は 0 ~ 0.3 であり、s + t + v = 1、そして、t + v は

0でない)とを含み、且つ成分(E)(i)及び(E)(ii)が、成分(A)、(A')、(A'')、(A''')、(B)、(B')及び(D)と異なるものである、請求項1～7のいずれか1項に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項9】

成分(B)の前記有機珪素化合物が、式($R^1R^4_2SiO_{1/2}$)_w($R^4_2SiO_{2/2}$)_x($R^1SiO_{3/2}$)_y($SiO_{4/2}$)_z(II)を持つ有機水素ポリシロキサン樹脂であり、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R⁴は、R¹、もしくは少なくとも1つの硅素結合水素原子を持つ有機シリルアルキル基であり、wは0～0.8であり、xは0～0.6であり、yは0～0.99であり、zは0～0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/(w+x+y+z)は0.2～0.99であり、そしてw+x/(w+x+y+z)は0.01～0.8であり、但し、R⁴基の少なくとも50モル%が、有機シリルアルキルである、請求項2、4、もしくは6に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項10】

前記炭素ナノ材料が、炭素ナノ粒子、纖維状炭素ナノ材料、および層状炭素ナノ材料から選択される、請求項1に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項11】

前記炭素ナノ材料の濃度が、前記ナノ材料充填シリコーン組成物の合計重量に基づき、0.001～50% (w/w) である、請求項1に記載のナノ材料充填シリコーン組成物。

【請求項12】

シリコーン樹脂フィルムを調製する方法であって、

ナノ材料充填シリコーン組成物を用いて剥離ライナーをコーティングする工程であって、該シリコーン組成物が：

式($R^1R^2_2SiO_{1/2}$)_w($R^2_2SiO_{2/2}$)_x($R^1SiO_{3/2}$)_y($SiO_{4/2}$)_z(I)を持つシリコーン樹脂(A)または式($R^1R^5_2SiO_{1/2}$)_w($R^5_2SiO_{2/2}$)_x($R^5SiO_{3/2}$)_y($SiO_{4/2}$)_z(III)を持つシリコーン樹脂(A') (式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルまたはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく；R²は、R¹またはアルケニルであり；R⁵は、R¹または-Hであり；wは0～0.8であり；xは0～0.6であり；yは0～0.99であり；zは0～0.35であり；w+x+y+z=1；y+z/(w+x+y+z)は0.2～0.99であり；w+x/(w+x+y+z)は0.01～0.8であり；但し、該シリコーン樹脂(A)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、または該シリコーン樹脂(A')は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ)、および光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物；ならびに

炭素ナノ材料

を含む工程と、

該シリコーン樹脂(A)または(A')を硬化させるのに充分な線量で、波長150～800nmを持つ放射線に該コーティングを晒す工程とを含む、方法。

【請求項13】

前記炭素ナノ材料が、炭素ナノ粒子、纖維状炭素ナノ材料、および層状炭素ナノ材料から選択される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記炭素ナノ材料の濃度が、前記ナノ材料充填シリコーン組成物の合計重量に基づき、0.001～50% (w/w) である、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

更に、前記シリコーン樹脂フィルムの少なくとも一部分上で、コーティングを形成させることを含む、請求項12に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

前記コーティングが、硬化シリコーン樹脂である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 12 もしくは 14 の方法によって調製されたシリコーン樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願に対する相互参照

この出願は、35 U.S.C. § 119 (e) の下、2006年2月02日出願された米国仮特許出願第 60/764,502 号の利益を請求する。米国仮特許出願第 60/764,502 号が、本明細書により援用されている。

10

【0002】

本発明は、シリコーン樹脂フィルムの調製方法に関するものであり、特に：

(i) シリコーン樹脂、および、光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物；ならびに

(ii) 炭素(カーボン)ナノ材料

を含むナノ材料充填シリコーン組成物を用い、剥離ライナーをコーティングし；そして

本シリコーン樹脂を硬化させるのに充分な線量で、150~800 nm の波長を持つ放射線に該コーティングを被曝させる

20

ことを含む。本発明は、先行している方法に従いながら、調製されたシリコーン樹脂フィルムにも関し、ナノ材料充填シリコーン組成物にも関する。

【背景技術】

【0003】

シリコーン樹脂は、高い熱安定性、良好な湿気耐性、優れた柔軟性、高い酸素耐性、低い誘電率、および高い透明性を包含している特性の独特の組み合わせの力により、種々の応用において有用である。例えば、シリコーン樹脂は、自動車、電子(エレクトロニクス)、建設、器具、および航空宇宙産業における保護コーティングもしくは誘電コーティングとして広く使用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0004】

シリコーン樹脂コーティングは、種々の基材を保護、絶縁、もしくは結合するのに使用され得るが、自立しているシリコーン樹脂フィルムが、低い引き裂き強さ、高い脆弱さ、低いガラス転移温度、および、高い熱膨張係数による限られた利便性を持つ。結局、向上した機械特性および熱特性を持っている自立しているシリコーン樹脂フィルムを求める必要性がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、シリコーン樹脂フィルムの調製方法に関するものであり、本方法が：

ナノ材料充填シリコーン組成物を用いて剥離ライナーをコーティングする工程であって、該シリコーン組成物が：

40

式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^1 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ を持つシリコーン樹脂 (A) または式 $(R^1 R^5_2 SiO_{1/2})_w (R^5_2 SiO_{2/2})_x (R^5 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (III)$ を持つシリコーン樹脂 (A') (式中、R¹は、C₁~C₁₀ ヒドロカルビルまたはC₁~C₁₀ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく；R²は、R¹またはアルケニルであり；R⁵は、R¹または-Hであり；wは0~0.8であり；xは0~0.6であり；yは0~0.99であり；zは0~0.35であり；w+x+y+z=1；y+z/(w+x+y+z)は0.2~0.99であり；w+x/(w+x+y+z)は0.01~0.8であり；但し、該シリコーン樹脂 (A) は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、または該シリコ

50

ーン樹脂(A')は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ)、および光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物;ならびに

炭素ナノ材料

を含む工程と、

該シリコーン樹脂(A)または(A')を硬化させるのに充分な線量で、150~800nmの波長を持つ放射線に該コーティングを晒す工程とを含む。

【0006】

本発明は、前述した方法に従いながら、調製されたシリコーン樹脂フィルムにも関している。

【0007】

更に、本発明は、

式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$ を持つシリコーン樹脂(A)または式 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を持つシリコーン樹脂(A')(式中、R¹は、C₁~C₁₀ヒドロカルビルまたはC₁~C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく; R²は、R¹またはアルケニルであり; R⁵は、R¹または-Hであり; wは0~0.8であり; xは0~0.6であり; yは0~0.99であり; zは0~0.35であり; w+x+y+z=1; y+z/(w+x+y+z)は0.2~0.99であり; w+x/(w+x+y+z)は0.01~0.8であり; 但し、該シリコーン樹脂(A)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、または該シリコーン樹脂(A')は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ)、および光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物と

炭素(カーボン)ナノ材料とを含むナノ材料充填シリコーン組成物に関する。

【0008】

本発明の本シリコーン樹脂フィルムは、本炭素(カーボン)ナノ材料のない同シリコーン組成物から調製されたシリコーン樹脂フィルムに比べて、低い熱膨張係数、高い引っ張り強度、および、高い弾性率を持つ。また、本充填(つまり、炭素(カーボン)ナノ材料含有)および非充填シリコーン樹脂フィルムは、比較可能なガラス転移温度を持つが、前者のフィルムが、該ガラス転移に対応している温度範囲における弾性率のより小さな変化を呈する。

【0009】

本発明の本シリコーン樹脂フィルムは、高い熱安定性、柔軟性、機械強度、および透明度を持つフィルムを必要としている応用において有用である。例えば、本シリコーン樹脂フィルムは、柔軟(フレキシブル)な表示装置(ディスプレー)、太陽電池、柔軟(フレキシブル)な電子基板、タッチスクリーン、耐火壁紙、および耐衝撃窓の統合部品として使用され得る。本フィルムは、透明電極もしくは非透明電極にも適する基材である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本明細書において使用されたとおり、用語「脂肪族不飽和のない」とは、ヒドロカルビル基もしくはハロゲン置換ヒドロカルビル基が、脂肪族炭素-炭素2重結合も炭素-炭素3重結合も含有しないことを意味する。また、用語「本シリコーン樹脂における基R²の何モル%が、アルケニルである」は、本樹脂における基R²の合計モル数に対する本シリコーン樹脂における硅素結合アルケニル基のモル数の比の×100倍として定義されている。更に、用語「何モル%の本有機水素ポリシロキサン樹脂における基R⁴が、有機シリルアルキルである」は、本樹脂における基R⁴の合計モル数に対する本有機水素ポリシロキサン樹脂における硅素結合有機シリルアルキル基のモル数の比の×100倍として定義されている。尚更に、用語「何モル%の本シリコーン樹脂における基R⁵が、水素である

10

20

30

40

50

」は、本樹脂における基 R^5 の合計モル数に対する本シリコーン樹脂における硅素結合水素原子のモル数の比の $\times 100$ 倍として定義されている。

【0011】

本発明に従うナノ材料充填シリコーン組成物は：

所定のシリコーン樹脂、および光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物；ならびに

炭素（カーボン）ナノ材料

を含む。

【0012】

本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、所定のシリコーン樹脂、ならびに光活性化ヒドロシリル化触媒を含有する如何なるヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物でもあり得る。典型的に、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、前述したシリコーン樹脂；該シリコーン樹脂を硬化させるのに充分な量の有機硅素化合物；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒を含み、ここで、該有機硅素化合物が、該シリコーン樹脂における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子と反応することができる、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子もしくは硅素結合アルケニル基を持つ。

【0013】

本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の本シリコーン樹脂は、典型的に、Mおよび/またはDシロキサン単位（ユニット）との組み合わせにおけるTおよび/またはQシロキサン単位（ユニット）を含有しているコポリマー（共重合体）である。更に、本シリコーン樹脂は、ゴム変性シリコーン樹脂たり得、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第5実施形態および第6実施形態に関して、下で記載された。

【0014】

第1実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^1 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ を持つシリコーン樹脂（A）；本シリコーン樹脂を硬化させるのに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ有機硅素化合物（B）；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒（C）を含み；式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、wは0～0.8であり、xは0～0.6であり、yは0～0.99であり、zは0～0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/（w+x+y+z）は0.2～0.99であり、そしてw+x/（w+x+y+z）は0.01～0.8であり、但し、本シリコーン樹脂は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持つ。

【0015】

成分（A）は、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^1 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ を持つ少なくとも1種のシリコーン樹脂であり、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニル基であり、wは0～0.8であり、xは0～0.6であり、yは0～0.99であり、zは0～0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/（w+x+y+z）は0.2～0.99であり、そしてw+x/（w+x+y+z）は0.01～0.8であり、但し、該シリコーン樹脂は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持つ。

【0016】

R¹により表されたヒドロカルビル基およびハロゲン置換ヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和のない、典型的に、1～10個の炭素原子、あるいは1～6個の炭素原子を持つ。少なくとも3個の炭素原子を含有する非環状ヒドロカルビル基および非環状ハロゲン置換ヒドロカルビル基は、分岐状もしくは非分岐状構造を持ち得る。R¹により表されたヒドロカルビル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチ

10

20

30

40

50

ルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、およびデシルのようなアルキル；シクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシルのようなシクロアルキル；フェニルおよびナフチルのようなアリール；トリルおよびキシリルのようなアルカリール（アルキルアリール）；ならびに、ベンジルおよびフェニルのようなアラルキル（アリールアルキル）が挙げられるが、これらに限定されない。 R¹により表されたハロゲン置換ヒドロカルビル基の例としては、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、および2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0017】

R²により表されたアルケニル基は、同一でも異なっていてもよいが、典型的に、2～約10個の炭素原子、あるいは2～6個の炭素原子を持ち、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、およびオクチルにより例示されているが、これらに限られていない。

【0018】

本シリコーン樹脂の式（I）において、下付き文字w、x、y、およびzは、モル分率である。下付き文字wは、典型的に、0～0.8、あるいは0.02～0.75、あるいは0.05～0.3の値を持ち；下付き文字xは、典型的に、0～0.6、あるいは0～0.45、あるいは0～0.25の値を持ち；下付き文字yは、典型的に、0～0.99、あるいは0.25～0.8、あるいは0.5～0.8の値を持ち；下付き文字zは、典型的に、0～0.35、あるいは0～0.25、あるいは0～0.15の値を持つ。また、比y+z/（w+x+y+z）は、典型的に、0.2～0.99、あるいは0.5～0.95、あるいは0.65～0.9である。更に、比w+x/（w+x+y+z）は、典型的に、0.01～0.80、あるいは0.05～0.5、あるいは0.1～0.35である。

20

【0019】

典型的に、本シリコーン樹脂におけるR²基の少なくとも50モル%、あるいは少なくとも65モル%、あるいは少なくとも80モル%が、アルケニル基である。

【0020】

本シリコーン樹脂は、典型的に、500～50,000、あるいは500～10,000、あるいは1,000～3,000の数平均分子量（M_n）を持ち、ここで、該分子量は、屈折率検出器および標準シリコーン樹脂（MQ）を用いながら、ゲル濾過クロマトグラフィーにより求められている。

30

【0021】

25での本シリコーン樹脂の粘度は、典型的に、0.01～100,000Pa.s、あるいは0.1～10,000Pa.s、あるいは1～100Pa.sである。

【0022】

本シリコーン樹脂は、典型的に、²⁹Si NMRにより、求められたとおり、10%（w/w）未満、あるいは5%（w/w）未満、あるいは2%（w/w）未満の硅素結合水酸基を含有する。

40

【0023】

本シリコーン樹脂は、R¹R²₂SiO_{1/2}単位（つまり、Mユニット）および/またはR²₂SiO_{2/2}単位（つまり、Dユニット）の組み合わせにおいて、R¹SiO_{3/2}単位（つまり、Tユニット）および/またはSiO_{4/2}単位（つまり、Qユニット）を含有し、式中、R¹およびR²が、上で記載例示されたとおりである。例えば、本シリコーン樹脂が、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、もしくはMDQ樹脂たり得る。

【0024】

シリコーン樹脂の例としては、以降の複数の式：

(Vi₂MeSiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}、(ViMe₂SiO_{1/2})_{0.25}(

50

$\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ 、 $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.25}$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50}$ 、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}$ 、および $(\text{Vi}_2\text{MeSiO}_{1/2})_{0.15}$ 、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.1}$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ を持つ樹脂が挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meが、メチルであり、Viが、ビニルであり、Phが、フェニルであり、そして括弧の外側の数字の下付き文字が、モル分率を指定する。また、先行している複数の式中、単位(ユニット)配列が、特定されていない。

【0025】

成分(A)は、単一シリコーン樹脂、もしくは、各々上記したとおりの2種以上の異なるシリコーン樹脂を含んでいる混合物たり得る。

10

【0026】

シリコーン樹脂を調製する方法が、当業界において、よく知られており；これらの樹脂の多くが、商業的に入手可能である(市販されている)。シリコーン樹脂は、典型的に、トルエンのような有機溶媒中、クロロシラン前駆体の適切な混合物を同時加水分解することによって調製される。例えば、本質的に、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 単位(ユニット)および $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位(ユニット)からなるシリコーン樹脂が、トルエン中、式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}$ を持つ化合物と式 R^1SiCl_3 を持つ化合物とを同時加水分解することによって調製され得、式中、 R^1 および R^2 が、上で定義例示されたとおりである。この塩酸およびシリコーン加水分解体が、分離されており、該加水分解体が、水洗されており、残渣の酸を除き、穏やかな縮合触媒存在下、熱せられ、該樹脂を要件の粘度にまで<<粘り強くさせる>>。もし望まれたら、該樹脂が更に、縮合触媒を有機溶媒中、用いて処理され得、硅素結合水酸基含量を抑える。あるいは、-Br、-I、-OCH₃、-OC(O)CH₃、-N(CH₃)₂、-NHCOCH₃、および-SCCH₃のような、クロロ以外の加水分解可能基を含有しているシランが、本同時加水分解反応における出発原料として利用され得る。本樹脂生成物特性が、シランのタイプ、シランのモル比、その縮合度、およびその加工条件に依る。

20

【0027】

成分(B)は、成分(A)の本シリコーン樹脂を硬化させるのに充分な量で、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ少なくとも1種の有機硅素化合物である。

30

【0028】

本有機硅素化合物は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子、あるいは、1分子当たり少なくとも3つの硅素結合水素原子を持つ。一般的に、成分(A)における1分子当たりの硅素結合アルケニル基の平均数と成分(B)における1分子当たりの硅素結合水素原子の平均数との和が、4よりも大きい場合、架橋が起きると理解されている。

【0029】

本有機硅素化合物は、ある1つの有機水素シランもしくはある1つの有機水素シロキサンたり得る。本有機水素シランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、もしくはポリシランたり得る。同様に、本有機水素シロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサン、もしくはポリシロキサンたり得る。本有機硅素化合物の構造は、線状、分岐状、環状、もしくは樹脂状たり得る。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的に、3～12個の硅素原子、あるいは3～10個の硅素原子、あるいは3～4個の硅素原子を持つ。非環状ポリシランおよび非環状ポリシロキサンにおいて、その硅素結合水素原子が、末端の位置において、途中の位置において、もしくは、末端の位置と途中の位置との両方において、位置され得る。

40

【0030】

有機水素シランの例としては、ジフェニルシラン、2-クロロエチルシラン、ビス[(p-ジメチルシリル)フェニル]エーテル、1,4-ジメチルジシリルエタン、1,3,5-トリス(ジメチルシリル)ベンゼン、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリシ

50

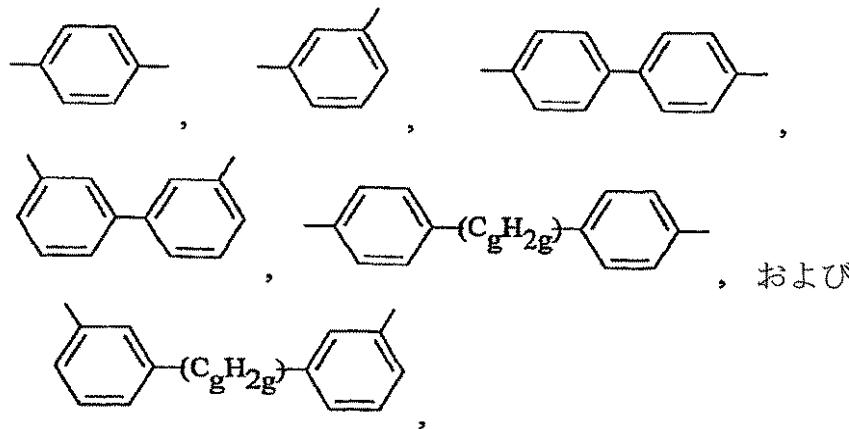
ラン、ポリ(メチルシリレン)フェニレン、およびポリ(メチルシリレン)メチレンが挙げられるが、これらに限られていない。

【0031】

本有機水素シランは、式 $HR^{1_2}Si - R^3 - SiR^{1_2}H$ をも持ち得、式中、 R^1 は、 $C_1 - C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 - C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 R^3 は：

【0032】

【化1】



10

20

【0033】

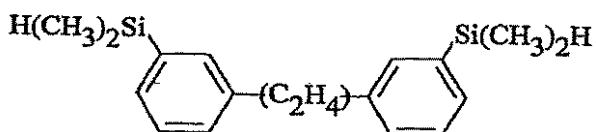
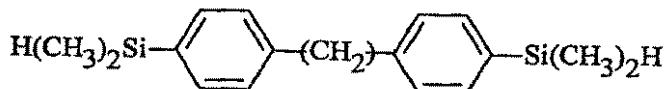
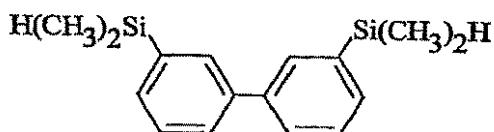
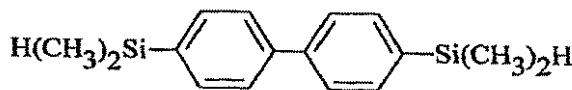
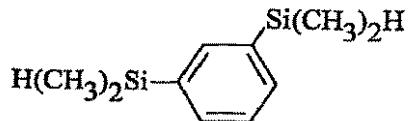
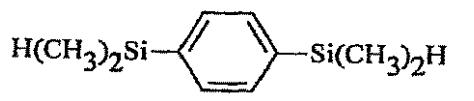
から選択されたある 1 つの式を持っている、脂肪族不飽和のないヒドロカルビレン基であり、式中、 g は 1 ~ 6 である。 R^1 により表されたヒドロカルビル基およびハロゲン置換ヒドロカルビル基は、成分 (A) の本シリコーン樹脂に関して、上で定義例示されたとおりである。

【0034】

式中、 R^1 および R^3 が、上で記載例示されたとおりである式 $HR^{1_2}Si - R^3 - SiR^{1_2}H$ を持つ有機水素シランの例としては、以降の複数の式：

【0035】

【化2】



10

20

30

【0036】

を持つシランが挙げられるが、これらに限られていない。

【0037】

有機水素シロキサンの例としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、フェニルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン、トリメチルシロキシ末端ポリ(メチル水素シロキサン)、トリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/メチル水素シロキサン)、ジメチル水素シロキシ末端ポリ(メチル水素シロキサン)、ならびに、本質的に、 $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位(ユニット)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位(ユニット)、および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位(ユニット)からなる樹脂が挙げられるが、これらに限られておらず、式中、 Me が、メチルである。

【0038】

本有機水素シロキサンは、式 $(\text{R}^1\text{R}^4)_w(\text{SiO}_{1/2})_x(\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II)を持つ有機水素ポリシロキサン樹脂でもあり得、式中、 R^1 は、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 R^4 は、 R^1 もしくは少なくとも1つの硅素結合水素原子を持つ有機シリルアルキル基であり、 w は $0\sim0.8$ であり、 x は $0\sim0.6$ であり、 y は $0\sim0.99$ であり、 z は $0\sim0.35$ であり、 $w+x+y+z=1$ 、 $y+z/(w+x+y+z)$ は $0.01\sim0.8$ であり、但し、これら R^4 基の少なくとも50モル%は、有機シリルアルキルである。

【0039】

40

50

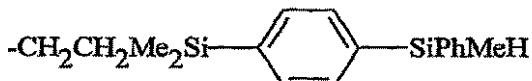
R^1 により表されたヒドロカルビル基およびハロゲン置換ヒドロカルビル基は、成分(A)の本シリコーン樹脂に関する、上で記載例示されたとおりである。 R^4 により表された有機シリルアルキル基の例としては、以降の複数の式：

【0040】

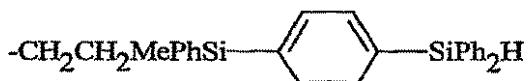
【化3】



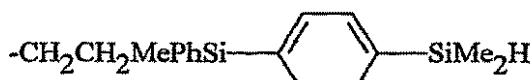
,



,



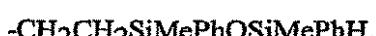
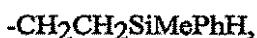
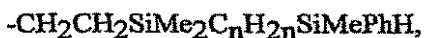
,



,



10



20

および $-CH_2CH_2SiMePhOSiPh(O SiMePhH)_2$ を持つ基が挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meが、メチルであり、Phが、フェニルであり、そして下付き文字nが、2~10の値を持つ。

【0041】

本有機水素ポリシロキサン樹脂の式(II)において、下付き文字w、x、y、およびzは、モル分率である。下付き文字wは、典型的に、0~0.8、あるいは0.02~0.75、あるいは0.05~0.3の値を持ち；下付き文字xは、典型的に、0~0.6、あるいは0~0.45、あるいは0~0.25の値を持ち；下付き文字yは、典型的に、0~0.99、あるいは0.25~0.8、あるいは0.5~0.8の値を持ち；下付き文字zは、典型的に、0~0.35、あるいは0~0.25、あるいは0~0.15の値を持つ。また、比 $y + z / (w + x + y + z)$ は、典型的に、0.2~0.99、あるいは0.5~0.95、あるいは0.65~0.9である。更に、比 $w + x / (w + x + y + z)$ は、典型的に、0.01~0.80、あるいは0.05~0.5、あるいは0.1~0.35である。

30

40

【0042】

典型的に、本有機水素ポリシロキサン樹脂における R^4 基の、少なくとも50モル%、あるいは少なくとも65%、あるいは80モル%が、少なくとも1つの硅素結合水素原子を持つ有機シリルアルキル基である。

【0043】

本有機水素ポリシロキサン樹脂は、典型的に、500~500,000、あるいは500

50

~10,000、あるいは1,000~3,000の数平均分子量(M_n)を持ち、ここで、該分子量は、屈折率検出器および標準シリコーン樹脂(MQ)を用いながら、ゲルfiltrationクロマトグラフィーにより求められている。

【0044】

本有機水素ポリシロキサン樹脂は、典型的に、 ^{29}Si NMRにより求められたとおり、10% (w/w) 未満、あるいは5% (w/w) 未満、あるいは2% (w/w) 未満の硅素結合水酸基を含有する。

【0045】

本有機水素ポリシロキサン樹脂は、 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 単位(つまり、Mユニット)および/または $R^4_2SiO_{2/2}$ 単位(つまり、Dユニット)との組み合わせにおいて、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(つまり、Tユニット)および/または $SiO_{4/2}$ 単位(つまり、Qユニット)を含有し、式中、 R^1 および R^4 が、上で記載例示されたとおりである。例えば、本有機水素ポリシロキサン樹脂は、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、もしくはMDQ樹脂たり得る。

【0046】

有機水素ポリシロキサン樹脂の例としては、以降の複数の式:

$((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.12}(PhSiO_{3/2})_{0.88};$

$((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.83};$

$((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(MeSiO_{3/2})_{0.17}(PhSiO_{3/2})_{0.66};$

$((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.17}(MeSiO_{3/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.10};$ および

$((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)_2MeSiO_{1/2})_{0.08}((HMe_2SiC_6H_4SiMe_2CH_2CH_2)Me_2SiO_{1/2})_{0.06}(PhSiO_{3/2})_{0.86}$

を持つ樹脂が挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meがメチルであり、Phがフェニルであり、 C_6H_4 がパラ(p-)フェニレン基を指定し、そして括弧の外側の数字の下付き文字がモル分率を指定する。また、先行している複数の式中、複数の単位の配列が、特定されていない。

【0047】

成分(B)は、单一有機硅素化合物、もしくは、各々上記したとおりの2種以上の異なる有機硅素化合物を含んでいる混合物たり得る。例えば、成分(B)は、单一有機水素シラン、2種の異なる有機水素シランの混合物、单一有機水素シロキサン、2種の異なる有機水素シロキサンの混合物、もしくは、ある1つの有機水素シランと、ある1つの有機水素シロキサンとの混合物たり得る。特に、成分(B)は、成分(B)の合計重量に基づき、少なくとも0.5% (w/w)、あるいは少なくとも50% (w/w)、あるいは少なくとも75% (w/w)の式(I)を持つ本有機水素ポリシロキサン樹脂、ならびに、有機水素シランおよび/または有機水素シロキサンを含む混合物たり得、後者が、本有機水素ポリシロキサン樹脂とは異なる。

【0048】

成分(B)濃度は、成分(A)の本シリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに充分な量である。成分(B)の精確な量が、望まれた硬化度に依り、これが一般的に、成分(A)における硅素結合アルケニル基モル数に対する成分(B)における硅素結合水素原子モル数の比が、増加するに連れて増加する。成分(B)濃度は、典型的に、成分(A)における硅素結合アルケニル基1モル当たり、0.4~2モルの硅素結合水素原子、あるいは0.8~1.5モルの硅素結合水素原子、あるいは0.9~1.1モルの硅素結合水素原子を与えるに充分な量である。

【0049】

10

20

30

40

50

硅素結合水素原子を含有する有機硅素化合物を調製する方法が、当業界において、よく知られている。例えば、有機水素シランは、アルキルハロゲン化物もしくはアリールハロゲン化物とのグリニヤール試薬の反応により調製され得る。特に、式 $HR^{1/2}Si - R^3 - SiR^{1/2}H$ を持つ有機水素シランが、エーテル中、マグネシウムを用いて式 R^3X_2 を持つアリールニハロゲン化物を処理していくことにより調製され得、対応しているグリニヤール試薬を生成させ、次いで、当該グリニヤール試薬を式 $HR^{1/2}SiCl$ を持つクロロシランを用いて処理していくが、式中、 R^1 および R^3 が、上で記載例示されたとおりである。

【0050】

有機ハロシラン加水分解縮合のような、有機水素シロキサンを調製する方法も、当業界においてよく知られている。

10

【0051】

加えて、式 (II) を持つ本有機水素ポリシロキサン樹脂は、(a) 式 $(R^1R^{2/2}SiO_{1/2})_w(R^{2/2}SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I) を持つシリコーン樹脂を (b) 1 分子当たり平均 2 ~ 4 つの硅素結合水素原子、および分子量 1,000 未満を持つ有機硅素化合物と (c) ヒドロシリル化触媒、そして任意に (d) 有機溶媒の存在下で反応させていくことにより調製され得、式中、 R^1 が、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 R^2 は、 R^1 もしくはアルケニルであり、 w は 0 ~ 0.8 であり、 x は 0 ~ 0.6 であり、 y は 0 ~ 0.99 であり、 z は 0 ~ 0.35 であり、 $w + x + y + z = 1$ 、 $y + z / (w + x + y + z)$ は 0.01 ~ 0.8 であり、但し、本シリコーン樹脂 (a) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、そして (a) におけるアルケニル基に対する (b) における硅素結合水素原子のモル比は 1.5 ~ 5 である。

20

【0052】

シリコーン樹脂 (a) は、本シリコーン組成物の成分 (A) に関して、上で記載例示されたとおりである。シリコーン樹脂 (a) は、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物における成分 (A) として使用された本シリコーン樹脂と同一もしくはこれとは異なり得る。

【0053】

有機硅素化合物 (b) は、1 分子当たり平均 2 ~ 4 つの硅素結合水素原子を持つ少なくとも 1 種の有機硅素化合物である。あるいは、本有機硅素化合物は、1 分子当たり平均 2 ~ 3 つの硅素結合水素原子を持つ。本有機硅素化合物は、典型的に、分子量 1,000 未満、あるいは 750 未満、あるいは 500 未満を持つ。本有機硅素化合物における硅素結合有機基は、ヒドロカルビル基およびハロゲン置換ヒドロカルビル基から選択されており、共に脂肪族不飽和がなく、成分 (A) の本シリコーン樹脂の式中における R^1 に関して、上で記載例示されたとおりである。

30

【0054】

有機硅素化合物 (b) は、ある 1 つの有機水素シランもしくはある 1 つの有機水素シロキサンたり得る。該有機水素シランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、もしくはポリシランたり得る。同様に、該有機水素シロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサン、もしくはポリシロキサンたり得る。本有機硅素化合物の構造は、線状、分岐状、もしくは環状たり得る。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的に、3 ~ 12 つの硅素原子、あるいは 3 ~ 10 つの硅素原子、あるいは 3 ~ 4 つの硅素原子を持つ。非環状ポリシランおよび非環状ポリシロキサンにおいて、その硅素結合水素原子が、末端の位置において、途中の位置において、もしくは、末端の位置と途中の位置との両方において、位置され得る。

40

【0055】

有機水素シランの例としては、ジフェニルシラン、2 - クロロエチルシラン、ビス [(p - ジメチルシリル)フェニル]エーテル、1,4 - ジメチルジシリルエタン、1,3,5 - トリス (ジメチルシリル)ベンゼン、および 1,3,5 - トリメチル - 1,3,5 -

50

トリシランが挙げられるが、これらに限られていない。該有機水素シランは、式 $\text{H R}^1 \text{R}^2 \text{Si - R}^3 - \text{Si R}^1 \text{R}^2 \text{H}$ も持ち得、式中、 R^1 および R^3 は、上で記載例示されたとおりである。

【0056】

有機水素シロキサンの例としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、フェニルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、および1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサンが挙げられるが、これらに限られていない。

【0057】

有機硅素化合物(b)は、单一有機硅素化合物、もしくは、各々上記したとおりの2種以上の異なる有機硅素化合物を含む混合物たり得る。例えば、成分(B)は、单一有機水素シラン、2種以上の異なる有機水素シランの混合物、单一有機水素シロキサン、2種以上の異なる有機水素シロキサンの混合物、もしくは、ある1つの有機水素シランと、ある1つの有機水素シロキサンとの混合物たり得る。

【0058】

上記したアルキルハロゲン化物もしくはアリールハロゲン化物とのグリニャール試薬の反応のような、有機水素シランを調製する方法が、当業界においてよく知られている。同様に、有機ハロシラン加水分解縮合のような、有機水素シロキサンを調製する方法が、当業界においてよく知られている。

【0059】

ヒドロシリル化触媒(c)は、白金族金属(例えば、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、およびイリジウム)、もしくは、白金族金属を含有する化合物を含むよく知られたヒドロシリル化触媒のいずれかであり得る。好ましくは、本白金族金属が、白金であり、ヒドロシリル化反応におけるその高い活性に基づいた。

【0060】

ヒドロシリル化触媒は、本明細書において援用されている米国特許第3,419,593号明細書においてWillingにより開示された塩化白金酸とある特定のビニル含有有機シロキサンとの錯体を包含する。このタイプの触媒は、塩化白金酸と1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとの反応生成物である。

【0061】

本ヒドロシリル化触媒は、その表面上で白金族金属を持つ固体担持体を含む担持ヒドロシリル化触媒でもあり得る。担持触媒が便利に、例えば、本反応混合物を濾過することにより、本有機水素ポリシロキサン樹脂生成物から分離され得る。担持触媒の例としては、白金-炭素(Pt-C)、パラジウム-炭素(パラ炭、Pd-C)、ルテニウム-炭素(Ru-C)、ロジウム-炭素(Rh-C)、白金-シリカ、パラジウム-シリカ、白金-アルミナ、パラジウム-アルミナ、およびルテニウム-アルミナが挙げられるが、これらに限られていない。

【0062】

有機溶媒(d)は、少なくとも1種の有機溶媒である。該有機溶媒は、本方法の条件下、シリコーン樹脂(a)とも有機硅素化合物(b)とも本有機水素ポリシロキサン樹脂とも反応しない如何なる非プロトンもしくは双極(ダイポーラー)非プロトン有機溶媒もあり得、成分(a)、成分(b)、および本有機水素ポリシロキサン樹脂と混和可能である。

【0063】

有機溶媒の例としては、n-ペンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、およびドデカンのような飽和脂肪族炭化水素；シクロペタンおよびシクロヘキサンのようなシクロ脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、およびメシチレンのような芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン(THF)およびジオキサンのような環状エーテル；メチルイソブチルケトン(MIBK)のようなケトン；トリクロロエタンのようなハロゲン化アルカン；ならびに、プロモベンゼンおよびクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族

10

20

30

40

50

炭化水素が挙げられるが、これらに限られていない。有機溶媒 (d) は、单一有機溶媒、もしくは、各々上記したとおりの2種以上の異なる有機溶媒を含んでいる混合物たり得る。

【0064】

本反応は、ヒドロシリル化反応に適する如何なる標準反応容器においても完遂され得る。適切な反応容器は、ガラス反応容器およびテフロン（登録商標）（Teflon）裏打ちガラス反応容器を包含する。好ましくは、該反応容器は、攪拌のような煽動手段が備え付けられている。また、好ましくは、本反応は、湿気非存在下、窒素もしくはアルゴンのような不活性雰囲気において完遂される。

【0065】

本シリコーン樹脂、有機硅素化合物、ヒドロシリル化触媒、そして任意に有機溶媒が、如何なる順においても組み合わされ得る。典型的に、有機硅素化合物 (b) およびヒドロシリル化触媒 (c) が、本シリコーン樹脂 (a)、そして任意に、有機溶媒 (d) 導入前、組み合わされる。

【0066】

本反応は、典型的に、0～150、あるいは室温（約23±2）～115の温度において完遂される。該温度が、0未満である場合、反応速度が典型的に、非常に遅い。

【0067】

本反応時間は、幾つかの要因因子に依り、本シリコーン樹脂および本有機硅素化合物の構造、ならびにその（反応）温度のようなものである。反応時間は、典型的に、室温（約23±2）～150の温度において1～24時間である。最適反応時間は、下の実施例の節（セクション）において説明された方法を使用しながら、日常（ルーティーン）の実験作業により求められ得る。

【0068】

シリコーン樹脂 (a) におけるアルケニル基に対する有機硅素化合物 (b) における硅素結合水素原子のモル比が典型的に、1.5～5、あるいは1.75～3、あるいは2～2.5である。

【0069】

ヒドロシリル化触媒 (c) 濃度は、有機硅素化合物 (b) とのシリコーン樹脂 (a) の付加反応を触媒するに充分な量である。典型的に、ヒドロシリル化触媒 (c) 濃度は、0.1～1,000 ppmの白金族金属、あるいは1～500 ppmの白金族金属、あるいは5～150 ppmの白金族金属を与えるのに充分な量であり、シリコーン樹脂 (a) および有機硅素化合物 (b) の重量の組み合わせに基づいた。反応速度が、0.1 ppmの白金族金属を下回ると非常に遅い。1,000 ppmよりも多い白金族金属の使用が結果的に、反応速度における認められる増加を全く与えず、これゆえ、非経済的である。

【0070】

有機溶媒 (d) 濃度は、典型的に、0～99% (w/w)、あるいは30～80% (w/w)、あるいは45～60% (w/w) であり、本反応混合物の合計重量に基づいた。

【0071】

本有機水素ポリシロキサン樹脂は、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第1実施形態における単離も精製もなく、使用され得、あるいは、本樹脂が、従来のエバボレーションの方法により、本溶媒の殆どから分離され得る。例えば、本反応混合物は、減圧下、熱せられ得る。更に、本有機水素ポリシロキサン樹脂を調製するのに使用された本ヒドロシリル化触媒が、上記した担持触媒である場合、本樹脂が容易に、本反応混合物を濾過していくことにより、本ヒドロシリル化触媒から分離され得る。

【0072】

本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の成分 (C) は、少なくとも1種の光活性化ヒドロシリル化触媒である。本光活性化ヒドロシリル化触媒は、150～800 nmの波長を持つ放射線に対する被曝の際、成分 (B) との成分 (A) のヒドロシリル化を触媒し

10

20

30

40

50

ていくことのできる如何なるヒドロシリル化触媒でもあり得る。本光活性化ヒドロシリル化触媒は、白金族金属、もしくは、白金族金属を含有する化合物を含むよく知られたヒドロシリル化触媒のいずれかであり得る。これら白金族金属は、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、およびイリジウムを包含する。典型的に、本白金族金属は、白金であり、ヒドロシリル化反応におけるその高い活性に基づいた。本発明の本シリコーン組成物における使用に関する特定の光活性化ヒドロシリル化触媒の適切さが容易に、下の実施例の節（セクション）における方法を使用しながら、日常（ルーティーン）の実験作業により求められ得る。

【0073】

光活性化ヒドロシリル化触媒の例としては、白金（II）ビス（2,4-ペンタンジオアート）、白金（II）ビス（2,4-ヘキサンジオアート）、白金（II）ビス（2,4-ヘプタンジオアート）、白金（II）ビス（1-フェニル-1,3-ブタンジオアート）、白金（II）ビス（1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオアート）、白金（II）ビス（1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオアート）のような白金（II）-ジケトナート錯体；（Cp）トリメチル白金、（Cp）エチルジメチル白金、（Cp）トリエチル白金、（クロロ-Cp）トリメチル白金、および（トリメチルシリル-Cp）トリメチル白金のような（-シクロペニタジエニル）トリアルキル白金錯体、式中、Cpが、シクロペニタジエニルを表す；Pt[C₆H₅NNNOC_H]₃]₄、Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄、Pt[p-H₃CO-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄、Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOC_H]₄、1,5-シクロオクタジエン。Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂、1,5-シクロオクタジエン。Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOC_H]₂、[(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]]、およびPd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOC_H]₂のようなトリアゼンオキシド-遷移金属錯体、式中、xが、1、3、5、11、もしくは17；（⁴-1,5-シクロオクタジエニル）ジフェニル白金、（⁴-1,3,5,7-シクロオクタテトラエニル）ジフェニル白金、（⁴-2,5-ノルボラジエニル）ジフェニル白金、（⁴-1,5-シクロオクタジエニル）ビス（4-ジメチルアミノフェニル）白金、（⁴-1,5-シクロオクタジエニル）ビス（4-アセチルフェニル）白金、および（⁴-1,5-シクロオクタジエニル）ビス（4-トリフルオロメチルフェニル）白金のような（-ジオレフィン）（-アリール）白金錯体が挙げられるが、これらに限られていない。好ましくは、該光活性化ヒドロシリル化触媒は、Pt（II）-ジケトナート錯体であり、より好ましくは、該触媒は、白金（II）ビス（2,4-ペンタンジオアート）である。

【0074】

成分（C）は、单一光活性化ヒドロシリル化触媒、もしくは、2種以上の異なる光活性化ヒドロシリル化触媒を含む混合物たり得る。

【0075】

成分（C）濃度は、下の方法において記載されたとおり、放射線に対する被曝の際、成分（B）との成分（A）の付加反応を触媒するのに充分な量である。成分（C）濃度は、成分（A）および（B）の重量の組み合わせに基づいたら、典型的に、0.1~1,000 ppmの白金族金属、あるいは0.5~100 ppmの白金族金属、あるいは1~25 ppmの白金族金属を与えるのに充分な量である。硬化速度が、1 ppmの白金族金属を下回ると非常に遅い。100 ppmよりも多い白金族金属の使用が結果的に、硬化速度における認められる増加を全く与えず、これゆえ、非経済的である。

【0076】

光活性化ヒドロシリル化触媒を調製する方法が、当業界においてよく知られている。例えば、白金（II）-ジケトナートを調製する方法が、Guoらにより、報告されている（素材化学（材料化学、Chemistry of Materials）、1998年、10、531~536）。（-シクロペニタジエニル）トリアルキル白金錯体を調製する方法が、米国特許第4,510,094号明細書において開示されている。トリアゼ

10

20

30

40

50

ンオキシド - 遷移金属錯体を調製する方法が、米国特許第5,496,961号明細書において開示されている。そして、(- ジオレフィン) (- アリール) 白金錯体を調製する方法が、米国特許第4,530,879号明細書において教示されている。

【0077】

第2実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、式($R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を持つシリコーン樹脂(A')；本シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、異分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持つ有機硅素化合物(B')；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒(C)を含み；式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R⁵は、R¹もしくは-Hであり、wは0～0.8であり、xは0～0.6であり、yは0～0.9であり、zは0～0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/(w+x+y+z)は0.2～0.99であり、そしてw+x/(w+x+y+z)は0.01～0.8であり、但し、本シリコーン樹脂は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ。

【0078】

成分(A')は、式($R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を持つ少なくとも1種のシリコーン樹脂であり、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R⁵は、R¹もしくは-Hであり、wは0～0.8であり、xは0～0.6であり、yは0～0.99であり、zは0～0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/(w+x+y+z)は0.2～0.99であり、そしてw+x/(w+x+y+z)は0.01～0.8であり、但し、本シリコーン樹脂は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ。式(III)において、R¹、w、x、y、z、y+z/(w+x+y+z)、そしてw+x/(w+x+y+z)は、式(I)を持つ本シリコーン樹脂に関して、上で記載例示されたとおりである。

【0079】

典型的に、本シリコーン樹脂における、少なくとも50モル%、あるいは少なくとも65モル%、あるいは少なくとも80モル%の基R⁵が、水素である。

【0080】

本シリコーン樹脂は、典型的に、500～50,000、あるいは500～10,000、あるいは1,000～3,000の数平均分子量(Mn)を持ち、該分子量は、屈折率検出器および標準シリコーン樹脂(MQ)を用いながら、ゲル濾過クロマトグラフィーにより求められている場合である。

【0081】

本シリコーン樹脂の25での粘度は、典型的に、0.01～100,000Pa.s、あるいは0.1～10,000Pa.s、あるいは1～100Pa.sである。

【0082】

本シリコーン樹脂は、典型的に、²⁹Si NMRにより求められたとおり、10%(w/w)未満、あるいは5%(w/w)未満、あるいは2%(w/w)未満の硅素結合水酸基を含有する。

【0083】

本シリコーン樹脂は、R¹R⁵₂SiO_{1/2}単位(つまり、Mユニット)および/またはR⁵₂SiO_{2/2}単位(つまり、Dユニット)の組み合わせにおいて、R⁵SiO_{3/2}単位(つまり、Tユニット)および/またはSiO_{4/2}単位(つまり、Qユニット)を含有する。例えば、本シリコーン樹脂は、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、もしくはMDQ樹脂たり得る。

【0084】

成分(A')としての使用に適するシリコーン樹脂の例としては、以降の複数の式：

10

20

30

40

50

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}, (\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}$ 、および $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.1} (\text{H}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

を持つ樹脂が挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meがメチルであり、Phがフェニルであり、そして括弧の外側の数字の下付き文字がモル分率を指定する。また、先行している複数の式中、単位(ユニット)配列は、特定されていない。

【0085】

成分(A')は、単一シリコーン樹脂、もしくは、各々上記したとおりの2種以上の異なるシリコーン樹脂を含む混合物たり得る。

【0086】

硅素結合水素原子を含有するシリコーン樹脂を調製する方法が、当業界において、よく知られており；これらの樹脂の多くが、商業的に入手可能である(市販されている)。シリコーン樹脂は、典型的に、トルエンのような有機溶媒中、クロロシラン前駆体の適切な混合物を同時加水分解することにより調製されている。例えば、本質的に、 $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位(ユニット)および $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ 単位(ユニット)からなるシリコーン樹脂が、トルエン中、式 $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiCl}$ を持つ化合物と式 R^5SiCl_3 を持つ化合物とを同時加水分解することにより調製され得、式中、 R^1 および R^5 が、上で記載例示されたとおりである。この塩酸およびシリコーン加水分解体が、分離されており、該加水分解体が、水洗されており、残渣の酸を除き、穏やかな非塩基縮合触媒存在下、熱せられ、該樹脂を要件の粘度にまで<<粘り強くさせる>>。もし望まれたら、該樹脂が更に、非塩基縮合触媒を有機溶媒中、用いて処理され得、硅素結合水酸基含量を抑える。あるいは、-Br、-I、-OCH₃、-OC(O)CH₃、-N(CH₃)₂、-NHCOCH₃、および-SCH₃のような、クロロ以外の加水分解可能基を含有するシランが、本同時加水分解反応における出発原料として利用され得る。本樹脂生成物特性は、シランのタイプ、シランのモル比、その縮合度、およびその加工条件に依る。

【0087】

成分(B')は、成分(A')の本シリコーン樹脂を硬化させるのに充分な量において1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持つ少なくとも1種の有機硅素化合物である。

【0088】

本有機硅素化合物は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基、あるいは、1分子当たり少なくとも3つの硅素結合アルケニル基を含有する。一般的に、成分(A')における1分子当たりの硅素結合水素原子の平均数と成分(B')における1分子当たりの硅素結合アルケニル基の平均数との和が、4よりも大きい場合、架橋が起きると理解されている。

【0089】

本有機硅素化合物が、ある1つの有機シランもしくはある1つの有機シロキサンたり得る。該有機シランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、もしくはポリシランたり得る。同様に、該有機シロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサン、もしくはポリシロキサンたり得る。本有機硅素化合物の構造は、線状、分岐状、環状、もしくは樹脂状たり得る。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的に、3～12つの硅素原子、あるいは3～10つの硅素原子、あるいは3～4つの硅素原子を持つ。非環状ポリシランおよびポリシロキサンにおいて、その硅素結合アルケニル基が、末端の位置において、途中の位置において、もしくは、末端の位置と途中の位置との両方において、位置され得る。

【0090】

成分(B')としての使用に適する有機シランの例としては、以降の複数の式：

Vi_4Si 、 PhSiVi_3 、 MeSiVi_3 、 PhMeSiVi_2 、 Ph_2SiVi_2 、および $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$

を持つシランが挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meがメチルであり、Phがフェニルであり、Viがビニルである。

10

20

30

40

50

【0091】

成分 (B') としての使用に適する有機シロキサンの例としては、以降の複数の式：

$\text{PhSi(OSiMe}_2\text{Vi})_3$ 、 $\text{Si(OSiMe}_2\text{Vi})_4$ 、 $\text{MeSi(OSiMe}_2\text{Vi})_3$ 、および $\text{Ph}_2\text{Si(OSiMe}_2\text{Vi})_2$

を持つシロキサンが挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meがメチルであり、Phがフェニルであり、Viがビニルである。

【0092】

成分 (B') は、単一有機硅素化合物、もしくは、各々上記したとおりの 2 種以上の異なる有機硅素化合物を含む混合物たり得る。例えば、成分 (B') は、単一有機シラン、2 種の異なる有機シランの混合物、単一有機シロキサン、2 種の異なる有機シロキサンの混合物、もしくは、ある 1 つの有機シランと、ある 1 つの有機シロキサンとの混合物たり得る。

10

【0093】

成分 (B') 濃度は、成分 (A') の本シリコーン樹脂を硬化 (架橋) させるのに充分な量である。成分 (B') の精確な量は、望まれた硬化度に依り、これが一般的に、成分 (A') における硅素結合水素原子モル数に対する成分 (B') における硅素結合アルケニル基モル数の比が、増加するに連れ、増加する。成分 (B') 濃度は、典型的に、成分 (A') における硅素結合水素原子 1 モル当たり、0.4 ~ 2 モルの硅素結合アルケニル基、あるいは 0.8 ~ 1.5 モルの硅素結合アルケニル基、あるいは 0.9 ~ 1.1 モルの硅素結合アルケニル基を与えるに充分な量である。

20

【0094】

硅素結合アルケニル基を含有する有機シランおよび有機シロキサンを調製する方法が、当業界において、よく知られており；これらの化合物の多くが、商業的に入手可能である（市販されている）。

【0095】

本シリコーン組成物の第 2 実施形態の成分 (C) は、第 1 実施形態の成分 (C) について、上で記載例示されたとおりである。

【0096】

第 3 実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$ を持つシリコーン樹脂 (A)；本シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持つ有機硅素化合物 (B)；触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒 (C)；ならびに (i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1(IV)$ および (ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5(V)$ から選択された式を持つシリコーンゴム (D) を含み；式中、R¹は、C₁ ~ C₁₀ ヒドロカルビルもしくは C₁ ~ C₁₀ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、R⁵は、R¹もしくは -H であり、下付き文字 a および b は各々 1 ~ 4 の値を持ち、w は 0 ~ 0.8 であり、x は 0 ~ 0.6 であり、y は 0 ~ 0.99 であり、z は 0 ~ 0.35 であり、w + x + y + z = 1、y + z / (w + x + y + z) は 0.2 ~ 0.99 であり、そして w + x / (w + x + y + z) は 0.01 ~ 0.8 であり、但し、本シリコーン樹脂および本シリコーンゴム (D) (i) は各々、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、本シリコーンゴム (D) (ii) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 硅素結合水素原子を持ち、そして本シリコーン樹脂 (A) における硅素結合アルケニル基に対する本シリコーンゴム (D) における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子のモル比が 0.01 ~ 0.5 である。

30

【0097】

本シリコーン組成物の第 3 実施形態の成分 (A)、(B)、および (C) は、第 1 実施形態について、上で記載例示されたとおりである。

【0098】

成分 (B) 濃度は、成分 (A) の本シリコーン樹脂を硬化 (架橋) させるのに充分な量

40

50

である。成分 (D) が、(D) (i) である場合、成分 (B) 濃度は、成分 (A) および成分 (D) (i) における硅素結合アルケニル基モル数の和に対する成分 (B) における硅素結合水素原子モル数の比が典型的に、0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような量である。更に、成分 (D) が、(D) (ii) である場合、成分 (B) 濃度は、成分 (A) における硅素結合アルケニル基モル数に対する成分 (B) および成分 (D) (ii) における硅素結合水素原子モル数の和の比が典型的に、0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような量である。

【0099】

成分 (D) は、(i) $R^1 R^2_2 SiO (R^2_2 SiO)_a Si R^2_2 R^1$ (IV) および(ii) $R^5 R^1_2 SiO (R^1 R^5 SiO)_b Si R^1_2 R^5$ (V) から選択された式を持つシリコーンゴムであり；式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 R^2 は、 R^1 もしくはアルケニルであり、 R^5 は、 R^1 もしくは-H であり、下付き文字 a および b は各々 1~4 の値を持ち、但し、本シリコーンゴム (D) (i) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持ち、そして本シリコーンゴム (D) (ii) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持つ。

【0100】

成分 (D) (i) は、式 $R^1 R^2_2 SiO (R^2_2 SiO)_a Si R^2_2 R^1$ (IV) を持つ少なくとも 1 種のシリコーンゴムであり、式中、 R^1 および R^2 は、上で記載例示されたとおりであり、下付き文字 a は 1~4 の値を持ち、但し、本シリコーンゴム (D) (i) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合アルケニル基を持つ。あるいは、下付き文字 a は、2~4 もしくは 2~3 の値を持つ。

【0101】

成分 (D) (i) としての使用に適するシリコーンゴムの例としては、以降の複数の式：

$ViMe_2SiO(Me_2SiO)_a SiMe_2Vi$ 、 $ViMe_2SiO(Ph_2SiO)_a SiMe_2Vi$ 、および $ViMe_2SiO(PhMeSiO)_a SiMe_2Vi$ を持つシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Me がメチルであり、Ph がフェニルであり、Vi がビニルであり、そして下付き文字 a が 1~4 の値を持つ。

【0102】

成分 (D) (i) は、単一シリコーンゴム、もしくは、各々式 (IV) を持つ 2 種以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物たり得る。

【0103】

成分 (D) (ii) は、式 $R^5 R^1_2 SiO (R^1 R^5 SiO)_b Si R^1_2 R^5$ (V) を持つ少なくとも 1 種のシリコーンゴムであり；式中、 R^1 および R^5 は、上で記載例示されたとおりであり、下付き文字 b は 1~4 の値を持ち、但し、本シリコーンゴム (D) (ii) は、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持つ。あるいは、下付き文字 b は、2~4 もしくは 2~3 の値を持つ。

【0104】

成分 (D) (ii) としての使用に適するシリコーンゴムの例としては、以降の複数の式：

$HMe_2SiO(Me_2SiO)_b SiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_b SiMe_2H$ 、および $HMe_2SiO(Ph_2SiO)_2(Me_2SiO)_2 SiMe_2H$ を持つシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Me がメチルであり、Ph がフェニルであり、そして下付き文字 b が 1~4 の値を持つ。

【0105】

成分 (D) (ii) は、単一シリコーンゴム、もしくは、各々式 (V) を持つ 2 種以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物たり得る。

10

20

30

40

50

【0106】

本シリコーン樹脂(A)における硅素結合アルケニル基に対する本シリコーンゴム(D)における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子のモル比は、典型的に、0.01~0.5、あるいは0.05~0.4、あるいは0.1~0.3である。

【0107】

硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子を含有するシリコーンゴムを調製する方法は、当業界において、よく知られており；これらの化合物の多くが、商業的に入手可能である(市販されている)。

【0108】

第4実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、式($R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を持つシリコーン樹脂(A')；本シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持つ有機硅素化合物(B')；触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒(C)；ならびに(i) $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV)および(ii) $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V)から選択された式を持つシリコーンゴム(D)を含み；式中、R¹は、C₁~C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁~C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、R⁵は、R¹もしくは-Hであり、下付き文字aおよびbは各々1~4の値を持ち、wは0~0.8であり、xは0~0.6であり、yは0~0.9であり、zは0~0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/(w+x+y+z)は0.01~0.8であり、但し、本シリコーン樹脂および本シリコーンゴム(D) (i)は各々、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持ち、本シリコーンゴム(D) (i)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、そして本シリコーン樹脂(A')における硅素結合水素原子に対する本シリコーンゴム(D)における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子のモル比は、0.01~0.5である。

【0109】

本シリコーン組成物の第4実施形態の成分(A')、(B')、および(C)は、第2実施形態に関して、上で記載例示されたとおりであり、第4実施形態の成分(D)は、第3実施形態に関して、上で記載例示されたとおりである。

【0110】

成分(B')濃度は、成分(A')の本シリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに充分な量である。成分(D)が、(D) (i)である場合、成分(B')濃度は、成分(A')における硅素結合水素原子モル数に対する成分(B')および成分(D) (i)における硅素結合アルケニル基モル数の和の比が典型的に、0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような量である。更に、成分(D)が、(D) (ii)である場合、成分(B')濃度は、成分(A')および成分(D) (ii)における硅素結合水素原子モル数の和に対する成分(B')における硅素結合アルケニル基モル数の比が典型的に、0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような量である。

【0111】

本シリコーン樹脂(A')における硅素結合水素原子に対する本シリコーンゴム(D)における硅素結合アルケニル基もしくは硅素結合水素原子のモル比は、典型的に、0.01~0.5、あるいは0.05~0.4、あるいは0.1~0.3である。

【0112】

第5実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、ヒドロシリル化触媒、そして任意に有機溶媒の存在下で、式($R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$ を持つシリコーン樹脂と式 $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5$ (VI)を持つシリコーンゴムとを反応させて可溶反応生成物を形成することにより調製されたゴム変性シリコーン樹脂(A')；本ゴム変性シリコ

10

20

30

40

50

ーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持つ有機硅素化合物(B)；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒(C)を含み、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、R⁵は、R¹もしくは-Hであり、下付き文字cは、4よりも大きく、1,000までの値を持ち、wは0～0.8であり、xは0～0.6であり、yは0～0.99であり、zは0～0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/(w+x+y+z)は0.2～0.99であり、そしてw+x/(w+x+y+z)は0.01～0.8であり、但し、本シリコーン樹脂(I)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、本シリコーンゴム(VI)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持ち、そしてシリコーン樹脂(I)における硅素結合アルケニル基に対する本シリコーンゴム(VI)における硅素結合水素原子のモル比は、0.01～0.5である。

【0113】

本シリコーン組成物の第5実施形態の成分(B)および(C)は、第1実施形態に関して、上で記載例示されたとおりである。

【0114】

成分(B)濃度は、本ゴム変性シリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに充分な量である。成分(B)濃度は、本シリコーン樹脂(I)における硅素結合アルケニル基モル数に対する成分(B)および本シリコーンゴム(VI)における硅素結合水素原子モル数の和の比が典型的に、0.4～2、あるいは0.8～1.5、あるいは0.9～1.1であるような量である。

【0115】

成分(A')は、ヒドロシリル化触媒、そして任意に有機溶媒の存在下で、式(R¹R²₂SiO_{1/2})_w(R²₂SiO_{2/2})_x(R¹SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)を持つ少なくとも1種のシリコーン樹脂と式R⁵R¹₂SiO(R¹R⁵SiO)_cSiR¹₂R⁵(VI)を持つ少なくとも1種のシリコーンゴムとを反応させて可溶反応生成物を形成することにより調製されたゴム変性シリコーン樹脂であり、式中、R¹、R²、R⁵、w、x、y、z、y+z/(w+x+y+z)、そしてw+x/(w+x+y+z)は、上で記載例示されたとおりであり、下付き文字cは、4よりも大きく、1,000までの値を持つ。

【0116】

式(I)を持つ本シリコーン樹脂は、本シリコーン組成物の第1実施形態に関して、上で記載例示されたとおりである。また、本ヒドロシリル化触媒および有機溶媒は、式(I)を有機水素ポリシロキサン樹脂を調製する方法において、上で記載例示されたとおりである。本明細書において使用されたとおり、本用語「可溶反応生成物」とは、有機溶媒が、存在している場合、成分(A')を調製する反応の生成物が、該有機溶媒に混和可能であり、沈澱も懸濁も形成させないことを意味する。

【0117】

本シリコーンゴムの式(VI)において、R¹およびR⁵は、上で記載例示されたとおりであり、下付き文字cは、典型的に、4よりも大きく、1,000までの値、あるいは10～500、あるいは10～50を持つ。

【0118】

式(VI)を持つシリコーンゴムの例としては、以降の複数の式：

HMe₂SiO(Me₂SiO)₅₀SiMe₂H、HMe₂SiO(Me₂SiO)₁₀SiMe₂H、HMe₂SiO(PhMeSiO)₂₅SiMe₂H、およびMe₃SiO(MeHSiO)₁₀SiMe₃

を持つシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meがメチルであり、Phがフェニルであり、そして数字の下付き文字がシロキサン単位(ユニット)の各々のタイプの数を指示する。

【0119】

式(VI)を持つ本シリコーンゴムは、単一シリコーンゴム、もしくは、各々式(VI)

10

20

30

40

50

)を持つ2種以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物たり得る。

【0120】

硅素結合水素原子を含有するシリコーンゴムを調製する方法は、当業界において、よく知られており；これらの化合物の多くが、商業的に入手可能である（市販されている）。

【0121】

本シリコーン樹脂（I）、シリコーンゴム（VI）、ヒドロシリル化触媒、および有機溶媒は、如何なる順においても組み合わされ得る。典型的に、本シリコーン樹脂、シリコーンゴム、および有機溶媒は、本ヒドロシリル化触媒導入前に組み合わされる。

【0122】

本反応は、典型的に、室温（約23±2℃）～150℃、あるいは室温～100℃の温度において完遂される。

【0123】

本反応時間は、幾つかの要因因子に依り、本シリコーン樹脂および本シリコーンゴムの構造、ならびにその（反応）温度を包含している。これら成分が典型的に、本ヒドロシリル化反応を完結させるに充分な時間の期間、反応するようにされている。これが、これら成分が典型的に、FTIRスペクトルにより求められたとおり、少なくとも95モル%の、あるいは少なくとも98モル%の、あるいは少なくとも99モル%の、本シリコーンゴムにおいて元より、存在する硅素結合水素原子が、本ヒドロシリル化反応において消費されてしまうまで、反応するようにされていることを意味する。反応の時間は、典型的に、室温（約23±2℃）～100℃の温度において0.5～24時間である。最適反応時間は、下の実施例の節（セクション）において説明された方法を使用しながら、日常（ルーティーン）の実験作業により求められ得る。

【0124】

本シリコーン樹脂（I）における硅素結合アルケニル基に対する本シリコーンゴム（VI）における硅素結合水素原子のモル比は、典型的に、0.01～0.5、あるいは0.05～0.4、あるいは0.1～0.3である。

【0125】

本ヒドロシリル化触媒の濃度は、本シリコーンゴム（VI）との本シリコーン樹脂（I）の付加反応を触媒するのに充分な量である。典型的に、本ヒドロシリル化触媒の濃度は、該樹脂および該ゴムの重量の組み合わせに基づいたら、0.1～1,000ppmの白金族金属を与えるのに充分な量である。

【0126】

本有機溶媒の濃度は、典型的に、0～95%（w/w）、あるいは10～75%（w/w）、あるいは40～60%（w/w）であり、本反応混合物の合計重量に基づいた。

【0127】

本ゴム変性シリコーン樹脂は、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第5実施形態において、単離も精製もなく、使用され得、あるいは、本樹脂が、従来のエバボレーションの方法により、本溶媒の殆どから分離され得る。例えば、本反応混合物が、減圧下、熱せられ得る。更に、本ヒドロシリル化触媒が、上記した担持触媒である場合、本ゴム変性シリコーン樹脂が容易に、本反応混合物を濾過していくことにより、本ヒドロシリル化触媒から分離され得る。

【0128】

第6実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、ヒドロシリル化触媒、そして任意に有機溶媒の存在下で、式 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を持つシリコーン樹脂と式 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1(VII)$ を持つシリコーンゴムとを反応させて可溶反応生成物を形成することにより調製されたゴム変性シリコーン樹脂（A'）；本ゴム変性シリコーン樹脂を硬化させるに充分な量の、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持つ有機硅素化合物（B'）；ならびに触媒量の光活性化ヒドロシリル化触媒（C）を含み、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置

換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、R⁵は、R¹もしくは-Hであり、下付き文字dは、4よりも大きく、1,000までの値を持ち、wは0~0.8であり、xは0~0.6であり、yは0~0.99であり、zは0~0.35であり、w+x+y+z=1、y+z/(w+x+y+z)は0.2~0.99であり、そしてw+x/(w+x+y+z)は0.01~0.8であり、但し、本シリコーン樹脂(III)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持ち、本シリコーンゴム(VII)は、1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、そして本シリコーン樹脂(III)における硅素結合水素原子に対する本シリコーンゴム(VII)における硅素結合アルケニル基のモル比は、0.01~0.5である。

10

【0129】

本シリコーン組成物の第6実施形態の成分(B')および(C)は、第2実施形態について、上で記載例示されたとおりである。

【0130】

成分(B')濃度は、本ゴム変性シリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに充分な量である。成分(B')濃度は、本シリコーン樹脂(III)における硅素結合水素原子モル数に対する成分(B')および本シリコーンゴム(VII)における硅素結合アルケニル基モル数の和の比が典型的に、0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような量である。

【0131】

成分(A',')は、ヒドロシリル化触媒および有機溶媒の存在下で、式(R¹R⁵₂SiO_{1/2})_w(R⁵₂SiO_{2/2})_x(R⁵SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)を持つ少なくとも1種のシリコーン樹脂、および、式R¹R²₂SiO(R²₂SiO)_dSiR²₂R¹(VII)を持つ少なくとも1種のシリコーンゴムを反応させて可溶反応生成物を形成することにより調製されたゴム変性シリコーン樹脂であり、式中、R¹、R²、R⁵、w、x、y、z、y+z/(w+x+y+z)、およびw+x/(w+x+y+z)は、上で記載例示されたとおりであり、下付き文字dが、4よりも大きい1,000までの値を持つ。

20

【0132】

式(III)を持つシリコーン樹脂は、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第2実施形態について、上で記載例示されたとおりである。また、本ヒドロシリル化触媒および有機溶媒は、式(I)を持つ有機水素ポリシロキサン樹脂を調製する方法において、上で記載例示したとおりである。本シリコーン組成物の前の実施形態におけるとおり、用語「可溶反応生成物」は、有機溶媒が、存在している場合、成分(A',')を調製していくに当たっての反応生成物が、当該有機溶媒に混和可能であり、沈殿も懸濁も形成しないことを意味する。

30

【0133】

式(VII)の本シリコーンゴムにおいて、R¹およびR²は、上で記載例示したとおりであり、下付き文字dは、典型的に、値4~1,000、あるいは10~500、あるいは10~50を持つ。

【0134】

40

式(VII)を持つシリコーンゴムの例としては、以降の複数の式：

ViMe₂SiO(Me₂SiO)₅₀SiMe₂Vi、ViMe₂SiO(Me₂SiO)₁SiMe₂Vi、ViMe₂SiO(PhMeSiO)₂₅SiMe₂Vi、およびVi₂MeSiO(PhMeSiO)₂₅SiMe₂Vi

を持つシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限られておらず、式中、Meがメチルであり、Phがフェニルであり、Viがビニルであり、複数の数字の下付き文字が、その数、もしくは、各タイプのシロキサン単位を指示す。

【0135】

式(VII)を持つシリコーンゴムは、単一シリコーンゴム、もしくは、各々式(VII)を持つ2種以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物たり得る。

50

【0136】

硅素結合アルケニル基を含有するシリコーンゴムを調製する方法は、当業界においてよく知られており；これらの化合物の多くが、商業的に入手可能である。

【0137】

成分 (A'') を調製する反応は、本シリコーン組成物の第5実施形態の成分 (A'') を調製する上記した様式において完遂され得、式 (I) を持つ本シリコーン樹脂および (VI) を持つ本シリコーンゴムが、式 (III) を持つ樹脂および式 (VII) を持つゴムを用いてそれぞれ置き換えられていることを除く。シリコーン樹脂 (III) における硅素結合水素原子に対するシリコーンゴム (VII) における硅素結合アルケニル基のモル比は、0.01～0.5、あるいは0.05～0.4、あるいは0.1～0.3である。更に、本シリコーン樹脂および本シリコーンゴムは、典型的に、本ヒドロシリル化反応を完結させるに充分な時間の期間、反応するようにされている。これが、これら成分が典型的に、FTIRスペクトルにより求められたとおり、少なくとも95モル%の、あるいは少なくとも98%の、あるいは少なくとも99モル%の、当該ゴムにおいて元より、存在する硅素結合アルケニル基が、本ヒドロシリル化反応において消費されてしまうまで、反応するようにされていることを意味する。

【0138】

本方法のヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物が、更なる成分を含み得、但し、本成分が、硬化していくことから本ナノ材料充填シリコーン組成物のシリコーン樹脂を防がず、下記したとおり、低い熱膨張係数、高い引っ張り強さ、および高い弾性率を持つシリコーン樹脂フィルムを形成させる。更なる成分の例としては、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,6-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、ビニルシクロシロキサン、およびトリフェニルホスフィンのようなヒドロシリル化触媒阻害剤；米国特許第4,087,585および5,194,649号明細書において教えられた接着促進剤のような接着促進剤；染料；色素；抗酸化剤；熱安定剤；UV安定剤；難燃剤；流動性制御（コントロール）添加剤；ならびに、有機溶媒および反応性希釈剤のような希釈剤が挙げられるが、これらに限られていない。

【0139】

例えば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、(E)反応性希釈剤を含有し得、(E)反応性希釈剤は、(i)1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合アルケニル基を持ち、且つ25における粘度が0.001～2Pa·sである有機シロキサン（ここで、(E)(i)の粘度は、本シリコーン組成物の本シリコーン樹脂、例えば、上の成分 (A)、(A')、(A'')、もしくは (A''')の粘度の20%以下であり、該有機シロキサンは、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$ を持つ、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、R²は、R¹もしくはアルケニルであり、mは0～0.8であり、n=0～1、p=0～0.25、q=0～0.2、m+n+p+q=1、そして、m+nは0でなく、但し、p+q=0の場合、nは0でなく、これらアルケニル基が全て末端ではない）と、(ii)1分子当たり平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を持ち、且つ25における粘度が0.001～2Pa·sである有機水素シロキサンであって、(E)(i)におけるアルケニル基1モル当たり、(E)(ii)における硅素結合水素原子0.5～3モルを与えるのに充分な量の有機水素シロキサン（ここで、該有機水素シロキサンは、式 $(HR^1_2SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$ を持つ、式中、R¹は、C₁～C₁₀ヒドロカルビルもしくはC₁～C₁₀ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、sは0.25～0.8であり、tは0～0.5であり、vは0～0.3であり、s+t+v=1、そして、t+vは0でない）とを含む。ただし、成分 (E)(i) 及び (E)(ii) は、成分 (A)、(A')、(A'')、(A''')、(B)、(B') 及び (D) と異なるものである。

【0140】

10

20

40

50

50

成分 (E) (i) は、少なくとも 1 種の有機シロキサンであり、1 分子当たり平均少なくとも 2 つのアルケニル基を持ち、25 における粘度が 0.001 ~ 2 Pa · s であり、(E) (i) の粘度は、本シリコーン組成物の本シリコーン樹脂の 20 % 以下であり、該有機シロキサンは、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_m (R^2_2 SiO_{2/2})_n (R^1 SiO_{3/2})_p (SiO_{4/2})_q$ を持ち、式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 R^2 は、 R^1 もしくはアルケニルであり、 m は 0 ~ 0.8 であり、 $n = 0 \sim 1$ 、 $p = 0 \sim 0.25$ 、 $q = 0 \sim 0.2$ 、 $m + n + p + q = 1$ 、そして、 $m + n$ は 0 でなく、但し、 $p + q = 0$ の場合、 n は 0 でなく、これらアルケニル基が全て末端というわけでない(つまり、該有機シロキサンにおける全てでないアルケニル基が、 $R^1 R^2_2 SiO_{1/2}$ 単位にある)。更に、有機シロキサン (E) (i) は、線状、分岐状、もしくは環状構造を持ち得る。例えば、有機シロキサン (E) (i) の式中の下付き文字 m 、 p 、および q は、各々 0 に等しい場合、当該有機シロキサンは、ある 1 つの有機シクロシロキサンである。

【0141】

25 での有機シロキサン (E) (i) の粘度は、典型的に、0.001 ~ 2 Pa · s 、あるいは 0.001 ~ 0.1 Pa · s 、あるいは 0.001 ~ 0.05 Pa · s である。更に、25 での有機シロキサン (E) (i) の粘度は、典型的に、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物における本シリコーン樹脂の 20 % 以下であり、あるいは 10 % 以下であり、あるいは 1 % 以下である。

【0142】

有機シロキサン (E) (i) としての使用に適する有機シロキサンの例としては、以降の複数の式：

$(ViMeSiO)_3$ 、 $(ViMeSiO)_4$ 、 $(ViMeSiO)_5$ 、 $(ViMeSiO)_6$ 、 $(ViPhSiO)_3$ 、 $(ViPhSiO)_4$ 、 $(ViPhSiO)_5$ 、 $(ViPhSiO)_6$ 、 $ViMe_2SiO (ViMeSiO)_n SiMe_2Vi$ 、 $Me_3SiO (ViMeSiO)_n SiMe_3$ 、および $(ViMe_2SiO)_4 Si$ (式中、 Me がメチルであり、 Ph がフェニルであり、 Vi がビニルであり、下付き文字 n が、該有機シロキサンが、粘度 0.001 ~ 2 Pa · s を 25 において持つような値を持つ)を持つ有機シロキサンが挙げられるが、これらに限られていない。

【0143】

成分 (E) (i) は、单一有機シロキサン、もしくは、2 種以上の異なる有機シロキサンを含む混合物たり得、各々上記したとおりである。アルケニル官能基有機シロキサンを調製する方法は、当業界において、よく知られている。

【0144】

成分 (E) (ii) は、少なくとも 1 種の有機水素シロキサンであり、1 分子当たり平均少なくとも 2 つの硅素結合水素原子を持ち、25 における粘度が 0.001 ~ 2 Pa · s であり、(E) (ii) におけるアルケニル基に対して、(E) (ii) における硅素結合水素原子 0.5 ~ 3 モルを与えるのに充分な量であり、該有機水素シロキサンは、式 $(HR^1_2 SiO_{1/2})_s (R^1 SiO_{3/2})_t (SiO_{4/2})_u$ を持ち、式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルもしくは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、共に脂肪族不飽和がなく、 s は 0.25 ~ 0.8 であり、 t は 0 ~ 0.5 であり、 u は 0 ~ 0.3 であり、 $s + t + u = 1$ 、そして、 $t + u$ は 0 でない。

【0145】

25 での有機水素シロキサン (E) (ii) の粘度は、典型的に、0.001 ~ 2 Pa · s 、あるいは 0.001 ~ 0.1 Pa · s 、あるいは 0.001 ~ 0.05 Pa · s である。

【0146】

有機水素シロキサン (E) (ii) としての使用に適した有機水素シロキサンの例としては、以降の複数の式：

$PhSi(OSiMe_2H)_3$ 、 $Si(OSiMe_2H)_4$ 、 $MeSi(OSiMe_2H)_3$

10

20

30

40

50

、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、および $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ （式中、Meが、メチルであり、Phが、フェニルである）を持つ有機水素シロキサンが挙げられるが、これらに限られていない。

【0147】

成分(E)(ii)は、单一有機水素シロキサン、もしくは、2種以上の異なる有機水素シロキサンを含む混合物たり得、各々上記したとおりである。有機水素シロキサンを調製する方法は、当業界において、よく知られている。

【0148】

成分(E)(ii)濃度が充分であり、成分(E)(i)におけるアルケニル基1モル当たり、0.5~3モルの硅素結合水素原子、あるいは0.6~2モルの硅素結合水素原子、あるいは0.9~1.5モルの硅素結合水素原子を与える。

10

【0149】

本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物における、本反応性希釈剤(E)、組み合わされた成分(E)(i)および(E)(ii)の濃度は、典型的に、0~90% (w/w)、あるいは0~50% (w/w)、あるいは0~20% (w/w)、あるいは0~10% (w/w)であり、上の実施形態における、本シリコーン樹脂、成分(A)、(A')、(A'')、もしくは(A''')、ならびに、本有機硅素化合物、成分(B)もしくは(B')の組み合わされた重量に基づいた。

【0150】

本ナノ材料充填シリコーン組成物の炭素(カーボン)ナノ材料は、約200nm未満の少なくとも1種の物理的寸法(例えば、粒子直径、纖維直径、層厚)を持つ如何なる炭素(カーボン)材料でもあり得る。炭素(カーボン)ナノ材料の例としては、量子ドット、中空球、およびフラーレンのような、約200nm未満の3種の寸法を持つ炭素(カーボン)ナノ粒子；ナノチューブ(例えば、単壁ナノチューブおよび多壁ナノチューブ)およびナノファイバー(例えば、縦軸の揃った、小板(プレート)、および、鱗骨もしくは魚骨ナノファイバー)のような、約200nm未満の2種の寸法を持つ纖維状炭素(カーボン)ナノ材料；ならびに、炭素(カーボン)ナノ小板(例えば、剥脱したグラファイトおよびグラフェンシート)のような、約200nm未満の1種の寸法を持つ層状炭素(カーボン)ナノ材料が挙げられるが、これらに限られていない。本炭素(カーボン)ナノ材料は、電気伝導性もしくは半導体たり得る。

20

【0151】

本炭素(カーボン)ナノ材料は、酸化炭素(カーボン)ナノ材料もあり得、上昇した温度において、酸化性の酸もしくは酸混合物を用いて、前述した炭素(カーボン)ナノ材料を処理することにより調製された。例えば、本炭素(カーボン)ナノ材料は、1~3時間、温度40~150において、濃硝酸および濃硫酸(1:3v/v、25mL/g炭素(カーボン))の混合物中、当該材料を熱していくことにより酸化され得る。

30

【0152】

本炭素(カーボン)ナノ材料は、単一炭素(カーボン)ナノ材料、もしくは、少なくとも2種の異なる炭素(カーボン)ナノ材料を含む混合物たり得、各々上記したとおりである。

40

【0153】

本炭素(カーボン)ナノ材料の濃度は、典型的に、0.0001~99% (w/w)、あるいは0.001~50% (w/w)、あるいは0.01~25% (w/w)、あるいは0.1~10% (w/w)、あるいは1~5% (w/w)であり、本ナノ材料充填シリコーン組成物の合計重量に基づいた。

【0154】

炭素(カーボン)ナノ材料を調製する方法は、当業界において、よく知られている。例えば、炭素(カーボン)ナノ粒子(例えば、フラーレン)および纖維状炭素(カーボン)ナノ材料(例えば、ナノチューブおよびナノファイバー)は、以降の方法の少なくとも1方法を使用しながら調製され得る：アーク放電、レーザー研磨、および触媒化学蒸着。該

50

アーク放電のプロセスにおいて、アーク放電が、2グラファイト桿の間で、気体（ガス）雰囲気に依りながら、単一壁ナノチューブ、多壁ナノチューブ、およびフラーレンを產生させる。該レーザー研磨の方法において、金属触媒を用いてロードされたグラファイト標的が、管（チューブ）炉中、レーザーを用いて照射されており、単壁ナノチューブもしくは多壁ナノチューブを產生させる。該触媒化学蒸着の方法において、炭素（カーボン）含有気体（ガス）もしくは気体（ガス）混合物が、金属触媒を含有している温度500～1000（および異なる圧）での管（チューブ）炉中に導入されており、炭素（カーボン）ナノチューブおよびナノファイバーを產生させる。炭素（カーボン）ナノ小板（プレート）が、グラファイトの挿入（インターラーチュン）もしくは剥脱により調製され得る。

10

【0155】

本ナノ材料充填シリコーン組成物は、単一部において、本シリコーン樹脂、有機硅素化合物、光活性化ヒドロシリル化触媒、および炭素（カーボン）ナノ材料を含有する1部組成物たり得、あるいは、2以上の部において、これらの成分を含む多部組成物たり得る。

【0156】

本1部ナノ材料充填シリコーン組成物は、典型的に、有機溶媒の補助があつてもなくても常温において、述べられた割合における、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の複数の成分、本炭素（カーボン）ナノ材料、および如何なる任意成分をも組み合わせていくことにより調製されている。これら種々の成分の添加の順が、決定的でないが、もし本シリコーン組成物が、直ちに使用されるべきであれば、本ヒドロシリル化触媒が好ましくは最後に、約30を下回る温度において加えられ、当該組成物の未熟硬化を防ぐ。また、本多部ナノ材料充填シリコーン組成物が、各部におけるこれら成分を組み合わせていくことにより調製され得る。

20

【0157】

混合が、バッチプロセスもしくは連続プロセスにおいて、挽いたり、ブレンドしたり、および攪拌したりといったような、当業界において知られた手法のいずれかにより達成され得る。本特定装置が、これら成分の粘度および最終シリコーン組成物の粘度により求められている。

【0158】

本発明によるシリコーン樹脂フィルムを調製する方法が、複数の工程（ステップ）：ナノ材料充填シリコーン組成物を用いて剥離ライナーをコーティングする工程であって、該シリコーン組成物が：

30

上記のシリコーン樹脂、および、光活性化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物；ならびに

炭素（カーボン）ナノ材料
を含む工程と、

該シリコーン樹脂を硬化させるのに充分の線量で、波長150～800nmを持つ放射線に該コーティングを晒す工程と
を含む。

【0159】

40

シリコーン樹脂フィルムを調製する本方法の第1工程（ステップ）において、剥離ライナーは、ナノ材料充填シリコーン組成物を用いてコーティングされており、ここにおいて、該ナノ材料充填シリコーン組成物は、上で記載例示されたとおりである。

【0160】

本剥離ライナーは、如何なる剛性のもしくは柔軟な材料もあり得、ある1つの表面を持っており、ここから本シリコーン樹脂フィルムは、当該シリコーン樹脂が、下記されたとおり、硬化された後、脱積層化による損傷（ダメージ）なく、除かれ得る。剥離ライナーの例としては、硅素、石英；融合石英；酸化アルミニウム；セラミック；ガラス；金属箔（フォイル）；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、およびポリエチレンテレフタレートのようなポリオレフィン；ポリテトラフルオロエチレンおよびポリビニルフ

50

ルオリドのような弗化炭素ポリマー（重合体）；ナイロンのようなポリアミド；ポリイミド；ポリ（メチルメタクリレート）のようなポリエステル；エポキシ樹脂；ポリエーテル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ならびに、ポリエーテルスルホンが挙げられるが、これらに限られていない。本剥離ライナーは、シリコーン剥離剤のような剥離剤を用いて処理された表面を持つ、上で例示したとおりの材料でもあり得る。

【0161】

本剥離ライナーは、スピンコーティング、含浸、噴霧、ブラッシング、もしくはスクリーン印刷のような従来のコーティング手法を使用しながら、本ナノ材料充填シリコーン組成物を用いてコーティングされ得る。シリコーン組成物の量が充分であり、本方法の第2工程（ステップ）において、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さを持つ硬化シリコーン樹脂フィルムを形成させ、下記された。

10

【0162】

シリコーン樹脂フィルムを調製する方法の第2工程（ステップ）において、本剥離ライナー上のコーティングが、当該シリコーン樹脂を硬化（架橋）させるに充分な線量で、波長 $150 \sim 800 \text{ nm}$ 、あるいは $250 \sim 400 \text{ nm}$ を典型的に持つ放射線に晒される。その光源は、典型的に、中圧水銀アーク灯（ランプ）である。放射の線量は、典型的に、 $10 \sim 20,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、あるいは $100 \sim 2,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

【0163】

本方法は、更に、本剥離ライナーから本シリコーン樹脂フィルムを分離させていくという工程（ステップ）を含み得る。本シリコーン樹脂フィルムは、機械的に、本剥離ライナーから当該フィルムを引き剥がしていくことにより、当該剥離ライナーから分離され得る。

20

【0164】

本発明の方法は、更に、ある1つのコーティングを本シリコーン樹脂フィルムの少なくともある一部分上で形成させていくことを含み得る。複数のコーティングの例としては、ヒドロシリル化硬化性シリコーン樹脂もしくは縮合硬化性シリコーン樹脂を硬化させることにより調製された硬化シリコーン樹脂；有機シルセスキオキサン樹脂ゾルを硬化させることにより調製された硬化シリコーン樹脂；酸化インジウム錫、二酸化硅素、および二酸化チタンのような無機酸化物；窒化硅素および窒化ガリウムのような無機窒化物；銅、銀、金、ニッケル、およびクロムのような金属；ならびに、非晶質（アモルファス）硅素、微結晶硅素、および多結晶硅素のような硅素が挙げられるが、これらに限られていない。

30

【0165】

本発明のシリコーン樹脂フィルムは、典型的に、厚さ $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、あるいは $15 \sim 500 \mu\text{m}$ 、あるいは $15 \sim 300 \mu\text{m}$ 、あるいは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 、あるいは $30 \sim 125 \mu\text{m}$ を持つ。

【0166】

本シリコーン樹脂フィルムは、典型的に、本フィルムが、クラックなく、 3.2 mm 以下の直径を持つ円筒鋼（シリンダースチール）心軸を覆って曲げられ得るような柔軟性を持ち、ここで、該柔軟性が、ASTM標準D 522-93a、方法Bにおいて記載されたとおり求められている。

40

【0167】

本シリコーン樹脂フィルムは、低い1次関数熱膨張係数（CTE）、高い引っ張り強度、および高い弾性率を持つ。例えば、本フィルムは、典型的に、室温（約 23 ± 2 ）～ 200 の温度において、 $0 \sim 80 \mu\text{m/m}$ 、あるいは $0 \sim 20 \mu\text{m/m}$ 、あるいは $2 \sim 10 \mu\text{m/m}$ のCTEを持つ。また、本フィルムは、典型的に、 25 において、 $5 \sim 200 \text{ MPa}$ 、あるいは $20 \sim 200 \text{ MPa}$ 、あるいは $50 \sim 200 \text{ MPa}$ の引っ張り強度を持つ。更に、本シリコーン樹脂フィルムは、典型的に、 25 において、 $0.5 \sim 10 \text{ GPa}$ 、あるいは $1 \sim 6 \text{ GPa}$ 、あるいは $3 \sim 5 \text{ GPa}$ のヤング率を持つ。

【0168】

本シリコーン樹脂フィルムの透明性は、その硬化したシリコーン樹脂の組成、そのフィ

50

ルムの厚さ、ならびに、本炭素（カーボン）ナノ材料のタイプおよび濃度のような数多くの要因因子に依る。本シリコーン樹脂フィルムは、典型的に、電磁スペクトルム可視領域において、少なくとも 50%、あるいは少なくとも 60%、あるいは少なくとも 75%、あるいは少なくとも 85% の透明性（%透過率）を持つ。

【0169】

本発明のシリコーン樹脂フィルムは、本炭素（カーボン）ナノ材料の存在しない同一シリコーン組成物から調製されたシリコーン樹脂フィルムに比べて、低い熱膨張係数、高い引っ張り強度、および高い弾性率を持つ。また、本充填（つまり、炭素（カーボン）ナノ材料含有）および非充填シリコーン樹脂フィルムは、比較可能なガラス転移温度を持ち、前者のフィルムが典型的に、そのガラス転移に対応している温度範囲中、弾性率のより小さい変化を呈する。 10

【0170】

本発明のシリコーン樹脂フィルムは、高い熱安定性、柔軟性、機械強度、および透明性を持っているフィルムを必要としている適用において有用である。例えば、本シリコーン樹脂フィルムは、柔軟（フレキシブル）な表示装置（ディスプレー）、太陽電池、柔軟（フレキシブル）な電子基板、タッチスクリーン、耐火壁紙、および耐衝撃窓の統合部品として使用され得る。本フィルムは、透明もしくは不透明電極に適する基材である。

【実施例】

【0171】

以降の実施例が提示されており、より良く、本発明のナノ材料充填シリコーン組成物、方法、およびシリコーン樹脂フィルムを例示するが、本発明を限っていくと見なされているのではなく、添付の請求項において描かれている。他に記されなかったら、これら実施例において報告された全ての部および%が、重量によっている。以降の方法および材料が、これら実施例において用いられた： 20

【0172】

機械特性測定

ヤング率、引っ張り強さ、および、降伏点での引っ張り歪みが測定されたが、100-N負荷セルを備えたMTS Alliance RT/5 テスト用の枠組みを使用している。ヤング率、引っ張り強さ、および、引っ張り歪みが、実施例4および実施例5のテスト見本に関して室温（約23±2）において求められた。 30

【0173】

テスト見本が、25mm離された2空気グリップ中にロードされ、クロスヘッドスピード1mm/分において引っ張られた。負荷および変位のデーターが継続して、回収された（集められた）。負荷-変位曲線（カーブ）当初切片における最も急な傾斜（スロープ）が、ヤング率として採られた。ヤング率（GPa）、引っ張り強さ（MPa）、および引っ張り歪み（%）に関して報告された値が各々、同一強化シリコーン樹脂フィルムからの異なる亜鉛（ダムベル）形状のテスト見本についてなされた3回の測定の平均を表す。

【0174】

本負荷変位曲線（カーブ）上の最高点が、方程式：

$$= F / (w b)$$

式中：

= 引っ張り強さ、MPa

F = 最高の力、N

w = テスト見本の幅、mm

b = テスト見本の厚さ、mm

に従いながら、本引っ張り強さを算出するのに使用された。

【0175】

降伏点での引っ張り歪みが、方程式：

$$= 100 (l_2 - l_1) / l_1$$

10

20

30

40

50

式中：

= 降伏点での引っ張り歪み、%

l_2 = これらグリップの仕上げの分離、mm

l_1 = これらグリップの当初の分離、mm

に従いながら、当初の分離によるテスト前後、グリップ分離における差を割り算してみるとことにより、概算（近似）された。

【0176】

コーティングされたナイロンフィルムが、300-W電球を備えた Colite UV システム (Colite International, Ltd.) を使用しながら、照射された。

10

【0177】

WN1500 真空パッゲ化フィルムが、Airtech, Inc. (カリフォルニア州 (CA) Huntington Beach) により、販売されたが、厚さ 50 μm を持っているナイロンパッゲ化フィルムである。

【0178】

Pyrograf (登録商標) - III 等級 (グレード) HHT-19 炭素ナノ纖維 (カーボンナノファイバー) が、Pyrograf Products, Inc. (オハイオ州 Cedarville) により、販売されたが、直径 100 ~ 200 nm および長さ 30,000 ~ 100,000 nm を持っている熱処理 (3000 にまで) 炭素ナノ纖維 (カーボンナノファイバー) である。

20

【0179】

シリコーンベース A：式 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ を持つ 8 2 % のシリコーン樹脂、ここで、該樹脂が、重量平均分子量約 1700、数平均分子量約 1440 を持ち、約 1 モル % の硅素結合ヒドロキシ基を含有し；ならびに、18 % の 1,4 - ビス (ジメチルシリル) ベンゼンを含有しているある 1 混合物。1,4 - ビス (ジメチルシリル) ベンゼンにおける硅素結合水素原子と、該シリコーン樹脂における硅素結合ビニル基とのモル比が、1.1 : 1 であり、²⁹Si NMR および ¹³C NMR により、求められたとおりである。

【0180】

シリコーンベース B：式 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$ を持つ 7 6 % のシリコーン樹脂、ここで、該樹脂が、重量平均分子量約 1700、数平均分子量約 1440 を持ち、約 1 モル % の硅素結合ヒドロキシ基を含有し；9.5 % のフェニルトリス (ジメチルシロキシ) シラン；ならびに、14.5 % の 1,1,5,5 - テトラメチル - 3,3 - ジフェニルトリシロキサンを含有しているある 1 混合物。フェニルトリス (ジメチルシロキシ) シランにおける硅素結合水素原子と、該シリコーン樹脂における硅素結合ビニル基とのモル比、ならびに、1,1,5,5 - テトラメチル - 3,3 - ジフェニルトリシロキサンにおける硅素結合水素原子と、硅素結合ビニル基とのモル比は各々、0.55 : 1 であり、²⁹Si NMR および ¹³C NMR により、求められたとおりである。

30

【0181】

実施例 1

40

この実施例は、化学的に酸化された炭素ナノ纖維 (カーボンナノファイバー) の調製をを実証する。Pyrograf (登録商標) - III 炭素ナノ纖維 (カーボンナノファイバー、2.0 g)、12.5 mL の濃硝酸、および 37.5 mL の濃硫酸が連続して、濃縮機、温度計、テフロン (登録商標) (Teflon) コーティングされた磁気攪拌子 (スターラーバー)、および温度制御機 (コントローラー) を備えた 500 mL 3 頸フラスコ中、組み合わされた。この混合物が、80 に熱せられたが、この温度において 3 時間、保たれた。この混合物が次いで、1 ガロンのペールにおける 1 層のドライアイスに該フラスコを載せておくことにより、冷やされた。この混合物が、ある 1 ナイロン膜 (0.8 μm) を含有しているブフナー漏斗中に注がれ、これら炭素ナノ纖維 (カーボンナノファイバー) が、真空濾過により、回収された。該膜上で残っているナノ纖維 (ナノファイバ

50

一) が数回、脱イオン水を用い、滤物のpHが、洗浄水のpHに等しくなった時まで、洗浄された。最後の洗浄後、これら炭素ナノ纖維(カーボンナノファイバー)が、この真空の継続適用と共に更に15分間、該漏斗中、保たれた。次いで、これらナノ纖維(ナノファイバー)が、該フィルター膜上で支えられたが、1時間、100のオーブンに入れられた。これら炭素ナノ纖維(カーボンナノファイバー)が、フィルター膜から除かれ、封じられた(シールされた)乾いたガラス瓶中、保管された。

【0182】

実施例2

実施例1の酸化炭素ナノ纖維(酸化カーボンナノファイバー、0.028g)が、シリコーンベースA(10.04g)とガラスバイアル中、混合されたが、3.0gのヘプタンの添加により、伴われた。該バイアルが、210分間、超音波浴に入れられた。この混合物が次いで、1500rpmでの遠心に30分間、付された。その上清が、きれいなバイアルに移され、真空下(45mmHg)、50において90分間、保たれ、ヘプタンの殆どを除いた。

【0183】

実施例3

実施例1の酸化炭素ナノ纖維(酸化カーボンナノファイバー、0.12g)が、シリコーンベースB(11.06g)とガラスバイアル中、混合されたが、3.0gのヘプタンの添加により、伴われた。該バイアルが、210分間、超音波浴に入れられた。この混合物が次いで、1500rpmでの遠心に30分間、付された。その上清が、きれいなバイアルに移され、真空下(45mmHg)、50において90分間、保たれ、ヘプタンの殆どを除いた。

【0184】

実施例4

実施例2のシリコーン組成物(5.0g)が、乳酸エチル中1%(w/w)白金(II)アセチルアセトナートからなっている0.075gの触媒と混合された。この結果得られてくる組成物(0.5g)が、結合ワイヤ引コーティングバーを使用しながら、WN1500真空バッグ化フィルム(8インチ×12インチ)表面に適用された。このコーティングが、線量およそ12000mJ/m²での波長365nmを持つ放射線に晒された。該シリコーン樹脂フィルムが、該バッグ化フィルムから分離された。該シリコーン樹脂フィルムが、一様な厚さ(0.03~0.05mm)を持ったが、実質的に、透明であり空隙(ボイド)がなかった。該シリコーン樹脂フィルムの機械特性が、表1において示されている。

【0185】

実施例5

シリコーン樹脂フィルムが、実施例2のシリコーン組成物が実施例3のシリコーン組成物に置換されたことを除き、実施例4の方法に従って調製された。該シリコーン樹脂フィルムの機械特性が、表1において示されている。

【0186】

【表1】

表1

実施例	厚さ (mm)	引っ張り強さ (MPa)	ヤング率 (MPa)	降伏点での 引っ張り歪み (%)		10
				4	5	
4	0.04-0.05	—	358.9±8.2	—	—	
5	0.04-0.05	7.7±1.8	476.2±28.2	2.7±1.7	—	

—が、測定されなかった値を指定する

フロントページの続き

(72)発明者 フィッシャー、マーク

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ジェイムズタウン・ドライブ 2601

(72)発明者 ジュウ、ビージョーン

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、マリエット・コート 1212

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平10-212410 (JP, A)

特開昭59-045356 (JP, A)

特開昭55-120656 (JP, A)

特開2000-026760 (JP, A)

特開2003-239171 (JP, A)

特開2005-062474 (JP, A)

特表2005-521782 (JP, A)

特表2001-504403 (JP, A)

特表2009-508999 (JP, A)

特表2008-530339 (JP, A)

特表2008-544038 (JP, A)

特表2009-521540 (JP, A)

国際公開第2005/014708 (WO, A1)

国際公開第2006/064783 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08

C08J 5/00- 5/24

B32B 1/00- 35/00

CA/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)