

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-518226

(P2010-518226A)

(43) 公表日 平成22年5月27日 (2010.5.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 77/48 (2006.01)	C08G 77/48	4 F 0 7 2
C08J 5/04 (2006.01)	C08J 5/04 C F H	4 J 0 0 2
C09D 183/14 (2006.01)	C09D 183/14	4 J 0 3 8
C09D 183/07 (2006.01)	C09D 183/07	4 J 2 4 6
C09D 183/06 (2006.01)	C09D 183/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-549075 (P2009-549075)	(71) 出願人	596012272
(86) (22) 出願日	平成20年1月25日 (2008.1.25)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(85) 翻訳文提出日	平成21年10月5日 (2009.10.5)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/000979		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(87) 国際公開番号	W02008/097435		2200
(87) 国際公開日	平成20年8月14日 (2008.8.14)	(74) 代理人	100110423
(31) 優先権主張番号	60/899,845		弁理士 曾我 道治
(32) 優先日	平成19年2月6日 (2007.2.6)	(74) 代理人	100084010
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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、シリコーン組成物、被覆基材、および補強シリコーン樹脂フィルム

(57) 【要約】

【課題】改良された機械的かつ熱的特性を有する自立性シリコーン樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含むシリコーン樹脂；シリコーン樹脂を含有するシリコーン組成物；硬化生成物またはシリコーン樹脂の酸化生成物を含む被覆基材；および補強シリコーン樹脂フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) (ここで、各 R^1 は独立して - H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり； a は 0、1、または 2 であり； b は 0、1、2、または 3 である) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含むシリコーン樹脂。

【請求項 2】

前記樹脂が 10 から 70 モル % の式 (I) を有するジシリロキサン単位を含む、請求項 1 記載のシリコーン樹脂。

【請求項 3】

前記樹脂が 1 から 80 モル % の粒子形状のシロキサン単位を含む、請求項 1 記載のシリコーン樹脂。

【請求項 4】

前記粒子が 0.001 から 500 μm の中央値粒径を有する、請求項 1 記載のシリコーン樹脂。

【請求項 5】

前記粒子がシリカ粒子、シリコーン樹脂粒子、シリコーンエラストマー粒子、およびポリケイ酸金属塩粒子から選ばれる、請求項 1 記載のシリコーン樹脂。

【請求項 6】

(A) 請求項 1 記載のシリコーン樹脂の少なくとも一種；および

(B) 有機溶媒

を含むシリコーン組成物。

【請求項 7】

さらに、架橋剤および縮合触媒の少なくとも一つを含む、請求項 6 記載のシリコーン組成物。

【請求項 8】

基材および基材上の被覆を含む被覆基材であって、被覆が、式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) (ここで、各 R^1 は独立して - H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり； a は 0、1、または 2 であり； b は 0、1、2、または 3 である) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含むシリコーン樹脂の硬化生成物または酸化生成物である、被覆基材。

【請求項 9】

被覆が 0.01 から 20 μm の厚さを有する、請求項 8 記載の被覆基材。

【請求項 10】

式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) (ここで、各 R^1 は独立して - H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり； a は 0、1、または 2 であり； b は 0、1、2、または 3 である) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含む、少なくとも一種のシリコーン樹脂の硬化生成物；および

該硬化生成物に埋め込まれた繊維補強材

を含む補強シリコーン樹脂フィルム。

【請求項 11】

前記フィルムが 10 から 3000 μm の厚さを有する、請求項 10 記載の補強シリコーン樹脂フィルム。

【請求項 12】

前記樹脂が 10 から 70 モル % の式 (I) を有するジシリロキサン単位を含む、請求項 10 記載の補強シリコーン樹脂フィルム。

【請求項 13】

前記樹脂が 1 から 80 モル % の粒子形状のシロキサン単位を含む、請求項 10 記載の補強シリコーン樹脂フィルム。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記粒子が 0.001 から 500 μm の中央値粒径を有する、請求項 10 記載の補強シリコン樹脂フィルム。

【請求項 15】

前記粒子がシリカ粒子、シリコン樹脂粒子、シリコンエラストマー粒子、およびポリケイ酸金属塩粒子から選ばれる、請求項 10 記載の補強シリコン樹脂フィルム。

【請求項 16】

前記繊維補強材が織物、不織布およびバラ繊維から選ばれる、請求項 10 記載の補強シリコン樹脂フィルム。

【請求項 17】

前記繊維がガラス繊維を含む、請求項 16 記載の補強シリコン樹脂フィルム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシリコン樹脂、特にジシリロキサン単位と粒子形状のシロキサン単位を含むシリコン樹脂に関する。本発明はまた、シリコン樹脂を含むシリコン組成物、シリコン樹脂の硬化生成物または酸化生成物を含む被覆基材、および補強シリコン樹脂フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン樹脂は、高い熱安定性、良好な耐湿性、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含む、シリコン樹脂固有の特性の組合せに基づいて、種々の用途において有用である。例えば、シリコン樹脂は自動車、電子、建設、家電および航空宇宙産業で保護用または誘電体コーティング剤として広く使われている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開昭 59 - 96122 号公報

【特許文献 2】米国特許第 5,801,262 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6,376,078 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4,761,454 号明細書

30

【特許文献 5】米国特許第 5,371,139 号明細書

【特許文献 6】国際公開番号 WO 03 / 099828 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

シリコン樹脂コーティング剤は、種々の基材を保護し、絶縁し、または接着するために使われるが、自立性シリコン樹脂フィルムは低い引裂強度、高い脆性、低いガラス転位点や高い熱膨張率のため利用が限られていた。その結果、改良された機械的かつ熱的特性を有する自立性シリコン樹脂フィルムが必要である。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明は、式 $\text{O}_{(3-a)/2} \text{R}^1_a \text{Si} - \text{Si} \text{R}^1_b \text{O}_{(3-b)/2}$ (I) (ここで、各 R^1 は独立して -H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり；a は 0、1、または 2 であり；b は 0、1、2、または 3 である) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含むシリコン樹脂を対象とする。

【0006】

本発明はまた、前述のシリコン樹脂および有機溶媒を含むシリコン組成物を対象とする。

【0007】

本発明はさらに、基材およびその基材上の被覆、ここで被覆が前述のシリコン樹脂の

50

硬化生成物または酸化生成物である、を含む被覆基材を対象にする。

【0008】

本発明は今さらに、前述のシリコーン樹脂の硬化生成物および硬化生成物に埋め込まれた繊維補強材を含む補強シリコーン樹脂フィルムを対象とする。

【0009】

本発明のシリコーン樹脂は種々の有機溶媒に可溶であり、実質的にゲルを含まない。さらに、シリコーン樹脂は硬化して、種々の基材への良好な接着を示す被覆を製造する。

【0010】

本発明のシリコーン組成物は、好都合なことに良好な貯蔵安定性を有する一液型組成物として処方することができる。さらに、組成物は、例えばスピンコート法、印刷法、スプレー法、グラビアコート法およびスロットダイコート法などの従来からの高速法により基材に塗布することができる。

【発明の効果】

【0011】

被覆基材の被覆は非常に小さい表面粗さ、高い耐熱誘電亀裂性、および低い引張強度を示す。

【0012】

本発明の補強シリコーン樹脂フィルムは、同じシリコーン組成物から製造された非補強シリコーン樹脂フィルムと比較して、低熱膨張率、高引張強度、および高モジュラスを有する。また、補強および非補強シリコーン樹脂フィルムは同程度のガラス転移点を有するが、補強フィルムはガラス転移に相当する温度範囲で非常に小さいモジュラス変化を示す。

【0013】

本発明の補強シリコーン樹脂フィルムは、高い熱安定性、柔軟性、機械的強度、および透明性を有するフィルムが要求される用途で有用である。例えば、シリコーン樹脂フィルムは、フレキシブルディスプレイ、太陽電池、フレキシブル電子基板、タッチスクリーン、耐火性壁紙、および耐衝撃性窓の不可欠な構成要素として使うことができる。フィルムは透明なまたは不透明な電極に適した基板でもある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

ここで用いられる用語「ジシリロキサン単位」は、式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) (ここで、 R^1 、 a 、および b は以下に定義されている) を有するオルガノシリコン単位をさす。また、用語「ジシリロキサン単位のモル%」は、シリコーン樹脂中のシロキサン単位およびジシリロキサン単位のモル数の合計に対する、樹脂中の式 (I) を有するジシリロキサン単位のモル数の比に、100を乗じたものとして定義される。さらに、用語「粒子形状のシロキサン単位のモル%」は、樹脂中のシロキサン単位およびジシリロキサン単位のモル数の合計に対する、樹脂中の粒子形状のシロキサン単位のモル数の比に、100を乗じたものとして定義される。

【0015】

本発明によるシリコーン樹脂は、式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含む、ここで、各 R^1 は独立して -H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり； a は0、1、または2であり； b は0、1、2、または3である。

【0016】

R^1 で表わされるヒドロカルビル基は典型的には1から10個の炭素原子、あるいは1から6個の炭素原子、あるいは1から4個の炭素原子を有する。少なくとも3個の炭素原子を有する非環式ヒドロカルビル基は分岐または非分岐構造を有していてもよい。ヒドロカルビル基の例として、以下に限定されないが、アルキル、例えばメチル、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-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル

10

20

30

40

50

、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、およびデシルなど；シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシルなど；アリール、例えばフェニルおよびナフチルなど；アルカリール、例えばトリルおよびキシリルなど；アラルキル、例えばベンジルおよびフェネチルなど；アルケニル、例えばビニル、アリルおよびプロペニルなど；アラルケニル、例えばスチリルおよびシンナミルなど；およびアルキニル、例えばエチニルおよびプロピニルなど、が挙げられる。

【0017】

R^1 で表わされる置換ヒドロカルビル基は1個以上の同じまたは異なる置換基を含むことができる、ただし置換基は加アルコール分解生成物、加水分解物、またはシリコーン樹脂の形成を妨げてはならない。置換基の例として、以下に限定されないが、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-OR^2$ 、 $-OCH_2CH_2OR^3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-OC(=O)R^2$ 、 $-C(=O)NR^3_2$ 、ここで R^2 は C_1 から C_8 のヒドロカルビルであり、および R^3 は R^2 または $-H$ である、が挙げられる。

【0018】

R^2 で表わされるヒドロカルビル基は典型的には1から8個の炭素原子、あるいは3から6個の炭素原子を有する。少なくとも3個の炭素原子を有する非環式ヒドロカルビル基は分岐または非分岐構造を有していてもよい。ヒドロカルビル基の例として、以下に限定されないが、非分岐および分岐アルキル、例えばメチル、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、およびオクチルなど；シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシルなど；フェニル；アルカリール、例えばトリルおよびキシリルなど；アラルキル、例えばベンジルおよびフェネチルなど；アルケニル、例えばビニル、アリルおよびプロペニルなど；アリーラルケニル、例えばスチリルなど；およびアルキニル、例えばエチニルおよびプロピニルなど、が挙げられる。

【0019】

シリコーン樹脂は、式(I)を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位両方を含む。シリコーン樹脂は、典型的には式(I)を有するジシリロキサン単位を少なくとも1モル%含む。例えば、シリコーン樹脂は典型的には式(I)を有するジシリロキサン単位を1から99モル%、あるいは10から70モル%、あるいは20から50モル%含む。

式(I)を有するジシリロキサン単位に追加して、シリコーン樹脂は典型的には粒子形状のシロキサン単位を最大で99モル%含む。例えば、シリコーン樹脂は典型的には粒子形状のシロキサン単位を0.0001から99モル%、あるいは1から80モル%、あるいは10から50モル%含む。粒子の組成や特性は、シリコーン樹脂の製造方法において下に記述される。

式(I)を有する単位および粒子形状のシロキサン単位に追加して、シリコーン樹脂は、最大で98.9モル%、あるいは最大で90モル%、あるいは最大で60モル%の他のシロキサン単位（すなわち、粒子形状ではないシロキサン単位）を含むことができる。他のシロキサン単位の例として、以下に限定されないが、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 、および $SiO_{4/2}$ 、（ここで、 R^1 は上述され例示されているとおりである）から選ばれる式を有する単位が挙げられる。

【0020】

シリコーン樹脂は、典型的には200から500,000、あるいは500から150,000、あるいは1,000から75,000、あるいは2,000から12,000の数平均分子量を有する。ここで、分子量は、屈折率検出器およびポリスチレン標準液を用いてゲル透過クロマトグラフィーで測定される。

シリコーン樹脂は典型的には、 ^{29}NMR で測定される、1から50%（w/w）、ある

10

20

30

40

50

いは5から50% (w/w)、あるいは5から35% (w/w)、あるいは10から35% (w/w)、あるいは10から20% (w/w)のケイ素結合ヒドロキシ基を含む。

【0021】

シリコン樹脂の例として、以下に限定されないが、以下の式を有する樹脂が挙げられる： $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.9}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.2}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.15}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(MeSiO_{3/2})_{0.65}$ 、 $(O_{1/2}Me_2SiSiO_{3/2})_{0.25}(SiO_{4/2})_{0.5}(MePhSiO_{2/2})_{0.25}$ 、 $(O_{2/2}EtSiSiEt_2O_{1/2})_{0.1}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.15}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(PhSiO_{3/2})_{0.5}(SiO_{4/2})_{0.2}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.7}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.6}$ 、 $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.5}(Me_2SiO_{2/2})_{0.5}$ 、 $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(Me_2SiO_{2/2})_{0.4}$ 、 $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.7}(Me_2SiO_{2/2})_{0.3}$ 、 $(O_{3/2}SiSiMe_2O_{1/2})_{0.75}(PhSiO_{3/2})_{0.25}$ 、 $(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.25}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiMe_2O_{1/2})_{0.5}(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.2}$ 、 $(O_{2/2}EtSiSiMeO_{2/2})_{0.8}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.15}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiO_{3/2})_{0.8}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(Me_2SiO_{2/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.5}$ 、 $(O_{2/2}MeSiSiEtO_{2/2})_{0.25}(O_{3/2}SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.05}$ 、 $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.75}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.25}$ 、 $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.5}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.5}$ 、 $(O_{1/2}Et_2SiSiEtO_{2/2})_{0.2}(O_{2/2}MeSiSiMeO_{2/2})_{0.8}$ 、および $(O_{1/2}Me_2SiSiMeO_{2/2})_{0.6}(O_{2/2}EtSiSiEtO_{2/2})_{0.4}$ 、ここでMeはメチルであり、Etはエチルであり、Phはフェニルであり、樹脂は粒子形状のシロキサン単位を含み、および括弧外の下付き数字はモル分率を示す。また、前述の式で、単位の順序が特定されることはない。

【0022】

シリコン樹脂は、(i)加アルコール分解生成物を製造するために有機溶媒の存在下で、式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ を有する少なくとも1種のハロジシランおよび任意で式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ を有する少なくとも1種のハロシランを、式 R^4OH を有する少なくとも1種のアルコールと反応させ(ここで、 R^1 は独立して-H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり、 R^4 はアルキルまたはシクロアルキルであり、Zはハロゲンであり、 $a=0, 1$ 、または2、および $b=0, 1, 2$ 、または3である)；(ii)加水分解生成物を製造するために、0から40℃までの温度でシロキサン粒子の存在下で加アルコール分解生成物を水と反応させ；および(iii)樹脂を製造するために加水分解物を加熱することにより製造することができる。

【0023】

シリコン樹脂の製造法の工程(i)で、有機溶媒の存在下で、式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ を有する少なくとも1種のハロジシランおよび任意で式 $R^1_bSiZ_{4-b}$ を有する少なくとも1種のハロシランが、式 R^4OH を有する少なくとも1種のアルコールと反応し、加アルコール分解生成物を製造する、ここで、 R^1 は独立して-H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり、 R^4 はアルキルまたはシクロアルキルであり、Zはハロゲンであり、 $a=0, 1$ 、または2、および $b=0, 1, 2$ 、または3である。ここで用いられる用語「加アルコール分解生成物」とは、ハロジシランおよびハロシランが存在すればハロシラン中のケイ素結合ハロゲン原子を-OR⁴基(ここで、 R^4 は以下に記述例示されるとおりである)で置換するによって形成される生成物をさす。

【0024】

ハロジシランは、式 $Z_{3-a}R^1_aSi-SiR^1_bZ_{3-b}$ を有する少なくとも1種のハロジシランである、ここで、 R^1 、a、およびbはシリコン樹脂について上述され例示されたとおりであり、およびZはハロゲンである。Zで表わされるハロゲン原子の例として、-F、-Cl、-Br、および-Iが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0025】

ハロジシランの例としては、以下に限定されないが、次の式を有するジシランが挙げられる： $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMeCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiSiMeCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{EtSiSiEtCl}_2$ 、 $\text{Cl}_2\text{EtSiSiEt}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiSiEtCl}_2$ 、 $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ 、 $\text{Br}_2\text{MeSiSiMeBr}_2$ 、 $\text{Br}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{Br}$ 、 $\text{Br}_3\text{SiSiMeBr}_2$ 、 $\text{Br}_2\text{EtSiSiEtBr}_2$ 、 $\text{Br}_2\text{EtSiSiEt}_2\text{Br}$ 、 $\text{Br}_3\text{SiSiEtBr}_2$ 、 $\text{Br}_3\text{SiSiBr}_3$ 、 $\text{I}_2\text{MeSiSiMeI}_2$ 、 $\text{I}_2\text{MeSiSiMe}_2\text{I}$ 、 $\text{I}_3\text{SiSiMeI}_2$ 、 $\text{I}_2\text{EtSiSiEtI}_2$ 、 $\text{I}_2\text{EtSiSiEt}_2\text{I}$ 、 $\text{I}_3\text{SiSiEtI}_2$ 、および I_3SiSiI_3 、ここでMeはメチルであり、およびEtはエチルである。

10

【0026】

ハロジシランは、単一のハロジシランまたは2種以上の異なるハロジシランを含む混合物でもよく、各ハロジシランは式 $\text{Z}_{3-a}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{Z}_{3-b}$ を有する（ここで、 R^1 、a、およびbは上述され例示されたとおりである）。

【0027】

ハロジシランの製造法は当技術分野で周知であり；これら化合物の多くは市販されている。また、ハロジシランは、国際公開番号WO 03 / 099828で教示されているように、メチルクロロシランを合成する直接法で製造された70を超る沸点を有する残渣から得ることができる。直接法残渣の分別蒸留がクロロジシランの混合物を含むメチルクロロジシラン流（Stream）を与える。

20

【0028】

任意のハロシランは式 $\text{R}^1_b\text{SiZ}_{4-b}$ を有する少なくとも1種のハロシランである。ここで、 R^1 は独立して-H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり、Zはハロゲンであり、および $b = 0, 1, 2$ 、または3である。

【0029】

ハロシランの例として、以下に限定されないが、次の式を有するシランが挙げられる： SiCl_4 、 SiBr_4 、 HSiCl_3 、 HSiBr_3 、 MeSiCl_3 、 EtSiCl_3 、 MeSiBr_3 、 EtSiBr_3 、 Me_2SiCl_2 、 Et_2SiCl_2 、 Me_2SiBr_2 、 Et_2SiBr_2 、 Me_3SiCl 、 Et_3SiCl 、 Me_3SiBr 、および Et_3SiBr であり、ここでMeはメチルであり、Etはエチルである。

30

【0030】

ハロシランは単一のハロシランまたは2種以上の異なるハロシランを含む混合物でもよく、各ハロシランは、式 $\text{R}^1_b\text{SiZ}_{4-b}$ を有する（ここで、 R^1 、Z、およびbは上述され例示されているとおりである）。さらに、ハロシランの製造法は当技術分野で周知であり；これら化合物の多くは市販されている。

【0031】

アルコールは式 R^4OH を有する少なくとも1種のアルコールである。ここで、 R^4 はアルキルまたはシクロアルキルである。アルコールの構造は直鎖状または分岐状でもよい。また、アルコール中のヒドロキシ基は第一級、第二級または第三級炭素原子に結合することができる。

40

【0032】

R^4 で表わされるアルキル基は、典型的には1から8個の炭素原子、あるいは1から6個の炭素原子、あるいは1から4個の炭素原子を有する。少なくとも3個の炭素原子を有するアルキル基は分岐状または非分岐状構造を有していてもよい。アルキル基の例として、以下に限定されないが、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、およびオクチルが挙げられる。

【0033】

50

R^2 で表わされるシクロアルキル基は典型的には3から12個の炭素原子、あるいは4から10個の炭素原子、あるいは5から8個の炭素原子を有する。シクロアルキル基の例としては、以下に限定されないが、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が挙げられる。

【0034】

アルコールの例としては、以下に限定されないが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1,1-ジメチル-1-エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、およびオクタノールが挙げられる。アルコールは、単一アルコールまたは2種以上の異なるアルコールを含む混合物でもよく、各アルコールは上述され例示されたとおりである。

10

【0035】

有機溶媒は、本製法の条件下でハロジシラン、ハロシランまたはシリコーン樹脂生成物と反応しない、任意の非プロトン性有機溶剤または極性非プロトン性有機溶剤であり、かつハロジシラン、ハロシランおよびシリコーン樹脂と混和性である。有機溶媒は水と非混和性または混和性でもよい。ここで用いられる用語「非混和性」とは溶媒への水の溶解度が25度でおよそ0.1g/溶媒100g未満であることを意味する。有機溶媒はまた、ハロジシランおよび任意であるハロシランと反応する、式 R^4OH （ここで、 R^4 は上述され例示されているとおりである）を有するアルコールであり得る。

20

【0036】

有機溶媒の例としては、以下に限定されないが、飽和脂肪族炭化水素、例えば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など；シクロ脂肪族炭化水素、例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサンなど；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンなど；環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン（THF）およびジオキサンなど；ケトン、例えばメチルイソブチルケトン（MIBK）など；ハロゲン化アルカン、例えばトリクロロエタンなど；ハロゲン化芳香族炭化水素、例えばプロモベンゼンおよびクロロベンゼンなど；およびアルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1,1-ジメチル-1-エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、およびオクタノールが挙げられる。

30

【0037】

有機溶媒は、単一有機溶媒または2種以上の異なる有機溶媒を含む混合物でもよく、各有機溶媒は上述され例示されているとおりである。

【0038】

加アルコール分解生成物を製造するためのハロジシランおよび任意であるハロシランとアルコールとの反応は、例えばハロシランをアルコールと接触させるに適する任意の標準反応器で行うことができる。適する反応器は、ガラスおよびテフロン（登録商標）ライニングガラス反応器である。好ましくは、反応器には攪拌手段、例えば攪拌機を備え付けられている。

40

【0039】

ハロジシラン、任意であるハロシラン、アルコール、および有機溶媒は、任意の順番で混合し得る。典型的には、ハロジシラン、任意であるハロシランおよび有機溶媒の混合物にアルコールを添加することにより、ハロジシランおよび任意であるハロシランが有機溶媒の存在下でアルコールと混合される。逆の添加、すなわちシランのアルコールへの添加もまた可能である。反応で副生成物として発生するハロゲン化水素ガス（例、HCl）は典型的には反応槽から酸中和トラップへ移させられる。

【0040】

ハロジシランおよび任意であるハロシランへのアルコールの添加速度は典型的に効率性の良い攪拌手段を備え付けた1000mL反応槽において、5mL/分から50mL/分である。添加速度が遅すぎると、反応時間が不必要に長くなる。添加速度が速すぎると、

50

ハロゲン化水素ガスの激しい発生が危険となり得る。

【0041】

ハロジシランおよび任意であるハロシランとアルコールとの反応は典型的には室温（約 23 ± 2 ）で行われる。しかしながら、反応はそれより低い温度またはより高い温度で行うこともできる。例えば、反応は10 から60 までの温度で行うことができる。

【0042】

反応時間は、ハロジシランおよび任意であるハロシランの構造および温度を含む種々の因子に依存する。反応は、典型的にはハロジシランおよび任意であるハロシランの加アルコール分解が完結するに十分な時間行われる。ここで用いられる用語「加アルコール分解が完結する」とは、ハロジシランおよび任意であるハロシラン中に当初存在するケイ素結合ハロゲン原子の少なくとも85モル%が $-OR^2$ 基で置換されることを意味する。例えば、反応時間は、典型的には10から60 の温度で、5から180分、あるいは10から60分、あるいは15から25分である。最適な反応時間は、下記の実施例セクションで説明される方法を用いて日常的な実験により決定することができる。

10

【0043】

反応混合物中のハロジシランの濃度は典型的には反応混合物の合計重量に基づいて、5から95%（w/w）、あるいは20から70%（w/w）、あるいは40から60%（w/w）である。

【0044】

ハロジシランに対するハロシランのモル比は典型的には0から99、あるいは0.5から80、あるいは0.5から60、あるいは0.5から40、あるいは0.5から20、あるいは0.5から2である。

20

【0045】

ハロジシランおよび任意であるハロシラン中のケイ素結合ハロゲン原子に対するアルコールのモル比は典型的には0.5から10、あるいは1から5、あるいは1から2である。

【0046】

有機溶媒の濃度は典型的には反応混合物の合計重量に基づいて、0.01から95%（w/w）、あるいは5から88%（w/w）、あるいは30から50%（w/w）である。

【0047】

製法の工程（ii）では、加アルコール分解生成物が、0から40 の温度でシロキサン粒子の存在下水と反応して、加水分解物を製造する。

30

【0048】

現製法のシロキサン粒子はシロキサン単位を含む任意の粒子であり得る。シロキサン単位は次の式で表わすことができる： $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位（M単位）、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位（D単位）、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位（T単位）、および $SiO_{4/2}$ 単位（Q単位）、ここで R^1 は上述され例示されているとおりである。

【0049】

シロキサン粒子は典型的には0.001から500 μm 、あるいは0.01から100 μm の中央値粒径（質量に基づいて）を有する。

40

【0050】

シロキサン粒子の形は重要ではないが、球形の形をもつ粒子が好ましく、それは一般的に他の形の粒子よりもシリコン組成物に少ない粘度増加を与えることによる。

【0051】

シロキサン粒子の例として、以下に限定されないが、 $SiO_{4/2}$ 単位を含むシリカ粒子、例えばコロイドシリカ、分散された焼成（ヒュームド）シリカ、沈降シリカ、およびコアセルベートシリカなど； $R^1SiO_{3/2}$ を含むシリコン樹脂粒子、例えば $MeSiO_{3/2}$ 単位を含む粒子、 $MeSiO_{3/2}$ 単位および $PhSiO_{3/2}$ 単位を含む粒子、および $MeSiO_{3/2}$ 単位および $Me_2SiO_{2/2}$ 単位を含む粒子など； $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位を含むシリコンエラストマー粒子、例えばポリ（ジメチルシロキサン/メチルビニルシロキサン）

50

およびポリ（水素メチルシロキサン / ジメチルシロキサン）の架橋生成物を含む粒子、ここで R^1 は上述され例示されている、が挙げられる。

【0052】

シロキサン粒子はまた、式 $(M^{+a}O_{a/2})_x(SiO_{4/2})_y$ （ここで、M は電荷 + a の金属陽イオンであり、a は 1 から 7 までの整数であり、x は 0 より大きく 0.01 までの値であり、y は 0.99 から 1 未満の値であり、合計 $x + y = 1$ である）を有すポリケイ酸金属塩でもあり得る。金属の例としては、以下に限定されないが、アルカリ金属、例えばナトリウムおよびカリウムなど；アルカリ土類金属、例えばベリリウム、マグネシウム、およびカルシウムなど；遷移金属、例えば鉄、亜鉛、クロム、およびジルコニウムなど；およびアルミニウムが挙げられる。ポリケイ酸金属塩の例として、式 $(Na_2O)_{0.01}(SiO_2)_{0.99}$ を有するポリケイ酸塩がある。

10

【0053】

シロキサン粒子は、また有機ケイ素化合物で上記の粒子表面を処理して得られた処理シロキサン粒子でもあり得る。有機ケイ素化合物は典型的にはシリカ充填剤処理に用いられる任意の有機ケイ素化合物であり得る。有機ケイ素化合物の例としては、以下に限定されないが、有機クロロシラン、例えばメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、およびトリメチルモノクロロシランなど；オルガノシロキサン、例えばヒドロキシ末端封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、ヘキサメチルジシロキサン、およびテトラメチルジビニルジシロキサンなど；オルガノシラザン、例えばヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザンなど；およびオルガノアルコキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および 3 - メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランなど、が挙げられる。

20

【0054】

現製法でのシロキサン粒子は、単一種のシロキサン粒子または次の特性のうち少なくとも一つが異なる 2 種以上のシロキサン粒子を含め得る：組成物、表面積、表面処理、粒径、および粒子の形状。

【0055】

シリコーン樹脂粒子およびシリコーンエラストマー粒子の製造法は当技術分野で周知である。例えば、シリコーン樹脂粒子は、米国特許第 5,801,262 号および米国特許第 6,376,078 号で例示されているとおり、アルカリ金属水溶液中でアルコキシシランの加水分解縮合により製造できる。シリコーンエラストマー粒子は、日本特許公開番号昭 59-96122 号で例示されているとおり、硬化性オルガノポリシロキサン組成物をスプレー乾燥し、硬化し；米国特許第 4,761,454 号で開示されているように、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の水性エマルジョンをスプレー乾燥し；米国特許第 5,371,139 号で開示されているように、液状シリコーンラバーミクロ懸濁液エマルジョンを硬化し；または、架橋シリコーンラバーエラストマーを微粉砕することにより製造できる。

30

【0056】

加アルコール分解生成物は典型的には、加アルコール分解生成物を水およびシロキサン粒子の混合物に添加することにより、水と混合される。逆の添加、すなわち水のアルコール分解生成物への添加もまた可能である。しかしながら、逆添加は主にゲルの形成となり得る。

40

【0057】

水およびシロキサン粒子の混合物への加アルコール分解生成物の添加速度は、効率の良い攪拌手段を備えた 1000 mL 反応槽において、典型的には 2 mL / 分から 100 mL / 分である。添加速度があまりにも遅いと、反応時間は不必要に長くなる。添加速度があまりにも早いと、反応混合物はゲルを形成することがあり得る。

【0058】

工程 (ii) の反応は典型的には 0 から 40 、あるいは 0 から 20 、あるいは 0 か

50

ら 5 の温度で行われる。温度が 0 未満のときは、反応速度は典型的には非常に遅い。温度が 40 を超えると、反応混合物はゲル化する可能性がある。

【0059】

反応時間は加アルコール分解生成物の構造および温度を含む種々の因子に依存する。反応は典型的には、加アルコール分解生成物の加水分解が完了するに十分な時間行われる。ここで用いられる用語「加水分解完了する」とは、加アルコール分解生成物中に当初存在するケイ素結合基 -OR⁴の少なくとも 85 モル%がヒドロキシ基で置換されることを意味する。例えば、反応時間は、0 から 40 の温度で、典型的には 0.5 分から 5 時間、あるいは 1 分から 3 時間、あるいは 5 分から 1 時間である。最適な反応時間は、下記の実施例セクションで説明される方法を用いて日常的な実験により決めることができる。

10

【0060】

反応混合物中の水の濃度は、典型的には加アルコール分解生成物の加水分解を生じるに十分な量である。例えば、水の濃度は典型的には、加アルコール分解生成物中のケイ素結合基 -OR⁴の 1 モルあたり、1 モルから 50 モル、あるいは 5 モルから 20 モル、あるいは 8 モルから 15 モルである。

【0061】

反応混合物中のシロキサン粒子の濃度は典型的には、反応混合物の合計重量に基づいて、0.0001 から 99% (w/w)、あるいは 1 から 80% (w/w)、あるいは 10 から 50% (w/w) である。

【0062】

シリコン樹脂の製造方法の工程 (iii) では、加水分解物は加熱され、シリコン樹脂を製造する。加水分解物は典型的には 40 から 100、あるいは 50 から 85、あるいは 55 から 70 の温度で加熱される。加水分解物は、典型的には 200 から 500, 000 の数平均分子量を有するシリコン樹脂を製造するに十分な時間加熱される。例えば、加水分解物は典型的には、55 から 70 の温度で 1 時間から 2 時間加熱される。

20

【0063】

製法はさらにシリコン樹脂の回収を含めることができる。工程 (iii) の混合物は水不混和性有機溶媒、例えばテトラヒドロフランなど、を含んでいるならば、シリコン樹脂は、樹脂を含んでいる有機相を水相から分離することにより反応混合物から回収できる。分離は、混合物の攪拌を止めて、混合物を二層に分離させて、水相または有機相を除去することにより、行うことができる。有機相は典型的には水で洗浄される。水はさらに、水洗中に水相と有機相との間でエマルジョンの形成を最小にするために、中性無機塩、例えば塩化ナトリウムなどを含めることができる。水中の中性無機塩の濃度は最高飽和までとすることができる。有機相は、それを水と混合し、混合物を二層に分離させて、水層を除去することにより、洗浄することができる。有機相は、典型的には別々の水で 1 から 5 回洗浄される。1 回の洗浄あたり水の量は典型的には有機相の量の 0.5 から 2 倍である。混合は従来からの方法、例えば攪拌または振盪で行うことができる。シリコン樹脂は、さらなる単離もしくは精製することなく使用可能であり、またはシリコン樹脂は従来の蒸発法によりほとんどの溶媒から分離可能である。

30

40

【0064】

工程 (iii) の混合物が水混和性有機溶媒 (例、メタノール) を含むならば、シリコン樹脂は水溶液からシリコン樹脂を分離することにより反応混合物から回収することができる。例えば、分離は混合物を大気圧下または大気圧以下で混合物を蒸留することにより行うことも可能である。蒸留は、0.5 kPa の圧下で典型的には 40 から 60、あるいは 60 から 80で行われる。

【0065】

あるいは、シリコン樹脂は、樹脂含有混合物を水不混和性有機溶媒、例えばメチルイソブチルケトンなどで抽出することにより、水溶液から分離することができる。シリコン樹脂は、さらなる単離もしくは精製することなく使用可能であり、またはシリコン樹脂

50

脂は従来の蒸発法によりほとんどの溶媒から分離可能である。

【0066】

本発明によるシリコーン組成物は：

(A) 式 $O_{(3-a)/2} R^1_a Si - Si R^1_b O_{(3-b)/2}$ (I) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含む少なくとも1種のシリコーン樹脂（ここで、各 R^1 は独立して -H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり；a は0、1、または2であり；b は0、1、2、または3である）；および

(B) 有機溶媒
を含んでいる。

【0067】

成分(A)は、上述され例示された本発明のシリコーン樹脂である。成分(A)は単一のシリコーン樹脂または2種以上の異なるシリコーン樹脂を含む混合物でもよく、各シリコーン樹脂は上述されたとおりである。

【0068】

シリコーン組成物の成分(B)は少なくとも1種の有機溶媒である。有機溶媒は、シリコーン樹脂または任意である成分(例、架橋剤)とは反応しない、かつシリコーン樹脂と混和性である、任意のプロトン性、非プロトン性、または極性非プロトン性有機溶剤である。

【0069】

有機溶媒の例として、以下に限定されないが、アルコール、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、およびシクロヘキサノールなど；飽和脂肪族炭化水素、例えば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など；シクロ脂肪族炭化水素、例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサンなど；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンなど；環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)およびジオキサンなど；ケトン、例えばメチルイソブチルケトン(MIBK)など；ハロゲン化アルカン、例えばトリクロロエタンなど；ハロゲン化芳香族炭化水素、例えばプロモベンゼンおよびクロロベンゼンなど、が挙げられる。有機溶媒は単一の有機溶媒または2種以上の異なる有機溶媒でもよく、各溶媒は上記定義されたとおりである。

【0070】

有機溶媒の濃度は、典型的にはシリコーン組成物の合計重量に基づいて、0.01から99.5重量%、あるいは40から95重量%、あるいは60から90重量%である。

【0071】

シリコーン組成物は追加成分を含むことができる、ただし同成分が下記に述べたとおり、硬化生成物または酸化生成物の形成を妨げてはならない。追加成分の例として、以下に限定されないが、接着促進剤；染料；顔料；酸化防止剤；熱安定剤；紫外線安定剤、難燃剤、流動調整剤、架橋剤、および縮合触媒が挙げられる。

【0072】

シリコーン組成物は、さらに架橋剤および/または縮合触媒を含めることができる。架橋剤は式 $R^3_q Si X_{4-q}$ (ここで、 R^3 は C_1 から C_8 個のヒドロカルビルであり、X は加水分解性基であり、およびq は0または1である) を有していてもよい。 R^3 で表わされるヒドロカルビル基は上述され例示されているとおりである。

【0073】

ここで用いられる用語「加水分解性基」とは、ケイ素結合基が触媒の不存在下室温(およそ 23 ± 2) から100の温度で数分、例えば30分以内に水と反応して、シラノール($SiOH$)基を形成することを意味する。Xで表わされる加水分解性基の例としては、以下に限定されないが、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^3$ 、 $-OCH_2CH_2OR^4$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 、および $-ONH_2$ 、ここで R^3 または R^4 は上述され例示されているとおりである。

10

20

30

40

50

【0074】

架橋剤の例として、以下に限定されないが、アルコキシシラン、例えば $\text{Me Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、および $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ など；有機アセトキシシラン、例えば $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、および $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ など；オルガノイミノキシシラン、例えば $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 、および $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ など；オルガノアセトアミドシラン、例えば $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ および $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ など；アミノシラン、例えば $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s}-\text{C}_4\text{H}_9)]_3$ および $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ など；およびオルガノアミノキシシランが挙げられる。

10

【0075】

架橋剤は、単一シランまたは2種以上の異なるシランの混合物でもよく、各シランは上述されたとおりである。また、トリ - およびテトラ - 官能性シランの製造法は当技術分野では周知であり；それらシランの多くは市販されている。

20

【0076】

架橋剤が存在するときは、シリコーン樹脂中の架橋剤の濃度はシリコーン樹脂を硬化（架橋）するに十分な量である。架橋剤の正確な量は所望する硬化程度に依存する。硬化程度は一般に、シリコーン樹脂中のケイ素結合ヒドロキシ基のモル数に対する架橋剤中のケイ素結合加水分解性基のモル数の比が増えるにつれて、増加する。典型的には、架橋剤の濃度は、シリコーン樹脂中のケイ素結合ヒドロキシ基1モルあたりケイ素結合加水分解性基0.2から4モルを与えるに十分な量である。架橋剤の最適量は日常的な実験により容易に決定することができる。

【0077】

上記したように、シリコーン組成物はさらに少なくとも1種の縮合触媒を含めることができる。縮合触媒は、ケイ素結合ヒドロキシ（シラノール）基の縮合を促進して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成するに典型的に使われている任意の縮合触媒でもよい。縮合触媒の例として、以下に限定されないが、アミン；およびカルボン酸の鉛、スズ、亜鉛、および鉄錯体が挙げられる。特に、縮合触媒はスズ（II）およびスズ（IV）化合物、例えばスズジラウラート、スズジオクトエート、およびテトラブチルスズなど；およびチタン化合物、例えばチタニウムテトラブトキシドなどから選ぶことができる。

30

【0078】

縮合触媒の濃度は典型的には、シリコーン樹脂の合計重量に基づいて、0.1から10%（w/w）、あるいは0.5から5%（w/w）、あるいは1から3%（w/w）である。

40

【0079】

上記のシリコーン組成物が縮合触媒を含むときは、組成物は典型的にはシリコーン樹脂と縮合触媒とが別のパーツにある二液性組成物である。

【0080】

本発明による被覆基材は；

基材；および

基材上の被覆、ここで、被覆は式 $\text{O}_{(3-a)/2}\text{R}^1_a\text{Si}-\text{SiR}^1_b\text{O}_{(3-b)/2}$ （I）を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含むシリコーン樹脂の硬化生成物または酸化生成物である（式中、各 R^1 は独立して - H、ヒドロカルビル、または置

50

換ヒドロカルビルであり；aは0、1、または2であり；bは0、1、2、または3である）；
を含む。

【0081】

基材は、平面輪郭、複雑輪郭、またはでこぼこな輪郭を有する堅いまたは柔軟な任意の物質でよい。基材は、電磁スペクトルの可視領域（およそ400からおよそ700nm）の光に対し透明性または非透明性でもよい。また、基材は電導体、半導体、または不導体であり得る。基材の例として、以下に限定されないが、半導体、例えばシリコン、二酸化ケイ素の表面層を有するシリコン、炭化ケイ素、リン化インジウム、およびヒ化ガリウムなど；石英；溶融石英；酸化アルミニウム；セラミックス；ガラス；金属箔；ポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、およびポリエチレンナフタレートなど；フルオロカーボン・ポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニルなど；ポリアミド、例えばナイロンなど；ポリイミド；ポリエステル、例えばポリメタクリル酸メチルなど；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；およびポリエーテルスルホンが挙げられる。

10

【0082】

被覆基材の被覆は典型的には0.010μmから20μm、あるいは0.050μmから10μm、あるいは0.100μmから5μmの厚さを有する。被覆は多種の基材のでこぼこな表面を平らにし、誘電特性および接着特性とともに優れた耐熱分解性を有する。

20

【0083】

被覆がシリコン樹脂の硬化生成物である被覆基材は、シリコン樹脂またはシリコン組成物（いずれも上述されたとおりである）を基材に塗布してフィルムを形成し、フィルムのシリコン樹脂を硬化することにより製造することができる。シリコン樹脂またはシリコン組成物は、例えばスピンコート法、浸漬コート法、スプレーコート法、フローコート法、スクリーン印刷法、およびロールコート法などの従来からの方法を用いて、基材に塗布することができる。溶媒が存在するときは、溶媒は典型的には、フィルムが加熱される前に、被覆基材から蒸発させられる。蒸発に適する手段、例えば簡単な空気乾燥、真空の適用、または加熱（最高50℃まで）が用いられ得る。

30

【0084】

シリコン樹脂はフィルムを加熱することにより硬化（すなわち、架橋）することができる。例えば、シリコン樹脂は典型的には50から260℃、あるいは50から250℃、あるいは100から200℃の温度にフィルムを加熱することにより硬化する。シリコン組成物が縮合触媒を含むときは、シリコン樹脂は典型的にはそれより低い温度、例えば室温（およそ23±2℃）から200℃の温度で硬化可能である。シリコン樹脂の構造に依存する加熱時間は、典型的には1から50時間、あるいは1から10時間、あるいは1から5時間である。フィルムは例えば石英管炉、対流式オーブン、または放射・マイクロ波エネルギーなど従来からの方法を用いて加熱することもできる。

【0085】

被覆がシリコン樹脂の酸化生成物である被覆基材は、シリコン樹脂またはシリコン組成物（いずれも上述されたとおりである）を基材に塗布してフィルムを形成し、フィルムのシリコン樹脂を酸化することにより製造することができる。

40

【0086】

シリコン樹脂またはシリコン組成物は上述されたように基材に塗布することができる。シリコン樹脂は、フィルムを加熱し、またはフィルムを酸化剤の存在下紫外線放射に曝すことにより酸化することができる。例えば、シリコン樹脂はフィルムを空気中で300から600℃の温度に加熱することにより酸化することができる。フィルムは典型的には、酸化された被覆の質量がフィルムのシリコン樹脂の硬化により製造された被覆の質量よりも1から3%（w/w）多くなるような時間加熱される。例えば、フィルムは典型的には0.01から1時間、あるいは0.01から0.2時間加熱される。あるいは

50

、シリコーン樹脂は、上述のとおり、フィルムのシリコーン樹脂を硬化し、その後硬化シリコーン樹脂を300から600の温度に加熱することにより酸化することができる。

【0087】

本発明による補強シリコーン樹脂フィルムは；

式 $O_{(3-a)/2}R^1_aSi-SiR^1_bO_{(3-b)/2}$ (I) を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシロキサン単位を含む、少なくとも一種のシリコーン樹脂の硬化生成物（ここで、各 R^1 は独立して -H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり；a は0、1、または2であり；b は0、1、2、または3である）；および硬化生成物に埋め込まれた繊維補強材を含む。

10

【0088】

補強シリコーン樹脂フィルムは少なくとも1種のシリコーン樹脂、ここでシリコーン樹脂は上述され例示されているとおりである、の硬化生成物を含む。ここで用いられる用語「シリコーン樹脂の硬化生成物」とは、三次元網目構造を有する架橋されたシリコーン樹脂をさす。

【0089】

シリコーン樹脂の硬化生成物は、本発明の補強シリコーン樹脂フィルムの製造法で後述されるとおり、製造することができる。

【0090】

補強シリコーン樹脂フィルムはまたシリコーン樹脂の硬化生成物中に埋め込まれた繊維補強材を含んでいる。繊維補強材は繊維からなる任意の補強材でよく、補強材は高モジュラスおよび高引張強度を有する。繊維補強材は典型的には25で少なくとも3 GPaのヤング係数を有する。例えば、補強材は典型的には25で3から1,000 GPa、あるいは3から200 GPa、あるいは10から100 GPaのヤング係数を有する。さらに、補強材は典型的には25で少なくとも50 MPaの引張強度を有する。例えば、補強材は典型的には25で50から10,000 MPa、あるいは50から1,000 MPa、あるいは50から500 MPaの引張強度を有する。

20

【0091】

繊維補強材は、織物、例えば布；不織布、例えばマットまたはロービング；またはバラ（個別の）繊維（loose fiber）であり得る。補強材の繊維は典型的には円筒形であり、直径1から100 μm、あるいは1から20 μm、あるいは1から10 μmを有する。バラ繊維は、繊維が一般に切れ目のない状態で補強シリコーン樹脂フィルム全体に渡って伸びていることを意味する連続的であっても、または切り刻まれていてもよい。

30

【0092】

繊維補強材は典型的には有機不純物を除去するために使用前に加熱処理されている。例えば、繊維補強材は典型的には空气中で高温、例えば575で適当な時間、例えば2時間加熱される。

【0093】

繊維補強材の例として、以下に限定されないが、ガラス繊維；石英繊維；グラファイト繊維；ナイロン繊維；ポリエステル繊維；アラミド繊維、例えばKevlar（登録商標）およびNomex（登録商標）など；ポリエチレン繊維；ポリプロピレン繊維；および炭化ケイ素繊維が挙げられる。

40

【0094】

本発明の補強シリコーン樹脂フィルムは典型的には、10から99%（w/w）、あるいは30から95%（w/w）、あるいは60から95%（w/w）、あるいは80から95%（w/w）の硬化シリコーン樹脂を含む。また、補強シリコーン樹脂フィルムは典型的には10から3,000 μm、あるいは15から500 μm、あるいは15から300 μm、あるいは20から150 μm、あるいは30から125 μmの厚さを有する。

【0095】

補強シリコーン樹脂フィルムは典型的には、フィルムが3.2 mm以下の直径を有する

50

円筒形スチールマンドレル上に亀裂なく曲げられるように柔軟性を有する。柔軟性はASTM規格D 5 2 2 - 9 3 a、方法Bに記載されているとおりに測定される。

【0096】

補強シリコン樹脂フィルムは低い線熱膨張率（CTE）、高い引張り強度、および高いモジュラスを有する。例えば、フィルムは典型的には、室温（およそ 23 ± 2 ）から 200 の温度で、 0 から $80 \mu\text{m}/\text{m}$ 、あるいは 0 から $20 \mu\text{m}/\text{m}$ 、あるいは 2 から $10 \mu\text{m}/\text{m}$ のCTEを有する。また、フィルムは典型的には 25 で、 50 から 200MPa 、あるいは 80 から 200MPa 、 100 から 200MPa の引張強度を有する。さらに、補強シリコン樹脂フィルムは典型的には 25 で 2 から 10GPa 、あるいは 2 から 6GPa 、あるいは 3 から 5GPa のヤング率を有する。

10

【0097】

補強シリコン樹脂フィルムの透明性は多くの因子、例えば硬化シリコン樹脂の組成、フィルムの膜厚、および繊維補強材の屈折率などに依存する。補強シリコン樹脂フィルムは典型的には電磁スペクトルの可視領域で、少なくとも 10% 、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）を有する。

【0098】

本発明による補強シリコン樹脂フィルムの製造方法は次の工程を含んでいる：
繊維補強材を（A）式 $\text{O}_{(3-a)/2} \text{R}^1_a \text{Si} - \text{SiR}^1_b \text{O}_{(3-b)/2}$ （I）を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシリロキサン単位を含むシリコン樹脂（ここで、各 R^1 は独立して-H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり、 a は 0 、 1 、または 2 であり、 b は 0 、 1 、 2 、または 3 である）および（B）有機溶媒を含むシリコン組成物に含浸させる工程；ならびに
含浸された繊維補強材のシリコン樹脂を硬化する工程。

20

【0099】

補強シリコン樹脂フィルムの製造方法の第一工程では、繊維補強材が（A）式 $\text{O}_{(3-a)/2} \text{R}^1_a \text{Si} - \text{SiR}^1_b \text{O}_{(3-b)/2}$ （I）を有するジシリロキサン単位および粒子形状のシリロキサン単位を含むシリコン樹脂（ここで、各 R^1 は独立して-H、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルであり、 a は 0 、 1 、または 2 であり、 b は 0 、 1 、 2 、または 3 である）および（B）有機溶媒を含むシリコン組成物に含浸される。

30

【0100】

補強シリコン樹脂フィルムの製造方法におけるシリコン組成物および繊維補強材はそれぞれ上述され例示されているとおりである。

【0101】

繊維補強材は各種の方法を用いてシリコン組成物に含浸できる。例えば、一番目の方法によれば、繊維補強材は、（i）上述のシリコン組成物を剥離ライナーに塗布してシリコンフィルムを形成し；（ii）繊維補強材をフィルムに埋め込ませ；（iii）埋め込み繊維補強材を脱気し；および（iv）含浸した繊維補強材を形成するために、シリコン組成物を脱気された埋め込み繊維補強材に塗布することにより、含浸することができる。

40

【0102】

工程（i）では、上述のシリコン組成物が剥離ライナーに塗布され、シリコンフィルムを形成する。剥離ライナーは、後述されるとおり、シリコン樹脂が硬化した後、層間剥離により補強シリコン樹脂フィルムが損傷せずに取り外すことができる表面を有する、堅いまたは柔軟な任意の物質であってもよい。剥離ライナーの例として、以下に限定されないが、ナイロン、ポリテレフタル酸エチレン、およびポリアミドが挙げられる。

【0103】

シリコン組成物は従来からのコーティング技術、例えばスピンコート法、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、またはスクリーン印刷法などを用いて剥離ライナーに塗布することができる。シリコン組成物は、下記の工程（ii）の繊維補強材を埋め込ませるに十

50

分な量を塗布される。

【0104】

工程(i i)では、繊維補強材がシリコンフィルムに埋め込まれる。繊維補強材は、簡単に補強材をフィルムの上に置き、およびフィルムのシリコン組成物を補強材に浸込ませるようにすることによって、シリコンフィルムに埋め込ませることができる。

【0105】

工程(i i i)では、埋め込まれた繊維補強材が脱気される。埋め込まれた繊維補強材は、室温(およそ 23 ± 2)から60の温度で埋め込まれた補強材中に閉じ込められた空気を除去するに十分な時間真空下に置くことによって、脱気することができる。例えば、埋め込まれた繊維補強材は典型的には室温で5から60分間1,000から20,000 Paの圧に置くことにより脱気することができる。

10

【0106】

工程(i v)では、シリコン組成物が、脱気された埋め込み繊維補強材に塗布されて含浸繊維補強材を形成する。シリコン組成物は、工程(i)で上記されている従来からの方法を用いて、脱気された埋め込み繊維補強材に塗布することができる。

【0107】

一番目の方法はさらに(v)含浸した繊維補強材を脱気する工程；(v i)脱気された埋め込み繊維補強材に二番目の剥離ライナーを施し、組立体を形成する工程；および(v i i)組立体を圧搾する工程を含むことができる。

【0108】

組立体は圧搾されて、過剰のシリコン組成物および/または閉じ込められた空気を除去し、および含浸した繊維補強材の厚さを減少することができる。組立体は従来からの装置、例えばステンレススチールロール、油圧プレス、ゴムロール、または貼り合わせロールなどを用いて、圧搾することができる。組立体は典型的には1,000 Paから10 MPaの圧力でかつ室温(およそ 23 ± 2)から50の温度で圧搾される。

20

【0109】

あるいは、二番目の方法によると、繊維補強材は、(i)剥離ライナ-上に繊維補強材を置き；(i i)上述されたシリコン組成物中に繊維補強材を埋め込み；(i i i)埋め込まれた繊維補強材を脱気し；および(i v)シリコン組成物を脱気された埋め込み繊維補強材にシリコン組成物を塗布することにより、シリコン組成物中に含浸することができる。二番目の方法はさらに(v)含浸した繊維補強材を脱気する工程；(v i)脱気された埋め込み繊維補強材に二番目の剥離ライナーを施し、組立体を形成する工程；および(v i i)組立体を圧搾する工程を含むことができる。二番目の方法で、工程(i i i)から(v i i)はシリコン組成物中に繊維補強材を含浸する一番目の方法で上述されているとおりである。

30

【0110】

工程(i i)で、繊維補強材は上述のシリコン組成物に埋め込まれる。補強材は、単に補強材をシリコン組成物で被覆し、組成物で補強材を飽和させるようにして、シリコン組成物に埋め込ますこともできる。

【0111】

さらに、繊維補強材が織物または不織布であるなら、補強材は、それをシリコン組成物中に通過させることによりシリコン組成物に含浸することができる。繊維は典型的には室温(およそ 23 ± 2)で、1から1,000 cm/秒の速度でシリコン組成物を通過する。

40

【0112】

補強シリコン樹脂フィルムの製造方法の二番目の工程では、含浸された繊維補強材のシリコン樹脂が硬化される。シリコン樹脂は、含浸繊維補強材を50から250の温度に1から50時間加熱して硬化することができる。シリコン組成物が縮合触媒を含んでいるなら、シリコン樹脂は典型的にはそれより低い温度、例えば室温(およそ 23 ± 2)から200の温度で硬化可能である。

50

【0113】

含浸繊維補強材のシリコーン樹脂は、縮合硬化性シリコーン組成物への繊維補強材の含浸に使用される上記の方法に依存しつつ、大気圧または大気圧以下で硬化可能である。例えば、含浸繊維補強材が第一および第二剥離ライナ - 間で取り囲まれていなければ、シリコーン樹脂は典型的には大気圧下空气中で硬化させられる。あるいは、含浸繊維補強材が第一および第二剥離ライナ - 間で取り囲まれているならば、シリコーン樹脂は典型的には減圧下で硬化させられる。例えば、シリコーン樹脂は1,000から20,000Pa、あるいは1,000から5,000Paの圧下で加熱することができる。シリコーン樹脂は減圧下で従来からの真空バッグ法を用いて硬化可能である。典型的な方法では、ブリーダ（例、ポリエステル）が含浸繊維補強材上に付けられ、ブリーザ（例、ナイロン、ポリ
10
エステル）がブリーダの上に付けられ、真空ノズルが取り付けられた真空バッグフィルム（例、ナイロン）がブリーザの上に付けられ、組立体はテープで封止され、真空（例、1,000Pa）が封止された組立体に適用され、および、必要であるなら、空気が抜かれた組立体が上述のとおり加熱される。

【0114】

補強シリコーン樹脂フィルムの製造方法はさらに剥離ライナーからの硬化シリコーン樹脂の分離工程を含めることも可能である。硬化シリコーン樹脂は機械的に剥離ライナ - からフィルムをはがすことによって、剥離ライナ - から分離され得る。

【0115】

本発明のシリコーン樹脂は各種の有機溶媒に可溶である。例えば、シリコーン樹脂の有機溶媒への溶解度は、構造、分子量、およびケイ素結合ヒドロキシ基の含量に依存し、典型的には室温（およそ 23 ± 2 ）で、少なくとも2g/mL、あるいは少なくとも1g/mLである。特に、シリコーン樹脂のメチルイソブチルケトンへの溶解度は典型的には室温（およそ 23 ± 2 ）で、0.1から2g/mL、あるいは0.2から1g/mLである。
20

【0116】

シリコーン樹脂はまた実質的に可視分光分析での測定でゲルを含まない。例えば、第一または第二シリコーン樹脂の16%（w/w）を含有する有機溶媒溶液は、電磁スペクトルの可視領域（およそ400からおよそ700nm）の光に関して、典型的には少なくとも60%、あるいは少なくとも80%、あるいは少なくとも90%のパーセント透過率（2.54cmの通路長さを有するセルを用いて測定された）を有する。
30

【0117】

本発明のシリコーン組成物は都合よく良好な貯蔵安定性を有する一液型組成物として処方できる。さらに、組成物は、従来からの高速方法、例えばスピンコート法、印刷法、およびスプレー法などにより、基材に塗布することができる。

【0118】

被覆基材の被覆は、非常に低い表面あらさ、熱誘電亀裂への高い抵抗性、および低い引張強度を示す。

【0119】

本発明の補強シリコーン樹脂フィルムは、同じシリコーン組成物から製造された非補強シリコーン樹脂フィルムと比べて、低い熱膨張率、高い引張強度、および高いモジュラスを有する。また、補強および非補強シリコーン樹脂フィルムは同程度のガラス転移点を有するが、補強フィルムの方がガラス転移に相応する温度範囲で非常に小さいモジュラス変化を示す。
40

【0120】

本発明の補強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、および透明性を有するフィルムが要求される用途で有用である。例えば、シリコーン樹脂フィルムは、フレキシブルディスプレイ、太陽電池、フレキシブル電子基板、タッチスクリーン、耐火性壁紙、および耐衝撃性窓の不可欠な構成要素として使うことができる。フィルムはまた透明または不透明電極に適した基板でもある。
50

【実施例】

【0121】

以下の実施例は本発明のシリコーン樹脂、シリコーン組成物、および補強シリコーン樹脂フィルムをよりよく例証するために示されるが、添付の請求項に記述される発明を限定するように考えられてはならない。特に指摘されない限り、実施例で報告される部およびパーセントすべては、重量あたりである。以下の方法および物質は実施例で使われた。

【0122】

機械的特性の測定

ヤング率、引張強度、および破断点引張ひずみは、100-N荷重セルを備え付けられたMTSアライアンスRT/5試験架台を使用して測定した。ヤング率、引張強度、および引張ひずみは実施例2の試験片については室温（およそ 23 ± 2 ）で測定した。

10

【0123】

試験片を25mmの間隔を空けた2つの空気圧式グリップに取り付け、1mm/分のクロスヘッド速度で引っ張った。荷重および変位のデータは連続的に収集された。荷重-変位曲線の初期区域の最急勾配をヤング率とした。ヤング率（GPa）、引張強度（MPa）、および引張ひずみ（%）の報告値は、それぞれ、同一のシリコーン樹脂フィルムからなる異なるダンベル状試験片について3回の測定の平均値を表わす。

【0124】

荷重-変位曲線の最も高い点を用いて、引張強度が次の式に従って算出された：

$$= F / (w b)$$

20

ここで、

= 引張強度、MPa

F = 最大荷重、N、

w = 試験片の幅、mm、および

b = 試験片の厚さ、mm。

【0125】

破断点引張ひずみは、次の式に従って、試験前後のグリップの間隔の差を初期間隔で割ることにより概算した：

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

ここで、

= 破断点引張ひずみ、%

l_2 = グリップの最後の間隔、mm、および

l_1 = グリップの初期の間隔、mm。

30

【0126】

ジシラン組成物Aは、メチルクロロシラン合成の直接法で生産される残渣の分別蒸留で得られるクロロジシラン流である。組成物は合計重量に基づいて、 $C_4H_9SiMeCl_2$ 、7.1%、 $Me_3Cl_3Si_2O$ 、0.3%、 $Me_4Cl_2Si_2$ 、8.6%、 $Me_2Cl_4Si_2O$ 、1.9%、 C_{10} 炭化水素、1.9%、 $Me_3Cl_3Si_2$ 、25.8%、および $Me_2Cl_4Si_2$ 、52.8%を含む。

【0127】

ジシラン組成物Bは、メチルクロロシラン合成の直接法で生産される残渣の分別蒸留で得られるクロロジシラン流である。組成物は合計重量に基づいて、 $Me_4Cl_2Si_2$ 、0.1%、 $Me_3Cl_3Si_2$ 、30.9%、および $Me_2Cl_4Si_2$ 、66.2%を含む。

40

【0128】

オルガノシリカゾル（商標）IPA-ST（Nissan Chemical社、米国テキサス州ヒューストン、から入手した）は、10-15nmの粒径を有しているコロイドシリカのイソプロピルアルコール分散液である。分散液は30%（w/w）の SiO_2 を含み、および2-4のpHかつ0.96-1.02の比重を有している。

【0129】

ガラス布（JPS Glass（米国サウスカロライナ州スレーター）から市販されて

50

いる)は、平織で $37.5\mu\text{m}$ の厚さを有する未処理106電気ガラス布である。

【0130】

実施例1

ジシラン組成物A(30g)を120gのメチルイソブチルケトン(MIBK)および38.4gの無水メタノールと混合した。反応から生成された塩化水素はフラスコの開口から漏出させられた。液状混合物はシールされた瓶に入れられ、氷水浴で冷却され、その後攪拌機および温度計を備え付けられた三口丸底フラスコの上部に取り付けられた添加漏斗に移した。120gの脱イオン水および51.8gのオルガノシリカゾル(商標)IPA-STがフラスコに入れられ、外部氷水浴で2から4に冷やされた。添加漏斗内の混合物を連続的に10分を掛けて脱イオン水/コロイドシリカの冷却混合物に添加した。添加している間に混合物の温度が3から5上昇した。添加完了後、混合物は氷浴中で1時間攪拌された。その後、フラスコは水浴で50から75に加熱され、その温度で1時間保持された。混合物は室温に冷やさせられ、10gの塩化ナトリウムの200mL水で4回洗浄された。各洗浄の後に水相が捨てられた。有機相は分離され、60で2.7kPa圧下で濃縮してシリコーン樹脂22.4%(w/w)含有するMIBK溶液を製造した。樹脂中のジシリロキサン単位に対する $\text{SiO}_{4/2}$ 単位のマール比は、 ^{29}Si NMRで測定されて、4.4である。

10

【0131】

実施例2

ガラス布(38.1cm×8.9cm)が、実施例1のシリコーン組成物に布を約5cm/秒の速度で通すことによって含浸された。含浸布は空気循環オープン中に垂直につるされ、含浸布を室温から150に5/分で加熱し、150の温度で10分間保持してシリコーン樹脂を硬化した。オープンを止めて、補強シリコーン樹脂フィルムを室温に冷やされた。含浸、硬化および冷却工程が、シリコーン樹脂が含浸布を室温から200に5/分で加熱し、200の温度で1時間保持して硬化されたことを除いて、二回追加繰り返された。補強シリコーン樹脂フィルムの機械特性が表1に示される。

20

【0132】

【表1】

表 1

実施例	厚さ (μm)	引張強度 (MPa)		ヤング率 (GPa)		破断点ひずみ (%)	
		縦糸	横糸	縦糸	横糸	縦糸	横糸
2	40	49.4± 19.7	117.5 ±14.9	3.30± 0.46	4.12± 0.49	2.0± 0.6	4.7± 2.0

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/000979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/48 C09D183/14 B29C70/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09D B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 618 666 A (PORTE HUGUES [FR]) 21 October 1986 (1986-10-21) column 4, line 25 - column 8, line 52; examples 18-20	1-17
A	DE 40 33 157 A1 (NUENCHRITZ CHEMIE GMBH [DE]) 16 April 1992 (1992-04-16) examples 1,2	1-17
A	US 4 460 640 A (CHI FRANK K [US] ET AL) 17 July 1984 (1984-07-17) column 6, lines 54-58; claims 1-58	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 May 2008		Date of mailing of the international search report 02/06/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Buestrich, Ralf

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/000979

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4618666	A	21-10-1986	EP 0178191 A1 FR 2564470 A1	16-04-1986 22-11-1985
DE 4033157	A1	16-04-1992	NONE	
US 4460640	A	17-07-1984	CA 1227625 A1 DE 3473436 D1 EP 0126535 A1 JP 1467073 C JP 59199547 A JP 63016350 B	06-10-1987 22-09-1988 28-11-1984 30-11-1988 12-11-1984 08-04-1988

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 183/05	(2006.01)	C 0 9 D 183/05	
C 0 9 D 183/04	(2006.01)	C 0 9 D 183/04	
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12	
C 0 8 L 83/14	(2006.01)	C 0 8 L 83/14	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ジュウ、ピージョーン

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 1 2 1 2

Fターム(参考) 4F072 AA07 AB09 AB28 AD47 AH02 AJ04 AJ12 AK05 AL01 AL11
AL16 AL17
4J002 BB033 BB123 CF003 CL013 CL033 CL063 CP032 CP042 CP122 CP201
DA029 DJ009 DJ016 DJ019 DL009 EC078 EX037 EX077 EZ048 FA043
FA049 FB092 FB096 FB102 FB106 FB112 FB116 FB122 FB126 FB132
FB136 FD012 FD013 FD016 FD019 FD147 FD158 GH00 GL00 GQ00
4J038 DL031 DL041 DL051 DL101 DL161 HA446 HA456 HA466 KA06 KA08
KA20 MA06 NA04 NA11 NA14 NA21 PB05 PB07 PB09 PC02
PC08
4J246 AA02 AA03 AA11 AA15 AA19 AB12 AB15 BA310 BB02X BB020
BB021 BB022 BB45X BB450 BB451 CA019 CA229 CA23X CA24X FA071
FA151 FA431 FA441 FB181 FB211 FC141 FC191 GC01 GD08 HA06
HA20 HA26 HA61 HA65