(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119907829 A
(43)申请公布日 2025.04.29

(21)申请号 202380067502.3
(22)申请日 2023.09.26
(30)优先权数据
2022-156903 2022.09.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.03.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/035044 2023.09.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/071151 JA 2024.04.04
(71)申请人 陶氏东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 福井弘
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08L 83/07(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
B32B 27/18(2006.01)
C08K 3/04(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物、具备电极层的层叠体、其用途以及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种电极层形成性组合物、层叠体、其用途以及制造方法，该组合物能够在热熔工序中进行涂敷，且得到的电极层对电介质层的粘接性、追随性以及形状保持性显著优异，即使在利用为换能器的情况下，也不易产生电极层的剥离、缺陷的问题，能够形成具备实用上充分的粘弹特性的电极层。一种热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物，该热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物包含：(A)链状有机聚硅氧烷；(B)MQ型有机聚硅氧烷树脂，其在标准聚苯乙烯换算中的重均分子量为5000以上；和(E)导电性微粒，该组合物在25℃下为非流动性且具有加热熔融性，组合物中的成分(B)的含量相对于组合物整体为45质量%以上。

CN 119907829 A

1.一种热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,所述热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物包含:

(A)链状有机聚硅氧烷;

(B)有机聚硅氧烷树脂,其在标准聚苯乙烯换算中的重均分子量为5000以上的分子内包含由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R互相独立表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元(Q单元);和

(E)导电性微粒,

所述组合物在25℃下为非流动性且具有加热熔融性,组合物中的成分(B)的含量相对于组合物整体为45质量%以上。

2.根据权利要求1所述的热熔型电极层形成性固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,

在电极形成前,组合物在100℃下的剪切储能模量($G'_{110℃}$)与在25℃下的剪切储能模量($G'_{25℃}$)的值的比($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)为0.5以下。

3.根据权利要求1所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其特征在于,

导电性微粒是包含选自碳纳米管(CNT)、导电性炭黑、石墨以及气相生长碳(VGCF)中的至少一种的导电性碳的微粒。

4.根据权利要求1所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其特征在于,

导电性微粒是包含单壁碳纳米管(SWCNT)的微粒。

5.根据权利要求1所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其中,

导电性微粒相对于组合物整体的体积分数为0.005~0.50的范围,使用本组合物得到的电极层的体积电阻率为$10^2\Omega\cdot$cm以下。

6.根据权利要求1所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其中,

包含:(A1)至少在分子链两末端具有包含碳-碳双键的固化反应性官能团的直链状有机聚硅氧烷;

(B)有机聚硅氧烷树脂,其在标准聚苯乙烯换算中的重均分子量为5000以上的分子内包含

由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元(Q单元);

(C)分子中具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷组合物中相对于碳-碳双键的合计量1摩尔,本成分中的硅原子键合氢原子为0.0~1.5摩尔的量;

(D)有效量的氢化硅烷化反应用催化剂;以及

(E1)包含单壁碳纳米管(SWCNT)的导电性微粒,

单壁碳纳米管(SWCNT)相对于组合物整体的体积分数为0.005~0.25的范围。

7.根据权利要求6所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其中,

成分(C)的至少一部分是(C1)仅在分子链的两末端具有硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷,且相对于组合物中的碳-碳双键的合计量1摩尔,成分(C)中的硅原子键合氢原子为0.1~1.00摩尔的量。

8.根据权利要求6所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其中,

成分(D)的至少一部分是包含(D1)含有铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒。

9.一种层叠体,所述层叠体具有将组成彼此不同的有机聚硅氧烷固化物膜层叠两层以上的结构,且具有

在(L1)作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的至少一面上层叠有(L2)由权利要求1～8中任一项所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物组成的电极层的结构。

10.根据权利要求9所述的层叠体,其中,

(L1)作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜是通过氢化硅烷化反应固化而形成的固化物膜,(L2-1)由权利要求6～8中任一项所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物组成的电极层,具有作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜与电极层在其界面化学键合的结构。

11.一种换能器用构件,所述换能器用构件由权利要求9或10所述的层叠体组成。

12.一种换能器,所述换能器包含权利要求9或10所述的层叠体。

13.一种电子部件或显示装置,所述电子部件或显示装置包含权利要求9或10所述的层叠体。

14.根据权利要求9或10所述的层叠体的制造方法,其中,具备:

工序I:使通过固化而提供电介质层的固化性有机聚硅氧烷组合物固化成膜状,由此得到作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的工序;

工序II:与工序I同时或在工序I之后,在工序I所涉及的有机聚硅氧烷固化物膜或其前体上,将权利要求1～8中任一项所述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物加热熔融后进行涂敷,形成电极层的工序。

15.一种换能器用构件中的电极层的形成方法,所述换能器用构件中的电极层的形成方法包含权利要求14所述的层叠体的制造方法。

热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物、具备电极层的层叠体、其用途以及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物、具备使用其而形成的电极层的层叠体、其用途、其制造方法以及制造装置,该组合物在25℃下为非流动性～固体状且具有加热流动性。

背景技术

[0002] 就具有聚硅氧烷骨架的有机聚硅氧烷固化物而言,透明性、电绝缘性、耐热性、耐寒性等优异,能够根据期望通过导入氟烷基等高介电性官能团来改善电活性,且能够容易加工为膜状或片状,因此以用于各种电气/电子设备的粘接剂膜或者用于致动器等换能器设备的电活性膜为代表,用于各种用途,这些有机聚硅氧烷固化物根据其固化机理,分类为氢化硅烷化反应固化型、缩合反应固化型、过氧化物固化型等。特别是,通过室温放置或加热而迅速固化,不产生副产物,因此使用氢化硅烷化反应固化型的固化性有机聚硅氧烷组合物的有机聚硅氧烷固化物膜被通用。

[0003] 另一方面,在使用有机聚硅氧烷固化物膜作为触摸面板等的电子材料、显示装置用电子构件,特别是传感器、致动器等换能器材料的情况下,需要在作为电介质层的电活性膜上设置电极层。例如,在非专利文献1、2中提出了,通过形成在柔软性优异的有机硅弹性体基质中添加有导电性填充剂的电极层,来形成对电介质层的追随性优异的电极层。

[0004] 然而,在想要在作为电活性膜的有机聚硅氧烷固化物膜上形成添加有导电性填充剂的电极层的情况下,特别是,随着电介质层的位移(例如,致动器等的伸缩),产生电介质层与电极层的界面剥离,有时关系到通电不良和作为致动器的可靠性的降低。本案申请人等在专利文献1等中提出:在作为电活性膜的有机聚硅氧烷固化物膜上,涂敷包含导电性填充剂的固化性有机聚硅氧烷组合物,由此在该电活性膜(=电介质层)上形成作为有机聚硅氧烷固化物膜的电极层,并且提出:作为致动器等的换能器材料,为了提高电极面的追随性,在电介质层/电极层形成性有机聚硅氧烷组合物中使用了为了形成界面处的化学键而参与通用的固化反应的官能团的层叠体(专利文献2)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:Kujawski,M.;Pearse,J.D.;Smela,E.Carbon 2010,48,2409-2417.

[0008] 非专利文献2:Rosset,S.;Shea,H.R.Appl.Phys.A 2013,110,281-307.

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际专利公开WO2014/105959号公报

[0011] 专利文献2:国际专利公开WO2022/004462号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 然而,本发明人等发现了这些工序中的潜在问题。即,公知的电极形成性组合物均适用于使用液状或溶剂的涂敷工艺,无法应用于近年来的以降低环境负荷以及提高致动器等的性能为目的的无溶剂工序、电极印刷工序,能够应用的工序受到限制,因此在其工业发展中存在潜在问题。进一步地,由于这些电极形成性组合物为液状组合物,因此在其运输、利用以及保存稳定性方面,通过提供处理性更优异的组合物,期待进一步促进工业利用。

[0014] 另一方面,以往的电极形成性组合物通过使用液状或溶剂的涂敷工艺来应用,因此在某种程度上确保了所形成的电极的均匀性、实用上能够容许的基材的追随性等。然而,在作为电极形成性组合物采用无溶剂或者非流动性的形态的情况下,即使假设在电介质层上配置电极层,涂敷时也会变成不均匀的状态,或者得到的电极层无法实现充分的粘弹性,特别是在应用于物理位移大的换能器的情况下,无法维持作为电极的形状,极为担心无法充分发挥其性能。

[0015] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其目的在于提供一种电极层形成性组合物、使用其的层叠体、其用途以及制造方法,该组合物能够在实质上无溶剂工艺中利用,能够应用于包含电极印刷工序(印刷)在内的多种工序,由于组合物本身为非流动性~固体状,因此处理性和保存稳定性优异,能够在加热熔融(热熔)工序中进行涂敷,且得到的电极的耐热性、耐久性、对电介质层的粘接性、追随性以及形状保持性显著优异,即使在利用为致动器那样以高度的物理位移为前提的换能器的情况下,也不易产生电极层的剥离、缺陷的问题,能够形成具备实用上充分的粘弹特性的电极层。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物能够解决上述问题,从而完成了本发明,所述组合物包含:(A)链状有机聚硅氧烷;(B)有机聚硅氧烷树脂,其在标准聚苯乙烯换算中的重均分子量为5000以上的分子内包含由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元(Q单元);和(E)导电性微粒,所述组合物在25℃下为非流动性且具有加热熔融性,组合物中的成分(B)的含量相对于组合物整体为45质量%以上。在通常的有机硅组合物中,仅进行热熔型的组成设计,难以得到具备实用上充分的粘弹特性的电极层,但通过满足上述特定成分的利用以及其使用量的范围,能够良好地解决上述问题。

[0018] 从解决问题的观点考虑,本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物优选为实质上无溶剂型,不包含能够检测的量的溶剂。进一步地,从能够实现得到的电极层的粘弹性以及优异的导电性的观点考虑,(E)导电性微粒优选为包含选自碳纳米管(CNT)、导电性炭黑、石墨以及气相生长碳(VGCF)中的至少一种导电性碳的微粒,特别优选使用一定量的单壁碳纳米管(SWCNT)那样的纤维状的导电性碳。

[0019] 另外,上述问题通过具有在(L1)作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的至少一面上层叠有(L2)由上述热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物组成的电极层的结构的层叠体以及其用途(包含换能器用构件、换能器、电子部件或显示装置)来解决。

[0020] 进一步地,上述问题通过下述层叠体的制造方法以及包含该制造方法的换能器用构件中的电极层的形成方法来解决,所述制造方法包括:工序I:使通过固化而提供电介质层的固化性有机聚硅氧烷组合物固化成膜状,由此得到作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的工序;工序II:与工序I同时或在工序I之后,在工序I所涉及的有机聚硅氧烷固化物

膜上或其前体上,将上述热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物加热熔融后进行涂敷,形成电极层的工序。

[0021] 发明的效果

[0022] 通过本发明,能够提供一种电极层形成性组合物、使用其的层叠体、其用途以及制造方法,该电极层形成性组合物能够在实质上无溶剂工艺中利用,能够应用于包含印刷在内的多种工序,由于组合物本身为非流动性~固体状,因此处理性和保存稳定性优异,且得到的电极在耐热性、耐久性、对电介质层的粘接性、追随性以及形状保持性上显著优异,即使在利用为致动器那样以高度的物理位移为前提的换能器的情况下,也不易产生电极层的剥离、缺陷的问题,能够形成具备实用上充分的粘弹特性的电极层。特别是,根据本发明,能够提供一种能够进行包含无溶剂工艺的灵活的工艺设计,且不易发生与作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的界面剥离,通电不良以及作为致动器等的用途中的可靠性优异的层叠体以及其制造方法。

具体实施方式

[0023] [热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物]

[0024] 首先,对本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物(以下称为"本组合物")进行说明。本组合物的特征在于,其包含:(A)链状有机聚硅氧烷;(B)有机聚硅氧烷树脂,其在标准聚苯乙烯换算中的重均分子量为5000以上的分子内包含由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元(Q单元);和(E)导电性微粒,上述组合物在25℃下为非流动性且具有加热熔融性,组合物中的成分(B)的含量相对于组合物整体为45质量%以上。

[0025] 其中,"具有加热熔融性"是指软化点为50℃以上,在150℃下具有熔融粘度(优选为小于1000Pa·s的熔融粘度),具有流动的性质。另一方面,在软化点为200℃以上的情况下,为成形用途等的通常的使用温度以上,因此定义为"不具有加热熔融性"。需要说明的是,在本文中,有时将加热熔融性称为"热熔性"。另外,由于本组合物具有加热熔融性,因此规定为"热熔型"的组合物。

[0026] 本组合物在25℃下为非流动性。在此,非流动性是指,在无负荷的状态下不变形/流动,优选的是,在成型为颗粒或锭剂等的情况下,在25℃且无负荷的状态下不变形/流动。这样的非流动性例如可以通过如下方式进行评价:将成型的本组合物放置于25℃的加热板上,无负荷或即使施加一定的载重,也不会实质上变形/流动。其原因在于,如果在25℃下为非流动性,则该温度下的形状保持性良好,表面粘合性低。

[0027] 本组合物的软化点优选为100℃以下。这样的软化点是指,在加热板上,利用100克重的负荷从上方持续按压10秒钟,去除负荷后,对组合物的变形量进行了测定的情况下,高度方向的变形量成为1mm以上的温度。

[0028] 从使用本组合物而得到的电极层的粘弹性以及基于加热熔融性的均匀涂敷性的观点考虑,电极形成前(特别是包含固化反应前)的组合物在110℃下的剪切储能模量($G'_{110℃}$)与在25℃下的剪切储能模量($G'_{25℃}$)的值的比($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)优选为0.5以下,更优选为0.01~0.50的范围,特别优选为0.02~0.45的范围。需要说明的是,电极形成后(特别是包含固化反应后)的组合物的($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)的值也优选为0.5以下,也可以为0.05~0.45

的范围,且优选。另一方面,如果电极形成前或电极形成后(特别是固化后)的组合物的($G'_{110℃}/G'_{25℃}$)的值超过0.5,则意味着电极层的粘弹性的温度依赖性小,有时产生无法实现利用加热提高加工性、维持电极层的形状等性能上的问题。

[0029] 对使用本组合物得到的电极层的粘弹性没有特别限制,但在形成电极层后,在25℃下的剪切储能模量($G'_{25℃}$)可以为1.0×10^5~7.5×10^6Pa的范围,除了上述的温度依赖性以外,还能够实现电极层的实用上充分的粘弹性。另外,从使用本组合物得到的电极层的粘弹性的观点考虑,电极形成前或电极形成后(特别是固化后)的25℃下的组合物的tanδ的值特别优选为0.30以上,特别是电极形成前的组合物的tanδ的值优选为0.35~0.99的范围。这是因为,在本组合物或由其组成的电极层的粘弹性满足上述条件的情况下,不易产生电极层的剥离、缺陷的问题,能够形成具备实用上充分的粘弹特性的电极层。

[0030] 在此,为了使本组合物具有加热熔融性,且发挥如上所述的电极层中的优异的粘弹性,本组合物至少包含:(A)链状有机聚硅氧烷;(B)有机聚硅氧烷树脂,其在标准聚苯乙烯换算中的重均分子量为5000以上的分子内包含由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元(Q单元);和(E)导电性微粒,且组合物中的成分(B)的含量相对于组合物整体需要为45质量%以上。需要说明的是,本组合物可以是固化反应性组合物,也可以加热熔融后作为固化反应物形成电极层,也可以加热熔融后作为非流动性的固体层(包含所谓的干固(Dry-up))形成电极层,没有特别限制。

[0031] [成分(A)]

[0032] 成分(A)为链状有机聚硅氧烷,通过与一定量的成分(B)一起使用,作为组合物整体实现加热熔融性,且是在得到的电极层中实现良好的粘弹性的温度依赖性的成分。这样的链状有机聚硅氧烷可举例示出具有直链状或具有少数分支点的支链状的结构的物质,但在实用上特别优选直链状有机聚硅氧烷。在使用高度分支的有机聚硅氧烷的情况下,有时无法实现加热熔融性,或者电极层硬质化而无法得到粘弹性,不优选。

[0033] 成分(A)也可以不具有固化反应性的官能团,但无论有无作为组合物整体的固化反应性,优选(A1)至少在分子链的两末端具有包含碳-碳双键的的固化反应性的官能团的直链状有机聚硅氧烷。包含碳-碳双键的固化反应性的官能团是选自乙烯基等碳原子数2~20的烯基;3-丙烯酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基等含有(甲基)丙烯酰基的基团中的固化反应性基团,特别优选碳原子数2~6的烯基。

[0034] 成分(A)中的链状有机聚硅氧烷中也可以包含选自在分子内不具有碳-碳双键的一价烃基、羟基以及碳原子数1~3的烷氧基中的基团。另外,就一价烃基而言,其氢原子的一部分也可以由卤素原子或羟基取代。在工业上,工业上优选甲基、苯基、羟基、烷氧基。

[0035] 优选成分(A1)在其分子链两末端具有由

[0036] $(Alk)R^2_2SiO_{1/2}$

[0037] (式中,Alk为碳原子数2以上的烯基)所示的硅氧烷单元,其他硅氧烷单元为实质上仅由$R^2_2SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元组成的直链状有机聚硅氧烷。式中,R^2为选自上述不具有碳-碳双键的一价烃基、羟基以及烷氧基中的基团,工业上,优选甲基、苯基、羟基、烷氧基,也可以全部是甲基。另外,成分(A1)的硅氧烷聚合度包含末端硅氧烷单元在内,在7~1002的范围内,可以在102~902的范围内。

[0038] [成分(B)]

[0039] 成分(B)是本发明的特征性成分之一,作为组合物整体提供热熔性,且通过与上述成分(A)一起在一定量的范围内使用,提供本组合物在实用上充分的热熔性,且得到的电极的耐热性、耐久性、对电介质层的粘接性、追随性以及形状保持性优异。具体而言,成分(B)是有机聚硅氧烷树脂,其使用甲苯、二甲苯等有机溶剂,通过GPC(凝胶渗透色谱法)测定的以标准聚苯乙烯换算的重均分子量为5000以上,且在分子内具有M单元和Q单元。

[0040] 成分(B)的第一特征是其为重均分子量为5000以上的高分子量的有机聚硅氧烷树脂。从热熔性以及得到的电极的形状保持性等观点考虑,成分(B)的重均分子量优选为5500以上、6000以上,工业上特别优选为5500～100,000、6000～50,000的范围。另一方面,如果成分(B)的重均分子量小于上述下限(即低分子量的有机聚硅氧烷树脂),则即使调配一定量以上且包含M/Q单元的成分(B),有时也无法实现作为组合物整体充分的粘弹性的温度依赖性、热熔性以及电极的形状保持性。

[0041] 成分(B)在分子内具有由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元(Q单元),也可以任选地包含选自$R_2SiO_{2/2}$(D单元)和$RSiO_{3/2}$(T单元)中的硅氧烷单元,该成分(B)是由以下平均单元式:

[0042] $(R_3SiO_{1/2})p(R_2SiO_{2/2})q(RSiO_{3/2})r(SiO_{4/2})s(XO_{1/2})t$

[0043] 所示的有机聚硅氧烷树脂。

[0044] R为一价有机基团,也可以是包含碳-碳双键的固化反应性基团,也可以是选自在分子内不具有碳-碳双键的一价烃基、羟基以及烷氧基中的基团。

[0045] 具体而言,作为R的包含碳-碳双键的固化反应性基团可举例示出选自如下的固化反应性基团:乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基等碳原子数2～20的烯基;3-丙烯酰氧基丙基、4-丙烯酰氧基丁基等含有丙烯酰基的基团;3-甲基丙烯酰氧基丙基、4-甲基丙烯酰氧基丁基等含有甲基丙烯酰基的基团。

[0046] 同样地,作为R的不具有碳-碳双键的一价烃基可列举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基等芳基;苄基、苯乙基、萘基乙基、萘基丙基、蒽基乙基、菲基乙基、芘基乙基等芳烷基;以及将这些芳基或芳烷基的氢原子由甲基、乙基等烷基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;氯原子、溴原子等由卤素原子取代的基团。

[0047] 上述平均单元式中的X为氢原子或碳原子数1～3的烷基,OX为羟基或碳原子数1～3的烷氧基。这样的水解性官能团可以是在有机聚硅氧烷树脂的合成过程中残留于树脂中的羟基,也可以是通过合成时利用硅氮烷化合物等进行处理而将树脂中的羟基密封的结构。

[0048] 在此,优选p为正数,q和r为0或正数,s为正数,t/(p+q+r+s)为0～0.4的范围内的数,(p+q)/(r+s)优选在0.5～2.0的范围内,特别优选q和r为0,仅由M单元和Q单元组成的有机聚硅氧烷树脂。

[0049] 本发明中的成分(B)可以为选自

[0050] (B1)在分子内具有包含碳-碳双键的固化反应性基团的有机聚硅氧烷树脂,以及

[0051] (B2)在分子内不具有包含碳-碳双键的固化反应性基团的有机聚硅氧烷树脂

[0052] 的一种以上的有机聚硅氧烷树脂,但从改善固化反应性以及得到的电极层的粘弹性的温度依赖性、对电介质层的形状保持性等的观点考虑,优选同时包含这些成分(B1)和成分(B2)。具体而言,可以在质量比5:95～95:5的范围内一起使用成分(B1)和成分(B2),优选在质量比5:95～50:50的范围内一起使用。

[0053] 可列举出含有烯基的有机聚硅氧烷树脂,作为成分(B1)的有机聚硅氧烷树脂优选具有上述的重均分子量,具有上述的M单元和Q单元,且R的至少一部分为乙烯基、己烯基等烯基,其乙烯基(CH2=CH-)的含量在1.0～5.0质量%、优选在1.2～3.5质量%的范围内。需要说明的是,烯基以外的R没有特别限定,但在工业上,其他的R可以是甲基等烷基以及苯基等芳基。需要说明的是,M单元、Q单元以及任选包含的($XO_{1/2}$)单元的优选比率以及含量如上所述。

[0054] 作为成分(B2)的有机聚硅氧烷树脂是如下的有机聚硅氧烷树脂:优选具有上述的重均分子量,具有上述的M单元和Q单元,且R为选自甲基等烷基以及苯基等芳基中的基团,在分子内不具有包含碳-碳双键的固化反应性基团。需要说明的是,M单元、Q单元以及任选包含的($XO_{1/2}$)单元的优选比率以及含量如上所述。

[0055] [成分(C)]

[0056] 成分(C)是本组合物的任选构成,是能够与成分(A)或成分(B)中的包含碳-碳双键的固化反应性基团在成分(D)的存在下通过氢化硅烷化反应而形成固化物的交联剂。需要说明的是,在本组合物不具有固化反应性、例如仅通过热熔后的干固形成电极的情况下,不需要使用成分(C)和成分(D)。另一方面,在使用本组合物作为热熔后的固化物形成电极的情况下,以成分(A)或成分(B)中的包含碳-碳双键的固化反应性基团的存在为前提,优选包含成分(C)和成分(D)。

[0057] 作为这样的成分(C),可举例示出:1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(二甲基氢甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(二甲基氢甲硅烷氧基)苯基硅烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、三甲氧基硅烷的水解缩合物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元和$SiO_{4/2}$单元组成的共聚物、由$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$单元、$SiO_{4/2}$单元以及$(C_6H_5)SiO_{3/2}$单元组成的共聚物以及这些的两种以上的混合物。

[0058] 成分(C)的使用量优选相对于组合物中的碳-碳双键1摩尔,硅原子键合氢原子为0.0～10摩尔的范围的量,优选为0.0～5.0摩尔的范围的量,特别优选为0.0～1.5摩尔、0.0～0.10的范围的量。需要说明的是,在成分(A)的至少一部分为成分(A1)、成分(B)的至少一部分为成分(B1)、并通过固化而形成电极的组合物的情况下,成分(C)的使用量相对于组合物中的碳-碳双键1摩尔,可以是硅原子键合氢原子为0.1～5.0摩尔、0.1～1.5摩尔、0.1～1.00摩尔的范围的量。特别是如果成分(C)的使用量为上述上限以下,则固化物的机械强度和温度依赖性容易设计在实用上适当的范围内,具有容易得到电极层对电介质层的追随性和形状保持性更优异的电极的优点。

[0059] [成分(D)]

[0060] 成分(D)与成分(C)同样为任选的构成,是本组合物中的包含碳-碳双键的固化反应性基团以及促进成分(C)的氢化硅烷化反应的催化剂,可举例示出铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂、镍系催化剂、铱系催化剂、钌系催化剂以及铁系催化剂,优选为铂系催化剂。作为该铂系催化剂,可举例示出:铂微粉末、铂黑、铂担载二氧化硅微粉末、铂担载活性炭、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物等铂系化合物,特别优选铂的烯基硅氧烷络合物。作为该烯基硅氧烷,可举例示出:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、由乙基、苯基等取代了这些烯基硅氧烷的甲基的一部分的烯基硅氧烷、由烯丙基、己烯基等取代了这些烯基硅氧烷的乙烯基的烯基硅氧烷。特别是,从该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好的观点考虑,优选1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。另外,从能够使该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性提高的观点考虑,优选在该络合物中添加:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷等烯基硅氧烷、二甲基硅氧烷低聚物等有机硅氧烷低聚物,特别优选添加烯基硅氧烷。此外,从改善操作作业性和组合物的适用期的观点考虑,这些氢化硅烷化反应催化剂也可以是作为在有机硅树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂中进行了分散或胶囊化的催化剂的、含有氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒,特别是包含含有铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒。需要说明的是,作为促进氢化硅烷化反应的催化剂,可以使用铁、钌、铁/钴等非铂系金属催化剂。

[0061] 特别是,在本发明所涉及的组合物是通过固化形成电极的组合物的情况下,从改善热熔型组合物生产时的稳定性、操作作业性以及组合物的适用期的观点考虑,(D)成分的至少一部分优选包含(D1)含有铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒,也可以是铂系氢化硅烷化反应催化剂溶解或分散于热塑性树脂中的微粒、或者在热塑性树脂的壳中含有铂系催化剂作为核的结构的微胶囊微粒的任一种。作为铂系催化剂,可举例示出与上述同样的铂的烯基硅氧烷络合物等。另外,热塑性树脂只要至少在本组合物的生产和贮藏中实质上不透过铂系催化剂且实质上不溶解于本组合物的主成分的有机聚硅氧烷中,就没有特别限定,但该热塑性树脂的软化点或玻璃化转变点优选为80℃以上,更优选为120℃以上。具体而言,能够优选使用有机硅树脂、聚硅烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、甲基纤维素聚碳酸酯树脂。该软化点是树脂由于自重或自身的表面张力而开始流动的温度,可以通过一边以一定速度升温一边利用显微镜观察粉碎粒子的方法来测定。另外,该玻璃化转变点可以通过DSC(Differential Scanning Calorimeter:差示扫描热量计)进行测定。在本发明中,优选软化点和玻璃化转变点中的任一个为120℃以上。这是因为,如果热塑性树脂的软化点或玻璃化转变点低于120℃,则在后述的均匀混合本组合物的工序中,铂成分有可能开始溶出。另外,该含有铂系催化剂的热塑性微粒的平均粒径没有限定,但优选为0.1～500μm的范围内,更优选为0.3～100μm的范围内。这是因为,难以制备平均粒径小于上述范围的下限的含有铂系催化剂的热塑性树脂微粒,另一方面,如果超过上述范围的上限,则在本组合物中的分散性降低。

[0062] 制备这样的包含含有铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒的方法并不限定,可举例示出:以往公知的界面聚合法、原位(in-situ)聚合法等化学方法;凝聚法、液

中干燥法等物理/机械方法。特别是,从较容易得到窄粒径分布的微胶囊微粒的观点考虑,优选使用液中干燥法以及使用喷雾干燥器等的气相干燥法。通过这些方法得到的微粒能够直接使用,但为了得到储存稳定性优异的组合物,优选将该微粒通过适当的清洗溶剂洗净而去除附着于其表面的铂系催化剂。在此,适当的清洗溶剂是指,具有不溶解热塑性树脂,但溶解铂系催化剂的性质的清洗溶剂。作为这样的清洗溶剂,例如,可列举出:甲醇、乙醇等醇类;六甲基二硅氧烷等低分子量有机聚硅氧烷类等。氢化硅烷化反应用催化剂相对于热塑性树脂的比率根据粒状物的制造方法而大幅变化,因此无法特别限定,但优选铂系催化剂相对于热塑性树脂的含量为0.01质量%以上。这是因为,当铂系催化剂的含量小于0.01质量%时,如果不大量含有在本组合物中所占的含铂系催化剂的热塑性树脂微粒,则固化物的物性因本组合物而受损害。

[0063] 作为成分(D)的氢化硅烷化反应用催化剂的添加量为催化剂量,优选相对于组合物整体为金属原子按质量单位计在0.01～500ppm的范围内的量、为0.01～100ppm的范围内的量或者为0.01～50ppm的范围内的量。

[0064] 成分(D)的一部分或全部如果没有高能量射线的照射就不显示活性,但也可以是通过高能量射线的照射而在组合物中显示活性的氢化硅烷化反应用催化剂,所谓的高能量射线活性化催化剂或光活性化催化剂。通过使用这样的成分(D),作为组合物整体,能够实现如下特性:以高能量射线的照射为触发,即使在低温下也能够固化,保存稳定性优异,且反应的控制容易,因此操作作业性优异。

[0065] 高能量射线可列举出紫外线、伽马射线、X射线、α射线、电子束等。特别是可列举出紫外线、X射线以及由市售的电子束照射装置照射的电子束,其中,从催化剂活化的效率的方面考虑,优选紫外线,从工业上的利用的观点考虑,优选波长280～380nm的范围的紫外线。另外,照射量根据高能量射线活性型催化剂的种类而不同,在紫外线的情况下,波长365nm下的累积照射量优选在100mJ/cm^2～100J/cm^{2}的范围内。

[0066] 作为成分(D)的具体示例,可列举出:(甲基环戊二烯基)三甲基铂(IV)、(环戊二烯基)三甲基铂(IV)、(1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯基)三甲基铂(IV)、(环戊二烯基)二甲基乙基铂(IV)、(环戊二烯基)二甲基乙酰基铂(IV)、(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)三甲基铂(IV)、(甲氧基羰基环戊二烯基)三甲基铂(IV)、(二甲基苯基甲硅烷基环戊二烯基)三甲基环戊二烯基铂(IV)、三甲基(乙酰基乙酰丙酮)铂(IV)、三甲基(3,5-庚二酮酸酯)铂(IV)、三甲基(甲基乙酰乙酸酯)铂(IV)、双(2,4-戊二酮酸)铂(II)、双(2,4-己二酮酸)铂(II)、双(2,4-庚二酮酸)铂(II)、双(3,5-庚二酮酸)铂(II)、双(1-苯基-1,3-丁二酮酸)铂(II)、双(1,3-二苯基-1,3-丙二酮酸)铂(II)、双(六氟乙酰丙酮)铂(II),其中,从通用性和获取的容易度的方面考虑,优选(甲基环戊二烯基)三甲基铂(IV)和双(2,4-戊二酮酸)铂(II)。

[0067] 作为成分(D)的高能量射线活性化催化剂的使用量为有效量,没有特别限制,但只要是促进本发明的组合物的固化的量就没有特别限定。具体而言,相对于(A)～(C)成分之和(将整体设为100质量%),该催化剂中的金属原子按质量单位计为0.01～1,000ppm,成分(D)中的铂金属原子优选为0.1～500ppm的范围内的量。

[0068] [成分(E)]

[0069] 成分(E)是导电性微粒,只要是能够对使用本发明所涉及的热熔型组合物形成的电极层提供导电性的物质,就没有特别限制。需要说明的是,关于包含导电性微粒的电极

层,例如在本案申请人等的国际专利公开WO2014/105959号公报等中提出,但特别是没有公开任何有关热熔型组合物和碳纳米管(CNT)的内容。

[0070] 具体而言,成分(E)可列举出:碳纳米管(CNT)、导电性炭黑、石墨(本发明中也包含用金属如镍石墨等导电物质涂敷的石墨)、气相生长碳(VGCF)等导电性碳;铂、金、银、铜、镍、锡、锌、铁、铝等金属粉末,进一步可列举出:掺锑氧化锡、掺磷氧化锡、用氧化锡/锑进行了表面包覆的针状氧化钛、氧化锡、氧化铟、氧化锑、锑酸锌、在碳、石墨的晶须表面包覆了氧化锡等的颜料;包覆了选自由掺锡氧化铟(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)、掺磷氧化锡氧化镍组成的组中的至少一种的导电性金属氧化物的颜料;在二氧化钛粒子表面包含氧化锡和磷的具有导电性的颜料等,另外,这些也可以用各种表面处理剂进行处理。这些可以分别单独使用或组合使用两种以上。另外,为了将这些导电性微粒均匀地分散于组合物中,可以事先与在该组合物中使用的成分(A)~成分(C)的一部分或全部混炼,以复合物的形态调配于组合物中。

[0071] 进一步地,导电性无机微粒也可以是在玻璃纤维、二氧化硅氧化铝纤维、氧化铝纤维、碳纤维等纤维;以及硼酸铝晶须、钛酸钾晶须等针状的增强材料、玻璃珠、滑石、云母、石墨、硅灰石、白云石等无机填料的表面包覆金属等导电性物质的微粒。

[0072] 在本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物中,无论其有无固化性,成分(E)的至少一部分优选为包含选自碳纳米管(CNT)、导电性炭黑、石墨以及气相生长碳(VGCF)中的至少一种导电性碳的微粒,这些导电性微粒具有如下优点:在有机聚硅氧烷组合物中的均匀分散性优异,对使用热熔型组合物而得到的电极层的粘弹性提供优异的温度依赖性,且能够有效地改善电极层对电介质层的追随性以及形状保持性。

[0073] 在本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物中,优选成分(E)的至少一部分或全部为碳纳米管(CNT)。CNT可以是单层、双层、多层中的任一种,其粒径也没有特别限制,但特别优选包含(E1)单壁碳纳米管(SWCNT)的导电性微粒。

[0074] 单壁碳纳米管(SWCNT)是作为一维材料而被熟知的特殊类型的碳材料。单壁碳纳米管由石墨烯片组成,卷绕为形成具有一个原子厚度的壁的中空管。通过具有这样的化学结构和大小,即使在乙炔黑等其他导电性碳中,单壁碳纳米管也具有显示特别优异的机械、电、热以及光学特性的倾向,特别是,即使少量使用也会有效地降低得到的电极层的体积电阻率,且能够不损害电极层的断裂时的伸长率、拉伸强度等机械强度,从而实现其粘弹性优异的温度依赖性,因此,除了包含提高电极层的能量密度的高性能化、高强度化以外,还具有能够特别有效地改善电极层对电介质层的追随性以及形状保持性的优点。

[0075] 单壁碳纳米管的平均外径没有特别限制,但优选为2.5nm以下。更优选为1.0~2.5nm,进一步优选为1.1~2.0nm,特别优选为1.2~1.8nm。单壁碳纳米管的平均外径能够由通过紫外可见近红外光谱法(UV-Vis-NIR)得到的单壁碳纳米管的光吸收光谱、拉曼光谱或透射型电子显微镜(TEM)图像求出。

[0076] 单壁碳纳米管的平均纤维长度优选小于100μm。更优选为0.1~50μm,进一步优选为0.5~20μm,特别优选为1~10μm。单壁碳纳米管的平均纤维长度能够如下求出:使用原子间力显微镜(AFM)得到单壁碳纳米管的AFM图像,或者使用透射型电子显微镜(TEM)得到单壁碳纳米管的TEM图像,测定各单壁碳纳米管的长度,用长度的合计值除以测定的单壁碳纳米管的个数。

[0077] 单壁碳纳米管的通过拉曼光谱分析(波长532nm)测定的G/D比优选为2以上。更优选为2～250,进一步优选为5～250,特别优选为10～220,最优选为40～180。G/D比是指单壁碳纳米管的拉曼光谱的G带和D带的强度比(G/D)。单壁碳纳米管的G/D比越高,意味着单壁碳纳米管的结晶性越高,存在杂质碳、缺陷的碳纳米管越少。

[0078] 单壁碳纳米管(SWCNT)能够作为市售品获得,在本发明中例如可列举出:TUBALL(TM)MATRIX 601(含单壁碳纳米管10质量%的聚二甲基硅氧烷)、TUBALL(TM)MATRIX 602(含单壁碳纳米管10质量%的乙烯基醚末端聚二甲基硅氧烷)、TUBALL(TM)MATRIX 201(含单壁碳纳米管10质量%的脂肪族缩水甘油酯)、TUBALL(TM)MATRIX 202(含单壁碳纳米管10质量%的脂肪族羧酸酯衍生物)、TUBALL(TM)MATRIX 204(含单壁碳纳米管10质量%的甲基丙烯酸酯衍生物)、TUBALL(TM)MATRIX 301(含单壁碳纳米管10质量%的乙氧基化醇)(均为楠本化成(株)制)等。

[0079] 上述导电性微粒的一部分或全部可以是通过有机硅化合物对其表面的一部分或全部进行了处理的导电性微粒。有机硅化合物的示例为硅烷、硅氮烷、硅氧烷或同类物等低分子量有机硅化合物;以及聚硅氧烷、聚碳硅氧烷或同类物等有机硅聚合物或低聚物。优选的硅烷的示例为所谓的硅烷偶联剂。作为这样的硅烷偶联剂的代表示例,为烷基三烷氧基硅烷(甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷或同类物等)、含有有机官能团的三烷氧基硅烷(缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧基环己基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷或同类物等)。作为优选的硅氧烷和聚硅氧烷,可列举出:六甲基二硅氧烷、1,3-二己基四甲基二硅氧烷、三烷氧基硅烷基单末端化(single-terminated)聚二甲基硅氧烷、三烷氧基硅烷基单末端化二甲基乙烯基单末端化聚二甲基硅氧烷、三烷氧基硅烷基单末端化有机官能团单末端化聚二甲基硅氧烷、三烷氧基硅烷基两末端化(doubly terminated)聚二甲基硅氧烷、有机官能团两末端化聚二甲基硅氧烷或同类物。在使用硅氧烷时,硅氧烷键的数量n优选在2～150的范围。另外,硅氧烷未必一定是主链,也可以是对有机聚合物进行硅氧烷改性而成的物质,作为示例可列举出有机硅改性丙烯酸聚合物。优选的硅氮烷的示例为六甲基二硅氮烷、1,3-二己基四甲基二硅氮烷或同类物。优选的聚碳硅氧烷的示例为在聚合物主链内具有Si-C-C-Si键的聚合物。

[0080] 成分(E)的调配量能够根据得到的电极层的导电性(即体积电阻率)、机械强度以及形状保持性等适当设计,但在实用上,(E)导电性微粒相对于组合物整体的体积分数优选为0.005～0.50的范围的量,更优选为0.005～0.25的范围的量。在该成分(E)的调配量的范围内,使用本组合物而得到的电极层的体积电阻率为$10^2\Omega \cdot cm$以下,优选在10～$10^2\Omega \cdot cm$的范围内,具有能够设计显示优异的导电性的电极层的优点,特别是在成分(E)的一部分为包含导电性碳的微粒的情况下,特别是成分(E)的一部分为单壁碳纳米管(SWCNT)的情况下,具有以下优点:有效地降低电极层的体积电阻率而实现优异的导电性,且不损害电极层的断裂时的伸长率、拉伸强度等机械强度,其粘弹性能够实现优异的温度依赖性。特别地,单壁碳纳米管(SWCNT)相对于组合物整体的体积分数优选为0.005～0.25的范围。

[0081] 在本组合物中,只要不损害本发明的目的,作为其他任选的成分,也可以含有(F)增强性填充剂、(G)固化延迟剂、(H)增粘剂以及(I)有机系蜡。需要说明的是,如后所述,本组合物也可以包含有机溶剂,但优选为实质上无溶剂型的热熔型组合物。

[0082] [成分(F)]

[0083] 成分(F)是增强性填充剂,有时能够提高使用本组合物而得到的电极层的机械强度。具体而言,优选为平均一次粒径小于50nm的一种以上的增强性无机微粒,可举例示出:气相二氧化硅、湿式二氧化硅、粉碎二氧化硅、碳酸钙、硅藻土、微粉碎石英、除了氧化铝/氧化锌以外的各种金属氧化物粉末、玻璃纤维、碳纤维等,使用将这些用后述的一种以上的有机硅化合物进行了处理而得到的增强性无机微粒。其形状没有特别限定,可以使用粒子状、板状、针状、纤维状等任选的形状的增强性无机微粒。

[0084] 作为成分(F)的优选示例,可列举出平均一次粒径为10nm以下、可以部分凝聚的亲水性或疏水性的气相二氧化硅或者其金属氧化物复合体。进一步地,从提高分散性的方面考虑,优选用上述有机硅化合物

[0085] 对气相二氧化硅或者其金属氧化物复合体进行处理。这些增强性无机粒子也可以组合使用两种以上。

[0086] 成分(F)的BET比表面积能够适当选择,但可以为10m^2/g以上,也可以为10~1000m^2/g的范围。进一步地,作为成分(F),也可以一起使用BET比表面积互不相同的两种以上的增强性填充剂。例如,作为成分(F)可以分别单独使用(F1)通过一种以上的有机硅化合物进行了表面处理的、平均BET比表面积超过100m^2/g的增强性微粒或其复合体以及(F2)通过一种以上的有机硅化合物进行了表面处理的、平均BET比表面积在10~100m^2/g的范围内的增强性微粒或其复合体,也可以以任选的比例一起使用(F1)成分和(F2)成分的质量比。

[0087] 优选成分(F)通过上述有机硅化合物进行表面处理,作为优选的有机硅化合物,可举例示出选自六甲基二硅氮烷和1,3-双(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷中的一种以上。需要说明的是,在不妨碍本发明的技术效果的范围内,也可以一起使用除了有机硅化合物以外的表面处理剂的表面处理。

[0088] 在上述表面处理中,表面处理剂相对于填充剂总量的比例优选在0.1质量%以上且50质量%以下的范围,更优选在0.3质量%以上且40质量%以下的范围。需要说明的是,关于处理量,为填充剂与表面处理剂的装料比,优选在处理后去除剩余的处理剂。另外,根据需要在进行处理时,使用促进或辅助反应的添加剂等也没有问题。

[0089] [成分(G)]

[0090] 成分(G)为固化延迟剂,特别是在通过氢化硅烷化反应使本组合物固化的情况下,有时能够有效地抑制副反应,进一步改善本发明所涉及的组合物的保存稳定性以及加热熔融时的可使用时间等。

[0091] 能够利用的固化延迟剂对其结构以及种类没有特别限定,能够选自公知的氢化硅烷化反应抑制剂,例如可举例示出:2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-环己醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物;四甲基四乙烯基环四硅氧烷、四甲基四己烯基环四硅氧烷等含有烯基的低分子量硅氧烷;甲基-三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)硅烷、乙烯基-三(1,1-二甲基丙炔氧基)硅烷等炔氧基硅烷。需要说明的是,在经过本组合物的熔融混炼等伴随加热的工艺进行制造的情况下,作为成分(G),也可以使用大气压下沸点为200℃以上的化合物。

[0092] 成分(G)特别优选使用在大气压下沸点为200℃以上的化合物。这是因为,本发明所涉及的组合物从组成上均匀化的观点考虑,如果使用沸点低的化合物作为固化延迟剂,

则固化延迟剂的一部分或全部可能会在熔融混炼等工序中挥发,从而无法得到针对最终的固化性有机硅组合物的目标的固化延迟效果。需要说明的是,甲基-三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)硅烷在大气压下的沸点约为293℃,可列举出作为优选的成分(G)的一个示例。

[0093] 成分(G)的使用量是任选的,但优选相对于组合物整体按质量单位计在1～10000ppm的范围内。

[0094] [成分(H)]

[0095] 成分(H)是增粘剂,可举例示出一分子中具有至少一个与硅原子键合的烷氧基的有机硅化合物。作为该烷氧基,可举例示出:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲氧基乙氧基,特别优选甲氧基。另外,作为有机硅化合物中的烷氧基以外的与硅原子键合的基团,可举例示出:烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤代烷基等卤素取代或非取代的一价烃基;3-环氧丙氧基丙基、4-环氧丙氧基丁基等环氧丙氧基烷基;2-(3,4-环氧环己基)乙基、3-(3,4-环氧环己基)丙基等环氧环己基烷基;3,4-环氧丁基、7,8-环氧辛基等环氧烷基;3-甲基丙烯酰氧基丙基等含有丙烯酰基的一价有机基团;氢原子。该有机硅化合物优选具有能够与本组合物中的烯基或硅原子键合氢原子反应的基团,具体而言,优选具有硅原子键合氢原子或烯基。另外,能够对各种基材提供良好的粘接性,因此该有机硅化合物优选一分子中具有至少一个含有环氧基的一价有机基团。作为这样的有机硅化合物,可举例示出:有机硅烷化合物、有机硅氧烷低聚物、烷基硅酸盐。作为该有机硅氧烷低聚物或烷基硅酸盐的分子结构,可举例示出直链状、具有一部分支链的直链状、支链状、环状、网状,特别优选为直链状、支链状、网状。作为有机硅化合物,可举例示出:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷化合物;一分子中分别具有至少一个硅原子键合烯基或硅原子键合氢原子以及硅原子键合烷氧基的硅氧烷化合物、具有至少一个硅原子键合烷氧基的硅烷化合物或硅氧烷化合物与一分子中分别具有至少一个硅原子键合羟基和硅原子键合烯基的硅氧烷化合物的混合物、含有氨基的有机烷氧基硅烷与含有环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物、一分子中具有至少两个烷氧基硅烷基并且在这些硅烷基之间包含硅-氧键以外的键的有机化合物、由通式:$R^a_nSi(OR^b)_{4-n}$

[0096] (式中,R^a为一价的含有环氧基的有机基团,R^b为碳原子数1～6的烷基或氢原子。n为1～3的范围的数)

[0097] 所示的含有环氧基的硅烷或其部分水解缩合物、含有乙烯基的硅氧烷低聚物(包含链状或环状结构的硅氧烷低聚物)与含有环氧基的三烷氧基硅烷的反应混合物、聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯以及含有环氧基的聚硅酸乙酯。该增粘剂优选为低粘度液状,其粘度没有限定,但优选25℃下为1～500mPa·s的范围内。另外,该增粘剂的含量没有限定,但优选相对于本组合物的合计100质量份为0.01～10质量份的范围内。

[0098] 在本发明中,作为特别优选的增粘剂,可举例示出含有氨基的有机烷氧基硅烷与含有环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物。这样的成分是对使用本组合物而得到的电极层的形成中(加热熔融后和固化途中)接触的对各种基材的初始粘接性、特别是对未清洗被粘物的低温粘接性进行改善的成分。这样的反应混合物公开在日本特公昭52-8854号公报、日本特开平10-195085号公报中。

[0099] 作为具有构成这样的成分的含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷,可举例示出:氨

基甲基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)氨基甲基三丁氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-苯胺基丙基三乙氧基硅烷。

[0100] 另外,作为含有环氧基的有机烷氧基硅烷,可举例示出:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷。

[0101] 这些具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含有环氧基的有机基团的烷氧基硅烷的比率按摩尔比计优选在(1:1.5)~(1:5)的范围内,特别优选在(1:2)~(1:4)的范围内。该成分可以通过将如上所述的具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含有环氧基的有机基团的烷氧基硅烷混合,在室温下或者加热下进行反应而容易地合成。

[0102] 特别是,在本发明所涉及的组合物中,特别优选含有在通过日本特开平10-195085号公报所记载的方法使具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含有环氧基的有机基团的烷氧基硅烷反应时,特别地,通过醇交换反应使其环化而成的、特别优选含有由通式:

[0103] [化学式1]

[0104] 

[0105] {式中,R^1为烷基、烯基或烷氧基,R^2为相同或不同的选自由通式:

[0106] [化学式2]

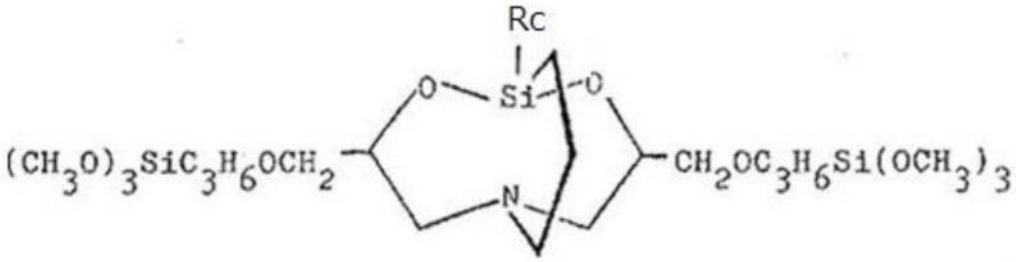
[0107] 

[0108] (式中,R^4为亚烷基或亚烷基氧基亚烷基,R^5为一价烃基,R^6为烷基,R^7为亚烷基,R^8为烷基、烯基或酰基,a为0、1或2。)

[0109] 所示的基团组成的组中的基团,R^3为相同或不同的氢原子或烷基。}

[0110] 所示的碳杂氮硅三环衍生物。作为这样的碳杂氮硅三环衍生物,可举例示出由以下的结构所示的一分子中具有硅原子键合烷氧基或硅原子键合烯基的碳杂氮硅三环衍生物。

[0111] [化学式3]

[0112] 

[0113] (式中,Rc为选自甲氧基、乙氧基、乙烯基、烯丙基以及己烯基中的基团。)

[0114] 另外,在本发明中,也可以将由下述结构式所示的杂氮硅三环衍生物用作增粘剂。

[0115] [化学式4]

[0116] 

[0117] 式中的R^1为相同或不同的氢原子或烷基,特别是,作为R^1,优选氢原子或甲基。另外,上式中的R^2为选自由氢原子、烷基以及由通式:$-R^4-Si(OR^5)_xR^6_{(3-x)}$所示的含有烷氧基甲硅烷基的有机基团组成的组中的相同或不同的基团,其中,R^2的至少一个为该含有烷氧基甲硅烷基的有机基团。作为R^2的烷基,可举例示出甲基等。另外,在R^2的含有烷氧基甲硅烷基的有机基团中,式中的R^4为二价有机基团,可举例示出亚烷基或亚烷基氧基亚烷基,特别优选亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚甲基氧基亚丙基、亚甲基氧基亚戊基。另外,式中的R^5为碳原子数1~10的烷基,优选为甲基、乙基。另外,式中的R^6为取代或未取代的一价烃基,优选为甲基。另外,式中的x为1、2或3,优选为3。

[0118] 作为这样的R^2的含有烷氧基甲硅烷基的有机基团,可举例示出如下述的基团。

[0119] $-(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2CH_3$

[0120] $-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)(CH_3)_2$

[0121] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

[0122] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

[0123] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2CH_3$

[0124] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$

[0125] $-CH_2OCH_2Si(OCH_3)_2CH_2OCH_2Si(OCH_3)(CH_3)_2$

[0126] 上式中的R^3为选自由取代或未取代的一价烃基、碳原子数1~10的烷氧基、环氧丙氧基烷基、环氧乙基烷基以及酰氧基烷基组成的组中的至少一种基团,作为R^3的一价烃基,可举例示出甲基等烷基,作为R^3的烷氧基,可举例示出甲氧基、乙氧基、丙氧基,作为R^3的环氧丙氧基烷基,可举例示出3-环氧丙氧基丙基,作为R^3的环氧乙基烷基,可举例示出4-环氧乙基丁基、8-环氧乙基辛基,作为R^3的酰氧基烷基,可举例示出乙酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基。特别是,作为R^3,优选烷基、烯基、烷氧基,进一步优选烷基或烯基,特别优选举

例示出选自甲基、乙烯基、烯丙基以及己烯基中的基团。

[0127] 成分(H)的使用量没有特别限制,但从改善对电介质层等的粘接性的观点考虑,优选在组合物整体的0.1～1.0质量%的范围内,更优选在0.2～1.0质量%的范围内。

[0128] [成分(I)]

[0129] 成分(I)是有机系的蜡,具体而言,是熔点在30～160℃的范围内的有机系的蜡。这样的成分(I)可举例示出选自各种热熔性的合成树脂、蜡类、脂肪酸金属盐等中的一种以上。该蜡成分在高温(150℃)下呈现低的运动粘度,形成流动性优异的熔融物。另外,通过一起使用上述(A)、(B)、(E),由本组合物组成的熔融物内的蜡成分在高温下向组合物整体迅速扩散,由此呈现如下效果:降低应用了熔融的组合物的基材面与组合物整体的粘度,并且急剧降低基材与熔融组合物的表面摩擦,使组合物整体的流动性大幅上升。因此,相对于其他成分的总量,有时仅添加极少量,就能够大幅改善熔融组合物的粘度和流动性。

[0130] 成分(I)只要满足上述的滴点以及熔融时的运动粘度的条件即可,也可以为石蜡等石油系蜡类、巴西棕榈蜡等天然蜡、褐煤酸酯蜡等合成蜡,但从本发明的技术效果的观点考虑,优选为由脂肪酸金属盐或赤藓糖醇衍生物的脂肪酸酯组成的热熔成分,特别优选为硬脂酸、棕榈酸、油酸、异壬酸等高级脂肪酸的金属盐或季戊四醇四硬脂酸酯、二季戊四醇己二酸硬脂酸酯、丙三醇三-18-羟基硬脂酸酯、季戊四醇全硬脂酸酯。在此,上述的脂肪酸金属盐的种类也没有特别限制,可优选举例示出:锂、钠、钾等碱金属盐;镁、钙、钡等碱土类金属盐;或锌盐。

[0131] 成分(I)的使用量在将组合物整体设为100质量份的情况下,其含量在0.01～5.0质量份的范围,也可以为0.01～3.5质量份、0.01～3.0质量份。如果蜡成分的使用量超过上述的上限,则有时由本发明的组合物得到的电极层的粘接性和机械强度会变得不充分。另外,如果使用量小于上述的下限,则有时会无法实现加热熔融时的充分的流动性的改善。

[0132] [溶剂的使用]

[0133] 本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物在25℃下为非流动性(固体或半固体),具有加热熔融性,因此实质上不需要使用溶剂,能够设计为无溶剂,在固化而得到的膜中不残留氟系溶剂、有机溶剂等,具有能够消除环境负荷的问题以及溶剂对电子设备的影响的优点。其中,对于本发明所涉及的组合物,并不妨碍使用不可避免地混入其原料成分等中的有机溶剂、从处理的观点考虑少量的有机溶剂。具体而言,本发明所涉及的组合物可以是相对于上述(A)、(B)、(E)成分之和(100质量份)含有5质量份以下、优选为1质量份以下、进一步优选为检测极限以下的有机溶剂的低溶剂型～无溶剂型的组合物,且优选。需要说明的是,作为溶剂的示例,可举例示出选自(S1)有机系极性溶剂、(S2)低分子硅氧烷系溶剂以及(S3)卤素系溶剂中的一种以上的有机溶剂或这些的混合溶剂,特别是可举例示出沸点在80℃以上且小于200℃的溶剂。

[0134] 在本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物中,最优选上述有机溶剂的含量为1质量份以下或检测极限以下、实质上不含有有机溶剂的无溶剂型组合物的形态。

[0135] 进一步地,在本组合物中,只要不损害本发明的目的,作为其他任选成分,可以含有氧化铁(氧化铁红)、氧化铈、二甲基硅烷醇铈、脂肪酸铈盐、氢氧化铈、锆化合物等耐热剂;染料、白色以外的其他颜料、阻燃性赋予剂、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、钼酸锌以及磷

腈等除热剂、水滑石、氧化铋或氧化钇等离子捕捉剂/pH调节剂;氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、钼酸锌、磷腈等阻燃剂;受阻酚化合物、受阻胺化合物、硫醚化合物等抗氧化剂;纯铁、硅钢、铁-钴合金、铁-镍合金、铁-铬合金、铁-铝合金、羰基铁、不锈钢或包含这些中的一种或两种以上的复合材料等软磁性粒子;无机系阻燃剂(例如氢氧化铝等水合金属系化合物)、卤素系阻燃剂、磷系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂、硅油、硅橡胶、聚异戊二烯、1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯等聚丁二烯;苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶、聚氯丁二烯、聚(氧丙烯)、聚(氧四亚甲基)二醇、聚烯烃二醇、聚-ε-己内酯等热塑性弹性体;聚硫橡胶、氟橡胶等低应力化剂;钛酸钡($BaTiO_3$)、钛酸锶($SrTiO_3$)、锆酸钛酸铅($Pb(Zr,Ti)O_3$、别称:PZT)、氧化铝(Al_2O_3、别称:三氧化二铝)、氧化锆(ZrO_2、别称:二氧化锆)、氧化镁(MgO、别称:镁氧)、二氧化硅(SiO_2、别称:氧化硅)、二氧化钛(TiO_2、别称:氧化钛)、氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)、碳化硅(SiC)、钛酸锆酸钡钙(别名:BCTZ)、聚偏二氟乙烯等电介质陶瓷;氯化铜、碘化亚铜、乙酸铜、硬脂酸铈等金属盐稳定剂;受阻胺类、受阻酚类、含硫化合物类、丙烯酸酯类、磷类有机化合物等抗氧化剂或耐热稳定剂;二苯甲酮类、水杨酸酯类、苯并三唑类等紫外线吸收剂或耐候剂、光稳定剂等。

[0136] [本组合物的使用:电极层的形成]

[0137] 本组合物的形态没有特别限制,通过其制造工序,可以采用块状、固体～半固体蜡状、粒状、颗粒状、粒料状(料片状)、片状中的任一种形态。另外,也可以通过公知的方法将块状、固体～半固体糊状、粒状、颗粒状的组合物压片成型,以粒料状成型物或料片状成型物的形态使用。同样地,可以是使用单轴或多轴(双轴等)挤出机等将原料熔融混炼,将排出的熔融混炼物层叠于例如具备氟硅酮等公知的剥离层的剥离膜间等而得到的片状成型物,也可以根据排出口的形状将熔融混炼物直接成型为粒料/料片的形状。特别是,由于本组合物本身为非流动性～固体状,因此具有处理性和保存稳定性优异的优点。

[0138] 本组合物具有热熔性,在加热熔融时迅速流动,能够均匀地涂敷于期望的部位,且通过冷却以及任选的固化工序能够形成电极层,因此在以降低环境负荷以及提高致动器等的性能为目的的无溶剂工序、电极印刷工序中也能够没有限制地利用。进一步地,本组合物在加热熔融时的成形性、间隙填充性以及粘合力优异,且除了得到的电极层的耐热性、耐久性、粘接性以外,粘弹特性的温度依赖性也优异,因此特别是在介电性弹性体片上形成使用本组合物而成的电极层的情况下,其追随性和形状保持性显著优异,即使在利用为致动器那样以高度的物理位移为前提的换能器的情况下,也不易产生电极层的剥离、缺陷的问题,具备实用上充分的粘弹特性。

[0139] 本组合物能够通过加热熔融涂敷于想要形成电极层的部位来使用。具体而言,可以经过加热至80℃以上而熔融的工序,通过热分配等涂敷于想要形成电极层的部位,也可以将片状等成型物配置于想要形成电极层的部位并加热至80℃以上,在该部位涂敷液状化的组合物。需要说明的是,加热熔融温度只要能够实现充分的流动性、涂敷性以及填隙性,就没有特别限制,可以为80～150℃的范围,在具有固化反应性的情况下,特别优选根据成分(D)的种类选择加热熔融温度。例如,作为成分(D),如果是包含使用软化点或玻璃化转变点为120℃的热塑性树脂的含有铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒,则在80℃～120℃的范围下,氢化硅烷化反应活性受到抑制,因此,如果在该温度范围内,则优点在于,能够通过加热熔融将本组合物涂敷于想要形成电极层的部位,而不会发生任何非预期

的固化反应。

[0140] 将本组合物涂敷于想要形成电极层的部位后,根据有无其固化性,能够通过伴随冷却的固化或固化反应来形成电极层。需要说明的是,固化反应也可以通过根据成分(D)的种类,与加热熔融同时进行加热固化反应、高能量射线照射,使本组合物的涂敷和固化反应同时进行。

[0141] 本组合物与有无其固化反应性无关,可以是实质上无溶剂的形态,加热熔融后涂敷于想要形成电极层的部位(包含在片材等成型物的情况下配置于电极层形成部位后利用加热熔融进行的涂敷),通过冷却使其干固,能够形成电极层。特别是,本组合物的优点在于,即使为未固化或没有固化反应性的组合物的形态,也能够干固并形成粘弹特性的温度依赖性优异的电极层,无论有无固化反应都能够作为电极层利用,因此能够进行包含无溶剂工艺的灵活的工艺设计。

[0142] 本组合物在设计成固化反应性的组合物的情况下,在加热熔融后涂敷于想要形成电极层的部位(包含在片材等成型物的情况下配置于电极层形成部位后利用加热熔融进行的涂敷),在该涂敷的同时或涂敷后,进行固化反应,能够形成由固化物组成的电极层。在使用成分(C)、(D)的情况下,固化反应为氢化硅烷化反应,根据成分(D)的种类,能够选择加热固化反应、利用高能射线照射的固化反应以及这些的组合。

[0143] 加热固化反应的温度没有特别限定,但优选为50℃以上且200℃以下,更优选为60℃以上且200℃以下,进一步优选为80℃以上且180℃以下。另外,固化反应所花费的时间通常为1秒以上且3小时以下。一般而言,可以通过在90℃~180℃的范围内保持10秒~30分钟来得到固化物。需要说明的是,如上所述,在选择包含使用具有特定软化点或玻璃化转变点的热塑性树脂的含有铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒作为成分(D)的情况下,固化反应在该热塑性树脂(壁材)的软化点或玻璃化转变点以下的温度下不进行,并且固化反应通过在其以上温度下加热而快速进行,因此具有容易进行利用固化反应的温度进行控制的优点。

[0144] 在成分(D)的至少一部分为上述高能量射线活化催化剂的情况下,本组合物以高能量射线的照射为触发进行固化反应。作为可用于固化反应的活性能量射线,可列举出紫外线、电子束以及放射线等,但在实用性的方面优选紫外线。在利用紫外线进行固化反应的情况下,优选添加相对于使用的紫外线具有高的活性的氢化硅烷化反应用催化剂,例如双(2,4-戊二酮酸)铂络合物、(甲基环戊二烯基)三甲基铂络合物。作为紫外线产生源,优选高压汞灯、中压汞灯、Xe-Hg灯以及深紫外线灯(Deep UV Lamp)等,此时的照射量优选为100~8,000mJ/cm^2。

[0145] 电极层的厚度、形状能够根据期望适当设计,但在具有上述体积电阻值(导电性)的情况下,可以为薄膜状,其平均厚度优选为1~100μm的范围。

[0146] 通过上述固化反应得到的电极层的粘弹特性的温度依赖性优异,且由于是固化物,因此电极层自身的机械强度以及对基材的密合性和追随性等具有进一步提高的倾向,通过使用作为该固化物的电极层,具有其追随性和形状保持性特别优异的优点。另外,由于容易控制固化反应,因此能够进行包含无溶剂工艺的灵活的工艺设计。

[0147] [本组合物的使用:层叠体和电介质层]

[0148] 使用本组合物得到的电极层能够用于期望的半导体用构件以及电子部件等,能够

没有特别限制地用于半导体芯片、电子电路、半导体(包含光半导体)装置等电子部件等,能够形成具备该电极层的层叠体。特别是,使用本组合物得到的电极层除了耐热性、耐久性、粘接性以外,粘弹特性的温度依赖性也优异,因此特别是在介电性弹性体片上形成使用本组合物而成的电极层的情况下,其追随性和形状保持性显著优异,即使在利用为致动器那样以高度的物理位移为前提的换能器的情况下,也能够形成不易产生电极层的剥离、缺陷的问题的层叠体。需要说明的是,介电性弹性体片的种类也没有特别限制,但从其机械强度、耐热性、柔软性以及电化学特性方面考虑,特别优选作为有机聚硅氧烷固化物膜的电介质层。

[0149] 具体而言,具备使用本组合物而得到的电极层的层叠体优选为具有在(L1)作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的至少一面上层叠有(L2)由上述热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物组成的电极层的结构的层叠体。

[0150] 具有聚硅氧烷骨架的有机聚硅氧烷固化物的透明性、电绝缘性、耐热性、耐寒性等优异,能够根据期望通过引入氟代烷基等高介电性官能团来改善电活性,且能够容易地加工成膜状或片状,因此作为用于各种电气/电子设备的粘接剂膜、用于致动器等换能器设备的电活性膜,特别适合作为电介质层利用。

[0151] 有机聚硅氧烷固化物膜的固化机构分为氢化硅烷化反应固化型、缩合反应固化型、过氧化物固化型等,通过室温放置或加热而迅速固化,不产生副产物,因此特别优选使用氢化硅烷化反应固化型的固化性有机聚硅氧烷组合物的有机聚硅氧烷固化物膜。

[0152] 作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜为薄膜状,膜的平均厚度优选在1~200μm的范围内,平均厚度优选在1~150μm的范围内,平均厚度更优选在1~100μm的范围内。在此,膜的平均厚度为膜中心的厚度的平均值。优选的是,上述有机聚硅氧烷固化物膜均匀且平坦,对于膜的宽度方向,更优选末端的厚度与中央的厚度之差为5.0%以内,膜中心的厚度的平均值在5~200μm的范围内。

[0153] 同样地,作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜在其任选部位中以15mm×15mm为单位面积的范围内使用光学单元测定其内部缺陷的个数的情况下,内部缺陷的个数在0~20个的范围内,优选在0~15个的范围内。如果内部缺陷的个数超过上述的上限,则有时在对该膜施加高电压的情况下,容易发生介质击穿,膜整体的介质击穿强度显著降低。

[0154] 作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜在室温下测定的介质击穿强度在56V/μm~200V/μm的范围内,更优选在58V/μm~100V/μm的范围内。另外,本发明的有机聚硅氧烷固化物膜也可以通过任选使用

[0155] 氟烷基等高介电性官能团的导入量以及高介电性填料等,将1kHz、25℃下的膜整体的相对介电常数容易地设计为3以上、4以上、5以上或6以上。

[0156] 作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜在加热成形为2.0mm厚的片状的情况下,能够设计为具有基于JIS K 6249而测定的以下的力学物性。

[0157] (1)杨氏模量(MPa)在室温下可以设为10MPa以下,特别优选的范围为0.1~2.5MPa。

[0158] (2)撕裂强度(N/mm)在室温下可以设为1N/mm以上,特别优选的范围为2N/mm以上。

[0159] (3)拉伸强度(MPa)在室温下可以设为1MPa以上,特别优选的范围为2MPa以上。

[0160] (4)断裂时的伸长率(%)能够设为50%以上,特别优选的范围为100~1000%的范

围。

[0161] 在作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜用于作为触摸面板等电子材料、显示装置用电子构件,特别是传感器等换能器材料的用途的情况下,23℃下的剪切储能模量优选在10^3～10^5Pa的范围内,更优选在1.0×10^3～5.0×10^4Pa的范围内。

[0162] 作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜如上所述,每一片的平均厚度在1～200μm的范围内,但也可以叠合多个膜而作为超过200μm的层叠膜用于形成电介质层的目的。

[0163] [层叠体的形成]

[0164] 上述层叠体优选能够通过例如具备下述工序的层叠体的制造方法得到:工序I:使通过固化而提供电介质层的固化性有机聚硅氧烷组合物固化成膜状,由此得到作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的工序;工序II:与工序I同时或在工序I之后,在工序I所涉及的有机聚硅氧烷固化物膜上或其前体上,将上述的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物加热熔融后进行涂敷,形成电极层的工序。需要说明的是,工序II中的加热熔融后的涂敷除了通过热分配等在电介质层或其前体上的想要形成电极层的部位涂敷加热熔融的组合物的工序以外,还包括将片状等成型物配置于电介质层或其前体上的想要形成电极层的部位并加热至80℃以上,在该部位涂敷液状化的组合物的工序。进一步地,电极层的形成包含:通过利用加热熔融后的组合物的冷却而干固来进行的电极层的形成,以及利用加热熔融后的组合物的固化反应进行的作为固化物的电极层的形成。

[0165] 特别地,在上述工序I所涉及的电介质层的形成所涉及的固化反应以及工序II所涉及的电极层的形成是伴随固化物形成的固化反应,且在这些固化反应都包含氢化硅烷化反应的情况下,相对于电介质层的形成所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物或热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物中的碳-碳双键的合计量1摩尔,通过选择有机氢聚硅氧烷成分中硅原子键合氢原子(以下有时缩写为“SiH/Vi比”)彼此不同的组合物,有时能够在电介质层和电极层的界面中提供两层通过氢化硅烷化反应化学键合的结构,进一步改善本发明所涉及的电极层对电介质层的追随性以及形状保持性,抑制电极层的剥离、缺陷的产生。

[0166] 作为一个示例,对于本发明所涉及的热熔型电极层形成性有机聚硅氧烷组合物,其SiH/Vi比($[SiH/Vi]_{Elec}$)为0.2摩尔以上且1.5摩尔以下,优选为0.3摩尔以上且1.2摩尔以下,更优选为0.3摩尔以上且1.0摩尔以下,对于形成电介质层的固化性有机聚硅氧烷组合物,其SiH/Vi比($[SiH/Vi]_{DEAP}$),特别优选$[SiH/Vi]_{Elec}/[SiH/Vi]_{DEAP}$的值为0.20～0.90、0.33～0.85、0.50～0.75、0.58～0.67的范围。即,特别优选的是,形成电介质层的组合物为一定程度SiH过量的组合。这是因为,在这些固化性有机聚硅氧烷组合物通过氢化硅烷化反应固化的情况下,在其界面中,存在于电介质层侧的过量的SiH基团容易与电极层形成性有机聚硅氧烷组合物中的包含碳-碳双键的固化性反应基团在两层的界面中发生氢化硅烷化反应,容易提供两层化学键合的结构。该制造方法作为换能器用构件中的电极层的形成方法特别有用,可以在工业上容易提供电介质层与电极层牢固接合,不易产生伴随着其粘接强度和追随性的不足的剥离或者缺陷的问题的层叠体、电子零件或显示装置的构件。

[0167] 本发明所涉及的有机聚硅氧烷固化物膜的层叠体作为电子材料、显示装置用构件或换能器用构件(包含传感器、扬声器、致动器、以及发生器用)是有用的,特别是能够作为具备电极层的电活性膜(包含高介电性膜),优选用作电子零件或显示装置的构件。进一步地,如上所述,介质击穿强度高的电活性膜作为单层或层叠膜的形态优选为致动器等的换

能器用构件,且本发明所涉及的电极层具备以下特征:即使在伴随加热熔融的无溶剂工序、电极印刷工序中也能够没有特别限制地形成于电介质层上,且对作为电介质层的有机聚硅氧烷固化物膜的追随性以及形状保持性显著优异,不易产生电极层的剥离、缺陷的问题,因此对于在高电压下启动的致动器用途特别有用。

[0168] 需要说明的是,本发明所涉及的有机聚硅氧烷固化物膜的层叠体优选具备整体或部分结构,该整体或部分结构在上述电介质层的一面具备电极层,这些层交替层叠,在外侧配置有电极层。进一步地,本发明所涉及的层叠体除了具备本发明所涉及的电极层、单层或多层的电介质层以外,还可以具备出于配置于换能器内的目的而使用的压敏粘接层、可以任选地具备剥离面的非有机硅系的热塑性树脂层。

[0169] 实施例

[0170] 以下,列举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于这些实施例。在以下所示的实施例中使用了下述的化合物。

[0171] • 成分(a1-1):两末端乙烯基二甲基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷聚合物(乙烯基含量:0.09质量%、硅氧烷聚合度:835)

[0172] • 成分(a1-2):两末端乙烯基二甲基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷聚合物(乙烯基含量:1.53质量%、硅氧烷聚合度:45)

[0173] • 成分(b-1):由三甲基硅氧基单元(M)、乙烯基二甲基硅氧基单元(^{vi}M)以及四官能硅氧基单元(Q、$SiO_{4/2}$)单元构成的含有乙烯基的MQ树脂(乙烯基含量:1.9质量%、使用四氢呋喃为溶剂,通过GPC(凝胶渗透色谱法)测定的以聚苯乙烯换算的重均分子量的Mw=2.4×10^4)

[0174] • 成分(b-2):由三甲基硅氧基单元(M)和四官能硅氧烷单元(Q、$SiO_{4/2}$)单元构成的MQ树脂(使用甲苯作为溶剂,通过GPC测定的以聚苯乙烯换算的重均分子量的Mw=6.4×10^3)

[0175] • 成分(b-3):三甲基硅氧基单元(M)和四官能硅氧烷单元(Q、$SiO_{4/2}$)单元构成的MQ树脂(使用甲苯作为溶剂,通过GPC测定的以聚苯乙烯换算的重均分子量的Mw=3.4×10^3)

[0176] • 成分(c-1):两末端二甲基氢化甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷聚合物(硅结合水含量:0.123质量%)

[0177] • 成分(c-2):两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基甲硅烷氧基-甲基氢化甲硅烷氧基-硅氧烷共聚物(硅结合水含量:0.71质量%)。

[0178] • 成分(d1):包含含有铂催化剂的微粒的母粒(*)

[0179] (*)包含通过下述的参考例所示的方法制备出的含有铂催化剂的微粒的母粒(铂金属浓度为0.16质量%)

[0180] 〔参考例(包含含有铂催化剂的热塑性树脂微粒的母粒的制备)〕

[0181] 向带有搅拌机的烧瓶中,投入双酚A型的热塑性聚碳酸酯树脂(玻璃化转变温度(Tg)145℃;壁材)900g、甲苯500g以及二氯甲烷4600g,均匀混合。向其中加入铂(0价)二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物的二乙烯基四甲基二硅氧烷溶液(铂金属浓度为5质量%)44.4g,混合,得到了均匀的溶液。通过使用以氮气为热气流的喷雾干燥机(spray dryer)对该溶液进行喷雾/干燥,得到了球状的含有铂催化剂的热塑性树脂微粒(平均粒径为1.1μm)

450g。

[0182] 接着,将上述的含有铂催化剂的热塑性树脂微粒40质量份与分子链两末端由二甲基乙烯基硅氧烷基封端的粘度350mPa·s、乙烯基含量0.47质量%的二甲基聚硅氧烷60质量份混合,制备出包含含有铂催化剂的微粒的母粒。上述母粒中的铂金属的浓度为0.16质量%。

[0183] ·成分(d2):铂-1,3-二乙烯基1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的两末端乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷聚合物溶液(按铂浓度计约0.6质量%)

[0184] <导电填料>

[0185] ·成分(e):单壁碳纳米管(SWCNT、两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷聚合物中10质量%、TUBALL(TM)MATRIX 601)

[0186] <氢化硅烷化反应抑制剂>

[0187] ·成分(f):1-乙炔基环已醇

[0188] [实施例1～4、比较例1～4]

[0189] 在表1(实施例)和表2(比较例)中示出了各实验例的组成。与各成分对应的数值为质量%,其总和为100质量%。另外,在以下的实施例中,除了实施例1以外,按相对于组合物中的每1摩尔乙烯基(不饱和烃基,以下相同),成分(c)的硅原子键合氢原子(Si-H)为0.35～0.46摩尔的范围的量来使用。进一步地,在表1和表2中示出由以下方法测定出的固化前或固化后的物性。

[0190] [各成分的体积分数]

[0191] 在本发明中,如下规定组成中的各成分的真密度,算出体积分数。成分(b)为1.23g/cc,成分(e)中的单壁碳纳米管(SWCNT)为1.58g/cc,其他成分为0.98g/cc。

[0192] [成分(b)的Mw]

[0193] 如下地算出混合使用成分(b)时的Mw。

[0194] $$Mw = \sum_{k=1}^{n}(Mwk \times wfk) \quad (1)$$

[0195] 在上述式(1)中,Mwk和wfk分别为第k个成分(b)的Mw以及全部成分(b)中的重量分数。

[0196] [样品制作]

[0197] 将成分(d)以外称量到300cc的广口玻璃样品瓶中后,在125℃的烘箱中加热约30分钟。之后,在加热至180℃的热板上,一边进行刮落样品瓶壁面的附着物的操作,一边用电动搅拌机混合30分钟以上。冷却后,添加成分(d),在加热至120℃的热板上,同样地一边进行刮落操作,一边用电动搅拌机混合30分钟以上。之后,将混合物移到100cc的HDPE容器中,在110℃的烘箱中加热10分钟以上。从烘箱中取出,使用Thinky搅拌机(ARE-310)以2000RPM的转速混合4分钟以上。

[0198] [粘弹性测定]

[0199] 通过粘弹性测定装置(安东帕(Anton-paar)公司制、型号MCR302)测定出储能模量。在具有加热到120℃的珀尔帖元件温度控制系统的下部板上,适量放置各固化性组合物,使用直径15mm的平行板将样品放置成约1.5mm厚。在频率1Hz以及变形0.1%的条件下,以每分钟3℃冷却至-20℃后,升温至150℃,保持180分钟使其固化。其中,实施例1不进行固化。进一步地,再次反复进行冷却和升温。将25℃和110℃下的固化前后的储能模量(G')以

及损耗角正切(tanδ)显示于表1和2中。需要说明的是,如果110℃下的固化前的G'与25℃下的固化前的G'的值之比为0.5以下,则加工性优异。

[0200] [固化物的制作]

[0201] 在金属板上放置纵50mm×横50mm×厚2mm的模具,在其上设置PTFE膜(150微米厚)。将适量的各组合物置于PTFE膜上,在120℃的烘箱中加热30分钟以上。从烘箱中取出,在组合物上设置PTFE膜,进一步用金属板夹持。之后,在150℃下加压固化15分钟,进一步在150℃下在烘箱中实施45分钟的后固化(postcure),得到片状固化物(实施例1中为不伴随固化反应的片状成型物)。

[0202] [体积电阻率测定VR]

[0203] 制作在上述条件下厚度约2mm的片材,使用LORESTA-GP MCP-T610(PSP探头、三菱化学分析技术公司制),在约25℃下进行。将使用沿着样品形状的校正系数算出的值显示于表1和2。

[0204] [表1]

[0205]

示例		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
成分（a1-1）		25.20	23.72	25.04	29.57
成分（a1-2）					
成分（b1）		20.58	19.37	19.38	17.49
成分（b2）		38.22	35.98	36.00	32.49
成分（b3）					
成分（c1）			5.57	4.23	5.10
成分（c2）					
成分（d）			0.24	0.24	0.24
成分（e）		16.00	15.11	15.11	15.11
成分（f）			0.01	0.01	0.01
SiH/Vi		NA	0.46	0.35	0.46
SWCNT 体积分数		0.011	0.011	0.011	0.010
成分 B 体积分数		0.54	0.50	0.50	0.45
成分 B Mw		1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4
G'25℃（Pa）	固化前	1.5×10^6	2.8×10^5	3.7×10^5	1.8×10^5
	固化后	NA	2.7×10^6	2.1×10^6	1.8×10^6
tanδ25℃	固化前	0.85	0.71	0.95	0.43
	固化后	NA	0.37	0.46	0.32
G'110℃（Pa）	固化前	6.5×10^4	6.2×10^4	4.9×10^4	6.9×10^4
	固化后	NA	4.0×10^5	3.3×10^5	4.4×10^5
tanδ110℃	固化前	0.47	0.29	0.35	0.25
	固化后	NA	0.44	0.45	0.36
固化前 G'110℃/G'25℃		0.04	0.22	0.13	0.38
VR/Ω cm		5.2×10^2	6.3×10^1	1.9×10^2	9.2×10^1

[0206] [表2]

[0207]

示例		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
成分（a1-1）		40.31	51.19	84.24	
成分（a1-2）					28.32
成分（b1）		14.01	10.49		
成分（b2）		26.03	19.47		
成分（b3）					54.95
成分（c1）		4.30	3.50		
成分（c2）				0.41	1.38
成分（d）		0.24	0.24	0.24	0.24
成分（e）		15.11	15.11	15.11	15.11
成分（f）		0.01	0.01	0.01	0.01
SiH/Vi		0.46	0.46	1.00	0.60
SWCNT 体积分数		0.010	0.010	0.009	0.011
成分 B 体积分数		0.35	0.26	0	0.50
成分 B Mw		1.3×10^4	1.3×10^4	NA	3.4×10^3
G'25℃（Pa）	固化前	8.9×10^4	7.0×10^4	1.3×10^4	3.7×10^4
	固化后	6.1×10^5	2.9×10^5	6.8×10^4	9.2×10^4
tanδ25℃	固化前	0.25	0.24	0.27	0.27
	固化后	0.26	0.25	0.26	0.23
G'110℃（Pa）	固化前	5.1×10^4	4.6×10^4	9.8×10^3	2.1×10^4
	固化后	2.4×10^5	1.5×10^5	6.3×10^4	5.6×10^4
tanδ110℃	固化前	0.22	0.21	0.16	0.20
	固化后	0.27	0.23	0.18	0.17
固化前 G'110℃/G'25℃		0.57	0.66	0.75	0.57
VR/Ω cm		9.1×10^1	4.4×10^1	5.0×10^1	1.5×10^1

[0208] [总结]

[0209] 如上所述，在实施例1～4中，组合物的粘弹性的温度依赖性在固化前高，固化前G'110℃与G'25℃的值的比为0.5以下。因此，通过加热容易软化，可以说涂敷性优异。在实施例1中，通过熔融后的干固，能够形成具有表1所示的粘弹性和其温度依赖性的电极层。另外，在实施例2～4中，通过在加热熔融后，在成分(d)的壁材的玻璃化转变点(Tg)以上的温度下使其加热固化，能够得到作为具有适度的粘弹性的固化物的电极层(膜)。在此，实施例1～4中的各电极层片的体积电阻率低地保持于$10^2\Omega\cdot$cm以下，作为以致动器为代表的各种换能器用途的电极层，除了上述粘弹特性以外，还具有在导电性上优异的性能。

[0210] 另一方面，在比较例1～2中，由于成分(b)的重量％小于45％，因此粘弹性的温度依赖性小。在比较例3中，由于没有成分(b)，因此粘弹性的温度依赖性几乎看不到。因此，没

有利用加热来提高加工性,即使进行涂敷,也难以维持形状等。另外,在比较例4中,成分(b)的Mw小,即使以体积分数计为0.5的方式进行配制,粘弹性的温度依赖性也小。因此,难以进一步降低导电性微粒的体积分数,作为电极层形成组合物,组成改良的自由度受到很大限制。