

(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2010-519086

(P2010-519086A)

(43) 公表日 平成22年6月3日(2010. 6. 3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/00 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/00 1 O 1	4 F 0 7 2
<b>C 0 8 J 5/04 (2006.01)</b>	C 0 8 J 5/04 C F H	4 F 1 0 0
<b>C 0 8 L 83/07 (2006.01)</b>	C 0 8 L 83/07	4 J 0 0 2
<b>C 0 8 L 83/05 (2006.01)</b>	C 0 8 L 83/05	
<b>C 0 8 K 7/00 (2006.01)</b>	C 0 8 K 7/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2009-550873 (P2009-550873)	(71) 出願人	506143975
(86) (22) 出願日	平成20年1月31日 (2008. 1. 31)		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19日 (2009. 10. 19)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 8 6
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/001315		ー O 9 9 4 ミッドランド ピー. オー.
(87) 国際公開番号	W02008/103228		ボックス 9 9 4 ウェスト・サルツバ
(87) 国際公開日	平成20年8月28日 (2008. 8. 28)		ーグ・ロード 2 2 0 0
(31) 優先権主張番号	60/902, 719	(74) 代理人	100106002
(32) 優先日	平成19年2月22日 (2007. 2. 22)		弁理士 正林 真之
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(72) 発明者	チュー ビツォン
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化シリコーン樹脂フィルム

## (57) 【要約】

少なくとも2つのポリマー層を含む強化シリコーン樹脂フィルムであって、このポリマー層のうちの少なくとも1つは、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは、カーボンナノ材料を含む、強化シリコーン樹脂フィルム。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

本質的に、

第 1 のポリマー層と、

前記第 1 のポリマー層上の第 2 のポリマー層と

からなる強化シリコン樹脂フィルムであって、前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つは 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも 1 つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、かつ前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つはカーボンナノ材料を含むが、ただし前記ポリマー層の両方がシリコン樹脂の硬化生成物を含む場合、前記ポリマー層の両方が、( i ) カーボンナノ材料、( i i ) 繊維強化材、および ( i i i ) ( i ) および ( i i ) を含む混合物から選択される強化材を含む強化シリコン樹脂フィルム。

10

## 【請求項 2】

前記第 1 のポリマー層および前記第 2 のポリマー層が、各々 0 . 0 1 ~ 1 0 0 0 μ m の厚みを有する、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

## 【請求項 3】

前記第 1 のポリマー層および前記第 2 のポリマー層のうちの少なくとも 1 つが、カーボンナノ材料、繊維強化材およびその混合物から選択される強化材を含む、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

20

## 【請求項 4】

前記シリコン樹脂が、式  $(R^1 R^2_2 Si O_{1/2})_w (R^2_2 Si O_{2/2})_x (R^2 Si O_{3/2})_y (Si O_{4/2})_z (I)$  (式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は  $R^1$  またはアルケニルであり、 $w$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $x$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $y$  は 0 ~ 1 であり、 $z$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0 . 0 5 ~ 1 であり、かつ  $w + x$  は 0 ~ 0 . 9 5 であるが、ただし前記シリコン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有する) を有する、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

## 【請求項 5】

前記シリコン樹脂が、式  $(R^1 R^5_2 Si O_{1/2})_w (R^5_2 Si O_{2/2})_x (R^5 Si O_{3/2})_y (Si O_{4/2})_z (II)$  (式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^5$  は、 $R^1$  または - H であり、 $w$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $x$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $y$  は 0 ~ 1 であり、 $z$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0 . 0 5 ~ 1 であり、かつ  $w + x$  は 0 ~ 0 . 9 5 であるが、ただし前記シリコン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有する) を有する、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

30

## 【請求項 6】

前記シリコン樹脂が、ヒドロシリル化触媒および任意に有機溶媒の存在下で、式  $(R^1 R^2_2 Si O_{1/2})_w (R^2_2 Si O_{2/2})_x (R^2 Si O_{3/2})_y (Si O_{4/2})_z (I)$  を有するシリコン樹脂および式  $R^5 R^1_2 Si O (R^1 R^5 Si O)_c Si R^1_2 R^5 (VI)$  を有するシリコンゴムを反応させて可溶性の反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコン樹脂である (式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は  $R^1$  またはアルケニルであり、 $R^5$  は  $R^1$  または - H であり、添え字  $c$  は 4 より大きい ~ 1 , 0 0 0 の値を有し、 $w$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $x$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $y$  は 0 ~ 1 であり、 $z$  は 0 ~ 0 . 9 5 であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0 . 0 5 ~ 1 であり、 $w + x$  は 0 ~ 0 . 9 5 であるが、ただし前記シリコン樹脂 ( I ) は、1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、前記シリコンゴム ( VI ) は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つ

40

50

のケイ素に結合した水素原子を有し、かつシリコン樹脂（Ⅰ）中のケイ素に結合したアルケニル基に対するシリコンゴム（ⅤⅠ）中のケイ素に結合した水素原子のモル比は 0.01～0.5である）、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

【請求項 7】

前記シリコン樹脂が、ヒドロシリル化触媒および任意に有機溶媒の存在下で、式  $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$  を有するシリコン樹脂および式  $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1(VII)$  を有するシリコンゴムを反応させて可溶性の反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコン樹脂である（式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は  $R^1$  またはアルケニルであり、 $R^5$  は  $R^1$  または  $-H$  であり、添え字  $d$  は 4 より大きい  $\sim 1,000$  の値を有し、 $w$  は 0～0.95 であり、 $x$  は 0～0.95 であり、 $y$  は 0～1 であり、 $z$  は 0～0.95 であり、 $w+x+y+z=1$  であり、 $y+z$  は 0.05～1 であり、 $w+x$  は 0～0.95 であるが、ただし前記シリコン樹脂（Ⅲ）は、1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有し、前記シリコンゴム（Ⅶ）は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、かつ前記シリコン樹脂（Ⅲ）中のケイ素に結合した水素原子に対する前記シリコンゴム（Ⅶ）中のケイ素に結合したアルケニル基のモル比は 0.01～0.5 である）、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

10

20

【請求項 8】

前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つが、カーボンナノ粒子、繊維状カーボンナノ材料および層をなしたカーボンナノ材料から選択されるカーボンナノ材料を含む、請求項 1 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

【請求項 9】

第 1 のポリマー層と、

前記第 1 のポリマー層上の第 2 のポリマー層と、

前記第 1 および第 2 のポリマー層のうちの少なくとも 1 つの上の少なくとも 1 つのさらなるポリマー層と

を含む強化シリコン樹脂フィルムであって、前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つは 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも 1 つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つはカーボンナノ材料を含む強化シリコン樹脂フィルム。

30

【請求項 10】

前記第 1 のポリマー層、前記第 2 のポリマー層、および前記さらなるポリマー層が、各々 0.01～1000  $\mu m$  の厚みを有する、請求項 9 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

【請求項 11】

前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つが、カーボンナノ材料、繊維強化材およびその混合物から選択される強化材を含む、請求項 9 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

40

【請求項 12】

前記シリコン樹脂が、式  $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$ （式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は  $R^1$  またはアルケニルであり、 $w$  は 0～0.95 であり、 $x$  は 0～0.95 であり、 $y$  は 0～1 であり、 $z$  は 0～0.95 であり、 $w+x+y+z=1$  であり、 $y+z$  は 0.05～1 であり、かつ  $w+x$  は 0～0.95 であるが、ただし前記シリコン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有する）を有する、請求項 9 に記載の強化シリコン樹脂フィルム。

【請求項 13】

50

前記シリコーン樹脂が、式  $(R^1 R^5_2 SiO_{1/2})_w (R^5_2 SiO_{2/2})_x (R^5 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (III)$  (式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^5$  は、 $R^1$  または  $-H$  であり、 $w$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $x$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $y$  は  $0 \sim 1$  であり、 $z$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は  $0.05 \sim 1$  であり、かつ  $w + x$  は  $0 \sim 0.95$  であるが、ただし前記シリコーン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有する) を有する、請求項 9 に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

#### 【請求項 14】

前記シリコーン樹脂が、ヒドロシリル化触媒および任意に有機溶媒の存在下で、式  $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$  を有するシリコーン樹脂および式  $R^5 R^1_2 SiO (R^1 R^5 SiO)_c SiR^1_2 R^5 (VI)$  を有するシリコーンゴムを反応させて可溶性の反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂である (式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は  $R^1$  またはアルケニルであり、 $R^5$  は  $R^1$  または  $-H$  であり、添え字  $c$  は 4 より大きい  $\sim 1,000$  の値を有し、 $w$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $x$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $y$  は  $0 \sim 1$  であり、 $z$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は  $0.05 \sim 1$  であり、かつ  $w + x$  は  $0 \sim 0.95$  であるが、ただし前記シリコーン樹脂 (I) は、1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、前記シリコーンゴム (VI) は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有し、かつシリコーン樹脂 (I) 中のケイ素に結合したアルケニル基に対する前記シリコーンゴム (VI) 中のケイ素に結合した水素原子のモル比は  $0.01 \sim 0.5$  である)、請求項 9 に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

#### 【請求項 15】

前記シリコーン樹脂が、ヒドロシリル化触媒および任意に有機溶媒の存在下で、式  $(R^1 R^5_2 SiO_{1/2})_w (R^5_2 SiO_{2/2})_x (R^5 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (III)$  を有するシリコーン樹脂および式  $R^1 R^2_2 SiO (R^2_2 SiO)_d SiR^2_2 R^1 (VII)$  を有するシリコーンゴムを反応させて可溶性の反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂である (式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は  $R^1$  またはアルケニルであり、 $R^5$  は  $R^1$  または  $-H$  であり、添え字  $d$  は 4 より大きい  $\sim 1,000$  の値を有し、 $w$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $x$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $y$  は  $0 \sim 1$  であり、 $z$  は  $0 \sim 0.95$  であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は  $0.05 \sim 1$  であり、かつ  $w + x$  は  $0 \sim 0.95$  であるが、ただし前記シリコーン樹脂 (III) は、1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有し、前記シリコーンゴム (VII) は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、かつ前記シリコーン樹脂 (III) 中のケイ素に結合した水素原子に対する前記シリコーンゴム (VII) 中のケイ素に結合したアルケニル基のモル比は  $0.01 \sim 0.5$  である)、請求項 9 に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

#### 【請求項 16】

前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つが、カーボンナノ粒子、繊維状カーボンナノ材料および層をなしたカーボンナノ材料から選択されるカーボンナノ材料を含む、請求項 9 に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

(関連出願の相互参照)

なし。

10

20

30

40

## 【 0 0 0 2 】

本発明は、強化シリコン樹脂フィルムに関し、より具体的には、少なくとも2つのポリマー層を含む強化シリコン樹脂フィルムであって、ポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、かつポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む強化シリコン樹脂フィルムに関する。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

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、高い耐酸化性、低い誘電率および高い透明性を含めた、特性のそれらのユニークな組合せによって、様々な応用に有用である。例えば、シリコン樹脂は、自動車、電子機器、建築、電化製品および航空宇宙産業において、保護または誘電コーティングとして広く使われている。

10

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

シリコン樹脂コーティングは様々な基材を保護するか、絶縁するかまたは結合するために使用することができるが、自立型のシリコン樹脂フィルムは低い引裂強度、高い脆さ、低いガラス転移温度および高い熱膨張係数のため限られた有用性を有する。従って、改善された機械的特性および熱特性を有する自立型のシリコン樹脂フィルムについてのニーズが存在する。

20

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、本質的に

第1のポリマー層と、

第1のポリマー層上の第2のポリマー層と

からなり、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、かつポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含むが、ただし上記ポリマー層の両方がシリコン樹脂の硬化生成物を含む場合、そのポリマー層の両方が、(i)カーボンナノ材料、(ii)繊維強化材、および(iii)(i)および(ii)を含む混合物から選択される強化材を含む強化シリコン樹脂フィルムに関する。

30

## 【 0 0 0 6 】

本発明はまた、強化シリコン樹脂フィルムであって、

第1のポリマー層と、

第1のポリマー層上の第2のポリマー層と、

第2のポリマー層上の少なくとも1つのさらなるポリマー層と

を含み、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、かつポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む強化シリコン樹脂フィルムに関する。

40

## 【 0 0 0 7 】

本発明の強化シリコン樹脂フィルムは、低い熱膨張係数を有し、熱的に誘発されたひび割れに対する高い抵抗性を有する。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の強化シリコン樹脂フィルムは、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を必要としている応用に有用である。例えば、このシリコン樹脂フィルムは、フレキシブルディスプレイ、太陽電池、フレキシブル電子回路基板、タッチスクリーン、耐火性壁紙および衝撃耐性ウインドウの一体的要素として使用することが可

50

能である。このフィルムは、透明または不透明な電極のための適切な基材でもある。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本願明細書で使用する場合、用語「脂肪族不飽和を含まない」は、ヒドロカルビルまたはハロゲン置換されたヒドロカルビル基が脂肪族の炭素 - 炭素二重結合または炭素 - 炭素三重結合を含まないことを意味する。また、用語「シリコーン樹脂中の基  $R^2$  の...mol % は、アルケニルである」は、シリコーン樹脂中の基  $R^2$  の総モル数に対する、その樹脂中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数の比率を100倍したものと定義される。さらに、用語「オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂中の基  $R^4$  の...mol % は、有機シリルアルキルである」は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂中の基  $R^4$  の総モル数に対するその樹脂中のケイ素に結合した有機シリルアルキル基のモル数の比率を100倍したものと定義される。なおさらに、用語「シリコーン樹脂中の基  $R^5$  の...mol % は水素である」は、シリコーン樹脂中の基  $R^5$  のモルの総数に対するその樹脂中のケイ素に結合した水素原子のモル数の比率を100倍したものと定義される。

10

20

30

40

50

【0010】

本発明に係る第1の強化シリコーン樹脂フィルムは、

第1のポリマー層と、

第1のポリマー層上の第2のポリマー層と

から本質的になり、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、かつポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含むが、ただし上記ポリマー層の両方がシリコーン樹脂の硬化生成物を含む場合、そのポリマー層の両方が、(i)カーボンナノ材料、(ii)繊維強化材、および(iii)(i)および(ii)を含む混合物から選択される強化材を含む。

【0011】

第1の強化シリコーン樹脂フィルムの第1のポリマー層は、典型的には0.01~1000  $\mu\text{m}$ 、あるいは5~500  $\mu\text{m}$ 、あるいは10~100  $\mu\text{m}$ の厚みを有する。

【0012】

第1の強化シリコーン樹脂フィルムの第1のポリマー層は、熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーを含むことができる。この熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーは、ホモポリマーまたは共重合体であってよい。さらに、この熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーは、シリコーンポリマーまたは有機ポリマーであってよい。本願明細書において、そして以下で使用される場合、用語「熱可塑性ポリマー」は、加熱される場合、流体（流動性の）状態に変わり、冷やされる場合、堅く（非流動性に）なる特性を有するポリマーを指す。また、用語「熱硬化性ポリマー」は、加熱の際に流体状態に変わらない、硬化した（すなわち、架橋）ポリマーを指す。

【0013】

熱可塑性ポリマーの例としては、熱可塑性シリコーンポリマー（例えばポリ（ジフェニルシロキサン-co-フェニルメチルシロキサン））、ならびに熱可塑性有機ポリマー（例えばポリオレフィン、ポリスルホン、ポリアクリレートおよびポリエーテルイミド）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0014】

熱硬化性ポリマーの例としては、熱硬化性シリコーンポリマー（例えば硬化したシリコーンエラストマー、シリコーンゲルおよび硬化したシリコーン樹脂）、ならびに熱硬化性有機ポリマー（例えば硬化したエポキシ樹脂、硬化したアミノ樹脂、硬化したポリウレタン、硬化したポリイミド、硬化したフェノール樹脂、硬化したシアネート樹脂、硬化したビスマレイミド樹脂、硬化したポリエステルおよび硬化したアクリル樹脂）が挙げられるが、これに限定されない。

【0015】

熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーに加えて、第1の強化シリコーン樹脂フィルム第1のポリマー層は、カーボンナノ材料、繊維強化材またはその混合物から選択される強化材を含むことができる。

【0016】

第1の強化されたシリコーン樹脂フィルムの第2のポリマー層は、第1のポリマー層について上に記載し例示したとおりである。この第1の強化シリコーン樹脂フィルムの第1および第2のポリマー層は、厚み、ポリマー組成、架橋密度およびカーボンナノ材料または他の強化材の濃度を含めた多くの物理的および化学的特性のうちの少なくとも1つにおいて異なる。

【0017】

10

第1の強化シリコーン樹脂フィルムのポリマー層のうちの少なくとも1つは、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含む。本願明細書で使用する場合、用語「少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物」は、少なくとも1つのシリコーン樹脂の架橋生成物であって三次元ネットワーク構造を有する架橋生成物を指す。シリコーン樹脂、その樹脂を調製する方法およびそのシリコーン樹脂の硬化生成物を調製する方法は、本発明の第1の強化シリコーン樹脂フィルムを調製する方法で後述する。

【0018】

20

第1の強化シリコーン樹脂フィルムのポリマー層のうちの少なくとも1つは、カーボンナノ材料を含む。このカーボンナノ材料は、約200nm未満の少なくとも1つの物理的な寸法（例えば粒径、繊維径、層厚）を有するいかなるカーボン材料であってもよい。カーボンナノ材料の例としては、約200nm未満の3つの寸法を有するカーボンナノ粒子（例えば量子ドット、中空球およびフラーレンなど）、約200ナノメートル未満の2つの寸法を有する繊維状カーボンナノ材料（例えばナノチューブ（例えば単層ナノチューブおよび多層ナノチューブ）およびナノ繊維（例えば、軸方向に整列配置されたプレートレット、およびヘリングボーン型（*herring bone*）またはフィッシュボーン型（*fish bone*）ナノ繊維）、ならびに約200nm未満の1つの寸法を有する層をなしたカーボンナノ材料、例えばカーボンナノプレートレット（例えば膨張黒鉛およびグラフェンシート）が挙げられるが、これらに限定されない。カーボンナノ材料は、導電性であってもよいし、半導電性であってもよい。

30

【0019】

カーボンナノ材料は、上述したカーボンナノ材料を高い温度で酸化性酸または酸の混合物で処理することにより調製される酸化されたカーボンナノ材料であってもよい。例えば、カーボンナノ材料は、濃硝酸および濃硫酸の混合物（1：3 体積/体積、炭素1gあたり25mL）中で、40～150の温度で1～3時間、その材料を加熱することによって、酸化できる。

【0020】

カーボンナノ材料は、単一のカーボンナノ材料であってもよいし、または少なくとも2つの異なるカーボンナノ材料（各々は上記のとおり）を含む混合物であってもよい。

【0021】

40

第1および/または第2のポリマー層のカーボンナノ材料の濃度は、典型的には、ポリマー層の総重量に基づいて0.0001～99%（重量/重量）であり、あるいは0.001～50%（重量/重量）、あるいは0.01～25%（重量/重量）、あるいは0.1～10%（重量/重量）、あるいは1～5%（重量/重量）である。

【0022】

カーボンナノ材料を調製する方法は、当該技術分野において周知である。例えば、カーボンナノ粒子（例えば、フラーレン）ならびに繊維状カーボンナノ材料（例えば、ナノチューブおよびナノ繊維）は、以下の方法のうちの少なくとも1つを使用して調製できる：アーク放電、レーザーアブレーションおよび触媒的気相成長。アーク放電プロセスでは、2本の黒鉛ロッド間のアーク放電は、ガス雰囲気に応じて、単層ナノチューブ、多層

50

ナノチューブおよびフラーレンを生成する。レーザーアブレーション法では、金属触媒を載せる黒鉛ターゲットは、管炉中でレーザーによって照射を受け、単層および多層のナノチューブを生成する。触媒的気相成長法では、カーボン含有ガスまたはガス混合物は、金属触媒を含む管炉に500～1000の温度で（そして、様々な圧力で）導入され、カーボンナノチューブおよびナノ繊維を生成する。カーボンナノプレートレットは、黒鉛のインターカレーションおよび膨張化（exfoliation）により調製できる。

#### 【0023】

第1の強化シリコン樹脂フィルムのパリマー層の両方がシリコン樹脂の硬化生成物を含む場合、そのパリマー層の両方は、(i)カーボンナノ材料、(ii)繊維強化材、ならびに(iii)(i)および(ii)を含む混合物から選択される強化材を含む。カーボンナノ材料は、上に記載し例示したとおりである。パリマー層は、各々、(i)、(ii)および(iii)から選択される同じであるかまたは異なる強化材を含むことができる。

10

#### 【0024】

強化材が高い弾性率および高い引張強さを有するならば、繊維強化材は、繊維を含むいかなる強化材であってもよい。繊維強化材は、典型的には、25で少なくとも3GPaのヤング率を有する。例えば、この強化材は、典型的には3～1,000GPa、あるいは3～200GPa、あるいは10～100GPaの25でのヤング率を有する。さらにこの強化材は、典型的には、少なくとも50MPaの25での引張強さを有する。例えば、この強化材は、典型的には50～10,000MPa、あるいは50～1,000MPa、あるいは50～500MPaの25での引張強さを有する。

20

#### 【0025】

繊維強化材は、織布（例えば布）、不織布（例えばマットまたはロービング）、または束ねられていない（個々の）繊維であってもよい。強化材の繊維は、形状において、典型的には円筒状であり、1～100μm、あるいは1～20μm、あるいは1～10μmの直径を有する。束ねられていない繊維は連続的なものでもよく（これは繊維がほぼ破断しない形で強化シリコン樹脂フィルムの全体にわたって延びることを意味する）、またはばつ切りのものでもよい。

#### 【0026】

繊維強化材は、典型的には、有機混入物質を除去するために、使用の前に熱処理される。例えば、繊維強化材は、典型的には、適切な時間の間（例えば2時間）、高温（例えば575）で、空气中で加熱される。

30

#### 【0027】

繊維強化材の例としては、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（例えばケブラー（登録商標）およびノームックス（登録商標））、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を含む強化材が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0028】

第1のおよび/または第2のパリマー層中の繊維強化材の濃度は、典型的にはパリマー層の総重量に基づいて0.1～95%（重量/重量）、あるいは5～75%（重量/重量）、あるいは10～40%（重量/重量）である。

40

#### 【0029】

第1の強化シリコン樹脂フィルムのパリマー層の一方または両方がカーボンナノ材料および繊維強化材の混合物を含む場合、その混合物の濃度は、典型的にはパリマー層の総重量に基づいて、0.1～96%（重量/重量）、あるいは5～75%（重量/重量）、あるいは10～40%（重量/重量）である。

#### 【0030】

第1のパリマー層および第2のパリマー層は、本発明の第1の強化シリコン樹脂フィルムを調製する方法で後述するようにして調製できる。

#### 【0031】

50



第 1 の強化シリコン樹脂フィルムは、

剥離ライナー上に第 1 のポリマー層を形成する工程と、

第 2 のポリマー層をこの第 1 のポリマー層の上に形成する工程と

を含む方法であって、このポリマー層のうちの少なくとも 1 つは 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも 1 つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、かつこのポリマー層のうちの少なくとも 1 つはカーボンナノ材料を含むが、ただしこのポリマー層の両方がシリコン樹脂の硬化生成物を含む場合、そのポリマー層の両方は、( i ) カーボンナノ材料、( i i ) 繊維強化材ならびに ( i i i ) ( i ) および ( i i ) を含む混合物から選択される強化材を含む方法により調製することができる。

10

#### 【 0 0 3 2 】

第 1 の強化シリコン樹脂フィルムを調製する方法の第 1 工程において、上記の第 1 のポリマー層は、剥離ライナーの上に形成される。

#### 【 0 0 3 3 】

剥離ライナーは、第 1 のポリマー層を損傷なしに取り除くことができる表面を有するいかなる剛性または可撓性の材料であってもよい。剥離ライナーの例としては、シリコン、石英、溶融石英、酸化アルミニウム、セラミック、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、ポリスチレンおよびポリエチレンテレフタレート）、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）、ポリアミド（例えばナイロン）、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）、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がこれらに限定されない。剥離ライナーは、剥離剤（例えばシリコン剥離剤）で処理された表面を有する、上記で例を挙げた材料であってもよい。

20

#### 【 0 0 3 4 】

第 1 のポリマー層は、ポリマー層の組成物に応じて、様々な方法を使用して形成できる。例えば、第 1 のポリマー層が熱可塑性ポリマーを含む場合、その層は、( i ) 剥離ライナーを流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物でコーティングし、そして ( i i ) コーティングされた剥離ライナーの熱可塑性ポリマーを固体状態に変換することによって、形成できる。

30

#### 【 0 0 3 5 】

前述の第 1 のポリマー層を形成する方法の工程 ( i ) において、上記の剥離ライナーは、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物でコーティングされる。

#### 【 0 0 3 6 】

熱可塑性ポリマーを含む組成物は、熱可塑性ポリマーを流体（すなわち液体）状態で含むいかなる組成物であってもよい。本願明細書で使用する場合、用語「流体状態の熱可塑性ポリマー」は、ポリマーが溶融状態にあるか、または有機溶媒に溶解していることを意味する。例えば、組成物はポリマーの融点（ $T_m$ ）またはガラス転移温度（ $T_g$ ）を上回る溶融した状態の熱可塑性ポリマーを含むことができ、または組成物は熱可塑性ポリマーおよび有機溶媒を含むことができる。

40

#### 【 0 0 3 7 】

上記組成物の熱可塑性ポリマーは、第 1 の強化シリコン樹脂フィルムについて上で記載され例示したとおりである。この熱可塑性ポリマーは、単一の熱可塑性ポリマーまたは 2 つ以上の異なる熱可塑性ポリマーを含む混合物（すなわちブレンド）であってよい。例えば、熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィンブレンドであってよい。

#### 【 0 0 3 8 】

有機溶媒は、熱可塑性ポリマーと反応せず、かつそのポリマーと混和性である、任意のプロトン性、非プロトン性、または双極性の非プロトン性有機溶媒であってよい。有機溶媒の例としては、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）、脂環式炭化水素（例えばシクロペンタンおよびシクロヘ

50

キサン)、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)、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)、ケトン(例えばメチルイソブチルケトン(MIBK))、ハロゲン化アルカン(例えばトリクロロエタン)、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)、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)が挙げられるが、これらに限定されない。

【0039】

有機溶媒は、単一の有機溶媒であってもよいし、または2つ以上の異なる有機溶媒(各々は、上で記載され例示されているとおりである)を含む混合物であってもよい。

【0040】

熱可塑性ポリマーを含む組成物は、上に記載され例示されているカーボンナノ材料をさらに含むことができる。

【0041】

剥離ライナーは、スピンコーティング、浸漬、噴霧、ブラッシング、押出またはスクリーン印刷などの従来のコーティング技術を使用して、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物でコーティングされていてよい。組成物の量は、0.01~1000 $\mu$ mの厚みを有する第1のポリマー層を形成するのに十分な量である。

【0042】

前述の方法の工程(i i)において、コーティングされた剥離ライナーの熱可塑性ポリマーは、固体状態に変換される。剥離ライナーをコーティングするために使用される組成物が溶融状態の熱可塑性ポリマーを含む場合、その熱可塑性ポリマーは、液体-固体の転移温度( $T_g$ または $T_m$ )より低い温度、例えば室温までそのポリマーを放冷することによって、固体状態に変換することができる。剥離ライナーをコーティングするために使用される組成物が熱可塑性ポリマーおよび有機溶媒を含む場合、その熱可塑性ポリマーは、その溶媒の少なくとも一部を除去することによって、固体状態に変換できる。有機溶媒は、溶媒を常温で気化させることによって、またはコーティングを適度な温度まで、例えばポリマーの固体-液体転移温度未満で加熱することによって、除去できる。

【0043】

熱可塑性ポリマーを含む第1のポリマー層を形成する方法は、工程(i)の後でかつ工程(i i)の前に、第2の剥離ライナーを第1工程のコーティングした剥離ライナーに塗布してアセンブリを形成し、そのアセンブリを圧縮する工程をさらに含むことができる。このアセンブリは、過剰な組成物および/または入り込んだ空気を除去して、コーティングの厚みを減らすために圧縮できる。アセンブリは、従来の設備(例えばステンレス鋼ローラー、液圧プレス、ゴムローラーまたは積層ロールセット)を使用して圧縮できる。アセンブリは、典型的には、1,000Pa~10MPaの圧力で、および室温(約23 $\pm$ 2) $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ Cの温度で圧縮される。

【0044】

同じ組成物が各コーティング工程で用いられるならば、熱可塑性ポリマーを含む第1のポリマー層を形成する方法は、工程(i)および(i i)を繰り返してポリマー層の厚みを増加させる工程をさらに含むことができる。

【0045】

第1のポリマー層が熱硬化(すなわち、架橋)したポリマーを含む場合、その層は、(i)剥離ライナーを熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物でコーティングし、(i i)コーティングした剥離ライナーの熱硬化性ポリマーを硬化させることにより形成できる。

【0046】

第1のポリマー層を形成する直前の方法の工程(i)において、上記の剥離ライナーは、熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物でコーティングされる。

【0047】

10

20

30

40

50

熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物は、熱硬化性ポリマーを含むいかなる硬化性組成物であってもよい。本願明細書において、そして以下で使用される場合、用語「熱硬化性ポリマー」は、硬化した（すなわち、架橋した）とき、持続的に堅く（非流動性に）なる特性を有するポリマーを指す。硬化性組成物は、典型的には、熱硬化性ポリマーおよびさらなる成分（例えば有機溶媒、架橋剤および／または触媒）を含む。

#### 【0048】

熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物の例としては、硬化性シリコン組成物（例えばヒドロシリル硬化性シリコン組成物、縮合硬化性シリコン組成物および過酸化物硬化性シリコン組成物）、硬化性ポリオレフィン組成物（例えばポリエチレンおよびポリプロピレン組成物）、硬化性ポリアミド組成物、硬化性エポキシ樹脂組成物、硬化性アミノ樹脂組成物、硬化性ポリウレタン組成物、硬化性ポリイミド組成物、硬化性ポリエステル組成物、および硬化性アクリル樹脂組成物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

#### 【0049】

熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有するシリコン樹脂を含むヒドロシリル硬化性シリコン組成物であってもよい。

#### 【0050】

ヒドロシリル硬化性シリコン組成物は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有するシリコン樹脂を含むいかなるヒドロシリル硬化性シリコン組成物であってもよい。典型的には、ヒドロシリル硬化性シリコン組成物は、上述したシリコン樹脂と、このシリコン樹脂を硬化させるのに十分な量の有機ケイ素化合物であって、1分子あたり平均少なくとも2つの、このシリコン樹脂中のケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子と反応できるケイ素に結合した水素原子またはケイ素に結合したアルケニル基を有する有機ケイ素化合物と、触媒量のヒドロシリル化触媒とを含む。

20

#### 【0051】

ヒドロシリル硬化性シリコン組成物のシリコン樹脂は、典型的には、Mおよび／またはDシロキサン単位と組み合わせてT単位、TおよびQ単位またはTおよび／もしくはQシロキサン単位を含む共重合体である。さらにシリコン樹脂は、ヒドロシリル硬化性シリコン組成物の第5および第6の実施形態について後述する、ゴムで変性されたシリコン樹脂であってもよい。

30

#### 【0052】

第1の実施形態によれば、ヒドロシリル硬化性シリコン組成物は、(A)式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$  (I)を有するシリコン樹脂（式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、 $w$ は0～0.95であり、 $x$ は0～0.95であり、 $y$ は0～1であり、 $z$ は0～0.95であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は0.05～1であり、かつ $w + x$ は0～0.95であるが、ただしこのシリコン樹脂は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有する）と、(B)上記シリコン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2個のケイ素に結合した水素原子を有する有機ケイ素化合物と、(C)触媒量のヒドロシリル化触媒とを含む。

40

#### 【0053】

成分(A)は、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z$  (I)を有する少なくとも1つのシリコン樹脂（式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、 $w$ は0～0.95であり、 $x$ は0～0.95であり、 $y$ は0～1であり、 $z$ は0～0.95であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は0.05～1であり、かつ $w + x$

50

は 0 ~ 0 . 9 5 であるが、ただし y が 0 の場合、 $w + x$  は 0 . 0 5 ~ 0 . 8 であり、このシリコーン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有する) である。

#### 【 0 0 5 4 】

$R^1$  により表されるヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、脂肪族不飽和を含まず、典型的には 1 ~ 1 0 個の炭素原子、あるいは 1 ~ 6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 つの炭素原子を含む非環状ヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分枝状の構造を有することができる。 $R^1$  により表されるヒドロカルビル基の例としては、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、オクチル、ノニルおよびデシル)、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)、アリール (例えばフェニルおよびナフチル)、アルカリール (例えばトリルおよびキシリル)、ならびにアラルキル (例えばベンジルおよびフェネチル) が挙げられるが、これらに限定されない。 $R^1$  により表されるハロゲン置換された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

20

#### 【 0 0 5 5 】

$R^2$  により表されるアルケニル基 (同じであってもよいし、異なってもよい) は、典型的には、2 ~ 約 1 0 個の炭素原子、あるいは 2 ~ 6 個の炭素原子を有し、例としては、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニルおよびオクテニルが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【 0 0 5 6 】

上記シリコーン樹脂の式 ( I ) において、添え字  $w$ 、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は、モル分率である。添え字  $w$  は、典型的には 0 ~ 0 . 9 5、あるいは 0 . 0 2 ~ 0 . 7 5、あるいは 0 . 0 5 ~ 0 . 3 の値を有し、添え字  $x$  は典型的には 0 ~ 0 . 9 5、あるいは 0 ~ 0 . 7、あるいは 0 ~ 0 . 2 5 の値を有し、添え字  $y$  は、典型的には 0 ~ 1、あるいは 0 . 2 5 ~ 0 . 8、あるいは 0 . 5 ~ 0 . 8 の値を有し、添え字  $z$  は、典型的には 0 ~ 0 . 9 5、あるいは 0 ~ 0 . 7、あるいは 0 ~ 0 . 1 5 の値を有する。また、和  $y + z$  は、典型的には 0 . 0 5 ~ 1、あるいは 0 . 5 ~ 0 . 9 5、あるいは 0 . 6 5 ~ 0 . 9 である。さらに、和  $w + x$  は、典型的には 0 ~ 0 . 9 5、あるいは 0 . 0 5 ~ 0 . 5、あるいは 0 . 1 ~ 0 . 3 5 である。

30

#### 【 0 0 5 7 】

典型的には、上記シリコーン樹脂中の基  $R^2$  の少なくとも 5 0 m o l %、あるいは少なくとも 6 5 m o l %、あるいは少なくとも 8 0 m o l % は、アルケニルである。

#### 【 0 0 5 8 】

シリコーン樹脂は、典型的には、5 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0、あるいは 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0、あるいは 1 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有し、ここでこの分子量は、小角レーザー光散乱検出器、または屈折率検出器およびシリコーン樹脂 ( M Q ) 標品を用いるゲル透過クロマトグラフィにより測定されるものである。

40

#### 【 0 0 5 9 】

2 5 での上記シリコーン樹脂の粘度は、典型的には 0 . 0 1 ~ 1 0 0 , 0 0 0 P a · s、あるいは 0 . 1 ~ 1 0 , 0 0 0 P a · s、あるいは 1 ~ 1 0 0 P a · s である。

#### 【 0 0 6 0 】

シリコーン樹脂は、 $^{29}Si$  NMR によって測定する場合、典型的には 1 0 % 未満 (重量 / 重量)、あるいは 5 % (重量 / 重量) 未満、あるいは 2 % (重量 / 重量) 未満のケイ素に結合したヒドロキシ基を含む。

50

## 【0061】

上記シリコーン樹脂は、 $R^1 R^2_2 SiO_{1/2}$  単位（すなわち M 単位）および / または  $R^2_2 SiO_{2/2}$  単位（すなわち D 単位）と組み合わせて、 $R^2 SiO_{3/2}$  単位（すなわち T 単位）、 $R^2 SiO_{3/2}$  単位（すなわち T 単位）および  $SiO_{4/2}$  単位（すなわち Q 単位）、または  $R^2 SiO_{3/2}$  単位（すなわち T 単位）および / または  $SiO_{4/2}$  単位（すなわち Q 単位）を含み、 $R^1$  および  $R^2$  は上に記載され例示されたとおりである。例えば、シリコーン樹脂は、T 樹脂、TQ 樹脂、DT 樹脂、MT 樹脂、MDT 樹脂、MQ 樹脂、DQ 樹脂、MDQ 樹脂、MTQ 樹脂、DTQ 樹脂または MDTQ 樹脂であり得る。

## 【0062】

上記シリコーン樹脂の例としては、以下の式を有する樹脂が挙げられるが、これらに限定されない： $(Vi_2 Me SiO_{1/2})_{0.25} (Ph SiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(Vi Me_2 SiO_{1/2})_{0.25} (Ph SiO_{3/2})_{0.75}$ 、 $(Vi Me_2 SiO_{1/2})_{0.25} (Me SiO_{3/2})_{0.25} (Ph SiO_{3/2})_{0.50}$ 、 $(Vi Me_2 SiO_{1/2})_{0.15} (Ph SiO_{3/2})_{0.75} (SiO_{4/2})_{0.1}$ 、および  $(Vi_2 Me SiO_{1/2})_{0.15} (Vi Me_2 SiO_{1/2})_{0.1} (Ph SiO_{3/2})_{0.75}$ （式中、Me はメチルであり、Vi はビニルであり、Ph はフェニルであり、かつ括弧の外側の数の添え字はモル分率を意味する）。また、前述の式では、単位の配列は特定されない。

## 【0063】

成分（A）は、単一のシリコーン樹脂、または2つ以上の異なるシリコーン樹脂（各々は上記のとおり）を含む混合物であってもよい。

## 【0064】

シリコーン樹脂を調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの樹脂の多くは市販されている。シリコーン樹脂は、典型的には、有機溶媒（例えばトルエン）中で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  $R^1 R^2_2 SiO_{1/2}$  単位および  $R^2 SiO_{3/2}$  単位からなるシリコーン樹脂は式  $R^1 R^2_2 SiCl$  を有する化合物および式  $R^2 SiCl_3$  を有する化合物をトルエン中で同時加水分解することにより調製することができる（式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、上で定義され例示されたとおりである）。塩酸およびシリコーン加水分解物は分離され、この加水分解物は残留する酸を除去するために水で洗浄され、穏やかな縮合触媒の存在下で加熱され、樹脂は必要な粘度まで「増粘される（body）」。必要に応じて、樹脂は、ケイ素に結合したヒドロキシ基の含量を減らすために、有機溶媒中で縮合触媒でさらに処理することができる。あるいはクロロ以外の加水分解性基（-Br、-I、-OCH<sub>3</sub>、-OC(O)CH<sub>3</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NHCOCH<sub>3</sub>、および -SCH<sub>3</sub> など）を含むシランは、同時加水分解反応の出発物質として利用できる。樹脂生成物の特性は、シランの種類、シランのモル比、縮合度および処理条件に依存する。

## 【0065】

成分（B）は、成分（A）のシリコーン樹脂を硬化させるのに十分な量の1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つの有機ケイ素化合物である。

## 【0066】

この有機ケイ素化合物は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、あるいは1分子あたり少なくとも3つのケイ素に結合した水素原子を有する。成分（A）中の1分子あたりのアルケニル基の平均数および成分（B）中の1分子あたりのケイ素に結合した水素原子の平均数の合計が4より大きいときに、架橋が発生することは一般に理解される。

## 【0067】

この有機ケイ素化合物は、オルガノハイドロジェンシラン（organohydrogensilane）またはオルガノハイドロジェンシロキサン（organohydro

10

20

30

40

50

gensiloxane)であってよい。オルガノハイドロジェンシランは、モノシラン、ジシラン、トリシランまたはポリシランであってよい。同様に、オルガノハイドロジェンシロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサンまたはポリシロキサンであってよい。有機ケイ素化合物の構造は、直鎖状、分枝状、環状、または樹脂状であってよい。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的には、3～12個のケイ素原子、あるいは3～10個のケイ素原子、あるいは3～4個のケイ素原子を有する。非環状ポリシランおよびポリシロキサンにおいて、ケイ素に結合した水素原子は、末端位置、ペンダント位置、または末端位置およびペンダント位置の両方に存在してよい。

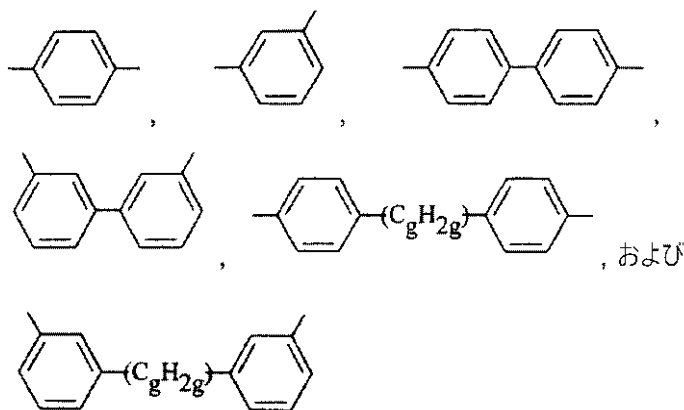
【0068】

オルガノハイドロジェン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、これらに限定されない。

【0069】

オルガノハイドロジェンシランは、式  $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$  を有していてもよい(式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  ハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらは両方とも脂肪族不飽和を含まず、かつ  $\text{R}^3$  は以下から選択される式を有する脂肪族不飽和を含まないヒドロカルビレン基である：

【化1】



(式中、 $g$  は 1～6 である))。 $\text{R}^1$  により表されるヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、成分(A)のシリコーン樹脂について定義され例示されたとおりである。

【0070】

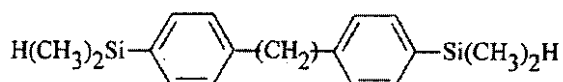
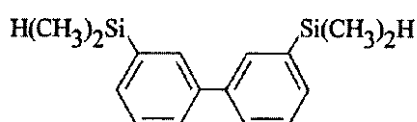
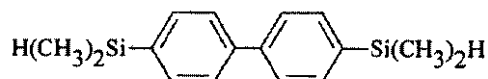
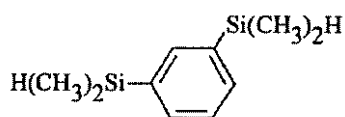
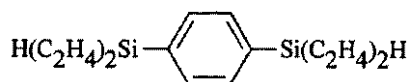
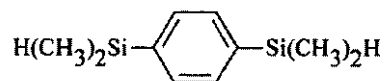
式  $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$  (式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  は上で記載され例示されたとおりである)を有するオルガノハイドロジェンシランの例としては、以下の式を有するシランが含まれるが、これらに限定されない。

10

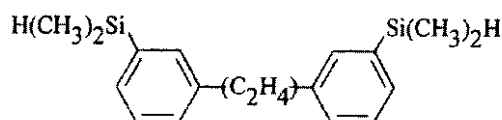
20

30

## 【化 2】



, および



10

20

## 【0071】

オルガノハイドロジェンシロキサン、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 (メチルハイドロジェンシロキサン)、トリメチルシロキシ末端ポリ (ジメチルシロキサン / メチルハイドロジェンシロキサン)、ジメチルハイドロジェンシロキシ末端ポリ (メチルハイドロジェンシロキサン)、および本質的に  $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  単位、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位および  $\text{SiO}_{4/2}$  単位からなる樹脂 (式中、Me はメチルである) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

## 【0072】

オルガノハイドロジェンシロキサンは、式  $(\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$  (II) を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂であってもよい (式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらは両方とも脂肪族不飽和を含まず、 $\text{R}^4$  は  $\text{R}^1$  または少なくとも 1 つのケイ素に結合した水素原子を有する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、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0.2 ~ 0.99 であり、かつ  $w + x$  は 0.01 ~ 0.8 であるが、ただし基  $\text{R}^4$  の少なくとも 50 mol % は有機シリルアルキルである)。

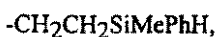
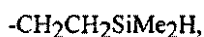
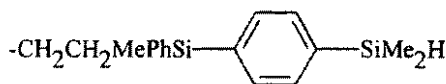
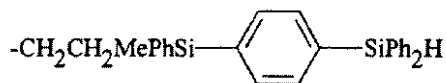
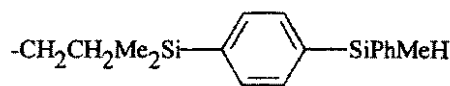
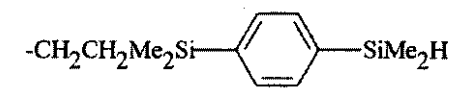
40

## 【0073】

$\text{R}^1$  により表されるヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、成分 (A) のシリコーン樹脂について上に記載され例示されたとおりである。 $\text{R}^4$  により表される有機シリルアルキル基の例としては、以下の式を有する基が挙げられるが、これらに限定されない：

50

## 【化 3】



10

20

(式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、添え字 n は 2 ~ 10 までの値を有する)。

## 【0074】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂の式 (II) において、添え字 w、x、y および z は、モル分率である。添え字 w は、典型的には 0 ~ 0.8、あるいは 0.02 ~ 0.75、あるいは 0.05 ~ 0.3 の値を有し、添え字 x は典型的には 0 ~ 0.6、あるいは 0 ~ 0.45、あるいは 0 ~ 0.25 の値を有し、添え字 y は典型的には 0 ~ 0.99、あるいは 0.25 ~ 0.8、あるいは 0.5 ~ 0.8 の値を有し、添え字 z は典型的には 0 ~ 0.35、あるいは 0 ~ 0.25、あるいは 0 ~ 0.15 の値を有する。また、和 y + z は、典型的には 0.2 ~ 0.99、あるいは 0.5 ~ 0.95、あるいは 0.65 ~ 0.9 である。さらに、和 w + x は、典型的には 0.01 ~ 0.80、あるいは 0.05 ~ 0.5、あるいは 0.1 ~ 0.35 である。

30

## 【0075】

典型的には、オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂中の基 R<sup>4</sup> の少なくとも 50 mol %、あるいは少なくとも 65 mol %、あるいは少なくとも 80 mol % は、少なくとも 1 つのケイ素に結合した水素原子を有する有機シリルアルキル基である。

40

## 【0076】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、典型的には 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<sub>n</sub>) を有し、この分子量は小角レーザー光散乱検出器または、屈折率検出器およびシリコン樹脂 (MQ) 標品を使用するゲル透過クロマトグラフィにより測定される。

## 【0077】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、典型的には、<sup>29</sup>Si NMR によって測定する場合、10 % 未満 (重量 / 重量)、あるいは 5 % (重量 / 重量) 未満、あるい

50



は 2 % (重量 / 重量) 未満のケイ素に結合したヒドロキシ基を含む。

【 0 0 7 8 】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、 $R^1 R^4_2 Si O_{1/2}$  単位 (すなわち M 単位) および / または  $R^4_2 Si O_{2/2}$  単位 (すなわち D 単位) と組み合わせて、 $R^1 Si O_{3/2}$  単位 (すなわち T 単位) および / または  $Si O_{4/2}$  単位 (すなわち Q 単位) を含む (式中、 $R^1$  および  $R^4$  は上に記載して例示したとおりである)。例えば、オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、D T 樹脂、M T 樹脂、M D T 樹脂、D T Q 樹脂および M T Q 樹脂、および M D T Q 樹脂、D Q 樹脂、M Q 樹脂、D T Q 樹脂、M T Q 樹脂または M D Q 樹脂であってよい。

【 0 0 7 9 】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂の例としては、以下の式を有する樹脂が挙げられるが、これらに限定されない：

$( (HMe_2 Si C_6 H_4 Si Me_2 CH_2 CH_2)_2 Me Si O_{1/2} )_{0.12} (Ph Si O_{3/2})_{0.88}$ 、  
 $( (HMe_2 Si C_6 H_4 Si Me_2 CH_2 CH_2)_2 Me Si O_{1/2} )_{0.17} (Ph Si O_{3/2})_{0.83}$ 、  
 $( (HMe_2 Si C_6 H_4 Si Me_2 CH_2 CH_2)_2 Me Si O_{1/2} )_{0.17} (Me Si O_{3/2})_{0.17} (Ph Si O_{3/2})_{0.66}$ 、  
 $( (HMe_2 Si C_6 H_4 Si Me_2 CH_2 CH_2)_2 Me Si O_{1/2} )_{0.15} (Ph Si O_{3/2})_{0.75} (Si O_{4/2})_{0.10}$ 、および  
 $( (HMe_2 Si C_6 H_4 Si Me_2 CH_2 CH_2)_2 Me Si O_{1/2} )_{0.08} (HMe_2 Si C_6 H_4 Si Me_2 CH_2 CH_2) Me_2 Si O_{1/2} )_{0.06} (Ph Si O_{3/2})_{0.86}$  (式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、 $C_6 H_4$  はパラ - フェニレン基を表し、かつ括弧の外側の数の添え字はモル分率を意味する)。また、前述の式では、単位の配列は特定されない。

【 0 0 8 0 】

成分 (B) は、単一の有機ケイ素化合物、または 2 つ以上の異なる有機ケイ素化合物 (各々は上記のとおり) を含む混合物であってよい。例えば、成分 (B) は、単一のオルガノハイドロジェンシラン、2 つの異なるオルガノハイドロジェンシランの混合物、単一のオルガノハイドロジェンシロキサン、2 つの異なるオルガノハイドロジェンシロキサンの混合物またはオルガノハイドロジェンシランおよびオルガノハイドロジェンシロキサンの混合物であってよい。特に、成分 (B) は、成分 (B) の総重量に基づいて、少なくとも 0.5 % (重量 / 重量)、あるいは少なくとも 50 % (重量 / 重量)、あるいは少なくとも 75 % (重量 / 重量) の、式 (I I) を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂、およびオルガノハイドロジェンシランおよび / またはオルガノハイドロジェンシロキサン (このオルガノハイドロジェンシロキサンはオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂とは異なる) を含む混合物であってよい。

【 0 0 8 1 】

成分 (B) の濃度は、成分 (A) のシリコーン樹脂を硬化 (架橋) させるのに十分な濃度である。成分 (B) の正確な量は、硬化の所望の程度に依存するが、それは成分 (A) のアルケニル基のモル数に対する成分 (B) のケイ素に結合した水素原子のモル数の比率が増加するにつれて、一般に増加する。成分 (B) の濃度は、典型的には、成分 (A) のアルケニル基 1 モルあたり、0.4 ~ 2 モルのケイ素に結合した水素原子、あるいは 0.8 ~ 1.5 モルのケイ素に結合した水素原子、あるいは 0.9 ~ 1.1 モルのケイ素に結合した水素原子を提供するのに十分な濃度である。

【 0 0 8 2 】

ケイ素に結合した水素原子を含む有機ケイ素化合物を調製する方法は、当該技術分野で周知である。例えば、オルガノハイドロジェンシランは、グリニャール試薬とハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールとの反応により調製することができる。特に、式  $H R^1_2 Si - R^3 - Si R^1_2 H$  を有するオルガノハイドロジェンシランは、式  $R^3 X_2$  を

有するアリールジハロゲン化物をエーテル中でマグネシウムで処理して、対応するグリニャール試薬を生成し、次いでこのグリニャール試薬を式  $\text{HR}^1_2\text{SiCl}$  を有するクロロシランで処理することにより調製することができる（式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  は上で記載して例示したとおりである）。

#### 【0083】

オルガノハイドロジェンシロキサンを調製する方法（例えば、有機ハロシランの加水分解および縮合）も、当該技術分野で周知である。

#### 【0084】

加えて、式 (II) を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、(a) 式  $(\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$  を有するシリコーン樹脂を、(b) 1分子あたり平均2～4個のケイ素に結合した水素原子を有しかつ1,000未満の分子量を有する有機ケイ素化合物と、(c) ヒドロシリル化触媒および、任意に、(d) 有機溶媒の存在下で反応することにより調製することができる（式中、両方とも脂肪族不飽和を含まず、(式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらは両方とも脂肪族不飽和を含まず、 $\text{R}^2$  は  $\text{R}^1$  また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、 $w+x+y+z=1$  であり、 $y+z$  は0.2～0.99であり、かつ  $w+x$  は0.01～0.8であるが、ただしシリコーン樹脂(a)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、かつ(a)中のアルケニル基に対する(b)中のケイ素に結合した水素原子のモル比は1.5～5である）。

10

20

#### 【0085】

有機ケイ素化合物(b)は、1分子あたり2～4つのケイ素に結合した水素原子の平均を有する少なくとも1つの有機ケイ素化合物である。あるいは、この有機ケイ素化合物は、1分子あたり平均2～3個のケイ素に結合した水素原子を有する。この有機ケイ素化合物は、典型的には1,000未満、あるいは750未満、あるいは500未満の分子量を有する。この有機ケイ素化合物中のケイ素に結合した有機基は、成分(A)のシリコーン樹脂の式の  $\text{R}^1$  について上に記載され例示されているヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基（これらはともに脂肪族不飽和を含まない）から選択される。

#### 【0086】

有機ケイ素化合物(b)は、オルガノハイドロジェンシランまたはオルガノハイドロジェンシロキサンであってよい。オルガノハイドロジェンシランは、モノシラン、ジシラン、トリシランまたはポリシランであってよい。同様に、オルガノハイドロジェンシロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサンまたはポリシロキサンであってよい。有機ケイ素化合物の構造は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよいし、または環状であってもよい。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的には3～12個のケイ素原子、あるいは3～10個のケイ素原子、あるいは3～4個のケイ素原子を有する。非環状ポリシランおよびポリシロキサンにおいて、ケイ素に結合した水素原子は、末端位置、ペンダント位置、または末端位置およびペンダント位置の両方に存在してよい。

30

#### 【0087】

オルガノハイドロジェン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-トリシランが挙げられるが、これらに限定されない。オルガノハイドロジェンシランは、式  $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$  を有することもできる（式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  は上に記載され例示されたとおりである）。

40

#### 【0088】

オルガノハイドロジェン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

50

れらに限定されない。

【0089】

有機ケイ素化合物 (b) は、単一の有機ケイ素化合物、または2つ以上の異なる有機ケイ素化合物 (各々は上記の通り) を含む混合物であってよい。例えば、成分 (B) は、単一のオルガノハイドロジェンシラン、2つの異なるオルガノハイドロジェンシランの混合物、単一のオルガノハイドロジェンシロキサン、2つの異なるオルガノハイドロジェンシロキサンの混合物またはオルガノハイドロジェンシランおよびオルガノハイドロジェンシロキサンの混合物であってよい。

【0090】

オルガノハイドロジェンシランを調製する方法、例えば上記のグリニャール試薬とハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アリールとの反応は、当該技術分野で周知である。同様に、オルガノハイドロジェンシロキサンを調製する方法、例えば有機ハロシランの加水分解および縮合は、当該技術分野で周知である。

10

【0091】

ヒドロシリル化触媒 (c) は、白金族金属 (すなわち白金、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)、または白金族金属を含む化合物を含む周知のヒドロシリル化触媒のいずれであってよい。好ましくは、この白金族金属は、ヒドロシリル化反応のその高い活性に基づいて、白金である。

【0092】

ヒドロシリル化触媒としては、米国特許第3,419,593号でWilllingにより開示される塩化白金酸および特定のビニル含有オルガノシロキサンの錯体が挙げられる。この米国特許は参照により本願明細書に引用したものとする。この種類の触媒は、塩化白金酸および1,3-ジエチル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの反応生成物である。

20

【0093】

ヒドロシリル化触媒は、表面上に白金族金属を有する固体支持体を含む担持型ヒドロシリル化触媒でもあってよい。担持触媒は、例えば、反応混合物を濾過することによって、オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂生成物から簡便に分離することができる。担持触媒の例としては、白金-炭素、パラジウム-炭素、ルテニウム-炭素、ロジウム-炭素、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、これらに限定されない。

30

【0094】

有機溶媒 (d) は、少なくとも1つの有機溶媒である。有機溶媒は、本発明の方法の条件下でシリコーン樹脂 (a)、有機ケイ素化合物 (b) またはオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂と反応せず、かつ成分 (a)、(b) およびオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂と混和性であるいかなる非プロトン性または双極性の非プロトン性有機溶媒であってもよい。

【0095】

有機溶媒の例としては、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)、脂環式炭化水素 (例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサン)、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レン)、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)、ケトン (例えばメチルイソブチルケトン (MIBK))、ハロゲン化アルカン (例えばトリクロロエタン)、および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) が挙げられるが、これらに限定されない。有機溶媒 (d) は、単一の有機溶媒、または2つ以上の異なる有機溶媒 (各々は上記のとおり) を含む混合物であってよい。

40

【0096】

反応は、ヒドロシリル化反応に適している任意の標準反応器中で実施することができる。好適な反応器としては、ガラス反応器およびテフロン (登録商標) で裏打ちされたガラス反応器が挙げられる。好ましくは、反応器は、かき混ぜ (例えば、攪拌すること) の手

50

段を備えている。また、好ましくは、上記反応は、湿分の非存在下で、不活性雰囲気（例えば窒素またはアルゴン）中で実施される。

【0097】

シリコーン樹脂、有機ケイ素化合物、ヒドロシリル化触媒および、任意に有機溶媒は、任意の順序で混合することができる。典型的には、有機ケイ素化合物（b）およびヒドロシリル化触媒（c）は、シリコーン樹脂（a）および、任意に有機溶媒（d）の導入の前に混合される。

【0098】

反応は、典型的には0～150℃、あるいは室温（約23±2℃）～115℃の温度で実施される。温度が0℃未満の場合、反応速度は典型的には非常に遅い。

10

【0099】

反応時間は、いくつかの要因、例えばシリコーン樹脂および有機ケイ素化合物の構造および温度に依存する。反応の時間は、典型的には室温（約23±2℃）～150℃の温度で、1～24時間である。最適反応時間は、下記の実施例の節に記載される方法を使用して、日常的な試験で決定できる。

【0100】

シリコーン樹脂（a）中のアルケニル基に対する有機ケイ素化合物（b）中のケイ素に結合した水素原子のモル比は、典型的には1.5～5、あるいは1.75～3、あるいは2～2.5である。

【0101】

ヒドロシリル化触媒（c）の濃度は、シリコーン樹脂（a）と有機ケイ素化合物（b）との付加反応を触媒するのに十分な濃度である。典型的には、ヒドロシリル化触媒（c）の濃度は、シリコーン樹脂（a）および有機ケイ素化合物（b）の合わせた重量に基づいて、0.1～1000ppmの白金族金属、あるいは1～500ppmの白金族金属、あるいは5～150ppmの白金族金属を提供するのに十分な濃度である。反応速度は、0.1ppm未満の白金族金属の下では非常に遅い。1000ppmより多い白金族金属の使用は、反応速度の顕著な増大をもたらさず、従って、不経済である。

20

【0102】

有機溶媒（d）の濃度は、典型的には、反応混合物の総重量に基づいて、0～99%（重量/重量）、あるいは30～80%（重量/重量）、あるいは45～60%（重量/重量）である。

30

【0103】

オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第1の実施形態では、単離または精製なしで用いることが可能であり、またはその樹脂は、従来の気化の方法によって、溶媒の大部分から分離することができる。例えば、この反応混合物は、減圧下で加熱してもよい。さらに、オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂を調製するために使用されるヒドロシリル化触媒が上記のように担持触媒である場合、この樹脂は、反応混合物を濾過することによって、ヒドロシリル化触媒から直ちに分離することができる。しかしながら、オルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂がその樹脂を調製するために使用されるヒドロシリル化触媒から分離されない場合、その触媒は、ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第1の実施形態の成分（C）として用いることが可能である。

40

【0104】

ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の成分（C）は、成分（A）と成分（B）との付加反応を促進する少なくとも1つのヒドロシリル化触媒である。このヒドロシリル化触媒は、白金族金属を含む周知のヒドロシリル化触媒、白金族金属を含む化合物、またはマイクロカプセル化された白金族金属含有触媒のいずれであってもよい。白金族金属としては、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が挙げられる。好ましくは、この白金族金属は、ヒドロシリル化反応のその高い活性に基づいて、白金である。

50

## 【 0 1 0 5 】

好適なヒドロシリル化触媒としては、米国特許第 3, 4 1 9, 5 9 3 号で W i l l i n g により開示される塩化白金酸および特定のビニル含有オルガノシロキサン錯体が挙げられる。この米国特許は参照により本願明細書に引用したものとする。この種類の好適な触媒は、塩化白金酸および 1, 3 - ジエテニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの反応生成物である。

## 【 0 1 0 6 】

ヒドロシリル化触媒は、熱可塑性樹脂にカプセル化される白金族金属を含むマイクロカプセル化された白金族金属含有触媒でもあってよい。マイクロカプセル化されたヒドロシリル化触媒を含む組成物は、常温常圧で長期間（典型的には数ヵ月以上）の間安定であるが、なお熱可塑性樹脂の融点または軟化点より上の温度で比較的急速に硬化させる。マイクロカプセル化されたヒドロシリル化触媒およびそれらを調製する方法は、米国特許第 4, 7 6 6, 1 7 6 号およびその中の引用文献、ならびに米国特許第 5, 0 1 7, 6 5 4 号に例示されているとおり、当該技術分野で周知である。

10

## 【 0 1 0 7 】

成分 ( C ) は、単一のヒドロシリル化触媒、または少なくとも 1 つの特性（例えば構造、形態、白金族金属、錯体を形成する配位子および熱可塑性樹脂）において異なる 2 つ以上の異なる触媒を含む混合物であってよい。

## 【 0 1 0 8 】

成分 ( C ) の濃度は、成分 ( A ) と成分 ( B ) との付加反応を触媒するのに十分な濃度である。典型的には、成分 ( C ) の濃度は、成分 ( A ) および成分 ( B ) の合わせた重量に基づいて、0.1 ~ 1000 ppm の白金族金属、好ましくは 1 ~ 500 ppm の白金族金属、より好ましくは 5 ~ 150 ppm の白金族金属を提供するのに十分な濃度である。硬化速度は、0.1 ppm 未満の白金族金属の下では非常に遅い。1000 ppm より多い白金族金属の使用は、反応速度の顕著な増大をもたらさず、従って、不経済である。

20

## 【 0 1 0 9 】

第 2 の実施形態によれば、ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、( A' ) 式 (  $R^1 R^5_2 SiO_{1/2}$  )<sub>w</sub> (  $R^5_2 SiO_{2/2}$  )<sub>x</sub> (  $R^5 SiO_{3/2}$  )<sub>y</sub> (  $SiO_{4/2}$  )<sub>z</sub> ( I I I ) ( 式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^5$  は、 $R^1$  または - H であり、 $w$  は 0 ~ 0.95 であり、 $x$  は 0 ~ 0.95 であり、 $y$  は 0 ~ 1 であり、 $z$  は 0 ~ 0.95 であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0.05 ~ 1 であり、かつ  $w + x$  は 0 ~ 0.95 であるが、ただしこのシリコーン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有する ) を有するシリコーン樹脂と、( B' ) このシリコーン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有する有機ケイ素化合物と、( C ) 触媒量のヒドロシリル化触媒とを含む。

30

## 【 0 1 1 0 】

成分 ( A' ) は、式 (  $R^1 R^5_2 SiO_{1/2}$  )<sub>w</sub> (  $R^5_2 SiO_{2/2}$  )<sub>x</sub> (  $R^5 SiO_{3/2}$  )<sub>y</sub> (  $SiO_{4/2}$  )<sub>z</sub> ( I I I ) ( 式中、 $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^5$  は  $R^1$  または - H であり、 $w$  は 0 ~ 0.95 であり、 $x$  は 0 ~ 0.95 であり、 $y$  は 0 ~ 1 であり、 $z$  は 0 ~ 0.95 であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0.05 ~ 1 であり、かつ  $w + x$  は 0 ~ 0.95 であるが、ただしこのシリコーン樹脂は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有する ) を有する少なくとも 1 つのシリコーン樹脂である。式 ( I I I ) では、 $R^1$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $y + z$  および  $w + x$  は、式 ( I ) を有するシリコーン樹脂について上で記載され例示されたとおりである。

40

## 【 0 1 1 1 】

典型的には、シリコーン樹脂中の基  $R^5$  の少なくとも 50 mol %、あるいは少なくとも

50

も 65 mol %、あるいは少なくとも 80 mol % は、水素である。

#### 【0112】

このシリコン樹脂は、典型的には 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 ( $M_n$ ) を有し、ここで、分子量は、小角レーザー光散乱検出器、または屈折率検出器およびシリコン樹脂 (MQ) 標品を用いるゲル透過クロマトグラフィにより測定されるものである。

#### 【0113】

25 でのシリコン樹脂の粘度は、典型的には 0.01 ~ 100,000 Pa · s、あるいは 0.1 ~ 10,000 Pa · s、あるいは 1 ~ 100 Pa · s である。

#### 【0114】

上記シリコン樹脂は、 $^{29}\text{Si}$  NMR によって測定する場合に、典型的には、10 % (重量 / 重量) 未満、あるいは 5 % (重量 / 重量) 未満、あるいは 2 % (重量 / 重量) 未満のケイ素に結合したヒドロキシ基を含む。

#### 【0115】

上記シリコン樹脂は、 $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$  単位 (すなわち M 単位) および / または  $\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2}$  単位 (すなわち D 単位) と組み合わせて、 $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$  単位 (すなわち T 単位)、 $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$  単位 (すなわち T 単位) および  $\text{SiO}_{4/2}$  単位 (すなわち Q 単位)、または  $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$  単位 (すなわち T 単位) および / または  $\text{SiO}_{4/2}$  単位 (すなわち Q 単位) を含む。例えば、このシリコン樹脂は、T 樹脂、TQ 樹脂、DT 樹脂、MT 樹脂、MDT 樹脂、MQ 樹脂、DQ 樹脂、MDQ 樹脂、MTQ 樹脂、DTQ 樹脂または MDTQ 樹脂であってよい。

#### 【0116】

成分 (A') としての使用に適しているシリコン樹脂の例としては、以下の式を有する樹脂が挙げられるが限定されない：

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}$ 、 $(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}$ 、および  $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.1}(\text{H}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$  (式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、括弧の外側の数の添え字はモル分率を意味する)。また、前述の式では、単位の配列は特定されない。

#### 【0117】

成分 (A') は、単一のシリコン樹脂、または 2 つ以上の異なるシリコン樹脂 (各々は上記の通り) を含む混合物であってよい。

#### 【0118】

ケイ素に結合した水素原子を含むシリコン樹脂を調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの樹脂の多数は市販されている。シリコン樹脂は、典型的には、有機溶媒 (例えばトルエン) 中で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  $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2}$  単位および  $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$  単位からなるシリコン樹脂は、式  $\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiCl}$  を有する化合物および式  $\text{R}^5\text{SiCl}_3$  を有する化合物をトルエン中で同時加水分解することにより調製することができる (式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^5$  は上で記載され例示されたとおりである)。塩酸およびシリコン加水分解物は分離され、この加水分解物は残留する酸を除去するために水で洗浄され、穏やかな非塩基性縮合触媒の存在下で加熱され、樹脂は必要な粘度まで「増粘される (body)」。必要に応じて、樹脂は、ケイ素に結合したヒドロキシ基の含量を減らすために、有機溶媒中で非塩基性の縮合触媒でさらに処理することができる。あるいは、クロロ以外の加水分解性基、例えば -Br、-I、-OCH<sub>3</sub>、-OC(O)CH<sub>3</sub>、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、NHCOCH<sub>3</sub>、および -SCH<sub>3</sub> を含むシランは、同時加水分解反応の出発物質として利用できる。樹脂生成物の特性は、シランの種類、シランのモル比、縮合度および処理条件に依存する。

#### 【0119】

成分（B'）は、成分（A'）のシリコーン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有する少なくとも1つの有機ケイ素化合物である。

【0120】

この有機ケイ素化合物は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基、あるいは1分子あたり少なくとも3つのケイ素に結合したアルケニル基を含む。成分（A'）中の1分子あたりのケイ素に結合した水素原子の平均数および成分（B'）中の1分子あたりのケイ素に結合したアルケニル基の平均数の合計が4より大きいときに架橋が発生すると、通常理解される。

【0121】

上記有機ケイ素化合物は、有機シランまたはオルガノシロキサンであってよい。有機シランは、モノシラン、ジシラン、トリシランまたはポリシランであってよい。同様に、オルガノシロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサンまたはポリシロキサンであってよい。有機ケイ素化合物の構造は、直鎖状、分枝状、環状、または樹脂状であってよい。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的には、3～12個のケイ素原子、あるいは3～10個のケイ素原子、あるいは3～4個のケイ素原子を有する。非環状ポリシランおよびポリシロキサンにおいて、ケイ素に結合したアルケニル基は、末端位置、ペンダント位置、または末端位置およびペンダント位置の両方に存在してよい。

【0122】

成分（B'）としての使用に適している有機シランの例としては、以下の式を有するシランが挙げられるが、これらに限定されない： $\text{Vi}_4\text{Si}$ 、 $\text{PhSiVi}_3$ 、 $\text{MeSiVi}_3$ 、 $\text{PhMeSiVi}_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{SiVi}_2$  および  $\text{PhSi}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ （式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、かつViはビニルである）。

【0123】

成分（B'）としての使用に適しているオルガノシロキサンの例としては、以下の式を有するシロキサンが挙げられるが、これらに限定されない： $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_3$  および  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_2$ （式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、かつViはビニルである）。

【0124】

成分（B'）は、単一の有機ケイ素化合物、または2つ以上の異なる有機ケイ素化合物（各々は上記の通り）を含む混合物であってよい。例えば、成分（B'）は、単一の有機シラン、2つの異なる有機シランの混合物、単一のオルガノシロキサン、2つの異なるオルガノシロキサンの混合物または有機シランおよびオルガノシロキサンの混合物であってよい。

【0125】

成分（B'）の濃度は、成分（A'）のシリコーン樹脂を硬化（架橋）させるのに十分な濃度である。成分（B'）の正確な量は、硬化の所望の程度に依存し、それは、成分（A'）中のケイ素に結合した水素原子のモル数に対する成分（B'）中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数の比が増加するにつれて、一般に増加する。成分（B'）の濃度は、典型的には、成分（A'）のケイ素に結合した水素原子1モルあたり、0.4～2モルのケイ素に結合したアルケニル基、あるいは0.8～1.5モルのケイ素に結合したアルケニル基、あるいは0.9～1.1モルのケイ素に結合したアルケニル基を提供するのに十分な濃度である。

【0126】

ケイ素に結合したアルケニル基を含む有機シランおよびオルガノシロキサンを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの化合物の多数は市販されている。

【0127】

本シリコーン組成物の第2の実施形態の成分（C）は、第1の実施形態の成分（C）について上で記載して例示したとおりである。

10

20

30

40

50

## 【0128】

第3の実施形態によれば、本ヒドロシリル硬化性シリコン組成物は、(A)式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I)を有するシリコン樹脂と、(B)このシリコン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2個のケイ素に結合した水素原子を有する有機ケイ素化合物と、(C)触媒量のヒドロシリル化触媒と、(D)式 $(i)R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV)および $(ii)R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V)から選択される式を有するシリコンゴム(式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、 $R^5$ は $R^1$ または $-H$ であり、添え字 $a$ および $b$ は各々1~4の値を有し、 $w$ は0~0.95であり、 $x$ は0~0.95であり、 $y$ は0~1であり、 $z$ は0~0.95であり、 $w+x+y+z=1$ であり、 $y+z$ は0.05~1であり、 $w+x$ は0~0.95であるが、ただし上記シリコン樹脂およびシリコンゴム(D)(i)は、各々、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、シリコンゴム(D)(ii)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有し、かつシリコン樹脂(A)中のケイ素に結合したアルケニル基に対するシリコンゴム(D)中のケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子のモル比は0.01~0.5である)とを含む。

10

## 【0129】

20

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

## 【0130】

成分(B)の濃度は、成分(A)のシリコン樹脂を硬化させる(架橋)のに十分な濃度である。成分(D)が(D)(i)である場合、成分(B)の濃度は、成分(A)および成分(D)(i)中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数の合計に対する成分(B)中のケイ素に結合した水素原子のモル数の比が、典型的には0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような濃度である。さらに、成分(D)が(D)(ii)である場合、成分(B)の濃度は、成分(A)中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数に対する成分(B)および成分(D)(ii)中のケイ素に結合した水素原子のモル数の合計の比が典型的には0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような濃度である。

30

## 【0131】

成分(D)は、 $(i)R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV)および $(ii)R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_bSiR^1_2R^5$ (V)から選択される式を有するシリコンゴムである(式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、 $R^5$ は $R^1$ または $-H$ であり、かつ添え字 $a$ および $b$ は、各々、1~4の値を有するが、ただし上記シリコンゴム(D)(i)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、かつシリコンゴム(D)(ii)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有する)。

40

## 【0132】

成分(D)(i)は、式 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_aSiR^2_2R^1$ (IV)を有する少なくとも1つのシリコンゴムである(式中、 $R^1$ および $R^2$ は上で記載され例示されるとおりであり、添え字 $a$ は1~4の値を有するが、ただしシリコンゴム(D)(i)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有する)。あるいは、添え字 $a$ は2~4、または2~3値を有する。

## 【0133】

成分(D)(i)としての使用に適しているシリコンゴムの例としては、以下の式を

50



有するシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限定されない： $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_a\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_a\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、および  $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{PhMeSiO})_a\text{SiMe}_2\text{Vi}$ （式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、Vi はビニルであり、かつ添え字 a は 1 ~ 4 の値を有する）。

【0134】

成分 (D) (i) は、単一のシリコーンゴムであってもよいし、または各々が式 (IV) を有する 2 つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物であってもよい。

【0135】

成分 (D) (ii) は、式  $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1_2\text{R}^5$  (V) を有する少なくとも 1 つのシリコーンゴムである（式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^5$  は上に記載され例示されたとおりであり、添え字 b は 1 ~ 4 の値を有するが、ただしシリコーンゴム (D) (ii) は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有する）。あるいは、添え字 b は 2 ~ 4、または 2 ~ 3 の値を有する。

【0136】

成分 (D) (ii) としての使用に適しているシリコーンゴムの例としては、以下の式を有するシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限定されない： $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{PhMeSiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ 、および  $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_2\text{H}$ （式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、添え字 b は 1 ~ 4 の値を有する）。

【0137】

成分 (D) (ii) は単一のシリコーンゴムであってもよいし、または各々が式 (V) を有する 2 つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物であってもよい。

【0138】

シリコーン樹脂 (A) 中のケイ素に結合したアルケニル基に対するシリコーンゴム (D) 中のケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子のモル比は、典型的には 0.01 ~ 0.5、あるいは 0.05 ~ 0.4、あるいは 0.1 ~ 0.3 である。

【0139】

ケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を含むシリコーンゴムを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの化合物の多数は市販されている。

【0140】

第 4 の実施形態によれば、ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、(A') 式  $(\text{R}^1\text{R}^5_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^5\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$  (III) を有するシリコーン樹脂と、(B') このシリコーン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有する有機ケイ素化合物と、(C) 触媒量のヒドロシリル化触媒と、(D) (i)  $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}(\text{R}^2_2\text{SiO})_a\text{SiR}^2_2\text{R}^1$  (IV) および (ii)  $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1_2\text{R}^5$  (V) から選択される式を有するシリコーンゴム（式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のヒドロカルビルまたは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $\text{R}^2$  は  $\text{R}^1$  またはアルケニルであり、 $\text{R}^5$  は  $\text{R}^1$  または -H であり、添え字 a および b は各々 1 ~ 4 の値を有し、w は 0 ~ 0.95 であり、x は 0 ~ 0.95 であり、y は 0 ~ 1 であり、z は 0 ~ 0.95 であり、 $w + x + y + z = 1$  であり、 $y + z$  は 0.05 ~ 1 であり、かつ  $w + x$  は 0 ~ 0.95 であるが、ただし上記シリコーン樹脂およびシリコーンゴム (D) (ii) は各々 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合した水素原子を有し、シリコーンゴム (D) (i) は 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、シリコーン樹脂 (A') 中のケイ素に結合した水素原子に対するシリコーンゴム (D) 中のケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子のモル比は 0.01 ~ 0.5 である）とを含む。

【0141】

10

20

30

40

50

シリコーン組成物の第4の実施形態の成分(A') (B') および(C)は、第2の実施形態について上で記載され例示されたとおりであり、第4の実施形態の成分(D)は、第3の実施形態について上で記載され例示されたとおりである。

#### 【0142】

成分(B')の濃度は、成分(A')のシリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに十分な濃度である。成分(D)が(D)(i)である場合、成分(B')の濃度は、成分(A')中のケイ素に結合した水素原子のモル数に対する成分(B')および成分(D)(i)中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数の合計の比が典型的には0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような濃度である。さらに、成分(D)が(D)(ii)である場合、成分(B')の濃度は、成分(A')および成分(D)(ii)中のケイ素に結合した水素原子のモル数の合計に対する成分(B')のケイ素に結合したアルケニル基のモル数の比が、典型的には0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような濃度である。

10

#### 【0143】

シリコーン樹脂(A')中のケイ素に結合した水素原子に対するシリコーンゴム(D)中のケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子のモル比は、典型的には、まで0.01~0.5、あるいは0.05~0.4、あるいは0.1~0.3である。

#### 【0144】

第5の実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、(A")式( $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ )<sub>w</sub>( $R^2_2SiO_{2/2}$ )<sub>x</sub>( $R^2SiO_{3/2}$ )<sub>y</sub>( $SiO_{4/2}$ )<sub>z</sub>(I)を有するシリコーン樹脂および式 $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5(VI)$ を有するシリコーンゴムを、ヒドロシリル化触媒および任意に有機溶媒の存在下で反応させて可溶性の反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂(式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、 $R^5$ は $R^1$ または-Hであり、 $c$ は4より大きい~1,000の値を有し、 $w$ は0~0.95であり、 $x$ は0~0.95であり、 $y$ は0~1であり、 $z$ は0~0.95であり、 $w+x+y+z=1$ であり、 $y+z$ は0.05~1であり、かつ $w+x$ は0~0.95であるが、ただしシリコーン樹脂(I)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、シリコーンゴム(VI)は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有し、かつシリコーン樹脂(I)中のケイ素に結合したアルケニル基に対するシリコーンゴム(VI)中のケイ素に結合した水素原子のモル比は、0.01~0.5である)と、(B)このゴムで変性されたシリコーン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有する有機ケイ素化合物と、(C)触媒量のヒドロシリル化触媒とを含む。

20

30

#### 【0145】

シリコーン組成物の第5の実施形態の成分(B)および(C)は、第1の実施形態について記載され例示されたとおりである。

40

#### 【0146】

成分(B)の濃度は、上記ゴムで変性されたシリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに十分な濃度である。成分(B)の濃度は、シリコーン樹脂(I)中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数に対する成分(B)およびシリコーンゴム(VI)中のケイ素に結合した水素原子のモル数の合計の比が、典型的には0.4~2、あるいは0.8~1.5、あるいは0.9~1.1であるような濃度である。

#### 【0147】

成分(A")は、式( $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ )<sub>w</sub>( $R^2_2SiO_{2/2}$ )<sub>x</sub>( $R^2SiO_{3/2}$ )<sub>y</sub>( $SiO_{4/2}$ )<sub>z</sub>(I)を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂および式 $R^5R^1_2SiO(R^1R^5SiO)_cSiR^1_2R^5(VI)$ を有する少なくとも

50

1つのシリコーンゴムを、ヒドロシリル化触媒、および任意に有機溶媒の存在下で反応させて可溶性の反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂である(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $y+z$ および $w+x$ は上で記載され例示されたとおりであり、かつ添え字 $c$ は4より大きい $\sim 1,000$ の値を有する)。

【0148】

式(I)を有するシリコーン樹脂は、シリコーン組成物の第1の実施形態について上で記載され例示されたとおりである。また、ヒドロシリル化触媒および有機溶媒は、式(II)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂を調製する方法において上で記載され例示されたとおりである。本願明細書で使用する場合、用語「可溶性の反応生成物」は、有機溶媒が存在するときに、成分(A')を調製するための反応の生成物がその有機溶媒に混和性であり、沈殿物または懸濁液を形成しないことを意味する。

10

【0149】

シリコーンゴムの式(VI)において、 $R^1$ および $R^5$ は上で記載され例示されたとおりであり、添え字 $c$ は典型的には4より大きい $\sim 1,000$ 、あるいは $10 \sim 500$ 、あるいは $10 \sim 50$ の値を有する。

【0150】

式(VI)を有するシリコーンゴムの例としては、以下の式を有するシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限定されない： $HMe_2SiO(Me_2SiO)_{50}SiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}SiMe_2H$ 、 $HMe_2SiO(PhMeSiO)_{25}SiMe_2H$ 、および $Me_3SiO(MeHSiO)_{10}SiMe_3$ (式中、 $Me$ はメチルであり、 $Ph$ はフェニルであり、かつ数字の添え字は各種類のシロキサン単位の数を示す)。

20

【0151】

式(VI)を有するシリコーンゴムは、単一のシリコーンゴムであってもよいし、または各々が式(VI)を有する2つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物であってもよい。

【0152】

ケイ素に結合した水素原子を含むシリコーンゴムを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの化合物の多数は市販されている。

【0153】

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、任意の順序で混合されてもよい。典型的には、シリコーン樹脂、シリコーンゴムおよび有機溶媒は、ヒドロシリル化触媒の導入の前に混合される。

30

【0154】

上記反応は、典型的には室温(約 $23 \pm 2$ ) $\sim 150$ 、あるいは室温 $\sim 100$ の温度で実施される。

【0155】

反応時間は、シリコーン樹脂およびシリコーンゴムの構造ならびに温度を含むいくつかの要因に依存する。成分は、典型的には、ヒドロシリル化反応を完了するのに十分な期間の間、反応される。これは、FTIR分光測定法によって測定する場合に、典型的には、最初にシリコーンゴム中に存在するケイ素に結合した水素原子の少なくとも95mol%、あるいは少なくとも98mol%、あるいは少なくとも99mol%がヒドロシリル化反応で消費されるまで、成分が反応されることを意味する。反応の時間は、典型的には室温(約 $23 \pm 2$ ) $\sim 100$ の温度で、0.5 $\sim 24$ 時間である。最適反応時間は、下記の実施例の節に記載される方法を使用して、日常的な試験で決定できる。

40

【0156】

シリコーン樹脂(I)中のケイ素に結合したアルケニル基に対するシリコーンゴム(VI)中のケイ素に結合した水素原子のモル比は、典型的には0.01 $\sim 0.5$ 、あるいは0.05 $\sim 0.4$ 、あるいは0.1 $\sim 0.3$ である。

【0157】

50

ヒドロシリル化触媒の濃度は、シリコーン樹脂（Ⅰ）とシリコーンゴム（ⅤⅠ）との付加反応を触媒するのに十分な濃度である。典型的には、ヒドロシリル化触媒の濃度は、樹脂およびゴムの合わせた重量に基づいて、 $0.1 \sim 1000 \text{ ppm}$ の白金族金属を提供するのに十分な濃度である。

#### 【0158】

有機溶媒の濃度は、典型的には、反応混合物の総重量に基づいて、 $0 \sim 95\%$ （重量／重量）、あるいは $10 \sim 75\%$ （重量／重量）、あるいは $40 \sim 60\%$ （重量／重量）である。

#### 【0159】

上記ゴムで変性されたシリコーン樹脂は、ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第5の実施形態では単離または精製なしで用いることもできるし、またはその樹脂は従来の気化の方法によって溶媒の大部分から分離することもできる。例えば、反応混合物は、減圧下で加熱してもよい。さらに、ヒドロシリル化触媒が上記のように担持触媒である場合、ゴムで変性されたシリコーン樹脂は反応混合物を濾過することによって、ヒドロシリル化触媒から直ちに分離することができる。しかしながら、ゴムで変性されたシリコーン樹脂がその樹脂を調製するために用いるヒドロシリル化触媒から分離されない場合、その触媒はヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の第5の実施形態の成分（C）として用いることが可能である。

#### 【0160】

第6の実施形態によれば、本ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、 $(A''')$ ヒドロシリル化触媒および任意に有機溶媒の存在下で、式 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を有するシリコーン樹脂および式 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1(VII)$ を有するシリコーンゴムを反応させて可溶性の反応生成物を形成することによって調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂（式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、 $R^5$ は $R^1$ または $-H$ であり、添え字 $d$ は4より大きい $\sim 1,000$ の値を有し、 $w$ は $0 \sim 0.95$ であり、 $x$ は $0 \sim 0.95$ であり、 $y$ は $0 \sim 1$ であり、 $z$ は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は $0 \sim 0.95$ であるが、ただしシリコーン樹脂（ $III$ ）は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有し、シリコーンゴム（ $VII$ ）は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有し、シリコーン樹脂（ $III$ ）中のケイ素に結合した水素原子に対するシリコーンゴム（ $VII$ ）中のケイ素に結合したアルケニル基のモル比は $0.01 \sim 0.5$ である）と、 $(B')$ このゴムで変性されたシリコーン樹脂を硬化させるのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基を有する有機ケイ素化合物と、 $(C)$ 触媒量のヒドロシリル化触媒とを含む。

#### 【0161】

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

#### 【0162】

成分（ $B'$ ）の濃度は、上記ゴムで変性されたシリコーン樹脂を硬化（架橋）させるのに十分な濃度である。成分（ $B'$ ）の濃度は、シリコーン樹脂（ $III$ ）中のケイ素に結合した水素原子のモル数に対する成分（ $B'$ ）およびシリコーンゴム（ $VII$ ）中のケイ素に結合したアルケニル基のモル数の合計の比が、典型的には $0.4 \sim 2$ 、あるいは $0.8 \sim 1.5$ 、あるいは $0.9 \sim 1.1$ であるような濃度である。

#### 【0163】

成分（ $A'''$ ）は、式 $(R^1R^5_2SiO_{1/2})_w(R^5_2SiO_{2/2})_x(R^5SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(III)$ を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂および式 $R^1R^2_2SiO(R^2_2SiO)_dSiR^2_2R^1(VII)$ を有するおよ

10

20

30

40

50

び少なくとも1つのシリコーンゴムを、ヒドロシリル化触媒および有機溶媒の存在下で反応させて、可溶性の反応生成物を形成することによって調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂である（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $y+z$ および $w+x$ は上で記載され例示されたとおりであり、かつ添え字 $d$ は4より大きい $\sim 1,000$ の値を有する）。

#### 【0164】

式（III）を有するシリコーン樹脂は、ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態について上で記載して例示したとおりである。また、ヒドロシリル化触媒および有機溶媒は、式（II）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン樹脂を調製する方法において上で記載され例示されたとおりである。シリコーン組成物のこれまでの実施形態においてのように、用語「可溶性の反応生成物」は、有機溶媒が存在するときに、成分（A'）を調製するための反応の生成物がその有機溶媒に混和性であり、沈殿物または懸濁液を形成しないことを意味する。

10

#### 【0165】

シリコーンゴムの式（VII）において、 $R^1$ および $R^2$ は上で記載され例示されたとおりであり、添え字 $d$ は典型的には $4 \sim 1,000$ 、あるいは $10 \sim 500$ 、あるいは $10 \sim 50$ 値を有する。

#### 【0166】

式（VII）を有するシリコーンゴムの例としては、例えば以下の式を有するシリコーンゴムが挙げられる：

20

$ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{50}SiMe_2Vi$ 、 $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_{10}SiMe_2Vi$ 、 $ViMe_2SiO(PhMeSiO)_{25}SiMe_2Vi$ 、および $Vi_2MeSiO(PhMeSiO)_{25}SiMe_2Vi$ （式中、 $Me$ はメチルであり、 $Ph$ はフェニルであり、 $Vi$ はビニルであり、かつ数字の添え字はシロキサン単位の数または各種類を示す）。

#### 【0167】

式（VII）を有するシリコーンゴムは、単一のシリコーンゴムであってもよいし、または各々が式（VII）を有する2つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物であってもよい。

#### 【0168】

30

ケイ素に結合したアルケニル基を含むシリコーンゴムを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの化合物の多数は市販されている。

#### 【0169】

成分（A'）を調製するための反応は、式（I）を有するシリコーン樹脂および式（VI）を有するシリコーンゴムが、それぞれ式（III）を有する樹脂および式（VII）を有するゴムと置き換えられることを除いて、シリコーン組成物の第5の実施形態の成分（A'）を調製するために上に記載した方法で実施することができる。シリコーン樹脂（III）中のケイ素に結合した水素原子に対するシリコーンゴム（VII）中のケイ素に結合したアルケニル基のモル比は、 $0.01 \sim 0.5$ 、あるいは $0.05 \sim 0.4$ 、あるいは $0.1 \sim 0.3$ である。さらに、シリコーン樹脂およびシリコーンゴムは、典型的にはヒドロシリル化反応を完了するのに十分な時間、反応される。これは、FTIR分光測定法によって測定する場合に、典型的にはもともとゴム中に存在するケイ素に結合したアルケニル基の少なくとも95mol%、あるいは少なくとも98mol%、あるいは少なくとも99mol%中がヒドロシリル化反応で消費されるまで、上記成分が反応されることを意味する。

40

#### 【0170】

本発明の方法のヒドロシリル硬化性シリコーン組成物はさらなる成分を含むことができるが、それは、シリコーン組成物が硬化して、後述するような低い熱膨張係数、高い引張強さおよび高い弾性率を有する硬化したシリコーン樹脂を形成することをその成分が妨げない場合に限る。さらなる成分の例としては、ヒドロシリル化触媒抑制剤（例えば3 -

50

メチル - 3 - ペンテン - 1 - イン、3, 5 - 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)、接着促進剤(米国特許第4, 087, 585号および同第5, 194, 649号で教示される接着促進剤など)、染料、色素、酸化防止剤、熱安定剤、UV安定剤、難燃剤、流動性調整用添加物、および希釈剤(例えば、有機溶媒および反応性希釈剤)が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0171】

例えば、本ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、(E)(i)1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基および25 で0.001~2 Pa・sを有するオルガノシロキサン((E)(i)の粘度は、上記シリコーン組成物のシリコーン樹脂(例えば、成分(A)、(A')、(A'')(A'''))の粘度の20%以下であり、このオルガノシロキサンは、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$ (式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、mは0~0.8であり、n=0~1であり、p=0~0.25であり、q=0~0.2であり、m+n+p+q=1であり、かつm+nは0に等しくないが、ただしp+q=0であるとき、nは0に等しくなく、かつ上記アルケニル基はすべてが末端にあるわけではない)を有する)と、(ii)(E)(i)中のアルケニル基1モルあたり0.5~3モルの(E)(ii)中のケイ素に結合した水素原子を提供するのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子および25 で0.001~2 Pa・sの粘度を有するオルガノハイドロジェンシロキサン(このオルガノハイドロジェンシロキサンは式 $(HR^1_2SiO_{1/2})_s(R^1SiO_{3/2})_t(SiO_{4/2})_v$ を有する(式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、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であり、かつt+vは0に等しくない))とを含む、反応性希釈剤を含むことができる。

#### 【0172】

成分(E)(i)は、1分子あたり平均少なくとも2つのアルケニル基および25 で0.001~2 Pa・sの粘度を有する少なくとも1つのオルガノシロキサンである((E)(i)の粘度は、上記シリコーン組成物のシリコーン樹脂の粘度の20%以下であり、このオルガノシロキサンは、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_m(R^2_2SiO_{2/2})_n(R^1SiO_{3/2})_p(SiO_{4/2})_q$ (式中、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$ は $R^1$ またはアルケニルであり、mは0~0.8であり、n=0~1であり、p=0~0.25であり、q=0~0.2であり、m+n+p+q=1であり、かつm+nは0に等しくないが、ただしp+q=0であるとき、nは0に等しくなく、かつ上記アルケニル基はすべてが末端にあるわけではない(すなわち、上記オルガノシロキサン中のアルケニル基のすべてが $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 単位にあるわけではない))を有する)。さらに、オルガノシロキサン(E)(i)は、直鎖状、分枝状、または環状構造を有することができる。例えば、オルガノシロキサン(E)(i)の式中の添え字m、pおよびqが各々0に等しい場合、このオルガノシロキサンは有機シクロシロキサンである。

#### 【0173】

25 でのオルガノシロキサン(E)(i)の粘度は、典型的には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。さらに、25 でのオルガノシロキサン(E)(i)の粘度は、典型的には、ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物中のシリコーン樹脂の粘度の20%以下、あるいは10%以下、あるいは1%以下である。

## 【0174】

オルガノシロキサン(E)(i)としての使用に適しているオルガノシロキサンの例には、限定されないが、以下の式を有するオルガノシロキサンが含まれる：

$(\text{ViMeSiO})_3$ 、 $(\text{ViMeSiO})_4$ 、 $(\text{ViMeSiO})_5$ 、 $(\text{ViMeSiO})_6$ 、 $(\text{ViPhSiO})_3$ 、 $(\text{ViPhSiO})_4$ 、 $(\text{ViPhSiO})_5$ 、 $(\text{ViPhSiO})_6$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{ViMeSiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{ViMeSiO})_n\text{SiMe}_3$ 、および $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_4\text{Si}$ (式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、Viはビニルであり、かつ添え字nはこのオルガノシロキサンが25で0.001~2Pa・sの粘度を有するような値を有する)。

## 【0175】

成分(E)(i)は、単一のオルガノシロキサン、または2つ以上の異なるオルガノシロキサン(各々は上記の通り)を含む混合物であってよい。アルケニル官能性オルガノシロキサンを作製する方法は、当該技術分野で周知である。

## 【0176】

成分(E)(ii)は、(E)(i)中のアルケニル基1モルあたり0.5~3モルの(E)(ii)中のケイ素に結合した水素原子を提供するのに十分な量の、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子および25で0.001~2Pa・sの粘度を有するオルガノハイドロジェンシロキサン(このオルガノハイドロジェンシロキサンは式 $(\text{HR}^1_2\text{SiO}_{1/2})_s(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_t(\text{SiO}_{4/2})_v$ を有する(式中、 $\text{R}^1$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のヒドロカルビルまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ ハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、これらはともに脂肪族不飽和を含まず、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、 $s+t+v=1$ であり、かつt+vは0に等しくない))である。

## 【0177】

25でのオルガノハイドロジェンシロキサン(E)(ii)の粘度は、典型的には0.001~2Pa・s、あるいは0.001~0.1、あるいは0.001~0.05Pa・sである。

## 【0178】

オルガノハイドロジェンシロキサン(E)(ii)としての使用に適しているオルガノハイドロジェンシロキサンの例には、限定されないが、以下の式を有するオルガノハイドロジェンシロキサンが含まれる：

$\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ 、 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ 、 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ および $(\text{HMe}_2\text{SiO})_3\text{SiOSi}(\text{Ph})(\text{OSiMe}_2\text{H})_2$ (式中、Meはメチルであり、かつPhはフェニルである)。

## 【0179】

成分(E)(ii)は、単一のオルガノハイドロジェンシロキサンであってもよいし、2つ以上の異なるオルガノハイドロジェンシロキサン(各々は上記の通り)を含む混合物であってよい。オルガノハイドロジェンシロキサンを作製する方法は、当該技術分野で周知である。

## 【0180】

成分(E)(ii)の濃度は、成分(E)(i)中のアルケニル基1モルあたり0.5~3モルのケイ素に結合した水素原子、0.6~2モルのケイ素に結合した水素原子、あるいは0.9~1.5モルのケイ素に結合した水素原子を提供するのに十分な濃度である。

## 【0181】

上記ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の反応性希釈剤(E)(成分(E)(i)および(E)(ii)合わせて)の濃度は、典型的には、上記の実施形態におけるシリコーン樹脂(成分(A)、(A')、または(A''))および有機ケイ素化合物(成分(B)または(B'))の合わせた重量に基づいて、0~90%(重量/重量)、あるいは0

10

20

30

40

50

～ 50 % (重量 / 重量)、あるいは 0 ～ 20 % (重量 / 重量)、あるいは 0 ～ 10 % (重量 / 重量)である。

【0182】

熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物は、カーボンナノ材料をさらに含むことができ、このカーボンナノ材料は上に記載され例示されている。存在する場合は、カーボンナノ材料は、典型的には、熱硬化性ポリマーの総重量に基づいて、0.0001～99 % (重量 / 重量)、あるいは 0.001～50 % (重量 / 重量)、あるいは 0.01～25 % (重量 / 重量)、あるいは 0.1～10 % (重量 / 重量)、あるいは 1～5 % (重量 / 重量)の濃度を有する。

【0183】

10

剥離ライナーは、スピンコーティング、浸漬、噴霧、ブラッシング、押出またはスクリーン印刷などの従来のコーティング技術を使用して、熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物でコーティングされていてもよい。その組成物の量は、ポリマーが後述する方法の工程 (ii) において硬化したあと、0.01～1000 μmの厚みを有する第1のポリマー層を形成するのに十分な量である。

【0184】

第1のポリマー層を形成する直前の方法の工程 (ii) において、コーティングした剥離ライナーの熱硬化性ポリマーは、硬化される。この熱硬化性ポリマーは様々な方法を使用して硬化でき、その方法としては、剥離ライナーをコーティングするために使用される硬化性組成物の種類に応じて、ポリマーを常温、高温、湿分または放射線にさらすことを含む。

20

【0185】

剥離ライナーをコーティングするために用いる硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含むヒドロシリル化硬化性シリコン組成物である場合、剥離ライナーのシリコン樹脂は、シリコン樹脂を硬化させるのに十分な温度でそのコーティングを加熱することによって硬化できる。コーティングは、大気圧、大気圧未満、または大気圧より上で加熱することができる。このコーティングは、典型的には大気圧で室温 (約  $23 \pm 2$ ) ～ 250、あるいは室温～200、あるいは室温～150の温度で加熱される。コーティングライナーは、シリコン樹脂を硬化 (架橋) させるのに十分な時間の間加熱される。例えば、コーティングは、典型的には150～200の温度で0.1～3時間の間加熱される。

30

【0186】

あるいは、剥離ライナーをコーティングするために用いる硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含むヒドロシリル化硬化性シリコン組成物である場合、コーティングした剥離ライナーのシリコン樹脂は、100～200の温度および1,000～20,000 Paの圧力で、真空中で0.5～3時間コーティングを加熱することによって硬化できる。コーティングは、従来の真空バッグ加圧プロセス (vacuum bagging process) を使用して真空中で硬化できる。典型的なプロセスでは、ブリーダー (bleeder) (例えばポリエステル) がコーティングした剥離ライナーにわたって付与され、ブリーザー (breather) (例えば、ナイロン、ポリエステル) がこのブリーダーにわたって付与され、真空ノズルを備えている真空バッグ用フィルム (例えばナイロン) がこのブリーザーにわたって付与され、このアセンブリはテープで封止され、真空 (例えば1,000 Pa) が密封されたアセンブリに適用され、真空にされたバッグは上記のとおり加熱される。

40

【0187】

熱硬化したポリマーを含む第1のポリマー層を形成する方法は、工程 (i) の後でかつ工程 (ii) の前に、第2の剥離ライナーを第1工程のコーティングした剥離ライナーに塗布してアセンブリを形成し、このアセンブリを圧縮する工程をさらに含むことができる

50



。このアセンブリは、過剰な組成物および／または入り込んだ空気を除去して、コーティングの厚みを減らすために圧縮できる。このアセンブリは、従来の設備（例えばステンレス鋼ローラー、液圧プレス、ゴムローラーまたは積層ロールセット）を使用して圧縮できる。このアセンブリは、典型的には  $1,000\text{ Pa} \sim 10\text{ MPa}$  の圧力で、室温（約  $23 \pm 2$ ） $\sim 50$  の温度で圧縮される。

【0188】

各コーティング工程で同じ硬化性組成物が用いられるならば、熱硬化したポリマーを含む第1のポリマー層を形成する方法は、工程（i）および（ii）を繰り返してポリマー層の厚みを増加させる工程をさらに含むことができる。

【0189】

第1のポリマー層が熱可塑性ポリマーおよび繊維強化材を含む場合、このポリマー層は、（a）流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成中に繊維強化材を含浸させる工程、および（b）含浸した繊維強化材の熱可塑性ポリマーを固体状態に変換する工程により形成できる。

【0190】

第1のポリマー層を形成する直前の方法の工程（a）において、繊維強化材は、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物中で含浸される。

【0191】

繊維強化材は、様々な方法を使用して、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物中で含浸できる。例えば、第1の方法によれば、繊維強化材は、（i）流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物を剥離ライナーに塗布してフィルムを形成し、（ii）繊維強化材をそのフィルムに包埋し、そして（iii）包埋された繊維強化材に上記組成物を塗布し、含浸された繊維強化材を形成することによって、含浸させることができる。

【0192】

繊維強化材を含浸させる直前の方法の工程（i）において、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物は、剥離ライナーに塗布されフィルムを形成する。剥離ライナーおよび組成物は、上に記載され例示されたとおりである。組成物は、スピンコーティング、浸漬、噴霧、ブラッシング、押出またはスクリーン印刷などの従来のコーティング技術を使用して、剥離ライナーに塗布できる。組成物は、下記の工程（ii）で繊維強化材を包埋するのに十分な量で塗布される。

【0193】

工程（ii）において、繊維強化材は、フィルムに包埋される。繊維強化材は、上に記載して例示したとおりである。繊維強化材は、単に強化材をフィルム上に配置して、フィルムの組成物にその強化材を飽和させることによって、フィルムに包埋させることが可能である。

【0194】

工程（iii）において、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物は、包埋された繊維強化材に塗布され、含浸された繊維強化材を形成する。組成物は、工程（i）について上に記載したとおり、従来の方法を使用して包埋された繊維強化材に塗布できる。

【0195】

繊維強化材を含浸する第1の方法は、（iv）第2の剥離ライナーを含浸された繊維強化材に塗布してアセンブリを形成する工程、および（v）そのアセンブリを圧縮する工程をさらに含むことができる。また、第1の方法は工程（ii）の後でかつ工程（iii）の前に、包埋された繊維強化材からガスを除去する工程、および／または工程（iii）の後でかつ工程（iv）の前に、含浸された繊維強化材からガスを除去する工程をさらに含むことができる。

【0196】

このアセンブリは、過剰な組成物および／または入り込んだ空気を除去して、含浸された繊維強化材の厚みを減らすために圧縮できる。アセンブリは、従来の設備（例えばステンレス鋼ローラー、液圧プレス、ゴムローラーまたは積層ロールセット）を使用して圧縮

10

20

30

40

50

できる。アセンブリは、典型的には、 $1,000\text{ Pa} \sim 10\text{ MPa}$ の圧力で、および室温（約 $23 \pm 2$ ） $\sim 200$ の温度で圧縮される。

【0197】

包埋された繊維強化材または含浸された繊維強化材は、熱可塑性ポリマーの流体状態を維持するのに十分な温度で、それを真空にさらすことによって、ガスを除去できる。

【0198】

あるいは第2の方法によれば、繊維強化材は、(i)繊維強化材を剥離ライナー上に置き、(ii)流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物に繊維強化材を包埋し、(iii)包埋された繊維強化材に組成物を塗布して含浸された繊維強化材を形成することによって、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物中に含浸できる。第2の方法は、(iv)含浸された繊維強化材に第2の剥離ライナーを塗布してアセンブリを形成する工程、および(v)このアセンブリを圧縮する工程をさらに含むことができる。第2の方法において、工程(iii)～(v)は、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物中に繊維強化材を含浸させる第1の方法について上に記載したとおりである。また、第2の方法は、工程(ii)の後でかつ工程(iii)の前に、包埋された繊維強化材からガスを除去する工程、および/または工程(iii)の後でかつ工程(iv)の前に、含浸された繊維強化材からガスを除去する工程をさらに含むことができる。

【0199】

繊維強化材を含浸させる直前の方法の工程(ii)において、繊維強化材は、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物に包埋される。強化材は、単に強化材を組成物でおおって、その組成物に強化材を飽和させることによって、組成物に包埋することができる。

【0200】

さらに、繊維強化材が織布または不織布である場合、その強化材は、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物にそれを通すことによって、組成物中に含浸できる。布は、典型的には $1 \sim 1,000\text{ cm/秒}$ の速度で、この組成物を通過する。

【0201】

第1のポリマー層を形成する前出の方法の工程(b)において、含浸された繊維強化材の熱可塑性ポリマーは、固体状態に変換される。剥離ライナーをコーティングするために使用される組成物が溶融状態の熱可塑性ポリマーを含む場合、その熱可塑性ポリマーは、液体-固体の転移温度( $T_g$ または $T_m$ )より低い温度、例えば室温までそのポリマーを放冷することによって、固体状態に変換することができる。剥離ライナーをコーティングするために使用される組成物が熱可塑性ポリマーおよび有機溶媒を含む場合、その熱可塑性ポリマーは、その溶媒の少なくとも一部を除去することによって、固体状態に変換できる。有機溶媒は、溶媒を常温で気化させることによって、またはコーティングを適度な温度まで、例えばそのポリマーの固体-液体転移温度未満で加熱することによって、除去できる。

【0202】

流体状態の熱可塑性樹脂および繊維強化材を含む組成物を含む第1のポリマー層を形成する方法は、各含浸について同じ組成物が用いられる場合には、工程(a)および(b)を繰り返して、ポリマー層の厚みを増加させる工程をさらに含むことができる。

【0203】

第1のポリマー層が熱硬化したポリマーおよび繊維強化材を含む場合、このポリマー層は、(a')熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物中に繊維強化材を含浸させ、(b')含浸された繊維強化材の熱硬化性ポリマーを硬化させることによって、形成できる。

【0204】

第1のポリマー層を形成する直前の方法の工程(a')において、繊維強化材は、熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物中に含浸される。繊維強化材および組成物は、上に記載して例示したとおりである。繊維強化材は、熱可塑性ポリマーを含む組成物中に繊維強化材を含浸させるための上記の方法を使用して、硬化性組成物中に含浸できる。

【0205】

10

20

30

40

50

第1のポリマー層を形成する直前の方法の工程(b')において、含浸された繊維強化材の熱硬化性ポリマーは硬化される。熱硬化性ポリマーは、繊維強化材を含浸させるために使用される硬化性組成物の種類に応じて、含浸された繊維強化材を常温～高温、湿分または放射線にさらすことを含めた様々な方法を使用して硬化させることができる。

【0206】

例えば、繊維強化材を含浸するために用いる硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含むヒドロシリル化硬化性シリコン組成物である場合、このシリコン樹脂は、大気圧、大気圧未満、大気より上の圧力で含浸された繊維強化材を加熱することによって、硬化できる。含浸された繊維強化材は、典型的には大気圧で、室温(約 $23 \pm 2$ )～250、あるいは室温～200、あるいは室温～150の温度で加熱される。強化材は、シリコン樹脂を硬化(架橋)させるのに十分な時間の間加熱される。例えば、含浸された繊維強化材は、典型的には150～200の温度で0.1～3時間の間加熱される。

10

【0207】

あるいは繊維強化材を含浸するために用いる硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含むヒドロシリル化硬化性シリコン組成物である場合、シリコン樹脂は、100～200の温度および1,000～20,000 Paの圧力で0.5～3時間、含浸された繊維強化材を真空中で加熱することによって硬化できる。含浸された繊維強化材は、従来の真空バッグ加圧プロセスを使用して真空中で硬化できる。典型的なプロセスでは、ブリーダー(例えばポリエステル)が含浸された繊維強化材にわたって付与され、ブリーザー(例えば、ナイロン、ポリエステル)がこのブリーダーにわたって付与され、真空ノズルを備えている真空バッグ用フィルム(例えばナイロン)がこのブリーザーにわたって付与され、このアセンブリはテープで封止され、真空(例えば1,000 Pa)が密封されたアセンブリに適用され、真空にされたバッグは上記のとおり加熱される。

20

【0208】

各含浸について同じ硬化性組成物が用いられるならば、熱硬化したポリマーおよび繊維強化材を含む第1のポリマー層を調製する方法は、工程(a')および(b')を繰り返してポリマー層の厚みを増加させる工程をさらに含むことができる。

30

【0209】

第1の強化シリコン樹脂フィルムを調製する方法の第2工程において、上記の第2のポリマー層は、第1のポリマー層の上に形成される。この第2のポリマー層は、第2のポリマー層が剥離ライナーではなく第1のポリマー層の上に形成されることを除いて、第1のポリマー層を形成する方法で先に述べたとおり形成できる。

【0210】

第1の強化シリコン樹脂フィルムを調製する方法は、第1のポリマー層を剥離ライナーから分離する工程をさらに含むことができる。第1のポリマー層は、第2のポリマー層が形成される前または後のいずれかに剥離ライナーから分離できる。さらに、第1のポリマー層は、機械的に剥離ライナーからその層を剥ぐことによって、剥離ライナーから切り離することができる。

40

【0211】

本発明に係る第2の強化シリコン樹脂フィルムは、  
第1のポリマー層と、  
第1のポリマー層上の第2のポリマー層と、  
この第1および第2のポリマーのうちの少なくとも1つ上の少なくとも1つのさらなるポリマー層と  
を含み、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1

50

つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む。

【0212】

この第2の強化シリコーン樹脂フィルム第1のポリマー層は、典型的には0.01～1000 μm、あるいは5～500 μm、あるいは10～100 μmの厚みを有する。

【0213】

第2の強化シリコーン樹脂フィルム第1のポリマー層は、熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーを含むことができる。この熱可塑性ポリマーおよび熱硬化性ポリマーは、第1の強化シリコーン樹脂フィルムについて上で記載して例示したとおりである。

【0214】

熱可塑性ポリマーまたは熱硬化性ポリマーに加えて、この第2の強化シリコーン樹脂フィルム第1のポリマー層は、カーボンナノ材料、繊維強化材またはその混合物（各々、上に記載され例示されているとおりである）から選択される強化材を含むことができる。

【0215】

第2の強化シリコーン樹脂フィルム第2のポリマー層およびさらなるポリマー層は、第1のポリマー層について上で記載して例示したとおりである。第2の強化シリコーン樹脂フィルムの隣接層は、厚み、ポリマー組成、架橋密度、カーボンナノ材料の濃度またはさらなる成分の濃度を含めた多くの物理的および化学的特性のうちの少なくとも1つにおいて異なる。

【0216】

この第2の強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的には1～100層のさらなるポリマー層、あるいは1～10層のさらなるポリマー層、あるいは2～5層のさらなるポリマー層を含む。

【0217】

第2の強化シリコーン樹脂フィルムポリマー層のうちの少なくとも1つは、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含む。シリコーン樹脂、その樹脂を調製する方法およびそのシリコーン樹脂の硬化生成物を調製する方法は、本発明の第1の強化シリコーン樹脂フィルムを調製する方法で先に述べたとおりである。

【0218】

第2の強化シリコーン樹脂フィルムポリマー層のうちの少なくとも1つは、カーボンナノ材料を含む。カーボンナノ材料、カーボンナノ材料の濃度およびこのカーボンナノ材料を調製する方法は、第1の強化シリコーン樹脂フィルムについて上で記載され例示されたとおりである。

【0219】

第1のポリマー層、第2のポリマー層およびさらなるポリマー層は、本発明の第2の強化シリコーン樹脂フィルムを調製する方法で後述するようにして、調製できる。

【0220】

第2の強化シリコーン樹脂フィルムは、  
第1のポリマー層を剥離ライナーの上に形成する工程と、  
第2のポリマー層を第1のポリマー層の上に形成する工程と、  
少なくとも1つのさらなるポリマー層を第1および第2のポリマー層のうちの少なくとも1つの上に形成する工程と  
を含む方法であって、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したアルケニル基またはケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、ポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む方法により調製することができる。

【0221】

第1のポリマー層、第2のポリマー層およびさらなるポリマー層は、第1の強化シリコーン樹脂フィルムを調製する方法で先に述べたようにして形成できる。

10

20

30

40

50

## 【0222】

本発明の強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的に、1～99%（重量/重量）、あるいは1～95%（重量/重量）、あるいは30～95%（重量/重量）、あるいは50～95%（重量/重量）の硬化したシリコーン樹脂を含む。また、強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的には1～3000 $\mu$ m、あるいは15～500 $\mu$ m、あるいは15～300 $\mu$ m、あるいは20～150 $\mu$ m、あるいは30～125 $\mu$ mの厚みを有する。

## 【0223】

強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的には、柔軟性がASTM規格D522-93a、方法Bに記載されているようにして測定される場合、フィルムが3.2mm以下の直径を有する円筒状鋼鉄心棒の上でひび割れずに曲げることが可能であるような、柔軟性を有する。

10

## 【0224】

上記強化シリコーン樹脂フィルムは、低い線形熱膨張係数（CTE）、高い引張強さ、高い弾性率、および熱的に誘発されるひび割れに対する高い抵抗性を有する。例えば、このフィルムは、室温（約23 $\pm$ 2）～200の温度で、典型的に0～80 $\mu$ m/m、あるいは0～20 $\mu$ m/m、あるいは2～10 $\mu$ m/mのCTEを有する。また、このフィルムは、25で典型的には5～200MPa、あるいは20～200MPa、あるいは50～200MPaの引張強さを有する。さらに、この強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的には25で0.5～10GPa、あるいは1～6GPa、あるいは3～5GPaのヤング率を有する。

20

## 【0225】

この強化シリコーン樹脂フィルムの透明性は、多くの要因（例えば硬化したシリコーン樹脂の組成、フィルムの厚みならびに強化材の種類および濃度）に依存する。この強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的には、電磁スペクトルの可視領域で、少なくとも5%、あるいは少なくとも10%、あるいは少なくとも15%、あるいは少なくとも20%の透明性（%透過率）を有する。

## 【0226】

本発明の強化シリコーン樹脂フィルムは、低い熱膨張係数を有し、熱的に誘発されたひび割れに対する高い抵抗性を示す。

## 【0227】

本発明の強化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を必要としている応用に有用である。例えば、この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、フレキシブル電子回路基板、タッチスクリーン、耐火性壁紙および衝撃耐性ウインドウの一体的要素として使用することが可能である。このフィルムは、透明または不透明な電極のための適切な基材でもある。

30

## 【実施例】

## 【0228】

以下の実施例は、本発明の強化シリコーン樹脂フィルムおよび方法をよりよく例示するために示されるが、これらは、添付の特許請求の範囲に詳細に記述される本発明を限定すると見なされるべきものではない。特に明記しない限り、実施例において報告するすべての部数および割合（%）は、重量によるものである。実施例では以下の方法および材料を使用した。

40

## 【0229】

（機械的特性の測定）

ヤング率、引張強さおよび破断時の引張ひずみは、100-Nロードセルを備えたエムティーエスアライアンス（MTS Alliance）RT/5試験フレームを使用して測定した。ヤング率、引張強さおよび引張ひずみは、実施例6および実施例7の試験片については室温（約23 $\pm$ 2）で測定した。

## 【0230】

試験片を、25mm離れて間隔を置いた2つの空気式グリップにセットし、1mm/分

50

のクロスヘッド速度で引っ張った。荷重および変位データを、連続的に収集した。荷重 - 変位曲線の初期の区画における最も急な傾斜を、ヤング率として採用した。ヤング率 (MPa)、引張強さ (MPa) および引張ひずみ (%) について報告した値は、各々、同じシリコン樹脂フィルムからの異なるダンベル形の試験片に対して行った3つの測定の平均を表す。

#### 【0231】

荷重 - 変位曲線の最も高い位置を用いて、下記の方程式に従って引張強さを算出した：

$$= F / (W b)$$

(式中、

= 引張強さ (MPa)、

10

F = 最大の力 (N)、

w = 試験片の幅 (mm)、および

b = 試験片の厚み (mm)。

#### 【0232】

破断時の引張ひずみは、下記の方程式に従って、試験の前後でのグリップの離れた距離の差を初期のグリップの離れた距離で割ることによって、近似した：

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

(式中、

= 破壊の引張ひずみ (%)

20

$l_2$  = グリップの最終の離れた距離 (mm)、および

$l_1$  = グリップの初期の離れた距離 (mm)。

#### 【0233】

パイログラフプロダクツ社 (Pyrograf Products, Inc.) (オハイオ州、シーダービル) から市販されている、パイログラフ (Pyrograf) (登録商標) - III 等級 HHT - 19 カーボンナノ繊維は、直径 100 ~ 200 ナノメートルおよび長さ 30,000 ~ 100,000 ナノメートルを有する熱処理 (最高 3000) されたカーボンナノ繊維である。

#### 【0234】

シリコンベース A：約 1700 の重量平均分子量、約 1440 の数平均分子量を有し、約 1 mol % のケイ素に結合したヒドロキシ基を含む式  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$  を有するシリコン樹脂 82 %、および 18 % の 1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンを含有する混合物。 $^{29}\text{Si}$  NMR および  $^{13}\text{C}$  NMR によって測定する場合の、シリコン樹脂のケイ素に結合したビニル基に対する 1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼンのケイ素に結合した水素原子のモル比は、1.1 : 1 である。

30

#### 【0235】

シリコンベース B：約 1700 の重量平均分子量、約 1440 の数平均分子量を有し、約 1 mol % のケイ素に結合したヒドロキシ基を含む式  $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$  を有するシリコン樹脂 76 %、9.5 % のフェニルトリス(ジメチルシロキシ)シラン、および 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する混合物。 $^{29}\text{Si}$  NMR および  $^{13}\text{C}$  NMR によって測定する場合の、シリコン樹脂のケイ素に結合したビニル基に対するフェニルトリス(ジメチルシロキシ)シランのケイ素に結合した水素原子、およびケイ素に結合したビニル基に対する 1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン中のケイ素に結合した水素原子のモル比は、各々 0.55 : 1 である。

40

#### 【0236】

エスディーシーテクノロジーズ社 (SDC Technologies, Inc.) (カリフォルニア州、アナハイム) から市販されている、SDC MP101 クリスタルコートレジン (Crystal Coat Resin) は、メタノール、2-プロパノール、水および酢酸 (約 1 - 2 %) の混合物中に、本質的に  $\text{MeSiO}_{3/2}$  単位および

50

$\text{SiO}_4 / 2$  単位からなるシリコン樹脂を 31% (重量/重量) で含む溶液である。

【0237】

デュポン帝人フィルム (Dupont Teijin Films) (バージニア州、ホープウェル) によって販売されるメリネックス (Melinex) (登録商標) 516 は、滑るように片側が剥離剤で前処理された、 $125\text{ }\mu\text{m}$  の厚みを有するポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムである。

【0238】

ガラスファブリック (Glass Fabric) は、平織りおよび  $37.5\text{ }\mu\text{m}$  の厚みを有するスタイル 106 の電気ガラス布 (electrical glass fabric) を 575 で 6 時間加熱することによって調製される熱処理されたガラス布である。未処理のガラス布は、ジェイピーエスガラス (JPS Glass) (サウスカロライナ州、スレーター) から得た。

【0239】

(実施例 1)

この実施例は、化学的に酸化されたカーボンナノ繊維の調製を示す。パイログラフ (登録商標) - III カーボンナノ繊維 ( $2.0\text{ g}$ )、 $12.5\text{ mL}$  の濃硝酸および  $37.5\text{ mL}$  の濃硫酸を、冷却器、温度計、テフロン (登録商標) コートの磁気攪拌子および温度制御器を備えている  $500\text{ mL}$  の 3 口フラスコの中で順次混合した。この混合物を 80

まで加熱し、この温度に 3 時間保った。次いでこの混合物を、フラスコを 1 ガロン (約  $3.8\text{ リットル}$ ) のバケツ中のドライアイスの層に置くことによって冷却した。この混合物を、ナイロン膜 ( $0.8\text{ }\mu\text{m}$ ) を含むブフナー漏斗に注ぎ込み、カーボンナノ繊維を減圧濾過によって集めた。膜上に残っているナノ繊維を、濾液の pH が洗浄水の pH に等しくなるまで、脱イオン水で数回洗浄した。最後の洗浄後、このカーボンナノ繊維を、続けて真空を適用しながらさらに 15 分間、漏斗に保った。次いで、フィルター膜上に支持されたナノ繊維を、 $100$  で 1 時間、オープン中に置いた。このカーボンナノ繊維を、フィルター膜から除去し、乾燥した密封されたガラスジャーで保存した。

【0240】

(実施例 2)

実施例 1 の酸化したカーボンナノ繊維 ( $0.1\text{ g}$ ) を、ガラスバイアル中でシリコンベース A ( $9.9\text{ g}$ ) と混合し、次いで  $4.0\text{ g}$  のヘプタンを加えた。このバイアルを、 $115$  分間、超音波浴に置いた。次いでこの混合物を、 $1500$  回転/分で 30 分間、遠心分離にかけた。上澄みを、きれいなバイアルへ移し、真空下 ( $45\text{ mmHg}$  (約  $6\text{ kPa}$ )) で  $50$  に 90 分間保ち、大部分のヘプタンを取り除いた。

【0241】

(実施例 3)

実施例 1 の酸化したカーボンナノ繊維 ( $0.04\text{ g}$ ) をガラスバイアル中でシリコンベース B ( $20.0\text{ g}$ ) と混合し、次いで  $8.0\text{ g}$  のヘプタンを加えた。このバイアルを、 $115$  分間、超音波浴に置いた。次いでこの混合物を、 $1500$  回転/分で 30 分間、遠心分離にかけた。上澄みを、きれいなバイアルへ移し、真空下 ( $45\text{ mmHg}$  (約  $6\text{ kPa}$ )) で  $50$  に 90 分間保ち、大部分のヘプタンを取り除いた。

【0242】

(実施例 4)

実施例 2 のシリコン組成物 ( $4.0\text{ g}$ ) を、トルエン中の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン (白金 (0) 錯体) からなり、かつ  $1000\text{ ppm}$  の白金を含む触媒  $0.05\text{ g}$  と混合した。得られた組成物 ( $2.0\text{ g}$ ) を、メリネックス (登録商標) 516 PET フィルム ( $8\text{ インチ} \times 11\text{ インチ}$  (約  $20\text{ cm} \times 28\text{ cm}$ )) の剥離剤処理した表面に塗布した。PET フィルムと同じ寸法を有するガラス布を、このシリコン膜上に慎重に置き、十分な時間、上記組成物が完全にファブリックを濡らすようにした。次いで実施例 2 のシリコン組成物を、この包埋したファブリックに一樣に塗布した。同一の PET フィルムを、剥離剤処理した側がシリコン組成物と接触するよ

10

20

30

40

50

うにして、コーティングの上に配置した。次いでこの重ねたものを、 $300\text{ }\mu\text{m}$ の距離だけ離れた2本のステンレス鋼棒間に通した。この積層体を、以下のサイクルに従ってオープン中で加熱した：2 /分で室温から $80^\circ\text{C}$ まで、 $80^\circ\text{C}$ で30分間、2 /分で $80^\circ\text{C}$ から $160^\circ\text{C}$ まで、 $160^\circ\text{C}$ で60分間、2 /分で $160^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ まで、 $200^\circ\text{C}$ で60分間。オープンのスイッチを切り、積層体をオープン中で室温まで放冷した。上側のPETフィルムを、強化シリコーン樹脂フィルムから分離し（剥ぎ取り）、次いでシリコーン樹脂フィルムを下側のPETフィルムから分離した。

#### 【0243】

（実施例5）

強化シリコーン樹脂フィルムを、実施例2のシリコーン組成物の代わりに実施例3のシリコーン組成物を用いたことを除いて、実施例4の方法に従って調製した。

10

#### 【0244】

（実施例6）

実施例4の方法に従って調製した強化シリコーン樹脂を、MP101 クリスタルコートレジン（Crystal Coat Resin）を等量の1-ブタノールで希釈することにより調製したシリコーン組成物に、約 $5\text{ cm/s}$ の速度で通した。コーティングしたフィルムを、室温で換気フード中で垂直に吊り下げて乾燥させ、次いで以下のサイクルに従って空気循環オープン中で硬化した：1 /分で室温から $75^\circ\text{C}$ まで、 $75^\circ\text{C}$ で1時間、1 /分で $75^\circ\text{C}$ から $100^\circ\text{C}$ まで、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、1 /分で $100^\circ\text{C}$ から $125^\circ\text{C}$ まで、 $125^\circ\text{C}$ で1時間。この3層強化シリコーン樹脂フィルムは、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する中心層、および各々約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する2つの外層を含む。この強化シリコーン樹脂フィルムの機械的特性を、表1に示す。

20

#### 【0245】

（実施例7）

実施例5の方法に従って調製した強化シリコーン樹脂を、MP101 クリスタルコートレジンを等量の1-ブタノールで希釈することにより調製したシリコーン組成物に、約 $5\text{ cm/s}$ の速度で通した。コーティングしたフィルムを、室温で換気フード中で垂直に吊り下げて乾燥させ、次いで以下のサイクルに従って空気循環オープン中で硬化した：1 /分で室温から $75^\circ\text{C}$ まで、 $75^\circ\text{C}$ で1時間、1 /分で $75^\circ\text{C}$ から $100^\circ\text{C}$ まで、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、1 /分で $100^\circ\text{C}$ から $125^\circ\text{C}$ まで、 $125^\circ\text{C}$ で1時間。この3層強化シリコーン樹脂フィルムは、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する中心層、および各々約 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みを有する2つの外層を含む。この強化シリコーン樹脂フィルムの機械的特性を、表1に示す。

30

表1

【表1】

実施例	厚み (mm)	引張強さ (MPa)	ヤング率 (MPa)	破断時の 引張ひずみ (%)
6	0.065	$53.8 \pm 4.0$	$2.57 \pm 0.34$	$2.5 \pm 0.2$
7	0.050	$128.5 \pm 16.9$	$4.81 \pm 0.48$	$3.1 \pm 0.2$

40



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/001315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B32B27/28

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)  
B32B

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.
A	WO 2006/088646 A (DOW CORNING [US]; DOW CORNING TORAY CO LTD [JP]; BAILEY DEBBIE [US]; K) 24 August 2006 (2006-08-24) paragraphs [0009] - [0180]; examples	1-16
A	WO 2006/088645 A (DOW CORNING [US]; DOW CORNING TORAY CO LTD [JP]; BAILEY DEBBIE [US]; K) 24 August 2006 (2006-08-24) paragraphs [0009] - [0089]; examples paragraph [0087]	1-16
A	WO 2007/018756 A (DOW CORNING [US]; ANDERSON NICOLE [US]; ZHU BIZHONG [US]) 15 February 2007 (2007-02-15) paragraphs [0009] - [0080]; examples	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 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

Hutton, David

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/001315

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2007/092118 A (DOW CORNING [US]; FISHER MARK [US]; ZHU BIZHONG [US]) 16 August 2007 (2007-08-16) paragraph [0159]; claim 15 paragraphs [0010] - [0176] -----	1-16
A	US 5 256 480 A (INOUE YOSHIO [JP] ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26) column 2, line 9 - column 8, line 9; figure; examples -----	1-16
P,A	DATABASE WPI Week 200750 Thomson Scientific, London, GB; AN 2007-509606 XP002480906 & JP 2007 090817 A (TEIJIN DUPONT FILMS KK) 12 April 2007 (2007-04-12) abstract -----	1-16
A	FROGLEY MARK D ET AL: "Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers" COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY, ELSEVIER, vol. 63, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 1647-1654, XP002460139 ISSN: 0266-3538 the whole document -----	1-16
P,A	WO 2007/097835 A (DOW CORNING [US]; FISHER MARK [US]; ZHU BIZHONG [US]) 30 August 2007 (2007-08-30) the whole document -----	1-16
A	WO 2005/114324 A (UNIV DAYTON [US]; DAI LIMING [US]; CHEN WEI [US]; LIN RENHE [US]) 1 December 2005 (2005-12-01) examples 4,6 -----	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/001315

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006088646	A	24-08-2006	CN 101120053 A EP 1856206 A1 KR 20070106723 A	06-02-2008 21-11-2007 05-11-2007
WO 2006088645	A	24-08-2006	CN 101120054 A EP 1858981 A1 KR 20070104415 A	06-02-2008 28-11-2007 25-10-2007
WO 2007018756	A	15-02-2007	EP 1910471 A1	16-04-2008
WO 2007092118	A	16-08-2007	NONE	
US 5256480	A	26-10-1993	DE 69117419 D1 DE 69117419 T2 EP 0480680 A1 JP 2028599 C JP 4147847 A JP 7067784 B	04-04-1996 14-08-1996 15-04-1992 19-03-1996 21-05-1992 26-07-1995
JP 2007090817	A	12-04-2007	NONE	
WO 2007097835	A	30-08-2007	NONE	
WO 2005114324	A	01-12-2005	EP 1727671 A2 EP 1756668 A2 JP 2007530741 T WO 2005116757 A2	06-12-2006 28-02-2007 01-11-2007 08-12-2005

## フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA07 AB09 AB30 AD47 AE02 AF01 AG03 AG18 AH04  
AH12 AH21 AH42 AJ04 AJ15 AK05 AL11  
4F100 AD11A AD11B AD11C AK52A AK52B AK52C BA02 BA03 BA06 DG01A  
DG01B DG01C GB08 GB41 GB43 YY00A YY00B YY00C  
4J002 CP041 CP131 DA016 DD077 FA046 FB026 GF00