

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5149275号
(P5149275)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 Q
C 0 9 D 183/05 (2006.01)	C 0 9 D 183/05
C 0 9 D 183/08 (2006.01)	C 0 9 D 183/08
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 183/07 (2006.01)	C 0 9 D 183/07

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-506552 (P2009-506552)	(73) 特許権者	596012272
(86) (22) 出願日	平成19年4月18日(2007.4.18)		ダウ・コーニング・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2009-534221 (P2009-534221A)		アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド
(43) 公表日	平成21年9月24日(2009.9.24)		ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/009425		2200
(87) 国際公開番号	W02007/123926	(73) 特許権者	000110077
(87) 国際公開日	平成19年11月1日(2007.11.1)		東レ・ダウコーニング株式会社
審査請求日	平成22年4月19日(2010.4.19)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(31) 優先権主張番号	60/792,770	(74) 代理人	100110423
(32) 優先日	平成18年4月18日(2006.4.18)		弁理士 曾我 道治
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100084010
(31) 優先権主張番号	60/875,995		弁理士 古川 秀利
(32) 優先日	平成18年12月20日(2006.12.20)	(74) 代理人	100094695
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鈴木 憲七

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 縮合硬化シリコーン樹脂組成物でコーティングされた金属箔基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 10 ~ 200 μmの厚さを有する少なくとも1つの金属箔基板と、
(ii) 少なくとも一方の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、

(a) (A) 式： $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ を有する縮合硬化型シリコーン樹脂(式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビル基又は $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換ヒドロカルビル基であり、いずれも脂肪族不飽和がなく； R^2 は、 R^1 、 $-H$ 、 $-OH$ 又は加水分解性基であり； w は0 ~ 0.8の値を有し； x は0 ~ 0.6の値を有し； y は0 ~ 0.99の値を有し； z は0 ~ 0.35の値を有し； $y + z$ の合計は0.2 ~ 0.99であり； $w + x$ の合計は、0又は0.01 ~ 0.80であり；ただし、シリコーン樹脂(A)は、1分子あたり平均で、少なくとも2つのケイ素結合水素原子、又は少なくとも2つのケイ素結合ヒドロキシ基、又は少なくとも2つのケイ素結合加水分解性基を有する)、

任意の(B)式： $R^7_qSiX_{4-q}$ を有する架橋剤(式中、 R^7 は、 $C_1 \sim C_8$ のヒドロカルビル基又は $C_1 \sim C_8$ のハロゲン置換ヒドロカルビル基であり； X は加水分解性基であり； q は0又は1である)、及び

任意の(C) 縮合触媒

を含むシリコーン組成物の硬化物を含む縮合硬化シリコーン樹脂組成物、並びに

(b) シリカナノ粒子

10

20

を含むコーティング層と
を含む製品であって、

前記コーティング層が、前記縮合硬化型シリコーン樹脂(A)の製造中に前記シリカナノ粒子を添加することを含む方法により調製される製品。

【請求項2】

(A)は、 $(\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}_{2/2})_x(\text{MeSiO}_{3/2})_y$ 、 $(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_x(\text{PhSiO}_{3/2})_y$ 、 $(\text{Me}_3\text{Si}_{1/2})_w(\text{CH}_3\text{COOSiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ 、 $(\text{Ph}(\text{MeO})\text{SiO}_{2/2})_x(\text{MeSiO}_{3/2})_y(\text{PhSiO}_{3/2})_y$ 、 $(\text{Ph}(\text{MeO})(\text{HO})\text{SiO}_{1/2})_w(\text{MeSiO}_{3/2})_y(\text{PhSiO}_{3/2})_y(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{PhMeSiO}_{2/2})_x$ 、 $(\text{PhMe}(\text{MeO})\text{SiO}_{1/2})_w(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_x(\text{MeSiO}_{3/2})_y(\text{PhSiO}_{3/2})_y(\text{PhMeSiO}_{2/2})_x$ 、又は $(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_x(\text{PhSiO}_{3/2})_y(\text{MeSiO}_{3/2})_y(\text{PhMeSiO}_{2/2})_x$ から選択される式を有するシリコーン樹脂(式中、Meはメチルであり；Phはフェニルであり；w、x、y及びzは、上記で定義した通りであり；下付きyは、前記シリコーン樹脂が500~50,000の数平均分子量を有するような値を有する)であり、

(B)は、 $\text{MeSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(s-\text{C}_4\text{H}_9)]_3$ 、又は $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ から選択される

請求項1に記載の製品。

【請求項3】

R^1 がメチルであり、wが0であり、xが0であり、zが0~0.15の値を有する請求項1に記載の製品。

【請求項4】

(i)10~200 μm の厚さを有する少なくとも1つの金属箔基板と、(ii)少なくとも一方の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、(a)縮合硬化シリコーン樹脂組成物及び(b)シリカナノ粒子を含むコーティング層とを含む製品であって、

前記コーティング層が、前記縮合硬化シリコーン樹脂組成物の製造中に、前記縮合硬化シリコーン樹脂組成物に前記シリカナノ粒子を添加することを含む方法により得られる製品。

【請求項5】

(i)少なくとも1つの金属箔基板と、(ii)少なくとも一方の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、 $(\text{Me}(i-\text{PrO})\text{SiO}_{2/2})_{0.10}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.39}(\text{SiO}_{4/2})_{0.50}$ の平均組成(式中、i-PrOは、イソプロポキシ基を表し； $(\text{SiO}_{4/2})_{0.50}$ は、樹脂構造におけるコア粒子の形であり、且つ少量のカチオンを含有する)を有する縮合硬化型シリコーン樹脂を含むコーティング層とを含む製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

【相互参照】

本出願は、35 U.S.C. 119(e)の下、2006年12月20日に出願された米国仮出願第60/875,955号、及び2006年4月18日に出願された米国仮出願第60/792,770号の利益を主張する。米国仮出願第60/875,955号及び第60/792,770号は、参照することにより本明細書に援用される。

【背景技術】

【0002】

【発明の背景】

本発明は、(i)少なくとも1つの金属箔基板と、(ii)少なくとも一方(one side)の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、(a)縮合硬化(cured)シリコーン樹脂組成物及び(b)シリカナノ粒子を含むコーティング層とを含む製品に関する。縮合硬化シリコーン樹脂とシリカナノ粒子との独特の組み合わせにより、700の温度に耐え得るステンレス鋼箔等の基板上に、非常に厚く(4µm以下の厚さ)亀裂のないコーティングを与えることができる。これらの基板は、銅インジウムガリウムジセレン化物(CIGS)太陽電池に有用である。また、これらの基板は、薄膜電池用の基板として使用され得る。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

【発明の概要】

本発明は、(i)10~200µmの厚さを有する少なくとも1つの金属箔基板と、(ii)少なくとも一方の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、(a) (A) 式： $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ を有する縮合硬化型シリコーン樹脂(式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビル基又は $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換ヒドロカルビル基であり、いずれも脂肪族不飽和がなく； R^2 は、 R^1 、 $-H$ 、 $-OH$ 又は加水分解性基であり； w は0~0.8の値を有し； x は0~0.6の値を有し； y は0~0.99の値を有し； z は0~0.35の値を有し； $y+z$ の合計は0.2~0.99であり； $w+x$ の合計は、0又は0.01~0.80であり；ただし、シリコーン樹脂(A)は、1分子あたり平均で、少なくとも2つのケイ素結合水素原子、又は少なくとも2つのケイ素結合ヒドロキシ基、又は少なくとも2つのケイ素結合加水分解性基を有する)、任意の(B)式： $R^7_qSiX_{4-q}$ を有する架橋剤(式中、 R^7 は、 $C_1 \sim C_8$ のヒドロカルビル基又は $C_1 \sim C_8$ のハロゲン置換ヒドロカルビル基であり； X は加水分解性基であり； q は0又は1である)、及び任意の(C)縮合触媒を含むシリコーン組成物の硬化物を含む縮合硬化シリコーン樹脂組成物、並びに(b)シリカナノ粒子を含むコーティング層とを含む製品であって、前記コーティング層が、前記縮合硬化型シリコーン樹脂(A)の製造中に前記シリカナノ粒子を添加することを含む方法により調製される製品である。

20

30

また、本発明は、(i)10~200µmの厚さを有する少なくとも1つの金属箔基板と、(ii)少なくとも一方の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、(a)縮合硬化シリコーン樹脂組成物及び(b)シリカナノ粒子を含むコーティング層とを含む製品であって、前記コーティング層が、前記縮合硬化シリコーン樹脂組成物の製造中に、前記縮合硬化シリコーン樹脂組成物に前記シリカナノ粒子を添加することを含む方法により得られる製品である。

40

さらに、本発明は、(i)少なくとも1つの金属箔基板と、(ii)少なくとも一方の前記金属箔基板の少なくとも一部上にあるコーティング層であって、 $(Me(i-PrO)SiO_{2/2})_{0.10}(MeSiO_{3/2})_{0.39}(SiO_{4/2})_{0.50}$ の平均組成(式中、 $i-PrO$ は、イソプロポキシ基を表し； $(SiO_{4/2})_{0.50}$ は、樹脂構造におけるコア粒子の形であり、且つ少量のカチオンを含有する)を有する縮合硬化型シリコーン樹脂を含むコーティング層とを含む製品である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 0 4 】

[発明の詳細な説明]

本発明の金属箔基板は、典型的に、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 1,000\ \mu\text{m}$ 、或いは $1 \sim 500\ \mu\text{m}$ 、或いは $10 \sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有する金属のシートである。箔の材料としては、あらゆる金属及びその合金を使用し得る。それらは、鋳造、押出、圧延、及びあらゆる他の適用可能な技法によって作製され得る。表面品質は、鋳造、押出、圧延又は研磨される通りであり得る。研磨は、電気化学的に、機械的に、化学的機械的に、又は当該技術分野で公知のあらゆる他の技法を用いて達成され得る。金属箔は、長さを限定しない物理的形状にあるか、又は特定寸法のカットシート(cut sheet)の形状にあるロール(roll)であり得る。金属箔は、バルク(例えば、バルク組成における成分の一つの酸化物の層)とは異なる組成の表面層をさらに含み得る。表面層は、例えば、熱酸化によって導入される。その厚さは、数オングストロームから数マイクロメートルの範囲であり得る。表面層は、高密度(dense)又は多孔性であり得る。金属箔の具体例としては、銅箔、アルミニウム箔、モリブデン箔、チタン箔、金箔、銀箔、炭素鋼箔、ステンレス鋼箔、ニッケル箔、亜鉛箔、又はクロム箔が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 0 5 】

コーティング層は、(a)縮合硬化シリコーン樹脂組成物と(b)シリカナノ粒子とを含む。縮合硬化(cured)シリコーン樹脂組成物は、(A)ケイ素結合水素原子、ケイ素結合ヒドロキシ基又はケイ素結合加水分解性基を有する縮合硬化型(curable)シリコーン樹脂、任意の(B)ケイ素結合加水分解性基を有する架橋剤、及び任意の(C)縮合触媒を含むシリコーン組成物の硬化物(cured product)を典型的に含む。硬化物は、(A)、任意の(B)、及び任意の(C)を含むシリコーン組成物を硬化させることを含む方法により得られうる。本明細書中で定義される「硬化(cured: 硬化される)」とは、構成成分、混合物、溶液又はブレンドの形態であり得る本発明のシリコーン組成物が、室温の空気に曝されるか、高温(例えば、 $50 \sim 450$ の温度、或いは $100 \sim 200$ の温度)に加熱されるか、又はUV光、電子ビーム若しくはマイクロ波に曝されることを意味する。「本明細書中で定義される「硬化する(curing)」とは、構成成分、混合物、溶液又はブレンドの形態であり得る本発明のシリコーン組成物を、室温の空気に曝すか、高温(例えば、 $50 \sim 450$ の温度、或いは $100 \sim 200$ の温度)で加熱するか、又はUV光、電子ビーム若しくはマイクロ波に曝すことを意味する。加熱は、あらゆる公知の通常方法(例えば、シリコーン組成物又はシリコーン組成物で被覆されたガラスを、 $50 \sim 450$ の温度、或いは $100 \sim 200$ の温度に設定された空気循環型オープン(air circulating oven)中に配置する)を用いて生じさせ得る。

20

30

【 0 0 0 6 】

(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、典型的に、 $R^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位(すなわち、T単位)及び/又は $\text{SiO}_{4/2}$ 単位(すなわち、Q単位)と共に、 $R^1R^2_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位(すなわち、M単位)及び/又は $R^2_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位(すなわち、D単位)を含む共重合体である。式中、 R^1 は、式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビル基又は $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換ヒドロカルビル基であり、いずれも脂肪族不飽和がなく； R^2 は、 R^1 、 $-H$ 、 $-OH$ 又は加水分解性基であり；ただし、 $R^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位の合計は0よりも大きく；(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、1分子あたり、少なくとも2つのケイ素結合水素原子、少なくとも2つのケイ素結合ヒドロキシ基、又は少なくとも2つのケイ素結合加水分解性基を含有する。例えば、シリコーン樹脂は、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、又はMDQ樹脂であり得る。本明細書で使用される場合、用語「脂肪族不飽和がない」とは、ヒドロカルビル又はハロゲン置換ヒドロカルビル基が、脂肪族炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合を含有しないことを意味する。

40

【 0 0 0 7 】

R^1 により表される $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビル基及び $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換ヒドロカルビル基は、より典型的には、1~6個の炭素原子を有する。少なくとも3個の炭素原

50

子を含む非環式ヒドロカルビル及びハロゲン置換ヒドロカルビル基は、分枝又は非分枝構造を有し得る。R¹により表されるヒドロカルビル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、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、ノニル及びデシル等のアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル及びメチルシクロヘキシル等のシクロアルキル基；フェニル及びナフチル等のアリール基；トリル及びキシリル等のアルカリール基；並びにベンジル及びフェネチル等のアラールキル基が挙げられるが、これらに限定されない。R¹により表されるハロゲン置換ヒドロカルビル基の例としては、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2,2,2-トリフルオロエチル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、及び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

【0008】

一つの実施形態によれば、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、式：

$(R^1R^2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ (I)
を有する。

式中、R¹は、上記で定義及び例示した通りであり；R²は、R¹、-H、-OH又は加水分解性基であり；w、x、y及びzはモル分率であり；シリコーン樹脂(A)は、1分子あたり平均で、少なくとも2つのケイ素結合水素原子、少なくとも2つのケイ素結合ヒドロキシ基、又は少なくとも2つのケイ素結合加水分解性基を有する。より詳細には、下付きのwは、0~0.8、或いは0.02~0.75、或いは0.05~0.3の値を典型的に有する。下付きのxは、0~0.6、或いは0~0.45、或いは0~0.25の値を典型的に有する。下付きのyは、0~0.99、或いは0.25~0.8、或いは0.5~0.8の値を典型的に有する。下付きのzは、0~0.35、或いは0~0.25、或いは0~0.15の値を典型的に有する。また、y+zの合計は、0よりも大きく、典型的に0.2~0.99、或いは0.5~0.95、或いは0.65~0.9である。さらに、w+xの合計は、0であり得るが、典型的に0.01~0.80、或いは0.05~0.5、或いは0.1~0.35である。

20

【0009】

本明細書で使用する場合、用語「加水分解性基」とは、ケイ素結合基が、触媒の非存在下、室温(約23±2℃)~100℃の任意の温度で数分内(例えば、30分)に水と反応してシラノール(Si-OH)基を形成することを意味する。R²により表される加水分解性基の例としては、-Cl、-Br、-OR³、-OCH₂CH₂OR³、CH₃C(=O)O-、Et(Me)C=N-O-、CH₃C(=O)N(CH₃)-、及び-OH₂が挙げられるが、これらに限定されない。式中、R³は、C₁~C₈ヒドロカルビル又はC₁~C₈ハロゲン置換ヒドロカルビルである。

30

【0010】

R³により表されるヒドロカルビル及びハロゲン置換ヒドロカルビル基は、1~8個の炭素原子、或いは3~6個の炭素原子を典型的に有する。少なくとも3個の炭素原子を含む非環式ヒドロカルビル及びハロゲン置換ヒドロカルビル基は、分枝又は非分枝構造を有し得る。R³により表されるヒドロカルビル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、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、ヘプチル及びオクチル等の非分枝及び分枝アルキル；シクロペンチル、シクロヘキシル及びメチルシクロヘキシル等のシクロアルキル；フェニル；トリル及びキシリル等のアルカリール；ベンジル及びフェネチル等のアラールキル；ビニル、アリル及びプロピニル等のアルケニル；スチリル等のアリールアルケニル；並びにエチニル及びプロピニル等のアルキニルが挙げられるが、これらに限定されない。R³により表されるハロゲン置換ヒドロ

40

50

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、及びジクロロフェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0011】

典型的に、シリコーン樹脂中のR²基の1モル%~30モル%、或いは1~15モル%が、水素、ヒドロキシ又は加水分解性基である。本明細書で使用する場合、R²における基のモル%は、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂中のR²基の全モル数に対する(A)縮合硬化型シリコーン樹脂中のケイ素結合基のモル数の比に100を乗じたものとして定義される。

【0012】

(A)縮合硬化型シリコーン樹脂の例としては、以下の式： $(Me(MeO)SiO_{2/2})_x (MeSiO_{3/2})_y (Ph(HO)SiO_{2/2})_x (PhSiO_{3/2})_y (Me_3SiO_{1/2})_w (CH_3COOSiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (Ph(MeO)SiO_{2/2})_x (MeSiO_{3/2})_y (PhSiO_{3/2})_y (Ph(MeO)(HO)SiO_{1/2})_w (MeSiO_{3/2})_y (PhSiO_{3/2})_y (Ph_2SiO_{2/2})_x (PhMeSiO_{2/2})_x (PhMe(MeO)SiO_{1/2})_w (Ph(HO)SiO_{2/2})_x (MeSiO_{3/2})_y (PhSiO_{3/2})_y (PhMeSiO_{2/2})_x$ 、及び $(Ph(HO)SiO_{2/2})_x (PhSiO_{3/2})_y (MeSiO_{3/2})_y (PhMeSiO_{2/2})_x$ を有するシリコーン樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、w、x、y及びzは上記で定義した通りであり、下付きyは、シリコーン樹脂が500~50,000の数平均分子量を有するような値を有する。前述の式における単位の順序は、決して発明の範囲を限定するものとしてはみなされない。

【0013】

(A)縮合硬化型シリコーン樹脂の具体例としては、以下の式： $(Me(MeO)Si_{2/2})_{0.05} (Me_3SiO_{1/2})_{0.75} (SiO_{4/2})_{0.2} (Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.09} (MeSiO_{3/2})_{0.67} (PhSiO_{3/2})_{0.24} (Ph(MeO)SiO_{2/2})_{0.05} (MeSiO_{3/2})_{0.45} (PhSiO_{3/2})_{0.35} (Ph_2SiO_{2/2})_{0.1} (PhMeSiO_{2/2})_{0.05} (PhMe(MeO)SiO_{1/2})_{0.02} (PhSiO_{3/2})_{0.4} (MeSiO_{3/2})_{0.45} (PhSiO_{3/2})_{0.1} (PhMeSiO_{2/2})_{0.03}$ 、及び $(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.04} (PhMe(MeO)SiO_{1/2})_{0.03} (PhSiO_{3/2})_{0.36} (MeSiO_{3/2})_{0.1} (PhMeSiO_{2/2})_{0.47}$ を有するシリコーン樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、丸括弧の外的下付き数値はモル分率を意味する。前述の式における単位の順序は、決して発明の範囲を限定するものとしてはみなされない。

【0014】

上記で説明したように、式(I)により表される(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、500~50,000の数平均分子量(Mn)を典型的に有する。或いは、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、500~10,000、或いは800~3,000のMnを有してもよい。ここで、分子量は、屈折率検出器及びシリコーン樹脂(MQ)標準物質を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される。

【0015】

(A)縮合硬化型シリコーン樹脂の25℃での粘度は、典型的に0.01Pa·s~固体であり、或いは0.1~10,000Pa·s、或いは1~100Pa·sである。式(V)により表される(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、²⁹Si NMRにより決定される時に、10%(w/w)未満、或いは5%(w/w)未満、或いは2%(w/w)のケイ素結合ヒドロキシ基を典型的に含む。

【0016】

式(I)により表される(A)縮合硬化型シリコーン樹脂の調製方法は当該技術分野において公知であり、これらの樹脂の多くは商業的に利用可能である。式(I)により表される(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、トルエン等の有機溶媒中で、クロロシラン前駆物質の適当な混合物を共加水分解することにより典型的に調製される。例えば、式：R¹

R^2_2SiCl を有する第一の化合物及び式： R^1SiCl_3 を有する第二の化合物をトルエン中で共加水分解して、水性の塩酸(aqueous hydrochloric acid)と、第一及び第二の化合物の加水分解物であるシリコーン樹脂とを形成することにより、 $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 単位及び $R^2SiO_{3/2}$ 単位を含むシリコーン樹脂を調製し得る。式中、 R^1 及び R^2 は、上記で記載及び例示した通りである。水性の塩酸及びシリコーン加水分解物を分離し、シリコーン樹脂を水で洗浄して残りの酸を除去し、温和な(mild)縮合触媒の存在下でシリコーン樹脂を加熱して必要な粘度にシリコーン樹脂を「具体化(body)」する。

【0017】

所望により、有機溶媒中でシリコーン樹脂を縮合触媒でさらに処理し、ケイ素結合ヒドロキシ基の含有量を低減し得る。或いは、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC(O)CH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $NHCOCH_3$ 及び $-SCH_3$ のような、クロロ(chloro)以外の加水分解性基を含有する第一又は第二の化合物を共加水分解してシリコーン樹脂を形成し得る。シリコーン樹脂の特性は、第一及び第二の化合物の種類、第一及び第二の化合物のモル比、縮合度、及び処理条件に依存する。

10

【0018】

他の実施形態において、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂は、(i)式： $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^1SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ 、(ii)(i)の加水分解性前駆物質、及び(iii)式： $R^4_3SiO(R^1R^4SiO)_mSiR^4_3$ を有するシリコーンゴムから選択される有機ケイ素化合物を、水、(iv)縮合触媒、及び(v)有機溶媒の存在下で反応させることによって調製したゴム変性シリコーン樹脂であり得る。式中、 R^1 及び R^2 は、上記で定義及び例示された通りであり； R^4 は、 R^1 又は加水分解性基であり； m は、 $2 \sim 1$ 、 000 、或いは $4 \sim 500$ 、或いは $8 \sim 400$ であり； w 、 x 、 y 及び z は、上記で定義及び例示された通りであり；シリコーン樹脂(i)は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素結合ヒドロキシ基又は加水分解性基を有し；シリコーン樹脂(ii)は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素結合加水分解性基を有し；シリコーン樹脂(i)中のケイ素結合ヒドロキシ基又は加水分解性基に対するシリコーン樹脂(ii)中のケイ素結合加水分解性基のモル比は、 $0.01 \sim 1.5$ 、或いは $0.05 \sim 0.8$ 、或いは $0.2 \sim 0.5$ である。典型的に、シリコーン樹脂中の1モル%～30モル%、或いは1～15モル%の R^2 基が、水素、ヒドロキシ又は加水分解性基である。

20

30

【0019】

シリコーン樹脂(i)は、 $500 \sim 50,000$ 、或いは $500 \sim 10,000$ 、或いは $800 \sim 3,000$ の数平均分子量(Mn)を典型的に有する。ここで、分子量は、屈折率検出器及びシリコーン樹脂(MQ)標準物質を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより決定される。

【0020】

シリコーン樹脂(i)として使用するのに適したシリコーン樹脂の具体例としては、以下の式： $(Me(MeOSi_{2/2}))_x(MeSiO_{3/2})_y$ 、 $(Ph(HO)SiO_{2/2})_x(PhSiO_{3/2})_y$ 、 $(Ph(MeO)SiO_{2/2})_x(PhSiO_{3/2})_y$ 、 $(MeSiO_{3/2})_y(PhSiO_{3/2})_y(PhMeSiO_{2/2})_x$ 、及び $(CH_3COOSiO_{3/2})_y(PhSiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(Me_2SiO_{2/2})_x(Ph_2SiO_{2/2})_x$ を有する樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。式中、Meはメチル；Phはフェニル； x 、 y 及び z は上記で定義した通りであり；下付きの y は、シリコーン樹脂が $500 \sim 50,000$ の数平均分子量を有するような値を有する。前述の式における単位の順序は、決して発明の範囲を限定するものとしてはみなされない。

40

【0021】

シリコーン樹脂(i)として使用するのに適したシリコーン樹脂の具体例としては、以下の式： $(Ph(HO)SiO_{2/2})_{0.03}(PhSiO_{3/2})_{0.37}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 、及び $(CH_3COOSiO_{3/2})_{0.06}(PhSiO_{3/2})_{0.3}(SiO_{4/2})_{0.04}(Me_2SiO_{2/2})_{0.2}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.4}$

50

を有する樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。式中、Meはメチル、Phはフェニル、丸括弧の外的下付き数値はモル分率を意味する。前述の式における単位の順序は、決して発明の範囲を限定するものとしてはみなされない。シリコーン樹脂(i)は、特定の式をそれぞれ有する、単一のシリコーン樹脂、又は2つ以上の異なるシリコーン樹脂を含む混合物であり得る。

【0022】

本明細書で使用される場合、用語「加水分解性前駆物質」とは、シリコーン樹脂(i)の調製のための原料(前駆物質)として使用するのに適切な加水分解性基を有するシランのことを言う。加水分解性前駆物質(ii)は、式： R^1R^2SiX 、 $R^4_2SiX_2$ 、 R^4SiX_3 及び SiX_4 により表され得る。ここで、 R^1 、 R^2 及びXは、上記で定義及び例示した通りである。

10

【0023】

加水分解性前駆物質(ii)の具体例としては、 Me_2VSiCl 、 Me_3SiCl 、 $MeSi(OEt)_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、 $MeSiCl_3$ 、 Me_2SiCl_2 、 $PhMeSiCl_2$ 、 $SiCl_4$ 、 Ph_2SiCl_2 、 $PhSi(OMe)_3$ 、 $MeSi(OMe)_3$ 、 $PhMeSi(OMe)_2$ 、及び $Si(OEt)_4$ が挙げられるが、これらに限定されない。ここで、Meはメチルであり、Etはエチルであり、Phはフェニルである。

【0024】

加水分解性前駆物質(ii)の具体例としては、式： $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{55}Si(OEt)_3$ 、 $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{16}Si(OEt)_3$ 、 $(EtO)_3SiO(Me_2SiO)_{386}Si(OEt)_3$ 、及び $(EtO)_2MeSiO(PhMeSiO)_{10}SiMe(OEt)_2$ 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。ここで、Meはメチルであり、Etはエチルである。

20

【0025】

反応は、室温(約 23 ± 2) ~ 180、或いは室温 ~ 100の温度で典型的に行われる。反応時間は、シリコーン樹脂(i)やシリコーンゴム(iii)の構造、及び温度等のいくつかの要因に依存する。成分は、縮合反応を完結するのに十分な時間の間に典型的に反応し得る。これは、 ^{29}Si NMR分光分析により決定される場合に、シリコーンゴム(iii)中にもともと存在するケイ素結合加水分解性基の少なくとも40モル%、或いは少なくとも65モル%、或いは少なくとも90モル%が縮合反応において消費されるまで、成分が反応し得ることを意味する。反応時間は、室温(約 23 ± 2) ~ 100の温度にて、典型的に1 ~ 30時間である。最適な反応時間は、通常の実験により決定され得る。

30

【0026】

適切な縮合触媒(iv)は、以下でさらに詳しく記載され、適切な有機溶媒(v)は、上記のゴム変性シリコーン樹脂の文中において記載されている。縮合触媒(iv)の濃度は、シリコーン樹脂(i)とシリコーンゴム(iii)との縮合反応を触媒するのに十分な濃度である。典型的に、縮合触媒(iv)の濃度は、シリコーン樹脂(i)の重量を基準として、0.01 ~ 5% (w/w)、或いは0.01 ~ 3% (w/w)、或いは0.05 ~ 2.5% (w/w)である。有機溶媒(v)の濃度は、反応混合物の全重量を基準として、典型的に10 ~ 95% (w/w)、或いは20 ~ 85% (w/w)、或いは50 ~ 80% (w/w)である。

40

【0027】

反応混合物中の水の濃度は、有機ケイ素化合物中の R^8 基の性質、及びシリコーンゴム中のケイ素結合加水分解性基の性質に依存する。シリコーン樹脂(i)が加水分解性基を含有する場合、水の濃度は、シリコーン樹脂(i)及びシリコーンゴム(iii)中の加水分解性基の加水分解をもたらすのに十分な濃度である。例えば、水の濃度は、混合されたシリコーン樹脂(i)及びシリコーンゴム(iii)中の加水分解性基1モルあたり、典型的に0.01 ~ 3モル、或いは0.05 ~ 1モルである。シリコーン樹脂(i)が加水分解性基を含有しない場合、微量(例えば、100 ppm)の水だけが、反応混合物に

50

要求される。微量の水は、反応物及び/又は溶媒に通常存在する。

【0028】

成分(b)であるシリカナノ粒子は、約200nm未満の物理的寸法(例えば、粒径、層厚)を少なくとも1つ有する任意のシリカ材料であり得る。シリカナノ粒子の特有用な型の一つは、ヒュームドシリカナノ粒子である。有用で商業的に利用可能な未変性(unmodified)シリカ原料の例としては、イリノイ州ネーパヴィルにあるナルコケミカルカンパニー(Nalco Chemical Co.)のNALCO 1040、1042、1050、1060、2326、2327及び2329コロイダルシリカ、デグサ(Degussa)のAerosil(登録商標)、デュポンのLudox(登録商標)、日産化学工業株式会社のSnowtex(登録商標)、バイエルのLevasil(登録商標)、又は富士シリシア化学株式会社のSilysia(登録商標)という商品表示で利用可能なナノサイズのコロイダルシリカが挙げられる。適切なヒュームドシリカとしては、例えば、取引表示「Aerosol series OX50」及び商品番号-130、-150及び-200でデグサAG(独国ハナウ(Hanau))から商業的に利用可能な製品が挙げられる。また、ヒュームドシリカは、入札(Bade)表示「CABO-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」及び「CAB-O-SILM5」でイリノイ州タスコラにあるキャボットコーポレーション(Cabot Corp.)から商業的に利用可能である。当業者は、種々のサイズ、種々の物性及び種々の組成の粒子を入手するために、気相若しくは固相反応用の火炎加水分解(アエロジル法)、プラズマ法、アーク法及びホットウォールリアクタ法(hot-wall reactor-process)、又は液相反応用のイオン交換法及び沈殿法等の様々な確立された方法を知っている。

【0029】

シリカナノ粒子は、コロイド分散の形態であり得る。したがって、シリカナノ粒子は、メタノール；エタノール；イソプロピルアルコール(IPA)；メチルイソブチルケトン等のケトン；水；酢酸；プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、ヘキサンジオール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、及びグリセロール等のジオール及びトリオール；グリセリルトリアセテート(トリアセチン)、グリセリルトリプロピオネート(トリプロピン)、及びグリセリルトリブチレート(トリブチン)等のグリセロールエステル；並びにポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール(例えば、PPG-14ブチルエーテル $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OCH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$)等のポリグリコールのような極性溶媒中に分散され得る。

【0030】

シリカ粒子径は、典型的に1~1,000nm、或いは1~100nm、或いは5~30nmの範囲である。シリカナノ粒子は、単一種類のシリカナノ粒子、又は少なくとも2つの異なる種類のシリカナノ粒子を含む混合物であり得る。シリカナノ粒子は純粋な二酸化ケイ素からなり、それらは特定量の Al_2O_3 、 ZnO 等の不純物を含有し、及び/又は Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等のカチオンを含有することが知られている。

【0031】

シリカナノ粒子の濃度は、シリコーン組成物の全重量を基準として、典型的に0.0001~99重量%、或いは0.001~75重量%、或いは10~65重量%、或いは5~50重量%、或いは20~40重量%である。シリコーン組成物は、縮合硬化型シリコーン樹脂、任意成分及びシリカナノ粒子を単一部分に含むシリコーン組成物を含有する一部形式の(one-part)組成物、或いはこれらの成分を2つ以上の部分に含む多部形式の(multi-part)組成物であり得る。

【0032】

一部形式のシリコーン組成物は、有機溶媒の補助あり又はなしに、周囲温度で規定の割合の、縮合硬化型シリコーン樹脂、シリカナノ粒子及び任意成分を混合することによって調製され得る。また、シリコーン組成物は、各部の成分を混合することによって調製され得る。また、本発明のシリコーン組成物は、その場(in-situ)で調製され得る(すなわち、シリカナノ粒子は、上記の縮合硬化型シリコーン樹脂の製造プロセスの間に添加され得

る)。混合は、バッチ工程又は連続工程のいずれにおいても、ミル加工(milling)、ブレンド、及び攪拌等の当該技術分野で公知の任意の技法により達成され得る。

【0033】

少なくとも1つの(A)縮合硬化型シリコーン樹脂を含むシリコーン組成物は、(C)架橋剤をさらに含む。(C)架橋剤は、式 $R^5_q Si X_{4-q}$ を有し得る。式中、 R^5 は、 $C_1 \sim C_8$ ヒドロカルビル又は $C_1 \sim C_8$ ハロゲン置換ヒドロカルビルであり、Xは加水分解性基であり、qは0又は1である。 R^5 により表されるヒドロカルビル及びハロゲン置換ヒドロカルビル基、及びXにより表される加水分解性基は、上記に記載及び例示されている通りである。

【0034】

(C)架橋剤の具体例としては、 $MeSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、及び $Si(OC_3H_7)_4$ 等のアルコキシシラン； $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCOCH_3)_3$ 、及び $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ 等のオルガノアセトキシシラン； $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 、 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 、及び $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 等のオルガノイミノオキシシラン； $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 及び $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 等のオルガノアセトアミドシラン； $CH_3Si[NH(s-C_4H_9)]_3$ 及び $CH_3Si(NHC_6H_{11})_3$ 等のアミノシラン；並びにオルガノアミノオキシシランが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

(C)架橋剤は、それぞれ上記したような単一のシラン、又は2つ以上の異なるシランの混合物であり得る。また、三及び四官能性シランの調製方法は、当該技術分野において公知であり、これらのシランは商業的に利用可能である。

【0036】

存在する場合、シリコーン組成物中の(C)架橋剤の濃度は、縮合硬化型シリコーン樹脂を硬化(架橋)するのに十分な濃度である。(C)架橋剤の正確な量は、所望の硬化の程度に依存し、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂中のケイ素結合水素原子、ヒドロキシ基又は加水分解性基のモル数に対する(C)架橋剤中のケイ素結合加水分解性基のモル数の比が増加するにつれて一般に増加する。典型的に、(C)架橋剤の濃度は、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂中のケイ素結合水素原子、ヒドロキシ基又は加水分解性基1モルあたり、0.2~4モルのケイ素結合加水分解性基を与えるのに十分な濃度である。(C)架橋剤の最適量は、通常の実験により容易に決定され得る。

【0037】

(D)縮合触媒は、ケイ素結合ヒドロキシ(シラノール)基の縮合を促進してSi-O-Si結合を形成するのに典型的に使用される任意の縮合触媒であり得る。縮合触媒の例としては、アミン；鉛、錫、亜鉛及び鉄とカルボン酸との錯体が挙げられるが、これらに限定されない。特に、(D)縮合触媒は、ジラウリン酸錫、錫ジオクトエート(tin dioctate)及びテトラブチル錫等の錫(II)及び錫(IV)化合物；並びにチタンテトラブトキシド(titanium tetrabutoxide)等のチタン化合物から選択され得る。

【0038】

存在する場合、(D)縮合触媒の濃度は、(A)縮合硬化型シリコーン樹脂の全重量を基準として、典型的に0.1~10%(w/w)、或いは0.5~5%(w/w)、或いは1~3%(w/w)である。

【0039】

10

20

30

40

50

シリコン組成物が(D)縮合触媒を含む場合、シリコン組成物は、典型的に、(A)縮合硬化型シリコン樹脂と(D)縮合触媒とが別々の部分にある二部形式の組成物である。

【0040】

本発明の少なくとも1つの縮合硬化型シリコン樹脂を含むシリコン組成物は、追加成分を含み得る。追加成分の例としては、米国特許第4,087,585号及び第5,194,649号で教示されている接着促進剤等の接着促進剤；染料；顔料；酸化防止剤；熱安定剤；UV安定剤；難燃剤；流動調整添加剤(flow control additive)；並びに有機溶媒及び反応性希釈剤等の希釈剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

上記のシリコン組成物の金属箔基板に対する適用は、スピコーティング、ナイフコーティング、フローコーティング(flow-coating)、スプレー(spraying)、はけ塗り(ブラッシング)、塗装(painting)、鋳造、ディップコーティング、ロッドコーティング(rod coating)、ブレードコーティング(blade coating)、エアナイフコーティング(air knife coating)、グラビアコーティング、前進及び後退ロールコーティング(forward and reverse roll coating)、スロット及び押し出しコーティング(slot and extrusion coating)、スライドコーティング(slide coating)、及びカーテンコーティング等の、固体基板にコーティングを適用する任意の慣用方法であり得る。上記したように、シリコン組成物は、シリコン組成物を硬化する前、又はシリコン組成物が硬化された後に、ガラス基板上にコーティングされ得る。

【0042】

金属箔基板の少なくとも一部は、上記のシリコン組成物でコーティングされなければならないが、シリコン組成物の均一なブレンドは、典型的に、シリコン組成物の均一層が金属箔基板の上に分配されると共に、ガラス基板の利用可能な表面の全てが典型的にシリコン組成物でコーティングされるように、金属箔基板に適用される。また、金属箔基板の両側を上記のシリコン組成物(単数又は複数)でコーティングすることが、本発明により考えられる。金属箔基板上の硬化シリコン樹脂組成物は、 $0.010\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 、或いは $0.050\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 、或いは $0.100\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ の厚さを典型的に有する。

【0043】

また代替的に、上記のシリコン組成物を含むコーティング層は、固体基板にコーティングを接着するのに有用である従来任意の接着剤を用いて金属箔基板に接着され得る。

【実施例】

【0044】

以下の実施例は、本発明の好ましい実施形態を説明するために示される。後に続く実施例で開示された技法が、発明の実施において十分に機能することが発明者によって見出された技法を表す結果、その実行の好ましい形態を構成すると考えられ得ることが、当業者によって理解されるはずである。しかしながら、本開示の観点から、当業者は、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、開示された特定の実施形態で多くの変更が行われることができ、類似又は同様の結果が得られることを理解すべきである。全てのパーセントは重量%である。

【0045】

(実施例1)

機械的攪拌機及び温度計を備えた500mlの三口丸底フラスコに、イソプロピルアルコール中のコロイダルシリカの冷却混合物(IPA-ST、日産化学工業株式会社製)200gと、脱イオン水28gとを加えた。混合物を攪拌し、氷浴で2までさらに冷却した。メチルトリメトキシシラン70.72gを酢酸3.48gと共に加え、加水分解させた。混合物をさらに3時間半の間攪拌した。次に、氷浴を除去し、混合物を室温まで温めた。室温まで温めた後、混合物を14時間攪拌して最終的な樹脂を生成した。最終的な樹脂溶液は半透明であり、1gのサンプルを150で1時間加熱することによって測定さ

10

20

30

40

50

れた固形分が24.5重量%であった。縮合硬化型シリコン樹脂の平均組成は、 $(\text{Me}(\text{i-PrO})\text{SiO}_{2/2})_{0.10}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.39}(\text{SiO}_{4/2})_{0.50}$ であった。式中、i-PrOはイソプロポキシ基を表し、 $(\text{SiO}_{4/2})_{0.50}$ は、樹脂構造におけるコア粒子(core particles)の形であり、 Na^+ 等の少量のカチオンを含有していた。

【0046】

304型ステンレス鋼箔(100 μm 厚、200mm幅)のロールであって、このステンレス鋼箔は、日本金属株式会社により製造され、伊藤忠丸紅鉄鋼株式会社(Marubeni-Itochu)により流通されている。このロールから150mm \times 200mmの片(piece)を切り出し、ラボ用ベンチトップ(lab bench top)上に広げて置いた。実施例1)で調製された樹脂溶液を、#18のバー(bar)を下ろしたバウンドワイヤ(bound wire)を用いてステンレス鋼箔の表に適用した。コーティングされたステンレス鋼箔を1時間ドラフト内に配置することによってコーティングを空気乾燥させた。次に、コーティングされた片を、以下の温度順序(150 $^{\circ}\text{C}$ までは2 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、150 $^{\circ}\text{C}$ で1時間、オープンのスイッチを切って冷却)にて、オープン内に配置して硬化させた。ステンレス鋼箔上の硬化樹脂コーティング膜は平らで亀裂がなかった。

10

【0047】

(実施例2)

バーを下ろしたバウンドワイヤ#32を用いることによって、実施例1で調製された樹脂の厚いコーティングを適用したこと以外は、実施例1に記載されたものと同じ方法で、同じ型のステンレス鋼箔の同じ大きさの片をコーティングして硬化した。

20

【0048】

(実施例3)

バーを下ろしたバウンドワイヤ#55を用いることによって、実施例1で調製された樹脂のなお一層厚いコーティングを適用したこと以外は、実施例1に記載されたものと同じ方法で、同じ型のステンレス鋼箔の同じ大きさの片をコーティングして硬化した。ステンレス鋼上の硬化樹脂コーティング膜は、まだなお平らで亀裂もなかった。

【0049】

(実施例4)

20 μm 厚のアルミニウム箔ロールをパクティブコーポレーション(Pactiv Corporation)から得た。その片を同様にコーティングして硬化した。この場合もなお、平らで亀裂のないコーティングが得られた。

30

【0050】

(実施例5)

430型ステンレス鋼箔(300mm幅、25 μm 厚)のロールもまた、伊藤忠丸紅鉄鋼株式会社から得た。ステンレス鋼箔の一方を、ロール上に45BCM溝(grooves)を有するグラビアコーターによって同じ樹脂でコーティングし、300 $^{\circ}\text{C}$ に設定した4フィート長のIR炉によって硬化した。ライン速度(line speed)は0.5フィート/分であった。コーティング厚は約3 μm であり、コーティング表面の二乗平均粗さ(RMS)は、25 $\mu\text{m}\times$ 25 μm の領域で測定した際に1.5nmであった。コーティングは、いかなる亀裂も形成することなしに、 N_2 中600 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理された。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 バーナード、トマス

アメリカ合衆国、カリフォルニア州、ムリエータ、ランチ・ハウス・ストリート 36564

(72)発明者 伊藤 真樹

東京都江戸川区南小岩4-11-6-901

(72)発明者 カツーリス、ディミトリス

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ワイルドフラワー・サークル 5810

審査官 山崎 利直

(56)参考文献 国際公開第2005/017058(WO, A1)

特開2004-291453(JP, A)

再公表特許第97/45502(JP, A1)

特表2000-505143(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00

C09D 1/00-201/10