

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5253380号  
(P5253380)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/04 (2006.01)

H O 1 L 31/04

E

請求項の数 5 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2009-506543 (P2009-506543)	(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2009-534840 (P2009-534840A)		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/US2007/009364		2200
(87) 国際公開番号	W02007/120905	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成22年4月14日 (2010.4.14)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	60/792,773		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成18年4月18日 (2006.4.18)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 渡邊 隆
前置審査		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テルル化カドミウムベース光起電力デバイスおよびその調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カドミウムおよびテルル化物を含むCdTe層、およびシリコン組成物から形成されたシリコン層(306)と、任意に金属箔層とからなる基板(106)を含み、

前記シリコン層(306)が繊維強化材をさらに含む、

テルル化カドミウム(CdTe)ベース光起電力デバイス(104)であって、

前記シリコン組成物が、

(A)  $R^2 SiO_{3/2}$  単位および/または  $SiO_{4/2}$  単位を  $R^1 R^2_2 SiO_{1/2}$  単位および/または  $R^2_2 SiO_{2/2}$  単位と組み合わせて含むシリコン樹脂、ここで  $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビル基または  $C_1 \sim C_{10}$  ハロゲン置換ヒドロカルビル基であり、両方共脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は、 $R^1$ 、アルケニル基、または水素であり、

(B) 1分子当たり平均で少なくとも2つのケイ素結合水素原子、またはケイ素結合アルケニル基を有する有機ケイ素化合物、ただしシリコン樹脂がケイ素結合アルケニル基を含むとき、有機ケイ素化合物は1分子あたりの平均数が少なくとも2つのケイ素結合水素原子を有し、シリコン樹脂がケイ素結合水素原子を含むとき、有機ケイ素化合物は1分子あたりの平均数が少なくとも2つのケイ素結合アルケニル基を有する、

(C) ヒドロシリル化触媒、

を含むヒドロシリル化硬化性シリコン組成物としてさらに定義されるデバイス。

10

20

## 【請求項 2】

前記シリコン組成物が、 $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [HSiO_3/2]_y \cdots [SiO_4/2]_z \cdots$  [式中、 $x'$ 、 $y'$ 、および $z'$ は、 $0.12x' < 1.0$ 、 $0 < y' < 0.88$ 、 $0 < z' < 0.30$ のモル分率を表し、 $y'$ および $z'$ は同時に0ではなく、 $x' + y' + z' = 1$ である]

のシロキサン単位式を有するハイドロジェンポリシロキサンを含む、請求項 1 に記載のテルル化カドミウムベース光起電力デバイス (104)。

## 【請求項 3】

前記シリコン層 (306) がナノ充填材をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載のテルル化カドミウムベース光起電力デバイス (104)。

10

## 【請求項 4】

前記 CdTe 層が、ガリウム、アルミニウム、ホウ素、硫黄、およびこれらの組合せの群から選択される金属をさらに含む、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載のテルル化カドミウムベース光起電力デバイス (104)。

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の前記テルル化カドミウムベース光起電力デバイス (104) を複数含む配列 (102)。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本願は、2006年4月18日付け出願米国特許仮出願第60/792773号の全ての利益に対して優先権を主張するものである。

## 【0002】

本発明は、一般的にテルル化カドミウムベース光起電力デバイスおよび光起電力デバイスの調製方法に関する。より具体的には、本発明はポリマー基板またはポリマー層を含む基板を含む光起電力デバイスに関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

テルル化カドミウム (CdTe) ベース光起電力デバイスは、太陽光線および他の光源からの電気発生のために良く知られている。CdTe ベース光起電力デバイスは、デバイスが光源に曝されるどの用途にも電気を供給するのに有用である。結果として、CdTe ベース光起電力デバイスの潜在的用途は広範囲に及ぶ。

30

## 【0004】

今まで、CdTe ベース光起電力デバイスは、多様性と効率の間の逆相関に起因して使用することのできる用途が限られてきた。より具体的に言えば、費用効果があるためには、光電池は単位当たりの電気のコストが従来の電源 (例えばバッテリー) と等価かまたは低くなるような効率で発電しなければならない。適切な効率を有する CdTe ベース光起電力デバイスを調製するために、デバイスは様々な環境において、350 を超える、しばしば500 を超える温度におけるアニーリングを受ける。

40

## 【0005】

今まで、500 を超えるアニーリング温度においてクラッキングに対して十分耐える能力が無いことおよび機械的に破損することが理由で、CdTe ベース光起電力デバイスの基板として有用であることが証明された材料はほとんど無い。基板としては、主として様々な種類のガラスが使用されている。しかしながら、ガラスはデバイスに重量を付加し、典型的に剛性である。ガラスの剛性は、柔軟性が必要な用途においてまたはガラス基板にクラックや破損が生ずる様な鈍力をデバイスが受けるかもしれない用途において、デバイスを不適切なものとしている。デバイスの潜在的用途が制限を受けることに加えて、ガラス基板はデバイスが個別に調製されることをも必要とする。より具体的には、もしも柔軟性のある適切な基板が発見されたならば、デバイスのロール - ツー - ロール (roll

50

- t o - r o l l ) 調製も可能になるかもしれない、これはデバイスの生産効率を大きく増加させ、調製コストを低下させるだろう。また基板の重量の減少も当然有利であろう。

【 0 0 0 6 】

C d T e ベース光起電力デバイスに使用するために、ポリイミドから形成されたある柔軟な基板が最近開発された。ポリイミド基板は、過剰な重量および非柔軟性に関して、ガラス基板の欠陥を取り除く。しかしながら、ポリイミド基板は、425 を超える温度においてクラックおよび機械的欠陥を生じやすい。この様に、ポリイミド基板を含むデバイスは、適切にアニーリングしてデバイスの効率を最大化することができない。

【特許文献1】米国特許仮出願第60/792773号

【特許文献2】米国特許第3419593号

10

【特許文献3】米国特許第4766176号

【特許文献4】米国特許第5017654号

【特許文献5】米国特許第4510094号

【特許文献6】米国特許第5496961号

【特許文献7】米国特許第4530879号

【特許文献8】米国特許第4087585号

【特許文献9】米国特許第5194649号

【特許文献10】米国特許第4260780号

【特許文献11】米国特許第4314956号

【特許文献12】米国特許第4276424号

20

【特許文献13】米国特許第4324901号

【非特許文献1】Guo他「Chemistry of Materials」、1998年、10巻、531~536頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

既存のガラスまたはポリイミドの基板を含むC d T e ベース光起電力デバイスの欠陥により、デバイスの最大効率を得るために、柔軟で且つ350 を超える、しばしば500 を超えるアニーリング温度に十分に耐える基板を含むC d T e ベース光起電力デバイスを提供する機会が残されている。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、テルル化カドミウム(C d T e ) ベース光起電力デバイスおよびそれを調製する方法を提供する。C d T e ベースデバイスは、カドミウムおよびテルル化物を含むC d T e 層を含む。C d T e ベース光起電力デバイスは、シリコン組成物から形成されたシリコン層を含む基板をさらに含む。この基板は、シリコン組成物から形成されたシリコン層を含むため、柔軟であり且つ350 を超える、しばしば500 を超えるアニーリング温度に十分耐えることができ、デバイスの最大効率を得る。

【 0 0 0 9 】

本発明は、添付の図面と関連させて以下の詳細な説明を参照することによってより良く理解されるので、本発明の他の利点は容易に認識されるであろう。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 0 】

図1および2を参照すると、本発明は基板106を含むテルル化カドミウム(C d T e ) ベース光起電力デバイス104を提供する。基板106は、シリコン組成物から形成されたシリコン層306を含む。具体的には、図3に示す一実施形態において、基板106は繊維強化材302を含むシリコン層306を含む。図4に示す別の実施形態において、基板106はシリコン組成物から形成されたシリコン層306および金属箔層312を含む。配列102は、複数のC d T e ベース光起電力デバイス104を含めて提供することができる。配列102は、配列102に注ぐ光108から電流を発生するのに

50

使用することができる。配列 1 0 2 によって発生した電流は、端子 1 1 0 を経由してアクセスすることができ、様々な目的に使用することができる。例えば、配列 1 0 2 は宇宙船または高高度の航空船に電力を供給するために使用することができる。

#### 【 0 0 1 1 】

シリコン層 3 0 6 は、柔軟性がある、実質的なクラッキングを示すことなく 3 5 0 を超え、しばしば 5 0 0 を超えるアニーリング温度に耐える十分な能力を有する基板 1 0 6 を提供する。さらにシリコン組成物は、一旦硬化したならば典型的に高い電気抵抗性を有する。結果として、C d T e ベース光起電力デバイス 1 0 4 は、以下に詳細に説明するように最大効率で調製することができ、さらに基板 1 0 6 の柔軟性により、非平面形の用途にも使用することができる。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の一実施形態において、シリコン組成物は、シリコン樹脂 ( A )、有機ケイ素化合物 ( B )、およびヒドロシリル化触媒 ( C ) を含むヒドロシリル化 - 硬化性シリコン組成物としてさらに定義される。シリコン樹脂 ( A ) は、典型的にケイ素結合アルケニル基またはケイ素結合水素原子を有する。シリコン樹脂 ( A ) は、典型的に  $R^2 SiO_{3/2}$  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、 $R^1 R^2_2 SiO_{1/2}$  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 (ここで  $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビル基または  $C_1 \sim C_{10}$  ハロゲン置換ヒドロカルビル基であり、両方共脂肪族不飽和を含まず、 $R^2$  は、 $R^1$ 、アルケニル基、または水素である) と組み合わせて含むコポリマーである。例えば、シリコン樹脂は、D T 樹脂、M T 樹脂、M D T 樹脂、D T Q 樹脂、M T Q 樹脂、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 樹脂とすることができる。本明細書で使用する場合、「脂肪族不飽和を含まない」という用語は、ヒドロカルビルまたはハロゲン置換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。

#### 【 0 0 1 3 】

$R^1$  によって表される  $C_1 \sim C_{10}$  のヒドロカルビル基および  $C_1 \sim C_{10}$  水素置換ヒドロカルビル基は、典型的に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含む非環式のヒドロカルビルおよび水素置換ヒドロカルビル基は、分岐または非分岐構造を有することができる。 $R^1$  によって表されるヒドロカルビル基の例には、それだけに限定されないが、アルキル基、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、およびデシルなど、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシルなど、アリール基、例えばフェニルおよびナフチルなど、アルカリル基、例えばトリルおよびキシリルなど、アラルキル基、例えばベンジルおよびフェネチルが含まれる。 $R^1$  によって表されるハロゲン置換ヒドロカルビル基の例には、それだけに限定されないが、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含まれる。

#### 【 0 0 1 4 】

$R^2$  によって表されるアルケニル基は、シリコン樹脂中で同じでも異なってもよく、典型的に 2 ~ 10 個の炭素原子、あるいは 2 ~ 6 個の炭素原子を有し、それだけに限定されないが、ビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、およびオクテニルがその例である。一実施形態において、 $R^2$  は主としてアルケニル基である。この実施形態において、シリコン樹脂中の  $R^2$  によって表される基の、典型的に少なくとも 50 モル%、あるいは少なくとも 65 モル%、あるいは少なくとも 80 モル%がアルケニル基である。本明細書で使用する場合、 $R^2$  中のアルケニル基のモル%は、シリコン樹脂中のケイ素結合ア

10

20

30

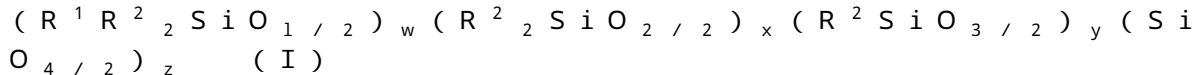
40

50

ルケニル基のモル数の、樹脂中の  $R^2$  基の総モル数に対する比率に 100 を乗じたものとして定義される。別の実施形態において、 $R^2$  は主として水素である。この実施形態において、シリコン樹脂中の  $R^2$  によって表される基の典型的に少なくとも 50 モル%、あるいは少なくとも 65 モル%、あるいは少なくとも 80 モル% は水素である。 $R^2$  中の水素のモル% は、シリコン樹脂中のケイ素結合水素のモル数の、樹脂中の  $R^2$  基の総モル数に対する比率に 100 を乗じたものとして定義される。

#### 【0015】

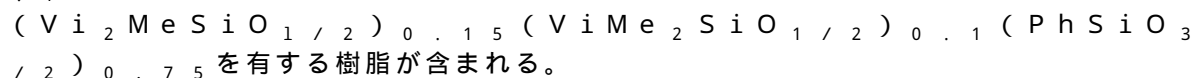
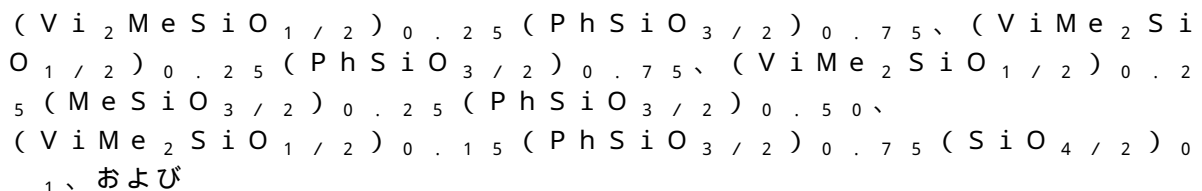
第 1 の実施形態によれば、シリコン樹脂 (A) は次式を有する。



式中、 $R^1$  および  $R^2$  は上で説明され例示された通りであり、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、および  $z$  はモル分率である。典型的に、式 (I) で表されるシリコン樹脂は、平均で 1 分子当たり少なくとも 2 つのケイ素結合アルケニル基を有する。より具体的には、下付き文字  $w$  は、典型的に 0 ~ 0.9、あるいは 0.02 ~ 0.75、あるいは 0.05 ~ 0.3 の値を有する。下付き文字  $x$  は、典型的に 0 ~ 0.9、あるいは 0 ~ 0.45、あるいは 0 ~ 0.25 の値を有する。下付き文字  $y$  は、典型的に 0 ~ 0.99、あるいは 0.25 ~ 0.8、あるいは 0.5 ~ 0.8 の値を有する。下付き文字  $z$  は、典型的に 0 ~ 0.85、あるいは 0 ~ 0.25、あるいは 0 ~ 0.15 の値を有する。同様に、比率  $y + z / (w + x + y + z)$  は、典型的に 0.1 ~ 0.99、あるいは 0.5 ~ 0.95、あるいは 0.65 ~ 0.9 である。さらに、比率  $w + x / (w + x + y + z)$  は、典型的に 0.01 ~ 0.90、あるいは 0.05 ~ 0.5、あるいは 0.1 ~ 0.35 である。

#### 【0016】

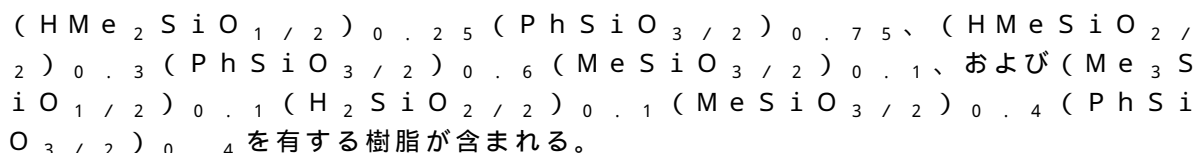
$R^2$  が主としてアルケニル基の場合、上記の式 (I) によって表されるシリコン樹脂の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式



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、カッコの外的下付き数値は、上述の式 (I) に関して記述された  $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、または  $z$  に相当するモル分率を意味する。前述の式における単位の順序は、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。

#### 【0017】

$R^2$  が主として水素の場合、上記の式 (I) によって表されるシリコン樹脂の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式



式中、 $Me$  はメチルであり、 $Ph$  はフェニルであり、カッコ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、決して本発明の範囲を制限すると見なしてはならない。

#### 【0018】

式 (I) によって表されるシリコン樹脂は、典型的に 500 ~ 50,000、あるいは 500 ~ 10,000、あるいは 1,000 ~ 3,000 の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有しており、分子量は、低角度レーザー光散乱検出器を使用したゲル透過型クロマトグラフィー、または屈折率検出器およびシリコン樹脂 (MQ) 標準によって測定される。

## 【0019】

式(I)によって表されるシリコン樹脂の25における粘度は、典型的に0.01~100,000 Pa・s、あるいは0.1から10,000 Pa・s、あるいは1~100 Pa・sである。

## 【0020】

式(I)によって表されるシリコン樹脂は、 $^{29}\text{Si}$  NMRによって測定して、典型的に10重量%未満、あるいは5重量%未満、あるいは2重量%未満のケイ素結合ヒドロキシ基を含む。

## 【0021】

式(I)によって表されるシリコン樹脂の調製方法は、当該技術分野において良く知られている。これら樹脂の多くが市販されている。式(I)によって表されるシリコン樹脂は、典型的にトルエンなどの有機溶媒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、 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 単位を含むシリコン樹脂は、式 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiCl}$ を有する第1の化合物と式 $\text{R}^2\text{SiCl}_3$ を有する第2の化合物( $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は上で定義し例示した通りである)を、トルエン中で同時加水分解して塩酸水溶液と第1および第2化合物の加水分解物であるシリコン樹脂を形成することによって調製することができる。塩酸水溶液とシリコン樹脂を分離し、シリコン樹脂を水で洗浄して残留酸を除去し、穏やかな縮合触媒の存在下で加熱してシリコン樹脂を所望する粘度を持つものにする。

## 【0022】

所望する場合、シリコン樹脂はさらに有機溶媒中において縮合触媒で処理して、ケイ素結合ヒドロキシ基の含有量を減少させることができる。別な方法として、-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、クロロ基以外の加水分解可能な基を含有する第1および第2化合物は、同時加水分解してシリコン樹脂を形成することができる。シリコン樹脂の性質は、第1および第2化合物の種類、第1および第2化合物のモル比、縮合の程度、および処理条件に依存する。

## 【0023】

ヒドロシリル化-硬化性シリコン組成物は、シリコン樹脂中のケイ素結合アルケニル基またはケイ素結合の水素原子と反応することのできる、ケイ素結合水素原子またはケイ素結合アルケニル基を有する架橋剤(B)をさらに含む。架橋剤(B)は、1分子当たり平均で少なくとも2つのケイ素結合水素原子、あるいは1分子当たり少なくとも3つのケイ素結合水素原子を有する。架橋は、シリコン樹脂(A)中の1分子当たりのアルケニル基の平均数と、架橋剤(B)中の1分子当たりのケイ素結合水素原子の平均数の合計が4つより大きいときに起こることが理解される。架橋剤(B)は、シリコン樹脂(A)を硬化するのに十分な量で存在する。

## 【0024】

架橋剤(B)は、典型的に有機ケイ素化合物であり、さらに有機ハイドロジェンシラン、有機ハイドロジェンシロキサン、またはこれらの混合物として定義することもできる。有機ケイ素化合物の構造は、直線、分岐、環式、または樹脂性であることができる。非環式ポリシランおよびポリシロキサンにおいて、ケイ素結合水素原子は、末端、ペンダント、または末端およびペンダントの両方の位置を占めることができる。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的に3~12個のケイ素原子、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。

## 【0025】

有機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とすることができる。 $\text{R}^2$ が主としてアルケニル基の場合、本発明の目的に適した有機ハイドロジェンシランの特定の例には、それだけに限定されないが、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

10

20

30

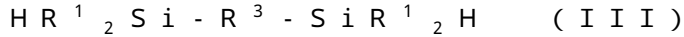
40

50

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) メチレンが含まれる。R<sup>2</sup> が主として水素の場合、本発明の目的に適した有機ハイドロジェンシランの特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式、Vi<sub>4</sub>Si、PhSiVi<sub>3</sub>、MeSiVi<sub>3</sub>、PhMeSiVi<sub>2</sub>、Ph<sub>2</sub>SiVi<sub>2</sub>、およびPhSi(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、Viはビニルである) を有するシランが含まれる。

【0026】

有機ハイドロジェンシランは、また次式を有することができる。

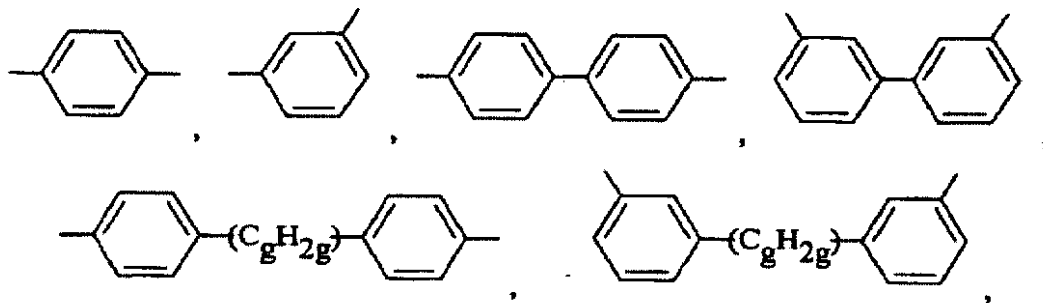


式中、R<sup>1</sup> は上で定義し例示した通りであり、R<sup>3</sup> は、脂肪族不飽和を含まず、以下の構造から選択される式を有するヒドロカルビルン基である。

10

【0027】

【化1】



20

【0028】

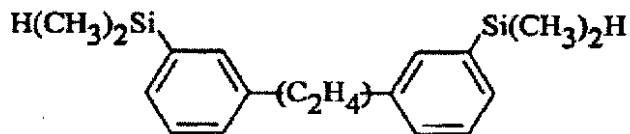
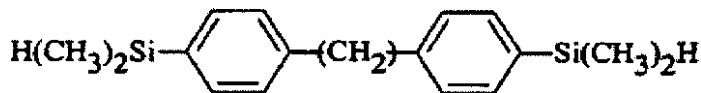
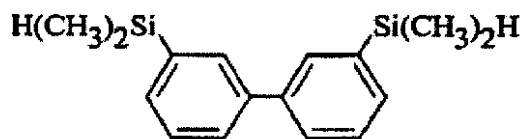
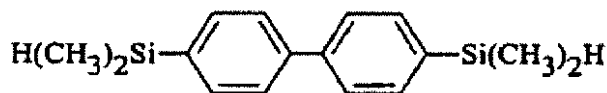
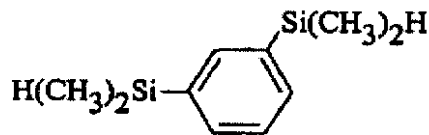
ここで、g は 1 から 6 である。

【0029】

式 (III) (式中、R<sup>1</sup> および R<sup>3</sup> は、上で説明し例示した通りである) を有する有機ハイドロジェンシランの特定の例には、それだけに限定されないが、以下の構造から選択される式を有する有機ハイドロジェンシランが含まれる。

【0030】

## 【化 2】



## 【 0 0 3 1 】

有機ハイドロジェンシランを調製する方法は、当該技術分野において知られている。例えば、有機ハイドロジェンシランは、グリニャール試薬のアルキルまたはアリールハロゲン化物との反応により調製することができる。特に、式  $\text{H R}^1_2\text{Si} - \text{R}^3 - \text{Si R}^1_2\text{H}$  を有する有機ハイドロジェンシランは、式  $\text{R}^3\text{X}_2$  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を用いて処理し、相当するグリニャール試薬を生成し、次いでグリニャール試薬を、式  $\text{H R}^1_2\text{SiCl}$  を有するクロロシランで処理することで調製することができる（式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^3$  は、上で説明し例示した通りである）。

## 【 0 0 3 2 】

有機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とすることができる。 $\text{R}^2$  が主として水素の場合、架橋剤（B）として使用するのに適した有機シロキサンの例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシロキサンが含まれる。

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

## 【 0 0 3 3 】

$\text{R}^2$  が主としてアルケニル基の場合、本発明の目的に適した有機ハイドロジェンシロキ

10

20

30

40

50



サンの特定の例には、それだけに限定されないが、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(メチルヒ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/メチルヒドロジェンシロキサン)、ジメチルヒドロジェンシロキシ末端ポリ(メチルヒドロジェンシロキサン)、および  $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  単位、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位、および  $\text{SiO}_{4/2}$  単位(式中、Me はメチルである)を含む樹脂が含まれる。

#### 【0034】

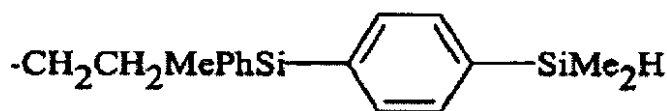
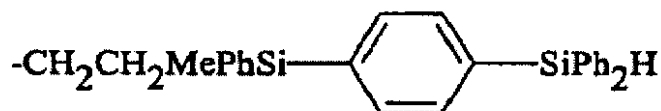
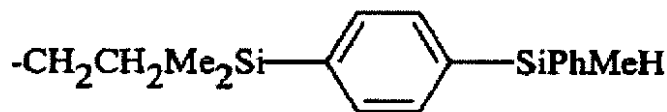
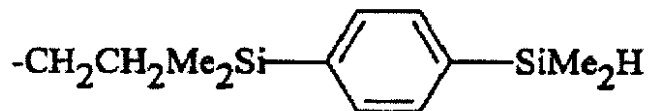
有機ヒドロジェンシロキサンは、また有機ヒドロジェンポリシロキサン樹脂であることができる。有機ヒドロジェンポリシロキサン樹脂は、典型的に  $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$  単位、すなわち T 単位、および/または  $\text{SiO}_{4/2}$  単位、すなわち Q 単位を、 $\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiO}_{1/2}$  単位、すなわち M 単位、および/または  $\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2}$  単位、すなわち D 単位( $\text{R}^1$  は上で説明し例示した通りである)と組み合わせて含むコポリマーである。例えば、有機ヒドロジェンポリシロキサン樹脂は、DT 樹脂、MT 樹脂、MDT 樹脂、DTQ 樹脂、MTQ 樹脂、MDTQ 樹脂、DQ 樹脂、MQ 樹脂、DTQ 樹脂、MTQ 樹脂、または MDQ 樹脂とすることができる。

#### 【0035】

$\text{R}^4$  によって表される基は、 $\text{R}^1$  または少なくとも1つのケイ素結合水素原子を有するオルガノシリルアルキル基である。 $\text{R}^4$  によって表されるオルガノシリルアルキル基の例は、それだけに限定されないが、以下の構造から選択される式を有する基を含む。

#### 【0036】

##### 【化3】



#### 【0037】

- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{H}$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SiMePhH}$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhH}$ 、-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiPh}_2\text{H}$ 、-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhC}_n\text{H}_{2n}\text{SiPh}_2\text{H}$ 、
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhC}_n\text{H}_{2n}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、-  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiMePhH}$ 、および
- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMePhOSiPh(OSiMePhH)}_2$

10

20

30

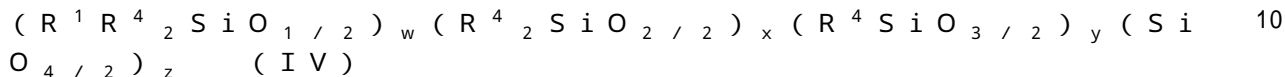
40

50

式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、下付き文字nは、2～10の値を有する。有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂中のR<sup>4</sup>によって表される基の典型的に少なくとも50モル%、あるいは少なくとも65モル%、あるいは少なくとも80モル%が、少なくとも1つのケイ素結合水素原子を有するオルガノシリルアルキル基である。本明細書で使用する場合、R<sup>4</sup>中のオルガノシリルアルキル基のモル%は、シリコーン樹脂中のケイ素結合オルガノシリルアルキル基のモル数の、樹脂中のR<sup>4</sup>基の総モル数に対する比に100を乗じたものと定義される。

#### 【0038】

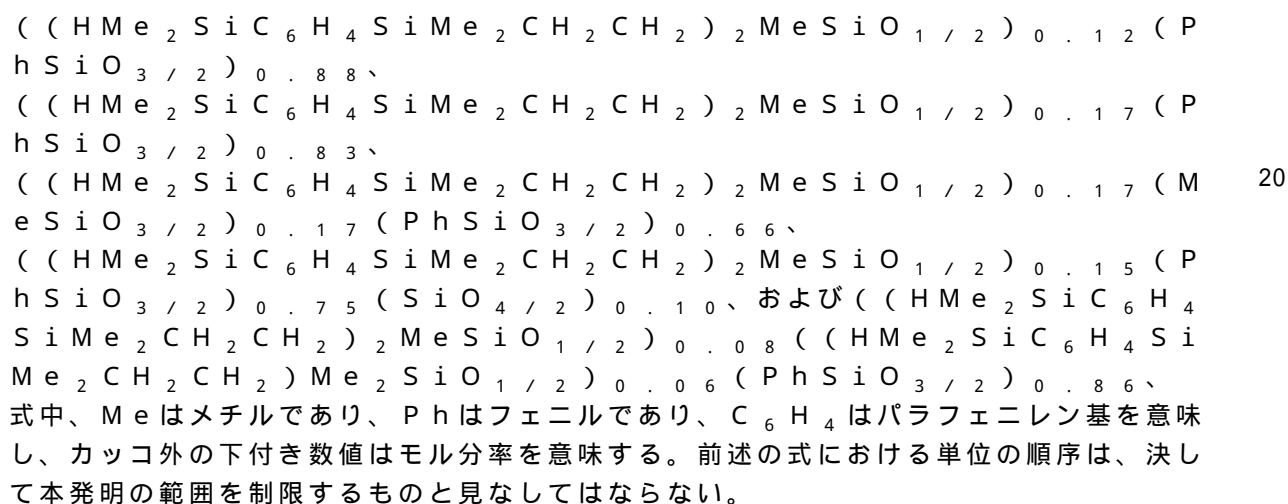
有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、典型的に以下の式を有する。



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、w、x、y、およびzは、それぞれ上で定義し例示した通りである。

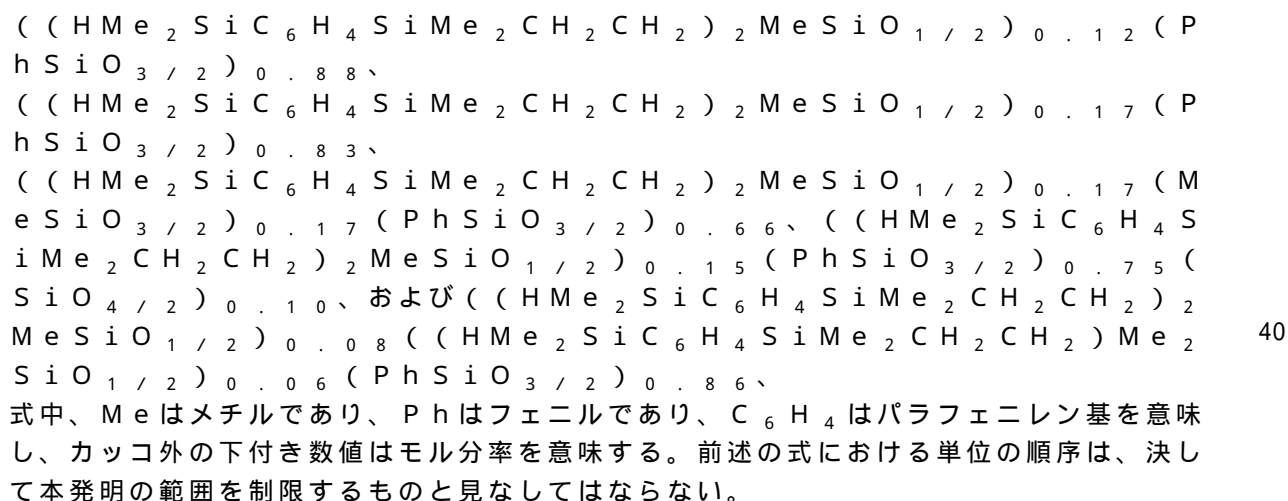
#### 【0039】

上記式(IV)によって表される有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有する樹脂が含まれる。



#### 【0040】

有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有する樹脂が含まれる。



#### 【0041】

式(IV)を有する有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、上記の式(I)によって表される式(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>w</sub>(R<sup>2</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>(R<sup>2</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>z</sub>を有するシリコーン樹脂(a)と、1分子当たり平均で2～4個のケイ素結合水素原子を有し分子量が1,000未満である有機ケイ素化合物(b)を含む反応混合物を、ヒドロシリル化触媒(c)、場合によっては有機溶媒(d)の存在下

で反応させることで調製することができる(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、および $z$ は、それぞれ上で定義し例示した通りである)。但し、シリコーン樹脂(a)は、1分子当たり平均で少なくとも2つのケイ素結合アルケニル基を有し、(b)中のケイ素結合水素原子の(a)中のアルケニル基に対するモル比が1.5~5である。シリコーン樹脂(a)が、ヒドロシリル化-硬化性シリコーン組成物中で成分(A)として使用されている特定シリコーン樹脂と同じかまたは異なることができる。

#### 【0042】

上で説明したように、有機ケイ素化合物(b)は、1分子当たり平均で2~4個のケイ素結合水素原子を有する。あるいは、有機ケイ素化合物(b)は、1分子当たり平均で2~3個のケイ素結合水素原子を有する。上で説明したように、有機ケイ素化合物(b)は、典型的に1,000未満の、あるいは750未満の、あるいは500未満の分子量を有する。有機ケイ素化合物(b)は、 $R^1$ に関して上で説明し例示したように、共に脂肪族不飽和を含まないヒドロカルビル基およびハロゲン置換ヒドロカルビル基の群から選択することのできるケイ素結合有機基をさらに含む。

10

#### 【0043】

有機ケイ素化合物(b)は、それぞれ上で詳しく説明し例示した有機ハイドロジェンシランまたは有機ハイドロジェンシロキサンであることができる。

#### 【0044】

有機ケイ素化合物(b)は、それぞれ上で説明した、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を含む混合物とすることができる。例えば、有機ケイ素化合物(B)は、単一有機ハイドロジェンシラン、2つの異なる有機ハイドロジェンシランの混合物、単一有機ハイドロジェンシロキサン、2つの異なる有機ハイドロジェンシロキサンの混合物、または有機ハイドロジェンシランと有機ハイドロジェンシロキサンの混合物とすることができる。有機ケイ素化合物(b)中のケイ素結合水素原子の、シリコーン樹脂(a)中のアルケニル基に対するモル比は、典型的に1.5~5、あるいは1.75~3、あるいは2~2.5である。

20

#### 【0045】

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、良く知られたヒドロシリル化触媒とすることができる。そのヒドロシリル化反応における高い活性により、典型的に白金族金属は白金である。

30

#### 【0046】

(c)に適した特定のヒドロシリル化触媒は、ヒドロシリル化触媒に関する部分が参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第3419593号(Willing)によって開示されている、塩化白金酸およびあるビニル含有有機シロキサンの複合体を含む。この種類の触媒は、塩化白金酸と1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとの反応生成物である。

#### 【0047】

ヒドロシリル化触媒は、その表面に白金族金属を有する固体支持体を含む担持ヒドロシリル化触媒とすることもできる。担持触媒は、式(IV)によって表される有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂から、例えば反応混合物のろ過によって便利に分離することができる。担持触媒の例には、それだけに限定されないが、炭素担持白金、炭素担持パラジウム、炭素担持ルテニウム、炭素担持ロジウム、シリカ担持白金、シリカ担持パラジウム、アルミナ担持白金、アルミナ担持パラジウム、およびアルミナ担持ルテニウムが含まれる。

40

#### 【0048】

ヒドロシリル化触媒(c)の濃度は、シリコーン樹脂(a)の有機ケイ素化合物(b)との付加反応に触媒作用を及ぼすのに十分な濃度である。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)の合わせた重量に対して、典型的に0.1~1000ppmの白金族金属を、あるいは1~500ppmの白金族金属を

50

、あるいは5～150ppmの白金族金属を提供するのに十分な量である。白金族金属が0.1ppm未満では、反応速度は非常に遅い。1000ppmを超える白金族金属の使用は、感知できるほどの反応速度の増加をもたらさず、それ故不経済である。

#### 【0049】

有機溶媒(d)は、少なくとも1つの有機溶媒を含む。有機溶媒(d)は、本方法の条件の下で、シリコーン樹脂(a)、有機ケイ素化合物(b)、または得られた有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂と反応せず、成分(a)、(b)、および有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂と混和性の任意の非プロトン性または双極性非プロトン性有機溶媒とすることができる。

#### 【0050】

本発明の目的に適した有機溶媒(d)の例には、それだけに限定されないが、飽和脂肪族炭化水素、例えばn-ペンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタンおよびドデカンなど、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など、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンなど、環状エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)およびジオキサンなど、ケトン、例えばメチルイソブチルケトン(MIBK)など、ハロゲン化アルカン、例えばトリクロロエタンなど、およびハロゲン化芳香族炭化水素、例えばブロモベンゼンおよびクロロベンゼンなど、が含まれる。有機溶媒(d)は、単一の有機溶媒またはそれぞれが上で説明された2つ以上の異なる有機溶媒を含む混合物とすることができる。有機溶媒(d)の濃度は、反応混合物の総重量に対して、典型的に0～99重量%、あるいは30～80重量%、あるいは45～60重量%である。

#### 【0051】

式(IV)で表される有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂を形成する反応は、ヒドロシリル化反応に適した任意の標準的反應装置で実施することができる。適切な反應装置には、ガラスおよびテフロン(登録商標)ライニングしたガラス製反應装置が含まれる。典型的に、反應装置は攪拌器などの攪拌手段を備えている。また、典型的に反應は湿分を含まない窒素またはアルゴンなどの不活性雰囲気中で実施される。

#### 【0052】

シリコーン樹脂(a)、有機ケイ素化合物(b)、ヒドロシリル化触媒(c)、および場合によっては有機溶媒(d)は、どのような順序でも混合することができる。典型的に、有機ケイ素化合物(b)およびヒドロシリル化触媒(c)を、シリコーン樹脂(a)および場合により有機溶媒(d)を導入する前に混合する。反應は、典型的に0～150の温度、あるいは室温(約 $23 \pm 2$ )～115において実施される。温度が0未満の場合、反應速度は典型的に非常に遅い。反應時間は、シリコーン樹脂(a)および有機ケイ素化合物(b)の構造、ならびに温度などの幾つかの要因に依存する。反應時間は、典型的に室温(約 $23 \pm 2$ )～150の温度において1～24hである。最適な反應時間は、通常の実験によって決定されてよい。

#### 【0053】

式(IV)によって表される有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、分離または精製することなく使用することができ、または有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、従来の蒸発方法によって、大部分の有機溶媒(d)から分離することができる。例えば、反應混合物は減圧下で加熱することができる。さらに、ヒドロシリル化触媒(c)が上で説明したような担持触媒の場合、有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂は、反應混合物のろ過によってヒドロシリル化触媒(c)から容易に分離することができる。しかしながら、ヒドロシリル化触媒は有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂と混合したままでヒドロシリル化触媒(C)として使用することもできる。

#### 【0054】

架橋剤(B)は、それぞれ上で説明した、単一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を含む混合物とすることができる。例えば、架橋剤(B)は、単一の有機ハイドロジェンシラン、2つの異なる有機ハイドロジェンシランの混合物、単一の有

10

20

30

40

50

機ハイドロジェンシロキサン、2つの異なる有機ハイドロジェンシロキサンの混合物、または有機ハイドロジェンシランと有機ハイドロジェンシロキサンとの混合物とすることができる。特に、架橋剤(B)は、架橋剤(B)の総重量に対して少なくとも0.5重量%、あるいは少なくとも50重量%、あるいは少なくとも75重量%の量の式(IV)を有する有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂を含む混合物とすることができ、架橋剤(B)はさらに有機ハイドロジェンシランおよび/または有機ハイドロジェンシロキサン(後者は有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂とは異なる)を含むことができる。

#### 【0055】

架橋剤(B)の濃度は、シリコーン樹脂(A)を硬化(架橋)するのに十分な濃度である。正確な架橋剤(B)の量は、所望する硬化の程度に依存する。架橋剤(B)の濃度は、シリコーン樹脂(A)中のアルケニル基1モル当たり、典型的に0.4から2モルのケイ素結合水素原子、または0.8から1.5モルのケイ素結合水素原子、または0.9から1.1モルのケイ素結合水素原子を提供するのに十分な濃度である。

#### 【0056】

ヒドロシリル化触媒(C)は、シリコーン樹脂(A)と架橋剤(B)の間の反応を促進する少なくとも1つのヒドロシリル化触媒を含む。一実施形態において、ヒドロシリル化触媒(C)は、有機ハイドロジェンポリシロキサン樹脂生成のために上で説明したヒドロシリル化触媒(c)と同じでもよい。加えて、ヒドロシリル化触媒(C)は、熱可塑性樹脂中にカプセル化した白金族金属を含む、マイクロカプセル化した白金族金属含有触媒とすることもできる。マイクロカプセル化したヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、長期間、典型的には数ヶ月またはそれ以上周囲条件の下で安定であり、熱可塑性樹脂の融点または軟化点を超える温度において相対的に急速に硬化する。マイクロカプセル化したヒドロシリル化触媒およびこれらを調製する方法は当該技術分野において良く知られており、米国特許第4766176号およびそこにおける参考文献、ならびに米国特許第5017654号において例示されている。ヒドロシリル化触媒(C)は、単一触媒または構造、形態、白金族金属、錯体配位子、および熱可塑性樹脂などの少なくとも1つの特性が異なる、2つ以上の異なる触媒を含有する混合物とすることができる。

#### 【0057】

別の実施形態において、ヒドロシリル化触媒(C)は、少なくとも1つの光活性化ヒドロシリル化触媒であってよい。光活性化ヒドロシリル化触媒は、波長が150~800nmの放射線の被曝においてシリコーン樹脂(A)および架橋剤(B)のヒドロシリル化を触媒作用することが可能な任意のヒドロシリル化触媒とすることができる。光活性化ヒドロシリル化触媒は、白金族金属または白金族金属を含有する化合物を含む任意の良く知られたヒドロシリル化触媒とすることができる。白金族金属は、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウムおよびイリジウムを含む。典型的に、そのヒドロシリル化反応における高活性により、白金族金属は白金である。本発明のシリコーン組成物において使用するための特定の光活性化ヒドロシリル化触媒の適切さは、通常の実験において容易に決定することができる。

#### 【0058】

本発明の目的に適した光活性化ヒドロシリル化触媒の特定の例には、それだけに限定されないが、白金(1I)-ジケトナート錯体、例えば白金(II)ビス(2,4-ペンタンジオエート)、白金(II)ビス(2,4-ヘキサジオエート)、白金(II)ビス(2,4-ヘプタンジオエート)、白金(II)ビス(1-フェニル-1,3-ブタンジオエート)、白金(II)ビス(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオエート)、白金(II)ビス(1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオエート)など、(シクロペンタジエニル)トリアルキル白金錯体、例えば(Cp)トリメチル白金、(Cp)エチルジメチル白金、(Cp)トリエチル白金、(クロロ-Cp)トリメチル白金、および(トリメチルシリル-Cp)トリメチル白金(式中、Cpはシクロペンタジエニルを表す)など、トリアゼンオキシド-遷移金属錯体、例えばPt[C<sub>6</sub>

$\text{H}_5\text{NNNOCH}_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCC}_6\text{H}_{11}]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{p-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{NNNOCC}_6\text{H}_{11}]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3]_4$ 、1,5-シクロオクタジエン $\text{Pt}[\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCC}_6\text{H}_{11}]_2$ 、1,5-シクロオクタジエン $\text{Pt}[\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3]_2$ 、 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{Rh}[\text{p-CN-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCC}_6\text{H}_{11}]$ 、および $\text{Pd}[\text{p-CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{-C}_6\text{H}_4\text{NNNOCH}_3]_2$ （式中、 $x$ は1、3、5、11、または17である）など、（-ジオレフィン）（-アリール）白金錯体、例えば（ $^4$ -1,5-シクロオクタジエニル）ジフェニル白金、（ $^4$ -1,3,5,7-シクロオクタテトラエニル）ジフェニル白金、（ $^4$ -2,5-ノルボラジエニル）ジフェニル白金、（ $^4$ -1,5-シクロオクタジエニル）ビス-（4-ジメチルアミノフェニル）白金、（ $^4$ -1,5-シクロオクタジエニル）ビス-（4-アセチルフェニル）白金および（ $^4$ -1,5-シクロオクタジエニル）ビス-（4-トリフルオロメチルフェニル）白金など、が含まれる。典型的に、光活性ヒドロシリル化触媒は、 $\text{Pt}(\text{II})$ -ジケトネート錯体であり、より具体的には、触媒は白金（ $\text{II}$ ）ビス（2,4-ペンタンジオエート）である。ヒドロシリル化触媒（C）は、単一の光活性ヒドロシリル化触媒または2つ以上の異なる光活性ヒドロシリル化触媒からなる混合物とすることができる。

10

#### 【0059】

光活性ヒドロシリル化触媒の調製方法は、当該技術分野において良く知られている。例えば白金（ $\text{II}$ ）-ジケトネートの調製方法は、Guo他（「Chemistry of Materials」、1998年、10巻、531～536頁）によって報告されている。（-シクロペンタジエニル）-トリアルキル白金錯体の調製方法は米国特許第4510094号に開示されている。トリアゼンオキシド遷移金属錯体の調製方法は、米国特許第5496961号に開示されている。（-ジオレフィン）（-アリール）白金錯体の調製方法は、米国特許第4530879号において教示されている。

20

#### 【0060】

ヒドロシリル化触媒（C）の濃度は、シリコーン樹脂（A）と架橋剤（B）の付加反応に触媒作用を及ぼすのに十分な濃度である。ヒドロシリル化触媒（C）の濃度は、シリコーン樹脂（A）と架橋剤（B）を合わせた重量に対して、典型的に0.1～1000ppmの白金族金属、あるいは0.5～100ppmの白金族金属、あるいは1～25ppmの白金族金属を提供するのに十分な濃度である。

30

#### 【0061】

場合により、ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、(i)  $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}(\text{R}^2_2\text{SiO})_a\text{SiR}^2_2\text{R}^1$  および (ii)  $\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_b\text{SiR}^1_2\text{R}^5$  の群から選択される式を有するシリコーンゴム（D）をさらに含む。式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は上で定義し例示した通りであり、 $\text{R}^5$  は、 $\text{R}^1$  または -H であり、下付き文字  $a$  および  $b$  は、それぞれ1～4、または2～4、または2～3であり、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、および  $z$  もまた上で定義し例示した通りである。但し、シリコーン樹脂およびシリコーンゴム（D）（i）は、1分子当たりそれぞれが平均で少なくとも2つのケイ素結合アルケニル基を有し、シリコーンゴム（D）（ii）は1分子当たり平均で少なくとも2つのケイ素結合水素原子を有し、シリコーンゴム（D）中のケイ素結合アルケニル基またはケイ素結合水素原子の、シリコーン樹脂（A）中のケイ素結合アルケニル基に対するモル比は、0.01～0.5である

40

#### 【0062】

成分（D）（i）として使用するのに適した特定のシリコーンゴムの例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシリコーンゴムが含まれる。

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_a\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_a\text{SiMe}_2\text{Vi}$ 、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、および下付き

50

文字 a は 1 から 4 の値を有する。シリコーンゴム (D) (i) は、単一シリコーンゴムまたはそれぞれが (D) (i) のための式を満足する 2 つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物とすることができる。

【0063】

シリコーンゴム (D) (ii) として使用するのに適した特定のシリコーンゴムの例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシリコーンゴムが含まれる。

$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{PhMeSiO})_b\text{SiMe}_2\text{H}$ 、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、および下付き文字 b は 1 から 4 の値を有する。成分 (D) (ii) は、単一シリコーンゴムまたはそれぞれが (D) (ii) のための式を満足する 2 つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物とすることができる。

10

【0064】

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

【0065】

シリコーンゴム (D) が (D) (i) の場合、架橋剤 (B) の濃度は、架橋剤 (B) 中のケイ素結合水素原子のモル数の、シリコーン樹脂 (A) 中のケイ素結合アルケニル基およびシリコーンゴム (D) (i) のモル数の合計に対する比が、典型的に 0.4 ~ 2、あるいは 0.8 ~ 1.5、あるいは 0.9 から 1.1 である様な濃度である。さらに、シリコーンゴム (D) が (D) (ii) の場合、架橋剤 (B) の濃度は、架橋剤 (B) およびシリコーンゴム (D) (ii) 中のケイ素結合水素原子のモル数の合計の、シリコーン樹脂 (A) 中のケイ素結合アルケニル基のモル数に対する比が、典型的に 0.4 ~ 2、あるいは 0.8 ~ 1.5、あるいは 0.9 から 1.1 である様な濃度である。

20

【0066】

ケイ素結合アルケニル基またはケイ素結合水素原子を含有するシリコーンゴムの調製方法は当該技術分野において良く知られており、これら化合物の多くは市販されている。

【0067】

本発明の別の実施形態において、ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物は、シリコーン樹脂 (A) と、以下の式

$\text{R}^5\text{R}^1_2\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_c\text{SiR}^1_2\text{R}^5$ 、および  
 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}(\text{R}^2_2\text{SiO})_d\text{SiR}^2_2\text{R}^1$

[ 式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^5$  は、上で定義し例示した通りであり、c および d は、ヒドロシリル化触媒 (c) および場合により有機溶媒の存在下、それぞれ 4 ~ 1000、あるいは 10 ~ 500、あるいは 10 ~ 50 の値を有する。但し、シリコーン樹脂 (A) は 1 分子当たり平均で少なくとも 2 つのケイ素結合アルケニル基を有し、シリコーンゴム (D) (iii) は 1 分子当たり平均で少なくとも 2 つのケイ素結合水素原子を有し、シリコーンゴム (D) (iii) 中のケイ素結合水素原子のシリコーン樹脂 (A) 中のケイ素結合アルケニル基に対するモル比は、0.01 ~ 0.5 である ]

40

を有するゴムから選択される少なくとも 1 つのシリコーンゴム (D) (iii) の反応によって調製したゴム改質シリコーン樹脂 ( $\text{A}^1$ ) を含む。「少なくとも 1 つのシリコーンゴム」は、式によって表されるゴムの 1 つだけが (D) (iii) のために必要であり、式によって表されるゴムの組合せを使用することもできることを意味する。有機溶媒が存在する場合、ゴム改質シリコーン樹脂 ( $\text{A}^1$ ) は、沈殿物や懸濁物を形成することなく有機溶媒中に混合可能である。

【0068】

シリコーン樹脂 (A)、シリコーンゴム (D) (iii)、ヒドロシリル化触媒 (C)、および有機溶媒は、どの様な順序でも混合することができる。典型的に、シリコーン樹

50

脂(A)、シリコーンゴム(D)(iii)、および有機溶媒は、ヒドロシリル化触媒(c)導入の前に混合される。

【0069】

反応は、典型的に室温(約 $23 \pm 2$ ) ~ 150、あるいは室温(約 $23 \pm 2$ ) ~ 100の温度において実施される。反応時間は、シリコーン樹脂(A)およびシリコーンゴム(D)(iii)の、構造および温度を含む幾つかの要因に依存する。成分は、典型的にヒドロシリル化反応を完結するのに十分な時間反応してもよい。このことは、成分が、FTIR分光分析で測定して、シリコーンゴム(D)(iii)中に初めに存在するケイ素結合水素原子の少なくとも95モル%、あるいは少なくとも98モル%、あるいは少なくとも99モル%が、ヒドロシリル化反応で消費されるまで典型的には反応することができることを意味する。反応時間は、室温(約 $23 \pm 2$ ) ~ 100において典型的には0.5 ~ 24 hである。最適な反応時間は、通常の実験において決定することができる。

10

【0070】

シリコーンゴム(D)(iii)中のケイ素結合水素原子の、シリコーン樹脂(A)中のケイ素結合アルケニル基に対するモル比は、典型的に0.01 ~ 0.5、あるいは0.05 ~ 0.4、あるいは0.1 ~ 0.3である。

【0071】

ヒドロシリル化触媒(c)の濃度は、シリコーン樹脂(A)のシリコーンゴム(D)(iii)との付加反応に触媒作用するのに十分な濃度である。典型的に、ヒドロシリル化触媒(c)の濃度は、樹脂とゴムを合わせた重量に対して0.1 ~ 1000 ppmの白金族金属を提供するのに十分な濃度である。

20

【0072】

有機溶媒の濃度は、反応混合物の全重量に対して典型的に0 ~ 95重量%、あるいは10 ~ 75重量%、あるいは40 ~ 60重量%である。

【0073】

ゴム改質シリコーン樹脂(A<sup>1</sup>)は、分離または精製無しで使用することができ、またはゴム改質シリコーン樹脂(A<sup>1</sup>)は、大部分の溶媒から従来の蒸発方法によって分離することができる。例えば、反応混合物は減圧下で加熱することができる。さらに、ヒドロシリル化触媒(c)が上で説明した担持触媒の場合、ゴム改質シリコーン樹脂(A<sup>1</sup>)は、ヒドロシリル化触媒(c)から反応混合物のろ過によって容易に分離することができる。しかしながら、ゴム改質シリコーン樹脂(A<sup>1</sup>)がゴム改質シリコーン樹脂(A<sup>1</sup>)を調製するために使用したヒドロシリル化触媒(c)から分離されない場合、ヒドロシリル化触媒(c)はヒドロシリル化触媒(C)として使用することもできる。

30

【0074】

本発明のヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、当該技術分野において知られている付加的材料を含むことができる。付加的材料の例には、それだけに限定されないが、ヒドロシリル化触媒阻害剤、例えば、3-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、ピニルシクロシロキサン、およびトリフェニルホスフィンなど、接着促進剤、例えば、米国特許第4087585号および5194649号において教示されている接着促進剤など、染料、顔料、酸化防止剤、熱安定剤、UV安定剤、難燃剤、流れ制御添加物、ならびに有機溶媒などの希釈剤および反応性希釈剤が含まれる。

40

【0075】

ヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物の代替品として、同じく縮合硬化性シリコーン組成物も本発明のシリコーン組成物として適している。

【0076】

縮合硬化性シリコーン組成物は、典型的にケイ素結合水素原子、ケイ素結合ヒドロキシ基、またはケイ素結合加水分解可能基を有するシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)、場合によっては

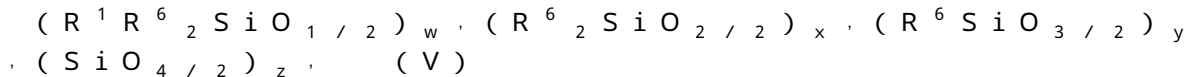
50



ケイ素結合加水分解可能基を有する架橋剤 ( $B^1$ )、場合によっては縮合触媒 ( $C^1$ ) を含む。縮合硬化性シリコン組成物 ( $A^2$ ) は、典型的に  $R^1 SiO_{3/2}$  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 単位と、 $R^1 R^6_2 SiO_{1/2}$  単位、すなわち M 単位、および/または  $R^6_2 SiO_{2/2}$  単位、すなわち D 単位を組み合わせる含むコポリマーであり、式中  $R^1$  は上で説明した通りであり、 $R^6$  は、 $R^1$ 、 $-H$ 、 $-OH$ 、または加水分解可能基である。例えば、シリコン樹脂は、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、または MDQ 樹脂とすることができる。

#### 【0077】

一実施形態によれば、シリコン樹脂 ( $A^2$ ) は次式を有する。



式中、 $R^1$  および  $R^6$  は上で定義し例示した通りであり、 $w'$  は  $0 \sim 0.8$ 、あるいは  $0.02 \sim 0.75$ 、あるいは  $0.05 \sim 0.3$  であり、 $x'$  は  $0 \sim 0.95$ 、あるいは  $0.05 \sim 0.8$ 、あるいは  $0.1 \sim 0.3$  であり、 $y'$  は  $0 \sim 1$ 、あるいは  $0.25 \sim 0.8$ 、あるいは  $0.5 \sim 0.8$  であり、 $z'$  は  $0 \sim 0.99$ 、あるいは  $0.2 \sim 0.8$ 、あるいは  $0.4 \sim 0.6$  である。シリコン樹脂 ( $A^2$ ) は、1 分子当たり平均で少なくとも 2 個のケイ素結合水素原子、ヒドロキシ基、または加水分解可能基を有する。本明細書で使用する場合、「加水分解可能基」は、触媒無しで室温 ( $約 23 \pm 2$ )  $\sim 100$  の任意の温度において数分間以内、例えば 30 分間以内に水と反応して、シラノール ( $Si-OH$ ) 基を生成するケイ素結合基を意味する。 $R^6$  によって表される加水分解可能基の例には、それだけに限定されないが、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-OR^7$ 、 $-OCH_2CH_2OR^7$ 、 $CH_3C(=O)O-$ 、 $Et(Me)C=N-O-$ 、 $CH_3C(=O)N(CH_3)-$ 、および  $-ONH_2$  が含まれる。式中、 $R^7$  は  $C_1 \sim C_8$  ヒドロカルビルまたは  $C_1 \sim C_8$  ハロゲン置換ヒドロカルビルである。

#### 【0078】

$R^7$  によって表されるヒドロカルビル基またはハロゲン置換ヒドロカルビル基は、典型的に 1 ~ 8 個の炭素原子、あるいは 3 ~ 6 個の炭素原子を有する。少なくとも 3 個の炭素原子を含有する非環式ヒドロカルビル基またはハロゲン置換ヒドロカルビル基は、分岐または非分岐構造を有することができる。 $R^7$  によって表されるヒドロカルビル基の例には、それだけに限定されないが、非分岐および分岐アルキル、例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、およびオクチルなど、シクロアルキル、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、およびメチルシクロヘキシルなど、フェニル、アルカリル、例えばトリルおよびキシリルなど、アラルキル、例えばベンジルおよびフェネチルなど、アルケニル、例えばビニル、アリル、およびプロベニルなど、アリーラルケニル、例えばスチリルなど、およびアルキニル、例えばエチニルおよびプロピニルなどが含まれる。 $R^7$  によって表されるハロゲン置換ヒドロカルビル基の例には、それだけに限定されないが、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、およびジクロロフェニルが含まれる。

#### 【0079】

典型的に、シリコン樹脂 ( $A^2$ ) 中の  $R^6$  基の少なくとも 1 モル%、あるいは少なくとも 5 モル%、あるいは少なくとも 10 モル%が、水素、ヒドロキシ、または加水分解可能基である。本明細書において使用する場合、 $R^6$  中の基のモル%は、シリコン樹脂 ( $A^2$ ) 中のケイ素結合基のモル数の、シリコン樹脂 ( $A^2$ ) 中の  $R^6$  基の総モル数に対する比に、100 を乗じたものとして定義される。

#### 【0080】

シリコン樹脂 ( $A^2$ ) から形成された硬化シリコン樹脂の特定の例には、それだけ

10

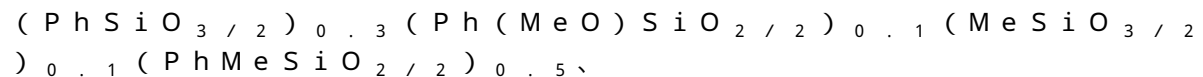
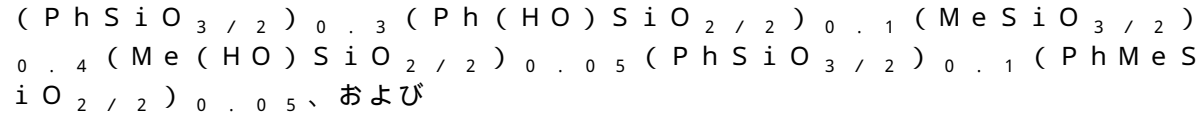
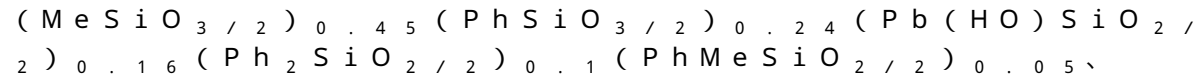
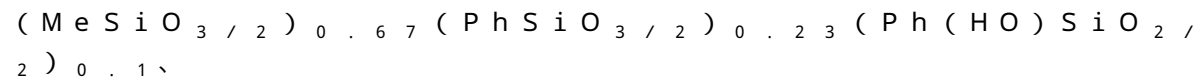
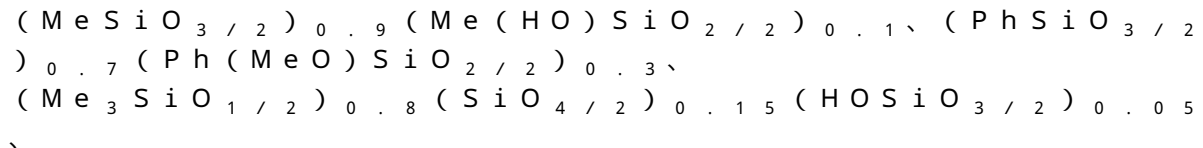
20

30

40

50

に限定されないが、以下の式を有する硬化シリコーン樹脂が含まれる。



式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、カッコの外側の数値はモル分率を意味し、下付き文字nは、シリコーン樹脂が典型的に500~50,000の数平均分子量を有する様な値を有する。前述の式における単位の順序は、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。

#### 【0081】

上述のように、式(V)によって表されるシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)は、典型的に500~50,000の数平均分子量(Mn)を有する。あるいは、シリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)は、少なくとも300のMn、あるいは1,000~3,000のMnを有することもできる。分子量は、低角度レーザー光散乱検出器を使用したゲル透過型クロマトグラフィー、または屈折率検出器およびシリコーン樹脂(MQ)標準によって測定される。

#### 【0082】

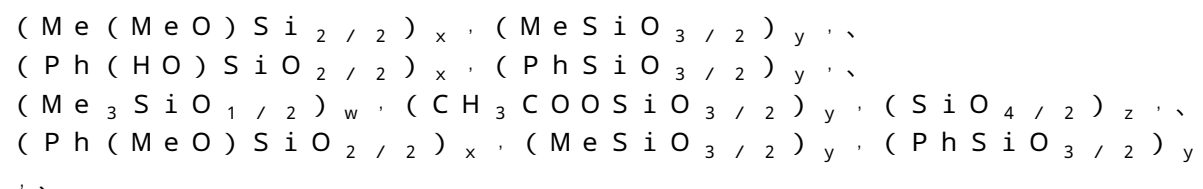
シリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)の25における粘度は、典型的に0.01Pa・s~固体、あるいは0.1~100,000Pa・s、あるいは1~1,000Pa・sである。

#### 【0083】

第2実施形態において、シリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)は、下付き文字xおよびzの値が異なる、上で説明した式(V)と同じすることができる。但し、R<sup>6</sup>SiO<sub>3/2</sub>単位およびSiO<sub>4/2</sub>単位の合計はゼロ超であり、さらに第2実施形態のシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)は、1分子当たり少なくとも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、または少なくとも2つのケイ素結合加水分解可能基を含有する。より具体的には、第2実施形態のシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)に関して、w'、y'、R<sup>1</sup>、およびR<sup>6</sup>は上の説明と同じであり、x'は、典型的に0~0.6、あるいは0~0.45、あるいは0~0.25の値を有し、z'は典型的に0~0.35、あるいは0~0.25、あるいは0~0.15の値を有し、y'+z'の合計はゼロ超であり、典型的に0.2~0.99、あるいは0.5~0.95、あるいは0.65~0.9である。さらに、w'+x'の合計はゼロとすることができるが、典型的に0.01~0.80、あるいは0.05~0.5、あるいは0.1~0.35である。典型的に、第2実施形態のシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)中のR<sup>6</sup>基の1モル%~30モル%、あるいは1~15モル%が、水素、ヒドロキシ、または加水分解可能基である。

#### 【0084】

第2実施形態の縮合硬化性シリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシリコーン樹脂が含まれる。



10

20

30

40

50

$(\text{Ph}(\text{MeO})(\text{HO})\text{SiO}_{1/2})_w \cdot (\text{MeSiO}_{3/2})_y \cdot (\text{PhSiO}_{3/2})_y \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_x \cdot (\text{PhMeSiO}_{2/2})_x \cdot$   
 $(\text{PhMe}(\text{MeO})\text{SiO}_{1/2})_w \cdot (\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_x \cdot (\text{MeSiO}_{3/2})_y \cdot (\text{PhSiO}_{3/2})_y \cdot (\text{PhMeSiO}_{2/2})_x \cdot$ 、および  
 $(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_x \cdot (\text{PhSiO}_{3/2})_y \cdot (\text{MeSiO}_{3/2})_y \cdot (\text{PhMeSiO}_{2/2})_x \cdot$

式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、w'、x'、y'、および z' は上で定義した通りであり、下付き文字 y' は、シリコン樹脂が 500 ~ 50,000 の数平均分子量を有する様な値を有する。前述の式における単位の順序は、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。

10

#### 【0085】

第2実施形態の縮合硬化性シリコン樹脂(A<sup>2</sup>)の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシリコン樹脂が含まれる。

$(\text{Me}(\text{MeO})\text{Si}_{2/2})_{0.05}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.75}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$ 、  
 $(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_{0.09}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.67}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.24}$ 、

$(\text{Ph}(\text{MeO})\text{SiO}_{2/2})_{0.05}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.35}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 、  
 $(\text{PhMe}(\text{MeO})\text{SiO}_{1/2})_{0.02}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.03}$ 、および

20

$(\text{Ph}(\text{HO})\text{SiO}_{2/2})_{0.04}(\text{PhMe}(\text{MeO})\text{SiO}_{1/2})_{0.03}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.36}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.1}(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.47}$ 、

式中、Me はメチルであり、Ph はフェニルであり、カッコ外の下付き文字の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、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。

#### 【0086】

上で説明したように、第2実施形態の縮合硬化性シリコン樹脂(A<sup>2</sup>)は、典型的に500 ~ 50,000 の数平均分子量(Mn)を有する。あるいは、縮合硬化性シリコン樹脂(A)は、500 ~ 10,000、あるいは800 ~ 3,000 のMnを有することもでき、分子量は、屈折率検出器およびシリコン樹脂(MQ)標準を使用したゲル透過型クロマトグラフィーによって測定される。

30

#### 【0087】

第2実施形態の縮合硬化性シリコン樹脂(A<sup>2</sup>)の25における粘度は、典型的に0.01 Pa·s ~ 固体、あるいは0.1 ~ 10,000 Pa·s、あるいは1 ~ 100 Pa·sである。式(V)によって表される縮合硬化性シリコン樹脂(A)は、典型的に20重量%未満、あるいは10重量%未満、あるいは2重量%未満の、<sup>29</sup>Si NMRによって測定されたケイ素結合ヒドロキシ基を含む。

40

#### 【0088】

式(V)によって表されるシリコン樹脂(A<sup>2</sup>)の調製方法は、当該技術分野において良く知られており、これらの樹脂の多くが市販されている。式(V)によって表されるシリコン樹脂(A<sup>2</sup>)は、典型的に、トルエンなどの有機溶媒中でクロロシラン前駆体の適切な混合物を共加水分解することで調製される。例えば、R<sup>1</sup>R<sup>6</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位およびR<sup>6</sup>SiO<sub>3/2</sub>単位を含むシリコン樹脂は、式R<sup>1</sup>R<sup>6</sup><sub>2</sub>SiClを有する第1化合物と式R<sup>6</sup>SiCl<sub>3</sub>を有する第2化合物とをトルエン中で共加水分解することで調製することができ、式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>6</sup>は、上で定義し例示した通りである。共加水分解プロセスは、ヒドロシリル化硬化性シリコン組成物に関して上で説明されている。共加水分解反応物質は、架橋可能基の量および粘度を制御するために、所望する程度に

50

具体化することができる。

【0089】

所望する場合、式(V)によって表されるシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)は、ケイ素結合ヒドロキシ基の含有量を低下させるために、有機溶媒中で縮合触媒を用いてさらに処理することができる。あるいは、クロロ基以外の、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> などの加水分解可能基を含む第1または第2化合物は、共加水分解してシリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)を形成することができる。シリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)の性質は、第1および第2化合物の種類、第1および第2化合物のモル比、縮合の程度、および処理条件に依存する。

【0090】

式(V)におけるQ単位は、シリコーン樹脂(A<sup>2</sup>)中に分散した粒子の形態であることができる。粒子寸法は、典型的に1nm~20μmである。これら粒子の例には、それだけに限定されないが、直径15nmのシリカ(SiO<sub>4</sub>/2)粒子が含まれる。

【0091】

別の実施形態において、縮合硬化性シリコーン組成物は、(i)式(R<sup>1</sup>R<sup>6</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>w</sub>・(R<sup>6</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・(R<sup>6</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>z</sub>・を有するシリコーン樹脂、(ii)(i)の加水分解可能前駆体、(iii)式R<sup>8</sup><sub>3</sub>SiO(R<sup>1</sup>R<sup>8</sup>SiO)<sub>m</sub>SiR<sup>8</sup><sub>3</sub>を有するシリコーンゴム、から選択された有機ケイ素化合物を水の存在下で反応することによって調製されたゴム改質シリコーン樹脂(A<sup>3</sup>)、(iv)縮合触媒および(v)有機溶媒を含む。式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>6</sup>は上で定義し例示した通りであり、R<sup>8</sup>は、R<sup>1</sup>または加水分解可能基であり、mは2~1,000、あるいは4~500、あるいは8~400であり、w'、y'、およびz'は、上で定義し例示した通りである。シリコーン樹脂(i)は、1分子当たり少なくとも2つのケイ素結合ヒドロキシまたは加水分解可能基を有する。シリコーンゴム(iii)は、1分子当たり平均で少なくとも2つのケイ素結合加水分解可能基を有する。シリコーンゴム(iii)中のケイ素結合加水分解可能基の、シリコーン樹脂(i)中のケイ素結合ヒドロキシまたは加水分解可能基に対するモル比は、0.01~1.5、あるいは0.05~0.8、あるいは0.2~0.5である。

【0092】

第1実施形態において、典型的にシリコーン樹脂(i)中のR<sup>6</sup>基の少なくとも1モル%、あるいは少なくとも5モル%、あるいは少なくとも10モル%が、ヒドロキシまたは加水分解可能基である。第2実施形態において、典型的にシリコーン樹脂(i)中のR<sup>6</sup>基の1モル%~30モル%、あるいは1~15モル%が、水素、ヒドロキシまたは加水分解可能基である。

【0093】

第1実施形態のシリコーン樹脂(i)は、典型的に少なくとも300、あるいは500~50,000、あるいは800~3,000の数平均分子量(Mn)を有する。分子量は、低角度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(MQ)標準を使用したゲル透過型クロマトグラフィーによって測定される。

【0094】

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特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有する樹脂が含まれる。

(Me(MeO)Si<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・(MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(Ph(HO)SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・、  
(Ph(MeO)SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(MeSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(PhMeSiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・、および  
(CH<sub>3</sub>COOSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>・(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>z</sub>・(Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・(Ph<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>・、  
式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、x'、y'、およびz'は上で定義した通りであり、下付き文字y'は、シリコーン樹脂が、500~50,000の数平均

10

20

30

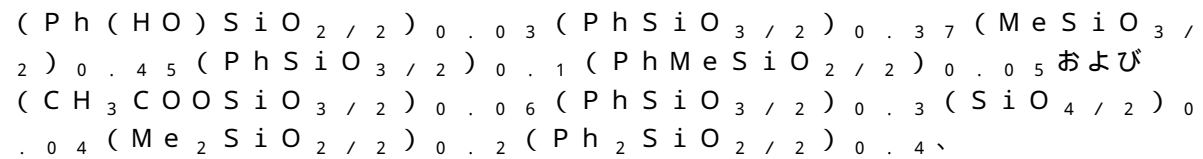
40

50

分子量を有する様な数値である。前述の式における単位の順序は、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。

#### 【0095】

シリコン樹脂(1)として使用するのに適したシリコン樹脂の他の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有する樹脂が含まれる。



式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、カッコ外の下付き文字の数値はモル分率を表す。前述の式における単位の順序は、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。シリコン樹脂(i)は、単一のシリコン樹脂またはそれぞれが特定の式を有する2つ以上の異なるシリコン樹脂を含有する混合物とすることができる。

#### 【0096】

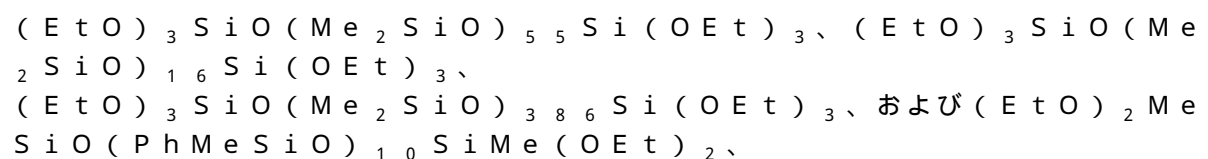
本明細書で使用する場合、「加水分解可能前駆体」という用語は、シリコン樹脂(i)の調製のための出発材料(前駆体)として使用するのに適した加水分解可能基を有するシランを指す。加水分解可能前駆体(ii)は、式 $\text{R}^1\text{R}^8_2\text{SiX}$ 、 $\text{R}^8_2\text{SiX}_2$ 、 $\text{R}^8\text{SiX}_3$ 、および $\text{SiX}_4$ (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^8$ 、およびXは、上で定義し例示した通りである)によって表すことができる。

#### 【0097】

加水分解可能前駆体(ii)の特定の例には、それだけに限定されないが、式 $\text{Me}_2\text{VSiSiCl}$ 、 $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 、 $\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{PhSiCl}_3$ 、 $\text{MeSiCl}_3$ 、 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{PhMeSiCl}_2$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{PhMeSi}(\text{OMe})_2$ 、および $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (式中、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)を有するシランが含まれる。

#### 【0098】

シリコンゴム(iii)の特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシリコンゴムが含まれる。



式中、Meはメチルであり、Etはエチルである。

#### 【0099】

反応は、典型的に室温(約 $23 \pm 2$ ) ~ 180、あるいは室温 ~ 100の温度において実施される。

#### 【0100】

反応時間は、シリコン樹脂(i)およびシリコンゴム(iii)の構造、および温度を含む幾つかの要因に依存する。成分は、典型的に縮合反応を完結するのに十分な時間反応することができる。これは、 $^{29}\text{Si}$  NMR分光分析で測定して、成分がシリコンゴム(iii)中に最初に存在したケイ素結合加水分解可能基の少なくとも40モル%、あるいは少なくとも65モル%、あるいは少なくとも90モル%が縮合反応によって消費されるまで反応できることを意味する。反応時間は、室温(約 $23 \pm 2$ ) ~ 100の温度において、典型的に1 ~ 30 hである。最適な反応時間は、通常の実験によって決定することができる。

#### 【0101】

適切な縮合触媒(iv)について以下にさらに詳しく説明する。適切な有機溶媒(v)については、ゴム改質シリコン樹脂(A<sup>1</sup>)との関連において上で説明した。縮合触媒(iv)の濃度は、シリコン樹脂(i)とシリコンゴム(iii)との縮合反応に触

媒作用をするのに十分な濃度である。典型的に、縮合触媒 (i v) の濃度はシリコーン樹脂 (i) の重量に対して、0.01 ~ 5 重量%、あるいは0.01 ~ 3 重量%、あるいは0.05 ~ 2.5 重量%である。有機溶媒 (v) の濃度は、反応混合物の総重量に対して典型的に10 ~ 95 重量%、あるいは20 ~ 85 重量%、あるいは50 ~ 80 重量%である。

#### 【0102】

反応混合物中の水の濃度は、有機ケイ素化合物中のR<sup>8</sup>基およびシリコーンゴム中のケイ素結合加水分解可能基の性質に依存する。シリコーン樹脂 (i) が加水分解可能基を含有する場合、水の濃度は、シリコーン樹脂 (i) およびシリコーンゴム (i i i) において、加水分解可能基の加水分解を生ずるのに十分な濃度である。例えば、水の濃度は、シリコーン樹脂 (i) とシリコーンゴム (i i i) とを合わせた中の加水分解可能基1モル当たり、典型的に0.01 ~ 3モル、あるいは0.05 ~ 1モルである。シリコーン樹脂 (i) が加水分解可能基を含まない場合は、典型的に微量の、例えばわずかに100 ppmの水が反応混合物中に存在する。微量の水は、通常反応物および/または溶媒中に存在する。

10

#### 【0103】

前に説明したように、縮合硬化性シリコーン組成物は、さらに架橋剤 (B<sup>1</sup>) を含むことができる。架橋剤 (B<sup>1</sup>) は、式R<sup>7</sup><sub>q</sub>SiX<sub>4-q</sub>を有することができ、式中R<sup>7</sup>はC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>ヒドロカルビルまたはC<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>水素置換ヒドロカルビルであり、Xは加水分解可能基であり、qは0または1である。R<sup>7</sup>によって表されるヒドロカルビルおよび水素置換ヒドロカルビル基、Xによって表される加水分解可能基は、上で説明し例示した通りである。

20

#### 【0104】

架橋剤 (B<sup>1</sup>) の特定の例には、それだけに限定されないが、アルコキシシラン、例えばMeSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>Si[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHSi(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、およびSi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>など、オルガノアセトキシシラン、例えばCH<sub>3</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、およびCH<sub>2</sub>=CHSi(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>など、オルガノイミノオキシシラン、例えばCH<sub>3</sub>Si[O-N=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>、Si[O-N=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>、およびCH<sub>2</sub>=CHSi[O-N=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>など、オルガノアセトアミドシラン、例えばCH<sub>3</sub>Si[NHC(=O)CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>およびC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si[NHC(=O)CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>など、アミノシラン、例えばCH<sub>3</sub>Si[NH(s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]<sub>3</sub>およびCH<sub>3</sub>Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>など、およびオルガノアミノオキシシランが含まれる。

30

40

#### 【0105】

架橋剤 (B<sup>1</sup>) は、単一シランまたはそれぞれについて上で説明した2つ以上の異なるシランの混合物であることができる。同様に、トリおよびテトラ官能性シランの調製方法も当該技術分野において良く知られており、これらシランの多くが市販されている。

#### 【0106】

存在する場合、縮合硬化性シリコーン組成物中の架橋剤 (B<sup>1</sup>) の濃度は、縮合硬化性シリコーン樹脂を硬化 (架橋) するのに十分な濃度である。架橋剤 (B<sup>1</sup>) の正確な量は、所望する硬化の程度に依存し、これは架橋剤 (B<sup>1</sup>) 中のケイ素結合加水分解可能基のモル数の、シリコーン樹脂 (A<sup>2</sup>) 中のケイ素結合水素原子、ヒドロキシ基、または加水

50

分解可能基のモル数に対する比が増加すると一般的に増大する。典型的に、架橋剤 ( $B^1$ ) の濃度は、シリコン樹脂 ( $A^2$ ) 中のケイ素結合水素原子、ヒドロキシ基、または加水分解可能基 1 モル当たり、0.2 ~ 4 モルのケイ素結合加水分解可能基を提供するのに十分な濃度である。最適な架橋剤 ( $B^1$ ) の量は、通常の実験において容易に決定することができる。

#### 【0107】

縮合触媒 ( $C^1$ ) 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ている任意の縮合触媒とすることができる。縮合触媒の例には、それだけに限定されないが、アミン、ならびに鉛、スズ、亜鉛および鉄のカルボン酸との錯体が含まれる。特に縮合触媒 ( $C^1$ ) は、スズ (II) およびスズ (IV) 化合物、例えばジラウリン酸スズ、ジオクタン酸スズ、およびテトラブチルスズなど、およびチタンテトラブトキシドなどのチタン化合物から選択することができる。

10

#### 【0108】

存在する場合、縮合触媒 ( $C^1$ ) の濃度は、シリコン樹脂 ( $A^2$ ) の総重量に対して典型的に 0.1 ~ 10 重量%、あるいは 0.5 ~ 5 重量%、あるいは 1 ~ 3 重量%である。

#### 【0109】

縮合硬化性シリコン組成物が、縮合触媒 ( $C^1$ ) を含む場合、縮合硬化性シリコン組成物は、典型的にシリコン樹脂 ( $A^2$ ) および縮合触媒 ( $C^1$ ) が分離したパートである 2 パート組成物である。

20

#### 【0110】

縮合硬化性シリコン組成物は、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、および雲母などの微粒子の形態の無機充填材をさらに含有することができる。例えば、一実施形態において、縮合硬化性シリコン組成物はシリカナノ粒子をさらに含む。ナノ粒子は、基板 106 の熱膨張係数を低下させるのを支援することもできる。低い熱膨張係数は、CdTe ベース光起電力デバイス 104 の製造可能性を改良することもある。またナノ粒子は、基板 106 の機械的強度を増加させる場合もある。シリカナノ粒子は、少なくとも 1 つの物理的寸法 (例えば、粒径、層厚さ) が約 200 nm 未満である任意のシリカ材料であることができる。シリカナノ粒子の特に有用な 1 つの形態は、ヒュームドシリカナノ粒子である。有用な市販されている未変質のシリカ出発材料の例は、NALCO 1040、1042、1050、1060、2326、2327、および 2329 コロイドシリカの製品記号表示の下で、Nalco Chemical Co. (Naperville, Illinois 州) から市販されているナノ寸法コロイドシリカ、Degussa 製 Aerosil (登録商標)、DuPont 製 Ludox (登録商標)、Nissan Chemical 製 Snowtex (登録商標)、Bayer 製 Levasil (登録商標)、または Fuji Silysia Chemical 製 Sylsilia (登録商標) を含む。適切なヒュームドシリカには、例えば Degussa AG、(Hanau, ドイツ) から商標記号表示「Aerosil series OX 50」、ならびに製品番号 - 130、- 150、および - 200 の下で市販されている製品が含まれる。ヒュームドシリカは、Bade 指定「CABO-SPERSE 2095」、「CAB-O-SPERSE A105」、および「CAB-O-SIL M5」の下で、Cabot Corp. Tuscola、I から市販されている。当業者は、様々な寸法、様々な物理的性質、および様々な組成物を有する粒子を作成するための様々な十分に確立したプロセス、例えば、火炎加水分解 (Aerosil - プロセス)、プラズマプロセス、アークプロセスおよび気相および固相反応のための熱壁反応炉プロセス、またはイオン交換プロセス、および溶液ベース反応のための沈殿プロセスなど、を知っている。

30

40

#### 【0111】

シリカナノ粒子は、コロイド分散の形態でもよい。それ故シリカナノ粒子は、極性溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール (IPA) など、メチルイソブチルケトンなどのケトン、水、酢酸、ジオールおよびトリオール、例えばプロピレング

50

リコール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、1, 2 - ヘキサジオール  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、およびグリセロールなど、グリセロールエステル、例えば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(トリプロピオニン)、およびグリセリルトリブチレート(トリブチリン)など、およびポリグリセロール、例えばポリエチレングリコール、およびポリプロピレングリコール、特に PPG - 14 ブチルエーテル  $\text{C}_4\text{Hg}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$  中に分散することもできる。あるいは、シリカナノ粒子は非極性溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレンなどにも分散することができる。

#### 【0112】

シリカ粒径は、典型的に 1 ~ 1000 nm、あるいは 1 ~ 100 nm、あるいは 5 ~ 30 nm にわたる。シリカナノ粒子は、シリカナノ粒子の単一の種類または少なくとも 2 つの異なる種類のシリカナノ粒子を含む混合物とすることができる。シリカナノ粒子は、純粋な二酸化ケイ素でも良く、あるいはこれらがある量の不純物、例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  など、および/またはカチオン、例えば  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  などを含

10

#### 【0113】

シリカナノ粒子の濃度は、縮合硬化性シリコーン組成物の総重量に対して、典型的に 0.0001 ~ 99 重量%、あるいは 0.001 ~ 75 重量%、あるいは 10 ~ 65 重量%、あるいは 5 ~ 50 重量%、あるいは 20 ~ 40 重量% である。縮合硬化性シリコーン組成物は、縮合硬化性シリコーン樹脂 ( $\text{A}^2$  または  $\text{A}^3$ )、および任意選択材料のいずれか、およびシリカナノ粒子を単一部分に含む、単一部分組成物、あるいはこれらの組成物を 2 パート以上に含む、複数パート組成物とすることができる。

20

#### 【0114】

1 パート縮合硬化性シリコーン組成物は、縮合硬化性シリコーン樹脂 ( $\text{A}^2$  または  $\text{A}^3$ )、シリカナノ粒子、および任意選択の材料を、有機溶媒の支援有りまたは支援無しで、周囲温度において定まった割合で混合することによって調製することができる。同様に、シリコーン組成物は各パートにおける成分を混合することによって調製することができる。シリカナノ粒子を含む縮合硬化性シリコーン組成物は、またインサイチュ (*in-situ*) において調製することができる。すなわちシリカナノ粒子を、上で説明した縮合硬化性シリコーン樹脂 ( $\text{A}^2$  または  $\text{A}^3$ ) を生産するためのプロセス中に加えることができる。混合は、例えば混練、ブレンディング、および攪拌など当該技術分野において知られている任意の技法で、バッチ式または連続式のいずれかによって達成することができる。

30

#### 【0115】

本発明の縮合硬化性シリコーン組成物は、当該技術分野において知られており、上のヒドロシリル硬化性シリコーン組成物に関して説明した付加的材料を含むことができる。

#### 【0116】

さらに別の実施形態において、シリコーン組成物はフリーラジカル硬化性シリコーン組成物とすることもできる。フリーラジカル硬化性シリコーン組成物の例には、過酸化硬化性シリコーン組成物、フリーラジカル光開始剤を含む放射線硬化性シリコーン組成物、および高エネルギー放射硬化性シリコーン組成物が含まれる。典型的に、フリーラジカル硬化性シリコーン組成物は、シリコーン樹脂 ( $\text{A}^4$ ) および、場合により架橋剤 ( $\text{B}^2$ ) および/またはフリーラジカル開始剤 ( $\text{C}^2$ ) (例えば、フリーラジカル光開始剤または有機過酸化物) を含む。

40

#### 【0117】

シリコーン樹脂 ( $\text{A}^4$ ) は、(i) シリコーン樹脂を、フリーラジカル光開始剤の存在下、150 ~ 800 nm の波長を有する放射線に曝す、(ii) シリコーン樹脂 ( $\text{A}^4$ ) を、有機過酸化物の存在下で加熱する、および (iii) シリコーン樹脂 ( $\text{A}^4$ ) を電子線に曝す、から選択される少なくとも 1 つの方法によって硬化(すなわち、架橋)できる任意のシリコーン樹脂とすることができる。シリコーン樹脂 ( $\text{A}^4$ ) は、典型的に、M および/または D シロキサン単位と組み合わせた T シロキサン単位および/または Q シロキ

50



サン単位を含むコポリマーである。

【0118】

例えば、シリコーン樹脂 ( $A^4$ ) は、式  $(R^1 R^9_2 Si O_{1/2})_w \cdot \cdot (R^9_2 Si O_{2/2})_x \cdot \cdot (R^9 Si O_{3/2})_y \cdot \cdot (Si O_{4/2})_z \cdot \cdot$  (式中、 $R^1$  は上で定義し例示した通りであり、 $R^9$  は、 $R^1$ 、アルケニル、またはアルキニルであり、 $w \cdot \cdot$  は  $0 \sim 0.99$  であり、 $x \cdot \cdot$  は  $0 \sim 0.99$  であり、 $y \cdot \cdot$  は  $0 \sim 0.99$  であり、 $z \cdot \cdot$  は  $0 \sim 0.85$  であり、 $w \cdot \cdot + x \cdot \cdot + y \cdot \cdot + z \cdot \cdot = 1$  である) を有することもできる。

【0119】

$R^9$  によって表されるアルケニル基は、同じでもまたは違っていても良く、上の  $R^2$  の説明において定義し例示した通りである。

10

【0120】

$R^9$  によって表されるアルキニル基は、同じでもまたは違っていても良く、典型的に  $2 \sim$  約  $10$  個の炭素原子、あるいは  $2 \sim 6$  個の炭素原子を有し、それだけに限定されないが、エチニル、プロピニル、ブチニル、ヘキシニル、およびオクチニルがその例である。

【0121】

シリコーン樹脂 ( $A^4$ ) は、典型的に少なくとも  $300$ 、あるいは  $500 \sim 10,000$ 、あるいは  $1,000 \sim 3,000$  の数平均分子量 ( $M_n$ ) を有し、分子量は屈折率検出器およびシリコーン樹脂 ( $MQ$ ) 標準を使用したゲル透過型クロマトグラフィーによって測定される。

20

【0122】

シリコーン樹脂 ( $A^4$ ) は、 $^{29}Si$  NMR により測定して、 $10$  重量%未満、あるいは  $5$  重量%未満、あるいは  $2$  重量%のケイ素結合ヒドロキシ基を含有することができる。

【0123】

本発明の目的に適したシリコーン樹脂 ( $A^4$ ) の適切な例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシリコーン樹脂が含まれる。

$(Vi_2 Me Si O_{1/2})_{0.25} (Ph Si O_{3/2})_{0.75}$ 、 $(Vi Me_2 Si O_{1/2})_{0.25} (Ph Si O_{3/2})_{0.75}$ 、 $(Vi Me_2 Si O_{1/2})_{0.25} (Me Si O_{3/2})_{0.25} (Ph Si O_{3/2})_{0.50}$ 、 $(Vi Me_2 Si O_{1/2})_{0.15} (Ph Si O_{3/2})_{0.75} (Si O_{4/2})_{0.1}$ 、および  $(Vi_2 Me Si O_{1/2})_{0.15} (Vi Me_2 Si O_{1/2})_{0.1} (Ph Si O_{3/2})_{0.75}$ 、

30

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、カッコ外の下付き文字の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、決して本発明の範囲を制限するものと見なしてはならない。

【0124】

本発明の方法のフリーラジカル硬化性シリコーン組成物は、それだけに限定されないが、シリコーンゴム、不飽和化合物、フリーラジカル開始剤、有機溶媒、UV安定剤、増感剤、染料、難燃剤、酸化防止剤、充填材、例えば補強充填材、伸長充填材、および導電性充填材など、および接着促進剤を含む付加的材料を含むことができる。

40

【0125】

フリーラジカル硬化性シリコーン組成物は、(i)  $1$  分子当たり少なくとも  $1$  つのケイ素結合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、(ii) 分子当たり少なくとも  $1$  つの脂肪族炭素-炭素二重結合を有する少なくとも  $1$  つの有機化合物、および (iii) (i) および (ii) を含む混合物、から選択される不飽和化合物をさらに含むことができ、ここで不飽和化合物は  $500$  未満の分子量を有する。あるいは、不飽和化合物は、 $400$  未満または  $300$  未満の分子量を有する。同様に不飽和化合物は、直線、分岐、または環式構造を有することができる。

【0126】

有機ケイ素化合物 (i) は、有機シランまたは有機シロキサンとすることができる。有

50

機シランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、またはポリシランとすることができる。同様に、有機シロキサンは、ジシロキサン、トリシロキサン、またはポリシロキサンとすることができる。シクロシランおよびシクロシロキサンは、典型的に3～12個のケイ素原子、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。非環式ポリシランおよびポリシロキサンにおいて、ケイ素結合アルケニル基は、末端、ペンダント、または末端およびペンダント両方の位置を占めることができる。

#### 【0127】

有機シランの特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシランが含まれる。 $Vi_4Si$ 、 $PhSiVi_3$ 、 $MeSiVi_3$ 、 $PhMeSiVi_2$ 、 $Ph_2SiVi_2$ 、および $PhSi(CH_2CH=CH_2)_3$ 、式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、Viはビニルである。

10

#### 【0128】

有機シロキサンの特定の例には、それだけに限定されないが、以下の式を有するシロキサンが含まれる。

$PhSi(OSiMe_2Vi)_3$ 、 $Si(OSiMe_2Vi)_4$ 、 $MeSi(OSiMe_2Vi)_3$ 、および $Ph_2Si(OSiMe_2Vi)_2$ 、式中、Meはメチルであり、Viはビニルであり、Phはフェニルである。

#### 【0129】

有機化合物は、1分子当たり少なくとも1つの脂肪族炭素-炭素二重結合を含む任意の有機化合物とすることができる。但し、該化合物は、シリコーン樹脂( $A^4$ )が硬化してシリコーン樹脂フィルムを形成するのを妨げない。有機化合物は、アルケン、ジエン、トリエン、またはポリエンとすることができる。さらに、非環式有機化合物において、炭素-炭素二重結合は末端、ペンダント、または末端およびペンダントの両方の位置を占めることができる。

20

#### 【0130】

有機化合物は、脂肪族炭素-炭素二重結合以外の1つまたは複数の官能基を含有することができる。適切な官能基の例には、それだけに限定されないが、 $-O-$ 、 $>C=O$ 、 $-CHO$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $>C=C<$ 、 $-CC-$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、および $-I$ が含まれる。本発明のフリーラジカル硬化性シリコーン組成物中で使用するための特定の不飽和有機化合物の適切性は、通常の実験によって、容易に決定することができる。

30

#### 【0131】

有機化合物は、室温において液体または固体状態であることができる。同様に、有機化合物は、フリーラジカル硬化性シリコーン組成物中に可溶性、部分的可溶性、または不溶性であることができる。有機化合物の標準沸点は、分子量、構造および化合物中の官能基の数および性質に依存し、広範囲にわたり変化し得る。典型的に、有機化合物は組成物の硬化温度を超える標準沸点を有する。さもないと、硬化中にかなりの量の有機化合物が蒸発によって除去される可能性がある。

#### 【0132】

脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する有機化合物の例には、それだけに限定されないが、1,4-ジビニルベンゼン、1,3-ヘキサジエニルベンゼン、および1,2-ジエニルシクロブタンが含まれる。

40

#### 【0133】

不飽和化合物は、単一の不飽和化合物またはそれぞれが上で説明した通りである2つ以上の異なる不飽和化合物を含む混合物とすることができる。例えば、不飽和化合物は、単一の有機シラン、2つの異なる有機シランの混合物、単一の有機シロキサン、2つの異なる有機シロキサンの混合物、有機シランと有機シロキサンの混合物、単一の有機化合物、2つの異なる有機化合物の混合物、有機シランと有機化合物の混合物、または有機シロキサンと有機化合物の混合物とすることができる。

#### 【0134】

50

不飽和化合物の濃度は、フリーラジカル硬化性シリコーン組成物の総重量に対して、典型的に 0 ~ 70 重量%、あるいは 10 ~ 50 重量%、あるいは 20 ~ 40 重量%である。

#### 【0135】

ケイ素結合アルケニル基を含有する有機シランおよび有機シロキサンおよび脂肪族炭素-炭素二重結合を含有する有機化合物の調製方法は当該技術分野において良く知られており、これらの多くが市販されている。

#### 【0136】

フリーラジカル開始剤は、典型的にフリーラジカル光開始剤または有機過酸化物である。さらに、フリーラジカル光開始剤は、波長 200 ~ 800 nm を有する放射線に曝されたときに、シリコーン樹脂を硬化（架橋）し始めることができる任意のフリーラジカル光開始剤とすることができる。

#### 【0137】

フリーラジカル光開始剤の例には、それだけに限定されないが、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、ハロゲン化ベンゾフェノン、アセトフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシアセトフェノン、クロロアセトフェノン、例えばジクロロアセトフェノンおよびトリクロロアセトフェノンなど、ジアルコキシアセトフェノン、例えば 2,2-ジエトキシアセトフェノンなど、 $\alpha$ -ヒドロキシアシルフェノン、例えば 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンおよび 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなど、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン、例えば 2-メチル-4'-（メチルチオ）-2-モルホリンイソプロピオフェノンなど、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、およびベンゾインイソブチルエーテルなど、ベンジルケタール、例えば 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなど、アシルホスフィンオキシド、例えばジフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシドなど、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、フルオレノン誘導体、メチルフェニルグリオキシレート、アセトナフトン、アントラキノン誘導体、芳香族化合物の塩化スルホニル、および O-アシル  $\alpha$ -オキシミノケトン、例えば 1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（O-エトキシカルボニル）オキシムなどが含まれる。

#### 【0138】

フリーラジカル光開始剤は、ポリシラン、例えば米国特許第 4260780 号（フェニルメチルポリシランに関する開示は、参照により本明細書に組み込まれている）において West によって定義されているフェニルメチルポリシラン、米国特許第 4314956 号（アミノ化メチルポリシランに関する開示は、参照により本明細書に組み込まれている）において Bane y 他によって定義されているアミノ化メチルポリシラン、米国特許第 4276424 号（メチルポリシランに関する開示は、参照により本明細書に組み込まれている）において Peterson 他によって定義されているメチルポリシラン、および米国特許第 4324901 号（ポリシラスチレンに関する開示は、参照により本明細書に組み込まれている）において West 他によって定義されているポリシラスチレンとすることができる。

#### 【0139】

フリーラジカル光開始剤は、単一のフリーラジカル光開始剤または 2 つ以上の異なるフリーラジカル光開始剤を含む混合物とすることができる。フリーラジカル光開始剤の濃度は、シリコーン樹脂（A<sup>4</sup>）の重量に対して典型的に 0.1 ~ 6 重量%、あるいは 1 ~ 3 重量%である。

#### 【0140】

フリーラジカル開始剤は、また有機過酸化物とすることができる。有機過酸化物の例には、ジアロイルパーオキシド、例えばジベンゾイルパーオキシド、ジ-p-クロロベンゾイルパーオキシドおよびビス-2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドなど、ジアルキルパーオキシド、例えばジ-t-ブチルパーオキシドおよび 2,5-ジメチル-2,5-ジ-（t-ブチルペルオキシ）ヘキサンなど、ジアラルキルパーオキシド、例えばジクミ

10

20

30

40

50

ルパーオキシドなど、アルキルアラキルパーオキシド、例えば *t*-ブチルクミルパーオキシドおよび 1, 4-ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンなど、およびアルキルアロイルパーオキシド、例えば *t*-ブチルパーベンゾエート、*t*-ブチルパーアセテート、および *t*-ブチルパーオクトエートが含まれる。

【0141】

有機過酸化物は、単一の過酸化物または2つ以上の異なる有機過酸化物からなる混合物とすることができる。有機過酸化物の濃度は、シリコーン樹脂(A<sup>4</sup>)の重量に対して典型的に0.1~5重量%、あるいは0.2~2重量%である。

【0142】

フリーラジカル硬化性シリコーン組成物は、さらに少なくとも1つの有機溶媒を含むことができる。有機溶媒は、シリコーン樹脂(A<sup>4</sup>)または付加的材料と反応せず、シリコーン樹脂(A<sup>4</sup>)と混和性である、非プロトン性または双極子非プロトン性の任意の有機溶媒とすることができる。有機溶媒の例には、それだけに限定されないが、飽和脂肪族炭化水素、例えば *n*-ペンタン、ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタンおよびドデカンなど、環式脂肪族炭化水素、例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサンなど、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンなど、環式エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)およびジオキサンなど、ケトン、例えばメチルイソブチルケトン(MIBK)など、ハロゲン化アルカン、例えばトリクロロエタンなど、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などが含まれる。有機溶媒は、単一の有機溶媒または上で説明した2つ以上の異なる有機溶媒を含む混合物とすることができる。

【0143】

有機溶媒の濃度は、フリーラジカル硬化性シリコーン組成物の総重量に対して、典型的に0~99重量%、あるいは30~80重量%、あるいは45~60重量%である。

【0144】

上で説明したフリーラジカル硬化性シリコーン組成物が、1つまたは複数の付加的材料、例えばフリーラジカル開始剤を含有する場合、組成物は、シリコーン樹脂および任意選択の材料を単一パート中に含む1パート組成物とすることができ、または2つまたはそれ以上のパートに成分を含む複数パート組成物とすることができる。

【0145】

別の適切なシリコーン組成物は、環式ジハイドロジェンポリシロキサンを含み、これは1,500から1,000,000の値にわたる重量平均分子量を有し、室温(約23±2)において液体であり、H<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>/2単位を含む。環式ジハイドロジェンポリシロキサンは、非極性有機溶媒および水の混合物中でジクロロシラン(H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>)を加水分解/縮合させ、揮発性環式ジハイドロジェンポリシロキサンを、生成した環式ジハイドロジェンポリシロキサンから除去することによって生成することができる。

【0146】

本明細書で使用する非極性有機溶媒は、芳香族炭化水素有機溶媒および脂肪族炭化水素有機溶媒によって例示され、芳香族炭化水素有機溶媒の例はトルエンおよびキシレンであり、脂肪族炭化水素有機溶媒の例は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、およびシクロヘキサンである。

【0147】

加水分解/縮合反応は、典型的に、非極性有機溶媒と水を攪拌しながらジクロロシランの非極性有機溶媒溶液をゆっくりと液滴状に加えることで行われる。液滴状の添加は、ジハイドロジェンポリシロキサンの蒸発を防止するために5を超えない温度で行うことが好ましい。

【0148】

加水分解/縮合は、典型的に非極性有機溶媒相と水相の混合物中で行われ、その後生成された環式ジハイドロジェンポリシロキサンを含有する非極性有機溶媒相を水で洗浄しそれを乾燥し、非極性有機溶媒および揮発性環式ジハイドロジェンポリシロキサンを溶離す

10

20

30

40

50

る。

#### 【0149】

液滴状の添加が完了したならば、溶液を静置して非極性有機溶媒層と水層へと分離させ、その後非極性有機溶媒層を除去し、水を用いて洗浄する。典型的に、非極性有機溶媒層を、中性になるまで、または塩素イオンがもはや検出されなくなるまで洗浄する。非極性有機溶媒層は、ある程度まで洗浄し、弱アルカリ、例えば炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、または炭酸水素ナトリウムなどで中和して、その後形成された塩を水で洗浄することもできる。洗浄した非極性有機溶媒層は乾燥することもでき、非極性有機溶媒および揮発性環式ジハイドロジェンポリシロキサンは典型的に溶離される。洗浄した非極性有機溶媒層を乾燥するのに使用される方法は、それが環式ジハイドロジェンポリシロキサンを変化させない限り特段の制限は無いが、粉末または粒状の乾燥剤、例えば無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、またはモレキュラーシーブを添加することもできる。得られた混合物を攪拌し、乾燥剤をろ過して取り除く。非極性有機溶媒および環式ジハイドロジェンポリシロキサンの溶離方法にも、環式ジハイドロジェンポリシロキサンが変化しない限り特段の制限は無い。溶離の例は、減圧下での加熱または加熱下での乾燥室素ガスの吹込みである。本明細書で述べる揮発性環式ジハイドロジェンポリシロキサンは、3量体～15量体である。生成物が環式ジハイドロジェンポリシロキサンであるという事実は、FT-IRで分析したとき、シラノール基の吸収が無いことによって確認される。

10

#### 【0150】

また環式ジハイドロジェンポリシロキサンは、ジクロロシランを、非極性有機溶媒、塩酸、およびイオン性界面活性剤の混合物中で同時加水分解/縮合させ、揮発性環式ジハイドロジェンポリシロキサンを、生成したジハイドロジェンポリシロキサンから上述のように除去することによって生成することができる。塩酸は典型的に濃縮塩酸であり、より一般的には、塩化水素含有量が15重量%～37重量%である塩酸である。イオン性界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤を含むこともでき、アニオン性界面活性剤の例は、脂肪族スルホン酸炭化水素のアルカリ金属塩、例えば6～20炭素原子のアルキルスルホン酸のアルカリ金属塩、6～20炭素原子のアルケンスルホン酸のアルカリ金属塩、およびアルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩など、脂肪族スルホン酸炭化水素、例えば6～20炭素原子のアルキルスルホン酸、6～20炭素原子のアルケンスルホン酸など、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸エステルのアルカリ金属塩、および高級脂肪酸のアルカリ金属塩である。本明細書で使用するアルカリ金属として、ナトリウムおよびカリウムが好ましい。カチオン性界面活性剤の例は第四級アンモニウム塩、例えばテトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムクロリドおよびテトラブチルアンモニウムクロリドなど、およびアルキルアミンヒドロクロリド、例えばデシルアミンヒドロクロリドなどである。イオン性界面活性剤は、塩酸中に含まれた水の、典型的に0.01～50重量%、より典型的には0.1～1.0重量%の量が使用される。

20

30

#### 【0151】

典型的に、加水分解/縮合反応は、ジクロロシランを含有する非極性有機溶媒溶液を、非極性有機溶媒、塩化水素酸、およびイオン性界面活性剤を含む混合物に液滴状に添加することより実施する。典型的に、液滴状の添加中攪拌を継続する。加水分解/縮合反応は、ジクロロシランの蒸発を防止するために、典型的に5℃を超えない温度で行われる。

40

#### 【0152】

別の適切なシリコン組成物は、式 $[H_2SiO_{2/2}]_x \cdots [HSiO_{3/2}]_y \cdots [SiO_{4/2}]_z \cdots$  (式中、 $x'$ 、 $y'$ 、および $z'$ は、0.12  $x' < 1.0$ 、0  $y' \leq 0.88$ 、0  $z' \leq 0.30$  のモル分率を表し、 $y'$  および  $z'$  は同時には0でなく、 $x' + y' + z' = 1$  である) のシロキサン単位を有するハイドロジェンポリシロキサンを含む。ハイドロジェンポリシロキサンは、典型的に500～1,000,000にわたる値の重量平均分子量を有し、120℃以下の温度において液体である。

50

## 【0153】

式  $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [HSiO_3/2]_y \cdots [SiO_4/2]_z \cdots$  のシロキサン単位において  $z' = 0$  の場合、ハイドロジェンポリシロキサンは、式  $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [HSiO_3/2]_y \cdots$  (式中、 $x'$ 、 $y'$  は、上で説明したモル分率であり、 $x' + y' = 1$  である) のシロキサン単位によって説明される。 $z' = 0$  の場合、 $x'$  が  $0.15$  より小さいと分岐の程度が増加して、硬化中にクラッキングがより起こりやすくなるので、典型的に  $0.15 < x' < 1.0$  および  $0 < y' < 0.85$  である。

## 【0154】

式  $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [HSiO_3/2]_y \cdots [SiO_4/2]_z \cdots$  のシロキサン単位において  $y' = 0$  の場合、ハイドロジェンポリシロキサンは、式  $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [SiO_4/2]_z \cdots$  (式中、 $x'$ 、 $z'$  は、上で説明したモル分率であり、 $x' + z' = 1$  である) のシロキサン単位によって説明される。 $y' = 0$  の場合、 $x'$  が  $0.15$  より小さいと分岐の程度が増加して、硬化中にクラッキングがより起こりやすくなるので、典型的に  $0.15 < x' < 1.0$  であり、 $z'$  が  $0.15$  より大きいと分岐の程度が増加して、硬化中にクラッキングがより起こりやすくなるので  $0 < z' < 0.15$  である。

## 【0155】

平均して、ハイドロジェンポリシロキサンは、 $x'$ 、 $y'$ 、 $z'$  のモル分率を有する上述のシロキサン単位の式を有するが、これは上述のシロキサン単位の順序の配列を意味するものではない。シロキサン単位が、ハイドロジェンポリシロキサン中にランダムに配列されている場合、一部のブロック部分が存在する場合もあるが、単位の残りはランダムに配列される。 $[H_2SiO_2/2]$  単位は常に存在するので、直線ブロックが存在することもあるが、 $[HSiO_3/2]$  単位および/または  $[SiO_4/2]$  単位が常に存在することによって、分子構造は少なくとも分岐しているかまたはネットワーク状あるいはかご型で、すなわち樹脂構造で有り得る。ハイドロジェンポリシロキサンが  $[SiO_4/2]$  単位を有する場合、分岐の程度はさらに一層増加する。

## 【0156】

ハイドロジェンポリシロキサンは、(A')ジクロロシラン( $H_2SiCl_2$ )、(B')トリクロロシラン( $HSiCl_3$ )、および(C')テトラアルコキシシラン( $Si(OR)_4$ )またはテトラクロロシラン( $SiCl_4$ )を、 $0.12 < (A') < 1.0$ 、 $0 < (B') < 0.88$ 、 $0 < (C') < 0.30$  の様なモル比で、(A')および(B')が同時には0でなく、 $(A') + (B') + (C') = 1$  において、非極性有機溶媒、塩酸、およびイオン性界面活性剤の混合物中で同時加水分解/縮合し、すぐに生成したハイドロジェンポリシロキサンを含有する非極性有機溶媒層を水で洗浄し、乾燥し、非極性有機溶媒を揮発性ハイドロジェンポリシロキサンと一緒に溶離することによって生成することができる。この場合、Rはアルキル基、典型的にはエチルを表し、同様にメチルまたはプロピル基であることもできる。特定の方法段階は、上で環式ジハイドロジェンポリシロキサンについて説明したのと同様の方法で行われる。

## 【0157】

さらに、式  $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [HSiO_3/2]_y \cdots$  のシロキサン単位のハイドロジェンポリシロキサンは、(A')ジクロロシラン( $H_2SiCl_2$ )、(B')トリクロロシラン( $HSiCl_3$ )の同時加水分解によって生成することができ、式  $[H_2SiO_2/2]_x \cdots [SiO_4/2]_z \cdots$  (式中、 $x'$  および  $z'$  は、 $0.12 < x' < 1.0$ 、 $0 < z' < 0.30$  のモル分率を表し、 $x' + z' = 1$  である) のシロキサン単位のハイドロジェンポリシロキサンは、(A')ジクロロシラン( $H_2SiCl_2$ )および(C')テトラアルコキシシラン( $Si(OR)_4$ )またはテトラクロロシラン( $SiCl_4$ )の同時加水分解によって生成することができる。

## 【0158】

塩酸は、典型的に濃縮塩酸であり、より典型的には15重量%～37重量%の塩化水素含有率を有する塩酸である。塩酸中に含まれる水が、(A')ジクロロシラン( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ )、(B')トリクロロシラン( $\text{HSiCl}_3$ )、および(C')テトラアルコキシシラン( $\text{Si}(\text{OR})_4$ )またはテトラクロロシラン( $\text{SiCl}_4$ )の加水分解に使用されるので、塩酸は、典型的に(A')ジクロロシラン( $\text{H}_2\text{SiCl}_2$ )、(B')トリクロロシラン( $\text{HSiCl}_3$ )、および(C')テトラアルコキシシラン( $\text{Si}(\text{OR})_4$ )またはテトラクロロシラン( $\text{SiCl}_4$ )の加水分解に必要な等モル以上の量が使用される。

#### 【0159】

上で説明したイオン性界面活性剤は、トリクロロシランの独立した縮合および迅速な加水分解/縮合によるゲル化を抑制し、これのジクロロシランとの同時加水分解/縮合を促進する。

#### 【0160】

環式ジハイドロジェンポリシロキサン、同様に式 $[\text{H}_2\text{SiO}_{2/2}]_x \cdots [\text{HSiO}_{3/2}]_y \cdots [\text{SiO}_{4/2}]_z \cdots$ のシロキサン単位を有するハイドロジェンポリシロキサンを120以上の温度に加熱すると、酸化反応によってケイ素結合水素はヒドロキシ基に変化し、ケイ素結合水素原子との脱水縮合反応の結果として架橋が起こる。言い換えれば、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合形成の結果として架橋と硬化が起こる。湿ったアンモニア中で、水素原子はケイ素に直接結合して活性化され、空気中の湿分と容易に反応してヒドロキシ基に変わり、これによってケイ素結合水素原子との脱水縮合反応および架橋が起こる。その結果として、シリカ(酸化ケイ素)が形成される。しかしながら、上で述べた環式ジハイドロジェンポリシロキサンおよび上で述べたハイドロジェンポリシロキサンの分子中の直接ケイ素原子に結合している全ての水素原子を取り除く必要はなく、水素原子の一部、例えば、60モル%以下は、そのまま残される。

#### 【0161】

加熱は、酸素雰囲気中で行ってもよい。空気が代表的な酸素雰囲気の場合である。あるいは酸素雰囲気は、酸素濃度が空気より低い、酸素ガス含有の窒素ガスまたはヘリウムガスとすることもできる。あるいはオゾン、亜酸化窒素、または湿ったアンモニアへの露出も、環式ジハイドロジェンポリシロキサンおよびハイドロジェンポリシロキサンの反応を行わせるのに使用することができる。オゾンの例は、純粋オゾン、オゾン含有空気、水蒸気含有オゾン、およびオゾン含有窒素であり、これらのいずれも使用することができる。オゾンによって誘導される場合、酸素雰囲気において誘導されるよりも、反応はより効率的に起こる。亜酸化窒素の例は、純粋な亜酸化窒素ガス、亜酸化窒素含有空気、および亜酸化窒素含有窒素ガスであり、これらのいずれも使用することができる。湿ったアンモニアの例は、アンモニア含有空気、水酸化アンモニウムガス、アンモニアおよび水蒸気含有窒素ガスであり、これらのいずれも使用することができる。オゾンに対する露出、亜酸化窒素に対する露出、またはアンモニアに対する露出は、加熱下で実施することもできる。

#### 【0162】

上で述べた環式ジハイドロジェンポリシロキサンおよびハイドロジェンポリシロキサンは、高エネルギー照射によって硬化することもできる。電子線およびX線が、かかる照射の代表的例である。電子線の照射量は、典型的に3Gry未満ではない。

#### 【0163】

一実施形態において、図3に示すように、基板106のシリコン層306は、繊維強化材302をさらに含むこともできる。この実施形態において、基板106はシリコン層306に加えて他の層を含むこともできるが、あるいはシリコン層306だけを含むこともできる。シリコン層306中の繊維強化材302は、基板106の機械的強度を向上させることもでき、シリコン層306中の硬化したシリコン組成物304の熱膨張係数を低下させることもでき、それによってCdTeベース光起電力デバイス104の製造可能性が改良される。

#### 【0164】

10

20

30

40

50

繊維強化材 302 は、繊維を含む任意の強化材とすることができる。典型的に、繊維強化材 302 は、典型的に高モジュラスおよび高引張り強さを有する。繊維強化材 302 は、典型的に 25 において少なくとも 3 GPa のヤング率を有する。例えば、繊維強化材 302 は、25 において典型的に 3 ~ 1,000 GPa、あるいは 3 ~ 200 GPa、あるいは 10 ~ 100 GPa のヤング率を有する。さらに繊維強化材 302 は、25 において典型的に少なくとも 50 MPa の引張り強さを有する。例えば、強化材は、25 において典型的に 50 ~ 10,000 MPa、あるいは 50 から 1,000 MPa、あるいは 50 ~ 500 MPa の引張り強さを有する。

#### 【0165】

繊維強化材 302 は織物、例えば布地など、不織布、例えばマットもしくはロービングなど、またはルーズ（個別）繊維とすることができる。非限定的例において、繊維強化材 302 は、100  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$  の幅 310、20  $\mu\text{m}$  ~ 40  $\mu\text{m}$  の厚さを有する。強化材 302 中の繊維 308 は、典型的に円筒型の形状で、1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、あるいは 1 ~ 20  $\mu\text{m}$ 、あるいは 1 ~ 10  $\mu\text{m}$  の直径を有する。ルーズ繊維は典型的に連続的であり、これは繊維 308 が一般的に破断せずにシリコン層 306 を通って延びていることを意味する。長方形の断面形状を有する繊維も同様に使用することができる。

#### 【0166】

繊維強化材 302 は、有機汚染物質を除去するために、典型的には使用する前に熱処理する。例えば、繊維強化材 302 は、典型的に高温、例えば 575 において、適切な時間、例えば 2 h、空气中で加熱される。

#### 【0167】

本発明の目的に適した繊維強化材 302 の特定の例には、それだけに限定されないが、ガラス繊維、石英繊維、グラファイト繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、例えば、Kevlar（登録商標）および Nomex（登録商標）など、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、および炭化ケイ素繊維が含まれる。

#### 【0168】

繊維強化材 302 に加えて、基板 106 のシリコン層 306 は、1 つまたは複数のナノ充填材、例えば上で説明したシリカナノ粒子などを、熱分解を緩和し機械的強度を増加するためさらに含むことができる。繊維強化材 302 は、マクロスケールの連続強化材を提供し、ナノ充填材はナノスケールの不連続強化材を提供する。繊維強化材 302 およびシリコン層 306 中のナノ充填材は、基板 106 中のストレスに対して最大限抵抗するように、一緒になって作用する。ストレスに対する抵抗は、基板 106 が 500 を超えるアニーリング温度に実質的なクラッキングを示すことなく耐えることを可能にする。

#### 【0169】

基板 106 のシリコン層 306 中に含ませることもできる適切なナノ充填材には、それだけに限定されないが、機能化炭素ナノファイバー、アルミニウムベース充填材、例えば酸化アルミニウムおよびトリ水酸化アルミニウムなど、ホウ素ベース充填材、例えば酸化ホウ素およびホウ酸など、雲母、コロイドシリカ、およびこれらの混合物が含まれる。上で説明したシリカナノ粒子も同様に、特に縮合硬化性シリコン組成物のためのナノ充填材として適切である。典型的に、ナノ充填材は 1  $\mu\text{m}$  未満、典型的に 200 nm 未満の直径を有する。本発明の目的のために適したナノ充填材の特定の例は、Applied Sciences, Inc. (Cedarville, OH) から市販されている Pyrograph III 炭素ナノ繊維である。

#### 【0170】

繊維強化材 302 は、シリコン組成物を含浸することができる。ナノ充填材は、典型的には従来の混合方法を用いて繊維強化材 302 を含浸する前に、シリコン組成物をシリコン樹脂と混合する。繊維強化材 302 は、様々な方法を用いてシリコン組成物を含浸することができる。例えば、上で説明したシリコン組成物は、剥離ライナーに塗布してシリコンフィルムを形成することもできる。シリコン組成物は、従来の被覆技術、例えばスピンコーティング、浸漬、噴霧、刷毛塗り、またはスクリーン印刷などを用い

10

20

30

40

50



て剥離ライナーに塗布することができる。シリコン組成物は、典型的に繊維強化材 3 0 2 に埋め込むのに十分な量が塗布される。剥離ライナーは、その表面から硬化後に損傷無しでシリコン層 3 0 6 を層間剥離によって除去することのできる表面を有する任意の剛性のまたは柔軟性の材料とすることができる。剥離ライナーの例には、それだけに限定されないが、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、およびポリイミドが含まれる。

#### 【 0 1 7 1 】

次いで、繊維強化材 3 0 2 はシリコンフィルム中に埋め込まれ、これによって埋め込み繊維強化材が形成される。繊維強化材 3 0 2 は、単に強化材をシリコンフィルム上に置きシリコン組成物が強化材を飽和することを可能にすることによってシリコンフィルム中に埋め込むことができる。しかしながら、繊維強化材 3 0 2 を最初に剥離ライナー上に堆積させ、その後シリコン組成物を繊維強化材 3 0 2 上に塗布することもできることが認識される。別の実施形態において、繊維強化材 3 0 2 が織物または不織繊維の場合、剥離ライナーを使用することなく、繊維強化材 3 0 2 をシリコン組成物に通すことによって、強化材をシリコン組成物で含浸することができる。繊維は、室温（約  $23 \pm 2$  ）において典型的に  $1 \sim 1,000 \text{ cm/s}$  の速度でシリコン組成物を通過する。

10

#### 【 0 1 7 2 】

埋め込み繊維強化材は、典型的には次いで脱ガスされる。埋め込み繊維強化材は、室温（約  $23 \pm 2$  ）～  $60$  の温度において、閉じ込められている空気を取り除くのに十分な時間真空処理することで脱ガスすることができる。例えば、埋め込み繊維強化材は、典型的に  $1,000 \sim 20,000 \text{ Pa}$  の圧力で、 $5 \sim 60$  分間室温で置くことによって脱ガスすることができる。

20

#### 【 0 1 7 3 】

脱ガス後、含浸繊維強化材を形成するために、さらなるシリコン組成物を埋め込み繊維強化材に塗布することもできる。シリコン組成物は、上で述べた従来方法を使用して、脱ガスされた埋め込み繊維強化材に塗布することができる。脱ガスおよびシリコン組成物塗布のさらなるサイクルを同様に行うこともできる。

#### 【 0 1 7 4 】

含浸繊維強化材は、余剰のシリコン組成物および/または閉じ込められた空気を除去するために、および含浸繊維強化材の厚さを低減するために圧縮することができる。含浸繊維強化材は、従来の装置、例えばステンレス製ローラ、油圧プレス、ゴムローラ、または、貼り合わせロールセットなどを使用して圧縮することができる。含浸繊維強化材は、典型的に室温（約  $23 \pm 2$  ）～  $50$  の温度において、 $1,000 \text{ Pa} \sim 10 \text{ MPa}$  の圧力で圧縮される。

30

#### 【 0 1 7 5 】

典型的に、含浸繊維強化材中のシリコン組成物は、次いで硬化されて基板 1 0 6 のシリコン層 3 0 6 を形成する。本明細書で定義する場合、「硬化される」とは、成分パート、混合物、溶液、またはブレンドの形態であることのできるシリコン組成物が、室温の空気に曝されて、高温に加熱されるか、または UV、電子線、またはマイクロ波に曝されることを意味する。加熱は、例えば、シリコン組成物、またはこの場合は含浸繊維強化材を、空気循環オープン中に置くなどの従来の既知の方法を用いて行われてよい。含浸繊維強化材は、大気圧、大気圧未満、または大気圧超の圧力において加熱することができる。含浸繊維強化材は、大気圧において、典型的に室温（約  $23 \pm 2$  ）～  $250$  、あるいは室温～  $200$  、あるいは室温～  $150$  の温度において加熱される。含浸繊維強化材は、シリコン組成物を硬化（架橋）するのに十分な時間の長さ加熱される。例えば、含浸繊維強化材は、典型的に  $150 \sim 200$  の温度において  $0.1 \sim 3 \text{ h}$  の時間加熱される。

40

#### 【 0 1 7 6 】

別な方法として、含浸繊維強化材は、真空中で  $100$  から  $200$  の温度および  $1,000 \sim 20,000 \text{ Pa}$  の圧力において、 $0.5 \sim 3 \text{ h}$  の間加熱して、強化シリコンフィルムを形成することができる。含浸繊維強化材は、従来の真空バギングプロセスを用い

50

て、真空中で加熱することができる。典型的なプロセスにおいて、ブリーダー（例えば、ポリエステル）を含浸繊維強化材上に塗布し、ブリーザー（例えば、ナイロン、ポリエステル）をブリーダー上に塗布し、真空ノズルを備えた真空バギングフィルム（例えばナイロン）をブリーザーに塗布し、集合体をテープで密閉して、真空（例えば、 $1,000\text{ Pa}$ ）を密封した集合体に適用し、真空にしたバックを上述のように加熱する。

#### 【0177】

繊維強化材302および/またはナノ充填材がシリコン層306に存在する場合、基板106のシリコン層306は、硬化前の重量基準で、 $10\sim99$ 重量%、あるいは $30\sim95$ 重量%、あるいは $60\sim95$ 重量%、あるいは $80\sim95$ 重量%の量のシリコン組成物を典型的に含む。繊維強化材302は、シリコン層306中に典型的に少なくとも5重量%の量、より典型的に $20\sim50$ 重量%の量で存在する。ナノ充填材は、基板106中に、典型的に少なくとも $0.003$ 重量%の量、あるいは $0.003\sim20$ 重量%の量、あるいは $0.003\sim0.2$ 重量%の量で存在する。

10

#### 【0178】

繊維強化材302および/またはナノ充填材がシリコン層306中に存在する場合、基板106は、典型的に $15\sim500\text{ }\mu\text{m}$ 、あるいは $15\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 、あるいは $20\sim300\text{ }\mu\text{m}$ 、あるいは $25\sim200\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

#### 【0179】

別の実施形態において、図4に示すように、基板106は、シリコン組成物から形成されたシリコン層306および金属箔層312を含む。典型的に、シリコン層306および金属箔層312は、お互いに対してラミネート加工してある。金属箔層312は、典型的にステンレス鋼、チタン、コパール、インパール、タンタル、真鍮、ニオブ、およびこれらの組合せなどの金属から形成される。

20

#### 【0180】

シリコン層306および金属箔層312を含む基板106は、典型的に $2\sim1006\text{ }\mu\text{m}$ 、あるいは $15\sim500\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。基板106中で、シリコン層306は典型的に $0.5\sim6\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有し、金属箔層312は典型的に $12.5\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有する。

#### 【0181】

幾つかある優れた物理的性質の中で、基板106、すなわち、繊維強化材302を有するシリコン層306を含む基板106およびシリコン層306および金属箔層312を含む基板106の両方が、柔軟性をASTM標準D522-93a方法Bで説明したように測定して、典型的に $3.2\text{ mm}$ 以下の直径を有する円筒型鉄鋼製マンドレル上に基板106をクラッキングの発生無しで曲げることができる様な柔軟性を有する。

30

#### 【0182】

基板106は、典型的に低い線熱膨張係数（CTE）、高い引張り強さ、および高いモジュラスを有する。例えば基板106は、室温（約 $23\pm2$ ） $\sim200$ の温度において、典型的に $0\sim80\text{ }\mu\text{m/m}$ 、あるいは $0\sim20\text{ }\mu\text{m/m}$ 、あるいは $2\sim10\text{ }\mu\text{m/m}$ のCTEを有する。同様に、基板106は、 $25$ において典型的に $50\sim200\text{ MPa}$ 、あるいは $80\sim200\text{ MPa}$ 、あるいは $100\sim200\text{ MPa}$ の引張り強さを有する。さらに基板106は、 $25$ において、典型的に $2\sim10\text{ GPa}$ 、あるいは $2\sim6\text{ GPa}$ 、あるいは $3\sim5\text{ GPa}$ のヤング率を有する。

40

#### 【0183】

金属箔層312が存在せず、繊維強化材およびナノ充填材が存在する場合の基板106の透明性は、幾つかの要因、例えば、硬化シリコン組成物の組成、基板106の厚さ、および繊維強化材302の屈折率などに依存する。繊維強化材302および/またはナノ充填材を有するシリコン層306を含む基板106は、典型的に電磁スペクトル中の可視領域の少なくとも $15\%$ 、あるいは少なくとも $60\%$ 、あるいは少なくとも $75\%$ 、あるいは少なくとも $85\%$ の透明性（%透過率）を有する。

#### 【0184】

50

CdTe - ベース光起電力デバイス104は、様々な層の材料を、基板106上に堆積させることにより調製される。様々な層は堆積されるかまたは別個のチャンバーで改質される。

【0185】

CdTe - ベース光起電力デバイス104を調製するために、基板106が提供される。基板106を上で説明したように調製することで、基板106を提供することができる。あるいは、基板106は第三者から得ることもできる。典型的に、基板106のそのままのスターターロール、またはストリップは、ペイアウトロールから供給されてよい。この基板106は、典型的に約33cmの幅、約0.005cmの厚さ、および約300メートルまでの長さを有する。幅、厚さおよび長さの寸法は、勿論選択の問題であり、CdTeベース光起電力デバイス104の最終的に意図する用途に依存する。

10

【0186】

モリブデン(Mo)504の2層は、典型的に基板106の面の両側、または面に形成される。Mo層504は、それぞれが取り込まれた酸素を含んでおり、それぞれが望ましいある水準の内部圧縮ストレスを有する。1つのMo層504は、本発明のCdTeベース光起電力デバイス104のための背面接触層504を形成する。Mo層504を含む基板106は、次いで真空スパッタリング環境に曝され、CdTeから形成されたCdTe層506を作り出す。

【0187】

別な方法として、ZnO:Al(図示されていない)から形成された層を、Mo層504に代わって形成することもできる。ZnO:Al層は、基板106上へのRFスパッタリングを通して形成することもできる。次いで、硫酸カドミウム(CdS)から形成された層(図示されていない)をZnO:Al層の頂部に形成することもできる。ZnO:Al層およびCdS層を含む基板106は、次いで真空スパッタリング環境に曝され、CdTeから形成されたCdTe層を形成する。

20

【0188】

CdTe層506は、次いで少なくとも1つのMo層504またはCdS層上に当該技術分野で知られた方法を通して形成される。本明細書において使用される場合、CdTeはカドミウムおよびテルル化合物を指し、追加の金属、例えばガリウム、アルミニウム、ホウ素または硫黄などを同様に含むこともできる。これら異なる組成物は、特にCdTeベース光起電力デバイス104において所望される特定の性質に基づく基本的に相互交換可能な吸収層として使用することができる。

30

【0189】

CdTe層がMo層の上部に堆積している一形態において、CdSから同様に形成された窓またはバッファー層508も、場合によってCdTe層506に適用される。窓またはバッファー層508は、無線周波(RF)スパッタリングによる非湿式様式で適用することが好ましい。

【0190】

CdS層508がCdTe層506上に形成された後、CdS層508を、CdCl<sub>2</sub>を用いて処理し、その後透明で、導電性の酸化物オーバーレイヤー、例えばITOまたはZnO:Al層など、の形態の上部接触層510がCdS層508上に形成される。図5は、CdTeベース光起電力デバイス104中の層の順序を示す。

40

【0191】

本発明のCdTeベース光起電力デバイス104は、14%までの、14%を超えることもある、効率を有することが可能である。14%までの効率は、本発明の基板106を使用して達成可能であるが、最大化された効率をもたらすプロセス条件を得るためには実験が必要である。

【0192】

以下の実施例は、本発明を例証することを目指しており、決して本発明の範囲を限定すると見なしてはならない。

50

## 【実施例 1】

## 【0193】

強化シリコン樹脂フィルム上部層上のCdTeセル

約75マイクロメートル厚さの、SDC Coating Technologies、Inc.からのCrystal Coat MP101樹脂を1マイクロメートル厚に被覆した0-3015シリコン樹脂を含むシリコン組成物から形成されたガラス繊維強化基板を、3.5'x3.5'の四角い形状のオープンフレーム上に据えつけた。基板を有するこのフレームを、堆積チャンバー中に設置し、200nmのZnO:Al層を、250'、および10<sup>-5</sup>トールのアルゴン雰囲気において基板上にRFスパッタリング被覆した。被覆した基板をチャンバーから取り出して一旦冷却した。ZnO:Alフィルム10の導電性をチェックし、被覆した基板を別個のチャンバー中に設置した。温度を150'に上昇させ、圧力をアルゴン雰囲気の状態10<sup>-5</sup>トールに低下させた。20nm厚さのCdS層を、CdSターゲットからZnO:Al層上にマグネトロンスパッタした。次いで1マイクロメートル厚さのCdTe層も、同様にCdTeターゲットからCdSの上部にスパッタした。冷却したスタックは、一旦チャンバーから取り出し、396において15分間、空気雰囲気下CdCl<sub>2</sub>を用いて処理した。この処理段階の後、150nm厚さのCuラウンドドットをCdTe層の上部にスパッタした。20nm厚さのAu層を、最終的にCuドットの上部上に設置し、光起電力デバイスを完成した。光起電力デバイスを、AM1.5照明条件で、基板を通して来る入射光線を用いて測定した。光起電力デバイスのピーク効率は3.55%であり、開路電圧は0.718Vであり、短路回路電流は17.277mA/cm<sup>2</sup>であり、形状因子は28.632%であった。

10

20

## 【実施例 2】

## 【0194】

強化シリコン樹脂フィルム基板上的CdTeセル

約50マイクロメートル厚さの、TM<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>シリコン樹脂を含むシリコン組成物から形成されたガラス繊維強化基板を、3.5'x3.5'の四角い形状のオープンフレーム上に据えつけた。フィルムを有するこのフレームを、堆積チャンバー中に設置し、250'において200nmMo層をフィルム上にスパッタした。被覆したフィルムをチャンバーから取り出して一旦冷却した。これを別個のチャンバー中に設置し、温度を150'に上昇させ、圧力をアルゴン雰囲気の状態10<sup>-5</sup>トールに低下させた。1マイクロメートル厚さのCdTe層をCdTeターゲットからMo層上にマグネトロンスパッタした。次いで20nm厚さのCdS層を、CdSターゲットからCdTeの上部上に同様にスパッタした。冷却し被覆した基板106は、一旦チャンバーから取り出し、396において15分間、空気雰囲気下CdCl<sub>2</sub>を用いて処理した。この処理段階の後、200nm厚さのZnO:Al層をCdS層上にRFスパッタした。次いで150nm厚さのCuラウンドドットをZnO:Al層の上部にスパッタした。20nm厚さのAu層を、最終的にCuドットの上部上に設置し、光起電力デバイス104を完成した。光起電力デバイス104を、AM1.5照明条件で、基板106を通して来る入射光線を用いて測定した。光起電力デバイス104のピーク効率は4.75%であり、開路電圧は0.599Vであり、短路回路電流は17.671mA/cm<sup>2</sup>であり、形状因子は44.649%であった。

30

40

## 【0195】

本発明は、例証的方法で説明してきており、使用した用語は、制限するよりはむしろ言葉の本質を説明することを意図している。上記の教示を考慮して、本発明の多くの修正形態および変形形態が可能なのは明らかである。従って、本発明の特許の請求範囲内で、具体的に記述した以外も実行することもできることが認識される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0196】

【図1】本発明のテルル化カドミウム(CdTe)ベース光起電力デバイスを示す図である。

50

【図 2】本発明の C d T e ベース光起電力デバイスの上面図である。

【図 3】本発明の C d T e ベース光起電力デバイス 1 0 4 のための基板の概略図である（基板は繊維強化材を有する）。

【図 4】本発明の C d T e ベース光起電力デバイスのための基板の別の実施形態の概略側方断面図である（基板はシリコン層および金属箔層を有する）。

【図 5】デバイス中の層の順序を示す、本発明の C d T e ベース光起電力デバイスの概略側方断面図である。

【符号の説明】

【 0 1 9 7 】

- 1 0 2 配列
- 1 0 4 デバイス
- 1 0 6 基板
- 1 0 8 光
- 1 1 0 端子
- 3 0 2 繊維強化材
- 3 0 4 シリコン組成物
- 3 0 6 シリコン層
- 3 1 2 金属箔層
- 5 0 4 モリブデン ( M o )
- 5 0 6 C d T e 層
- 5 0 8 バッファ層
- 5 1 0 上部接触層

10

20

【図 1】

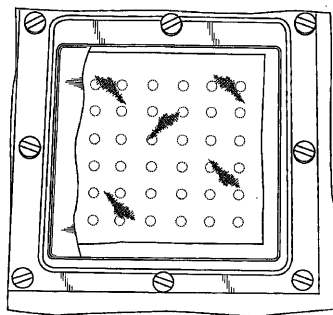


FIG - 1

【図 2】

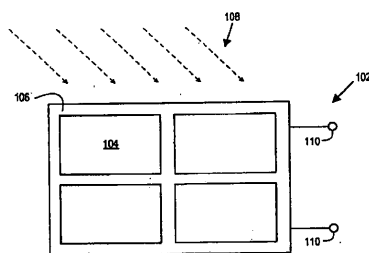
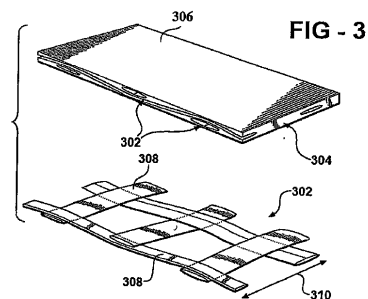
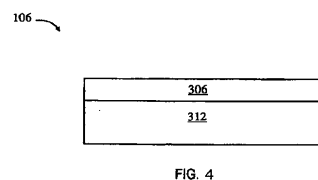


FIG. 2

【図 3】



【図 4】



【図 5】

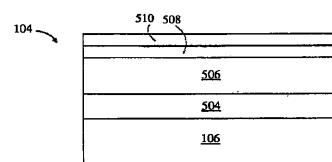


FIG. 5

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ディミトリス・エリアス・カツォーリス  
アメリカ合衆国・ミシガン・４８６４２・ミッドランド・ワイルドフラワー・サークル・５８１０
- (72)発明者 ビゾング・ズー  
アメリカ合衆国・ミシガン・４８６４０・ミッドランド・マリエット・コート・１２１２

審査官 井上 徹

- (56)参考文献 特開２００２－２６１３１１（ＪＰ，Ａ）  
国際公開第２００５／０１７０５８（ＷＯ，Ａ１）  
特開昭５９－２０８７９３（ＪＰ，Ａ）  
特開２００２－０９７３６５（ＪＰ，Ａ）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)  
Ｈ０１Ｌ ３１／０４－３１／０７８、５１／４２