

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377334号
(P5377334)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013. 12. 25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013. 10. 4)

(51) Int. Cl.	F 1	
B 3 2 B 27/00	(2006. 01)	B 3 2 B 27/00 1 0 1
B 3 2 B 27/18	(2006. 01)	B 3 2 B 27/18 Z
B 8 2 B 1/00	(2006. 01)	B 8 2 B 1/00 Z NM

請求項の数 13 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2009-550871 (P2009-550871)	(73) 特許権者	506143975
(86) (22) 出願日	平成20年1月31日 (2008. 1. 31)		ダウ コーニング コーポレーション
(65) 公表番号	特表2010-519085 (P2010-519085A)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 1 1
(43) 公表日	平成22年6月3日 (2010. 6. 3)		オーバーン ウェスト・サルツバーグ・
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/001313		ロード 2 2 0 0
(87) 国際公開番号	W02008/103226	(74) 代理人	100106002
(87) 国際公開日	平成20年8月28日 (2008. 8. 28)		弁理士 正林 真之
審査請求日	平成22年12月9日 (2010. 12. 9)	(74) 代理人	100120891
(31) 優先権主張番号	60/902, 806		弁理士 林 一好
(32) 優先日	平成19年2月22日 (2007. 2. 22)	(72) 発明者	チュー ビツォン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ミシガン州 ミッドラン
前置審査			ド マリエット コート 1 2 1 2
		審査官	横田 晃一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化シリコーン樹脂フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

本質的に、

第 1 のポリマー層と、

前記第 1 のポリマー層上の第 2 のポリマー層と

からなる強化シリコーン樹脂フィルムであって、前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つは 1 分子あたり平均少なくとも 2 つのケイ素に結合したヒドロキシ基または加水分解性を有する少なくとも 1 つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、かつ前記ポリマー層のうちの少なくとも 1 つはカーボンナノ材料を含むが、ただし前記ポリマー層の両方がシリコーン樹脂の硬化生成物を含む場合、前記ポリマー層の両方が、(i) カーボンナノ材料、(i i) 繊維強化材、ならびに (i i i) (i) および (i i) を含む混合物から選択される強化材を含む強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項 2】

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

【請求項 3】

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

【請求項 4】

前記シリコーン樹脂が、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x (R^2 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (I)$ (式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^2 は R^1 、 $-OH$ 、または加水分解性基であり、 w は $0 \sim 0.95$ であり、 x は $0 \sim 0.95$ であり、 y は $0 \sim 1$ であり、 z は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は $0 \sim 0.95$ であるが、ただし前記シリコーン樹脂は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシ基または加水分解性基を有する)を有する、請求項1に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項5】

前記シリコーン樹脂が、(i)式 $(R^1 R^4_2 SiO_{1/2})_w (R^4_2 SiO_{2/2})_x (R^4 SiO_{3/2})_y (SiO_{4/2})_z (II)$ を有するシリコーン樹脂および(ii)(i)の加水分解性前駆体から選択される有機ケイ素化合物、ならびに式 $R^5_3 SiO(R^1 R^5 SiO)_m SiR^5_3 (III)$ を有するシリコーンゴムを、水、縮合触媒および有機溶媒の存在下で反応させて可溶性の反応生成物を形成することによって調製されたゴムで変性されたシリコーン樹脂(式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^4 は R^1 、 $-OH$ または加水分解性基であり、 R^5 は R^1 または加水分解性基であり、 m は $2 \sim 1,000$ であり、 w は $0 \sim 0.95$ であり、 x は $0 \sim 0.95$ であり、 y は $0 \sim 1$ であり、 z は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は $0 \sim 0.95$ であるが、ただし前記シリコーン樹脂(II)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基を有し、前記シリコーンゴム(III)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した加水分解性基を有し、かつ前記シリコーン樹脂(II)中のケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基に対する前記シリコーンゴム(III)中のケイ素に結合した加水分解性基のモル比は $0.01 \sim 1.5$ である)である、請求項1に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項6】

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

【請求項7】

第1のポリマー層と、
前記第1のポリマー層上の第2のポリマー層と、
前記第1および前記第2のポリマー層のうちの少なくとも1つの上にある少なくとも1つのさらなるポリマー層と
を含む強化シリコーン樹脂フィルムであって、前記ポリマー層のうちの少なくとも1つは、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、前記ポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項8】

前記第1のポリマー層、前記第2のポリマー層および前記さらなるポリマー層が、各々 $0.01 \sim 1000 \mu m$ の厚みを有する、請求項7に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項9】

前記フィルムが3つのポリマー層を含む、請求項7に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項10】

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

【請求項11】

前記シリコーン樹脂が、式 $(R^1 R^2_2 SiO_{1/2})_w (R^2_2 SiO_{2/2})_x ($

10

20

30

40

50

$R^2 SiO_{3/2}$)_y ($SiO_{4/2}$)_z (I) (式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^2 は R^1 、 $-OH$ 、または加水分解性基であり、 w は $0 \sim 0.95$ であり、 x は $0 \sim 0.95$ であり、 y は $0 \sim 1$ であり、 z は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は $0 \sim 0.95$ であるが、ただし前記シリコーン樹脂は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシ基または加水分解性基を有する)を有する、請求項7に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項12】

前記シリコーン樹脂が、(i)式($R^1 R^4_2 SiO_{1/2}$)_w ($R^4_2 SiO_{2/2}$)_x ($R^4 SiO_{3/2}$)_y ($SiO_{4/2}$)_z (II)を有するシリコーン樹脂および (ii)(i)の加水分解性前駆体から選択される有機ケイ素化合物、ならびに式 $R^5_3 SiO(R^1 R^5 SiO)_m SiR^5_3$ (III)を有するシリコーンゴムを、水、縮合触媒および有機溶媒の存在下で反応させて可溶性の反応生成物を形成することによって調製されたゴムで変性されたシリコーン樹脂(式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^4 は R^1 、 $-OH$ または加水分解性基であり、 R^5 は R^1 または加水分解性基であり、 m は $2 \sim 1,000$ であり、 w は $0 \sim 0.95$ であり、 x は $0 \sim 0.95$ であり、 y は $0 \sim 1$ であり、 z は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は $0 \sim 0.95$ であるが、ただし前記シリコーン樹脂(II)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基を有し、前記シリコーンゴム(III)は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した加水分解性基を有し、かつ前記シリコーン樹脂(II)中のケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基に対する前記シリコーンゴム(III)中のケイ素に結合した加水分解性基のモル比は $0.01 \sim 1.5$ である)である、請求項7に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【請求項13】

前記ポリマー層のうちの少なくとも1つが、カーボンナノ粒子、繊維状カーボンナノ材料および層をなしたカーボンナノ材料から選択されるカーボンナノ材料を含む、請求項7に記載の強化シリコーン樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

なし。

【0002】

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

【背景技術】

【0003】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

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

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、

第1のポリマー層と、

第1のポリマー層上の第2のポリマー層と

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

10

【0006】

本発明はまた、強化シリコーン樹脂フィルムであって、

第1のポリマー層と、

この第1のポリマー層上の第2のポリマー層と、

この第2のポリマー層上の少なくとも1つのさらなるポリマー層と

を含み、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、かつこれらのポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む強化シリコーン樹脂フィルムに関する。

20

【0007】

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

【0008】

本発明の強化シリコーン樹脂フィルムは、高い熱安定性、柔軟性、機械的強度および透明性を有するフィルムを必要としている応用に有用である。例えば、このシリコーン樹脂フィルムは、フレキシブルディスプレイ、太陽電池、フレキシブル電子回路基板、タッチスクリーン、耐火性壁紙および衝撃耐性ウインドウの一体的要素として用いることが可能である。このフィルムは、透明または不透明な電極のための適切な基材でもある。

30

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1Aは、熱処理の前の実施例3の強化シリコーン樹脂フィルムの平面図(すなわち上面図)顕微鏡写真である。図1Bは、熱処理の前の実施例3の強化シリコーン樹脂フィルムの断面図顕微鏡写真である。図1Cは、熱処理の後の実施例3の強化シリコーン樹脂フィルムの平面図顕微鏡写真である。

40

【図2】図2Aおよび2Bは、それぞれ、熱処理の前後の比較例1の非強化シリコーン樹脂フィルムの平面図顕微鏡写真である。

【図3】熱処理の後の実施例4の強化シリコーン樹脂フィルムの平面図顕微鏡写真である。

【図4】熱処理の後の実施例5の強化シリコーン樹脂フィルムの平面図顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

図面においてだけは、記号 μm はミクロンを表す。

50

【0011】

本明細書で用いられる場合、用語「シリコーン樹脂中の基 R^2 の・・・mol%が水素、ヒドロキシ、または加水分解性(hydrosly sable)基である」は、シリコーン樹脂中の基 R^2 の総モル数に対する、樹脂中のケイ素に結合した水素、ヒドロキシ、または加水分解性(hydrosly sable)基のモル数の比率を100倍したものと定義される。さらに、用語「シリコーン樹脂中の基 R^4 の・・・mol%がヒドロキシまたは加水分解性(hydrosly sable)基である」は、シリコーン樹脂中の基 R^4 の総モル数に対する、樹脂中のヒドロキシまたは加水分解性(hydrosly sable)基のモル数の比率を100倍したものと定義される。

【0012】

本発明に係る第1の強化シリコーン樹脂フィルムは、
第1のポリマー層と、

この第1のポリマー層上の第2のポリマー層と

から本質的になり、このポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、かつこのポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含むが、ただしこのポリマー層の両方がシリコーン樹脂の硬化生成物を含む場合、そのポリマー層の両方が、(i)カーボンナノ材料、(ii)繊維強化材、ならびに(iii)(i)および(ii)を含む混合物から選択される強化材を含む。

【0013】

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

【0014】

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

【0015】

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

【0016】

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

【0017】

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

【0018】

第1の強化されたシリコーン樹脂フィルムの第2のポリマー層は、第1のポリマー層に

10

20

30

40

50

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

【0019】

第1の強化シリコン樹脂フィルム第1のポリマー層のうちの少なくとも1つは、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコン樹脂の硬化生成物を含む。本願明細書で使用する場合、用語「少なくとも1つのシリコン樹脂の硬化生成物」は、少なくとも1つのシリコン樹脂の架橋生成物であって三次元ネットワーク構造を有する架橋生成物を指す。シリ

10

【0020】

第1の強化シリコン樹脂フィルム第1のポリマー層のうちの少なくとも1つは、カーボンナノ材料を含む。このカーボンナノ材料は、約200nm未満の少なくとも1つの物理的な寸法（例えば粒径、繊維径、層厚）を有するいかなるカーボン材料であってもよい。カーボンナノ材料の例としては、200nm未満の3つの寸法を有するカーボンナノ粒子（例えば量子ドット、中空球およびフラーレンなど）、約200nm未満の2つの寸法を有する繊維状カーボンナノ材料（例えばナノチューブ（例えば単層ナノチューブおよび多層ナノチューブ）およびナノ繊維（例えば、軸方向に整列配置されたプレートレット、ヘリ

20

【0021】

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

30

【0022】

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

【0023】

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

【0024】

カーボンナノ材料を調製する方法は、当該技術分野において周知である。例えば、カーボンナノ粒子（例えば、フラーレン）ならびに繊維状カーボンナノ材料（例えば、ナノチューブおよびナノ繊維）は、以下の方法のうちの少なくとも1つを使用して調製することができる：アーク放電、レーザーアブレーションおよび触媒的気相成長。アーク放電プロセスにおいて、2本の黒鉛ロッド間のアーク放電は、ガス雰囲気に応じて、単層ナノチューブ、多層ナノチューブおよびフラーレンを生成する。レーザーアブレーション法では、金属触媒を載せる黒鉛ターゲットは、管炉中でレーザーによって照射を受け、単層および多層のナノチューブを生成する。触媒的気相成長法では、カーボン含有ガスまたはガス混合物は、金属触媒を含む管炉に500～1000 の温度で（そして、様々な圧力で）導入され、カーボンナノチューブおよびナノ繊維を生成する。カーボンナノプレー

40

50

トレットは、黒鉛のインターカレーションおよび膨張化 (e x f o l i a t i o n) により調製することができる。

【 0 0 2 5 】

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

【 0 0 2 6 】

強化材が高い弾性率および高い引張強さを有するならば、繊維強化材は、繊維を含むいかなる強化材であってもよい。繊維強化材は、典型的には、25 で少なくとも3 G P a のヤング率を有する。例えば、この強化材は、典型的には3 ~ 1 , 0 0 0 G P a、あるいは3 ~ 2 0 0 G P a、あるいは1 0 ~ 1 0 0 G P a の25 でのヤング率を有する。さらにこの強化材は、典型的には、少なくとも5 0 M P a の25 での引張強さを有する。例えば、この強化材は、典型的には5 0 ~ 1 0 , 0 0 0 M P a、あるいは5 0 ~ 1 , 0 0 0 M P a、あるいは5 0 ~ 5 0 0 M P a の25 での引張強さを有する。

【 0 0 2 7 】

繊維強化材は、織布(例えば布)、不織布(例えばマットまたはロービング)、または束ねられていない(個々の)繊維であってよい。強化材の繊維は、典型的には円筒形状であり、1 ~ 1 0 0 μ m、あるいは1 ~ 2 0 μ m、あるいは1 ~ 1 0 μ m の直径を有する。束ねられていない繊維は連続的なものでもよく(これは繊維がほぼ破断しない形で強化シリコン樹脂フィルムの全体にわたって延びることを意味する)、またはぶつ切りのものでもよい。

【 0 0 2 8 】

繊維強化材は、典型的には、有機混入物質を除去するために、使用の前に熱処理される。例えば、繊維強化材は、典型的には、適切な時間の間(例えば2時間)、高温(例えば5 7 5)で、空气中で加熱される。

【 0 0 2 9 】

繊維強化材の例としては、ガラス繊維、石英繊維、グラファイト繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維(例えばケブラー(登録商標)およびノーメックス(登録商標))、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、および炭化ケイ素繊維を含む強化材が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 0 】

第1のおよび/または第2のポリマー層中の繊維強化材の濃度は、典型的には、ポリマー層の総重量に基づいて、0 . 1 ~ 9 5 % (重量/重量)、あるいは5 ~ 7 5 % (重量/重量)、あるいは1 0 ~ 4 0 % (重量/重量)である。

【 0 0 3 1 】

第1の強化シリコン樹脂フィルムのパリマー層の一方または両方がカーボンナノ材料および繊維強化材の混合物を含む場合、混合物の濃度は、典型的にはポリマー層の総重量に基づいて、0 . 1 ~ 9 6 % (重量/重量)、あるいは5 ~ 7 5 % (重量/重量)、あるいは1 0 ~ 4 0 % (重量/重量)である。

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

第1の強化されたシリコン樹脂フィルムは、
剥離ライナー上に第1のポリマー層を形成する工程と、
第2のポリマー層をこの第1のポリマー層の上に形成する工程と
を含む方法であって、このポリマー層のうちの少なくとも1つは1分子あたり平均少なく

10

20

30

40

50

とも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂の硬化生成物を含み、かつこのポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含むが、ただしこのポリマー層の両方がシリコーン樹脂の硬化生成物を含む場合、そのポリマー層の両方は、(i)カーボンナノ材料、(ii)繊維強化材ならびに(iii)(i)および(ii)を含む混合物から選択される強化材を含む方法により調製することができる。

【0034】

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

【0035】

剥離ライナーは、第1のポリマー層を損傷なしに取り除くことができる表面を有するいかなる剛性または可撓性の材料であってもよい。剥離ライナーの例としては、シリコン、石英、溶融石英、酸化アルミニウム、セラミック、ガラス、金属箔、ポリオレフィン(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびポリエチレンテレフタレート)、フルオロカーボンポリマー(例えばポリテトラフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニル)、ポリアミド(例えばナイロン)、ポリイミド、ポリエステル(例えばポリメタクリル酸メチル)、エポキシ樹脂、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、およびポリエーテルスルホンが挙げられるが、これらに限定されない。剥離ライナーは、剥離剤(例えばシリコーン剥離剤)で処理された表面を有する、上記で例を挙げた材料であってもよい。

【0036】

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

【0037】

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

【0038】

この熱可塑性ポリマーを含む組成物は、流体(すなわち液体)状態の熱可塑性ポリマーを含むいかなる組成物であってもよい。本願明細書で使用する場合、用語「流体状態の熱可塑性ポリマー」は、ポリマーが溶融状態にあるか、または有機溶媒に溶解していることを意味する。例えば、組成物はポリマーの融点(T_m)またはガラス転移温度(T_g)を超える温度の溶融状態の熱可塑性ポリマーを含んでいてもよいし、または組成物は熱可塑性ポリマーおよび有機溶媒を含んでいてもよい。

【0039】

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

【0040】

有機溶媒は、熱可塑性ポリマーと反応せず、かつそのポリマーと混和性である、任意のプロトン性、非プロトン性、または双極性の非プロトン性有機溶媒であってもよい。有機溶媒の例としては、飽和脂肪族炭化水素(例えばn-ペンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタンおよびドデカン)、脂環式炭化水素(例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサン)、芳香族炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレン)、環状エーテル(例えばテトラヒドロフラン(THF)およびジオキサン)、ケトン(例えばメチルイソブチルケトン(MIBK))、ハロゲン化アルカン(例えばトリクロロエタン)、ハロゲン化芳香族炭化水素(例えばプロモベンゼンおよびクロロベンゼン)、なら

10

20

30

40

50

びにアルコール（例えばメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、1, 1 - ジメチル - 1 - エタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノールおよびオクタノール）が挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

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

【0042】

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

10

【0043】

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

【0044】

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

20

【0045】

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

30

【0046】

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

【0047】

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

40

【0048】

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

【0049】

熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物は、熱硬化性ポリマーを含むいかなる硬化性組成物であってもよい。本願明細書においてそして以下で使用される場合、用語「熱硬化性ポ

50

リマー」は、硬化した（すなわち、架橋した）とき、持続的に堅く（非流動性に）なる特性を有するポリマーを指す。硬化性組成物は、典型的には、熱硬化性ポリマーおよびさらなる成分（例えば有機溶媒、架橋剤および/または触媒）を含む。

【0050】

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

10

【0051】

熱硬化性ポリマーを含む硬化性組成物はまた、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有するシリコーン樹脂を含む縮合硬化性シリコーン組成物であってもよい。

【0052】

縮合硬化性シリコーン組成物は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有するシリコーン樹脂を含むいかなる縮合硬化性シリコーン組成物であってもよい。典型的には、縮合硬化性シリコーン組成物は、上述したシリコーン樹脂、ならびに任意に、ケイ素に結合した加水分解性基を有する架橋剤および/または縮合触媒を含む。

20

【0053】

縮合硬化性シリコーン組成物のシリコーン樹脂は、典型的には、Mおよび/もしくはDのシロキサン単位と組み合わせ、T単位、TおよびQシロキサン単位またはTおよび/もしくはQシロキサン単位を含む共重合体である。さらに、このシリコーン樹脂は、縮合硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態について後述するゴムで変性したシリコーン樹脂であってもよい。

【0054】

第1の実施形態によれば、上記縮合硬化性シリコーン組成物は、式 $(R^1R^2_2SiO_{1/2})_w(R^2_2SiO_{2/2})_x(R^2SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z(I)$ を有するシリコーン樹脂を含む（式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^2 は、 R^1 、 $-H$ 、 $-OH$ 、または加水分解性基であり、 w は $0 \sim 0.95$ であり、 x は $0 \sim 0.95$ であり、 y は $0 \sim 1$ であり、 z は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は、 $0 \sim 0.95$ であるが、ただしこのシリコーン樹脂は、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有する）。

30

【0055】

R^1 により表されるヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、典型的には、 $1 \sim 10$ 個の炭素原子、あるいは $1 \sim 6$ 個の炭素原子、あるいは $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有する。少なくとも3つの炭素原子を含む非環状ヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分枝状の構造を有することができる。 R^1 により表されるヒドロカルビル基の例としては、アルキル（例えばメチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、ペンチル、1-メチルブチル、1-エチルプロピル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルおよびデシル）、シクロアルキル（例えばシクロペンチル、シクロヘキシルおよびメチルシクロヘキシル）、アリール（例えばフェニルおよびナフチル）、アルカリール（例えばトリルおよびキシリル）、アラルキル（例えばベンジルおよびフェネチル）、アルケニル（例えばビニル、アリルおよびプロペニル）、アリーラルケニル（例えばスチリルおよびシンナミル）、ならびにアルキニル（例えばエチニルおよびプロピニル）が挙げられるが、これらに限定されない。 R^1 により表されるハロゲ

40

50

ン置換されたヒドロカルビル基の例としては、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルおよび2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンチルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0056】

本願明細書で使用する場合、用語「加水分解性基」は、ケイ素に結合した基が室温（約 23 ± 2 ）～100 の任意の温度で、触媒の存在下または非存在下のいずれかで、数分（例えば30分）以内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)-、および-OH₂（式中、R³はC₁～C₈のヒドロカルビル、またはC₁～C₈のハロゲン置換されたヒドロカルビルである）が挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0057】

R³により表されるヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、典型的には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個の炭素原子を含む非環状ヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基は、分枝状または非分枝状の構造を有することができる。R³により表されるヒドロカルビル基の例としては、非分枝状および分枝状のアルキル（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）、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）、フェニル、アルカール（例えばトリルおよびキシリル）、アラキル（例えばベンジルおよびフェネチル）、アルケニル（例えばビニル、アリルおよびプロベニル）、アリーラルケニル（例えばスチリル）、ならびにアルキニル（例えばエチニルおよびプロピニル）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されたヒドロカルビル基の例としては、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、クロロフェニルおよ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。

20

30

【0058】

シリコン樹脂の式(I)において、添え字w、x、yおよびzは、モル分率である。添え字wは、典型的には0～0.95、あるいは0.02～0.75、あるいは0.05～0.3の値を有し、添え字xは典型的には0～0.95、あるいは0～0.7、あるいは0～0.25の値を有し、添え字yは、典型的には0～1、あるいは0.25～0.8、あるいは0.5～0.8の値を有し、添え字zは、典型的には0～0.95、あるいは0～0.7、あるいは0～0.15の値を有する。また、和y+zは、典型的には0.05～1、あるいは0.5～0.95、あるいは0.65～0.9である。さらに、和w+xは、典型的には0～0.95、あるいは0.05～0.5、あるいは0.1～0.35である。

40

【0059】

典型的に、シリコン樹脂中の基R²の少なくとも1mol%、あるいは少なくとも10mol%、あるいは少なくとも50mol%は水素、ヒドロキシ、または加水分解性基である。

【0060】

シリコン樹脂は、典型的には500～50,000、あるいは500～10,000、あるいは1,000～3,000の数平均分子量(M_n)を有する。ここでこの分子量は、小角レーザー光散乱検出器、または屈折率検出器およびシリコン樹脂(MQ)標品を用いるゲル透過クロマトグラフィにより測定されるものである。

【0061】

50

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

【0062】

シリコーン樹脂は、 $R^1R^2_2SiO_{1/2}$ 単位（すなわちM単位）および/または $R^2_2SiO_{2/2}$ 単位（すなわちD単位）と組み合わせて、 $R^2SiO_{3/2}$ 単位（すなわちT単位） $R^2SiO_{3/2}$ 単位（すなわちT単位）および $SiO_{4/2}$ 単位（すなわちQ単位）、または $R^2SiO_{3/2}$ 単位（すなわちT単位）および/または $SiO_{4/2}$ 単位（すなわちQ単位）を含む（式中、 R^1 および R^2 は上に記載され例示されたとおりである）。例えば、シリコーン樹脂は、T樹脂、TQ樹脂、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、MQ樹脂、DQ樹脂、MDQ樹脂、MTQ樹脂、DTQ樹脂またはMDTQ樹脂であり得る。

10

【0063】

シリコーン樹脂の例としては、限定されるわけではないが、以下の式を有する樹脂が含まれる： $(MeSiO_{3/2})_n$ 、 $(PhSiO_{3/2})_n$ 、 $(Me_3SiO_{1/2})_{0.8}(SiO_{4/2})_{0.2}$ 、 $(MeSiO_{3/2})_{0.67}(PhSiO_{3/2})_{0.33}$ 、 $(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.40}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 、 $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.45}(PhSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.05}$ 、および $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(MeSiO_{3/2})_{0.1}(PhMeSiO_{2/2})_{0.5}$ （式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、括弧の外側の数の添え字はモル分率を意味し、かつ添え字nはこのシリコーン樹脂が500~50,000の数平均分子量を有するような値を有する）。また、前述の式では、上記単位の配列は特定されない。

20

【0064】

縮合硬化性シリコーン組成物の第1の実施形態は、単一のシリコーン樹脂または2つ以上の異なるシリコーン樹脂（各々は上記のとおり）を含む混合物を含むことができる。

【0065】

ケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を含むシリコーン樹脂を調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの樹脂の多くは市販されている。シリコーン樹脂は、典型的には、有機溶媒（例えばトルエン）中で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、シリコーン樹脂は、式 $R^1R^2_2SiX$ を有するシランと式 R^2SiX_3 を有するシランとをトルエン中で同時加水分解することにより調製することができる（式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビル（hydrocarbonyl）であり、 R^2 は R^1 、-Hまたは加水分解性基であり、かつXは、加水分解性基であるが、ただし R^2 が加水分解性基である場合、Xは加水分解反応において R^2 より反応性である）。塩酸およびシリコーン加水分解物は分離され、この加水分解物は残留する酸を除去するために水で洗浄され、穏やかな縮合触媒の存在下で加熱され、樹脂は必要な粘度まで「増粘される（body）」（すなわち、縮合される）。必要に応じて、樹脂は、ケイ素に結合したヒドロキシ基の含量を減らすために、有機溶媒中で縮合触媒でさらに処理することができる。

30

【0066】

縮合硬化性シリコーン組成物の第1の実施形態はさらなる成分を含むことができるが、それは、シリコーン樹脂が硬化して、後述するような低い熱膨張係数、高い引張強さおよび高い弾性率を有する硬化したシリコーン樹脂を形成することをその成分が妨げない場合に限る。さらなる成分の例としては、接着促進剤、染料、色素、酸化防止剤、熱安定剤、UV安定剤、難燃剤、流動性調整用添加物、有機溶媒、架橋剤および縮合触媒が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0067】

例えば、このシリコーン組成物は、架橋剤および/または縮合触媒をさらに含むことができる。架橋剤は式 $R^3_qSiX_{4-q}$ を有することができる（式中、 R^3 は $C_1 \sim C_8$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_8$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、Xは加水分解性基であり、かつqは0または1である）。 R^3 によって表されるヒドロカルビルおよびハロゲン置換されたヒドロカルビル基、ならびにXにより表される加水分解性基は、上に記載

50

され例示されたとおりである。

【0068】

架橋剤の例としては、アルコキシシラン（例えば $\text{Me Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ および $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ）、有機アセトキシシラン（例えば $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ および $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ ）、有機イミノオキシシラン（例えば $\text{CH}_3\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ 、 $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ および $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$ ）、有機アセトアミドシラン（例えば $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ および $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}[\text{NHC}(=\text{O})\text{CH}_3]_3$ ）、アミノシラン（例えば $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s}-\text{C}_4\text{H}_9)]_3$ および $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$ ）、ならびに有機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。

10

【0069】

架橋剤は、単一のシランであってもよく、または2つ以上の異なるシラン（各々は上記のとおり）の混合物であってもよい。また、三官能性および四官能性シランを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらのシランの多くは市販されている。

20

【0070】

存在する場合は、シリコーン組成物中の架橋剤の濃度は、そのシリコーン樹脂を硬化（架橋）させるのに十分な量である。架橋剤の正確な量は、硬化の所望の程度に依存するが、その量は、シリコーン樹脂中のケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基のモル数に対する架橋剤中のケイ素に結合した加水分解性基のモル数の比率が増加するにつれて、一般に増加する。典型的に、架橋剤の濃度は、シリコーン樹脂中のケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基1モル当たり0.2~4モルのケイ素に結合した加水分解性基を提供するのに十分な量である。架橋剤の最適量は、日常的な試験によって、容易に決定することができる。

30

【0071】

上記したように、縮合硬化性シリコーン組成物の第1の実施形態は、少なくとも1つの縮合触媒をさらに含むことができる。縮合触媒は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成するためにケイ素に結合したヒドロキシ（シラノール）基の縮合を促進するために典型的に使用されるいかなる縮合触媒であってもよい。縮合触媒の例としては、アミン、カルボン酸と鉛、スズ、亜鉛および鉄との錯体が挙げられるが、これらに限定されない。特に、縮合触媒は、スズ(II)およびスズ(IV)化合物（例えばジラウリン酸スズ、ジオクチル酸スズおよびテトラブチルスズ）、およびチタン化合物（例えばチタンテトラブトキッド）から選択することができる。

40

【0072】

存在する場合は、縮合触媒の濃度は、シリコーン樹脂の総重量に基づいて、典型的に0.1~10%（重量/重量）、あるいは0.5~5%（重量/重量）、あるいは1~3%（重量/重量）である。

【0073】

第2の実施形態によれば、縮合硬化性シリコーン組成物は、(A)(i)式 $(\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiO}_{1/2})_w(\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2})_x(\text{R}^4\text{SiO}_{3/2})_y(\text{SiO}_{4/2})_z$ (II) を有するシリコーン樹脂および(ii)(i)の加水分解性前駆体から選択される有機ケイ素化合物、ならびに式 $\text{R}^5_3\text{SiO}(\text{R}^1\text{R}^5\text{SiO})_m\text{SiR}^5_3$ (III) を有するシリコーンゴムを、水、縮合触媒および有機溶媒の存在下で反応させて可溶性の反応生成物を形成するこ

50

とによって調製されたゴムで変性されたシリコーン樹脂（式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ のヒドロカルビルまたは $C_1 \sim C_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^4 は R^1 、 $-OH$ または加水分解性基であり、 R^5 は R^1 または加水分解性基であり、 m は $2 \sim 1, 000$ であり、 w は $0 \sim 0.95$ であり、 x は $0 \sim 0.95$ であり、 y は $0 \sim 1$ であり、 z は $0 \sim 0.95$ であり、 $w + x + y + z = 1$ であり、 $y + z$ は $0.05 \sim 1$ であり、かつ $w + x$ は $0 \sim 0.95$ であるが、ただし上記シリコーン樹脂（ II ）は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基を有し、シリコーンゴム（ III ）は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した加水分解性基を有し、かつシリコーン樹脂（ II ）中のケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基に対するシリコーンゴム（ III ）中のケイ素に結合した加水分解性基のモル比は $0.01 \sim 1.5$ である）と、（ B ）縮合触媒とを含む。

10

【0074】

構成成分（ A ）は、（ i ）式 $(R^1R^4_2SiO_{1/2})_w(R^4_2SiO_{2/2})_x(R^4SiO_{3/2})_y(SiO_{4/2})_z$ （ II ）を有する少なくとも1つのシリコーン樹脂および（ ii ）（ i ）の加水分解性前駆体から選択される有機ケイ素化合物と、式 $R^5_3SiO(R^1R^5SiO)_mSiR^5_3$ （ III ）を有する少なくとも1つのシリコーンゴムとを水、縮合触媒および有機溶媒の存在下で反応させて、可溶性反応生成物を形成することにより調製されるゴムで変性されたシリコーン樹脂である（式中、 R^1 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $y + z$ および $w + x$ は、式（ I ）を有するシリコーン樹脂について上に記載され例示されたとおりであり、 R^4 および R^5 により表される加水分解性基は、 R^2 について上で記載され例示されたとおりであり、かつ m は $2 \sim 1, 000$ の値を有するが、ただしシリコーン樹脂（ II ）は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基を有し、シリコーンゴム（ III ）は1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した加水分解性基を有し、かつシリコーン樹脂（ II ）中のケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基に対するシリコーンゴム（ III ）中のケイ素に結合した加水分解性基のモル比は、 $0.01 \sim 1.5$ である）。本願明細書で使用する場合、用語「可溶性反応生成物」は、構成成分（ A ）を調製するための反応の生成物とその有機溶媒と混和性であり、沈殿物または懸濁を形成しないことを意味する。

20

【0075】

典型的には、シリコーン樹脂（ i ）中の基 R^4 の少なくとも $10\text{mol}\%$ 、あるいは少なくとも $50\text{mol}\%$ 、あるいは少なくとも $80\text{mol}\%$ は、ヒドロキシまたは加水分解性基である。

30

【0076】

シリコーン樹脂（ i ）は、典型的に $500 \sim 50,000$ 、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、ここでこの分子量は小角レーザー光散乱検出器、または屈折指標検出器およびシリコーン樹脂（ MQ ）標品を用いるゲル透過クロマトグラフィにより測定されるものである。

【0077】

25 でのシリコーン樹脂（ i ）の粘度は、典型的には $0.01 \sim 100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、あるいは $0.1 \sim 10,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、あるいは $1 \sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

40

【0078】

シリコーン樹脂（ i ）は、 $R^1R^4_2SiO_{1/2}$ 単位（すなわち M 単位）および/または $R^4_2SiO_{2/2}$ 単位（すなわち D 単位）と組み合わせて、 $R^4SiO_{3/2}$ 単位（すなわち T 単位）、 $R^4SiO_{3/2}$ 単位（すなわち T 単位）および $SiO_{4/2}$ 単位（すなわち Q 単位）、または $R^4SiO_{3/2}$ 単位（すなわち T 単位）および/もしくは $SiO_{4/2}$ 単位（すなわち Q 単位）を含む（式中、 R^1 および R^4 は上に記載され例示されたとおりである）。例えば、このシリコーン樹脂は、 T 樹脂、 TQ 樹脂、 DT 樹脂、 MT 樹脂、 MDT 樹脂、 MQ 樹脂、 DQ 樹脂、 MDQ 樹脂、 MTQ 樹脂、 DTQ 樹脂または $MDTQ$ 樹脂であり得る。

【0079】

シリコーン樹脂（ i ）としての使用に適しているシリコーン樹脂の例としては、以下の

50

式を有する樹脂が含まれるが、これら限定されるわけではない： $(\text{MeSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ 、 $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.1}$ 、 $(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{0.05}$ 、および $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{SiO}_{4/2})_{0.1}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.2}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}$ （式中、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、括弧の外側の数の添え字はモル分率を意味し、かつ添え字nはこのシリコーン樹脂が500～50,000の数平均分子量を有するような値を有する）。また、前述の式では、単位の配列は特定されない。

【0080】

シリコーン樹脂(i)は、単一のシリコーン樹脂、または各々が式(II)を有する2つ以上の異なるシリコーン樹脂を含む混合物であってよい。

10

【0081】

シリコーン樹脂(i)としての使用に適しているシリコーン樹脂を調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの樹脂の多くは市販されている。例えば、シリコーン樹脂は、典型的には、式(I)を有するシリコーン樹脂について上で記載したとおり、有機溶媒（例えばトルエン）中で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。

【0082】

上記有機ケイ素化合物は、式(II)を有するシリコーン樹脂の(ii)加水分解性前駆体であってよい。本願明細書で使用する場合、「加水分解性前駆体」という用語は、式(II)を有するシリコーン樹脂の調製のための出発物質（前駆体）としての使用に適している加水分解性基を有するシランを指す。この加水分解性前駆体は、式 $\text{R}^1\text{R}^4_2\text{SiX}$ 、 R^4_2SiX_2 、 R^4SiX_3 および SiX_4 により表すことができる（式中、 R^1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のヒドロカルビルまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のハロゲン置換されたヒドロカルビルであり、 R^4 は R^1 または加水分解性基であり、かつXは加水分解性基である）。加水分解性前駆体の例としては、以下の式を有するシランが挙げられるが、これらに限定されるわけではない： 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 、および Si(OEt)_4 （式中、Meはメチルであり、Etはエチルであり、かつPhはフェニルである）。

20

【0083】

加水分解性基を有するシランを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの化合物の多くは市販されている。

30

【0084】

シリコーンゴムの式(III)において、 R^1 および R^5 は上に記載され例示されているとおりであり、添え字mは、典型的には2～1,000、あるいは4～500、あるいは8～400の値を有する。

【0085】

式(III)を有するシリコーンゴムの例としては、以下の式を有するシリコーンゴムが挙げられるが、これらに限定されるわけではない： $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{55}\text{Si(OEt)}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{16}\text{Si(OEt)}_3$ 、 $(\text{EtO})_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{386}\text{Si(OEt)}_3$ および $(\text{EtO})_2\text{MeSiO}(\text{PhMeSiO})_{10}\text{SiMe(OEt)}_2$ （式中、Meはメチルであり、かつEtはエチルである）。

40

【0086】

式(III)を有するシリコーンゴムは、単一のシリコーンゴム、または各々が式(III)を有する2つ以上の異なるシリコーンゴムを含む混合物であってよい。例えば、このシリコーンゴムは、約15のdp（重合度）（式III中のmの値により表される）を有する第1のシリコーンゴム、および約350のdpを有する第2のシリコーンゴムを含むことができる。

【0087】

50

ケイ素に結合した加水分解性基を含むシリコーンゴムを調製する方法は当該技術分野で周知であり、これらの化合物の多くは市販されている。

【0088】

構成成分(A)のゴムで変性されたシリコーン樹脂の調製において使用される縮合触媒は、縮合硬化性シリコーン組成物の第1の実施形態について上で記載して例示したとおりである。特に、チタン化合物は、構成成分(A)の調製に用いられる適切な縮合触媒である。

【0089】

上記有機溶媒は、少なくとも1つの有機溶媒である。有機溶媒は、構成成分(A)を調製するための条件(後述する)下で有機ケイ素化合物、シリコーンゴムまたはゴムで変性されたシリコーン樹脂と反応せず、かつ上述した構成成分と混和性であるいかなる非プロトン性または双極性の非プロトン性有機溶媒であってよい。

10

【0090】

有機溶媒の例としては、飽和脂肪族炭化水素(例えばn-ペンタン、ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタンおよびドデカン)、脂環式炭化水素(例えばシクロペンタンおよびシクロヘキサン)、芳香族炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレン)、環状エーテル(例えばテトラヒドロフラン(THF)およびジオキサン)、ケトン(例えばメチルイソブチルケトン(MIBK))、ハロゲン化アルカン(例えばトリクロロエタン)、ならびにハロゲン化芳香族炭化水素(例えばプロモベンゼンおよびクロロベンゼン)が挙げられるが、これらに限定されない。有機溶媒は、単一の有機溶媒、または2つ以上の異なる有機溶媒(各々は上に記載のとおりである)を含む混合物であってよい。

20

【0091】

有機ケイ素化合物、シリコーンゴム、縮合触媒および有機溶媒は、任意の順序で混合することができる。典型的には、有機ケイ素化合物、シリコーンゴムおよび有機溶媒は、縮合触媒の導入の前に混合される。

【0092】

式(II)を有するシリコーン樹脂中のケイ素に結合したヒドロキシまたは加水分解性基に対するシリコーンゴム中のケイ素に結合した加水分解性基のモル比は、典型的には0.01~1.5、あるいは0.05~0.8、あるいは0.2~0.5である。

30

【0093】

反応混合物中の水の濃度は、有機ケイ素化合物中の基R⁴の性質およびシリコーンゴム中のケイ素に結合した加水分解性基の性質に依存する。有機ケイ素化合物が加水分解性基を含む場合、水の濃度は有機ケイ素化合物およびシリコーンゴム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、典型的には、合わせた有機ケイ素化合物およびシリコーンゴム中の加水分解性基1モルあたり0.01~3モル、あるいは0.05~1モルである。有機ケイ素化合物が加水分解性基を含まない場合、痕跡量(例えば100ppm)の水だけが、反応混合物において必要とされる。痕跡量の水は、反応物質および/または溶媒に通常存在する。

40

【0094】

縮合触媒の濃度は、有機ケイ素化合物とシリコーンゴムとの縮合反応を触媒するのに十分な濃度である。典型的には、縮合触媒の濃度は、有機ケイ素化合物の重量に基づいて、0.01~2%(重量/重量)、あるいは0.01~1%(重量/重量)、あるいは0.05~0.2%(重量/重量)である。

【0095】

有機溶媒の濃度は、典型的には、反応混合物の総重量に基づいて、10~95%(重量/重量)、あるいは20~85%(重量/重量)、あるいは50~80%(重量/重量)である。

【0096】

反応は、典型的には室温(約23±2)~180、あるいは室温~100の温度

50

で実施される。

【0097】

反応時間は、有機ケイ素化合物およびシリコーンゴムの構造および温度を含めたいくつかの要因に依存する。構成成分は、典型的には、縮合反応を完了するのに十分な期間の間反応できる。これは、 ^{29}Si NMR分光測定法によって測定する場合に、もともとシリコーンゴム中に存在したケイ素に結合した加水分解性基の少なくとも95mol%、あるいは少なくとも98mol%、あるいは少なくとも99mol%が縮合反応において消費されるまで、構成成分は反応できることを意味する。反応の時間は、典型的に室温(約 23 ± 2) ~ 100の温度で、1~30時間である。最適反応時間は、下記の実施例の節に記載される方法を使用して、日常的な試験で決定することができる。

10

【0098】

ゴムで変性されたシリコーン樹脂は、縮合硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態においては、単離または精製なしで用いることができるし、または樹脂は気化の従来の方法によって、大部分の溶媒から分離することもできる。例えば、反応混合物は、減圧下で加熱してもよい。

【0099】

縮合硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態の構成成分(B)は、少なくとも1つの縮合触媒であり、この触媒は、シリコーン組成物の第1の実施形態について上で記載され例示されたとおりである。特に、亜鉛化合物およびアミンは、本発明のシリコーン組成物の構成成分(B)としての使用に適している。

20

【0100】

構成成分(B)の濃度は、典型的には、構成成分(A)の重量に基づいて、0.1~10%(重量/重量)、あるいは0.5~5%(重量/重量)、あるいは1~3%(重量/重量)である。

【0101】

縮合硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態はさらなる成分を含むことができるが、それは、シリコーン樹脂が硬化して、後述するような低い熱膨張係数、高い引張強さおよび高い弾性率を有する硬化したシリコーン樹脂を形成することをその成分が妨げない場合に限る。さらなる成分の例としては、接着促進剤、染料、色素、酸化防止剤、熱安定剤、UV安定剤、難燃剤、流動性調整用添加物、架橋剤および有機溶媒が挙げられるが、これ

30

【0102】

例えば、縮合硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態は、式 $\text{R}^3_q\text{SiX}_{4-q}$ を有する架橋剤をさらに含むことができる(式中、 R^3 、X、およびqは、第1の実施形態の架橋剤について上に記載され例示されたとおりである)。架橋剤は、単一のシラン、または2つ以上の異なるシラン(各々は上記のとおり)の混合物であり得る。

【0103】

存在する場合は、縮合硬化性シリコーン組成物の第2の実施形態中の架橋剤の濃度は、構成成分(A)のゴムで変性されたシリコーン樹脂を硬化(架橋)させるのに十分な量である。架橋剤の正確な量は、硬化の所望の程度に依存するが、その量は、ゴムで変性されたシリコーン樹脂中のケイ素に結合したヒドロキシ基または加水分解性基のモル数に対する架橋剤中のケイ素に結合した加水分解性基のモル数の比率が増加するにつれて、一般に増加する。典型的には、架橋剤の濃度は、ゴムで変性されたシリコーン樹脂中のケイ素に結合したヒドロキシ基または加水分解性基1モル当たり0.2~4モルのケイ素に結合した加水分解性基を提供するのに十分な量である。架橋剤の最適量は、日常的な試験によって、容易に決定することができる。

40

【0104】

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

50

/重量)、あるいは0.001~50%(重量/重量)、あるいは0.01~25%(重量/重量)、あるいは0.1~10%(重量/重量)、あるいは1~5%(重量/重量)の濃度を有する。

【0105】

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

【0106】

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

【0107】

剥離ライナーをコーティングするために使用される硬化性組成物が、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシ基を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含む縮合硬化性シリコン組成物である場合、コーティングした剥離ライナーのシリコン樹脂は、そのシリコン樹脂を硬化させるのに十分な温度でそのコーティングを加熱することによって、硬化できる。例えば、シリコン樹脂は、典型的には50~250の温度で1~50時間の間、そのコーティングを加熱することによって硬化できる。縮合硬化性シリコン組成物が縮合触媒を含む場合、シリコン樹脂は、典型的にはより低い温度で、例えば室温(約23 \pm 2)~200 で硬化できる。

【0108】

剥離ライナーをコーティングするために使用される硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂(例えば縮合硬化性シリコン組成物の第1の実施形態のシリコン樹脂)を含む縮合硬化性シリコン組成物である場合、シリコン樹脂は、100~450 の温度で0.1~20時間の間、コーティングを水分または酸素にさらすことによって硬化できる。縮合硬化性シリコン組成物が縮合触媒を含む場合、シリコン樹脂は、典型的には、より低い温度で、例えば室温(約23 \pm 2)~400 で硬化できる。

【0109】

さらに、剥離ライナーをコーティングするために使用される硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含む縮合硬化性シリコン組成物である場合、シリコン樹脂は、室温(約23 \pm 2)~250、あるいは100~200 の温度で、1~100時間の間、コーティングを水分にさらすことによって硬化できる。例えば、シリコン樹脂は、典型的には、コーティングをほぼ室温(約23 \pm 2)~150 の温度で0.5~72時間の間、30%の相対湿度にさらすことによって硬化できる。硬化は、加熱、高湿度への曝露および/または組成物への縮合触媒の添加により加速することができる。

【0110】

シリコン樹脂は、大気圧または大気圧より低い圧力で硬化できる。例えば、コーティングが2つの剥離ライナーとの間に囲まれていない場合、シリコン樹脂は、典型的には空気中で大気圧で硬化される。あるいはコーティングが第1および第2の剥離ライナー(後述する)との間に囲まれる場合、シリコン樹脂は典型的には減圧下で硬化される。例えば、シリコン樹脂は、1,000~20,000 Pa、あるいは1,000~5,000 Paの圧力下で加熱することができる。シリコン樹脂は、従来の真空バッグ加圧プロセス(vacuum bagging process)を使用して減圧下で硬化できる。典型的なプロセスでは、ブリーダー(bleeder)(例えばポリエステル)がコ

10

20

30

40

50

ーティングした剥離ライナーにわたって付与され、ブリーザー (breather) (例えば、ナイロン、ポリエステル) がこのブリーダーにわたって付与され、真空ノズルを備えている真空バッグ用フィルム (例えばナイロン) がこのブリーザーにわたって付与され、このアセンブリはテープで封止され、真空 (例えば $1, 000 \text{ Pa}$) が密封されたアセンブリに適用され、必要に応じて、真空にされたアセンブリは上記のとおり加熱される。

【0111】

熱硬化したポリマーを含む第1のポリマー層を形成する方法は、工程 (i) の後でかつ工程 (ii) の前に、第2の剥離ライナーを第1工程のコーティングした剥離ライナーに塗布してアセンブリを形成し、このアセンブリを圧縮する工程をさらに含むことができる。このアセンブリは、過剰な組成物および/または入り込んだ空気を除去して、コーティングの厚みを減らすために圧縮することができる。アセンブリは、従来の設備 (例えばステンレス鋼ローラー、液圧プレス、ゴムローラーまたは積層ロールセット) を使用して圧縮することができる。アセンブリは、典型的には $1, 000 \text{ Pa} \sim 10 \text{ MPa}$ の圧力で、室温 (約 23 ± 2) ~ 50 の温度で圧縮される。

10

【0112】

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

20

【0113】

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

【0114】

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

【0115】

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

30

【0116】

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

40

【0117】

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

【0118】

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

50

【 0 1 1 9 】

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

【 0 1 2 0 】

アセンブリは、過剰な組成物および/または入り込んだ空気を除去して、含浸された繊維強化材の厚みを減らすために圧縮することができる。アセンブリは、従来の設備(例えばステンレス鋼ローラー、液圧プレス、ゴムローラーまたは積層ロールセット)を使用して圧縮することができる。アセンブリは、典型的には1, 0 0 0 P a ~ 1 0 M P a の圧力で、室温 ~ 2 0 0 の温度で圧縮される。

10

【 0 1 2 1 】

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

【 0 1 2 2 】

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

20

【 0 1 2 3 】

繊維強化材を含浸させる直前の方法の工程(i i) において、繊維強化材は、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物に包埋される。繊維強化材は、単に強化材を組成物で覆って、その組成物に強化材を飽和させることによって、組成物中に包埋することが可能である。

30

【 0 1 2 4 】

さらに、繊維強化材が織布または不織布である場合、その強化材は、流体状態の熱可塑性ポリマーを含む組成物にそれを通すことによって、組成物中で含浸できる。布は、典型的には1 ~ 1, 0 0 0 c m / 分の速度で組成物を通過する。

【 0 1 2 5 】

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

40

【 0 1 2 6 】

50

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

【0127】

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

【0128】

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

10

【0129】

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

【0130】

繊維強化材を含浸するために使用される硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合したヒドロキシ基を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含む縮合硬化性シリコン組成物である場合、そのシリコン樹脂は、含浸された繊維強化材を、シリコン樹脂を硬化させるのに十分な温度で加熱することによって硬化できる。例えば、シリコン樹脂は、典型的には50~250の温度で1~50時間の間、コーティングを加熱することによって硬化できる。縮合硬化性シリコン組成物が縮合触媒を含む場合、シリコン樹脂は、典型的にはより低い温度で、例えば室温(約 23 ± 2)~200で硬化できる。

20

【0131】

繊維強化材を含浸するために使用される硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子を有する少なくとも1つのシリコン樹脂(例えば縮合硬化性シリコン組成物の第1の実施形態のシリコン樹脂)を含む縮合硬化性シリコン組成物である場合、シリコン樹脂は100~450の温度で0.1~20時間の間、含浸された繊維強化材を水分または酸素にさらすことによって硬化できる。縮合硬化性シリコン組成物が縮合触媒を含む場合、シリコン樹脂は、典型的にはより低い温度で、例えば室温(約 23 ± 2)~400で硬化できる。

30

【0132】

さらに、繊維強化材を含浸させるために使用される硬化性組成物が1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコン樹脂を含む縮合硬化性シリコン組成物である場合、そのシリコン樹脂は、室温(約 23 ± 2)~250、あるいは100~200の温度で、1~100時間の間、含浸された繊維強化材を水分にさらすことによって硬化できる。例えば、シリコン樹脂は、典型的にはほぼ室温(約 23 ± 2)~150の温度で0.5~72時間の間、含浸された繊維強化材を30%の相対湿度にさらすことによって硬化できる。硬化は、加熱、高湿度への曝露および/または組成物への縮合触媒の添加により加速することができる。

40

【0133】

含浸された繊維強化材のシリコン樹脂は、縮合硬化性シリコン組成物中で繊維強化材を含浸させるために使用される上記の方法に依存して、大気圧または大気圧より低い圧力で硬化できる。例えば、コーティングが第1および第2の剥離ライナーとの間に囲まれていない場合、シリコン樹脂は典型的には空気中で大気圧で硬化される。あるいはコーティングが第1および第2の剥離ライナーとの間に囲まれている場合、シリコン樹脂は

50

典型的には減圧下で硬化される。例えば、シリコン樹脂は、 $1,000 \sim 20,000$ Pa、あるいは $1,000 \sim 5,000$ Paの圧力下で加熱することができる。シリコン樹脂は、従来の真空バッグ加圧プロセスを使用して減圧下で硬化できる。典型的なプロセスでは、ブリーダー（例えばポリエステル）がコーティングした剥離ライナーにわたって付与され、ブリーザー（例えば、ナイロン、ポリエステル）がこのブリーダーにわたって付与され、真空ノズルを備えている真空バッグ用フィルム（例えばナイロン）がこのブリーザーにわたって付与され、このアセンブリはテープで封止され、真空（例えば $1,000$ Pa）が密封されたアセンブリに適用され、必要に応じて、真空にされたアセンブリは上記のとおり加熱される。

【0134】

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

【0135】

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

【0136】

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

【0137】

本発明に係る第2の強化シリコン樹脂フィルムは、
 第1のポリマー層と、
 第1のポリマー層上の第2のポリマー層と、
 第1および第2のポリマー層のうちの少なくとも1つ上の少なくとも1つのさらなるポリマー層と
 を含み、これらのポリマー層のうちの少なくとも1つは、1分子あたり平均少なくとも2つのケイ素に結合した水素原子、ヒドロキシ基または加水分解性基を有する少なくとも1つのシリコン樹脂の硬化生成物を含み、そのポリマー層のうちの少なくとも1つはカーボンナノ材料を含む。

【0138】

第2の強化シリコン樹脂フィルムの第1のポリマー層は、典型的には $0.01 \sim 1000$ μm 、あるいは $5 \sim 500$ μm 、あるいは $10 \sim 100$ μm の厚みを有する。

【0139】

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

【0140】

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

【0141】

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

10

20

30

40

50

て異なる。

【0142】

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

【0143】

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

10

【0144】

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

【0145】

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

20

【0146】

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

30

【0147】

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

【0148】

本発明の強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的に、1～99%（重量/重量）、あるいは10～95%（重量/重量）、あるいは30～95%（重量/重量）、あるいは50～95%（重量/重量）の硬化したシリコーン樹脂を含む。また、強化シリコーン樹脂フィルムは、典型的には1～3000 μ m、あるいは15～500 μ m、あるいは15～300 μ m、あるいは20～150 μ m、あるいは30～125 μ mの厚みを有する。

【0149】

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

40

【0150】

強化シリコーン樹脂フィルムは、低い線形熱膨張係数（CTE）、高い引張強さ、高い弾性率および熱的に誘発されるひび割れに対する高い抵抗性を有する。例えば、このフィルムは、室温（約23 \pm 2 $^{\circ}$ C）～200 $^{\circ}$ Cの温度で、典型的には0～80 μ m/m、あるいは0～20 μ m/m、あるいは2～10 μ m/mのCTEを有する。また、このフィルムは、典型的には25 $^{\circ}$ Cで5～200MPa、あるいは20～200MPa、ある

50

いは50～200MPaの引張強さを有する。さらに、この強化シリコン樹脂フィルムは、典型的には25で0.5～10GPa、あるいは1～6GPa、あるいは3～5GPaのヤング率を有する。

【0151】

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

【0152】

本発明の強化シリコン樹脂フィルムは、高い熱安定性、柔軟性、機械的強度および透明性を有するフィルムを必要としている応用に有用である。例えば、このシリコン樹脂フィルムは、フレキシブルディスプレイ、太陽電池、フレキシブル電子回路基板、タッチスクリーン、耐火性壁紙および衝撃耐性ウインドウの一体的要素として使用することが可能である。このフィルムは、透明または不透明な電極のための適切な基材でもある。

【実施例】

【0153】

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

【0154】

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

【0155】

エスディーシーテクノロジーズ社(SDC Technologies, Inc.) (カリフォルニア州、アナハイム) から市販されている、SDC MP101 クリスタルコートレジン(Crystal Coat Resin) は、メタノール、2-プロパノール、水および酢酸(約1-2%)の混合物中に、本質的に $MeSiO_{3/2}$ 単位および $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコン樹脂を31%(重量/重量)で含む溶液である。

【0156】

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

【0157】

(実施例)

この実施例は、化学的に酸化されたカーボンナノ繊維の調製を示す。パイログラフ(登録商標) - IIIカーボンナノ繊維(2.0g)、12.5mLの濃硝酸および37.5mLの濃硫酸を、冷却器、温度計、テフロン(登録商標) コートの磁気攪拌子および温度制御器を備えている500mLの3つ口フラスコの中で順次混合した。この混合物を80まで加熱し、この温度に3時間保った。次いでこの混合物を、フラスコを1ガロン(約3.8リットル)のバケツ中のドライアイスの層に置くことによって冷却した。この混合物を、ナイロン膜(0.8 μ m)を含むブフナー漏斗に注ぎ込み、カーボンナノ繊維を減圧濾過によって集めた。膜上に残っているナノ繊維を、濾液のpHが洗浄水のpHに等しくなるまで、脱イオン水で数回洗浄した。最後の洗浄後、このカーボンナノ繊維を、続け

10

20

30

40

50

て真空を適用しながらさらに15分間、漏斗に保った。次いで、フィルター膜上に支持されたナノ繊維を、100で1時間、オープン中に置いた。このカーボンナノ繊維を、フィルター膜から除去し、乾燥した密封されたガラスジャーで保存した。

【0158】

(実施例2)

実施例1の酸化したカーボンナノ繊維(0.031g)および50.0gのSDC MP101クリスタルコートレジンを、ガラスバイアル中で混合した。このバイアルを、30分間、超音波浴に置いた。次いでこの混合物を、2000回転/分で30分間、遠心分離をかけた。上澄み組成物を、後述するように、強化シリコーン樹脂フィルムを調製するために用いた。

【0159】

(実施例3)

ガラス布(38.1cm×8.9cm)を、約5cm/秒の速度でその布を組成物に通すことによって、MP101クリスタルコートレジンを含浸させた。次いで、含浸させた布を、室温で換気フード中で垂直に吊り下げて乾燥させ、次いで以下のサイクルに従って空気循環オープン中で硬化した: 1/分で室温から75まで、75で1時間、1/分で75から100まで、100で1時間、そして、1/分で100から125まで、125で1時間。オープンのスイッチを切り、シリコーン樹脂フィルムを室温まで放冷した。

【0160】

このフィルムに、実施例2のカーボンナノ繊維充填シリコーン組成物を2-プロパノールを用いて20.75%(重量/重量)の樹脂まで希釈することにより調製したシリコーン組成物を含浸した。次いで、含浸した布を乾燥し、第1の含浸の後に前述したようにして硬化した。

【0161】

次いで、この3層強化シリコーン樹脂フィルムを、窒素雰囲気下のオープン中で以下の条件下で熱処理した: 5/分で室温から575まで、575で1時間。オープンのスイッチを切り、強化シリコーン樹脂フィルムを室温まで放冷した。熱処理前のフィルムの顕微鏡写真を、図1A(上面図)および図1B(断面図)に示す。熱処理後の強化シリコーン樹脂フィルムの顕微鏡写真を図1Cに示す。この熱処理フィルムは、ひび割れがない。

【0162】

(比較例1)

第2の含浸を、MP101クリスタルコートレジンを2-プロパノールを用いて20.75%(重量/重量)の樹脂まで希釈することにより調製したシリコーン組成物を使用して実施したこと以外は実施例3の方法に従って、非強化のシリコーン樹脂フィルムを調製した。

【0163】

硬化後、この3層シリコーン樹脂フィルムを、空気循環オープン中で以下の条件下で熱処理した: 5/分で室温から400まで、400で1時間。オープンのスイッチを切り、フィルムを室温まで放冷した。熱処理の前後のシリコーン樹脂フィルムの顕微鏡写真を、それぞれ図2Aおよび図2Bに示す。この熱処理したフィルムは、多くのひび割れを含む。

【0164】

(実施例4)

第2の含浸を、実施例2のカーボンナノ繊維充填シリコーン組成物を2-プロパノールを用いて10.35%(重量/重量)の樹脂まで希釈することにより調製したシリコーン組成物を使用して実施したこと以外は実施例3の方法に従って、強化シリコーン樹脂フィルムを調製した。

【0165】

10

20

30

40

50

硬化後、この3層強化シリコーン樹脂フィルムを、窒素雰囲気の中で以下の条件下で熱処理した：5 /分で室温から575℃まで、575℃で1時間575℃。オープンのスイッチを切り、フィルムを室温まで放冷した。熱処理の後の強化シリコーン樹脂フィルムの顕微鏡写真を図3に示す。この熱処理フィルムは、ひび割れがない。

【0166】

(実施例5)

実施例3の方法に従って調製した強化シリコーン樹脂フィルムに、MP101 クリスタルコートレジンを2-プロパノールを用いて10.35% (重量/重量)の樹脂まで希釈することにより調製したシリコーン組成物を含浸させた。フィルムは、実施例3にて説明したように、乾燥して、硬化した。

【0167】

この5層強化シリコーン樹脂フィルムを、窒素雰囲気の中で以下の条件下で熱処理した：5分 /分で室温から575℃まで、575℃で1時間。オープンのスイッチを切り、フィルムを室温まで放冷した。熱処理の後の強化シリコーン樹脂フィルムの顕微鏡写真を図4に示す。このフィルムは、ひびがない。

【0168】

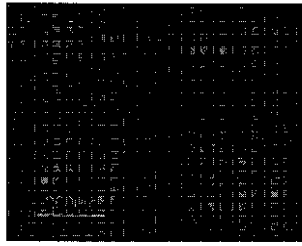
(比較例2)

第2の含浸を、MP101 クリスタルコートレジンを2-プロパノールを用いて10.35% (重量/重量)の樹脂まで希釈することにより調製したシリコーン組成物を使用して実施したこと以外は実施例3の方法に従って、非強化のシリコーン樹脂フィルムを調製した。次いで、硬化した3層シリコーン樹脂フィルムに、再び希釈したMP101 クリスタルコートレジンを含浸した。このフィルムを、実施例3にて説明したようにして乾燥し、硬化した。

【0169】

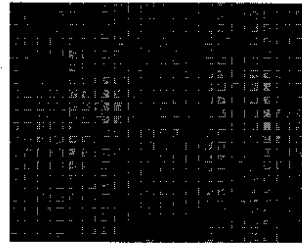
この5層シリコーン樹脂フィルムを、窒素雰囲気の中で以下の条件下で熱処理した：5 /分で室温から575℃まで、575℃で1時間。オープンのスイッチを切り、フィルムを室温まで放冷した。光学顕微鏡および100×の拡大倍率を使用して観察したところ、熱処理の前には、このフィルムの表面積のほぼ14%は微小なひび割れを含んでいた。熱処理の後、フィルムの表面積のほぼ55%は、微小なひび割れを含んでいた。

【図 1 A】



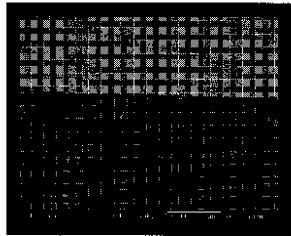
A

【図 1 C】



C

【図 1 B】



B

【図 2】

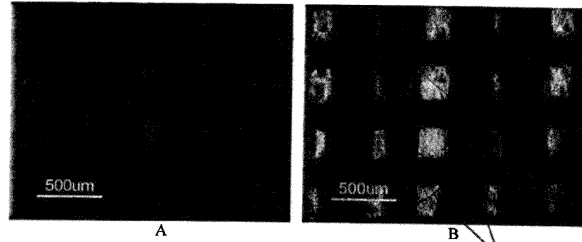


Figure 2

UV照射

【図 3】

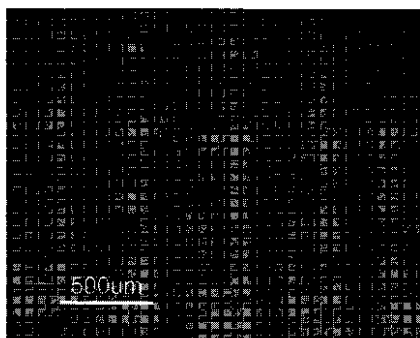


Figure 3

【図 4】

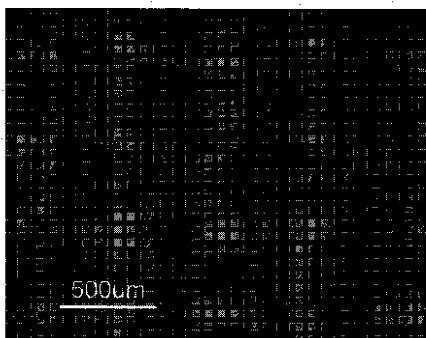


Figure 4

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2010-519086(JP,A)
国際公開第2006/088645(WO,A1)
特開2006-069165(JP,A)
特表2006-518798(JP,A)
特開2003-181971(JP,A)
特開2006-083249(JP,A)
国際公開第2006/088646(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
B82B 1/00 - 3/00