



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112673056 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(21) 申请号 201980054220.3

(22) 申请日 2019.07.16

(30) 优先权数据

2018-133908 2018.07.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.02.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/027836 2019.07.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/017480 JA 2020.01.23

(71) 申请人 陶氏东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 福井弘 神永洋一 津田武明

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 樊云飞 江磊

(51) Int.Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

聚有机硅氧烷固化物膜、其用途以及制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于,提供一种聚有机硅氧烷固化物膜、其用途以及制造方法,所述聚有机硅氧烷固化物膜可薄膜化,膜的表面和内部的缺陷的个数极少,示出相对于荷电压高的介质击穿强度。本发明的聚有机硅氧烷固化物膜的平均厚度在1~200 μ m的范围内,所述聚有机硅氧烷固化物膜在膜的任意部位中以15mm×15mm为单位面积的范围使用光学单元测定其表面缺陷的个数的情况下,表面缺陷的个数优选为0~1个的范围,内部缺陷的个数优选为0~20个的范围。这样的膜可以在净化间等中通过压制工序来得到,此外,也可以通过在具备适当的剥离层的隔离件之间的固化来得到。

1. 一种聚有机硅氧烷固化物膜,其是平均厚度在1~200 μm 的范围内的聚有机硅氧烷固化物膜,

在膜的任意部位中以15mm \times 15mm为单位面积的范围使用光学单元测定其表面缺陷的个数的情况下,表面缺陷的个数为0~1个的范围。

2. 根据权利要求1所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

在膜的任意部位中以15mm \times 15mm为单位面积的范围使用光学单元测定其内部缺陷的个数的情况下,内部缺陷的个数为0~20个的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其特征在于,

在室温下测定的介质击穿强度在60V/ μm ~200V/ μm 的范围内。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

所述聚有机硅氧烷固化物膜实质上透明,平均厚度在1~150 μm 的范围内。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其特征在于,

所述聚有机硅氧烷固化物膜通过轧制加工而成。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

所述聚有机硅氧烷固化物膜通过在具有剥离层的隔离件之间进行固化而使表面平坦化而成。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其使含有以下成分的固化性聚有机硅氧烷组合物固化而成:

(A) 分子内具有至少包含两个碳-碳双键的固化反应性基团的聚有机硅氧烷;

(B) 相对于分子中具有至少两个硅键合氢原子的有机氢聚硅氧烷组合物中的碳-碳双键的合计量1摩尔,本成分中的硅原子键合氢原子成为0.1~2.5摩尔的量;以及

(C) 有效量的氢化硅烷化反应用催化剂。

8. 根据权利要求7所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

所述成分(A)为含有以下成分的聚有机硅氧烷混合物:

(a1) 仅在分子链末端具有烯基的直链状或支链状的聚有机硅氧烷;以及

(a2) 分子内具有至少一个分支硅氧烷单元、乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-$)基的含量在1.0~5.0质量%的范围内的含烯基的聚有机硅氧烷树脂。

9. 根据权利要求7或8所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

所述成分(A)或成分(B)的一部分或全部为具有高介电性官能团的聚有机硅氧烷或有机氢聚硅氧烷。

10. 根据权利要求7~9中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

所述成分(A)或成分(B)的一部分或全部为分子中具有以 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-\text{R}-$ 表示的氟代烷基的聚有机硅氧烷或有机氢聚硅氧烷,R为碳原子数1~10的亚烷基,p为1以上且8以下的整数。

11. 一种使用,其是权利要求1~10中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜的作为电子材料或显示装置用构件的使用。

12. 一种层叠体,其具有:

权利要求1~10中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜层叠于具备剥离层的片状基材的构造。

13. 一种电子零件或显示装置,其具有:权利要求1~10中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜。

14. 一种聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其是权利要求1~10中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其特征在于,

将固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于基材上后,在固化前或固化后进行轧制加工。

15. 一种聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其是权利要求1~10中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其特征在于,

在将固化性聚有机硅氧烷组合物夹持于具有剥离层的隔离件之间的状态下使其固化。

聚有机硅氧烷固化物膜、其用途以及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚有机硅氧烷固化物膜、其用途以及制造方法,其特征在于,表面和内部缺陷少,介质击穿强度优异。

背景技术

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

[0003] 特别是,作为触摸面板等电子材料、显示装置用电子构件,特别是作为传感器、驱动器等换能器材料,聚有机硅氧烷固化物膜有以下倾向:除了高度的均匀性以外,还要求作为具有100 μm 以下的厚度的薄膜的成型性。然而,在聚有机硅氧烷固化物成型为薄膜的情况下,有时会产生源自微小的空隙(void)、空气中的浮尘等的膜的表面和内部的缺陷。在高的电荷电压下使用包含许多这些缺陷的聚有机硅氧烷固化物膜的情况下,存在以下问题:有时在这些缺陷中发生介质击穿,无法充分发挥聚有机硅氧烷固化物所期待的高的光学透明性、电绝缘性、耐热性、耐寒性等各特性。

[0004] 另一方面,本发明申请人等在专利文献1中提出了提供均匀性、在膜的宽度方向上的平坦性优异的高介电性膜及其用途和制造方法。然而,虽然该膜在抑制厚度的偏差、不均而实现平坦性优异的聚有机硅氧烷固化物膜的方面有效,但对于微观的膜表面或膜内部的缺陷,还留有改善的余地。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际专利公开W02017/183541号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其目的在于,提供一种聚有机硅氧烷固化物膜、其用途以及制造方法,所述聚有机硅氧烷固化物膜可薄膜化,膜的表面和内部的缺陷的个数极少,示出相对于荷电压高的介质击穿强度。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 为了解决上述问题,本发明人等进行了深入研究,结果发现,通过将每单位面积的膜表面的缺陷的个数,优选将每单位面积的膜内部的缺陷的个数抑制为固定值以下,其平均厚度在1~200 μm 的范围内的聚有机硅氧烷固化物膜,能解决上述问题,从而达成了本发

明。

[0012] 即,本发明的目的通过以下达成。

[0013] [1]一种聚有机硅氧烷固化物膜,其是平均厚度在1~200 μm 的范围内聚有机硅氧烷固化物膜,在膜的任意部位中以15mm \times 15mm为单位面积的范围内使用光学单元测定其表面缺陷的个数的情况下,表面缺陷的个数为0~1个的范围。

[0014] [2]根据[1]所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,在膜的任意部位中以15mm \times 15mm为单位面积的范围内使用光学单元测定其内部缺陷的个数的情况下,内部缺陷的个数为0~20个的范围。

[0015] 优选的是,本发明的目的通过下述的聚有机硅氧烷固化物膜达成。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其特征在于,在室温下测定的介质击穿强度在60V/ μm ~200V/ μm 的范围内。

[0017] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,所述聚有机硅氧烷固化物膜实质上透明,平均厚度在1~150 μm 的范围内。

[0018] 特别优选的是,本发明的目的在于,由通过轧制加工所得到的膜或通过设有剥离层的隔离件之间的固化而平坦化的膜来解决。而且,优选的是,该聚有机硅氧烷固化物膜使氢化硅烷化反应固化性的固化性聚有机硅氧烷组合物固化而成。即,本发明的目的通过下述的聚有机硅氧烷固化物膜来达成。

[0019] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其特征在于,所述聚有机硅氧烷固化物膜通过轧制加工而成。

[0020] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,所述聚有机硅氧烷固化物膜通过在具有剥离层的隔离件之间进行固化而使表面平坦化而成。

[0021] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其使含有以下成分的固化性聚有机硅氧烷组合物固化而成:

[0022] (A)分子内具有至少包含两个碳-碳双键的固化反应性基团的聚有机硅氧烷;

[0023] (B)相对于分子中具有至少两个硅键合氢原子的有机氢聚硅氧烷组合物中的碳-碳双键的合计量1摩尔,本成分中的硅原子键合氢原子成为0.1~2.5摩尔的量;以及

[0024] (C)有效量的氢化硅烷化反应用催化剂。

[0025] [8]根据[7]所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,

[0026] 所述成分(A)为含有以下成分的聚有机硅氧烷混合物:

[0027] (a1)仅在分子链末端具有烯基的直链状或支链状的聚有机硅氧烷;以及

[0028] (a2)分子内具有至少一个分支硅氧烷单元,乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}-$)基的含量在1.0~5.0质量%的范围内的含烯基的聚有机硅氧烷树脂。

[0029] 虽为任意,但在将本发明的目的的聚有机硅氧烷固化物膜作用于驱动器等换能器的电活性膜(例如介电性膜)的情况下,也可以在固化物中引入高介电性官能团。即,本发明的目的通过下述的聚有机硅氧烷固化物膜来达成。

[0030] [9]根据[7]或[8]所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,所述成分(A)或成分(B)的一部分或全部为具有高介电性官能团的聚有机硅氧烷或有机氢聚硅氧烷。

[0031] [10]根据[7]~[9]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜,其中,所述成分(A)或成分(B)的一部分或全部为分子中具有以 $(\text{C}_p\text{F}_{2p+1})-\text{R}-$ (R为碳原子数1~10的亚烷基,p为1以

上且8以下的整数)表示的氟代烷基的聚有机硅氧烷或有机氢聚硅氧烷。

[0032] 此外,本发明的目的在于,通过以下的发明来达成上述的聚有机硅氧烷固化物膜的用途和具备该膜的层叠体及其用途。

[0033] [11]一种使用,其是[1]~[10]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜的作为电子材料或显示装置用构件的使用。

[0034] [12]一种层叠体,其具有:[1]~[10]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜层叠于具备剥离层的片状基材的构造。

[0035] [13]一种电子零件或显示装置,其具有:[1]~[10]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜。

[0036] 而且,本发明的目的在于,通过上述的聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法的发明来达成。

[0037] [14]一种聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其是[1]~[10]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其特征在于,将聚有机硅氧烷组合物涂布于基材上后,在固化前或固化后进行轧制加工。

[0038] [15]一种聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其是[1]~[10]中任一项所述的聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法,其特征在于,在将固化性聚有机硅氧烷组合物夹持于具有剥离层的隔离件之间的状态下使其固化。

[0039] 有益效果

[0040] 根据本发明,能提供一种聚有机硅氧烷固化物膜、其用途及制造方法,所述聚有机硅氧烷固化物膜可薄膜化,膜的表面和内部的缺陷的个数极少,示出相对于荷电压高的介质击穿强度。就该聚有机硅氧烷固化物膜而言,处理操作性和透明性、耐热性等硅材料所期待的各特性优异,是作为电子零件等的粘接层或电介质层优选的膜或片状构件,也可以具有凝胶、弹性体、光学粘合(optical bonding)等功能。进一步优选的是,该聚有机硅氧烷固化物膜作为薄膜化和高电压下的介质击穿强度优异的膜甚至是片状构件,能优选用于作为电子材料、触摸面板等显示装置用电子构件、驱动器等换能器材料的用途。

具体实施方式

[0041] 以下,对本发明的聚有机硅氧烷固化物膜进行详细说明。

[0042] [厚度、均匀性以及平坦性]

[0043] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜为薄膜状,膜的平均厚度在1~200 μm 的范围内,平均厚度优选在1~150 μm 的范围内,平均厚度更优选在1~100 μm 的范围内。在此,膜的平均厚度为膜中央的厚度的平均值。优选的是,上述的聚有机硅氧烷固化物膜均匀且平坦,对于膜的宽度方向,更优选末端的厚度与中央的厚度之差为5.0%以内,膜中央的厚度的平均值在5~200 μm 的范围内。膜的宽度方向是指与膜的长度方向成直角的方向,一般而言,是指相对于将成为原料的固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于基材上的方向,在平面方向上成直角的方向。需要说明的是,在进行膜的卷绕的情况下,卷绕方向为长度方向,膜的宽度方向为与其成直角的方向。在四边形或大致四边形的膜中,膜的宽度方向为与长轴方向成直角的方向,在正方形或大致正方形膜中,可以将与该正方形膜各边成直角或平行的方向的任一方向设为宽度方向。

[0044] 就本发明的聚有机硅氧烷固化物膜而言,关于膜的宽度方向,末端的厚度(μm)与中央的厚度(μm)之差(绝对值)为5.0%以内,优选为4.0%以内,特别优选为3.5%以内。需要说明的是,该膜优选为包含两端的隆起而实质上在面上无凹凸的平坦且均匀的构造,优选膜宽度方向的厚度的最大位移(差)为5.0%以内,特别优选为在膜整体中厚度的最大位移(差)为5.0%以内,并且实质上不具有凹凸的平坦的膜。特别是,若该膜为平坦的膜,则不仅在形成单层,而且在叠合多个膜层形成均匀的厚膜层时,具有不易卷入源自膜之间的凹凸的气泡,不易产生变形和缺陷的优点。

[0045] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜每一片的平均厚度在1~200 μm 的范围内,但可以叠合多个膜而形成超过200 μm 的层叠膜,以形成粘接层、电介质层的目的使用。特别是,构成将该膜层叠两层以上而成的电介质层的介电性膜包含于本申请发明的范围。

[0046] [膜的大小]

[0047] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜优选具有在一定的大小(面积),优选膜宽为30mm以上,膜面积为900 mm^2 以上。这样的膜例如为30mm见方以上的聚有机硅氧烷固化物膜。另一方面,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜即使在剥离层上也可以具有均匀涂布原料的固化性组合物而使其固化的构造,因此关于长度方向,即使是能在辊上卷绕的长度,也能无限制地使用。此外,不言而喻的是,该聚有机硅氧烷固化物膜也可以切割为所期望的大小、形状而使用。

[0048] [膜的表面缺陷的个数]

[0049] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜的特征在于,在该膜的任意部位中该膜表面的缺陷的膜表面上的缺陷极少。在此,膜表面的缺陷是指由源自气泡的空隙(void)、灰尘、浮尘等的附着而产生的该膜表面的污染部位,若存在许多这样的污染部位,则损害膜表面的均匀性,产生微观的缺陷,因此特别是在对该膜施加高电压而通电的情况下,成为在该部位发生该膜的介质击穿的原因。需要说明的是,有时难以目视确认表面缺陷、特别是直径几~几十 μm 左右的微小的空隙。

[0050] 具体而言,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜在该膜的任意部位中以15mm \times 15mm为单位面积的范围使用光学单元测定其表面缺陷的个数的情况下,表面缺陷的个数在0~1个的范围内,优选在0~0.5个的范围内,更优选在0~0.1个的范围内。若表面缺陷的个数超过所述的上限,则在对该膜施加高电压而通电的情况下,容易发生介质击穿,膜整体的介质击穿强度显著降低。

[0051] 在此,使用光学单元测定缺陷个数是指如下方法:由具有一定的照度的光源以一定的入射角对表面进行光照射,通过CCD(charge coupled device:电荷耦合器件)相机等光学单元检测其反射光,将具有一定的信号阈值的缺陷计数为表面缺陷。具体而言,能够由设置于距该膜一定距离(例如50~300mm)的位置的白色LED光源以特定的入射角(例如10~60度)以在膜位置的照度为一定的方式进行照射,将其正反射光(与上述入射角对应的反射角的反射光)设置于距膜一定距离(例如50~400mm)的位置,利用像素尺寸10 μm 的CCD相机检测扫描速度为10m/分钟时的分辨率,对检测出的信号在扫描方向上实施微分处理,遍及整个膜卷对具有特定的信号阈值的缺陷个数进行计数,换算为膜的每个以15mm \times 15mm为单位面积的范围的缺陷数。例如,使用株式会社Futek公司制MaxEye.Impact(具备线速度10m/min、宽度分辨率0.01mm/pixel、流体分辨率0.01mm/scan的CCD相机),通过由具有一定

的表面入射角的白色LED光源对该聚有机硅氧烷固化物膜进行光照射来检测其反射光,能确定膜表面的缺陷数。

[0052] [膜的内部缺陷的个数]

[0053] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜为薄膜状,因此优选也抑制该膜内部的缺陷的个数。具体而言,在该膜的任意部位中以15mm×15mm为单位面积的范围范围内使用光学单元测定其内部缺陷的个数的情况下,内部缺陷的个数为0~20个的范围,优选为0~15个的范围。若内部缺陷的个数超过所述的上限,则在对该膜施加高电压而通电的情况下,容易发生介质击穿,膜整体的介质击穿强度显著降低。

[0054] 与所述膜表面的缺陷同样地,能通过使用光学单元测定缺陷个数来确定内部缺陷的个数。在该情况下,与表面缺陷的测定不同地,可以使用如下方法:由具有一定的照度的光源对膜表面下部进行垂直的光照射,通过CCD相机等光学单元检测其透射光,将具有一定的信号阈值的缺陷计数为表面缺陷。例如,使用株式会社Futek公司制MaxEye. Impact(具备线速度10m/min、宽度分辨率0.01mm/pixel、流体分辨率0.01mm/scan的CCD相机),通过由白色LED光源以从该聚有机硅氧烷固化物膜的下部开始在垂直(正上方)方向上贯通膜的方式进行光照射来检测其透射光,能确定膜内部的缺陷数。

[0055] [透明性]

[0056] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜在不配合着色剂、粒径大的填料等的情况下实质上透明,能用作要求透明性/可见性的用途中的电介质层或粘接层。在此,实质上透明是指,在形成有平均厚度1~200 μm 的膜状的固化物的情况下,目视下为透明,大致上,波长450nm的光的透射率是在将空气的值设为100%的情况下为80%以上。在本发明中,优选的聚有机硅氧烷固化物膜为薄膜状且高透明,平均厚度优选在1~150 μm 的范围内,平均厚度更优选在1~100 μm 的范围内,且透光率特别优选为90%以上。

[0057] [介质击穿强度]

[0058] 就本发明的聚有机硅氧烷固化物膜而言,如上所述,在其表面和内部缺陷极少,因此即使在对该膜施加高电压的情况下,也能抑制在作为缺陷的膜内的空隙(void)、灰尘中产生过电压而发生膜的介质击穿现象,作为结果,实现高的介质击穿强度。需要说明的是,在本说明书中“介质击穿强度”是指:在所施加的直流或交流的电压下的所述膜的介质击穿抵抗性的尺度,通过将介质击穿前的施加电压除以所述膜的厚度,得到介质击穿强度值或介质击穿电压值。即,本发明中的介质击穿强度以电位差的单位相对于膜的厚度的单位(在本发明中为伏特/微米(V/ μm))来测定。这样的介质击穿强度可以通过具有依据JIS 2101-82等标准规格的程序的电绝缘油击穿电压试验装置(例如,总研株式会社制PORTATEST 100A-2等)来测定。此时,为了避免膜上的任意部位中的介质击穿强度的测定值的偏差,优选在至少10处以上的膜上的任意部位中进行介质击穿强度的测定,其标准偏差值充分小。

[0059] 具体而言,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜在室温下测定的介质击穿强度为60V/ μm ~200V/ μm 的范围,更优选为70V/ μm ~100V/ μm 的范围。若所述的膜表面和内部的缺陷的个数超过所述上限,则有时无法实现上述的介质击穿强度。而且,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜整体均匀,几乎不含微观的缺陷,因此介质击穿强度的标准偏差值充分小,为0.1~10.0V/ μm 的范围,优选为0.1~5.0V/ μm 的范围。若所述的膜表面和内部的缺陷的个数超过所述上限,则膜表面和内部的缺陷的个数的偏差也变大,介质击穿强度的标准偏差值变得

大多超过10.0V/ μm ,所得到的聚有机硅氧烷固化物膜的可靠性降低。

[0060] [相对介电常数]

[0061] 就本发明的聚有机硅氧烷固化物膜而言,也可以任意地引入氟代烷基等的高介电性官能团,能将1kHz、25 $^{\circ}\text{C}$ 下的膜整体的相对介电常数容易地设计为3以上。该相对介电常数可以通过高介电性官能团的引入量和高介电性填料的使用等来设计,能较容易地得到相对介电常数为4以上、5以上或6以上的聚有机硅氧烷固化物膜。

[0062] [机械物性]

[0063] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜的特征为微观的表面和内部的缺陷少,硬度、撕裂强度、拉伸强度等宏观的机械物性大致依照以同样的化学组成、膜的厚度以及形状而设计的聚有机硅氧烷固化物膜。作为一个例子,聚有机硅氧烷固化物在加热成型为2.0mm厚的片状的情况下,能设计为具有基于JIS K 6249而测定的以下的力学物性。

[0064] (1) 在室温下,杨氏模量(MPa)可以设为10MPa以下,特别优选的范围为0.1~2.5MPa。

[0065] (2) 在室温下,撕裂强度(N/mm)可以设为1N/mm以上,特别优选的范围为2N/mm以上。

[0066] (3) 在室温下,拉伸强度(MPa)可以设为1MPa以上,特别优选的范围为2MPa以上。

[0067] (4) 断裂伸长率(%)可以设为200%以上,特别优选的范围为200%~1000%的范围。

[0068] 在将本发明的聚有机硅氧烷固化物膜用于作为触摸面板等电子材料、显示装置用电子构件,特别是传感器等换能器材料的用途的情况下,23 $^{\circ}\text{C}$ 下的剪切储能模量优选在 10^3 ~ 10^5 Pa的范围,更优选在 1.0×10^3 ~ 5.0×10^4 Pa的范围。

[0069] 作为其他的机械物性,聚有机硅氧烷固化物膜的压缩残余应变(%)优选低于10%,更优选低于5%,特别优选为4%以下。其中,在本发明的聚有机硅氧烷固化物膜中也能设计压缩残余应变(%)低于3%的材料。

[0070] 同样地,就本发明的聚有机硅氧烷固化物膜而言,其压缩率(%)优选为15%以上,更优选为18%以上,特别优选为20%以上。

[0071] [粘合力]

[0072] 在将本发明的聚有机硅氧烷固化物膜用作粘接剂或粘接层的情况下,也可以设计为根据聚有机硅氧烷树脂的使用等,具有所期望的粘合力。例如,对于在厚度100 μm 的聚有机硅氧烷固化物膜的两面贴合有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材(厚度50 μm)的试验片,可以设计为在23 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度50%的环境下进行并以速度300mm/min、180度的角度剥离的情况下,其粘合力为5N/m以上或10N/m以上。需要说明的是,在实用上,在使本发明的聚有机硅氧烷固化物膜密合的基材本身能赋予基于各种处理的粘合力的情况下、不用作粘接层的情况下,不言而喻的是,可以使用实质上没有粘合力或能容易剥离的聚有机硅氧烷固化物膜。

[0073] [聚有机硅氧烷固化物]

[0074] 本发明的聚有机硅氧烷固化物是以使固化性聚有机硅氧烷组合物成为上述的厚度的方式固化而成的。其固化反应机理没有特别限定,例如可列举出:基于烯基与硅原子键合氢原子的氢化硅烷化反应固化型;基于硅烷醇基和/或硅原子键合烷氧基的脱水缩合反应固化型、脱醇缩合反应固化型;基于有机过氧化物的使用的过氧化物固化反应型;以及基

于对巯基等进行高能量射线照射的自由基反应固化型等,从整体较快地固化、能容易控制反应的观点考虑,优选氢化硅烷化反应固化型、过氧化物固化反应型、自由基反应固化型以及它们的组合。这些固化反应通过加热、高能量射线的照射或它们的组合来进行。

[0075] 特别是,从能够通过后述的制造方法得到膜表面和内部的缺陷极少的聚有机硅氧烷固化物膜的观点考虑,在本发明中,优选使用氢化硅烷化反应固化性的固化性聚有机硅氧烷组合物。

[0076] 优选的是,聚有机硅氧烷固化物膜使含有以下成分的固化性聚有机硅氧烷组合物固化而成:(A)分子内具有至少包含两个碳-碳双键的固化反应性基团的聚有机硅氧烷;

[0077] (B)相对于分子中具有至少两个硅键合氢原子的有机氢聚硅氧烷组合物中的烯基的合计量1摩尔,本成分中的硅原子键合氢原子成为0.1~2.5摩尔的量;以及

[0078] (C)有效量的氢化硅烷化反应用催化剂,

[0079] 特别是,更优选的是,所述成分(A)为含有以下成分的聚有机硅氧烷混合物:

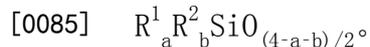
[0080] (a1)仅在分子链末端具有烯基的直链状或支链状的聚有机硅氧烷;以及

[0081] (a2)分子内具有至少一个分支硅氧烷单元,乙烯(CH₂=CH-)基的含量在1.0~5.0质量%的范围内的含烯基的聚有机硅氧烷树脂。

[0082] 上述的成分(A)为具有包含碳-碳双键的固化反应性基团的聚有机硅氧烷,可举例示出在分子内含有选自如下固化反应性基团的直链状、支链状、环状或树脂状(网状)的聚有机硅氧烷:乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基等碳原子数2~20的烯基;3-丙烯酰氧基丙基、4-丙烯酰氧基丁基等含丙烯酰基的基团;3-甲基丙烯酰氧基丙基、4-甲基丙烯酰氧基丁基等含甲基丙烯酰基的基团。特别是,优选具有选自乙烯基、烯丙基或己烯基中的包含碳-碳双键的固化反应性基团的聚有机硅氧烷。

[0083] 作为成分(A)的聚有机硅氧烷也可以包含选自分子内不具有碳-碳双键的一价烷基、羟基以及烷氧基中的基团。此外,就一价烷基而言,其氢原子的一部分也可以由卤素原子或羟基取代。作为这样的一价烷基的例子,可列举出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒎基、菲基、芘基等芳基;苄基、苯乙基、萘基乙基、萘基丙基、蒎基乙基、菲基乙基、芘基乙基等芳烷基;以及将这些芳基或芳烷基的氢原子由甲基、乙基等烷基;甲氧基、乙氧基等烷氧基;氯原子、溴原子等卤素原子取代的基团。需要说明的是,在成分(A)包含羟基等的情况下,该成分除了氢化硅烷化反应固化性以外,还具有缩合反应性。

[0084] 优选的是,成分(A)可以为聚有机硅氧烷或其混合物,由下述的平均组成式表示:



[0086] 式中,R¹为包含上述碳-碳双键的固化反应性基团,

[0087] R²为选自上述不具有碳-碳双键的一价烷基、羟基以及烷氧基的基团,

[0088] a和b为满足以下条件的数:1≤a+b≤3和0.001≤a/(a+b)≤0.33,优选为满足以下条件的数:1.5≤a+b≤2.5和0.005≤a/(a+b)≤0.2。其原因在于:若a+b为上述范围的下限以上,则固化物的柔软性变高,另一方面,若a+b为上述范围的上限以下,则固化物的机械强度变高,若a/(a+b)为上述范围的下限以上,则固化物的机械强度变高,另一方面,若a/(a+b)为上述范围的上限以下,则固化物的柔软性变高。

[0089] 本发明的成分(A)特别优选为包含以下成分的聚有机硅氧烷混合物:

[0090] (a1) 仅在分子链末端具有烯基的直链状或支链状的聚有机硅氧烷;以及,

[0091] (a2) 分子内具有至少一个分支硅氧烷单元, 乙烯(CH₂=CH-)基的含量在1.0~5.0质量%的范围内的含烯基的聚有机硅氧烷树脂。

[0092] 就成分(a1)而言, 在其分子链末端具有由下式表示的硅氧烷单元:

[0093] $(Alk)R^2_2SiO_{1/2}$

[0094] (式中, Alk为碳原子数2以上的烯基), 其他的硅氧烷单元为实质上仅由 $R^2_2SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元构成的直链状或支链状的聚有机硅氧烷。需要说明的是, R^2 表示与上述同样的基团。此外, 成分(A1-1)的硅氧烷聚合度包含末端硅氧烷单元为7~1002的范围, 可以为102~902的范围。这样的成分(A1-1)特别优选为分子链的两末端被由 $(Alk)R^2_2SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元封端的、直链状的聚有机硅氧烷。

[0095] 成分(a2)为含烯基的聚有机硅氧烷树脂,

[0096] 可举例示出由如下的平均单元式表示的含烯基的聚有机硅氧烷树脂:

[0097] $(RSiO_{3/2})_o(R_2SiO_{2/2})_p(R_3SiO_{1/2})_q(SiO_{4/2})_r(XO_{1/2})_s$ 。

[0098] 上式中, R为选自烯基和所述不具有碳-碳双键的一价烃基的基团, X为氢原子或碳原子数1~3的烷基。其中, 在所有的R中, 至少在该聚有机硅氧烷树脂中的乙烯(CH₂=CH-)基的含量满足1.0~5.0质量%的范围的范围内, R为烯基, 特别优选的是, 由 $RSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元上的R的至少一部分为烯基。

[0099] 上式中, (o+r)为正数, p为0或正数, q为0或正数, s为0或正数, 且p/(o+r)为0~10的范围内的数, q/(o+r)为0~5的范围内的数, (o+r)/(o+p+q+r)为0.3~0.9的范围内的数, s/(o+p+q+r)为0~0.4的范围内的数。

[0100] 作为成分(a2), 特别优选举例示出由下式表示的含烯基的MQ聚有机硅氧烷树脂:

[0101] $\{(Alk)R^2_2SiO_{1/2}\}_{q1}(R^2_3SiO_{1/2})_{q2}(SiO_{4/2})_r$ 。

[0102] (式中, Alk、 R^2 为上述同样的基团, $q1+q2+r$ 为50~500的范围的数, $(q1+q2)/r$ 为0.1~2.0的范围的数, $q2$ 为该聚有机硅氧烷树脂中的乙烯(CH₂=CH-)基的含量满足1.0~5.0质量%的范围的数)

[0103] 通过并用仅在分子链末端具有烯基的成分(a1)和聚有机硅氧烷树脂并且具有一定量的烯基的成分(a2), 赋予作为组合物整体固化性优异且机械强度和柔软性优异的固化反应物, 能够提供尤其适合于上述电子零件等中的粘接层或电介质层的聚有机硅氧烷固化物膜。

[0104] 成分(B)为分子中具有至少两个硅键合氢原子的有机氢聚硅氧烷, 为作为成分(A)的交联剂发挥功能的成分。

[0105] 作为这样的成分(B), 可举例示出: 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(二甲基氢硅烷氧基)甲基硅烷、三(二甲基氢硅烷氧基)苯基硅烷、分子链两末端三甲基硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端三甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基氢硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、三甲氧基硅烷的水解缩合物、由(CH₃)

$_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元与 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元构成的共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元以及 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 单元构成的共聚物以及它们的两种以上的混合物。

[0106] 就成分(B)的使用量而言,优选的是,组合物中的硅键合氢原子相对于成分(A)中的碳-碳双键1摩尔成为0.1~10摩尔的范围的量,优选成为0.1~5.0摩尔的范围的量,特别优选成为0.1~2.5摩尔的范围的量。成分(B)的使用量在所述下限以下,有时成为固化不良的原因,若成分(B)的含量超过所述上限,则固化物的机械强度变得过高,有时无法得到作为粘接层或电介质层优选的物性。不过,在将提高本发明的聚有机硅氧烷固化物膜相对于玻璃等的被粘物的粘接强度等作为目的的情况下,不妨碍相对于成分(A)中的碳-碳双键1摩尔,硅键合氢原子在超过20摩尔的范围内使用。

[0107] 成分(C)为促进成分(A)与成分(B)的氢化硅烷化反应的催化剂,可举例示出:铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂、镍系催化剂、铱系催化剂、钌系催化剂以及铁系催化剂,优选为铂系催化剂。作为该铂系催化剂,可举例示出:铂微粉末、铂黑、铂担载二氧化硅微粉末、铂担载活性炭、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物等铂系化合物,特别优选铂的烯基硅氧烷络合物。作为该烯基硅氧烷,可举例示出:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、由乙基、苯基等取代了这些烯基硅氧烷的甲基的一部分的烯基硅氧烷、由烯丙基、己烯基等取代了这些烯基硅氧烷的乙烯基的烯基硅氧烷。特别是,从该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好的观点考虑,优选1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。此外,从能使该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性提高的观点考虑,优选在该络合物中添加:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷等烯基硅氧烷、二甲基硅氧烷低聚物等有机硅氧烷低聚物,特别优选添加烯基硅氧烷。

[0108] 成分(C)的使用量为有效量,没有特别限制,只要是促进本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的固化的量就没有特别限定。具体而言,相对于(A)~(C)成分之和(将整体设为100质量%),该催化剂中的金属原子以质量单位计为0.01~1000ppm,(C)成分中的铂金属原子优选成为0.1~500ppm的范围内的量。其原因在于:若(C)成分的含量低于上述范围的下限,则有时固化变得不充分,若(C)成分的含量超过上述范围的上限,则除了不经济以外,有时会对所得到的固化物的着色等、透明性造成不良影响。

[0109] [(D)溶剂]

[0110] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物能直接供于固化反应,但另一方面,在该组合物或其成分的一部分(例如聚有机硅氧烷树脂)为固体状的情况下、粘稠液状的情况下,为了使其混合性和操作性提高,也可以根据需要使用有机溶剂。特别是,在将本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物涂敷为膜状的情况下,可以在整体粘度为100~50000mPa·s的范围内使用溶剂来进行粘度调整,在用溶剂稀释的情况下,相对于上述的(A)~(C)成分之和(100质量份),可以在0~2000质量份的范围内使用。即,在本发明组合物中,优选的是,(D)溶剂也可以为0质量份。特别是,通过在本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物中选择低聚合度的聚合物,存在如下优点:能设计为无溶剂,在固化所得到的膜中不残留氟系溶剂、有机溶剂等,能消除环境负荷的问题和溶剂对电子设备的影响。

[0111] 作为在此使用的有机溶剂,只要是使组合物中的总构成成分或一部分的构成成分溶解而得到的化合物,其种类就没有特别限定,优选使用沸点为80℃以上且低于200℃的有机溶剂。例如可列举出:异丙醇、叔丁醇、环己醇、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲苯、二甲苯、均三甲苯、1,4-二噁烷、二丁基醚、苯甲醚、4-甲基苯甲醚、乙基苯、乙氧基苯、乙二醇、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、2-甲氧基乙醇(乙二醇单甲醚)、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇单甲基醚、1-甲氧基-2-乙酸丙酯、1-乙氧基-2-乙酸丙酯、八甲基环四硅氧烷以及六甲基二硅氧烷等非卤素系溶剂;三氟甲基苯、1,2-双(三氟甲基)苯、1,3-双(三氟甲基)苯、1,4-双(三氟甲基)苯、三氟甲基氯苯、三氟甲基氟苯、氢氟醚等卤素系溶剂。这些有机溶剂可以单独使用,也可以混合使用两种以上。需要说明的是,固化性组合物中的氟代烷基含量越高,越需要提高上述卤素系溶剂的使用比率。

[0112] 在将所述(A)~(C)成分之和设为100质量份时,在此使用的有机溶剂的量优选为0~2000质量份的范围,更优选为5~500质量份,10~300质量份。需要说明的是,根据本发明的固化物膜的用途,有机溶剂的量实质上为0质量份,优选设为无溶剂。

[0113] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的25℃下的粘度没有特别限定,优选在100~500000mPa·s的范围内,进一步优选在300~100000mPa·s,特别优选在1000~10000mPa·s的范围内。以设定为优选的粘度范围为目的,也可以调整上述的有机溶剂的使用量。

[0114] [介电性官能团的引入]

[0115] 在将本发明的聚有机硅氧烷固化物膜用作用于驱动器等换能器的电活性膜(例如介电性膜)的情况下,也可以在固化物中引入高介电性官能团。不过,即使是不含高介电性官能团的聚有机硅氧烷固化物膜,也可以用作电活性膜。需要说明的是,对于这些高介电性官能团的引入和相对介电常数的提高,例如在本发明申请人等的国际专利公开W02014/105959号公报等中被提出。

[0116] 高介电性官能团的引入可以通过以下方式进行:使用具有高介电性官能团的聚有机硅氧烷或有机氢聚硅氧烷作为所述成分(A)或成分(B)的一部分或全部,或向所述固化性组合物添加具有高介电性官能团的有机添加剂、具有高介电性官能团的非反应性的有机硅化合物等。从提高与固化性组合物的混合性和固化物的相对介电常数的观点考虑,在作为所述成分(A)或成分(B)的聚有机硅氧烷或有机氢聚硅氧烷中,优选的是,其硅原子上的所有取代基的10摩尔%以上、优选20摩尔%以上、更优选40摩尔%以上被高介电性官能团取代。

[0117] 引入至聚有机硅氧烷固化物膜的高介电性官能团的种类没有特别限制,优选的是,可举例示出:a)3,3,3-三氟丙基等所代表的卤素原子和含卤素原子的基团、b)氰基丙基等所代表的含氮原子的基团、c)羰基等所代表的含氧原子的基团、d)咪唑基等杂环基、e)硼酸酯基等含硼的基团、f)膦基等含磷的基团以及g)硫醇基等含硫的基团,优选使用包含氟原子的卤素原子和含卤素原子的基团。

[0118] 在本发明中,优选的是,在成分(A)或成分(B)的一部分或全部中,就高介电性官能团而言,引入由 $(C_pF_{2p+1})-R-$ (R为碳原子数1~10的亚烷基,p为1以上且8以下的整数)表示的氟代烷基。这样的氟代烷基提供相对介电常数优异的固化物且各成分具有氟原子由此改善各成分的互溶性,提供透明性优异的固化物。作为这样的氟代烷基的具体例子为三氟丙基、

五氟丁基、七氟戊基、九氟己基、十一氟庚基、十三氟辛基、十五氟壬基、十七氟癸基。其中，从介电特性、经济性、制造容易性、所得到的固化性聚有机硅氧烷组合物的成型加工性的观点考虑，优选的基团为 $p=1$ 的基团，即三氟丙基。

[0119] 在本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物中，除了上述的成分以外，只要不损害本发明的目的，可以根据需要添加配合除了这些以外的成分。作为其他成分，可举例示出：氢化硅烷化反应抑制剂、脱模剂、绝缘性添加剂、粘接性提高剂、耐热性提高剂、填充剂、颜料其他现有公知的各种添加剂。例如，以调整整体的粘度、提高介电性等的功能性改善为目的，也可以配合无机填充剂。

[0120] [氢化硅烷化反应抑制剂]

[0121] 氢化硅烷化反应抑制剂是为了抑制成分(A)与成分(B)之间发生的交联反应，延长在常温下的可使用时间，提高保存稳定性而配合的。因此，对于本发明的固化性组合物而言，是在实用上必然配合的成分。

[0122] 作为氢化硅烷化反应抑制剂，可举例示出：乙炔系化合物、烯炔化合物、有机氮化合物、有机磷化合物以及胍化合物。具体而言，可举例示出：3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、1-乙炔基-1-环己醇、苯基丁炔醇等炔醇；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己炔-3-炔等烯炔化合物；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷等甲基烯基环硅氧烷；以及苯并三唑。

[0123] 氢化硅烷化反应抑制剂的配合量为对延长本发明的在常温下的可使用时间、提高保存稳定性而有效的量。通常，相对于成分(A)每100质量%，氢化硅烷化反应抑制剂的配合量在0.001~5质量%的范围内，优选在0.01~2质量%的范围内，但根据本成分的种类、铂系催化剂的性能与含量、成分(A)中的烯基量、成分(B)中的硅原子键合氢原子量等来适宜选定为好。

[0124] [填料]

[0125] 在本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物中，既可以根据期望使用填料，也可以不使用填料。在使用填料的情况下，可以使用无机填料和有机填料的任一者或两者。使用的填料的种类没有特别限定，例如可列举出：高介电性填料、导电性填料、绝缘性填料以及增强性填料，可以使用它们的一种以上。特别是，在本发明的组合物中，在不损害其透明性、涂敷性以及处理操作性的范围内，以调整粘度或赋予功能性为目的，可以含有选自高介电性填料、导电性填料、绝缘性填料以及增强性填料构成的组中的一种以上的填料，从提高机械强度的观点考虑，特别优选配合至少一种以上的增强性填料。特别是，填料的一部分或全部也可以通过一种以上的表面处理剂来进行表面处理。

[0126] 填料可以为一种或两种以上，其形状没有特别限定，可以使用粒子状、板状、针状、纤维状等任意形状的填料。在填料的形状为粒子的情况下，填料的粒径没有特别限定，例如在通过激光衍射法、动态光散射法进行测定的情况下，其体积平均粒径例如可以设为0.001~500 μm 的范围。此外，根据使用填料的目的，填料的体积平均子粒径可以设为300 μm 以下、200 μm 以下、100 μm 以下、10 μm 以下或0.01 μm 以上、0.1 μm 以上、1 μm 以上。在填料的形状为板状、针状、纤维状等的各向异性的情况下，填料的纵横比可以为1.5以上、5以上或10以上。若使用体积平均粒径为0.01 μm 以下且最大粒子的粒径为0.02 μm 以下的微粒，则有时能制造实

质上透明性高的固化物,特别是粘接剂膜或电活性膜。

[0127] [增强性填料]

[0128] 在本发明中,从固化物的机械强度的观点考虑,优选的填料为平均一次粒径小于50nm的一种以上的增强性无机微粒,可举例示出:气相二氧化硅、湿式二氧化硅、粉碎二氧化硅、碳酸钙、硅藻土、微粉碎石英、除了氧化铝/氧化锌以外的各种金属氧化物粉末、玻璃纤维、碳纤维等。此外,也可以用后述的各种表面处理剂对这些进行处理。其中,推荐二氧化硅。

[0129] 从提高机械强度的观点考虑,作为好的例子,可列举出平均一次粒径为10nm以下,部分凝聚,其比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以下的亲水性或疏水性的气相二氧化硅。而且,从提高分散性的方面考虑,优选使用硅氮烷或后述的硅烷偶联剂对气相二氧化硅进行处理。这些增强性无机粒子可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0130] 通过在组合物中配合增强性无机微粒,能使对本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物进行固化而成的聚有机硅氧烷固化物(以下,简称为“固化物”)的力学强度、介质击穿强度增加。相对于固化性聚有机硅氧烷组合物,这些增强性无机微粒的配合量优选为0.1~30质量%的范围,更优选为0.1~10质量%的范围。若配合量偏离上述优选的范围,则有时无法得到配合无机粒子由此产生的效果,或者固化性聚有机硅氧烷组合物的成型加工性降低。

[0131] 在本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物中使用的无机微粒(无论粒径、功能等如何)的一部分或全部可以用一种以上的表面处理剂进行表面处理。表面处理的种类没有特别限定,可列举出亲水化处理或疏水化处理,优选疏水化处理。若使用疏水化处理的无机微粒,则能以高填充率分散于聚有机硅氧烷组合物中。此外,抑制了组合物的粘度的增大,成型加工性提高。

[0132] 所述表面处理可以通过用表面处理剂处理无机微粒(或包覆处理)来进行。作为疏水化用的表面处理剂,可列举出选自由有机钛化合物、有机硅化合物、有机锆化合物、有机铝化合物以及有机磷化合物构成的组中的至少一种的表面处理剂。表面处理剂可以单独或组合两种以上。在这些表面处理剂中,优选使用有机硅化合物,其中优选使用硅氮烷、硅烷类、硅氧烷类以及聚硅氧烷类,最优选使用硅氮烷、烷基三烷氧基硅烷类以及单末端三烷氧基甲硅烷基聚二甲基硅氧烷类。

[0133] 表面处理剂相对于所述无机微粒总量的比例优选为0.1质量%以上且10质量%以下的范围,更优选为0.3质量%以上且5质量%以下的范围。需要说明的是,关于处理量,为无机粒子与表面处理剂的装料比,优选在处理去除剩余的处理剂。

[0134] [其他功能性填料]

[0135] 作为其他功能性填料,可举例示出:介电性无机微粒、导电性无机微粒、绝缘性无机微粒以及热传导性无机微粒。可以将选自这些微粒的一种以上用于本发明的组合物。需要说明的是,这些无机微粒有时兼具作为增强性填料的功能等两种以上的功能。

[0136] 作为优选的介电性无机微粒的例子,可列举出选自由氧化钛、钛酸钡、钛酸锶、锆钛酸铅以及钛酸钡的钡和钛部位的一部分用钙、锶、钇、钆、钇、镱、镱等碱土金属、锆或稀土金属取代而成的复合金属氧化物构成的组中的一种以上的无机微粒,更优选氧化钛、钛酸钡、锆钛酸钡钙以及钛酸锶,进一步优选氧化钛、钛酸钡。

[0137] 特别是,介电性无机微粒特别优选为其至少一部分在室温、1kHz下的相对介电常数为10以上的介电性无机微粒。需要说明的是,该无机微粒的优选的大小(平均一次粒径)的上限为20000nm(20 μ m),但若考虑对后述的换能器用薄膜的加工性,则更优选为10000nm(10 μ m)。通过使用该介电性无机微粒,对于聚有机硅氧烷固化物,有时能进一步改善机械特性和/或电特性,特别是其相对介电常数。

[0138] 作为导电性无机微粒,只要能赋予聚有机硅氧烷固化物导电性就没有特别限制。具体而言,可列举出:导电性炭黑、石墨、气相生长碳(VGCF)等导电性碳;铂、金、银、铜、镍、锡、锌、铁、铝等金属粉,进一步可列举出:用掺铟氧化锡、掺磷氧化锡、氧化锡/铟进行了表面包覆的针状氧化钛、氧化锡、氧化铟、氧化铋、铋酸锌、在碳或石墨的晶须表面包覆了氧化锡等的颜料;包覆了选自由掺锡氧化铟(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)、掺磷氧化锡以及氧化镍构成的组中的至少一种的导电性金属氧化物的颜料;在二氧化钛粒子表面具有包含氧化锡和磷的导电性的颜料等,此外,这些也可以用后述的各种表面处理剂进行处理。它们可以分别单独使用或组合两种以上使用。

[0139] 而且,导电性无机微粒也可以是在玻璃纤维、二氧化硅氧化铝纤维、氧化铝纤维、碳纤维等纤维;以及硼酸铝晶须、钛酸钾晶须等针状的增强材料、玻璃珠、滑石、云母、石墨、硅灰石、白云石等无机填料的表面包覆金属等导电性物质的微粒。

[0140] 作为能在本发明使用的绝缘性无机微粒为通常已知的绝缘型无机材料,即,只要是体积电阻率为 $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 的无机材料的粒子就没有限制,均可以使用粒子状、片状、纤维(包含晶须)状中的任一形状。具体而言,可列举出:陶瓷的球状粒子、板状粒子或纤维,作为优选的使用例可列举出:氧化铝、氧化铁、氧化铜、云母、滑石等金属硅酸盐、石英、非晶质二氧化硅、玻璃等的粒子。此外,也可以用后述的各种表面处理剂对这些进行处理。它们可以分别单独使用或组合两种以上使用。通过在组合物中配合绝缘性无机微粒,能使聚有机硅氧烷固化物的力学强度、介质击穿强度增加,有时也可见到相对介电常数的增加。

[0141] 相对于固化性聚有机硅氧烷组合物,这些绝缘性无机粒子的配合量根据其用途优选为0.1~20质量%的范围,更优选为0.1~5质量%的范围。若配合量偏离上述优选的范围,则有时无法得到由配合而产生的效果,或者聚有机硅氧烷固化物的力学强度降低。

[0142] 作为能在本发明中使用的热传导性无机微粒,可列举出:氧化镁、氧化锌、氧化镍、氧化钒、氧化铜、氧化铁、氧化银等金属氧化物粒子;以及氮化铝、氮化硼、碳化硅、氮化硅、碳化硼、碳化钛、金刚石、类金刚石碳等无机化合物粒子,优选氧化锌、氮化硼、碳化硅以及氮化硅。通过在组合物中配合这些热传导性无机微粒的一种以上,能使聚有机硅氧烷固化物的热传导率增加。

[0143] 这些无机粒子的平均粒径的测定可以通过在该领域中通常的测定方法来进行。例如,在平均粒径为50nm以上且500nm左右以下的情况下,通过透射型电子显微镜(TEM)、场发射型透射电子显微镜(FE-TEM)、扫描型电子显微镜(SEM)、场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM)等显微镜观察来测定粒径,通过求出平均值,能测定平均一次粒径。另一方面,在平均粒径为500nm左右以上的情况下,可以通过激光衍射/散射式粒度分布测定装置等直接求出平均一次粒径的值。

[0144] [其他任意成分]

[0145] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物可以进一步含有用于改善脱模性或介质击

穿特性的添加剂、粘接性提高剂等。

[0146] 将本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物固化为薄膜状而得到的膜状或片状的固化物能优选用于粘接剂膜、构成换能器的电活性膜(电介质层或电极层),但若在薄膜形成时固化层的脱模性差,特别是在高速下制造了聚有机硅氧烷固化物膜的情况下,则有时因脱模引起膜破损。此外,作为用于驱动器、触摸面板等的电介质层,为了提高在低压下的灵敏度,有时要求降低粘接性。本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物有时能够对膜不造成伤害而提高膜的制造速度,且通过添加其他脱模剂,能进一步降低粘附性。

[0147] 作为可用于本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的脱模性提高添加剂(=脱模剂),例如可列举出:羧酸系脱模剂、酯系脱模剂、醚系脱模剂、酮系脱模剂、醇系脱模剂等。它们可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。此外,作为所述脱模剂,可以使用不含硅原子的脱模剂、含硅原子的脱模剂或它们的混合物。它们的具体例子例如与上述的国际专利公开W02014/105959号公报中所提出的例子相同。

[0148] 介质击穿特性提高剂优选为电绝缘性提高剂,可以选自由铝或镁的氢氧化物或盐、粘土矿物以及它们的混合物构成的组,具体而言,可以选自由硅酸铝、硫酸铝、氢氧化铝、氢氧化镁、烧成粘土、蒙脱石、水滑石、滑石以及这些混合物构成的组。此外,该绝缘性提高剂也可以用公知的表面处理方法进行处理。它们的具体例子例如与上述的国际专利公开W02014/105959号公报中所提出的例子相同。

[0149] 粘接性提高剂是用于提高本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物对在固化中途接触的基材的粘接性的物质。在不对作为该组合物的固化物的电介质层进行再剥离的情况下,粘接性提高剂为有效的添加剂。作为粘接性提高剂,可举例示出:乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等有机官能性烷氧基硅烷化合物、其硅氧烷衍生物,特别是用含氟的有机基团取代的链状或三维树脂状的硅氧烷衍生物。作为特别优选的粘接性提高剂,可举例示出选自如下成分等的一种或两种以上:

[0150] (g1) 含氨基的有机烷氧基硅烷与含环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物;

[0151] (g2) 一个分子中至少具有两个烷氧基甲硅烷基且这些甲硅烷基之间包含除了硅-氧键以外的键的有机化合物;

[0152] (g3) 由如下通式所表示的含环氧基的硅烷或该部分水解缩合物:

[0153] $R_n^a \text{Si} (\text{OR}^b)_{4-n}$

[0154] (式中, R^a 为一价的含环氧基的有机基团, R^b 为碳原子数1~6的烷基或氢原子。 n 为1~3的范围的数);以及

[0155] (g4) 烷氧基硅烷(具有含环氧基的有机基团除外)或其部分水解缩合物。

[0156] 作为其他任意成分,只要不损害本发明的技术效果,可举例示出:酚系、醌系、胺系、磷系、磷酸酯系、硫系、硫醚系等的抗氧化剂;三唑系、二苯甲酮系等的光稳定剂;磷酸酯系、卤素系、磷系、铈系等的难燃剂;由阳离子系表面活性剂、阴离子系界面活性剂、非离子系表面活性剂等构成的一种以上的防带电剂;以及染料、颜料等。

[0157] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物可以通过均匀混合固化性聚有机硅氧烷与固化反应的促进成分,优选为上述成分(A)~(C)来制备,此外,通过根据需要添加其他任意的成分而均匀地混合来制备。使用各种搅拌机或混炼机在常温下混合即可,但若在混合中

组合不固化的成分,则也可以在加热下进行混合。

[0158] 若在混合中不固化,则各成分的配合顺序没有特别限制。混合后,在不立即使用时,交联剂(例如成分(B))与固化反应的促进成分(例如成分(C))可以以不存在于同一容器内的方式分多个容器保管,在即将使用前混合所有容器内的成分。

[0159] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的固化反应在基于脱水、脱醇等缩合反应的固化反应中在室温下进行,但在通过工业生产工艺而生产聚有机硅氧烷固化物膜的情况下,通常通过加热该组合物或使其暴露于活性能量射线来达成。基于热的固化反应温度没有特别限定,优选为50℃以上且200℃以下,更优选为60℃以上且200℃以下,进一步优选为80℃以上且180℃以下。此外,固化反应所花费的时间依赖于上述(A)、(B)、(C)成分的结构,但通常为1秒以上且3小时以下。一般而言,能通过90~180℃的范围内保持10秒~30分钟来得到固化物。需要说明的是,对膜的制造法和轧制加工等在后文加以叙述。

[0160] 作为可用于固化反应的活性能量射线,可列举出:紫外线、电子束以及放射线等,在实用性的方面优选紫外线。在进行基于紫外线的固化反应的情况下,理想的是,添加相对于使用的紫外线具有高的活性的氢化硅烷化反应用催化剂,例如双(2,4-乙酰丙酮)铂络合物、(甲基环戊二烯基)三甲基铂络合物。作为紫外线产生源,优选高压汞灯、中压汞灯、Xe-Hg灯以及深紫外线灯(Deep UV Lamp)等,此时的照射量优选为100~8000mJ/cm²。[聚有机硅氧烷固化物膜的制造方法]

[0161] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜为在表面和内部几乎不含微小的缺陷的高精度的功能性膜,为宏观上实质上不具有凹凸的平坦的膜。这样的聚有机硅氧烷固化物膜为了避免空气中的浮尘等向表面和内部附着,优选在净化间(clean room)中进行制造。

[0162] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜可以通过在将上述的固化性聚有机硅氧烷组合物夹持于具有剥离层的隔离件之间的状态下进行固化而优选得到。同样地,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜可以通过将上述的固化性聚有机硅氧烷组合物涂敷为膜状,在轧制加工后由加热等使其固化为膜状而优选实现。需要说明的是,可以对本发明的聚有机硅氧烷固化物膜其本身进一步进行轧制加工,也可以对在设有剥离层的隔离件之间涂敷或固化的膜进一步进行轧制加工。以下,对它们的构造和制造方法进行说明。

[0163] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜可以将上述的固化性聚有机硅氧烷组合物涂敷于膜状基材、胶带状基材或片状基材(以下,称为“膜状基材”)后,用与其固化机理对应的方法使其固化,由此形成于所述基材的表面。

[0164] 所述基材特别是具有剥离面的平面状的基材,优选在剥离面上涂布有固化性聚有机硅氧烷组合物。这样的基材作为隔离件发挥功能,因此层叠于基材上的本发明的聚有机硅氧烷固化物膜能不附着或粘接于以用极小的力顺利地、从剥离层剥离为目的的电子设备等,因此具有处理操作性优异的优点。

[0165] 作为基材的种类,可举例示出:纸板、瓦楞纸板、粘土涂层纸以及聚烯烃层压纸板,特别举例示出:聚乙烯层压纸板、合成树脂膜/片、天然纤维布、合成纤维布、人工皮革布以及金属箔。特别优选合成树脂膜/片,作为合成树脂,可举例示出:聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯以及尼龙。特别是在要求耐热性的情况下,优选聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、液晶聚芳酯、聚酰胺酰亚胺、聚醚砜等耐热性合成树脂的膜。另一方面,在显示设备等要求视觉确认

性的用途中,优选透明基材,具体而言,优选聚丙烯、聚苯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PEN等透明材料。

[0166] 上述基材优选为膜状或片状。其厚度没有特别限制,通常为5~300 μm 左右。而且,为了使支承膜与压敏粘接层的密合性提高,也可以使用进行了底层涂料处理、电晕处理、刻蚀处理、等离子体处理的支承膜。此外,与膜状基材的压敏粘接层面相反的面可以是进行了防伤、防污、防指纹附着、防眩、防反射、防带电等处理等的表面处理的面。

[0167] 作为将提供本发明的聚有机硅氧烷固化物膜的固化性聚有机硅氧烷组合物涂敷于基材的方法,可以无限制地使用凹版涂布(gravure coat)、胶印涂布(offset coat)、间接凹版(offset gravure)、使用偏移转印辊涂机等的辊涂、逆辊涂布、气刀刮涂(air knife coat)、使用幕涂流动涂料器(curtain flow coater)等的幕涂、逗号刮刀涂布、迈耶棒(Mayer Bar)以及其他公知的以形成固化层为目的而使用的方法。

[0168] 将本发明的聚有机硅氧烷固化物膜作为粘接剂层(包含压敏粘接剂层)或电活性膜(包含电介质层等介电性膜)的情况下,该固化层优选在具备具有剥离涂布能力的剥离层的膜基材上,作为在能剥离的状态下层叠的层叠体膜来进行处理。

[0169] [使用了轧制加工的制法]

[0170] 特别优选的是,本发明的高介电性膜通过将上述的固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于基材后,在固化反应之前或固化反应后,进行轧制加工来得到。轧制加工也可以对固化或半固化状态的聚有机硅氧烷固化物进行,优选的是,在对未固化的固化性聚有机硅氧烷组合物进行了轧制加工后,通过加热等使其固化来得到平坦且均匀的聚有机硅氧烷固化物膜。此外,在进行轧制加工的情况下,特别优选的是,对在后述的具有剥离层的隔离件之间涂敷了未固化的固化性聚有机硅氧烷组合物的层叠体整体进行了轧制加工后,通过加热等使其固化来得到平坦且均匀的聚有机硅氧烷固化物膜。

[0171] 就将固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于基材上的量而言,固化后的膜的平均厚度需要为1~200 μm ,为可以轧制加工的厚度。

[0172] 轧制加工可以通过将固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于基材上,使用辊轧制等的公知的轧制方法来进行。需要说明的是,也可以将固化或半固化状态的聚有机硅氧烷固化物根据需要成型为大致片状后进行轧制加工。就轧制加工后的聚有机硅氧烷固化物膜而言,需要膜的平均厚度为1~200 μm 的范围。特别是,在辊轧制的情况下,具有能通过调整辊之间的间隙来设计所期望的厚度的聚有机硅氧烷固化物膜的优点,例如,通过以平均厚度在1~200 μm 的范围将辊之间的间隙调整为固定并进行轧制,能得到平坦性优异且上述的膜表面和膜内部的缺陷极少的聚有机硅氧烷固化物膜。更详细而言,在辊轧制的情况下,特别优选的是,以相对于作为目的的聚有机硅氧烷固化物膜的平均厚度为2.0~4.0倍的范围内调整辊之间的间隙。例如,在得到50 μm 的聚有机硅氧烷固化物膜的情况下,剥离层的厚度特别优选为100~200 μm 的范围。若该间隙比所述上限宽,则特别是源自气泡的空隙(void)未被充分消除,有时膜表面和内部的缺陷增加。

[0173] 如上所述,轧制加工优选将固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于基材上,在未固化的状态下进行。具体而言,可以将作为原料的固化性聚有机硅氧烷组合物优选涂布于具备剥离层的片状基材上,通过辊轧制等进行了轧制加工后,通过加热等使平坦化的固化性聚有机硅氧烷组合物固化来得到本发明的聚有机硅氧烷固化物膜。

[0174] 轧制加工前的固化性聚有机硅氧烷组合物向基材的涂敷方法、基材等与所述相同,对于所述具有底层涂料层和平坦化层的含氟代烷基的聚有机硅氧烷固化物,也可以进一步进行辊轧制等轧制加工。

[0175] [使用了在具有剥离层的隔离件之间的固化的制法]

[0176] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜可以通过应用对上述的固化性聚有机硅氧烷组合物的涂布面具有剥离层的基材,用各种基材(隔离件)夹持未固化的涂布面,形成物理上均匀化的平坦化层而优选得到。需要说明的是,在形成上述的平坦化层时,优选对在具有剥离层的隔离件之间涂布未固化的固化性聚有机硅氧烷组合物而成的层叠体使用所述的辊轧制等公知的轧制方法进行轧制加工。特别是,隔离件上的剥离层的厚度特别优选相对于作为目的的聚有机硅氧烷固化物膜的平均厚度为0.1~1.5倍的范围。例如,在得到50 μm 的聚有机硅氧烷固化物膜的情况下,剥离层的厚度特别优选为5~75 μm 的范围。若该剥离层比所述上限厚,则对膜的剥离力大,特别是变得容易产生源自气泡的空隙(void),有时膜表面和内部的缺陷增加。

[0177] [聚有机硅氧烷固化物膜的使用]

[0178] 本发明的聚有机硅氧烷固化物膜在其膜表面和膜内部微细的缺陷(由源自气泡的空隙(void)、尘埃或浮尘而产生的污染部位)极少,因此在对该膜施加高电压而通电的情况下,不易发生该缺陷的介质击穿,作为膜整体能实现高的介质击穿强度,且除了透明性和平坦性以外,能实现所期望的粘接性/粘合性。因此,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜作为电子材料、显示装置用构件或换能器用构件(包含传感器、扬声器、驱动器以及发生器用)是有用的,特别是能用作粘接剂/粘着剂膜、电话性膜(包含高介电性膜),优选用作电子零件或显示装置的构件。特别是,透明的粘接剂膜或电话性膜作为显示面板或显示器用的构件是优选的,通过用手指等接触画面,而在能操作设备,特别是电子设备的所谓触摸面板用途中特别有用。同样地,介质击穿强度高的电话性膜作为单层或层叠膜的形态优选为驱动器等换能器用构件,在高电压下启动的驱动器用途中特别有用。

[0179] 产业上的可利用性

[0180] 作为本发明的聚有机硅氧烷固化物膜的用途,除了上述所公开的内容以外没有任何限制,能用于电视接收机、计算机用显示器、便携式信息终端用显示器、监视用显示器、摄像机、数码相机、便携电话、便携式信息终端、汽车等的仪表盘用显示器、各种设备/装置/设备的仪表盘用显示器、自动售票机、自动存取款机等用于显示文字、记号、图像的各种平板显示器(FPD:flat panel display)。作为装置,可以应用于CRT(cathode ray tube:阴极射线管)显示器、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL(electro-luminescence:电致发光)显示器、无机EL显示器、LED显示器、表面电解显示器(SED:surface-conduction electron-emitter display)、场发射型显示器(FED:field emission display)等显示装置,或利用这些的触摸面板。同样地,本发明的聚有机硅氧烷固化物膜为包含介质击穿强度的电特性和机械特性优异的膜状或片状构件,根据需要具有高的相对介电常数和机械强度(具体而言,拉伸强度、撕裂强度、伸长率等)。因此,该聚有机硅氧烷固化物膜能用作电子材料、显示装置用构件或换能器用构件(包含传感器、扬声器、驱动器以及发生器用),特别是能优选用作构成换能器的电话性膜(电介质层或电极层)。其具体的使用方法可以无特别限制地使用电介质层或压敏粘接层的公知的使用方法。

[0181] 实施例

[0182] 以下,列举实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。在以下所示的实施例和比较例中使用了下述的化合物。

[0183] • 成分(a1):两末端乙烯基二甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷聚合物(乙烯基的含量(质量%)为0.09,硅氧烷聚合度835)

[0184] • 成分(a2):两末端乙烯基二甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷聚合物(乙烯基的含量(重量%)为0.22,硅氧烷聚合度约335)

[0185] • 成分(a3):由 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 所表示的乙烯基二甲基硅烷氧基单元(M^{Vi} 单元)、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 所表示的三甲基硅烷氧基单元(M单元);以及

[0186] $\text{SiO}_{2.0}$ 所表示的硅烷氧基单元(Q单元)组成,乙烯基的含量(质量%)为2.40的硅氧烷树脂

[0187] • 成分(a4):两末端乙烯基二甲基硅烷氧基封端3,3,3-三氟丙基甲基、二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量:0.26质量%,硅氧烷聚合度193)

[0188] • 成分(a5):两末端乙烯基二甲基硅烷氧基封端3,3,3-三氟丙基甲基、二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量:0.21质量%,硅氧烷聚合度246)

[0189] • 成分(b):两末端三甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物(硅键合氢的含量(重量%)为约0.78)

[0190] • 成分(b2):两末端三甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/3,3,3-三氟丙基甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物(硅键合氢的含量(质量%)为约0.22)

[0191] • 成分(b3):两末端二甲基氢化硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/3,3,3-三氟丙基甲基硅氧烷共聚物(硅键合氢的含量(质量%)为约0.015)

[0192] • 成分(c):铂-1,3-二乙烯基1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的两末端乙烯基二甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷聚合物溶液(铂浓度为约0.6重量%)

[0193] • 成分(d):六甲基二硅氮烷处理气相二氧化硅(产品名:RDX200,Evonik公司制)

[0194] • 成分(d2):由六甲基二硅氮烷与1,3-双(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷处理的气相二氧化硅(处理前的产品名:AEROSIL 200)

[0195] • 成分(d3):由六甲基二硅氮烷与1,3-双(3,3,3-三氟丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷处理的气相二氧化硅(处理前的产品名:AEROSIL 50)

[0196] • 成分(e):粘接提高剂(=两末端羟基二甲基硅烷氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物与环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的反应物(乙烯基的含量(质量%)为约5.6))

[0197] <氢化硅烷化反应抑制剂>

[0198] • 成分(f):1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基-环四硅氧烷

[0199] [实施例1]

[0200] 作为液状的固化性聚有机硅氧烷组合物1,以上述的成分(a1)成为66.48重量%、成分(a2)成为15.41重量%、成分(a3)成为5.08重量%、成分(b)成为2.46重量%、成分(c)成为0.21重量%、成分(d)成为9.18重量%、成分(e)成为1.18重量%的方式进行配合来制备。此时,以相对于组合物中的每1摩尔乙烯基,成分(b)的硅原子键合氢原子(Si-H)成为约1.6摩尔的量来使用。

[0201] 而且,将上述液状的固化性聚有机硅氧烷组合物1在净化间中涂布并夹持于具备厚度50 μm 的剥离层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜之间,穿过将间隙调整为150 μm 的不锈钢制的两根辊而进行了轧制加工后,在95 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环式烘箱中加热约3分钟,由此使其固化。所得到的固化物的厚度为50 μm ,得到了平坦化的膜状固化物(=聚有机硅氧烷固化物膜1)。

[0202] [实施例2]

[0203] 作为液状的固化性聚有机硅氧烷组合物,以上述的成分(a4)成为65.44重量%、成分(a5)成为2.63重量%、成分(b2)成为5.21重量%、成分(b3)成为5.21重量%、成分(c)成为0.10重量%、成分(d2)成为18.80重量%、成分(d3)成为2.33重量%、成分(f)成为0.28重量%的方式进行配合来制备。此时,以相对于组合物中的每1摩尔乙烯基,成分(b)的硅原子键合氢原子(Si-H)成为约1.2摩尔的量来使用。

[0204] 而且,将上述液状的固化性聚有机硅氧烷组合物2在洁净的条件下涂布并夹持于具有245 μm 厚的剥离层的两张聚对苯二甲酸乙二醇酯膜之间,穿过将间隙调整为590 μm 的不锈钢制的两根辊而进行了轧制加工后,在110 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环式烘箱中加热约60分钟,由此使其固化。所得到的固化物的厚度为100 μm ,得到了平坦化的膜状固化物(=聚有机硅氧烷固化物膜2)。

[0205] [比较例1]

[0206] 与实施例1同样地制备液状的固化性聚有机硅氧烷组合物1,在净化间外,将该组合物涂布并夹持于具有厚度100 μm 的剥离层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜之间,穿过将间隙调整为250 μm 的不锈钢制的两根辊而进行了轧制加工后,在100 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环式烘箱中加热约30分钟,由此使其固化。所得到的固化物的厚度为50 μm ,得到了平坦化的膜状固化物(=聚有机硅氧烷固化物膜C1)。

[0207] [评价]

[0208] 通过以下的方法,测定实施例和比较例中的聚有机硅氧烷固化物膜的介质击穿强度和膜表面/膜内部的缺陷数,将结果示于表1。

[0209] <介质击穿强度的测定>

[0210] 使用电气绝缘油击穿电压试验装置总研电气株式会社制PORTATEST 100A-2进行了测定。此时,对使用了固化性聚有机硅氧烷组合物1的实施例1和比较例1均共计测定40处,将其平均值和标准偏差示于表1。此外,对于使用了固化性聚有机硅氧烷组合物2的实施例2共计测定16处,将其平均值和标准偏差示于表1。

[0211] <缺陷数的测定>

[0212] 使用株式会社Futek公司制MaxEye.Impact进行了测定。光源使用了白色LED。透镜为Nikon F4.0/f95,在线速度10m/min,宽度分辨率0.01mm/pixel,流动分辨率0.01mm/scan的条件下进行。

[0213] • 内部缺陷测定是从膜下部开始在透射条件下进行的。此时,将光源与膜的投光距离设为100mm,膜与相机的受光距离设为367mm。

[0214] • 表面缺陷测定是从膜表面斜上部开始在反射条件下分别照射光源来进行测定的。此时,将投光距离与受光距离设为与内部缺陷测定相同,投光角与受光角分别设为60 $^{\circ}$ 。

[0215] 内部缺陷和表面缺陷均将基本水平设定为256,将内部缺陷的阈值设为35,表面缺陷的阈值设为40进行测定。以下示出在上述所制作的膜的面内15mm \times 15mm的缺陷数。

[0216] [表1]

膜	内部缺陷数/个	表面缺陷数/个	介质击穿强度/ V/ μm	标准偏差/ V/ μm
[0217] 实施例 1	13	0	73.9	4.4
实施例 2	18	0	64.0	3.0
比较例 1	98	6	59.4	13.5

[0218] 如表1所明示, (i) 在净化间中, (ii) 将固化性聚有机硅氧烷组合物涂布并夹持于具有50 μm 的薄的剥离层的基材膜之间, (iii) 在调整了间隙的辊之间进行轧制加工后使其加热固化的实施例1的聚有机硅氧烷固化物膜1, 与通过常用方法(比较例)得到的膜C1相比, 膜表面和内部的缺陷数极少, 其介质击穿强度和不均也被显著改善。两张膜源自相同的固化性聚有机硅氧烷组合物, 平均厚度也为50 μm (相同), 因此可认为这些电性质等的改善由实施例中的膜表面和内部的缺陷数少而引起。

[0219] 此外, 关于实施例2的具有介电性官能团的聚有机硅氧烷固化物膜2, 膜表面和内部的缺陷数也极少, 其介质击穿强度和其不均也小。由此, 可认为膜表面和内部的缺陷数对于具有介电性官能团的聚有机硅氧烷固化物膜也会造成大的影响。