(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120035644 A
(43)申请公布日 2025.05.23

(21)申请号 202380072074.3
(22)申请日 2023.10.06
(30)优先权数据
2022-164623 2022.10.13 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/036460 2023.10.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/080229 JA 2024.04.18
(71)申请人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 荻久保俊哉 安田浩之
(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 李琴 谢顺星
(51)Int.Cl.
C09D 183/08(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
C09D 5/00(2006.01)
C09D 5/38(2006.01)
C09D 7/20(2006.01)
C09D 183/05(2006.01)
C09D 183/07(2006.01)
C09J 7/40(2006.01)
C09K 3/00(2006.01)
D21H 27/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物、剥离膜、及剥离纸

(57)摘要

本发明为一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:(A)含氟有机聚硅氧烷,其具有至少2个烯基及至少1个含氟取代基,且具有至少1个芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%,且芳基及芳烷基的合计个数相对于一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,在分子量分布测定中,分子量4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%;(B)有机氢聚硅氧烷,其具有至少3个SiH基;(C)铂族金属类催化剂;及(D)非氟类溶剂。由此,提供一种脱模剂用有机硅组合物,其能够以非氟类溶剂进行稀释,对膜基材的涂布性、密合性高,并且能够获得以转印法进行评价时的剥离力小且残留粘合力的下降小的固化覆膜。

CN 120035644 A

1.一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

(A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少2个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%,且所述芳基及所述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,且在通过凝胶渗透色谱分析得到的分子量分布测定中,分子量为4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%,所述(A)含氟有机聚硅氧烷为100质量份;

(B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少3个与硅原子键合的氢原子(SiH基),其为使所述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.1~15的量;

(C)铂族金属类催化剂,以铂族金属的质量换算,其相对于所述(A)成分为0.5~5,000ppm;及

(D)非氟类溶剂,其为100~20,000质量份。

2.根据权利要求1所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.5~5。

3.根据权利要求1所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(B)成分中,芳基及芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0~50摩尔%。

4.根据权利要求1所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

5.根据权利要求2所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

6.根据权利要求3所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

7.根据权利要求1所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

8.根据权利要求2所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

9.根据权利要求3所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

10.根据权利要求4所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

11.根据权利要求5所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

12.根据权利要求6所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

13.一种剥离膜,其在膜基材的至少一个外表面上形成有权利要求1~12中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

14.一种剥离纸,其在纸基材的至少一个外表面上形成有权利要求1~12中任一项所述

的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物、剥离膜、及剥离纸

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其能够以以非卤素类溶剂(即分子中不具有卤素原子的有机溶剂)为首的非氟类溶剂(即分子中不具有氟原子的有机溶剂)稀释,其对有机硅压敏胶粘剂特别是在以转印法进行评价时显示良好的脱模性,并且透明性、密合性优异。

背景技术

[0002] 以往,出于防止纸或塑料膜等基材与有机硅压敏胶粘剂等压敏性粘着物质之间的粘合或固着的目的,在基材的外表面上形成有机硅组合物的固化覆膜从而赋予对压敏性粘着物质的剥离性,该固化覆膜一般被称为剥离纸。

[0003] 上述压敏性粘着物质中,以有机聚硅氧烷为主成分的有机硅压敏胶粘剂因耐热性、耐寒性、耐化学试剂性、电绝缘性、低毒性等优异,已应用于广泛范围的用途中。由于有机硅压敏胶粘剂的粘着力非常强,因此为了易于将已涂布该有机硅压敏胶粘剂的压敏胶粘带或压敏胶粘标签从上述基材上剥离,需要使形成在上述基材上的有机硅固化覆膜为脱模性的覆膜。

[0004] 专利文献1中公开了一种有机聚硅氧烷组合物,其作为能够获得脱模性优异的有机硅固化覆膜的有机硅组合物,具有以$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2$-(n为1以上的整数)表示的含氟取代基。此外,专利文献2中提出了一种有机聚硅氧烷组合物等,其具有以F-[CF(CF_3)CF_2O]$_n$CF(CF_3)$CF_2OCH_2CH_2CH_2$-(n为1~5的整数)表示的含氟取代基。

[0005] 在将这些有机聚硅氧烷组合物涂布于基材时使用以有机溶剂将其稀释后的物质,但此时,从含氟有机聚硅氧烷组合物的溶解性及对基材的涂布性的角度出发,作为有机溶剂适合使用氟类溶剂(即、分子中具有氟原子的有机溶剂)。

[0006] 然而,氟类溶剂虽能够将含氟有机聚硅氧烷充分稀释,但存在高价、当扩散至大气中时会对自然环境造成不良影响的问题。

[0007] 在专利文献3中,作为能够以非氟类溶剂稀释且能够获得脱模性优异的有机硅固化覆膜的有机硅组合物,提出了一种具有含氟取代基的剥离纸用有机硅组合物。

[0008] 然而,当将该脱模剂用有机硅组合物溶解于非氟类溶剂中时,存在剥离力比以氟类溶剂稀释时高的倾向。此外,专利文献3中虽不存在关于涂布性、密合性的记载,但当将剥离纸用有机硅组合物溶解于非氟类溶剂中时,与以氟类溶剂进行稀释时相比,有时对基材的涂布性会变差。若对基材的涂布性差,则基材的未被脱模剂用有机硅组合物覆盖的部分会与压敏胶粘剂接触而剥离力显著变重。

[0009] 除此之外,通过将其溶解于非氟类溶剂中而得到的剥离纸用有机硅组合物覆膜有时对膜基材的密合性低,脱模层会经时地从基材上剥落。

[0010] 在专利文献4中,作为涂布性的改善方法,提出了向脱模剂用有机硅组合物中添加直链状全氟聚醚类消泡剂的方法,但上述直链状全氟聚醚类消泡剂不具有反应性官能团,

因此不会参与交联,有时会在压敏胶粘剂剥离时转移至压敏胶粘层侧,使得残留粘合力下降。

[0011] 上述专利文献中,作为剥离特性的评价方法,将具有压敏胶粘层的带(tape)粘贴在脱模层并进行剥离时的力进行评价(带法),但未进行下述评价:在脱模层上使压敏胶粘剂固化并从上方将基材粘贴后以剥离时的力进行的评价(转印法)。转印法为用于对耐热性低的基材形成压敏胶粘层时等的方法,其剥离时需要的力有比带法更加提高的倾向。

[0012] 为了改善密合性,已知有添加对基材产生交互作用的官能度化合物的方法。然而,基材官能度化合物与有机硅组合物之间的相容性低,因此在有机硅组合物中添加基材官能度化合物而成的组合物会产生在长期的保存及运输中基材官能度化合物发生分离的问题。若直接使用发生了分离的组合物,则有无法获得原本的性能的可能性。此外,基材官能度化合物有时会在压敏胶粘剂剥离时转移至压敏胶粘层侧而使得残留粘合力下降。

[0013] 如上所述,在现有技术中尚未知一种压敏胶粘剂用剥离有机硅组合物,其能够以非氟溶剂进行稀释,并兼具能够完全覆盖基材的充分的涂布性、不会经时地从基材上脱落的密合性、即使对粘着力高的压敏胶粘剂以转印法进行评价时也显示轻剥离的脱模性、残留粘合力。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献1:日本特公平5-7434号公报

[0017] 专利文献2:日本特公平4-76391号公报

[0018] 专利文献3:日本特开平7-18185号公报

[0019] 专利文献4:日本特开2004-300414号公报

发明内容

[0020] (一)要解决的技术问题

[0021] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种脱模剂用有机硅组合物,其能够以非氟类溶剂进行稀释,对膜基材的涂布性、密合性高,并且能够获得以转印法进行评价时的剥离力小且残留粘合力的下降小的固化覆膜。

[0022] (二)技术方案

[0023] 为了解决上述技术问题,本发明中提供一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

[0024] (A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少2个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%,且上述芳基及上述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,且在通过凝胶渗透色谱分析得到的分子量分布测定中,分子量为4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%,所述(A)含氟有机聚硅氧烷为100质量份;

[0025] (B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少3个与硅原子键合的氢原子(SiH基),其为使上述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于上述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.1~15的量;

[0026] (C)铂族金属类催化剂,以铂族金属的质量换算,其相对于上述(A)成分为0.5~5,000 ppm;及

[0027] (D)非氟类溶剂,其为100~20,000质量份。

[0028] 如果为这样的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,则能够提供一种脱模剂用有机硅组合物,其能够以非氟类溶剂进行稀释,对膜基材的涂布性、密合性高,并且能够获得以转印法进行评价时的剥离力小且残留粘合力的下降小的固化覆膜。

[0029] 此外,优选上述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于上述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.5~5。

[0030] 如果为这样的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,则能够提供涂布性、密合性、剥离性更良好的脱模剂用有机硅组合物。

[0031] 此外,优选上述(B)成分中,芳基及芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0~50摩尔%。

[0032] 如果为这样的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,则能够提供涂布性、密合性、剥离性更良好的脱模剂用有机硅组合物。

[0033] 此外,优选上述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

[0034] 如果为这样的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,则能够提供(A)成分更良好地溶解的脱模剂用有机硅组合物。

[0035] 此外,优选上述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0036] 如果为这样的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,则能够 (A)成分更良好地溶解的脱模剂用有机硅组合物。

[0037] 此外,本发明提供一种剥离膜,其在膜基材的至少一个外表面上形成有上述有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

[0038] 如果为这样的剥离膜,则能够提供脱模性优异的剥离膜。

[0039] 此外,本发明提供一种剥离纸,其在纸基材的至少一个外表面上形成有上述有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

[0040] 如果为这样的剥离纸,则能够提供脱模性优异的剥离纸。

[0041] (三)有益效果

[0042] 如上所述,如果为本发明,则能够提供一种脱模剂用有机硅组合物,其能够以非氟类溶剂进行稀释,对膜基材的涂布性、密合性高,并且能够获得以转印法进行评价时的剥离力小且残留粘合力的下降小的固化覆膜。

具体实施方式

[0043] 如上所述,正在寻求开发一种脱模剂用有机硅组合物,其能够以非氟类溶剂进行稀释,对膜基材的涂布性、密合性高,并且能够获得特定以转印法进行评价时的剥离力小且残留粘合力的下降小的固化覆膜。

[0044] 本申请的发明人为了实现上述目的进行了认真研究,结果发现通过以特定比例掺合上述(A)~(D)成分,能够获得一种脱模剂用有机硅组合物,其对膜基材的涂布性、密合性高,并且能够获得以转印法进行评价时的剥离力小且残留粘合力的下降小的固化覆膜,并

且,由于该组合物不包含氟类溶剂,因此低价且且无大气污染的疑虑,能够制造脱模性有机硅固化覆膜,并且该固化覆膜的疏水性、疏油性、耐热性优异,进而完成了本发明。

[0045] 即,本发明为一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

[0046] (A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少2个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%,且所述芳基及所述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,且在通过凝胶渗透色谱分析得到的分子量分布测定中,分子量为4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%,所述(A)含氟有机聚硅氧烷为100质量份;

[0047] (B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少3个与硅原子键合的氢原子(SiH基),其为使所述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.1~15的量;

[0048] (C)铂族金属类催化剂,以铂族金属的质量换算,其相对于所述(A)成分为0.5~5,000 ppm;及

[0049] (D)非氟类溶剂,其为100~20,000质量份。

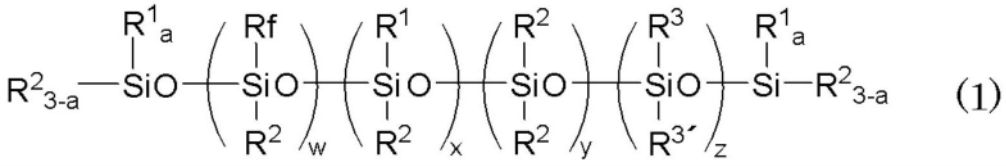
[0050] 以下更详细说明本发明,但本发明并不受此限定。

[0051] [(A)成分]

[0052] 本发明中的(A)成分为含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少2个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%,且上述芳基及上述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,且在通过凝胶渗透色谱分析得到的分子量分布测定中,分子量为4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%,该含氟有机聚硅氧烷作为本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的主剂(基底聚合物)而发挥作用。

[0053] (A)成分的含氟有机聚硅氧烷可为直链状、支链状中的任一种,特别适合使用下述式(1)表示的直链状的含氟有机聚硅氧烷,其分子链主链由二官能度的二有机硅氧烷单元的重复而构成,且必须含有具有与硅原子键合的含氟取代基(即,与碳原子键合的氢原子的一部分/或全部被氟原子取代且可含有醚键合氧原子(-O-)的一价烃基)的二有机硅氧烷单元、及具有与硅原子键合的芳基和/或芳烷基的二有机硅氧烷单元作为主链中的该二有机硅氧烷单元,分子链两末端被具有烯基的三有机硅烷氧基(烯基二有机硅烷氧基、二烯基有机硅烷氧基、或三烯基硅烷氧基)封端且分子中具有至少2个与分子链两末端的硅原子键合的烯基、或分子中具有至少2个与分子链两末端的硅原子及分子链非末端(分子链中)的硅原子键合的烯基。另外,下述式(1)中,主链中的二有机硅氧烷单元的排列可为无规。

[0054] [化学式1]

[0055] 

$$R^2_{3-a}-SiO-\left(\begin{matrix}Rf\\ |\\ SiO\\ |\\ R^2\end{matrix}\right)_w\left(\begin{matrix}R^1\\ |\\ SiO\\ |\\ R^2\end{matrix}\right)_x\left(\begin{matrix}R^2\\ |\\ SiO\\ |\\ R^2\end{matrix}\right)_y\left(\begin{matrix}R^3\\ |\\ SiO\\ |\\ R^{3'}\end{matrix}\right)_z-Si-R^2_{3-a} \qquad (1)$$

[0056] 此处,R^1为碳原子数2~10的烯基,具体而言可列举出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、

异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、己烯基、环己烯基等。

[0057] R^2为未被取代或已被取代的碳原子数1~10的除脂肪族不饱和基团以外的脂肪族一价烃基，具体而言可列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等烷基；及这些基团的氢原子的一部分或全部以羟基、氰基等取代而成的羟基丙基、氰乙基等。

[0058] R^3为苯基、甲苯基等芳基、或苯甲基、苯乙基等芳烷基。$R^{3'}$为R^3或R^2。

[0059] 上述式中，a为1、2或3，w、x、y、z分别为w≥1的整数、x≥0的整数、y≥0的整数、z≥1的整数，优选w为10~300的整数、x为0~20的整数、y为50~800的整数、z为1~150的整数，更优选w为20~200的整数、x为0~10的整数、y为100~400的整数、z为5~100的整数，分别以使分子中的氟含量为25~50质量%且分子中的上述芳基及上述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例(即，相对于R^1、R^2、R^3、$R^{3'}$及Rf的合计的R^3的比例(只是，为$R^{3'}=R^2$的情形)或$R^3+R^{3'}$的合计的比例(只是，为$R^{3'}=R^3$的情形))为0.1~20摩尔%的方式适当控制w+x+y+z的值。

[0060] 式(1)中，Rf表示的含氟取代基(即，可含有已与碳原子键合的氢原子的一部分/或全部被氟原子取代的醚键合氧原子(-O-)的一价烃基)可例示下述式(2)表示的一价含氟取代基(即，全氟烷基、多氟烷基、全氟氧烷基(一价全氟聚醚基)或多氟氧烷基(一价多氟聚醚基))。

[0061] 式(2)：

[0062] $$F(CH_{n1}F_{2-n1}O)_{b1}(CH_{n2}F_{2-n2}CH_{n3}F_{2-n3}O)_{b2}(CH_{n4}F_{2-n4}CH_{n5}F_{2-n5}CH_{n6}F_{2-n6})_{b3}[CF(CF_3)CH_{n7}F_{2-n7}O]_{b4}[CH_{n8}F_{2-n8}CF(CF_3)O]_{b5}(CH_{n9}F_{2-n9}CH_{n10}F_{2-n10}CH_{n11}F_{2-n11}CH_{n12}F_{2-n12})_{b6}[CF(CF_3)CH_{n13}F_{2-n13}CH_{n14}F_{2-n14}]_{b7}[CH_{n15}F_{2-n16}CF(CF_3)CH_{n17}F_{2-n17}]_{b8}[CH_{n18}F_{2-n18}CH_{n19}F_{2-n19}CF(CF_3)]_{b9}(CH_{n20}F_{2-n20}CH_{n21}F_{2-n21}CH_{n22}F_{2-n22}CH_{n23}F_{2-n23}CH_{n24}F_{2-n24})_{b10}[CF(CF_3)CH_{n25}F_{2-n25}CH_{n26}F_{2-n26}CH_{n27}F_{2-n27}]_{b11}[CH_{n28}F_{2-n28}CF(CF_3)CH_{n29}F_{2-n29}CH_{n30}F_{2-n30}]_{b12}[CH_{n31}F_{2-n31}CH_{n32}F_{2-n32}CF(CF_3)CH_{n33}F_{2-n33}]_{b13}[CH_{n34}F_{2-n34}CH_{n35}F_{2-n35}CH_{n36}F_{2-n36}CF(CF_3)]_{b14}(CH_{n37}F_{2-n37}CH_{n38}F_{2-n38}CH_{n39}F_{2-n39}CH_{n40}F_{2-n40}CH_{n41}F_{2-n42}CH_{n43}F_{2-n43})_{b15}[CF(CF_3)CH_{n44}F_{2-n44}CH_{n45}F_{2-n45}CH_{n46}F_{2-n46}CH_{n47}F_{2-n47}O]_{b16}[CH_{n48}F_{2-n48}CF(CF_3)CH_{n49}F_{2-n49}CH_{n50}F_{2-n50}CH_{n51}F_{2-n51}O]_{b17}[CH_{n52}F_{2-n52}CH_{n53}F_{2-n53}CF(CF_3)CH_{n54}F_{2-n54}CH_{n55}F_{2-n55}O]_{b18}[CH_{n56}F_{2-n56}CH_{n57}F_{2-n57}CH_{n58}F_{2-n58}CF(CF_3)CH_{n59}F_{2-n59}O]_{b19}[CH_{n60}F_{2-n60}CH_{n61}F_{2-n61}CH_{n62}F_{2-n62}CH_{n63}F_{2-n63}CF(CF_3)O]_{b20}[CF(CF_3)]_{b21}(CH_{n64}F_{2-n64})_{b22}-X-[CF(CF_3)]_{b23}(CH_{n65}F_{2-n65})_{b24}-$$

[0063] 式(2)中，b1~b24为0以上的整数；只是，b1~b22中的至少1个为1以上的整数；b1~b22的合计优选为25以下，b23与b24的合计优选为8以下；n1~n65分别独立地为0、1或2；X为氧原子或单键。

[0064] 上述式中，“-X-”的左侧的各重复单元彼此分别可无规地键合，作为“-X-”的右侧的重复单元的[$CF(CF_3)$]单元与($CH_{n65}F_{2-n65}$)单元也分别可无规地键合。

[0065] 这样的Rf表示的含氟取代基中的含氟(聚)醚的有机基团(全氟氧烷基或多氟氧烷基)进一步更优选为下述式(3)、(4)或(5)中的任一种表示的基团。

[0066] 式(3):$F[CF(CF_3)CF_2O]_{c1}[CF(CF_3)CH_2O]_{c2}(CF_2)_{c3}(CH_2)_{c4}-$

[0067] 式(3)中,c1~c4分别为0以上的整数,c1+c2为1以上的整数,c3+c4为0以上的整数;c1+c2优选为25以下,更优选为15以下,进一步优选为9以下。c3+c4优选为8以下;此外,$F[CF(CF_3)CF_2O]_{c1}[CF(CF_3)CH_2O]_{c2}(CF_2)_{c3}(CH_2)_{c4}$-中的重复单元分别可无规地键合。

[0068] 式(4):$F(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{d2}(CF_2CF_2CF_2O)_{d3}[CF(CF_3)CF_2O]_{d4}(CF_2)_{d5}-O-(CH_2)_{d6}-$

[0069] 式(4)中,d1~d6为0以上的整数,d1+d2+d3+d4为1以上的整数;d1+d2+d3+d4优选为25以下,更优选为15以下,进一步优选为9以下;d6优选为8以下;此外,$F(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{d2}(CF_2CF_2CF_2O)_{d3}[CF(CF_3)CF_2O]_{d4}(CF_2)_{d5}$中的重复单元分别可无规地键合。

[0070] 式(5):$F(CF_2)_{e1}(CH_2)_{e2}-O-(CH_2)_{e3}-$

[0071] 式(5)中,e1及e2分别为1以上的整数,e3为0以上的整数;e1优选为8以下,e2及e3分别优选为6以下。

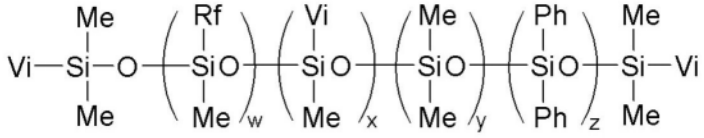
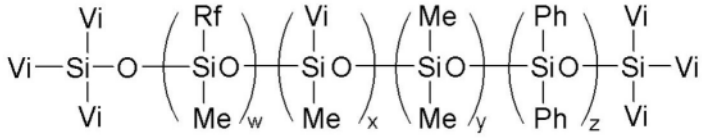
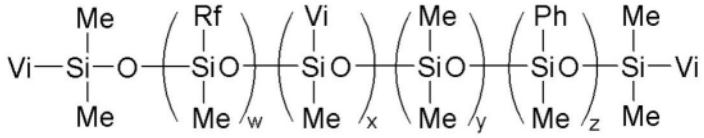
[0072] 作为特别优选的含氟(聚)醚的有机基团可例示下述基团。

[0073]
$F[CF(CF_3)CF_2O]_fCF(CF_3)CF_2O(CH_2)_3-$
$F[CF(CF_3)CF_2O]_fCF(CF_3)CH_2O(CH_2)_3-$
$F[CF(CF_3)CF_2O]_f(CF_2)_2(CH_2)_2-$
$F(CF_2O)_g[CF(CF_3)CF_2O]_hCF_2-O-(CH_2)_3-$
$F(CF_2O)_g(CF_2CF_2O)_hCF_2-O-(CH_2)_3-$
$F(CF_2)_i(CH_2)_2O(CH_2)_3-$
$F(CF_2)_i(CH_2)_2-$

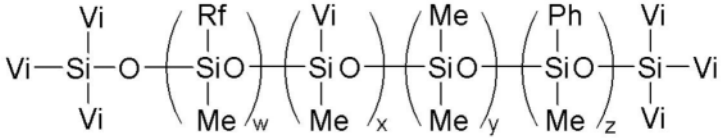
[0074] 上述式中,f优选为1~20,更优选为2~12,最优选为3~9。g+h优选为1~20,更优选为2~12,最优选为3~9。i优选为15以下,更优选为10以下,最优选为6以下。

[0075] (A)成分的含氟有机聚硅氧烷具体而言可例示下述式表示的物质。

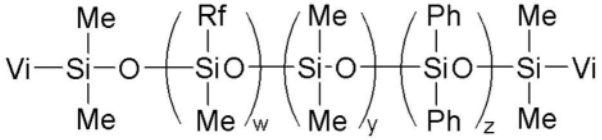
[0076] [化学式2]

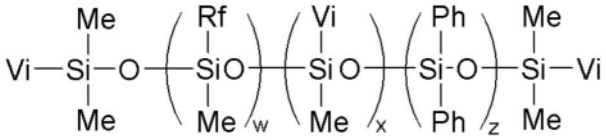
[0077]




[0078] [化学式3]

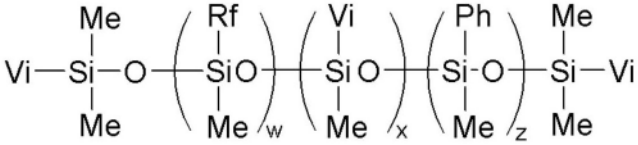


[0079]

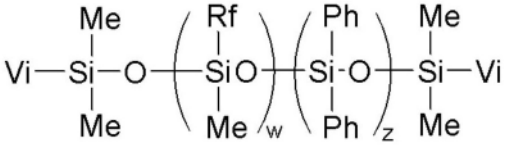


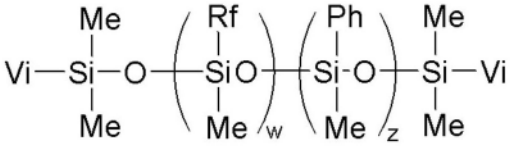


[0080] [化学式4]



[0081]





[0082] 式中,Rf、w、x、y、z分别表示与上述相同的意义,Me表示甲基,Ph表示苯基,Vi表示乙烯基。

[0083] (A)成分的含氟有机聚硅氧烷需要使分子中的含氟量为25~50质量%、优选为30~48质量%、更优选为35~46质量%,如果(A)成分中的含氟量小于25质量%,则所得的固化覆膜的对有机硅压敏胶粘剂的剥离力提高,如果大于50质量%,则不溶于非氟类溶剂。

[0084] 另外,(A)成分的含氟有机聚硅氧烷需要使上述芳基及上述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,如果该比例小于0.1摩尔%,则以转印法评价对有机硅压敏胶粘剂的脱模性时会重剥离化,如果大于20摩尔%,则对基材的密合性显著下降。

[0085] 进一步,(A)成分的含氟有机聚硅氧烷需要为一种在通过凝胶渗透色谱分析(GPC)分析得到的分子量分布测定中分子量为4,000以下的成分(例如分子量超过0且为4,000以下的成分)的面积为总峰面积的2~20%的含氟有机聚硅氧烷,在GPC分析中分子量4,000以下的成分的面积为小于总峰面积的2%的物质在非氟溶剂中的溶解性及对基材的涂布性变差,大于20%的物质的对基材的密合性变差,并且残留粘合力下降变大。

[0086] 另外,本发明中,所谓分子量4,000以下的成分的面积比例,是指例如在通过以氢氯氟烃(HCFC)-225等氟类溶剂为洗脱溶剂且以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为标准样品的凝胶渗透色谱分析(GPC)得到的分子量分布测定中,以相当于分子量为4,000的峰值为边界并

作为较其低分子区域的成分的峰面积相对于所有成分的峰面积(峰面积整体)的比例(%)。

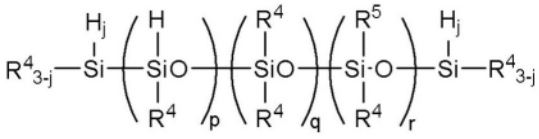
[0087] (A)成分的含氟有机聚硅氧烷可以单独使用一种或同时使用两种以上。

[0088] [(B)成分]

[0089] (B)成分的有机氢聚硅氧烷在1分子中具有至少3个与硅原子键合的氢原子(SiH基),通过该SiH基与(A)成分中的烯基进行氢硅烷化加成反应而进行交联/固化来形成固化覆膜。

[0090] 作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷,可为直链状、环状、支链状、三维网状结构中的任一种,并且也可为分子中具有与上述(A)成分的式(1)中的Rf相同的含氟取代基(即,可含有与碳原子键合的氢原子的一部分/或全部被氟原子取代的醚键合氧原子(-O-)的一价烃基)的物质(含氟有机氢聚硅氧烷),适合使用例如下述式表示的直链状的有机氢聚硅氧烷(即,分子链两末端三有机硅烷氧基封端的有机(氢)聚硅氧烷、分子链两末端三有机硅烷氧基封端的二有机硅氧烷-有机(氢)硅氧烷共聚物、分子链两末端二有机(氢)硅烷氧基封端的二有机聚硅氧烷、分子链两末端二有机(氢)硅烷氧基封端的有机(氢)聚硅氧烷、分子链两末端二有机(氢)硅烷氧基封端的二有机硅氧烷-有机(氢)硅氧烷共聚物),其分子链主链由二官能度的有机(氢)硅氧烷单元的重复构成或二官能度的有机(氢)硅氧烷单元与二官能度的二有机硅氧烷单元的共聚物构成,分子链两末端以三有机硅烷氧基或二有机(氢)硅烷氧基封端,分子中具有至少3个与分子链非末端(分子链中)的硅原子键合的氢原子(SiH基)、或合计1分子中具有至少3个与分子链非末端(分子链中)的硅原子键合的氢原子(SiH基)及与分子链两末端的硅原子键合的氢原子(SiH基)。

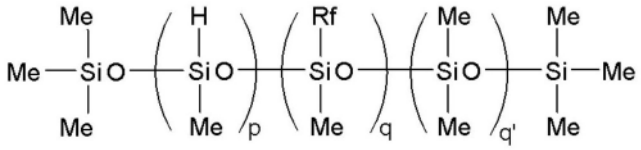
[0091] [化学式5]

[0092] 

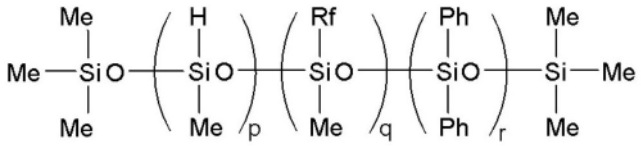
[0093] 上述式中,R^4为选自与上述式(1)中的R^2及Rf相同的基团中的至少一种基团,R^5为选自与上述式(1)中的R^3相同的基团中的至少一种基团,j为0或1,p、q及r分别为p≥1的整数、q≥0的整数、r≥0的整数,优选p为3~150的整数、q为0~150的整数、r为0~75的整数,更优选p为10~100的整数、q为10~100的整数、r为0~50的整数;其,p为使分子中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)的数为3以上的数。

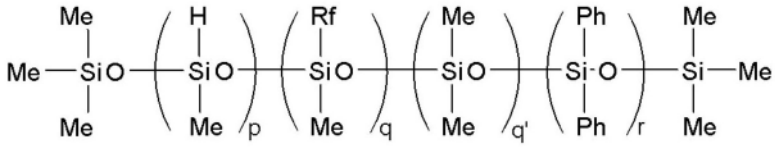
[0094] (B)成分的有机氢聚硅氧烷具体而言可例示下述式表示的物质。

[0095] [化学式6]

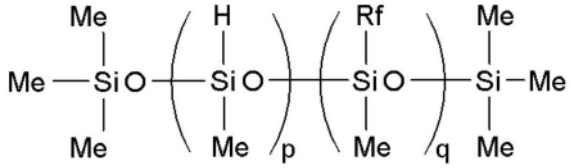


[0096]

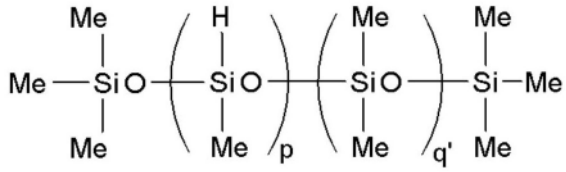


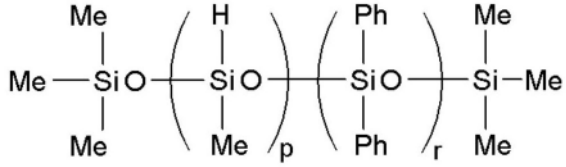


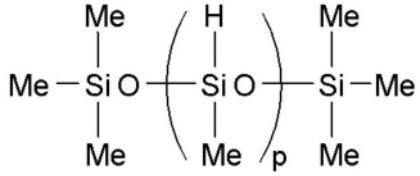
[0097] [化学式7]



[0098]







[0099] 式中,Me表示甲基,Ph表示苯基,Rf及p及q表示与上述相同的意义,q'为1~100的整数,r为1~50的整数,q'+r为2~150的整数。

[0100] (B)成分的有机氢聚硅氧烷的掺合量为(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于(A)成分中的烯基的摩尔比为0.1~15(摩尔/摩尔)、优选为0.3~10、更优选为0.5~5的量。当(B)成分中的SiH基相对于(A)成分中的烯基的摩尔比小于0.1时、或大于15时,均会使目标的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化性下降、或固化物的物性下降。

[0101] (B)成分的有机氢聚硅氧烷中,芳基及芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例优选为0~50摩尔%、特别优选为0~35摩尔%、进一步优选为0~20摩尔%。当(B)成分的有机氢聚硅氧烷中的芳基及芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为50摩尔%以下时,与(A)成分的相容性良好,且目标的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化性和固化物的物性也良好。

[0102] (B)成分的有机氢聚硅氧烷可以单独使用一种或同时使用两种以上。

[0103] [(C)成分]

[0104] (C)成分的铂族金属类催化剂为用以促进(A)成分中的烯基与(B)成分中的SiH基的氢硅烷化加成反应的催化剂,能够使用作为反应催化剂而公知的物质。作为这样的铂族金属类催化剂,可列举出例如铂类、钯类、铑类等的催化剂,其中,特别优选为铂类催化剂。作为这样的铂类催化剂,可列举出例如氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、氯铂酸与各种烯烃或乙烯基硅氧烷的络合物等。

[0105] 这些铂族金属类催化剂的添加量只要为催化剂量即可,从获得固化覆膜时的反应性与经济性的角度出发,相对于(A)成分的以铂族金属的质量来换算为0.5~5,000 ppm,优选为1~1,000 ppm,更优选为5~300 ppm。如果为小于0.5 ppm,则固化性下降、或基材密合性下降。如果超过5,000 ppm,则处理浴的可使用时间(pot life)变短。

[0106] [(D)成分]

[0107] (D)成分为非氟类溶剂(即,分子中不具有氟原子的有机溶剂),该非氟类溶剂的SP值优选为10.0以下,更优选9.5以下,再更优选为9.0以下。如果(D)成分的非氟类溶剂的SP值为10.0以下,则能够充分溶解(A)成分的含氟有机聚硅氧烷。另外,SP值的下限无特别限制,能够设为例如5.0以上、优选为6.0以上、进一步优选为7.0以上。

[0108] 作为(D)成分的非氟类溶剂,优选为烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂或酯类溶剂,具体而言可列举出例如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、异壬烷、癸烷、环已烷、甲基环已烷、石脑油(petroleum benzine)、石油醚(ligroin)、工业汽油、石脑油溶剂等脂肪族烃类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂;丙酮、甲基乙基酮、2-戊酮、3-戊酮、2-己酮、3-己酮、2-庚酮、3-庚酮、4-庚酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环已酮等酮类溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、丙酸甲酯等酯类溶剂;二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,4-二噁烷等醚类溶剂等,它们能够单独使用或使用两种以上。

[0109] 对于(D)成分的非卤素类溶剂的使用量,从对使用该成分而溶解后的有机硅组合物进行涂布时的操作性、涂布量的控制容易度等角度出发,优选使用使稀释后的有机硅组合物的粘度为100cp以下的量,相对于(A)成分100质量份,其为100~20,000质量份、优选为500~15,000质量份、更优选为800~12,000质量份、进一步优选为1,000~3,000质量份。

[0110] [其它成分]

[0111] 本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物通过掺合规定量的上述(A)~(D)成分而得到,但除了上述各成分以外,还能够添加其它任意成分,例如出于控制铂族金属类催化剂的催化剂活性的目的,可添加各种有机氮化合物、有机磷化合物、有机硅化合物、乙炔化合物、肟化合物等活性控制剂,在活性控制剂中,适合使用3-甲基-1-丁炔-3-醇等乙炔化合物及其硅烷基化物、二乙烯基四甲基二硅氧烷、四乙烯基四甲基环四硅氧烷等硅化合物。

[0112] 相对于(A)成分100份,活性控制剂掺合量优选为0.05~3份。若为0.05份以上,则目标的有机硅组合物不会凝胶化,若为3份以下,则不会阻碍有机硅组合物的固化。此外,其它任意成分的添加量可以根据目的而设为常规量。

[0113] [有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的制备]

[0114] 在制备本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物时,优选预先将(A)成分、(B)成分及(D)成分均匀混合后,在即将使用前添加(C)成分,各成分可单独使用一种或同时使用两种以上。

[0115] [有机硅固化覆膜]

[0116] 作为涂布本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的基材可选择纸、塑料膜、金属、布、玻璃等。作为塑料膜,可列举出聚酯、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚四氟乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚苯硫醚等。作为纸,可列举出玻璃纸、牛皮纸、粘土涂布纸等纸基材;聚乙烯层压高级纸、聚乙烯层压牛皮纸等层压纸基材。作为金属,可列举出铝箔、铜箔、金箔、银箔等。作为布,可列举出天然纤维布、合成纤维布、人工皮革等。玻璃对厚度或种类等无特别限制,可以是实施了化学强化处理、表面处理等的玻璃,也能够适用玻璃纤维。

[0117] 作为在这些基材涂布本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的方法,可使用棒涂布机、辊涂机、凹版涂布机、刮刀涂布机、刮板涂布机、旋转涂布机、浸渍涂布、浇铸涂布等公知方法。

[0118] 作为本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化条件,存在下述方法,将涂布了有机硅组合物的基材在80~250℃的温度下加热1~120秒、或使上述非卤素类溶剂挥发后从高压汞灯等紫外线照射装置照射紫外线0.2秒以上,使其固化等,但不限于此。

[0119] 本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物能够获得对基材的涂布性、密合性、脱模性优异的固化覆膜,因此适合于压敏胶粘带、压敏胶粘标签用剥离纸的用途,并且,可适合于用于将橡胶、塑料等成型的模具用脱模性、纸、布等的纤维处理剂、食品包装用等的疏水剂、疏油剂、耐热涂布用途。

[0120] [剥离膜]

[0121] 因此,本发明提供一种剥离膜,其在膜基材的至少一个外表面上形成有上述有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。如果为这样的剥离膜,则能够提供脱模性优异的剥离膜。

[0122] [剥离纸]

[0123] 此外,本发明提供一种剥离纸,其在纸基材的至少一个外表面上形成有上述有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。如果为这样的剥离纸,则能够提供脱模性优异的剥离纸。

[0124] 实施例

[0125] 以下示出合成例及实施例与比较例,对本发明进行具体说明,但本发明不受下述实施例的限制。此外,“份”是指“质量份”。

[0126] [分子量分布测定]

[0127] 对于(A)成分的含氟有机聚硅氧烷,在下述条件下使用凝胶渗透色谱(GPC)测定分子量分布,对于各含氟有机聚硅氧烷,算出GPC的分子量分布测定中的分子量为4,000以下的成分的面积相对于总峰面积的比例(%)。

[0128] [测定条件]

[0129] 洗脱溶剂:氢氯氟烃(HCFC)-225

[0130] 流量:1 mL/min

[0131] 检测器:蒸发光散射检测器

[0132] 色谱柱:使用2根TOSOH CORPORATION制造的TSKgel Multipore HXL-M(7.8mmφ×30cm)

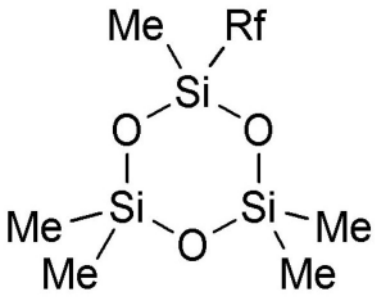
[0133] 色谱柱温度:35℃

[0134] 样品注入量:100 μL(浓度0.1质量%的溶液)

[0135] 标准样品:Agilent Technologies公司制PMMA CALIBRATION KIT M-L-10

[0136] (合成例1)含氟有机聚硅氧烷(A-1)的合成

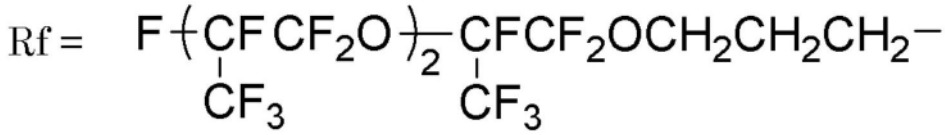
[0137] [化学式8]

[0138] 

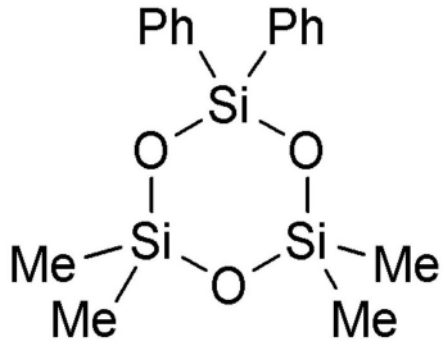
(6)

[0139] Me表示甲基(以下相同)。

[0140] [化学式9]

[0141] 

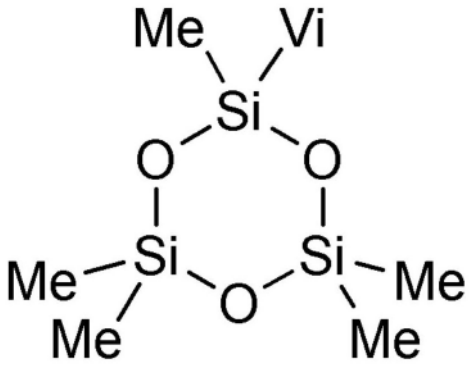
[0142] [化学式10]

[0143] 

(7)

[0144] Ph表示苯基(以下相同)。

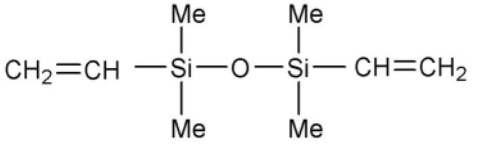
[0145] [化学式11]

[0146] 

(8)

[0147] Vi表示乙烯基(以下相同)。

[0148] [化学式12]

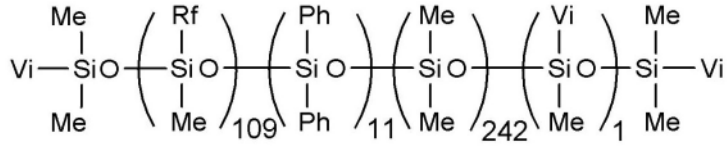
[0149] 

(9)

[0150] 将具有含氟取代基的环三硅氧烷(6)100份、环甲基苯基三硅氧烷(7)4.7份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)0.29份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)0.23份混合、搅拌,加入三氟甲磺酸0.01份,并在50℃下使其进行反应(平衡化)。然后,添加28%氨水0.2份并在室温搅拌1小时,用滤纸过滤所产生的盐,并在200℃、3 mmHg下清洗(strip)30分钟后,进行GPC测定。如果GPC测定时的分子量4,000以下的成分的面积未落入总峰面积的2~20%的范围内,则再次在相同条件下清洗,进行GPC测定。反复进行该操作直到GPC测定时的分子量4,000以下的成分的面积落入总峰面积的2~20%的范围内为止,从而得到表1的含氟有机聚硅氧烷(A-1)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为42质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为3.0%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为17%。

[0151] (A-1)

[0152] [化学式13]

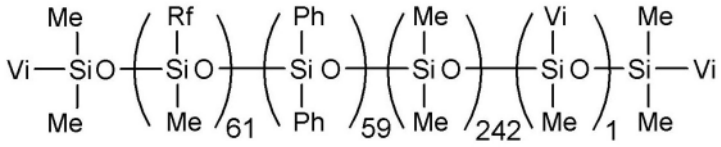
[0153] 

[0154] (合成例2)含氟有机聚硅氧烷(A-2)的合成

[0155] 除了使用具有含氟取代基的环三硅氧烷(6)100份、环甲基苯基三硅氧烷(7)46.4份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)0.53份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)0.42份以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-2)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为30质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为16.2%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为11%。

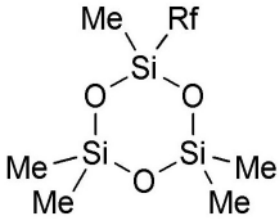
[0156] (A-2)

[0157] [化学式14]

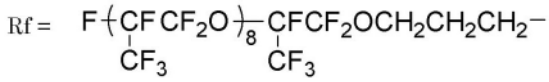
[0158] 

[0159] (合成例3)含氟有机聚硅氧烷(A-3)的合成

[0160] [化学式15]

[0161]  (10)

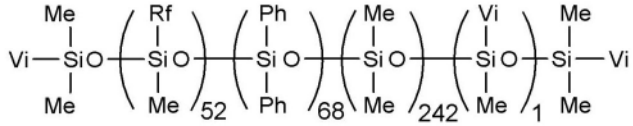
[0162] [化学式16]

[0163] 

[0164] 除了使用具有含氟取代基的环三硅氧烷(10)100份、环甲基苯基三硅氧烷(7)26.4份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)0.26份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)0.21份以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-3)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为46质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为18.6%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为6%。

[0165] (A-3)

[0166] [化学式17]

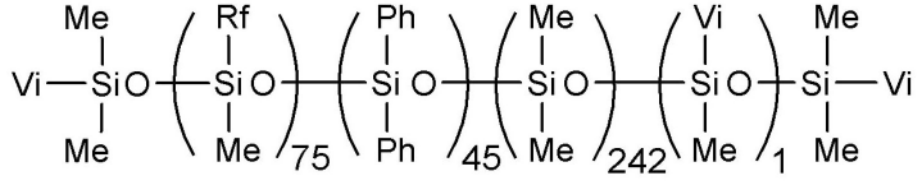
[0167] 

[0168] (合成例4)含氟有机聚硅氧烷(A-4)的合成

[0169] 除了使用具有含氟取代基的环三硅氧烷(10)100份、环甲基苯基三硅氧烷(7)11.9份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)0.18份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)0.14份以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-4)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为52质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为12.3%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为9%。

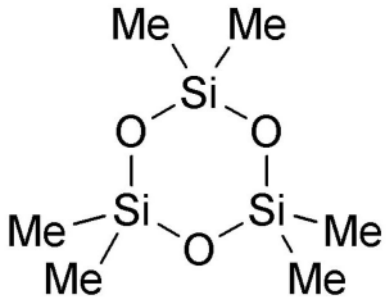
[0170] (A-4)

[0171] [化学式18]

[0172] 

[0173] (合成例5)含氟有机聚硅氧烷(A-5)的合成

[0174] [化学式19]

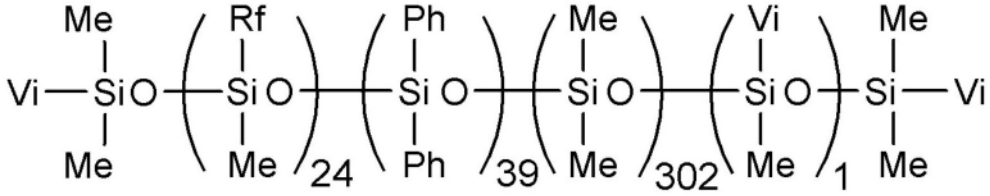
[0175] 

(11)

[0176] 除了使用具有含氟取代基的环三硅氧烷(6)100份、环甲基苯基三硅氧烷(7)77.1份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)1.34份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)1.06份、环二甲基三硅氧烷(11)74.8份以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-5)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为15质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为10.7%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为16%。

[0177] (A-5)

[0178] [化学式20]

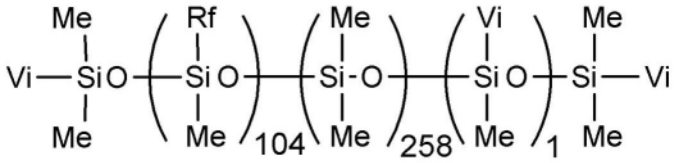
[0179] 

[0180] (合成例6)含氟有机聚硅氧烷(A-6)的合成

[0181] 除了使用具有含氟取代基的环三硅氧烷(10)100份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)0.31份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)0.25份、环二甲基三硅氧烷(11)4.7份以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-6)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为42质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.0%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为10%。

[0182] (A-6)

[0183] [化学式21]

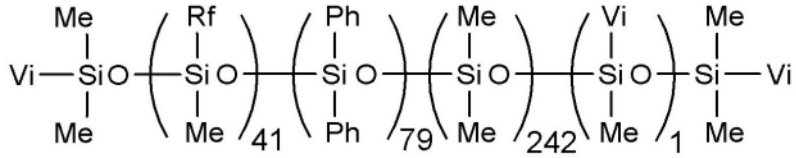
[0184] 

[0185] (合成例7)含氟有机聚硅氧烷(A-7)的合成

[0186] 除了使用具有含氟取代基的环三硅氧烷(10)100份、环甲基苯基三硅氧烷(7)38.3份、环甲基乙烯基三硅氧烷(8)0.33份、及1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(9)0.26份以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-7)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为42质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为21.6%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为13%。

[0187] (A-7)

[0188] [化学式22]

[0189] 

[0190] (合成例8)含氟有机聚硅氧烷(A-8)的合成

[0191] 除了反复进行直到GPC中的分子量4000以下的成分的面积达到总峰面积的小于2%为止以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-8)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为42质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为3.0%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的面积为1.3%。

[0192] (合成例9)含氟有机聚硅氧烷(A-9)的合成

[0193] 除了将清洗条件设为在100℃、30 mmHg下进行30分钟以外,以与合成例1相同的方式合成含氟有机聚硅氧烷(A-9)。该含氟有机聚硅氧烷的氟含量为44.0质量%,苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为3.0%,GPC测定时的总峰面积中的分子量4,000以下的成分的峰面积为25%。

[0194] 含氟有机聚硅氧烷(A-1)~(A-9)的各参数汇整于表1中。

[0195] [表1]

[0196] 含氟有机聚硅氧烷(A-1)~(A-9)的参数

[0197]

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
参数1	42	30	46	**52**	**15**	42	42	42	44
参数2	3.0	16.2	18.6	12.3	10.7	**0.0**	**21.6**	3.0	3.0
参数3	17	11	6	9	16	10	13	**1.3**	**25**

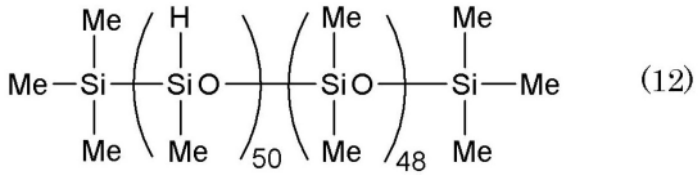
[0198] 参数1:氟含有率(质量%)

[0199] 参数2:苯基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例(摩尔%)

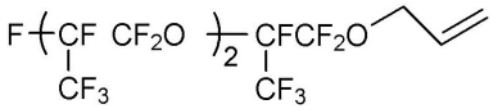
[0200] 参数3:基于GPC分析进行的分子量分布测定中,分子量4,000以下的成分的面积相对于总峰面积的比例(%)

[0201] (合成例10)含氟有机氢聚硅氧烷(B-1)的合成

[0202] [化学式23]

[0203]  (12)

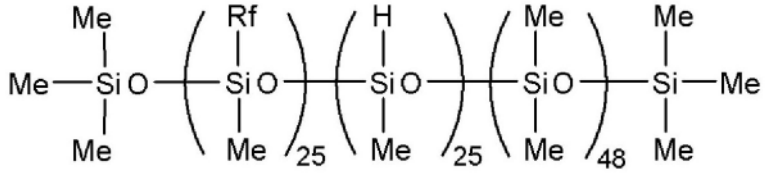
[0204] [化学式24]

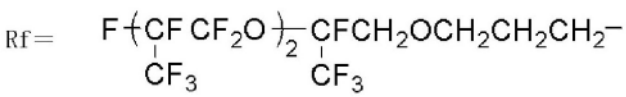
[0205]  (13)

[0206] 将有机氢聚硅氧烷(12)100份及全氟聚醚的烯丙基醚体(13)194份混合、搅拌,以

铂的乙烯基硅氧烷络合物CAT-PL-50T(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造)作为催化剂进行加成反应。进行活性碳处理、过滤、清洗,得到下述分子式表示的含氟有机氢聚硅氧烷(B-1)。

[0207] [化学式25]

[0208] 



[0209] (实施例1~3及比较例1~6)

[0210] 以使(B)成分中的与硅原子键合的氢原子相对于(A)成分中的乙烯基的摩尔比(Si-H基/Si-CH=CH_2基的摩尔比)成为3.0的方式,分别对上述(A-1)~(A-9)表示的含烯基取代基及含氟取代基的有机聚硅氧烷混合有机氢聚硅氧烷(B-1),将由此形成的混合物100份以非卤素类溶剂(异辛烷:乙酸异丁酯=1:1)1,900份进行稀释,并以以铂质量计相对于(A)成分为30 ppm的方式向其中添加氯铂酸与乙烯基硅氧烷的络合物(表2、3)。

[0211] [表2]

[0212]

实施例		1	2	3
(A)成分	A－1	94．3份		
	A－2		92．9份	
	A－3			95．8份
(B)成分	B－1	5．7份	7．1份	4．2份
H／Vi		3．0	3．0	3．0
(C)成分	氯铂酸(铂量)	30 ppm	30 ppm	30 ppm
(D)成分	异辛烷	950份	950份	950份
	乙酸异丁酯	950份	950份	950份

[0213] [表3]

[0214]

比较例		1	2	3	4	5	6
(A)成分	A－4	96．4份					
	A－5		89．8份				
	A－6			94．1份			
	A－7				95．2份		
	A－8					94．3份	
	A－9						94．3份
(B)成分	B－1	3．6份	10．2份	5．9份	4．8份	5．7份	5．7份
H／Vi		3．0	3．0	3．0	3．0	3．0	3．0
(C)成分	氯铂酸(铂量)	30ppm	30ppm	30ppm	30ppm	30ppm	30ppm
(D)成分	异辛烷	950份	950份	950份	950份	950份	950份
	乙酸异丁酯	950份	950份	950份	950份	950份	950份

[0215] 以下述方法对由上述方式得到的有机硅组合物溶液测定对非氟类溶剂的溶解性、对膜基材的涂布性、密合性、剥离力、残留粘合力。将它们的结果示于表4。

[0216] (a)溶解性

[0217] 取50g在上述实施例及比较例中制备的样品(固体成分浓度5%)至100mL的带有透明盖的玻璃瓶中,使用振荡机将其振荡5分钟后,观察样品的外观。

[0218] ○:透明 △:微浊 ×:白色浑浊或分离

[0219] (b)对膜基材的涂布性

[0220] 使用棒涂机以使涂布量为0.3g/m^2的方式将在上述实施例及比较例中制备的样品(稀释溶剂:异辛烷/乙酸异丁酯=50:50)涂布在厚度为50μm的PET膜上。观察涂布后的膜的外观。

[0221] ○:无液体收缩或涂布不均

[0222] △:有少许液体收缩或涂布不均

[0223] ×:有液体收缩或涂布不均

[0224] (c)对基材的密合性

[0225] 在150℃的热风式干燥机中将上述(b)中得到的膜加热固化60秒形成剥离层。将形成了剥离层的膜在60℃、90RH%保存3天后,用手指摩擦10次剥离层以肉眼观察是否脱落。

[0226] ○:未脱落

[0227] △:覆膜的颜色发生了改变但未脱落

[0228] ×:有脱落

[0229] (d)转印法剥离力

[0230] 在加成固化型有机硅压敏胶粘剂(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.:KR-3701)100质量份中加入甲苯50质量份,并以使铂量成为30 ppm的方式添加氯铂酸与乙烯基硅氧烷的络合物,将得到的组合物以使固化后的厚度成为50 μm的方式使用涂抹器涂布于(c)中所得的膜(宽度:25 mm)的脱模层上,然后在150℃、1分钟的条件下加热而使其固化,从压敏胶粘层的上方粘贴厚度50 μm的PET膜(宽度:25 mm),得到具有脱模层的压敏胶粘带。在20 g/cm^2的负载下,以25℃及70℃将所得的具有脱模层的压敏胶粘带分别贴合20小时,使其熟

成。使用拉伸试验机将具有脱模层的压敏胶粘带的压敏胶粘层侧的PET膜以180度的角度以剥离速度0.3 m/分钟进行剥离,并测定剥离时需要的力(N/25 mm)。

[0231] ○:小于0.3 N/25 mm

[0232] △:0.3 N/25 mm以上且小于1.0 N/25 mm

[0233] ×:1.0 N/25 mm以上

[0234] (e)残留粘合力

[0235] 以与(d)相同的方法制作具有脱模层的压敏胶粘带,并在20 g/cm^{2}的负载下以25℃贴合20小时,使其熟成。熟成后,将具有脱模层的压敏胶粘带的压敏胶粘层侧的PET膜剥离,并粘贴在SUS(不锈钢)板。使用拉伸试验机将该压敏胶粘带以180度的角度以剥离速度0.3 m/分钟进行剥离,并测定剥离时需要的力(N/25 mm)。

[0236] ○:9 N/25 mm以上

[0237] △:小于9 N/25 mm且为5 N/25 mm以上

[0238] ×:小于5 N/25 mm

[0239] [表4]

[0240]

样品	溶解性	涂布性	密合性	剥离力 [N／25mm]		残留粘合力 [N／25mm]
				25℃／1日	70℃／1日	
实施例1	○	○	○	○ 0.17	○ 0.21	○ 10.2
实施例2	○	○	○	○ 0.28	○ 0.29	○ 10.0
实施例3	○	○	○	○ 0.15	○ 0.18	○ 10.3
比较例1	×	—	—	—	—	—
比较例2	○	○	○	× 4.12	× 4.86	× 1.33
比较例3	○	○	△	△ 0.35	△ 0.38	○ 10.0
比较例4	○	○	×	○ 0.15	○ 0.17	○ 10.4
比较例5	△	△	—	—	—	—
比较例6	○	○	△	○ 0.13	○ 0.16	△ 6.4

[0241] 对于比较例1,由于含氟有机聚硅氧烷(A-4)未溶于非氟溶剂中,因此涂布性、密合性、剥离力、残留粘合力无法测定。比较例2由于含氟有机聚硅氧烷(A-5)的氟含量为小于25质量%,因此剥离力变重,残留粘合力也下降。比较例3由于含氟有机聚硅氧烷(A-6)的苯基含有率为小于0.1摩尔%,因此密合性变差,剥离力提高。比较例4由于含氟有机聚硅氧烷(A-7)的苯基含有率大于20摩尔%,因此密合性下降。比较例5由于含氟有机聚硅氧烷(A-8)在GPC测定中分子量4,000以下的成分的面积相对于总峰面积的比例为小于2%,因此溶解性、涂布性不良,无法测定剥离力及残留粘合力。比较例6由于含氟有机聚硅氧烷(A-9)在GPC测定中分子量4,000以下的成分的面积相对于总峰面积的比例大于20%,因此密合性变差,残留粘合力下降。

[0242] 与这些比较例相比,实施例1~3的各样品的结果为对非氟溶剂的溶解性、对基材的涂布性、密合性优异,相对于有机硅压敏胶粘剂为轻剥离,残留粘合力也高。本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的结果为作为有机硅压敏胶粘剂用脱模剂,作为基底聚合物的(A)成分的氟含量、芳基及芳烷基的含量、分子量4,000以下的成分的量极为重要。

[0243] 本说明书包含下述方案。

[0244] [1]一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

[0245] (A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少2个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%,且所述芳基及所述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%,且在通过凝胶渗透色谱分析得到的分子量分布测定中,分子量为4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%,所述(A)含氟有机聚硅氧烷为100质量份;

[0246] (B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少3个与硅原子键合的氢原子(SiH基),其为使所述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.1~15的量;

[0247] (C)铂族金属类催化剂,以铂族金属的质量换算,其相对于所述(A)成分为0.5~5,000 ppm;及

[0248] (D)非氟类溶剂,其为100~20,000质量份。

[0249] [2]如[1]所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.5~5。

[0250] [3]如[1]或[2]所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(B)成分中,芳基及芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0~50摩尔%。

[0251] [4]如[1]~[3]中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

[0252] [5]如[1]~[4]中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0253] [6]一种剥离膜,其在膜基材的至少一个外表面上形成有[1]~[5]中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

[0254] [7]一种剥离纸,其在纸基材的至少一个外表面上形成有[1]~[5]中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

[0255] 此外,进一步从其他角度从不同的角度来表现本发明时,为下述<1>~<16>。

[0256] <1>一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

[0257] (A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少1个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,氟含量为25~50质量%;

[0258] (B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少1个与硅原子键合的氢原子(SiH基);

[0259] (C)铂族金属类催化剂;及

[0260] (D)非氟类溶剂。

[0261] <2>一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

[0262] (A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少1个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,且所述芳基及所述芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0.1~20摩尔%;

[0263] (B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少1个与硅原子键合的氢原子(SiH基);

[0264] (C)铂族金属类催化剂;及

[0265] (D)非氟类溶剂。

[0266] <3>一种有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其含有:

[0267] (A)含氟有机聚硅氧烷,其在1分子中具有至少1个与硅原子键合的烯基及至少1个与硅原子键合的含氟取代基,且具有至少1个与硅原子键合的芳基和/或芳烷基,在通过凝胶渗透色谱分析得到的分子量分布测定中,分子量为4,000以下的成分的面积为总峰面积的2~20%;

[0268] (B)有机氢聚硅氧烷,其在1分子中具有至少1个与硅原子键合的氢原子(SiH基);

[0269] (C)铂族金属类催化剂;及

[0270] (D)非氟类溶剂。

[0271] <4>如<1>~<3>中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)相对于所述(A)成分中的烯基的摩尔比为0.5~5。

[0272] <5>如<1>~<3>中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(B)成分中,芳基及芳烷基的合计个数相对于与硅原子键合的一价取代基的合计个数的比例为0~50摩尔%。

[0273] <6>如<1>~<3>中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

[0274] <7>如<4>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

[0275] <8>如<5>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为SP值为10.0以下的非氟类溶剂。

[0276] <9>如<1>~<3>中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0277] <10>如<4>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0278] <11>如<5>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0279] <12>如<6>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0280] <13>如<7>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所

述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0281] <14>如<8>所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物,其中,所述(D)成分为选自烃类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂及酯类溶剂中的至少一种。

[0282] <15>一种剥离膜,其在膜基材的至少一个外表面上形成有<1>~<14>中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

[0283] <16>一种剥离纸,其在纸基材的至少一个外表面上形成有<1>~<14>中任一项所述的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物的固化物层。

[0284] 上述<1>~<16>有时各特性的平衡会因使各成分的掺合比例改变而变动。此时,数个特性会变得不稳定、或变差,但由于寻求的特性会因所应用的用途而改变,因此能够根据用途供于实际使用。

[0285] 另外,本发明不受上述实施方案的限定。上述实施方案仅为例示,与本发明的权利要求书所记载的技术构思具有实质相同的组成并发挥相同作用效果的方案均包含在本发明的技术范围内。

[0286] 工业实用性

[0287] 本发明的有机硅压敏胶粘剂用加成固化型脱模性有机硅组合物因兼具高处理性与良好的剥离性能,能够合适地用作剥离剂。具有由该有机硅组合物构成的固化覆膜的片状基材对压敏胶粘带、压敏胶粘标签、工程纸等是有用的。