

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/010340 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C09K 3/00* (2006.01) *D21H 19/32* (2006.01)  
*B32B 27/00* (2006.01) *D21H 27/00* (2006.01)  
*C09D 5/20* (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)  
*C09D 7/12* (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)  
*C09D 183/07* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069855
- (22) 国際出願日: 2016年7月5日(05.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-142132 2015年7月16日(16.07.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 健 (NAKAYAMA Ken); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座

二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SILICONE COMPOSITION FOR RELEASE PAPER OR RELEASE FILM, AND RELEASE PAPER AND RELEASE FILM

(54) 発明の名称: 剥離紙又は剥離フィルム用シリコン組成物、剥離紙及び剥離フィルム

(57) Abstract: A compound that is devoid of epoxy groups and has a quantity of alkenyl groups corresponding to 5-1000 times the alkenyl group content of a base polymer, and/or an organopolysiloxane that is devoid of alkenyl groups, has an average degree of polymerization of 2-50, and contains, per molecule, 30 mol% or more of siloxane units having epoxycyclohexyl groups bonded to silicon atoms via carbon atoms, are/is blended with a silicone composition for a release film as adhesion-enhancing components.

(57) 要約: 剥離フィルム用シリコン組成物に、密着向上成分として、ベースポリマーに含まれるアルケニル基含有量の5~1,000倍に相当する量のアルケニル基を有し、かつエポキシ基を有さない化合物及び/又はケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を1分子中に30モル%以上含有し、かつアルケニル基を有さない平均重合度が2~50のオルガノポリシロキサンを配合する。



WO 2017/010340 A1

## 明 細 書

発明の名称：

### 剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物、剥離紙及び剥離フィルム 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性に優れるとともに、基材、特にポリエステルフィルム等のプラスチックフィルム基材との密着性に優れた剥離皮膜を形成することができ、また、該剥離皮膜が小さい剥離力を示す場合においても良好な基材密着性を有し、該剥離皮膜が高温高湿度の厳しい条件下に置かれても良好な基材密着性を長期間持続する剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物、及び該組成物の硬化皮膜が形成された剥離紙又は剥離フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、紙やプラスチックなどのシート状基材の表面にシリコーン組成物の硬化皮膜を形成させることにより、粘着材料に対する剥離特性を付与している。

[0003] 基材面にシリコーン組成物の硬化皮膜を形成する方法としては、例えば、特開昭47-32072号公報（特許文献1）の白金系化合物を触媒として、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させて、基材面に剥離性皮膜を形成する方法が報告されている。

この種のシリコーン組成物は、紙基材には良好に密着するものの、ポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルム等のプラスチックフィルムに対する密着性に乏しく、基材の前処理が必要となるなどの不都合が以前から指摘されていた。

[0004] 基材との密着性を向上させる方法として、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位を含有した分岐構造を持つベースポリマーの組成物が、特許第2965231号公報（特許文献2）で報告されている。しかし、この方法は、アルケニル基を含む分岐型のオルガノポリシロキサンを多量に使用することにより、製造費用が高くな

るため、実用性に欠ける。

[0005] 少量の添加剤を用いることで基材に対する密着性を向上させる方法として、特開2011-132532号公報（特許文献3）では、エポキシ基を有するオルガノポリシロキサン添加を報告している。しかし、この方法は、高温高湿度条件下での基材密着性についてのみの記載であり、硬化直後や室温保存での評価は行なわれていない。また、エポキシ基を有するオルガノポリシロキサンの添加による剥離特性の影響についても記載されていない。

[0006] 特許第5507246号公報（特許文献4）では、アルケニル基及びシラノール基を含有する液体ポリ有機シロキサンと、エポキシド基を含有する加水分解性シランとの反応生成物を添加することにより基材に対する密着性を改善している。しかし、この方法についても、添加による剥離特性の影響について検討されていない。

[0007] 特許第5626097号公報（特許文献5）では、アルケニル基含有の低分子シロキサンを添加し、紫外線照射した後、加熱により被膜を硬化させることで、剥離特性に影響を与えることなく基材密着性を改良している。しかし、この方法は、加熱用乾燥機とともにUV照射装置が必要となる。

[0008] 最近では、剥離フィルム性能として、従来品よりも更に小さい剥離力とともに、剥離フィルムの成形工程において、高温高湿度等の厳しい環境下でも良好な基材密着性を維持できる高い耐久性が求められるようになってきている。しかし、既存の剥離フィルム用組成物は、小さい剥離力を有するもののほど基材密着性に劣る傾向があり、更に厳しい環境下での長期密着性に至っては殆ど要求を満足できる組成物が見当たらない。軽剥離化に有効な材料、例えば各種移行成分として用いられる材料の多くが基材との密着性を低下させるように働くことが原因と考えられ、軽剥離性と優れた基材密着性の両立は難しいのが現実である。

[0009] このように、今までの技術では、シリコーン組成物の軽剥離性と優れた基材密着性を両立できる適切な方法は見当たらない。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭47－32072号公報

特許文献2：特許第2965231号公報

特許文献3：特開2011－132532号公報

特許文献4：特許第5507246号公報

特許文献5：特許第5626097号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、基材、特にプラスチックフィルム基材に対しても密着性に優れ、かつ小さい剥離力を与える剥離皮膜を形成することができ、該皮膜の基材密着性が高温高湿度など厳しい環境下においても長期間維持できる剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物を提供することを目的とする。

更に、本発明の組成物の硬化皮膜が形成された剥離紙及び剥離フィルムを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、従来の剥離フィルム用シリコーン組成物に、密着向上成分として、ベースポリマーに含まれるアルケニル基含有量の5～1,000倍に相当する量のアルケニル基を有し、かつエポキシ基を有さない化合物及び／又はケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を1分子中に30モル％以上含有し、かつアルケニル基を有さない平均重合度が2～50のオルガノポリシロキサンを配合することにより、基材との密着性に優れた硬化皮膜が得られることを知見した。

また、従来の密着性改良手法では、小さい剥離力の組成物では十分な基材密着性が得られなかったが、本発明の組成物では、小さい剥離力とともに優れた基材密着性を同時に実現することが可能で、その優れた基材密着性が長

期間持続可能であることも見出し、本発明をなすに至った。

[0013] 従って、本発明は、下記に示す剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物、剥離紙及び剥離フィルムを提供する。

[1]

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が $0.001 \sim 0.2 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で、 $25^\circ\text{C}$ での30質量%トルエン希釈粘度で $0.01 \sim 70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオルガノポリシロキサン：100質量部

(B) 密着向上成分として、下記(B1)及び／又は(B2)の化合物

(B1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が(A)成分のアルケニル基含有量の $5 \sim 1,000$ 倍に相当する量で、かつエポキシ基を有さない $25^\circ\text{C}$ での粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満又は30質量%トルエン希釈粘度で $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の化合物：0.1～30質量部

(B2) 1分子中にケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有し、かつアルケニル基を有さない平均重合度が $2 \sim 50$ のオルガノポリシロキサン：0.1～20質量部

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が、(A)成分と(B1)成分のアルケニル基モル数に対して $0.5 \sim 10$ 倍に相当する量

(D) 白金族金属系触媒：触媒量

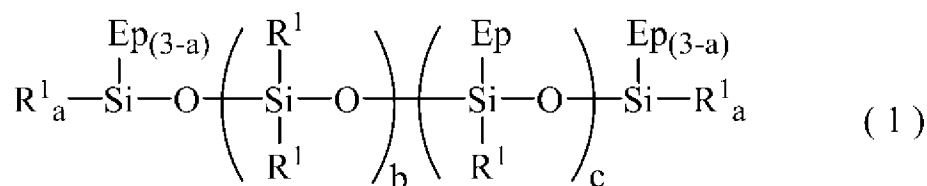
(E) 有機溶剤又は水： $0 \sim 20,000$ 質量部

を含む付加硬化型の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

[2]

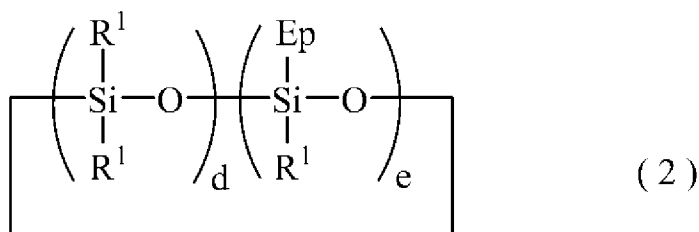
前記(B2)成分が、下記一般式(1)又は(2)で表される直鎖状又は環状シロキサン構造を持つ化合物である[1]記載の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

[化1]



(式中、Epはエポキシシクロヘキシル基を有する1価の有機基であり、R<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は炭素数4～30のアルコキシシリルアルキル基である。aは0～3、bは0～33、cは0～48、b+cは0～48の整数で、エポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有することを満たす整数から選ばれる。)

[化2]

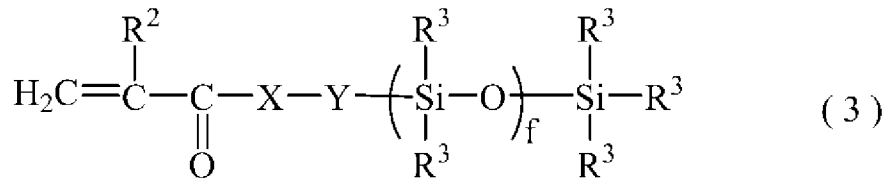


(式中、Ep、R<sup>1</sup>は上記の通りであり、dは0～3、eは1～6、d+eは3～6の整数で、エポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有することを満たす整数から選ばれる。)

〔3〕

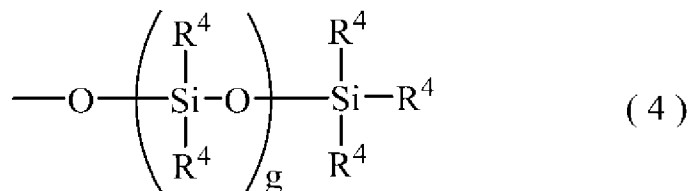
更に、(F)(a)下記一般式(3)で表されるアクリル基及び／又はメタクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、(b)1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマーとをラジカル重合せしめてなる重量平均分子量が1,000～100,000のアクリル－シリコーン系グラフト共重合体を含む剥離力制御成分を、(A)成分100質量部に対して0.1～20質量部含む〔1〕又は〔2〕記載の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

[化3]



〔式中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{X}$ は酸素原子、 $\text{NH}$ 基及びイオウ原子から選ばれる基であり、 $\text{Y}$ は炭素数1～12の酸素原子を介在してもよい2価炭化水素基であり、 $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよい、炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は下記一般式(4)

[化4]



(式中、 $\text{R}^4$ は同一でも異なってもよい、炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、又は炭素数1～10のアルコキシ基である。 $g$ は0～300の整数である。)

で表される置換基である。 $f$ は0～1, 000の整数である。]

〔4〕

〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物を紙基材又はフィルム基材へ塗工し、硬化させて得られた剥離紙又は剥離フィルム。

## 発明の効果

[0014] 本発明の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物によれば、軽剥離でかつ基材との密着性に優れた非粘着性硬化皮膜が得られる。従来の密着性改良手法では、剥離特性への影響が避けられなかったが、本発明の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物の硬化皮膜が形成された剥離紙又は剥離フィルムによれば、剥離特性に殆ど影響を与えることなく基材との密着性を向

上させることができる。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

本発明の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物は、

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が $0.001 \sim 0.2 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で、 $25^\circ\text{C}$ での30質量%トルエン希釈粘度で $0.01 \sim 70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオルガノポリシロキサン、

(B) 密着向上成分として、下記(B1)及び／又は(B2)の化合物

(B1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が(A)成分のアルケニル基含有量の $5 \sim 1,000$ 倍に相当する量で、かつエポキシ基を有さない $25^\circ\text{C}$ での粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満又は30質量%トルエン希釈粘度で $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の化合物、

(B2) 1分子中にケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有し、かつアルケニル基を有さない平均重合度が $2 \sim 50$ のオルガノポリシロキサン、

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(D) 白金族金属系触媒

及び必要により、

(E) 有機溶剤又は水

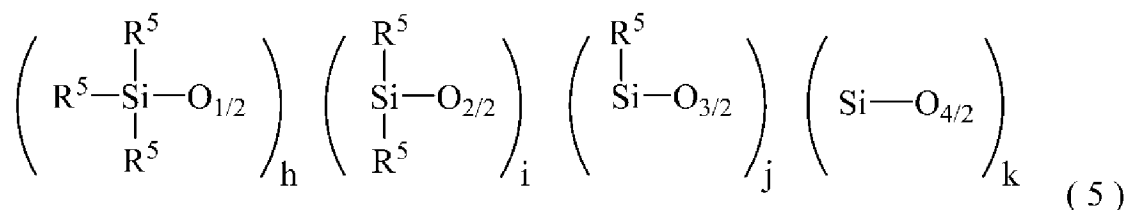
を含む付加硬化型のシリコーン組成物である。

[0016] [(A) : アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン]

本発明に用いられる(A)成分は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が $0.001 \sim 0.2 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で、 $25^\circ\text{C}$ での30質量%トルエン希釈粘度で $0.01 \sim 70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオルガノポリシロキサンであり、下記一般式(5)で表されるものが好ましい。

[0017]

[化5]



[0018] 上記式(5)中、R<sup>5</sup>は同一又は異なってもよい、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基、又は炭素数2～12の酸素原子を介在してもよいアルケニル基であり、R<sup>5</sup>の少なくとも2個はアルケニル基である。

[0019] 上記脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20の1価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の好ましくは炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基等の好ましくは炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等の好ましくは炭素数6～10のアリール基、ベンジル基等の好ましくは炭素数7～10のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等から選択される炭素数1～10の1価炭化水素基が挙げられるが、特に剥離性の観点からアルキル基、アリール基であることが好ましく、更にメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基がより好ましい。

[0020] 炭素数2～12の酸素原子を介在してもよいアルケニル基としては、 $-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}_2$  (xは0又は1～10の整数)で表される基であることが好ましく、具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基が挙げられる。また、そのメチレン鎖にエーテル結合を含んでもよく、例えば $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等が挙げられる。これらの中でもビニル基が好ましい。

[0021] (A)成分のオルガノポリシロキサン1分子中のアルケニル基は2個以

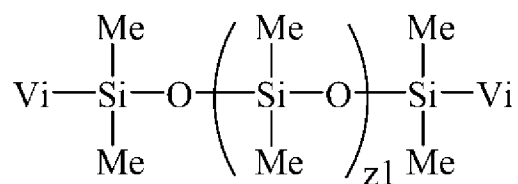
上であり、2個未満では硬化後も未架橋分子が残る可能性が高く、硬化性が低下するため望ましくない。好ましくはオルガノポリシロキサン100gあたりのアルケニル基含有量として、0.001~0.2モルであり、より好ましくは0.002~0.15モルである。この含有量が0.001モル未満では硬化性が低下する場合があります、0.2モルを超えると重剥離化する場合がある。

[0022] また、(A)成分の25℃における粘度は、30質量%トルエン希釈粘度で0.01~70Pa・s、特に30質量%トルエン希釈粘度で0.01~60Pa・sであることが好ましく、30質量%トルエン希釈粘度で0.01~50Pa・sであることが更に好ましい。0.01Pa・s未満では組成物としたときの塗工性が十分ではなく、70Pa・sを超えると作業性が低下する。なお、粘度は、回転粘度計により測定することができる(以下同じ)。

[0023] 上記式(5)中のh、i、j、kは、上記粘度の範囲とする正数から選ばれるが、特に、hは2以上、好ましくは2~300、iは100以上、好ましくは148~19,998、より好ましくは198~14,700の整数、jは0以上、好ましくは0~100の整数、kは0以上、好ましくは0~100の整数で、 $150 \leq h + i + j + k \leq 20,000$ であり、好ましくは $200 \leq h + i + j + k \leq 15,000$ である。

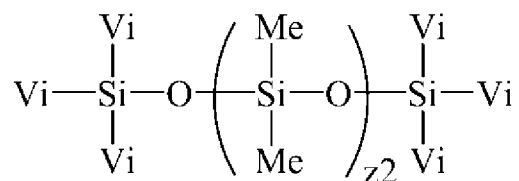
[0024] (A)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Vi、Phはそれぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を表す。

[化6]



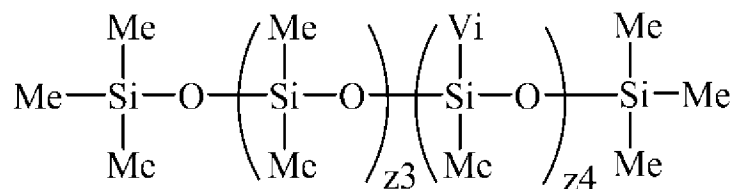
( $150 \leq z1 \leq 2,500$ )

[化7]



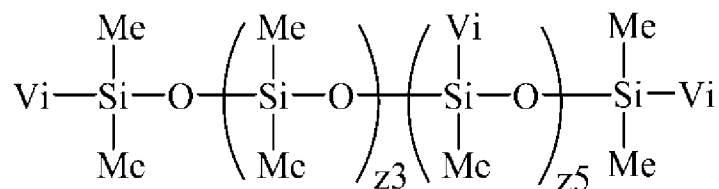
$$(150 \leq z2 \leq 1000)$$

[化8]



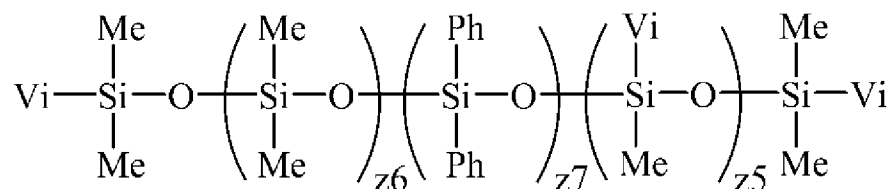
$$(150 \leq z3 \leq 1900, 000, 2 \leq z4 \leq 500)$$

[化9]



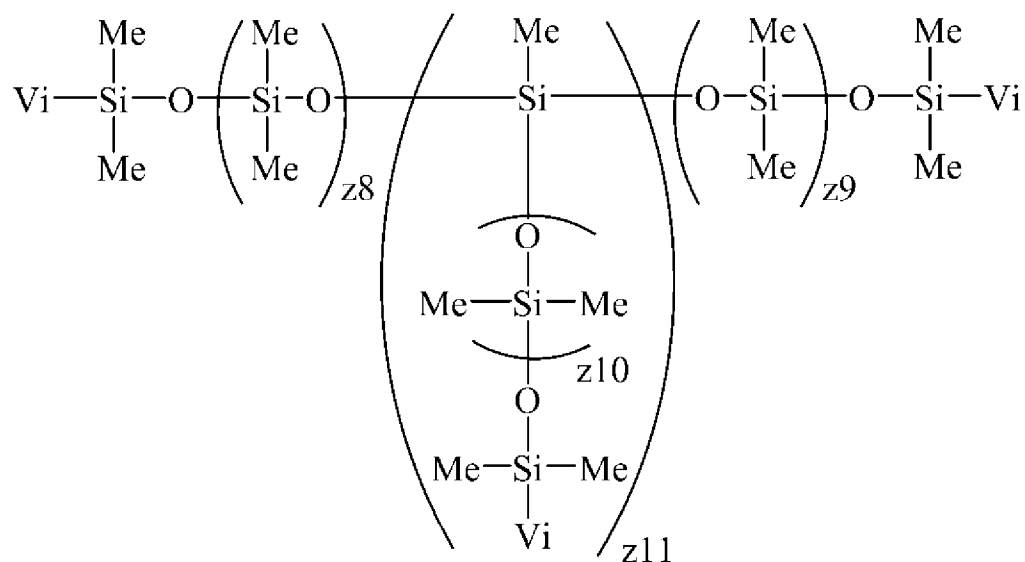
$$(150 \leq z3 \leq 1900, 000, 1 \leq z5 \leq 500)$$

[化10]



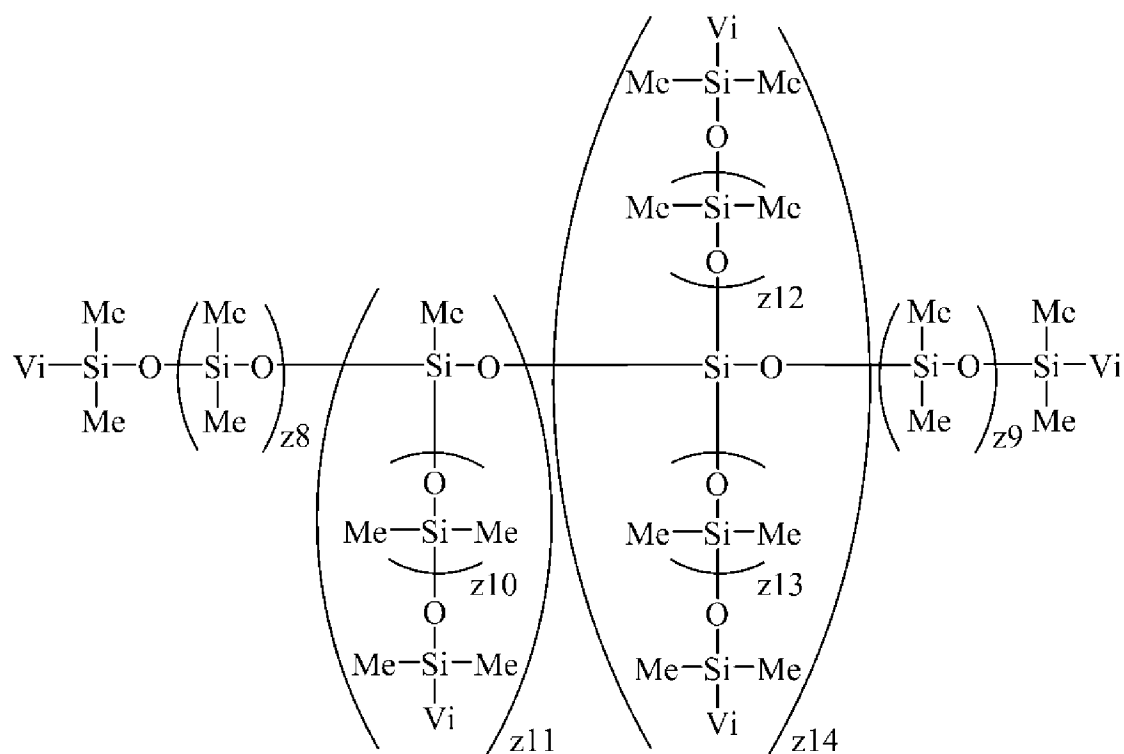
$$(1 \leq z6 \leq 1900, 000, 1 \leq z7 \leq 500, 1 \leq z5 \leq 500)$$

[化11]



( $0 \leq z_8 \leq 5$ ,  $000$ ,  $0 \leq z_9 \leq 5$ ,  $000$ ,  $0 \leq z_{10} \leq 500$ ,  $1 \leq z_{11} \leq 100$ )

[化12]



( $0 \leq z_8 \leq 5$ ,  $000$ ,  $0 \leq z_9 \leq 5$ ,  $000$ ,  $0 \leq z_{10} \leq 500$ ,  $0 \leq z_{11} \leq 100$ ,  $0 \leq z_{12} \leq 500$ ,  $0 \leq z_{13} \leq 500$ ,  $1 \leq z_{14}$ )

≤ 1 0 0)

[0025] [(B) : 密着向上成分]

本発明に用いられる(B)成分は、密着向上成分であり、下記(B1)及び／又は(B2)の化合物である。

[0026] (B1)成分

(B1)成分は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が(A)成分のアルケニル基含有量の5～1,000倍に相当する量で、かつエポキシ基を有さない25℃での粘度が1Pa・s未満又は30質量%トルエン希釈粘度で0.1Pa・s未満の化合物である。

[0027] (B1)成分は、組成物の硬化性及び得られる硬化皮膜の硬化直後の基材密着性が向上する成分として配合される。(B1)成分の添加による硬化性及び基材密着性の向上効果は、(A)成分との粘度及びアルケニル基含有量の大きな差により得られる。(A)成分は、高粘度のオルガノポリシロキサンであり、僅かな架橋反応により、高分子量化する。従って、反応が進むにつれて、組成物中における分子の移動に制約を受け、未反応のアルケニル基及びSiH基が残存してしまう。一方、(B1)成分は、(A)成分と比較してアルケニル基含有量が多く、粘度が低い。従って、組成物中における分子移動の制約が小さく、SiH基との反応性に優れるため、硬化性が向上する。また残存するSiH基が減少することから、軽剥離効果も得られる。更に、架橋反応が進行することで架橋密度が高くなるため、硬化直後の基材密着性も向上すると推測される。

[0028] (B1)成分の1分子中のアルケニル基は2個以上であり、(A)成分に含まれるアルケニル基含有量の5～1,000倍に相当する量であり、好ましくは10～500倍、より好ましくは15～400倍である。5倍未満では、基材への密着効果が得られず、1,000倍を超えると、重剥離化する場合がある。

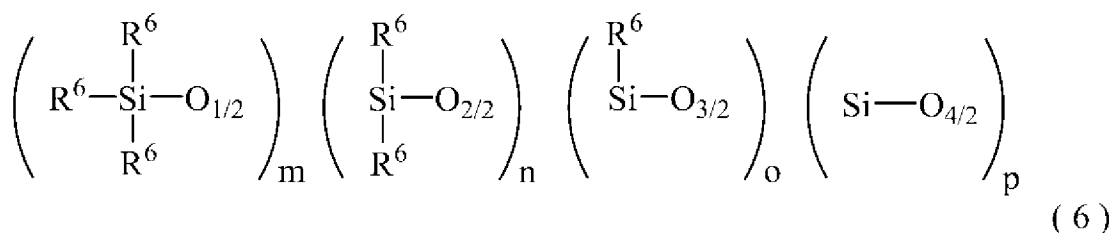
[0029] ここで、(B1)成分が有するアルケニル基は、炭素数2～12のアルケニル基であることが好ましく、 $-(CH_2)_x-CH=CH_2$  (xは0又は1～1

0の整数)で表される基であることがより好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基が挙げられる。また、そのメチレン鎖にエーテル結合を含んでもよく、例えば  $-(CH_2)_2-O-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$  等が挙げられる。

[0030] また、(B1)成分の25℃における粘度は、1Pa・s未満又は30質量%トルエン希釈粘度で0.1Pa・s未満であることが好ましく、0.8Pa・s未満又は30質量%トルエン希釈粘度で0.08Pa・s未満であることが更に好ましい。1Pa・s以上又は30質量%トルエン希釈粘度で0.1Pa・s以上では、基材への密着効果が得られない場合がある。

[0031] (B1)成分としては、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、水酸基を含んでもよく、またアリール基や、酸素原子(エーテル結合、エステル結合等)を介在してもよい炭化水素化合物、又は下記一般式(6)で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0032] [化13]



[0033] 上記式(6)中、 $R^6$ は同一又は異なってもよい、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1~20の非置換又は置換の1価炭化水素基、又は炭素数2~12の酸素原子を介在してもよいアルケニル基であり、 $R^6$ の少なくとも2個はアルケニル基である。

[0034] 上記脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1~20の1価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の好ましくは炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基等の好ましくは炭素数5~8のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等の好ましくは炭素数6~10のアリール基、ベンジル基等の好ましくは炭素数7~10のアラルキル基、

又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等から選択される炭素数1～10の1価炭化水素基が挙げられるが、特に剥離性の観点からアルキル基、アリール基であることが好ましく、更にメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基がより好ましい。

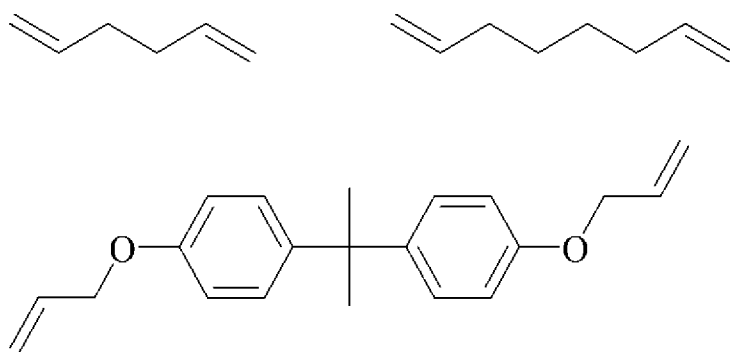
炭素数2～12の酸素原子を介在してもよいアルケニル基としては、上述した炭素数2～12のアルケニル基と同様のものを例示することができる。これらの中でもビニル基が好ましい。

[0035] 上記式(6)中の $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、 $p$ は、上記粘度の範囲とする正数から選ばれるが、特に、 $m$ は2以上、好ましくは2～100の整数、 $n$ は0以上、好ましくは0～500、より好ましくは0～300、更に好ましくは0～140の整数、 $o$ は0以上、好ましくは0～30の整数、 $p$ は0以上、好ましくは0～30の整数で、 $2 \leq m + n + o + p \leq 502$ であり、好ましくは $2 \leq m + n + o + p \leq 300$ であり、更に好ましくは $2 \leq m + n + o + p \leq 150$ である。

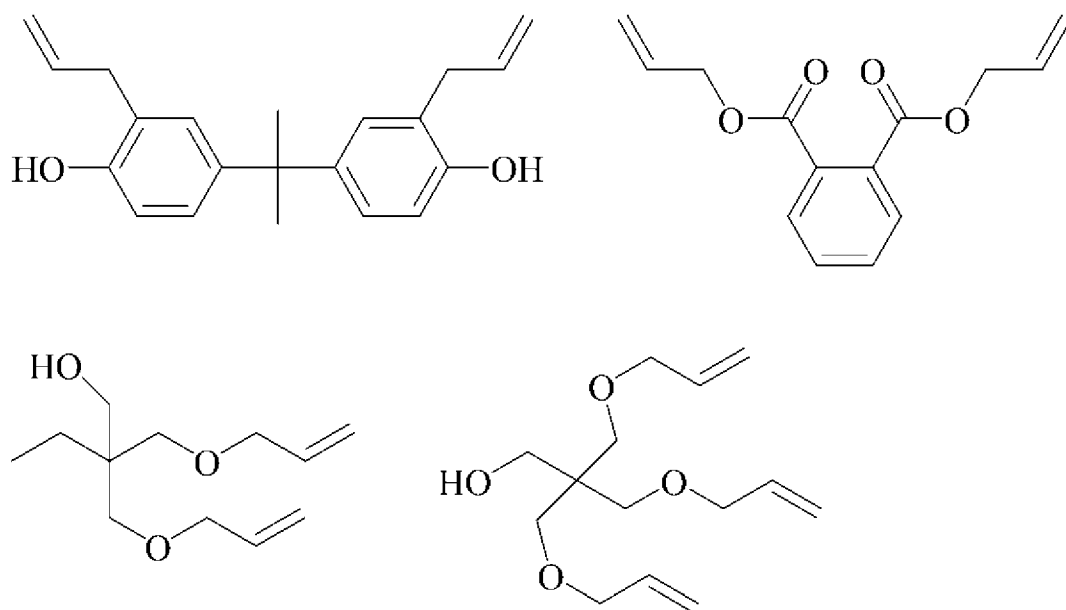
上記式(6)で表されるオルガノポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

[0036] (B1)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中の $Me$ 、 $Vi$ 、 $Ph$ はそれぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を表す。

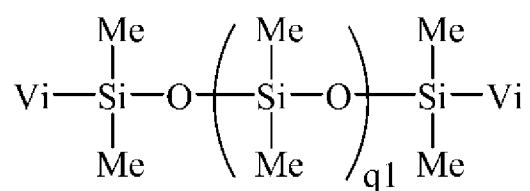
[化14]



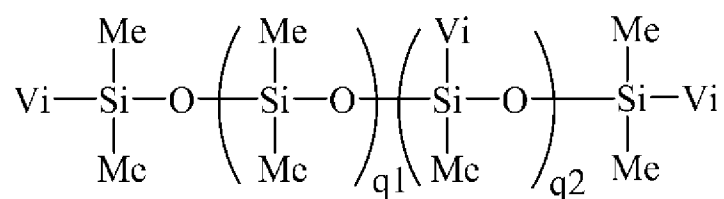
[化15]



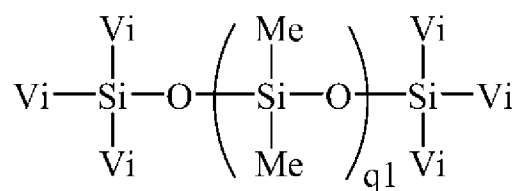
[化16]

(0 ≤ q<sub>1</sub> ≤ 500)

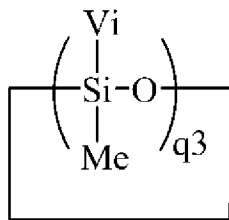
[化17]

(0 ≤ q<sub>1</sub> ≤ 500、1 ≤ q<sub>2</sub> ≤ 500、1 ≤ q<sub>1</sub> + q<sub>2</sub> ≤ 500)

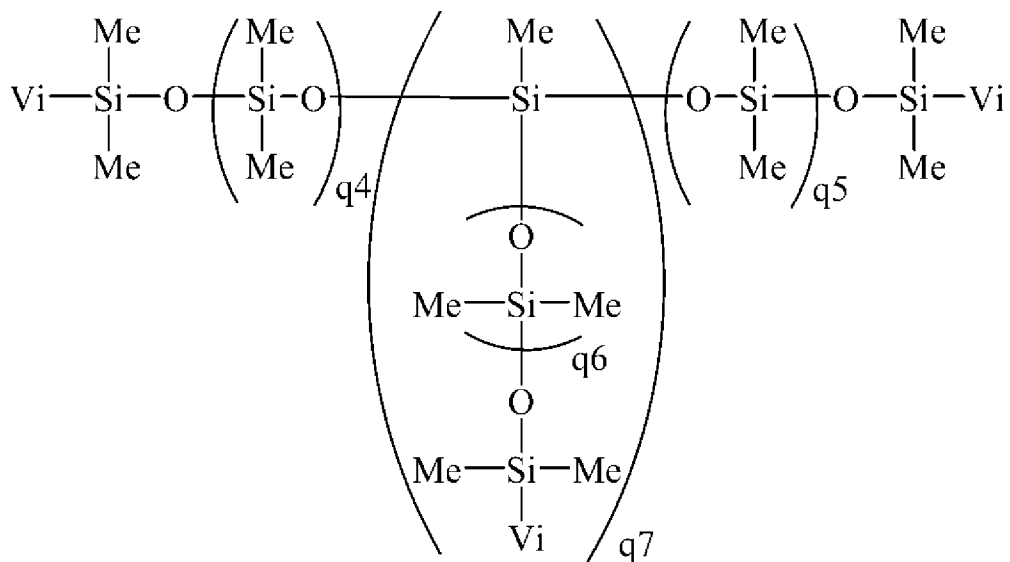
[化18]

(0 ≤ q<sub>1</sub> ≤ 500)

[化19]

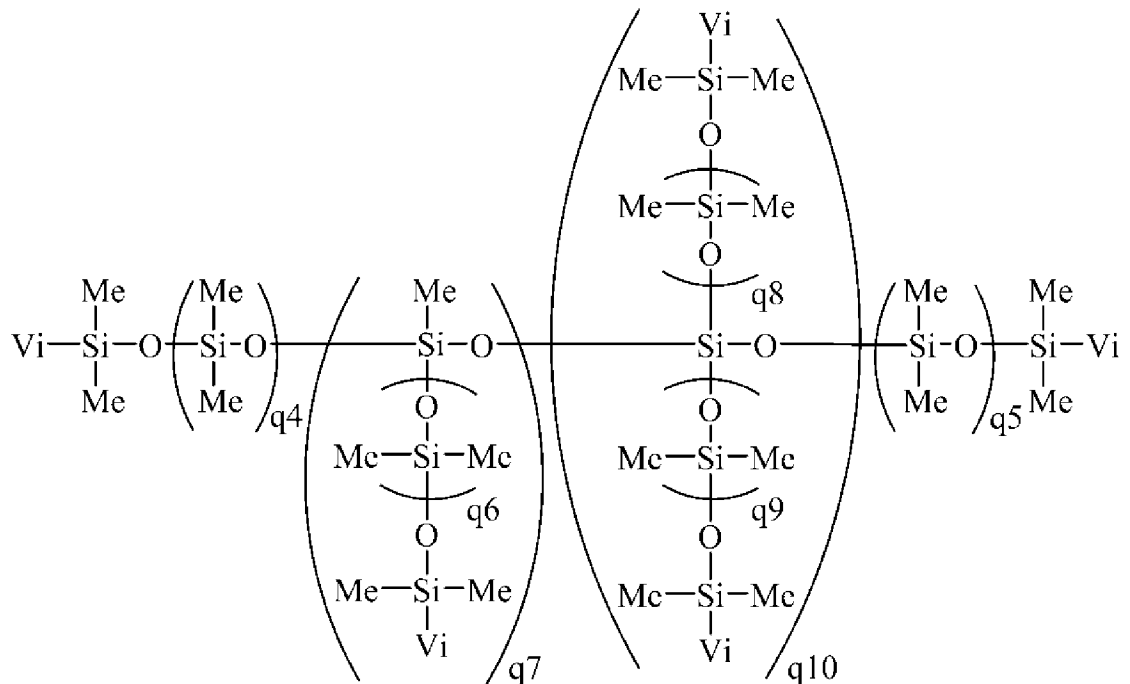
 $(3 \leq q_3 \leq 6)$ 

[化20]



$(0 \leq q_4 \leq 200, 0 \leq q_5 \leq 200, 0 \leq q_6 \leq 100, 1 \leq q_7 \leq 300,$   
 $2 \leq q_4 + q_5 + ((q_6 + 2) \times q_7) \leq 500)$

[化21]



( $0 \leq q_4 \leq 200$ 、 $0 \leq q_5 \leq 200$ 、 $0 \leq q_6 \leq 100$ 、 $0 \leq q_7 \leq 30$ 、 $0 \leq q_8 \leq 100$ 、 $0 \leq q_9 \leq 100$ 、 $1 \leq q_{10} \leq 30$ 、 $3 \leq q_4 + q_5 + ((q_6 + 2) \times q_7) + ((q_8 + q_9 + 3) \times q_{10}) \leq 500$ )

[0037] (B1) 成分を配合する場合の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対し、0.1～30質量部の範囲であり、好ましくは0.1～20質量部の範囲である。0.1質量部未満では、基材との密着性を向上させることができず、また、30質量部を超えると、重剥離化する。

[0038] (B2) 成分

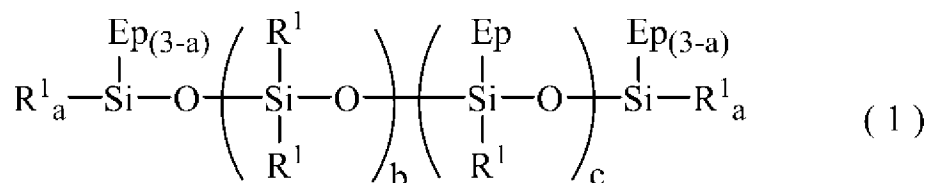
(B2) 成分は、1分子中にケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有し、かつアルケニル基を有さない平均重合度が2～50のオルガノポリシロキサンである。(B2) 成分は、得られる硬化皮膜の加熱・加湿条件下における基材密着性を維持する成分として配合される。なお、平均重合度はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均重合度である。

[0039] (B2) 成分のオルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有するオルガノポリシロキサンであり、特にケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を40～100モル%含有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。30モル%未満では基材への密着効果を得ることができない。

[0040] また、(B2) 成分のオルガノポリシロキサンは、平均重合度が2～50であり、好ましくは2～40である。平均重合度が50を超えると基材への密着効果が得られない、あるいは作業性が低下する。

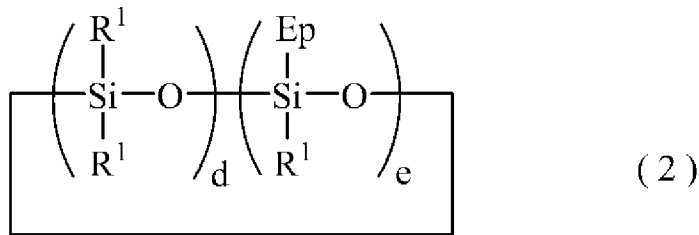
[0041] この(B2) 成分のオルガノポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、また、それらの混合物であってもよいが、好ましくは下記式(1)又は(2)で示される直鎖状又は環状シロキサン構造を持つオルガノポリシロキサンである。

[化22]



(式中、Epはエポキシシクロヘキシル基を有する1価の有機基であり、R<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は炭素数4～30のアルコキシシリルアルキル基である。aは0～3、bは0～33、好ましくは0～23、cは0～48、好ましくは0～38、b+cは0～48、好ましくは0～38の整数であるが、aが3の場合は、cは1以上であり、cが0の場合は、aは3未満であって、エポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有することを満たす整数から選ばれる。)

[化23]



(式中、Ep、R<sup>1</sup>は上記の通りであり、dは0～3、eは1～6、d+eは3～6の整数で、エポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有することを満たす整数から選ばれる。)

[0042] 上記式(1)、(2)において、Epのエポキシシクロヘキシル基を有する1価の有機基としては、ケイ素原子に炭素原子を介してエポキシシクロヘキシル基が結合した基が好ましく、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等が挙げられ、好ましくは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

[0043] また、R<sup>1</sup>は、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20、好ましくは1～18の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数1～10、好ましくは1～8のアルコキシ基、又は炭素数4～30、好ましくは4～25のアルコキシシリルアルキル基である。脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルコキシ基として、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。炭素数4～30のアルコキシシリルアルキル基として、2-(トリメトキシシリル)エチル基、2-(トリエトキシシ

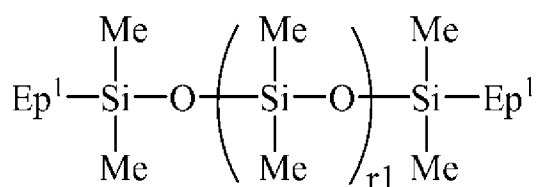
リル) エチル基、2-(トリプロポキシシリル) エチル基等が挙げられる。これらの基の中でも、R<sup>1</sup>として好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシシリルアルキル基であり、更に好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。

(B2) 成分は、分子中にアルケニル基を有すると、硬化性の低下や、基材への密着効果が得られない。

[0044] なお、(B2) 成分は、エポキシシクロヘキシル基を含有するアルコキシシランを単独もしくは他のアルコキシシラン等と加水分解縮合する方法、ハイドロジェンポリシロキサンに1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン等を白金化合物などの触媒を用い、付加反応(ヒドロシリル化)させる方法、エポキシシクロヘキシル基を有するオルガノポリシロキサンを塩基性触媒の存在下にて平衡重合する方法等によって得られる。この中でも、分子量を最適範囲に調整することが容易であることから、付加反応による合成が好ましい。

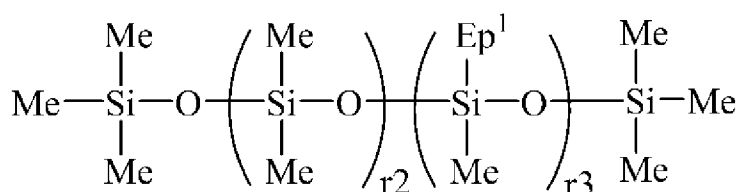
[0045] (B2) 成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、OMe、Ep<sup>1</sup>はそれぞれメチル基、メトキシ基、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル基を表す。

[化24]



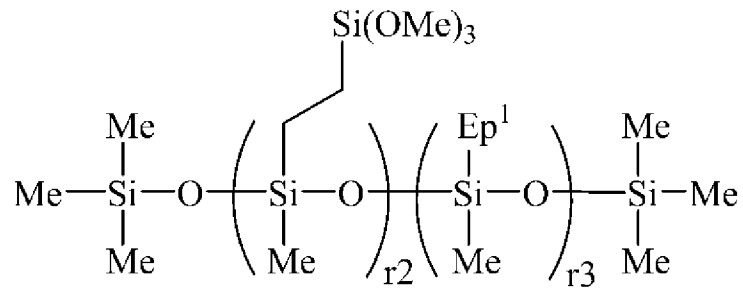
(0 ≤ r<sub>1</sub> ≤ 4)

[化25]



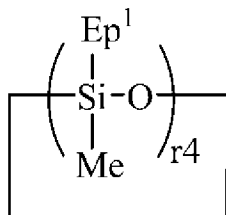
(0 ≤ r<sub>2</sub> ≤ 33、1 ≤ r<sub>3</sub> ≤ 48、1 ≤ r<sub>2</sub> + r<sub>3</sub> ≤ 48)

[化26]



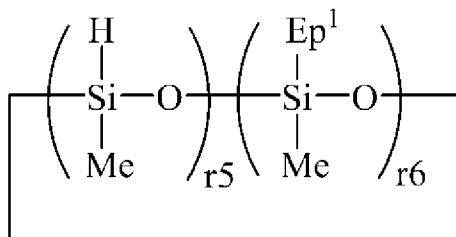
$$(0 \leq r_2 \leq 33, 1 \leq r_3 \leq 48, 1 \leq r_2 + r_3 \leq 48)$$

[化27]



$$(3 \leq r_4 \leq 6)$$

[化28]



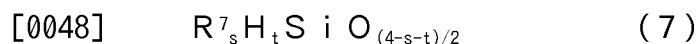
$$(1 \leq r_5 \leq 3, 1 \leq r_6 \leq 6, 3 \leq r_5 + r_6 \leq 6)$$

[0046] (B2) 成分を配合する場合の配合量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対し、0.1～20質量部の範囲であり、好ましくは0.5～15質量部の範囲である。0.1質量部未満では、基材との密着性を向上させることができず、また、20質量部を超えると、剥離特性に影響を与えたり、硬化皮膜の強度を低下させたりする。

[0047] [(C) : オルガノハイドロジェンポリシロキサン]

(C) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子（以下、「SiH基」ともいう）を少なくとも2

個有し、このSiH基と（A）成分及び（B1）成分中のアルケニル基とが付加反応して硬化皮膜が形成されるものである。かかる（C）成分としては、例えば、下記平均組成式（7）で表されるものが挙げられる。



上記式（7）中、 $R^7$ は同一でも異なってもよい、脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の好ましくは炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基等の好ましくは炭素数5～8のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等の好ましくは炭素数6～10のアリール基、ベンジル基等の好ましくは炭素数7～10のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が例示される。その中でもアルキル基、アリール基が好ましく、付加反応速度向上の観点からメチル基であることが更に好ましい。

$s$ は0.1～2、好ましくは0.2～1.5の正数であり、 $t$ は0.1～3、好ましくは0.2～2の正数であり、 $s+t$ は3.1以下、特に0.5～2.7を満たす。

[0049] 上記式（7）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン为例としては、 $R^7 H Si O_{2/2}$ 単位（ $R^7$ は上記と同じ、以下同じ）、 $H Si O_{3/2}$ 単位、及び $R^7_2 H Si O_{1/2}$ 単位の少なくとも1種を有し、場合により更に $R^7_2 Si O_{2/2}$ 単位、 $R^7 Si O_{3/2}$ 単位、及び $R^7_3 Si O_{1/2}$ 単位の少なくとも1種を含んでなるポリマー又はコポリマーが例示されるが、 $R^7 H Si O_{2/2}$ 単位又は $R^7_2 H Si O_{1/2}$ 単位を合計して1分子中に少なくとも2個、好ましくは10～100個有するものであることが好ましい。また、 $Si O_{4/2}$ 単位を、本発明の効果が得られる範囲で含有してもよい。

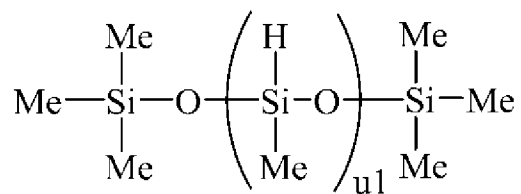
[0050] なお、SiH基の含有量は、オルガノポリシロキサン中0.1～3モル／100g、特に0.2～2モル／100gであることが好ましい。

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、また、それらの混合物であってもよい。

[0051] また、(C)成分の25℃における粘度は、0.001～10Pa・s、特に0.005～5Pa・sであることが好ましい。粘度が低すぎると硬化性が低下する場合があります、高すぎると作業性が低下する場合がある。

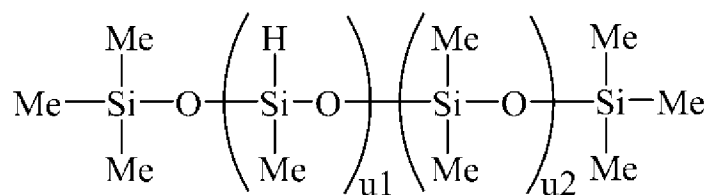
[0052] (C)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。

[化29]



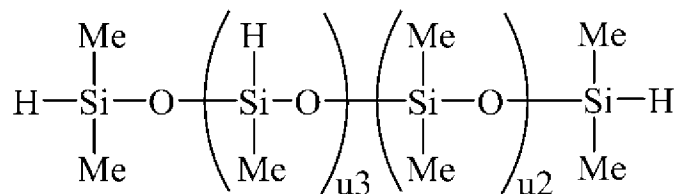
(2 ≤ u1 ≤ 100)

[化30]



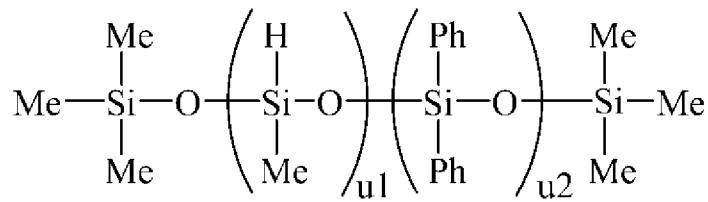
(2 ≤ u1 ≤ 100、1 ≤ u2 ≤ 500)

[化31]

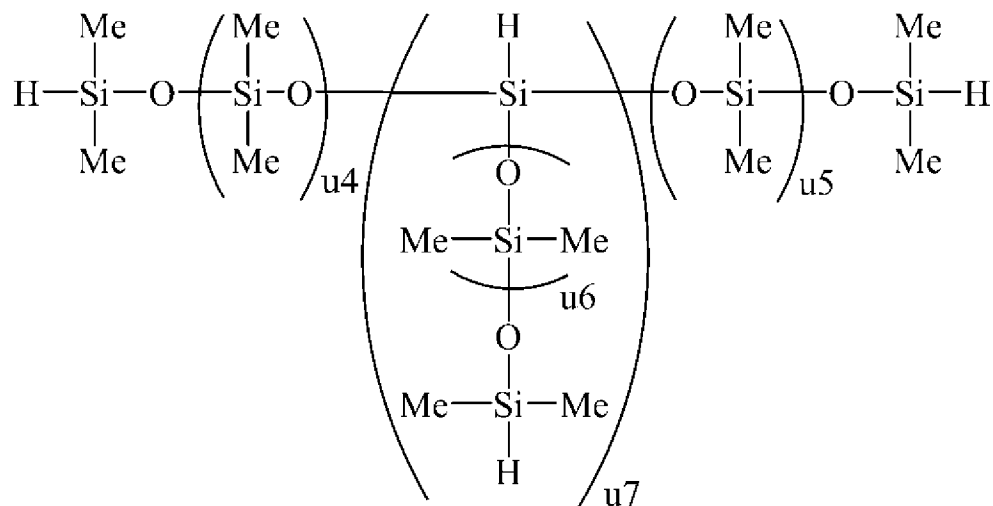


(0 ≤ u3 ≤ 98、1 ≤ u2 ≤ 500)

[化32]


 $(2 \leq u1 \leq 100, 1 \leq u2 \leq 500)$ 

[化33]


 $(0 \leq u4 \leq 200, 0 \leq u5 \leq 200, 0 \leq u6 \leq 100, 1 \leq u7 \leq 9)$ 

[0053] (C) 成分の配合量は、(A) 成分と (B 1) 成分のアルケニル基モル数に対する本 (C) 成分のケイ素原子に結合した水素原子のモル数が 0.5 ~ 10 倍、好ましくは 1 ~ 5 倍の範囲となる量である。上記モル数が 0.5 倍より小さいと硬化性が低下する上、基材との密着性が悪くなり、10 倍より大きいと重剥離化してしまう。また、(B 2) 成分中にケイ素原子に結合した水素原子を有する場合、(A) 成分と (B 1) 成分のアルケニル基モル数に対する本 (C) 成分と (B 2) 成分のケイ素原子に結合した水素原子のモル数が 0.5 ~ 10 倍、特に 1 ~ 5 倍の範囲となる量であることが好ましい。

更に、このとき、(C) 成分の配合量は、適度の架橋密度が得られる点で、(A) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 30 質量部であることが好まし

く、0.5～15質量部であることがより好ましく、0.5～10質量部であることが更に好ましい。

[0054] [(D) : 白金族金属系触媒]

(D) 成分の白金族金属系触媒は、(A) 成分及び (B 1) 成分と (C) 成分との付加反応を促進するための触媒であり、所謂ヒドロシリル化反応を促進するものとして当業者に公知のものはいずれも使用することができる。このような白金族金属系触媒としては、例えば白金系、パラジウム系、ロジウム系、ルテニウム系等の触媒が挙げられ、これらの中で特に白金系触媒が好ましく用いられる。この白金系触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体等が挙げられる。

[0055] (D) 成分の配合量は触媒量であるが、良好な硬化皮膜を得る上で、(A) 成分質量に対し、白金族金属の質量換算として10～1,000ppm、特に20～500ppmの範囲とすることが好ましい。

[0056] [(E) : 希釈用の有機溶剤又は水]

本発明のシリコーン組成物には、任意成分として希釈用の有機溶剤又は水を配合することができる。

本発明のシリコーン組成物は、上記 (A) ～ (D) 成分の所定量を配合することによって得られる無溶媒型の組成物とすることもできるが、必要により水で希釈したエマルション組成物、又は有機溶剤で希釈した溶剤型組成物として使用することも可能である。有機溶剤又は水で希釈することで、塗工作業性の改善、塗工皮膜の厚さや表面の仕上がり状態など塗工皮膜状態の改善など実用上の利点が見られる。

[0057] 使用可能な有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物、ヘキサン、ヘプタン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素系化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサンなどのエーテル化合物が挙げられるが、シリコーンを

溶解させることができる化合物であればいずれのものでもよい。

[0058] (E) 成分を配合する場合の配合量としては、(A) 成分 100 質量部に対して 100～20,000 質量部、特に 200～10,000 質量部であることが好ましい。100 質量部未満では希釈による利点を得られない場合があり、20,000 質量部を超えても上述した効果の向上はあまり望めない。

[0059] [(F) : アクリル-シリコン系グラフト共重合体を含有する剥離力制御成分]

(F) 成分は、アクリル-シリコン系グラフト共重合体を含有する剥離力制御成分であり、該成分を配合することによって非常に小さい剥離力を得ることができ、剥離された粘着シートの残留接着率が高い優れた剥離皮膜を与えることができる。

[0060] 本発明で用いられるアクリル-シリコン系グラフト共重合体は、アクリル基及び／又はメタクリル基を有する（以下、(メタ)アクリル基ともいう）オルガノポリシロキサン化合物（a）と 1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー（b）とをラジカル重合せしめてなる重量平均分子量が 1,000～100,000 の共重合体である。

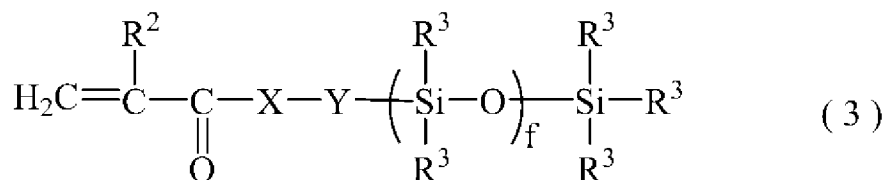
[0061] 該共重合体の重量平均分子量は、トルエンを展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」と略）の測定結果からポリスチレン換算で 1,000～100,000 であり、好ましくは 1,500～50,000 であり、より好ましくは 2,000～30,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では残留接着率が低下し、100,000 を超えるとシリコン組成物への分散性が低下する。

[0062] [(a) 成分：(メタ)アクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物]

本発明で用いられるオルガノポリシロキサン化合物（a）は、(メタ)アクリル基を有するものである限り特に制限されないが、1 分子中に 1 個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー（b）との共重合のし易さ

、オルガノポリシロキサン化合物自体の合成のし易さ、及び剥離力制御成分の効果等の点から、下記一般式（３）で表されるラジカル重合性シリコーンマクロモノマーであることが好ましい。

[化34]



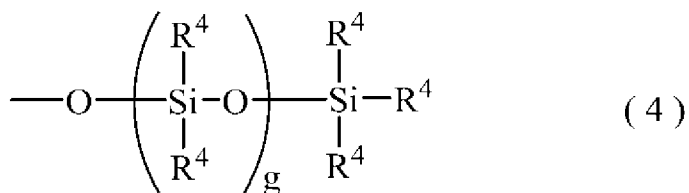
[0063] 上記一般式（３）中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{X}$ は酸素原子、 $\text{NH}$ 基及びイオウ原子から選ばれる２価の官能基である。

$\text{Y}$ は炭素数１～１２、好ましくは１～１０の酸素原子を介在してもよい２価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、これらの基の２種以上の組み合わせ（アルキレン・アリーレン基等）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ などが挙げられる。 $\text{Y}$ としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましい。

$f$ は０～１、０００、好ましくは０～５００、より好ましくは０～２００の整数である。

[0064]  $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよい、炭素数１～２０、好ましくは１～１８の非置換又は置換の１価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数１～１０、好ましくは１～８のアルコキシ基、又は下記一般式（４）で表される置換基である。

[化35]



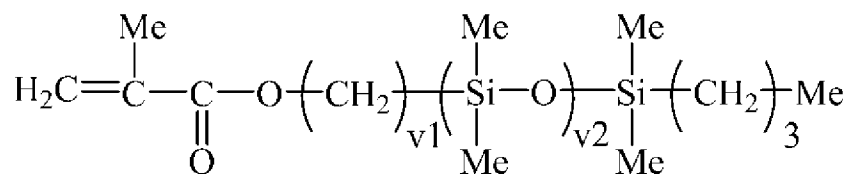
(式中、 $\text{R}^4$ は同一でも異なってもよい、炭素数1～20、好ましくは1～18の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、又は炭素数1～10、好ましくは1～8のアルコキシ基である。 $g$ は0～300の整数である。)

[0065] ここで、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ の炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルコキシ基として、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 $\text{R}^3$ として、好ましくはアルキル基又はアリール基、更に好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。 $\text{R}^4$ として、好ましくはアルキル基又はアリール基、更に好ましくは炭素数1～5のアルキル基である。

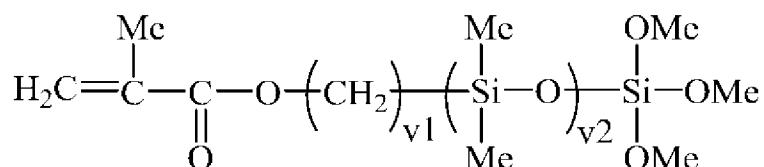
$g$ は0～300、好ましくは0～100、より好ましくは0～50の整数である。

[0066] (a) 成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、OMe、Phはそれぞれメチル基、メトキシ基、フェニル基を表す。

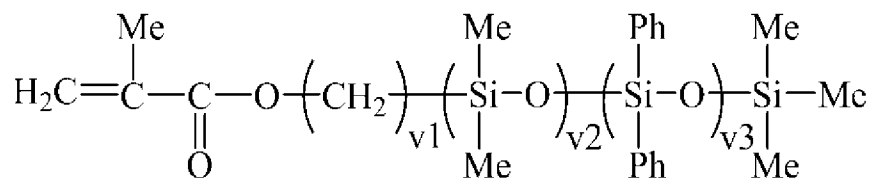
[化36]


 $(1 \leq v1 \leq 12, 0 \leq v2 \leq 1, 000)$ 

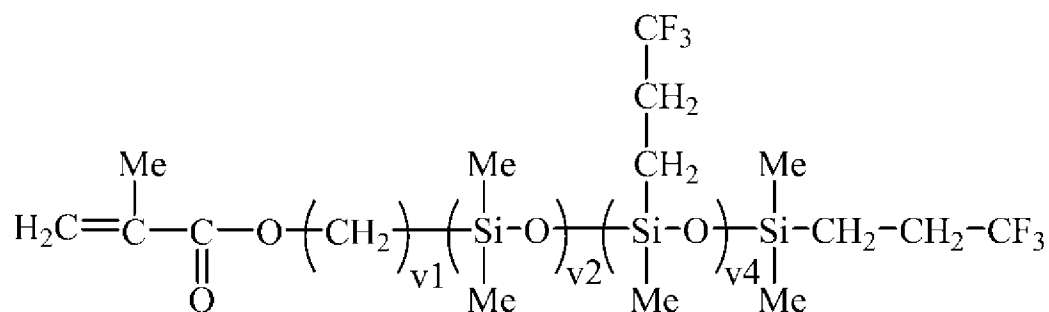
[化37]


 $(1 \leq v1 \leq 12, 0 \leq v2 \leq 1, 000)$ 

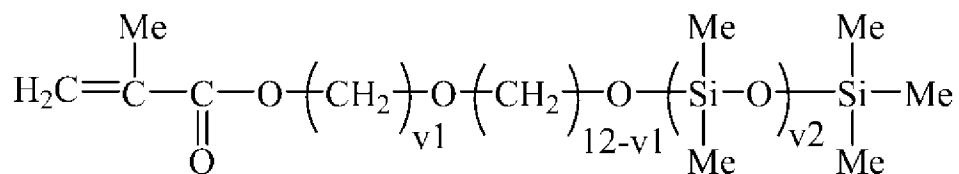
[化38]


 $(1 \leq v1 \leq 12, 0 \leq v2 \leq 1, 000, 0 \leq v3 \leq 1, 000, 0 \leq v2 + v3 \leq 1, 000)$ 

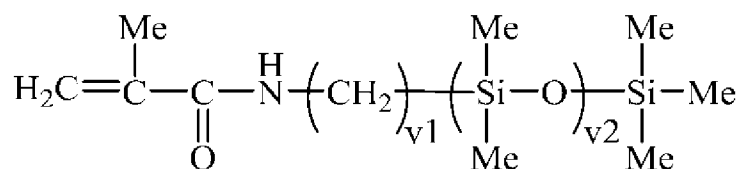
[化39]


 $(1 \leq v1 \leq 12, 0 \leq v2 \leq 1, 000, 0 \leq v4 \leq 1, 000, 0 \leq v2 + v4 \leq 1, 000)$

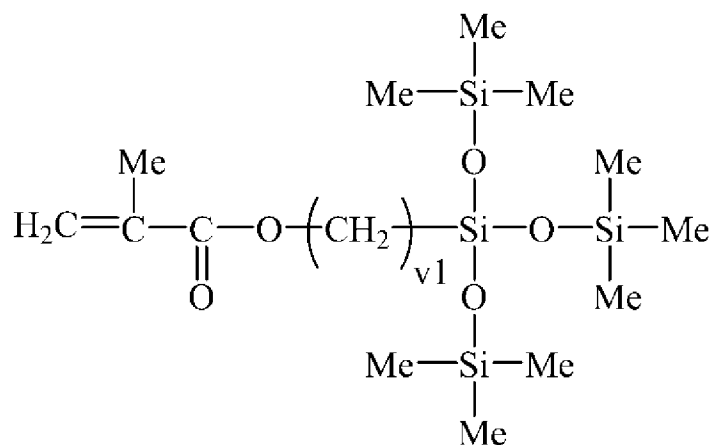
[化40]

(1 ≤ v<sub>1</sub> ≤ 12、0 ≤ v<sub>2</sub> ≤ 1, 000)

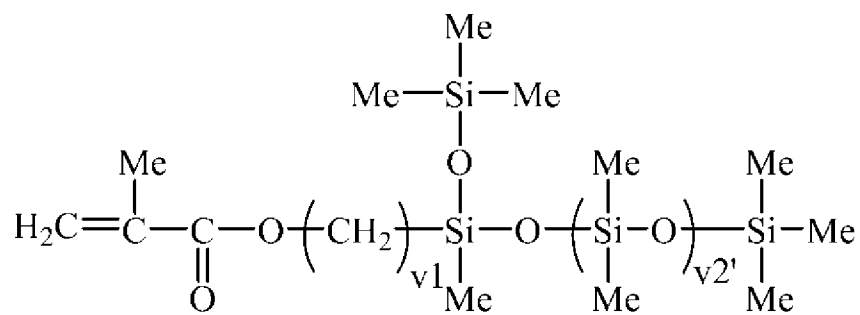
[化41]

(1 ≤ v<sub>1</sub> ≤ 12、0 ≤ v<sub>2</sub> ≤ 1, 000)

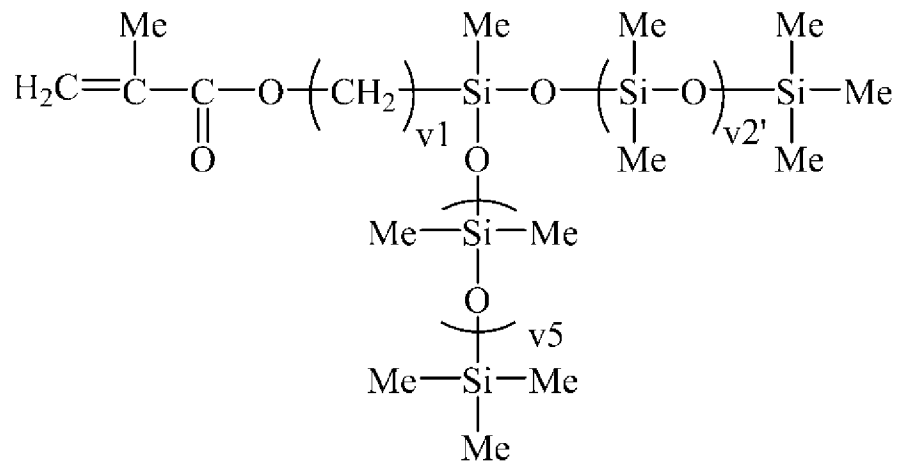
[化42]

(1 ≤ v<sub>1</sub> ≤ 12)

[化43]

(1 ≤ v<sub>1</sub> ≤ 12、0 ≤ v<sub>2'</sub> ≤ 999)

[化44]



$$(1 \leq v1 \leq 12, 0 \leq v2' \leq 99, 0 \leq v5 \leq 300)$$

[0067] [(b) 成分：ラジカル重合性モノマー]

本発明で用いられるラジカル重合性モノマー (b) は、1 種単独でも、2 種以上を混合して用いてもよく、ラジカル重合性基を 1 分子中に 1 個有する化合物であれば特に制限されない。

(b) 成分としては、アクリル、メタクリル、スチリル、ケイ皮酸エステル、ビニル、アリル等のラジカル重合性基を 1 分子中に 1 個有する化合物が例示でき、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリフルオロプロピル (メタ) アクリレート、パーフロロブチルエチル (メタ) アクリレート、パーフロロオクチルエチル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸のエステル化合物類；グリシジル (メタ) アクリレート、β-メチルグリシジル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレートなどのエポキシ基含有ラジカル重合性モノマー；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有ラジカル重合性

モノマー； $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -メチルスチリルトリメトキシシランなどのラジカル重合性シラン化合物；ポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性モノマー；グリセロール（メタ）アクリレートが例示される。

剥離力制御成分によって得られる軽剥離効果、高残留接着率効果を考慮すると、炭素数1～30のアルキル（メタ）アクリレートを含有することが好ましく、更に好ましくはメチル（メタ）アクリレートを含有することである。

[0068] [(a) 成分 / (b) 成分比]

（メタ）アクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物（a）と1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー（b）との重合質量比率 [(a) / (b)] は30 / 70～99 / 1の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは40 / 60～97 / 3、更に好ましくは50 / 50～95 / 5である。重合質量比率 [(a) / (b)] が30 / 70より小さくなるとシリコン成分が少なくなるため、シリコン組成物への相溶性が低下し、剥離力制御成分が分離する場合がある。また99 / 1より大きくなると軽剥離効果が低下する場合がある。

[0069] [アクリルーシリコン系グラフト共重合体の合成方法]

（メタ）アクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物（a）と1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー（b）とを含むモノマー原料の共重合は、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオ

キサイド、ラウロイルパーオキサイド、2-エチルペルオキシヘキサン酸 *tert*-ブチル等の過酸化物類、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系化合物等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に行なわれ、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法のいずれの方法を適用することも可能である。

[0070] 本発明においては、これらの重合法のうち、特に溶液重合法が得られるアクリル-シリコン系グラフト共重合体の分子量を最適範囲に調整することが容易であるため好ましい。この場合に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール類等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

[0071] 重合温度は50～180℃の範囲が好ましく、特に60～120℃の範囲が好ましい。この温度条件下であれば、1～10時間程度で重合反応を完結させることができる。共重合溶液から共重合体を取り出す方法は特に制限はないが、溶媒を蒸発させる方法、共重合溶液に水、メタノール等の貧溶媒を添加し、共重合体を析出させ、乾燥させる方法などが挙げられる。

[0072] (F)成分を配合する場合の配合量は、(A)成分100質量部に対して好ましくは0.1～20質量部であり、より好ましくは0.1～15質量部である。(F)成分が少なすぎると軽剥離効果が小さくなる場合があり、多すぎると硬化性が低下する場合がある。

[0073] [その他任意成分]

本発明のシリコン組成物は、上記(A)～(D)成分の所定量を配合することによって得られるが、その他の成分を必要に応じて本発明の目的、効果を損なわない範囲で添加することができる。シリコン系剥離剤組成物に通常使用されるものとして公知のものを通常の配合量で添加することができる。

[0074] その他の任意成分としては、例えば、ポットライフ延長剤として、各種有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン系化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物などが公知のものとして使用できる。例えば、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノール等のアセチレン系アルコール、3-メチル-3-1-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-イン等のアセチレン系化合物、これらのアセチレン系化合物とアルコキシシラン又はシロキサンあるいはハイドロジェンシランとの反応物、テトラメチルビニルシロキサン環状体等のビニルシロキサン、ベンゾトリアゾール等の有機窒素化合物及びその他の有機リン化合物、オキシム化合物、有機クロム化合物等が挙げられる。

これら化合物を配合する場合の配合量は、良好なポットライフが得られる量であればよく、一般に（A）成分100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、より好ましくは0.05～5質量部である。

[0075] 本発明の組成物をエマルション組成物とする場合には、界面活性剤、高分子量乳化剤を配合することができ、適当な配合量は、（A）成分100質量部に対して0.1～10質量部の範囲である。

[0076] 更に、本発明の効果を妨げない範囲で必要に応じて、その他、任意の成分として公知の酸化防止剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、消泡剤、（B）成分以外の密着向上剤、増粘剤、シリカ等の無機充填剤を配合することができる。

[0077] 剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物の調製は、（A）～（C）成分及び任意成分を予め均一に混合した後、（D）成分を使用直前に添加する方法がポットライフの面で望ましい。

[0078] [塗工品]

上記の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物をそのまま、あるいは更に上述した希釈用の溶剤や水で上述した範囲にて希釈した後、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、

ブレードコーター、ロッドコーター、キスコーター、グラビアコーター、ワイヤーバーコーターなどによる塗工、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工等の塗工方法を用いて紙、フィルム等のシート状基材の片面又は両面上に  $0.01 \sim 100 \text{ g/m}^2$  塗工した後、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 120$  秒間加熱することにより、基材上に硬化皮膜を形成させることができる。基材の両面に剥離層を作る場合は、基材の片面ずつ硬化皮膜の形成操作を行なうことが好ましい。

[0079] 基材の例としては、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙、上質紙、クラフト紙、クレーコート紙など各種コート紙、ユポなど合成紙、ポリエチレンフィルム、CPPやOPPなどのポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）などポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ乳酸フィルム、ポリフェノールフィルム、ポリカーボネートフィルムなどが挙げられる。これらの基材と剥離層の密着性を向上させるために、基材面にコロナ処理、エッチング処理、あるいはプラズマ処理したものを用いてもよい。なお、下記例において、部は質量部を示す。

## 実施例

[0080] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、部は質量部を示す。

[0081] シリコン組成物及び剥離フィルムの調製

<使用原料>

(A) 成分

(A-1)

$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2}$  で表されるトリビニルシロキサン単位  $0.04$  モル％、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$  で表されるメチルビニルシロキサン単位  $0.4$  モル％、及び  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  で表されるジメチルシロキサン単位  $99.56$  モル％で構成されているオルガノポリシロキサン

25℃での30質量%トルエン希釈粘度が15 Pa・s

アルケニル基含有量=0.01モル/100g

[0082] (A-2)

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1/2</sub>で表されるジメチルビニルシロキサン単位0.02モル%、(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>2/2</sub>で表されるメチルビニルシロキサン単位3.4モル%、及び(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>で表されるジメチルシロキサン単位96.58モル%で構成されているオルガノポリシロキサン

25℃での30質量%トルエン希釈粘度が10 Pa・s

アルケニル基含有量=0.04モル/100g

[0083] (B) 成分

(B1-1)

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1/2</sub>単位50モル%、及び(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>3/2</sub>単位50モル%で構成されているオルガノポリシロキサン

25℃での粘度が0.1 Pa・s

アルケニル基含有量=0.55モル/100g

[0084] (B1-2)

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1/2</sub>で表されるジメチルビニルシロキサン単位10モル%、及び(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>で表されるジメチルシロキサン単位90モル%で構成されているオルガノシロキサン、

25℃での粘度が0.01 Pa・s

ビニル基含有量=0.25モル/100g

[0085] (B1-3)

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1/2</sub>で表されるジメチルビニルシロキサン単位4モル%、及び(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>で表されるジメチルシロキサン単位96モル%で構成されているオルガノシロキサン、

25℃での粘度が0.1 Pa・s

アルケニル基含有量=0.06モル/100g

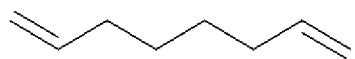
[0086] (B1-4)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるジメチルビニルシロキサン単位  
 1. 5モル%、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ で表されるメチルビニルシ  
 ロキサン単位12. 8モル%、及び $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるジメチルシ  
 ロキサン単位85. 7モル%で構成されているオルガノポリシロキサン、  
 25℃での粘度が0. 3 Pa · s

アルケニル基含有量=0. 2モル/100g

[0087] (B1-5)

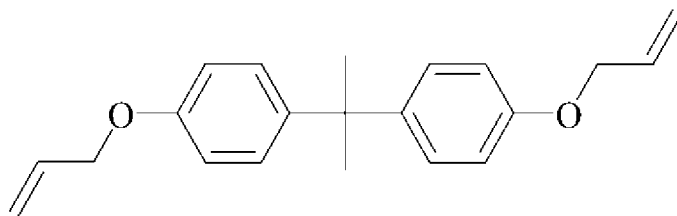
[化45]



アルケニル基含有量=1. 3モル/100g

[0088] (B1-6)

[化46]



アルケニル基含有量=0. 7モル/100g

[0089] (B1-7)

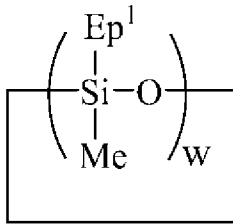
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるジメチルビニルシロキサン単位  
 1. 4モル%、及び $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるジメチルシロキサン単位9  
 8. 6モル%で構成されているオルガノポリシロキサン、  
 25℃での粘度が0. 4 Pa · s

アルケニル基含有量=0. 02モル/100g

[0090] (B2-1)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化47]

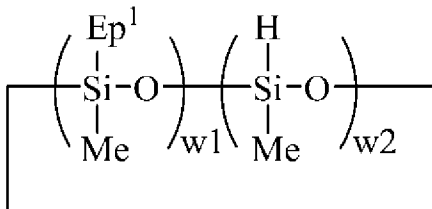


( $w = 4$ 、 $\text{Ep}^1$ は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 $\text{Me}$ はメチル基)

[0091] (B2-2)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化48]

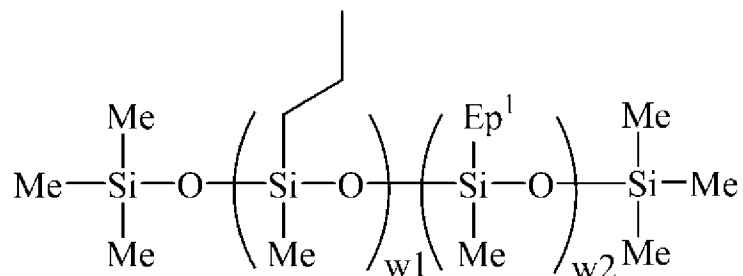


( $w1 = 3$ 、 $w2 = 1$ 、 $\text{Ep}^1$ は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 $\text{Me}$ はメチル基)

[0092] (B2-3)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化49]

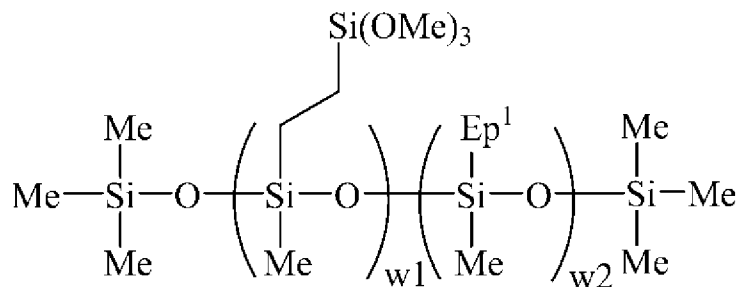


( $w1 = 15$ 、 $w2 = 15$ 、 $\text{Ep}^1$ は2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 $\text{Me}$ はメチル基)

[0093] (B2-4)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

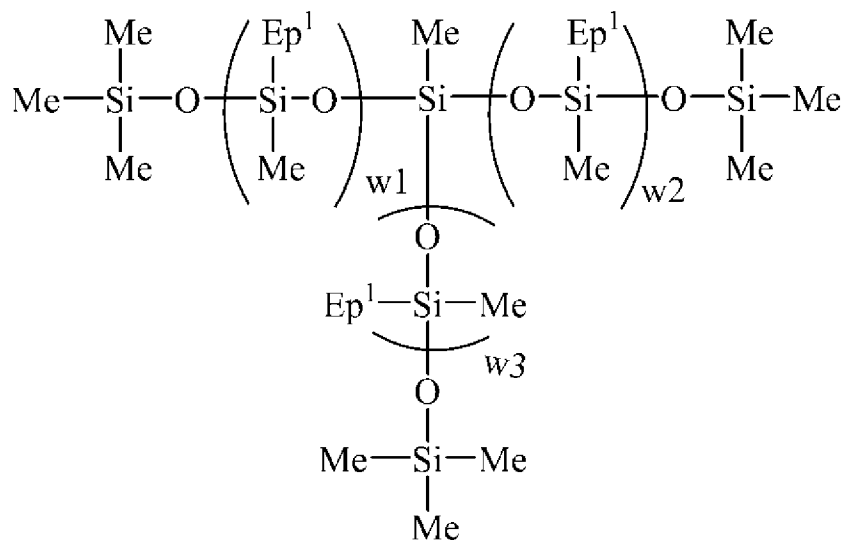
[化50]



[0094] (B2-5)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

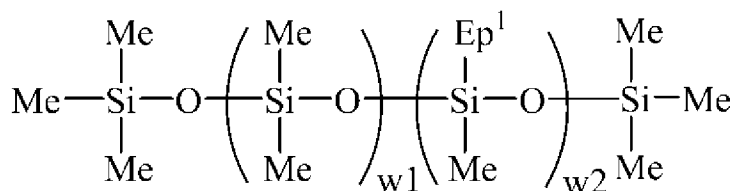
[化51]



[0095] (B2-6)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化52]

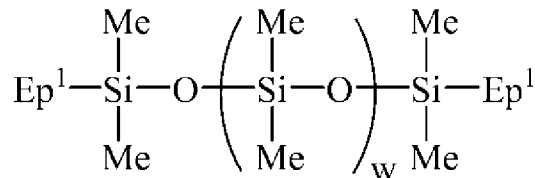


(w 1 = 4 2、w 2 = 3 3、E p<sup>1</sup>は 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基、M e はメチル基)

[0096] (B 2 - 7)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化53]



(w = 2 0、E p<sup>1</sup>は 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル基、M e はメチル基)

[0097] (B 2 - 8)

(C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (O H) S i O<sub>1/2</sub>で表されるシラノール末端シロキサン単位 2 0 モル%、(C H<sub>3</sub>) (C H<sub>2</sub>=C H) S i O<sub>2/2</sub>で表されるメチルビニルシロキサン単位 4 0 モル%、及び (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> S i O<sub>2/2</sub>で表されるジメチルシロキサン単位 4 0 モル%で構成されている 2 5℃での粘度が 2 0 m m<sup>2</sup>/s のオルガノポリシロキサン 4 3 質量%と、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン 5 7 質量%とをカリウムシリコネート存在下、1 0 0℃、1 時間反応させたエポキシ基含有オルガノポリシロキサン

2 5℃での粘度が 0. 6 P a · s

アルケニル基含有量 = 0. 2 0 モル / 1 0 0 g

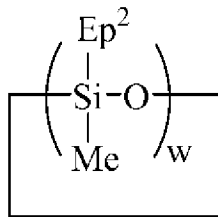
平均重合度 2 0

ケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位 4 0 モル%

[0098] (B 2 - 9)

下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化54]



( $w = 4$ 、 $\text{Ep}^2$ は3-グリシドキシプロピル基、 $\text{Me}$ はメチル基)

[0099] (B2-10)

3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン99.98質量%と、水0.02質量%を塩酸存在下、100℃、5時間で部分加水分解縮合させたエポキシ基含有シロキサンオリゴマー

25℃での粘度が0.01 Pa·s

平均重合度3

ケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシ基を有するシロキサン単位100モル%

[0100] (C) 成分

(C-1)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるトリメチルシロキサン単位2モル%、 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ で表されるメチルヒドロジェンシロキサン単位68モル%、及び $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるジメチルシロキサン単位30モル%からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン

25℃における粘度が0.1 Pa·s

SiH含有量=1.1モル/100g

[0101] (C-2)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるトリメチルシロキサン単位5モル%、及び $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ で表されるメチルヒドロジェンシロキサン単位95モル%からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン

25℃における粘度が0.02 Pa·s

SiH含有量=1.5モル/100g

## [0102] (D) 成分

触媒として、白金ービニルシロキサン錯体

## [0103] (E) 成分

トルエンとヘキサンの質量比 1 : 1 混合溶剤

## [0104] (F) 成分

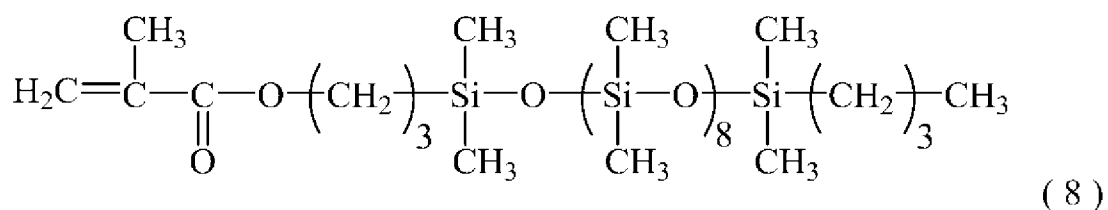
(F-1)

剥離力制御成分：下記合成例 1 により得られるアクリルーシリコン系グラフト共重合体

[合成例 1]

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置を備えたガラス製反応装置に、トルエン 30.0 部を仕込み、90～100℃に加熱後、下記式 (8) で表わされるラジカル重合性シリコンマクロモノマー 55.7 部 (0.067 mol)、メチルメタクリレート 9.8 部 (0.098 mol)、2-エチルペルオキシヘキサン酸 *tert*-ブチル 2.5 部 (0.012 mol) 及びトルエン 51.8 部の混合物を窒素通気下に 4 時間かけて滴下した。更に 90～100℃で 2 時間重合後、2-エチルペルオキシヘキサン酸 *tert*-ブチル 0.4 部 (0.002 mol) を加え、2 時間重合を行なった。次いで真空乾燥機中で 150℃/10 mmHg の条件で乾燥し、アクリルーシリコン系グラフト共重合体を得た。GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量は 12,000 であった。

[化 55]



## [0105] (G 成分)

ポットライフ延長剤：3-メチルー1-ブチン-3-オール

## [0106] &lt;実施例 1～15、比較例 1～8&gt;

上記に示す（Ａ）～（Ｅ）及び（Ｇ）成分を原料として使用し、以下の手順で塗工組成物を調製した。

（Ａ）～（Ｃ）成分を、表１の配合比に従いフラスコに取り、（Ｅ）成分 3, 200部、（Ｇ）成分3部を添加し、攪拌して溶解した。得られた溶液に、（Ｄ）成分を（Ａ）成分に対して白金質量換算で100ppmになるよう添加し、攪拌混合することで塗工用の組成物を得た。この組成物を用いて後述の方法で塗工品を作製し評価した。

[0107] <評価>

[硬化性（硬化直後の密着性）]

得られた組成物を、厚さ38 $\mu$ mのPETフィルムにバーコーターを用いて固形分で0.1g/m<sup>2</sup>塗布し、100℃の熱風式乾燥機中で規定秒数加熱して剥離剤層を形成した。その剥離剤層を、指で10回擦った後、くもり及び脱落の有無を目視により観察し、以下の基準で評価した。

A：30秒でくもり及び脱落は見られなかった。

B：30秒でくもり及び脱落が見られたが40秒では見られなかった。

C：40秒でくもり及び脱落が見られたが50秒では見られなかった。

D：50秒でくもり及び脱落が見られた。

[0108] [剥離力]

得られた組成物を、厚さ38 $\mu$ mのPETフィルムにバーコーターを用いて固形分で0.1g/m<sup>2</sup>塗布し、120℃の熱風式乾燥機中で40秒間加熱して剥離剤層を形成し、FINAT法に準拠し、以下手順で評価した。

剥離剤層の表面に幅25mm粘着テープ（Tesa7475テープ、Tesa Tape, Inc製商品名）を貼り、70℃の乾燥機中20g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ20時間加熱処理した。30分ほど空冷した後、引張試験機（株式会社島津製作所製 DSC-500型試験機）を用いて180°の角度、剥離速度0.3m/分でTesa7475テープを引張り、剥離させるのに要する力（N/25mm）を測定した。

[0109] [残留接着率]

上記剥離力評価と同様にして剥離剤層を形成し、剥離剤層の表面に幅 25 mm ポリエステル粘着テープ（ニットー 31B、日東電工（株）製商品名）を貼り、70℃の乾燥機中 20 g / cm<sup>2</sup>の荷重をかけ 20 時間加熱処理した。その後、剥離剤層からポリエステル粘着テープを剥がし、そのポリエステル粘着テープを SUS ステンレス板に貼り付けた。次いで、引張試験機を用いて、SUS ステンレス板からポリエステル粘着テープを剥離し、剥離力 F を測定した。

また、剥離剤層のかわりにテトラフルオロエチレン板にポリエステル粘着テープを貼り合せ、同様に処理し、剥離力  $F_0$  を測定した。

そして、 $(\text{剥離力 } F / \text{剥離力 } F_0) \times 100 (\%)$  の式より、残留接着率を求めた。

#### [0110] [密着性]

上記剥離力評価と同様にして剥離剤層を形成し、25℃、50%RHで一週間又は60℃、90%RHで一週間保管した。その剥離剤層を指で10回擦った後、くもり及び脱落の有無を目視により観察し、以下の基準で評価した。

A：くもり及び脱落は見られなかった。

B：わずかにくもり及び脱落が見られた。

C：くもり又は脱落が見られた。

#### [0111]

[表1]

|           | A           | B             |               | C           | 硬化性 | 剥離力<br>(N/25mm) | 残留接着率<br>(%) | 密着性           |               | アルケニル基<br>含有量<br>B/A | H/Viモル数<br>(C+B2)/<br>(A+B) |
|-----------|-------------|---------------|---------------|-------------|-----|-----------------|--------------|---------------|---------------|----------------------|-----------------------------|
|           |             | B1            | B2            |             |     |                 |              | 25℃,<br>50%RH | 60℃,<br>90%RH |                      |                             |
| 実施例<br>1  | A-1<br>100部 | B1-1<br>0.83部 | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.25            | 95           | A             | A             | 55.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>2  | A-1<br>100部 | B1-2<br>1.8部  | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.26            | 95           | A             | A             | 25.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>3  | A-1<br>100部 | B1-3<br>7.6部  | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.25            | 98           | A             | A             | 6.0                  | 1.7                         |
| 実施例<br>4  | A-1<br>100部 | B1-4<br>2.3部  | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.25            | 97           | A             | A             | 20.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>5  | A-1<br>100部 | B1-5<br>0.35部 | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.26            | 96           | A             | A             | 130.0                | 1.7                         |
| 実施例<br>6  | A-1<br>100部 | B1-6<br>0.63部 | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.25            | 94           | A             | A             | 70.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>7  | A-1<br>100部 | B1-1<br>0.83部 | B2-2<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.28            | 98           | A             | A             | 55.0                 | 2.0                         |
| 実施例<br>8  | A-1<br>100部 | B1-1<br>0.83部 | B2-3<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.25            | 98           | A             | A             | 55.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>9  | A-1<br>100部 | B1-1<br>0.83部 | B2-5<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.26            | 98           | A             | A             | 55.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>10 | A-1<br>100部 | B1-1<br>0.83部 | —             | C-1<br>2.2部 | A   | 0.24            | 96           | A             | B             | 55.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>11 | A-1<br>100部 | B1-6<br>0.63部 | —             | C-1<br>2.2部 | A   | 0.24            | 95           | A             | B             | 70.0                 | 1.7                         |
| 実施例<br>12 | A-1<br>100部 | —             | B2-1<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.31            | 97           | A             | A             | —                    | 2.4                         |
| 実施例<br>13 | A-1<br>100部 | —             | B2-4<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.30            | 98           | A             | A             | —                    | 2.4                         |
| 実施例<br>14 | A-1<br>100部 | —             | B2-5<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.29            | 98           | B             | A             | —                    | 2.4                         |
| 比較例<br>1  | A-1<br>100部 | —             | —             | C-1<br>2.2部 | A   | 0.27            | 100          | B             | C             | —                    | 2.4                         |
| 比較例<br>2  | A-1<br>100部 | B1-7<br>20.0部 | —             | C-1<br>2.2部 | A   | 0.23            | 98           | B             | C             | 2.0                  | 1.7                         |
| 比較例<br>3  | A-1<br>100部 | —             | B2-6<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.28            | 97           | B             | C             | —                    | 2.4                         |
| 比較例<br>4  | A-1<br>100部 | —             | B2-7<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.27            | 97           | B             | C             | —                    | 2.4                         |
| 比較例<br>5  | A-1<br>100部 | —             | B2-8<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | C   | 0.24            | 99           | A             | A             | 20.0                 | 1.5                         |
| 比較例<br>6  | A-1<br>100部 | —             | B2-9<br>3.3部  | C-1<br>2.2部 | A   | 0.28            | 98           | B             | C             | —                    | 2.4                         |
| 比較例<br>7  | A-1<br>100部 | —             | B2-10<br>3.3部 | C-1<br>2.2部 | A   | 0.27            | 96           | B             | C             | —                    | 2.4                         |
| 実施例<br>15 | A-2<br>100部 | B1-1<br>4.8部  | B2-1<br>3.3部  | C-2<br>5.3部 | A   | 0.73            | 94           | B             | A             | 13.8                 | 1.2                         |
| 比較例<br>8  | A-2<br>100部 | —             | —             | C-2<br>5.3部 | A   | 0.88            | 99           | B             | C             | —                    | 2.0                         |

[0112] &lt;実施例16～19、比較例9～11&gt;

上記に示す(A)～(G)成分を原料として使用し、以下の手順で塗工組成物を調製した。

(A)～(C)成分及び(F)成分を、表2の配合比に従いフラスコに取

り、(E)成分3、200部、(G)成分3部を添加し、攪拌して溶解した。得られた溶液に、(D)成分を(A)成分に対して白金質量換算で100ppmになるよう添加し、攪拌混合することで塗工用の組成物を得た。この組成物を用いて前述の方法で塗工品を作製し評価した。

[0113] [表2]

|           | A           | B             |               | C           | F           | 硬化性 | 剥離力<br>(N/25mm) | 残留接着率<br>(%) | 密着性           |               | アルケニル基<br>含有量<br>B/A | H/ViEtル数<br>C/(A+B) |
|-----------|-------------|---------------|---------------|-------------|-------------|-----|-----------------|--------------|---------------|---------------|----------------------|---------------------|
|           |             | B1            | B2            |             |             |     |                 |              | 25℃,<br>50%RH | 60℃,<br>90%RH |                      |                     |
| 実施例<br>16 | A-1<br>100部 | B1-1<br>1.89部 | B2-1<br>5.0部  | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | A   | 0.18            | 90           | A             | A             | 55.0                 | 1.2                 |
| 実施例<br>17 | A-1<br>100部 | B1-6<br>1.50部 | B2-1<br>5.0部  | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | A   | 0.17            | 90           | A             | A             | 70.0                 | 1.2                 |
| 実施例<br>18 | A-1<br>100部 | —             | B2-1<br>5.0部  | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | A   | 0.21            | 90           | B             | A             | —                    | 2.4                 |
| 実施例<br>19 | A-1<br>100部 | B1-1<br>1.89部 | —             | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | A   | 0.13            | 89           | B             | C             | 55.0                 | 1.2                 |
| 比較例<br>9  | A-1<br>100部 | —             | —             | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | D   | 0.17            | 92           | C             | C             | —                    | 2.4                 |
| 比較例<br>10 | A-1<br>100部 | —             | B2-8<br>5.0部  | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | C   | 0.15            | 89           | B             | A             | 20.0                 | 1.2                 |
| 比較例<br>11 | A-1<br>100部 | —             | B2-10<br>5.0部 | C-1<br>2.2部 | F-1<br>5.0部 | D   | 0.18            | 91           | C             | C             | —                    | 2.4                 |

## 請求の範囲

### [請求項1]

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が $0.001 \sim 0.2 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で、 $25^\circ\text{C}$ での30質量%トルエン希釈粘度で $0.01 \sim 70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオルガノポリシロキサン：100質量部

(B) 密着向上成分として、下記(B1)及び／又は(B2)の化合物

(B1) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が(A)成分のアルケニル基含有量の $5 \sim 1,000$ 倍に相当する量で、かつエポキシ基を有さない $25^\circ\text{C}$ での粘度が $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満又は30質量%トルエン希釈粘度で $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の化合物：0.1～30質量部

(B2) 1分子中にケイ素原子に炭素原子を介して結合したエポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有し、かつアルケニル基を有さない平均重合度が $2 \sim 50$ のオルガノポリシロキサン：0.1～20質量部

(C) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が、(A)成分と(B1)成分のアルケニル基モル数に対して $0.5 \sim 10$ 倍に相当する量

(D) 白金族金属系触媒：触媒量

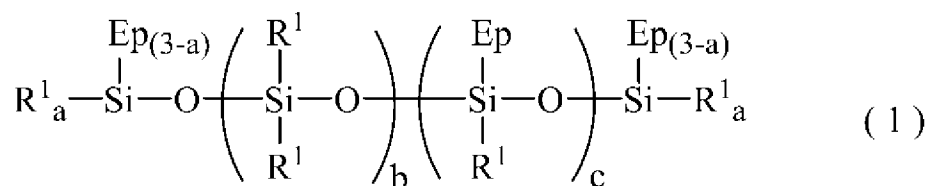
(E) 有機溶剤又は水：0～20,000質量部

を含む付加硬化型の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

### [請求項2]

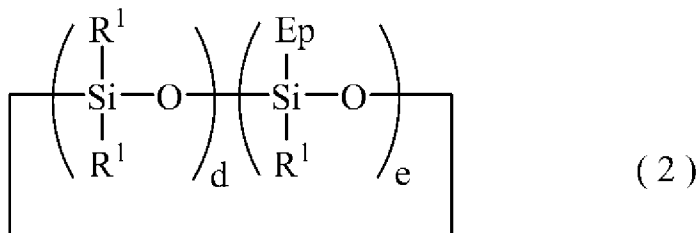
前記(B2)成分が、下記一般式(1)又は(2)で表される直鎖状又は環状シロキサン構造を持つ化合物である請求項1記載の剥離紙又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

[化1]



(式中、E pはエポキシシクロヘキシル基を有する1価の有機基であり、R<sup>1</sup>は同一でも異なってもよい、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～20の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は炭素数4～30のアルコキシシリルアルキル基である。aは0～3、bは0～33、cは0～48、b+cは0～48の整数で、エポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有することを満たす整数から選ばれる。)

[化2]



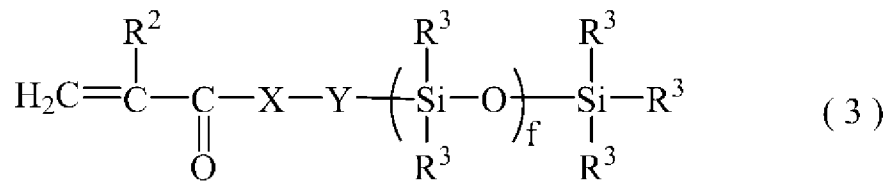
(式中、E p、R<sup>1</sup>は上記の通りであり、dは0～3、eは1～6、d+eは3～6の整数で、エポキシシクロヘキシル基を有するシロキサン単位を30モル%以上含有することを満たす整数から選ばれる。)

[請求項3]

更に、(F) (a) 下記一般式(3)で表されるアクリル基及び／又はメタクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、(b) 1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマーとをラジカル重合せしめてなる重量平均分子量が1,000～100,000のアクリルーシリコーン系グラフト共重合体を含有する剥離力制御成分を、(A)成分100質量部に対して0.1～20質量部

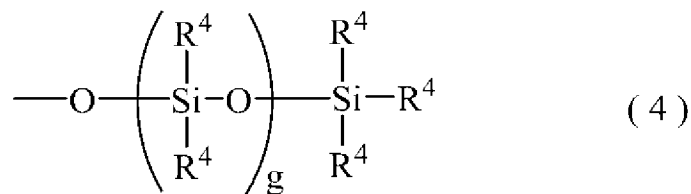
含む請求項 1 又は 2 記載の剥離紙又は剥離フィルム用シリコン組成物。

[化3]



[式中、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{X}$ は酸素原子、 $\text{NH}$ 基及びイオウ原子から選ばれる基であり、 $\text{Y}$ は炭素数 1 ～ 12 の酸素原子を介在してもよい 2 価炭化水素基であり、 $\text{R}^3$ は同一でも異なってもよい、炭素数 1 ～ 20 の非置換又は置換の 1 価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、又は下記一般式 (4)

[化4]



(式中、 $\text{R}^4$ は同一でも異なってもよい、炭素数 1 ～ 20 の非置換又は置換の 1 価炭化水素基、水素原子、水酸基、又は炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基である。 $g$ は 0 ～ 300 の整数である。)

で表される置換基である。 $f$ は 0 ～ 1, 000 の整数である。]

[請求項4]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の剥離紙又は剥離フィルム用シリコン組成物を紙基材又はフィルム基材へ塗工し、硬化させて得られた剥離紙又は剥離フィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069855

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D5/20(2006.01)i, C09D7/12  
(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, D21H19/32(2006.01)i,  
D21H27/00(2006.01)i,  
C08L83/05(2006.01)n, C08L83/07(2006.01)n

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/00, B32B27/00, C09D1/00-201/10, D21H19/32, D21H27/00, B29C33/68,  
B22C3/00, C09J7/00-04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2011-132532 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.),<br>07 July 2011 (07.07.2011),<br>claim 1; example 2<br>(Family: none)                                                                                                                                                | 1, 2, 4<br>3          |
| X<br>Y    | JP 2011-252142 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>15 December 2011 (15.12.2011),<br>claim 1; examples 1 to 6, 13 to 15<br>& EP 2385084 A1 & EP 2481783 A1<br>& KR 10-2011-0123683 A & CN 102352111 A<br>& TW 201211086 A & US 2011/0274935 A1<br>claim 1; examples 1 to 6, 13 to 15 | 1, 4<br>3             |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 August 2016 (25.08.16)

Date of mailing of the international search report  
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/069855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 4-323284 A (Nitto Denko Corp.),<br>12 November 1992 (12.11.1992),<br>claim 1; paragraphs [0028] to [0030];<br>referential example 3<br>(Family: none) | 3                     |
| P,X       | JP 2016-23288 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.,<br>Nissin Chemical Industry Co., Ltd.),<br>08 February 2016 (08.02.2016),<br>example 5<br>(Family: none)   | 1, 4                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D5/20(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, D21H19/32(2006.01)i, D21H27/00(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)n, C08L83/07(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00, B32B27/00, C09D1/00-201/10, D21H19/32, D21H27/00, B29C33/68, B22C3/00, C09J7/00-04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                         | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2011-132532 A（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社）2011.07.07, 請求項1、実施例2（ファミリーなし）                                                                                                            | 1, 2, 4        |
| Y               |                                                                                                                                                                                           | 3              |
| X               | JP 2011-252142 A（信越化学工業株式会社）2011.12.15, 請求項1、実施例1～6、13～15 & EP 2385084 A1 & EP 2481783 A1 & KR 10-2011-0123683 A & CN 102352111 A & TW 201211086 A & US 2011/0274935 A1、請求項1、実施例1～6、13～15 | 1, 4           |
| Y               |                                                                                                                                                                                           | 3              |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                  |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 4-323284 A (日東電工株式会社) 1992. 11. 12, 請求項 1、段落<br>[0028]～[0030]、参考例 3 (ファミリーなし) | 3              |
| P, X                  | JP 2016-23288 A (信越ポリマー株式会社、日信化学工業株式会社)<br>2016. 02. 08, 実施例 5 (ファミリーなし)         | 1, 4           |