

(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
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190047 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 183/07 (2006.01) *C09D 183/05* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *C09J 7/20* (2018.01)
C09D 7/40 (2018.01) *C09J 183/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009201

(22) 国際出願日: 2018年3月9日(09.03.2018)

(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 2017-078982 2017年4月12日(12.04.2017) 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: 土田 理 (TSUCHIDA Osamu); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 青木 俊司 (AOKI Shunji); 〒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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PRIMER COMPOSITION FOR PRESSURE-SENSITIVE SILICONE ADHESIVE, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: シリコン粘着剤用プライマー組成物及び物品

(57) Abstract: A primer composition for pressure-sensitive silicone adhesives which comprises (A) an organopolysiloxane including at least two alkenyl-containing organic groups in the molecule and having an alkenyl group content of 0.001-0.008 mol per 100 g of the organopolysiloxane, (B) an organopolysiloxane including at least two alkenyl-containing organic groups in the molecule and having an alkenyl group content of 0.15-1.3 mol per 100 g of the organopolysiloxane, (C) an organohydrogenpolysiloxane having at least three Si-H groups in the molecule but containing neither any alkoxy group nor any epoxy group, and (D) a platinum-group metal catalyst. The primer composition cures satisfactorily while sufficiently exhibiting adhesiveness to pressure-sensitive silicone adhesives. Even after having cured sufficiently, the primer composition can retain the satisfactory adhesiveness.

(57) 要約: (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、アルケニル基が100g中に0.001~0.008モル含まれるオルガノポリシロキサン、(B) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、アルケニル基が100g中に0.15~1.3モル含まれるオルガノポリシロキサン、(C) 1分子中に少なくとも3個のSi-H基を有し、アルコキシ基及びエポキシ基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(D) 白金族金属系触媒を含むシリコン粘着剤用プライマー組成物が、シリコン粘着剤との密着性を十分に発揮しつつ、同時にプライマー組成物の硬化性を良好にし、更には十分に硬化した後も良好な密着性を維持できる。

WO 2018/190047 A1

明 細 書

発明の名称：シリコーン粘着剤用プライマー組成物及び物品

技術分野

[0001] 本発明は、シリコーン粘着剤用プライマー組成物、及び該組成物の硬化皮膜を基材表面に有する物品等に関する。

背景技術

[0002] 粘着ラベルや粘着テープは、基材に粘着剤を塗工したものであり、産業上の様々な場面で使用されている。基材としては、紙やプラスチックフィルムなどが用いられており、紙基材の粘着ラベルなどは、店頭の商品の識別などには必要不可欠であり、日常生活のあらゆる場面で見ることができる。

[0003] 一方、プラスチックフィルムを基材として用いるものとしては、セロハンテープなどの汎用的なものも存在するが、高耐熱フィルムを基材とする耐熱性テープなど、より条件の厳しい環境で使用される高機能なテープ類なども例として挙げられる。

[0004] 粘着剤の素材についてみると、ゴム系、アクリル系、シリコーン系などがあるが、これらの中ではシリコーン系のものが最も耐久性が優れていると考えられている。具体的には、耐熱性、耐寒性、耐候性、耐薬品性及び電気絶縁性などが良好であり、これらの特性が必要なケースではシリコーン粘着剤を用いる。シリコーン粘着剤は、他の有機系粘着剤と比較すると高価であるが、それらの性能では対応できない産業用の高機能粘着製品の材料として使用される。

[0005] また、シリコーン粘着剤は、その素材の構造上、表面への濡れ性に非常に優れており、貼り付けた際に気泡を巻き込みにくいという特長も有する。この特長を活かし、最近では携帯電話などのディスプレイを保護する粘着フィルム用の粘着剤として使用されている。また、タッチパネル構造のスマートフォンやタブレット端末などは、指が直接画面に接触することで汚れやすいということがあるため、防汚性コーティングされたフィルムを画面に貼り付

けることが普及しており、使用量は増加している。

[0006] このような理由から、シリコン粘着剤は、プラスチックフィルムを基材として使用されることが多い。しかし、プラスチックフィルムは紙基材と比較して、塗工する樹脂との密着性が悪いことが指摘されている。密着性が悪いと、ロールで巻き取った際に裏移りしたり、被着体に貼り付けて時間が経過してから剥がす際に被着体に粘着層が移行してしまうなどの問題が発生することがある。

[0007] 以前より、この密着性の改善のために様々な対策がとられており、接着性の良い基材を使用する、基材をコロナ処理するなどの方法がある。また、プライマー処理も広く行われている方法であり、シリコン粘着剤用のプライマー組成物についても開発が進められている。

[0008] 特許文献1（特公平06-39584号公報）では、シラノール基で末端が封鎖されたオルガノポリシロキサンを主剤とした組成物を、金属触媒を用いて硬化させて得られる皮膜をプライマーとして使用し、その上に粘着層を形成することで基材との良好な密着性を実現している。しかし、プライマーの硬化性を良好にするためには錫触媒が有効であり、環境への負荷が懸念される点が問題となる。そこで新たに検討されているのが、白金族系の触媒を利用するヒドロシリル化付加硬化型のプライマー組成物である。

[0009] 特許文献2～5（特開2002-338890号公報、特開2010-184953号公報、特開2012-149240号公報、特開2013-139509号公報）では、アルケニル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサンを主剤とし、Si-H基を有するオルガノポリシロキサンを金属触媒でヒドロシリル化付加硬化させることで、得られた皮膜を粘着剤用のプライマーとして利用している。しかし、これらの発明については、いずれもプライマー組成物の硬化性については論じられておらず、プライマー塗工後の粘着剤との密着性についての議論に終始している。実際には、当該の組成物において十分な硬化性を確保する組成は一部に限られ、また先行例では硬化性と密着性を両立できる組成物は十分に見出されていない。

[0010] また、経験的にプライマーが完全硬化すると粘着剤の密着性が悪くなることが知られており、十分に硬化させたプライマーを使用して良好な密着性を維持する技術は確立されておらず、実現できればプライマーの汎用性が拡大できる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特公平06－39584号公報

特許文献2：特開2002－338890号公報

特許文献3：特開2010－184953号公報

特許文献4：特開2012－149240号公報

特許文献5：特開2013－139509号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シリコーン粘着剤との密着性を十分に発揮しつつ、同時にプライマー組成物の硬化性を良好にし、更には十分に硬化した後も良好な密着性を維持できるシリコーン粘着剤用プライマー組成物、及び該組成物の硬化皮膜を基材表面に有する物品等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

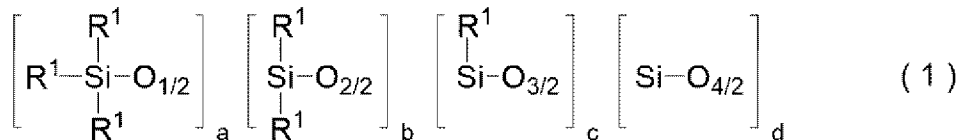
[0013] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、上述した特許文献2～5の共通点として、1種類のアルケニル基含有シロキサンのみを用いていることが問題であることを知見し、アルケニル基含有量が大きく異なる2種類以上のオルガノポリシロキサンを主剤として用いることにより、プライマー組成物の硬化性と、該組成物の硬化皮膜とシリコーン粘着剤との密着性とを両立させる組成を見出し、更にシランカップリング剤を併用することで十分に硬化させた後でも良好な密着性が維持できることを知見し、本発明をなすに至った。

[0014] 従って、本発明は、下記のシリコン粘着剤用プライマー組成物、及び該組成物の硬化皮膜を有する物品等を提供する。

[1]

(A) 下記平均組成式(1)

[化1]

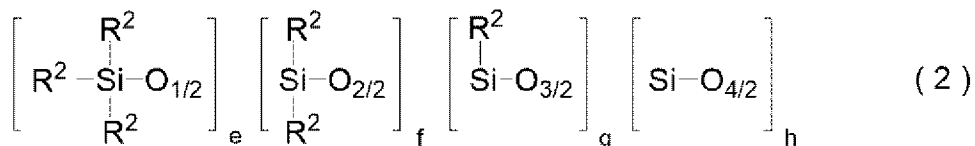


(式中、 R^1 は同一又は異なってもよい水酸基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^1 のうち少なくとも2個は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。 a は2以上の整数、 b は1以上の整数、 c 及び d は0以上の整数で、 $400 \leq a + b + c + d \leq 2000$ である。)

で表され、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、アルケニル基が100g中に0.001～0.008モル含まれるオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 下記平均組成式(2)

[化2]



(式中、 R^2 は同一又は異なってもよい水酸基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^2 のうち少なくとも2個は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。 $e \sim h$ は0以上の整数で、 $2 \leq e + f + g + h \leq 20$ である。)

で表され、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、ア

ルケニル基が100g中に0.15～1.3モル含まれるオルガノポリシロキサン：1～20質量部、

(C) 1分子中に少なくとも3個のSi-H基を有し、アルコキシ基及びエポキシ基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(A)成分及び(B)成分中のアルケニル基の合計に対し、Si-H基がモル比で0.5～30となる量、

(D) (A)成分及び(B)成分中のアルケニル基と(C)成分中のSi-H基をヒドロシリル化付加して硬化させるための白金族金属系触媒：金属質量が(A)成分に対して1～500ppmとなる量

を含むシリコーン粘着剤用プライマー組成物。

[2]

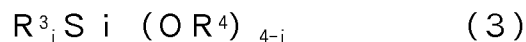
更に、(E)反応制御剤を(A)～(C)成分の合計100質量部に対し、0.01～5質量部含む[1]に記載のシリコーン粘着剤用プライマー組成物。

[3]

更に、(F)シランカップリング剤を(A)成分100質量部に対し、0.5～10質量部含む[1]又は[2]に記載のシリコーン粘着剤用プライマー組成物。

[4]

(F)成分が、下記一般式(3)



(式中、 R^3 は窒素、硫黄、リン及び錫元素を含まない1価の有機基であり、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基であり、 i は $1 \leq i \leq 3$ である。)

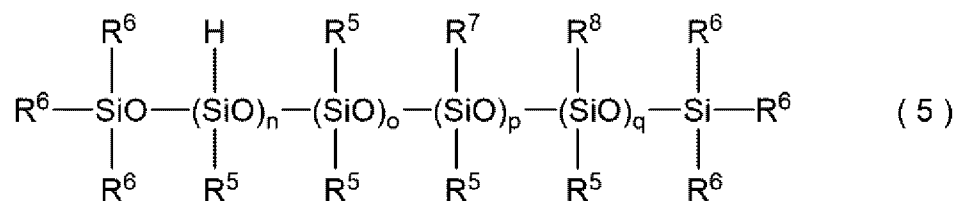
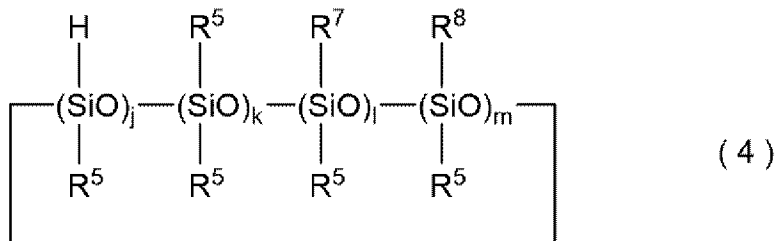
で表されるシランカップリング剤である[3]に記載のシリコーン粘着剤用プライマー組成物。

[5]

更に、(G)下記一般式(4)もしくは(5)で示される化合物を(A)成分100質量部に対し、0.1～10質量部含む[1]～[4]のいずれ

かに記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[化3]



(式中、 R^5 は同一又は異なっているいてもよい炭素数1～10の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、 R^6 は水素原子又は R^5 であり、 R^7 はエポキシ基含有有機基であり、 R^8 はアルコキシシリル基含有有機基である。 j 、 n はそれぞれ1以上の整数であり、 k 、 o はそれぞれ0以上の整数であり、 l 、 m 、 p 、 q はそれぞれ0以上の整数で、 $l+m$ 、 $p+q$ はそれぞれ1以上の整数である。)

[6]

更に、(H)有機溶剤を(A)成分100質量部に対し、5～2,000質量部含む[1]～[5]のいずれかに記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[7]

基材上に、[1]～[6]のいずれかに記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物の硬化皮膜を有する物品。

[8]

[7]に記載の物品のプライマー組成物の硬化皮膜表面上に、シリコン粘着剤組成物の硬化物を有する粘着性物品。

[9]

シリコーン粘着剤組成物がヒドロシリル化により硬化するものである〔8〕に記載の粘着性物品。

発明の効果

[0015] 本発明のシリコーン粘着剤用プライマー組成物を基材に塗工して硬化し、その上にシリコーン粘着剤組成物を塗工して硬化することによって、基材との密着性が良好なシリコーン粘着剤を用いた粘着性物品を提供することが可能となり、更に本発明のシリコーン粘着剤用プライマー組成物の硬化性が良好であることから、インラインで続けてシリコーン粘着剤を塗工して使用せずに、一度巻き取ってオフラインで使用することも可能となる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明についての詳細を記す。

本発明のシリコーン粘着剤用プライマー組成物は、

(A) 後述する式(1)で表され、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、アルケニル基が100g中に0.001～0.008モル含まれるオルガノポリシロキサン、

(B) 後述する式(2)で表され、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、アルケニル基が100g中に0.15～1.3モル含まれるオルガノポリシロキサン、

(C) 1分子中に少なくとも3個のSi-H基を有し、アルコキシ基及びエポキシ基を有さない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、必要により更に

(E) 反応制御剤、

(F) シランカップリング剤、

(G) 後述する式(4)もしくは(5)で示される化合物、

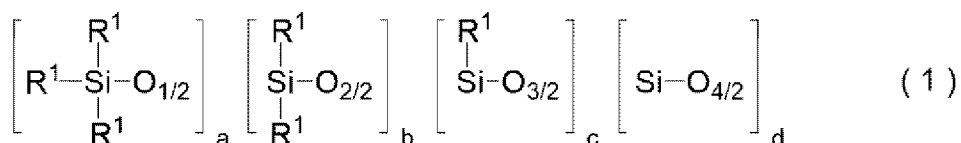
(H) 有機溶剤

を含むものである。

[0017] [(A) 成分]

(A) 成分は、下記平均組成式 (1) で表され、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサンである。

[化4]



(式中、R¹は同一又は異なっているいてもよい水酸基もしくは炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～10 の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基又は炭素数 2～10 のアルケニル基含有有機基であり、R¹のうち少なくとも 2 個は炭素数 2～10 のアルケニル基含有有機基を含む。a は 2 以上の整数、b は 1 以上の整数、c 及び d は 0 以上の整数で、 $400 \leq a + b + c + d \leq 2000$ である。)

[0018] 上記式 (1) において、R¹は水酸基もしくは炭素数 1～3 のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、炭素数 1～10、特に炭素数 1～8 の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基又は炭素数 2～10、特に炭素数 2～8 のアルケニル基含有有機基であり、そのうち 1 分子中の 2 個以上が炭素数 2～10 のアルケニル基含有有機基である。

[0019] R¹において、脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基として、具体的には、例えば、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、フェニル基等のアリール基などや、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された、トリフルオロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

[0020] また、R¹において、アルケニル基含有有機基として、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基

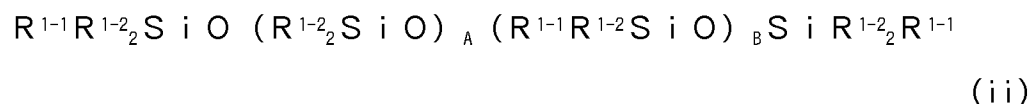
等のアクリロイルアルキル基及びメタクリロイルアルキル基、シクロヘキセニルエチル基等のシクロアルケニルアルキル基、ビニルオキシプロピル基等のアルケニルオキシアルキル基などが挙げられ、特にビニル基が好ましい。

[0021] 上記式(1)におけるa～dについて、aは2以上、好ましくは2～6の整数、bは1以上、好ましくは384～1,998の整数、c及びdは0以上、好ましくは0～5の整数で、 $400 \leq a + b + c + d \leq 2,000$ であり、好ましくは $450 \leq a + b + c + d \leq 1,900$ であり、更に好ましくは $500 \leq a + b + c + d \leq 1,800$ である。a+b+c+dが400以上である場合、基材との密着性が十分に得られ、2,000より大きい場合、硬化性が不十分となる。

[0022] (A)成分に含まれるアルケニル基の量は、オルガノポリシロキサン100gあたり0.001～0.008モルであり、0.0015～0.0075モルが好ましく、0.002～0.007モルがより好ましい。0.001モルよりも小さいと硬化性が不十分となり、0.008モル以下であると基材密着性が十分に得られる。

なお、本発明において、アルケニル基量の測定方法としては、サンプル中に10質量%ヨウ化カリウム水溶液を加えて攪拌して試験溶液を作製し、0.1規定のチオ硫酸ナトリウムを試験溶液が無色になるまで滴下することで測定することができる(以下、同じ)。

[0023] (A)成分としては、下記一般式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。



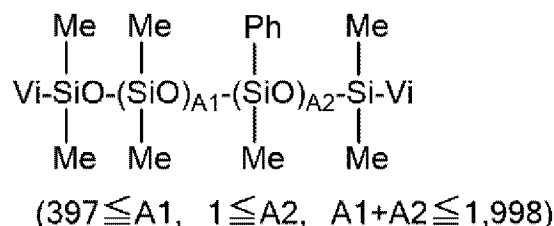
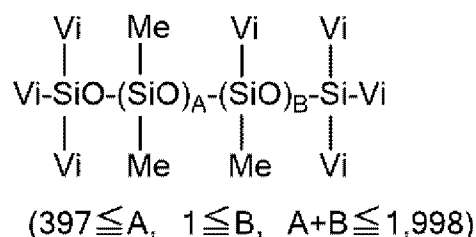
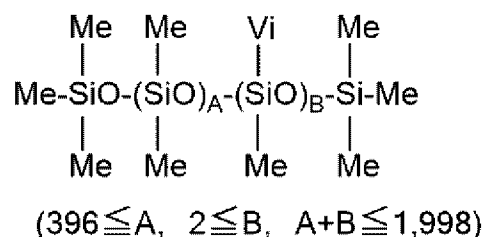
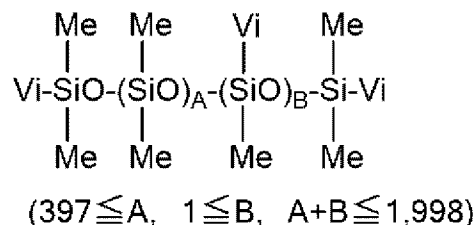
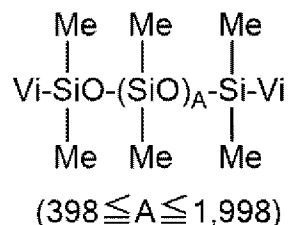
(式中、 R^{1-1} は同一又は異種の炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^{1-2} は同一又は異種の炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置

換もしくは置換の1価炭化水素基であり、式(i)において $A \geq 398$ 、式(ii)、(iii)、(iv)において $A+B \geq 398$ 、 $B \geq 1$ である(但し、分子中に $(R^{1-1}R^{1-2}SiO)_B$ 以外に R^{1-1} を有しない場合は $B \geq 2$ である。))

[0024] R^{1-1} 、 R^{1-2} としては、それぞれ上記 R^1 で例示されたものと同様のものが挙げられる。なお、式(i)において A は、 $398 \leq A \leq 1,988$ 、特に $448 \leq A \leq 1,898$ が好ましく、式(ii)、(iii)、(iv)において A 、 B は、 $398 \leq A+B \leq 1,998$ が好ましく、 $448 \leq A+B \leq 1,898$ がより好ましく、 $1 \leq B \leq 200$ が好ましく、 $2 \leq B \leq 100$ がより好ましい。

[0025] より具体的な(A)成分としては、下記一般式で表される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、フェニル基を示す。

[化5]



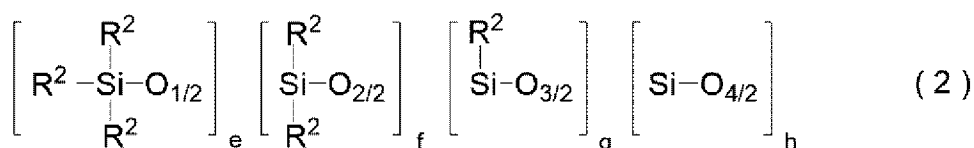
[0026] (A)成分は、通常、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの環状低

分子シロキサンと、アルケニル基含有有機基を含む環状低分子シロキサンとを、触媒を用いて開環重合させて製造するが、重合後は原料である環状低分子シロキサンを含有しているため、これを加熱及び減圧下で、反応生成物中に不活性気体を通気させながら、留去したものをを用いることが好ましい。

[0027] [(B) 成分]

(B) 成分は、下記平均組成式 (2) で表され、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサンである。

[化6]



(式中、 R^2 は同一又は異なっているがよい水酸基もしくは炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～10 の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基又は炭素数 2～10 のアルケニル基含有有機基であり、 R^2 のうち少なくとも 2 個は炭素数 2～10 のアルケニル基含有有機基を含む。 $e \sim h$ は 0 以上の整数で、 $2 \leq e + f + g + h \leq 20$ である。)

[0028] 上記式 (2) において、 R^2 は水酸基もしくは炭素数 1～3 のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、炭素数 1～10、特に炭素数 1～8 の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基又は炭素数 2～10、特に炭素数 2～8 のアルケニル基含有有機基であり、そのうち 1 分子中の 2 個以上が炭素数 2～10 のアルケニル基含有有機基である。

[0029] R^2 において、脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基として、具体的には、例えば、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、フェニル基等のアリール基などや、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された、トリフルオロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ま

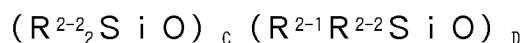
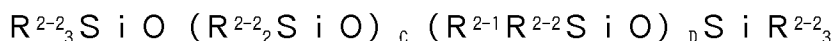
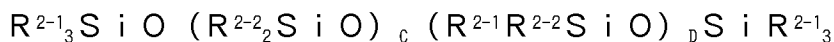
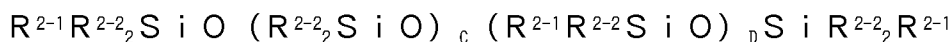
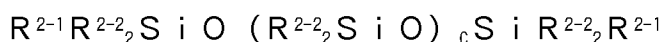
しい。

[0030] また、 R^2 において、アルケニル基含有有機基として、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等のアクリロイルアルキル基及びメタクリロイルアルキル基、シクロヘキセニルエチル基等のシクロアルケニルアルキル基、ビニルオキシプロピル基等のアルケニルオキシアルキル基などが挙げられ、特にビニル基が好ましい。

[0031] 上記式(2)における $e \sim h$ について、 $e \sim h$ は0以上の整数、好ましくは e は2～4の整数、 f は0～18、特に1～16の整数、 g は0～2の整数、 h は0～2の整数で、 $2 \leq e + f + g + h \leq 20$ であり、好ましくは $2 \leq e + f + g + h \leq 18$ である。 $e + f + g + h$ が2より小さい場合、基材との密着性が十分に得られず、20以下である場合、硬化性が十分となる。

[0032] (B)成分に含まれるアルケニル基の量は、オルガノポリシロキサン100gあたり0.15～1.3モルであり、0.18～1.25モルが好ましく、0.20～1.2モルがより好ましい。0.15モル以上であると硬化性が十分となり、1.3モルより大きいと基材密着性が十分に得られない。

[0033] (B)成分としては、下記一般式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

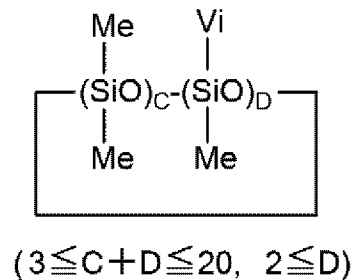
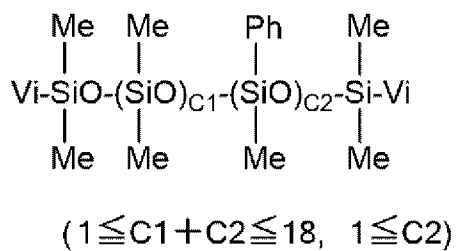
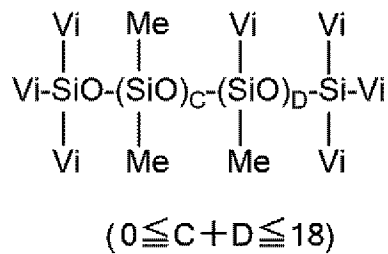
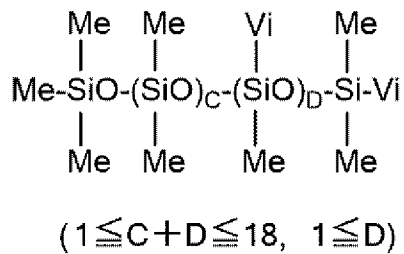
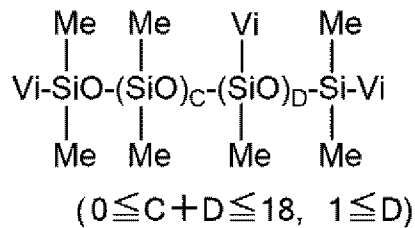
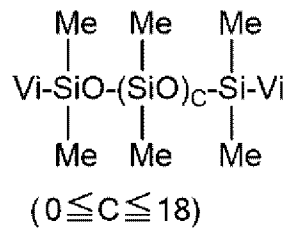


(式中、 R^{2-1} は同一又は異種の炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^{2-2} は同一又は異種の炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基であり、 $C \geq 0$ 、 $D \geq 0$ 、 C と D の合計は18以下である(但し、分子中に $(R^{2-1}R^{2-2}SiO)_D$ 以外に R^{2-1} を有しない場合は $D \geq 2$ である。))

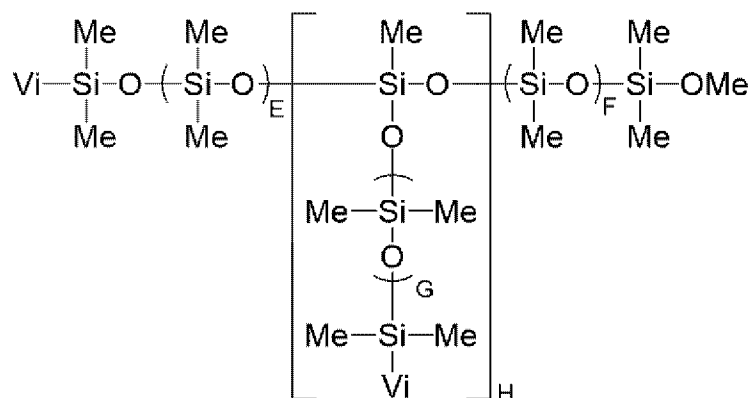
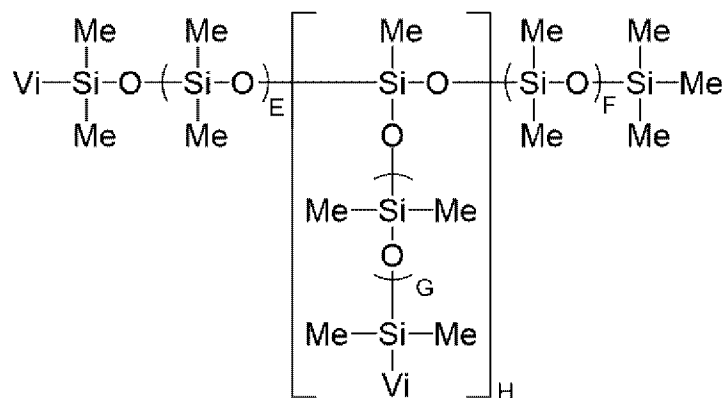
[0034] R^{2-1} , R^{2-2} としては、それぞれ上記 R^2 で例示されたものと同様のものが挙げられる。なお、 C , D は、 $0 \leq C \leq 18$ が好ましく、 $0 \leq D \leq 18$ が好ましく、 $0 \leq C + D \leq 18$ が好ましく、 $0 \leq C + D \leq 16$ がより好ましい。

[0035] より具体的な (B) 成分としては、下記一般式で表される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、フェニル基を示す。

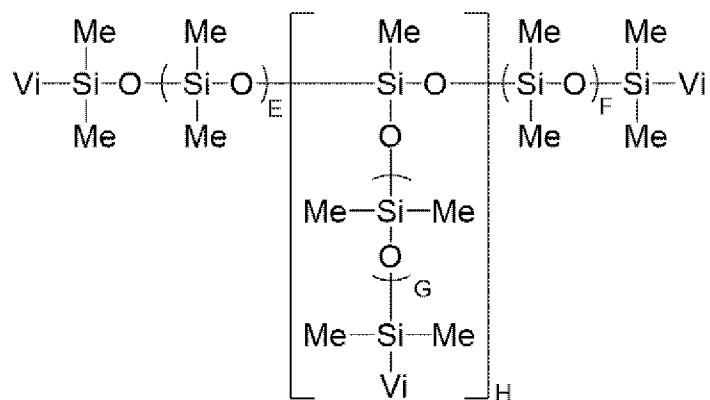
[化7]



[化8]



[化9]



$$(0 \leq E+F+(2+G) \times H \leq 18)$$

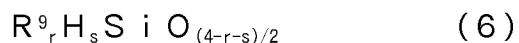
[0036] (B) 成分は、通常、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの環状低分子シロキサンと、アルケニル基含有有機基を含む環状低分子シロキサンとを、触媒を用いて開環重合させて製造するが、重合後は原料である環状低分

子シロキサンを含有しているため、これを加熱及び減圧下で、反応生成物中に不活性気体を通気させながら、留去したものをを用いることが好ましい。

[0037] (B) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対して 1～20 質量部であり、1～18 質量部が好ましく、1～15 質量部が更に好ましい。(B) 成分が 1 質量部未満ではプライマー組成物の硬化性が悪くなり、20 質量部を超えると基材との密着性が十分に得られない。

[0038] [(C) 成分]

(C) 成分は、1 分子中に少なくとも 3 個、好ましくは 5～100 個、より好ましくは 10～80 個の Si-H 基を有し、アルコキシ基及びエポキシ基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的な構造として、下記平均組成式 (6) で表されるものが挙げられる。



(式中、 R^{g} は独立に非置換又はハロゲン置換の炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基であり、 $r > 0$ 、 $s > 0$ 、 $0 < r + s \leq 3$ である。)

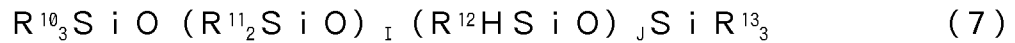
[0039] 上記式 (6) において、 R^{g} の炭素数 1～10、特に炭素数 1～8 の 1 価炭化水素基としては、脂肪族不飽和基を有さないものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基等や、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された、トリフルオロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が例示される。中でも、脂肪族飽和炭化水素基あるいは芳香族炭化水素基が好ましく、メチル基、フェニル基がより好ましい。

また、 r 、 s は、 $r > 0$ 、好ましくは $1 \leq r \leq 3$ 、 $s > 0$ 、好ましくは $1 \leq s \leq 3$ であり、 $0 < r + s \leq 3$ 、好ましくは $2 \leq r + s \leq 3$ である。

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網目状のいずれの構造であってもよい。この場合、1 分子中のケイ素原子の数 (又は重合度) は 2～300 個、特に 4～150 個程度

の室温（25℃）で液状のものが好適に用いられる。

[0040] (C) 成分としては、下記一般式（7）で表されるものを例示することができるが、これに限定されるものではない。



（式中、 R^{10} 、 R^{13} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～10、特に炭素数1～8の1価炭化水素基であり、 R^{11} 、 R^{12} はそれぞれ独立に炭素数1～10、特に炭素数1～8の1価炭化水素基であり、 I は $0 \leq I \leq 100$ であり、 J は $3 \leq J \leq 80$ である。）

[0041] 上記式（7）において、 R^{11} 、 R^{12} の炭素数1～10の1価炭化水素基としては、脂肪族不飽和基を有さないものが好ましく、例えば、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、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基等や、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。 R^{11} 、 R^{12} としては、脂肪族飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、メチル基、フェニル基がより好ましい。

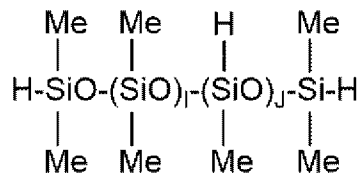
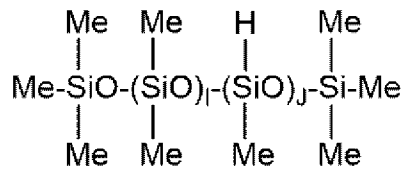
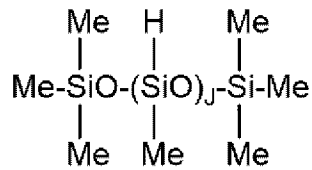
R^{10} 、 R^{13} は水素原子又は炭素数1～10の1価炭化水素基である。 R^{10} 、 R^{13} の炭素数1～10の1価炭化水素基としては、上記 R^{11} 、 R^{12} で例示したものと同様のものが例示され、 R^{10} 、 R^{13} としては、水素原子、脂肪族飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、水素原子、メチル基、フェニル基がより好ましい。

また、 I は $0 \leq I \leq 100$ であり、 $0 \leq I \leq 80$ が好ましく、 $0 < I \leq 80$ がより好ましく、 J は $3 \leq J \leq 80$ であり、 $5 \leq J \leq 70$ が好ましい。更に、 $10 \leq I + J \leq 150$ が好ましく、 $20 \leq I + J \leq 120$ がより好ましい。

[0042] (C) 成分の具体的な構造を表したものとしては、以下に示す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はメチル基を示す

。

[化10]



$$(0 \leq I \leq 100, 3 \leq J \leq 80)$$

[0043] (C) 成分は、通常、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状低分子シロキサンと、テトラメチルシクロテトラシロキサン等の Si-H 基を含有するシロキサンとを、酸触媒を用いて開環重合させて製造するが、重合後は原料である環状低分子シロキサンを含有しているため、これを加熱及び減圧下で、反応生成物中に不活性気体を通気させながら、留去したものをを用いることが好ましい。

[0044] (C) 成分の配合量は、(A)、(B) 成分中の合計アルケニル基に対し、(C) 成分中の Si-H 基がモル比 (Si-H 基/アルケニル基) で 0.5 ~ 3.0 となる量であり、1 ~ 2.5 となる量であることが好ましい。上記モル比が 0.5 未満では硬化性が不十分となり、3.0 を超えるとプライマー組成物の経時密着性が低下する。

[0045] [(D) 成分]

(D) 成分は、(A) 成分及び (B) 成分中のアルケニル基と (C) 成分及び後述する必要により配合される (G) 成分中の Si-H 基とをヒドロシ

リル化付加して硬化させるための白金族金属系触媒である。この触媒の中心金属としては、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウムなどの白金族金属が例として挙げられ、中でも白金が好適である。白金触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物などが挙げられる。

[0046] (D) 成分の含有量としては、(A) 成分の質量に対し、白金族金属系触媒中の金属質量が1～500ppmとなる量が好ましく、2～450ppmとなる量がより好ましい。1ppm未満では、反応が遅く、硬化不十分となり、500ppmを超えると、処理浴の反応性が高くなることで使用可能時間が短くなり、上手く塗工できない場合がある。

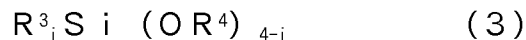
[0047] [(E) 成分]

(E) 成分は反応制御剤であり、組成物を調合乃至基材上に硬化させて粘着層を形成する際に、加熱硬化の以前に付加反応が開始して処理液が増粘やゲル化を起こさないようにするために添加する成分である。反応制御剤は、付加反応触媒である白金族金属に配位して付加反応を抑制し、加熱硬化させるときには配位がはずれて触媒活性が発現する。反応制御剤としては、付加反応硬化型シリコーン組成物に従来使用されている反応制御剤はいずれも使用することができる。具体例としては、3-メチルー1-ブチン-3-オール、3-メチルー1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチルー1-ヘキシン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサノール、3-メチルー3-トリメチルシロキシ-1-ブチン、3-メチルー3-トリメチルシロキシ-1-ペンチン、3,5-ジメチルー3-トリメチルシロキシ-1-ヘキシン、1-エチニルー1-トリメチルシロキシシクロヘキサン、ビス(2,2-ジメチルー3-ブチノキシ)ジメチルシラン、1,3,5,7-テトラメチルー1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルー1,3-ジビニルジシロキサン、マレイン酸エステル、アジピン酸エステル等が挙げられる。

[0048] (E) 成分の配合量は、(A)～(C) 成分の合計 100 質量部に対し、0.01～5 質量部が好ましく、0.05～2 質量部がより好ましい。0.01 質量部よりも少ないと反応を抑制できず、作業前に組成物が硬化してしまう場合があり、5 質量部よりも多いと反応が遅くなり硬化が不十分となる場合がある。

[0049] [(F) 成分]

(F) 成分はシランカップリング剤であり、該成分を配合することにより、本発明の組成物を硬化させた後でも該硬化物とシリコーン粘着剤との密着性が良好なものとなる。(F) 成分としては、下記一般式 (3) で表されるものを用いることができる。



(式中、 R^3 は窒素、硫黄、リン及び錫元素を含まない 1 価の有機基であり、 R^4 は炭素数 1～4 のメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基であり、 i は $1 \leq i \leq 3$ 、好ましくは 1 又は 2、より好ましくは 1 である。)

[0050] 上記式 (3) において、 R^3 は窒素、硫黄、リン及び錫元素を含まない 1 価の有機基であり、炭素数 1～10、特に炭素数 1～8 の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基、炭素数 2～10、特に炭素数 2～8 のアルケニル基含有有機基、炭素数 2～10、特に炭素数 3～8 のエポキシ基含有有機基などが挙げられる。

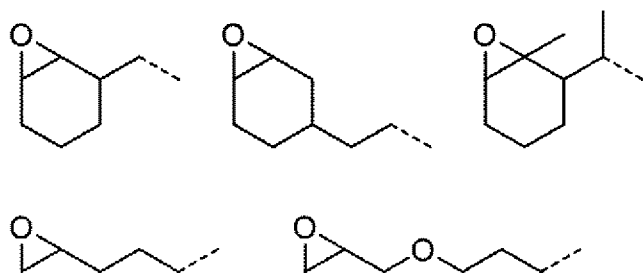
[0051] R^3 において、脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基などや、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された、トリフルオロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が例示される。

[0052] また、 R^3 において、アルケニル基含有有機基として、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、ア

クリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等のアクリロイルアルキル基及びメタクリロイルアルキル基、シクロヘキセニルエチル基等のシクロアルケニルアルキル基、ビニルオキシプロピル基等のアルケニルオキシアルキル基などが挙げられる。

[0053] R^3 において、エポキシ基含有有機基として、具体的には、下記に示す構造のものが例示される。

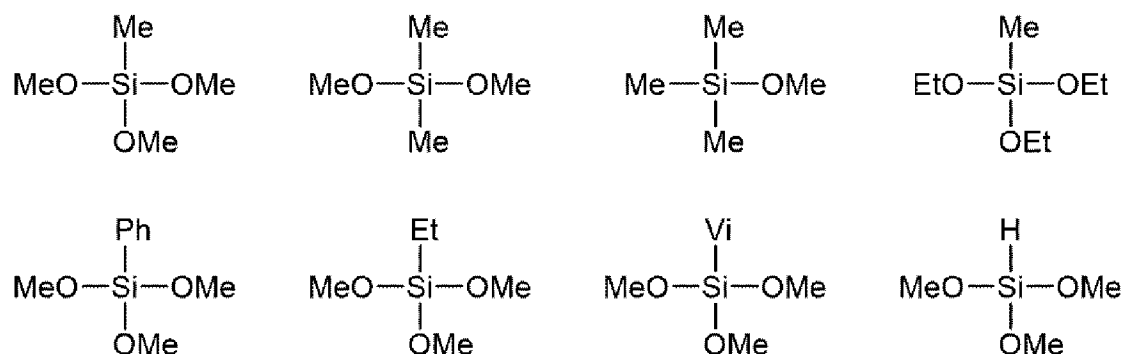
[化11]



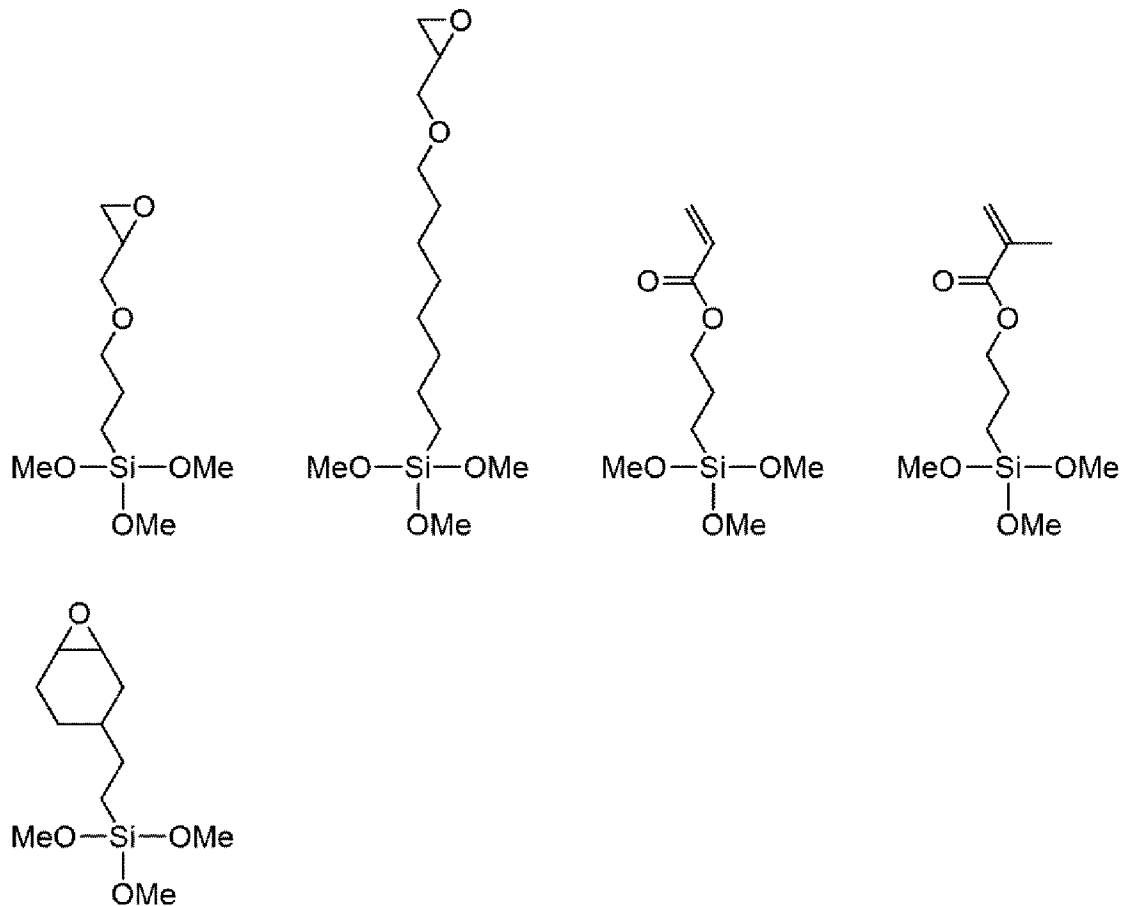
(式中、破線は結合手である。)

[0054] (F) 成分の具体的な構造を表したものとしては、以下に示すようなもの等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中の Me, Et, Vi, Ph はそれぞれメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基を示す。

[化12]



[化13]

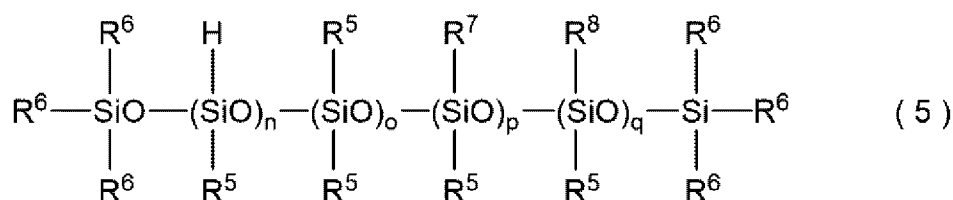
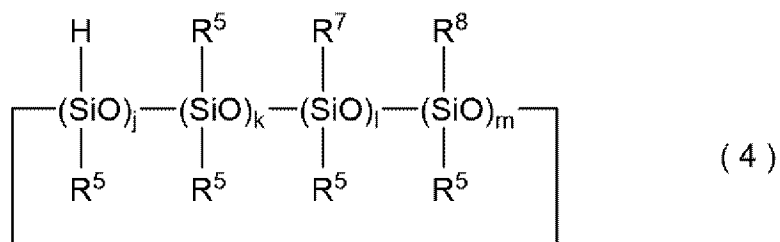


[0055] (F) 成分を配合する場合の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.5～10 質量部であることが好ましく、1～8 質量部であることがより好ましい。(F) 成分が多すぎるとプライマー組成物の硬化性が悪くなる場合があり、少なすぎると十分なプライマー効果が得られない場合がある。

[0056] [(G) 成分]

(G) 成分は、下記一般式 (4) もしくは (5) で示される化合物であり、プライマー組成物とシリコン粘着剤の密着性を更に向上させる効果を得るために添加する任意成分である。なお、(G) 成分は、アルケニル基を含まない点で (A)、(B) 成分と相違し、またアルコキシ基あるいはエポキシ基を含有する点で (C) 成分と相違するものである。

[化14]

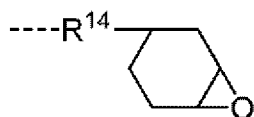
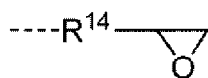


(式中、 R^5 は同一又は異なっているいてもよい炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は水素原子又は R^5 であり、 R^7 はエポキシ基含有有機基であり、 R^8 はアルコキシシリル基含有有機基である。 j 、 n はそれぞれ1以上の整数であり、 k 、 o はそれぞれ0以上の整数であり、 l 、 m 、 p 、 q はそれぞれ0以上の整数で、 $l+m$ 、 $p+q$ はそれぞれ1以上の整数である。)

[0057] 上記式(4)、(5)において、 R^5 は炭素数1～10、特に炭素数1～8の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、例えば、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、フェニル基等のアリール基などや、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換された、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が例示され、特にメチル基が好ましい。

[0058] R^7 はエポキシ基含有有機基であり、具体的には以下の炭素数3～12、特に炭素数4～10のものが挙げられる。

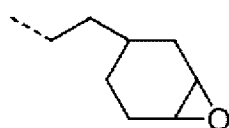
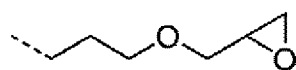
[化15]



(式中、 R^{14} は酸素原子を介在してもよい炭素数1～6、好ましくは2～4のアルキレン基(又はオキシアルキレン基)である。破線は結合手である。)

[0059] 具体的には、下記のエポキシ基含有アルキル基を例示することができる。

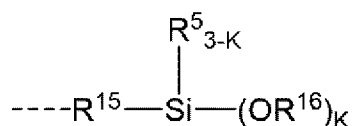
[化16]



(式中、破線は結合手である。)

[0060] R^8 のアルコキシシリル基含有有機基としては、下記のアルコキシシリル基含有アルキル基が挙げられる。

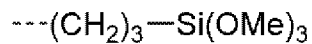
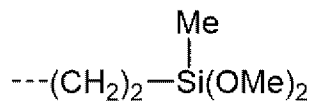
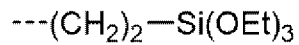
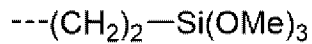
[化17]



(式中、 R^{15} は炭素数1～6、好ましくは2～4のアルキレン基であり、 R^{16} は炭素数1～6のアルキル基であり、 R^5 は上記と同じであり、 K は1～3の整数、好ましくは2又は3である。破線は結合手である。)

[0061] 具体的には下記のものを例示することができる。なお、下記式中のMe, Etはそれぞれメチル基、エチル基を示す。

[化18]

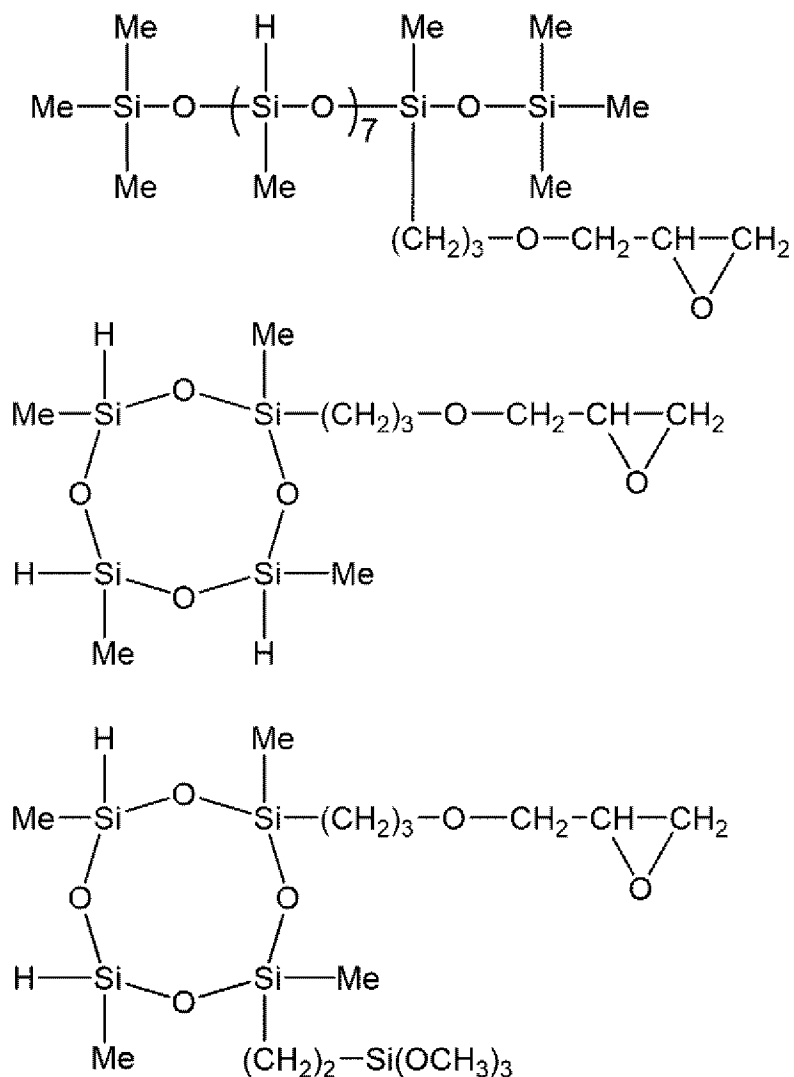


[0062] j , n はそれぞれ1以上、特に1～8の整数であり、 k , o はそれぞれ0以上、特に0～2の整数であり、 l , m , p , q はそれぞれ0以上の整数、好ましくは l は0, 1又は2、 m は0, 1又は2、 p は0, 1又は2、 q は0, 1又は2であり、 $l + m$, $p + q$ はそれぞれ1以上、特に1又は2である。

また、 $j + k + l + m$ は3～8、特に4～6の整数であることが好ましく、 $n + o + p + q$ は3～8、特に4～6の整数であることが好ましい。

[0063] (G)成分の具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、下記式中のMeはメチル基を示す。

[化19]



[0064] (G) 成分を添加する場合の添加量は、(A) 成分 100 質量部に対し、0.1～10 質量部であり、0.2～8 質量部が好ましく、0.3～5 質量部がより好ましい。0.1 質量部未満では十分なプライマー効果が得られない場合があり、10 質量部よりも多いとプライマー組成物の硬化に不利となる場合がある。

[0065] [(H) 成分]

(H) 成分は有機溶剤であり、組成物の粘度を低くして作業性を向上させる、あるいは基材へ塗工したときの濡れ性を改善するためなどに使用される任意成分である。有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、シク

ロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソパラフィンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、工業用ガソリン（ゴム揮発油等）、石油ベンジン、ソルベントナフサなどの炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、プロピレンジリコールモノメチルエーテルアセタート、2-ブトキシエチルアセタートなどのエステルとエーテル部分を有する溶剤、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、トリス（トリメチルシロキシ）メチルシラン、テトラキス（トリメチルシロキシ）シランなどのシロキサン系溶剤、トリフルオロトルエン、ヘキサフルオロキシレン、メチルノナフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテルなどのフッ素系溶剤、又はこれらの混合溶剤などが挙げられ、使用するのに好ましいのは工業用ガソリン（ゴム揮発油等）やイソパラフィンである。

[0066] (H) 成分の添加量は、(A) 成分100質量部に対し、0～2, 000質量部であり、好ましくは0～1, 500質量部であり、より好ましくは0～1, 000質量部である。2, 000質量部より多くなると、塗工性が悪くなる場合がある。なお、(H) 成分を配合する場合、(A) 成分100質量部に対し、5質量部以上とすることが好ましい。

[0067] 本発明のシリコーン粘着剤用プライマー組成物は、該組成物を基材に塗工、硬化して基材表面に硬化皮膜を形成することで、シリコーン粘着剤との密着性を向上させることのできる表面処理基材を提供することができる。

[0068] 該組成物を塗工する基材としては、紙やプラスチックフィルム、ガラス、

金属が選択される。紙としては、上質紙、コート紙、アート紙、グラシン紙、ポリエチレンラミネート紙、クラフト紙などが挙げられる。プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルムなどが挙げられる。ガラスとしては、厚みや種類などについて特に制限はなく、化学強化処理などをしたものでもよい。また、ガラス繊維も適用でき、ガラス繊維は単体でも他の樹脂と複合したものを使用してもよい。金属としては、アルミニウム箔、銅箔、金箔、銀箔、ニッケル箔などが例示される。該組成物を塗工、硬化させた後にシリコン粘着剤組成物を塗工して使用する場合には、ポリエステルフィルムやポリイミドフィルムが好ましい。

[0069] 該組成物の基材への塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、例えば、ワイヤーバー、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、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工等が挙げられる。

[0070] 該組成物の基材への塗工量は、固形分で $0.1 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲、特に $0.2 \sim 1.8 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、硬化条件としては $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 、特に $100 \sim 160^\circ\text{C}$ で10秒～10分、特に30秒～8分加熱すればよいが、この限りではない。

[0071] 該組成物により処理された基材の表面上にシリコン粘着剤組成物を塗工、硬化することで基材とシリコン粘着剤との密着性が良好な粘着性物品を得ることができる。

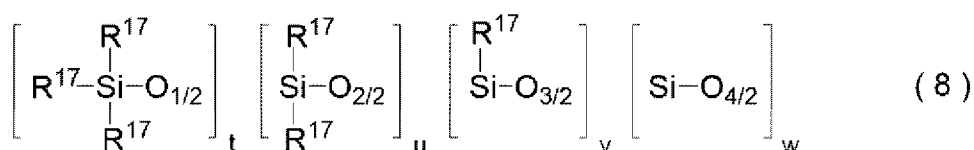
ここで、シリコン粘着剤組成物としては、白金系触媒によって硬化させ

る付加硬化型のオルガノポリシロキサン組成物が好ましく、具体的には、後述する（I）成分、（J）成分、及び前記（C）成分、（D）成分、（E）成分（（C）成分～（E）成分はそれぞれ前記の通りである）を含有してなるシリコーン粘着剤組成物を用いることが好ましい。

[0072] [（I）成分]

（I）成分は、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有するオルガノポリシロキサンである。具体的な構造としては、下記平均組成式（8）で示されるものが挙げられる。

[化20]



（式中、 R^{17} は同一又は異なってもよい炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^{17} のうち少なくとも2個は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。 t は2以上の整数、 u は1以上の整数、 v 及び w は0以上の整数で、 $50 \leq t + u + v + w \leq 120$ である。）

[0073] 上記式（8）において、 R^{17} は炭素数1～10、特に炭素数1～8の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は炭素数2～10、特に炭素数2～8のアルケニル基含有有機基であり、そのうち1分子中の2個以上が炭素数2～10のアルケニル基含有有機基である。

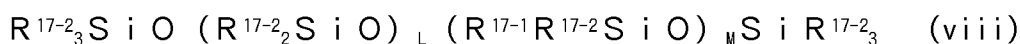
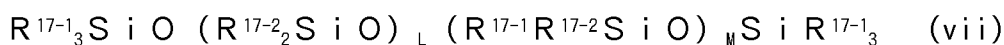
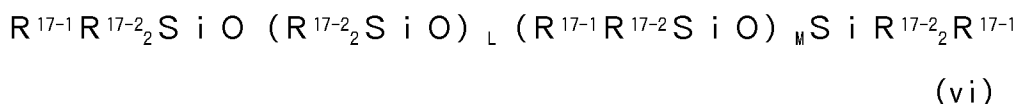
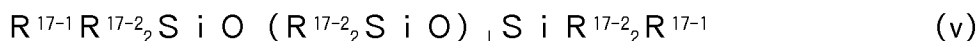
[0074] R^{17} において、脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基などや、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されたトリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

[0075] また、 R^{17} において、アルケニル基含有有機基として、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等のアクリロイルアルキル基及びメタクリロイルアルキル基、シクロヘキセニルエチル基等のシクロアルケニルアルキル基、ビニルオキシプロピル基等のアルケニルオキシアルキル基などが挙げられ、特にビニル基が好ましい。

[0076] 上記式(8)における $t \sim w$ について、 t は2以上、好ましくは2～6の整数、 u は1以上、好ましくは3～11、998の整数、 v 及び w は0以上、好ましくは0～5の整数で、 $50 \leq t + u + v + w \leq 12,000$ であり、好ましくは $100 \leq t + u + v + w \leq 10,000$ である。 $t + u + v + w$ が50より小さいと架橋点が多くなりすぎることによって反応性が低下するおそれがあり、12,000より大きいと組成物の粘度が非常に高くなるため攪拌混合しにくくなる等、作業性が悪くなるおそれがある。

[0077] (I) 成分に含まれるアルケニル基の量は、オルガノポリシロキサン100gあたり0.0005～0.05モルが好ましく、0.0006～0.04モルがより好ましく、0.0007～0.03モルが更に好ましい。0.0005モルよりも小さいと架橋密度が小さくなり、粘着層の凝集破壊が生じる場合があり、0.05モルよりも大きいと粘着層が硬くなり、適切な粘着力やタックが得られない場合がある。

[0078] (I) 成分としては、下記一般式で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。



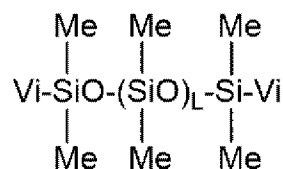
(式中、 R^{17-1} は同一又は異種の炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^{17-2} は同一又は異種の炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない

非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基であり、式 (v) において $L \geq 48$ 、式 (vi)、(vii)、(viii) において $L + M \geq 48$ 、 $M \geq 1$ である（但し、分子中に $(R^{17-1} R^{17-2} Si O)_M$ 以外に R^{17-1} を有しない場合は $M \geq 2$ である。）。

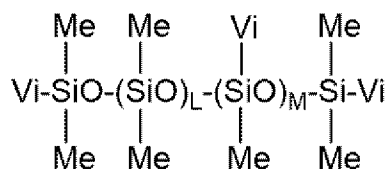
[0079] R^{17-1} 、 R^{17-2} としては、それぞれ上記 R^{17} で例示されたものと同様のものが挙げられる。なお、式 (v) において L は、 $48 \leq L \leq 11,998$ 、特に $98 \leq L \leq 9,998$ が好ましく、式 (vi)、(vii)、(viii) において L 、 M は、 $48 \leq L + M \leq 11,998$ が好ましく、 $98 \leq L + M \leq 9,998$ がより好ましく、 $1 \leq M \leq 1,000$ が好ましく、 $2 \leq M \leq 800$ がより好ましい。

[0080] より具体的な (I) 成分としては、下記一般式で表される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、フェニル基を示す。

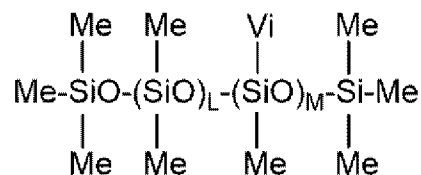
[化21]



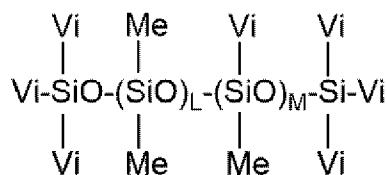
($48 \leq L \leq 11,998$)



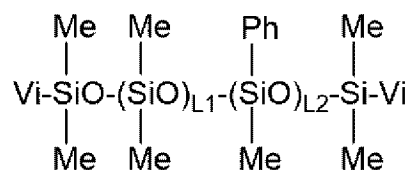
($47 \leq L$, $1 \leq M$, $L + M \leq 11,998$)



($46 \leq L$, $2 \leq M$, $L + M \leq 11,998$)



($47 \leq L$, $1 \leq M$, $L + M \leq 11,998$)



($47 \leq L1$, $1 \leq L2$, $L1 + L2 \leq 11,998$)

[0081] (I) 成分は、通常、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの環状低分子シロキサンと、アルケニル基含有有機基を含む環状低分子シロキサンとを、触媒を用いて開環重合させて製造するが、重合後は原料である環状低分子シロキサンを含有しているため、これを加熱及び減圧下で、反応生成物中に不活性気体を通気させながら、留去したものをを用いることが好ましい。

[0082] [(J) 成分]

(J) 成分は、 $R^{18}_3SiO_{1/2}$ 単位（式中、 R^{18} は独立に炭素数 1 ～ 10 の脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基又は炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基である。）及び $SiO_{4/2}$ 単位を含有し、 $(R^{18}_3SiO_{1/2} \text{ 単位}) / (SiO_{4/2} \text{ 単位})$ で表されるモル比が、0.5 ～ 1.0 であるオルガノポリシロキサンである。このモル比が 0.5 未満では、粘着力やタックが低下するおそれがあり、1.0 を超える場合には、粘着力や保持力が低下するおそれがある。なお、上記モル比は 0.6 ～ 0.9 が好ましい。

[0083] R^{18} は独立に炭素数 1 ～ 10 の脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基又は炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基であり、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 2 ～ 6 のアルキル基、フェニル基、トリル基等の炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましい。炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基等が好ましい。

[0084] (J) 成分は、 R^{18} 以外にシラノール基や加水分解性のアルコキシ基を含んでいてもよく、これらの基を含む場合、その含有量は (J) 成分の総質量の 0.01 ～ 4 質量% となる量が好ましく、0.05 ～ 3.5 質量% となる量がより好ましい。上記含有量が 0.01 質量% よりも少ないと粘着剤の凝集力が低くなるおそれがあり、4 質量% よりも多いと粘着剤のタックが低下するおそれがある。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等を挙げることができ、使用する場合にはメトキシ基が好ましい。

[0085] (J) 成分は 2 種以上を併用してもよい。また、(I) 成分とは相違し、

本発明の特性を損なわない範囲で $R^{18}_2SiO_{2/2}$ 単位、 $R^{18}SiO_{3/2}$ 単位を合計で、 $R^{13}_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位との合計に対して 0～20 モル%、特に 0～10 モル%の割合において (J) 成分に含有させることも可能である。

[0086] (J) 成分は、触媒存在下において縮合反応させて得てもよい。これは、表面に存在する加水分解性基同士を反応させる作業であり、粘着力の向上等の効果が見込める。アルカリ性触媒を用い、室温～還流下で反応させ、必要に応じて中和すればよい。また、この作業は (I) 成分共存下で行ってもよい。

[0087] アルカリ性触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸水素塩；ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシド等の金属アルコキシド；ブチルリチウム等の有機金属；カリウムシラノレート；アンモニアガス、アンモニア水、メチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の窒素化合物等が挙げられるが、アンモニアガス又はアンモニア水が好ましい。縮合反応の温度は、室温から有機溶剤の還流温度で行えばよい。反応時間は、特に限定されないが、0.5～20 時間、好ましくは 1～16 時間とすればよい。更に、反応終了後、必要に応じて、アルカリ性触媒を中和する中和剤を添加してもよい。中和剤としては、塩化水素、二酸化炭素等の酸性ガス；酢酸、オクチル酸、クエン酸等の有機酸；塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸等が挙げられる。アルカリ性触媒としてアンモニアガス又はアンモニア水、低沸点のアミン化合物を用いた場合は、窒素等の不活性ガスを通気し留去してもよい。

[0088] (I) 成分の配合量は 100～30 質量部、(J) 成分の配合量は 70～0 質量部（但し、(I) 成分と (J) 成分の合計は 100 質量部）であって、(J) 成分が含まれない場合もある。(I)，(J) 成分の配合質量比は、 $(I)/(J) = 100/0 \sim 30/70$ であり、 $100/0 \sim 35/65$ が好ましい。

[0089] シリコーン粘着剤組成物に用いる (C) 成分 ($Si-H$ 基を 1 分子中に 3

個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン)の配合量は、(I)成分及び(J)成分中のアルケニル基の合計に対する(C)成分中のSi-H基のモル比(Si-H基/アルケニル基)が0.5~30となる量であることが好ましく、1~25となる量であることがより好ましい。0.5未満では架橋密度が低くなり、これに保持力が悪くなるなど粘着特性が十分に得られない場合があり、30を超えると粘着力やタックが小さくなり、処理浴の可使時間が短くなる場合がある。

[0090] シリコーン粘着剤組成物に用いる(D)成分(白金族金属系触媒)の配合量は、(I)成分と(J)成分の合計質量に対し、白金族金属系触媒中の金属質量が1~500ppmとなる量であることが好ましく、5~400ppmとなる量がより好ましい。1ppm未満では粘着剤が十分に硬化しない場合があり、500ppmより多いと処理浴の可使時間が短くなる場合がある。

[0091] シリコーン粘着剤組成物に用いる(E)成分(反応制御剤)の配合量は、(I)成分と(J)成分と(C)成分の合計100質量部に対して0.01~5質量部が好ましく、0.05~2質量部がより好ましい。0.01質量部よりも少ないと反応を抑制できず、作業前に組成物が硬化してしまう場合があり、5質量部よりも多いと反応が遅くなり硬化が不十分となる場合がある。

[0092] 上記成分を配合したシリコーン粘着剤組成物の粘度が高くハンドリングが困難である場合には適当な有機溶剤を用い希釈することができる。この有機溶剤は、上記(H)成分と同様のものを使用することができる。有機溶剤の配合量は、(I)成分100質量部に対し、0~2,000質量部であり、好ましくは0~1,500質量部、より好ましくは0~1,000質量部である。2,000質量部より多くなると、塗工性が悪くなる場合がある。なお、有機溶剤を配合する場合、(I)成分100質量部に対し、10質量部以上とすることが好ましい。

[0093] シリコーン粘着剤組成物は、上記各成分を均一に混合することにより調製

できる。一般的に、シリコーン粘着剤組成物は、使用する直前に触媒を均一に混合して使用する。

[0094] シリコーン粘着剤組成物の基材への塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、例えば、アプリケーター、ワイヤーバー、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、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工等が挙げられる。

[0095] 硬化後の粘着層の厚みは $1 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることができるが、この限りではない。硬化条件としては $80 \sim 180^\circ\text{C}$ 、特に $100 \sim 160^\circ\text{C}$ で10秒 $\sim$ 10分、特に30秒 $\sim$ 8分加熱すればよいが、この限りではない。

実施例

[0096] 以下、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。また、下記例において、Meはメチル基、Viはビニル基、Etはエチル基、Phはフェニル基を表す。

[0097] <プライマー硬化性>

シリコーン粘着剤用プライマー組成物を厚み $25 \mu\text{m}$ 、幅 25mm のポリエチレンテレフタレート（PET）に硬化後の固形分が $0.5 \text{g}/\text{m}^2$ となるようにワイヤーバーを用いて塗工して $130^\circ\text{C}/1$ 分で風乾させた。得られたプライマー処理基材のシリコーン塗工面を指で触り、下記のように硬化性を評価した。

○： 指の跡が残らない

×： 指の跡が残る

[0098] <密着性>

前述のように作製して得られたプライマー処理基材上に、シリコーン粘着剤組成物を硬化後の厚みが $30 \mu\text{m}$ となるようにアプリケーターを用いて塗工し、 130°C にて1分間硬化させて得られたテープの側方 2mm を切断した。その後、引き裂き、両側より引っ張り、粘着層が基材から浮き上がるかどうかを目視で確認し、下記のように評価した。

○： 浮き上がらない

×： 浮き上がる

[0099] <伸び>

密着性評価の項目において、テープを引き裂いていき、基材が分離した状態から更に引っ張り、その際に生じた粘着層が伸びた量（mm）を測定した。この値は、小さいほど密着性が良好であることを示す。

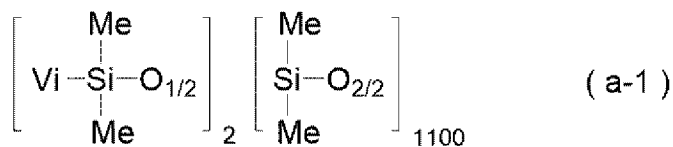
なお、密着性、伸びについては、プライマーの硬化時間を1分としたものと、5分としたものの2水準で評価した。

[0100] [実施例1]

シリコン粘着剤用プライマー組成物の調製

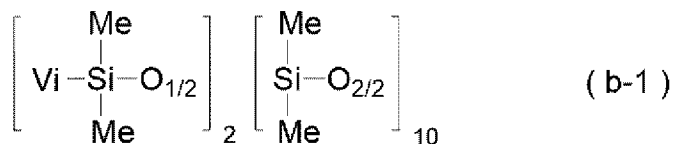
(A) 成分として、下記平均組成式（a-1）で表されるジメチルポリシロキサン（100gあたりビニル基0.00245モル含有）100質量部、

[化22]



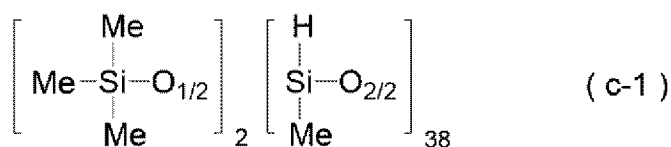
(B) 成分として、下記平均組成式（b-1）で表されるジメチルポリシロキサン（100gあたりビニル基0.2160モル含有）3質量部、

[化23]



(C) 成分として、下記平均組成式（c-1）で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン0.97質量部、

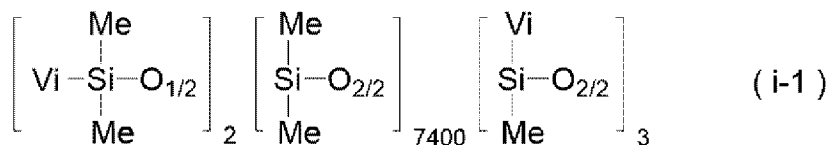
[化24]



(E) 成分として、エチニルシクロヘキサノール 0.60 質量部、
 (H) 成分として、ゴム揮発油 242.00 質量部
 を混合し、固形分 30 質量%の混合液を作製した後、
 (D) 成分として、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシ
 ロキサン白金(0)錯体の白金分を 0.5 質量%含むトルエン溶液 0.5 質
 量部
 を添加し、ヘキサンとメチルエチルケトンを経質量比 1 : 1 で混合した溶液で
 固形分が 5 質量%となるように希釈することで、シリコーン粘着剤用プライ
 マー組成物 1 を作製した((C)成分中の Si-H 基は、(A)成分及び (B)
 成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

[0101] シリコーン粘着剤組成物の調製

(I) 成分として、下記平均組成式 (i-1) で表されるジメチルポリシ
 ロキサン (100 g あたりビニル基 0.00091 モル含有) 35 質量部、
 [化25]



(J) 成分として、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び SiO_2 単位を含有し、($\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位) / (SiO_2 単位) のモル比が 0.85 であるメチルポリシロキサ
 ンの 60 質量%トルエン溶液を不揮発分として 65 質量部、

(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルハイドロジェンポリ
 シロキサン 0.23 質量部、

(E) 成分として、エチニルシクロヘキサノール 0.25 質量部
 を混合し、トルエンで希釈して固形分 60 質量%の組成物を得た。得られた
 組成物 100 質量部に、トルエン 50 質量部を加え、更に

(D) 成分として、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシ
 ロキサン白金(0)錯体の白金分を 0.5 質量%含むトルエン溶液 0.5 質
 量部

を添加し、シリコーン粘着剤組成物を作製した（（C）成分中のSi-H基は、（I）成分中のビニル基に対しモル比で11.4倍）。

[0102] 上記で得られたこれらの組成物を用い、上述した方法により、プライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表1に示す。

[0103] [実施例2]

（B）成分として、上記式（b-1）で表されるジメチルポリシロキサンを5質量部、（C）成分として、上記式（c-1）で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを1.44質量部、（H）成分として、ゴム揮発油を247.76質量部とした以外は、実施例1と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物2を作製した（（C）成分中のSi-H基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で1.7倍）。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物2を用いる以外は実施例1と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表1に示す。

[0104] [実施例3]

（B）成分として、上記式（b-1）で表されるジメチルポリシロキサンを10質量部、（C）成分として、上記式（c-1）で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを2.62質量部、（H）成分として、ゴム揮発油を262.18質量部とした以外は、実施例1と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物3を作製した（（C）成分中のSi-H基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で1.7倍）。

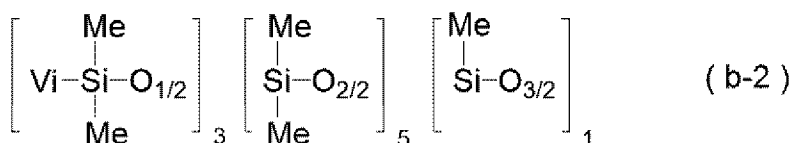
上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物3を用いる以外は実施例1と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表1に示す。

[0105] [実施例4]

（B）成分として、下記平均組成式（b-2）で表されるジメチルポリシ

ロキサン（１００ｇあたりビニル基０．４１９０モル含有）を３質量部用い、

[化26]



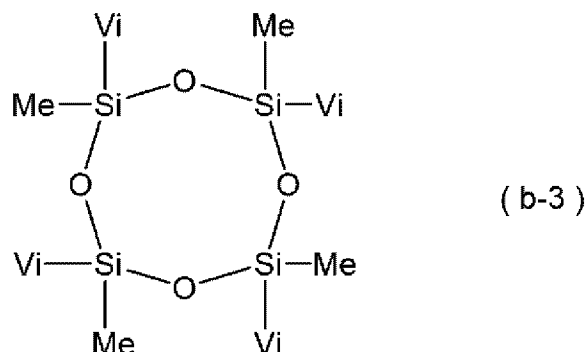
（Ｃ）成分として、上記式（ｃ－１）で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンを１．６４質量部、（Ｈ）成分として、ゴム揮発油を２４３．５６質量部とした以外は、実施例１と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物４を作製した（（Ｃ）成分中のＳｉ－Ｈ基は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で１．７倍）。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物４を用いる以外は実施例１と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表１に示す。

[0106] [実施例５]

（Ｂ）成分として、下記式（ｂ－３）で表されるジメチルポリシロキサン（１００ｇあたりビニル基１．１６２８モル含有）を３質量部用い、

[化27]



（Ｃ）成分として、上記式（ｃ－１）で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンを４．０７質量部、（Ｈ）成分として、ゴム揮発油を２４９．２３質量部とした以外は、実施例１と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物５を作製した（（Ｃ）成分中のＳｉ－Ｈ基は、（Ａ）成分及び（Ｂ）

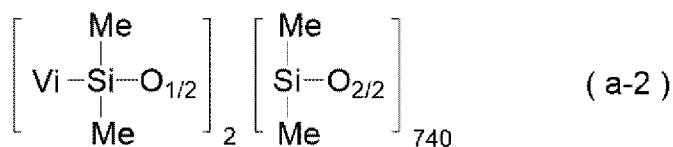
）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 5 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0107] [実施例 6]

（A）成分として、下記平均組成式（a-2）で表されるジメチルポリシロキサン（100 g あたりビニル基 0.00364 モル含有）を 100 質量部用い、

[化28]



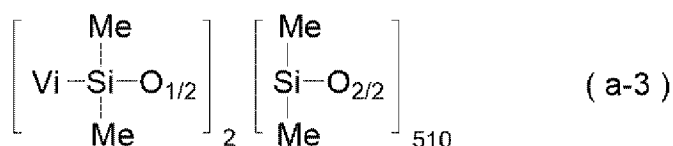
（C）成分として、上記式（c-1）で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを 1.10 質量部、（H）成分として、ゴム揮発油を 242.30 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 6 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 6 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0108] [実施例 7]

（A）成分として、下記平均組成式（a-3）で表されるジメチルポリシロキサン（100 g あたりビニル基 0.00527 モル含有）を 100 質量部用い、

[化29]



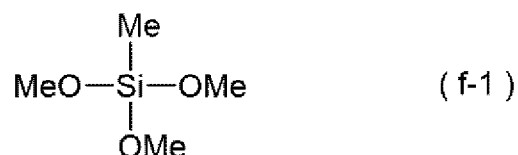
(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを 1.28 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油を 242.72 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 7 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 7 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0109] [実施例 8]

(F) 成分として、下記式 (f-1) で表される化合物 1.0 質量部を更に加えた以外は、実施例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 8 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

[化30]



上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 8 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0110] [実施例 9]

(F) 成分として、下記式 (f-2) で表される化合物 1.0 質量部を更に加えた以外は、実施例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 9 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

[化31]

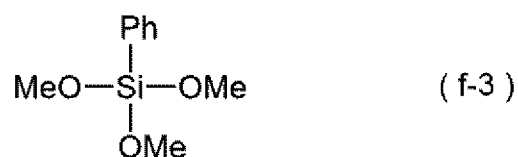


上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 9 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0111] [実施例 1 0]

(F) 成分として、下記式 (f-3) で表される化合物 1. 0 質量部を更に加えた以外は、実施例 1 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 0 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1. 7 倍)。

[化32]

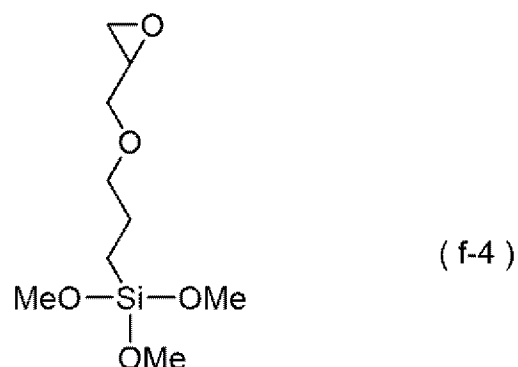


上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 0 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0112] [実施例 1 1]

(F) 成分として、下記式 (f-4) で表される化合物 1. 0 質量部を更に加えた以外は、実施例 1 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 1 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1. 7 倍)。

[化33]



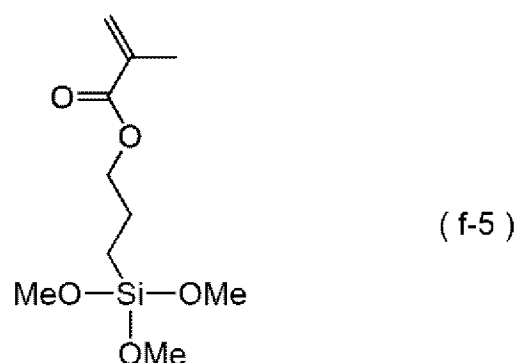
上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 1 を用いる以外は

実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0113] [実施例 1 2]

(F) 成分として、下記式 (f-5) で表される化合物 1. 0 質量部を更に加えた以外は、実施例 1 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 2 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1. 7 倍)。

[化34]



上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 2 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0114] [実施例 1 3]

(F) 成分として、上記式 (f-1) で表される化合物を 3. 0 質量部とした以外は、実施例 8 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 3 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1. 7 倍)。

上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 1 3 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0115] [実施例 1 4]

(F) 成分として、上記式 (f-1) で表される化合物を 5. 0 質量部とした以外は、実施例 8 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 1

4 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 14 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0116] [実施例 15]

（F）成分として、上記式（f-1）で表される化合物 1.0 質量部を更に加えた以外は、実施例 4 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 15 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 15 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0117] [実施例 16]

（F）成分として、上記式（f-1）で表される化合物 1.0 質量部を更に加えた以外は、実施例 5 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 16 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 16 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0118] [実施例 17]

（F）成分として、上記式（f-1）で表される化合物 1.0 質量部を更に加えた以外は、実施例 6 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 17 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 17 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を

表 1 に示す。

[0119] [実施例 18]

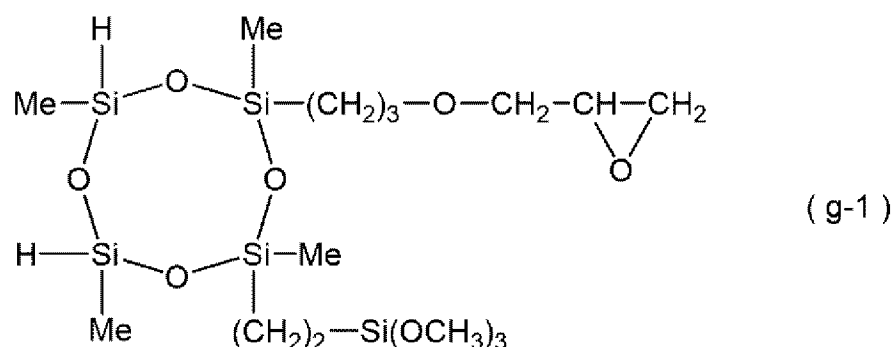
(F) 成分として、上記式 (f-1) で表される化合物 1、0 質量部を更に加えた以外は、実施例 7 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 18 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 18 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0120] [実施例 19]

(G) 成分として、下記式 (g-1) で表されるシロキサン化合物 0.60 質量部を更に加え、(H) 成分として、ゴム揮発油を 243.40 質量部とした以外は、実施例 8 と同様にしてシリコン粘着剤用プライマー組成物 19 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分及び (B) 成分に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

[化35]



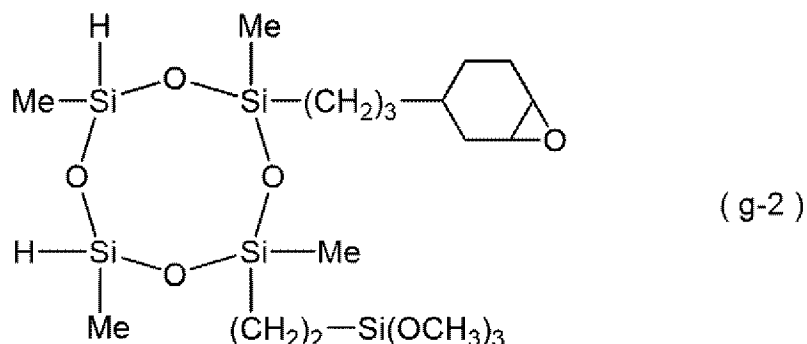
上記で得られたシリコン粘着剤用プライマー組成物 19 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0121] [実施例 20]

(G) 成分として、下記式 (g-2) で表されるシロキサン化合物 0.60 質量部を更に加え、(H) 成分として、ゴム揮発油を 243.40 質量部

とした以外は、実施例 8 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 20 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分及び（B）成分中に含まれる合計のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

[化36]



上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 20 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0122] [比較例 1]

（A）成分として、上記式（a-1）で表されるジメチルポリシロキサン（100 g あたりビニル基 0.00245 モル含有）100 質量部、（C）成分として、上記式（c-1）で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 0.27 質量部、（E）成分として、エチニルシクロヘキサノール 0.60 質量部、（H）成分として、ゴム揮発油 233.36 質量部を混合し、固形分 30 質量%の混合液を作製後、（D）成分として、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金（0）錯体の白金分を 0.5 質量%含むトルエン溶液 0.5 質量部を添加し、ヘキサンとメチルエチルケトンを経過した溶液で固形分が 5 質量%となるように希釈することでシリコーン粘着剤用プライマー組成物 21 を作製した（（C）成分中の Si-H 基は、（A）成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍）。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 21 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を

表 1 に示す。

[0123] [比較例 2]

(A) 成分として、上記式 (a-2) で表されるジメチルポリシロキサンを 100 質量部、(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンを 0.40 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油を 233.67 質量部とした以外は、比較例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 22 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 22 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0124] [比較例 3]

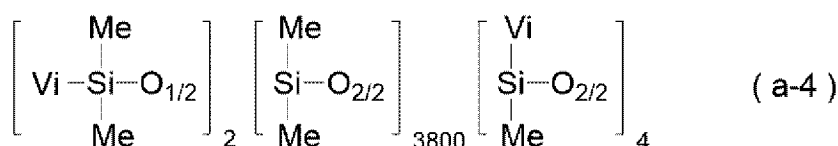
(A) 成分として、上記式 (a-3) で表されるジメチルポリシロキサンを 100 質量部、(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンを 0.57 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油を 234.06 質量部とした以外は、比較例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 23 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 23 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0125] [比較例 4]

(A) 成分として、下記平均組成式 (a-4) で表されるジメチルポリシロキサン (100 g あたりビニル基 0.00213 モル含有) を 100 質量部用い、

[化 37]



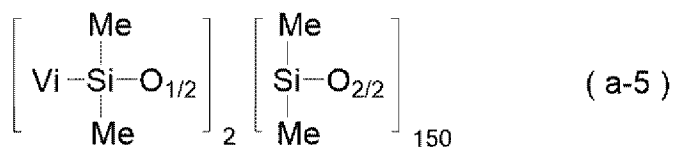
(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを 0.23 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油を 233.27 質量部とした以外は、比較例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 24 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 24 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0126] [比較例 5]

(A) 成分として、下記平均組成式 (a-5) で表されるジメチルポリシロキサン (100 g あたりビニル基 0.01772 モル含有) を 100 質量部用い、

[化38]



(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを 1.93 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油を 237.24 質量部とした以外は、比較例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 25 を作製した ((C) 成分中の Si-H 基は、(A) 成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 25 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0127] [比較例 6]

(B) 成分として、上記式 (b-1) で表されるジメチルポリシロキサンを 100 質量部、(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサンを 23.54 質量部、(E) 成分として、エチ

ニルシクロヘキサノール 0.60 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油 287.66 質量部を混合し、固形分 30 質量%の混合液を作製後、(D) 成分として、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン白金(0)錯体の白金分を 0.5 質量%含むトルエン溶液 0.5 質量部を添加し、ヘキサンとメチルエチルケトンを質量比 1:1 で混合した溶液で固形分が 5 質量%となるように希釈することでシリコーン粘着剤用プライマー組成物 26 を作製した((C) 成分中の Si-H 基は、(B) 成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 26 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0128] [比較例 7]

(B) 成分として、上記式 (b-2) で表されるジメチルポリシロキサンを 100 質量部、(C) 成分として、上記式 (c-1) で表されるメチルハイドロジェンポリシロキサンを 45.66 質量部、(H) 成分として、ゴム揮発油を 339.27 質量部とした以外は、比較例 6 と同様にしてシリコーン粘着剤用プライマー組成物 27 を作製した((C) 成分中の Si-H 基は、(B) 成分中のビニル基に対しモル比で 1.7 倍)。

上記で得られたシリコーン粘着剤用プライマー組成物 27 を用いる以外は実施例 1 と同様にしてプライマー硬化性、密着性、伸びを評価した。結果を表 1 に示す。

[0129]

[表1]

	シリコーン粘着剤用プライマー組成物					プライマー 硬化性	密着性 1分加熱後/ 5分加熱後	伸び(mm) 1分加熱後/ 5分加熱後
	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(F)成分	(G)成分			
実施例1	(a-1)	(b-1)	(c-1)			○	○/×	1/25
実施例2	(a-1)	(b-1)	(c-1)			○	○/×	1/30
実施例3	(a-1)	(b-1)	(c-1)			○	○/×	2/25
実施例4	(a-1)	(b-2)	(c-1)			○	○/×	2/15
実施例5	(a-1)	(b-3)	(c-1)			○	○/×	2/30
実施例6	(a-2)	(b-1)	(c-1)			○	○/×	3/30
実施例7	(a-3)	(b-1)	(c-1)			○	○/×	2/30
実施例8	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	1/1
実施例9	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-2)		○	○/○	1/2
実施例10	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-3)		○	○/○	2/1
実施例11	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-4)		○	○/○	3/3
実施例12	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-5)		○	○/○	1/3
実施例13	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	1/1
実施例14	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	1/2
実施例15	(a-1)	(b-2)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	2/5
実施例16	(a-1)	(b-3)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	1/3
実施例17	(a-2)	(b-1)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	1/1
実施例18	(a-3)	(b-1)	(c-1)	(f-1)		○	○/○	2/2
実施例19	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-1)	(g-1)	○	○/○	0/2
実施例20	(a-1)	(b-1)	(c-1)	(f-1)	(g-2)	○	○/○	1/1
比較例1	(a-1)		(c-1)			×	○/○	2/3
比較例2	(a-2)		(c-1)			×	×	20/25
比較例3	(a-3)		(c-1)			×	×	30/30
比較例4	(a-4)		(c-1)			×	×	20/20
比較例5	(a-5)		(c-1)			○	×	50/65
比較例6		(b-1)	(c-1)			×	×	80/120
比較例7		(b-2)	(c-1)			×	×	110/160

[0130] 表1の結果より、実施例1～7では良好な硬化性を示し、かつ密着性との両立が可能であった。これは、(A)成分の比較的長鎖であるシロキサンがシリコーン粘着剤層と良好に接着できる柔軟性を与え、(B)成分の反応性が高い分子量が小さいシロキサンで(A)成分の架橋形成の速度を補っているために、シリコーン粘着剤(シリコーン粘着剤組成物の硬化物)との密着性と硬化性の両立ができているものと推測される。

なお、プライマー組成物の硬化時間を長くすると密着性が悪くなるが、実施例8～20のように(F)成分であるシランカップリング剤を併用することにより改善することができる。経験的にプライマー組成物の硬化が進みすぎると、該硬化物(プライマー層)表面とシリコーン粘着剤の密着性が悪くなることが知られているが、これはプライマー層の投錨力が弱くなるためと

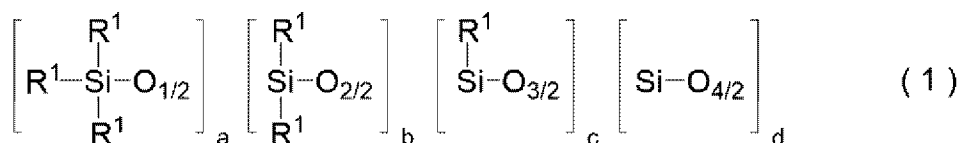
推測され、プライマー組成物が硬化不十分あるいは半硬化の状態の方が、シリコン粘着剤組成物が濡れやすく、投錨力が強くなることがひとつの仮説として考えられる。そのため、プライマー組成物にシランカップリング剤を添加することで、それが濡れ剤のような役割を示し、プライマー組成物が十分に硬化した後もシリコン粘着剤との密着性が維持できたものと思われる。

[0131] 比較例 1 では、シリコン粘着剤との密着性は良好だがプライマー組成物の硬化性が悪く、両立はできなかった。(B) 成分を含まないことにより、プライマー組成物のベースとなるシロキサン鎖の鎖長が長く、反応性が低くなったためと予想される。比較例 2～4 は、(B) 成分を含まないものであり、シリコン粘着剤との密着性も悪くなり、比較例 2, 3 については比較例 1 よりも架橋密度が上昇したことによりプライマー組成物の硬化膜がわずかに硬くなり、うまく投錨力を発揮できなかったと考えられる。比較例 4 は、プライマー組成物のベースの分子が長すぎる(本発明の(A) 成分よりも重合度が大きい)ため硬化が進行しにくく、プライマー組成物そのものが十分に基材に作用できなかったものと思われる。比較例 5 は、(A), (B) 成分から外れるシロキサンをベースポリマーとしたもので、プライマー組成物の硬化性は良好なものの、シリコン粘着剤との密着性が不十分であり、比較例 2 及び 3 と同様に架橋密度が上昇したことにより、プライマー組成物の硬化物が硬い皮膜となったためと推測される。比較例 6, 7 では、(A) 成分を含まないことから反応点が多いために、プライマー組成物の硬化性も不十分になったと考えられる。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記平均組成式 (1)

[化1]

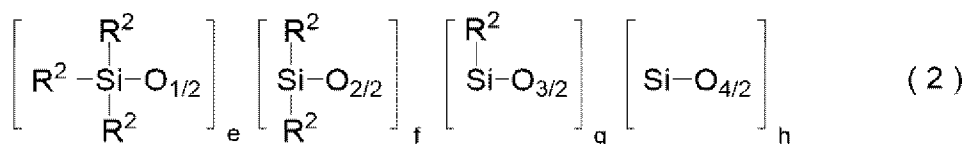


(式中、 R^1 は同一又は異なっているいてもよい水酸基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^1 のうち少なくとも2個は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。 a は2以上の整数、 b は1以上の整数、 c 及び d は0以上の整数で、 $400 \leq a + b + c + d \leq 2000$ である。)

で表され、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有し、アルケニル基が100g中に0.001～0.008mol含まれるオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 下記平均組成式 (2)

[化2]



(式中、 R^2 は同一又は異なっているいてもよい水酸基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～10の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換の1価炭化水素基又は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基であり、 R^2 のうち少なくとも2個は炭素数2～10のアルケニル基含有有機基を含む。 $e \sim h$ は0以上の整数で、 $2 \leq e + f + g + h \leq 20$ である。)

で表され、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基含有有機基を有

し、アルケニル基が100g中に0.15～1.3モル含まれるオルガノポリシロキサン：1～20質量部、

(C) 1分子中に少なくとも3個のSi-H基を有し、アルコキシ基及びエポキシ基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサン：

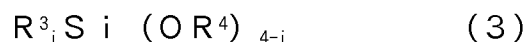
(A) 成分及び(B)成分中のアルケニル基の合計に対し、Si-H基がモル比で0.5～30となる量、

(D) (A) 成分及び(B)成分中のアルケニル基と(C)成分中のSi-H基をヒドロシリル化付加して硬化させるための白金族金属系触媒：金属質量が(A)成分に対して1～500ppmとなる量を含むシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[請求項2] 更に、(E) 反応制御剤を(A)～(C)成分の合計100質量部に対し、0.01～5質量部含む請求項1に記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[請求項3] 更に、(F) シランカップリング剤を(A)成分100質量部に対し、0.5～10質量部含む請求項1又は2に記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[請求項4] (F) 成分が、下記一般式(3)

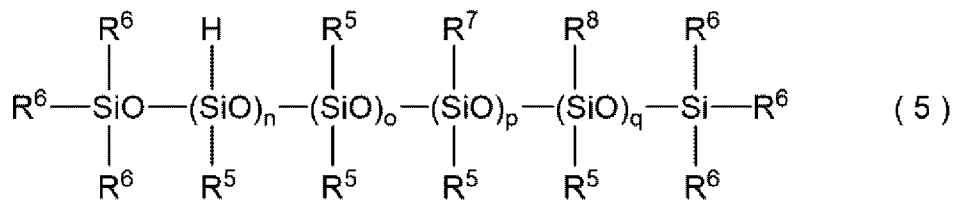
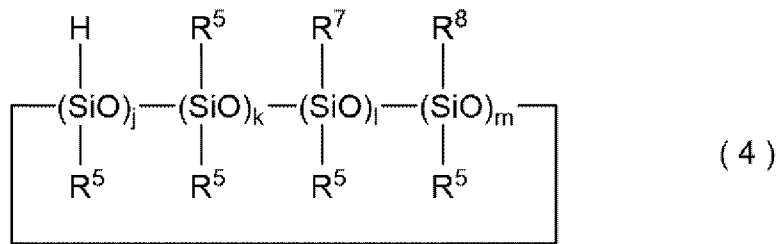


(式中、 R^3 は窒素、硫黄、リン及び錫元素を含まない1価の有機基であり、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基であり、 i は $1 \leq i \leq 3$ である。)

で表されるシランカップリング剤である請求項3に記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[請求項5] 更に、(G) 下記一般式(4)もしくは(5)で示される化合物を(A)成分100質量部に対し、0.1～10質量部含む請求項1～4のいずれか1項に記載のシリコン粘着剤用プライマー組成物。

[化3]



(式中、 R^5 は同一又は異なってもよい炭素数1～10の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、 R^6 は水素原子又は R^5 であり、 R^7 はエポキシ基含有有機基であり、 R^8 はアルコキシシリル基含有有機基である。 j 、 n はそれぞれ1以上の整数であり、 k 、 o はそれぞれ0以上の整数であり、 l 、 m 、 p 、 q はそれぞれ0以上の整数で、 $l+m$ 、 $p+q$ はそれぞれ1以上の整数である。)

[請求項6] 更に、(H)有機溶剤を(A)成分100質量部に対し、5～2,000質量部含む請求項1～5のいずれか1項に記載のシリコーン粘着剤用プライマー組成物。

[請求項7] 基材上に、請求項1～6のいずれか1項に記載のシリコーン粘着剤用プライマー組成物の硬化皮膜を有する物品。

[請求項8] 請求項7に記載の物品のプライマー組成物の硬化皮膜表面上に、シリコーン粘着剤組成物の硬化物を有する粘着性物品。

[請求項9] シリコーン粘着剤組成物がヒドロシリル化により硬化するものである請求項8に記載の粘着性物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D183/07 (2006.01) i, C09D5/00 (2006.01) i, C09D7/40 (2018.01) i,
C09D183/05 (2006.01) i, C09J7/20 (2018.01) i, C09J183/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D183/07, C09D5/00, C09D7/40, C09D183/05, C09J7/20, C09J183/04

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2008-274251 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 November 2008, claims, examples & US 2008/0242807 A1, claims & KR 10-2008-0089268 A & TW 200902665 A	1-9
A	JP 2002-338890 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27 November 2002, claims & US 2001/0034408 A1, claims & US 2003/0104224 A1 & EP 1136532 A2	1-9

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March 2018 (23.03.2018)

Date of mailing of the international search report
17 April 2018 (17.04.2018)

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/JP2018/009201

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-184953 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 26 August 2010, claims (Family: none)	1-9
A	JP 2012-149240 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 09 August 2012, claims & WO 2012/091167 A2, claims & TW 201233753 A	1-9
A	JP 2013-139509 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 18 July 2013, claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D183/07(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09J7/20(2018.01)i, C09J183/04(2006.01)i

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. C09D183/07, C09D5/00, C09D7/40, C09D183/05, C09J7/20, C09J183/04

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 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 請求項の番号
A	JP 2008-274251 A（信越化学工業株式会社） 2008.11.13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0242807 A1, 請求の範囲 & KR 10-2008-0089268 A & TW 200902665 A	1-9
A	JP 2002-338890 A（信越化学工業株式会社） 2002.11.27, 特許請求の範囲 & US 2001/0034408 A1, 請求の範囲 & US 2003/0104224 A1 & EP 1136532 A2	1-9

☑ 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

23.03.2018

国際調査報告の発送日

17.04.2018

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）

松原 宜史

4Z

4162

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 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 請求項の番号
A	JP 2010-184953 A (信越化学工業株式会社) 2010.08.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-149240 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2012.08.09, 特許請求の範囲 & WO 2012/091167 A2 , 請求の範囲 & TW 201233753 A	1-9
A	JP 2013-139509 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2013.07.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9