

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4761020号
(P4761020)

(45) 発行日 平成23年8月31日 (2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日 (2011.6.17)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 J 183/07 (2006.01) C O 9 J 183/07
C O 9 J 183/05 (2006.01) C O 9 J 183/05
C O 9 J 11/04 (2006.01) C O 9 J 11/04
C O 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-355880 (P2004-355880)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成16年12月8日 (2004.12.8)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-160923 (P2006-160923A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成18年6月22日 (2006.6.22)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成19年12月4日 (2007.12.4)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	青木 俊司
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤型シリコン粘着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記平均組成式 (i)

$$(X R_2 S i O_{1/2})_a - (R_2 S i O)_b - (R S i O_{3/2})_c - (S i O_2)_d \quad (i)$$

(但し、X はアルケニル基含有有機基、R は同一または異なってもよい炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基であり、a は 2 以上の整数、b は 3 以上の整数、c、d は 0 以上の整数で、 $1 \leq c + d$ 、 $a + b + c + d \leq 400$ である。)

又は下記平均組成式 (ii)

$$(X R_2 S i O_{1/2})_{c+2} - (R_2 S i O)_b - (R S i O_{3/2})_c \quad (ii)$$

(但し、X 及び R は上記したと同じ基を表す。b は 3 以上の整数、c は 1 以上の整数で、 $b + 2c + 2 \leq 400$ である。)

で示され、アルケニル基含有基が 0.005 ~ 0.25 モル / 100 g である 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、かつ分岐を有するポリジオルガノシロキサン、

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を有するポリオルガノヒドロシロキサン、

(C) $R^1_3 S i O_{0.5}$ 単位および $S i O_2$ 単位を含有し、 $R^1_3 S i O_{0.5}$ 単位 / $S i O_2$ 単位のモル比が 0.6 ~ 1.7 であるポリオルガノシロキサン (R^1 は炭素数 1 から 10 の 1 価炭化水素基)、

(D) 白金系触媒

を含有し、(A)、(B)、(C) 成分の合計 100 質量部に対して、(A)、(B) 成

10

20

分の合計が 90 ~ 300 質量部、但し (A) 成分中のアルケニル基に対する (B) 成分中の SiH 基のモル比が 0.5 ~ 5 となる量であり、(C) 成分が 10 ~ 70 質量部、(E) 成分の白金触媒が白金分として 5 ~ 2000 ppm である無溶剤型シリコーン粘着剤組成物。

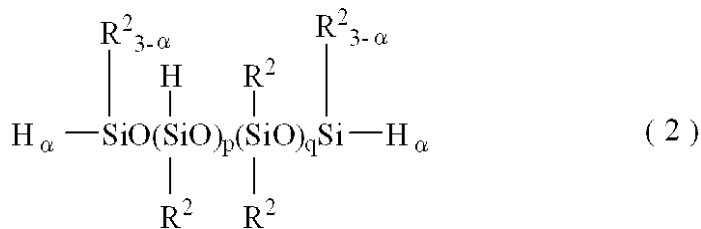
【請求項 2】

(A) 成分の粘度が 25 において 5 ~ 1000 mPa・s である請求項 1 記載の無溶剤型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項 3】

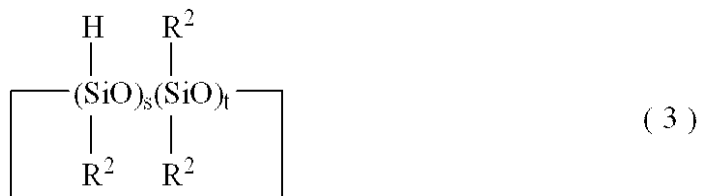
(B) 成分が下記平均組成式 (2) 及び / または (3) で示される、25 における粘度が 1 ~ 1000 mPa・s である、1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を有するポリオルガノヒドロシロキサンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無溶剤型シリコーン粘着剤組成物。

【化 1】



及び / または

【化 2】



(R² は同一または異種の脂肪族不飽和結合を有さない 1 価炭化水素基であり、 α は 0 または 1、p、q は 0 以上の整数。 α が 0 のときは、p は 2 以上であり、このオルガノヒドロポリシロキサンの 25 における粘度が 1 ~ 1000 mPa・s となる数を示す。また、s は 2 以上の整数、t は 0 以上の整数で、かつ 3 ≤ s + t の整数を示す。)

【請求項 4】

(E) 成分として、3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール、3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オール、3, 5 - ジメチル - 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 - 3 - トリメチルシロキシ - 1 - ブチン、3 - メチル - 3 - トリメチルシロキシ - 1 - ペンチン、3, 5 - ジメチル - 3 - トリメチルシロキシ - 1 - ヘキシン、1 - エチニル - 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 - 3 - ブチノキシ)ジメチルシラン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 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 - 1, 3 - ジビニルジシロキサンから選ばれる制御剤を、(A)、(B)、(C) 成分の合計 100 質量部に対して、0.05 ~ 8.0 質量部を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の無溶剤型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項 5】

シリコーン粘着剤組成物の粘着力が、粘着剤層の厚みが 40 μm となるようにポリイミドフィルム基材 (厚み 25 μm) に塗工したものを 120 分、1 分の条件で加熱し硬化させた粘着テープを用い、JIS Z 0237 に示される 180°引き剥がし粘着力の測定方法により測定した場合、0.01 ~ 4.0 N/25 mm となる請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の無溶剤型シリコーン粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、調節された粘着力を有するシリコーン粘着剤組成物に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

シリコーン粘着剤を使用した粘着テープや粘着ラベルは、シリコーン粘着剤層が耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性及び耐薬品性に優れることから、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、などの有機系粘着剤では変質・劣化してしまうような厳しい環境下で使用されている。また、種々の被着体に対しても良好に粘着することから、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、などの有機系粘着剤では粘着が困難なポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、水分を含有する表面に対して使用されている。

10

【 0 0 0 3 】

たとえば、電子・電気部品製造時や加工時、組立時にシリコーン粘着剤を用いた粘着テープが用いられる。この製造工程で加熱処理を行う場合、全面もしくは部分的に保護したりマスキングや仮固定が必要になることがある。このような用途に用いられる粘着テープや、高温にさらされる電子・電気部品の製造、固定、結束などに用いる粘着テープには250℃を越える加熱後でも耐熱性を有するシリコーン粘着剤を用いたものが好適である。しかし、近年、電子・電気部品を製造、加工の工程は多段階になり、加熱、冷却、洗浄、照射などが繰り返されることもあり、高度に精密化、複雑化している。さらに、無塵化を目的にクリーンルーム、クリーンブースなど閉鎖された空間で、処理されることも多い。

【 0 0 0 4 】

20

従来のシリコーン粘着剤を用いた粘着テープや粘着ラベルを被着体に貼りつけたりマスキングし、100℃～250℃の高温の履歴を受けた場合、粘着剤層に残留する微量のトルエン、キシレン、エチルベンゼン、ベンゼン、などの芳香族炭化水素が揮発することがあった。これら芳香族炭化水素はシリコーン粘着剤組成物に含まれているものである。上記のような電気・電子部品の製造工程における閉鎖された空間で、シリコーン粘着剤を用いた粘着テープを使用し、芳香族炭化水素の揮発物質が発生し、さらにそのあとの工程で紫外線照射がおこなわれた場合、芳香族炭化水素により紫外線が吸収されてしまい、効率的に照射がおこなわれないという問題をひきおこすことがある。

【 0 0 0 5 】

さらに、近年の電子部品は、小型化、微細化、薄型化している。従来広く用いられてきたシリコーン粘着剤を用いた粘着テープで保護のためにマスキングをした場合、所定の処理をおこなったのちマスキングテープを剥がす際（再剥離）に、粘着力が強すぎて被着体である電子部品上の微細構造や、電子部品自体が、変形したり、破壊したりすることがあった。また、これら電子部品をマスキングする際、広い面積にテープを貼り付ける作業がおこなわれることもある。広い面積に貼り付けたマスキングテープを剥がす際にも、粘着力が強すぎると、剥がすことが困難であったり、被着体の変形したり、破壊したりすることがあった。また、粘着テープ以外にも、粘着加工されたフィルムを被着体に貼り付ける場合にも、粘着フィルムの粘着力が強すぎると、剥がすことが困難であったり、被着体の変形したり、破壊したりすることがあった。この被着体としては、種々の電子部品、平面状ディスプレイ、窓ガラス、壁面などがあげられ、粘着加工されたフィルムとしては、汚れ防止フィルム、傷つき防止フィルム、反射防止フィルム、遮光フィルム、ガラス飛散防止フィルム、装飾や広告のためのマーキングフィルムなどがあげられる。

30

40

【 0 0 0 6 】

また、建築、内装などにおける粘着テープ・粘着ラベルの用途では、被着体の表面が、撥水、撥油、汚れ防止などを目的に、シリコーン樹脂やフッ素樹脂を含有していたり、シリコーン処理、フッ素処理されていることがある。このような表面には、アクリル系粘着剤では良好に粘着しないため、シリコーン粘着剤が使用されることがある。壁紙貼付用粘着紙、家具などの化粧板等貼付用粘着紙、防水・気密用粘着テープ、屋内内装固定用粘着テープ、補修用テープ、装飾固定用テープ、ガラス飛散防止用粘着フィルム、遮光用粘着フィルム、自動車内装固定用テープ、など、住環境で使用される粘着テープ、粘着ラベル

50

では、芳香族炭化水素溶剤が残留し、それが揮発し、室内空気に滞留した場合、それが極微量であっても、化学物質アレルギー、シックハウス症候群、化学物質過敏症、などの原因となるおそれがある。

【 0 0 0 7 】

さらに、貼付薬や、絆創膏、サージカルテープ、スポーツ用テーピングテープなど、直接、皮膚に貼り付けるような用途では、芳香族炭化水素溶剤の残留があると、皮膚への刺激が問題になる。

【 0 0 0 8 】

このような問題を解決するために、直鎖状分子鎖（分岐を有しない）の両末端に低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、 $R_3SiO_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有するポリオルガノシロキサン、1分子中に少なくとも2個の SiH を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、白金系触媒からなる無溶剤型シリコーン感圧接着剤組成物が知られている。（特許文献1）このものは架橋密度が低くなることがあり、マスキングテープに用いるには必要以上に粘着力が高くなり、再剥離性に劣ることがあった。

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開平6 - 84494号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記事情を改善したもので、有機溶剤を含有せず、残留・揮発する物質による、紫外線照射等の吸収、電子・電気部品の汚染、人体への影響、皮膚への刺激を防ぐことが可能で、なおかつ、被着体を変形させたり破壊させずに再剥離が容易な、粘着力が調整されたシリコーン粘着剤組成物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】

【 0 0 1 1 】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、シリコーン粘着剤組成物として、（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、かつ分岐を有するポリジオルガノシロキサン（B）1分子中に少なくとも2個の SiH 基を有するポリオルガノヒドロシロキサン（C） $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.6～1.7であるポリオルガノシロキサン（ R^1 は炭素数1から10の1価炭化水素基）、及び（D）白金系触媒を含有する無溶剤型シリコーン粘着剤組成物を用いると、上記目的を達成するのに有効であることを知見した。

【 0 0 1 2 】

さらには、上記した（A）、（B）、（C）成分の合計100質量部に対して、（A）、（B）成分の合計が90～30質量部、但し（A）成分中のアルケニル基に対する（B）成分中の SiH 基のモル比が0.5～5となる量であり、（C）成分が10～70質量部（D）成分の白金触媒が白金分として5～2000ppmを含有する無溶剤型シリコーン粘着剤組成物を用いると、有機溶剤を含有せず、残留または揮発する物質による、紫外線照射等の吸収、電子・電気部品の汚染、人体への影響、皮膚への刺激を防ぐことが可能で、なおかつ、被着体を変形させたり破壊させずに再剥離が容易な粘着力が調整された粘着テープ、粘着フィルム、粘着シート、粘着ラベル用などに有効に用いられる上記目的を達成するのに有効であることを知見した。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明により、芳香族溶剤を含まない無溶剤型シリコーン粘着剤組成物を得ることができる。芳香族溶剤が粘着テープに残留することによる弊害がない。再剥離時に被着体を破壊、変形させない。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、更に詳述すると、（A）成分が下記平均組成式（1）で示される、25 にお

10

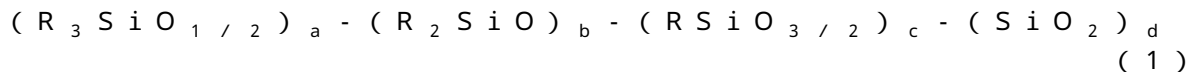
20

30

40

50

る粘度が $5 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である分子中に分岐を有するアルケニル基含有有機基を有するポリオルガノシロキサンである。



(但し、Rは同一または異なっているいてもよい炭素数 $1 \sim 10$ の1価炭化水素基であり、Rのうち少なくとも2個はアルケニル基含有有機基を含む。aは2以上の整数、bは3以上の整数、c、dは0以上の整数で、 $1 \leq c + d$ 、 $a + b + c + d \leq 400$ である。)

【0015】

Rは炭素数 $1 \sim 10$ の1価炭化水素基であり、全R基のうち2個以上がアルケニル基含有有機基である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などであり、さらに、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部を他の基で置換した、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-アミノプロピル基なども例示される。特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0016】

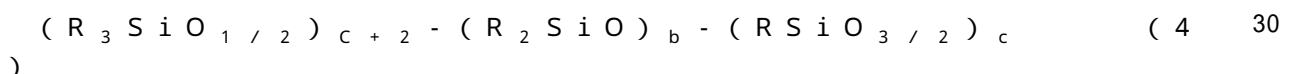
また、アルケニル基含有有機基としては、炭素数 $2 \sim 10$ のものが好ましく、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基、シクロヘキセニルエチル基、ビニルオキシプロピル基などであり、特に、工業的にはビニル基が好ましい。

【0017】

ここで、a、b、c、dは、このポリオルガノシロキサンの 25°C における粘度を $5 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とする数であるが、具体的にはaは2以上の整数、bは3以上の整数、c及びdは0以上の整数で、 $1 \leq c + d$ 、 $a + b + c + d \leq 400$ であるが、好ましくは、aは3以上の整数、bは10以上の整数、c及びdは0以上の整数で、 $1 \leq c + d$ 、 $a + b + c + d \leq 250$ である。

【0018】

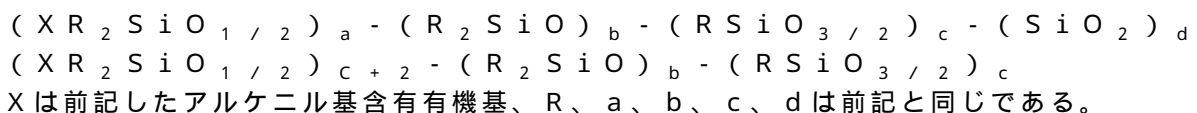
また、(A)成分として下記平均組成式(4)で示される、 25°C における粘度が $5 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である分子中に分岐を有するアルケニル基含有有機基を有するポリオルガノシロキサンであってもよい。



(但し、Rは上記したと同じ基を表す。bは3以上の整数、cは1以上の整数で、 $b + 2c + 2 \leq 400$ である。)

【0019】

さらには、(A)成分が下記平均組成式で示されるように、分子鎖の末端にアルケニル基含有有機基を有するものがさらに好ましい。



【0020】

(A)成分のアルケニル基含有量は $0.005 \sim 0.25$ モル/100gがよく、好ましくは $0.008 \sim 0.1$ モル/100gがよい。 0.005 モル/100g以下では粘着力が高すぎ、 0.25 モル/100g以上で粘着力やタックが低すぎるため不適である。

【0021】

(A)成分の粘度は 25°C において、 $5 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 特に $50 \sim 700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましい。 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下では硬化性が低下したり、粘着力が低下するため不適である。 $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を越えると、組成物が高粘度となりすぎて製造時の攪拌や塗工が困難になる。さらに、(A)成分は2種以上を併用してもよい。

【0022】

10

20

30

40

50

(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モノマーと、ジメチルビニルシロキサン単位を有するシラン化合物やシロキサン化合物、メチルシロキサン単位を有するシラン化合物やシロキサン化合物を、触媒を用いて重合させて製造するが、重合後は環状の低分子シロキサンを含有しているため、この環状低分子シロキサンを加熱および/または減圧下で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。

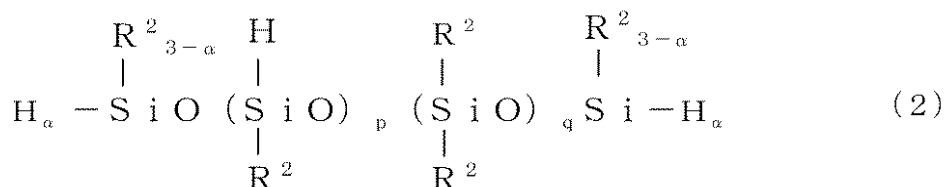
【0023】

(B)成分は架橋剤で、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個有するオルガノヒドロポリシロキサンであり、直鎖状、分岐状、環状のものを使用できる。(B)成分として、具体的には、下記式(2)及び(3)のものを例示することができるが、これらのものには限定されない。

10

【0024】

【化1】

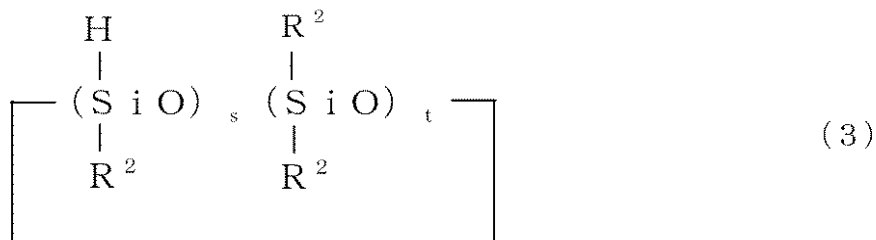


20

及び/または

【0025】

【化2】



30

(但し、 R^2 は同一または異種の脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、は0または1、 p 、 q は0以上の整数。が0のときは、 p は2以上であり、このオルガノヒドロポリシロキサンの25における粘度が $1 \sim 1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となる数を示す。また、 s は2以上の整数、 t は0以上の整数で、かつ $3 \leq s+t$ 、好ましくは $3 \leq s+t \leq 8$ の整数を示す。)

【0026】

ここで、 R^2 としては、炭素数1~10のものが好ましく、例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などであり、さらに、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン、アミノ基、水酸基、シアノ基等の他の基で置換した、3-アミノプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-シアノプロピル基なども例示される。特にメチル基、フェニル基が好ましい。

40

【0027】

このオルガノヒドロポリシロキサンの25における粘度は、 $1 \sim 1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1 \sim 700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらに好ましい。2種以上の混合物でもよい。

【0028】

50

(B)成分の使用量は(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のSiH基のモル比が0.5~5、特に0.8~3の範囲となるように配合することが好ましい。0.5未満では架橋密度が低くなり、これにともない保持力が低くなることがあり、5を超えると架橋密度が高くなり十分な粘着力及びタックが得られないことがある

【0029】

(C)成分は、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位(R^1 は炭素数1から10の1価炭化水素基。)および SiO_2 単位を含有し、 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.6~1.7であるポリオルガノシロキサンである。 $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.6未満では粘着力やタックが低下することがあり、1.7を越えると粘着力や保持力が低下することがある。

10

【0030】

R^1 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基があげられる。メチル基が好ましい。

【0031】

(C)成分はOH基を含有していてもよく、OH基含有量は0.01~4.0質量%のものが好ましい。OH基が0.01質量%未満では粘着剤の凝集力が低くなることがあり、4.0質量%を超えるものは粘着剤のタックが低下する理由により好ましくない。また、本発明の特性を損なわない範囲で $R^1SiO_{1.5}$ 単位、 R^1_2SiO 単位を(B)成分中に含有させることも可能である。なお、(B)成分は2種以上を併用してもよい。

20

【0032】

(A)、(B)成分の合計と(C)成分の配合比は質量比として90/10~30/70、特に70/30~35/65とすることが好ましい。(A)、(B)成分のポリオルガノシロキサンの合計の配合比が30/70より低いと粘着力や保持力が低下したり、組成物の粘度が高くなりすぎて塗工が困難になることがあり、90/10を越えると粘着力やタックが低下する

【0033】

(D)成分は付加反応触媒であり、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、白金-オレフィン錯体、白金-ビニル基含有シロキサン錯体、ロジウム錯体などが挙げられる。

30

【0034】

(D)成分の添加量は(A)、(B)、(C)成分の合計に対し、白金分として5~2,000ppm、特に10~500ppmとすることが好ましい。5ppm未満では硬化性が低下し、架橋密度が低くなり、保持力が低下することがあり、2,000ppmを超えると処理浴の使用可能時間が短くなる場合がある。

【0035】

(E)成分は制御剤であり、シリコーン粘着剤組成物を調合しないし基材に塗工する際に加熱硬化の以前に処理液が増粘やゲル化をおこさないようにするために添加するものである。具体例としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチル-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-3-トリメチルシロキシ-1-ブチン、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ペンチン、3,5-ジメチル-3-トリメチルシロキシ-1-ヘキシン、1-エチニル-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-3-ブチノキシ)ジメチルシラン、1,3,5,7-テトラメチル-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-1,3-ジビニルジシロキサンなどが挙げられる。

40

【0036】

(E)成分の配合量は成分(A)、(B)、(C)成分の合計100質量部に対して0~8.0質量部の範囲であればよく、特に0.05~2.0質量部が好ましい。8.0質

50

量部を超えると硬化性が低下することがある。

【0037】

本発明の組成物は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び必要に応じて(E)成分を混合溶解することにより製造される。(C)成分が溶剤に溶解された形態で供給される場合は、(A)、(B)、(C)成分を混合したのち、常温～加熱およびまたは減圧下で溶剤を除去すればよい。そののち、(E)成分を添加すればよい。通常、この状態で、保管、輸送のために容器に充填される。粘着テープ、粘着シート、粘着ラベルなどを製造する際は、このものを、必要に応じて(D)成分を添加、混合して、後に示す種々の基材に塗工される。

【0038】

または、本発明の組成物は、(A)、(C)成分を塩基触媒存在下で混合して得られる生成物に、(B)、(E)成分を添加することによっても製造される。必要に応じて、のちに示す溶剤を併用してもよい。塩基触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、などの炭酸水素塩、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシドなどの金属アルコキシド、ブチルリチウムなどの有機金属、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、などの窒素化合物、などがあげられる。アンモニアガス、アンモニア水が好ましい。混合の温度は、20～150 とすることができるが、通常は、室温～有機溶剤の還流温度でおこなえばよい。時間は、特に限定されないが、0.5時間から10時間、好ましくは1時間から6時間とすればよい。

【0039】

さらに、反応終了後、必要に応じて、塩基触媒を中和する中和剤を添加しても良い。中和剤としては、塩化水素、二酸化炭素などの酸性ガス、酢酸、オクチル酸、クエン酸などの有機酸、塩酸、硫酸、リン酸などの鉱酸、などがあげられる。

【0040】

この生成物は、通常、揮発分の濃度を、例えば5質量%以下に調整し、保管、輸送のために容器に充填される。粘着テープ、粘着シート、粘着ラベルなどを製造する際は、この生成物に、必要に応じて有機溶剤で希釈し、(D)成分を添加、混合して、後に示す種々の基材に塗工される。

【0041】

本発明のシリコーン粘着剤組成物には、上記各成分以外に任意成分を添加することができる。例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサンなどの非反応性のポリオルガノシロキサン、さらに、フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、チオエーテル系などの酸化防止剤、ヒンダードアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系などの光安定剤、リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、アンチモン系などの難燃剤、カチオン活性剤、アニオン活性剤、非イオン系活性剤などの帯電防止剤、染料、顔料などが使用できる。

【0042】

さらに、本発明は基本的には無溶剤系で使用されるが、塗工の際の粘度を調整するために溶剤を使用する場合には、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。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、プロピレング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、などの複官能性溶剤、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、またはこれらの混合溶剤、などが使用できる。

【0043】

ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、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が好ましい。また脂肪族炭化水素系溶剤と、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、エーテル基とエステル基の両方を有する複官能性溶剤などとの混合溶剤も好ましい。

【0044】

上記のように配合されたシリコーン粘着剤組成物は、種々の基材に塗工し、所定の条件にて硬化させることにより粘着剤層を得ることができる。

基材としては、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、和紙、合成紙、ポリエチレンラミネート紙などの紙、布、ガラス繊維、これらのうちの複数を積層してなる複合基材が挙げられる。

【0045】

これらの基材と粘着層の密着性を向上させるためにプライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理したものを用いてもよい。コロナ処理およびプライマー処理が好ましい。

【0046】

使用可能なプライマー組成物としては、末端にSiOH基を有するポリジオルガノシロキサン、SiH基を有するポリシロキサンおよびまたはアルコキシ基を有するポリシロキサン、縮合反応触媒、を含有する縮合型シリコーンプライマー組成物や、ビニル基などのアルケニル基を有するポリジオルガノシロキサン、SiH基を有するポリシロキサン、付加反応触媒、を含有する付加型シリコーンプライマー組成物、があげられる。

【0047】

塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、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、キャスト塗工などが挙げられる。

塗工量としては、硬化したあとの粘着剤層の厚みとして2～1000μm、特に3～500μmとすることができる。

【0048】

硬化条件としては、80から130℃で30秒～3分とすればよいがこの限りではない。

【0049】

上記のような基材に直接塗工して粘着テープなどを製造してもよいし、剥離コーティングを行った剥離フィルムや剥離紙に塗工し、硬化を行った後、上記の基材に貼り合わせる転写法により粘着テープなどを製造してもよい。

【0050】

上記のように配合されたシリコーン粘着剤組成物は、粘着剤層の厚みが40μmとなるようにポリイミドフィルム(厚み25μm)に塗工した粘着テープを用い、JIS Z 0237に示される180°引き剥がし粘着力の測定方法により測定した場合、0.01～4.0N/25mmとなるものがよい。好ましくは0.01～3.0N/25mmとなるものがよい。0.01N/25mm以下では粘着力が低すぎて十分なマスキング性が得られず、4.0N/25mm以上では粘着力が高すぎて再剥離性が劣ることがあるので好ましくない。

【0051】

本発明のシリコーン粘着剤組成物を用いて製造した粘着テープなどによりマスキングが可能な被着体としては特に限定されないが、次のものを例示できる。電子部品製造などの用途ではステンレス、銅、鉄、アルミニウム、クロム、金などの金属や合金、これらの表面がメッキ処理や防錆処理、コーティング処理された金属、ガラス、陶磁器、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂などの樹脂、などがあげられる。建築などの用途では上記に加えさらに合板、木材、和紙、合成紙などの紙、さらにこれらのうちの複数が複合されて構成されたものなどがある。

【実施例】

【0052】

以下、実施例と比較例を示して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、例中の部は質量部を示したものであり、特性値は下記の試験方法による測定値を示す。また、Meはメチル基、Viはビニル基を表す。

【0053】

粘着力

シリコーン粘着剤組成物溶液を、厚み25 μ m、幅25mmのポリイミドフィルムに硬化後の厚みが40 μ mとなるようにアプリケータを用いて塗工した後、120 $^{\circ}$ 、1分の条件で加熱し硬化させ、粘着テープを作成した。この粘着テープをステンレス板に貼り付け、重さ2kgのゴム層で被覆されたローラーを2往復させることにより圧着した。室温で約20時間放置した後、引っ張り試験機を用いて300mm/分の速度で180 $^{\circ}$ の角度でテープをステンレス板から引き剥がすのに要する力(N/25mm)を測定した。

【0054】

保持力

粘着力評価と同様の方法で粘着テープを作成した。この粘着テープをステンレス板の下端に粘着面積が25 \times 25mmとなるように貼り付け、粘着テープの下端に重さ1kgの荷重をかけ、250 $^{\circ}$ で1時間、垂直に放置した後のずれ距離を読みとり顕微鏡で測定した。

【0055】

プローブタック

粘着力評価と同様の方法で粘着テープを作成した。この粘着テープのタックをポリケン社製プローブタックテスターを用いて測定した。

【0056】

残留トルエン量

粘着力評価と同様の方法で粘着テープを作成した。この粘着テープの約10cmを秤量したのち、バイアルびんに封入した。このバイアルびんを260 $^{\circ}$ 1時間加熱したのち、バイアルびん中の気体をガスクロマトグラフィーにより分析して発生した単位粘着テープ質量あたりのトルエン量を定量した。

【0057】

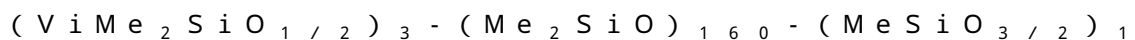
再剥離性

粘着力評価と同様の方法で粘着テープを作成した。この粘着テープを厚み50 μ mの銅箔に貼り付け、150 $^{\circ}$ 1時間放置したのち、粘着テープを引き剥がした。銅箔が変形することなく、また、被着体の表面に粘着剤の残留がなく剥がせるものを良好、銅箔が変形したり、表面に粘着剤の残留が発生したものを不良とした。

【0058】

[実施例1]

次の平均組成式で示される、分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン(A-1)(アルケニル基含有量0.025mol/100g, 250mPa \cdot s)(36.1部)、



次式で示されるSiH基を有するポリメチルヒドロシロキサン(B-1)(8.9部)

、

10

20

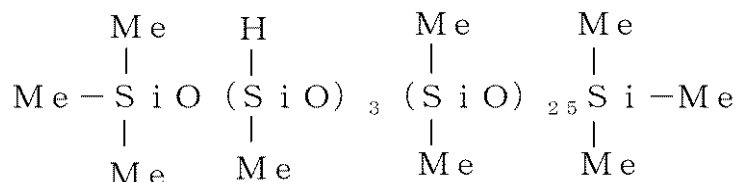
30

40

50

【 0 0 5 9 】

【 化 3 】



Me₃SiO_{0.5} 単位および SiO₂ 単位を含有し、Me₃SiO_{0.5} 単位 / SiO₂ 単位のモル比が 0.85 であるポリオルガノシロキサン (C) の 60% トルエン溶液 (91.7 部) を混合し、90℃、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物 (100 部) に、エチルシクロヘキサノール (0.20 部)、白金分を 0.5 質量% 含有する白金 - ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液 (1.0 部) を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

[実施例 2]

分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン (A - 1) (32.1 部)、SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン (B - 1) (7.9 部)、Me₃SiO_{0.5} 単位および SiO₂ 単位を含有し、Me₃SiO_{0.5} 単位 / SiO₂ 単位のモル比が 0.85 であるポリオルガノシロキサン (C) の 60% トルエン溶液 (100 部) を混合し、90℃、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物 (100 部) に、エチルシクロヘキサノール (0.20 部)、白金分を 0.5 質量% 含有する白金 - ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液 (1.0 部) を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

[実施例 3]

分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン (A - 1) (72.2 部)、SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン (B - 1) (17.8 部)、Me₃SiO_{0.5} 単位および SiO₂ 単位を含有し、Me₃SiO_{0.5} 単位 / SiO₂ 単位のモル比が 0.85 であるポリオルガノシロキサン (C) の 60% トルエン溶液 (16.7 部) を混合し、90℃、減圧化でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物 (100 部) に、エチルシクロヘキサノール (0.20 部)、白金分を 0.5 質量% 含有する白金 - ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液 (1.0 部) を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

[実施例 4]

次の平均組成式で示される、分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン (A - 2) (アルケニル基含有量 0.048 モル / 100 g, 110 mPa・s) (30.6 部)、

(ViMe₂SiO_{1/2})₃ - (Me₂SiO)₈₀ - (MeSiO_{3/2})₁
 SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン (B - 1) (14.4 部)、Me₃SiO_{0.5} 単位および SiO₂ 単位を含有し、Me₃SiO_{0.5} 単位 / SiO₂ 単位のモル

比が 0.85 であるポリオルガノシロキサン (C) の 60% トルエン溶液 (91.7 部) を混合し、90、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物 (100 部) に、エチニルシクロヘキサノール (0.20 部)、白金分を 0.5 質量% 含有する白金 - ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液 (1.0 部) を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表 1 に示す。

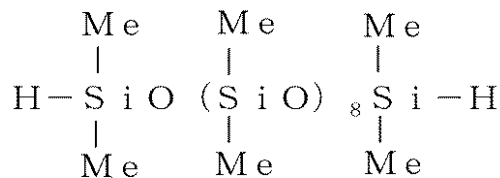
【0063】

[実施例 5]

分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン (A - 1) (41.0 部)、次式で示される SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン (B - 2) (3.7 部)、

【0064】

【化 4】

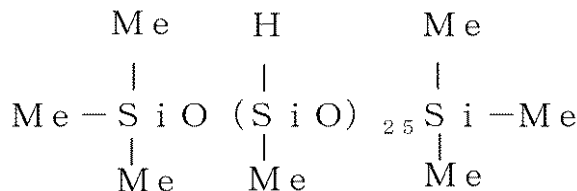


20

次式で示される SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン (B - 3) (0.3 部)

【0065】

【化 5】



30

Me₃SiO_{0.5} 単位および SiO₂ 単位を含有し、Me₃SiO_{0.5} 単位 / SiO₂ 単位のモル比が 0.85 であるポリオルガノシロキサン (C) の 60% トルエン溶液 (91.7 部) を混合し、90、減圧化でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物 (100 部) に、エチニルシクロヘキサノール (0.20 部)、白金分を 0.5 質量% 含有する白金 - ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液 (1.0 部) を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0066】

[実施例 6]

次の平均組成式で示される、分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン (A - 3) (アルケニル基含有量 0.026 モル / 100 g, 360 mPa・s) (35.8 部)、

(ViMe₂SiO_{1/2})₄ - (Me₂SiO)₂₀₀ - (MeSiO_{4/2})₁ SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン (B - 1) (9.2 部)、Me₃SiO_{0.5} 単位および SiO₂ 単位を含有し、Me₃SiO_{0.5} 単位 / SiO₂ 単位のモル比が 0.85 であるポリオルガノシロキサン (C) の 60% トルエン溶液 (91.7 部) を

50

混合し、90℃、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物(100部)に、エチルシクロヘキサノール(0.20部)、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液(1.0部)を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

【0067】

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表1に示す。

【0068】

[実施例7]

次の平均組成式で示される、分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン(A-4)(アルケニル基含有量0.047モル/100g, 220mPa・s)(30.8部)、

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3 - (\text{Me}_2\text{SiO})_{80} - (\text{MeSiO}_{3/2})_2$
SiH基を有するポリメチルヒドロシロキサン(B-1)(14.2部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.85であるポリオルガノシロキサン(C)の60%トルエン溶液(91.7部)を混合し、90℃、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物(100部)に、エチルシクロヘキサノール(0.20部)、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液(1.0部)を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表1に示す。

[実施例8]

次の平均組成式で示される、分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン(A-5)(アルケニル基含有量0.031モル/100g, 80mPa・s)(34.2部)、

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 - (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2 - (\text{Me}_2\text{SiO})_{80} - (\text{MeSiO}_{3/2})_2$
SiH基を有するポリメチルヒドロシロキサン(B-1)(10.8部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.85であるポリオルガノシロキサン(C)の60%トルエン溶液(91.7部)を混合し、90℃、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物(100部)に、エチルシクロヘキサノール(0.20部)、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液(1.0部)を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表1に示す。

[実施例9]

次の平均組成式で示される、分岐を有するビニル基含有ポリジメチルシロキサン(A-6)(アルケニル基含有量0.020モル/100g, 950mPa・s)(37.6部)、

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3 - (\text{ViMeSiO})_2 - (\text{Me}_2\text{SiO})_{330} - (\text{MeSiO}_{3/2})_1$
SiH基を有するポリメチルヒドロシロキサン(B-1)(7.4部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.85であるポリオルガノシロキサン(C)の60%トルエン溶液(91.7部)を混合し、90℃、減圧下でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物(100部)に、エチルシクロヘキサノール(0.20部)、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液(1.0部)を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表1に示す。

【0069】

[比較例1]

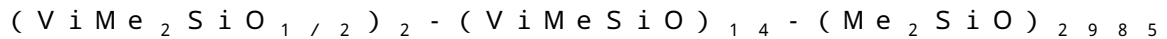
次式で示される、分岐を有しないビニル基含有ポリジメチルシロキサン（アルケニル基含有量0.020モル/100g, 400mPa・s）（A-7）（37.6部）、
 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 - (\text{Me}_2\text{SiO})_{130}$
 SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン（B-1）（7.4部）、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.85であるポリオルガノシロキサン（C）の60%トルエン溶液（91.7部）を
 10
 混合し、90℃、減圧化でトルエンを留去した。冷却したのち、この生成物（100部）に、エチニルシクロヘキサノール（0.20部）、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液（1.0部）を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定した。結果を表1に示す。

【0070】

[比較例2]

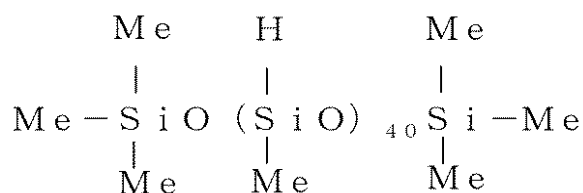
次式で示される、分岐を有しないビニル基含有ポリジメチルシロキサン（アルケニル基含有量0.007モル/100g, トルエンに濃度30%となるように溶解したものが2
 20
 200mPa・s）（A-8）（44.0部）、



次式で示される SiH 基を有するポリメチルヒドロシロキサン（B-4）（1.0部）
)、

【0071】

【化6】



30

$\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位および SiO_2 単位を含有し、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.85であるポリオルガノシロキサン（C）の60%トルエン溶液（91.7部）、トルエン（30.0部）を混合し、シリコーン分を約60%とした。この生成物（100部）に、エチニルシクロヘキサノール（0.12部）、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体のシリコーン溶液（0.6部）を添加し混合し、シリコーン粘着剤組成物を調製した。

このシリコーン粘着剤の糊残り性、粘着力、保持力、プローブタック、再剥離性を測定
 40
 した。結果を表1に示す。

【0072】

【表 1】

配合 (質量部)		実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
(A)	A-1	36.1	32.1	72.2		41.0							
	A-2				30.6								
	A-3						35.8						
	A-4							30.8					
	A-5								34.2				
	A-6									37.6			
	A-7										37.6		
	A-8											44.0	
(B)	B-1	8.9	7.9	17.8	14.4		9.2	14.2	10.8	7.4		7.4	
	B-2					3.7							
	B-3					0.3							
	B-4												1.0
(C)		91.7	100	16.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7
(C)	MQ	55	60	10	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	トルエン	36.7	40	6.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	36.7	66.7
試験結果													
粘着力(N/25mm)		1.6	2.9	0.1	1.0	1.5	0.6	0.8	0.9	2.2	4.9	4.1	
保持力(mm)		0.02	0.02	0.01	0.02	0.05	0.02	0.02	0.04	0.03	0.05	0.02	
タック(N/5mm・)		5.0	6.1	0.6	3.1	4.7	2.0	2.5	5.4	5.8	7.2	4.8	
残留トルエン量(ppm)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	25	
再剥離性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特開平04-335083(JP,A)
特開平02-189383(JP,A)
特開平05-098239(JP,A)
特開2002-285129(JP,A)
特開平06-322354(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10