

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/009007 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 83/07 (2006.01) *C09D 5/20* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) *C09D 123/00* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 183/05* (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) *C09D 183/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025736

(22) 国際出願日: 2019年6月27日(27.06.2019)

(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 2018-126697 2018年7月3日(03.07.2018) 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6-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 中 (KOBAYASHI Ataru);
〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1-10
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). 中山 健 (NAKAYAMA
Ken); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1
-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). 井原 俊明 (IHARA

Toshiaki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人
見1-10 信越化学工業株式会社シリコー
ン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 松井 光夫, 外 (MATSUI Mitsuo et al.);
〒1050013 東京都港区浜松町2-7-15 日本
工築2号館9階 松井特許事務所 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, 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,

(54) Title: SILICONE COMPOSITION, PEELABLE SHEET, PEELABLE FILM, AND METHOD FOR MANUFACTURING PEELABLE SHEET AND PEELABLE FILM

(54) 発明の名称: シリコン組成物、剥離シート、剥離フィルム、及び、剥離シート及び剥離フィルムの製造方法

(57) Abstract: According to the present invention, as a component (B), an organohydrogenpolysiloxane having no aryl group, an aryl group-containing organohydrogenpolysiloxane having three or more hydrogen atoms bonded to a silicon atom in one molecule and in which the proportion of the aryl group is 8-50%, and an α -olefin are mixed in advance, and said mixture, (A) an organopolysiloxane containing no aryl group and containing at least 0.01% and less than 4.5% of an alkenyl group, and (C) a platinum-group metal catalyst are separately stored. Immediately before being applied to a substrate, these components are mixed and a silicone composition is prepared to be used, whereby it is possible to obtain a solventless silicone composition having high adhesiveness and high storage stability.

(57) 要約: (B) 成分として、アリール基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、且つアリール基の割合が8~50%となるようなアリール基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び α オレフィンを予め混合し、該混合物と、(A) アリール基を含まない0.01%以上4.5%未満のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、(C) 白金族金属系触媒とを、別々に保管し、基材に塗工する直前にこれらを混合してシリコン組成物を調製し、使用することにより、高い密着性及び高い保存安定性を有する無溶剤型シリコン組成物を得ることができる。

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)）

明 細 書

発明の名称：

シリコーン組成物、剥離シート、剥離フィルム、及び、剥離シート及び剥離フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、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る硬化物層を与えるシリコーン組成物、特には無溶剤型のシリコーン組成物、並びに該組成物の硬化皮膜を有する剥離シート及び剥離フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、粘着材料に対する剥離特性（例えば、粘着材料からきれいに剥離できる性質）を基材に付与するために、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物からなる皮膜を形成することが行われていた。基材表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、特許文献1に、基材表面で、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白金系触媒存在下で付加反応させて、剥離性皮膜を形成する方法が記載されている。

[0003] 付加反応により硬化して皮膜を形成するシリコーン組成物としては、シリコーン組成物を有機溶剤に溶解させたタイプ、乳化剤を用いて水に分散させてエマルジョンにしたタイプ、及び、溶剤を含まない無溶剤型シリコーン組成物がある。溶剤タイプは人体や環境に対して有害であるという欠点を有する。エマルジョンタイプは水を除去するのに高いエネルギーを必要とし、さらに、乳化剤が残存するため、得られる硬化皮膜は基材への密着性が低下するという問題がある。そのため無溶剤型のシリコーン組成物が望まれている。

[0004] しかし従来の無溶剤型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いという問題点があった。

[0005] フィルム基材に対する無溶剤型シリコーン組成物の密着性を向上する方法として、例えば、シリコーン組成物にシランカップリング剤を配合する方法、組成物を塗工する基材の表面に易接着処理やプライマ処理を施す方法がある。しかし、シランカップリング剤を配合した無溶剤型シリコーン組成物は基材との密着性が不十分である。また、基材の表面を処理する方法は工程が増えるという不利がある。

[0006] 特許文献2には、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位を有し分岐構造を有するベースポリマーを含む無溶剤型シリコーン組成物が記載され、該シリコーン組成物は得られる硬化皮膜と基材との密着性を向上すると記載されている。しかし、OPPフィルム（二軸延伸ポリプロピレンフィルム）への密着性は向上されているが、ポリエステル系のフィルム基材に対する密着性は十分でないという問題点がある。

[0007] また密着性の改善には、基材に対して相互作用する官能性化合物を添加する方法が知られている。しかし、基材官能性化合物はシリコーン組成物との相溶性が低いため、シリコーン組成物に基材官能性化合物を添加した組成物は、長期の保管及び輸送中に基材官能性化合物が分離してしまうといった問題が発生する。分離してしまった組成物をそのまま使用すると本来の性能が得られない可能性があるため、基材官能性化合物をシリコーン組成物と混合して長期保管及び輸送する場合、経時で基材官能性化合物の分離がないように保存安定性を考慮する必要がある。

[0008] 特許文献3には、エポキシ基を有するオルガノポリシロキサンをシリコーン組成物に少量添加することで、基材に対する密着性を向上させる方法が記載されている。しかし、特許文献3の実施例には溶剤型シリコーン組成物の記載しかなく、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や保存安定性については言及していない。

[0009] 特許文献4は、アルケニル基及びシラノール基を有する液体ポリ有機シロキサンと、エポキシ基を有する加水分解性シランとの反応生成物を基材官能

性化合物として無溶剤型シリコーン組成物に添加することにより、得られる硬化皮膜の基材に対する密着性を改善すると記載している。しかし、該剥離コーティング組成物の剥離特性や保存安定性については言及していない。

[0010] 特許文献5は、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとアリール基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含む付加反応型シリコーン組成物において、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとアリール基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンとの間でアリール基の含有率の差を特定することにより、無溶剤型シリコーン組成物であってもポリエステル系のフィルム基材に対する良好な密着性を有すると記載している。特許文献5には、アリール基の含有率が大きく異なるポリシロキサン同士は相溶性が低いことが記載されているが、保存安定性の記載はなく、どのような組成で長期保管及び輸送するかについては言及していない。

[0011] また、トルエンやヘキサンのような炭化水素系溶剤を相溶化剤として用いることで、基材官能性化合物とシリコーン組成物のように相溶性が低い物同士を混合することが可能である。しかし前述したように、溶剤を使用した場合は人体や環境に対して有害であるために、付加反応型シリコーン組成物と反応しない相溶化剤は使用しにくい。そこで、付加反応型シリコーン組成物と反応して人体や環境に対して害のない相溶化剤が求められている。

[0012] 特許文献6は、剥離性処理剤の粘度を下げるために23℃で液状の α オレフィンを添加したシリコーン剥離処理剤を記載している。特許文献6では α オレフィンを剥離性処理剤の粘度を下げるために用いており、剥離性処理剤の保存安定性については言及していない。また、特許文献6は、ポリエチレンラミネート紙を用いて剥離特性を評価しているが、密着性、特にフィルムに対する密着性についても言及していない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開昭47-32072号公報

特許文献2：特開平6-220327号公報

特許文献3：特開2011-132532号公報

特許文献4：特表2010-500462号公報

特許文献5：特開2018-12827号公報

特許文献6：特開2007-99938号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明者が特許文献3～5に記載の基材官能性化合物を無溶剤型シリコーン組成物に添加したところ、外観はいずれも白濁したものとなり、数週間～数か月で基材官能性化合物が分離するという問題が生じた。またフィルムに対する密着性も不十分であり、フィルムに対する高い密着性及び高い保存安定性を有する無溶剤型シリコーン組成物は得られない。そこで、フィルムに対する密着性が良好な無溶剤型シリコーン組成物であって、特に保存安定性を考慮した組成物の開発が要求されている。

[0015] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、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に対して良好な密着性を有する剥離剤層を与えるシリコーン組成物、並びに該組成物の硬化皮膜を有する剥離シートを提供することを目的とする。また本発明は更に、該シリコーン組成物の保存安定性を改善することを目的とし、長期の保管や輸送中に基材官能性化合物が分離することのないシリコーン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

[0016] 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、(B)成分として、アリール基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、且つアリール基の割合が8～50%となるようなアリール基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び α オレフィンを予め混合し、該混合物と、(A)アリール基を含まない0.01%以上4.5%未満のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、(C)白金族金属系触媒とを、別々に保管し、基

材に塗工する直前にこれらを混合してシリコーン組成物を調製し、使用することにより、官能性化合物の分離を抑制し、上記課題を達成できることを見出し、本発明を成すに至った。

[0017] 基材に対する密着性を向上させる方法として、シリコーン組成物中のケイ素原子に結合する水素原子の数を増やす方法が古くから知られている。これは、ケイ素原子に結合する水素原子と基材が相互作用するためと考えられる。本発明では、アリール基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することでさらにその相互作用を高め、フィルム基材に対し優れた密着性を示す剥離剤層を提供する。また、アリール基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサンは一般的なアリール基を有さないシリコーン組成物と相溶しないが、本発明においては、 α オレフィン相溶化剤として併用することで相溶させることを可能にした。特に本発明の剥離シート製造方法では、シリコーン組成物を3成分（下記（A）成分、（B）成分、及び（C）成分）に分割し、塗工直前に混合して使用することで、長期の保管や輸送中に基材官能性化合物が分離することのない高い保存安定性を有したシリコーン組成物とすることを見出したものである。

[0018] すなわち、本発明は下記（A）～（C）成分を含む、シリコーン組成物を提供する。

（A）ケイ素原子に結合するアルケニル基を1分子中に2個以上有し、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アルケニル基の合計個数の割合が0.01%以上4.5%未満であり、25℃における粘度が50 mPa・s以上10,000 mPa・s以下であり、ケイ素原子に結合するアリール基を有さないオルガノポリシロキサン：100質量部

（B）下記（B1）成分、（B2）成分及び（B3）成分を含む混合物

（B1）25℃で液状の α オレフィン：（A）成分100質量部に対して0.05～15質量部、

（B2）ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、且つ、ケイ素原子に結合するアリール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、（Ｂ）成分中にあるアルケニル基の合計個数に対する（Ｂ２）成分中のＳｉＨ基の個数の比が０．５～１０となる量、

（Ｂ３）ケイ素原子に結合する水素原子を１分子中に３個以上有し、且つケイ素原子に結合するアリール基及び/又はアラルキル基を有し、ケイ素原子に結合する水素原子及びケイ素原子に結合する基の合計個数に対するアリール基及びアラルキル基の合計個数の割合（以下、アリール基の割合という）が８～５０％であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分１００質量部に対して０．０５～１０質量部であり、且つ（Ａ）成分、（Ｂ）成分中にあるアルケニル基の合計個数に対する（Ｂ３）成分中のＳｉＨ基の個数の比が０．１～２となる量

、及び

（Ｃ）白金族金属系触媒：触媒量。

[0019] さらに本発明は、基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられた剥離剤層とを備える剥離シートであって、前記剥離剤層が、上記シリコーン組成物を硬化して成る硬化物から形成されることを特徴とする、前記剥離シート及び、該剥離シートの製造方法を提供する。さらに、本発明は、上記シリコーン組成物の硬化物からなる剥離剤層を有する剥離フィルムを提供する。

[0020] 尚、本発明において、アリール基とは、ケイ素原子に結合するアリール基及びケイ素原子に結合するアラルキル基が有するアリール基の少なくとも１つを意味する。ケイ素原子に結合するアラルキル基が有するアリール基とは、例えば、ベンジル基（フェニルメチル基）やフェネチル（フェニルエチル基）が有するフェニル基である。

発明の効果

[0021] 本発明のシリコーン組成物は、基材、特にプラスチックフィルム基材に対し優れた密着性を有する硬化皮膜を与える。また、長期の保管中や輸送中に基材官能性化合物が分離することがなく、高い保存安定性を有するシリコーン組成物を与えることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

(A) アリール基を有さず、アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

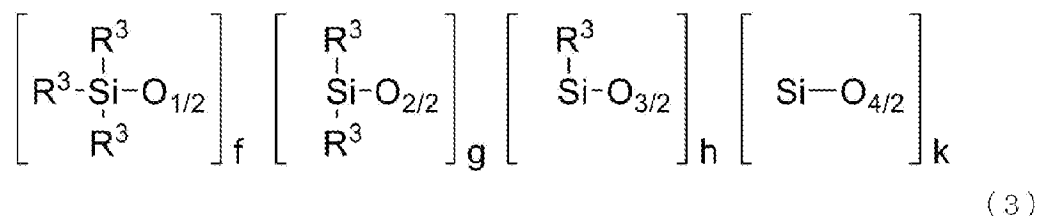
(A) 成分は、1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アルケニル基の合計個数の割合が0.01%以上4.5%未満であり、25℃における粘度が50 mPa・s以上10,000 mPa・s以下であり、アリール基を有さないオルガノポリシロキサンである。該オルガノポリシロキサンは、上記した要件を満たせばよく、従来公知の付加反応硬化型シリコン組成物に含まれるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンであればよい。

[0023] (A) 成分は、オルガノポリシロキサン1分子中にアルケニル基を2個以上有する。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。より詳細には、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対するアルケニル基の合計個数の割合が0.01%以上4.5%未満であり、好ましくは0.02%以上4.0%未満である。アルケニル基の割合が上記下限値未満ではキュアー性が低下する場合がある。また、上記上限値を超えると重剥離化し（すなわち、粘着材料を硬化皮膜から剥離するのに強い力を要する）、粘着性材料を該硬化皮膜から成る剥離層に貼り付けた後に剥離すると粘着材料が有する接着強度（以下、残留接着強度という）が低下する場合がある。尚、ケイ素原子に結合する基とは、たとえば、水酸基、アルキル基、ハロゲン原子等で置換されたアルキル基等である。より詳細には後述するR³で示される基が挙げられる。

[0024] また(A)成分は、25℃における粘度50 mPa・s～10,000 mPa・s、好ましくは50 mPa・s～5,000 mPa・s、より好ましくは50 mPa・s～1,000 mPa・sを有する。複数のオルガノポリシロキサンを併用する場合、混合した(A)成分としての粘度が10,000 mPa・sを超えないのが好ましい。該値を超えると組成物の塗工性が低下するため好ましくない。なお、本発明において粘度は、回転粘度計により測定することができる（以下、同じ）。

[0025] 該（A）成分は好ましくは下記一般式（3）で表される。該オルガノポリシロキサンは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は下記に制限されるものでない。

[化1]



上記式（3）中、 R^3 は互いに独立に、水酸基、炭素数2～12の、アルケニル基又は酸素原子を有してよいアルケニル基含有一価炭化水素基、又は、脂肪族不飽和結合を有さない、置換又は非置換の一価炭化水素基であり、但しアリール基及びアラルキル基ではない。該オルガノポリシロキサンは一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する。

[0026] 脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基としては、炭素数1～10を有するのが好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基等の、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、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、アルコキシシリル基、ポリオキシアルキレン基、エポキシ基、及びカルボキシシル基等の置換基で置換したものが挙げられる。剥離性の観点から特にアルキル基が好ましい。更には、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましい。

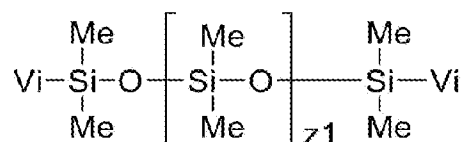
[0027] アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基、シクロヘキセニルエチル基等のシクロアルケニルアルキル基等が挙げられる。酸素原子を有してよいアルケニル基含有一価炭化水素基としては、例えばアクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基等のアクリロイルアルキル基及びメタクリロイルアルキル基が挙げられる。また、メチレン鎖にエーテル結合を含んで

もよく、例えば $-(CH_2)_2-O-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$ が挙げられる。中でも工業的観点からビニル基が好ましい。

[0028] 上記式(3)中、 f は2以上、好ましくは2～300の整数、 g は1以上、好ましくは10～1,000の整数、より好ましくは100～500の整数、 h は0以上、好ましくは0～100の整数、より好ましくは0～50の整数、 k は0以上、好ましくは0～100の整数、より好ましくは0～50の整数であり、ただし $30 \leq f + g + h + k \leq 1,000$ であり、好ましくは $50 \leq f + g + h + k \leq 500$ であり、より好ましくは $100 \leq f + g + h + k \leq 300$ である。 $f + g + h + k$ が上記下限値未満では、得られる組成物の塗工性が低下する。また上記上限値を超えると該ポリオルガノシロキサンの、ひいては得られるシリコン組成物の粘度が高くなりすぎ、塗工性が低下する。

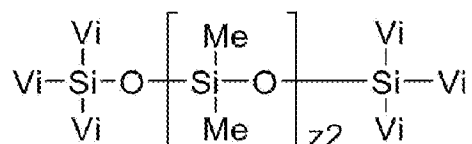
[0029] (A) オルガノポリシロキサンとしては、例えば、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式において、 Me 、 Vi はそれぞれメチル基、ビニル基を表す。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は下記に制限されるものでない。

[化2]



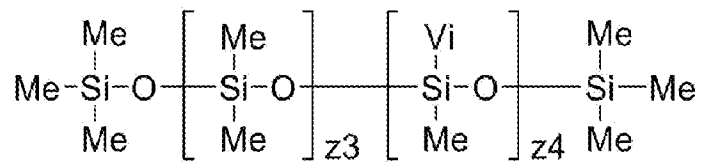
($20 \leq z1 \leq 1000$)

[化3]



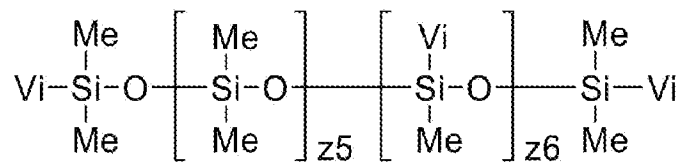
($70 \leq z2 \leq 1000$)

[化4]



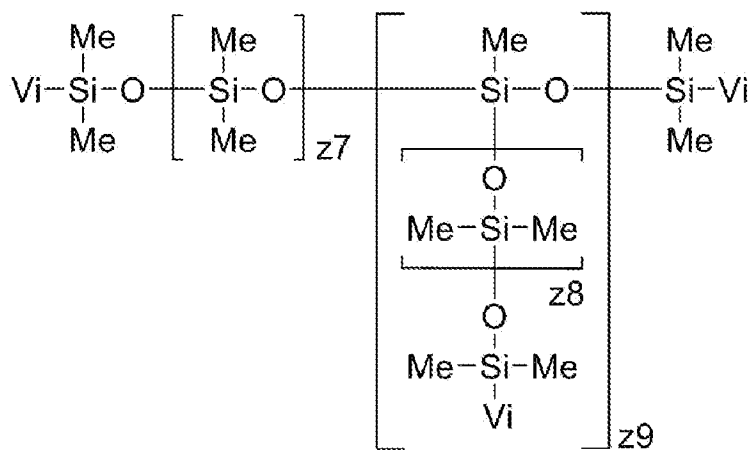
(10 ≤ z3 ≤ 1000、2 ≤ z4 ≤ 100)

[化5]



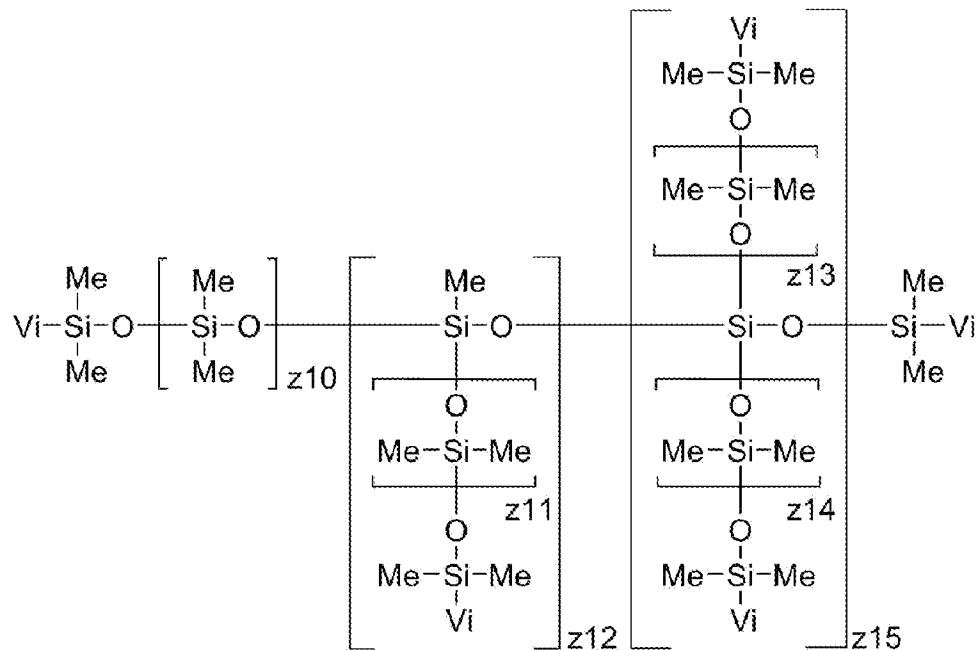
(10 ≤ z5 ≤ 1000、1 ≤ z6 ≤ 100)

[化6]



(0 ≤ z7 ≤ 1000、0 ≤ z8 ≤ 1000、1 ≤ z9 ≤ 100)

[化7]



($0 \leq z10 \leq 1000$ 、 $0 \leq z11 \leq 1000$ 、 $0 \leq z12 \leq 100$ 、 $0 \leq z13 \leq 1000$ 、 $0 \leq z14 \leq 1000$ 、 $1 \leq z15 \leq 100$)

[0030] (B) 下記 (B1) ~ (B3) 成分及び任意で (B4) 成分を含む混合物

本発明のシリコーン組成物は、下記 (B1) 成分 ~ (B3) 成分、及び任意で (B4) 成分を含む混合物 (B) と、上述した (A) 成分と、後述する (C) 成分とを含む組成物である。

(B1) 25℃で液状の α オレフィン

(B2) ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、且つ、ケイ素原子に結合するアリール基を有さないオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(B3) ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、且つアリール基を有し、ケイ素原子に結合する水素原子及びケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アリール基の合計個数の割合 (以下、アリール基の割合という) が8~50%であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(B4) ケイ素原子に結合するアルケニル基を1分子中に2個以上有し、

ケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アルケニル基の合計個数の割合が5%以上35%未満であり、25℃における粘度が1 mPa・s以上60 mPa・s以下であり、ケイ素原子に結合するアリール基を有さないオルガノポリシロキサン

[0031] 上記(B2)成分と(B3)成分と(B4)成分とを混合すると、アリール基を有する(B3)成分とアリール基を有さない(B2)及び(B4)成分の相溶性が低いために、経時で(B3)成分が分離してしまう。そこで本発明のシリコーン組成物は、相溶化剤として(B1)25℃で液状の α オレフィンを(B2)～(B4)成分の混合物に添加することで、該混合物において経時で(B3)成分が分離するのを抑制し、保存安定性に優れる混合物を与えることができる。さらに、(B1) α オレフィンは、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと反応し得るため、得られる組成物は人体や環境に対して安全性が高い。

以下、(B1)～(B4)成分について、詳細に説明する。

[0032] [(B1) α オレフィン]

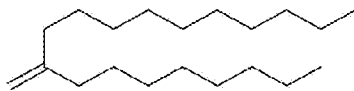
α オレフィンは、25℃で液状の形態を有している α オレフィンであれば特に限定されず、公知の α オレフィンの中から適宜選択すればよい。 α オレフィンは、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0033] α オレフィンは、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよい。直鎖状の α オレフィンを使用する場合、炭素原子数としては10～18であることが好ましく、より好ましくは12～18である。 α オレフィンの炭素原子数が上記上限値を超えると25℃で固体状になってしまう場合がある。また、 α オレフィンの炭素原子数が上記下限値より少なくなると、揮発性が高まるため、人体や環境に対して有害となる場合がある。このような直鎖状の α オレフィンとしては、例えば、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、及び1-オクタデセン等が挙げられる。より詳細には、商品名「リニアレン」(出光興産株式会社製)のシリーズ(例えば、商品名「リニアレン14」、「リニアレン16」、「リニアレン18」等)の市販品を用いることができる。

[0034] また分岐状の α オレフィンを使用する場合、揮発性の観点から、炭素原子数は10以上であることが好ましい。このような分岐状の α オレフィンとしては、例えば、下記式で表される商品名「HSダイマー」（豊国製油株式会社製）のシリーズ（例えば、商品名「A-20」、「A-20P」等）の市販品を用いることができる。

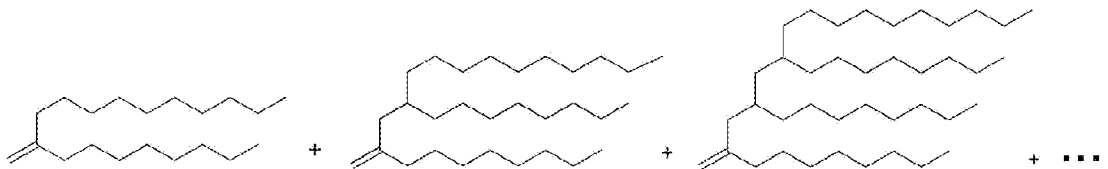
[化8]

HSダイマー A-20



[化9]

HSダイマー A-20P



[0035] (B1) α オレフィンの配合量は、(A)成分100質量部に対して0.05～15質量部、特に0.1～10質量部が好ましい。該配合量が上記上限値を超えると、得られる組成物の塗工性が低下する。該配合量が上記下限値未満では(B1)成分に求める相溶化剤としての効果が得られない場合があり、(B)成分の保存安定性が低下してしまう場合がある。

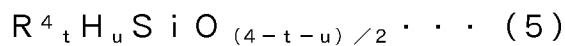
[0036] [(B2) アリール基を有さない、オルガノハイドロジェンポリシロキサン]

(B2)成分はケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、アリール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る。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0037] (B2)オルガノハイドロジェンポリシロキサン中にあるSiH基と、上記(A)成分、任意の(B4)成分、及び(B1)成分中にあるアルケニル基とが付加反応して硬化し皮膜を形成する。(B2)成分の配合量は、(A

）成分、任意の（Ｂ４）成分、及び（Ｂ１）成分中のアルケニル基の個数に対する（Ｂ２）成分中のＳｉＨ基の個数の比が０．５～１０、好ましくは０．６～８、より好ましくは０．７～５となる量である。上記個数比が上記下限値より小さいと基材との密着性が低下する。また上記上限値より大きいと、得られる硬化皮膜が重剥離化し、剥離後に粘着材料に残留する接着強度が低下してしまう。

[0038] （Ｂ２）オルガノハイドロジェンポリシロキサンは例えば、下記平均組成式（５）で表される。



（式中、 R^4 は互いに独立に、水酸基、又は、置換又は非置換の、脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、但しアリール基及びアラルキル基ではない。 t 及び u は０より大きい実数であり、 $t + u \leq 3$ である。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは一分子中に少なくとも３個のケイ素原子に結合する水素原子を有する。）

[0039] 一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、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、アルコキシシリル基、ポリオキシアルキレン基、エポキシ基、カルボキシル基等で置換した炭素数１～１０の１価炭化水素基が挙げられる。中でも R^4 は、アルキル基が好ましく、更に付加反応速度を向上させる観点から、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましい。

[0040] 上記式（５）中、 t は、 $t > 0$ 、好ましくは０．１～２．０の実数であり、 u は、 $u > 0$ 、好ましくは０．１～３．０の実数であり、 $0 < t + u \leq 3$ 、特に $0.5 < t + u \leq 2.9$ を満たす。

（Ｂ２）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。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、 $R^4 H Si O_{2/2}$ 単位、

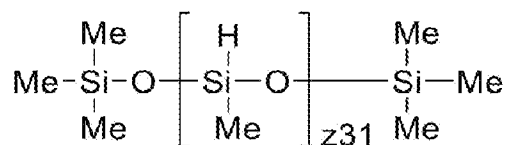
$\text{HSiO}_{3/2}$ 単位、及び $\text{R}^4_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位の少なくとも 1 種を有し、場合により更に $\text{R}^4_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$ 単位、及び $\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位の少なくとも 1 種を含んでなるポリマー又はコポリマーが例示される。 R^4 は上記の通りである。 $\text{R}^4\text{HSiO}_{2/2}$ 単位又は $\text{R}^4_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位を合計して 1 分子中に少なくとも 3 個、好ましくは 5～300 個有するものであることが好ましい。また、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含有していてもよく、その量は本発明の効果が損なわれない範囲であればよい。

[0041] なお、 SiH 基の含有量は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン 1 分子中に 3～300 個有し、好ましくは 3～200 個、より好ましくは 5～100 個である。 SiH 基の個数が上記下限値未満または上記上限値を超えると、硬化性が低下する場合や密着性が低下する場合がある。

[0042] (B2) 成分は 25℃ における粘度 0.001～10 Pa・s、好ましくは 0.003～8 Pa・s、より好ましくは 0.005～5 Pa・s を有する。粘度が低すぎると硬化性が低下する場合があり、高すぎると作業性が低下する場合がある。

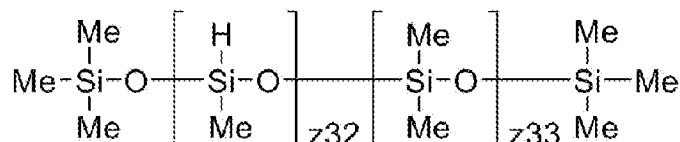
[0043] (B2) 成分としては、例えば以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中の Me はメチル基を表す。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は下記に制限されるものでない。

[化10]



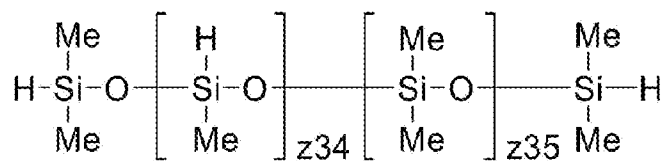
($3 \leq z31 \leq 300$)

[化11]

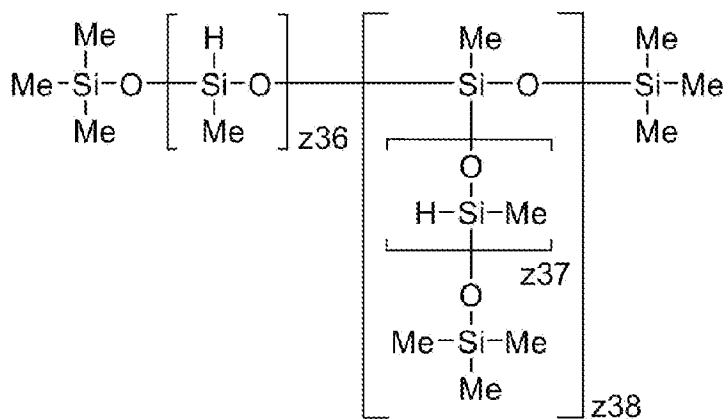


($3 \leq z32 \leq 300$ 、 $1 \leq z33 \leq 500$)

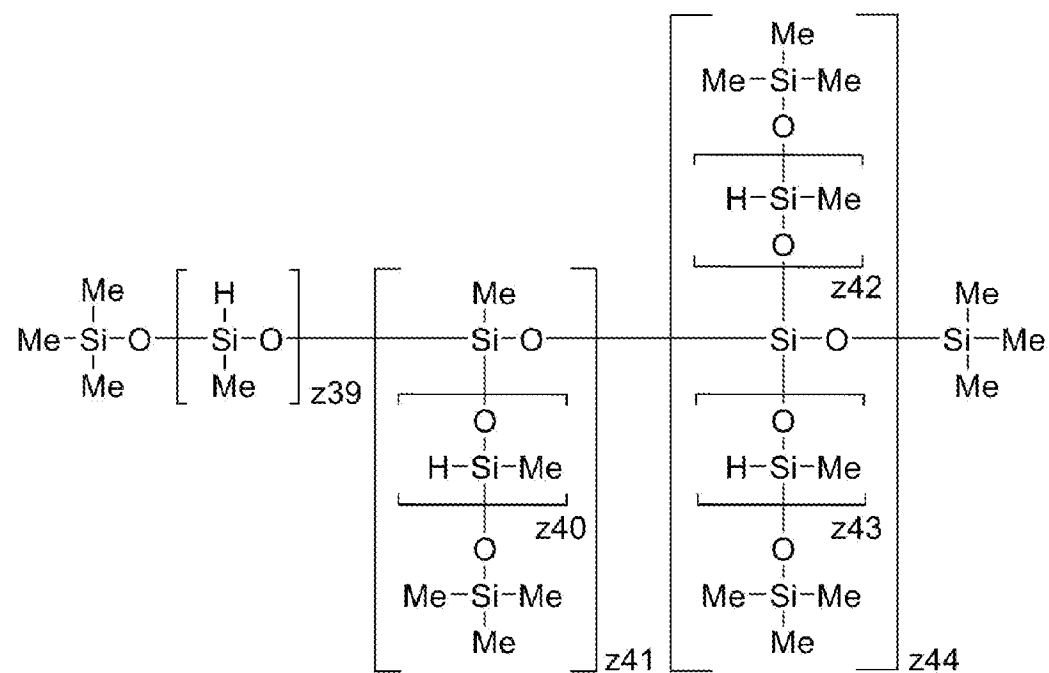
[化12]


 $(1 \leq z34 \leq 298, 0 \leq z35 \leq 500)$

[化13]


 $(0 \leq z36 \leq 100, 0 \leq z37 \leq 100, 1 \leq z38 \leq 50)$

[化14]


 $(0 \leq z39 \leq 100, 0 \leq z40 \leq 100, 0 \leq z41 \leq 50, 0 \leq z44 \leq 50)$

$$2 \leq 100, 0 \leq z43 \leq 100, 1 \leq z44 \leq 50)$$

[0044] [(B3) アリール基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン]

(B3) ケイ素原子に結合する水素原子を1分子中に3個以上有し、且つアリール基を有し、ケイ素原子に結合する水素原子及びケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アリール基の合計個数の割合が8%~50%である、オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。該アリール基とは、上記の通り、ケイ素原子に結合するアリール基及びケイ素原子に結合するアラルキル基が有するアリール基の少なくとも1つである。該オルガノハイドロジェンポリシロキサンは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0045] (B3) 成分の配合量は、(A) 成分100質量部に対して0.05~10質量部、好ましくは0.1~9質量部、更に好ましくは0.5~8質量部であり、(A) 成分、任意の(B4) 成分、及び(B1) 成分中のアルケニル基の個数に対する(B3) 成分中のSiH基の個数の比が0.1~2.0、好ましくは0.1~1.5未満となる量、より好ましくは0.1~1.2となる量、さらに好ましくは0.2~1.0となる量である。上記添加量が下限値未満では基材との密着性が得られず、上限値を超えると、(B) 成分の保存安定性が低下してしまう場合や重剥離化する場合がある。また、(B2) 成分及び(B3) 成分の合計100質量部に対する(B3) 成分の量が20質量部以上、好ましくは30質量部~90質量部、更に好ましくは35~85質量部であるのがよい。

[0046] (B3) 成分は、ケイ素原子に結合するアリール基及び/又はケイ素原子に結合するアラルキル基を、ケイ素原子に結合する基及びケイ素原子に結合する水素原子の合計個数に対するアリール基の個数の割合(%)が8%~50%となる量で有する。好ましくは8~45%であり、さらに好ましくは8~40%である。(B3) 成分が上記範囲でアリール基を有することにより、得られる硬化皮膜は基材に対する密着性が向上する。(B3) 成分は、アリール基を有さない(A) 成分、(B4) 成分、及び(B2) 成分との相溶性

が低くなり、架橋反応とともに（Ｂ３）成分が基材近傍へ局在化すると考えられる。これにより、（Ｂ３）成分中のＳｉＨ基が基材表面に存在する官能基と相互作用し、特に基材がプラスチックフィルムの場合、（Ｂ３）成分中のアリール基と、プラスチック中の芳香環の π 電子同士が作用し、スタッキング効果により密着性を向上させる。

[0047] アリール基の割合が上記下限値未満では、基材に対する良好な密着性を、得られる硬化皮膜に付与できない場合があり、上限値を超えると相溶性が低下する、すなわち（Ｂ）成分の保存安定性が低下する場合がある。該アリール基の個数には上記の通りアラルキル基が有するアリール基の個数も含まれる。ケイ素原子に結合する基とは、たとえば、水酸基、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子等で置換されたアルキル基等である。より詳細には後述する R^1 で示される基が挙げられる。

[0048] （Ｂ３）成分は、好ましくは平均重合度５～５００を有するのがよく、より好ましくは平均重合度７～４５０、さらに好ましくは平均重合度１０～４００を有する。平均重合度が上記上限値を超えると、相溶性が低下するおそれがある。

[0049] （Ｂ３）オルガノハイドロジェンポリシロキサンは例えば、下記平均組成式（１）で表される。

$$R^1_a H_b SiO_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

（式中、 R^1 は互いに独立に、水酸基、又は、置換又は非置換の、脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、 R^1 の合計個数及びケイ素原子に結合する水素原子の個数の合計に対し８％～５０％である数の R^1 がアリール基またはアラルキル基であり、 a 及び b はゼロより大きい実数であり、 $a + b \leq 3$ である。）

[0050] 一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のアル

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、アルコキシシリル基、ポリオキシアルキレン基、エポキシ基、カルボキシル基等で置換した炭素数1～10の1価炭化水素基が挙げられる。R¹の少なくとも1つはアリール基又はアラルキル基であり、好ましくはアリール基である。中でもR¹は、アルキル基、アリール基が好ましく、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。

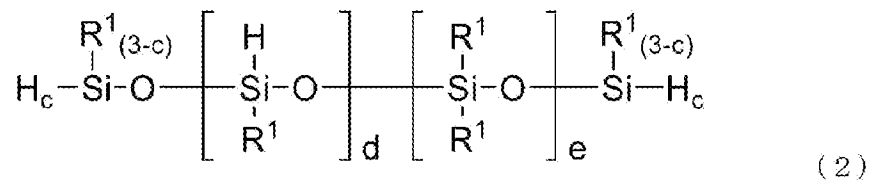
[0051] aは好ましくは0.1～2.0の実数であり、bは好ましくは0.1～3.0の実数であり、特には、 $0.5 < a + b \leq 2.9$ を満たす数である。

[0052] 上記式(1)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、R¹HSiO_{2/2}単位、HSiO_{3/2}単位、及びR¹₂HSiO_{1/2}単位の少なくとも1種を有し、場合により更にR¹₂SiO_{2/2}単位、R¹SiO_{3/2}単位、及びR¹₃SiO_{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。R¹は上記した通りである。R¹HSiO_{2/2}単位又はR¹₂HSiO_{1/2}単位を合計して1分子中に少なくとも3個、好ましくは少なくとも5個有するものが好ましい。また、SiO_{4/2}単位を含有していてもよく、その量は本発明の効果が損なわれない範囲であればよい。

[0053] なお、SiH基の含有量は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン1分子中に3～400個有し、より好ましくは5～300個である。SiH基の個数が3個未満または400個を超えると、硬化性が低下する場合や密着性が低下する場合がある。

[0054] (B3) オルガノハイドロジェンポリシロキサンの形状は、直鎖状、分岐状、及び環状のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよい。オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、好ましくは下記式(2)で示される。

[化15]



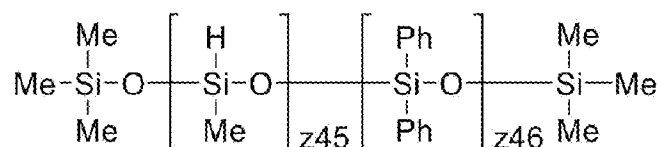
(式中、 R^1 は上記の通りであり、 c は0または1であり、 d 及び e は、 $1 \leq d \leq 400$ 、 $0 \leq e \leq 400$ の整数であり、 $3 \leq 2c + d \leq 400$ であり、及び、 $5 \leq d + e \leq 498$ である。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は制限されない)

[0055] d は好ましくは3～300の整数であり、 e は好ましくは3～300の整数であり、 c 、 d 、及び e は好ましくは、 $5 \leq 2c + d \leq 300$ 、及び $7 \leq d + e \leq 450$ を満たす数である。

[0056] (B3)成分は、25℃における粘度0.001～10 Pa・s、好ましくは0.003～8 Pa・s、より好ましくは0.005～5 Pa・sを有する。粘度が低すぎると基材への密着効果が得られない場合があり、高すぎると相溶性が低下する場合がある。

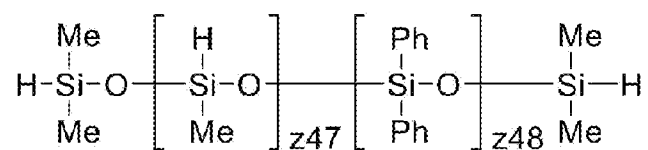
[0057] (B3)成分としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は下記に制限されるものでない。下記各式において、シロキサンの繰り返し単位の個数の合計値は、平均値である。

[化16]



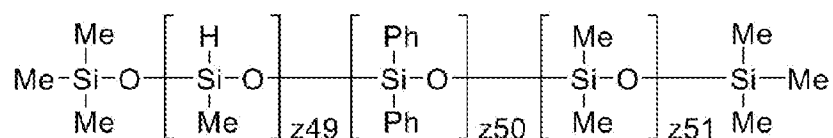
($1 \leq z45 \leq 398$ 、 $1 \leq z46 \leq 250$ 、 $5 \leq z45 + z46 \leq 498$)

[化17]



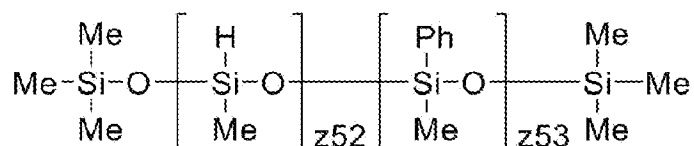
($1 \leq z47 \leq 398$ 、 $1 \leq z48 \leq 250$ 、 $5 \leq z47 + z48 \leq 498$)

[化18]



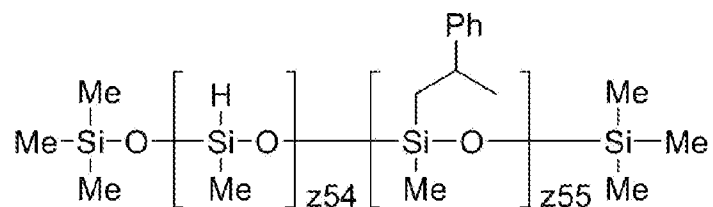
($3 \leq z49 \leq 400$ 、 $1 \leq z50 \leq 250$ 、 $1 \leq z51 \leq 200$ 、 $5 \leq z49 + z50 + z51 \leq 498$)

[化19]



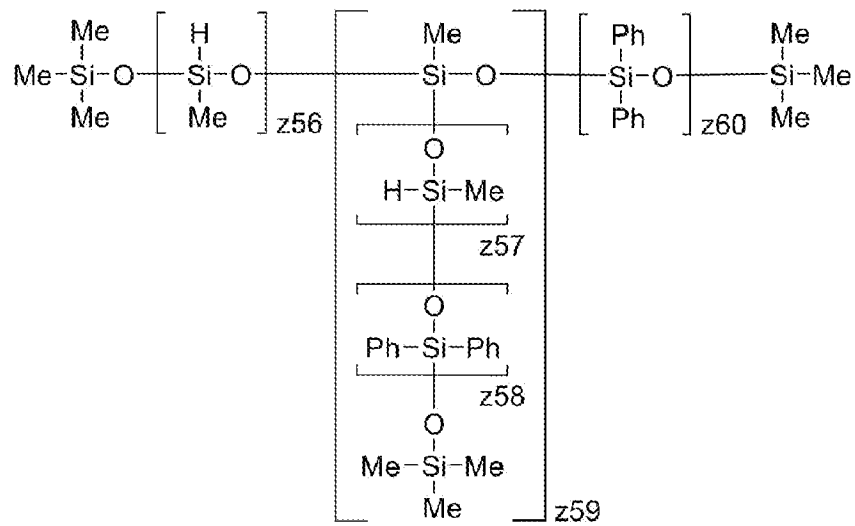
($3 \leq z52 \leq 400$ 、 $2 \leq z53 \leq 400$ 、 $5 \leq z52 + z53 \leq 498$)

[化20]



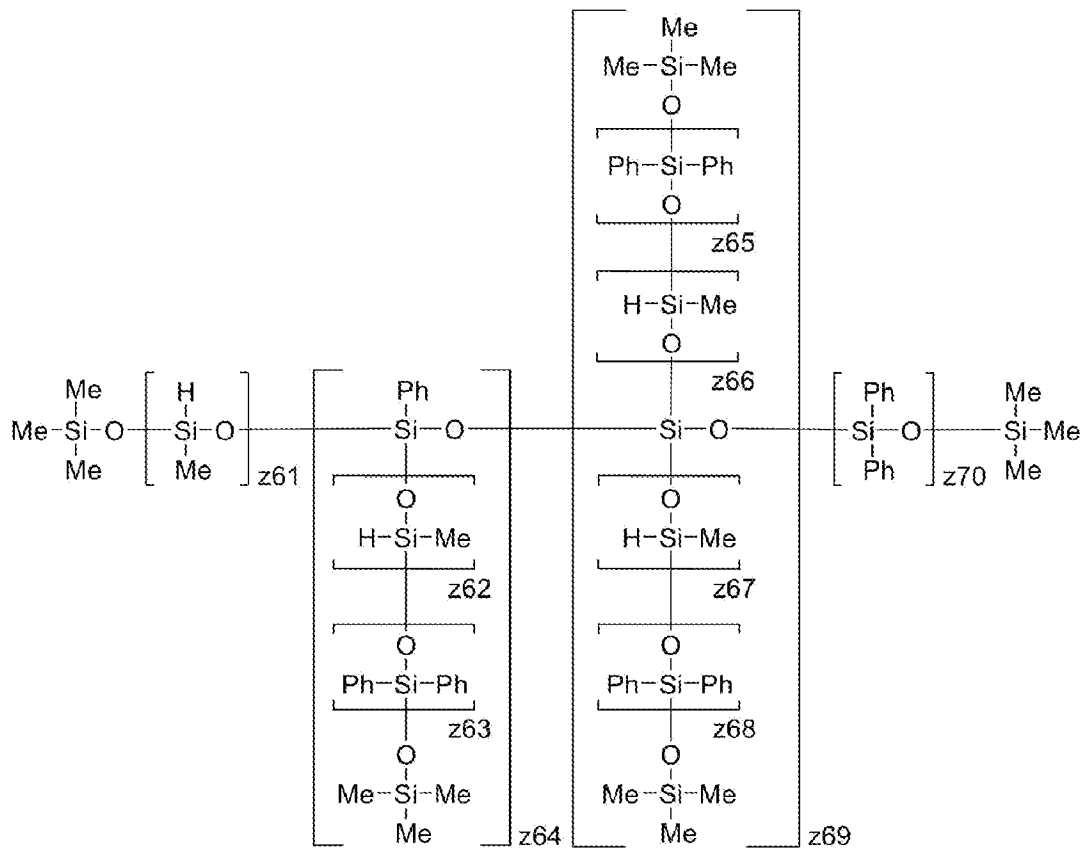
($3 \leq z54 \leq 400$ 、 $2 \leq z55 \leq 400$ 、 $5 \leq z54 + z55 \leq 498$)

[化21]



($0 \leq z_{56} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{57} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{58} \leq 100$ 、 $1 \leq z_{59} \leq 50$ 、 $0 \leq z_{60} \leq 100$ 、但し、該シロキサンの平均重合度は5～500であり、好ましくは7～450であり、より好ましくは10～400である)

[化22]



($0 \leq z_{61} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{62} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{63} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{64} \leq 50$ 、 $0 \leq z_{65} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{66} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{67} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{68} \leq 100$ 、 $1 \leq z_{69} \leq 50$ 、 $0 \leq z_{70} \leq 100$ 、但し、該シロキサンの平均重合度は5～500であり、好ましくは7～450であり、より好ましくは10～400である)

[0058] [(B4) アリール基を有さず、5%以上35%未満のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン]

本発明のシリコーン組成物は、更に(B4) 1分子中に2個以上のアルケニル基を有し、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アルケニル基の合計個数の割合が5%以上35%未満であり、25℃における粘度が1 mPa・s以上60 mPa・s以下であり、アリール基を有さないオルガノポリシロキサンを含んでよい。該オルガノポリシロキサンは、従来公知の付加反応硬化型シリコーン組成物に含まれるアルケニル基含有オルガノポリシロ

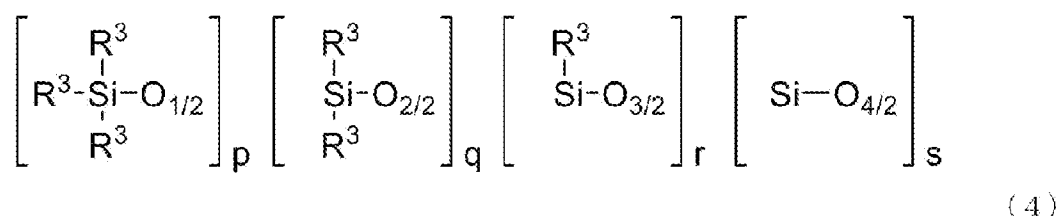
キサンであればよい。

[0059] (B4) 成分のオルガノポリシロキサンの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、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対するアルケニル基の合計個数の割合が5%以上35%未満であり、より好ましくは8%以上30%未満である。アルケニル基の割合が上記下限値未満では(B4)成分のオルガノポリシロキサンの鎖長が長くなってしまい、(B)成分の保存安定性が低下してしまう場合がある。また、上記上限値を超えると重剥離化し、残留接着強度が低下する場合がある。

[0060] また(B4)成分は、25℃における粘度1mPa・s～60mPa・s、好ましくは1mPa・s～50mPa・s、より好ましくは2mPa・s～30mPa・sを有する。複数のオルガノポリシロキサンを併用する場合、混合した(B4)成分の粘度が60mPa・sを超えないのが好ましい。該値を超えると(B)成分の保存安定性が低下してしまう場合があるため好ましくない。

[0061] 該(B4)成分は好ましくは下記一般式(4)で表される。該オルガノポリシロキサンは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は下記に制限されるものでない。

[化23]



上記式(4)中、 R^3 は上記(A)成分にて説明した R^3 の通りである。該オルガノポリシロキサンは一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する。

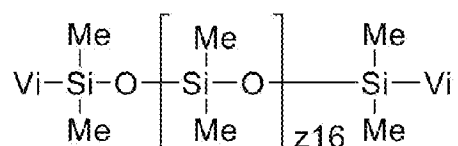
[0062] 上記式(4)中、 p は2以上、好ましくは2～100の整数、 q は1以上、好ましくは1～100の整数、より好ましくは5～50の整数、 r は0以

上、好ましくは0～50の整数、より好ましくは0～30の整数、sは0以上、好ましくは0～50の整数、より好ましくは0～30の整数であり、ただし $3 \leq p + q + r + s \leq 100$ であり、好ましくは $5 \leq p + q + r + s \leq 80$ であり、より好ましくは $5 \leq p + q + r + s \leq 50$ である。 $p + q + r + s$ が上記下限値未満では、得られる組成物の塗工性が低下する。また上記上限値を超えると該ポリオルガノシロキサン鎖の鎖長が長くなってしまい、(B)成分の保存安定性が低下してしまう場合がある。

[0063] (B4)成分の添加量は、(A)成分100質量部に対して0.01～15質量部であるのが良く、特に0.1～10質量部であるのが好ましい。該配合量が上記上限値を超えると、得られる剥離剤層が重剥離化し、残留接着強度が低下する場合がある。尚(B4)成分は任意成分であり、含有量は0質量部であってよい。

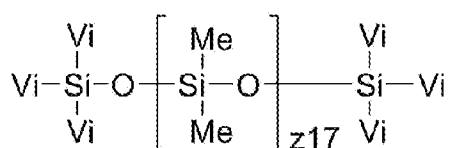
[0064] (B4)オルガノポリシロキサンとしては、例えば、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式において、Me、Viはそれぞれメチル基、ビニル基を表す。括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序は下記に制限されるものでない。

[化24]



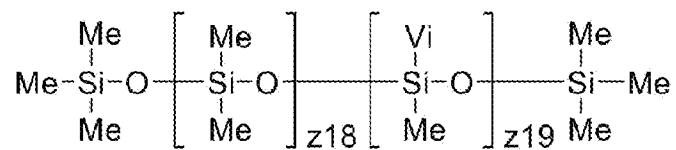
($5 \leq z16 \leq 15$)

[化25]



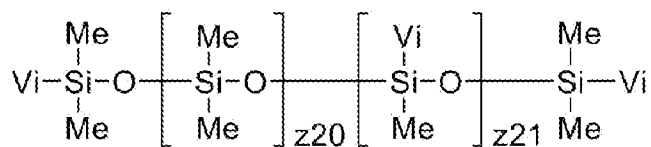
($6 \leq z17 \leq 50$)

[化26]



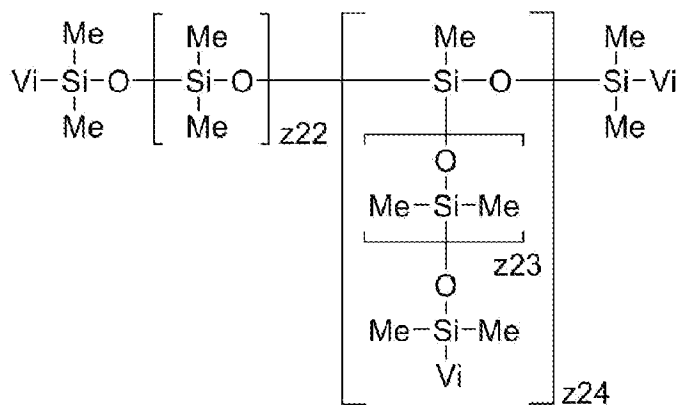
(5 ≤ z 1 8 ≤ 8 0、2 ≤ z 1 9 ≤ 1 0)

[化27]



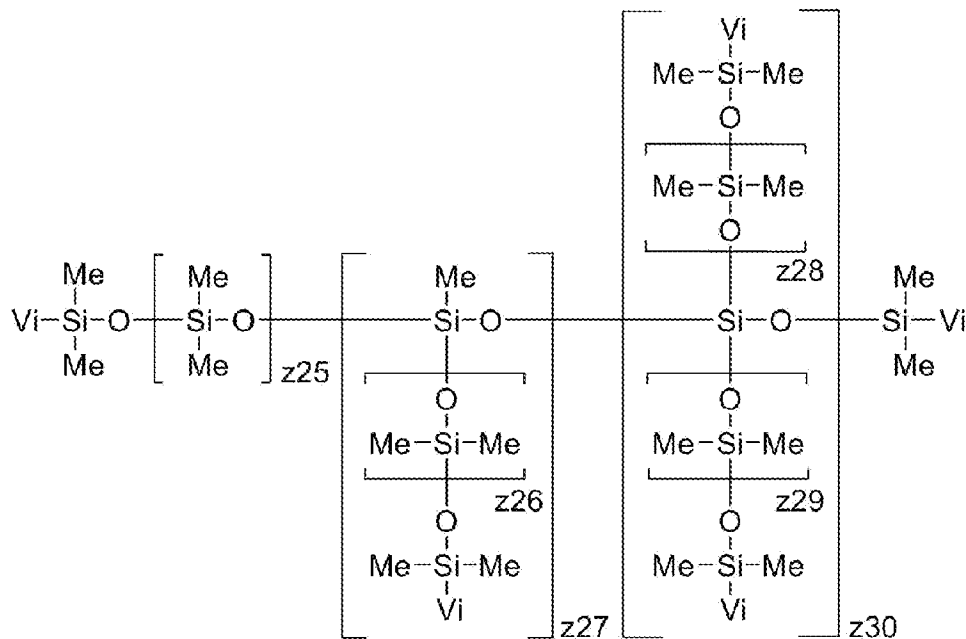
(5 ≤ z 2 0 ≤ 1 0 0、1 ≤ z 2 1 ≤ 1 0)

[化28]



(0 ≤ z 2 2 ≤ 1 0 0、0 ≤ z 2 3 ≤ 1 0 0、1 ≤ z 2 4 ≤ 5 0)

[化29]



($0 \leq z_{25} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{26} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{27} \leq 50$ 、 $0 \leq z_{28} \leq 100$ 、 $0 \leq z_{29} \leq 100$ 、 $1 \leq z_{30} \leq 50$)

[0065] 特には、(A)成分及び(B1)成分中のアルケニル基の合計個数に対する、(B2)成分及び(B3)成分中のSiH基の合計個数比〔SiH基の合計個数／アルケニル基の合計個数〕が0.8以上1.0以下となる量であり、0.8以上5以下となる量が好ましく、1.0以上4.5以下となる量であることがより好ましく、1.2～4.0となる量がさらに好ましい。(B4)成分を含む場合には、(A)成分、(B1)成分及び(B4)成分中のアルケニル基の合計個数に対する、(B2)成分及び(B3)成分中のSiH基の合計個数比が上記範囲を満たすのが好ましい。

前記下限値未満ではシリコン組成物の硬化性や密着性が低下する場合がある。また上記上限値より大きいと、得られる硬化皮膜が重剥離化し、剥離後に粘着材料に残留する接着強度が低下してしまう。

[0066] (B)混合物全体としての配合量は、(A)成分100質量部に対して0.5～20質量部が好ましく、特に1～15質量部配合することが好ましい。該配合量が上記上限値を超えると重剥離化し、残留接着強度が低下する場

合がある。該配合量が上記下限値未満では、基材への密着効果が得られない場合がある。

[0067] (C) 白金族金属系触媒

(C) 成分は、上記 (A) 成分、(B 1) 成分、及び (B 2) 成分と (B 3) 成分及び (B 4) 成分との付加反応を促進するための触媒である。所謂ヒドロシリル化反応を促進する触媒であればよく、公知の触媒を使用することができる。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、塩化白金酸又は白金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。

[0068] (C) 成分の配合量は触媒量であればよい。触媒量とは上述した (A) 成分及び (B) 成分の付加反応を促進する量である。良好な硬化皮膜を得るためには (A) 成分及び (B) 成分の合計質量に対して、白金族金属の質量換算として 1 ~ 5, 000 ppm、特に 10 ~ 1, 000 ppm の範囲とすることが好ましい。

[0069] <その他の任意成分>

本発明のシリコーン組成物は、上記成分以外に、その他の成分を必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。該その他の成分は、シリコーン剥離剤組成物に通常使用されるものであればよく、公知のものを通常の配合量で添加できる。例えば以下のものが挙げられる。これらのその他の成分は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0070] (D) ポットライフ延長剤

本発明のシリコーン組成物は、ポットライフを確保するために、(D) ポットライフ延長剤をさらに含有することができる。ポットライフ延長剤は、上記 (C) 成分の白金族金属系触媒に対して硬化抑制効果を有する化合物であれば特に限定されず、従来から公知のものをを用いることができる。例えば

、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、及び有機クロロ化合物などが挙げられる。

[0071] より詳細には、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、1-エチニルシクロヘキサ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、及び有機クロロ化合物等が挙げられる。これら化合物の配合量は、良好なポットライフが得られる量であればよい。一般に（A）成分及び（B）成分の合計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。

[0072] （D）成分は、上記（A）～（C）成分の混合時（後述する第2工程）に添加してもよいし、（A）成分もしくは（B）成分に予め添加した状態で保管してもよい。（B）成分に予め添加する場合は、上記（B）成分は、（B1）～（B3）成分、及び（D）成分、及び任意で（B4）成分を含む混合物となる。

[0073] （E）軽剥離添加剤

また、本発明のシリコーン組成物は、剥離力を軽くする目的で、（E）軽剥離添加剤を含有することができる。軽剥離添加剤は、剥離シートの剥離力を軽くすることができる化合物であれば特に限定されず、例えば、ケイ素原子に結合した水素原子及びアルケニル基のような反応性官能基を有さないオルガノポリシロキサンが挙げられる。更に軽剥離添加剤としては、全官能基の合計個数に対し2～10%となる個数でフェニル基を有する、フェニル基含有オルガノポリシロキサンであることがより好ましい。（E）成分は非官能性オルガノポリシロキサンであるために、本発明のシリコーン組成物の架

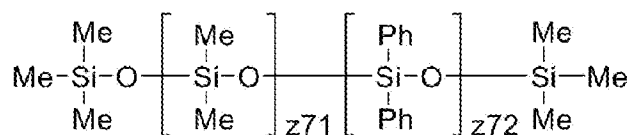
橋に取り込まれず、表面にブリードすることで剥離力を低下させる効果を有するが、フェニル基の割合が上記範囲にある場合、より表面にブリードしやすくなるため好ましい。フェニル基の割合が上記下限値より少ないと、硬化皮膜表面にブリードして剥離力を低下させる効果が弱くなり、上記上限値より多いと、本発明の（Ａ）～（Ｃ）成分との相溶性が悪くなるおそれがある。

[0074] （Ｅ）成分の配合量は、剥離力を低下させる目的で、（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～１０質量部であることが好ましく、０．５～５．０質量部であることがより好ましい。（Ｅ）成分が０．１質量部より少ない場合、表面にブリードする成分が少なくなり、剥離力を低下させることができない場合がある。また（Ｅ）成分が１０質量部より多い場合、表面にブリードする成分が多くなりすぎて、残留接着率が低下する場合がある。

[0075] （Ｅ）成分は、上記（Ａ）～（Ｃ）成分の混合時（後述する第２工程）に添加してもよいし、（Ａ）成分もしくは（Ｂ）成分に予め添加した状態で保管してもよい。（Ｂ）成分に予め添加する場合は、上記（Ｂ）成分は、（Ｂ１）～（Ｂ３）成分、及び（Ｅ）成分、並びに、任意で（Ｂ４）成分及び（Ｄ）成分を含む混合物となる。

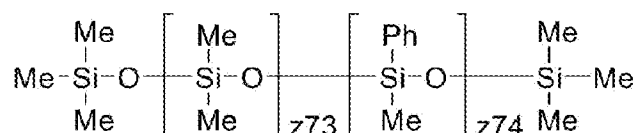
[0076] （Ｅ）成分としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のＭｅ、Ｐｈはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。

[化30]



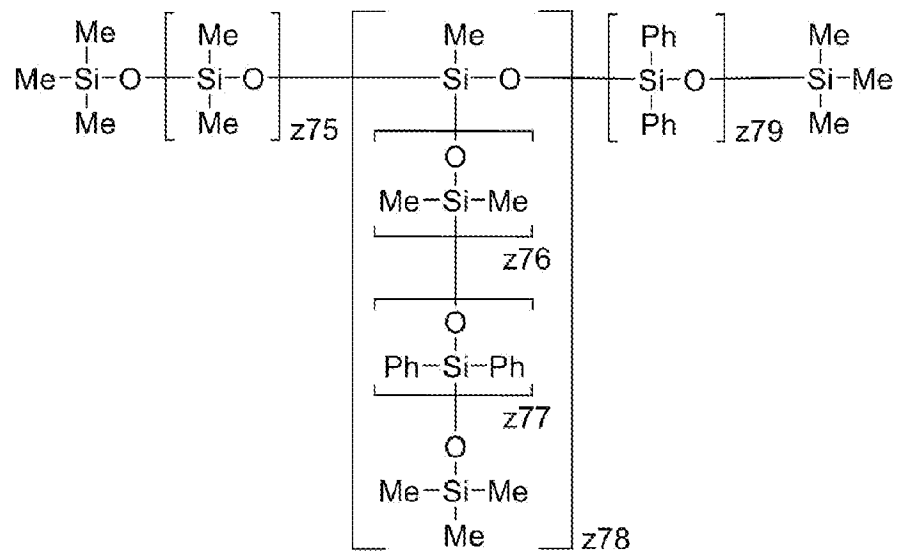
$$(10 \leq z71 \leq 1000, 0 \leq z72 \leq 30)$$

[化31]



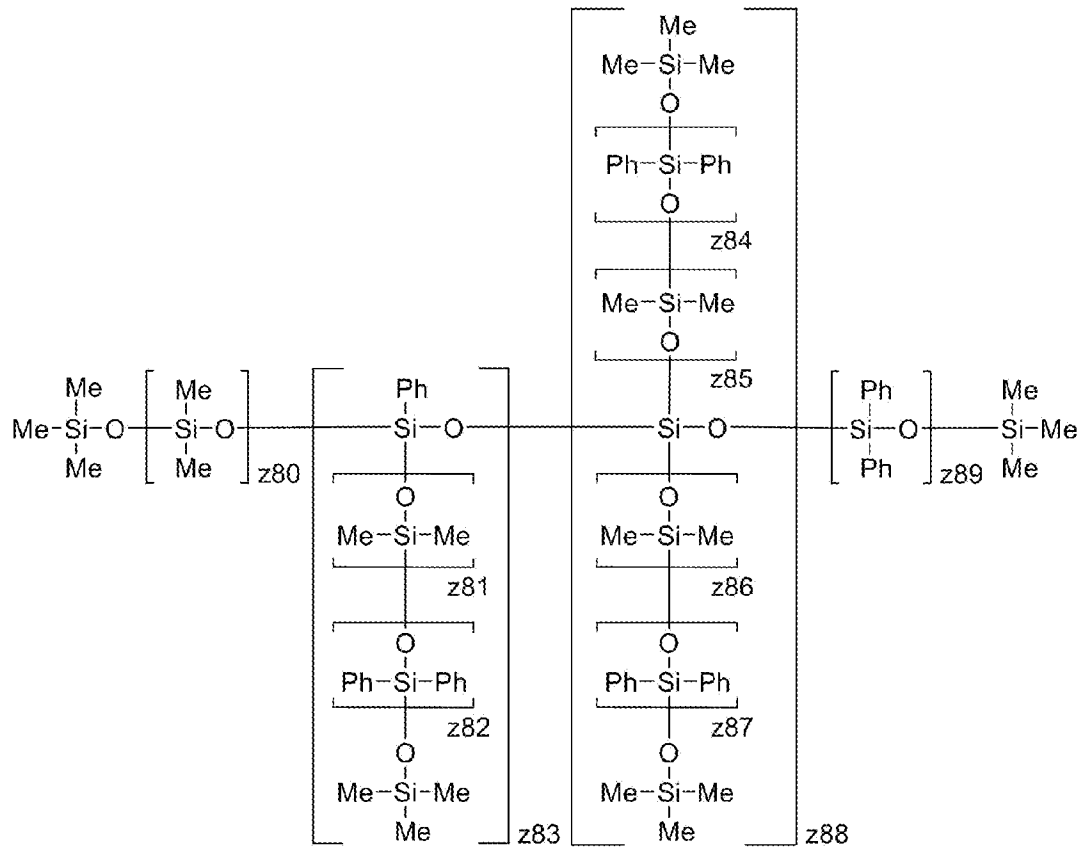
$$(10 \leq z_{73} \leq 1000, 0 \leq z_{74} \leq 60)$$

[化32]



$$(10 \leq z_{75} \leq 1000, 0 \leq z_{76} \leq 1000, 0 \leq z_{77} \leq 30, 1 \leq z_{78} \leq 100, 0 \leq z_{79} \leq 30)$$

[化33]


$$(10 \leq z_{80} \leq 1000, 0 \leq z_{81} \leq 1000, 0 \leq z_{82} \leq 30, 0 \leq z_{83} \leq 100, 0 \leq z_{84} \leq 30, 0 \leq z_{85} \leq 1000, 0 \leq z_{86} \leq 1000, 0 \leq z_{87} \leq 30, 1 \leq z_{88} \leq 100, 0 \leq z_{89} \leq 30)$$

[0077] ・その他の任意成分

更に、本発明の効果を妨げない範囲で必要に応じて、公知の酸化防止剤、軽剥離添加剤、重剥離添加剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、消泡剤、密着向上剤、増粘剤、溶剤、及びシリカ等の無機充填剤を配合することができる。

[0078] <剥離シートの製造方法>

本発明の剥離シートは、上記（Ｂ１）～（Ｂ３）成分、及び任意で（Ｂ４）成分を混合して（Ｂ）混合物を調製する第１工程、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分を混合して塗液を調製する第２工程、前記塗液を、混合後４８時間以内に基材の少なくとも一方の面上に塗布し、塗膜を形成す

る第3工程、及び前記塗膜を硬化して剥離剤層を形成する第4工程を含む製造方法により得ることができる。上述した(D)成分、(E)成分、又はその他の任意成分を配合する場合、前記第2工程にて(A)～(C)成分と混合してもよいし、前記第1工程にて(B)成分に予め添加して混合しておいてもよい。また、(A)成分に予め添加しておくこともできる。ポットライフの面からは、前記第1工程にて混合物(B)に(D)成分、(E)成分、又はその他の任意成分を混合しておく、または、上記第1工程の後、(A)成分と(B)成分、任意でその他の成分を予め均一に混合した後、(C)成分を添加する方法が望ましい。ただし、(A)成分に該当する成分を、上記第1工程の段階で混合物(B)に少量でも混合すると(B3)成分が分離して、混合物(B)の保存安定性が低下するおそれがあるため好ましくない。

[0079] 本発明において、特にアリール基を有する(B3)成分は、アリール基を有さないシリコン組成物と相溶しないため、(A)成分、(B3)成分、及び(B2)成分、任意で(B4)成分を予め混合した状態で保管すると、数週間～数か月で(B3)成分が分離してしまうといった問題が生じる。本発明は(B1)～(B4)成分と、(A)成分と、(C)成分とを別々に保管する方法を採り、(B1)～(B4)成分の混合物(即ち、(B)成分)中で(B1) α オレフィンが相溶化剤として機能することにより、(B3)成分が経時で分離せず、長期の保管や輸送が可能になる。即ち、本発明の製造方法においては、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分を別々に調製して保管し、基材に塗工する直前に(A)成分と(B)成分と(C)成分を混合することにより、長期の保管や輸送が可能なシリコン組成物を提供する。

[0080] 基材表面にシリコン組成物を塗工する工程は、従来公知の方法に従えばよい。例えば、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ることができる。該方法

により、フィルム等のシート状基材の片面又は両面上にシリコン組成物を塗工する。塗工するシリコン組成物の量は通常 $0.01 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である。硬化条件は従来公知の方法に従えばよいが、通常 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で $1 \sim 120$ 秒間である。基材の両面に剥離層を形成する場合は、基材の片面ずつに硬化皮膜を形成するのが好ましい。なお、上記第2工程にて(A)～(C)成分を混合した塗液は経時(数週間)で(B3)成分の分離が始まるため、(A)～(C)成分を混合後48時間以内に基材に塗工することが好ましい。

[0081] 基材としては、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、及びポリカーボネートフィルムなどが挙げられる。また、これらの基材と硬化皮膜との密着性を向上させるために、予め基材表面にコロナ処理、エッチング処理、あるいはプラズマ処理を施してもよい。該シリコン組成物から形成される剥離剤層は、基材官能性化合物として(B3)成分を含有しているために、これらのフィルム基材との良好な密着性を有する。

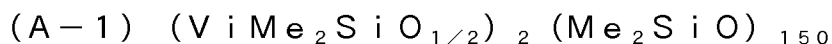
実施例

[0082] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記において、部は質量部を示す。

[0083] 実施例及び比較例にて使用した各成分は以下の通りである。以下においてアルケニル基割合(%)とは、ケイ素原子に結合する基(以下においてVi基、Me基、及びPh基)の合計個数に対する、アルケニル基(以下においてVi基)の個数の割合である。アリール基割合(%)とは、ケイ素原子に結合する水素原子及びケイ素原子に結合する基(以下においてVi基、Me基、及びPh基)の合計個数に対する、アリール基(以下においてPh基)の個数の割合である。また、括弧内に示される各シロキサン単位の結合順序

は下記に制限されるものでない。下記において粘度は、回転粘度計により 25℃にて測定したものである。

[0084] (A) 成分



アルケニル基割合：0.65%、粘度：400 mPa・s

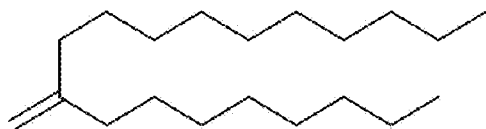
[0085] (B1) 成分

(B1-1) 1-テトラデセン（出光興産株式会社製リニアレン14）

(B1-2) 1-ヘキサデセン（出光興産株式会社製リニアレン16）

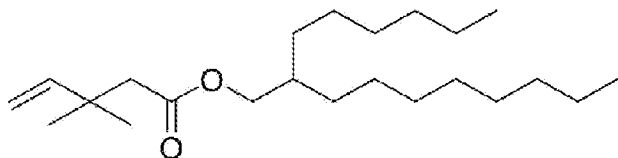
(B1-3) 下記構造で表される分岐状 α オレフィン（豊国製油株式会社製HSダイマーA-20）

[化34]

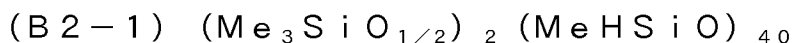


(b1-1) 下記構造で表される片末端ビニル基と分岐状炭化水素基を有する化合物（比較例用）

[化35]

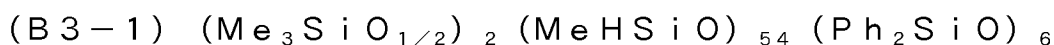


[0086] (B2) 成分



粘度：20 mPa・s

[0087] (B3) 成分



アリール基割合：9.5%、粘度：100 mPa・s



アリール基割合：10.1%、粘度：880 mPa・s

(B3-3) $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{MeHSiO})_{15} (\text{Ph}_2\text{SiO})_6 (\text{Me}_2\text{SiO})_5$

アリール基割合：20.7%、粘度：230 mPa·s

(b3-1) $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{MeHSiO})_{120} (\text{Ph}_2\text{SiO})_6$

アリール基割合：4.7% (比較例用)、粘度：90 mPa·s

[0088] (B4) 成分

(B4-1) $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{Me}_2\text{SiO})_{10}$

アルケニル基割合：7.7%、粘度：8 mPa·s

(B4-2) $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{12} (\text{MeSiO}_{3/2})_{10}$

アルケニル基割合：26.1%、粘度：20 mPa·s

(b4-1) $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{Me}_2\text{SiO})_{70}$

アルケニル基割合：1.4%、粘度：100 mPa·s (比較例用)

[0089] (C) 触媒：白金ービニルシロキサン錯体

(D) ポットライフ延長剤：1-エチニルシクロヘキサノール

(E) 成分

(E-1) $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{Ph}_2\text{SiO})_{16} (\text{Me}_2\text{SiO})_{300}$

アリール基割合：5.0%、粘度：3,000 mPa·s

(E-2) $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2 (\text{Ph}_2\text{SiO})_4 (\text{Me}_2\text{SiO})_{78}$

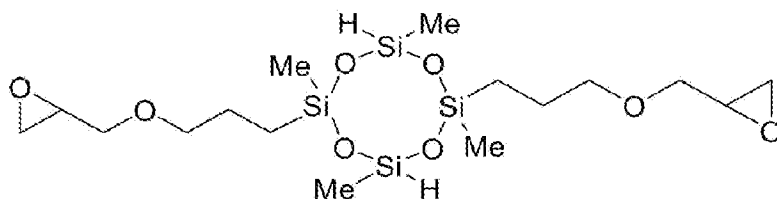
アリール基割合：4.7%、粘度：300 mPa·s

[0090] <比較用密着向上剤>

(F) 成分

(F-1) 下記式で示されるオルガノポリシロキサン

[化36]



[0091] (F-2) エポキシ基含有オルガノポリシロキサン

特許文献4（特表2010-500462号公報）記載の密着向上剤（エポキシ基含有オルガノポリシロキサン）を以下の通り合成した。

$(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシラノール末端シロキサン単位20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40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40モル%で構成されている25℃での粘度20mm²/sを有するオルガノポリシロキサン43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57質量%とをカリウムシリコネート存在下、100℃、1時間反応させてエポキシ基含有オルガノポリシロキサンを得た。

該オルガノポリシロキサンの25℃での粘度は0.6Pa・sであり、アルケニル基含有量は0.20モル/100gであった。

[0092] <実施例1～8、比較例1～8>

（B）混合物の調製（第一工程）

上記（B1）～（B4）成分、（D）成分、及び場合によって（E）成分と（F）成分を、下記表1又は2に記載する配合量に従い硝子瓶に取り、攪拌して溶解することで混合物（B）を調製した。得られた混合物（B）の外観及び保存安定性を後述の方法で確認した。

[0093] さらに（A）成分100質量部に対して、上記第一工程で得た混合物（B）を添加し、さらに（A）成分及び該混合物の合計質量に対して白金質量換算で100ppmになるよう（C）成分を添加し、攪拌混合することでシリコーン組成物を得た（第二工程）。このシリコーン組成物を用いて後述の方法で塗工品（剥離フィルム）を作製し、評価した。

[0094] <評価>

[外観]

第一工程で得た混合物（B）を、堀内硝子株式会社製25g広口透明硝子瓶に入れ、外観（透明性）を以下の基準で評価した。

○：透明（向こう側にかざした物が完全に見える）

△：半透明（向こう側にかざした物の輪郭は見える）

×：不透明（向こう側にかざした物が見えない）

[保存安定性]

第一工程で得た混合物（B）を、堀内硝子株式会社製25g広口透明硝子瓶に入れ、5℃で14日保管した物について、以下の基準で評価した。

○：良好（各成分の分離がなく透明性を維持）

×：不良（各成分の分離、若しくは外観が半透明～不透明に変化）

[剥離力]

第二工程で得たシリコン組成物を、調製後48時間以内に、厚さ38 μm のPETフィルムにグラビアコーターを用いて固形分で0.6g/m²塗布し、120℃の熱風式乾燥機中で40秒間加熱硬化して剥離層を形成した。該剥離層を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/cm²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AGS-50G型）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（gf/25mm）を測定した。結果を表1及び2に示す。

[残留接着率]

上記剥離試験後のTesa7475テープをSUSステンレス板に貼り合わせ、2kgのテープローラーで1往復圧着後、引張試験機（株式会社島津製作所AGS-50G型）を用いて180°の角度で0.3m/分で剥離し、剥離させるのに要する力F（N/25mm）を測定した。比較として未使用のTesa7475テープをSUS板に貼り付け、上記と同様にして、剥離させるのに要する力F₀（N/25mm）を測定した。剥離層を剥離した後のTesa7475テープには未使用のTesa7475テープと比較して何%の接着力が残っているか（残留接着率（%））を、式： $F/F_0 \times 100$ により計算した。結果を表1、2に示す。

〔加熱加湿経時密着性〕

上記と同様にして厚さ $38\mu\text{m}$ のPETフィルムに剥離層を形成し、初期及び 60°C 、 $90\%\text{RH}$ で3日保管後に夫々、剥離層を指で10回擦って脱落するか否かを目視により観察し、脱落なしを良好（○）、脱落ありを不良（×）として評価した。結果を表1、2に示す。

〔皮膜の透明性〕

上記と同様にして厚さ $38\mu\text{m}$ のPETフィルムに剥離層を形成し、厚さ $0.6\mu\text{m}$ の皮膜のHaze値（%）をJIS K 7136（プラスチック透明材料のヘーズの求め方）に準拠し曇り度計（NDH5000SP、日本電色工業社製）を用いて測定した。結果を表1及び2に示す。

なお、ヘーズ値とは、全光線透過率に対する拡散透過率の比として定義されるものである。ヘーズ値（%）が低いほど透明性が高いことを意味する。

[0095]

[表1]

(質量部)		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)成分	(A-1) γブチル基:0.65%、粘度:400mPa・s	100	100	100	100	100	100	100	100
混合物(B)	(B1-1) 1-デトロラデセン	2.5							
	(B1-2) 1-ヘキサデセン		2.5		0.5	1.5	5.2	5.2	5.2
	(B1-3) 分岐状αオレフィン			2.5					
	(B2-1)	1.5	1.5	1.5	1.6	1.4	2.7	2.7	2.7
	(B3-1) Ph基量9.5%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	(B3-2) Ph基量10.1%							2.0	
	(B3-3) Ph基量20.7%								2.0
	(B4-1) γブチル基:7.7%、粘度:8mPa・s				4.8				
	(B4-2) γブチル基:26.1%、粘度:20mPa・s					1.0			
	(D)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(E-1)	0.9	0.9	0.9					
	(E-2)				1.0	1.0			
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○
	保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
	H/V1個数比 [(B2)+(B3)/(A)+(B4)+(B1)]	1.5	1.6	1.7	1.6	1.5	1.6	1.6	1.3
	H/V1個数比 [(B2)/(A)+(B4)+(B1)]	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	1.0	1.0	1.0
	H/V1個数比 [(B3)/(A)+(B4)+(B1)]	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.6	0.6	0.3
	剥離力 [gf/25mm]	9.3	7.0	8.7	9.5	5.9	28.5	19.8	37.2
	残留接着率 [%]	82	83	83	89	72	100	96	95
	Haze [%]	2.60	2.65	2.71	2.65	2.59	2.65	2.71	2.65
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
	60℃90%RH	○	○	○	○	○	○	○	○

[0096]

[表2]

(質量部)	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
(A) 成分	100	100	100	100	100	100	100
(A-1) アリール基:0.65%、粘度:400mPa・s							
(B1-2) 1-ヘキサデセン		2.9	4.9		5.2	5.2	5.2
(b1-1) 比較用相溶化剤	2.5						
(B2-1)	1.5	0.6	3.0	1.5	2.7	2.7	2.7
(B3-1) Ph基量9.5%	2.0	3.5		2.0			
(b3-1) Ph基量4.7%					2.0		
(F-1) 比較用密着向上剤						2.0	
(F-2) 比較用密着向上剤							2.0
(B4-1) アリール基:7.7%、粘度:8mPa・s				5.4			
(D) ボットライフ延長剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(E-1) Ph基量5%、粘度3000mPa・s	0.9	0.9	1.0				
(E-2) Ph基量4.7%、粘度300mPa・s				1.0			
外観	×	○	○	○	○	△	○
保存安定性	×	○	○	×	○	×	×
H/Vi固数比[(B2)+(B3)/(A)+(B4)+(B1)]	1.9	1.7	1.1	1.6	1.7	1.2	0.9
H/Vi固数比[(B2)/(A)+(B4)+(B1)]	0.9	0.3	1.1	0.8	1.0	1.0	0.9
H/Vi固数比[(B3)/(A)+(B4)+(B1)]	1.0	1.4	0	0.8	0.7	0	0
剥離力 [gf/25mm]	9.1	9.1	22.6	9.5	54.6	23.9	17.3
残留接着率 [%]	78	75	80	89	95	92	97
Haze [%]	2.64	2.62	2.61	2.65	2.61	2.72	2.70
密着性	○	○	×	○	○	○	×
60℃90%RH	○	×	×	○	×	×	×

[0097] 上記表2に記載の通り、相溶化剤として α オレフィン以外を使用した比較例1のシリコーン組成物、及び α オレフィンを使用していない比較例4のシリコーン組成物は、密着性には優れるものの保存安定性に劣る。また、(B2)成分が少ない比較例2、(B3)成分を使用していない比較例3、(B3)成分の代わりにアリール基の含有量が少ないオルガノハイドロジェンポ

リシロキサンを使用した比較例 5 は、保存安定性には優れるものの密着性に劣る。さらに、（B 3）成分の代わりに従来密着向上剤を使用した比較例 6 及び 7 は、保存安定性及び密着性が共に劣る。

[0098] それに対して、上記表 1 に示す通り、本発明の（B）成分で示されるシリコーン組成物は高い保存安定性を有するために、経時で（B 3）成分が分離することなく長期の保管や輸送が可能となる。さらに、上記表 1 に示す通り、本発明のシリコーン組成物から得られる硬化皮膜は、無溶剤型でありながらもプラスチックフィルム基材に対し優れた密着性を有する。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明のシリコーン組成物は高い保存安定性を有し、無溶剤型の剥離剤として好適に使用することができる。該シリコーン組成物からなる硬化皮膜をプラスチック基材等のフィルム基材表面に形成することにより、これらの基材と良好に密着して、剥離フィルムを与える。

請求の範囲

[請求項1]

下記（Ａ）～（Ｃ）成分を含む、シリコン組成物

（Ａ）ケイ素原子に結合するアルケニル基を１分子中に２個以上有し、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アルケニル基の合計個数の割合が０．０１％以上４．５％未満であり、２５℃における粘度が５０ｍＰａ・ｓ以上１０，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、ケイ素原子に結合するアリール基及びアラルキル基を有さないオルガノポリシロキサン：１００質量部

（Ｂ）下記（Ｂ１）成分、（Ｂ２）成分及び（Ｂ３）成分を含む混合物

（Ｂ１）２５℃で液状の α オレフィン：（Ａ）成分１００質量部に対して０．０５～１５質量部、

（Ｂ２）ケイ素原子に結合する水素原子を１分子中に３個以上有し、且つ、ケイ素原子に結合するアリール基及びアラルキル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、（Ｂ）成分中にあるアルケニル基の合計個数に対する（Ｂ２）成分中のＳｉＨ基の個数の比が０．５～１０となる量、

（Ｂ３）ケイ素原子に結合する水素原子を１分子中に３個以上有し、且つケイ素原子に結合するアリール基及び/又はアラルキル基を有し、ケイ素原子に結合する水素原子及びケイ素原子に結合する基の合計個数に対するアリール基及びアラルキル基の合計個数の割合が８～５０％であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分１００質量部に対して０．０５～１０質量部であり、且つ（Ａ）成分、（Ｂ）成分中にあるアルケニル基の合計個数に対する（Ｂ３）成分中のＳｉＨ基の個数の比が０．１～２となる量、及び

（Ｃ）白金族金属系触媒：触媒量。

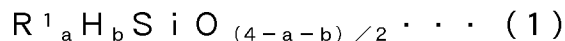
[請求項2]

前記（Ｂ）成分が、さらに（Ｂ４）ケイ素原子に結合するアルケニ

ル基を1分子中に2個以上有し、ケイ素原子に結合する基の合計個数に対する該アルケニル基の合計個数の割合が5%以上35%未満であり、25℃における粘度が1 mPa・s以上60 mPa・s以下であり、ケイ素原子に結合するアリール基及びアラルキル基を有さないオルガノポリシロキサンを、(A)成分100質量部に対して0.01～15質量部含む、請求項1記載のシリコーン組成物。

[請求項3] (A)成分及び(B1)成分中のアルケニル基の合計個数、又は(B4)成分を含む場合は(A)成分、(B1)成分及び(B4)成分中のアルケニル基の合計個数に対する、(B2)成分及び(B3)成分中のSiH基の合計個数の比が0.8～1.0である、請求項1又は2記載のシリコーン組成物。

[請求項4] (B3)成分が下記平均組成式(1)で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載のシリコーン組成物。

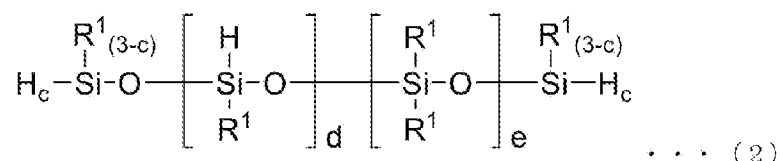


(式中、 R^1 は互いに独立に、水酸基、又は、置換又は非置換の、脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、 R^1 の合計個数及びケイ素原子に結合する水素原子の個数の合計に対し8%～50%である数の R^1 がアリール基またはアラルキル基であり、 a 及び b はゼロより大きい実数であり、 $a + b \leq 3$ である)。

[請求項5] (B3)成分の平均重合度が5～500である、請求項1～4のいずれか1項に記載のシリコーン組成物。

[請求項6] (B3)成分が下記式(2)で表される、請求項4又は5に記載のシリコーン組成物。

[化1]



(式中、 R^1 は上記の通りであり、 c は0または1であり、 d 及び e

は、 $1 \leq d \leq 400$ 、 $0 \leq e \leq 400$ の整数であり、 $3 \leq 2c + d \leq 400$ であり、及び、 $5 \leq d + e \leq 498$ である）。

[請求項7] 前記シリコン組成物が溶剤を含まない、請求項1～6のいずれか1項記載のシリコン組成物。

[請求項8] 基材と、前記基材の少なくとも一方の面に設けられた剥離剤層とを備える剥離シートであって、前記剥離剤層が、請求項1～7のいずれか1項記載のシリコン組成物を硬化して成る硬化物から形成されることを特徴とする、前記剥離シート。

[請求項9] プラスチックフィルム基材と、前記プラスチックフィルム基材の少なくとも1面に設けられた剥離剤層とを備えた剥離フィルムであって、前記剥離層が請求項1～7のいずれか1項記載のシリコン組成物を硬化して成る硬化物から形成される、前記剥離フィルム。

[請求項10] 請求項8記載の剥離シート又は請求項9記載の剥離フィルムの製造方法であって、

前記（B1）成分～（B3）成分、及び任意で前記（B4）成分を混合して（B）混合物を調製する第1工程と、

（A）成分と、前記第1工程で得た（B）混合物と、（C）成分とを混合してシリコン組成物を調製する第2工程と、

前記シリコン組成物の調製後48時間以内に、該シリコン組成物を前記基材の少なくとも一方の面上に塗布し、塗膜を形成する第3工程と、及び、

前記塗膜を硬化して剥離剤層を得る第4工程とを含むことを特徴とする、前記製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i,
B32B27/00(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C09D5/20(2006.01)i,
C09D123/00(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/05(2006.01)i,
C09D183/06(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. C08L83/07, B05D5/00, B05D7/24, B32B27/00, C08L83/05, C09D5/20,
C09D123/00, C09D183/04, C09D183/05, C09D183/06

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 63-234061 A (NITTO DENKO CORP.) 29 September 1988, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2008-214497 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 18 September 2008, entire text & KR 10-2008-0081832 A & CN 101260240 A & TW 200848484 A	1-10



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

"I" 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
19 September 2019 (19.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

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/JP2019/025736

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 2010-037557 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 18 February 2010, entire text & US 2011/0160376 A1, full text & WO 2010/005113 A1 & EP 2300515 A1 & KR 10-2011-0036832 A & CN 102089356 A & TW 201009057 A	1-10
A	JP 2007-099938 A (NITTO DENKO CORP.) 19 April 2007, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2018-012827 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 January 2018, entire text & WO 2018/012296 A1 & EP 3483218 A1, full text & TW 201809174 A & CN 109415567 A & KR 10-2019-0029580 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i,
C08L83/05(2006.01)i, C09D5/20(2006.01)i, C09D123/00(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i,
C09D183/05(2006.01)i, C09D183/06(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 (I P C))

Int.Cl. C08L83/07, B05D5/00, B05D7/24, B32B27/00, C08L83/05, C09D5/20, C09D123/00, C09D183/04, C09D183/05,
C09D183/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 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 63-234061 A (日東電工株式会社) 1988. 09. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-214497 A (信越化学工業株式会社) 2008. 09. 18, 全文 & KR 10-2008-0081832 A & CN 101260240 A & TW 200848484 A	1-10

☒ 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

1 9 . 0 9 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

水野 明梨

4 J

5 0 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 2010-037557 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2010.02.18, 全文 & US 2011/0160376 A1, Full text & WO 2010/005113 A1 & EP 2300515 A1 & KR 10-2011-0036832 A & CN 102089356 A & TW 201009057 A	1-10
A	JP 2007-099938 A (日東電工株式会社) 2007.04.19, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2018-012827 A (信越化学工業株式会社) 2018.01.25, 全文 & WO 2018/012296 A1 & EP 3483218 A1, Full text & TW 201809174 A & CN 109415567 A & KR 10-2019-0029580 A	1-10