



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I862500 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：108122519 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 27 日
(51)Int. Cl. : C08L83/07 (2006.01) C08L83/05 (2006.01)
C09J7/40 (2018.01)
(30)優先權：2018/06/28 日本 2018-122597
(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：井原俊明 IHARA, TOSHIAKI (JP)；小林中 KOBAYASHI, ATARU (JP)；豐島武
春 TOYOSHIMA, TAKEHARU (JP)
(74)代理人：林志剛
(56)參考文獻：
TW 200513499A US 7163720B1
審查人員：呂易理
申請專利範圍項數：2 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物

(57)摘要

本發明提供可形成具有低剝離力的硬化皮膜之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物。一種剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其含有下述(A)~(D)成分：

(A) 在 1 分子中具有 2 個以上之矽原子鍵結烯基的有機聚矽氧烷：100 質量份；

(B) 在 1 分子中具有至少平均 2 個以上之矽原子鍵結氫原子(Si-H 基)的有機氫聚矽氧烷：相對於(A)成分中之烯基之莫耳數，Si-H 基的莫耳數為相當於 1 ~ 5 倍的量；

(C) 在 1 分子中具有 1 個以上之(甲基)丙烯醜基，且分子量為 72 ~ 1,000 之化合物：相對於(A)成分 100 質量份，為 0.01 ~ 3 質量份；以及

(D) 鉑族金屬系觸媒：相對於(A)~(D)成分之合計量，以鉑族金屬質量換算計為 60 ~ 300 ppm。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物

【中文】

本發明提供可形成具有低剝離力的硬化皮膜之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物。

一種剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其含有下述(A)~(D)成分：

(A) 在1分子中具有2個以上之矽原子鍵結烯基的有機聚矽氧烷：100質量份；

(B) 在1分子中具有至少平均2個以上之矽原子鍵結氫原子(Si-H基)的有機氫聚矽氧烷：相對於(A)成分中之烯基之莫耳數，Si-H基的莫耳數為相當於1~5倍的量；

(C) 在1分子中具有1個以上之(甲基)丙烯醯基，且分子量為72~1,000之化合物：相對於(A)成分100質量份，為0.01~3質量份；以及

(D) 鉑族金屬系觸媒：相對於(A)~(D)成分之合計量，以鉑族金屬質量換算計為60~300 ppm。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物

【技術領域】

【0001】本發明係有關於剝離力低之有機聚矽氧烷組成物。尤其係有關於在紙或塑膠等薄片狀基材上，輥塗布有機聚矽氧烷組成物，於高溫下使其硬化而生產之剝離紙或剝離薄膜等剝離薄片的生產中，能夠輕易的以較低的力剝離黏著面之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物。

【先前技術】

【0002】以往，為了防止紙或塑膠等薄片狀基材與黏著材料的接著、固著，而於基材表面形成有機聚矽氧烷組成物的硬化皮膜來賦予剝離特性。作為於基材表面形成有機聚矽氧烷硬化皮膜的方法，已知下述方法。

(1) 將鉑系化合物作為觸媒，使含有烯基的有機聚矽氧烷與有機氫聚矽氧烷進行加成反應而形成剝離性皮膜的方法(專利文獻1：日本特開昭47-32072號公報)。

(2) 將有機金屬鹽作為觸媒，使具有羥基或烷氧基等官能基的有機聚矽氧烷進行縮合反應而形成剝離性皮膜的方法(專利文獻2：日本特公昭35-13709號公報)。

(3) 使用紫外線或電子線，使含有丙烯醯基的有機聚矽氧烷與光反應起始劑進行自由基聚合而形成剝離性皮膜

的方法(專利文獻3：日本特開昭54-162787號公報)。

【0003】其中，使用上述(1)、(2)、(3)中，硬化性優異、能夠對應自低速剝離至高速剝離之各種對於剝離特性的要求之(1)的鉑觸媒的加成反應而得之剝離性皮膜形成方法，已被廣泛地使用。

【0004】近年，在使用黏著力強的糊料的情況下或在具有機械自動剝離黏著面之步驟的情況下，比以往相較開始變得更需要低剝離力的剝離紙。

【0005】作為降低剝離力的方法，已報導有摻合含有苯基的有機聚矽氧烷之方法(專利文獻4：日本發明專利第2640486號公報、專利文獻5：日本發明專利第2519571號公報)、摻合於丙烯酸主鏈接枝有機聚矽氧烷鏈之化合物的方法(專利文獻6：日本特開2016-79301號公報)。

【0006】該等技術係藉由在剝離紙表面，含有苯基的有機聚矽氧烷或矽氧烷接枝丙烯酸樹脂遷移並附著於黏著劑表面，而能夠容易地剝離。然而，有必要以某種程度的量摻合特殊的矽氧烷化合物，並期望少量摻合更廉價的化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 日本特開昭47-32072號公報

[專利文獻2] 日本特公昭35-13709號公報

[專利文獻3] 日本特開昭54-162787號公報

[專利文獻4] 日本發明專利第2640486號公報

[專利文獻5] 日本發明專利第2519571號公報

[專利文獻6] 日本特開2016-79301號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】本發明係鑑於上述情事而完成者，目的在於提供能夠形成具有低剝離力的硬化皮膜之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明者等為了達成上述目的而專心致志的檢討，結果發現加成反應硬化型的有機聚矽氧烷組成物中，藉由摻合(C)在1分子中具有1個以上之(甲基)丙烯醯基，且分子量為72~1,000之化合物，能夠以更少的添加量來解決上述課題，終至完成本發明。

【0010】因此，本發明提供下述剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物(以下，有時僅記載為「有機聚矽氧烷組成物」)。

1. 一種剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其含有下述(A)~(D)成分。

(A) 在1分子中具有2個以上之矽原子鍵結烯基的有機聚矽氧烷：100質量份；

(B) 在1分子中具有2個以上之矽原子鍵結氫原子(Si-

H基)的有機氫聚矽氧烷：相對於(A)成分中之烯基之莫耳數，Si-H基的莫耳數為相當於1~5倍的量；

(C) 在1分子中具有1個以上之(甲基)丙烯醯基，且分子量為72~1,000之化合物：相對於(A)成分100質量份為0.01~3質量份；以及

(D) 鉑族金屬系觸媒：相對於(A)~(D)成分之合計量以鉑族金屬質量換算計為60~300ppm

2. 如1之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其相對於(A)成分100質量份，進而含有0.01~5質量份的(E)加成反應控制劑。

3. 如1或2之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其中，(C)成分為在1分子中具有1個以上之(甲基)丙烯醯基，且分子量為186~1,000之有機聚矽氧烷。

4. 如1或2之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其中，(C)成分為在1分子中具有1個(甲基)丙烯醯基，且分子量為72~300之化合物。

5. 如1或2之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其中，(C)成分係具有(甲基)丙烯醯基與環氧基之化合物。

[發明的效果]

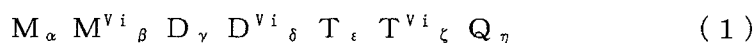
【0011】依據本發明，能夠提供即使減少輕剝離添加劑，亦可形成具有低剝離力的硬化皮膜之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物。

【實施方式】

【0012】以下，詳細地對本發明進行說明。

[(A)成分]

本發明之(A)成分為在1分子中具有2個以上之矽原子鍵結烯基的有機聚矽氧烷，可單獨使用1種或適當組合2種以上來使用。作為(A)成分，舉例有具有下述式(1)所表示構造的有機聚矽氧烷。



(式中，M為 $R_3SiO_{1/2}$ ， $M^{\gamma i}$ 為 $R_2PSiO_{1/2}$ ，D為 $R_2SiO_{2/2}$ ， $D^{\delta i}$ 為 $RPSiO_{2/2}$ ，T為 $RSiO_{3/2}$ ， $T^{\zeta i}$ 為 $PSiO_{3/2}$ ，Q為 $SiO_{4/2}$ ，R分別獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之碳原子數1~12的非取代或取代的一價烴基。又，P為以 $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (n為0或1~6的整數)表示之烯基。 α 、 β 、 δ 、 ζ 分別獨立地為0或正數， β 、 δ 、 ζ 不同時為0，且為 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 500$ ， γ 為10~2,700， ε 為0~200， η 為0~100。)

【0013】上述式(1)中，R分別獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之碳原子數1~12的非取代或取代的一價烴基，較佳為碳原子數1~10者，更佳為碳原子數1~8者。具體而言，舉例有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基等烷基；環己基等環烷基；苯基、萘基、甲苯基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；鍵結於該等基的碳原子的氫原子中的一部分被鹵素原子、環氧基、胺

基、聚醚基、氰基、羥基等取代者。該等之中，在硬化性、降低所得到的硬化物的剝離力之情況下，較佳為R的總數之80莫耳%以上為甲基。

【0014】P為由 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ (n為0或1~6的整數)所表示的烯基，具體而言，舉例有乙烯基、烯丙基(allyl group)、丁烯基、丙烯基(propenyl group)、5-己烯基、辛烯基、癸烯基等，其中較佳為乙烯基。

【0015】 α 、 β 、 δ 、 ζ 分別獨立地為0或正數， β 、 δ 、 ζ 不同時為0，且為 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 500$ ，較佳為 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 200$ 。

α 較佳為0或1~100， β 較佳為0或1~100， δ 較佳為0或1~500， ζ 較佳為0或1~100。

【0016】 γ 為10~2,700，較佳為10~2,000，進而佳為50~1,500。 γ 未滿10的情況下，塗布速度為200 m/min以上則起霧量增加，存在有機聚矽氧烷組成物的塗布表面變粗糙的疑慮。另一方面，若 γ 超過2,700，則有機聚矽氧烷組成物的動黏度變得過高，由於塗布性降低而平滑性惡化，視區域存在塗布量的差變大的疑慮。

【0017】 ε 為0~200，較佳為0~20，更佳為0~10。 η 為0~100，較佳為0~10，更佳為0~5。

【0018】(A)成分的乙烯基價較佳為0.001~0.7 mol/100g，更佳為0.005~0.5 mol/100g，進而佳為0.01~0.1 mol/100g。若乙烯基價未滿0.001 mol/100g，則反應點變得過少，存在引起硬化不良的疑慮，若乙烯基價超過

0.7 mol/100g，則交聯密度過高，存在低速剝離力變高的疑慮。

【0019】(A)成分的重量平均分子量較佳為800以上20萬以下，更佳為800以上15萬以下，進而佳為150以上10萬以下。若(A)成分的重量平均分子量未滿800，則潤濕性提升而變得過度容易擴散，存在對基材的塗布量變得不夠充分的疑慮。又，若超過20萬，則反而變得難以潤濕擴散，存在對基材的塗布量變不均的疑慮。另外，本發明中，(A)成分的重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析儀(GPC)分析(溶劑：甲苯)之由聚苯乙烯換算的重量平均分子量而得之測定值。

【0020】(A)成分之藉由奧士華黏度計測定的於25°C下的動黏度較佳為7~300萬 mm^2/s ，更佳為10~10,000 mm^2/s ，進而佳為20~5,000 mm^2/s 。動黏度未滿7 mm^2/s 的情況下，組成物整體的動黏度變低，存在塗布量變得不夠充分的疑慮。

【0021】作為如此之(A)成分，具體而言，可舉例兩末端含有烯基的矽氧烷、側鏈含有烯基的矽氧烷、單末端及側鏈含有烯基的矽氧烷、兩末端及側鏈含有烯基的矽氧烷、分支型末端含有烯基的矽氧烷。

若以構造式表示，則可舉例 $M^{Vi_2}D_\gamma$ 、 $M_2D_\gamma D^{Vi_\delta}$ 、 $M^{Vi_3}D_\gamma T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_\gamma T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_\gamma D^{Vi_\delta}$ 、 $M^{Vi_2}D_\gamma Q_1$ 、 $M_\alpha D_\gamma D^{Vi_\delta} T^{Vi_\zeta}$ (M 、 M^{Vi} 、 D 、 D^{Vi} 、 T 、 T^{Vi} 、 Q 、 γ 、 δ 、 ζ 係與上述相同。以下亦同。)等。進而作為具體的構造例可舉例 $M^{Vi_2}D_{155}$ 、

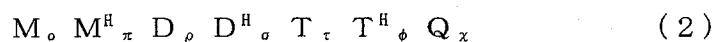
$M^{Vi_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{97}D^{Vi_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{96}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{Vi_5}$ 、
 $M^{Vi_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_{97}D^{Vi_1}$ 、 $M^{Vi_2}D_{95}D^{Vi_3}$ 、
 $M_3D_{93}D^{Vi_3}T^{Vi_1}$ 、 $M^{Vi_2}D_{2000}$ 、 $M_2D_{1000}D^{Vi_{20}}$ 等。

【0022】

[(B)成分]

(B)成分為在1分子中具有2個以上之矽原子鍵結氫原子(Si-H基)的有機氫聚矽氧烷，可單獨使用1種或適當組合2種以上來使用。另外，2個以上為平均亦可。在1分子中的矽原子鍵結氫原子(Si-H基)較佳為具有3~100個，更佳為具有10~100個。該有機氫聚矽氧烷的Si-H基與(A)成分的烯基進行加成反應，藉此形成有機聚矽氧烷交聯物。作為Si-H基含量較佳為0.001~3.5 mol/100g，更佳為0.01~2.5 mol/100g，進而佳為0.02~2.0 mol/100g。若Si-H基含量過少，則存在硬化性或密著性惡化的疑慮，過多則存在剝離力變重的疑慮。

【0023】作為(B)成分的可有機氫聚矽氧烷，較佳為具有以下述式(2)表示的構造者。



(式中，M為 $R'_3SiO_{1/2}$ ， M^H 為 $R'_2HSiO_{1/2}$ ，D為 $R'_2SiO_{2/2}$ ， D^H 為 $R'_HSiO_{2/2}$ ，T為 $R'_SiO_{3/2}$ ， T^H 為 $HSiO_{3/2}$ ，Q為 $SiO_{4/2}$ ， R' 分別獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之碳原子數1~12的非取代或取代之價基。o、 π 、 ρ 、 τ 分別獨立地為0或正數， σ 為0~100， ϕ 為0~10， χ 為0~10， π 、 σ 、 ϕ 不同時為0，且為 $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ 。)

【0024】上述式(2)中，R'可例示與上述式(1)的R為相同者，在該等中較佳為碳原子數1~8的烷基。

式(2)中的 σ 、 π 、 ρ 、 τ 分別獨立地為0或正數， σ 較佳為0或1~10， π 較佳為0或1~10， ρ 較佳為0或1~100， τ 較佳為0或1~10。又， σ 為0~100，較佳為2~100，更佳為10~80。 ϕ 為0~10，較佳為0~5， χ 為0~10，較佳為0~5。又， π 、 σ 、 ϕ 不同時為0， $\pi+\sigma+\phi$ 為2~100，較佳為10~80。

【0025】作為(B)成分的有機氫聚矽氧烷具體而言，可舉例兩末端含有氫矽烷基(hydrogensilyl group)的矽氧烷、側鏈含有氫矽烷基的矽氧烷、單末端及側鏈含有氫矽烷基的矽氧烷、兩末端及側鏈含有氫矽烷基矽氧烷等。

若以構造式表示則可舉例 $M^{H_2}D_\rho$ 、 $M_2D^{H_\sigma}$ 、 $M_2D_\rho D^{H_\sigma}$ 、 $M^{H_2}D_\rho D^{H_\sigma}$ 、 $M^{H_3}D_\rho T_1$ 、 $M^{H_4}D_\rho T_2$ 、 $M_0D_\rho D^{H_\sigma} T^H \phi$ (M、 M^H 、D、 D^H 、T、 T^H 、Q、 σ 、 ρ 、 σ 、 ϕ 係與上述相同。以下亦同。)等。進而作為具體的構造例可舉例 $M^{H_2}D_{10}$ 、 $M^{H_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{27}D^{H_3}$ 、 $M_2D_{97}D^{H_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{H_4}$ 、 $M_2D_{25}D^{H_5}$ 、 $M_2D_{24}D^{H_6}$ 、 $M_2D_{96}D^{H_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{H_5}$ 、 $M^{H_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{H_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{H_2}D_{97}D^{H_1}$ 、 $M^{H_2}D_{95}D^{H_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{H_3}T^{H_1}$ 等。

【0026】(B)成分的重量平均分子量較佳為194~10,000，更佳為874~5,000。若(B)成分的重量平均分子量過小，則存在密著性大幅惡化的疑慮，過大則反應性惡化並且硬化性降低，存在由於殘留接著率降低或硬化不足造成觀察到剝離力上升的疑慮。另外，本發明中，(B)成分

的重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析儀(GPC)分析(溶劑：甲苯)而得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

【0027】(B)成分之藉由奧士華黏度計測定之於25℃下的動黏度較佳為2~500 mm²/s，更佳為2~300 mm²/s，進而佳為5~200 mm²/s。若於25℃下的動黏度未滿2 mm²/s，則由於分子量小而反應性良好，但存在與基材之密著性惡化的疑慮。又，若超過500 mm²/s，則反應性惡化並且硬化性降低，存在由於殘留接著率降低或硬化不足造成觀察到剝離力上升的疑慮。

【0028】(B)成分的摻含量係相對於(A)成分中之烯基之莫耳數，Si-H基的莫耳數為相當於1~5倍的量，較佳為相當於1.2~3倍的量。若以Si-H官能基量來考量，則相當於1~5倍的量相當於0.016~3.5 mol/100g。若(B)成分過少，則存在硬化性與密著性不夠充分的疑慮，若過多則由於殘留之Si-H基量增加，剝離力變高，存在Si-H基經時減少，故剝離力經時降低的疑慮。另外，H/Vi(相對於組成物中烯基之組成物中Si-H基的比例)亦較佳為與上述範圍相同。

【0029】

[(C)成分]

本發明的(C)成分為在1分子中具有1個以上之(甲基)丙烯醯基，且分子量為72~1,000之化合物，可單獨使用1種或適當組合2種以上來使用。分子量的下限較佳為186以上。上限較佳為300以下，更佳為250以下。進而，(C)成

分較佳為不具有(甲基)丙烯酸酯基以外的脂肪族不飽和鍵。另外，所謂(甲基)丙烯酸酯基，意指丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基。其中較佳為具有丙烯酸酯基者。

以下，分成(C-1)有機聚矽氧烷以外的化合物、(C-2)有機聚矽氧烷來進行說明。

【0030】

(C-1)有機聚矽氧烷以外的化合物

(C-1-1)

示出下述通式(3)表示之具有1個(甲基)丙烯酸酯基者。



(式中， R^1 為氫原子或甲基， R^2 為氫原子、或碳數1~20的烷基、芳基或者芳烷基，可具有分支或環狀構造，亦可含有環氧基、胺基甲酸酯鍵、醚鍵、異氰酸酯鍵、羥基。)

【0031】作為 R^2 ，具體而言，例如可舉例有甲基、乙基、丙基、丁基、己基、環己基、苯基、二環戊基、二環戊烯基、糠基、四氫糠基、四氫吡喃基(tetrahydropyranyl group)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NCO}$ 等。作為 R^2 具有環氧基的情況，例如舉例有下述者。另外，具有(甲基)丙烯酸酯基與環氧基之化合物亦可為寡聚物。

【0032】作為具有1個(甲基)丙烯酸酯基之分子量72~300的化合物的具體例，例舉有丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸

乙酯等。

【0033】作為具有(甲基)丙烯酸醯基與環氧基的化合物，舉例有4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚等。

【0034】

(C-1-2)

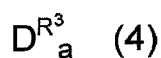
作為具有2個(甲基)丙烯酸醯基之分子量200~1,000的具體例，舉例有四乙二醇二丙烯酸酯、九乙二醇二丙烯酸酯、十四乙二醇二丙烯酸酯(tetradecanyl ethylene glycol diacrylate)、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(tricyclodecane dimethanol diacrylate)、1,10-癸二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、七丙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等。

【0035】

(C-2)

作為有機聚矽氧烷，舉例有具有以下述(4)表示的構造之環狀矽氧烷、具有以下述構造式(5)表示的構造之有機聚矽氧烷。較佳為分子量或重量平均分子量為186~1,000者。又，較佳為具有(甲基)丙烯酸醯基之矽氧烷單位具有3~6個，較佳為不具有Si-H基及烯基。

【化1】



D^{R^3} 為 $\text{R}^3\text{R}''\text{SiO}_{2/2}$

[式中， R^3 為 $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COOR}^5$ -(R^4 為氫原子、或碳數1

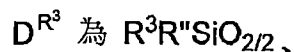
~ 20 的烷基或者芳基， R^5 為碳數 1~6 的伸烷基。)， R'' 分別獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 的非取代或取代的一價烴基， a 為 3~6。]

【化 2】



[式中， M 、 D 、 T 、 Q 為與上述相同，

【化 3】



(R^3 為 $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COOR}^5$ (R^4 為氫原子、或碳數 1~20 的烷基或者芳基， R^5 為碳數 1~6 的伸烷基。)， R'' 分別獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之碳原子數 1~12 的非取代或取代的一價烴基， b 為 0~4， c 為 0~7 (但， $b+c \geq 2$ 。)， d 為 0~4， e 為 0~11， f 為 0~3， g 為 0~5， h 為 0~5， $b+d+f$ 不為 0。)]

上述式 (4)，(5) 中， R'' 可例示為與上述式 (1) 的 R 相同者。作為碳數 1~20 的烷基，舉例有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基等烷基，作為碳數 1~20 的芳基，舉例有苯基、萘基、甲苯基等芳基。

【0036】作為具有式 (5) 的構造之化合物的具體例，舉例有 M^A_2 、 $M^A_2 D_3$ 、 $M_2 D^A_2 D_2$ 、 $M^A_4 Q_1$ 、 $T^A_2 T_1 (\text{OCH}_3)_5$ 、 $M_6 T^A_2 T_2$ 、 $M^A_3 D_2 T_1$ 、 $M_3 D^A_2 T_1$ 、 $M_3 D_2 T^A_1$ 、 $M_3 D^A_2 T^A$ 、 $M^A D M$ 、 $M^A D_3 M$ 等，較佳為分子鏈末端具有 1 個以上 (甲基)

丙烯醯基者。另外，式中的 M、D、T、Q 與上述相同， M^A 、 D^A 、 T^A 為上述式(5)中的 $R^3=A$ ，A 為 $CH_2=CHCOO(CH_2)_3-$ 。

【0037】藉由 Si-NMR 來測定 (C) 成分的分子量或重量平均分子量。Si-NMR 例如可使用日本電子股份有限公司製的 Win Lambda 作為裝置。測定方法係將樣品 1.5 g、d-氯仿 3.5 g 加入直徑 10 mm 的 Teflon(註冊商標)製樣品管，充分攪拌後設置於 Si-NMR，以累計次數 600 次進行測定。再者，本發明中，(C-2) 之具有以構造式(5)表示的構造之有機聚矽氧烷為重量平均分子量，除此之外為分子量。

【0038】相對於 (A) 成分 100 質量份，(C) 成分的摻含量為 0.01 ~ 3 質量份，較佳為 0.05 ~ 0.5 質量份。若未滿 0.01 質量份，則存在剝離力降低的效果變得不夠充分的疑慮。若超過 3 質量份，則存在遷移成分變多的疑慮。

【0039】

[(D)成分]

作為本發明之 (D) 鉑族金屬系觸媒，可使用作為加成反應觸媒而使用的習知者。作為這種鉑族金屬系觸媒，例如舉例有鉑系、鈮系、鎳系、鈳系等觸媒，在該等中尤佳使用鉑系觸媒。作為該鉑系觸媒，例如舉例有鉑系化合物、鉑與乙烯基矽氧烷等之錯合物、氯化鉑酸之醇溶液或醛溶液、氯化鉑酸與各種烯烴類之錯鹽、氯化鉑酸與乙烯基矽氧烷等之錯合物等。

【0040】(D) 成分的摻含量為觸媒量。通常，在剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物中，為了製作硬化皮

膜而摻合之鉑族金屬濃度為剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物中的 60~400 ppm。本發明中的鉑族金屬系觸媒的摻含量係相對於(A)~(D)成分之合計量以鉑族金屬質量換算計為 60~300 ppm，較佳為 60~200 ppm。

【0041】

[(E) 成分]

本發明之(E)加成反應控制劑為視需要而摻合的成分，其為控制鉑族金屬系觸媒的觸媒活性者，舉例有各種有機氮化合物、有機磷化合物、乙炔系化合物、脞化合物、有機氯化物等。具體而言，1-乙炔基-1-環己醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇等乙炔系醇、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等乙炔系化合物、1,1-二甲基丙炔基氧基三甲基矽烷等乙炔系化合物與烷氧基矽烷或者矽氧烷或氫矽烷之反應物、四甲基乙炔基矽氧烷環狀體等乙炔基矽氧烷、苯并三唑等。

【0042】摻合(E)成分時的摻含量係相對於(A)成分100質量份較佳為0.01~5質量份，更佳為0.1~3質量份。

【0043】

[製造方法及任意成分]

藉由以各自的規定量混合上述(A)~(D)成分及視需要的(E)成分而獲得本發明的有機聚矽氧烷組成物。本發明之有機聚矽氧烷組成物，可在不損及本發明的效果的範圍內摻合通常摻合於剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成

物中的成分。再者，於有機溶劑稀釋的情況下其特性亦不會降低。

【0044】作為有機溶劑，較佳為使用甲苯、己烷、二甲苯、甲乙酮等可溶解有機聚矽氧烷的有機溶劑(不包含矽氧烷溶劑)、或八甲基四矽氧烷、十甲基五矽氧烷等低黏度的環狀矽氧烷、 M_2D_p (M、D與上述相同。p為0~200，較佳為1~50的數。)等直鏈矽氧烷、 $M_{2+q}D_pT_q$ (M、D、T與上述相同。p為0~200，較佳為1~50，q為1~10，較佳為1~3。)等分支鏈矽氧烷等有機聚矽氧烷(矽氧烷溶劑)。

有機溶劑的使用量較佳為(A)成分的有機聚矽氧烷與(B)成分的有機氫聚矽氧烷之合計質量的3~50倍，更佳為8~30倍。

【0045】作為任意的添加成分，例如舉例有以賦予滑性(slipperiness)為目的之高分子量直鏈型有機聚矽氧烷，以調節剝離力為目的之具有芳基的聚矽氧樹脂、聚矽氧樹脂(silicone resin)、二氧化矽、不具有鍵結於矽原子之氫原子與烯基之低分子量的有機聚矽氧烷等。

【0046】本發明之有機聚矽氧烷組成物之藉由奧士華黏度計測定之於25°C下的動黏度較佳為500 mm²/s以下，更佳為10~470 mm²/s，進而佳為20~430 mm²/s。若動黏度過低，則存在塗布量變少的情況，過高則存在塗布量產生不均、大量起霧的情況。

【0047】

[用途/使用方法]

本發明之有機聚矽氧烷組成物係藉由例如利用塗布輥等塗布於紙、塑膠薄膜等薄片狀基材後，依循常規方法來加熱硬化。如此於薄片狀基材的單面形成本發明之有機聚矽氧烷組成物的聚矽氧硬化皮膜，可適合地作為剝離薄片等而使用。作為塑膠薄膜，例如舉例有聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯等塑膠的薄膜。

【0048】 有機聚矽氧烷組成物的塗布量只要是對在薄片狀基材表面形成聚矽氧硬化皮膜而言充分的量即可，例如 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 左右。過多量的塗布，存在反而招致剝離性能降低的疑慮。加熱硬化時的溫度依據基材的種類或塗布量而相異，但可為 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ，較佳為 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 下 $1 \sim 60$ 秒，更佳為 $2 \sim 40$ 秒，進而佳為 $2 \sim 30$ 秒的加熱，藉此可使硬化皮膜形成於基材上。

【0049】 以下，示出實施例及比較例，具體地說明本發明，但本發明不受下述實施例所限制。另外，下述所舉例之(C)成分的分子量係利用Si-NMR來求取，動黏度皆為於 25°C 下使用奧士華型黏度計而測定之值。

【0050】

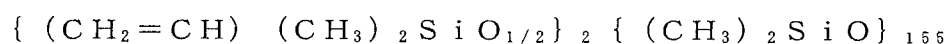
[使用原料]

(A)成分

甲基乙烯基聚矽氧烷

下述式表示的分子鏈兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之兩末端以外全部由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單位所構成之乙烯基

價為 0.0166 mol/100g、動黏度 440 mm²/s 的聚矽氧烷



【0051】

(B)成分

甲基氫聚矽氧烷

分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之兩末端以外全部由 (CH₃)HSiO 單位所構成之 Si-H 基含有量為 1.69 mol/100g、動黏度為 35 mm²/s 的甲基氫聚矽氧烷

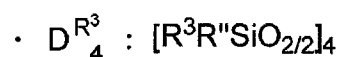
【0052】

(C)成分

- 丙烯酸：CH₂=CHCOOH；分子量 72
- 丙烯酸 2-乙基己酯：CH₂=CH-(CO)-O-CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉；

分子量 213.5

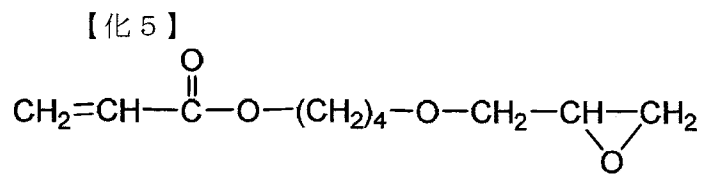
【化 4】



(R³為 CH₂=CHCOO(CH₂)₃-，R"為 CH₃-)：分子量 688，表中記載為 D^{R³}₄。

- 丙烯酸 2-羥乙酯：CH₂=CH-(CO)-O-CH₂CH₂OH；分子量 116

- 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚：在單末端具有丙烯醯基，另一單末端具有縮水甘油醚基之下述式表示之化合物；分子量 200

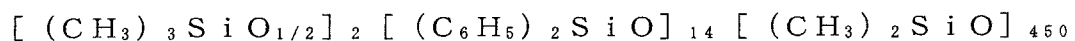


• (比較品)廿三乙二醇二丙烯酸酯：具有23個乙二醇單位；分子量1,108

• (比較品)丙氧基化乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯(10)；分子量1,296

• (比較品)甲基苯基聚矽氧烷

分子鏈兩末端被二甲基乙炔基矽烷氧基封端之側鏈為由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單位與 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$ 單位所成、苯基 (C_6H_5) 為全官能基中的3 mol%、黏度5,000 mPa·s之聚矽氧烷；重量平均分子量36,234



【0053】

[實施例1]

加入100質量份的甲基乙炔基聚矽氧烷作為(A)成分，1.77質量份的甲基氫聚矽氧烷作為(B)成分，0.2質量份的丙烯酸作為(C)成分，0.3質量份的1-乙炔基-1-環己醇作為(E)成分，攪拌至均勻後，相對於(A)、(B)、(C)及(D)成分的合計質量以鉑原子質量換算成為100 ppm的方式，加入鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物作為(D)成分，攪拌至均勻為止，調製動黏度401 mm²/s、Si-H/Si-Vi (相對於(A)成分中的烯基之(B)成分中的Si-H基的比例：以下相同)=1.8之組成物。另外，(A)成分以外無烯基，(B)成分以外無Si-H基

的情況下，組成物中之 Si-H/Si-Vi (莫耳比)亦相同。

【 0054】

[實施例 2]

除了將 (C) 成分設為 0.5 質量份的丙烯酸以外，利用與實施例 1 相同的方法調製動黏度 401 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8 之組成物。

【 0055】

[實施例 3]

除了將 (C) 成分設為 0.5 質量份的丙烯酸 2-乙基己酯以外，利用與實施例 1 相同的方法調製動黏度 403 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8 之組成物。

【 0056】

[實施例 4]

除了將 (C) 成分設為 0.5 質量份的 D^{R3}₄ 以外，利用與實施例 1 相同的方法調製動黏度 403 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8 之聚矽氧剝離劑組成物。

【 0057】

[實施例 5]

除了將 (C) 成分設為 0.5 質量份的丙烯酸 2-羥乙酯以外，利用與實施例 1 相同的方法調製動黏度 400 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8 之組成物。

【 0058】

[實施例 6]

除了將 (C) 成分設為 0.5 質量份的 4-羥基丁基丙烯酸酯

縮水甘油醚以外，利用與實施例1相同的方法調製動黏度為401 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8之組成物。

【0059】

[比較例1]

加入100質量份的甲基乙炔基聚矽氧烷(1)作為(A)成分、1.77質量份的甲基氫聚矽氧烷(2)作為(B)成分、0.3質量份的1-乙炔基-1-環己醇作為(E)成分，攪拌至均勻後，以相對於(A)、(B)及(D)成分的合計質量以鉑原子質量換算成為100 ppm的方式，加入鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物作為(D)成分，攪拌至均勻為止，調製動黏度404 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8之組成物。

【0060】

[比較例2]

除了將(C)成分設為0.5質量份的廿三乙二醇二丙烯酸酯以外，利用與比較例1相同的方法調製動黏度410 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8之聚矽氧剝離劑組成物。

【0061】

[比較例3]

除了將(C)成分設為0.5質量份的丙氧基化乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯以外，利用與比較例1、2相同的方法調製動黏度414 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8之聚矽氧剝離劑組成物。

【0062】

[比較例4]

除了將(C)成分設為3質量份的甲基苯基聚矽氧烷以外，利用與比較例1相同的方法調製動黏度440 mm²/s、Si-H/Si-Vi=1.8之聚矽氧剝離劑組成物。

【0063】對上述例所得到的有機聚矽氧烷組成物進行下述評價。將結果一併記載於表中。

[剝離力]

將有機聚矽氧烷組成物塗布於RI試驗器(IHI機械系統股份有限公司製)的金屬輥上，使2根輥回轉45秒而使其均一地延展後，自橡膠輥將組成物轉印至聚乙烯層合紙上。使轉印有組成物之聚乙烯層合紙在120℃的熱風式乾燥機中加熱30秒，得到具有厚度0.9~1.1 g/m²之有機聚矽氧烷組成物的硬化皮膜之剝離紙。在此狀態下，於25℃熟化(aging) 24小時後，在該剝離紙的硬化皮膜表面(自橡膠輥的轉印面側)上，塗布溶劑型丙烯酸黏著劑BPS-5127(東洋油墨股份有限公司製)後，使其在100℃的乾燥機中乾燥180秒。乾燥後在室溫下放置10分鐘以上後，貼合上質紙，切斷成5.0 cm×18 cm的大小。使2 kg的輥在切斷片上進行1次來回並施加荷重，在室溫下熟化24小時後，剝離該試驗片的一端，將膠帶之附黏著劑的基材端部在對於聚乙烯層合紙而言為180度的角度的方向上以剝離速度0.3 m/min進行拉伸，此時使用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司AGS-50G型)測定剝離所需要的力(亦即，「剝離力」)(N/50mm)。

【 0064】**[殘留接著率]**

利用與上述剝離力的狀況相同的方法轉印聚矽氧組成物至聚乙烯層合紙上，使其在乾燥機中硬化而得到剝離紙。於 23℃ 熟化 24 小時後，在剝離紙上貼合 Nitto31B 膠帶。同樣地，作為比較，在 Teflon (註冊商標)板上貼合 Nitto31B 膠帶。接著，將該等經貼合之樣品在 70℃ 下以 20 g/cm²的荷重壓接並保存 20 小時。保存後於 23℃ 放置 30 分鐘以上後撕掉膠帶，貼合於不鏽鋼板，利用 2 kg 的輥進行 1 次來回壓接後，使用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司 AGS-50G 型)測定接著力。

將 Teflon (註冊商標)板貼合膠帶的接著力設為空白值，將樣品的測定值之相對於空白值的比例(%)設為殘留接著率(%)。

【 0065】

【表 1】

組成(質量份)		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
(A)	甲基乙基聚矽氧烷	100	100	100	100
(B)	甲基氫聚矽氧烷	1.77	1.77	1.77	1.77
(C)	丙烯酸	0.2	0.5	—	—
	丙烯酸2-乙基己酯	—	—	0.5	—
	D ^{R3} ₄	—	—	—	0.5
(D)	鉑與乙基矽氧烷之錯合物	2.09	2.09	2.09	2.09
(E)	1-乙炔基-1-環己醇	0.3	0.3	0.3	0.3
(A)~(D)的合計量中的 <鉑原子質量換算濃度> ppm		100	100	100	100
<物性值>					
Si-H基/Si-Vi基 (莫耳比)		1.8	1.8	1.8	1.8
聚矽氧剝離劑組成物的動黏度 (mm ² /s)		401	401	403	403
<剝離特性>					
剝離力 (N/50mm) BPS-5127		0.07	0.08	0.09	0.09
殘留接著率 (%) Nitto31B 膠帶		95	92	91	94

【 0066】

【表 2】

組成(質量份)		實施例 5	實施例 6
(A)	甲基乙基聚矽氧烷	100	100
(B)	甲基氫聚矽氧烷	1.77	1.77
(C)	丙烯酸2-羥乙酯	0.5	—
	4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚	—	0.5
(D)	鉑與乙基矽氧烷之錯合物	2.09	2.09
(E)	1-乙炔基-1-環己醇	0.3	0.3
(A)~(D)的合計量中的 <鉑原子質量換算濃度> ppm		100	100
<物性值>			
Si-H基/Si-Vi基 (莫耳比)		1.8	1.8
聚矽氧剝離劑組成物的動黏度 (mm ² /s)		400	401
<剝離特性>			
剝離力 (N/50mm) BPS-5127		0.08	0.07
殘留接著率 (%) Nitto31B 膠帶		93	95

【 0067】

【表 3】

組成(質量份)		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	甲基乙烯基聚矽氧烷	100	100	100	100
(B)	甲基氫聚矽氧烷	1.77	1.77	1.77	1.77
(C)	廿三乙二醇二丙烯酸酯	—	0.5	—	—
	丙氧基化乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯	—	—	0.5	—
	甲基苯基聚矽氧烷	—	—	—	3
(D)	鉑與乙烯基矽氧烷之錯合物	2.08	2.09	2.09	2.1
(E)	1-乙炔基-1-環己醇	0.3	0.3	0.3	0.3
(A)~(D)的合計量中的 <鉑原子質量換算濃度> ppm		100	100	100	100
<物性值>					
Si-H基/Si-Vi基 (莫耳比)		1.8	1.8	1.8	1.8
聚矽氧剝離劑組成物的動黏度 (mm ² /s)		401	410	414	440
<剝離特性>					
剝離力 (N/50mm) BPS-5127		0.13	0.13	0.14	0.08
殘留接著率 (%) Nitto31B 膠帶		95	91	90	72

【0068】實施例均藉由摻合(C)成分而實現了0.09 N/50mm以下的剝離力。

未摻合(C)成分的比較例1之剝離力為0.13 N/50mm。

使用分子量超過1,000的化合物作為(C)成分時(比較例2、3)，無法降低剝離力。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其含有下述 (A)~(D) 成分：

(A) 在 1 分子中具有 2 個以上之矽原子鍵結烯基的有機聚矽氧烷：100 質量份；

(B) 在 1 分子中具有 2 個以上之矽原子鍵結氫原子 (Si-H 基) 的有機氫聚矽氧烷：相對於 (A) 成分中之烯基之莫耳數，Si-H 基的莫耳數為相當於 1~5 倍的量；

(C) 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚：相對於 (A) 成分 100 質量份為 0.01~3 質量份；以及

(D) 鉑族金屬系觸媒：相對於 (A)~(D) 成分之合計量，以鉑族金屬質量換算計為 60~300ppm。

【第 2 項】

如請求項 1 之剝離紙或剝離薄膜用有機聚矽氧烷組成物，其相對於 (A) 成分 100 質量份，進而含有 0.01~5 質量份的 (E) 加成反應控制劑。