(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115777004 B
(45)授权公告日 2024.08.27

(21)申请号 202180048519.5
(22)申请日 2021.06.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115777004 A
(43)申请公布日 2023.03.10
(30)优先权数据
2020-134028 2020.08.06 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/023401 2021.06.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/030120 JA 2022.02.10

(73)专利权人 陶氏东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 饭村智浩 日野贤一 古川晴彦
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
专利代理师 张佳鑫 郭辉

(51)Int.Cl.
C08L 83/07(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
(56)对比文件
WO 2020121930 A1,2020.06.18
审查员 张子平

权利要求书1页 说明书19页

(54)发明名称

固化性有机硅组合物及其固化物

(57)摘要

本发明涉及一种能够实现低溶剂～无溶剂化、对基材的密合性和透明性优异、赋予低的总雾度值的固化性有机硅组合物及其固化物。一种固化性有机硅组合物及其固化物,该固化性有机硅组合物含有:(A)具有含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为10～1000的范围的链状聚有机硅氧烷,100质量份;(B)具有含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为1001以上且10000的范围的链状聚有机硅氧烷,1～100质量份;(C)包含M单元和Q单元的聚有机硅氧烷树脂,0～100质量份;(D)聚有机氢硅氧烷;以及(E)氢化硅烷化反应催化剂,为催化剂量,该固化性有机硅组合物含有(F)有机溶剂,相对于(A)～(D)成分之和100质量份为0～60质量份。

CN 115777004 B

1.一种固化性有机硅组合物,所述固化性有机硅组合物含有:

(A)以30:70～70:30的质量比包含(A1)和(A2)的混合物,100质量份:

(A1)仅在分子链两末端具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为10～1000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷;以及

(A2)在分子链末端以外的部位具有至少一个以上的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、且在分子内具有至少三个以上含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、且硅氧烷聚合度为10～1000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷,(A2)成分中的两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团间的硅氧烷平均单元数为30～200;

(B)在分子内具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为1001以上且10000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷,相对于(A)成分100质量份为3.0质量份～30质量份;

(C)在分子内包含由$R_3SiO_{1/2}$表示的硅氧烷单元即M单元、和由$SiO_{4/2}$表示的硅氧烷单元即Q单元的聚有机硅氧烷树脂,其质均分子量在1000～10000的范围内,且为分子量100000以上的聚有机硅氧烷树脂的含量为整体的1质量%以下的聚有机硅氧烷树脂,相对于(A)成分100质量份为0质量份至100质量份,式中,R相互独立地表示一价饱和有机基团;

(D)在分子链末端以外的部位具有至少一个以上的硅原子键合氢原子的直链状或支链状的有机氢聚硅氧烷,(D)成分中的硅原子键合氢原子的摩尔数相对于(A)成分和(B)成分中的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的摩尔数的比率为0.1～40的范围;以及

(E)氢化硅烷化反应催化剂,为催化剂量,

所述固化性有机硅组合物含有(F)有机溶剂;

在将(A)成分～(D)成分的合计量设为100质量份时,

(A)成分和(B)成分的合计量为65～99质量份的范围,

(C)成分的量为0～40质量份的范围,

(D)成分的量为0.01～15质量份的范围,

(F)成分的量为0～25质量份的范围,

(A)成分和(B)成分中的、在分子内与硅原子键合的芳基或芳烷基的含量相对于这些成分中的与硅原子键合的基团整体小于0.1摩尔%。

2.根据权利要求1所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,

在PET膜上使固化性有机硅组合物固化,形成厚度75μm的固化物膜的情况下的该固化物膜的总雾度值为2.0以下。

3.一种有机硅固化物,所述有机硅固化物使如权利要求1或2所述的固化性有机硅组合物固化而成。

固化性有机硅组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能够实现低溶剂～无溶剂化、对基材的密合性和透明性优异、且赋予低的总雾度值的固化性有机硅组合物。此外,本发明涉及一种使该组合物固化而成的固化物。

背景技术

[0002] 聚硅氧烷系固化性有机硅组合物与丙烯酸系、橡胶系的压敏粘接剂组合物相比,电绝缘性、耐热性、耐寒性、对各种被粘物的密合性优异,因此被用于耐热性粘合带、电绝缘性粘合带、热封带、电镀掩蔽带等。这些聚硅氧烷系固化性有机硅组合物根据其固化机理,被分类为加成反应固化型、缩合反应固化型、过氧化物固化型等。通过室温放置或加热而迅速固化,不产生副产物,因此加成反应固化型的压敏粘接剂组合物被通用。

[0003] 发挥聚硅氧烷系固化性有机硅组合物的上述特性和根据需要能实现高的透明性的性质,近年来,研究了向智能设备等尖端电子材料和显示元件领域的应用。这样的设备采用将由包含电极层、显示层的多个层构成的膜夹在透明基材之间的结构,以电极层、显示层的保护和改良层间的粘接性为目的,期待耐热/耐寒性优异的聚硅氧烷系有机硅固化性组合物在物品以其制造工序中有效地发挥作用。

[0004] 然而,聚硅氧烷系固化性有机硅组合物通常溶解于有机溶剂来被商品化,因此其用途被限定。特别是近年来,从世界各国的环境限制的方向性考虑,强烈期望开发无溶剂或低溶剂型的聚硅氧烷系固化性有机硅组合物。此外,在电子部件的制造工序中,也强烈期望进一步改善了低溶剂、低雾度、透明性以及使用后能够容易地去除的特性的固化性有机硅组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利4678471号公报

[0008] 专利文献2:日本专利5338626号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2014-047310号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明是为了解决上述技术问题而完成的,其目的在于,提供一种固化反应性的有机硅组合物及其固化物,所述固化反应性的有机硅组合物形成即使溶剂含量少也具有能够涂敷的粘度、固化性优异、通过固化反应而具有对基材的良好的密合性、高透明、总雾度值低、并且使用后能够容易地从基材表面去除的有机硅固化物(特别是固化物膜)。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等对上述技术问题进行了深入研究,结果实现了本发明。

[0014] 即,本发明的目的之一通过以下固化性有机硅组合物来解决:

[0015] 所述固化性有机硅组合物含有：

[0016] (A)在分子内具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为10～1000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷,100质量份；

[0017] (B)在分子内具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为1001以上且10000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷,相对于(A)成分100质量份为1质量份～100质量份；

[0018] (C)在分子内包含由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价饱和有机基团)表示的硅氧烷单元(M单元)、和由$SiO_{4/2}$表示的硅氧烷单元(Q单元)的聚有机硅氧烷树脂,相对于(A)成分100质量份为0质量份至100质量份；

[0019] (D)聚有机氢硅氧烷;以及

[0020] (E)氢化硅烷化反应催化剂,为催化剂量,

[0021] 所述固化性有机硅组合物含有(F)有机溶剂,相对于所述(A)～(D)成分之和100质量份为0～60质量份。

[0022] 此外,本发明的技术问题通过使所述固化性有机硅组合物固化而成的有机硅固化物来解决。

[0023] 有益效果

[0024] 本发明的固化性有机硅组合物形成即使溶剂含量少也具有能够涂敷的粘度,基于氢化硅烷化反应的固化性优异,进行固化而具备实用上充分的对基材的密合性、高透明、总雾度值低、并且使用后能够容易地从基材表面去除的有机硅固化物(特别是固化物膜)层。

具体实施方式

[0025] [固化性有机硅组合物]

[0026] 首先,对本发明的固化性有机硅组合物进行说明。该组合物通过包括氢化硅烷化反应的固化反应而迅速固化,形成具有实用上充分的对基材的密合性、高透明、总雾度值低、并且使用后能够容易地从基材表面去除的密合层。

[0027] 具体而言,本发明的固化性有机硅组合物含有上述的(A)～(E)成分,从操作作业性的观点考虑,还可以任意含有(F)有机溶剂,在不违反本发明的目的的范围内,也可以包含固化延迟剂和其他添加剂。以下,对各成分进行说明。需要说明的是,(C)成分和(F)成分是本组合物的任意的构成,组合物中的含量可以为0。

[0028] [(A)成分]

[0029] (A)成分是在分子内具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,其硅氧烷聚合度在10～1000的范围内的直链状或支链状聚有机硅氧烷,是本组合物的主剂(基础聚合物)。该(A)成分是在氢化硅烷化反应中与(B)成分、(D)成分一起参与固化反应的成分。

[0030] 通过将这样的(A)成分与(B)成分以特定量一并使用,在将本组合物固化而得到的固化反应物中包含一定以上分子链长延伸的结构,可显著改善作为弹性密合构件的密合性。而且,(A)成分是聚合度比较低的硅氧烷成分,因此通过调整该硅氧烷聚合度,可以在维持有机硅密合层的强度的同时,在不使用大量的有机溶剂的情况下调整组合物的粘度和涂敷性,可以形成从薄膜到厚膜的所期望的膜厚。这样的(A)成分可以是单一的聚有机硅氧烷,也可以是两种以上聚有机硅氧烷的混合物。

[0031] 作为这样的(A)成分的聚有机硅氧烷的硅氧烷聚合度为10～1000的范围,优选为50～1000,进一步优选为100～1000的范围。此外,(A)成分可以是(A1)硅氧烷聚合度为10～1000、优选在50～1000的范围内、仅在分子链两末端具有含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的聚有机硅氧烷与(A2)硅氧烷聚合度为10～1000、优选在50～1000的范围内、在分子链两末端或侧链具有含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的聚有机硅氧烷,优选可以是硅氧烷聚合度为31～1000的范围的聚有机硅氧烷的混合物。在(A)成分的硅氧烷聚合度超过所述上限时,存在组合物整体的粘度上升的倾向,若不大量使用有机溶剂则有时涂敷变得困难。另一方面,当(A)成分的硅氧烷聚合度小于所述下限时,有时组合物的固化性和密合性能降低。

[0032] 作为(A)成分的聚有机硅氧烷通过氢化硅烷化反应而固化,因此在分子链末端或侧链具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团。作为这样的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,可举例示出烯基、烯基氧基烷基、丙烯酰氧基烷基或甲基丙烯酰氧基烷基,特别优选烯基。具体而言,烯基是乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等,特别优选乙烯基或己烯基。此外,这些含脂肪族不饱和碳-碳键的基团优选与硅原子键合。

[0033] 含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的含量相对于(A)成分的质量优选为0.001～10质量%,优选为0.005～5.0质量%,更优选为0.01～3.0质量%。特别是,优选使用含脂肪族不饱和碳-碳键的基团中的乙烯基(CH_2=CH-)部分的含量(以下,称为"乙烯基含量")在0.005～10.0质量%的范围内、特别优选在0.005～5.0质量%的范围内的有机硅氧烷。

[0034] 就(A)成分而言,作为含脂肪族不饱和碳-碳键的基团以外的有机基团,可以包含:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基等。从工业性的观点考虑,特别优选包含甲基。另一方面,特别是从高温下的固化物的伸长率和对基材的密合性和透明性、特别是降低雾度值的观点考虑,作为(A)成分中的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团以外的有机基团,优选甲基,且芳基或芳烷基的含量相对于与硅原子键合的基团整体优选满0.1摩尔%,特别是0.0摩尔%,实质上不含芳基或芳烷基。

[0035] 这样的(A)成分可以是单独的,也可以是多种的混合物,但从本发明的技术效果、特别是固化物的伸长率和对基材的密合性的观点考虑,

[0036] 可以是以30:70～70:30的质量比含有(A1)和(A2)的混合物:(A1)仅在分子链两末端具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、其硅氧烷聚合度为10～1000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷;以及

[0037] (A2)在分子链末端以外的部位具有至少一个以上的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、且在分子内具有至少三个以上含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、且硅氧烷聚合度为10～1000的范围的直链状或支链状聚有机硅氧烷。

[0038] 此外,这些(A1)成分和(A2)成分还可以是硅氧烷聚合度和/或含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的含量不同的两种以上的成分的混合物,并且优选。

[0039] (A1)成分为在氢化硅烷化反应中,与其他成分通过扩链反应而形成分子链长延伸的结构,改善固化反应物的伸长率和柔软性、对基材的密合性的成分。特别是,通过将这样的(A1)成分与低硅氧烷聚合度的(A2)成分和高硅氧烷聚合度的(B)成分以特定量一并使用,在将本组合物固化而得到的固化反应物中包含一定以上分子链长延伸的结构,进一步改善密合层的密合性。而且,(A1)成分其本身硅氧烷聚合度不是很大,因此能降低组合物的

整体粘度,即使有机溶剂的使用量少也能实现实用上充分的涂敷性。

[0040] 作为这样的(A1)成分,优选由如下通式表示的直链状的聚有机硅氧烷:

[0041] $R^a_3SiO(R^1_2SiO_{2/2})_{m1}SiR^a_3$。

[0042] 其中,(A1)成分可以在其一部分中,以每一分子平均0~5个的范围包含选自由$R^1SiO_{3/2}$所示的支链硅氧烷单元和$SiO_{4/2}$所示的支链硅氧烷单元构成的组中的单元,因此也可以是支链状的聚有机硅氧烷。

[0043] 式中,各R^1可独立地举例示出含脂肪族不饱和碳-碳键的基团以外的有机基团。此外,R^a为含脂肪族不饱和碳-碳键的基团或R^1,一个分子中,至少两个R^a为含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,优选为烯基,更优选为乙烯基或己烯基。此外,式中,作为"m1+2"的硅氧烷聚合度优选为10~950的范围内的数,更优选为50~925的范围的数,特别优选为100~900的范围的数。需要说明的是,"+2"是将直链状分子的两末端的硅氧烷单元相加而得的,而且,可以在0~5个的范围内,包含选自由$R^1SiO_{3/2}$表示的支链硅氧烷单元和由$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元中的单元。需要说明的是,对于由$R^1SiO_{3/2}$表示的支链硅氧烷单元在分子内追加一个$R^1SiO_{3/2}$单元,对于由$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元在分子内追加两个$R^1_3SiO_{1/2}$单元,形成与该支链硅氧烷单元对应的分子链末端。

[0044] 在上述通式中,在两末端的$R^a_3SiO_{1/2}$单元中的Ra中的至少一个为含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,其他的两末端中的Ra优选为烷基,从工业性的观点考虑,特别优选为甲基。此外,(A1)成分优选实质上不含芳基或芳烷基。

[0045] (A2)成分在氢化硅烷化反应中,在侧链部分具有交联反应点,因此形成硅氧烷单元间的交联结构,是使固化反应物具有适度的硬度、使对基材的密合性提高的成分。特别是,通过将这样的(A2)成分与低硅氧烷聚合度的(A1)成分和高硅氧烷聚合度的(B)成分以特定量一并使用,能够调整将本组合物固化而得到的固化反应物的交联密度和交联物中的交联点间的硅氧烷单元的长度,进一步改善密合层的密合性和拆卸性。需要说明的是,与(A1)成分同样地,(A2)成分其本身硅氧烷聚合度不是很大,因此能降低组合物的整体粘度,即使有机溶剂的使用量少也能实现实用上充分的涂敷性。

[0046] 作为这样的(A2)成分,优选由如下通式表示的直链状的聚有机硅氧烷:

[0047] $R^b_3SiO(R^1_2SiO_{2/2})_{n1}(R^1R^2SiO_{2/2})_{n2}SiR^b_3$。

[0048] 其中,(A2)成分可以在其一部分中,以每一分子平均0~5个的范围包含选自由$R^1SiO_{3/2}$所示的支链硅氧烷单元和$SiO_{4/2}$所示的支链硅氧烷单元构成的组中的单元,因此也可以是支链状的聚有机硅氧烷。

[0049] 式中,各R^1可独立地举例示出含脂肪族不饱和碳-碳键的基团以外的有机基团,各R^2举例示出含脂肪族不饱和碳-碳键的基团。此外,R^b为R^1或R^2,但在n2为2以下的情况下,Rb中的至少一个为R^2,分子内包含至少三个R^2。

[0050] (A2)成分在分子链末端以外的部位具有至少一个以上的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,因此上述n2为1以上的值。而且,式中,作为"n1+n2+2"的硅氧烷聚合度优选为10~900的范围内的数,更优选为15~800的范围的数,特别优选为15~750的范围的数。需要说明的是,"+2"是将直链状分子的两末端的硅氧烷单元相加而得的,而且,可以在0~5个的范围内,包含选自由$R^1SiO_{3/2}$表示的支链硅氧烷单元和由$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元中的单元。需要说明的是,对于由$R^1SiO_{3/2}$表示的支链硅氧烷单元在分子内追加一个$R^1SiO_{3/2}$单元,

对于由$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元在分子内追加两个$R^1{}_3SiO_{1/2}$单元,形成与该支链硅氧烷单元对应的分子链末端。

[0051] 在上述通式中,在两末端的$R^a{}_3SiO_{1/2}$单元中的R^a中的至少一个为含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,其他的两末端中的R^a优选为烷基,从工业性的观点考虑,特别优选为甲基。此外,(A1)成分优选实质上不含芳基或芳烷基。

[0052] 如上所述,(A2)成分是在硅氧烷侧链具有交联反应性基团、对固化物赋予适度的硬度的成分,但在本发明中,在源自(A2)成分的交联点间的硅氧烷分子的距离即交联点间的硅氧烷聚合度在30～200之间的情况下,固化反应物对基材的密合性得到改善。

[0053] 具体而言,(A2)成分优选两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团间的硅氧烷平均单元数为30～200的范围,为40～170的范围。特别是,(A2)成分可以是在分子链末端不具有含脂肪族不饱和碳-碳键的基团、硅氧烷聚合度和/或含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的含量/两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团间的硅氧烷平均单元数不同的两种以上的聚有机硅氧烷的混合物,并且优选。需要说明的是,(A2)成分中的两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团间的硅氧烷平均单元数可以通过如下方式来计算:在直链状聚硅氧烷的情况下,将全部硅氧烷单元数除以具有乙烯基等含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的硅氧烷单元数。

[0054] 特别优选的是,(A2)成分是分子链末端被三甲基甲硅烷氧基等不具有含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的硅氧烷单元封端的、在硅氧烷侧链具有至少三个以上的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的直链状的聚有机硅氧烷或其混合物,优选的是,该硅氧烷侧链中的两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团间的硅氧烷平均单元数为30～200的范围,更优选为40～170的范围。需要说明的是,在(A2)成分为两种直链状的聚有机硅氧烷的混合物的情况下,作为构成混合物的单独的聚有机硅氧烷和混合物整体,硅氧烷侧链中的两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团间的硅氧烷平均单元数优选为30～200的范围,更优选为40～170的范围。

[0055] (A)成分在室温下的性状为油状,(A)成分的粘度在25℃下优选为10mPa·s以上。特别是,从本发明的固化性有机硅组合物的涂敷性的观点考虑,(A)成分的粘度优选为1mpa·s以上且10000mPa·s以下。

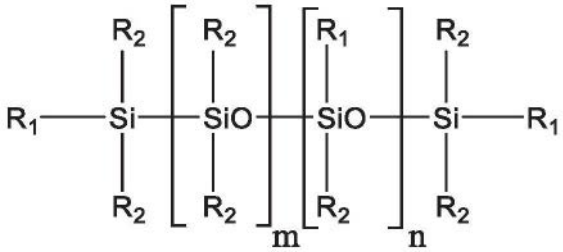
[0056] 需要说明的是,从防止接点故障等观点考虑,(A)成分优选挥发性或低分子量的硅氧烷低聚物(八甲基四硅氧烷(D4)、十甲基五硅氧烷(D5)等)减少或被去除。其程度可以根据期望来设计,但(A)成分整体小于1质量%,对于各硅氧烷低聚物也可以小于0.1质量%,根据需要,也可以减少至检测极限附近。

[0057] [(B)成分]

[0058] (B)成分是在分子内具有至少两个含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,其硅氧烷聚合度在1001以上且10000的范围内的直链状或支链状聚有机硅氧烷。(B)成分是与(A)成分同样为固化反应性的成分,但与(A)成分相比是高聚合度且高粘度,因此通过将两种成分以一定量并用,能调整固化性有机硅组合物的整体粘度来改善涂敷性,并且可以提高固化物的强度。

[0059] 作为这样的(B)成分,优选由如下通式表示的直链状的聚有机硅氧烷:

[0060] [化学式1]

[0061] 

[0062] 其中,(B)成分可以在其一部分中,以0～5个的范围包含由$R^1SiO_{3/2}$或$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元,也可以为支链状的聚有机硅氧烷。

[0063] 式中,各R_1可独立地举例示出含脂肪族不饱和碳-碳键的基团或烷基等有机基团。此外,R_a为不包含含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的有机基团或R_1,一个分子中,至少两个R_1为含脂肪族不饱和碳-碳键的基团,优选为烯基,更优选为乙烯基或己烯基。此外,式中,作为“m+n”的硅氧烷聚合度优选为1001～10000的范围内的数,更优选为2000～10000的范围的数,特别优选为2000～8000的范围的数。而且,也可以以0～5个的范围包含由$R^1SiO_{3/2}$或$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元。需要说明的是,对于由$R^1SiO_{3/2}$表示的支链硅氧烷单元在分子内追加一个$R^1SiO_{3/2}$单元,对于由$SiO_{4/2}$表示的支链硅氧烷单元在分子内追加两个$R^1_3SiO_{1/2}$单元,形成与该支链硅氧烷单元对应的分子链末端。

[0064] 在上述通式中,R_2为不包含含脂肪族不饱和碳-碳键的基团的有机基团,优选为烷基,从工业上的观点考虑,特别优选甲基。另一方面,特别是从高温下的固化物的伸长率和对基材的密合性和透明性、特别是降低雾度值的观点考虑,作为(B)成分中的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团以外的有机基团,优选甲基,且芳基或芳烷基的含量相对于与硅原子键合的基团整体优选满0.1摩尔%,特别是0.0摩尔%,实质上不含芳基或芳烷基。

[0065] (B)成分在室温下的性状优选为高粘度液态或胶状。具体而言,(B)成分也可以是25℃下的粘度为1000000mPa·s以上、或者依据JIS K6249中规定的方法测定出的可塑度(25℃,对4.2g的球状试样施加3分钟1kgf的载荷时的厚度读至1/100mm,将该数值设为100倍的数值)在50～200的范围内,更优选在80～180的范围内的生胶状,并且优选。

[0066] 需要说明的是,从防止接点故障等观点考虑,这些含烯基的聚有机硅氧烷优选挥发性或低分子量的硅氧烷低聚物(八甲基四硅氧烷(D4)、十甲基五硅氧烷(D5)等)减少或被去除。其程度可以根据期望来设计,但(A)成分整体小于1质量%,对于各硅氧烷低聚物也可以小于0.1质量%,根据需要,也可以减少至检测极限附近。

[0067] (B)成分是调整本发明的固化性有机硅组合物的粘度,改善其涂敷性,并且调整使该组合物固化而成的固化物的强度和硬度,并赋予密合力的成分,因此在将其配合量设为组合物的(A)成分的质量的100质量份的情况下,优选为1～100质量份的范围,更优选为2.5～40质量份的范围,特别优选为3.0～30质量份的范围。当(B)成分的配合量小于所述下限时,本发明的组合物的粘度低,此外,有时其密合力也变得不充分。另一方面,当(B)成分的配合量超过所述上限时,发明的固化性有机硅组合物变为过高粘度,有时不适于上述用途。

[0068] 将包含后述的(C)成分、(D)成分的、固化时形成本发明的固化性有机硅组合物的固体成分的(A)～(D)成分的合计量(=和)设为100质量份的情况下,(A)成分和(B)成分的合计量优选为65～99质量份的范围。

[0069] [(C)成分]

[0070] (C)成分是聚有机硅氧烷树脂,是任意调整对基材的密合力的成分,可根据该成分的使用量来调整本组合物的固化物的硬度和对基材的密合性。具体而言,若(C)成分的含量为零至少量,则固化物柔软且对基材表面的密合性低,即使在将固化物暴露于高温的情况下,也可以通过界面剥离而容易地从基材表面去除。另一方面,当(C)成分的含量变多时,存在固化物对基材表面的密合性上升的倾向,若使用相对于(A)成分100质量份超过100质量份的(C)成分,则除了所得到的固化物的柔软性受损以外,有时与基材表面形成牢固的接合体,特别是暴露于高温后的从基材表面的去除变得困难。

[0071] (C)成分是在分子内包含(a)由$R_3SiO_{1/2}$(式中,R相互独立地表示一价有机基团)表示的硅氧烷单元(M单元)和(b)由$SiO_{4/2}$表示的硅氧烷单元(Q单元)的聚有机硅氧烷树脂。M单元对Q单元的摩尔比优选为0.5~2.0。其原因在于,在该摩尔比小于0.5的情况下,有时固化物对基材的密合性会降低,在大于2.0的情况下,构成密合层的物质的凝集力会降低。

[0072] 特别是,(a)M单元与(b)Q单元的摩尔比优选在M单元:Q单元=0.50:1.00~1.50:1.00的范围内,更优选在0.55:1.00~1.20:1.00的范围内,进一步优选在0.60:1.00~1.10:1.00。上述摩尔比可以通过^{29}Si核磁共振而容易地测定。

[0073] (C)成分优选为由单元通式:$(R_3SiO_{1/2})_a(SiO_{4/2})_b$(式中,R相互独立地为一价有机基团,a和b分别为正数,a+b=1,a/b=0.5~1.5)表示的聚有机硅氧烷树脂。

[0074] (C)成分可以仅由(a)M单元和(b)Q单元构成,但也可以包含$R_2SiO_{2/2}$单元(D单元)和/或$RSiO_{3/2}$单元(T单元)。需要说明的是,式中,R相互独立地表示一价有机基团。(C)成分中的(a)M单元和(b)Q单元的合计含量优选为50重量%以上,更优选为80重量%以上,特别优选为100重量%。

[0075] 一价有机基团没有特别限定,但从与(D)成分的关系考虑,优选为不含脂肪族不饱和碳-碳键的基团。

[0076] 不含脂肪族不饱和碳-碳键的基团中包含一价饱和烃基和含氧原子的一价饱和烃基。

[0077] 作为优选的一价饱和烃基,例如可列举出:碳原子数2~12的、优选碳原子数2~8的、更优选碳原子数2~6的取代或非取代的一价饱和烃基。

[0078] 作为碳原子数1~12的未取代一价饱和烃基,例如,可列举出:甲基、乙基、丙基、戊基、己基、辛基等烷基;环己基、环庚基等环烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基;苄基、α-甲基苯乙烯基以及2-苯基乙基等芳烷基。作为碳原子数1~12的取代一价饱和烃基,例如,可列举出这些一价不饱和烃基的氢原子的一部分由卤素原子(氟、氯、溴或碘)等取代的基团。具体而言,氟化一价饱和烃基例如可列举出:3,3,3-三氟丙基、4,4,5,5,5-五氟丁基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等全氟烷基;氯化一价饱和烃基例如3-氯丙基这样的氯烷基、二氯苯基这样的氯苯基。

[0079] 作为一价饱和烃基,优选碳原子数1~12的取代或未取代的烷基。作为碳原子数1~12的取代或未取代的烷基,优选甲基。需要说明的是,特别是从降低固化物雾度值的观点考虑,作为(C)成分中的一价有机基团,优选甲基,且芳基或芳烷基的含量相对于与硅原子键合的基团整体优选满0.1摩尔%,特别是0.0摩尔%,实质上不含芳基或芳烷基。

[0080] 作为含氧原子的一价饱和烃基,例如可列举出碳原子数2~12的、取代或非取代的含氧原子的一价饱和烃基。

[0081] 作为碳原子数1～12的、取代或未取代的含氧原子的一价饱和烃基，例如，可列举出碳原子数1～12的烷氧基等。

[0082] 作为碳原子数1～12的烷氧基，例如，可列举出：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、异丙氧基等。

[0083] [羟基或水解性基团的减少]

[0084] (C)成分中的羟基或烷氧基等水解性基团与树脂结构中的硅氧烷单元中的T单元或Q单元等的硅直接键合，其是源自成为原料的硅烷或硅烷水解的结果而产生的基团，因此通过将合成的聚有机硅氧烷树脂利用三甲基硅烷等硅烷化剂进行水解处理，能减少羟基或水解性基团的含量。由此，有时能抑制固化物中形成分子量大的聚有机硅氧烷树脂结构，进一步改善该组合物在低温下的固化性和所得到的固化物层的储能模量，能改善对基材的良好的密合性和暴露于高温后的从基材表面的去除性。

[0085] 在本发明中，(C)成分优选为由单元通式：$(R_3SiO_{1/2})_a(SiO_{4/2})_b$(式中，R相互独立地为一价饱和有机基团，a和b分别为正数a+b＝1，a/b＝0.5～1.5)表示的聚有机硅氧烷树脂，优选R的90摩尔％以上为碳原子数1～6的烷基或苯基，特别优选R的95～100摩尔％为甲基或苯基，最优选使用(C)成分中的羟基或水解性基团的含量相对于全部硅为0～7摩尔％(以羟基计为0.0～1.50质量％)的范围的树脂(也称为MQ树脂)。

[0086] 作为这样的(C)成分，例如可列举出：

[0087] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.45}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$

[0088] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(SiO_{4/2})_{0.60}(HO_{1/2})_{0.10}$

[0089] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.52}(SiO_{4/2})_{0.48}(HO_{1/2})_{0.01}$

[0090] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$

[0091] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.45}(SiO_{4/2})_{0.55}(MeO_{1/2})_{0.10}$

[0092] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.25}(Me_2PhSiO_{1/2})_{0.20}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$

[0093] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(Me_2SiO_{2/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$

[0094] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.05}$

[0095] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.40}(Me_2SiO_{2/2})_{0.05}(MeSiO_{3/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.50}(HO_{1/2})_{0.05}$

[0096] (Me：甲基，Ph：苯基，MeO：甲氧基，HO：硅原子键合羟基。需要说明的是，为了表示羟基相对于硅原子的相对量，将含硅原子的单元的角标的合计量设为1，$(HO)_{1/2}$单元的角标示出所述相对量)。

[0097] 需要说明的是，从防止接点故障等观点考虑，(C)成分中的低分子量的硅氧烷低聚物也可以减少或被去除。

[0098] 在本发明中，特别是从改善低温下的固化性和固化物的储能模量和雾度值的观点考虑，(C)成分优选预先去除低分子量以及高分子量的成分(容易凝集成凝胶状，存在使雾度值上升的倾向、使低温固化性降低的成分)。具体而言，本发明中的优选的(C)成分是质均分子量在1000～10000的范围内的聚有机硅氧烷树脂，可举例示出：分子量100000以上的聚有机硅氧烷树脂的含量为整体的1质量％以下、更优选为0.5质量％以下、特别优选为实质上0质量％的聚有机硅氧烷树脂。作为(C)成分，通过使用低分子量且如上所述羟基或水解性基团减少的成分，能抑制在固化物中存在或副产高分子量的聚有机硅氧烷树脂，具有透明性和低雾度值，并且，特别是即使在固化时、暴露于高温的情况下，也不会在体系中生成

伴随副反应的高分子量的聚有机硅氧烷树脂,因此抑制了其储能模量的变化,结果能提供该固化物对基材的密合性和去除性大幅改善的固化性有机硅组合物。

[0099] (C)成分是调整使本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化物的储能模量、赋予对所期望的基材的密合性的成分,因此在设为组合物的(A)成分的质量的100质量份的情况下,配合量为0~100质量份的范围,在配合量少的情况(包括配合量0质量份)下,固化物具有比较弱的对基材的密合力,并且即使在暴露于高温的情况下,其密合性也不会发生大幅变化,能够容易地从基材表面去除。另一方面,当(C)成分的配合量超过所述上限时,本发明的有机硅固化性组合物变得过硬,因此有时不特别适于上述用途。

[0100] 在将固化时形成本发明的固化性有机硅组合物的固体成分的(A)~(D)成分的合计量(=和)设为100质量份的情况下,(C)成分的合计量优选为0~40质量份的范围。

[0101] [(D)成分]

[0102] (D)成分是在一个分子内具有至少两个以上的硅键合氢原子的有机氢聚硅氧烷,是在与(A)成分/(B)成分的氢化硅烷化反应中,作为交联剂发挥功能,根据其添加量调整固化物的硬度的成分。通过以相对于(A)、(B)成分在一定量的范围内使用这样的(D)成分,能改善组合物整体的固化反应性而实现良好的固化特性和适度的硬度(交联密度),且将固化物的密合力和使用后的拆卸性设计为实用上良好的范围。

[0103] 这样的(D)成分可以是选自由在分子内具有至少三个硅键合氢原子的环状有机氢聚硅氧烷、和在分子内具有至少两个以上硅键合氢原子的直链状或支链状的有机氢聚硅氧烷构成的组中的至少一种以上。此外,(D)成分也可以是由上述的两种以上的有机氢聚硅氧烷构成的混合物。

[0104] 作为环状有机氢聚硅氧烷,例如,由下述式表示:

[0105] $[(R^3HSiO)_{m3}(R^3_2SiO)_{m4}]$。

[0106] 在此,m3+m4为3~20的范围的数,m3为3以上的数,m4为0以上的数。R^3是除了烯基以外的碳原子数1~10的一价烃基,可以举例示出与R^2同样的基团,优选为甲基或苯基。

[0107] 作为在分子内具有至少两个以上硅键合氢原子的直链状或支链状的有机氢聚硅氧烷是在侧链部分具有至少两个以上硅键合氢原子,分子链末端由三烷基甲硅烷氧基、芳基二烷基甲硅烷氧基等封端的聚有机氢硅氧烷或有机氢硅氧烷/二有机硅氧烷共聚物等有机氢聚硅氧烷。其硅氧烷聚合度在5~500的范围,优选在5~200的范围。

[0108] 具体而言,作为(D)成分,可举例示出:1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(二甲基氢甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(二甲基氢甲硅烷氧基)苯基硅烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,5-二(3-环氧丙氧基丙基)-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-5-三甲氧基硅烷基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、甲基三(二甲基甲硅烷氧基)硅烷、四(二甲基甲硅烷氧基硅烷)、分子链量末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链量末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、分子链量末端三甲基甲硅烷氧基封端甲基氢硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物等。

[0109] [(A)成分/(B)成分与(D)成分中的SiH/Vi比]

[0110] 本发明组合物中,组合物整体中的(A)、(B)成分和(D)成分中的硅键合氢原子的摩尔数和(A)、(B)成分中的烯基等脂肪族不饱和碳-碳键的摩尔数优选在0.1～40的范围内,进一步优选在0.5～30的范围内,进一步优选在1.0～30的范围内。在该范围内,能适度地调整整体的交联密度,对于固化物的储能模量和密合性,能发挥所期望的特性。

[0111] 另一方面,当SiH/Vi比小于该下限时,在使固化物与基材密合的情况下,有时会成为胶糊残留等的原因,当超过该上限时,未反应的SiH基团变得过剩,有时固化物的密合特性变得不稳定。

[0112] 在将固化时形成本发明的固化性有机硅组合物的固体成分的(A)～(D)成分的合计量(=和)设为100质量份的情况下,(D)成分的合计量优选为0.01～15质量份的范围。

[0113] [(E)成分]

[0114] 作为(E)成分,本发明的固化性有机硅组合物包含氢化硅烷化反应催化剂。作为氢化硅烷化反应催化剂,可举例示出:铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂,从能显著促进本组合物的固化的观点考虑,优选铂系催化剂。作为该铂系催化剂,可举例示出:铂微粉末、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物,特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。作为该烯基硅氧烷,可举例示出:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、由选自由腈类、酰胺类、二氧戊环类以及环丁砜类构成的组中的基团、乙基、苯基等取代了这些烯基硅氧烷的甲基的一部分的烯基硅氧烷、由烯丙基、己烯基等取代了这些烯基硅氧烷的乙烯基的烯基硅氧烷。特别是,从该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好的观点考虑,优选为1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,优选以烯基硅氧烷溶液的形态添加。此外,从改善操作作业性和组合物的适用期的观点考虑,这些氢化硅烷化反应催化剂也可以是作为在有机硅树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂中进行了分散或胶囊化的催化剂的、含氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒,特别是包含含铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒。需要说明的是,作为促进氢化硅烷化反应的催化剂,可以使用铁、钌、铁/钴等非铂系金属催化剂。

[0115] 需要说明的是,本发明中能够利用的包含含铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒可以是铂系催化剂等氢化硅烷化反应用催化剂溶解或分散于热塑性树脂中的微粒,或者在热塑性树脂的壳中以核的形式含有铂系催化剂等氢化硅烷化反应用催化剂的结构的微胶囊微粒中的任一种,相当于壁材的热塑性树脂的玻璃化转变点(Tg)优选为75℃以上,进一步优选为80度℃以上,特别优选为80～低于250℃的范围。这样的热塑性树脂可以是单独的也可以是多种。此外,含氢化硅烷化反应用催化剂的热塑性树脂微粒的平均粒径并不限定,优选在0.1～500μm的范围内,更优选在0.3～100μm的范围内。

[0116] 在本发明中,氢化硅烷化反应催化剂的含量没有特别的限制,但相对于组合物中的固体成分的合计量,铂系金属量成为0.1～200pm的范围的范围,可以是0.1～150ppm、0.1～100ppm的范围,也可以是0.1～50ppm的范围。在此,铂系金属为包括铂、铑、钯、钌、铱的VIII族的金属元素,实用上,优选除了氢化硅烷化反应催化剂的配体以外的铂金属的含量在上述范围内。需要说明的是,固体成分是指,在使本发明的固化性有机硅组合物进行固化反应的情况下,形成固化层的成分(作为主要的主剂、增粘成分、交联剂、催化剂以及其他的

非挥发性成分),不包含加热固化时挥发的溶剂等挥发性成分。

[0117] 在本发明的固化性有机硅组合物中的铂系金属的含量为50ppm以下(45ppm以下、35ppm以下、30ppm以下、25ppm以下或20ppm以下)的情况下,在固化后或加热、暴露于紫外线等高能量射线的情况下,特别是,有时能抑制透明的密合层的变色、着色。另一方面,从聚有机硅氧烷组合物的固化性的观点考虑,铂系金属的含量为0.1ppm以上,若低于该下限,则有时会成为固化不良的原因。

[0118] 本发明的固化性有机硅组合物也可以任意地包含固化延迟剂。固化延迟剂抑制组合物中的含脂肪族不饱和碳-碳键的基团与硅键合氢原子的交联反应,是为了延长在常温下的可使用时间,提高保存稳定性而配合的。因此,在实用上,对于本发明的固化性有机硅组合物是接近必需的成分。

[0119] 具体而言,固化延迟剂可举例示出乙炔系化合物、烯炔化合物、有机氮化合物、有机磷化合物、肟化合物、磷系化合物。具体而言,可举例示出: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、1-乙炔基-1-环己醇、苯基丁炔醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己炔-3-炔等烯炔化合物;2-乙炔基-4-甲基-2-戊烯、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷等甲基烯基环硅氧烷;以及苯并三唑。

[0120] 含磷的氢化硅烷化反应延迟剂可以是选自由膦系化合物、磷酸系化合物、膦酸系化合物、氧化膦系化合物、亚磷酸系化合物以及亚膦酸系化合物构成的组中的至少一种,例如可举例示出1,3-双(二苯基膦基)丙烷等在日本特开2007-308542号公报中记载的成分。

[0121] 从组合物的固化行为的观点考虑,本发明的固化性有机硅组合物优选的是,在制备组合物后,在室温下8小时后粘度的增大在1.5倍以内,在80~200℃下能固化。其原因在于,从操作作业性、适用期、固化后的特性的观点考虑,抑制增粘是重要的,通过在一定以上的高温(80~200℃)下使其固化能确保固化性。需要说明的是,这样的组合物能通过选择上述的各成分和氢化硅烷化催化剂与固化延迟剂的适当的组合和配合量来实现。[(F)有机溶剂和低溶剂型/无溶剂型组合物]

[0122] 本发明的固化性有机硅组合物的构成成分为较低粘度,因此能设计为低溶剂型至无溶剂型的组合物,即使是(F)有机溶剂的含量为少量至实质上不含有有机溶剂的组成,也能实现实用上充分的涂敷性。具体而言,特别优选的是,有机溶剂的含量相对于组合物整体100质量份小于0~60质量%,小于50质量%,实质上在0~30质量%的范围内。另一方面,在改良本组合物对基材的润湿性,或在作为(B)成分附带的溶剂而不可避免地包含于(B)成分的情况下,允许少量包含有机溶剂。就有机溶剂而言,考虑涂敷作业性等而调整其种类和配合量,但从无溶剂型的组成设计的观点考虑,优选设为极少量。

[0123] 更具体而言,在将固化时形成本发明的固化性有机硅组合物的固体成分的(A)~(D)成分的合计量(=和)设为100质量份的情况下,作为稀释剂的(F)成分的合计量优选为0~25质量份的范围。

[0124] 在本发明中,作为(F)有机溶剂,例如可列举出:甲苯、二甲苯、苯等芳香族烃系溶剂、庚烷、己烷、辛烷、异链烷烃等脂肪族烃系溶剂、乙酸乙酯、乙酸异丁酯等酯系溶剂、二异丙基醚、1,4-二噁烷等醚系溶剂、三氯乙烯、全氯乙烯、二氯甲烷等氯化脂肪族烃系溶剂、溶剂挥发油等,也可以根据对片状基材的润湿性等组合两种以上。

[0125] 本发明的固化性有机硅组合物在不损害本发明的技术效果的范围内,可以任意地包含上述成分以外的成分。例如,可以包含:粘接促进剂;聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷等非反应性的聚有机硅氧烷;酚系、醌系、胺系、磷系、磷酸酯系、硫系或硫醚系等的抗氧化剂;三唑系、二苯甲酮系等的光稳定剂;磷酸酯系、卤素系、磷系或锑系等的阻燃剂;由阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂或非离子系表面活性剂等构成的一种以上的防带电剂等。需要说明的是,除了这些成分以外,也可以任意配合颜料、染料、无机微粒(增强性填料、介电性填料、导电性填料、热导性填料)等。

[0126] [(A')分子内不包含含碳-碳双键的反应性基团的链状聚有机硅氧烷]

[0127] 在本发明的固化性有机硅组合物中,可以配合不包含烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等含碳-碳双键的反应性基团的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷等非反应性的聚有机硅氧烷,由此,有时能改善固化物层的损耗系数(tanδ)、储能模量(G')以及损耗模量(G")。例如,通过使用具有羟基末端的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷,能使固化物层的损耗系数增加,这样的组合物包含于本发明的范围。

[0128] [组合物整体的粘度]

[0129] 本发明的固化性有机硅组合物在25℃下的组合物整体的粘度为1000~300000mPa·s的范围,组合物整体的粘度优选为5000~50000mPa·s的范围。特别是,在将有机溶剂的含量设为相对于组合物100质量份在整体的30质量%以下的情况下,组合物整体的粘度优选为5000~300000mPa·s的范围。

[0130] 本发明的固化性有机硅组合物的制备方法没有特别限定,通过均匀地混合各个成分来进行。也可以根据需要添加少量的有机溶剂,也可以使用公知的搅拌机或混炼机,在0~200℃的温度下混合来制备。

[0131] 本发明的固化性有机硅组合物通过涂敷于基材上而形成涂膜,在80~200℃的温度条件下,优选在90~190℃的温度条件下加热,由此制成固化物。作为涂敷方法,可举例示出凹版涂布(gravure coat)、胶印涂布(offset coat)、间接凹版(offset gravure)、辊涂、逆辊涂、气刀刮涂、幕涂以及逗号刮刀涂布。

[0132] 本发明的固化性有机硅组合物在不损害本发明的技术效果的范围内,可以任意地包含上述成分以外的成分。例如,可以包含:粘接促进剂;聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷等非反应性的聚有机硅氧烷;酚系、醌系、胺系、磷系、磷酸酯系、硫系或硫醚系等的抗氧化剂;三唑系、二苯甲酮系等的光稳定剂;磷酸酯系、卤素系、磷系或锑系等的阻燃剂;由阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂或非离子系表面活性剂等构成的一种以上的防带电剂等。需要说明的是,除了这些成分以外,也可以任意配合颜料、染料、无机微粒(增强性填料、介电性填料、导电性填料、热导性填料)等。

[0133] [(A')分子内不包含含碳-碳双键的反应性基团的链状聚有机硅氧烷]

[0134] 在本发明的固化性有机硅组合物中,可以配合不包含烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等含碳-碳双键的反应性基团的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷等非反应性的聚有机硅氧烷,由此,有时能改善使本发明的固化性有机硅组合物固化而成的密合层的损耗系数(tanδ)、储能模量(G')以及损耗模量(G")。例如,通过使用具有羟基末端的聚二甲基硅氧烷或聚二甲基二苯基硅氧烷,能使密合层的损耗系数增加,这样的组合物包含于本发明的范围。

[0135] 本发明的固化性有机硅组合物的制备方法没有特别限定,通过均匀地混合各个成分来进行。也可以根据需要添加溶剂,也可以使用公知的搅拌机或混炼机,在0～200℃的温度下混合来制备。

[0136] 本发明的聚有机硅氧烷组合物通过涂敷于基材上而形成涂膜,在80～200℃的温度条件下,优选在90～190℃的温度条件下加热,由此制成固化物。作为涂敷方法,可举例示出凹版涂布(gravure coat)、胶印涂布(offset coat)、间接凹版(offset gravure)、辊涂、逆辊涂、气刀刮涂、幕涂以及逗号刮刀涂布。

[0137] [固化物的密合性]

[0138] 本发明的固化性有机硅组合物的特征在于,通过氢化硅烷化反应使该组合物固化而成的固化层显示密合性。本发明的密合层从具有上述的构成、体现实用上充分的密合力的观点考虑,可以根据期望取代公知的有机硅压敏粘接剂等来利用。

[0139] 具体而言,能设计使本发明的固化性有机硅组合物固化而成的厚度40μm的密合层的、相对SUS基剂的、使用依照JIS Z 0237的180°剥离试验方法,以拉伸速度300mm/min测定出的密合力在100～2500gf/inch的范围内的密合层,优选能设计在500～2250gf/inch的范围内的密合层。需要说明的是,上述厚度(40μm)为成为用于客观地定义本发明的固化层的密合性的基准的固化层本身的厚度,本发明的聚有机硅氧烷组合物不限于厚度40μm,能以任意的厚度的固化层(固化密合层)来使用是不言而喻的。

[0140] [作为密合层的使用]

[0141] 本发明的固化物特别可以用作密合层。此外,为了提高与被粘物的密合性,也可以对密合层或基材的表面进行底涂处理(primer treatment)、电晕处理、刻蚀处理、等离子体处理等表面处理。不过,就本发明的密合层而言,如上所述,从对显示设备等基材的密合性优异的观点考虑,根据需要,也可以加入这些工序而进一步提高与被粘物的密合性,也可以通过省略这些工序,实现更高的生产效率。

[0142] 本发明的固化性有机硅组合物在涂敷于剥离衬底后,在上述的温度条件下通过加热使其固化,剥下剥离衬底而与膜状基材、带状基材或片状基材(以下,称为“膜状基材”)贴合,或涂敷于膜状基材后,在上述的温度条件下通过加热使其固化,能在所述基材的表面形成固化密合层。在这些膜状基材上将本发明的聚有机硅氧烷组合物固化而成的固化层,特别是具备膜状的固化层的层叠体也可以用于密合带、以装卸为前提的保护膜、创可贴、低温支承体、转印膜、标签、徽章以及装饰或说明用的标识。而且,将本发明的聚有机硅氧烷组合物固化而成的固化层也可以用于汽车构件、玩具、电子电路或键盘的组装。或者,也可以将本发明的聚有机硅氧烷组合物固化而成的固化层,特别是膜状的密合层用于层叠触摸屏(touch screen)或平板(flat panel)显示器的保护、构建以及利用。

[0143] 作为基材的种类,可举例示出:纸板、瓦楞纸、粘土涂层纸以及聚烯烃层压纸,特别举例示出:聚乙烯层压纸、合成树脂膜/片、天然纤维布、合成纤维布、人工皮革布、金属箔。特别优选合成树脂膜/片,作为合成树脂,可举例示出:聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环聚烯烃、尼龙。特别是在要求耐热性的情况下,优选聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、液晶聚芳酯、聚酰胺酰亚胺、聚醚砜等耐热性合成树脂的膜。另一方面,在显示设备等要求视觉确认性的用途中,优选透明基材,具体而言,优选聚丙烯、聚苯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲

酸乙二醇酯、PEN等透明材料。

[0144] 上述基材优选为膜状或片状。其厚度没有特别限制，可以根据用途以所期望的厚度进行设计。而且，为了使支承膜与固化密合层的密合性提高，也可以使用经过底涂处理、电晕处理、蚀刻处理、等离子体处理的支承膜。此外，与膜状基材的固化层/固化密合层相反的面可以是经过防伤、防污、防指纹附着、防眩、防反射、防带电等处理等的表面处理的面。

[0145] 作为对基材的涂敷方法，可以无限制地使用凹版涂布(gravure coat)、胶印涂布(offset coat)、间接凹版(offset gravure)、使用胶辊转印辊涂机(offset rotogravure roll coater)等的辊涂、逆辊涂布、气刀刮涂(air knife coat)、使用幕涂流动涂料器(curtain flow coater)等的幕涂、逗号刮刀涂布、迈耶棒(MayerBar)以及其他公知的以形成固化层为目的而使用的方法。

[0146] 涂敷量可以根据显示装置等用途以所期望的厚度设计，作为一个例子，作为固化后的密合层的厚度为1～1000μm，可以为5～900μm，也可以为10～800μm，但不限定于这些。

[0147] 本发明的密合层根据其要求特性可以为单层，也可以为层叠两层以上的密合层而成的多层。多层的密合层可以贴合一层一层地制作出的膜，也可以进行在具备剥离层的膜基材上等多次涂敷固化性有机硅组合物而使其固化的工序。

[0148] 本发明的密合层除了构件间的接合或密合功能以外，也可以赋予作为选自介电层、导电层、散热层、绝缘层、增强层等中的其他功能层的作用。特别是，本发明的固化性有机硅组合物形成能够极容易地从基材表面去除的固化密合层，因此对于暂时的功能层或以装卸为前提的功能层的临时固定等是极为有用的。

[0149] 在将本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化层是密合层，特别是密合膜的情况下，该固化层优选在具备具有剥离涂布能力的剥离层的膜基材上，作为在能剥离的状态下密合的层叠体膜来进行处理。剥离层有时也称为剥离衬底、隔离件、脱模层或者剥离涂层，优选为有机硅系剥离剂、氟系剥离剂、醇酸系剥离剂或氟有机硅系剥离剂等具有剥离涂布能力的剥离层，也可以为在基材表面物理地形成微细的凹凸，或不易与本发明的密合层附着的基材其本身。特别是在本发明的层叠体中，优选使用使氟有机硅系剥离剂固化而成的剥离层作为剥离层。

[0150] 将本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化物兼具上述那样的粘弹性和密合性，并且透明性和低雾度这样的特性显著优异，因此作为弹性密合层，作为各种电子设备或电气装置的构件是有用的。特别是，作为电子材料、显示装置用构件或换能器用构件(包含传感器、扬声器、驱动器、以及发生器(generator)用)是有用的，该固化物优选的用途是电子构件或显示装置的构件。本发明的固化物可以为透明也可以为不透明，但膜形状的固化物，特别是实质上透明的保护膜适合作为显示面板或显示器用的构件，特别是，通过用手指等接触画面，而在能操作设备，特别是电子设备的所谓触摸面板用途中特别有用。需要说明的是，本发明的固化物层不要求透明性，可以用于密合层本身要求一定的伸缩性或柔软性的传感器、扬声器、驱动器等的膜状或片状构件的用途中。

[0151] [作为密合带的使用]

[0152] 包含使本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化层的物品可以是密合带，特别是以装卸为前提的保护带，其特征在于，具备：由上述的合成树脂膜/片、金属箔、纺布、无纺布、纸等纤维制品构成的片状构件和上述密合层。这样的密合带的种类没有特别限制，可

列举出:绝缘密合带、耐热密合带、焊接遮蔽密合带、云母密合带粘合剂、临时固定密合带(特别包括有机硅橡胶部件等的临时固定密合带)、拼接密合带(splicing tape)(特别包括有机硅剥离纸用拼接密合带)。

[0153] 特别是,将本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化物,特别是固化物层能够实现高透明性和低总雾度值,并且具备在实用上充分的对基材的密合性,且即使在暴露于高温的情况下,密合层的密合特性和外观也稳定,使用后能够容易地从基材表面去除,因此对于显示设备、半导体等,特别适合用于以装卸为前提而暂时使用的功能性膜。

[0154] [层叠体和密合性片]

[0155] 可以在上述膜状基材上形成具备将上述固化性有机硅组合物固化而成的固化密合层的层叠体,优选可以在这些膜状基材上设有相对于该固化密合层的剥离层。

[0156] 在所述层叠体中,优选的是,片状基材具备至少一层剥离层,该剥离层与固化密合层接触。由此,能容易地将固化密合层从片状基材上剥离。剥离层所含的剥离剂没有特别限定,可列举出与上述同样的剥离剂。

[0157] 特别是,所述层叠体可以单独处理从膜状基材分离出的密合层,膜状基材也可以为两个。

[0158] 具体而言,

[0159] 可以具备膜状基材;

[0160] 第一剥离层,形成于该膜状基材上;

[0161] 密合层,在该剥离层上涂敷上述固化性有机硅组合物使其固化而形成;以及

[0162] 第二剥离层,层叠于该密合层上。

[0163] 同样地,上述的形态的层叠体中,例如,也可以通过在膜状基材上形成的一方的剥离层上涂敷上述的固化性有机硅组合物,使其固化而形成密合层,在该密合层上层叠其他剥离层而形成。

[0164] 此外,上述的形态的层叠体中,例如,也可以通过将上述的固化性有机硅组合物夹持于第一膜状基材与第二膜状基材中,加热并通过压制或辊成型为一定的厚度后,使所述组合物固化来制造。

[0165] 第一片基材可以具备第一剥离层,或者也可以是第一片基材本身具备剥离性。同样地,第二片基材可以具备第二剥离层,或者也可以是第二片基材本身具备剥离性。在第一片基材和/或第二片基材具备第一剥离层和/或第二剥离层的情况下,固化密合层优选与第一剥离层和/或第二剥离层接触。

[0166] 作为具有剥离性的片基材,例如,可列举出:由氟树脂制膜等具有剥离性的材质构成的片基材;或由向聚烯烃膜等无剥离性或低剥离性的材质中添加有机硅、氟树脂等剥离剂而成的物质构成的片基材。另一方面,作为具有剥离层的片基材,例如,可列举出涂布有有机硅、氟树脂等剥离剂的聚烯烃膜等。

[0167] 所述层叠体例如可以通过在将固化密合层应用于被粘物后,从膜状基材剥离密合层来使用。

[0168] 密合层(固化密合层)的厚度优选为5~10000μm,其中特别优选为10μm以上或8000μm以下,其中特别优选为20μm以上或5000μm。

[0169] [显示面板或显示器用的构件]

[0170] 将本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化物可以用于层叠触摸屏或平板显示器的保护、构建以及利用,其具体的使用方法可以使用密合层(例如有机硅PSA、有机硅粘接剂以及有机硅密封剂)的公知的使用方法,没有特别限制。

[0171] 产业上的可利用性

[0172] 就本发明的固化性有机硅组合物而言,作为将其固化而成的固化物的用途,没有上述所公开的其他任何制约,具备将该组合物固化而成的固化物的膜能用于显示文字、记号、图像的各种显示装置。这样的显示装置的表面形状也可以不为平面而为曲面状或弯曲的形状,除了各种平板显示器(FPD:flat panel display)以外,可举例示出用于汽车(包含电动汽车)、航空器等的曲面显示器或曲面透过型屏幕。而且,这些显示装置可以在屏幕、显示器上附加通过手指触摸用于执行功能或程序的图标、通知显示、操作按钮来能进行输入操作的触摸面板功能。作为装置,可以应用于CRT(cathode ray tube:阴极射线管)显示器、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL(electro-luminescence:电致发光)显示器、无机EL显示器、LED显示器、表面电解显示器(SED:surface-conduction electron-emitter display)、场发射型显示器(FED:field emission display)等显示装置;利用这些的触摸面板。此外,将该组合物固化而成的固化物的与基材的密合性和粘弹性特性优异,因此能用作作为扬声器用的薄膜等换能器用构件(包含传感器、扬声器、驱动器以及发生器用)的膜或片状构件,除此以外,还能用作用于二次电池、燃料电池或太阳能电池模块的密封层或密合层。

[0173] 将本发明的固化性有机硅组合物固化而成的固化密合实质上是透明的,不会产生固化不良、固化性降低的问题,并且对各种显示设备等的基材的密合性优异。

[0174] 需要说明的是,也可以出于这些显示器表面的防伤、防污、防指纹附着、防带电、防反射、防偷窥等目的来使用具备本发明的密合层的透明的膜状基材。

[0175] 实施例(实施例1～7、比较例1～3)

[0176] 以下记载本发明的实施例和比较例。需要说明的是,在各实施例/比较例/参考例中“使其固化”是指,根据各固化条件,各组合物完全地固化。(固化反应性的有机硅组合物的制备)

[0177] 使用表1所示的各成分,制备出各实施例、比较例所示的固化反应性的有机硅组合物。需要说明的是,表1中的%全部为质量%。

[0178] (聚有机硅氧烷成分的分子量的测定)

[0179] 使用Waters公司制凝胶渗透色谱(GPC),以四氢呋喃(THF)为溶剂,以标准聚苯乙烯换算求出聚有机硅氧烷树脂等聚有机硅氧烷成分的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)。

[0180] (膜表面)

[0181] 将各组合物以固化后的厚度成为75μm的方式涂敷于PET膜(株式会社TORAY制,制品名Lumirror(注册商标)S10,厚度50μm),在140℃下使其固化2分钟。放置一天后,将所述试样切断为宽度20mm,使用辊使密合层面贴合于SUS板(PALTEK制),作为试验片。对剥下时的膜表面进行观察,将在SUS板残留有密合层(固化物)的组成判断为有胶糊残留,将在SUS板没有残留密合层的组成评价为“无胶糊残留”。将结果示于表1。

[0182] (对玻璃表面的密合性、拆卸性)

[0183] 将各组合物以固化后的厚度成为75μm的方式涂敷于PET膜(株式会社TORAY制,制

品名Lumirror(注册商标)S10,厚度50μm),在140℃下使其固化2分钟。放置一天后,将所述试样切断为宽度20mm,使用辊使密合面贴合于浮法玻璃板的新水面,作为试验片。试验片使用Orientec公司制RTC-1210拉伸试验机,使用依照JIS Z0237的180°剥离试验方法在拉伸速度300mm/min下测定了密合力(将25mm宽度下的测定换算为表示单位gf/inch),将具有1gf/25mm以上的密合力的试验片判断为有密合力,用"密合性":○示于表1。

[0184] 此外,在将之前的试验片贴合于玻璃的状态下,在85℃的烘箱中保管4小时,使用Orientec公司制RTC-1210拉伸试验机,使用依照JIS Z0237的180°剥离试验方法在拉伸速度300mm/min下测定了密合力(将25mm宽度下的测定换算为表示单位gf/inch),与初始密合力相比,将在100%至200%的范围内的样品评价为○、将200%以上且小于300%的样品评价为Δ、将300%以上的样品评价为×,在表1中表示为"拆卸性"。

[0185] (雾度值)

[0186] 将各组合物以固化后的厚度成为75μm的方式涂敷于PET膜(株式会社TORAY制,制品名Lumirror(注册商标)#10,厚度50μm,Lumirror#50),在140℃下使其固化2分钟。使用雾度计测定固化后的膜,将雾度值小于2.0的样品评价为○,将2.0以上的样品评价为×。

[0187] 在表1示出固化反应性的聚有机硅氧烷组合物的材料。需要说明的是,各成分的粘度或可塑度通过以下的方法,在室温下进行了测定。

[0188] [粘度]

[0189] 粘度(mpa·s)为使用依照JIS K7117-1的旋转粘度计测定的值,运动粘度(mm^2/s)为通过依照JIS Z8803的乌氏粘度计测定的值。

[0190] [各有机硅的结构分析]

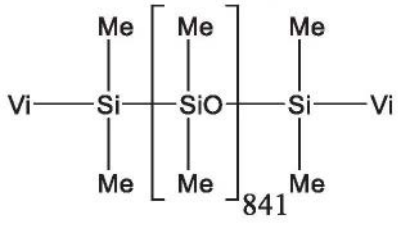
[0191] 实施例中使用的各种有机硅通过测定Bruker公司制500MHz NMR的29Si来进行结构确定。

[0192] 表中的各成分使用下述有机硅成分等。C成分的有机硅树脂预先混合其他A成分~B成分,在减压下使二甲苯馏出而使用。

[0193] (A1成分)

[0194] 由下式表示的含烯基的聚硅氧烷(乙烯基含量:0.089质量%)。

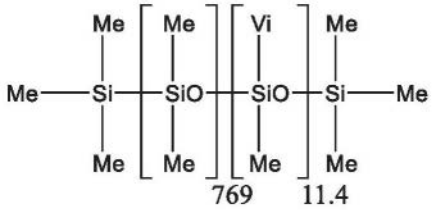
[0195] [化学式2]

[0196] 

[0197] (A2-1成分)

[0198] 由下式表示的含烯基的聚硅氧烷(乙烯基含量:0.49质量%)。

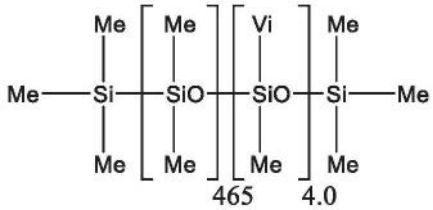
[0199] [化学式3]

[0200] 

[0201] (A2-2成分)

[0202] 由下式表示的含烯基的聚硅氧烷(乙烯基含量:0.3质量%)。

[0203] [化学式4]

[0204] 

[0205] (B成分)

[0206] 乙烯基官能性聚二甲基硅氧烷,胶状(聚合度2000),乙烯基含量0.21质量%。

[0207] (C成分)

[0208] 由$(CH_3)_3SiO_{1/2}$单元、$SiO_{4/2}$单元以及羟基构成的MQ有机硅树脂,以聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)6500,OH含量4.5摩尔%(1.0质量%)、二甲苯溶液(固体成分70质量%)。

[0209] (D1成分)

[0210] 分子链两末端由三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷(25℃下的粘度20mm2/s,SiH含量1.59%)。

[0211] (D2成分)

[0212] 分子链两末端由三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物(质均分子量1600,SiH含量0.73质量%)。

[0213] (E成分)

[0214] 铂催化剂:铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物

[0215] (铂量为40ppm的量)。

[0216] (F成分)

[0217] 有机溶剂:甲苯。

[0218] (固化延迟剂)3-甲基-1-丁炔-3-醇(表中简称为“甲基丁炔醇”)。

[0219] [表1]

[0220]

成分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3
A-1 成分	100.0	100	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
A-2 成分	40.1	39.6	39.5		182.6	89.0	40.3			
A-3 成分	45.8	45.8	46.1	38.2	154.8	249.8	45.1			
B-1 成分	7.32	7.97	7.55	33.4	0.5	0.5	7.5	157.2	208.8	0

[0221]

C成分	22.2	37.4	50.09	44.4	0	0	0	66.6	80	
D1成分	20.5	20.4	20.7	12.9	0	0	6	9.66	11.6	0.5
D2成分					11.6	10.2	0			
溶剂量*(质量%)	20	20	20	50	11.1	11.1	25	120	120	120
Si-H/Vi比	20.3	20.2	20.4	20.4	1.41	2.35	5.56	9.8	9.3	9.9
铂量ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm	40ppm
甲基丁炔醇	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
粘度(mPas)	8000	8300	8000	7400	8800	7400	9000	9000	12000	40000
膜表面的胶糊残留	无胶糊残留									
密合性**	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
拆卸性***	○	○	○	○	○	○	○	Δ	Δ	×
雾度	○	○	○	Δ	○	○	○	×	×	○

[0222] *有机溶剂(甲苯)相对于A～D成分之和100质量份的质量%。

[0223] **对玻璃表面的密合性。

[0224] ***85℃/48小时后的从玻璃表面的拆卸性

[0225] [总结]

[0226] 就实施例1～7的固化性有机硅组合物而言,即使为低溶剂型组合物,也在实用上能够充分涂敷的粘度的范围内,并且在所得到的密合层的固化性和对基材的密合性/拆卸性中,在实用上充分优异。

[0227] 另一方面,在(B)成分的量多的情况下,如比较例1、2那样,除了无法实现固化物的低雾度值以外,高温保持后的拆卸性变得不充分。此外,在缺少(B)成分的情况下,如比较例3那样,高温保持后的拆卸性显著恶化。