



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0066024
 (43) 공개일자 2019년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 77/12 (2006.01) *C08G 77/08* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) *C08G 77/46* (2006.01)
C08L 83/02 (2006.01) *C08L 83/12* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 77/12 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7011850

(22) 출원일자(국제) 2017년09월28일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2019년04월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/035208

(87) 국제공개번호 WO 2018/066448

국제공개일자 2018년04월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2016-198226 2016년10월06일 일본(JP)

(71) 출원인
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다구 오떼마치 2조메 6방 1고
 (72) 발명자
오노자와 하야토
 일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
 미 1반지 10 신에쓰 가가쿠 고교 가부시끼가이샤
 실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 겐쿠쇼 내

나카지마 츠토무
 일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
 미 1반지 10 신에쓰 가가쿠 고교 가부시끼가이샤
 실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 겐쿠쇼 내

(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물

(57) 요 약

(A) 1분자 중에 적어도 2개의 알켄일기를 갖는 오가노폴리실록세인, (B) 1분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 3개 갖는 오가노하이드로젠폴리실록세인, (C) 백금족 금속계 촉매, (D) 유기 용제, (E) 이온성 화합물, (F) (F-1): (f1) 및 (f3), (F-2): (f2) 및 (f3), 또는 (F-3): (f1), (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물, (f1) 하이드로실릴화 반응성 기, (f2) 폴리실록세인 구조, (f3) 폴리옥시에틸렌쇄를 포함하는 박리지용 또는 박리 필름 용 실리콘 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 77/20 (2013.01)

C08G 77/46 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 83/02 (2013.01)

C08L 83/12 (2013.01)

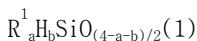
명세서

청구범위

청구항 1

(A) 1분자 중에 적어도 2개의 알켄일기를 갖고, 알켄일기 함유량이 0.001~0.2mol/100g이며, 25°C에서의 30질량% 톨루엔 희석 점도로 0.01~70Pa · s의 오가노폴리실록세인: 100질량부

(B) 1분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 3개 갖고, 하기 평균 조성식 (1)로 표시되는 오가노하이드로젠 폴리실록세인: 규소 원자에 결합한 수소 원자의 몰수가 (A) 성분의 알켄일기 몰수의 0.5~70배에 상당하는 양



(식 중, R^1 은 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이고, a는 0.1~2, b는 0.1~3이고, a+b는 1~3의 정수이고, 1분자 중에 3개 이상의 SiH기를 가지며, 25°C의 점도가 0.005~10Pa · s의 범위에 들어가도록 선택된다.)

(C) 백금족 금속계 촉매: 촉매량

(D) 유기 용제: 0~100,000질량부

(E) 이온성 화합물: 0.1~10질량부, 및

(F) 하기 (F-1), (F-2) 및 (F-3)으로부터 선택되는 화합물: 1~30질량부

(F-1): (f1) 및 (f3)을 갖는 화합물

(F-2): (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물

(F-3): (f1), (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물

(f1) 하이드로실릴화 반응성 기

(f2) 폴리실록세인 구조

(f3) 폴리옥시에틸렌체

를 포함하는 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (B) 성분의 배합량이 규소 원자에 결합한 수소 원자의 몰수가 (A) 성분의 알켄일기 몰수의 3~60배에 상당하는 양인 것을 특징으로 하는 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (G) 이행 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물.

청구항 4

종이 기재 또는 필름 기재와, 기재에 형성된 박리 부분을 갖는 박리지 또는 박리 필름으로서,

박리 부분이 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물의 경화물인 박리지 또는 박리 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대전방지성을 갖는 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 박리지나 박리 필름으로서 종이나 플라스틱 필름 등의 기재의 표면에 실리콘계 박리제가 도포되고, 가교 반응에 의해 경화 피막을 형성시켜, 접착성 또는 접착성 물질에 대한 박리성 피막을 사용하는 것이 알려져 있다. 그중에서도, 플라스틱재료의 기재 표면에 실리콘계 박리제가 도포된 것이 광학 용도나 전자전기 부품 용도에 사용되고 있다.

[0003] 그런데, 상기 기재는 대전되기 쉽고, 실리콘계 박리제를 도포하면, 대전되기 더욱 쉬워지는 경향이 있어, 마찰이나 박리에 의해 정전기를 발생하여, 접착제의 대전, 이물의 흡착, 작업성의 저하의 문제를 일으킨다. 그 때문에 박리 필름에 대하여 대전방지성의 부여가 요구되고 있다.

[0004] 대전방지성 박리 필름으로서, 기재 위에, 금속 나노 입자나 π 공액계 도전성 고분자를 포함하는 대전방지층을 설치하고, 상기 대전방지층 위에, 실리콘 수지를 포함하는 박리제층을 설치한 것이 알려져 있다. 그러나, 경우에는, 대전방지층과 박리제층을 각각 설치하기 때문에, 도공 횟수가 복수회가 되어, 고비용으로 되기 쉽고, 또한, 금속 나노 입자를 사용한 경우에는 대전방지층의 헤이즈가 높아지기 때문에, 광학 용도에는 적합하지 않았다.

[0005] 그 때문에, 박리제에 대전방지제를 배합하고, 대전방지성을 부여하는 시도가 검토되어 왔다. 대전방지제로서는 계면활성제 등의 이온 도전성 화합물이 널리 사용되고 있었지만, 이온 도전성 화합물은 도전성이 습도 의존성을 갖기 때문에, 대전방지성이 안정되지 않고, 또한 박리 기재로부터 블리드 아웃 한다고 하는 문제를 가지고 있었다. 다른 대전방지제로서는 도전성에 습도 의존성이 없고, 블리드 아웃을 일으키지 않는 π 공액계 도전성 고분자로서, 폴리 음이온을 도판트겸 계면활성제로서 참가한 π 공액계 도전성 고분자의 수분산액이 제안되었다(특허 문현 1: 일본특허 제2636968호 공보). 또한 부가 경화형 실리콘 에멀션과 싸이오펜계 도전성 고분자를 포함하는 박리제를 사용한 박리 필름이 제안되었다(특허문현 2: 일본 특개 2002-241613호 공보).

[0006] 그러나, 에멀션형 실리콘은 기재에 대한 밀착성이 낮은데다, 대량의 물을 함유하고, 도공기의 부식을 일으킬 염려가 있어, 대전방지성 박리 필름의 용도에 적용하기 어려웠다.

[0007] 그래서, 수분산액 대신에 비수계의 도전성 고분자 분산액을 사용하는 것이 고려되었다. 비수계의 도전성 고분자 분산액으로서는 폴리아닐린의 유기 용매 용액이 개시되어 있다(특허문현 3: 국제공개 제2005/052058호). 또한, π 공액계 도전성 고분자 화합물 및 폴리 음이온을 포함하는 수분산액의 물을 유기 용매로 치환하여 얻은 유기 용매 분산액이 개시되어 있다(특허문현 4: 일본 특개 2006-249303호 공보, 특허문현 5: 일본 특개 2007-254730호 공보, 특허문현 6: 일본 특개 2008-045061호 공보). π 공액계 도전성 고분자 및 폴리 음이온을 포함하는 수분산액을 동결 건조한 후, 유기 용매에 용해하여 얻은 유기 용매 분산액이 개시되어 있다(특허문현 7: 일본 특개 2011-032382호 공보).

[0008] 그러나, 특허문현 3에 기재된 유기 용매 용액에 실리콘계 박리제를 섞어 얻은 것은 용매의 선택에 따라서는 가능화 되었지만, 건조 시에, 실리콘계 박리제와, π 공액계 도전성 고분자 및 폴리 음이온의 복합체가 분리되어, 원하는 대전방지성 및 박리성을 얻어지지 않았다.

[0009] 특허문현 4~7에 기재된 유기 용매 분산액에 실리콘계 박리제를 단순히 섞은 경우에는, 실리콘계 박리제와, π 공액계 도전성 고분자 및 폴리 음이온의 복합체가 상용되지 않아, 원하는 대전방지성 및 박리성을 얻는 것은 곤란했다. 또한, 일반적으로, 실리콘의 경화 반응으로서 하이드로실릴화 반응이 이용되는데, 특허문현 4~7에 기재된 유기 용매 분산액에 실리콘계 박리제를 섞고, 가열해도 하이드로실릴화 반응이 저해되어, 실리콘의 경화되지 않아, 박리제층이 형성되지 않는다고 하는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문현 0001) 일본 특허 제2636968호 공보

(특허문현 0002) 일본 특개 2002-241613호 공보

- (특허문현 0003) 국제공개 제2005/052058호
- (특허문현 0004) 일본 특개 2006-249303호 공보
- (특허문현 0005) 일본 특개 2007-254730호 공보
- (특허문현 0006) 일본 특개 2008-045061호 공보
- (특허문현 0007) 일본 특개 2011-032382호 공보
- (특허문현 0008) 일본 특개 2016-27128호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 대전방지성과 박리성이 우수함과 아울러, 안전성 및 경화성도 우수한 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 경화 저해를 받기 어려운 축합 경화 타입의 실리콘계 박리제를 선택하여, π 공액계 도전성 고분자 화합물 및 폴리 음이온의 복합체의 유기 용매 분산액과 혼합함으로써 경화한 박리제층 형성이 가능한 것을 발견했다. 그러나, 경화 촉매로서 배합하는 주석 화합물의 안전성에 대한 문제, 및 하이드로실릴화 반응과 비교하여 경화속도가 느린 문제가 남겨져 있었다.

[0013] 또한, 예의 검토를 행한 결과, 종래의 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물에, (F-1): (f1) 하이드로실릴화 반응성 기 및 (f3) 폴리옥시에틸렌쇄, (F-2): (f2) 폴리실록세인 구조 및 (f3) 폴리옥시에틸렌쇄, 또는 (F-3): (f1) 하이드로실릴화 반응성 기, (f2) 하이드로실릴화 반응성 기 및 (f3) 폴리옥시에틸렌쇄를 갖는 화합물을 배합함으로써, 대전방지성과 박리성이 우수함과 아울러, 안전성과 경화성도 우수한 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물을 제공하는 것이 가능한 것을 발견했다.

[0014] 따라서, 하기 발명을 제공한다.

[0015] [1]. (A) 1분자 중에 적어도 2개의 알켄일기를 갖고, 알켄일기 함유량이 0.001~0.2mol/100g이며, 25°C에서의 30질량% 톨루엔 희석 점도로 0.01~70Pa · s의 오가노폴리실록세인: 100질량부

[0016] (B) 1분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 적어도 3개 갖고, 하기 평균 조성식 (1)로 표시되는 오가노하이드로젠폴리실록세인: 규소 원자에 결합한 수소 원자의 몰수가 (A) 성분의 알켄일기 몰수의 0.5~70배에 상당하는 양



[0018] (식 중, R¹은 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이고, a는 0.1~2, b는 0.1~3이고, a+b는 1~3의 정수이고, 1분자 중에 3개 이상의 SiH기를 가지며, 25°C의 점도가 0.005~10Pa · s의 범위에 들어가도록 선택된다.)

[0019] (C) 백금족 금속계 촉매: 촉매량

[0020] (D) 유기 용제: 0~100,000질량부

[0021] (E) 이온성 화합물: 0.1~10질량부, 및

[0022] (F) 하기 (F-1), (F-2) 및 (F-3)으로부터 선택되는 화합물: 1~30질량부

[0023] (F-1): (f1) 및 (f3)을 갖는 화합물

[0024] (F-2): (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물

[0025] (F-3): (f1), (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물

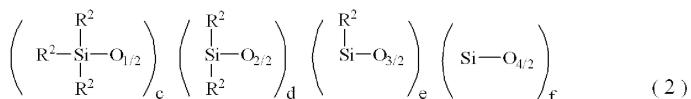
- [0026] (f1) 하이드로실릴화 반응성 기
- [0027] (f2) 폴리실록세인 구조
- [0028] (f3) 폴리옥시에틸렌쇄
- [0029] 를 포함하는 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물.
- [0030] [2]. (B) 성분의 배합량이 규소 원자에 결합한 수소 원자의 몰수가 (A) 성분의 알켄일기 몰수의 3~60배에 상당하는 양인 [1] 기재의 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물.
- [0031] [3]. (G) 이행 성분을 더 포함하는 [1] 또는 [2] 기재의 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물.
- [0032] [4]. 종이 기재 또는 필름 기재와, 기재에 형성된 박리 부분을 갖는 박리지 또는 박리 필름으로서, 박리 부분이 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물의 경화물인 박리지 또는 박리 필름.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 의하면, 대전방지성과 박리성이 우수함과 아울러, 안전성 및 경화성도 우수한 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0035] 이하, 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0036] 본 발명의 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물(이하, 실리콘 조성물로 약칭하는 경우가 있음)은 하기 (A)~(F) 성분을 갖는 실리콘 조성물이며, 부가 반응에 의해 경화하는 것이다.
- [0037] [(A) 성분]
- [0038] (A) 성분은 1분자 중에 적어도 2개의 알켄일기를 갖고, 알켄일기 함유량이 0.001~0.2mol/100g이고, 25°C에서의 30질량% 톨루엔 화석 점도로 0.01~70Pa·s의 오가노폴리실록세인이며, 하기 일반식 (2)로 표시되는 것이 바람직하다.



[0040] 상기 식 (2) 중, R^2 는 동일 또는 상이해도 되는 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기, 또는 탄소수 2~12의 산소 원자를 개재해도 되는 알켄일기로부터 선택되는 기이며, R^2 의 적어도 2개는 알켄일기이다.

[0041] 상기 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 탄소수 1~20의 1가 탄화수소기로서, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기, 사이클로헥실기 등의 바람직하게는 탄소수 5~8의 사이클로알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 바람직하게는 탄소수 6~10의 아릴기, 벤질기 등의 바람직하게는 탄소수 7~10의 아르알킬기, 또는 이들 기의 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자의 일부 또는 전부를 하이드록시기, 알콕시기, 폴리에터기, 알콕시알킬기, 에폭시기, 할로젠 원자 등으로 치환한 하이드록시프로필기, 클로로프로필기, 3,3,3-트라이플루오로프로필기 등으로부터 선택되는 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기를 들 수 있지만, 특히 박리성의 관점에서 알킬기, 아릴기인 것이 바람직하고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기가 보다 바람직하다.

[0042] 탄소수 2~12의 산소 원자를 개재해도 되는 알켄일기로서는 $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (n은 0 또는 1~10의 정수)로 표시되는 기인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 바이닐기, 프로펜일기, 뷰텐일기, 헥센일기, 옥텐일기, 데센일기를 들 수 있다. 이것들 중에서도 바이닐기가 바람직하다.

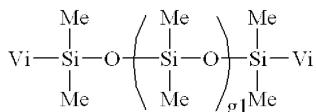
[0043] (A) 성분의 오가노폴리실록세인의 1분자 중의 알켄일기는 2개 이상이며, 2개 미만에서는 경화 후에도 미가교 분자가 남을 가능성이 높아, 경화성이 저하된다. (A) 오가노폴리실록세인 100g당의 알켄일기 함유량으로서 0.001~0.2몰이 바람직하고, 0.002~0.15몰이 보다 바람직하다. 이 함유량이 0.001몰 미만에서는 경화성이 저하되는

경우가 있고, 0.2몰을 초과하면 중박리화 되어 박리 불량으로 되는 경우가 있다.

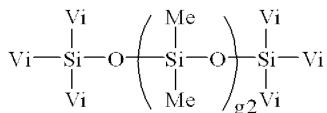
[0044] 또한 (A) 성분의 25°C에서의 점도는 30질량% 툴루엔 용액에서 0.01~70Pa · s이며, 30질량% 툴루엔 용액에서 0.01~50Pa · s인 것이 바람직하다. 0.01Pa · s 미만에서는 조성물로 했을 때의 도공성이 충분하지 않고, 70Pa · s를 초과하면 작업성이 저하된다. 또한, 본 발명에 있어서, 점도는 회전점도계에 의해 측정할 수 있다(이하 동일).

[0045] 상기 식 (2) 중의 c, d, e, f는 상기 점도의 범위로 하는 정수로부터 선택되는데, 특히, c는 2 이상, 바람직하게는 2~300, d는 100 이상, 바람직하게는 200~20,000의 정수, e는 0 이상, 바람직하게는 0~100의 정수, f는 0 이상, 바람직하게는 0~100의 정수이며, $150 \leq c+d+e+f \leq 20,000$ 이고, 바람직하게는 $200 \leq c+d+e+f \leq 15,000$ 이다.

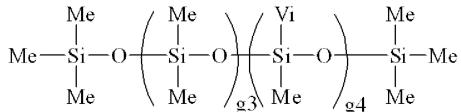
[0046] (A) 성분의 구체예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중의 Me, Vi, Ph는 각각 메틸기, 바이닐기, 페닐기를 나타낸다.



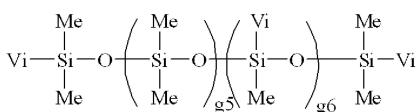
[0047] (150 ≤ g1 ≤ 2,500)



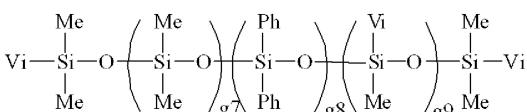
[0049] (150 ≤ g2 ≤ 10,000)



[0051] (150 ≤ g3 ≤ 19,000, 2 ≤ g4 ≤ 500)

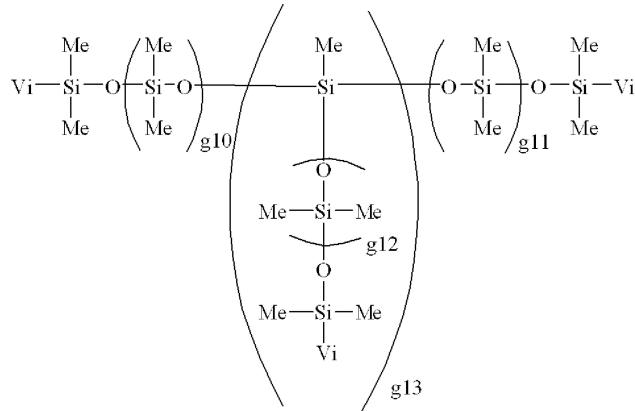


[0053] (150 ≤ g5 ≤ 19,000, 1 ≤ g6 ≤ 500)



[0056]

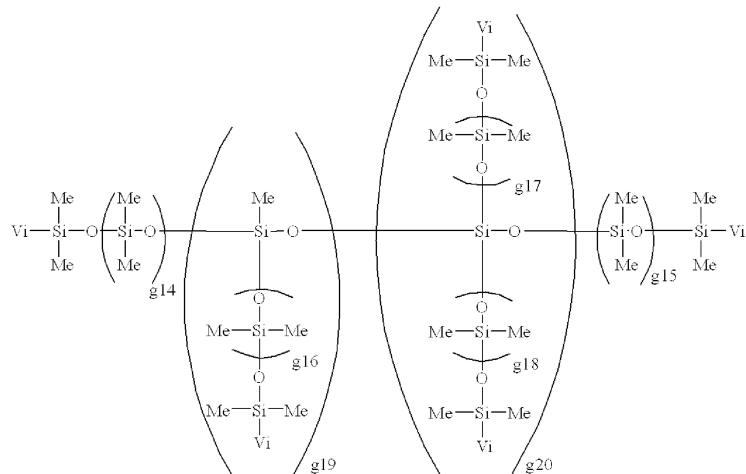
(150≤g7≤19,000, 1≤g8≤500, 1≤g9≤500)



[0057]

[0058]

(150≤g10≤5,000, 0≤g11≤5,000, 0≤g12≤500, 0≤g13≤100)



[0059]

[0060]

(150≤g14≤5,000, 0≤g15≤5,000, 0≤g16≤500, 0≤g17≤500, 0≤g18≤500, 0≤g19≤100, 0≤g20≤100)

[0061]

[(B) 성분]

[0062]

(B) 성분의 오가노하이드로젠플리실록세인은 1분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자(이하, 「SiH기」라고도 함)를 적어도 3개 갖고, 하기 평균 조성식 (1)로 표시되는 오가노하이드로젠플리실록세인이다.

[0063]

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

[0064]

(식 중, R^1 은 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이고, a는 0.1~2, 바람직하게는 0.2~1.5의 정수이고, b는 0.1~3, 바람직하게는 0.2~2의 정수이고, a+b는 1~3, 0.5~2.7의 정수이며, 25°C의 점도가 0.005~10Pa·s의 범위에 들어가도록 선택된다.)

[0065]

상기 식 (1) 중, R^1 은 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이며, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기, 사이클로헥실기 등의 바람직하게는 탄소수 5~8의 사이클로알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 바람직하게는 탄소수 6~10의 아릴기, 벤질기 등의 바람직하게는 탄소수 7~10의 아르알킬기 또는 이들 기의 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자의 일부 또는 전부를 하이드록시기, 알콕시기, 폴리에터기, 알콕시알킬기, 에폭시기, 할로젠 원자 등으로 치환한 하이드록시프로필기, 1-클로로프로필기, 3,3,3-트라이플루오로프로필기 등이 예시된다. 그중에서도 알킬기, 아릴기가 바람직하고, 부가 반응 속도 향상의 관점에서 메틸기인 것이 더욱 바람직하다.

[0066]

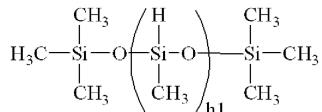
상기 식 (1)로 표시되는 오가노하이드로젠플리실록세인의 예로서는 $R^1HSiO_{2/2}$ 단위(R^1 은 상기와 동일), $HSiO_{3/2}$ 단위, 및 $R^1_2HSiO_{1/2}$ 단위의 적어도 1종을 갖고, 경우에 따라 또한 $R^1_2SiO_{2/2}$ 단위, $R^1SiO_{3/2}$ 단위, 및

$R_3^1SiO_{1/2}$ 단위의 적어도 1종을 포함하여 이루어지는 폴리머 또는 코폴리머가 예시되지만, $R^1HSiO_{2/2}$ 단위 또는 $R_2^1HSiO_{1/2}$ 단위를 합계하여 1분자 중에 적어도 3개, 바람직하게는 10~100개 갖는 것이 바람직하다. 또한, $SiO_{4/2}$ 단위를 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서 함유해도 된다.

[0067] 또한, SiH기의 함유량은 오가노폴리실록세인 중 0.1~3몰/100g, 특히 0.2~2몰/100g인 것이 바람직하다.

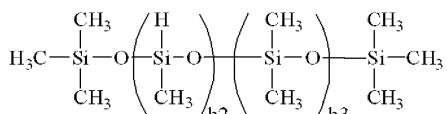
[0068] 이 오가노하이드로젠폴리실록세인은 직쇄상, 분지상, 환상의 어느 것이어도 되고, 또한 그것들의 혼합물이어도 된다.

[0069] (B) 성분의 구체적인 예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중의 Ph는 페닐기를 나타낸다.



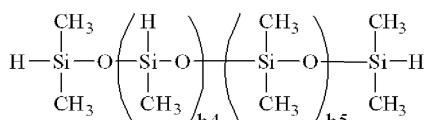
[0070]

($3 \leq h1 \leq 100$)



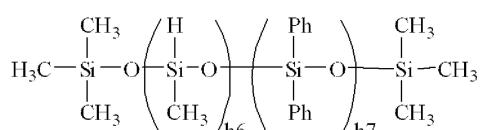
[0072]

($3 \leq h2 \leq 100$, $0 \leq h3 \leq 500$)



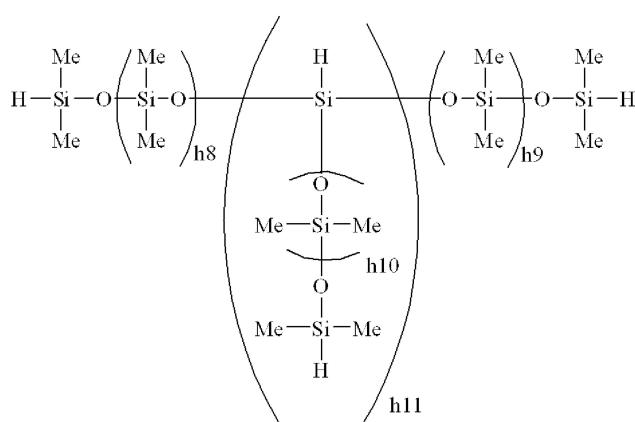
[0074]

($1 \leq h4 \leq 100$, $0 \leq h5 \leq 500$)



[0076]

($3 \leq h6 \leq 100$, $0 \leq h7 \leq 500$)



[0078]

($0 \leq h8 \leq 200$, $0 \leq h9 \leq 200$, $0 \leq h10 \leq 100$, $1 \leq h11 \leq 100$)

[0080]

(B) 성분의 배합량은 함유되는 SiH기의 몰수가 (A) 성분에 포함되는 알켄일기의 몰수의 0.5~70배에 상당하는 양이다. 몰비가 0.5보다 작으면 경화성이 저하되는데다, 기재와의 밀착성이 나빠지는 경우가 있다. 몰비가 70보다 크면 포트 라이프가 부족할 경우가 있다. (B) 성분의 배합량은 함유되는 SiH기의 몰수가 (A) 성분에 포함

되는 알켄일기의 몰수의 3~60배에 상당하는 양인 것이 바람직하고, 5~60배에 상당하는 양이 보다 바람직하다.

[0081] [(C) 성분]

(C) 백금족 금속계 촉매(부가 반응용 촉매)는 (A) 성분과 (B) 성분과의 가교 반응을 촉진하여, 경화 피막을 형성하기 위해 사용된다. 이러한 부가 반응용 촉매로서는, 예를 들면, 백금흑, 염화백금산, 염화백금산의 각종 울레핀 또는 바이닐실록세인과의 착체, 염화백금산-알코올 배위 화합물, 로듐, 로듐-울레핀 콤플렉스 등을 들 수 있다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.

[0083] 상기 부가 반응용 촉매는 촉매량이지만, 양호한 경화 피막을 얻는 점에서, (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 질량에 대하여, 백금의 양 또는 로듐의 양으로서 5~2,000ppm(질량비)이 바람직하지만, 상기 성분의 반응성 또는 원하는 경화 속도에 따라 적당히 증감시킬 수 있다.

[0084] [(D) 성분]

(D) 유기 용제는 처리용 안정성 및 각종 기재에 대한 도공성의 향상, 도공량 및 점도의 조정을 목적으로 하여 필요에 따라 배합된다. 특히 박리 필름용 실리콘 조성물로서는 바람직한 효과를 줄 수 있다. 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 아세트산에틸, 아세톤, 메틸에틸케톤, 헥세인 등의, 조성물을 균일하게 용해할 수 있는 유기 용제를 사용할 수 있다. 또한, 톤루엔, 메틸에틸케톤, 헥세인을 사용하는 것이 바람직하다. 이것들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] (D) 성분은 임의 성분으며, 0질량부이어도 된다. 유기 용제에 의한 위험성이나 안전성의 저하가 바람직하지 않은 경우에는 배합하지 않고 무용제형 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물로서의 사용도 가능하다. (D) 성분을 배합하는 경우의 양은 상기 (A) 성분 100질량부에 대하여 10~100,000질량부가 바람직하고, 10~10,000 질량부의 범위가 보다 바람직하다. 배합량이 지나치게 많으면 도공성이 저하되는 경우가 있고, 지나치게 적으면 포트 라이프가 부족한 경우가 있다.

[0087] [(E) 성분]

[0088] 본 발명은 대전방지제로서 (E) 이온성 화합물을 함유한다. 이온성 화합물은 상온에서 이온 해리성을 나타내는 화합물이며, (F) 성분과 병용함으로써, 우수한 대전방지성을 부여할 수 있다. 이온성 화합물은 알칼리 금속염, 이온 액체 등을 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.

[0089] 알칼리 금속염으로서는, 예를 들면, 리튬 이온, 소듐 이온, 포타슘 이온으로 이루어지는 양이온과, 염화물 이온, 브로민화물 이온, 아이오딘화물 이온, 테트라클로로알루미늄 이온, 헥사플루오로인산 이온, 테트라플루오로붕산 이온, 싸이오사이아네이트 이온, 과염소산 이온, p-톨루엔설폰산 이온, 트라이플루오로메테인설폰산 이온, 웬타플루오로에테인설폰산 이온, 비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 다이사이안아마이드, 트리스(트라이플루오로메틸설폰일)메타이드, 아세트산 이온, 트라이플루오로아세트산 이온 및 육불화안티모니 이온으로 이루어지는 음이온으로 구성되는 금속염이 적합하게 사용되지만, 이것에 특별히 한정되는 것은 아니다. 보다 바람직하게는, 브로민화리튬, 아이오딘화리튬, 테트라플루오로붕산 리튬, 헥사플루오로인산 리튬, 싸이오사이아네이트리튬, 과염소산 리튬, 트라이플루오로메테인설폰산 리튬, 리튬비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드 등의 리튬염이다. 이를 알칼리 금속염은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.

[0090] 이온 액체란 0~150°C의 범위 내의 어느 곳에서 액체(액상)이며, 또한, 비휘발성인 용융염을 말한다. 이온 액체는 상기 범위 내 중 어느 하나에 있어서, 액상이기 때문에, 고체의 염과 비교하여, 박리제에의 첨가, 분산 또는 용해를 용이하게 행할 수 있다.

[0091] 이온 액체로서는 질소 함유 오늄염, 유황 함유 오늄염, 인 함유 오늄염이 바람직하고, 질소 함유 오늄염이 보다 바람직하다. 각 오늄염을 구성하는 음이온 성분과 양이온 성분은 이하에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0092] 음이온 성분은 염화물 이온, 브로민화물 이온, 아이오딘화물 이온, 헥사플루오로인산 이온, 테트라플루오로붕산 이온, p-톨루엔설폰산 이온, 트라이플루오로메테인설폰산 이온, 웬타플루오로에테인설폰산 이온, N-메틸트라이플루오로메테인설폰아마이드, 비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 다이사이안아마이드, 트리스(트라이플루오로메틸설폰일)메타이드, 아세트산 이온, 트라이플루오로아세트산 이온, 또한 초강산의 공액 염기로서, 예를 들면, 일본 특개 2016-27128호 공보에 기재된, 사불화붕소산 이온, 육불화인산 이온, 염화불화붕소산 이온, 육불화안티모니산 이온, 육불화비산 이온, 육불화타우린 이온 및 육불화안티모니 이온 등을 들 수 있지만, 이것에 특별히 한정되는 것은 아니다.

- [0093] 양이온 성분은 1-뷰틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-뷰틸-2,3-다이메틸이미다졸륨, 1-메틸-3-(3-사이아노프로필)이미다졸륨, 1-메톡시에틸-3-메틸이미다졸륨, N-헥실피리디늄, 1-뷰틸-1-메틸파리디늄, 1-뷰틸-1-메틸파페리디늄, 테트라뷰틸포스포늄, 트라이헥실(테트라데실)포스포늄, 트라이메틸설포늄, 트라이메틸암모늄, 다이아이소프로필에틸암모늄, 또 4차 암모늄염으로서, 예를 들면, 일본 특개 2016-27128호 공보에 기재된, 트라이메틸도데실암모늄, 트라이메틸테트라데실암모늄, 트라이메틸헥사데실암모늄, 트라이메틸옥타데실암모늄, 트라이메틸야자유알킬암모늄, 트라이메틸-2-에틸헥실암모늄, 다이메틸에틸도데실암모늄, 다이메틸에틸테트라데실암모늄, 다이메틸에틸헥사데실암모늄, 다이메틸에틸옥타데실암모늄, 다이메틸에틸야자유알킬암모늄, 다이메틸에틸-2-에틸헥실암모늄, 메틸다이에틸도데실암모늄, 메틸다이에틸헥사데실암모늄, 메틸다이에틸옥타데실암모늄, 메틸다이에틸야자유알킬암모늄, 메틸다이에틸-2-에틸헥실암모늄, 다이메틸다이에틸암모늄, 다이메틸다이옥틸암모늄, 다이메틸다이데실암모늄, 다이메틸다이도데실암모늄, 트라이메틸올레일암모늄, 다이메틸에틸올레일암모늄, 메틸다이에틸올레일암모늄, 다이메틸데실벤질암모늄, 다이메틸도데실벤질암모늄, 다이메틸테트라데실벤질암모늄, 다이메틸헥사데실벤질암모늄, 다이메틸야자유알킬벤질암모늄, 다이메틸올레일벤질암모늄, 다이메틸-2-에틸헥실벤질암모늄, 올레아마이도에틸다이에틸암모늄, 스테아르아마이도에틸다이에틸벤질암모늄, 스테아르아마이도프로필다이메틸하이드록시에틸암모늄, 스테아릴옥시메틸파리디늄, 헥사데실옥시메틸파리디늄, 헥사데실옥시메틸파리디늄 등을 들 수 있지만, 이것에 특별히 한정되는 것이 아니다.
- [0094] 바람직하게는 트라이메틸암모늄, 다이아이소프로필에틸암모늄, 트라이메틸헥사데실암모늄, 다이메틸다이데실암모늄, 다이메틸도데실벤질암모늄, 다이메틸테트라데실벤질암모늄이다.
- [0095] 보다 구체적으로는 이온 액체로서 트라이메틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 다이아이소프로필에틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 1-뷰틸-3-메틸이미다졸륨비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 1-뷰틸-2,3-다이메틸이미다졸륨비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 1-메톡시에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 1-뷰틸-1-메틸파리디늄다이아마이드, 다이메틸다이데실암모늄테트라플루오로보레이트, 다이데실다이메틸암모늄트라이플루오로메테인설폰네이트, 트라이메틸헥사데실암모늄테트라플루오로보레이트, 다이메틸야자유알킬벤질암모늄트라이플루오로메테인설폰네이트 등, 또는 일본 특개 2016-27128호 공보에 기재된 이온 액체를 들 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 트라이메틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 다이아이소프로필에틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설폰일)이미드, 다이메틸다이데실암모늄테트라플루오로보레이트, 다이데실다이메틸암모늄트라이플루오로메테인설폰네이트, 트라이메틸헥사데실암모늄테트라플루오로보레이트, 다이메틸야자유알킬벤질암모늄테트라플루오로보레이트 및 다이메틸야자유알킬벤질암모늄트라이플루오로메테인설폰네이트이다. 이들 이온 액체는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.
- [0096] (E) 성분의 배합량은 우수한 대전방지성을 얻는 점에서, (A) 성분 100질량부에 대하여 0.1~10질량부이며, 0.2~9질량부가 보다 바람직하다. 배합량이 0.1질량부 미만이면, 대전방지성이 불충분하게 되는 경우가 있다. 배합량이 10질량부를 초과하면, 경화가 불충분하게 되는 경우가 있다.
- [0097] [(F) 성분]
- [0098] (F) 성분은 하기 (F-1)~(F-3) 중 어느 하나의 조합이다.
- [0099] (F-1): (f1) 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0100] (F-2): (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0101] (F-3): (f1), (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0102] (f1) 하이드로실릴화 반응성 기
- [0103] (f2) 폴리실록세인 구조
- [0104] (f3) 폴리옥시에틸렌쇄
- [0105] (f1)~(f3)은 각각 2종 이상을 조합해도 된다.

- [0106] 하이드로실릴화 반응성 기는 백금계 금속 촉매 등의 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에 탄소-탄소 이중결합과 규소 원자 결합 수소 원자 사이의 부가 반응에 관여할 수 있는 반응성 작용기이며, 예를 들면, 탄소 원자수 2~20의 알켄일기, 아크릴기 또는 메타크릴기 등의 탄소-탄소 이중결합을 적어도 일부에 갖는 유기 기 또는 Si-H기이다.
- [0107] (F-1): (f1) 탄소-탄소 이중결합을 적어도 일부에 갖는 유기 기 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0108] 예를 들면, 폴리에틸렌글라이콜모노알릴에터, 메톡시폴리에틸렌글라이콜모노알릴에터, 펜옥시폴리에틸렌글라이콜모노알릴에터, 폴리에틸렌글라이콜다이알릴에터, 에틸렌글라이콜모노알릴에터, 에틸렌글라이콜다이알릴에터, 폴리에틸렌글라이콜모노아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글라이콜모노아크릴레이트, 펜옥시폴리에틸렌글라이콜모노아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트, 에틸렌글라이콜모노메타크릴레이트, 에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노(2-프로피온일)에터 등을 들 수 있지만, 이것에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0109] (F-1): (f1)Si-H기 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0110] 예를 들면, 일본 특개 2016-27128호 공보에 기재된, 폴리에틸렌글라이콜모노알릴에터와 클로로다이메틸실레인의 에터화물, 폴리에틸렌글라이콜과 클로로다이메틸실레인의 에터화물, 트라이메틸올프로페인다이알릴에터와 클로로다이메틸실레인의 에터화물, 펜타에리트리톨트라이알릴에터의 EO 부가물과 클로로다이메틸실레인의 에터화물, 글라이세린모노알릴에터의 EO 부가물, 알릴아민의 EO 부가물과 클로로다이메틸실레인의 에터화물 등을 들 수 있지만, 이것에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0111] (F-2): (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0112] 예를 들면, 일본 특개 2016-27128호 공보에 기재된, 아미노 변성 실리콘과 폴리에틸렌글라이콜(이하, PEG로 약기)을 폴리아이소사이아네이트를 사용하여 반응시킨 유레테인유레아화물, 에폭시 변성 실리콘과 PEG를 다이카복실산을 사용하여 반응시킨 에스터화물, 카빈을 변성 실리콘과 PEG를 폴리아이소사이아네이트를 사용하여 반응시킨 유레테인화물, 폴리에터 변성 실리콘, 머캡토 변성 실리콘과 PEG를 폴리아이소사이아네이트를 사용하여 반응시킨 싸이오유레테인화물, 카복실 변성 실리콘 또는 카복실산 무수물 변성 실리콘과 PEG의 에스터화물 및 메틸하이드로젠헬리콘과 말단 또는 측쇄에 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 PEG를 부가 반응시킨 화합물, PEG 변성 실리콘 등을 들 수 있지만, 이것에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0113] (F-3): (f1), (f2) 및 (f3)을 갖는 화합물
- [0114] 예를 들면, 일본 특개 2016-27128호 공보에 기재된, (f1)과 (F-2)를 폴리아이소사이아네이트를 사용하여 반응시킨 유레테인유레아화물, 알릴클로라이드와 (F-2)의 에터화물, 클로로다이메틸실레인과 (F-2)의 에터화물 등을 들 수 있지만, 이것에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 본 발명에 있어서, (E), (F) 성분을 병용함으로써 우수한 대전방지성이 발현된 이유는 이하와 같이 생각할 수 있다. (F) 성분은 하이드로실릴화 반응성 기(f1)를 가짐으로써, (A) 성분 또는 (B) 성분과 반응할 수 있어, 실리콘의 피막에 받아들여진다. 또한, 폴리실록세인 구조(f2)를 가짐으로써, 경화 피막과의 상용성이 양호하여 피막 중에 분산되기 쉬워진다. (f1) 및/또는 (f2)를 갖지 않는 경우, 경화 피막과의 상용성이 나빠지기 때문에, 기재와 경화 피막의 계면이나 경화 피막 표면에 화합물이 편재해 버려, 밀착성의 저하로 이어진다.
- [0116] 이온성 화합물(E)을 단독으로 배합한 경우, 실리콘의 경화 피막과의 상용성이 나쁘기 때문에, 이온성 화합물끼리가 응집되기 쉽고, 또한 이온성 화합물은 기재와 피막의 계면, 피막 표면에 편재하는 것을 생각할 수 있다. 이 때문에 대전 방지 효과는 발현되지 않아, 기재와의 밀착성 악화나, 경화 피막으로부터의 블리드 아웃을 일으킨다. 본 발명에서는, 경화 피막 중에 폴리옥시에틸렌쇄를 갖는 화합물(F)이 분산되어 있기 때문에, 이온성 화합물도 분산되어, 기재와의 우수한 밀착성, 블리드 아웃의 억제, 우수한 대전 방지 효과를 초래한다고 추측된다.
- [0117] (F) 성분의 배합량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 1~30질량부이며, 3~25질량부가 바람직하다. 상기 범위로 함으로써 기재와의 밀착성을 손상시키지 않고 우수한 대전방지성이 발현된다.
- [0118] 본 발명의 실리콘 조성물은 상기 (A)~(F) 성분의 소정량을 배합함으로써 얻어지지만, 그 밖의 임의 성분을 필요에 따라 본 발명의 목적, 효과를 손상시키지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 실리콘계 박리제 조성물에 통상 사용되는 것으로서 공지의 것을 통상의 배합량으로 첨가할 수 있다. 그 밖의 임의 성분으로서는 (G) 이행성분, (H) 박리력 조정제, (I) 포트 라이프 연장제, 또한, 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위에서 필요에 따

라, 공지의 산화방지제, 안료, 안정제, 소포제, 밀착향상제, 증점제, 실리카 등의 무기 충전제를 배합할 수 있다.

[0119] [(G) 성분]

(G) 이행 성분은 경화 피막에 미끄럼성 및 이행성을 부여하는 성분으로, 첨가에 의해 경화 피막의 표층 근방의 대전방지제량이 증가하여, 대전방지성이 향상된다. 또한, 박리지나 박리 필름의 생산이나 2차 가공에 있어서, 경화 피막의 파손이나 열화를 방지하는데 유효하여, 경화 피막의 박리력을 보다 가볍게 하는 방법으로서도 유용하다. (G) 이행 성분으로서는 소량(예를 들면, 오가노폴리실록세인 100g당의 알켄일기 함유량으로서 0.003몰 이하)의 알켄일기를 갖거나, 전혀 갖지 않는 오가노폴리실록세인, 아크릴-실리콘계 그라프트 공중합체를 들 수 있고, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 적당히 조합하여 사용할 수 있다.

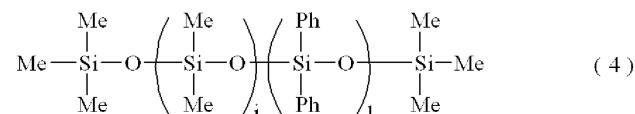
[0121] 상기 오가노폴리실록세인으로서는 하기 일반식 (3)으로 표시되는 것이 바람직하다.



[0123] (식 중, R^3 은 독립적으로 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 1가 유기 기, R^4 는 독립적으로 알킬기, 수산기, 알콕시기 또는 알켄일기, R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 지방족 불포화 결합을 함유하지 않는 1가 유기 기, i 는 각각 독립적으로 1~3의 정수이며, j , k , l 은 오가노폴리실록세인의 25°C에서의 점도를 30질량% 톨루엔 희석 점도로 100Pa·s 이하의 범위로 하는 정수로부터 선택된다.)

[0124] 측쇄에는 작용기를 갖지 않고 주로 다이메틸실록세인 단위로 이루어지는 주골격으로 하는 것이 목적에 적합하다. 또한, 말단에는 작용기를 갖지 않는 편이 미끄럼성에는 효과적이지만, 갖게 함으로써 잔류접착을 높게 할 수 있다. 작용기로서는 알켄일기 이외에 (B) 성분인 SiH기와 반응할 수 있는 수산기, 가수분해에 의해 반응 가능한 알콕시기도 사용할 수 있다.

[0125] 상기 오가노폴리실록세인의 구체예로서는 하기 일반식 (4)로 표시되는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중의 Me, Ph는 각각 메틸기, 폐닐기를 나타낸다.



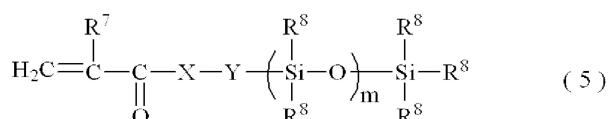
[0126] ($10 \leq j \leq 20,000$, $0 \leq l \leq 500$)

[0128] 본 발명에서 사용되는 아크릴-실리콘계 그라프트 공중합체는 아크릴기 및/또는 메타크릴기를 갖는(이하, (메타)아크릴기라고도 함) 오가노폴리실록세인 화합물(Ga)과 1분자 중에 1개의 라디칼 중합성 기를 갖는 라디칼 중합성 모노머(Gb)와의 공중합체이다. 중량평균 분자량은 1,000~100,000이 바람직하다.

[0129] 이 공중합체의 중량평균 분자량은 톨루エン을 전개용매로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, 「GPC」라고 약칭)의 측정결과로부터 폴리스타이렌 환산으로 1,000~100,000이고, 바람직하게는 1,500~50,000이며, 보다 바람직하게는 2,000~30,000이다. 중량평균 분자량이 1,000 미만에서는 잔류접착률이 저하되고, 100,000을 초과하면 실리콘 조성물에의 분산성이 저하된다.

[0130] [(Ga) 성분: (메타)아크릴기를 갖는 오가노폴리실록세인 화합물]

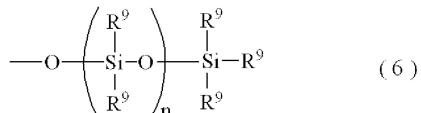
[0131] 본 발명에서 사용되는 오가노폴리실록세인 화합물(Ga)은 (메타)아크릴기를 갖는 것인 한 특별히 제한되지 않지만, 1분자 중에 1개의 라디칼 중합성 기를 갖는 라디칼 중합성 모노머(b)와의 공중합의 용이함, 오가노폴리실록세인 화합물 자체의 합성의 용이함, 및 박리력 제어 성분의 효과 등의 점에서, 하기 일반식 (5)로 표시되는 라디칼 중합성 실리콘 매크로 모노머인 것이 바람직하다.



[0132] 상기 일반식 (5) 중, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기이며, X는 산소 원자, NH기 및 유황 원자로부터 선택되는 2가

의 작용기이다. Y는 탄소수 1~12, 바람직하게는 1~10의 산소 원자를 개재해도 되는 2가 탄화수소기이며, 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기(트라이메틸렌기, 메틸에틸렌기), 뷔틸렌기(테트라메틸렌기, 메틸프로필렌기), 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기 등의 알킬렌기, 페닐렌기 등의 아릴렌기, 이들 기의 2종 이상의 조합(알킬렌·아릴렌기 등), $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)CH_2-O-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 등을 들 수 있다. Y로서는 에틸렌기, 프로필렌기, 뷔틸렌기가 바람직하다. m은 0~1,000, 바람직하게는 0~500, 보다 바람직하게는 0~200의 정수이다.

- [0134] R^8 은 동일하여도 상이하여도 되는, 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~18의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기, 수소 원자, 수산기, 탄소수 1~10, 바람직하게는 1~8의 알콕시기, 또는 하기 일반식 (6)으로 표시되는 치환기이다.

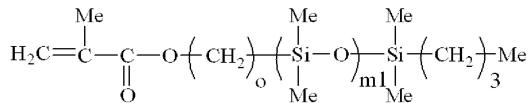


- [0135]

- (식 중, R^9 는 동일하여도 상이하여도 되는, 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~18의 비치환 또는 치환의 1가 탄화 수소기, 수소 원자, 수산기, 또는 탄소수 1~10, 바람직하게는 1~8의 알콕시기이다. n 은 0~300의 정수이다.)

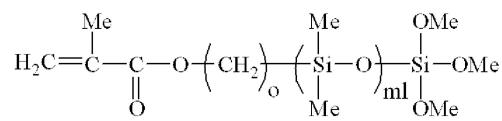
- [0137] 여기에서, R^8 , R^9 의 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기로서, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 뷰틸기 등의 알킬기, 사이클로헥실기 등의 사이클로알킬기, 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기, 벤질기, 폐네틸기 등의 아르알킬기, 또는 이를 기의 탄소 원자에 결합하고 있는 수소 원자의 일부 또는 전부를 하이드록시기, 사이아노기, 할로젠 원자 등으로 치환한 하이드록시프로필기, 사이아노에틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트라이플루오로프로필기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~10의 알콕시기로서, 구체적으로는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 뷰톡시기 등을 들 수 있다. R^8 로서 바람직하게는 알킬기 또는 아릴기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기이다. R^9 로서 바람직하게는 알킬기 또는 아릴기, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~5의 알킬기이다. n 은 0~300, 바람직하게는 0~100, 보다 바람직하게는 0~50의 정수이다.

- [0138] (Ga) 성분의 구체예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중의 Me, OMe, Ph는 각각 메틸기, 메톡시기, 폐닐기를 나타낸다.



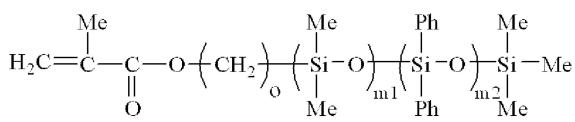
- [0139]

- ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1 \leq 1,000$)



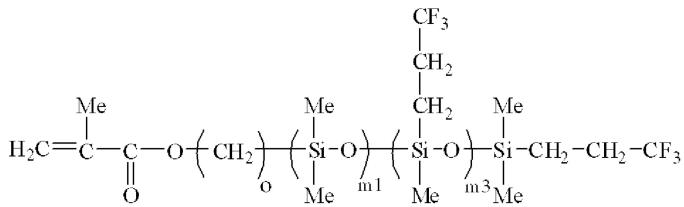
- [0141]

- ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1 \leq 1,000$)

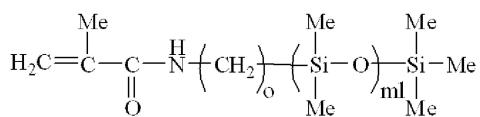


- [0143]

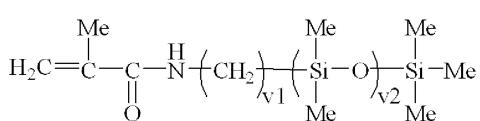
[0144] ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1 \leq 1,000$, $0 \leq m2 \leq 1,000$, $0 \leq m1+m2 \leq 1,000$)



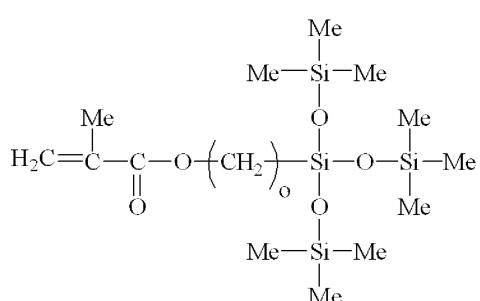
[0146] ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1 \leq 1,000$, $0 \leq m3 \leq 1,000$, $0 \leq m1+m3 \leq 1,000$)



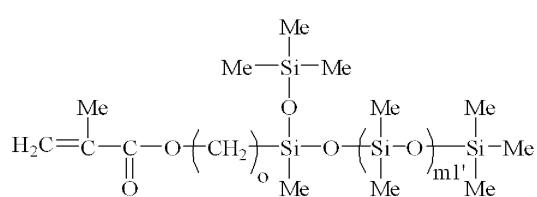
[0148] ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1 \leq 1,000$)



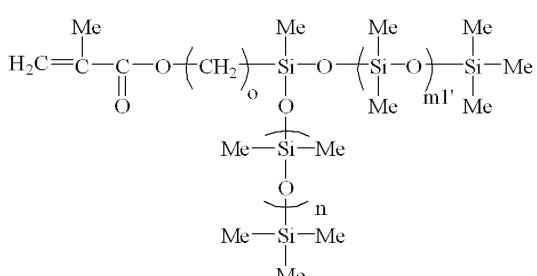
[0150] ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1 \leq 1,000$)



[0152] ($1 \leq o \leq 12$)



[0154] ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1' \leq 999$)



[0156] ($1 \leq o \leq 12$, $0 \leq m1' \leq 999$, $0 \leq n \leq 300$)

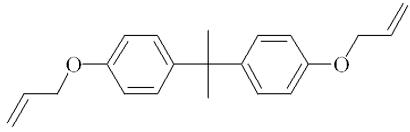
[0157] [(Gb) 성분: 라디칼 중합성 모노머]

[0158] 본 발명에서 사용되는 라디칼 중합성 모노머(Gb)는 1종 단독이어도, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 되고, 라디칼 중합성 기를 1분자 중에 1개 갖는 화합물이면 특별히 제한되지 않는다.

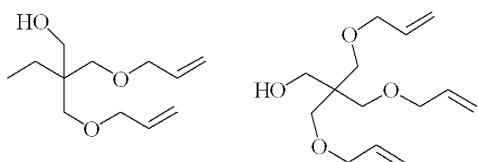
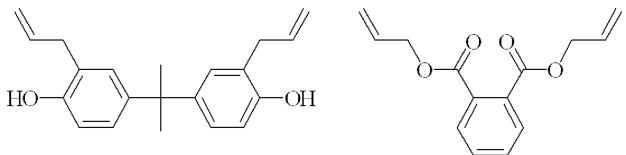
- [0159] (Gb) 성분으로서는 아크릴, 메타크릴, 스타이릴, 신남산에스터, 바이닐, 알릴 등의 라디칼 중합성 기를 1분자 중에 1개 갖는 화합물을 예시할 수 있고, 구체적으로는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-뷰틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 아이소본일(메타)아크릴레이트, 트라이플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 폐플루오로뷰틸에틸(메타)아크릴레이트, 폐플루오로옥틸에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산의 에스터 화합물류; 글라이시딜(메타)아크릴레이트, β -메틸글라이시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 라디칼 중합성 모노머; 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸(메타)아크릴레이트 등의 수산기 함유 라디칼 중합성 모노머; γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필다이메틸메톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이뷰톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이아이소프로펜옥시실레인, γ -아크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 아크릴옥시메틸트라이메톡시실레인, γ -아크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, γ -아크릴옥시프로필메틸다이에톡시실레인, 스타이릴트라이메톡시실레인, 스타이릴트라이에톡시실레인, α -메틸스타이릴트라이메톡시실레인 등의 라디칼 중합성 실레인 화합물; 폴리옥시알킬렌기 함유 라디칼 중합성 모노머; 글라이세롤(메타)아크릴레이트가 예시된다.
- [0160] 박리력 제어 성분에 의해 얻어지는 경박리 효과, 고잔류집착률 효과를 고려하면, 탄소수 1~30의 알킬(메타)아크릴레이트를 함유하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 메틸(메타)아크릴레이트를 함유하는 것이다.
- [0161] [(Ga) 성분/(Gb) 성분비]
- [0162] (메타)아크릴기를 갖는 오가노폴리실록세인 화합물(Ga)과 1분자 중에 1개의 라디칼 중합성 기를 갖는 라디칼 중합성 모노머(Gb)의 중합 질량 비율 [(Ga)/(Gb)]는 30/70~99/1의 범위 내에 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40/60~97/3, 더욱 바람직하게는 50/50~95/5이다. 중합 질량 비율 [(a)/(b)]가 30/70보다 작아지면 실리콘 성분이 적어지기 때문에, 실리콘 조성물에의 상용성이 저하되어, 박리력 제어 성분이 분리되는 경우가 있다. 또한 99/1보다 커지면 경박리 효과가 저하되는 경우가 있다.
- [0163] [아크릴-실리콘계 그라프트 공중합체의 합성 방법]
- [0164] (메타)아크릴기를 갖는 오가노폴리실록세인 화합물(Ga)과 1분자 중에 1개의 라디칼 중합성 기를 갖는 라디칼 중합성 모노머(Gb)를 포함하는 모노머 원료의 공중합은 벤조일페온사이드, 다이큐밀페온사이드, 라우로일페온사이드, 2-에틸페온시헥산산(tert-뷰틸 등의 과산화물류, 2,2'-아조비스(2-메틸뷰티로나이트릴) 등의 아조계 화합물 등의 통상의 라디칼 중합개시제의 존재하에 행해지고, 용액 중합법, 유화 중합법, 혼탁 중합법, 괴상 중합법의 어느 방법을 적용하는 것도 가능하다.
- [0165] 본 발명에서는, 이들 중합법 중, 특히 용액 중합법이 얻어지는 아크릴-실리콘계 그라프트 공중합체의 문자량을 최적 범위로 조정하는 것이 용이하기 때문에 바람직하다. 이 경우에 사용되는 용매로서는 벤젠, 툴루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소뷰틸케톤 등의 케톤류, 아세트산 에틸, 아세트산 n-뷰틸, 아세트산 아이소뷰틸 등의 에스터류, 에탄올, 아이소프로판올, n-뷰탄올, 아이소뷰탄올 등의 알코올류 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0166] 중합 온도는 50~180°C의 범위가 바람직하고, 특히 60~120°C의 범위가 바람직하다. 이 온도 조건하이면, 1~10시간 정도로 중합 반응을 완결시킬 수 있다. 공중합 용액으로부터 공중합체를 추출하는 방법은 특별히 제한은 없지만, 용매를 증발시키는 방법, 공중합 용액에 물, 메탄올 등의 빙용매를 첨가하여, 공중합체를 석출시키고, 건조시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0167] (G) 성분을 배합하는 경우의 배합량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~20질량부이며, 보다 바람직하게는 0.1~15질량부이다. 상기 배합량으로 함으로써 박리력 제어 효과를 더 얻을 수 있다.
- [0168] [(H) 성분]
- [0169] (H) 박리력 조정제는 처리용 속에 잔존하는 SiH기를 감소시켜 박리력을 가볍게 하는, 또는 가교 밀도를 높여 밀착성을 향상시킬 목적으로 사용된다. 이 목적에는, 1분자 중에 적어도 2개의 알켄일기를 갖고, 알켄일기 함유량이 (A) 성분의 알켄일기 함유량의 5~1000배에 상당하는 양이며, 25°C에서의 점도가 1Pa·s 미만 또는 30질량% 툴루엔 희석 점도로 0.1Pa·s 미만의 화합물이 사용된다.
- [0170] (H) 성분을 배합하는 경우, 그 배합량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 0.1~20질량부가 바람직하고, 0.1~15질

량부가 보다 바람직하다. 상기 범위에서 목적으로 하는 박리력을 조정할 수 있다.

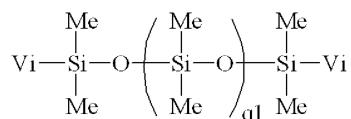
- [0171] 박리력 조정제로서의 구체적인 예로서는 이하의 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 또한, 하기 식 중의 Me, Vi, Ph는 각각 메틸기, 바이닐기, 페닐기를 나타낸다.



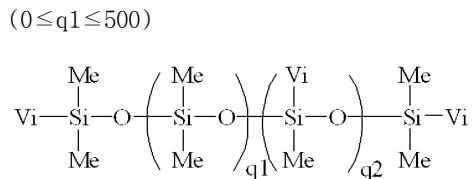
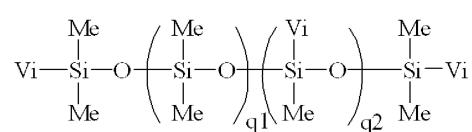
[0172]



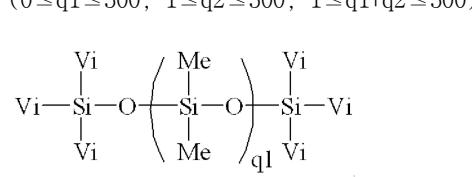
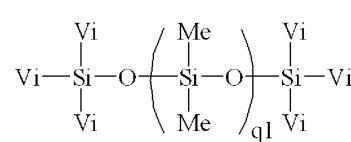
[0173]



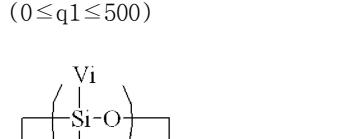
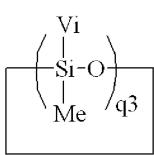
[0174]

[0175] ($0 \leq q_1 \leq 500$)

[0176]

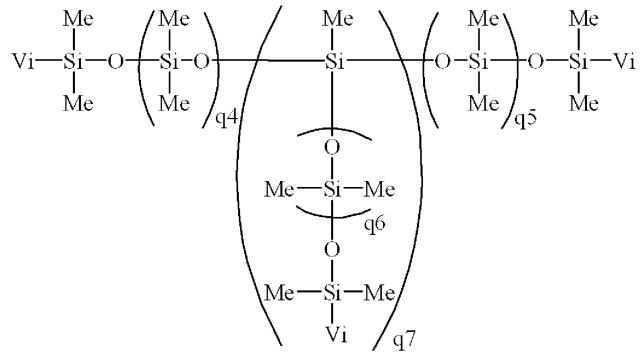
[0177] ($0 \leq q_1 \leq 500, 1 \leq q_2 \leq 500, 1 \leq q_1+q_2 \leq 500$)

[0178]

[0179] ($0 \leq q_1 \leq 500$)

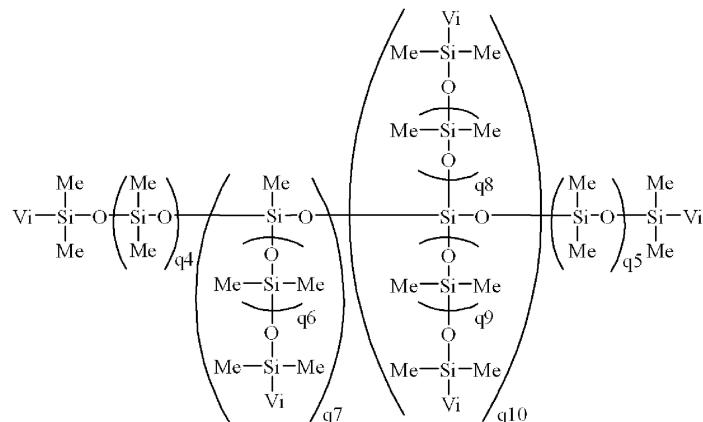
[0180]

[0181] (3≤q3≤6)



[0182]

(0≤q4≤200, 0≤q5≤200, 0≤q6≤100, 1≤q7≤30, 2≤q4+q5+((q6+2)×q7)≤500)



[0184]

(0≤q4≤200, 0≤q5≤200, 0≤q6≤100, 0≤q7≤30, 0≤q8≤100, 0≤q9≤100, 1≤q10≤30, 3≤q4+q5+((q6+2)×q7)+((q8+q9+3)×q10)≤500)

[0185]

포트 라이프 연장제로서는, 예를 들면, 각종 유기 질소 화합물, 유기 인 화합물, 아세틸렌계 화합물, 옥심 화합물, 유기 클로로 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들면, 3-메틸-1-뷰타인-3-올, 3,5-다이메틸-1-헥신-3-올, 3-메틸-1-펜텐-3-올, 페닐뷰틴올 등의 아세틸렌계 알코올, 3-메틸-3-1-펜텐-1-인, 3,5-다이메틸-1-헥신-3-인 등의 아세틸렌계 화합물, 이들 아세틸렌계 화합물과 알콕시실레인 또는 실록세인 혹은 하이드로젠헬레인과의 반응물, 테트라메틸바이닐실록세인 환상체 등의 바이닐실록세인, 벤조트라이아졸 등의 유기 질소 화합물 및 그 밖의 유기 인 화합물, 옥심 화합물, 유기 크로뮴 화합물 등을 들 수 있다.

[0186]

(I) 성분의 배합량은 양호한 포트 라이프가 얻어지는 양이면 되고, 일반적으로 (A) 성분 100질량부에 대하여 0.01~10질량부가 바람직하다.

[0187]

[제조 방법]

[0188]

실리콘 조성물의 조제는 (A), (B), (D), (E), (F) 성분 및 임의 성분을 미리 균일하게 혼합한 후, (C) 성분을 사용 직전에 첨가하는 방법이 포트 라이프의 면에서 바람직하다.

[0189]

본 발명의 실리콘 조성물은 부가 반응 경화형이며, 조성물 및 그 경화물은 대전방지 효과를 갖는 대전방지성 박리지용 또는 박리 필름용 실리콘 조성물이다.

[0190]

[박리 시트]

[0191]

박리 시트는 기재와, 기재에 형성된 박리 부분을 갖고, 박리 부분이 상기 실리콘 조성물의 경화물이다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 종이 기재 또는 필름 기재와, 이 기재에 형성된 상기 실리콘 조성물의 경화물로 이루어지는 박리층을 갖는 박리지 또는 박리 필름이다. 박리층은 상기 기재의 적어도 1면에 형성되어 있으면 되고, 편면이어도 양면이어도 된다. 본 발명의 실리콘 조성을 사용함으로써 대전방지성 박리 시트가 얻어진다.

[0192]

본 발명의 실리콘 조성물의 경화물의 표면저항률은 인가전압 500V, 온도 23±3°C, 습도 45±5%의 조건하에서, 5

$\times 10^{12} \Omega/\square$ 이하가 바람직하고, $5 \times 10^{11} \Omega/\square$ 이하가 보다 바람직하다.

[0195] 종이 기재로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 라미네이트지, 글라신지, 상질지, 크라프트지, 클레이코트지 등 각종 코트지, 유포 등의 합성지를 들 수 있다. 필름 기재로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리염화바이닐, 폴리바이닐알코올, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리뷰틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아크릴, 폴리카보네이트, 폴리불화바이닐리텐, 폴리아릴레이트, 스타이렌계 엘라스토머, 폴리에스터계 엘라스토머, 폴리에터설폰, 폴리에터이미드, 폴리에터에터케톤, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아릴레이트, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 셀룰로오스트라이아세테이트, 및 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트 등의 플라스틱 필름을 들 수 있다. 그 중에서도, 투명성, 가요성, 오염 방지성 및 강도 등의 점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트가 바람직하다.

[0196] 기재의 두께는 $2\sim500\mu\text{m}$ 의 범위에서 적당히 선정되며, 기재와 박리층의 합계인 박리 시트(박리지 또는 박리 필름)의 두께는 $2\sim500\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $10\sim100\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 「기재 및 박리 시트의 두께」는 다이얼 게이지, 초음파 두께계 등, 공지의 두께 측정기(씨크니스 게이지)에 의해 측정할 수 있다. 박리층의 두께는 $0.05\sim5.0\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.1\sim2.0\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 여기에서 「박리제층의 두께」란 형광 X선 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.

[0197] 박리 시트의 제조 방법은 기재의 적어도 1면, 예를 들면, 편면 또는 양면에 실리콘 조성물을 도포하는 공정과, 이 실리콘 조성물을 건조하여 경화시켜, 박리층을 형성하는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다. 도포 방법으로서는, 예를 들면, 바 코터, 그라비아 코터, 에어나이프 코터, 롤 코터, 와이어 바 등의 도공기를 사용하는 방법이 적용된다. 도포량으로서는 특별히 제한은 없지만, 통상은 고형분으로서 $0.1\sim5.0\text{g}/\text{m}^2$ 의 범위로 된다. 건조하는 방법으로서는 가열함으로써 휘발 성분이나 용제 성분을 제거하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는 열풍 건조기, IR 건조기 등을 들 수 있다. 혹은 그대로 상온에서 방치해도 된다. 건조할 때의 온도는 $50\sim200^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $70\sim180^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하다. 건조할 때의 시간은 1~120초가 바람직하고, 5~90초가 보다 바람직하다. 본 발명의 실리콘 조성물은 경화성도 우수하기 때문에, 도공·경화시키면 1회의 도공 공정으로 대전 방지성과 박리성을 부여할 수 있다.

[0198] 본 발명의 박리 시트는 대전방지성과 박리성이 모두 우수한 것으로 된다. 그 때문에 광학용이나 전자전기 부품 용의 점착 시트로서 사용하는 것이 바람직하다. 대전방지성 박리 필름의 점착 시트로서의 사용 방법은 박리 시트를 광학용이나 전자전기 부품에 접착시키는 것을 포함한다.

실시예

[0200] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기 예에 있어서, 부는 질량부를 나타낸다.

[0201] 실리콘 조성물 및 박리 필름의 조제

<사용 원료>

(A 성분)

(A-1)

[0205] $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 로 표시되는 다이메틸바이닐실록세인 단위 0.02몰%, $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 메틸바이닐실록세인 단위가 0.48몰%, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 다이메틸실록세인 단위가 97.7몰%, $(\text{Ph})_2\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 다이페닐실록세인 단위가 1.80몰%로 구성되어 있는 오가노폴리실록세인

[0206] 30질량% 톨루エン 용액의 25°C 에서의 점도가 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$

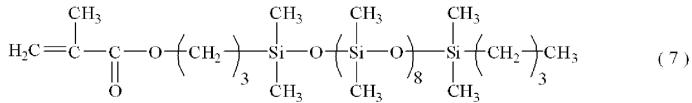
[0207] 알켄일기 합유량=0.0065몰/100g

(A-2)

[0209] $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 로 표시되는 다이메틸바이닐실록세인 단위 0.02몰%, $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 메틸바이닐실록세인 단위가 2.98몰%, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 다이메틸실록세인 단위가 97.00몰%로 구성되어 있는 오가노폴리실록세인

- [0210] 30질량% 툴루엔 용액의 25°C에서의 점도가 10Pa · s
- [0211] 알켄일기 함유량=0.040몰/100g
- [0212] (B 성분)
- [0213] (B-1)
- [0214] $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 로 표시되는 트라이메틸실록세인 단위 2몰%, $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 로 표시되는 메틸하이드로젠헬록세인 단위 58몰%, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 다이메틸실록세인 단위 20몰%, $(\text{Ph})_2\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 다이페닐실록세인 단위 20몰%로 이루어지는 오가노하이드로젠플리실록세인
- [0215] 25°C에서의 점도가 0.7Pa · s
- [0216] SiH 함유량=0.64몰/100g
- [0217] (B-2)
- [0218] $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 로 표시되는 트라이메틸실록세인 단위 5몰%, $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 로 표시되는 메틸하이드로젠헬록세인 단위 95몰%로 이루어지는 오가노하이드로젠플리실록세인
- [0219] 25°C에서의 점도가 0.02Pa · s
- [0220] SiH 함유량=1.6몰/100g
- [0221] (C 성분)
- [0222] 촉매로서 백금-바이닐실록세인 착체
- [0223] (D 성분)
- [0224] 툴루엔과 헥세인의 질량비 1:1 혼합 용제
- [0225] (E 성분)
- [0226] (E-1) 다이메틸다이n-데실암모늄테트라플루오로보레이트
- [0227] (E-2) 다이아이소프로필에틸암모늄비스(트라이플루오로메테인설휠일)이미드
- [0228] (E-3) 리튬비스(트라이플루오로메테인설휠일)이미드
- [0229] (F1-1) 유니옥스 PKA-5001(니치유 가부시키가이샤제 폴리에틸렌글라이콜모노알릴에터, 평균 분자량 200)
- [0230] (F1-2) 유니옥스 AA-480R(니치유 가부시키가이샤제 폴리에틸렌글라이콜다이알릴에터, 평균 분자량 500)
- [0231] (F2) KF-6017(신에츠카가쿠고교 가부시키가이샤제, 폴리에터 변성 실리콘)
- [0232] (F3의 조제예)
- [0233] 교반기, 온도계, 환류 냉각기, 적하 장치를 구비한 유리제 반응 장치에, 알릴알코올에틸렌옥사이드 부가물 11.2부(2몰)와 카복실 변성 실리콘 오일(신에츠카가쿠고교사제 「X-22-162C」) 41부(1몰), 및 에스터화 촉매(나칼라이테스크사제 「p-톨루엔설휠산 일수화물」) 0.3부를 일괄하여 투입하고, 온도를 $180 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 질소 기류하에서 생성하는 물을 중류 제거하면서 24시간 반응시켜, 알릴기 함유 PEG 변성 실리콘(F3)을 얻었다.
- [0234] (F') PEG#600(니치유 가부시키가이샤제, 폴리에틸렌글라이콜, 평균 분자량 600): 비교 성분
- [0235] (G-1)
- [0236] $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 로 표시되는 다이메틸바이닐실록세인 단위 0.03몰%, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 로 표시되는 다이메틸실록세인 단위가 99.7몰%로 구성되어 있는 오가노플리실록세인(30질량% 툴루엔 용액의 25°C에서의 점도가 10Pa · s)
- [0237] [(G-2)의 조제예]
- [0238] 교반기, 온도계, 환류 냉각기, 적하 장치를 구비한 유리제 반응 장치에, 툴루엔 30.0질량부를 장입하고, 90~100°C로 가열 후, 하기 식 (7)로 표시되는 라디칼 중합성 실리콘 매크로 모노머 55.7질량부(0.067mol), 메틸메타크릴레이트 9.8질량부(0.098mol), 2-에틸페옥시헥산산tert-뷰틸 2.5질량부(0.012mol) 및 툴루엔 51.8질량부의

혼합물을 질소 통기하에 4시간 걸쳐 적하했다. 또한 90~100°C에서 2시간 중합 후, 2-에틸페옥시헥산산tert-뷰틸 0.4질량부(0.002mol)를 가하고, 2시간 중합을 행했다. 이어서 진공 건조기 중에서 150°C/10mmHg의 조건으로 건조하여, 아크릴-실리콘계 그라프트 공중합체(G-2)를 얻었다. GPC에 의한 폴리스타이렌 환산의 중량평균 분자량은 12,000이었다.



[0240] (H 성분)

[0241] 3-메틸-1-뷰타인-3-올

[0242] [실시예 1~12, 비교예 1~7]

[0243] 상기에 나타내는 (A)~(H) 성분을 원료로서 사용하고, 이하의 수순으로 도공 조성물을 조제했다.

[0244] (A), (B), (E), (F), 필요에 따라 (G) 성분을 표의 배합비에 따라 플라스크에 취하고, (D) 3,200질량부, (H) 5 질량부를 가하고, 교반하여 용해했다. 얻어진 용액에, (C) 성분을 표의 배합비에 따라 가하고, 교반 혼합함으로써 도공용의 조성물을 얻었다. 이 조성물을 사용하여 후술의 방법으로 도공품을 제작하고 평가했다.

[0245] <평가>

[0246] 각 예의 박리제에 대하여, 경화성, 박리에 필요로 하는 힘(이하, 「박리 강도」라고 한다.), 잔류접착률, 표면 저항률을 이하의 방법에 의해 평가 또는 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0247] [경화성(경화 직후의 밀착성)]

[0248] 얻어진 조성물을 두께 38 μm 의 PET 필름에, 바 코터를 사용하여 고형분으로 0.3g/ m^2 도포하고, 120°C의 열풍식 건조기 속에서 1분간 가열하여 박리층을 형성했다. 그 박리층을 손가락으로 10회 문지른 후, 흐림 및 탈락의 유무를 육안으로 관찰하고, 이하의 기준으로 평가했다.

[0249] A: 흐림 및 탈락은 보이지 않았다.

[0250] B: 약간 흐림 및 탈락이 보였다.

[0251] C: 흐림 또는 탈락이 보였다.

[0252] [박리 강도]

[0253] 상기 경화성 평가와 동일하게 하여 박리층을 형성하고, FINAT법에 준거하여 이하 수순으로 평가했다.

[0254] 박리제층의 표면에 폭 25mm 접착테이프(Tesa 7475 테이프, Tesa Tape. Inc제 상품명)를 붙이고, 25°C의 건조기 중 70g/ cm^2 의 하중을 걸고 20시간 가열 처리했다. 30분 정도 공냉한 후, 인장시험기(가부시키가이샤 시마즈세 사쿠쇼제 DSC-500형 시험기)를 사용하여 180°의 각도, 박리속도 0.3m/분으로 Tesa 7475 테이프를 잡아당겨, 박리시키는데 요하는 힘(N/25mm)을 측정했다.

[0255] [잔류접착률(%)]

[0256] 상기 경화성 평가와 동일하게 하여 박리층을 형성하고, 박리층의 표면에 폴리에스터 접착테이프(닛토 31B, 닛토 덴코(주)제 상품명)를 올려놓고, 이어서, 그 접착테이프 위에 1,976Pa/ cm^2 의 하중을 올려놓고, 박리제층에 폴리에스터 접착테이프를 첨합했다. 그 후, 70°C에서 20시간 가열 처리하고 나서, 박리제층으로부터 폴리에스터 접착테이프를 벗기고, 그 폴리에스터 접착테이프를 스테인리스판에 접부했다. 이어서, 인장시험기를 사용하여, 스테인리스판으로부터 폴리에스터 접착테이프를 박리하여, 박리강도 X를 측정했다.

[0257] 또한, 박리제층에 첨합하지 않은 폴리에스터 접착테이프를 스테인리스판에 붙이고, 인장시험기를 사용하여, 스테인리스판으로부터 폴리에스터 접착테이프를 박리하여, 박리강도 Y를 측정했다.

[0258] 그리고, (박리강도 X/박리강도 Y) × 100(%)의 식으로부터 잔류접착률을 구했다.

[0259] 잔류접착률이 높을수록 박리제층의 박리성이 우수하고, 박리제층에 첨합하는 것에 의한 폴리에스터 접착테이프

의 접착력 저하가 억제, 즉 피막으로부터의 블리드 아웃이 억제되어 있는 것을 나타낸다.

[0260] [표면저항률]

[0261] 미츠비시카가쿠사제 하이레스타 MCP-HT450을 사용하고, 프로브 타입 UR-100, 인가전압 500V, 온도 $23\pm3^{\circ}\text{C}$, 습도 $45\pm5\%$ 의 조건하에서 측정했다. 또한, 표 중의 「 Ω/\square 」는 「 $\Omega/\text{sq.}$ 」를 의미한다.

표 1

조성(질량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
(A-1)	100	100		100	100	
(A-2)			100			100
(B-1)	8	16		8	16	
(B-2)			10			10
(C)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
(D)	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200
(E-1)	1			1		3
(E-2)		1			6	3
(E-3)			1			
(F1-1)	15				15	
(F1-2)		15				15
(F2)			15			
(F-3)				15		
(H)	5	5	5	5	5	5
수소 원자 몰수	0.0512	0.1024	0.1600	0.0512	0.1024	0.1600
알켄일 기 몰수	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065	0.0065	0.0400
수소 원자/알켄일 기	7.9	15.8	4.0	7.9	15.8	4.0
경화성 (경화 직후의 밀착성)	A	A	A	A	A	A
박리 강도(N/25 mm)	0.83	1.32	0.28	0.75	1.56	0.23
잔류 접착률(%)	98	99	96	99	97	95
표면 저항률(Ω/\square)	4×10^{11}	2×10^{11}	3×10^{11}	2×10^{11}	5×10^{10}	3×10^{10}

[0262]

표 2

조성(질량부)	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
(A-1)	100	100	100		100	100
(A-2)				100		
(B-1)			16		10	10
(B-2)	13	24		20		
(C)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.04	0.15
(D)	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200
(E-1)	1			2		1
(E-2)		1	1	2	1	1
(F1-1)			15			
(F1-2)				15		
(F2)	15				15	
(F3)		15				15
(G-1)			10			
(G-2)				10		
(H)	5	5	5	5	5	5
수소 원자 몰수	0.2080	0.3840	0.1024	0.3200	0.0640	0.0640
알켄일 기 몰수	0.0065	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065	0.0065
수소 원자/알켄일 기	32.0	59.1	15.8	8.0	9.8	9.8
경화성 (경화 직후의 밀착성)	A	A	A	A	A	A
박리 강도(N/25 mm)	3.12	6.73	0.19	0.08	1.31	0.79
잔류 접착률(%)	100	98	90	92	97	100
표면 저항률(Ω/\square)	6×10^{11}	2×10^{11}	1×10^{10}	8×10^9	4×10^{11}	2×10^{11}

[0263]

표 3

조성(질량부)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7
(A-1)	100	100		100	100		100
(A-2)			100			100	
(B-1)	8	16		8	16		16
(B-2)			10			10	
(C)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
(D)	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200
(E-1)	1					5	
(E-2)					1		20
(F1-1)		15					
(F1-2)			15				
(F')				15	15		
(G-2)						10	
(H)	5	5	5	5	5	5	5
수소 원자 몰수	0.0512	0.1024	0.1600	0.0512	0.1024	0.1600	0.1024
알켄일 기 몰수	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065
수소 원자/알켄일 기	7.9	15.8	4.0	7.9	15.8	4.0	15.8
경화성 (경화 직후의 밀착성)	A	A	A	C	C	C	미경화
박리 강도(N/25 mm)	0.81	0.96	0.21	0.88	0.68	0.09	
잔류 접착률(%)	95	98	96	82	80	81	
표면 저항률(Ω/\square)	$>1\times10^{14}$	5×10^{13}	4×10^{13}	4×10^{13}	6×10^{11}	$>1\times10^1$	

[0264]

(산업상의 이용가능성)

[0265]

본 발명의 대전방지성 박리제 및 대전방지성 박리 필름은 대전방지성과 박리성이 우수함과 아울러, 안전성 및 경화성도 우수하기 때문에, 산업상 대단히 유용하다.