

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-59001

(P2018-59001A)

(43) 公開日 平成30年4月12日(2018.4.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/02 (2006.01)	C O 8 L 83/02	4 F 1 0 0
C O 8 L 83/05 (2006.01)	C O 8 L 83/05	4 J 0 0 2
C O 8 L 83/12 (2006.01)	C O 8 L 83/12	
C O 8 L 71/02 (2006.01)	C O 8 L 71/02	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 29 頁)		

(21) 出願番号	特願2016-198226 (P2016-198226)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成28年10月6日 (2016.10.6)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	110002240
			特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	小野澤 勇人
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		(72) 発明者	中島 勉
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物

(57) 【要約】

【課題】帯電防止性と剥離性が優れると共に、安全性及び硬化性にも優れた剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物を提供する。

【解決手段】(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

(B) 1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C) 白金族金属系触媒

(D) 有機溶剤

(E) イオン性化合物

(F) (F-1): (f1) 及び (f3)、(F-2): (f2) 及び (f3)、又は (F-3): (f1)、(f2) 及び (f3) を有する化合物

(f1) ヒドロシル化反応性基

(f2) ポリシロキサン構造

(f3) ポリオキシエチレン鎖

を含む剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物。

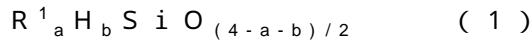
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が $0.001 \sim 0.2 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で、 25°C での $30 \text{ 質量}\%$ トルエン希釈粘度で $0.01 \sim 70 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のオルガノポリシロキサン：100 質量部

(B) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 3 個有し、下記平均組成式 (1) で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン：ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が、(A) 成分のアルケニル基モル数の $0.5 \sim 70$ 倍に相当する量



(式中、 R^1 は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の 1 価炭化水素基であり、 a は $0.1 \sim 2$ 、 b は $0.1 \sim 3$ で、 $a + b$ は $1 \sim 3$ の正数であり、1 分子中に 3 個以上の SiH 基を有し、 25°C の粘度が $0.005 \sim 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲に入るように選ばれる。)

(C) 白金族金属系触媒：触媒量

(D) 有機溶剤：0 ~ 100, 000 質量部

(E) イオン性化合物：0.1 ~ 10 質量部

(F) (F-1)：(f1) 及び (f3)、(F-2)：(f2) 及び (f3)、又は (F-3)：(f1)、(f2) 及び (f3) を有する化合物：1 ~ 30 質量部

(f1) ヒドロシリル化反応性基

(f2) ポリシロキサン構造

(f3) ポリオキシエチレン鎖

を含む剥離紙用又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

【請求項 2】

(B) 成分の配合量が、ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が、(A) 成分のアルケニル基モル数の $3 \sim 60$ 倍に相当する量である請求項 1 記載の剥離紙用又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

【請求項 3】

さらに、(G) 移行成分を含む請求項 1 又は 2 記載の剥離紙用又は剥離フィルム用シリコーン組成物。

【請求項 4】

紙基材又はフィルム基材と、基材に形成された剥離部分を有する剥離紙又は剥離フィルムであって、剥離部分が請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の剥離紙用又は剥離フィルム用シリコーン組成物の硬化物である剥離紙又は剥離フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、帯電防止性を有する剥離紙用又は剥離フィルム用シリコーン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

剥離紙や剥離フィルムとして、紙やプラスチックフィルム等の基材の表面にシリコーン系剥離剤が塗布され、架橋反応によって硬化皮膜を形成させて、接着性ないし粘着性物質に対する剥離性皮膜を用いることが知られている。その中でも、プラスチック材料の基材表面にシリコーン系剥離剤が塗布されたものが、光学用途や電子電気部品用途に使用されている。

【0003】

ところが、前記基材は帯電し易く、シリコーン系剥離剤を塗布すると、さらに帯電し易くなる傾向にあり、摩擦や剥離により静電気を発生し、粘着剤の帯電、異物の吸着、作業性の低下の問題を引き起こす。そのため、剥離フィルムに対して帯電防止性の付与が求められている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

帯電防止性剥離フィルムとして、基材の上に、金属ナノ粒子や 共役系導電性高分子を含む帯電防止層を設け、前記帯電防止層の上に、シリコン樹脂を含む剥離剤層を設けたものが知られている。しかしながら、この場合には、帯電防止層と剥離剤層とを別々に設けるため、塗工回数が複数回となり、高コストになりやすく、また、金属ナノ粒子を用いた場合には帯電防止層のヘイズが高くなるため、光学用途には適していなかった。

【 0 0 0 5 】

そのため、剥離剤に帯電防止剤を配合し、帯電防止性を付与する試みが検討されてきた。帯電防止剤としては、界面活性剤等のイオン導電性化合物が広く使用されていたが、イオン導電性化合物は、導電性が湿度依存性を有するため、帯電防止性が安定せず、また、剥離基材からブリードアウトするという問題を有していた。他の帯電防止剤としては、導電性に湿度依存性がなく、ブリードアウトを起こさない 共役系導電性高分子として、ポリアニオンをドーパント兼界面活性剤として添加した 共役系導電性高分子の水分散液が提案されている（特許文献 1：特許第 2 6 3 6 9 6 8 号公報）。また、付加硬化型シリコンエマルジョンとチオフェン系導電性高分子を含む剥離剤を用いた剥離フィルムが提案されている（特許文献 2：特開 2 0 0 2 - 2 4 1 6 1 3 号公報）。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、エマルジョン型シリコンは基材に対する密着性が低い上に、大量の水を含有し、塗工機の腐食を起こす懸念があり、帯電防止性剥離フィルムの用途に適用しにくかった。

【 0 0 0 7 】

そこで、水分散液の代わりに非水系の導電性高分子分散液を用いることが考えられた。非水系の導電性高分子分散液としては、ポリアニリンの有機溶媒溶液が開示されている（特許文献 3：国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 0 5 8 号）。さらに、 共役系導電性高分子化合物及びポリアニオンを含む水分散液の水を有機溶媒に置換して得た有機溶媒分散液が開示されている（特許文献 4：特開 2 0 0 6 - 2 4 9 3 0 3 号公報、特許文献 5：特開 2 0 0 7 - 2 5 4 7 3 0 号公報、特許文献 6：特開 2 0 0 8 - 0 4 5 0 6 1 号公報）。 共役系導電性高分子及びポリアニオンを含む水分散液を凍結乾燥した後、有機溶媒に溶解して得た有機溶媒分散液が開示されている（特許文献 7：特開 2 0 1 1 - 0 3 2 3 8 2 号公報）。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 3 に記載の有機溶媒溶液にシリコン系剥離剤を混ぜて得たものは、溶媒の選択によっては可溶化しているが、乾燥の際に、シリコン系剥離剤と、共役系導電性高分子及びポリアニオンの複合体とが分離して、所望の帯電防止性及び剥離性は得られなかった。

【 0 0 0 9 】

特許文献 4 ～ 7 に記載の有機溶媒分散液にシリコン系剥離剤を単に混ぜた場合には、シリコン系剥離剤と、 共役系導電性高分子及びポリアニオンの複合体とが相溶せず、所望の帯電防止性及び剥離性を得ることは困難であった。また、一般に、シリコンの硬化反応としてヒドロシリル化反応が利用されるが、特許文献 4 ～ 7 に記載の有機溶媒分散液にシリコン系剥離剤を混ぜ、加熱してもヒドロシリル化反応が阻害され、シリコンが硬化せず、剥離剤層が形成されないという問題点があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特許第 2 6 3 6 9 6 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 2 4 1 6 1 3 号公報

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 0 5 8 号

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 6 - 2 4 9 3 0 3 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 7 - 2 5 4 7 3 0 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2008-045061号公報

【特許文献7】特開2011-032382号公報

【特許文献8】特開2016-27128号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、帯電防止性と剥離性とが優れると共に、安全性及び硬化性にも優れた剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは硬化阻害を受け難い縮合硬化タイプのシリコン系剥離剤を選択し、共役系導電性高分子化合物及びポリアニオンの複合体の有機溶媒分散液と混合することで、硬化した剥離剤層形成が可能であることを見出した。しかしながら、硬化触媒として配合する錫化合物の安全性についての問題、及びヒドロシリル化反応と比較して硬化速度が遅い問題が残されていた。

【0013】

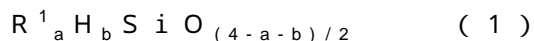
さらに、鋭意検討を行った結果、従来の剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物に、(F-1):(f1)ヒドロシリル化反応性基及び(f3)ポリオキシエチレン鎖、(F-2):(f2)ポリシロキサン構造及び(f3)ポリオキシエチレン鎖)、又は(F-3):(f1)ヒドロシリル化反応性基、(f2)ヒドロシリル化反応性基及び(f3)ポリオキシエチレン鎖を有する化合物を配合することにより、帯電防止性と剥離性とが優れると共に、安全性と硬化性にも優れた剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物を提供することが可能であることを見出した。

【0014】

下記発明を提案する。

[1]・(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が0.001~0.2mol/100gで、25℃での30質量%トルエン希釈粘度で0.01~70Pa・sのオルガノポリシロキサン:100質量部

(B)1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有し、下記平均組成式(1)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン:ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が、(A)成分のアルケニル基モル数の0.5~70倍に相当する量



(式中、R¹は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、aは0.1~2、bは0.1~3で、a+bは1~3の正数であり、1分子中に3個以上のSiH基を有し、25℃の粘度が0.005~10Pa・sの範囲に入るように選ばれる。)

(C)白金族金属系触媒:触媒量

(D)有機溶剤:0~100,000質量部

(E)イオン性化合物:0.1~10質量部

(F)(F-1):(f1)及び(f3)、(F-2):(f2)及び(f3)、又は(F-3):(f1)、(f2)及び(f3)を有する化合物:1~30質量部

(f1)ヒドロシリル化反応性基

(f2)ポリシロキサン構造

(f3)ポリオキシエチレン鎖

を含む剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物。

[2]・(B)成分の配合量が、ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が、(A)成分のアルケニル基モル数の3~60倍に相当する量である[1]記載の付加反応硬化型の帯電防止性剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物。

[3]・さらに、(G)移行成分を含む[1]又は[2]記載の剥離紙用又は剥離フィル

10

20

30

40

50

ム用シリコン組成物。

〔４〕．紙基材又はフィルム基材と、基材に形成された剥離部分を有する剥離紙又は剥離フィルムであって、剥離部分が〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物の硬化物である剥離紙又は剥離フィルム。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、帯電防止性と剥離性とが優れると共に、安全性及び硬化性にも優れた剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物（以下、シリコン組成物と略す場合がある。下記（Ａ）～（Ｆ）成分を有するシリコン組成物であり、付加反応によって硬化するものである。

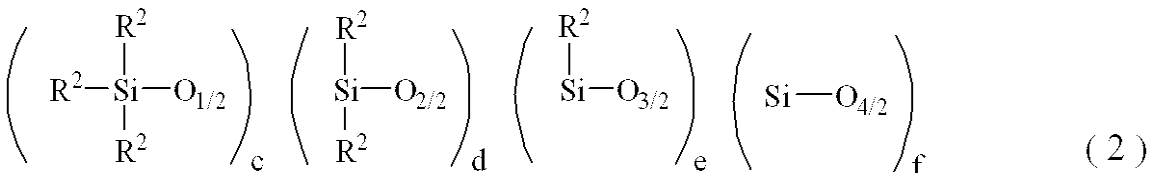
【００１７】

〔（Ａ）成分〕

（Ａ）成分は、１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が０．００１～０．２ｍｏｌ／１００ｇで、２５℃での３０質量％トルエン希釈粘度で０．０１～７０Ｐａ・ｓのオルガノポリシロキサンであり、下記一般式（２）で表されるものが好ましい。

【００１８】

【化１】



【００１９】

上記式（２）中、 R^2 は同一又は異なってもよい脂肪族不飽和結合を有さない炭素数１～２０の非置換又は置換の１価炭化水素基、又は炭素数２～１２の酸素原子を介してもよいアルケニル基から選択される基であり、 R^2 の少なくとも２個はアルケニル基である。

【００２０】

上記脂肪族不飽和結合を有さない炭素数１～２０の１価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の好ましくは炭素数１～６のアルキル基、シクロヘキシル基等の好ましくは炭素数５～８のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等の好ましくは炭素数６～１０のアリール基、ベンジル基等の好ましくは炭素数７～１０のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリエーテル基、アルコキシアルキル基、エポキシ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等から選択される炭素数１～１０の１価炭化水素基が挙げられるが、特に剥離性の観点からアルキル基、アリール基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基がより好ましい。

【００２１】

炭素数２～１２の酸素原子を介してもよいアルケニル基としては、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ （ n は０又は１～１０の整数）で表される基であることが好ましく、具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基が挙げられる。これらの中でもビニル基が好ましい。

【００２２】

（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの１分子中のアルケニル基は２個以上であり、２個未満では硬化後も未架橋分子が残る可能性が高く、硬化性が低下する。（Ａ）オルガノ

10

20

30

40

50

ポリシロキサン 100 g あたりのアルケニル基含有量として、0.001 ~ 0.2 モルが好ましく、0.002 ~ 0.15 モルがより好ましい。この含有量が 0.001 モル未満では硬化性が低下する場合があります、0.2 モルを超えると重剥離化し剥離不良となる場合がある。

【0023】

また、(A) 成分の 25 における粘度は、30 質量%トルエン溶液で 0.01 ~ 70 Pa・s であり、30 質量%トルエン溶液で 0.01 ~ 50 Pa・s であることが好ましい。0.01 Pa・s 未満では組成物としたときの塗工性が十分ではなく、70 Pa・s を超えると作業性が低下する。なお、本発明において、粘度は回転粘度計により測定することができる(以下同じ)。

10

【0024】

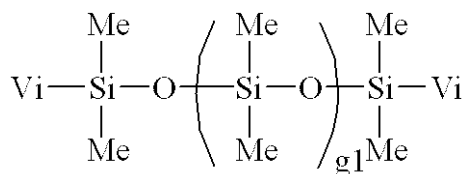
上記式(2)中の c、d、e、f は、上記粘度の範囲とする正数から選ばれるが、特に、c は 2 以上、好ましくは 2 ~ 300、d は 100 以上、好ましくは 200 ~ 20,000 の整数、e は 0 以上、好ましくは 0 ~ 100 の整数、f は 0 以上、好ましくは 0 ~ 100 の整数で、 $150 \leq c + d + e + f \leq 20,000$ であり、好ましくは $200 \leq c + d + e + f \leq 15,000$ である。

【0025】

(A) 成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中の Me、Vi、Ph はそれぞれメチル基、ビニル基、フェニル基を表す。

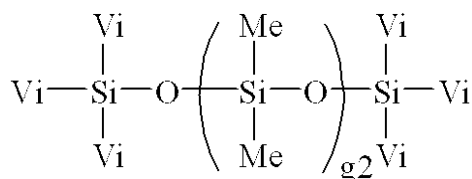
20

【化 2】



(150 ≤ g1 ≤ 2,500)

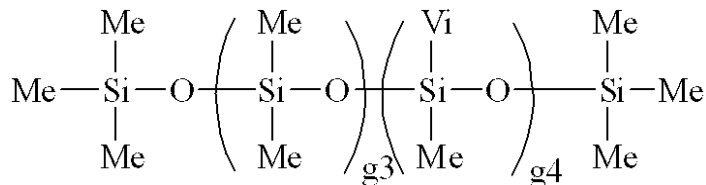
【化 3】



(150 ≤ g2 ≤ 10,000)

30

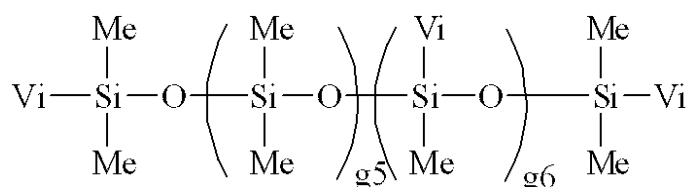
【化 4】



(150 ≤ g3 ≤ 19,000、2 ≤ g4 ≤ 500)

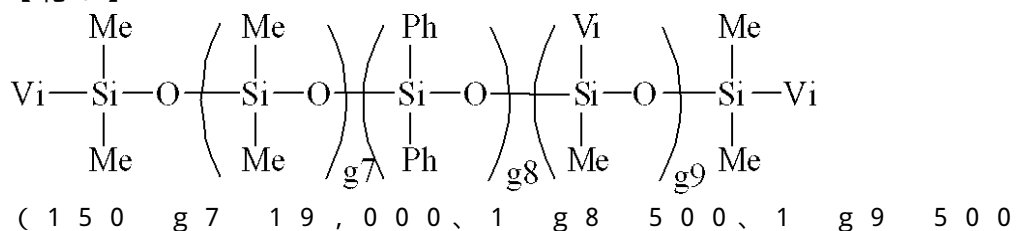
40

【化 5】

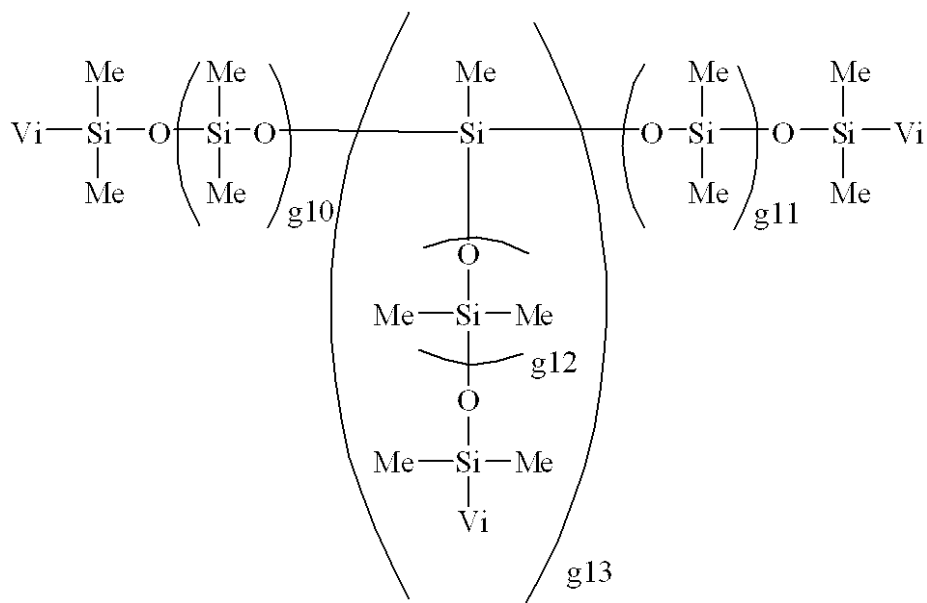


(150 ≤ g5 ≤ 19,000、1 ≤ g6 ≤ 500)

【化 6】



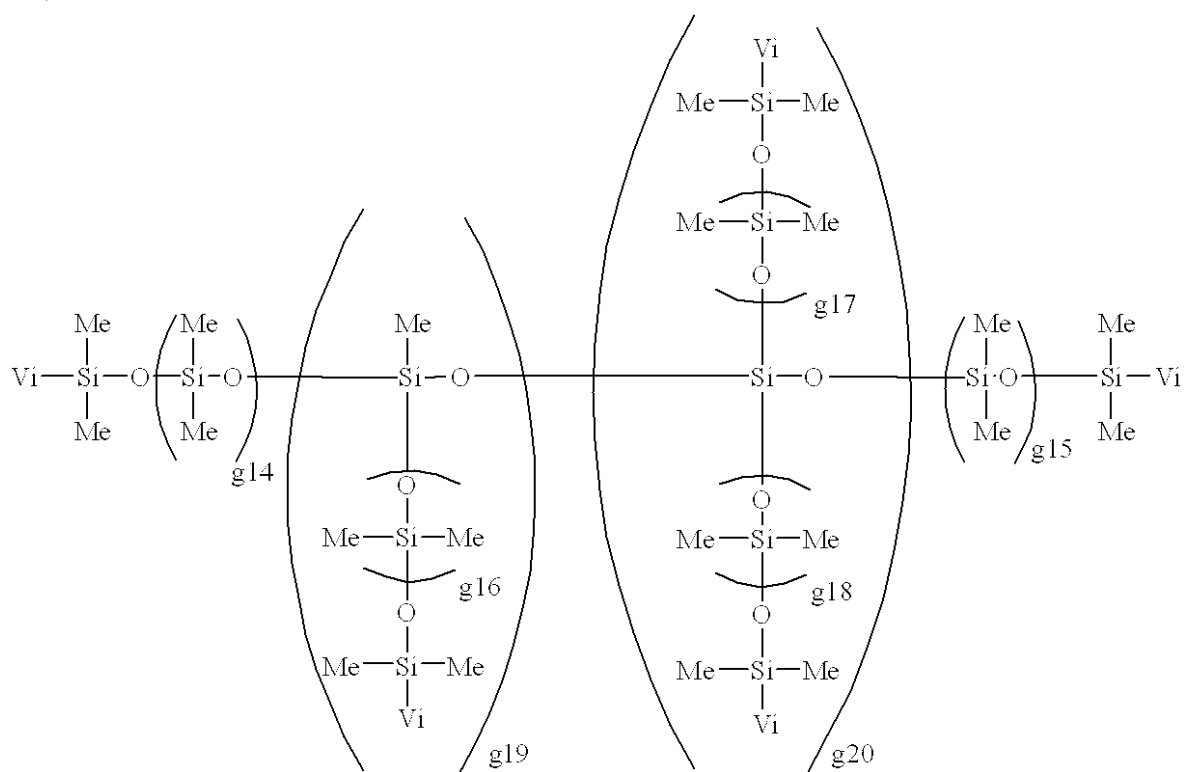
【化 7】



10

20

【化 8】



30

40

【0026】

50

〔(B)成分〕

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(以下、「SiH基」ともいう)を少なくとも3個有し、下記平均組成式(1)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

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

(式中、 R^1 は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 a は0.1~2、好ましくは0.2~1.5の正数であり、 b は0.1~3、好ましくは0.2~2の正数であり、 $a+b$ は1~3、0.5~2.7の正数であり、25℃の粘度が0.005~10Pa・sの範囲に入るように選ばれる。)

【0027】

10

上記式(1)中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の好ましくは炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基等の好ましくは炭素数5~8のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等の好ましくは炭素数6~10のアリール基、ベンジル基等の好ましくは炭素数7~10のアラルキル基又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、アルコキシ基、ポリエーテル基、アルコシアルキル基、エポキシ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、1-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が例示される。その中でもアルキル基、アリール基が好ましく、付加反応速度向上の観点からメチル基であることが更に好ましい。

【0028】

20

上記式(1)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの例としては、 $R^1 H Si O_{2/2}$ 単位(R^1 は上記と同じ、以下同じ)、 $H Si O_{3/2}$ 単位、及び $R^1_2 H Si O_{1/2}$ 単位の少なくとも1種を有し、場合により更に $R^1_2 Si O_{2/2}$ 単位、 $R^1 Si O_{3/2}$ 単位、及び $R^1_3 Si O_{1/2}$ 単位の少なくとも1種を含んでなるポリマー又はコポリマーが例示されるが、 $R^1 H Si O_{2/2}$ 単位又は $R^1_2 H Si O_{1/2}$ 単位を合計して1分子中に少なくとも2個、好ましくは10~100個有するものであることが好ましい。また、 $Si O_{4/2}$ 単位を、本発明の効果が得られる範囲で含有してもよい。

なお、SiH基の含有量は、オルガノポリシロキサン中0.1~3モル/100g、特に0.2~2モル/100gであることが好ましい。

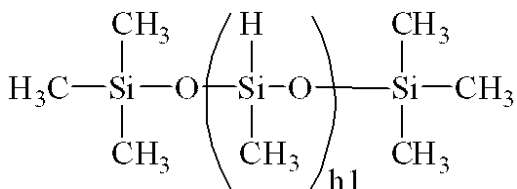
このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、また、それらの混合物であってもよい。

30

【0029】

(B)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のPhはフェニル基を表す。

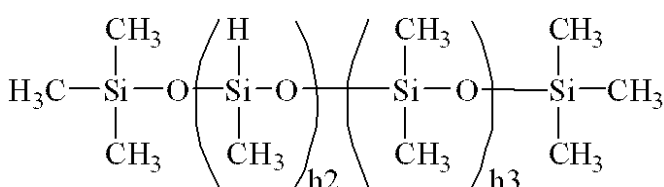
【化9】



40

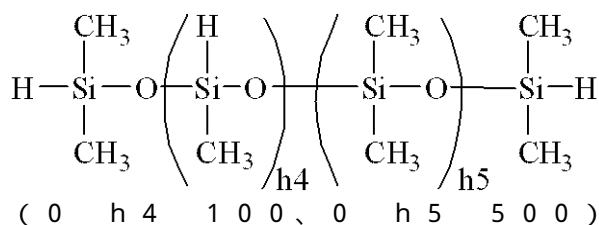
(2 h 1 1 0 0)

【化10】

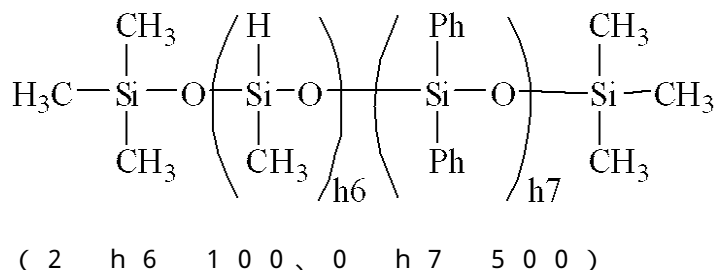


(2 h 2 1 0 0、0 h 3 5 0 0)

【化 1 1】

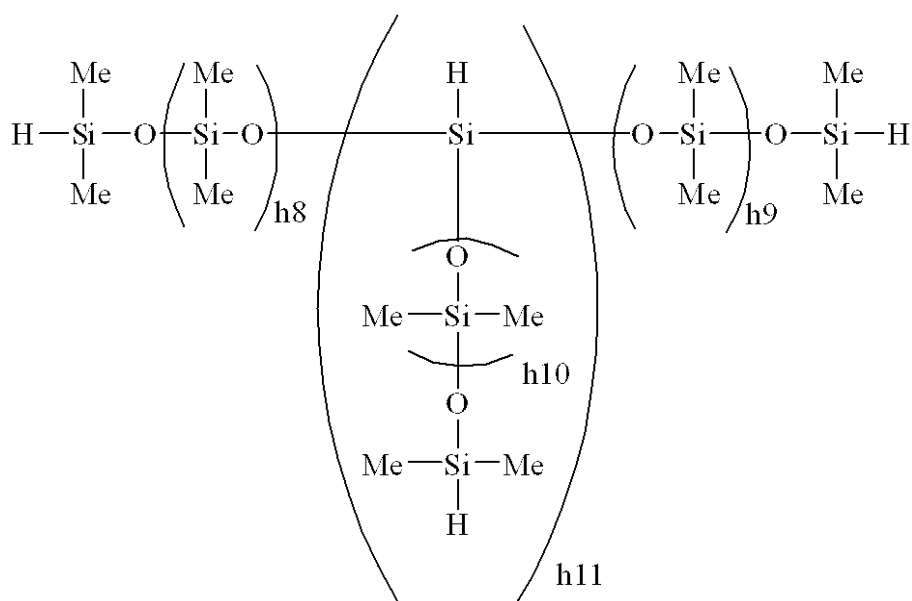


【化 1 2】



10

【化 1 3】



20

30

【0 0 3 0】

(B) 成分の配合量は、含有される Si H 基のモル数が (A) 成分に含まれるアルケニル基のモル数の 0.5 ~ 7.0 倍に相当する量である。モル比が 0.5 より小さいと硬化性が低下する上、基材との密着性が悪くなる場合がある。モル比が 7.0 より大きいとポットライフが不足する場合がある。(B) 成分の配合量は、含有される Si H 基のモル数が (A) 成分に含まれるアルケニル基のモル数の 3 ~ 6.0 倍に相当する量であることが好ましく、5 ~ 6.0 倍に相当する量がより好ましい。

40

【0 0 3 1】

[(C) 成分]

(C) 白金族金属系触媒 (付加反応用触媒) は、(A) 成分と (B) 成分との架橋反応を促進し、硬化皮膜を形成するために用いられる。かかる付加反応用触媒としては、例えば、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体、塩化白金酸 - アルコール配位化合物、ロジウム、ロジウム - オレフィンコンプレックス等が挙げられる。これらは 1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

【0 0 3 2】

上記付加反応用触媒は触媒量であるが、良好な硬化皮膜を得る上で、(A) 成分及び (

50

B) 成分の合計質量に対し、白金の量又はロジウムの量として5～2,000ppm(質量比)が好ましいが、前記成分の反応性又は所望の硬化速度に応じて適宜増減させることができる。

【0033】

[有機溶剤]

(D)有機溶剤は、処理浴安定性及び各種基材に対する塗工性の向上、塗工量及び粘度の調整を目的として必要に応じて配合される。特に剥離フィルム用シリコン組成物としては望ましい効果を与えることができる。例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン等の、組成物を均一に溶解できる有機溶剤が使用できる。なお、トルエン、メチルエチルケトン、ヘキサンを使用することが好ましい。これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

10

【0034】

(D)成分は任意成分であり、0質量部でもよい。有機溶剤による危険性や安全性の低下が好ましくない場合は配合しないで無溶剤型剥離紙用又は剥離フィルム用シリコン組成物としての使用も可能である。(D)成分を配合する場合の量は、上記(A)成分100質量部に対して10～100,000質量部が好ましく、10～10,000質量部の範囲がより好ましい。配合量が多すぎると塗工性が低下する場合があります、少なすぎるとポットライフが不足する場合があります。

【0035】

[(E)成分]

20

本発明は、帯電防止剤として、(E)イオン性化合物を含有する。イオン性化合物は、常温でイオン解離性を示す化合物であり、(F)成分と併用することにより、優れた帯電防止性を付与することができる。イオン性化合物は、アルカリ金属塩、イオン液体等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

であることが好ましい。

【0036】

アルカリ金属塩としては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンよりなるカチオンと、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラクロロアルミニウムイオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、チオシアネートイオン、過塩素酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸イオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジシアナミド、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン及び六フッ化アンチモンイオンよりなるアニオンから構成される金属塩が好適に用いられるが、これに特に限定されるものではない。より好ましくは、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、チオシアネートリチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド等のリチウム塩である。これらのアルカリ金属塩は1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

30

【0037】

40

イオン液体とは、0～150の範囲内のいずれかで液体(液状)であり、かつ、不揮発性の溶融塩をいう。イオン液体は、上記範囲内のいずれかにおいて、液状であるため、固体の塩とくらべ、剥離剤への添加、分散又は溶解が容易に行える。

【0038】

イオン液体としては、含窒素オニウム塩、含硫黄オニウム塩、含リンオニウム塩が好ましく、含窒素オニウム塩がより好ましい。各オニウム塩を構成するアニオン成分とカチオン成分は以下に示すものが挙げられる。

【0039】

アニオン成分は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ

50

メタンスルホン酸イオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸イオン、N - メチルトリフルオロメタンスルホンアミド、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジシアナミド、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、また超強酸の共役塩基として、例えば特開2016-27128号公報に記載された、四フッ化硼素酸イオン、六フッ化リン酸イオン、塩化フッ化硼素酸イオン、六フッ化アンチモン酸イオン、六フッ化砒酸イオン、六フッ化タウリンイオン及び六フッ化アンチモンイオン等が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。

【0040】

カチオン成分は、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - メチル - 3 - (3 - シアノプロピル)イミダゾリウム、1 - メトキシエチル - 3 - メチルイミダゾリウム、N - ヘキシルピリジニウム、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウム、1 - ブチル - 1 - メチルペリジニウム、テトラブチルホスホニウム、トリヘキシル(テトラデシル)ホスホニウム、トリメチルスルホニウム、トリメチルアンモニウム、ジイソプロピルエチルアンモニウム、また第4級アンモニウム塩として、例えば、特開2016-27128号公報に記載された、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルヤシ油アルキルアンモニウム、トリメチル - 2 - エチルヘキシルアンモニウム、ジメチルエチルドデシルアンモニウム、ジメチルエチルテトラデシルアンモニウム、ジメチルエチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルエチルオクタデシルアンモニウム、ジメチルエチルヤシ油アルキルアンモニウム、ジメチルエチル - 2 - エチルヘキシルアンモニウム、メチルジエチルドデシルアンモニウム、メチルジエチルテトラデシルアンモニウム、メチルジエチルヘキサデシルアンモニウム、メチルジエチルオクタデシルアンモニウム、メチルジエチルヤシ油アルキルアンモニウム、メチルジエチル - 2 - エチルヘキシルアンモニウム、ジメチルジヘキシルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、リメチルオレイルアンモニウム、ジメチルエチルオレイルアンモニウム、メチルジエチルオレイルアンモニウム、ジメチルデシルベンジルアンモニウム、ジメチルドデシルベンジルアンモニウム、ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウム、ジメチルヘキサデシルベンジルアンモニウム、ジメチルヤシ油アルキルベンジルアンモニウム、ジメチルオレイルベンジルアンモニウム、ジメチル - 2 - エチルヘキシルベンジルアンモニウム、オレアミドエチルジエチルメチルアンモニウム、ステアラミドエチルジエチルベンジルアンモニウム、ステアラミドプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム、ステアリロキシメチルピリジニウム、ヘキサデシルオキシメチルピリジニウム、ヘキサデシルオキシメチルピリジニウム等が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。

好ましくは、トリメチルアンモニウム、ジイソプロピルエチルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルドデシルベンジルアンモニウム、ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウムである。

【0041】

より具体的には、イオン液体として、トリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジイソプロピルエチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - メチル - 3 - (3 - シアノプロピル)イミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - メトキシエチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムジシアナミド、ジメチルジデシルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジデシルジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルヘキサデシルアンモニウム

10

20

30

40

50

ウムテトラフルオロボレート、ジメチルヤシ油アルキルベンジルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルヤシ油アルキルベンジルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート等、又は特開 2016-27128 号公報に記載されたイオン液体が挙げられるが、特に限定されるものではない。好ましくは、トリメチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジイソプロピルエチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ジメチルジデシルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジデシルジメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリメチルヘキサデシルアンモニウムテトラフルオロボレート、ジメチルヤシ油アルキルベンジルアンモニウムテトラフルオロボレート及びジメチルヤシ油アルキルベンジルアンモニウムトリフルオロメタンスルホネートである。これらのイオン液体は 1 種単独で又は 2 種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

10

【0042】

(E) 成分の配合量は、優れた帯電防止性を得る点から、(A) 成分 100 質量部に対し 0.1 ~ 10 質量部であり、0.2 ~ 9 質量部がより好ましい。配合量が 0.1 質量部未満であると、帯電防止性が不十分となる場合がある。配合量が 10 質量部を超えると、硬化が不十分となる場合がある。

【0043】

[(F) 成分]

(F) 成分は下記 (F-1) ~ (F-3) のいずれかの組み合わせである。

20

(F-1): (f1) 及び (f3) を有する化合物

(F-2): (f2) 及び (f3) を有する化合物

(F-3): (f1)、(f2) 及び (f3) を有する化合物

(f1) ヒドロシリル化反応性基

(f2) ポリシロキサン構造

(f3) ポリオキシエチレン鎖

(f1) ~ (f3) はそれぞれ 2 種以上を組み合わせてもよい。

【0044】

ヒドロシリル化反応性基は、白金系金属触媒等のヒドロシリル化反応触媒の存在下に炭素-炭素二重結合とケイ素原子結合水素原子との間の付加反応に参与し得る反応性官能基であり、例えば、炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基、アクリル基又はメタクリル基等の炭素-炭素二重結合を少なくとも一部に有する有機基又は Si-H 基である。

30

【0045】

(F-1): (f1) 炭素-炭素二重結合を少なくとも一部に有する有機基及び (f3) を有する化合物

例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールモノ(2-プロピニル)エーテル等が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。

40

【0046】

(F-1): (f1) Si-H 基及び (f3) を有する化合物

例えば、特開 2016-27128 号公報に記載された、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルとクロロジメチルシランのエーテル化物、ポリエチレングリコールとクロロジメチルシランのエーテル化物、トリメチロールプロパンジアリルエーテルとクロロジメチルシランのエーテル化物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルの EO 付加物とクロロジメチルシランのエーテル化物、グリセリンモノアリルエーテルの EO 付加物、アリルアミンの EO 付加物とクロロジメチルシランのエーテル化物等が挙げられるが、これ

50

に特に限定されるものではない。

【0047】

(F-2) : (f2) 及び (f3) を有する化合物

例えば、特開2016-27128号公報に記載された、アミノ変性シリコンとポリエチレングリコール(以下、PEGと略記)とをポリイソシアネートを用いて反応させたウレタンウレア化物、エポキシ変性シリコンとPEGを、ジカルボン酸を用いて反応させたエステル化物、カルビノール変性シリコンとPEGとをポリイソシアネートを用いて反応させたウレタン化物、ポリエーテル変性シリコン、メルカプト変性シリコンとPEGとをポリイソシアネートを用いて反応させたチオウレタン化物、カルボキシル変性シリコン又はカルボン酸無水物変性シリコンとPEGとのエステル化物及びメチルハイドロジェンシリコンと末端又は側鎖にエチレン性不飽和結合を有するPEGとを付加反応させた化合物、PEG変性シリコン等が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。

10

【0048】

(F-3) : (f1)、(f2) 及び (f3) を有する化合物

例えば、特開2016-27128号公報に記載された、(f1)と(F-2)とをポリイソシアネートを用いて反応させたウレタンウレア化物、アリルクロライドと(F-2)とのエーテル化物、クロロジメチルシランと(F-2)とのエーテル化物等が挙げられるが、これに特に限定されるものではない。

20

【0049】

本発明において、(E)、(F)成分を併用することで、優れた帯電防止性が発現した理由は、以下のように考えられる。(F)成分は、ヒドロシリル化反応性基(f1)を有することで、(A)成分又は(B)成分と反応することができ、シリコンの皮膜に取り込まれる。また、ポリシロキサン構造(f2)を有することで、硬化皮膜との相溶性が良好になり皮膜中に分散しやすくなる。(f1)及び/又は(f2)を有さない場合、硬化皮膜との相溶性が悪くなるため、基材と硬化皮膜の界面や硬化皮膜表面に化合物が偏在してしまい、密着性の低下につながる。

【0050】

イオン性化合物(E)を単独で配合した場合、シリコンの硬化皮膜との相溶性が悪いため、イオン性化合物同士が凝集しやすく、また、イオン性化合物は基材と皮膜の界面、皮膜表面に偏在することが考えられる。このため帯電防止効果は発現せず、基材との密着性悪化や、硬化皮膜からのブリードアウトを引き起こす。本発明では、硬化皮膜中にポリオキシエチレン鎖を有する化合物(F)が分散しているため、イオン性化合物も分散し、基材との優れた密着性、ブリードアウトの抑制、優れた帯電防止効果をもたらすと推測される。

30

【0051】

(F)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して1~30質量部であり、3~25質量部が好ましい。上記範囲とすることで、基材との密着性を損なうことなく優れた帯電防止性が発現する。

【0052】

本発明のシリコン組成物は、上記(A)~(F)成分の所定量を配合することによって得られるが、その他の任意成分を必要に応じて本発明の目的、効果を損なわない範囲で添加することができる。シリコン系剥離剤組成物に通常使用されるものとして公知のものを通常の配合量で添加することができる。その他の任意成分としては、(G)移行成分、(H)剥離力調整剤、(I)ポットライフ延長剤、さらに、本発明の効果を妨げない範囲で必要に応じて、公知の酸化防止剤、顔料、安定剤、消泡剤、密着向上剤、増粘剤、シリカ等の無機充填剤を配合することができる。

40

【0053】

[(G)成分]

(G)移行成分は、硬化皮膜に滑り性及び移行性を付与する成分であり、添加により硬

50

化皮膜の表層近傍の帯電防止剤量が増加し、帯電防止性が向上する。また、剥離紙や剥離フィルムを生産や二次加工において、硬化皮膜の破損や劣化を防止するのに有効であり、硬化皮膜の剥離力をより軽くする方法としても有用である。(G)移行成分としては、少量(例えば、オルガノポリシロキサン100gあたりのアルケニル基含有量として、0.003モル以下)のアルケニル基しか持たないか全く持たないオルガノポリシロキサン、アクリル-シリコーン系グラフト共重合体が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

【0054】

上記オルガノポリシロキサンとしては、下記一般式(3)で表されるものが好ましい。

$$R^3_{3-i}R^4_i-SiO-(Me_2SiO)_i(R^5MeSiO)_k(R^6_2SiO)_l-SiR^3_{3-i}R^4_i \quad (3)$$

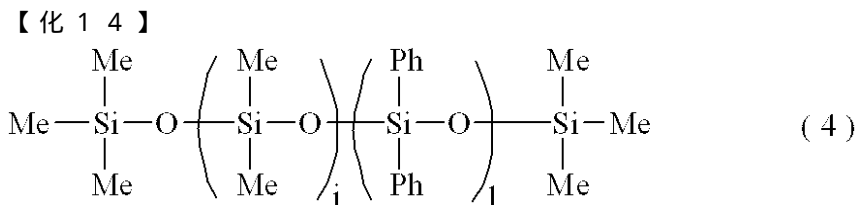
(式中、 R^3 は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない一価有機基、 R^4 は独立にアルキル基、水酸基、アルコキシ基又はアルケニル基、 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない一価有機基、 i はそれぞれ独立に1~3の整数であり、 j 、 k 、 l はオルガノポリシロキサンの25での粘度を30質量%トルエン希釈粘度で100Pa・sの範囲とする正数から選ばれる。)

【0055】

側鎖には官能基をもたず主にジメチルシロキサン単位からなる主骨格とすることが目的に適っている。また、末端には官能基を持たない方が滑り性には効果的だが、持たせることで残留接着を高くすることができる。官能基としてはアルケニル基のほか(B)成分のSiH基と反応できる水酸基、加水分解により反応可能なアルコキシ基も使用できる。

【0056】

上記オルガノポリシロキサンの具体的な例としては、下記一般式(4)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中のMe、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。



(10 i 20, 000、0 1 500)

【0057】

本発明で用いられるアクリル-シリコーン系グラフト共重合体は、アクリル基及びノ又はメタクリル基を有する(以下、(メタ)アクリル基ともいう)オルガノポリシロキサン化合物(Ga)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー(Gb)との共重合体である。重量平均分子量は1,000~100,000が好ましい。

【0058】

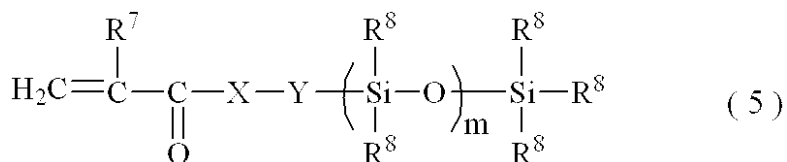
この共重合体の重量平均分子量は、トルエンを展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」と略)の測定結果からポリスチレン換算で1,000~100,000であり、好ましくは1,500~50,000であり、より好ましくは2,000~30,000である。重量平均分子量が1,000未満では残留接着率が低下し、100,000を超えるとシリコーン組成物への分散性が低下する。

【0059】

[(Ga)成分:(メタ)アクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物]

本発明で用いられるオルガノポリシロキサン化合物(Ga)は、(メタ)アクリル基を有するものである限り特に制限されないが、1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー(b)との共重合のし易さ、オルガノポリシロキサン化合物自体の合成のし易さ、及び剥離力制御成分の効果等の点から、下記一般式(5)で表されるラジカル重合性シリコーンマクロモノマーであることが好ましい。

【化 1 5】



【0060】

上記一般式(5)中、 R^7 は水素原子又はメチル基であり、 X は酸素原子、 NH 基及びイオウ原子から選ばれる2価の官能基である。 Y は炭素数1~12、好ましくは1~10の酸素原子を介在してもよい2価炭化水素基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基、これらの基の2種以上の組み合わせ(アルキレン・アリーレン基等)、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。 Y としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましい。 m は0~1, 000、好ましくは0~500、より好ましくは0~200の整数である。

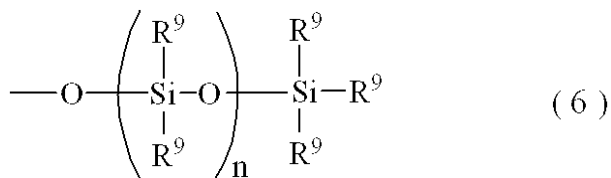
10

【0061】

R^8 は同一でも異なってもよい、炭素数1~20、好ましくは1~18の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、炭素数1~10、好ましくは1~8のアルコキシ基、又は下記一般式(6)で表される置換基である。

20

【化 1 6】



(式中、 R^9 は同一でも異なってもよい、炭素数1~20、好ましくは1~18の非置換又は置換の1価炭化水素基、水素原子、水酸基、又は炭素数1~10、好ましくは1~8のアルコキシ基である。 n は0~300の整数である。)

30

【0062】

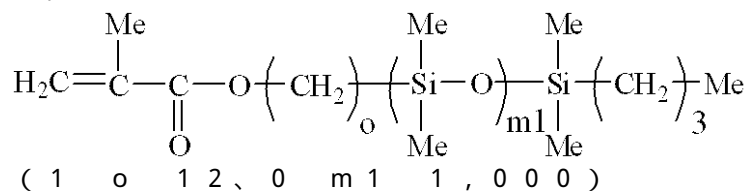
ここで、 R^8 、 R^9 の炭素数1~20の非置換又は置換の1価炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。炭素数1~10のアルコキシ基として、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。 R^8 として、好ましくはアルキル基又はアリール基、更に好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。 R^9 として、好ましくはアルキル基又はアリール基、更に好ましくは炭素数1~5のアルキル基である。 n は0~300、好ましくは0~100、より好ましくは0~50の整数である。

40

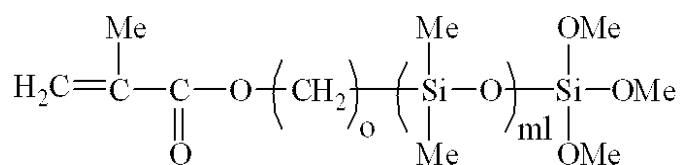
【0063】

(Ga)成分の具体的な例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記式中の Me 、 OMe 、 Ph はそれぞれメチル基、メトキシ基、フェニル基を表す。

【化 1 7】



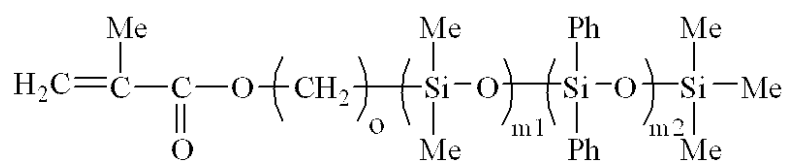
【化 1 8】



10

(1 o 1 2、0 m 1 1 , 0 0 0)

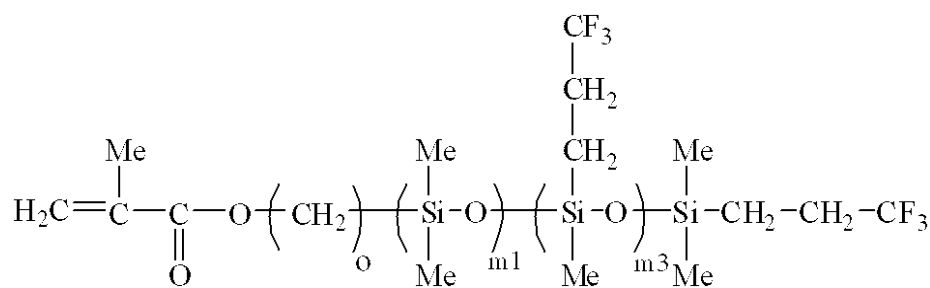
【化 1 9】



(1 o 1 2、0 m 1 1 , 0 0 0、0 m 2 1 , 0 0 0、0 m 1 + m 2 1 , 0 0 0)

20

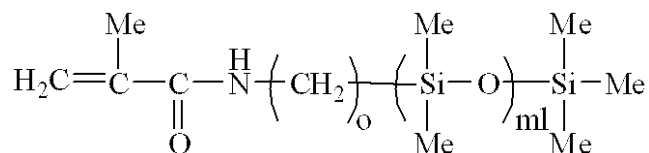
【化 2 0】



(1 o 1 2、0 m 1 1 , 0 0 0、0 m 3 1 , 0 0 0、0 m 1 + m 3 1 , 0 0 0)

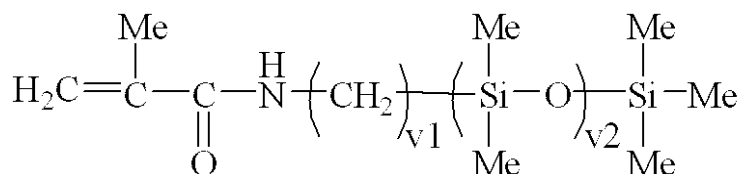
30

【化 2 1】



(1 o 1 2、0 m 1 1 , 0 0 0)

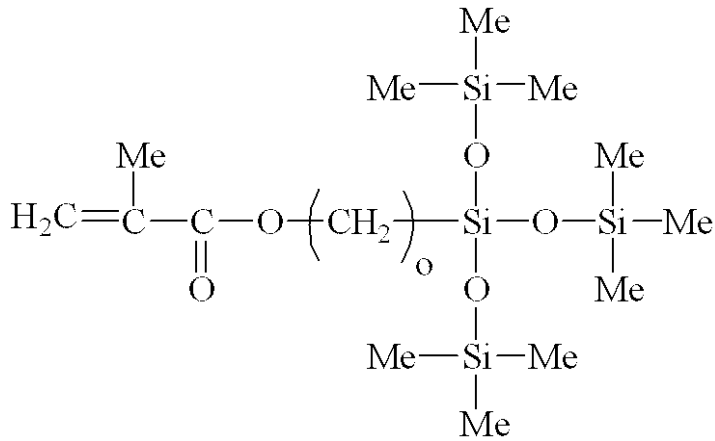
【化 2 2】



(1 o 1 2、0 m 1 1 , 0 0 0)

40

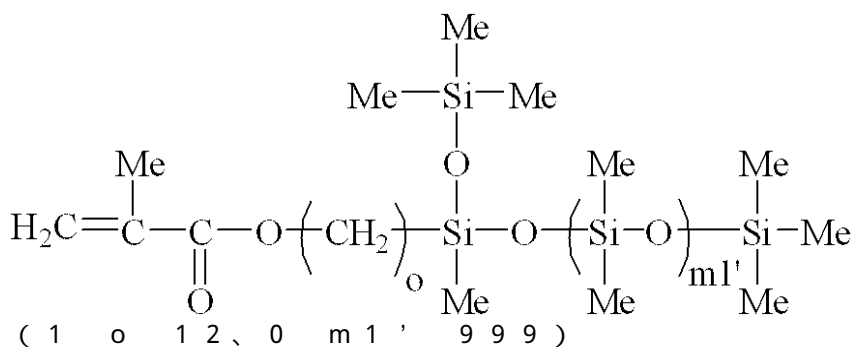
【化 2 3】



10

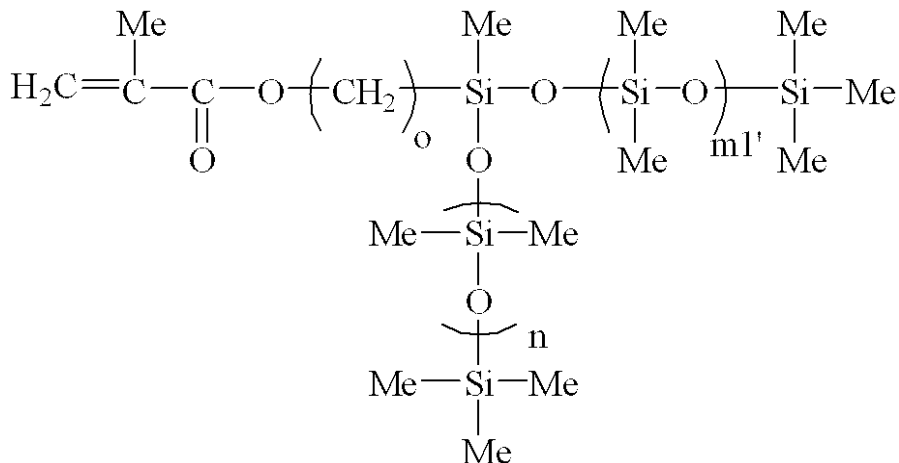
(1 o 1 2)

【化 2 4】



20

【化 2 5】



30

(1 o 1 2、0 m 1 ' 9 9 9、0 n 3 0 0)

【0064】

〔(G b) 成分：ラジカル重合性モノマー〕

40

本発明で用いられるラジカル重合性モノマー (G b) は、1 種単独でも、2 種以上を混合して用いてもよく、ラジカル重合性基を 1 分子中に 1 個有する化合物であれば特に制限されない。

(G b) 成分としては、アクリル、メタクリル、スチリル、ケイ皮酸エステル、ビニル、アリル等のラジカル重合性基を 1 分子中に 1 個有する化合物が例示でき、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、トリフルオロプロピル (メタ) アクリレート、パーフロロブチルエチル (メタ) アクリレート、パーフロロオクチルエチル

50

(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエステル化合物類;グリシジル(メタ)アクリレート、
 -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有ラジカル重合性モノマー;2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、
 2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有ラジカル重合性モノマー;
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリイソプロペノキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、
 -メチルスチリルトリメトキシシラン等のラジカル重合性シラン化合物;ポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性モノマー;グリセロール(メタ)アクリレートが例示される。

10

【0065】

剥離力制御成分によって得られる軽剥離効果、高残留接着率効果を考慮すると、炭素数1~30のアルキル(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、更に好ましくはメチル(メタ)アクリレートを含むことである。

20

【0066】

[(Ga)成分/(Gb)成分比]

(メタ)アクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物(Ga)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー(Gb)との重合質量比率[(Ga)/(Gb)]は30/70~99/1の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは40/60~97/3、更に好ましくは50/50~95/5である。重合質量比率[(a)/(b)]が30/70より小さくなるとシリコン成分が少なくなるため、シリコン組成物への相溶性が低下し、剥離力制御成分が分離する場合がある。また99/1より大きくなると軽剥離効果が低下する場合がある。

【0067】

[アクリル-シリコン系グラフト共重合体の合成方法]

30

(メタ)アクリル基を有するオルガノポリシロキサン化合物(Ga)と1分子中に1個のラジカル重合性基を有するラジカル重合性モノマー(Gb)とを含むモノマー原料の共重合は、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、2-エチルペルオキシヘキサノ酸tert-ブチル等の過氧化物類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピルニトリル)等のアゾ系化合物等の通常のラジカル重合開始剤の存在下に行なわれ、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法のいずれの方法を適用することも可能である。

【0068】

本発明においては、これらの重合法のうち、特に溶液重合法が得られるアクリル-シリコン系グラフト共重合体の分子量を最適範囲に調整することが容易であるため好ましい。この場合に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等のアルコール類等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。

40

【0069】

重合温度は50~180の範囲が好ましく、特に60~120の範囲が好ましい。この温度条件下であれば、1~10時間程度で重合反応を完結させることができる。共重合溶液から共重合体を取り出す方法は特に制限はないが、溶媒を蒸発させる方法、共重合溶液に水、メタノール等の貧溶媒を添加し、共重合体を析出させ、乾燥させる方法等が挙

50

【 0 0 7 0 】

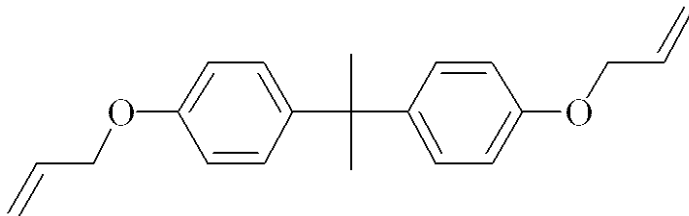
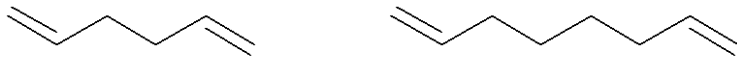
【 0 0 7 1 】

(H) 剥離力調整剤は、処理浴中に残存する Si H 基を減少させ剥離力を軽くする、又は架橋密度を高め密着性を向上する目的で用いられる。この目的には、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、アルケニル基含有量が (A) 成分のアルケニル基含有量の 5 ~ 1000 倍に相当する量で、25 での粘度が 1 Pa・s 未満又は 30 質量% トルエン希釈粘度で 0.1 Pa・s 未満の化合物が用いられる。

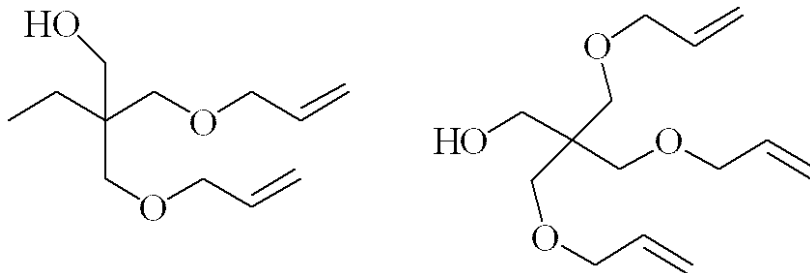
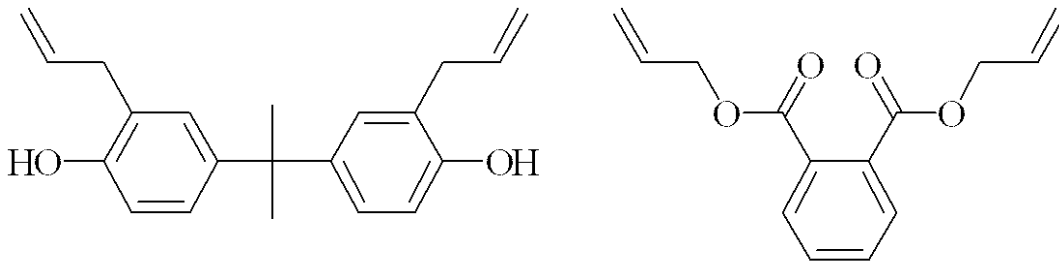
【 0 0 7 2 】

【 0 0 7 3 】

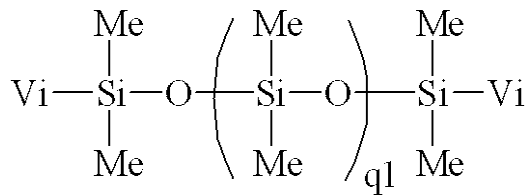
【化 2 6】



【化 2 7】

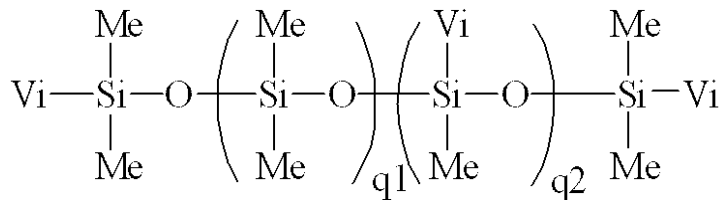


【化 2 8】



(0 q 1 5 0 0)

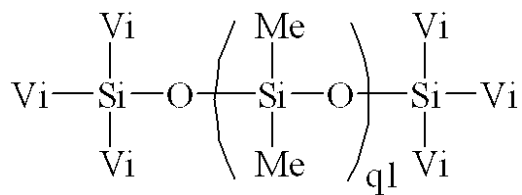
【化 2 9】



10

(0 q 1 5 0 0 、 1 q 2 5 0 0 、 1 q 1 + q 2 5 0 0)

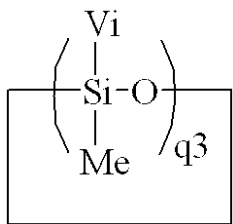
【化 3 0】



20

(0 q 1 5 0 0)

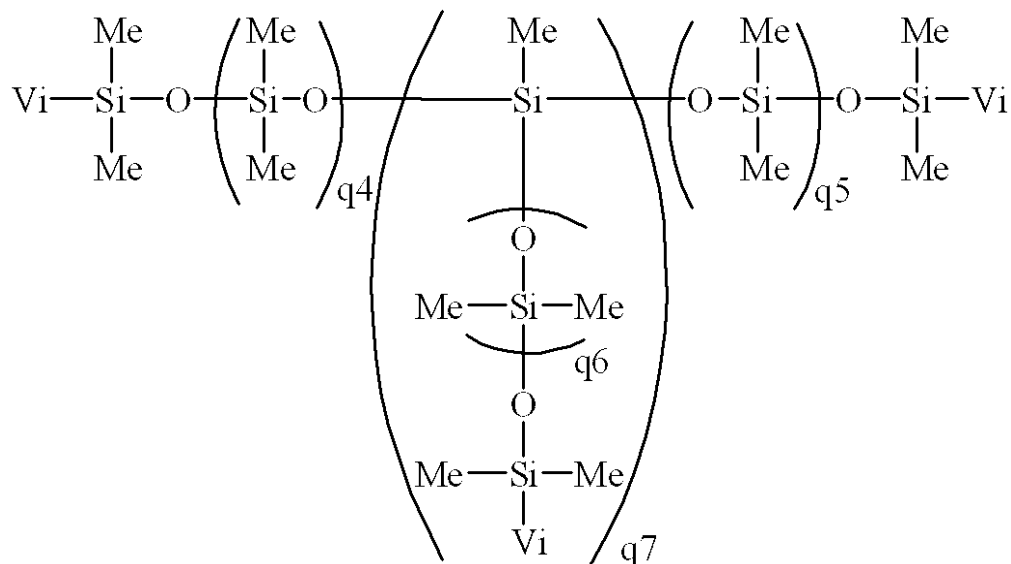
【化 3 1】



30

(3 q 3 6)

【化 3 2】



40

(0 q 4 2 0 0 、 0 q 5 2 0 0 、 0 q 6 1 0 0 、 1 q 7 3 0 、 2 q 4
+ q 5 + ((q 6 + 2) × q 7) 5 0 0)

50

10



30

40

50

ィルムである。剥離層は上記基材の少なくとも１面に形成されていればよく、片面でも両面でもよい。本発明のシリコーン組成物を用いることで帯電防止性剥離シートが得られる。

【００７９】

本発明のシリコーン組成物の硬化物の表面抵抗率は、印加電圧５００Ｖ、温度 23 ± 3 、湿度 $45 \pm 5\%$ の条件下で、 5×10^{12} / 以下が好ましく、 5×10^{11} / 以下がより好ましい。

【００８０】

紙基材としては、例えば、ポリエチレンラミネート紙、グラシン紙、上質紙、クラフト紙、クレコート紙等各種コート紙、ユボ等の合成紙が挙げられる。フィルム基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアクリル、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアリレート、スチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、及びセルロースアセテートプロピオネート等のプラスチックフィルムが挙げられる。中でも、透明性、可撓性、汚染防止性及び強度等の点から、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【００８１】

基材の厚さは $2 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲から適宜選定され、基材と剥離層との合計である剥離シート（剥離紙又は剥離フィルム）の厚さは、 $2 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。「基材及び剥離シートの厚さ」は、ダイヤルゲージ、超音波厚み計等、公知の厚み測定器（シックネスゲージ）によって測定することができる。剥離層の厚さは、 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。ここで「剥離剤層の厚さ」とは蛍光Ｘ測定装置によって測定することができる。

【００８２】

剥離シートの製造方法は、基材の少なくとも１面、例えば、片面又は両面にシリコーン組成物を塗布する工程と、このシリコーン組成物を乾燥して硬化させ、剥離層を形成する工程とを含む方法が挙げられる。塗布方法としては、例えば、バーコーター、グラビアコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ワイヤーバー等の塗工機を用いる方法が適用される。塗布量としては特に制限はないが、通常は、固形分として、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ の範囲とされる。乾燥する方法としては、加熱することにより揮発成分や溶剤成分を除去する方法が挙げられる。具体的には熱風乾燥機、ＩＲ乾燥機等が挙げられる。あるいはそのまま常温で放置してもよい。乾燥する際の温度は、 $50 \sim 200$ が好ましく、 $70 \sim 180$ がより好ましい。乾燥する際の時間は、 $1 \sim 120$ 秒が好ましく、 $5 \sim 90$ 秒がより好ましい。本発明のシリコーン組成物は硬化性にも優れるため、塗工・硬化させれば一回の塗工工程で帯電防止性と剥離性を付与することができる。

【００８３】

本発明の剥離シートは、帯電防止性と剥離性とが共に優れたものとなる。そのため、光学用や電子電気部品用の粘着シートとして使用することが好ましい。帯電防止性剥離フィルムの粘着シートとしての使用方法は、剥離シートを、光学用や電子電気部品に接着させることを含む。

【実施例】

【００８４】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例において、部は質量部を示す。

【００８５】

シリコーン組成物及び剥離フィルムの調製

< 使用原料 >

(Ａ成分)

10

20

30

40

50

(A - 1)

(CH_3)₂($\text{CH}_2 = \text{CH}$)SiO_{1/2}で表されるジメチルビニルシロキサン単位 0.02 モル%、(CH_3)($\text{CH}_2 = \text{CH}$)SiO_{2/2}で表されるメチルビニルシロキサン単位が 0.48 モル%、(CH_3)₂SiO_{2/2}で表されるジメチルシロキサン単位が 97.7 モル%、(Ph)₂SiO_{2/2}で表されるジフェニルシロキサン単位が 1.80 モル%で構成されているオルガノポリシロキサン

30 質量%トルエン溶液の 25 での粘度が 15 Pa・s

アルケニル基含有量 = 0.0065 モル / 100 g

(A - 2)

(CH_3)₂($\text{CH}_2 = \text{CH}$)SiO_{1/2}で表されるジメチルビニルシロキサン単位 0.02 モル%、(CH_3)($\text{CH}_2 = \text{CH}$)SiO_{2/2}で表されるメチルビニルシロキサン単位が 2.98 モル%、(CH_3)₂SiO_{2/2}で表されるジメチルシロキサン単位が 97.0 モル%で構成されているオルガノポリシロキサン

30 質量%トルエン溶液の 25 での粘度が 10 Pa・s

アルケニル基含有量 = 0.040 モル / 100 g

【0086】

(B 成分)

(B - 1)

(CH_3)₃SiO_{1/2}で表されるトリメチルシロキサン単位 2 モル%、(CH_3)HSiO_{2/2}で表されるメチルヒドロジェンシロキサン単位 58 モル%、(CH_3)₂SiO_{2/2}で表されるジメチルシロキサン単位 20 モル%、(Ph)₂SiO_{2/2}で表されるジフェニルシロキサン単位 20 モル%からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン

25 における粘度が 0.7 Pa・s

SiH 含有量 = 0.64 モル / 100 g

(B - 2)

(CH_3)₃SiO_{1/2}で表されるトリメチルシロキサン単位 5 モル%、(CH_3)HSiO_{2/2}で表されるメチルヒドロジェンシロキサン単位 95 モル%からなるオルガノヒドロジェンポリシロキサン

25 における粘度が 0.02 Pa・s

SiH 含有量 = 1.6 モル / 100 g

【0087】

(C 成分)

触媒として、白金 - ビニルシロキサン錯体

【0088】

(D 成分)

トルエンとヘキサンの質量比 1 : 1 混合溶剤

【0089】

(E 成分)

(E - 1) ジメチルジ n - デシルアンモニウムテトラフルオロボレート

(E - 2) ジイソプロピルエチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド

(E - 3) リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド

【0090】

(F1 - 1) ユニオックス PKA - 5001 (日油株式会社製ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、平均分子量 200)

(F1 - 2) ユニオックス AA - 480R (日油株式会社製ポリエチレングリコールジアリルエーテル、平均分子量 500)

【0091】

(F2) KF - 6017 (信越化学工業株式会社製、ポリエーテル変性シリコーン)

【0092】

10

20

30

40

50

(F 3 の調製例)

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置を備えたガラス製反応装置に、アリルアルコールエチレンオキサイド付加物 11.2 部 (2 モル) とカルボキシル変性シリコーンオイル (信越化学工業社製「X-22-162C」) 41 部 (1 モル)、及びエステル化触媒 (ナカライテスク社製「p-トルエンスルホン酸一水和物」) 0.3 部を一括で投入し、温度を 180 ± 5 で窒素気流下に生成する水を留去しながら 24 時間反応させ、アリル基含有 PEG 変性シリコーン (F 3) を得た。

【 0093 】

(F') PEG # 600 (日油株式会社製、ポリエチレングリコール、平均分子量 600) : 比較成分

10

【 0094 】

(G - 1)

(CH_3)₃SiO_{1/2} で表されるジメチルビニルシロキサン単位 0.03 モル %、(CH_3)₂SiO_{2/2} で表されるジメチルシロキサン単位が 99.7 モル % で構成されているオルガノポリシロキサン (30 質量 % トルエン溶液の 25 での粘度が 10 Pa · s)

【 0095 】

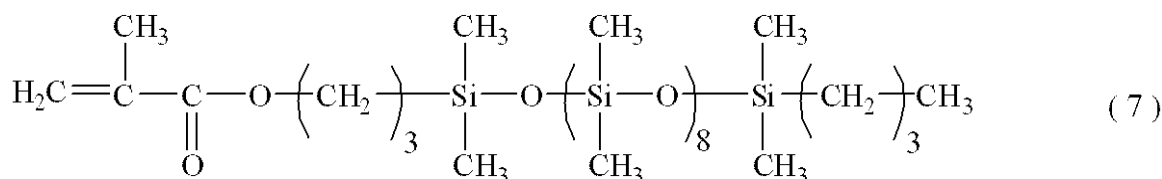
[(G - 2) の調整例]

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置を備えたガラス製反応装置に、トルエン 30.0 質量部を仕込み、90 ~ 100 に加熱後、下記式 (7) で表わされるラジカル重合性シリコーンマクロモノマー 55.7 質量部 (0.067 mol)、メチルメタクリレート 9.8 質量部 (0.098 mol)、2-エチルペルオキシヘキサン酸 tert - ブチル 2.5 質量部 (0.012 mol) 及びトルエン 51.8 質量部の混合物を窒素通気下に 4 時間かけて滴下した。更に 90 ~ 100 で 2 時間重合後、2-エチルペルオキシヘキサン酸 tert - ブチル 0.4 質量部 (0.002 mol) を加え、2 時間重合を行なった。次いで真空乾燥機中で 150 / 10 mmHg の条件で乾燥し、アクリル - シリコーン系グラフト共重合体 (G - 2) を得た。GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量は 12,000 であった。

20

【 化 34 】

30



【 0096 】

(H 成分)

3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール

【 0097 】

[実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 7]

上記に示す (A) ~ (H) 成分を原料として使用し、以下の手順で塗工組成物を調製した。

40

(A)、(B)、(E)、(F)、必要に応じて (G) 成分を、表の配合比に従いフラスコに取り、(D) 3,200 質量部、(H) 5 質量部を添加し、攪拌して溶解した。得られた溶液に、(C) 成分を表の配合比に従い添加し、攪拌混合することで塗工用の組成物を得た。この組成物を用いて後述の方法で塗工品を作成し評価した。

【 0098 】

< 評価 >

各例の剥離剤について、硬化性、剥離に要する力 (以下、「剥離強度」という。)、残留接着率、表面抵抗率を以下の方法により評価又は測定した。結果を表 1 に示す。

【 0099 】

50

[硬化性 (硬化直後の密着性)]

得られた組成物を、厚さ $38\ \mu\text{m}$ の PET フィルムに、バーコーターを用いて固形分で $0.3\ \text{g}/\text{m}^2$ で塗布し、 120°C の熱風式乾燥機中で1分間加熱して剥離層を形成した。その剥離層を、指で10回擦った後、くもり及び脱落の有無を目視により観察し、以下の基準で評価した。

A : くもり及び脱落は見られなかった。

B : わずかにくもり及び脱落が見られた。

C : くもり又は脱落が見られた。

【 0 1 0 0 】

[剥離強度]

上記硬化性評価と同様にして剥離層を形成し、F I N A T 法に準拠し以下手順で評価した。

剥離剤層の表面に幅 $25\ \text{mm}$ 粘着テープ (T e s a 7 4 7 5 テープ、T e s a T a p e . I n c 製商品名) を貼り、 25°C の乾燥機中 $70\ \text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけ20時間加熱処理した。30分ほど空冷した後、引張試験機 (株式会社島津製作所製 D S C - 5 0 0 型試験機) を用いて 180° の角度、剥離速度 $0.3\ \text{m}/\text{分}$ で T e s a 7 4 7 5 テープを引張り、剥離させるのに要する力 ($\text{N}/25\ \text{mm}$) を測定した。

【 0 1 0 1 】

[残留接着率 (%)]

上記硬化性評価と同様にして剥離層を形成し、剥離層の表面にポリエステル粘着テープ (ニットー 3 1 B、日東電工 (株) 製商品名) を載せ、次いで、その粘着テープの上に $1,976\ \text{Pa}/\text{cm}^2$ の荷重を載せて、剥離剤層にポリエステル粘着テープを貼り合せた。その後、 70°C で20時間加熱処理してから、剥離剤層からポリエステル粘着テープを剥がし、そのポリエステル粘着テープをステンレス板に貼り付けた。次いで、引張試験機を用いて、ステンレス板からポリエステル粘着テープを剥離し、剥離強度 X を測定した。

また、剥離剤層に貼り合せていないポリエステル粘着テープをステンレス板に貼り付け、引張試験機を用いて、ステンレス板からポリエステル粘着テープを剥離し、剥離強度 Y を測定した。

そして、 $(\text{剥離強度 X} / \text{剥離強度 Y}) \times 100 (\%)$ の式より、残留接着率を求めた。

残留接着率が高い程、剥離剤層の剥離性に優れ、剥離剤層に貼り合せることによるポリエステル粘着テープの接着力低下が抑制、すなわち皮膜からのブリードアウトが抑制されていることを示す。

【 0 1 0 2 】

[表面抵抗率]

三菱化学社製ハイレスタ M C P - H T 4 5 0 を使い、プローブタイプ U R - 1 0 0、印加電圧 $500\ \text{V}$ 、温度 $23 \pm 3^\circ\text{C}$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ の条件下で測定した。なお、表中の「 \square 」は「 $\square / \text{sq.}$ 」を意味する。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

【表 1】

組成(質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 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
水素原子モル数	0.0512	0.1024	0.1600	0.0512	0.1024	0.1600
アルケニル基モル数	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065	0.0065	0.0400
水素原子/アルケニル基	7.9	15.8	4.0	7.9	15.8	4.0
硬化性 (硬化直後の密着性)	A	A	A	A	A	A
剥離強度 (N/25mm)	0.83	1.32	0.28	0.75	1.56	0.23
残留接着率(%)	98	99	96	99	97	95
表面抵抗率(Ω/\square)	4×10^{11}	2×10^{11}	3×10^{11}	2×10^{11}	5×10^{10}	3×10^{10}

【 0 1 0 4 】

【表 2】

組成(質量部)	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 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	
(F-3)		15				15
(G-1)			10			
(G-2)				10		
(H)	5	5	5	5	5	5
水素原子モル数	0.2080	0.3840	0.1024	0.3200	0.0640	0.0640
アルケニル基モル数	0.0065	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065	0.0065
水素原子/アルケニル基	32.0	59.1	15.8	8.0	9.8	9.8
硬化性 (硬化直後の密着性)	A	A	A	A	A	A
剥離強度 (N/25mm)	3.12	6.73	0.19	0.08	1.31	0.79
残留接着率(%)	100	98	90	92	97	100
表面抵抗率(Ω/\square)	6×10^{11}	2×10^{11}	1×10^{10}	8×10^9	4×10^{11}	2×10^{11}

【 0 1 0 5 】

10

20

30

【表 3】

組成(質量部)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 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
水素原子モル数	0.0512	0.1024	0.1600	0.0512	0.1024	0.1600	0.1024
アルケニル基モル数	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065	0.0065	0.0400	0.0065
水素原子/アルケニル基	7.9	15.8	4.0	7.9	15.8	4.0	15.8
硬化性 (硬化直後の密着性)	A	A	A	C	C	C	未硬化
剥離強度 (N/25mm)	0.81	0.96	0.21	0.88	0.68	0.09	
残留接着率(%)	95	98	96	82	80	81	
表面抵抗率(Ω/\square)	$>1 \times 10^{14}$	5×10^{13}	4×10^{13}	4×10^{13}	6×10^{11}	$>1 \times 10$	

【産業上の利用可能性】

【0106】

本発明の帯電防止性剥離剤及び帯電防止性剥離フィルムは、帯電防止性と剥離性が優れると共に、安全性及び硬化性にも優れているため、産業上極めて有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK42B AK52A BA02 DG10B EH46 EJ42 GB90 JG04 JK06
JL08A JL14A YY00A
4J002 CH053 CP034 CP04X CP14W CP183 DA076 DE176 EN137 EV287 EY017
FD107 FD156 HA05