

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年7月25日(25.07.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/142894 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 3/00 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C09D 183/05* (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) *C09D 183/07* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/001407

(22) 国際出願日: 2019年1月18日(18.01.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-007987 2018年1月22日(22.01.2018) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井原 俊明 (IHARA Toshiaki); 〒3790224 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 Gunma (JP). 小林 中 (KOBAYASHI Ataru); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見

1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: SOLVENT-FREE CURABLE SILICONE RELEASING AGENT COMPOSITION AND RELEASE SHEET

(54) 発明の名称: 無溶剤型硬化性シリコン剥離剤組成物及び剥離シート

(57) Abstract: A release sheet having excellent curability and adhesion to substrates and a very low release force at high speeds as well as at low speeds can be obtained by coating a sheet-like substrate with a solvent-free curable silicone releasing agent composition that comprises components (A) to (E), and thermally curing the same. (A) An alkenyl group-containing organopolysiloxane that has a vinyl value of 0.016 to 0.05 mol/100 g and a kinematic viscosity of 80 to 450 mm²/s, (B) an organohydrogenpolysiloxane having a SiH amount using formulas (1) and (2) at a mass ratio of 100:5 to 100:200 of 0.016 to 0.5 mol/100 g, M_αM^H_βD^H_γT_δQ_ε (1), M_αM^H_βD^H_ζD_ηT_δQ_ε (2), (α and β are 0 or an integer, 2 ≤ α+β, 10 ≤ γ ≤ 100, 0 ≤ δ ≤ 10, 0 ≤ ε ≤ 10, 5 ≤ ζ ≤ 60, 10 ≤ η ≤ 50, 0 ≤ δ ≤ 10, and 0 ≤ ε ≤ 10), (C) an organopolysiloxane of formula (3), M¹₂D_θ (3), (θ is 300 to 3,000), (D) an addition reaction controlling agent, and (E) a catalyst for addition reaction.

(57) 要約: 下記成分を含む無溶剤型硬化性シリコン剥離剤組成物を、シート状基材に塗工し加熱硬化した場合、硬化性及び基材への密着性に優れ、かつ低速のみならず高速での剥離力が非常に低い剥離シートが得られる。(A) ビニル価 0.016~0.05 mol/100g、動粘度 80~450 mm²/s のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(B) 式(1)、(2)を100:5~100:200の質量比で用いる SiH 量が 0.016~0.5 mol/100g のオルガノヒドロジェンポリシロキサン、M_αM^H_βD^H_γT_δQ_ε (1) M_αM^H_βD^H_ζD_ηT_δQ_ε (2) (α, β は 0 又は正数、2 ≤ α+β, 10 ≤ γ ≤ 100, 0 ≤ δ ≤ 10, 0 ≤ ε ≤ 10, 5 ≤ ζ ≤ 60, 10 ≤ η ≤ 50, 0 ≤ δ ≤ 10, 0 ≤ ε ≤ 10。) (C) 式(3)のオルガノポリシロキサン、M¹₂D_θ (3) (θは300~3,000。) (D) 付加反応制御剤、(E) 付加反应用触媒。

WO 2019/142894 A1

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物及び剥離シート

技術分野

[0001] 本発明は、低速及び高速における剥離力が低いことを特徴とする無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物に関するものであり、特にラベル作製後、使用しないラベル周囲のカスを機械で高速で取り去る際、カスが引っかかることなくスムーズに排除できることを可能とする剥離力の低い硬化皮膜を与える無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物及び剥離シートに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、紙やプラスチックなどのシート状基材と粘着材料との接着、固着を防止するために、基材表面にシリコーン組成物の硬化皮膜を形成して剥離特性を付与している。上述の基材表面にシリコーン硬化皮膜を形成する方法として、次の方法が知られている。

[0003] (1) 白金系化合物を触媒として、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンとオルガノヒドロジェンポリシロキサンとを付加反応させて剥離性皮膜を形成する方法（特許文献1：特開昭47-32072号公報）。

(2) 有機金属塩を触媒として、水酸基やアルコキシ基といった官能基を有するオルガノポリシロキサンを縮合反応させて剥離性皮膜を形成する方法（特許文献2：特公昭35-13709号公報）。

(3) 紫外線や電子線を用いて、アクリル基を含有するオルガノポリシロキサンと光反応開始剤とをラジカル重合させて剥離性皮膜を形成する方法（特許文献3：特開昭54-162787号公報）が知られている。

[0004] 上記の(1)、(2)、(3)の中で硬化性に優れ、低速剥離から高速剥離でのさまざまな剥離特性の要求に対して対応可能な(1)の付加反応による剥離性皮膜形成方法が広く用いられている。

- [0005] この(1)の付加反応による剥離性皮膜形成方法には、シリコーン組成物を有機溶剤に溶解させたタイプ、乳化剤を用いて水に分散させてエマルジョンにしたタイプ、シリコーンのみからなる無溶剤タイプがあるが、溶剤タイプは人体や環境に対して有害であるため、安全性の面から溶剤タイプから無溶剤タイプへの切り替えが進んでいる。また、エマルジョンタイプは水を除去するのに高いエネルギーを必要とする上、多量の乳化剤が残存するため剥離力を小さくすることが難しい。
- [0006] このため無溶剤タイプが最も多く使用されている。無溶剤タイプは基本配合としてベースオイル（ビニル基含有シロキサン）、架橋剤（SiH基含有シロキサン）、制御剤（アセチレン系化合物）、白金触媒からなっている。
- [0007] 無溶剤タイプにおいて0.3m/minの低速度で剥がした場合の剥離力を低くするためには、架橋密度（ベースオイルと架橋剤のビニル基とSiH基が反応してできるシルエチレン結合の密度を意味する）が低いほどよい。また、反応性のないシリコーンオイルを添加することで剥離力をさらに低くすることが可能である。
- [0008] 近年、シリコーン塗工した剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートに粘着剤を塗布後、上質紙で貼り合わせたラベルの次の製造工程において、ラベルに使用する部分以外の不要な粘着紙を巻き取るカス取り作業は、時間と人件費の短縮を目的に機械が改良され、高速でカス取りを行うようになってきた。
- しかし、剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートは一般に高速で剥がすほど剥離力が大きくなる特性があるため、高速でカス取りを行うと剥離が上手くできず、カスが途中で切れたり、カスが絡まり作業を停止させなければならない場合が多い。
- [0009] このため、高速軽剥離化を目的として、フェニル基含有の非官能性オルガノポリシロキサンを添加した組成物が提案されている（特許文献4：特公平3-52498号公報）。しかし、剥離性皮膜形成用組成物にフェニル基含有の非官能性オルガノポリシロキサンを添加すると剥離力は高速だけでなく低速においても低下するものの、非官能性オルガノポリシロキサンのブリー

ドにより残留接着率が大幅に低下してしまう。また、フェニル基含有の非官能性オルガノポリシロキサンだけでは、近年さらに剥離速度が速くなったカス取り作業に対しては剥離力が高すぎ対応できない。

[0010] その他に下記に挙げる報告がなされている（特許文献5：特公平7-91518号公報、特許文献6：特許第3198926号公報、特許文献7：特開2003-3183号公報、特許文献8：特許第2946963号公報）

。

[0011] 特公平7-91518号公報には、A成分；分岐末端アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、B成分；オルガノヒドロジェンポリシロキサン、C成分；白金系触媒からなる組成物であり、未反応の反応性基が少なくなるため安定性が向上し、長期間に亘って優れた剥離性が得られると記載されている。しかし、実施例における高速剥離力（50m/min）は最も低いもので58gf/50mmであり、さらに低い剥離力であることが好ましい。

[0012] 特許第3198926号公報には、分岐を1つ有しアルケニル基を1.5～3個含有するオルガノポリシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、白金触媒を必須成分とする無溶剤型の硬化性シリコーン剥離剤組成物が記載されている。しかし、高速剥離力は150g/50mm以上であり、さらに剥離力を低くする必要がある。

[0013] 特開2003-3183号公報には、（A）アルケニル基を含有する分岐状オルガノポリシロキサン、（B）オルガノヒドロジェンポリシロキサン、（C）白金触媒、（D）付加反応制御剤、（E）有機溶剤からなる離型剤用溶剤型シリコーン組成物が記載されている。しかし、溶剤型剥離紙シリコーンであるため、高速剥離（60m/min）は2.6～5N/50mmと高い。

[0014] 特許第2946963号公報には、（A）1分子中にアルケニル基を0.5～10モル%含有し30重量%トルエン溶液の粘度が1000cp以上のジオルガノポリシロキサン、（B）水酸基を含有する粘度が10万cp以上であるジメチルポリシロキサン、（C）オルガノヒドロジェンポリシロキ

サン、(D)白金化合物を配合してなる剥離性皮膜形成用シリコーン組成物が記載されている。しかし、60m/minにおける剥離力が70~80m/minであり、さらに剥離力を低くする必要がある。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開昭47-32072号公報
特許文献2：特公昭35-13709号公報
特許文献3：特開昭54-162787号公報
特許文献4：特公平3-52498号公報
特許文献5：特公平7-91518号公報
特許文献6：特許第3198926号公報
特許文献7：特開2003-3183号公報
特許文献8：特許第2946963号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低速のみならず高速での剥離力が非常に低い剥離シートを与える無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物、及び該組成物の硬化皮膜を有する剥離シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、少なくとも後述する(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の特定量を含む無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物を、紙やプラスチックフィルム等のシート状基材に塗工し加熱硬化した場合、硬化性及び基材への密着性に優れ、かつ低速のみならず高速での剥離力が非常に低い剥離シートが得られることを見出し、本発明をなすに至った。
- [0018] 従って、本発明は、下記の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物及び剥

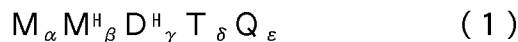
離シートを提供する。

[1]

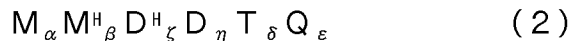
少なくとも下記 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) 成分を含有する無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。

(A) ビニル価が $0.016 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.05 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下であり、 25°C における動粘度が $80 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $450 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であり、1分子中に2個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン： 100質量部、

(B) 下記平均組成式 (1) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン (B-1) と下記平均組成式 (2) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン (B-2) とを、(B-1) : (B-2) = 100 : 5 ~ 100 : 200 の質量割合で併用してなるケイ素原子に結合する水素原子量が $0.016 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.5 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下であるオルガノヒドロジェンポリシロキサン混合物： 2 ~ 8 質量部、



(式中、Mは $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^{β} は $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 D^{γ} は $\text{RHSiO}_{2/2}$ 、Tは $\text{RSiO}_{3/2}$ 、Qは $\text{SiO}_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1 ~ 12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に0又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 γ 、 δ 、 ε は $10 \leq \gamma \leq 100$ 、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、 $0 \leq \varepsilon \leq 10$ を満たす数である。)



(式中、Mは $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^{β} は $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 D^{ζ} は $\text{RHSiO}_{2/2}$ 、Dは $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、Tは $\text{RSiO}_{3/2}$ 、Qは $\text{SiO}_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1 ~ 12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に0又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 ζ 、 η 、 δ 、 ε は $5 \leq \zeta \leq 60$ 、 $10 \leq \eta \leq 50$ 、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、 $0 \leq \varepsilon \leq 10$ を満たす数である。)

(C) 下記一般式 (3) で表される高分子量直鎖型オルガノポリシロキサン

: 0.1 ~ 20質量部、



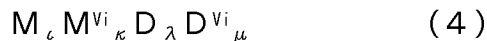
(式中、 M^1 は $R^1_3 Si O_{1/2}$ 、 D は $R_2 Si O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 R^1 は脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基であり、 θ は300以上3,000以下の正数である。)

(D) 付加反応制御剤: 有効量、

(E) 付加反应用触媒: 有効量。

[2]

(A) 成分が、下記平均組成式(4)で表されるオルガノポリシロキサンである[1]記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。



(式中、 M は $R_3 Si O_{1/2}$ 、 M^ν は $R_2 P S i O_{1/2}$ 、 D は $R_2 Si O_{2/2}$ 、 D^ν は $R P S i O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 P は $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (a は0~6の整数)で表されるアルケニル基である。また ι 、 κ 、 λ 、 μ は、 $0 \leq \iota \leq 2$ 、 $0 \leq \kappa \leq 2$ 、 $\iota + \kappa = 2$ 、 $10 \leq \lambda \leq 300$ 、 $0 \leq \mu \leq 10$ を満たす数である。)

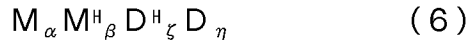
[3]

(B-1) 成分が、下記平均組成式(5)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、(B-2) 成分が、下記平均組成式(6)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンである[1]又は[2]記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。



(式中、 M は $R_3 Si O_{1/2}$ 、 M^β は $R_2 H S i O_{1/2}$ 、 D^β は $R H S i O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に0又は正

数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 γ は $10 \leq \gamma \leq 100$ を満たす正数である。))

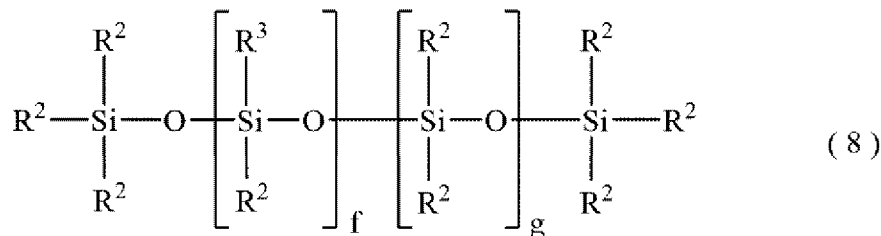


(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^{β} は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 D^{γ} は $RHSiO_{2/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に0又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 ζ 、 η は $5 \leq \zeta \leq 60$ 、 $10 \leq \eta \leq 50$ を満たす正数である。)

[4]

さらに、(F)成分として、下記一般式(8)で表されるアリアル基を有するオルガノポリシロキサンを(A)成分100質量部に対して0.1～5質量部含有する〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。

[化1]



(式中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の非置換又は置換の脂肪族飽和一価炭化水素基であり、 R^3 はアリアル基である。 f は1～30の整数、 g は5～400の整数であり、 $R^3 / (R^2 + R^3)$ が1～25モル%である。)

[5]

無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物をポリエチレンラミネート紙に0.8～1.2g/m²の塗布量となるように塗工し、140℃で30秒間熱硬化させた該組成物の硬化皮膜表面に、粘着剤としてBPW-6111A(エマルジョン型アクリル系粘着剤)を塗布し、100℃で180秒間乾燥後、上質紙を貼り合わせた5cm×23cmサイズのサンプル片を25℃で20時間エージングし、該サンプル片の低速剥離力(0.3m/min、180°ピール)が0.01～0.2N/5cmであり、高速剥離力(60m/m

i n、180°ピール)が0.1~0.5N/5cmであることを特徴とする〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。

〔6〕

シート状基材と、該基材の片面に形成された〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の硬化皮膜とを有する剥離シート。

発明の効果

[0019] 本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物は、紙やプラスチックフィルム等のシート状基材に塗工し硬化した場合、硬化性及び基材への密着性に優れ、かつ低速剥離力及び高速剥離力が低い塗膜となり得、良好な剥離シートを得ることができる。ここで言う高速剥離力とは30m/min以上の速度で剥離することを意味する。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

<(A)成分>

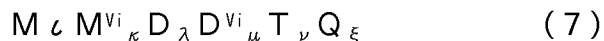
(A)成分は、ビニル価が0.016mol/100g以上0.05mol/100g以下であり、25℃における動粘度が80mm²/s以上450mm²/s以下であり、1分子中に2個以上、好ましくは2~12個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンである。本発明において、(A)成分は一種を単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いる場合、二種以上のオルガノポリシロキサン混合物が、上記ビニル価及び動粘度を有するものであればよい。

[0021] (A)成分のビニル価としては、0.016mol/100g以上0.05mol/100g以下であり、好ましくは0.0165mol/100g以上0.049mol/100g以下である。ビニル価が0.016mol/100g未満の場合、反応後の硬化皮膜の架橋密度が低くなりすぎるため硬化後の皮膜が柔らかくなり、このため高速剥離力が高くなる。また0.05

m o l / 1 0 0 g を超える場合は、逆に反応後の硬化皮膜の架橋密度が高くなりすぎて低速剥離力が高くなる。

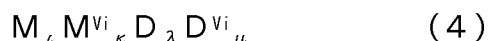
[0022] また、(A)成分の25℃における動粘度は、80 mm²/s以上450 mm²/s以下であり、好ましくは100 mm²/s以上400 mm²/s以下であり、より好ましくは150 mm²/s以上350 mm²/s以下である。(A)成分の動粘度が80 mm²/sより低いと濡れ性が上がり広がりやすくなりすぎて、基材表面の塗工量が不十分になる。また450 mm²/sより高い場合は上記とは逆に濡れ広がりにくくなり、基材への塗工性がばらついてしまう。なお、本発明において動粘度はオストワルド型粘度計により測定できる(以下、同じ。)

[0023] 1分子中に2個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、好ましい構造としては、下記平均組成式(7)で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。



(式中、MはR₃SiO_{1/2}、M^{νi}はR₂PSiO_{1/2}、DはR₂SiO_{2/2}、D^{νi}はRPSiO_{2/2}、TはRSiO_{3/2}、QはSiO_{4/2}であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。またPは-(CH₂)_a-CH=CH₂(aは0~6の整数)で表されるアルケニル基である。またι、κ、λ、μ、ν、ξは、0 ≤ ι ≤ 12、0 ≤ κ ≤ 12、2 ≤ ι + κ、10 ≤ λ ≤ 300、0 ≤ μ ≤ 10、2 ≤ κ + μ ≤ 12、0 ≤ ν ≤ 10、0 ≤ ξ ≤ 5を満たす数である。)

[0024] また、さらに好ましいものとして、下記平均組成式(4)で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。



(式中、MはR₃SiO_{1/2}、M^{νi}はR₂PSiO_{1/2}、DはR₂SiO_{2/2}、D^{νi}はRPSiO_{2/2}であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、Pは-(CH₂)_a-CH=CH₂(aは0~6の整数)で表されるアルケニル基である。またι、κ

、 λ 、 μ は、 $0 \leq \iota \leq 2$ 、 $0 \leq \kappa \leq 2$ 、 $\iota + \kappa = 2$ 、 $10 \leq \lambda \leq 300$ 、 $0 \leq \mu \leq 10$ を満たす数である。))

[0025] 上記式(7)及び(4)において、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、特に炭素原子数1~8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オク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などが挙げられ、またこれらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換したクロロプロピル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン原子置換アルキル基が挙げられるが、これらの中でも組成物の硬化性、得られる硬化物の剥離力が低い点から80モル%以上がメチル基であることが好ましい。

[0026] また、Pの $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (aは0~6の整数)で表されるアルケニル基として、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、プロペニル基、5-ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基等が挙げられ、中でもビニル基が好ましい。

[0027] 式(7)における ι は、 κ 、 λ 、 μ 、 ν 、 ξ は、 $0 \leq \iota \leq 12$ 、好ましくは $0 \leq \iota \leq 6$ を満たす数であり、 $0 \leq \kappa \leq 12$ 、好ましくは $0 \leq \kappa \leq 6$ を満たす数であり、 $2 \leq \iota + \kappa$ 、好ましくは $2 \leq \iota + \kappa \leq 18$ を満たす数であり、 $10 \leq \lambda \leq 300$ 、好ましくは $20 \leq \lambda \leq 280$ 、より好ましくは $50 \leq \lambda \leq 250$ を満たす数であり、 $0 \leq \mu \leq 10$ 、好ましくは $0 \leq \mu \leq 5$ を満たす数であり、 $2 \leq \kappa + \mu \leq 12$ 、好ましくは $2 \leq \kappa + \mu \leq 10$ を満たす数であり、 $0 \leq \nu \leq 10$ 、好ましくは $0 \leq \nu \leq 3$ を満たす数であり、 $0 \leq \xi \leq 5$ 、好ましくは $0 \leq \xi \leq 3$ を満たす数である。

式(4)における ι 、 κ 、 λ 、 μ は、上記式(7)の ι 、 κ 、 λ 、 μ と同じである。

[0028] 式(7)及び(4)における λ は10以上300以下の正数で、好ましくは20以上280以下、さらに好ましくは50以上250以下である。 λ が

10より少ない場合、架橋密度が緻密になりすぎて硬化皮膜の硬度が高くなり、低速で剥離試験をした場合の剥離力が高くなるおそれがある。λが300より多くなると、該オルガノポリシロキサン、ひいては本無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の粘度が高くなりすぎ、塗工性が低下するおそれがある。

式(7)及び(4)におけるμは0以上10以下の数であり、好ましくは0以上5以下である。μが10より大きい場合、架橋密度が高くなりすぎ、硬化皮膜の硬度が高くなり、低速で剥離試験をした場合の剥離力が高くなるおそれがある。

[0029] 式(7)におけるνは0以上10以下の数であり、好ましくは0以上3以下である。νが10より大きい場合、架橋密度が高くなりすぎ、硬化皮膜の硬度が高くなり、低速で剥離試験をした場合の剥離力が高くなるおそれがある。

式(7)におけるξは0以上5以下の数であり、好ましくは0以上3以下である。

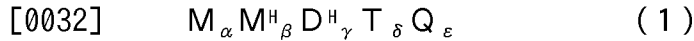
ξが5以上の場合、該オルガノポリシロキサンの、ひいては本無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の粘度が高くなりすぎ、塗工性が低下するおそれがある。

[0030] 具体的な式(7)の構造としては、 $M^{Vi_2}D^{Vi_{12}}D_{250}$ 、 $M^{Vi_3}D^{Vi_{12}}D_{250}T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_{250}Q_1$ 、 $M^{Vi_2}D^{Vi_4}D_{100}$ 、 $M_3M^{Vi_3}D_{250}T_4$ 、 $M_2D^{Vi_5}D_{80}$ 、 $M^{Vi_2}D_{150}$ 、 $M^{Vi_2}D_{70}$ (M、 M^{Vi} 、D、 D^{Vi} 、T、Qは上記と同じ。以下、同様。)が挙げられるが、本発明はこれらの構造に限定されるものではない。

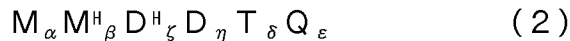
[0031] <(B)成分>

(B)成分は、下記平均組成式(1)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B-1)と下記平均組成式(2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B-2)とを、(B-1):(B-2)=100:5~100:200の質量割合で併用してなるケイ素原子に結合する水素原子量が0.016mol/100g以上0.5mol/100g以下で

あるオルガノハイドロジェンポリシロキサン混合物である。



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{\#}$ は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $D^{\#}$ は $RHSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に0又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 γ 、 δ 、 ε は $10 \leq \gamma \leq 100$ 、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、 $0 \leq \varepsilon \leq 10$ を満たす数である。)



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{\#}$ は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $D^{\#}$ は $RHSiO_{2/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に0又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 ζ 、 η 、 δ 、 ε は $5 \leq \zeta \leq 60$ 、 $10 \leq \eta \leq 50$ 、 $0.1 \leq \zeta / \eta \leq 5$ 、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、 $0 \leq \varepsilon \leq 10$ を満たす数である。)

[0033] 上記式(1)及び(2)において、Rはそれぞれ上記式(7)及び(4)のRと同様のものが例示でき、これらの中でもRとしては炭素原子数1～8のもので、80モル%以上がメチル基であることが好ましい。

[0034] また式(1)及び(2)における α 、 β はそれぞれ独立に0又は正数であり、 α は0～12であることが好ましく、 β は0～12であることが好ましく、 $2 \leq \alpha + \beta$ 、好ましくは $2 \leq \alpha + \beta \leq 12$ の正数であり、 $10 \leq \gamma \leq 100$ 、好ましくは $20 \leq \gamma \leq 80$ の正数であり、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、好ましくは $0 \leq \delta \leq 6$ の数であり、 $0 \leq \varepsilon \leq 10$ 、好ましくは $0 \leq \varepsilon \leq 5$ の数であり、 $5 \leq \zeta \leq 60$ 、好ましくは $10 \leq \zeta \leq 50$ の正数であり、 $10 \leq \eta \leq 50$ 、好ましくは $20 \leq \eta \leq 50$ の正数であり、 $0.1 \leq \zeta / \eta \leq 5$ 、好ましくは $0.2 \leq \zeta / \eta \leq 2.5$ の正数である。

式(1)における γ は $10 \leq \gamma \leq 100$ を満たす正数であり、 γ が10未満の場合、揮発性があるため乾燥炉中で揮発してしまう。また γ が100を超えるものは合成が難しい。

[0035] (B-1)成分である式(1)のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、基材との密着に効果を示す成分であり、(B-2)成分である式(2)のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、アルケニル基との反応性が速く硬化を促進させる作用を示す。このため(B-1)成分と(B-2)成分の配合量のバランスを取ることで、密着と硬化を両立させることができる。

また(B-2)成分は、反応性が高いため架橋密度を高くすることができる。このことにより硬化皮膜表層部が硬くなり、高速剥離力を低くすることができる。

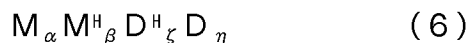
[0036] (B-1)成分としては、さらに下記平均組成式(5)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。



(式中、M、M^H、D^H、 α 、 β 、 γ は上記と同じである。)

[0037] (B-1)成分の具体的な構造としては、M₂D^H₁₅、M₂D^H₈₀、M₃D^H₈₀T₁、M₄D^H₉₀T₂、M₄D^H₈₀Q₁、M^H₂D^H₈₀(M、M^H、D^H、T、Qは上記と同じ。)を挙げることができるが、本発明はこれらの構造に限定されるものではない。

[0038] また、(B-2)成分としては、さらに下記平均組成式(6)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。



(式中、M、M^H、D^H、D、 α 、 β 、 ζ 、 η は上記と同じである。)

[0039] 同様に(B-2)成分の具体的な構造としては、M₂D^H₅D₁₀、M₂D^H₅₀D₂₀、M₃D^H₆₀D₂₀T₁、M₄D^H₆₀D₃₀T₂、M₄D^H₆₀D₂₀Q₁、M^H₂D^H₄₀D₄₀(M、M^H、D、D^H、T、Qは上記と同じ。)を挙げることができるが、本発明はこれらの構造に限定されるものではない。

[0040] (B-1)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンと(B-2)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンとは、(B-1)成分:(B-2)成分=100:5~100:200の質量割合で併用するものであり、好ましくは100:20~100:150の質量割合で併用するものである。

。(B-1)成分が少なすぎると基材との密着が悪くなる、あるいは経時で脱落してしまい、多すぎると反応性が遅くなり高速剥離力が高くなる。

[0041] また、(B)成分((B-1)成分と(B-2)成分の混合物)は、ケイ素原子に結合する水素原子(SiH基)量が $0.016\text{ mol}/100\text{ g}$ 以上 $0.05\text{ mol}/100\text{ g}$ 以下、好ましくは $0.018\text{ mol}/100\text{ g}$ 以上 $0.1\text{ mol}/100\text{ g}$ 以下であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを用いるものである。SiH基量が少なすぎると硬化性や密着性が低下し、多すぎると低速剥離力が高くなる。

[0042] (B)成分((B-1)成分と(B-2)成分の混合物)の配合量は、(A)成分100質量部に対して2~8質量部であり、好ましくは2~6質量部である。(B)成分が少なすぎると硬化性や密着性が低下し、また高速剥離力が高くなり、多すぎると低速剥離力が高くなる。

なお、本発明においては、組成物中のアルケニル基1モルに対してケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を、1~3モル有することが好ましく、1.2~2.4モル有することがより好ましい。

[0043] <(C)成分>

(C)成分は、下記一般式(3)で表される高分子量直鎖型オルガノポリシロキサンである。



(式中、 M^1 は $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 D は $R_2SiO_{2/2}$ であり、 R は上記と同じであり、 R^1 は脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基であり、 θ は300以上3,000以下の正数である。)

[0044] 上記式(3)において、 R は上記式(7)及び(4)の R と同様のものが例示でき、これらの中でも炭素原子数1~8のもので、80モル%以上がメチル基であることが好ましい。また、 R^1 は脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基であり、脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭

化水素基としては上記式（7）及び（4）のRと同様のものが例示でき、R¹としてはメチル基及び水酸基が好ましい。

[0045] 上記式（3）における θ は300以上3,000以下、好ましくは300以上2,000以下の正数である。 θ が300未満であると分子量が小さいため、移行成分になりやすく、残留接着率が悪く（低く）なり、剥離紙から剥がしたラベルの粘着力が低下する。逆に θ が3,000を超えると高粘度のため、他成分（例えば、上述した（A）、（B）成分及び後述する（D）、（E）成分）との溶解に時間がかかる上、混合した最終組成物の粘度が高くなりすぎ、塗工量が場所によりばらつき、高速で塗工した際に大量のミストが発生する。

[0046] この（C）成分を配合することにより、程よい架橋密度の皮膜中に（C）成分が絡み合うことで、移行成分は少ないが低い摩擦係数を示す表面を形成することができる。

[0047] （C）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して0.1～20質量部であり、好ましくは1～10質量部である。（C）成分が少なすぎると動摩擦係数が高くなり、滑りが悪くなり、また高速剥離力が高くなり、多すぎると動粘度が高くなり、取扱いづらくなる。

[0048] <（D）付加反応制御剤>

（D）成分の付加反応制御剤は、白金族金属系触媒の触媒活性を制御するものであり、各種有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン系化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物等が挙げられる。具体的には、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノール等のアセチレン系アルコール、3-メチル-3-1-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-イン等のアセチレン系化合物、1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン等のアセチレン系化合物とアルコキシシランもしくはシロキサン又はヒドロジェンシランもしくはシロキサンの反応物、テトラメチルビニル

シロキサン環状体等のビニルシロキサン、ベンゾトリアゾール等の有機窒素化合物及びその他の有機リン化合物、オキシム化合物、有機クロム化合物等が挙げられる。

[0049] 付加反応制御剤（D）の配合量は、有効量であり、良好な処理浴安定性が得られればよく、一般に（A）成分100質量部に対して0.01～5質量部、好ましくは0.1～3質量部である。

[0050] <（E）付加反应用触媒>

（E）成分の付加反应用触媒は、（A）成分と（B）成分との付加反応を促進するための触媒であり、所謂ヒドロシリル化反応を促進するものとして当業者に公知のものはいずれも使用することができる。このような付加反应用触媒としては白金族金属系触媒を用いることができ、該白金族金属系触媒としては、例えば、白金系、パラジウム系、ロジウム系などの触媒が挙げられ、これらの中で特に白金系触媒が、反応性が高い点で好ましい。この白金系触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体等が挙げられる。

[0051] （E）成分の配合量は、触媒としての所謂有効量でよい。具体的には、良好な硬化皮膜を得ると共に経済的な見地から（A）～（D）成分の合計質量に対して白金族金属質量として1～1,000ppmの範囲とすることが好ましい。

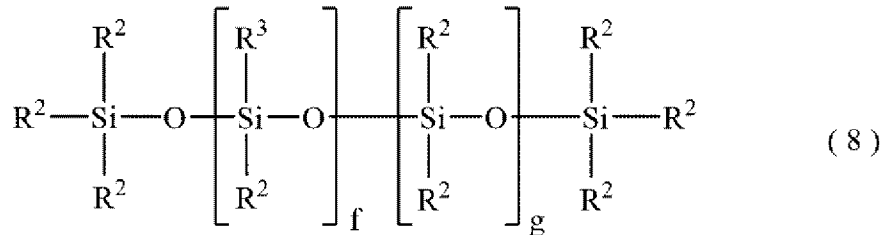
[0052] [任意成分]

本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物は、上記（A）～（E）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。シリコーン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。しかし、本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物は、環境に対する安全性を考え無溶剤で使われるものであるが、有機溶剤に希釈した場合もその特性は低下するものではない。

[0053] 任意の添加成分としては、例えば、剥離力を調節する目的で下記アリアル基を有するオルガノポリシロキサン、シリコーンレジン、シリカ、ケイ素原子に結合した水素原子もアルケニル基も有さない低分子量のオルガノポリシロキサン、アルケニル基含有分岐状オルガノポリシロキサンなどを、必要に応じて添加することができる。また、高速塗工の場合はミスト防止剤の配合が好ましい。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

[0054] (F) アリアル基を有するオルガノポリシロキサンは、下記一般式(8)で表されるものであることが好ましい。

[化2]



(式中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の非置換又は置換の脂肪族飽和一価炭化水素基であり、 R^3 はアリアル基である。 f は1～30の整数、 g は5～400の整数であり、 $\text{R}^3 / (\text{R}^2 + \text{R}^3)$ が1～25モル%である。)

[0055] 上記式(8)において、 R^2 はそれぞれ独立に炭素原子数1～12の非置換又は置換の脂肪族飽和一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、オク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、これらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換したクロロプロピル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン原子置換アルキル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基が好ましい。

R^3 はアリアル基であり、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素原子数6～12のものが好ましく、これらの中でもフェニル基が好ましい。

f は1～30、好ましくは5～25の整数、 g は5～400、好ましくは100～400の整数であり、 R^2 と R^3 の合計中の R^3 ($\text{R}^3 / (\text{R}^2 + \text{R}^3)$)が

1～25モル%、好ましくは1～10モル%を満たすものである。

[0056] アリール基を有するオルガノポリシロキサン（F）を配合する場合の配合量は、（A）成分100質量部に対して0.1～5質量部が好ましく、さらに好ましくは0.3～3質量部である。

[0057] [調製]

本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の調製は、上述した（A）、（B）、（C）、（D）成分及び任意成分を予め均一に混合した後、（E）成分を添加することが好ましい。各成分は単一種類で使用しても二種類以上を併用してもよい。

[0058] 本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の25℃における動粘度は、100～500mm²/sであることが好ましく、200～400mm²/sであることがより好ましい。動粘度が低すぎると塗工量が少なくなる場合があり、高すぎると塗工部位により塗工量の差が大きくなる場合がある。

[0059] [用途・使用方法]

このようにして調製された本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物は、例えば紙、プラスチックフィルムなどのシート状基材に塗工ロール等により塗布した後、常法によって加熱硬化される。こうしてシート状基材の片面に本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の硬化皮膜が形成されたものは、剥離シートなどとして好適に使用される。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックのフィルムが挙げられる。

[0060] 本発明の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物は、上述した基材表面に均一に塗工後、加熱硬化する。ここで、塗布量は、基材表面に硬化皮膜を形成するのに十分な量であればよく、例えば0.1～5.0g/m²程度である。多すぎる量の塗布は逆に剥離性能の低下を招く場合がある。加熱硬化時の温度は基材の種類や塗工量によって異なるが、100℃で60秒から200℃で2秒程度の範囲で適宜使用すればよい。

[0061] 本発明においては、無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物をポリエチレ

ンラミネート紙に0.8～1.2 g/m²の塗布量となるように塗工し、140℃で30秒間熱硬化させた無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物の硬化皮膜表面に、粘着剤としてBPW-6111A（東洋インキ株式会社製、エマルジョン型アクリル系粘着剤）を塗布し、100℃で180秒間乾燥後、上質紙を貼り合わせた5 cm×23 cmサイズのサンプル片を25℃で20時間エージングし、該サンプル片の低速剥離力（0.3 m/min、180°ピール）が0.01～0.2 N/5 cm、特に0.05～0.2 N/5 cmであることが好ましく、高速剥離力（60 m/min、180°ピール）が0.1～0.5 N/5 cm、特に0.2～0.5 N/5 cmであることが好ましい。なお、低速剥離力は、引張試験機（株式会社島津製作所AGS-50G型）を用いて測定することができ、高速剥離力は、高速剥離試験機（テスター産業株式会社製高速剥離試験機）を用いて測定することができる。

実施例

[0062] 以下、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、下記に挙げる動粘度はいずれも25℃においてオストワルド型粘度計を用いて測定した値である。

また、シリコーン剥離剤組成物又はその硬化物の低速及び高速剥離力、残留接着率、動摩擦係数、密着性、ポットライフは下記の方法により測定した。いずれのシリコーン剥離剤組成物も硬化性に問題ない状態であった。

[0063] [剥離力]

[低速剥離試験]

シリコーン剥離剤組成物をRIテスター（株式会社IH機械システム製）の金属ロール上に塗布後、金属ロールにゴムロールを接触させて40秒間回転させ、均一にゴムロールに転写した後、さらにゴムロールからポリエチレンラミネート紙へシリコーン剥離剤組成物を転写した。ポリエチレンラミネート紙上のシリコーン剥離剤組成物塗布量は1.0 g/m²であった。シリコーン剥離剤組成物を転写したポリエチレンラミネート紙を、140℃の熱風式乾燥機中で30秒間加熱して、塗布量1.0 g/m²のシリコーン硬化皮

膜を形成した剥離シートを得た。この状態で、25℃で1日間エージングを行った後、この剥離シートのシリコン硬化皮膜表面に、粘着剤としてBPW-6111A（東洋インキ株式会社製、エマルジョン型アクリル系粘着剤）を塗布し、100℃×180秒で乾燥した後、該粘着剤表面に上質紙を貼り合わせ、5cm×23cmの大きさに切断し、その上に2kgのローラーを往復させて圧着して試験片を作製した。これを25℃で20～24時間エージングさせた後、該試験片の一端を剥がし、該粘着剤付き上質紙端部を基材であるポリエチレンラミネート紙に対して180°の角度の方向に剥離速度0.3m/minで引張り、その際に剥離するのに要する力（即ち、「剥離力」）（N/50mm）を、引張試験機（株式会社島津製作所AGS-50G型）を用いて測定した。

[0064] [高速剥離試験]

上記低速剥離試験と同様の方法で、上質紙を貼り合わせ、5cm×23cmの大きさに切断し、その上に2kgのローラーを往復させて圧着して試験片を作製した。これを25℃で20～24時間エージングさせた後、該試験片の一端を剥がし、該粘着剤付き上質紙端部を基材であるポリエチレンラミネート紙に対して180°の角度の方向に剥離速度60m/minで引張り、その際に剥離するのに要する力（即ち、「剥離力」）（N/50mm）を、高速剥離試験機（テスター産業株式会社製高速剥離試験機）を用いて測定した。

[0065] [残留接着率]

剥離力の試験と同じ方法でポリエチレンラミネート紙上に塗布量1.0g/m²のシリコン硬化皮膜を形成した剥離シートを作り、25℃条件下1日エージング後に、この剥離シートのシリコン硬化皮膜表面に、日東電工株式会社製No. 31Bポリエステル粘着テープ（以下31Bテープと記載する）を貼り、70℃乾燥機中20g/cm²圧で20時間圧着した。

その後、31Bテープを剥がし、この31Bテープをステンレス（SUS304）板に貼り付け、2kgのローラーを往復させて荷重を加えた。30

分放置後、31Bテープの一端を剥がし、その端部をステンレス板に対して180°の角度の方向に引張り、剥離速度0.3m/minで剥がした。その際に剥離するのに要する力：剥離力A (N/25mm)を測定した。

またブランクとして、テフロン（登録商標）板に31Bテープを貼り合わせ、上記と同様に70℃乾燥機中20g/cm²圧で20時間圧着した後、31Bテープを剥がし、この31Bテープをステンレス（SUS304）板に貼り付け、2kgのローラーを往復させて荷重を加えた。30分放置後、31Bテープの一端を剥がし、その端部をステンレス板に対して180°の角度の方向に引張り、剥離速度0.3m/minで剥がした。その際に剥離するのに要する力：剥離力B (N/25mm)を測定した。

そして、残留接着率 (%) を、 $(A/B) \times 100$ で求めた。

[0066] [動摩擦係数]

剥離力の試験と同じ方法でポリエチレンラミネート紙上に塗布量1.0g/m²のシリコン硬化皮膜を形成した剥離シートを作り、25℃条件下1日エージング後に、この剥離シートのシリコン硬化皮膜表面上に、38μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）を貼り合わせた200gの錘をポリエチレンテレフタレートフィルムがシリコン硬化膜表面側になるように置き、引張試験機（株式会社島津製作所AGS-50G型）を用いて引張り速度130mm/minで測定した。動摩擦係数は、引張る力÷200gで求めた。

[0067] [密着性]

シリコン剥離剤組成物をRIテスター（株式会社IH機械システム製）により塗工したポリエチレンラミネート紙を、140℃の熱風式乾燥機中で30秒間加熱して塗布量1.0g/m²のシリコン硬化皮膜を形成した剥離シートを、25℃条件下1日エージング後に取り出し、該剥離シートのシリコン硬化皮膜表面を指の腹で10往復擦り、脱落（皮膜が剥げ落ちること）しないものは○、脱落するものは×と評価した。

[0068] [ポットライフ]

シリコーン剥離剤組成物を25℃下1日置き、変色や増粘していないものは○、変色、増粘又はゲル化しているものは×と評価した。

[0069] [実施例1]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)73.84質量部及びメチルビニルポリシロキサン(2)26.16質量部、(B)成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(5)1.88質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)0.55質量部、(C)成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(7)1.5質量部、(D)付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.3質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.13質量部、(F)アリール基を有するオルガノポリシロキサン(10)0.3質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E)付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(F)の合計に対して白金換算で100ppmになるように添加し、動粘度が251mm²/sであるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0070] [実施例2]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)29.91質量部、メチルビニルポリシロキサン(2)12.89質量部及びメチルビニルポリシロキサン(3)57.19質量部、(B)成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(5)4.89質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)0.55質量部、(C)成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(7)1.5質量部、(D)付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.27質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.19質量部、(F)アリール基を有するオルガノポリシロキサン(10)0.4質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E)付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(F)の合計に対して白金換算で100ppmになるように添加し、動粘度が370mm²/sであるシリコーン剥

離剤組成物を調製した。

[0071] [実施例3]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1) 37.14質量部、メチルビニルポリシロキサン(2) 44.38質量部及びメチルビニルポリシロキサン(3) 14.00質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(5) 1.70質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン(6) 2.90質量部、(C) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(8) 1.2質量部及び高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(9) 3.0質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.25質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.25質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(C)及び(D)の合計に対して白金換算で100ppmになるように添加し、動粘度が298mm²/sであるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0072] [比較例1]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1) 73.84質量部及びメチルビニルポリシロキサン(2) 26.16質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(5) 2.20質量部、(C) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(7) 1.5質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.3質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.13質量部、(F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン(10) 0.3質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(F)の合計に対して白金換算で100ppmになるように添加し、動粘度が253mm²/sであるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0073] [比較例2]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (1) 73.84 質量部及びメチルビニルポリシロキサン (2) 26.16 質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 3.72 質量部、(C) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (7) 1.5 質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.3 質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.13 質量部、(F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン (10) 0.3 質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (F) の合計に対して白金換算で100 ppmになるように添加し、動粘度が248 mm^2/s であるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0074] [比較例3]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (4) 100 質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (5) 5.88 質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 1.72 質量部、(C) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (7) 1.5 質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.3 質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.13 質量部、(F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン (10) 0.3 質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (F) の合計に対して白金換算で100 ppmになるように添加し、動粘度が64 mm^2/s であるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0075] [比較例4]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (1) 73.84 質量部及びメチルビニルポリシロキサン (2) 26.16 質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (5) 1.88 質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 0.55 質量部、(C) 成分として高分子

量直鎖状オルガノポリシロキサン (7) 1.5 質量部、(F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン (10) 0.3 質量部、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記 (A)、(B)、(C) 及び (F) の合計に対して白金換算で 100 ppm になるように添加し、動粘度が $259 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0076] [比較例 5]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (1) 73.84 質量部及びメチルビニルポリシロキサン (2) 26.16 質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (5) 1.88 質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 0.55 質量部、(D) 付加反応制御剤成分として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.3 質量部及び 1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン 0.13 質量部、(F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン (10) 0.3 質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記 (A)、(B)、(D) 及び (F) の合計に対して白金換算で 100 ppm になるように添加し、動粘度が $209 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0077] [比較例 6]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (3) 100 質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (5) 6.64 質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 1.94 質量部、(C) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (7) 1.5 質量部、(D) 付加反応制御剤成分として 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 0.3 質量部及び 1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン 0.13 質量部、(F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン (10) 0.3 質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (F) の合計に対して白金換算で 100 ppm になるように添加し、動粘度が 21

0 mm²/sであるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

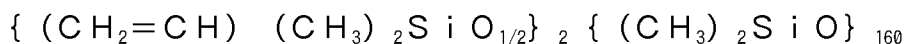
[0078] [比較例 7]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (1) 73.84 質量部及びメチルビニルポリシロキサン (2) 26.16 質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (5) 2.20 質量部、(C) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (7) 1.5 質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.3 質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.13 質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(E) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計に対して白金換算で100 ppmになるように添加し、動粘度が251 mm²/sであるシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0079] -使用原料の説明-

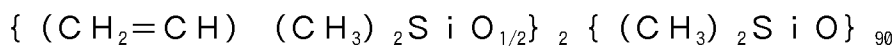
メチルビニルポリシロキサン (1)

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、両末端以外は全て (CH₃)₂SiO 単位からなるビニル価が0.0166 mol/100 g、動粘度450 mm²/sのポリシロキサン



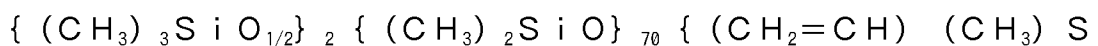
[0080] メチルビニルポリシロキサン (2)

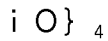
分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、両末端以外は全て (CH₃)₂SiO 単位からなるビニル価が0.029 mol/100 g、動粘度120 mm²/sのポリシロキサン



[0081] メチルビニルポリシロキサン (3)

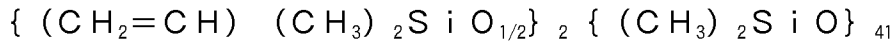
分子鎖末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、シロキサン鎖が (CH₃)₃SiO 単位と (CH₃)₂SiO 単位と (CH₂=CH)SiO 単位と (CH₃)₂SiO 単位から構成されたビニル価が0.07 mol/100 g、動粘度97 mm²/sのポリシロキサン





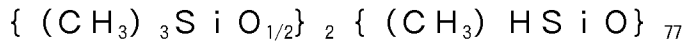
[0082] メチルビニルポリシロキサン (4)

分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、両末端以外は全て (CH₃)₂SiO 単位からなるビニル価が 0.062 mol / 100 g、動粘度 60 mm² / s のポリシロキサン



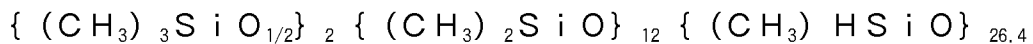
[0083] メチルヒドロジェンポリシロキサン (5)

分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、両末端以外は全て (CH₃)HSiO 単位からなる SiH 基含有量が 1.61 mol / 100 g で動粘度が 38 mm² / s であるメチルヒドロジェンポリシロキサン

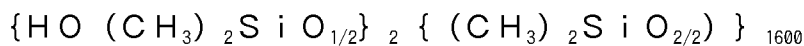


[0084] メチルヒドロジェンポリシロキサン (6)

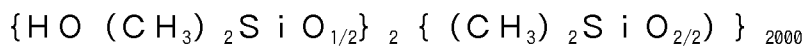
分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、シロキサン鎖が (CH₃)HSiO 単位と (CH₃)₂SiO 単位から構成され、(CH₃)HSiO 単位が (CH₃)₂SiO 単位の 2.2 倍であり、SiH 基含有量が 1.0 mol / 100 g で動粘度が 35 mm² / s であるメチルヒドロジェンポリシロキサン



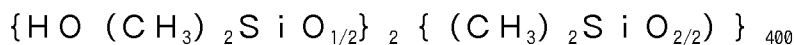
[0085] 高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (7)



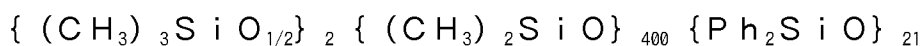
[0086] 高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (8)



[0087] 高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (9)



[0088] (F) アリール基を有するオルガノポリシロキサン (10)



(式中、Ph はフェニル基を表す。)

[0089] 上記の実施例及び比較例のシリコーン剥離剤組成物について、前述の特性

評価を行った結果を下記表 1 及び表 2 に示す。

[0090] [表1]

成分	原料	実施例 1	実施例 2	実施例 3
A	メチルビニルポリシロキサン(1)	73.84	29.91	37.14
	メチルビニルポリシロキサン(2)	26.16	12.89	44.38
	メチルビニルポリシロキサン(3)	—	57.19	14.00
	メチルビニルポリシロキサン(4)	—	—	—
B	メチルハイドロジェンポリシロキサン(5)	1.88	4.89	1.70
	メチルハイドロジェンポリシロキサン(6)	0.55	0.55	2.90
C	高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(7)	1.5	1.5	—
	高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(8)	—	—	1.2
	高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(9)	—	—	3.0
D	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	0.3	0.27	0.25
	1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン	0.13	0.19	0.25
E	白金とビニルシロキサンとの錯体	2	2	2
F	アリール基を有するオルガノポリシロキサン(10)	0.3	0.4	—
<物性値>				
	(B)成分のSiH価(mol/100g)	0.0358	0.0842	0.0564
	(A)成分のビニル価(mol/100g)	0.0198	0.0487	0.0288
	H/Vi ^(*1)	1.81	1.73	1.96
	シリコーン剥離剤組成物の動粘度(mm ² /s)	251	236	298
<剥離特性>				
	低速剥離力(N/5cm) 0.3m/min	0.12	0.15	0.14
	高速剥離力(N/5cm) 60m/min	0.38	0.30	0.32
	残留接着率(%)	90	88	100
	動摩擦係数(PET面に対し)	0.38	0.32	0.15
	密着性(25℃、1日後)	○	○	○
	ポットライフ(25℃、1日後)	○	○	○

(*1) : 組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSiH基の割合

[0091]

[表2]

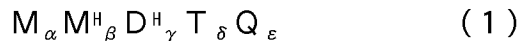
成分	原料	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
A	メチルビニル ポリシロキサン(1)	73.84	73.84	—	73.84	73.84	—	73.84
	メチルビニル ポリシロキサン(2)	26.16	26.16	—	26.16	26.16	—	26.16
	メチルビニル ポリシロキサン(3)	—	—	—	—	—	100	—
	メチルビニル ポリシロキサン(4)	—	—	100	—	—	—	—
B	メチルハイドロジェン ポリシロキサン(5)	2.22	—	5.88	1.88	1.88	6.64	2.22
	メチルハイドロジェン ポリシロキサン(6)	—	3.58	1.72	0.55	0.55	2.0	—
C	高分子量直鎖状 オルガノポリシロキサン(7)	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5
D	1-エチニル-1-シクロ ヘキサノール	0.3	0.3	0.3	—	0.3	0.3	0.3
	1, 1-ジメチルプロピニル オキシトリメチルシラン	0.13	0.13	0.13	—	0.13	0.13	0.13
E	白金とビニル シロキサンとの錯体	2	2	2	2	2	2	2
F	アール基を有する オルガノポリシロキサン(10)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—
<物性値>								
	(B)成分のSiH価 (mol/100g)	0.0358	0.0358	0.1119	0.0358	0.0358	0.1269	0.0358
	(A)成分のビニル価 (mol/100g)	0.0198	0.0198	0.062	0.0198	0.0198	0.070	0.0198
	H/Vi(*1)	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81	1.81
	シリコーン剥離剤組成物の 動粘度 (mm ² /s)	253	248	75	259	209	210	251
<剥離特性>								
	低速剥離力 (N/5cm) 0.3m/min	0.11	0.18	0.54	1.25	0.15	0.62	0.16
	高速剥離力 (N/5cm) 60m/min	0.58	0.29	0.67	2.44	0.52	0.68	0.74
	残留接着率 (%)	85	90	91	67	92	93	95
	動摩擦係数(PET面に対し)	0.51	0.55	0.88	1.12	0.61	0.28	0.66
	密着性(25℃、1日後)	○	×	○	×	○	○	○
	ポットライフ(25℃、1日後)	○	○	○	×	○	○	○

請求の範囲

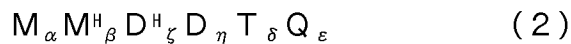
[請求項1] 少なくとも下記 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) 成分を含有する無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。

(A) ビニル価が $0.016 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.05 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下であり、 25°C における動粘度が $80 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $450 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であり、1 分子中に 2 個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン： 100 質量部、

(B) 下記平均組成式 (1) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン (B-1) と下記平均組成式 (2) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン (B-2) とを、(B-1) : (B-2) = 100 : 5 ~ 100 : 200 の質量割合で併用してなるケイ素原子に結合する水素原子量が $0.016 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上 $0.5 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以下であるオルガノヒドロジェンポリシロキサン混合物： 2 ~ 8 質量部、



(式中、Mは $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^β は $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 D^γ は $\text{RHSiO}_{2/2}$ 、Tは $\text{RSiO}_{3/2}$ 、Qは $\text{SiO}_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数 1 ~ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に 0 又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 γ 、 δ 、 ϵ は $10 \leq \gamma \leq 100$ 、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、 $0 \leq \epsilon \leq 10$ を満たす数である。)



(式中、Mは $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^β は $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ 、 D^ζ は $\text{RHSiO}_{2/2}$ 、Dは $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、Tは $\text{RSiO}_{3/2}$ 、Qは $\text{SiO}_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数 1 ~ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に 0 又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 ζ 、 η 、 δ 、 ϵ は $5 \leq \zeta \leq 60$ 、 $10 \leq \eta \leq 50$ 、 $0 \leq \delta \leq 10$ 、 $0 \leq \epsilon \leq 10$ を満たす数である。)

(C) 下記一般式 (3) で表される高分子量直鎖型オルガノポリシロキサン： 0.1～20質量部、



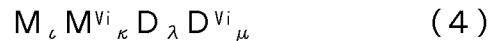
(式中、 M^1 は $R^1_3 Si O_{1/2}$ 、 D は $R_2 Si O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 R^1 は脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基であり、 θ は300以上3,000以下の正数である。)

(D) 付加反応制御剤： 有効量、

(E) 付加反应用触媒： 有効量。

[請求項2]

(A) 成分が、下記平均組成式 (4) で表されるオルガノポリシロキサンである請求項1記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。



(式中、 M は $R_3 Si O_{1/2}$ 、 M^{Vi} は $R_2 P Si O_{1/2}$ 、 D は $R_2 Si O_{2/2}$ 、 D^{Vi} は $R P Si O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 P は $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (a は0～6の整数) で表されるアルケニル基である。また ι 、 κ 、 λ 、 μ は、 $0 \leq \iota \leq 2$ 、 $0 \leq \kappa \leq 2$ 、 $\iota + \kappa = 2$ 、 $10 \leq \lambda \leq 300$ 、 $0 \leq \mu \leq 10$ を満たす数である。)

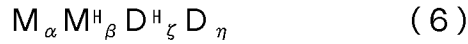
[請求項3]

(B-1) 成分が、下記平均組成式 (5) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、(B-2) 成分が、下記平均組成式 (6) で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンである請求項1又は2記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。



(式中、 M は $R_3 Si O_{1/2}$ 、 M^H は $R_2 H Si O_{1/2}$ 、 D^H は $R H Si O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数

1 ~ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に 0 又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 γ は $10 \leq \gamma \leq 100$ を満たす正数である。)

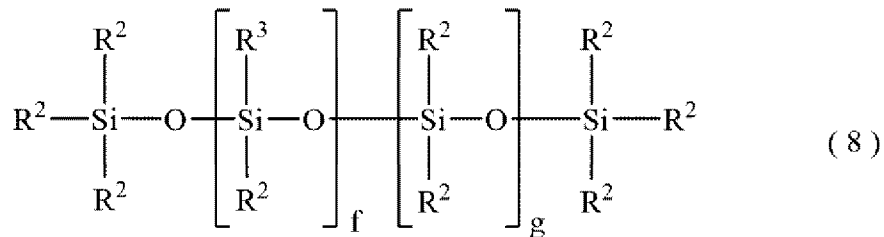


(式中、M は $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^{β} は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 D^{γ} は $RHSiO_{2/2}$ 、D は $R_2SiO_{2/2}$ であり、R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数 1 ~ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また α 、 β はそれぞれ独立に 0 又は正数で、 $2 \leq \alpha + \beta$ であり、 ζ 、 η は $5 \leq \zeta \leq 60$ 、 $10 \leq \eta \leq 50$ を満たす正数である。)

[請求項4]

さらに、(F) 成分として、下記一般式 (8) で表されるアリール基を有するオルガノポリシロキサンを (A) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 5 質量部含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物。

[化1]



(式中、 R^2 はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 12 の非置換又は置換の脂肪族飽和一価炭化水素基であり、 R^3 はアリール基である。f は 1 ~ 30 の整数、g は 5 ~ 400 の整数であり、 $R^3 / (R^2 + R^3)$ が 1 ~ 25 モル%である。)

[請求項5]

無溶剤型硬化性シリコーン剥離剤組成物をポリエチレンラミネート紙に 0.8 ~ 1.2 g/m² の塗布量となるように塗工し、140℃ で 30 秒間熱硬化させた該組成物の硬化皮膜表面に、粘着剤として BPW-6111A (エマルジョン型アクリル系粘着剤) を塗布し、100℃ で 180 秒間乾燥後、上質紙を貼り合わせた 5 cm x 23 cm サイズのサンプル片を 25℃ で 20 時間エージングし、該サンプル片

の低速剥離力（0.3 m/min、180°ピール）が0.01～0.2 N/5 cmであり、高速剥離力（60 m/min、180°ピール）が0.1～0.5 N/5 cmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の無溶剤型硬化性シリコン剥離剤組成物。

[請求項6] シート状基材と、該基材の片面に形成された請求項1～5のいずれか1項に記載の無溶剤型硬化性シリコン剥離剤組成物の硬化皮膜とを有する剥離シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001407

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. C09K3/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. C09K3/00, B32B27/00, C08L83/04, C08L83/05, C08L83/07, C09D183/04, C09D183/05, C09D183/07</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-176448 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 July 1996, claim 1, examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-186804 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 26 July 2007, claims 1-2, paragraph [0026], example 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-161208 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 04 June 2002, claims 1-2, example 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2009-292883 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 December 2009, claim 1, paragraphs [0020], [0021], examples (Family: none)	1-6
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27.02.2019		Date of mailing of the international search report 12.03.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/001407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-128925 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 May 2003, claims 1-2, paragraph [0015], examples 1, 2 (Family: none)	1-6
Y	JP 2002-356667 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 December 2002, claims 1-2, paragraph [0008], examples 1, 2 (Family: none)	1-6
Y	WO 2016/006252 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 14 January 2016, claims 1-11, paragraph [0020], examples & US 2017/0190939 A1, claims 1-11, paragraphs [0027], [0028], examples & EP 3168275 A1 & KR 10-2017-0029585 A & CN 106574168 A	1-6
Y	WO 2006/070947 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 06 July 2006, claims 1-8, paragraphs [0012]-[0014] (Family: none)	1-6
Y	JP 8-217980 A (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.) 27 August 1996, claims 1-2, paragraph [0018], examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2011-132524 A (ADOWERU KK) 07 July 2011, claims 1-6, paragraphs [0038], [0047], examples, 3, 4 (Family: none)	1-6
Y	JP 60-133051 A (DOW CORNING CO., LTD.) 16 July 1985, claims, examples (Family: none)	4
Y	JP 4-020570 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 January 1992, claims, examples (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K3/00, B32B27/00, C08L83/04, C08L83/05, C08L83/07, C09D183/04, C09D183/05, C09D183/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-176448 A (信越化学工業株式会社) 1996.07.09, 請求項1、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-186804 A (信越化学工業株式会社) 2007.07.26, 請求項1-2、[0026]、実施例1 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

27.02.2019

国際調査報告の発送日

12.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安孫子 由美

4Z

3444

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-161208 A (信越化学工業株式会社) 2002. 06. 04, 請求項 1 - 2、実施例 2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2009-292883 A (信越化学工業株式会社) 2009. 12. 17, 請求項 1、[0020][0021]、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2003-128925 A (信越化学工業株式会社) 2003. 05. 08, 請求項 1 - 2、[0015]、実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2002-356667 A (信越化学工業株式会社) 2002. 12. 13, 請求項 1 - 2、[0008]、実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2016/006252 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2016. 01. 14, 請求項 1 - 11、[0020]、実施例 & US 2017/0190939 A1 Claims 1-11, [0027][0028], Examples & EP 3168275 A1 & KR 10-2017-0029585 A & CN 106574168 A	1-6
Y	WO 2006/070947 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2006. 07. 06, 請求項 1 - 8、[0012] - [0014] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 8-217980 A (東芝シリコン株式会社) 1996. 08. 27, 請求項 1 - 2、[0018]、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2011-132524 A (株式会社アドウェル) 2011. 07. 07, 請求項 1 - 6、[0038][0047]、実施例品 3, 4 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 60-133051 A (ダウ コーニング株式会社) 1985. 07. 16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	4
Y	JP 4-020570 A (信越化学工業株式会社) 1992. 01. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	4