

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6348434号
(P6348434)

(45) 発行日 平成30年6月27日(2018.6.27)

(24) 登録日 平成30年6月8日(2018.6.8)

(51) Int.Cl.		F I
C09J 183/07	(2006.01)	C09J 183/07
C09J 183/05	(2006.01)	C09J 183/05
C09J 183/04	(2006.01)	C09J 183/04
C08G 77/20	(2006.01)	C08G 77/20
C08G 77/12	(2006.01)	C08G 77/12

請求項の数 8 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-38737 (P2015-38737)	(73) 特許権者	000002060 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
(22) 出願日	平成27年2月27日(2015.2.27)	(74) 代理人	100085545 弁理士 松井 光夫
(65) 公開番号	特開2015-193803 (P2015-193803A)	(72) 発明者	黒田 泰嘉 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
(43) 公開日	平成27年11月5日(2015.11.5)	(72) 発明者	小林 優太 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
審査請求日	平成29年1月25日(2017.1.25)	審査官	田澤 俊樹
(31) 優先権主張番号	特願2014-70148 (P2014-70148)		
(32) 優先日	平成26年3月28日(2014.3.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン粘着剤組成物、その製造法及び粘着フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

付加硬化型又は過酸化物硬化型のシリコン粘着剤組成物の製造方法であって、
付加硬化型の場合には、

(A1) 25 での粘度が100,000 mPa・s 以上であり、アルケニル基を有する
ジオルガノポリシロキサン、

(B) R¹₃SiO_{0.5} 単位 (R¹ は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水
素基である) 及びSiO₂ 単位を有するオルガノポリシロキサン、

(C) SiH基を3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(D) 任意的な付加反応制御剤、

(E) 白金族金属系付加反応触媒、及び

(F) 有機溶剤

を含み、

過酸化物硬化型の場合には、

(A2) 25 での粘度が100,000 mPa・s 以上であり、アルケニル基を有して
いてもいなくてもよいジオルガノポリシロキサン、

(B) R¹₃SiO_{0.5} 単位 (R¹ は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水
素基である) 及びSiO₂ 単位を有するオルガノポリシロキサン、

(F) 有機溶剤、及び

(G) 有機過酸化物

を含むシリコーン粘着剤組成物において、(A1)成分及び(A2)成分はオクタメチルシクロテトラシロキサン及び/またはデカメチルシクロペンタシロキサンを伴っていてよく、(A1)成分又は(A2)成分と(B)成分とオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの含有量がそれぞれ0.1質量%未満であることを特徴とするシリコーン粘着剤組成物であり、

25 での粘度が100,000 mPa・s以上であり、アルケニル基を有する又は有さないジオルガノポリシロキサンを、100 以上の沸点を有する溶剤に溶解し、これをストリップングに付すことにより、前記(A1)成分又は前記(A2)成分を得る工程を含む、前記製造方法。

10

【請求項2】

付加硬化型又は過酸化物硬化型のシリコーン粘着剤組成物の製造方法であって、
付加硬化型の場合には、

(A1) 25 での粘度が100,000 mPa・s以上であり、アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、

(B) $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^1 は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水素基である) 及び SiO_2 単位を有するオルガノポリシロキサン、

(C) SiH基を3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(D) 任意的な付加反応制御剤、

(E) 白金族金属系付加反応触媒、及び

(F) 有機溶剤

を含み、

過酸化物硬化型の場合には、

(A2) 25 での粘度が100,000 mPa・s以上であり、アルケニル基を有していてもいなくてもよいジオルガノポリシロキサン、

(B) $R^1_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^1 は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水素基である) 及び SiO_2 単位を有するオルガノポリシロキサン、

(F) 有機溶剤、及び

(G) 有機過酸化物

を含むシリコーン粘着剤組成物において、(A1)成分及び(A2)成分はオクタメチルシクロテトラシロキサン及び/またはデカメチルシクロペンタシロキサンを伴っていてよく、(A1)成分又は(A2)成分と(B)成分とオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの含有量がそれぞれ0.1質量%未満であることを特徴とするシリコーン粘着剤組成物であり、

30

25 での粘度が100,000 mPa・s以上であり、アルケニル基を有する又は有さないジオルガノポリシロキサンを、重合度が100以上の高分子ポリシロキサンを溶解できる有機溶剤に溶解し、次いで、該高分子ポリシロキサンを溶解できずかつオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを溶解できる有機溶剤でオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを抽出除去することにより、前記(A1)成分又は前記(A2)成分を得る工程を含む、前記製造方法。

40

【請求項3】

抽出除去に用いられる有機溶剤が、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールより選択される、請求項2に記載の製造方法。

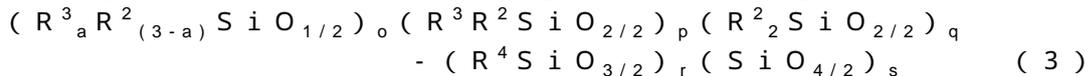
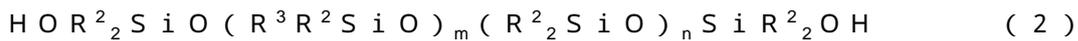
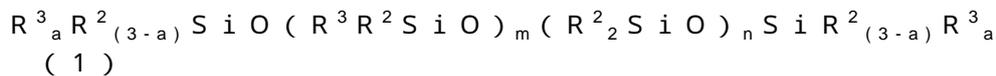
【請求項4】

抽出除去に用いられる有機溶剤がメタノールである、請求項3に記載の製造方法。

【請求項5】

(A1)成分及び(A2)成分が下記式(1)~(3)から選択される1以上である、請求項1~4のいずれか1項記載の製造方法

50



(式中、 R^2 は互いに独立して、脂肪族不飽和結合を有さない置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、 R^3 は互いに独立して、アルケニル基を有する1価の有機基であり、 a は0~3の整数、 m は0以上の整数、 n は100以上の整数であり、 $m+n$ はこのジオルガノポリシロキサンの25における粘度が100, 000 mPa·s以上であるような数であり、 R^4 は互いに独立して R^2 又は R^3 の選択枝から選ばれる基であり、 o は3~12の整数、 p は0以上の整数、 q は100以上の整数、 $r+s$ は1~5の整数であり、 $o+p+q+r+s$ はこのジオルガノポリシロキサンの25における粘度が100, 000 mPa·s以上であるような数であり、ただし、(A1)成分の場合には、式(1)において a が0のとき、 m は2以上であり、式(2)において m は2以上であり、式(3)において a が0のとき、 p は2以上である)。

【請求項6】

(B)成分の $R^1_3 SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位の個数比が0.6~1.7である、請求項1~5のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項7】

シリコーン粘着剤組成物が付加硬化型の場合には、

(A1)成分の量が99~25質量部であり、

(B)成分の量が1~75質量部であり、

(A1)成分と(B)成分の量の合計が100質量部であり、

(C)成分の量が、(A1)及び(B)成分中のアルケニル基の合計個数に対するSiH基の個数比が0.5~2.0となる量であり、

(D)成分の量が、(A1)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0~8.0質量部であり、

(E)成分の量が、(A1)成分と(B)成分の合計質量に対して白金族金属分が5~2,000ppmとなる量であり、

(F)成分の量が、(A1)成分と(B)成分の合計100質量部に対して25~900質量部であり、

シリコーン粘着剤組成物が過酸化物硬化型の場合には、

(A2)成分の量が99~25質量部であり、

(B)成分の量が1~75質量部であり、

(A2)成分と(B)成分の量の合計が100質量部であり、

(F)成分の量が、(A2)成分と(B)成分の合計100質量部に対して25~900質量部であり、

(G)成分の量が、(A2)成分と(B)成分を硬化させるために有効な量である、請求項1~6のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項8】

(A1)又は(A2)成分中のオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの含有量がそれぞれ0.1質量%未満である、請求項1~7のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーン粘着剤組成物、その製造法、並びに該シリコーン粘着剤組成物の層を有する粘着フィルム及び粘着テープに関する。該粘着フィルム及び粘着テープは、精密部品、光学部材、または電子部品の加工工程において260以上で長時間加熱するとき

10

20

30

40

50

に、部品の保護やマスキング目的で貼付ける用途に好適である。

【背景技術】

【0002】

シリコン粘着剤層が耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性及び耐薬品性に優れる。その為、該シリコン粘着剤層を有する粘着テープや粘着ラベルは、他の粘着剤、たとえば、アクリル系、ゴム系、ウレタン系及びエポキシ系粘着剤では変質又は劣化してしまうような厳しい環境下で使用されている。

【0003】

そのような環境の1つとして、250 以上の高温に曝される環境がある。このような環境を伴う用途として、例えば、半導体部品のリフロー工程や樹脂封止工程における部品のマスキングや部品の仮固定があげられる。近年、従来よりも高温での加熱処理が行われるようになり、シリコン粘着剤の耐熱性を向上させる必要が生じている。

10

【0004】

例えば、電子部品実装におけるリフロー工程での鉛フリーハンダの実用化に伴い、リフロー温度が従来よりも高温となり、リフロー炉内でのピーク温度が280 に達することがある。斯かる高温下においてもリフロー処理中は粘着剤が剥がれてはならず、さらに、処理終了後には、被着体上に汚染物質を何ら残すことなく剥がせることが必要である。さらに最近では300 といった高温を伴う工程もある。

【0005】

しかし、従来のシリコン粘着剤を用いた粘着テープは、200~250 の高温の履歴を受けた後に剥離されたときに、被着体に粘着剤が残留したり、粘着剤層が粘着テープから被着体に移行したりすることがあった。本発明において、このような現象を糊残りという。

20

【0006】

斯かる糊残りをなくすために、粘着テープのシロキサン系バインダーに酸化防止剤を配合することが知られている（特許文献1）。

【0007】

また、付加反応硬化型の粘着剤用シロキサン組成物にフェノール系酸化防止剤を配合することによって、銅などの金属上に粘着テープの形態で施与して150~250 に加熱した後であっても、糊残り無く剥離可能である粘着剤用シロキサン組成物が知られている（特許文献2）。

30

【0008】

しかしながら、これらのシリコン粘着剤を270 以上の高温に曝すと、酸化防止剤が劣化して糊残り防止効果が得られなくなる。また、被着体が銅、銅合金、又は鉄などの金属である場合には、金属表面が酸化してシリコン粘着剤とより強固に結合して、糊残りが発生することがある。

【0009】

また、酸化防止剤を多く配合することは、シリコン粘着剤組成物の白濁を招き、付加硬化型シリコン粘着剤の場合には硬化反応を阻害し、また、酸化防止剤を添加しない場合に比べて加熱時の粘着力が低いなどの問題を伴う。

40

【0010】

糊残りを少なくするための別の方法として、シリコン粘着剤組成物における低分子シロキサンの量が低下された粘着テープが提案されている（特許文献3）。この組成物は、分子鎖両末端にアルケニル基を有し、粘度が10,500 mPa・s~60,000 mPa・sであり、かつ低分子シロキサンの量が低下されたオルガノポリシロキサン(a)と分子鎖の両末端にケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノハイドロジェンポリシロキサン(b)との付加反応物(A)を含む。この文献の記載によれば、(a)成分における低分子シロキサン量の低下は薄膜ストリッピングにより達成されるが、粘度が上記上限を超えると、薄膜ストリッピングを用いても、低分子シロキサン量を十分に低下させることが困難である。この組成物は、(A)成分の主鎖が-O-Si-O-Si-O-ではなく、

50

-O-Si-CH₂-CH₂-Si-O-の構造を有しており炭素-炭素結合を多く含むので、耐熱性が劣り不利である。また、(a)成分の粘度が通常のシリコーン粘着剤に用いられるものよりも小さいので、粘着テープの粘着性に劣る場合がある。さらに、(A)成分は触媒の存在下での反応により得られるため、(A)成分中に触媒が残留して変色し、組成物は透明性に劣る場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第4619486号

【特許文献2】特許第4180353号

【特許文献3】特許第5032767号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、酸化防止剤を配合しなくても、十分な粘着性及びタック性を有するとともに、耐熱性に優れ、また、後述する糊残り性試験において糊残りがないシリコーン粘着剤組成物を提供すること、及びこの組成物の硬化された層を有する粘着フィルム及び粘着テープを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

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、シリコーン粘着剤組成物中のオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの量を低減することにより、糊残り性を大きく改善できることを見出し、本発明を成すに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、付加硬化型又は過酸化物硬化型のシリコーン粘着剤組成物であって、

付加硬化型の場合には、

(A1) 25 での粘度が100,000 mPa・s以上であり、アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、

(B) R¹₃SiO_{0.5} 単位 (R¹ は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水素基である) 及びSiO₂ 単位を有するオルガノポリシロキサン、

(C) SiH基を3個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、

(D) 任意的な付加反応制御剤、

(E) 白金族金属系付加反応触媒、及び

(F) 有機溶剤

を含み、

過酸化物硬化型の場合には、

(A2) 25 での粘度が100,000 mPa・s以上であり、アルケニル基を有していてもいなくてもよいジオルガノポリシロキサン、

(B) R¹₃SiO_{0.5} 単位 (R¹ は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水素基である) 及びSiO₂ 単位を有するオルガノポリシロキサン、

(F) 有機溶剤、及び

(G) 有機過酸化物

を含むシリコーン粘着剤組成物において、(A1)成分及び(A2)成分はオクタメチルシクロテトラシロキサン及び/またはデカメチルシクロペンタシロキサンを伴ってよく、(A1)成分又は(A2)成分と(B)成分とオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの含有量がそれぞれ0.1質量%未満であることを特徴とするシリコーン粘着剤組成物を提供する。また、本発明は、上記シリコーン

10

20

30

40

50

ン粘着剤組成物の製造法、及び上記シリコーン粘着剤組成物の硬化された層を基材フィルムの少なくとも1面に有する粘着フィルム及び粘着テープを提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明のシリコーン粘着剤組成物は、酸化防止剤を含まないので硬化時の作業効率に優れ、必要な粘着性及びタックを有し、かつ耐熱性に優れ、また、後述する糊残り性試験において糊残りが無い。オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサンは揮発性物質であり、これらが粘着剤組成物中に多量に存在すると、この組成物の硬化物を電子製品と接触させたとき、組成物中に存在する上記揮発性物質が徐々に揮発して接点障害を引き起こす。本発明のシリコーン粘着剤組成物は、上記揮発性物質の量が少ないため、接点障害を回避することができ、したがって、電子部品に好適に用いることができる。また、本発明のシリコーン粘着剤組成物は、熱硬化が行われるオープン内での上記シロキサンの揮発が少ないので、オープン内でのシリカ等のダストの発生が抑制される。その結果、オープン内の清掃作業が軽減され、また、硬化物の表面へのシリカ等の異物の付着が抑制される。加えて、本発明のシリコーン粘着剤組成物並びに粘着フィルム及び粘着テープは、被着体へのシリコーン粘着剤の移行を低減できるため、種々の用途で好適に用いられる。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

はじめに、本発明のシリコーン粘着剤組成物の各成分について説明する。

20

(A1)および(A2)成分であるジオルガノポリシロキサンは、25 での粘度が100,000 mPa・s以上である。100,000 mPa・s未満では塗工性が低下して塗工面にはじきが生じたり、十分な保持力が得られなかったりする。本発明のジオルガノポリシロキサンは例えば環状シロキサンの開環重合により製造される。上記オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンは該製造工程にて生成する、あるいは原料化合物に含まれるものである。本発明のジオルガノポリシロキサン(A1)及び(A2)は、該オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/またはデカメチルシクロペンタシロキサンを伴ってよく、本発明は該オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/またはデカメチルシクロペンタシロキサンの量が所定量より少ないことを特徴とする。オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/またはデカメチルシクロペンタシロキサンの量はガスクロマトグラフィーにより測定される。ガスクロマトグラフィーの測定条件は従来公知の方法に従い適宜選択されればよい。

30

【0017】

(A1)及び(A2)成分は、オイル状又は生ゴム状のいずれでもよい。生ゴム状の場合において、粘度が500,000 mPa・sを超え高い場合には、30質量%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度(30%溶解粘度)が100,000 mPa・s以下であることが好ましい。更に、30%溶解粘度が1,000~60,000 mPa・sであることが好ましい。30%溶解粘度が100,000 mPa・sを超えると、組成物が高粘度となりすぎて製造時の攪拌が困難になる。なお、本発明において、粘度は、回転粘度計により測定される25 での値である。

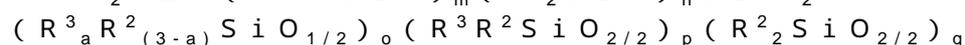
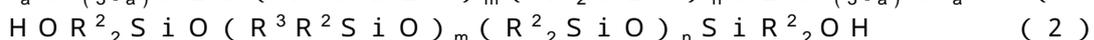
40

【0018】

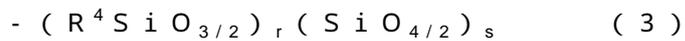
(A1)成分は、付加硬化型の粘着剤組成物用であり、アルケニル基を必ず有するが、(A2)成分は、過氧化物硬化型の粘着剤組成物用であり、アルケニル基を有していてもいなくてもよい。

【0019】

(A1)および(A2)成分は好ましくは、下記式(1)~(3)から選択される1以上のジオルガノポリシロキサンである。



50



【0020】

式(1)~(3)において、 R^2 は互いに独立して、脂肪族不飽和結合を有さない置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、 R^3 は互いに独立して、アルケニル基を有する1価の有機基であり、 a は0~3の整数、 m は0以上の整数、 n は100以上の整数であり、 $m+n$ はこのジオルガノポリシロキサンの25における粘度が100,000 mPa·s以上であるような数であり、 R^4 は互いに独立して R^2 又は R^3 の選択枝から選ばれる基であり、 o は3~12の整数、 p は0以上の整数、 q は100以上の整数、 $r+s$ は1~5の整数であり、 $o+p+q+r+s$ はこのジオルガノポリシロキサンの25における粘度が100,000 mPa·s以上であるような数であり、ただし、(A1)成分の場合には、式(1)において a が0のとき、 m は2以上であり、式(2)において m は2以上であり、式(3)において a が0のとき、 p は2以上である。(A1)成分の場合には、 a が1であるのが好ましい。

10

【0021】

R^2 としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基及び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、フェニル基及びトリル基等のアリール基、ならびにこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン、アミノ基、水酸基又はシアノ基等の他の基で置換したものの、例えば、3-アミノプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基及び3-シアノプロピル基等が挙げられる。特にメチル基及びフェニル基が好ましい。

20

【0022】

R^3 としては、炭素数2~10のものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基、オクテニル基、アクリロイルプロピル基、アクリロイルメチル基、メタクリロイルプロピル基及びビニルオキシプロピル基等が挙げられ、特に、工業的にはビニル基が好ましい。粘着剤組成物が付加硬化型の場合には、粘着性の点から、(A1)成分中のアルケニル基の含有量が、ジオルガノポリシロキサンにおける全有機基の0.075~3.0モル%であるのが好ましい。上記下限未満であると、十分な硬化が得られず、また糊残りが発生する。上記上限を超えると、皮膜が硬くなりすぎて貼り合せが困難となる。なお、(A1)成分は2種以上を併用してもよい。この場合には、上記2種以上に含まれるアルケニル基の合計量が0.075~3.0モル%となるようにすればよい。過酸化物硬化型組成物の場合には、(A2)成分中のアルケニル基の含有量は特に限定されないが、多すぎると経済的に不利となる。

30

【0023】

(B)成分は、 $R^1_3 Si O_{0.5}$ 単位及び $Si O_2$ 単位を含有するオルガノポリシロキサンである。好ましくは、 $R^1_3 Si O_{0.5}$ 単位/ $Si O_2$ 単位の個数比が0.6~1.7である。上記個数比が上記下限未満では粘着力やタックが低下することがあり、上記上限を超えると粘着力や保持力が低下することがある。

【0024】

R^1 は炭素数1~10の置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ビニル基、アリル基及びヘキセニル基等のアルケニル基が挙げられる。更に、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン、アミノ基、水酸基又はシアノ基等の他の基で置換したものの、例えば3-アミノプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基及び3-シアノプロピル基等も例示される。メチル基が好ましい。

40

【0025】

(B)成分はOH基を有していてもよく、OH基含有量は(B)成分の総質量の0.01~4.0質量%であるのが好ましい。OH基含有量が上記下限未満では粘着剤の凝集力が低くなることがあり、上記上限を超えると、粘着剤のタックが低下することがある。

50

【0026】

(B)成分は2種以上を併用してもよい。また、本発明の特性を損なわない範囲で $R^1SiO_{1.5}$ 単位及び/又は R^1_2SiO 単位を(B)成分中に含有させることも可能である。

【0027】

(A1)又は(A2)成分および(B)成分の配合量は、(A1)又は(A2)/(B)の質量比が99/1~25/75の範囲である量である。好ましくは、上記質量比が95/5~30/70、さらに好ましくは90/10~35/65である。(B)成分の量が上記範囲より少ないと、(A1)又は(A2)成分が多くなりすぎて酸化劣化を起こしやすく、糊残りの原因となりやすい。(B)成分の量が上記範囲より多いと、過剰の(B)成分が粘着剤表面に析出して汚染の原因となる。特に、上記質量比が90/10~35/65であると、必要な粘着力及びタックを有しながら、かつ糊残りも少なくすることができる。

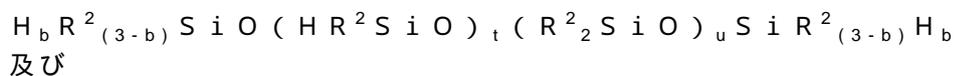
10

【0028】

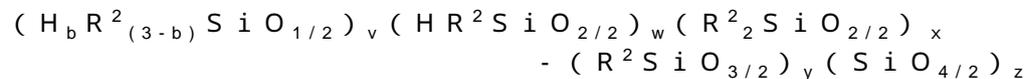
(C)成分は、付加反応硬化型組成物の場合に使用される架橋剤であり、1分子中にSiH基を3個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。これは直鎖状及び分岐状のいずれでもよい。

【0029】

(C)成分として、下記式のもの为例示することができるが、これらに限定されない。



20



(上記式において、 R^2 は互いに独立して、脂肪族不飽和結合を有さない置換又は非置換の1価の炭化水素基であり、bは0又は1、tは1以上の整数、uは0以上の整数であり、bが0の場合にはtは3以上の整数であり、t+uは、このオルガノヒドロジェンポリシロキサンの25における粘度が1~1,000 mPa·sであるような数であり、vは3~12の整数、wは0以上の整数、y+zは1~5の整数であり、v+w+x+y+zはこのオルガノヒドロジェンポリシロキサンの25における粘度が1~1,000 mPa·sであるような数である。)

30

【0030】

R^2 は、好ましくは炭素数1~10の1価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基及び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、フェニル基及びトリル基等のアリール基、ならびにこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン、アミノ基、水酸基又はシアノ基等の他の基で置換したもの、例えば3-アミノプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基及び3-シアノプロピル基等が例示される。特にメチル基及びフェニル基が好ましい。

【0031】

(C)成分の25における粘度は1~1,000 mPa·sであることが好ましく、2~500 mPa·sが更に好ましい。また、(C)成分は2種以上の混合物でもよい。更に、 $[R^2 SiO_{3/2}]$ 単位、 $[HSiO_{3/2}]$ 単位及び/又は $[SiO_{4/2}]$ 単位を有する構造のオルガノヒドロジェンポリシロキサンも例示できる。

40

【0032】

(C)成分の量は、(A1)及び(B)成分中のアルケニル基の合計個数に対する(C)成分中のSiH基の個数比が0.5~20、特に0.8~15の範囲となるように配合される。上記個数比が上記下限未満では架橋密度が低くなり、これに伴い凝集力及び保持力が低くなる可能性がある。また、上記上限を超えて配合しても、架橋密度は飽和し、経済的に不利となる。

【0033】

50

(D)成分は、付加反応硬化型組成物の場合に任意的に使用される付加反応制御剤であり、シリコーン粘着剤組成物を調合ないし基材に塗工する際に加熱硬化の以前に組成物が増粘やゲル化を起こさないようにするために添加するものである。具体例としては、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニルシクロヘキサノール、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ブチン、3-メチル-3-トリメチルシロキシ-1-ペンチン、3,5-ジメチル-3-トリメチルシロキシ-1-ヘキシン、1-エチニル-1-トリメチルシロキシシクロヘキサノール、ビス(2,2-ジメチル-3-ブチノキシ)ジメチルシラン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン及び1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン等が挙げられる。

10

【0034】

(D)成分の量は、(A1)及び(B)成分の合計100質量部に対して0~8.0質量部であり、特に0.05~2.0質量部が好ましい。上記上限を超えると硬化性が低下することがある。

【0035】

(E)成分は、付加反応硬化型組成物の場合に使用される付加反応触媒であり、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物、白金-オレフィン錯体、白金-ビニル基含有シロキサン錯体等の白金系触媒、ロジウム錯体及びルテニウム錯体等の白金族金属系触媒が挙げられる。また、これらの触媒をイソプロパノールやトルエン等の溶剤やシロキサンオイルなどに溶解・分散させたものを用いてもよい。

20

【0036】

(E)成分の量は、(A1)及び(B)成分の合計質量に対して白金族金属分が5~2,000ppm、特に10~500ppmであるような量である。上記下限未満では硬化性が低下し、架橋密度が低くなり、保持力が低下することがあり、上記上限を超えると処理浴の使用可能時間が短くなる場合がある。

【0037】

(G)成分は、過酸化物硬化型組成物の場合に硬化剤として使用される有機過酸化物であり、分解して遊離酸素ラジカルを発生するものであれば特に制限されるものではない。具体例としては、ジベンゾイルパーオキシド、4,4'-ジメチルジベンゾイルパーオキシド、3,3'-ジメチルジベンゾイルパーオキシド、2,2'-ジメチルジベンゾイルパーオキシド、2,2',4,4'-テトラクロロジベンゾイルパーオキシド及びクミルパーオキシド等が挙げられる。

30

【0038】

(G)成分の形態は特に限定されない。(G)成分をそのまま使用してもよく、また、(G)成分を有機溶剤に希釈した形態、水に分散させた形態又はシリコーンオイルに分散させてペースト状にした形態で使用してもよい。また、(G)成分は1種単独でも2種以上を併用してもよい。

【0039】

(G)成分の量は、硬化剤として有効な量であればよい。この有効な量は、硬化温度や使用する過酸化物の分解温度で異なり、一概には言えないが、おおよそ(A2)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して(G)成分が0.5~5質量部の範囲であり、特に0.8~3質量部である。上記下限未満の場合には硬化性が低下して保持力が低下したり、糊残りが発生しやすくなる。上記上限を超えると、粘着剤層に着色が生じたり、タックが低下することがある。

40

【0040】

(F)成分は、付加反応硬化型及び過酸化物硬化型のどちらの組成物の場合にも使用される有機溶剤である。具体的には、例えば、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシ

50

クロヘキサン及びイソパラフィン類等の直鎖状又は分岐状脂肪族炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、石油ベンジン、ソルベントナフサ等の炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及び酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン及び1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート及び2-ブトキシエチルアセタート等のエステル基とエーテル基とを有する溶剤、又はこれらの混合溶剤などが挙げられる。

10

【0041】

これらの中で、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びイソパラフィン類等の直鎖状または分岐状脂肪族炭化水素系溶剤が好ましい。また、直鎖状または分岐状脂肪族炭化水素系溶剤と、エーテル系溶剤、エステル系溶剤又はエーテル基とエステル基の両方を有する溶剤などとの混合溶剤も好ましい。

【0042】

本発明のシリコーン粘着剤組成物には、上記成分以外に任意成分を添加することができる。例えば、1分子中にSiH基を1又は2個含有するオルガノポリシロキサン、フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系及びチオエーテル系等の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、トリアゾール系及びベンゾフェノン系等の光安定剤、リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、アンチモン系等の難燃剤、カチオン活性剤、アニオン活性剤及び非イオン系活性剤等の帯電防止剤、染料、及び顔料などが挙げられる。また、付加硬化型組成物の場合には、ジメチルポリシロキサン及びジメチルジフェニルポリシロキサン等の、アルケニル基を含有しない非反応性のオルガノポリシロキサンを添加してもよい。

20

【0043】

本発明の粘着剤組成物は、付加反応硬化型の場合には、(A1)、(B)、(C)、(D)及び(F)成分、並びに必要に応じて任意成分を混合溶解し、次いで(E)成分を添加混合することにより製造される。過酸化物硬化型の場合には、(A2)成分、(B)成分、(F)成分及び必要に応じて任意成分を混合溶解し、次いで(G)成分を添加混合することにより製造される。

30

【0044】

なお、(A1)又は(A2)成分及び(B)成分は、塩基触媒存在下及び必要に応じて(F)成分の一部又は全部の存在下で所定時間反応させて、(A1)又は(A2)成分及び(B)成分に存在するケイ素原子に結合する水酸基を脱水縮合により除去したものを、(A1)又は(A2)成分及び(B)成分の一部又は全部として使用してもよい。塩基触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム等の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム等の炭酸水素塩、ナトリウムメトキシド及びカリウムブトキシド等の金属アルコキシド、ブチルリチウム等の有機金属、水酸化カリウムとシロキサンのコンプレックス、アンモニアガス、アンモニア水、メチルアミン、トリメチルアミン及びトリエチルアミン等の窒素化合物等が挙げられる。これらの中で、アンモニアガス及びアンモニア水が好ましい。反応温度は、20~150とすることができるが、通常は、室温ないし(F)成分の還流温度で行えばよい。反応時間は特に限定されないが、0.5~10時間、好ましくは1~6時間とすればよい。

40

【0045】

更に、上記反応終了後、必要に応じて、塩基触媒を中和する中和剤を添加してもよい。中和剤としては、塩化水素及び二酸化炭素等の酸性ガス、酢酸、オクチル酸及びクエン酸等

50

の有機酸、塩酸、硫酸及びリン酸等の鉱酸などが挙げられる。

【0046】

本発明の粘着剤組成物に所望の粘着力を与える手段としては、付加硬化型では(A1)成分中のアルケニル基の量を調整したり、(A1)成分と(B)成分との量割合を調整したりすることが挙げられる。過酸化物硬化型では、(A2)成分と(B)成分との量比を調整したり、過酸化物硬化剤の量を調整したり、硬化条件を調整したりすることが挙げられる。

【0047】

本発明の粘着剤組成物は、(A1)成分又は(A2)成分と(B)成分とオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの含有量がそれぞれ0.1質量%(1000ppm)未満であることを特徴とする。好ましくは、(A1)又は(A2)成分とオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの量がそれぞれ0.1質量%未満である。

10

【0048】

オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを上述した量で伴う(A1)及び(A2)成分は、以下のストリッピングによる方法及び溶剤抽出による方法のいずれかによって得ることができる。

【0049】

ストリッピングによる方法は、25 での粘度が100,000mPa・s以上であり、アルケニル基を有する又は有さないジオルガノポリシロキサン(以降、「ジオルガノポリシロキサン(A')」)を、100 以上の沸点を有する溶剤に溶解し、これをストリッピングに付すことにより行われる。ジオルガノポリシロキサン(A')は、粘度が100,000mPa・s以上と高いため、溶剤を使用しない通常のストリッピングではオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの量を十分に低減することができない。ジオルガノポリシロキサン(A')は(F)成分である有機溶剤に溶解させることが可能であり、ジオルガノポリシロキサン(A')を(F)成分に溶解し、これをストリッピングに付すことにより、ジオルガノポリシロキサン(A')に伴うオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンが(F)成分と共にストリッピングされて、目的の(A1)又は(A2)成分を得ることができる。ストリッピングの条件は特に限定されず、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンが(F)成分と共にストリッピングされる温度及び圧力下で行えばよく、一般的には50~2000 及び10mmHg~100mmHg(1.333kPa~13.33kPa)で行われる。

20

30

【0050】

ジオルガノポリシロキサン(A')を溶解する(F)成分のうち、沸点が100 以上、より好ましくは100 以上230 未満である溶剤が好ましい。沸点が100 未満であると、溶剤が早くストリッピングされてしまい、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを十分に除去することができない。また、沸点が230 を超えると、ストリッピングが不十分となったり、加温するエネルギーが過剰に必要であったり、溶剤が(A1)又は(A2)成分中に残ってしまい、最終的には粘着フィルムや粘着テープに溶剤が残るといった不具合があり、好ましくない。特に好ましい溶剤は、トルエン及びキシレンである。

40

【0051】

上記ストリッピング操作を、ジオルガノポリシロキサン(A')に伴うオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンがそれぞれ0.1質量%未満になるまで複数回繰り返してもよい。

【0052】

溶剤抽出による方法は、ジオルガノポリシロキサン(A')を、重合度が100以上の高

50

分子ポリシロキサンを溶解できる有機溶剤に溶解し、次いで、該高分子ポリシロキサンを溶解できずかつオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを溶解できる有機溶剤でオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを抽出除去することにより行われる。

【0053】

ジオルガノポリシロキサン(A')は、(F)成分である有機溶剤に溶解する。ジオルガノポリシロキサン(A')の主たる成分である、重合度が100以上の高分子ポリシロキサンは、アルコール類、ポリエーテル類及びグリセリン類のような極性溶剤には非常に溶けにくい、あるいはまったく溶解しない。一方、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンは重合度がそれぞれ4及び5と小さい低分子ポリシロキサンであり、これらの極性溶剤に溶解する。

10

【0054】

したがって、ジオルガノポリシロキサン(A')をこれらの極性溶剤と接触させることにより、ジオルガノポリシロキサン(A')に付随するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンが極性溶剤に抽出除去されて、目的の(A1)又は(A2)成分を得ることができる。

【0055】

ジオルガノポリシロキサン(A')と抽出用極性溶剤との接触方法は特に制限されない。好適には、抽出用極性溶剤と相溶性の低い有機溶剤、例えばトルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤や、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン及びイソパラフィン等の脂肪族炭化水素系溶剤等にジオルガノポリシロキサン(A')を溶解し、これを抽出用極性溶剤と接触させる。抽出用極性溶剤と相溶性の低い有機溶剤を用いることにより、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサン抽出後の抽出用極性溶剤と有機溶剤との分離が簡便となり、ロスも少なくなる。

20

【0056】

例えば、有機溶剤に溶解したジオルガノポリシロキサン(A')を抽出用極性溶剤と混合し、攪拌を行った後、静置することにより分離させて、抽出用極性溶剤を除去することができる。上記抽出操作を適切な回数分だけ繰り返した後、さらに必要に応じて加熱等の操作を行い、抽出用極性溶剤を完全に除去したものを(A1)又は(A2)成分として使用

30

【0057】

抽出用極性溶剤は、高分子ポリシロキサンを溶解せず、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを溶解するものであれば特に制限されないが、アルコール類、ポリエーテル類及びグリセリン類等が好適に用いられる。中でも、低沸点のアルコール類が望ましい。

【0058】

低沸点アルコール類としては、炭素数5個以下のアルコール類が好ましく、より好ましくは炭素数3個以下のアルコール類であり、特にメタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールが好ましく、中でもメタノールが好ましい。炭素数5以下の低沸点アルコールの使用は、抽出用極性溶剤の分離後に、高分子ポリシロキサンを溶解した有機溶剤を低沸点アルコールの沸点以上かつ有機溶剤の沸点以下に加熱することで、低沸点アルコールの除去が容易となる利点もある。

40

【0059】

本発明のシリコーン粘着剤組成物を基材フィルムの少なくとも1面に塗工し、所定の条件にて硬化させることにより粘着剤層が形成されて、粘着フィルム又は粘着テープを得ることができる。

【0060】

上記基材フィルムとしては、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェ

50

ニレンスルフィド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、トリアセチルセルロース、ポリアセタール、ノルボルネン系樹脂（「アートン」（商標登録）、J S R社製）、シクロオレフィン系樹脂（日本ゼオン社製、「ゼオノア（Z E O N O R）」（商標登録））、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチックのフィルムが挙げられ、これらのフィルムを単層で又は2以上の積層フィルムとして使用することができる。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及びポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアクリレート及びポリメタクリレート等のポリアクリレートのフィルム、ポリエーテルエーテルケトン等のポリエーテルケトンのフィルム及びポリカーボネートフィルムが好ましい。

10

【0061】

基材フィルムの厚みは限定されないが、2～300 μ m、好ましくは10～150 μ mである。

【0062】

基材フィルムは、粘着剤層との密着性を向上させるために、プライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、プラズマ処理又はサンドブラスト処理したものをを用いてもよい。好ましくは、コロナ処理又はプライマー処理したものが使用される。

【0063】

基材フィルムの粘着剤層と反対の面には、傷つき防止、汚れ防止、指紋付着防止、防眩、反射防止及び帯電防止等の処理などの表面処理をしてもよい。基材フィルムに粘着剤層を形成した後に上記の各表面処理をしてもよいし、表面処理した後に粘着剤層を形成してもよい。

20

【0064】

傷つき防止処理（ハードコート処理）としては、アクリレート系、シロキサン系、オキセタン系、無機系及び有機無機ハイブリッド系等のハードコート剤による処理が挙げられる。

【0065】

防汚処理としては、フッ素系、シロキサン系、セラミック系及び光触媒系などの防汚処理剤による処理が挙げられる。

【0066】

反射防止処理としては、フッ素系及びシロキサン系などの反射防止剤の塗工によるウェット処理や、蒸着やスパッタリングによるドライ処理が挙げられる。

30

【0067】

帯電防止処理としては、界面活性剤系、シロキサン系、有機ホウ素系、導電性高分子系、金属酸化物系及び蒸着金属系などの帯電防止剤による処理が挙げられる。

【0068】

本発明のシリコン粘着剤組成物の塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、キスコーター、グラビアコーター、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工及びスプレー塗工等が挙げられる。

40

【0069】

粘着剤層の厚みは、硬化後に2～200 μ m、好ましくは3～100 μ m、さらに好ましくは30～100 μ mであるのが好ましい。上記下限未満では十分な粘着力が得られず、上記上限を超えると粘着力が過剰となると同時に経済的にも不利となる。

【0070】

硬化条件は、付加硬化型の場合には80～130 $^{\circ}$ Cで30秒～3分とすればよいが、この限りではない。過酸化物硬化型の場合には、使用する過酸化物の分解温度に依存し、例えば130～200 $^{\circ}$ Cで3～5分であるが、この限りではない。

【0071】

粘着フィルム及び粘着テープは、上述したように、粘着剤組成物を基材フィルムに直接塗

50

工して製造してもよいし、剥離コーティングを行った剥離フィルムや剥離紙に粘着剤組成物を塗工し、硬化したものを、基材フィルムに貼り合わせる転写法により製造してもよい。本発明の粘着フィルム及び粘着テープを保管・輸送する際の粘着剤層の保護のために、必要に応じて粘着剤層上に保護フィルムを設けることができる。

【0072】

本発明のシリコン粘着剤組成物の硬化された層を有する粘着フィルム及び粘着テープは、種々の光学用フィルムを製造する際の保護フィルム及び電子部品を製造する際の保護フィルムに好適に使用できる。例えば、偏光板及び光拡散板等の光学部品を加工する際の保護用やマスクング用の粘着性フィルムとして、また、フレキシブルプリント配線板などの電子部品を加工する際の耐熱マスクングテープとして使用され得る。

10

【実施例】

【0073】

以下、実施例及び比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味し、Meはメチル基、Viはビニル基を表す。下記において、粘度は、回転粘度計により測定される25℃での値である。

ガスクロマトグラフィー(GC)の測定条件は以下の通りである。

ガスクロマトグラフ：キャピラリーガスクロマトグラフ(日立G-3500)

カラム：J&W社 DURABOND, DB-5MS(0.53mm×30m×1.0µm)

20

検出器：FID、温度300

昇温プログラム：50℃/分 280℃(17分)

注入口温度：270

キャリアガス：ヘリウム(5ml/分)

注入量：2µl

【0074】

下記の試験方法を用いた。

初期粘着力

シリコン粘着剤組成物を、厚み23µmのポリイミドフィルムに、硬化後の厚みが30µmとなるようにアプリケーションを用いて塗工した後、130℃、1分の条件で加熱して硬化させて、粘着フィルムを作製した。この粘着フィルムから25mm幅のテープを切り取り、これをステンレス板(SUS304板)上に、粘着剤層が接するように置き、ゴム層で被覆された重さ2kgのローラーを2往復させることにより圧着した。室温で約20時間放置した後、引っ張り試験機を用いて300mm/分の速度で180°の角度でテープをステンレス板から引き剥がすのに要する力(N/25mm)を測定した。

30

【0075】

糊残り性

上記初期粘着力と同様の方法で作製した粘着フィルムから25mm幅のテープを切り取り、これをステンレス板(SUS304板)上に、粘着剤層が接するように置き、ゴム層で被覆された重さ2kgのローラーを2往復させることにより圧着した。室温で約20時間放置した後、所定の温度(250℃、270℃及び290℃)の乾燥機に2時間静置した。乾燥機から取り出し放冷した後、ステンレス板からテープを剥がした。ステンレス板の表面を目視で観察し、以下の基準で評価した。

40

粘着剤の残渣が見られない(つまり、糊残りが無い)。

× 粘着剤の残渣が観察される(つまり、糊残りがある)。

【0076】

調製例1：ストリッピングによる(A1)又は(A2)成分の調製

下記式(4)で示される、30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が18000mPa·sでありかつビニル基含有量が0.15モル%である生ゴム状のジオルガノポリシロキサン(A')100重量部をトルエン100重量部に溶解してトルエン溶

50

液を得た。この溶液を攪拌しながら160及び20mmHgでストリッピングを行う操作を1回行って(A1)成分を得た。なお、上記ビニル基含有量は、上記ジオルガノポリシロキサン(A')中の有機基(メチル基及びビニル基)の全量に対するビニル基の量の割合(モル%)を示す。



ここで、両末端にあるXは共に、Vi基またはOH基であり、m及びnは上記で定義した通りであり、m+nは該ジオルガノポリシロキサンの粘度が、30%の濃度となるようにトルエンに溶解したときに18000mPa・sとなる値である。

【0077】

得られた(A1)成分を再度トルエンに溶解し、ガスクロマトグラフィーにより、(A1)成分に付随するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの定量を行った。こうして得られた(A1)成分を、下記実施例1で使用した。同様にして、表1に記載のジオルガノポリシロキサン(A')ならびにストリッピングの溶剤及び回数を用いて、種々の(A1)又は(A2)成分の調製及び、各成分に付随するオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの定量を行った。結果を表1に示す。

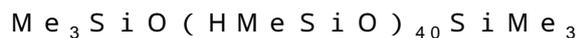
【0078】

実施例1

調製例1で得られた(A1)成分 35部、

$Me_3SiO_{0.5}$ 単位及び SiO_2 単位からなるオルガノポリシロキサン((B)成分)($Me_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位=0.85)の60%トルエン溶液 108.3部、トルエン 23.7部、

下記式のSiH基含有オルガノヒドロジェンポリシロキサン((C)成分) 0.22部、



及び

エチルシクロヘキサノール((D)成分) 0.20部

を混合した。

【0079】

上記の混合物(シロキサン分約60%)(100部)にトルエン(50部)及び、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体((E)成分)のトルエン溶液(0.5部)を添加し、更に混合し、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物を調製した。得られたシリコーン粘着剤組成物について、上述の方法に従い、各試験を行った。結果を表2に示す。

【0080】

実施例2及び比較例1~2

実施例1における(A1)成分の代わりに表1に記載した(A1)成分又は(A2)成分を、表2に記載した(A1)又は(A2)成分/(B)成分の質量比で使用し、かつ(C)成分を表2に記載した量で添加したこと以外は実施例1と同様にして、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物を調製し、上述の方法に従い、各試験を行った。結果を表2に示す。

【0081】

実施例3~4及び比較例3~5

実施例1における(A1)成分の代わりに表1に記載したものを、表2に記載した(A1)又は(A2)成分/(B)成分の質量比で使用し、(C)及び(D)成分を使用せず、かつ(E)成分に代えてベンゾイルパーオキサイド((G)成分)を1.2部添加したこと以外は実施例1と同様にして、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物を調製し、上記方法に従い、各試験を行った。結果を表2に示す。

【0082】

10

20

30

40

【 表 1 】

表1：ストリッピングによる（A1）又は（A2）成分の調製

	ジオルガノポリシロキサン（A'）				ストリッピング		ストリッピング後の オクタメチルシクロ テトラシロキサン量 (ppm)	ストリッピング後の デカメチルシクロペ ンタシロキサン量 (ppm)
	Vi (mol%)	Me (mol%)	式（4）の 両末端の X	30%溶解 粘度 (Pa・s)	溶剤	回数		
実施例 1	0.15	99.85	Vi	18000	トリエ	1	150	280
比較例 1	0.15	99.85	Vi	18000	なし	0	4620	5020
実施例 2	0.45	99.55	Vi	4300	トリエ	1	220	240
比較例 2	0.45	99.55	Vi	4300	なし	0	5170	6630
実施例 3	1.5	98.5	Vi	21000	キシ	1	550	600
比較例 3	1.5	98.5	Vi	21000	なし	0	4800	6400
実施例 4	0	100	OH	38400	トリエ	3	870	950
比較例 4	0	100	OH	38400	なし	0	50800	34800
比較例 5	0	100	OH	38400	キシ	3	4500	5040

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	(C)成分 の量 (部)	(A1)又は(A2) ／(B)質量比	硬化方式	オクタメ チルシク ロテトラ シロキサ ン量 (ppm)*	デカメチ ルシクロ ペンタシ ロキサ ン量 (ppm)*	粘着力 (N/25mm)	糊残り性		
							250℃	270℃	290℃
実施例 1	0.22	35/65	付加	52.5	98	10.4	○	○	○
比較例 1	0.22	35/65	付加	1617	1757	10.5	○	×	×
実施例 2	1.08	80/20	付加	176	192	0.1	○	○	○
比較例 2	1.08	80/20	付加	4136	5304	0.1	○	×	×
実施例 3	0	40/60	過酸化	220	240	6.4	○	○	○
比較例 3	0	40/60	過酸化	1920	2560	6.4	○	×	×
実施例 4	0	45/55	過酸化	391.5	427.5	6.2	○	○	○
比較例 4	0	45/55	過酸化	22860	15660	6.2	○	×	×
比較例 5	0	45/55	過酸化	2025	2268	6.2	○	×	×

* (A1)成分又は(A2)成分と(B)成分とオクタメチルシクロテトラシロキサンとデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対する量

【0084】

調製例 2：溶剤抽出による(A1)又は(A2)成分の調製

調製例 1 におけるものと同じジオルガノポリシロキサン(A')100重量部をトルエン100重量部に溶解してトルエン溶液を得た。このトルエン溶液にメタノールを100重量部加え、室温で10分攪拌後、静置してトルエン層とメタノール層とを分離する抽出操作を1回行って、(A1)成分のトルエン溶液を得た。得られた(A1)成分のトルエン溶液をガスクロマトグラフィーにかけて、(A1)成分に伴うオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの定量を行った。結果を表3に示す。その後、100及び20mmHgでストリッピングを行って、残存するメタノールの除去を行った。こうして得られた(A1)成分を、下記実施例5で使用した。結果を表3に示す。同様に、表3に記載のジオルガノポリシロキサン(A')ならびに抽出の溶剤及び回数を用いて、種々の(A1)又は(A2)成分の調製及び、各成分に伴うオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンの定量を行った。結果を表3に示す。

【0085】

実施例 5

調製例 2 で得られた(A1)成分 35部、

$\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位及び SiO_2 単位からなるオルガノポリシロキサン((B)成分)($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位=0.85)の60%トルエン溶液 108.3部、トルエン 23.7部、

下記式のSiH基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサン((C)成分) 0.22部、

$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{HMeSiO})_{40}\text{SiMe}_3$

及び

10

20

30

40

50

エチニルシクロヘキサノール（（D）成分） 0.20部
を混合した。

【0086】

上記の混合物（シロキサン分約60%）（100部）にトルエン（50部）及び、白金分を0.5質量%含有する白金-ビニル基含有シロキサン錯体（（E）成分）のトルエン溶液（0.5部）を添加し、更に混合し、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物を調製した。得られたシリコーン粘着剤組成物について、上述の方法に従い、各試験を行った。結果を表4に示す。

【0087】

実施例6及び比較例6～7

実施例5における（A1）成分の代わりに表3に記載したものを、表4に記載した（A1）又は（A2）成分/（B）成分の質量比で使用し、かつ（C）成分を表4に記載した量で添加したこと以外は実施例5と同様にして、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物を調製し、上述の方法に従い、各試験を行った。結果を表4に示す。

【0088】

実施例7～8及び比較例8～9

実施例5における（A1）成分の代わりに表3に記載したものを、表4に記載した（A1）又は（A2）成分/（B）成分の質量比で使用し、（C）及び（D）成分を使用せず、かつ（E）成分に代えてベンゾイルパーオキサイド（（G）成分）を1.2部添加したこと以外は実施例5と同様にして、シロキサン分約40%のシリコーン粘着剤組成物を調製し、上述の方法に従い、各試験を行った。結果を表4に示す。

【0089】

10

20

表3：抽出溶剤による（A1）又は（A2）成分の調製

	ジオルガノポリシロキサン（A'）				抽出		抽出後のオクタメ チルシクロトトラ シロキサン量 (ppm)	抽出後のデカメチ ルシクロペンタシ ロキサン量 (ppm)
	Vi (mol%)	Me (mol%)	式（4）の両末 端のX	30%溶解 粘度 (Pa・s)	溶剤	回数		
実施例 5	0.15	99.85	Vi	18000	メノール	1	<10	<10
比較例 6	0.15	99.85	Vi	18000	なし	0	4620	5020
実施例 6	0.45	99.55	Vi	4300	メノール	1	<10	<10
比較例 7	0.45	99.55	Vi	4300	なし	0	5170	6630
実施例 7	1.5	98.5	Vi	21000	メノール	1	<10	<10
比較例 8	1.5	98.5	Vi	21000	なし	0	4800	6400
実施例 8	0	100	OH	38400	メノール	3	<10	<10
比較例 9	0	100	OH	38400	なし	0	50800	34800

【表 4】

表 4

	(C)成分 の量 (部)	(A1) 又は (A2) / (B) 質量比	硬化方式	オクタメ チルシク ロテトラ シロキサ ン量 (ppm) *	デカメチ ルシクロ ペンタシ ロキサン 量 (ppm) *	粘着力 (N/25mm)	糊残り性		
							250℃	270℃	290℃
実施例 5	0.22	35/65	付加	<3.5	<3.5	10.3	○	○	○
比較例 6	0.22	35/65	付加	1617	1757	10.5	○	×	×
実施例 6	1.08	80/20	付加	<3.5	<3.5	0.1	○	○	○
比較例 7	1.08	80/20	付加	4136	5304	0.1	○	×	×
実施例 7	0	40/60	過酸化物	<3.5	<3.5	6.3	○	○	○
比較例 8	0	40/60	過酸化物	1920	2560	6.4	○	×	×
実施例 8	0	45/55	過酸化物	<3.5	<3.5	6.1	○	○	○
比較例 9	0	45/55	過酸化物	22860	15660	6.2	○	×	×

10

20

* (A1) 成分又は (A2) 成分と (B) 成分とオクタメチルシクロテトラシロキサンとデカメチルシクロペンタシロキサンの合計量に対する量

【0091】

比較例 10

上記式 (4) ($X = Vi$) で示される、粘度が $30,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ でありかつビニル基含有量が $0.33 \text{ mol}\%$ であるオイル状のジオルガノポリシロキサンを薄膜ストリッピングに付して、オクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンを各々、ジオルガノポリシロキサンとオクタメチルシクロテトラシロキサン及びデカメチルシクロペンタシロキサンとの合計質量に対して 10 ppm 未満の量で伴うジオルガノポリシロキサン (比較 (A1) 成分) を得た。この比較 (A1) 成分を実施例 1 における (A1) 成分に代えて使用し、比較 (A1) 成分 / (B) 成分の質量比を $40/60$ とし、(C) 成分の添加量を 0.17 部としたこと以外は実施例 1 と同様にして粘着剤組成物の調製及び試験を行った。その結果、粘着力は、(B) 成分の含有割合が高いにもかかわらず、 $1.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ と低かった。また、糊残り性は、 250 では \circ であったが、 270 及び 290 では \times であった。

30

【0092】

表 2 及び表 4 から分かるように、本発明のシリコーン粘着剤組成物は、粘着性及び耐熱性に優れ、また、 $250 \sim 290$ での糊残り性試験において糊残りが無い。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 77/04 (2006.01) C 0 8 G 77/04

(56)参考文献 特表2013-503248(JP,A)
特開2006-028311(JP,A)
特開2014-047310(JP,A)
特開2011-102336(JP,A)
特開平03-157474(JP,A)
特開平03-170581(JP,A)
特開平07-304957(JP,A)
特開2003-252994(JP,A)
特開2012-201867(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2