

(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2007-106908

(P2007-106908A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 R	4F100
C08L 83/07 (2006.01)	C08L 83/07	4J002
C08L 83/05 (2006.01)	C08L 83/05	4J038
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 I O 1	4J246
C09D 183/04 (2006.01)	B32B 27/00 L	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-299799 (P2005-299799)

(22) 出願日 平成17年10月14日 (2005.10.14)

(71) 出願人 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

(72) 発明者 入船 真治

群馬県碓氷郡松井田町大字人見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

Fターム(参考) 4F100 AK04 AK52B AT00A BA02 BA07

DG10 GB90 JL14

4J002 CP04X CP12W CP14W GH02 GK04

4J038 DL031 DL04 DL05 DL10 JA01

JA25 JC38 KA03 KA06 NA07

PA19 PC08 PC10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重剥離コントロール剤及びそれを用いた無溶剤型剥離紙用シリコン組成物

(57) 【要約】

【課題】 アルケニル基含有MQレジンに比べ安価なMQレジンとVFオイルをあらかじめアルカリ触媒で反応させたシリコンを重剥離成分が少量の使用で高い重剥離化効果を有し、経時での剥離力の低下が少ない無溶剤型剥離紙用シリコン組成物を提供する。

【解決手段】 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位、 $(HO)_3SiO_{3/2}$ 単位からなるOH基含有が、 $0.02 \sim 0.1 mol / 100g$ であるオルガノポリシロキサンと、末端のみにアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンを、有機溶媒中でアルカリ触媒を使用し部分縮合反応を行った後、有機溶媒を除去して得られた残存するOH基が $0.02 mol / 100g$ 未満のオルガノポリシロキサンを主成分とする剥離コントロール剤及びそれを含む無溶剤型剥離紙用シリコン組成物。

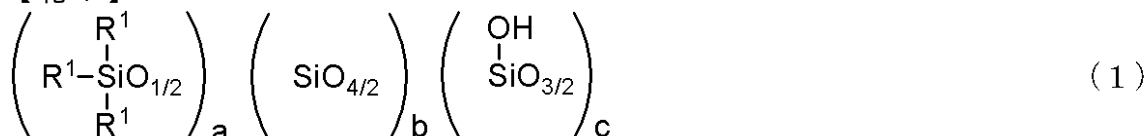
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記平均組成式(1)で示される $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位、 $(HO)_3SiO_{3/2}$ 単位からなるOH基含有が、 $0.02 \sim 0.1 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ であるオルガノポリシロキサンIと、

【化 1】



10

[R^1 は同一または異なってもよい非置換または置換の炭素数 1 ~ 10 の飽和 1 価炭化水素基、 a 、 b 、 c は正の正数で、かつ $a / (b + c) = 0.5 \sim 1.0$ である。]

次平均組成式(2)で示される末端のみにアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンIIを、

【化 2】



[R^2 は同一または異なってもよい非置換または置換の炭素数 1 ~ 10 の飽和 1 価炭化水素基、 R^3 は $-(CH_2)_e-CH=CH_2$ (e は 0 ~ 6) で表されるアルケニル基である。 d は上記のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンの粘度が $50 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である数。] 有機溶媒中でアルカリ触媒を使用し部分縮合反応を行った後、有機溶媒を除去して得られた残存するOH基が $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 未満のオルガノポリシロキサンを主成分とする剥離コントロール剤。

20

【請求項 2】

上記したオルガノポリシロキサンIとオルガノポリシロキサンIIとの合計量 100 質量部に対して、 $0.001 \sim 1.0$ 質量部のアルカリ触媒の存在下で、 $70 \sim 140$ の温度で、 $0.5 \sim 12$ 時間部分縮合反応を行った後、中和剤を上記したオルガノポリシロキサンIとオルガノポリシロキサンIIとの合計量 100 質量部に対して $0.003 \sim 3.0$ 質量部滴下し、 $70 \sim 140$ で $0.5 \sim 3$ 時間加熱中和することにより得られる請求項 1 に記載の剥離コントロール剤。

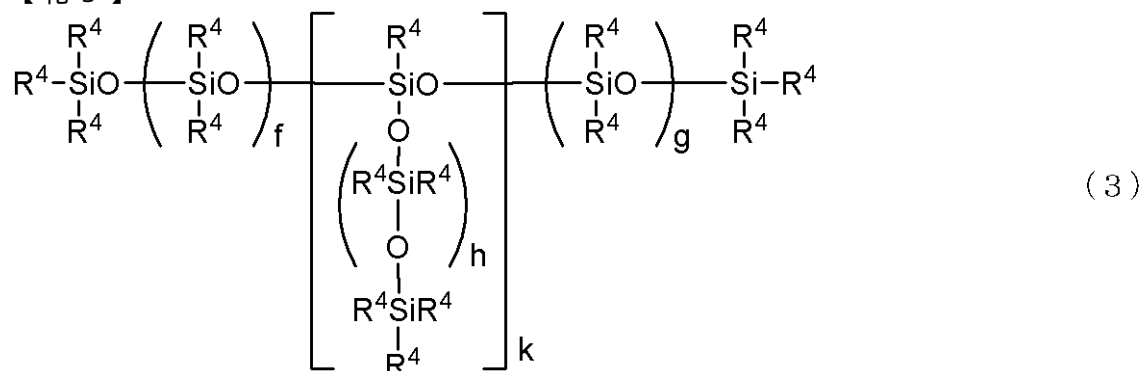
30

【請求項 3】

(A) 請求項 1 乃至 2 のいずれか 1 項に記載の剥離コントロール剤 5 ~ 60 質量部

(B) 下記平均組成式(3)で示されるオルガノポリシロキサン 95 ~ 40 質量部

【化 3】



40

[式中、 R^4 は 1 価炭化水素基を示すが、全 R^4 のうち少なくとも 2 個は $-(CH_2)_e-CH=CH_2$ (e は 0 ~ 6) で表されるアルケニル基である。 k は 0 ~ 6 の範囲にあり、 f 、 g 、 h 、 k はこのオルガノポリシロキサンの 25 の粘度を $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲とするような数である。]

50

(C) 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2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを、ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が(A)成分の記剥離コントロール剤及び(B)成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基の総数に対して1.0~4.0倍モルに相当する質量部

(D) 触媒量の白金族金属系化合物

を含む重剥離な無溶剤型剥離紙用シリコーン組成物。

【請求項4】

請求項3に記載の無溶剤型剥離紙用シリコーン組成物を基材に塗工して製造されたテープ、シートまたはラベル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重剥離コントロール剤及びそれを用いた無溶剤型剥離紙用シリコーン組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、紙、プラスチックなどの基材と粘着物質との間の粘着や固着を防止するために使われる剥離紙用シリコーン組成物としては、いろいろなものが知られており、そのうち溶剤型シリコーン組成物は、剥離特性の面や比較的基材選択性が少ないという点から広く使用されてきた。しかし、近年、安全、衛生等の面から無溶剤型シリコーン組成物の要求が高まってきている。この無溶剤型シリコーン組成物としては各種のものが知られている(特開昭49-47426号公報、特開昭50-141591号公報、特公昭52-39791号公報、特開昭57-77395号公報参照)。

【0003】

一般に、この剥離紙用シリコーン組成物には目的に応じ種々の剥離力を持つものが求められる。そのうち、重剥離なシリコーン組成物としては高価なアルケニル基含有MQレジンに添加するものが広く使われている。

【0004】

通常、アルケニル基含有MQレジンの添加量を増加すれば剥離力は大きくなる傾向があるが、アルケニル基含有MQレジン是一般に高価であり少量の添加で重剥離効果がある重剥離成分が求められる(特公平5-53183号公報参照)。また、硬化直後の剥離力はアルケニル基含有MQレジンの添加量を調整すれば目的の剥離力が得られるが、硬化後の硬化皮膜を経時させるとその剥離力は初期の値に比べ、小さくなるという欠点があり経時で剥離力の低下が少ない重剥離成分も求められていた。

【0005】

【特許文献1】特開昭49-47426号公報

【特許文献2】特開昭50-141591号公報

【特許文献3】特公昭52-39791号公報

【特許文献4】特開昭57-77395号公報

【特許文献5】特公平5-53183号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、アルケニル基含有MQレジンに比べ安価なMQレジンとVFオイルをあらかじめアルカリ触媒で反応させたシリコーンを重剥離成分が少量の使用で高い重剥離化効果を有し、経時での剥離力の低下が少ないことを見出し本発明をなすに至ったものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、下記平均組成式(1)で示される $R^{1}_{3}SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単

10

20

30

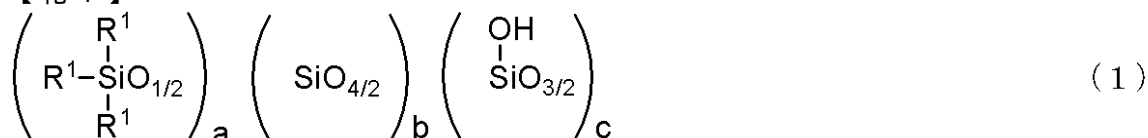
40

50

位、 $(\text{HO})\text{SiO}_{3/2}$ 単位からなるOH基含有が、 $0.02 \sim 0.1 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ であるオルガノポリシロキサンIと、

【0008】

【化1】



[R^1 は同一または異なってもよい非置換または置換の炭素数1～10の飽和1価炭化水素基、 a 、 b 、 c は正の数で、かつ $a/(b+c) = 0.5 \sim 1.0$ である。]

10

【0009】

次平均組成式(2)で示される末端のみにアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンIIを、

【0010】

【化2】



[R^2 は同一または異なってもよい非置換または置換の炭素数1～10の飽和1価炭化水素基、 R^3 は $-(\text{CH}_2)_e-\text{CH}=\text{CH}_2$ (e は0～6)で表されるアルケニル基である。 d は上記のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンの粘度が $50 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である数。]有機溶媒中でアルカリ触媒を使用し部分縮合反応を行った後、有機溶媒を除去して得られた残存するOH基が $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 未満のオルガノポリシロキサンを主成分とする剥離コントロール剤。

20

【0011】

(A) 上記剥離コントロール剤

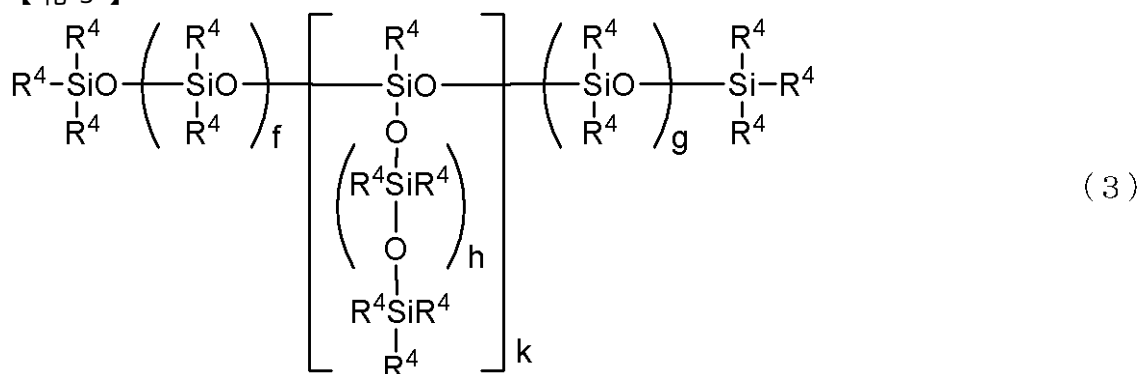
5～60質量部、

(B) 下記平均組成式(3)で示されるオルガノポリシロキサン

95～40質量部、

【0012】

【化3】



30

[式中、 R^4 は1価炭化水素基を示すが、全 R^4 のうち少なくとも2個は $-(\text{CH}_2)_e-\text{CH}=\text{CH}_2$ (e は0～6)で表されるアルケニル基である。 k は0～6の範囲にあり、 f 、 g 、 h 、 k はこのオルガノポリシロキサンの25℃の粘度を $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲とするような数である。]

40

【0013】

(C) 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2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを、ケイ素原子に結合した水素原子のモル数が(A)成分の記剥離コントロール材及び(B)成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基の総数に対して1.0～4.0倍モルに相当する質量部、及び

(D) 触媒量の白金族金属系化合物を主成分とする剥離力の経時変化の少ない重剥離な

50

無溶剤型剥離紙用シリコーン組成物において、(A)成分のオルガノポリシロキサンは少量の使用で高い重剥離化効果を有し、この組成物の硬化後の皮膜は経時での剥離力の低下が少ないことを確認し本発明を完成させた。。

【発明の効果】

【0014】

本発明のシリコーン組成物を、無溶剤型剥離紙用シリコーンとして使用するとその硬化皮膜は剥離力の経時変化が少ない重剥離なものとなる。

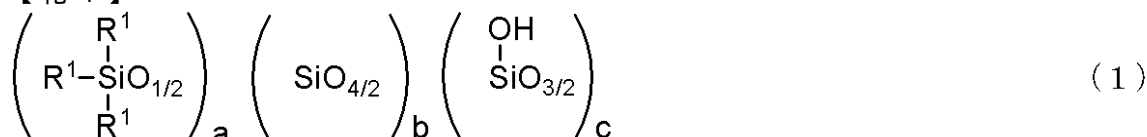
【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のシリコーン組成物は成分(A)～(D)を主成分としており以下各成分に関して詳しく説明する。成分(A)は剥離コントロール剤であり、下記平均組成式(1)で示される $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位、 $(HO)SiO_{3/2}$ 単位からなるOH基含有が、0.02～0.1mol/100gであるオルガノポリシロキサンIと、

【0016】

【化4】



(ここで、 R^1 は同一または異なっているよい非置換または置換の炭素数1～10の飽和1価炭化水素基、a、b、cは正の正数で、かつ $a/(b+c)=0.5\sim1.0$ である。)

【0017】

次平均組成式(2)で示される末端のみにアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンIIを、

【0018】

【化5】



[R^2 は同一または異なっているよい非置換または置換の炭素数1～10の飽和1価炭化水素基、 R^3 は $-(CH_2)_e-CH=CH_2$ (e は0～6)で表されるアルケニル基である。dは上記のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンの粘度が50～400mPa・sである数。]有機溶媒中でアルカリ触媒を使用し部分縮合反応を行った後、有機溶媒を除去して得られた残存するOH基が0.02mol/100g未満のオルガノポリシロキサンを主成分とする剥離コントロール剤である。

【0019】

ここで、 R^1 は同一または異なっているよい非置換または置換の炭素数1～10の飽和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、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、また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または全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子などで置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、1-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などから選択される非置換または置換の炭素数1から10の1価炭化水素基であるが、硬化性及び剥離性の点からアルキル基、アリール基であることが望ましい。

【0020】

また、 $a/(b+c)=0.5\sim1.0$ であり好ましくは0.6～0.9である。cはOH基量が0.02～0.1mol/100gとなるような数であり、好ましくはOH基量が0.02～0.05mol/100gとなるような数であるようなオルガノポリシロ

10

20

30

40

50

キサンである。

【0021】

R^2 は同一または異なっているいてもよい非置換または置換の炭素数 1 ~ 10 の飽和 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、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、また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または全部をヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子などで置換したヒドロキシプロピル基、シアノエチル基、1-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などから選択される非置換または置換の炭素数 1 から 10 の 1 価炭化水素基であるが、剥離性の点からアルキル基、アリール基であることが望ましい。

10

【0022】

R^3 は $-(CH_2)_e-CH=CH_2$ (e は 0 ~ 6) で表されるアルケニル基である。 d は末端のみのアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンの粘度が $50 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である数、好ましくは $50 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となる数をもつオルガノポリシロキサン。

【0023】

(A) 成分の調整法としては、上記した (1) 式で示されるオルガノポリシロキサン I と (2) 式で示されるオルガノポリシロキサン II とを、有機溶媒中でアルカリ触媒を使用し反応を行い有機溶媒を除去して得られた残存する OH 基が $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 未満のオルガノポリシロキサンである。

20

ここでオルガノポリシロキサン I とオルガノポリシロキサン II との配合比は、 $I / II = 20 / 80 \sim 80 / 20$ であり、好ましくは $40 / 60 \sim 60 / 40$ である。

【0024】

この有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、イソパラフィンなどの脂肪族系炭化水素溶剤、ジイソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤などが上げられる。トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、ヘキサン、オクタン、イソパラフィンなどの脂肪族系炭化水素溶剤が好ましい。

【0025】

アルカリ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、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシドなどの金属アルコキシド、ブチルリチウムなどの有機金属、あらかじめジメチルポリシロキサンとアルカリ金属水酸化物を反応させた化合物などが用いられる。アルカリ触媒の使用量としては、上記したオルガノポリシロキサン I とオルガノポリシロキサン II との合計量 100 質量部に対して、 $0.001 \sim 1.0$ 質量部が好ましい。

30

【0026】

反応を行う温度及び時間は特に限定されないが、オルガノポリシロキサン (A) の残存する OH 基量が $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ となるような反応条件であればよい。具体的には反応温度は使用する有機溶剤のリフラックス温度とすればよく、具体的には $70 \sim 140$ 、好ましくは $90 \sim 120$ 、反応時間は、 $0.5 \sim 12$ 時間、好ましくは $3 \sim 12$ 時間とすればよい。

40

【0027】

反応後は、エチレンクロロヒドリン、塩酸、炭酸ガス等の中和剤を上記したオルガノポリシロキサン I とオルガノポリシロキサン II との合計量 100 質量部に対して $0.003 \sim 3.0$ 質量部滴下し、 $70 \sim 140$ で $0.5 \sim 3$ 時間リフラックスすることにより中和することが好ましい。

【0028】

このオルガノポリシロキサンの残存する OH 基量は $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 未満とする必要があり残存する OH 基量が $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 以上になると本発明のシリコーン組成物を基材に塗布し硬化させたあとの基材との密着性が低下する。

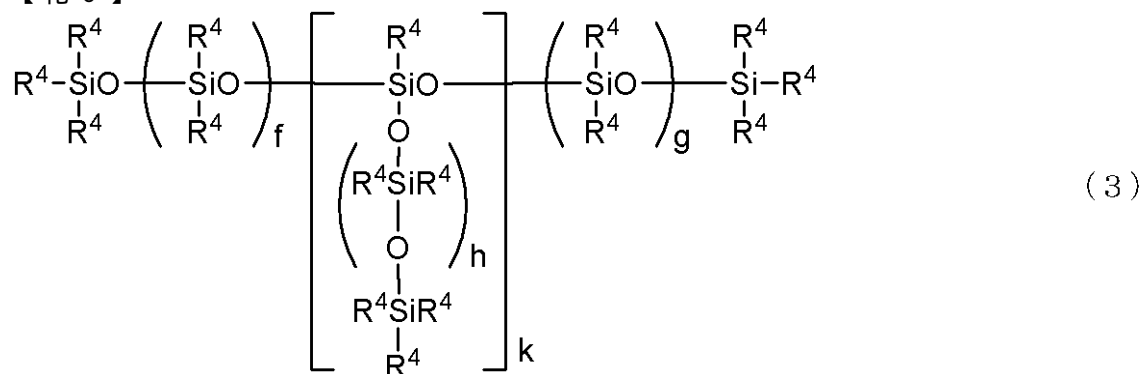
50

【 0 0 2 9 】

成分 (B) は下記平均組成式 (3) で示されるオルガノポリシロキサン (B) であり

【 0 0 3 0 】

【 化 6 】



10

【 0 0 3 1 】

ここで、 R^4 は 1 価炭化水素基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のものが挙げられるが、全 R^4 のうち、少なくとも 2 個は $-(\text{CH}_2)_e - \text{CH} = \text{CH}_2$ (e は 0 ~ 6) で表されるアルケニル基である。式中 k は 0 ~ 6 の範囲にあればよいが、合成上の点から 0 ~ 4 が好ましい。また、 f 、 g 、 h 、 k はこのオルガノポリシロキサンの 25 の粘度を 50 ~ 1000 mPa · s の範囲とする数であればよいが、150 ~ 500 mPa · s が好ましい。またこのオルガノポリシロキサンの使用量としては 40 ~ 95 質量部であればよいが、好ましくは 50 ~ 90 質量部であればよい。

20

【 0 0 3 2 】

成分 (C) は 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 2 個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン (C) で、下記平均組成式 (4) で示されるものが好ましい。



【 0 0 3 3 】

式中、 R^5 は炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基で、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基などであり、さらに、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部を他の基で置換した、3 - アミノプロピル基、3, 3, 3 - トリフロロプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、なども例示される。特にメチル基、フェニル基が好ましい。また、 m 、 n は 0.5 ~ 1.5、0.5 ~ 1.5、0 ~ 3.0、特に 0.8 ~ 1.0、0.8 ~ 1.0、1.6 ~ 2.0 であることが好ましい。

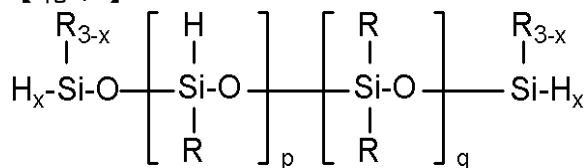
30

【 0 0 3 4 】

(C) 成分としてポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、下記式のものを例示することができるが、これらのものには限定されない。

【 0 0 3 5 】

【 化 7 】

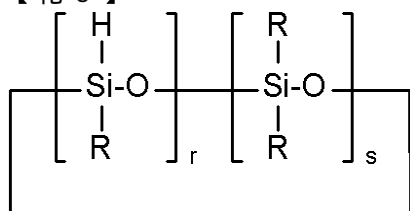


及び / または

【 0 0 3 6 】

40

【化 8】



ここで、 R^5 は上記したと同様の基であり、 x は 0 または 1、 p 、 q は 0 以上の整数。 b が 0 のときは、 p は 2 以上であり、このオルガノヒドロポリシロキサン(25)における粘度が $1 \sim 5, 000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となる数を示す。また、 r は 2 以上の整数、 s は 0 以上の整数で、かつ $r + s \geq 3$ 、好ましくは $8 \leq r + s \leq 3$ の整数を示す。 10

【0037】

このオルガノヒドロポリシロキサンの(25)における粘度は、 $1 \sim 5, 000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $5 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらに好ましい。2 種以上の混合物でもよい。

【0038】

このポリオルガノハイドロジェンシロキサンの配合量は、ケイ素原子に結合した水素原子のモル数がオルガノポリシロキサン(A)及びオルガノポリシロキサン(B)成分中のアルケニル基の総数に対して $1.0 \sim 4.0$ 倍モルに相当する質量部になるようにすれば良く。好ましくは $1.2 \sim 2.5$ 倍モルに相当する質量部であればよい。配合量が 1.0 倍モル以下では硬化が不十分となり、また 4 倍モルを超えると、剥離力の経時変化が大きくなってしまう。 20

【0039】

成分(D)は触媒量の白金族金属系化合物であり、この白金族金属系化合物としては公知の付加反応触媒が使用できる。このような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、ルテニウム系等の触媒が挙げられ、これらの中で特に白金系触媒が好ましく用いられる。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などが挙げられる。これら白金族金属系触媒の添加量は触媒量であるが、経済的な点を考慮して成分(A)～(C)のオルガノポリシロキサンの総量に対して、白金系金属量として $10 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲とすればよく、 $50 \sim 200 \text{ ppm}$ とすることがより好ましい。 30

【0040】

本発明のシリコン組成物は、上記成分の所定量を配合することによって得られるが、上記の各成分以外に、任意成分として、例えば白金族金属系触媒の触媒活性を制御する目的で、(E)成分として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、有機クロロ化合物などの反応制御剤がある。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。

【0041】

上記反応の制御剤として公知のものが使用できる。例えば、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、これらのアセチレン系化合物とアルコキシシランまたはシロキサンあるいはヒドロジェンシランまたはシロキサンとの反応物、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。 40

【0042】

本発明のシリコン組成物には、必要に応じて、その他の任意成分を添加することができる。例えば、安定剤、耐熱向上剤、充填剤、顔料、レベリング剤、基材への密着性向上 50

剤、帯電防止剤、消泡剤、非反応性オルガノポリシロキサンなどを添加してもよい。

【0043】

本発明の組成物を塗布し、硬化皮膜を形成する基材としては、グラシン紙、クラフト紙、クレコート紙などの紙基材、ポリエチレンラミネート上質紙、ポリエチレンラミネートクラフト紙などのラミネート紙、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミドなどの合成樹脂から得られるプラスチックフィルム、シートなど、アルミニウムなどの金属箔があげられる。

【0044】

上記基材に本発明の組成物を塗布するには、ロール塗布、グラビア塗布、ワイヤードクター塗布、エアナイフ塗布、ディッピング塗布などの公知の方法を用いることができる。塗布量としては $0.01 \sim 100 \text{ g/m}^2$ とすればよく、塗膜の厚さとしては $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度で、基材の全面または剥離性の必要な箇所に部分的に塗布する。なお、上記シリコン組成物の硬化は、 $50 \sim 200$ で行うことが好ましく、この場合加熱時間が1秒～5分とすることがでる。

【実施例】

【0045】

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、本発明はこれによって限定されるものではない。また、下記例において、表中の物性は、下記の試験法により測定されたものである。

【0046】

[シリコン組成物の硬化方法]

シリコン組成物を調製直後ポリエチレンラミネート紙基材にシリコン組成物を $0.6 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ となるように塗布し、 160 の熱風式乾燥機中で6秒間加熱しこれをシリコンセパレーター（剥離紙）とし以下の測定に使用した。

【0047】

[密着性]

前記したシリコン組成物の硬化方法に従い得られたシリコンセパレーターを指で数回擦り、脱落の有無を判定した。

【0048】

[初期剥離力]

前記したシリコン組成物の硬化方法に従い得られたシリコンセパレーターを25で20時間保存した後、エマルジョン型アクリル系粘着剤BPW-3110H（東洋インキ株式会社製）を塗布して 100 で3分間加熱処理した。次に粘着剤を塗布し処理した面に、 64 g 上質紙を貼り合せ、 5 cm 幅に切断し、更に25で20時間保存したものを試料とし、試料の表面紙（上質紙）を、引っ張り試験機を使用し 180° の角度で剥離速度 0.3 m/分 で剥がし、剥離するのに要した力を測定して初期剥離力（N）とした。

【0049】

[経時後剥離力]

前記したシリコン組成物の硬化方法に従い得られたシリコンセパレーターを50で7日間保存した後、エマルジョン型アクリル系粘着剤BPW-3110H（東洋インキ株式会社製）を塗布して 100 で3分間加熱処理した。次に粘着剤を塗布し処理した面に、 64 g 上質紙を貼り合せ、 5 cm 幅に切断し、更に25で20時間保存したものを試料とし、試料の表面紙（上質紙）を、引っ張り試験機を使用して 180° の角度で剥離速度 0.3 m/分 で剥がし、剥離するのに要した力を測定してけいじ経時後剥離力（N）とした。

【0050】

[剥離力変化率]

前記した初期剥離力と経時剥離力を用い下記式から経時後の剥離力の変化率を求める。この値が小さいほど経時後の剥離力の変化率（%）が小さいことになる。

剥離力変化率 = [経時後剥離力 - 初期剥離力] / 初期剥離力 $\times 100$

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

[残留接着率]

前記したシリコン組成物の硬化方法に従い得られたシリコンセパレーターの表面に、ポリエステルテープ ニットー 3 1 B (日東電工株式会社製商品名) を貼り合せ、1976 Pa の荷重をかけ、70 で20時間加熱処理してから、このテープを剥がし、これをステンレス板に貼り付け、この処理したテープを、引っ張り試験機を用い、ステンレス板から剥離するのに要した力を初期剥離力試験と同様の方法で測定し接着力 (A) とした。

【 0 0 5 2 】

同様にこのポリエステルテープ ニットー 3 1 B テープをテフロン (登録商標、デュポン社製商品名) 板に貼り合せ、1976 Pa の荷重をかけ、70 で20時間加熱処理してから、このテープを剥がし、これをステンレス板に貼り付け、この処理したテープを、引っ張り試験機を用い、ステンレス板から剥離するのに要した力を初期剥離力試験と同様の方法で測定しシリコン硬化表面に触れていないブランクの接着力 (B) とした。残留接着率 (%) は次の式から求めた。

残量接着率 = 接着力 (A) / ブランクの接着力 (B) × 100

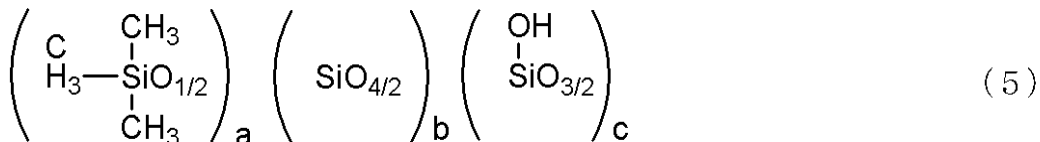
【 0 0 5 3 】

[合成例 1]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取りつけた4つ口フラスコに、下記平均組成式 (5) で示される $R^{1}_{3}SiO_{1/2}$ 単位、 $SiO_{4/2}$ 単位、 $(HO)SiO_{3/2}$ 単位からなるOH基をもつ平均組成式 (5) 中の $a / (b + c)$ が0.8であり、OH基含有量が0.06 mol / 100 gであるオルガノポリシロキサン (60%トルエン溶液 1 (250部)、

【 0 0 5 4 】

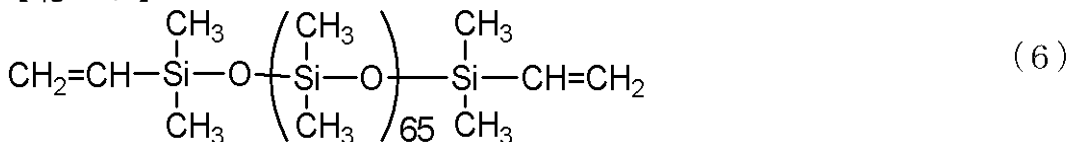
【 化 9 】



および平均組成式が次式 (6) で表される粘度が100 mPa・sで両末端のみにビニル基をもつオルガノヒドロポリシロキサン (150部) を仕込んだ。

【 0 0 5 5 】

【 化 10 】



【 0 0 5 6 】

この混合物を窒素下、KOH 0.03 g を触媒としてトルエンのリフラックス温度 120 ~ 125、5時間を反応させたのち、エチレンクロロヒドリン 1.0 g を添加し120 ~ 125、2時間中和反応を行った後、減圧ストリップしオルガノポリシロキサン A - 1を得た。このオルガノポリシロキサン A - 1のOH基含有量は0.015 mol / 100 gであった。

【 0 0 5 7 】

[合成例 2]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取りつけた4つ口フラスコに、合成例1の平均組成式 (5) と同じオルガノポリシロキサンの60%トルエン溶液 1 (250部)、および合成例1の平均組成式 (6) と同じオルガノヒドロポリシロキサン (150部) を仕込んだ。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

この混合物を窒素下、 KOH 0.03 g を触媒としてトルエンのリフラックス温度 120 ~ 125、2 時間を反応させたのち、エチレンクロロヒドリン 1.0 g を添加し 120 ~ 125、2 時間中和反応を行った後、減圧ストリップしオルガノポリシロキサン D - 1 を得た。このオルガノポリシロキサン D - 1 の OH 基含有量は 0.025 mol / 100 g であった。

【 0 0 5 9 】

[合成例 3]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取りつけた 4 つ口フラスコに、合成例 1 の平均組成式 (5) と同じオルガノポリシロキサンの 60 % トルエン溶液 1 (250 部)、および合成例 1 の平均組成式 (6) と同じオルガノヒドロポリシロキサン (150 部) を仕込んだ。

10

【 0 0 6 0 】

この混合物を室温で 1 時間混合した後、減圧ストリップしオルガノポリシロキサン D - 2 を得た。このオルガノポリシロキサン D - 2 の OH 基含有量は 0.030 mol / 100 g であった。

【 0 0 6 1 】

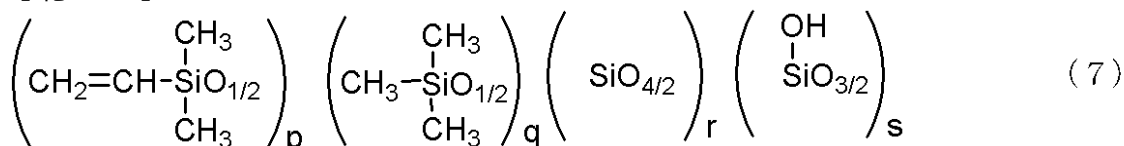
[合成例 4]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取りつけた 4 つ口フラスコに、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $(\text{HO})\text{SiO}_{3/2}$ 単位からなり、下記平均組成式 (7) で表され、式中の $(p+q)/(r+s)$ が 0.8 であり OH 基含有量 0.005 mol / 100 g であるオルガノポリシロキサンの 60 % トルエン溶液 (250 部)、

20

【 0 0 6 2 】

【 化 1 1 】



および合成例 1 の平均組成式 (6) と同じオルガノヒドロポリシロキサン (150 部) を仕込んだ。

30

【 0 0 6 3 】

この混合物を室温で 1 時間混合した後、減圧ストリップしたオルガノポリシロキサン D - 2 を得た。このオルガノポリシロキサン D - 3 の OH 基含有量は 0.003 mol / 100 g であった。

【 0 0 6 4 】

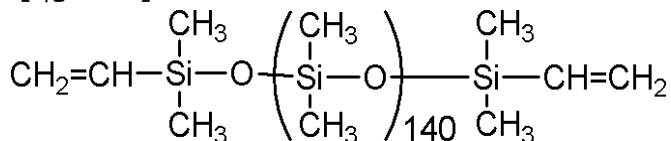
[実施例 1]

オルガノポリシロキサン A - 1 を 25 質量部、下記平均組成式で示され、25 における粘度が 400 mPa · s であり、かつビニル価が 0.019 mol / 100 g であるオルガノポリシロキサン B - 1 を 75 質量部、

40

【 0 0 6 5 】

【 化 1 2 】

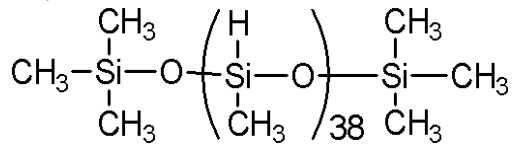


【 0 0 6 6 】

下記平均組成式で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 2.35 質量部、

【 0 0 6 7 】

【化 1 3】



エチルシクロヘキサノール 0.3 質量部を均一に混合しシリコン混合物 1 を得た。この混合物 1 の 100 質量部に、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯塩を 2 質量部（白金換算 100 ppm）添加し、よく混合してシリコン組成物 1 を得た。このシリコン組成物 1 を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表 1 に示した。

10

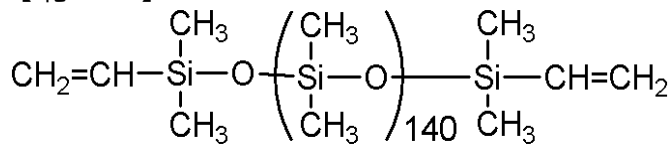
【0068】

[実施例 2]

オルガノポリシロキサン A - 1 を 50 質量部、下記平均組成式で示され、25 における粘度が 400 mPa・s であり、かつビニル価が 0.019 mol / 100 g であるオルガノポリシロキサン B - 1 を 50 質量部、

【0069】

【化 1 4】



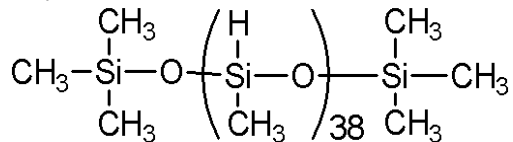
20

【0070】

下記平均組成式で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン C - 1 を 2.30 質量部、

【0071】

【化 1 5】



30

エチルシクロヘキサノール 0.3 質量部を均一に混合しシリコン混合物 2 を得た。この混合物 2 の 100 質量部に、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯塩を 2 質量部（白金換算 100 ppm）添加し、よく混合してシリコン組成物 1 を得た。このシリコン組成物 2 を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0072】

[比較例 1]

実施例 1 のオルガノポリシロキサン A - 1 の代わりにオルガノポリシロキサン D - 1 を 25 質量部、使用した以外は実施例 1 と同様に行いシリコン組成物 3 を得た。このシリコン組成物 3 を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表 1 に示した。

40

【0073】

[比較例 2]

実施例 2 のオルガノポリシロキサン A - 1 の代わりにオルガノポリシロキサン D - 1 を 50 質量部使用した以外は実施例 2 と同様に行いシリコン組成物 4 を得た。このシリコン組成物 4 を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表 1 に示した。

【0074】

[比較例 3]

実施例 1 のオルガノポリシロキサン A - 1 の代わりにオルガノポリシロキサン D - 2 を

50

25質量部、使用した以外は実施例1と同様に行いシリコン組成物5を得た。このシリコン組成物5を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表1に示した。

【0075】

[比較例4]

実施例2のオルガノポリシロキサンA-1の代わりにオルガノポリシロキサンD-2を50質量部使用した以外は実施例2と同様に行いシリコン組成物6を得た。このシリコン組成物6を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表1に示した。

【0076】

[比較例5]

実施例1のオルガノポリシロキサンA-1の代わりにオルガノポリシロキサンD-3を25質量部、以外は実施例1と同様に行いシリコン組成物9を得た。このシリコン組成物9を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表1に示した。

【0077】

[比較例6]

実施例2のオルガノポリシロキサンA-1の代わりにオルガノポリシロキサンD-3を50質量部、メチルヒドロジェンポリシロキサンC-1を5.06質量部使用した以外は実施例2と同様に行いシリコン組成物10を得た。このシリコン組成物10を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表1に示した。

【0078】

[比較例7]

オルガノポリシロキサンB-1を100質量部、メチルヒドロジェンポリシロキサン2.35質量部、エチルシクロヘキサノール0.3質量部を均一に混合しシリコン混合物11を得た。この混合物11の100質量部に、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯塩を2質量部（白金換算100ppm）添加し、よく混合してシリコン組成物1を得た。このシリコン組成物1を、前記の方法にて硬化させ密着性、剥離力及び残留接着率を測定した。その結果を表1に示した。

【0079】

【表1】

	密着性	残留接着率 (%)	初期剥離力 (N)	経時後剥離力 (N)	変化率 (%)
実施例1	脱落なし	100	0.39	0.40	3
実施例2	脱落なし	99	0.52	0.55	6
比較例1	脱落あり	98	0.35	0.38	9
比較例2	脱落あり	97	0.47	0.51	9
比較例3	脱落あり	97	0.36	0.38	6
比較例4	脱落あり	96	0.56	0.60	7
比較例5	脱落なし	100	0.19	0.12	37
比較例6	脱落なし	100	0.34	0.19	44
比較例7	脱落なし	100	0.11	0.08	27

【0080】

[表 1 の説明]

実施例 1、2 は M Q レジンのような重剥離化成分を含有していない比較例 7 に比べ重剥離であり、本発明の重剥離化成分であるオルガノポリシロキサン (A) に重剥離効果があることがわかる。また、この成分は経時での剥離力の変化も少ないことがわかる。比較例 1、2 は本発明中のオルガノポリシロキサン (A) の残存する O H 基量が本発明の範囲を超えたものであるが、オルガノポリシロキサン (A) の O H 基量が $0.02 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ を超えると密着性が低下することがわかる。アルケニル基含有 M Q レジンが存在すると、アルケニル基含有 M Q レジンが存在しないときに比べ重剥離になるがその重剥離化能は本発明より低いことがわかる (実施例 1 と比較例 5、及び実施例 2 と比較例 6 の比較参照)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 G 77/44	(2006.01)	C 0 9 D 183/04	
		C 0 8 G 77/44	

F ターム(参考) 4J246 AA11 AB05 BA37 BA370 BB02X BB020 BB021 BB023 CA12E CA120
CA24X CA240 CA34E CA34X CA340 FA281 FA451 HA46