



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I783110 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：108102662

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09D183/07 (2006.01)

C09D183/05 (2006.01)

C09D7/40 (2018.01)

C09D5/20 (2006.01)

C09J7/40 (2018.01)

(30)優先權：2018/01/25 日本

2018-010138

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：井原俊明 IHARA, TOSHIAKI (JP)；小林中 KOBAYASHI, ATARU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201615698A

CN 102186935A

CN 102224188A

審查人員：黃詩淳

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱

無溶劑型矽酮剝離劑組成物、剝離薄片及其製造方法

(57)摘要

一種無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其係含有：

(A)乙烯基價為 $0.016 \sim 0.7\text{mol}/100\text{g}$ ，在 25°C 的動黏度為 $80 \sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 之含烯基有機聚矽氧烷，(B) 25°C 的動黏度為 $2 \sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 之有機氫聚矽氧烷，

(C)鉑族金屬系觸媒，

(E)具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷；

本發明在向薄片狀基材的高速塗佈時，可消除因輥的高速旋轉所發生的表面之皸裂或因霧氣的發生所造成的表面之凹凸形成，可得到矽酮硬化皮膜表面的平滑性優異，且黏著劑塗佈基材的高速剝離力低之剝離薄片。



I783110

【發明摘要】

【中文發明名稱】

無溶劑型矽酮剝離劑組成物、剝離薄片及其製造方法

【中文】

一種無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其係含有：

(A)乙烯基價為 $0.016 \sim 0.7\text{mol}/100\text{g}$ ，在 25°C 的動黏度為 $80 \sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 之含烯基有機聚矽氧烷，

(B) 25°C 的動黏度為 $2 \sim 500\text{mm}^2/\text{s}$ 之有機氫聚矽氧烷，

(C)鉑族金屬系觸媒，

(E)具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷；

本發明在向薄片狀基材的高速塗佈時，可消除因輥的高速旋轉所發生的表面之皺裂或因霧氣的發生所造成的表面之凹凸形成，可得到矽酮硬化皮膜表面的平滑性優異，且黏著劑塗佈基材的高速剝離力低之剝離薄片。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

無溶劑型矽酮剝離劑組成物、剝離薄片及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明關於無溶劑型矽酮剝離劑組成物、具有該組成物的硬化皮膜之剝離薄片及其製造方法，其特徵為：在紙或塑膠等的薄片狀基材上，輥塗佈無溶劑型矽酮剝離劑組成物，在高溫下使其硬化，於所生產的剝離紙或剝離薄膜等之剝離薄片的高速塗佈生產中，霧氣的發生量少及所塗佈的矽酮硬化物表面之皸裂(表面的凹凸)少，在其後的步驟中於矽酮硬化物之上塗佈黏著劑，使其熱硬化時，由於在矽酮硬化物表面之凹凸不咬入黏著劑，故剝離力不變重，得到矽酮硬化物本來之低的剝離力。

【先前技術】

【0002】以往，為了防止紙或塑膠等的薄片狀基材與黏著材料之接著、固著，而將有機聚矽氧烷組成物的硬化皮膜形成在基材表面，賦予剝離特性。作為將有機聚矽氧烷硬化皮膜形成在上述的基材面上之方法，已知以下之方法。

【0003】(1)將鉑系化合物當作觸媒，使含有烯基的有機聚矽氧烷與有機氫聚矽氧烷進行加成反應，形成剝離性皮膜之方法(專利文獻1：日本特開昭47-32072號公報)。

(2)將有機金屬鹽當作觸媒，使具有羥基或烷氧基的官能基之有機聚矽氧烷進行縮合反應，形成剝離性皮膜之方法(專利文獻2：日本特公昭35-13709號公報)。

(3)已知使用紫外線或電子線，使含有丙烯酸基的有機聚矽氧烷與光反應引發劑進行自由基聚合而形成剝離性皮膜之方法(專利文獻3：日本特開昭54-162787號公報)。

【0004】於上述(1)、(2)、(3)之中，廣泛使用硬化性優異，藉由對於從低速剝離到高速剝離的各式各樣剝離特性之要求能對應的(1)之加成反應的剝離性皮膜形成方法。

【0005】於藉由該(1)之加成反應的剝離性皮膜形成方法中，有使有機聚矽氧烷組成物溶解於有機溶劑中之類型、使用乳化劑使其分散於水中而成為乳液之類型、僅由有機聚矽氧烷所構成的無溶劑類型，但溶劑類型由於對於人體或環境有害，故基於安全性之方面，進行從溶劑類型轉換到無溶劑類型者。又，乳液類型係為了去除水而需要高的能量，而且由於大量的乳化劑殘留，故難以減小剝離力。

【0006】因此，最多使用無溶劑類型。無溶劑類型係在基本調配中由基油(含乙烯基的矽氧烷)、交聯劑(含SiH基的矽氧烷)、控制劑(炔屬系化合物)、鉑觸媒所構成。

【0007】無溶劑型剝離紙用有機聚矽氧烷組成物的塗佈硬化製品(剝離紙或剝離薄膜)，係表面的有機聚矽氧烷組成物之硬化物層的平滑性大幅影響剝離力。若在表面形

成凹凸或塗佈量的不均，則咬入黏著劑，由於具有錨之作用而剝離力變高。微細的表面之凹凸，係因高速塗佈時輥表面的有機聚矽氧烷組成物起波浪，或從輥表面產生霧氣而生成。霧氣的原因雖然不很清楚，但是可知為所使用的有機聚矽氧烷組成物之飛散物，當塗佈速度為250m/min以上時，肉眼亦可看見霧氣之發生，隨著塗佈速度變快，發生量變大。而且，由於存在於輥表面的有機聚矽氧烷組成物變成霧氣飛走，故霧氣發生量愈多，表面的凹凸愈增加，剝離力愈高。

【0008】近年來，為了提高剝離紙或剝離薄膜的生產性，降低製造成本，進行有機聚矽氧烷組成物的塗佈速度之加速化。具體而言，將塗佈輥的圓周速度從以往的100～200m/min提高到250m/min以上，以高速進行有機聚矽氧烷組成物的塗佈作業之事例係增加。然而，若塗佈速度超過250m/min，則在低速塗佈速度所未見到的有機聚矽氧烷組成物之霧氣係大量地發生。伴隨該霧氣之發生量，有機聚矽氧烷組成物塗佈表面係皸裂，在該組成物的硬化物層表面的凹凸咬入(侵入)黏著劑，低速及高速剝離力變高。

因此為了減少表面的凹凸，必須壓低霧氣發生量。

又，迄今尚未有關於霧氣的發生量與所完成的剝離紙或剝離薄膜等之剝離薄片的表面特性或剝離力之關係的報告。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0009】

[專利文獻1] 日本特開昭47-32072號公報

[專利文獻2] 日本特公昭35-13709號公報

[專利文獻3] 日本特開昭54-162787號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0010】 本發明係鑒於上述情事而完成者，目的在於提供無溶劑型矽酮剝離劑組成物、具有該組成物的硬化皮膜之剝離薄片及其製造方法，該無溶劑型矽酮剝離劑組成物係給予一種剝離薄片，在將使用無溶劑型矽酮剝離劑組成物的剝離紙或剝離薄膜等之剝離薄片，以250m/min以上的高速塗佈進行生產時，可消除因輥的高速旋轉所發生的表面之皸裂或因霧氣的發生所造成的表面之凹凸形成，藉此於貼附黏著劑時，能得到矽酮硬化物本來的低剝離力。

[解決課題的手段]

【0011】 本發明者們為了達成上述目的而重複專心致力的檢討，結果發現一種無溶劑型矽酮剝離劑組成物，在向薄片狀基材的高速塗佈時，可消除因輥的高速旋轉所發生的表面之皸裂或因霧氣的發生所造成的表面之凹凸形成，可得到矽酮硬化皮膜表面的平滑性優異，且黏著劑塗佈基材的高速剝離力低之剝離薄片，而達成本發明。該無溶劑型矽酮剝離劑組成物含有特定量的：

(A)以下述通式(1)所示的乙烯基價為0.016mol/100g以上0.7mol/100g以下，在25℃的動黏度為80mm²/s以上500mm²/s以下，在1分子中具有2個以上的烯基之含烯基有機聚矽氧烷；

$$M_{\alpha} M^{\gamma i}{}_{\beta} D_{\gamma} D^{\gamma i}{}_{\delta} T_{\epsilon} T^{\gamma i}{}_{\zeta} Q_{\eta} \quad (1)$$

(式中，M為R₃SiO_{1/2}，M^{γi}為R₂PSiO_{1/2}，D為R₂SiO_{2/2}，D^{γi}為RPSiO_{2/2}，T為RSiO_{3/2}，T^{γi}為PSiO_{3/2}，Q為SiO_{4/2}，R各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1～12之非取代或取代的一價烴基，P為-(CH₂)_a-CH=CH₂(a為0～6之整數)所示的烯基；α、β、δ、ζ各自獨立地為0以上之整數，β、δ、ζ不同時為0，2≤β+δ+ζ≤50，γ為10～300之整數，ε為0～20之整數，η為0～10之整數)；

(B)在25℃的動黏度為2mm²/s以上500mm²/s以下，在1分子中具有至少2個鍵結於矽原子的氫原子之有機氫聚矽氧烷，

(C)有效量的鉑族金屬系觸媒，

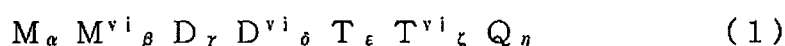
(E)具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷。

再者，此處所言的高速剝離力，就是意指以250m/min以上，較佳300m/min以上之速度，從剝離紙或剝離薄膜等的剝離薄片來剝離黏著膠帶時的剝離力。

【0012】因此，本發明提供下述之無溶劑型矽酮剝離劑組成物、剝離薄片及其製造方法。

[1] 一種無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其係含有下述(A)、(B)、(C)及(E)成分；

(A)以下述通式(1)所示的乙烯基價為0.016mol/100g以上0.7mol/100g以下，在25℃的動黏度為80mm²/s以上500mm²/s以下，在1分子中具有2個以上的烯基之含烯基有機聚矽氧烷；



(式中，M為R₃SiO_{1/2}，M^{vi}為R₂PSiO_{1/2}，D為R₂SiO_{2/2}，D^{vi}為RPSiO_{2/2}，T為RSiO_{3/2}，T^{vi}為PSiO_{3/2}，Q為SiO_{4/2}，R各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1~12之非取代或取代的一價烴基，P為-(CH₂)_a-CH=CH₂(a為0~6之整數)所示的烯基；α、β、δ、ζ各自獨立地為0以上之整數，β、δ、ζ不同時為0，2≤β+δ+ζ≤50，γ為10~300之整數，ε為0~20之整數，η為0~10之整數)；

(B)在25℃的動黏度為2mm²/s以上500mm²/s以下，在1分子中具有至少2個鍵結於矽原子的氫原子之有機氫聚矽氧烷：相對於(A)成分的烯基1莫耳而言鍵結於矽原子的氫原子之莫耳數成為1~5之範圍的量，

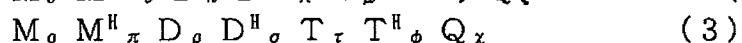
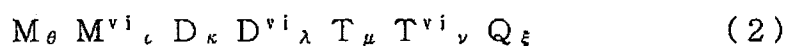
(C)有效量的鉑族金屬系觸媒，

(E)具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷：相對於(A)成分100質量份而言0.1~10質量份。

[2] 如[1]記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步摻合0.01~5質量份的(D)加成反應控制劑。

[3] 如[1]或[2]記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中(E)成分係由具有以下述平均組成式(2)所示的構造之

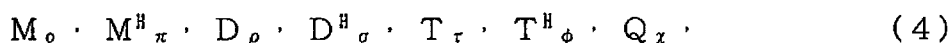
有機聚矽氧烷與具有以下述平均組成式(3)所示的構造之有機氫聚矽氧烷的加成反應物所成之有機聚矽氧烷；



(式中，M為 $R_3SiO_{1/2}$ ， $M^{\nu i}$ 為 $R_2PSiO_{1/2}$ ， M^H 為 $R_2HSiO_{1/2}$ ，D為 $R_2SiO_{2/2}$ ， $D^{\nu i}$ 為 $RPSiO_{2/2}$ ， D^H 為 $RHSiO_{2/2}$ ，T為 $RSiO_{3/2}$ ， $T^{\nu i}$ 為 $PSiO_{3/2}$ ， T^H 為 $HSiO_{3/2}$ ，Q為 $SiO_{4/2}$ ，R各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1～12之非取代或取代的一價烴基，P為 $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (a為0～6之整數)所示的烯基； θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 o 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 各自獨立地為0或正數，又， ν 為0或20以下之正數， ϕ 為0或20以下之正數， ξ 為0或5以下之正數， χ 為0或5以下之正數， ι 、 λ 、 ν 及 π 、 σ 、 ϕ 不同時為0， $2 \leq \iota + \lambda + \nu \leq 100$ ， $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ ，還有 $\iota + \lambda + \nu$ 與 $\pi + \sigma + \phi$ 不同時為2)。

[4] 如[1]或[2]記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中(E)成分係由含烴基有機聚矽氧烷與含烷氧基有機聚矽氧烷之縮合反應物所成，含有 $RSiO_{3/2}$ 單元(R為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1～12之非取代或取代的一價烴基)之有機聚矽氧烷。

[5] 如[1]～[4]中任一項記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中(B)成分為以下述通式(4)所示的有機氫聚矽氧烷；



(式中，M為 $R_3SiO_{1/2}$ ， M^H 為 $R_2HSiO_{1/2}$ ，D為

$R_2SiO_{2/2}$ ， D^H 為 $RHSiO_{2/2}$ ， T 為 $RSiO_{3/2}$ ， T^H 為 $HSiO_{3/2}$ ， Q 為 $SiO_{4/2}$ ， R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 之非取代或取代的一價烴基； o' 、 π' 、 ρ' 、 τ' 各自獨立地為 0 以上之整數， σ' 為 0~100 之整數， ϕ' 為 0~10 之整數， χ' 為 0~10 之整數， π' 、 σ' 、 ϕ' 不同時為 0， $2 \leq \pi' + \sigma' + \phi' \leq 100$ 。

[6] 如 [1]~[5] 中任一項記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中相對於 (A) 成分 100 質量份，進一步摻合 0.1~10 質量份的 (F) 以下述通式 (5) 所示的高分子量直鏈型有機聚矽氧烷；



(式中， M^1 為 $R^1_3SiO_{1/2}$ ， D 為 $R_2SiO_{2/2}$ ， R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 之非取代或取代的一價烴基， R^1 為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 之非取代或取代的一價烴基或羥基； Ψ 為 300 以上 3,000 以下之正數)。

[7] 如 [1]~[6] 中任一項記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其在 25℃ 的動黏度為 500 mm²/s 以下。

[8] 一種剝離薄片之製造方法，其係在紙或薄膜基材上，以圓周速度 250 m/min 以上之速度的塗佈輥，塗佈如 [1]~[7] 中任一項記載之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，加熱硬化而製作矽酮硬化皮膜。

[9] 一種剝離薄片，其係以如 [8] 記載之製造方法所製作的由紙基材所成之剝離薄片，其特徵為：以使該剝離薄

片浮在染色液亮綠5質量%水溶液的水面之方式，將無溶劑型矽酮剝離劑組成物的硬化皮膜面浸1分鐘，水洗矽酮硬化皮膜面後，染料沒有往浸於染色液的矽酮硬化皮膜面之相反面脫落。

[10] 一種剝離薄片，其係以如[8]記載之製造方法所製作的由紙基材所成之剝離薄片，其特徵為：將無溶劑型矽酮剝離劑組成物塗佈在紙基材上、硬化時，藉由螢光X射線所測定的塗佈量之最大值與最小值之差為 0.1 g/m^2 以下。

[發明的效果]

【0013】本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物係當以高速塗佈在薄片狀基材而硬化時，由於為低黏度，故沒有因輥的高速旋轉所造成的表面之皸裂，由於藉由(E)成分抑制霧氣的發生，故表面的微細凹凸形成為少，可製造矽酮硬化皮膜表面的平滑性優異，且黏著劑塗佈基材的高速剝離力低之剝離紙或剝離薄膜等的剝離薄片。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0014】以下，更詳細地說明本發明。

< (A)成分 >

(A)成分係以下述通式(1)所示的乙烯基價為 $0.016\text{ mol}/100\text{ g}$ 以上 $0.7\text{ mol}/100\text{ g}$ 以下，在 25°C 的動黏度為 $80\text{ mm}^2/\text{s}$ 以

上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，在 1 分子中具有 2 個以上、較佳 2～50 個烯基之含烯基有機聚矽氧烷；

$$M_{\alpha} M^{\nu i}_{\beta} D_{\gamma} D^{\nu i}_{\delta} T_{\varepsilon} T^{\nu i}_{\zeta} Q_{\eta} \quad (1)$$

(式中，M 為 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ， $M^{\nu i}$ 為 $\text{R}_2\text{PSiO}_{1/2}$ ，D 為 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ， $D^{\nu i}$ 為 $\text{RPSiO}_{2/2}$ ，T 為 $\text{RSiO}_{3/2}$ ， $T^{\nu i}$ 為 $\text{PSiO}_{3/2}$ ，Q 為 $\text{SiO}_{4/2}$ ，R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1～12 之非取代或取代的一價烴基，P 為 $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ (a 為 0～6 之整數) 所示的烯基； α 、 β 、 δ 、 ζ 各自獨立地為 0 以上之整數， β 、 δ 、 ζ 不同時為 0， $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 50$ ， γ 為 10～300 之整數， ε 為 0～20 之整數， η 為 0～10 之整數)。

【0015】上述式(1)中，R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1～12 之非取代或取代的一價烴基，較佳為碳原子數 1～10 者，特佳為碳原子數 1～8 者，具體而言，可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、辛基等的烷基、環己基等的環烷基、苯基、甲苯基等的芳基、苯甲基、苯乙基等的芳烷基等，還有可舉出此等的氫原子之一部分或全部經鹵素原子等所取代之氯丙基、三氟丙基等的鹵素原子取代烷基，於此等之中，從組成物的硬化性、所得之硬化物的剝離力低之點來看，較佳為 80 莫耳 % 以上是甲基。

【0016】又，作為 P 的 $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ (a 為 0～6 之整數) 所示的烯基，具體而言，可舉出乙烯基、烯丙基、丁烯基、丙烯基、5-己烯基、辛烯基、癸烯基等，其中較佳為乙烯基。

【0017】式(1)中的 α 、 β 、 δ 、 ζ 各自獨立地為 0 以上之

整數， β 、 δ 、 ζ 不同時為0， $\beta+\delta+\zeta$ 為2以上50以下之整數，較佳為2以上20以下之整數。 α 較佳為0~10之整數， β 較佳為0~10之整數， δ 較佳為0~50之整數， ζ 較佳為0~10之整數。

【0018】式(1)中的 $D(R_2SiO)$ 構造單元之數 γ 為10以上300以下之整數，較佳為10以上200以下之整數，更佳為10以上180以下之整數，尤佳為50以上150以下之整數。 γ 少於10時，霧氣發生量增大，矽酮剝離劑組成物之塗佈表面皸裂。 γ 多於300時，該有機聚矽氧烷進而本無溶劑型矽酮剝離劑組成物之動黏度變過高，由於塗佈性降低而平滑性變差，取決於場所而塗佈量之差變大。

式(1)中的 ε 為0~20之整數，較佳為0~10之整數， η 為0~10之整數，較佳為0~5之整數。

【0019】(A)成分的乙烯基價為0.016mol/100g以上0.7mol/100g以下，較佳為0.016mol/100g以上0.6mol/100g以下，更佳為0.016mol/100g以上0.5mol/100g以下。乙烯基價未達0.016mol/100g，係意指在式(1)中，相對於具有乙烯基的單元之聚合度而言，不具有乙烯基的D、T、Q單元之聚合度變多。式(1)中，T單元的聚合度 ε 為0~20，Q單元的聚合度 η 為0~10，故乙烯基價少的構造成為乙烯基少、D單元多之構造。乙烯基價未達0.016mol/100g之構造，若極端地說，則在式(1)中，乙烯基之數為2， α 、 δ 、 ε 、 ζ 、 η 皆為0時，即在 $M^{vi}_2D_\gamma$ 中， γ 之值為166.4以上的構造，經驗上其動黏度成為500mm²/s以上。因此，乙烯基價

未達 $0.016\text{mol}/100\text{g}$ 時，與後述的(A)成分在 25°C 的動黏度超過 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 時同樣地，在塗佈基材上難以潤濕擴展，向基材的塗佈量會偏差。又，若為乙烯基價超過 $0.7\text{mol}/100\text{g}$ 之量，則交聯密度變過高，低速剝離力(以 $0.3\text{m}/\text{min}$ 剝離時的剝離力)會變高。

【0020】又，(A)成分在 25°C 的動黏度為 $80\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，較佳為 $100\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $450\text{mm}^2/\text{s}$ 以下。若(A)成分的動黏度低於 $80\text{mm}^2/\text{s}$ ，則潤濕性過度升高而容易擴展，向基材的塗佈量變不充分。又，高於 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 時，與上述相反地變不易潤濕擴展，向基材的塗佈量會偏差。再者，於本發明中，動黏度係可藉由奧士華型黏度計測定(以下相同)。

【0021】作為如此的(A)成分之有機聚矽氧烷，具體而言，可舉出兩末端含有烯基的矽氧烷、側鏈含有烯基的矽氧烷、單末端及側鏈含有烯基的矽氧烷、兩末端及側鏈含有烯基的矽氧烷、分支型末端含有烯基的矽氧烷。

【0022】以構造式表示時，可舉出 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_\gamma$ 、 $\text{M}_2\text{D}_\gamma\text{D}^{\text{vi}}_\delta$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_3\text{D}_\gamma\text{T}_1$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_4\text{D}_\gamma\text{T}_2$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_\gamma\text{D}^{\text{vi}}_\delta$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_\gamma\text{Q}_1$ 、 $\text{M}_\alpha\text{D}_\gamma\text{D}^{\text{vi}}_\delta\text{T}^{\text{vi}}_\zeta$ (M 、 M^{vi} 、 D 、 D^{vi} 、 T 、 T^{vi} 、 Q 、 γ 、 δ 、 ζ 係與上述相同；以下同樣)等。作為更具體的構造例，可舉出 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_{100}$ 、 $\text{M}_2\text{D}_{97}\text{D}^{\text{vi}}_3$ 、 $\text{M}_2\text{D}_{26}\text{D}^{\text{vi}}_4$ 、 $\text{M}_2\text{D}_{96}\text{D}^{\text{vi}}_4$ 、 $\text{M}_2\text{D}_{95}\text{D}^{\text{vi}}_5$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_3\text{D}_{100}\text{T}_1$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_4\text{D}_{100}\text{T}_2$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_{97}\text{D}^{\text{vi}}_1$ 、 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_{95}\text{D}^{\text{vi}}_3$ 、 $\text{M}_3\text{D}_{93}\text{D}^{\text{vi}}_3\text{T}^{\text{vi}}_1$ 等。

【0023】

< (B)成分 >

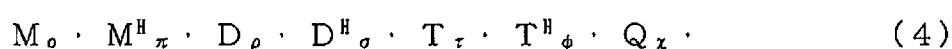
(B)成分係在 25℃ 的動黏度為 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，在 1 分子中具有至少 2 個鍵結於矽原子的氫原子之有機氫聚矽氧烷。

【0024】(B)成分之有機氫聚矽氧烷係在 1 分子中具有 2 個以上、較佳 3～100 個、更佳 10～100 個鍵結於矽原子的氫原子(SiH 基)之有機氫聚矽氧烷。此有機氫聚矽氧烷的 SiH 基與式(1)之有機聚矽氧烷的乙烯基係藉由加成反應而形成有機聚矽氧烷交聯物。

【0025】(B)成分的 SiH 基含量較佳為 $0.016 \sim 3.5\text{mol}/100\text{g}$ ，更佳為 $0.024 \sim 2.5\text{mol}/100\text{g}$ ，尤佳為 $0.024 \sim 2.0\text{mol}/100\text{g}$ 。若 SiH 基含量過少，則有硬化性或密著性變差之情況，若過多則有剝離力變重之情況。

【0026】(B)成分在 25℃ 的動黏度為 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，較佳為 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $300\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，更佳為 $5\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $200\text{mm}^2/\text{s}$ 以下。動黏度未達 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 時，雖然由於分子量小而反應性良好，但是與基材的密著性大幅變差。又，高於 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 時，反應性變差，硬化性降低，看見因殘留接著率的降低或硬化不足所致的剝離力上升。

【0027】作為(B)成分的有機氫聚矽氧烷，較佳為具有以下述通式(4)所示的構造者。



(式中，M 為 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ， M^H 為 $\text{R}_2\text{HSiO}_{1/2}$ ，D 為 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ， D^H 為 $\text{RHSiO}_{2/2}$ ，T 為 $\text{RSiO}_{3/2}$ ， T^H 為 $\text{HSiO}_{3/2}$ ，Q 為 $\text{SiO}_{4/2}$ ，

R各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1~12之非取代或取代的一價烴基； σ' 、 π' 、 ρ' 、 τ' 各自獨立地為0以上之整數， σ' 為0~100之整數， ϕ' 為0~10之整數， χ' 為0~10之整數， π' 、 σ' 、 ϕ' 不同時為0， $2 \leq \pi' + \sigma' + \phi' \leq 100$ 。

【0028】上述式(4)中，R係可例示與上述式(1)的R同樣者，於此等之中，較佳為碳原子數1~8的烷基。

式(4)中的 σ' 、 π' 、 ρ' 、 τ' 各自獨立地為0以上之整數， σ' 較佳為0~10之整數， π' 較佳為0~10之整數， ρ' 較佳為0~100之整數， τ' 較佳為0~10之整數。又， σ' 為0~100之整數，較佳為2~100之整數，更佳為10~80之整數， ϕ' 為0~10之整數，較佳為0~5之整數， χ' 為0~10之整數，較佳為0~5之整數。另外， π' 、 σ' 、 ϕ' 不同時為0， $\pi' + \sigma' + \phi'$ 為2~100之整數，較佳為10~80之整數。還有， $\sigma' : \rho'$ 較佳為100 : 0~30 : 70。

【0029】該有機氫聚矽氧烷之重量平均分子量較佳為194~10,000，更佳為874~5,000。若重量平均分子量過小，則有密著性大幅變差之情況，若過大則反應性變差，硬化性降低，有看見因殘留接著率的降低或硬化不足所致的剝離力上升之情況。再者，於本發明中，重量平均分子量係藉由GPC(凝膠滲透層析術)測定而求出的聚苯乙烯換算值(以下相同)。

【0030】作為如此之(B)成分的有機氫聚矽氧烷，具體而言，可舉出兩末端含有氫矽基的矽氧烷、側鏈含有氫矽基的矽氧烷、單末端及側鏈含有氫矽基的矽氧烷、兩末

端及側鏈含有氫矽基的矽氧烷等。

【0031】以構造式表示時，可舉出 $M^{H_2}D_{\rho'}$ 、 $M_2D^{H_{\sigma'}}$ 、 $M_2D_{\rho'}D^{H_{\sigma'}}$ 、 $M^{H_2}D_{\rho'}D^{H_{\sigma'}}$ 、 $M^{H_3}D_{\rho'}T_1$ 、 $M^{H_4}D_{\rho'}T_2$ 、 $M_{\phi'}D_{\rho'}D^{H_{\sigma'}}T^{H_{\phi'}}$ (M 、 M^H 、 D 、 D^H 、 T 、 T^H 、 ϕ' 、 ρ' 、 σ' 、 ϕ' 係與上述相同；以下同樣。)等。作為更具體的構造例，可舉出 $M^{H_2}D_{10}$ 、 $M^{H_2}D_{100}$ 、 $M^{H_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{H_4}D_{100}T_2$ 、 $M_2D_3D^{H_{27}}$ 、 $M_2D_5D^{H_{45}}$ 、 $M_2D_3D^{H_{97}}$ 、 $M_2D_{50}D^{H_{50}}$ 、 $M_2D_{70}D^{H_{30}}$ 、 $M_3D_{10}D^{H_{70}}T_1$ 等。

【0032】

(B)成分係可單獨1種使用，也可組合2種以上使用。

(B)成分之摻含量係相對於(A)成分的烯基1莫耳而言鍵結於矽原子的氫原子(SiH基)之莫耳數成為1~5莫耳之範圍的量，較佳成為1.2~3莫耳之範圍的量。此係考慮作為SiH官能基量，相當於0.016~3.5mol/100g。若(B)成分過少，則硬化性與密著性不充分，若過多則殘存SiH量增加，故剝離力變高，隨著時間經過而SiH量減少，故隨著時間經過而剝離力降低。

【0033】

<(C)鉑族金屬系觸媒>

作為(C)成分的鉑族金屬系觸媒，可使用當作加成反應觸媒所使用的眾所周知者。作為如此的鉑族金屬系觸媒，例如可舉出鉑系、鈀系、銨系、釷系等之觸媒，於此等之中，特宜使用鉑系觸媒。作為該鉑系觸媒，例如可舉出氯鉑酸、氯鉑酸的醇溶液或醛溶液、氯鉑酸與各種烯烴

或乙烯基矽氧烷的錯合物等。

【0034】鉑族金屬系觸媒之添加量為觸媒有效量，但相對於(A)、(B)、(D)、(E)成分之合計質量，作為所含有的鉑族金屬質量，較佳成為10～1,000ppm，特佳成為10～200ppm之量。

【0035】

<(D)加成反應控制劑>

(D)成分的加成反應控制劑為視需要摻合的成分，為控制鉑族金屬系觸媒的催化活性者，可舉出各種有機氮化合物、有機磷化合物、炔屬系化合物、肟化合物、有機氯化合物等。具體而言，可舉出1-乙炔基-1-環己醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊烯-3-醇、苯基丁炔醇等之炔屬系醇、3-甲基-3-1-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己炔-3-炔等之炔屬系化合物、1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷等之炔屬系化合物與烷氧基矽烷或矽氧烷或氫矽烷之反應物、四甲基乙烯基矽氧烷環狀體等之乙烯基矽氧烷、苯并三唑等之有機氮化合物及其他有機磷化合物、肟化合物、馬來酸化合物、有機鉻化合物等。

【0036】摻合加成反應控制劑(D)時的摻合量，只要能得到良好的處理浴安定性即可，一般相對於(A)成分100質量份而言0.01～5質量份，較佳為0.1～3質量份。

【0037】

<(E)具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷>

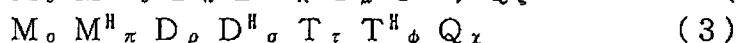
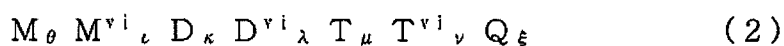
(E)成分為具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧

烷，藉由添加而發揮防霧氣劑的效果。

所謂的交聯構造，就是意指具有乙烯基的有機聚矽氧烷與有機氫聚矽氧烷之加成反應物，或含羟基有機聚矽氧烷與含烷氧基有機聚矽氧烷之縮合反應物，除了 $R_3SiO_{1/2}$ (M單元)與 $R_2SiO_{2/2}$ (D單元)之外，還有在分子內含有 $RSiO_{3/2}$ (T單元)與視情況的 $SiO_{4/2}$ (Q單元)之有機聚矽氧烷亦符合 (R係與上述相同)。惟，由於若T單元或D單元過多，則會成為凝膠或樹脂狀，從使用於剝離紙或剝離薄膜用途來看，較佳為油狀。

【0038】(E)成分的有機聚矽氧烷係具有流動性者，去除溶劑後的有機聚矽氧烷在 $25^{\circ}C$ 的絕對黏度較佳為 $1,000 \sim 500,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，特佳為 $1,000 \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。若絕對黏度過低則有剝離力變高之情況，若過高則有難以分散在矽酮剝離劑組成物中之情況。再者，於本發明中，絕對黏度係可藉由旋轉黏度計測定。

【0039】作為(E)成分的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷，可舉出使用鉑系觸媒，使具有以上述平均組成式(2)所示的構造之有機聚矽氧烷與具有以下述平均組成(3)所示的構造之有機氫聚矽氧烷進行加成反應而得者作為例子。此等之例係具有交聯構造且具有流動性者。



(式中，M為 $R_3SiO_{1/2}$ ， $M^{\nu i}$ 為 $R_2PSiO_{1/2}$ ， M^H 為 $R_2HSiO_{1/2}$

， D 為 $R_2SiO_{2/2}$ ， D^{vi} 為 $RPSiO_{2/2}$ ， D^H 為 $RHSiO_{2/2}$ ， T 為 $RSiO_{3/2}$ ， T^{vi} 為 $PSiO_{3/2}$ ， T^H 為 $HSiO_{3/2}$ ， Q 為 $SiO_{4/2}$ ， R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 之非取代或取代的一價烴基， P 為 $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (a 為 0~6 之整數) 所示的烯基； θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 σ 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 各自獨立地為 0 或正數，又， ν 為 0 或 20 以下之正數， ϕ 為 0 或 20 以下之正數， ξ 為 0 或 5 以下之正數， χ 為 0 或 5 以下之正數， ι 、 λ 、 ν 及 π 、 σ 、 ϕ 不同時為 0， $2 \leq \iota + \lambda + \nu \leq 100$ ， $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ ，還有 $\iota + \lambda + \nu$ 與 $\pi + \sigma + \phi$ 不同時為 2)。

又，式(2)、式(3)之構造式係意味平均組成式。

【0040】於上述式(2)、(3)中， R 、 P 各自可例示與上述式(1)的 R 、 P 同樣者，於此等之中， R 為碳原子數 1~10，尤其碳原子數 1~8 者，具體而言，較佳為甲基、乙基、丙基等的烷基、苯基、甲苯基等的芳基， P 較佳為乙烯基、烯丙基、丁烯基、丙烯基。

【0041】式(2)、(3)中 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 σ 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 各自獨立地為 0 或正數， θ 較佳為 0 或 1~10 之正數， ι 較佳為 0 或 1~10 之正數， κ 較佳為 10~500 之正數， λ 較佳為 0 或 1~100 之正數， μ 較佳為 0 或 1~10 之正數， σ 較佳為 0 或 1~10 之正數， π 較佳為 0 或 1~10 之正數， ρ 較佳為 0 或 1~100 之正數， σ 較佳為 0 或 1~100 之正數， τ 較佳為 0 或 1~10 之正數。又， ν 為 0 或 1~20 之正數，較佳為 0 或 1~10 之正數， ϕ 為 0 或 1~20 之正數，較佳為 0 或 1~10 之正數， ξ 為 0 或 1~5 之正數，較佳為 0 或 1~2 之正數， χ 為 0 或 1~5 之正

數，較佳為0或1~2之正數， ι 、 λ 、 ν 及及 π 、 σ 、 ϕ 不同時為0， $\iota+\lambda+\nu$ 為2~100之正數，較佳為2~80之正數， $\pi+\sigma+\phi$ 為2~100之正數，較佳為2~80之正數，還有 $\iota+\lambda+\nu$ 與 $\pi+\sigma+\phi$ 不同時為2。

【0042】式(2)的有機聚矽氧烷之乙烯基含量為0.005~0.23mol/100g，較佳的範圍為0.006~0.05mol/100g。

又，式(2)的有機聚矽氧烷之重量平均分子量較佳為900~37,000之範圍，更佳的範圍為3,800~29,500。

【0043】作為如此之式(2)的有機聚矽氧烷，具體而言，可舉出兩末端含有烯基的矽氧烷、側鏈含有烯基的矽氧烷、單末端及側鏈含有烯基的矽氧烷、兩末端及側鏈含有烯基的矽氧烷、分支型末端含有烯基的矽氧烷。

【0044】以構造式表示時，可舉出 $M^{vi_2}D_{\kappa}$ 、 $M_2D_{\kappa}D^{vi_{\lambda}}$ 、 $M^{vi_3}D_{\kappa}T_1$ 、 $M^{vi_4}D_{\kappa}T_2$ 、 $M^{vi_2}D_{\kappa}D^{vi_{\lambda}}$ 、 $M^{vi_2}D_{\kappa}Q_1$ 、 $M_0D_{\kappa}D^{vi_{\lambda}}T^{vi_{\nu}}$ (M 、 M^{vi} 、 D 、 D^{vi} 、 T 、 T^{vi} 、 Q 、 θ 、 κ 、 λ 、 ν 係與上述相同；以下同樣)等。作為更具體的構造例，可舉出 $M^{vi_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{97}D^{vi_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{vi_4}$ 、 $M_2D_{96}D^{vi_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{vi_5}$ 、 $M^{vi_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{vi_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{vi_2}D_{97}D^{vi_1}$ 、 $M^{vi_2}D_{95}D^{vi_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{vi_3}T^{vi_1}$ 等。

【0045】式(3)的有機氫聚矽氧烷之較佳SiH基含量為0.005~0.700mol/100g，更佳的範圍為0.008~0.500mol/100g。

又，式(3)的有機氫聚矽氧烷之重量平均分子量較佳為142~20,000之範圍。

【0046】作為如此之式(3)的有機氫聚矽氧烷，具體而言，可舉出兩末端含有氫矽基的矽氧烷、側鏈含有氫矽基的矽氧烷、單末端及側鏈含有氫矽基的矽氧烷、兩末端及側鏈含有氫矽基的矽氧烷等。

【0047】以構造式表示時，可舉出 $M^{H_2}D_\rho$ 、 $M_2D^{H_\sigma}$ 、 $M_2D_\rho D^{H_\sigma}$ 、 $M^{H_2}D_\rho D^{H_\sigma}$ 、 $M^{H_3}D_\rho T_1$ 、 $M^{H_4}D_\rho T_2$ 、 $M_o D_\rho D^{H_\sigma} T^{H_\phi}$ (M 、 M^H 、 D 、 D^H 、 T 、 T^H 、 o 、 ρ 、 σ 、 ϕ 係與上述相同；以下同樣。)等。作為更具體的構造例，可舉出 $M^{H_2}D_{10}$ 、 $M^{H_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{27}D^{H_3}$ 、 $M_2D_{97}D^{H_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{H_4}$ 、 $M_2D_{25}D^{H_5}$ 、 $M_2D_{24}D^{H_6}$ 、 $M_2D_{96}D^{H_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{H_5}$ 、 $M^{H_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{H_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{H_2}D_{97}D^{H_1}$ 、 $M^{H_2}D_{95}D^{H_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{H_3}T^{H_1}$ 等。

【0048】上述式(2)之有機聚矽氧烷與上述式(3)之有機氫聚矽氧烷之反應比例，較佳係相對於式(3)的有機氫聚矽氧烷中之 SiH 基1莫耳，式(2)的有機聚矽氧烷中之烯基成為0.8~2.0莫耳，尤其0.9~1.2莫耳之量。

【0049】作為使上述式(2)的有機聚矽氧烷與上述式(3)的有機氫聚矽氧烷進行加成反應時所用的鉑系觸媒，例如可舉出氯鉑酸、氯鉑酸的醇溶液或醛溶液、氯鉑酸與各種烯烴或乙烯基矽氧烷的錯合物等。

鉑系觸媒之添加量為觸媒有效量，但相對於式(2)的有機聚矽氧烷與上述式(3)的有機氫聚矽氧烷之合計質量，作為所含有的鉑族金屬質量，較佳為成為10~1,000 ppm，特佳成為10~200ppm之量。

【0050】又，於上述加成反應中可使用溶劑，作為溶

劑，較宜使用甲苯、己烷、二甲苯、甲基乙基酮等之可溶於有機聚矽氧烷的有機溶劑(不含矽氧烷溶劑)，或八甲基四矽氧烷、十甲基五矽氧烷等之低黏度的環狀矽氧烷、 M_2D_n (M、D係與上述相同；n為0~200，較佳為1~50之整數)等的直鏈矽氧烷、 $M_{2+m}D_nT_m$ (M、D、T係與上述相同；n為0~200，較佳為1~50之整數，m為1~10，較佳為1~3之整數)等之分支鏈矽氧烷等的有機聚矽氧烷(矽氧烷溶劑)。

溶劑之使用量較佳為式(2)的有機聚矽氧烷與上述式(3)的有機氫聚矽氧烷之合計質量的8~50倍，特佳為8~20倍。

【0051】作為使上述式(2)的有機聚矽氧烷與上述式(3)的有機氫聚矽氧烷進行加成反應之反應條件，較佳為在40~150℃，尤其在50~140℃之溫度，進行0.5~6小時，尤其1~5小時。

【0052】又，上述所得之具有交聯構造の有機聚矽氧烷，係從 $^1\text{H-NMR}$ 所計算之矽氧烷單元每1,000mol的交聯構造(矽伸乙基鍵等之矽伸烷基鍵)較佳為含有0.1~100mol，特佳為含有0.1~50mol者。

【0053】再者，使用甲苯等的有機溶劑進行合成時，較佳為在添加低黏度之有機聚矽氧烷作為溶劑後，藉由在減壓下加熱而餾去該有機溶劑，成為不含有機溶劑的有機聚矽氧烷混合物。

此處，減壓條件較佳為0.01~50mmHg，特佳為0.1~

30mmHg，還有加熱條件較佳為在 $50\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、30分鐘 ~ 5 小時，特佳為在 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、30分鐘 ~ 3 小時。

再者，作為溶劑使用的低黏度之有機聚矽氧烷，較佳為上述有機聚矽氧烷混合物中的20 ~ 99 質量%，特佳為10 ~ 95 質量%之範圍。

【0054】作為(E)成分之具體的構造例，可舉出下述者，但本發明不受此等之構造所限定。

將 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_{100}$ 與 $\text{M}_2\text{D}_{97}\text{D}^{\text{H}}_3$ 以Vi/H成為1.05之比例混合後，以鉑系觸媒等的加成反應觸媒使其加熱反應而成的交聯物。

將 $\text{M}^{\text{vi}}_3\text{D}_{100}\text{T}_1$ 與 $\text{M}^{\text{H}}_2\text{D}_{100}$ 以Vi/H成為1.05之比例混合後，以鉑系觸媒等的加成反應觸媒使其加熱反應而成的交聯物。

將 $\text{M}^{\text{vi}}_2\text{D}_{97}\text{D}^{\text{vi}}_1$ 與 $\text{M}^{\text{H}}_2\text{M}_4\text{D}_{100}\text{Q}_2$ 以Vi/H成為1.05之比例混合後，以鉑系觸媒等的加成反應觸媒使其加熱反應而成的交聯物。

將 $\text{M}^{\text{vi}}_3\text{M}_3\text{D}_{300}\text{Q}_3$ 與 $\text{M}^{\text{H}}_2\text{D}_{100}$ 以Vi/H成為1.05之比例混合後，以鉑系觸媒等的加成反應觸媒使其加熱反應而成的交聯物。

【0055】又，作為具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷，亦可使用含羥基有機聚矽氧烷與烷氧基矽烷、含烷氧基有機聚矽氧烷或甲基氫有機聚矽氧烷之縮合反應物，此時縮合反應物較佳為包含T單元($\text{RSiO}_{3/2}$ 單元(R係與上述相同))。

作為具體的構造例，可舉出下述者。再者，此處所列舉的 M^{OH} 為 $(HO)RSiO_{1/2}$ 、 M^{OCH_3} 為 $(CH_3O)R_2SiO_{1/2}$ ， R 係與上述相同。

將 $M^{OH}_2D_{100}$ 與 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 或其部分水解縮合物以成為 $OH/OCH_3=1.05$ 之比例混合後，以有機錫觸媒等的縮合反應觸媒使其加熱縮合而成的交聯物。

將 $M^{OH}_2D_{100}$ 與 $M^{OCH_3}_3D_{100}T_1$ 以 OH/OCH_3 成為 1.05 之比例混合後，以有機錫觸媒使其加熱反應而成的交聯物。

【0056】(E)成分的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷的添加量，係相對於(A)成分 100 質量份而言 0.1～10 質量份，較佳為 0.1～5 質量份，更佳為 0.1～3 質量份。若摻合量過少，則有剝離力變高之情況，若過多則有矽酮剝離劑組成物的硬化性降低之情況。

【0057】

[任意成分]

本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物係藉由摻合特定量的上述(A)～(E)成分而得，但在不損害本發明目的、效果之範圍內，視需要可添加其他的成分。可以通常的摻合量，添加眾所周知者作為在矽酮剝離劑組成物中通常使用者。然而，本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物係考慮對於環境的安全性而以無溶劑使用者，但以有機溶劑稀釋時亦其特性不降低。

【0058】作為任意的添加成分，例如以賦予滑動性為目的，可視需要添加下述(F)高分子量直鏈型有機聚矽氧

烷，以調節剝離力為目的，具有芳基的矽酮樹脂、矽酮樹脂、二氧化矽、既不具有鍵結於矽原子的氫原子也沒有烯基的低分子量有機聚矽氧烷等。再者，任意成分之添加量可為在不妨礙本發明的效果之範圍內的通常量。

【0059】

< (F)高分子量直鏈型有機聚矽氧烷 >

(F)高分子量直鏈型有機聚矽氧烷較佳為以下述通式(5)所示者。藉由摻合該(F)成分，由於(F)成分在程度良好的交聯密度之皮膜中交纏，遷移成分少，可形成能顯示低摩擦係數的表面。



(式中， M^1 為 $R^1_3SiO_{1/2}$ ， D 為 $R_2SiO_{2/2}$ ， R 係與上述相同， R^1 為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1~12之非取代或取代的一價烴基或烴基； Ψ 為300以上3,000以下之正數)。

【0060】上述式(5)中， R 係可例示與上述式(1)之 R 同樣者，於此等之中，較佳為碳原子數1~8的烷基。又， R^1 為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1~12之非取代或取代的一價烴基或烴基，作為不含有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1~12之非取代或取代的一價烴基，例示與上述式(1)之 R 同樣者， R^1 較佳為碳原子數1~8的烷基或烴基。

【0061】 Ψ 為300以上3,000以下之正數，較佳為500以上2,500以下之正數。若 Ψ 未達300，則由於分子量小，故容易成為遷移成分，殘留接著率變(變低)，從剝離紙或剝

離薄膜等的剝離薄片來剝離的密封之黏著力會降低。相反地，若 Ψ 超過3,000，則由於高黏度，與上述(A)、(B)、(D)、(E)成分之溶解係費時，而且所混合的最終組成物之黏度變過高，塗佈量係因場所而偏差，而且以高速塗佈時有發生大量的霧氣之情況。

【0062】作為(F)成分之具體的構造，可舉出 $M^{12}D_{300}$ 、 $M^{12}D_{500}$ 、 $M^{12}D_{1000}$ 、 $M^{12}D_{2000}$ 、 $M^{12}D_{3000}$ 等。

【0063】摻合(F)成分時的摻合量，相對於(A)成分100質量份，較佳為0.1～10質量份，更佳為0.5～5質量份。

【0064】

[調製]

本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物之調製，較佳為將上述的(A)、(B)、(D)、(E)成分及任意成分預先均勻地混合後，添加(C)成分。各成分係可單一種類使用，也可併用二種以上。

【0065】所得之無溶劑型矽酮剝離劑組成物在25℃的動黏度較佳為500mm²/s以下，更佳為80～450mm²/s，尤佳為100～450mm²/s。若動黏度過低，則有塗佈量變少之情況，若過高則有在塗佈量發生偏差，或產生大量的霧氣之情況。

【0066】

[用途・使用方法]

如此所調製的本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，例如係藉由塗佈輥等塗佈在紙、塑膠薄膜等的薄片狀基材

後，藉由常見方法使其加熱硬化。如此地於薄片狀基材之單面形成有本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物的矽酮硬化皮膜者，係適用作為剝離薄片等。作為塑膠薄膜，例如可舉出聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯等塑膠之薄膜。

再者，使用塗佈輥塗佈無溶劑型矽酮剝離劑組成物時，即使為圓周速度250m/min以上，尤其300～700m/min之速度，也可將霧氣的發生量抑制在少。

【0067】本發明之無溶劑型矽酮剝離劑組成物係均勻地塗佈於上述薄片狀基材表面後，進行加熱硬化。此處，無溶劑型矽酮剝離劑組成物的塗佈量，只要是在薄片狀基材表面上形成矽酮硬化皮膜的充分量即可，例如為0.1～5.0g/m²左右。太多量的塗佈反而有導致剝離性能降低之情況。加熱硬化時之溫度雖然隨著基材的種類或塗佈量而不同，但是可在100℃ 60秒～200℃ 2秒左右的範圍內適宜使用。

【0068】如上述所製作的剝離紙，較佳為以使該剝離紙浮在染色液亮綠5質量%水溶液的水面之方式，將矽酮硬化皮膜面浸1分鐘，水洗矽酮硬化皮膜面後，染料沒有往浸於染色液的矽酮硬化皮膜面之相反面脫落。

又，如上述所製作的剝離紙，係藉由螢光X射線所測定的塗佈量(矽酮硬化皮膜量)之最大值與最小值之差較佳為0.1g/m²以下，特佳為0.01～0.09g/m²。

[實施例]

【0069】以下，顯示合成例、實施例及比較例，更具體地說明本發明，惟本發明不受下述的實施例所限制。再者，下述所列舉的動黏度皆為在25℃使用奧士華型黏度計測定之值，絕對黏度皆為藉由旋轉黏度計測定之值。

又，矽酮剝離劑組成物的剝離力、殘留接著率、霧氣發生量、塗佈性、塗佈量的偏差，係藉由下述之方法測定。任一矽酮剝離劑組成物皆為硬化性無問題之狀態。

【0070】

[剝離力]

將矽酮剝離劑組成物塗佈於霧化測試器(股份有限公司東洋精機製作所製，Misting Tester)的三輥之最上的橡膠輥，以輥的圓周速度330m/min使其旋轉10秒，在高速塗佈後停止，立刻在最上的橡膠輥與正中的金屬輥之間夾持玻璃紙，以低速使其旋轉，而從橡膠輥將矽酮剝離劑組成物轉印到玻璃紙。玻璃紙上的矽酮剝離劑組成物塗佈量為1.2g/m²。轉印有矽酮剝離劑組成物的玻璃紙係在140℃的熱風式乾燥機中加熱30秒，得到形成有塗佈量1.2g/m²的矽酮硬化皮膜之剝離紙。於此狀態下，在25℃熟化1日後，在該剝離紙的矽酮硬化皮膜表面(從橡膠輥的轉印面側)，塗佈BPW-6111A(東洋油墨股份有限公司製，乳液型丙烯酸系黏著劑)作為黏著劑，在100℃×180秒進行乾燥後，在該黏著劑表面貼合上等紙，切割成5cm×18cm之大小，使2kg的輥往返而壓接，製作試驗片。將其在25℃熟

化20～24小時後，剝離該試驗片的一端，將附有該黏著劑的上等紙端部，在對於作為基材的玻璃紙而言180度的角度之方向，以剝離速度0.3m/min進行拉伸，使用拉伸試驗機(股份有限公司島津製作所製，AGS-50G型)，測定當時剝離所需要的力(即，「剝離力」)(N/50mm)。

【0071】

[殘留接著率]

以與剝離力的試驗相同之方法，製作在玻璃紙的表面上形成有塗佈量1.2g/m²的矽酮硬化皮膜之離型紙(剝離紙)，於25℃條件下熟化1日後，於該剝離紙的矽酮硬化皮膜表面，黏貼日東電工股份有限公司製No.31B聚酯黏著膠帶(以下記載為31B膠帶)，在70℃乾燥機中以20g/cm²壓力壓接20小時。然後，剝離31B膠帶，將該31B膠帶貼附於SUS304板，使2kg的輥往返而施加荷重。放置30分鐘後，剝離31B膠帶的一端，將其端部，在對於SUS304板而言180度的角度之方向，進行拉伸，以剝離速度0.3m/min剝離。測定當時剝離所需要的力：剝離力A(N/25mm)。

又，作為空白組，在Teflon(註冊商標)板上黏貼31B膠帶，與上述同樣地在70℃乾燥機中以20g/cm²壓力壓接20小時後，剝離31B膠帶，將該31B膠帶貼附於SUS304板，使2kg的輥往返而施加荷重。放置30分鐘後，剝離31B膠帶的一端，將其端部，在對於SUS304板而言180度的角度之方向，進行拉伸，以剝離速度0.3m/min剝離。測定當時剝離所需要的力：剝離力B(N/25mm)。

然後，以 $(A/B) \times 100$ 求得殘留接著率(%)。

【0072】

[霧氣發生量]

將矽酮剝離劑組成物 1.6g 塗佈於霧化測試器(股份有限公司東洋精機製作所製)之最上部的輥上，以 1,400rpm (330m/min) 使 3 個輥旋轉，以 TSI Incorporated 製 Dust Trak Aerosol Monitor Model 8520 測定所發生的霧氣量。在最上部的輥之正上方 15cm 處，設置內徑 7mm 的乙烯塑膠管口，乙烯塑膠管的另一個口係連結至 Dust Trak 的吸氣部位。霧氣量之測定係進行 60 秒，記錄最高值。

【0073】

[塗佈性]

為了確認表面有無凹凸，以與剝離力的試驗相同之方法，製作在玻璃紙的表面上形成有塗佈量 1.2g/m^2 的矽酮硬化皮膜之剝離紙。以浮在染料的亮綠 ($\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}$) 之 5 質量 % 水溶液的水面之方式放置從橡膠輥往玻璃紙的矽酮轉印面(矽酮硬化皮膜面)，僅浸漬單面(矽酮硬化皮膜面)1 分鐘後，進行浸過染色液的面之水洗，藉由染料往背面的脫落程度，用下述之基準評價塗佈性。若有矽酮硬化皮膜薄的地方則容易形成缺損，若有缺損則可確認染料的脫落。

○；無染料的脫落

×；有染料的脫落

【0074】

[塗佈量的偏差]

使用螢光X射線分析裝置ZSX PrimusII(股份有限公司RIGAKU製)，將塗佈有矽酮剝離劑組成物的樣品之Si元素含量予以定量。測定塗佈面的10處，求得最大值與最小值之差。

【0075】

[實施例1]

添加作為(A)成分的甲基乙炔基聚矽氧烷(1)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)1.77質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.27質量份及1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷0.19質量份、(E)下述合成例1的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑1)2質量份，攪拌到均勻後，以相對於(A)、(B)、(D)及(E)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $403\text{mm}^2/\text{s}$ 、 H/Vi (組成物中的SiH基相對於組成物中的烯基之比例)=1.67的矽酮剝離劑組成物。

【0076】

[實施例2]

添加作為(A)成分的甲基乙炔基聚矽氧烷(2)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)3.09質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.30質量份、(E)下述合成例1的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑1)2質量份、作為(F)成分的高分子量直

鏈狀有機聚矽氧烷(8)1.5質量份，攪拌到均勻後，以相對於(A)、(B)、(D)、(E)及(F)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙烯基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $117\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $H/Vi=1.70$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0077】

[實施例3]

添加作為(A)成分的甲基乙烯基聚矽氧烷(3)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)4.48質量份及甲基氫聚矽氧烷(7)1.24質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.25質量份及1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷0.25質量份、(E)下述合成例1的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑1)2質量份、作為(F)成分的高分子量直鏈狀有機聚矽氧烷(9)3.0質量份，攪拌到均勻後，以相對於(A)、(B)、(D)、(E)及(F)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙烯基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $364\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $H/Vi=1.70$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0078】

[實施例4]

添加作為(A)成分的甲基乙烯基聚矽氧烷(4)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)2.23質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.27質量份

及1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷0.19質量份、(E)下述合成例1的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑1)2質量份，攪拌到均勻後，以相對於上述(A)、(B)、(D)及(E)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $267\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i=1.80$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0079】

[實施例5]

添加作為(A)成分的甲基乙炔基聚矽氧烷(1)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)1.77質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.27質量份及1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷0.19質量份、(E)下述合成例2的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑2)2質量份，攪拌到均勻後，以相對於上述(A)、(B)、(D)及(E)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $406\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i=1.67$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0080】

[比較例1]

添加作為(A)成分的甲基乙炔基聚矽氧烷(1)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)1.77質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.27質量份

及1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷0.19質量份，攪拌到均勻後，以相對於(A)、(B)及(D)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $405\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $H/Vi=1.67$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0081】

[比較例2]

添加作為(A)成分的甲基乙炔基聚矽氧烷(2)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)3.09質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.3質量份、作為(F)成分的高分子量直鏈狀有機聚矽氧烷(8)1.5質量份，攪拌到均勻後，以相對於(A)、(B)、(D)及(F)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙炔基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $120\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $H/Vi=1.70$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0082】

[比較例3]

添加作為(A)成分的甲基乙炔基聚矽氧烷(3)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)4.48質量份及甲基氫聚矽氧烷(7)1.24質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.25質量份及1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷0.25質量份、作為(F)成分的高分子量直鏈狀有機聚矽氧烷(9)3.0質量份，攪拌到均勻後，以相對於上述

(A)、(B)、(D)及(F)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙烯基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $368\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.70$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0083】

[比較例4]

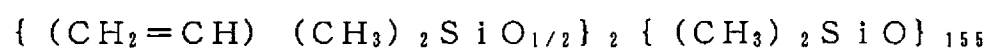
添加作為(A)成分的甲基乙烯基聚矽氧烷(5)100質量份、作為(B)成分的甲基氫聚矽氧烷(6)1.70質量份、作為(D)加成反應控制劑成分的1-乙炔基-1-環己醇0.3質量份、(E)下述合成例1的具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑1)2質量份、作為(F)成分的高分子量直鏈狀有機聚矽氧烷(8)1.5質量份，攪拌到均勻後，以相對於上述(A)、(B)、(D)、(E)及(F)成分之合計質量，鉑原子質量換算成為100ppm之方式，添加作為(C)加成反應觸媒的鉑與乙烯基矽氧烷之錯合物，攪拌到均勻，調製動黏度 $685\text{mm}^2/\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.88$ 的矽酮剝離劑組成物。

【0084】

— 使用原料之說明 —

甲基乙烯基聚矽氧烷(1)

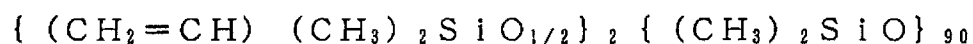
分子鏈兩末端被二甲基乙烯基矽氧基所封鎖，兩末端以外皆由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元所成之乙烯基價為 $0.017\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度 $440\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚矽氧烷



【0085】

甲基乙烯基聚矽氧烷(2)

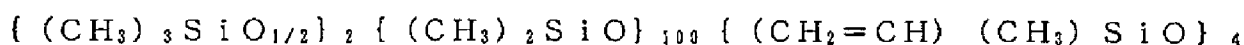
分子鏈兩末端被二甲基乙烯基矽氧基所封鎖，兩末端以外皆由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元所成之乙烯基價為 $0.029\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度 $120\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚矽氧烷



【0086】

甲基乙烯基聚矽氧烷(3)

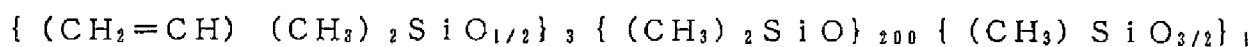
分子鏈末端被三甲基矽氧基所封鎖，矽氧烷鏈由 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 所構成之乙烯基價為 $0.05\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度 $260\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚矽氧烷



【0087】

甲基乙烯基聚矽氧烷(4)

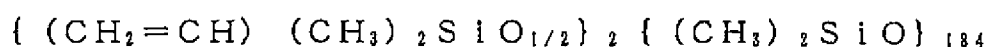
3個分子鏈末端被二甲基乙烯基矽氧基所封鎖，乙烯基價為 $0.0198\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度 $290\text{mm}^2/\text{s}$ 的分支型聚矽氧烷



【0088】

甲基乙烯基聚矽氧烷(5)

分子鏈末端被二甲基乙烯基矽氧基所封鎖，乙烯基價為 $0.0145\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 的聚矽氧烷



【0089】

甲基氫聚矽氧烷(6)

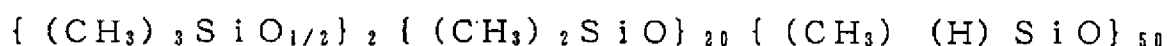
分子鏈兩末端被三甲基矽氧基所封鎖，兩末端以外皆由 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ 單元所成之 SiH 基含量為 $1.60\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度為 $35\text{mm}^2/\text{s}$ 的甲基氫聚矽氧烷



【0090】

甲基氫聚矽氧烷(7)

分子鏈兩末端被三甲基矽氧基所封鎖，矽氧烷鏈由 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ 單元與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元所構成， $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ 單元為 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元之2.5倍， SiH 基含量為 $1.08\text{mol}/100\text{g}$ 、動黏度為 $35\text{mm}^2/\text{s}$ 的甲基氫聚矽氧烷



【0091】

[合成例1]

具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧劑1)之合成

將 $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{24.6}\{(\text{CH}_3)\text{HSiO}\}_2$ 所示的側鏈型甲基氫聚矽氧烷 10g 、 $\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_{2.4}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{147.7}\{(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}\}_{0.4}$ 所示的分支狀乙烯基甲基聚矽氧烷 48g (SiH 基：乙烯基=1莫耳：1.083莫耳)在甲苯 812g (相當於側鏈型甲基氫聚矽氧烷與分支狀乙烯基甲基聚矽氧烷總質量之14倍)中混合後，將配位有乙烯基甲基聚矽氧烷的鉑系觸媒，以鉑質量計相對於反應系統總質量而言添加 2ppm ，進行升溫。在溫度 80°C 反應5小時，該反應物係絕對黏度為 $4.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的甲苯溶解物，去除甲苯後

的反應物之絕對黏度為 $15,900\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。又，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 所計算的矽氧烷單元每 $1,000\text{mol}$ 之矽伸乙基鍵為 11.1mol 。於反應物中加入 696g 的 $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{27}$ 所示的二甲基聚矽氧烷，於在 150°C 3 小時、氮氣冒泡下、 10mmHg 以下之條件下，進行減壓餾去，得到在矽氧烷 100 質量 % 中，二甲基聚矽氧烷 92.3 質量 %、反應物 (具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷) 7.7 質量 %、動黏度 $43\text{mm}^2/\text{s}$ 的矽氧烷混合物。

【0092】

[合成例 2]

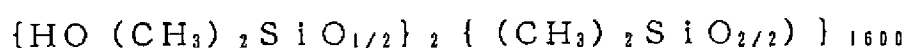
具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷 (防霧氣劑 2) 之合成

將 $\{(\text{HO})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{40}$ 所示的在兩末端含有羥基的二甲基聚矽氧烷 16g 、 $\{(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_{2.4}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{147.7}\{(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}\}_{0.4}$ 所示的分支狀甲氧基甲基聚矽氧烷 44g (SiOH 基 : $\text{SiOCH}_3 = 1.08$ 莫耳 : 1 莫耳) 在甲苯 840g (相當於兩末端含有羥基的聚矽氧烷與分支狀甲氧基甲基聚矽氧烷總質量之 14 倍) 中混合後，添加相對於矽氧烷總質量而言以錫換算量為 3 質量 % 的二辛基錫二羧酸鹽 (二辛基錫二新癸酸鹽)，進行升溫。在溫度 80°C 反應 3 小時，該反應物係絕對黏度為 $6.0\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的甲苯溶解物，去除甲苯後的反應物之絕對黏度為 $45,000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。於反應物中加入 720g 的 $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{27}$ 所示的二甲基聚矽氧烷，在 150°C 3 小時、氮氣冒泡下、 10mmHg 以下之

條件下，進行減壓餾去，得到在矽氧烷 100 質量 % 中，二甲基聚矽氧烷 92.3 質量 %、反應物(具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷)7.7 質量 %、動黏度 $75 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的矽氧烷混合物。

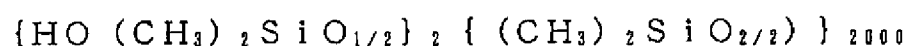
【 0093 】

高分子量直鏈狀有機聚矽氧烷(8)



【 0094 】

高分子量直鏈狀有機聚矽氧烷(9)



【 0095 】 對於上述之實施例及比較例的矽酮剝離劑組成物，表 1 及表 2 中顯示進行前述特性評價之結果。

【 0096 】

【表 1】

成分	原料 (摻含量：質量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
(A)	甲基乙基聚矽氧烷 (1)	100	—	—	—	100
	甲基乙基聚矽氧烷 (2)	—	100	—	—	—
	甲基乙基聚矽氧烷 (3)	—	—	100	—	—
	甲基乙基聚矽氧烷 (4)	—	—	—	100	—
(B)	甲基氫聚矽氧烷 (6)	1. 77	3. 09	4. 48	2. 23	1. 77
	甲基氫聚矽氧烷 (7)	—	—	1. 24	—	—
(C)	鉑與乙基矽氧烷之錯合物	2	2	2	2	2
(D)	1-乙炔基-1-環己醇	0. 27	0. 30	0. 25	0. 27	0. 27
	1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷	0. 19	—	0. 25	0. 19	0. 19
(E)	矽氧烷混合物 (合成例1)	2	2	2	2	—
	矽氧烷混合物 (合成例2)	—	—	—	—	2
(F)	高分子量直鏈狀 有機聚矽氧烷(8)	—	1. 5	—	—	—
	高分子量直鏈狀 有機聚矽氧烷(9)	—	—	3. 0	—	—
<物性值>						
H/Vi		1. 67	1. 70	1. 70	1. 80	1. 67
矽酮剝離劑組成物的動黏度(mm ² /s)		403	117	364	267	406
<剝離特性>						
剝離力(N/50mm)0. 3m/min		0. 12	0. 14	0. 15	0. 15	0. 14
殘留接著率(%)		98	95	94	99	96
最大霧氣發生量(mg/m ³)(60sec)		40	67	62	66	48
塗佈性		○	○	○	○	○
塗佈量的偏差(g/m ²)		0. 08	0. 03	0. 04	0. 03	0. 09

【 0097】

【表 2】

成分	原料 (摻含量：質量份)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	甲基乙烯基聚矽氧烷(1)	100	—	—	—
	甲基乙烯基聚矽氧烷(2)	—	100	—	—
	甲基乙烯基聚矽氧烷(3)	—	—	100	—
	甲基乙烯基聚矽氧烷(5)	—	—	—	100
(B)	甲基氫聚矽氧烷(6)	1.77	3.09	4.48	1.70
	甲基氫聚矽氧烷(7)	—	—	1.24	—
(C)	鉑與乙烯基矽氧烷之錯合物	2	2	2	2
(D)	1-乙炔基-1-環己醇	0.27	0.3	0.25	0.3
	1,1-二甲基丙炔氧基三甲基矽烷	0.19	—	0.25	—
(E)	矽氧烷混合物 (合成例1)	—	—	—	2
(F)	高分子量直鏈狀 有機聚矽氧烷(8)	—	1.5	—	1.5
	高分子量直鏈狀 有機聚矽氧烷(9)	—	—	3.0	—
<物性值>					
H/Vi		1.67	1.70	1.70	1.88
矽酮剝離劑組成物的動黏度(mm ² /s)		405	120	368	685
<剝離特性>					
剝離力(N/50mm)0.3m/min		0.51	0.44	0.38	0.27
殘留接著率(%)		92	90	88	92
最大霧氣發生量(mg/m ³)(60sec)		152	138	103	83
塗佈性		×	×	×	○
塗佈量的偏差(g/m ²)		0.21	0.15	0.16	0.13

【0098】於矽酮剝離劑組成物中，添加有(E)具有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷(防霧氣劑)的矽酮剝離劑組成物(實施例1~5)，係動黏度為406mm²/s以下，最大霧氣發生量為40~67mg/m³之低。因此，於實施例1~5中，塗佈性係未見到染色液穿透到背面，而且塗佈量的偏差亦為0.09g/m²以下之小的水準。

相對其，未添加防霧氣劑的矽酮剝離劑組成物(比較例1~3)，係最大霧氣發生量為103~152mg/m³之多。使用此等比較例1~3之矽酮剝離劑組成物的剝離紙之表面，係

見到染色液穿透到背面，塗佈量的偏差亦成為 0.15g/m^2 以上，可知表面粗糙。

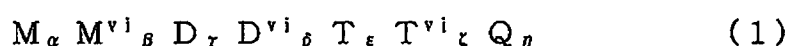
又，基油的動黏度為 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 之高的矽酮剝離劑組成物(比較例 4)，係即使摻合防霧氣劑，最大霧氣發生量也為 83mg/m^3 之多，雖然未見到染色液穿透到背面，但是塗佈量的偏差為 0.13g/m^2 之大。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其係含有下述 (A)、(B)、(C)、(E) 及 (F) 成分；

(A) 以下述通式 (1) 所示的乙烯基價為 $0.016\text{mol}/100\text{g}$ 以上 $0.7\text{mol}/100\text{g}$ 以下，在 25°C 的動黏度為 $80\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，在 1 分子中具有 2 個以上的烯基之含烯基有機聚矽氧烷；



(式中，M 為 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ， M^{vi} 為 $\text{R}_2\text{PSiO}_{1/2}$ ，D 為 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ ， D^{vi} 為 $\text{RPSiO}_{2/2}$ ，T 為 $\text{RSiO}_{3/2}$ ， T^{vi} 為 $\text{PSiO}_{3/2}$ ，Q 為 $\text{SiO}_{4/2}$ ，R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 之非取代或取代的一價烴基，P 為 $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ (a 為 0~6 之整數) 所示的烯基； α 、 β 、 δ 、 ζ 各自獨立地為 0 以上之整數， β 、 δ 、 ζ 不同時為 0， $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 50$ ， γ 為 10~300 之整數， ε 為 0~20 之整數， η 為 0~10 之整數)；

(B) 在 25°C 的動黏度為 $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下，在 1 分子中具有至少 2 個鍵結於矽原子的氫原子之有機氫聚矽氧烷：相對於 (A) 成分的烯基 1 莫耳而言鍵結於矽原子的氫原子之莫耳數成為 1~5 之範圍的量，

(C) 有效量的鉑族金屬系觸媒，

(E) 由含烴基有機聚矽氧烷與含烷氧基有機聚矽氧烷之縮合反應物所成，含有 $\text{RSiO}_{3/2}$ 單元 (R 為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1~12 之非取代或取代的一價烴基) 的具

有交聯構造且具有流動性之有機聚矽氧烷：相對於(A)成分100質量份而言0.1～10質量份，

(F)以下述通式(5)所示的高分子量直鏈型有機聚矽氧烷：相對於(A)成分100質量份而言0.1～10質量份，



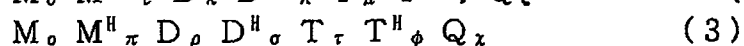
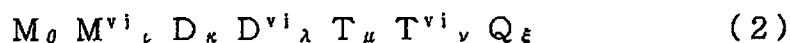
(式中， M^1 為 $R^1_3SiO_{1/2}$ ， D 為 $R_2SiO_{2/2}$ ， R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1～12之非取代或取代的一價烴基， R^1 為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數1～12之非取代或取代的一價烴基或烴基； Ψ 為300以上3,000以下之正數)。

【第2項】

如請求項1之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步摻合0.01～5質量份的(D)加成反應控制劑。

【第3項】

如請求項1或2之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中(E)成分係由具有以下述平均組成式(2)所示的構造之有機聚矽氧烷與具有以下述平均組成式(3)所示的構造之有機氫聚矽氧烷的加成反應物所成之有機聚矽氧烷；

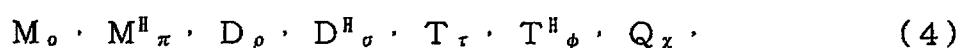


(式中， M 為 $R_3SiO_{1/2}$ ， M^{vi} 為 $R_2PSiO_{1/2}$ ， M^H 為 $R_2HSiO_{1/2}$ ， D 為 $R_2SiO_{2/2}$ ， D^{vi} 為 $RPSiO_{2/2}$ ， D^H 為 $RHSiO_{2/2}$ ， T 為 $RSiO_{3/2}$ ， T^{vi} 為 $PSiO_{3/2}$ ， T^H 為 $HSiO_{3/2}$ ， Q 為 $SiO_{4/2}$ ， R

各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1～12 之非取代或取代的一價烴基，P 為 $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (a 為 0～6 之整數) 所示的烯基； θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 ν 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ 各自獨立地為 0 或正數，又， ν 為 0 或 20 以下之正數， ϕ 為 0 或 20 以下之正數， ξ 為 0 或 5 以下之正數， χ 為 0 或 5 以下之正數， ι 、 λ 、 ν 及 π 、 σ 、 ϕ 不同時為 0， $2 \leq \iota + \lambda + \nu \leq 100$ ， $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ ，還有 $\iota + \lambda + \nu$ 與 $\pi + \sigma + \phi$ 不同時為 2)。

【第 4 項】

如請求項 1 或 2 之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其中 (B) 成分為以下述通式 (4) 所示的有機氫聚矽氧烷；



(式中，M 為 $R_3SiO_{1/2}$ ， M^H 為 $R_2HSiO_{1/2}$ ，D 為 $R_2SiO_{2/2}$ ， D^H 為 $RHSiO_{2/2}$ ，T 為 $RSiO_{3/2}$ ， T^H 為 $HSiO_{3/2}$ ，Q 為 $SiO_{4/2}$ ，R 各自獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵的碳原子數 1～12 之非取代或取代的一價烴基； o' 、 π' 、 ρ' 、 τ' 各自獨立地為 0 以上之整數， σ' 為 0～100 之整數， ϕ' 為 0～10 之整數， χ' 為 0～10 之整數， π' 、 σ' 、 ϕ' 不同時為 0， $2 \leq \pi' + \sigma' + \phi' \leq 100$)。

【第 5 項】

如請求項 1 或 2 之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，其在 25℃ 的動黏度為 $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下。

【第 6 項】

一種剝離薄片之製造方法，其係在紙或薄膜基材上，以圓周速度 250 m/min 以上之速度的塗佈輥，塗佈如請求項 1～5 中任一項之無溶劑型矽酮剝離劑組成物，加熱硬化而

製作矽酮硬化皮膜。

【第7項】

一種剝離薄片，其係以如請求項6之製造方法所製作的由紙基材所成之剝離薄片，其特徵為：以使該剝離薄片浮在染色液亮綠5質量%水溶液的水面之方式，將無溶劑型矽酮剝離劑組成物的硬化皮膜面浸1分鐘，水洗矽酮硬化皮膜面後，染料沒有往浸於染色液的矽酮硬化皮膜面之相反面脫落。

【第8項】

一種剝離薄片，其係以如請求項6之製造方法所製作的由紙基材所成之剝離薄片，其特徵為：將無溶劑型矽酮剝離劑組成物塗佈在紙基材上、硬化時，藉由螢光X射線所測定的塗佈量之最大值與最小值之差為 0.1g/m^2 以下。