

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187401 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/00 (2006.01) *C09K 3/00* (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C08L 83/06 (2006.01) *C09D 7/65* (2018.01)
C08L 83/07 (2006.01) *B32B 7/06* (2019.01)
C09D 183/07 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010295

(22) 国際出願日: 2021年3月15日(15.03.2021)

(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 2020-044865 2020年3月16日(16.03.2020) 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 1 0 信 越 化 学
工 業 株 式 有 限 公 司 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). 木村 恒雄 (KIMURA
Tsuneo); 〒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 有 限 公 司 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 1 6 番 1 2 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, IT, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION FOR USE IN RELEASE PAPER OR RELEASE FILM

(54) 発明の名称: 剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物

(57) Abstract: This organopolysiloxane composition for use in release paper or release film, said organopolysiloxane composition containing (A) an organopolysiloxane having two or more silicon atom-bonded alkenyl groups in each molecule, (B) an organohydrogen polysiloxane having two or more silicon atom-bonded hydrogen atoms (Si-H groups) on average in each molecule, (C) an organic peroxide and (D) a specific amount of a platinum group metal-based catalyst, is capable of undergoing an addition reaction with a smaller amount of the platinum group metal-based catalyst in comparison to the prior art, thereby being capable of forming a cured coating film which has a release strength equivalent to that of the prior art even in cases where a component that inhibits the catalytic activity of the platinum group metal-based catalyst is contained in the composition. In addition, this organopolysiloxane composition is capable of forming a cured coating film by means of an addition reaction even on a base material containing a catalyst poison component, on said base material conventional compositions being not able to be cured.

(57) 要約: (A) 1分子中に2個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、
(B) 1分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子 (Si-H基) を有するオルガノハイドロ
ジェンポリシロキサン、(C) 有機過酸化化合物、及び (D) 白金族金属系触媒の特定量を含む剥離
紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物が、従来よりも少ない白金族金属系触媒量で、
さらに白金族金属系触媒に対し触媒活性を阻害する成分を含む場合でも付加反応が可能で、従
来と同等の剥離力を有する硬化皮膜を形成することができ、さらには従来硬化させることができな
かった触媒毒成分を含む基材においても付加反応による硬化皮膜の形成が可能となる。

(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, 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：

剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、従来よりも少ない白金族金属量で硬化を促進し、アミン等の白金族金属系触媒に対し触媒活性を阻害する成分を含有した場合でも硬化を行うことができる剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、紙やプラスチック等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、基材表面にオルガノポリシロキサ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。上述の基材面にオルガノポリシロキサ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。

(1) 白金族金属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ハイ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）。

[0003] 上記の(1)、(2)、(3)の中でも、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)の白金族金属系触媒を用いた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。

[0004] 従来、剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物に対し、白金族金属系触媒は白金濃度として50～400ppm使用される場合が多い。これは白金濃度が50ppm未満の場合、硬化反応が十分進まず硬化皮膜が柔らかくなり、残存するSi-H基量が多いことから剥離力が高くなる。また未反応の原料オルガノポリシロキサンが存在し移行成分となるため、剥離紙に貼り合わせる粘着剤面にオルガノポリシロキサンが移行し粘着力の低下を引き起こす。

[0005] 付加反応において、白金族金属系触媒は、リン系化合物、窒素含有化合物、硫黄系化合物、錫系化合物の混入により硬化が阻害されることが知られている。前述の硬化阻害化合物の混入量は数ppmで作用する場合もあり、紙やフィルムといった基材に微量含まれるだけで剥離紙の硬化は大きく阻害される。

[0006] さらに白金族金属は、地球上において希少な貴金属であるため価格が高く、剥離紙又は剥離フィルム製造の原価の中に占める白金族金属系触媒の割合は大きい。このため白金族金属系触媒を減らすことが低価格化につながる。

[0007] 液状シリコーン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコーンゴム組成物において、窒素化合物、硫黄化合物、リン化合物等の硬化阻害物質に対し耐性を有する付加反応硬化型シリコーンゴム組成物として、10時間半減期温度が40℃以上の有機過酸化物を配合した組成物が提案されている（特許文献4：特許第4314454号公報）。

しかし上記液状シリコーン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコーンゴム組成物において、10時間半減期温度が40℃以上の有機過酸化物の配合は、硬化時間が遅くなるため、さらなる添加剤として、銅、銅化合物、マンガン、マンガン化合物、鉄、鉄化合物、銀、銀化合物から選ばれる金属又は金属化合物とアセチルアセトン系化合物を配合した組成物が提案されている（特許文献5：特許第4569753号公報）。しかし、実施例における硬化時間は100℃下10分～100分かかっており、60秒以内（好ましくは30秒以内）に硬化する必要のある剥離紙用途には使用することができない

。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 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：特許第4314454号公報
特許文献5：特許第4569753号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、従来よりも少ない白金族金属系触媒量で、さらに白金族金属系触媒に対し触媒活性を阻害する成分を含有した場合でも付加反応が可能で、従来と同等の剥離力を有する硬化皮膜を形成することができ、さらには従来硬化させることができなかった触媒毒成分を含む基材においても付加反応による硬化を可能とする剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、付加反応硬化型のオルガノポリシロキサン組成物において、(C)有機過酸化物を(A)成分100質量部に対し0.01～5質量部配合することで、上記課題を解決できることを知見し、本発明をなすに至ったものである。
- [0011] 上記背景技術に記載した液状シリコーン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコーンゴム組成物では、該組成物に有機過酸化物を配合すると硬化時間が遅くなっていたが、本発明者らが検討したところ、本発明の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物では、逆に硬化性（紙に剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物を0.9～1.1g/m²塗工し、120℃の乾燥機中に30秒加熱処理した後、塗工面を指擦りして硬

化状態を見る試験。実施例、比較例の試験方法において詳しく記載している。
。）が良くなることから硬化時間が速くなっていることが分かった。

上記液状シリコン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコンゴム組成物と結果に違いが見られた原因としては、液状シリコン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコンゴム組成物は組成中にシリカや炭酸カルシウムを多量に配合している点が大きく異なっていることが原因と推察する。また剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物の硬化と同じ温度（120℃）で硬化させた場合、剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物は30秒で硬化するのに対し、液状シリコン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコンゴム組成物では1時間以上の時間を必要としていることから反応スピードが違っていることを示唆している。

また、本発明の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物は、上記液状シリコン樹脂接着剤用の付加反応硬化型シリコンゴム組成物で配合しているシリカ等の配合が無く、さらに、 H/Vi が上記特許文献5の実施例が0.41であるのに対し、好ましい範囲は1.2～3.0と高く $Si-H$ 基過剰である点も大きな相違点である。

[0012] 従って、本発明は、下記剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物（以下、単にオルガノポリシロキサン組成物と記載する場合がある）を提供する。

[1]

少なくとも下記（A）～（D）成分を含有する剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

（A）1分子中に2個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

（B）1分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子（ $Si-H$ 基）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（A）成分中のアルケニル基のモル数に対し、 $Si-H$ 基のモル数が1～5倍に相当する量、

（C）有機過酸化物：（A）成分100質量部に対し0.01～5質量部、

及び

(D) 白金族金属系触媒：(A)、(B)、(C)、(D) 成分の合計中白金族金属の質量換算で 1 ～ 500 ppm となる量。

〔2〕

さらに、(E) 付加反応制御剤を (A) 成分 100 質量部に対して 0.01 ～ 5 質量部含有する〔1〕記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

〔3〕

(C) 成分が、分子内に 2 つ以上の過酸化結合を有する多官能型の有機過酸化物である〔1〕又は〔2〕記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

〔4〕

(C) 成分の 10 時間半減期温度が、70℃以上 120℃以下である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

〔5〕

(C) 成分の有機過酸化物が、パーオキシケタールである〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

〔6〕

(C) 成分の有機過酸化物が、DSC で見た発熱開始温度が 100℃以上である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

〔7〕

組成物の引火点が、250℃以上である〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、少ない白金族金属系触媒量で、さらに白金族金属系触媒

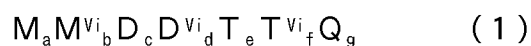
に対し触媒活性を阻害する成分を含有した場合でも付加反応が可能で、触媒量が多かった場合と同等の剥離力を有する剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物を提供することができる。これにより、従来硬化が難しかった条件下においてもシリコン硬化皮膜の形成が可能になり、製造原価を大幅に安くすることができる。また触媒毒を含有する基材に対しても付加反応による硬化皮膜の形成が可能となる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

〔（Ａ）成分〕

（Ａ）成分は、１分子中に２個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、１種単独で又は２種以上を適宜組み合わせて用いることができる。下記式（１）で表される構造を有するオルガノポリシロキサンが挙げられる。



（式中、 M は $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^{Vi} は $R_2PSiO_{1/2}$ 、 D は $R_2SiO_{2/2}$ 、 D^{Vi} は $RPSPiO_{2/2}$ 、 T は $RSiO_{3/2}$ 、 T^{Vi} は $PSiO_{3/2}$ 、 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有さない炭素原子数１～１２の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 P は $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ （ n は０～６の整数）で表されるアルケニル基である。 a 、 b 、 d 、 f はそれぞれ独立に０又は正の数で、 b 、 d 、 f が同時に０になることはなく、 $2 \leq b + d + f \leq 500$ であり、 c は１０～２７，０００の正数であり、 e は０又は２００以下の正数であり、 g は０又は１，０００以下の正数である。）

[0015] 上記式（１）において、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数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、炭素原子数１～８のものがより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシ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、ナフチル基、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；これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子、エポキシ基、アミノ基、ポリエーテル基、シアノ基、水酸基等で置換したものが挙げられる。これらの中でも、硬化性、得られる硬化物の剥離力を低くする場合、Rの総数の80モル%以上がメチル基であることが好ましい。

[0016] Pは $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (nは0～6の整数)で表されるアルケニル基であり、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、オクテニル基等が挙げられ、中でもビニル基が好ましい。

[0017] a、b、d、fはそれぞれ独立に0又は正の数で、b、d、fが同時に0になることはなく、 $2 \leq b + d + f \leq 500$ であり、 $2 \leq b + d + f \leq 200$ が好ましい。

aは0又は1～100の正数が好ましく、0又は1～50の正数がより好ましく、bは0又は1～100の正数が好ましく、0又は1～50の正数がより好ましく、dは0又は1～500の正数が好ましく、0又は1～300の正数がより好ましく、fは0又は1～100の正数が好ましく、0又は1～50の正数がより好ましい。

[0018] また、cは10～27, 000の正数であり、好ましくは10～20, 000の正数であり、さらに好ましくは50～15, 000の正数である。cが10未満の場合、塗工速度が200m/min以上になるとミスト発生量が増大し、オルガノポリシロキサン組成物の塗工表面が荒れるおそれがある。一方、cが27, 000を超えると、オルガノポリシロキサン組成物の動粘度が高くなりすぎて、塗工性が低下するため平滑性が悪くなり、場所により塗工量の差が大きくなるおそれがある。

[0019] eは0又は200以下の正数であり、0又は20以下の正数が好ましく、0又は10以下の正数がより好ましい。gは0又は1, 000以下の正数であり、0又は10以下の正数が好ましく、0又は5以下の正数がより好ましい。

- [0020] (A) 成分のビニル価は、 $0.001 \sim 0.7 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ が好ましく、 $0.005 \sim 0.5 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ がより好ましく、 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ がさらに好ましい。ビニル価が $0.001 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 未満であると、反応点が少なくなりすぎて硬化不良が起こる場合があり、ビニル価が $0.7 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ を超えると、架橋密度が高くなりすぎて低速剥離力が高くなりすぎ、剥がれにくくなる場合がある。
- [0021] (A) 成分の重量平均分子量は、 800 以上 30 万以下が好ましく、 $3,000$ 以上 28 万以下がより好ましい。(A) 成分の重量平均分子量が 800 より低いと、基材への塗工量が不十分になる場合がある。また、 30 万を超えると、作業性が低下する。なお、本発明において、重量平均分子量はゲルパーミュエーションクロマトグラフィー (GPC) 分析 (溶媒: トルエン) によるポリスチレン換算の重量平均分子量により測定できる (以下、同じ)。
- [0022] (A) 成分のオストワルド粘度計により測定した 25°C における動粘度は、 $7 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 30 質量%トルエン溶解粘度 (オルガノポリシロキサンをトルエン中に 30 質量%溶解した溶液の動粘度) $70,000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下が好ましく、 $50 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 30 質量%トルエン溶解粘度 $60,000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下がより好ましい。動粘度が $7 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 未満の場合、塗工量が不十分になる。また 30 質量%トルエン溶解粘度が $70,000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ を超える場合は作業性が低下する。
- [0023] このような (A) 成分として、具体的には、両末端アルケニル基含有ポリシロキサン、側鎖アルケニル基含有ポリシロキサン、片末端及び側鎖アルケニル基含有ポリシロキサン、両末端及び側鎖アルケニル基含有ポリシロキサン、分岐型末端アルケニル基含有ポリシロキサンを挙げることができる。
- 構造式で表すと、 $M^{Vi_2}D_c$ 、 $M_2D_cD^{Vi_d}$ 、 $M^{Vi_3}D_cT_1$ 、 $M^{Vi_4}D_cT_2$ 、 $M^{Vi_2}D_cD^{Vi_d}$ 、 $M^{Vi_2}D_cQ_1$ 、 $M_aD_cD^{Vi_d}T^{Vi_f}$ (M 、 M^{Vi} 、 D 、 D^{Vi} 、 T 、 T^{Vi} 、 Q 、 a 、 c 、 d 、 f は上記と同じ。以下同様。) 等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 $M^{Vi_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{97}D^{Vi_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{96}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{Vi_5}$

、 $M^{Vi_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_{97}D^{Vi_1}$ 、 $M^{Vi_2}D_{95}D^{Vi_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{Vi_3}T^{Vi_1}$ 、 $M^{Vi_2}D_{20000}$ 、 $M_2D_{10000}D^{Vi_{20}}$ 等を挙げることができる。

[0024] [(B) 成分]

(B) 成分は、1分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子(Si-H基)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンのSi-H基と、(A)成分のアルケニル基とが付加反応することにより、オルガノポリシロキサン架橋物が形成される。

[0025] ケイ素原子結合水素原子(Si-H基)は、1分子中に3~100個有することが好ましく、10~100個有することがより好ましい。

Si-H基含有量としては、0.001~3.5mol/100gが好ましく、0.01~2.5mol/100gがより好ましく、0.02~2.0mol/100gがさらに好ましい。Si-H基含有量が少なすぎると、キュアー性や密着性が悪くなる場合があり、多すぎると剥離力が重くなる場合がある。

[0026] (B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記式(2)で表される構造を有するものが好ましい。



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^H は $R_2HSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 D^H は $RHSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 T^H は $HSiO_{3/2}$ 、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有さない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。h、i、j、Lはそれぞれ独立に0又は正の数であり、kは0又は100以下の正数であり、mは0又は10以下の正数であり、nは0又は10以下の正数であり、i、k、mが同時に0になることはなく、 $2 \leq i + k + m \leq 100$ である。)

[0027] 上記式(2)において、Rは上記式(1)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のアルキル基が好ましい。

[0028] 式(2)におけるh、i、j、Lはそれぞれ独立に0又は正の数であり、

hは0又は1～10の正数であることが好ましく、iは0又は1～10の正数であることが好ましく、jは0又は1～100の正数であることが好ましく、Lは0又は1～10の正数であることが好ましい。また、kは0又は100以下の正数であり、2～100の正数が好ましく、10～80の正数がより好ましい。mは0又は10以下の正数、好ましくは0又は5以下の正数であり、nは0又は10以下の正数、好ましくは0又は5以下の正数である。また、i、k、mは同時に0になることはなく、i+k+mは2～100の正数であり、3～100の正数であることが好ましく、10～80の正数がより好ましい。

[0029] (B)成分の重量平均分子量は、194～10,000が好ましく、874～5,000がより好ましい。(B)成分の重量平均分子量が小さすぎると密着性が大幅に悪化する場合があり、大きすぎると反応性が悪くなりキュアー性が低下し、残留接着率の低下やキュアー不足による剥離力の上昇が見られる場合がある。

[0030] (B)成分のオストワルド粘度計により測定した25℃における動粘度は、2～500 mm²/sが好ましく、2～300 mm²/sがより好ましく、5～200 mm²/sがさらに好ましい。25℃における動粘度が2 mm²/s未満であると、分子量が小さいため反応性は良いが、基材との密着性が悪化する場合がある。また、500 mm²/sを超えると、反応性が悪くなりキュアー性が低下し、残留接着率の低下やキュアー不足による剥離力の上昇が見られる場合がある。

[0031] このような(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、両末端ハイドロジェンシリル基含有ポリシロキサン、側鎖ハイドロジェンシリル基含有ポリシロキサン、片末端及び側鎖ハイドロジェンシリル基含有ポリシロキサン、両末端及び側鎖ハイドロジェンシリル基含有ポリシロキサン等を挙げることができる。

構造式で表すと、 $M^H_2D_j$ 、 $M_2D^H_k$ 、 $M_2D_jD^H_k$ 、 $M^H_2D_jD^H_k$ 、 $M^H_3D_jT_1$ 、 $M^H_4D_jT_2$ 、 $M^H_hD_jD^H_kT^H_m$ (M、M^H、D、D^H、T、T^H、h、j、k、mは上記と

同じ。以下同様。)等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 $M^H_2D_{10}$ 、 $M^H_2D_{100}$ 、 $M_2D_{27}D^H_3$ 、 $M_2D_{97}D^H_3$ 、 $M_2D_{26}D^H_4$ 、 $M_2D_{25}D^H_5$ 、 $M_2D_{24}D^H_6$ 、 $M_2D_{96}D^H_4$ 、 $M_2D_{95}D^H_5$ 、 $M^H_3D_{100}T_1$ 、 $M^H_4D_{100}T_2$ 、 $M^H_2D_{97}D^H_1$ 、 $M^H_2D_{95}D^H_3$ 、 $M_3D_{93}D^H_3T^H_1$ 、 $M_2D^H_{30}$ 、 $M_2D^H_{60}$ 等を挙げることができる。

[0032] (B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基のモル数に対し、S i-H基のモル数が1～5倍に相当する量であり、1.2～3倍に相当する量が好ましい。(B)成分が少なすぎると、キュアー性と密着性が不十分となる場合があり、多すぎると残存するS i-H基量が増えるため、剥離力が高くなり、経時でS i-H基が減少するため経時で剥離力が低下するおそれがある。

[0033] [(C)成分]

(C)成分は有機過酸化物であり、明確な機構は分からないが、添加することにより少ない白金族金属系触媒量で付加反応が進行することから、白金族金属系触媒の活性を高める効果を有する。また、本発明のオルガノポリシロキサン組成物に白金族金属系触媒に対して触媒活性を阻害する成分を含有した場合や、触媒毒を含有する基材に対しても付加反応による硬化皮膜の形成が可能で、従来と同等の剥離力を有する硬化皮膜を形成することができる。

有機過酸化物としては、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル等が挙げられる。これらの中でもケトンパーオキサイドやパーオキシケタール等の分子内に2つ以上の過酸化結合を有する多官能型の有機過酸化物が好ましく、特にパーオキシケタールが好ましい。

ここで、パーオキシケタールとしては、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート、1,1-ジ(t-アミルパーオキシ)

）シクロヘキサン、1，1－ジ（*t*－ヘキシルパーオキシ）－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン、1，1－ジ（*t*－ヘキシルパーオキシ）－2－メチルシクロヘキサン、1，1－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン等が例示できる。

[0034] そして理由は分かっていないが、（C）成分の有機過酸化物として、10時間半減期温度が70℃以上120℃以下、特に80℃以上110℃以下のものが特に硬化性に優れている。ここで言う10時間半減期温度はベンゼンに0.1mol/L又は0.05mol/L濃度の有機過酸化物溶液を調製し窒素置換を行ったガラス管中に密封したものを、所定温度にセットした恒温槽に浸し熱分解させて求めたものである。

10時間半減期温度が70℃以上120℃以下の有機過酸化物としては、下記が挙げられる。

1，1－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン：90.7℃（測定濃度0.1mol/L））

2，2－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ブタン：103.1℃（測定濃度0.1mol/L））

1，1－ジ（*t*－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン：87.1℃（測定濃度0.05mol/L）

[0035] また、（C）成分の示差走査熱量計（DSC）で測定した発熱開始温度は100℃以上であることが好ましく、110～160℃であることがより好ましい。発熱開始温度が100℃未満では夏期貯蔵中に付加反応が進み硬化する場合がある。なおDSCの測定は、25℃から300℃までを10℃/min条件で昇温した。

[0036] （C）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対し0.01～5質量部であり、好ましくは0.05～3質量部であり、さらに好ましくは0.1～2質量部である。0.01質量部未満だとキュアー促進効果ははっきりせず、一方5質量部を超えると移行成分が増えるため残留接着率の低下や密着性の悪化が見られる。配合量が多すぎると硬化性が悪くなることから、有機

過酸化物による硬化性の改善は脱水素による重合反応によるものではないと考えられる。

[0037] [(D) 成分]

(D) 白金族金属系触媒としては、付加反応触媒として用いられる公知のものが使用できる。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、白金シリカ・アルミナ、白金アルミナ・ハロゲン、白金ロジウム等の白金系化合物、白金とビニルシロキサン等との錯体、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸と各種オレフィン類との錯体、塩化白金酸とビニルシロキサン等との錯体等が挙げられる。

[0038] 本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、従来よりも少ない白金族金属系触媒量で付加反応が可能となるものであり、この(D)成分の配合量は、オルガノポリシロキサン組成物中(即ち、(A)、(B)、(C)、(D)成分の合計中)白金族金属の質量換算で1～500ppmとなる量であり、好ましくは1～200ppmであり、より好ましくは1～150ppmである。(D)成分の配合量が1ppm未満では付加反応が進行せず、反応しない官能基が多く残るため、十分な硬化皮膜が形成されない。また500ppmより多いと水分や制御剤と反応が起こったり、可使時間が短くなり作業中に硬化する場合がある。

[0039] [(E) 成分]

(E) 付加反応制御剤は、必要に応じ配合される成分で、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-ペンチン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアセチレン系アルコール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3

、5-ジメチル-3-ヘキセン-1-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ハイドロジェンシランとの反応物、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、マレイン酸ジアリルなどのマレイン酸化合物、有機クロロ化合物等が挙げられる。

[0040] (E) 成分を配合する場合の配合量は、(A) 成分100質量部に対して0.01～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましい。配合する場合、少なすぎると可使時間が短くなり作業中に硬化が起こる場合があり、多すぎると付加反応が進行しないため硬化皮膜が形成されない場合がある。

[0041] [任意成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物には、有機溶剤を配合することができる。有機溶剤としては、トルエン、ヘキサン、キシレン、メチルエチルケトン等のオルガノポリシロキサンに可溶な有機溶剤（シロキサン溶剤を含まない）や、オクタメチルテトラシロキサン、デカメチルペンタシロキサン等の低粘度の環状シロキサン、 M_2D_p （M、Dは上記と同じ。pは0又は200以下の正数、好ましくは1～50の正数である。）等の直鎖シロキサン、 $M_{2+q}D_pT_{mq}$ （M、D、Tは上記と同じ。pは0又は200以下の正数、好ましくは1～50の正数であり、qは1～10の正数、好ましくは1～3の正数である。）等の分岐鎖シロキサン等のオルガノポリシロキサン（シロキサン溶剤）を用いるのが好ましい。

有機溶剤の使用量は、(A)、(B)成分の合計質量の3～50倍であることが好ましく、8～30倍であることがより好ましい。

[0042] 任意的添加成分としては、例えば、滑り性を与える目的で高分子量直鎖型オルガノポリシロキサン、剥離力を調節する目的でアリアル基を有するシリコーン樹脂、シリコーンレジン、シリカ等が挙げられる。

[0043] [製造方法]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、上記（A）～（D）成分及び必要に応じて（E）成分や任意成分のそれぞれの所定量を混合することによって得られる。本発明のオルガノポリシロキサン組成物には、剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物に通常配合する成分を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。なお、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。

得られたオルガノポリシロキサン組成物のオストワルド粘度計により測定した25℃における動粘度は、50～1,000 mm²/sであることが好ましく、100～500 mm²/sであることがより好ましい。

[0044] さらに、本発明の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物は、組成物として指定可燃物もしくは非危険物であることが消防法上好ましいため、該オルガノポリシロキサン組成物の引火点は250℃以上であることが好ましい。なお、上記オルガノポリシロキサン組成物の引火点を250℃以上とするためには、例えば、引火点の低い化合物の配合量を減らすこと、引火点の高い成分を配合することが好ましい。

[0045] [用途・使用方法]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は、例えば、紙、プラスチックフィルム等のシート状基材に塗工ロール（3本ロール、5本ロール、グラビアロール、オフセットグラビアロール等）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オルガノポリシロキサン組成物のシリコン硬化皮膜が形成され、剥離シート等として好適に使用される。紙基材としてはグラシン紙、ポリエチレンラミネート紙、ポリビニルアルコール樹脂コート紙、クレーコート紙等が挙げられる。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フィルムが挙げられる。

[0046] オルガノポリシロキサン組成物の塗布量は、シート状基材表面にシリコン硬化皮膜を形成するのに十分な量であればよく、例えば0.1～5.0 g

／ m^2 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、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 180^\circ\text{C}$ で $60 \sim 1$ 秒、好ましくは $30 \sim 2$ 秒加熱することにより、基材上に硬化皮膜を形成させることができる。

実施例

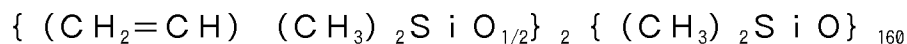
[0047] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記に挙げるビニル価、 Si-H 基含有量は $^1\text{H-NMR}$ により求め、動粘度は 25°C においてオストワルド粘度計を用いて測定した値であり、引火点はクリーブランド開放法（ISO、2592：2000、JIS K 2265-4：2007）により求めた値である。

[0048] [使用原料]

(A) 成分

メチルビニルポリシロキサン (1)

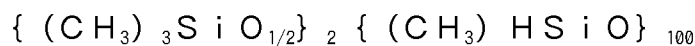
下記構造のビニル価が $0.0166 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 、動粘度 $440 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のポリシロキサン



[0049] (B) 成分

メチルヒドロジェンポリシロキサン (2)

下記構造の Si-H 基含有量が $1.62 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で動粘度が $35 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であるメチルヒドロジェンポリシロキサン



[0050] (C) 成分

パーヘキサHC（日本油脂（株）製、1，1-ジ（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、10時間半減期温度 87.1°C 、発熱開始温度 134°C 、測定濃度 $0.05 \text{ mol} / \text{L}$ ）

パーヘキサC（日本油脂（株）製、1，1-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）シ

クロヘキサン、10時間半減期温度90.7℃、発熱開始温度134℃、測定濃度0.1mol/L)

(その他成分)

ロイコ色素；白金触媒の触媒毒として作用する。

[0051] [実施例1]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)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(2)1.77質量部、(C) 成分としてパーヘキサC1質量部、(E) 成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.3質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(D) 成分として白金とビニルシロキサンとの錯体を(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の合計質量中白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度422mm²/s、H/Vi(組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSi-H基の割合)=1.72、引火点277℃の組成物を調製した。

[0052] [実施例2]

(D) 成分として白金とビニルシロキサンとの錯体を1.2質量部加え、(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の合計質量中白金原子質量換算で60ppmになるようにした以外は、実施例1と同様の配合組成で、動粘度421mm²/s、H/Vi=1.72、引火点275℃の組成物を調製した。

[0053] [比較例1]

(C) 成分を配合しない以外は実施例1と同様の配合組成で動粘度435mm²/s、H/Vi=1.72、引火点280℃の組成物を調製した。

[0054] [比較例2]

(C) 成分を配合しない以外は実施例2と同様の配合組成で動粘度434mm²/s、H/Vi=1.72、引火点278℃の組成物を調製した。

[0055] [実施例3]

(C) 成分をパーヘキサHCに変え、(E) 成分1-エチニル-1-シク

ロヘキサノール量を0.5質量部に増やした以外は、実施例1と同様の配合組成で攪拌を行い、動粘度 $421\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.72$ 、引火点 264°C の組成物を調製した。

[0056] [実施例4]

(C)成分をパーヘキサHCに変え、(E)成分1-エチニル-1-シクロヘキサノール量を0.8質量部に増やした以外は、実施例1と同様の配合組成で攪拌を行い、動粘度 $419\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.72$ 、引火点 252°C の組成物を調製した。

[0057] [比較例3]

(E)成分1-エチニル-1-シクロヘキサノール量を0.5質量部に増やした以外は、比較例1と同様の配合組成で攪拌を行い、動粘度 $422\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.72$ 、引火点 267°C の組成物を調製した。

[0058] [比較例4]

(E)成分1-エチニル-1-シクロヘキサノール量を0.8質量部に増やした以外は、比較例1と同様の配合組成で攪拌を行い、動粘度 $420\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.72$ 、引火点 258°C の組成物を調製した。

[0059] [実施例5]

実施例1の配合組成に添加成分としてロイコ色素を0.1質量部配合した動粘度 $425\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.72$ 、引火点 277°C の組成物を調製した。

[0060] [比較例5]

比較例1の配合組成に添加成分としてロイコ色素を0.1質量部配合した動粘度 $427\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.72$ 、引火点 280°C の組成物を調製した。

[0061] 上記で得られた組成物について、下記評価を行った。結果を表1～3に示す。

[0062] [剥離力]

上記で得られた組成物をRIテスター（（株）IH機械システム製）の

金属ロール上に塗布し、金属ロールとゴムロールからなる2本のロールを45秒間回転させて均一に上記組成物を引き延ばした後、ゴムロールからグラシン紙ASP（Ahlsström-munksjö社製）へ上記組成物を転写した。上記組成物を転写したグラシン紙を、120℃の熱風式乾燥機中で30秒間加熱して厚さ0.9～1.1g/m²の上記組成物の硬化皮膜を有する剥離紙を得た。この状態で、25℃で24時間エージング後、この剥離紙の硬化皮膜表面（ゴムロールからの転写面側）に、TESA-7475テープ（tesa UK Ltd.）を貼り合わせ、2.5cm×18cmの大きさに切断した。これをガラス板に挟み、25℃で70g/cm²の荷重下及び70℃で20g/cm²の荷重下24時間エージング後、該試験片の一端を剥がしテープの粘着剤付き基材端部をグラシン紙に対して180度の角度の方向に剥離速度0.3m/minで引っ張り、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）島津製作所製AGS-50G型）を用いて測定した。

[0063] 〔残留接着率〕

上記剥離力の測定後のTESA-7475テープをポリエステルフィルムに貼り合わせ、2kgローラーを1回往復させて荷重を加えた。30分放置後、TESA-7475テープの一端を剥がし、その端部をポリエステルフィルムに対して180度の角度の方向に引っ張り、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。

ブランクとして、ポリエステルフィルムに未使用のTESA-7475テープを貼り、上記と同様に2kgローラーを1回往復させて荷重を加え、30分放置後、TESA-7475テープの一端を剥がし、その端部をポリエステルフィルムに対して180度の角度の方向に引っ張り、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。残留接着率（%）を（A/B）×100で求めた。

[0064] 〔硬化性〕

上記で得られた組成物をテストの金属ロール上に塗布し、金属ロールとゴムロールからなる2本のロールを45秒間接触回転させて均一に上記組成物を引き延ばした後、ゴムロールからポリエチレンラミネート紙へ上記組成物を転写した。上記組成物を転写したポリエチレンラミネート紙は120℃の熱風式乾燥機中で30秒間加熱して厚さ0.9~1.1g/m²の硬化皮膜を有する剥離紙を得た。乾燥機から剥離紙を取り出して直に硬化皮膜面を人差し指で10回強く擦り、赤マジックインキを塗布してインキの濃さや硬化皮膜状態を観察した。

結果を、指痕が濃く見える場合は「×」、薄く見える場合は「△」、ほとんど見られない場合は「○」で表記した。

[0065] [シリコン移行性]

剥離力測定の場合と同様にしてポリエチレンラミネート紙表面に形成された上記で得られた組成物の硬化皮膜の表面に、厚さ36μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを重ね、室温(25℃)で0.98MPaの加圧下で20時間圧着した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを硬化皮膜から外した。該ポリエチレンテレフタレートフィルムの硬化皮膜と接していた表面に、油性のインキ(商品名:マジックインキ、寺西化学工業(株)製)を塗り、そのハジキ具合により、シリコン移行性を次の基準で評価した。

結果を、インキのハジキなし(シリコン移行性なし又はかなり少ない):「○」、インキのハジキあり(シリコンの移行性多い):「×」で表記した。

[0066]

[表1]

組成(質量部)		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
(A)	メチルビニルポリシロキサン(1)	100	100	100	100
(B)	メチルヒドロジェンポリシロキサン(2)	1.77	1.77	1.77	1.77
(C)	パーヘキサC	1	1	—	—
(D)	白金とビニルシロキサンとの錯体	2.0	1.2	2.0	1.2
(E)	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	0.3	0.3	0.3	0.3
<白金濃度>ppm		100	60	100	60
<物性値>					
H/Vi		1.72	1.72	1.72	1.72
動粘度(mm ² /s)		422	421	435	434
引火点(°C)		277	275	280	278
<剥離特性>					
剥離力(N/25mm)25°C×70g/cm ² ×24時間		0.12	0.14	0.17	0.23
剥離力(N/25mm)70°C×20g/cm ² ×24時間		0.23	0.26	0.30	0.48
残留接着率(%)25°C×70g/cm ² ×24時間		97	95	93	86
残留接着率(%)70°C×20g/cm ² ×24時間		96	94	91	86
硬化性		○	○	△	×
シリコン移行性		○	○	△	×

[0067] [表2]

組成(質量部)		実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
(A)	メチルビニルポリシロキサン(1)	100	100	100	100
(B)	メチルヒドロジェンポリシロキサン(2)	1.77	1.77	1.77	1.77
(C)	パーヘキサHC	1	1	—	—
(D)	白金とビニルシロキサンとの錯体	2.0	2.0	2.0	2.0
(E)	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	0.5	0.8	0.5	0.8
<白金濃度>ppm		100	100	100	100
<物性値>					
H/Vi		1.72	1.72	1.72	1.72
動粘度(mm ² /s)		421	419	422	420
引火点(°C)		264	252	267	258
<剥離特性>					
剥離力(N/25mm)25°C×70g/cm ² ×24時間		0.13	0.14	0.21	0.34
剥離力(N/25mm)70°C×20g/cm ² ×24時間		0.23	0.27	0.29	0.49
残留接着率(%)25°C×70g/cm ² ×24時間		96	96	89	78
残留接着率(%)70°C×20g/cm ² ×24時間		95	94	90	77
硬化性		○	○	×	×
シリコン移行性		○	○	×	×

[0068]

[表3]

組成(質量部)		実施例 5	比較例 5
(A)	メチルビニルポリシロキサン(1)	100	100
(B)	メチルヒドロジェンポリシロキサン(2)	1.77	1.77
(C)	パーヘキサC	1	—
(D)	白金とビニルシロキサンとの錯体	2.0	2.0
(E)	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	0.3	0.3
その他	ロイコ色素	0.1	0.1
<白金濃度>ppm		100	100
<物性値>			
H/Vi		1.72	1.72
動粘度(mm ² /s)		425	427
引火点(°C)		277	280
<剥離特性>			
剥離力(N/25mm)25°C×70g/cm ² ×24時間		0.14	0.31
剥離力(N/25mm)70°C×20g/cm ² ×24時間		0.26	0.58
残留接着率(%)25°C×70g/cm ² ×24時間		95	79
残留接着率(%)70°C×20g/cm ² ×24時間		93	80
硬化性		○	×
シリコーン移行性		○	×

[0069] 上記表3において、ロイコ色素は触媒毒であり、実施例1の組成からパーヘキサCを除き、ロイコ色素を0.1質量部配合した比較例5は硬化性が悪くなり、未硬化物が移行するためシリコーン移行性が多く、残留接着率も80%以下となり、剥離力も3倍近く高くなる。この比較例5の組成にパーヘキサCを1質量部配合した実施例5では、触媒毒であるロイコ色素が存在するにもかかわらず、硬化性は改善し、剥離力、残留接着率、シリコーン移行性も良好な値となる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも下記（Ａ）～（Ｄ）成分を含有する剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。
- （Ａ）１分子中に２個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：１００質量部、
- （Ｂ）１分子中に平均２個以上のケイ素原子結合水素原子（Ｓｉ－Ｈ基）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分中のアルケニル基のモル数に対し、Ｓｉ－Ｈ基のモル数が１～５倍に相当する量、
- （Ｃ）有機過酸化物：（Ａ）成分１００質量部に対し０．０１～５質量部、及び
- （Ｄ）白金族金属系触媒：（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）成分の合計中白金族金属の質量換算で１～５００ｐｐｍとなる量。
- [請求項2] さらに、（Ｅ）付加反応制御剤を（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～５質量部含有する請求項１記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項3] （Ｃ）成分が、分子内に２つ以上の過酸化結合を有する多官能型の有機過酸化物である請求項１又は２記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項4] （Ｃ）成分の１０時間半減期温度が、７０℃以上１２０℃以下である請求項１～３のいずれか１項に記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項5] （Ｃ）成分の有機過酸化物が、パーオキシケタールである請求項１～４のいずれか１項に記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項6] （Ｃ）成分の有機過酸化物が、ＤＳＣで見た発熱開始温度が１００℃以上である請求項１～５のいずれか１項に記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項7] 組成物の引火点が、250℃以上である請求項1～6のいずれか1
項に記載の剥離紙又は剥離フィルム用オルガノポリシロキサン組成物
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B27/00(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09D7/61(2018.01)i, C09D7/65(2018.01)i, B32B7/06(2019.01)i
 FI: C09K3/00 R, C08L83/07, C08L83/06, C08K5/14, B32B7/06, B32B27/00 101, B32B27/00 L, C09D183/07, C09D7/61, C09D7/65

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. B32B27/00, C08K5/14, C08L83/06, C08L83/07, C09D183/07, C09K3/00, C09D7/61, C09D7/65, B32B7/06

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/190012 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 18 October 2018, claims, examples 1-10	1-7
A	JP 2017-25135 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02 February 2017, claims, examples 1-19	1-7
A	JP 2012-92165 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 May 2012, claims, paragraphs [0048], [0073], examples 1-13	1-7
A	JP 2011-252142 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 December 2011, claims, paragraphs [0042], [0061], examples 1-15	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* 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

"T" 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

Date of the actual completion of the international search
02.04.2021

Date of mailing of the international search report
13.04.2021

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/JP2021/010295

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-510240 A (ROGERS COPORATION) 12 April 2018, claims, examples	1-7
A	JP 2006-131813 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 May 2006, claims, paragraph [0013], examples 1-22	1-7
A	JP 2007-106905 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 26 April 2007, claims, paragraph [0010], examples 1-24	1-7
A	JP 2017-75218 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 April 2017, claims, paragraphs [0015], [0036]-[0038], examples 1-6	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010295

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/190012 A1	18.10.2018	CN 110494529 A KR 10-2019-0131474 A TW 201843237 A	
JP 2017-25135 A	02.02.2017	US 2019/0002746 A1 claims, examples 1-19 EP 3323867 A1 TW 201716236 A CN 107849430 A	
JP 2012-92165 A	17.05.2012	KR 10-2018-0029053 A EP 2444463 A1 claims, paragraphs [0067], [0092], examples 1-13	
JP 2011-252142 A	15.12.2011	US 2011/0274935 A1 claims, paragraphs [0071], [0092], examples 1-15 EP 2385084 A1 KR 10-2011-0123683 A CN 102352111 A	
JP 2018-510240 A	12.04.2018	TW 201211086 A US 2018/0118939 A1 claims, examples D, G GB 2550755 A WO 2016/160750 A1 DE 112016001521 T TW 201638223 A CN 107531997 A	
JP 2006-131813 A	25.05.2006	KR 10-2017-0133414 A (Family: none)	
JP 2007-106905 A	26.04.2007	(Family: none)	
JP 2017-75218 A	20.04.2017	US 2017/0107415 A1 claims, paragraphs [0026], [0047]- [0049], examples 1-9 EP 3156457 A1 KR 10-2017-0044041 A CN 106905698 A TW 201731961 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C08K 5/14(2006.01)i; C08L 83/06(2006.01)i; C08L 83/07(2006.01)i; C09D 183/07(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i; B32B 7/06(2019.01)i FI: C09K3/00 R; C08L83/07; C08L83/06; C08K5/14; B32B7/06; B32B27/00 101; B32B27/00 L; C09D183/07; C09D7/61; C09D7/65																							
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）） B32B27/00; C08K5/14; C08L83/06; C08L83/07; C09D183/07; C09K3/00; C09D7/61; C09D7/65; B32B7/06 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/190012 A1（信越化学工業株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 特許請求の範囲、実施例1-10</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-25135 A（信越化学工業株式会社）02.02.2017（2017-02-02） 特許請求の範囲、実施例1-19</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-92165 A（信越化学工業株式会社）17.05.2012（2012-05-17） 特許請求の範囲、[0048]、[0073]、実施例1-13</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-252142 A（信越化学工業株式会社）15.12.2011（2011-12-15） 特許請求の範囲、[0042]、[0061]、実施例1-15</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-510240 A（ロジャーズ コーポレーション）12.04.2018（2018-04-12） 特許請求の範囲、実施例D、G</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006-131813 A（信越化学工業株式会社）25.05.2006（2006-05-25） 特許請求の範囲、[0013]、実施例1-22</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	WO 2018/190012 A1（信越化学工業株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 特許請求の範囲、実施例1-10	1-7	A	JP 2017-25135 A（信越化学工業株式会社）02.02.2017（2017-02-02） 特許請求の範囲、実施例1-19	1-7	A	JP 2012-92165 A（信越化学工業株式会社）17.05.2012（2012-05-17） 特許請求の範囲、[0048]、[0073]、実施例1-13	1-7	A	JP 2011-252142 A（信越化学工業株式会社）15.12.2011（2011-12-15） 特許請求の範囲、[0042]、[0061]、実施例1-15	1-7	A	JP 2018-510240 A（ロジャーズ コーポレーション）12.04.2018（2018-04-12） 特許請求の範囲、実施例D、G	1-7	A	JP 2006-131813 A（信越化学工業株式会社）25.05.2006（2006-05-25） 特許請求の範囲、[0013]、実施例1-22	1-7
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																					
A	WO 2018/190012 A1（信越化学工業株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 特許請求の範囲、実施例1-10	1-7																					
A	JP 2017-25135 A（信越化学工業株式会社）02.02.2017（2017-02-02） 特許請求の範囲、実施例1-19	1-7																					
A	JP 2012-92165 A（信越化学工業株式会社）17.05.2012（2012-05-17） 特許請求の範囲、[0048]、[0073]、実施例1-13	1-7																					
A	JP 2011-252142 A（信越化学工業株式会社）15.12.2011（2011-12-15） 特許請求の範囲、[0042]、[0061]、実施例1-15	1-7																					
A	JP 2018-510240 A（ロジャーズ コーポレーション）12.04.2018（2018-04-12） 特許請求の範囲、実施例D、G	1-7																					
A	JP 2006-131813 A（信越化学工業株式会社）25.05.2006（2006-05-25） 特許請求の範囲、[0013]、実施例1-22	1-7																					
☒ 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。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献																			
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献																						
国際調査を完了した日 02.04.2021		国際調査報告の発送日 13.04.2021																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 上條 のぶよ 4V 9454 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																					

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
A	JP 2007-106905 A (信越化学工業株式会社) 26.04.2007 (2007 - 04 - 26) 特許請求の範囲、 [0 0 1 0]、実施例 1 - 2 4	1 - 7
A	JP 2017-75218 A (信越化学工業株式会社) 20.04.2017 (2017 - 04 - 20) 特許請求の範囲、 [0 0 1 5]、 [0 0 3 6] ~ [0 0 3 8]、実施例 1 - 6	1 - 7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010295

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/190012	A1	18.10.2018	CN	110494529	A	
				KR	10-2019-0131474	A	
				TW	201843237	A	
JP	2017-25135	A	02.02.2017	US	2019/0002746	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES 1-19			
				EP	3323867	A1	
				TW	201716236	A	
				CN	107849430	A	
				KR	10-2018-0029053	A	
JP	2012-92165	A	17.05.2012	EP	2444463	A1	
				CLAIMS, [0067], [0092],			
				EXAMPLES 1-13			
JP	2011-252142	A	15.12.2011	US	2011/0274935	A1	
				CLAIMS, [0071], [0092],			
				EXAMPLES 1-15			
				EP	2385084	A1	
				KR	10-2011-0123683	A	
				CN	102352111	A	
				TW	201211086	A	
JP	2018-510240	A	12.04.2018	US	2018/0118939	A1	
				CLAIMS, EXAMPLES D, G			
				GB	2550755	A	
				WO	2016/160750	A1	
				DE	112016001521	T	
				TW	201638223	A	
				CN	107531997	A	
				KR	10-2017-0133414	A	
JP	2006-131813	A	25.05.2006	(ファミリーなし)			
JP	2007-106905	A	26.04.2007	(ファミリーなし)			
JP	2017-75218	A	20.04.2017	US	2017/0107415	A1	
				CLAIMS, [0026], [0047]-			
				[0049], EXAMPLES 1-9			
				EP	3156457	A1	
				KR	10-2017-0044041	A	
				CN	106905698	A	
				TW	201731961	A	