



(10) 申请公布号 CN 118302500 A

(43) 申请公布日 2024.07.05

(21) 申请号 202280077773.2

(22) 申请日 2022.12.15

(30) 优先权数据

2021-210695 2021.12.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046170 2022.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120356 JA 2023.06.29

(71) 申请人 陶氏东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 横内优来 饭村智浩

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

C09J 183/07 (2006.01)

C09J 183/06 (2006.01)

C09J 7/38 (2006.01)

权利要求书3页 说明书20页

(54) 发明名称

固化性有机聚硅氧烷组合物以及包含其的
粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种固化性有机聚硅氧烷组合物及其使用方法,所述固化性有机聚硅氧烷组合物在临时固定等工序中具有强初始粘合力,且在其后续工序中能够容易地从基材剥离。一种固化性有机聚硅氧烷组合物及其使用,所述固化性有机聚硅氧烷组合物含有:(A)有机硅氧烷成分,其包含含有特定的(甲基)丙烯酰基的硅原子键合官能团(R^A)、以及含有烯基的树脂状有机硅氧烷结构因子和链状有机聚硅氧烷结构因子;(B)分子不含有碳-碳多重键的硅氧烷成分;以及(C)自由基光聚合引发剂。

1. 一种固化性有机聚硅氧烷组合物,其含有:

(A) 选自以下的 (A1) 成分 ~ (A3) 成分中的一种以上的含有 (甲基) 丙烯酰基的有机硅氧烷成分100质量份:

(A1): 含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,其包含由 $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ (R^A 为包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团, R^B 为除 R^A 以外的一价有机基团, a 为1~3的范围的数)所示的硅氧烷单元 (M^{RA} 单元)、由 $R^{B'}_3 SiO_{1/2}$ ($R^{B'}$ 为除 R^A 以外的一价有机基团,至少一个 $R^{B'}$ 为烯基)所示的硅氧烷单元 (M^{Alk} 单元) 以及由 $SiO_{4/2}$ 所示硅氧烷单元 (Q单元),具有含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的树脂状有机硅氧烷嵌段X以及含有由 $\{R^C_2 SiO_{2/2}\}_\beta$ (R^C 为一价有机基团, β 为2以上的数)所示的硅氧烷单元的链状有机硅氧烷嵌段Y,且分子内具有至少一个烯基;

(A2): 将以下的 (A2-1) 成分和 (A2-2) 成分按照质量比1:99 ~ 80:20混合而得到的有机硅氧烷混合物:

(A2-1) 具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的树脂状有机聚硅氧烷,其包含由 $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ (R^A 为包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团, R^B 为除 R^A 以外的一价有机基团, a 为1~3的范围的数)所示的硅氧烷单元 (M^{RA} 单元)、由 $R^{B'}_3 SiO_{1/2}$ ($R^{B'}$ 为除 R^A 以外的一价有机基团,至少一个 $R^{B'}$ 为烯基)所示的硅氧烷单元 (M^{Alk} 单元) 以及由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元 (Q单元);

(A2-2) 分子内具有两个烯基的直链状有机聚硅氧烷;

(A3): 将以下的 (A3-1) ~ (A3-3) 成分混合得到的有机聚硅氧烷混合物:

(A3-1) 具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的树脂状有机硅氧烷,其包含由 $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ (R^A 为包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团, R^B 为除 R^A 以外的一价有机基团, a 为1~3范围内的数)所示的硅氧烷单元 (M^{RA} 单元) 以及由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元 (Q单元);

(A3-2) 具有烯基的树脂状有机聚硅氧烷,其包含由 $R^{B'}_3 SiO_{1/2}$ ($R^{B'}$ 为除 R^A 以外的一价有机基团,至少一个 $R^{B'}$ 为烯基)所示的硅氧烷单元 (M^{Alk} 单元) 以及由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元 (Q单元);

(A3-3) 分子内具有两个烯基的直链状有机聚硅氧烷;

(B) 分子内不含有碳-碳多重键的硅氧烷成分1~50质量份;以及

(C) 自由基聚合引发剂0.1~10质量份。

2. 根据权利要求1所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其进一步包含 (D) 有机聚硅氧烷树脂0~50质量份,其分子内含有一个以上烯基,含有由 $R_3 SiO_{1/2}$ (式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元 (M单元) 以及由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元 (Q单元) 而成,且M单元相对于Q单元1摩尔的物质量比在0.5~2.0的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其进一步含有 (E) 分子内具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷以及 (F) 氢化硅烷化反应催化剂。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(A) 成分的至少一部分为 (A1-1) 具有构成所述树脂状有机硅氧烷嵌段X和所述链状有机硅氧烷嵌段Y的硅原子间通过硅氧烷键或硅亚烷基键连接的结构含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(A) 成分的至

少一部分为(A1-2)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,所述(A1-2)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物的特征在于,含有由 $R^{B''}{}_3SiO_{1/2}$ ($R^{B''}$ 为烷基或苯基)所示的硅氧烷单元(M单元)、上述 M^{RA} 单元、 M^{Alk} 单元以及Q单元而成,且包含M单元、 M^{RA} 单元和 M^{Alk} 单元相对于Q单元1摩尔的物质质量之和在0.5~2.0摩尔的范围内的树脂状有机聚硅氧烷嵌段共聚物X。

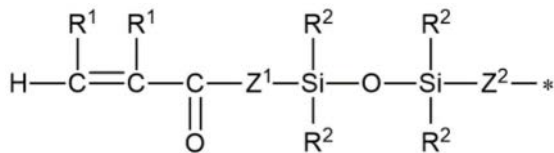
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(A)成分的至少一部分为(A1-1-1)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,所述(A1-1-1)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物的特征在于,由所述树脂状有机硅氧烷嵌段X、以及具有由 $\{R^C{}_2SiO_{2/2}\}_{\beta 1}$ (R^C 为一价有机基团, $\beta 1$ 为5~5000范围的数)所示的硅氧烷单元的链状有机硅氧烷嵌段Y组成,且具有嵌段X和嵌段Y通过硅原子间的硅氧烷键连接的结构。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(A)成分的至少一部分为(A1-3)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,所述(A1-3)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物的特征在于,包含 M^{RA} 单元相对于Q单元1摩尔的物质质量在0.02~0.50摩尔的范围内的树脂状有机硅氧烷嵌段X。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(A)成分中的硅原子键合官能团 R^A 为由下述通式(1)所示的官能团。

通式(1):

[化学式1]



[式中, R^1 相互独立地表示氢原子、甲基或者苯基, R^2 相互独立地表示烷基或者芳基; Z^1 表示 $-O(CH_2)_m-$ (m 为0~3的范围的数); Z^2 为与构成作为*的聚硅氧烷的主链的硅原子键合的、由 $-C_nH_{2n}-$ (n 为2~10的范围的数)所示的二价有机基团。]

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(B)成分为选自以下的(B1)~(B3)成分中的一种以上的不含有碳-碳多重键的硅氧烷成分:

(B1) 有机聚硅氧烷树脂,其分子内含有由 $R_3SiO_{1/2}$ (式中, R 相互独立地表示不含有碳-碳多重键的一价有机基团)所示硅氧烷单元(M单元)以及由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元),且M单元相对于Q单元1摩尔的物质质量比在0.5~2.0的范围内;

(B2) 直链或支链状二有机聚硅氧烷;以及

(B3) (B1)成分和(B2)成分通过硅氧烷键连接的有机聚硅氧烷树脂。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(B)成分的至少一部分为(B3-1)数均分子量为10万以上的、上述(B1)成分和(B2)成分的缩合反应物。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其特征在于,同时具有加热固化性以及基于高能量射线的照射的光固化性。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物,其特征在于,在使通过加热固化反应得到的有机聚硅氧烷半固化物与其他基材密合的情况下,其对基材的粘合力在伴随高能量射线的照射的光固化反应的前后减少50%以上。

13. 一种有机聚硅氧烷粘合剂组合物,其包含
权利要求1~12中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物。

14. 一种有机聚硅氧烷粘合剂层,其使权利要求1~12中任一项所述的固化性有机聚硅氧烷组合物固化或半固化而成。

15. 一种有机聚硅氧烷粘合剂组合物的使用方法,其特征在于,包含:

工序(I):将权利要求13所述的有机聚硅氧烷粘合剂组合物涂敷于基材上的工序;

工序(II):通过加热固化反应使工序(I)中涂敷的有机聚硅氧烷粘合剂组合物半固化的工序;以及

工序(III):对通过工序(II)得到的半固化物照射高能量射线,通过光固化反应使其进一步固化的工序,

其中,通过工序(III)中的高能量射线的照射,使得工序(II)中得到的半固化物对其他基材的粘合力发生变化。

固化性有机聚硅氧烷组合物以及包含其的粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性有机聚硅氧烷组合物、包含其的有机聚硅氧烷粘合剂组合物及其使用方法,该固化性有机聚硅氧烷组合物的特征在于,以包含(甲基)丙烯酰官能团和其它含有脂肪族不饱和碳-碳键的基团的硅氧烷成分(可以是共聚物或混合物)为主剂,通过加热固化反应而提供具有比较强的初始粘接力的粘合层,且通过在加热固化反应后进行光固化反应,使得粘合剂对基材的粘合力在光固化反应前后发生变化。需要说明的是,在本发明中,粘合剂包含所谓的压敏粘接剂(=PSA)。

背景技术

[0002] 有机聚硅氧烷粘合剂组合物与丙烯酸系或橡胶系的压敏粘接剂组合物相比,电绝缘性、耐热性、耐寒性、对各种被粘物的粘合性、根据需要的透明性优异,因此在半导体晶片、智能手机或平板型PC等电子/电气设备、或显示器等显示装置的制造时被广泛利用。特别是,近年来,在半导体晶片的加工、电子/电气设备或显示器的组装工序中,以比较弱的粘接力将构件或保护膜临时固定,根据工序的进行将临时固定的构件等从粘接剂剥离而推进工序,因此与以往的有机聚硅氧烷粘合剂组合物相比,要求形成微粘合性的粘合剂的组合物。

[0003] 特别是,近年来,在半导体晶片的加工等中,经过对其背面进行磨削的工序,在其切割/拾取/安装工序中,使用在由膜组成的基材上涂敷有粘合剂而成的粘合片,但在这些工序中,分为需要粘合力的场景和要求易剥离性的场景。即,在这些工序中的半导体晶片的背面磨削工序中,为了保护半导体晶片的图案面,要求粘合片不剥离而充分地粘接于半导体晶片。另外,要求在磨削后能够容易地从半导体晶片剥离。同样地,在半导体晶片的切割工序中,要求高粘合性以使切断分离后的元件小片不会从粘合片剥落。另一方面,在拾取工序中,切断分离后的元件小片必须容易地从粘合片剥离。即,对粘合片要求低粘合性。

[0004] 然而,以固定或保护为目的的粘合力与构件的易剥离性存在权衡的关系,当使用微粘合性的粘合剂时,在通过临时固定等要求粘合力的工序中,有时粘合力不充分而成为工序不良的原因。另一方面,在粘合力高的情况下,有时后续工序中剥离变得困难,或者产生由凝聚层的破坏而引起的残胶所导致的工序不良的问题。因此,要求在临时固定等工序中具有必要且充分的粘合力、且在其后续工序中能够极其容易地从基材剥离的粘合剂。

[0005] 另一方面,在膜材料、电极材料等领域中,提出了活性能量射线固化型再剥离用粘合剂(例如,专利文献1~3)。这些粘合剂通过使用丙烯酸系共聚物或者聚氨酯系共聚物,能够在活性能量射线照射前后使粘合性大幅变化,在活性能量射线照射前能够表现出高粘合性,在活性能量射线照射后能够表现出高剥离性,但这些文献中记载的粘合剂具有有机系的分子骨架,因此在以加工时的基材保护为目的的用途中,特别是在耐热性和耐久性方面留有改善的余地。

[0006] 另一方面,在专利文献4中提出了一种有机聚硅氧烷组合物以及由其固化物组成的密封剂,该有机聚硅氧烷组合物包含含有(甲基)丙烯酰官能团的有机聚硅氧烷化合物,

包含铂系催化剂和光引发剂,能够进行基于光聚合反应和加成反应的固化反应,且耐热性、耐变色性以及低粘性优异。

[0007] 然而,在这些文献中,没有具体公开包含(甲基)丙烯酸酯官能团和烯基等的硅氧烷成分(特别是含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物或硅氧烷混合物),特别是,关于包含该种硅氧烷成分的粘合剂组合物及其与固化相关的特征(特别是两阶段的固化性或粘合力的变化),没有任何记载或暗示。

[0008] 与此相对,为了解决上述问题,本案申请人提出了兼具加热固化性和光固化性的、包含(甲基)丙烯酸酯官能团和烯基等的共改性有机聚硅氧烷以及包含其的固化性有机聚硅氧烷组合物(专利文献5以及专利文献6)。该组合物通过加热固化反应形成作为半固化物的粘合剂层,其后进行光固化反应而完全固化,由此粘合剂层对基材的粘合力在光固化反应的前后显著减少,但其初始粘接力不一定高,因此仍有进一步改善的空间。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2012-012545号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2012-136678号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2013-166877号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2013-203794号公报

[0015] 专利文献5:日本专利特愿2021-34958(申请时未公开)

[0016] 专利文献6:日本专利特愿2021-34959(申请时未公开)

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其目的在于提供一种固化性有机聚硅氧烷组合物、包含其而成的有机聚硅氧烷粘合剂组合物及有机聚硅氧烷粘合剂组合物的使用方法,该固化性有机聚硅氧烷组合物具有比较强的初始粘合力,且在其后续工序中,提供能够极其容易地从基材剥离的粘合剂层。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等对上述问题进行了深入研究,结果实现了本发明。即,本发明的问题可以通过固化性有机聚硅氧烷组合物以及有机聚硅氧烷粘合剂组合物来实现,该固化性有机聚硅氧烷组合物包含:硅氧烷成分(可以是含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物或不同的有机硅氧烷混合物),其作为主剂,包含含有特定的丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团、以及含有至少一个烯基等脂族不饱和碳-碳键的硅原子键合官能团,且具有树脂状有机聚硅氧烷结构和直链状硅氧烷结构;硅氧烷成分,其作为粘接赋予成分,在分子内不含有碳-碳多重键;以及,光自由基聚合引发剂。

[0021] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物兼具加热固化性和光固化性,作为通过加热固化反应使该组合物固化而成的半固化物的粘合剂层具有30gf/25mm以上的比较强的初始粘接力,且在其后进行光固化反应而完全固化,由此使得粘合剂层对基材的粘合力在光固化反应前后显著减少。由此,本发明所涉及的粘合剂层在加热固化后具有必要且充分的粘合力,且其后通过照射高能量射线使其光固化,能够减少粘合力,实现易剥离性。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,可以提供一种固化性有机聚硅氧烷组合物、包含其的有机聚硅氧烷粘合剂及其使用方法,该固化性有机聚硅氧烷组合物兼具加热固化性和光固化性,加热固化后的半固化物具有30g/25mm以上的比较强的初始粘接力,且光固化反应后的固化物具有能够极其容易地从基材剥离的性质。

[0024] 特别是,本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物具有能够涂敷的粘度、固化性优异、且通过固化反应可以提供一种对基材具有良好的密合性且透明性优异的固化物(特别是固化物膜)。进一步地,根据本发明,可以提供一种能够实现光固化反应的前后粘合力发生变化的有机硅系的粘合剂层/密合层,包含作为广泛用途中的保护构件的使用和具备这些的设备或者装置的制造方法以及保护方法。

具体实施方式

[0025] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物可以含有:

[0026] (A) 具有特定的一种以上的硅原子键合(甲基)丙烯酰基和烯基等、且在该成分中具有树脂状有机聚硅氧烷结构和直链状硅氧烷结构的有机硅氧烷成分(选自(A1)含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物和(A2/A3)有机硅氧烷混合物);

[0027] (B) 分子内不含有碳-碳多重键的硅氧烷成分;以及

[0028] (C) 光自由基聚合引发剂,

[0029] 优选地,进一步含有:

[0030] (D) 含有烯基的特定的MQ型有机聚硅氧烷树脂;

[0031] (E) 分子内具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷;

[0032] (F) 氢化硅烷化反应催化剂;以及

[0033] 固化延迟剂;有机溶剂及其他任选成分。

[0034] 另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基或甲基丙烯酰基”。以下,对各成分进行说明。

[0035] [(A)成分]

[0036] (A)成分是本组合物的主剂,是包含含有(甲基)丙烯酰基的硅原子键合官能团以及含有至少一个烯基等脂肪族不饱和碳-碳键的硅原子键合官能团、且在该成分中具有树脂状有机聚硅氧烷结构和直链状硅氧烷结构的硅氧烷成分。此处,在(A)成分中,含有(甲基)丙烯酰基的硅原子键合官能团需要与树脂状有机聚硅氧烷结构键合,但关于烯基,可以在同一分子内,也可以在其他硅氧烷成分中。即,(A)成分可以是在同一分子内具有这些官能团的共改性型的含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,也可以是包含含有(甲基)丙烯酰基的树脂状有机聚硅氧烷、且进一步包含具有其他官能团的直链状或树脂状有机聚硅氧烷的有机硅氧烷混合物。

[0037] 更具体而言,(A)成分是选自以下(A1)成分~(A3)成分中的一种以上的含有(甲基)丙烯酰基的有机硅氧烷成分。即,(A1)成分是含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,(A2)成分是(A2-1)含有(甲基)丙烯酰基和烯基的树脂状有机聚硅氧烷和(A2-2)分子内具有两个烯基的直链状有机聚硅氧烷的混合物,(A3)成分是(A3-1)含有(甲基)丙烯酰基的树脂状有机聚硅氧烷、(A3-2)含有烯基的树脂状有机聚硅氧烷和(A3-3)分子内具有两

个烯基的直链状有机聚硅氧烷的混合物。此处, (A2-2/A3-3) 分子内具有两个烯基的直链状有机聚硅氧烷可以是仅在分子链两末端具有烯基的直链状有机聚硅氧烷, 在固化反应时作为分子间的链长延长剂发挥作用。需要说明的是, (A2-1)、(A3-1)、(A3-2) 成分是后述的MQ型树脂状有机聚硅氧烷, 但在不损害其技术效果的范围内, 可以包含单有机甲硅烷氧基单元(T单元)、二有机甲硅烷氧基单元(D单元) 以及少量的羟基(硅烷醇基)、烷氧基等水解性基团, 也可以是通过利用三甲基硅烷等甲硅烷基化剂对这些水解性基团进行水解处理来降低羟基或水解性基团的含量的树脂状有机聚硅氧烷。

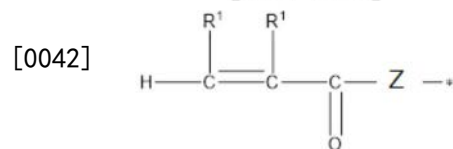
[0038] 这样的(A)成分的特征在于, 包含含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团(R^A)和烯基作为成分整体。此处, 硅原子键合官能团(R^A)是在光自由基聚合引发剂的存在下, 通过高能量射线的照射而显示光固化性的官能团, 烯基是在氢化硅烷化反应催化剂的存在下显示加热固化性的官能团。本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷在(A)成分中兼具加热固化性和光固化性的硅原子键合官能团, 因此由加热固化反应后的半固化物组成的粘合层通过与后述的(B)成分的并用而具有高的初始粘接力, 且通过对该半固化物照射高能量射线, 粘合力大幅减少, 能够实现易剥离性。

[0039] 进一步, (A)成分具有直链状有机聚硅氧烷结构、含有(甲基)丙烯酰基的树脂状有机聚硅氧烷结构以及具有烯基的树脂状有机聚硅氧烷结构作为成分整体, 因此通过热固化得到的半固化物显示出适度的硬度和柔软性, 并可适合用作粘合剂。即, 可用作上述(A)成分的(A1)~(A3)成分的各成分的差异在于, 是选择上述的结构因子和官能团汇集在同一分子内的嵌段共聚物作为主剂, 还是选择具有各自特征的硅氧烷原料的混合物作为主剂, 通过使用具有这些特征的主剂作为(A)成分, 来实现本发明的技术效果。

[0040] 此处, (A)成分中的含有丙烯酰基或者甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团(R^A)由

[0041] 通式(1):

[化学式 1]



[0043] 表示。式中, R^1 相互独立地为氢原子、甲基或者苯基, 为了形成丙烯酰基或者甲基丙烯酰基部分, 优选为氢原子或者甲基。Z为与构成作为*的聚硅氧烷的主链的硅原子键合的、可以包含杂原子的二价有机基团, 可以为可包含氧原子、氮原子或者硫原子的二价有机基团。

[0044] 具体而言, Z优选为选自

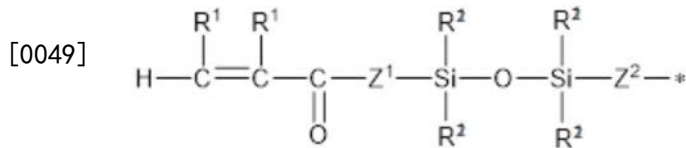
[0045] 碳原子数2~22的亚烷基、

[0046] 由 $-R^3-C(=O)-O-R^4-$ 表示的二价有机基团{式中, R^3 为碳原子数2~22的亚烷基, R^4 为选自亚乙基、亚丙基、甲基亚乙基或者亚己基中的基团}以及

[0047] 由 $-Z^1-X-C(=O)-X-Z^2-$ 所示的二价有机基团{式中, Z^1 表示 $-O(CH_2)_k-$ (k为0~3的范围的数), X表示氧原子、氮原子或者硫原子。Z²为与构成作为*的聚硅氧烷的主链的硅原子键合的、由 $-(CH_2)_2O)_m(CH_2)_n-$ (m为0~3的范围的数, n为3~10的范围的数)表示的二价有机基团}的基团。

[0048] 特别优选的是, 硅原子键合官能团(R^A)由通式(1-1):

[化学式 2]



[0050] 所示。式中, R^1 相互独立地表示氢原子、甲基或者苯基, 优选氢原子或者甲基。 R^2 相互独立地表示烷基或者芳基, 工业上优选为碳原子数 1 ~ 20 的烷基或者苯基, 特别优选为甲基。 Z^1 表示 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m-$ (m 为 0 ~ 3 的范围的数), m 优选为 1 或者 2。 Z^2 为与构成作为 * 的聚硅氧烷的主链的硅原子键合的、由 $-(\text{CH}_2)_n-$ (n 为 3 ~ 10 的范围的数) 表示的二价有机基团, 实用上优选 n 为 2 ~ 6 的二价有机基团。需要说明的是, 由通式 (1-1) 所示的硅原子键合官能团 (R^A) 可以通过使含有至少一个烯基的硅原子键合官能团与在分子内具有硅原子键合氢原子和(甲基)丙烯酰官能团的氢硅烷化合物(例如, 3-(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)丙基=甲基丙烯酸酯等)在氢化硅烷化反应催化剂的存在下反应而导入分子内。另外, 该反应可以在二丁基羟基甲苯(BHT)等阻聚剂的存在下进行, 且优选。

[0051] (A) 成分中的烯基优选为碳原子数 2 ~ 20 的烯基, 可举例示出: 乙烯基、烯丙基、丁基、己烯基等, 且从交联反应性的观点出发, 优选举例示出乙烯基或己烯基。

[0052] (A1) 成分包含由 $\text{R}^A \text{R}^B_{(3-a)} \text{SiO}_{1/2}$ (R^A 为包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团, R^B 为除 R^A 以外的一价有机基团, a 为 1 ~ 3 的范围的数) 所示的硅氧烷单元 (M^{RA} 单元)、由 $\text{R}^B' \text{SiO}_{1/2}$ (R^B' 为除 R^A 以外的一价有机基团, 至少一个 R^B' 为烯基) 所示的硅氧烷单元 (M^{Alk} 单元) 以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元 (Q 单元), 具有含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的树脂状有机硅氧烷嵌段 X、以及由 $\{\text{R}^C \text{SiO}_{2/2}\}_\beta$ (R^C 为一价有机基团, β 为 2 以上的数) 所示的硅氧烷单元的链状有机硅氧烷嵌段 Y, 且分子内具有至少两个烯基的含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物。(A1) 对于成分中的嵌段 X 与嵌段 Y 的比率, 只要质量比为 1:99 ~ 80:20 的范围即可, 更优选为 20:80 ~ 60:40 的范围。

[0053] 对于树脂状有机硅氧烷嵌段 X, 上式中的 R^B 和 R^B' 是除所述 R^A 以外的一价有机基团, 可举例示出选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、以及一部分氢原子由氟原子等卤素原子取代的卤代烷基中的一价烃基。其中, 至少一个 R^B' 为烯基。工业上, R^B 可以是烷基(特别是包含甲基)或苯基, R^B' 可以至少一个为碳原子数 2 ~ 8 的烯基 (C2 ~ C8 烯基), 优选乙烯基或己烯基, 其他 R^B' 可以是烷基(特别是包含甲基)或苯基。 a 为 1 ~ 3 的范围的数, 优选为 1。

[0054] 进一步, 树脂状有机硅氧烷嵌段 X 可以包含由 $\text{R}^{\text{B}''} \text{SiO}_{1/2}$ ($\text{R}^{\text{B}''}$ 为烷基或苯基) 所示的硅氧烷单元 (M 单元), 工业上, 该 M 单元可以是 $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$ 。

[0055] 构成 (A1) 成分的树脂状有机硅氧烷嵌段 X 含有上述的 M^{RA} 单元、 M^{Alk} 单元、任选地 M 单元以及 Q 单元, M 单元、 M^{RA} 单元和 M^{Alk} 单元相对于 Q 单元 1 摩尔的物质质量之和优选为 0.5 ~ 2.0 摩尔的范围。作为一个示例, 构成树脂状有机硅氧烷嵌段 X 的所述 M^{RA} 单元可以是 $\text{R}^A (\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{1/2}$, M^{Alk} 单元可以是 (C2 ~ C8 烯基) $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{1/2}$ 。另外, 从反应性的观点考虑, 在树脂状有机硅氧烷嵌段 X 中, 特别优选 M^{RA} 单元相对于 Q 单元 1 摩尔的物质质量为 0.02 ~ 0.50 摩尔的范围。

[0056] 链状有机硅氧烷嵌段 Y 具有二有机聚硅氧烷结构, 上式中的 R^C 为一价有机基团, 可举例示出选自所述的官能团 R^A 、烷基、烯基、芳基、芳烷基、以及一部分氢原子由氟原子等卤素原子取代的卤代烷基的一价烃基, 工业上可以是甲基或苯基。 β 为 2 以上的数, 是指二有机

甲硅烷氧基单元的重复单元数,可以是2~10000、5~5000、5~1000、5~500、5~250、10~200、10~150的范围的数。

[0057] 构成(A1)成分的树脂状有机硅氧烷嵌段X和所述链状有机硅氧烷嵌段Y的硅原子间的连接基团没有特别限制,但可以是具有通过硅氧烷键或硅亚烷基键连接的结构含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物,且优选。这些连接基团可以通过嵌段X和嵌段Y的前体化合物的缩合反应或氢化硅烷化反应导入分子间,特别优选嵌段X和嵌段Y通过两嵌段的前体化合物的缩合反应,通过硅原子间的硅氧烷键连接。

[0058] 本发明所涉及的作为(A1)成分的嵌段共聚物在其硅氧烷聚合度上没有特别限制,但从对包含其的固化性有机聚硅氧烷组合物赋予能够涂敷的粘度的观点考虑,硅氧烷聚合度优选为10~10000的范围,更优选为25~2000的范围。特别地,在使用具有超过所述上限的高聚合度的有机聚硅氧烷的情况下,如果不使用有机溶剂或稀释剂,则有时固化性有机聚硅氧烷组合物的涂敷会变得困难。

[0059] (A2)成分为将以下的(A2-1)成分和(A2-2)成分以质量比1:99~80:20混合而得到的有机硅氧烷混合物,质量比可以为20:80~60:40。此处,(A2-1)成分是具有包含所述官能团 R^A 的 M^{RA} 单元以及包含烯基的 M^{Alk} 单元的树脂状有机聚硅氧烷,(A2-2)成分是通过扩链反应提供直链状有机聚硅氧烷结构的成分。

[0060] (A2-1)成分是由 $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ (R^A 为包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团, R^B 为除 R^A 以外的一价有机基团, a 为1~3范围的数)所示的硅氧烷单元(M^{RA} 单元)、由 $R^{B'}_3 SiO_{1/2}$ ($R^{B'}$ 为除 R^A 以外的一价有机基团,至少一个 $R^{B'}$ 为烯基)所示的硅氧烷单元(M^{Alk} 单元)以及由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)的、具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的树脂状有机聚硅氧烷。此处, R^A 、 R^B 、 $R^{B'}$ 为与所述的基团, a 为与所述的数。进一步,(A2-1)成分可以是包含前述的 M^{RA} 单元、 M^{Alk} 单元、Q单元以及任选的M单元、 M^{RA} 单元和 M^{Alk} 单元相对于Q单元1摩尔的物质量之和在0.5~2.0摩尔的范围内,且 M^{RA} 单元相对于Q单元1摩尔的物质量在0.02~0.50摩尔的范围内的有机聚硅氧烷树脂。

[0061] (A2-2)成分是在分子内具有两个烯基的直链状有机聚硅氧烷,优选为仅在分子链两末端具有烯基。更具体而言,举例示出在分子链两末端由二烷基烯基甲硅烷氧基,工业上由(C2~C8烯基) $(CH_3)_2 SiO_{1/2}$ 所示的(C2~C8烯基)二甲基硅氧基单元封端的聚二甲基硅氧烷。此处,(A2-2)成分的二有机硅氧烷聚合度没有特别限制,但从涂敷性的观点考虑,可以为2~10000、5~5000、5~1000、5~500、5~250、10~200、10~150的范围的数。另一方面,分子内具有超过两个的烯基的直链状有机聚硅氧烷成为三维交联反应点,而不是二维分子间的扩链反应,因此有时无法充分发挥初始粘合力等本发明的技术效果。

[0062] (A3)成分是将以下(A3-1)~(A3-3)成分混合而得到的有机硅氧烷混合物。此处,(A3-1)成分是具有包含所述官能团 R^A 的 M^{RA} 单元的树脂状有机聚硅氧烷,(A3-2)成分是具有包含烯基的 M^{Alk} 单元的树脂状有机聚硅氧烷,(A3-3)成分是通过扩链反应提供直链状有机聚硅氧烷结构的成分。此处,各成分的混合比没有特别限制,但(A3-1)+(A3-2):(A3-3)为质量比1:99~80:20的范围,优选为20:80~60:40的范围,且(A3-1)和(A3-2)可以为质量比10:90~90:10的范围。

[0063] (A3-1)成分是由 $R^A R^B_{(3-a)} SiO_{1/2}$ (R^A 为包含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的硅原子键合官能团, R^B 为除 R^A 以外的一价有机基团, a 为1~3的范围的数)所示的硅氧烷单元(M^{RA} 单

元)以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)的、具有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的树脂状有机硅氧烷, R^A 、 R^B 为与所述的基团, a 为与所述的数。进一步,(A3-1)成分可以是包含所述的 M^{RA} 单元、Q单元和任选的M单元,M单元和 M^{RA} 单元相对于Q单元1摩尔的物质质量之和在0.5~2.0摩尔的范围、且 M^{RA} 单元相对于Q单元1摩尔的物质质量在0.02~0.50的范围内的有机聚硅氧烷树脂。

[0064] (A3-2)成分包含由 $\text{R}^{\text{B}'}$, $\text{SiO}_{1/2}$ ($\text{R}^{\text{B}'}$ 为除 R^A 以外的一价有机基团,至少一个 $\text{R}^{\text{B}'}$ 为烯基)所示的硅氧烷单元(M^{Alk} 单元)以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)的、具有烯基的树脂状有机聚硅氧烷, $\text{R}^{\text{B}'}$ 为与所述的基团, a 为与所述的数。此处,(A3-2)成分可以是包含所述的 M^{Alk} 单元、Q单元和任选的M单元,且M单元和 M^{Alk} 单元相对于Q单元1摩尔的物质质量之和在0.5~2.0摩尔的范围内的有机聚硅氧烷树脂。

[0065] (A3-3)成分分子内具有两个烯基的直链状有机聚硅氧烷,优选仅在分子链两端具有烯基。这样的成分与先前在(A2-2)成分中举例示出的成分相同。

[0066] [(B)成分]

[0067] (B)成分是与上述(A)成分并用的非反应性或低反应性的硅氧烷成分,是本发明的特征性构成之一。该(B)成分包含通过加热固化反应使本组合物半固化而成的粘合剂层的初始粘接性的粘接力的调节剂,包含(B)成分的粘合剂层具有如下特征:显示出高初始粘合力,另一方面,通过伴随高能量射线照射的光固化反应,其对基材的粘合力大幅变化。

[0068] 更具体而言,(B)成分分子内不含有碳-碳多重键的硅氧烷成分,与(A)成分(其构成成分)和后述的(D)成分的明确区别在于不具有官能团 R^A 或烯基这一方面。更具体而言,(B)成分是选自以下(B1)~(B3)成分中的一种以上的不含有碳-碳多重键的硅氧烷成分。

[0069] (B1)成分是MQ型有机聚硅氧烷树脂,是提高固化层的粘合力的成分。具体而言,(B1)成分分子内含有由 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ (式中,R相互独立地表示不含有碳-碳多重键的一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)而成的,且M单元相对于Q单元1摩尔的物质质量比在0.5~2.0的范围内的有机聚硅氧烷树脂,对于R,可举例示出选自烷基、芳基、芳烷基以及一部分氢原子由氟原子等卤素原子取代的卤代烷基中的一价烃基,工业上可以是甲基或苯基。进一步,(B1)成分中可以包含少量的羟基(硅烷醇基)或烷氧基等水解性基团,也可以根据需要,通过使用三甲基硅烷等甲硅烷基化剂对这些水解性基团进行水解处理来降低羟基或水解性基团的含量。

[0070] (B2)成分分子内不含有碳-碳多重键的直链或支链状二有机基聚硅氧烷,是调整固化层的粘合力的成分。这样的(B2)成分可以是具有选自一价烃基中的官能团的实的直链或支链状二有机聚硅氧烷,该一价烃基选自羟基(硅烷醇基)、烷基、芳基、芳烷基以及一部分氢原子由氟原子等卤素原子取代的卤代烷基,工业上,可举例示出分子内可以具有硅烷醇基的直链或支链状的二甲基聚硅氧烷。另外,从调整固化层的粘合力的观点考虑,(B2)成分可以是聚合度较高的二有机聚硅氧烷,也可以是数均分子量10万以上的二有机聚硅氧烷。这样的(B2)成分可以优选为室温下的粘度为100万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上至具有可塑度的胶状的二有机聚硅氧烷。此处,“具有可塑度”是指能够测定根据JIS K6249规定的方法测定出的可塑度(25°C,对4.2g的球状试样施加3分钟1kgf的负荷时的厚度读取至1/100mm,将该数值乘以100倍而得到的数值),特别是,(B2)成分可以是可塑度在50~200的范围内的生胶状

的聚二甲基硅氧烷。

[0071] (B3) 成分是 (B1) 成分和 (B2) 成分的缩合反应物, 特别优选作为调整固化层的粘合力的成分。这样的 (B3) 成分可以通过使用公知的方法使作为所述的 (B1) 成分或 (B2) 成分的、分子内具有硅烷醇基等水解性官能团的成分进行缩合反应而得到, 优选聚合度较高的缩合反应物, 优选缩合后得到的数均分子量为10万以上的、上述的 (B1) 成分和 (B2) 成分的缩合反应物。需要说明的是, 这样的高聚合度、高分子量的缩合反应物可以通过将分子量较大的 (B1) 成分和 (B2) 成分作为原料成分, 在公知的缩合反应催化剂下进行缩合反应而容易地得到。

[0072] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物或包含其的有机基聚硅氧烷粘合剂组合物可以包含选自上述的 (B2) 成分以及 (B3) 成分中的一种以上的成分作为 (B) 成分的至少一部分或全部。包含这些成分的半固化物除了可以调整粘合力以外, 在通过伴随高能量射线的照射的光固化反应使该半固化物固化的情况下, 这些成分的一部分渗出 (bleed out) 到该固化层的表面而形成光滑的表面状态, 除了因固化反应的进行而导致粘合力下降以外, 有时还显著改善了从基材的剥离性。

[0073] 在本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物中, (B) 成分的使用量可以考虑期望的初始粘合力以及光固化反应后的固化产物的剥离性等而适当地设计, 但相对于 (A) 成分100质量份为1~50质量份、5~40质量份、10~30质量份的范围。进一步, (B) 成分优选并用 (B1) 成分和选自 (B2) 成分以及 (B3) 成分中的一种以上, 两者的质量比可以是50:50~95:5的范围。其原因在于, 如果为该范围, 则除了初始粘接力高以及光固化反应后的粘合力大幅降低以外, 从基材的剥离性也得到提高。

[0074] [(C) 光自由基聚合引发剂]

[0075] (C) 成分是光自由基聚合引发剂, 是通过高能量射线照射促进 (A) 成分中的硅原子键合官能团 (R^A) 的丙烯酰基或甲基丙烯酰基的光固化反应的成分。特别是, 通过对由包含来自 (A) 成分的未反应的官能团 (R^A) 的半固化物组成的粘合剂层照射高能量射线, 该粘合剂层对基材的粘合力大幅降低, 形成易剥离性的固化物。

[0076] 已知光自由基聚合引发剂大致分为光裂解型和夺氢型, 但本发明的组合物中使用的光自由基聚合引发剂可以从本技术领域中公知的光自由基聚合引发剂中任意选择来使用, 并不限于特定的光自由基聚合引发剂, 但优选在80°C以上的高温下难以阻碍氢化硅烷化反应的光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂的示例, 可列举出4-(2-羟基乙氧基) 苯基 (2-羟基-2-丙基) 酮、 α -羟基- α, α' -二甲基苯乙酮、2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮等 α -酮醇系化合物; 甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)-苯基]-2-吗啉代丙烷-1等苯乙酮系化合物; 苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、茴香偶姻甲醚等苯偶姻醚系化合物; 苯偶酰二甲基缩酮等缩酮系化合物; 2-萘磺酰氯等芳香族磺酰氯系化合物; 1-苯酮-1,1-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基) 脞等光活性脞系化合物; 二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物; 噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮系化合物; 樟脑醌; 卤代酮; 酰基氧化膦; 酰基膦酸酯等。

[0077] (C) 成分的使用量可以根据来自 (A) 成分的硅原子键合官能团 (R^A) 的含量、以高能

量射线的照射为触发的固化物的期望的粘合力变化以及易剥离性适当地设计,但相对于(A)成分100质量份,优选成为0.1~10质量份的量,特别优选成为0.5~5质量份的量。

[0078] [(C')光敏剂]

[0079] 也可以通过任意选择,与(C)光自由基聚合引发剂组合使用(C')光敏剂。已知增感剂的使用能够提高聚合反应的光量子效率,与仅使用光引发剂的情况相比,变得可以在聚合反应中利用更长波长的光,因此在组合物的涂层厚度较厚的情况下或者使用较长波长的LED光源的情况下特别有效。作为增感剂,已知有蒽系化合物、吩噻嗪系化合物、茈系化合物、花青素系化合物、部花青系化合物、香豆素系化合物、亚苄基酮系化合物、(硫代)咕吨或(硫代)咕吨酮系化合物,例如异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、方酸菁系化合物、(硫杂)吡喃鎓系化合物、卟啉系化合物等,没有限定于这些,可以将任意的光敏剂用于本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物和粘合剂组合物。其使用量为任意的,但为(C')的成分相对于(C)成分的质量比为0~10的范围,在使用的情况下,通常在为0.01~5的范围内选择。

[0080] [(D)含有烯基的MQ型有机聚硅氧烷树脂]

[0081] 本发明所涉及的组合物可以独立于(A)~(C)成分添加(D)含有烯基的MQ型有机聚硅氧烷树脂。(D)成分是加热固化反应中的反应性成分,且是任选的调整对基材的密合力的成分,可以根据该成分的使用量来调整氢化硅烷化反应后的半固化物的硬度以及对基材的密合性。

[0082] 更具体而言,(D)成分是分子内含有一个以上烯基而成的,且包含(a)由 $R_3SiO_{1/2}$ (式中,R相互独立地表示一价有机基团)所示的硅氧烷单元(M单元)以及(b)由 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)的有机聚硅氧烷树脂。M单元相对于Q单元的摩尔比优选为0.5~2.0。其原因在于,在该摩尔比小于0.5的情况下,有时固化物对基材的密合性降低,在大于2.0的情况下,构成密合层的物质的凝聚力降低。

[0083] 特别是,(a)M单元与(b)Q单元的摩尔比优选在M单元:Q单元=0.50:1.00~1.50:1.00的范围,更优选在0.55:1.00~1.20:1.00的范围,更进一步优选0.60:1.00~1.10:1.00。上述摩尔比可以通过 ^{29}Si 核磁共振而容易地测定。

[0084] (D)成分优选为由一般单元式: $(R_3SiO_{1/2})_a(SiO_{4/2})_b$ (式中,R相互独立地为一价有机基团,a和b分别为正数, $a+b=1$, $a/b=0.5\sim 1.5$)表示的有机聚硅氧烷树脂。

[0085] (D)成分可以仅由(a)M单元和(b)Q单元构成,但也可以包含 $R_2SiO_{2/2}$ 单元(D单元)和/或 $RSiO_{3/2}$ 单元(T单元)。需要说明的是,式中,R相互独立地表示一价有机基团。(D)成分中的(a)M单元和(b)Q单元的合计含量优选为50重量%以上,进一步优选为80重量%以上,特别优选为100重量%。

[0086] (D)成分是独立于(A)成分添加的反应性的MQ型有机聚硅氧烷树脂,因此一价有机基团(R)没有特别限定,可举例示出选自所述的官能团 R^A 、烷基、烯基、芳基、芳烷基以及一部分氢原子由氟原子等卤素原子取代的卤代烷基中的一价烃基,工业上可以是甲基或苯基。其中,分子内的全部R中的一个以上需要为烯基。(D)成分中的烯基可以是碳原子数2~8的烯基(C2~C8烯基),更优选为乙烯基或己烯基,其他的R可以是烷基(特别包含甲基)或苯基。另外,在(D)成分中可以包含羟基或烷氧基等水解性基团,也可以是通过使用三甲基硅烷等甲硅烷基化剂对这些水解性基团进行水解处理来降低羟基或者水解性基团的含量的有机聚硅氧烷树脂。

[0087] (D)成分为任选成分,因此相对于(A)成分100质量份,可以成为0.0~50质量份的量调配,优选成为0.5~35质量份的量,特别优选成为1.0~20质量份的范围。

[0088] [(E)有机氢聚硅氧烷]

[0089] (E)成分是在一分子内具有至少两个以上硅键合氢原子的有机氢聚硅氧烷,是作为上述固化性有机聚硅氧烷组合物的交联剂发挥功能的成分。具体而言,可以与(A)、(D)成分中的烯基在(C)氢化硅烷化反应催化剂的存在下进行反应,形成作为半固化物的粘合剂层。该粘合剂层对基材的初始粘合力优异,另一方面,由于包含未反应的光固化性的硅原子键合官能团(R^A),因此通过以高能量射线的照射为触发的二阶段固化,粘合力大幅减少,呈现易剥离性。

[0090] 这样的(E)成分的分子结构没有特别限定,可列举分子内具有至少三个硅键合氢原子的环状有机氢聚硅氧烷、直链状、部分支化的直链状、支链状或树脂状,优选为直链状、部分支化的直链状、树脂状。另外,(E)成分在25°C下的粘度没有限定,优选为1~10000mPa·s的范围内,或1~1000mPa·s的范围内。并且,也可以是选自分子内具有至少三个以上硅键合氢原子的直链状或支链状、树脂状的有机氢聚硅氧烷中的至少一种以上。另外,(E)成分也可以是由上述两种以上的有机氢聚硅氧烷组成的混合物。

[0091] 对于(E)成分中的与硅原子键合的氢原子所键合的硅原子没有限定,可列举例如分子链末端的硅原子和/或其以外的硅原子。另外,作为(E)成分中的与硅原子键合的有机基团,举例示出不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~12的一价烷基,具体而言,可举例示出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基等碳原子数1~12的烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基等碳原子数6~12的芳基;苄基、苯乙基等碳原子数7~12的芳烷基;3-氯丙基,3,3,3-三氟丙基等卤素取代的碳原子数1~12的烷基,优选为甲基、苯基。

[0092] 作为这样的(E)成分,可举例示出:1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(二甲基氢甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(二甲基氢甲硅烷氧基)苯基硅烷、1-环氧丙氧基丙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1,5-环氧丙氧基丙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、1-环氧丙氧基丙基-5-三甲氧基甲硅烷基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、三甲氧基硅烷水解缩合物、由(CH₃)₂HSiO_{1/2}单元和SiO_{4/2}单元构成的共聚物、由(CH₃)₂HSiO_{1/2}单元、SiO_{4/2}单元和(C₆H₅)SiO_{3/2}单元构成的共聚物、以及它们中的两种以上的混合物。

[0093] 作为环状有机氢聚硅氧烷,例如,由下述式:



[0095] 所示。此处,m₃+m₄为3~20的范围的数,m₃为3以上的数,m₄为0以上的数。R³为除了烯基以外的碳原子数1~10的一价烷基,可举例示出与R²同样的基团,优选为甲基或者苯基。

[0096] 作为在分子内具有至少两个以上硅键合氢原子的直链状或者支链状的有机氢聚

硅氧烷是在侧链部分具有至少两个以上硅键合氢原子,分子链末端由三烷基甲硅烷氧基、芳基二烷基甲硅烷氧基等封端的聚有机氢硅氧烷或者有机氢硅氧烷/二有机硅氧烷共聚物等有机氢聚硅氧烷。其硅氧烷聚合度为4~500的范围,优选为5~200的范围。

[0097] (E)成分的使用量可以根据期望的粘合力 and 固化特性适当选择,但从作为本发明的问题的初始粘合力以及以高能量射线的照射为触发的易剥离性的观点考虑,相对所述(A)成分100质量份,优选0.1~5质量份的范围,更优选0.5~4.5质量份,特别优选1.0~3.5质量份的范围。当(E)成分的使用量低于所述下限时,交联剂不足,有时会导致组合物的加热固化性变得不充分,当超过所述上限时,高能量射线照射前后的粘合层的粘合力变化变小,有时会导致无法实现本发明的目的。另外,优选(E)成分的使用量相对于组合物中的烯基等脂肪族不饱和碳-碳键的摩尔数,(E)成分中的硅键合氢原子的摩尔数(以下,“SiH/Vi比”)优选在0.1~5.0的范围内,进一步优选0.1~2.0的范围,进一步特别优选0.1~0.75的范围。在该范围内,可以适度地调整整体的交联密度,对于固化物的储能模量和密合性,发挥期望的特性。另一方面,当SiH/Vi比小于该下限时,有时在使固化物与基材密合的情况下成为残胶等的原因,当超过该上限时,未反应的SiH基团变得过剩,有时固化物的密合特性变得不稳定。

[0098] [(F)氢化硅烷化反应催化剂]

[0099] (F)成分是氢化硅烷化反应催化剂,是通过加热等促进(A)成分、其他任选成分中的烯基等脂肪族不饱和碳-碳键与(E)成分的氢化硅烷化反应的成分。

[0100] 作为氢化硅烷化反应催化剂,可举例示出:铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂,从能够显著促进本组合物的固化的观点考虑,优选铂系催化剂,特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。作为该烯基硅氧烷,可举例示出1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、由选自由腈类、酰胺类、二氧戊环类以及环丁酮类组成的组中的基团、乙基、苯基等取代了这些烯基硅氧烷的甲基的一部分的烯基硅氧烷、由烯丙基、己烯基等取代了这些烯基硅氧烷的乙烯基的烯基硅氧烷。特别是,从该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好的观点考虑,优选为1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,优选以烯基硅氧烷溶液的形态添加。此外,从改善操作作业性和组合物的适用期的观点考虑,这些氢化硅烷化反应催化剂也可以是作为在有机硅树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂中进行了分散或胶囊化的催化剂的、含氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒,特别是包含含铂的氢化硅烷化反应催化剂的热塑性树脂微粒。需要说明的是,作为促进氢化硅烷化反应的催化剂,可以使用铁、钆、铁/钆等非铂系金属催化剂。

[0101] 在本发明中,氢化硅烷化反应催化剂的含量没有特别限制,但相对于组合物中的固体成分的合计量,铂系金属量成为0.1~200ppm的范围的范围,可以为0.1~150ppm、0.1~100ppm的范围,也可以为0.1~50ppm的范围。此处,铂系金属为由铂、铑、钯、钆、铱组成的VIII族的金属元素,但实用上,优选除了氢化硅烷化反应催化剂的配体以外的铂金属的含量在上述范围内。需要说明的是,固体成分是指,在使本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物进行固化反应的情况下,形成固化层的成分(主要是主剂、增粘成分、交联剂、催化剂以及其他的非挥发性成分),不包含加热固化时挥发的溶剂等挥发性成分。

[0102] 在本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物中的铂系金属的含量为50ppm以下(45ppm以下、35ppm以下、30ppm以下、25ppm以下或20ppm以下)的情况下,在固化后或者加热

或暴露于紫外线等高能射线的作用下,特别是,有时能够抑制透明的密合层的变色或着色。另一方面,从有机聚硅氧烷组合物的固化性的观点考虑,铂系金属的含量为0.1ppm以上,低于该下限时,有时会成为固化不良的原因。

[0103] [(G) 固化延迟剂]

[0104] 本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物也可以任选地包含固化延迟剂。固化延迟剂是为了抑制组合物中的含有脂肪族不饱和碳-碳键的基团与硅键合氢原子的交联反应,延长在常温下的可使用时间,提高保存稳定性而调配的。因此,实用上,对于本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物,是接近必需的成分。

[0105] 具体而言,固化延迟剂可举例示出乙炔系化合物、烯炔化合物、有机氮化合物、有机磷化合物、胍化合物、磷系化合物。具体而言,可举例示出:3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、1-乙炔基-1-环己醇、苯基丁炔醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己炔-3-炔等烯炔化合物;2-乙炔基-4-甲基-2-戊烯、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷等甲基烯基环硅氧烷;以及苯并三唑。

[0106] 含有磷的氢化硅烷化反应延迟剂可以是选自由膦系化合物、磷酸系化合物、麟酸系化合物、氧化膦系化合物、亚磷酸系化合物以及亚麟酸系化合物组成的组中的至少一种,例如,可举例示出1,3-双(二苯基膦基)丙烷等在日本特开2007-308542号公报中记载的成分。

[0107] 从组合物的固化行为的观点考虑,本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物优选组合物的制备后在室温下8小时后粘度的增大为1.5倍以内,能够在80~200°C下固化。其原因在于,从操作作业性、适用期、固化后的特性的观点考虑,抑制增粘是重要的,通过在一定以上的高温(80~200°C)下使其固化能够确保固化性。需要说明的是,这样的组合物能够通过选择上述的各成分和氢化硅烷化催化剂与固化延迟剂的适当的组合和调配量来实现。

[0108] [(H) 剥离改性剂]

[0109] 在本发明所涉及的组合物中,还可以与所述的(A)~(G)成分(特别是(B2)成分)分开地添加任选的剥离改性剂。通过使用该成分,除了能够调整固化性有机聚硅氧烷组合物的涂敷所需的粘度、固化物或半固化物的粘合性、硬度、交联密度等以外,有时还能够改善固化物的剥离特性等。

[0110] 这样的剥离改性剂只要与其他成分具有一定的相容性,且能够改善固化物的剥离特性,则其种类和量没有特别限制,可以在所需的剥离力的调整范围内添加选自具有全氟烷基等的氟硅酮、可以任选地具有低级或高级烯基的MQ型有机硅树脂、 α, ω -二烯烃化合物、仅在单末端具有烯基的中~长链烯烃化合物、可以任选地具有烯基的直链状有机聚硅氧烷、或它们的混合物中的公知的剥离改性剂。

[0111] 例如,在本发明中,可以独立于(B2)成分等添加可以任选地具有烯基的直链状有机聚硅氧烷作为剥离改性剂。具体而言,这样的剥离改性剂在25°C下的粘度在1.5~1000000mPa·s的范围内,可举例示出:用三甲基甲硅烷氧基或乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚(二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷)共聚物、聚(二甲基硅氧烷/三氟丙基甲基硅氧烷)共聚物、聚(二甲基硅氧烷/九氟己基甲基硅氧烷)共聚物,但如上所述,并不限于这些成分。

[0112] [(I) 有机溶剂]

[0113] 本发明所涉及的组合物通过选择其构成成分为粘度较低的成分,来设计低溶剂型或无溶剂型的组合物,但也可以任选地包含(I)有机溶剂。为了改善组合物对基材的涂敷性或润湿性,有机溶剂可以作为使各成分分散甚至溶解的稀释剂使用,也可以作为其他原料成分附带的溶剂而不可避免地包含的成分。

[0114] 本发明中可以使用的有机溶剂只要不损害本发明的技术效果,则作为使用的有机溶剂,只要是能够使组合物中的全部构成成分或者一部分构成成分溶解的化合物,其种类没有特别限定,优选使用沸点为80°C以上200°C以下的有机溶剂。其种类可以为非卤素系溶剂,也可以为卤素系溶剂,可列举出芳香族烃系溶剂、脂肪族烃系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、醚系溶剂、氯化脂肪族烃系溶剂、溶剂挥发油等,可以根据涂敷性或润湿性等组合两种以上。

[0115] 有机溶剂的含量相对于组合物整体100质量份,特别优选0~小于60质量%,小于50质量%,实质上为0~30质量%的范围内。特别是在本发明所涉及的组合物中,可以在通过固化反应形成固体成分的固体成分浓度为组合物整体的30~100质量%的范围内容易地设计。

[0116] [其他任选成分]

[0117] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物在不损害本发明的技术效果的范围内,可以任选地包含除了上述成分以外的成分。例如,可以包含粘接促进剂;除(B)成分以外的聚二甲基二苯基硅氧烷等非反应性的有机聚硅氧烷;酚系、醌系、胺系、磷系、磷酸酯系、硫系或硫醚系等抗氧化剂;三唑系或二苯甲酮系等光稳定剂;磷酸酯系、卤素系、磷系或者铈系等阻燃剂;由阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂或非离子系表面活性剂等构成的一种以上的防带电剂等。需要说明的是,除了这些成分以外,也可以任意地调配颜料、染料、无机微粒(增强性填料、介电性填料、导电性填料、热导性填料)等。

[0118] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物的制备方法没有特别限定,通过均质地混合各个成分来进行。也可以根据需要添加有机溶剂,也可以使用公知的搅拌机或者混炼机进行混合来制备。需要说明的是,本组合物通过加热而具有氢化硅烷化反应性,因此优选在低于100°C、优选低于50°C的温度条件下进行混合。

[0119] [作为粘合剂的使用方法]

[0120] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物包含所述(A)成分,因此同时具有加热固化性以及基于高能射线照射的光固化性,特别是通过加热固化得到的半固化物作为初始粘合力优异的粘合剂层发挥功能,通过对此处照射高能射线,该粘合剂层对基材的粘合力大幅降低,形成易剥离性的固化物,能够容易地从基材除去。以下,对其使用方法进行说明。

[0121] [涂敷和加热固化]

[0122] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物通过涂敷于基材上而形成涂膜,在80~200°C的温度条件下、优选在90~150°C的温度条件下进行加热,由此通过氢化硅烷化反应,提供作为初始粘合力优异的粘合剂层发挥功能的半固化物。需要说明的是,固化所需的加热时间可以根据粘合剂层的厚度或催化剂的使用量适当选择,但通常为0.5~90分钟的范围。使用本发明所涉及的组合物通过加热固化得到的粘合剂层含有未反应的硅原子键合

官能团(R^A),因此以高能量射线的照射为触发来维持进一步的光固化反应性。

[0123] 作为涂敷方法,可举例示出:凹版涂布、胶印涂布、胶印凹版、辊涂、逆转辊涂布、气刀涂布、帘式涂布以及逗号刮刀涂布。涂敷量可以根据显示装置等的用途以期望的厚度设计,作为一个示例,作为固化后的粘合层的厚度为1~1000 μm ,可以为5~900 μm ,也可以为10~800 μm ,但不限定于这些。

[0124] 光固化反应前的半固化物具有充分的初始粘合力,例如,在设计厚度75 μm 的粘合剂层的情况下,可以设计对于SUS板使用根据JIS Z0237的180°剥离试验方法以拉伸速度300mm/min测定出的粘合力为30gf/25mm以上、优选在30~2000gf/25mm的范围内的粘合层。需要说明的是,上述厚度(75 μm)为成为用于客观地定义本发明所涉及的固化层的粘合力的基准的固化层本身的厚度,本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物不限于厚度75 μm ,当然可以以任意的厚度的固化层或者粘合剂层来使用。

[0125] [基于高能量射线的照射的粘合力变化]

[0126] 作为通过加热固化得到的半固化物的粘合剂层以高能量射线的照射为触发进行进一步的光固化反应,其粘合力大幅减少,为易剥离性,形成在基材等上不产生残胶的硬质的固化物,可以容易地从基材剥离。具体而言,在使通过加热固化反应得到的有机聚硅氧烷半固化物与其他基材密合的情况下,对该基材的粘合力在伴随高能量射线的照射的光固化反应的前后减少10%以上,优选减少30%以上,特别优选减少50%以上。需要说明的是,这样的粘合力变化可以通过使用了所述SUS板等的粘合力测定试验来定量地测量。

[0127] 特别是,本发明通过上述的(A)成分和(B)成分(优选并用(B1)成分与(B2)或(B3)成分),具有如下突出的优点:实现如上述那样的强初始粘合力,且能够设计成对基材的粘合力在以高能量射线的照射作为触发的光固化反应的前后在30~99%的范围内减少,且光固化反应后能够实现从基材的易剥离性。

[0128] 作为光固化反应中使用的高能量射线(也称为活性能量射线),可列举出紫外线、电子束、放射线等,但在实用性的方面优选紫外线。作为紫外线产生源,优选高压汞灯、中压汞灯、Xe-Hg灯、深UV灯等,特别优选波长280~400nm、优选波长300~400nm的紫外线照射,也可以使用具有多个发光带的光源。

[0129] 高能量射线的照射量可以适当设计,但当紫外线照射量(照度)作为累积光量计为100mJ/cm²~10000mJ/cm²、更优选为1000mJ/cm²~5000mJ/cm²时,以高能量射线的照射为触发,实现本发明所涉及的粘合层的良好粘合力的变化。需要说明的是,对于高能量射线的照射,只要担载本发明所涉及的粘合剂层的基材不吸收上述波长区域的电磁波,也可以将该基材夹持在中间进行照射。即,只要能够实现一定量的照射量,也可以越过基材或者保护膜等覆盖材料进行高能量射线的照射。

[0130] [关于粘合剂层的透明性、色调或者着色/变色的特性]

[0131] 使本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物和有机聚硅氧烷粘合剂组合物固化而形成的粘合剂层(包含半固化物、固化物)可以为实质上透明、半透明或者不透明中的任一种,可以根据该粘合剂层的用途来设计其透明性。在通过目视为透明的情况下,更客观而言,由厚度100 μm 的固化层组成的粘合剂层的波长450nm的光的透射率在将空气的值设为100%的情况下为80%以上,优选为90%以上,也可以设计为95%以上。另一方面,在不要求透光性的临时固定等粘合剂中,可以为半透明~不透明的粘合剂层,也可以根据除了透

光性以外的要求特性,利用损害着色性或者透光性那样的填料成分或者添加剂。

[0132] [作为粘合剂层的使用方法、在高能量射线照射前后伴随粘合特性的变化的粘合片]

[0133] 为了提高与被粘物的密合性,本发明所涉及的粘合剂层可以对粘合剂层或者基材的表面进行底涂处理、电晕处理、蚀刻处理、等离子体处理等表面处理。但是,如上所述,本发明的密合层对显示设备等基材的密合性优异,因此根据需要,可以通过增加这些工序来进一步提高与被粘物的密合性,也可以通过省略这些工序,实现更高的生产效率。

[0134] 本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物可以在涂敷于剥离衬垫后,通过在上述温度条件下加热,通过缩合反应使其半固化,剥离剥离衬垫而与膜状基材、带状基材或者片状基材(以下,称为“膜状基材”)贴合,或者在涂敷于膜状基材后,通过在上述温度条件下加热使其固化,可以在所述基材的表面形成粘合剂层。如上所述,该粘合剂层的初始粘接性优异,且包含来自(A)成分的光固化性的官能团,因此以高能量射线照射为触发,粘合力减少,粘合特性变化为易剥离性。

[0135] 在这些膜状基材上将本发明所涉及的有机聚硅氧烷组合物固化而成的固化层,特别是具备膜状的固化层的层叠体也可以用于密合带、以装卸为前提的保护膜、创可贴、低温支承体、转印膜、标签、徽章以及装饰或者说明用的标识。进一步地,将本发明所涉及的有机聚硅氧烷组合物固化而成的固化层也可以用于汽车部件、玩具、电子电路或者键盘的组装。或者,也可以将本发明所涉及的有机聚硅氧烷组合物固化而成的固化层,特别是膜状的密合层用于层叠触摸屏或者平板显示器的保护、构建以及利用。

[0136] 作为基材的种类,可举例示出:纸板、瓦楞纸、粘土涂层纸以及聚烯烃层压纸,特别是聚乙烯层压纸、合成树脂膜/片、天然纤维布、合成纤维布、人工皮革布、金属箔。特别优选合成树脂膜/片,作为合成树脂,可举例示出:聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环聚烯烃、尼龙。特别是在要求耐热性的情况下,优选聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、液晶聚芳酯、聚酰胺酰亚胺、聚醚砜等耐热性合成树脂的膜。另一方面,在显示器件等要求视觉确认性的用途中,优选透明基材,具体而言,优选聚丙烯、聚苯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PEN等透明材料。

[0137] 上述基材优选为膜状或者片状。其厚度没有特别限制,可以根据用途以期望的厚度进行设计。进一步地,为了使支承膜与固化密合层的密合性提高,也可以使用经过底涂处理、电晕处理、蚀刻处理、等离子体处理的支承膜。另外,与膜状基材的固化层/固化密合层相反的面可以是经过防伤、防污、防指纹附着、防眩、防反射、防带电等处理等的表面处理的面。

[0138] 本发明所涉及的粘合剂层根据其要求特性可以为单层,也可以为层叠两层以上的粘合层而成的多层。多层的粘合层可以将一层一层地制成的膜贴合,也可以多次进行在具备剥离层的膜基材上等涂敷固化性有机硅组合物而使其固化的工序。

[0139] 本发明所涉及的粘合剂层除了构件间的接合或者密合以外,也可以赋予作为选自介电层、导电层、散热层、绝缘层、增强层等中的其他功能层的作用。特别是,作为使本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷加热固化而成的半固化物的粘合剂层的初始粘接性优异,且包含来自(A)成分的光固化性的官能团,因此以高能量射线照射为触发,粘合力减少,粘合

特性变化为易剥离性,因此,在通过期望的装置或者工艺进行固定或粘接后,形成通过高能射线照射能够极其容易地从基材表面除去的固化密合层,因此在暂时的功能层或者以装卸为前提的功能层的临时固定等中极其有用。

[0140] 在将本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物加热固化而成的粘合剂层、特别是在照射高能射线前后伴随粘合特性的变化的粘合片的情况下,该粘合剂层优选作为在具备具有剥离涂层能力的剥离层的膜基材上以可剥离的状态密合的层叠体膜来处理。剥离层有时也称为剥离衬底、隔离件、脱模层或者剥离涂层,优选为有机硅系剥离剂、氟系剥离剂、醇酸系剥离剂或者氟有机硅系剥离剂等具有剥离涂层能力的剥离层,也可以为在基材表面物理地形成微细的凹凸,或不易与本发明的密合层附着的基材其本身。特别是在本发明所涉及的层叠体中,作为剥离层,优选使用使氟有机硅系剥离剂固化而成的剥离层。

[0141] 本发明所涉及的粘合剂层具有如上述那样的特征性的粘合特性,且能够实现透明性和低雾度,因此作为弹性密合层或者临时固定层,作为各种电子设备或者电气装置的构件、半导体晶片的加工时的保护膜有用。同样地,还作为电子材料、显示装置用构件或者换能器用构件(包括传感器、扬声器、致动器以及发生器用)有用,该固化物的优选用途为电子部件或者显示装置的构件。本发明所涉及的固化物可以为透明也可以为不透明,但膜形状的固化物,特别是实质上透明的保护膜优选作为显示面板或者显示器用的构件,特别是,在通过用手指等接触画面而能够操作设备、特别是电子设备的所谓触摸面板用途中特别有用。需要说明的是,本发明的固化物层不要求透明性,可以适用于密合层本身要求一定的伸缩性或者柔软性的传感器、扬声器、致动器等中使用的膜状或片状构件的用途。

[0142] [作为密合带的使用]

[0143] 包含使本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物固化而成的固化层的物品可以是密合带,特别是以装卸为前提的保护带,其特征在于,具备由上述的合成树脂膜/片、金属箔、纺布、无纺布、纸等纤维制品组成的片状构件和上述密合层。这样的密合带的种类没有特别限制,可列举出绝缘带、耐热带、焊接遮蔽带、云母带粘合剂、临时固定带(特别包含有机硅橡胶部件等的临时固定带)、拼接带(特别包含有机硅剥离纸用拼接带)。

[0144] 特别是,将本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物固化而成的固化物、特别是固化物层实现了通过规定的方法测定出的粘合力为30gf/25mm以上的强初始粘合力,且包含来自(A)成分的光固化性的官能团,因此以高能射线照射为触发,对基材的粘合力在30~99%的范围内减少,且粘合特性变化为易剥离性,因此能够使临时固定等中使用的密合层与基材比较牢固地密合,且其外观稳定,使用后,能够通过紫外线等光照射容易地从基材表面除去,因此,对于显示设备或半导体等,能够特别优选用于以装卸为前提而暂时使用的功能性膜。特别是作为后述的CRT显示器、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL显示器、无机EL显示器、LED显示器、表面电解显示器(SED)、场致发射型显示器(FED)等显示装置、或者利用这些的触摸面板的制造时使用的临时固定用粘合剂极其有用。

[0145] [层叠体和密合性片]

[0146] 可以在上述膜状基材上形成具备将上述固化性有机硅组合物固化而成的固化密合层的层叠体,优选可以在这些膜状基材上设置相对于该固化密合层的剥离层。

[0147] 在所述层叠体中,优选片状基材具备至少一层剥离层,该剥离层与固化密合层接触。由此,可以容易地将固化密合层从片状基材上剥离。剥离层所含的剥离剂没有特别限

定,可列举出与上述同样的剥离剂。

[0148] 特别是,所述层叠体可以单独处理从膜状基材分离出的密合层,膜状基材可以为两个。

[0149] 具体而言,可以为具备

[0150] 膜状基材、

[0151] 形成于该膜状基材上的第一剥离层、

[0152] 在该剥离层上涂敷上述固化性有机聚硅氧烷组合物使其加热固化而形成的粘合剂层、以及

[0153] 层叠于该密合层上的第二剥离层的层叠体。

[0154] 同样地,上述形态的层叠体例如可以通过在膜状基材上形成的一个剥离层上涂敷上述固化性有机聚硅氧烷组合物使其固化而形成密合层,在该密合层上层叠其他剥离层而形成。

[0155] 另外,上述形态的层叠体例如也可以通过将上述固化性有机硅组合物夹持于第一膜状基材与第二膜状基材中,一边加热一边通过压制或者辊成形为一定的厚度后,使所述组合物固化来制造。

[0156] 第一片基材可以具备第一剥离层,或者也可以是第一片基材本身具备剥离性。同样地,第二片基材可以具备第二剥离层,或者也可以是第二片基材本身具备剥离性。在第一片基材和/或第二片基材具备第一剥离层和/或第二剥离层的情况下,固化密合层优选与第一剥离层和/或第二剥离层接触。

[0157] 作为具有剥离性的片基材,例如可列举出由氟树脂制膜等具有剥离性的材质组成的片基材,或者由向聚烯烃膜等无剥离性或低剥离性的材质中添加有机硅、氟树脂等剥离剂而成的物质组成的片基材。另一方面,作为具备剥离层的片基材,例如可列举出涂布有机硅、氟树脂等剥离剂的聚烯烃膜等。

[0158] 所述层叠体例如可以通过在将固化密合层应用于被粘物后,从膜状基材剥离密合层来使用。

[0159] 将本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物加热固化而得到的密合层(粘合剂层)的厚度优选为5~10000 μm ,其中特别优选为10 μm 以上或8000 μm 以下,其中特别优选为20 μm 以上或者5000 μm 。

[0160] [显示面板或者显示器用的构件]

[0161] 将本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物加热固化而得到的密合层(粘合剂层)可以用于层叠触摸屏或者平板显示器的保护、构建以及利用,其具体的使用方法可以使用密合层(例如有机硅PSA、有机硅粘接剂以及有机硅密封剂)的公知的使用方法,没有特别限制。

[0162] 产业上的可利用性

[0163] 作为本发明所涉及的固化性有机聚硅氧烷组合物、将其半固化/固化而得到的粘合剂层的用途,除了上述公开的以外没有任何限制,具备将该组合物固化而成的固化物的膜能够用于显示文字或符号、图像的各种显示装置。这样的显示装置的表面形状也可以不为平面而为曲面状或弯曲的形状,除了各种平板显示器(FPD)以外,可举例示出用于汽车(包含电动汽车)或航空器等的曲面显示器或者曲面透过型屏幕。进一步地,这些显示装置

可以在屏幕或显示器上附加通过手指触摸用于执行功能或者程序的图标或通知显示、操作按钮能够进行输入操作的触摸面板功能。作为装置,可以应用于CRT显示器、液晶显示器、等离子体显示器、有机EL显示器、无机EL显示器、LED显示器、表面电解显示器 (SED)、场发射型显示器 (FED) 等显示装置,或者利用这些的触摸面板。另外,将该组合物固化而成的固化物的与基材的密合性和粘弹性特性优异,因此可以作为扬声器用的薄膜等换能器用构件 (包含传感器、扬声器、致动器以及发生器用) 的膜或片状构件利用,除此以外,可以进一步作为用于二次电池、燃料电池或者太阳能电池模块的密封层或者密合层利用。

[0164] 实施例

[0165] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限定于下述的实施例。另外,在本发明所涉及的半固化物的性质上,在加热固化时,不同时进行高能量射线的照射。

[0166] (有机聚硅氧烷成分的分子量的测定)

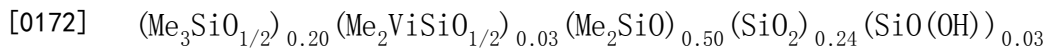
[0167] 使用Waters公司制造的凝胶渗透色谱法 (GPC),以四氢呋喃 (甲苯) 为溶剂,以标准聚苯乙烯换算求出有机聚硅氧烷树脂等的有机聚硅氧烷成分的重均分子量 (Mw)、数均分子量 (Mn)。

[0168] (合成例1)

[0169] 在1000mL的四口烧瓶中添加由下述平均式:



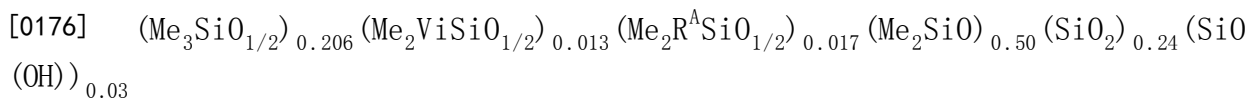
[0171] 所示的MQ树脂的60%二甲苯溶液333.0g (乙烯基含量:2质量%,OH基含量:1.7质量%,以下记作Vi-MQ树脂)、粘度为13Pa·s的两末端用硅烷醇基封端的聚二甲基硅氧烷200.0g、以及甲苯133.0g进行混合。向得到的混合物中添加30%氨水5g,在40°C下搅拌8小时后,在120°C下使甲苯回流,由此蒸馏除去氨和水。得到平均结构由下述式:



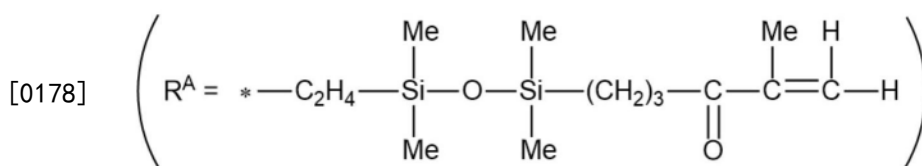
[0173] 所示的含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物溶液666g。

[0174] (合成例2)

[0175] 在1000mL的四口烧瓶中加入(合成例1)中得到的缩合混合物666.0g以及3-(1,1,3,3-四甲基二硅氧烷基)丙基=甲基丙烯酸酯26.3g、4-甲氧基苯酚0.1g进行混合。向该混合物中加入以铂质量换算计为2ppm的铂/1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液,一边以使混合物的温度达到40°C~50°C的方式进行温度调整,一边搅拌4小时,通过IR光谱测定确认SiH的消耗后,将反应混合物冷却并停止搅拌。得到平均结构由下述式:



[0177] [化学式 3]



[0179] 所示的具有甲基丙烯酸官能团的含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷嵌段共聚物溶液692g。

- [0180] (实施例1~7、比较例1~2)
- [0181] 以下记载本发明的实施例和比较例。
- [0182] (固化性有机硅组合物的制备)
- [0183] 使用表1所示的各成分,将由各实施例、比较例中示出的固化反应性的有机聚硅氧烷组合物组成的粘合剂组合物制备成70%的甲苯溶液。需要说明的是,该表中的%全部为质量%。另外,各成分的粘度和可塑性为25°C下的测定值,将组合物中的硅原子键合氢原子数相对于烯基之和的物质质量比作为SiH/Vi示于表中。
- [0184] (a1)合成例(2)中示出的含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷(乙烯基含量:0.48质量%,甲基丙烯酰酯基含量:1.86质量%)
- [0185] (a2-1)由以 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M单元)、由 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M^{Vi} 单元)、由 $\text{R}^{\text{A}}\text{Me}_2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M^{RA} 单元: R^{A} 为合成例1中记载的一价取代基)以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)组成,通过使用甲苯作为溶剂的GPC测定出的重均分子量(Mw)为78000g/mol,且平均组成由 $\text{M}_{0.41}\text{M}^{\text{Vi}}_{0.01}\text{M}^{\text{RA}}_{0.05}\text{Q}_{0.53}$ 所示的有机聚硅氧烷树脂(乙烯基含量:0.41质量%,甲基丙烯酰酯基含量:5.19质量%)
- [0186] (a2-2):粘度37Pa·s的两末端用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷聚合物(乙烯基含量:0.10质量%)
- [0187] (A')合成例(1)中示出的含有树脂-线性结构的有机聚硅氧烷(乙烯基含量:1.14质量%)
- [0188] (b1)分子内以1.0:1.0的摩尔比包含由 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M单元)以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元)的有机聚硅氧烷树脂(通过使用甲苯作为溶剂的GPC测定出的重均分子量(Mw)为7000)
- [0189] (b2)可塑性为170的聚二甲基硅氧烷生橡胶
- [0190] (b3)(b1)成分与(b2)成分的质量比为60:40的缩合反应物
- [0191] (c)2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(东京化成工业制造)
- [0192] (d)分子内以0.41:0.06:0.53的摩尔比包含由 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M单元)、由 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元(M^{Vi} 单元)以及由 $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元(Q单元),且通过使用甲苯作为溶剂的GPC测定出的重均分子量(Mw)为7200的有机聚硅氧烷树脂(乙烯基含量:2.40质量%)
- [0193] (e)粘度5.2mPa·s的两末端用三甲基硅氧烷基封端的二甲基甲硅烷氧基/甲基氢甲硅烷氧基共聚物(SiH基的氢基含量:0.75质量%)
- [0194] (f)铂-1,3-二乙烯基1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的两末端用乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷聚合物溶液(以铂浓度计约0.7质量%)
- [0195] (g)1-乙炔基-1-环己醇(东京化成工业制造)
- [0196] (初始和紫外线照射后的粘合力测定)
- [0197] 将各组合物以固化后的厚度成为20 μm 的方式涂敷于PET膜(株式会社TORAY制造,产品名Lumirror(注册商标)S10,厚度50 μm),在130°C下使其固化3分钟。放置30分钟后,将该试样切断成宽度25mm,使用辊将粘合层面贴合于SUS板(PALTEK制造),作为试验片。将对于SUS板使用根据JIS Z0237的180°剥离试验方法以拉伸速度300mm/min测定出的粘合力(gf/25mm)作为“初始粘合力”示于表1。另外,对该试验片使用UV-LED紫外线照射装置

(JATEC公司制造),从PET面侧以使紫外线照射量(照度)作为累积光量计成为2000mJ/cm²的方式照射波长365nm的紫外线,与上述同样地测定紫外线照射后的试验片的粘合力(gf/25mm),作为“紫外线照射后的粘合力”示于表1。

[0198] [表1]

实验例/成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2
a1	76.5	70.8	66.9	67.5	62.4	62.5		95.6	
a2-1							33.6		
a2-2							33.6		
a'									76.5
b1	14.3	15.2	14.3		9.6	9.6	14.4		14.3
b2	4.8				3.8	3.8			4.8
b3			4.8	0.9		3.8	4.8		
c	2.9	2.9	2.9	2.8	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
d		9.6	9.6	27.5	20.1	16.3	9.6		
e	1.0	1.0	1.0	0.8	0.7	0.6	0.6	1.0	1.0
f	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
g	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH/Vi 比	0.47	0.31	0.36	0.16	0.17	0.17	0.22	0.41	0.21
初始粘合力 gf/25mm	48	950	540	380	200	200	30	8	640
紫外线照射后的粘合力 gf/25mm	12	25	8	7	4	9	10	9	808
粘合力变化率 (减少率)	25% (75%)	3% (97%)	1% (99%)	2% (98%)	2% (98%)	5% (95%)	33% (67%)	113% *	126% *

[0199]

[0200] *粘合力没有减少,粘合力通过紫外线照射而增大。

[0201] 如表1所示,实施例1~7所涉及的本发明的固化性有机聚硅氧烷组合物的加热固化物(=半固化物)具有30gf/25mm以上的初始粘合力,且能够实现牢固的临时固定以及基材之间的密合。进一步地,该粘合层通过紫外线照射,其粘合力大幅降低,粘合特性变化为易剥离性,且维持了其透明性。因此,在半导体晶片等显示装置或电子设备等的制造工序中使用的情况下,可以期待作为保护膜、临时固定膜等有用性优异。

[0202] 另一方面,在未并用(B)成分的比较例1中,无法实现充分的初始粘合力,也无法实现易剥离性。另外,在不含(A)成分的比较例2中,粘合力通过紫外线照射而大幅增大,完全无法实现易剥离性。