



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201716236 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：105122079

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl.：

B32B27/00 (2006.01)

C09D183/07 (2006.01)

C09D5/20 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

D21H19/32 (2006.01)

D21H27/00 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

(30)優先權：2015/07/16 日本

2015-142132

(71)申請人：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：中山健 NAKAYAMA, KEN (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物、剝離紙及剝離薄膜

(57)摘要

本發明之剝離薄膜用矽酮組成物，作為密合提升成分，配合有具有相當於基質聚合物所含之烯基含量之 5~1000 倍之量的烯基、且不具環氧基之化合物及/或於 1 分子中具有 30 莫耳%以上之透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基的矽氧烷單位、且不具烯基之平均聚合度 2~50 之有機聚矽氧烷。

發明摘要

※申請案號：105122079

※申請日：105 年 07 月 13 日

※IPC 分類：

B32B 27/00 (2006.01)
C09D 183/07 (2006.01)
C09D 5/20 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
D21H 19/32 (2006.01)
D21H 27/00 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
C08L 83/07 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物、剝離紙及剝離薄膜

【中文】

本發明之剝離薄膜用矽酮組成物，作為密合提升成分，配合有具有相當於基質聚合物所含之烯基含量之 5~1000 倍之量的烯基、且不具環氧基之化合物及／或於 1 分子中具有 30 莫耳%以上之透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基的矽氧烷單位、且不具烯基之平均聚合度 2~50 之有機聚矽氧烷。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物、剝離紙及剝離薄膜

【技術領域】

本發明係關於一種剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物、及形成有該組成物之硬化被膜的剝離紙及剝離薄膜，該矽酮組成物，可形成硬化性優異、且與基材、特別是聚酯薄膜等塑膠薄膜基材之密合性優異的剝離被膜，並且，當該剝離被膜顯示小的剝離力時，亦具有良好之基材密合性，該剝離被膜即使置於高溫高濕的嚴苛環境下，亦可長期維持良好的基材密合性。

【先前技術】

以往，係藉由於紙或塑膠等薄片狀基材之表面形成矽酮組成物之硬化被膜，以對黏著材料賦予剝離特性。

於基材面形成矽酮組成物之硬化被膜的方法，例如，於日本特開昭 47-32072 號公報（專利文獻 1），將鉑系化合物作為觸媒，使含有烯基之有機聚矽氧烷與有機氫聚矽氧烷進行加成反應，以於基材面形成剝離性被膜的方法被報告出來。

該種矽酮組成物，雖對紙基材可良好地密合，但對聚酯薄膜或聚丙烯薄膜等塑膠薄膜的密合性不佳，自以往即

被指出有需要對基材進行前處理的不便情形。

提升與基材之密合性的方法，於日本專利第 2965231 號公報（專利文獻 2）報告指出，具有含 $\text{RSiO}_{3/2}$ 單位之分枝構造的基質聚合物之組成物。然而，於該方法，由於多量地使用含有烯基之具分枝型的有機聚矽氧烷，故製造費用高、欠缺實用性。

藉由使用少量添加劑以提升對基材之密合性的方法，於日本特開 2011-132532 號公報（專利文獻 3）報告指出，具有環氧基之有機聚矽氧烷的添加。然而，該方法僅有針對高溫高濕條件下之基材密合性的記載，並未進行硬化後或室溫保存下的評價。又，對於因具有環氧基之有機聚矽氧烷的添加，對剝離特性的影響亦無記載。

於日本專利 5507246 號公報（專利文獻 4），藉由添加含有烯基及矽烷醇基之液體聚有機矽氧烷、與含有環氧基之水解性矽烷的反應生成物，而改善對基材的密合性。然而，關於該方法，並未檢討因添加對剝離特性所造成的影響。

於日本專利第 5626097 號公報（專利文獻 5），添加含有烯基之低分子矽氧烷，照射紫外線後，藉由加熱使被膜硬化，藉此可於不影響剝離特性之下改善基材密合性。然而，該方法，同時需要加熱用乾燥機與 UV 照射裝置。

最近，作為剝離薄膜的性能，要求較以往產品更小的剝離力，同時於剝離薄膜的成形步驟中，即使於高溫高濕等嚴苛環境下亦可維持良好基材密合性的高耐久性。然

而，既有的剝離薄膜用組成物，愈具有小剝離力者，基材密合性有愈差的傾向，況且於更嚴苛環境下之長期密合性，可滿足要求者幾乎找不到。推測對於輕剝離化有效的材料，例如各種作為移行成分使用的材料，大部分皆以降低與基材之密合性的方式來作用，故無法實現兼顧輕剝離性與優異基材密合性。

如此，目前為止之技術，並未發現能兼顧矽酮組成物之輕剝離性與優異基材密合性的適當方法。

專利文獻 1：日本特開昭 47-32072 號公報

專利文獻 2：日本專利第 2965231 號公報

專利文獻 3：日本特開 2011-132532 號公報

專利文獻 4：日本專利第 5507246 號公報

專利文獻 5：日本專利第 5626097 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明係有鑑於上述情事所完成者，其目的在於提供一種剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其可形成對基材、特別是塑膠基材密合性亦優異、且可提供小剝離力之剝離被膜，該被膜之基材密合性，即使於高溫高濕等嚴苛環境下亦能長期維持。

再者，本發明之目的亦在於提供一種剝離紙或剝離薄膜，其形成有本發明之組成物的硬化被膜。

[解決課題之手段]

本發明人，為了達成上述目的而努力研究的結果發現，於以往之剝離薄膜用矽酮組成物，作為密合提升成分，配合具有相當於基質聚合物所含之烯基含量之 5~1000 倍之量的烯基、且不具環氧基之化合物及／或於 1 分子中具有 30 莫耳%以上之透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基的矽氧烷單位、且不具烯基之平均聚合度 2~50 之有機聚矽氧烷，藉此可得與基材之密合性優異的硬化被膜。

又，於以往之密合性改良手法，小剝離力之組成物無法得到充分的基材密合性，而本發明之組成物，可同時實現小剝離力與優異基材密合性，且亦發現該優異之基材密合性可長時間持續，而完成本發明。

藉此，本發明係提供下述所示之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物、剝離紙及剝離薄膜。

[1] 一種加成硬化型之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其含有：

(A) 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為 0.01~0.2mol/100g，25℃ 下之 30 質量%甲苯稀釋黏度為 0.01~70Pa·s 的有機聚矽氧烷：100 質量份，

(B) 作為密合提升成分之下述(B1)及／或(B2)之化合物，

(B1) 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為相當(A)成分之烯基含量之 5~1000 倍的量，且不具有環氧基，於

25℃ 下之黏度未滿 1Pa·s、或以 30 質量%甲苯稀釋黏度計未滿 0.1Pa·s 的化合物：0.1~30 質量份，

(B2) 1 分子中具有 30 莫耳%以上之具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基的矽氧烷單位，且不具烯基，平均聚合度為 2~50 的有機聚矽氧烷：0.1~20 質量份，

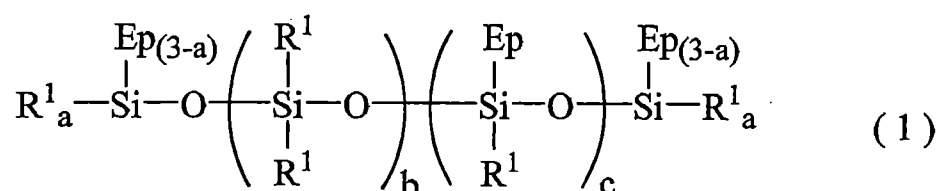
(C) 1 分子中至少具有 2 個鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷：相當於鍵結於矽原子之氫原子之莫耳數，相對於(A)成分與(B)成分之烯基莫耳數為 0.5~10 倍的量，

(D) 鉑族金屬系觸媒：觸媒量，

(E) 有機溶劑或水：0~20000 質量份。

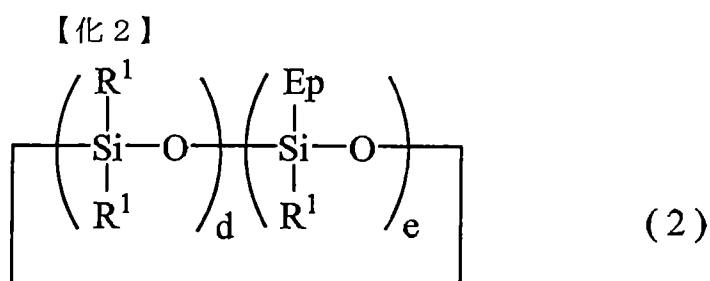
[2] 如[1]所記載之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其中，前述(B2)成分，係具有下述通式(1)或(2)所表示之直鏈狀或環狀矽氧烷構造的化合物。

【化 1】



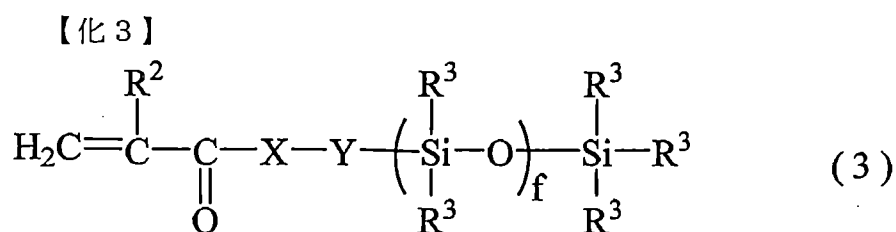
(式中，Ep 係具環氧環己基之 1 價之有機基，R¹ 為可相同或不同之不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、羥基、碳數 1~10 之烷氧基、或碳數 4~30 之烷氧矽基烷基。a 為 0~3、b 為 0~33、c 為 0~48、b+c 為 0~48 之整數，且選自滿足具有環氧環己基

之矽氧烷單位為含有 30 莫耳%以上的整數)。



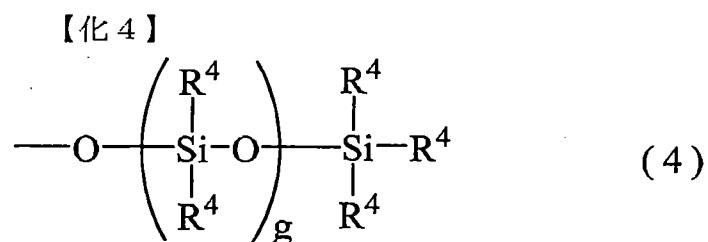
(式中，Ep、R¹ 係如上述所述，d 為 0~3、e 為 1~6、d+e 為 3~6 之整數，且選自滿足具有環氧環己基之矽氧烷單位為含有 30 莫耳%以上的整數)。

[3] 如[1]或[2]所記載之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其相對於(A)成分 100 質量份，進一步含有 0.1~20 質量份之(F)剝離力控制成分，其含有重量平均分子量為 1000~100000 之丙烯醯基-矽酮系接枝共聚物，其係將(a)具有下述通式(3)所表示之丙烯醯基及／或甲基丙烯醯基之有機聚矽氧烷化合物、與(b)於 1 分子中具有 1 個自由基聚合性基之自由基聚合性單體，進行自由基聚合所成。



[式中，R² 為氫原子或甲基，X 為選自氧原子、NH 基及硫原子之基，Y 為可存在有碳數 1~12 之氧原子之 2 價烴基，R³ 為可相同或不同之碳數 1~20 之非取代或取代之 1

價烴基、氫原子、羥基、碳數 1~10 之烷氧基、或下述通式(4)所表示之取代基。f 為 0~1000 之整數。



(式中， R^4 為可相同或不同之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、羥基、或碳數 1~10 之烷氧基。g 為 0~300 之整數)]。

[4] 一種剝離紙或剝離薄膜，其係將[1]至[3]中任一項所記載之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，塗布於紙基材或薄膜基材，使其硬化所得。

[發明的效果]

藉由本發明之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，可得輕剝離且與基材之密合性優異的非黏著性硬化被膜。於以往之密合性改良手法，無法避免對剝離特性的影響，但藉由形成有本發明之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物之硬化被膜的之剝離紙或剝離薄膜，可於大致不對剝離特性造成影響之下提升與基材的密合性。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，係加成硬化型之矽酮組成物，其係含有：

(A) 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為 $0.01\sim 0.2\text{mol}/100\text{g}$ ， 25°C 下之 30 質量%甲苯稀釋黏度為 $0.01\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的有機聚矽氧烷，

(B) 作為密合提升成分之下述(B1)及／或(B2)之化合物，

(B1) 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為相當(A)成分之烯基含量之 5~1000 倍的量，且不具有環氧基，於 25°C 下之黏度未滿 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、或以 30 質量%甲苯稀釋黏度計未滿 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的化合物，

(B2) 1 分子中具有 30 莫耳%以上之具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基的矽氧烷單位，且不具烯基，平均聚合度為 2~50 的有機聚矽氧烷，

(C) 1 分子中至少具有 2 個鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷，

(D) 鉑族金屬系觸媒，

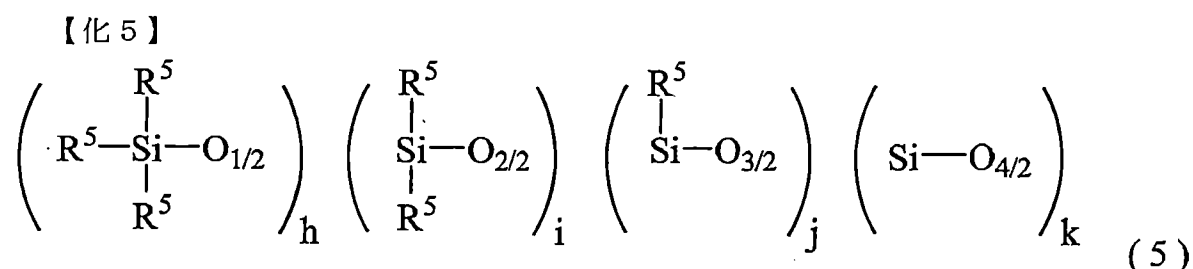
及視需要，

(E) 有機溶劑或水。

[(A)：具有烯基之有機聚矽氧烷]

本發明所使用之(A)成分，係 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為 $0.01\sim 0.2\text{mol}/100\text{g}$ ， 25°C 下之 30 質量%甲苯稀釋黏度為 $0.01\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的有機聚矽氧烷，較佳為下

述通式(5)所表示者。



上述式(5)中， R^5 係可為相同或不同之不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、或亦可存在有碳數 2~12 之氧原子之烯基， R^5 之至少 2 個為烯基。

上述不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之 1 價烴基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基等之較佳為碳數 1~6 之烷基、環己基等之較佳為碳數 5~8 之環烷基、苯基、甲苯基等之較佳為碳數 6~10 之芳基、苄基等之較佳為碳數 7~10 之芳烷基、或選自將鍵結於該等之基之碳原子之氫原子的一部分或全部以烴基、氰基、鹵素原子等取代之烴基丙基、氰基乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等的碳數 1~10 之 1 價烴基，特別是以剝離性的觀點考量，以烷基、芳基為佳，更佳為甲基、乙基、丙基、苯基。

亦可存在有碳數 2~12 之氧原子之烯基，較佳為以 $-(CH_2)_x-CH=CH_2$ (x 為 0 或 1~10 之整數) 所表示之基，具體而言，可舉例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基。又，於該亞甲基鏈亦可含有醚鍵，可舉

例如 $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等。該等之中，以乙烯基為佳。

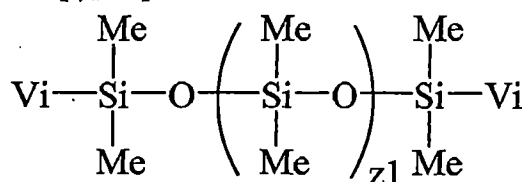
(A)成分之有機聚矽氧烷之 1 分子中之烯基為 2 個以上，當未滿 2 個時，於硬化後殘留未交聯分子的可能性高，硬化性降低而不佳。較佳為，有機聚矽氧烷每 100g 之烯基含量為 0.001~0.2 莫耳、更佳為 0.002~0.15 莫耳。當該含量未滿 0.001 莫耳時，硬化性有降低的情況，若超過 0.2 莫耳，則會有重剝離化的情形。

又，(A)成分於 25℃ 下之黏度，以 30 質量%甲苯稀釋黏度計為 0.01~70Pa·s，特佳為 30 質量%甲苯稀釋黏度為 0.01~60Pa·s、更佳為 30 質量%甲苯稀釋黏度為 0.01~50Pa·s。當未滿 0.01Pa·s 時，作成組成物時之塗布性不足，而若超過 70Pa·s 則作業性降低。又，黏度可藉旋轉黏度計測定（以下相同）。

上述式(5)中之 h、i、j、k，可由使黏度為上述範圍的正數選擇，特別是，h 為 2 以上、較佳為 2~300，i 為 100 以上、較佳為 148~19998、更佳為 198~14700 之整數，j 為 0 以上、較佳為 0~100 之整數，k 為 0 以上、較佳為 0~100 之整數， $150 \leq h + i + j + k \leq 20000$ 、較佳為 $200 \leq h + i + j + k \leq 15000$ 。

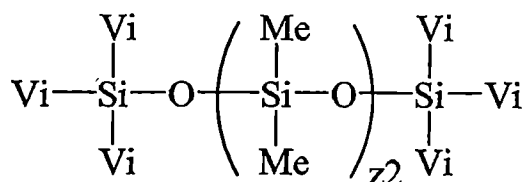
(A)成分之具體例，可舉例如以下者，但並不限定於該等。又，下述式中之 Me、Vi、Ph 係分別表示甲基、乙烯基、苯基。

【化6】



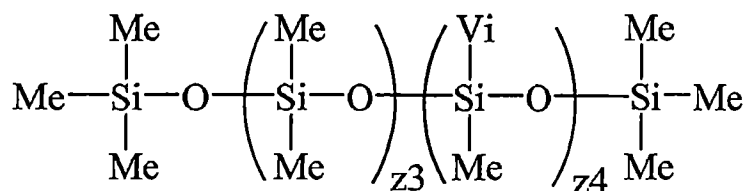
(150 ≤ z1 ≤ 500)

【化7】



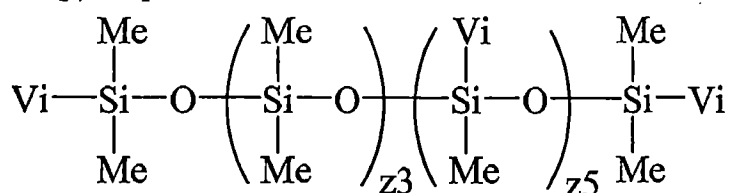
(150 ≤ z2 ≤ 1000)

【化8】



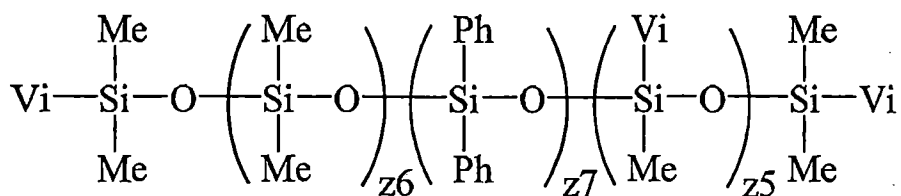
(150 ≤ z3 ≤ 1900, 2 ≤ z4 ≤ 500)

【化9】

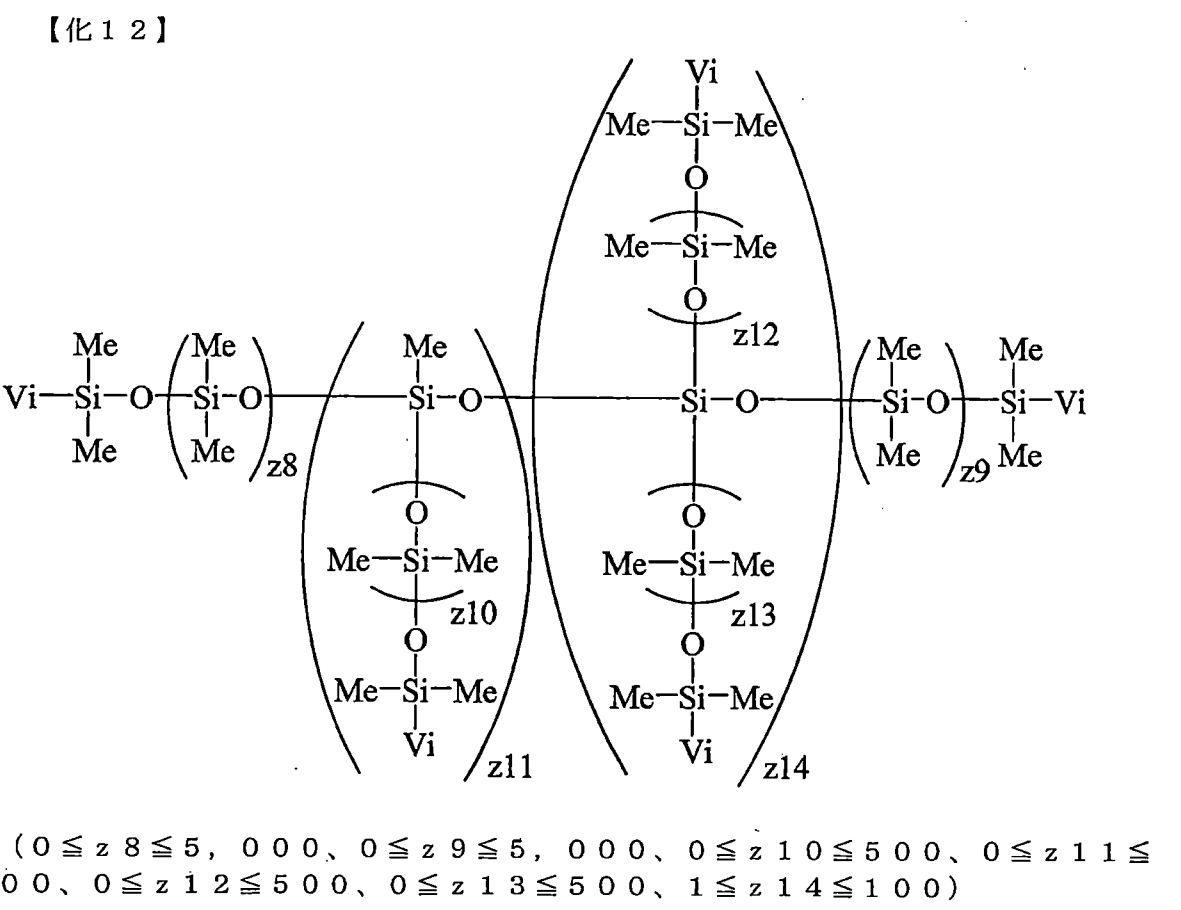
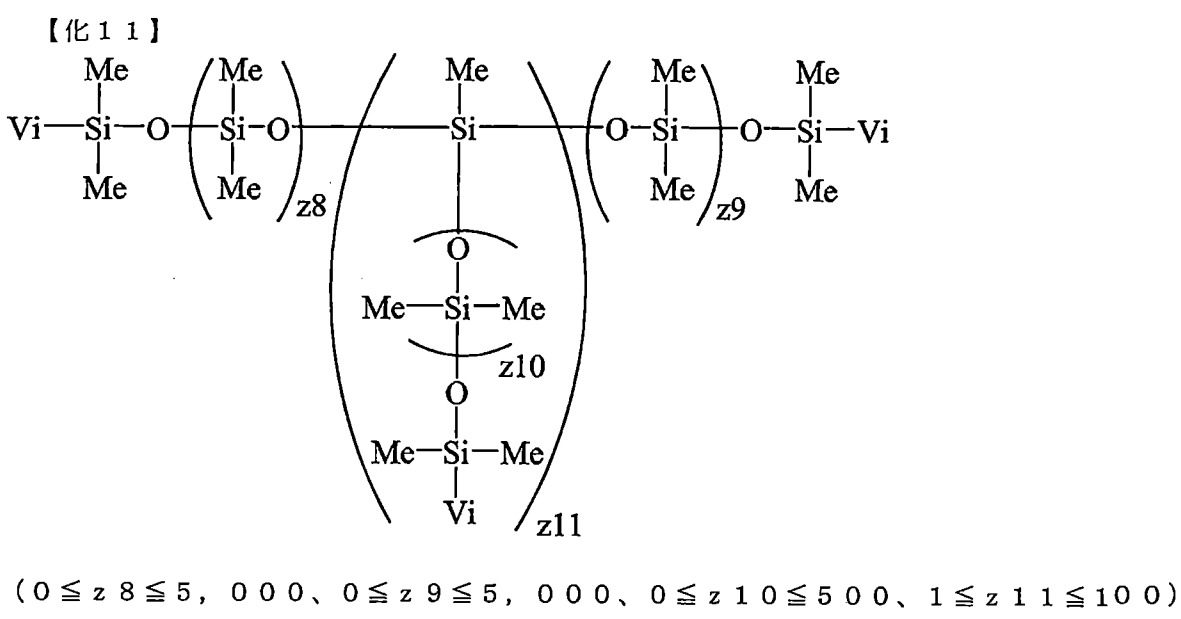


(150 ≤ z3 ≤ 1900, 1 ≤ z5 ≤ 500)

【化10】



(1 ≤ z6 ≤ 1900, 1 ≤ z7 ≤ 500, 1 ≤ z5 ≤ 500)



[(B)：密合提升成分]

本發明所使用之(B)成分，係密合提升成分，為下述(B1)及／或(B2)之化合物。

(B1)成分

(B1)成分，係 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為相當於(A)成分之烯基含量之 5~1000 倍的量，且不具有環氧基，於 25℃ 下之黏度未滿 1Pa·s、或以 30 質量%甲苯稀釋黏度計未滿 0.1Pa·s 的化合物。

(B1)成分，係作為提升組成物之硬化性及所得硬化被膜之硬化後的基材密合性而配合。藉(B1)成分之添加所得之硬化性及基材密合性提升效果，係由於與(A)成分之黏度及烯基含量之很大的差而得。(A)成分係高黏度之有機聚矽氧烷，藉由些微之交聯反應而高分子量化。因此，隨著反應的進行，組成物中之分子的移動受到限制，而殘存未反應之烯基及 SiH 基。另一方面，(B1)成分與(A)成分相比，烯基之含量較多、黏度較低。因此，組成物中之分子移動的限制小，與 SiH 基的反應性優異，故硬化性提升。又，由於殘存之 SiH 基減少，故可得輕剝離效果。再者，由於交聯反應進行而交聯密度提升，故可推測硬化後之基材密合性亦提升。

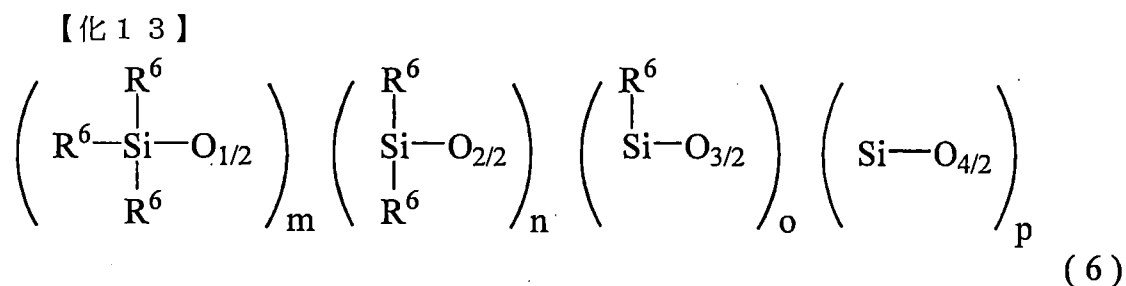
(B1)成分之 1 分子中之烯基為 2 個以上，為相當於(A)成分所含之烯基含量之 5~1000 倍的量，較佳為 10~500 倍、更佳為 15~400 倍。當未滿 5 倍時，無法得到對基材之密合效果，若超過 1000 倍，則有重剝離化的情形。

此處，(B1)成分所具有之烯基，較佳為碳數 2~12 之烯基，更佳為以 $-(CH_2)_x-CH=CH_2$ (x 為 0 或 1~10 之整數) 所表示之基，具體而言，可舉例如乙烯基、丙烯基、

丁烯基、己烯基、辛烯基、癸烯基。又，於該亞甲基鏈亦可含有醚鍵，可舉例如 $-(CH_2)_2-O-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH=CH_2$ 等。

又，(B1)成分於 25°C 下之黏度，較佳為未滿 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 30 質量%甲苯稀釋黏度為未滿 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、更佳為未滿 $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 30 質量%甲苯稀釋黏度為未滿 $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。當為 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上或 30 質量%甲苯稀釋黏度為 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上時，會有無法得到對基材之密合效果的情形。

(B1)成分，較佳為，於 1 分子中至少具有 2 個烯基、亦可含有羥基、或亦可存在有芳基、或氧原子（具有醚鍵、酯鍵等）之烴化合物、或下述通式(6)所表示之有機聚矽氧烷。



上述式(6)中， R^6 可為相同或不同之不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、或亦可存在有碳數 2~12 之氧原子之烯基， R^6 之至少 2 個為烯基。

上述不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之 1 價烴基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基等之較佳為碳數 1~6 之烷基、環己基等之較佳為碳數 5~8 之環烷基、苯基、甲苯基等之較佳為碳數 6~10 之芳基、苄基等之較

佳為碳數 7~10 之芳烷基、或選自將鍵結於該等之基之碳原子之氫原子的一部分或全部以羥基、氰基、鹵素原子等取代之羥基丙基、氰基乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等的碳數 1~10 之 1 價烴基，特別是以剝離性的觀點考量，以烷基、芳基為佳，更佳為甲基、乙基、丙基、苯基。

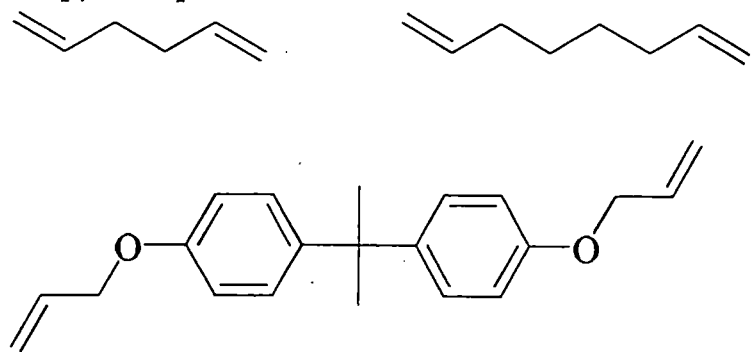
亦可存在有碳數 1~12 之氧原子之烯基，可例示如與上述之碳數 1~12 之烯基相同者。該等之中，以乙烯基為佳。

上述式(6)中之 m 、 n 、 o 、 p ，可由使黏度為上述範圍的正數選擇，特別是， m 為 2 以上、較佳為 2~100， n 為 0 以上、較佳為 0~500、更佳為 0~300、又更佳為 0~140 之整數， o 為 0 以上、較佳為 0~30 之整數， p 為 0 以上、較佳為 0~30 之整數， $2 \leq m + n + o + p \leq 502$ 、較佳為 $2 \leq m + n + o + p \leq 300$ 、更佳為 $2 \leq m + n + o + p \leq 150$ 。

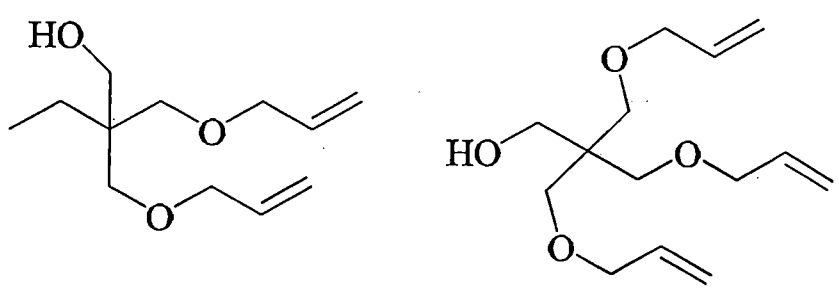
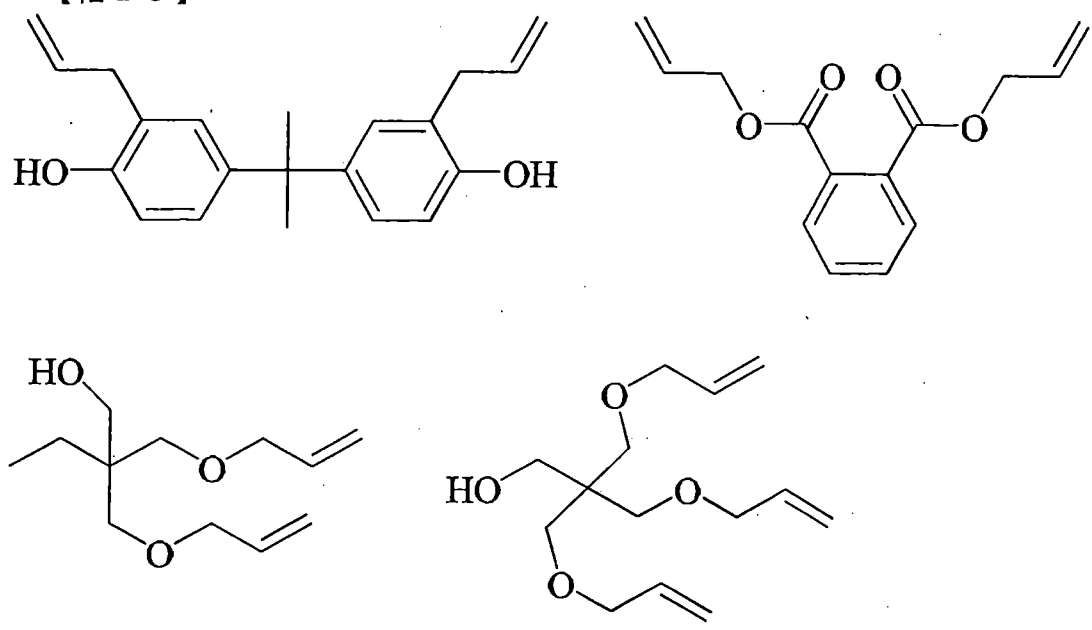
上述式(6)所表示之有機聚矽氧烷，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者。

(B1)成分之具體例，可舉例如以下者，但不限定於該等。又，下述式中 Me、Vi、Ph 係分別表示甲基、乙烯基、苯基。

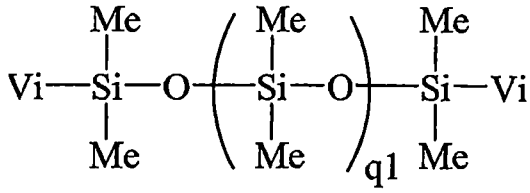
【化 1 4】



【化 1 5】

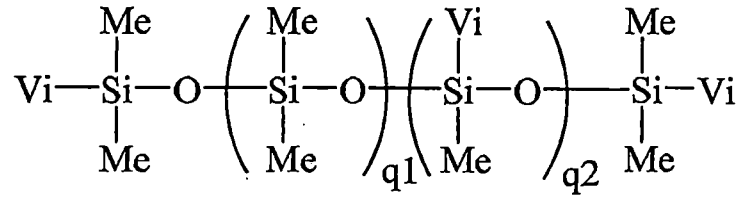


【化 1 6】

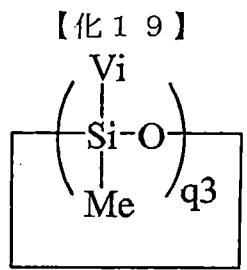
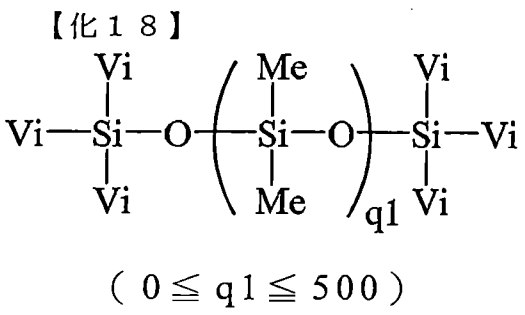


$(0 \leq q1 \leq 500)$

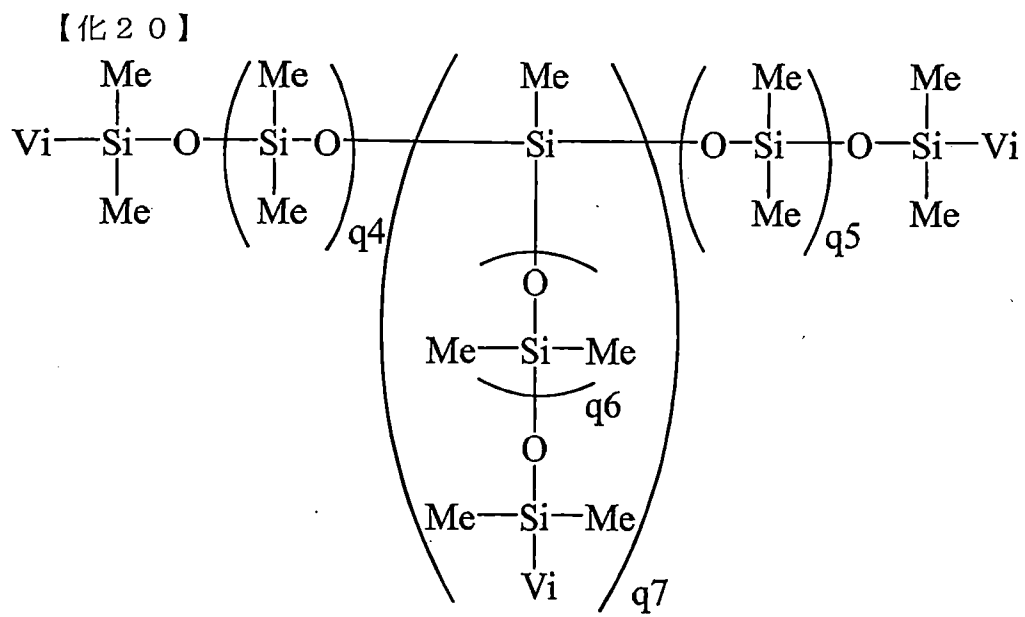
【化 1 7】



$(0 \leq q1 \leq 500, 1 \leq q2 \leq 500, 1 \leq q1 + q2 \leq 500)$

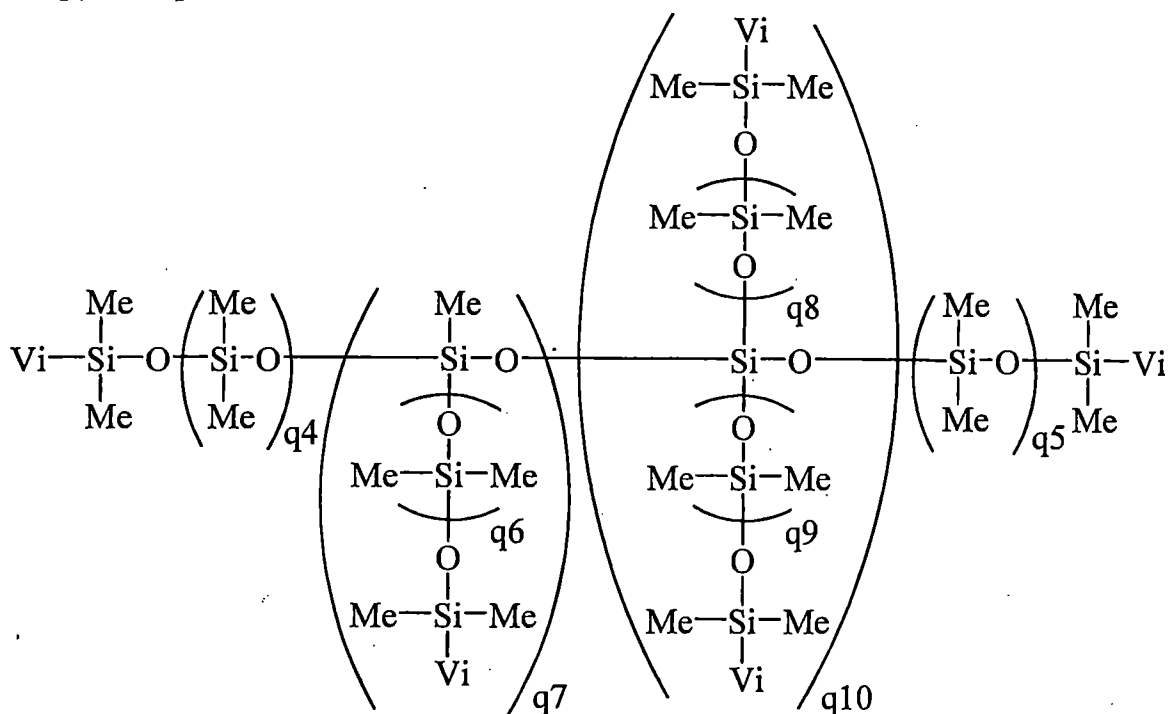


(3 ≤ q3 ≤ 6)



(0 ≤ q4 ≤ 200 、 0 ≤ q5 ≤ 200 、 0 ≤ q6 ≤ 100 、 1 ≤ q7 ≤ 30 、 2 ≤ q4 + q5 + ((q6 + 2) × q7) ≤ 500)

【化 2 1】



($0 \leq q4 \leq 200$ 、 $0 \leq q5 \leq 200$ 、 $0 \leq q6 \leq 100$ 、 $0 \leq q7 \leq 30$ 、 $0 \leq q8 \leq 100$ 、 $0 \leq q9 \leq 100$ 、 $1 \leq q10 \leq 30$ 、 $3 \leq q4 + q5 + ((q6 + 2) \times q7) + ((q8 + q9 + 3) \times q10) \leq 500$)

當配合(B1)成分時之配合量，相對於(A)成分之有機聚矽氧烷 100 質量份，為 0.1~30 質量份的範圍，較佳為 0.1~20 質量份的範圍。當未滿 0.1 質量份時，無法提升與基材的密合性，又，若超過 30 質量份，則重剝離化。

(B2)成分

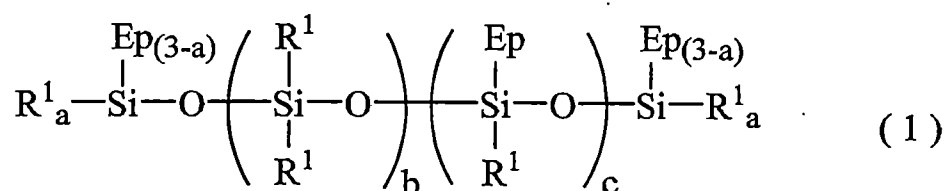
(B2)成分，係於 1 分子中含有 30 莫耳%以上之具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基的矽氧烷單位、且不具烯基之平均聚合度為 2~50 的有機聚矽氧烷。(B2)成分，係作為維持所得之硬化被膜於加熱、加濕條件下之基材密合性的成分而配合。又，平均聚合度係以凝膠滲透層析(GPC)所得之聚苯乙烯換算之重量平均聚合度。

(B2)成分之有機聚矽氧烷，係含有 30 莫耳%以上之具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基之矽氧烷單位的有機聚矽氧烷，特佳為含有 40~100 莫耳%之具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧環己基之矽氧烷單位的有機聚矽氧烷。當未滿 30 莫耳%時，無法得到對基材的密合效果。

又，(B2)成分之有機聚矽氧烷，平均聚合度為 2~50，較佳為 2~40。若平均聚合度超過 50，則無法得到對基材的密合效果、或作業性降低。

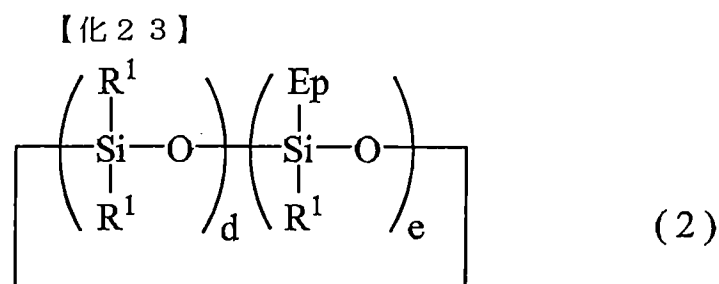
該(B2)成分之有機聚矽氧烷，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，又，亦可為該等的混合物，較佳為，具有下述式(1)或(2)所示之直鏈狀或環狀矽氧烷構造的可有機聚矽氧烷。

【化 2 2】



(式中，Ep 係具環氧環己基之 1 價之有機基， R^1 為可相同或不同之不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、羥基、碳數 1~10 之烷氧基、或碳數 4~30 之烷氧矽基烷基。a 為 0~3、b 為 0~33、較佳為 0~23、c 為 0~48、較佳為 0~38、b+c 為 0~48、較佳為 0~38 之整數，當 a 為 3 時，c 為 1 以上，當 c 為 0 時，a

未滿 3，且選自滿足具有環氧環己基之矽氧烷單位為含有 30 莫耳%以上的整數）。



（式中，Ep、R¹ 係如上述所述，d 為 0~3、e 為 1~6、d+e 為 3~6 之整數，且選自滿足具有環氧環己基之矽氧烷單位為含有 30 莫耳%以上的整數）。

上述式(1)、(2)中，作為 Ep 之具環氧環己基之 1 價之有機基，較佳為環氧環己基透過碳原子鍵結於矽原子之基，可舉例如 3,4-環氧環己基甲基、2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧基環己基)丙基，較佳為 2-(3,4-環氧環己基)乙基。

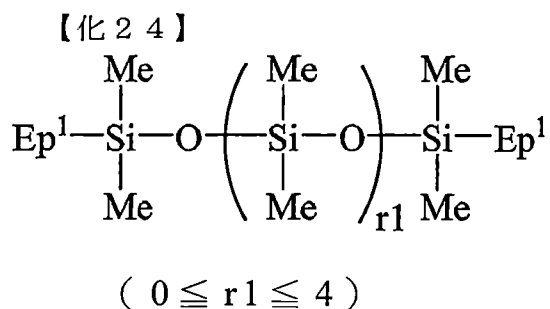
又，R¹ 為不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、羥基、碳數 1~10、較佳為 1~8 之烷氧基、或碳數 4~30、較佳為 4~25 之烷氧矽基烷基。不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基等之烷基、環己基等之環烷基、苯基、甲苯基等之芳基、苄基、苯乙基等之芳烷基、或將鍵結於該等之基之碳原子之氫原子的一部分或全部以羥基、氰基、鹵素原子等取代之羥基丙基、氰基乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等。

碳數 1~10 之烷氧基，具體而言，可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。碳數 4~30 之烷氧矽基烷基，可舉例如 2-(三甲氧基矽基)乙基、2-(三乙氧基矽基)乙基、2-(三丙氧基矽基)乙基等。該等基之中， R^1 較佳為氫原子、烷基、烷氧基、烷氧矽基烷基，更佳為碳數 1~5 之烷基。

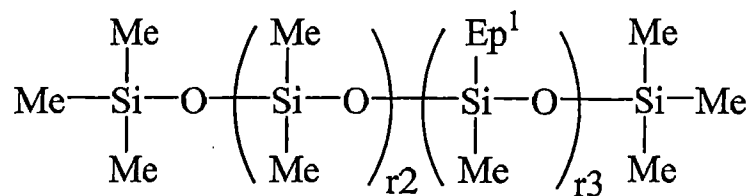
(B2)成分，若於分子中具有烯基，則硬化性降低、或無法得到對基材之密合效果。

又，(B2)成分，可藉由下述方法製得：使含有環氧環己基之烷氧矽酮單獨地或與其他烷氧矽酮等進行水解縮合的方法、於氫聚矽氧烷使用鉑化合物等觸媒使 1,2-環氧基-4-乙烯基環己烷等進行加成反應（矽氫化）的方法、將具有環氧環己基之有機聚矽氧烷於鹼性觸媒的存在下進行平衡聚合的方法等。其中，由可容易地將分子量調整至最佳範圍的觀點考量，較佳為藉由加成反應的合成。

(B2)成分的具體例，可舉例如以下者，但並不限定於該等。又，下述式中之 Me、OME、 Ep^1 係分別表示甲基、甲氧基、2-(3,4-環氧環己基)乙基。

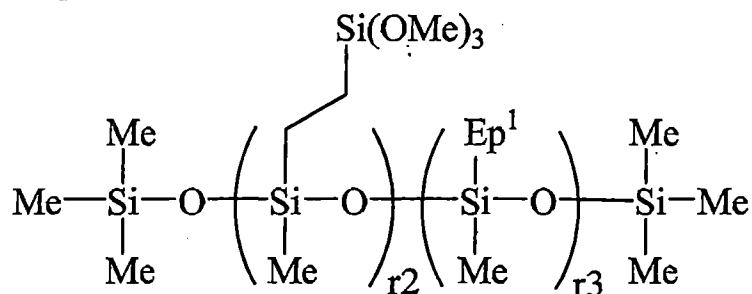


【化 2 5】



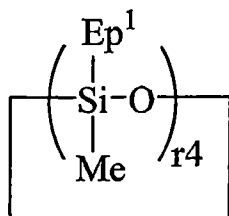
$$(0 \leq r2 \leq 33, 1 \leq r3 \leq 48, 1 \leq r2 + r3 \leq 48)$$

【化 2 6】



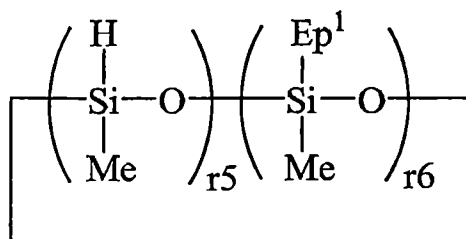
$$(0 \leq r2 \leq 33, 1 \leq r3 \leq 48, 1 \leq r2 + r3 \leq 48)$$

【化 2 7】



$$(3 \leq r4 \leq 6)$$

【化 2 8】



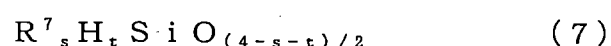
$$(1 \leq r5 \leq 3, 1 \leq r6 \leq 6, 3 \leq r5 + r6 \leq 6)$$

當配合(B2)成分時之配合量，相對於(A)成分之有機聚矽氧烷 100 質量份，為 0.1~20 質量份的範圍，較佳為

0.5~15 質量份的範圍。當未滿 0.1 質量份時，無法提升與基材的密合性，又，若超過 20 質量份，則對剝離特性造成影響、硬化被膜的強度降低。

[(C)：有機氫聚矽氧烷]

(C)成分之有機氫聚矽氧烷，係 1 分子中至少具有 2 個鍵結於矽原子之氫原子（以下，亦稱為「SiH 基」），該 SiH 基與(A)成分及(B1)成分中之烯基進行加成反應而形成硬化被膜者。該(C)成分，可舉例如下述平均組成式(7)所表示者。



上述式(7)中， R^7 可為相同或不同之不具脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之 1 價烴基，具體而言，可例示如甲基、乙基、丙基、丁基等之較佳為碳數 1~6 之烷基、環己基等之較佳為碳數 5~8 之環烷基、苯基、甲苯基等之較佳為碳數 6~10 之芳基、苄基等之較佳為碳數 7~10 之芳烷基、或將鍵結於該等之基之碳原子之氫原子的一部分或全部以羥基、氰基、鹵素原子等取代之羥基丙基、氰基乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等。其中，較佳為烷基、芳基，由提升加成反應速度的觀點考量，以甲基為更佳。

s 為 0.1~2、較佳為 0.2~1.5 之正數，t 為 0.1~3、較佳為 0.2~2 之正數，s+t 滿足 3.1 以下、特別是 0.5~2.7。

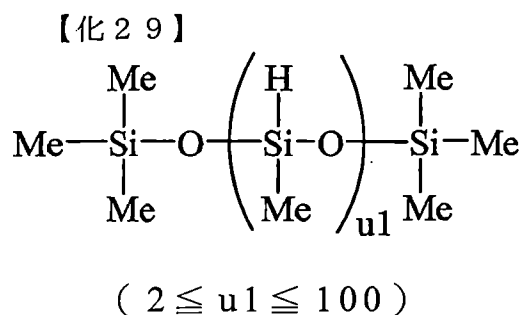
上述式(7)所表示之有機氫聚矽氧烷之例，可例示如具有 $R^7HSiO_{2/2}$ 單位（ R^7 與上述相同，以下相同）、 $HSiO_{3/2}$ 單位、及 $R^7_2HSiO_{1/2}$ 單位之至少 1 種、視情況再含有 $R^7_2SiO_{2/2}$ 單位、 $R^7_2SiO_{3/2}$ 單位及 $R^7_3SiO_{1/2}$ 單位之至少 1 種所成之聚合物或寡聚物，較佳為於 1 分子中至少具有 $R^7HSiO_{2/2}$ 單位或 $R^7_2HSiO_{1/2}$ 單位合計 2 個、較佳為 10~100 個者。又，於可得本發明效果的範圍內，亦可含有 $SiO_{4/2}$ 單位。

又，SiH 基之含量，為有機聚矽氧烷中之 0.1~3 莫耳/100g，特佳為 0.2~2 莫耳/100g。

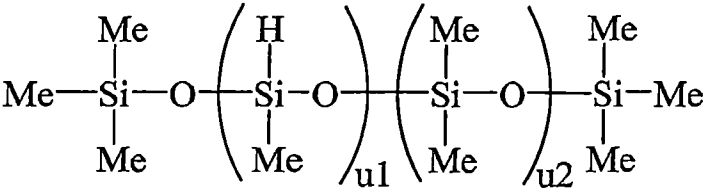
該有機氫聚矽氧烷，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，又，亦可為該等的混合物。

又，(C)成分於 25℃ 下之黏度，為 0.001~10Pa·s、特佳為 0.005~5Pa·s。黏度若過低則硬化性會降低，若過高則作業性會降低。

(C)成分之具體例，可舉例如以下者，但並不限於該等。又，下述式中之 Me、Ph 係分別表示甲基、苯基。

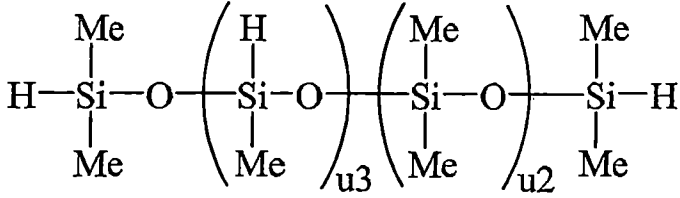


【化 3 0】



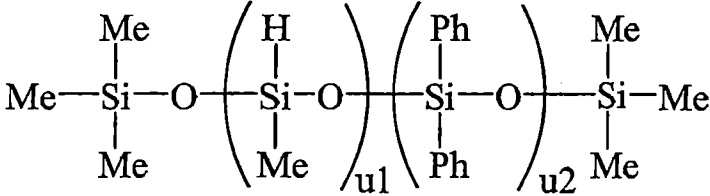
(2 ≤ u1 ≤ 100 、 1 ≤ u2 ≤ 500)

【化 3 1】



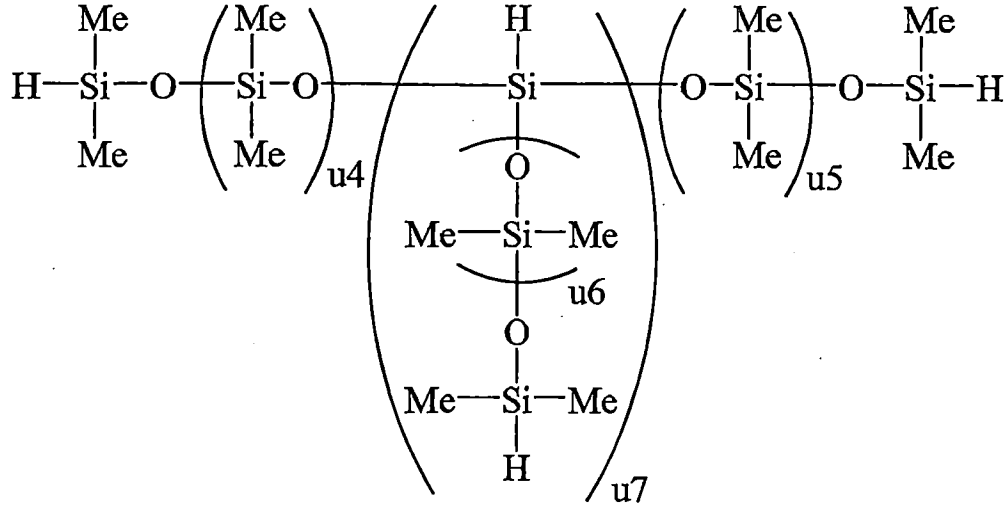
(0 ≤ u3 ≤ 98 、 1 ≤ u2 ≤ 500)

【化 3 2】



(2 ≤ u1 ≤ 100 、 1 ≤ u2 ≤ 500)

【化 3 3】



(0 ≤ u4 ≤ 200 、 0 ≤ u5 ≤ 200 、 0 ≤ u6 ≤ 100 、 1 ≤ u7 ≤

49)

(C)成分之配合量，係本(C)成分之鍵結於矽原子之氫原子數的莫耳數，相對於(A)成分與(B1)成分之烯基莫耳

數，為 0.5~10 倍、較佳為 1~5 倍之範圍的量。上述莫耳數若小於 0.5 倍則硬化性降低，而使與基材的密合性惡化，若大於 10 倍則重剝離化。又，當於(B2)成分中具有鍵結於矽原子之氫原子時，較佳為，本(C)成分與(B2)成分之鍵結於矽原子之氫原子數的莫耳數，相對於(A)成分與(B1)成分之烯基莫耳數，為 0.5~10 倍、特別是 1~5 倍之範圍的量。

再者，此時，(C)成分之配合量，由可得適度之交聯密度的觀點考量，相對於(A)成分 100 質量份以 0.1~30 質量份為佳、更佳為 0.5~15 質量份、再更佳為 0.5~10 質量份。

[(D)：鉑族金屬系觸媒]

(D)鉑族金屬系觸媒，係用以促進(A)成分及(B1)成分與(C)成分之加成反應的觸媒，只要為作為促進所謂矽氫化反應而為所屬技術領域者所周知者皆可使用。如此之鉑族金屬系觸媒，可舉例如鉑系、鈀系、銨系、釷系等之觸媒，該等之中，特佳為使用鉑系觸媒。該鉑系觸媒，可舉例如，氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液或醛溶液、氯鉑酸之各種烯烴或與乙烯矽氧烷之錯合物等。

(D)成分之配合量即為觸媒量，為了得到良好的硬化被膜，相對(A)成分質量，以鉑族金屬之質量換算為 10~1000ppm、特佳為 20~500ppm 範圍。

[(E)：稀釋用之有機溶劑或水]

於本發明之矽酮組成物，作為任意成分可配合稀釋用之有機溶劑或水。

本發明之矽酮組成物，可做成配合既定量之上述(A)~(D)成分所得之無溶劑型之組成物，亦可視需要以水稀釋成乳膠組成物、或以有機溶劑稀釋成溶劑型組成物來使用。藉由以有機溶劑或水稀釋，可得下述實用上的優點：塗布作業性的改善、塗布被膜之厚度或表面之精加工狀態等之塗布被膜狀態的改善等。

可使用之有機溶劑，可舉例如甲苯、二甲苯等芳香族烴系化合物、己烷、庚烷、異烷烴等脂肪族烴系化合物、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮等酮化合物、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯化合物、二異丙醚、1,4-二噁烷等醚化合物，只要可溶解矽酮之化合物之任一者即可。

當配合(E)成分時之配合量，相對於(A)成分 100 質量份，為 100~20000 質量份、特佳為 200~10000 質量份。當未滿 100 質量份時，會無法得到稀釋所得之優點，即使超過 20000 質量份亦無法期待上述效果的提升。

[(F)：含有丙烯鹽基-矽酮系接枝共聚物之剝離力控制成分]

(F)成分，係含有丙烯鹽基-矽酮系接枝共聚物的剝離力控制成分，藉由配合該成分可得非常小的剝離力，可提供剝離後之黏著薄片之殘留接著率高的優異剝離被膜。

本發明所使用之丙烯鹽基-矽酮系接枝共聚物，係具

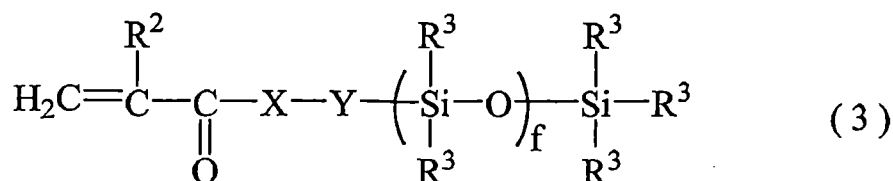
有丙烯醯基及／或甲基丙烯醯基（以下，亦稱為(甲基)丙烯醯基）之有機聚矽氧烷化合物(a)、與 1 分子中具有 1 個自由基聚合性基之自由基聚合性單體(b)自由基聚合所得之重量平均分子量為 1000~100000 的共聚物。

該共聚物之重量平均分子量，係由以甲苯作為展開溶劑之凝膠滲透層析（以下，簡稱為「GPC」）之測定結果以聚苯乙烯換算為 1000~100000、較佳為 1500~50000、更佳為 2000~30000。當重量平均分子量未滿 1000 時，殘留接著率降低，若超過 100000 則矽酮組成物之分散性降低。

[(a)成分：具有(甲基)丙烯醯基之有機聚矽氧烷化合物]、

本發明所使用有機聚矽氧烷化合物(a)，只要具有(甲基)丙烯醯基者即可，並無特別限制，但由與 1 分子中具有 1 個自由基聚合性基之自由基聚合性單體(b)之共聚合的容易度、有機聚矽氧烷化合物本身之合成的容易度、及剝離力控制成分之效果等的觀點考量，較佳為下述通式(3)所表示之自由基聚合性矽酮巨分子單體。

【化 3 4】



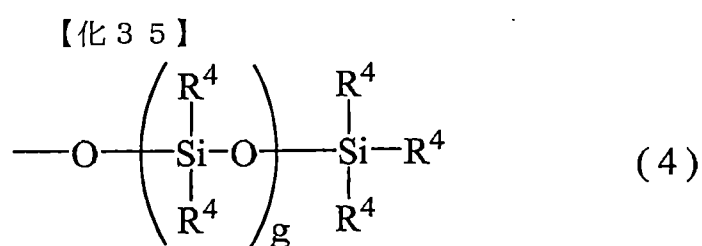
上述通式(3)中， R^2 為氫原子或甲基，X 為選自氧原

子、NH基及硫原子之2價的官能基。

Y為碳數1~12、較佳為亦可存在有1~10個氧原子之2價烴基，具體而言，可舉例如亞甲基、乙烯基、丙烯基（三亞甲基、甲基乙烯基）、丁烯基（四亞甲基、甲基丙烯基）、六亞甲基、八亞甲基等之亞烷基、伸苯基等伸芳基、該等之基之2種以上的組合（亞烷·伸芳基等）、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等。Y以乙烯基、丙烯基、丁烯基為佳。

f為0~1000、較佳為0~500、更佳為0~200之整數。

R^3 為可相同或不同之碳數1~20、較佳為1~18之非取代或取代之1價烴基、氫原子、羥基、碳數1~10、較佳為1~8之烷氧基、或下述通式(4)所表示之取代基。



（式中， R^4 為可相同或不同之碳數1~20、較佳為1~18之非取代或取代之1價烴基、氫原子、羥基、或碳數1~10、較佳為1~8之烷氧基。g為0~300之整數）。

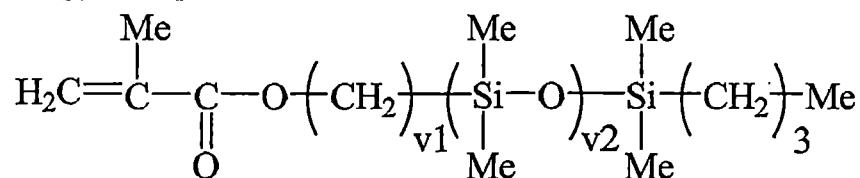
此處， R^3 、 R^4 之碳數1~20之非取代或取代之1價烴基，具體而言，可舉例如甲基、乙基、丙基、丁基等之烷

基、環己基等之環烷基、苯基、甲苯基等之芳基、苄基、苯乙基等之芳烷基、或將鍵結於該等之基之碳原子之氫原子的一部分或全部以羥基、氰基、鹵素原子等取代之羥基丙基、氰基乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等。碳數1~10之烷氧基，具體而言，可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。 R^3 較佳為烷基或芳基、更佳為碳數1~5之烷基。 R^4 較佳為烷基或芳基、更佳為碳數1~5之烷基。

g 為 0~300、較佳為 0~100、更佳為 0~50 之整數。

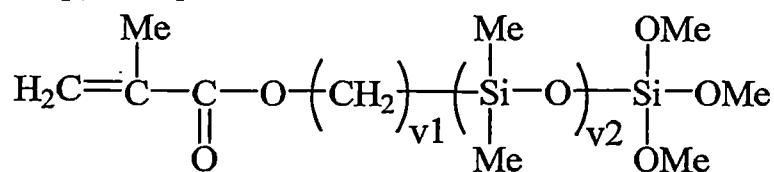
(a)成分之具體例，可舉例如以下者，但並不限定於該等。又，下述式中之 Me、OMe、Ph 係分別表示甲基、甲氧基、苯基。

【化 3 6】



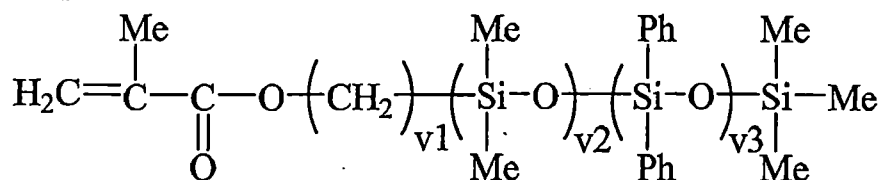
($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2 \leq 1000$)

【化 3 7】



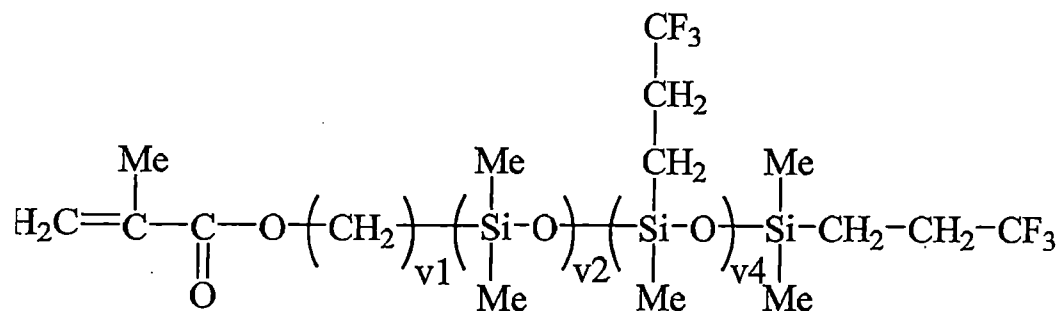
($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2 \leq 1000$)

【化 3 8】



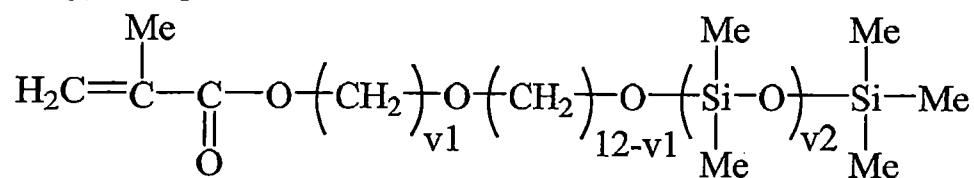
($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2 \leq 1000$ 、 $0 \leq v3 \leq 1000$ 、 $0 \leq v2+v3 \leq 1000$)

【化 3 9】



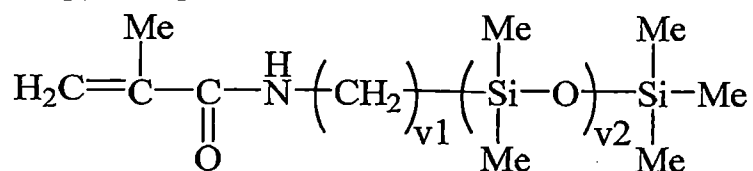
($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2 \leq 1000$ 、 $0 \leq v4 \leq 1000$ 、 $0 \leq v2+v4 \leq 1000$)

【化 4 0】



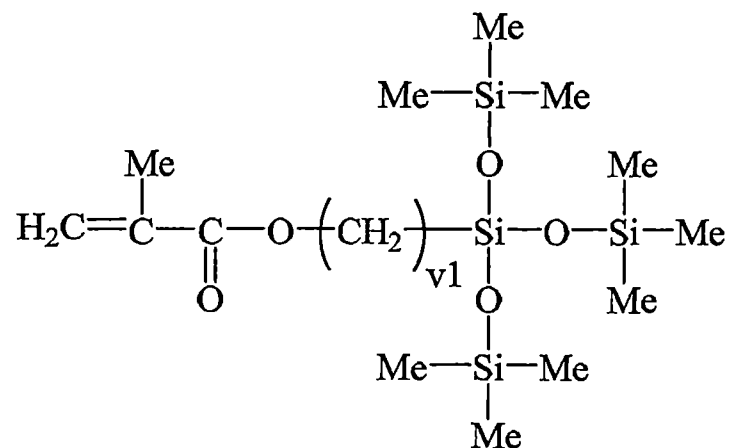
($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2 \leq 1000$)

【化 4 1】



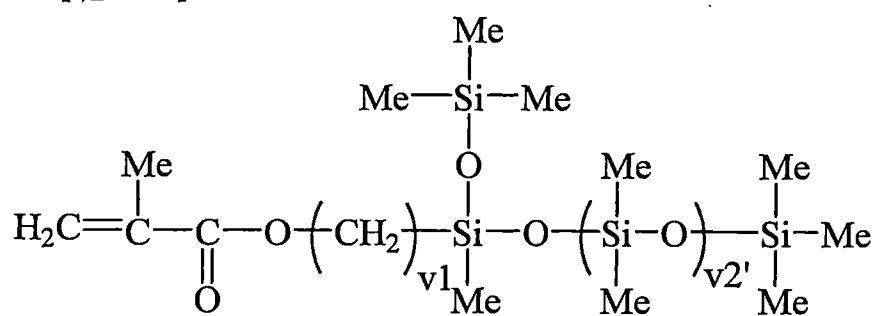
($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2 \leq 1000$)

【化 4 2】



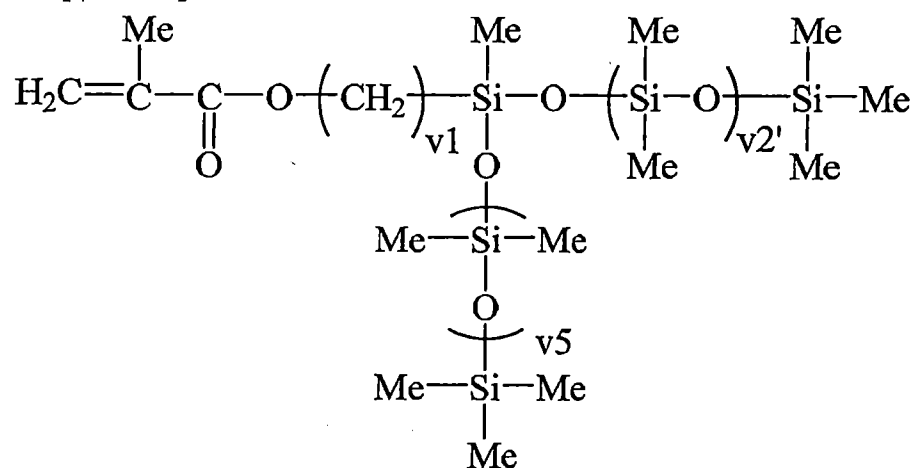
($1 \leq v1 \leq 12$)

【化 4 3】



($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2' \leq 999$)

【化 4 4】



($1 \leq v1 \leq 12$ 、 $0 \leq v2' \leq 999$ 、 $0 \leq v5 \leq 300$)

[(b)成分：自由基聚合性單體]

本發明所使用之自由基聚合性單體(b)，可單獨使用、亦可混合2種以上使用，只要為1分子中具有1個自由基聚合性基之化合物即可，並無特別限制。

(b)成分，可例示如丙烯醯基、甲基丙烯醯基、苯乙醯基、桂皮酸酯、乙烯基、烯丙基等之於1分子中具有1個自由基聚合性基的化合物，具體而言，可例示如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄

酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸三氟丙酯、(甲基)丙烯酸全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯等(甲基)丙烯酸之酯化合物類；(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 β -甲基環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基環己酯等之含有環氧基之自由基聚合性單體；(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯等之含有羥基之自由基聚合性單體； γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基二甲基甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三丁氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三異丙氧矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基三乙氧矽烷、 γ -丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧矽烷、苯乙炔基三甲氧矽烷、苯乙炔基三乙氧矽烷、 α -甲基苯乙炔基三甲氧矽烷等之自由基聚合性矽烷化合物；含有聚氧亞烷基之自由基聚合性單體；(甲基)丙烯酸甘油酯。

若考量藉剝離力控制成分所得之輕剝離效果、高殘留接著率效果，則較佳為含有碳數 1~30 之(甲基)丙烯酸烷基酯、更佳為(甲基)丙烯酸甲酯。

[(a)成分／(b)成分比]

具有(甲基)丙烯醯基之有機聚矽氧烷化合物(a)、與於 1 分子中具有 1 個自由基聚合性基之自由基聚合性單體(b)

之聚合質量比率 $[(a)/(b)]$ 較佳為 $30/70 \sim 99/1$ 之範圍內、更佳為 $40/60 \sim 97/3$ 、又更佳為 $50/50 \sim 95/5$ 。聚合質量比率 $[(a)/(b)]$ 若小於 $30/70$ 則矽酮成分減少，故於矽酮組成物之相溶性降低，剝離力控制成分有分離的情形。又，若大於 $99/1$ 則輕剝離效果會降低。

[丙烯醯基-矽酮系接枝共聚物之合成方法]

含有具(甲基)丙烯醯基之有機聚矽氧烷化合物(a)、與於1分子中具有1個自由基聚合性基之自由基聚合性單體(b)之單體原料的共聚合，係於過氧化苯甲醯、過氧化雙異苯丙基、過氧化月桂醯、過氧化-2-乙基己酸三級丁酯等之過氧化物類、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)等之偶氮系化合物等之通常的自由基聚合起始劑之存在下進行，可使用溶液聚合法、乳化聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法之任一方法。

於本發明中，該等之聚合法中，由於可容易地將丙烯醯基-矽酮系接枝共聚物之分子量調整為最佳範圍，特別以溶液聚合法為佳。於該場合所使用溶劑，可舉例如苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁酮等之酮類、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯等之酯類、乙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇等之醇類等之1種或2種以上之混合物。

聚合溫度以 $50 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍為佳、特別以 $60 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之範圍為佳。若為該溫度條件下，可以1~10小時左右完

成聚合反應。由共聚合溶液取出共聚物之方法並無特別限制，可舉例如，使溶劑蒸發的方法；於共聚合溶液添加水、甲醇等之不良溶劑，使共聚物析出、進行乾燥的方法等。

當配合(F)成分時之配合量，相對於(A)成分 100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份、更佳為 0.1~15 質量份。(F)成分若過少則輕剝離效果會變小，若過多則硬化性會降低。

[其他任意成分]

本發明之矽酮組成物，可藉由配合既定量之上述(A)~(D)成分而得，但於不損及本發明之目的、效果的範圍內亦可視需要添加其他成分。可以適當之配合量添加矽酮系剝離劑組成物所通常使用之周知者。

其他之任意成分，例如，作為適用期延長劑，可使用各種有機氮化合物、有機磷化合物、乙炔系化合物、肟化合物、有機氯化合物等周知者。可舉例如，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、苯基丁炔醇等乙炔系醇、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-1-己烯-3-炔等之乙炔系化合物、該等之乙炔系化合物與烷氧矽烷或矽氧烷或氫矽烷之反應物、四甲基乙炔基矽氧烷環狀體等之乙烯矽氧烷、苯并三唑等之有機氮化合物及其他之有機磷化合物、肟化合物、有機氯化合物等。

配合該等化合物時之配合量，只要可得良好之適用期的量即可，一般而言相對於(A)成分 100 質量份以 0.01~10

質量份、更佳為 0.05~5 質量份。

當將本發明之組成物作成乳膠組成物時，可配合界面活性劑、高分子量乳化劑，適當之配合量，相對於(A)成分 100 質量份係 0.1~10 質量份的範圍。

再者，只要為不阻礙本發明效果的範圍內，視需要亦可配合其他之任意成分之周知之抗氧化劑、顏料、安定劑、抗靜電劑、消泡劑、(B)成分以外之密合提升劑、增黏劑、二氧化矽等之無機充填劑。

剝離紙或剝離薄膜用之矽酮組成物之調製，由適用期方面考量，較佳為，事先將(A)~(C)成分及任意成分混合均勻之後，於使用前添加(D)成分的方法。

[塗布品]

將上述之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，直接、或再以上述之稀釋用溶劑或水稀釋成上述範圍後，使用藉由缺角輪塗布機、模唇塗布機、滾輪塗布機、模口塗布機、刮刀塗布機、刮板塗布機、棒塗布機、輕觸塗布機、凹版印刷塗布機、纏線棒塗布機等之塗布、網版塗布、浸漬塗布、澆鑄塗布等塗布方法，於紙、薄膜等之薄片狀基材之單面或雙面上塗布 0.01~100g/m 後，以 50~200℃ 加熱 1~120 秒鐘，藉此可於基材上形成硬化被膜。當於基材之兩面製作剝離層時，較佳為，依序於基材之單面進行硬化被膜的形成操作。

基材之例，可舉例如聚乙烯層合紙、玻璃紙、道林

紙、牛皮紙、白土塗布紙等各種塗布紙、YUPO 等合成紙、聚乙烯薄膜、CPP 或 OPP 等聚丙烯薄膜、聚對酞酸乙二酯（PET 膜）等聚酯薄膜、聚醯胺薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚乳酸薄膜、聚酚薄膜、聚碳酸酯薄膜等。為了提升該等基材與剝離層之密合性，亦可使用於基材面進行電暈處理、蝕刻處理、或者電漿處理者。又，於下述例，份係表示質量份。

[實施例]

以下，揭示合成例、實施例及比較例，以具體地說明本發明，但本發明並不限定於下述之實施例。又，於下述例中，份係表示質量份。

矽酮組成物及剝離薄膜之調製

< 使用原料 >

(A)成分

(A-1)

$(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之三乙基矽氧烷單位 0.04 莫耳%、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之甲基乙基矽氧烷單位 0.4 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 99.56 莫耳%所構成之有機聚矽氧烷

25℃ 下之 30 質量%甲苯稀釋黏度為 15Pa·s

烯基含量 = 0.01 莫耳/100g

(A-2)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之二甲基乙烯基矽氧烷單位 0.02 莫耳%、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之甲基乙烯基矽氧烷單位 3.4 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 99.58 莫耳%所構成之有機聚矽氧烷

25°C 下之 30 質量%甲苯稀釋黏度為 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$

烯基含量 = 0.04 莫耳/100g

(B)成分

(B1-1)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 單位 50 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 單位 50 莫耳%所構成之有機聚矽氧烷

25°C 下之黏度為 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$

烯基含量 = 0.55 莫耳/100g

(B1-2)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之二甲基乙烯基矽氧烷單位 10 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 90 莫耳%所構成之有機矽氧烷

25°C 下之黏度為 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$

乙烯基含量 = 0.25 莫耳/100g

(B1-3)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之二甲基乙烯基矽氧烷單位 4 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 96 莫耳%所構成之有機矽氧烷

25°C 下之黏度為 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$

烯基含量 = 0.06 莫耳/100g

(B1-4)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之二甲基乙烯基矽氧烷單位 1.5 莫耳%、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之甲基乙烯基矽氧烷單位 12.8 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 85.7 莫耳%所構成之有機聚矽氧烷

25°C 下之黏度為 0.3Pa·s

烯基含量 = 0.2 莫耳 / 100g

(B1-5)

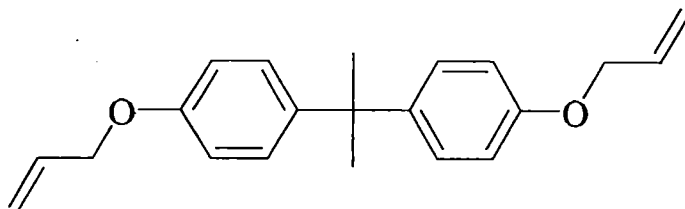
【化 4 5】



烯基含量 = 0.3 莫耳 / 100g

(B1-6)

【化 4 6】



烯基含量 = 0.7 莫耳 / 100g

(B1-7)

$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之二甲基乙烯基矽氧烷單位 1.4 莫耳%、及 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 98.6 莫耳%所構成之有機聚矽氧烷

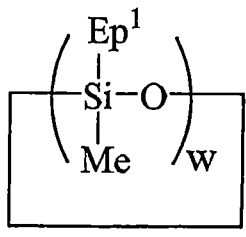
25°C 下之黏度為 0.4Pa·s

乙烯基含量 = 0.02 莫耳 / 100g

(B2-1)

下述式所表示之有機聚矽氧烷

【化 4 7】

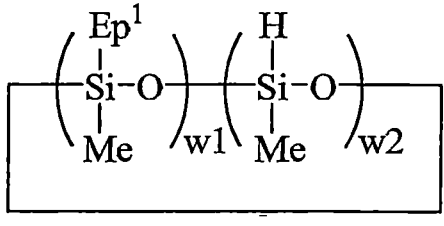


(w=4 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基 , Me 為 甲基)

(B2-2)

下 述 式 所 表 示 之 有 機 聚 矽 氧 烷

【化 4 8】

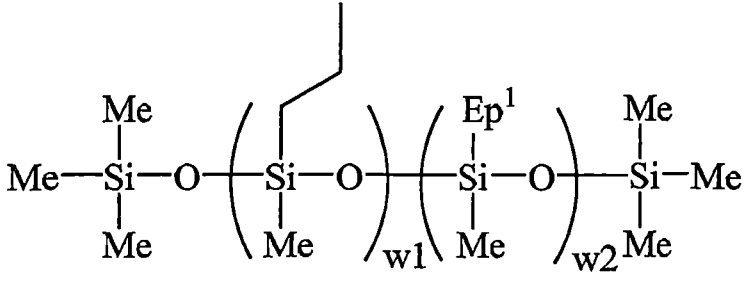


(w1=3 , w2=1 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基 , Me 為 甲基)

(B2-3)

下 述 式 所 表 示 之 有 機 聚 矽 氧 烷

【化 4 9】



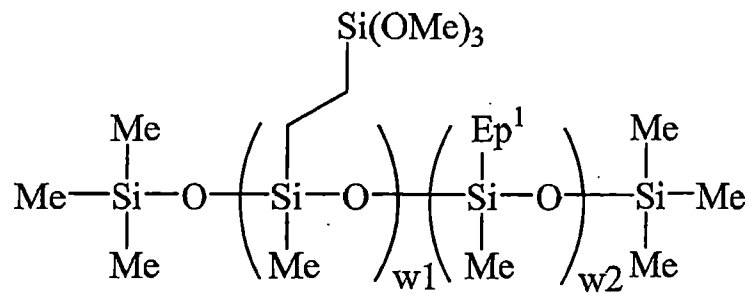
(w1=15 , w2=15 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基 , Me 為 甲基)

為甲基)

(B2-4)

下述式所表示之有機聚矽氧烷

【化50】

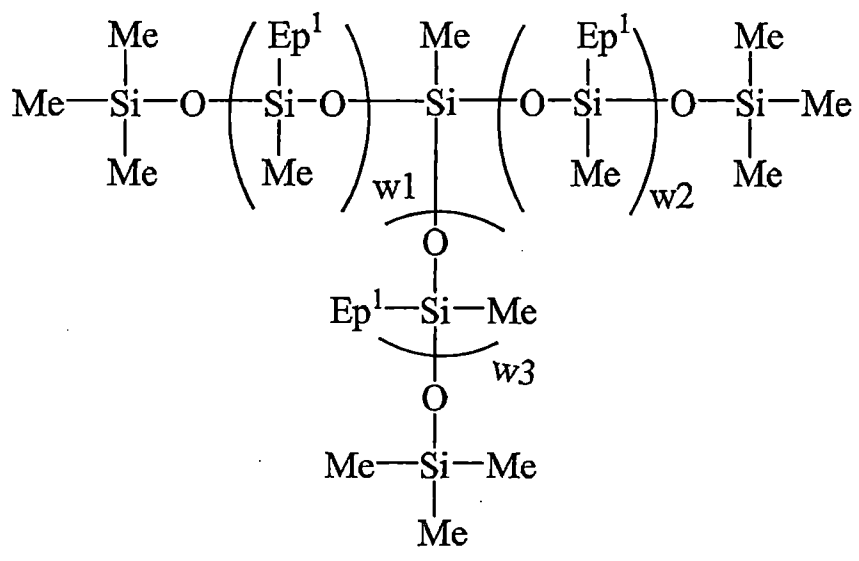


(w1=2 , w2=6 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基 , Me 為 甲基 , OMe 為 甲氧基)

(B2-5)

下述式所表示之有機聚矽氧烷

【化51】



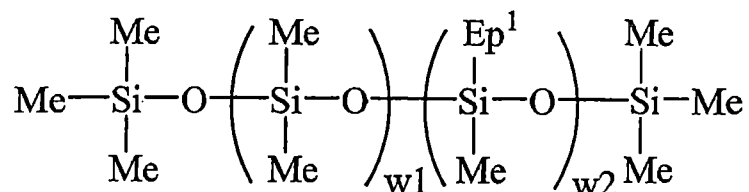
(w1=3 , w2=3 , w3=3 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙

基，Me 為甲基)

(B2-6)

下述式所表示之有機聚矽氧烷

【化 5 2】

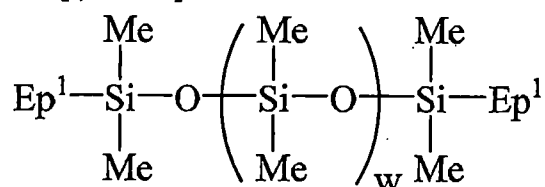


(w1=42 , w2=33 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基 , Me 為甲基)

(B2-7)

下述式所表示之有機聚矽氧烷

【化 5 3】



(w=20 , Ep¹ 為 2-(3,4-環氧基環己基)乙基 , Me 為甲基)

(B2-8)

將(CH₃)₂(OH)SiO_{1/2} 所表示之矽烷醇末端矽氧烷單位 20 莫耳%、(CH₃)(CH₂=CH)SiO_{2/2} 所表示之甲基乙烯基矽氧烷單位 40 莫耳%、及(CH₃)₂SiO_{2/2} 所表示之二甲基矽氧烷單位 40 莫耳%所構成之 25℃ 下之黏度為 20mm²/s 之有機聚矽氧烷 43 質量%、與 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲

氧矽烷 57 質量%，於矽醇鉀的存在下，以 100℃ 反應 1 小時所得之含有環氧基之有機聚矽氧烷

25℃ 下之黏度為 0.6Pa·s

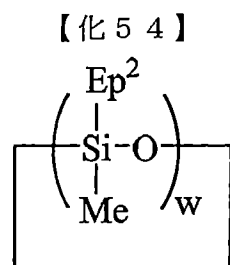
乙烯基含量 = 0.02 莫耳 / 100g

平均聚合度 20

具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧基環己基之矽氧烷單位 40 莫耳%

(B2-9)

下述式所表示之有機聚矽氧烷



(w=4, Ep² 為 3-環氧丙氧基丙基, Me 為甲基)

(B2-10)

將 3-環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷 99.98 質量%、與水 0.02 質量%於鹽酸的存在下，以 100℃ 反應 5 小時所得之局部水解縮合的含環氧基之矽氧烷寡聚物

25℃ 下之黏度為 0.01Pa·s

平均聚合度 3

具有透過碳原子鍵結於矽原子之環氧基之矽氧烷單位 100 莫耳%

(C)成分

(C-1)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之三甲基矽氧單位 2 莫耳%、
 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 所表示之甲基氫矽氧烷單位 68 莫耳%、及
 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所表示之二甲基矽氧烷單位 30 莫耳%所構成
 之有機氫聚矽氧烷

25°C 下之黏度為 0.1Pa·s

SiH 含量 = 1.1 莫耳 / 100g

(C-2)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之三甲基矽氧單位 5 莫耳%、及
 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 所表示之甲基氫矽氧烷單位 95 莫耳%所構成
 之有機氫聚矽氧烷

25°C 下之黏度為 0.02Pa·s

SiH 含量 = 1.5 莫耳 / 100g

(D)成分

作為觸媒之鉑-乙烯基矽氧烷錯合物

(E)成分

甲苯與己烷之質量比 1:1 混合溶劑

(F)成分

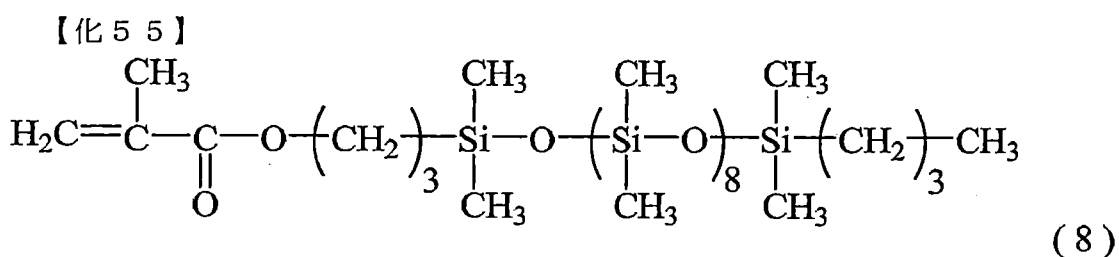
(F-1)

剝離力控制成分：下述合成例 1 所得之丙烯酸-矽酮
 系接枝聚合物

[合成例 1]

於具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下裝置之玻
 璃製反應裝置，裝填甲苯 30.0 份，加熱至 90~100°C 後，

於氮氣通氣下，將下述式(8)所表示之自由基聚合性矽酮巨分子單體 55.7 份 (0.067mol)、甲基丙烯酸甲酯 9.8 份 (0.098mol)、過氧化-2-乙基己酸三級丁酯 2.5 份 (0.012mol) 及甲苯 51.8 份之混合物以 4 小時滴下。再以 90~100℃ 聚合 2 小時後，加入過氧化-2-乙基己酸三級丁酯 0.4 份 (0.002mol)，進行聚合 2 小時。接著，於真空乾燥基中，以 150℃ /10mmHg 之條件乾燥，製得丙烯酸-矽酮系接枝共聚物。以 GPC 所得之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 12000。



(G 成分)

適用期延長劑：3-甲基-1-丁炔-3-醇

< 實施例 1~15、比較例 1~8 >

使用上述所示之(A)~(E)及(G)成分作為原料，藉以下步驟調製成塗布組成物。

依據表 1 之配合比取(A)~(C)成分至燒瓶內，添加(E)成分 3200 份、(G)成分 3 份，攪拌使其溶解。於所得之溶液，以使相對於(A)成分之以鉑質量換算為 100ppm 的方式添加(D)成分，攪拌混合以製得塗布用之組成物。使用該

組成物以後述之方法製作塗布品並進行評價。

< 評價 >

[硬化性（硬化後之密合性）]

將所得之組成物，使用棒塗布機以固體成分 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 塗布於厚度 $38\mu\text{m}$ 之 PET 薄膜上，於 100°C 之熱風式乾燥機中加熱既定秒數以形成剝離劑層。以手指摩擦該剝離劑層 10 次之後，以目視觀察有無起霧及脫落，以以下述之基準進行評價。

A：30 秒時未見起霧及脫落

B：30 秒時可見起霧及脫落但於 40 秒時未見

C：40 秒時可見起霧及脫落但於 50 秒時未見

D：於 50 秒時可見起霧及脫落

[剝離力]

將所得之組成物，使用棒塗布機以固體成分 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 塗布於厚度 $38\mu\text{m}$ 之 PET 薄膜上，於 120°C 之熱風式乾燥機中加熱 40 秒鐘以形成剝離劑層，依據 FINAT 法，以以下步驟進行評價。

於剝離劑層之表面貼合寬度 25mm 膠帶（Tesa7475 膠帶，Tesa Tape. Inc 製商品名），於 70°C 之乾燥機中施加 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 之荷重進行加熱處理 20 小時。空氣冷卻 30 分鐘左右後，使用拉伸試驗機（股份有限公司島津製作所製 DSC-500 型試驗機）以 180° 之角度、剝離速度 $0.3\text{m}/$

分，拉伸 Tesa7475 膠帶，測定剝離所需要之力（N/25mm）。

[殘留接著率]

與上述剝離力評價同樣地形成剝離劑層，於剝離劑層之表面貼合寬度 25mm 聚酯膠帶（NITTO31bB，日東電工(股)製商品名），於 70℃ 之乾燥機中施加 20g/cm² 之荷重進行加熱處理 20 小時。之後，由剝離劑層將聚酯膠帶剝離，將該聚酯膠帶貼合至 SUS 不鏽鋼板。接著，使用拉伸試驗機，由 SUS 不鏽鋼板將聚酯膠帶剝離，測定剝離力 F。

又，取代剝離劑層，將聚酯膠帶貼合於四氟乙烯板，進行同樣的處理，測定剝離力 F₀。

而藉（剝離力 F／剝離力 F₀）×100(%)之式，求出殘留接著率。

[密合性]

與上述剝離力評價同樣地形成剝離劑層，以 25℃、50%RH 保管一週，亦以 60℃、90%RH 保管一週。以手指摩擦該剝離劑層 10 次之後，以目視觀察有無起霧及脫落，以以下述之基準進行評價。

A：未見起霧及脫落

B：可見些微之起霧及脫落

C：可見起霧及脫落

【表 1】

	A	B		C	硬化性	剝離力 (N/25mm)	殘留接著率 (%)	密合性		烯基含量 B/A	H/Vi莫耳數 (C+B2)/ (A+B)
		B1	B2					25℃, 50%RH	60℃, 90%RH		
實施例 1	A-1 100份	B1-1 0.83份	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.25	95	A	A	55.0	1.7
實施例 2	A-1 100份	B1-2 1.8份	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.26	95	A	A	25.0	1.7
實施例 3	A-1 100份	B1-3 7.6份	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.25	98	A	A	6.0	1.7
實施例 4	A-1 100份	B1-4 2.3份	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.25	97	A	A	20.0	1.7
實施例 5	A-1 100份	B1-5 0.35份	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.26	96	A	A	130.0	1.7
實施例 6	A-1 100份	B1-6 0.63份	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.25	94	A	A	70.0	1.7
實施例 7	A-1 100份	B1-1 0.83份	B2-2 3.3份	C-1 2.2份	A	0.28	98	A	A	55.0	2.0
實施例 8	A-1 100份	B1-1 0.83份	B2-3 3.3份	C-1 2.2份	A	0.25	98	A	A	55.0	1.7
實施例 9	A-1 100份	B1-1 0.83份	B2-5 3.3份	C-1 2.2份	A	0.26	98	A	A	55.0	1.7
實施例 10	A-1 100份	B1-1 0.83份	—	C-1 2.2份	A	0.24	96	A	B	55.0	1.7
實施例 11	A-1 100份	B1-6 0.63份	—	C-1 2.2份	A	0.24	95	A	B	70.0	1.7
實施例 12	A-1 100份	—	B2-1 3.3份	C-1 2.2份	A	0.31	97	A	A	—	2.4
實施例 13	A-1 100份	—	B2-4 3.3份	C-1 2.2份	A	0.30	98	A	A	—	2.4
實施例 14	A-1 100份	—	B2-5 3.3份	C-1 2.2份	A	0.29	98	B	A	—	2.4
比較例 1	A-1 100份	—	—	C-1 2.2份	A	0.27	100	B	C	—	2.4
比較例 2	A-1 100份	B1-7 20.0份	—	C-1 2.2份	A	0.23	98	B	C	2.0	1.7
比較例 3	A-1 100份	—	B2-6 3.3份	C-1 2.2份	A	0.28	97	B	C	—	2.4
比較例 4	A-1 100份	—	B2-7 3.3份	C-1 2.2份	A	0.27	97	B	C	—	2.4
比較例 5	A-1 100份	—	B2-8 3.3份	C-1 2.2份	C	0.24	99	A	A	20.0	1.5
比較例 6	A-1 100份	—	B2-9 3.3份	C-1 2.2份	A	0.28	98	B	C	—	2.4
比較例 7	A-1 100份	—	B2-10 3.3份	C-1 2.2份	A	0.27	96	B	C	—	2.4
實施例 15	A-2 100份	B1-1 4.8份	B2-1 3.3份	C-2 5.3份	A	0.73	94	B	A	13.8	1.2
比較例 8	A-2 100份	—	—	C-2 5.3份	A	0.88	99	B	C	—	2.0

< 實施例 16~19、比較例 9~11 >

使用上述所示之(A)~(G)成分作為原料，藉以下步驟調製成塗布組成物。

依據表 2 之配合比取 (A)~(C)成分及 (F)成分至燒瓶內，添加 (E)成分 3200 份、(G)成分 3 份，攪拌使其溶解。於所得之溶液，以使相對於 (A)成分之以鉑質量換算為 100ppm 的方式添加 (D)成分，攪拌混合以製得塗布用之組成物。使用該組成物以前述之方法製作塗布品並進行評價。

【表 2】

	A	B		C	F	硬化性	剝離力 (N/25mm)	殘留接著率 (%)	密合性		烯基含量 B/A	H/Vi 莫耳數 C/(A+B)
		B1	B2						25℃, 50%RH	60℃, 90%RH		
實施例 16	A-1 100份	B1-1 1.89份	B2-1 5.0份	C-1 2.2份	F-1 5.0份	A	0.18	90	A	A	55.0	1.2
實施例 17	A-1 100份	B1-6 1.50份	B2-1 5.0份	C-1 2.2份	F-1 5.0份	A	0.17	90	A	A	70.0	1.2
實施例 18	A-1 100份	—	B2-1 5.0份	C-1 2.2份	F-1 5.0份	A	0.21	90	B	A	—	2.4
實施例 19	A-1 100份	B1-1 1.89份	—	C-1 2.2份	F-1 5.0份	A	0.13	89	B	C	55.0	1.2
比較例 9	A-1 100份	—	—	C-1 2.2份	F-1 5.0份	D	0.17	92	C	C	—	2.4
比較例 10	A-1 100份	—	B2-8 5.0份	C-1 2.2份	F-1 5.0份	C	0.15	89	B	A	20.0	1.2
比較例 11	A-1 100份	—	B2-10 5.0份	C-1 2.2份	F-1 5.0份	D	0.18	91	C	C	—	2.4

申請專利範圍

1. 一種加成硬化型之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其特徵係含有：

(A) 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為 $0.01\sim 0.2\text{mol}/100\text{g}$ ， 25°C 下之 30 質量%甲苯稀釋黏度為 $0.01\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的有機聚矽氧烷：100 質量份，

(B) 作為密合提升成分之下述(B1)及／或(B2)之化合物，

(B1) 1 分子中至少具有 2 個烯基，烯基含量為相當(A)成分之烯基含量之 5~1000 倍的量，且不具有環氧基，於 25°C 下之黏度未滿 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、或以 30 質量%甲苯稀釋黏度計未滿 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的化合物：0.1~30 質量份，

(B2) 1 分子中具有 30 莫耳%以上之具有透過碳原子鍵結於矽原子的環氧環己基的矽氧烷單位，且不具烯基，平均聚合度為 2~50 的有機聚矽氧烷：0.1~20 質量份，

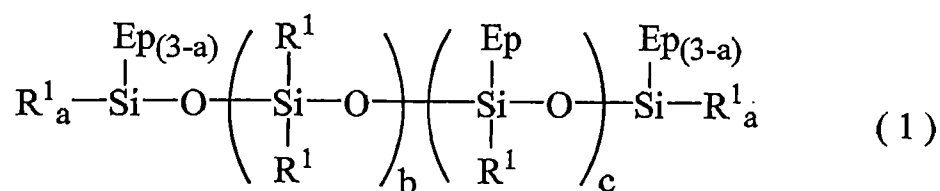
(C) 1 分子中至少具有 2 個鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷：相當於鍵結於矽原子之氫原子之莫耳數，相對於(A)成分與(B)成分之烯基莫耳數為 0.5~10 倍的量，

(D) 鉑族金屬系觸媒：觸媒量，

(E) 有機溶劑或水：0~20000 質量份。

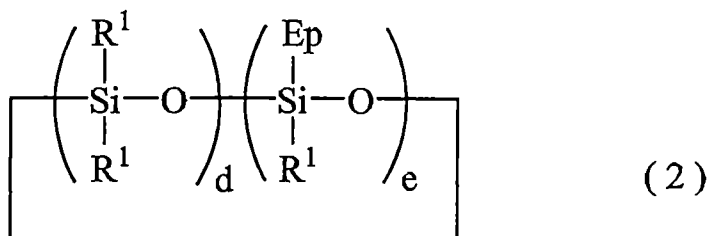
2. 如請求項 1 之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其中，前述(B2)成分，係具有下述通式(1)或(2)所表示之直鏈狀或環狀矽氧烷構造的化合物；

【化 5 6】



(式中，Ep 係具環氧環己基之 1 價之有機基， R^1 為可相同或不同之不具脂肪族不飽和鍵之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、羥基、碳數 1~10 之烷氧基、或碳數 4~30 之烷氧矽基烷基；a 為 0~3、b 為 0~33、c 為 0~48、b+c 為 0~48 之整數，且選自滿足具有環氧環己基之矽氧烷單位為含有 30 莫耳%以上的整數)；

【化 5 7】



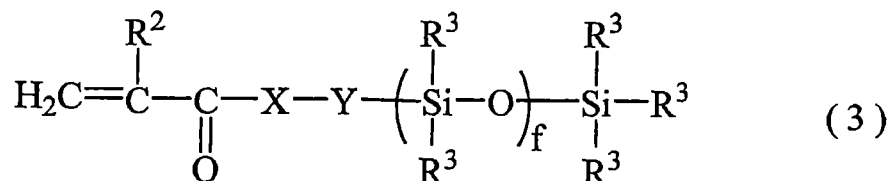
(式中，Ep、 R^1 係如上述所述，d 為 0~3、e 為 1~6、d+e 為 3~6 之整數，且選自滿足具有環氧環己基之矽氧烷單位為含有 30 莫耳%以上的整數)。

3. 如請求項 1 或 2 之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，其相對於(A)成分 100 質量份，進一步含有 0.1~20 質量份之

(F)剝離力控制成分，其含有重量平均分子量為 1000~100000 之丙烯醯基-矽酮系接枝共聚物，其係將(a)

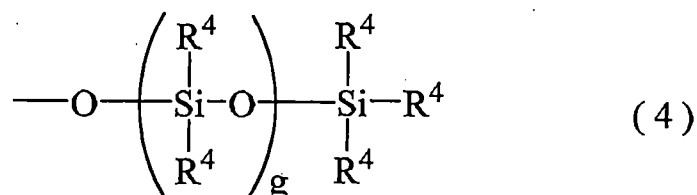
具有下述通式(3)所表示之丙烯鹽基及／或甲基丙烯鹽基之有機聚矽氧烷化合物、與(b)於 1 分子中具有 1 個自由基聚合性基之自由基聚合性單體，進行自由基聚合所成；

【化 5 8】



[式中， R^2 為氫原子或甲基， X 為選自氧原子、 NH 基及硫原子之基， Y 為可存在有碳數 1~12 之氧原子之 2 價烴基， R^3 為可相同或不同之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、烴基、碳數 1~10 之烷氧基、或下述通式(4)所表示之取代基； f 為 0~1000 之整數；

【化 5 9】



(式中， R^4 為可相同或不同之碳數 1~20 之非取代或取代之 1 價烴基、氫原子、烴基、或碳數 1~10 之烷氧基； g 為 0~300 之整數)]。

4. 一種剝離紙或剝離薄膜，其特徵係將請求項 1 至 3 中任一項之剝離紙或剝離薄膜用矽酮組成物，塗布於紙基材或薄膜基材，使其硬化所得。