(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0127414
(43) 공개일자 2024년08월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/00* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01) *C09J 183/06* (2006.01)
C09J 7/30 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7024421
(22) 출원일자(국제) 2022년12월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/046170
(87) 국제공개번호 WO 2023/120356
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-210695 2021년12월24일 일본(JP)

(71) 출원인
다우 도레이 캄파니 리미티드
일본 1408617 도쿄 시나가와-구 히가시-시나가와 2-초메 2-24
(72) 발명자
요코우치 유키
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간, 2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드
이무라 토모히로
일본 2990108 치바 이치하라-시, 치구사카이간, 2-2, 씨/오 다우 도레이 캄파니 리미티드
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 이를 포함하는 점착제 조성물**

(57) 요 약

[과제] 가고정 등의 공정에서 강한 초기 점착력을 가지며, 그 후 공정에서는 용이하게 기재로부터 박리 가능한 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 그의 사용 방법을 제공한다. [해결 수단] (A) 특정의 (메타)아크릴기를 함유하는 규소 원자 결합 관능기(R^A), 및 알케닐기를 함유하는 수지상 오가노실록산 구조 인자와 쇄상 오가노폴리실록산 구조 인자를 포함하는 오가노실록산 성분, (B) 분자 내에 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분, (C) 광라디칼 중합 개시제를 함유하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 그의 사용.

(52) CPC특허분류
C08G 77/70 (2013.01)
C08L 83/06 (2013.01)
C09J 183/04 (2013.01)
C09J 183/06 (2013.01)
C09J 7/30 (2018.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 이하의 (A1) 성분~(A3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 (메타)아크릴기 함유 오가노실록산 성분 100 질량부

(A1): $R^{A}_{a}R^{B}_{(3-a)}SiO_{1/2}$($R^{A}$는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고, R^{B}는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이고, a는 1~3의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위), $R^{B'}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B'}$는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, $R^{B'}$의 적어도 1개는 알케닐기이다)로 표시되는 실록산 단위(M^{Alk} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 수지상 오가노실록산 블록 X와, $\{R^{C}_{2}SiO_{2/2}\}_{\beta}$($R^{C}$는 1가 유기기이고, β는 2 이상의 수)로 표시되는 실록산 단위를 갖는 쇄상 오가노실록산 블록 Y를 가지며, 또한 분자 내에 적어도 1개의 알케닐기를 갖는, 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머

(A2): 이하의 (A2-1) 성분과 (A2-2) 성분을 질량비 1:99~80:20으로 혼합한 오가노실록산 혼합물:

(A2-1) $R^{A}_{a}R^{B}_{(3-a)}SiO_{1/2}$($R^{A}$는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고, R^{B}는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이고, a는 1~3의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위), $R^{B'}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B'}$는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, $R^{B'}$의 적어도 1개는 알케닐기이다)로 표시되는 실록산 단위(M^{Alk} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 수지상 오가노폴리실록산

(A2-2) 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산

(A3): 이하의 (A3-1)~(A3-3) 성분을 혼합한 오가노실록산 혼합물:

(A3-1) $R^{A}_{a}R^{B}_{(3-a)}SiO_{1/2}$($R^{A}$는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고, R^{B}는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이고, a는 1~3의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 수지상 오가노실록산

(A3-2) $R^{B'}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B'}$는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, $R^{B'}$의 적어도 1개는 알케닐기이다)로 표시되는 실록산 단위(M^{Alk} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 알케닐기를 갖는 수지상 오가노폴리실록산

(A3-3) 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산

(B) 분자 내에 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분 1~50 질량부

(C) 광라디칼 중합 개시제 0.1~10 질량부

를 함유하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로, (D) 분자 내에 1개 이상의 알케닐기를 함유하여 이루어지며, $R_{3}SiO_{1/2}$(식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 함유하여 이루어지고, Q 단위 1몰에 대한 M 단위의 물질량비가 0.5~2.0의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지 0~50 질량부

를 포함하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로, (E) 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산 및 (F) 하이드로실릴화 반응 촉매를 함유하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분의 적어도 일부가, (A1-1) 상기 수지상 오가노실록산 블록 X와 상기 쇄상 오가노실록산 블록 Y를 구성하는 규소 원자 사이가 실록산 결합 또는 실알킬렌 결합에 의해 연결된 구조를 갖는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분의 적어도 일부가, (A1-2) $R^{B''}_3SiO_{1/2}$($R^{B''}$는 알킬기 또는 페닐기)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 상기 M^{RA} 단위, M^{A1k} 단위 및 Q 단위를 함유하여 이루어지고, Q 단위 1몰에 대한 M 단위, M^{RA} 단위 및 M^{A1k} 단위의 물질량의 합이 0.5~2.0몰의 범위에 있는 수지상 오가노실록산 블록 X를 포함하는 것을 특징으로 하는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분의 적어도 일부가, (A1-1-1) 상기 수지상 오가노실록산 블록 X와, $\{R^{C}_2SiO_{2/2}\}_{\beta 1}$($R^{C}$는 1가 유기기이고, β1은 5~5000의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위를 갖는 쇄상 오가노실록산 블록 Y로 이루어지며, 또한 블록 X와 블록 Y가 규소 원자간의 실록산 결합에 의해 연결된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 7

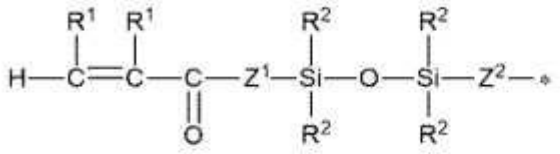
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분의 적어도 일부가, (A1-3) Q 단위 1몰에 대한 M^{RA} 단위의 물질량이 0.02~0.50몰의 범위에 있는 수지상 오가노실록산 블록 X를 포함하는 것을 특징으로 하는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분 중의 규소 원자 결합 관능기 R^{A}가 하기 일반식 (1)로 표시되는 관능기인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

일반식 (1):

[화 1]



[식 중, R^{1}은 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 페닐기를 나타내고, R^{2}는 서로 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. Z^{1}은 $-O(CH_2)_m-$(m은 0~3의 범위의 수)를 나타낸다. Z^{2}는 *인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는 $-C_nH_{2n}-$(n은 2~10의 범위의 수)로 표시되는 2가 유기기이다.]

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분이 이하의 (B1)~(B3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

(B1) 분자 내에 $R_3SiO_{1/2}$(식 중, R은 서로 독립적으로 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 함유하여 이루어지며, Q 단위 1몰에 대한 M 단위의 물질량비가 0.5~2.0의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지

(B2) 직쇄 또는 분지상 디오가노폴리실록산

(B3) (B1) 성분 및 (B2) 성분이 실록산 결합으로 연결된 오가노폴리실록산 수지

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분의 적어도 일부가, (B3-1) 수평균 분자량 10만 이상의 상기 (B1) 성분 및 (B2) 성분의 축합 반응물인, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 가열 경화성 및 고에너지선의 조사에 의한 광경화성을 함께 갖는 것을 특징으로 하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 가열 경화 반응에 의해 얻어진 오가노폴리실록산 반경화물을 다른 기재에 대해 밀착시킨 경우에, 그 기재에 대한 점착력이 고에너지선의 조사에 수반하는 광경화 반응의 전후에 50% 이상 감소하는 것을 특징으로 하는, 경화성 오가노폴리실록산 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 포함하는, 오가노폴리실록산 점착제 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화 내지 반경화시켜 이루어지는, 오가노폴리실록산 점착제층.

청구항 15

공정 (I): 제13항에 기재된 오가노폴리실록산 점착제 조성물을 기재 위에 도포하는 공정,

공정 (II): 공정(I)에서 도포한 오가노폴리실록산 점착제 조성물을 가열 경화 반응에 의해 반경화시키는 공정,

공정 (III): 공정(II)에 의해 얻은 반경화물에 고에너지선을 조사하여, 광경화 반응에 의해 추가로 경화시키는 공정

을 포함하며, 공정(III)에서의 고에너지선의 조사에 의해, 공정(II)에서 얻은 반경화물의 다른 기재에 대한 점착력이 변화하는 것을 특징으로 하는, 오가노폴리실록산 점착제 조성물의 사용 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 (메타)아크릴 관능기 및 그 외 지방족 불포화 탄소-탄소 결합 함유기를 포함하는 실록산 성분(코폴리머 또는 혼합물일 수 있다)을 주제(主劑)로 하고, 가열 경화 반응에 의해 비교적 강한 초기 접착력을 갖는 점착층을 부여하며, 또한 가열 경화 반응 후에 광경화 반응을 수행함으로써, 광경화 반응 전후에 점착제의 기재에 대한 점착력이 변화하는 것을 특징으로 하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이를 포함하는 오가노폴리실록산 점착제 조성물 및 그의 사용 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명에서 점착제에는 이른바 감압 접착제(=PSA)가 포함된다.

배 경 기 술

[0002] 오가노폴리실록산 점착제 조성물은 아크릴계나 고무계의 감압 접착제 조성물과 비교하여, 전기 절연성, 내열성,

내한성, 각종 피착체에 대한 점착성, 필요에 따라 투명성이 우수하기 때문에, 반도체 웨이퍼, 스마트 폰이나 태블릿형 PC 등의 전자·전기 디바이스나 디스플레이 등의 표시 장치의 제조 시에 널리 이용되고 있다. 특히, 최근 반도체 웨이퍼의 가공, 전자·전기 디바이스나 디스플레이의 조립 공정에서, 비교적 약한 접착력으로 부재나 보호 필름을 가고정(temporary fixing)하고, 공정의 진행에 따라 접착제로부터 가고정한 부재 등을 박리하여 공정을 진행시키기 때문에, 종래의 오가노폴리실록산 점착제 조성물에 비해 미(微)점착성의 점착제를 형성하는 조성물이 요구되고 있다.

[0003] 특히, 최근 반도체 웨이퍼의 가공 등에 있어서, 그의 이면을 연삭하는 공정을 거쳐, 그의 다이싱/픽업/마운트 공정에서 필름으로 이루어진 기재 위에 점착제가 도포되어 이루어진 점착 시트가 사용되고 있지만, 이들 공정에서 점착력이 필요한 경우와, 이(易)박리성이 요구되는 경우가 나뉘어지고 있다. 즉, 이들 공정 중, 반도체 웨이퍼의 이면 연삭 공정에서는, 반도체 웨이퍼의 패턴면을 보호하기 위해, 점착 시트는 벗겨지지 않고 충분히 반도체 웨이퍼에 접착해 있는 것이 요구된다. 또한, 연삭 후에는, 반도체 웨이퍼로부터 용이하게 박리할 수 있는 것이 요구된다. 마찬가지로, 반도체 웨이퍼의 다이싱 공정에서는, 절단 분리한 소자 소편이 점착 시트로부터 벗겨져 떨어지지 않도록 높은 점착성이 요구된다. 한편, 픽업 공정에서는, 절단 분리한 소자 소편이 점착 시트로부터 용이하게 박리되어야 한다. 즉, 점착 시트에는 낮은 점착성이 요구된다.

[0004] 그러나, 고정이나 보호를 목적으로 하는 점착력과, 부재의 이박리성은 트레이드 오프 관계에 있으며, 미점착성의 점착제를 사용하면, 가고정 등에서 점착력이 요구되는 공정에서는 점착력이 불충분하여 공정 불량의 원인이 되는 경우가 있다. 한편, 점착력이 높은 경우, 후공정에서의 박리가 곤란해지거나, 응집층의 파괴로 인한 풀 잔여물에 의한 공정 불량의 문제를 발생시키는 경우가 있다. 이 때문에, 가고정 등의 공정에서 필요 충분한 점착력을 가지며, 또한 그 후 공정에서는 지극히 용이하게 기재로부터 박리 가능한 점착제가 요구되고 있다.

[0005] 한편, 필름 재료, 전극 재료 등의 분야에서, 활성 에너지선 경화형 재박리용 점착제가 제안되고 있다(예를 들어, 특허문헌 1~3). 이들 점착제는 아크릴계 공중합체 또는 폴리우레탄계 공중합체를 사용함으로써, 활성 에너지선 조사 전후에 점착성을 크게 변화시킬 수 있어, 활성 에너지선 조사 전에는 높은 점착성을 발현할 수 있고, 활성 에너지선 조사 후에는 높은 박리성을 발현시킬 수 있는데, 이들 문헌에 기재된 점착제는 유기계 분자 골격을 갖기 때문에, 가공 시의 기재 보호를 목적으로 하는 용도에서 특히 내열성 및 내구성에 있어서 개선의 여지를 남기고 있다.

[0006] 한편, 특허문헌 4에는, (메타)아크릴 관능기를 포함하는 오가노폴리실록산 화합물을 포함하며, 백금계 촉매와 광개시제를 포함하여, 광중합 반응과 부가 반응에 의한 경화 반응이 가능하고, 내열성, 내변색성 및 저택(tack)성이 우수한 오가노폴리실록산 조성물 및 그의 경화물로 이루어진 봉지제(sealant)가 제안되고 있다.

[0007] 그러나, 이들 문헌에는, (메타)아크릴 관능기와 알케닐기 등을 포함하는 실록산 성분(특히, 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머나 실록산 혼합물)은 구체적으로 개시되어 있지 않으며, 특히 그러한 실록산 성분을 포함하는 점착제 조성물 및 그의 경화에 관한 특징(특히 2단계의 경화성이나 점착력의 변화)에 대해서는 아무런 기재도 시사도 되어 있지 않다.

[0008] 이에 대해, 상기 과제를 해결하기 위해, 본건 출원인들은 가열 경화성 및 광경화성을 함께 갖는 (메타)아크릴 관능기와 알케닐기 등을 포함하는 공변성 오가노폴리실록산 및 이를 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 제안하고 있다(특허문헌 5 및 특허문헌 6). 당해 조성물은 반경화물인 점착제층을 가열 경화 반응에 의해 형성시키고, 그 후에 광경화 반응을 수행하여 완전히 경화함으로써, 광경화 반응의 전후에 점착제층의 기재에 대한 점착력이 현저히 감소하는 것이지만, 그의 초기 접착력이 반드시 높지는 않기 때문에, 추가적인 개선의 여지를 남기고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2012-012545호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제2012-136678호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 제2013-166877호

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 제2013-203794호

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허출원 제2021-34958호(출원 시 미공개)

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허출원 제2021-34959호(출원 시 미공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 비교적 강한 초기 점착력을 가지며, 또한 그 후 공정에서는 지극히 용이하게 기재로부터 박리 가능해지는 점착제층을 부여하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이를 포함하여 이루어진 오가노폴리실록산 점착제 조성물 및 오가노폴리실록산 점착제 조성물의 사용 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 본 발명에 도달했다. 즉, 본 발명의 과제는 주제인 특정의 아크릴기 또는 메타크릴기를 함유하는 규소 원자 결합 관능기, 및 알케닐기 등의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합을 적어도 1개씩 함유하는 규소 원자 결합 관능기를 함유하며, 또한 수지상 오가노폴리실록산 구조 및 직쇄상 실록산 구조를 갖는 실록산 성분(레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머 또는 상이한 오가노실록산 혼합물일 수 있음), 접착 부여 성분인 분자 내에 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분 및 광라디칼 중합 개시제를 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 오가노폴리실록산 점착제 조성물에 의해 달성될 수 있다.

[0012] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 가열 경화성 및 광경화성을 함께 가지며, 당해 조성물을 가열 경화 반응에 의해 경화시켜 이루어진 반경화물인 점착제층은 30 gf/25 ㎜ 이상의 비교적 강한 초기 접착력을 가지며, 또한 그 후에 광경화 반응을 수행하여 완전히 경화함으로써, 광경화 반응의 전후에 점착제층의 기재에 대한 점착력이 현저히 감소한다. 이로써, 본 발명에 관한 점착제층은 가열 경화 후에는 필요 충분한 점착력을 가지며, 또한 그 후에 고에너지선을 조사하여 광경화시킴으로써, 점착력을 감소시켜 이박리성을 실현 가능하다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의해, 가열 경화성 및 광경화성을 함께 가지며, 가열 경화 후의 반경화물은 30 g/25 ㎜ 이상의 비교적 강한 초기 접착력을 가지며, 또한 광경화 반응 후의 경화물은 지극히 용이하게 기재로부터 박리 가능한 성질을 갖는 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이를 포함하는 오가노폴리실록산 점착제 및 그의 사용 방법을 제공할 수 있다.

[0014] 특히, 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 도공 가능한 점도를 가지며, 경화성이 우수하고, 경화 반응에 의해 기재에 대한 양호한 밀착성을 가지며, 투명성이 우수한 경화물(특히, 경화물 필름)을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의해, 광경화 반응의 전후에 점착력이 변화하는 실리콘계의 점착제층/밀착층을 실현할 수 있으며, 광범위한 용도에서의 보호 부재로서의 사용 및 이들을 구비한 기기 또는 장치를 포함하는 제조 방법 및 보호 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은

[0016] (A) 특정한 1종류 이상의 규소 원자 결합 (메타)아크릴기 및 알케닐기 등을 가지며, 또한 상기 성분 중에 수지상 오가노폴리실록산 구조 및 직쇄상 실록산 구조를 갖는 오가노실록산 성분((A1) 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머 및 (A2/A3) 오가노실록산 혼합물로부터 선택된다),

[0017] (B) 분자 내에 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분

[0018] (C) 광라디칼 중합 개시제

[0019] 를 함유하며, 바람직하게는 추가로,

[0020] (D) 알케닐기를 함유하는 특정의 MQ형 오가노폴리실록산 수지,

[0021] (E) 분자 내에 적어도 2개의 규소 원자 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산,

[0022] (F) 하이드로실릴화 반응 촉매, 및

[0023] 경화 지연제, 유기 용매 그 외 임의 성분을 함유하는 것일 수 있다.

[0024] 또한, 본건 명세서 중에서, 「(메타)아크릴기」는 「아크릴기 또는 메타크릴기」를 의미한다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.

[0025] [(A) 성분]

[0026] (A) 성분은 본 조성물의 주제이며, (메타)아크릴기를 함유하는 규소 원자 결합 관능기, 및 알케닐기 등의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합을 적어도 1개 함유하는 규소 원자 결합 관능기를 함유하며, 또한 상기 성분 중에 수지상 오가노폴리실록산 구조 및 직쇄상 실록산 구조를 갖는 실록산 성분이다. 여기서, (A) 성분 중에서, (메타)아크릴기를 함유하는 규소 원자 결합 관능기는 수지상 오가노폴리실록산 구조에 결합해 있는 것이 필요하지만, 알케닐기에 대해서는 동일 분자 내에 있을 수도 있고, 그 외 실록산 성분 중에 있을 수도 있다. 즉, (A) 성분은 이들 관능기를 동일 분자 내에 갖는 공변성형의 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머일 수도 있으며, (메타)아크릴기를 함유하는 수지상 오가노폴리실록산을 포함하고, 그 외 관능기를 갖는 직쇄상 또는 수지상 오가노폴리실록산을 추가로 포함하는 오가노실록산 혼합물일 수 있다.

[0027] 보다 구체적으로는, (A) 성분은 이하의 (A1) 성분~(A3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 (메타)아크릴기 함유 오가노실록산 성분이다. 즉, (A1) 성분은 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머이고, (A2) 성분은 (A2-1) (메타)아크릴기 및 알케닐기를 함유하는 수지상 오가노폴리실록산과, (A2-2) 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산의 혼합물이고, (A3) 성분은 (A3-1) (메타)아크릴기를 함유하는 수지상 오가노폴리실록산과, (A3-2) 알케닐을 함유하는 수지상 오가노폴리실록산과, (A3-3) 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산의 혼합물이다. 여기서, (A2-2/A3-3) 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산은 분자쇄 양말단에만 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산일 수 있으며, 경화 반응 시에 분자간의 사슬 길이 연장제로서 기능한다. 아울러, (A2-1), (A3-1), (A3-2) 성분은 후술하는 MQ형의 수지상 오가노폴리실록산이지만, 그의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서, 모노오가노실록시 단위(T 단위), 디오가노실록시 단위(D 단위) 및 소량의 수산기(실라놀기), 알콕시기 등의 가수 분해성기를 포함할 수도 있으며, 이들 가수 분해성기를 트리메틸실란 등의 실릴화제로 가수 분해 처리함으로써 수산기 또는 가수 분해성기의 함유량을 저감한 수지상 오가노폴리실록산일 수도 있다.

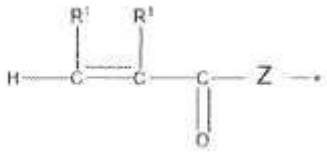
[0028] 이러한 (A) 성분은 성분 전체로서 아크릴기 또는 메타크릴기를 함유하는 규소 원자 결합 관능기(R^A), 및 알케닐기를 함유하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 규소 원자 결합 관능기(R^A)는 광라디칼 중합 개시제의 존재하에 고에너지선의 조사에 의해 광경화성을 나타내는 관능기이고, 알케닐기는 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에 가열 경화성을 나타내는 관능기이다. 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 (A) 성분 중에 가열 경화성 및 광경화성의 규소 원자 결합 관능기를 함께 갖기 때문에, 가열 경화 반응 후의 반경화물로 이루어진 점착층은 후술하는 (B) 성분과의 병용에 의해 높은 초기 접착력을 가지며, 또한 상기 반경화물에 고에너지선을 조사함으로써, 점착력이 크게 감소하여 이박리성을 실현할 수 있다.

[0029] 추가로, (A) 성분은 성분 전체로서 직쇄상 오가노폴리실록산 구조 및 (메타)아크릴기를 함유하는 수지상 오가노폴리실록산 구조, 알케닐기를 갖는 수지상 오가노폴리실록산 구조를 구비하기 때문에, 가열 경화에 의해 얻어지는 반경화물은 적절한 경도와 유연성을 나타내고, 점착제로서 적합하게 이용 가능하다. 즉, 상기 (A) 성분으로서 사용 가능한 (A1)~(A3)의 각 성분은 상기 구조 인자 및 관능기를 동일 분자 내에 집약한 블록 코폴리머를 주제로서 선택하는지, 각각의 특징을 구비한 실록산 원료의 혼합물을 주제로서 선택하는지의 차이이며, 이들 특징을 구비한 주제를 (A) 성분으로서 사용함으로써, 본 발명의 기술적 효과를 나타내는 것이다.

[0030] 여기서, (A) 성분 중의 아크릴기 또는 메타크릴기를 함유하는 규소 원자 결합 관능기(R^A)는

[0031] 일반식 (1):

[0032] [화 1]



[0033]

[0034] 에 의해 표시된다. 식 중, R^1은 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 페닐기이며, 아크릴기 또는 메타크릴기 부분을 형성하기 때문에, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다. Z는 *인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는, 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 2가 유기기이며, 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 포함할 수도 있는 2가 유기기일 수 있다.

[0035] 구체적으로는, Z는

[0036] 탄소 원자수 2~22의 알킬렌기,

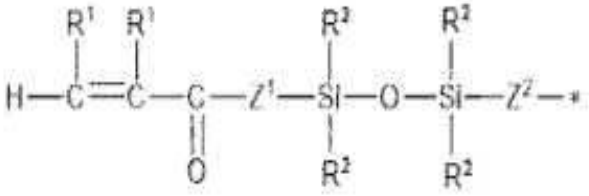
[0037] $-R^3-C(=O)-O-R^4-$로 표시되는 2가 유기기{식 중, R^3은 탄소 원자수 2~22의 알킬렌기이고, R^4는 에틸렌기, 프로필렌기, 메틸에틸렌기 또는 헥실렌기로부터 선택되는 기이다}, 및

[0038] $-Z^1-X-C(=O)-X-Z^2-$로 표시되는 2가 유기기{식 중, Z^1은 $-O(CH_2)_k-$(k는 0~3의 범위의 수)를 나타내고, X는 산소 원자, 질소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. Z^2는 *인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는 $-[(CH_2)_2O]_m(CH_2)_n-$(m은 0~3의 범위의 수, n은 3~10의 범위의 수)로 표시되는 2가 유기기이다}

[0039] 로부터 선택되는 기인 것이 바람직하다.

[0040] 특히 적합하게는, 규소 원자 결합 관능기(R^A)는 일반식 (1-1):

[0041] [화 2]



[0042]

[0043] 로 표시된다. 식 중, R^1은 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 페닐기를 나타내며, 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다. R^2는 서로 독립적으로 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 공업상, 탄소 원자수 1~20의 알킬기 또는 페닐기인 것이 바람직하고, 특히 적합하게는 메틸기이다. Z^1은 $-O(CH_2)_m-$(m은 0~3의 범위의 수)를 나타내고, m은 1 또는 2인 것이 바람직하다. Z^2는 *인 폴리실록산의 주쇄를 구성하는 규소 원자에 결합하는 $-(CH_2)_n-$(n은 3~10의 범위의 수)로 표시되는 2가 유기기이고, n이 2~6인 것이 실용상 바람직하다. 아울러, 일반식 (1-1)로 표시되는 규소 원자 결합 관능기(R^A)는 알케닐기를 적어도 1개 함유하는 규소 원자 결합 관능기와, 분자 내에 규소 원자 결합 수소 원자 및 (메타)아크릴 관능기를 갖는 하이드로실란 화합물(예를 들어, 3-(1,1,3,3-테트라메틸디실록사닐)프로필=메타크릴레이트 등)을 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 분자 내에 도입할 수 있다. 또한, 상기 반응은 디부틸하이드록시톨루엔(BHT) 등의 중합 금지제의 존재하에서 수행할 수 있고 또한 바람직하다.

[0044] (A) 성분 중의 알케닐기는 탄소 원자수 2~20의 알케닐기인 것이 바람직하며, 비닐기, 알릴기, 부티기, 헥세닐기 등이 예시되고, 가교 반응성의 견지에서 비닐기 또는 헥세닐기가 적합하게 예시된다.

[0045] (A1) 성분은 $R^{A}_{a}R^{B}_{(3-a)}SiO_{1/2}$($R^{A}$는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고, R^{B}는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이고, a는 1~3의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위), $R^{B'}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B'}$는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, $R^{B'}$의 적어도 1개는 알케닐기이다)로 표시되는 실록산 단위(M^{A1k} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 수지상 오가노실록산 블록 X와, $\{R^{C}_{2}SiO_{2/2}\}_{\beta}$($R^{C}$는 1가 유기기이고, β는 2 이상의 수)로 표시되는 실록산 단위를 갖는 쇄상 오가노실록산 블록 Y를 가지며, 또한 분자 내에 적어도 2개의 알케닐기를 갖는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머이다. (A1) 성분 중의 블록 X와 블록 Y의 비율은 질량비 1:99~80:20의 범위이면 무방하며, 보다 바람직하게는 20:80~60:40의 범위이다.

[0046] 수지상 오가노실록산 블록 X에 대하여, 위 식 중의 R^{B}는 및 $R^{B'}$는 상기 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 및 불소 원자 등의 할로겐 원자에 의해 수소 원자의 일부가 치환된 할로겐화 알킬기로부터 선택되는 1가 탄화수소기가 예시된다. 단, $R^{B'}$의 적어도 하나는 알케닐기이다. 공업적으로는, R^{B}는 알킬기(특히 메틸기를 포함한다) 또는 페닐기일 수 있으며, $R^{B'}$는 적어도 하나가 탄소 원자수 2~8의 알케닐기(C2~C8 알케닐)일 수 있고, 바람직하게는 비닐기 또는 헥세닐기이며, 그 외 $R^{B'}$는 알킬기(특히 메틸기를 포함한다) 또는 페닐기일 수 있다. a는 1~3의 범위의 수이며, 바람직하게는 1이다.

[0047] 또한, 수지상 오가노실록산 블록 X는 $R^{B''}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B''}$는 알킬기 또는 페닐기)로 표시되는 실록산 단위(M 단위)를 포함할 수 있으며, 공업적으로는 당해 M 단위는 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$일 수 있다.

[0048] (A1) 성분을 구성하는 수지상 오가노실록산 블록 X는 상기 M^{RA} 단위, M^{A1k} 단위, 임의로 M 단위 및 Q 단위를 함유하여 이루어지고, Q 단위 1몰에 대한 M 단위, M^{RA} 단위 및 M^{A1k} 단위의 물질량의 합이 0.5~2.0몰의 범위에 있는 것이 바람직하다. 일 예로서, 수지상 오가노실록산 블록 X를 구성하는 상기 M^{RA} 단위는 $R^{A}(CH_3)_2SiO_{1/2}$일 수 있으며, M^{A1k} 단위는 (C2~C8 알케닐)$(CH_3)_2SiO_{1/2}$일 수 있다. 또한, 수지상 오가노실록산 블록 X에 있어서, Q 단위 1몰에 대한 M^{RA} 단위의 물질량이 0.02~0.50몰의 범위에 있는 것이 반응성의 견지에서 특히 바람직하다.

[0049] 쇄상 오가노실록산 블록 Y는 디오가노폴리실록산 구조를 가지며, 위 식 중의 R^{C}는 1가 유기기이고, 상기 관능기 R^{A}, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 및 불소 원자 등의 할로겐 원자에 의해 수소 원자의 일부가 치환된 할로겐화 알킬기로부터 선택되는 1가 탄화수소기가 예시되고, 공업적으로는 메틸기 또는 페닐기일 수 있다. β는 디오가노실록시 단위의 반복 단위수를 의미하는 2 이상의 수이며, 2~10000, 5~5000, 5~1000, 5~500, 5~250, 10~200, 10~150의 범위의 수일 수 있다.

[0050] (A1) 성분의 수지상 오가노실록산 블록 X와 상기 쇄상 오가노실록산 블록 Y를 구성하는 규소 원자간의 연결기는 특별히 제한되지 않으나, 실록산 결합 또는 실알킬렌 결합에 의해 연결된 구조를 갖는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머일 수 있고 또한 바람직하다. 이들 연결기는 블록 X와 블록 Y의 전구체 화합물의 축합 반응 내지 하이드로실릴화 반응에 의해 분자 사이에 도입 가능하며, 특히 블록 X와 블록 Y가 양블록의 전구체 화합물의 축합 반응에 의해 규소 원자간의 실록산 결합에 의해 연결되어 있는 것이 바람직하다.

[0051] 본 발명에 관한 (A1) 성분인 블록 코폴리머는 그의 실록산 중합도에 있어서 특별히 제한되는 것은 아니지만, 이를 포함하는 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 도공 가능한 점도를 부여하는 견지에서 실록산 중합도가 10~10,000의 범위인 것이 바람직하며, 25~2,000의 범위인 것이 보다 바람직하다. 특히, 상기 상한을 초과하는 고중합도의 오가노폴리실록산을 사용한 경우, 유기 용매나 희석제를 사용하지 않으면 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 도공이 곤란해지는 경우가 있다.

[0052] (A2) 성분은 이하의 (A2-1) 성분과 (A2-2) 성분을 질량비 1:99~80:20으로 혼합한 오가노실록산 혼합물이며, 질량비는 20:80~60:40일 수 있다. 여기서, (A2-1) 성분은 상기 관능기 R^{A}를 포함하는 M^{RA} 단위 및 알케닐기를 포함하는 M^{A1k} 단위를 갖는 수지상 오가노폴리실록산이고, (A2-2) 성분은 사슬 길이 연장 반응에 의해 직쇄상 오가

노폴리실록산 구조를 부여하는 성분이다.

[0053] (A2-1) 성분은 $R^{A}_{a}R^{B}_{(3-a)}SiO_{1/2}$($R^{A}$는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고, R^{B}는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이고, a는 1~3의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위), $R^{B'}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B'}$는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, $R^{B'}$의 적어도 1개는 알케닐기이다)로 표시되는 실록산 단위(M^{Alk} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 수지상 오가노폴리실록산이다. 여기서, R^{A}, R^{B}, $R^{B'}$는 상기와 동일한 기이고, a는 상기와 동일한 수이다. 또한, (A2-1) 성분은 상기한 M^{RA} 단위, M^{Alk} 단위, Q 단위 및 임의로 M 단위를 포함하며, Q 단위 1몰에 대한 M 단위, M^{RA} 단위 및 M^{Alk} 단위의 물질량의 합이 0.5~2.0몰의 범위에 있고, Q 단위 1몰에 대한 M^{RA} 단위의 물질량이 0.02~0.50몰의 범위의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지일 수 있다.

[0054] (A2-2) 성분은 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산이며, 분자쇄 양말단에만 알케닐기를 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 분자쇄 양말단에 디알킬알케닐실록시기, 공업적으로는 (C2~C8 알케닐)$(CH_3)_2SiO_{1/2}$로 표시되는 (C2~C8 알케닐)디메틸실록시 단위로 봉쇄된 폴리디메틸실록산이 예시된다. 여기서, (A2-2) 성분의 디오가노실록산 중합도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 도공성의 견지에서 2~10000, 5~5000, 5~1000, 5~500, 5~250, 10~200, 10~150의 범위의 수일 수 있다. 한편, 분자 내에 2를 초과하는 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산은 이차원적인 분자간의 사슬 길이 연장 반응이 아니라 삼차원적인 가교 반응점이 되기 때문에, 초기 점착력 등, 본 발명의 기술적 효과를 충분히 발휘할 수 없는 경우가 있다.

[0055] (A3) 성분은 이하의 (A3-1)~(A3-3) 성분을 혼합한 오가노실록산 혼합물이다. 여기서, (A3-1) 성분은 상기 관능기 R^{A}를 포함하는 M^{RA} 단위를 갖는 수지상 오가노폴리실록산이고, (A3-2) 성분은 알케닐기를 포함하는 M^{Alk} 단위를 갖는 수지상 오가노폴리실록산이고, (A3-3)은 사슬 길이 연장 반응에 의해 직쇄상 오가노폴리실록산 구조를 부여하는 성분이다. 여기서, 각 성분의 혼합비는 특별히 제한되지 않으나, (A3-1)+(A3-2):(A3-3)이 질량비 1:99~80:20의 범위가 되며, 적합하게는 20:80~60:40의 범위이며, 또한 (A3-1)과 (A3-2)가 질량비 10:90~90:10의 범위일 수 있다.

[0056] (A3-1) 성분은 $R^{A}_{a}R^{B}_{(3-a)}SiO_{1/2}$($R^{A}$는 아크릴기 또는 메타크릴기를 포함하는 규소 원자 결합 관능기이고, R^{B}는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이고, a는 1~3의 범위의 수)로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 아크릴기 또는 메타크릴기를 갖는 수지상 오가노실록산이며, R^{A}, R^{B}는 상기와 동일한 기이고, a는 상기와 동일한 수이다. 또한, (A3-1) 성분은 상기한 M^{RA} 단위, Q 단위 및 임의로 M 단위를 포함하며, Q 단위 1몰에 대한 M 단위 및 M^{RA} 단위의 물질량의 합이 0.5~2.0몰의 범위에 있고, Q 단위 1몰에 대한 M^{RA} 단위의 물질량이 0.02~0.50몰의 범위의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지일 수 있다.

[0057] (A3-2) 성분은 $R^{B'}_{3}SiO_{1/2}$($R^{B'}$는 R^{A}를 제외한 1가 유기기이며, $R^{B'}$의 적어도 1개는 알케닐기이다)로 표시되는 실록산 단위(M^{Alk} 단위) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는, 알케닐기를 갖는 수지상 오가노폴리실록산이며, $R^{B'}$는 상기와 동일한 기이고, a는 상기와 동일한 수이다. 또한, (A3-2) 성분은 상기한 M^{Alk} 단위, Q 단위 및 임의로 M 단위를 포함하며, Q 단위 1몰에 대한 M 단위 및 M^{Alk} 단위의 물질량의 합이 0.5~2.0몰의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지일 수 있다.

[0058] (A3-3) 성분은 분자 내에 2개의 알케닐기를 갖는 직쇄상 오가노폴리실록산이며, 분자쇄 양말단에만 알케닐기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 성분은 먼저 (A2-2) 성분에서 예시한 성분과 동일하다.

[0059] [(B) 성분]

[0060] (B) 성분은 상기 (A) 성분과 병용되는 비반응성 내지 저반응성의 실록산 성분이며, 본 발명의 특징적인 구성 중 하나이다. 이와 같은 (B) 성분은 본 조성물을 가열 경화 반응에 의해 반경화시켜 이루어진 점착제층의 초기 접착성을 포함하는 접착력의 조정제이며, (B) 성분을 포함하는 점착제층은 높은 초기 점착력을 나타내는 한편, 고

에너지선의 조사에 수반하는 광경화 반응에 의해 그의 기재에 대한 점착력이 크게 변화하는 특징을 갖는다.

[0061] 보다 구체적으로는, (B) 성분은 분자 내에 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분이며, (A) 성분(그의 구성 성분) 및 후술하는 (D) 성분은 관능기 R^A나 알케닐기를 갖지 않는다는 점에서 명확히 구별된다. 보다 구체적으로는, (B) 성분은 이하의 (B1)~(B3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 실록산 성분이다.

[0062] (B1) 성분은 MQ형의 오가노폴리실록산 수지이며, 경화층의 점착력을 향상시키는 성분이다. 구체적으로는, (B1) 성분은 분자 내에 $R_3SiO_{1/2}$(식 중, R은 서로 독립적으로 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 함유하여 이루어지며, Q 단위 1몰에 대한 M 단위의 물질량비가 0.5~2.0의 범위에 있는 오가노폴리실록산 수지이고, R은 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 및 불소 원자 등의 할로겐 원자에 의해 수소 원자의 일부가 치환된 할로겐화 알킬기로부터 선택되는 1가 탄화수소기가 예시되며, 공업적으로는 메틸기 또는 페닐기일 수 있다. 또한, (B1) 성분 중에는 소량의 수산기(실라놀기) 또는 알콕시기를 포함할 수도 있으며, 필요에 따라 이들 가수 분해성기를 트리메틸실란 등의 실릴화제로 가수 분해 처리함으로써 수산기 또는 가수 분해성기의 함유량을 저감할 수도 있다.

[0063] (B2) 성분은 분자 내에 탄소-탄소 다중 결합을 함유하지 않는 직쇄 또는 분지상 디오가노폴리실록산이며, 경화층의 점착력을 조정하는 성분이다. 이러한 (B2) 성분은 수산기(실라놀기), 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 및 불소 원자 등의 할로겐 원자에 의해 수소 원자의 일부가 치환된 할로겐화 알킬기로부터 선택되는 1가 탄화수소기로부터 선택되는 관능기의 실(実)을 갖는 직쇄 또는 분지상 디오가노폴리실록산일 수 있으며, 공업적으로는, 분자 내에 실라놀기를 가질 수도 있는 직쇄 또는 분지상의 디메틸폴리실록산이 예시된다. 또한, 경화층의 점착력을 조정하는 견지에서, (B2) 성분은 비교적 고중합도의 디오가노폴리실록산일 수 있으며, 수평균 분자량 10만 이상의 디오가노폴리실록산일 수 있다. 이러한 (B2) 성분은 바람직하게는 실온에서의 점도가 100만 mPa·s 이상 내지 가소도를 갖는 검(gum)상의 디오가노폴리실록산일 수 있다. 여기서, 「가소도를 갖는다」란, JIS K6249에 규정되는 방법에 준거하여 측정된 가소도(25℃, 4.2 g의 구상(球狀) 시료에 1 kgf의 하중을 3분간 걸었을 때의 두께를 1/100 mm까지 읽고, 이 수치를 100배한 것)가 측정 가능한 것을 의미하며, 특히 (B2) 성분은 가소도가 50~200의 범위에 있는 생고무상의 폴리디메틸실록산일 수 있다.

[0064] (B3) 성분은 (B1) 성분 및 (B2) 성분의 축합 반응물이며, 경화층의 점착력을 조정하는 성분으로서 특히 바람직하다. 이러한 (B3) 성분은 상기 (B1) 성분 또는 (B2) 성분이며, 분자 내에 실라놀기 등의 가수 분해성 관능기를 갖는 성분을 공지의 방법으로 축합 반응시킴으로써 얻을 수 있으며, 비교적 고중합도의 축합 반응물이 바람직하고, 축합 후에 얻어지는 수평균 분자량은 10만 이상이 되는, 상기 (B1) 성분 및 (B2) 성분의 축합 반응물이 바람직하다. 아울러, 이러한 고중합도, 고분자량의 축합 반응물은 분자량이 비교적 큰 (B1) 성분 및 (B2) 성분을 원료 성분으로 하여, 공지의 축합 반응 촉매하에서 축합 반응시킴으로써 용이하게 얻을 수 있다.

[0065] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물 또는 이를 포함하는 오가노폴리실록산 점착제 조성물은 (B) 성분의 적어도 일부 또는 전부로서, 상기 (B2) 성분 및 (B3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상의 성분을 포함할 수 있다. 이들 성분을 포함하는 반경화물은 점착력의 조정이 가능한 외에, 당해 반경화물을 고에너지선의 조사에 수반하는 광경화 반응에 의해 경화시킨 경우, 당해 경화층의 표면에 이들 성분의 일부가 삼출(블리드 아웃)되어 매끈한 표면 상태를 형성하고, 경화 반응의 진행에 따른 점착력 저하에 더하여, 기재로부터의 박리성이 현저히 개선되는 경우가 있다.

[0066] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 있어서, (B) 성분의 사용량은 소망의 초기 점착력 및 광경화 반응 후의 경화 생성물의 박리성 등을 고려하여 적절히 설계 가능하지만, (A) 성분 100 질량부에 대하여 1~50 질량부, 5~40 질량부, 10~30 질량부의 범위이다. 또한, (B) 성분은 (B1) 성분과, (B2) 성분 및 (B3) 성분으로부터 선택되는 1종류 이상을 병용하는 것이 바람직하며, 양자의 질량비는 50:50~95:5의 범위일 수 있다. 이와 같은 범위이면, 높은 초기 접착력과 광경화 반응 후의 큰 점착력 저하에 더하여, 기재로부터의 박리성도 향상되기 때문이다.

[0067] [(C) 광라디칼 중합 개시제]

[0068] (C) 성분은 광라디칼 중합 개시제이며, 고에너지선 조사에 의해 (A) 성분 중의 규소 원자 결합 관능기(R^A)의 아크릴기 또는 메타크릴기의 광경화 반응을 촉진시키는 성분이다. 특히, (A) 성분에서 유래하는 미반응의 관능기

(R^A)를 포함하는 반경화물로 이루어진 점착제층에 고에너지선을 조사함으로써, 당해 점착제층의 기재에 대한 점착력이 크게 저하되어 이박리성의 경화물을 형성한다.

[0069] 광라디칼 중합 개시제는 크게 나누어 광개열형과 수소 인발형(hydrogen abstraction)의 것이 알려져 있는데, 본 발명의 조성물에 사용하는 광라디칼 중합 개시제는 당기술 분야에서 공지된 것으로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있으며, 특정한 것으로 한정되지 않으나, 바람직하게는 80℃ 이상의 고온에서 하이드로실릴화 반응을 저해하기 어려운 것이다. 광라디칼 중합 개시제의 예로서는, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐(2-하이드록시-2-프로필)케톤, α-하이드록시-α,α'-디메틸아세토페논, 2-메틸-2-하이드록시프로피오페논, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤 등의 α-케톨계 화합물; 메톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-모폴리노프로판-1 등의 아세토페논계 화합물; 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 아니소인 메틸 에테르 등의 벤조인 에테르계 화합물; 벤질 디메틸 케탈 등의 케탈계 화합물; 2-나프탈렌설포닐 클로라이드 등의 방향족 설포닐 클로라이드계 화합물; 1-페논-1,1-프로판디온-2-(o-에톡시카보닐)옥심 등의 광활성 옥심계 화합물; 벤조페논, 벤조일 안식향산, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논 등의 벤조페논계 화합물; 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤계 화합물; 캄퍼 퀴논; 할로겐화 케톤; 아실포스핀옥사이드; 아실포스포네이트 등을 들 수 있다.

[0070] (C) 성분의 사용량은 (A) 성분에서 유래하는 규소 원자 결합 관능기(R^A)의 함유량, 고에너지선의 조사를 트리거로 하는 경화물의 소망하는 점착력 변화 및 이박리성에 따라 적절히 설계 가능하지만, (A) 성분 100 질량부에 대하여 0.1~10 질량부가 되는 양이 바람직하고, 0.5~5 질량부가 되는 양이 특히 바람직하다.

[0071] [(C') 광증감제]

[0072] 임의 선택에 따라, (C) 광라디칼 중합 개시제와 조합하여 (C') 광증감제를 사용할 수도 있다. 증감제의 사용은 중합 반응의 광양자 효율을 높일 수 있으며, 광개시제만을 사용한 경우에 비해 보다 장파장의 광을 중합 반응에 이용할 수 있게 되기 때문에, 조성물의 코팅 두께가 비교적 두꺼운 경우, 또는 비교적 장파장의 LED 광원을 사용하는 경우에 특히 유효하다는 것이 알려져 있다. 증감제로서는, 안트라센계 화합물, 페노티아진계 화합물, 페릴렌계 화합물, 시아닌계 화합물, 메로시아닌계 화합물, 쿠마린계 화합물, 벤질리덴 케톤계 화합물, (티오)크산텐 혹은 (티오)크산톤계 화합물, 예를 들어 이소프로필티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 스쿠아릴리움계 화합물, (티아)피릴륨계 화합물, 포르피린계 화합물 등이 알려져 있으며, 이들로 한정되지 않고 임의의 광증감제를 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 점착제 조성물에 이용할 수 있다. 그의 사용량은 임의이지만, (C) 성분에 대한 (C')의 성분의 질량비가 0~10이 되는 범위이며, 사용하는 경우에는 0.01~5가 되는 범위에서 선택하는 것이 일반적이다.

[0073] [(D) 알케닐기 함유 MQ형 오가노폴리실록산 수지]

[0074] 본 발명에 관한 조성물은 (A)~(C) 성분과 독립적으로, (D) 알케닐기 함유 MQ형 오가노폴리실록산 수지를 첨가할 수 있다. (D) 성분은 가열 경화 반응에서의 반응성 성분이며, 또한 임의로 기재에 대한 밀착력을 조정하는 성분이며, 당해 성분의 사용량에 따라, 하이드로실릴화 반응 후의 반경화물의 경도 및 기재에 대한 밀착성을 조정하는 것이 가능하다.

[0075] 보다 구체적으로는, (D) 성분은 분자 내에 분자 내에 하나 이상의 알케닐기를 함유하여 이루어지며, (a) $R_3SiO_{1/2}$(식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다)로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및 (b) $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 포함하는 오가노폴리실록산 수지이다. M 단위 대 Q 단위의 몰비는 0.5~2.0인 것이 바람직하다. 이 몰비가 0.5 미만인 경우에는 경화물의 기재에 대한 밀착성이 저하되는 경우가 있고, 2.0보다 큰 경우에는 밀착층을 구성하는 물질의 응집력이 저하되기 때문이다.

[0076] 특히, (a) M 단위와 (b) Q 단위의 몰비는 M 단위:Q 단위=0.50:1.00~1.50:1.00의 범위에 있는 것이 바람직하며, 0.55:1.00~1.20:1.00의 범위가 보다 바람직하고, 0.60:1.00~1.10:1.00이 더욱더 바람직하다. 상기 몰비는 ^{29}Si 핵자기 공명에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

[0077] (D) 성분은 일반 단위식: $(R_3SiO_{1/2})_a(SiO_{4/2})_b$(식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기이고, a 및 b는 각각 양의 수이며, a+b=1, a/b=0.5~1.5이다)로 표시되는 오가노폴리실록산 수지인 것이 바람직하다.

[0078] (D) 성분은 (a) M 단위와 (b) Q 단위만으로 구성될 수도 있으나, $R_2SiO_{2/2}$ 단위(D 단위), 및/또는 $RSiO_{3/2}$ 단위(T

단위)를 포함할 수도 있다. 아울러, 식 중, R은 서로 독립적으로 1가 유기기를 나타낸다. (D) 성분 중의 (a) M 단위와 (b) Q 단위의 합계 함유량은 바람직하게는 50 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 100 질량%이다.

[0079] (D) 성분은 (A) 성분과 독립적으로 첨가되는 반응성의 MQ형 오가노폴리실록산 수지이기 때문에, 1가 유기기(R)는 특별히 한정되는 것은 아니며, 상기 관능기 R^A, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 및 불소 원자 등의 할로겐 원자에 의해 수소 원자의 일부가 치환된 할로겐화 알킬기로부터 선택되는 1가 탄화수소기가 예시되고, 공업적으로는 메틸기 또는 페닐기일 수 있다. 단, 분자 내의 모든 R 중 하나 이상이 알케닐기인 것이 필요하다. (D) 성분 중의 알케닐기는 탄소 원자수 2~8의 알케닐기(C2~C8 알케닐)일 수 있으며, 보다 바람직하게는 비닐기 또는 헥세닐기이고, 그 외 R은 알킬기(특히 메틸기를 포함한다) 또는 페닐기일 수 있다. 또한, (D) 성분 중에는 수산기 또는 알콕시기 등의 가수 분해성기가 포함되어 있을 수도 있으며, 이들 가수 분해성기를 트리메틸실란 등의 실릴화제로 가수 분해 처리함으로써 수산기 또는 가수 분해성기의 함유량을 저감한 오가노폴리실록산 수지일 수도 있다.

[0080] (D) 성분은 임의 성분이기 때문에, (A) 성분 100 질량부에 대하여 0.0~50 질량부가 되는 양으로 배합할 수 있으며, 0.5~35 질량부가 되는 양이 바람직하고, 1.0~20 질량부가 되는 범위가 특히 바람직하다.

[0081] [(E) 오가노하이드로겐폴리실록산]

[0082] (E) 성분은 1분자 내에 적어도 2개 이상의 규소 결합 수소 원자를 갖는 오가노하이드로겐폴리실록산이며, 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 가교제로서 기능하는 성분이다. 구체적으로는, (A), (D) 성분 중의 알케닐기와 (C) 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에서 반응하여, 반경화물인 점착제층을 형성할 수 있다. 당해 점착제층은 기재에 대한 초기 점착력이 우수한 한편, 미반응의 광경화성 규소 원자 결합 관능기(R^A)를 포함하기 때문에, 고에너지선의 조사를 트리거로 하는 2단계 경화에 의해 점착력이 크게 감소하여 이박리성을 나타낸다.

[0083] 이러한 (E) 성분은 분자 구조는 특별히 한정되지 않으며, 분자 내에 적어도 3개의 규소 결합 수소 원자를 갖는 환상 오가노하이드로겐폴리실록산, 직쇄상, 일부 분지를 갖는 직쇄상, 분지쇄상, 레진상을 들 수 있고, 바람직하게는 직쇄상, 일부 분지를 갖는 직쇄상, 레진상이다. 또한, (E) 성분의 25℃에서의 점도는 한정되지 않으며, 바람직하게는 1~10,000 mPa·s의 범위 내, 또는 1~1,000 mPa·s의 범위 내이다. 또한, 분자 내에 적어도 3개 이상의 규소 결합 수소 원자를 갖는 직쇄상, 분지쇄상, 레진상의 오가노하이드로겐폴리실록산으로부터 선택되는 적어도 1종류 이상일 수 있다. 또한, (E) 성분은 상기 2종류 이상의 오가노하이드로겐폴리실록산으로 이루어진 혼합물일 수도 있다.

[0084] (E) 성분 중의 규소 원자 결합의 수소 원자의 결합하는 규소 원자는 한정되지 않으며, 예를 들어 분자쇄 말단의 규소 원자 및/또는 그 이외의 규소 원자를 들 수 있다. 또한, (E) 성분 중의 규소 원자 결합의 유기기로서는, 지방족 불포화 결합을 가지지 않는 탄소수 1~12의 1가 탄화수소기가 예시되며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 탄소수 1~12의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등의 탄소수 6~12의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 탄소수 7~12의 아르알킬기; 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플로로프로필기 등의 할로겐 치환의 탄소수 1~12의 알킬기가 예시되고, 바람직하게는 메틸기, 페닐기이다.

[0085] 이러한 (E) 성분으로서는, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 트리스(디메틸하이드로겐실록시)메틸실란, 트리스(디메틸하이드로겐실록시)페닐실란, 1-글리시독시프로필-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 1,5-글리시독시프로필-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 1-글리시독시프로필-5-트리메톡시실릴에틸-1,3,5,7-테트라메틸사이클로테트라실록산, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로겐폴리실록산, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로겐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로겐실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 분자쇄 양말단 디메틸하이드로겐실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸하이드로겐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로겐실록산·디페닐실록산 공중합체, 분자쇄 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로겐실록산·디페닐실록산·디메틸실록산 공중합체, 트리메톡시실란의 가수 분해 축합물, (CH3)2HSiO1/2 단위와 SiO4/2 단위로 이루어진 공중합체, (CH3)2HSiO1/2 단위와 SiO4/2 단위와 (C6H5)SiO3/2 단위로 이루어진 공중합체, 및 이들의 2종 이상의 혼합물이 예시된다.

[0086] 환상 오가노하이드로겐폴리실록산으로서는, 예를 들어 하기 식:

[0087] $[(R^3HSiO)_{m3}(R^3_2SiO)_{m4}]$

[0088] 으로 표시된다. 여기서, m3+m4는 3~20의 범위의 수이며, m3은 3 이상의 수이고, m4는 0 이상의 수이다. R^3은 알케닐기를 제외한 탄소수 1~10의 1가 탄화수소기이고, R^2와 동일한 기를 예시할 수 있으며, 적합하게는 메틸기 또는 페닐기이다.

[0089] 분자 내에 적어도 2개 이상의 규소 결합 수소 원자를 갖는 직쇄상 또는 분지쇄상의 오가노하이드로겐폴리실록산으로서는, 측쇄 부분에 적어도 2개 이상의 규소 결합 수소 원자를 가지며, 분자쇄 말단이 트리알킬실록시기, 아릴디알킬실록시기 등으로 봉쇄된 폴리오가노하이드로겐실록산 또는 오가노하이드로겐실록산·디오가노실록산 코폴리머 등의 오가노하이드로겐폴리실록산이다. 그의 실록산 중합도는 4~500의 범위이며, 5~200의 범위인 것이 바람직하다.

[0090] (E) 성분의 사용량은 소망으로 하는 점착력 및 경화 특성에 따라 적절히 선택할 수 있는 것이지만, 본 발명의 과제인 초기 점착력 및 고에너지선의 조사를 트리거로 하는 이박리성의 견지에서, 상기 (A) 성분 100 질량부에 대하여 0.1~5 질량부의 범위가 바람직하며, 0.5~4.5 질량부가 보다 바람직하고, 1.0~3.5 질량부의 범위가 특히 바람직하다. (E) 성분의 사용량이 상기 하한 미만이면 가교제 부족이 되어, 조성물의 가열 경화성이 불충분해지는 경우가 있으며, 상기 상한을 초과하면, 고에너지선의 조사 전후의 점착층의 점착력 변화가 작아져, 본 발명의 목적을 달성할 수 없는 경우가 있다. 또한, 적합하게는, (E) 성분의 사용량은 조성물 중의 알케닐기 등의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합의 몰수에 대하여, (E) 성분 중의 규소 결합 수소 원자의 몰수(이하, 「SiH/Vi비」)가 0.1~5.0의 범위에 있는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.1~2.0의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.75의 범위가 특히 바람직하다. 당해 범위 내에서, 전체적인 가교 밀도가 적절히 조정되어, 경화물의 저장 탄성률 및 밀착성에 대해 소망하는 특성을 발휘하는 것이 가능해진다. 한편, SiH/Vi비가 당해 하한 미만이면, 경화물을 기재에 밀착시킨 경우에 풀 잔여물 등의 원인이 되는 경우가 있으며, 당해 상한을 초과하면 미반응의 SiH기가 과잉이 되어, 경화물의 밀착 특성이 안정되지 않게 되는 경우가 있다.

[0091] [(F) 하이드로실릴화 반응 촉매]

[0092] (F) 성분은 하이드로실릴화 반응 촉매이며, 가열 등에 의해 (A) 성분, 그 외 임의 성분 중의 알케닐기 등의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합과, (E) 성분의 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 성분이다.

[0093] 하이드로실릴화 반응 촉매로서는, 백금계 촉매, 로듐계 촉매, 팔라듐계 촉매가 예시되며, 본 조성물의 경화를 현저히 촉진할 수 있기 때문에 백금계 촉매가 바람직하고, 특히 백금-알케닐실록산 착체가 바람직하다. 이 알케닐실록산으로서는, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐 사이클로테트라실록산, 이들 알케닐실록산의 메틸기의 일부를 니트릴류, 아미드류, 디옥솔란류 및 술포란류로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기, 에틸기, 페닐기 등으로 치환한 알케닐실록산, 이들 알케닐실록산의 비닐기를 알릴기, 헥세닐기 등으로 치환한 알케닐실록산이 예시된다. 특히, 이 백금-알케닐실록산 착체의 안정성이 양호하기 때문에, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산인 것이 바람직하며, 알케닐실록산 용액의 형태로 첨가하는 것이 바람직하다. 덧붙여, 취급 작업성 및 조성물의 가사 시간(pot life) 개선의 견지에서, 이들 하이드로실릴화 반응 촉매는 실리콘 수지, 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지 등의 열가소성 수지 중에 분산 혹은 캡슐화한 촉매인 하이드로실릴화 반응 촉매 함유 열가소성 수지 미립자, 특히 백금 함유 하이드로실릴화 반응 촉매를 포함하는 열가소성 수지 미립자일 수도 있다. 아울러, 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 촉매로서는, 철, 루테늄, 철/코발트 등의 비백금계 금속 촉매를 사용할 수도 있다.

[0094] 본 발명에 있어서, 하이드로실릴화 반응 촉매의 함유량은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 조성물 중의 고형분의 합계량에 대하여, 백금계 금속량이 0.1~200 pm의 범위가 되는 범위이며, 0.1~150 ppm, 0.1~100 ppm의 범위일 수 있고, 0.1~50 ppm의 범위일 수도 있다. 여기서, 백금계 금속은 백금, 로듐, 팔라듐, 루테늄, 이리듐으로 이루어진 VIII족의 금속 원소이지만, 실용상, 하이드로실릴화 반응 촉매의 배위자를 제외한 백금 금속의 함유량이 상기 범위인 것이 바람직하다. 아울러, 고형분이란, 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화 반응시킨 경우에, 경화층을 형성하는 성분(주로 주제, 접착 부여 성분, 가교제, 촉매 및 그 외 불휘발성 성분)이며, 가열 경화 시에 휘발하는 용매 등의 휘발성 성분을 포함하지 않는다.

[0095] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물 중의 백금계 금속의 함유량이 50 ppm 이하(45 ppm 이하, 35 ppm 이하, 30 ppm 이하, 25 ppm 이하 또는 20 ppm 이하)인 경우, 경화 후, 혹은 가열이나 자외선 등의 고에너지선에 폭로(暴露)한 경우, 특히 투명한 밀착층의 변색이나 착색을 억제할 수 있는 경우가 있다. 한편, 오가노폴

리실록산 조성물의 경화성의 견지에서, 백금계 금속의 함유량은 0.1 ppm 이상이며, 당해 하한을 하회하면 경화 불량의 원인이 되는 경우가 있다.

[0096] [(G) 경화 지연제]

[0097] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 임의로 경화 지연제를 포함할 수도 있다. 경화 지연제는 조성물 중의 지방족 불포화 탄소-탄소 결합 함유기와 규소 결합 수소 원자의 가교 반응을 억제하고, 상온에서의 가사 시간을 연장하여 보존 안정성을 향상시키기 위해 배합하는 것이다. 따라서, 실용상으로는 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물에 있어서 필수에 가까운 성분이다.

[0098] 구체적으로는, 경화 지연제는 아세틸렌계 화합물, 엔인 화합물, 유기 질소 화합물, 유기 인 화합물, 옥심 화합물, 인계 화합물이 예시된다. 구체적으로는, 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올, 3-메틸-1-펜틴-3-올, 1-에티닐-1-사이클로헥산올, 페닐부틴올 등의 알킨 알코올; 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-1-헥신-3-인 등의 엔인 화합물; 2-에티닐-4-메틸-2-펜텐, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐 사이클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥세닐 사이클로테트라실록산 등의 메틸알케닐 사이클로실록산; 벤조트리아졸이 예시된다.

[0099] 인 함유 하이드로실릴화 반응 지연제는 포스핀계 화합물, 인산계 화합물, 포스폰산계 화합물, 포스핀 옥사이드계 화합물, 아인산계 화합물 및 아포스폰산계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종일 수 있으며, 예를 들어 1, 3-비스(디페닐포스피노)프로판 등의 일본 공개특허공보 제2007-308542호에 기재된 성분이 예시된다.

[0100] 조성물의 경화 거동의 견지에서, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 조성물의 조제 후 실온에서 8시간 후에 점도의 증대가 1.5배 이내이며, 80~200℃에서 경화 가능한 것이 바람직하다. 증점이 억제되고 있는 것은 취급 작업성, 가사 시간, 경화 후 특성의 견지에서 중요하며, 일정 이상의 고온(80~200℃)에서 경화시킴으로써 경화성을 확보할 수 있기 때문이다. 또한 이러한 조성물은 상기 각 성분 및 하이드로실릴화 촉매와 경화 지연제의 적합한 조합 및 배합량을 선택함으로써 실현 가능하다.

[0101] [(H) 박리 개질제]

[0102] 본 발명에 관한 조성물에는, 상기 (A)~(G) 성분(특히 (B2) 성분)과는 별도로 임의의 박리 개질제를 첨가할 수도 있다. 당해 성분을 사용함으로써, 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 도공에 필요한 점도, 경화물 또는 반경화물의 점착성, 경도, 가교 밀도 등을 조정할 수 있는 외에, 경화물의 박리 특성 등을 개선할 수 있는 경우가 있다.

[0103] 이러한 박리 개질제는 그 외 성분과 일정한 상용성이 있으며, 또한 경화물의 박리 특성을 개선할 수 있는 한 특별히 그의 종류 및 양에 있어서 제한되는 것은 아니며, 퍼플루오로알킬기 등을 갖는 플루오로실리콘, 임의로 저급 또는 고급 알케닐기를 가질 수도 있는 MQ형의 실리콘 수지, α,ω-디올레핀 화합물, 편말단에만 알케닐기를 갖는 중~장쇄 올레핀 화합물, 임의로 알케닐기를 가질 수도 있는 직쇄상 오가노폴리실록산, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 공지의 박리 개질제를 필요한 박리력의 조정 범위에서 첨가할 수 있다.

[0104] 예를 들어, 본 발명에 있어서, 박리 개질제로서 (B2) 성분 등과 독립적으로, 임의로 알케닐기를 가질 수도 있는 직쇄상 오가노폴리실록산을 첨가할 수 있다. 이러한 박리 개질제는 구체적으로는, 25℃에서의 점도가 1.5~1,000,000 mPa·s의 범위에 있으며, 트리메틸실록시기 말단 또는 비닐디메틸실록시기 말단 봉쇄의 폴리디메틸실록산, 폴리페닐메틸실록산, 폴리(디메틸실록산·디페닐실록산) 코폴리머, 폴리(디메틸실록산·트리플루오로프로필메틸실록산) 코폴리머, 폴리(디메틸실록산·노나플루오로헥실메틸실록산) 코폴리머가 예시되지만, 상기와 같이, 이들 성분으로 한정되는 것은 아니다

[0105] [(I) 유기 용제]

[0106] 본 발명에 관한 조성물은 그의 구성 성분이 비교적 저점도인 성분을 선택함으로써, 저용제형 내지 무용제형의 조성물을 설계 가능하지만, 임의로 (I) 유기 용제를 포함할 수도 있다. 유기 용제는 조성물의 기재에 대한 도공성이나 젖음성을 개선하기 위해, 각 성분을 분산 내지 용해시키는 희석제로서 사용할 수도 있고, 그 외 원료 성분에 부수하는 용매로서 불가피적으로 포함되는 성분일 수도 있다.

[0107] 본 발명에 사용할 수 있는 유기 용제는 본 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 한, 사용하는 유기 용매로서는 조성물 중의 전체 구성 성분 또는 일부 구성 성분을 용해시킬 수 있는 화합물이면 그의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 비점이 80℃ 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하게 사용된다. 그의 종류는 비할로겐계 용매일 수도, 할

로겐계 용매일 수도 있으며, 방향족 탄화수소계 용제, 지방족 탄화수소계 용제, 에스테르계 용제, 알코올계 용제, 에테르계 용제, 염소화 지방족 탄화수소계 용제, 용제 휘발유 등을 들 수 있고, 도공성이나 젖음성 등에 따라 2종 이상을 조합할 수도 있다.

[0108] 유기 용매의 함유량은 조성물 전체 100 질량부에 대하여 0~60 질량% 미만이며, 50 질량% 미만이고, 실질적으로 0~30 질량%의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 특히, 본 발명에 관한 조성물에 있어서, 경화 반응에 의해 고형분을 형성하는 고형분 농도가 조성물 전체의 30~100 질량%가 되는 범위에서 용이하게 설계할 수 있다.

[0109] [그 외 임의 성분]

[0110] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 본 발명의 기술적 효과를 해치지 않는 범위에서, 임의로 상기 성분 이외의 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 접착 촉진제; (B) 성분 이외의 폴리디메틸디페닐실록산 등의 비반응성의 오가노폴리실록산; 페놀계, 퀴논계, 아민계, 인계, 포스파이트계, 황계 또는 티오에테르계 등의 산화방지제; 트리아졸계 또는 벤조페논계 등의 광안정제; 인산 에스테르계, 할로겐계, 인계 또는 안티몬계 등의 난연제; 양이온계 계면 활성제, 음이온계 계면 활성제 또는 비이온계 계면 활성제 등으로 이루어진 1종류 이상의 대전 방지제 등을 포함할 수 있다. 또한, 이들 성분 외, 안료, 염료, 무기 미립자(보강성 필러, 유전성 필러, 도전성 필러, 열전도성 필러) 등을 임의로 배합할 수도 있다.

[0111] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 조제 방법은 특별히 한정되지 않으며, 각각의 성분을 균질하게 혼합함으로써 수행된다. 필요에 따라 유기 용제를 가할 수도 있으며, 공지의 교반기 또는 혼련기를 이용해 혼합하여 조제할 수도 있다. 또한, 본 조성물은 가열에 의해 하이드로실릴화 반응성을 갖기 때문에, 100℃ 미만, 바람직하게는 50℃ 미만의 온도 조건으로 혼합하는 것이 바람직하다.

[0112] [점착제로서의 사용 방법]

[0113] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 상기 (A) 성분을 포함하기 때문에, 가열 경화성 및 고에너지선의 조사에 의한 광경화성을 함께 갖고 있으며, 특히 가열 경화에 의해 얻어진 반경화물은 초기 점착력이 우수한 점착제층으로서 기능하고, 여기에 고에너지선을 조사함으로써, 당해 점착제층의 기재에 대한 점착력이 크게 저하되어 이박리성의 경화물을 형성하여, 기재로부터 용이하게 제거하는 것이 가능하다. 이하, 그의 사용 방법을 설명한다.

[0114] [도포 및 가열 경화]

[0115] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 기재 위에 도공함으로써 도막을 형성하고, 80~200℃의 온도 조건하에 적합하게는 90~150℃의 온도 조건하에서 가열함으로써, 하이드로실릴화 반응에 의해, 초기 점착력이 우수한 점착제층으로서 기능하는 반경화물을 부여한다. 또한, 경화에 필요한 가열 시간은 점착제층의 두께나 촉매의 사용량에 따라 적절히 선택할 수 있는데, 0.5~90분간의 범위인 것이 일반적이다. 본 발명에 관한 조성물을 사용하여, 가열 경화에 의해 얻어진 점착제층은 미반응의 규소 원자 결합 관능기(R^A)를 함유하기 때문에, 고에너지선의 조사를 트리거로 하여 추가적인 광경화 반응성을 유지한다.

[0116] 도공 방법으로서는, 그라비아 코팅, 오프셋 코팅, 오프셋 그라비아, 롤 코팅, 리버스 롤 코팅, 에어나이프 코팅, 커튼 코팅 및 콤마 코팅이 예시된다. 도공량은 표시 장치 등의 용도에 따라 소망의 두께로 설계할 수 있으며, 일 예로서, 경화한 후의 점착제층의 두께로서 1~1,000 μm이고, 5~900 μm일 수 있으며, 10~800 μm일 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0117] 광경화 반응 전의 반경화물은 충분한 초기 점착력을 가지며, 예를 들어 두께 75 μm의 점착제층을 설계한 경우, SUS판에 대하여, JIS Z 0237에 따른 180° 박리 시험 방법을 사용하여 인장 속도 300 mm/min으로 측정된 점착력이 30 gf/25 mm 이상, 적합하게는 30~2000 gf/25 mm의 범위에 있는 점착층을 설계 가능하다. 아울러, 상기 두께(75 μm)는 본 발명에 관한 경화층의 점착력을 객관적으로 정의하기 위한 기준이 되는 경화층 자체의 두께이며, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 두께 75 μm로 한정되지 않고, 임의의 두께의 경화층 또는 점착제층으로서 이용할 수 있는 것은 물론이다.

[0118] [고에너지선의 조사에 의한 점착력 변화]

[0119] 가열 경화에 의해 얻어진 반경화물인 점착제층은 고에너지선의 조사를 트리거로 하여 추가적인 광경화 반응이 진행되며, 그의 점착력이 크게 감소하여, 이박리성이며, 기재 등에 풀 잔여물을 발생시키지 않는 경질의 경화물을 형성하여, 용이하게 기재로부터 박리할 수 있다. 구체적으로는, 가열 경화 반응에 의해 얻어진 오가노폴리

실록산 반경화물을 다른 기재에 대해 밀착시킨 경우에, 그의 기재에 대한 점착력이, 고에너지선의 조사에 수반하는 광경화 반응의 전후에 10% 이상 감소하는 것이며, 30% 이상 감소하는 것이 바람직하고, 50% 이상 감소하는 것이 특히 바람직하다. 아울러, 이러한 점착력 변화는 상기 SUS판 등을 이용한 점착력 측정 시험에 의해 정량적으로 계측 가능하다.

[0120] 특히, 본 발명은 상기 (A) 성분과 (B) 성분(바람직하게는 (B1) 성분과 (B2) 또는 (B3) 성분의 병용)에 의해, 상기와 같이 강한 초기 점착력을 실현하며, 또한 고에너지선의 조사를 트리거로 하는 광경화 반응의 전후에 기재에 대한 점착력이 30~99%의 범위에서 감소하도록 설계 가능하며, 또한 광경화 반응 후에는 기재로부터의 이박리성을 실현할 수 있다는 뛰어난 이점을 갖는다.

[0121] 광경화 반응에 사용하는 고에너지선(활성 에너지선이라고도 불린다)으로서는 자외선, 전자선, 방사선 등을 들 수 있으나, 실용성의 점에서 자외선이 바람직하다. 자외선 발생원으로서는 고압 수은 램프, 중압 수은 램프, Xe-Hg 램프, 딥 UV 램프 등이 적합하며, 특히 파장 280~400 nm, 적합하게는 파장 300~400 nm의 자외선 조사가 바람직하고, 복수의 발광대를 갖는 광원을 사용할 수도 있다.

[0122] 고에너지선의 조사량은 적절히 설계 가능하지만, 자외선 조사량(조도)이 적산 광량으로 100 mJ/cm^2~10,000 mJ/cm^2, 보다 바람직하게는 1,000 mJ/cm^2~5,000 mJ/cm^{2}일 때, 고에너지선의 조사를 트리거로 하여 본 발명에 관한 점착층의 양호한 점착력의 변화가 실현된다. 아울러, 고에너지선의 조사는 본 발명에 관한 점착제층을 담지하는 기재가 상기 파장 영역의 전자파를 흡수하지 않는 한에서는, 당해 기재를 사이에 끼워 넣어 조사될 수도 있다. 즉, 일정량의 조사량이 실현 가능하다면, 기재 또는 보호 필름 등의 커버 재료 너머로 고에너지선의 조사를 수행할 수도 있다.

[0123] [점착제층의 투명성, 색조 또는 착색·변색에 관한 특성]

[0124] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물 및 오가노폴리실록산 점착제 조성물을 경화시켜 이루어진 점착제층(반경화물, 경화물을 포함한다)은 실질적으로 투명, 반투명 또는 불투명 중 어느 하나일 수도 있으며, 당해 점착제층의 용도에 따라 그의 투명성을 설계할 수 있다. 육안으로 투명한 경우, 보다 객관적으로는, 두께 100 μm의 경화층으로 이루어지는 점착제층의 파장 450 nm의 광의 투과율이 공기의 값을 100%로 한 경우에 80% 이상이며, 적합하게는 90% 이상이고, 95% 이상으로 설계할 수도 있다. 한편, 광투과성이 요구되지 않는 가고정 등의 점착제 등에 있어서는, 반투명~불투명한 점착제층일 수도 있으며, 광투과성 이외의 요구 특성에 따라 착색성 혹은 광투과성을 해치는 필러 성분 또는 첨가제를 이용할 수도 있다.

[0125] [점착제층으로서의 사용 방법, 고에너지선 조사 전후에 점착 특성의 변화를 수반하는 점착 시트]

[0126] 본 발명에 관한 점착제층은 피착체와의 밀착성을 향상시키기 위해, 점착제층 또는 기재의 표면에 대해 프라이머 처리, 코로나 처리, 에칭 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처리를 수행할 수도 있다. 단, 본 발명의 밀착층은 상기와 같이, 표시 디바이스 등의 기재에 대한 밀착성이 우수하기 때문에, 필요에 따라 이들 공정을 가해 더욱 피착체와의 밀착성을 향상시킬 수도 있고, 이들 공정을 생략함으로써 보다 높은 생산 효율을 실현할 수도 있다

[0127] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물은 박리 라이너에 도공한 후, 상기 온도 조건하에서 가열함으로써 축합 반응에 의해 반경화시키고, 박리 라이너를 벗겨 필름상 기재, 테이프상 기재 또는 시트상 기재(이하, 「필름상 기재」라고 한다)와 붙이거나, 필름상 기재에 도공한 후, 상기 온도 조건하에서 가열함으로써 경화시켜, 상기 기재의 표면에 점착제층을 형성할 수 있다. 이 점착제층은 상기와 같이 초기 접착성이 우수하며, 또한 (A) 성분에서 유래하는 광경화성의 관능기를 포함하기 때문에 고에너지선 조사를 트리거로 하여, 점착력이 감소하여 이박리성으로 점착 특성이 변화한다.

[0128] 이들 필름상 기재 위에 본 발명에 관한 오가노폴리실록산 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층, 특히 필름상의 경화층을 구비한 적층체는 밀착 테이프, 착탈을 전제로 하는 보호 필름, 반창고, 저온 지지체, 전사 필름, 라벨, 엠블럼 및 장식 또는 설명용 표시에 사용할 수도 있다. 또한, 본 발명에 관한 오가노폴리실록산 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층은 자동차 부품, 완구, 전자 회로 또는 키보드의 조립에 사용할 수도 있다. 혹은, 본 발명에 관한 오가노폴리실록산 조성물을 경화하여 이루어지는 경화층, 특히 필름상의 밀착층은 적층 터치 스크린 또는 평판 디스플레이의 보호, 구축 및 이용에 사용할 수도 있다.

[0129] 기재의 종류로서, 판지, 골판지, 클레이 코트지, 폴리올레핀 라미네이트지, 특히 폴리에틸렌 라미네이트지, 합성 수지 필름·시트, 천연 섬유포, 합성 섬유포, 인공 피혁포, 금속박이 예시된다. 특히, 합성 수지 필름·시트가 바람직하며, 합성 수지로서, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리염화

비닐리덴, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 사이클로 폴리올레핀, 나일론이 예시된다. 특히 내열성이 요구되는 경우에는, 폴리이미드, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 액정 폴리아릴레이트, 폴리아미드이미드, 폴리에테르 설폰 등의 내열성 합성 수지의 필름이 적합하다. 한편, 표시 디바이스 등 시인성이 요구되는 용도에서는, 투명 기재, 구체적으로는 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐리덴, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, PEN 등의 투명 재료가 적합하다.

[0130] 상기 기재는 필름상 또는 시트상인 것이 바람직하다. 그의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 용도에 따라 소망의 두께로 설계할 수 있다. 또한, 지지 필름과 경화 밀착층의 밀착성을 향상시키기 위해, 프라이머 처리, 코로나 처리, 에칭 처리, 플라즈마 처리된 지지 필름을 사용할 수도 있다. 또한, 필름상 기재의 경화층/경화 밀착층과 반대면에는, 흠집 방지, 오염 방지, 지문 부착 방지, 눈부심 방지, 반사 방지, 대전 방지 등의 처리 등의 표면 처리된 것일 수도 있다.

[0131] 본 발명에 관한 점착제층은 그의 요구 특성에 따라 단층일 수도 2층 이상의 점착층을 적층하여 이루어진 복층일 수도 있다. 복층의 점착층은 한층씩 제작한 필름을 붙일 수도 있고, 박리층을 구비한 필름 기재 위 등에서 경화성 실리콘 조성물을 도공하고 경화시키는 공정을 복수회 수행할 수도 있다.

[0132] 본 발명에 관한 점착제층은 부재 간의 접합 내지 밀착 외, 유전층, 도전층, 방열층, 절연층, 보강층 등으로부터 선택되는 다른 기능층으로서의 역할이 부여되어 있을 수도 있다. 특히, 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산을 가열 경화시켜 이루어진 반경화물인 점착제층은 초기 접착성이 우수하며, 또한 (A) 성분에서 유래하는 광경화성의 관능기를 포함하기 때문에, 고에너지선 조사를 트리거로 하여, 점착력이 감소하여 이박리성으로 점착 특성이 변화하기 때문에, 소망의 장치 또는 프로세스로 고정 내지 접착을 수행한 후, 고에너지선 조사에 의해 기재 표면으로부터 지극히 용이하게 제거 가능한 경화 밀착층을 형성하기 때문에, 일시적인 기능층 혹은 착탈을 전제로 하는 기능층의 가고정 등에 지극히 유용하다.

[0133] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 가열 경화하여 이루어지는 점착제층, 특히 고에너지선 조사 전후에 점착 특성의 변화를 수반하는 점착 시트인 경우, 당해 점착제층은 박리 코팅능을 갖는 박리층을 구비한 필름 기재 위에, 박리 가능한 상태로 밀착한 적층체 필름으로서 취급하는 것이 바람직하다. 박리층은 박리 라이너, 세퍼레이터, 이형층 혹은 박리 코팅층으로 불리는 경우도 있으며, 적합하게는, 실리콘계 박리제, 불소계 박리제, 알키드계 박리제 또는 플루오로실리콘계 박리제 등의 박리 코팅능을 갖는 박리층, 기재 표면에 물리적으로 미세한 요철을 형성시키거나, 본 발명의 밀착층과 부착하기 어려운 기재 그 자체일 수도 있다. 특히 본 발명에 관한 적층체에서는, 박리층으로서 플루오로실리콘계 박리제를 경화시켜 이루어지는 박리층의 사용이 바람직하다.

[0134] 본 발명에 관한 점착제층은 상기와 같이 특징적인 점착 특성을 가지며, 또한 투명성과 낮은 헤이즈를 실현 가능하기 때문에, 탄성 밀착층 또는 가고정층으로서, 각종 전자 기기 또는 전기적 장치의 부재, 반도체 웨이퍼의 가공 시의 보호 필름으로서 유용하다. 마찬가지로, 전자 재료, 표시 장치용 부재 또는 트랜스듀서용 부재(센서, 스피커, 액추에이터 및 제너레이터용을 포함한다)로서도 유용하며, 당해 경화물의 적합한 용도는 전자 부품 또는 표시 장치의 부재이다. 본 발명에 관한 경화물은 투명할 수도 불투명할 수도 있으나, 필름 형상의 경화물, 특히 실질적으로 투명한 보호 필름은 표시 패널 또는 디스플레이용 부재로서 적합하며, 특히 화면을 손가락 끝 등으로 접촉함으로써 기기, 특히 전자 기기를 조작 가능한 이른바 터치 패널 용도로 특히 유용하다. 아울러, 본 발명의 경화물층은 투명성이 요구되지 않고, 밀착층 자체에 일정한 신축성 또는 유연성이 요구되는 센서, 스피커, 액추에이터 등에 사용되는 필름상 또는 시트상 부재의 용도에 적용할 수도 있다.

[0135] [밀착 테이프로서의 사용]

[0136] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화시켜 이루어진 경화층을 포함하는 물품은 밀착 테이프, 특히 착탈을 전제로 하는 보호 테이프일 수 있으며, 상기 합성 수지 필름·시트, 금속박, 직포, 부직포, 종이 등의 섬유 제품으로 이루어진 시트상 부재와 상기 밀착층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 이러한 밀착 테이프의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니며, 절연 테이프, 내열 테이프, 솔더 마스킹 테이프, 마이카 테이프 바인더, 가고정 테이프(실리콘 고무 부품 등의 가고정 테이프를 특히 포함한다), 스플라이싱 테이프(실리콘 박리지용 스플라이싱 테이프를 특히 포함한다)를 들 수 있다.

[0137] 특히, 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 경화하여 이루어진 경화물, 특히 경화물층은 소정의 방법으로 측정한 점착력이 30 gf/25 ㎜ 이상인 강한 초기 점착력을 실현하며, 또한 (A) 성분에서 유래하는 광경화성의 관능기를 포함하기 때문에, 고에너지선 조사를 트리거로 하여 기재에 대한 점착력이 30~99%의 범위에서 감소하

며, 또한 이박리성으로 점착 특성이 변화하기 때문에, 가고정 등에 이용하는 밀착층과 기재를 비교적 견고하게 밀착시킬 수 있으며, 또한 외관이 안정적이고, 사용 후에는 자외선 등의 광조사에 의해 용이하게 기재 표면으로부터 제거 가능하기 때문에, 표시 디바이스나 반도체 등에 대해 착탈을 전제로 하여 일시적으로 사용하는 기능성 필름으로 특히 적합하게 이용 가능하다. 특히, 후술하는 CRT 디스플레이, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 무기 EL 디스플레이, LED 디스플레이, 표면 전해 디스플레이(SED), 전계 방출형 디스플레이(FED) 등의 표시 장치나, 이들을 이용한 터치 패널의 제조 시에 사용하는 가고정용 점착제로서 지극히 유용하다.

[0138] [적층체 및 밀착성 시트]

[0139] 상기 필름상 기재 위에, 상기 경화성 실리콘 조성물을 경화하여 이루어진 경화 밀착층을 구비한 적층체를 형성시킬 수 있으며, 적합하게는, 이들 필름상 기재에 당해 경화 밀착층에 대한 박리층이 마련되어 있을 수도 있다.

[0140] 상기 적층체에서는, 시트상 기재가 적어도 하나의 박리층을 구비하고 있으며, 당해 박리층이 경화 밀착층과 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 이로써, 경화 밀착층을 시트상 기재로부터 용이하게 박리할 수 있다. 박리층에 포함되는 박리제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 상기와 동일한 박리제를 들 수 있다.

[0141] 특히, 상기 적층체는 필름상 기재로부터 분리한 밀착층을 단독으로 취급할 수도 있으며, 필름상 기재는 2개일 수도 있다.

[0142] 구체적으로는,

[0143] 필름상 기재,

[0144] 당해 필름상 기재 위에 형성된 제1 박리층,

[0145] 당해 박리층 위에 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 도공하고 가열 경화시켜 형성된 점착제층층, 및

[0146] 당해 밀착층 위에 적층된 제2 박리층

[0147] 을 구비하는 것일 수 있다.

[0148] 마찬가지로, 상기 형태의 적층체는, 예를 들어 상기 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 필름상 기재 위에 형성된 한쪽 박리층 위에 도공하고 경화시킴으로써 밀착층을 형성시키고, 당해 밀착층 위에 다른 박리층을 적층하여 형성시킬 수도 있다.

[0149] 또한, 상기 형태의 적층체는, 예를 들어 상기 경화성 실리콘 조성물을 제1 필름상 기재 및 제2 필름상 기재에 끼우넣고, 가열하면서, 프레스 또는 롤로 일정 두께로 성형한 후, 상기 조성물을 경화시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0150] 제1 시트 기재는 제1 박리층을 구비하고 있을 수도 있고, 혹은 제1 시트 기재 자체가 박리성을 구비하는 것일 수도 있다. 마찬가지로, 제2 시트 기재는 제2 박리층을 구비하고 있을 수도 있고, 혹은 제2 시트 기재 자체가 박리성을 구비하는 것일 수도 있다. 제1 시트 기재 및/또는 제2 시트 기재가 제1 박리층 및/또는 제2 박리층을 구비하는 경우에는, 경화 밀착층은 제1 박리층 및/또는 제2 박리층에 접촉하는 것이 바람직하다.

[0151] 박리성을 갖는 시트 기재로서는, 예를 들어 불소 수지제 필름 등의 박리성을 갖는 재질로 이루어진 시트 기재, 혹은 폴리올레핀 필름 등의 박리성이 없거나 혹은 낮은 재질에 실리콘, 불소 수지 등의 박리제를 첨가한 것으로 이루어진 시트 기재를 들 수 있다. 한편, 박리층을 구비하는 시트 기재로서는, 예를 들어 실리콘, 불소 수지 등의 박리제를 코팅한 폴리올레핀 필름 등을 들 수 있다.

[0152] 상기 적층체는, 예를 들어 경화 밀착층을 피착체에 적용 후, 필름상 기재로부터 밀착층을 박리함으로써 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 가열 경화하여 얻어지는 밀착층(점착제층)의 두께는 5~10000 μm인 것이 바람직하며, 그 중에서도 10 μm 이상 혹은 8000 μm 이하, 그 중에서도 20 μm 이상 혹은 5000 μm인 것이 특히 바람직하다.

[0154] [표시 패널 또는 디스플레이용 부재]

[0155] 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물을 가열 경화하여 얻어지는 밀착층(점착제층)은 적층 터치 스크린 또는 평판 디스플레이의 보호, 구축 및 이용에 사용할 수 있으며, 그의 구체적인 사용 방법은 밀착층(예를 들어,

실리콘 PSA, 실리콘 접착제 및 실리콘 봉지제)의 공지의 사용 방법을 특별히 제한없이 사용할 수 있다.

[0156] **산업상 이용 가능성**

[0157] 본 발명에 관한 경화성 오가노폴리실록산 조성물, 이를 반경화/경화하여 얻어지는 점착제층의 용도로서는, 상기에 개시한 외에 아무런 제약이 없으며, 당해 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물을 구비하여 이루어지는 필름은 문자나 기호, 화상을 표시하기 위한 다양한 표시 장치에 이용 가능하다. 이러한 표시 장치의 표면 형상은 평면이 아니라 곡면상 내지 만곡된 형상일 수도 있으며, 각종 평판 디스플레이(FPD) 외, 자동차(전기 자동차를 포함한다)나 항공기 등에 이용되는 곡면 디스플레이 또는 곡면 투과형 스크린이 예시된다. 또한, 이들 표시 장치는 스크린이나 디스플레이상에 기능 또는 프로그램을 실행하기 위한 아이콘이나 통지 표시, 조작 버튼에 손가락을 접촉함으로써 입력 조작이 가능해지는 터치 패널 기능이 부가되어 있을 수도 있다. 장치로서는, CRT 디스플레이, 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 무기 EL 디스플레이, LED 디스플레이, 표면 전해 디스플레이(SED), 전계 방출형 디스플레이(FED) 등의 표시 장치나, 이들을 이용한 터치 패널에 응용이 가능하다. 또한, 당해 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물은 기재에 대한 밀착성과 점탄성 특성이 우수하기 때문에, 스피커용 멤브레인 등의 트랜스듀서용 부재(센서, 스피커, 액추에이터 및 제너레이터용을 포함한다)인 필름 또는 시트상 부재로서 이용할 수 있는 외에, 또한 이차 전지, 연료 전지 또는 태양 전지 모듈에 이용하는 봉지층 또는 밀착층으로서 이용할 수 있다.

[0158] **실시예**

[0159] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 보다 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명에 관한 반경화물의 성질상, 가열 경화 시에는 고에너지선의 조사를 동시에 수행하지 않았다.

[0160] (오가노폴리실록산 성분의 분자량의 측정)

[0161] Waters사 제품 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 이용하고, 테트라하이드로푸란(톨루엔)을 용매로 하여, 표준 폴리스티렌 환산으로 오가노폴리실록산 레진 등의 오가노폴리실록산 성분의 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn)을 구했다.

[0162] (합성예 1)

[0163] 1000 mL의 4구 플라스크에 하기 평균식:

[0164] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.411}(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.06}(SiO_2)_{0.46}(SiO(OH))_{0.07}$

[0165] 으로 표시되는 MQ 레진의 60% 크실렌 용액 333.0 g(비닐기 함유량: 2 질량%, OH기 함유량: 1.7 질량%, 이하 Vi-MQ 레진으로 표기), 점도가 13 Pa·s인 양말단 실라놀기 봉쇄 폴리디메틸실록산 200.0 g, 및 톨루엔 133.0 g을 첨가하고 혼합했다. 얻어진 혼합물에 대해 30% 암모니아수 5 g을 첨가하고 40℃에서 8시간 교반한 후, 120℃에서 톨루엔을 환류시킴으로써 암모니아와 물을 증류 제거했다. 평균 구조가 하기 식:

[0166] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.20}(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.03}(Me_2SiO)_{0.50}(SiO_2)_{0.24}(SiO(OH))_{0.03}$

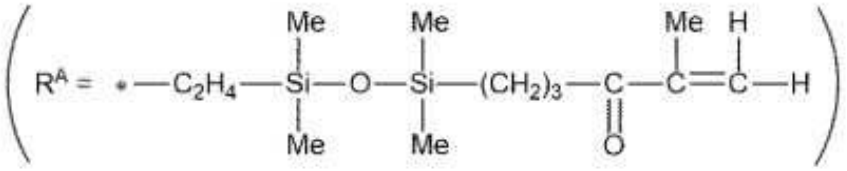
[0167] 으로 표시되는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머 용액을 666 g 얻었다.

[0168] (합성예 2)

[0169] 1000 mL의 4구 플라스크에 (합성예 1)에서 얻어진 축합 혼합물 666.0 g과 3-(1,1,3,3-테트라메틸디실록사닐)프로필=메타크릴레이트 26.3 g, 4-메톡시페놀 0.1 g을 가하고 혼합했다. 이 혼합물에 대해 백금/1, 3-디비닐테트라메틸디실록산 착체의 톨루엔 용액을 백금 질량 환산으로 2 ppm을 가하고, 혼합물의 온도가 40℃~50℃가 되도록 온도 조정하면서 4시간 교반하고, SiH의 소비를 IR 분광 측정으로 확인 후, 반응 혼합물을 냉각하여 교반을 정지했다. 평균 구조가 하기 식:

[0170] $(Me_3SiO_{1/2})_{0.206}(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.013}(Me_2R^{A}SiO_{1/2})_{0.017}(Me_2SiO)_{0.50}(SiO_2)_{0.24}(SiO(OH))_{0.03}$

[0171] [화 3]



[0172]

[0173] 으로 표시되는 메타크릴 관능기를 갖는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 블록 코폴리머 용액을 692 g 얻었다.

[0174] (실시예 1~7, 비교예 1~2)

[0175] 이하에, 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다.

[0176] (경화성의 실리콘 조성물의 조제)

[0177] 표 1에 나타내는 각 성분을 사용하여, 각 실시예, 비교예에 나타내는 경화 반응성의 오가노폴리실록산 조성물로 이루어진 점착제 조성물을 농도 70%의 톨루엔 용액으로서 조제했다. 또한, 상기 표에서의 %는 모두 질량%이다. 또한, 각 성분의 점도 및 가소도는 25℃에서의 측정값이며, 조성물 중의 알케닐기의 합에 대한 규소 원자 결합 수소 원자수의 물질량비를 SiH/Vi로서 표 중에 나타냈다.

[0178] (a1) 합성예 (2)에 나타내는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산(비닐기 함유량: 0.48 질량%, 메타크릴레이트기 함유량: 1.86 질량%)

[0179] (a2-1) $Me_3SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M 단위), $ViMe_2SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M^{Vi} 단위), $R^AMe_2SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M^{RA} 단위: R^A는 합성예 1에 기재된 1가 치환기이다) 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)로 이루어지며, 톨루엔을 용매로서 사용한 GPC에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)은 78,000 g/mol이고, 평균 조성이 $M_{0.41}M^{Vi}_{0.01}M^{RA}_{0.05}Q_{0.53}$으로 표시되는 오가노폴리실록산 수지(비닐기 함유량: 0.41 질량%, 메타크릴레이트기 함유량: 5.19 질량%)

[0180] (a2-2) 점도 37 Pa·s의 양말단 디메틸비닐실록시기 봉쇄 디메틸실록산 중합물(비닐기 함유량: 0.10 질량%)

[0181] (a') 합성예 (1)에 나타내는 레진-리니어 구조 함유 오가노폴리실록산 (비닐기 함유량: 1.14 질량%)

[0182] (b1) 분자 내에 $Me_3SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M 단위), 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 1.0:1.0의 몰비로 포함하는 오가노폴리실록산 수지(톨루엔을 용매로서 사용한 GPC에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)은 7,000)

[0183] (b2) 가소도가 170인 폴리디메틸실록산 생고무

[0184] (b3) (b1) 성분과 (b2) 성분의 질량비 60:40의 축합 반응물

[0185] (c) 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논(도쿄카세이코교 가부시키가이샤(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 제품)

[0186] (d) 분자 내에 $Me_3SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M 단위), $ViMe_2SiO_{1/2}$로 표시되는 실록산 단위(M^{Vi} 단위), 및 $SiO_{4/2}$로 표시되는 실록산 단위(Q 단위)를 0.41:0.06:0.53의 몰비로 포함하며, 톨루엔을 용매로서 사용한 GPC에 의해 측정되는 중량 평균 분자량(Mw)이 7,200인 오가노폴리실록산 수지(비닐기 함유량: 2.40 질량%)

[0187] (e) 점도 5.2 mPa·s의 양말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록시·메틸하이드로겐실록시 공중합물(SiH기의 하이드로겐기 함유량: 0.75 질량%)

[0188] (f) 백금-1,3-디비닐 1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착체의 양말단 비닐디메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산 폴리머 용액(백금 농도로 약 0.7 질량%)

[0189] (g) 1-에티닐-1-사이클로헥산올(도쿄카세이코교 가부시키가이샤 제품)

[0190] (초기 및 자외선 조사 후의 점착력 측정)

[0191] 각 조성물을 PET 필름(가부시키가이샤 도레이(Toray Industries, Inc.) 제품, 제품명 루미러(Lumirror, 등록상표) S10, 두께 50㎛)에 경화 후의 두께가 20 ㎛가 되도록 도공하고, 130℃에서 3분간 경화시켰다. 30분 방치 후, 상기 시료를 폭 25 mm로 절단하고, 점착층면을 SUS판(팔텍크(PALTEK CORPORATION) 제품)에 롤러를 사용하여 붙여 시험편으로 했다. SUS판에 대해, JIS Z 0237에 따른 180° 박리 시험 방법을 사용해 인장 속도 300 mm/min으로 측정된 점착력(gf/25 mm)을 「초기 점착력」으로 하여 표 1에 나타냈다. 또한, 동시험편에 UV-LED 자외선 조사 장치(JATEC사 제품)를 사용하여, PET면측으로부터 자외선 조사량(조도)이 적산 광량으로 2,000 mJ/cm^2가 되도록 파장 365 nm의 자외선을 조사하고, 자외선 조사 후의 시험편의 점착력(gf/25 mm)을 상기와 동일하게 하여 측정해, 「자외선 조사 후의 점착력」으로 하여 표 1에 나타냈다.

[0192] [표 1]

실험예/성분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 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 비	0.47	0.31	0.36	0.16	0.17	0.17	0.22	0.41	0.21
초기 점착력 gf/25 mm	48	950	540	380	200	200	30	8	640
자외선 조사 후의 점착력 gf/25 mm	12	25	8	7	4	9	10	9	808
점착력 변화율 (감소율)	25% (75%)	3% (97%)	1% (99%)	2% (98%)	2% (98%)	5% (95%)	33% (67%)	113% *	126% *

[0193] *점착력이 감소하지 않고, 자외선 조사에 의해 점착력이 증대했다.

[0194] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~7에 관한 본 발명의 경화성 오가노폴리실록산 조성물의 가열 경화물(=반경화물)은 초기 점착력이 30 gf/25 mm 이상이었으며, 견고한 가고정 및 기재 간의 밀착이 가능하다. 또한, 당해 점착층은 자외선 조사에 의해, 그의 점착력이 크게 저하되어 이박리성으로 점착 특성이 변화하며, 또한 그의 투명성을 유지하고 있었다. 이 때문에, 반도체 웨이퍼 등, 표시 장치나 전자 디바이스 등의 제조 공정에서 사용한 경우, 보호 필름, 가고정 필름 등으로서 유용성이 우수한 것이 기대된다.

[0195] 한편, (B) 성분을 병용하지 않은 비교예 1에서는, 충분한 초기 점착력을 실현할 수 없었으며, 이박리성도 실현할 수 없었다. 또한, (A) 성분을 포함하지 않는 비교예 2에서는, 자외선 조사에 의해 크게 점착력이 증대하여, 이박리성을 전혀 실현할 수 없는 것이었다.