

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月1日(01.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/146518 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/00 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C08L 83/14* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C08K 3/10 (2018.01) *C09D 183/05* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C09D 183/07* (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/001428

(22) 国際出願日: 2019年1月18日(18.01.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-010138 2018年1月25日(25.01.2018) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井原 俊明 (IHARA Toshiaki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 小林 中 (KOBAYASHI Ataru); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: SOLVENT-FREE SILICONE RELEASE COMPOSITION, RELEASE SHEET, AND METHOD FOR PRODUCING RELEASE SHEET

(54) 発明の名称: 無溶剤型シリコン剥離剤組成物、剥離シート及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a solvent-free silicone release composition containing (A) an alkenyl group-containing organopolysiloxane having a vinyl value of 0.016-0.7 mol/100 g and a kinematic viscosity at 25 ° C of 80-500 mm²/s, (B) an organo hydrogen polysiloxane having a kinematic viscosity of 2-500 mm²/s, (C) a platinum group metal-based catalyst, and (E) an organopolysiloxane having a crosslinked structure and fluidity. According to the present invention, surface roughness caused by high speed rotation of a roll or surface protrusions and recesses caused by the generation of mist can be eliminated during high-speed coating on a sheet-like substrate, and a release sheet can be obtained in which a cured silicone-coated surface has excellent smoothness and an adhesive-coated substrate has a low high-speed peel strength.

(57) 要約: (A) ビニル価が0.016~0.7 mol/100gで、25℃の動粘度が80~500 mm²/sであるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(B) 25℃の動粘度が2~500 mm²/sであるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) 白金族金属系触媒、(E) 架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサンを含有する無溶剤型シリコン剥離剤組成物が、シート状基材への高速塗工時に、ロールの高速回転により生じる表面の荒れやミストの発生による表面の凹凸形成を無くすることができ、シリコン硬化皮膜表面の平滑性に優れ、粘着剤塗布基材の高速剥離力が低い剥離シートを得ることができる。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

無溶剤型シリコーン剥離剤組成物、剥離シート及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、紙やプラスチックなどのシート状基材上に、無溶剤型シリコーン剥離剤組成物をロール塗工し、高温下で硬化させて生産される剥離紙又は剥離フィルム等の剥離シート的高速塗工生産において、ミストの発生量が少なくなること及び塗工されたシリコーン硬化物表面の荒れ（表面の凹凸）が少なくなり、その後の工程でシリコーン硬化物の上に粘着剤を塗布し、熱硬化させる際、シリコーン硬化物表面の凹凸に粘着剤が食い込まないため剥離力が重くならず、シリコーン硬化物本来の低い剥離力が得られることを特徴とする無溶剤型シリコーン剥離剤組成物、並びに該組成物の硬化皮膜を有する剥離シート及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、紙やプラスチックなどのシート状基材と粘着材料との接着、固着を防止するために、基材表面にオルガノポリシロキサン組成物の硬化皮膜を形成して剥離特性を付与している。上述の基材面にオルガノポリシロキサン硬化皮膜を形成する方法として、次の方法が知られている。

[0003] （１）白金系化合物を触媒として、アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させて剥離性皮膜を形成する方法（特許文献１：特開昭４７－３２０７２号公報）。

（２）有機金属塩を触媒として、水酸基やアルコキシ基といった官能基を有するオルガノポリシロキサンを縮合反応させて剥離性皮膜を形成する方法（特許文献２：特公昭３５－１３７０９号公報）。

（３）紫外線や電子線を用いて、アクリル基を含有するオルガノポリシロキサンと光反応開始剤とをラジカル重合させて剥離性皮膜を形成する方法（特許文献３：特開昭５４－１６２７８７号公報）が知られている。

[0004] 上記の（１）、（２）、（３）の中で硬化性に優れ、低速剥離から高速剥離でのさまざまな剥離特性の要求に対して対応可能な（１）の付加反応による剥離性皮膜形成方法が広く用いられている。

[0005] この（１）の付加反応による剥離性皮膜形成方法には、オルガノポリシロキサン組成物を有機溶剤に溶解させたタイプ、乳化剤を用いて水に分散させてエマルジョンにしたタイプ、オルガノポリシロキサンのみからなる無溶剤タイプがあるが、溶剤タイプは人体や環境に対して有害であるため、安全性の面から溶剤タイプから無溶剤タイプへの切り替えが進んでいる。また、エマルジョンタイプは水を除去するのに高いエネルギーを必要とする上、多量の乳化剤が残存するため剥離力を小さくすることが難しい。

[0006] このため無溶剤タイプが最も多く使用されている。無溶剤タイプは基本配合としてベースオイル（ビニル基含有シロキサン）、架橋剤（SiH基含有シロキサン）、制御剤（アセチレン系化合物）、白金触媒からなっている。

[0007] 無溶剤型剥離紙用オルガノポリシロキサン組成物の塗工硬化製品（剥離紙や剥離フィルム）は、表面のオルガノポリシロキサン組成物の硬化物層の平滑性が剥離力に大きく影響する。表面に凹凸や塗工量のムラが形成されると粘着剤が食い込み、アンカーとして作用するため剥離力は高くなる。微細な表面の凹凸は、高速塗工時にロール表面のオルガノポリシロキサン組成物が波打ったり、またロール表面からミストが発生することにより生成される。ミストの原因ははっきり分かっていないが、使用されるオルガノポリシロキサン組成物の飛散物であり、塗工速度が250m/min以上になると肉眼でもミストの発生が分かるようになり、塗工速度が速くなるのに伴い、発生量は増大する。そしてロール表面に存在するオルガノポリシロキサン組成物がミストになって飛んでゆくため、ミスト発生量が多いほど表面の凹凸が増え、剥離力は高くなる。

[0008] 近年、剥離紙や剥離フィルムの生産性を上げ、製造コストを下げるために、オルガノポリシロキサン組成物の塗工速度のスピードアップ化が進んでいる。具体的には、塗工ロールの周速が従来100～200m/minだった

ところを250m/min以上に上げてオルガノポリシロキサン組成物の塗工作業を高速で行う事例が増えてきている。しかし、塗工速度が250m/minを超えると低速塗工速度では見られなかったオルガノポリシロキサン組成物のミストが大量に発生する。このミストの発生量に伴い、オルガノポリシロキサン組成物塗工表面は荒れ、該組成物の硬化物層表面の凹凸に粘着剤が食い込む（侵入する）ことにより低速及び高速剥離力は高くなる。

このため表面の凹凸を減らすためには、ミスト発生量を低く抑える必要がある。

また、これまでミストの発生量と出来上がった剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートの表面特性や剥離力との関係に関する報告はない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭47-32072号公報

特許文献2：特公昭35-13709号公報

特許文献3：特開昭54-162787号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、無溶剤型シリコーン剥離剤組成物を使用する剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートを、250m/min以上の高速塗工で生産する場合、ロールの高速回転により生じる表面の荒れやミストの発生による表面の凹凸形成を無くすることができ、これにより、粘着剤を貼り付けた際にシリコーン硬化物本来の低い剥離力が得られる剥離シートを与える無溶剤型シリコーン剥離剤組成物、並びに該組成物の硬化皮膜を有する剥離シート及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、

(A) 下記一般式(1)で示されるビニル価が0.016mol/100g

以上 $0.7 \text{ m} \cdot \text{l} / 100 \text{ g}$ 以下であり、 25°C における動粘度が $80 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $500 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であり、1分子中にアルケニル基を2個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、

$$\text{M}_\alpha \text{M}^{\text{vi}}_\beta \text{D}_\gamma \text{D}^{\text{vi}}_\delta \text{T}_\varepsilon \text{T}^{\text{vi}}_\zeta \text{Q}_\eta \quad (1)$$

(式中、Mは $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^{vi} は $\text{R}_2\text{PSiO}_{1/2}$ 、Dは $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 D^{vi} は $\text{RPSiO}_{2/2}$ 、Tは $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 T^{vi} は $\text{PSiO}_{3/2}$ 、Qは $\text{SiO}_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、Pは $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ (aは0～6の整数)で表されるアルケニル基である。 α 、 β 、 δ 、 ζ はそれぞれ独立に0以上の整数で、 β 、 δ 、 ζ が同時に0になることはなく、 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 50$ であり、 γ は10～300の整数であり、 ε は0～20の整数であり、 η は0～10の整数である。)

(B) 25°C における動粘度が $2 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上 $500 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下であり、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(C) 白金族金属系触媒、

(E) 架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン

の特定量を含む無溶剤型シリコーン剥離剤組成物が、シート状基材への高速塗工時に、ロールの高速回転により生じる表面の荒れやミストの発生による表面の凹凸形成を無くすることができ、シリコーン硬化皮膜表面の平滑性に優れ、粘着剤塗布基材の高速剥離力が低い剥離シートを得ることができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

なお、ここで言う高速剥離力とは、 $250 \text{ m} / \text{min}$ 以上、好ましくは $300 \text{ m} / \text{min}$ 以上の速度で剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートから粘着テープを剥いだ際の剥離力を意味する。

[0012] 従って、本発明は、下記の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物、剥離シート及びその製造方法を提供する。

[1]

下記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｅ）成分を含有する無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

（Ａ）下記一般式（１）で示されるビニル価が $0.016\text{mol}/100\text{g}$ 以上 $0.7\text{mol}/100\text{g}$ 以下であり、 25°C における動粘度が $80\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であり、１分子中にアルケニル基を２個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、



（式中、 M は $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^{vi} は $\text{R}_2\text{PSiO}_{1/2}$ 、 D は $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 D^{vi} は $\text{RPSiO}_{2/2}$ 、 T は $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 T^{vi} は $\text{PSiO}_{3/2}$ 、 Q は $\text{SiO}_{4/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 $1\sim 12$ の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 P は $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ （ a は $0\sim 6$ の整数）で表されるアルケニル基である。 α 、 β 、 δ 、 ζ はそれぞれ独立に 0 以上の整数で、 β 、 δ 、 ζ が同時に 0 になることはなく、 $2\leq\beta+\delta+\zeta\leq 50$ であり、 γ は $10\sim 300$ の整数であり、 ε は $0\sim 20$ の整数であり、 η は $0\sim 10$ の整数である。）

（Ｂ） 25°C における動粘度が $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であり、１分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分のアルケニル基１モルに対するケイ素原子に結合した水素原子のモル数が $1\sim 5$ の範囲となる量、

（Ｃ）有効量の白金族金属系触媒、

（Ｅ）架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン：（Ａ）成分 100 質量部に対して $0.1\sim 10$ 質量部

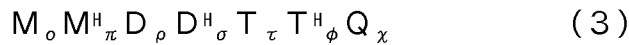
〔２〕

さらに、（Ｄ）付加反応制御剤を（Ａ）成分 100 質量部に対して $0.01\sim 5$ 質量部配合する〔１〕記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

〔３〕

（Ｅ）成分が、下記平均組成式（２）で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと下記平均組成式（３）で表される構造を有するオルガノハイ

ドロジェンポリシロキサンとの付加反応物からなるオルガノポリシロキサンである〔１〕又は〔２〕記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。



（式中、 M は $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{\nu i}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、 M^H は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 D は $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{\nu i}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、 D^H は $RHSiO_{2/2}$ 、 T は $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{\nu i}$ は $PSiO_{3/2}$ 、 T^H は $HSiO_{3/2}$ 、 Q は $SiO_{4/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数１～１２の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 P は $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ （ a は０～６の整数）で表されるアルケニル基である。 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 o 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ はそれぞれ独立に０又は正数であり、また、 ν は０又は２０以下の正数、 ϕ は０又は２０以下の正数、 ξ は０又は５以下の正数、 χ は０又は５以下の正数であり、 ι 、 λ 、 ν 及び π 、 σ 、 ϕ が同時に０になることはなく、 $2 \leq \iota + \lambda + \nu \leq 100$ 、 $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ であり、また $\iota + \lambda + \nu$ と $\pi + \sigma + \phi$ が同時に２になることはない。）

〔４〕

（Ｅ）成分が、水酸基含有オルガノポリシロキサンと、アルコキシ基含有オルガノポリシロキサンとの縮合反応物からなり、 $RSiO_{3/2}$ 単位（ R は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数１～１２の非置換又は置換の一価炭化水素基である。）を含有するオルガノポリシロキサンである〔１〕又は〔２〕記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

〔５〕

（Ｂ）成分が、下記一般式（４）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。



（式中、 M は $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^H は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 D は $R_2SiO_{2/2}$ 、 D^H は $RHSiO_{2/2}$ 、 T は $RSiO_{3/2}$ 、 T^H は $HSiO_{3/2}$ 、 Q は $SiO_{4/2}$ であり、 R はそれ

ぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ～ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基である。 σ' 、 π' 、 ρ' 、 τ' はそれぞれ独立に 0 以上の整数であり、 σ' は 0 ～ 100 の整数であり、 ϕ' は 0 ～ 10 の整数であり、 χ' は 0 ～ 10 の整数であり、 π' 、 σ' 、 ϕ' が同時に 0 になることはなく、 $2 \leq \pi' + \sigma' + \phi' \leq 100$ である。)

〔6〕

さらに、(F) 下記一般式 (5) で表される高分子量直鎖型オルガノポリシロキサンを (A) 成分 100 質量部に対して 0.1 ～ 10 質量部配合する〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。



(式中、 M^1 は $R^1_3 Si O_{1/2}$ 、 D は $R_2 Si O_{2/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ～ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ～ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基である。 Ψ は 300 以上 3,000 以下の正数である。)

〔7〕

25℃における動粘度が $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

〔8〕

紙又はフィルム基材に、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物を周速 250 m/min 以上の速度の塗工ロールで塗工し、加熱硬化させてシリコーン硬化皮膜を作製する剥離シートの製造方法。

〔9〕

〔8〕記載の製造方法で作製した紙基材からなる剥離シートであって、染色液ブリリアントグリーン 5 質量%水溶液の水面に該剥離シートを浮かせるようにして無溶剤型シリコーン剥離剤組成物の硬化皮膜面を 1 分間浸け、シリコーン硬化皮膜面を水洗いした後、染色液に浸けたシリコーン硬化皮膜面の反対面への染料の抜けがないことを特徴とする剥離シート。

〔 1 0 〕

〔 8 〕 記載の製造方法で作製した紙基材からなる剥離シートであって、無溶剤型シリコーン剥離剤組成物を紙基材に塗工、硬化した時の、蛍光 X 線により測定される塗工量の最大値と最小値の差が 0.1 g/m^2 以下であることを特徴とする剥離シート。

発明の効果

[0013] 本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物は、高速でシート状基材に塗工し硬化した場合、低粘度であるためロールの高速回転による表面の荒れがなく、(E) 成分によりミストの発生が抑えられるため表面の微細な凹凸形成が少ないことから、シリコーン硬化皮膜表面の平滑性に優れ、粘着剤塗布基材の高速剥離力が低い剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

< (A) 成分 >

(A) 成分は、下記一般式 (1) で示されるビニル価が 0.016 mol/100 g 以上 0.7 mol/100 g 以下であり、 25°C における動粘度が $80 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、1 分子中にアルケニル基を 2 個以上、好ましくは 2 ～ 50 個有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサンである。



(式中、M は $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^{vi} は $\text{R}_2\text{PSiO}_{1/2}$ 、D は $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 D^{vi} は $\text{RPSiO}_{2/2}$ 、T は $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 T^{vi} は $\text{PSiO}_{3/2}$ 、Q は $\text{SiO}_{4/2}$ であり、R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 1 ～ 12 の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、P は $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ (a は 0 ～ 6 の整数) で表されるアルケニル基である。 α 、 β 、 δ 、 ζ はそれぞれ独立に 0 以上の整数で、 β 、 δ 、 ζ が同時に 0 になることはなく、 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 50$ であり、 γ は 10 ～ 300 の整数であり、 ε は 0 ～ 20 の整数であり、

η は0～10の整数である。)

[0015] 上記式(1)において、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、特に炭素原子数1～8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などが挙げられ、またこれらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換したクロロプロピル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン原子置換アルキル基が挙げられるが、これらの中でも、組成物の硬化性、得られる硬化物の剥離力が低い点から80モル%以上がメチル基であることが好ましい。

[0016] また、Pの $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (a は0～6の整数)で表されるアルケニル基として、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、プロペニル基、5-ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基等が挙げられ、中でもビニル基が好ましい。

[0017] 式(1)における α 、 β 、 δ 、 ζ はそれぞれ独立に0以上の整数で、 β 、 δ 、 ζ が同時に0になることはなく、 $\beta + \delta + \zeta$ は2以上50以下の整数であり、好ましくは2以上20以下の整数である。 α は0～10の整数であることが好ましく、 β は0～10の整数であることが好ましく、 δ は0～50の整数であることが好ましく、 ζ は0～10の整数であることが好ましい。

[0018] 式(1)におけるD(R_2SiO 構造)単位の数 γ は10以上300以下の整数であり、好ましくは10以上200以下の整数であり、より好ましくは10以上180以下の整数であり、さらに好ましくは50以上150以下の整数である。 γ が10より少ない場合、ミスト発生量が増大し、シリコーン剥離剤組成物の塗工表面が荒れる。 γ が300より多くなると、該オルガノポリシロキサンの、ひいては本無溶剤型シリコーン剥離剤組成物の動粘度が高くなりすぎて塗工性が低下するため平滑性が悪くなり、場所により塗工量の差が大きくなる。

式(1)における ε は0~20の整数、好ましくは0~10の整数であり、 η は0~10の整数、好ましくは0~5の整数である。

[0019] (A)成分のビニル価としては、0.016mol/100g以上0.7mol/100g以下であり、0.016mol/100g以上0.6mol/100g以下が好ましく、より好ましくは0.016mol/100g以上0.5mol/100g以下である。ビニル価が0.016mol/100g未満は、式(1)において、ビニル基を有する単位の重合度に対しビニル基を有さないD、T、Q単位の重合度が多くなることを意味する。式(1)において、T単位の重合度 ε は0~20、Q単位の重合度 η は0~10であるため、ビニル価の少ない構造はビニル基が少なくD単位が多い構造になる。ビニル価が0.016mol/100g未満となる構造は、極端にいうと、式(1)において、ビニル基の数が2で、 α 、 δ 、 ε 、 ζ 、 η がいずれも0の場合、即ち $M^{Vi}_2D_\gamma$ において、 γ の値が166.4以上の構造であり、経験的にこの動粘度は500mm²/s以上となる。よって、ビニル価が0.016mol/100g未満であると、後述する(A)成分の25℃における動粘度が500mm²/sを超える場合と同様に、塗工基材上に濡れ広がりにくくなり、基材への塗工量がばらついてしまう。またビニル価が0.7mol/100gを超える量であると架橋密度が高くなりすぎ、低速剥離力(0.3m/minで剥がした際の剥離力)が高くなってしまう。

[0020] また、(A)成分の25℃における動粘度は、80mm²/s以上500mm²/s以下であり、好ましくは100mm²/s以上450mm²/s以下である。(A)成分の動粘度が80mm²/sより低いと濡れ性が上がり広がりやすくなりすぎて、基材への塗工量が不十分になる。また500mm²/sより高い場合は上記とは逆に濡れ広がりにくくなり、基材への塗工量がばらついてしまう。なお、本発明において、動粘度はオストワルド型粘度計により測定できる(以下、同じ。)

[0021] このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとして、具体的には、両末端アルケニル基含有シロキサン、側鎖アルケニル基含有シロキサン、片末

端及び側鎖アルケニル基含有シロキサン、両末端及び側鎖アルケニル基含有シロキサン、分岐型末端アルケニル基含有シロキサンを挙げることができる。

[0022] 構造式で表すと、 $M^{Vi_2}D_\gamma$ 、 $M_2D_\gamma D^{Vi_\delta}$ 、 $M^{Vi_3}D_\gamma T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_\gamma T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_\gamma D^{Vi_\delta}$ 、 $M^{Vi_2}D_\gamma Q_1$ 、 $M_\alpha D_\gamma D^{Vi_\delta} T^{Vi_\zeta}$ (M 、 M^{Vi} 、 D 、 D^{Vi} 、 T 、 T^{Vi} 、 Q 、 γ 、 δ 、 ζ は上記と同じ。以下同様。)等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 $M^{Vi_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{97}D^{Vi_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{96}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{Vi_5}$ 、 $M^{Vi_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_{97}D^{Vi_1}$ 、 $M^{Vi_2}D_{95}D^{Vi_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{Vi_3}T^{Vi_1}$ 等を挙げることができる。

[0023] < (B) 成分 >

(B) 成分は、25℃における動粘度が $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

[0024] (B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中に2個以上、好ましくは3～100個、より好ましくは10～100個のケイ素原子結合水素原子 (SiH基) を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンのSiH基と式(1)のオルガノポリシロキサンのビニル基とが付加反応することによりオルガノポリシロキサン架橋物が形成される。

[0025] (B) 成分のSiH基含有量としては、 $0.016\sim 3.5\text{ mol}/100\text{ g}$ が好ましく、より好ましくは $0.024\sim 2.5\text{ mol}/100\text{ g}$ であり、さらに好ましくは $0.024\sim 2.0\text{ mol}/100\text{ g}$ である。SiH基含有量が少なすぎるとキュアー性や密着性が悪くなる場合があり、多すぎると剥離力が重くなる場合がある。

[0026] (B) 成分の25℃における動粘度は、 $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、好ましくは $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $300\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $200\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。動粘度が $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると分子量が小さいため反応性は良いが、基材との密着性が大幅に悪化

する。また500 mm²/sより高いと反応性が悪くなり、キュアー性が低下し、残留接着率の低下やキュアー不足による剥離力の上昇が見られる。

[0027] (B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記一般式(4)で表される構造を有するものが好ましい。



(式中、MはR₃SiO_{1/2}、M^HはR₂HSiO_{1/2}、DはR₂SiO_{2/2}、D^HはRHSiO_{2/2}、TはRSiO_{3/2}、T^HはHSiO_{3/2}、QはSiO_{4/2}であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。o'、π'、ρ'、τ'はそれぞれ独立に0以上の整数であり、σ'は0～100の整数であり、φ'は0～10の整数であり、χ'は0～10の整数であり、π'、σ'、φ'が同時に0になることはなく、2 ≤ π' + σ' + φ' ≤ 100である。)

[0028] 上記式(4)において、Rは上記式(1)のRと同様のものが例示でき、これらの中でも炭素原子数1～8のアルキル基が好ましい。

式(4)におけるo'、π'、ρ'、τ'はそれぞれ独立に0以上の整数であり、o'は0～10の整数であることが好ましく、π'は0～10の整数であることが好ましく、ρ'は0～100の整数であることが好ましく、τ'は0～10の整数であることが好ましい。また、σ'は0～100の整数、好ましくは2～100の整数、より好ましくは10～80の整数であり、φ'は0～10の整数、好ましくは0～5の整数であり、χ'は0～10の整数、好ましくは0～5の整数である。また、π'、σ'、φ'は同時に0になることはなく、π' + σ' + φ'は2～100の整数、好ましくは10～80の整数である。また、σ' : ρ'は100 : 0～30 : 70であることが好ましい。

[0029] 該オルガノハイドロジェンポリシロキサンの重量平均分子量は、194～10,000であることが好ましく、より好ましくは874～5,000である。重量平均分子量が小さすぎると密着性が大幅に悪化する場合があり、大きすぎると反応性が悪くなりキュアー性が低下し、残留接着率の低下やキ

キュアー不足による剥離力の上昇が見られる場合がある。なお、本発明において、重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定により求めたポリスチレン換算値である（以下、同じ。）。

[0030] このような（B）成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、両末端ハイドロジェンシリル基含有シロキサン、側鎖ハイドロジェンシリル基含有シロキサン、片末端及び側鎖ハイドロジェンシリル基含有シロキサン、両末端及び側鎖ハイドロジェンシリル基含有シロキサン等を挙げることができる。

[0031] 構造式で表すと、 $M^H_2D_{\rho'}$ 、 $M_2D^H_{\sigma'}$ 、 $M_2D_{\rho'}D^H_{\sigma'}$ 、 $M^H_2D_{\rho'}D^H_{\sigma'}$ 、 $M^H_3D_{\rho'}T_1$ 、 $M^H_4D_{\rho'}T_2$ 、 $M_{\sigma'}D_{\rho'}D^H_{\sigma'}T^H_{\phi'}$ （ M 、 M^H 、 D 、 D^H 、 T 、 T^H 、 σ' 、 ρ' 、 σ' 、 ϕ' は上記と同じ。以下同様。）等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 $M^H_2D_{10}$ 、 $M^H_2D_{100}$ 、 $M^H_3D_{100}T_1$ 、 $M^H_4D_{100}T_2$ 、 $M_2D_3D^H_{27}$ 、 $M_2D_5D^H_{45}$ 、 $M_2D_3D^H_{97}$ 、 $M_2D_{50}D^H_{50}$ 、 $M_2D_{70}D^H_{30}$ 、 $M_3D_{10}D^H_{70}T_1$ 等を挙げることができる。

[0032] （B）成分は1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

（B）成分の配合量は、（A）成分のアルケニル基1モルに対してケイ素原子に結合した水素原子（SiH基）が1～5モルの範囲となる量であり、好ましくは1.2～3モルの範囲となる量である。これはSiH官能基量として考えると0.016～3.5mol/100gに相当する。（B）成分が少なすぎるとキュアー性と密着性が不十分であり、多すぎると残存するSiH量が増えるため剥離力が高くなり、経時でSiH量が減少するため経時で剥離力が低下する。

[0033] <（C）白金族金属系触媒>

（C）成分の白金族金属系触媒としては、付加反応触媒として用いられる公知のものが使用できる。このような白金族金属系触媒としては、例えば、白金系、パラジウム系、ロジウム系、ルテニウム系等の触媒が挙げられ、これらの中で特に白金系触媒が好ましく用いられる。この白金系触媒としては

、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体等が挙げられる。

[0034] 白金族金属系触媒の添加量は触媒有効量であるが、(A)、(B)、(D)、(E)成分の合計質量に対し、含有する白金族金属質量として10～1,000ppm、特に10～200ppmとなる量が好ましい。

[0035] <(D)付加反応制御剤>

(D)成分の付加反応制御剤は、必要に応じ配合される成分で、白金族金属系触媒の触媒活性を制御するものであり、各種有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン系化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物等が挙げられる。具体的には、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノール等のアセチレン系アルコール、3-メチル-3-1-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-イン等のアセチレン系化合物、1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン等のアセチレン系化合物とアルコキシシランもしくはシロキサン又はヒドロジェンシランとの反応物、テトラメチルビニルシロキサン環状体等のビニルシロキサン、ベンゾトリアゾール等の有機窒素化合物及びその他の有機リン化合物、オキシム化合物、マレイン酸化合物、有機クロム化合物等が挙げられる。

[0036] 付加反応制御剤(D)を配合する場合の配合量は、良好な処理浴安定性が得られればよく、一般に(A)成分100質量部に対して0.01～5質量部、好ましくは0.1～3質量部である。

[0037] <(E)架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン>

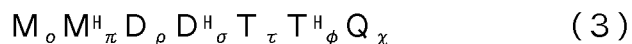
(E)成分は、架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサンであり、添加によりミスト防止剤として効果を発揮する。

架橋構造というのは、ビニル基を有するオルガノポリシロキサンとオルガノヒドロジェンポリシロキサンとの付加反応物や、水酸基含有オルガノポ

リシロキサンとアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンとの縮合反応物を意味するが、 $R_3SiO_{1/2}$ (M単位) と $R_2SiO_{2/2}$ (D単位) の他に、 $RSiO_{3/2}$ (T単位) と場合により $SiO_{4/2}$ (Q単位) を分子内に含有するオルガノポリシロキサンも該当する (Rは上記と同じである。)。ただし、T単位やD単位が多すぎるとゲルやレジン状になってしまうため、剥離紙や剥離フィルム用途に使うことから、オイル状であることが好ましい。

[0038] (E) 成分のオルガノポリシロキサンは、流動性を有するものであり、この溶剤を除いたオルガノポリシロキサンの25℃における絶対粘度は、1,000~500,000 mPa・s、特に1,000~100,000 mPa・sであることが好ましい。絶対粘度が低すぎると剥離力が高くなる場合があり、高すぎるとシリコーン剥離剤組成物中に分散させることが難しい場合がある。なお、本発明において、絶対粘度は回転粘度計により測定できる。

[0039] (E) 成分の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式(2)で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと、下記平均組成式(3)で表される構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、白金系触媒を用いて付加反応させて得られるものが例として挙げられる。これらの例は、架橋構造を有し、かつ流動性を有するものである。



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{\nu i}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、 M^H は $R_2HSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{\nu i}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、 D^H は $RHSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{\nu i}$ は $PSiO_{3/2}$ 、 T^H は $HSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、Pは $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (aは0~6の整数) で表されるアルケニル基である。 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 o 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ はそれぞれ独立に0又は正数であり、また、 ν は0又は20以下の正数、 ϕ は0又は20

以下の正数、 ξ は0又は5以下の正数、 χ は0又は5以下の正数であり、 ι 、 λ 、 ν 及び π 、 σ 、 ϕ が同時に0になることはなく、 $2 \leq \iota + \lambda + \nu \leq 100$ 、 $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ であり、また $\iota + \lambda + \nu$ と $\pi + \sigma + \phi$ が同時に2になることはない。）

また式(2)、式(3)の構造式は平均組成式を意味している。

[0040] 上記式(2)、(3)において、R、Pはそれぞれ上記式(1)のR、Pと同様のものが例示でき、これらの中でもRとしては炭素原子数1～10、特に炭素原子数1～8のもの、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基が好ましく、Pとしてはビニル基、アリル基、ブテニル基、プロペニル基が好ましい。

[0041] 式(2)、(3)における θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 ρ 、 σ 、 τ はそれぞれ独立に0又は正数であり、 θ は0又は1～10の正数であることが好ましく、 ι は0又は1～10の正数であることが好ましく、 κ は10～500の正数であることが好ましく、 λ は0又は1～100の正数であることが好ましく、 μ は0又は1～10の正数であることが好ましく、 ρ は0又は1～10の正数であることが好ましく、 π は0又は1～10の正数であることが好ましく、 ρ は0又は1～100の正数であることが好ましく、 σ は0又は1～100の正数であることが好ましく、 τ は0又は1～10の正数であることが好ましい。また、 ν は0又は1～20の正数、好ましくは0又は1～10の正数であり、 ϕ は0又は1～20の正数、好ましくは0又は1～10の正数であり、 ξ は0又は1～5の正数、好ましくは0又は1～2の正数であり、 χ は0又は1～5の正数、好ましくは0又は1～2の正数であり、 ι 、 λ 、 ν 及び π 、 σ 、 ϕ が同時に0になることはなく、 $\iota + \lambda + \nu$ は2～100の正数、好ましくは2～80の正数であり、 $\pi + \sigma + \phi$ は2～100の正数、好ましくは2～80の正数であり、また $\iota + \lambda + \nu$ と $\pi + \sigma + \phi$ が同時に2になることはない。

[0042] 式(2)のオルガノポリシロキサンのビニル基含有量としては、0.005～0.23mol/100g、さらに好ましい範囲は0.006～0.0

5 mol / 100 g である。

また、式（２）のオルガノポリシロキサン重量平均分子量としては、900～37,000の範囲が好ましく、さらに好ましい範囲は3,800～29,500である。

[0043] このような式（２）のオルガノポリシロキサンとして、具体的には、両末端アルケニル基含有シロキサン、側鎖アルケニル基含有シロキサン、片末端及び側鎖アルケニル基含有シロキサン、両末端及び側鎖アルケニル基含有シロキサン、分岐型末端アルケニル基含有シロキサンを挙げることができる。

[0044] 構造式で表すと、 $M^{Vi_2}D_{\kappa}$ 、 $M_2D_{\kappa}D^{Vi_{\lambda}}$ 、 $M^{Vi_3}D_{\kappa}T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_{\kappa}T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_{\kappa}D^{Vi_{\lambda}}$ 、 $M^{Vi_2}D_{\kappa}Q_1$ 、 $M_{\theta}D_{\kappa}D^{Vi_{\lambda}}T^{Vi_{\nu}}$ （ M 、 M^{Vi} 、 D 、 D^{Vi} 、 T 、 T^{Vi} 、 Q 、 θ 、 κ 、 λ 、 ν は上記と同じ。以下同様。）等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 $M^{Vi_2}D_{100}$ 、 $M_2D_{97}D^{Vi_3}$ 、 $M_2D_{26}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{96}D^{Vi_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{Vi_5}$ 、 $M^{Vi_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{Vi_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{Vi_2}D_{97}D^{Vi_1}$ 、 $M^{Vi_2}D_{95}D^{Vi_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{Vi_3}T^{Vi_1}$ 等を挙げることができる。

[0045] 式（３）のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの好ましいSiH基含有量としては0.005～0.700 mol / 100 g、さらに好ましい範囲は0.008～0.500 mol / 100 g である。

また、式（３）のオルガノハイドロジェンポリシロキサン重量平均分子量としては、142～20,000の範囲が好ましい。

[0046] このような式（３）のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、両末端ハイドロジェンシリル基含有シロキサン、側鎖ハイドロジェンシリル基含有シロキサン、片末端及び側鎖ハイドロジェンシリル基含有シロキサン、両末端及び側鎖ハイドロジェンシリル基含有シロキサン等を挙げることができる。

[0047] 構造式で表すと、 $M^H_2D_{\rho}$ 、 $M_2D^H_{\sigma}$ 、 $M_2D_{\rho}D^H_{\sigma}$ 、 $M^H_2D_{\rho}D^H_{\sigma}$ 、 $M^H_3D_{\rho}T_1$ 、 $M^H_4D_{\rho}T_2$ 、 $M_{\phi}D_{\rho}D^H_{\sigma}T^H_{\phi}$ （ M 、 M^H 、 D 、 D^H 、 T 、 T^H 、 ϕ 、 ρ 、 σ 、 ϕ は上記と同じ。以下同様。）等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 $M^H_2D_{10}$ 、 $M^H_2D_{100}$ 、 $M_2D_{27}D^H_3$ 、 $M_2D_{97}D^H_3$ 、 $M_2D_{26}D^H_4$ 、 $M_2D_{25}D^H_5$

、 $M_2D_{24}D^{H_6}$ 、 $M_2D_{96}D^{H_4}$ 、 $M_2D_{95}D^{H_5}$ 、 $M^{H_3}D_{100}T_1$ 、 $M^{H_4}D_{100}T_2$ 、 $M^{H_2}D_{97}D^{H_1}$ 、 $M^{H_2}D_{95}D^{H_3}$ 、 $M_3D_{93}D^{H_3}T^{H_1}$ 等を挙げることができる。

[0048] 上記式(2)のオルガノポリシロキサンと上記式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの反応割合は、式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のSiH基1モルに対して式(2)のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基が0.8～2.0モル、特に0.9～1.2モルとなる量であることが好ましい。

[0049] 上記式(2)のオルガノポリシロキサンと上記式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させる際に用いられる白金系触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体等が挙げられる。

白金系触媒の添加量は触媒有効量であるが、式(2)のオルガノポリシロキサンと上記式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの合計質量に対し、含有する白金族金属質量として10～1,000ppm、特に10～200ppmとなる量が好ましい。

[0050] また、上記付加反応には溶剤を用いることができ、溶剤としては、トルエン、ヘキサン、キシレン、メチルエチルケトン等のオルガノポリシロキサンに可溶な有機溶剤(シロキサン溶剤を含まない)や、オクタメチルテトラシロキサン、デカメチルペンタシロキサン等の低粘度の環状シロキサン、 M_2D_n (M、Dは上記と同じ。nは0～200、好ましくは1～50の整数である。)等の直鎖シロキサン、 $M_{2+m}D_nT_m$ (M、D、Tは上記と同じ。nは0～200、好ましくは1～50の整数、mは1～10、好ましくは1～3の整数である。)等の分岐鎖シロキサンなどのオルガノポリシロキサン(シロキサン溶剤)を用いるのが好ましい。

溶剤の使用量は、式(2)のオルガノポリシロキサンと上記式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの合計質量の8～50倍であることが好ましく、特に8～20倍であることが好ましい。

[0051] 上記式(2)のオルガノポリシロキサンと上記式(3)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させる反応条件としては、40～150℃、特に50～140℃の温度で0.5～6時間、特に1～5時間とすることが好ましい。

[0052] また、上記で得られた架橋構造を有するオルガノポリシロキサンは、 $^1\text{H-NMR}$ より計算されるシロキサン単位1,000molあたり架橋構造(シラエチレン結合等のシラアルキレン結合)を0.1～100mol、特に0.1～50mol含有するものであることが好ましい。

[0053] なお、トルエン等の有機溶剤を用いて合成した場合は、溶剤として低粘度のオルガノポリシロキサンを加えた後、該有機溶剤を減圧下加熱することにより留去し、有機溶剤を含有しないオルガノポリシロキサン混合物とすることが好ましい。

この場合、減圧条件としては、0.01～50mmHg、特に0.1～30mmHgが好ましく、また、加熱条件としては、50～160℃で30分～5時間、特に60～150℃で30分～3時間とすることが好ましい。

なお、溶剤として用いる低粘度のオルガノポリシロキサンは、上記オルガノポリシロキサン混合物中20～99質量%、特に10～95質量%の範囲であることが好ましい。

[0054] (E)成分の具体的な構造例としては、下記のことを挙げることができるが、本発明はこれらの構造に限定されるものではない。

$\text{M}^{\text{Vi}}_2\text{D}_{100}$ と $\text{M}_2\text{D}_{97}\text{D}^{\text{H}_3}$ をVi/Hが1.05となる割合で混合後、白金系触媒などの付加反応触媒にて加熱反応させた架橋物。

$\text{M}^{\text{Vi}}_3\text{D}_{100}\text{T}_1$ と $\text{M}^{\text{H}_2}\text{D}_{100}$ をVi/Hが1.05となる割合で混合後、白金系触媒などの付加反応触媒にて加熱反応させた架橋物。

$\text{M}^{\text{Vi}}_2\text{D}_{97}\text{D}^{\text{Vi}}_1$ と $\text{M}^{\text{H}_2}\text{M}_4\text{D}_{100}\text{Q}_2$ をVi/Hが1.05となる割合で混合後、白金系触媒などの付加反応触媒にて加熱反応させた架橋物。

$\text{M}^{\text{Vi}}_3\text{M}_3\text{D}_{300}\text{Q}_3$ と $\text{M}^{\text{H}_2}\text{D}_{100}$ をVi/Hが1.05となる割合で混合後、白金系触媒などの付加反応触媒にて加熱反応させた架橋物。

[0055] また、架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサンとしては、水酸基含有オルガノポリシロキサンと、アルコキシシラン、アルコキシ基含有オルガノポリシロキサンやメチルヒドロジェンオルガノポリシロキサンとの縮合反応物も使用可能であり、この場合、縮合反応物は、T単位（ $\text{R Si O}_{3/2}$ 単位（Rは上記と同じである。））を含むことが好ましい。

具体的な構造例としては、下記のもの等を挙げることができる。なお、ここで挙げる M^{OH} は $(\text{HO}) \text{R Si O}_{1/2}$ 、 M^{OCH_3} は $(\text{CH}_3\text{O}) \text{R}_2 \text{Si O}_{1/2}$ であり、Rは上記と同じである。

$\text{M}^{\text{OH}_2} \text{D}_{100}$ と $\text{CH}_3 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$ 又はその部分加水分解縮合物が $\text{OH} / \text{OCH}_3 = 1.05$ となる割合で混合後、有機スズ触媒などの縮合反応触媒にて加熱縮合させた架橋物。

$\text{M}^{\text{OH}_2} \text{D}_{100}$ と $\text{M}^{\text{OCH}_3} \text{D}_{100} \text{T}_1$ を OH / OCH_3 が 1.05 となる割合で混合後、有機スズ触媒にて加熱反応させた架橋物。

[0056] (E)成分の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサンの添加量は、(A)成分100質量部に対して0.1～10質量部であり、0.1～5質量部であることが好ましく、0.1～3質量部であることがより好ましい。配合量が少なすぎると剥離力が高くなる場合があり、多すぎるとシリコーン剥離剤組成物の硬化性が低下する場合がある。

[0057] [任意成分]

本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物は、上記(A)～(E)成分の所定量を配合することによって得られるが、その他の成分を必要に応じて本発明の目的、効果を損なわない範囲で添加することができる。シリコーン剥離剤組成物に通常使用されるものとして公知のものを通常の配合量で添加することができる。しかし、本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物は環境に対する安全性を考え無溶剤で使われるものであるが、有機溶剤に希釈した場合もその特性は低下するものではない。

[0058] 任意的添加成分としては、例えば、滑り性を与える目的で下記(F)高分子量直鎖型オルガノポリシロキサン、剥離力を調節する目的でアリアル基を

有するシリコン樹脂、シリコンレジン、シリカ、ケイ素原子に結合した水素原子もアルケニル基も有さない低分子量のオルガノポリシロキサンなどを、必要に応じて添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

[0059] < (F) 高分子量直鎖型オルガノポリシロキサン >

(F) 高分子量直鎖型オルガノポリシロキサンは、下記一般式 (5) で表されるものであることが好ましい。この (F) 成分を配合することにより、程よい架橋密度の皮膜中に (F) 成分が絡み合うことで、移行成分は少ないが低い摩擦係数を示す表面を形成することができる。



(式中、 M^1 は $R^1_3SiO_{1/2}$ 、 D は $R_2SiO_{2/2}$ であり、 R は上記と同じであり、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基である。 Ψ は300以上3,000以下の正数である。)

[0060] 上記式 (5) において、 R は上記式 (1) の R と同様のものが例示でき、これらの中でも炭素原子数1～8のアルキル基が好ましい。また、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基であり、脂肪族不飽和結合を含有しない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基としては上記式 (1) の R と同様のものが例示でき、 R^1 としては炭素原子数1～8のアルキル基又は水酸基が好ましい。

[0061] Ψ は300以上3,000以下の正数、好ましくは500以上2,500以下の正数である。 Ψ が300未満であると分子量が小さいため移行成分になりやすく、残留接着率が悪く（低く）なり、剥離紙や剥離フィルム等の剥離シートから剥がしたシールの粘着力が低下してしまう場合がある。逆に Ψ が3,000を超えると高粘度のため、上述した (A)、(B)、(D)、(E) 成分との溶解に時間がかかる上、混合した最終組成物の粘度が高くなりすぎ、塗工量が場所によりばらつき、また高速で塗工した際に大量のミス

トが発生する場合がある。

[0062] (F) 成分の具体的な構造としては、 $M_{12}D_{300}$ 、 $M_{12}D_{500}$ 、 $M_{12}D_{1000}$ 、 $M_{12}D_{2000}$ 、 $M_{12}D_{3000}$ 等を挙げることができる。

[0063] (F) 成分を配合する場合の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対して 0.1～10 質量部が好ましく、0.5～5 質量部がより好ましい。

[0064] [調製]

本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物の調製は、上述した (A)、(B)、(D)、(E) 成分及び任意成分を予め均一に混合した後、(C) 成分を添加することが好ましい。各成分は、単一種類で使用しても二種以上を併用してもよい。

[0065] 得られた無溶剤型シリコーン剥離剤組成物の 25℃における動粘度は、500 mm²/s 以下であることが好ましく、80～450 mm²/s であることがより好ましく、100～450 mm²/s であることがさらに好ましい。動粘度が低すぎると塗工量が少なくなる場合があり、高すぎると塗工量にばらつきが生じたり、大量のミストが発生する場合がある。

[0066] [用途・使用方法]

このようにして調製された本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物は、例えば、紙、プラスチックフィルムなどのシート状基材に塗工ロール等により塗布した後、常法によって加熱硬化される。こうしてシート状基材の片面に本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物のシリコーン硬化皮膜が形成されたものは、剥離シートなどとして好適に使用される。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックのフィルムが挙げられる。

なお、無溶剤型シリコーン剥離剤組成物を、塗工ロールを用いて塗布する場合、周速 250 m/min 以上、特に 300～700 m/min の速度においても、ミストの発生量を少なく抑えることができる。

[0067] 本発明の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物は、上述したシート状基材表面に均一に塗工後、加熱硬化する。ここで、無溶剤型シリコーン剥離剤組成物

の塗布量は、シート状基材表面にシリコン硬化皮膜を形成するのに十分な量であればよく、例えば $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 程度である。多すぎる量の塗布は逆に剥離性能の低下を招く場合がある。加熱硬化時の温度は、基材の種類や塗工量によって異なるが、 100°C で60秒から 200°C で2秒程度の範囲で適宜使用すればよい。

[0068] 上記のようにして作製した剥離紙は、染色液ブリリアントグリーン5質量%水溶液の水面に該剥離紙を浮かせるようにしてシリコン硬化皮膜面を1分間浸け、シリコン硬化皮膜面を水洗いした後、染色液に浸けたシリコン硬化皮膜面の反対面への染料の抜けがないものであることが好ましい。

また、上記のようにして作製した剥離紙は、蛍光X線により測定される塗工量（シリコン硬化皮膜量）の最大値と最小値の差が 0.1 g/m^2 以下、特に $0.01 \sim 0.09 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

実施例

[0069] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記に挙げる動粘度はいずれも 25°C においてオストワルド型粘度計を用いて測定した値であり、絶対粘度はいずれも回転粘度計により測定した値である。

また、シリコン剥離剤組成物の剥離力、残留接着率、ミスト発生量、塗工性、塗工量のばらつきは下記の方法により測定した。いずれのシリコン剥離剤組成物も硬化性は問題ない状態であった。

[0070] 〔剥離力〕

シリコン剥離剤組成物をミスチングテスター（株式会社東洋精機製作所製、M i s t i n g T e s t e r）の3本ロールの1番上のゴムロールに塗布し、ロールの周速 330 m/min で10秒間回転させて高速塗工した後停止させ、直に1番上のゴムロールと真ん中の金属ロールの間にグラシン紙を挟み、低速で回転させてゴムロールからグラシン紙へシリコン剥離剤組成物を転写した。グラシン紙上のシリコン剥離剤組成物塗工量は 1.2 g/m^2 であった。シリコン剥離剤組成物を転写したグラシン紙は 140°C

の熱風式乾燥機中で30秒間加熱して塗工量 1.2 g/m^2 のシリコン硬化皮膜を形成した剥離紙を得た。この状態で、 25°C で1日間エージング後、この剥離紙のシリコン硬化皮膜表面（ゴムロールからの転写面側）に、粘着剤としてBPW-6111A（東洋インキ株式会社製、エマルジョン型アクリル系粘着剤）を塗布し、 $100^\circ\text{C}\times 180$ 秒で乾燥した後、該粘着剤表面に上質紙を貼り合わせ、 $5\text{ cm}\times 18\text{ cm}$ の大きさに切断し、 2 kg のローラーを往復させて圧着して試験片を作製した。これを 25°C で20～24時間エージング後、該試験片の一端を剥がし、該粘着剤付き上質紙端部を基材であるグラシン紙に対して 180 度の角度の方向に剥離速度 0.3 m/min で引張り、その際に剥離するのに要する力（即ち、「剥離力」）（ $\text{N}/50\text{ mm}$ ）を、引張試験機（株式会社島津製作所製、AGS-50G型）を用いて測定した。

[0071] 〔残留接着率〕

剥離力の試験と同じ方法でグラシン紙の表面に塗工量 1.2 g/m^2 のシリコン硬化皮膜を形成した離型紙（剥離紙）を作り、 25°C 条件下1日エージング後に、この剥離紙のシリコン硬化皮膜表面に、日東電工株式会社製No. 31Bポリエステル粘着テープ（以下31Bテープと表記する）を貼り、 70°C 乾燥機中 20 g/cm^2 圧で20時間圧着した。その後、31Bテープを剥がし、この31BテープをSUS304板に貼り付け、 2 kg のローラーを往復させて荷重を加えた。30分放置後、31Bテープの一端を剥がし、その端部をSUS304板に対して 180 度の角度の方向に引張り、剥離速度 0.3 m/min で剥がした。その際に剥離するのに要する力：剥離力A（ $\text{N}/25\text{ mm}$ ）を測定した。

またブランクとして、テフロン（登録商標）板に31Bテープを貼り、上記と同様に 70°C 乾燥機中 20 g/cm^2 圧で20時間圧着した後、31Bテープを剥がし、この31BテープをSUS304板に貼り付け、 2 kg のローラーを往復させて荷重を加えた。30分放置後、31Bテープの一端を剥がし、その端部をSUS304板に対して 180 度の角度の方向に引張り、

剥離速度 0.3 m/min で剥がした。その際に剥離するのに要する力：剥離力 $B \text{ (N/25 mm)}$ を測定した。

そして、残留接着率 (%) を、 $(A/B) \times 100$ で求めた。

[0072] [ミスト発生量]

シリコン剥離剤組成物 1.6 g をミスチングテスター（株式会社東洋精機製作所製）の最上部のローラー上に塗布し、 $1,400 \text{ rpm}$ (330 m/min) で3つのローラーを回転させ、発生するミスト量を *TSI Incorporated* 製 *Dust Trak Aerosol Monitor Model 8520* にて測定した。最上部のローラーから真上 15 cm のところに内径 7 mm のビニールチューブ口を設置し、ビニールチューブのもう一方の口は *Dust Trak* の吸気部位に連結させた。ミスト量の測定は 60 秒間行い、最高値を記録した。

[0073] [塗工性]

表面の凹凸の有無を確認するために、剥離力の試験と同じ方法でグラシン紙の表面に塗工量 1.2 g/m^2 のシリコン硬化皮膜を形成した剥離紙を作製した。ゴムロールからグラシン紙へシリコン転写した面（シリコン硬化皮膜面）を染料であるブリリアントグリーン ($\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{S}$) の $5 \text{ 質量\%}$ 水溶液の水面に浮かせるように置き、 1 分間片方の面（シリコン硬化皮膜面）だけを浸けた後、染色液に浸けた面の水洗いを行い、裏面への染料の抜けの程度により下記の基準で塗工性を評価した。シリコン硬化皮膜が薄い箇所があると欠損ができやすく、欠損があれば染料の抜けが確認できる。

○；染料の抜けなし

×；染料の抜けあり

[0074] [塗工量のばらつき]

蛍光X線分析装置 *ZSX Primus II*（株式会社リガク製）を用いて、シリコン剥離剤組成物を塗工したサンプルの Si 元素含有量を定量した。塗工面の 10 箇所を測定し、最大値と最小値の差を求めた。

[0075] [実施例 1]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (1) 100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 1.77質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.27質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.19質量部、(E) 下記合成例1の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン (ミスト防止剤1) 2質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(A)、(B)、(D) 及び(E) 成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度 $403\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 H/Vi (組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSiH基の割合) = 1.67のシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0076] [実施例2]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (2) 100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 3.09質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.30質量部、(E) 下記合成例1の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン (ミスト防止剤1) 2質量部、(F) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン (8) 1.5質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(A)、(B)、(D)、(E) 及び(F) 成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度 $117\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi} = 1.70$ のシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0077] [実施例3]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン (3) 100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン (6) 4.48質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン (7) 1.24質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.25質量

部及び1, 1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.25質量部、(E) 下記合成例1の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン(ミスト防止剤1)2質量部、(F) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(9)3.0質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(D)、(E)及び(F)成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度 $364\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.70$ のシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0078] [実施例4]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(4)100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)2.23質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.27質量部及び1, 1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.19質量部、(E) 下記合成例1の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン(ミスト防止剤1)2質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(D)及び(E)成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度 $267\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.80$ のシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0079] [実施例5]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)1.77質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.27質量部及び1, 1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.19質量部、(E) 下記合成例2の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン(ミスト防止剤2)2質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記(A)、(B)、(D)及び(E)成分の合計質量に対して白金原子質量

換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度406mm²/s、H/Vi=1.67のシリコン剥離剤組成物を調製した。

[0080] [比較例1]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)1.77質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.27質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.19質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(A)、(B)及び(D)成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度405mm²/s、H/Vi=1.67のシリコン剥離剤組成物を調製した。

[0081] [比較例2]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(2)100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)3.09質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.3質量部、(F) 成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(8)1.5質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、(C) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(A)、(B)、(D)及び(F)成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度120mm²/s、H/Vi=1.70のシリコン剥離剤組成物を調製した。

[0082] [比較例3]

(A) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(3)100質量部、(B) 成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン(6)4.48質量部及びメチルヒドロジェンポリシロキサン(7)1.24質量部、(D) 付加反応制御剤成分として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.25質量部及び1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.25質量部

、（F）成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン（9）3.0質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、（C）付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記（A）、（B）、（D）及び（F）成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度 $368\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.70$ のシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0083] [比較例4]

（A）成分としてメチルビニルポリシロキサン（5）100質量部、（B）成分としてメチルヒドロジェンポリシロキサン（6）1.70質量部、（D）付加反応制御剤成分として1-エチル-1-シクロヘキサノール0.3質量部、（E）下記合成例1の架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン（ミスト防止剤1）2質量部、（F）成分として高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン（8）1.5質量部を加え、均一となるまで攪拌した後、（C）付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を上記（A）、（B）、（D）、（E）及び（F）成分の合計質量に対して白金原子質量換算で100ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度 $685\text{ mm}^2/\text{s}$ 、 $H/V_i = 1.88$ のシリコーン剥離剤組成物を調製した。

[0084] ー使用原料の説明ー

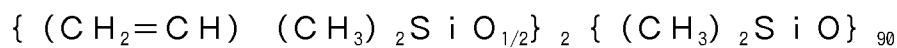
メチルビニルポリシロキサン（1）

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され両末端以外は全て $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位からなるビニル価が $0.017\text{ mol}/100\text{ g}$ 、動粘度 $440\text{ mm}^2/\text{s}$ のポリシロキサン



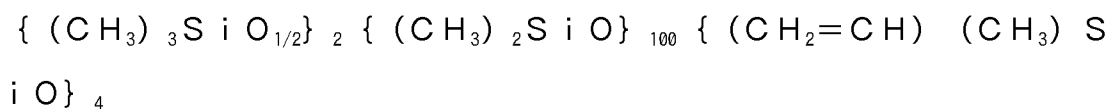
[0085] メチルビニルポリシロキサン（2）

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され両末端以外は全て $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位からなるビニル価が $0.029\text{ mol}/100\text{ g}$ 、動粘度 $120\text{ mm}^2/\text{s}$ のポリシロキサン



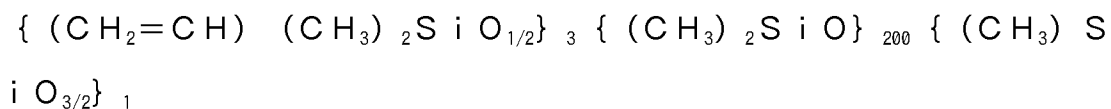
[0086] メチルビニルポリシロキサン (3)

分子鎖末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、シロキサン鎖が $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 単位と $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位から構成されビニル価が $0.05 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 、動粘度 $260 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のポリシロキサン



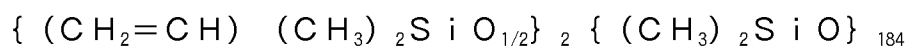
[0087] メチルビニルポリシロキサン (4)

3つの分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されビニル価が $0.0198 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 、動粘度 $290 \text{ mm}^2 / \text{s}$ の分岐型ポリシロキサン



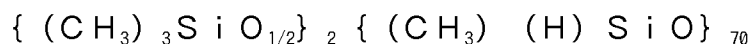
[0088] メチルビニルポリシロキサン (5)

分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されビニル価が $0.0145 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ 、動粘度 $600 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のポリシロキサン



[0089] メチルヒドロジェンポリシロキサン (6)

分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、両末端以外は全て $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ 単位からなる SiH 基含有量が $1.60 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で動粘度が $35 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であるメチルヒドロジェンポリシロキサン



[0090] メチルヒドロジェンポリシロキサン (7)

分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、シロキサン鎖は $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}$ 単位と $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位から構成され、 $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}$ 単位が $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位の 2.5 倍であり、 SiH 基含有量が $1.08 \text{ mol} / 100 \text{ g}$ で動粘度が $35 \text{ mm}^2 / \text{s}$ であるメチルヒドロジェンポリシロキサン



[0091] [合成例 1]

架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン（ミスト防止剤 1）の合成

$\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}_2 \{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{24.6} \{(\text{CH}_3)\text{HSiO}\}_2$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン 10 g と、 $\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_{2.4} \{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{147.7} \{(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}\}_0$ で表される分岐状ビニルメチルポリシロキサン 48 g（ SiH 基：ビニル基 = 1 モル：1.083 モル）をトルエン 812 g（側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと分岐状ビニルメチルポリシロキサン総質量の 14 倍に相当）中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金系触媒を白金質量として反応系総質量に対して 2 ppm 添加し昇温した。温度 80 °C で 5 時間反応させ、該反応物は、絶対粘度が 4.0 mPa・s のトルエン溶解物であり、トルエンを除いた反応物の絶対粘度は 15,900 mPa・s であった。また $^1\text{H-NMR}$ より計算されるシロキサン単位 1,000 mol あたりのシルエチレン結合は 11.1 mol であった。反応物に $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}_2 \{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{27}$ で表されるジメチルポリシロキサンを 696 g 加え、150 °C で 3 時間、窒素バブリング下、10 mmHg 以下の条件で減圧留去を行いシロキサン 100 質量%中、ジメチルポリシロキサン 92.3 質量%、反応物（架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン） 7.7 質量%、動粘度 43 mm²/s のシロキサン混合物とした。

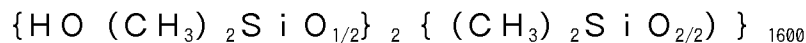
[0092] [合成例 2]

架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン（ミスト防止剤 2）の合成

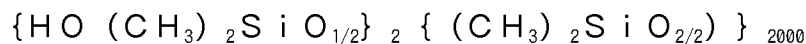
$\{(\text{HO})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_2 \{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{40}$ で表される両末端にヒドロキシ基を含有するジメチルポリシロキサン 16 g と、 $\{(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_{2.4} \{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{147.7} \{(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}\}_{0.4}$ で表される分岐状メトキシメチルポリシロキサン 44 g（ SiOH 基： SiOCH_3 = 1.08 モル：1 モル）をトルエン 840 g（両末端ヒドロキシ基含有ポ

リシロキサンと分岐状メトキシメチルポリシロキサン総質量の1.4倍に相当)中で混合した後、ジオクチル錫ジカルボン酸塩(ジオクチル錫ジネオデカノエート)を錫換算量で3質量%をシロキサン総質量に対して添加し昇温した。温度80℃で3時間反応させ、該反応物は、絶対粘度が6.0 mPa・sのトルエン溶解物であり、トルエンを除去した反応物の絶対粘度は45,000 mPa・sであった。反応物に $\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}_2\{(CH_3)_2SiO\}_{27}$ で表されるジメチルポリシロキサンを720 g加え、150℃で3時間、窒素バブリング下、10 mmHg以下の条件で減圧留去を行いシロキサン100質量%中、ジメチルポリシロキサン92.3質量%、反応物(架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン)7.7質量%、動粘度75 mm²/sのシロキサン混合物とした。

[0093] 高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(8)



[0094] 高分子量直鎖状オルガノポリシロキサン(9)



[0095] 上記の実施例及び比較例のシリコーン剥離剤組成物について前述の特性評価を行った結果を表1及び表2に示す。

[0096]

[表1]

成分	原料(配合量:質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(A)	メチルビニルポリシロキサン(1)	100	—	—	—	100
	メチルビニルポリシロキサン(2)	—	100	—	—	—
	メチルビニルポリシロキサン(3)	—	—	100	—	—
	メチルビニルポリシロキサン(4)	—	—	—	100	—
(B)	メチルハイドロジェンポリシロキサン(6)	1.77	3.09	4.48	2.23	1.77
	メチルハイドロジェンポリシロキサン(7)	—	—	1.24	—	—
(C)	白金とビニルシロキサンとの錯体	2	2	2	2	2
(D)	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	0.27	0.30	0.25	0.27	0.27
	1,1-ジメチルプロピニルオキシ トリメチルシラン	0.19	—	0.25	0.19	0.19
(E)	シロキサン混合物(合成例1)	2	2	2	2	—
	シロキサン混合物(合成例2)	—	—	—	—	2
(F)	高分子量直鎖状 オルガノポリシロキサン(8)	—	1.5	—	—	—
	高分子量直鎖状 オルガノポリシロキサン(9)	—	—	3.0	—	—
<物性値>						
H/Vi		1.67	1.70	1.70	1.80	1.67
シリコーン剥離剤組成物の動粘度(mm ² /s)		403	117	364	267	406
<剥離特性>						
剥離力(N/50mm)0.3m/min		0.12	0.14	0.15	0.15	0.14
残留接着率(%)		98	95	94	99	96
最大ミスト発生量(mg/m ³)(60sec)		40	67	62	66	48
塗工性		○	○	○	○	○
塗工量のばらつき(g/m ²)		0.08	0.03	0.04	0.03	0.09

[0097]

[表2]

成分	原料(配合量:質量部)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	メチルビニルポリシロキサン(1)	100	—	—	—
	メチルビニルポリシロキサン(2)	—	100	—	—
	メチルビニルポリシロキサン(3)	—	—	100	—
	メチルビニルポリシロキサン(5)	—	—	—	100
(B)	メチルハイドロジェンポリシロキサン(6)	1.77	3.09	4.48	1.70
	メチルハイドロジェンポリシロキサン(7)	—	—	1.24	—
(C)	白金とビニルシロキサンとの錯体	2	2	2	2
(D)	1-エチニル-1-シクロヘキサノール	0.27	0.3	0.25	0.3
	1,1-ジメチルプロピニルオキシ トリメチルシラン	0.19	—	0.25	—
(E)	シロキサン混合物(合成例1)	—	—	—	2
(F)	高分子量直鎖状 オルガノポリシロキサン(8)	—	1.5	—	1.5
	高分子量直鎖状 オルガノポリシロキサン(9)	—	—	3.0	—
<物性値>					
H/Vi		1.67	1.70	1.70	1.88
シリコーン剥離剤組成物の動粘度(mm ² /s)		405	120	368	685
<剥離特性>					
剥離力(N/50mm)0.3m/min		0.51	0.44	0.38	0.27
残留接着率(%)		92	90	88	92
最大ミスト発生量(mg/m ³)(60sec)		152	138	103	83
塗工性		×	×	×	○
塗工量のばらつき(g/m ²)		0.21	0.15	0.16	0.13

[0098] シリコーン剥離剤組成物中に、(E) 架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン(ミスト防止剤)を添加したシリコーン剥離剤組成物(実施例1～5)は、動粘度が406mm²/s以下であり、最大ミスト発生量が40～67mg/m³と低い。このため、実施例1～5において、塗工性は染色液の裏抜けが見られず、また塗工量のばらつきも0.09g/m²以下と小さなレベルである。

これに対し、ミスト防止剤を添加しないシリコーン剥離剤組成物(比較例1～3)は、最大ミスト発生量が103～152mg/m³と多い。これら比較例1～3のシリコーン剥離剤組成物を用いた剥離紙の表面は染色液の裏抜けが見られ、塗工量のばらつきも0.15g/m²以上になっており、表面が

荒れていることが分かる。

また、ベースオイルの動粘度が $600\text{ mm}^2/\text{s}$ と高いシリコーン剥離剤組成物（比較例4）は、ミスト防止剤を配合しても最大ミスト発生量は $83\text{ mg}/\text{m}^3$ と多く、染色液の裏抜けは見られないが、塗工量のばらつきは $0.13\text{ g}/\text{m}^2$ と大きくなっている。

請求の範囲

[請求項1] 下記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｅ）成分を含有する無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

（Ａ）下記一般式（１）で示されるビニル価が $0.016\text{mol}/100\text{g}$ 以上 $0.7\text{mol}/100\text{g}$ 以下であり、 25°C における動粘度が $80\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であり、１分子中にアルケニル基を２個以上有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、

$$\text{M}_{\alpha}\text{M}^{\text{vi}}_{\beta}\text{D}_{\gamma}\text{D}^{\text{vi}}_{\delta}\text{T}_{\varepsilon}\text{T}^{\text{vi}}_{\zeta}\text{Q}_{\eta} \quad (1)$$

（式中、 M は $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 M^{vi} は $\text{R}_2\text{PSiO}_{1/2}$ 、 D は $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 D^{vi} は $\text{RPSiO}_{2/2}$ 、 T は $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 T^{vi} は $\text{PSiO}_{3/2}$ 、 Q は $\text{SiO}_{4/2}$ であり、 R はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数 $1\sim 12$ の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 P は $-(\text{CH}_2)_a-\text{CH}=\text{CH}_2$ （ a は $0\sim 6$ の整数）で表されるアルケニル基である。 α 、 β 、 δ 、 ζ はそれぞれ独立に 0 以上の整数で、 β 、 δ 、 ζ が同時に 0 になることはなく、 $2\leq\beta+\delta+\zeta\leq 50$ であり、 γ は $10\sim 300$ の整数であり、 ε は $0\sim 20$ の整数であり、 η は $0\sim 10$ の整数である。）

（Ｂ） 25°C における動粘度が $2\text{mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{mm}^2/\text{s}$ 以下であり、１分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：（Ａ）成分のアルケニル基１モルに対するケイ素原子に結合した水素原子のモル数が $1\sim 5$ の範囲となる量、

（Ｃ）有効量の白金族金属系触媒、

（Ｅ）架橋構造を有しかつ流動性を有するオルガノポリシロキサン：

（Ａ）成分 100 質量部に対して $0.1\sim 10$ 質量部

[請求項2] さらに、（Ｄ）付加反応制御剤を（Ａ）成分 100 質量部に対して $0.01\sim 5$ 質量部配合する請求項１記載の無溶剤型シリコーン剥離

剤組成物。

[請求項3]

(E) 成分が、下記平均組成式(2)で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと下記平均組成式(3)で表される構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応物からなるオルガノポリシロキサンである請求項1又は2記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

$$M_{\theta} M^{vi}_{\iota} D_{\kappa} D^{vi}_{\lambda} T_{\mu} T^{vi}_{\nu} Q_{\xi} \quad (2)$$

$$M_o M^H_{\pi} D_{\rho} D^H_{\sigma} T_{\tau} T^H_{\phi} Q_{\chi} \quad (3)$$

(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^{vi} は $R_2PSiO_{1/2}$ 、 M^H は $R_2HSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 D^{vi} は $RPSiO_{2/2}$ 、 D^H は $RHSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 T^{vi} は $PSiO_{3/2}$ 、 T^H は $HSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、Pは $-(CH_2)_a-C(H)=CH_2$ (aは0～6の整数)で表されるアルケニル基である。 θ 、 ι 、 κ 、 λ 、 μ 、 o 、 π 、 ρ 、 σ 、 τ はそれぞれ独立に0又は正数であり、また、 ν は0又は20以下の正数、 ϕ は0又は20以下の正数、 ξ は0又は5以下の正数、 χ は0又は5以下の正数であり、 ι 、 λ 、 ν 及び π 、 σ 、 ϕ が同時に0になることはなく、 $2 \leq \iota + \lambda + \nu \leq 100$ 、 $2 \leq \pi + \sigma + \phi \leq 100$ であり、また $\iota + \lambda + \nu$ と $\pi + \sigma + \phi$ が同時に2になることはない。)

[請求項4]

(E) 成分が、水酸基含有オルガノポリシロキサンと、アルコキシ基含有オルガノポリシロキサンとの縮合反応物からなり、 $RSiO_{3/2}$ 単位(Rは脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。)を含有するオルガノポリシロキサンである請求項1又は2記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

[請求項5]

(B) 成分が、下記一般式(4)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項1～4のいずれか1項に記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

$$M_{o'}, M^H_{\pi'}, D_{\rho'}, D^H_{\sigma'}, T_{\tau'}, T^H_{\phi'}, Q_{\chi'} \quad (4)$$

(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^H は $R_2HSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 D^H は $RHSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 T^H は $HSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。 o' 、 π' 、 ρ' 、 τ' はそれぞれ独立に0以上の整数であり、 σ' は0～100の整数であり、 ϕ' は0～10の整数であり、 χ' は0～10の整数であり、 π' 、 σ' 、 ϕ' が同時に0になることはなく、 $2 \leq \pi' + \sigma' + \phi' \leq 100$ である。)

[請求項6] さらに、(F) 下記一般式(5)で表される高分子量直鎖型オルガノポリシロキサンを(A)成分100質量部に対して0.1～10質量部配合する請求項1～5のいずれか1項に記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

$$M^1_2D_{\Psi} \quad (5)$$

(式中、 M^1 は $R^1_3SiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12の非置換又は置換の一価炭化水素基又は水酸基である。 Ψ は300以上3,000以下の正数である。)

[請求項7] 25℃における動粘度が500mm²/s以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物。

[請求項8] 紙又はフィルム基材に、請求項1～7のいずれか1項に記載の無溶剤型シリコーン剥離剤組成物を周速250m/min以上の速度の塗工ロールで塗工し、加熱硬化させてシリコーン硬化皮膜を作製する剥離シートの製造方法。

[請求項9] 請求項8記載の製造方法で作製した紙基材からなる剥離シートであって、染色液ブリリアントグリーン5質量%水溶液の水面に該剥離シートを浮かせるようにして無溶剤型シリコーン剥離剤組成物の硬化皮

膜面を1分間浸け、シリコン硬化皮膜面を水洗いした後、染色液に浸けたシリコン硬化皮膜面の反対面への染料の抜けがないことを特徴とする剥離シート。

[請求項10] 請求項8記載の製造方法で作製した紙基材からなる剥離シートであって、無溶剤型シリコン剥離剤組成物を紙基材に塗工、硬化した時の、蛍光X線により測定される塗工量の最大値と最小値の差が0.1 g/m²以下であることを特徴とする剥離シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09K3/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/10(2018.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C09K3/00, B32B27/00, C08J5/18, C08K3/10, C08L83/04, C08L83/05, C08L83/07, C08L83/14, C09D7/63, C09D183/05, C09D183/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-002195 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05	1-3, 5, 7-10
Y	January 2017, claims 1-14, examples & US 2018/0163106 A1, claims 1-14, examples & WO 2016/199557 A1 & EP 3309220 A1 & TW 201712072 A & CN 107636079 A & KR 10-2018-0017087 A	1-3, 5-10
Y	WO 2015/198828 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 30 December 2015, claims 1-13, examples & US 2018/0072850 A1, claims 1-13, examples & EP 3159379 A1 & CN 106459588 A & KR 10-2017-0015975 A & TW 201612246 A	1-3, 5-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27.02.2019

Date of mailing of the international search report
12.03.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/198827 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 30 December 2015, claims 1-9, examples & US 2017/0218133 A1, claims 1-9, examples & CN 106459416 A & KR 10-2017-0021284 A & TW 201615698 A	1-3, 5, 7-10 1-3, 5-10
X Y	JP 2006-290919 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 26 October 2006, claims 1-9, examples (Family: none)	1-2, 4-5, 7-10 1-2, 4-10
X Y	JP 2005-343974 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 December 2005, claims 1-3, examples (Family: none)	1-3, 5, 7-10 1-3, 5-10
Y	JP 2010-502778 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 28 January 2010, claims 1-28, examples & US 2008/0058479 A1, claims 1-28, examples & WO 2008/027494 A2 & EP 2057238 A1 & CN 101535428 A & TW 200827414 A	1-3, 5-10
Y	JP 2010-535862 A (BLUESTAR SILICONES FRANCE) 25 November 2010, claims 1-8, examples & US 2010/0310780 A1, claims 1-16, examples & WO 2008/155374 A1 & EP 2176367 A1 & KR 10-2010- 0017877 A & CN 102186935 A	1-2, 4-10
Y	JP 2012-224780 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 November 2012, claims 1-6, paragraphs [0027], [0038], examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-292883 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 December 2009, claim 1, paragraphs [0020], [0021], examples (Family: none)	6
Y	JP 2003-128925 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 May 2003, claims 1-2, paragraph [0015], examples 1, 2 (Family: none)	6
Y	JP 2002-356667 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 December 2002, claims 1-2, paragraph [0008], examples 1, 2 (Family: none)	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/001428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/006252 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 14 January 2016, claims 1-11, paragraph [0020], examples & US 2017/0190939 A1, claims 1-11, paragraphs [0027], [0028], examples & EP 3168275 A1 & KR 10-2017-0029585 A & CN 106574168 A	6
Y	WO 2006/070947 A1 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 06 July 2006, claims 1-8, (B), paragraphs [0012]- [0014] (Family: none)	6
Y	JP 8-217980 A (TOSHIBA SILICONE CO., LTD.) 27 August 1996, claims 1-2, (B), paragraph [0018], examples (Family: none)	6
Y	JP 2011-132524 A (ADOWERU KK) 07 July 2011, claims 1-6, paragraphs [0038], [0047], examples, 3, 4 (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/10(2018.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D183/05(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00, B32B27/00, C08J5/18, C08K3/10, C08L83/04, C08L83/05, C08L83/07, C08L83/14, C09D7/63, C09D183/05, C09D183/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2017-002195 A（信越化学工業株式会社）2017.01.05, 請求項1-14、実施例 & US 2018/0163106 A1 Claims 1-14, Examples & WO 2016/199557 A1 & EP 3309220 A1 & TW 201712072 A & CN 107636079 A & KR 10-2018-0017087 A	1-3, 5, 7-10 1-3, 5-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.02.2019

国際調査報告の発送日

12.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安孫子 由美

4Z

3444

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2015/198828 A1 (信越化学工業株式会社) 2015. 12. 30, 請求項 1 - 13、実施例 & US 2018/0072850 A1 Claims 1-13, Examples & EP 3159379 A1 & CN 106459588 A & KR 10-2017-0015975 A & TW 201612246 A	1-3, 5-10
X Y	WO 2015/198827 A1 (信越化学工業株式会社) 2015. 12. 30, 請求項 1 - 9、実施例 & US 2017/0218133 A1 Claims 1-9, Examples & CN 106459416 A & KR 10-2017-0021284 A & TW 201615698 A	1-3, 5, 7-10 1-3, 5-10
X Y	JP 2006-290919 A (信越化学工業株式会社) 2006. 10. 26, 請求項 1 - 9、実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-5, 7-10 1-2, 4-10
X Y	JP 2005-343974 A (信越化学工業株式会社) 2005. 12. 15, 請求項 1 - 3、実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-10 1-3, 5-10
Y	JP 2010-502778 A (モメンティブ パフォーマンス マテリアルズ インコーポレイテッド) 2010. 01. 28, 請求項 1 - 28、実施例 & US 2008/0058479 A1 Claims 1-28, Examples & WO 2008/027494 A2 & EP 2057238 A1 & CN 101535428 A & TW 200827414 A	1-3, 5-10
Y	JP 2010-535862 A (ブルースター・シリコーン・フランス・エスア エス) 2010. 11. 25, 請求項 1 - 8、実施例 & US 2010/0310780 A1 Claims 1-16, Examples & WO 2008/155374 A1 & EP 2176367 A1 & KR 10-2010-0017877 A & CN 102186935 A	1-2, 4-10
Y	JP 2012-224780 A (信越化学工業株式会社) 2012. 11. 15, 請求項 1 - 6、[0027] [0038]、実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2009-292883 A (信越化学工業株式会社) 2009. 12. 17, 請求項 1、[0020] [0021]、実施例 (ファミリーなし)	6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-128925 A (信越化学工業株式会社) 2003.05.08, 請求項1-2、[0015]、実施例1, 2 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2002-356667 A (信越化学工業株式会社) 2002.12.13, 請求項1-2、[0008]、実施例1, 2 (ファミリーなし)	6
Y	WO 2016/006252 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2016.01.14, 請求項1-11、[0020]、実施例 & US 2017/0190939 A1 Claims 1-11, [0027][0028], Examples & EP 3168275 A1 & KR 10-2017-0029585 A & CN 106574168 A	6
Y	WO 2006/070947 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2006.07.06, 請求項1-8の(B)、[0012] - [0014] (ファミリーなし)	6
Y	JP 8-217980 A (東芝シリコン株式会社) 1996.08.27, 請求項1-2の(B)、[0018]、実施例 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2011-132524 A (株式会社アドウェル) 2011.07.07, 請求項1-6、[0038][0047]、実施例品3, 4 (ファミリーなし)	6