

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6918

(P2010-6918A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 1 8 3 / 0 4 (2006.01)	C 0 9 J 1 8 3 / 0 4	4 J 0 0 4
C 0 9 J 7 / 0 2 (2006.01)	C 0 9 J 7 / 0 2	4 J 0 4 0
C 0 9 J 1 1 / 0 6 (2006.01)	C 0 9 J 1 1 / 0 6	
C 0 9 J 1 8 3 / 0 5 (2006.01)	C 0 9 J 1 8 3 / 0 5	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-166695 (P2008-166695)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年6月26日 (2008. 6. 26)		信越化学工業株式会社
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	青木 俊司
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物及び粘着テープ

(57) 【要約】

【課題】 150℃を超える高温中でも、粘着力を維持できる接着剤層を与え、なおかつ、湿熱条件下で粘着テープを保管、放置しても粘着テープの保持力が低下しない有機過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物及び粘着テープを提供する。

【解決手段】 (A) 直鎖状ポリオルガノシロキサン、

(B) $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^2 は1価炭化水素基) 及び SiO_2 単位を含有し、 $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のモル比が0.5~1.0であるポリオルガノシロキサン、

(C) 式(1) 及び/又は(2) で示される SiH 基を含有するポリオルガノシロキサン、

(D) 有機過酸化物硬化剤

を含有する有機過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 直鎖状ポリオルガノシロキサン：

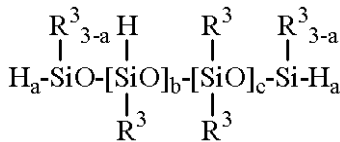
20～80質量部、

(B) $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^2 は炭素数1～10の1価炭化水素基) 及び SiO_2 単位を含有し、 $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のマール比が0.5～1.0であるポリオルガノシロキサン：

80～20質量部、

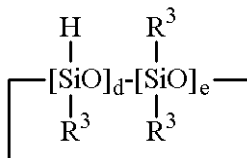
(C) 下記式 (1) 及び／又は (2)

【化 1】



(1)

10



(2)

(式中、 R^3 は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～10の1価炭化水素基であり、 a は0又は1、 b は0以上、 c は0以上の整数を示すが、 a が0のときは、 b は2以上であり、 $1 \leq b+c \leq 1,000$ である。また、 d は2以上の整数、 e は0以上の整数で、かつ $3 \leq d+e \leq 8$ の整数を示す。)

20

で示される SiH 基を含有するポリオルガノシロキサン：

(A)、(B)の合計100質量部に対して0.1～5.0質量部、

(D) 有機過氧化物硬化剤：

(A)、(B)の合計100質量部に対して0.5～5.0質量部

を含有する有機過氧化物硬化型シリコーン粘着剤組成物。

【請求項 2】

(A)～(D)成分に加え、更に、

(E) レア・アース (但し、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウムから選ばれる1種又は2種以上の元素を含む) のカルボン酸塩：

30

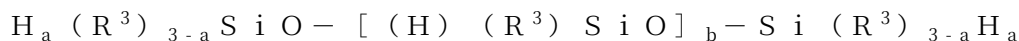
金属分として (A)、(B)の合計100万質量部に対して20～1,500質量部を含有する請求項1記載のシリコーン粘着剤組成物。

【請求項 3】

(C)成分が上記式 (1) で示される SiH 基を含有するポリオルガノシロキサンである請求項1又は2記載のシリコーン粘着剤組成物。

【請求項 4】

(C)成分が、下記式

(式中、 R^3 、 a は上記と同じ。 b は $1 \leq b \leq 1,000$ の整数である。)

で示される SiH 基を含有するポリオルガノシロキサンである請求項3記載のシリコーン粘着剤組成物。

40

【請求項 5】

プラスチックフィルムの少なくとも1面に請求項1～4のいずれか1項に記載のシリコーン粘着剤組成物の硬化物層が積層されていることを特徴とする粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、150℃を超える高温中でも、粘着力を維持できる接着剤層を与える有機過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物及び粘着テープに関する。更に、粘着テープを湿熱エージングさせても保持力の低下が少ない有機過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物及び粘着テープに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン粘着剤を使用した粘着テープや粘着ラベルは、シリコン粘着剤層が耐熱性、耐寒性、耐候性、電気絶縁性及び耐薬品性に優れることから、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ウレタン系粘着剤では変質・劣化してしまうような厳しい環境下で使用されている。

10

【0003】

例えば、部品製造時や加工の際に加熱処理を行う場合、全面もしくは部分的に保護したり、マスキングや仮固定が必要になることがある。このような用途に用いられる粘着テープには高温での加熱で変質・劣化しないシリコン粘着剤を用いたものが好適である。しかし、近年は従来よりも高温での加熱処理が行われるようになり、シリコン粘着剤の耐熱性を向上させる必要が生じている。

【0004】

一例を挙げると、電子部品実装における鉛フリーハンダの実用化に伴い、電子部品を基板にハンダ付けするリフロー温度などが従来よりも高温となり、ピーク温度が280℃に達することもある。従って、このような高温下で使用されるマスキングテープは高温下においても粘着剤が劣化して粘着テープが剥れてはならない。また、加熱ヒーターの表面が種々の材料に接触するような場合にもヒーター表面を保護するために粘着テープを貼りつけるが、ヒーターの加熱時には粘着テープは容易に剥れてはならない。

20

【0005】

従来のシリコン粘着剤を用いた粘着テープを上記のような用途に使用する場合や、部品を基板上に固定する場合、小径の棒状の被着体に巻きつけて貼りつけたり、凸状の曲面部分に貼りつけたりする場合、150℃を超える高温の履歴を受けると、粘着テープの端部が剥れて浮き上がったり、粘着テープが剥れて部品が脱落したりしてしまうことがあった。これはシリコン粘着剤が加熱によって軟化し、これに伴い粘着剤層の粘着力が低下することによる。

30

また、粘着テープを50～100℃、70～100%RHといった湿熱条件下に放置した場合、保持力が低下することがあった。

【0006】

一方、希土類金属塩などを有するシリコン感圧接着剤や、セリウム化合物とオルガノポリシロキサンなどの反応物を含有するシリコン感圧接着剤が公知である。希土類金属塩などを添加したシリコン粘着剤を用いた粘着テープでも150℃を超える高温下では粘着力が低下したり、湿熱条件下では保持力が低下する問題があった。

【0007】

なお、本発明に関連する公知文献としては、下記のものがある。

【特許文献1】特開平6-80949号公報

40

【特許文献2】特開平1-272682号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、150℃を超える高温中でも、粘着力を維持できる接着剤層を与え、なおかつ、湿熱条件下で粘着テープを保管、放置しても粘着テープの保持力が低下しない有機過酸化物硬化型シリコン粘着剤組成物及び粘着テープ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】

【0009】

50

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、シリコーン粘着剤組成物に Si H 基を含有するポリオルガノシロキサンを添加すること、更にこの組成物を有機過氧化物硬化型のものとするにより、該組成物を硬化させて得られる粘着剤層が、高温条件下で保管、放置しても特性が低下せず、なおかつ、150℃を超える高温中でも、粘着力を維持できることを知見し、更に、レア・アースのカルボン酸塩を添加することにより、湿熱条件下においても粘着テープの保持力低下が抑えられることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】

従って、本発明は、下記に示す有機過氧化物硬化型シリコーン粘着剤組成物及び粘着テープを提供する。

- 〔1〕 (A) 直鎖状ポリジオルガノシロキサン： 20～80質量部、
 (B) $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^2 は炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基) 及び SiO_2 単位を含有し、 $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位 / SiO_2 単位 のモル比が 0.5～1.0 であるポリオルガノシロキサン： 80～20質量部、
 (C) 下記式 (1) 及び / 又は (2)

【化 1】



(式中、 R^3 は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない炭素数 1～10 の 1 価炭化水素基であり、a は 0 又は 1、b は 0 以上、c は 0 以上の整数を示すが、a が 0 のときは、b は 2 以上であり、 $1 \leq b + c \leq 1$ 、000 である。また、d は 2 以上の整数、e は 0 以上の整数で、かつ $3 \leq d + e \leq 8$ の整数を示す。)

で示される Si H 基を含有するポリオルガノシロキサン：

- (A)、(B) の合計 100 質量部に対して 0.1～5.0 質量部、
 (D) 有機過氧化物硬化剤：

(A)、(B) の合計 100 質量部に対して 0.5～5.0 質量部を含有する有機過氧化物硬化型シリコーン粘着剤組成物。

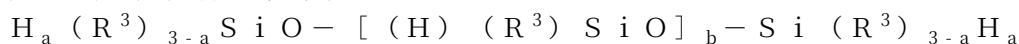
- 〔2〕 (A)～(D) 成分に加え、更に、

(E) レア・アース (但し、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素を含む) のカルボン酸塩：

金属分として (A)、(B) の合計 100 万質量部に対して 20～1,500 質量部を含有する〔1〕記載のシリコーン粘着剤組成物。

〔3〕 (C) 成分が上記式 (1) で示される Si H 基を含有するポリオルガノシロキサンである〔1〕又は〔2〕記載のシリコーン粘着剤組成物。

- 〔4〕 (C) 成分が、下記式



(式中、 R^3 、a は上記と同じ。b は $1 \leq b \leq 1$ 、000 の整数である。)

で示される Si H 基を含有するポリオルガノシロキサンである〔3〕記載のシリコーン粘着剤組成物。

- 〔5〕 プラスチックフィルムの少なくとも 1 面に〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のシ

10

20

30

40

50

リコーン粘着剤組成物の硬化物層が積層されていることを特徴とする粘着テープ。

【発明の効果】

【0011】

本発明のシリコーン粘着剤組成物は、該組成物を硬化して得られる粘着剤層を高湿熱条件下で保管、放置しても粘着剤としての特性が低下せず、なおかつ、150℃を超える高温中でも粘着性を維持できるため、粘着テープ、特に耐熱粘着テープの粘着剤として有効に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の有機過酸化物硬化型シリコーン粘着剤組成物は、

10

(A) 直鎖状ポリオルガノシロキサン、

(B) $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^2 は炭素数1～10の1価炭化水素基) 及び SiO_2 単位を含有し、 $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位のマール比が0.5～1.0であるポリオルガノシロキサン、

(C) 式(1)あるいは(2)で示される SiH 基を含有するポリオルガノシロキサン、

(D) 有機過酸化物硬化剤、

好ましくは、更に

(E) レア・アースのカルボン酸塩

を含有するものである。

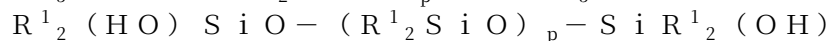
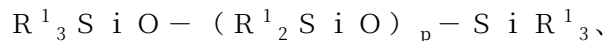
【0013】

20

この場合、これら有機過酸化物硬化型シリコーン粘着剤組成物及び粘着テープは、高温下でも粘着力の低下が少ない耐熱粘着テープ用として有効に用いられる。

【0014】

以下、更に詳述すると、(A)成分は直鎖状ポリオルガノシロキサンであり、下記式で示されるものであることが好ましい。



(式中、 R^1 は同一又は異種の炭素数1～10の1価炭化水素基、 p はこのポリオルガノシロキサンの25℃における粘度を100,000mPa・s以上とする数である。)

【0015】

30

ここで、 R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などのアルケニル基等が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。フェニル基を含有する場合は、全有機基のうち0～30モル%とすることができる。ビニル基を含有する場合は、全有機基のうち0.03～1モル%とすることができる。

【0016】

このポリオルガノシロキサンの性状は、オイル状、生ゴム状であればよい。(A)成分の粘度は25℃において、オイル状のものであれば100,000mPa・s以上であることが好ましく、更には30質量%濃度となるようにトルエンに溶解した溶液の粘度が1,000～100,000mPa・sとなるものが好ましく、特にこの30質量%溶液の粘度が3,000～60,000mPa・sとなるものが好ましい。1,000mPa・s未満では硬化性が低下したり、凝集力(保持力)が低下する場合がある。100,000mPa・sを超えると、組成物が高粘度となりすぎて製造時の攪拌が困難になることがある。

40

なお、本発明において、粘度は回転粘度計を用いて測定できる(以下、同様)。

更に、(A)成分は1種単独でも2種以上を併用してもよい。また、(A)成分は分子鎖の両末端に $SiOH$ 基(シラノール基)をもつものが好ましい。

【0017】

(B)成分は、 $R^2_3SiO_{0.5}$ 単位 (R^2 は炭素数1～10の1価炭化水素基) 及び Si

50

O₂単位を含有し、R²₃SiO_{0.5}単位/SiO₂単位のマール比が0.5～1.0、好ましくは0.6～0.9、より好ましくは0.6～0.8である分岐状又は三次元網状（樹脂状）構造のポリオルガノシロキサンである。R²₃SiO_{0.5}単位/SiO₂単位のマール比が0.5未満では粘着力やタックが低下することがあり、1.0を超えると粘着力や保持力が低下することがある。

【0018】

ここで、上記単位中のR²は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などのアルケニル基等が挙げられる。これらの中でもメチル基が好ましい。

10

【0019】

（B）成分はOH基を含有していてもよく、OH基含有量は4.0質量%以下のものが好ましい。OH基が4.0質量%を超えるものは粘着剤の硬化性が低下する理由により好ましくない。

【0020】

また、本発明の特性を損なわない範囲で（通常、分子中の全シロキサン単位に対してそれぞれ20モル%以下、好ましくは10モル%以下程度で）、R²SiO_{1.5}単位、R²₂SiO単位を（B）成分中に含有させることも可能である。

なお、（B）成分は1種単独でも2種以上を併用してもよい。

【0021】

20

（A）、（B）成分は単純に混合したものを使用してもよいし、（A）成分に下記式R¹₂（HO）SiO—（R¹₂SiO）_p—SiR¹₂（OH）

（式中、R¹、pは上記と同じである。）

で示されるものを含有する場合、（A）、（B）成分を縮合反応物として使用してもよい。縮合反応を行うには、トルエンなどの溶剤に溶解した（A）、（B）成分の混合物を、アルカリ性触媒を用い、室温乃至還流下で反応させればよい。

【0022】

（A）、（B）成分の配合比は、質量比として（A）／（B）＝20／80～80／20、特に50／50～70／30、とりわけ30／70～55／45とすることが好ましい。（A）成分のポリジオルガノシロキサンの配合比が20／80より低いと粘着力や保持力が低下し、80／20を超えると粘着力やタックが低下する。

30

【0023】

（C）成分は、下記式（1）及び／又は（2）で示されるSiH基を含有するポリオルガノシロキサンである。

【化2】



40



（式中、R³は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～10の1価炭化水素基であり、aは0又は1、bは0以上、cは0以上の整数を示すが、aが0のときは、bは2以上であり、1 ≤ b + c ≤ 1000、好ましくは1 ≤ b + c ≤ 300、より好ましくは5 ≤ b + c ≤ 150である。また、dは2以上の整数、eは0以上の整数で、かつ3 ≤ d + e ≤ 8の整数を示す。）

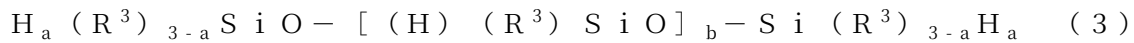
50

【0024】

ここで、 R^3 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリアル基等が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

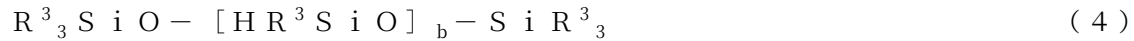
【0025】

(C)成分としては、上記式(1)で示されるポリオルガノヒドロシロキサンが好ましく、特に式(1)において、 $c=0$ である下記式(3)



(式中、 R^3 、 a は上記と同じ。 b は $1 \leq b \leq 1,000$ の整数である。)

で表されるものが好ましく、更に、式(3)において $a=0$ である下記式(4)



(式中、 R^3 は上記と同じ。 $2 \leq b \leq 1,000$ である。)

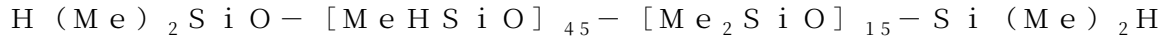
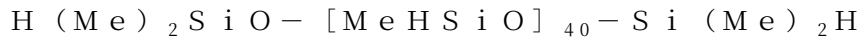
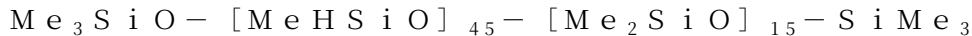
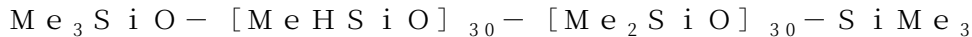
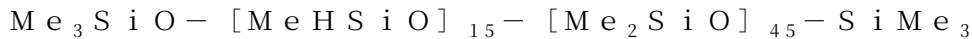
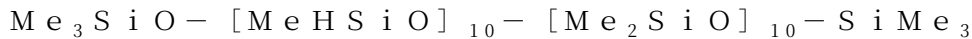
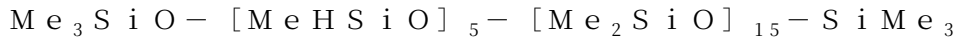
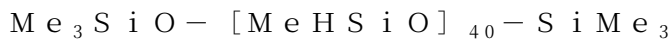
で表されるものがより好ましい。

【0026】

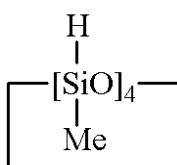
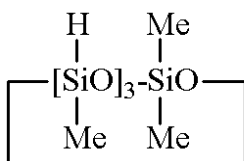
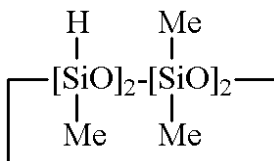
このポリオルガノヒドロシロキサンの 25°C における粘度は、好ましくは $1 \sim 1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、更に好ましくは $2 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。なお、(C)成分は1種単独でも2種以上の混合物でもよい。

【0027】

上記ポリオルガノヒドロシロキサンとして、具体的には、



【化3】



(Meはメチル基を示す。以下、同じ。)

などが挙げられる。

【0028】

(C)成分の使用量は、(A)、(B)成分の合計100質量部に対して、0.1～5.0質量部であり、好ましくは0.2～1.5質量部、更に好ましくは0.8～1.2質量部である。0.1質量部未満では加熱中での粘着力が低くなることがあり、5.0質量部を超えてもそれ以上の効果が得られない。

【0029】

(D)成分は、シリコン粘着剤組成物を硬化させるための有機過酸化物硬化剤であり、分解して遊離酸素ラジカルを発生するものであれば特に制限されるものではないが、具体的には、ジベンゾイルパーオキシド、4,4'-ジメチルジベンゾイルパーオキシド、3,3'-ジメチルジベンゾイルパーオキシド、2,2'-ジメチルジベンゾイルパーオキシド、2,2',4,4'-テトラクロロジベンゾイルパーオキシド、クミルパーオキシドなどを例示できる。

10

【0030】

なお、(D)成分の形態は特に限定されない。(D)成分の単独、(D)成分を有機溶剤に希釈したもの、水に分散させたもの、シリコンオイルに分散させペースト状にしたものなどが挙げられる。(D)成分は1種単独でも2種以上を併用してもよい。

【0031】

(D)成分の配合量は、(A)、(B)成分の合計100質量部に対して0.5～5.0質量部であり、好ましくは1.0～4.0質量部である。0.5質量部未満では硬化性や保持力が低下することがある。5.0質量部を超えると粘着剤層に着色が生じたり、タックが低下することがある。

20

【0032】

(E)成分は、必要に応じて本発明組成物に配合し得る任意成分としての、レア・アースのカルボン酸塩であり、該レア・アースのカルボン酸塩を本組成物に添加することにより、湿熱条件下においても粘着テープの保持力低下を抑えることができる。レア・アースとしては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウムが挙げられ、これらの金属は単独でも混合物でもよい。レア・アースのカルボン酸塩としては、上述したレア・アースの酢酸塩、プロピオン酸塩、オクチル酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ラウリル酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩などが例示できる。入手の容易さからオクチル酸塩、2-エチルヘキサン酸塩が好ましい。

30

【0033】

(E)成分の形態は特に限定されない。(E)成分の単独、(E)成分を有機溶剤に希釈したものなどが挙げられる。(E)成分は1種単独でも2種以上を併用してもよい。

なお、(E)成分を本発明のシリコン粘着剤組成物に含有させるには、通常、単純に攪拌混合して均一に分散させればよい。

【0034】

(A)～(D)成分を含有する本組成物に(E)成分を配合する場合、その配合量は、本発明の目的、作用効果に実質的に影響がない範囲であれば特に制限されないが、通常、(E)成分中の金属分として、(A)、(B)成分の合計100万質量部に対して1,500質量部以下(即ち、0～1,500質量部)、具体的には10～1,500質量部であれば使用可能である。好ましくは20～1,500質量部の範囲であればよく、30～400質量部がより好ましく、更に50～98質量部が特に好ましい。10質量部未満では湿熱エージング後の保持力が低下する場合があります、1,500質量部を超えるとタックが低下する場合があります。

40

【0035】

本発明のシリコン粘着剤組成物には、上記各成分以外に任意成分を添加することができる。例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサンなどの、25℃での粘度が100,000mPa・s未満のポリオルガノシロキサン、ケイ素原子に

50

結合したアルコキシ基、アミノアルキル基、ヒドロキシアルキル基等の反応性基を含有するポリジメチルシロキサンやポリジメチルジフェニルシロキサン、更に、フェノール系、キノン系、アミン系、リン系、ホスファイト系、イオウ系、チオエーテル系などの酸化防止剤、トリアゾール系、ベンゾフェノン系などの光安定剤、リン酸エステル系、ハロゲン系、リン系、アンチモン系などの難燃剤、カチオン活性剤、アニオン活性剤、非イオン系活性剤などの帯電防止剤、塗工の際の粘度を下げるための溶剤として、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、オクタン、イソパラフィンなどの脂肪族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤、ジイソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサンなどのエーテル系溶剤、又はこれらの混合溶剤、染料、顔料などが使用される。

10

【0036】

上記のように配合されたシリコーン粘着剤組成物は、種々の基材に塗工し、所定の条件にて硬化させることにより粘着剤層を得ることができる。

【0037】

基材としては、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、アルミニウム箔、銅箔などの金属箔、和紙、合成紙、ポリエチレンラミネート紙などの紙、布、ガラス繊維、これらのうちの複数を積層してなる複合基材が挙げられる。

これらの基材と粘着層の密着性を向上させるためにプライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、プラズマ処理した基材を用いてもよい。

20

【0038】

塗工方法は、公知の塗工方式を用いて塗工すればよく、コンマコーター、リップコーター、ロールコーター、ダイコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、キスコーター、グラビアコーター、スクリーン塗工、浸漬塗工、キャスト塗工などが挙げられる。

塗工量としては、硬化した後の粘着剤層の厚みとして、2～200 μm 、特に4～100 μm とすることができる。

硬化条件としては、100～250℃で30秒～10分とすればよいが、この限りではない。

30

【0039】

上記のように基材に直接塗工して粘着テープを製造してもよいし、剥離コーティングを行った剥離フィルムや剥離紙に塗工し、硬化を行った後、上記の基材に貼り合わせる転写法により粘着テープを製造してもよい。

【0040】

本発明のシリコーン粘着剤組成物を用いて製造した粘着テープによりマスキングが可能な被着体としては特に限定されないが、次のものを例示できる。ステンレス、銅、鉄などの金属、これらの表面がメッキ処理や防錆処理された金属、ガラス、陶磁器、セラミックス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂などの樹脂、更にこれらのうちの複数が複合されて構成されたものである。

40

【実施例】

【0041】

以下、実施例と比較例を示して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、例中の部及び%は質量部と質量%を示したものであり、特性値は下記の試験方法による測定値を示す。また、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。

【0042】

粘着力

シリコーン粘着剤組成物溶液を、厚み25 μm 、幅25mmのポリイミドフィルムに硬化後の厚みが40 μm となるようにアプリケータを用いて塗工した後、165℃、2分の

50

条件で加熱し、硬化させ、粘着テープを作製した。この粘着テープを研磨したステンレス板に貼りつけ、重さ 2 kg のゴム層で被覆されたローラーを 1 往復させることにより圧着した。23℃で約 20 時間放置した後、引張試験機を用いて 300 mm/分の速度、180°の角度で粘着テープをステンレス板から引き剥がすのに要する力 (N/25 mm) を測定した。

【0043】

加熱中粘着力

粘着力と同様の方法で粘着テープを作製した。この粘着テープを研磨したステンレス板に貼りつけ、重さ 2 kg のゴム層で被覆されたローラーを 1 往復させることにより圧着した。室温で約 20 時間放置した後、恒温槽付きの引張試験機を用いて 180℃雰囲気中で、300 mm/分の速度、180°の角度で粘着テープをステンレス板から引き剥がすのに要する力 (N/25 mm) を測定した。

10

【0044】

保持力

粘着力と同様の方法で粘着テープを作製した。この粘着テープをステンレス板の下端に粘着面積が幅 10 mm×長さ 20 mm となるように貼りつけ、粘着テープの下端に重さ 200 g の荷重をかけ、200℃で 2 時間、垂直に放置した後のずれ距離を読み取り顕微鏡で測定した。

【0045】

湿熱エージング後の粘着力

粘着力と同様の方法で粘着テープを作製した。この粘着テープを 60℃, 80% RH の恒温恒湿器内で 10 日間エージングさせた。この粘着テープを取り出し放冷させたのち、研磨したステンレス板に貼りつけ、重さ 2 kg のゴム層で被覆されたローラーを 1 往復させることにより圧着した。23℃で約 20 時間放置した後、引張試験機を用いて 300 mm/分の速度、180°の角度で粘着テープをステンレス板から引き剥がすのに要する力 (N/25 mm) を測定した。

20

【0046】

湿熱エージング後の保持力

粘着力と同様の方法で粘着テープを作製した。この粘着テープを 60℃, 80% RH の恒温恒湿器内で 10 日間エージングさせた。この粘着テープを取り出し放冷させたのち、ステンレス板の下端に粘着面積が幅 10 mm×長さ 20 mm となるように貼りつけ、粘着テープの下端に重さ 200 g の荷重をかけ、200℃で 2 時間、垂直に放置した後のずれ距離を読み取り顕微鏡で測定した。

30

【0047】

[合成例 1]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が 42,000 mPa・s であり、分子鎖末端が OH 基で封鎖されたポリジメチルシロキサン (40.0 部)、Me₃SiO_{0.5}単位、SiO₂単位からなるポリシロキサン (Me₃SiO_{0.5}単位/SiO₂単位 = 0.75) の 60%トルエン溶液 (100 部)、トルエン (26.7 部)、アンモニア水 (0.5 部) からなる溶液を室温で 12 時間攪拌した。次いで還流させながら 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。放冷したのち不揮発分が 60%となるようにトルエンを添加、混合し、シリコン粘着剤ベース材 A を合成した。

40

【0048】

[合成例 2]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が 42,000 mPa・s であり、分子鎖末端が OH 基で封鎖されたポリジメチルシロキサン (41.0 部)、Me₃SiO_{0.5}単位、SiO₂単位からなるポリシロキサン (Me₃SiO_{0.5}単位/SiO₂単位 = 0.70) の 60%トルエン溶液 (98.3 部)、トルエン (27.4 部)、アンモニア水 (0.5 部) からなる溶液を室温で 12 時間攪拌した。次いで還流させながら 6 時間加熱し、アンモニアと水を留去した。放冷したのち不揮発分が 60%となるようにトル

50

エンを添加、混合し、シリコーン粘着剤ベース材Bを合成した。

【0049】

[合成例3]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が29,000mPa・sであり、分子鎖末端がOH基で封鎖され全シロキサン単位のうち3モル%が Ph_2SiO 単位であるポリジメチルジフェニルシロキサン(50.0部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 SiO_2 単位からなるポリシロキサン($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位=0.60)の60%トルエン溶液(83.3部)、トルエン(33.4部)、アンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌した。次いで還流させながら6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。放冷したのち不揮発分が60%となるようにトルエンを添加、混合し、シリコーン粘着剤ベース材Cを合成した。

10

【0050】

[合成例4]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が77,000mPa・sであり、分子鎖末端がOH基で封鎖されたポリジメチルシロキサン(30.0部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 SiO_2 単位からなるポリシロキサン($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位=0.79)の60%トルエン溶液(116.7部)、トルエン(20.0部)、アンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌した。次いで還流させながら6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。放冷したのち不揮発分が60%となるようにトルエンを添加、混合し、シリコーン粘着剤ベース材Dを合成した。

20

【0051】

[合成例5]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が42,000mPa・sであり、分子鎖末端がOH基で封鎖されたポリジメチルシロキサン(45.0部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 SiO_2 単位からなるポリシロキサン($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位=0.63)の60%トルエン溶液(91.6部)、トルエン(30.1部)、アンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌した。次いで還流させながら6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。放冷したのち不揮発分が60%となるようにトルエンを添加、混合し、シリコーン粘着剤ベース材Eを合成した。

30

【0052】

[合成例6]

30%の濃度となるようにトルエンで溶解したときの粘度が42,000mPa・sであり、分子鎖末端がOH基で封鎖されたポリジメチルシロキサン(41.0部)、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 SiO_2 単位からなるポリシロキサン($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ SiO_2 単位=0.68)の60%トルエン溶液(98.3部)、トルエン(27.4部)、アンモニア水(0.5部)からなる溶液を室温で12時間攪拌した。次いで還流させながら6時間加熱し、アンモニアと水を留去した。放冷したのち不揮発分が60%となるようにトルエンを添加、混合し、シリコーン粘着剤ベース材Fを合成した。

【0053】

上記合成例で得られたシリコーン粘着剤ベース材中の(A)成分と(B)成分との割合及び(B)成分中のM単位とQ単位の割合を下記表1に示す。

40

【表 1】

	(A)/(B) (質量比)	(B)成分のM/Q (モル比)
シリコン粘着剤ベース材 A	40/60	0.75
シリコン粘着剤ベース材 B	41/59	0.70
シリコン粘着剤ベース材 C	50/50	0.60
シリコン粘着剤ベース材 D	30/70	0.79
シリコン粘着剤ベース材 E	45/55	0.63
シリコン粘着剤ベース材 F	41/59	0.68

10

【0054】

〔実施例 1〕

シリコン粘着剤ベース材 A（固形分 60%、166.7 部）に、下記式で表されるポリオルガノヒドロシロキサン I（1.7 部）を添加し、混合した。



上記の混合物（シロキサン分 60%、100 部）に、ベンゾイルパーオキシドの 50%シリコンペースト（2.4 部）、トルエン（50 部）を混合し、固形分約 40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

20

【0055】

〔実施例 2〕

ポリオルガノヒドロシロキサン I の添加量を 1.0 部とした以外は実施例 1 と同様にして、シリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

【0056】

〔実施例 3〕

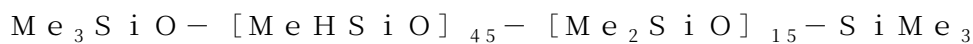
ポリオルガノヒドロシロキサン I の添加量を 0.3 部とした以外は実施例 1 と同様にして、シリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

30

【0057】

〔実施例 4〕

ポリオルガノヒドロシロキサン I に代えて、下記式で表されるポリオルガノヒドロシロキサン II（1.4 部）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、シリコン粘着剤組成物溶液を調製した。



このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

40

【0058】

〔実施例 5〕

シリコン粘着剤ベース材 B（固形分 60%、166.7 部）に、ポリオルガノヒドロシロキサン I（1.0 部）を添加し、混合した。

上記の混合物（シロキサン分 60%、100 部）に、ベンゾイルパーオキシドの 50%シリコンペースト（2.4 部）、トルエン（50 部）を混合し、固形分約 40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

【0059】

〔実施例 6〕

50

シリコーン粘着剤ベース材 C（固形分 60%、166.7 部）に、ポリオルガノヒドロシロキサン I（1.0 部）を添加し、混合した。

上記の混合物（シロキサン分 60%、100 部）に、ベンゾイルパーオキシドの 50%シリコーンペースト（2.4 部）、トルエン（50 部）を混合し、固形分約 40%のシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

【0060】

〔実施例 7〕

シリコーン粘着剤ベース材 D（固形分 60%、166.7 部）に、ポリオルガノヒドロシロキサン I（1.0 部）を添加し、混合した。

上記の混合物（シロキサン分 60%、100 部）に、ベンゾイルパーオキシドの 50%シリコーンペースト（2.4 部）、トルエン（50 部）を混合し、固形分約 40%のシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

【0061】

〔比較例 1〕

ポリオルガノヒドロシロキサン I を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様にしてシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

【0062】

〔比較例 2〕

ポリオルガノヒドロシロキサン I を添加しないこと以外は、実施例 5 と同様にしてシリコーン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコーン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力を測定した。結果を表 2 に示す。

【0063】

【表 2】

配合量(質量部)	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
シリコーン粘着剤ベース材 A	166.7	166.7	166.7	166.7	—	—	—	166.7	—
シリコーン粘着剤ベース材 B	—	—	—	—	166.7	—	—	—	166.7
シリコーン粘着剤ベース材 C	—	—	—	—	—	166.7	—	—	—
シリコーン粘着剤ベース材 D	—	—	—	—	—	—	166.7	—	—
ポリオルガノヒドロシロキサンI	1.7	1.0	0.3	—	1.0	1.0	1.0	—	—
ポリオルガノヒドロシロキサンII	—	—	—	1.4	—	—	—	—	—
特性値									
粘着力(N/25mm)	8.2	7.9	7.9	7.6	6.3	5.2	10.1	7.4	5.6
加熱中粘着力(N/25mm)	2.6	2.5	2.0	2.1	1.9	1.7	2.9	1.3	1.2
保持力(mm)	0.10	0.08	0.11	0.10	0.09	0.06	0.12	0.07	0.10

【0064】

〔実施例 8〕

シリコーン粘着剤ベース材 A（固形分 60%、166.7 部）に、ポリオルガノヒドロシロキサン I（1.0 部）を添加し、更にレア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ 6% R（2-エチルヘキサン酸レア・アースのミネラルターペン溶液（金属分を 6% 含有し、金属としてセリウム、ランタン、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、イッテルビウム、ガドリニウムを含む）、0.158 部、金属分として（A）成分と

(B)成分の合計に対して95ppm)を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

上記の混合物(シロキサン分60%、100部)に、ベンゾイルパーオキシドの50%シリコンペースト(2.4部)、トルエン(50部)を混合し、固形分約40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表3に示す。

【0065】

[実施例9]

シリコン粘着剤ベース材B(固形分60%、166.7部)に、ポリオルガノヒドロシロキサンI(1.0部)を添加し、更にレア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ6%R(0.158部、金属分として(A)成分と(B)成分の合計に対して95ppm)を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

上記の混合物(シロキサン分60%、100部)に、ベンゾイルパーオキシドの50%シリコンペースト(2.4部)、トルエン(50部)を混合し、固形分約40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表3に示す。

【0066】

[実施例10]

シリコン粘着剤ベース材E(固形分60%、166.7部)に、ポリオルガノヒドロシロキサンII(1.4部)を添加し、更にレア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ6%R(0.083部、金属分として(A)成分と(B)成分の合計に対して50ppm)を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

上記の混合物(シロキサン分60%、100部)に、ベンゾイルパーオキシドの50%シリコンペースト(2.4部)、トルエン(50部)を混合し、固形分約40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表3に示す。

【0067】

[実施例11]

シリコン粘着剤ベース材F(固形分60%、166.7部)に、ポリオルガノヒドロシロキサンI(1.0部)を添加し、更にレア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ6%R(0.158部、金属分として(A)成分と(B)成分の合計に対して95ppm)を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

上記の混合物(シロキサン分60%、100部)に、ベンゾイルパーオキシドの50%シリコンペースト(2.4部)、トルエン(50部)を混合し、固形分約40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表3に示す。

【0068】

[実施例12]

シリコン粘着剤ベース材B(固形分60%、166.7部)に、ポリオルガノヒドロシロキサンI(1.0部)を添加し、更にレア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ6%R(0.50部、金属分として(A)成分と(B)成分の合計に対して300ppm)を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

上記の混合物(シロキサン分60%、100部)に、ベンゾイルパーオキシドの50%シリコンペースト(2.4部)、トルエン(50部)を混合し、固形分約40%のシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した

10

20

30

40

50

。結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 9 】

〔比較例 3〕

比較例 2 のシリコン粘着剤組成物において、粘着力、加熱中粘着力、保持力に加え、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 0 】

〔比較例 4〕

シリコン粘着剤ベース材 B（固形分 60 %、166.7 部）に、レア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ 6 % R（0.158 部、金属分として（A）成分と（B）成分の合計に対して 95 ppm）を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

〔比較例 5〕

シリコン粘着剤ベース材 B（固形分 60 %、166.7 部）に、レア・アース・カルボン酸塩としてホープ製薬社製オクトープ 6 % R（0.50 部、金属分として（A）成分と（B）成分の合計に対して 300 ppm）を添加し、室温で混合してシリコン粘着剤組成物溶液を調製した。

このシリコン粘着剤組成物を用いて粘着力、加熱中粘着力、保持力、湿熱エージング後の粘着力、湿熱エージング後の保持力を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 2 】

【表 3】

配合量(質量部)	実施例					比較例		
	8	9	10	11	12	3	4	5
シリコン粘着剤ベース材 A	166.7	—	—	—	—	—	—	—
シリコン粘着剤ベース材 B	—	166.7	—	—	166.7	166.7	166.7	166.7
シリコン粘着剤ベース材 E	—	—	166.7	—	—	—	—	—
シリコン粘着剤ベース材 F	—	—	—	166.7	—	—	—	—
ポリオルガノヒドロシロキサンI	1.0	1.0	—	1.0	1.0	—	—	—
ポリオルガノヒドロシロキサンII	—	—	1.4	—	—	—	—	—
レア・アース カルボン酸塩 [金属/((A)+(B)),ppm]	0.158 [95]	0.158 [95]	0.083 [50]	0.158 [95]	0.50 [300]	— —	0.158 [95]	0.50 [300]
特性値								
粘着力(N/25mm)	8.1	6.3	6.1	6.3	6.4	5.6	5.9	6.1
加熱中粘着力(N/25mm)	2.6	1.7	2.1	1.7	1.8	1.2	1.2	1.2
保持力(mm)	0.06	0.08	0.06	0.10	0.15	0.10	0.13	0.18
湿熱エージング後の粘着力 (N/25mm)	7.0	5.2	5.5	5.3	5.1	5.0	5.3	5.5
湿熱エージング後の保持力(mm)	0.27	0.36	0.12	0.28	0.19	2.81	2.04	0.76

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA11 CA04 CA05 CA06 CA08 CD08 CD10 DB03 EA05 FA01
FA04 FA08
4J040 EK042 EK051 HA196 HB41 KA23 KA24 KA35 LA08 MA02 MA04
MA05 MA10