



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113260678 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(21) 申请号 201980087496.1

(22) 申请日 2019.12.25

(30) 优先权数据

2019-001141 2019.01.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/050916 2019.12.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/145151 JA 2020.07.16

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 井原俊明 田中贤治 小林中

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 杜丽利

(51) Int.Cl.

C08L 83/05 (2006.01)

C08L 83/07 (2006.01)

C09K 3/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物

(57) 摘要

通过在加成反应固化型的有机聚硅氧烷组合物中配混特定量的在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基、重均分子量为1000以上的有机聚硅氧烷化合物,从而得到如下的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物:其可在少量的铂族金属系催化剂下进行加成反应,可形成具有与以往同等的剥离力的固化覆膜,进而在包含催化剂中毒成分的基材中也进行加成反应的固化。

1. 用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其含有下述(A)~(D)成分:

(A) 在1分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基、不具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷,

(B) 在1分子中平均具有2个以上的与硅原子键合的氢原子(Si-H基)、不具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机氢聚硅氧烷:其量使得相对于(A)成分中的烯基的摩尔数,(B)成分中的Si-H基的摩尔数相当于1~5倍,

(C) 在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基、重均分子量为1000以上的有机聚硅氧烷化合物:相对于100质量份的(A)成分,为0.01~5质量份,和

(D) 铂族金属系催化剂:其量使得相对于(A)、(B)、(C)和(D)成分的合计质量中的铂浓度成为1~100质量ppm。

2. 根据权利要求1所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,相对于100质量份的(A)成分,还含有0.01~5质量份的(E)反应控制剂。

3. 根据权利要求1或2所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,(C)成分为在侧链具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷化合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,(C)成分为在1分子中具有5个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷化合物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,以(A)、(B)、(C)和(D)成分的合计质量中的铂浓度成为1~60质量ppm的量含有(D)铂族金属系催化剂。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,以(A)、(B)、(C)和(D)成分的合计质量中的铂浓度成为1~40质量ppm的量含有(D)铂族金属系催化剂。

用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及能够用少量的铂进行固化的加成反应固化型的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物。

背景技术

[0002] 以往,为了防止纸、塑料等片状基材与压敏粘合材料的粘接、固着,在基材表面形成有机聚硅氧烷组合物的固化覆膜以赋予剥离特性。作为在上述的基材面形成有机聚硅氧烷固化覆膜的方法,已知以下的方法。

[0003] (1)以铂系化合物作为催化剂,使含有烯基的有机聚硅氧烷与有机氢聚硅氧烷进行加成反应以形成剥离性覆膜的方法(专利文献1:日本特开昭47-32072号公报)。

[0004] (2)以有机金属盐作为催化剂,使具有羟基、烷氧基这样的官能团的有机聚硅氧烷进行缩合反应以形成剥离性覆膜的方法(专利文献2:日本特公昭35-13709号公报)。

[0005] (3)使用紫外线、电子束,使含有丙烯酰基的有机聚硅氧烷与光反应引发剂进行自由基聚合以形成剥离性覆膜的方法(专利文献3:日本特开昭54-162787号公报)。

[0006] 在上述(1)、(2)、(3)中,尤其广泛地使用了固化性优异、对于从低速剥离到高速剥离的各种剥离特性的要求可应对的(1)的采用使用了铂催化剂的加成反应的剥离性覆膜形成方法。

[0007] 以往,相对于用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,铂族金属系催化剂以铂族金属浓度计,多使用60~400质量ppm。这是因为,在铂浓度不到60质量ppm的情况下,固化反应没有充分地进行,固化覆膜变得柔软,残留的Si-H基量多,因此剥离力升高,另外,未反应的原料有机聚硅氧烷存在并成为迁移成分,故而有机聚硅氧烷迁移至与剥离纸粘贴的压敏粘合剂面,引起粘着力降低。

[0008] 进而,铂族金属在地球上为稀有的贵金属,因此价格高,在剥离纸或剥离膜制造的原价中铂催化剂所占的比例大。因此,减少铂族金属系催化剂将导致低价格化。

[0009] 此外,在基材中包含氮化合物、硫化合物、磷化合物等成为铂族金属系催化剂的催化剂毒素的成分,催化剂毒素成分与铂族金属结合从而无法进行加成反应的固化是问题所在。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开昭47-32072号公报

[0013] 专利文献2:日本特公昭35-13709号公报

[0014] 专利文献3:日本特开昭54-162787号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供用少量的铂族金属系催化剂就可

以进行加成反应、可形成具有与以往同等的剥离力的固化覆膜、进而在包含催化剂毒素成分的基材中也进行加成反应的固化的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人为了实现上述目的而反复研究,结果获知:在加成反应固化型的有机聚硅氧烷组合物中,通过配混(C)在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基、重均分子量为1000以上的有机聚硅氧烷化合物,从而能够解决上述课题,完成了本发明。

[0019] 因此,本发明提供下述用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物(以下有时仅记载为有机聚硅氧烷组合物)。

[0020] 1.用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其含有下述(A)~(D)成分。

[0021] (A)在1分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基、不具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷,

[0022] (B)在1分子中平均具有2个以上的与硅原子键合的氢原子(Si-H基)、不具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机氢聚硅氧烷:其量使得相对于(A)成分中的烯基的摩尔数,(B)成分中的Si-H基的摩尔数相当于1~5倍,

[0023] (C)在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基、重均分子量为1000以上的有机聚硅氧烷化合物:相对于100质量份的(A)成分,为0.01~5质量份,和

[0024] (D)铂族金属系催化剂:其量使得相对于(A)、(B)、(C)和(D)成分的合计质量中的铂浓度成为1~100质量ppm。

[0025] 2.1所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,相对于100质量份的(A)成分,还含有0.01~5质量份的(E)反应控制剂。

[0026] 3.1或2所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,(C)成分为在侧链具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷化合物。

[0027] 4.1~3中任一项所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,(C)成分为在1分子中具有5个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷化合物。

[0028] 5.1~4中任一项所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,以(A)、(B)、(C)和(D)成分的合计质量中的铂浓度成为1~60质量ppm的量含有(D)铂族金属系催化剂。

[0029] 6.1~4中任一项所述的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物,其中,以(A)、(B)、(C)和(D)成分的合计质量中的铂浓度成为1~40质量ppm的量含有(D)铂族金属系催化剂。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明,能够提供用少量的铂族金属系催化剂就可进行加成反应、可形成具有与以往同等的剥离力的固化覆膜的用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物。由此,在以往固化困难的条件下也可形成有机硅的固化覆膜,使制造原价大幅地降低,对于含有催化剂毒素的基材也可形成加成反应的固化覆膜。

具体实施方式

[0032] 以下对本发明详细地说明。

[0033] [(A)成分]

[0034] 本发明的(A)成分为在1分子中具有2个以上、优选2~50个与硅原子键合的烯基、不具有3个以上的(甲基)丙烯酰基(即,不含后述的(C)成分)的有机聚硅氧烷,能够单独使用1种或者将2种以上适当地组合使用。

[0035] 作为(A)成分,可列举出具有由下述式(1)表示的结构的有机聚硅氧烷。

[0036] $M_{\alpha}M_{\beta}^{Vi}D_{\gamma}D_{\delta}^{Vi}T_{\epsilon}T_{\zeta}^{Vi}Q_{\eta}$ (1)

[0037] (式中,M为 $R_3SiO_{1/2}$, M^{Vi} 为 $R_2PSiO_{1/2}$,D为 $R_2SiO_{2/2}$, D^{Vi} 为 $RPSiO_{2/2}$,T为 $RSiO_{3/2}$, T^{Vi} 为 $PSiO_{3/2}$,Q为 $SiO_{4/2}$,R各自独立地为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~12的未取代或取代的一价烃基,P为由 $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (n为0~6的整数)表示的烯基。 α 、 β 、 δ 、 ζ 各自独立地为0或正数, β 、 δ 、 ζ 不同时为0, $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 500$, γ 为10~27000的正数, ϵ 为0~200的正数, η 为0~1000的正数。)

[0038] 在上述式(1)中,R各自独立地为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~12的未取代或取代的一价烃基,优选碳原子数1~10的一价烃基,更优选碳原子数1~8的一价烃基。具体地,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等烷基;环己基等环烷基;苯基、萘基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;将这些基团的与碳原子结合的氢原子的一部分用卤素原子、环氧基、氨基、聚醚基、氰基、羟基等取代而成的基团。这些中,在降低固化性、得到的固化物的剥离力的情况下,优选R的总数的80摩尔%以上为甲基。

[0039] 另外,P为由 $-(CH_2)_n-CH=CH_2$ (n为0~6的整数)表示的烯基,具体地,可列举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、丙烯基、5-己烯基、辛烯基等,其中优选乙烯基。

[0040] 式(1)中的 α 、 β 、 δ 、 ζ 各自独立地为0或正数, β 、 δ 、 ζ 不同时为0,为 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 500$,优选 $2 \leq \beta + \delta + \zeta \leq 200$ 。优选 α 为0或1~100的正数,优选 β 为0或1~100的正数,优选 $\alpha + \beta$ 为2~200的正数。优选 δ 为0或1~500的正数,优选 ζ 为0或1~100的正数。

[0041] 另外, γ 为10~27000的正数,优选为10~20000的正数,更优选为50~15000的正数。在 γ 不到10的情况下,如果涂布速度成为200m/min以上,则薄雾产生量增大,有机聚硅氧烷组合物的涂布表面有可能粗糙。另一方面,如果 γ 超过27000,则有机聚硅氧烷组合物的运动粘度过度升高,涂布性降低,因此平滑性变差,有时涂布量之差有可能变大。

[0042] 另外, ϵ 为0~200的正数,优选0~20的正数,更优选0~10的正数。 η 为0~1000的正数,优选0~10的正数,更优选0~5的正数。

[0043] (A)成分的乙烯基值优选0.001~0.7mol/100g,更优选0.005~0.5mol/100g,进一步优选0.01~0.1mol/100g。如果乙烯基值不到0.001mol/100g,则反应点过度变少,有时发生固化不良,如果乙烯基值超过0.7mol/100g,则交联密度过度升高,有时低速剥离力过度升高,或者变得难以剥离。

[0044] (A)成分的重均分子量优选800以上且30万以下,更优选3000以上且28万以下。如果(A)成分的重均分子量比800低,有时对基材的涂布量变得不充分。另外,如果超过30万,有时作业性降低。应予说明,在本发明中,重均分子量能够通过采用凝胶渗透色谱(GPC)分析(溶剂:甲苯)的聚苯乙烯换算的重均分子量测定(下同)。

[0045] (A)成分的采用旋转粘度计测定的25℃下的粘度优选为7mPa·s以上且30质量%甲苯溶解粘度(使有机聚硅氧烷在甲苯中溶解30质量%的溶液的粘度)70000mPa·s以下,更优选50mPa·s以上且30质量%甲苯溶解粘度60000mPa·s以下。在粘度不到7mPa·s的情况下,涂布量有可能变得不充分。另外,在30质量%甲苯溶解粘度超过70000mPa·s的情况

下,作业性有可能降低。

[0046] 作为这样的(A)成分,具体地,能够列举出含有两末端烯基的硅氧烷、含有侧链烯基的硅氧烷、含有单末端和侧链烯基的硅氧烷、含有两末端和侧链烯基的硅氧烷、含有分支型末端烯基的硅氧烷。

[0047] 如果用结构式表示,能够列举出 $M^{Vi}_2D_\gamma$ 、 $M_2D_\gamma D^{Vi}_\delta$ 、 $M^{Vi}_3D_\gamma T_1$ 、 $M^{Vi}_4D_\gamma T_2$ 、 $M^{Vi}_2D_\gamma D^{Vi}_\delta$ 、 $M^{Vi}_2D_\gamma Q_1$ 、 $M_\alpha D_\gamma D^{Vi}_\delta T^{Vi}_\zeta$ (M 、 M^{Vi} 、 D 、 D^{Vi} 、 T 、 T^{Vi} 、 Q 、 γ 、 δ 、 ζ 与上述式(1)相同。下同。)等。作为更具体的结构例,能够列举出 $M^{Vi}_2D_{100}$ 、 $M_2D_{97}D^{Vi}_3$ 、 $M_2D_{26}D^{Vi}_4$ 、 $M_2D_{96}D^{Vi}_4$ 、 $M_2D_{95}D^{Vi}_5$ 、 $M^{Vi}_3D_{100}T_1$ 、 $M^{Vi}_4D_{100}T_2$ 、 $M^{Vi}_2D_{97}D^{Vi}_1$ 、 $M^{Vi}_2D_{95}D^{Vi}_3$ 、 $M_3D_{93}D^{Vi}_3T^{Vi}_1$ 、 $M^{Vi}_2D_{20000}$ 、 $M_2D_{10000}D^{Vi}_{20}$ 等。

[0048] [(B)成分]

[0049] (B)成分为在1分子中平均具有2个以上的与硅原子键合的氢原子(Si-H基)、不具有3个以上的(甲基)丙烯酰基(即,不合后述的(C)成分)的有机氢聚硅氧烷,能够单独使用1种或者将2种以上适当地组合使用。通过该有机氢聚硅氧烷的Si-H基与(A)成分的烯基加成反应,从而形成有机聚硅氧烷交联物。

[0050] 在(B)成分的有机氢聚硅氧烷中,在1分子中与硅原子键合的氢原子(Si-H基)优选具有3~100个,更优选具有10~80个。

[0051] 另外,作为Si-H基含量,优选0.001~3.5mol/100g,更优选0.01~2.5mol/100g,进一步优选0.02~2.0mol/100g。如果Si-H基含量过少,有时固化性、密合性变差,如果过多,有时剥离力变重。

[0052] 作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷,优选具有由下述式(2)表示的结构的有机氢聚硅氧烷。

[0053] $M_o M^\pi D_\rho D^\sigma T^\tau \Phi_x Q_x$ (2)

[0054] (式中, M 为 $R_3SiO_{1/2}$, M^H 为 $R_2HSiO_{1/2}$, D 为 $R_2SiO_{2/2}$, D^H 为 $RHSiO_{2/2}$, T 为 $RSiO_{3/2}$, T^H 为 $HSiO_{3/2}$, Q 为 $SiO_{4/2}$, R 各自独立地为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~12的未取代或取代的一价烃基。 o 、 π 、 ρ 、 τ 各自独立地为0或正数, σ 为0~100的正数, Φ 为0~10的正数, x 为0~10的正数, π 、 σ 、 Φ 不同时为0,为 **$2 \leq \pi + \sigma + \Phi \leq 100$** 。)

[0055] 上述式(2)中, R 能够例示与上述式(1)的 R 同样的基团,这些中,优选碳原子数1~8的烷基。

[0056] 式(2)中的 o 、 π 、 ρ 、 τ 各自独立地为0或正数, o 优选为0或1~10的正数, π 优选为0或1~10的正数, $o + \pi$ 优选为2~12的正数。 ρ 优选为0或1~100的正数, τ 优选为0或1~10的正数。另外, σ 为0~100的正数,优选2~100的正数,更优选10~80的正数。 Φ 为0~10的正数,优选为0~5的正数, x 为0~10的正数,优选为0~5的正数。另外, π 、 σ 、 Φ 不同时为0, **$\pi + \sigma + \Phi$** 为2~100的正数,优选为3~100的正数,更优选为10~80的正数。

[0057] 作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷,具体地,能够列举出含有两末端氢甲硅烷基的硅氧烷、含有侧链氢甲硅烷基的硅氧烷、含有单末端和侧链氢甲硅烷基的硅氧烷、含有两末端和侧链氢甲硅烷基的硅氧烷等。

[0058] 如果用结构式表示,能够列举出 $M^H_2D_\rho$ 、 $M_2D^H_\sigma$ 、 $M_2D_\rho D^H_\sigma$ 、 $M^H_2D_\rho D^H_\sigma$ 、 $M^H_3D_\rho T_1$ 、 $M^H_4D_\rho T_2$ 、 $M_o D_\rho D^H_\sigma T^H_\phi$ (M 、 M^H 、 D 、 D^H 、 T 、 T^H 、 Q 、 o 、 ρ 、 σ 、 Φ 与上述式(2)相同。下同。)等。作为更具体的结构例,能够列举出 $M^H_2D_{10}$ 、 $M^H_2D_{100}$ 、 $M_2D^H_{80}$ 、 $M_2D_{27}D^H_3$ 、 $M_2D_{97}D^H_3$ 、 $M_2D_{26}D^H_4$ 、 $M_2D_{25}D^H_5$ 、 $M_2D_{24}D^H_6$ 、 $M_2D_{96}D^H_4$ 、

$M_2D_{95}D_5^H$ 、 $M_3D_{100}T_1^H$ 、 $M_4D_{100}T_2^H$ 、 $M_2D_{97}D_1^H$ 、 $M_2D_{95}D_3^H$ 、 $M_3D_{93}D_3^H T_1^H$ 、 $M_2D_{30}^H$ 、 $M_2D_{60}^H$ 等。

[0059] (B)成分的重均分子量优选194~10000,更优选874~5000。如果(B)成分的重均分子量过小,有时密合性大幅地变差,如果过大,反应性变差,固化性降低,有时发现残留粘接率的降低、固化不足引起的剥离力的上升。

[0060] (B)成分的采用奥氏粘度计测定的25℃下的运动粘度优选2~500mm²/s,更优选2~300mm²/s,进一步优选5~200mm²/s。如果25℃下的运动粘度不到2mm²/s,分子量小,因此反应性良好,有时与基材的密合性变差。另外,如果超过500mm²/s,则反应性变差,固化性降低,有时发现残留粘接率的降低、固化不足引起的剥离力的上升。

[0061] 就(B)成分的配混量而言,相对于(A)成分中的烯基的摩尔数,为(B)成分中的Si-H基的摩尔数相当于1~5倍的量,优选相当于1.2~3倍的量。如果(B)成分过少,则固化性和密合性变得不充分,如果过多,残留的Si-H基量增加,因此剥离力升高,Si-H基历时减少,因此剥离力历时而降低。

[0062] [(C)成分]

[0063] 本发明的(C)成分为在1分子中具有3个以上、优选5~50个(甲基)丙烯酰基、重均分子量为1000以上的有机聚硅氧烷化合物,能够单独使用1种,或者将2种以上适当地组合使用。重均分子量的下限优选1022以上。上限优选20000以下,更优选17000以下。应予说明,(C)成分的重均分子量能够采用²⁹Si-NMR测定。

[0064] 作为(C)成分,优选由下述通式(3)表示的在侧链具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的有机聚硅氧烷。

[0065] $M_a^1 M_b^{1A} D_c^1 D_d^{1A} T_e^1 T_f^{1A} Q_g^1$ (3)

[0066] (式中, M^1 为 $R^1_3SiO_{1/2}$, M^{1A} 为 $R^{1A}_2ASiO_{1/2}$, D^1 为 $R^1_2SiO_{2/2}$, D^{1A} 为 $R^{1A}SiO_{2/2}$, T^1 为 $R^1SiO_{3/2}$, T^{1A} 为 $ASiO_{3/2}$, Q^1 为 $SiO_{4/2}$, R^1 各自独立地为碳原子数1~18的未取代或取代的一价烃基、或者烷氧基、氢原子、羟基、环氧基、聚氧亚烷基。A为 $CH_2=CR^2COR^3-$, R^2 为氢原子或甲基, R^3 为 OR^4 或 R^4 , R^4 为碳原子数1~20的2价的基团,可具有分支、环状结构,可包含环氧基、酯键、尿烷键、醚键、异氰酸酯键、羟基。a为0~10的整数,b为0~5的整数,a为0时的b为2~5的整数,a为1时的b为1~5的整数。c为5~300的整数,d为3~200的整数,e、f均为0~10的整数,g为0或1。)

[0067] 在上述式(3)中, R^1 各自独立地为碳原子数1~18的未取代或取代的一价烃基、或者烷氧基、氢原子、羟基、环氧基、聚氧亚烷基,优选碳原子数1~12的一价烃基,更优选碳原子数1~8的一价烃基。作为一价烃基,具体地,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基等烷基;乙烯基、烯丙基、丁烯基、丙烯基、5-己烯基、辛烯基、癸烯基等烯基;环己基等环烷基;苯基、萘基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;将这些基团的与碳原子结合的氢原子的一部分用卤素原子、环氧基、氨基、聚醚基、氰基、羟基等取代而成的基团。另外,作为烷氧基,具体地,可列举出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。作为聚氧亚烷基,可列举出聚氧亚乙基、聚氧亚丙基等。

[0068] 另外,A为 $CH_2=CR^2COR^3-$ 。

[0069] 其中, R^2 为氢原子或甲基,优选氢原子。 R^3 为 OR^4 或 R^4 , R^4 为碳原子数1~20的2价的基团,可具有分支、环状结构,可包含环氧基、酯键、尿烷键、醚键、异氰酸酯键、羟基。作为 R^4 ,具体地,可例示亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、六亚甲基、八亚甲基、亚癸基等直链状的亚

烷基、甲基亚乙基、甲基亚丙基等分支状亚烷基、亚环己基等环状亚烷基、亚丙烯基等亚烯基、亚苯基等亚芳基、亚甲基亚苯基、亚甲基亚苯基亚甲基等亚芳烷基等2价烃基,另外,在该2价烃基中可存在酯键、尿烷键、醚键、异氰酸酯键,也能够将它们组合使用。进而,这些2价烃基的氢原子的一部分或全部可被环氧基、羟基取代。这些中,作为R⁴,优选亚丙基。

[0070] 式(3)中的a为0~10的整数,b为0~5的整数,a为0时的b为2~5的整数,a为1时的b为1~5的整数。a优选2或3,这种情况下b优选0。

[0071] c为5~300的整数,优选为5~200的整数,更优选为15~180的整数。

[0072] d为3~200的整数,优选3~50的整数,更优选3~30的整数。在d不到3的情况下,如果减少催化剂量,有时固化性降低。另外,在d超过200的情况下也有时固化性降低。

[0073] e和f均为0~10的整数,优选0~6的整数,更优选0~3的整数。在e为10以上的情况下,虽然原因并不清楚,但有时固化性降低。

[0074] g为0或1。在g超过1的情况下,粘度过度升高以及剥离力变大,因此不优选。

[0075] 作为具有3个以上的(甲基)丙烯酰基的重均分子量1000以上的有机聚硅氧烷化合物的具体例,可列举出下述的化合物作为实例。

[0076] $M^2_2D^2_5D^{2A}_3$ 、 $M^2_2D^2_{20}D^{2A}_5$ 、 $M^{2Vi}_2D^2_{20}D^{2A}_5$ 、 $M^2_2D^2_{30}D^{2A}_7$ 、 **$M^{2\phi}D^2_{30}D^{2A}_7$** 、 **$M^2_2D^2_{25}D^{2\phi}D^{2A}_7$** 、 $M^2_2D^2_{65}D^{2A}_{15}$ 、 $M^{2Vi}_2D^2_{65}D^{2A}_{15}$ 、 $M^2_2D^2_{61}D^{20H}_4D^{2A}_{15}$ 、 $M^2_2D^2_{63}D^{20SiR'}_2D^{2A}_{15}$ 、 $M^{2H}_2D^2_{65}D^{2A}_{15}$ 、 $M^2_1M^{2A}_1D^2_{10}D^{2A}_3$ 、 $M^{20SiR'}_2D^2_{20}D^{2A}_5$ 、 $M^2_2D^2_{20}D^{2A}_5$ 、 $M^2_2D^2_{32}D^{2A}_5$ 、 $M^2_2D^2_{37}D^{2A}_8$ 、 $M^2_3D^2_{20}D^{2A}_5T^2_1$ 、 $M^2_3D^2_{110}D^{2A}_6T^2_1$ 、 $M^2_2D^2_{170}D^{2A}_{22}$ 、 $M^2_2D^2_{170}D^{2A}_{20}Q^2_1$ 、 $M^2_3D^2_{180}D^{2A}_{18}T^2_1$ (M²为R⁵₃SiO_{1/2},M^{2A}为R⁵₂ASiO_{1/2},D²为R⁵₂SiO_{2/2},D^{2A}为R⁵ASiO_{2/2},T²为R⁵SiO_{3/2},M^{2Vi}为R⁵₂(CH₂=CH)SiO_{1/2},**M^{2φ}**为R⁵₂(C₆H₅)SiO_{1/2},**D^{2φ}**为R⁵₂(C₆H₅)SiO_{2/2},M^{2H}为R⁵₂(H)SiO_{1/2},D^{20H}为R⁵(OH)SiO_{2/2},M^{20SiR'}为R⁵₂(OSiR⁶₃)SiO_{1/2},D^{20SiR'}为R⁵(OSiR⁶₃)SiO_{2/2},R⁵、R⁶为碳原子数1~6的烷基如甲基、乙基等,(C₆H₅)表示苯基。Q、A与上述式(3)相同。)

[0077] 就(C)成分的配混量而言,相对于100质量份的(A)成分,为0.01~5质量份,优选0.1~2质量份。如果不到0.01质量份,固化促进效果不明确,另一方面,如果超过5质量份,则迁移成分增加,因此有时发现残留粘接率的降低、密合性的恶化。

[0078] 就(C)成分的制作方法而言,通过配混M¹₂、M¹₂D¹₃、M^{1A}₂、D^{1A}₄、D¹₄(M¹、M^{1A}、D¹、D^{1A}与上述式(3)相同。)等原料,采用酸、碱催化剂平衡化,减压干燥从而能够得到。此时,优选配混抗氧化剂。另外,作为催化剂,优选使用三氟甲磺酸等强酸。

[0079] [(D)成分]

[0080] 作为本发明的(D)铂族金属系催化剂,能够使用用作加成反应催化剂的公知的催化剂。作为这样的铂族金属系催化剂,例如可列举出铂系、钯系、铑系、钌系等的催化剂,这些中,特别优选使用铂系催化剂。作为该铂系催化剂,例如可列举出铂系化合物、铂与乙烯基硅氧烷等的络合物、氯铂酸的醇溶液或醛溶液、氯铂酸与各种烯烃类的络合物、氯铂酸与乙烯基硅氧烷等的络合物等。

[0081] 就(D)成分的配混量而言,相对于有机聚硅氧烷组合物总质量((A)~(D)成分的合计质量),以铂族金属质量换算计,为1~100ppm。通常,在用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物中,为了制作固化覆膜而配混的铂族金属浓度在用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物中为60~500质量ppm。但是,就本发明中的铂族金属系催化剂的配混量而言,

相对于有机聚硅氧烷组合物总质量((A)~(D)成分的合计质量),以铂族金属质量换算计,为1~100ppm,作为优选的范围,为1~60ppm,作为更优选的范围,为1~40ppm,作为最优选的范围,为1~30ppm。

[0082] [(E)成分]

[0083] 本发明的(E)加成反应控制剂是根据需要所配混的成分,控制铂族金属系催化剂的催化活性,可列举出各种有机氮化合物、有机磷化合物、炔系化合物、肟化合物、有机氯化物等。具体地,可列举出1-乙炔基-1-环己醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇等炔系醇、3-甲基-3-戊-1-炔、3,5-二甲基-3-己-1-炔等炔系化合物、1,1-二甲基丙炔氧基三甲基硅烷等炔系化合物与烷氧基硅烷或硅氧烷或氢硅烷的反应物、四甲基乙烯基硅氧烷环状物等乙烯基硅氧烷、苯并三唑等有机氮化合物及其他的有机磷化合物、肟化合物、马来酸二烯丙酯等马来酸化合物、有机氯化物等。

[0084] 就配混(E)成分时的配混量而言,相对于100质量份的(A)成分,优选0.01~5质量份,更优选0.1~3质量份。

[0085] [任选成分]

[0086] 在本发明的有机聚硅氧烷组合物中,能够在不损害本发明的效果的范围内配混用于剥离纸或剥离膜的有机聚硅氧烷组合物中通常配混的成分。再有,在有机溶剂中稀释的情况下其特性也不会降低。

[0087] 作为有机溶剂,优选使用甲苯、己烷、二甲苯、甲乙酮(别名:2-丁酮)等可溶于有机聚硅氧烷的有机溶剂(不含硅氧烷溶剂)、八甲基四硅氧烷、十甲基五硅氧烷等低粘度的环状硅氧烷、 M_2D_p (M、D与上述式(1)相同。 p 为0~200、优选1~50的数)等直链硅氧烷、 $M_{2+q}D_pT_q$ (M、D、T与上述式(1)相同。 p 为0~200,优选为1~50, q 为1~10,优选为1~3。)等分支链硅氧烷等有机聚硅氧烷(硅氧烷溶剂)。

[0088] 有机溶剂的使用量优选为(A)成分的有机聚硅氧烷和(B)成分的有机氢聚硅氧烷的合计质量的3~50倍,更优选为8~30倍。

[0089] 作为任选的添加成分,例如,以给予滑动性为目的,可列举出(A)~(C)成分以外的高分子量直链型有机聚硅氧烷,以调节剥离力为目的,可列举出(A)~(C)成分以外的具有芳基的有机硅树脂、有机硅树脂、二氧化硅、不具有与硅原子结合的氢原子也不具有烯基的低分子量的有机聚硅氧烷等。

[0090] [制造方法]

[0091] 本发明的有机聚硅氧烷组合物通过将上述(A)~(D)成分和根据需要使用的(E)成分、任选成分的各自的规定量混合而得到。

[0092] 得到的有机聚硅氧烷组合物的采用旋转粘度计测定的25℃下的粘度优选为10~2000mPa·s,更优选为15~1000mPa·s。

[0093] [用途·使用方法]

[0094] 对于本发明的有机聚硅氧烷组合物,例如采用涂布辊(三联辊、五联辊、凹印辊、胶印凹印辊等)涂布于纸、塑料膜等片状基材后,采用常规方法加热固化。这样在片状基材的单体形成本发明的有机聚硅氧烷组合物的有机硅固化覆膜,优选作为剥离片等使用。

[0095] 作为纸基材,例如可列举出玻璃纸、聚乙烯层叠纸、聚乙烯醇树脂涂布纸、白土涂

布纸等。作为塑料膜基材,例如可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯等的膜。

[0096] 就有机聚硅氧烷组合物的涂布量而言,只要为对在片状基材表面形成有机硅固化覆膜足够的量即可,例如为 $0.1\sim 5.0\text{g}/\text{m}^2$ 左右。过多的量的涂布反而有时招致剥离性能的降低。

[0097] 加热固化时的条件因基材的种类、涂布量而异,通过在 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 、优选 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 下加热 $1\sim 60$ 秒、优选 $2\sim 30$ 秒,从而能够在基材上形成固化覆膜。

[0098] 实施例

[0099] 以下示出实施例和比较例,对本发明具体地说明,但本发明并不受下述的实施例限制。应予说明,下述列举的重均分子量采用 ^{29}Si -NMR求出,粘度是在 25°C 下使用旋转粘度计测定的值,运动粘度均为在 25°C 下使用奥氏粘度计测定的值。

[0100] [使用原料]

[0101] (A) 成分

[0102] 甲基乙烯基聚硅氧烷(1)

[0103] 下述结构的乙烯基值为 $0.0166\text{mol}/100\text{g}$ 、粘度为 $427\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚硅氧烷

[0104] $\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{155}$

[0105] 甲基乙烯基聚硅氧烷(2)

[0106] 下述结构的乙烯基值为 $0.039\text{mol}/100\text{g}$ 、30质量%甲苯溶液的 25°C 下的粘度为 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚硅氧烷

[0107] $\{(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}\}_2\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}\}_{92}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{3178}$

[0108] (B) 成分

[0109] 甲基氢聚硅氧烷(3)

[0110] 分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端、两末端以外全部由 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}$ 单元组成的Si-H基含量为 $1.61\text{mol}/100\text{g}$ 、运动粘度为 $35\text{mm}^2/\text{s}$ 的甲基氢聚硅氧烷

[0111] (C) 成分

[0112] 在侧链具有(甲基)丙烯酰基的聚硅氧烷(实施例)

[0113] $\cdot\text{M}_2^3\text{D}_{170}^3\text{D}_{22}^{3A}$ (4);重均分子量16526

[0114] $\cdot\text{M}_3^3\text{D}_{110}^3\text{D}_6^{3A}\text{T}_1^3$ (5);重均分子量9482

[0115] $\cdot\text{M}_3^3\text{D}_{180}^3\text{D}_{18}^{3A}\text{T}_1^3$ (6);重均分子量16726

[0116] $\cdot\text{M}_2^{3A}\text{D}_{37}^3\text{D}_8^{3A}$ (7);重均分子量4472

[0117] $\cdot\text{M}_2^3\text{D}_{20}^3\text{D}_5^{3A}$ (8);重均分子量2502

[0118] $\cdot\text{M}_2^3\text{D}_{20}^3\text{D}_5^{3MA}$ (9);重均分子量2516

[0119] (化学式中的 M^3 为 $\text{R}^7_3\text{SiO}_{1/2}$, M^{3A} 为 $\text{R}^7_2\text{A}^1\text{SiO}_{1/2}$, D^3 为 $\text{R}^7_2\text{SiO}_{2/2}$, D^{3A} 为 $\text{R}^7\text{A}^1\text{SiO}_{2/2}$, D^{3MA} 为 $\text{R}^7(\text{MA})\text{SiO}_{2/2}$, T^3 为 $\text{R}^7\text{SiO}_{3/2}$, R^7 为甲基, A^1 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3-$, MA 为 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3-$ 。)

[0120] 其他添加成分(比较例)

[0121] $\cdot\text{M}_2^{3A}\text{D}_5^3$ (10);重均分子量728

[0122] (化学式中的 M^{3A} 为 $\text{R}^7_2\text{A}^1\text{SiO}_{1/2}$, D^3 为 $\text{R}^7_2\text{SiO}_{2/2}$, R^7 为甲基, A^1 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3-$ 。)

[0123] \cdot 二十三甘醇二丙烯酸酯(11);具有23个乙二醇单元的两末端型二丙烯酸酯;分子量1108

[0124] • 丙氧基化乙氧基化双酚A二丙烯酸酯(12);分子量1296

[0125] • 丙烯酸(13); $\text{HOOCH}=\text{CH}_2$;分子量72

[0126] [实施例1]

[0127] 加入作为(A)成分的甲基乙基聚硅氧烷(1)100质量份、作为(B)成分的甲基氢聚硅氧烷(3)1.77质量份、作为(C)成分的在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}_2^3\text{D}_{170}^3\text{D}_{22}^{3A}$ (4)1质量份、作为(E)成分的1-乙炔基-1-环己醇0.3质量份,搅拌直至变得均匀后,加入作为(D)成分的铂和乙基硅氧烷的络合物以使其量相对于(A)、(B)、(C)、(D)成分的合计质量用铂原子质量换算计为20ppm,搅拌直至变得均匀,制备粘度 $422\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 H/Vi ((B)成分中的Si-H基相对于(A)成分中的烯基的比例(下同))=1.71的有机聚硅氧烷组合物。

[0128] [实施例2]

[0129] 除了将(C)成分变为在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}_3^3\text{D}_{110}^3\text{D}_6^{3A}\text{T}_1^3$ (5)1质量份以外,采用与实施例1同样的方法制备了粘度 $386\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0130] [实施例3]

[0131] 除了将(C)成分变为在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}_3^3\text{D}_{180}^3\text{D}_{18}^{3A}\text{T}_1^3$ (6)1质量份以外,采用与实施例1同样的方法制备了粘度 $433\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0132] [实施例4]

[0133] 除了将(C)成分变为在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}^{3A}_2\text{D}_{37}^3\text{D}_8^{3A}$ (7)1质量份以外,采用与实施例1同样的方法制备了粘度 $377\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0134] [实施例5]

[0135] 除了将(C)成分变为在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}_2^3\text{D}_{20}^3\text{D}_5^{3A}$ (8)1质量份以外,采用与实施例1同样的方法制备了粘度 $343\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0136] [实施例6]

[0137] 除了将(C)成分变为在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}_2^3\text{D}_{20}^3\text{D}_5^{3A}$ (8)0.5质量份以外,采用与实施例1同样的方法制备了粘度 $344\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0138] [实施例7]

[0139] 除了加入作为(D)成分的铂与乙基硅氧烷的络合物,以使其量相对于(A)、(B)、(C)、(D)和(E)成分的合计质量,以铂原子质量换算计为15ppm,搅拌直至变得均匀以外,采用与实施例5同样的方法制备了粘度 $343\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0140] [实施例8]

[0141] 加入作为(A)成分的甲基乙基聚硅氧烷(2)100质量份、作为(B)成分的甲基氢聚硅氧烷(3)3.46质量份、作为(C)成分的在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $\text{M}_2^3\text{D}_{170}^3\text{D}_{22}^{3A}$ (4)1质量份、作为(E)成分的3-甲基-1-丁炔-3-醇1质量份、甲苯1086质量份、2-丁酮1086质量份,搅拌直至变得均匀后,加入作为(D)成分的铂和乙基硅氧烷的络合物以使其量相对于(A)、(B)、(C)、(D)和(E)成分的合计质量,以铂原子质量换算计为20ppm,搅拌直至变得均匀,制备粘度 $15\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.43$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0142] [实施例9]

[0143] 除了将(C)成分变为在侧链具有甲基丙烯酰基的有机硅氧烷 $\text{M}_2^3\text{D}_{20}^3\text{D}_5^{3MA}$ (9)1质量份以外,采用与实施例1同样的方法制备了粘度 $344\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\text{H}/\text{Vi}=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0144] [参考例1]

[0145] 加入作为(A)成分的甲基乙基聚硅氧烷(1)100质量份、作为(B)成分的甲基氢聚硅氧烷(3)1.77质量份、作为(E)成分的1-乙炔基-1-环己醇0.3质量份,搅拌直至变得均匀后,加入作为(D)成分的铂和乙基硅氧烷的络合物,以使其量相对于(A)、(B)、(D)和(E)成分的合计质量,以铂原子质量换算计为100ppm,搅拌直至变得均匀,制备了粘度 $392\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0146] [比较例1]

[0147] 加入作为(A)成分的甲基乙基聚硅氧烷(1)100质量份、作为(B)成分的甲基氢聚硅氧烷(3)1.77质量份、作为(E)成分的1-乙炔基-1-环己醇0.3质量份,搅拌直至变得均匀后,加入作为(D)成分的铂和乙基硅氧烷的络合物,以使其量相对于(A)、(B)、(D)和(E)成分的合计质量,以铂原子质量换算计为20ppm,搅拌直至变得均匀,制备粘度 $392\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0148] [比较例2]

[0149] 在比较例1的组成中加入作为添加成分的在两末端具有丙烯酰基的有机硅氧烷 $M^3A_2D^3_5$ (10)1质量份,采用与比较例1同样的方法制备了粘度 $386\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0150] [比较例3]

[0151] 在比较例1的组成中加入作为添加成分的在两末端具有丙烯酰基的化合物、二十三甘醇二丙烯酸酯(11)1质量份,采用与比较例1同样的方法制备了粘度 $391\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0152] [比较例4]

[0153] 在比较例1的组成中加入作为添加成分的在两末端具有丙烯酰基的化合物、丙氧基化乙氧基化双酚A二丙烯酸酯(12)1质量份,采用与比较例1同样的方法制备了粘度 $393\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0154] [比较例5]

[0155] 在比较例1的组成中加入作为添加成分的丙烯酸(13)1质量份,采用与比较例1同样的方法制备了粘度 $385\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.71$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0156] [比较例6]

[0157] 按照从实施例8的组成中除去作为(C)成分的在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $M^3_2D^3_{170}D^3A_{22}$ (4)的配混进行搅拌直至配混物变得均匀后,加入作为(D)成分的铂和乙基硅氧烷的络合物以使其量相对于(A)、(B)、(D)和(E)成分的合计质量,以铂原子质量换算计为20ppm,搅拌直至变得均匀,制备了粘度 $14\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、 $H/V_i=1.43$ 的有机聚硅氧烷组合物。

[0158] 对于上述例中得到的有机聚硅氧烷组合物,进行了下述评价。将它们的结果与上述配混组成一起一并记载于表1~4中。

[0159] [剥离力(无溶剂型剥离纸有机硅)]

[0160] 实施例1~7和实施例9、参考例1和比较例1~5

[0161] 将有机聚硅氧烷组合物在RI测试仪(株式会社IHI机械系统株式会社制造)的金属辊上涂布,使双辊旋转45秒,均匀地拉伸后,从橡胶辊将组合物转印至韩国制玻璃纸ASP(Ahlstrom-munksjo公司制造、含有催化剂毒素)。将转印了组合物的韩国制玻璃纸ASP在

120℃的热风式干燥机中加热30秒,得到了具有厚度 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{m}^2$ 的有机聚硅氧烷组合物的固化覆膜的剥离纸。在该状态下,在25℃下熟化24小时后,在该剥离纸的固化覆膜表面(从橡胶辊的转印面侧)粘贴TESA-7475胶带(tesa UK Ltd),切断为 $2.5\text{cm}\times 18\text{cm}$ 的大小。将其夹持于玻璃板,在25℃下 $70\text{g}/\text{cm}^2$ 的载荷下和70℃下 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 的载荷下在室温下熟化24小时后,将该试验片的一端剥离,将带有胶带的压敏粘合剂的基材端部相对于玻璃纸在180度的角度的方向上以剥离速度 $0.3\text{m}/\text{分钟}$ 拉伸,使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所AGS-50G型)测定了此时剥离所需的力(即,“剥离力”(N/25mm))。

[0162] [剥离力(溶剂型剥离纸有机硅)]

[0163] 实施例8、比较例6

[0164] 使用No.14的棒涂器将有机聚硅氧烷组合物涂布于韩国制玻璃纸ASP,在120℃的热风式干燥机中加热30秒,得到了具有厚度 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{m}^2$ 的有机聚硅氧烷组合物的固化覆膜的剥离纸。剥离层熟化(separator aging)和胶粘带的处理等其后的评价采用与上述无溶剂型剥离纸有机硅的剥离力评价步骤相同的方法进行。

[0165] [残留粘接率]

[0166] 将上述剥离力的测定后的TESA-7475胶带粘贴于聚酯膜,使2kg辊往复1次,施加载荷。放置30分钟后,将TESA-7475胶带的一端剥离,将其端部相对于聚酯膜在180度的角度的方向上拉伸,以剥离速度 $0.3\text{m}/\text{分钟}$ 剥离。测定了此时剥离所需的力:剥离力A(N/25mm)。

[0167] 作为空白试验,将未使用的TESA-7475胶带粘贴于聚酯膜,与上述同样地使2kg的辊往复1次,施加载荷,放置30分钟后将TESA-7475胶带的一端剥离,将其端部相对于聚酯膜在180度的角度的方向上拉伸,以剥离速度 $0.3\text{m}/\text{分钟}$ 剥离。测定了此时剥离所需的力:剥离力B(N/25mm)。用 $(A/B)\times 100$ 求出残留粘接率(%)。

[0168] [固化性(无溶剂型剥离纸有机硅)]

[0169] 实施例1~7和实施例9、参考例1和比较例1~5

[0170] 将有机聚硅氧烷组合物在测试仪的金属辊上涂布,使由金属辊和橡胶辊组成的双辊接触旋转45秒,均匀地将有机聚硅氧烷组合物拉伸后,从橡胶辊向韩国制玻璃纸转印组合物。将转印了有机聚硅氧烷组合物的聚乙烯层叠纸在120℃的热风式干燥机中加热30秒,得到了具有厚度 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{m}^2$ 的固化覆膜的剥离纸。从干燥机将剥离纸取出,立即用食指强力地摩擦固化覆膜面10次,涂布红色魔法墨水,观察墨水的深浅、固化覆膜状态。

[0171] 就结果而言,将指痕看起来深的情形表示为“×”,将看起来浅的情形表示为“△”,将几乎没有看到的情形表示为“○”。

[0172] [固化性(溶剂型剥离纸有机硅)]

[0173] 实施例8、比较例6

[0174] 使用No.14的棒涂器将有机聚硅氧烷组合物涂布于韩国制玻璃纸ASP,在120℃的热风式干燥机中加热30秒,得到了具有厚度 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{m}^2$ 的有机聚硅氧烷组合物的固化覆膜的剥离纸。从干燥机将剥离纸取出,立即用食指强力地摩擦固化覆膜面10次,涂布红色魔法墨水,观察墨水的深浅、固化覆膜状态。与上述同样地表示结果。

[0175] [有机硅(有机聚硅氧烷)迁移性]

[0176] 在与剥离力测定的情形同样地在韩国制玻璃纸ASP表面形成的有机聚硅氧烷组合物的固化覆膜的表面重叠厚 $36\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,在室温下 0.98MPa 的加压下

压接20小时后,将聚对苯二甲酸乙二醇酯膜从固化覆膜移除。对于该聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的与固化覆膜相接的表面,涂布油性的墨水(商品名:Magic Ink、寺西化学工业株式会社制造),根据其排斥情况,评价了有机硅迁移性。

[0177] 对于结果,将无墨水的排斥:有机硅迁移性无或相当少表示为“○”,将有墨水的排斥:有机硅的迁移性严重表示为“×”。

[0178] [表1]

组成(质量份)		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
(A)	甲基乙烯基聚硅氧烷(1)	100	100	100	100
(B)	甲基氢聚硅氧烷(3)	1.77	1.77	1.77	1.77
(C)	M ³ ₂ D ³ ₁₇₀ D ^{3A} ₂₂ (4)	1	-	-	-
	M ³ ₃ D ³ ₁₁₀ D ^{3A} ₆ T ³ ₁ (5)	-	1	-	-
	M ³ ₃ D ³ ₁₈₀ D ^{3A} ₁₈ T ³ ₁ (6)	-	-	1	-
	M ^{3A} ₂ D ³ ₃₇ D ^{3A} ₈ (7)	-	-	-	1
(D)	铂和乙烯基硅氧烷的络合物	0.8	0.8	0.8	0.8
(E)	1-乙炔基-1-环己醇	0.3	0.3	0.3	0.3
<Pt 浓度, ppm>		20	20	20	20
<物性值>					
H/Vi		1.71	1.71	1.71	1.71
<剥离特性>					
剥离力(N/25 mm) 25°C×70 g/cm ² ×24 小时		0.14	0.13	0.14	0.12
剥离力(N/25 mm) 70°C×20 g/cm ² ×24 小时		0.28	0.25	0.29	0.23
残留粘接率(%) 25°C×70 g/cm ² ×24 小时		95	96	95	97
残留粘接率(%) 70°C×20 g/cm ² ×24 小时		96	96	94	97
固化性		○	○	○	○
有机硅迁移性		○	○	○	○

[0180] [表2]

[0181]

组成 (质量份)		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
(A)	甲基乙烯基聚硅氧烷(1)	100	100	100	-
	甲基乙烯基聚硅氧烷(2)	-	-	-	100
(B)	甲基氢聚硅氧烷 (3)	1.77	1.77	1.77	3.46
(C)	M ³ ₂ D ³ ₁₇₀ D ^{3A} ₂₂ (4)	-	-	-	1
	M ³ ₂ D ³ ₂₀ D ^{3A} ₅ (8)	1	0.5	1	-
(D)	铂和乙烯基硅氧烷的络合物	0.8	0.8	0.6	0.8
(E)	1-乙炔基-1-环己醇	0.3	0.3	0.3	-
	3-甲基-1-丁炔-3-醇	-	-	-	1
甲苯		-	-	-	1,086
2-丁酮		-	-	-	1,086
<Pt 浓度, ppm>		20	20	15	20
<物性值>					
H/Vi		1.71	1.71	1.71	1.43
<剥离特性>					
剥离力 (N/25 mm) 25°C× 70 g/cm ² , ×24 小时		0.12	0.14	0.14	0.15
剥离力 (N/25 mm) 70°C× 20 g/cm ² × 24 小时		0.22	0.27	0.29	0.35
残留粘接率 (%) 25°C,×70 g/cm ² ×24 小时		96	96	95	95
残留粘接率 (%) 70°C×20 g/cm ² ×24 小时		95	94	94	95
固化性		○	○	○	○
有机硅迁移性		○	○	○	○

[0182] [表3]

[0183]

组成 (质量份)		实施例 9	参考例 1
(A)	甲基乙烯基聚硅氧烷(1)	100	100
(B)	甲基氢聚硅氧烷 (3)	1.77	1.77
(C)	M ³ ₂ D ³ ₂₀ D ^{3MA} ₅ (9)	1	-
(D)	铂和乙烯基硅氧烷的络合物	0.8	4.0
(E)	1-乙炔基-1-环乙醇	0.3	0.3
<Pt 浓度, ppm>		20	100
<物性值>			
H/Vi		1.71	1.71
<剥离特性>			
剥离力 (N/25 mm) 25°C×70 g/cm ² ×24 小时		0.16	0.12
剥离力 (N/25 mm) 70°C×20 g/cm ² × 24 小时		0.31	0.27
残留粘接率 (%) 25°C×70 g/cm ² ×24 小时		93	97
残留粘接率 (%) 70°C×20 g/cm ² ×24 小时		91	96
固化性		○	○
有机硅迁移性		○	○

[0184] [表4]

[0185]

组成 (质量份)		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
(A)	甲基乙烯基聚硅氧烷(1)	100	100	100	100	100	-
	甲基乙烯基聚硅氧烷(2)	-	-	-	-	-	100
(B)	甲基氢聚硅氧烷 (3)	1.77	1.77	1.77	1.77	1.77	3.46
(C)	M ³ A ₂ D ³ S ₅ (10)	-	1	-	-	-	-
	二十三甘醇二丙烯酸酯(11)	-	-	1	-	-	-
	丙氧基化乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯(12)	-	-	-	1	-	-
	丙烯酸(13)	-	-	-	-	1	-
(D)	铂和乙烯基硅氧烷的络合物	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(E)	3-甲基-1-丁炔-3-醇	-	-	-	-	-	1
	1-乙炔基-1-环己醇	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
甲苯		-	-	-	-	-	1,086
2-丁酮		-	-	-	-	-	1,086
<Pt 浓度, ppm>		20	20	20	20	20	20
<物性值>							
H/Vi		1.71	1.71	1.71	1.71	1.71	1.43
<剥离特性>							
剥离力 (N/25 mm) 25°C×70 g/cm ² ×24 小时		0.18	0.17	0.19	0.18	0.08	0.19
剥离力 (N/25 mm) 70°C, 20 g/cm ² , 24 小时		0.39	0.31	0.32	0.35	0.45	0.78
残留粘接率 (%) 25°C×70 g/cm ² ×24 小时		69	86	84	80	65	73
残留粘接率 (%) 70°C×20 g/cm ² ×24 小时		80	85	81	81	74	71
固化性		×	×	×	×	×	×
有机硅迁移性		×	×	×	×	×	×

[0186] 参考例1为由不使用(C)成分的(A)、(B)、(D)和(E)成分构成的组成,是(D)成分的催化剂的铂浓度多达100ppm的情形。这种情况下,由于固化充分地进行,因此固化性、有机硅迁移性为良好的结果,剥离力低,残留粘接率高,显现了剥离纸本来的特性。

[0187] 比较例1为将参考例1的(D)成分的催化剂的铂浓度减少为20ppm、即五分之一的组成。这种情况下,在120°C×30秒的加热处理后有机硅(有机聚硅氧烷组合物)也没有固化,为油状,因此固化不充分。在25°C下剥离层熟化1天后,涂布表面的有机硅固化,但固化不充

分,如果摩擦涂布面,则指痕清晰地附着,迁移量也多,因此固化性、有机硅迁移性成为了×。

[0188] 实施例1~6为在比较例1的组成中配混了微量的作为(C)成分的在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷。通过(C)成分的添加,尽管(D)成分的催化剂的铂浓度为20ppm,但固化充分进行,即使摩擦涂布面,也几乎没有指痕,有机硅迁移量也少。另外,关于剥离力和残留粘接率,可知获得与参考例1没有大的区别的值,通过(C)成分,固化性提高,能够用少的铂浓度进行加成反应。

[0189] 实施例7为如下的配混物:在实施例5的组成中添加0.6质量份的作为(D)成分的铂和乙烯基硅氧烷的络合物的量,即以铂浓度计添加了15ppm。固化性良好,有机硅迁移量也少。关于剥离力和残留粘接率,获得与参考例1没有太大区别的值,即使将铂浓度减少到15ppm,也获得了充分的固化覆膜。

[0190] 比较例2为在比较例1的配混中添加了1质量份的在两末端具有丙烯酰基的硅氧烷 $M^3A_2D^3_5$ (10)(重均分子量728)的组成。尽管添加了含有丙烯酰基的硅氧烷,但在本发明的(C)成分以外,因此固化性、有机硅迁移性与比较例1为同等的水平。剥离力与参考例1相比,也成为高值,残留粘接率也为低值。

[0191] 比较例3~5为在比较例1的组成中添加了丙烯酰基化合物的组成。

[0192] 其中比较例3和4分别为添加了分子量为1000以上的丙烯酰基化合物的组成。固化性、有机硅迁移性为与比较例1同等的水平。剥离力也成为比参考例1高的值,残留粘接率也为低的值。

[0193] 另外,比较例5为在比较例1的组成中添加了1质量份的丙烯酸(13)的组成。固化性、有机硅迁移性为与比较例1同等的水平,在加热处理后有机硅也没有固化,为油状,固化不充分。粘贴了TESA-7475胶带,25℃×70g/cm²×24小时处理后的剥离力非常低,认为这是由于丙烯酸的迁移导致,迁移性差,残留粘接率也低。

[0194] 比较例6为溶剂型的基本配混。(D)成分的催化剂的铂浓度为20ppm时,可知固化不充分,有机硅迁移量多,残留粘接率低。

[0195] 在该比较例6的配混中添加了1质量份的作为(C)成分的在侧链具有丙烯酰基的聚硅氧烷 $M^3_2D^3_{170}D^{3A}_{22}$ (4)的组成为实施例8。只配混了1质量份的 $M^3_2D^3_{170}D^{3A}_{22}$ (4)时,固化性没有问题,有机硅迁移量也变少,残留粘接率相对于比较例6,也提高20%以上。另外,剥离力比较例6低。

[0196] 由以上的结果可知,通过配混微量的(C)成分的在1分子中具有3个以上的(甲基)丙烯酰基、重均分子量为1000以上的有机聚硅氧烷化合物,从而即使(D)成分的铂族金属系催化剂为15~20ppm这样的低的铂浓度,也能够进行充分的固化,获得了以100ppm固化时同等的剥离特性。