

(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2019-26725

(P2019-26725A)

(43) 公開日 平成31年2月21日(2019.2.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 7/00 (2018.01)</b>	C09J 7/00	4F100
<b>B32B 27/00 (2006.01)</b>	B32B 27/00 101	4J004
<b>C09J 183/07 (2006.01)</b>	C09J 183/07	4J040
<b>C09J 11/06 (2006.01)</b>	C09J 11/06	
<b>C09J 5/00 (2006.01)</b>	C09J 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-147162 (P2017-147162)  
 (22) 出願日 平成29年7月28日 (2017.7.28)

(71) 出願人 000237237  
 フジコピアン株式会社  
 大阪府大阪市西淀川区御幣島5丁目4番1  
 4号  
 (72) 発明者 清水 隆史  
 大阪府大阪市西淀川区御幣島5丁目4番1  
 4号 フジコピアン株式会社内  
 Fターム(参考) 4F100 AB24A AK42 AK52A BA03 BA06  
 BA10B CA30A EH46 EJ17 EJ42  
 EJ54 GB41 JB12A JK06 JL13  
 JL14B JN01 YY00A  
 4J004 AA11 AB01 AB07 BA02 DB02  
 EA05 EA06 FA01 FA04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材レスシリコーン吸着シート

## (57) 【要約】

【課題】被着体への貼り付け時のリワーク性ととも、ガラス製の被着体に対する良好な保持力を向上した基材レスシリコーン吸着シートの提供

【解決手段】少なくとも、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、及びラジカル系光重合開始剤を含有するシリコーン組成物を白金触媒の存在下で付加反応により硬化してなるシリコーンシートであって、前記ラジカル系光重合開始剤が分子中にN、P、S原子を含まず、かつ、前記ラジカル系光重合開始剤を前記シリコーン組成物の固形分中に0.3重量%～5.0重量%含有する基材レスシリコーン吸着シート。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、及びラジカル系光重合開始剤を含有するシリコーン組成物を白金触媒の存在下で付加反応により硬化してなるシリコーンシートであって、前記ラジカル系光重合開始剤が分子中にN、P、S原子を含まず、かつ、前記ラジカル系光重合開始剤を前記シリコーン組成物の固形分中に0.3重量%～5.0重量%含有する基材レスシリコーン吸着シート。

## 【請求項 2】

前記ラジカル系光重合開始剤として、 $\alpha$ -ヒドロキシフェニルケトン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1に記載の基材レスシリコーン吸着シート。

10

## 【請求項 3】

前記ジオルガノポリシロキサンが、両末端にのみビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、両末端及び側鎖にビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、末端にのみビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサン、末端及び側鎖にビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種以上である請求項1又は請求項2のいずれかに記載の基材レスシリコーン吸着シート。

## 【請求項 4】

請求項1～請求項3のいずれかの基材レスシリコーン吸着シートを2枚の離型フィルムの離型面間に挟み込んだ離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シートであって、一方の離型フィルムの離型面と前記基材レスシリコーン吸着シートとの剥離力と、他方の離型フィルムの離型面と前記基材レスシリコーン吸着シートとの剥離力のうち、大きい方の剥離力を小さい方の剥離力で割った値が、1.5以上である離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シート。

20

## 【請求項 5】

請求項4に記載の離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シートを用いた被着体の貼り合せ方法であって、前記被着体の少なくとも一方はガラス製であり、前記離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シートの前記基材レスシリコーン吸着シートとの剥離力が小さい方の離型フィルムを剥離することにより露出したシリコーン吸着層を一方の被着体に貼り付けた後、前記離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シートの他方の離型フィルムを剥離することにより露出したシリコーン吸着層を他方の被着体に貼り付け、UV光が透過可能な被着体側から、UV光を照射することにより、前記シリコーン吸着層とガラス製被着体との吸着力を上昇させる離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シートを用いた被着体の貼り合せ方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、平滑面を有する被着体に貼ったり剥がしたりするリワークが可能な、基材レスのシリコーン吸着シートに関するもので、その用途は、光学製品の内部部品の貼り合わせに用いられる、所謂Optical Clear Adhesive (OCA)シート等である。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

従来から、半導体チップと該チップ取付部等との接着に使用されるシリコーン組成物を剥離性基材間でシート状に硬化させてなる接着性硬化シリコーンシートが特許文献1などで開示されている。

## 【0003】

一方、基材シートにシリコーン吸着層を積層し、基材シートを含むシリコーン吸着層を被着体に貼り付けて使用するシリコーン吸着フィルムが、特許文献2などで開示されている

50

。

## 【0004】

シリコーン吸着フィルムは、貼着後の吸着力が上昇しないため、貼着後に剥がして貼り直しが容易である性質、すなわち良好なリワーク性を有している。また、シリコーン吸着フィルムは、貼り付け時に被着体との間に空気が入り難く、また、仮に被着体との間に空気が入ったとしても、この空気を容易に取り除くことができる性質、すなわち良好なエア抜け性を有している。

## 【0005】

このように、シリコーン吸着フィルムは、被着体への良好なリワーク性とエア抜け性を有しているため、貼り間違えた場合の貼り直しや、フィルムが劣化した場合の貼り替えが可能で、しかも、被着体との間に空気が入ってはいけない用途に好適に使用されている。このような用途としては、画像表示装置の画面の保護フィルムや、店頭や車窓のガラス面に貼り付ける広告用フィルムなどがある。

10

## 【0006】

ところで、特許文献2のようなシリコーン吸着フィルムは、基材が積層された構成となっているため、任意のプラスチックシートやガラスなどを両面に貼り合わせる用途には使用することができない。したがって、シリコーン吸着フィルムが有する、良好なリワーク性、エア抜け性を特許文献1のような基材レスのシリコーン吸着シートに付与できれば、任意のプラスチックシートやガラスなどを、両面にリワーク可能に貼り合わせる事ができる。

## 【0007】

また、このようなリワーク性やエア抜け性を付与された基材レスのシリコーン吸着シートは、シリコーン材料の透明性を活かし、光学部材の製品内部へ使用する、所謂Optical Clear Adhesive (OCA)用としても、有用に使用することができる。光学部材の内部部品には、高価なものが多く、貼り直しが必要となった場合には、内部部品を損傷することなく基材レスシリコーン吸着シートを、内部部品からリワークすることが要求される。特にガラス製の内部部品はリワーク時に破損し易いため、ガラス製の内部部品の貼り合わせ用の基材レスシリコーン吸着シートには、より高度なリワーク性が要求される。

20

## 【0008】

しかしながら、基材レスシリコーン吸着シートの被着体に対する良好なリワーク性は、被着体へのシリコーン吸着層の吸着力(粘着力)が小さいほど、良好であり、基材レスシリコーン吸着シートの保持力(被着体からの経時による剥がれ難さ)は、被着体へのシリコーン吸着層の吸着力(粘着力)が大きいほど、良好になる。したがって、良好なリワーク性と、良好な保持力を同時に達成する基材レスシリコーン吸着シートの粘着力の範囲は狭く、一方の性能を向上しようとする、他方が悪化する関係になっていた。このため、被着体への貼り付け時のリワーク性ととも、被着体への貼り付け後の基材レスシリコーン吸着シートの保持力(被着体からの経時による剥がれ難さ)を、同時に向上することは困難であった。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

40

## 【0009】

【特許文献1】特開2000-119627公報

【特許文献2】特開2016-120646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、上記事情に鑑みてなされたものであり、被着体への貼り付け時のリワーク性ととも、ガラス製の被着体に対する良好な保持力を向上した基材レスシリコーン吸着シートの提供を目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

50

## 【0011】

第1発明は、少なくとも、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、及びラジカル系光重合開始剤を含有するシリコン組成物を白金触媒の存在下で付加反応により硬化してなるシリコンシートであって、前記ラジカル系光重合開始剤が分子中にN、P、S原子を含まず、かつ、前記ラジカル系光重合開始剤を前記シリコン組成物の固形分中に0.3重量%~5.0重量%含有する基材レスシリコン吸着シートである。

## 【0012】

第2発明は、前記ラジカル系光重合開始剤として、 $\alpha$ -ヒドロキシフェニルケトン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも1種を含有する第1発明に記載の基材レスシリコン吸着シートである。

10

## 【0013】

第3発明は、前記ジオルガノポリシロキサンが、両末端にのみビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、両末端及び側鎖にビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサン、末端にのみビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサン、末端及び側鎖にビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種以上である第1発明又は第2発明のいずれかに記載の基材レスシリコン吸着シートである。

## 【0014】

第4発明は、第1発明~第3発明のいずれかの基材レスシリコン吸着シートを2枚の離型フィルムの離型面間に挟み込んだ離型フィルム付き基材レスシリコン吸着シートであって、一方の離型フィルムの離型面と前記基材レスシリコン吸着シートとの剥離力と、他方の離型フィルムの離型面と前記基材レスシリコン吸着シートとの剥離力のうち、大きい方の剥離力を小さい方の剥離力で割った値が、1.5以上である離型フィルム付き基材レスシリコン吸着シートである。

20

## 【0015】

第5発明は、第4発明に記載の離型フィルム付き基材レスシリコン吸着シートを用いた被着体の貼り合せ方法であって、前記被着体の少なくとも一方はガラス製であり、前記離型フィルム付き基材レスシリコン吸着シートの前記基材レスシリコン吸着シートとの剥離力が小さい方の離型フィルムを剥離することにより露出したシリコン吸着層を一方の被着体に貼り付けた後、前記離型フィルム付き基材レスシリコン吸着シートの他方の離型フィルムを剥離することにより露出したシリコン吸着層を他方の被着体に貼り付け、UV光が透過可能な被着体側から、UV光を照射することにより、前記シリコン吸着層とガラス製被着体との吸着力を上昇させる離型フィルム付き基材レスシリコン吸着シートを用いた被着体の貼り合せ方法である。

30

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明の基材レスシリコン吸着シートのシリコン吸着層は、付加反応型シリコンを主成分とし、分子中にN、P、S原子を含まないラジカル系光重合開始剤を固形分中に0.3~5.0重量%含有させたシリコン組成物で構成されるため、本発明の基材レスシリコン吸着シートを用いれば、基材レスシリコン吸着シートを被着体を貼り合せた後にUV照射することで、基材レスシリコン吸着シートとガラス製被着体との吸着力(粘着力)を上昇させることができる。このため、被着体への貼り付け時の良好なリワーク性を確保しつつ、貼り付け後のガラス製被着体と基材レスシリコン吸着シートとの経時による剥がれ防止性能を向上することができる。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

## (層構成)

本発明の基材レスシリコン吸着シートは、基本的には、シリコン組成物を硬化させたシリコン吸着層単層からなるものがあるが、この形態に限定されるものではなく、2種のシリコン吸着層を積層した基材レス吸着シートや、シリコン吸着層に他種の吸着剤

50

を用いた吸着層を積層した基材レス吸着シートでもよい。本発明の基材レスシリコーン吸着シートは、実使用上、シリコーン吸着層への異物の付着等を防止するため、シリコーン吸着層を、2枚の離型フィルムの離型面間に挟み込んだ離型フィルム付き基材レスシリコーン吸着シートの形態で供される。

【0018】

(シリコーン吸着層)

本発明のシリコーン吸着層は、ガラス製被着体を含む被着体同士を基材レスシリコーン吸着シートにより貼り合せた後には、経時でずれたりすることなく密着しているが、貼り直すために、被着体から取り外す場合には、容易に被着体から再剥離することが可能なものである。また、本発明のシリコーン吸着層は、ガラス製被着体に貼り付けた後、UV照射することにより、シリコーン吸着層とガラス製被着体との吸着力を上昇することが可能なものである。なお、本発明のガラス製被着体とは、そのすべてがガラス製である必要はなく、シリコーン吸着層を貼り付ける面の一部がガラス製であればよい。シリコーン吸着層を貼り付ける面の一部がガラス製であれば、被着体と本発明の基材レスシリコーン吸着シートのシリコーン吸着層とを貼り付けた後にUV照射することで、少なくとも被着体表面のガラス製部分とシリコーン吸着層との吸着力は上昇する。

10

【0019】

(シリコーン)

本発明のシリコーン吸着層を形成するシリコーンは、透明性、耐久性に極めて優れているとともに柔軟性を有しているため、被着体への密着性に優れている。

20

【0020】

本発明のシリコーン吸着層に用いるシリコーンの性状としては、透明性が高く、ゴムのような柔軟性を持っていて、シリコーン吸着層面が被着体表面に沿うことが求められる。さらに剥離の際には、小さい剥離力で、容易に剥離できることが求められる。また、少なくとも厚み10 $\mu$ m以上で、目付け加工の方法を用いることなく、塗工及び加熱処理だけで架橋させてシリコーン吸着層を設けることが求められる。このためには、シリコーンの硬化反応に際して、白金触媒等のもとで、150以下の低温短時間で深部まで架橋し、透明で耐熱性、圧縮永久歪み特性に優れかつ低粘度で液状タイプである、1分子中に2個以上のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンと架橋剤としてSiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンの付加反応により熱架橋するガム成分と呼ばれる付加反応型液状シリコーン組成物を主成分とすることが好ましい。

30

【0021】

1分子中に2個以上のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンとしては、両末端にのみビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンと、両末端及び側鎖にビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンと、末端にのみビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサンと、末端及び側鎖にビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサンとから選ばれる少なくとも1種を用いると良い。

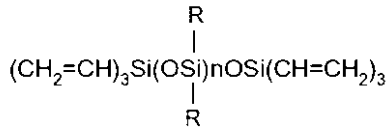
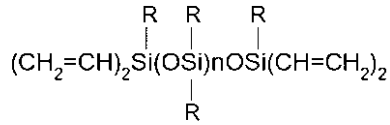
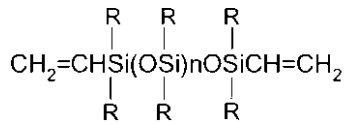
【0022】

これらのジオルガノポリシロキサンの1形態としては、下記一般式(化1)で表せられる、両末端にのみビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンが挙げられる。

40

【0023】

## 【化 1】



10

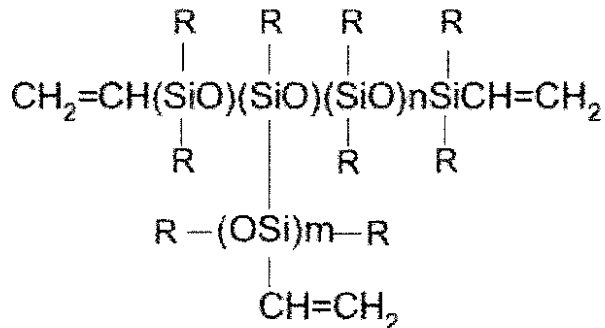
## 【 0 0 2 4 】

(式中 R は下記有機基、 n は整数を表す)

## 【 0 0 2 5 】

## 【化 2】

20



30

## 【 0 0 2 6 】

(式中 R は下記有機基、 n、 m は整数を表す)

## 【 0 0 2 7 】

このビニル基以外のケイ素原子に結合した有機基 (R) は異種でも同種でもよい。有機基 (R) の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基、などのアリール基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した同種又は異種の 1 価炭化水素基 (非置換又は置換の脂肪族不飽和基を除く) が挙げられ、その少なくとも 50 モル% がメチル基であることが好ましい。このジオルガノポリシロキサンは単独でも 2 種以上の混合物であってもよい。

40

## 【 0 0 2 8 】

両末端および側鎖にビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンは、上記一般式 (化 1) 中の R の一部がビニル基である化合物である。末端にのみビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサンは上記一般式 (化 2) で表せられる化合物である。末端及び側鎖にビニル基を有する分岐状ジオルガノポリシロキサンは、上記一般式 (化 2) 中の R の一部がビニル基である化合物である。

## 【 0 0 2 9 】

1 分子中に 2 個以上のアルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンの重量平均分子量としては、4,000 ~ 700,000 の範囲のものが好ましい。前記のジオルガノポリ

50

シロキサン<sup>1</sup>の重量平均分子量が4,000未満であると、硬化性が低下したり、被着体への吸着力が低下してしまう。また、700,000を超えると、組成物の粘度が高くなりすぎて製造時の攪拌が困難になる。

#### 【0030】

(架橋剤)

架橋反応に用いる架橋剤としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサンが挙げられる。オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、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3個有するものであるが、実用上からは分子中に2個のSiH結合を有するものをその全量の50重量%までとし、残余を分子中に少なくとも3個のSiH結合を含むものとするのがよい。分子の形状としては、直鎖状、分岐状、環状のものを使用

10

#### 【0031】

前記アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン中のアルケニル基(A)に対する、オルガノヒドロジェンポリシロキサン中のSiH基(B)のモル比(A)/(B)が1.0~2.0の範囲となるように配合することが好ましく、1.0~1.5の範囲となるように配合することがより好ましい。モル比(A)/(B)が1.0未満では架橋密度が不足して、凝集力が低下し、シリコーン吸着層の保持力が著しく低くなってしまふことがあり、逆に2.0を超えると架橋密度が高くなり、適度な吸着力及びタック性が得られず、貼付時に気泡の混入も発生しやすくなる。また、本発明のシリコーン吸着層は、ガラス製被着体への貼付後にUV照射することにより、ラジカル系光重合開始剤からラジカルが発生して、シリコーン吸着層中のSiH基が、ガラス製被着体の水酸基やシラノール基と結合し、シリコーン吸着層とガラス製被着体の吸着力を上昇させることを目的とするものである。したがって、本発明のシリコーン吸着層は、白金触媒の存在下で付加反応により硬化したのちに、シリコーン吸着層中のSiH基が多く残存することが好ましい。モル比(A)/(B)が、1.0~1.5の範囲となるように配合することにより、白金触媒の存在下での付加反応後の残存SiH基を多くすることができる。

20

#### 【0032】

(付加反応触媒)

架橋反応に用いる付加反応触媒は、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物、白金-オレフィン錯体、白金-ビニル基含有シロキサン錯体、ロジウム錯体、ルテニウム錯体などが挙げられる。また、これらのものをイソプロパノール、トルエンなどの溶剤や、シリコーンオイルなどに溶解、分散させたものを用いてもよい。架橋反応したシリコーン吸着層は、シリコーンゴムのような柔軟性を持ったものとなり、この柔軟性が被着体との密着を容易にさせる。

30

#### 【0033】

前記触媒の添加量は、シリコーン組成物の合計100重量部に対し、貴金属分として5ppm以上、特に10ppm以上とすることが好ましい。5ppm未満では硬化性が低下し、架橋密度が低くなり、保持力が低下することがある。但し添加量が多すぎると、処理浴の使用可能時間が短くなる場合がある。

40

#### 【0034】

(ラジカル系光重合開始剤)

本発明のシリコーン吸着層は、ラジカル系光重合開始剤を必須の成分とするものである。本発明に使用するラジカル系光重合開始剤は、分子中にN、P、S原子を含まないものである。本発明者は、鋭意努力の結果、シリコーン吸着層中にラジカル系光重合開始剤を含有することにより、シリコーン吸着層をガラス製被着体に貼付した後にUV照射すれば、貼付後のシリコーン吸着層とガラス製被着体との吸着力を、短時間で上昇できることを見出した。本発明者は、さらに研究した結果、N、P、S原子が白金触媒の触媒毒となるのと同様に、ラジカル系光重合開始剤にN、P、S原子が含まれると、貼付後のシリコーン吸着層にUV照射しても、分子中にN、P、S原子が含まれないラジカル系光

50

重合開始剤を使用したときのように、シリコーン吸着層とガラス製被着体との吸着力が上昇しないことを見出した。本発明に使用可能なラジカル系光重合開始剤としては、ヒドロキシフェニルケトン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤が挙げられる。

シリコーン吸着層のシリコーン組成物は、その固形分中に、ラジカル系光重合開始剤を0.3重量%以上5.0重量%以下含有することが好ましく、1.5重量%以上3.5重量%以下含有することがより好ましい。シリコーン組成物固形分中のラジカル系光重合開始剤含有割合が0.3重量%を下回ると、UV光を照射しても、シリコーン吸着層とガラス製被着体との吸着力が上昇しなくなり、5.0重量%を上回ると、シリコーン吸着層の透明度が低下する。

#### 【0035】

本発明のシリコーン吸着層においては、上記の付加反応型液状シリコーン組成物に対して、反応性、及び/又は非反応性のシリコーンレジンを加えても良い。反応性、及び/又は非反応性のシリコーンレジンを加えることにより、シリコーン吸着層の被着体に対する吸着力や保持力を上昇させることができる。

#### 【0036】

(非反応性MQレジン)

非反応性のシリコーンレジンは、M単位( $R_3SiO_{1/2}$ ; Rはメチル基、フェニル基などの1価の有機基)とQ単位( $SiO_{1/2-4}$ )からなる、反応性官能基を有さない非反応性MQレジンが挙げられる。非反応性MQレジンは、M単位( $R_3SiO_{1/2}$ )とQ単位( $SiO_{1/2-4}$ )からなるオルガノポリシロキサンであるが、本発明においては、特に非反応性MQレジンと呼ぶこととする。非反応性MQレジンは、分子内にビニル基などの脂肪族不飽和基等の反応性官能基を有さない。

#### 【0037】

非反応性MQレジンの $R_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{1/2-4}$ 単位のモル比は、0.6~1.8であるものが好ましい。前記 $R_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{1/2-4}$ 単位のモル比が0.6未満では、シリコーン組成物に非反応性MQレジンを加えても、シリコーン吸着層の吸着力やタックが上昇しないことがあり、1.8を超えると、シリコーン組成物に非反応性MQレジンを加えても、シリコーン吸着層の吸着力や保持力が上昇しないことがある。

#### 【0038】

非反応性MQレジンの重量平均分子量(Mw)は、100,000~300,000、特に150,000~250,000のものが好ましい。非反応性MQレジンの重量平均分子量(Mw)が100,000未満であると、シリコーン組成物に非反応性MQレジンを加えても、所望のシリコーン吸着層の吸着力が得られなくなる。一方非反応性MQレジンの重量平均分子量(Mw)が300,000を超えると、シリコーン吸着層が塑性変形しやすくなり、異物混入に起因する気泡がシリコーン吸着層に発生しやすくなる。

#### 【0039】

シリコーン吸着層のシリコーン組成物は、その固形分中に、非反応性MQレジンを0.01~5.0重量%含有することが好ましく、0.1~1.0重量%含有することが、より好ましい。非反応性MQレジンの含有量が0.01重量%未満であると、非反応性MQレジンを加えても、シリコーン吸着層の吸着力が上昇しない。一方、5.0重量%を超えると、シリコーン吸着層が塑性変形しやすくなり、異物混入に起因するシリコーン吸着層の気泡が発生しやすくなる。

#### 【0040】

(反応性MQレジン)

本発明の反応性シリコーンレジンは、分子中にシラノール基を有する反応性レジンを挙げられる。反応性シリコーンレジンは、具体的には、分子末端に水酸基を有する、 $(OH)-(R_1)_2(SiO)_p-H$ で表されるオルガノポリシロキサンレジン(式中pは100から10,000の整数を表す。)、または分子側鎖に水酸基を有する、H

10

20

30

40

50



- (R1(OH)SiO)<sub>q</sub>-Hで表されるオルガノポリシロキサンレジン(式中qは100から10,000の整数を表す。)であり、その分子構造としては、直鎖状、分岐鎖状、分岐状環状が例示される。中でも直鎖状であることが特に好ましい。直鎖状または分岐鎖状の場合、分子鎖末端基としてはトリメチルシロキシ基、ジメチルヒドロジェンシロキシ基が例示される。

#### 【0041】

また反応性シリコーンレジンの1形態としては、(R1)<sub>2</sub>(OH)SiO<sub>1/2</sub>単位、(R1)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位及びSiO<sub>2</sub>単位からなり、1分子中に1以上のシラノール基(OH基)を有するオルガノポリシロキサンレジン、いわゆる反応性MQレジンも挙げられる。本発明のシリコーン組成物を硬化させてなるシリコーン吸着層については、シリコーンの被着体への移行を防止する見地から、反応性MQレジンに含まれる全ての官能基、すなわち、官能基OHおよび官能基(R1)<sub>3</sub>の総和のうち、0.5~10モル%がシラノール基(OH基)であることが好ましく、1~5モル%がシラノール基(OH基)であることが特に好ましい。

10

#### 【0042】

反応性シリコーンレジン構成するSiO<sub>2</sub>単位に対する(R1)<sub>2</sub>(OH)SiO<sub>1/2</sub>単位および(R1)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位のモル比の和は0.5~1.2であることが好ましく、0.6~0.9の範囲内であることが特に好ましい。(R1)<sub>2</sub>(OH)SiO<sub>1/2</sub>単位および(R1)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位のSiO<sub>2</sub>単位に対するモル比の和が0.5未満では反応性MQレジンを含ませてもシリコーン吸着層の吸着力が上昇しない場合があり、前記モル比が1.2を超えると、シリコーン吸着層の保持力が低下することがある。

20

#### 【0043】

R1は、独立に炭素原子数1~10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基、およびこれらの一価の炭化水素基の一個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-プロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、などが挙げられる。工業的には、メチル基が好ましく、前記反応性レジンに含まれる全ての官能基、すなわち、前記のシラノール基(OH基)および前記の官能基R1の総和のうち、90~99.5モル%がメチル基であることが好ましく、95~99モル%がメチル基であることが特に好ましい。

30

#### 【0044】

本発明のシリコーン吸着層において、反応性シリコーンレジンの使用量としては、1分子中に少なくとも2個以上のアルケニル基を有するジ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を含有するシリコーン組成物に対して固形分中の1重量%以上であることが好ましい。反応性シリコーンレジンの配合量が1重量%未満では、シリコーン組成物を硬化させてなるシリコーン吸着層の被着体に対する吸着力が上昇せず、反応性レジンを加えた効果が得られない。但し、反応性シリコーンレジンの使用量が多すぎると、反応性シリコーンレジンに含まれるシラノール基等の官能基が残存SiH基と反応し、残存SiH基が少なくなるおそれがある。残存SiH基が少なくなると、シリコーン吸着層をガラス製被着体に貼り付けた後にUV照射しても、貼り付け後のシリコーン吸着層のガラス製被着体との吸着力が上昇せず、本発明の目的を達成できなくなる。このため、反応性シリコーンレジンには、UV照射による吸着力の上昇に影響が少ない範囲で、使用することが好ましい。

40

#### 【0045】

50

( 溶 剤 )

本発明に係るシリコーンの市販品の形状は、無溶剤型、溶剤型、エマルジョン型があるが、いずれの型も使用できる。なかでも、無溶剤型は、溶剤を使用しないため、安全性、衛生性、大気汚染の面で非常に利点がある。但し、無溶剤型であっても、所望の膜厚を得るための粘度調節のために、必要に応じてトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソパラフィンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、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、またはこれらの混合溶剤などが使用される。

【 0 0 4 6 】

前記溶剤の添加量は、シリコーン組成物の合計100重量部に対し、1,000重量部以下が好ましく、900重量部以下がより好ましい。1,000重量部を超えると、シリコーン組成物塗工液の粘度が低くなりすぎるので、塗工後から硬化までの間に、塗工されたシリコーン吸着層が一部流動し、シリコーン吸着層表面の均一性が低下することがある。

【 0 0 4 7 】

シリコーン吸着層の性状としては、ゴムのような柔軟性を持っていて被着体への貼着時に被着体の表面の凹凸に追従して吸着力を確保することが求められる。そして、シリコーン吸着層の膜厚は、被着体に対するシリコーン吸着層の吸着面方向の剪断力を確保するために少なくとも10 $\mu$ m以上、通常は10~300 $\mu$ mが好ましく、20~250 $\mu$ mがより好ましい。10 $\mu$ m未満であると被着体に対する基材レスシリコーン吸着シートの保持力が確保できず、長期貼り付け時には、基材レスシリコーン吸着シートが被着体から剥がれ易い。また、シリコーン吸着層の厚みが300 $\mu$ mを超える場合には、シリコーン組成物の使用量が多くなり、基材レスシリコーン吸着シートの製造コストの上昇を招いてしまう。

【 0 0 4 8 】

( 離 型 フィ ル ム A )

離型フィルムAは、シリコーン吸着層の表面の汚れや異物付着を防ぐことや、基材レスシリコーン吸着シートのハンドリングを向上させるための樹脂フィルム製の離型フィルムである。離型フィルムA上にシリコーン吸着層を構成するためのシリコーン組成物塗工液を塗工することにより、離型フィルムAとシリコーン吸着層を積層することができる。本発明で使用する離型フィルムAとしては、ポリエチレンテレフタレートや、ポリエチレン、ポリプロピレン等よりなる剥離性の高い樹脂フィルムよりなり、所望により、表面にフッ素系材料等の剥離剤を塗工して、離型層を形成したものが使用される。

【 0 0 4 9 】

離型フィルムA上へのシリコーン吸着層の塗工方法としては、ロールコーター、グラビアコーター、バーコーター、ナイフコーター、ダイコーター等が適宜使用される。

【 0 0 5 0 】

( 離 型 フィ ル ム B )

離型フィルムBは、離型フィルムAと同様に、シリコーン吸着層の表面の汚れや異物付着を防ぐことや、基材レスシリコーン吸着シートのハンドリングを向上させるために用いられる。樹脂フィルム製の離型フィルムBを離型フィルムA上に積層されたシリコーン吸着層の表面に貼り合わせるによりシリコーン吸着層上に離型フィルムBを積層する。離型フィルムBとしては、ポリエチレンテレフタレートや、ポリエチレン、ポリプロピレン等よりなる剥離性の高い樹脂フィルムよりなり、所望により、表面にフッ素系材料等の剥離剤を塗工したものが使用される。

【 0 0 5 1 】

離型フィルムAとシリコーン吸着層の剥離力と、離型フィルムBとシリコーン吸着層の剥離力は、どちらが大きくても良いが、一方の離型フィルムの離型面とシリコーン吸着層との剥離力と、他方の離型フィルムの離型面とシリコーン吸着層との剥離力のうち、大きい方の剥離力を小さい方の剥離力で割った値は、1.5以上が好ましく、2.5以上がより

10

20

30

40

50

好ましい。剥離力の差は、例えば、離型層の塗工乾燥重量に差をつけることで、達成することができる。

【0052】

大きい方の離型フィルムの剥離力を小さい方の離型フィルムの剥離力で割った値を、1.5以上とすることにより、本発明の基材レスシリコーン吸着シートの使用時に、剥離力の小さい側の離型フィルムをシリコーン吸着層から剥離させても、もう一方の離型フィルムがシリコーン吸着層から剥離したり、浮き上がったたりすることがない。

【0053】

離型フィルムの厚みは、通常10～200 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、25～100 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。10 $\mu\text{m}$ 未満では薄すぎて加工時の取り扱い性が悪くなり、200 $\mu\text{m}$ を超えると、厚すぎて硬くなり加工時の取り扱い性が悪くなる。また、シリコーン吸着層との剥離力が小さい方の離型フィルムの厚みは、剥離力が大きい側の離型フィルムよりも薄くすることが好ましい。シリコーン吸着層との剥離力が小さい方の離型フィルムは、先に剥離させるため、もう一方よりも剥離し易いことが好ましく、もう一方よりも薄くすることにより、さらに剥離し易くすることができる。

10

【実施例】

【0054】

本発明を、以下の実施例、比較例を用いて、更に具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。なお、各実施例中の「部」は特に断ることのない限り、重量部を示したものである。

20

【0055】

(離型フィルムA)

厚み50 $\mu\text{m}$ の二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、フロロシリコーン系剥離剤を、乾燥重量が0.03 $\text{g}/\text{m}^2$ となるようグラビアコーターで塗工し、熱風乾燥して離型層を形成した離型フィルムAを作製した。

【0056】

(シリコーン吸着層の形成)

表1に示す実施例1～5、比較例1～4の成分の各シリコーン吸着層塗工液を、乾燥後膜厚が100 $\mu\text{m}$ になるように離型フィルムAの離型層上に塗工し、150、100秒間加熱して塗工液を架橋させてシリコーン吸着層を形成し、実施例1～5、比較例1～4のシリコーン吸着層を得た。また、表1に示す比較例5、6成分の各シリコーン吸着層塗工液を、乾燥後膜厚が100 $\mu\text{m}$ になるように、離型層を形成していない厚み50 $\mu\text{m}$ の二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に塗工し、150、100秒間加熱して塗工液を架橋させてシリコーン吸着層を形成し、比較例5、6のシリコーン吸着層を得た。

30

【0057】

(離型フィルムB)

厚み38 $\mu\text{m}$ の二軸延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムの片面にフロロシリコーン系剥離剤を、乾燥重量が0.20 $\text{g}/\text{m}^2$ となるようグラビアコーターで塗工し、熱風乾燥して離型層を形成した離型フィルムBを作製した。離型フィルムA、及び離型層を形成していないポリエチレンテレフタレートフィルム上に積層されたシリコーン吸着層に、離型フィルムBの離型層面を圧着させた後、室温にて24時間エージングして、両面に離型フィルムが貼り付けられた実施例1～5、比較例1～6の基材レスシリコーン吸着シートを得た。

40

【0058】

(離型フィルムの剥離力)

実施例1～5、比較例1～6の基材レスシリコーン吸着シートを幅25 $\text{mm}$ に切断した後、各基材レスシリコーン吸着シートの離型フィルムA、又は離型層を形成していないポリエチレンテレフタレートフィルム側を両面粘着テープ(日東電工製「No.500」)にて平面上に貼り付けた。この状態で、室温25の環境下で、引張り試験機を用いて、離

50

型フィルム B をシリコーン吸着層から、 $180^\circ$  の剥離角度、剥離速度： $1, 200 \text{ mm/min}$  で剥離し、離型フィルム B の剥離力 ( $\text{mN}/25 \text{ mm}$ ) を測定した。測定結果を表 1 (項目 b) に示す。比較例 5、6 の基材レスシリコーン吸着シートは、剥離力測定中にシリコーン吸着層が離型フィルム A から浮き上がり、正確な値が測定できなかったので、表 1 には測定不能と記載した。次に、離型フィルム B の剥離力測定に使用した実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 の基材レスシリコーン吸着シートの離型フィルム B を剥離したことで露出したシリコーン吸着層を平面上に貼り付け、離型フィルム B の剥離力と同様の方法で、離型フィルム A の剥離力を測定した。その結果を表 1 (項目 a) に示す。シリコーン吸着層の平面上への貼り付けには、両面粘着テープ (日東電工製「No. 500」) にシリコーン粘着テープを貼り合せたものを使用した。すなわち、シリコーン粘着テープの粘着面が露出するように、シリコーン粘着テープを両面粘着テープ (日東電工製「No. 500」) にて、平面上に貼付け、露出したシリコーン粘着テープの粘着面にシリコーン吸着層を貼り付けた。

10

#### 【0059】

(ソーダ石灰ガラスに対するシリコーン吸着層の吸着力評価)

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 の基材レスシリコーン吸着シートを幅  $25 \text{ mm}$  に切断した後、離型フィルム B を剥離したシリコーン吸着層を幅  $25 \text{ mm}$ 、厚さ  $50 \mu\text{m}$  の透明 PET フィルムに貼り付けた。次に、各実施例、各比較例の基材レスシリコーン吸着シートから離型フィルム A を剥離し、離型フィルム A を剥離したことで露出したシリコーン吸着層を厚み  $3 \text{ mm}$  のソーダ石灰ガラス板に  $2 \text{ Kg}$  のゴムローラーを 2 往復させる方式で圧着し、圧着後室温で  $30$  分放置した。基材レスシリコーン吸着シートのソーダ石灰ガラス板への圧着に際しては、基材レスシリコーン吸着シートの端部がソーダ石灰ガラス板の端部より、約  $30 \text{ mm}$  飛び出すようにし、これを次に実施するシリコーン吸着層の吸着力評価でのつまみとして利用した。

20

#### 【0060】

室温  $25$  の環境下で、引張り試験機を用いて、厚さ  $50 \mu\text{m}$  の PET フィルムが貼り付けられたシリコーン吸着層を、ソーダ石灰ガラスから、前記つまみを利用して、 $180^\circ$  の剥離角度、剥離速度： $1, 200 \text{ mm/min}$  で剥離し、シリコーン吸着層の吸着力 ( $\text{mN}/25 \text{ mm}$ ) を測定した。測定結果を表 1 (項目 c) に示す。

#### 【0061】

(UV 照射後の透明性評価)

前記シリコーン吸着層の吸着力評価と同様に、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4 の基材レスシリコーン吸着シートを幅  $25 \text{ mm}$  に切断した後、離型フィルム B を剥離したシリコーン吸着層を幅  $25 \text{ mm}$ 、厚さ  $50 \mu\text{m}$  の透明 PET フィルムに貼り付けた。次に、各実施例、各比較例の基材レスシリコーン吸着シートから離型フィルム A を剥離し、離型フィルム A を剥離したことで露出したシリコーン吸着層を厚み  $3 \text{ mm}$  のソーダ石灰ガラス板に  $2 \text{ Kg}$  のゴムローラーを 2 往復させる方式で圧着し、圧着後室温で  $30$  分放置した。シリコーン吸着層で PET フィルムを貼り合せたソーダ石灰ガラスに、コンペア式 UV 照射装置 (GS 製 CS 30) にて  $200 \text{ mJ/cm}^2$  の積算光量の UV 光を照射して、シリコーン吸着層をさらに硬化した。UV 光の照射については、透明 PET フィルム側から照射した。基材レスシリコーン吸着シートのソーダ石灰ガラス板への圧着に際しては、基材レスシリコーン吸着シートの端部がソーダ石灰ガラス板の端部より、約  $30 \text{ mm}$  飛び出すようにし、これを次に実施するシリコーン吸着層の吸着力評価でのつまみとして利用した。UV 照射後の各実施例、比較例のソーダ石灰ガラス、シリコーン吸着層、及び、厚さ  $50 \mu\text{m}$  の PET フィルムの 3 層が積層された部分を、JIS K 7105 に準じ、積分球式濁度計 (日本電色工業株式会社製、NDH 2000) にて全光線透過率を測定し、下記の基準により透明性を評価した。

40

：全光線透過率が  $90\%$  以上である。

：全光線透過率が  $80 \sim 89\%$  である。

x：全光線透過率が  $80$  未満である。

50

評価結果を表 1 (項目 f) に示す。

【 0 0 6 2 】

(ソーダ石灰ガラスに対する UV 照射後のシリコーン吸着層の吸着力評価)

室温 25 の環境下で、引張り試験機を用いて、UV 照射後の透明性評価に使用した厚さ 50  $\mu\text{m}$  の PET フィルムが貼り付けられたシリコーン吸着層を、ソーダ石灰ガラスから、前記つまみを利用して、180°の剥離角度、剥離速度：1, 200 mm/min で剥離し、シリコーン吸着層の吸着力 (mN / 25 mm) を測定した。測定結果を表 1 (項目 d) に示す。

また、UV 照射によるシリコーン吸着層の吸着力の上昇を、下記の基準により評価した。評価結果を表 1 (項目 e) に示す。

- ： UV 照射により、吸着力が 1.6 倍以上に上昇した。
- ： UV 照射による吸着力の上昇が、1.1 倍以上から 1.6 倍未満であった。
- ×： UV 照射による吸着力の上昇が、1.1 倍未満であった。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

項目	材料名	固形分比率 (%)	重量平均分子量 (Mw)	含有量(重量部)											
				実施例						比較例					
				1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	
シリコーン成分 (付加反応型 液体シリコーン 組成物)	1分子中に2個以上のアルキル基を有するジオルガノポリシロキサン・オルガノハイドロジェンポリシロキサン	100	1240	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35	66.35
	反応性MQレジン	100	6610	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76	2.76
シリコーン吸着層 塗工液	1分子中に2個以上のアルキル基を有するジオルガノポリシロキサン・非反応性MQレジン	100	-	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	α-セトロキノン系分子内開裂型光重合開始剤	100	-	0.21											
ラジカル系光 重合開始剤	α-ヒドロキシフェニルケトン系分子内開裂型光重合開始剤・ベンゾフェノン系分子内水素引き抜き型光重合開始剤	100	-	0.71	1.43	2.17									
	ベンゾフェノン系分子内水素引き抜き型光重合開始剤	100	-				3.68								6.09
溶剤	α-アミノケトン系分子内開裂型光重合開始剤 (N原子・S原子含有)	100	-								0.71				
	アシルフォスフィンオキサイド系分子内開裂型光重合開始剤 (P原子含有)	100	-												
白金触媒	トルエン	0	-	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
合計	GAT PL-56	100	-	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	光重合開始剤固形分含有率(重量%)			80.20	80.70	81.42	82.16	83.67	79.99	85.08	80.70	80.70	80.70	79.99	86.08
離型フィルムA	離型フィルムAの剝離力 (mN/25mm) : 項目a			0.30	1.00	2.00	3.00	5.00	0.00	8.00	1.00	1.00	1.00	0.00	8.00
	離型フィルムBの剝離力 (mN/25mm) : 項目b			9.3	8.3	8.3	8.2	8.4	7.5	8.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
評価結果	対ソナーダ石灰ガラス			4.0	3.5	3.5	3.6	3.3	3.0	3.3	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	透明性 : 項目f			59.3	40.6	43.0	42.3	35.0	26.2	38.0	43.6	43.6	43.6	43.6	43.6
評価結果	UV照射前 : 項目c			69.7	57.6	68.8	72.5	67.6	25.8	73.2	41.3	41.3	41.3	41.3	41.3
	UV照射後の吸着力上昇 : 項目e			○	○	◎	◎	◎	×	◎	×	×	×	×	×
評価結果	UV照射後の吸着力上昇 : 項目e			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	測定不能			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評価結果	測定不能			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	測定不能			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
C 0 9 J 183/06 (2006.01) C 0 9 J 183/06

Fターム(参考) 4J040 EK061 EK091 GA02 GA05 HB19 JA09 JB08 JB09 KA13 LA06  
MA05 MB05 NA05 NA17 PA23 PA32 PA42