

(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
2022年9月9日(09.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/186137 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/20 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C08G 77/388 (2006.01) C09J 183/07 (2006.01)
C09J 11/02 (2006.01) C08G 18/61 (2006.01)
C08L 83/07 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)

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, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/008290

(22) 国際出願日: 2022年2月28日(28.02.2022)

(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 2021-034958 2021年3月5日(05.03.2021) JP

(71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 横内 優来 (YOKOUCHI Yuki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 飯村 智浩 (IIMURA Tomohiro); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 大川 直 (OKAWA Tadashi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP).

(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).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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,

(54) Title: CO-MODIFIED ORGANOPOLYSILOXANE AND CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 共変性オルガノポリシロキサンおよびそれを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide: an organopolysiloxane compound serving as a starting material for an organopolysiloxane adhesive that has sufficient adhesion as required at a provisional fixing or other step, and is easily peelable from a substrate at a subsequent step; an organopolysiloxane adhesive composition including the same; and a method for using the same. [Solution] A chain co-modified organopolysiloxane containing: a functional group (R^A) that contains a specific meth(acryl) group; and a functional group (R^{OH}) that contains an alcoholic hydroxyl group, wherein the R^A content is in the range of 0.10-10.0 mol% relative to all silicon-atom-bonded functional groups in each molecule, and per 1 mol of R^A , the average amount of R^{OH} is in the range of 0.1-1.0 mol. A use of said co-modified organopolysiloxane.

(57) 要約: [課題] 仮固定等の工程において必要十分な粘着力を有し、その後工程では、容易に基材から剥離可能なオルガノポリシロキサン粘着剤の原料となるオルガノポリシロキサン化合物、それを含んでなるオルガノポリシロキサン粘着剤組成物およびその使用方法を提供する。[解決手段] 特定の(メタ)アクリル基を含有する官能基(R^A)、および、アルコール性水酸基を含有する官能基(R^{OH})を含有し、 R^A の含有量が、分子内の全てのケイ素原子結合官能基に対して、0.10~10.0モル%の範囲内であり、かつ、 R^A 1モルあたり、 R^{OH} を、その平均物質量が0.1~1.0モルとなる範囲で含有する、鎖状の共変性オルガノポリシロキサンおよびその使用。

WO 2022/186137 A1

明 細 書

発明の名称：

共変性オルガノポリシロキサンおよびそれを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定の比率で（メタ）アクリル官能基とアルコール性水酸基含有基を分子内に併有し、加熱硬化性および光硬化性を併有することを特徴とする鎖状の共変性オルガノポリシロキサン、それを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物、オルガノポリシロキサン粘着剤組成物、および加熱硬化反応の後に光硬化反応を行うことにより、光硬化反応の前後で粘着剤の基材に対する粘着力を減少させることを特徴とするオルガノポリシロキサン粘着剤組成物の使用方法に関する。なお、本発明において、粘着剤には、いわゆる感圧接着剤（＝PSA）が含まれる。

背景技術

[0002] オルガノポリシロキサン粘着剤組成物は、アクリル系やゴム系の感圧接着剤組成物と比較して、電気絶縁性、耐熱性、耐寒性、各種被着体に対する粘着性、必要に応じて透明性に優れるため、半導体ウェハ、スマートフォンやタブレット型PCなどの電子・電気デバイスやディスプレイ等の表示装置の製造時に広く利用されている。特に、近年、半導体ウェハの加工、電子・電気デバイスやディスプレイの組み立て工程において、比較的弱い接着力で部材や保護フィルムを仮固定し、工程の進行に応じて接着剤から仮固定した部材等を剥離して工程を進めるため、従来のオルガノポリシロキサン粘着剤組成物に比べて、微粘着性の粘着剤を形成する組成物が求められている。

[0003] 特に、近年、半導体ウェハの加工等において、その裏面を研削する工程を経て、そのダイシング／ピックアップ／マウント工程において、フィルムからなる基材上に粘着剤が塗布されてなる粘着シートが用いられているが、これらの工程においては粘着力が必要とされる場面と、易剥離性が求められる場

面が分かれている。すなわち、これらの工程のうち、半導体ウェハの裏面研削工程においては、半導体ウェハのパターン面を保護するために、粘着シートは剥がれることなく十分に半導体ウェハに接着していることが要求される。また、研削後は、半導体ウェハより容易に剥離できることが要求される。同様に、半導体ウェハのダイシング工程においては、切断分離した素子小片が粘着シートから剥がれ落ちないように高粘着性が要求される。一方、ピックアップ工程においては、切断分離した素子小片が粘着シートから容易に剥離されなくてはならない。すなわち、粘着シートには低粘着性が要求される。

[0004] しかしながら、固定や保護を目的とする粘着力と、部材の易剥離性はトレードオフの関係にあり、微粘着性の粘着剤を使用すると、仮固定等で粘着力が求められる工程においては粘着力が不十分で工程不良の原因となる場合がある。他方、粘着力が高い場合、後工程における剥離が困難になったり、凝集層の破壊による糊残りによる工程不良の問題を生じたりする場合がある。このため、仮固定等の工程において必要十分な粘着力を有し、かつ、その後工程では、極めて容易に基材から剥離可能な粘着剤が求められている。

[0005] 他方、フィルム材料、電極材料などの分野において、(メタ)アクリル官能基を有するオルガノポリシロキサン化合物(=シリコーンメタクリレート)が使用されることがある(例えば、特許文献1および特許文献2)。また、室温硬化性シリコーンゴムや紙用のコーティング剤等の硬化性組成物の原料として、(メタ)アクリル官能基およびその他の反応性官能基を備えてもよい共変性オルガノポリシロキサン化合物を使用することが提案されている(例えば、特許文献3および特許文献4)。さらに、特許文献5には、(メタ)アクリル官能基およびカルビノール変性基を有する鎖状オルガノポリシロキサン化合物を含む剥離コーティング剤が開示されている。

[0006] しかしながら、上記の文献には、一定の比率で(メタ)アクリル官能基およびその他の縮合反応性官能基を備え、粘着剤の原料として塗工可能な粘度を与える鎖状(直鎖状および分岐鎖状)の分子構造を有するオルガノポリシロ

キサン化合物、および、このような複数の硬化反応性官能基を備えた共変性オルガノポリシロキサン化合物を、ウレタン材料の硬化に使用されるイソシアネート系の硬化反応機構において使用すること、これらを含む粘着剤組成物およびその硬化に関する特徴（特に二段階の硬化性や粘着力の変化）については何ら記載も示唆もされていない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2017-206626号公報
特許文献2：特開2017-202023号公報
特許文献3：中華人民共和国公開特許107955579号公報
特許文献4：仏国公開特許2729406号公報
特許文献5：国際公開特許WO2020/230723号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は上記課題を解決すべくなされたものであり、仮固定等の工程において必要十分な粘着力を有し、かつ、その後工程では、極めて容易に基材から剥離可能なオルガノポリシロキサン粘着剤の原料となるオルガノポリシロキサン化合物を提供することを目的とする。さらに、本発明は、当該オルガノポリシロキサン化合物を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物、それを含んでなるオルガノポリシロキサン粘着剤組成物およびオルガノポリシロキサン粘着剤組成物の使用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

- [0009] 本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の課題は、分子中に、特定の含有量で、アクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基、および、アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基を含有する、鎖状の共変性オルガノポリシロキサンにより達成されうる。また、本発明の課題は、前記の

共変性オルガノポリシロキサンを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびオルガノポリシロキサン粘着剤組成物により達成されうる。

[0010] 本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、加熱硬化性および光硬化性を併有するため、当該共変性オルガノポリシロキサンを含む半硬化物である粘着剤層を加熱硬化反応により形成させ、その後に光硬化反応を行って完全に硬化することにより、光硬化反応の前後で粘着剤層の基材に対する粘着力が顕著に減少する。これにより、本発明に係る粘着剤層は、加熱硬化後には必要十分な粘着力を有し、かつ、その後に高エネルギー線を照射して光硬化させることで、粘着力を減少させ、易剥離性を実現可能である。

発明の効果

[0011] 本発明により、加熱硬化性および光硬化性を併有する、鎖状の共変性オルガノポリシロキサンであって、加熱硬化後の半硬化物が必要十分な粘着力を有し、かつ、光硬化反応後の硬化物は、極めて容易に基材から剥離可能なオルガノポリシロキサン粘着剤の原料となるオルガノポリシロキサン化合物を提供することができる。さらに、本発明は、当該オルガノポリシロキサン化合物を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することができ、特に、光硬化反応の前後で粘着剤層の基材に対する粘着力が顕著に減少し、易剥離性を実現できるオルガノポリシロキサン粘着剤組成物およびその使用方法を提供することができる。

[0012] 特に、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、塗工可能な粘度を有し、硬化性に優れ、硬化反応により、基材に対する良好な密着性を有し、透明性に優れた硬化物（特に、硬化物フィルム）を与えることができる。さらに、本発明により、光硬化反応の前後で粘着力が変化するシリコーン系の粘着剤層／密着層を実現することができ、広汎な用途における保護部材としての使用およびそれらを備えた機器または装置を含む製造方法および保護方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] [(A) 共変性オルガノポリシロキサン]

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、鎖状のポリシロキサン分子であり、直鎖状であっても、一部に分岐を有する分岐鎖状構造であってもよい。このような共変性オルガノポリシロキサンは、分子鎖末端に $R_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（M単位）を有し、その主鎖が本質的に $R_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（D単位）により構成され、主鎖の一部に分岐構造を与える $RSiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）および／または $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位（Q単位）を有してもよく、本発明の技術的効果を損なわない範囲であれば、シロキサン単位間の一部にシリアルキレン結合等の2価の連結基を有してもよい。上記のRは各々独立に一価の有機基であり、全てのRのうち、少なくとも一つは後述するアクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基（ R^A ）、であり、少なくとも一つはアルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）である。なお、架橋反応性の見地から、共変性オルガノポリシロキサンを構成する全てのシロキサン単位中のRのうち、少なくとも2つがケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）であることが好ましい。

[0014] 好適には、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、分子鎖末端を除くすべてのシロキサン単位の90モル%以上がD単位であり、95～100モル%がD単位である、直鎖状または分岐鎖状のポリシロキサン構造を有するものであり、直鎖状の共変性オルガノポリシロキサンであることが特に好ましい。なお、直鎖状のポリシロキサン構造とは、両末端のM単位および主鎖を構成するD単位のみから構成されるものである。

[0015] 本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、そのシロキサン重合度において特に制限されるものではないが、これを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物に塗工可能な粘度を与える見地からシロキサン重合度が10～10,000の範囲であることが好ましく、25～2,000の範囲であることがより好ましい。前記のT単位およびQ単位を多く含む樹脂状オルガノポリシロキサンおよび高重合度のオルガノポリシロキサンを使用した場合、硬化性組成物の塗工が困難となる場合がある。

[0016] このような共変性オルガノポリシロキサンは、上記のシロキサン単位により、

$$\text{式： } M_{(2+m+2p)} D_n T_m Q_p$$

により表される。式中、 n は正の数であり、 n 、 m は0または正の数であり、シロキサン単位の総数（すなわち、シロキサン重合度）である「 $2+m+2p+n+m+p$ 」は10～10,000の範囲の数であり、末端のM単位を除く全てのシロキサン単位の少なくとも90モル%はD単位である。なお、直鎖状のポリシロキサン構造の場合、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは MD_nM と表され、 $n+2$ は、10～10,000の範囲の数となる。

[0017] 本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、その分子内に、アクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基（ R^A ）、および、アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）を特定量、含有することを特徴とする。ここで、ケイ素原子結合官能基（ R^A ）は、光ラジカル重合開始剤の存在下、高エネルギー線の照射により光硬化性を示す官能基であり、ケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）は、縮合反応触媒の存在下、加熱硬化性を示す官能基である。本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、同一分子内に加熱硬化性および光硬化性のケイ素原子結合官能基を併有するため、加熱硬化反応後の半硬化物からなる粘着層は高い初期接着力を有し、かつ、同半硬化物に高エネルギー線を照射することで、粘着力が大きく減少し、易剥離性を実現することができる。

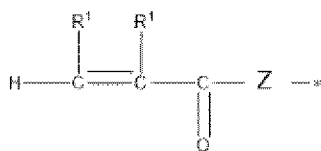
[0018] 高エネルギー線の照射によって易剥離性の硬化物へと粘着特性が変化する性質を実現するため、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、ポリシロキサンを構成するケイ素原子に結合する全ての官能基（前記の各シロキサン単位中のすべてのR）に対して、アクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基（ R^A ）を0.10～10.0モル%の範囲の範囲、好ましくは、0.20～5.0モル%の範囲、より好ましくは、0.30～5.0モル%の範囲で含むことが必要である。さらに、加熱硬化反応により

、初期接着力に優れた半硬化物を与える見地から、分子内に、前記のアクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基（ R^A ）1モルあたり、アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）を、その平均物質量が0.1～1.0モルとなる範囲、好ましくは0.2～1.0モルとなる範囲で含むことが必要である。光硬化性のケイ素原子結合官能基（ R^A ）の含有量が前記下限未満では、十分に光硬化反応が進行せず、易剥離性の硬化物へと粘着特性が変化しない場合があり、同含有量が前記上限を超えると、副反応や着色の問題が生じる場合がある。また、加熱硬化性（縮合反応性）のケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）の含有量が前記下限未満では、初期接着特性が実現できない場合があり、逆に同含有量が前記上限を超えると、水酸基が過剰となって、易剥離性の硬化物へと粘着特性が変化しない場合がある。なお、架橋反応性の見地から、ポリシロキサンを構成するケイ素原子に結合する全ての官能基（前記の各シロキサン単位中のすべてのR）のうち、少なくとも2つがケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）であることが好ましい。

[0019] ここで、アクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基（ R^A ）は、

一般式（1）：

[化1]



により表される。式中、 R^1 は互いに独立して水素原子、メチル基、またはフェニル基であり、アクリル基またはメタクリル基部分を形成するため、水素原子またはメチル基であることが好ましい。Zは*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する、ヘテロ原子を含んでもよい二価の有機基であり、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を含んでもよい二価の有機基であってよい。

[0020] 具体的には、Zは、

炭素原子数2～22のアルキレン基、

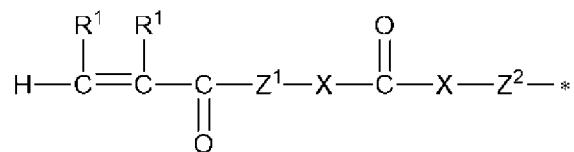
—R³—C(=O)—O—R⁴—で示される2価の有機基 {式中、R³は炭素原子数2～22のアルキレン基であり、R⁴はエチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基又はヘキシレン基から選択される基である}、および

—Z¹—X—C(=O)—X—Z²—で示される2価の有機基 {式中、Z¹は—O(CH₂)_k—(kは0～3の範囲の数)を表し、Xは酸素原子、窒素原子、または硫黄原子をあらわす。Z²は*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する—[(CH₂)₂O]_m(CH₂)_n—(mは0～3の範囲の数、nは3～10の範囲の数)で表される2価の有機基である}

から選ばれる基であることが好ましい。

[0021] 特に好適には、ケイ素原子結合官能基(R^A)は、一般式(1-1)：

[化2]



で表される。式中、R¹は互いに独立して水素原子、メチル基、またはフェニル基を表し、水素原子またはメチル基が好ましい。Z¹は—O(CH₂)_k—(kは0～3の範囲の数)を表し、kは1または2であることが好ましい。Xは酸素原子、窒素原子、または硫黄原子であり、Z¹と結合するXが窒素原子であり、Z²と結合するXが酸素原子であることが好ましい。Z²は*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する—[(CH₂)₂O]_m(CH₂)_n—(mは0～3の範囲の数、nは3～10の範囲の数)で表される2価の有機基であり、mが1であり、nが3であるものが実用上好ましい。

なお、一般式(1-1)で表されるケイ素原子結合官能基(R^A)は、カルビノール変性基等、アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基(R^{OH})と、ラジカル反応性炭素—炭素二重結合を有するイソシアネート化合物とを縮合反応触媒の存在下、反応させることで分子内に導入

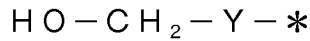
することができる。また、同反応は、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）等の重合禁止剤の存在下で行ってよく、かつ好ましい。

[0022] ここで、ケイ素原子結合官能基（ R^A ）を与えるラジカル反応性炭素-炭素二重結合を有するイソシアネート化合物は、特に限定されないが、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート又は2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの少なくとも何れかであることが好ましい。前記イソシアネート化合物としては、例えば、メタクリロイルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、*m*-イソプロピル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。これらは、昭和電工社製の商品名「カレンズMOI」、「カレンズAOI」、「カレンズBEI」、「カレンズMOI-EG」等として市販されている。

[0023] アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）は、 $-CH_2-OH$ で表されるアルコール性水酸基部分を1個以上含む有機基であり、当該水酸基に由来する縮合反応性および加熱硬化性を付与する成分である。架橋反応性の見地から、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、分子内に少なくとも2個のケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）を含むことが好ましい。なお、上記の通り、ケイ素原子結合官能基（ R^A ）は、ケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）から誘導できるため、カルビノール変性基等の R^{OH} を有する共変性オルガノポリシロキサンの前駆体に対して、 R^{OH} の含有量に対し、特定の物質質量比でイソシアネート化合物を反応させることで、容易に分子内の R^A および R^{OH} の物質質量比を制御して、共変性オルガノポリシロキサンの分子設計を行い得る。

[0024] ケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）は、カルビノール変性基、ポリエーテル変性基、グリコール変性基およびグリセリン変性基から選ばれる1種類以上のケイ素原子結合官能基であることが好ましく、カルビノール変性基が特に好ましい。

[0025] 好ましくは、上記の官能基 R^{OH} は、下記一般式（2）：



で表される、ケイ素原子結合カルビノール変性基が例示できる。式中、Yは*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含んでもよい二価の有機基であり、 $-\text{CH}_2\text{O}-[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_m(\text{CH}_2)_n-$ (mは0~3の範囲の数、nは3~10の範囲の数) 等の二価の有機基が実用上好ましい。

[0026] 特に好ましくは、下記一般式(2-1) :



で表される、ケイ素原子結合カルビノール変性基が例示できる。式中、Y₁は各々独立に炭素原子数1~20のアルキレン基であり、右端のY₁は、*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する。実用上、Y₁は、メチレン機、エチレン基、ブチレン基等の炭素原子数1~6のアルキレン基であることが好ましい。

[0027] 本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンにおいて、上記のケイ素原子結合官能基(R^A)およびケイ素原子結合官能基(R^{OH})は、鎖状シロキサンの分子鎖末端のケイ素原子に結合してもよく、ポリシロキサン主鎖上のケイ素原子に結合する側鎖変性基であってもよい。また、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは単独であってもよく、シロキサン重合度、前記のR^AおよびR^{OH}による変性率、主鎖構造または末端構造の異なる、2種類以上の共変性オルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。

[0028] 本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンにおいて、上記のケイ素原子結合官能基(R^A)およびケイ素原子結合官能基(R^{OH})以外の有機基(以下、「その他の有機基」ということがある)は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基; 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; クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基などを含んでも良い。工業的見地から、特に、メチル基を含むことが好ましい。一方、特

に高温下における硬化物の伸びおよび基材に対する密着性と透明性、特に、ヘイズ値を低減する見地から、(A)成分中のその他の有機基としてメチル基が好適であり、かつ、アリール基またはアラルキル基の含有量が、ケイ素原子に結合した基全体に対して0.1モル%満、特には、0.0モル%であって、実質的にアリール基またはアラルキル基を含まないことが好ましい。

[0029] [(A) 共変性オルガノポリシロキサンの使用]

本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは、縮合反応による加熱硬化性と、高エネルギー線の照射による光硬化性を併有することから、複数の硬化機構または二段階以上の硬化ステップを経て硬化する、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の原料として好適である。また、本発明に係る共変性オルガノポリシロキサンは塗工可能な粘度を有し、加熱硬化反応により得られた半硬化物は基材に対する初期の粘着力に優れ、かつ、その基材に対する粘着力が、高エネルギー線の照射に伴って、未反応のケイ素原子結合官能基(R^A)が光硬化反応により易剥離性の硬化層を形成し、粘着力が大きく減少することから、高エネルギー線の照射をトリガーとする粘着力変化により特徴づけられるオルガノポリシロキサン粘着剤組成物、粘着剤層の原料として特に有用である。

[0030] [硬化性オルガノポリシロキサン組成物]

本発明に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、上記の(A)共変性オルガノポリシロキサンを含み、縮合反応による加熱硬化性と、高エネルギー線の照射による光硬化性を併有する。

[0031] より具体的には、本発明に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、

- (A) 本発明に係る共変性オルガノポリシロキサン、
 - (B) 分子内にイソシアネート基を少なくとも2個含有する有機化合物、
 - (C) 縮合反応触媒、および
 - (D) 光ラジカル重合開始剤
- を含有し、任意で、さらに、
- (E) 2官能の両末端カルビノール変性オルガノポリシロキサン、

(F) 任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサン、および
(G) 有機溶剤
を含有するものであって良い。以下、(B) ~ (G) 成分について説明する。
。

[0032] [(B) 分子内にイソシアネート基を少なくとも2個含有する有機化合物]
(B) 成分は、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の架橋剤として機能する成分であり、(A) 成分中のカルビノール変性基等のケイ素原子結合官能基 (R^{OH}) と (C) 縮合反応触媒の存在下で反応し、半硬化物である粘着剤層を形成することができる。当該粘着剤層は、基材に対する初期粘着力に優れる一方、未反応の光硬化性のケイ素原子結合官能基 (R^A) を含むため、高エネルギー線の照射をトリガーとする二段階硬化により粘着力が大きく減少し、易剥離性を呈する。

[0033] (B) 成分は、一分子中に2以上、好ましくは3以上のイソシアネート基を有する有機化合物であり、例えば、脂肪族ポリイソシアネート類、脂環族ポリイソシアネート類、芳香族ポリイソシアネート類等が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 脂肪族ポリイソシアネート類としては、例えば、1, 2-エチレンジイソシアネート; 1, 2-テトラメチレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート等のテトラメチレンジイソシアネート; 1, 2-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 5-ヘキサメチレンジイソシアネート等のヘキサメチレンジイソシアネート; 2-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、3-メチル-1, 5-ペンタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0035] 脂環族ポリイソシアネート類としては、例えば、イソホロンジイソシアネート; 1, 2-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシルジ

イソシアネート、1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート等のシクロヘキシルジイソシアネート；1, 2-シクロペンチルジイソシアネート、1, 3-シクロペンチルジイソシアネート等のシクロペンチルジイソシアネート；水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0036] 芳香族ポリイソシアネート類としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 4-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレン-1, 3-ジイソシアネート等が挙げられる。

[0037] (B) 成分として、旭化成ケミカルズ社製の商品名「デュラネートTPA-100」、日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートL」、同「コロネートHL」、同「コロネートHK」、同「コロネートHX」、同「コロネート2096」等の市販品を用いてもよく、かつ、好ましい。

[0038] (B) 成分の使用量は、所望とする粘着力及び硬化特性に応じて適宜選択しうるものであるが、本発明の課題である初期粘着力および高エネルギー線の照射をトリガーとする易剥離性の見地から、前記の(A)成分である共変性オルガノポリシロキサン 100質量部に対し、0.1~10.0質量部の範囲であってよく、0.1~5.0質量部の範囲が好ましく、0.5~4.

5質量部がより好ましく、1.0～3.5質量部の範囲が特に好ましい。(B)成分の使用量が前記下限未満では架橋剤不足となって、組成物の加熱硬化性が不十分となる場合があり、前記上限を超えると、高エネルギー線の照射後の硬化物のべたつきや糊残りの原因となる場合がある。また、好適には、(B)成分中のイソシアネート基(—NCO)に対する組成物(主として、(A)成分および任意の(E)成分に由来する)中のアルコール性水酸基(—OH)の総量の物質質量比{[OH]/[NCO]}が1.0～3.0の範囲であることが特に好ましい。

[0039] [(C)縮合反応触媒]

(C)成分は縮合反応触媒であり、加熱等により(A)成分、任意で(E)成分中のアルコール性水酸基と、(B)成分の縮合反応を促進する成分である。なお、かかる縮合反応触媒は、(A)成分を合成時に、ケイ素原子結合官能基(R^A)をケイ素原子結合官能基(R^{OH})から誘導する際の縮合反応触媒と共通でも異なってもよく、その一部または全部を(A)成分の合成プロセスから組成物に持ち込むものであってもよい。

[0040] このような縮合反応触媒は特に制限されるものではないが、ジメチル錫ジネオデカノエートおよびスタナスオクトエート、ジラウリン酸ジブチルスズ(IV)、塩化第1スズ、塩化第2スズ、テトラ-*n*-ブチルスズ、トリメチルスズヒドロキシド、オクトエ酸スズ、ジエチル2塩化スズ等の錫化合物；テトラ(イソプロポキシ)チタン、テトラ(*n*-ブトキシ)チタン、テトラ(*t*-ブトキシ)チタン、ジ(イソプロポキシ)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ(イソプロポキシ)ビス(メチルアセトアセテート)チタン、チタンテトラアセチルアセトネートおよびジ(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトネート)チタン等のチタン化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリスアセトリアセテート、トリス(*sec*-ブトキシ)アルミニウムなどのアルミニウム化合物；ニッケルビスアセチルアセトネートなどのニッケル化合物；コバルトトリスアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルトなどのコバルト化合物；亜鉛ビスアセチルアセトネートなどの亜鉛化合物

; ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノステアレートなどのジルコニウム化合物；その他の鉛、銅、鉄、カルシウム等の金属のキレート物；テトラメチルブタンジアミン、1，4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデンセン-7、トリエチレンジアミン等の第三級アミン系触媒等が挙げられる。縮合反応触媒は、1種類または2種類以上の混合物であってもよい。

[0041] (C) 成分の使用量は、反応に用いる(A)成分および(B)成分の仕込み量および所望の硬化特性に応じて適宜設計可能であるが、加熱硬化性および初期接着性の実現の見地から、(A)成分100質量部に対して0.01～1000ppmとなる量であり、50～500ppmとなる量が好ましい。

[0042] [(D) 光ラジカル重合開始剤]

(D) 成分は光ラジカル重合開始剤であり、高エネルギー線照射により、(A)成分中のケイ素原子結合官能基(R^A)のアクリル基またはメタクリル基の光硬化反応を促進させる成分である。特に、(D)成分および(A)成分に由来する未反応の官能基(R^A)を含む半硬化物からなる粘着剤層に高エネルギー線を照射することで、当該粘着剤層の基材に対する粘着力が大きく低下し、易剥離性の硬化物を形成する。

[0043] 光ラジカル重合開始剤は、大きく分けて光開裂型と水素引き抜き型のものが知られているが、本発明の組成物に用いる光ラジカル重合開始剤は、当技術分野で公知のものから任意に選択して用いることができ、特に特定のものに限定されない。光ラジカル重合開始剤の例としては、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α ， α' -ジメチルアセトフェノン、2-メチル-2-ヒドロキシプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の α -ケ

トール系化合物；メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)-フェニル]-2-モルホリノプロパン-1等のアセトフェノン系化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール系化合物；2-ナフタレンスルホニルクロリド等の芳香族スルホニルクロリド系化合物；1-フェノン-1, 1-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニル)オキシム等の光活性オキシム系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2, 4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2, 4-ジクロロチオキサソソ、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2, 4-ジイソプロピルチオキサソソ等のチオキサソソ系化合物；カンファークイノン；ハロゲン化ケトン；アシルホスフィノキシド；アシルホスフォナート等が挙げられる。

[0044] (D)成分の使用量は、(A)成分に由来するケイ素原子結合官能基(R^A)の含有量、高エネルギー線の照射をトリガーとする硬化物の所望の粘着力変化および易剥離性に依りて適宜設計可能であるが、(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部となる量が好ましく、0.5~5質量部となる量が特に好ましい。

[0045] [(D')光増感剤]

任意選択により、(D)光ラジカル重合開始剤と組み合わせて(D')光増感剤を用いることもできる。増感剤の使用は、重合反応の光量子効率を高めることができ、光開始剤のみを用いた場合と比べて、より長波長の光を重合反応に利用できるようになるために、組成物のコーティング厚さが比較的厚い場合、又は比較的長波長のLED光源を使用する場合に特に有効であることが知られている。増感剤としては、アントラセン系化合物、フェノチアジ

ン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、クマリン系化合物、ベンジリデンケトン系化合物、(チオ)キサントンあるいは(チオ)キサントン系化合物、例えば、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、スクアリウム系化合物、(チア)ピリリウム系化合物、ポルフィリン系化合物などが知られており、これらに限らず任意の光増感剤を本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物および粘着剤組成物に用いることができる。その使用量は任意であるが、(D)成分に対する(D')の成分の質量比が0~10となる範囲であり、使用する場合には0.01~5となる範囲で選択するのが一般的である。

[0046] [(E) 2官能の両末端カルビノール変性オルガノポリシロキサン]

本発明に係る組成物は、(A)~(D)成分に加えて、(E) 2官能の両末端カルビノール変性オルガノポリシロキサンを添加することができる。なお、(E)成分の範囲からは、(A)成分と重複するものは除外され、好適には、(E)成分は、分子鎖の両末端のみに合計2つのカルビノール変性基を有し、その他の硬化反応性官能基を有しない、ジメチルポリシロキサンであることが好ましい。

[0047] このような(E)成分は、シロキサン分子の両末端に縮合反応性のカルビノール変性基を有するため、鎖長延長剤として、硬化物または半硬化物の架橋構造に組み込まれ、硬化物に適度な柔軟性と伸びを付与することができる。また、(E)成分の使用により、硬化物の粘着性、架橋密度を調整することができ、その初期接着性や硬さを調整可能である。

[0048] (E)成分は、シロキサン分子鎖の両末端にケイ素原子に結合したカルビノール変性基を有し、前記のケイ素原子結合官能基(R^{OH})として例示したカルビノール変性基と同様の基が例示され、かつ、好適である。(E)成分は、シロキサン分子鎖の両末端にカルビノール変性基を有する限り、その構造および製造方法において制限されるものではないが、分子内に不飽和基(炭素炭素二重結合)とカルビノール官能基を持つ化合物と分子鎖末端にケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノハイロジェンシロキサンとを、ヒド

ロシリル化反応させることにより合成することが容易かつ一般的である。

[0049] (E) 成分は、好適には、 $R^{car} (CH_3)_2 SiO_{1/2}$ (式中、 R^{car} はカルビノール変性基) 表されるオルガノジメチルシロキシ基を分子鎖の両末端を有する、ポリジメチルシロキサンでありあり、そのシロキサン重合度は5~1,000の範囲、10~500の範囲または50~400の範囲であることが好ましい。両末端のみにカルビノール変性基を有するジメチルポリシロキサンである

(E) 成分は、鎖長延長剤として、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の塗工に必要な粘度、硬化物または半硬化物の粘着性、硬さ、架橋密度等を調整する成分として、特に有用である。

[0050] (E) 成分は、任意成分であるため、(A) 成分100質量部に対して0.0~20質量部となる量で配合してよく、0.0~10質量部となる量であってよく、0.5~10質量部となる量が好ましく、1.0~7.5質量部となる範囲が特に好ましい。

[0051] [(F) 任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサン]
本発明に係る組成物には、さらに、任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサンを添加してもよい。かかる(F) 成分は、(A) ~ (D)、任意の(E) 成分による架橋反応には関与しないが、当該成分を使用することで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の塗工に必要な粘度、硬化物または半硬化物の粘着性、硬さ、架橋密度等を調整することができるほか、硬化物の剥離特性等を改善することができる場合がある。

[0052] ここで、(F) 成分の範囲からは、上記の(A) 成分および(E) 成分は明示的に除かれ、好適な(F) 成分はメチル基の一部が炭素原子数2~20のアルケニル基で置換されていてもよい、環状、直鎖状、分岐鎖状、樹脂状および生ゴム状のポリジメチルシロキサンである。そのシロキサン重合度や粘度範囲は特に限定されないが、25℃における粘度が1.5~1,000,000 mPa·sの範囲であってよく、25℃において100,000 mPa·s以上の粘度を有する液状のポリジメチルシロキサンか、JIS K6249に規定される方法に準じて測定された可塑性(25℃、4.2gの球状

試料に1kgfの荷重を3分間かけたときの厚さを1/100mmまで読み、この数値を100倍したもの)が50~200の範囲にある生ゴム状のポリジメチルシロキサンであってよい。また、(F)成分中の成分中のアルケニル基中のビニル($\text{CH}_2=\text{CH}$)部分の含有量(以下、「ビニル含有量」という)は任意であるが、0.000~0.400質量%の範囲であってよく、0.005~0.300質量%の範囲であってもよい。なお、任意でアルケニル基を有してもよい、シロキサン重合度3~20の環状ポリジメチルシロキサンは(F)成分の範囲に含まれる。

[0053] [(G)有機溶剤]

本発明に係る組成物は、その構成成分が比較的低粘度であるので、低溶剤型乃至無溶剤型の組成物が設計可能であるが、任意で(G)有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤は、組成物の基材への塗工性や濡れ性を改善すべく、各成分を分散乃至溶解させる希釈剤として用いてもよく、その他の原料成分に付随する溶媒として不可避免的に含まれる成分であってもよい。

[0054] 本発明に用いることができる有機溶剤は、本発明の技術的効果を損なわない限り、使用する有機溶媒としては、組成物中の全構成成分又は一部の構成成分を溶解させ得る化合物であれば、その種類は特に限定されず、沸点が80℃以上200℃以下のものが好ましく使用される。その種類は、非ハロゲン系溶媒でも、ハロゲン系溶媒であってもよく、芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、塩素化脂肪族炭化水素系溶剤、溶剤揮発油などが挙げられ、塗工性や濡れ性などに応じて2種以上を組み合わせても良い。

[0055] より具体的には、i-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、イソパラフィン、メシチレン、1,4-ジオキサン、ジブチルエーテル、アニソール、4-メチルアニソール、エチルベンゼン、エトキシベンゼン、エチレングリコール、ジイソプロプルエーテル、1,4-ジオキサン、エチレン

グリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシエタノール（エチレングリコールモノメチルエーテル）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、プロピルプロピオネート（＝プロピオン酸プロピル）、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-エトキシ-2-プロピルアセテート、オクタメチルシクロテトラシロキサン、及びヘキサメチルジシロキサン等の非ハロゲン系溶媒、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、塩化メチレン、トリフルオロメチルベンゼン、1, 2-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、トリフルオロメチルクロロベンゼン、トリフルオロメチルフルオロベンゼン、ハイドロフルオロエーテル等のハロゲン系溶媒が挙げられる。

[0056] 有機溶媒の含有量は、組成物全体100質量部に対しての0～60質量%未満であり、50質量%未満であり、実質的に0～30質量%の範囲内であることが特に好ましい。特に、本発明の（A）～（D）、任意で（F）成分等を用いる場合、硬化反応により固形分を形成する固形分濃度が組成物全体の30～100質量%となる範囲で容易に設計することができる。

[0057] [その他の任意成分]

本発明にかかる硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、本発明の技術的効果を損なわない範囲で、任意で、上記成分以外の成分を含むことができる。例えば、接着促進剤；（F）成分以外のポリジメチルジフェニルシロキサンなどの非反応性のオルガノポリシロキサン；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、またはチオエーテル系などの酸化防止剤；トリアゾール系または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、またはアンチモン系などの難燃剤；カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、または非イオン系界面活性剤などからなる1種類以上の帯電防止剤などを含むことができる。なお、これら

の成分のほか、顔料、染料、無機微粒子（補強性フィラー、誘電性フィラー、導電性フィラー、熱伝導性フィラー）などを任意で配合することもできる。

[0058] 本発明にかかる硬化性オルガノポリシロキサン組成物の調製方法は特に限定されず、それぞれの成分を均質に混合することによって行われる。必要に応じて有機溶剤を加えてもよく、公知の攪拌機または混練機を用いて、混合して調製してもよい。なお、本組成物は加熱により縮合反応性を有するため、100℃未満、好ましくは50℃未満の温度条件で混合することが好ましい。

[0059] [粘着剤としての使用方法]

本発明にかかる硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、前記の（A）成分を含むため、加熱硬化性および高エネルギー線の照射による光硬化性を併有しており、特に、加熱硬化により得られた縮合反応物である半硬化物は初期粘着力に優れた粘着剤層として機能し、ここに高エネルギー線を照射することで、当該粘着剤層の基材に対する粘着力が大きく低下し、易剥離性の硬化物を形成して、基材から容易に除去することが可能である。以下、その使用方法を説明する。

[0060] [塗布および加熱硬化]

本発明にかかる硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、基材上に塗工することによって塗膜を形成し、80～150℃の温度条件下、好適には、90～110℃の温度条件下で加熱することによって、組成物中のアルコール性水酸基とイソシアネート基の縮合反応により、初期粘着力に優れた粘着剤層として機能する半硬化物を与える。なお、硬化に必要な加熱時間は粘着剤層の厚さや触媒の使用量に応じ適宜選択しうるが、0.5～90分間の範囲であることが一般的である。本発明に係る組成物を用いて、加熱硬化により得られた粘着剤層は、未反応のケイ素原子結合官能基（R^A）を含有するため、高エネルギー線の照射をトリガーとしてさらなる光硬化反応性を維持する。

[0061] 塗工方法としては、グラビアコート、オフセットコート、オフセットグラビ

ア、ロールコート、リバーシロールコート、エアナイフコート、カーテンコート、及びコンマコートが例示される。塗工量は表示装置等の用途に応じて所望の厚さで設計することができ、一例として、硬化したあとの粘着剤層の厚みとして1~1,000 μm であり、5~900 μm であってよく、10~800 μm であってよいが、これらに限定されるものではない。

[0062] 光硬化反応前の半硬化物は、十分な初期粘着力を有し、例えば、厚み75 μm の粘着剤層を設計した場合、SUS板に対し、JIS Z 0237に従う180°引き剥がし試験方法を用いて引張速度300mm/minにより測定された粘着力が2.5gf/inch以上、好適には、3.0gf/inch以上の範囲であり、特に、3.0~50.0gf/inchの範囲にある粘着層を設計可能である。なお、上記の厚み(75 μm)は、本発明にかかる硬化層の粘着力を客観的に定義するための基準となる硬化層自体の厚みであり、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は厚み75 μm に限らず、任意の厚みの硬化層または粘着剤層として利用することができることは言うまでもない。

[0063] [高エネルギー線の照射による粘着力変化]

加熱硬化により得られた半硬化物である粘着剤層は、高エネルギー線の照射をトリガーとしてさらなる光硬化反応が進行し、その粘着力が大きく減少し、易剥離性であり、基材等に糊残りを生じない硬質な硬化物を形成して、容易に基材から剥離することができる。具体的には、加熱硬化反応によって得られたオルガノポリシロキサン半硬化物を、他の基材に対して密着させた場合に、その基材に対する粘着力が、高エネルギー線の照射に伴う光硬化反応の前後で10%以上減少するものであり、30%以上減少することが好ましく、50%以上減少することが特に好ましい。なお、こうした粘着力変化は、前記のSUS板等を用いた粘着力測定試験により、定量的に計測可能である。

[0064] 光硬化反応に用いる高エネルギー線(活性エネルギー線とも言われる)としては、紫外線、電子線、放射線等が挙げられるが、実用性の点で紫外線が好

ましい。紫外線発生源としては高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、Xe-Hgランプ、ディープUVランプ等が好適であり、特に、波長280~400nm、好適には波長300~400nmの紫外線照射が好ましく、複数の発光帯を有する光源を使用してもよい。

[0065] 高エネルギー線の照射量は、適宜設計可能であるが、紫外線照射量（照度）が、積算光量として $100\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ のとき、高エネルギー線の照射をトリガーとして、本発明に係る粘着層の良好な粘着力の変化が実現される。なお、高エネルギー線の照射は、本発明に係る粘着剤層を担持する基材が上記の波長領域の電磁波を吸収しない限りにおいては、当該基材を間に挟んで照射されてもよい。すなわち、一定量の照射量が実現可能であれば、基材または保護フィルム等のカバー材料越しに高エネルギー線の照射を行ってもよい。

[0066] [粘着剤層の透明性、色調または着色・変色に関する特性]

本発明に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびオルガノポリシロキサン粘着剤組成物を硬化させてなる粘着剤層（半硬化物、硬化物を含む）は、実質的に透明、半透明または不透明のいずれであってもよく、当該粘着剤層の用途に応じてその透明性を設計することができる。目視で透明である場合、より客観的には、厚み $100\mu\text{m}$ の硬化層からなる粘着剤層の波長 450nm の光の透過率が空気の値を 100% とした場合に 80% 以上であり、好適には 90% 以上であり、 95% 以上に設計してもよい。一方、光透過性が求められない仮留等の粘着剤等においては、半透明～不透明な粘着剤層であってもよく、光透過性以外の要求特性に応じて、着色性あるいは光透過性を損なうようなフィラー成分または添加剤を利用しても良い。

[0067] [粘着剤層としての使用方法、高エネルギー線照射前後で粘着特性の変化を伴う粘着シート]

本発明に係る粘着剤層は、被着体との密着性を向上させるために、粘着剤層または基材の表面に対してプライマー処理、コロナ処理、エッチング処理、

プラズマ処理等の表面処理を行ってもよい。ただし、本発明の密着層は、上記のとおり、表示デバイス等の基材への密着性に優れることから、必要に応じ、これらの工程を加えてさらに被着体との密着性を向上させてもよく、これらの工程を省くことにより、より高い生産効率を実現してもよい

[0068] 本発明に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、剥離ライナーに塗工した後、上記の温度条件下で加熱することにより、縮合反応によって半硬化させ、剥離ライナーを剥がしてフィルム状基材、テープ状基材、またはシート状基材（以下、「フィルム状基材」という）と貼り合せたり、フィルム状基材に塗工した後、上記の温度条件下で加熱することにより硬化させ、前記基材の表面に粘着剤層を形成することができる。この粘着剤層は、前記の通り、初期接着性に優れ、かつ、（A）成分に由来する光硬化性の官能基を含むため、高エネルギー線照射をトリガーとして、粘着力が減少し、易剥離性に粘着特性が変化する。

[0069] これらのフィルム状基材上に本発明に係るオルガノポリシロキサン組成物を硬化してなる硬化層、特にフィルム状の硬化層を備えた積層体は、密着テープ、着脱を前提とする保護フィルム、絆創膏、低温支持体、転写フィルム、ラベル、エンブレム及び装飾又は説明用の標示に使用してもよい。更に、本発明に係るオルガノポリシロキサン組成物を硬化してなる硬化層は、自動車部品、玩具、電子回路、又はキーボードの組み立てに使用してもよい。あるいは、本発明に係るオルガノポリシロキサン組成物を硬化してなる硬化層、特にフィルム状の密着層は、積層タッチスクリーン又はフラットパネルディスプレイの保護、構築及び利用に使用してもよい。

[0070] 基材の種類として、板紙、ダンボール紙、クレーコート紙、ポリオレフィンラミネート紙、特にポリエチレンラミネート紙、合成樹脂フィルム・シート、天然繊維布、合成繊維布、人工皮革布、金属箔が例示される。特に、合成樹脂フィルム・シートが好ましく、合成樹脂として、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、シクロポリオレフ

イン、ナイロンが例示される。特に耐熱性が要求される場合には、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルスルホン等の耐熱性合成樹脂のフィルムが好適である。一方、表示デバイス等視認性が求められる用途においては、透明基材、具体的にはポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、PEN等の透明材料が好適である。

[0071] 上記基材はフィルム状またはシート状であることが好ましい。その厚さは特に制限されず、用途に応じて所望の厚さで設計することができる。さらに、支持フィルムと硬化密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、プラズマ処理された支持フィルムを用いてもよい。また、フィルム状基材の硬化層／硬化密着層と反対面には、傷つき防止、汚れ防止、指紋付着防止、防眩、反射防止、帯電防止などの処理などの表面処理されたものであってもよい。

[0072] 本発明に係る粘着剤層は、その要求特性に応じて単層であっても2層以上の粘着層を積層してなる複層であってもよい。複層の粘着層は、一層ずつ作成したフィルムを貼り合わせても良く、剥離層を備えたフィルム基材上等で、硬化性シリコン組成物を塗工して硬化させる工程を複数回行ってもよい。

[0073] 本発明に係る粘着剤層は、部材間の接合乃至密着のほか、誘電層、導電層、放熱層、絶縁層、補強層等から選ばれる他の機能層としての役割を付与されていても良い。特に、本発明にかかる硬化性オルガノポリシロキサンを加熱硬化させてなる半硬化物である粘着剤層は、初期接着性に優れ、かつ、（A）成分に由来する光硬化性の官能基を含むため、高エネルギー線照射をトリガーとして、粘着力が減少し、易剥離性に粘着特性が変化するため、所望の装置またはプロセスで固定乃至接着を行ったあと、高エネルギー線照射によって基材表面から極めて容易に除去可能な硬化密着層を形成するため、一時的な機能層あるいは着脱を前提とする機能層の仮固定等に極めて有用である。

[0074] 本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を加熱硬化してなる粘着剤層、特に、高エネルギー線照射前後で粘着特性の変化を伴う粘着シートである場合、当該粘着剤層は、剥離コーティング能を有する剥離層を備えたフィルム基材上に、剥離可能な状態で密着した積層体フィルムとして取り扱うことが好ましい。剥離層は剥離ライナー、セパレーター、離型層あるいは剥離コーティング層と呼ばれることもあり、好適には、シリコーン系剥離剤、フッ素系剥離剤、アルキド系剥離剤、またはフルオロシリコーン系剥離剤等の剥離コーティング能を有する剥離層、基材表面に物理的に微細な凹凸を形成させたり、本発明の密着層と付着しにくい基材それ自体であってもよい。特に本発明にかかる積層体においては、剥離層として、フルオロシリコーン系剥離剤を硬化させてなる剥離層の使用が好ましい。

[0075] 本発明に係る粘着剤層は、上記のような特徴的な粘着特性を有し、かつ、透明性と低いヘイズを実現可能であるため、弾性密着層または仮固定層として、各種の電子機器または電氣的装置の部材、半導体ウェハの加工時における保護フィルムとして有用である。同様に、電子材料、表示装置用部材またはトランスデューサー用部材（センサ、スピーカー、アクチュエーター、およびジェネレーター用を含む）として有用であり、当該硬化物の好適な用途は、電子部品または表示装置の部材である。本発明にかかる硬化物は透明でも不透明であってもよいが、フィルム形状の硬化物、特に実質的に透明な保護フィルムは、表示パネルまたはディスプレイ用の部材として好適であり、特に、画面を指先等で接触することにより機器、特に電子機器を操作可能な所謂タッチパネル用途に特に有用である。なお、本発明の硬化物層は透明性が要求されず、密着層自体に一定の伸縮性または柔軟性が求められるセンサ、スピーカー、アクチュエーター等に用いられるフィルム状またはシート状部材の用途に適用してもよい。

[0076] [密着テープとしての使用]

本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化させてなる硬化層を含む物品は、密着テープ、特に、着脱を前提とする保護テープであってよく、上記の合成樹

脂フィルム・シート、金属箔、織布、不織布、紙等の繊維製品からなるシート状部材と上記の密着層を備えることを特徴とする。このような密着テープの種類は、特に制限されるものではなく、絶縁テープ、耐熱テープ、ハンダマスキングテープ、マイカテープバインダー、仮止めテープ（シリコーンゴム部品等の仮止めテープを特に含む）、スプライシングテープ（シリコーン剥離紙用スプライシングテープを特に含む）があげられる。

[0077] 特に、本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化してなる硬化物、特に硬化物層は、初期接着性に優れ、かつ、（A）成分に由来する光硬化性の官能基を含むため、高エネルギー線照射をトリガーとして、粘着力が減少し、易剥離性に粘着特性が変化するため、密着層の密着特性および外観が安定しており、使用後には、紫外線等の光照射によって容易に基材表面から除去可能であるので、表示デバイスや半導体等について、着脱を前提として一時的に使用する機能性フィルムに特に好適に利用可能である。特に、後述する、CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、LEDディスプレイ、表面電解ディスプレイ（SED）、電界放出型ディスプレイ（FED）などの表示装置や、これらを利用したタッチパネルの製造時に使用する仮固定用粘着剤として、極めて有用である。

[0078] [積層体および密着性シート]

上記のフィルム状基材上に、上記の硬化性シリコーン組成物を硬化してなる硬化密着層を備えた積層体を形成させて良く、好適には、これらのフィルム状基材に当該硬化密着層に対する剥離層が設けられていてもよい。

[0079] 前記の積層体では、シート状基材が少なくとも1つの剥離層を備えており、当該剥離層が硬化密着層と接触していることが好ましい。これにより、硬化密着層をシート状基材から容易に剥離することができる。剥離層に含まれる剥離剤は特に限定されるものではなく、上記同様の剥離剤を挙げることができる。

[0080] 特に、前記の積層体は、フィルム状基材から分離した密着層を単独で取り扱

うことができてもよく、フィルム状基材は二つであってもよい。

具体的には、

フィルム状基材、

該フィルム状基材上に形成された第1剥離層、

該剥離層上に上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を塗工し加熱硬化させて形成された粘着剤層層、及び

該密着層上に積層された第2剥離層

を備えるものであってよい。

[0081] 同様に、上記の形態の積層体は、例えば、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物をフィルム状基材上に形成された一方の剥離層上に塗工し硬化させることにより、密着層を形成させ、当該密着層上に、他の剥離層を積層して形成させてもよい。

[0082] また、上記の形態の積層体は、例えば、上記の硬化性シリコーン組成物を第1のフィルム状基材及び第2のフィルム状基材に挟み、加熱しつつ、プレス又はロールで一定の厚みに成形した後、前記組成物を硬化させることによつて製造してもよい。

[0083] 第1のシート基材は第1の剥離層を備えていてもよく、或いは、第1のシート基材自体が剥離性を備えるものであってよい。同様に、第2のシート基材は第2の剥離層を備えていてもよく、或いは、第2のシート基材自体が剥離性を備えるものであってよい。第1のシート基材及び／又は第2のシート基材が第1の剥離層及び／又は第2の剥離層を備える場合は、硬化密着層は第1の剥離層及び／又は第2の剥離層に接触することが好ましい。

[0084] 剥離性を有するシート基材としては、例えば、フッ素樹脂製フィルム等の剥離性を有する材質からなるシート基材、或いは、ポリオレフィンフィルム等の剥離性がないか若しくは低い材質にシリコーン、フッ素樹脂等の剥離剤を添加したものからなるシート基材が挙げられる。一方、剥離層を備えるシート基材としては、例えば、シリコーン、フッ素樹脂等の剥離剤をコーティングしたポリオレフィンフィルム等が挙げられる。

[0085] 前記の積層体は、例えば、硬化密着層を被着体に適用後に、フィルム状基材から密着層を剥離することにより使用することができる。

[0086] 本発明に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物を加熱硬化して得られる密着層（粘着剤層）の厚みは、5～10000 μm であるのが好ましく、中でも10 μm 以上或いは8000 μm 以下、その中でも20 μm 以上或いは5000 μm であるのが特に好ましい。

[0087] [表示パネルまたはディスプレイ用の部材]

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を加熱硬化して得られる密着層（粘着剤層）は、積層タッチスクリーン又はフラットパネルディスプレイの保護、構築及び利用に使用することができ、その具体的な使用方法は、密着層（例えば、シリコーンPSA、シリコーン接着剤、およびシリコーン封止剤）の公知の使用方法を特に制限なく用いることができる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明にかかる共変性オルガノポリシロキサン、それを含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物、それを半硬化／硬化して得られる粘着剤層の用途としては、上記に開示した他に何ら制約はなく、当該組成物を硬化してなる硬化物を備えてなるフィルムは文字や記号、画像を表示するための種々の表示装置に利用可能である。このような表示装置の表面形状は、平面ではなく曲面状ないし湾曲した形状であってもよく、各種フラットパネルディスプレイ（FPD）のほか、自動車（電気自動車含む）や航空機等に利用される曲面ディスプレイまたは曲面透過型スクリーンが例示される。さらに、これらの表示装置は、スクリーンやディスプレイ上に機能またはプログラムを実行するためのアイコンや通知表示、操作ボタンに指を触れることで、入力操作が可能となるタッチパネル機能が付加されていてもよい。装置としては、CRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、無機ELディスプレイ、LEDディスプレイ、表面電解ディスプレイ（SED）、電界放出型ディスプレイ（FED）などの表示装置や、これらを利用したタッチパネルに応用が可能である。また、当該組成物を硬化

してなる硬化物は、基材への密着性と粘弾性特性に優れるため、スピーカー用のメンブレン等のトランスデューサー用部材（センサ、スピーカー、アクチュエーター、およびジェネレーター用を含む）であるフィルム又はシート状部材として利用できるほか、さらに、二次電池、燃料電池または太陽電池モジュールに用いる封止層または密着層として利用することができる。

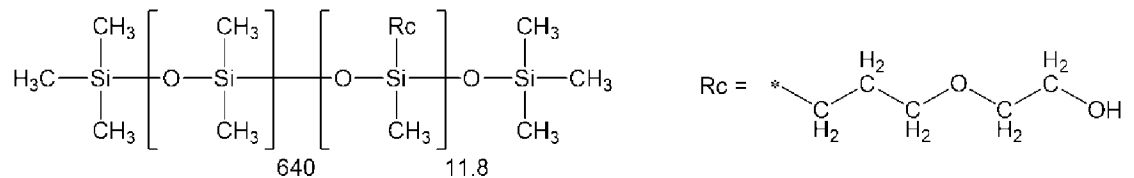
実施例

[0089] 以下、実施例および比較例によってより本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、本発明に係る半硬化物の性質上、加熱硬化時には、高エネルギー線の照射を同時に行っていない。

[0090] （実施例 S 1：合成例 1）

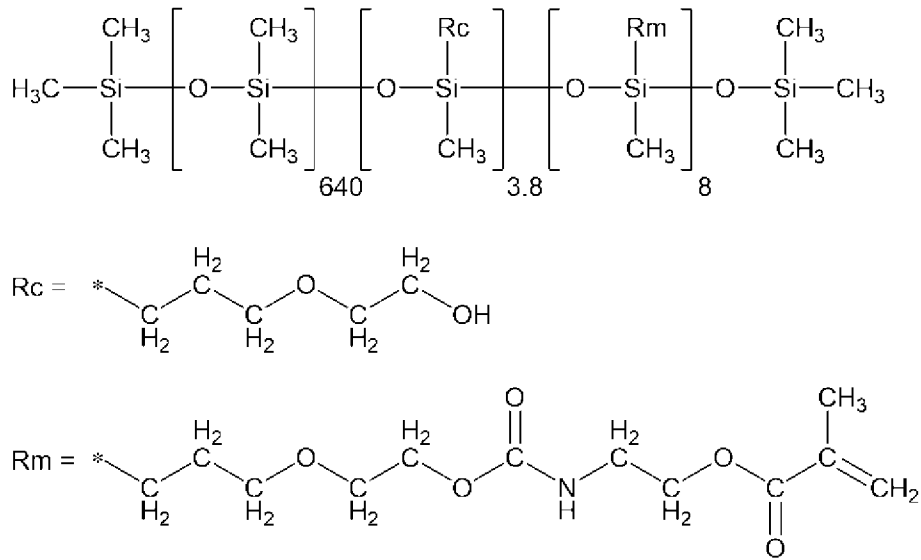
下記式：

[化3]



で表される側鎖カルビノール変性ポリシロキサン 100.0 g、2-イソシアナトエチルメタクリレート（CAS 番号：30674-80-7、カレンズ MOI、昭和電工株式会社製）2.4 g、および重合禁止剤としてジブチルヒドロキソトルエン（BHT）0.01 g を混合した。触媒としてジメチル錫ジネオデカノエート（CAS 番号：68928-76-7）0.0050 g を添加したのち、混合物を 80℃ で 1 時間攪拌した。IR 分光測定によって、イソシアネート基の消失を確認したのち、低沸点物を減圧留去することで、下記式：

[化4]

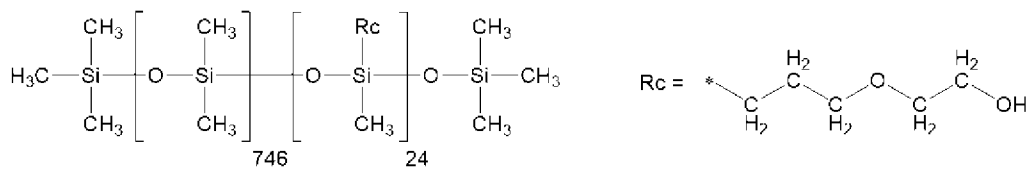


で表されるカルビノール基およびメタクリロイル基を有する二官能性オルガノポリシロキサン102gを得た。¹³C NMR測定によって、カルビノール基に対するイソシアネート基の比を算出した。

[0091] (実施例S2：合成例2)

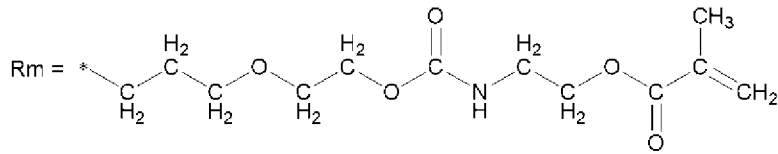
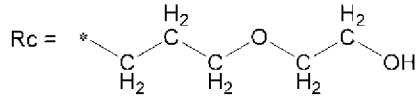
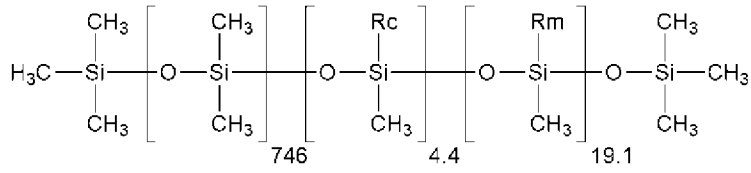
下記式：

[化5]



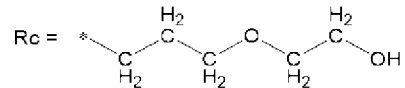
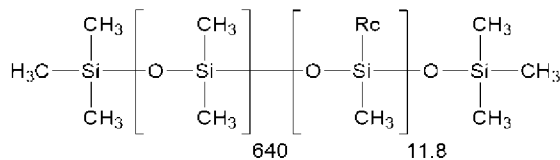
で表される側鎖カルビノール変性ポリシロキサン100.0g、2-イソシアナトエチルメタクリレート（CAS番号：30674-80-7、カレンズMO1、昭和電工株式会社製）4.9g、および重合禁止剤としてジブチルヒドロキソトルエン（BHT）0.02gを混合した。触媒としてジメチル錫ジネオデカノエート（CAS番号：68928-76-7）0.0050gを添加したのち、混合物を80℃で1時間攪拌した。IR分光測定によって、イソシアネート基の消失を確認したのち、低沸点物を減圧留去することで、下記式：

[化6]



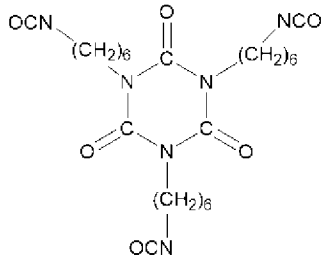
で表されるカルビノール基およびメタクリロイル基を有する二官能性オルガノポリシロキサン105gを得た。¹³C NMR測定によって、カルビノール基に対するイソシアネート基の比を算出した。

- [0092] ・成分(A-1) : 合成例(1)に記載のカルビノール基およびメタクリロイル基を有する二官能性オルガノポリシロキサン(OH基含有量: 0.13質量%、メタクリレート基含有量: 1.34質量%)
- ・成分(A-2) : 合成例(2)に記載のカルビノール基およびメタクリロイル基を有する二官能性オルガノポリシロキサン(OH基含有量: 0.12質量%、メタクリレート基含有量: 2.61質量%)
- ・成分(A') : 合成例(1)に記載のカルビノール基のみを有するオルガノポリシロキサン(OH基含有量: 0.41質量%、メタクリレート基含有量: 0.0質量%)



B : 下記式

[化7]



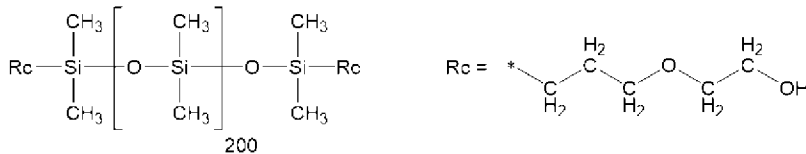
で表されるトリイソシアネート（製品名：コロネートHX流体、東ソー株式会社製）

C：Fomrez UL-28 Catalyst（ジメチル錫ジネオデカノエート、Galata Chemicals社製）

D：2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（CAS番号：24650-42-8 東京化成工業株式会社製）

E：下記式で表される2官能カルビノール変性ポリシロキサン

[化8]



F：メチルブチルケトン（MIBK）

[0093]（実施例1～5、比較例1～2）

以下に、本発明の実施例及び比較例を記す。なお、各実施例・比較例・参考例において「硬化させた」とは、各々の硬化条件により、各組成物が完全に硬化したことを意味するものである。

[0094]（硬化反応性のシリコーン組成物の調製）

表1に示す各成分を用いて、各実施例、比較例に示す硬化反応性のオルガノポリシロキサン組成物からなる粘着剤組成物を調製した。なお、表1における％は全て質量％である。

[0095]（初期および紫外線照射後の粘着力測定）

各組成物を、PETフィルム（株式会社東レ製、製品名ルミラー（登録商標）S10、厚さ50μm）に硬化後の厚みが75μmとなるように塗工し、1

00℃で5分間硬化させた。1時間放置後、同試料を幅20mmに切断し、粘着層面をSUS板（パルテック製）にローラーを用いて貼り合せて試験片とした。SUS板に対し、JIS Z 0237に従う180°引き剥がし試験方法を用いて引張速度300mm/minにより測定された粘着力を「初期粘着力」として表1に示した。また、同試験片に[UV-LED紫外線照射装置（JATEC社製）]を用いて、PET面側から、紫外線照射量（照度）が積算光量として2,000mJ/cm²となるように波長365nmの紫外線を照射し、紫外線照射後の試験片の粘着力を上記同様にして測定し、「紫外線照射後の粘着力」として、表1に示した。

*糊残りの有無確認

[0096] [表1]

成分	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
A-1	100	100	100				
A-2				100	100		
A ¹						100	100
B架橋剤	1.6	2.0	1.2	1.6	2.1	1.6	2
C錫触媒 [ppm]	200	200	200	200	200	200	200
D光重合開始剤	2.1	2.2	2.1	3.2	3.2	2	2
E添加剤	3.2	5.5	0.0	0.0	3.2	2.9	4.9
F溶剤 MIBK	96.0	96.0	65.0	104.8	108.5	57.8	59.2
固形分濃度wt%	76%	76%	82%	50%	50%	84%	83%
OH/NCO比	1.5	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
メタクリル基の含有モル%	0.6	0.6	0.6	1.2	1.2	0	0
カルビノール/メタクリル基比 (R ^{OH} /R ^a)	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	-	-
SUS板に対する初期粘着力 g/inch	9.1	8.8	3.5	6	6.3	2.2	1.8
SUS板に対する紫外線照射後の粘着力 g/inch	3.5	3.6	3	1.9	3	4.3	2.5

[0097] 表1に示すとおり、実施例1～5に係る本発明の共変性オルガノポリシロキサンを含む組成物の加熱硬化物は、初期接着力が実用上十分な範囲にあり、

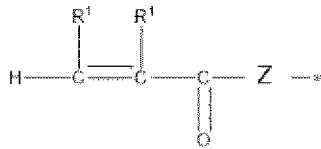
かつ、組成設計によりある程度幅を持たせた粘着力まで実現可能である。さらに、当該粘着層は、紫外線照射によって、その粘着力が大きく低下し、易剥離性へと粘着特性が変化した。このため、半導体ウェハ等、表示装置や電子デバイス等の製造工程で使用した場合、保護フィルム、仮固定フィルム等として有用性に優れることが期待される。一方、比較例 1、2 のように、カルビノール変性基しか有しないオルガノポリシロキサンを用いた場合、微粘着特性しか実現できず、紫外線照射によって、粘着力が上昇してしまった。このことから、本発明の共変性オルガノポリシロキサンを使用しない限り、初期粘着力と使用後の易剥離性は実現困難であった。

請求の範囲

[請求項1] 分子中に、下記一般式（1）で表される、アクリル基またはメタクリル基を含有するケイ素原子結合官能基（ R^A ）、および、アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）を含有し、ケイ素原子結合官能基（ R^A ）の含有量が、ポリシロキサン分子を構成するケイ素原子に結合する全ての官能基に対して、0.10～10.0モル%の範囲内であり、かつ、ケイ素原子結合官能基（ R^A ）1モルあたり、アルコール性水酸基を少なくとも1個含有するケイ素原子結合官能基（ R^{OH} ）を、その平均物質量が0.1～1.0モルとなる範囲で含有する、鎖状の共変性オルガノポリシロキサン。

一般式（1）：

[化1]

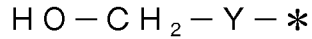


（式中、 R^1 は互いに独立して水素原子、メチル基、またはフェニル基であり、 Z は*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する、ヘテロ原子を含んでもよい二価の有機基である）

[請求項2] 上記の官能基 R^{OH} が、 $-CH_2-OH$ で表されるアルコール性水酸基部分を1個以上含む、カルビノール変性基、ポリエーテル変性基、グリコール変性基およびグリセリン変性基から選ばれる1種類以上のケイ素原子結合官能基である、請求項1に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

[請求項3] 上記の官能基 R^{OH} が、下記一般式（2）で表される、ケイ素原子結合カルビノール変性基である、請求項1または請求項2に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

一般式（2）：



(式中、Yは*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する、ヘテロ原子を含んでもよい二価の有機基である)

[請求項4] 上記の官能基R^{OH}が、下記一般式(2-1)で表される、ケイ素原子結合カルビノール変性基である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

一般式(2-1)



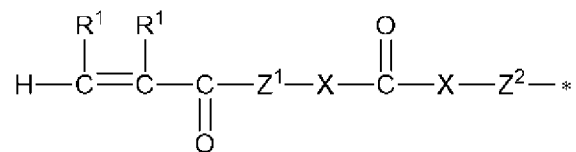
(式中、Y₁は各々独立に炭素原子数1～20のアルキレン基であり、右端のY₁は、*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する)

[請求項5] 分子内に、上記の官能基R^{OH}を2以上有する、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

[請求項6] 上記の官能基R^Aが、下記一般式(1-1)で表される官能基である、請求項1に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

一般式(1-1) :

[化2]



[式中、R¹は互いに独立して水素原子、メチル基、またはフェニル基を表す。Z¹は-O(CH₂)_k- (kは0～3の範囲の数)を表し、Xは酸素原子、窒素原子、または硫黄原子をあらわす。Z²は*であるポリシロキサンの主鎖を構成するケイ素原子に結合する-[(CH₂)₂O]_m (CH₂)_n- (mは0～3の範囲の数、nは3～10の範囲の数)で表される二価の有機基である。]

[請求項7] ポリシロキサンの主鎖が直鎖状である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサン。

- [請求項8] (A) 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサン 100質量部
(B) 分子内にイソシアネート基を少なくとも2個含有する有機化合物 0.1～10.0質量部、
(C) 縮合反応触媒 (A)成分に対し、0.01～1000ppmとなる量、および
(D) 光ラジカル重合開始剤 0.1～10質量部
を含有する、硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項9] さらに、(E) 2官能の両末端カルビノール変性オルガノポリシロキサン 0～20質量部
を含有する、請求項8に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項10] さらに、(F) 任意でアルケニル基を有してもよいポリジメチルシロキサンおよび(G) 有機溶剤から選ばれる1種類以上を含有する、請求項8または請求項9に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項11] 加熱硬化性および高エネルギー線の照射による光硬化性を併有することを特徴とする、請求項8～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項12] 加熱硬化反応によって得られたオルガノポリシロキサン半硬化物を、他の基材に対して密着させた場合に、その基材に対する粘着力が、高エネルギー線の照射に伴う光硬化反応の前後で50%以上減少することを特徴とする、請求項8～請求項11のいずれか1項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項13] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の共変性オルガノポリシロキサンを含む、オルガノポリシロキサン粘着剤組成物。
- [請求項14] 請求項8～請求項12のいずれか1項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化ないし半硬化させてなる、オルガノポリシロキ

サン粘着剤層。

- [請求項15] 工程（１）：請求項１３に記載のオルガノポリシロキサン粘着剤組成物を基材上に塗布する工程、
工程（１１）：工程（１）で塗布したオルガノポリシロキサン粘着剤組成物を加熱硬化反応により半硬化させる工程、
工程（１１１）：工程（１１）により得た半硬化物に、高エネルギー線を照射し、光硬化反応によりさらに硬化させる工程
を含み、工程（１１１）における高エネルギー線の照射により、工程（１１）で得た半硬化物の他の基材に対する粘着力が減少することを特徴とする、オルガノポリシロキサン粘着剤組成物の使用方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08G 77/20</i>(2006.01)i; <i>C08G 77/388</i>(2006.01)i; <i>C09J 11/02</i>(2006.01)i; <i>C08L 83/07</i>(2006.01)i; <i>C09J 175/04</i>(2006.01)i; <i>C09J 183/07</i>(2006.01)i; <i>C08G 18/61</i>(2006.01)i; <i>C09J 7/38</i>(2018.01)i FI: C08G77/20; C08G77/388; C08L83/07; C08G18/61; C09J183/07; C09J175/04; C09J11/02; C09J7/38</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G77/00-77/62; C09J; C08L83/00-83/16; C08G18/00-18/87		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 A	JP 5-132557 A (KAO CORP) 28 May 1993 (1993-05-28) claims, examples	1-5, 7 6, 13
X A	JP 2015-531806 A (WANG, Zhijun) 05 November 2015 (2015-11-05) claims, examples	1-5, 7 6, 13
X Y	JP 2020-186284 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 19 November 2020 (2020-11-19) claims, examples (synthesis examples 4, 5, comparative synthesis example 1)	1-5, 7, 13 6
X Y	JP 2005-15748 A (MATSUMOTO YUSHI SEIYAKU CO LTD) 20 January 2005 (2005-01-20) claims, paragraph [0008]	1, 5-7 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 April 2022		Date of mailing of the international search report 26 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008290

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-145323 A (THREE BOND CO LTD) 06 June 1995 (1995-06-06) claims, examples	8-15
A	JP 2003-192790 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO LTD) 09 July 2003 (2003-07-09) claims, paragraph [0012], examples	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/008290

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5-132557 A	28 May 1993	(Family: none)	
JP 2015-531806 A	05 November 2015	US 2015/0240092 A1 claims, examples CN 102863625 A KR 10-2015-0038179 A	
JP 2020-186284 A	19 November 2020	WO 2020/230723 A1	
JP 2005-15748 A	20 January 2005	(Family: none)	
JP 7-145323 A	06 June 1995	(Family: none)	
JP 2003-192790 A	09 July 2003	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G 77/20(2006.01)i; C08G 77/388(2006.01)i; C09J 11/02(2006.01)i; C08L 83/07(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 183/07(2006.01)i; C08G 18/61(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C08G77/20; C08G77/388; C08L83/07; C08G18/61; C09J183/07; C09J175/04; C09J11/02; C09J7/38</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08G77/00-77/62; C09J; C08L83/00-83/16; C08G18/00-18/87</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 5-132557 A（花王株式会社）28.05.1993（1993 - 05 - 28） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-5, 7 6, 13</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2015-531806 A（王志軍）05.11.2015（2015 - 11 - 05） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-5, 7 6, 13</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2020-186284 A（信越化学工業株式会社）19.11.2020（2020 - 11 - 19） 特許請求の範囲，実施例（合成例4，合成例5，比較合成例1）</td> <td>1-5, 7, 13 6</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2005-15748 A（松本油脂製薬株式会社）20.01.2005（2005 - 01 - 20） 特許請求の範囲，[0008]</td> <td>1, 5-7 6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 7-145323 A（株式会社スリーボンド）06.06.1995（1995 - 06 - 06） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>8-15</td> </tr> </tbody> </table>			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 A	JP 5-132557 A（花王株式会社）28.05.1993（1993 - 05 - 28） 特許請求の範囲，実施例	1-5, 7 6, 13	X A	JP 2015-531806 A（王志軍）05.11.2015（2015 - 11 - 05） 特許請求の範囲，実施例	1-5, 7 6, 13	X Y	JP 2020-186284 A（信越化学工業株式会社）19.11.2020（2020 - 11 - 19） 特許請求の範囲，実施例（合成例4，合成例5，比較合成例1）	1-5, 7, 13 6	X Y	JP 2005-15748 A（松本油脂製薬株式会社）20.01.2005（2005 - 01 - 20） 特許請求の範囲，[0008]	1, 5-7 6	A	JP 7-145323 A（株式会社スリーボンド）06.06.1995（1995 - 06 - 06） 特許請求の範囲，実施例	8-15
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 A	JP 5-132557 A（花王株式会社）28.05.1993（1993 - 05 - 28） 特許請求の範囲，実施例	1-5, 7 6, 13																		
X A	JP 2015-531806 A（王志軍）05.11.2015（2015 - 11 - 05） 特許請求の範囲，実施例	1-5, 7 6, 13																		
X Y	JP 2020-186284 A（信越化学工業株式会社）19.11.2020（2020 - 11 - 19） 特許請求の範囲，実施例（合成例4，合成例5，比較合成例1）	1-5, 7, 13 6																		
X Y	JP 2005-15748 A（松本油脂製薬株式会社）20.01.2005（2005 - 01 - 20） 特許請求の範囲，[0008]	1, 5-7 6																		
A	JP 7-145323 A（株式会社スリーボンド）06.06.1995（1995 - 06 - 06） 特許請求の範囲，実施例	8-15																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.04.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.04.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐藤 のぞみ 4J 4513</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

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
A	JP 2003-192790 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 09.07.2003 (2003 - 07 - 09) 特許請求の範囲, [0012], 実施例	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/008290

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 5-132557 A	28.05.1993	(ファミリーなし)	
JP 2015-531806 A	05.11.2015	US 2015/0240092 A1 特許請求の範囲, 実施例 CN 102863625 A KR 10-2015-0038179 A	
JP 2020-186284 A	19.11.2020	WO 2020/230723 A1	
JP 2005-15748 A	20.01.2005	(ファミリーなし)	
JP 7-145323 A	06.06.1995	(ファミリーなし)	
JP 2003-192790 A	09.07.2003	(ファミリーなし)	