



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101646742 B

(45) 授权公告日 2013.09.04

(21) 申请号 200880010225.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.04.02

C09J 183/12(2006.01)

(30) 优先权数据

C09J 7/02(2006.01)

097307/2007 2007.04.03 JP

C09J 201/10(2006.01)

277803/2007 2007.10.25 JP

G02B 1/10(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009.09.27

WO 2007/040232 A1, 2007.04.12, 说明书第
11-15, 25, 68-74段。

(86) PCT申请的申请数据

WO 2007/058277 A1, 2007.05.24, 说明书第
43-44段。

PCT/JP2008/056602 2008.04.02

WO 2007/040232 A1, 2007.04.12, 说明书第
11-15, 25, 68-74段。

(87) PCT申请的公布数据

JP 2000-109676 A, 2000.04.18, 说明书第
7-144段。

W02008/123552 JA 2008.10.16

CN 1910250 A, 2007.02.07, 说明书第2页第
1段至第11页表3。

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

CN 1910249 A, 2007.02.07, 说明书第2页第
1段至第13页表1。

地址 日本东京

审查员 严艳

(72) 发明人 安田辉彦 下间仁 佐藤寿

权利要求书3页 说明书34页

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

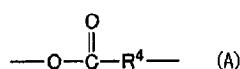
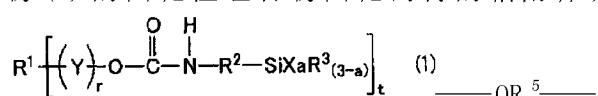
(54) 发明名称

t 表示 1~8 的整数; 式 (A) 中, R⁴ 表示 碳数 2~8 的亚烷基; 式 (B) 中, R⁵ 表示 碳数 2~4 的亚烷基。

粘附体、粘附片及其用途

(57) 摘要

本发明的目的在于提供粘度低而涂布性良好, 可无溶剂化且与被粘体的密合性良好的同时, 再剥离性良好, 剥离带电量得到抑制且高速剥离特性也良好的粘附体。一种使包含以下述通式 (1) 表示的含甲硅烷基的聚合物 (S) 的固化性组合物固化而得的粘附体;

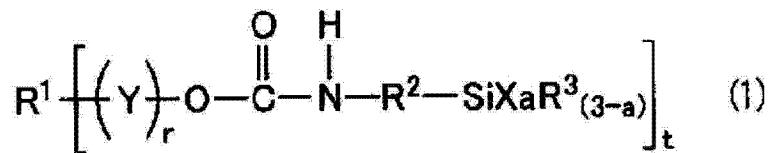


(B) 式 (1) 中, R¹ 表示从一个分子中具有 t 个羟基的化合物除去所有的羟基而得的 t 价的残基, R² 表示 2 价有机基团, R³ 表示 碳数 1~20 的 1 价有机基团, X 表示 羟基或水解性基团, Y 表示 以通式 (A) 表示的 2 价基团或以通式 (B) 表示的 2 价基团, a 表示 1~3 的整数, r 表示 1~1000 的整数,

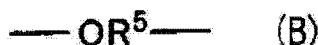
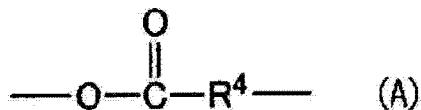
B

CN 101646742

1. 一种粘附片，其特征在于，它有基材层和粘附体层，所述粘附体层是通过在包含以下述通式(1)表示的含甲硅烷基的聚合物(S)的固化性组合物中添加作为固化剂的水进行固化而得的粘附体，该粘附体具有5—100μm的厚度，其剥离粘附力在1N/25mm以下；



式(1)中， R^1 表示从一个分子中具有t个羟基的化合物除去所有的羟基而得的t价的残基， R^2 表示2价有机基团， R^3 表示碳数1~20的1价有机基团，X表示羟基或水解性基团，Y表示以下述通式(A)表示的2价基团或以下述通式(B)表示的2价基团，a表示1~3的整数，r表示1~1000的整数，t表示1~8的整数；t为2~8时，与 R^1 结合的t个1价基团可以相同或不同；a为2或3时，结合于1个硅原子的2个或3个X可以相同或不同；a为1时，结合于1个硅原子的2个 R^3 可以相同或不同；r为2以上时，相互结合的多个Y可以相同或不同；



式(A)中， R^4 表示碳数2~8的亚烷基；式(B)中， R^5 表示碳数2~4的亚烷基；所述水的添加量相对于100质量份所述聚合物(S)的总量是0.01~5质量份；该总量包括羟基残存聚合物。

2. 如权利要求1所述的粘附片，其特征在于，所述固化性组合物包含作为所述含甲硅烷基的聚合物(S)的聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)，所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)以所述通式(1)表示，所述r为2~1000的整数，具有作为所述Y的以所述通式(A)表示的2价基团和以所述通式(B)表示的2价基团。

3. 如权利要求2所述的粘附片，其特征在于，所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)是经过以下的步骤而得到的聚合物：

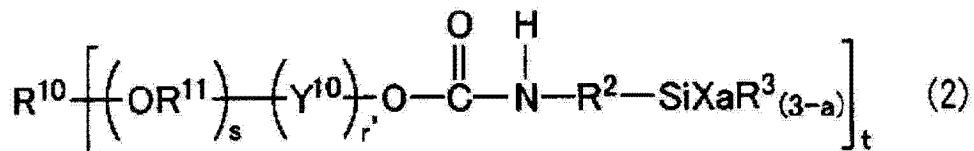
使由分子中具有1~8个羟基的化合物形成的引发剂(z)与碳数3~9的环状酯化合物(a)及碳数2~4的烯化氧(b)在聚合催化剂的存在下反应，从而获得聚酯醚多元(一元)醇(p1)的第一步骤；

使所述聚酯醚多元(一元)醇(p1)与甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)在氨基甲酸乙酯化催化剂的存在下反应，从而获得聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)的第二步骤。

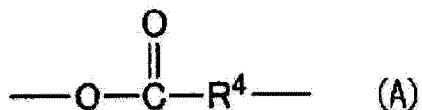
4. 如权利要求3所述的粘附片，其特征在于，所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)中，来源于所述环状酯化合物(a)的以所述通式(A)表示的2价基团与来源于所述烯化氧(b)的以所述通式(B)表示的2价基团的质量比(A):(B)为95:5~5:95。

5. 如权利要求3或4所述的粘附片，其特征在于，所述引发剂(z)是分子中具有1~8个羟基且具有氧化烯基的聚氧化烯多元(一元)醇(z2)，

所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)是以下述通式(2)表示的聚合物；



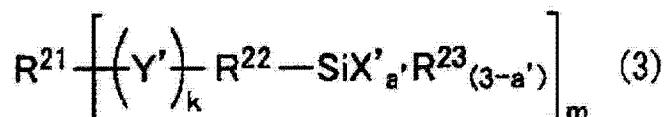
式(2)中, R^{10} 表示碳数1~20的t价烃基, R^{11} 表示来源于所述聚氧化烯多元(一元)醇(z2)的碳数2~4的亚烷基, R^2 表示2价有机基团, R^3 表示碳数1~20的1价有机基团, X 表示羟基或水解性基团, Y^{10} 表示来源于所述环状酯化合物(a)的以下述通式(A)表示的2价基团或来源于所述烯化氧(b)的以下述通式(B)表示的2价基团, a 表示1~3的整数, r' 表示1以上的整数, s 表示1~250的整数, r' 和 s 的总和为2~1000的整数, t 表示1~8的整数; t 为2~8时, 与 R^{10} 结合的 t 个1价基团可以相同或不同; a 为2或3时, 结合于1个硅原子的2个或3个 X 可以相同或不同; a 为1时, 结合于1个硅原子的2个 R^3 可以相同或不同; r' 为2以上时, 相互结合的多个 Y^{10} 可以相同或不同; s 为2以上时, 相互结合的 $-OR^{11}-$ 可以相同或不同;



式(A)中, R^4 表示碳数2~8的亚烷基; 式(B)中, R^5 表示碳数2~4的亚烷基。

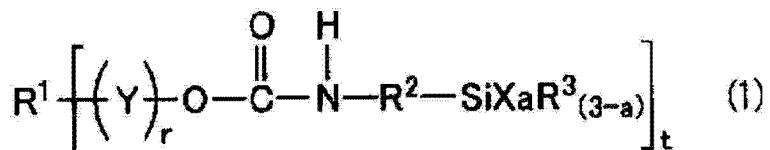
6. 如权利要求3所述的粘附片, 其特征在于, 所述聚酯醚多元(一元)醇(p1)的平均羟值(OHV)为10~230mgKOH/g。

7. 如权利要求1所述的粘附片, 其特征在于, 所述固化性组合物还包含以下述通式(3)表示的其他含甲硅烷基的聚合物(S4);

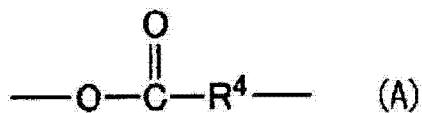


式(3)中, R^{21} 表示从一个分子中具有 m 个羟基的化合物除去所有羟基而得的 m 价的残基, R^{22} 表示2价有机基团, R^{23} 表示碳数1~20的1价有机基团, X' 表示羟基或水解性基团, Y' 表示碳数2~4的氧化烯基, a' 表示1~3的整数, k 表示1~10000的整数, m 表示1~8的整数; m 为2~8时, 与 R^{21} 结合的 m 个1价基团可以相同或不同; a' 为2或3时, 结合于1个硅原子的2个或3个 X' 可以相同或不同; a' 为1时, 结合于1个硅原子的2个 R^{23} 可以相同或不同; k 为2以上时, 相互结合的多个 Y' 可以相同或不同。

8. 一种粘附片, 其特征在于, 它有基材层和粘附体层, 所述粘附体层是通过在包含以下述通式(1)表示的含甲硅烷基的聚合物(S)的固化性组合物中添加作为固化剂的水进行固化而得的粘附体;



式(1)中, R¹表示从一个分子中具有t个羟基的化合物除去所有羟基而得的t价的残基,R²表示2价有机基团,R³表示碳数1~20的1价有机基团,X表示羟基或水解性基团,Y表示以下述通式(A)表示的2价基团与以下述通式(B)表示的2价基团的组合、或者表示仅有以下述通式(A)表示的2价基团的组合,a表示1~3的整数,r表示2~1000的整数,t表示1~8的整数;t为2~8时,与R¹结合的t个1价基团可以相同或不同;a为2或3时,结合于1个硅原子的2个或3个X可以相同或不同;a为1时,结合于1个硅原子的2个R³可以相同或不同;相互结合的多个Y可以相同或不同;



式(A)中,R⁴表示碳数2~8的亚烷基;式(B)中,R⁵表示碳数2~4的亚烷基;所述水的添加量相对于100质量份所述聚合物(S)的总量是0.01~5质量份;该总量包括羟基残存聚合物。

9. 一种光学构件保护用粘附片,使用权利要求1~8中的任一项所述的粘附片。
10. 一种光学构件,其特征在于,贴附权利要求9所述的光学构件保护用粘附片而成。
11. 如权利要求10所述的光学构件,其特征在于,所述光学构件是光散射板或棱镜片。
12. 一种背面研磨用胶带,使用权利要求1~8中的任一项所述的粘附片。

粘附体、粘附片及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及粘附体、粘附片及其用途。

背景技术

[0002] 对于粘接剂，要求与被粘体粘接且不易剥离。另一方面，对于粘附剂，需要成形为带等形状，刚贴合后就发挥良好的粘接性。此外，同时要求粘附剂具有可无残胶地剥离的再剥离性。对粘接剂要求永久粘接，而对粘附剂要求同时具有暂时的粘接性和再剥离性。因此，粘接剂和粘附剂虽然相似，但所要求的特性根本完全不同。

[0003] 作为现有的粘附剂，已知丙烯酸类粘附剂、橡胶类粘附剂、硅酮类粘附剂、聚氨酯类粘附剂、氧化烯类粘附剂。特别是最近，倾向于在从具有强粘附力的强粘附型粘附剂到具有微小的粘附力的微粘附型粘附剂的广阔范围内采用丙烯酸类粘附剂。但是，丙烯酸类粘附剂在丙烯酸类单体残存于粘附剂中时，臭气和皮肤刺激性成为问题。此外，丙烯酸类粘附剂有在贴附于被粘体后因经时变化而粘附力上升或迁移性升高的倾向。因此，容易在被粘体上产生残胶，存在再剥离性容易变得不充分的问题。

[0004] 橡胶类粘附剂为了调整操作性和粘附性能而必须添加低分子量增塑剂。因此，存在经过较长时间后低分子量增塑剂迁移至表面而引发显著的性能下降的问题。

[0005] 硅酮类粘附剂的耐热性良好。但是，价格高，仅在特殊的用途中开展应用。

[0006] 聚氨酯类粘附剂具有经时变化少且稳定性良好的特性（参照专利文献 1）。但是，有制造工序冗长的倾向，一般价格比丙烯酸类粘附剂高。此外，由于制造工序冗长，因此存在容易发生品质的偏差、工序管理容易变得繁杂的问题。

[0007] 氧化烯类粘附剂具有可在不使用有机溶剂的情况下涂布的特性（参照专利文献 2、3）。但是，有时会发生赋予粘附性的树脂的渗出，在长期的粘附力的稳定性方面存在问题。

[0008] 近年来，制造电气部件、电子材料等时，经常使用保护片和保护带。这时为了在保存、搬运等的工序中保护这些部件或材料不受损伤或灰尘的影响。特别是电子元器件、光学构件的制造中，需要彻底地杜绝微小的灰尘对制造过程中的制品的附着。这是因为灰尘会引发污染，导致制品缺陷。作为该保护片和保护带，采用设有具有低粘附力的粘附剂的层的粘附性片和粘附性带。这些粘附性片和粘附性带中为了保护粘附剂层而使用间隔物。近年来，由该间隔物引发的污染也成为问题（参照专利文献 4）。即，间隔物中所含的硅酮引起电子元器件的污染。因此，需要具有不使用硅酮类剥离剂的间隔物的粘附性片。

[0009] 专利文献 1：日本专利特开 2003-12751 号公报

[0010] 专利文献 2：国际公开第 2005/73333 号文本

[0011] 专利文献 3：国际公开第 2005/73334 号文本

[0012] 专利文献 4：日本专利特开平 06-297645 号公报

[0013] 发明的揭示

[0014] 丙烯酸类等现有的粘附剂存在粘附力容易随时间上升的问题。特别是要制造粘附

力低的粘附剂时,即使调整粘附剂的组成而使初期的粘附力降低,也还存在只要贴附时间长粘附力就会上升的问题。如果粘附力上升,则产生被粘体变形或破损的可能性。此外,如果相反地调整粘附剂的组成而使粘附力在一定时间后降低,则存在初期就无法获得足够的粘附力的问题。如果无法获得足够的粘附力,则在不希望剥离的情况下从被粘体剥离,无法发挥保护片等规定的作用。此外,有时也减小粘附剂层的厚度来抑制粘附力的上升。但是,这时容易破坏以较小的压力粘接于被粘体这一粘附剂原有的功能。

[0015] 制造作为专利文献 1 中记载的聚氨酯类粘附剂的原料的树脂时,利用原料的微小的反应性的差异来获得具有规定结构的高分子。但是,基于反应性差异的结构控制需要精密的反应条件的控制。因而,在该树脂的制造中,分子量的控制困难,难以获得所需性能的粘附剂。特别是难以生成高分子量体并控制伴随其的凝胶化的进行。分子量关系到分子的凝集力,对粘附性、再剥离特性存在影响。此外,如果极度凝胶化,则所得的组合物容易高粘度化。如果组合物的粘度高,则对粘附剂进行成形加工时,可能会难以获得均匀地具有规定厚度的粘附体层或所得的粘附体的表面变得不平滑,在制造方面出现问题。即使利用溶剂使表观粘度下降,也会产生难以获得厚的粘附体、容易发泡、需要的干燥时间长等问题。

[0016] 此外,保护片和保护带在部件的暂时固定或保护的任务完成后被剥离除去。但是,保护片被从所贴附的构件剥离时,在保护片和部件之间产生静电(所谓的剥离带电)。存在该静电对电子元器件的电路造成不良影响或灰尘或垃圾因静电而容易附着于构件表面的问题。此外,液晶显示器(LCD)的表面保护膜也在使用时被除去。保护膜被从液晶显示器剥离时,有时会发生剥离带电。由于该剥离带电,可能会产生液晶排列被打乱而图像紊乱的缺陷。

[0017] 如上所述,对于在贴附后被剥离的粘附性片,要求抑制由剥离带电引起的静电的产生,或者迅速地除去所产生的静电。这是因为被粘体的表面带电引起异物或尘埃附着于被粘体,或者导致被粘体的性能下降。

[0018] 此外,一般剥离粘附性片所需的拉力(剥离强度)有拉伸速度(剥离速度)越快则越大的倾向。例如显示器、偏振片、电子基板、IC 芯片等电子元器件等的表面保护片较好是能以高速顺利地剥离。要求相对于以低速剥离时的剥离强度,以高速剥离时的剥离强度不会变大。即,要求保护片的剥离强度的速度依存性低,高速剥离特性良好。

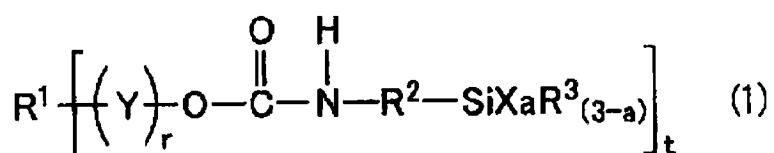
[0019] 本发明是鉴于所述的课题而完成的。即,本发明的目的在于提供粘度低而涂布性良好,可无溶剂化,与被粘体的密合性良好,粘附力低而再剥离性良好且浸润性也良好的粘附体。

[0020] 此外,本发明的目的还在于提供剥离带电量得到抑制,高速剥离特性良好且不会造成硅酮等的污染的粘附体。

[0021] 为了解决所述课题,本发明具有以下的要点。

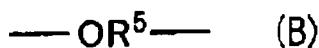
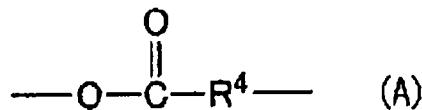
[0022] <1>一种粘附体,其特征在于,使包含以下述通式(1)表示的含甲硅烷基的聚合物(S)的固化性组合物固化而得,剥离粘附力在 1N/25mm 以下;

[0023]



[0024] 式(1)中, R¹表示从一个分子中具有t个羟基的化合物除去所有的羟基而得的t价的残基, R²表示2价有机基团, R³表示碳数1~20的1价有机基团, X表示羟基或水解性基团, Y表示以下述通式(A)表示的2价基团或以下述通式(B)表示的2价基团, a表示1~3的整数, r表示1~1000的整数, t表示1~8的整数; t为2~8时,与R¹结合的t个1价基团可以相同或不同;a为2或3时,结合于1个硅原子的2个或3个X可以相同或不同;a为1时,结合于1个硅原子的2个R³可以相同或不同;r为2以上时,相互结合的多个Y可以相同或不同;

[0025]



[0026] 式(A)中, R⁴表示碳数2~8的亚烷基;式(B)中, R⁵表示碳数2~4的亚烷基。

[0027] <2>如<1>所述的粘附体,其中,所述固化性组合物包含作为所述含甲硅烷基的聚合物(S)的聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1),所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)以所述通式(1)表示,所述r为2~1000的整数,具有作为所述Y的以所述通式(A)表示的2价基团和以所述通式(B)表示的2价基团。

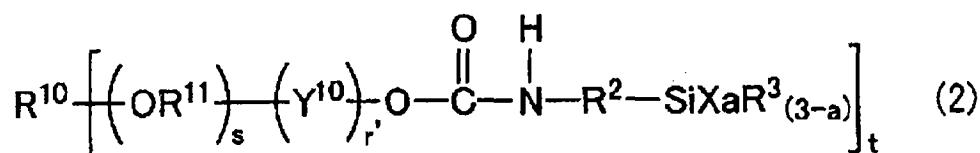
[0028] <3>如<2>所述的粘附体,其中,所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)是经过以下的步骤而得到的聚合物:使由分子中具有1~8个羟基的化合物形成的引发剂(z)与碳数3~9的环状酯化合物(a)及碳数2~4的烯化氧(b)在聚合催化剂的存在下反应,从而获得聚酯醚多元(一元)醇(p1)的第一步骤;使所述聚酯醚多元(一元)醇(p1)与甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)在氨基甲酸乙酯化催化剂的存在下反应,从而获得聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)的第二步骤。

[0029] <4>如<3>所述的粘附体,其中,所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)中,来源于所述环状酯化合物(a)的以所述通式(A)表示的2价基团与来源于所述烯化氧(b)的以所述通式(B)表示的2价基团的质量比(A):(B)为95:5~5:95。

[0030] <5>如<3>或<4>所述的粘附体,其中,所述引发剂(z)是分子中具有1~8个羟基且具有氧化烯基的聚氧化烯多元(一元)醇(z2),

[0031] 所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)是以下述通式(2)表示的聚合物;

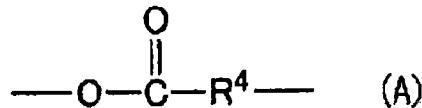
[0032]



[0033] 式(2)中, R¹⁰表示碳数1~20的t价烃基, R¹¹表示来源于所述聚氧化烯多元(一元)醇(z2)的碳数2~4的亚烷基, R²表示2价有机基团, R³表示碳数1~20的1价有机基团, X表示羟基或水解性基团, Y¹⁰表示来源于所述环状酯化合物(a)的以下述通式(A)表示的2价基团或来源于所述烯化氧(b)的以下述通式(B)表示的2价基团, a表示1~3的整数, r'表示1以上的整数, s表示1~250的整数, r'和s的总和为2~1000的整数,

t 表示 1 ~ 8 的整数 ;t 为 2 ~ 8 时, 与 R¹⁰ 结合的 t 个 1 价基团可以相同或不同 ;a 为 2 或 3 时, 结合于 1 个硅原子的 2 个或 3 个 X 可以相同或不同 ;a 为 1 时, 结合于 1 个硅原子的 2 个 R³ 可以相同或不同 ;r' 为 2 以上时, 相互结合的多个 Y¹⁰ 可以相同或不同 ;s 为 2 以上时, 相互结合的 -OR¹¹- 可以相同或不同 ;

[0034]



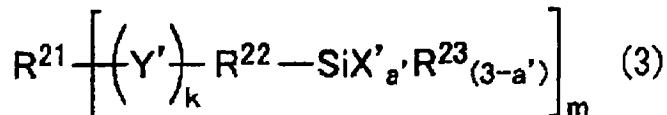
[0035] —OR⁵— (B)

[0036] 式 (A) 中, R⁴ 表示碳数 2 ~ 8 的亚烷基 ; 式 (B) 中, R⁵ 表示碳数 2 ~ 4 的亚烷基。

[0037] <6> 如 <3> ~ <5> 中的任一项所述的粘附体, 其中, 所述聚酯醚多元 (一元) 醇 (p1) 的平均羟值 (OHV) 为 10 ~ 230mgKOH/g。

[0038] <7> 如 <1> ~ <6> 中的任一项所述的粘附体, 其中, 所述固化性组合物还包含以下述通式 (3) 表示的其他含甲硅烷基的聚合物 (S4) ;

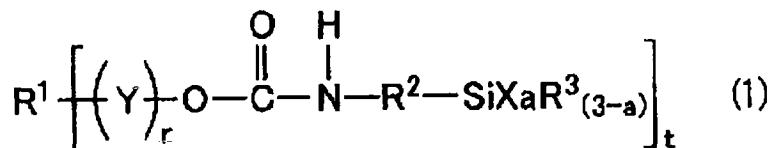
[0039]



[0040] 式 (3) 中, R²¹ 表示从一个分子中具有 m 个羟基的化合物除去所有羟基而得的 m 价的残基, R²² 表示 2 价有机基团, R²³ 表示碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, X' 表示羟基或水解性基团, Y' 表示碳数 2 ~ 4 的氧化烯基, a' 表示 1 ~ 3 的整数, k 表示 1 ~ 10000 的整数, m 表示 1 ~ 8 的整数 ;m 为 2 ~ 8 时, 与 R²¹ 结合的 m 个 1 价基团可以相同或不同 ;a' 为 2 或 3 时, 结合于 1 个硅原子的 2 个或 3 个 X' 可以相同或不同 ;a' 为 1 时, 结合于 1 个硅原子的 2 个 R²³ 可以相同或不同 ;k 为 2 以上时, 相互结合的多个 Y' 可以相同或不同。

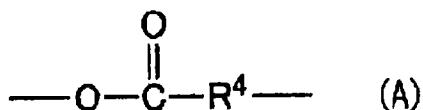
[0041] <8> 一种粘附体, 其特征在于, 使包含以下述通式 (1) 表示的含甲硅烷基的聚合物 (S) 的固化性组合物固化而得 ;

[0042]



[0043] 式 (1) 中, R¹ 表示从一个分子中具有 t 个羟基的化合物除去所有羟基而得的 t 价的残基, R² 表示 2 价有机基团, R³ 表示碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, X 表示羟基或水解性基团, Y 表示以下述通式 (A) 表示的 2 价基团与以下述通式 (B) 表示的 2 价基团的组合、或者仅以下述通式 (A) 表示的 2 价基团的组合, a 表示 1 ~ 3 的整数, r 表示 2 ~ 1000 的整数, t 表示 1 ~ 8 的整数 ;t 为 2 ~ 8 时, 与 R¹ 结合的 t 个 1 价基团可以相同或不同 ;a 为 2 或 3 时, 结合于 1 个硅原子的 2 个或 3 个 X 可以相同或不同 ;a 为 1 时, 结合于 1 个硅原子的 2 个 R³ 可以相同或不同 ; 相互结合的多个 Y 可以相同或不同 ;

[0044]



[0045] $\text{---OR}^5\text{---}$ (B)

[0046] 式 (A) 中, R^4 表示碳数 2 ~ 8 的亚烷基; 式 (B) 中, R^5 表示碳数 2 ~ 4 的亚烷基。

[0047] <9> 一种粘附片, 它是具有基材层和至少 1 层的粘附体层的粘附片, 其特征在于, 所述粘附体为 <1> ~ <8> 中的任一项所述的粘附体。

[0048] <10> 一种光学构件保护用粘附片, 它是具有基材层和至少 1 层的粘附体层的光学构件保护用粘附片, 其特征在于, 所述粘附体为 <1> ~ <8> 中的任一项所述的粘附体。

[0049] <11> 一种贴附 <10> 所述的光学构件保护用粘附片而成的光学构件。

[0050] <12> 如 <11> 所述的光学构件, 所述光学构件是光散射板或棱镜片。

[0051] <13> 一种背面研磨用胶带 (back grinding tape), 它是具有基材层和至少 1 层的粘附体层的背面研磨用胶带, 其特征在于, 所述粘附体为 <1> ~ <8> 中的任一项所述的粘附体。

[0052] 本发明的固化性组合物将水解性甲硅烷基用于链伸长机制。如果采用本发明, 则可获得粘度低而涂布性良好, 可无溶剂化, 粘附力低而与被粘体的密合性良好, 再剥离性良好且浸润性也良好的粘附体。

[0053] 如果采用本发明, 则还可获得剥离带电量得到抑制, 高速剥离特性良好且不会造成硅酮等的污染的粘附体。

[0054] 实施发明的最佳方式

[0055] 本说明书中的分子量分布是指质均分子量 (M_w) 除以数均分子量 (M_n) 而得的值。本说明书中的数均分子量 (M_n)、质均分子量 (M_w) 和分子量分布 (M_w/M_n) 是通过采用使用分子量已知的标准聚苯乙烯试样制成的校正曲线, 用凝胶渗透色谱法测定而得的聚苯乙烯换算分子量。

[0056] 本说明书中的平均羟值 (OHV) 是基于 JIS-K-1557-6.4 的测定值。

[0057] 此外, 本说明书中, 粘附性 (adherence property) 是指能以较小的压力粘接于被粘材料, 且可任意地再剥离的性质。此外, 粘附剂 (压敏粘合剂, pressure sensitive adhesive) 是具有粘附性, 能以较小的压力粘接于被粘材料的物质。但是, 粘附剂具有再剥离性, 用于暂时的粘接。粘接剂在具有永久粘接性能这一点上与粘附剂不同。此外, 粘附体 (adherence substance) 是具有粘附性的成形体。此外, 粘附性片 (也简称粘附片) (压敏粘合片, pressure sensitive adhesive sheet) 是指具有粘附性的片。但是, 本说明书中不限定厚度, 不区别片和膜。通常至少具有基材层和粘附体层作为构成要素的层叠体。此外, 粘附性带 (也简称粘附带) (压敏粘合带, pressure sensitive adhesive tape) 是指带状的粘附性片。

[0058] 此外, 也将多元醇和一元醇一并表述为多元 (一元) 醇。

[0059] 本说明书中, 有时会根据剥离粘附力 (自被粘体的剥离强度) 对粘附剂进行分类。剥离粘附力超过 $0\text{N}/25\text{mm}$ 且在 $1\text{N}/25\text{mm}$ 以下时称为微粘附, 剥离粘附力超过 $1\text{N}/25\text{mm}$ 且在 $8\text{N}/25\text{mm}$ 以下时称为低粘附, 剥离粘附力超过 $8\text{N}/25\text{mm}$ 且在 $15\text{N}/25\text{mm}$ 以下时称为中粘附, 剥离粘附力超过 $15\text{N}/25\text{mm}$ 且在 $50\text{N}/25\text{mm}$ 以下时称为强粘附。还有, 没有特别说明时, 剥离粘附力基于 JIS-Z-0237(1999)-8.3.1 所规定的 180 度拉伸剥离法按照以下的试验方法得到。

在 23℃ 的环境下, 在厚 1.5mm 的经光亮退火处理的不锈钢板 (SUS304 (JIS)) 上贴附待测定的粘附片的试验片 (宽度: 25mm), 用质量为 2kg 的橡胶辊压接。30 分钟后, 使用 JIS-B-7721 中规定的拉伸试验机, 测定剥离强度 (180 度剥离, 拉伸速度 300mm/分钟)。

[0060] <含甲硅烷基的聚合物 (S)>

[0061] 本发明的粘附体通过使包含以上式 (1) 表示的含甲硅烷基的聚合物 (S) 的固化性组合物固化而得。

[0062] 本说明书中, 含甲硅烷基的聚合物 (S) 中, r 为 2 以上、 r 个 Y 由以上式 (A) 表示的 2 价基团 (以下也称 2 价基团 (A)) 和以上式 (B) 表示的 2 价基团 (以下也称 2 价基团 (B)) 形成的聚合物称为聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S1) (以下也称聚酯醚类聚合物 (S1))。

[0063] 含甲硅烷基的聚合物 (S) 中, Y 仅为 2 价基团 (B) 的聚合物称为聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2) (以下也称聚醚类聚合物 (S2)), Y 仅为 2 价基团 (A) 的聚合物称为聚酯类含甲硅烷基的聚合物 (S3) (以下也称聚酯类聚合物 (S3))。

[0064] 本发明的固化性组合物中所含的聚合物 (S) 可以是聚酯醚类聚合物 (S1)、聚醚类聚合物 (S2) 和聚酯类聚合物 (S3) 中的任 1 种, 也可以 2 种以上并用。较好是至少包含聚酯醚类聚合物 (S1)。

[0065] <聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S1)>

[0066] 上式 (1) 中的 R^1 为从一个分子中具有 t 个羟基的单羟基化合物或多羟基化合物除去所有羟基而得的 t 价的残基。

[0067] R^1 是来源于用于制造聚合物 (S1) 的引发剂 (z) 的残基。该引发剂 (z) 为具有 1 ~ 8 个羟基的单羟基化合物或多羟基化合物。对于引发剂 (z), 在后文中进行说明。

[0068] R^1 较好是碳数 1 ~ 20 的 t 价的烃基, 更好是碳数 1 ~ 10 的 t 价的烃基。

[0069] 如果式 (1) 中的 t , 即引发剂 (z) 的羟基数超过 8, 则每 1 个羟基对应的分子量同等的情况下, 作为聚酯醚类聚合物 (S1) 的中间生成物的聚酯醚多元 (一元) 醇 (p_1) (以下也称多元 (一元) 醇 (p_1)) 的粘度容易升高。此外, 多元 (一元) 醇 (p_1) 的分子量分布也容易变宽。因此, 使用该多元 (一元) 醇 (p_1) 得到的聚酯醚类聚合物 (S1) 的柔软性受损, 粘附性能下降。聚酯醚类聚合物 (S1) 的制造中所用的引发剂 (z) 采用 2 种以上的化合物时, 其每 1 分子的平均羟基数、即聚酯醚类聚合物 (S1) 中的 t 的平均值以 1 ~ 8 为宜, 较好是 1 ~ 5, 更好是 1 ~ 3。如果该平均羟基数在上述的范围内, 则粘度低, 因此容易制造, 且可以赋予良好的固化速度和柔软性。

[0070] 上式 (1) 中, R^2 表示 2 价有机基团。 R^2 较好是碳数 1 ~ 17 的 2 价烃基。这时, 可低成本地获得原料, 因此能够削减制造成本。

[0071] R^2 更好是亚甲基 ($-CH_2-$) 或者 1,3- 亚丙基 ($-CH_2CH_2CH_2-$)。这时, 具有聚酯醚类聚合物 (S1) 的固化速度和贮藏稳定性的平衡良好的优点。

[0072] 此外, 上式 (1) 中的 $-R^2-SiX_aR^{3-(3-a)}$ 较好是 $-CH_2-SiX_aR^{3-(3-a)}$ 或者 $-CH_2-CH_2-CH_2-SiX_aR^{3-(3-a)}$ 。这时, 可以进一步提高聚酯醚类聚合物 (S1) 的固化速度。

[0073] 聚酯醚类聚合物 (S1) 在分子内具有多个 R^2 时, 该 R^2 可以相同或不同。即, t 为 2 ~ 8 的整数时, R^2 分别独立地表示 2 价有机基团。

[0074] 上式 (1) 中, R^3 为碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, 较好是碳数 1 ~ 6 的 1 价有机基团。作为具体例子, 可以例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等。

[0075] R^3 可以具有取代基。作为该取代基的例子,可以例举甲基、苯基等。

[0076] 聚酯醚类聚合物 (S1) 在分子内具有多个 R^3 时,该多个 R^3 可以相同或不同。即, a 为 1 时,结合于 1 个硅原子的 2 个 R^3 分别独立地表示可具有取代基的碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团。

[0077] 式 (1) 中, X 表示羟基 (-OH) 或水解性基团。作为该水解性基团,可以例举例如 -OR 基, R 为碳数 4 以下的烃基。作为所述 -OR 基,较好是碳数 4 以下的烷氧基或链烯氧基。具体来说,可以例举甲氧基、乙氧基、丙氧基或丙烯氧基等。其中,更好是甲氧基或乙氧基。这时,可以进一步提高聚酯醚类聚合物 (S1) 的固化速度。

[0078] 聚酯醚类聚合物 (S1) 中,分子中存在多个 X 时,该多个 X 可以相同或不同。即,式 (1) 中, a 为 2 或 3 时和 / 或 t 为 2 ~ 8 的整数时, X 分别独立地表示羟基或水解性基团。

[0079] 此外,式 (1) 中, a 表示 1 ~ 3 的整数。 t 为 2 ~ 8 的整数时, t 个 a 分别独立地表示 1 ~ 3 的整数。 a 较好是 2 ~ 3,最好是 3。

[0080] 上式 (1) 中,作为 $-SiX_aR^{3-(3-a)}$,较好是三甲氧基甲硅烷基或三乙氧基甲硅烷基,特别好是三甲氧基甲硅烷基。这是因为含甲硅烷基的聚合物 (S) 的贮藏稳定性良好且固化性组合物的固化速度快,适合于粘附体的制造。

[0081] 推测由于本发明中氨酯键和上述甲硅烷基在分子内接近,因而可以获得粘附体的低粘附力以及粘附力的稳定性。

[0082] 上式 (1) 中, Y 表示 2 价基团 (A) 或 2 价基团 (B)。

[0083] 具体来说,引发剂 (z) 采用由不具有氧化烯基的多元 (一元) 醇形成的第一引发剂 (z1) 时,2 价基团 (A) 是来源于用于作为中间生成物的多元 (一元) 醇 (p1) 的制造的环状酯化合物 (a) 的基团,2 价基团 (B) 是来源于用于该多元 (一元) 醇 (p1) 的制造的烯化氧 (b) 的基团。引发剂 (z) 采用由具有氧化烯基的聚氧化烯多元 (一元) 醇形成的第二引发剂 (z2) 时,上式 (1) 中的 Y 也包括来源于该引发剂 (z2) 的 2 价基团 (B)。对于环状酯化合物 (a)、烯化氧 (b)、第一引发剂 (z1) 和第二引发剂 (z2),在后文中进行说明。

[0084] 聚合物 (S) 在分子内具有多个 Y 时,该多个 Y 可以相同或不同。即, r 为 2 ~ 1000 的整数时和 / 或 t 为 2 ~ 8 的整数时, Y 分别独立地表示 2 价基团 (A) 或 2 价基团 (B)。

[0085] 上式 (1) 中, r 表示 1 ~ 1000 的整数。该 r 较好是 10 ~ 500 的整数,更好是 20 ~ 200 的整数。还有, t 为 2 ~ 8 时, r 分别独立地表示 1 ~ 1000 的整数。

[0086] 上式 (A) 中, R^4 表示碳数 2 ~ 8 的亚烷基。为了使熔点不会变得过高, R^4 较好是碳数 2 ~ 5 的亚烷基,其中更好是直链状的饱和烃类。聚合物 (S) 在分子内具有多个 2 价基团 (A) 时,该多个 2 价基团 (A) 中的 R^4 可以相同或不同。 R^4 最好是亚正戊基。

[0087] 上式 (B) 中, R^5 表示碳数 2 ~ 4 的亚烷基。从聚合物 (S) 的粘度的角度来看, R^5 较好是亚乙基和 / 或亚丙基,更好是仅为亚丙基。聚合物 (S) 在分子内具有多个 2 价基团 (B) 时,该多个 2 价基团 (B) 中的 R^5 可以相同或不同。

[0088] 聚酯醚类聚合物 (S1) 中,构成以 $-(Y)_r$ 表示的聚酯醚链的 2 价基团 (A) 和 2 价基团 (B) 的共聚链可以是无规共聚链或嵌段共聚链,也可以在一个分子中同时存在无规共聚链和嵌段共聚链。此外, t 为 2 以上、分子中存在多条聚酯醚链时,该多条聚酯醚链中的 2 价基团 (A) 和 2 价基团 (B) 的排列方式可以相同,也可以不同。该 2 价基团 (A) 和 2 价基团 (B) 的共聚链较好是具有无规共聚链,更好是在一个分子中同时存在无规共聚链和嵌段

共聚链。

[0089] 聚酯醚类聚合物(S1)中,2价基团(A)和2价基团(B)的质量比(A):(B)较好是5:95~95:5。更优选的范围为30:70~70:30,特别优选的范围为30:70~60:40。如果该(A):(B)在上述的范围内,则粘度低,且与基材的粘接性改善。

[0090] 即,通过2价基团(A)的引入,可以改善与基材的粘接性。此外,通过2价基团(B)的引入,可以降低固化性组合物的粘度。此外,通过引入2价基团(B),可以获得柔软性良好的粘附体。因此,推测将粘附体从被粘体剥离时,不易发生所谓的拉链现象(zipping)。另外,推测通过引入2价基团(B),可以降低粘附体的表面电阻,能够抑制剥离带电。

[0091] <聚酯醚类聚合物(S1)的制造方法>

[0092] 聚酯醚类聚合物(S1)可以通过包括以下步骤的方法来制造:使由分子中具有1~8个羟基的化合物形成的引发剂(z)与碳数3~9的环状酯化合物(a)及碳数2~4的烯化氧(b)在聚合催化剂的存在下反应,从而获得聚酯醚多元(一元)醇(p1)的第一步骤;使该多元(一元)醇(p1)与甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)在氨基甲酸乙酯化催化剂的存在下反应,从而获得聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)的第二步骤。

[0093] [第一步骤]

[0094] <引发剂(z)>

[0095] 第一步骤中使用的引发剂(z)是分子中具有1~8个羟基的化合物。引发剂(z)可以是分子中具有1~8个羟基且分子中不具有氧化烯基的第一引发剂(z1),也可以是由使烯化氧与该第一引发剂(z1)反应而得的聚氧化烯多元(一元)醇形成的第二引发剂(z2)。

[0096] 不论是引发剂(z)采用第一引发剂(z1)时,还是采用第二引发剂(z2)时,上式(1)中的R¹都相当于除去第一引发剂(z1)的所有羟基而得的残基。

[0097] 引发剂(z)采用第一引发剂(z1)的情况下,式(1)中的-(Y)_r-O-来源于与该第一引发剂(z1)聚合了的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)。引发剂(z)采用第二引发剂(z2)的情况下,式(1)中的-(Y)_r-O-来源于制造该第二引发剂(z2)时与第一引发剂(z1)聚合了的烯化氧以及与第二引发剂(z2)聚合了的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)。

[0098] 引发剂(z)的羟基数(t)与使用该引发剂(z)得到的上式(1)的聚酯醚类聚合物(S1)中的t一致。第二引发剂(z2)的羟基数(t)与用于其制造的第一引发剂(z1)的羟基数(t)一致。

[0099] 作为第一引发剂(z1)的具体例子,可以例举甲醇、乙醇、2-丙醇、正丁醇、异丁醇、2-乙基己醇、癸醇、十二烷醇、十三烷醇、十六烷醇、十八烷醇或油醇等一元醇,水,乙二醇、二甘醇、丙二醇、一缩二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-环己二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或1,4-环己二醇等二元醇,甘油、双甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二聚季戊四醇或三聚季戊四醇等多元醇,葡萄糖、山梨糖醇、右旋糖、果糖、蔗糖或甲基葡萄糖苷等糖类或其衍生物,双酚A、双酚F、双酚S、线型酚醛清漆、甲阶酚醛树脂或间苯二酚等酚化合物等。

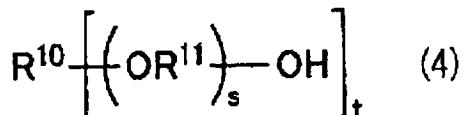
[0100] 第二引发剂(z2)的平均羟值较好是20mgKOH/g~280mgKOH/g。数均分子量(Mn)较好是400~5000,更好是700~2000。如果该Mn在上述范围的下限值以上,则可获得良好的物性;如果在上限值以下,则可实现低粘度化。

[0101] 第二引发剂(z2)的分子量分布(Mw/Mn)较好是在3.0以下,更好是在2.0以下。

如果第二引发剂 (z2) 的分子量分布在上述的范围内,使多元(一元)醇 (p1) 中由第二引发剂 (z2) 衍生的部分的含有率在 50 质量%以上,则可以使多元(一元)醇 (p1) 的分子量分布 (M_w/M_n) 在 1.4 以下。如果可以减小多元(一元)醇 (p1) 的分子量分布,则可以降低多元(一元)醇 (p1) 的粘度。因此,可以降低聚酯醚类聚合物 (S1) 的粘度。

[0102] 从制造的难易度的角度来看,第二引发剂 (z2) 较好是以下述通式 (4) 表示的聚氧化烯多元(一元)醇 (z21)。

[0103]



[0104] 上式 (4) 中, R^{10} 表示碳数 1 ~ 20 的 t 价烃基, R^{11} 表示碳数 2 ~ 4 的亚烷基。t 表示 1 ~ 8 的整数, s 表示 1 ~ 250 的整数。

[0105] 分子内存在多个 R^{11} 时,该多个 R^{11} 可以相同或不同。即, s 为 2 ~ 250 的整数时和 / 或 t 为 2 ~ 8 的整数时, R^{11} 分别独立地表示碳数 2 ~ 4 的亚烷基。t 为 2 ~ 8 时,与 R^{10} 结合的 t 个 1 价基团可以相同或不同。即, t 为 2 ~ 8 时, s 分别独立地表示 1 ~ 250 的整数。

[0106] 如果 R^{10} 的碳数在 20 以下,则熔点低,制造容易。该 R^{10} 较好是碳数 1 ~ 10 的 t 价烃基。

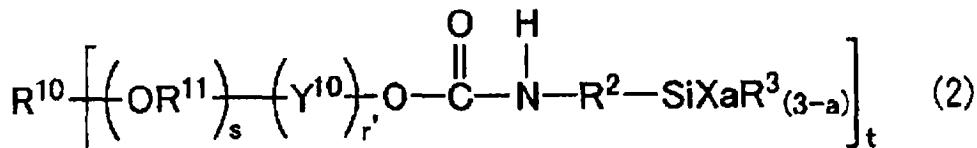
[0107] 如果 s 是 250 以下的整数,则粘度低,操作容易。该 s 较好是 5 ~ 100 的整数。

[0108] 上式 (4) 中, R^{10} 是来源于用于聚氧化烯多元(一元)醇 (z21) 的制造的第一引发剂 (z1) 的残基,即从第一引发剂 (z1) 除去所有羟基而得的残基。式 (4) 中的 t 与所用的第一引发剂 (z1) 中的羟基数 (t) 一致。聚氧化烯多元(一元)醇 (z21) 的羟基数 (t) 与使用该聚氧化烯多元(一元)醇 (z21) 作为引发剂 (z) 而得的上式 (1) 的聚酯醚类聚合物 (S1) 中的 t 一致。

[0109] <聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S11)>

[0110] 如果引发剂 (z) 采用以上式 (4) 表示的聚氧化烯多元(一元)醇 (z21),则可以经过第二步骤而得到以下述通式 (2) 表示的聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(以下也称聚酯醚类聚合物 (S11))。

[0111]



[0112] 式 (2) 中, R^{10} 表示碳数 1 ~ 20 的 t 价烃基, R^{11} 表示来源于所述聚氧化烯多元(一元)醇 (z2) 的碳数 2 ~ 4 的亚烷基, R^2 表示 2 价有机基团, R^3 表示碳数 1 ~ 20 的 1 价有机基团, X 表示羟基或水解性基团, Y^{10} 表示来源于环状酯化合物 (a) 的以上述通式 (A) 表示的 2 价基团或来源于烯化氧 (b) 的以上述通式 (B) 表示的 2 价基团, a 表示 1 ~ 3 的整数, r' 表示 1 以上的整数, s 表示 1 ~ 250 的整数, r' 和 s 的总和为 2 ~ 1000 的整数, t 表示 1 ~ 8 的整数;t 为 2 ~ 8 时,与 R^{10} 结合的 t 个 1 价基团可以相同或不同;a 为 2 或 3 时,结合于 1 个硅原子的 2 个或 3 个 X 可以相同或不同;a 为 1 时,结合于 1 个硅原子的 2 个 R^3 可

以相同或不同 ; r' 为 2 以上时, 相互结合的多个 Y^{10} 可以相同或不同 ; s 为 2 以上时, 相互结合的 $-OR^{11}-$ 可以相同或不同。

[0113] 式 (2) 中, R^2 、 R^3 、 X 、 a 和 t 与上式 (1) 中的 R^2 、 R^3 、 X 、 a 和 t 包括优选的形式在内都相同。 R^{10} 、 R^{11} 和 s 与上式 (4) 中的 R^{10} 、 R^{11} 和 s 包括优选的形式在内都相同。

[0114] Y^{10} 是来源于后述的环状酯化合物 (a) 的 2 价基团 (A) 或来源于后述的烯化氧 (b) 的 2 价基团 (B)。

[0115] 式 (2) 中, r' 为 1 以上的整数, r' 和 s 的总和 ($r' + s$) 为 $2 \sim 1000$ 的整数, 较好是 $5 \sim 200$ 的整数, 更好是 $10 \sim 100$ 的整数。

[0116] 所述的聚酯醚类聚合物 (S11) 由于粘度特别低, 因此具有操作性优异的优点。

[0117] 引发剂 (z) 可以仅使用 1 种, 也可以 2 种以上并用。还可以将羟基数 (t) 不同的引发剂组合使用。

[0118] <环状酯化合物 (a)>

[0119] 第一步骤中使用的环状酯化合物 (a) 是碳数为 $3 \sim 9$ 的化合物。

[0120] 作为优选的例子, 可以例举 β -丙醇酸内酯 (碳数 3)、 δ -戊内酯 (碳数 5)、 ϵ -己内酯 (碳数 6)。其中, 更好是 ϵ -己内酯。环状酯化合物 (a) 为 ϵ -己内酯时, 其在聚合时开环后, 形成 R^4 为亚正戊基的 2 价基团 (A)。

[0121] 环状酯化合物 (a) 可以是单体、二聚体或三聚体。从反应性的角度来看, 较好是单体。环状酯化合物 (a) 可以仅使用 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。

[0122] <烯化氧 (b)>

[0123] 第一步骤中使用的烯化氧 (b) 是碳数为 $2 \sim 4$ 的烯化氧。

[0124] 作为具体例子, 可以例举环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧杂环丁烷等。

[0125] 烯化氧 (b) 可以仅使用 1 种, 也可以 2 种以上组合使用。

[0126] 上述的例子中, 较好是使用选自环氧乙烷和环氧丙烷的至少 1 种。

[0127] 烯化氧 (b) 为环氧乙烷时, 其在聚合时开环后, 形成 R^5 为亚乙基的 2 价基团 (B)。此外, 烯化氧 (b) 为环氧丙烷时, 其在聚合时开环后, 形成 R^5 为亚丙基的 2 价基团 (B)。

[0128] <聚合催化剂>

[0129] 第一步骤中, 使引发剂 (z)、环状酯化合物 (a)、烯化氧 (b) 共聚时, 使用聚合催化剂。该聚合催化剂没有特别限定, 具体可以例举 (1) 复合金属氰化物配位催化剂、(2) 以磷腈鎓阳离子的氢氧化物盐为代表的具有 $P = N$ 键的化合物催化剂等。较好是使用复合金属氰化物配位催化剂。

[0130] 在第一步骤中, 通过使用中性的复合金属氰化物配位催化剂, 可以抑制环状酯化合物 (a) 的水解, 因此能够以高收率获得聚酯醚多元 (一元) 醇 (p1)。

[0131] 此外, 复合金属氰化物配位催化剂的活性高, 因此如果在第一步骤中使用复合金属氰化物配位催化剂, 则通过该第一步骤得到的聚酯醚多元 (一元) 醇 (p1) 的分子量容易提高。使用分子量大的聚酯醚多元 (一元) 醇 (p1) 得到的聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S1) 的固化性良好, 具有固化性组合物的固化体的延伸度等机械特性良好的优点。

[0132] 此外, 第一步骤中使用复合金属氰化物配位催化剂时, 可以加快共聚反应的速度, 且可以获得分子量分布窄的高分子量的聚酯醚多元 (一元) 醇 (p1)。使用分子量分布窄的

高分子量的多元(一元)醇(p1)得到的聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)的粘度低,因此具有操作等的作业性良好的优点。

[0133] [(1) 复合金属氰化物配位催化剂]

[0134] 作为复合金属氰化物配位催化剂,由于具有高聚合活性,较好是以六氯钴酸锌为主要成分的配合物。复合金属氰化物配位催化剂较好是具有有机配体。如果有有机配体为醚或醇等,则活性高,因此更理想。

[0135] 作为上述有机配体的醚,由于聚合反应时容易对配合物进行处理,较好是使用选自乙二醇二甲醚(甘醇二甲醚)、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)和三乙二醇二甲醚等的至少1种。其中,从聚合反应时的配合物的处理性的角度来看,最好是甘醇二甲醚。

[0136] 作为上述有机配体的醇,较好是使用正丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔戊醇、异戊醇、选自N,N-二甲基乙酰胺及乙二醇单叔丁醚的至少1种与叔丁醇的混合物或叔丁醇。这时,聚合催化剂具有更高的活性,所以可以减少聚合催化剂的使用量,因而聚酯醚多元(一元)醇(p1)中的催化剂的残存量得到降低。

[0137] 特别是如果使用叔丁醇,则可以加快环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的共聚反应,且可获得分子量分布窄的聚酯醚多元(一元)醇(p1)。

[0138] 复合金属氰化物配位催化剂的使用量相对于所得的聚酯醚多元(一元)醇(p1)的总质量较好是1~500ppm。另外,由于制品的贮藏稳定性良好且在成本方面也有利,最好是1~100ppm。

[0139] 还有,聚酯醚多元(一元)醇(p1)中残存的复合金属氰化物配位催化剂的量多时,可以在第一步骤结束后进行从所得的聚酯醚多元(一元)醇(p1)除去复合金属氰化物配位催化剂的操作。也可以不除去复合金属氰化物配位催化剂而直接进行第二步骤。

[0140] 另一方面,聚酯醚多元(一元)醇(p1)中残存的复合金属氰化物配位催化剂的量少且其后不会造成不良影响时,可以不进行除去复合金属氰化物配位催化剂的工序而直接进入下一工序。这时,通过减少复合金属氰化物配位催化剂,可以减少工序数,所以能够提高聚酯醚多元(一元)醇(p1)的生产效率。

[0141] 这样的复合金属氰化物配位催化剂可以通过公知的制造方法制成。

[0142] [(2) 具有P=N键的化合物催化剂]

[0143] 作为具有P=N键的化合物催化剂,可以例举(2-1)磷腈鎓化合物、(2-2)磷腈化合物或(2-3)氧化膦化合物等。

[0144] 作为上述(2-1)磷腈鎓化合物,可以例举例如日本专利特开平11-106500号公报中所记载的化合物。具体来说,可以例举氢氧化四[三(二甲基氨基)正膦亚基氨基]磷腈鎓、四[三(二甲基氨基)正膦亚基氨基]磷腈鎓甲醇盐、四[三(二甲基氨基)正膦亚基氨基]磷腈鎓乙醇盐或四[三(吡咯烷-1-基)正膦亚基氨基]磷腈鎓叔丁醇盐等。

[0145] 作为上述(2-2)磷腈化合物,可以例举例如日本专利特开平10-36499号公报中所记载的化合物。具体来说,可以例举1-叔丁基-2,2,2-三(二甲氨基)磷腈、1-(1,1,3,3-四甲基丁基)-2,2,2-三(二甲氨基)磷腈、1-乙基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2 λ^5 ,4 λ^5 -链状二(磷腈)、1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-双[三(二甲氨基)正膦亚基氨基]-2 λ^5 ,4 λ^5 -链状二(磷腈)、1-(1,1,3,3-四甲基丁基)-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-双[三(二甲氨基)正膦亚基氨基]-2 λ^5 ,4 λ^5 -链状二(磷腈)、1-叔丁基-2,2,2-三

(吡咯烷-1-基)磷腈或7-乙基-5,11-二甲基-1,5,7,11-四氮杂-6 λ^5 -磷螺[5,5]十一碳-1(6)-烯等。

[0146] 作为上述(2-3)氧化膦化合物,可以例举例如日本专利特开平11-302371号公报中所记载的化合物。具体来说,可以例举三[三(二甲氨基)正膦亚基氨基]氧化膦或三[三(二乙氨基)正膦亚基氨基]氧化膦等。

[0147] 其中,从获得的难易度的角度来看,较好是使用(2-1)磷腈鎓化合物或(2-3)氧化膦化合物。

[0148] 关于聚合催化剂采用上述具有P=N键的化合物催化剂时的使用量,相对于1摩尔当量引发剂(z)中的活性氢原子,即1摩尔当量羟基,具有P=N键的化合物较好是 $1\times10^{-4}\sim5\times10^{-1}$ 摩尔当量,更好是 $1\times10^{-4}\sim2\times10^{-1}$ 摩尔当量。

[0149] 如果具有P=N键的化合物催化剂的使用量相对于引发剂(z)的活性氢原子在 1×10^{-4} 摩尔当量以上,则可以加快环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的共聚反应的速度,如果在 5×10^{-1} 摩尔当量以下,则在控制制造成本方面是优选的。

[0150] 还有,第一步骤中,聚合催化剂采用(2)具有P=N键的化合物催化剂时,如果该催化剂残存于聚酯醚多元(一元)醇(p1)中,则存在该多元(一元)醇(p1)着色的倾向,因此较好是在制成多元(一元)醇(p1)后除去催化剂成分。

[0151] <聚酯醚多元(一元)醇(p1)的制造>

[0152] 第一步骤中,使引发剂(z)与环状酯化合物(a)及烯化氧(b)在聚合催化剂的存在下反应,从而获得聚酯醚多元(一元)醇(p1)。

[0153] 第一步骤中,使用的环状酯化合物(a)及烯化氧(b)的种类及使用量根据使固化性组合物固化而得的粘附体的粘附特性而适当设定。如果增加来源于2价基团(A)的酯链,则与基材的粘接性提高。此外,如果增加来源于2价基团(B)的醚链,则可获得富于柔軟性的粘附体。

[0154] 采用羟基数(t)不同的2种以上的引发剂(z)时,可以在将该2种以上的引发剂(z)混合后使环状酯化合物(a)及烯化氧(b)反应,也可以在使环状酯化合物(a)及烯化氧(b)与各引发剂(z)反应而得到多元(一元)醇(p1)后混合。

[0155] 从物性调整、粘度调整的角度来看,较好是将使用具有1个羟基的引发剂(z)得到的一元醇(p1)与使用具有2个以上的羟基的引发剂(z)得到的多元醇(p1)混合。

[0156] 引发剂(z)采用第一引发剂(z1)时,聚酯醚类聚合物(S1)中的2价基团(A)和2价基团(B)的共聚链来源于聚酯醚多元(一元)醇(p1)中的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的共聚链。

[0157] 此外,引发剂(z)采用第二引发剂(z2)时,上式(2)中的由 $-(OR^{11})_s$ 形成的嵌段链以及与该嵌段链结合的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的共聚链成为聚酯醚类聚合物(S1)中的2价基团(A)和2价基团(B)的共聚链。

[0158] 通过在引发剂(z)和聚合催化剂的存在下同时向反应容器内添加1种以上的烯化氧(b)和1种以上的环状酯化合物(a)来进行聚合,可获得聚酯醚多元(一元)醇(p1)的无规共聚物(无规共聚)。

[0159] 此外,通过依次添加1种以上的烯化氧(b)和1种以上的环状酯化合物(a),可获得聚酯醚多元(一元)醇(p1)的嵌段共聚物(嵌段共聚)。

[0160] 另外,通过调节环状酯化合物(a)及烯化氧(b)的添加顺序和添加量等,可以在分子内的一部分中引入来源于环状酯化合物(a)的聚酯链部分和/或聚氧化烯链部分,获得在同一个分子中存在无规共聚部位和嵌段共聚部位的聚酯醚多元(一元)醇(无规-嵌段共聚物)。

[0161] 例如,通过同时添加预先使1种以上的环状酯以规定量聚合而得的环状酯聚合物和预先使1种以上的烯化氧以规定量聚合而得的烯化氧聚合物,可以在聚酯醚多元(一元)醇(p1)的分子中引入嵌段共聚链。

[0162] 聚酯醚多元(一元)醇(p1)具有无规共聚链时,聚酯醚多元(一元)醇(p1)中的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的无规共聚链的含有率较好是10~95质量%,更好是20~90质量%。

[0163] 无规共聚链的含有率是聚酯醚多元(一元)醇中同时添加环状酯化合物(a)和烯化氧(b)而得的无规共聚链的比例。相对于所制成的聚酯醚多元(一元)醇的总质量,根据同时添加的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)总量计算。

[0164] 如果无规共聚链的含有率在10质量%以上,则聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)容易获得足够的固化性;如果在95质量%以下,则聚酯醚多元(一元)醇(p1)的粘度得到抑制,操作性良好。

[0165] 通过第一步骤得到的聚酯醚多元(一元)醇(p1)中,来源于环状酯化合物(a)的以上式(A)表示的2价基团(A)的含有率较好是5~50质量%,更好是5~40质量%。如果该2价基团(A)的含有率在5质量%以上,则聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)容易获得足够的固化性,固化物的浸润性容易改善。如果在50质量%以下,则聚酯醚多元(一元)醇(p1)的粘度容易降低。

[0166] 为了使该2价基团(A)的含有率达到5~50质量%,较好是使环状酯化合物(a)在用于聚合反应的引发剂(z)、环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的总质量中所占的比例为5~50质量%。

[0167] 通过第一步骤得到的聚酯醚多元(一元)醇(p1)中,以上式(B)表示的2价基团(B)的含有率较好是50~95质量%,更好是60~95质量%。

[0168] 引发剂(z)采用第一引发剂(z1)时,为了使该2价基团(B)的含有率达到50~95质量%,较好是使烯化氧(b)在用于聚合反应的环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的总质量中所占的比例为5~95质量%。如果该含有率在50质量%以上,则聚酯醚多元(一元)醇(p1)的粘度容易降低;如果在95质量%以下,则聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)容易获得足够的固化性。

[0169] 此外,引发剂(z)采用第二引发剂(z2)时,为了使该2价基团(B)的含有率达到50~95质量%,较好是使第二引发剂(z2)所含的氧化烯基和烯化氧(b)的总质量在用于聚合反应的引发剂(z)、环状酯化合物(a)和烯化氧(b)的总质量中所占的比例为50~95质量%。

[0170] 此外,存在于通过第一步骤得到的聚酯醚多元(一元)醇(p1)中的来源于烯化氧(b)的2价基团(B)与来源于环状酯化合物(a)的2价基团(A)的质量比较好是调整至达到所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)中的(A):(B)的摩尔比的范围内。

[0171] 对于聚酯醚多元(一元)醇(p1)的制造条件,即搅拌效率、环状酯化合物(a)和

烯化氧 (b) 的供给速度、反应温度、溶剂的有无, 也没有特别限定, 可以根据所要获得的聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的物性和生产效率来确定。

[0172] 第一步骤中, 环状酯化合物 (a) 和烯化氧 (b) 向反应容器内的添加可以是从液层部分添加, 也可以是从气层部分添加。

[0173] 通过第一步骤得到的聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的平均羟值 (OHV) 以 10 ~ 230mgKOH/g 为宜, 较好是 20 ~ 120mgKOH/g, 更好是 30 ~ 60mgKOH/g。

[0174] 如果该平均羟值在 10mgKOH/g 以上, 则粘度低, 操作容易; 如果在 230mgKOH/g 以下, 则可以赋予柔軟性和强度。

[0175] 通过第一步骤得到的聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的数均分子量以 500 ~ 10000 为宜, 较好是 1000 ~ 5000, 更好是 1000 ~ 3000。

[0176] 如果聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的数均分子量在 500 以上, 则可以充分确保环状酯的单元数, 因此聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S1) 容易获得足够的固化性, 容易在固化体的表面获得足够的粘性。如果该多元(一元) 醇 (p1) 的数均分子量在 10000 以下, 则聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的粘度容易变得足够低。

[0177] 聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的分子量分布 (M_w/M_n) 以 2.0 以下为宜, 较好是 1.02 ~ 1.4, 更好是 1.02 ~ 1.35。如果分子量分布在 2.0 以下, 则聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的粘度容易变得足够低。如果聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 的分子量分布在 1.02 以上, 则聚合反应所需的时间容易缩短, 在生产效率提高方面是优选的。

[0178] [第二步骤]

[0179] 第二步骤中, 由通过第一步骤得到的聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 合成聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S1)。所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S1) 通过使聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 与甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 在氨基甲酸乙酯化催化剂的存在下反应来获得。

[0180] [甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i)]

[0181] 甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 以下述通式 (5) 表示。

[0182] $\text{OCN}-\text{R}^2-\text{SiX}_a\text{R}^3_{(3-a)}$ (5)

[0183] 式中的 R^2 、 R^3 和 a 与上式 (1) 中的 R^2 、 R^3 和 a 包括优选的形式在内都相同。此外, 作为 X , 表示上式 (1) 的 X 中的水解性基团。上式 (1) 中的 $-\text{R}^2-\text{SiX}_a\text{R}^3_{(3-a)}$ 来源于以上式 (5) 表示的甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 中的 $-\text{R}^2-\text{SiX}_a\text{R}^3_{(3-a)}$ 。

[0184] 作为甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i), 可以例举 α -异氰酸甲酯基三甲氧基硅烷、 β -异氰酸乙酯基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸丁酯基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸戊酯基三甲氧基硅烷、 α -异氰酸甲酯基三乙氧基硅烷、 β -异氰酸乙酯基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸丁酯基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸戊酯基三乙氧基硅烷、 α -异氰酸甲酯基甲基二甲氧基硅烷、 α -异氰酸乙酯基乙基二甲氧基硅烷、 α -异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷或 α -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷等异氰酸酯基硅烷类化合物。

[0185] 其中, 较好是 γ -异氰酸丙酯基三甲氧基硅烷或 γ -异氰酸丙酯基三乙氧基硅烷。

[0186] (氨基甲酸乙酯化催化剂)

[0187] 本发明中, 使聚酯醚多元(一元) 醇 (p1) 和甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 反应时

使用氨基甲酸乙酯化催化剂。作为氨基甲酸乙酯化催化剂,可以使用公知的氨基甲酸乙酯化反应催化剂。具体来说,可以例举二月桂酸二丁锡(DBTDL)等锡催化剂和铋催化剂。此外,也可以使用复合金属氰化物配位催化剂等。该复合金属氰化物配位催化剂与第一步骤中说明的复合金属氰化物配位催化剂同义。

[0188] 使用复合金属氰化物配位催化剂的情况下,可以使用与第一步骤中使用的聚合催化剂相同的复合金属氰化物配位催化剂。即,可以使聚酯醚多元醇(一元)醇(p1)和甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)在第一步骤中使用了的复合金属氰化物配位催化剂的存在下反应,从而获得聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)。

[0189] 这时,通过调整第一步骤中使用的复合金属氰化物配位催化剂的量和活度,使复合金属氰化物配位催化剂的活性在第一步骤结束时依然存在,直接实施第二步骤。如果采用该方法,则可以在第二步骤中不添加新的氨基甲酸乙酯化催化剂的情况下进行反应。此外,由于可以连续进行第一步骤和第二步骤,因此作业性提高,所得的聚酯醚类聚合物(S1)的收率也提高。

[0190] 第二步骤中使用的氨基甲酸乙酯化催化剂的使用量只要是聚酯醚多元(一元)醇(p1)和甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)的氨基甲酸乙酯化反应所需的量即可,没有特别限定。相对于通过该反应得到的聚酯醚类聚合物(S1)的总质量(成品质量),较好是在100ppm以下,更好是在50ppm以下。如果氨基甲酸乙酯化催化剂的使用量在100ppm以下,则聚酯醚类聚合物(S1)中的氨基甲酸乙酯化催化剂的残存量少,容易获得良好的贮藏稳定性。

[0191] 聚酯醚多元(一元)醇(p1)和甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)的氨基甲酸乙酯化反应中,反应温度和反应完成所需的时间根据氨基甲酸乙酯化催化剂的使用量而不同,一般理想的是在20~200℃、较好是50~150℃的温度下进行数小时的反应。此外,该反应较好是在氮气、氩气等惰性气体中进行。这时,可以抑制副反应,因此能够使所得的含甲硅烷基的聚合物的收率提高。

[0192] 第二步骤中,关于聚酯醚多元(一元)醇(p1)和甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)的配比,较好是以甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)的异氰酸酯基(NCO)的数量相对于聚酯醚多元(一元)醇(p1)的羟基(OH)的数量、即以NCO/OH表示的摩尔比在1.1以下为宜,较好是在1.0以下,更好是在0.97以下。

[0193] 如果该NCO/OH(摩尔比)在上述的范围内,则氨基甲酸乙酯化反应后聚酯醚多元(一元)醇(p1)的羟基容易残存。即,除了以上式(1)表示的聚酯醚类聚合物(S1)之外,还容易生成上式(1)中的 $R^1-[-(Y)_r-]^t$ 的一部分上结合有OH基的羟基残存聚合物(S1-OH)。这样的分子内具有OH基的羟基残存聚合物(S1-OH)的存在被认为对本发明的效果有贡献。

[0194] 从贮藏稳定性的角度来看,该NCO/OH(摩尔比)的下限值以0.3为宜,较好是0.5,更好是0.8。

[0195] 这样进行氨基甲酸乙酯化反应而得的反应生成物除了主要包含聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)之外,还实质上包含聚酯醚多元(一元)醇(p1)的羟基未反应而残存的羟基残存聚合物(S1-OH)。

[0196] 包含所述聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)的固化性组合物的粘度低,涂布性好。因此,由于即使没有溶剂也可以获得良好的的涂布性,所以在对粘附体进行成形时可实

现固化性组合物的无溶剂化。此外,由于该组合物的固化性良好,与水分接触后,迅速且牢固地固化(湿固化)而获得固化体。反应性硅基团($-SiX_aR^3_{(3-a)}$)对该湿固化有贡献。此外,如果涂布于基材上并使其固化,则可获得与基材的良好的粘接性。固化后的固化体具有良好的柔软性,表面的浸润性良好,且具有低粘附性。因此,适合作为粘附体层,对被粘体的浸润性及密合性良好,而且可获得良好的再剥离性。

[0197] 特别是第一步骤中使用聚氧化烯多元(一元)醇(z21)得到的聚酯醚类聚合物(S11)具有更低的粘度,操作性良好。

[0198] 此外,通过在第二步骤中使用以上式(5)表示的甲硅烷基异氰酸酯化合物(i),能够以较少的工序数简便地制造聚酯醚类聚合物(S1)。作为比较,可以例示例如使不具有甲硅烷基的多异氰酸酯化合物与聚酯醚多元(一元)醇(p1)在异氰酸酯基过量的条件下反应后,将残存于聚酯醚多元(一元)醇(p1)在异氰酸酯末端的异氰酸酯基甲硅烷基化的方法。

[0199] 通过采用第二步骤,可以大幅缩短工序时间,也可以减少在制造工序中作为副产物生成的杂质。因此,可以使所得的聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)的贮藏稳定性良好。此外,还可以不需要纯化等繁杂的操作。

[0200] <聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S2)>

[0201] 聚酯醚类聚合物(S2)除了上式(1)中的Y仅由2价基团(B)形成之外,与聚酯醚类聚合物(S1)相同。

[0202] <聚醚类含甲硅烷基的聚合物(S2)的制造方法>

[0203] 聚醚类含甲硅烷基的聚合物(S2)可以经过以下的步骤制成:制造以 $R^1[-(Y-)r-OH]_t$ (Y为以上式(B)表示的2价基团)表示的聚醚多元(一元)醇(p2)(以下也称多元(一元)醇(p2))的第一步骤;使该多元(一元)醇(p2)与甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)在氨基甲酸乙酯化催化剂的存在下反应的第二步骤。

[0204] [第一步骤]

[0205] 聚醚多元(一元)醇(p2)可以通过公知的制造方法制成。例如,可以通过[1]使由分子中具有1~8个羟基的化合物形成的引发剂(z)与碳数2~4的烯化氧(b)在聚合催化剂的存在下反应的方法制成。

[0206] 引发剂(z)及烯化氧(b)分别与所述聚醚酯类聚合物(S1)的制造方法中的引发剂(z)及烯化氧(b)相同。可以使用第一引发剂(z1),也可以使用第二引发剂(z2)。

[0207] 使引发剂(z)与烯化氧(b)反应来获得多元(一元)醇(p2)的方法可以使用公知的方法。聚合引发剂也可以适当使用公知的引发剂。作为聚合引发剂,可以是碱金属氢氧化物等碱性催化剂,也可以是所述复合金属氰化物配位催化剂。更优选复合金属氰化物配位催化剂。

[0208] 或者,[2]作为多元(一元)醇(p2),还可以例示聚氧四亚甲基二醇等。聚氧四亚甲基二醇可以通过THF的开环聚合制成。多元(一元)醇(p2)也可以作为市售品获得。

[0209] 聚醚多元(一元)醇(p2)的数均分子量较好是500~15000,更好是700~5000。如果该数均分子量在上述范围的下限值以上,则可获得良好的物性;如果在上限值以下,则可实现低粘度化。

[0210] 多元(一元)醇(p2)的分子量分布(M_w/M_n)以3以下为宜,较好是2.8~1.5,

更好是 2.5 ~ 1.8。如果分子量分布在 3 以下，则多元（一元）醇 (p2) 的粘度容易变得足够低。如果多元（一元）醇 (p2) 的分子量分布在 1.5 以上，则聚合反应所需的时间容易缩短，在生产效率提高方面是优选的。

[0211] 聚醚多元（一元）醇 (p2) 的平均羟值较好是 15 ~ 230mgKOH/g，更好是 20 ~ 170mgKOH/g。如果该平均羟值在 15mgKOH/g 以上，则可获得良好的物性；如果在 230mgKOH/g 以下，则可实现低粘度化。

[0212] [第二步骤]

[0213] 第二步骤与所述聚酯醚类聚合物 (S1) 的制造方法中的第二步骤相同。

[0214] 第二步骤中，聚醚多元（一元）醇 (p2) 和甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 的配比与所述聚酯醚共聚合物 (S1) 的制造方法中的 NCO/OH(摩尔比) 相同。

[0215] 与所述聚酯醚类聚合物 (S1) 的情况同样，通过第二步骤的氨基甲酸乙酯化反应得到的反应生成物除了主要包含聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2) 之外，还实质上包含聚醚多元（一元）醇 (p2) 的羟基未反应而残存的羟基残存聚合物 (S2-OH)。

[0216] 包含所述聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2) 的固化性组合物也粘度低，在常温下迅速且牢固地湿固化，可获得与基材的良好的粘接性。因此，适合作为用于获得粘附体的固化性组合物。此外，固化后的固化体具有良好的柔软性，表面的浸润性良好，且具有低粘附性。因此，适合作为粘附体层，对被粘体的浸润性及密合性良好，而且可获得良好的再剥离性。

[0217] <聚酯类含甲硅烷基的聚合物 (S3)>

[0218] 聚酯类聚合物 (S3) 除了上式 (1) 中的 Y 仅由 2 价基团 (A) 形成之外，与聚酯醚类聚合物 (S1) 相同。

[0219] <聚酯类含甲硅烷基的聚合物 (S3) 的制造方法>

[0220] 聚酯类含甲硅烷基的聚合物 (S3) 可以经过以下的步骤制成：制造以 $R^1-[-(Y-)r-OH]_t$ (Y 为以上式 (A) 表示的 2 价基团) 表示的聚酯多元（一元）醇 (p3) (以下也称多元（一元）醇 (p3)) 的第一步骤；使该多元（一元）醇 (p3) 与甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 在氨基甲酸乙酯化催化剂的存在下反应的第二步骤。

[0221] [第一步骤]

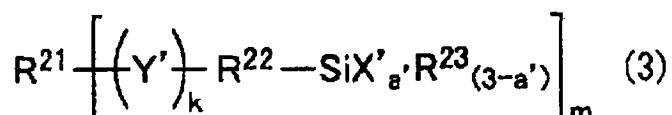
[0222] 聚酯多元（一元）醇 (p3) 可以通过公知的制造方法制成。也可以作为市售品容易地获得。

[0223] 聚酯多元（一元）醇 (p3) 的数均分子量较好是 500 ~ 15000，更好是 700 ~ 5000。如果该数均分子量在 500 以上，则可获得良好的物性；如果在 15000 以下，则可实现低粘度化。

[0224] 多元（一元）醇 (p3) 的分子量分布 (M_w/M_n) 以 3 以下为宜，较好是 2.8 ~ 1.5，更好是 2.5 ~ 1.8。如果分子量分布在 2 以下，则多元（一元）醇 (p3) 的粘度容易变得足够低。如果多元（一元）醇 (p3) 的分子量分布在 1.5 以上，则聚合反应所需的时间容易缩短，在生产效率提高方面是优选的。

[0225] 聚酯多元（一元）醇 (p3) 的平均羟值较好是 15 ~ 230mgKOH/g，更好是 20 ~ 170mgKOH/g。如果该平均羟值在 15mgKOH/g 以上，则可获得良好的物性；如果在 230mgKOH/g 以下，则可实现低粘度化。

- [0226] 第二步骤与所述聚酯醚类聚合物 (S1) 的制造方法中的第二步骤相同。
- [0227] 第二步骤中,聚酯多元(一元)醇(p3)和甲硅烷基异氰酸酯化合物的(i)配比与所述聚酯醚类聚合物(S1)的制造方法中的NCO/OH(摩尔比)相同。
- [0228] 与所述聚酯醚类聚合物(S1)的情况同样,通过第二步骤的氨基甲酸乙酯化反应得到的反应生成物除了主要包含聚酯类含甲硅烷基的聚合物(S3)之外,还实质上包含聚酯多元(一元)醇(p3)的羟基未反应而残存的羟基残存聚合物(S3-OH)。
- [0229] 包含所述聚酯类含甲硅烷基的聚合物(S3)的固化性组合物也粘度低,在常温下迅速且牢固地湿固化,可获得与基材的良好的粘接性。因此,适合作为用于获得粘附体的固化性组合物。此外,固化后的固化体具有良好的柔软性,表面的浸润性良好,且具有低粘附性。因此,适合作为粘附体层,对被粘体的浸润性及密合性良好,而且可获得良好的再剥离性。
- [0230] 本发明的固化性组合物中所含的含甲硅烷基的聚合物(S)可以是聚酯醚类聚合物(S1)、聚醚类聚合物(S2)和聚酯类聚合物(S3)中的任意1种,也可以将2种组合,还可以包括3种。将2种以上组合使用时,可以在分别制造聚酯醚类聚合物(S1)、聚醚类聚合物(S2)和聚酯类聚合物(S3)后混合,也可以将作为中间生成物的多元(一元)醇(p1)、(p2)和/或(p3)混合后使该混合物与甲硅烷基异氰酸酯化合物(i)反应。
- [0231] 此外,聚酯醚类聚合物(S1)、聚醚类聚合物(S2)和聚酯类聚合物(S3)中,分别可以使用1种或2种以上并用。
- [0232] 将选自聚酯醚类聚合物(S1)、聚醚类聚合物(S2)和聚酯类聚合物(S3)的2种混合使用时,混合比例以质量比比较好是在95:5~5:95的范围内。
- [0233] <其他含甲硅烷基的聚合物(S4)>
- [0234] 本发明的固化性组合物可以包含作为任意成分的以下述通式(3)表示的含甲硅烷基的聚合物(S4)(以下也称其他聚合物(S4))。
- [0235]



[0236] 式(3)中, R^{21} 表示从一个分子中具有 m 个羟基的化合物除去所有的羟基而得的 m 价的残基, R^{22} 表示2价有机基团, R^{23} 表示碳数1~20的1价有机基团, X' 表示羟基或水解性基团, Y' 表示碳数2~4的氧化烯基, a' 表示1~3的整数, k 表示1~10000的整数, m 表示1~8的整数。

- [0237] m 为2~8时,与 R^{21} 结合的 m 个1价基团可以相同或不同。
- [0238] a' 为2或3时,结合于1个硅原子的2个或3个 X' 可以相同或不同。 a 为1时,结合于1个硅原子的2个 R^{23} 可以相同或不同。 k 为2以上时,相互结合的多个 Y' 可以相同或不同。
- [0239] 上式(3)中, R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 X' 、 Y' 、 a' 和 m 分别与上式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 Y 、 a 和 t 包括优选的形式在内都相同。
- [0240] 式(3)中, k 表示1~10000的整数。该 k 较好是1~1000的整数,更好是10~1000的整数。还有, m 为2~8时, k 分别独立地表示1~10000的整数。

[0241] 所述的其他聚合物 (S4) 可以通过公知的制造方法制成。也可以作为市售品获得。

[0242] 本发明的固化性组合物中,通过将其他聚合物 (S4) 与聚合物 (S) 同时掺入,固化性组合物的浸润性提高。

[0243] 为了充分地获得其添加效果,其他聚合物 (S4) 的掺入量相对于 100 质量份含甲硅烷基的聚合物 (S) (包括羟基残存聚合物) 较好是在 5 质量份以上。从涂布粘度的角度来看,上限较好是在 70 质量份以下。该其他聚合物 (S4) 的掺入量的更优选的范围为 10 ~ 70 质量份。

[0244] 本发明的固化性组合物中,氨酯键和甲硅烷基实质上等量存在,或者甲硅烷基的含量多于氨酯键。这是因为氨酯键来源于甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i), 甲硅烷基来源于甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 及其他聚合物 (S4)。实质上等量表示包含制造固化性组合物时使用的甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 是高纯度品的前提。可在工业上获得的甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 因水分等的影响而发生少许甲硅烷基之间的缩合、异氰酸酯基的变性 (水解变性、异氰脲酸酯缩合变性等变性)。本发明中,氨酯键和甲硅烷基的比例以 (氨酯键 / 甲硅烷基) 的摩尔比比较好是 1/1 ~ 1/2, 更好是 1/1 ~ 2/3。如果是该比例,使固化性组合物固化而得的粘附体可获得低粘附力,且粘附力的稳定性良好。

[0245] <添加剂>

[0246] 本发明的固化性组合物中可以包含添加剂。还有,固化性组合物中较好是不使用增塑剂。最好不使用邻苯二甲酸二辛酯等酯类增塑剂。这是因为如果使用酯类增塑剂,固化体和基材的粘接力下降,可能会产生残胶 (adhesive deposit)。

[0247] [固化剂]

[0248] 本发明的固化性组合物通过与水接触而固化。因此,与大气中的水反应而湿固化。此外,临固化前,可以添加作为固化剂的水 (H_2O)。这时的水的添加量相对于 100 质量份聚合物 (S) 及其他聚合物 (S4) 的总量 (包括羟基残存聚合物) 较好是 0.01 ~ 5 质量份,更好是 0.01 ~ 1 质量份,特别好是 0.05 ~ 0.5 质量份。通过使固化剂的添加量在 0.01 质量份以上,可有效地促进固化;通过使固化剂的添加量在 5 质量份以下,可确保使用时的使用寿命。

[0249] [固化催化剂]

[0250] 固化性组合物中较好是包含用于促进聚合物 (S) 及其他聚合物 (S4) 的反应性硅基团的水解和 / 或交联反应的固化催化剂 (固化促进剂)。

[0251] 所述固化催化剂可以适当使用作为促进反应性硅基团的反应的成分公知的固化催化剂。作为具体例子,可以例举二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH = CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH = CHCOO(n-C_4H_9))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH = CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH = CHCOO(n-C_4H_9))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH = CHCOO(iso-C_8H_{17}))_2$ 等有机锡羧酸盐, $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2COCH_2S)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(n-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2SnS$ 等含硫有机锡化合物, $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$ 等有机锡氧化物, 选自硅酸乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二辛酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯和苯二甲酸二辛酯的酯化合物与上述有机锡氧化

物的反应生成物, $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(acac)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5)$ 、二乙酰丙酮合锡等螯合锡化合物（其中,上述 acac 表示乙酰丙酮配体, $OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5$ 表示乙酰乙酸乙酯配体）,选自四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷和四丙氧基硅烷的烷氧基硅烷与上述螯合锡化合物的反应生成物, $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OCOCH_3)(n-C_4H_9)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(n-C_4H_9)_2$ 等含 $-SnOSn-$ 键的有机锡化合物等锡化合物。

[0252] 此外,作为固化催化剂的其他具体例子,可以例举 2-乙基己酸锡、正辛酸锡、环烷酸锡或硬脂酸锡等 2 价锡羧酸盐类,辛酸、油酸、环烷酸或硬脂酸等有机羧酸的除锡以外的金属盐类,羧酸钾、羧酸锆、羧酸铁、羧酸钒、三-2-乙基己酸铋等羧酸铋、羧酸铅、羧酸钛或羧酸镍等,钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四甲酯或钛酸四(2-乙基己酯)等烷氧基钛类,异丙氧基铝、二异丙氧基一仲丁基铝等烷氧基铝类,正丙氧基锆、正丁氧基锆等烷氧基锆类,四乙酰丙酮合钛、乙酰乙酸乙酯合钛、辛二醇合钛、丙醇酸合钛等钛螯合物类,三乙酰丙酮合铝、三乙酰乙酸乙酯合铝、乙酰乙酸乙酯合二异丙氧基铝等铝螯合物类,四乙酰丙酮合锆、二乙酰丙酮合锆、乙酰丙酮二乙酰乙酸乙酯合锆、乙酸锆等锆化合物类,磷酸、对甲苯磺酸或苯二酸等酸性化合物类,丁胺、己胺、辛胺、癸胺、月桂基胺等脂肪族一元胺,乙二胺、己二胺等脂肪族二胺类,二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺等脂肪族多胺,哌啶、哌嗪、1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一烯-7 等杂环式胺类,间苯二胺等芳族胺类,单乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺等烷醇胺类,三乙胺等三烷基胺类,由上述胺类与脂肪族一元羧酸(甲酸、乙酸、辛酸、2-乙基己酸等)、脂肪族多元羧酸(乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸等)、芳香族一元羧酸(苯甲酸、苯乙酸、乙基苯甲酸等)、芳香族多元羧酸(邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、硝基苯二酸、偏苯三酸等)、酚化合物(苯酚、间苯二酚等)、磺酸化合物(烷基苯磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸等)、磷酸化合物等有机酸及盐酸、氢溴酸、硫酸等无机酸等酸形成的伯~叔铵-酸盐类,氢氧化三乙基甲基铵、氢氧化三甲基苄基铵、氢氧化己基三甲基铵、氢氧化辛基三甲基铵、氢氧化癸基三甲基铵、氢氧化十二烷基三甲基铵、氢氧化辛基二甲基乙基铵、氢氧化癸基二甲基乙基铵、氢氧化十二烷基二甲基乙基铵、氢氧化二己基二甲基铵、氢氧化二辛基二甲基铵、氢氧化二癸基二甲基铵、氢氧化二(十二烷基)二甲基铵等铵氢氧化物类,被用作环氧树脂的固化剂的各种改性胺等胺化合物类等。

[0253] 这些固化催化剂可以仅使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。2 种以上组合使用的情况下,例如上述 2 价锡羧酸盐、有机锡羧酸盐或有机锡氧化物与酯化合物的反应生成物等上述含金属的化合物中组合脂肪族一元胺或其它上述胺化合物时,可获得良好的固化性,因此是优选的。

[0254] 添加固化催化剂时,其添加量相对于 100 质量份聚合物(S)及其他聚合物(S4)的总量(包括羟基残存聚合物)较好是 0.001 ~ 10 质量份,更好是 0.01 ~ 5 质量份。通过使固化催化剂的添加量在 0.001 质量份以上,可有效地促进固化速度;通过使固化催化剂的添加量在 10 质量份以下,可确保使用时的使用寿命。

[0255] [溶剂]

[0256] 本发明的固化性组合物的粘度低,可实现无溶剂条件下的涂布,但也可以包含溶剂。

[0257] 溶剂没有特别限定,例如可以例举脂肪族烃类、芳族烃类、卤代烃类、醇类、酮类、酯类、醚类、酯醇类、酮醇类、醚醇类、酮醚类、酮酯类或酯醚类。

[0258] 其中,如果使用醇类作为溶剂,则可以使固化性组合物的保存稳定性进一步提高,因此是优选的。作为该醇类,较好是碳数1~10的烷醇,更好是甲醇、乙醇、异丙醇、异戊醇或己醇,特别好是甲醇或乙醇。特别是使用甲醇时,若增加添加量,则可以延长固化性组合物的固化时间。这是用于延长调制固化性组合物后至达到规定粘度的时间、即所谓贮存期的有效方法。

[0259] 在固化性组合物中添加溶剂时,其添加量相对于100质量份聚合物(S)及其他聚合物(S4)的总量(包括羟基残存聚合物)较好是在500质量份以下,更好是1~100质量份。如果添加量超过500质量份,则可能会伴随溶剂的挥发而发生固化物的收缩。

[0260] [脱水剂]

[0261] 为了改善贮藏稳定性,本发明的固化性组合物可以在不破坏本发明的效果的范围内包含少量的脱水剂。

[0262] 作为所述脱水剂的具体例子,可以例举原甲酸甲酯、原甲酸乙酯等原甲酸烷基酯,原乙酸甲酯、原乙酸乙酯等原乙酸烷基酯,甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷等水解性有机硅化合物,水解性有机钛化合物等。其中,从脱水能力的角度来看,较好是乙烯基三甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。

[0263] 在固化性组合物中添加脱水剂时,其添加量相对于100质量份聚合物(S)及其他聚合物(S4)的总量(包括羟基残存聚合物)较好是0.001~30质量份,更好是0.01~10质量份。

[0264] [其他添加剂]

[0265] 固化性组合物中可以掺入下述的填充剂、增强剂、稳定剂、阻燃剂、防静电剂、脱模剂或防霉剂等。

[0266] 作为填充剂或增强剂,可以例举例如炭黑、氢氧化铝、碳酸钙、氧化钛、二氧化硅、玻璃、骨粉、木粉或纤维片等。

[0267] 作为稳定剂,可以例举例如抗氧化剂、紫外线吸收剂或光稳定剂等。

[0268] 作为阻燃剂,可以例举例如磷酸氯代烷基酯、甲基膦酸二甲酯、多磷酸铵或有机溴化合物等。

[0269] 作为脱模剂,可以例举例如蜡、皂类或硅油等。

[0270] 作为防霉剂,可以例举例如五氯苯酚、五氯苯酚月桂酸酯或氧化双(三正丁基锡)等。

[0271] 此外,固化性组合物中可以为了使与基材的粘接性提高而添加粘接性赋予剂。

[0272] <粘附体>

[0273] 本发明的固化性组合物通过混合含甲硅烷基的聚合物(S)、任意掺入的其他聚合物(S4)以及根据需要添加的添加剂而得。

[0274] 此外,本发明的粘附体通过使上述固化性组合物固化而得。特别是本发明提供使包含含甲硅烷基的聚合物(S)的固化性组合物固化而得的剥离粘附力在1N/25mm以下、较好是超过0N/25mm且在1N/25mm以下、特别好是0.005~0.8N/25mm的粘附体。此外,本发明提供使包含聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物(S1)或聚酯类含甲硅烷基的聚合物(S3)的固

化性组合物固化而得的粘附体。

[0275] < 固化性组合物的固化 >

[0276] 本发明的粘附体通过使上述固化性组合物固化而得。固化性组合物也可以在固化后进行成形。例如,使固化性组合物固化成片状等适当的形状后,通过进行起模等方法成形为规定的形状,可以单独地用作粘附体。但是,较好是将固化性组合物涂布于基材,使其固化而作为层叠体使用。

[0277] 固化性组合物的固化条件根据需要设定。例如,作为固化性组合物,准备添加有固化催化剂的组合物。向其中添加规定量的水作为固化剂,充分混合。将其涂布于基材上。涂布厚度适当设定。然后,通过烘箱等加热,在室温下熟化,从而可以使固化性组合物固化。在室温下熟化时或熟化后放置于加湿环境中的方法也有效。采用烘箱等的加热根据基材的耐热温度等适当设定。例如,较好是在60~120℃的环境中放置1~30分钟左右。特别是使用溶剂的情况下,较好是设定一定的干燥时间。但是,急剧的干燥会导致发泡,因此是不理想的。此外,在烘箱内或从烘箱取出后,可以使其与蒸气接触。

[0278] 固化性组合物的涂布可以连续地进行。即,将混合有规定量的水的固化性组合物涂布于从卷取出的基材,通过串联烘箱加热干燥。在所得的成形体(层叠体)上根据需要重叠间隔物,卷取。将其根据需要保存于加湿的室温环境中来熟化,从而可获得经成形的粘附体。此外,作为另一涂布方法,可以在上述方法中将基材和间隔物对换。即,最初涂布于间隔物上,之后再贴附基材。

[0279] < 层叠体 >

[0280] 本发明提供具有至少1层的基材层和由本发明的粘附体形成的粘附体层的层叠体。层叠体为片状时,该层叠体则为粘附片。此外,如果将层叠体成形加工成带状,则获得粘附带。

[0281] 还有,如果不使用基材,将固化性组合物涂布于后述的间隔物,使其固化而得到固化体后,剥离该间隔物,则也可作为粘附体单体进行操作。这时,可以获得例如双面粘附片等。本发明的固化性组合物在不使用溶剂的情况下,同样粘度低而涂布特性良好。因此,对于间隔物,也可以很好地涂布。具体来说,对于间隔物涂布固化性组合物,加热干燥,再层叠另外的间隔物,熟化,从而可以获得不具有基材的仅有粘附体的粘附性片。这时,可以不使用另外的间隔物,利用最初进行了涂布的间隔物的背面进行卷取,从而制造粘附体的卷。

[0282] 层叠体可以根据需要具有其他层。例如,可以在基材层和粘附体层之间设置粘接层,防止基材和粘附体的剥离。此外,可以在基材层和粘附体层之间设置由发泡体等形成的缓冲体层。此外,可以在基材层和粘附体层之间设置导电材料层。导电材料层可以通过将金属类导电材料、离子性导电材料、碳类导电材料等导电材料涂布于基材层来获得。导电材料可以单独涂布,也可以并用各种树脂等粘合剂来涂布。此外,可以在粘附体层的与基材层相反的一侧设置间隔物(剥离衬垫)层。此外,可以在基材层的与粘附体层相反的一侧设置印刷层。如果设置印刷层,则可以进行印字,也可以提高设计性。此外,还可以夹着基材层在两面设置粘附体层。这时,可获得双面粘附片。

[0283] < 基材 >

[0284] 基材的材质没有特别限定。作为优选的例子,可以例举聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等聚酯类,聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯-聚丙烯共聚物(嵌段共聚物、无规共聚物)等聚

烯烃类、聚氯乙烯等卤代聚烯烃类、纸板等纸类、织布、无纺布等布类、铝箔等金属箔等。这些基材可以组合使用。例如，可以使用层叠 PET 层、金属箔层、聚乙烯层而得的层叠体。

[0285] 基材的表面可以不进行事先的加工。特别是聚酯类、纸类的与粘附体层的接合面即使不进行事先的加工，也因伴随固化性组合物的固化的粘接效果而变得不易剥离。可以根据需要涂布底涂料等。

[0286] 另一方面，将聚烯烃类用于基材时，较好是事先对要涂布固化性组合物的面进行处理。这是因为对于未处理的面，剥离粘附力可能会降低。即，作为对于采用聚烯烃类的基材的要涂布固化性组合物的面的事先的处理，可以例示电晕处理（电晕放电处理）、底涂处理。特别是由于处理简单而可简化工序，较好是电晕处理。

[0287] 例如，对厚度为 100 μm 的聚丙烯膜的一面进行电晕处理，在该处理面涂布固化性组合物。涂布后，进行加热干燥。这样得到的膜的不设粘附体的面（背面）可直接用作间隔物。即，可以通过直接卷取该膜来制造粘附膜。即，可以在不介以间隔物的情况下卷绕呈卷状。

[0288] <粘附体层>

[0289] 本发明的粘附片等中，对于粘附体层的厚度没有特别限定。例如，从涂布精度的角度来看，以 5 μm 以上为宜，较好是 20 μm 以上，更好是 30 μm 以上。此外，从粘附力的稳定性、经济性的角度来看，以 200 μm 以下为宜，较好是 100 μm 以下，更好是 80 μm 以下。

[0290] <间隔物>

[0291] 可以在上述的粘附体层的粘附面（贴附被粘体的面）贴附间隔物。作为间隔物，除了一般的用剥离剂进行了表面处理的纸类之外，可以使用上述的未处理的聚烯烃类。此外，还可以使用在纸类等的基材上层叠聚烯烃类而得的材料。如果将聚烯烃类用作间隔物，则可以防止硅油等引起的污染。这在将上述粘附片用作电子元器件等的保护片时是有益的。此外，如果将聚烯烃类单独地用作间隔物，则废弃物的再循环变得容易。

[0292] <粘附片的用途>

[0293] 通过使用本发明的粘附体，可获得对被粘体的浸润性及密合性特好且具有低粘附力、再剥离性良好的粘附片。此外，可获得剥离带电量得到抑制且高速剥离特性也良好的粘附片。因此，作为粘附片的用途，可优选例示汽车用保护片，电子基板、IC 芯片等电子材料用保护片，偏振片、光散射板、棱镜片等光学构件用保护片，各种显示器用保护片等。本发明的粘附片特别适合作为电子材料用保护片和光学构件用保护片等制造工序中被剥离的保护片。这是因为其粘附力低，再剥离性良好，而且剥离带电量小，高速剥离特性良好。

[0294] 即，本发明的粘附片适合作为光学构件保护用粘附片。特别是本发明的粘附体的柔软性良好，而且浸润性良好。因此，即使在被粘体的表面存在凹凸的情况下，也可确保良好的密合性。此外，本发明的光学构件保护用粘附片的密合性良好，贴附的被粘体的贴附面内几乎不会发生偏移，剥离粘附力低，可简单地剥离，对于液晶面板等的制造工序的生产性提高是有用的。

[0295] 因此，本发明的粘附片适合作为光散射板或棱镜片的保护膜，特别是其凹凸面的保护膜。此外，贴附了本发明的粘附片的光学构件由于粘附体的粘附力的经时变化小，因此能够以低剥离粘附力剥离，且该剥离粘附力几乎不变。因此，光学构件可长时间保存。

[0296] 此外，本发明的粘附片也适合作为背面研磨用胶带。背面研磨用胶带是指在半导

体晶片上形成电子电路后,于背面研磨(晶片背面的磨削)时保护晶片表面的带。将背面研磨用胶带贴附于电路面,防止电路面的损伤、磨削水或磨削屑的侵入引起的晶片表面的污染。本发明的粘附片的密合性良好,贴附的被粘体的贴附面内几乎不会发生偏移,剥离粘附力低,可简单地剥离。此外,将聚烯烃类用于基材时,不需要间隔物,也不会发生硅酮等的污染。此外,由于剥离带电得到抑制,因此对电路造成损伤的危险小。

[0297] 实施例

[0298] 以下,使用实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0299] 以下,将环氧丙烷略作 P0,将环氧乙烷略作 EO,将 ϵ -己内酯略作 CL,将 γ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷(异氰酸酯基(NCO)的含有率:17.87质量%)略作 TMS,将二月桂酸二丁锡略作 DBTDL。此外,水采用纯水。此外,不锈钢板采用 JIS 中所规定的 SUS-304 合金的板。该不锈钢板的经光亮退火处理的表面基本上平滑且具有光泽。

[0300] 实施例和比较例中使用的含甲硅烷基的聚合物为以表 1 所示的配方制成的聚合物。含甲硅烷基的聚合物的制造中采用的多元醇如下所示。还有,关于多元醇 A ~ D 和 F 的制造中采用的作为引发剂的各多元醇,为用 KOH 催化剂使 P0 反应而得的多元醇。只要没有事先特别说明,表 1 所示的掺入量的单位均为“g”。

[0301] • 多元醇 A:以使 P0 聚合于一缩二丙二醇而得的平均羟值 160.3mgKOH/g 的聚氧丙烯二醇为引发剂,使用复合金属氰化物配位催化剂(参考制造例 1 中得到的 TBA-DMC 催化剂)进行反应,使 P0 : CL 的比例以质量比计达到 1 : 2 而制成的平均羟值 56.1mgKOH/g 的聚酯醚多元醇。

[0302] • 多元醇 B:以使 P0 聚合于一缩二丙二醇而得的平均羟值 112mgKOH/g 的聚氧丙烯二醇为引发剂,使用复合金属氰化物配位催化剂(参考制造例 1 中得到的 TBA-DMC 催化剂)使 P0 反应而制成的平均羟值 11.2mgKOH/g 的聚氧丙烯多元醇。

[0303] • 多元醇 C:以使 P0 聚合于一缩二丙二醇而得的平均羟值 280.5mgKOH/g 的聚氧丙烯二醇为引发剂,使用 KOH 催化剂使 P0 反应而制成的平均羟值 56.1mgKOH/g 的聚氧丙烯多元醇。

[0304] • 多元醇 D:三菱化学株式会社(三菱化学社)制聚氧四亚甲基二醇(平均分子量 650)。

[0305] • 多元醇 E:可乐丽株式会社(クラレ社)制 P-1010(3-甲基-1,5-戊二醇和己二酸的共聚物),平均羟值 112mgKOH/g 的聚酯多元醇,平均羟基数 110。

[0306] • 多元醇 F:以聚氧丙烯多元醇(使 P0 聚合于一缩二丙二醇而得的平均羟值 37.4mgKOH/g 的聚氧丙烯二醇和使 P0 聚合于甘油而得的平均羟值 33.7mgKOH/g 的聚氧丙烯三醇的混合物)为引发剂,使用复合金属氰化物配位催化剂(参考制造例 1 中得到的 TBA-DMC 催化剂)使 P0 反应而制成的平均羟值 5.6mgKOH/g 的聚氧丙烯多元醇。

[0307] (参考制造例 1:复合金属氰化物配位催化剂的制造)

[0308] 通过以下的方法制成具有作为有机配体的叔丁醇的六氰钴酸锌(以下称为 TBA-DMC 催化剂)。本例中的多元醇 X 为使环氧丙烷加成聚合于一缩二丙二醇而得的数均分子量(M_n)为 1000 的多元醇。

[0309] 首先,向 500ml 的烧瓶加入由 10.2g 氯化锌和 10g 水形成的水溶液,将该水溶液保温于 40℃ 的同时,一边以每分钟 300 转(300rpm)搅拌,一边用 30 分钟向其中滴加由 4.2g

六氰钴酸钾 ($K_3[Co(CN)_6]$) 和 75g 水形成的水溶液。滴加结束后,再将混合物搅拌 30 分钟。然后,将由 40g 乙二醇单叔丁醚 (以下略作 EGMTBE)、40g 叔丁醇 (以下略作 TBA)、80g 水和 0.6g 多元醇 X 形成的混合物添加至所述混合物中,在 40℃ 搅拌 30 分钟,再在 60℃ 搅拌 60 分钟。将所得的反应混合物用直径 125mm 的圆形滤板和微粒用的定量滤纸 (艾凡特公司 (ADVANTEC 社) 制的 No. 5C) 在加压下 (0.25MPa) 进行 50 分钟的过滤,分离固体。

[0310] 接着,向该含复合金属氰化物配合物的滤饼添加由 18g EGMTBE、18gTBA 和 84g 水形成的混合物并搅拌 30 分钟后,进行加压过滤 (过滤时间 :15 分钟)。向通过过滤得到的含复合金属氰化物配合物的滤饼再添加由 54g EGMTBE、54g TBA 和 12g 水形成的混合物并搅拌 30 分钟,获得含具有有机配体的复合金属氰化物配合物的 EGMTBE/TBA 的浆料。将该浆料用作 TBA-DMC 催化剂。

[0311] 将该浆料称取 5g 左右至烧瓶中,用氮气气流大致干燥后,在 80℃ 减压干燥 4 小时。对所得的固体进行了称量,结果确认浆料中所含的复合金属氰化物配合物的浓度为 4.70 质量%。

[0312] (制造例 1:聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S11-1) 的制造)

[0313] [第一步骤]

[0314] 向带搅拌机的不锈钢制 10L 的耐压反应器内投入作为引发剂 (z21) 的 2800g 聚氧丙烯二醇 (羟基换算 $M_w = 700$) 和作为聚合催化剂的 TBA-DMC 催化剂。TBA-DMC 催化剂的使用量相对于最终质量为 50ppm,即以第一步骤结束时的聚合物中的金属量计为 50ppm。

[0315] 对反应器内进行氮气置换后,升温至 140℃,在搅拌下向反应器内投入 280g PO 进行反应。这是通过最初供给少量 PO 来活化 TBA-DMC 催化剂的工序。

[0316] 接着,反应器内的压力下降后,在搅拌下以单位时间的供给量以质量比计达到 PO/CL = 1/2 的条件分别以恒定的速度向反应器内投入 1640g PO 和 3280g CL。PO 和 CL 的投入结束后,再继续搅拌 1 小时。其间,保持反应器内的温度为 140℃、搅拌速度为 500rpm,进行聚合反应。由此,得到多元醇 A。

[0317] 根据 ^{13}C -NMR 的测定结果,确认所得的多元醇 A 具有 CL 和 PO 的无规共聚链。该多元醇 A 的平均羟值为 56.1mgKOH/g。

[0318] 所得的多元醇 A 中的来源于 CL 的 2 价基团 (A) 的含有率为 41 质量%。此外,多元醇 A 中的 CL 和 PO 的无规共聚链的含有率为 61.5 质量%。

[0319] [第二步骤]

[0320] 向具备搅拌机、回流冷凝管、氮气导入管、温度计、滴液漏斗的四口烧瓶加入 658.9g 上述步骤中得到的多元醇 A、150g 作为甲硅烷基异氰酸酯化合物 (i) 的 TMS 以及作为氨基甲酸乙酯化催化剂的 DBTDL。DBTDL 的使用量为相对于多元醇 A 和 TMS 的总量为 50ppm 的量。接着,慢慢升温至 80℃,进行反应直至通过 IR 确认 NCO 的峰消失为止,得到聚酯醚类含甲硅烷基的聚合物 (S11-1)。该氨基甲酸乙酯化反应中的 NCO/OH(摩尔比) 及所得的聚合物的 M_w 示于表 1。

[0321] (制造例 2:聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2-1) 的制造)

[0322] [第一步骤]

[0323] 向带搅拌机的不锈钢制 10L 的耐压反应器内投入作为引发剂 (z2) 的 800g 聚氧丙烯二醇 (羟基换算 $M_w = 1000$) 和作为聚合催化剂的 TBA-DMC 催化剂。TBA-DMC 催化剂的使

用量相对于最终质量为 50ppm。

[0324] 对反应器内进行氮气置换后,升温至 140℃,在搅拌下向反应器内投入 80g P0 进行反应。这是通过最初供给少量 P0 来活化 TBA-DMC 催化剂的工序。

[0325] 接着,反应器内的压力下降后,在搅拌下供给 7120g P0,保持反应器内的温度为 140℃、搅拌速度为 500rpm 的同时搅拌 11 小时,进行聚合反应。由此,得到多元醇 B。

[0326] [第二步骤]

[0327] 在制造例 1 的第二步骤中,除了使用 761.6g 上述步骤中得到的多元醇 B 代替多元醇 A 并将 TMS 的使用量更改为 15g 之外,与制造例 1 同样地进行操作,得到聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2-1)。结果示于表 1。

[0328] (制造例 3:聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2-2) 的制造)

[0329] [第一步骤]

[0330] 向带搅拌机的不锈钢制 10L 的耐压反应器内投入作为引发剂 (z2) 的 200g 聚氧丙烯二醇 ($M_n = 400$) 和作为聚合催化剂的 KOH。KOH 的使用量相对于最终质量为 0.3 质量%。

[0331] 对反应器内进行氮气置换后,升温至 140℃,在搅拌下供给 960g P0,保持反应器内的温度为 140℃、搅拌速度为 500rpm 的同时搅拌 6 小时,进行聚合反应。由此,得到多元醇 C。

[0332] [第二步骤]

[0333] 在制造例 1 的第二步骤中,除了使用 658.9g 上述步骤中得到的多元醇 C 代替多元醇 A 之外,与制造例 1 同样地进行操作,得到聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2-2)。结果示于表 1。

[0334] (制造例 4:聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2-3) 的制造)

[0335] 本例中,使用多元醇 (D)。

[0336] [第二步骤]

[0337] 在制造例 1 的第二步骤中,除了使用 212.4g 多元醇 D 代替多元醇 A 之外,与制造例 1 同样地进行操作,得到聚醚类含甲硅烷基的聚合物 (S2-3)。结果示于表 1。

[0338] (制造例 5:聚酯类含甲硅烷基的聚合物 (S3-1) 的制造)

[0339] 本例中,使用多元醇 E。

[0340] [第二步骤]

[0341] 在制造例 1 的第二步骤中,除了使用 333.4g 多元醇 E 代替多元醇 A 之外,与制造例 1 同样地进行操作,得到聚酯类含甲硅烷基的聚合物 (S3-1)。结果示于表 1。

[0342] (制造例 6:其他含甲硅烷基的聚合物 (S4-1) 的制造)

[0343] 使用 120g 使环氧丙烷 (P0) 开环聚合于一缩二丙二醇而得的 $M_n = 3000$ 的聚氧丙烯二醇 (以下称为二元醇 4A) 和 200g 使 P0 开环聚合于甘油而得的 $M_n = 5000$ 的聚氧丙烯三醇 (以下称为三元醇 4B) 的混合物作为引发剂,在 1.2g 六氟钴酸锌 - 甘醇二甲醚配位催化剂的存在下,向反应容器内少量逐步地添加 2480g P0 的同时,于 120℃的条件下进行聚合反应,使其反应直至添加所有 P0 后反应容器内压不再下降为止。还有,六氟钴酸锌 - 甘醇二甲醚配位催化剂可以通过在参考制造例 1 中使用甘醇二甲醚代替 EGMTBE 和 TBA 来制造。

[0344] 接着,向反应容器内投入 120g 二元醇 4A 和 200g 三元醇 4B,与上述同样地使其反

应直至少量逐步地添加 1680g P0 后反应容器内压不再下降为止。进一步向反应容器内投入 120g 二元醇 4A 和 200g 三元醇 4B, 与上述同样地使其反应直至少量逐步地添加 1280g P0 后反应容器内压不再下降为止。进一步向反应容器内投入 80g 二元醇 4A 和 130g 三元醇 4B, 再与上述同样地少量逐步地添加 590g P0, 使其反应直至反应容器内压不再下降为止。

[0345] 进一步向反应容器内投入 60g 二元醇 4A 和 100g 三元醇 4B, 再与上述同样地使其反应直至少量逐步地添加 240g P0 后反应容器内压不再下降为止。

[0346] 最后, 向反应容器内投入 75g 二元醇 4A 和 125g 三元醇 4B, 与上述同样地使其反应直至少量逐步地添加 200g P0 后反应容器内压不再下降为止。通过该操作, 得到 Mn 为 17000、Mw/Mn 为 1.76 且粘度为 19.5Pa·s(25℃) 的聚氧丙烯多元醇 F。

[0347] 对于所得的聚氧丙烯多元醇 F, 添加其羟基的 1.05 当量的甲醇钠的甲醇溶液, 加热减压下馏去甲醇, 将聚氧丙烯多元醇的末端羟基转化为烷醇钠。接着, 使酰氯与其反应后, 除去未反应的酰氯, 再将作为副产物生成的盐纯化除去, 得到具有末端酰基的聚氧丙烯。然后, 在铂催化剂的存在下使甲基二甲氧基硅烷与其反应, 得到在末端具有甲基二甲氧基甲硅烷基的氧丙烯聚合物 (S4-1)。

[0348] 得到的聚合物 (S4-1) 的 Mn 为 20000, Mw/Mn 为 1.35。

[0349] [表 1]

[0350]

		含硅烷基的聚合物				
		S11-1	S2-1	S2-2	S2-3	S3-1
多元醇	A	658.9				
	B		761.6			
	C			658.9		
	D				212.4	
	E					333.4
异氰酸酯	T M S	150	15	150	150	150
反应催化剂	DBTDL (ppm)	50	50	50	50	50
Mw (G P C)		3000	12000	3000	1500	2000
NCO/OH		0.97	0.97	0.97	0.97	0.97

[0351] (实施例 1 ~ 12)

[0352] 以表 2、3 所示的配方调制固化性组合物。只要没有事先特别说明, 表 2、3 所示的掺入量的单位均为“g”。即, 向含甲硅烷基的聚合物中添加固化剂 (水) 和固化催化剂而制成固化性组合物。作为固化催化剂, 实施例 1 ~ 11 中采用催化活性比 DBTDL 高的 #918 (三共有机合成株式会社 (三共有機合成社) 制)。该 #918 相当于选自苯二甲酸二乙酯和苯二甲酸二辛酯的酯化合物与有机锡氧化物的反应生成物。此外, 实施例 12 中采用作为胺催化剂的 SA102 (三爱坡洛株式会社 (サンアプロ社) 制)。SA102 是 1,8-二氮杂双环 (5.4.0) 十一烯-7 的辛酸盐。

[0353] 将所得的固化性组合物涂布于厚 100 μm 的 PET 膜 (基材) 上, 使干燥后的膜厚达到 50 μm, 在循环式烘箱中于 100℃ 干燥 5 分钟。接着, 在 23℃ 熟化一周后, 在 23℃ 且相对湿度 65% 的条件下放置 2 小时而形成粘附层, 从而得到粘附片。

[0354] 通过下述的方法进行了评价。评价结果示于表 2、3。

[0355] (评价方法)

[0356] [粘度]

[0357] 使用东机产业株式会社(東機産業社)制 E型粘度计 RE-80U,用 1 号转子于 25℃ 测定固化性组合物的粘度。

[0358] [涂布性(操作性)]

[0359] 根据固化性组合物的粘度和固化性组合物调制时的搅拌状态来判断。25℃时的粘度越高,则操作性越差,粘度在 10000mPa·s/25℃以下时评价为○(良好),该值以上时评价为×(不良)。

[0360] [对基材的粘接力]

[0361] 将粘附片贴附于厚 1.5mm 的经光亮退火处理的不锈钢板,在 23℃且相对湿度 65% 的条件下熟化 1 周后,将粘附片剥离,根据粘附剂的状态来判断。将从脱模面(粘附层和不锈钢板的交界面)剥离的样品评价为○(良好),从非脱模面(粘附层和 PET 膜的交界面)剥离时或不锈钢板上有残胶时评价为×(不良)。

[0362] [剥离粘附力]

[0363] 在室温下,将粘附片贴附于厚 1.5mm 的经光亮退火处理的不锈钢板,通过 2kg 的橡胶辊压接。30 分钟后,使用 JIS B 7721 中规定的拉伸试验机(奥利安泰克株式会社(オリエンテック社)制, RTE-1210)测定剥离强度(180 度剥离,拉伸速度 300mm/分钟)。该值越小,则越是微粘附而易剥离,表示再剥离性良好。

[0364] [再剥离性]

[0365] 将粘附片贴附于经光亮退火处理的不锈钢板后,放置在 40℃且相对湿度 65% 的条件下,冷却至 23℃且相对湿度 65% 后剥离,通过肉眼观察对残胶性进行评价。肉眼观察评价中,将完全没有胶向不锈钢板转移的样品评价为○(良好),部分存在的样品评价为△(稍好),完全转移的样品评价为×(不良)。此外,剥离后不锈钢板上出现残胶的情况下,通过下述算式(I)计算残胶相对于贴附面积的比例来进行评价。

[0366] 残胶率(%) = (转移至不锈钢板的粘附剂的面积 / 贴附粘附片的面积) × 100…
(I)

[0367] [保持力]

[0368] 将粘附片以粘附片的 25mm×25mm 的面积与不锈钢板接触的状态贴合于厚 1.5mm 的经光亮退火处理的不锈钢板的一端,通过辊压接。接着,将不锈钢板的另一端垂下,以粘附片悬挂于不锈钢板的状态配置,在 23℃放置 20 分钟。然后,在粘附片上加 200g 的负荷,测定至落下为止的秒数。60 分钟未落下的情况下,测定 60 分钟后的偏移。60 分钟后完全没有偏移的样品评价为○(良好),60 分钟后产生偏移或落下的样品评价为×(不良)。

[0369] 该保持力良好是指和被粘物的密合性良好。

[0370] [浸润性]

[0371] 将粘附片切成(宽度)25mm×(长度)15cm,将片的一端的 1cm 贴附于经光亮退火处理的不锈钢板,将另一端举起至 45 度,使其由该状态落下。落下后,测定落下的粘附片粘于 SUS 板所需的时间。整体的空气积聚消失为止的时间在 10 秒以内的样品评价为○(良好),超过 10 秒的样品评价为×(不良)。

[0372] [表 2]

[0373]

<含硅烷基的聚合物>	比较例 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
S4-1	40	20		20			
S2-1			20		20		40
S11-1		20	20			20	
S2-2				20	20	20	
S2-3							
S3-1							
固化剂水	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
固化催化剂 #918	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
固化催化剂 SA-102							
涂布厚度 (μm)	50	50	50	50	50	50	50
粘度 (mPa · s/25°C)	14000	8500	5000	4400	2900	1700	7100
涂布性 (操作性)	×	○	○	○	○	○	○
对 PET 基材 的粘接性	×	○	○	○	○	○	○
贴附 30 分钟后 180 度 拉伸速度 300mm/分钟 剥离粘附力 (N/25mm)	0.21	0.17	0.06	0.08	0.06	0.04	0.08
再剥离性	△ 10%	○	○	○	○	○	○
保持力	○	○	○	○	○	○	○
浸润性	○	○	○	○	○	○	○

[0374] [表 3]

[0375]

实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
S4-1	20		20		
S2-1		20		20	40
S11-1					30
S2-2					10
S2-3	20	20			
S3-1			20	20	
固化剂水	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
固化催化剂 #918	0.4	0.4	0.4	0.4	
固化催化剂 SA-102					0.4
涂布厚度 (μm)	50	50	50	50	50
粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}/25^\circ\text{C}$)	4700	2800	9500	6000	2300
7100					
涂布性 (操作性)	○	○	○	○	○
对 PET 基材 的粘接性	○	○	○	○	○
贴附 30 分钟后 180 度 拉伸速度 300mm/分钟 剥离粘附力 (N/25mm)	0.08	0.09	0.05	0.06	0.05
0.08					
再剥离性	○	○	○	○	○
保持力	○	○	○	○	○
浸润性	○	○	○	○	○

[0376] 如表 2、3 所示, 实施例的固化性组合物可实现无溶剂条件下的涂布。与比较例 1 相比, 粘度低, 在涂布性、对基材的粘接性、保持力和浸润性方面都良好, 剥离粘附力也小。

[0377] 此外, 准备对厚 1.5mm 的经光亮退火处理的不锈钢板的表面实施 #280 的研磨而粗面化了的不锈钢板。使用实施例 1 ~ 6 中得到的粘附片, 对于以经粗面化的不锈钢板为被

粘体的情况,进行再剥离性、保持力和浸润性的评价。确认均良好,即使是粗糙面,本发明的粘附体也显示出良好的粘附特性。此外,也未发现剥离时的残胶。

[0378] 对于实施例 6 中得到的粘附片,通过下述的方法对剥离带电量、表面电阻值、体积电阻率值和高速剥离力进行了评价。其结果示于表 4。

[0379] 作为比较例 2,对于上述的微粘附型的丙烯酸类粘附剂同样地进行评价,并且测定了上述剥离粘附力(粘附 30 分钟后,拉伸速度 300mm/分钟)。其结果示于表 4。

[0380] [剥离带电量]

[0381] 在室温下将粘附片贴附于用甲基乙基酮清洗并干燥了的玻璃板,通过 2kg 的橡胶辊压接。30 分钟后,使用高速剥离试验机(试验机产业株式会社(テスター産業社),制品名:TE-701 型),以 180 度剥离、拉伸速度 30m/分钟的条件剥离粘附片。在刚剥离后的粘附片表面设置静电测定装置(春日电机株式会社(春日電機社)制,静电测定装置 KSD-0103),测定了带电量(单位:V)。

[0382] [表面电阻值]

[0383] 使用粘附片的粘附面测定了表面电阻值(单位:Ω)。测定使用高电阻率计(三菱化学株式会社制 Hiressta-UP(MCP-HT450)),在表面电阻模式、室温 23℃、相对湿度 65% 的条件下进行。该值越小,则表示越不易带电。

[0384] [体积电阻率值]

[0385] 使用粘附片的粘附面测定了体积电阻率值(单位:Ω)。测定使用上述高电阻率计,在体积电阻率模式、室温 23℃、相对湿度 65% 的条件下进行。该值越小,则表示越不易带电。

[0386] [高速剥离性]

[0387] 在室温下将粘附片贴附于用甲基乙基酮清洗并干燥了的光亮退火处理的 SUS 板,通过 2kg 的橡胶辊压接。24 小时后,将 SUS 板置于平台上固定,使用高速剥离试验机(试验机产业株式会社,制品名:TE-701 型),以 180 度剥离来剥离粘附片,测定了剥离粘附力。拉伸速度为 300mm/分钟和 30000mm/分钟(30m/分钟)这 2 种。

[0388] [表 4]

[0389]

		比较例 2 丙烯酸类粘附剂	实施例 6
涂布性(操作性)		○	○
对PET基材的粘接性		○	○
剥离 粘附力	贴附30分钟后180度 拉伸速度300mm/分钟 剥离粘附力 (N/25mm)	0.24	0.08
再剥离性		×	○
保持力		○	○
浸润性		×	○
剥离带电量(V)		800	200
表面电阻值(Ω)		1×10^{14}	6×10^{12}
体积电阻率值(Ω)		1.2×10^{12}	2.4×10^9
高速 剥离 特性	贴附24小时后180度 拉伸速度300mm/分钟 剥离粘附力(N/25mm)	0.24	0.08
	贴附24小时后180度 拉伸速度300mm/分钟 剥离粘附力(N/25mm)	0.87	0.08

[0390] 根据表4的结果,与比较例2的丙烯酸类粘附剂相比,实施例6的剥离带电量小,表面电阻值(比较例2为 1×10^{14} ,实施例6为 6×10^{12})和体积电阻率值(比较例2为 1.2×10^{12} ,实施例6为 2.4×10^9)也小。此外,实施例6的剥离速度30000mm/分钟的高速剥离时的剥离粘附力和剥离速度300mm/分钟的高速剥离时的剥离粘附力几乎没有差别。这表明剥离粘附力的剥离速度依存性小,高速剥离特性良好。另一方面,比较例2的丙烯酸类粘附剂的剥离粘附力的剥离速度依存性大,如果剥离速度加快,则剥离强度增大。

[0391] [硅酮污染性]

[0392] 对于实施例6中得到的粘附片,准备下述2种粘附有间隔物的样品。(1)用2kg的橡胶辊压接未对粘附体表面实施任何处理的双轴拉伸处理聚丙烯膜(以下称为OPP膜)。(2)用2kg的橡胶辊压接对粘附体表面实施了硅酮处理的PET剥离纸。通过下述的方法以FT-IR的ATR法对基于来源于硅酮处理剂的Si的粘附剂表面的污染性进行了分析。

[0393] [表面的硅酮分析法]

[0394] 将剥离间隔物后的粘附片贴附于用纯水清洗并干燥了的锗棱镜的表面。用手压接后,剥离粘附片。对剥离粘附片后的锗棱镜的表面进行了测定。此外,另外用经硅酮处理的PET剥离纸擦拭锗棱镜来作为比较样品。

[0395] [硅酮分析结果]

[0396] 根据采用硅酮处理剥离纸时的光谱结果,在 1270cm^{-1} 附近确认到来源于 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的峰。此外,(2)的使用经硅酮处理的PET剥离纸的样品中也观察到该峰。另一方面,(1)的样品(使用未处理OPP膜)中未观察到该峰。所有的样品中,间隔物都非常容易从粘附体

剥离,未产生残胶等。根据这一结果,本发明的粘附片可以将未处理的OPP膜等聚烯烃类用作间隔物。

[0397] [水固化性]

[0398] 向含甲硅烷基的聚合物(S2-1)添加固化剂(水)和固化催化剂(DBTDL)而制成固化性组合物。求出固化剂的量和使用寿命的关系。加入90质量份含甲硅烷基的聚合物(S2-1)、10质量份作为溶剂的甲苯、规定量的水,充分搅拌1分钟。使用E型粘度计(转子为1号),每15分钟测定一次粘度。温度保持于25℃。使用寿命为达到10000mPa·s/25℃为止的时间。

[0399] [表5]

[0400]

固化性实施例	例1	例2	例3	例4	例5
水(质量份)	0.01	0.03	0.1	0.3	1
使用寿命(小时)	3.25	2.75	1.75	1.25	0.75

[0401] 结果示于表5。向90质量份固化性组合物中加入0.01~1质量份水时,可获得足够的使用寿命。

[0402] [溶剂稀释]

[0403] 向含甲硅烷基的聚合物(S2-1)添加固化剂(水)和固化催化剂(DBTDL)而制成固化性组合物。测定用溶剂稀释时的醇类对使用寿命的影响。相对于100质量份含甲硅烷基的聚合物、0.03质量份水和1质量份固化催化剂,加入总计100质量份溶剂。作为溶剂,使用乙酸乙酯和甲醇。改变混合比例,充分搅拌1分钟,测定规定时间后的粘度。使用E型粘度计(转子为1号),测定25℃时的粘度。结果示于表6。表中的“凝胶”表示发生凝胶化。

[0404] [表6]

[0405]

溶剂稀释实施例	例1	例2	例3	例4	例5
乙酸乙酯(质量份)	100	70	50	30	0
甲醇(质量份)	0	30	50	70	100
粘度 (mPa·s/25℃)	刚调制后	60	57	51	50
	8.5小时	205	133	84	61
	24小时	凝胶	803	300	140
	48小时	凝胶	凝胶	540	560

[0406] 表中,除发生凝胶化的样品以外,对PET膜的涂布状态都良好。此外,涂布后,在110℃的烘箱中干燥2分钟,在23℃熟化5天。对所得的粘附体的剥离粘附力进行了测定。使用经光亮退火处理的SUS板,对粘附30分钟后的剥离粘附力进行了测定。可涂布的样品都为0.07~0.09N/25mm,基本上恒定。

[0407] 如果改变乙酸乙酯和甲醇的比例,若甲醇在70质量%以上,则可以保持48小时后的粘度低至600mPa·s以下。即,确认可以通过添加醇来抑制固化性组合物的固化速度。这

表明涂布液的稳定性(贮存期)可以控制,而且对所得的粘附体的特性没有影响。

[0408] [熟化时间]

[0409] 相对于100质量份含甲硅烷基的聚合物(S2-1),加入0.03质量份作为固化剂的水、1.0质量份作为固化催化剂的DBTDL和10质量份作为稀释溶剂的甲苯并进行搅拌。以约17 μm 的厚度涂布于未处理的OPP膜。在110°C的烘箱中干燥2分钟。将厚度为25 μm 的PET膜作为基材贴附于取出后的OPP膜的涂布面。在23°C熟化规定时间后,使用经光亮退火处理的SUS板,对粘附30分钟后的剥离粘附力进行了测定。

[0410] 此外,将同样的OPP膜粘附于OPP膜的粘附体涂布面,在23°C熟化规定时间。对膜间的粘附体层的质量进行了测定。然后,在甲苯中静置浸渍3天。使不溶成分干燥,测定了质量。算出浸渍后的质量相对于浸渍前的质量的比例作为凝胶分数。结果示于表7。

[0411] [表7]

[0412]

熟化时间实施例	例1	例2	例3	例4
熟化天数	1天	2天	5天	90天
剥离粘附力 (N/25mm)	0.11	0.07	0.07	0.07
凝胶分数(%)	80	89	89	90

[0413] 由表7的结果可知,熟化时间2天就已足够。即,确认获得粘附特性为止的时间短,粘附特性稳定。此外,同时确认即使长时间保存粘附特性也不会变化。

[0414] 产业上利用的可能性

[0415] 如果采用本发明,可获得粘度低而涂布性良好、可无溶剂化、粘附力低而与被粘体的密合性良好、再剥离性良好且浸润性也良好的粘附体。此外,如果采用本发明,可获得剥离带电量得到抑制、高速剥离特性良好且不会造成硅酮等的污染的粘附体,所以对于光学构件保护用粘附片或背面研磨用胶带特别有用。

[0416] 另外,在这里引用2007年4月3日提出申请的日本专利申请2007-097307号和2007年10月25日提出申请的日本专利申请2007-277803号的说明书、权利要求书和摘要的所有内容作为本发明说明书的揭示。