

(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
2010 年 9 月 23 日(23.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/107006 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 167/00 (2006.01) C08G 65/336 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054371
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 15 日(15.03.2010)
- (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 2009-065106 2009 年 3 月 17 日(17.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安田 輝彦 (YASUDA, Teruhiko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式

会社内 Tokyo (JP). 下間 仁(SHIMOMA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 寿(SATO, Hisashi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 豪明(ARAI, Takeaki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).

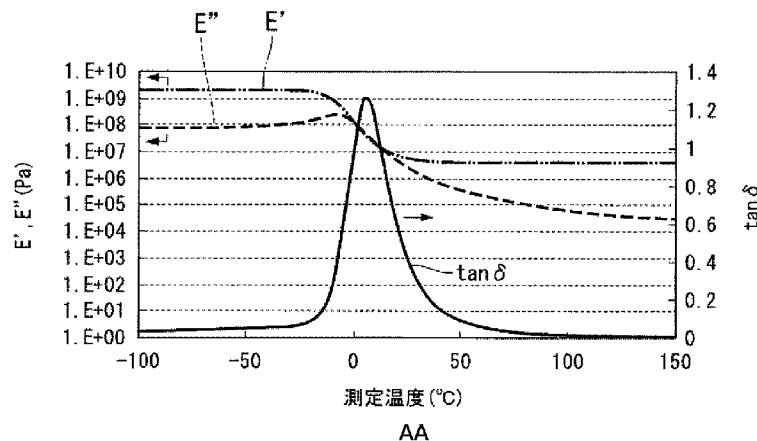
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: ADHESIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 粘着体

[図1]



AA - MEASUREMENT TEMPERATURE (°C)

(57) Abstract: Disclosed is an adhesive material which has excellent removability and good heat resistance, and of which the removability is less likely to be reduced over time at higher temperatures. The adhesive material is characterized by being produced by curing a curable composition containing a silyl-group-containing polymer (S) which has a constituent unit derived from an initiator (a) that has at least two active hydrogen groups per molecule, a constituent unit derived from an anhydrous dicarboxylic acid (b), and a constituent unit derived from an alkylene oxide (c), and which also has a hydrolyzable silyl group at the terminal of the molecule thereof.

(57) 要約: 再剥離性を有し、しかも耐熱性が良好で高温下において時間が経過しても再剥離性が低下しにくい粘着体を提供する。1 分子あたり 2 個以上の活性水素基を有する開始剤 (a) に由来する構成単位と、ジカルボン酸無水物 (b) に由来する構成単位と、アルキレンオキシド (c) に由来する構成単位を有し、分子末端に加水分解性シリル基を有するシリル基含有重合体 (S) を含む硬化性組成物を硬化させて得られることを特徴とする粘着体。



WO 2010/107006 A1



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

- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 粘着体

技術分野

[0001] 本発明は粘着体、該粘着体に用いられるシリル基含有重合体、および粘着シートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 粘着剤 (pressure-sensitive adhesive) とは、室温において粘着性 (tack) を有する固体であり、被着体に接触させて圧力を加えることによって接着し、また被着体から糊残りが無いように剥離できる再剥離性 (removable) を有する、接着剤 (adhesive) である。一方、粘着剤以外の接着剤は、接着剤 (硬化性接着剤においては硬化後の接着剤) と被着体とが剥離し難いことが要求される。以下、本明細書においては、粘着剤と接着剤を区別するために、接着剤は粘着剤以外のものをいうものとする。また、粘着剤を P S A と略称することもある。

粘着剤としては、硬化性組成物の硬化により粘着剤となるタイプの粘着剤がある。例えば、粘着テープを製造する場合、基材表面上に硬化性組成物の層を形成し、次いで硬化性組成物を硬化させて基材表面に粘着剤の層を形成する。硬化性組成物の硬化の際の接着力により基材と粘着剤層が接着し、この接着力が粘着剤層による被着体との粘着力よりも高いことにより、粘着剤層と被着体との間の再剥離の際に基材と粘着剤層との剥離が生じ難い。すなわち、硬化性組成物から形成される粘着剤においては、硬化性組成物の硬化時の接着性発現と硬化後に形成された粘着剤の再剥離性とが要求される。このように、硬化性組成物から形成される粘着剤は、硬化性の接着剤とは異なる特性が要求される。

本発明は硬化性組成物から形成される粘着剤にかかわる発明であり、以下、この硬化して粘着剤となる硬化性組成物を「硬化性組成物」といい、この硬化性組成物の硬化により形成された粘着性を有する硬化物を「粘着体」と

いう。

[0003] 近年、電気部品、電子材料などを製造する際、保護シートや保護テープが多用されている。これらの部品や材料を、保管、搬送などの工程において、傷やほこりから守るためである。特に電子部品、光学部材の製造においては、微小な塵が製造途中の製品に付着することを徹底的に排除する必要がある。塵は汚染の原因となり、製品不良を発生させるからである。この保護シートや保護テープとしては、低い粘着力を有する粘着体の層を有する粘着性シートや粘着性テープが採用される。

従来の粘着剤としては、アクリル系PSA、ゴム系PSA、シリコーン系PSA、ウレタン系PSA（例えば特許文献1）、オキシアルキレン系PSA（例えば特許文献2、3）が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-12751号公報

特許文献2：国際公開第2005/73333号パンフレット

特許文献3：国際公開第2005/73334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

[0005] アクリル系PSAなどの従来の粘着剤においては、粘着力が経時的に上昇して再剥離性が低下しやすい、という問題があった。特に高温下では粘着力が上昇しやすい。

また、粘着力が低い粘着剤を製造しようとする場合、初期の粘着力が低くなるように粘着剤の組成を調整しても、貼着時間が長時間になれば粘着力が上昇するという問題があった。粘着力が上昇すると被着体に変形したり、破損する可能性が生じる。また逆に一定時間後に粘着力が低くなるよう粘着剤の組成を調整すると、そもそも初期に十分な粘着力が得られないという問題があった。十分な粘着力が得られないと被着体から意図せずに剥離してしま

い、保護シートなどの所定の役割を果たせない。また粘着剤層の厚さを薄くして、粘着力の上昇を抑制することもある。しかしこの場合、被着体への軽い圧力での接着という、粘着剤が有する本来の機能が損なわれやすい。

[0006] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、再剥離性を有し、耐熱性が良好で高温下において時間が経過しても再剥離性が低下しにくく、低い粘着力を有する粘着体、該粘着体に用いられるシリル基含有重合体、および粘着シートの製造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

[0007] 前記課題を解決するために、本発明の粘着体は、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）に由来する構成単位と、ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位と、アルキレンオキシド（c）に由来する構成単位を有し、分子末端に加水分解性シリル基を有するシリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物であることを特徴とする。

[0008] 前記シリル基含有重合体（S）が、

1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させて得られるポリエステルエーテルポリオール（Z）の分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるシリル基含有重合体（S1）、

1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させてポリエステルエーテルポリオール（Z）を得、該ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該プレポリマー（P）の分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるシリル基含有重合体（S2）、

または、

1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させてポリエステルエ

ーテルポリオール（Z）を得、該ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該プレポリマー（P）に鎖延長剤（C）を反応させて鎖延長ポリウレタンを得、該鎖延長ポリウレタンの分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるシリル基含有重合体（S 3）、であることが好ましい。

[0009] 本発明はまた、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）に由来する構成単位と、ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位と、アルキレンオキシド（c）に由来する構成単位を有し、分子末端に加水分解性シリル基を有するシリル基含有重合体（S）を提供する。

[0010] 本発明はまた、基材上に、本発明のシリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物からなる未硬化層を形成し、次いで、該未硬化層の前記基材と反対側の表面が露出されている状態、または該表面上に剥離シートが積層されている状態で該未硬化層を硬化させることを特徴とする粘着シートの製造方法を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、再剥離性を有し、しかも耐熱性が良好で高温下において時間が経過しても再剥離性が低下しにくく、低い粘着力を有する粘着体を実現できる。

本発明によれば、再剥離性を有し、しかも耐熱性が良好で高温下において時間が経過しても再剥離性が低下しにくく、低い粘着力を有する粘着シートを実現できる。

また、本発明のシリル基含有重合体（S）は、硬化後に本発明の粘着体となる硬化性組成物の、硬化成分として好適である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施例で得られた粘着体の、振動吸収特性の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書における数平均分子量 (M_n) および質量平均分子量 (M_w) は、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定することによって得られるポリスチレン換算分子量である。また分子量分布 (M_w/M_n) は該質量平均分子量 (M_w) を数平均分子量 (M_n) で割った値をいう。

本明細書における平均水酸基価 (OHV) は、JIS-K-1557-6.4に基づいた測定値である。

本明細書において、ポリエステルエーテルポリオールとは、エステル結合およびエーテル結合を有するポリオールである。

[0014] 本明細書において、剥離粘着力 (被着体からの剥離強度) により、粘着性を分類することがある。剥離粘着力が $0\text{ N}/25\text{ mm}$ を超え $1\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下の場合を微粘着、剥離粘着力が $1\text{ N}/25\text{ mm}$ を超え $8\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下の場合を低粘着、剥離粘着力が $8\text{ N}/25\text{ mm}$ を超え $15\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下の場合を中粘着、剥離粘着力が $15\text{ N}/25\text{ mm}$ を超え $50\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下の場合を強粘着という。

なお特に断りがない場合には、剥離粘着力はJIS-Z-0237 (1999)-8.3.1に規定される180度引きはがし法に準拠し、以下の試験方法に従う。

すなわち、23°Cの環境で、厚さ1.5mmのブライトアニール処理したステンレス鋼板 (SUS304 (JIS)) に、測定する粘着シート試験片 (幅: 25mm) を貼着し、質量が2kgのゴムロールで圧着する。30分後、JIS-B-7721に規定する引張り試験機を用い、剥離強度 (180度ピール、引張り速度300mm/分) を測定する。こうして得られる貼着30分後の剥離強度の値を本発明における「剥離粘着力」とする。

[0015] 本発明の粘着体はシリル基含有重合体 (S) を含む硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物である。この硬化性組成物を基材と接触した状態で硬化させるとその硬化物が基材と接着し、また、その硬化物 (粘着体) は被着体に対し粘着性を示す。

＜シリル基含有重合体（S）＞

シリル基含有重合体（S）は、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）に由来する構成単位と、ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位と、アルキレンオキシド（c）に由来する構成単位を有し、分子末端に加水分解性シリル基を有する。

シリル基含有重合体（S）は水分と反応して硬化し、硬化体は再剥離性を有する。したがってシリル基含有重合体（S）は粘着体用途に好適である。

（1）第1の実施形態のシリル基含有重合体（S1）は、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させて得られるポリエステルエーテルポリオール（Z）の分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるものである。

（2）第2の実施形態のシリル基含有重合体（S2）は、前記ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該プレポリマーの分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるものである。

（3）第3の実施形態のシリル基含有重合体（S3）は、前記プレポリマー（P）に鎖延長剤（C）を反応させて鎖延長ポリウレタンを得、該鎖延長ポリウレタンの分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるものである。

本明細書におけるシリル基含有重合体（S）は、第1～3の実施形態のシリル基含有重合体（S1）～（S3）を含む概念である。

[0016] ＜第1の実施形態＞

[開始剤（a）]

開始剤（a）は、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する化合物であり、例えばポリエーテルポリオール、多価アルコール類が挙げられる。開始剤（a）の1分子あたりの活性水素基の数は2個～4個が好ましく、2個または3個がより好ましい。すなわち開始剤（a）としては、多価アルコール

類をそのまま用いてもよく、さらにアルキレンオキシドを付加させてポリエーテルポリオールとして用いてもよい。開始剤（a）における活性水素基としては水酸基が特に好ましい。

本発明における、開始剤（a）に由来する構成単位とは、該開始剤（a）から全部の活性水素基を除いた残りの基を意味する。

[0017] ポリエーテルポリオールは、多価アルコール類にアルキレンオキシドを付加することにより得られる、水酸基 1 個あたりの分子量が 300～4000 の化合物である。後述するポリエステルエーテルポリオール（Z）の製造の際に、触媒として複合金属シアン化物錯体触媒を用いる場合は、開始剤（a）としてポリエーテルジオールを用いることが好ましい。

多価アルコール類としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリンが挙げられる。

アルキレンオキシドとしては、炭素数 2～4 のアルキレンオキシドが好ましく、たとえば、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、エチレンオキシドが挙げられる。アルキレンオキシドは 1 種のみを用いても、2 種以上を併用してもよい。アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、またはプロピレンオキシドを用いるのが好ましく、プロピレンオキシドのみを用いるのがより好ましい。

[0018] 開始剤（a）の分子量は 62～4000 であるのが好ましく、400～2000 であるのがより好ましい。前記分子量が 62 以上であれば、得られる粘着体において良好な柔軟性が得られる。また、前記分子量が 4000 以下であれば、得られる粘着体の凝集力を向上させるうえで好ましい。

[0019] ポリエステルエーテルポリオール（Z）中において、開始剤（a）に由来する構成単位は 1～60 質量%含有されるのが好ましく、10～60 質量%含有されるのがより好ましい。開始剤（a）由来の構成単位の含有量が 1 質量%以上であれば、ポリエステルエーテルポリオール（Z）が効率良く得られやすい。また、開始剤（a）由来の構成単位の含有量が 60 質量%以下で

あれば、ポリエステルエーテルポリオール（Z）中のジカルボン酸無水物（b）の含有量を多くできるため、得られる粘着体の凝集力が向上する。

[0020] [ジカルボン酸無水物（b）]

ジカルボン酸無水物（b）としては、たとえば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸が挙げられる。特に、芳香族のジカルボン酸無水物は凝集力や極性が高いため、基材との接着性および被着体への粘着性に対する寄与が大きい点で好ましい。具体的には無水フタル酸がより好ましい。

ポリエステルエーテルポリオール（Z）中において、ジカルボン酸無水物（b）由来の構成単位は10～50質量%含有されることが好ましく、15～40質量%含有されるのがより好ましい。ジカルボン酸無水物（b）由来の構成単位の含有量が10質量%以上であれば、粘着性に優れた粘着体が得られる。また、ジカルボン酸無水物（b）由来の構成単位の含有量が50質量%以下であれば、柔軟性に優れた粘着体が得られる。

[0021] [アルキレンオキシド（c）]

アルキレンオキシド（c）は、上記開始剤（a）としてのポリエーテルポリオールの合成に用いられるアルキレンオキシドと同じものが挙げられる。中でもプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドを用いるのがより好ましい。

[0022] ポリエステルエーテルポリオール（Z）の合成に用いられるアルキレンオキシド（c）とジカルボン酸無水物（b）のモル比は、 $[\text{アルキレンオキシド（c）の物質質量（mol）}] / [\text{ジカルボン酸無水物（b）の物質質量（mol）}] = 50 / 50 \sim 95 / 5$ であるのが好ましく、 $50 / 50 \sim 80 / 20$ であるのがより好ましい。該アルキレンオキシド（c）とジカルボン酸無水物（b）とのモル比が50/50以上であれば、アルキレンオキシド（c）がジカルボン酸無水物（b）に対して過剰となり、末端にアルキレンオキシド（c）がブロックで付加されるとともに、ポリエステルエーテルポリオール（Z）中における未反応のジカルボン酸無水物（b）の量が抑えられるため、ポリエステルエーテルポリオール（Z）の酸価を低くできる。また

、該モル比が前記上限値以下であれば、得られる粘着体の凝集力が向上する。

[0023] ポリエステルエーテルポリオール（Z）の共重合鎖（ジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）とが共重合する部分）中では、ジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）とが交互に付加反応していたり、アルキレンオキシド（c）がブロック付加反応していたりする。しかし、ジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）ではジカルボン酸無水物（b）の方が反応性に優れ、且つジカルボン酸無水物（c）は連続して付加反応しないため、該共重合鎖中においてブロック鎖を構成しているアルキレンオキシド（c）の数は数個程度と短い。そのため、開始剤（a）の分子量および末端部分のアルキレンオキシド（c）の付加量を調整することでポリエステルエーテルポリオール（Z）の全体の構造が設計できる。

特に開始剤（a）として多価アルコール類を用いる場合には、ポリエステルエーテルポリオール（Z）を製造する際に、ジカルボン酸無水物（b）よりも過剰のアルキレンオキシド（c）を用いて、ジカルボン酸無水物（b）の未反応物の残存量を減らすことが、ポリエステルエーテルポリオール（Z）の分子末端とイソシアネート基との反応性が良好になる点で好ましい。

[0024] [触媒]

ポリエステルエーテルポリオール（Z）の製造には、重合反応の速度が高い点から、触媒を用いることが好ましい。

該触媒としては、開環付加重合触媒が好適に用いられ、たとえば、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ触媒；複合金属シアン化物錯体触媒；ホスファゼン触媒が挙げられる。なかでも、 M_w/M_n の値がより小さいポリエステルエーテルポリオール（Z）が得られることから、複合金属シアン化物錯体触媒がより好ましい。

複合金属シアン化物錯体触媒としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体に有機配位子が配位したものが好ましい。有機配位子としては、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ジメチルエーテル等の

エーテル類や、*tert*-ブチルアルコールのようなアルコール類が好ましい。

[0025] [ポリエステルエーテルポリオール (Z)]

ポリエステルエーテルポリオール (Z) は、水酸基 1 個あたりの水酸基価換算分子量が 250~20,000 であるのが好ましく、1000~10000 であるのがより好ましく、1000~5000 であるのがさらに好ましい。該水酸基価換算分子量が 250 以上であれば、得られる粘着体の柔軟性が向上する。また該水酸基価換算分子量が 20,000 以下であれば、得られる粘着体の凝集力が向上するほか、シリル基含有重合体 (S) を溶剤に溶解した場合に溶液の粘度が低くなりやすい。

ポリエステルエーテルポリオール (Z) の水酸基価換算分子量は、開始剤 (a) に共重合させるジカルボン酸無水物 (b) およびアルキレンオキシド (c) のモル数を適宜調整することによって容易に調整できる。

[0026] また、ポリエステルエーテルポリオール (Z) は、共重合鎖あたりの平均分子量 (M') が、100~3000 であることが好ましく、200~2000 であることがより好ましい。該共重合鎖あたりの平均分子量 (M') とは、ジカルボン酸無水物 (b) およびアルキレンオキシド (c) の共重合によって形成される共重合鎖 1 つあたりの平均分子量を意味しており、水酸基価換算分子量から開始剤 (a) の分子量を除き、該分子量を開始剤 (a) の官能基数 (活性水素基の数) で割った値である。

共重合鎖あたりの平均分子量 (M') が 100 以上であると、得られる粘着体の柔軟性が向上しやすい。また、該共重合鎖あたりの平均分子量 (M') が 3000 以下であれば、得られるポリエステルエーテルポリオール (Z) の粘度が高くなり過ぎない。共重合鎖あたりの平均分子量 (M') は、水酸基価換算分子量と同様に、開始剤 (a) に対して共重合させるジカルボン酸無水物 (b) およびアルキレンオキシド (c) のモル数を適宜調整することによって容易に調整できる。

[0027] ポリエステルエーテルポリオール (Z) の酸価は 2.0 mg KOH/g 以

下が好ましく、1.0 mg KOH/g 以下がより好ましく、ゼロであってもよい。ポリエステルエーテルポリオール（Z）の酸価が2.0 mg KOH/g 以下であれば、ポリエステルエーテルポリオール（Z）の分子末端とイソシアネート基との反応性が良くなり、また得られる粘着体の貯蔵安定性が向上する。

[0028] [シリル基含有重合体（S1）]

本実施形態のシリル基含有重合体（S1）は、ポリエステルエーテルポリオール（Z）の分子末端に、後述の方法で、加水分解性シリル基を導入して得られる。

[0029] <第2の実施形態>

本実施形態では、ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該プレポリマー（P）の分子末端に、加水分解性シリル基を導入する。

ポリエステルエーテルポリオール（Z）は、好ましい態様も含めて第1の実施形態と同じである。

[0030] [ポリオール（A）]

粘着体の柔軟性を高くし、かつ再剥離性の低下を防止するうえで、ポリオール（A）中、ポリエステルエーテルポリオール（Z）が占める割合は10質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、ポリオール（A）の全部がポリエステルエーテルポリオール（Z）であることが最も好ましい。

ポリエステルエーテルポリオール（Z）は1種でもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] ポリオール（A）の一部がポリエステルエーテルポリオール（Z）である場合には、ポリオール（A）の残部として、ポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールのいずれか1種または2種以上のポリオール（他の

ポリオール）を用いることが好ましい。

[0032] [ポリイソシアネート化合物（B）]

ポリイソシアネート化合物（B）としては、たとえば、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート（以下、2,4-TDIと表記することもある。）、および2,6-トリレンジイソシアネート（以下、2,6-TDIと表記することもある。）等の芳香族ポリイソシアネート；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等のアラルキルポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（以下、HDIと表記する。）等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（以下、IPDIと表記する。）および4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環族ポリイソシアネート；ならびに、前記ポリイソシアネートから得られるウレタン変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体、カルボジイミド変性体、およびイソシアヌレート変性体等が挙げられる。

これらのうちで、ポリイソシアネート化合物（B）としてはイソシアネート基を2個有するものが好ましく、特に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、ヘキサメチレンジイソシアネート、またはイソホロンジイソシアネートが好ましい。

[0033] また本発明の粘着体を光学用途に用いる場合は、ポリイソシアネート化合物（B）として無黄変性のポリイソシアネートを用いることが好ましい。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルーヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルーヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、メチレンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）等の脂環式ポリイソシアネート；キシリレンジイソシアネート等の無黄変性芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0034] [プレポリマー（P）]

本実施形態において、プレポリマー（P）は分子鎖の末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端プレポリマー（P I）でもよく、分子鎖の末端に水酸基を有する水酸基末端プレポリマー（P H）でもよい。

[0035] [イソシアネート基末端プレポリマー（P I）]

イソシアネート基末端プレポリマー（P I）は、ポリオール（A）とポリイソシアネート化合物（B）とをイソシアネート基過剰の割合で反応させて得られる（以下、この反応をプレポリマー形成反応という。）。

プレポリマー形成反応の具体例としては、ポリオール（A）とポリイソシアネート化合物（B）とを乾燥窒素気流下、60～100℃で1～20時間加熱させる反応が挙げられる。プレポリマー形成反応の際には、ウレタン化反応触媒を用いることができる。

ウレタン化反応触媒としては、たとえば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、および2-エチルヘキサノ酸錫などの有機錫化合物；鉄アセチルアセトナートおよび塩化第二鉄などの鉄化合物；ならびに、トリエチルアミンおよびトリエチレンジアミンなどの三級アミン系触媒等が挙げられる。ウレタン化反応触媒のうちでも有機錫化合物が好ましい。

[0036] また、プレポリマー形成反応の際には、溶剤で希釈してもよい。溶剤としては、たとえば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、メチルエチルケトン（以下、MEKと表記する。）等のケトン類、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0037] プレポリマー形成反応におけるポリオール（A）とポリイソシアネート化合物（B）との割合は、「ポリイソシアネート化合物（B）のイソシアネート基／ポリオール（A）の水酸基」のモル比の100倍の値で定義されるイソシアネート指数が100超～200であることが好ましく、105～170がより好ましい

プレポリマー形成反応により得たイソシアネート基末端プレポリマー（P I）は、イソシアネート基含有量が1.5～10.0質量%であることが好ましい。

またイソシアネート基末端プレポリマー（P I）の分子量は数平均分子量（M_n）で2000～15万が好ましく、3000～8万がより好ましい。

[0038] [水酸基末端プレポリマー（P H）]

水酸基末端プレポリマー（P H）は、ポリオール（A）とポリイソシアネート化合物（B）とを水酸基過剰の割合で反応させて得られる。

ポリオール（A）とポリイソシアネート化合物（B）との反応は、イソシアネート基末端プレポリマー（P I）を得るためのプレポリマー形成反応と同様にして行うことができる。

すなわち、プレポリマー形成反応を行う工程において、ポリオール（A）とイソシアネート化合物（B）との割合は、前記イソシアネート指数が50～100未満が好ましく、50～98がより好ましい。

[0039] 水酸基末端プレポリマー（P H）を製造する工程において、イソシアネート基末端プレポリマー（P I）を得るためのプレポリマー形成反応と同様のウレタン化反応触媒を用いてもよい。またイソシアネート基末端プレポリマー（P I）を得るためのプレポリマー形成反応と同様の溶剤で希釈してもよい。

こうして得られる水酸基末端プレポリマー（P H）における、水酸基含有量は0.03～1.00質量%であることが好ましい。

また水酸基末端プレポリマー（P H）の分子量は数平均分子量（M_n）で2000～10万が好ましく、3000～8万がより好ましい。

[0040] [シリル基含有重合体（S 2）]

本実施形態のシリル基含有重合体（S 2）は、イソシアネート基末端プレポリマー（P I）または水酸基末端プレポリマー（P H）の分子末端に、後述の方法で、加水分解性シリル基を導入して得られる。

[0041] <第3の実施形態>

本実施形態では、ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該イソシアネート基末端プレポリマー（P）に鎖延長剤（C）を反応させて鎖延長ポリウレタンを得、該鎖延長ポリウレタンの分子末端に、加水分解性シリル基を導入する。

ポリエステルエーテルポリオール（Z）、ポリオール（A）、ポリイソシアネート化合物（B）、およびプレポリマー（P）は、好ましい態様も含めて第2の実施形態と同じである。

[0042] [鎖延長剤（C）]

プレポリマー（P）としてイソシアネート基末端プレポリマー（P I）を用いる場合、鎖延長剤としては低分子ジオール類、または低分子ジアミン類が好ましい。

低分子ジオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオールなどが好適に例示できる。

低分子ジアミン類としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン；ピペラジン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジアミン等の脂環式ジアミン；及びトリレンジアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

[0043] プレポリマー（P）として水酸基末端プレポリマー（P H）を用いる場合は、鎖延長剤としてジイソシアネート化合物が好ましい。好ましいジイソシアネート化合物は前記ポリイソシアネート化合物（B）のうち、イソシアネート基を2個有するものと同様である。

[0044] [鎖延長反応]

本発明にかかる鎖延長ポリウレタンは、前記プレポリマー（P）を鎖延長

反応させて得られる。鎖延長ポリウレタンの末端はイソシアネート基、水酸基、またはアミノ基のいずれでもよい。該末端基によって加水分解性シリル基の導入方法が異なる。

- [0045] 鎖延長反応の方法は特に制限されず、たとえば、1) プレポリマー (P) 溶液を反応容器に仕込み、その反応容器に鎖延長剤 (C) を滴下して反応させる方法、2) 鎖延長剤 (C) を反応容器に仕込み、プレポリマー (P) 溶液を滴下して反応させる方法、3) プレポリマー (P) 溶液を溶剤で希釈した後、その反応容器に鎖延長剤 (C) を所定量一括投入して反応させる方法が挙げられる。均一な鎖延長ポリウレタンを得やすい点で1) または3) の方法が好ましい。

溶剤は、上記プレポリマー形成反応において例示した溶剤と同様の溶剤を用いることができる。

- [0046] イソシアネート基末端プレポリマー (P I) に、低分子ジアミン類を鎖延長剤として反応させる場合、プレポリマー (P I) と低分子ジアミン類との割合は、「プレポリマー (P I) のNCO基/低分子ジアミン類のNH₂基」のモル比の100倍の値で定義されるイソシアネート指数が50~100未満であることが好ましく、50~98がより好ましい。この範囲であるとアミノ基末端の鎖延長ポリウレタンが得られる。

水酸基末端プレポリマー (P H) に、鎖延長剤としてジイソシアネート化合物を反応させて、イソシアネート基末端の鎖延長ポリウレタンを得る場合、プレポリマー (P H) とジイソシアネート化合物との割合は、「鎖延長剤のNCO基/プレポリマー (P H) のOH基」のモル比の100倍の値で定義されるイソシアネート指数が100超~200であることが好ましく、101~150がより好ましい。

また水酸基末端プレポリマー (P H) に、ジイソシアネート化合物を反応させて、水酸基末端の鎖延長ポリウレタンを得る場合には、該イソシアネート指数が50~100未満であることが好ましく、50~98がより好ましい。

[0047] 鎖延長反応における反応温度は80℃以下が好ましい。反応温度が80℃を超えると反応速度が速くなりすぎて反応の制御が困難になるため、所望の分子量と所望の構造を有する鎖延長ポリウレタンを得るのが困難になる傾向にある。溶剤存在下で鎖延長反応を行う場合には、反応温度を溶剤の沸点以下とすることが好ましい。特にMEKおよび／または酢酸エチルの存在下では40～60℃が好ましい。

鎖延長ポリウレタンの分子量は、数平均分子量で4,000～500,000が好ましい。より好ましくは8,000～250,000である。

[0048] [シリル基含有重合体 (S3)]

本実施形態のシリル基含有重合体 (S3) は、鎖延長ポリウレタンの分子末端に、後述の方法で、加水分解性シリル基を導入して得られる。

[0049] <加水分解性シリル基>

本発明において加水分解性シリル基とは、加水分解性基を有するシリル基である。具体的には、 $-SiX_aR^3_{(3-a)}$ で表されるシリル基が好ましい。ここで、 a は1～3の整数を示す。 a は好ましくは2～3であり、3が最も好ましい。

R^3 は炭素数1～20の1価の有機基であり、炭素数1～6の1価の有機基が好ましい。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。 R^3 は置換基を有していてもよい。該置換基の例としてはメチル基、フェニル基等が挙げられる。

加水分解性シリル基が R^3 を複数有する場合、該複数の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、 a が1である場合、1個のケイ素原子 (Si) に結合している2個の R^3 はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基を示す。

[0050] 上記 X は水酸基 ($-OH$) 又は加水分解性基を示す。該加水分解性基としては、例えば $-OR$ 基 (R は炭素数4以下の炭化水素基) が挙げられる。かかる $-OR$ 基は、アルコキシ基又はアルケニルオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基又はアルケニルオキシ基の

炭素数は4以下である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基又はプロペニルオキシ基等が挙げられる。これらの中でもメトキシ基またはエトキシ基が、硬化性組成物の硬化速度をより高めることができる点により好ましい。

加水分解性シリル基中にXが複数個存在する場合、該複数のXは互いに同一でも異なってもよい。すなわち、aが2または3である場合、Xはそれぞれ独立に、水酸基又は加水分解性基を示す。

加水分解性シリル基としては、トリアルコキシシリル基が好ましく、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。シリル基含有重合体(S)の貯蔵安定性が良好であり、かつ、硬化性組成物の硬化速度が速いからである。

[0051] <加水分解性シリル基の導入>

加水分解性シリル基の導入方法としては、イソシアネートシラン類を用いる方法(Q1)、アミノシラン類を用いる方法(Q2)、メルカプトシラン類を用いる方法(Q3)、エポキシシラン類を用いる方法(Q4)、およびヒドロシラン類を用いる方法(Q5)が例示できる。

加水分解性シリル基を導入する割合(以下、加水分解性シリル基導入割合ということもある。)は、理論的に反応しうる末端の全部を100モル%とした場合に、50~100モル%導入することが好ましく、80~100モル%導入することがより好ましい。

[0052] <イソシアネートシラン類を用いる方法(Q1)>

加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール(Z)、プレポリマー(P)または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基が、イソシアネート基と反応しうる基である場合には、該末端の官能基とイソシアネートシラン類とを反応させることにより加水分解性シリル基を導入することができる。

イソシアネート基と反応しうる基は、例えば水酸基、アミノ基である。

[0053] イソシアネートシラン類としては、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、2-イソシアネートエチルトリメトキシシラン、3-イソシアネート

プロピルトリメトキシシラン、4-イソシアネートブチルトリメトキシシラン、5-イソシアネートペンチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシラン、2-イソシアネートエチルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、4-イソシアネートブチルトリエトキシシラン、5-イソシアネートペンチルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルメチルジメトキシシラン、2-イソシアネートエチルエチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン又は3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

これらの中でも、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、又は3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0054] この反応には触媒を用いてもよい。触媒としては、公知のウレタン化反応触媒が用いられる。例えば、有機酸塩・有機金属化合物類、第三級アミン類等が挙げられる。具体的な有機酸塩・有機金属化合物類としては、ジブチルスズジラウレート（DBTDL）等のスズ触媒、2-エチルヘキサン酸ビスマス〔ビスマストリス（2-エチルヘキサノエート）〕等のビスマス触媒、ナフテン酸亜鉛等の亜鉛触媒、ナフテン酸コバルト等のコバルト触媒、2-エチルヘキサン酸銅等の銅触媒等が例示できる。第三級アミン類としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。

[0055] <アミノシラン類を用いる方法（Q2）>

加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基が、アミノ基と反応する基である場合には、該末端の官能基とアミノシラン類とを反応させることにより加水分解性シリル基を導入することができる。

[0056] アミノ基と反応する基は、例えばイソシアネート基、アクリロイル基、メタクリロイル基である。必要に応じて、加水分解性シリル基を導入する前に、これらの基を末端に導入してもよい。

例えば加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基が水酸基である場合、該水酸基にアクリル酸類またはメタクリル酸類を反応させることによって、分子末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を導入できる。

または、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基がイソシアネート基である場合、ヒドロキシアルキルアクリレート類またはヒドロキシアルキルメタクリレート類を反応させることによって、分子末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を導入できる。

ヒドロキシアルキルアクリレート類としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート等が例示できる。ヒドロキシアルキルメタクリレート類としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示できる。

[0057] アミノシラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、N-(N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノ

メチルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン等が挙げられる。

これらの中でも、3-アミノプロピルトリメトキシシラン又は3-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0058] アミノ基とイソシアネート基との反応はウレア結合生成の反応である。この反応には上述のウレタン化反応触媒を用いてもよい。またアミノ基とアクリロイル基との反応はマイケル付加反応である。

[0059] <メルカプトシラン類を用いる方法(Q3)>

加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール(Z)、プレポリマー(P)または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基が、メルカプト基と反応しうる基である場合には、該末端の官能基とメルカプトシラン類とを反応させることにより加水分解性シリル基を導入することができる。

[0060] メルカプト基と反応しうる基は、例えばイソシアネート基、アクリロイル基、アシル基である。必要に応じて、加水分解性シリル基を導入する前に、これらの基を末端に導入してもよい。

イソシアネート基およびアクリロイル基の場合については、アミノシラン類を用いる方法(Q2)の場合と同様である。

例えば加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール(Z)、プレポリマー(P)または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基がイソシアネート基である場合、アシルアルコールと反応させることにより分子末端にアシル基を導入することができる。

[0061] メルカプトシラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン

、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン又は3-メルカプトプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0062] メルカプト基とイソシアネート基との反応はウレタン化反応と同様であり、ウレタン化反応触媒を用いてもよい。メルカプト基とアクリロイル基またはアリル基との反応は、ラジカル開始剤を用いることが好ましい。ラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）等が例示できる。

[0063] <エポキシシラン類を用いる方法（Q4）>

加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基が、エポキシ基と反応しうる基の場合である場合には、該末端の官能基とエポキシシラン類とを反応させることにより加水分解性シリル基を導入することができる。

エポキシ基と反応しうる基は、例えば水酸基、アミノ基である。

[0064] エポキシシラン類としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等が好ましい。これらの中でも、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0065] エポキシ基との反応における触媒としては、アミン類、酸無水物類など公知のものが使用される。例えば鎖状脂肪族系ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、変性脂肪族系ポリアミン、イミダゾール化合物等が挙げられる。特に、N，N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）、ベンジルジメチルアミン（BDMA）等の三級アミンが好ましい。

[0066] <ヒドロシラン類を用いる方法（Q5）>

加水分解性シリル基を導入しようとする、ポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの末端の官能基がヒドロシリル化反応しうる基である場合には、該末端の官能基とヒドロシラン類とを反応させることにより加水分解性シリル基を導入することができる。

ヒドロシリル化反応しうる基は、例えばアクリロイル基、アリル基であり、ポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの末端に、これらの基を導入して用いる。アクリロイル基またはアリル基の導入方法は、メルカプトシラン類を用いる方法（Q3）と同様である。

[0067] ヒドロシラン類としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1-〔2-（トリメトキシシリル）エチル〕-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

この反応にはヒドロシリル化触媒を用いることが好ましい。ヒドロシリル化触媒としては、塩化白金酸などが例示できる。

[0068] <硬化性組成物>

本発明における硬化性組成物はシリル基含有重合体（S）を含む。該硬化性組成物はシリル基含有重合体（S）以外に少なくとも1種の添加剤を含み、該添加剤としては少なくとも硬化触媒であることが好ましい。また、硬化触媒以外に硬化剤としての水を含むことが好ましい。しかし、水を含まない硬化性組成物を使用して、シリル基含有重合体（S）を雰囲気中（通常は大気中）の水分で硬化させることもできる。

好ましい硬化性組成物は、硬化触媒と水の少なくとも2種の添加剤を含む硬化性組成物である。水を含む硬化性組成物は、水分を含む雰囲気中で硬化させることもできる。また、基材と剥離シートの間で硬化性組成物を硬化させる場合には、通常基材や剥離シートは水分を透過し難いことより、水を含む硬化性組成物が使用される。シリル基含有重合体（S）を水と接触させると硬化反応が始まることより、硬化性組成物を硬化させる直前に水を配合することが好ましい。

水を含まない硬化性組成物を使用する場合は、該硬化性組成物を水分が含まれる雰囲気中に曝して雰囲気中の水分を硬化性組成物に接触させて硬化させる。水分が含まれる雰囲気中の水分量や温度等を調整して硬化速度を調整することができる。

本発明における硬化性組成物は、シリル基含有重合体（S）以外の、加水分解性シリル基を有する他の重合体を含んでいてもよい。加水分解性シリル基を有する他の重合体の含有割合は、硬化性組成物全体の30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0069] <添加剤>

本発明における硬化性組成物には、各種の添加剤を含有していてもよい。なお、本発明における硬化性組成物は、可塑剤を含有しないことが好ましい。特にフタル酸ジオクチル等のエステル系可塑剤は、含有しないことが好ましい。エステル系可塑剤を含有すると、粘着体（硬化物）と基材との接着力が低下し、被着体から粘着体を剥離させる際に被着体に糊残り (adhesive deposit) が発生する場合があるからである。

[硬化剤]

本発明における硬化性組成物は水と接触することにより硬化する。したがって大気中の水と反応して湿気硬化する。また、硬化させる直前に、硬化剤として水（ H_2O ）を添加してもよい。この場合の水の添加量は、シリル基含有重合体（S）および他の加水分解性シリル基を有する重合体の合計量の100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましく、0.01～1質量部がより好ましく、0.05～0.5質量部が特に好ましい。硬化剤の含有量を0.01質量部以上とすることにより硬化を有効に促進でき、硬化剤の含有量を5質量部以下とすることにより使用時の可使用時間を確保できる。

[0070] [硬化触媒]

本発明における硬化性組成物は、加水分解性シリル基の加水分解及び／又は架橋反応を促進するための硬化触媒（硬化促進剤）を含有することが好ま

しい。

かかる硬化触媒は加水分解性シリル基の反応を促進する成分として公知のものを適宜使用できる。具体例としては、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOO(n-C_4H_9))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO(n-C_4H_9))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO(iso-C_8H_{17}))_2$ 等の有機スズカルボン酸塩； $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(n-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2SnS$ 等の含硫黄有機スズ化合物； $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$ 等の有機スズオキシド；エチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル及びフタル酸ジオクチルからなる群より選ばれるエステル化合物と、上記有機スズオキシドとの反応生成物； $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(acac)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5)$ 、ビスアセチルアセトナートスズ等のキレートスズ化合物（ただし、上記 $acac$ はアセチルアセトナート配位子を意味し、 $OC(CH_3)CHCO_2C_2H_5$ はエチルアセトアセテート配位子を意味する。）；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン及びテトラプロポキシシランからなる群より選ばれるアルコキシシランと、上記キレートスズ化合物との反応生成物； $(n-C_4H_9)_2(CH_3C$

$\text{OO}) \text{SnOSn} (\text{OCOCH}_3) (n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2 (\text{CH}_3\text{O}) \text{SnOSn} (\text{OCH}_3) (n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 等の $-\text{SnOSn}-$ 結合含有有機スズ化合物等のスズ化合物が挙げられる。

[0071] また、硬化触媒の更なる具体例としては、2-エチルヘキサン酸スズ、*n*-オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ又はステアリン酸スズ等の2価スズカルボン酸塩類；オクチル酸、オレイン酸、ナフテン酸又はステアリン酸等の有機カルボン酸の錫以外の金属塩類；カルボン酸カルシウム、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸鉄、カルボン酸バナジウム、ビスマストリス-2-エチルヘキサノエート等のカルボン酸ビスマス、カルボン酸鉛、カルボン酸チタニウム、又はカルボン酸ニッケル等；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシルチタネート）等のチタンアルコキシド類；アルミニウムイソプロピレート、モノ-*sec*-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウムアルコキシド類；ジルコニウム-*n*-プロピレート、ジルコニウム-*n*-ブチレート等のジルコニウムアルコキシド類；チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート等のチタンキレート類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等のアルミニウムキレート類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムビスアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビスエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテート等のジルコニウム化合物類；リン酸、*p*-トルエンスルホン酸又はフタル酸等の酸性化合物類；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン等の脂肪族モノアミン類；エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等の脂肪族ジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン類；ピペリジン、ピペラジン、1, 8-ジアザビシクロ（5. 4. 0）ウンデセン-7等の複素環式アミン類；メタフェニレンジアミン等の

芳香族アミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；トリエチルアミン等のトリアルキルアミン類；上記アミン類と肪族モノカルボン酸（蟻酸、酢酸、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸など）、脂肪族ポリカルボン酸（蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸など）、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸など）、芳香族ポリカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、トリメリット酸など）、フェノール化合物（フェノール、レゾルシン等）、スルホン酸化合物（アルキルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸など）、リン酸化合物等の有機酸、及び塩酸、臭素酸、硫酸等の無機酸等の酸からなる第1級～第3級のアンモニウム－酸塩類；トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルジメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、ジヘキシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジドデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウム水酸基塩類；エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物類等が挙げられる。

[0072] これらの硬化触媒は1種類のみを用いても、2種類以上を組合せて用いてもよい。2種類以上を組合せる場合は、たとえば、上記2価スズカルボン酸塩、有機スズカルボン酸塩又は有機スズオキシドと、エステル化合物との反応物等の上記金属含有化合物に、脂肪族モノアミン又はその他の上記アミン化合物を組合せることが、優れた硬化性が得られることから好ましい。

硬化触媒の含有量は、シリル基含有重合体（S）および他の重合体の合計量の100質量部に対して0.001～10質量部であることが好ましく、

0.01～5質量部がより好ましい。硬化触媒の含有量を0.001質量部以上とすることにより硬化速度を有効に促進でき、硬化触媒の含有量を10質量部以下とすることにより使用時の可使時間を確保できる。

[0073] [溶剤]

本発明における硬化性組成物は、塗布性等を向上させるために、溶剤を添加して使用してもよい。

溶剤は特に限定されないが、例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類又はエステルエーテル類が挙げられる。

これらの中でも、溶剤としてアルコール類を用いると、硬化性組成物の保存安定性を向上させることができるため好ましい。このアルコール類としては、炭素数1～10のアルキルアルコールであることが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール又はヘキシルアルコールであることがより好ましく、メタノール又はエタノールであることが更に好ましい。特にメタノールを用いた場合に、添加量を増やすと、硬化性組成物の硬化時間を長くすることができる。これは硬化性組成物を調製後の所定粘度まで達する時間、所謂ポットライフを長くするために有効な手法である。

硬化性組成物に溶剤を添加して使用する場合、その添加量は、シリル基含有重合体（S）および他の重合体の合計量100質量部に対して、500質量部以下であることが好ましく、1～100質量部であることがより好ましい。添加量が500質量部を超えると、溶剤の揮発に伴って硬化物（粘着体）の収縮が生じる場合がある。

[0074] [脱水剤]

本発明における硬化性組成物は、貯蔵安定性を改良するために、本発明の効果を損なわない範囲で少量の脱水剤を含有していてもよい。

かかる脱水剤の具体例としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル；オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル；メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン又はテトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物；加水分解性有機チタン化合物等が挙げられる。これらの中でもビニルトリメトキシシラン又はテトラエトキシシランがコスト、脱水能力の点から好ましい。

硬化性組成物が脱水剤を含有する場合、その含有量は、シリル基含有重合体（S）および他の重合体の合計量の100質量部に対して0.001～30質量部であることが好ましく、0.01～10質量部であることがより好ましい。

[0075] [その他の添加剤]

硬化性組成物は下記の充填剤、補強剤、安定剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤、又は防黴剤等を含有していてもよい。

充填剤または補強剤としては、たとえば、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、ガラス、骨粉、木粉、又は繊維フレークなどが挙げられる。

安定剤としては、たとえば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、または光安定剤などが挙げられる。

難燃剤としては、たとえば、クロロアルキルホスフェート、ジメチルメチルホスホネート、アンモニウムポリホスフェート、又は有機臭素化合物等が挙げられる。

離型剤としては、たとえば、ワックス、石鹼類、又はシリコンオイル等が挙げられる。防黴剤としては、たとえば、ペンタクロロフェノール、ペンタクロロフェノールラウレート、又はビス（トリ－*n*－ブチル錫）オキシド等が挙げられる。

また、硬化性組成物には、基材との接着性を向上させる目的で接着性付与剤が含有されていてもよい。

[0076] <粘着シートの製造方法>

本発明の粘着体は、粘着シートの粘着層として好適に用いられる。粘着シートは、基材上に粘着体層が設けられており、該粘着体層の基材と反対側の表面が再剥離性を有する粘着面として用いられるものである。また該粘着体層の基材と反対側の表面上に剥離シートが積層されており、使用時に剥離シートを剥離して粘着面を露出させる構成であってもよい。または基材が剥離シートからなっており、粘着体層の表裏両面の一方または両方に剥離シートが積層された両面粘着シートであってもよい。両面粘着シートの使用時に剥離シートを剥離すると、表裏両面が再剥離性を有する粘着面となる。なお、本明細書において粘着シートの厚さは問わず、シートとフィルムとは区別しない。

本発明の粘着体を用いた粘着シートにおいて、粘着体層の厚みは10～200 μmが好ましく、30～80 μmがより好ましい。また、基材の厚みは基材の種類にもよるが、1 μm～500 μmが好ましく、5 μm～100 μmがより好ましい。

[0077] 本発明の粘着シートの製造方法は、基材上に、シリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物からなる未硬化層を形成し、該未硬化層の基材の反対側の表面が露出されている状態、または該表面上に剥離シートが積層されている状態で該未硬化層を硬化させる方法である。

シリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物は硬化性に優れ、水分と接触すると、迅速かつ強固に硬化（湿気硬化）して硬化体が得られる。該湿気硬化には加水分解性シリル基（ $-SiX_aR^{3(3-a)}$ ）が寄与する。

硬化性組成物の硬化後に切断、型抜き等によって成形することも可能である。

[0078] 硬化性組成物の硬化条件は、必要に応じて設定される。例えば硬化性組成物としてシリル基含有重合体（S）と硬化触媒を含むものを用意する。これに所定量の水を硬化剤として添加し十分に混合する。これを基材の上に塗工して未硬化層を形成する。この後、該未硬化層の表面が露出した状態で、ま

たは該表面上に剥離シートが積層されている状態で、オーブン等で加熱し、室温で養生することにより硬化させることができる。室温で養生する際または養生した後に加湿環境に放置することも有効である。オーブン等による加熱は基材および剥離シートの耐熱温度等により適宜設定される。例えば60～120℃の環境に1～30分程度放置することが好ましい。特に溶剤を用いた場合には、一定の乾燥時間を設定することが好ましい。ただし急激な乾燥は、発泡の原因になるため好ましくない。またオーブン内でまたはオーブンから取り出した後に、スチームを当ててもよい。

[0079] 未硬化層を硬化させると、硬化物（粘着体）と基材との良好な接着性が得られるとともに、硬化物層の露出された表面、または剥離シートと密着している面が再剥離性を有する粘着面となる。

[0080] <基材>

基材の材質は特に限定されない。好ましい例としてはポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体（ブロック共重合体、ランダム共重合体）等のポリオレフィン類；ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ポリオレフィン類；ボール紙等の紙類；織布、不織布等の布類；アルミニウム箔等の金属箔等が挙げられる。これらの基材は組み合わせて用いてもよい。例えばPET層、金属箔層、ポリエチレン層を積層した積層体を用いてもよい。

基材の表面は事前の加工を行わなくてもよい。特にポリエステル類、紙類の粘着体層との接合面は事前の加工を行わなくても硬化性組成物の硬化に伴う接着効果により剥離しにくくなる。必要に応じてプライマー等を塗工しておいてもよい。

一方ポリオレフィン類を基材に用いる場合には、硬化性組成物を塗工する面を事前に処理しておくことが好ましい。未処理の面に対しては剥離粘着力が低くなる場合があるためである。すなわちポリオレフィン類を用いた基材の硬化性組成物を塗工する面に対する事前の処理としては、コロナ処理（コロナ放電処理）、プライマー処理が例示できる。特に処理が簡単で工程が簡

略化できるようにコロナ処理を行うことが好ましい。

[0081] <剥離シート>

剥離シートとしては、一般の剥離剤で表面処理を行った紙類；上述の未処理のポリオレフィン類：紙類等の基材にポリオレフィン類を積層したもの等、粘着体層との接着力が弱いものであればよい。

基材として剥離シートを用いると、表裏両面が再剥離性を有する粘着体が得られる。

[0082] <粘着体>

本発明の粘着体は、後述の実施例に示されるように、硬化後の剥離強度が低く、良好な再剥離性を有する。

具体的には、剥離粘着力が $0\text{ N}/25\text{ mm}$ を超え $8\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下、好ましくは $0\text{ N}/25\text{ mm}$ を超え $1\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下、より好ましく、 $0.005\sim0.08\text{ N}/25\text{ mm}$ の微粘着性または低粘着性を有する粘着体が得られる。本発明における硬化性組成物には、粘着性を増大させるような添加剤が含有されていないことが好ましい。

[0083] また損失弾性率と貯蔵弾性率の比（損失弾性率／貯蔵弾性率）で表される損失正接（ $\tan \delta$ ）の温度特性において、 $0\sim40^\circ\text{C}$ の温度範囲で $\tan \delta$ が 0.1 以上であるという、制振材として好ましい物性を有する。

制振材は振動エネルギーを熱エネルギーに変換して振動吸収をおこなうものであり、制振材による振動吸収能は、一般に損失弾性率と貯蔵弾性率の比（損失弾性率／貯蔵弾性率）で表される損失正接（ $\tan \delta$ ）が指標となる。この $\tan \delta$ が大きいほど、振動エネルギーが熱エネルギーに変換されて消費されやすく、振動吸収による制振性が発揮されやすい。

上記のように広い温度範囲で $\tan \delta$ が大きいと、制振材を室内または室外の様々な温度条件下で使用する場合にも、良好な制振性が安定して得られやすい。

なお、本明細書における損失正接（ $\tan \delta$ ）の値は、硬化後の各フィルム（厚さ $100\mu\text{m}$ ）を長さ 20 mm 、幅 10 mm の矩形状に切断して評価

サンプルを作成し、動的粘弾性測定装置（S I I 社製、製品名：E X S T A R D M S 6 1 0 0）により、引張モードで $\tan \delta$ を測定した。 $\tan \delta$ は 1 0 H z の周波数で $-100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で測定し、温度依存性について評価した。

- [0084] シリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物を硬化させた硬化体が微粘着性または低粘着性を示す理由は明確ではないが、加水分解性シリル基（ $-\text{SiX}_a\text{R}^{3-(3-a)}$ ）、ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位、ウレタン結合、およびウレア結合が寄与していると考えられる。

ウレタン結合はイソシアネート基と水酸基との反応により形成され、ウレア結合はイソシアネート基とアミノ基との反応により形成される。

- [0085] すなわちポリオール（Z）はジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位を有し、プレポリマー（P）および鎖延長ポリウレタンはさらにウレタン結合を有する。またポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンに加水分解性シリル基を導入する際に、シリル基含有重合体（S）にウレタン結合またはウレア結合が導入され得る。

ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位のエステル結合、ウレタン結合、およびウレア結合は極性結合であるため、これらはシリル基含有重合体（S）における凝集力、粘着体の基材への接着性、および被着体への粘着性を高くする方向に作用すると考えられる。一方、加水分解性シリル基は粘着体の被着体への粘着性を低くする方向に作用すると考えられる。そしてこれらの相互作用により微粘着性または低粘着性が発現されることが考えられる。また、加水分解性シリル基が導入される位置が分子末端であるため、分子運動を妨げずに凝集力を上げることができ、安定して粘着力を示すことができる。

したがってシリル基含有重合体（S）における、エステル結合、ウレタン結合およびウレア結合の合計量（MEU）と加水分解性シリル基の量（MS）との割合（MEU/MSのモル比）を制御することにより、粘着体の粘着力を制御することが可能である。剥離粘着力が $8\text{ N} / 25\text{ mm}$ 以下である粘

着体を得るためには、該MEU/MSのモル比が2/1～100/1の範囲であることが好ましく、2/1～90/1であることがより好ましい。MEU/MSのモル比は、例えばポリオール（Z）、プレポリマー（P）または鎖延長ポリウレタンの分子量を調整することにより制御できる。

[0086] また、シリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物を硬化させた硬化物（粘着体）が高い $\tan \delta$ を示す理由は明確ではないが、ジカルボン酸無水物に由来する屈曲鎖を有することと、ジカルボン酸化合物に由来する置換基の影響により、発熱による振動吸収性が発現していると考えられる。

[0087] 本発明の粘着体の厚さは特に限定されないが、良好な制振性を得るうえで10 μm 以上が好ましく、20 μm 以上がさらに好ましく、30 μm 以上がより好ましい。また粘着力の安定性、経済性の点からは200 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましく、80 μm 以下がさらに好ましい。

[0088] <粘着体の用途>

本発明の粘着体は、良好な耐熱性と再剥離性を有するとともに、良好な制振性を有し、耐衝撃性が得られる。したがって、例えば、電子基板、ICチップ等の電子材料用保護シート；偏光板、光拡散板、光拡散シート、プリズムシート等の光学部材用保護シート；各種ディスプレイ用保護シート；自動車用保護シート；建築板材用表面保護フィルム；壁装用化粧シート；金属板、塗装鋼板、合成樹脂板、化粧合板、熱反射ガラスなどの製品の表面保護材等の粘着体層として好適に用いられる。

本発明によれば、これらの保護シート、保護テープ、表面保護材に制振性を付与できるため耐衝撃性が得られる。

実施例

[0089] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0090] （参考製造例1：複合金属シアン化物錯体触媒の製造）

以下の方法で、有機配位子としてtert-ブチルアルコールを有する亜鉛ヘキサシアノコバルテート（以下、TBA-DMC触媒という。）を製造

した。本例中のポリオールXは、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加重合して得られた、数平均分子量（ M_n ）が1000のポリオールである。

まず、500mlのフラスコに、塩化亜鉛の10.2gと水10gからなる水溶液を入れ、この水溶液を40℃に保温しつつ、毎分300回転（300rpm）で攪拌しながら、ここへ4.2gのカリウムヘキサシアノコバルテート（ $K_3[Co(CN)_6]$ ）と水75gからなる水溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに混合物を30分攪拌した。その後、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル（以下、EGMTBEと略す。）の40g、tert-ブチルアルコール（以下、TBAと略す。）の40g、水の80g、およびポリオールXの0.6gからなる混合物を前記混合物中に添加し、40℃で30分、さらに60℃で60分間攪拌した。得られた反応混合物を、直径125mmの円形ろ板と微粒子用の定量ろ紙（ADVANTEC社製のNo.5C）とを用いて加圧下（0.25MPa）で50分かけてろ過を行い、固体を分離した。

次に、この複合金属シアン化物錯体を含むケーキに18gのEGMTBE、18gのTBA、および84gの水からなる混合物を添加して30分攪拌した後、加圧ろ過（ろ過時間：15分）を行った。ろ過により得られた複合金属シアン化物錯体を含むケーキに、さらに54gのEGMTBE、54gのTBA、および12gの水からなる混合物を添加して30分攪拌し、有機配位子を有する複合金属シアン化物錯体を含むEGMTBE/TBAのスラリーを得た。このスラリーをTBA-DMC触媒として用いた。

このスラリーを5gほどフラスコに秤り取り、窒素気流で概ね乾かした後、80℃で4時間減圧乾燥した。得られた固体を秤量した結果、スラリー中に含まれる複合金属シアン化物錯体の濃度は4.70質量%であることがわかった。

[0091]（実施例1）

表1に示す製造条件で、第3の実施形態のシリル基含有重合体（S3-1

）を調製した。

[イソシアネート基末端プレポリマー（P I - 1）の製造]

開始剤（a 1）としては、プロピレングリコールに、KOH触媒を用いてプロピレンオキシド（以下、POということもある。）を反応させて製造した、水酸基価160. 3 mg KOH / g、分子量700のポリオキシプロピレンジオールを用いた。

まず、開始剤（a 1）に、プロピレンオキシドと無水フタル酸のモル比（PO / 無水フタル酸）75 / 25の混合物を、参考製造例1で得たTBADM C触媒の存在下で開環重合させ、水酸基価57. 9 mg KOH / g（水酸基価換算分子量1937）、共重合鎖あたりの平均分子量（M' ）618. 5、酸価0. 14 mg KOH / g、開始剤（a 1）由来の構成単位の含有量36質量%、無水フタル酸由来の構成単位の含有量30質量%のポリエステルエーテルポリオール（Z 1）を得た。

[0092] 次に、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコに上記で得たポリエステルエーテルポリオール（Z 1）の645. 9 g、ポリイソシアネート（B）として2, 4-トリレンジイソシアネート（以下、TDI-100という。日本ポリウレタン工業社製、商品名：コロネートT-100）の87. 1 gとともに、ウレタン化触媒としてジブチル錫ジラウレート（DBTDL）を、ポリエステルエーテルポリオール（Z 1）とTDI-100の合計量に対して25 ppmに相当する量で仕込んだ。仕込み量におけるイソシアネート指数は150であった。

ついで、85℃まで徐々に昇温し、プレポリマー生成反応を3時間行ってイソシアネート基末端プレポリマー（P I - 1）を得た。得られたイソシアネート基末端プレポリマー（P I - 1）において、イソシアネート基含有量（以下NCO%という。）は1. 76質量%であった。

[鎖延長反応]

その後、室温まで冷却し、酢酸エチルの157. 1 gおよびメチルエチルケトン（MEK）の157. 1 gを添加した後、鎖延長剤とし1, 4-ブタ

ンジオールを、イソシアネート基末端プレポリマー（P I - 1）のイソシアネート基（NCO基）に対して、イソシアネート指数が130となるように添加し、60℃で反応させ、イソシアネート基末端の鎖延長ポリウレタンを得た。得られた鎖延長ポリウレタンのNCO%は0.28質量%であった。

[0093] [加水分解性シリル基の導入]

得られた鎖延長ポリウレタン樹脂のNCO基に対して1.05当量のアミノプロピルトリメトキシシランを添加して反応させ、トリメトキシシリル基を有するシリル基含有重合体（S3-1）を得た。加水分解性シリル基導入割合は100モル%であった。

シリル基含有重合体（S3-1）のMwは81000、Mnは26000、Mw/Mnは3.1、MEU/MSのモル比は79であった。

また、必要に応じて溶剤を加えることが出来る。本例では溶剤としてさらに酢酸エチルの209.4gおよびメチルエチルケトン（MEK）の209.4gを加え、シリル基含有重合体（S3-1）を含むの溶液を調製し、該溶液の粘度（液温25℃）をE型粘度計により測定し、粘度6500mPa・sの溶液を得た。

[0094] <評価>

実施例1で得られたシリル基含有重合体（S3-1）の溶液（固形分濃度50質量%）200質量部に、硬化剤としての水（H₂O）0.03質量部、および硬化触媒としてのジブチルスズジラウレート1質量部を添加し、混合して硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物を、厚さ100μmのPETフィルム（基材）上に、乾燥後の膜厚が5μm、15μm、25μm、50μmになるようにそれぞれ塗工し、循環式オープンにおいて100℃で3分乾燥した。そして、23℃かつ相対湿度50%で一週間養生して粘着体層を形成した。こうして粘着体層の厚さが異なる4種類の粘着シートを得た。

[0095] [剥離強度]

得られた粘着シート（幅25mm）を、室温下（23℃）で、厚さ1.5

mmのブライトアニール処理したステンレス鋼板上に貼着し、2 kgのゴムロールで圧着した。室温で30分、室温で24時間、60℃で1週間、60℃で2週間、60℃で3週間、および60℃で4週間経過後に、それぞれJIS B 7721に規定する引張り試験機（オリエンテック社製、RT E-1210）を用いて、剥離強度（180度ピール、引張り速度300 mm/分）を測定した。結果を表2に示す。また粘着体層の厚さが15 μmのときの剥離強度の測定結果は表1にも示す。

この値が小さいほど粘着力が低くて剥がし易く、再剥離性に優れることを示す。室温で30分後の剥離強度の値が本発明における「剥離粘着力」に該当する。

また30分後の剥離強度を基準とする、60℃で3週間経過後の剥離強度の比（3週間後／30分後）を表2に合わせて示す。この値が大きい程、粘着力の経時上昇が大きいことを示す。

[0096] [制振性]

上記剥離強度の測定に使用したのと同じ硬化性組成物を用いた。硬化性組成物をOPP（二軸延伸ポリプロピレン）フィルムに塗布（厚さ100 μm）し、23℃、湿度50%の条件で1週間養生した。これを長さ20 mm、幅10 mmの矩形状に切断し、OPPフィルムから剥がして厚さ100 μmの評価サンプルを作成した。動的粘弾性測定装置（SII社製、製品名：EXSTAR DMS 6100）により、引張モードでtan δを測定した。tan δは10 Hzの周波数で-100～150℃の範囲で測定し、温度依存性について評価した。その結果を図1に示す。図1のグラフにおいて、左縦軸は貯蔵弾性率（E'、単位：Pa）および損失弾性率（E''、単位：Pa）を表わし、右縦軸は損失正接（tan δ）を表わし、横軸は測定温度（単位：℃）を表わす。

図1のグラフに示されるように、実施例1のシリル基含有重合体（S3-1）を硬化させて得られる粘着体は、常温付近においてtan δの値が大きくなっており、常温付近で良好な制振性を有することがわかる。tan δの

ピーク温度およびピーク値を表 1 に示す。

[0097] (実施例 2)

実施例 1 において、表 1 に示すように製造条件を変更してシリル基含有重合体を合成し、これを用いて硬化性組成物および粘着体を製造した（以下、同様。）。本例では、第 2 の実施形態のシリル基含有重合体（S 2-1）を用いる。

[0098] [イソシアネート基末端プレポリマー（P I-2）の製造]

本例では、ポリエステルエーテルポリオール（Z 1）と併用する他のポリオールとして、プロピレングリコールを開始剤とし、KOH 触媒を用いてプロピレンオキシドを反応させて製造した、水酸基価 56. 2 mg KOH/g、分子量 2, 000 のポリオキシプロピレングリコールを用いる。

すなわち攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた 4 口フラスコに実施例 1 と同じポリエステルエーテルポリオール（Z 1）の 530. 0 g、他のポリオールとしての上記ポリオキシプロピレングリコールの 537. 5 g、およびポリイソシアネート（B）として TDI-100 の 121. 9 g とともに、ウレタン化触媒として DBTDL を、ポリエステルエーテルポリオール（Z 1）と他のポリオールと TDI-100 の合計量に対して 25 ppm に相当する量で仕込んだ。仕込み量においてイソシアネート指数は 133 であった。

ついで、85℃まで徐々に昇温し、プレポリマー生成反応を 3 時間行ってイソシアネート基末端プレポリマー（P I-2）を得た。得られたイソシアネート基末端プレポリマー（P I-2）において、NCO% は 1. 14 質量% であった。

[0099] [加水分解性シリル基の導入]

得られたイソシアネート基末端プレポリマー（P I-2）の NCO 基に対して 1. 05 当量のアミノプロピルトリメトキシシランを添加して反応を行い、トリメトキシシリル基を有するシリル基含有重合体（S 2-1）を得た。加水分解性シリル基導入割合は 100 モル% であった。

シリル基含有重合体 (S 2-1) の M_w 、 M_n 、 M_w/M_n 、 MEU/M
S のモル比、および溶液粘度を表 1 に示す。

[0100] (実施例 3)

[イソシアネート基末端プレポリマー (P 2-2) の製造]

本例では、ポリエステルエーテルポリオール (Z 1) と併用する他のポリ
オールとして、プロピレングリコールを開始剤とし、KOH 触媒を用いてプロ
ピレンオキシドを反応させて製造した、水酸基価 16.3 mg KOH/g
、分子量 7000 のポリオキシプロピレンジオールを用いる。

すなわち攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた
4 口フラスコに実施例 1 と同じポリエステルエーテルポリオール (Z 1) の
121.3 g、他のポリオールとしての上記ポリオキシプロピレンジオール
の 836.1 g、およびポリイソシアネート (B) として TDI-100 の
42.6 g とともに、ウレタン化触媒として DBTDL を、ポリエステルエ
ーテルポリオール (Z 1) と他のポリオールと TDI-100 の合計量に対
して 25 ppm に相当する量で仕込んだ。仕込み量においてイソシアネート
指数は 133 であった。

ついで、85℃まで徐々に昇温し、プレポリマー生成反応を 3 時間行って
イソシアネート基末端プレポリマー (P I-2) を得た。得られたイソシア
ネート基末端プレポリマー (P 2-2) において、NCO% は 0.46 質量
% であった。

[0101] [加水分解性シリル基の導入]

得られたイソシアネート基末端プレポリマー (P I-2) の NCO 基に対
して 1.05 当量のアミノプロピルトリメトキシシランを添加して反応を行
い、トリメトキシシリル基を有するシリル基含有重合体 (S 2-2) を得た
。加水分解性シリル基導入割合は 100 モル% であった。

シリル基含有重合体 (S 2-2) の M_w 、 M_n 、 M_w/M_n 、 MEU/M
S のモル比、および溶液粘度を表 1 に示す。

[0102] (実施例 4)

本例では、第1の実施形態のシリル基含有重合体（S1-1）を用いる。

開始剤（a2）としては、プロピレングリコールに、KOH触媒を用いてPOを反応させて製造した、水酸基価112mg KOH/g、分子量1000のポリオキシプロピレンジオールを用いた。

まず、開始剤（a2）に、プロピレンオキシドと無水フタル酸のモル比（PO/無水フタル酸）79/21の混合物を、参考製造例1で得たTBA-DMC触媒の存在下で開環重合させ、水酸基価58.3mg KOH/g、（水酸基価換算分子量1930）、共重合鎖あたりの平均分子量（M'）464、酸価0.11mg KOH/g、無水フタル酸由来の構成単位の含有量20質量%のポリエステルエーテルポリオール（開始剤：a3）を得た。a3にプロピレンオキシドと無水フタル酸のモル比（PO/無水フタル酸）91/9の混合物を、参考製造例1で得たTBA-DMC触媒の存在下で開環重合させ、水酸基価17.3mg KOH/g、（水酸基価換算分子量6474）、共重合鎖あたりの平均分子量（M'）2737、酸価0.11mg KOH/g、無水フタル酸由来の構成単位の含有量20質量%のポリエステルエーテルポリオール（Z2）を得た。

[加水分解性シリル基の導入]

得られたポリエステルエーテルポリオール（Z2）の水酸基に対して0.97当量のイソシアネートメチルトリメトキシシランを添加して反応を行い、トリメトキシシリル基を有するシリル基含有重合体（S1-1）を得た。加水分解性シリル基導入割合は97モル%であった。

シリル基含有重合体（S1-1）のMw、Mn、Mw/Mn、MEU/Msのモル比および溶液粘度を表1に示す。

[0103] <評価>

実施例2～4で得られたシリル基含有重合体について、実施例1と同様にして硬化性組成物を調製し粘着シートを作製した。ただし、粘着体層の厚さは15μmとした。

得られた粘着シートの剥離強度を実施例1と同様にして測定した。その結

果を表 1 に示す。

また実施例 1 と同様にして、損失正接 ($\tan \delta$) を求めた。 $\tan \delta$ のピーク温度およびピーク値を表 1 に示す。

[0104]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリオール(A)	ポリエステルポリオール(Z)	Z1	Z1 (50質量部)	Z1 (13質量部)	Z2
	他のポリオール	-	50質量部	87質量部	-
ポリイソシアネート化合物(B)		TDI-100	TDI-100	TDI-100	-
鎖延長剤		1, 4-ブタンジオール	-	-	-
加水分解性シリル基の導入に用いた化合物		アミノシラン	アミノシラン	アミノシラン	イソシアネートシラン
シリル基含有重合体(S)		S3-1	S2-1	S2-2	S1-1
シリル基含有重合体(S)のMw		81000	9792	39924	9580
シリル基含有重合体(S)のMn		26000	6109	20818	8208
シリル基含有重合体(S)のMw/Mn		3.1	1.603	1.918	1.167
シリル基含有重合体(S)のMEU/MS		79	18	12	31
溶液粘度(mPa.s)		6500	991000	811000	20630
180° 剥離強度(単位: N/25mm) (厚さ: 15 μ m)					
室温 30分後		3.3	0.26	0.39	0.09
室温 24時間後		0.4	0.39	1.10	0.13
60°C 168時間後(1週間)		7.8	0.52	1.14	0.13
60°C 336時間後(2週間)		10.4	0.62	2.87	0.11
60°C 504時間後(3週間)		10.8	0.69	2.10	0.14
60°C 672時間後(4週間)		11.9	0.74	3.39	0.16
tan δ のピーク温度(°C)		6.5	-	-	-
tan δ のピーク値		1.3	-	-	-

[0105] [表2]

粘着体層の厚さ		5 μ m	15 μ m	25 μ m	50 μ m
実施例1 剥離強度 (N/25mm)	室温30分後	0.3	3.3	3.9	6.5
	室温24時間後	0.3	0.4	0.4	2.0
	60°C1週間後	5.2	7.8	7.5	5.5
	60°C2週間後	7.0	10.4	9.2	9.9
	60°C3週間後	8.0	10.8	10.7	9.4
	60°C4週間後	7.8	11.9	11.5	11.2
	3週間後/30分後	26.7	3.3	2.7	1.4

[0106] 表1、2の結果に示されるように、実施例1～4のシリル基含有重合体を硬化させて得られる粘着体はいずれも、30分後の剥離強度が小さく、良好な再剥離性を有する。また耐熱性も良好であり、60°Cの高温下でも4週間経過後まで良好な微粘着性～中粘着性を示すとともに、常温での $\tan \delta$ の値が高く、良好な制振性を有する。

また表2の結果より、30分後の剥離強度を基準とする、60°Cで3週間経過後の剥離強度の比（3週間後／30分後）は、粘着体の厚さが厚いほど小さいことがわかる。

[0107] （比較例1）

本例では、エステル結合、ウレタン結合、およびウレア結合のいずれも有しないシリル基含有重合体を用いた。

ジプロピレングリコールにプロピレンオキシド（PO）を開環重合させて得られた $M_n = 3000$ のポリオキシプロピレンジオール（以下、ジオールAという）120g、およびグリセリンにPOを開環重合させて得られた $M_n = 5000$ のポリオキシプロピレントリオール（以下、トリオールBという）200gの混合物を開始剤として用い、1.2gの亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒存在下、2480gのPOを反応容器内に少しずつ添加しながら120°Cの条件下で重合反応を行い、POの全量を添加したのち反応容器内圧が下がらなくなるまで反応させた。なお亜鉛ヘキサシ

アノコバルテートグライム錯体触媒は、参考製造例 1 において、E GMT B E と T B A の代わりにグライムを用いて製造できる。

続いて、120 g のジオール A および 200 g のトリオール B を反応容器内に投入し、上記同様にして 1680 g の P O を少しずつ加えたのち反応容器内圧が下がらなくなるまで反応させた。さらに、120 g のジオール A および 200 g のトリオール B を反応容器内に投入し、上記同様にして 1280 g の P O を少しずつ加えたのち反応容器内圧が下がらなくなるまで反応させた。さらに、80 g のジオール A および 130 g のトリオール B を反応容器内に投入し、さらに上記同様にして 590 g の P O を少しずつ加え、反応容器内圧が下がらなくなるまで反応させた。

さらに 60 g のジオール A および 100 g のトリオール B を添加し、さらに上記同様にして 240 g の P O を少しずつ加えたのち反応容器内圧が下がらなくなるまで反応させた。

最後に 75 g のジオール A および 125 g のトリオール B を添加し、上記同様にして 200 g の P O を少しずつ加えたのち反応容器内圧が下がらなくなるまで反応させた。

この操作により、 M_n が 17,000、 M_w/M_n が 1.76 のポリオキシプロピレンポリオール F を得た。

[0108] 得られたポリオキシプロピレンポリオール F に対し、その水酸基の 1.05 当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下でメタノールを留去してポリオキシプロピレンポリオールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にこれに塩化アリルを反応させてから、未反応の塩化アリルを除去し、さらに副生した塩を精製して除去し、末端アリル基を有するポリオキシプロピレンを得た。さらにこれに対して、メチルジメトキシシランを白金触媒の存在下で反応させて、末端にメチルジメトキシシリル基を有するオキシプロピレン重合体を得た。

得られた重合体の M_n は 20,000 であり、 M_w/M_n は 1.35、粘度（固形分濃度 100 質量%）は 19,500 mPa・s / 25°C であった。

。

[0109] [評価]

比較例 1 で得られたオキシプロピレン重合体を、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の PET フィルム（基材）上に、乾燥後の膜厚が $50\ \mu\text{m}$ になるように塗工し、循環式オーブンにおいて 100°C で 5 分乾燥した。そして、 23°C かつ相対湿度 65% で一週間養生して粘着層を形成し、粘着シートを得た。

該粘着シートの 30 分後の剥離強度は $0.23\ \text{N}/25\ \text{mm}$ であったが、常温下に放置すると 1 週間でウキの発生がみられた。「ウキの発生」とは、粘着シートの粘着体層が基材と密着しておらず、投錨破壊した状態となっていることを意味する。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明の粘着体は、低い粘着力を有する粘着シートの製造に有用である。

なお、2009 年 3 月 17 日に出願された日本特許出願 2009-065106 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

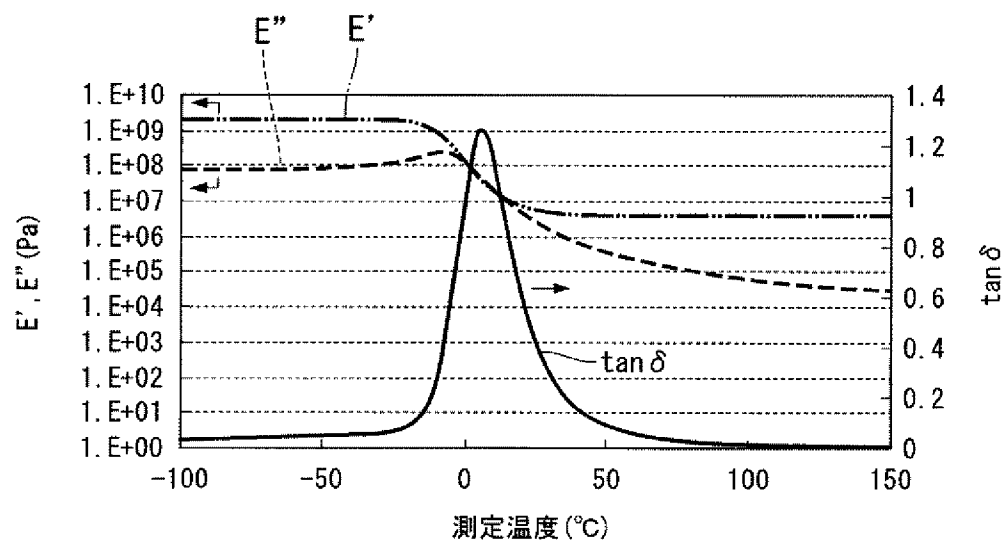
- [請求項1] 1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）に由来する構成単位と、ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位と、アルキレンオキシド（c）に由来する構成単位を有し、分子末端に加水分解性シリル基を有するシリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物を硬化させて得られた硬化物であることを特徴とする粘着体。
- [請求項2] 前記シリル基含有重合体（S）が、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させて得られるポリエステルエーテルポリオール（Z）の分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるシリル基含有重合体（S1）である、請求項1記載の粘着体。
- [請求項3] 前記シリル基含有重合体（S）が、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させてポリエステルエーテルポリオール（Z）を得、該ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該プレポリマー（P）の分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるシリル基含有重合体（S2）である、請求項1記載の粘着体。
- [請求項4] 前記シリル基含有重合体（S）が、1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）にジカルボン酸無水物（b）とアルキレンオキシド（c）を開環重合させてポリエステルエーテルポリオール（Z）を得、該ポリエステルエーテルポリオール（Z）を含むポリオール（A）と、ポリイソシアネート化合物（B）を反応させてプレポリマー（P）を得、該プレポリマー（P）に鎖延長剤（C）を反応させて鎖延長ポリウレタンを得、該鎖延長ポリウレタンの分子末端に、加水分解性シリル基を導入して得られるシリル基含有重合体（S3）である、請求項1記載の粘着体。

- [請求項5] 前記硬化性組成物が硬化触媒を含み、該硬化性組成物を水分が含まれる雰囲気中で硬化させる、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の粘着体。
- [請求項6] 前記硬化性組成物が水と硬化触媒を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の粘着体。
- [請求項7] 前記シリル基含有重合体（S）における、エステル結合、ウレタン結合及びウレア結合の合計量（MEU）と加水分解性シリル基の量（MS）との割合（MEU／MSのモル比）が2／1～90／1である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の粘着体。
- [請求項8] 剥離粘着力が0 N／25 mmを超え1 N／25 mm以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の粘着体。
- [請求項9] 0～40℃の温度範囲で $\tan \delta$ が0.1以上である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の粘着体。
- [請求項10] 1分子あたり2個以上の活性水素基を有する開始剤（a）に由来する構成単位と、ジカルボン酸無水物（b）に由来する構成単位と、アルキレンオキシド（c）に由来する構成単位を有し、分子末端に加水分解性シリル基を有することを特徴とするシリル基含有重合体（S）。
- [請求項11] 基材上に請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の粘着体の層が設けられた粘着シート。
- [請求項12] 基材上に、請求項 10に記載のシリル基含有重合体（S）を含む硬化性組成物の未硬化層を形成し、次いで、
該未硬化層の前記基材と反対側の表面が露出されている状態、または該表面上に剥離シートが積層されている状態で、該未硬化層を硬化させることを特徴とする粘着シートの製造方法。
- [請求項13] 硬化性組成物がシリル基含有重合体（S）と硬化触媒を含む硬化性組成物であり、前記未硬化層の前記基材と反対側の表面が露出されている状態で、水分が含まれる雰囲気中で硬化させる、請求項 12に記載

載の粘着シートの製造方法。

- [請求項14] 硬化性組成物がシリル基含有重合体（S）と水と硬化触媒を含む硬化性組成物であり、前記未硬化層の前記基材と反対側の表面上に剥離シートを積層し、次いで、該剥離シートが積層されている状態で前記未硬化層を硬化させる、請求項12に記載の粘着シートの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J167/00(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i,
C08G65/336(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-B32B43/00, C08G63/00-C08G63/91, C08L1/00-C08L101/16,
C09J1/00-C09J201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-169759 A (Kaneka Corp.), 20 June 2000 (20.06.2000), claims; paragraphs [0007], [0008] (Family: none)	10 10 1-9, 11-14
X Y A	JP 54-156099 A (Kaneka Corp.), 08 December 1979 (08.12.1979), claims; page 3 & DE 2856906 A & GB 2012292 A & JP 54-91590 A & FR 2413414 A & US 4191714 A	10 10 1-9, 11-14
X Y A	WO 2008/102576 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; paragraphs [0039], [0041] & TW 200842172 A & KR 2009113857 A & CN 101616955 A	10 10 1-9, 11-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2010 (07.06.10)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2010 (15.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 54-6096 A (Kaneka Corp.), 17 January 1979 (17.01.1979), claims; page 3 (Family: none)	10 10 1-9, 11-14
X Y A	JP 53-139695 A (Kaneka Corp.), 06 December 1978 (06.12.1978), claims; page 3 (Family: none)	10 10 1-9, 11-14
P, X	WO 2010/013653 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), claims (Family: none)	1-14
P, X	WO 2010/026995 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims (Family: none)	1-14
E, X	JP 2010-100835 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims (Family: none)	1-14
E, X	JP 2010-100836 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims (Family: none)	1-14
E, X	WO 2010/041667 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims (Family: none)	1-14
A	JP 2008-202014 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), (Family: none)	1-14
A	JP 2008-202015 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), (Family: none)	1-14
A	JP 2008-143994 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), (Family: none)	1-14
A	JP 2008-143995 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/040232 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), & EP 1932868 A1 & US 2008/0194774 A1 & CN 101283021 A & KR 2008050435 A & TW 200734370 A	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054371

In claims 1-14, it is unclear as to what compounds are specifically included within the scope of the silyl group-containing polymer which has a specific constituent unit and constitutes an adhesive material.

Those compounds which are disclosed in the description in the meaning within PCT Article 5 are only silyl group-containing polymers in each of which a silyl group is attached to the terminal of a (specific) polyester resin by a specific means. Therefore, claims 1-14 are not supported in the meaning within PCT Article 6.

Further, in the silyl group-containing polymer, only the constituent unit from which the polymer is derived is defined vaguely. Therefore, even though the common technical knowledge at the time of filing the present application is taken into consideration, it is impossible to specify the scope of the silyl group-containing polymer that is defined by the constituent unit thereof. Consequently, claims 1-14 do not comply with the requirement of clarity under PCT Article 6, either.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J167/00(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i,
C09J7/02(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B32B1/00～B32B43/00, C08G63/00～C08G63/91, C08L1/00～C08L101/16, C09J1/00～C09J201/10,

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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)

CA/REGISTRY (STN)

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
X	J P 2 0 0 0 - 1 6 9 7 5 9 A	1 0
Y	(鐘淵化学工業株式会社)	1 0
A	2 0 0 0 . 0 6 . 2 0 , [特許請求の範囲] [0 0 0 7] [0 0 0 8] (ファミリーなし)	1～9, 11～14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安 藤 達 也

4 V

9 2 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 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
X Y A	J P 54-156099 A (鐘淵化学工業株式会社) 1979. 12. 08, 特許請求の範囲、3 ページ & D E 2856906 A & G B 2012292 A & J P 54-91590 A & F R 2413414 A & U S 4191714 A	10 10 1~9, 11~14
X Y A	W O 2008/102576 A1 (三井化学株式会社) 2008. 08. 28, [特許請求の範囲] [0039] [0041] & T W 200842172 A & K R 2009113857 A & C N 101616955 A	10 10 1~9, 11~14
X Y A	J P 54-6096 A (鐘淵化学工業株式会社) 1979. 01. 17, 特許請求の範囲、3 ページ (ファミリーなし)	10 10 1~9, 11~14
X Y A	J P 53-139695 A (鐘淵化学工業株式会社) 1978. 12. 06, 特許請求の範囲、3 ページ (ファミリーなし)	10 10 1~9, 11~14
P, X	W O 2010/013653 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 02. 04, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1~14

C (続き) . 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
P, X	WO 2010/026995 A1 (旭硝子株式会社) 2010.03.11, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1～14
E, X	J P 2010-100835 A (旭硝子株式会社) 2010.05.06, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1～14
E, X	J P 2010-100836 A (旭硝子株式会社) 2010.05.06, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1～14
E, X	WO 2010/041667 A1 (旭硝子株式会社) 2010.04.15, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1～14
A	J P 2008-202014 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.09.04, (ファミリーなし)	1～14
A	J P 2008-202015 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.09.04, (ファミリーなし)	1～14

C (続き) . 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	J P 2008-143994 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.06.26, (ファミリーなし)	1～14
A	J P 2008-143995 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.06.26, (ファミリーなし)	1～14
A	WO 2007/040232 A1 (旭硝子株式会社) 2007.04.12, &EP 1932868 A1 &US 2008/0194774 A1 &CN 101283021 A &KR 2008050435 A &TW 200734370 A	1～14

請求の範囲 1 ～ 1 4 において、粘着体を構成する、所定の構成単位を有しているシリル基含有重合体が、具体的にどのようなものであるのかが明確でない。

P C T 第 5 条の意味において明細書に開示されているのは、(特定の) ポリエステル樹脂の末端に、特定の手段によりシリル基を付加したシリル基含有重合体のみであるから、請求の範囲 1 ～ 1 4 は、P C T 第 6 条の意味での裏付けを欠いている。

また、単に由来する構成単位を漠然と規定しただけであって、出願時の技術常識を勘案してもそのような構成単位で特定されるシリル基含有重合体の範囲を特定できないから、請求の範囲 1 ～ 1 4 は、P C T 第 6 条における明確性の要件も欠いている。