(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号 特許第6056846号 (P6056846)

(45)発行日　平成29年1月11日(2017.1.11)　(24)登録日　平成28年12月16日(2016.12.16)

(51)Int.Cl.		F I	
C09J 201/10	(2006.01)	C09J	201/10
C08L 71/02	(2006.01)	C08L	71/02
C08L 25/04	(2006.01)	C08L	25/04
C08L 75/08	(2006.01)	C08L	75/08
C09J 11/08	(2006.01)	C09J	11/08

請求項の数 13　(全 20 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2014-501970 (P2014-501970)
(86)(22)出願日　平成24年12月10日 (2012.12.10)
(86)国際出願番号　PCT/JP2012/081990
(87)国際公開番号　WO2013/128752
(87)国際公開日　平成25年9月6日 (2013.9.6)
審査請求日　平成27年12月9日 (2015.12.9)
(31)優先権主張番号　特願2012-47353 (P2012-47353)
(32)優先日　平成24年3月2日 (2012.3.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000108111
セメダイン株式会社
東京都品川区大崎１丁目１１番２号
(74)代理人　100116872
弁理士　藤田　和子
(74)代理人　100107560
弁理士　佐野　惣一郎
(72)発明者　渡邊　淳朗
東京都品川区大崎１丁目１１番２号　セメダイン株式会社内

審査官　杉江　渉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】組成物、粘着材料及び粘接着方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

硬化前に２つ目の被着体を接着した場合は接着材料として機能し、硬化後に２つ目の被着体を接着した場合は粘着材料として機能する液状粘接着剤を被着体Ａに塗る粘接着方法であって、

前記液状粘接着剤は、

（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体１００質量部と、

（Ｂ）粘着付与剤１０～４００重量部と、

（Ｃ）分子鎖がポリアルキレンエーテルモノオール単位及びヘキサメチレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤０．１～２００重量部と、

（Ｄ）硬化触媒０．１～２０重量部とを含有し、

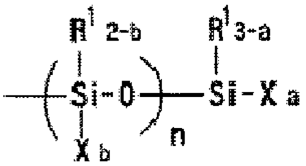
前記液状粘接着剤を粘着材料として機能させる場合、前記液状粘接着剤が硬化した後、液状粘接着剤の硬化物の表面に、剥離処理されていない被着体Ｂを貼り付け、

前記被着体Ｂを貼り付けた後における前記硬化物の前記被着体Ａに対する剥離強度は、前記硬化物の前記被着体Ｂに対する剥離強度よりも大きい、粘接着方法。

【請求項２】

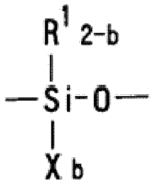
前記架橋性珪素基が下記式（１）で示される基である、請求項１に記載の粘接着方法。

【化１】


（１）

（式中、R^1は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基又は$R^1{}_3SiO$－（R^1は、前記と同じ）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R^1が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｘは水酸基又は加水分解性基を示し、Ｘが２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ａは０、１、２又は３を、ｂは０、１又は２を、それぞれ示す。またｎ個の式（２）：

【化２】

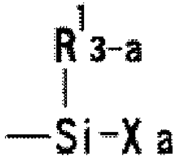

（２）

におけるｂは同一である必要はない。ｎは０～１９の整数を示す。但し、ａ＋（ｂの和）≧１を満足するものとする。）

【請求項３】

前記架橋性珪素基が下記式（３）で示される基である、請求項２に記載の粘接着方法。

【化３】


（３）

（式中、R^1、Ｘは前記に同じ、ａは１、２又は３の整数である。）

【請求項４】

前記架橋性珪素基において加水分解性基がアルコキシ基である、請求項１から３のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項５】

前記アルコキシ基がメトキシ基である、請求項４に記載の粘接着方法。

【請求項６】

前記有機重合体が架橋性珪素基を有するオキシアルキレン重合体である、請求項１から５のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項７】

前記粘着付与剤はスチレン系（共）重合体である、請求項１から６のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項８】

前記ウレタン系可塑剤の数平均分子量が５００以上５００００以下である、請求項１から７のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項９】

前記粘着付与剤は、（メタ）アクリル系化合物を含有しない、請求項１から８のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項１０】

前記被着体Ｂを貼り付けた後、この被着体Ｂを前記硬化物から界面剥離する界面剥離工程を含む、請求項１から９のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項１１】

前記被着体Ｂの前記硬化物の表面への貼り付けと、前記被着体Ｂの前記硬化物からの剥離とを複数回繰り返す、請求項１から１０のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項１２】

前記硬化物は分子中に架橋性珪素基を有するポリオキシアルキレン重合体を含有する、請求項１から１１のいずれかに記載の粘接着方法。

【請求項１３】

前記未硬化物は、（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体１００質量部と、（Ｂ）粘着付与剤１０～４００重量部と、（Ｃ）可塑剤０．１～２００重量部と、（Ｄ）硬化触媒０．１～２０重量部とを含有する、請求項１から１２のいずれかに記載の粘接着方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、湿気硬化型の組成物、粘着材料及び粘接着方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

プリンターの内部には、非常に多くの部品が設けられているが、部品を製造する際、複数の小穴が空けられる。そのため、プリンターを作動する際、これら複数の小穴からトナー粉が外部に漏れる可能性がある。トナー粉の漏れを防ぐため、上記小穴は粘着剤で塞がれる。

【０００３】

ところで、プリンターの内部部品は、ポリスチレンに難燃剤を組み合わせたＰＳ－ＦＲ等が用いられるが、ＰＳ－ＦＲ等は難接着性であり、粘着力が長期間持続する粘着剤を用いないと、プリンターの使用期間中に粘着剤が被着体から剥がれる可能性がある。そこで、上記小穴を塞ぐ粘着剤には、少なくともプリンターの耐用年数の間、プリンターを作動するときのプリンターの振動等によって粘着剤がプリンターの内部部品から剥がれないようにすることが求められる。また、粘着剤の塗布を容易にするため、上記小穴を塞ぐ粘着剤には、常温で塗布でき、かつ、粘着剤を塗布するための新規の設備導入をできるだけ少なくすることが求められる。

【０００４】

難接着性材料に対して優れた性能を有する組成物として、（Ａ）加水分解性の珪素含有官能基を有する重合体、（Ｂ）粘着付与剤、（Ｃ）アクリル系可塑剤及び（Ｄ）硬化触媒を含有する硬化性組成物が提案されている（特許文献１参照）。この硬化性組成物は、多くの基材に対して良好な接着性を示すため、接着剤のみならず、粘着テープ、粘着シート等にも使用できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００４－１１５７８０号公報

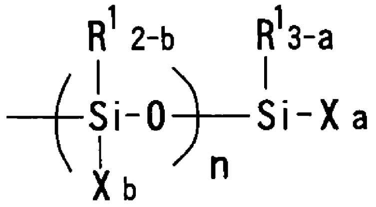
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

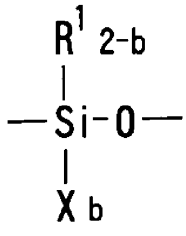
【０００６】

しかしながら、組成物をプリンターの内部にある小穴を塞ぐ目的で用いる場合やユニットバス等での吸盤の代替、財布の開閉部等で用いる場合、極めて長期間にわたって粘着性を維持する必要があり、粘着性を更に高めることが求められる。特に、組成物をユニットバス等での吸盤の代替や財布の開閉部等で用いる場合、組成物の硬化物の表面への被着体の貼り付けと、この硬化物からの被着体の剥離とを複数回繰り返すことを可能にすること

が求められる。
【０００７】
　本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、被着体の貼り付けと組成物の硬化物からの剥離との繰り返しを可能にすることである。そして、好ましくは、難接着性材料に塗布しても長期間剥がれることがなく、粘着性をより長期間維持でき、かつ、被着体の貼り付けと組成物の硬化物からの剥離との繰り返しを可能にする組成物を提供することである。また、（メタ）アクリル系化合物を用いる場合、輸出する際に各国毎の法令による制限を受けるため、さらに好ましくは、（メタ）アクリル系化合物を用いずに粘着性を高めることである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
　本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねたところ、分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体と、粘着付与剤と、分子鎖が実質的にポリアルキレンエーテルモノオール単位及びヘキサメチレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤と、硬化触媒とを用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明では、以下のようなものを提供する。
【０００９】
　（１）本発明は、（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体１００質量部と、（Ｂ）粘着付与剤１０～４００重量部と、（Ｃ）分子鎖が実質的にポリアルキレンエーテルモノオール単位及びヘキサメチレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤０．１～２００重量部と、（Ｄ）硬化触媒０．１～２０重量部とを含有する組成物である。
【００１０】
　（２）また、本発明は、前記架橋性珪素基が下記式（１）で示される基である、（１）に記載の組成物である。
【化１】


(1)

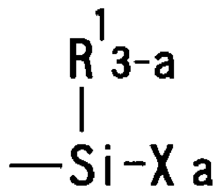
（式中、R^{1}は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基又は$R^{1}{}_{3}SiO-$（R^{1}は、前記と同じ）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R^{1}が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｘは水酸基又は加水分解性基を示し、Ｘが２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ａは０、１、２又は３を、ｂは０、１又は２を、それぞれ示す。またｎ個の式（２）：
【化２】


(2)

におけるｂは同一である必要はない。ｎは０～１９の整数を示す。但し、ａ＋（ｂの和）≧１を満足するものとする。）
【００１１】
　（３）また、本発明は、前記架橋性珪素基が下記式（３）で示される基である、（２）

に記載の組成物である。

【化３】



（３）

（式中、Ｒ^{1}、Ｘは前記に同じ、ａは１、２又は３の整数である。）

【００１２】

（４）また、本発明は、前記架橋性珪素基において加水分解性基がアルコキシ基である、（１）から（３）のいずれかに記載の組成物である。

【００１３】

（５）また、本発明は、前記アルコキシ基がメトキシ基である、（４）に記載の組成物である。

【００１４】

（６）また、本発明は、前記有機重合体が架橋性珪素基を有するオキシアルキレン重合体である、（１）から（５）のいずれかに記載の組成物である。

【００１５】

（７）また、本発明は、前記粘着付与剤がスチレン系（共）重合体である、（１）から（６）のいずれかに記載の組成物である。

【００１６】

（８）また、本発明は、前記ウレタン系可塑剤の数平均分子量が５００以上５００００以下である、（１）から（７）のいずれかに記載の組成物である。

【００１７】

（９）また、本発明は、（メタ）アクリル系化合物を実質的に含有しない、（１）から（８）のいずれかに記載の組成物である。

【００１８】

（１０）また、本発明は、（１）から（９）のいずれかに記載の組成物からなる粘着材料である。

【００１９】

（１１）また、本発明は、硬化前に２つ目の被着体を接着した場合は接着材料として機能し、硬化後に２つ目の被着体を接着した場合は粘着材料として機能する液状粘接着剤を被着体Ａに塗る工程と、前記液状粘接着剤が硬化した後、液状粘接着剤の硬化物の表面に、剥離処理されていない被着体Ｂを貼り付ける工程とを含み、前記被着体Ｂを貼り付けた後における前記硬化物の前記被着体Ａに対する剥離強度は、前記硬化物の前記被着体Ｂに対する剥離強度よりも大きい、粘接着方法である。

【００２０】

（１２）また、本発明は、前記被着体Ｂを貼り付けた後、この被着体Ｂを前記硬化物から界面剥離する界面剥離工程を含む、（１１）に記載の粘接着方法。

【００２１】

（１３）また、本発明は、前記被着体Ｂの前記硬化物の表面への貼り付けと、前記被着体Ｂの前記硬化物からの剥離とを複数回繰り返す、（１１）又は（１２）に記載の粘接着方法。

【００２２】

（１４）また、本発明は、前記硬化物は分子中に架橋性珪素基を有するポリオキシアルキレン重合体を含有する、（１１）から（１３）のいずれかに記載の粘接着方法。

【００２３】

（１５）また、本発明は、前記未硬化物は、（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体１００質量部と、（Ｂ）粘着付与剤１０～４００重量部と、（Ｃ）可塑剤０．１～

２００重量部と、（Ｄ）硬化触媒０．１～２０重量部とを含有する、（１１）から（１４）のいずれかに記載の粘接着方法。

【発明の効果】

【００２４】

本発明によれば、被着体の貼り付けと組成物の硬化物からの剥離とを繰り返すことができる。また、好ましい態様の発明によれば、難接着性材料に塗布しても長期間剥がれることがなく、かつ、粘着性をより長期間維持できる組成物を提供できる。また、好ましい態様の発明によれば、（メタ）アクリル系化合物を含有しないため、各国毎の法令による制限を受けずに組成物を自由に輸出できる。

【発明を実施するための形態】

【００２５】

以下、本発明の具体的な実施形態について、詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【００２６】

＜組成物＞

本発明の組成物は、（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体と（以下「（Ａ）成分」ともいう。）、（Ｂ）粘着付与剤と（以下「（Ｂ）成分」ともいう。）、（Ｃ）可塑剤と（以下「（Ｃ）成分」ともいう。）、（Ｄ）硬化触媒と（以下「（Ｄ）成分」ともいう。）を含有する。

【００２７】

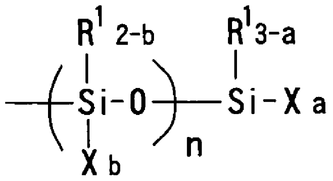
［（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体］

本発明の組成物は、（Ａ）成分として、分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体を含有する。

【００２８】

架橋性珪素基は、珪素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る基である。代表例としては、式（１）：

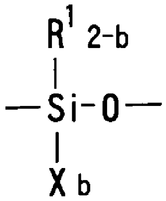
【化４】



(1)

（式中、R^1は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基又は$R^1{}_3SiO-$（R^1は前記と同じ）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R^1が２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Ｘは水酸基又は加水分解性基を示し、Ｘが２個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。ａは０、１、２又は３を、ｂは０、１又は２を、それぞれ示す。またｎ個の式（２）：

【化５】



(2)

におけるｂは同一である必要はない。ｎは０～１９の整数を示す。但し、ａ＋（ｂの和）≧１を満足するものとする。）で表わされる基が挙げられる。

【００２９】

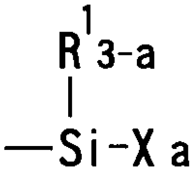
該加水分解性基や水酸基は１個の珪素原子に１～３個の範囲で結合することができ、ａ＋（ｂの和）は１～５の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が架橋性珪素基中に２個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。

【００３０】

架橋性珪素基を形成する珪素原子は１個でもよく、２個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結された珪素原子の場合には、２０個程度あってもよい。

なお、式（３）：

【化６】


（３）

（式中、Ｒ^1，Ｘ，ａは前記と同じ）で表わされる架橋性珪素基が、入手が容易である点から好ましい。

【００３１】

上記Ｒ^{1}の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、Ｒ$^1{}_3$ＳｉＯ－で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。これらの中では、実用的な反応速度を有している点でメチル基が好ましい。

【００３２】

上記Ｘで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの中では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基が好ましく、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が更に好ましい。加水分解性が穏やかで取扱やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。アルコキシ基の中では炭素数の少ないものの方が反応性が高く、メトキシ基＞エトキシ基＞プロポキシ基の順のように炭素数が多くなるほどに反応性が低くなる。目的や用途に応じて選択できるが通常メトキシ基やエトキシ基が使用される。

【００３３】

架橋性珪素基の具体的な例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基（－Ｓｉ（ＯＲ）$_3$）、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基等のジアルコキシシリル基（－ＳｉＲ$_1$（ＯＲ）$_2$）が挙げられる。ここでＲはメチル基やエチル基のようなアルキル基である。

【００３４】

また、架橋性珪素基は１種で使用しても良く、２種以上併用してもかまわない。架橋性珪素基は、主鎖又は側鎖あるいはいずれにも存在し得る。硬化物物性が優れる点で架橋性珪素基が分子鎖末端に存在するのが好ましい。

【００３５】

架橋性珪素基は重合体１分子中に少なくとも１個、好ましくは１．１～５個存在するのがよい。分子中に含まれる架橋性珪素基の数が１個未満になると、硬化性が不充分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

【００３６】

本発明に使用される架橋性珪素基を有する有機重合体の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン－ポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレン－プロピレン系共重合体、ポリイソブ

チレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及び／又はスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、及び／又はスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸、テレフタル酸、琥珀酸等の多塩基酸とビスフェノールＡ、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコールとの縮合重合体やラクトン類の開環重合体等のポリエステル系重合体；ε－カプロラクタムの開環重合によるナイロン６、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン６・６、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン６・１０、ε－アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン１１、ε－アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン１２、上記のナイロンのうち２成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体；例えばビスフェノールＡと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

【００３７】

上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリエステル系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体等が好ましい。特に、架橋性珪素基を分子鎖末端に導入させ易く、比較的低粘度で安価でもあり、ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れる点でポリオキシアルキレン系重合体が好ましい。

【００３８】

架橋性珪素基を有する有機重合体は、直鎖状でもよく又は分岐を有してもよく、数平均分子量で５００～５０，０００程度が好ましく、２０，０００～４０，０００が更に好ましい。数平均分子量が５００未満であると、十分な粘着力が得られない可能性がある点で好ましくない。数平均分子量が４０，０００を超えると、粘度が高すぎて作業性が劣る点で好ましくない。

【００３９】

上記重合体の中でポリオキシアルキレン系重合体は本質的に式（４）で示される繰り返し単位を有する重合体である。

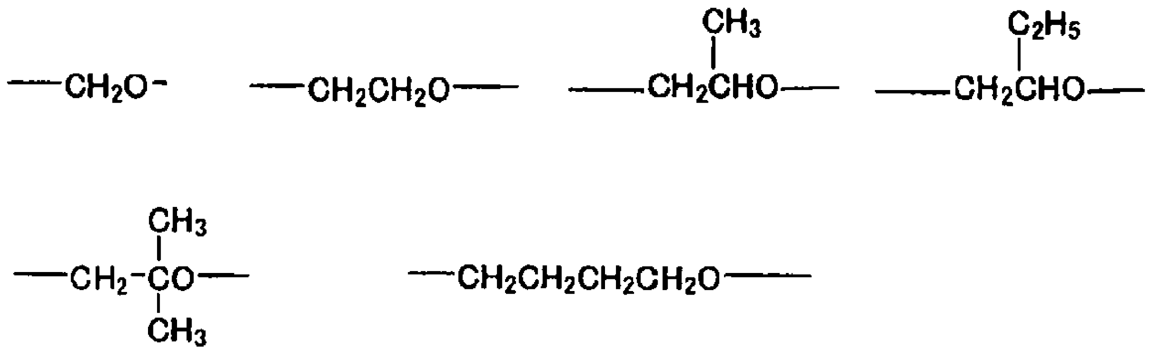
【化７】

$$—R^2—O— \quad (4)$$

（式中、Ｒ ^{2} は２価の有機基）

式（４）におけるＲ ^{2} は、炭素数１～１４の、更には２～４の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。式（４）で示される繰り返し単位の具体例としては、例えば、

【化８】



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、１種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、２種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にオキシプロピレンを主成分とする重合体から成るのが好ましい。

【００４０】
ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えばＫＯＨのようなアルカリ触媒による重合法、例えば特開昭６１－１９７６３１号、同６１－２１５６２２号、同６１－２１５６２３号に示されるような有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる、有機アルミ－ポルフィリン錯体触媒による重合法、例えば特公昭４６－２７２５０号及び特公昭５９－１５３３６号等に示される複金属シアン化物錯体触媒による重合法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。有機アルミ－ポルフィリン錯体触媒による重合法や複金属シアン化物錯体触媒による重合法によれば、数平均分子量（Ｍｎ）が６，０００以上であり、重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比であるＭｗ／Ｍｎが１．６以下である高分子量の重合体であり、かつ、分子量分布が狭いオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

【００４１】
上記ポリオキシアルキレン類の主鎖骨格中にはウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。ウレタン結合成分としては、例えばトルエン（トリレン）ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートと水酸基を有するポリオキシアルキレン類との反応から得られるものを挙げることができる。

【００４２】
オキシアルキレン系重合体への架橋性珪素基の導入は、分子中に不飽和基、水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有するオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基及び架橋性珪素基を有する化合物を反応させることにより行うことができる。この方法（以下、高分子反応法という）はポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、リビング重合により得られる不飽和単量体の重合体にも好適に使用される。これらの重合体は分子鎖末端に水酸基等の官能基を有しているので、末端に架橋性珪素基を導入しやすいためである。

【００４３】
高分子反応法の具体例として、不飽和基含有オキシアルキレン系重合体に架橋性珪素基を有するヒドロシランや架橋性珪素基を有するメルカプト化合物を作用させてヒドロシリル化やメルカプト化し、架橋性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体を得る方法が挙げることができる。不飽和基含有オキシアルキレン系重合体は水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有するオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

【００４４】
また、高分子反応法の他の具体例として、末端に水酸基を有するオキシアルキレン系重合体とイソシアネート基及び架橋性珪素基を有する化合物を反応させる方法や末端にイソシアネート基を有するオキシアルキレン系重合体と水酸基やアミノ基等の活性水素基及び架橋性珪素基を有する化合物を反応させる方法を挙げることができる。イソシアネート化合物を使用すると、容易に架橋性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体を得ることができる。高分子反応法はオキシアルキレン系重合体以外の他の重合体にも適用することが可能である。

【００４５】
架橋性珪素基を有するオキシアルキレン重合体の具体例としては、特公昭４５－３６３１９号、同４６－１２１５４号、特開昭５０－１５６５９９号、同５４－６０９６号、同５５－１３７６７号、同５７－１６４１２３号、特公平３－２４５０号、特開２００５－２１３４４６号、同２００５－３０６８９１号、国際公開特許ＷＯ２００７－０４０１４３号、米国特許３，６３２，５５７、同４，３４５，０５３、同４，９６０，８４４等の各公報に提案されているものを挙げることができる。

【００４６】
ところで、各国毎の法令による制限を受けることなく自由に輸出できるようにするため

、（Ａ）成分は、（メタ）アクリル系重合体でないことが好ましい。しかしながら、組成物を日本国内で用いる場合には（Ａ）成分として（メタ）アクリル系重合体が用いられていても何ら支障はないため、組成物が（メタ）アクリル系重合体を含有するものであったとしても、その組成物は本発明の技術的範囲に属するものである。

【００４７】

［（Ｂ）粘着付与剤］

本発明の組成物は、（Ｂ）成分として粘着付与剤を含有する。粘着付与剤の例として、スチレン系（共）重合体；クマロン－インデン樹脂、クマロン樹脂にナフテン樹脂、フェノール樹脂、ロジン等を混合したもの等のクマロン系樹脂；ｐ－ｔ－ブチルフェノール－アセチレン樹脂、重合度が低く低軟化点（６０～１００℃程度）のフェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン－フェノール樹脂、キシレン樹脂、粘着性のみならず接着性や耐熱性も向上させるテルペン－フェノール樹脂、テルペン樹脂等のフェノール系、テルペン系樹脂；合成ポリテルペン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂等の石油系炭化水素樹脂；ロジンやロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセロール・エステル、水素添加ロジン、高度に水素添加したウッドレジン、水素添加ロジンのメチルエステル、水素添加ロジンのトリエチレングリコールエステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトール・エステル、重合ロジン、重合ロジンのグリセロール・エステル、樹脂酸亜鉛、硬化ロジン等のロジン誘導体；低分子量ポリスチレン、その他の特殊調合品等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、難接着性材料への接着性を付与できる点でスチレン系重合体及び／又はスチレン系共重合体が特に好ましい。これらの粘着付与剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。（Ｂ）成分の配合割合は、（Ａ）成分１００重量部に対して、１０～４００重量部用いることが好ましく、３０～３００重量部用いることがより好ましく、３０～１５０重量部用いることが更に好ましい。１０重量部未満であると、十分な粘着力が得られない可能性があるため、好ましくない。４００重量部を超えると、組成物の流動性が低下する可能性があるため、好ましくない。

【００４８】

上記スチレン系（共）重合体としては、従来公知のものを広く使用でき、特に限定されないが、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系単量体の１種以上を（共）重合して得られる（共）重合体が挙げられる。スチレン系重合体として、例えば、ＦＴＲ－８１００及びＦＴＲ－８１２０（いずれも製品名、三井化学社製）等を用いることができる。また、スチレン系共重合体として、スチレン系単量体の１種以上と、これと共重合可能な他の単量体の１種以上とを共重合させて得られる共重合体を用いることも可能である。共重合可能な単量体としては、特に限定されないが、例えば、１－ヘプテン、エチル－１－ブテン及びメチル－１－ノネン等の炭素原子数が２～１２のα－オレフィン類；１，４－ペンタジエン及びジシクロペンタジエン等の非共役ジエン類等の不飽和化合物が挙げられる。スチレン系共重合体として、例えば、ＦＴＲ－６１００、ＦＴＲ－６１２５及びＦＴＲ－７１２５（いずれも製品名、三井化学社製）等を用いることができる。上記スチレン系（共）重合体は、単独で用いても良く、２種以上併用しても良い。

【００４９】

［（Ｃ）可塑剤］

本発明の組成物は、（Ｃ）成分として可塑剤を含有する。可塑剤の種類は特に制限されず、（メタ）アクリル系可塑剤やウレタン系可塑剤等、どのような可塑剤であってもよいが、（メタ）アクリル系可塑剤である場合、輸出する際に各国毎の法令による制限を受けるため、輸出する際に各国毎の法令による制限を受けることなく、かつ、粘着性能をはじめとした適切な技術的特性を有する点で、分子鎖が実質的にポリアルキレンエーテルモノオール単位及びヘキサメチレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤を用いることが好ましい。以下では、このウレタン系可塑剤が（Ｃ）成分である場合について説明する。

【００５０】
　ポリアルキレンエーテルモノオールの製造方法は特に制限されず、公知の製造方法により得ることができ、例えば、分子末端に１つの活性水素基としての水酸基を有する化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類を単独で重合させたもの、あるいは共重合させたもの、あるいはこれら重合体の混合物を用いることができる。
【００５１】
　上記分子末端に１つの活性水素基としての水酸基を有する化合物としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族モノアルコール類；シクロペンタノール、ジメチルシクロヘキサノール等の脂環族モノアルコール類；ベンジルアルコール等の芳香脂肪族モノアルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族（フェノール性）モノアルコール類；等のモノアルコールが挙げられる。
【００５２】
　これらのポリアルキレンエーテルモノオールは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。ポリアルキレンエーテルモノオールのＯＨ価は、５．５～２８１．０［ｍｇＫＯＨ／ｇ］が好ましく、１１．０～１４０．３［ｍｇＫＯＨ／ｇ］がより好ましく、２４～１２５［ｍｇＫＯＨ／ｇ］が更に好ましい。上記ポリアルキレンエーテルモノオールとしては、ポリオキシプロピレンモノオール（ポリオキシエチレンユニットを含有するものも含む。）が好ましい。
【００５３】
　ポリアルキレンエーテルモノオールとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応は、４０℃～１００℃の反応条件で行うことが好ましい。この反応は、ＮＣＯ／ＯＨの当量比が１．１／１．０～１．０／１．１であることが好適である。ポリアルキレンエーテルモノオールの水酸基をイソシアネート基と反応させることにより、水酸基が封鎖されるのみならず、イソシアネート基も実質的に全てブロックされる。ウレタン系可塑剤中に残存するイソシアネート基の含有量が０．１質量％以下であることが、発泡を抑制するという点で好適である。上記ポリアルキレンエーテルモノオールとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応時間を短縮するために、３級アミン、錫触媒、ビスマス触媒等の触媒を使用することが好適である。
【００５４】
　上記ウレタン系可塑剤の数平均分子量は、５００～５００００であることが好ましく、６００～８０００であることがより好ましく、７００～５０００であることが更に好ましく、７００～３５００であることが特に好ましい。数平均分子量が５００未満であると、粘着力が低下する可能性があるため、好ましくない。数平均分子量が５００００を超えると、粘度が高くなり、作業性が低下する可能性があるため、好ましくない。
【００５５】
　上記ウレタン系可塑剤は、２５℃における粘度が１０，０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、５００ｍＰａ・ｓ以上７，０００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましい。５００ｍＰａ・ｓ未満であると、粘着力が低下する可能性があるため、好ましくない。１０，０００ｍＰａ・ｓを超えると、作業性が低下する可能性があるため、好ましくない。
【００５６】
　ウレタン系可塑剤の配合割合は、（Ａ）成分１００重量部に対して０．１～２００重量部配合させることが好ましく、１～５０重量部配合させることがより好ましい。０．１重量部未満であると、作業性が低下する可能性があるため、好ましくない。２００重量部を超えると、粘着力が低下する可能性があるため、好ましくない。
【００５７】
　なお、上記ウレタン系可塑剤が（Ｃ）成分として含有されていることが特許請求の範囲において必須の構成になっていたとしても、このウレタン系可塑剤を含有するものであれ

ば足り、他の可塑剤が含まれることを排除するものではない。各国毎の法令による制限を受けることなく自由に輸出できるようにするため、本発明の組成物は、（メタ）アクリル系可塑剤を含有しないことが好ましい。しかしながら、組成物を日本国内で用いる場合には当該可塑剤が含まれていても何ら支障はないため、組成物が（メタ）アクリル系可塑剤を含有するものであったとしても、その組成物は本発明の技術的範囲に属するものである。

【００５８】

［（Ｄ）硬化触媒］

本発明の組成物は、（Ｄ）成分として硬化触媒を含有する。（Ｄ）成分は、（Ａ）成分である架橋性珪素基を有する有機重合体を硬化させるために用いられる。

【００５９】

硬化触媒の例として、酸性リン酸化合物のほか、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナート等のチタン酸エステル類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジネオデカネート（ジオクチル錫ジバーサテート）、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物等の４価錫化合物、ジオクチル酸錫、ジナフテン酸錫、ジステアリン酸錫、ジネオデカン酸錫（ジバーサチック酸錫）等の２価錫化合物等の有機錫化合物類；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有機アルミニウム化合物類；ビスマス－トリス（２－エチルヘキソエート）、ビスマス－トリス（ネオデカノエート）等のビスマス塩と有機カルボン酸又は有機アミンとの反応物等；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛等の有機鉛化合物；ナフテン酸鉄等の有機鉄化合物；有機バナジウム化合物；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７（ＤＢＵ）等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が例示される。

【００６０】

これらの硬化触媒は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。これらの硬化触媒のうち、有機金属化合物類、又は有機金属化合物類とアミン系化合物の併用系が硬化性の点から好ましい。更には、硬化速度が速い点からジブチル錫マレエート、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジオクチル錫ジネオデカネート、ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシランとの反応物が好ましい。また、環境問題の点からジオクチル錫化合物が好ましい。（Ｄ）成分の配合割合は、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．１～２０重量部用いることが好ましい。０．１重量部未満であると、粘着力の発現が遅くなる可能性があるため、好ましくない。２０重量部を超えると、貯蔵安定性が低下する可能性があるため、好ましくない。

【００６１】

［その他の成分］

本発明の組成物には、必要に応じて充填剤、接着性付与剤、溶剤、粘着付与剤等の各種添加剤を含めることができる。

【００６２】

（充填剤）

充填剤としては、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、カオリン、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ガラスバルーン、シラスバルーン、有機バルーン、有機繊維及び無機繊維等の如き充填剤等が使用できる。

【００６３】

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、及び活性亜鉛華等から選ばれる充填剤を、（Ａ）成分１００重量部に対し、１～２００重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、及びシラスバルーン等から選ばれる充填剤を、（Ａ）成分１００重量部に対し５～５００重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。これら充填剤は１種類のみで使用してもよいし、２種類以上混合使用してもよい。

【００６４】

（接着性付与剤）

接着性付与剤としては、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、
Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、１，３－ジアミノイソプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β－（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等のエポキシ基含有シラン類；γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ－クロロプロピルトリメトキシシラン等の塩素原子含有シラン類；γ－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン等のハイドロシラン類等が具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

【００６５】

接着性付与剤は、あまりに多く添加すると、硬化物のモジュラスが高くなり、少なすぎると接着性が低下することから、（Ａ）成分１００重量部に対して０．１から１５重量部添加することが好ましく、更には０．５から１０重量部添加することが好ましい。

【００６６】

（溶剤・希釈剤）

作業性の改善、粘度の低下等のために溶剤や希釈剤を配合してもよい。溶剤の例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。希釈剤の例としてはノルマルパラフィン、イソパラフィン、等が挙げられる。

【００６７】

その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ベントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。更に、必要に応じてエポキシ樹脂等の他の樹脂、エポキシ樹脂硬化剤等の硬化剤、物性調整剤、保存安定性改良剤（脱水剤）、滑剤、発泡剤等の添加剤も適宜添加することが可

能である。
【００６８】
　本発明の組成物は、全成分を混合物とする一液型組成物としても、架橋性珪素基を有する樹脂成分と硬化触媒成分とを別の成分とする二液型組成物としても使用することができる。一般的に、二液型組成物の方が一液型組成物よりも特性に優れた硬化物を得ることができるが、使用時に樹脂成分と硬化触媒成分とを混合する操作を必要としない点で、作業性を踏まえると一液型組成物であることが好ましい。
【００６９】
　＜用途＞
　本発明の組成物は、金属・ガラス・塗装面はもとより、これまで良好な接着性が得られなかったポリスチレン材料やポリオレフィン材料に対しても良好な接着性を示す。また、本発明の組成物は、組成物を基材に塗布してから時間をおかずに他の材料と貼り合わせる場合、すなわち、組成物を基材に塗布してから該組成物が硬化する前に他の材料と貼り合わせる場合は接着材料として機能し、組成物を基材に塗布した後しばらく時間をおいてから他の材料と貼り合わせた場合、すなわち、組成物を基材に塗布してから該組成物が硬化した後に他の材料と貼り合わせる場合は粘着材料として機能する。この点で、本発明の組成物は液状粘接着剤組成物であるといえる。また、本発明の組成物は、液状粘接着剤のほか、接着剤、粘着剤、目地材、シーリング材、防水材、塗料・コーティング材、ライニング材、封止材、粘着テープ、粘着シート、感圧接着剤、粘着加工品等といった極めて多様な用途に使用できる。
【００７０】
　［粘着材料］
　本発明の組成物は、難接着性材料に塗布しても長期間剥がれることがなく、かつ、粘着性を長期間維持できるため、粘着材料として用いることが好ましい。本発明の組成物を粘着材料として用いる場合、硬化前に２つ目の被着体を接着した場合は接着材料として機能し、硬化後に２つ目の被着体を接着した場合は粘着材料として機能するため、組成物を一の被着体に塗り、組成物が硬化した後に、剥離処理されていない他の被着体と貼り合わせることが好ましい。このようにすることで、上記他の被着体を貼り付けた後における硬化物の一の被着体に対する剥離強度を、硬化物の他の被着体に対する剥離強度よりも大きくすることができる。一方、塗布後時間をおかずに他の材料と貼り合わせると、組成物が粘着材料として機能せず、接着材料として機能するため、好ましくない。
【００７１】
　例えば、４０℃６５％ＲＨの環境下であれば、組成物を基材に塗布した後３分以上時間をおいた後、２３℃５０％ＲＨの環境下であれば、組成物を基材に塗布した後７分以上時間をおいた後、５℃４０％ＲＨの環境下であれば、組成物を基材に塗布した後１２分以上時間をおいた後であれば、組成物が硬化し、粘着性を発現しているといえる。また、ＪＩＳ　Ｚ０２３７法で定義される保持力を測定することで、組成物が硬化し、粘着性を発現したか否かを客観的に識別できる。
【００７２】
　本発明の組成物を粘着材料として用いる場合、プリンターの内部部品の小穴を塞ぐ用途のほか、家具・家電等の耐震マット、ユニットバス等での吸盤の代替、両面テープの代替等の用途でも用いることができる。また、汎用用途として、カレンダー・ポスター等の壁掛け、時計等の壁掛け、プラスチックの貼り付け（デコ携帯、デコ手帳）、つけ爪、財布等の開閉部、布団圧縮袋等の開閉部等に用いることができる。また、工業用途として、ＦＰＤ(フラットパネルディスプレイ）の接着シール、部品の仮止め等に用いることができる。また、建築用として、展示会での看板の壁への貼り付け、ＡＬＣ等の多孔質材料への接着・補修、陸屋根等のエキスパンションジョイント、屋根防水層の立ち上がりシール、ルーフドレインの防水シール、パラペット支柱の防水シール、止水ゴムの接着、外壁雨押さえ、窓さら板の水切りシール、トタン屋根の継ぎ目、防水層の押さえ目地、壁と屋根の接合部、プラスチック・スレート波板のラップ、コンクリート及びモルタル壁、床の亀裂

補修、パイプとコンクリートとの取り合わせ部のシール等に用いることができる。とりわけ、一方の被着体と他方の被着体との粘着材料の硬化物を介した貼り付けと、この他方の被着体の上記硬化物からの界面剥離とを複数回繰り返す用途として用いられる点で、ユニットバス等での吸盤の代替、財布等の開閉部等に用いることが好適である。

【００７３】

加えて、スピーカー各種部品（磁気回路と各部位（エッジ～フレーム、ダンパー～フレーム、センターキャップ～振動板）等）、コネクタ・携帯などの配線の仮固定、スマホ等各種通信機器のディスプレー部分・筐体、基盤修理時の固定、電池用バインダー、半導体加工でのごみ取り、オーディオ機器のビビリ音対策、パワーディストリビューターのケース蓋、エアコン等家電製品のカバー、エレクトーン等の枕木、バッテリーパック、空調機の室外機（コンプレッサー）廻りの防音・防振マット、フィギュアの関節部、フィギュアの陳列、フィギュアの仮固定、ペットトイレトレーの仮固定、ペットシーツの仮固定、弛んだ玩具ブロック等の接合部補強、ＢＯＸティッシュの壁・台への貼り付け、ゴルフクラブグリップ、プラスチック製障子と格子部、襖、ＤＩＹデコシート（クリスマス用等）、店舗向けテナント物件の床タイル工事、針のない画鋲、フックの粘着補助、吸着式ピンセット、安全掲示板の固定、コーナークッション（建築・室内用）、ＣＤ（紙ジャケ、プラケース）とその帯の固定、治具の仮固定、電動椅子の部品（保護とビビリ音低減対策等）、手芸用ボタン台紙、手芸用品の仮おさえ（金属とフェルト生地等）、トレーシングペーパーの仮固定、化粧タイルの仮固定、郵送時などのカード類の仮固定、虫捕獲、ＰＯＰ広告、クシについたゴミ汚れ取り、玄関目地の汚れ取り、ソフト幅木、リモコン電池のフタ補強、テーブルとテーブルクロスとの貼り付け、キッチンマット、カーペット、ユニフォームゼッケン、破損した書籍の接着（背表紙等）、各種パネル類の貼り合せ、ＰＥ・ＰＰボトル蓋のゆるみ防止・真空性能の維持、金属加工時の仮固定、石材加工時の仮固定、樹脂加工時の仮固定、カメラグリップ、ＤＩＹ付箋紙、物干しざおの端部、開発試作品の仮固定、ネイルストーン、家具組立、工場ライン等での精密部品の搬送、昆虫などの標本箱、コーティングによる保護（液体のマスキングテープ）、高所作業時の道具仮固定、振動部分の緩衝材、ワレモノ郵送時の緩衝材、医療用ロボットや医療器具等の使い捨て箇所、転倒防止材、プラスチック製コンテナへのラベルの貼り付け、学校工作物等の掲示、注意書き等のラベル、寒さ対策や結露防止の目的で窓ガラスに貼る気泡緩衝材、有機ＥＬを使用したいわゆる「動くポスター」の貼り合わせ、ストローを利用した工作・手芸、鋳物の型の中子の接着、本発明に係る粘接着剤と他の接着剤とを併用した仮止め粘接着、三次元印刷用プリンターで作られた積層樹脂成型の仮固定、卓球ラケットとラバーとの貼り付け等も挙げられる。

【００７４】

とりわけ、本発明の組成物は、高温の場所でも強い粘着性を維持できるため、本発明の組成物を、カーナビゲーションシステム、ＥＴＣ装置、自動車内装（天井・ドアとファブリックの接着等）、自動車ドアサービスホールカバー、遮熱・飛散防止フィルム、結露防止フィルム、レンジフードのフィルター、鉄道レール等のネジ・ボルト等の緩み止め・さび止め、養生シートの仮固定等に用いることがより好ましい。

【００７５】

［接着材料］

本発明の組成物は、接着材料にも適する。接着材料として用いる場合、当該接着材料は、優れたゴム弾性と接着耐久性、剪断強度と剥離強度とのバランス、熱間強度を有するため、汎用用途の他、耐衝撃性が要求される精密機器部品の接着、木質フローリングやガラス類・化粧板・鏡・意匠用パネル・陶磁器質パネル等とコンクリート・ＰＣコンクリート・セメント間の接着等、熱膨張率の違う異種基材間の接着、石材・発泡成形体・ガラス類・鏡・無機多孔質基材・陶磁器質タイル等の表面強度が弱い素材間及びこれらの素材と他基材間の接着、大型パネルの接着・防水シート・吸水性シートの接着等の高耐久性を要する接着・有機発泡体等の耐溶剤性の弱い素材の接着、プラスチックスフィルム・紙・アルミ箔・塩ビシート等を用いた包装用・美粧用ラミネーション接着タイル・カーペット・プ

ラスチックシート等の高い剥離強度を要する接着、ＦＲＰ・シリコンゴム・未加硫ゴム・エンジニアリングプラスチック類等の難接着素材の接着、陶磁器質タイル・パネル用接着剤、自動車・車両のヘミング接着・ウエルボンド用接着剤、ＳＭＣ用接着剤、鋼板・アルミ等のハニカムパネルのコア間及びパネルとコア間及び外枠との間の接着、コンクリートの打ち継ぎ・かさ上げ用接着剤、コンクリートの補修・補強用の鋼板の接着、コンクリートへのアンカーボルトの固定用接着剤、ＰＣブロック工法用接着剤、トンネル等のセグメントコンクリート間の接着、上下水用ヒューズ管・塩ビ管継手の接着、低温断熱フォーム用接着剤、モーター・スピーカー等のフェライトとコア及びフェライトと金属プレートの接着、レンズ・プリズムの接着、光ファイバーの接続コネクターへの接着等に用いることができる。

【００７６】

＜組成物の製造方法＞

本発明の組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、反応容器に上記の各必須成分と任意成分とを入れ、減圧下で混合ミキサー等のかくはん機を用いて十分に混練する方法を用いることができる。

【実施例】

【００７７】

以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの記載に何ら制限を受けるものではない。

【００７８】

	実施例			参考例	比較例		
	1	2	3	4	5	6	7
(A) 有機重合体	100	100	100	100	100	100	100
(B) 粘着付与剤	100	100	200	100	100	100	100
可塑剤							
(C) ウレタン系可塑剤 I	1	10	100				
アクリル系可塑剤				10			
DINP (ﾌﾀﾙ酸ｼﾞｲｿﾉﾆﾙ)					10		
ウレタン系可塑剤 II						10	
ウレタン系可塑剤 III							10
(D) 硬化触媒	1	1	1	1	1	1	1
他の添加剤							
ｼﾗﾝｶｯﾌﾟﾘﾝｸﾞ剤	1	1	1	1	1	1	1
ﾊﾟﾗﾌｨﾝ系希釈剤	20	10	10	20	5	10	10
ﾃﾄﾗｴﾄｷｼｼﾗﾝ	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1

【００７９】

表１中、ウレタン系可塑剤Ｉは、分子鎖が実質的にポリアルキレンエーテルモノオール単位及びヘキサメチレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤である。

ウレタン系可塑剤ＩＩは、分子鎖が実質的にポリアルキレンエーテルモノオール単位及びトリレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤である。

ウレタン系可塑剤ＩＩＩは、分子鎖が実質的にポリアルキレンエーテルモノオール単位及びキシリレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤である。

【００８０】

＜ウレタン系可塑剤Ｉの合成＞

ポリアルキレンエーテルモノオール（製品名：アクトコールＥＨ－２５，ポリオキシプロピレンモノオール，三井化学社製）２００ｇとヘキサメチレンジイソシアネート（製品名：ＨＤＩ，日本ポリウレタン社製）９．０５ｇとを反応させてウレタン系可塑剤Ｉを合

成した。ウレタン系可塑剤Ｉの粘度は６，４００ｍＰａ・ｓ／２５℃であり、数平均分子量は４，２６８であった。

【００８１】

＜ウレタン系可塑剤ＩＩの合成＞

上記アクトコールＥＨ－２５を２００ｇとトリレンジイソシアネート（製品名：コスモネートＴ－８０，三井化学社製）９．３７ｇとを反応させてウレタン系可塑剤ＩＩを合成した。ウレタン系可塑剤ＩＩの粘度は１０，８００ｍＰａ・ｓ／２５℃であり、数平均分子量は４，２７４であった。

【００８２】

＜ウレタン系可塑剤ＩＩＩの合成＞

上記アクトコールＥＨ－２５を２００ｇとキシリレンジイソシアネート（製品名：タケネート５００，三井化学社製）１０．１１ｇとを反応させてウレタン系可塑剤ＩＩＩを合成した。ウレタン系可塑剤ＩＩＩの粘度は７，３００ｍＰａ・ｓ／２５℃であり、数平均分子量は４，２８８であった。

【００８３】

＜実施例１＞

（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体として、加水分解性の珪素含有官能基を有するオキシアルキレン重合体（製品名：カネカサイリルＳＸ５１０，トリメトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン重合体，数平均分子量２９，０００，カネカ社製）１００重量部と、（Ｂ）粘着付与剤（製品名：ＦＴＲ－８１２０，スチレン系重合体，三井化学社製）：１００重量部と、（Ｃ）可塑剤として、上記ウレタン系可塑剤Ｉ，１重量部とを加熱溶融させた後、（Ｄ）硬化触媒（製品名：ネオスタンＳ－１，ジオクチル錫塩と正珪酸エチルと反応生成物，日東化成社製）１重量部と、シランカップリング剤（製品名：ＫＢＭ－６０３，Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン，信越化学工業社製）１重量部と、パラフィン系希釈剤（製品名：カクタスノルマルパラフィンＮ－１１，炭素数１１のノルマルパラフィン，ＪＸ日鉱日石エネルギー社製）２０重量部と、脱水剤（製品名：ＫＢＭ－１００３，ビニルトリメトキシシラン，信越化学工業社製）１重量部と、酸化防止剤（製品名：アデカスタブＡＯ－６０，ヒンダードフェノール系酸化防止剤，ＡＤＥＫＡ社製）１重量部とをそれぞれ添加して実施例１の組成物を調製した。

【００８４】

＜実施例２＞

上記ウレタン系可塑剤Ｉの含有量が１０重量部であること以外は、実施例１と同じ方法にて実施例２の組成物を調製した。

【００８５】

＜実施例３＞

上記ウレタン系可塑剤Ｉの含有量が２００重量部であること以外は、実施例１と同じ方法にて実施例３の組成物を調製した。

【００８６】

＜参考例４＞

上記ウレタン系可塑剤Ｉの代わりにアクリル系可塑剤（製品名：ＡＲＵＦＯＮ　ＵＰ－１０００，数平均分子量１６００，東亞合成社製）１０重量部を用いたこと以外は、実施例１と同じ方法にて参考例４の組成物を調製した。

【００８７】

＜比較例５＞

上記ウレタン系可塑剤Ｉの代わりにフタル酸ジイソノニル１０重量部を用いたこと以外は、実施例１と同じ方法にて比較例５の組成物を調製した。

【００８８】

＜比較例６＞

上記ウレタン系可塑剤Ｉの代わりに上記ウレタン系可塑剤ＩＩを１０重量部用いたこと

以外は、実施例１と同じ方法にて比較例６の組成物を調製した。
【００８９】
＜比較例７＞
上記ウレタン系可塑剤Ｉの代わりに上記ウレタン系可塑剤ＩＩＩを１０重量部用いたこと以外は、実施例１と同じ方法にて比較例７の組成物を調製した。
【００９０】
＜ボールタックの測定＞
組成物の粘着性を評価するため、ボールタックを測定した。ボールタックは、ＪＩＳ　Ｚ０２３７法で定義される傾斜式ボールタック試験によって測定した。試験片として、厚さ５０μｍのポリエチレンテレフタレートフィルム（製品名：ダイアホイル，三菱樹脂社製，以下、「ＰＥＴフィルム」という。）の片面に、組成物からなる粘着層の厚さが１００μｍとなるように実施例、参考例及び比較例の組成物を塗布し、２３℃，５０％ＲＨの条件で０．５時間放置したもの及び３日間放置したものを用いた。傾斜板は、平滑で硬いステンレス（ＳＵＳ３０４）製の平面板を用い、傾斜角は３０°とした。測定部内に停止（５秒間以上ボールが動かない。）するようなボールのうち、最大のボールのボールナンバーを表２に示す。
【００９１】
＜保持力の評価＞
組成物の粘着性を評価するため、保持力を測定した。保持力は、ＪＩＳ　Ｚ０２３７法で定義される保持力試験によって測定した。試験片として、厚さ５０μｍの上記ＰＥＴフィルムの片面に、組成物からなる粘着層の幅が２５ｍｍ、長さが２５ｍｍ、厚さが１００μｍとなるように実施例、参考例及び比較例の組成物を塗布し、２３℃，５０％ＲＨの条件で０．５時間放置したものを用いた。ＪＩＳ　Ｚ０２３７法で定義される保持力試験装置の試験板の材質はステンレスとし、保持力試験装置を設置する場所の温度は、４０℃及び８０℃の２種類とし、おもりの重さは１ｋｇとした。そして、おもりを取り付けてから６０分おいたときのずれた距離（単位：ｍｍ）を測定した。結果を表２に示す。
【００９２】

	実施例			参考例	比較例		
	1	2	3	4	5	6	7
ﾎﾞｰﾙﾀｯｸ特性							
23℃50%RH で 0.5 時間放置	17	17	16	15	12	13	15
23℃50%RH で 3 日間放置	26	27	23	22	19	21	22
保持力							
40℃で 60 分おいたときのずれ(mm)	0	0	0	0	2	1	1
80℃で 60 分おいたときのずれ(mm)	0	0	0	0	落下	落下	落下

【００９３】
（Ａ）分子中に架橋性珪素基を有する有機重合体１００質量部と、（Ｂ）粘着付与剤１０～４００重量部と、（Ｃ）可塑剤１～２００重量部と、（Ｄ）硬化触媒０．１～２０重量部とを含有する組成物を用いると、ボールタック特性及び保持力の双方に優れることが確認された（実施例１～３）。特に、高温での保持力に優れ、難接着性材料に塗布しても長期間剥がれることがなく、かつ、粘着性を長期間維持できるため、未硬化物は接着材料として機能し、硬化物は粘着材料として機能する液状粘接着剤として用い、この液状粘接着剤を一の被着体に塗る工程と、液状粘接着剤が硬化し、粘着性を発現した後、硬化物の表面に、剥離処理されていない他の被着体を貼り付ける工程とを含み、この他の被着体の硬化物の表面への貼り付けと、他の被着体の硬化物からの剥離とを複数回繰り返す場合に好適であるといえる（実施例１～３）。また、（Ｃ）可塑剤として分子鎖が実質的にポリ

アルキレンエーテルモノオール単位及びヘキサメチレンジイソシアネート単位からなるウレタン系可塑剤を用いる場合においても好適な結果が得られ、このことから、（メタ）アクリル系化合物を含有しない場合であっても、ボールタック特性及び保持力の双方に優れる組成物を得ることができるといえる（実施例１～３）。

【００９４】

一方、ウレタン系可塑剤の分子鎖の構成が上記（Ｃ）成分とは異なる場合、特に高温での保持力が劣るため、プリンターを長時間連続的に使用すると、プリンターの内部部品から粘着剤が剥がれ得る点で好ましくないことが確認された（比較例５～７）。また、夏場の屋外や自動車内等で用いると、保持力が低下し、粘着剤が剥がれ得る点で好ましくないことが確認された（比較例５～７）。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ

Ｃ０９Ｊ 125/04	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ 125/04
Ｃ０９Ｊ 5/00	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ 5/00
Ｃ０９Ｊ 183/04	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ 183/04
Ｃ０９Ｊ 171/02	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｊ 171/02

(56)参考文献 特開２０００－１０９６７６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００６／１３４９９５（WO，Ａ１）
特開２０１１－００６６４４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－００６６３０（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１１５７８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ １／００ － １０１／１４
Ｃ０９Ｊ １／００ － ２０１／１０