

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5194801号  
(P5194801)

(45) 発行日 平成25年5月8日 (2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013.2.15)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 G 18/48 (2006.01)** C O 8 G 18/48  
**C O 9 J 175/04 (2006.01)** C O 9 J 175/04  
**C O 9 J 175/08 (2006.01)** C O 9 J 175/08

請求項の数 8 (全 24 頁)

|               |                              |           |                              |
|---------------|------------------------------|-----------|------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2007-557889 (P2007-557889) | (73) 特許権者 | 000000044                    |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年2月8日 (2007.2.8)         |           | 旭硝子株式会社                      |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2007/052248            |           | 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号            |
| (87) 国際公開番号   | W02007/091643                | (74) 代理人  | 100106909                    |
| (87) 国際公開日    | 平成19年8月16日 (2007.8.16)       |           | 弁理士 棚井 澄雄                    |
| 審査請求日         | 平成21年9月4日 (2009.9.4)         | (74) 代理人  | 100064908                    |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2006-33907 (P2006-33907)   |           | 弁理士 志賀 正武                    |
| (32) 優先日      | 平成18年2月10日 (2006.2.10)       | (74) 代理人  | 100094400                    |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           | 弁理士 鈴木 三義                    |
|               |                              | (74) 代理人  | 100106057                    |
|               |                              |           | 弁理士 柳井 則子                    |
|               |                              | (72) 発明者  | 中村 牧人                        |
|               |                              |           | 日本国茨城県神栖市東和田2番地 旭硝子ウレタン株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン樹脂の製造方法および粘着剤

(57) 【特許請求の範囲】

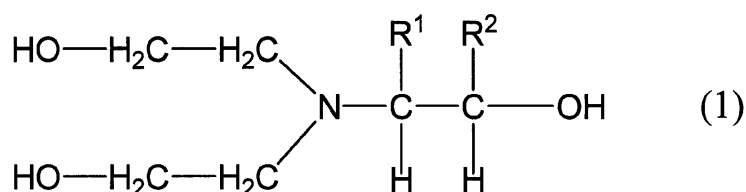
【請求項 1】

ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ、さらに必要に応じて末端停止剤を反応させるウレタン樹脂の製造方法であって、

鎖延長剤が、イソシアネート基と反応可能な官能基を3つ以上有する多官能化合物 (X) を含み、該多官能化合物 (X) の官能基のうちの2つが、1級水酸基であり、残りの官能基が2級水酸基または3級水酸基であり、

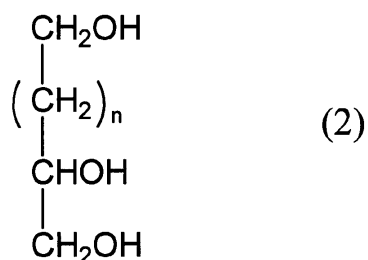
多官能化合物 (X) が、化学式 (1) で表される化合物および化学式 (2) で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

【化 1】



10

## 【化 2】



(化学式(1)における $R^1$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $R^2$ はメチル基またはエチル基を示す。化学式(2)における $n$ は0, 1, 2のいずれかを示す。)

10

## 【請求項 2】

ポリオールが、平均水酸基数が2以上であり水酸基価が5.6～600mg KOH/gのポリオキシアルキレンポリオールである、請求項1に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

## 【請求項 3】

ポリイソシアネート化合物が、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートである、請求項1または2に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

20

## 【請求項 4】

ポリイソシアネート化合物が、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネートおよびm-テトラメチルキシリレンジイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上のポリイソシアネート化合物である、請求項3に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

## 【請求項 5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法で得られたウレタン樹脂を含有する粘着剤。

## 【請求項 6】

30

請求項1～4のいずれか一項に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法で得られたウレタン樹脂と第2のポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる架橋ウレタン樹脂を含有する粘着剤。

## 【請求項 7】

第2のポリイソシアネート化合物が、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートである、ポリイソシアネートである、請求項6に記載の粘着剤。

## 【請求項 8】

粘着力が15N/25mmを超える、請求項5または6に記載の粘着剤。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、粘着剤の原料になるウレタン樹脂を製造するウレタン樹脂の製造方法に関する。さらには、ウレタン樹脂系の粘着剤に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

粘着剤としては、アクリル系粘着剤やゴム系粘着剤が広く知られている。特に最近は、強い粘着力を有する強粘着型粘着剤から自動車や電子材料における保護フィルム等の剥離力の弱い微粘着型粘着剤まで広範囲の用途にアクリル系粘着剤が使用される傾向がある。

50

しかし、アクリル系粘着剤は、アクリルモノマーが粘着剤中に残存する場合に、臭気や皮膚刺激性が問題となった。また、再剥離型アクリル系粘着剤を被着体に貼付した後、経時変化によって粘着力が上昇したり、移行性が高くなり被着体に糊残り(adhesive deposit)が発生しやすくなることから、再剥離性が不十分になることがあった。また、アクリル系粘着剤の塗工物は、被着体に対する追従性が低いため、被着体の形状に変化があった場合には、被着体の変化に追従できずに剥がれたり破断したりすることがあった。ゴム系粘着剤では、取り扱い性や粘着性能の調整のため低分子量可塑剤の添加が不可欠であり、長期間経過すると、低分子量可塑剤が表面に移行して、著しい性能低下を起こす問題があった。

#### 【0003】

そこで、粘着剤として、主剤のウレタン樹脂と架橋剤としてのポリイソシアネート化合物とを反応させて得るウレタン樹脂系粘着剤が提案されている。この主剤となるウレタン樹脂としては、たとえば、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させてなるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(イソシアネート基末端プレポリマー)に、イソシアネート基と反応する3つ以上の官能基を有する鎖延長剤を反応させて得たものが提案されている(特許文献1参照)。特許文献1における鎖延長剤の官能基は、1級および2級のアミノ基、ならびに、1級、2級および3級の水酸基である。それら官能基のうち1級と2級のアミノ基と1級の水酸基は、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーとの反応に使用され、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーの末端と反応して該ウレタンプレポリマー同士を連結させる。残りの2級および/または3級の水酸基はウレタン樹脂中に残存して、架橋剤としてのポリイソシアネート化合物との反応に使用される。このウレタン樹脂は、残存した2級の水酸基または3級の水酸基と架橋剤との反応量に応じて粘着剤の粘着力や凝集力を調整することができる。

【特許文献1】特開2003-12751号公報

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0004】

しかし、特許文献1に記載の鎖延長剤、特に2級アミノ基と1級アミノ基とを有する鎖延長剤を用いて、ウレタン樹脂を製造する際には、ウレタン化反応の触媒作用が問題となることがあった。すなわち鎖延長剤のアミノ基に由来するウレタン化反応の触媒作用により、鎖延長反応時に、鎖延長剤の低活性な2級水酸基および3級水酸基までも反応することがあった。そのためゲル化が起き易く、製造時に未溶解成分の生成等の問題が発生しやすい。さらに高粘度化するため、粘着剤の施工の際に塗布厚みの均一性や平滑性を確保することが難しかった。その対策として、多量の溶剤を添加して可使粘度(usable viscosity)にすると、塗工時の液だれ(dripping)等の成形不良が生じたり、厚塗りが困難になったり、乾燥時間が長くなったり、発泡したりする問題が発生した。

また、ゲル化を抑制するために、反応温度を下げるなどして反応を抑制すると、鎖延長反応が進行しにくくなり、ウレタン樹脂の分子量が十分に伸びなかった。

特に、プレポリマーの原料となるポリイソシアネートとして、無黄変タイプで、光学部品用粘着剤を得るのに適した、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートのいずれかのポリイソシアネートを用いた場合には、鎖延長反応の制御がより困難となり、ゲル化を抑制しつつ所望の分子量(特に高い分子量)のウレタン樹脂を得ることが困難であった。

このように、特許文献1に記載のウレタン樹脂では分子量の制御が困難であるため、所望の性能の粘着剤を得ることが困難であった。

#### 【0005】

また、特許文献1に記載のウレタン樹脂の製造方法では、鎖延長の段階で2級水酸基および3級水酸基まで反応しがちであるため、プレポリマーを鎖延長反応させた後の、架橋剤と反応すべき水酸基の量を十分に確保することが難しい。その結果、凝集力の制御が難

しくなるため、再剥離性の制御が難しくなる。そのため、再剥離性が得られるのは中粘着領域以下に限られてしまう欠点があった。

【 0 0 0 6 】

本発明は、前記の課題を鑑みてなされたものであり、プレポリマーの原料となるポリイソシアネート化合物の種類によらず、鎖延長反応を容易に制御できるウレタン樹脂の製造方法を提供するものである。

また、プレポリマーの原料となるポリイソシアネート化合物の種類によらず分子量が制御され、特に強粘着であっても再剥離性を発揮できる粘着剤を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は、以下の構成を含む。

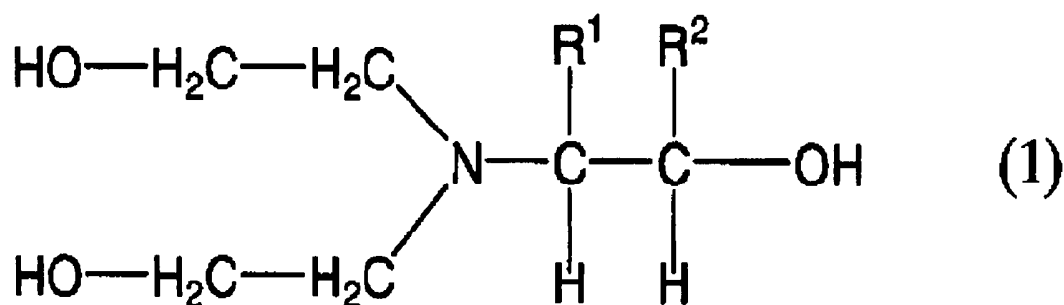
< 1 > ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ、さらに必要に応じて末端停止剤を反応させるウレタン樹脂の製造方法であって、

鎖延長剤が、イソシアネート基と反応可能な官能基を3つ以上有する多官能化合物(X)を含み、該多官能化合物(X)の官能基のうちの2つが、1級水酸基であり、残りの官能基が2級水酸基または3級水酸基であり、多官能化合物(X)が、化学式(1)で表される化合物および化学式(2)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

< 2 > ポリオールが、平均水酸基数が2以上であり水酸基価が5 . 6 ~ 6 0 0 m g K O H / g のポリオキシアルキレンポリオールである< 1 > に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

【 0 0 0 8 】

【化1】



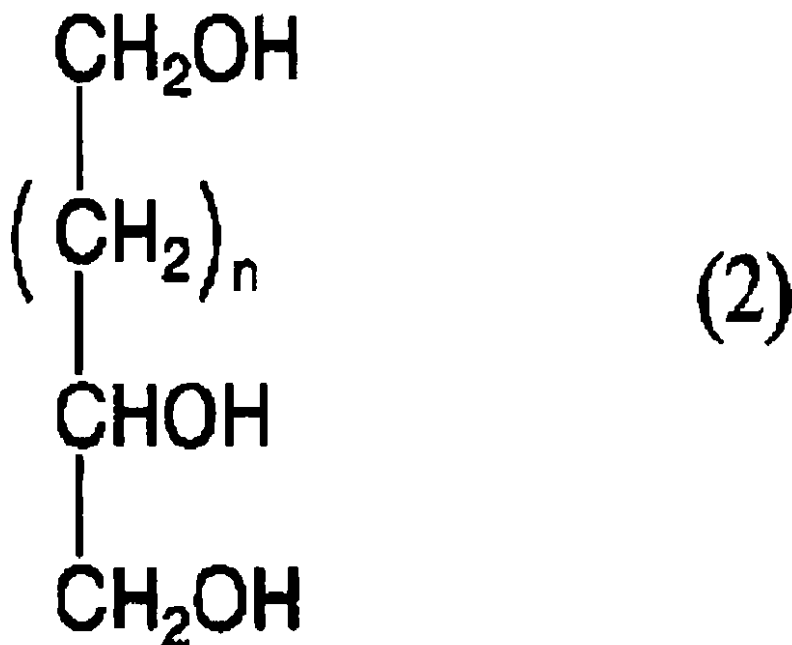
【 0 0 0 9 】

10

20

30

【化 2】



10

20

【0010】

(化学式(1)における $R^1$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $R^2$ はメチル基またはエチル基を示し、化学式(2)における $n$ は0, 1, 2のいずれかを示す。)

<3> ポリイソシアネート化合物が、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートである<1>または<2>のいずれかに記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

<4> ポリイソシアネート化合物が、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネートおよびm-テトラメチルキシリレンジイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上のポリイソシアネート化合物である、<3>に記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法。

30

<5> <1>~<4>のいずれかに記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法で得られたウレタン樹脂を含有する粘着剤。

<6> <1>~<4>のいずれかに記載の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法で得られたウレタン樹脂と第2のポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる架橋ウレタン樹脂を含有する粘着剤。

<7> 第2のポリイソシアネート化合物が、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートである<6>に記載の粘着剤。

40

<8> 粘着力が15 N / 25 mmを超える<5>または<6>に記載の粘着剤。

【発明の効果】

【0011】

本発明の粘着剤用ウレタン樹脂の製造方法によれば、プレポリマーの原料となるポリイソシアネート化合物の種類によらず、鎖延長反応を容易に制御できる。

本発明のウレタン樹脂の製造方法によって得たウレタン樹脂は、プレポリマーの原料となるポリイソシアネート化合物の種類によらず分子量が制御され、単独で使用しても架橋剤と反応させる主剤としても優れている。

また、本発明の粘着剤は、ウレタン樹脂に残存する水酸基と、架橋剤である第2のポリ

50

イソシアネート化合物とを反応させて得た架橋ウレタン樹脂を含むものである。該粘着剤は、プレポリマーの原料となるポリイソシアネート化合物の種類によらず分子量が制御されており、所望の性能を発揮でき、特に強粘着であっても再剥離性を発揮できるものである。特に、ウレタン樹脂と架橋剤との反応が調整されて粘着力や凝集力が適宜調整されたものとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(ウレタン樹脂の製造方法)

本発明のウレタン樹脂の製造方法は、ポリオールとポリイソシアネート化合物(以下、第1のポリイソシアネート化合物という。)とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを製造し(プレポリマー生成反応)、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ(鎖延長反応)、さらに末端停止剤を反応させ、末端を失活させて(停止反応)、ウレタン樹脂を製造する方法である。該方法により得られるウレタン樹脂は、主にウレタン樹脂系粘着剤の主剤の原料になるものである。

【0013】

[ポリオール]

ポリオールとしては、たとえば、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、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。ポリオールの中でも、ポリオキシアルキレンポリオールは柔軟性を得るためには好ましい。

【0014】

ポリオキシアルキレンポリオールは、開環重合触媒および多価開始剤の存在下、アルキレンオキシドを開環付加させて製造できる。

アルキレンオキシドとしては、炭素数2~6のアルキレンオキシドが好ましく、具体例としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド等が挙げられる。これらのうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびそれらの組み合わせが特に好ましい。

【0015】

開環重合触媒としては、たとえば、水酸化カリウム(KOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)等の汎用アルカリ金属化合物触媒；水酸化セシウム等のセシウム金属化合物触媒；亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体等の複合金属シアン化物錯体触媒；フォスファゼン触媒等が挙げられる。

多価開始剤としては、アルキレンオキシドが反応しうる活性水素原子を2個以上有する化合物が挙げられ、たとえば、多価アルコール、多価フェノール、ポリアミン、アルカノールアミン等が挙げられる。その価数(活性水素原子の数)としては2~6価が好ましく、2~3価がより好ましく、2価が最も好ましい。2価の開始剤としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールAまたはこれらに少量のアルキレンオキシドが付加された比較的低分子量のポリオキシアルキレンポリオール等が挙げられる。開環重合触媒として複合金属シアン化物錯体触媒を用いる場合には、多価開始剤として水酸基当たりの分子量が200~500のポリオキシアルキレンポリオールを用いることが好ましい。多価開始剤は1種のみを用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0016】

ポリオキシアルキレンポリオールは、平均水酸基数が2以上であり、2~6が好ましく、2~3がより好ましく、2が最も好ましい。なお、ポリオキシアルキレンポリオールの1分子あたりの水酸基数は、製造するのに用いた多価開始剤の価数(活性水素原子の数)と一致すると考える。

また、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価が5.6~600mg KOH/gであることが好ましい。水酸基価が5.6mg KOH/g未満では分子量が大きいため、ポ

リイソシアネート化合物と反応しにくくなり、また得られるプレポリマーが鎖延長剤と反応しにくくなる傾向にある。一方、水酸基価が600 mg KOH / gを超えると得られるプレポリマー中のイソシアネート化合物の比率が相対的に高くなり、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖延長剤と反応させる際にゲル化しやすくなる。

【0017】

また、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価は最終的に得ようとする粘着剤の粘着力の大きさによって、前記範囲の中から適宜選択できる。粘着力が1 N / 25 mmを超える（低粘着領域以上の）粘着力であって、50 N / 25 mm以下の（強粘着領域以下の）粘着力を有する粘着剤を得ようとする場合には、水酸基価が5.6 ~ 450 mg KOH / gが好ましく、11 ~ 280 mg KOH / gがより好ましく、18 ~ 160 mg KOH / gが最も好ましい。

10

粘着力が1 N / 25 mm以下の（微粘着領域の）粘着力を有する粘着剤を得ようとする場合においては、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価が18 mg KOH / gを超えることが好ましく、37 ~ 600 mg KOH / gがより好ましく、56 ~ 300 mg KOH / gが最も好ましい。

ポリオキシアルキレンポリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合においては平均の水酸基価が前記の範囲内にあることが好ましい。

【0018】

ポリオキシアルキレンポリオールは、不飽和度が0.3 meq / g以下が好ましく、0.05 meq / g以下であることがより好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールの不飽和度が0.3 meq / g以下であれば、得られる粘着剤からの移行成分が少なくなる。

20

このような不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオールを製造するためには、開環重合触媒として、セシウム金属化合物触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、フォスファゼン触媒を用いることが好ましく、複合金属シアン化物錯体触媒を用いることが最も好ましい。

ポリオキシアルキレンポリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合においても平均の不飽和度、水酸基価は前記の範囲内にあることが好ましい。

【0019】

ポリエステルポリオールとしては、公知のポリエステルポリオールを用いることができ、たとえば、低分子量ジオール成分と二塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールが挙げられる。低分子量ジオールとして、たとえば、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、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタングリコール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1,3-ブタングリコール、1,4-ブタングリコール、ネオペンチルグリコール、オクタングリコール、ブチルエチルペンタングリコール、2-エチル-1,3-ヘキサングリコール、シクロヘキサングリコール、ビスフェノールAが挙げられる。また、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を低分子量ジオールと併用してもよい。また、二塩基酸成分としては、たとえば、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸等の脂肪族二塩基酸または芳香族二塩基酸が挙げられる。

30

40

また、ポリ(ε-カプロラクトン)、ポリ(β-メチル-γ-バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類等の環状エステル化合物を開環重合したポリエステルポリオール等も使用できる。

【0020】

ポリエステルポリオールは、水酸基価が20 ~ 600 mg KOH / gであることが好ましく、30 ~ 300 mg KOH / gであることがより好ましい。

ポリエステルポリオールは2種以上の混合物であってもよく、その場合においては平均の水酸基価が前記の範囲内にあることが好ましい。

【0021】

50

ポリオールとして、ポリオキシアルキレンポリオールとポリエステルポリオールとを併用する場合、それらは反応性が異なり、ゲル化や反応溶液の濁りが生じやすいため、一方を両者の合計 100 質量%に対して 10 質量%以下にすることが好ましく、5 質量%以下にすることがより好ましい。さらには、ポリオキシアルキレンポリオールとポリエステルポリオールとは併用しないことが好ましい。なお、反応溶液に濁りが生ずると無色透明な樹脂が得られなくなる。

#### 【0022】

ポリカーボネートポリオールとしては、ホスゲン、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート等のカーボネート化合物と、ジオール化合物とを反応させることにより製造されるものが挙げられる。

ポリカーボネートポリオールの製造に用いるジオール化合物としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、3,3,5-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、2,3,5-トリメチルペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、デカンジオール、およびドデカンジオールなどが挙げられる。これらジオール成分は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

ポリオキシテトラメチレンポリオールとしては、市販のポリオキシテトラメチレングリコールが使用できる。

#### 【0023】

##### [第1のポリイソシアネート化合物]

第1のポリイソシアネート化合物としては、公知の芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等を用いることができる。

#### 【0024】

芳香族ポリイソシアネートとしては、芳香環を有し、該芳香環に直接結合するイソシアネート基を有するポリイソシアネートが挙げられる。たとえば、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと記載する。)、2,4-トリレンジイソシアネート(以下2,4-TDIと記載する。)、2,6-トリレンジイソシアネート(以下2,6-TDIと記載する。)、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、等が挙げられる。また、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートが挙げられる。たとえば、p-テトラメチルキシリレンジイソシアネート( $C_6H_4[C(CH_3)_2NCO]_2$ )(以下p-TMXDIと記載する。)、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(以下m-TMXDIと記載する。)等が挙げられる。

#### 【0025】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチ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(以下HDIと記載する。)、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

#### 【0026】

脂環族ポリイソシアネートとしては、たとえば、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(以下IPDIと記載する。)、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサジイソシアネート、1,4-

10

20

30

40

50

シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2 , 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2 , 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、4 , 4' - メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1 , 4 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1 , 4 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

また、上述したポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト型変性体、水と反応させたビウレット型変性体、イソシアヌレート環を含有させたイソシアヌレート型変性体であってもよい。

【 0 0 2 8 】

上述したポリイソシアネートのうち、HDI、IPDI、MDI、2 , 4 - TDI、2 , 6 - TDI、p - TMXDI、m - TMXDIおよびそれらの変性体から選ばれる1種以上が好ましい。さらに、得られるウレタン樹脂を光学用途や耐候性や耐光性が重視される用途に用いる場合には、ポリイソシアネートとしては、無黄変タイプである脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートがより好ましい。中でもHDI、IPDI、p - TMXDI、m - TMXDIからなる群より選ばれる1種以上のポリイソシアネート化合物が特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

[ プレポリマー生成反応 ]

プレポリマー生成反応の方法は特に制限されず、たとえば、ポリオールと第1のポリイソシアネート化合物と必要に応じてウレタン化触媒と溶剤とを反応器に仕込んで行う方法等が挙げられる。

本発明においては、イソシアネート基末端プレポリマーを得るため、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させる。ポリオールと第1のポリイソシアネート化合物の配合比 (反応させる割合) は、末端にイソシアネート基が残るようにするために、 $\text{インデックス} = (\text{NCOのモル数}) / (\text{OHのモル数}) \times 100$  が110 ~ 300となるように反応させることが好ましく、130 ~ 250となるように反応させることがより好ましい。インデックスが110未満ではゲル化して増粘しやすくなる傾向にあり、300を超えるとプレポリマー中の未反応イソシアネート化合物濃度が高くなり過ぎて次の鎖延長反応が困難になる傾向にある。

また、使用する化合物の反応性や、鎖延長剤の配合量によって異なるが、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基含有量 (NCO%) は0.5 ~ 12質量%が好ましく、1 ~ 4質量%がより好ましい。NCO%が0.5質量%未満では充分な量の鎖延長剤を反応させることができず、12質量%を超えると鎖延長反応の制御が難しくなる傾向にある。

【 0 0 3 0 】

プレポリマー生成反応において使用されるウレタン化触媒としては、たとえば、3級アミン系化合物、有機金属系化合物等の公知のものが挙げられる。

3級アミン系化合物としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N , N - ジメチルベンジルアミン、N - メチルモルホリン、1 , 8 - ジアザビシクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデセン - 7 (以下DBUと記載する。) 等が挙げられる。

有機金属系化合物としては、錫系化合物、非錫系化合物が挙げられる。錫系化合物としては、たとえば、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジプロミド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート (以下DBTDLと記載する。) 、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルフィド、トリブチル錫スルフィド、トリブチル錫オキシド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキシド、トリブチル錫エトキシド、ジオクチル錫オキシド、トリブチル錫クロリド、トリブチル錫トリクロロアセテート、2 - エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。非錫系化合物としては、たとえば、ジブチルチ

タニウムジクロリド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロリド等のチタン系化合物、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛等の鉛系化合物、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネート等の鉄系化合物、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト等のコバルト系化合物、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系化合物、ナフテン酸ジルコニウム等が挙げられる。

上述したウレタン化触媒のうち、DBTDL、2-エチルヘキサン酸錫が好ましい。また、上述したウレタン化触媒は単独で用いてもよいし併用してもよい。

#### 【0031】

また、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(MEK)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。

#### 【0032】

反応温度は120以下が好ましく、70~100がより好ましい。反応温度が120以下であれば、アロハネート反応の進行を抑制して所定の分子量と構造を有するイソシアネート基末端プレポリマーを容易に合成できる上に、反応速度の制御が容易になる。

#### 【0033】

##### [鎖延長剤]

鎖延長剤は、イソシアネート基と反応可能な官能基を3つ以上有する多官能化合物(X)を含み、該多官能化合物(X)の官能基のうちの2つが、1級水酸基であり、残りの官能基が2級水酸基または3級水酸基である。

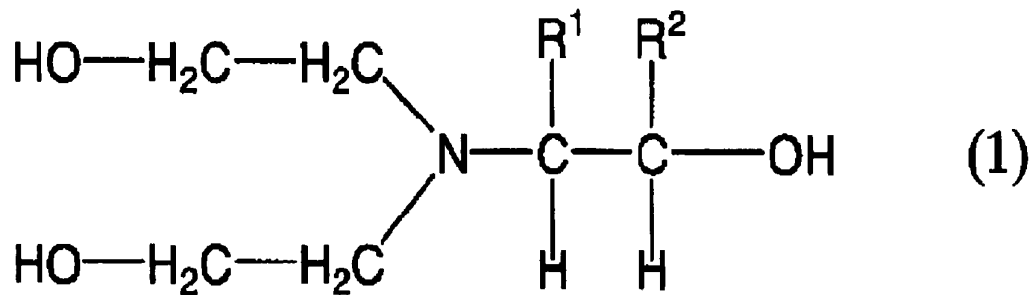
多官能化合物(X)としては、具体的には、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびトリメチロールプロパンからなる群より選ばれる化合物1モルに炭素数3~4のアルキレンオキシド1モルを付加することにより得られる化合物であって、2つの1級水酸基と1つの2級水酸基または3級水酸基とを有する化合物が挙げられる。他の具体例としてはペンタエリスリトールに炭素数3~4のアルキレンオキシド2モルを付加することにより得られる化合物であって、2つの1級水酸基と2つの2級水酸基または3級水酸基とを有する化合物が挙げられる。炭素数3~4のアルキレンオキシドとしては、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、3,4-ブチレンオキシドが挙げられる。

また、多官能化合物(X)として、グリセリン(化学式(2)におけるn=0の化合物)、ジグリセリン、1,2,4-ブタントリオール(化学式(2)におけるn=1の化合物)、1,2,5-ペンタントリオール(化学式(2)におけるn=2の化合物)等のグリセリン系化合物が挙げられる。さらに、多官能化合物(X)として、マンニトール、マルチース、ソルビトールが挙げられる。また、多官能化合物(X)の分子量は500以下であることが好ましい。

多官能化合物(X)のうち、ゲル化を防ぎつつ所望の分子量にできることから、ジエタノールアミン1モルの炭素数3~4のアルキレンオキシド1モル付加物(前記化学式(1)で表される化合物)、グリセリン系化合物(化学式(2)で表される化合物)が好ましい。

#### 【0034】

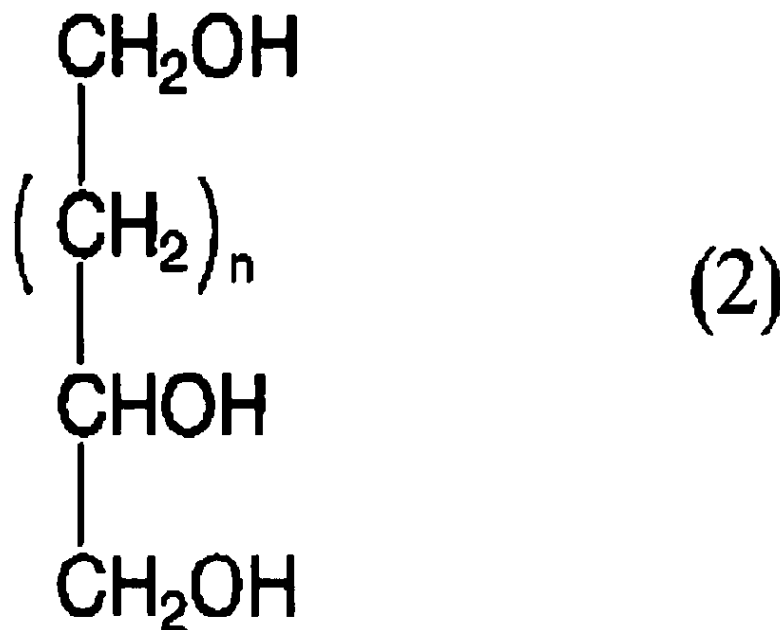
【化 3】



10

【 0 0 3 5 】

【化 4】



20

30

【 0 0 3 6 】

化学式(1)における $\text{R}^1$ は、水素原子またはメチル基を示し、 $\text{R}^2$ はメチル基またはエチル基を示す。

化学式(2)における $n$ は0, 1, 2のいずれかを示す。

【 0 0 3 7 】

40

該多官能化合物(X)の官能基のうち、反応性の高い1級水酸基が、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基と容易に反応する。一方、反応性が低い2級水酸基または3級水酸基はイソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基とほとんど反応しない。本発明のウレタン樹脂の製造方法によると、アミノ基に由来する触媒作用が介在しないため、鎖延長反応時における多官能化合物の2級水酸基または3級水酸基とイソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基との反応による急激なゲル化を防ぐことができると考えられる。したがって、該ウレタン樹脂の製造方法によれば、プレポリマーの原料となるポリイソシアネートとして、イソシアネート基の反応性が低い無黄変タイプのポリイソシアネート化合物を用いても、1級アミノ基および2級アミノ基を有する従来の鎖延長剤を用いた場合と比べて、急激なゲル化が起き難いため、末端停止剤の添加に

50

より分子量を容易に制御できる。そのため、光学用途に適した粘着剤を得ることができる。

また、該製造方法では、鎖延長反応を容易に制御できる結果、残存させる水酸基の量を十分に確保できる。そのため、架橋剤によってウレタン樹脂系粘着剤の凝集力を容易に調整できる。したがって、粘着性と再剥離性とを両立させることもできる。

#### 【 0 0 3 8 】

##### [ その他の鎖延長剤 ]

本発明における鎖延長剤は、前記多官能化合物 ( X ) 以外の他の多官能化合物を併用できる。他の多官能化合物としてはイソシアネート基と反応可能な官能基を 2 つ以上有する分子量 5 0 0 以下の化合物が好ましい。他の多官能化合物としては、たとえば、イソホロンジアミン、エチレンジアミン等のジアミン化合物、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、エチレングリコール等のジオール化合物、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。また、少量のトリオール化合物を併用してもよい。他の多官能化合物は鎖延長剤の 5 0 モル % 以下が好ましく、2 0 モル % 以下がより好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

##### [ 鎖延長反応 ]

鎖延長反応としては特に制限されず、たとえば、1) イソシアネート基末端プレポリマー溶液を反応容器に仕込み、その反応容器に鎖延長剤を滴下して反応させる方法、2) 鎖延長剤を反応容器に仕込み、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を滴下して反応させる方法、3) イソシアネート基末端プレポリマー溶液を溶剤で希釈した後、その反応容器に鎖延長剤を所定量一括投入して反応させる方法が挙げられる。1) ~ 3) のうち、イソシアネート基が徐々に減少するため均一な樹脂を得やすいことから、1) または 3) の方法が好ましい。

#### 【 0 0 4 0 】

鎖延長剤の添加量は、イソシアネート基末端プレポリマーの N C O % ( 質量 % ) により異なるが、鎖延長後のイソシアネート基末端プレポリマーの N C O % が 0 . 0 1 ~ 1 . 0 % となる量であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 2 % となる量であることがより好ましい。鎖延長剤の添加量が、イソシアネート基末端プレポリマーの N C O % が、0 . 0 1 % 以上になる量であれば、鎖延長反応時に急激に増粘してゲル化することをより防止できる。イソシアネート基末端プレポリマーの N C O % が 1 . 0 % 以下になる量であれば、鎖延長反応が充分に進み、所望の分子量を得やすくなる。

また、本発明で使用される上記鎖延長剤を用いると、ゲル化が起きにくいため、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基に対して過剰の鎖延長剤をあらかじめ添加することもできる。鎖延長剤の添加量がイソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基に対して過剰であれば、得られるウレタン樹脂の末端を水酸基にできる。

#### 【 0 0 4 1 】

鎖延長反応における反応温度は 8 0 以下が好ましい。反応温度が 8 0 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、所望の分子量と構造を有するウレタン樹脂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、溶媒の沸点以下が好ましく、特に M E K、酢酸エチルの存在下では 4 0 ~ 6 0 が好ましい。

#### 【 0 0 4 2 】

##### [ 末端停止剤 ]

鎖延長反応後、必要に応じて、末端停止剤を添加して停止反応を行ってもよい。

上記末端停止剤としては、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物であって当該官能基を 1 つのみ有する化合物、または、イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物であって、1 つの反応性の高い官能基と、当該官能基よりも反応性の低い官能基を 1 ~ 2 つ有する化合物が使用できる。

官能基を 1 つのみ有する化合物としては、すなわち、1 級アミノ基、2 級アミノ基、1

10

20

30

40

50

級水酸基または2級水酸基を1つのみ有する化合物が使用できる。たとえば、ジエチルアミン、モルホリン等のモノアミン化合物およびメタノール等のモノオール化合物が挙げられる。

イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物であって、1つの反応性の高い官能基と、当該官能基よりも反応性の低い官能基を1～2つ有する化合物としては、例えば1つの1級アミノ基または2級アミノ基とともに、1～2つの水酸基を有する化合物が挙げられる。このような化合物は、官能基を2つ以上有しているが、当該官能基の反応性が異なるので、反応性の高い1つの官能基が反応した後は、残りの官能基は反応せず、実質的に1官能と同等となる。水酸基としては、2級水酸基であることがより好ましい。具体的には、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（以下、「AMP」と記載する）、モノイソプロパノールアミン、アミノプロパノール等の水酸基を有するモノアミン化合物等が使用できる。

#### 【0043】

末端停止剤は必要に応じて使用できる。末端停止剤の添加量は、鎖延長反応後に残存する末端イソシアネート基の1モルに対して、末端停止剤が1～2モルとなる割合であることが好ましい。末端停止剤の添加量が、鎖延長反応後に残存する末端イソシアネート基の1モルに対して、1モル未満では、停止反応後にイソシアネート基が残るので、得られるウレタン樹脂が不安定になる傾向にある。一方、末端停止剤の添加量が、鎖延長反応後に残存する末端イソシアネート基の1モルに対して、2モルを超えると低分子量化合物が増加する傾向にある。

ウレタン樹脂の末端が水酸基である場合には、末端停止剤を使用する必要はない。

#### 【0044】

このようにして得られたウレタン樹脂の数平均分子量はGPCによる標準ポリスチレン換算分子量で1万以上が好ましい。粘着力が15N/25mmを超える強粘着領域の粘着剤としたときでも再剥離性を発揮させる場合には、数平均分子量が3万以上であることがより好ましい。ウレタン樹脂の数平均分子量が1万未満であると、粘着特性、特に保持力の低下が著しくなる傾向にある。上限は特に制限されないが、数平均分子量が30万超になるとゲル化の可能性があるので好ましくないため、30万以下が好ましい。

#### 【0045】

##### [溶剤]

末端停止反応は、必要に応じて前記した溶剤中で行ってもよい。

#### 【0046】

##### [添加剤]

また、ウレタン樹脂には必要に応じて、他の樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂を併用できる。また、添加剤を添加してもよい。添加剤としては、たとえば、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、粘着付与剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等が挙げられる。

#### 【0047】

以上説明したウレタン樹脂の製造方法は、イソシアネート基末端プレポリマーと特定の鎖延長剤とを反応させる方法である。本発明における鎖延長剤の官能基のうち、1級水酸基は反応性が高く、2級水酸基および3級水酸基は反応性が低い。そのため、鎖延長反応の際には、鎖延長剤の官能基のうちの2つの1級水酸基が、イソシアネート基末端プレポリマーと容易に反応する。一方、反応性が低い2級水酸基または3級水酸基はイソシアネート基末端プレポリマーと反応しにくいので、ウレタン樹脂中に残存すると考えられる。本発明においては、この鎖延長反応の制御が容易である特徴を有する。特に、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートを使用して得たイソシアネート基末端プレポリマーとの組み合わせにおいても、鎖延長反応を容易に制御でき、得られるウレタン樹脂のゲル化を抑制して高粘度化を防止できる。

さらに、ウレタン樹脂中に残存する官能基を利用してウレタン樹脂を架橋できるので、このウレタン樹脂を原料として用いることで再剥離性に優れたウレタン樹脂系粘着剤を得ることができると考えられる。さらに、鎖延長剤として入手容易なものを用いることができるため、低コストである。

【 0 0 4 8 】

(粘着剤)

次に、本発明の粘着剤について説明する。

本発明の粘着剤は、上述したウレタン樹脂の製造方法で得られたウレタン樹脂を含有するものである。前記製造方法で得られたウレタン樹脂はそれ自体で粘着性能を有しているため、そのまま粘着剤として使用できる。

10

また、第2のポリイソシアネート化合物により架橋することにより粘着剤を得ることができる。この場合、上述の製造方法で得られたウレタン樹脂中に残存する水酸基と、架橋剤として機能する第2のポリイソシアネート化合物とが反応した架橋ウレタン樹脂を含む粘着剤となる。

【 0 0 4 9 】

[架橋剤]

架橋剤として機能する第2のポリイソシアネート化合物としては、前記の第1のポリイソシアネート化合物およびそれらのトリメチロールプロパンアダクト型変性体、ビュレット型変性体、またはイソシアヌレート型変性体等の多官能ポリイソシアネートが用いられる。前記架橋剤の中でも、平均官能基数が2を超える変性体が好ましい。例えばデュラネート P 3 0 1 - 7 5 E (旭化成社製、トリメチロールプロパンアダクト型 H D I、イソシアネート基含有量: 1 2 . 9 質量%、固形分: 7 5 質量%)、コロネート L (日本ポリウレタン社製、トリメチロールプロパンアダクト型 T D I、イソシアネート基含有量: 1 3 . 5 質量%、固形分: 7 5 質量%) 等が使用できる。

20

第2のポリイソシアネート化合物においても、第1のポリイソシアネート化合物と同様に、光学用途には、耐候性および耐光性に優れる脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、芳香環を有し、該芳香環に直接結合しないイソシアネート基を有するポリイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のポリイソシアネートが好ましい。

【 0 0 5 0 】

30

粘着剤に再剥離性が求められる場合には、第2のポリイソシアネート化合物は、N C O % (溶液の場合には溶剤を除く) 1 0 ~ 3 0 質量%のものをウレタン樹脂 1 0 0 質量部に対して 2 0 質量部以下の範囲で反応させることが好ましい。より良好な再剥離性が発揮することから、第2のポリイソシアネート化合物の反応量は 0 . 0 1 ~ 1 0 質量部であることがより好ましい。これに対し、第2のポリイソシアネート化合物を使用しない場合には凝集力が低下して凝集破壊しやすくなり、2 0 質量部を超えると凝集が強すぎて粘着力が低下する傾向にある。

このように第2のポリイソシアネート化合物の使用量を調整することにより、粘着剤の強度を調整できるため、粘着性と強度のバランスが取れた粘着剤を容易に得ることができる。

40

第2のポリイソシアネート化合物は、被着体に該粘着剤を塗工する直前にウレタン樹脂に添加し、反応させることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

架橋剤とウレタン樹脂に残存する水酸基とを反応させる際には、ウレタン化触媒を用いることができる。ウレタン化触媒としては、プレポリマー生成反応の際に用いるウレタン化触媒を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

[粘着領域]

本発明の粘着剤は、上述したように、粘着力が 1 5 N / 2 5 m m を超え 5 0 N / 2 5 m m 以下である強粘着領域、粘着力が 8 N / 2 5 m m を超え 1 5 N / 2 5 m m 以下である中

50

粘着領域、粘着力が  $1\text{ N} / 25\text{ mm}$  を超え  $8\text{ N} / 25\text{ mm}$  以下の低粘着領域、ならびに粘着力が 0 より大きく  $1\text{ N} / 25\text{ mm}$  以下である微粘着領域に亘り適用可能である。

前記粘着力は以下の方法により測定する。すなわち、まず、 $50\text{ }\mu\text{m}$  の PET フィルムに  $25\text{ }\mu\text{m}$  の厚さで粘着剤層を設けた粘着シートを得る。この粘着シートを幅  $25\text{ mm}$  に切断したものを、 $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  相対湿度  $65\%$  雰囲気にて、厚さ  $1.5\text{ mm}$  のステンレス鋼板 ( SUS 304 ( JIS ) ) に貼着する。ついで、JIS Z 0237 ( 1991 年 ) に準じて  $2\text{ kg}$  のゴムロールを用いて圧着する。そして、30 分間後に JIS B 7721 に規定する引張り試験機にて粘着力 (  $180$  度ピール、引張速度  $300\text{ mm} / \text{分}$  ) を測定する。

本発明の粘着剤における粘着力は、第 2 のポリイソシアネート化合物の使用量により調整できる。

#### 【 0053 】

本発明の粘着剤は、微粘着領域から強粘着領域に亘って、再剥離性に優れる効果を有する。

そのため、微粘着領域の粘着剤 ( 微粘着型粘着剤 ) とした場合には、たとえば、液晶ディスプレイにて偏光板、位相差板または拡散板などの光学フィルムの表面保護のためのプロテクトテープとして利用可能である。光学フィルム表面保護用のプロテクトテープとしては、貼り合わせおよび剥離が容易であること、ならびに、表面が汚染されにくいことが求められることから、微粘着の粘着性と再剥離性とを両立できる本発明の粘着剤は好適である。

また、低粘着領域 ~ 中粘着領域の粘着剤とした場合には、液晶ディスプレイ等で使用される様々なフィルムを貼り合わせるための粘着剤として使用できる。シリコンウエハ切断時の固定用ダイシングテープに用いられる粘着剤としても使用できる。これらの用途では、容易に剥離せずかつフィルムのゆがみに追従する性能が求められるから、低 ~ 中程度の粘着力と再剥離性とを両立できる本発明の粘着剤は好適である。

また、強粘着領域の粘着剤とした場合には、広告用看板または自動車の内外装や家電の化粧鋼板等、環境変化の大きな場所で使用される粘着剤、および、風圧、接触等への耐性が求められる分野で用いられる粘着剤として使用できる。前記分野はこれまで接着剤が使用されてきた分野であり、外力に対する追従性、貼りなおしが求められ、特に強固に接着した後に、リサイクルの観点から糊残りせずに剥離することが求められる。したがって、本発明の強粘着型であっても再剥離性に優れる粘着剤は有効である。

#### 【 0054 】

また、本発明の粘着剤は、プラスチックフィルム、プラスチックシート、ポリウレタン、紙、ポリウレタン発泡体等である被着体に塗工され、テープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等に好適に使用できる。

#### 【 0055 】

本発明の粘着剤は、ウレタン樹脂がゲル化していないため、粘度を下げるために固形分濃度を下げなくてもよい。したがって、本発明の粘着剤によれば、厚塗りでき、しかも表面平滑性の高い塗膜を得ることができ、ウレタン特有のクッション性を付与することができる。また、アクリル系粘着剤において特に低、微粘着時に発生しやすいジッピング性を改良することが可能である。

#### 【 実施例 】

#### 【 0056 】

以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

以下の実施例および比較例においてポリオールとして以下のものを用いた。

ポリオール ( P 1 ) : 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  $56.1\text{ mg KOH} / \text{g}$  のポリオキシプロピレンジオール。

ポリオール ( P 2 ) : 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

10

20

30

40

50

レンオキシドを反応させて製造した、水酸基価 112 mg KOH / g のポリオキシプロピレンジオール。

# 【0057】

(実施例1：ウレタン樹脂系粘着剤の製造)

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口フラスコにポリオール(P1)の177 g、2,4-TDI(日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートT-100)の23 g、ウレタン化触媒としてDBTDLを、ポリオール(P1)、2,4-トリレンジイソシアネートおよびグリセリン(以下GNと略す)3成分の合計量に対して25 ppmに相当する量を仕込んだ。ついで、100℃まで徐々に昇温し、プレポリマー生成反応を4時間行ってイソシアネート基末端プレポリマーを得た。その後、60℃

まで冷却し、酢酸エチルの115.3 g、MEKの115.3 gを添加した後、鎖延長剤としてGNを3.8 g添加して反応させた。60℃で反応を続け、NCO%が0.02%以下になった時点で末端停止剤であるモノイソプロパノールアミン(MIPA)の0.7 gを添加して反応を終了した。得られたポリウレタン溶液Aは無色透明で固形分が47質量%であった。

また、該ポリウレタン溶液の粘度を25℃でB型粘度計により測定したところ、500 mPa・s / 25℃であり、ポリウレタン溶液中の樹脂の数平均分子量を、ゲルパーミエーショングラフィー法(GPC法)によりポリスチレン換算で測定したところ、8600であった。

ついで、得られたポリウレタン溶液Aの100 gに対し、架橋剤(第2のポリイソシアネート化合物)として、コロネートL(日本ポリウレタン工業社製、トリメチロールプロパンアダクト型TDI、イソシアネート基含有量; 13.5質量%、固形分; 75質量%)を1.2 g添加し、毎分40回転で1分間、攪拌混合して、ウレタン樹脂系粘着剤A<sub>p</sub>を得た。

# 【0058】

(実施例2)

ポリオール(P1)、2,4-TDI、MEK、酢酸エチルの量を表1に示すように変更し、ウレタン化触媒を用いず、鎖延長剤として、以下の製造法により得た化合物(M1、ジエタノールアミンのプロピレンオキシド1モル付加物(DEA-PO))を9.79 g用いたこと以外は実施例1と同様にして、ポリウレタン溶液Bを得た。また、得られたポリウレタン溶液Bの100 gに対し、コロネートLの1.5 gを添加して、ウレタン樹脂系粘着剤B<sub>p</sub>を得た。

<化合物(M1)の製造法>

容量5リットルの高圧用オートクレーブである反応容器内に、ジエタノールアミンの1050 g(10モル)を仕込み、窒素気流下で110℃まで昇温した。次に、プロピレンオキシドの580 g(10モル)を反応容器内に1時間かけて投入し、110℃でさらに2時間反応させた。そして、プロピレンオキシドが反応容器に残存しないことを、反応容器内圧の低下が止まったことによって確認した後、反応容器から生成物を抜き出した。得られた生成物の全アミン価と3級アミン価を測定したところ、共に344 mg KOH / gであり、NH基が残っていないことを確認した。また、水酸基価は1033 mg KOH / gであることからジエタノールモノプロパノールアミンであることを確認した。また、これをトリフルオロ酢酸処理した後、プロトン-NMRにて1級水酸基に相当するピーク(5.3 ppm付近)と2級水酸基に相当するピーク(4.6 ppm付近)のピーク面積を定量することより、1級水酸基と2級水酸基が約2:1の割合で存在することを確認した。これらのことから、生成物は、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-ヒドロキシプロピル)アミン{HO-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>}であることを確認した。該化合物は、化学式(1)においてR<sup>1</sup>が水素原子、R<sup>2</sup>がメチル基の化合物である。

# 【0059】

(実施例3~8)

表 1 に示す配合で、その他の条件は実施例 1 と同様にしてポリウレタン溶液 C ~ H を得た。各ポリウレタン溶液に、表 1 に示す架橋剤（第 2 のポリイソシアネート化合物）をそれぞれ添加して、ウレタン樹脂系粘着剤 C<sub>p</sub> ~ H<sub>p</sub> を得た。実施例 3 ~ 6 および 8 では、鎖延長剤としてジエタノールアミンの 1 P O 付加物である化合物（M 1）を用い、実施例 7 では実施例 1 と同様にグリセリンを用いた。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

|                      | 実施例            |                |                |                |                |                |                |                |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                      | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              | 6              | 7              | 8              |
| ポリオール(g)             |                |                |                |                |                |                |                |                |
| ポリオール(P1)            | 177            | 221.2          | 710.3          |                |                | 257.2          |                |                |
| ポリオール(P2)            |                |                |                | 150.1          | 150.1          |                | 199.7          | 1318.9         |
| イソシアネート(g)           |                |                |                |                |                |                |                |                |
| IPDI                 |                |                |                |                |                | 42.8           |                | 431.1          |
| HDI                  |                |                | 89.75          | 49.9           | 49.9           |                | 50.3           |                |
| TDI                  | 23             | 28.8           |                |                |                |                |                |                |
| プレポリマー反応の触媒量(ppm)    | 25             |                |                |                |                |                | 25             | 25             |
| 鎖延長剤(g)              |                |                |                |                |                |                |                |                |
| グリセリン                | 3.8            |                |                |                |                |                | 9.5            |                |
| M1(DEA-PO)           |                | 9.79           | 29.4           | 13.2           | 13.2           | 11.4           |                | 101            |
| M2(MXDA-PO)          |                |                |                |                |                |                |                |                |
| M3(N2HEEDA)          |                |                |                |                |                |                |                |                |
| アクリル含有鎖延長剤           |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 停止剤(g)               |                |                |                |                |                |                |                |                |
| MIPA                 | 0.7            | 0.6            |                |                |                |                |                | 4.05           |
| AMP                  |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 溶剤(g)                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| メチルエチルケトン            | 115.3          | 130.2          | 449.3          | 106.6          | 106.6          | 108.6          | 148.1          |                |
| 酢酸エチル                | 115.3          | 130.2          | 449.3          | 106.6          | 106.6          | 108.6          | 148.1          | 1018.9         |
| トルエン                 |                |                |                |                |                |                |                | 1018.9         |
| 固形分(質量%)             | 47             | 50             | 48             | 50             | 50             | 58             | 49             | 48             |
| 粘度(mPa・s/25℃)        | 5000           | 5000           | 4400           | 5100           | 5100           | 4900           | 3700           | 5000           |
| 数平均分子量               | 86000          | 40000          | 57000          | 87000          | 87000          | 52000          | 47500          | 30000          |
| ポリウレタン溶液             | A              | B              | C              | D              | E              | F              | G              | H              |
| 架橋剤(g)               |                |                |                |                |                |                |                |                |
| デュラネート P301-75E      |                |                | 1.2            | 1.1            | 3.5            | 1.9            | 1.4            | 2.1            |
| コロネートL               | 1.2            | 1.5            |                |                |                |                |                |                |
| 架橋反応の触媒量(ppm)        | —              | —              | —              | —              | —              | —              | —              | —              |
| NCO のモル数/OH のモル数比(%) | 30             | 30             | 30             | 20             | 50             | 40             | 30             | 40             |
| ウレタン樹脂系粘着剤           | A <sub>p</sub> | B <sub>p</sub> | C <sub>p</sub> | D <sub>p</sub> | E <sub>p</sub> | F <sub>p</sub> | G <sub>p</sub> | H <sub>p</sub> |

【 0 0 6 1 】

( 比較例 1 )

比較例 1 では、表 2 に示す配合で、鎖延長剤として、以下の製造法により得たアクリル

含有鎖延長剤を用い、その他は表 1 に示す配合にしてポリウレタン溶液 a を得た。また、得られたポリウレタン溶液 a の 100 g に対し、デュラネート P 301 - 75 E の 1.0 g を添加して、架橋反応触媒に DBTDL をポリウレタン溶液 a に対して 500 ppm 添加しウレタン樹脂系粘着剤 a<sub>p</sub> を得た。

< アクリル含有鎖延長剤の製造法 >

イソホロンジアミンの 2.58 g、ブチルアクリレートの 1.94 g および 4 - ヒドロキシブチルアクリレートの 2.19 g をマイケル付加反応させて得た。

【 0062 】

( 比較例 2 , 3 )

比較例 2 , 3 では、鎖延長剤として、N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) メタキシリレンジアミン ( M X D A - P O 、 1 級アミノ基、2 級アミノ基および 2 級水酸基を有する化合物、化合物 ( M 2 ) ) を用い、その他は表 2 に示す配合にしてポリウレタン溶液 b , c を得た。得られたポリウレタン溶液 b の 100 g に対し、コロネート L の 0.8 g を添加して、ウレタン樹脂系粘着剤 b<sub>p</sub> を得た。また、得られたポリウレタン溶液 c の 100 g に対し、コロネート L の 0.4 g を添加して、ウレタン樹脂系粘着剤 c<sub>p</sub> を得た。

【 0063 】

( 比較例 4 )

比較例 4 では、鎖延長剤として、N - 2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン ( N 2 H E E D A 、 1 級アミノ基、2 級アミノ基および 1 級水酸基を有する化合物、化合物 ( M 3 ) ) を用い、その他は表 2 に示す配合にしてポリウレタン溶液 d を得た。得られたポリウレタン溶液 d の 100 g に対し、デュラネート P 301 - 75 E の 0.7 g を添加して、ウレタン樹脂系粘着剤 d<sub>p</sub> を得た。

【 0064 】

( 比較例 5 )

比較例 5 では、鎖延長剤として比較例 2 , 3 と同様に、N - ( 2 - ヒドロキシプロピル ) メタキシリレンジアミン ( M 2 ) を用い、その他は表 2 に示す配合にしてポリウレタン溶液を得ようとしたところ、ゲル化した。

【 0065 】

10

20

【表 2】

|                          | 比較例            |                |                |                |       |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
|                          | 1              | 2              | 3              | 4              | 5     |
| ポリオール(g)                 |                |                |                |                |       |
| ポリオール(P1)                | 107            | 206.1          | 206.1          | 284            |       |
| ポリオール(P2)                |                |                |                |                | 159.8 |
| イソシアネート(g)               |                |                |                |                |       |
| IPDI                     | 17.9           |                |                |                |       |
| HDI                      |                |                |                | 35.8           | 40.2  |
| TDI                      |                | 34.57          | 34.57          |                |       |
| プレポリマー反応の<br>触媒量(ppm)    |                |                |                |                |       |
| 鎖延長剤(g)                  |                |                |                |                |       |
| グリセリン                    |                |                |                |                |       |
| M1(DEA-PO)               |                |                |                |                |       |
| M2(MXDA-PO)              |                | 12.25          | 12.25          |                | 14.8  |
| M3(N2HEEDA)              |                |                |                | 5              |       |
| アクリル含有鎖延長剤               | 6.71           |                |                |                |       |
| 停止剤(g)                   |                |                |                |                |       |
| MIPA                     |                |                |                |                |       |
| AMP                      | 1.7            |                |                |                |       |
| 溶剤(g)                    |                |                |                |                |       |
| メチルエチルケトン                | 47.7           | 197.8          | 197.8          | 315.2          | 66.7  |
| 酢酸エチル                    | 47.7           | 197.8          | 197.8          | 320.1          | 66.7  |
| トルエン                     | 37.9           |                |                | 80             |       |
| 固形分(質量%)                 | 40             | 39             | 39             | 34             | ゲル化   |
| 粘度(mPa・s/25°C)           | 5000           | 4000           | 4000           | 1700           | —     |
| 数平均分子量                   | 25000          | 55000          | 55000          | 126000         |       |
| ポリウレタン溶液                 | a              | b              | c              | d              |       |
| 架橋剤(g)                   |                |                |                |                |       |
| デュラネート<br>P301-75E       | 1.0            |                |                | 0.7            |       |
| コロネートL                   |                | 0.8            | 0.4            |                |       |
| 架橋反応の<br>触媒量(ppm)        | 500            | —              | —              | —              |       |
| NCO のモル数/OH の<br>モル数比(%) | 20             | 40             | 20             | 20             |       |
| ウレタン樹脂系<br>粘着剤           | A <sub>p</sub> | B <sub>p</sub> | C <sub>p</sub> | D <sub>p</sub> |       |

## 【0066】

鎖延長剤としてグリセリンを用いて得た実施例 1, 7 のポリウレタン溶液 A, G、鎖延長剤としてジエタノールアミンの 1 PO 付加物 (M1) を用いて得た実施例 2 ~ 6 および 8 のウレタン溶液 B ~ F および H は、特定のウレタン樹脂の分子量を容易に制御できたため、粘度が低かった。

一方、アクリル含有鎖延長剤を使用した比較例 1 では、アクリル化合物が残っていたため、剥離状態および皮膚刺激性に問題があった。

また、アミノ基を有する鎖延長剤を用いて得た比較例 2 ~ 4 のポリウレタン溶液 b ~ d

は、粘度が高いため、実施例 1 ～ 8 のポリウレタン溶液と同様の条件で取り扱うためには固形分濃度を下げる必要があった。これにより、鎖延長剤として、アミノ基を有する化合物を用いた場合には、ウレタン樹脂の分子量制御が難しく、高粘度になることがわかった。

# 【 0 0 6 7 】

( 物性評価 )

ウレタン樹脂系粘着剤  $A_p \sim H_p$  および  $a_p \sim d_p$  をそれぞれ厚み  $50 \mu m$  の PET フィルム上に、乾燥後の膜厚が  $25 \mu m$  になるように塗工し、循環式オープンにおいて 100 で 2 分乾燥して、粘着シートを得た。そして、23 で一週間養生した後、23 かつ相対湿度 65 % で 2 時間放置し、下記の物性を測定した。評価結果を表 3 , 4 に示す。

10

# 【 0 0 6 8 】

[ 粘着力 ] : 粘着シートを厚さ  $1.5 mm$  のステンレス鋼板 ( SUS304 ( JIS ) ) に室温にて貼着し、2 kg のゴムロールで圧着し 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  $300 mm / 分$  ) を測定した。

# 【 0 0 6 9 】

[ ボールタック ] : JIS Z 0237 に規定するボールタック法にて 23 かつ相対湿度 65 % の条件下で測定した。

# 【 0 0 7 0 】

[ 保持力 ] : 厚さ  $1.5 mm$  のステンレス鋼板 ( SUS304 ( JIS ) ) の一端に、粘着シートの  $25 mm \times 25 mm$  の面積が接触するように貼合わせ、ロールで圧着した。ついで、ステンレス板の他端を吊り下げて、粘着シートがステンレス板にぶら下がるように配置し、40 中に 20 分間放置した。その後、粘着シートに 1 kg の荷重をかけて、落下するまでの秒数または 60 分後のずれを測定した。60 分後にずれがないものを ○ ( 良 ) 、落下したものを × ( 不良 ) として評価した。

20

# 【 0 0 7 1 】

[ 再剥離性 ] : 粘着シートをステンレス鋼板 ( SUS304 ( JIS ) ) に貼着した後、40 かつ相対湿度 65 % の条件下に放置し、23 かつ相対湿度 65 % に冷却した後、剥離し、糊残り性を目視評価した。目視評価では、ステンレス鋼板への糊移行が全くないものを ○ ( 良 ) 、部分的にあるものを ( やや良 ) 、完全に移行しているものを × ( 不良 ) として評価した。また、剥離後、ステンレス板に糊が残った場合には、貼着面積に対する糊残りの割合を式 ( 1 ) で計算し評価した。

30

糊残り率 ( % ) = ( ステンレス鋼板へ移行した粘着剤の面積 / 粘着シートを貼り付けた面積 )  $\times 100$  ……式 ( 1 )

# 【 0 0 7 2 】

[ 剥離状態 ] : 手剥離においてスムーズに剥離したものを ○ ( 良 ) 、ジップینگが若干生じたものを ( やや良 ) 、ジップینگが激しく生じたものを × ( 不良 ) として評価した。

# 【 0 0 7 3 】

[ 皮膚刺激性 ] : アクリルモノマー、アクリル樹脂等を全く使用していないものを ○ ( 良 ) 、僅かでも使用してあるものを × ( 不良 ) として評価した。

40

# 【 0 0 7 4 】

【表 3】

|                | 実施例            |                |                |                |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                | 1              | 2              | 3              | 4              | 5              | 6              | 7              | 8              |
| ウレタン樹脂系<br>粘着剤 | A <sub>p</sub> | B <sub>p</sub> | C <sub>p</sub> | D <sub>p</sub> | E <sub>p</sub> | F <sub>p</sub> | G <sub>p</sub> | H <sub>p</sub> |
| 粘着力(N/25mm)    | 22             | 17             | 16             | 13             | 8              | 14             | 20             | 11             |
| ボールタック         | 10             | 10             | 10             | 11             | 9              | 12             | 10             | 13             |
| 保持力            | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              |
| 再剥離性           |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 目視評価           | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              |
| 糊残り率%          | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| 剥離状態           | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              |
| 皮膚刺激性          | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              | ○              |

10

【 0 0 7 5 】

【表 4】

|                | 比較例            |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                | 1              | 2              | 3              | 4              |
| ウレタン樹脂系<br>粘着剤 | a <sub>p</sub> | b <sub>p</sub> | c <sub>p</sub> | d <sub>p</sub> |
| 粘着力(N/25mm)    | 7              | 13             | 24             | 12             |
| ボールタック         | 5              | 10             | 11             | 10             |
| 保持力            | ○              | ×              | ×              | ○              |
| 再剥離性           |                |                |                |                |
| 目視評価           | ○              | ×              | ×              | ○              |
| 糊残り率%          | 0              | 50             | 90             | 0              |
| 剥離状態           | ×              | ○              | ○              | ○              |
| 皮膚刺激性          | ×              | ○              | ○              | ○              |

20

30

【 0 0 7 6 】

表 3 に示されるように、実施例 1 ～ 7 の粘着剤のうち、実施例 1 ～ 3 , 7 の粘着剤は強粘着領域の粘着性を示し、実施例 4 、 6 、 8 の粘着剤は中粘着領域の粘着性を示し、実施例 5 の粘着剤は低粘着領域の粘着性を示した。

また、実施例 1 ～ 8 の粘着剤は、再剥離性に優れ、剥離状態が良好であり、しかも皮膚刺激性も低かった。さらに、実施例 3 ～ 8 の粘着剤は、ポリイソシアネート化合物として H D I もしくは I P D I を用いているため黄変が防止されており、光学用途に適している。

40

一方、表 4 に示すように、鎖延長剤としてアクリル含有鎖延長剤を用いた比較例 1 は剥離状態が良好でなく、皮膚刺激性が高かった。

またアミノ基を 2 つ以上もつ鎖延長剤を用いた比較例 2 , 3 の粘着剤は、再剥離性を発揮せず、保持力も低かった。

【 0 0 7 7 】

( 施工性評価 )

以下の実施例 9 ～ 1 1 および比較例 6 ～ 9 について施工性を評価した。評価を表 5 に示す。

【 0 0 7 8 】

50

〔平滑性評価〕：塗布厚 1.75 MIL (1 MIL = 25 μm) のブレード型塗工機を用い、粘着剤を PET フィルムに塗工し、溶媒乾燥後、樹脂表面の平滑性を目視で評価した。粘着剤表面が平滑なものを○(良)、スジが入ったり波打って塗面が不均一なものを×(不良)とした。

【0079】

〔厚塗り性〕：塗布厚 2.5 MIL のブレード型塗工機を用い、粘着剤を PET フィルムに塗工し、1 MIL あたりの塗布厚を測定した。1 MIL あたりの塗布厚が 10 μm 以上のものを○(良)、10 μm より小さいものを×(不良)とした。

【0080】

(実施例 9 ~ 11)

実施例 9 では粘着剤 A<sub>p</sub> を、実施例 10 では粘着剤 B<sub>p</sub> を、実施例 11 では粘着剤 H<sub>p</sub> を用いた。

(比較例 6)

粘着剤 b<sub>p</sub> をそのまま用いた。

(比較例 7)

ポリウレタン溶液 b に酢酸エチル / MEK (質量比) 1 / 1 の混合溶液を混合して、固形分が 50 質量% になるように調整したポリウレタン溶液 b' をポリウレタン溶液 A の代わりに用い、実施例 1 と同様に架橋剤で架橋して得た粘着剤 b<sub>p</sub>' を用いた。

(比較例 8)

比較例 7 と同様にポリウレタン溶液 d の固形分を 50 質量% に調整したポリウレタン溶液 d' をポリウレタン溶液 A の代わりに用い、実施例 1 と同様に架橋剤で架橋して得た粘着剤 d<sub>p</sub>' を用いた。

(比較例 9)

ポリウレタン溶液 d に酢酸エチル / MEK (質量比) 1 / 1 の混合溶液を混合して、粘度が 3800 ~ 5000 mPa·s になるように調整したポリウレタン溶液 d'' をポリウレタン溶液 A の代わりに用い、実施例 1 と同様に架橋剤で架橋して得た粘着剤 d<sub>p</sub>'' を用いた。

【0081】

【表 5】

|           | 実施例            |                |                | 比較例            |                  |                  |                   |
|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------|
|           | 9              | 10             | 11             | 6              | 7                | 8                | 9                 |
| ポリウレタン溶液  | A              | B              | H              | b              | b'               | d'               | d''               |
| 固形分(%)    | 47             | 50             | 48             | 39             | 50               | 50               | 38                |
| 粘度(mPa·s) | 5000           | 5000           | 5000           | 4000           | 12500            | 27000            | 4000              |
| 粘着剤       | A <sub>p</sub> | B <sub>p</sub> | H <sub>p</sub> | b <sub>p</sub> | b <sub>p</sub> ' | d <sub>p</sub> ' | d <sub>p</sub> '' |
| 施工性       |                |                |                |                |                  |                  |                   |
| 平滑性       | ○              | ○              | ○              | ○              | ×                | ×                | ○                 |
| 厚塗り性      | ○              | ○              | ○              | ×              | ○                | ○                | ×                 |
| μm/MIL    | 11.8           | 12.5           | 12.0           | 9.8            | 12.5             | 12.5             | 9.5               |

【0082】

表 5 に示されるように、実施例 9 ~ 11 では、固形分を高くして厚塗りでき、また、平滑性に優れていた。

これに対し、比較例 7 および 8 では、塗工の際、施工性においてスジを引く欠点が見られ、平滑性が低かった。また、塗工性の点から粘度を 4000 mPa·s にした比較例 6 と 9 では、厚塗り性が低かった。

**【産業上の利用可能性】****【0083】**

本発明のウレタン樹脂系粘着剤は、電子分野、医療分野やスポーツ分野、建築分野等の各分野で用いられる保護フィルム、粘着テープ、粘着ラベル、粘着シール、滑り止めシート、両面粘着テープ等に適用できる。

また、本発明では、ポリイソシアネート化合物として無黄変イソシアネートを用いることにより、無色透明で中粘着領域のウレタン樹脂系粘着剤を製造できる。無色透明で中粘着領域のウレタン樹脂系粘着剤は、ディスプレイ用の偏光フィルム・保護フィルム貼りつけ用途等に適用できる。

なお、2006年2月10日に出願された日本特許出願2006-33907号の明細書、特許請求の範囲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。

10

**【0084】**

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 下間 仁  
日本国茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内
- (72)発明者 佐藤 寿  
日本国茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内
- (72)発明者 安達 泰仁  
日本国茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 2 1 5 7 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 18/48

C09J 175/04

C09J 175/08