(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
2023年6月8日(08.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/100501 A1

(51) 国際特許分類:
A61L 15/58 (2006.01)
A61K 9/70 (2006.01)
A61K 47/32 (2006.01)
A61K 47/34 (2017.01)
A61L 15/24 (2006.01)
A61L 15/26 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)
C09J 133/04 (2006.01)
C09J 171/00 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/038428

(22) 国際出願日： 2022年10月14日(14.10.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-194398 2021年11月30日(30.11.2021) JP

(71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 (**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(**TOYOCHEM CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柏村 岳 (**KASHIWAMURA Gaku**); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 龍 (**SATO Ryu**); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和，外 (**MIYOSHI Hidekazu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２番８号虎ノ門琴平タワー 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て：
— 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/100501 A1

(54) **Title:** ADHESIVE FOR SKIN AFFIXATION AND ADHESIVE TAPE FOR SKIN AFFIXATION

(54) 発明の名称： 皮膚貼付用粘着剤及び皮膚貼付用粘着テープ

(57) **Abstract:** One embodiment pertains to an adhesive for skin affixation containing (A) a polymer having a reactive functional group, (B) a urethane compound in which the mass average molecular weight is 1,500-40,000, and (C) a curing agent, the urethane compound (B) content being 0.05-20 mass parts relative to 100 mass parts of the polymer (A).

(57) 要約：一実施形態は、反応性官能基を有するポリマー（Ａ）と、質量平均分子量が１，５００～４０，０００であるウレタン化合物（Ｂ）と、硬化剤（Ｃ）とを含有し、前記ウレタン化合物（Ｂ）の含有量が、前記ポリマー（Ａ）１００質量部に対して０．０５～２０質量部である、皮膚貼付用粘着剤に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 皮膚貼付用粘着剤及び皮膚貼付用粘着テープ

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、皮膚貼付用粘着剤、皮膚貼付用粘着剤の硬化物、及び皮膚貼付用粘着テープに関する。

背景技術

[0002] 皮膚貼付用粘着テープは、絆創膏、サージカルテープ等の医療用テープ；パップ剤、プラスター剤等の貼付医薬品；化粧品分野におけるアイメイク用、かつらのずれ防止用、特殊メイクにおけるしわの作成用等のテープとして広く用いられている（例えば、特許文献１）。また、低周波治療、脳波又は心電図の測定等では電極を皮膚に取り付けることがあり、この場合にも皮膚貼付用粘着テープが用いられる。

[0003] 皮膚貼付用粘着テープは、用途によっては一週間以上の長期間にわたって貼付される場合もある。その場合、経時で粘着剤に吸収される皮脂、汗等の影響で、基材と粘着剤との密着性が低下し、剥離時に糊残りが生じるケースがあった。また、近年、テープ剥離時の角質剥離を抑えるために粘着力を下げた粘着剤が活発に開発されており、そのような粘着剤の場合では元々基材と粘着剤との密着性が低く、同様に剥離時の糊残りが問題であった。基材と粘着剤との密着性を改善するためには、基材へのプライマー処理、コロナ処理、熱ラミネート加工等の専用の設備を使用する煩雑な工程が必要であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１４／１４８５８２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の実施形態は、優れた密着性と透明性とを有する皮膚貼付用粘着テ

ープを得ることができる皮膚貼付用粘着剤及び硬化物を提供することを課題とする。また、本発明の他の実施形態は、優れた密着性と透明性とを有する皮膚貼付用粘着テープを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の実施形態の例を以下に挙げる。本発明は以下の実施形態に限定されない。

一実施形態は、反応性官能基を有するポリマー（Ａ）と、質量平均分子量が１，５００～４０，０００であるウレタン化合物（Ｂ）と、硬化剤（Ｃ）とを含有し、前記ウレタン化合物（Ｂ）の含有量が、前記ポリマー（Ａ）１００質量部に対して０．０５～２０質量部である、皮膚貼付用粘着剤に関する。

他の一実施形態は、上記皮膚貼付用粘着剤を硬化させて得られる、硬化物に関する。

他の一実施形態は、基材と、上記硬化物を含む粘着層とを有する、皮膚貼付用粘着テープに関する。

発明の効果

[0007] 本発明の実施形態によれば、優れた密着性と透明性とを有する皮膚貼付用粘着テープを得ることができる皮膚貼付用粘着剤及び硬化物を提供することができる。また、本発明の他の実施形態によれば、優れた密着性と透明性とを有する皮膚貼付用粘着テープを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の実施形態について説明する。本発明は以下の実施形態に限定されない。以下の実施形態は、単独で又は組み合わせて実施することが可能である。以下で説明する複数の実施形態の組み合わせも本発明に含まれる。

[0009] ＜皮膚貼付用粘着剤＞

本発明の実施形態である皮膚貼付用粘着剤は、反応性官能基を有するポリマー（Ａ）（本明細書において、単に「ポリマー（Ａ）」という場合がある。）と、質量平均分子量が１，５００～４０，０００であるウレタン化合物

（Ｂ）（本明細書において、単に「ウレタン化合物（Ｂ）」という場合がある。）と、硬化剤（Ｃ）とを含有する。ウレタン化合物（Ｂ）の含有量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して０．０５～２０質量部である。

[0010] ［反応性官能基を有するポリマー（Ａ）］

ポリマー（Ａ）は、分子内に少なくとも１種の反応性官能基を有する。反応性官能基の例として、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミド基（アミド結合を含む基）、エポキシ基、アミノ基等が挙げられる。反応性官能基は、好ましくは、ヒドロキシル基及びカルボキシル基からなる群から選択される少なくとも１種を含む。

[0011] ポリマー（Ａ）の例として、反応性官能基を有する、アクリル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、ポリエーテル等が挙げられる。ポリマー（Ａ）は、反応性官能基を有するアクリル系ポリマー、反応性官能基を有するウレタン系ポリマー、及び反応性官能基を有するポリエーテルからなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、カルボキシル基含有アクリル系ポリマー、ヒドロキシル基含有アクリル系ポリマー、ヒドロキシル基含有ウレタン系ポリマー、及びポリエーテルポリオールからなる群から選択される少なくとも１種を含むことがより好ましい。ポリマー（Ａ）は、単独又は２種以上を使用できる。

[0012] （反応性官能基を有するアクリル系ポリマー）

反応性官能基を有するアクリル系ポリマー（本明細書において、「反応性官能基含有アクリル系ポリマー」という場合がある。）は、（メタ）アクリル酸エステルと、反応性官能基含有モノマー（ｂ）とを含有するモノマー成分の共重合体であってよく、好ましくは、アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選択される１種以上の（メタ）アクリル酸エステル（ａ）と、反応性官能基含有モノマー（ｂ）とを含有するモノマー成分の共重合体である。反応性官能基含有アクリル系ポリマーは、カルボキシル基含有アクリル系ポリマー及びヒドロキシル基含有アクリル系ポリマーからなる群から選択される

少なくとも１種を含むことが好ましく、カルボキシル基含有アクリル系ポリマーを含むことがより好ましい。反応性官能基含有アクリル系ポリマーは、単独又は２種以上を使用できる。

[0013] （メタ）アクリル酸エステル（ａ）は、反応性官能基含有アクリル系ポリマーの粘着力及び凝集力を向上させることができる。（メタ）アクリル酸エステル（ａ）が炭素数８～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含む場合、粘着力が更に向上する。（メタ）アクリル酸エステル（ａ）が脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルを含む場合、凝集力が更に向上する。（メタ）アクリル酸エステル（ａ）は、単独又は２種以上を使用できる。

[0014] （メタ）アクリル酸エステル（ａ）の含有量は、モノマー成分１００質量％中に７０～９９．７質量％であることが好ましく、８０～９９．５質量％であることがより好ましく、８８～９９質量％であることが更に好ましく、９２～９８質量％であることが特に好ましい。７０～９９．７質量％であると粘着力と透明性の両立がより容易になる。

[0015] 炭素数８～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルと脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとを併用すると粘着力がより向上する場合がある。併用する場合、炭素数８～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルと脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとの質量比は、粘着力と凝集力のバランスより１００／０～５０／５０が好ましく、１００／０～６５／３５がより好ましい。

[0016] 炭素数８～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルは、粘着力と透明性を高いレベルで両立できる。

[0017] 脂環構造を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルは、粘着力と透明性をより高いレベルで両立できる。

[0018] 反応性官能基含有モノマー（ｂ）は、硬化剤との架橋反応の架橋点として機能し得る。反応性官能基含有モノマー（ｂ）の含有量は、モノマー成分１００質量％中に０．３～３０質量％であることが好ましく、０．５～２０質量％であることがより好ましく、１～１２質量％であることが更に好ましく、２～８質量％であることが特に好ましい。０．３～３０質量％であると、所望の架橋密度が得やすく、粘着力と凝集力を調整しやすい。

[0019] 反応性官能基含有モノマー（ｂ）としては、例えば、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、アミド基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、及びアミノ基含有モノマーが挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基含有モノマー、ヒドロキシル基含有モノマー、及びアミド基含有モノマーが好ましく、カルボキシル基含有モノマー及びヒドロキシル基含有モノマーがより好ましく、カルボキシル基含有モノマーが更に好ましい。反応性官能基含有モノマー（ｂ）は、単独又は２種以上を使用できる。

[0020] カルボキシル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリル酸エステル、ｐ－カルボキシベンジルアクリル酸エステル、エチレンオキサイド変性（エチレンオキサイド付加モル数が２～１８）フタル酸アクリル酸エステル、コハク酸モノヒドロキシエチルアクリル酸エステル、アクリル酸β－カルボキシエチル、イタコン酸等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸が好ましい。

[0021] カルボキシル基含有モノマーの含有量は、モノマー成分１００質量％中に０．１～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％がより好ましい。カルボキシル基含有モノマーを適量使用することで粘着力と凝集力をより高度に両立できる。

[0022] ヒドロキシル基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸８－ヒドロキシオクチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリル酸エステル等のグリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル；カプロラクトン変性（メタ）アクリル酸エステル；Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等のＮ－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルが好ましい。

[0023] ヒドロキシル基含有モノマーの含有量は、モノマー成分１００質量％中に０．０１～７質量％であることが好ましく、０．０５～５質量％がより好ましい。ヒドロキシル基含有モノマーを適量使用することで粘着力と凝集力をより高度に両立できる。

[0024] アミド基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－(ブトキシメチル)アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド系化合物などの複素環含有化合物が挙げられる。

[0025] アミド基含有モノマーの含有量は、モノマー成分１００質量％中に０．１～１０質量％であることが好ましく、１～８質量％がより好ましい。アミド基含有モノマーを適量使用することで粘着力と凝集力をより高度に両立できる。

[0026] エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸メチルグリシジル、及び（メタ）アクリル酸３，４

－エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。

[0027] エポキシ基含有モノマーの含有量は、モノマー成分１００質量％中、０．１～１質量部であることが好ましい。

[0028] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸モノメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸モノエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸モノメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸モノエチルアミノプロピル等の（メタ）アクリル酸モノアルキルアミノエステルなどが挙げられる。

[0029] アミノ基含有モノマーの含有量は、モノマー成分１００質量％中、０．１～１質量部であることが好ましい。

[0030] モノマー成分は、（メタ）アクリル酸エステル（ａ）及び反応性官能基含有モノマー（ｂ）以外に、その他モノマーを含有してよい。その他モノマーは、粘着剤の粘着力及び凝集力を損なわないモノマーであればよい。その他モノマーとしては、例えば、炭素数１～７又は１３以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー、芳香環含有モノマー、アルコキシ（ポリ）アルキレンオキサイド含有モノマー、及びその他ビニルモノマー等が挙げられる。

[0031] 反応性官能基含有アクリル系ポリマーは、溶液重合、塊状重合、乳化重合等のラジカル重合で合成できる。これらの中でも、溶液重合は、反応性官能基含有アクリル系ポリマーの質量平均分子量の調整が容易である点から好ましい。ラジカル重合は、重合開始剤を使用することが好ましい。重合開始剤は、アゾ系化合物及び有機過酸化物が一般的である。

[0032] 反応性官能基含有アクリル系ポリマーの質量平均分子量（以下、Ｍｗともいう）は、４０万～１５０万が好ましく、５０万～１４０万がより好ましく、６０万～１３０万が更に好ましい。Ｍｗを４０万～１５０万の範囲内にすると粘着物性と塗工性の両立がより容易になる。なお、本明細書において、Ｍｗは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定したポリスチレン換算の値である。具体的には、Ｍｗは、実施例に記載の方法により測定で

きる。

[0033]（反応性官能基を有するウレタン系ポリマー）

反応性官能基を有するウレタン系ポリマー（本明細書において、「反応性官能基含有ウレタン系ポリマー」という場合がある。）は、例えば、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有する成分を反応させて得られるポリウレタン、又は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有する成分をイソシアネート基過剰で反応させて得られるウレタンプレポリマーと、アミン成分とを、ウレア反応させて得られるポリウレタンウレア等であってよい。前者のポリウレタンは、各成分の種類及び量に応じて、反応性官能基としてイソシアネート基及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも１種を有する。後者のポリウレタンウレアは、各成分の種類及び量に応じて、反応性官能基としてイソシアネート基、アミノ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも１種を有する。反応性官能基含有ウレタン系ポリマーは、単独又は２種以上を使用できる。

[0034] 反応性官能基含有ウレタン系ポリマーの質量平均分子量は、例えば、１．０万～５０万、２．５万～５０万、又は３．０万～３０万であってよい。特に優れた初期硬化性及び粘着性を得る観点から、４．５万～５０万が好ましく、５．５万～３０万が更に好ましい。

[0035] 皮膚貼付用粘着剤中のポリマー（Ａ）の含有量は、皮膚貼付用粘着剤の質量を基準として、好ましくは４０～９９．９質量%、より好ましくは６０～９９．９質量%である。ポリマー（Ａ）の含有量が前記範囲内である場合、粘着剤がより優れた粘着力及び凝集力を発現することができる。

[0036]（ポリウレタン）

ポリウレタンは、例えば、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有する成分を反応させて得ることができる。得られるポリウレタンは、反応性官能基としてイソシアネート基及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも１種を有する。ポリウレタンは、反応性官能基としてヒドロキシル基を有することが好ましい。ポリウレタンは、例えば、ポリエーテ

ルポリオール（ａ１）を含有するポリオール成分（ａ）と、ポリイソシアネート成分（ｂ）とを含有する成分を反応させて得られるポリウレタンポリオールであってよい。ポリイソシアネート成分（ｂ）は、少なくともジイソシアネートを含むことが好ましい。

[0037] ポリウレタンポリオールの水酸基価は、好ましくは２．０～４５ｍｇＫＯＨ／ｇであり、３．０～４０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。水酸基価が２．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることで、粘着剤の凝集力増加による糊残り抑制が可能となる傾向があり、また、反応点の増加によって良好な初期硬化性を発現しやすい。水酸基価が４５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることで、粘着剤が柔軟となり、角質剥離性が向上するとともに、皮膚への追従性が向上によって皮膚への接着性が良化する傾向がある。本明細書において、水酸基価は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0038] ポリウレタンポリオールの質量平均分子量は、好ましくは２．５万～３０万であり、３．０～３０万であることがより好ましく、４．５万～３０万が更に好ましく、５．５万～２０万が特に好ましい。この範囲内であることで、優れた塗工性及び初期硬化性を付与することができる。

[0039] ポリオール成分（ａ）は、ポリエーテルポリオール（ａ１）を少なくとも含有する。ポリオール成分（ａ）は、好ましくは、分子末端にヒドロキシル基を有し、かつ全ヒドロキシル基中の１級水酸基含有率が４０ｍｏｌ％以上であり、平均水酸基数が２以上であるポリエーテルポリオール（ａ１－１）を含有し、更にその他のポリオール（ａ２）を含有してよい。ポリエーテルポリオール（ａ１－１）の平均水酸基数は、３以上であることが好ましい。ポリオール成分（ａ）は、単独又は２種以上を使用できる。

[0040] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）を用いることで、１級水酸基の存在により初期硬化性に優れるとともに、通常のポリオールよりも均一に反応が起きやすいために、硬化不十分によって通常生成するオリゴマーの生成を抑制し、結果、糊残りの発生を抑制できる傾向がある。

[0041] ポリオール成分（ａ）１００質量％中に含まれるポリエーテルポリオール

（ａ１－１）の含有率は、２５～１００質量％であることが好ましく、３５～１００質量％であることが特に好ましい。この範囲内である場合、高い反応性を示すことから初期硬化性が優れ、かつ、糊残りの起きにくい粘着層の形成が可能となりやすい。

[0042] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）は特に制限はないが、以下の公知の方法で得ることができる。

［方法１］では、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン等の官能基数が２以上の活性酸素原子を有する化合物を開始剤として用いて、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の開環することで末端１級水酸基を与えるオキシラン化合物を重合させることにより得られる。この場合、末端の水酸基は全て１級水酸基となる。市販品ではポリセリンＤＣ－３０００Ｅ（日油社製）、ＰＴＭＧ１０００、ＰＴＭＧ２０００（三菱ケミカルホールディングス社製）、アデカポリエーテルＧＭ－３０（ＡＤＥＫＡ社製）、サンニックスＧＥ－８００（三洋化成工業社製）等が該当する。

[0043] ［方法２］では、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン等の官能基数が２以上の活性酸素原子を有する化合物を開始剤として用いて、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の開環することで末端１級水酸基を与えるオキシラン化合物と、プロピレンオキシド等の開環することで末端２級水酸基を与えるオキシラン化合物とをランダムに重合させることにより得られる。この場合、１級水酸基含有率は、末端１級水酸基を与えるオキシラン化合物と、末端２級水酸基を与えるオキシラン化合物の配合比によってコントロールできる。市販品ではアデカポリエーテルＰＲ－３００７、アデカポリエーテルＰＲ－５００７、アデカポリエーテルＧＲ－２５０５、アデカポリエーテルＧＲ－３３０８（ＡＤＥＫＡ社製）等が該当する。

[0044] ［方法３］では、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン等の官能基数が２以上の活

性酸素原子を有する化合物を開始剤として用いて、プロピレンオキシドを重合させた後、最後にエチレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させる方法である。この方法によって、１級水酸基含有率が４０ｍｏｌ％以上のポリプロピレングリコールを得ることができる。この場合、１級水酸基含有率は最後に付加させるエチレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等の開環することで末端１級水酸基を与えるオキシラン化合物の付加量によってコントロールすることができる。市販品ではプロノン＃２０１、プロノン＃２０２Ｂ（日油社製）、アデカポリエーテルＢＭ－３４、アデカポリエーテルＢＭ－５４、アデカポリエーテルＡＭ－３０２、アデカポリエーテルＡＭ－５０２、アデカポリエーテルＡＭ－７０２（ＡＤＥＫＡ社製）、ＰＲＥＭＩＮＯＬ７００１Ｋ、ＰＲＥＭＩＮＯＬ７０１２（旭硝子社製）、サンニックスＧＬ－６００、サンニックスＧＬ－３０００（三洋化成工業社製）等が該当する。

[0045] ［方法４］では、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、エチレンジアミン等の官能基数が２以上の活性酸素原子を有する化合物を開始剤として用いて、更に特定の触媒を用いてプロピレンオキシドをα開裂付加する方法（例えば、特開２０００－３４４８８１号公報記載の方法）で得ることができる。この方法によって、１級水酸基含有率が４０ｍｏｌ％以上のポリプロピレングリコールを得ることができる。この場合、１級水酸基含有率は使用する触媒の量、種類等によってコントロールすることができる。市販品ではプライムポールＰＸ１０００、プライムポールＦＸ２２０２、プライムポール３５５０（三洋化成工業社製）等が該当する。

[0046] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）は上記方法のうち、［方法３］及び［方法４］で得られるポリプロピレングリコールを主成分としたポリエーテルポリオールであることが好ましい。このようなポリプロピレングリコールを用いることで、柔軟性及び耐水性に優れたポリウレタンポリオールを得ることができ、より優れた皮膚接着性や低角質剥離性及び耐水性を示すことが

できる。

[0047] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）の１級水酸基含有率は４０ｍｏｌ％以上であり、好ましくは７０ｍｏｌ％以上１００ｍｏｌ％以下である。１級水酸基含有率が４０ｍｏｌ％以上であることで、初期硬化性に優れ、また、糊残りの発生を抑制することができる。１級水酸基含有率は、予め試料を前処理（エステル化）した後に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ法により測定して求めることができる。

[0048] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）の数平均分子量（以下、Ｍｎともいう）は特に制限はないが、４００～２０，０００であることが好ましく、６００～１５，０００であることが特に好ましい。数平均分子量が上記範囲内であることで、適度な凝集力と良好な初期硬化性を発現することが可能となる。なお、本明細書において、Ｍｎは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定したポリスチレン換算の値である。具体的には、Ｍｎは、実施例に記載の方法により測定できる。

[0049] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）の平均水酸基数は、２以上であれば特に制限はないが、２～６が好ましく、３～４が特に好ましい。平均水酸基数が上記範囲内であることで、適度な架橋密度を有し、適した粘着物性を示すことが可能となる。ここで、平均水酸基数は、ポリオール成分（ａ）を製造するときに原料として用いた開始剤１分子あたりの活性水素原子の数をいい、例えば、エチレングリコール及びプロピレングリコールは２であり、グリセリン及びトリメチロールプロパンは３である。

[0050]（その他ポリオール（ａ２））

その他ポリオール（ａ２）としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオール、低分子量ポリオール、ポリブタジエン変性ポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール、又はひまし油系ポリオール等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオール、

ポリカプロラクトンポリオール、又はポリカーボネートポリオールが好ましく、濡れ性に優れ、皮膚への追従性に優れることから、ポリエステルポリオール、又はポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオールがより好ましい。

[0051] ポリエステルポリオールは、公知のポリエステルポリオールが用いられる。ポリエステルポリオールとしては、例えば、酸成分及びグリコール成分を必須とし、必要に応じてポリオール成分を用いてエステル化反応により合成できる。酸成分としてコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。また、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサングリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３’－ジメチロールヘプタン、ブチルエチルペンタンジオール、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等が挙げられ、ポリオール成分として、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が挙げられる。

[0052] ポリエステルポリオールの数平均分子量は特に制限はないが、５００～５，０００であることが好ましい。数平均分子量５００～５，０００であるポリエステルポリオールを使用すると適度な反応性が得られ、凝集力がより良好なポリウレタンポリオールが得られやすい。

ポリエステルポリオールの含有率は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、０～７５質量％が好ましく、０～６５質量％がより好ましい。

[0053] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオールは、公知のポリエーテルポリオールが用いられる。ポリエーテルポリオールは、例えば、水；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールなどを開始剤として用いて、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られる。ポリエーテ

ルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオールは、例えば１つ以上のヒドロキシル基を有する、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が好ましく、ポリプロピレングリコールがより好ましい。

[0054] ポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオールの数平均分子量は特に制限はないが、５００～１０，０００であることが好ましい。数平均分子量５００～１０，０００であると適度な柔軟性が得られ、皮膚接着性が良好なポリウレタンポリオールが得られやすい。

ポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオールの含有率は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、０～７５質量％が好ましく、０～６５質量％がより好ましい。

[0055] 低分子量ポリオールは、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、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、３－メチルペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、１，９－ノナンジオール、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、ソルビトール、キシリトール、マンニトール等のグリコール類等の分子量５００未満、かつ、末端に２つ以上のヒドロキシル基を有する化合物である。低分子量ポリオールを使用することで、粘着剤中のウレタン結合が増加し、適度な凝集力と良好な基材密着性を付与することができる。

[0056] 低分子量ポリオールの含有率は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、０～１０質量％が好ましく、０～６質量％がより好ましい。含有率を前記範囲内にすることで、糊残りの改善や基材密着性を向上が可能となる。

[0057] ポリブタジエン変性ポリオールは、例えば、末端に２つ以上のヒドロキシル基を有し、１，２－ビニル部位、１，４－シス部位、１，４－トランス部位又はそれらが水素化された構造を有し、直鎖状若しくは分岐状のポリブタジエンである。

[0058] ポリブタジエン変性ポリオールの数平均分子量（Ｍｎ）は、５００～６，

０００が好ましく、８００～６，０００がより好ましい。数平均分子量を前記範囲内にすることで適度な反応性が得られ、凝集力が良好なポリウレタンポリオールが得られやすい。

ポリブタジエン変性ポリオールの含有率は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、０～７５質量％が好ましく、０～６５質量％がより好ましい。

[0059] ポリブタジエン変性ポリオールを水素化する程度は、水素化する前に存在する二重結合部位の全てが水素化されていることが好ましいが、本発明の実施形態においては、若干の二重結合部位が残存していてもよい。

[0060] ポリカプロラクトンポリオールは、例えば、ε－カプロラクトン、σ－バレロラクトンなどの環状エステルモノマーの開環重合により得られるカプロラクトン系ポリエステルジオール等が好ましい。

[0061] ポリカプロラクトンポリオールの数平均分子量は特に制限はないが、５００～５，０００であることが好ましい。数平均分子量が前記範囲内であると適度な反応性が得られ、皮膚接着性と凝集力を更に向上できる。

ポリカプロラクトンポリオールの含有率は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、０～７５質量％が好ましく、０～６５質量％がより好ましい。

[0062] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記ポリオール成分とホスゲンとを重縮合反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記ポリオール成分と、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、エチルブチル炭酸、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジフェニル、炭酸ジベンジル等の炭酸ジエステル類とをエステル交換縮合させて得られるポリカーボネートポリオール；上記ポリオール成分を２種以上併用して得られる共重合ポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとカルボキシル基含有化合物とをエステル化反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとヒドロキシル基含有化合物とをエーテル化反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとエステル化合物とをエステル交換反応させて得られるポリカー

ボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとヒドロキシル基含有化合物とをエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとジカルボン酸化合物とを重縮合反応させて得られるポリエステル系ポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとアルキレンオキサイドとを共重合させて得られる共重合ポリエーテル系ポリカーボネートポリオール；等が挙げられる。

[0063] ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、特に制限無く使用できるが、数平均分子量５００～５，０００が好ましい。数平均分子量を前記範囲内にすることで適度な反応性が得られ、凝集力が良好なポリウレタンポリオールが得られやすい。

ポリカーボネートポリオールは、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、０～７５質量％が好ましく、０～６５質量％がより好ましい。

[0064] その他ポリオール（ａ２）は、官能基数が１～６のヒドロキシル基を有するポリオールであることが好ましく、１～４であることが特に好ましい。上記範囲内のポリオール（ａ２）を用いることで、ポリウレタンポリオールの架橋密度や水酸基価を適切にコントロールすることができ、優れた皮膚接着性や初期硬化性を発現することが可能となる。

[0065] ポリオール成分（ａ）が２種以上のポリオールを含有する場合、ポリオール成分（ａ）は、好ましくはポリエーテルポリオール（ａ１－１）とその他ポリオール（ａ２）とを含有し、より好ましくはポリエーテルポリオール（ａ１－１）とポリエステルポリオールとを含有する。この態様において、ポリエーテルポリオール（ａ１－１）は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、７０～９５質量％が好ましく、６０～９７質量％がより好ましい。その他ポリオール（ａ２）は、ポリオール成分（ａ）１００質量％中、３～４０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。

[0066] ポリイソシアネート成分（ｂ）としては公知のものを使用でき、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、及び脂環族ポリイソシアネ

ート等が挙げられる。ポリイソシアネート成分（ｂ）は、単独又は２種以上を使用できる。

[0067] 芳香族ポリイソシアネートとしては、１，３－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、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、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、４，４’－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、及び４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート、ω，ω’－ジイソシアネート－１，３－ジメチルベンゼン、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジメチルベンゼン、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン、１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、１，３－テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられ、原料が入手しやすいことから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、及び４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

[0068] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、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、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、及び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、原料が入手しやすいことからヘキサメチレンジイソシアネート、及びペンタメチレンジイソシアネートが好ましい。

[0069] 脂環族ポリイソシアネートとしては、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、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、１，４－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、及び１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等が挙げられ、原料が入手しやすいことから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、及び１，４－シクロヘキサンジイソシアネートが好ましい。

[0070] 以上に例示したポリイソシアネートはジイソシアネートであるが、上記ジイソシアネートを変性したトリイソシアネートも使用できる。トリイソシアネートとしては、例えば、上記ジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ビュウレット体、及び３量体（この３量体はイソシアヌレート環を含む。）等が挙げられる。

[0071] ポリイソシアネート成分（ｂ）としては、ポリオールとの反応性や原料の入手しやすさから４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、及び、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（イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ））等が特に好ましい。

[0072] ポリイソシアネート成分（ｂ）は、好ましくは、ジイソシアネートを含む。ジイソシアネートは、ポリイソシアネート成分（ｂ）１００質量％中、５０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、９０～１００質量％が更に好ましい。

[0073] ポリイソシアネート成分（ｂ）の使用量はポリオール成分（ａ）１００質量部に対して０．１～２５質量部が好ましい。含有量が上記範囲内であることで、ポリウレタンポリオールの分子量やウレタン結合濃度を適正に制御しやすくなる。

[0074] ポリウレタンポリオールの重合方法としては特に制限されず、塊状重合法及び溶液重合法等の公知重合方法を適用することができる。重合には、必要に応じて公知の触媒及び／又は溶剤を使用できる。種々の方法が可能であるが以下の２つの方法に大別される。

［方法１］ポリオール成分（ａ）、ポリイソシアネート成分（ｂ）、必要

に応じて触媒、及び／又は溶剤等を一括してフラスコに仕込んで共重合する方法。

［方法２］ポリオール成分（ａ）、必要に応じて触媒、及び／又は溶剤等をフラスコに仕込み、これにポリイソシアネート成分（ｂ）を滴下添加して重合する方法。

反応を制御しやすいことから、［方法２］が好ましい。

[0075]（ポリウレタンウレア）

ポリウレタンウレアは、例えば、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有する成分をイソシアネート基過剰で反応させて得られるウレタンプレポリマーと、アミン成分とを、ウレア反応させて得ることができる。得られるポリウレタンウレアは、反応性官能基としてイソシアネート基、アミノ基、及びヒドロキシル基からなる群から選択される少なくとも１種を有する。ポリウレタンウレアは、反応性官能基としてヒドロキシル基を有することが好ましい。ポリウレタンウレアは、例えば、ポリエーテルポリオール（ａ１）を含有するポリオール成分（ａ）と、ポリイソシアネート成分（ｂ）とを含有する成分をイソシアネート基過剰で反応させて得られるウレタンプレポリマーと、アミン成分とを、ウレア反応させてられるポリウレタンウレアポリオールであってよい。ポリイソシアネート成分（ｂ）は、少なくともジイソシアネートを含むことが好ましい。

[0076] ポリウレタンウレアの水酸基価は、粘着剤の凝集力を確保する点から５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、粘着剤の粘着力を確保する点から２０．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、更に好ましくは７．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、１５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

[0077] ポリウレタンウレアの質量平均分子量は、粘着剤の凝集力を確保する観点から１．０万以上であることが好ましく、粘着剤の粘着力を確保する観点から５０万以下であることが好ましく、より好ましくは３．０万～３０万、更に好ましくは４．５万～３０万、特に好ましくは５．５万～２０万である。

[0078] ポリオール成分として、ポリエーテルポリオール（ａ１－１）及び／又は

その他ポリオール（ａ２）を使用することができる。ポリオール成分は、単独又は２種以上で使用できる。２種以上で使用する場合は、ポリプロピレングリコール及び／又はポリエチレングリコールを使用することが好ましく、ポリプロピレングリコール単独、又は、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリコールとを併用することが、柔軟性及び凝集力の点からより好ましい。ポリウレタンにおけるポリオール成分（ａ）の説明をポリウレタンウレアにも適用することができる。

[0079] ポリイソシアネート成分としては、上述のポリイソシアネート成分（ｂ）を使用することができる。ポリイソシアネート成分として、例えば、上述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、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、トリイソシアネート等が挙げられる。ポリイソシアネート成分は、単独又は２種以上を使用できる。ポリウレタンにおけるポリイソシアネート成分（ｂ）の説明をポリウレタンウレアにも適用することができる。

[0080] アミン成分は、モノアミン、ジアミン、３官能以上のアミンが好ましく、ジアミン又は３官能以上のアミンがより好ましく、ヒドロキシル基を有するジアミン又は３官能以上のアミンが更に好ましく、２個以上のアミノ基又は１個以上のアミノ基と１個以上のヒドロキシル基とを有する化合物が特に好ましい。アミン成分を使用することでポリウレタンウレアの分子量に依らず、ウレア結合により凝集力を向上できる。特にポリウレタンウレアが１級水酸基を有する場合、反応速度が速いため、硬化完了までの時間が短く、生産性がより向上する。アミン成分は、単独又は２種以上を使用できる。

[0081] アミン成分としては、例えば、エチレンジアミン、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、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、１－メチルアミノ－２，３－プロパンジオール、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル

）プロピレンジアミン、Ｎ－（３－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、（２－ヒドロキシエチルプロピレン）ジアミン、（ジ－２－ヒドロキシエチルエチレン）ジアミン、（ジ－２－ヒドロキシエチルプロピレン）ジアミン、（２－ヒドロキシプロピルエチレン）ジアミン、（ジ－２－ヒドロキシプロピルエチレン）ジアミン、ピペラジン等の脂肪族アミン化合物；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アミン化合物；フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、２，４－トリレンジアミン、２，６－トリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン，３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ビス－（ｓｅｃ－ブチル）ジフェニルメタン等の芳香族ジアミン；ダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン；及び、末端に１級又は２級アミノ基を有するデンドリマー等が挙げられる。

[0082] これらアミン成分の中でも、ウレア反応の制御の面から２級アミノ基を２個以上有し、１級水酸基を１個有する化合物が好ましい。前記化合物は、公知の化合物を制限なく使用できる。２級アミノ基を２個以上有し、１級水酸基を１個有する化合物の合成法の一例を挙げると、１級アミノ基を２個以上有する化合物にヒドロキシル基及び（メタ）アクリロイル基を少なくとも１個有する化合物をマイケル付加反応させた化合物が好ましい。前記化合物が有するヒドロキシル基は、１級水酸基が好ましい。これにより、ポリウレタンウレアの硬化完了までの時間が短く、塗工速度を高速にできるため生産性がより向上する。

[0083] １級アミノ基を２個以上有する化合物として、アミン成分として例示した化合物が挙げられる。これらの中でも、イソホロンジアミン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、及びヘキサメチレンジアミンは、マイケル付加反応の制御が容易であるため好ましい。

[0084] ヒドロキシル基及び（メタ）アクリロイル基を少なくとも１個有する化合物としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）

アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0085] また、水酸基価を調整する目的から、その他（メタ）アクリロイル基を有する化合物ともマイケル付加反応させることができる。その他の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ノナデシル（メタ）アクリレート、イコシル（メタ）アクリレート、ヘンイコシル（メタ）アクリレート、ドコシル（メタ）アクリレート等の炭素数１～２２のアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。極性の調節を目的とする場合には、好ましくは炭素数２～１０、更に好ましくは炭素数２～８のアルキル基を有するアルキル基含有アクリレート、又は対応するメタクリレートが挙げられる。

[0086] ジアミン化合物と、（メタ）アクリロイル基を有する化合物とのマイケル付加反応では、ジアミン化合物中のアミノ基の活性水素１モルと、（メタ）アクリロイル基を有する化合物中のエチレン性不飽和基１モルとが反応する。ジアミン化合物中のアミノ基は、電子吸引性の基を持つ化合物のエチレン性不飽和基に容易にマイケル付加をするため、エチレン性不飽和化合物としては（メタ）アクリル系化合物が好ましく、特にアクリレート系化合物が、マイケル付加反応の効率の点から最も好ましい。

[0087] １級アミノ基を２個以上有する化合物に付加させる（メタ）アクリロイル

基を有する化合物の比率については、（メタ）アクリロイル基を有する化合物中に少なくとも２個の１級又は２級のアミノ基が残存するように、１級アミノ基を２個以上有する化合物が有する１級アミノ基１モルに対して、好ましくは０．１～１．０モル、更に好ましくは０．２～１．０モルの割合で（メタ）アクリロイル基を有する化合物中の（メタ）アクリロイル基を反応させることが好ましい。

[0088] ポリオール成分（ａ）の使用量は、ポリウレタンウレア１００質量％中、粘着剤の凝集力を維持し耐久性を付与する観点から４０質量％以上であることが好ましく、ポリウレタンウレアの柔軟性の低下を防止して十分な接着力を確保する観点から９０質量％以下であることが好ましく、更に好ましくは５０～８０質量％である。ここで、「ポリウレタンウレア１００質量％中」とは、「ポリウレタンウレアの合成原料１００質量％中」であり、例えば、ポリウレタンウレアの合成に使用するポリオール成分、ポリイソシアネート成分、及び必要に応じて使用するアミン成分、及び必要に応じて使用する反応停止剤の合計１００質量％中、という意味である（以下の記載においても同様の意味である。）。

[0089] ポリイソシアネート成分（ｂ）の使用量は、ポリウレタンウレア１００質量％中、粘着剤の凝集力を維持し耐久性を付与する観点から、５質量％以上であることが好ましく、ポリウレタンウレアの柔軟性の低下を防止して十分な接着力を確保する観点から５０質量％以下であることが好ましく、更に好ましくは１０～３０質量％である。

[0090] アミン成分の使用量は、ポリウレタンウレア１００質量％中、粘着剤の凝集力を維持し耐久性を付与する観点から、０．５質量％以上であることが好ましく、ポリウレタンウレアの柔軟性の低下を防止して十分な接着力を確保する観点から２０質量％以下であることが好ましく、更に好ましくは１～１０質量％である。

[0091] ポリウレタンウレアの重合方法としては、特に制限されず、塊状重合法及び溶液重合法等の公知重合方法を適用することができる。重合には、必要に

応じて公知の触媒及び／又は溶剤を使用できる。種々の方法が可能であるが以下の２つの方法に大別される。

［方法１］ポリオール成分、ポリイソシアネート成分及びアミン成分を全量仕込んで共重合する方法。（ウレタン化反応及びウレア化反応を一括で行う方法）

［方法２］原料の一部であるポリオール成分とポリイソシアネート成分を仕込み共重合することで、少なくとも１つのイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た後、得られたウレタンプレポリマーとアミン成分と必要に応じて反応停止剤とを更に共重合する方法。（ウレタン化反応を行った後、得られたウレタンプレポリマーをウレア化する方法）

反応を精密に制御する場合は、［方法２］がより好ましい。

[0092]（反応停止剤）

反応性官能基を有するウレタン系ポリマーは、例えば、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを共重合すること、又は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とアミン成分とを共重合することで得られる。得られた共重合体に、更に必要に応じて、反応停止剤としてモノアミン化合物を共重合させることができる。すなわち、反応性官能基を有するウレタン系ポリマーを合成する際、分子量を制御したり、共重合体末端の未反応で残るイソシアネート基と反応してポリマーの反応活性を安定化させたりする目的で、反応停止剤を使用することができる。

[0093] 反応停止剤としては、例えば、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジイソノニルアミン等のジアルキルアミン類の他、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、トリ（ヒドロキシメチル）アミノメタン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール等のヒドロキシル基を有するモノアミンを用いることができる。

[0094] 上記の反応停止剤のなかでも、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、トリ（ヒドロキシメチル

）アミノメタン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオールなどのようにヒドロキシル基を有するモノアミン化合物を用いると、末端がヒドロキシル基である保存安定性に優れたウレタン系ポリマーを得ることができる。更に、末端がヒドロキシル基であるウレタン系ポリマーは、この後述するイソシアネート硬化剤との反応点として使用することができることから好ましい。なお、ヒドロキシル基を有するモノアミンの場合、アミノ基とヒドロキシル基との両方が、ウレタン系プレポリマーの末端イソシアネート基と反応可能であるが、アミノ基の反応性の方が高く、優先的にイソシアネート基と反応する。

[0095] 上記の反応停止剤を使用する場合の使用量は、反応性官能基を有するウレタン系ポリマー１００質量％中、ウレタン系ポリマーの反応安定性を確保する観点から０．０５質量％以上であることが好ましく、ウレタン系ポリマーの質量平均分子量（Ｍｗ）を適切に制御して粘着剤の耐久性を確保する観点から５質量％以下であることが好ましい。「反応性官能基を有するウレタン系ポリマー１００質量％中」とは、「反応性官能基を有するウレタン系ポリマーの合成原料１００質量％中」の意味である。

[0096] （反応性官能基を有するポリエーテル）

反応性官能基を有するポリエーテルは、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルポリオールを一部エステル変性したエーテルエステルポリオール、及びアミノ基を持つポリアルキレン（例えばエチレン及びプロピレンなど）オキシドジアミン等であってよく、ポリエーテルポリオールが好ましい。反応性官能基含有ポリエーテルは、単独又は２種以上を使用できる。

[0097] 反応性官能基を有するポリエーテルの質量平均分子量は、粘着剤の凝集力を確保するため、また、塗工時の混合物が低粘度となり塗工性が低下することを防止するために、好ましくは１．２万以上であり、より好ましくは１．３万以上であり、更に好ましくは１．４万以上である。反応性官能基を有するポリエーテルの質量平均分子量は、凝集力の低下を防止し、また、塗工時の混合物が高粘度となって塗工性が低下することを防止するために、好まし

くは３．０万以下であり、より好ましくは２．０万以下であり、更に好ましくは１．８万以下である。

[0098] ポリエーテルポリオールは、平均水酸基数が２以上であり、好ましくは３以上である。ポリエーテルポリオールとして、上述のポリエーテルポリオール（ａ１－１）、その他のポリオール（ａ２）として例示したポリエーテルポリオール（ａ１－１）以外のポリエーテルポリオール等を使用することができる。

[0099] 平均水酸基数が３のポリエーテルポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパンなど活性水素基を３個持つものを開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等を開環重合させたポリエーテルポリオールが挙げられる。

[0100] 平均水酸基数が３のポリエーテルポリオールとして、市販品を使用してもよい。市販品の例を以下に挙げる。

プレミノールＳ３０１５：ポリエーテルポリオール、グリセリンを開始剤としたプロピレンオキシド（ＰＯ）単位の重合体、質量平均分子量１．５万、平均官能基数（Ｆ）＝３、ＡＧＣ社製

プレミノール３０１２：ポリエーテルポリオール、グリセリンを開始剤としたプロピレンオキシド（ＰＯ）単位の重合体、質量平均分子量１．２万、平均官能基数（Ｆ）＝３、ＡＧＣ社製

プレミノールＳ３０１１：ポリエーテルポリオール、グリセリンを開始剤としたプロピレンオキシド（ＰＯ）単位の重合体、質量平均分子量１．０万、平均官能基数（Ｆ）＝３、ＡＧＣ社製

プレミノール７０１２：ポリエーテルポリオール、グリセリンを開始剤としたエチレンオキシド（ＥＯ）単位とプロピレンオキシド（ＰＯ）単位の共重合体、質量平均分子量１．０万、平均官能基数（Ｆ）＝３、ＥＯ単位含量＝１０％、ＡＧＣ社製

[0101] ［ウレタン化合物（Ｂ）］

皮膚貼付用粘着剤は、質量平均分子量が１，５００～４０，０００のウレ

タン化合物（Ｂ）を含有する。ウレタン化合物（Ｂ）は、密着性付与剤として機能し得る化合物であってよい。ウレタン化合物（Ｂ）の質量平均分子量が１，５００以上であると、良好な密着性が得られる。更に、皮膚刺激性を抑えることができる傾向がある。ウレタン化合物（Ｂ）の質量平均分子量が４０，０００以下であると、良好な密着性と透明性とが得られる。更に、他の成分との相溶性が優れる傾向がある。質量平均分子量は、５，０００以上、又は、１０，０００以上であってよい。質量平均分子量は、３０，０００以下、又は、２０，０００以下であってよい。ウレタン化合物（Ｂ）は、単独又は２種以上を使用できる。

[0102] 皮膚貼付用粘着剤中のウレタン化合物（Ｂ）の含有量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対し、０．０５～２０質量部である。ウレタン化合物（Ｂ）の含有量が前記範囲内であると、良好な密着性と透明性とが得られる。ウレタン化合物（Ｂ）の含有量は、より良好な密着性を得る観点から、０．０６質量部以上、０．１質量部以上、又は、０．３質量部以上であってよい。ウレタン化合物（Ｂ）の含有量は、より良好な透明性を得る観点から、１７質量部以下、１５質量部以下、１２質量部以下、又は、１０質量部以下であってよい。

[0103] ウレタン化合物（Ｂ）は、分子内に少なくとも１つのウレタン結合を含む化合物である。ただし、ポリマー（Ａ）は、ウレタン化合物（Ｂ）からは除かれる。すなわち、ウレタン化合物（Ｂ）は、ポリマー（Ａ）以外の化合物である。ウレタン化合物（Ｂ）の例として、ウレタン系オリゴマー、ウレタン分岐化合物等が挙げられる。

[0104] ウレタン化合物（Ｂ）は、分子内に、芳香族イソシアネート由来の構造を含むことが好ましい。ウレタン化合物（Ｂ）が芳香族イソシアネート由来の構造を含む場合、より良好な密着性が得られやすい。芳香族イソシアネートは、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、及びジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）からなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、トルエンジイソシアネ

ート（ＴＤＩ）を含むことがより好ましい。

[0105] ウレタン化合物（Ｂ）は、分子内に、３官能以上のイソシアネート由来の構造を含むことが好ましい。ウレタン化合物（Ｂ）が３官能以上のイソシアネート由来の構造を含む場合、より良好な密着性と相溶性とが得られやすい。官能基数は、例えば３～６であり、好ましくは３～５である。３官能以上のイソシアネートとして、ポリイソシアネート成分（ｂ）の説明において例示したジイソシアネートのヌレート体、アダクト体、ビュウレット体、以下で構造式により例示するポリイソシアネート、後述する硬化剤（Ｃ）の説明において挙げた「分子内に３個以上のイソシアネート基を有する化合物」等が挙げられる。

[0106] ウレタン化合物（Ｂ）はアミノ基を有してもよい。ウレタン化合物（Ｂ）がアミノ基を有する場合、アミン価は、０．１～６０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。アミン価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であると、良好な密着性が得られる傾向がある。アミン価が６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であると、他の成分との相溶性が低下することを防止できる傾向がある。アミン価は、１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、又は１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であってよい。アミン価は、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、又は２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であってよい。ウレタン化合物（Ｂ）のアミン価は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0107] （ウレタン系オリゴマー）

ウレタン系オリゴマーは、例えば、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有する成分を反応させて得られるウレタンオリゴマー、又は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有する成分をイソシアネート基過剰で反応させて得られるウレタンプレオリゴマーと、アミン成分とを、ウレア反応させて得られるウレタンウレアオリゴマー等であってよい。ウレタン系オリゴマーは、好ましくはウレタンオリゴマーである。ウレタン系オリゴマーは、単独又は２種以上を使用できる。

[0108] ウレタン系オリゴマーは、上述のウレタン系ポリマーの説明において例示

した成分を使用し、同様の方法で得ることができる。ただし、ウレタン系オリゴマーの質量平均分子量は、好ましくは１，５００～１５，０００であり、１，５００～１０，０００であることがより好ましく、１，５００～５，０００であることが更に好ましい。この範囲内であることで、粘着剤に優れた密着性を付与することができる傾向がある。質量平均分子量が異なることを除き、上述のウレタン系ポリマーに関する説明をウレタン系オリゴマーにも適用できる。

[0109] ポリオール成分は、官能基数が２のポリオール成分（すなわち、ジオール成分）を含むことが好ましく、例えば、官能基数が２のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

[0110] ポリイソシアネート成分は、官能基数が２のポリイソシアネート成分（すなわち、ジイソシアネート成分）を含むことが好ましく、例えば、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）等が挙げられる。

[0111] （ウレタン分岐化合物）

ウレタン分岐化合物は、例えば、３官能以上のイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、モノアルコールを含むアルコール成分とを反応させて得られる構造を含む。ウレタン分岐化合物は、更に任意の構造を含んでよい。ウレタン分岐化合物は、例えば、３官能以上のイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、モノアルコールを含むアルコール成分とを含有する成分を反応させて得ることができる。ウレタン分岐化合物は、単独又は２種以上を使用できる。

[0112] ３官能以上のイソシアネートは、例えば、ジイソシアネートのヌレート体、アダクト体、ビュウレット体、以下で構造式により例示するポリイソシアネート、後述する硬化剤（Ｃ）の説明において挙げた「分子内に３個以上のイソシアネート基を有する化合物」等であってよい。ジイソシアネートのヌ

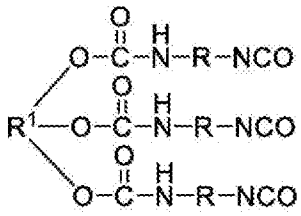
レート体は、ジイソシアネートの三量化反応によって得ることができる。アダクト体は、ジイソシアネートと３官能以上のポリオールとの反応によって得ることができる。ビュウレット体は、ジイソシアネートを用いたビュウレット結合の形成によって得ることができる。

[0113] ジイソシアネートとして、上述のポリイソシアネート成分（ｂ）の例として挙げたジイソシアネートを使用できる。例えば、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ペンタメチレンジイソシアネート（ＰＤＩ）等が挙げられる。ジイソシアネートは、芳香族イソシアネートを含むことが好ましい。ジイソシアネートとの反応に使用する３官能以上のポリオールとして、上述の低分子量ポリオールの例として挙げた３官能以上のポリオールを使用できる。

[0114] ３官能以上のイソシアネートの例を更に以下に挙げる。

[0115] 式（１）で表されるポリイソシアネート

[化1]

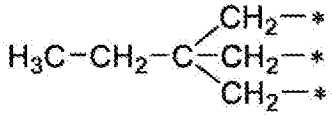


（１）

[0116] 式中、Ｒはそれぞれ独立に、置換又は非置換の、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される２種以上を含む基を表す。Ｒは、それぞれ独立に、上述のイソシアネート成分（ｂ）の残基であってよく、具体的には、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、及び脂環族ポリイソシアネートとして例示した化合物から選択されるジイソシアネートの残基であってよい。Ｒ^{1}は、置換又は非置換の、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される２種以上を含む基を表す。

Ｒ[1]の具体例として、下記の３価の基が挙げられる。

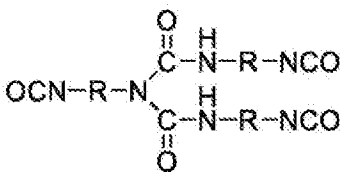
[0117] [化2]



（１－１）

[0118] 式（２）で表されるポリイソシアネート

[化3]

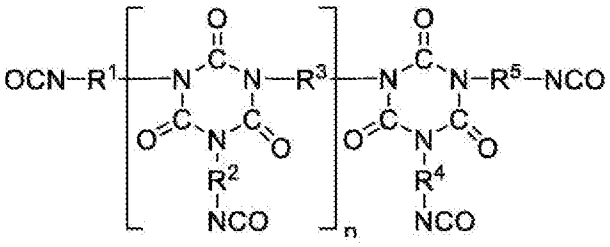


（２）

[0119] 式中、Ｒはそれぞれ独立に、置換又は非置換の、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される２種以上を含む基を表す。Ｒは、それぞれ独立に、上述のイソシアネート成分（ｂ）の残基であってよく、具体的には、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、及び脂環族ポリイソシアネートとして例示した化合物から選択されるジイソシアネートの残基であってよい。

[0120] 式（３）で表されるポリイソシアネート

[化4]



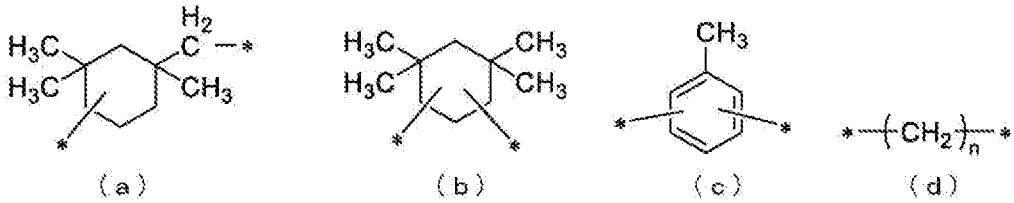
（３）

[0121] 式中、Ｒ[1]～Ｒ[5]はそれぞれ独立に、置換又は非置換の、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は、これらから選択される２種以上を含む基を表す。ｎは、０～５の整数である。Ｒは、それぞれ独立に、上述のイソシアネート成分（ｂ）の残基であってよく、具体的には、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、及び脂環族ポリイソシア

ネートとして例示した化合物から選択されるジイソシアネートの残基であってよい。

[0122] 式（１）～（３）中のＲ及びＲ[1]～Ｒ[5]の具体例として、以下が挙げられる。

[0123] [化5]



（ａ） （ｂ） （ｃ） （ｄ）

[0124] 式（ｄ）中、ｎは、５又は６の整数を表す。

[0125] 式（１）～（３）で表される化合物は、例えば、以下の化合物であってよい。

・式（１）において、Ｒ[1]が上記式（１－１）で表される基であり、Ｒが式（ｄ）で表される基であり、式（ｄ）中のｎが６であるポリイソシアネート

・式（２）において、Ｒが式（ｄ）で表される基であり、式（ｄ）中のｎが６であるポリイソシアネート

・式（３）において、ｎが１であり、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[4]が式（ｃ）で表される基であり、Ｒ[3]及びＲ[5]が式（ｄ）で表される基であるポリイソシアネート

・式（３）において、ｎが１であり、Ｒ[1]～Ｒ[5]が式（ｃ）で表される基であるポリイソシアネート

・式（３）において、ｎが２であり、Ｒ[1]～Ｒ[5]が式（ｃ）で表される基であるポリイソシアネート

・式（３）において、ｎが３であり、Ｒ[1]～Ｒ[5]が式（ｃ）で表される基であるポリイソシアネート

・式（３）において、ｎが０であり、Ｒ[1]、Ｒ[4]及びＲ[5]が式（ｂ）で表される基であるポリイソシアネート

[0126] ３官能以上のイソシアネートの市販品としては、例えば、以下が挙げられる。

デスモジュールｕｌｔｒａ　ＩＬ、ＴＤＩヌレート、不揮発分５１％、ＮＣＯ含有量８．０％、住化コベストロウレタン社製

デスモジュールＮ３３００　ＨＤＩヌレート、不揮発分１００％、ＮＣＯ含有量２１．８％、住化コベストロウレタン社製

デスモジュールＺ４４７０　ＩＰＤＩヌレート、不揮発分７０％、ＮＣＯ含有量１１．９％、住化コベストロウレタン社製

デスモジュール４４Ｖ７０Ｌ　ポリメリックＭＤＩ、不揮発分１００％、ＮＣＯ含有量３１．３％、住化コベストロウレタン社製

タケネートＤ－１１０Ｎ　ＸＤＩアダクト、不揮発分７５％、ＮＣＯ含有量１１．５％、三井化学社製

デスモジュールＬ７５　ＴＤＩアダクト、不揮発分７５％、ＮＣＯ含有量１３．３％、住化コベストロウレタン社製

[0127] ３官能以上のイソシアネートの使用量は、ポリイソシアネート成分１００質量％中、５０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、９０～１００質量％が更に好ましい。前記範囲内であると、粘着剤に良好な密着性を付与できる傾向がある。

[0128] モノアルコールとしては、例えば、ポリエステルモノアルコール、ポリエーテルモノアルコール、ポリアクリルモノアルコール、ポリブタジエン変性モノアルコール、ポリカーボネートモノアルコール、ひまし油系モノアルコール等のモノアルコール、及び炭素数が１～２０の脂肪族アルコールが挙げられる。モノアルコールは、ポリエステルモノアルコール、ポリエーテルモノアルコール、及びポリアクリルモノアルコールからなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0129] モノアルコールの数平均分子量は、好ましくは１００～６，０００、より好ましくは１５０～５，０００である。前記範囲内であると、優れた相溶性と基材密着性を発現できる傾向がある。

[0130] ポリエステルモノアルコールは、例えば、１価アルコールを出発の成分として使用し、ラクトンを開環重合させた化合物（開環重合物）、１価アルコ

ールの存在下でジオールと酸成分とをエステル化反応させた化合物（エステル化物）等であってよい。ポリエステルモノアルコールとして、開環重合物を好ましく使用できる。

[0131] １価アルコールとしては、炭素数が１～２０のアルコールが好ましく、３～１０のアルコールがより好ましい。例えば、プロピルアルコール、イソプロプルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、イソヘプチルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール挙げられる。

[0132] ラクトンとしては、例えば、β－ブチロラクトン、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、ε－カプロラクトン、γ－カプロラクトン、γ－ヘプタノラクトン、α－メチル－β－プロピオラクトン等が挙げられる。

[0133] 酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等が挙げられる。

[0134] ポリエーテルモノアルコールは、例えば、ポリアルキレングリコール化合物のモノアルキルエーテル等であってよい。具体的には、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ポリプロピレングリコールモノブチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノヘキシルエーテル等が挙げられる。

[0135] ポリアクリルモノアルコールは、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステルとヒドロキシル基を有するチオール化合物とをチオールエン反応により反

応させて得られる化合物であってよい。

[0136] ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステルの合成に使用できる（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル等の炭素数１～７のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、上述の炭素数８～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。

[0137] ヒドロキシル基を有するチオール化合物として、例えば、２－メルカプトエタノール、２－メルカプトヘキサノール、６－メルカプト－１－ヘキサノール、３－メルカプト－１－プロパノール、７－メルカプト－１－ヘプタノール等が挙げられる。

[0138] モノアルコールの使用量は、アルコール成分１００質量％中、５０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、８５～１００質量％が更に好ましい。前記範囲内であると、粘着剤に良好な密着性を付与できる傾向がある。

[0139] アルコール成分として、モノアルコールとポリオールとを併用することができる。併用する場合は、モノアルコールとジオールとを使用することが好ましく、モノアルコールとポリエステルポリオールとを使用することが更に好ましい。ポリウレタンポリオールにおけるポリオール成分（ａ）の説明を、ここでのジオールにも適用することができる。併用する場合、モノアルコールは、アルコール成分１００質量％中、５０～９９質量％が好ましく、７０～９８質量％がより好ましく、８５～９７質量％が更に好ましい。ポリオールは、アルコール成分１００質量％中、１～５０質量％が好ましく、２～３０質量％がより好ましく、３～１５質量％が更に好ましい。

[0140] ３官能以上のイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、モノアルコールを含むアルコール成分との反応には、必要に応じて触媒及び／又は溶

剤を使用できる。触媒は、例えば三級アミン系化合物、有機金属系化合物等のポリウレタンの合成に一般的に使用される触媒であってよい。溶剤は、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトン、ベンゼン、ジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジグライム、ジメトルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルミアミド等のポリウレタンの合成に一般的に使用される溶剤であってよい。反応温度は、例えば、１００～１８０℃であり、好ましくは１２０～１８０℃である。

[0141] ウレタン分岐化合物は、３官能以上のイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、モノアルコールを含むアルコール成分とを反応させて得ることができる。得られた反応物に、更に必要に応じて、アミン成分を反応させ、反応物にアミノ基を導入することができる。これにより、アミノ基を有するウレタン分岐化合物が得られる。アミン成分は、例えば、ヒドロキシル基含有ジアルキルアミン化合物、ビリジル基含有アミン化合物等であってよい。

[0142] ヒドロキシル基含有ジアルキルアミン化合物の例として、ジメチルアミノメタノール、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノプロパノール、ジメチルアミノブタノール、ジエチルアミノメタノール、ジエチルアミノエタノール、ジエチルアミノプロパノール、ジエチルアミノブタノール、ジプロピルアミノメタノール、ジプロピルアミノエタノール、ジプロピルアミノプロパノール、ジプロピルアミノブタノール、ジブチルアミノエタノール、ジブチルアミノプロパノール、ジブチルアミノブタノール等が挙げられる。中でも、ジエチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジプロピルアミノエタノール、及びジブチルアミノブタノールが好ましい。

[0143] ビリジル基含有アミン化合物の例として、２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－アミノ－３－メチルピリジン、２－アミノメチルピリジン、３－アミノメチルピリジン、４－アミノメチルピリジン、２－アミノ－４－メチルピリジン、２－アミノ－６－メチルピリジン、２－アミノ－４－エチルピリジン、２－アミノ－４－プロピルピリジン等

が挙げられる。２－アミノメチルピリジン、３－アミノメチルピリジン、及び４－アミノメチルピリジンが好ましい。

[0144] アルコール成分の使用量は、ウレタン分岐化合物１００質量％中、高い透明性を得る観点から２０質量％以上であることが好ましく、高い基材密着性を得る観点から９０質量％以下であることが好ましく、更に好ましくは３０～８０質量％である。ここで、「ウレタン分岐化合物１００質量％中」とは、「ウレタン分岐化合物の合成原料１００質量％中」であり、例えば、ウレタン分岐化合物の合成に使用するアルコール成分、ポリイソシアネート成分、及び必要に応じて使用するアミン成分の合計１００質量％中、という意味である（以下の記載においても同様の意味である。）。

[0145] ポリイソシアネート成分の使用量は、ウレタン分岐化合物１００質量％中、高い基材密着性を得る観点から１０質量％以上であることが好ましく、高い透明性を得る観点から７０質量％以下であることが好ましく、更に好ましくは２０～５５質量％である。

[0146] アミン成分の使用量は、ウレタン分岐化合物１００質量％中、高い基材密着性を得る観点から０．１質量％以上であることが好ましく、高い透明性を得る観点から２０質量％以下であることが好ましく、更に好ましくは０．５～１０質量％である。

[0147] ウレタン分岐化合物として、市販品を使用できる。市販品は、例えば、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６６、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１６７、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１７０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１７１、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１７４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８２、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８４、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１８５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５５、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１６３、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１６４（以上、ビックケミー（ＢＹＫ）社製）；ソルスパース７６５００（ルーブリゾール（

株）社製）；アジスパーＰＢ７１１（味の素（株）製）；ＥＦＫＡ－４６、４７、４８、ＥＦＫＡ　ＰＵ　４０４６、４０４７（以上、ＢＡＳＦ社製）；Ｂｏｒｃｈｉ　Ｇｅｎ　０４５１、０７５５、１０５１（以上、Ｂｏｒｃｈｅｒｓ社製）等である。

[0148] ［硬化剤（Ｃ）］

皮膚貼付用粘着剤は、硬化剤を使用して、ポリマー（Ａ）の反応性官能基を架橋反応させる。硬化剤は、例えば、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、金属キレート化合物、アミン化合物、アジリジン化合物等が好ましい。これらの中でも、イソシアネート化合物、又は、金属キレートを使用することで適度な架橋密度が得られやすい。硬化剤は単独又は２種以上を使用できる。

[0149] イソシアネート化合物としては、例えば、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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシ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、水添ジフェニルメタ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、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のジイソシアネートとトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体；そのビュウレット体；そのイソシアヌレート体；並びに、前記ジイソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、及びポリイソプレンポリオール等のうちのいずれかのポリオールとのアダクト体などの分子内に３個以上のイソシアネート基を有する化合物；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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシ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、水添ジフェニルメタ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、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、及びポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のジ

イソシアネート、ならびにヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体等の分子内に２個のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。これらの中でも、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体が粘着物性を容易に調整できるため好ましい。なお、本明細書において、イソシアネート基の個数は平均個数である。

[0150] イソシアネート化合物の含有量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して、０．０５～１０質量部であることが好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。０．０５～１０質量部を含むと凝集力と粘着力を高度に両立できる。

[0151] エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ－エピクロロヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシリレンジアミン、１、３－ビス（Ｎ、Ｎ’－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、及びＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジルアミノフェニルメタン等が挙げられる。

[0152] エポキシ化合物の含有量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して、０．０１～１質量部であることが好ましい。０．０１～１質量部を含むと凝集力と粘着力を高度に両立できる。

[0153] 金属キレートとしては、例えば、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム及びジルコニウムなどの多価金属と、アセチルアセトン又はアセト酢酸エチルとの配位化合物等が挙げられる。

[0154] 金属キレートの含有量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して、０．１～５質量部であることが好ましい。０．１～５質量部を含むと凝集力と粘着

力を高度に両立できる。

[0155] アミン化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチルテトラミン、イソホロンジアミン、アミノ樹脂、及びメチレン樹脂等が挙げられる。

[0156] アミン化合物の含有量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して、０．０１～１質量部であることが好ましい。０．０１～１質量部を含むと凝集力と粘着力を高度に両立できる。

[0157] アジリジン化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルメタン－４，４’－ビス（１－アジリジンカルボキサイト）、Ｎ，Ｎ’－トルエン－２，４－ビス（１－アジリジンカルボキサイト）、ビスイソフタロイル－１－（２－メチルアジリジン）、トリ－１－アジリジニルホスフィンオキサイド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレン－１，６－ビス（１－アジリジンカルボキサイト）、２，２’－ビスヒドロキシメチルブタノール－トリス［３－（１－アジリジニル）プロピオネート］、トリメチロールプロパントリ－β－アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリ－β－アジリジニルプロピオネート、及びトリス－２，４，６－（１－アジリジニル）－１、３、５－トリアジン等が挙げられる。中でも、反応性の高さから２，２’－ビスヒドロキシメチルブタノール－トリス［３－（１－アジリジニル）プロピオネート］が好ましい。

[0158] アジリジン硬化剤の配合量は、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して、０．０１～１質量部を含むことが好ましい。０．０１～１質量部を含むと凝集力と粘着力を高度に両立できる。

[0159] ［任意の成分］

皮膚貼付用粘着剤は、課題を解決できる範囲内であれば任意の成分を含むことができる。任意の成分は、例えば、可塑剤、重合硬化収縮率低減、寸法安定性向上、弾性率向上、酸化還元抑制、粘度調整、熱伝導率向上、強度向上、靭性向上、及び着色向上等の観点から、有機又は無機の添加剤や充填剤

が挙げられる。充填剤は、ポリマー、セラミックス、金属、金属酸化物、金属塩、及び染顔料等から適宜構成される。充填剤の形状は、例えば、粒子状及び繊維状等が好ましい。また、添加剤は、酸化防止剤、難燃化剤、保存安定剤、紫外線吸収剤、チクソトロピー付与剤、分散安定剤、流動性付与剤、増粘剤、保湿剤、経皮吸収剤、ｐＨ調整剤、レベリング剤、加水分解抑制剤及び消泡剤等が挙げられる。

[0160] ポリマー（Ａ）をより柔軟にし、粘着テープ剥離時の痛み低減や角質剥離性を良化させる目的で、任意の１種以上の可塑剤を使用することができる。使用する可塑剤としては特に制限されないが、脂肪酸エステル系可塑剤、ポリエーテルエステル系可塑剤、ヒドロキシカルボン酸エステル系可塑剤、及びリン酸エステル系可塑剤等が挙げられる。皮膚への刺激性と、ポリマー（Ａ）との相溶性の点から、可塑剤は脂肪酸エステル系可塑剤であることが好ましい。

[0161] 脂肪酸エステル系可塑剤としては、フタル酸、マレイン酸、アジピン酸、ステアリン酸や各種脂肪酸とアルキルアルコールとのエステル類、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールとのエステル類などを用いることができる。より具体的には、１価のアルコールのエステルとしては、ジブチルフタレート、ジ２-エチルヘキシルフタレート、ジブチルアジペート、ジ２エチルヘキシルセバケート、ジブチルマレエート、ミリスリン酸エチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、イソステアリン酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ビス（２－エチルヘキシル）、ミリスチン酸オクチルドデシル、オレイン酸オクチルドデシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、２-エチルヘキサン酸セチル、２-エチルヘキサン酸イソセチル、２-エチルヘキサン酸ステアリル、コハク酸ジオクチル等が挙げられる。また、２価以上のアルコールのエステルとしては、ジカプリル酸プロピレングリコール、ジカプリン酸プロピレングリコール、ジイソステアリン酸プロピレングリコール、モノカプリル酸グリセリル、トリカプリル

酸グリセリル、トリ-２-エチルヘキサン酸グリセリル、トリカプリン酸グリセリル、トリラウリン酸グリセリル、トリイソステアリン酸グリセリル、トリオレイン酸グリセリル、トリ-２-エチルヘキサン酸トリメチロールプロパン等が挙げられる。

[0162] ポリエーテルエステル系可塑剤としては、ジヘキシル酸ポリエチレングリコール、ジ－２－エチルヘキシル酸ポリエチレングリコール、ジラウリル酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、及びアジピン酸ジポリエチレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。

[0163] ヒドロキシカルボン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸ブチル、クエン酸トリエチル、クエン酸トリプロピル、及びｏ－アセチルクエン酸トリエチル等が挙げられる。

[0164] リン酸エステル系可塑剤としては、トリブチルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、及びトリクレジルホスフェート等が挙げられる。

[0165] また、可塑剤は、ソルビタン脂肪酸エステルにエチレンオキシドを縮合させたソルビタン脂肪酸エステルのポリオキシエチレンエーテル等の、脂肪酸エステル構造とポリエーテル構造とを含む化合物であってもよい。例えば、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、及びモノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン等が挙げられる。

[0166] 可塑剤の含有量は特に制限されないが、ポリマー（Ａ）１００質量部に対して、１０～８０質量部が好ましく、より好ましくは１５～５０質量部である。可塑剤）の含有量がこの範囲内であることで、糊残りをしない程度に凝集力を担保しつつ、角質剥離性を更に向上させることが可能となるために好ましい。また粘着力を大きく下げることができるため、粘着剤を使用した粘着テープを、傷口に直接テープを貼り付ける医療用途にも好適に使用することができる。

[0167] ［皮膚貼付用粘着剤の製造方法］

皮膚貼付用粘着剤は、ポリマー（Ａ）とウレタン化合物（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）とを用意すること；ポリマー（Ａ）とウレタン化合物（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）と混合すること、を含む製造方法により製造することができる。皮膚貼付用粘着剤の製造に、ポリマー（Ａ）と、粘着付与剤として機能し得るウレタン化合物（Ｂ）とを使用することで、密着性と透明性とに優れた粘着剤を得ることができる。

[0168] ＜硬化物＞

本発明の実施形態である硬化物は、前記実施形態の皮膚貼付用粘着剤を硬化させて得られる。硬化物では、硬化剤（Ｃ）による架橋反応によって、ポリマー（Ａ）分子間に架橋が形成されている。皮膚貼付用粘着剤の硬化は、例えば、皮膚貼付用粘着剤を加熱することによって進行させることができる。

[0169] 硬化物のゲル分率は、２０～６３％であることが好ましい。ゲル分率が２０％以上であると、凝集力が高く、剥離時の凝集破壊が抑えられるため、再剥離性が良好となる。そのため、初期のはがれに優れた粘着剤が得られやすい。ゲル分率が６３％以下であると、十分な凝集力が得られるが、十分な接着性が得られやすい傾向がある。また、凝集力が高くなり過ぎないために、皮膚への追従性が良好となり、角質剥離量を抑えることができる傾向がある。ゲル分率は、３０％以上、又は３５％以上であってよい。ゲル分率は、５５％以下、又は、４５％以下であってよい。硬化物のゲル分率は、実施例に記載の方法によって測定することができる。ゲル分率は、ポリマー（Ａ）、ウレタン化合物（Ｂ）、及び硬化剤（Ｃ）の含有量を変化させることにより、調整することができる。

[0170] 硬化物は、好ましくは、温度２３℃かつ相対湿度５０％である雰囲気下において、対ＳＵＳ永久粘着力が０．３Ｎ／２５ｍｍ以上である。硬化物の対ＳＵＳ永久粘着力が０．３Ｎ／２５ｍｍ以上であると、良好な粘着力を有する粘着層が得られやすい。対ＳＵＳ永久粘着力は、０．５Ｎ／２５ｍｍ以上、１．０Ｎ／２５ｍｍ以上、又は２．０Ｎ／２５ｍｍ以上であってよい。上

限は特に限定されないが、対ＳＵＳ永久粘着力は、例えば３０Ｎ／２５ｍｍ以下である。対ＳＵＳ永久粘着力は、実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0171] ＜皮膚貼付用粘着テープ＞

本発明の実施形態である皮膚貼付用粘着テープは、基材と、前記実施形態の硬化物を含む粘着層とを有する。皮膚貼付用粘着テープの製造は、例えば（１）剥離ライナー上に皮膚貼付用粘着剤を塗工、乾燥することで粘着層を形成し、更に基材を貼り合わせる方法、又は（２）基材上に皮膚貼付用粘着剤を塗工、乾燥することで粘着層を形成し、粘着層に剥離性シートを貼り付ける方法等が好ましい。

[0172] 粘着層の厚みは、通常１０～２００μｍ程度であり、２５μｍ～１００μｍが好ましい。

[0173] 塗工方法は、特に制限はない。例えば、マイヤーバー、アプリケーター、刷毛、スプレー、ローラー、バーコーター、グラビアコーター、ダイコーター、キスコーター、リップコーター、コンマコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、リバースコーター、スピンコーター、ディップコーター等が挙げられる。また、塗工の際、通常乾燥を行う。乾燥方法には特に制限はなく、例えば、熱風乾燥、赤外線、減圧法等が使用できる。乾燥温度は、通常６０～１８０℃程度が好ましく、８０～１５０℃程度がより好ましい。

[0174] 基材としては、例えば、不織布；木質材、紙加工品；レイヨン、ポリウレタン糸、綿、ウール、ポリオレフィン糸、ポリエステル糸等を使用した織布、不織布、又は編布；連続気泡を有するプラスチック発泡フィルム、パンチング等で孔を形成したプラスチックフィルム、セルロース、酢酸セルロース等のフィルムが挙げられる。また透湿性基材は、単層、又は２層以上の基材を積層した積層体であってもよい。基材は、高い透明性を得る観点から、好ましくは、ポリウレタン系フィルム、ポリウレタン系不織布、又は、ポリエステル系不織布である。

[0175] 基材の厚みは、通常５μｍ～１，０００μｍ程度であり、１５μｍ～５０

０μｍが好ましい。

[0176] 剥離ライナーは、例えば、紙やプラスチックフィルム等の基材の表面にシリコーン処理等の剥離処理層が形成されている。前記基材は、単層又は２層以上の基材を積層した積層体であってもよい。

[0177] 皮膚貼付用粘着テープは、例えば、傷被覆用のテープや包帯、医療用具を皮膚に固定するためのテープ、絆創膏、ドレッシングテープ、サポーター等として使用することができる。さらに、粘着層が薬剤を含む場合は、医療用粘着剤に安定的に分散可能な薬物を配合して徐放性シートとして使用できる。

[0178] ＜実施形態の例＞

本発明の実施形態の好ましい例を以下に挙げる。本発明の実施形態は以下の例に限定されない。

[0179] （１）反応性官能基を有するポリマー（Ａ）と、質量平均分子量が１，５００～４０，０００であるウレタン化合物（Ｂ）と、硬化剤（Ｃ）とを含有し、前記ウレタン化合物（Ｂ）の含有量が、前記ポリマー（Ａ）１００質量部に対して０．０５～２０質量部である、皮膚貼付用粘着剤。

（２）前記ポリマー（Ａ）が、カルボキシル基含有アクリル系ポリマー、ヒドロキシル基含有アクリル系ポリマー、ヒドロキシル基含有ウレタン系ポリマー、及びポリエーテルポリオールからなる群から選択される少なくとも１種を含む、上記（１）に記載の皮膚貼付用粘着剤。

（３）前記ウレタン化合物（Ｂ）が、芳香族イソシアネート由来の構造を含む、上記（１）又は（２）に記載の皮膚貼付用粘着剤。

（４）前記ウレタン化合物（Ｂ）が、３官能以上のイソシアネート由来の構造を含む、上記（１）～（３）のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤。

（５）前記ウレタン化合物（Ｂ）が、モノアルコールを含むアルコール成分と、３官能以上のイソシアネートを含むポリイソシアネート成分とを反応させて得られる構造を含む、上記（１）～（４）のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤。

（６）前記ウレタン化合物（Ｂ）のアミン価が、０．１～６０ｍｇＫＯＨ／ｇである、上記（１）～（５）のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤。

（７）上記（１）～（６）のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤を硬化させて得られる、硬化物。

（８）ゲル分率が、２０～６３％である、上記（７）に記載の硬化物。

（９）温度２３℃かつ相対湿度５０％である雰囲気下において、対ＳＵＳ永久粘着力が、０．３Ｎ／２５ｍｍ以上である、上記（７）又は（８）に記載の硬化物。

（１０）基材と、上記（７）～（９）のいずれかに記載の硬化物を含む粘着層とを有する、皮膚貼付用粘着テープ。

[0180] 本願の開示は、２０２１年１１月３０日に出願された特願２０２１－１９４３９８号に記載の主題と関連しており、その全ての開示内容は参照によりここに援用される。

実施例

[0181] 本発明の実施形態について実施例により具体的に説明する。本発明の実施形態は以下の実施例に限定されない。

[0182] 以下の記載において、特に明記しない限り、「部」は質量部を意味し、「％」は質量％を意味し、「ＲＨ」は相対湿度を意味するものとする。特に明記しない限り、表中の配合量の単位は「質量部」である。特に明記しない限り、表中に記載した溶剤以外の成分の配合量は、不揮発分の量である。

[0183] ＜ポリマー（Ａ）の合成＞

＜ポリマー（Ａ－１）：カルボキシル基含有アクリル系ポリマー＞

撹拌機、温度計、還流冷却管、滴下装置、及び窒素導入管を備えた反応容器（以下、単に「反応容器」と称することがある。）に、アクリル酸２－エチルヘキシル９５．０部、アクリル酸５．０部、酢酸エチル７０部、及びアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．０５部を加えた後、反応容器内の空気を窒素ガスで置換した。次いで、反応容器内の混合物を、窒素雰囲気下で撹拌しながら８０℃まで加熱し、反応を開始した。更に、滴下ロートに

、上記反応容器内の混合物と同一組成かつ等量の混合物（アクリル酸２－エチルヘキシル９５．０部、アクリル酸５．０部、酢酸エチル７０部、ＡＩＢＮ０．０５部）を加え、１時間かけて反応容器内に滴下し、窒素雰囲気下にて還流温度で７時間にわたり重合反応を行った。反応終了後、冷却し、重合反応物に酢酸エチルを加えて希釈し、不揮発分４０％のアクリル系共重合体溶液を得た。また、ＧＰＣを用いてアクリル系共重合体の質量平均分子量（Ｍｗ）を測定したところ、６３０，０００であった。

[0184] ＜ポリマー（Ａ－２）：ヒドロキシル基含有アクリル系ポリマー＞

反応容器に、アクリル酸２－エチルヘキシル９７．０部、アクリル酸２－ヒドロキシエチル３．０部、酢酸エチル７０部、及びアゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．０５部を加えた後、反応容器内の空気を窒素ガスで置換した。次いで、反応容器内の混合物を、窒素雰囲気下で撹拌しながら８０℃まで加熱し、反応を開始した。更に、滴下ロートに、上記反応容器内の混合物と同一組成かつ等量の混合物（アクリル酸２－エチルヘキシル９７．０部、アクリル酸２－ヒドロキシエチル３．０部、酢酸エチル７０部、ＡＩＢＮ０．０５部）を加え、１時間かけて反応容器内に滴下し、窒素雰囲気下にて還流温度で７時間にわたり重合反応を行った。反応終了後、冷却し、重合反応物に酢酸エチルを加えて希釈し、不揮発分４０％のアクリル系共重合体溶液を得た。また、ＧＰＣを用いてアクリル系共重合体の質量平均分子量（Ｍｗ）を測定したところ、５８０，０００であった。

[0185] ＜ポリマー（Ａ－３）：ポリウレタンウレア＞

（ジアミン化合物（ａ）の合成）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び滴下ロートを備えた４口フラスコ（以下、単に「４口フラスコ」と称することがある。）に、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）１９．２５部、及びトルエン１９．２５部を加えた。４－ヒドロキシブチルアクリレート１６．２５部とブチルアクリレート１４．５部との混合物を、滴下ロートから室温で４口フラスコ内に滴下した。滴下終了後、４口フラスコ内の混合物の温度を徐々に８０℃に昇温し、８

０℃を維持しつつ２時間反応させた後、トルエン３０．７５部を加え、２級アミノ基を２つ、かつ１級水酸基を１つ有するジアミン化合物（ａ）溶液を得た。

[0186] （ポリマー（Ａ－３）：ポリウレタンウレアの合成）

４口フラスコに、サンニックスＰＰ－２０００（ポリオキシプロピレングリコール、Ｍｎ２，０００、水酸基数２、三洋化成工業社製）７８．９部、イソホロンジイソシアネート１３．２部、トルエン２３．６部、及び触媒としてジオクチル錫ジラウレート０．０１部を加え、得られた混合物を１００℃まで徐々に昇温して、２時間反応を行った。混合物を４０℃まで冷却し、酢酸エチル７６．４部、及びアセチルアセトン０．３部を加えた後、ジアミン化合物（ａ）７．８部を２時間かけて４口フラスコ内に滴下した。その後、４０℃を維持し更に１時間にわたり反応を継続した。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、２－アミノ－２－メチル－プロパノール（ＡＭＰ）０．２部を加えて、ＩＲチャートのＮＣＯ基の特性吸収（２，２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し、反応を終了した。得られたポリウレタンウレア（Ａ－３）の質量平均分子量（Ｍｗ）は１１，７０００、水酸基価は１１．１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0187] ＜ポリマー（Ａ－４）：ポリウレタン＞

４口フラスコに、アデカポリエーテルＡＭ－３０２（末端ＥＯ変性ポリエーテルポリオール、Ｍｎ３，０００、水酸基数３、ＡＤＥＫＡ社製）８４．０部、クラレポリオールＰ－１０１０（ポリエステルポリオール、Ｍｎ１，０００、水酸基数２、クラレ社製）１５部、エチレングリコールを１部、酢酸エチル７０部、及び触媒としてジオクチル錫ジラウレート０．０２０部を加え、混合した。その後、混合物を８０℃まで徐々に昇温した。滴下ロートにヘキサメチレンジイソシアネート（住化コベストロウレタン社製）８．８部及びと酢酸エチル２４．５部とを加えて混合し、得られた混合物を４口フラスコ内に１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間にわたり反応させた。ＩＲチャートのＮＣＯ基の特性吸収（２，２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失している

ことを確認し、反応を終了した。得られたポリウレタン（ポリマーＡ－４）の質量平均分子量（Ｍｗ）は８１，０００、水酸基価は２５．１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0188] ＜ポリマー（Ａ－５）：ポリエーテルポリオール＞

ポリマー（Ａ－５）として、プレミノールＳ３０１５（グリセリンを開始剤としたプロピレンオキシド（ＰＯ）単位の重合体、Ｍｗ１．５万、平均官能基数３、ＡＧＣ社製）を使用した。

[0189] ＜ウレタン化合物（Ｂ）の合成＞

＜ウレタンオリゴマー（Ｂ－１）＞

４口フラスコに、クラレポリオールＰ－５１０（ポリエステルポリオール、Ｍｎ５００、水酸基数２、クラレ社製）１００部、酢酸エチル７０部、及び触媒としてジオクチル錫ジラウレート０．０２０部を加え、混合した。その後、混合物を７８℃まで徐々に昇温した。滴下ロートにトルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）２３．２部と酢酸エチル５３．２部とを加えて混合し、得られた混合物を４口フラスコ内に１時間かけて滴下した。滴下終了後、１時間にわたり反応させた。ＩＲチャートのＮＣＯ基の特性吸収（２，２７０ｃｍ$^{-1}$）が消失していることを確認し、反応を終了した。得られたウレタンオリゴマー（Ｂ－１）の質量平均分子量（Ｍｗ）は３，９００であった。

[0190] ＜ウレタンオリゴマー（Ｂ－２）、（Ｂ－３）、及び（Ｂ２－１）＞

イソシアネート及びポリオールを表１に示す種類及び量にした以外は、製造例（Ｂ－１）と同様の操作で、ウレタンオリゴマー（Ｂ－２）、（Ｂ－３）、及び（Ｂ２－１）を得た。ウレタンオリゴマー（Ｂ－２）、（Ｂ－３）、及び（Ｂ２－１）の質量平均分子量（Ｍｗ）を表１に示す。

[0191] [表1]

	イソシアネート	仕込み量(部)	ポリオール	仕込み量(部)	Mw
B-1	TDI	23.2	P-510	100	3900
B-2	TDI	13.9	PP1000	100	13000
B-3	TDI	54.4	PP200	100	1800
B2-1	TDI	45.8	PP200	100	1100

[0192] 表１中に示す略号は次のとおりである。

ＴＤＩ：トルエンジイソシアネート

Ｐ－５１０：「クラレポリオールＰ－５１０」、Ｍｎ５００、水酸基数２、ポリエステルポリオール、クラレ社製

ＰＰ２００：「サンニックスＰＰ－２００」、ポリオキシプロピレングリコール、Ｍｎ２００、水酸基数２、三洋化成工業社製

ＰＰ１０００：「サンニックスＰＰ－１０００」、ポリオキシプロピレングリコール、Ｍｎ１０００、水酸基数２、三洋化成工業社製

[0193] ＜ウレタン分岐化合物（Ｂ－４）～（Ｂ－１７）、及び（Ｂ２－２）の合成＞

（ヒドロキシル基含有ポリカプロラクトンｂの合成）

１－デカノール１８．８部、カプロラクトン１００部、及びジブチルスズジラウレート０．００３部を窒素雰囲気下で均質化し、１６０℃で１２時間にわたり加熱した。室温において無色の固体である片末端ヒドロキシル基含有ポリカプロラクトンｂ（数平均分子量１，０００）を得た。

[0194] （ヒドロキシル基含有ポリカプロラクトンｃの合成）

１－デカノール８．６部、カプロラクトン１００部、及びジブチルスズジラウレート０．００３部を窒素雰囲気下で均質化し、１６０℃で１２時間にわたり加熱した。室温において無色の固体である片末端ヒドロキシル基含有ポリカプロラクトンｃ（数平均分子量２，０００）を得た。

[0195] （ヒドロキシル基含有ポリエステルｄの合成）

アジピン酸３８部、ドデカンジオール５２．７部、オクタノール９．３部、ｐ－トルエンスルホン酸０．０１部、及びトルエン３０部を均質化し、加熱した。生成した水を５～６時間以内で共沸留去した。温度は１４０～１５０℃に達した。次に溶媒を真空下で注意深く蒸留した。室温において無色の固体であるポリエステルｄ（数平均分子量１，４００）を得た。

[0196] （ヒドロキシル基含有アクリルポリマーｅの合成）

反応容器に、ブチルアクリレート１２０部、６－メルカプト－１－ヘキサノール１３部、及びメトキシプロピルアセテート１３３部を加え、反応容器

内の空気を窒素ガスで置換した。反応容器内を９０℃に加熱して、ＡＩＢＮ０．５０部を添加した後、反応容器内の混合物を７時間にわたり反応させた。不揮発分測定によりモノマーの９５％以上が反応したことを確認後、室温まで冷却して、片末端領域に１つのヒドロキシル基を有するビニル重合体ｅ（数平均分子量２，０００）の不揮発分５０％溶液を得た。

[0197] ＜ウレタン分岐化合物（Ｂ－４）＞

４口フラスコに、第一成分（ポリイソシアネート成分）としてデスモジュールＩＬ（酢酸ブチル中に５１％）１００部及び、第二成分（アルコール成分）として平均分子量１，０００のカプロラクトンポリエステルｂを２４４．８部、及び酢酸エチルセロソルブ／キシレン（１：２）３００部を窒素雰囲気下で加え混合した。次いで、触媒としてジブチルスズジラウレート０．０２部を加えた後、室温で付加反応を行なった。ＯＨ基が消失したことを確認した後、第三成分（アミン成分）としてジメチルアミノエタノール１１．４部とキシレン１１０部の混合物を４口フラスコ内に滴下した。４口フラスコ内の混合物を５０℃に加熱し、１時間撹拌し、やや黄色のウレタンオリゴマー（Ｂ－４）を得た。得られたウレタンオリゴマー（Ｂ－４）の質量平均分子量（Ｍｗ）は２３，０００、アミン価は２０．１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0198] ＜ウレタン分岐化合物（Ｂ－５）～（Ｂ－１７）、及び（Ｂ２－２）＞

第一成分、第二成分及び第三成分を表２に記載した種類及び量にした以外は、ウレタン分岐化合物（Ｂ－４）と同様の操作で、ウレタン分岐化合物（Ｂ－５）～（Ｂ－１７）、及び（Ｂ２－２）を得た。ウレタン分岐化合物（Ｂ－５）～（Ｂ－１７）、及び（Ｂ２－２）の質量平均分子量（Ｍｗ）及びアミン価を表２に示す。

[0199]

[表2]

	第一成分		第二成分			第三成分		Mw	アミン価
	イソシアネート	仕込み量(部)	アルコール	仕込み量(部)	アルコール	アミン	仕込み量(部)		
B-4	デスモジュールIL	100	ポリカプロラクトン	244.8		ジメチルアミノエタノール	11.4	23000	20.1
B-5	デスモジュールIL	100	ポリカプロラクトン	222.4	P-1010	ジメチルアミノエタノール	10.7	39000	19.3
B-6	デスモジュールIL	100	ポリカプロラクトン	374.4	15.5			22800	0
B-7	デスモジュールIL	100	ポリカプロラクトン	120.7		ジメチルアミノエタノール	22.4	11700	58
B-8	デスモジュールIL	100	ポリカプロラクトン	63.8		ジメチルアミノエタノール	27.6	9200	90.7
B-9	デスモジュールIL	100	MPEG750	244.8		ジメチルアミノエタノール	4.1	16800	7.5
B-10	デスモジュールLN3300	100	ポリカプロラクトン	243.3		ジメチルアミノエタノール	4.1	10500	7.5
B-11	デスモジュールZ4470	100	ポリカプロラクトン	224.1		ジメチルアミノエタノール	5.9	9900	11.2
B-12	デスモジュールA4470L	100	ポリカプロラクトン	172.4		ジメチルアミノエタノール	8.3	7900	18.6
B-13	タケネートD-110N	100	ポリカプロラクトン	225.9		ジメチルアミノエタノール	2.1	8300	4
B-14	デスモジュールL75	100	ポリカプロラクトン	293.1		ジメチルアミノエタノール	6.9	9600	10.9
B-15	デスモジュールL75	100	ポリエステル	225.9		ジメチルアミノエタノール	5.2	8000	9.8
B-16	デスモジュールL75	100	ポリカプロラクトン	143.1		4-(ジメチルアミノ)ピリジン	8.6	6100	17.8
B-17	デスモジュールL75	100	ビニル重合体	225.9		ジメチルアミノエタノール	5.2	10500	9.8
B2-2	デスモジュールIL	100	ポリカプロラクトン	212.1	P-1010	24.1	ジメチルアミノエタノール	10	58700	18.2

[0200] 表２中に記載の成分は次のとおりである。

デスモジュールＩＬ：デスモジュールｕｌｔｒａ　ＩＬ、ＴＤＩヌレート、不揮発分５１％、ＮＣＯ含有量８．０％、住化コベストロウレタン社製

デスモジュールＮ３３００：ＨＤＩヌレート、不揮発分１００％、ＮＣＯ含有量２１．８％、住化コベストロウレタン社製

デスモジュールＺ４４７０：ＩＰＤＩヌレート、不揮発分７０％、ＮＣＯ含有量１１．９％、住化コベストロウレタン社製

デスモジュール４４Ｖ７０Ｌ：ポリメリックＭＤＩ、不揮発分１００％、ＮＣＯ含有量３１．３％、住化コベストロウレタン社製

タケネートＤ－１１０Ｎ：ＸＤＩアダクト、不揮発分７５％、ＮＣＯ含有量１１．５％、三井化学社製

デスモジュールＬ７５：ＴＤＩアダクト、不揮発分７５％、ＮＣＯ含有量１３．３％、住化コベストロウレタン社製

ＭＰＥＧ７５０：メトキシポリエチレングリコール、Ｍｎ７５０、水酸基数１、エバーモア・ジャパン社製

Ｐ－１０１０：クラレポリオールＰ－１０１０、Ｍｎ１０００、水酸基数２、ポリエステルポリオール、クラレ社製

[0201] ＜質量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）の測定＞

質量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）法により測定した。測定装置及び測定条件としては、下記測定条件１によることを基本とした。ただし、重合体種によっては、更に適宜適切なキャリア（溶離液）及びそれに適合したカラムを選定して用いてもよい。その他の事項については、ＪＩＳＫ７２５２－１～４：２００８を参照することとする。アミノ基を有する化合物を測定する場合の測定装置及び測定条件としては、下記測定条件２によることを基本とした。なお、Ｍｗ及びＭｎはいずれも、ポリスチレン換算値である。

[0202] ［測定条件１］

装置：ＳＨＩＭＡＤＺＵ　Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ（株式会社島津製作所製）

カラム：ＳＨＯＤＥＸ　ＬＦ－８０４（昭和電工株式会社製）を３本直列に接続

検出器：示差屈折率検出器

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速：０．５ｍＬ／分

溶媒温度：４０℃

試料濃度：０．１質量％

試料注入量：１００μＬ

[0203] ［測定条件２］

装置：ＳＨＩＭＡＤＺＵ　Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ（株式会社島津製作所製）

カラム：ＴＯＳＯＨＴＳＫｇｅｌＳｕｐｅｒＡＷ４０００、ＴＯＳＯＨＴＳＫｇｅｌＳｕｐｅｒＡＷ３０００、ＴＯＳＯＨＴＳＫｇｅｌＳｕｐｅｒＡＷ２５００（東ソー株式会社製）を直列に接続

検出器：示差屈折率検出器

溶媒：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（１Ｌ）、トリエチルアミン（３．０４ｇ）、ＬｉＢｒ（０．８７ｇ）の混合液

流速：０．５ｍＬ／分

溶媒温度：４０℃

試料濃度：０．２質量％

試料注入量：１００μＬ

[0204] ＜不揮発分の測定＞

約１ｇのサンプルを１２０℃で２０分間にわたり加熱乾燥した後、乾燥前に対する乾燥後の質量変化から求めた。

[0205] ＜水酸基価（ＯＨＶ）の測定＞

共栓三角フラスコ中に試料１ｇを精密に量り採り、ピリジンを１００ｍＬ加えて溶解した。さらに、アセチル化剤（無水酢酸２５ｇをピリジンで溶解し、容量１００ｍＬとした溶液）を正確に５ｍＬ加え、１時間撹拌した後、０．５Ｎ－アルコール性水酸化カリウム溶液にて滴定した。水酸基価（単位

：ｍｇＫＯＨ／ｇ）は次式により求めた。水酸基価は乾燥した試料の数値とした。

水酸基価＝［｛（ｂ－ａ）×Ｆ×２８．０５｝／Ｓ］／（不揮発分濃度／１００）＋Ｄ

Ｓ：試料の採取量（ｇ）

ａ：０．５Ｎ－アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ｍＬ）

ｂ：空実験の０．５Ｎ－アルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ｍＬ）

Ｆ：０．５Ｎ－アルコール性水酸化カリウム溶液のファクター

Ｄ：酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）

[0206] ＜アミン価の測定＞

共栓三角フラスコ中に試料約１ｇを精密に量り採り、シクロヘキサノン溶媒１００ｍＬを加えて溶解した。これに、別途０．２０ｇのＭｅｔｈｙｌ Ｏｒａｎｇｅを蒸溜水５０ｍＬに溶解した液と、０．２８ｇのＸｙｌｅｎｅ Ｃｙａｎｏｌ ＦＦをメタノール５０ｍＬに溶解した液とを混合して調製した指示薬を２、３滴加え、３０秒間保持した。その後、溶液が青灰色を呈するまで０．１Ｎアルコール性塩酸溶液で滴定した。アミン価は次式により求めた（単位：ｍｇＫＯＨ／ｇ）。

アミン価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝（５．６１１×ａ×Ｆ）／Ｓ

Ｓ：試料の採取量（ｇ）

ａ：０．１Ｎアルコール性塩酸溶液の消費量（ｍＬ）

Ｆ：０．１Ｎアルコール性塩酸溶液の力価

[0207] ＜実施例１＞

ポリマー（Ａ－１）を１００部、ウレタン分岐化合物（Ｂ－４）を０．５部、硬化剤（Ｃ）としてアルミキレートＡを０．６部、溶剤として酢酸エチルを２０部配合し、ディスパー撹拌機で撹拌し、均一の皮膚貼付用粘着剤を得た。厚さ３８μｍのポリエステル製セパレーター（スーパーステックＳＰ－ＰＥＴ３８、リンテック社製）上に、乾燥後の粘着層の厚みが３０μｍになるように塗工し、１００℃で２分間乾燥して、粘着層を形成した。

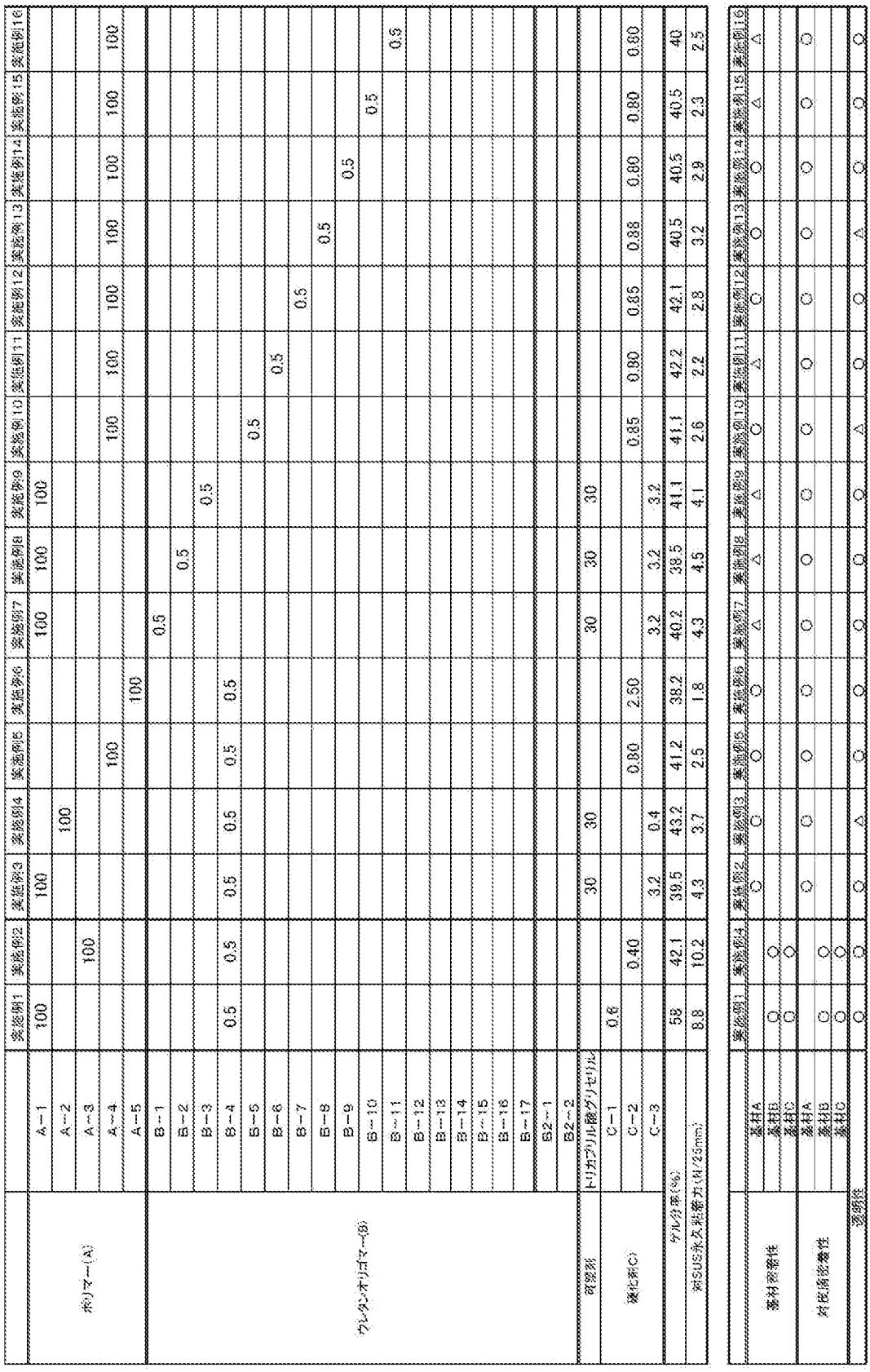
次にこの粘着層と、下記の基材Ｂ、下記の基材Ｃ、又はポリエステルフィルム（厚さ２５μｍ）とをゴムロールを用いて貼り合わせた積層体を計３種類作成し、２３℃－５０％ＲＨで１週間養生し、セパレーター付きの皮膚貼付用粘着テープを得た。

[0208] ＜実施例２～２９、比較例１～１０＞

実施例２～２９、比較例１～１０の各例においては、粘着剤の配合組成、配合量（質量部）、及び密着性評価用の基材を表３に示すように変更した以外は実施例１と同様にして、皮膚貼付用粘着剤及びこれを用いた皮膚貼付用粘着テープを製造した。

[0209]

[表3]

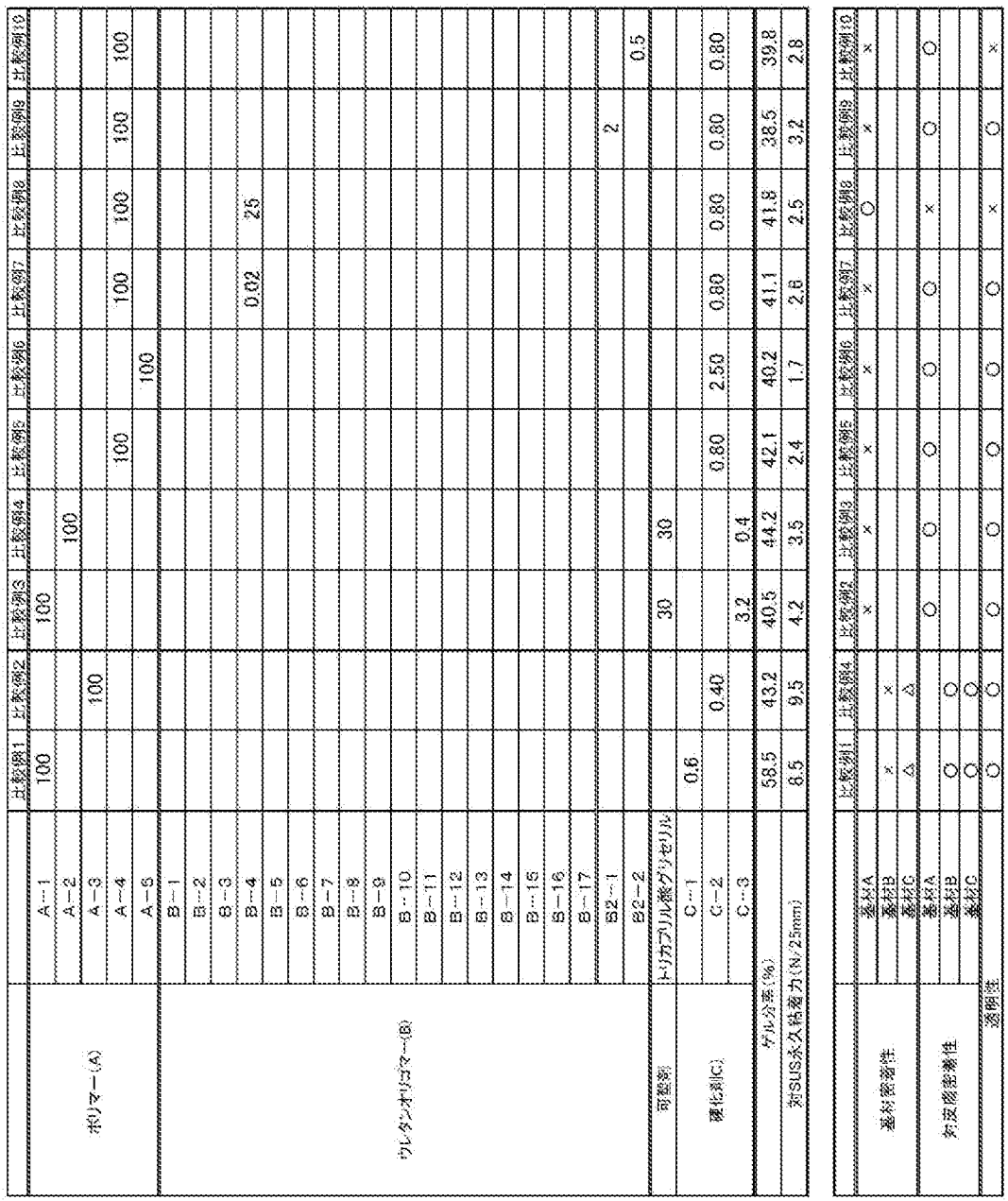


		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
ポリマー(A)	A-1	100		100				100	100	100							
	A-2				100												
	A-3		100			100					100	100	100	100	100	100	100
	A-4						100										
	A-5																
ウレタンオリゴマー(B)	B-1							0.5									
	B-2								0.5								
	B-3									0.5							
	B-4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5										
	B-5										0.5						
	B-6											0.5					
	B-7												0.5				
	B-8													0.5			
	B-9														0.5		
	B-10															0.5	
	B-11																0.5
	B-12																
	B-13																
	B-14																
	B-15																
	B-16																
	B-17																
	B2-1																
	B2-2																
溶媒(C)	トリカプリル酸グリセリル			30	30			30	30	30							
	C-1	0.6															
	C-2		0.40			0.80	2.50				0.85	0.90	0.85	0.88	0.80	0.80	0.80
	C-3			3.2	0.4			3.2	3.2	3.2							
ゲル分率(%)		58	42.1	39.5	43.2	41.2	38.2	40.2	38.5	41.1	41.1	42.2	42.1	40.5	40.5	40.5	40
対SUS永久粘着力(N/25mm)		8.8	10.2	4.3	3.7	2.5	1.8	4.3	4.5	4.1	2.6	2.2	2.8	3.2	2.9	2.3	2.5

		実施例1	実施例4	実施例2	実施例3	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
基材密着性	基材A			○	○	○	○	△	△	△	○	△	○	○	○	△	△
	基材B	○	○														
	基材C	○	○														
対被接着体性	基材A			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基材B	○	○														
	基材C	○	○														
透明性		○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
ポリマー(A)	A-1											100		
	A-2													
	A-3													
	A-4	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		100	
	A-5													100
ウレタンオリゴマー(B)	B-1													
	B-2													
	B-3													
	B-4							0.05	0.1	15	19	0.5		
	B-5													
	B-6													
	B-7													
	B-8													
	B-9													
	B-10													
	B-11													
	B-12	0.5												
	B-13		0.5											
	B-14			0.5										
	B-15				0.5									
	B-16					0.5								
	B-17						0.5							
	B2-1													
	B2-2													
可塑剤	トリカプリル酸グリセリル													30
硬化剤(C)	C-1											0.7		
	C-2	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	1.10	1.20		0.55	3.50
	C-3													
ゲル分率(%)		40.5	42.2	42.5	41.1	41.8	42.2	42.1	42	38.5	40.2	65	22.1	47.5
対SUS糸入粘着力		3.2	3.0	2.7	2.8	2.8	2.8	2.5	2.5	2.2	2.0	7.8	3.8	0.4

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
基材密着性	基材A	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
	基材B													
	基材C													
対反射密着性	基材A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△
	基材B													
	基材C													
透明性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○



		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ポリマー(A)	A-1	100		100							
	A-2				100						
	A-3		100			100		100	100	100	100
	A-4										
	A-5						100				
ウレタンオリゴマー(B)	B-1										
	B-2										
	B-3										
	B-4							0.02	25		
	B-5										
	B-6										
	B-7										
	B-8										
	B-9										
	B-10										
	B-11										
	B-12										
	B-13										
	B-14										
	B-15										
	B-16										
	B-17									2	
	B2-1										0.5
	B2-2										
可塑剤	トリカプリル酸グリセリル			30	30						
硬化剤(C)	C-1	0.6									
	C-2		0.40			0.80	2.50	0.80	0.80	0.80	0.80
	C-3			3.2	0.4						
ゲル分率(%)		58.5	43.2	40.5	44.2	42.1	40.2	41.1	41.8	38.5	39.8
対SUS永久粘着力(N/25mm)		8.5	9.5	4.2	3.5	2.4	1.7	2.6	2.5	3.2	2.8

		比較例1	比較例4	比較例2	比較例3	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
基材密着性	基材A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基材B	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×
	基材C	△	△								
再剥離密着性	基材A			○	○	○	○	○	×	○	○
	基材B	○	○								
	基材C	○	○								
透明性		○	○	○	○	○	○	○	×	○	×

[0210] 表３中に記載の硬化剤（Ｃ）は、次のとおりである。

Ｃ－１：アルミキレートＡ（川研ファインケミカル社製）

Ｃ－２：ＨＤＩアダクト体（ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト体、イソシアナト基数＝３、ＮＣＯ価＝１２．６％、不揮発分＝７５．０％）

Ｃ－３：ＴＤＩ－ＴＭＰアダクト（トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソシアナト基数＝３、ＮＣＯ価＝６．５％、不揮発分＝３７．５％）

[0211] また、基材Ａ～Ｃは、次のとおりである。

基材Ａ：ポリエステル系ウレタンフィルム（シルクロンＮＥＳ８５、厚さ２５μｍ、大倉工業社製）

基材Ｂ：ウレタン系不織布（エスパンシオーネ、ＵＨＯ－１００、厚さ０．３７ｍｍ、ＫＢセーレン製）

基材Ｃ：ポリエステル系不織布（Ｓｏｎｔａｒａ＃８０１０、デュポン社製、坪量：４５ｇ／ｍ^2）

[0212] ［粘着剤、硬化物及び粘着テープの物性値、評価項目、及び評価方法］

実施例及び比較例により得られた粘着剤、硬化物、及び粘着テープについてゲル分率、対ＳＵＳ永久粘着力、対皮膚密着性、基材密着性、及び透明性を下記記載の方法に従い評価した。なお試験片は、特に記載していない場合、粘着テープを元巻きの流れ方向が長辺（ＭＤ方向）となるようにカットして作製した。

[0213] ＜ゲル分率＞

ゲル分率は以下手順にて測定を行った。

（１）実施例記載の手順にて基材がＰＥＴフィルムからなる粘着テープを用意する。

（２）金網を用意し、秤量する。この重量をＷ１とする。

（３）セパレーターを剥がし、粘着テープを金網に貼り付け、全体の重量を秤量する。この重量をＷ２とする。

（４）酢酸エチル中に浸漬し、密栓して、５０℃雰囲気下に２４時間放置する。

（５）取り出して、１００℃雰囲気下で２０分間にわたり乾燥後、秤量する。この重量をＷ３とする。

（６）金網をはずし、更にＰＥＴフィルムから粘着層を除去して、ＰＥＴフィルムの重量を秤量する。この重量をＷ４とする。

（７）下記数式により、ゲル分率を算出する。

ゲル分率（％）＝（Ｗ３－Ｗ１－Ｗ４）／（Ｗ２－Ｗ１－Ｗ４）×１００

[0214] ＜対ＳＵＳ永久粘着力＞

基材がポリエステルフィルムからなる粘着テープを幅２５ｍｍ、長さ１００ｍｍの大きさに切り取り試料とした。次いで２３℃－５０％ＲＨ雰囲気下、ＪＩＳ　Ｚ　０２３７に準拠して、試料からセパレーターを剥がし、露出した粘着層を研磨したステンレス（ＳＵＳ）板に貼着し、２ｋｇロールで１往復圧着した後、引張試験機を使用して貼着２４時間後に剥離速度３００ｍｍ／ｍｉｎ、剥離角度１８０°の条件で粘着力（Ｎ／２５ｍｍ）を測定した。

[0215] ＜透明性＞

基材がポリエステルフィルムからなる皮膚貼付用粘着テープを目視で透明性を観察し、以下の基準に従って評価した。

［評価基準］

〇：透明、良好。

△：やや白濁、実用可。

×：白濁、実用不可。

[0216] ＜対皮膚密着性、基材密着性＞

２３℃－５０％ＲＨ雰囲気下で成人男女計１０名の前腕内側をエタノールで軽くふいた後、１０分風乾し、そこに基材Ａ、Ｂ又はＣを有する１２ｍｍ幅の試験片を貼付した。貼付３６時間後に、対皮膚密着性、剥離後の基材からの粘着層の剥がれ（皮膚への粘着層の転着）があるか否かを観察し、以下の基準に従って評価した。

[0217] ＜対皮膚密着性＞

対皮膚密着性；貼付３６時間後の粘着テープの付着状態を下記の基準に従って評価した。

［評価基準］

〇：８～１０名が試験片全面に渡って良く付着していた、良好。

△：３～７名が試験片全面に渡って良く付着していた、実用可。

×：０～２名が試験片全面に渡って良く付着していた、実用不可。

[0218] ＜基材密着性＞

基材密着性；試験片剥離時の基材からの粘着層の剥がれを下記の基準に従って評価した。

［評価基準］

○：９～１０名で剥がれが無かった、良好。

△：４～８名で剥がれが無かった、実用可。

×：０～３名で剥がれが無かった、実用不可。

請求の範囲

[請求項1] 反応性官能基を有するポリマー（Ａ）と、質量平均分子量が１，５００～４０，０００であるウレタン化合物（Ｂ）と、硬化剤（Ｃ）とを含有し、前記ウレタン化合物（Ｂ）の含有量が、前記ポリマー（Ａ）１００質量部に対して０．０５～２０質量部である、皮膚貼付用粘着剤。

[請求項2] 前記ポリマー（Ａ）が、カルボキシル基含有アクリル系ポリマー、ヒドロキシル基含有アクリル系ポリマー、ヒドロキシル基含有ウレタン系ポリマー、及びポリエーテルポリオールからなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項１に記載の皮膚貼付用粘着剤。

[請求項3] 前記ウレタン化合物（Ｂ）が、芳香族イソシアネート由来の構造を含む、請求項１又は２に記載の皮膚貼付用粘着剤。

[請求項4] 前記ウレタン化合物（Ｂ）が、３官能以上のイソシアネート由来の構造を含む、請求項１～３のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤。

[請求項5] 前記ウレタン化合物（Ｂ）が、モノアルコールを含むアルコール成分と、３官能以上のイソシアネートを含むポリイソシアネート成分とを反応させて得られる構造を含む、請求項１～４のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤。

[請求項6] 前記ウレタン化合物（Ｂ）のアミン価が、０．１～６０ｍｇＫＯＨ／ｇである、請求項１～５のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載の皮膚貼付用粘着剤を硬化させて得られる、硬化物。

[請求項8] ゲル分率が、２０～６３％である、請求項７に記載の硬化物。

[請求項9] 温度２３℃かつ相対湿度５０％である雰囲気下において、対ＳＵＳ永久粘着力が、０．３Ｎ／２５ｍｍ以上である、請求項７又は８に記載の硬化物。

[請求項10] 基材と、請求項７～９のいずれかに記載の硬化物を含む粘着層とを有する、皮膚貼付用粘着テープ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/038428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L 15/58(2006.01)i; ***A61K 9/70***(2006.01)i; ***A61K 47/32***(2006.01)i; ***A61K 47/34***(2017.01)i; ***A61L 15/24***(2006.01)i; ***A61L 15/26***(2006.01)i; ***C09J 7/38***(2018.01)i; ***C09J 133/04***(2006.01)i; ***C09J 171/00***(2006.01)i; ***C09J 175/04***(2006.01)i; ***C09J 201/00***(2006.01)i

FI: A61L15/58 310; A61K9/70 401; A61K47/32; A61K47/34; A61L15/24 100; A61L15/26 100; C09J7/38; C09J133/04; C09J171/00; C09J175/04; C09J201/00

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)

A61L15/58; A61K9/70; A61K47/32; A61K47/34; A61L15/24; A61L15/26; C09J7/38; C09J133/04; C09J171/00; C09J175/04; C09J201/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-081438 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 04 June 2020 (2020-06-04) claims, examples, etc.	1-10
A	JP 2018-2805 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 11 January 2018 (2018-01-11) claims, examples, etc.	1-10
A	JP 2015-509117 A (MEDICAL ADHESIVE REVOLUTION GMBH) 26 March 2015 (2015-03-26) claims, examples, etc.	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 December 2022	**10 January 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/038428

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-081438 A	04 June 2020	(Family: none)	
JP 2018-2805 A	11 January 2018	(Family: none)	
JP 2015-509117 A	26 March 2015	WO 2013/092506 A1 claims, examples US 2014/0341835 A1 US 2017/0119921 A1 EP 2794798 A1 CN 104144999 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/038428

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

A61L 15/58(2006.01)i; A61K 9/70(2006.01)i; A61K 47/32(2006.01)i; A61K 47/34(2017.01)i; A61L 15/24(2006.01)i; A61L 15/26(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; C09J 133/04(2006.01)i; C09J 171/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i
FI: A61L15/58 310; A61K9/70 401; A61K47/32; A61K47/34; A61L15/24 100; A61L15/26 100; C09J7/38; C09J133/04; C09J171/00; C09J175/04; C09J201/00

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（ＩＰＣ））

A61L15/58; A61K9/70; A61K47/32; A61K47/34; A61L15/24; A61L15/26; C09J7/38; C09J133/04; C09J171/00; C09J175/04; C09J201/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus (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
A	JP 2020-081438 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 04.06.2020 (2020-06-04) 特許請求の範囲、実施例、等	1-10
A	JP 2018-2805 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 11.01.2018 (2018-01-11) 特許請求の範囲、実施例、等	1-10
A	JP 2015-509117 A (メディカル・アドヒーシブ・レボリューション・ゲゼルシャフト・ミット・ベ シュレンクテル・ハフツング) 26.03.2015 (2015-03-26) 特許請求の範囲、実施例、等	1-10

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“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	国際調査報告の発送日
22.12.2022	10.01.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
伊藤　基章 4C 4146

電話番号 03-3581-1101 内線 3439

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/038428

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-081438 A	04.06.2020	（ファミリーなし）	
JP 2018-2805 A	11.01.2018	（ファミリーなし）	
JP 2015-509117 A	26.03.2015	WO 2013/092506 A1 Claims、Examples US 2014/0341835 A1 US 2017/0119921 A1 EP 2794798 A1 CN 104144999 A	