(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
2019年10月17日(17.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/198488 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 175/08 (2006.01)　*C08G 18/66* (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)　*C08G 18/75* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)　*C09J 7/38* (2018.01)
C08G 18/48 (2006.01)　*C09J 11/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/012730

(22) 国際出願日：　2019年3月26日(26.03.2019)

(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 2018-077040　2018年4月12日(12.04.2018)　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]; 〒1040031 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]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

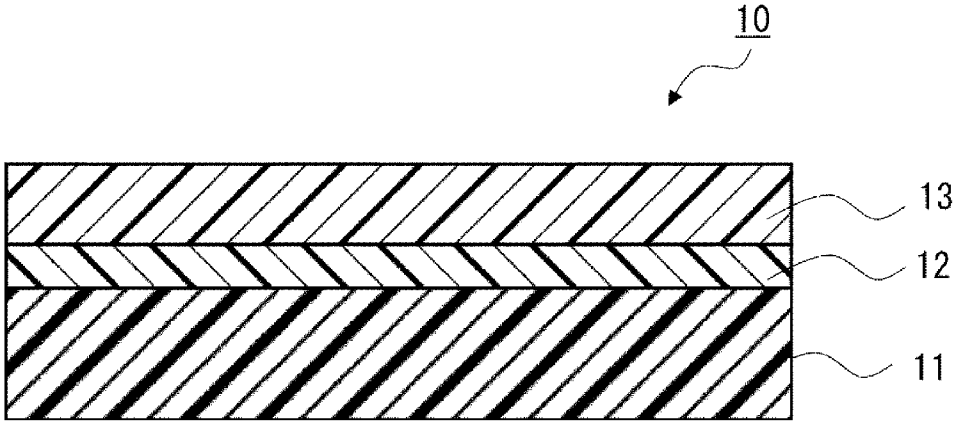
(72) 発明者: 齋藤 秀平(**SAITO Shuhei**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 戸根 嘉孝(**TONE Yoshitaka**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 家入 健(**IEIRI Takeshi**); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目３３番８ アサヒビルヂング５階 響国際特許事務所 Kanagawa (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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,

(54) **Title:** PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE, PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET, AND METHOD FOR MANUFACTURING HYDROXYL-TERMINATED URETHANE PREPOLYMER

(54) 発明の名称： 粘着剤、粘着シート、および水酸基末端ウレタンプレポリマーの製造方法



(57) **Abstract:** The present invention provides a pressure-sensitive adhesive that has excellent pot life and excellent initial curability, and that is capable of forming a pressure-sensitive adhesive layer which has excellent wettability and adhesion to materials, and which has good removability even if left under a high-temperature/high-humidity environment. This pressure-sensitive adhesive includes: a hydroxyl-terminated urethane polymer (UPH), which is a product of reaction between one or more species of polyisocyanate (N) and multiple species of active hydrogen group-containing compounds (HX) that contain polyether polyol (HA) having a number average molecular weight of 1,650 or more per functional group and an active hydrogen group-containing compound (HB) having a number average molecular weight of 300 or less per functional group; and a polyfunctional isocyanate compound (I). The active hydrogen group-containing compound (HB) includes an active hydrogen group-containing compound that contains only a primary hydroxyl group as the active hydrogen group.

WO 2019/198488 A1

［続葉有］

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, 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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:本発明は、ポットライフおよび初期硬化性が良好であり、また、濡れ性および基材密着性が良好で高温高湿環境下に置かれたとしても良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤を提供する。本発明の粘着剤は、１官能基あたりの数平均分子量が１６５０以上であるポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あたりの数平均分子量が３００以下である１分子中に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを含む複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）と、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｉ）とを含む。活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、活性水素基として１級水酸基のみを含む活性水素基含有化合物を含む。

明　細　書

発明の名称 ：

粘着剤、粘着シート、および水酸基末端ウレタンプレポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤、粘着シート、および、水酸基末端ウレタンプレポリマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、各種部材の表面保護シートとして、基材シート上に粘着層が形成された粘着シートが広く用いられている。粘着剤としては、アクリル系粘着剤、シリコーン系粘着剤、およびウレタン系粘着剤等がある。アクリル系粘着剤は粘着力に優れるが、粘着力が強いために被着体に貼着した後の再剥離性が良くない。特に、高温高湿環境下での経時後には、粘着力の上昇により再剥離性が一層低下して、再剥離後に被着体の表面に粘着剤が残る被着体汚染を生じやすい傾向がある。シリコーン系粘着剤は、被着体に汚染を生じやすく、さらに分子量の比較的低いシリコーン樹脂が揮発して電子デバイス等の機器の表面に吸着して不具合を起こす恐れもある。これに対して、ウレタン系粘着剤は、被着体に対して良好な密着性を有しつつ、再剥離性にも比較的優れ、揮発もし難い。

本明細書において、「粘着剤」は再剥離性を有する粘着剤（再剥離型粘着剤）であり、「粘着シート」は再剥離性を有する粘着シート（再剥離粘着シート）である。

[0003] 液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）および有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＯＥＬＤ）等のフラットパネルディスプレイ、並びに、かかるフラットパネルディスプレイとタッチパネルとを組み合わせたタッチパネルディスプレイは、テレビ（ＴＶ）、パーソナルコンピュータ（ＰＣ）、携帯電話、および携帯情報端末等の電子機器に広く使用されている。

ウレタン系粘着シートは、フラットパネルディスプレイおよびタッチパネ

ルディスプレイ、並びに、これらの製造工程で製造または使用される基板（ガラス基板、およびガラス基板上にＩＴＯ（インジウム酸化錫）膜が形成されたＩＴＯ／ガラス基板等）および光学部材等の表面保護シートとして好適に用いられる。

[0004] ウレタン系粘着剤の製造方法としては、ポリオール等の活性水素基含有化合物およびポリイソシアネートの反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマーと多官能イソシアネート化合物とを用いる方法と、水酸基末端ウレタンプレポリマーを用いずにポリオールと多官能イソシアネート化合物とを一度で反応させる方法（ワンショット法）とがある。

[0005] 一般的な粘着シートの製造方法は、基材シート上に粘着剤を塗工する塗工工程と、形成された塗工層を加熱乾燥処理して粘着剤の硬化物を含む粘着層を形成する加熱工程と、得られた粘着シートを巻芯に巻取って粘着シートロールの形態とする巻取工程と、粘着シートロールを養生する養生工程とを含む。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第５５０１４８９号公報

特許文献2：特開２０１６－１３８２３７号公報

特許文献3：特開２０１６－２０４４６８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ウレタン系粘着剤は製造直後から硬化が進むが、初期硬化性が高すぎると、ポットライフが短くなり、基材シート上に粘着剤を塗工するまでの間に粘着剤の粘度が高くなりすぎて均一な塗工ができなくなる恐れがある。ウレタン系粘着剤の初期硬化性が低すぎると、塗工層または粘着層が、塗工層の加熱乾燥時の熱風、または、加熱乾燥後に得られる粘着シートの巻取り時および養生時に受ける機械的応力の影響を受け、粘着層に巻芯段差痕、ゆず肌、

および巻癖等の表面外観不良が生じる恐れがある。ウレタン系粘着剤は、良好なポットライフを有しつつ、良好な初期硬化性を有することが好ましい。

[0008] 粘着シートは、粘着層の基材シートに対する密着性（基材密着性とも言う）が良好であることが好ましい。粘着シートは、良好な基材密着性を有しつつ、被着体から取り外す際には、被着体から容易に再剥離できる、良好な再剥離性を有することが好ましい。粘着シートは、高温高湿環境に曝された場合においても、再剥離後に被着体の表面に粘着剤成分が残る被着体汚染がないことが好ましい。

[0009] 粘着層は、ガラス等の被着体に対して良好な濡れ性を有し、粘着シートを被着体に貼着する際に貼着界面に気泡を巻き込まないことが好ましい。ウレタン系粘着剤においては、濡れ性を向上するために、可塑剤が添加される場合がある。しかしながら、可塑剤の添加量が多い場合には、特に高温高湿環境に曝された場合に、粘着シートの再剥離後に被着体の表面に粘着剤成分が残る被着体汚染が生じる恐れがある。そのため、可塑剤の添加量は少ない方が好ましく、可塑剤の添加量がないことがより好ましい。ウレタン系粘着剤は、可塑剤の添加量が少ない／好ましくは可塑剤の添加量がない配合組成でも、良好な濡れ性を有することが好ましい。

[0010] 本発明の関連文献として、特許文献１～３が挙げられる。

特許文献１には、ＯＨ基を３個有する数平均分子量（Ｍｎ）が８０００～２００００のポリオール（Ａ１）とＯＨ基を３個以上有する数平均分子量（Ｍｎ）が５０００以下のポリオール（Ａ２）とを含む複数種のポリオール（Ａ）と多官能イソシアネート化合物（Ｂ）とを含む組成物を硬化させて得られたポリウレタン系樹脂を含むウレタン系粘着剤が開示されている（請求項１）。

[0011] 特許文献２には、下記ポリオール（Ａ１）を含み、ポリイソシアネート化合物（Ｂ）と反応させて粘着剤を得るための粘着剤用ポリオール組成物が開示されている（請求項１）。

ポリオール（Ａ１）：官能基数が３以上、官能基１個あたりの数平均分子量

（Ｍｎ）が５００～２５００、オキシアルキレン基の合計量に対するオキシエチレン基の含有量が１６モル％以上であるポリオキシアルキレンポリオール。

特許文献２には、

第１の容器に収容された主剤組成物と、第２の容器に収容された硬化剤組成物とを有し、

前記主剤組成物が、上記の粘着剤用ポリオール組成物であり、

前記硬化剤組成物がポリイソシアネート化合物（Ｂ）を含み、

前記主剤組成物および前記硬化剤組成物の一方または両方が触媒（Ｃ）を含有する、粘着剤用キットが開示されている（請求項５）。

[0012] 特許文献３には、不飽和度が０．０７ｍｅｑ／ｇ以下であり、数平均分子量（Ｍｎ）が３０００～３００００であるポリエーテルジオールＡと、ポリイソシアネートＣとを用いて得られ、ポリイソシアネートＣの有するＮＣＯ基と、ポリエーテルジオールＡの有するＯＨ基総量との比率が０．８５～１．１５（モル比）の範囲であるウレタンプレポリマーを含むウレタン系粘着剤が開示されている（請求項９）。

なお、特許文献１～３に記載の各成分の符号は、これら文献に記載の符号であり、本発明の各成分に使用する符号とは何ら関係がない。

[0013] 特許文献１、２に記載のウレタン系粘着剤は、ワンショット法によるウレタン系粘着剤である。一般的に、ワンショット法で得られるウレタン系粘着剤を用いた粘着層は硬く、硬化収縮により粘着層の表面平滑性も悪化しやすい傾向がある。

特許文献３に記載のウレタン系粘着剤では、ウレタンプレポリマーの原料ポリオールとして、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１５００～１５０００であるポリエーテルジオールＡが用いられている。ウレタンプレポリマーの原料ポリオールとしてこのような比較的長鎖のポリオールを用いる場合、粘着層の濡れ性を向上することができるが、粘着剤の初期硬化性が低下し、粘着層の再剥離性が低下する傾向がある。

[0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ポットライフおよび初期硬化性が良好であり、また、濡れ性および基材密着性が良好で高温高湿環境下に置かれたとしても良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の粘着剤は、

１官能基あたりの数平均分子量が１６５０以上であるポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あたりの数平均分子量が３００以下である１分子中に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを含む複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）と、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）と、

多官能イソシアネート化合物（Ｉ）とを含み、

活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、活性水素基として１級水酸基のみを含む活性水素基含有化合物を含むものである。

[0016] 本発明の粘着シートは、基材シートと、上記の本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含む。

[0017] 本発明の水酸基末端ウレタンプレポリマーの製造方法は、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）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ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）を生成する工程と、

得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である１分子中に複数の活性水素基を有する１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを反応させる工程とを有する。

[0018] 本明細書において、「Ｍｗ」はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）測定によって求めたポリスチレン換算の重量平均分子量である。「Ｍｎ」はＧＰＣ測定によって求めたポリスチレン換算の数平均分子量である

。これらは、［実施例］の項に記載の方法にて測定することができる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ポットライフおよび初期硬化性が良好であり、また、濡れ性および基材密着性が良好で高温高湿環境下に置かれたとしても良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に係る第１実施形態の粘着シートの模式断面図である。

[図2]本発明に係る第２実施形態の粘着シートの模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の粘着剤は、複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）と１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｉ）とを含むウレタン系粘着剤である。

本発明では、複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）は、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である１分子中に複数の活性水素基を有する１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを含む。

[0022] 本発明の粘着シートは、基材シートと、上記の本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含むウレタン系粘着シートである。

[0023] ［粘着剤］

（水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ））

水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）は、複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）と１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）とを共重合反応させて得られる反応生成物である。共重合反応は必要に応じて、１種以上の触媒存在下で行うことができる。共重合反応には必要に応じて、１種以上の溶剤を用いることができる。

水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）は好ましくは、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）とポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と、活性水素基含有化合物（ＨＢ）との反応生成物である。

本発明では、複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）は、比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを含む。

[0024] ＜ポリエーテルポリオール（ＨＡ）＞

ポリエーテルポリオール（ＨＡ）は、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上であり、ウレタン（プレ）ポリマーの原料として一般的に用いられる活性水素基含有化合物よりも１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が大きい比較的長鎖のポリエーテルポリオールである。

ポリエーテルポリオール（ＨＡ）としては、公知のものを用いることができる。ポリエーテルポリオール（ＨＡ）としては、１分子中に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物を開始剤として用い、１種以上のオキシラン化合物を付加重合させて得られる化合物（付加重合物）が挙げられる。

[0025] 開始剤としては、水酸基含有化合物およびアミン類等が挙げられる。具体的には、エチレングリコール（ＥＧ）、プロピレングリコール（ＰＧ）、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、Ｎ－アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、およびキシリレンジアミン等の２官能開始剤；グリセリン、トリメチロールプロパン、およびトリエタノールアミン等の３官能開始剤；ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、および芳香族ジアミン等の４官能開始剤；ジエチレントリアミン等の５官能開始剤等が挙げられる。

オキシラン化合物としては、エチレンオキシド（ＥＯ）、プロピレンオキシド（ＰＯ）、およびブチレンオキシド（ＢＯ）等のアルキレンオキシド（ＡＯ）；テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）等が挙げられる。

[0026] ポリエーテルポリオール（ＨＡ）としては、活性水素含有化合物のアルキ

レンオキシド付加物（「ポリオキシアルキレンポリオール」とも言う）が好ましい。中でも、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）、末端にエチレンオキサイド（ＥＯ）を付加させたＰＰＧ（ＰＰＧ－ＥＯ）、およびポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール等の２官能ポリエーテルポリオール；グリセリンのアルキレンオキシド付加物等の３官能ポリエーテルポリオール等が好ましい。

[0027] ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の不飽和度は低いことが好ましい。不飽和度は、ポリエーテルポリオール１ｇ当たりに含まれる不飽和基の総量のことであり、不純物モノオール量に対応する。不飽和度が低い高純度材料を用いることにより、粘着剤の初期硬化性が良好となり、また、特に高温高湿環境に曝された場合に、粘着シートの再剥離後に被着体の表面に粘着剤成分が残る被着体汚染を抑制することができる。ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の不飽和度は、好ましくは０．０７ｍｅｑ／ｇ以下、より好ましくは０．０４ｍｅｑ／ｇ以下、特に好ましくは０．０１ｍｅｑ／ｇ以下である。

本明細書において、特に明記しない限り、ポリオールの不飽和度は、ＪＩＳ　Ｋ１５５７　６．７に準拠して測定される値である。

[0028] ＜活性水素基含有化合物（ＨＢ）＞

活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下であり、ウレタン（プレ）ポリマーの原料として一般的に用いられる活性水素基含有化合物よりも１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が小さい比較的短鎖の活性水素基含有化合物である。

活性水素基としては、ヒドロキシ基、メルカプト基、およびアミノ基（本明細書において、特に明記しない限り、アミノ基はイミノ基を含む）等が挙げられる。活性水素基含有化合物（ＨＢ）としては、１分子中に複数のヒドロキシ基を有するポリオール、１分子中に複数のアミノ基を有するポリアミン、１分子中にアミノ基と水酸基を有するアミノアルコール、１分子中に複数のメルカプト基を有するポリチオール等が挙げられる。これらは、１種または２種以上用いることができる。活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、非重

合体でもよいし、重合体でもよい。

中でも、ポリオールが好ましい。ポリアミン及びポリチオールは反応性が高くポットライフが短いため、これらを用いる場合にはポリオールと併用することが好ましい。また、ポリオールが２級水酸基を含む場合、ウレタン系粘着剤の初期硬化性が向上しないため、ポットライフと初期硬化性の観点から、活性水素基含有化合物（ＨＢ）は適度な反応性を有する１級水酸基を含むことが好ましい。

[0029] 非重合体のポリオールとしては、エチレングリコール（ＥＧ）、プロピレングリコール（ＰＧ）、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール（「１，３－オクタンジオール」とも言う）、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、１，８－デカンジオール、オクタデカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、ペンタエリスリトール、およびヘキサントリオール等が挙げられる。

[0030] 活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができる重合体のポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール、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、およびひまし油系ポリオール等が挙げられる。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、およびこれらの組合せが好ましい。

[0031] 活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができるポリエステルポリオールとしては、公知のものを用いることができる。ポリエステルポリオールとしては例えば、１種以上のポリオール成分と１種以上の酸成分とのエステル化反応によって得られる化合物（エステル化物）が挙げられる。

[0032] 原料のポリオール成分としては、エチレングリコール（ＥＧ）、プロピレングリコール（ＰＧ）、ジエチレングリコール、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、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール（１，３－オクタンジオール）、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、１，８－デカンジオール、オクタデカンジオール、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、およびヘキサントリオール等が挙げられる。

[0033] 原料の酸成分としては、コハク酸、メチルコハク酸、アジピン酸、ピメリック酸、アゼライン酸、セバシン酸、１，１２－ドデカン二酸、１，１４－テトラデカン二酸、ダイマー酸、２－メチル－１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２－エチル－１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、およびこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0034] 活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができるポリエーテルポリオールとしては、公知のものを用いることができる。ポリエーテルポリオールとしては、１分子中に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物を開始剤として用い、１種以上のオキシラン化合物を付加重合させて得られる化合物（付加重合物）が挙げられる。開始剤およびオキシラン化合物としては、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）で例示したものと同様のものを使用することができる。

ポリエーテルポリオール（ＨＡ）と同様、活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができるポリエーテルポリオールとしては、活性水素基含有化合物のアルキレンオキシド付加物（ポリオキシアルキレンポリオール）が好ましい。中でも、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）、末端にエチレンオキサイド（ＥＯ）を付加させたＰ

ＰＧ（ＰＰＧ－ＥＯ）、およびポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール等の２官能ポリエーテルポリオール；グリセリンのアルキレンオキシド付加物等の３官能ポリエーテルポリオール等が好ましい。

[0035] 活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができるポリアミンとしては、エチレンジアミン、１，２－プロパンジアミン、１，３－プロパンジアミン、１，４－ブタンジアミン、１，５－ペンタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、１，７－ヘプタンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、１，１４－テトラデカンジアミン、１，１６－ヘキサデカンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、１，５－ジアミノ－２－メチルペンタン、イソホロンジアミン、１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、１－シクロヘキシルアミノ－３－アミノプロパン、３－アミノメチル－３，３，５－トリメチル－シクロヘキシルアミン、ノルボルナン骨格のジメチレンアミン、メタキシリレンジアミン（ＭＸＤＡ）、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、およびペンタエチレンヘキサミン等の脂肪族ポリアミン；３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノジフェニルメタン（ＭＯＣＡ）、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジアミノビフェニル、２，４－ジアミノフェノール、２，５－ジアミノフェノール、ｏ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、２，３－トリレンジアミン、２，４－トリレンジアミン、２，５－トリレンジアミン、２，６－トリレンジアミン、３，４－トリレンジアミン、およびジエチルトルエンジアミン等の芳香族ポリアミン；等が挙げられる。

[0036] 活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができるアミノアルコー

ルとしては、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、および２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール等の水酸基を有するモノアミン；Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）エタノールアミン等の水酸基を有するジアミン；等が挙げられる。

[0037] 活性水素基含有化合物（ＨＢ）として用いることができるポリチオールとしては、メタンジチオール、１，３－ブタンジチオール、１，４－ブタンジチオール、２，３－ブタンジチオール、１，２－ベンゼンジチオール、１，３－ベンゼンジチオール、１，４－ベンゼンジチオール、１，１０－デカンジチオール、１，２－エタンジチオール、１，６－ヘキサンジチオール、１，９－ノナンジチオール、１，８－オクタンジチオール、１，５－ペンタンジチオール、１，２－プロパンジチオール、１，３－プロパジチオール、トルエン－３，４－ジチオール、３，６－ジクロロ－１，２－ベンゼンジチオール、１，５－ナフタレンジチオール、１，２－ベンゼンジメタンチオール、１，３－ベンゼンジメタンチオール、１，４－ベンゼンジメタンチオール、４，４’－チオビスベンゼンチオール、２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、１，８－ジメルカプト－３，６－ジオキサオクタン、１，５－ジメルカプト－３－チアペンタン、２－ジ－ｎ－ブチルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、およびチオール基末端ポリマー（ポリサルファイドポリマー等）等が挙げられる。

[0038] 一般的に、ウレタン系粘着剤においては、濡れ性を向上するために、可塑剤が添加される場合がある。しかしながら、可塑剤の添加量が多い場合には、特に高温高湿環境に曝された場合に、粘着シートの再剥離後に被着体の表面に粘着剤成分が残る被着体汚染が生じる恐れがある。

本発明では、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料活性水素基含有化合物として、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）、好ましくはアルキレンオキシ（ＡＯ）基を含む比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）

を用いることで、可塑剤の添加量が少ない／好ましくは可塑剤の添加量がない配合組成でも、被着体に対する濡れ性が良好な粘着層を形成することが可能となる。例えば、ガラス基板およびＩＴＯ／ガラス基板等の被着体に粘着シートを貼着する際に貼着界面に気泡を巻き込みにくい粘着層を形成することができる。エーテル結合を構成する、酸素原子に結合する有機基、好ましくはアルキレン基の数が比較的多いことで、可塑剤と同様の作用効果が発現すると考えられる。

[0039] 水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料として、比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）を用いる場合、粘着層の濡れ性は向上する一方、粘着剤の初期硬化性が低下し、粘着層の再剥離性が低下する傾向がある。ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が高くなる程、この傾向は大きくなる。

粘着層の濡れ性向上の観点から、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは２０００以上、より好ましくは３０００以上である。

本発明では、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料として、比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）を併用することで、比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）の使用による粘着剤の初期硬化性の低下と粘着層の再剥離性の低下を改善することができる。

粘着層の濡れ性向上、粘着剤の初期硬化性、粘着層の再剥離性のバランスの観点から、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは２０００～１００００、より好ましくは３０００～９０００である。

比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）の使用による粘着剤の初期硬化性の低下と粘着層の再剥離性の低下を効果的に改善できることから、活性水素基含有化合物（ＨＢ）の１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）は、好ましくは３０～３００、より好ましくは３０～１００である。

[0040] １種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）は、２官能のポリエーテルポ

リオールおよび／または３官能以上のポリエーテルポリオールを含むことができる。同様に、１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、２官能の活性水素基含有化合物および／または３官能以上の活性水素基含有化合物を含むことができる。

一般的に、２官能の活性水素基含有化合物は２次元架橋性を有し、粘着層に適度な柔軟性を付与することができる。３官能以上の活性水素基含有化合物は３次元架橋性を有し、粘着層に適度な硬さを付与することができる。

１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）および１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）のそれぞれの官能基数（活性水素基の数）の選択により、ウレタン系粘着剤の粘着力、凝集力、および再剥離性等の特性を調整することができる。用途等に応じて、粘着力、凝集力、および再剥離性等の特性が好ましい範囲となるように、個々の材料の官能基数を選択することができる。粘着力と再剥離性とを両立させやすいことから、１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）は、３官能以上のポリエーテルポリオールを含むことが好ましい。反応安定性と凝集力とを両立させやすいことから、１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、２官能の活性水素基含有化合物を含むことが好ましい。

[0041] 水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料である複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）は、上記のポリエーテルポリオール（ＨＡ）および活性水素基含有化合物（ＨＢ）以外の公知の活性水素基含有化合物を１種以上含んでいてもよい。

[0042] 本発明の関連文献として、「背景技術」の項に挙げた特許文献１～３がある。これら文献には、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である比較的長鎖のポリオールについて記載されているが、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）の併用について記載および示唆がない。また、特許文献１、２に記載のウレタン系粘着剤はワンショット法によるもので、水酸基末端ウレタンプレポリマーを用いていない。

[0043] ＜ポリイソシアネート（Ｎ）＞

ポリイソシアネート（Ｎ）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、および脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0044] 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、および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、および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る。

[0045] 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（ＨＤＩ）、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、および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る。

[0046] 脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、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）、および１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等が

挙げられる。

[0047] その他、ポリイソシアネートとしては、上記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体、ビウレット体、アロファネート体、および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。

[0048] ポリイソシアネート（Ｎ）としては、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、および、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）等が好ましい。詳細については後記するが、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）は、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）を含むことが好ましい。

[0049] 水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の好ましい原料配合比は、以下の通りである。

複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対するポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）が０．２０～０．８４、より好ましくは０．４０～０．８０となるように、原料配合比を決定することが好ましい。ＮＣＯ／Ｈが１に近くなる程、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の合成時にゲル化しやすくなる傾向がある。ＮＣＯ／Ｈが０．８４以下であれば、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）合成時のゲル化を効果的に抑制することができる。

[0050] ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の使用による粘着層の濡れ性向上効果、活性水素基含有化合物（ＨＢ）の使用による粘着剤の初期硬化性と粘着層の再剥離性の改善効果、所望の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の安定的な合成の観点から、

１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）１００質量部に対して、１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）の量が０．５～４０質量部であり、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）の量が１．０～２０質量部であることが好ましい。

１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）１００質量部に対して、１種

以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）の量が１．０～２０質量部であり、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）の量が３．０～１０質量部であることがより好ましい。

[0051] ＜触媒＞

水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の重合には必要に応じて、１種以上の触媒を用いることができる。触媒としては公知のものを使用でき、３級アミン系化合物および有機金属系化合物等が挙げられる。

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、および１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）－ウンデセン－７（ＤＢＵ）等が挙げられる。

有機金属系化合物としては、錫系化合物および非錫系化合物等が挙げられる。

錫系化合物としては、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジブロマイド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＤＬ）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、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サイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキシド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、および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、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、およびブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系；オレイン酸鉛、２－エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、およびナフテン酸鉛等の鉛系；２－エチルヘキサン酸鉄および鉄アセチルアセトネート等の鉄系；安息香酸コバルトおよび２－エチルヘキサン酸コバルト等のコバルト系；ナフテン酸亜鉛および２－エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系；ナフテン酸ジルコニウム等のジルコニウム系が挙げられる。

触媒の種類および添加量は、反応が良好に進む範囲で適宜設計することができる。

[0052] 複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）の反応性の相違により、単一触媒の系ではゲル化または反応溶液の白濁が生じやすくなる恐れがある。この場合、２種類の触媒を用いることにより、反応（例えば反応速度等）を制御しやすく、上記問題を解決することができる。２種類の触媒の組合せ特に制限されず、３級アミン／有機金属系、錫系／非錫系、および錫系／錫系等が挙げられる。好ましくは錫系／錫系、より好ましくはジブチル錫ジラウレートと２－エチルヘキサン酸錫である。

２－エチルヘキサン酸錫とジブチル錫ジラウレートとの質量比（２－エチルヘキサン酸錫／ジブチル錫ジラウレート）は特に制限されず、好ましくは０超１未満、より好ましくは０．２～０．６である。当該質量比が１未満であれば、触媒活性のバランスが良く、反応溶液のゲル化および白濁を効果的に抑制し、重合安定性がより向上する。

[0053] ＜溶剤＞

水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の重合には必要に応じて、１種以上の溶剤を用いることができる。溶剤としては公知のものを使用でき、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、およびアセトン等が挙げられる。水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の溶解性および溶剤の沸点等の点から、酢酸エチルおよびトルエン等が特に好ましい。

[0054] ＜水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の重合方法＞

水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の重合方法としては特に制限されず、塊状重合法およ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。

水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の重合手順としては、

手順１）１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）、１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）、必要に応じて１種以上の触媒、および必要に応じて１種以上の溶剤を一括してフラスコに仕込む手順；

手順２）１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）、１種以上の活性水素

基含有化合物（ＨＢ）、必要に応じて１種以上の触媒、および必要に応じて１種以上の溶剤をフラスコに仕込み、これに１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）を滴下添加する手順；

手順３）１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）、必要に応じて１種以上の触媒、および必要に応じて１種以上の溶剤を一括してフラスコに仕込み、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）に対してポリイソシアネート（Ｎ）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ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）を生成させた後、１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）を添加する手順；等が挙げられる。

[0055] 触媒を使用する場合の反応温度は、好ましくは１００℃未満、より好ましくは５０～９５℃、特に好ましくは６０～８５℃である。反応温度が１００℃以上では、反応速度および重合安定性等の制御が困難となり、所望の分子量を有する水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の生成が困難となる恐れがある。触媒を使用しない場合の反応温度は、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１１０℃以上である。

[0056] 手順１）および手順２）では、比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とが同時に、ポリイソシアネート（Ｎ）と混ざり合う。この方法では、反応性の高い比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）が、反応性の低い比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）よりも、優先的にポリイソシアネート（Ｎ）と反応する傾向がある。この場合、反応性の低い比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）が未反応のまま残留し、反応液が白濁する恐れがある。未反応のまま残留する比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）をなくすために、活性水素基の総モル数に対してイソシアネート基のモル数を過剰の条件とした場合、比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とポリイソシアネート（Ｎ）とが先に反応して生成されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、反応性の高い比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）との所望し

ない反応が起こり、反応液がゲル化する恐れがある。

[0057] 反応を制御しやすいことから、手順３）が好ましい。この手順による重合は、１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）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ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）を生成する工程と、得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを反応させる工程とを含む。

[0058] 手順３）では、比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）が共存しない状態で、反応性の低い比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）のみを先に、ポリイソシアネート（Ｎ）と反応させてから、得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを反応させる。この方法では、反応液のゲル化および白濁を抑制し、所望の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）を安定的に合成することができる。

したがって、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）は、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）とポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と、活性水素基含有化合物（ＨＢ）との反応生成物であることが好ましい。

手順３）において、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）がイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）を含むことが好ましい。この場合、反応が制御しやすく、所望の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）を安定的に合成することができる。

[0059]（多官能イソシアネート化合物（Ｉ））

多官能イソシアネート化合物（Ｉ）としては公知のものを使用でき、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料であるポリイソシアネート（Ｎ）として例示した化合物（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、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、および、これらのトリメチロールプロパンアダクト体／ビウレッ

ト体／アロファネート体／３量体）を用いることができる。

[0060]（可塑剤（Ｐ））

上記したように、本発明では、可塑剤（Ｐ）の添加量が少ない／好ましくは可塑剤（Ｐ）の添加量がない配合組成でも良好な濡れ性を有する粘着剤を提供することができる。したがって、本発明の粘着剤では、濡れ性を向上するために可塑剤（Ｐ）は必須成分ではないが、本発明の粘着剤は必要に応じて１種以上の可塑剤（Ｐ）を含むことができる。ただし、可塑剤（Ｐ）を添加する場合も、その量は低レベルに抑えることが可能である。水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対する可塑剤（Ｐ）の量は、例えば５０質量部以下（０～５０質量部）でよく、好ましくは４０質量部以下（０～４０質量部）、より好ましくは３０質量部以下（０～３０質量部）、さらに好ましくは２０質量部以下（０～２０質量部）、特に好ましくは１０質量部以下（０～１０質量部）、最も好ましくは５質量部以下（０～５質量部）である。

[0061] 可塑剤（Ｐ）としては特に制限されず、他の成分との相溶性等の観点から、分子量２５０～１，０００の有機酸エステルが好ましい。

[0062] 一塩基酸または多塩基酸とアルコールとのエステルとしては、例えば、ラウリン酸イソステアリル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソセチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソステアリル、ステアリン酸イソセチル、オレイン酸オクチルドデシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソステアリル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソセチル、アセチルクエン酸トリブチル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシル、トリメリット酸トリオレイル、およびトリメリット酸トリイソセチル等が挙げられる。

[0063] その他の酸とアルコールとのエステルとしては、例えば、ミリストレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソパルミチン酸、およびイソ

ステアリン酸等の不飽和脂肪酸または分岐酸と、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、ペンタエリスリトール、およびソルビタン等のアルコールとのエステルが挙げられる。

[0064] 一塩基酸または多塩基酸とポリアルキレングリコールとのエステルとしては、例えば、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、およ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。

[0065] 濡れ性向上等の観点から、有機酸エステルの分子量（式量またはＭｎ）は、好ましくは２５０～１，０００、より好ましくは４００～９００、特に好ましくは５００～８５０である。分子量が２５０以上であれば粘着層の耐熱性が良好となり、分子量が１，０００以下であれば粘着剤の濡れ性が良好となる。

[0066] （溶剤）

本発明の粘着剤は必要に応じて、１種以上の溶剤を含むことができる。溶剤としては公知のものを使用でき、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、およびアセトン等が挙げられる。水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の溶解性および溶剤の沸点等の観点から、酢酸エチルおよびトルエン等が特に好ましい。

[0067] （変質防止剤）

本発明の粘着剤は必要に応じて、１種以上の変質防止剤を含むことができる。これにより、粘着層の長期使用による各種特性の低下を抑制することができる。変質防止剤としては、耐加水分解剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、および光安定剤等が挙げられる。

[0068] ＜耐加水分解剤＞

高温高湿環境下等において粘着層に加水分解反応が生じてカルボキシ基が生成した場合、このカルボキシ基を封鎖するために、耐加水分解剤を用いることができる。耐加水分解剤としては、カルボジイミド系、イソシアネート

系、オキサゾリン系、およびエポキシ系等が挙げられる。中でも、加水分解抑制効果の観点から、カルボジイミド系が好ましい。

[0069] カルボジイミド系加水分解抑制剤は、１分子中に１つ以上のカルボジイミド基を有する化合物である。

モノカルボジイミド化合物としては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、およびナフチルカルボジイミド等が挙げられる。

ポリカルボジイミド化合物は、カルボジイミド化触媒の存在下でジイソシアネートを脱炭酸縮合反応させて生成することができる。ここで、ジイソシアネートとしては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルメタ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、３，３’－ジメチル－４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、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、１－メトキシフェニル－２，４－ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、および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る。カルボジイミド化触媒としては、１－フェニル－２－ホスホレン－１－オキシド、３－メチル－２－ホスホレン－１－オキシド、１－エチル－３－メチル－２－ホスホレン－１－オキシド、１－エチル－２－ホスホレン－１－オキシド、およびこれらの３－ホスホレン異性体等のホスホレンオキシド等が挙げられる。

[0070] イソシアネート系加水分解抑制剤としては、例えば、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、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－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’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４

’－ビフェニレンジイソシアネート、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ビフェニレンジイソシアネート、３，３’－ジクロロ－４，４’－ビフェニレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、１，５－テトラヒドロナフタ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、１，６－ヘキサメ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－シクロヘキシレンジイソシアネート、１，　４－シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、および３，３’－ジメチル－４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0071] オキサゾリン系加水分解抑制剤としては、例えば、２，２’－ｏ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（４　－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｐ－フェニレンビス（４，４’－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－ｍ－フェニレンビス（４，４’－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ヘキサメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－オクタメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、および２，２’－ジフェニレンビス（２－オキサゾリン）等が挙げられる。

[0072] エポキシ系加水分解剤としては、例えば、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、およびポリアルキレングリコール等の脂肪族ジオールのジグリシジルエーテル；ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、およびトリメチ

ロールプロパン等の脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテル；テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、およびセバシン酸等の脂肪族または芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル；レゾルシノール、ビス－（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス－（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス－（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン、および１，１，２，２－テトラキス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン等の多価フェノールのジグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテル；Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルトルイジン、およびＮ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラグリシジル－ビス－（ｐ－アミノフェニル）メタン等のアミンのＮ－グリシジル誘導体；アミノフェノールのトリグリシジル誘導体；トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、およびトリグリシジルイソシアヌレート；オルソクレゾール型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0073] 耐加水分解剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、好ましくは０．１～５質量部、より好ましくは０．２～４．５質量部、特に好ましくは０．５～３質量部である。

[0074] ＜酸化防止剤＞

酸化防止剤としては、ラジカル捕捉剤および過酸化物分解剤等が挙げられる。ラジカル捕捉剤としては、フェノール系化合物およびアミン系化合物等が挙げられる。過酸化物分解剤としては、硫黄系化合物およびリン系化合物等が挙げられる。

[0075] フェノール系化合物としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリン－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－

ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス［１，１－ジメチル－２－［β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ］エチル］２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、ベンゼンプロパン酸，３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシ－，Ｃ７－Ｃ９側鎖アルキルエステル、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、ビス［３，３’－ビス－（４’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－Ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、およびトコフェロール等が挙げられる。

[0076] 硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル３，３’－チオジプロピオネート、ジミリスチル３，３’－チオジプロピオネート、およびジステアリル３，３’－チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0077] リン系化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルジトリデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－デシロキシ－９，１０－ジ

ヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ホスファイト、および２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。

[0078] 酸化防止剤を用いることで、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の熱劣化を防げる。また、可塑剤（Ｐ）を使用する場合の粘着層からの可塑剤（Ｐ）のブリードアウトを効果的に抑制することができる。

酸化防止剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～５質量部、より好ましくは０．１～３質量部、特に好ましくは０．２～２質量部である。

[0079] 酸化防止剤としては、安定性と酸化防止効果の観点から、ラジカル捕捉剤であるフェノール系化合物を１種以上用いること好ましく、ラジカル捕捉剤である１種以上フェノール系化合物と過酸化物分解剤である１種以上リン系化合物とを併用することがより好ましい。また、酸化防止剤として、ラジカル捕捉剤であるフェノール系化合物と過酸化物分解剤であるリン系化合物とを併用し、これら酸化防止剤と前述の耐加水分解剤とを併用することが特に好ましい。

[0080] ＜紫外線吸収剤＞

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物、およびトリアジン系化合物等が挙げられる。

紫外線吸収剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～３質量部、より好ましくは０．１～２．５質量部、特に好ましくは０．２～２質量部である。

[0081] ＜光安定剤＞

光安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物およびヒンダードピペリジン系化合物等が挙げられる。光安定剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～２質量部、より好ましくは０．１～１．５質量部、特に好ましくは０．２～１質量部である。

[0082]（帯電防止剤）

本発明の粘着剤は必要に応じて、１種以上の帯電防止剤（ＡＳ剤）を含むことができる。帯電防止剤としては、無機塩、多価アルコール化合物、イオン性液体、および界面活性剤等が挙げられ、中でもイオン性液体が好ましい。なお、「イオン性液体」は常温溶融塩ともいい、２５℃で流動性がある塩である。

[0083] 無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸リチウム、塩化アンモニウム、塩素酸カリウム、塩化アルミニウム、塩化銅、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびチオシアン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0084] 多価アルコール化合物としては、例えば、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0085] イミダゾリウムイオンを含むイオン液体としては、例えば、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１，３－ジメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、および１－ブチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド等が挙げられる。

[0086] ピリジニウムイオンを含むイオン液体としては、例えば、１－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ブチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ヘキシルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－オクチルピリジ

ニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ヘキシル－４－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－ヘキシル－４－メチルピリジニウムヘキサフルオロリン酸塩、１－オクチル－４－メチルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、１－オクチル－４－メチルピリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド、１－メチルピリジニウムビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミド、および１－メチルピリジニウムビス（パーフルオロブチルスルホニル）イミド等が挙げられる。

[0087] アンモニウムイオンを含むイオン液体としては、例えば、トリメチルヘプチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチル－Ｎ－ペンチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル－Ｎ－メチル－Ｎ－ヘプチルアンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、およびトリ－ｎ－ブチルメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンイミド等が挙げられる。

[0088] その他、ピロリジニウム塩、ホスホニウム塩、およびスルホニウム塩等の市販のイオン液体を適宜使用できる。

[0089] 界面活性剤は、低分子界面活性剤と高分子界面活性剤とに分類される。いずれのタイプにおいても、非イオン性、アニオン性、カチオン性、および両性のタイプがある。

[0090] 非イオン性の低分子界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル、および脂肪酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

アニオン性の低分子界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、およびアルキルホスフェート等が挙げられる。

カチオン性の低分子界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

両性の低分子界面活性剤としては、アルキルベタインおよびアルキルイミダゾリウムベタイン等が挙げられる。

[0091] 非イオン性の高分子界面活性剤としては、ポリエーテルエステルアミド型、エチレンオキシド－エピクロルヒドリン型、およびポリエーテルエステル型等が挙げられる。

アニオン性の高分子界面活性剤としては、ポリスチレンスルホン酸型等が挙げられる。

カチオン性の高分子界面活性剤としては、第４級アンモニウム塩基含有アクリレート重合体型等が挙げられる。

両性の高分子界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、および高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。

[0092] 帯電防止剤の添加量は、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、好ましくは０．０１～１０質量部、より好ましくは０．０３～５質量部である。

[0093]（レベリング剤）

本発明の粘着剤は必要に応じて、レベリング剤を含むことができる。レベリング剤を添加することで、粘着層のレベリング性を向上させることができる。レベリング剤としては、アクリル系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、およびシリコーン系レベリング剤等が挙げられる、粘着シート再剥離後の被着体汚染抑制の観点から、アクリル系レベリング剤等が好ましい。

[0094] レベリング剤の重量平均分子量（Ｍｗ）は特に制限されず、好ましくは５００～２０，０００、より好ましくは１，０００～１５，０００、特に好ましくは２，０００～１０，０００である。Ｍｗが５００以上であれば、塗工層の加熱乾燥時において塗工層からの気化量が充分に少なく周囲の汚染が抑

制される。Ｍｗが２０，０００以下であれば、粘着層のレベリング性の向上効果が効果的に発現する。

[0095] レベリング剤の添加量は特に制限されず、粘着シート再剥離後の被着体汚染抑制と粘着層のレベリング性向上の観点から、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、好ましくは０．００１～２質量部、より好ましくは０．０１～１．５質量部、特に好ましくは０．１～１質量部である。

[0096]（他の任意成分）

本発明の粘着剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、他の任意成分を含むことができる。他の任意成分としては、触媒、ウレタン系樹脂以外の他の樹脂、充填剤（タルク、炭酸カルシウム、および酸化チタン等）、金属粉、着色剤（顔料等）、箔状物、軟化剤、導電剤、シランカップリング剤、潤滑剤、腐食防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、重合禁止剤、および消泡剤等が挙げられる。

[0097]（配合比）

本発明の粘着剤は、１種以上の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）および１種以上の多官能イソシアネート化合物（Ｉ）を必須成分として含み、さらに必要に応じて１種以上の任意成分を含む。これらの配合比は特に制限されないが、好ましい配合比は以下の通りである。

１種以上の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対する１種以上の多官能イソシアネート化合物（Ｉ）の量は、好ましくは１～３０質量部、より好ましくは３～２０質量部である。１種以上の多官能イソシアネート化合物（Ｉ）の量は、３質量部以上であれば粘着層の凝集力が良好となり、２０質量部以下であればポットライフが良好となる。

[0098]（粘着剤の製造方法）

本発明の粘着剤の製造方法は、特に制限されない。

上記方法（好ましくは手順３））にて合成された水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）に対して、１種以上の多官能イソシアネート化合物（Ｉ

）および必要に応じて１種以上の任意成分を添加混合することで、本発明の粘着剤を製造することができる。

[0099] ［粘着シート］

本発明の粘着シートは、基材シートと、上記の本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含む。粘着層は、基材シートの片面または両面に形成することができる。必要に応じて、粘着層の露出面は、剥離シートで被覆することができる。なお、剥離シートは、粘着シートを被着体に貼着する際に剥離される。

[0100] 図１に、本発明に係る第１実施形態の粘着シートの模式断面図を示す。図１中、符号１０は粘着シート、符号１１は基材シート、符号１２は粘着層、符号１３は剥離シートである。粘着シート１０は、基材シートの片面に粘着層が形成された片面粘着シートである。

図２に、本発明に係る第２実施形態の粘着シートの模式断面図を示す。図２中、符号２０は粘着シート、符号２１は基材シート、符号２２Ａ、２２Ｂは粘着層、符号２３Ａ、２３Ｂは剥離シートである。

[0101] 基材シートとしては特に制限されず、樹脂シート、紙、および金属箔等が挙げられる。基材シートは、これら基材シートの少なくとも一方の面に任意の１つ以上の層が積層された積層シートであってもよい。基材シートの粘着層を形成する側の面には、必要に応じて、コロナ放電処理およびアンカーコート剤塗布等の易接着処理が施されていてもよい。

[0102] 樹脂シートの構成樹脂としては特に制限されず、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のエステル系樹脂；ポリエチレン（ＰＥ）およびポリプロピレン（ＰＰ）等のオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂；ナイロン６６等のアミド系樹脂；ウレタン系樹脂（発泡体を含む）；これらの組合せ等が挙げられる。

ポリウレタンシートを除く樹脂シートの厚みは特に制限されず、好ましくは１５～３００μｍである。ポリウレタンシート（発泡体を含む）の厚みは特に制限されず、好ましくは２０～５０，０００μｍである。

[0103] 紙としては特に制限されず、普通紙、コート紙、およびアート紙等が挙げられる。

金属箔の構成金属としては特に制限されず、アルミニウム、銅、およびこれらの組合せ等が挙げられる。

[0104] 剥離シートとしては特に制限されず、樹脂シートまたは紙等の基材シートの表面に剥離剤塗布等の公知の剥離処理が施された公知の剥離シートを用いることができる。

[0105] 粘着シートは、公知方法にて製造することができる。

はじめに、基材シートの表面に本発明の粘着剤を塗工して、本発明の粘着剤からなる塗工層を形成する。塗布方法は公知方法を適用でき、ロールコーター法、コンマコーター法、ダイコーター法、リバースコーター法、シルクスクリーン法、およびグラビアコーター法等が挙げられる。

次に、塗工層を乾燥および硬化して、本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層を形成する。加熱乾燥温度は特に制限されず、６０～１５０℃程度が好ましい。粘着層の厚み（乾燥後の厚み）は用途によって異なるが、好ましくは０．１～２００μｍである。

次に必要に応じて、公知方法により粘着層の露出面に剥離シートを貼着する。

以上のようにして、片面粘着シートを製造することができる。

上記操作を両面に行うことで、両面粘着シートを製造することができる。

[0106] 上記方法とは逆に、剥離シートの表面に本発明の粘着剤を塗工して、本発明の粘着剤からなる塗工層を形成し、次いで塗工層を乾燥および硬化して、本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層を形成し、粘着層の露出面に基材シートを積層してもよい。

[0107] 粘着シートの製造方法は好ましくは、基材シート上に粘着剤を塗工する塗工工程と、形成された塗工層を加熱乾燥処理して粘着剤の硬化物を含む粘着層を形成する加熱工程と、得られた粘着シートを巻芯に巻取って粘着シートロールの形態とする巻取工程と、粘着シートロールを養生する養生工程とを

含む。

[0108] 本発明の粘着剤では、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料活性水素基含有化合物として、比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）を用いることで、可塑剤の添加量が少ない／好ましくは可塑剤の添加量がない配合組成でも良好な濡れ性を有する粘着層を形成することができる。

[0109] 本発明では、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料活性水素基含有化合物として、比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）を併用することで、比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）の使用による粘着剤の初期硬化性の低下と粘着層の再剥離性の低下を改善することができる。

本発明の粘着剤は、良好なポットライフを有しつつ、良好な初期硬化性を有することができる。本発明の粘着剤はポットライフが良好であるので、基材シート上に粘着剤を塗工するまでの間に粘着剤の粘度が高くなりすぎることがなく、粘着剤の均一な塗工が可能である。本発明の粘着剤は、初期硬化性が良好であるので、塗工層または粘着層が、塗工層の加熱乾燥時の熱風、または、加熱乾燥後に得られる粘着シートの巻取り時および養生時に受ける機械的応力の影響を受け難く、粘着層に巻芯段差痕、ゆず肌、および巻癖等の表面外観不良が生じることが抑制される。

本発明の粘着剤では、可塑剤の添加を低減または不使用とすることができること、また、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の原料活性水素基含有化合物として比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）を使用することで、特に高温高湿環境に曝された場合に、粘着シートの再剥離後に被着体の表面に粘着剤成分が残る被着体汚染を効果的に抑制することができる。

本発明の粘着剤は、基材密着性も良好である。

[0110] 以上説明したように、本発明によれば、ポットライフおよび初期硬化性が良好であり、また、濡れ性および基材密着性が良好で高温高湿環境下に置かれたとしても良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

[0111] ［用途］

本発明の粘着シートは、テープ、ラベル、シール、および両面テープ等の形態で、使用することができる。本発明の粘着シートは、表面保護シート、化粧用シート、および滑り止めシート等として好適に使用される。

液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）および有機エレクトロルミネセンスディスプレイ（ＯＥＬＤ）等のフラットパネルディスプレイ、並びに、かかるフラットパネルディスプレイとタッチパネルとを組み合わせたタッチパネルディスプレイは、テレビ（ＴＶ）、パーソナルコンピュータ（ＰＣ）、携帯電話、および携帯情報端末等の電子機器に広く使用されている。

本発明の粘着シートは、フラットパネルディスプレイおよびタッチパネルディスプレイ（これらを総称して単に「ディスプレイ」とも言う）、並びに、これらの製造工程で製造または使用される基板（ガラス基板、およびガラス基板上にＩＴＯ（インジウム酸化錫）膜が形成されたＩＴＯ／ガラス基板等）および光学部材等の表面保護シートとして好適に用いられる。

実施例

[0112] 以下、合成例、本発明に係る実施例、および比較例について説明する。なお、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。

[0113] ［Ｍｎ、Ｍｗの測定］

数平均分子量（Ｍｎ）および重量平均分子量（Ｍｗ）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。測定条件は以下の通りとした。なお、Ｍｎ、Ｍｗはいずれも、ポリスチレン換算値である。

＜測定条件＞

装置：ＳＨＩＭＡＤＺＵ　Ｐｒｏｍｉｎｅｎｃｅ（株式会社島津製作所製）、

カラム；ＴＯＳＯＨ製　ＴＳＫｇｅｌＧＭＨを２本直列に連結、

検出器：示差屈折率検出器（ＲＩＤ－１０Ａ）、

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、

流速：１ｍＬ／分、

溶媒温度：４０℃、

試料濃度：０．１％、

試料注入量：１００μＬ。

[0114] ［材料］

使用した材料は、以下の通りである。

＜１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上であるポリエーテルポリオール（ＨＡ）＞

（ＨＡ－１）：プレミノール５００１Ｆ（表中の略号：ＰＲＥＭ　５００１Ｆ）、旭硝子社製、２官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ４０００、水酸基数２、水酸基価２８、不飽和度０．０２、

（ＨＡ－２）：プレミノールＳ４０１３Ｆ（表中の略号：ＰＲＥＭ　Ｓ４０１３Ｆ）、旭硝子社製、２官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ１２０００、水酸基数２、水酸基価９、不飽和度０．００７、

（ＨＡ－３）：プレミノールＳ４３１８Ｆ（表中の略号：ＰＲＥＭ　Ｓ４３１８Ｆ）、旭硝子社製、２官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ１８０００、水酸基数２、水酸基価６、不飽和度０．００７、

（ＨＡ－４）：エクセノール８２８（表中の略号：ＥＸＣＥ　８２８）、旭硝子社製、３官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ５０００、水酸基数３、水酸基価３４、不飽和度０．０７、

（ＨＡ－５）：プレミノールＳ３０１１（表中の略号：ＰＲＥＭ　Ｓ３０１１）、旭硝子社製、３官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ１００００、水酸基数３、水酸基価１７、不飽和度０．００６、

（ＨＡ－６）：プレミノール３０１２（表中の略号：ＰＲＥＭ　３０１２）、旭硝子社製、３官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ１２０００、水酸基数３、水酸基価１４、不飽和度０．０２０、

（ＨＡ－７）：エクセノール８３８（表中の略号：ＥＸＣＥ　８３８）、旭硝子社製、４官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ８０００、水酸基数４、水

酸基価２８、不飽和度０．０７。

不飽和度の単位は、ｍｅｑ／ｇである。

各ポリエーテルポリオール（ＨＡ）の官能基数、Ｍｎ、１官能基あたりのＭｎ、および不飽和度を、表１に示しておく。

[0115] ＜１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００超１６５０未満の汎用のポリエーテルポリオール（ＨＭ）＞

（ＨＭ－１）：ＰＰ－２０００、三洋化成社製、２官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ２０００、水酸基数２、水酸基価５６、

（ＨＭ－２）：Ｇ－１５００、アデカ社製、３官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ１５００、水酸基数３、水酸基価１１２、

（ＨＭ－３）：Ｇ－３０００Ｂ、アデカ社製、３官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ３０００、水酸基数３、水酸基価５６。

各ポリエーテルポリオール（ＨＭ）の官能基数、Ｍｎ、および１官能基あたりのＭｎを、表１に示しておく。

[0116] ＜１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である活性水素基含有化合物（ＨＢ）＞

（ＨＢ－１）：エチレングリコール（ＥＧ）、１級水酸基のみを含む、

（ＨＢ－２）：１，５－ペンタンジオール、１級水酸基のみを含む、

（ＨＢ－３）：２－エチル－１，３－ヘキサンジオール（１，３－オクタンジオール）、１級水酸基および２級水酸基を含む、

（ＨＢ－４）：ＰＰＧ６００（数字はＭｎを示す、ＰＥＧについても同様）、ポリプロピレングリコール、三洋化成社製、２級水酸基のみを含む、

（ＨＢ－５）：ＰＥＧ３００、ポリエチレングリコール、三洋化成社製、１級水酸基のみを含む、

（ＨＢ－６）：ＰＥＧ６００、ポリエチレングリコール、三洋化成社製、１級水酸基のみを含む、

（ＨＢ－７）：グリセリン、１級水酸基および２級水酸基を含む、

（ＨＢ－８）：トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、１級水酸基のみを含む

、

（ＨＢ－９）：ＳＰ－７５０、三洋化成社製、６官能ポリエーテルポリオール、Ｍｎ７００、水酸基数６、２級水酸基のみを含む、

（ＨＢ－１０）：イソホロンジアミン。

各活性水素基含有化合物（ＨＢ）の官能基数、Ｍｎ、および１官能基あたりのＭｎを、表１に示しておく。

[0117] ＜ポリイソシアネート（Ｎ）＞

（Ｎ－１）：イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、東京化成工業社製、

（Ｎ－２）：ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、東京化成工業社製、

（Ｎ－３）：トリレンジイソシアネート（２，４－トリレンジイソシアネート（８０質量％）と２，６－トリレンジイソシアネート（２０質量％）との混合物）（ＴＤＩ）、東ソー社製。

各ポリイソシアネート（Ｎ）の官能基数、Ｍｎ、および１官能基あたりのＭｎを、表１に示しておく。

[0118] ＜多官能イソシアネート化合物（Ｉ）＞

（Ｉ－１）コロネート　ＨＬ、東ソー社製、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）／トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）アダクト、

（Ｉ－２）スミジュール　Ｎ－３３００、住化バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）／イソシアヌレート、

（Ｉ－３）スミジュール　Ｎ－７５、住化バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）／イソシアビウレット、

（Ｉ－４）デスモジュール　Ｚ４４７０ＢＡ、住化バイエルウレタン社製、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）／イソシアヌレート。

[0119] ＜酸化防止剤（Ｃ）＞

（Ｃ－１）：ＩＲＧＡＮＯＸ　１１３５（ＢＡＳＦ社製）。

＜帯電防止剤（ＡＳ剤）（Ｅ）＞

（Ｅ－１）：エレクセル　ＡＳ－８０４（第一工業製薬社製）。

＜可塑剤（Ｐ）＞

（Ｐ－１）：ＡＴＢＣ（三菱ケミカル社製）、アセチルクエン酸トリブチル。

[0120] ［水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）の合成例］

（合成例１）（２段重合法）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下ロートを備えた４口フラスコ内に、ポリエーテルポリオール（ＨＡ－１）１００質量部、ポリイソシアネート（Ｎ－１）１０質量部、トルエン４7質量部、および触媒としてジオクチル錫ジラウレート０．０１質量部を仕込み、混合した。内容液を８０℃まで徐々に昇温して２時間反応を行い、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た（１段目の反応）。次いで、内容液を６０℃まで冷却し、酢酸エチル２８質量部を添加した後、活性水素基含有化合物（ＨＢ－２）４質量部を添加して反応させた（２段目の反応）。１段目および２段目の反応全体において、反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）（この例では、（ＨＡ－１）と（ＨＢ－１））の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）は、０．７１であった。

赤外分光分析（ＩＲ分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で内容液を冷却し反応を終了させて、不揮発分６０％、粘度２，１００ｃｐｓ、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＡ－１）の溶液を得た。得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーは、Ｍｎ＝１６，５００、Ｍｗ＝４３，０００であった。

配合組成、反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのＭｎ、Ｍｗを、表２－１に示す。配合量の単位は、「質量部」である（他の表においても同様）。

[0121]（合成例２～４２）（２段重合法）

合成例２～４２においては、用いたポリエーテルポリオール（ＨＡ）、活性水素基含有化合物（ＨＢ）、およびポリイソシアネート（Ｎ）の種類とこれらの配合比を変更した以外は合成例１と同様にして、２段重合法にて、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＡ－２）～（ＵＰＡ－４２）の溶液を得た。

各合成例において、配合組成、反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのＭｎ、Ｍｗを、表２－１～表２－５に示す。

[0122]（合成例４３）（１段重合法）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下ロートを備えた４口フラスコ内に、ポリエーテルポリオール（ＨＡ－６）１００質量部、活性水素基含有化合物（ＨＢ－２）４質量部、トルエン47質量部、および触媒としてジオクチル錫ジラウレート０．０１質量部を仕込み、混合し、８０℃まで徐々に昇温した。内容液に、ポリイソシアネート（Ｎ－１）９質量部、酢酸エチル２８質量部を添加し、２時間反応させた。反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）（この例では、（ＨＡ－６）と（ＨＢ－２））の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）は、０．５８であった。

赤外分光分析（ＩＲ分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で内容液を冷却し反応を終了させて、不揮発分６０％、粘度３，３００ｃｐｓ、白色不透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＡ－４３）の溶液を得た。得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーは、Ｍｎ＝２６，５００、Ｍｗ＝７３，０００であった。

配合組成、反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する

活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのＭｎ、Ｍｗを、表２－５に示す。

[0123] （合成例Ｃ１～Ｃ６）（１段重合法）

合成例Ｃ１～Ｃ６においては、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）、ポリエーテルポリオール（ＨＭ）、および活性水素基含有化合物（ＨＢ）から選択される複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）の種類、ポリイソシアネート（Ｎ）の種類、およびこれらの配合比を変更した以外は合成例４３と同様にして、１段重合法にて、無色透明の比較用の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＢ－１）～（ＵＰＢ－６）の溶液を得た。

各合成例において、配合組成、反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのＭｎ、Ｍｗを、表２－６に示す。

[0124] （合成例Ｃ７）（２段重合法）

合成例Ｃ７においては、ポリエーテルポリオール（ＨＡ－１）の代わりにポリエーテルポリオール（ＨＭ－３）を用い、活性水素基含有化合物（ＨＢ）とポリイソシアネート（Ｎ）の種類および原料配合比を変更した以外は合成例１と同様にして、２段重合法にて、無色透明の比較用の水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＢ－７）の溶液を得た。

配合組成、反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのＭｎ、Ｍｗを、表２－６に示す。

[0125] （配合例Ｄ１）

配合例Ｄ１においては、ポリエーテルポリオール（ＨＡ－６）、活性水素基含有化合物（ＨＢ－３）、トルエン４７質量部、酢酸エチル２８質量部、および触媒としてジオクチル錫ジラウレート０．０１質量部を仕込み、混合することで、無色透明の比較用のポリオール（ＰＯ－１）の溶液（ポリオール混合溶液）を得た。配合組成を、表２－６に示す。

[0126] ［ウレタン系粘着剤と粘着シートの製造］

（実施例１）

合成例１で得られた水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＡ－１）の溶液１００質量部、多官能イソシアネート化合物（Ｉ－１）１０質量部、酸化防止剤（Ｃ－１）１質量部、および溶剤として酢酸エチルを１００質量部配合し、ディスパーで攪拌することで、ウレタン系粘着剤を得た。なお、溶剤以外の各材料の使用量は、不揮発分換算値を示す（他の実施例および比較例においても、同様）。配合組成を表３－１に示す。得られた粘着剤について、ポットライフの評価を実施した。

基材シートとして、５０μｍ厚のポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（ルミラーＴ－６０、東レ社製）を用意した。コンマコーター（登録商標）を用いて、この基材シートの片面に、得られたウレタン系粘着剤を乾燥後の厚みが１２μｍになるように塗工した。次いで、形成された塗工層を１００℃で２分間乾燥して、粘着層を形成した。この粘着層上に、厚さ３８μｍの剥離シート（スーパーステックＳＰ－ＰＥＴ３８、リンテック社製）を貼着して、粘着シートを得た。初期硬化性の評価については、２３℃－５０％ＲＨの条件下で３時間養生した後、評価を実施した。その他の評価については、２３℃－５０％ＲＨの条件下で１週間養生した後、評価を実施した。

[0127] （実施例２～５５、比較例１～８）

実施例２～５５、比較例１～８の各例においては、用いた材料の種類と配合比を表３－１～表３－２に示すように変更した以外は実施例１と同様にして、ウレタン系粘着剤および粘着シートの製造とこれらの評価を実施した。

なお、比較例８は、ワンショット法により粘着剤を製造した例である。

[0128] ［評価項目および評価方法］

粘着剤および粘着シートの評価項目および評価方法は、以下の通りである。

（ポットライフ）

得られた粘着剤を製造後直ちに蓋つきガラス瓶内に入れ、このガラス瓶を４０℃の恒温水槽に投入し、投入開始から１時間後および６時間後の粘着剤の粘度をそれぞれ測定した。１時間後に対する６時間後の粘度増加率（６時間後の粘度／１時間後の粘度［倍］）を求めた。評価基準は以下の通りである。

〇：粘度上昇率が３倍未満、良好。

△：粘度上昇率が３倍以上５倍以下、実用可。

×：粘度上昇率が５倍超、実用不可。

[0129] （初期硬化性）

２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で３時間養生した後の粘着シートから幅３０ｍｍ長さ１００ｍｍの試験片を切り出した。この試験片を、ＳＵＳメッシュ（目開き：０．０７７ｍｍ、線径：０．０５ｍｍ）に貼り付けた後、酢酸エチルに浸漬した。５０℃で２４時間抽出した後、１００℃で３０分乾燥し、下記式（１）に基づいて、ゲル分率（質量％）を算出した。

ゲル分率（質量％）＝（Ｇ２／Ｇ１）×１００・・・（１）

上記式中、各符号は以下のパラメータを示す。

Ｇ１：酢酸エチルで抽出する前の粘着層の質量、

Ｇ２：酢酸エチルによる抽出および乾燥後の粘着層の質量。

評価基準は以下の通りである。

◎：ゲル分率が８０質量％以上、優良。

〇：ゲル分率が５０質量％以上８０質量％未満、良好。

△：ゲル分率が２０質量％以上５０質量％未満、実用可。

×：ゲル分率が２０質量％未満、実用不可。

[0130]（濡れ性）

２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で１週間養生した後の粘着シートから幅５０ｍｍ長さ１００ｍｍの試験片を切り出し、２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で３０分間放置した後、試験片から剥離シートを剥離した。ガラス板の末端に、剥離シートを剥離した上記試験片の長手方向の一方の末端を固定し、固定していない他方の末端を手でガラス板の表面から高さ５ｃｍの位置まで持ち上げた。この状態で手を放し、粘着層全体がガラス板の表面に密着するまでの時間を測定した。評価基準は以下の通りである。

○：密着まで４秒未満、良好。

△：密着まで４秒以上８秒未満、実用可。

×：密着まで８秒以上、実用不可。

[0131]（基材密着性）

２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で１週間養生した後の粘着シートの粘着層に対して、互いに直交する２つの直線方向に対して、それぞれ１ｍｍ間隔で１１回ハーフカットを行って、１ｍｍ四方の１００個のマスを形成した。この１００マス全体を指で１分間擦った後、目視にて基材シート上に残ったマスの数を数えた。評価基準は以下の通りである。

◎：残ったマスの数が８１～１００個、優良。

○：残ったマスの数が６１～８０個、良好。

△：残ったマスの数が４１～６０個、実用可。

×：残ったマスの数が０～４０個、実用不可。

[0132]（再剥離性）

２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で１週間養生した後の粘着シートから幅７０ｍｍ長さ１００ｍｍの３枚の試験片を切り出した。３枚の試験片についてそれぞれ、２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で、剥離シートを剥離し、露出した粘着層の表面に苛性ソーダガラス板を貼着し、ラミネータで圧着した。８５℃－８５％ＲＨにセットしたオーブン内に、得られた３枚の積層体をそれぞれ、７２時間（条件１）、１２０時間（条件２）、２４０時間（条件３）

放置した。３枚の積層体をそれぞれ、オーブンから取り出し、２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で３時間空冷した後、ガラス板から粘着シートを剥離し、再剥離性を目視観察にて評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：全ての条件でガラス表面への粘着層成分の付着が全くない、優良。

○：条件１，２ではガラス表面への粘着層成分の付着が全くないが、条件３ではガラス表面への粘着層成分の付着が発生、良好。

△：条件１ではガラス表面への粘着層成分の付着が全くないが、条件２、３ではガラス表面への粘着層成分の付着が発生、実用可。

×：全ての条件でガラス表面への粘着層成分の付着が発生、実用不可。

[0133] （被着体汚染抑制性）

２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で１週間養生した後の粘着シートから幅７０ｍｍ長さ１００ｍｍの試験片を切り出し、２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で、剥離シートを剥離し、露出した粘着層の表面に苛性ソーダガラス板を貼着し、ラミネータで圧着した。８５℃－８５％ＲＨにセットしたオーブン内に、得られた積層体を７２時間放置した。積層体をオーブンから取り出し、２３℃－５０％ＲＨの雰囲気下で３時間空冷した後、ガラス板から粘着シートを剥離し、被着体汚染を評価した。暗室内で粘着シートを貼ってあった側のガラス板の表面にＬＥＤ（発光ダイオード）ランプ光を照射し、目視観察にて評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：ガラス表面に粘着層成分の付着が一切見られない、優良。

○：ガラス表面の１～２箇所に薄い粘着層成分の付着が見られる、良好。

△：ガラス表面の３箇所に薄い粘着層成分の付着が見られる、実用可。

×：ガラス表面の４箇所以上に薄い粘着層成分の付着が見られる／もしくはガラス表面の１～２箇所に濃い粘着層成分の付着が見られる、実用不可。

[0134] ［評価結果］

評価結果を表４－１～表４－２に示す。

実施例１～５５では、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あた

りの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）と、ポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｉ）とを含むウレタン系粘着剤を製造した。

これら実施例ではいずれも、ポットライフおよび初期硬化性が良好な粘着剤を製造することができ、可塑剤添加なしまたは低減でも濡れ性が良好で、基材密着性が良好で、高温高湿環境下に曝されても良好な再剥離性・被着体汚染抑制性を有する粘着シートを製造することができた。

[0135] 活性水素基含有化合物として、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００超１６５０未満の複数種の汎用のポリエーテルポリオール（ＨＭ）のみを用いて得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーを用いた比較例２では、可塑剤添加なしのため、得られた粘着シートは濡れ性が不良であった。

[0136] 活性水素基含有化合物（ＨＸ）として、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００超１６５０未満の汎用のポリエーテルポリオール（ＨＭ）とを用いて得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーを用いた比較例１、３～５では、可塑剤添加なしでも濡れ性が良好な粘着シートを製造することができた。しかしながら、これら比較例では、水酸基末端ウレタンプレポリマーの原料として１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）を使用しなかったため、粘着剤はポットライフおよび初期硬化性が不良であり、粘着シートの再剥離性・被着体汚染抑制性が不良であった。これら比較例で得られた粘着シートは、基材密着性も不良であった。

[0137] 活性水素基含有化合物（ＨＸ）として、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００超１６５０未満の汎用のポリエーテルポリオール（ＨＭ）と、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを用いて得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーを用いた比較例６、７では、可塑剤添加なしの条件で、１官能基あ

たりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）を用いなかったため、得られた粘着シートは濡れ性が不良であった。比較例６では、１段重合法により得られたウレタンプレポリマーは末端水酸基が１級と２級の混在であるため、得られた粘着剤は初期硬化性も不良であった。比較例７では、２段重合法により得られたウレタンプレポリマーの末端水酸基が１級のみであるため、初期硬化性が改善された。

[0138] 比較例８では、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）を用いずに、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が１６５０以上である比較的長鎖のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あたりの数平均分子量（Ｍｎ）が３００以下である比較的短鎖の活性水素基含有化合物（ＨＢ）と、多官能イソシアネート化合物（Ｉ）とを混合し、ワンショット法によりウレタン系粘着剤を製造した。得られた粘着剤は初期硬化性が不良であり、これを用いた粘着シートは再剥離性・被着体汚染抑制性が不良であった。

[0139]

[表1]

	種類		官能基数	Mn	1官能基あたりのMn	不飽和度
HA-1	ポリエーテルポリオール	PREM 5001F	2	4000	2000	0.020
HA-2		PREM S4013F	2	12000	6000	0.007
HA-3		PREM S4318F	2	18000	9000	0.007
HA-4		EXCE 828	3	5000	1667	0.070
HA-5		PREM S3011	3	10000	3333	0.006
HA-6		PREM 3012	3	12000	4000	0.020
HA-7		EXCE 838	4	8000	2000	0.070
HM-1	ポリエーテルポリオール	PP-2000	2	2000	1000	-
HM-2		G-1500	3	1500	500	-
HM-3		G-3000B	3	3000	1000	-
HB-1	エチレングリコール		2	62.1	31	-
HB-2	1,5-ペンタンジオール		2	104.2	52	-
HB-3	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール		2	146.2	73	-
HB-4	PPG600		2	600	300	-
HB-5	PEG300		2	300	150	-
HB-6	PEG600		2	600	300	-
HB-7	グリセリン		3	92	31	-
HB-8	トリメチロールプロパン	TMP	3	134	45	-
HB-9	ポリエーテルポリオール	SP-750	6	700	117	-
HB-10	イソホロンジアミン		2	170	85	-
N-1	イソホロンジイソシアネート	IPDI	2	222.2	111	-
N-2	ヘキサメチレンジイソシアネート	HDI	2	168.2	84	-
N-3	トリレンジイソシアネート	TDI	2	174.2	87	-

[0140] [表2-1]

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法
	UPA-1	UPA-2	UPA-3	UPA-4	UPA-5	UPA-6	UPA-7	UPA-8	UPA-9	UPA-10
HA-1	100.0									
HA-2		100.0						100.0	100.0	100.0
HA-3			100.0							
HA-4				100.0						
HA-5					100.0					
HA-6						100.0				
HA-7							100.0			
HM-1										
HM-2										
HM-3										
HB-1								2.0		
HB-2	4.0	1.3	2.0	10.0	5.0	3.5	12.0		3.0	
HB-3										
HB-4										
HB-5										10.0
HB-6										
HB-7										
HB-8										
HB-9										
HB-10									1.0	
N-1	10.0	3.7	3.0	15.0	9.0	7.0	15.0	5.0	5.0	5.0
N-2										
N-3										
NCO/H	0.71	0.80	0.55	0.54	0.64	0.68	0.48	0.56	0.52	0.54
Mn	16500	57000	33000	29000	37000	34000	35000	13000	16000	16000
Mw	43000	104000	73000	55000	98000	81000	88000	23000	31000	33000

[0141]

[表2-2]

	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19	合成例20
	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法
	UPA-11	UPA-12	UPA-13	UPA-14	UPA-15	UPA-16	UPA-17	UPA-18	UPA-19	UPA-20
HA-1										50.0
HA-2	100.0	100.0	100.0							
HA-3										50.0
HA-4										
HA-5										
HA-6				100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
HA-7										
HM-1										
HM-2										
HM-3										
HB-1				1.3						
HB-2			5.0		6.0				7.0	4.0
HB-3										
HB-4										
HB-5						20.0				
HB-6	20.0						40.0			
HB-7										
HB-8		5.0						9.0		
HB-9			3.0						2.0	
HB-10					0.5					
N-1	5.0	5.0	5.0	5.9	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0
N-2										
N-3										
NCO/H	0.54	0.35	0.33	0.79	0.43	0.40	0.40	0.28	0.36	0.67
Mn	17000	44000	48000	48000	37000	56000	58000	49000	39000	26000
Mw	36000	76000	99000	194000	136000	220000	250000	160000	150000	58000

[0142]

[表2-3]

	合成例21	合成例22	合成例23	合成例24	合成例25	合成例26	合成例27	合成例28	合成例29	合成例30
	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法
	UPA-21	UPA-22	UPA-23	UPA-24	UPA-25	UPA-26	UPA-27	UPA-28	UPA-29	UPA-30
HA-1										
HA-2	50.0									
HA-3										
HA-4										
HA-5	50.0								100.0	100.0
HA-6		50.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
HA-7		50.0								
HM-1										
HM-2										
HM-3										
HB-1			3.0	3.0	3.0	3.0				
HB-2	5.0	10.0					15.0	2.7	8.0	8.0
HB-3					1.0					
HB-4						5.0				
HB-5			5.0							
HB-6										
HB-7				2.0						
HB-8										
HB-9										
HB-10										
N-1	6.0	12.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.1	5.0	5.0
N-2									2.0	
N-3										2.0
NCO/H	0.45	0.47	0.41	0.34	0.47	0.46	0.20	0.83	0.37	0.37
Mn	42000	29000	41000	43000	22000	30000	13000	62000	29000	25000
Mw	106000	63000	120000	122000	43000	55000	24000	332000	55000	47000

[0143]

[表2-4]

	合成例31	合成例32	合成例33	合成例34	合成例35	合成例36	合成例37	合成例38	合成例39	合成例40
	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法	2段重合法
	UPA-31	UPA-32	UPA-33	UPA-34	UPA-35	UPA-36	UPA-37	UPA-38	UPA-39	UPA-40
HA-1										
HA-2	100.0									
HA-3										
HA-4										
HA-5										
HA-6		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
HA-7										
HM-1										
HM-2										
HM-3										
HB-1										
HB-2									6.0	7.0
HB-3			9.0			6.0	10.0	10.0		
HB-4	12.0	40.0								
HB-5										
HB-6										
HB-7				5.0		2.0				
HB-8										
HB-9					20.0		2.0			
HB-10								0.7		
N-1	4.5	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0		
N-2									5.0	
N-3										6.0
NCO/H	0.71	0.40	0.43	0.34	0.32	0.37	0.35	0.37	0.42	0.43
Mn	20000	41000	29000	62000	65000	58000	61000	32000	38000	35000
Mw	48000	152000	65000	190000	350000	250000	330000	110000	140000	100000

[0144]

[表2-5]

	合成例41	合成例42	合成例43
	2段重合法	2段重合法	1段重合法
	UPA-41	UPA-42	UPA-43
HA-1			
HA-2			
HA-3			
HA-4			
HA-5			
HA-6	100.0	100.0	100.0
HA-7			
HM-1			
HM-2			
HM-3			
HB-1			
HB-2	19.0	2.4	6.0
HB-3			
HB-4			
HB-5			
HB-6			
HB-7			
HB-8			
HB-9			
HB-10			
N-1	7.0	7.0	9.0
N-2			
N-3			
NCO/H	0.16	0.89	0.58
Mn	7000	72000	26500
Mw	13000	390000	73000

[0145]

[表2-6]

	合成例C-1	合成例C-2	合成例C-3	合成例C-4	合成例C-5	合成例C-6	合成例C-7	配合例D-1
	1段重合法	1段重合法	1段重合法	1段重合法	1段重合法	1段重合法	2段重合法	
	UPB-1	UPB-2	UPB-3	UPB-4	UPB-5	UPB-6	UPB-7	PO-1
HA-1				90.0				
HA-2	70.0				100.0			
HA-3								
HA-4								
HA-5			70.0	10.0				
HA-6								100.0
HA-7								
HM-1		70.0						
HM-2		30.0	30.0					
HM-3	30.0					100.0	100.0	
HB-1								
HB-2						10.0	7.6	3.5
HB-3								
HB-4								
HB-5								
HB-6								
HB-7								
HB-8								
HB-9								
HB-10								
N-1	3.0	8.0	4.0	5.0	1.7	18.0	20.0	
N-2								
N-3								
NCO/H	0.65	0.55	0.44	0.94	0.92	0.55	0.73	
Mn	55000	23000	33000	39000	60000	26000	19000	
Mw	230000	76000	160000	98000	170000	78000	42000	

[0146]

[表3-1]

	粘着剤												
	水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）		ポリオール（PO）		多官能イソシアネート化合物（I）				酸化防止剤	AS剤	可塑剤
	種類	配合量	種類	配合量	I-1	I-2	I-3	I-4	C-1	E-1	P-1
実施例1	UPA-1	100			20				1		
実施例2	UPA-2	100			20				1		
実施例3	UPA-3	100			20				1		
実施例4	UPA-4	100			20				1		
実施例5	UPA-5	100			20				1		
実施例6	UPA-6	100			1				1		
実施例7	UPA-6	100			3						
実施例8	UPA-6	100			5				1		
実施例9	UPA-6	100			20				1		
実施例10	UPA-6	100			30				1		
実施例11	UPA-6	100				10			1		
実施例12	UPA-6	100					10		1		
実施例13	UPA-6	100						10	1		
実施例14	UPA-6	100			20						
実施例15	UPA-6	100			20				1	0.5	
実施例16	UPA-6	100			20				1		5
実施例17	UPA-6	100			20				1		7
実施例18	UPA-6	100			20				1		10
実施例19	UPA-7	100			20				1		
実施例20	UPA-8	100			20				1		
実施例21	UPA-9	100			20				1		
実施例22	UPA-10	100			20				1		
実施例23	UPA-11	100			20				1		
実施例24	UPA-12	100			20				1		
実施例25	UPA-13	100			20				1		
実施例26	UPA-14	100			20				1		
実施例27	UPA-15	100			20				1		
実施例28	UPA-16	100			20				1		
実施例29	UPA-17	100			20				1		
実施例30	UPA-18	100			20				1		
実施例31	UPA-19	100			20				1		
実施例32	UPA-20	100			20				1		

[0147]

[表3-2]

	粘着剤																	
	水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPH)		ポリオール (PO)		多官能イソシアネート化合物 (I)				酸化防止剤	AS剤	可塑剤							
	種類	配合量	種類	配合量	I-1	I-2	I-3	I-4	C-1	E-1	P-1							
実施例33	UPA-21	100			20				1									
実施例34	UPA-22	100			20				1									
実施例35	UPA-23	100			20				1									
実施例36	UPA-24	100			20				1									
実施例37	UPA-25	100			20				1									
実施例38	UPA-26	100			20				1									
実施例39	UPA-27	100			20				1									
実施例40	UPA-28	100			20				1									
実施例41	UPA-29	100			20				1									
実施例42	UPA-30	100			20				1									
実施例43	UPA-31	100			20				1									
実施例44	UPA-32	100			20				1									
実施例45	UPA-33	100			20				1									
実施例46	UPA-34	100			20				1									
実施例47	UPA-35	100			20				1									
実施例48	UPA-36	100			20				1									
実施例49	UPA-37	100			20				1									
実施例50	UPA-38	100			20				1									
実施例51	UPA-39	100			20				1									
実施例52	UPA-40	100			20				1									
実施例53	UPA-41	100			20				1									
実施例54	UPA-42	100			20				1									
実施例55	UPA-43	100			20				1									
比較例1	UPB-1	100			20				1									
比較例2	UPB-2	100			20				1									
比較例3	UPB-3	100			20				1									
比較例4	UPB-4	100			20				1									
比較例5	UPB-5	100			20				1									
比較例6	UPB-6	100			20				1									
比較例7	UPB-7	100			20				1									
比較例8			PO-1	100	20				1									

[0148]

[表4-1]

	ポットライフ	初期硬化性	濡れ性	基材密着性	再剥離性	被着体汚染抑制性
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	○	◎	○	◎	◎	○
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	○	◎	○	○	◎	◎
実施例30	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例31	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例32	○	◎	○	◎	○	◎

[0149]

[表4-2]

	ポットライフ	初期硬化性	濡れ性	基材密着性	再剥離性	被着体汚染抑制性
実施例33	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例34	○	◎	○	◎	◎	○
実施例35	○	◎	○	◎	◎	○
実施例36	○	◎	○	◎	◎	○
実施例37	○	◎	○	◎	◎	○
実施例38	○	◎	○	◎	◎	○
実施例39	○	◎	○	◎	◎	○
実施例40	○	◎	○	◎	◎	○
実施例41	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例42	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例43	○	△	○	○	○	◎
実施例44	○	△	○	○	○	○
実施例45	○	○	○	◎	○	○
実施例46	○	○	○	◎	○	○
実施例47	○	△	○	◎	○	○
実施例48	○	△	○	◎	○	○
実施例49	○	△	○	◎	○	○
実施例50	○	△	○	◎	○	○
実施例51	△	◎	○	◎	◎	○
実施例52	△	◎	○	◎	◎	○
実施例53	○	△	○	◎	◎	○
実施例54	△	◎	○	◎	◎	○
実施例55	○	△	○	◎	△	○
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	○	×	○	◎	×	×

[0150] 本発明は上記実施形態および実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、適宜設計変更が可能である。

[0151] この出願は、２０１８年４月１２日に出願された日本出願特願２０１８－０７７０４０号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0152] １０、２０　粘着シート

１１、２１　基材シート

１２、２２Ａ、２２Ｂ　粘着層

１３、２３Ａ、２３Ｂ　剥離シート

請求の範囲

[請求項1] １官能基あたりの数平均分子量が１６５０以上であるポリエーテルポリオール（ＨＡ）と、１官能基あたりの数平均分子量が３００以下である１分子中に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを含む複数種の活性水素基含有化合物（ＨＸ）と、１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）と、

多官能イソシアネート化合物（Ｉ）とを含み、

活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、活性水素基として１級水酸基のみを含む活性水素基含有化合物を含む、粘着剤。

[請求項2] １種以上の活性水素基含有化合物（ＨＸ）の有する活性水素基（Ｈ）の総モル数に対するポリイソシアネート（Ｎ）の有するイソシアネート基（ＮＣＯ）のモル数の比（ＮＣＯ／Ｈ）が０．２０～０．８４である、請求項１に記載の粘着剤。

[請求項3] １種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）が３官能以上のポリエーテルポリオールを含む、請求項１または２に記載の粘着剤。

[請求項4] 可塑剤（Ｐ）の添加量が、水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）１００質量部に対して、０～１０質量部である、請求項１～３のいずれか１項に記載の粘着剤。

[請求項5] 水酸基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＨ）は、ポリエーテルポリオール（ＨＡ）とポリイソシアネート（Ｎ）との反応生成物であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と、活性水素基含有化合物（ＨＢ）との反応生成物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の粘着剤。

[請求項6] １種以上のポリイソシアネート（Ｎ）がイソホロンジイソシアネートを含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の粘着剤。

[請求項7] さらに、酸化防止剤、耐加水分解剤、紫外線吸収剤、および光安定剤からなる群より選ばれた１種以上の変質防止剤を含む、請求項１～

６のいずれか１項に記載の粘着剤。

[請求項8] さらに帯電防止剤を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の粘着剤。

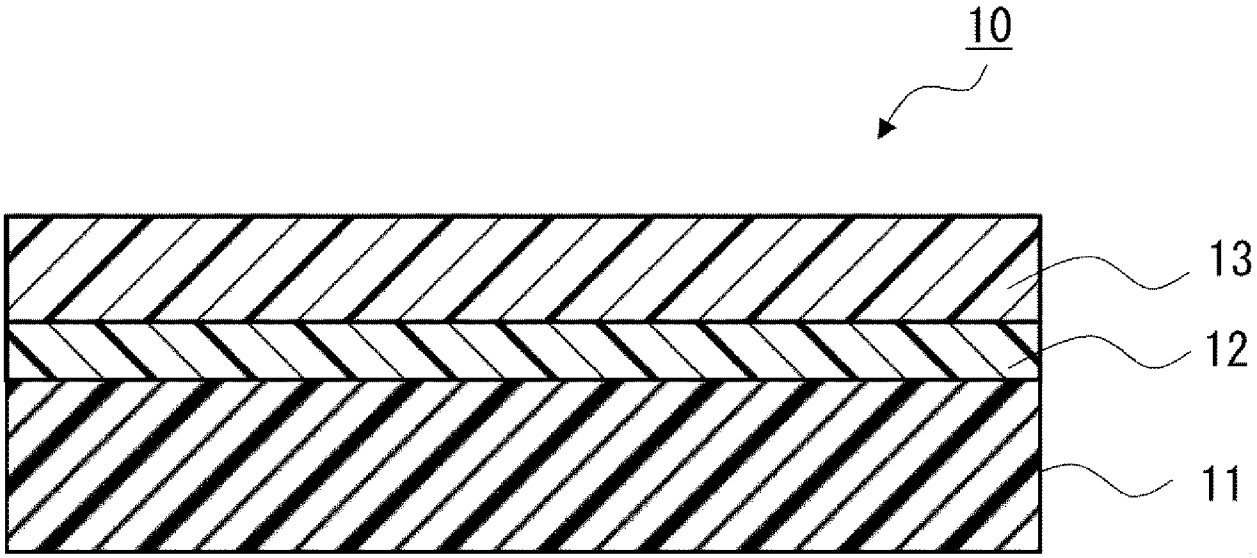
[請求項9] 基材シートと、請求項１～８のいずれか１項に記載の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含む、粘着シート。

[請求項10] １官能基あたりの数平均分子量が１６５０以上である１種以上のポリエーテルポリオール（ＨＡ）と１種以上のポリイソシアネート（Ｎ）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ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）を生成する工程と、

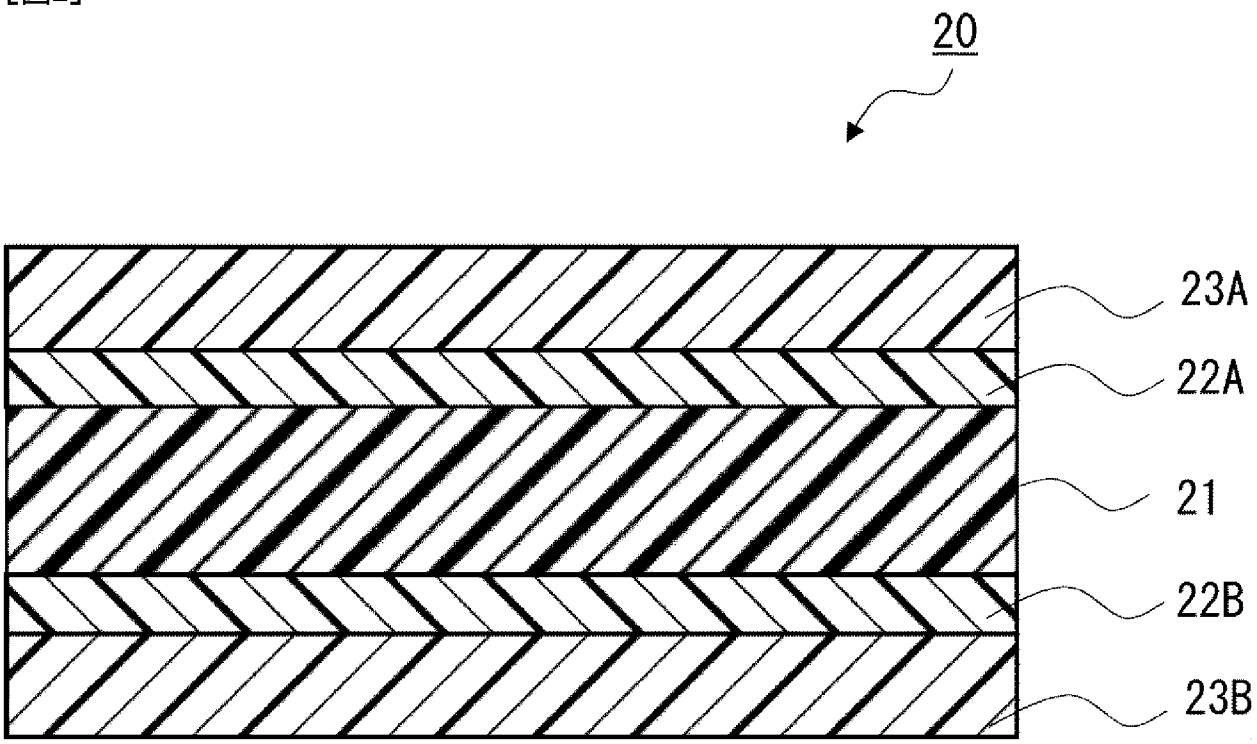
得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＵＰＮ）と１官能基あたりの数平均分子量が３００以下である１分子中に複数の活性水素基を有する１種以上の活性水素基含有化合物（ＨＢ）とを反応させる工程とを有し、

活性水素基含有化合物（ＨＢ）は、活性水素基として１級水酸基のみを含む活性水素基含有化合物を含む、水酸基末端ウレタンプレポリマーの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/012730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C09J175/08(2006.01)i, C08G18/12(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i, C09J11/06(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C09J1/00-5/10, C08J7/00-7/50, C08J9/00-201/10, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2018/020803 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 01 February 2018, claims 1, 7, paragraphs [0025], [0047], [0054], [0083], [0084], example 10, tables 1-1, 2-1 & KR 10-2019-0003768 A & CN 109476975 A	1-3, 6-9 4
Y	JP 2008-56757 A (HITACHI KASEI POLYMER CO., LTD.) 13 March 2008, claims, paragraphs [0001], [0006], [0013] & US 2010/0273909 A1, claims 1-19, paragraphs [0001], [0006]	4

☒ 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
23.05.2019	11.06.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/012730

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-224802 A (NITTO DENKO CORP.) 15 November 2012, claims, paragraphs [0001], [0045], [0046] & US 2014/0037953 A1, claims 1-7, paragraphs [0001], [0049], [0050] & EP 2700687 A1 & CN 103492511 A & KR 10-2014-0048861 A	4
A	JP 2006-124692 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 18 May 2006, claims, paragraphs [0001], [0007]-[0038], examples 1-10 & US 2009/0012258 A1, claims 1-11, paragraphs [0001], [0025]-[0090], examples 1-10 & EP 1813631 A1 & KR 10-2007-0057892 A & CN 101052663 A	1-10
A	JP 2007-238766 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 20 September 2007, claims 1-7, 10, 11, paragraphs [0006], [0021]-[0111], examples 1-24 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１２７３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J175/08(2006.01)i, C08G18/12(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, C08G18/75(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i, C09J11/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J1/00-5/10, C08J7/00-7/50, C08J9/00-201/10, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2018/020803 A1（東洋インキＳＣホールディングス株式会社） 2018.02.01,[請求項 1],[請求項 7],[0025],[0047],[0054],[0083],[0084],実施例 10,表 1-1,表 2-1 & KR 10-2019-0003768 A & CN 109476975 A	1-3,6-9 4
Y	JP 2008-56757 A（日立化成ポリマー株式会社） 2008.03.13,[特許請求の範囲],[０００１],[０００６],[００１３] & US 2010/0273909 A1,Claims 1-19,[0001],[0006]	4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０５．２０１９	１１．０６．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　８３８１
藤田　雅也
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2012-224802 A (日東電工株式会社) 2012.11.15,[特許請求の範囲],[０００１],[００４５],[００４６] & US 2014/0037953 A1,Claims 1-7,[0001],[0049],[0050] & EP 2700687 A1 & CN 103492511 A & KR 10-2014-0048861 A	4
A	JP 2006-124692 A (旭硝子株式会社) 2006.05.18,[特許請求の範囲],[０００１],[０００７]－[００３８],実施例１－１０ & US 2009/0012258 A1,Claims 1-11,[0001],[0025]-[0090],Examples 1-10 & EP 1813631 A1 & KR 10-2007-0057892 A & CN 101052663 A	1-10
A	JP 2007-238766 A (三菱化学株式会社) 2007.09.20,[請求項１]－[請求項７],[請求項１０],[請求項１１],[０００６],[００２１]－[０１１１],実施例１－２４ (ファミリーなし)	1-10