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

特許第5474297号
(P5474297)

(45)発行日　平成26年4月16日(2014.4.16)　(24)登録日　平成26年2月14日(2014.2.14)

(51)Int.Cl.		F I	
C09J 175/12	(2006.01)	C09J 175/12	
C09J 133/06	(2006.01)	C09J 133/06	
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
C09J 175/04	(2006.01)	C09J 175/04	

請求項の数 6　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2007-337030 (P2007-337030)
(22)出願日　平成19年12月27日 (2007.12.27)
(65)公開番号　特開2009-155532 (P2009-155532A)
(43)公開日　平成21年7月16日 (2009.7.16)
審査請求日　平成22年11月24日 (2010.11.24)

前置審査

(73)特許権者　000004592
日本カーバイド工業株式会社
東京都港区港南２丁目１１番１９号
(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目５番１号
(74)代理人　100106909
弁理士　棚井　澄雄
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義
(74)代理人　100106057
弁理士　柳井　則子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粘着剤組成物および粘着シート

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ウレタン樹脂と、（メタ）アクリル酸エステル重合体と、テルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂から選ばれる１種以上の粘着付与剤とを含有する粘着剤組成物であって、前記ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ、必要に応じて末端停止剤を反応させて得られたものであり、前記鎖延長剤は、下記（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物であり、前記（メタ）アクリル酸エステル重合体が、アルキル基の炭素数が１～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体１００質量部にカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を含有する共重合可能な不飽和単量体４～１０質量部を共重合せしめて得た質量平均分子量（Ｍｗ）が４０万以上１００万未満の共重合体であり、前記粘着付与剤の軟化点が９０～１８０℃である粘着剤組成物。

（ａ１）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうちの２つが、１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が、２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基からなる群より選ばれる１種以上の官能基である化合物。

（ａ２）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうち２つが、１級アミノ基および２級アミノ基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基

であり、残りの官能基が１級水酸基である化合物。
【請求項２】
ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体の混合比が１０／９０～９０／１０（質量比）である、請求項１に記載の粘着剤組成物。
【請求項３】
ウレタン樹脂の鎖延長剤が、イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有する鎖延長剤（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物および（ａ１）（ａ２）以外の鎖延長剤（ａ３）を含み、（ａ３）がイソシアネート基と反応可能な官能基を２つ以上有し、分子量が６２～５００である請求項１または２に記載の粘着剤組成物。
【請求項４】
ウレタン樹脂のポリオールが、平均水酸基数が２以上であり水酸基価が５．６～６００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオールである、請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
【請求項５】
さらに粘着剤組成物と反応可能な官能基を分子中に２～５個有する架橋剤（Ｃ）を加えてなる請求項１～請求項４のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
【請求項６】
請求項１～請求項５のいずれか一項に記載の粘着剤組成物をシート状基材の片面または両面に積層してなる粘着シート。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、粘着剤として使用される粘着剤組成物およびその製造方法に関する。また、粘着剤を積層してなる粘着シートに関する。
【背景技術】
【０００２】
たとえば、テープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等には粘着剤層が備えられており、その粘着剤として、アクリル系粘着剤が広く使用されている。特に、近年では、強粘着型粘着剤から微粘着型粘着剤までアクリル系粘着剤が幅広く使用される傾向にある。
ところが、広範囲の粘着力を持つものの、アクリル系粘着剤は剛直であり、被着体に対する追従性が低いこと、粘着特性のバランス（特に、タックと凝集力の両立）を図ることが難しいこと、並びに粘着特性の温度依存性や経時変化が大きいことが一般的に知られている。
【０００３】
また、粘着剤としては、ウレタン系粘着剤が知られている。ウレタン系粘着剤は、アクリル粘着剤に比べて分子量が小さく被着体の形状変化に容易に追従できる長所を有しているが、高分子量化が困難なため、硬化剤を含有することによって凝集力を確保している。このような硬化剤の添加量が多い粘着剤の場合、粘着シートの粘着剤層は弾性率が高く、粘着力が高くなりにくい。つまり、ウレタン系粘着剤は、微粘着の粘着シートを形成するには好適であるが、強粘着の粘着シートを形成することは難しいと通常言われている。
【０００４】
そこで、アクリル系粘着剤およびウレタン系粘着剤の両者の利点を兼ね備える粘着剤として、アクリル系粘着剤とウレタンエラストマーとを含む粘着剤組成物が開示されている。（特許文献１、２）
【特許文献１】特開２００４－２８２７号公報
【特許文献２】特開２００５－１９４３６６号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【０００５】
しかし、特許文献１においては、アクリル系共重合体１００質量部に対してアミノ基含有ポリウレタンを１０～５０質量部含有することが特に好ましいものである旨記載されており、実施例ではアクリル系共重合体１００質量部に対してイソシアネートプレポリマーと鎖延長剤のイソホロンジアミンの反応物である末端アミノ基含有ポリウレタンを約２５質量部含有する粘着剤が開示されている。しかし、実施例に記載される粘着剤は、凝集力、保持力及びタックのバランスがとれないという課題があった。このような課題に対し、アミノ基含有ポリウレタンの含有量を多くすることが考えられるが、ポリウレタンをより多く混合しようとすると、両者の相溶性が低下し、粘着剤自体が白化したり、分離したりする。そして、そのような粘着剤を用いて粘着シートを得ても、粘着剤層に相分離等が発生してしまうという問題点があった。

特許文献２においてはアクリル系粘着剤とウレタンエラストマーとは相溶性が低いため、ウレタンエラストマーの含有量を多くすることは実用上困難である。たとえば、特許文献２に記載の粘着剤組成物では、ウレタンエラストマーは、アクリル系粘着剤１００質量部に対して２０質量部程度までしか含有されていない。そのため、ウレタンエラストマーの特性を充分に発揮させることはできず、用途を広げることは困難であった。

本発明は、上記の課題を鑑みてなされたものであり、ウレタン樹脂とアクリル系粘着剤との相溶性が高く、得られた粘着剤組成物は、粘着特性のバランスが良く、特に強粘着再剥離が可能であり、粘着力の経時上昇が小さく、その結果、塗膜が薄く、高速剥離の可能な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】
【０００６】
本発明は、以下の構成を包含する。

［１］　ウレタン樹脂と、（メタ）アクリル酸エステル重合体と、テルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂から選ばれる１種以上の粘着付与剤とを含有する粘着剤組成物であって、前記ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを得た後、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ、必要に応じて末端停止剤を反応させて得られたものであり、前記鎖延長剤は、下記（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物であり、前記（メタ）アクリル酸エステル重合体が、アルキル基の炭素数が１～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体１００質量部にカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を含有する共重合可能な不飽和単量体４～１０質量部を共重合せしめて得た質量平均分子量（Ｍｗ）が４０万以上１００万未満の共重合体であり、前記粘着付与剤の軟化点が９０～１８０℃である粘着剤組成物。

（ａ１）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうちの２つが、１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が、２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基からなる群より選ばれる１種以上の官能基である化合物。

（ａ２）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうち２つが、１級アミノ基および２級アミノ基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が１級水酸基である化合物。

［２］　ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体の混合比が１０／９０～９０／１０（質量比）である、［１］に記載の粘着剤組成物。

［３］　ウレタン樹脂の鎖延長剤が、イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有する鎖延長剤（ａ１）～（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物および（ａ１）（ａ２）以外の鎖延長剤（ａ３）を含み、（ａ３）がイソシアネート基と反応可能な官能基を２つ以上有し、分子量が６２～５００である［１］または［２］に記載の粘着剤組成物。

［４］　ウレタン樹脂のポリオールが、平均水酸基数が２以上であり水酸基価が５．６～

６００ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシアルキレンポリオールである、［１］～［３］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
［５］　さらに粘着剤組成物と反応可能な官能基を分子中に２～５個有する架橋剤（Ｃ）を加えてなる［１］～［４］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物。
［６］　［１］～［５］のいずれか一項に記載の粘着剤組成物をシート状基材の片面または両面に積層してなる粘着シート。
【発明の効果】
【０００７】
本発明の粘着剤組成物および粘着シートは、ウレタン樹脂とメタアクリル酸エステル重合体との相溶性が高く、粘着特性のバランスが良く、特に強粘着で再剥離が出来、粘着力の経時上昇が小さく、その結果、塗膜が薄く、高速剥離性を有することで、幅広い用途に適用できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００８】
「粘着剤組成物」
本発明の粘着剤組成物は、ウレタン樹脂と、（メタ）アクリル酸エステル重合体とを含有するものである。
【０００９】
＜ウレタン樹脂＞
ウレタン樹脂は、ポリオールとポリイソシアネート化合物とをイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを製造し（プレポリマー生成反応）、該イソシアネート基末端プレポリマーに鎖延長剤を反応させ（鎖延長反応）、さらに末端停止剤を反応させ、末端を失活させて（停止反応）得られたものである。
【００１０】
［プレポリマー生成反応］
・ポリオール
プレポリマー生成反応に使用されるポリオールとしては、たとえば、ポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオキシテトラメチレンポリオール、ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。
【００１１】
ポリオキシアルキレンポリオールは、たとえば、開環重合触媒および多価開始剤の存在下、アルキレンオキシドを開環付加させて製造される。
アルキレンオキシドとしては、炭素数２～６のアルキレンオキシドが好ましい。炭素数２～６のアルキレンオキシドの具体例としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシドなどが挙げられる。これらの中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびそれらの組み合わせが特に好ましい。
【００１２】
開環重合触媒としては、たとえば、水酸化カリウム（ＫＯＨ）、水酸化ナトリウム等の汎用アルカリ金属化合物触媒；水酸化セシウム等のセシウム金属化合物触媒；亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体などの複合金属シアン化物錯体触媒；フォスファゼン触媒などが挙げられる。
多価開始剤としては、アルキレンオキシドが反応しうる活性水素原子を２個以上有する化合物であり、たとえば、多価アルコール、多価フェノール、ポリアミン、アルカノールアミンなどが挙げられる。その価数としては２～６価が好ましく、２～３価がより好ましく、２価が最も好ましい。２価の開始剤としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡまたはこれらに少量のアルキレンオキシドが付加された比較的低分子量のポリオキシアルキレンポリオールなどが挙げられる。複合金属シアン化物錯体触媒を用いる場合には、多価開始剤として水酸基当たりの分子量が２００～５００のポリオキシアルキレンポリオールを用

いることが好ましい。これらは１種のみを用いてもよいし２種以上を併用してもよい。

【００１３】

ポリオキシアルキレンポリオールは、粘着剤としての特性に優れることから、平均水酸基数が２以上であることが好ましく、２～６であることがより好ましく、２～３であることが特に好ましく、２であることが最も好ましい。なお、ポリオキシアルキレンポリオールの１分子あたりの水酸基数は製造するのに用いた多価開始剤の活性水素原子数と一致する。

【００１４】

また、ポリオキシアルキレンポリオールは、水酸基価が５．６～６００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価が５．６ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、分子量が大きく、ポリイソシアネート化合物と反応しにくくなり、また得られたプレポリマーが鎖延長剤と反応しにくくなる傾向にある。一方、ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基価が６００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、得られるプレポリマー中のポリイソシアネート化合物単位の比率が相対的に高くなり、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖延長剤と反応させる際にゲル化しやすくなる。

【００１５】

ポリオキシアルキレンポリオールは、不飽和度が０．３ｍｅｑ／ｇ以下であることが好ましく、０．０５ｍｅｑ／ｇ以下であることがより好ましい。ポリオキシアルキレンポリオールの不飽和度が０．３ｍｅｑ／ｇ以下であれば、得られる粘着剤組成物からの移行成分が少なくなる。

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

【００１６】

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

【００１７】

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

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

【００１８】

ポリエステルポリオールは、水酸基価が２０～６００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、３０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。ポリエステルポリオールの水酸基価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、分子量が大きく、ポリイソシアネート化合物と反応しにくくなり、また得られたプレポリマーが鎖延長剤と反応しにくくなる傾向にある。一方、ポリエステルポリオールの水酸基価が６００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、

得られるプレポリマー中のポリイソシアネート化合物単位の比率が相対的に高くなり、イソシアネート基末端プレポリマーを鎖延長剤と反応させる際にゲル化しやすくなる。
ポリエステルポリオールは２種以上の混合物であってもよく、その場合においては平均の水酸基価が上記の範囲内にあることが好ましい。

【００１９】
ポリオールとして、ポリオキシアルキレンポリオールとポリエステルポリオールとを併用する場合、それらは反応性が異なり、ゲル化や反応溶液の濁りが生じやすいため、一方を両者の合計１００質量％に対して１０質量％以下にすることが好ましく、５質量％以下にすることがより好ましい。さらには、ポリオキシアルキレンルポリオールとポリエステルポリオールとは併用しないことが好ましい。なお、反応溶液に濁りが生ずると無色透明な樹脂が得られなくなる。

【００２０】
・ポリイソシアネート化合物
ポリイソシアネート化合物としては、公知の芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等を用いることができる。
芳香族ポリイソシアネートとしては、たとえば、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（以下ＭＤＩと記載する）、２，４－トリレンジイソシアネート（以下２，４－ＴＤＩと記載する）、２，６－トリレンジイソシアネート（以下２，６－ＴＤＩと記載する）、４，４’－トルイジンジイソシアネート、２，４，６－トリイソシアネートトルエン、１，３，５－トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート、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る。
脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（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、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。

【００２１】
脂環族ポリイソシアネートとしては、たとえば、３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（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）、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。
また、上述したポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト型変性体、水と反応させたビュウレット型変性体、イソシアヌレート環を含有させたイソシアヌレート型変性体であってもよい。

【００２２】
上述したポリイソシアネート化合物の中でも、粘着剤組成物の物性が優れることから、ＭＤＩ、２，４－ＴＤＩ、２，６－ＴＤＩ、ＨＤＩ、ＩＰＤＩおよびそれらの変性体から選ばれる１種以上が好ましい。耐候性を重視する場合には、ＨＤＩ、ＩＰＤＩおよびそれらの変性体から選ばれる１種以上が特に好ましい。

【００２３】
・反応方法
プレポリマー生成反応の方法としては特に制限されず、たとえば、ポリオールとポリイソシアネート化合物と必要に応じてウレタン化触媒と溶剤とを反応器に仕込んで行う方法などが挙げられる。

ポリオールとポリイソシアネート化合物の配合比は、末端にイソシアネート基が残るようにするために、インデックス（ＮＣＯのモル数／ＯＨのモル数×１００）が１１０～３００となるように反応させることが好ましく、１３０～２５０となるように反応させることがより好ましい。インデックスが１１０未満ではゲル化して増粘しやすくなる傾向にあり、３００を超えるとプレポリマー中の未反応イソシアネート化合物濃度が高くなり過ぎて次の鎖延長反応が困難になる傾向にある。

また、使用する化合物の反応性や、鎖延長剤の配合量によって異なるが、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基含有量（ＮＣＯ％）は０．５～１２質量％が好ましく、１～４質量％がより好ましい。ＮＣＯ％が０．５質量％未満では充分な量の鎖延長剤を反応させることができず、１２質量％を超えると鎖延長反応の制御が難しくなる傾向にある。

【００２４】

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

３級アミン系化合物としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７（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、非錫系化合物が挙げられる。錫系化合物としては、たとえば、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジブロミド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート（ＤＢＴＤＬ）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルフィド、トリブチル錫スルフィド、トリブチル錫オキシド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキシド、トリブチル錫エトキシド、ジオクチル錫オキシド、トリブチル錫クロリド、トリブチル錫トリクロロアセテート、２－エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。非錫系化合物としては、たとえば、ジブチルチタニウムジクロリド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロリドなどのチタン系化合物、オレイン酸鉛、２－エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛などの鉛系化合物、２－エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系化合物、安息香酸コバルト、２－エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系化合物、ナフテン酸亜鉛、２－エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系化合物、ナフテン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

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

【００２５】

また、溶剤としては、たとえば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等のケトン類、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノンなど挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００２６】

プレポリマー生成反応における反応温度は１２０℃以下が好ましく、７０～１００℃がより好ましい。反応温度が１２０℃を超えると、アロハネート反応が進行して所定の分子量と構造を有するイソシアネート基末端プレポリマーを合成することが困難になる上に、反応速度の制御が困難になる。

反応温度を７０～１００℃にした場合には、反応時間は２～２０時間であることが好ましい。

【００２７】

［鎖延長反応］

鎖延長反応に使用される鎖延長剤は、下記（ａ１）の化合物および（ａ２）の化合物からなる群から選ばれる１種または２種の化合物である。

（ａ１）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうちの２つが、１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が、２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基

からなる群より選ばれる１種以上の官能基である化合物。
（ａ２）イソシアネート基と反応可能な官能基を３つ以上有し、それら官能基のうち２つが、１級アミノ基および２級アミノ基からなる群より選ばれる１種または２種の官能基であり、残りの官能基が１級水酸基である化合物。
【００２８】
（ａ１）における１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基は、２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基より相対的に反応性の高い官能基である。（ａ２）における１級アミノ基および２級アミノ基は、１級水酸基より相対的に反応性の高い官能基である。以下、（ａ１）における１級アミノ基、２級アミノ基および１級水酸基、および（ａ２）における１級アミノ基および２級アミノ基を官能基ａといい、（ａ１）における２級水酸基、３級水酸基およびカルボキシル基、および（ａ２）における１級水酸基を官能基ｂという。
該鎖延長剤は、官能基を３つ以上有するが、主として官能基ａのみがイソシアネート基末端プレポリマーと反応し、官能基ｂは反応しにくいので、イソシアネート基末端プレポリマーと反応させても官能基ｂはウレタン樹脂中に残存すると考えられる。
【００２９】
該鎖延長剤は分子量が５００以下であることが好ましい。分子量が５００を超えると、架橋剤を添加した場合でも粘着剤組成物の凝集性が向上しないことがある。
【００３０】
該鎖延長剤の具体例としては、１－アミノ－２，３－プロパンジオール（ＡＰＤ）、１－メチルアミノ－２，３－プロパンジオール（ＭＡＰＤ）、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）エタノールアミン、テトラメチルキシリレンジアミンのエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物などが挙げられる。
【００３１】
鎖延長反応では、前記（ａ１）および（ａ２）に含まれる鎖延長剤以外の他の鎖延長剤（ａ３）を併用してもよい。（ａ３）としては、イソシアネート基と反応可能な官能基を２つ以上有し、分子量が５００以下の化合物が好ましい。
他の鎖延長剤としては、たとえば、イソホロンジアミン、エチレンジアミンなどのジアミン化合物、１，４－ブタンジール、１，６－ヘキサンジオール、エチレングリコールなどのジオール化合物、モノエタノールアミンなどのアルカノールアミンが挙げられる。また、少量のトリオール化合物を併用してもよい。
他の鎖延長剤は、全鎖延長剤量の５０モル％以下が好ましく、２０モル％以下がより好ましい。
【００３２】
・反応方法
鎖延長反応としては、たとえば、１）イソシアネート基末端プレポリマー溶液をフラスコに仕込み、そのフラスコに鎖延長剤を滴下して反応させる方法、２）鎖延長剤をフラスコに仕込み、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を滴下して反応させる方法、３）イソシアネート基末端プレポリマー溶液を溶剤で希釈した後、そのフラスコに鎖延長剤を所定量一括投入して反応させる方法が挙げられる。イソシアネート基が徐々に減少するため均一な樹脂を得やすいことから、１）または３）の方法が好ましい。
溶剤としては、プレポリマー生成反応と同様のものを使用できる。
【００３３】
鎖延長剤の添加量は、イソシアネート基末端プレポリマーのＮＣＯ％により異なるが、鎖延長後のイソシアネート基末端プレポリマーのＮＣＯ％が０．０１～１．０％となる量であることが好ましく、０．０５～０．２％となる量であることがより好ましい。鎖延長剤の添加量が、イソシアネート基末端プレポリマーのＮＣＯ％が０．０１％未満になる量では、鎖延長反応時に急激に増粘してゲル化しやすくなる。イソシアネート基末端プレポリマーのＮＣＯ％が１．０％になる量を超えると鎖延長が不充分になり所望の分子量にしにくくなる。

【００３４】
鎖延長反応における反応温度は８０℃以下が好ましい。反応温度が８０℃を超えると反応速度が速くなりすぎて反応の制御が困難になるため、所望の分子量と構造を有するウレタン樹脂を得るのが困難になる傾向にある。
溶剤存在下で鎖延長反応を行う場合には、溶媒の沸点以下が好ましく、特にＭＥＫ、酢酸エチルの存在下では４０～６０℃が好ましい。
【００３５】
［停止反応］
停止反応に使用される末端停止剤としては、たとえば、イソシアネート基と反応可能な活性水素を１つだけ有する化合物またはアミノ基を１つだけ有する化合物が挙げられる。
イソシアネート基と反応可能な活性水素を１つだけ有する化合物としては、たとえば、ジエチルアミン、モルホリンなどのモノアミン化合物およびメタノールなどのモノオール化合物が挙げられる。
アミノ基を１つだけ有する化合物としては、１級アミノ基または２級アミノ基を有する化合物が使用できる。
アミノ基とともに水酸基を１～２つ有する化合物であってもよい。該化合物としては、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール（ＡＭＰ）、モノイソプロパノールアミン、アミノプロパノールなどの水酸基を有するモノアミン化合物などが使用できる。
１級アミノ基を１つ有する化合物は活性水素を２つ有しているが、１つの活性水素が反応した後に残った活性水素は反応性が低いので、実質的に１官能と同等となる。また、アミノ基と水酸基を有する化合物は、アミノ基に比較して水酸基の反応性が低いので、実質的に１官能と同等となる。
【００３６】
末端停止剤の添加量は、鎖延長反応後に残存する末端イソシアネート基の１モルに対して、末端停止剤が１モル以上２モル以下となる割合であることが好ましい。末端停止剤の添加量が１モル未満では、停止反応後にイソシアネート基が残るので、得られるウレタン樹脂が不安定になる。一方、末端停止剤の添加量が２モルを超えると低分子量化合物が増加する傾向にある。
【００３７】
［ウレタン樹脂の分子量］
ウレタン樹脂の数平均分子量はＧＰＣによる標準ポリスチレン換算分子量で１万以上であることが好ましい。ウレタン樹脂の数平均分子量が１万未満であると、粘着特性、特に保持力が低下する傾向にある。また、ウレタン樹脂の数平均分子量は３０万以下であることが好ましい。数平均分子量が３０万を超えると、ゲル化の可能性がある。
また、粘着力が１５Ｎ／２５ｍｍを超える高粘着領域の粘着力を有する粘着剤とした場合でも再剥離性を発揮させるためには、ウレタン樹脂の数平均分子量は３万以上であることが好ましい。
【００３８】
上記製造方法における鎖延長反応の際には、官能基ａはイソシアネート基末端プレポリマーと容易に反応する。一方、官能基ｂはイソシアネート基末端プレポリマーと反応しにくいため、ウレタン樹脂中に残存すると考えられる。したがって、上記製造方法により得られたウレタン樹脂は、官能基ｂを有したものである。
【００３９】
＜（メタ）アクリル酸エステル重合体＞
本発明において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびメタクリル酸の一方または両方のことである。
（メタ）アクリル酸エステル重合体は、少なくとも後述する（メタ）アクリル酸エステル単量体に由来する（メタ）アクリル酸エステル単位を８０～１００質量％有する重合体である。具体的には、（メタ）アクリル酸エステル単位の１種からなる単独重合体、（メタ）アクリル酸エステル単位を２種以上有する共重合体、（メタ）アクリル酸エステル単

位の１種以上と（メタ）アクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する単位の１種以上とを有する共重合体のいずれかである。

【００４０】

（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、下記のものが挙げられる。

（メタ）アクリル酸アルキルエステル：粘着性の点から、アルキル基の炭素数が１～１２の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、たとえば、（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ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－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、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、などが挙げられる。

（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル：（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－ヒドロキシブチル等。

（メタ）アクリルアミド：アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド等。

（メタ)アクリル酸モノアルキルアミノアルキルエステル：（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。

（メタ)アクリル酸ジアルキルアミノアルキルエステル。

エチレン性不飽和カルボン酸：アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等。

【００４１】

（メタ）アクリル酸エステル以外の他の単量体としては、下記のものが挙げられる。

ビニルエステル：酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

スチレン系単量体：スチレン、α－メチルスチレン等。

ニトリル系単量体：アクリロニトリル、メタクリロニトリル等

上記単量体は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００４２】

（メタ）アクリル酸エステル重合体は、ヒドロキシル基およびカルボキシル基の一方または両方を有するが、少なくともカルボキシル基を有することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体が、カルボキシル基を有すれば、ウレタン樹脂との相溶性がより高くなる。

ヒドロキシル基およびカルボキシル基の一方または両方を有する（メタ）アクリル酸エステル重合体を得るためには、重合時の単量体の一部または全部として、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸の一方または両方を用いればよい。

【００４３】

（メタ）アクリル酸エステル重合体の質量平均分子量は４０万～１００万であることが好ましく、５０万～８０万であることがより好ましい。（メタ）アクリル酸エステル重合体の質量平均分子量が４０万以上であれば、粘着剤組成物の耐熱性や粘着耐久性を高くすることができ、１００万以下であれば、被着体の形状変化に対する追従性を高くすることができる。

（メタ）アクリル酸エステル重合体の質量平均分子量は、標準物質としてポリスチレンを用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値である。

【００４４】

＜配合割合＞

粘着剤組成物におけるウレタン樹脂（Ａとする）と（メタ）アクリル酸エステル重合体（Ｂとする）の質量比率（Ａ／Ｂ）は、両者の相溶性が優れるため、目的とする特性が得られるように任意に調整できる。ただし、Ａ／Ｂは、９０／１０～１０／９０であることが好ましく、８０／２０～２０／８０であることが特に好ましい。Ａ／Ｂが９０／１０を超える場合、および１０／９０未満である場合には、目的とする両者を混合する効果を発揮しにくくなる。

【００４５】

＜架橋剤＞

本発明の粘着剤は、上述したようにウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体とを含有するものであり、そのまま粘着剤として使用できる。しかしながら、前記粘着剤中に残存する水酸基またはカルボキシル基をさらに架橋剤（Ｃ）と反応させることにより、再剥離性がより優れた粘着剤を得ることができる。

架橋剤（Ｃ）は粘着剤組成物と反応可能な官能基を分子中に２～５個有する。

また、上記架橋剤を使用することで、ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体の相溶性をより高くできる。

【００４６】

架橋剤としては、たとえば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、金属キレート等が挙げられる。

架橋剤の一部または全部は、粘着剤組成物の特性が良好になることから、ポリイソシアネート化合物が好ましい。

【００４７】

架橋剤として使用されるポリイソシアネート化合物としては、上記ポリイソシアネート化合物およびそれらのトリメチロールプロパンアダクト型変性体、ビュウレット型変性体、またはイソシアヌレート型変性体等の多官能ポリイソシアネートが挙げられる。

架橋剤として使用されるポリイソシアネート化合物の中でも、（メタ）アクリル酸エステル重合体を充分に架橋できることから、平均官能基数が２を超える変性体が好ましい。該変性体としては、たとえば、デュラネートＰ３０１－７５Ｅ（旭化成社製、トリメチロールプロパンアダクト型ＨＤＩ、イソシアネート基含有量：１２．９質量％、固形分：７５質量％）、コロネートＬ（日本ポリウレタン社製、トリメチロールプロパンアダクト型ＴＤＩ、イソシアネート基含有量：１３．５質量％、固形分：７５質量％）等が挙げられる。

【００４８】

架橋剤がポリイソシアネート化合物である場合には、ポリイソシアネート化合物の一部がウレタン樹脂の硬化剤としても機能する。

ポリイソシアネート化合物によりウレタン樹脂を硬化させる場合には、イソシアネート基含有量（溶液の場合には溶剤を除く）１０～３０質量％のポリイソシアネートをウレタン樹脂１００質量部に対して２０質量部以下の範囲で反応させることが好ましい。さらには、より良好な再剥離性が発揮することから、０．０１～１０質量部で反応させることがより好ましい。

これに対し、ポリイソシアネート化合物を使用しない場合には凝集力が低下して凝集破壊しやすくなる傾向にあり、ポリイソシアネート化合物を２０質量部を超えて反応させると凝集が強すぎて粘着力が低下する傾向にある。

また、ポリイソシアネート化合物量を調整することにより、粘着剤の強度を調整できるので、粘着性と強度のバランスが取れた粘着剤を容易に得ることができる。

【００４９】

ポリイソシアネート化合物とウレタン樹脂および（メタ）アクリル酸エステル重合体との反応が促進する点では、ウレタン化触媒を用いることが好ましい。ウレタン化触媒としては、プレポリマー生成反応の際に用いるウレタン化触媒を用いることができる。

【００５０】

該架橋剤は、塗工性の点から、被着体に該粘着剤組成物を塗工する直前にウレタン樹脂

および（メタ）アクリル酸エステル重合体に添加して反応させることが好ましい。

【００５１】

＜粘着付与剤＞

本発明の粘着剤組成物は、さらに必要に応じて、例えば、クマロン・インデン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ロジン系樹脂、p-t-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、石油系炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、テレピン系樹脂などの粘着付与剤を添加することができる。これらの粘着付与剤のうち、相溶性、被着体に対する粘着性のよさ等の観点からテルペンフェノール系樹脂、ロジンフェノール樹脂；耐候性のよさ等の観点から芳香族炭化水素樹脂の使用が好ましく、これらを単独もしくは併用して用いるのがより好ましい。

【００５２】

このような、本発明に用いることができる市販の粘着付与剤としては、例えば、FTR-6100（三井化学（株）製）等の芳香族炭化水素樹脂；例えば、タマノル803L〔荒川化学工業（株）製〕等のロジンフェノール系樹脂；例えばYSポリスターT-100、T-115、T-130、T-145、マイティーエースG-125〔以上ヤスハラケミカル(株)製〕等のテルペンフェノール樹脂；例えば、ニカノールH-80、ニカノールHP-100〔以上三菱ガス化学(株)製〕等のキシレン樹脂；例えば、ヒタノール1501〔日立化成(株)製〕、レジトップPS-4901〔群栄化学(株)製〕等のアルキルフェノール樹脂などの商品名で市販されているものを挙げることができる。

【００５３】

本発明に好適に用いることのできる粘着付与剤の軟化点は、好ましくは90～180℃、より好ましくは100～140℃、特に好ましくは115～125℃であるのがよい。粘着付与剤の軟化点が該下限値以上であれば、得られる粘着剤層の凝集力低下などの不都合が生じ難いので好ましく、一方該上限値以下で有れば、好ましい程度の粘着力の向上が得られるので好ましい。なお粘着付与剤の軟化点の測定は、JIS K 2531の環球法に従って測定された値である。

【００５４】

また本発明に好適に用いることのできる粘着付与剤は、その質量平均分子量（Mw）が5000以下、特には1000～4000であることが好ましい。Mwの値が該上限値以下で有れば、得られる粘着剤層の常態粘着力、低温粘着力、曲面粘着性等の粘着物性が優れているので好ましい。一方該下限値以上であれば、得られる粘着剤層の凝集力低下が少ないので好ましい。なお粘着付与剤のMwは、GPC法により測定したポリスチレン換算の値をいう。

【００５５】

また本発明に好適な粘着付与剤の使用量は樹脂１００質量部に対して５～５０質量部、好ましくは１０～４０質量部である。５０質量部を超えると、得られる粘着剤層の凝集力低下や低温性に不都合を生じ、５質量部未満であれば、ポリオレフィンに対する粘着性や曲面粘着性の向上に寄与しない。

【００５６】

＜添加剤＞

粘着剤組成物には、必要に応じて、添加剤が添加されてもよい。添加剤としては、たとえば、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、粘着付与剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等が挙げられる。

【００５７】

＜溶剤＞

また、粘着剤組成物には溶剤が含まれてもよい。溶剤としては、たとえば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）等のケトン類、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノンなど挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００５８】

以上説明した粘着剤組成物は粘着性を有しており、そのまま粘着剤として使用することができる。また、該粘着剤組成物では、ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体とを任意の割合で混合できる。ウレタン樹脂が有している官能基ｂによって、（メタ）アクリル酸エステル重合体との相溶性が向上しているものと思われる。

特に、（メタ）アクリル酸エステル重合体がヒドロキシル基またはカルボキシル基を有し、粘着性組成物が架橋剤を含有する場合には、（メタ）アクリル酸エステル重合体が架橋し、その架橋によって形成された網目構造によりウレタン樹脂が拘束されて、ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体との相溶性がより高くなるものと思われる。さらに、架橋剤がポリイソシアネート化合物であれば、ウレタン樹脂の官能基ｂと（メタ）アクリル酸エステル重合体とを架橋できるため、ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体との相溶性がとりわけ高くなるものと思われる。

ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体との相溶性が高くなった結果、粘着剤組成物中のウレタン樹脂の含有量を多くすることができるため、アクリル系粘着剤では従来達成できなかったレベルの高粘着再剥離用として、粘着剤組成物を幅広い用途に適用できる。たとえば、ウレタン樹脂の含有量が多くなることによって、被着体の形状変化に対する追従性が向上するため、被着体が形状変化する用途にも適用できる。

【００５９】

本発明の粘着剤組成物は、粘着力が１５Ｎ／２５ｍｍを超え５０Ｎ／２５ｍｍ以下である強粘着領域で好適に使用できる。

粘着力は、ウレタン樹脂の種類、（メタ）アクリル酸エステル重合体の種類、ウレタン樹脂と（メタ）アクリル酸エステル重合体との割合、架橋剤の種類および含有量を適宜選択することによって調整できる。たとえば、架橋剤の使用量を多くする程、凝集性があがり粘着力を低くすることができる。

【００６０】

また、粘着剤組成物に架橋剤を含有させて再剥離性を持たせた上で、粘着剤組成物を強粘着領域の粘着剤とした場合は、広告用看板または自動車の内外装や家電の化粧鋼板等、環境変化の大きな場所、および風圧、接触等への耐性が求められる分野における粘着剤として好適に利用できる。これは、これらの分野では、外力に対して追従すること、貼り直し可能であることが求められ、特にリサイクルの点では、強固に粘着した後でも糊残りせずに剥離することが求められるためである。

【００６１】

＜粘着シート＞

本発明の粘着シートは、シート状の基材と、上記粘着剤組成物から形成された粘着剤層とを備えるものである。

基材としては、たとえば、プラスチックフィルム、プラスチックシート、紙、ポリウレタン発泡体等が挙げられる。上記粘着剤組成物は透明であるため、基材として透明なものを用いれば、透明な粘着シートを得ることができる。

粘着シートを製造するためには、基材に上記粘着剤組成物を公知の塗工機により塗工し、乾燥すればよい。

【００６２】

粘着シートの具体例としては、テープ、ラベル、シール、化粧用シート、滑り止めシート、両面粘着テープ等が挙げられる。

【実施例】

【００６３】

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

以下の実施例および比較例においてポリオールとして以下のものを用いた。

ポリオール（Ｐ１）：プロピレングリコールを開始剤とし、ＫＯＨ触媒を用いてプロピレンオキシドを反応させて製造した、水酸基価５６．１ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシプロピレンジオール。

ポリオール（Ｐ２）：プロピレングリコールを開始剤とし、ＫＯＨ触媒を用いてプロピレンオキシドを反応させて製造した、水酸基価１１２ｍｇＫＯＨ／ｇのポリオキシプロピレンジオール。

【００６４】

（製造例１：ウレタン樹脂溶液Ａの製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリオール（Ｐ１）１８７．０ｇ、２，４－ＴＤＩ（日本ポリウレタン工業社製、商品名コロネートＴ－１００）２４．２ｇ、ウレタン化触媒としてＤＢＴＤＬをポリオール（Ｐ１）、２，４－ＴＤＩの合計量に対して２０ｐｐｍに相当する量を仕込んだ。ついで、８０℃まで徐々に昇温し、プレポリマー生成反応を２時間行ってイソシアネート基末端プレポリマーを得た（ＮＣＯ％は１．８０質量％）。その後、６０℃まで冷却し、酢酸エチルの１４２．０ｇ、ＭＥＫの１４２．０ｇを添加した後、鎖延長剤Ａとして、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）エタノールアミン２．５４ｇ、鎖延長剤Ｂとして１，４－ブタンジオール１．９０ｇを添加して反応させた。６０℃で反応を続け、ＮＣＯ％が０．１０質量％以下になった時点で、末端停止剤であるモノイソプロパノールアミン（ＭＩＰＡ）の０．４９ｇを添加して反応を終了した。得られたポリウレタン樹脂溶液Ａは無色透明で固形分が４３質量％であった。また、ポリウレタン樹脂溶液Ａの粘度を２５℃でＢ型粘度計により測定したところ、５８００ｍＰａ・ｓ／２５℃であり、ポリウレタン溶液中の樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）をゲルパーミエーショングラフィー法によりポリスチレン換算で測定したところ、７６０００であった。

【００６５】

（製造例２：ウレタン樹脂溶液Ｂの製造）

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた４口フラスコにポリオール（Ｐ２）の４０．８ｇ、イソホロンジイソシアネート１３．２ｇ、ウレタン化触媒としてＤＢＴＤＬを、ポリオール（Ｐ２）、イソホロンジイソシアネート、鎖延長剤Ｃの合計量に対して２５ｐｐｍに相当する量を仕込んだ。ついで、８０℃まで徐々に昇温し、プレポリマー生成反応を４時間行ってイソシアネート基末端プレポリマーを得た。その後、６０℃まで冷却し、酢酸エチルの２８．５ｇ、トルエンの２８．５ｇを添加した後、鎖延長剤Ｃであるジエタノールアミンのプロピレンオキシド１モル付加物を２．９６ｇ添加して反応させた。６０℃で反応を続け、ＮＣＯ％が０．０５％以下になった時点で末端停止剤であるモノイソプロパノールアミン（ＭＩＰＡ）の０．１３ｇを添加して反応を終了した。酢酸エチルの６．４ｇ、トルエンの６．４ｇを添加し得られたポリウレタン樹脂溶液Ｂは無色透明で固形分が４５質量％であった。

また、該ポリウレタン溶液の粘度を２５℃でＢ型粘度計により測定したところ、３０００ｍＰａ・ｓ／２５℃であり、ポリウレタン溶液中の樹脂の数平均分子量を、ゲルパーミエーショングラフィー法によりポリスチレン換算で測定したところ、５００００であった。

【００６６】

（製造例３：アクリル酸エステル重合体溶液Ａの製造）

撹拌機、還流冷却器、逐次滴下装置、温度計を備えた反応装置にアクリル酸ブチル９６部、アクリル酸４部からなる単量体混合物のうち２０質量％および酢酸エチル４０部及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０１部を加えて加熱し、還流温度で約２０分間重合を行った。次いで還流温度条件下で単量体混合物の残量８０質量％と、酢酸エチル２０部及びアゾビスイソブチロニトリル０．１部からなる重合開始剤溶液とを約９０分にわたって逐次滴下し、更に４０分間酢酸エチル１０部及びアゾビスイソブチロニトリル０．２部を逐次滴下し更に１２０分間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分４０％に調整して、粘度７５００ｍＰａ・ｓ、質量平均分子量６０万のアクリル酸エステル重合体溶液Ａを得た。

【００６７】

（製造例４：アクリル酸エステル重合体溶液Ｂの製造）

攪拌機、還流冷却器、逐次滴下装置、温度計を備えた反応装置にアクリル酸ブチル７８部、アクリル酸メチル２０部、アクリル酸２部からなる単量体混合物のうち２５質量％および酢酸エチル５０部及び重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．０１部を加えて加熱し、還流温度で約２０分間重合を行った。次いで還流温度条件下で単量体混合物の残量７５質量％と、酢酸エチル３０部及びアゾビスイソブチロニトリル０．１部からなる重合開始剤溶液とを約９０分にわたって逐次滴下し、更に４０分間酢酸エチル１０部及びアゾビスイソブチロニトリル０．２部を逐次滴下し更に１２０分間重合反応を行った。反応終了後、トルエンにて希釈し、固形分４０％に調整して、粘度９２００ｍＰａ・ｓ、質量平均分子量５５万のアクリル酸エステル重合体溶液Ｂを得た。

【００６８】

実施例１

製造例３のアクリル酸エステル重合体溶液Ａ６０質量部と製造例１のウレタン樹脂溶液Ａ２０質量部、トルエン５０％溶解テルペンフェノール樹脂（ＹＳポリスターＴ－１４５）２０質量部、イソシアネート架橋剤(コロネートＥ４５)２．０質量部を添加し、十分に撹拌して表１に示す粘着剤組成物溶液を得た。

この粘着剤組成物溶液をシリコーン処理された１００μｍポリエステルフイルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが２５μｍとなる様に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１分間乾燥した後、２５μｍポリエステルフイルムに転写させ、粘着シートを得、その後２３℃、５０％相対湿度の条件下で７日間養生し、試験用粘着シートを得た。前記粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートを用いて特性を測定した結果を表２に示す。

【００６９】

実施例２～実施例６、実施例９～実施例１２及び参考例７，８

実施例１において、各成分を表１に示すように換えた他は実施例１と同様にして、粘着剤組成物を得た。該粘着剤組成物より実施例１と同様にして試験用粘着シートを作成し各特性を測定した結果を表２に示す。

【００７０】

比較例１

製造例１のウレタン樹脂溶液Ａ８０質量部、トルエン５０％溶解テルペンフェノール樹脂（ＹＳポリスターＴ－１４５）２０質量部、イソシアネート架橋剤(コロネートＥ４５)２．０質量部を添加し、十分に撹拌して粘着剤組成物の溶液を得た。

この粘着剤組成物溶液をシリコーン処理された１００μｍポリエステルフイルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが２５μｍとなる様に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１分間乾燥した後、２５μｍポリエステルフイルムに転写させ、粘着シートを得、その後２３℃、５０％相対湿度の条件下で７日間養生し、試験用粘着シートを得た。前記粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートを用いて特性を測定した結果を表２に示す。

【００７１】

比較例２

製造例３のアクリル酸エステル重合体溶液Ａ８０質量部と、トルエン５０％溶解テルペンフェノール樹脂（ＹＳポリスターＴ－１４５）２０質量部、イソシアネート架橋剤(コロネートＥ４５)２．０質量部を添加し、十分に撹拌して粘着剤組成物の溶液を得た。

この粘着剤組成物をシリコーン処理された１００μｍポリエステルフイルムに、乾燥後の粘着剤層の厚さが２５μｍとなる様に塗布し、１００℃の熱風乾燥機で１分間乾燥した後、２５μｍポリエステルフイルムに転写させ、粘着シートを得、その後２３℃、５０％相対湿度の条件下で７日間養生し、試験用粘着シートを得た。

前記粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートを用いて特性を測定した結果を表２に示す。

【００７２】

各実施例および各比較例の粘着剤組成物溶液及び試験用粘着シートの特性を以下のように評価した。

１．相溶性（外観・皮膜状態）

各実施例および各比較例で得られた粘着剤組成物の溶液での透明性、養生終了後の粘

着シートの透明性を観察した。評価基準は以下のとおりである。
（評価基準）
○：透明である。
△：わずかに白濁が認められる。
×：明らかに白濁が認められる。
【００７３】
２．初期粘着力
試験用粘着シートを２５ｍｍ×１５０ｍｍにカットしたのち、この粘着シート片から剥離フイルムを取り去り、その粘着剤層をＳＵＳ表面にＪＩＳ　Ｚ－０２３７の方法に従って圧着して試験サンプルとした。このサンプルを２３℃、５０％ＲＨの条件下で３０分間放置した後、剥離速度３００ｍｍ/ｍｉｎで１８０°剥離を行い粘着力を測定した。
【００７４】
３．再剥離性（糊残り）
前２項と同様に、その粘着剤層をＳＵＳ表面にＪＩＳ　Ｚ－０２３７の方法に従って圧着して試験サンプルとした。このサンプルを６０℃、２ヶ月間放置した後、手剥離により粘着シートの剥離を行い、粘着剤がＳＵＳ表面に残っている状態を観察し再剥離性を評価した。評価基準は以下のとおりである。
（評価基準）
○：粘着剤の残存が認められない。
△：粘着剤の残存がわずかに認められる。
×：粘着剤の残存がかなり認められる。
【００７５】
４．粘着力の経時変化
前３項と同様に、その粘着剤層をＳＵＳ表面にＪＩＳ　Ｚ－０２３７の方法に従って圧着して試験サンプルとした。このサンプルを６０℃、２ヶ月間放置した後、２３℃、５０％ＲＨの条件下で３０分間放置した後、剥離速度３００ｍｍ/ｍｉｎで１８０°剥離を行い、初期粘着力との変化率を測定した。評価基準は以下のとおりである。
（評価基準）
○：変化率　０％～４９％
△：変化率５０％～９９％
×：変化率１００％以上
【００７６】

【表１】

	ウレタン樹脂溶液			アクリル重合体溶液			質量比（ウレタン/アクリル）	粘着付与樹脂溶液		質量比 粘着付与樹脂/（アクリル+ウレタン）	架橋剤	
	種類	質量部	固形分（%）	種類	質量部	固形分（%）		種類	質量部		種類	質量部
実施例1	A	20	10	A	60	24	29／71	YSポリスターT-145 50%トルエン溶液	20	0.29	コロネートE45	2
実施例2	A	40	20	A	40	16	56／44	↑	20	0.28	コロネートE45	2
実施例3	A	60	30	A	20	8	79／21	↑	20	0.26	コロネートE45	2
実施例4	A	5	2.5	A	75	30	8／92	↑	20	0.31	コロネートE45	2
実施例5	A	75	37.5	A	5	2	95／5	↑	20	0.25	コロネートE45	2
実施例6	B	20	10	A	60	24	29／71	↑	20	0.29	コロネートE45	2
参考例7	A	20	10	B	60	24	29／71	↑	20	0.29	コロネートE45	2
参考例8	B	20	10	B	60	24	29／71	↑	20	0.29	コロネートE45	2
実施例9	A	20	10	A	70	28	26／74	↑	10	0.13	コロネートE45	2
実施例10	A	20	10	A	50	20	33／67	↑	30	0.50	コロネートE45	2
実施例11	A	20	10	A	60	24	29／71	FTR-6100 50%トルエン溶液	20	0.29	コロネートE45	2
実施例12	A	20	10	A	60	24	29／71	FTR-6100+ YSポリスターT-145 50%トルエン溶液	10+10	0.29	コロネートE45	2
比較例1	A	80	40	—	0	0	100／0	YSポリスターT-145 50%トルエン溶液	20	0.25	コロネートE45	2
比較例2	—	0	0	A	80	32	0／100		20	0.31	コロネートE45	2

【００７７】

【表２】

	相溶性（透明性）		接着力経時変化			再剥離性
	溶液	シート	初期接着力	経時後接着力	変化率	
実施例１	○	○	18.5N/25mm	22.5N/25mm	○	○
実施例２	○	○	20.4N/25mm	23.4N/25mm	○	○
実施例３	○	○	20.6N/25mm	21.5N/25mm	○	○
実施例４	○	○	17.4N/25mm	24.8N/25mm	○	△
実施例５	○	○	18.1N/25mm	29.0N/25mm	△	○
実施例６	○	○	17.8N/25mm	20.5N/25mm	○	○
参考例７	△	△	19.4N/25mm	26.4N/25mm	○	○
参考例８	○	○	15.6N/25mm	21.8N/25mm	○	○
実施例９	○	○	13.3N/25mm	15.0N/25mm	○	○
実施例１０	○	○	21.2N/25mm	25.6N/25mm	○	○
実施例１１	○	○	17.8N/25mm	23.6N/25mm	○	○
実施例１２	○	○	16.7N/25mm	19.3N/25mm	○	○
比較例１	○	○	18.3N/25mm	37.5N/25mm	×	△
比較例２	○	○	14.5N/25mm	22.5N/25mm	△	×

フロントページの続き

(72)発明者　宮治　信之
栃木県佐野市栄町１７－３　日本カーバイド工業株式会社内
(72)発明者　中川　信夫
栃木県佐野市栄町１７－３　日本カーバイド工業株式会社内
(72)発明者　安達　泰仁
茨城県神栖市東和田２５番地　旭硝子ウレタン株式会社内
(72)発明者　下間　仁
茨城県神栖市東和田２５番地　旭硝子ウレタン株式会社内
(72)発明者　中村　牧人
茨城県神栖市東和田２５番地　旭硝子ウレタン株式会社内
(72)発明者　佐藤　寿
茨城県神栖市東和田２５番地　旭硝子ウレタン株式会社内

審査官　天野　宏樹

(56)参考文献　特開２００７－２６２１７６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－００２８２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１９９８４２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１１９５２１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２００１８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２９４３７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｊ