

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7600543号  
(P7600543)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

|                       |                               |          |                       |
|-----------------------|-------------------------------|----------|-----------------------|
| (51)国際特許分類            |                               | F I      |                       |
| A 6 1 F               | 13/0246(2024.01)              | A 6 1 F  | 13/0246               |
| A 6 1 F               | 13/02 (2024.01)               | A 6 1 F  | 13/02 3 1 0 D         |
| A 6 1 L               | 15/26 (2006.01)               | A 6 1 F  | 13/02 3 5 5           |
| A 6 1 L               | 15/24 (2006.01)               | A 6 1 L  | 15/26 1 0 0           |
| A 6 1 L               | 15/58 (2006.01)               | A 6 1 L  | 15/24 1 0 0           |
| 請求項の数 9 (全27頁) 最終頁に続く |                               |          |                       |
| (21)出願番号              | 特願2020-89644(P2020-89644)     | (73)特許権者 | 000000044             |
| (22)出願日               | 令和2年5月22日(2020.5.22)          |          | A G C 株式会社            |
| (65)公開番号              | 特開2021-183051(P2021-183051 A) |          | 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 |
| (43)公開日               | 令和3年12月2日(2021.12.2)          | (74)代理人  | 110001634             |
| 審査請求日                 | 令和5年2月7日(2023.2.7)            |          | 弁理士法人志賀国際特許事務所        |
| 前置審査                  |                               | (72)発明者  | 中村 牧人                 |
|                       |                               |          | 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 |
|                       |                               |          | A G C 株式会社内           |
|                       |                               | (72)発明者  | 鈴木 千登志                |
|                       |                               |          | 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 |
|                       |                               |          | A G C 株式会社内           |
|                       |                               | 審査官      | 横山 綾子                 |
|                       |                               | 最終頁に続く   |                       |

(54)【発明の名称】 貼付材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透湿度が  $2,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上の支持体と、透湿度が  $2,500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上の粘着剤層とを備えた貼付材であって、

前記粘着剤層が(メタ)アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体に基づく構成単位を有する重合体を含み、前記ポリオキシアルキレン鎖は、数平均分子量が  $1,000$  以上であり、エチレンオキシド単位の含有量が  $50$  質量%以下であり、

前記単量体は1分子中に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体 a を含み、前記単量体の総質量に対する、前記単量体 a の割合は、 $70 \sim 100$  質量%である、貼付材。

10

【請求項 2】

前記支持体の表面の少なくとも一部に、前記粘着剤層が位置し、前記支持体と前記粘着剤層が重なる部分の透湿度が  $2,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上である、請求項 1 に記載の貼付材。

【請求項 3】

前記粘着剤層の厚さが  $10 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$  である、請求項 1 又は 2 に記載の貼付材。

【請求項 4】

前記支持体が、フィルム、多孔質フィルム、織布又は不織布であって、前記支持体の材料が、エーテル系ウレタン樹脂、エステル系ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミ

20

ド樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の貼付材。

【請求項 5】

前記粘着剤層の前記支持体が設けられた面の反対側に、剥離可能な状態で担持体を備えた、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の貼付材。

【請求項 6】

ヒトの皮膚に対する粘着力が、 $0.1 \sim 1.2 \text{ N} / 15 \text{ mm}$ である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の貼付材。

【請求項 7】

医療用である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の貼付材。

10

【請求項 8】

ドレッシング材である、請求項 7 に記載の貼付材。

【請求項 9】

皮膚に直接適用する貼付材である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の貼付材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、貼付材に関する。

【背景技術】

【0002】

20

皮膚に適用する貼付材は、皮膚からの発汗による水分が貼付材外部に蒸散されるように、透湿性に優れていることが要求される。さらに汗やシャワーによって剥がれないように耐水性に優れることが要求される。

【0003】

特許文献 1 には、透湿度が  $3,000 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上の支持体と、透湿度が  $5,000 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上の粘着剤層とを備えた貼付材が開示されている。前記粘着剤層は、(1) 数平均分子量  $5,000$  以上かつ平均官能基数  $2$  以上のポリオキシアルキレン構造を含有する活性水素化合物と、(2) 数平均分子量  $1,500 \sim 5,000$  の平均官能基数  $1$  のポリオキシアルキレン構造を含有する活性水素化合物と、(3) 有機ポリイソシアネートと、を反応させて得られるポリウレタン系粘着剤を含む。前記粘着剤を得るのに使用された全活性水素化合物の平均官能基数は  $2 \sim 2.6$  であり、かつ前記粘着剤中の全活性水素化合物のエチレンオキシド単位の含有量は  $3 \sim 8$  重量%である。

30

【0004】

さらに、特許文献 1 には、前記粘着剤層中のエチレンオキシド単位の割合を多くすることにより、透湿性を向上可能であることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第 5457446 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 に記載の貼付材の透湿性は充分ではない。そこで、本願の発明者らは、貼付材の透湿度の向上を目的に、特許文献 1 に記載の貼付材を構成する粘着剤層に含まれる重合体中のエチレンオキシド単位を増やす検討を行った。その結果、貼付材の透湿性は向上するものの、耐水性が不十分となることが判明した。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、透湿性及び耐水性に優れる貼付材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】

【0007】

50

本発明は、下記〔１〕～〔９〕である。

〔１〕 透湿度が $2,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上の支持体と、透湿度が $2,500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上の粘着剤層とを備えた貼付材であって、前記粘着剤層が（メタ）アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体に基づく構成単位を有する重合体を含み、前記ポリオキシアルキレン鎖は、数平均分子量が $1,000$ 以上であり、エチレンオキシド単位の含有量が $50$ 質量％以下であり、前記単量体は１分子中に１個の（メタ）アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体 a を含み、前記単量体の総質量に対する、前記単量体 a の割合は、 $70 \sim 100$ 質量％である、貼付材。

〔２〕 前記支持体の表面の少なくとも一部に、前記粘着剤層が位置し、前記支持体と前記粘着剤層が重なる部分の透湿度が $2,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上である、〔１〕に記載の貼付材。

10

〔３〕 前記粘着剤層の厚さが $10 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$ である、〔１〕又は〔２〕に記載の貼付材。

〔４〕 前記支持体が、フィルム、多孔質フィルム、織布又は不織布であって、前記支持体の材料が、エーテル系ウレタン樹脂、エステル系ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂から選ばれる少なくとも一種である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の貼付材。

〔５〕 前記粘着剤層の前記支持体が設けられた面の反対側に、剥離可能な状態で担持体を備えた、〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の貼付材。

20

〔６〕 ヒトの皮膚に対する粘着力が、 $0.1 \sim 1.2\text{ N}/15\text{ mm}$ である、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の貼付材。

〔７〕 医療用である、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の貼付材。

〔８〕 ドレッシング材である、〔７〕に記載の貼付材。

〔９〕 皮膚に直接適用する貼付材である、〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の貼付材。

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、透湿性及び耐水性に優れる貼付材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【０００９】

【図１】本発明に係る貼付材の一実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本明細書における用語の定義は以下である。

「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値とする数値範囲を意味する。

「単位」とは単量体の重合により直接形成された原子団を意味する。

「（メタ）アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシ及びメタクリロイルオキシのいずれか一方又は両方を意味する。

40

「官能基数」とは、特にことわりのない場合、１分子中の（メタ）アクリロイルオキシ基の数を意味する。

「平均官能基数」とは、特にことわりのない場合、化学式に基づいて得られる式量当たり又は数平均分子量を１単位とする１分子中の平均の（メタ）アクリロイルオキシ基の数を意味する。

【００１１】

数平均分子量（以下、「 $M_n$ 」ともいう。）は、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で測定して得られるポリスチレン換算分子量である。分子量分布は質量平均分子量（以下、「 $M_w$ 」ともいう。 $M_n$ と同様にGPCで得られるポリスチレン換算分子量）を $M_n$ で

50

除した値（以下、「 $M_w / M_n$ 」ともいう。）をいう。なお、GPCの測定において、未反応の低分子量成分（単量体等）のピークが現れる場合は、前記ピークを除外して $M_n$ を求める。

$M_n$ で規定されていても、 $M_w / M_n$ が存在しない場合は、化学式に基づいて得られる式量で表される分子量で代替するものとする。

#### 【0012】

後述の水酸基を1個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物、又は水酸基を2個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の水酸基価は、JISK1557（2007年版）に準拠した測定により得られる値である。

水酸基換算分子量は、水酸基価を、「 $56100 / (\text{水酸基価}) \times (\text{開始剤の水酸基の数})$ 」の式に当てはめて算出した値である。

10

#### 【0013】

本実施形態の貼付材は、透湿度が $2,000 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上の支持体と、透湿度が $2,500 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上の粘着剤層とを備える。

本実施形態の粘着剤層は、（メタ）アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体（以下、「単量体x」という。）に基づく構成単位を有する重合体（以下、「重合体A」という。）を含む。前記ポリオキシアルキレン鎖は、数平均分子量が1,000以上であり、エチレンオキシド単位の含有量が50質量%以下である。

#### 【0014】

20

<単量体x>

単量体xは、（メタ）アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体である。

重合体を構成する単量体xは、2種以上でもよい。

単量体x中の（メタ）アクリロイルオキシ基の数は、得られる重合体の柔軟性の観点から、1～4個が好ましく、1～2個がより好ましく、1個がさらに好ましい。

単量体x中のウレタン結合の数は、単量体xを含む硬化性組成物が低粘度になることから、1～4個が好ましく、1～2個がより好ましく、1個がさらに好ましい。

#### 【0015】

単量体xの総量に対する（メタ）アクリロイルオキシ基の割合は、単量体xを含む硬化性組成物の硬化性、及び得られる重合体の柔軟性の観点から、0.15～7.0質量%が好ましく、0.2～2.3質量%がより好ましく、0.22～1.7質量%がさらに好ましい。

30

単量体xの総量に対するウレタン結合の割合は、単量体xを含む硬化性組成物の硬化性、及び得られる重合体の柔軟性の観点から、0.15～1.6質量%が好ましく、0.18～2.2質量%がより好ましく、0.20～1.4質量%がさらに好ましい。

#### 【0016】

単量体xの総量に対するウレタン結合の割合は、単量体xの製造に用いた化合物中のイソシアネート基の全部が、ウレタン結合（分子量59）を形成しているとみなして、以下の計算式より算出する。

40

$$\text{ウレタン結合の含有率（単位：質量％）} = M_i \times 59 / W_b \times 100$$

$W_b$ ：単量体xの総質量

$M_i$ ：質量 $W_b$ の単量体xの製造に用いた化合物に存在するイソシアネート基の全モル数

#### 【0017】

単量体x中のポリオキシアルキレン鎖の $M_n$ は、1,000以上であり、得られる重合体の柔軟性、及び粘着性の観点から、1,000～25,000が好ましく、3,000～24,500がより好ましく、4,000～24,000がさらに好ましい。

単量体x中のポリオキシアルキレン鎖の $M_w / M_n$ は、単量体xを含む硬化性組成物が低粘度になることから、1.03～1.2が好ましく、1.04～1.15がより好ましく、1.05～1.14がさらに好ましい。

50

## 【 0 0 1 8 】

単量体 x 中のポリオキシアルキレン鎖のエチレンオキシド単位の含有量は、0 ~ 50 質量%であり、0 ~ 40 質量%が好ましく、0 ~ 25 質量%がより好ましい。エチレンオキシド単位の含有量が前記上限値以下であると、単量体 x に基づく構成単位を有する重合体を含む粘着剤層を備える貼付材の耐水性が向上する。単量体 x のエチレンオキシド含有量は  $^1\text{H}$ -NMR により算出することができる。

## 【 0 0 1 9 】

単量体 x 中のポリオキシアルキレン鎖のプロピレンオキシド単位の含有量は、50 ~ 100 質量%が好ましく、60 ~ 100 質量%がより好ましく、75 ~ 100 質量%がさらに好ましい。

10

## 【 0 0 2 0 】

単量体 x の  $M_n$  は、1,000 ~ 35,000 が好ましく、6,000 ~ 30,000 がより好ましく、7,000 ~ 25,000 がさらに好ましい。単量体 x の  $M_n$  が上記範囲であると、単量体 x を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすく、得られる重合体の粘着性が良好となりやすい。

単量体 x の  $M_w / M_n$  は、1.01 ~ 1.30 が好ましく、1.03 ~ 1.20 がより好ましく、1.04 ~ 1.15 がさらに好ましく、1.05 ~ 1.14 が特に好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

単量体 x は、下記単量体 a 及び単量体 b の一方又は両方を含むことが好ましい。

単量体 a : 1 分子中に、1 個の (メタ) アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体。

20

単量体 b : 1 分子中に、2 個の (メタ) アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する単量体。

単量体 x の総量に対する、単量体 a 及び単量体 b の合計の割合は、50 ~ 100 質量%が好ましく、70 ~ 100 質量%がより好ましい。上記範囲内であると、透湿性及び耐水性により優れる貼付材が得られる。

単量体 x の総量に対する、単量体 a の割合は、50 ~ 100 質量%が好ましく、70 ~ 100 質量%がより好ましい。上記範囲内であると、透湿性及び耐水性により優れる貼付材が得られる。

単量体 x における、単量体 a と単量体 b の質量比は、単量体 a / 単量体 b として、50 / 50 ~ 100 / 0 が好ましく、70 / 30 ~ 100 / 0 がより好ましく、80 / 20 ~ 99 / 1 がより好ましい。上記範囲内であると、透湿性及び耐水性により優れる貼付材が得られる。

30

## 【 0 0 2 2 】

< 単量体 a >

単量体 a は、1 分子中に 1 個の (メタ) アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する。

重合体 A を構成する単量体 a は、2 種以上でもよい。

## 【 0 0 2 3 】

単量体 a は、例えば以下の 3 つの製造方法 (1) ~ (3) によって得られる。

40

(1) 単量体 a は、水酸基を 1 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物と、(メタ) アクリロイルオキシ基及びイソシアネート基を有する化合物とのウレタン化反応により得られる。

(2) 単量体 a は、水酸基を 1 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物と、イソシアネート基を 2 個有する化合物とをウレタン化反応させて末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得、前記プレポリマーのイソシアネート基と、水酸基を 1 個有し、かつ (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物とのウレタン化反応によって得られる。

(3) 単量体 a は、水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の 1 個の水酸基と、(メタ) アクリロイルオキシ基及びイソシアネート基を有する化

50

合物とのウレタン化反応によって得られる。

本発明の貼付材は、単量体 a に基づく構成単位を有する重合体を含む粘着剤層を備えることにより、前記重合体中のエチレンオキシド単位の含有量が低くても、透湿性に優れる。

#### 【0024】

単量体 a の総量に対する（メタ）アクリロイルオキシ基の割合は、単量体 a を含む硬化性組成物の硬化性、及び得られる重合体の柔軟性の観点から、0.15 ~ 7.0 質量%が好ましく、0.2 ~ 2.3 質量%がより好ましく、0.22 ~ 1.7 質量%がさらに好ましい。

単量体 a の総量に対するウレタン結合の割合は、単量体 a を含む硬化性組成物の硬化性、及び得られる重合体の柔軟性の観点から、0.15 ~ 1.6 質量%が好ましく、0.18 ~ 2.2 質量%がより好ましく、0.20 ~ 1.4 質量%がさらに好ましい。

10

#### 【0025】

単量体 a 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_n$  は、1,000 以上であり、得られる重合体の柔軟性、及び粘着性の観点から、1,000 ~ 25,000 が好ましく、3,000 ~ 24,500 がより好ましく、4,000 ~ 24,000 がさらに好ましい。

単量体 a 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_w / M_n$  は、単量体 a を含む硬化性組成物が低粘度になることから、1.03 ~ 1.2 が好ましく、1.04 ~ 1.15 がより好ましく、1.05 ~ 1.14 がさらに好ましい。

#### 【0026】

単量体 a 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_n$  及び  $M_w / M_n$  は、前記 3 つの製造方法において使用される、水酸基を 1 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物、又は水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の  $M_n$  及び  $M_w$  を測定することにより得られる。

20

#### 【0027】

具体的には、単量体 a のウレタン結合をアルカリ条件下で加水分解し、得られた水酸基を 1 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物、又は水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の  $M_n$  及び  $M_w$  を測定する。

#### 【0028】

単量体 a 中のポリオキシアルキレン鎖のエチレンオキシド単位の含有量は、0 ~ 50 質量%であり、0 ~ 40 質量%が好ましく、0 ~ 25 質量%がより好ましい。エチレンオキシド単位の含有量が前記上限値以下であると、単量体 a に基づく構成単位を有する重合体を含む粘着剤層を備える貼付材の耐水性が向上する。単量体 a のエチレンオキシド含有量は  $^1H-NMR$  により算出することができる。

30

#### 【0029】

単量体 a 中のポリオキシアルキレン鎖のプロピレンオキシド単位の含有量は、50 ~ 100 質量%が好ましく、60 ~ 100 質量%がより好ましく、75 ~ 100 質量%がさらに好ましい。

#### 【0030】

単量体 a の  $M_n$  は、5,000 ~ 25,000 が好ましく、6,000 ~ 24,500 がより好ましく、7,000 ~ 24,000 がさらに好ましい。単量体 a の  $M_n$  が前記範囲であると、単量体 a を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

40

単量体 a を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

単量体 a の  $M_w / M_n$  は 1.03 ~ 1.20 が好ましく、1.04 ~ 1.15 がより好ましく、1.05 ~ 1.14 がさらに好ましい。

単量体 a を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

#### 【0031】

50

単量体 a を製造する際、直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物を含む原料組成物における水分量は、少ないほど好ましく、直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物に対して、300 質量 ppm 以下が好ましく、250 質量 ppm 以下がより好ましく、50 ~ 200 質量 ppm がさらに好ましい。水分量が上記範囲内であると、水分とイソシアネート基を有する化合物との反応生成物の生成が少なく、得られた単量体 a の安定性が向上する。さらに、単量体 a を含む硬化性組成物の経時的な外観の変化を抑制しやすく、硬化性組成物から得られる重合体の弾性率、皮膚に対する粘着性が良好となりやすい。

水分とイソシアネート基を有する化合物との反応生成物の含有量は、単量体 a の総量に対して、0.5 質量% 以下が好ましく、0.3 質量% 以下がより好ましい。

【0032】

10

単量体 a の製造工程においては、生成物（以下、「生成物 a」という。）中に上記水分とイソシアネート基含有化合物との反応生成物などの単量体 a 以外の副生成物が生じる場合がある。

生成物 a 中の副生成物の合計の割合は、20 質量% 以下が好ましく、15 質量% 以下がより好ましく、0 質量% が最も好ましい。20 質量% 以下であると、単量体 a としての機能が十分に発揮されるため、生成物 a を単量体 a とみなすことができる。

【0033】

単量体 a としては、下式 3 で表される単量体 a - 1、下式 4 で表される単量体 a - 2、及び後述の単量体 a - 3 が例示される。

【0034】

20

単量体 a - 1 は下式 3 a で表される水酸基を 1 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物（以下、「化合物 3 a」という。）と、下式 3 b で表される（メタ）アクリロイルオキシ基及びイソシアネート基を有する化合物（以下、「化合物 3 b」という。）とのウレタン化反応によって得られる。

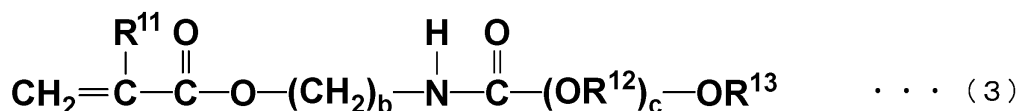
【0035】

化合物 3 a と、化合物 3 b とは、1 分子中に存在するウレタン化反応が可能な基が各々 1 個であるため、単量体 a - 1 の 1 分子中のウレタン結合を 1 個に制御しやすい。単量体 a - 1 の 1 分子中のウレタン結合の数が少ないと単量体 a を含む硬化性組成物の粘度が低くなりやすい。したがって、硬化性組成物が低粘度であり、柔軟性、皮膚への粘着性に優れた重合体を得られやすい点で、単量体 a が単量体 a - 1 を含むことがより好ましい。

30

【0036】

【化 1】

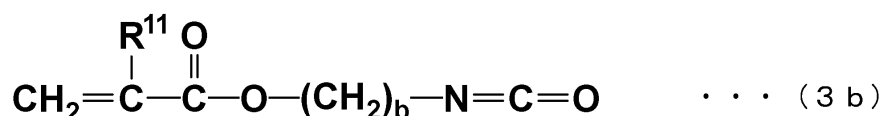


【0037】

【化 2】



40



【0038】

化合物 3 a は、1 価アルコール又は 1 価アルコールにアルキレンオキシドを付加した化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを開環付加重合させる公知の方法、又はモノカルボン酸の -OH 基にアルキレンオキシドを開環付加重合させる公知の方法により得られる。アルキレンオキシドの具体例としては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1,

50

2 - ブチレンオキシド、2, 3 - ブチレンオキシド等が挙げられる。

【0039】

前記式3、3a、3bにおいて、 $R^{11}$ は水素原子又はメチル基であり、水素原子が好ましい。

- ( $OR^{12}$ )<sub>c</sub> - は、アルキレンオキシドに基づく単位から形成される、直鎖のポリオキシアルキレン鎖を表す。

$R^{12}$ は炭素数2～4の直鎖又は分岐のアルキレン基であり、1分子中に存在する複数の $R^{12}$ は互いに同じでも異なってもよい。1分子中に2種以上の $R^{12}$ が存在する場合、-  $OR^{12}$  - の連鎖はブロックでもよくランダムでもよい。 $R^{12}$ はエチレン基及びプロピレン基のいずれか一方又は両方であることが好ましい。エチレン基、プロピレン基として

10

は、1, 2 - エチレン基、1, 2 - プロピレン基が好ましい。  
 $R^{13}$ は炭素数1～20のアルキル基、又は $R^{13}$ と結合する酸素原子とともに炭素数1～20のカルボン酸残基を示す。前記カルボン酸残基は、カルボキシ基中の炭素原子を含む炭素数が1～20であるモノカルボン酸からカルボキシ基中の水素原子を1個除いた1価の基である。 $R^{13}$ は反応が容易な点で炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数2～8のアルキル基が好ましい。

bは1～8の整数であり、1～4の整数が好ましい。

cは20～600の整数であり、35～500の整数が好ましく、65～250の整数がより好ましい。

【0040】

20

化合物3aの水酸基価は2.3mg KOH/g以上56.1mg KOH/g未満が好ましく、3～14mg KOH/gがより好ましい。水酸基換算分子量は1,000超25,000以下が好ましく、4,000～15,000がより好ましい。

化合物3aの水酸基換算分子量が前記範囲であれば、単量体a-1のMnを5,000～25,000の範囲に調整することができる。化合物3aの水酸基換算分子量が前記範囲内であれば、生成する単量体a-1の平均官能基数を0.8～1.3に調整しやすい。前記水酸基換算分子量が小さい方が、前記平均官能基数の上限を1.3以下に調整しやすい。

【0041】

化合物3aの製造において減圧脱気などによる水分の除去は特に必要なく、反応系内に投入される原料等に通常含まれる水分量は許容される。例えば、通常、開始剤の水分量は少ないほど好ましく、500質量ppm以下がより好ましく、300質量ppm以下がさらに好ましい。水分量がこの範囲であると、水から生成するジオールの生成量が抑制されるため、最終的に前記ジオールに(メタ)アクリロイルオキシ基が付加した副生成物の生成量が抑制され、前記副生成物と単量体a-1を含む生成物a-1の平均官能基数の上限を1.3以下に調整しやすい。

30

【0042】

化合物3bは、市販品を用いることができ、例えば、カレンズ-AOI(式3bにおける $R^{11}=H$ 、 $b=2$ )、カレンズ-MOI(式3bにおける $R^{11}=CH_3$ 、 $b=2$ )(いずれも、昭和電工株式会社製品名)が挙げられる。

40

化合物3aと、化合物3bとの反応はウレタン化反応であり、公知の手法を用いて行うことができる。これらを反応させる際の、化合物3aに対する、化合物3bの配合比は、インデックス(NCO/OH比)で80～100が好ましく、90～100がより好ましく、100が最も好ましい。インデックスを前記範囲とすることで、生成物a-1の平均官能基数を0.8～1.3の範囲に調整しやすい。

化合物3aは2種以上の混合物であってもよい。この場合、各々の化合物3aは上記範囲に含まれる化合物が好ましい。

【0043】

生成物a-1の総量に対する単量体a-1の割合は、単量体aとしての機能が十分に発揮されるため、80質量%以上が好ましく、85～100質量%がより好ましい。生成物

50

a - 1 が、前記割合で単量体 a - 1 を含む場合には、単量体 a の機能が十分に発揮されるため、生成物 a - 1 を単量体 a - 1 とみなすことができる。

【 0 0 4 4 】

単量体 a - 1 の  $M_n$  は、5 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 が好ましく、6 , 0 0 0 ~ 2 4 , 5 0 0 がより好ましく、7 , 0 0 0 ~ 2 4 , 0 0 0 がさらに好ましい。単量体 a - 1 の  $M_n$  が前記範囲であると、単量体 a - 1 を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

単量体 a - 1 を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

10

単量体 a - 1 の  $M_w / M_n$  は 1 . 0 3 ~ 1 . 2 0 が好ましく、1 . 0 4 ~ 1 . 1 5 がより好ましく、1 . 0 5 ~ 1 . 1 4 がさらに好ましい。

単量体 a - 1 を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

生成物 a - 1 の  $M_n$  は、5 , 0 0 0 ~ 2 5 , 0 0 0 が好ましく、6 , 0 0 0 ~ 2 4 , 5 0 0 がより好ましく、7 , 0 0 0 ~ 2 4 , 0 0 0 がさらに好ましい。生成物 a - 1 の  $M_n$  が前記範囲であると、生成物 a - 1 を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

20

生成物 a - 1 を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

生成物 a - 1 の  $M_w / M_n$  は 1 . 0 3 ~ 1 . 2 0 が好ましく、1 . 0 4 ~ 1 . 1 5 がより好ましく、1 . 0 5 ~ 1 . 1 4 がさらに好ましい。

生成物 a - 1 を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

生成物 a - 1 を単量体 a - 1 とみなすことができる場合には、生成物 a - 1 の  $M_n$  と官能基数から求めた平均官能基数は、単量体 a - 1 の平均官能基数とみなすことができる。この場合の生成物 a - 1 における平均官能基数は、0 . 8 ~ 1 . 3 が好ましく、0 . 9 ~ 1 . 2 がより好ましい。前記範囲内である生成物 a - 1 は、硬化時の収縮を低減しやすく、得られる重合体の弾性率を低減しやすく、皮膚に対する粘着性が良好となりやすい。

30

【 0 0 4 7 】

単量体 a - 1 は、前記式 3 で表される化合物であって、かつ 1 分子中に存在する  $R^{12}$  の全量に対してプロピレン基の割合が 5 0 ~ 1 0 0 質量%である単量体 a - 1 - P O を含むことが好ましい。

【 0 0 4 8 】

前記単量体 a - 1 - P O において、前記  $R^{12}$  の全量に対するプロピレン基の割合は 5 7 ~ 1 0 0 質量%がより好ましく、1 0 0 質量%が特に好ましい。1 分子中に存在する  $R^{12}$  のうち、プロピレン基以外のアルキレン基はエチレン基であることが好ましい。 $R^{12}$  にエチレン基が含まれる場合、前記  $R^{12}$  の全量に対するプロピレン基の割合は、6 6 ~ 9 9 質量%が好ましく、7 4 ~ 9 5 質量%がより好ましい。

40

単量体 a - 1 - P O の  $R^{12}$  の全量に対するエチレン基の割合は、0 ~ 4 3 質量%が好ましく、1 ~ 3 4 質量%がより好ましく、5 ~ 2 6 質量%がさらに好ましい。

【 0 0 4 9 】

前記単量体 a - 1 - P O を用いる場合、単量体 a の総量に対する、単量体 a - 1 - P O の割合は 5 0 ~ 1 0 0 質量%が好ましく、8 0 ~ 1 0 0 質量%がより好ましい。前記単量体 a - 1 - P O の割合が前記範囲の下限值以上であると単量体 a - 1 - P O を含む硬化性組成物がより低粘度であり、得られる重合体がより柔軟性に優れる。

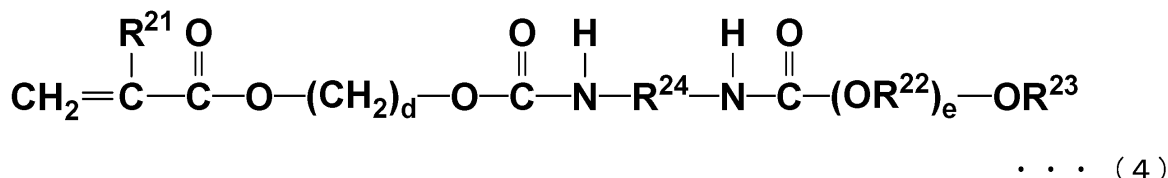
【 0 0 5 0 】

50

単量体 a - 2 は、下式 4 a で表される水酸基を 1 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物（以下、「化合物 4 a」という。）と、下式 4 b で表されるイソシアネート基を 2 個有する化合物（以下、「化合物 4 b」という。）とをウレタン化反応させて末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー）を得た後、前記プレポリマーのイソシアネート基に、下式 4 c で表される水酸基を 1 個有し、かつ（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物（以下、「化合物 4 c」という。）を反応させることで得られる。

【 0 0 5 1 】

【化 3】



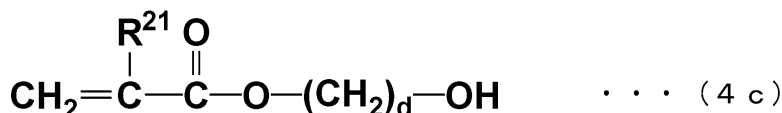
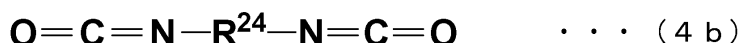
10

【 0 0 5 2 】

【化 4】



20



【 0 0 5 3 】

化合物 4 a は、1 価アルコール又は 1 価アルコールにアルキレンオキシドを付加した化合物を開始剤としてアルキレンオキシドを開環付加重合させる公知の方法、又はモノカルボン酸の水酸基にアルキレンオキシドを開環付加重合させる公知の方法により得られる。アルキレンオキシドの具体例としては、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2 - ブチレンオキシド、2, 3 - ブチレンオキシド等が挙げられる。

30

【 0 0 5 4 】

前記式 4、4 c において、R<sup>21</sup> は水素原子又はメチル基であり、水素原子が好ましい。  
- (OR<sup>22</sup>)<sub>e</sub> - は、アルキレンオキシドに基づく単位から形成される、直鎖のポリオキシアルキレン鎖を表す。

R<sup>22</sup> は炭素数 2 ~ 4 の直鎖又は分岐のアルキレン基であり、1 分子中に存在する複数の R<sup>22</sup> は互いに同じでも異なってもよい。1 分子中に 2 種以上の R<sup>22</sup> が存在する場合、- OR<sup>22</sup> - の連鎖はブロックでもよくランダムでもよい。R<sup>22</sup> はエチレン基及びプロピレン基のいずれか一方又は両方であることが好ましい。エチレン基、プロピレン基としては、1, 2 - エチレン基、1, 2 - プロピレン基が好ましい。

40

R<sup>23</sup> は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は R<sup>23</sup> と結合する酸素原子とともに炭素数 1 ~ 20 のカルボン酸残基を示す。前記カルボン酸残基は、カルボキシ基中の炭素原子を含む炭素数が 1 ~ 20 であるモノカルボン酸からカルボキシ基中の水素原子を 1 個除いた 1 価基である。R<sup>23</sup> は反応が容易な点で炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 2 ~ 8 のアルキル基が好ましい。

【 0 0 5 5 】

R<sup>24</sup> は化合物 4 b からイソシアネート基を除いた 2 価の基である。化合物 4 b として

50

は、例えば、イソシアネート基を2個有する化合物が挙げられ、無黄変性芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、並びにこれらのジポリイソシアネートの各種変性体（イソシアネート基を2個有する変性体）が挙げられる。ジイソシアネートは2種以上を併用することもできる。

ジイソシアネートとしては、耐光性、耐候性、耐熱性が優れ透明性が維持できることから、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

無黄変性芳香族ジイソシアネートとしては、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等が挙げられる。脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートが挙げられる。脂環式ジイソシアネートとしては、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、2,5-ノルボルナンジイソシアネート、2,6-ノルボルナンジイソシアネートが挙げられる。

化合物4bとしては、イソホロ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が好ましい。

dは1～8の整数であり、1～4の整数が好ましい。eは20～600の整数であり、35～500の整数が好ましく、65～250の整数がより好ましい。

#### 【0056】

化合物4aの水酸基価は2.3mg KOH/g以上56.1mg KOH/g未満が好ましく、3～14mg KOH/gがより好ましい。水酸基換算分子量は1,000超25,000以下が好ましく、4,000～15,000がより好ましい。

化合物4aの水酸基換算分子量を前記範囲とすることで、単量体a-2のMnを5,000～25,000の範囲に調整することができる。

化合物4aは2種以上の混合物であってもよい。この場合、各々の化合物4aは上記範囲に含まれる化合物が好ましい。

#### 【0057】

化合物4aを製造する際の水分量や、分子量については、前記化合物3aの場合と同様である。化合物4aの製造においても、前記化合物3aの場合と同様に、原料に含まれる水から生成するジオールに（メタ）アクリロイルオキシ基が付加した副生成物と単量体a-2を含む生成物（以下、「生成物a-2」という。）が得られる場合がある。

#### 【0058】

化合物4aと、化合物4bとを反応させて、末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー）を得る反応はウレタン化反応であり、公知の手法を用いて行うことができる。これらを反応させる際の、化合物4aに対する、化合物4bの配合比は、インデックス（NCO/OH比）で100～200が好ましく、180～200がより好ましく、200が最も好ましい。

#### 【0059】

得られたイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、化合物4cとの反応はウレタン化反応であり、公知の手法を用いて行うことができる。

#### 【0060】

これらを反応させる際の、前記プレポリマーと、化合物4cとの配合比は、前記プレポリマー中のイソシアネート基：化合物4c中の水酸基のモル比が、1：1.0～1：1.1が好ましく、1：1.0～1：1.05がより好ましい。前記範囲内であれば、生成物a-2の平均官能基数を0.8～1.2の範囲に調整しやすい。

生成物a-2の総質量に対する単量体a-2の割合は、単量体aとしての機能が十分に発揮されるため、80質量%以上が好ましく、85～100質量%がより好ましい。生成物a-2が、前記割合で単量体a-2を含む場合には、単量体aの機能が十分に発揮されるため、生成物a-2を単量体a-2とみなすことができる。

#### 【0061】

単量体a-2のMnは、5,000～25,000が好ましく、6,000～24,500がより好ましい。

00がより好ましく、7,000~24,000がさらに好ましい。単量体a-2のMnが前記範囲であると、単量体a-2を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

単量体a-2を2種以上用いる場合は、それぞれのMnが前記の範囲内であることが好ましい。

単量体a-2のMw/Mnは1.03~1.20が好ましく、1.04~1.15がより好ましく、1.05~1.14がさらに好ましい。

単量体a-2を2種以上用いる場合は、それぞれのMw/Mnが前記の範囲内であることが好ましい。

10

#### 【0062】

生成物a-2のMnは、5,000~25,000が好ましく、6,000~24,500がより好ましく、7,000~24,000がさらに好ましい。生成物a-2のMnが前記範囲であると、生成物a-2を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

生成物a-2を2種以上用いる場合は、それぞれのMnが前記の範囲内であることが好ましい。

生成物a-2のMw/Mnは1.03~1.20が好ましく、1.04~1.15がより好ましく、1.05~1.14がさらに好ましい。

20

生成物a-2を2種以上用いる場合は、それぞれのMw/Mnが前記の範囲内であることが好ましい。

#### 【0063】

生成物a-2を単量体a-2とみなすことができる場合には、生成物a-2のMnと官能基数から求めた平均官能基数は、単量体a-2の平均官能基数とみなすことができる。この場合の生成物a-2における平均官能基数は、0.8~1.3が好ましく、0.9~1.2がより好ましい。前記範囲内である生成物a-2は、硬化時の収縮を低減しやすく、得られる重合体の弾性率を低減しやすく、皮膚に対する粘着性が良好になりやすい。

#### 【0064】

単量体a-2は、前記式4で表される化合物であって、かつ1分子中に存在するR<sup>22</sup>の全量に対するプロピレン基の割合が50~100質量%である単量体a-2-POを含むことが好ましい。

30

#### 【0065】

前記単量体a-2-POにおいて、前記R<sup>22</sup>の全量に対するプロピレン基の割合は57~100質量%がより好ましく、100質量%が特に好ましい。1分子中に存在するR<sup>22</sup>のうち、プロピレン基以外のアルキレン基がエチレン基であることが好ましい。R<sup>22</sup>にエチレン基が含まれる場合、前記R<sup>22</sup>の全量に対するプロピレン基の割合は、66~99質量%が好ましく、74~95質量%がより好ましい。

単量体a-2-POのR<sup>22</sup>の全量に対するエチレン基の割合は、0~43質量%が好ましく、1~34質量%がより好ましく、5~26質量%がさらに好ましい。

40

#### 【0066】

また前記単量体a-2-POを用いる場合、単量体aの総量に対する、単量体a-2-POの割合は50~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましい。単量体a-2-POの割合が前記範囲の下限值以上であると単量体a-2-POを含む硬化性組成物がより低粘度であり、得られる重合体がより柔軟性に優れる。

#### 【0067】

単量体a-3は、水酸基を2個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物(以下、「化合物5a」という。)と、前記化合物3bとのウレタン化反応によって得られる、官能基数が1の単量体である。

#### 【0068】

50

化合物 5 a は、2 価アルコール又は 2 価アルコールにアルキレンオキシドを付加した化合物を開始剤として、アルキレンオキシドを開環付加重合させた、ポリオキシアルキレンジオールである。化合物 5 a は、開始剤残基とポリオキシアルキレン鎖と開始剤のアルコール性水酸基の数に対応する水酸基を有する。2 価アルコールとアルキレンオキシドとの開環付加重合、及び、開始剤とアルキレンオキシドとの開環付加重合は、KOH 等のアルカリ性触媒や複合金属シアン化物錯体触媒などの触媒存在下において、従来公知の方法を用いることができる。

前記 2 価アルコールの炭素数は 1 ~ 12 が好ましく、2 ~ 8 がより好ましい。2 価アルコールの具体例としては、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等のポリプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール等が挙げられる。

10

#### 【0069】

化合物 5 a に存在するアルキレンオキシド単位の炭素数は 2 ~ 4 が好ましい。具体的には、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、1, 2 - ブチレンオキシド、2, 3 - ブチレンオキシド等が挙げられる。1 分子中に存在する複数のアルキレンオキシド単位は互いに同じであっても異なってもよい。1 分子中に 2 種以上のアルキレンオキシド単位の連鎖が存在する場合、ブロック連鎖でもよくランダム連鎖でもよい。

前記アルキレンオキシド単位はエチレンオキシド単位及びプロピレンオキシド単位のいずれか一方又は両方であることが好ましい。アルキレンオキシド単位の全量に対するプロピレンオキシド単位の割合は 57 ~ 100 質量% が好ましく、100 質量% がより好ましい。1 分子中に存在するアルキレンオキシド単位のうち、プロピレンオキシド単位以外のアルキレンオキシド単位がエチレンオキシド単位であることが好ましい。アルキレンオキシド単位にエチレン基が含まれる場合、アルキレンオキシド単位の全量に対するプロピレン基の割合は、66 ~ 99 質量% が好ましく、74 ~ 95 質量% がより好ましい。

20

アルキレンオキシド単位の全量に対するエチレン基の割合は、0 ~ 43 質量% が好ましく、1 ~ 34 質量% がより好ましく、5 ~ 26 質量% がさらに好ましい。

#### 【0070】

化合物 5 a の水酸基価は 1.6 ~ 56.1 mg KOH / g が好ましく、3.7 ~ 14 mg KOH / g がより好ましい。水酸基換算分子量は 1,000 超 25,000 以下が好ましく、4,000 ~ 15,000 がより好ましい。

化合物 5 a の水酸基換算分子量が前記範囲であれば、単量体 a - 3 の Mn を 5,000 ~ 25,000 の範囲に調整できる。化合物 5 a の水酸基換算分子量が前記範囲内であれば、生成する単量体 a - 3 の平均官能基数を 0.8 ~ 1.3 に調整しやすい。前記水酸基換算分子量が小さい方が、前記平均官能基数の上限を 1.3 以下に調整しやすい。

30

化合物 5 a は 2 種以上のポリオキシアルキレンジオールの混合物であってもよい。この場合、各々のポリオキシアルキレンジオールはいずれも上記範囲に含まれる化合物であることが好ましい。

#### 【0071】

化合物 5 a と、化合物 3 b との反応はウレタン化反応であり、公知の手法を用いて行うことができる。

かかる反応では、化合物 5 a の両末端の水酸基が化合物 3 b と反応し得るため、官能基数が 1 の単量体のほかに、副生成物として、官能基数が 2 の単量体を含む生成物（以下、「生成物 a - 3」という。）を生成し得る。

40

生成物 a - 3 の平均官能基数は 0.8 ~ 1.3 が好ましく、0.9 ~ 1.2 がより好ましい。

#### 【0072】

かかる反応における、化合物 5 a に対する化合物 3 b の配合比は、インデックス（NCO / OH 比）で 30 ~ 50 が好ましく、40 ~ 50 がより好ましく、50 が最も好ましい。インデックスが前記範囲内であると、化合物 5 a の 1 分子に化合物 3 b の 1 分子が反応した化合物が得られやすく、前記生成物 a - 3 の平均官能基数を 0.8 ~ 1.3 の範囲に調整しやすい。

50

## 【 0 0 7 3 】

生成物 a - 3 の総量に対する単量体 a - 3 の割合は、単量体 a としての機能が十分に発揮されるため、80 質量%以上が好ましく、85 ~ 100 質量%がより好ましい。生成物 a - 3 が、前記範囲内の割合で単量体 a - 3 を含む場合には、単量体 a の機能が十分に発揮されるため、生成物 a - 3 を単量体 a - 3 とみなすことができる。

## 【 0 0 7 4 】

生成物 a - 3 を単量体 a - 3 とみなすことができる場合には、生成物 a - 3 の  $M_n$  と官能基数から求めた平均官能基数は、単量体 a - 3 の平均官能基数とみなすことができる。この場合の生成物 a - 3 における平均官能基数は、0.8 ~ 1.3 が好ましく、0.9 ~ 1.2 がより好ましい。前記範囲内である生成物 a - 3 は、硬化時の収縮を低減しやすく、得られる重合体の弾性率を低減しやすく、皮膚に対する粘着性が良好になりやすい。

10

## 【 0 0 7 5 】

単量体 a - 3 の  $M_n$  は、5,000 ~ 25,000 が好ましく、6,000 ~ 24,500 がより好ましく、7,000 ~ 24,000 がさらに好ましい。単量体 a - 3 の  $M_n$  が前記範囲であると、単量体 a - 3 を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

単量体 a - 3 を2種以上用いる場合は、それぞれの  $M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

単量体 a - 3 の  $M_w / M_n$  は1.03 ~ 1.20 が好ましく、1.04 ~ 1.15 がより好ましく、1.05 ~ 1.14 がさらに好ましい。

20

単量体 a - 3 を2種以上用いる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

生成物 a - 3 の  $M_n$  は、5,000 ~ 25,000 が好ましく、6,000 ~ 24,500 がより好ましく、7,000 ~ 24,000 がさらに好ましい。生成物 a - 3 の  $M_n$  が前記範囲であると、生成物 a - 3 を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

生成物 a - 3 を2種以上用いる場合は、それぞれの  $M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

30

生成物 a - 3 の  $M_w / M_n$  は1.03 ~ 1.20 が好ましく、1.04 ~ 1.15 がより好ましく、1.05 ~ 1.14 がさらに好ましい。

生成物 a - 3 を2種以上用いる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

## 【 0 0 7 7 】

単量体 a の総量に対して、単量体 a - 1 の割合は、50 ~ 100 質量%が好ましく、75 ~ 100 質量%がより好ましく、80 ~ 100 質量%がさらに好ましい。

単量体 a の総量に対して、単量体 a - 2 の割合は、0 ~ 50 質量%が好ましく、0 ~ 25 質量%がより好ましく、0 ~ 20 質量%がさらに好ましい。

40

単量体 a の総量に対して、単量体 a - 3 の割合は、0 ~ 50 質量%が好ましく、0 ~ 25 質量%がより好ましく、0 ~ 20 質量%がさらに好ましい。

## 【 0 0 7 8 】

単量体 a としては、単量体 a - 1 及び単量体 a - 2 からなる群から選ばれる1種以上を含むことが特に好ましい。

単量体 a の総量に対して、単量体 a - 1 と単量体 a - 2 との合計の割合は、50 質量%以上が好ましく、80 質量%以上がより好ましく、100 質量%が特に好ましい。

単量体 a - 1 と単量体 a - 2 との合計の割合が前記範囲の下限值以上であると硬化収縮率の低減効果に優れ、得られる重合体の柔軟性が高くなりやすく、皮膚に対する粘着性が良好になりやすい。単量体 a - 1 と単量体 a - 2 との質量比を表す ( a - 1 ) : ( a - 2

50

)は、1 : 0 ~ 1 : 1 が好ましい。

【0079】

<単量体 b>

単量体 b は、1 分子中に 2 個の (メタ) アクリロイルオキシ基と、ウレタン結合と、直鎖のポリオキシアルキレン鎖とを有する。

硬化速度の点からは、単量体 b がアクリロイルオキシ基を有することが好ましい。

重合体 A を構成する単量体 b は、2 種以上でもよい。

【0080】

単量体 b は、例えば以下の 2 つの製造方法 (i)、(ii) によって得られる。

(i) 単量体 b は、水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の 2 個の水酸基と、(メタ) アクリロイルオキシ基及びイソシアネート基を有する化合物とのウレタン化反応により得られる。

(ii) 単量体 b は、水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物と、イソシアネート基を 2 個有する化合物とをウレタン化反応させて両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得、前記プレポリマーのイソシアネート基と、水酸基を 1 個有し、かつ (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物とのウレタン化反応によって得られる。

【0081】

製造方法 (i)、(ii) において、水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物としては、前記化合物 5 a を用いることができる。

製造方法 (i) において、(メタ) アクリロイルオキシ基及びイソシアネート基を有する化合物としては、前記化合物 3 b を用いることができる。

製造方法 (ii) において、イソシアネート基を 2 個有する化合物としては、前記化合物 4 b を用いることができる。

製造方法 (ii) において、水酸基を 1 個有し、かつ (メタ) アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、前記化合物 4 c を用いることができる。

本発明の貼付材は、単量体 b に基づく構成単位を有する重合体を含む粘着剤層を備えることにより、前記重合体中のエチレンオキシド単位の含有量が低くても、透湿性に優れる。

【0082】

単量体 b の 1 分子中のウレタン結合の数は 1 個以上である。

単量体 b の総量に対して、ウレタン結合の含有率は 3.90 ~ 6.00 質量% が好ましく、3.92 ~ 5.70 質量% がより好ましく、3.95 ~ 5.50 質量% がさらに好ましい。このようにウレタン結合の濃度 (存在割合) が高いことで、得られる重合体の粘着性を向上させることができる。

単量体 b の総量に対するウレタン結合の含有率は、前記単量体 a の総量に対するウレタン結合の含有率と同様にして算出する。

【0083】

単量体 b 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_n$  は、1,000 以上であり、得られる重合体の柔軟性、低粘度化の観点から、1,000 ~ 35,000 が好ましく、5,000 ~ 30,000 がより好ましく、8,000 ~ 25,000 がさらに好ましい。

単量体 b 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_w / M_n$  は、単量体 b を含む硬化性組成物がより低粘度となりやすい点から、1.01 ~ 1.30 が好ましく、1.03 ~ 1.20 がより好ましく、1.02 ~ 1.10 がさらに好ましい。

【0084】

単量体 b 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_n$  及び  $M_w / M_n$  は、前記 2 つの製造方法において使用した、水酸基を 2 個有し、かつ直鎖のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の  $M_n$  及び  $M_w$  を測定することにより得られる。

具体的には、前記単量体 a 中のポリオキシアルキレン鎖の  $M_n$  及び  $M_w / M_n$  と同様の方法で測定できる。

【0085】

10

20

30

40

50

単量体 b の  $M_n$  は 1,000 ~ 35,000 が好ましく、6,000 ~ 30,000 がより好ましく、9,000 ~ 25,000 がさらに好ましい。単量体 b の  $M_n$  が上記範囲であると、硬化性組成物の粘度を調整しやすく、得られる重合体の粘着性が良好となりやすい。

硬化性組成物に単量体 b が 2 種以上含まれる場合は、それぞれの単量体 b の  $M_n$  が上記の範囲内であることが好ましい。

単量体 b の  $M_w / M_n$  は 1.01 ~ 1.30 が好ましく、1.03 ~ 1.20 がより好ましい。

硬化性組成物に単量体 b が 2 種以上含まれる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が上記の範囲内であることが好ましい。

10

#### 【0086】

単量体 b の製造工程において、生成物（以下、「生成物 b」という。）中に単量体 b 以外の副生成物が生じる場合がある。

生成物 b 中の副生成物の含有量は、20 質量%以下が好ましく、15 質量%以下がより好ましく、10 質量%以下が好ましく、ゼロが最も好ましい。20 質量%以下であると単量体 b としての機能が十分に発揮されるため、生成物 b を単量体 b とみなすことができる。

#### 【0087】

生成物 b の  $M_n$  は、1,000 ~ 35,000 が好ましく、6,000 ~ 30,000 がより好ましく、9,000 ~ 25,000 がさらに好ましい。生成物 b の  $M_n$  が前記範囲であると、生成物 b を含む硬化性組成物の粘度を調整しやすい。また、前記範囲の下限值以上であると、得られる重合体の硬化収縮率が低くなりやすく、皮膚に対する粘着性も良好となりやすい。

20

生成物 b を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

生成物 b の  $M_w / M_n$  は 1.01 ~ 1.30 が好ましく、1.03 ~ 1.20 がより好ましい。

生成物 b を 2 種以上用いる場合は、それぞれの  $M_w / M_n$  が前記の範囲内であることが好ましい。

#### 【0088】

生成物 b を単量体 b とみなすことができる場合には、生成物 b の  $M_n$  と官能基数から求めた平均官能基数は、単量体 b の平均官能基数とみなすことができる。この場合の生成物 b における平均官能基数は、1.6 ~ 2.0 が好ましく、1.7 ~ 2.0 がより好ましく、1.8 ~ 1.96 がさらに好ましい。上記範囲内である生成物 b は、得られる重合体の粘着性が良好となりやすい。

30

#### 【0089】

単量体 b は、全オキシアルキレン基に対して、オキシプロピレン基の含有量が 57 ~ 100 質量%であり、かつオキシエチレン基の含有量が 0 ~ 43 質量%である単量体 b - PO が含まれることが好ましい。

単量体 b - PO を用いる場合、単量体 b に対する、単量体 b - PO の含有量は 50 ~ 100 質量%が好ましく、80 ~ 100 質量%がより好ましい。単量体 b - PO の含有量が前記範囲内であると、得られる重合体における柔軟性が得られやすい。

40

#### 【0090】

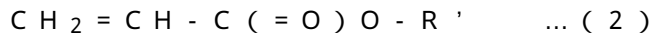
特に、単量体 b - PO は、全オキシアルキレン基に対する、オキシプロピレン基の含有量が 80 ~ 100 質量%、かつオキシエチレン基の含有量が 0 ~ 20 質量%、平均水酸基数が 2 ~ 3、数平均分子量が 1,000 ~ 35,000 のポリオキシアルキレンジオールと、無黄変性のジイソシアネートと、ヒドロキシアルキルアクリレートとの反応生成物であることが好ましい。

無黄変性のジイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート及び無黄変性芳香族ジイソシアネートからなる群から選ばれるジイソシアネートが好ましい。具体的には、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジ

50

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、キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

ヒドロキシアルキルアクリレートとしては、下記化合物2が好ましい。



R'は炭素数1～6のアルキル基の1個の水素原子が水酸基で置換された基を表す。

化合物2の具体例としては、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、2-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)アクリレートが挙げられる。

【0091】

<粘着剤層>

本実施形態の粘着剤層は重合体Aを含む。重合体Aは、単量体xに基づく構成単位を有する。本実施形態の重合体は、単量体xの重合反応で得られる。重合は、単量体x、必要に応じた熱重合開始剤、光重合開始剤、他の成分を有する硬化性組成物を用いて、公知の方法により行うことができる。

【0092】

重合体Aは、単量体xに基づく単位のほかに、その他の単量体に基づく単位を有してもよい。その他の単量体は、単量体xと共重合可能であればよい。その他の単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート、ジメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン等のアクリルアミド、イソボロン(メタ)アクリレート、テトラヒドロキシフラン(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の環状骨格を有する(メタ)アクリレートが例示できる。

【0093】

重合体Aの全構成単位に対する単量体xに基づく単位の割合は、50～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、80～100質量%がさらに好ましい。前記範囲の下限値以上であると重合体Aを含む粘着剤層を備える貼付材の透湿性、耐水性が向上する。

【0094】

重合体Aは、単量体xを含む硬化性組成物を重合させることにより得られる。

本実施形態の硬化性組成物は、光硬化性樹脂組成物であってもよく、熱硬化性樹脂組成物であってもよい。

硬化性組成物が熱硬化性樹脂組成物である場合、熱重合開始剤を含有することが好ましい。硬化性組成物が光硬化性樹脂組成物である場合、光重合開始剤を含有することが好ましい。低温で重合でき、かつ重合速度が速い点から光硬化性樹脂組成物が好ましい。光硬化性樹脂組成物であれば、より短時間で重合体を得られ、貼付材の生産性により優れる。

【0095】

(光重合開始剤)

光重合開始剤としては、波長380nm以下の紫外線に感応する光重合開始剤が、重合反応の制御のしやすさの点から好ましい。

光重合開始剤の例としては、国際公開第2018/173896号の[0147]～[0151]に記載されている光重合開始剤が挙げられる。

光重合開始剤として、光励起した開始剤と系中の水素供与体とが励起錯体を形成し、水素供与体の水素を転移させる水素引抜型光重合開始剤が好ましい。水素引抜型光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、4-メチル-ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリロイルオキシベンゾフェノン、4-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]エトキシベンゾフェノン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-4'-メトキシベンゾフェノン、2-ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイルギ酸メチルが挙げられる。

10

20

30

40

50

光重合開始剤は、２種以上を併用してもよい。

【００９６】

光重合開始剤の使用量は、単量体 x の １００質量部に対して ０．１～１０質量部が好ましく、０．２～５質量部がより好ましい。光重合開始剤の使用量が前記範囲であると、活性エネルギー線に対する適度な反応感度を得られやすい。

【００９７】

（熱重合開始剤）

熱重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過氧化物系開始剤が、反応性の点から好ましい。

熱重合開始剤の例としては、特開 ２０２０－３５４５１、特開 ２０２０－８８７７ に記載されている熱重合開始剤が挙げられる。

10

熱重合開始剤は、２種以上を併用してもよい。

【００９８】

熱重合開始剤の使用量は、単量体 x の １００質量部に対して ０．０５～５質量部が好ましく、０．１～３質量部がより好ましい。熱重合開始剤の使用量が前記範囲であると、加熱養生時において適度な反応感度を得られやすい。

【００９９】

（その他の成分）

本実施形態の硬化性組成物は、単量体 x、光重合開始剤、及び熱重合開始剤以外の他の成分として、必要に応じて従来公知の成分を含有してもよい。

その他の成分として、例えばシランカップリング剤、粘着付与樹脂、酸化防止剤、光安定化剤、金属不活性化剤、防錆剤、老化防止剤、吸湿剤、加水分解防止剤、帯電防止剤、消泡剤、無機粒子等が挙げられる。

20

必要に応じて、反応触媒（三級アミン系化合物、四級アンモニウム系化合物、ラウリル酸スズ化合物など）を含有してもよい。

必要に応じて、多官能イソシアネート（イソホロンジイソシアネートの変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートの変性体、トリレンジイソシアネートの変性体など）を含有してもよい。

必要に応じて、溶媒を含有してもよい。

【０１００】

各成分の混合順序は、特に限定されない。また、単量体 x の重合は、各成分を混合した後に紫外線を照射してもよいし、熱処理してもよい。

30

硬化性組成物を構成する各成分は、予め混合してもよく、重合させる直前に混合してもよい。例えば、光重合開始剤以外の成分を予め混合した予備混合物に、重合させる直前に光重合開始剤を添加してもよい。

本実施形態の硬化性組成物は、溶剤を含まなくても使用できる。必要に応じて溶剤を含んでもよい。用いた溶剤は、重合時または重合後に除去することが好ましい。

【０１０１】

重合体 A は、例えば、硬化性組成物を所望の形状に成形し、紫外線を照射して単量体 x を重合させることにより得られる。

硬化性組成物の成形方法は、例えば、後述の支持体上に塗布する方法、押出成形する方法、型に注入する方法が挙げられる。

40

紫外線の照射量は、 $0.1 \sim 5 \text{ J/cm}^2$  が好ましく、 $0.3 \sim 4 \text{ J/cm}^2$  がより好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ J/cm}^2$  がさらに好ましい。照射量が前記範囲の下限値以上であると得られる粘着剤層の強度がより良好となり、上限値以下であると着色しにくい。

【０１０２】

硬化性組成物の総量に対する、単量体 x の割合は、５０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、８０～１００質量％がさらに好ましい。

【０１０３】

粘着剤層の総量に対する、重合体 A の割合は５０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、８０～１００質量％がさらに好ましい。本実施形態の粘着剤

50

層は、重合体 A 以外の他の成分として、硬化性組成物で説明した（その他の成分）を含有してもよい。

【0104】

粘着剤層の透湿度は、 $2,500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上であり、 $3,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上が好ましく、 $3,500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$  以上がより好ましい。

【0105】

透湿度は、試験片を通過する水蒸気の  $1\text{ m}^2$  当たり 1 日当たりの量として求める。

透湿度の測定は、40 雰囲気下、試験片により隔てられる一方側の空間の相対湿度を 90% とし、他方側の空間を吸湿剤によって乾燥状態に保ったときに、24 時間（1 日）に試験片を通過する水蒸気の質量（g）を測定し、試験材料  $1\text{ m}^2$  当たりに換算する。測定は JIS Z 0208:1976 防湿包装材料の透湿度試験方法（カップ法）に従って行い、カップの内径より約 10 mm 大きい直径の円形の試験片を約 50 g の塩化カルシウム吸湿剤を入れたカップに被せ、さらに試験片がずれないようにゴムパッキンとリングを被せてネジ止めする。この試験片の総質量を測定した後、40、90% RH 雰囲気下の恒温恒湿槽中に入れ、一定時間毎の質量変化を測定し、以下の式に従って透湿度を求める。

$$\text{透湿度}(\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})) = W \times 240000 / S$$

ただし、S は透湿面積（ $\text{cm}^2$ ）を表し、W は 1 時間当たりの質量増加（ $\text{g}/\text{hr}$ ）を表す。

【0106】

なお、粘着剤層の透湿度は支持体と粘着剤層を貼合わせた貼付材の透湿度と支持体の透湿度から下記の式により求めることができる。

$$(1/\text{粘着剤層の透湿度}) = (1/\text{貼付材の透湿度}) - (1/\text{支持体の透湿度})$$

【0107】

粘着剤層の厚さは、 $10 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$  が好ましく、 $12 \sim 35\text{ }\mu\text{m}$  がより好ましく、 $15 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$  がさらに好ましい。粘着剤層の厚さが前記範囲内であると、粘着剤層の皮膚表面への密着性がより良好となる。

【0108】

< 貼付材 >

図 1 は、本発明に係る貼付材の一実施形態を示す断面図である。貼付材 1 は、支持体 11 と、前記支持体の表面に設けられた粘着剤層 12 とを備える。

支持体の材料としては、例えば、エーテル系ウレタン樹脂及びポリエステル系ウレタン樹脂等のウレタン樹脂、ポリエーテルポリアミドブロックポリマー等のポリアミド樹脂、ポリアクリレート等のアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン/酢酸ビニル共重合体等のポリオレフィン樹脂、ポリエーテルポリエステル等のポリエステル樹脂が挙げられる。支持体の材料としては、透湿性の点から、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、又はポリオレフィン樹脂が好ましく、ウレタン樹脂又はアミド樹脂が好ましく、エーテル系ウレタン樹脂、ポリエステル系ウレタン樹脂又はアミド樹脂がより好ましい。支持体の材料は、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

支持体の形態は、フィルム、多孔質フィルム、織布又は不織布が好ましい。支持体の形態は、異なる材料から製造された基材フィルムを積層した積層フィルムでもよい。基材フィルムは、織布、不織布、編布又はネット等の布帛と積層できる。

支持体の厚さは、特に限定されないが、支持体としてフィルムを用いる場合の厚さは、 $1 \sim 9\text{ }\mu\text{m}$  が好ましく、 $3 \sim 9\text{ }\mu\text{m}$  がより好ましい。支持体の厚さがこの範囲内であると、支持体の透湿性により優れ、支持体と粘着剤層が重なる部分の透湿度により優れるとともに、貼付材が破断しにくく、貼付材の皮膚表面への追従性を確保しやすい。支持体として不織布、織布、多孔質フィルム等の通気性を有する布およびフィルムを用いる場合の厚さは、 $10 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$  が好ましく、 $20 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$  がより好ましい。支持体の厚さがこの範囲内であると、支持体の透湿性により優れ、支持体と粘着剤層が重なる部分の透湿

10

20

30

40

50

度により優れるとともに、貼付材が破断しにくく、貼付材の皮膚表面への追従性を確保しやすい。

【0109】

支持体の透湿度は、 $2,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であり、 $3,500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上が好ましく、 $4,500\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上がより好ましい。

【0110】

貼付材の前記支持体と前記粘着層が重なる部分の透湿度は、 $2,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上が好ましく、 $2,800\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上がより好ましく、 $3,000\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上がさらに好ましい。

【0111】

本実施形態の貼付材1は、図1に示すように粘着剤層12の、支持体11が形成された面と反対側の面において、担持体13を剥離可能に積層できる。担持体の素材は、特に限定されないが、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、シリコーン離型処理やフッ素離型処理したポリエステルフィルム等のプラスチックフィルム及びシリコーン離型処理やフッ素離型処理した上質紙、グラシン紙等の紙基材が好ましい。

【0112】

貼付材のヒトの皮膚に対する粘着力は、 $0.1 \sim 1.2\text{ N}/15\text{ mm}$ が好ましく、 $0.2 \sim 0.8\text{ N}/15\text{ mm}$ がより好ましい。

貼付材のヒトの皮膚に対する粘着力は、JIS Z 0237:2009の粘着テープ・粘着シート試験方法の「10 粘着力」に記載された試験方法に従い、25 雰囲気下でヒトの皮膚に15 mm幅の試験片を貼付し、2 kgのゴムロールで300 mm/分の速度で1往復圧着し、20分放置後、剥離角度90度、剥離速度300 mm/分の剥離力を測定して得られる粘着力である。

【0113】

貼付材の用途としては、創傷被覆材が挙げられ、皮膚に直接適用される医療用のドレッシング材、ガーゼなどの医療材料を固定するためのフィルム材、絆創膏用の貼付材が好適である。

【実施例】

【0114】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されない。

【0115】

<測定方法・評価方法>

[分子量の測定]

数平均分子量(Mn)は、以下の条件で、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)により測定した。

- ・分析装置：HLC-8120GPC 東ソー社製品名
- ・カラム：G7000HXL+GMHXL+GMHXL 東ソー社製品名
- ・カラムサイズ：各7.8 mmφ×30 cm、計90 cm
- ・カラム温度：40
- ・流量：0.8 mL/min
- ・注入量：100 μL
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・検出器：示差屈折計(RI)
- ・標準試料：ポリスチレン

【0116】

[貼付材の特性評価]

貼付材について透湿度、ヒトの皮膚に対する粘着力、及び耐水性を評価した。

【0117】

[透湿度]

10

20

30

40

50

透湿度は、貼付材を通過する水蒸気の  $1 \text{ m}^2$  当たり 1 日当たりの質量として求めた。

透湿度は、40 雰囲気下、貼付材により隔てられる一方側の空間の相対湿度を 90 % とし、他方側の空間を吸湿剤によって乾燥状態に保ったときに、24 時間 (1 日) に試験片を通過する水蒸気の質量 (g) を測定し、貼付材  $1 \text{ m}^2$  当たりに換算して求めた。透湿度の測定は J I S Z 0208 : 1976 の防湿包装材料の透湿度試験方法 (カップ法) に従って行った。具体的には、まず、カップの内径より約 10 mm 大きい直径の円形の貼付材を約 50 g の塩化カルシウム吸湿剤を入れたカップに被せ、さらに貼付材がずれないようにゴムパッキンとリングを被せてネジ止めた。次に、この貼付材の総質量を測定した後、40 、90 % R H 雰囲気下の恒温恒湿槽中に入れ、一定時間毎の質量変化を測定し、以下の式に従って透湿度を求めた。

$$\text{透湿度 (g / m}^2 \cdot \text{day)} = W \times 240000 / S$$

式中、S は透湿面積 ( $\text{cm}^2$ ) を、W は 1 時間当たりの質量増加 ( $\text{g / hr}$ ) を表す。

透湿度は、以下の基準により評価した。

A . . . 2 , 500 g / ( $\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ) 以上

D . . . 2 , 500 g / ( $\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ) 未満

【0118】

[ ヒトの皮膚に対する粘着力 ]

ヒトの皮膚に対する粘着力は、J I S Z 0237 : 2009 の粘着テープ・粘着シート試験方法の「10 粘着力」に記載された試験方法に従って行った。具体的には、25 雰囲気下でヒトの皮膚に 15 mm 幅の貼付材の粘着剤層を貼付し、2 kg のゴムロールで 300 mm / 分の速度で 1 往復圧着し、20 分放置後、剥離角度 90 度、剥離速度 300 mm / 分の剥離力を測定した。ヒトの皮膚は、イソプロピルアルコールで脱脂した後、風乾してから用いた。

ヒトの皮膚に対する粘着力は、以下の評価基準により評価した。

A . . . 0 . 2 ~ 1 . 2 N / 15 mm

D . . . 0 . 2 N / 15 mm 未満、又は 1 . 2 N / 15 mm 超

【0119】

[ 耐水性 ]

耐水性の評価は、まず、貼付材の粘着剤層について、ベークライト板に 15 mm 幅の試験片を貼付し、2 kg のゴムロールで 300 mm / 分の速度で 1 往復圧着し、20 分放置した。次いで、水中に 20 分放置し、ベークライト板からの粘着剤層の剥がれの有無を確認した。

耐水性は、以下の評価基準により評価した。

A . . . 剥がれなし。

D . . . 剥がれあり。

【0120】

( 製造例 1 - 1 : 化合物 P 1 の製造 )

攪拌機及び窒素導入管を備えた耐圧反応容器内に、亜鉛ヘキサシアノコバルテート - t e r t - ブチルアルコール錯体触媒 ( 以下、「T B A - D M C 触媒」という。 ) を含むスラリー、及び開始剤の 1 - ブタノールの 30 g を仕込み、反応液とした。前記スラリーの投入量は、反応液中における T B A - D M C 触媒の金属の濃度が 46 ppm となる量とした。

次いで、耐圧反応容器内を窒素置換した後、反応液を攪拌しながら加熱し、135 に達したら加熱を止め、攪拌を続けながら、プロピレンオキシド ( 以下、「P O」ともいう。 ) の 3970 g を耐圧反応容器内に供給して反応させた。次いで、反応液の温度上昇が止まったことを確認して、135 まで冷却を行った。内圧の変化がなくなり、反応が終了したことを確認した後、合成吸着剤 ( キョーワード 600 S、協和化学工業社製 ) を用いて触媒中和、除去を行った。

得られた化合物 P 1 の 1 分子当たりの水酸基数、M n ( ポリオキシアルキレン鎖の M n )、エチレンオキシド ( 以下、「E O」ともいう。 ) 単位の割合を表 1 に示す ( 以下、同

10

20

30

40

50

様に示す)。

【 0 1 2 1 】

(製造例 1 - 2 : 化合物 P 2 の製造)

製造例 1 - 1 の P O の 3 9 7 0 g の供給に代えて、P O の 3 7 5 8 g 及び E O の 9 7 0 g を供給した点を除き、製造例 1 - 1 と同様にして、化合物 P 2 を製造した。

【 0 1 2 2 】

(製造例 1 - 3 : 化合物 P 3 の製造)

開始剤を 1 - ブタノールからグリセリンの 3 8 g に変更し、P O の 3 9 7 0 g の供給に代えて、P O の 8 0 4 g 及び E O の 3 2 1 7 g を供給した点を除き、製造例 1 - 1 と同様にして、化合物 P 3 を製造した。

10

【 0 1 2 3 】

(製造例 1 - 4 : 化合物 P 4 の製造)

開始剤を 1 - ブタノールからプロピレングリコールに変更した点を除き製造例 1 - 2 と同様にして、化合物 P 4 を製造した。

【 0 1 2 4 】

このほか、市販の化合物として A G C (株) 社製 P R E M I N O L 7 0 1 2 (以下、「化合物 P 5」という。)、P R E M I N O L S 4 0 1 1 (以下、「化合物 P 6」という。)、P R E M I N O L S 1 0 0 4 (以下、「化合物 P 7」という)を用いた。化合物 P 4 ~ P 7 の 1 分子当たりの水酸基数、M n (ポリオキシアルキレン鎖の M n)、E O 単位の割合を表 1 に示す。

20

【 0 1 2 5 】

【表 1】

|       | 水酸基数 | Mn     | E0単位の割合<br>[質量%] |
|-------|------|--------|------------------|
| 化合物P1 | 1    | 11,190 | 0                |
| 化合物P2 | 1    | 11,430 | 20               |
| 化合物P3 | 3    | 14,300 | 80               |
| 化合物P4 | 2    | 9,510  | 20               |
| 化合物P5 | 3    | 9,900  | 12               |
| 化合物P6 | 2    | 9,990  | 0                |
| 化合物P7 | 1    | 3,480  | 0                |

30

【 0 1 2 6 】

(製造例 2 - 1 : 単量体 a 1 の製造)

攪拌機及び窒素導入管を備えた反応容器内に、製造例 1 - 1 で得た化合物 P 1 の 1 0 0 質量部と、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート(カレンズ A O I、昭和電工社製、以下「A O I」ともいう。)の 1 . 3 9 質量部、2 - エチルヘキサン酸ビスマス(以下、「触媒 1」という。)の 0 . 0 0 8 質量部を加え、7 0 で 3 時間反応させて、単量体 a 1 を得た。

40

単量体 a 1 の O H 基に対する 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネートの N C O 基の比率(インデックス(N C O 基の数 / O H 基の数))、単量体 a 1 に対する E O 単位の割合、M n を表 2 に示す(以下、同様である。 )。

【 0 1 2 7 】

(製造例 2 - 2 : 単量体 a 2 の製造)

製造例 2 - 1 において、化合物 P 1 の 1 0 0 質量部の代わりに化合物 P 1 の 5 0 質量部及び化合物 P 2 の 5 0 質量部、及び A O I の使用量を 1 . 3 2 質量部とした他は同様にし

50

て単量体 a 2 を得た。

【 0 1 2 8 】

( 製造例 2 - 3 : 単量体 b 1 の製造 )

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器に、化合物 P 5 の 4 4 質量部と、化合物 P 6 の 2 2 質量部と、化合物 P 7 の 3 4 質量部を加え、4 0 で混合してから、ジイソシアネート ( D 2 0 1 ( イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、旭化成社製 )、以下「 D 2 0 1 」ともいう。 ) の 6 . 7 8 質量部、ジブチル錫ジラウレート ( 以下、「触媒 2 」ともいう。 ) の 0 . 0 2 質量部を加え、8 0 で反応を開始した。イソシアネートインデックスは 9 0 であった。反応により発熱が起こり、内温が約 8 0 となり、粘度も時間とともに上昇した。適時、酢酸エチルを加えて希釈しながら 8 0 に保って 7 時間反応させ、均一透明な液体として、平均水酸基数 1 . 6 8 である単量体 b 1 を得た。

なお、重合体 b 1 における平均水酸基数  $f_n$  は、下記式 ( I ) より算出した。

$$f_n = \Sigma ( f_i \times W_i / M_{ni} ) / \Sigma ( W_i / M_{ni} ) \quad \cdots ( I )$$

ただし、 $f_i$  は化合物 P 5、P 6 及び P 7 のそれぞれの原料として用いた開始剤 1 分子あたりの活性水素の数、 $W_i$  は化合物 P 5、P 6 及び P 7 のそれぞれの質量部、 $M_{ni}$  はそれぞれのオキシアルキレン重合体における  $M_n$  を表す。

【 0 1 2 9 】

( 製造例 2 - 4 : 単量体 b 2 の製造 )

温度計、攪拌機及び冷却管を備えた反応器に、化合物 P 3 の 3 0 質量部と、化合物 P 4 の 4 0 質量部と、化合物 P 2 の 3 0 質量部を加え、4 0 で混合してから、D 2 0 1 の 4 . 7 7 質量部、ジブチル錫ジラウレートの 0 . 0 2 質量部を加え、8 0 で反応を開始した。イソシアネートインデックスは 9 0 であった。反応により発熱が起こり、内温が約 8 0 となり、粘度も時間とともに上昇した。適時、酢酸エチルを加えて希釈しながら 8 0 に保って 7 時間反応させ、均一透明な液体として、平均水酸基数 1 . 8 4 である単量体 b 2 を得た。単量体 b 2 の平均水酸基数については、単量体 b 1 と同様にして算出した。

【 0 1 3 0 】

【表 2】

| 単量体           |                |      | a1      | a2      | b1      | b2      |
|---------------|----------------|------|---------|---------|---------|---------|
| 配合量<br>[質量部]  | 化合物            | P1   | 100     | 50      | －       | －       |
|               |                | P2   | －       | 50      | －       | 30      |
|               |                | P3   | －       | －       | －       | 30      |
|               |                | P4   | －       | －       | －       | 40      |
|               |                | P5   | －       | －       | 44      | －       |
|               |                | P6   | －       | －       | 22      | －       |
|               |                | P7   | －       | －       | 34      | －       |
|               | イソシアネート<br>化合物 | A0I  | 1. 39   | 1. 32   | －       | －       |
|               |                | D201 | －       | －       | 6. 78   | 4. 77   |
|               | 触媒1            |      | 0. 008  | 0. 008  | －       | －       |
| 触媒2           |                | －    | －       | 0. 02   | 0. 02   |         |
| イソシアネートインデックス |                |      | 100     | 100     | 90      | 90      |
| E0単位の割合[質量%]  |                |      | 0       | 10      | 5. 3    | 38      |
| Mn            |                |      | 11, 200 | 11, 300 | 10, 130 | 43, 470 |

## 【 0 1 3 1 】

## [ 例 1 ]

表 3 に示す通り、単量体 a 1 の 1 0 0 質量部と光ラジカル重合開始剤 ( I r g a c u r e 8 1 9、B A S F 社製、以下「光開始剤 1」という。) の 0 . 3 質量部を混合後脱泡した。得られた調製液を剥離可能な担持体として剥離処理を施したポリエステルフィルム ( 剥離体、厚み 5 0  $\mu\text{m}$  ) 上にナイフコータを用い乾燥膜厚 2 5  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、次いで H g X e ランプで照度 1 0 0  $\text{mW} / \text{cm}^2$ 、積算光量 2 5 0  $\text{mJ} / \text{m}^2$  の光を照射し、単量体 a 1 を仮硬化させた。続いて、得られた仮硬化物に支持体として厚さ 7 0  $\mu\text{m}$ 、透湿度 6 , 5 8 0  $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  のナイロン織布を重ね合わせ、ポリエステルフィルム側から H g X e ランプで照度 1 0 0  $\text{mW} / \text{cm}^2$ 、積算光量 2 , 7 5 0  $\text{mJ} / \text{m}^2$  の光を照射させることで硬化し、担持体付きの貼付材を作製した。透湿度、ヒトの皮膚に対する粘着力および耐水性は担持体を剥がした貼付材について評価した。

10

得られた貼付材及び粘着剤層の透湿度、ヒトの皮膚に対する粘着力、耐水性の評価結果、並びに粘着剤層の E O 単位の割合を表 3 に示す ( 以下、同様である。 ) 。

なお、粘着剤層の透湿度は、貼付材の透湿度と支持体の透湿度から下記の式により求めた計算値である。

$$( 1 / \text{粘着剤層の透湿度} ) = ( 1 / \text{貼付材の透湿度} ) - ( 1 / \text{支持体の透湿度} )$$

## 【 0 1 3 2 】

## [ 例 2 ]

表 3 に示す通り、単量体 a 1 の 1 0 0 質量部にかえて、単量体 a 1 の 5 0 質量部、単量体 a 2 の 5 0 質量部を用いた点を除いて、例 1 と同様にして、貼付材を作製した。

20

## 【 0 1 3 3 】

## [ 例 3 ]

表 3 に示す通り、単量体 b 1 の 1 0 0 質量部と硬化剤 ( コロネート L、東ソー社製品名、以下「硬化剤 1」という。) 2 質量部とを均一に混合した後脱泡し、剥離可能な担持体として剥離処理を施したポリエステルフィルム ( 剥離体、厚み 5 0  $\mu\text{m}$  ) 上にナイフコータを用い乾燥膜厚 2 5  $\mu\text{m}$  となるように塗布し、次いで 1 2 0  $^\circ\text{C}$  で 3 分間硬化乾燥させた。

続いて、硬化物に支持体として厚さ 7 0  $\mu\text{m}$ 、透湿度 6 , 5 8 0  $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$  のナイロン織布を重ね合わせた後、熱風乾燥機中に 5 0  $^\circ\text{C}$  の雰囲気下で 3 日間保存して粘着剤層の架橋反応を完結させて、貼付材を作製した。

30

## 【 0 1 3 4 】

## [ 例 4 ]

表 3 に示す通り、単量体 b 1 の 1 0 0 質量部にかえて、単量体 b 2 の 1 0 0 質量部を用いた点を除いて、例 3 と同様にして、貼付材を作製した。

## 【 0 1 3 5 】

例 1 及び 2 は実施例、例 3 及び 4 は比較例である。

## 【 0 1 3 6 】

40

50

【表 3】

|               |                  |                           | 例1    | 例2    | 例3    | 例4    |
|---------------|------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 配合量<br>[質量部]  | 単量体              | a1                        | 100   | 50    | －     | －     |
|               |                  | a2                        | －     | 50    | －     | －     |
|               |                  | b1                        | －     | －     | 100   | －     |
|               |                  | b2                        | －     | －     | －     | 100   |
|               | 光開始剤1            |                           | 0.3   | 0.3   | －     | －     |
|               | 硬化剤1             |                           | －     | －     | 1.5   | 2     |
| 貼付材の<br>特性    | 透湿度              | [g/(m <sup>3</sup> ・day)] | 3,110 | 3,590 | 1,900 | 3,500 |
|               |                  | 評価                        | A     | A     | D     | A     |
|               | ヒトの皮膚に対する<br>粘着力 | [N/15mm]                  | 0.3   | 0.3   | 0.4   | 0.4   |
|               |                  | 評価                        | A     | A     | A     | A     |
|               | 耐水性              | 評価                        | A     | A     | A     | D     |
| E0単位の割合[質量%]  |                  |                           | 0     | 10    | 5.3   | 38    |
| 粘着剤層の透湿度(計算値) |                  |                           | 5,897 | 7,900 | 2,671 | 7,477 |

【0137】

例1及び例2の貼付材は、透湿度、耐水性ともに評価が「A」となり、エチレンオキシドの含有量によらず、透湿度が高かった。例3の粘着剤層は、透湿度の評価が「D」であり、エチレンオキシド含有量が少ないことに起因すると考えられた。例4の粘着剤層は耐水性の評価が「D」であり、エチレンオキシド含有量が多いことに起因すると考えられた。

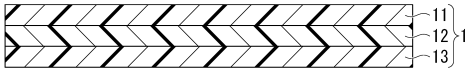
【符号の説明】

【0138】

1 ... 貼付材、 11 ... 支持体、 12 ... 粘着剤層、 13 ... 担持体

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

|            |                 |         |       |       |
|------------|-----------------|---------|-------|-------|
| (51)国際特許分類 |                 | F I     |       |       |
| A 6 1 L    | 15/42 (2006.01) | A 6 1 L | 15/58 | 1 0 0 |
|            |                 | A 6 1 L | 15/42 | 1 0 0 |

- (56)参考文献      特開 2 0 1 2 - 0 5 1 9 9 6 ( J P , A )  
                    国際公開第 2 0 1 0 / 1 3 7 6 9 9 ( W O , A 1 )

- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- |         |               |
|---------|---------------|
| A 6 1 F | 1 3 / 0 2 4 6 |
| A 6 1 F | 1 3 / 0 2     |
| A 6 1 L | 1 5 / 2 6     |
| A 6 1 L | 1 5 / 2 4     |
| A 6 1 L | 1 5 / 5 8     |
| A 6 1 L | 1 5 / 4 2     |