

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152094 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001483
- (22) 国際出願日: 2016年3月15日(15.03.2016)
- (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 2015-058524 2015年3月20日(20.03.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋インキSCホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目7番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目7番19号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田邊 慎吾(TANABE, Shingo); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 福田 克哲(FUKUTA, Katsunori); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 石津 智世(ISHIZU, Chiyo); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 秀平(SAITO, Shuhei); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目7番19号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 萩原 誠(HAGIHARA, Makoto); 〒1050014 東京都港区芝一丁目10番11号 コスモ金杉橋ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE

(54) 発明の名称: 粘着剤および粘着テープ

(57) Abstract: [Problem] To provide a removable pressure-sensitive adhesive which is suitable for use as a pressure-sensitive adhesive sheet for removable application to display devices having a curved shape, in particular, for protection of, for example, curved glasses and films with a hard coating, or for use as a pressure-sensitive adhesive sheet for temporary fixing in processes, and which has excellent wetting properties. [Solution] A pressure-sensitive adhesive comprising: a urethane prepolymer (A) obtained by reacting a polyol (a) with a polyisocyanate (b) under such conditions that the molar ratio of NCO/OH is 0.5-0.9 and having a molecular-weight dispersity ratio [(weight-average molecular weight (Mw))/(number-average molecular weight (Mn))]; hereinafter referred to also as Mw/Mn] of 4-12; a polyfunctional polyol (B), and an isocyanate hardener (C).

(57) 要約: 課題: 湾曲した形状を呈する表示装置の再剥離用、特に湾曲したガラスやハードコートが施されたフィルム等の保護用粘着シートや工程仮固定用粘着シートに好適であり、さらに濡れ性に優れる再剥離用粘着剤を提供する。解決手段: ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)とをNCO/OHのモル比が0.5~0.9となる条件で反応させて得られる、分子量分散度(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))、以下Mw/Mnと記載することもある)が4~12のウレタンプレポリマー(A)、多官能ポリオール(B)、イソシアネート硬化剤(C)を含む、粘着剤。



WO 2016/152094 A1

明 細 書

発明の名称：粘着剤および粘着テープ

技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン粘着剤に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やスマートフォン、携帯ゲーム機器、タブレット型ＰＣ、電子ペーパーなどの携帯デバイスは、薄膜軽量化に加えて、斬新なデザインが採用されている。そのため、これまで携帯デバイスに搭載されているディスプレイは平面が普通であったところ、湾曲させたカバーガラスを有するディスプレイが開示されている（特許文献１参照）。このように新たなディスプレイに対応した部材が求められている。

[0003] 次に、携帯デバイスに搭載されているディスプレイ等の光学部品は、傷つき易く、埃が付着し易いため、その製造工程中、および消費者に届くまでの間、一時的に表面を保護するため粘着テープが使用されている。また、ＩＣチップ等の電子部品は、精密な加工がされるため製造ラインでの搬送時には、電池部品を粘着テープ上に仮固定し、工程終了後は軽い力で電子部品をピックアップできる部品保護用の粘着テープが使用されている。

これら粘着テープは、剥離することが前提なので剥離時に光学部品等に破損等を生じさせない低い粘着力が必要であった。また、製造工程後に粘着テープを剥離した際に光学部材等を汚染し難い性質の必要もあった。そのためこれらの適性を満たす粘着テープの粘着剤層形成に使用する粘着剤が求められていた。

[0004] そこで表面保護粘着テープに使用する粘着剤として、また、特許文献２では、溶解度パラメータ（ＳＰ値）が８．５未満の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、官能基含有モノマー等を共重合させたアクリルポリマーと、溶解度パラメータが８．５以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、官能基含有モノマー等を共重合させたアクリル系ポリマー、および架橋剤を含有

したアクリル粘着剤が開示されている。また、特許文献3では、水酸基を2個以上有するポリオールと多官能芳香族系イソシアネート化合物を含有する組成物を硬化させて得られるポリウレタン系樹脂を含むウレタン粘着剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-125118号公報

特許文献2：特開2005-89573号公報

特許文献3：特開2014-28876号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の粘着剤のうちアクリル粘着剤は、平坦面に対する再剥離は可能であったが、例えばガラス面等の部材に対する濡れ性が低く、粘着界面に気泡を巻き込み易いため表面を保護し切れない問題があった。また、アクリル粘着剤の粘着力を高く設定して湾曲部（曲面部）への密着性を改善すると、糊残りの汚染等の再剥離性が低下し易い問題があった。また、ウレタン粘着剤は、ガラス面等の部材に対する濡れ性は得られたが、湾曲面に対する密着性が低く経時で粘着テープとガラス面との間に浮きや剥がれが生じる問題があった。またウレタン粘着剤はアクリル粘着剤よりも分子量が低いことから加工性に乏しい問題もあった。

[0007] 本発明は、例えば、ガラス等の被保護部材に対する濡れ性および曲面に対する密着性および加工性が良好で、再剥離性が良好な粘着テープの粘着剤層を形成できる粘着剤の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の粘着剤は、ウレタンプレポリマー（A）、多官能ポリオール（B）、イソシアネート硬化剤（C）を含み、

前記ウレタンプレポリマー（A）は、ポリイソシアネート（b）のイソシ

アネート基とポリオール（a）の水酸基とを $\text{NCO}/\text{OH}=0.5\sim0.9$ で反応させてなる分子量分散度が4～12のポリマーであることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 上記の本発明によれば、ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）との官能基比率を所定の範囲に設定することで、分子量分散度が高いウレタンプレポリマー（A）を得ることができた。このウレタンプレポリマー（A）は、低分子量成分が、粘着剤層全体の応力緩和に寄与することで、曲面に対する密着性の向上に寄与し、さらに濡れ性の向上に寄与する効果に加え、糊残りが生じ難いといった再剥離性が向上する効果が得られた。

[0010] 本発明により、例えば、ガラス等の被保護部材に対する濡れ性および曲面に対する密着性および加工性が良好で、糊残りを抑制した粘着テープの粘着剤層を形成できる粘着剤を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明について詳細に説明する前に用語を定義する。まず、シート、フィルムおよびテープは同義語である。湾曲部は、曲面部ともいう。分子量分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量で除算した値である。 NCO/OH は、イソシアネート基のモル数を水酸基のモル数で除算した値である。被保護部材とは、粘着テープを貼り付ける相手方をいい。被着体ともいう。加工性は、粘着シートをカッターナイフで切った時の刃汚れをいい、断裁性ともいう。

[0012] 本発明の粘着剤は、ウレタンプレポリマー（A）、多官能ポリオール（B）、イソシアネート硬化剤（C）を含み、

前記ウレタンプレポリマー（A）は、ポリイソシアネート（b）のイソシアネート基とポリオール（a）の水酸基とを $\text{NCO}/\text{OH}=0.5\sim0.9$ で反応させてなる分子量分散度が4～12のポリマーであることを特徴とする。

[0013] 本発明の粘着剤は、塗工により粘着剤層を形成し、基材を備えた粘着テ

プとして使用することが好ましい。また前記粘着テープは、基材（芯材ともいう）の両面に粘着剤層を形成し両面粘着テープとして使用することもできる。

[0014] 本発明の粘着剤においてウレタンプレポリマー（A）は、ポリイソシアネート（b）のイソシアネート基とポリオール（a）の水酸基とを $\text{NCO/OH} = 0.5 \sim 0.9$ で反応させた、分子量分散度が4～12のポリマーである。

[0015] ポリオール（a）は、少なくとも2つ以上の水酸基を有する公知のポリオールが用いられる。例えば、ポリアクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、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、ひまし油系ポリオール等が挙げられる。これらの中でも、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、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が好ましい。なお、ポリオールを2種類以上併用すると分子量分散度の調整が容易になる。

[0016] ポリエステルポリオールは、例えば、酸成分と、グリコール成分ないしポリオール成分とのエステル化反応等の公知の合成法で得ることができる。

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

グリコール成分は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ブチルエチルペンタンジオール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等が挙げられる。

ポリオール成分は、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0017] ポリエステルポリオールの分子量は、任意の分子量を選択できるところ、数平均分子量が500～5,000のポリエステルポリオールが好ましい。

数平均分子量を前記範囲にすると合成時の反応性が良好になり、ウレタンプレポリマー（A）の凝集力がより向上する。

[0018] ポリエーテルポリオールは、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の低分子量ポリオールを開始剤として使用し、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させる等の公知の合成法で得ることができる。このように得られたポリエーテルポリオールは、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が好ましい。

ポリエーテルポリオールの分子量は、任意の分子量を選択できるところ、数平均分子量 1,000～5,000 が好ましい。

[0019] また、本発明では必要に応じてポリオール（a）の一部を他の化合物に置き換えて使用できる。例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、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等のグリコール類、エチレンジアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン等の多価アミン類に置き換えて併用することができる。

[0020] ポリエーテルポリオールは、2つの水酸基を有するポリオールが好ましいところ、1分子中に少なくとも3以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールを一部用いることにより、これにより粘着力と再剥離性のバランスを取り易くなる。

3以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールを使用する場合、その数平均分子量は1,000～5,000が好ましく、2,000～5,000がより好ましい。数平均分子量を所定の範囲にすることでウレタンプレポリマー（A）の合成時に過不足無い反応速度が得られ、その凝集力が向上する。

[0021] ポリカプロラクトンポリオールは、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン等の環状エステルモノマーを開環重合して合成したポリオール

が挙げられる。

[0022] ポリカプロラクトンポリオールは、任意の分子量を選択できるところ、数平均分子量500～5,000が好ましい。数平均分子量を前記範囲にすると合成時の反応性が良好になり、ウレタンプレポリマー（A）の凝集力がより向上する。

[0023] ポリカーボネートポリオールは、例えば、上記グリコール成分とホスゲンとを重縮合反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記ポリオール成分と、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、エチルブチル炭酸、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジフェニル、炭酸ジベンジル等の炭酸ジエステルとをエステル交換縮合させて得られるポリカーボネートポリオール；上記ポリオール成分を2種以上併用して得られる共重合ポリカーボネートポリオール；これらのポリカーボネートポリオールとカルボキシル基含有化合物とをエステル化反応させて得られるポリカーボネートポリオール；これらのポリカーボネートポリオールとヒドロキシル基含有化合物とをエーテル化反応させて得られるポリカーボネートポリオール；これらのポリカーボネートポリオールとエステル化合物とをエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとジカルボン酸化合物とを重縮合反応させて得られるポリエステル系ポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとアルキレンオキサイドとを共重合させて得られる共重合ポリエーテル系ポリカーボネートポリオール；等が挙げられる。

[0024] ポリカーボネートポリオールは、任意の分子量を選択できるところ、数平均分子量500～5,000が好ましい。数平均分子量を前記範囲にすると合成時の反応性が良好になり、ウレタンプレポリマー（A）の凝集力がより向上する。

[0025] ポリオール（a）は、単独または2種類以上を併用できるところ、ポリオール（a）を2種類以上併用することが好ましい。これによりウレタンプレ

ポリマー（A）の分子量分散度を調整し易くなることで、凝集力の調整も容易になるため、粘着力および濡れ性をより向上できる。ポリオール（a）を併用する場合、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、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のうち2種以上を使用することが好ましい。また、併用する場合、ポリエステルポリオールは、ポリオール（a）中に10～90モル%含むことが好ましい。同様にポリエーテルポリオールは、ポリオール（a）中に20～80モル%含むことが好ましい。同様にポリカーボネートポリオールは、ポリオール（a）中に5～50モル%含むことが好ましい。同様にポリカプロラクトンポリオールは、ポリオール（a）中に5～50モル%含むことが好ましい。

[0026] ポリイソシアネート（b）は、例えば、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等公知の化合物を使用できる。

[0027] 芳香族ポリイソシアネートは、例えば、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'-トリレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3, 5-トリレンジイソシアネートベンゼン、ジアニ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'-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、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0028] 脂肪族ポリイソシアネートは、例えば、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、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。

- [0029] 芳香脂肪族ポリイソシアネートは、例えば、キシリレンジイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

- [0030] 脂環族ポリイソシアネートは、例えば、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、1, 3-シクロペンタジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジイソシアネート、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。

- [0031] また、3官能イソシアネートとして、これらのポリイソシアネートを変性したトリメチロールプロパンアダクト体、これらのポリイソシアネートと水とを反応させたビュウレット体、これらのポリイソシアネートを変性したイソシアヌレート環を有する3量体等を併用することができる。

ポリイソシアネート（b）は、単独または2種類以上を併用できる。

ポリイソシアネート（b）は、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が好ましく、脂肪族ポリイソシアネートがより好ましい。これらのポリイソシアネートを使用すると粘着剤層の黄変が抑制できる。

- [0032] 本発明においてウレタンプレポリマー（A）は、ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）とをNCO/OHのモル比0.5～0.9で反応させ

て、分子量分散度を (M_w/M_n) 4 ~ 12 とすることが好ましく、6 ~ 10 がより好ましい。分子量分散度が 4 ~ 12 になるとウレタンプレポリマー (A) とポリオール (B) との溶解性が向上し、透明性が高い粘着剤層が得易くなり、曲面部に対する密着性が向上し、糊残りも抑制できる。

ウレタンプレポリマー (A) の重量平均分子量は、3 万 ~ 50 万が好ましく、5 万 ~ 40 万がより好ましい。重量平均分子量が 3 万 ~ 50 万であると塗工性がより向上する。

[0033] ウレタンプレポリマー (A) は、ポリオール (a) とポリイソシアネート (b) とを逐次重合することで得られる。前記重合反応には、触媒の使用の有無は問わない。触媒を使用する場合は、例えば 3 級アミン系化合物、有機金属系化合物等が挙げられる。

[0034] 触媒の使用量は、ポリオール (a) とポリイソシアネート (b) の合計 100 重量部に対して 0.01 ~ 1 重量部が好ましい。

[0035] 3 級アミン系化合物は、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、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。

[0036] 有機金属系化合物は、例えば、錫系化合物、非錫系化合物等が挙げられる。

[0037] 錫系化合物は、例えば、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキサイド、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)、ジオクチル錫ジラウレート、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、トリブチル錫オキサイド、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、ジオクチル錫オキサイド、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、2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

[0038] 非錫系化合物は、例えば、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、ブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系化合物、オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛等の鉛系

化合物、2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネート等の鉄系化合物、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト等のコバルト系化合物、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系化合物、ナフテン酸ジルコニウム、カルボン酸ビスマス等が挙げられる。

[0039] これらの触媒を使用する場合、2種類のポリオール（a）を使用した合成反応は、両者の反応性が相違するため、単独の触媒を使用して合成すると、ゲル化や、反応溶液が白濁する問題が生じやすい。そこで2種類のポリオール（a）を使用した合成反応は、2種類以上の触媒を用いると、反応速度、およびポリオール（a）に応じた触媒の選択性等の制御可能になるため好ましい。触媒の組み合わせは、3級アミンと有機金属系化合物、または錫系化合物と非錫系化合物、錫系化合物と錫系化合物等が挙げられる。これらの中でも錫系化合物と錫系化合物が好ましく、ジブチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫の組み合わせがより好ましい。ジブチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫を配合する割合は、重量比で2-エチルヘキサン酸錫の配合量をジブチル錫ジラウレートの配合量で除算した数値が1未満であり、0.2～0.6がより好ましい。配合比が1未満になることで重合反応性が向上し、所望の分子量にポリマーが得易くなる。

[0040] ポリオール（a）とポリイソシアネート（b）との合成反応で触媒を使用する場合の温度は100℃未満が好ましく、85℃～95℃がより好ましい。100℃未満の温度で重合すると反応速度および分子構造の制御が容易になり、所定の分子量のウレタンプレポリマー（A）が得易くなる。

[0041] ウレタンプレポリマーの合成は、無触媒でも可能である。その場合、反応温度を100℃以上に設定することが好ましく、110℃以上がより好ましい。

[0042] ウレタンプレポリマー（A）の合成は、（1）ポリオール（a）、ポリイソシアネート（b）を全量フラスコに仕込む方法、（2）ポリオール（a）フラスコに仕込んでポリイソシアネート（b）を滴下する添加する方法が好ましいところ、前記（2）の方法を使用すると反応制御が容易になる。

[0043] ウレタンプレポリマー（A）を合成する際の溶媒は、公知の有機溶剤を使用できる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの中でもウレタンプレポリマー（A）の溶解性、および塗工性の面からトルエンが好ましい。

[0044] 有機溶剤は、後述する希釈溶剤と同様の有機溶剤を使用できる。有機溶剤は、単独または2種類以上を併用できる。

[0045] 本発明において多官能ポリオール（B）は、ウレタンプレポリマー（A）とともにイソシアネート硬化剤（C）と反応して、粘着剤層の架橋構造の中で架橋密度の高いセグメントを形成する。この架橋密度の高いセグメントは、ウレタンプレポリマー（A）との相乗効果により、粘着剤層の応力緩和が優れるため被着体へ密着しつつ粘着力を高め、再剥離性向上と、曲面部での密着力向上とを高いレベル両立する。

多官能ポリオール（B）は、既に説明したポリオール（a）を使用できる。多官能ポリオール（B）の粘着剤への導入は、別途添加することが好ましい。または、ウレタンプレポリマー（A）の合成で残存した未反応のポリオール（a）を多官能ポリオール（B）とすることもできる。

多官能ポリオール（B）は、3以上の水酸基を有するポリオール（a）を使用することが好ましい。

[0046] 多官能ポリオール（B）は、ウレタンプレポリマー（A）100重量部に対して、2～30重量部含むことが好ましく、4～20重量部がより好ましい。多官能ポリオール（B）を2～30重量部含むことで架橋構造中に架橋密度の高いセグメントの割合を適切に調整できるため粘着力の向上、および粘着剤層の透明性がより向上する。

[0047] 本発明においてイソシアネート硬化剤（C）は、既に説明したポリイソシアネート（b）が使用できる。ポリイソシアネート（b）の中でも3官能イソシアネートがより好ましい。

[0048] イソシアネート硬化剤（C）は、ウレタンプレポリマー（A）100重量部に対して、3～30重量部配合することが好ましく、10～20重量部が

より好ましい。イソシアネート硬化剤（C）を3～30重量部配合することで粘着剤層の凝集力が向上し、粘着力もより向上する。

[0049] 本発明の粘着剤は、さらに脂肪酸エステル（D）を含むことができる。脂肪酸エステル（D）は、粘着剤の再剥離性および濡れ性を向上させる。脂肪酸エステル（D）は、炭素数が4～18の酸と炭素数が20以下のアルコールで構成されるエステルが好ましく、（1）炭素数が8～18の一塩基酸または多塩基酸と、炭素数が18以下の分岐アルコールとのエステル、および（2）炭素数が14～18の不飽和脂肪酸または分岐酸と、4価以下のアルコールとのアルコールのエステル、および（3）炭素数が4～13の一塩基酸と、炭素数が20以下のジオールとのエステルがより好ましい。

[0050] （1）炭素数が8～18の一塩基酸または多塩基酸と、炭素数が18以下の分岐アルコールとのエステルは、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、アジピン酸ジイソステアリル、セバシン酸ジイソセチル、トリメリット酸トリオレイル、トリメリット酸トリイソセチル等が挙げられ、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等が挙げられる。これらの中でもミリスチン酸イソプロピルが好ましい。

[0051] （2）炭素数が14～18の不飽和脂肪酸または分岐酸と、4価以下のアルコールとのアルコールのエステルに使用する炭素数が14～18の不飽和脂肪酸ないしは分岐酸は、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、イソパルミチン酸又はイソステアリン酸等が挙げられる。

また同様に4価以下のアルコールは、例えば、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、ソルビタン等が挙げられる。

[0052] （3）炭素数が4～13の一塩基酸と、炭素数が20以下のジオールとのエステルは、例えば、ジブチル酸ポリエチレングリコール、ジヘキサン酸ポ

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、ブチル酸／トリデシル酸ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらの中でもジ－２－エチルヘキシル酸ポリエチレングリコールが好ましい。

[0053] 脂肪酸エステル（Ｄ）は、分子量（式量）２００～７００が好ましい。分子量が前記範囲にあるとウレタンプレポリマー（Ａ）との相溶性が向上するため透明性および凝集力が向上することで再剥離性が向上し、被着体を汚染し難い。

脂肪酸エステル（Ｄ）は、ウレタンプレポリマー（Ａ）１００重量部に対して、５～５０重量部含有することが好ましく、１０～３０重量部がより好ましい。脂肪酸エステル（Ｄ）が前記範囲にあることで、凝集力と再剥離性がより向上する。

[0054] イソシアネート硬化剤（Ｃ）を使用した架橋反応には、硬化促進剤と硬化遅延剤を使用することができる。

硬化促進剤は、既にウレタンプレポリマー（Ａ）で説明した触媒を使用できる。硬化促進剤は、単独または２種類以上を併用できる。

[0055] 硬化促進剤は、ウレタンプレポリマー（Ａ）および多官能ポリオール（Ｂ）の合計量１００重量部に対して、０．０００５～０．１重量部使用するのが好ましく、０．００１～０．０５重量部がより好ましく、０．００３～０．０３重量部がさらに好ましく、０．００５～０．０１重量部が特に好ましい。

[0056] 硬化遅延剤は、イソシアネート基と会合し、イソシアネート基をマスクすることで、イソシアネート硬化剤（Ｃ）を配合した後の粘着剤のポットライフを伸ばし、塗工時の乾燥温度で硬化遅延剤が解離しイソシアネート基に戻る化合物である。

硬化遅延剤は、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等が挙げられる。

[0057] 硬化遅延剤は、ウレタンプレポリマー（Ａ）および多官能ポリオール（Ｂ）

）の合計量100重量部に対して、0.005～1重量部使用することが好ましく、0.01～0.7重量部がより好ましく、0.03～0.3重量部がさらに好ましく、0.05～0.1重量部が特に好ましい。

[0058] 本発明の粘着剤は、さらに酸化防止剤を含むことができる。酸化防止剤は、ラジカル連鎖禁止剤（1次酸化防止剤）、過酸化物分解剤（2次酸化防止剤）が好ましい。酸化防止剤を含むと高温での保持力がより向上する。

ラジカル連鎖禁止剤は、フェノール系化合物、アミン系化合物等が挙げられる。また過酸化物分解剤は、硫黄系化合物、リン系化合物等が挙げられる。

[0059] フェノール系化合物は、モノフェノール系化合物、ビスフェノール系化合物、高分子型フェノール系化合物が挙げられる。

モノフェノール系化合物は、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)プロピオネート等が挙げられる。

[0060] ビスフェノール系化合物は、例えば、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]ウンデカン等が挙げられる。

[0061] 高分子型フェノール系化合物（モノフェノール系化合物）は、例えば、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、トコフェノール等が挙げられる。市販品ではIRGANOX L135 (BASF社製) が樹脂との相溶性が良いため好ましい。

[0062] 硫黄系化合物は、例えばジラウリル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、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。

[0063] リン系化合物は、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、フェニルジイソデシルホスファイト等が挙げられる。

[0064] 本発明の粘着剤は、さらに光安定剤を使用できる。光安定剤は、公知の化合物を使用できるところ特にヒンダードアミン系化合物が好ましい。

[0065] 本発明の粘着剤に使用できる希釈溶剤は、公知の有機溶剤を使用できる。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等が挙げられる。

希釈溶剤は、単独または2種類以上を併用できる。

[0066] 本発明の粘着剤は、必要に応じてタルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤、着色剤、紫外線吸収剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合できる。

[0067] 本発明の粘着剤は、粘着剤をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量の排出曲線において、重量平均分子量1万を境界として高分子量側に一つのピーク、かつ低分子量側に一つのピークを有することが好ましい。粘着剤の排出曲線がこれらのピークを有することで断裁性と曲面部適性を両立させやすい。なお、前記記載は、高分子側および低分子量側にそれぞれ2つ以上のピークが存在することを妨げない。

[0068] 本発明の粘着剤は、粘着剤をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量の排出曲線において、分子量分布全体に占める高分子

量成分と低分子量成分の比率が、重量平均分子量 1 万を境界として高分子量成分の面積 70～98%、かつ低分子量成分の面積 2～30%であることが好ましく、高分子量成分の面積 80～96%、かつ低分子量成分の面積が 4～20%であることがより好ましい。重量平均分子量分布の高分子量成分と低分子量成分の面積比は適切な範囲になることで断裁性と曲面部適性を両立させやすい。なお、高分子量成分（高分子量側）の基準となる範囲は、重量平均分子量が 1 万～200 万である。また、低分子量成分（低分子量側）の基準となる範囲は、重量平均分子量が 1000～1 万である。

上記の高分子量成分と低分子量成分をこれらのように含む粘着剤を作製する方法は、2 種類のウレタンプレポリマー（A）を配合する方法、高分子量成分としてウレタンプレポリマー（A）、低分子量成分として多官能ポリオール（B）を配合する方法、ウレタンプレポリマー（A）を 2 段階で合成する方法等、公知の方法を使用できる。なお重量平均分子量 1 万以下のウレタンプレポリマー（A）を多官能ポリオール（B）とみなしてもよい。

[0069] 本発明の粘着シートは、基材と、粘着剤から形成した粘着剤層とを備えていることが好ましい。粘着剤層は、粘着剤を塗工することで形成できる。

基材は、例えばプラスチック、紙、金属箔などが挙げられる。基材の形状はシート、フィルム、発泡体等が挙げられる。また基材は、表面に易接着処理をすることで粘着剤層の密着性を向上できる。易接着処理は、アンカーコート剤を塗布する湿式処理、およびコロナ放電を行う乾式処理が好ましく、適宜選択できる。

[0070] 粘着剤の塗工は、剥離性シート上に粘着剤を塗工して粘着剤層を形成し基材と貼り合わせる方法、および基材上に粘着剤を塗工して粘着剤層を形成し剥離性シートと貼り合わせる方法が一般的である。

粘着剤の塗工法は、例えば、ロールコータ法、コンマコータ法、ダイコータ法、リバースコータ法、シルクスクリーン法、グラビアコータ法等の公知の方法が使用できる。塗工に際して乾燥することが好ましい。乾燥は、例えば熱風オーブン、赤外線ヒータ等の公知の乾燥装置を使用できる。

[0071] 粘着剤層の厚みは、適宜調整できるところ、通常0.1～200 μ m程度である。

[0072] 本発明の粘着テープは、ディスプレイやガラス等の傷つき易い部材の製造時や運搬時の表面保護用途、電子部品製造時の搬送用途で好ましく使用できるところ、粘着テープとして一般的な用途に広く使用できる。

実施例

[0073] 以下に、本発明を実施例で具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。なお例中、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

[0074] 合成例で使用した原料を以下に示す。

[0075] <ポリオール (a)>

(a-1) : Kuraray Polyol P-1010 (ポリエステルポリオール、数平均分子量 M_n 1000、水酸基数2、クラレ社製)

(a-2) : Kuraray Polyol P-2010 (ポリエステルポリオール、数平均分子量 M_n 2000、水酸基数2、クラレ社製)

(a-3) : Kuraray Polyol P-3010 (ポリエステルポリオール、数平均分子量 M_n 3000、水酸基数2、クラレ社製)

(a-4) : サンニックス PP-2000 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 2000、水酸基数2、三洋化成工業社製)

(a-5) : サンニックス GP-1500 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 1500、水酸基数3、三洋化成工業社製)

(a-6) : サンニックス GP-3000 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 3000、水酸基数3、三洋化成工業社製)

(a-7) : プラクセル 220N (ポリカプロラクトンポリオール、数平均分子量 M_n 2000、水酸基数2、ダイセル社製)

(a-8) : デスモフェン 2020E (ポリカーボネートポリオール、数平均分子量 M_n 2000、水酸基数2、住化バイエルウレタン社製)

<ポリイソシアネート (b)>

(b-1) : ヘキサメチレンジイソシアネート (東ソー社製)

(b-2) : タケネート 500 (キシリレンジイソシアネート、三井化学社製)

[0076] (合成例1)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた4口フラスコにポリエステルポリオール(a-1) 50重量部、ポリエーテルポリオール(a-5) 850重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートをNCO/OHが0.5になるように仕込み、トルエン650重量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1重量部、2-エチルヘキサン酸錫0.25重量部を加えて、90℃まで徐々に昇温し2時間反応を行った。IRで残存イソシアネート基の消滅を確認した上で冷却し反応を終了することでウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたウレタンプレポリマー溶液の性状は、不揮発分: 60%、重量平均分子量(Mw): 61000、分子量分散度6であった。

[0077] (合成例2~16)

原料を表1に記載された種類・量に置き換えた以外は、合成例1と同様の方法で行うことで、それぞれ合成例2~16のウレタンプレポリマーを得た。

[0078] <分子量測定>

重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分散度(Mw/Mn)、重量平均分子量1万を境界とした高分子量側と低分子量側のピーク数、および高分子量成分/低分子量成分比率(%)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)の測定で求めたポリスチレン換算の数値であり、測定条件は以下のとおりである。

GPC: SCL-6B (島津製作所社製) を使用して、カラム (昭和電工社製KF-805L、KF-803L、KF-802を直列に接続) の温度を40℃として、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、流速を0.2 ml/minとし、検出をRI、試料濃度

を0.02%とし、標準試料としてポリスチレンを用いて測定した。

[0079] [表1]

表1	Mn	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
ポリエステルポリオール(a-1)	1000	50							
ポリエステルポリオール(a-2)	2000		200					300	300
ポリエステルポリオール(a-3)	3000			300					
ポリエーテルポリオール(a-4)	2000						700		
ポリエーテルポリオール(a-5)	1500								600
ポリエーテルポリオール(a-6)	3000	850	700	600	400	300	200	600	
ポリカプロラク톤ポリオール(a-7)	2000				500	600			
ポリカーボネートポリオール(a-8)	2000								
ヘキサメチレンジシジアネート(b-1)	NCO/OH比	0.5	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9	0.7	0.7
キシリレンジシジアネート(b-2)	NCO/OH比								
分子分散度		6	6	6	6	6	6	4	6
重量平均分子量(×1000)		61	96	140	156	138	216	171	155
不揮発分(%)		50	60	60	60	60	60	60	60

	Mn	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16
ポリエステルポリオール(a-1)	1000				300	300	300	300	300
ポリエステルポリオール(a-2)	2000	300	300	300					
ポリエステルポリオール(a-3)	3000								
ポリエーテルポリオール(a-4)	2000								
ポリエーテルポリオール(a-5)	1500		600						
ポリエーテルポリオール(a-6)	3000	600		600	600	600	600	600	600
ポリカプロラク톤ポリオール(a-7)	2000								
ポリカーボネートポリオール(a-8)	2000								
ヘキサメチレンジシジアネート(b-1)	NCO/OH比	0.7	0.7		0.4	0.95	0.7	0.7	0.7
キシリレンジシジアネート(b-2)	NCO/OH比			0.7					
分子分散度		8	10	12	6	6	1.5	3	15
重量平均分子量(×1000)		219	186	251	49	382	84	132	366
不揮発分(%)		60	60	60	60	60	60	60	60

*配合量は重量部

[0080] 実施例は以下の原料を使用した。

<ポリオール (B)>

(B-1) : アデカポリエーテル G700 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 700、官能基数3、ADEKA社製)

(B-2) : アデカポリエーテル G1500 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 1500、官能基数3、ADEKA社製)

(B-3) : アデカポリエーテル G3000B (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 3000、官能基数3、ADEKA社製)

(B-4) : アデカポリエーテル AM502 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 5000、官能基数3、ADEKA社製)

(B-5) : アデカポリエーテル AM702 (ポリエーテルポリオール、数平均分子量 M_n 7000、官能基数3、ADEKA社製)

[0081] <イソシアネート硬化剤 (C)>

(C-1) : コロネート HL (ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体 不揮発分75%、東ソー社製)

(C-2) : スミジュール N-3300 (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体 不揮発分100%、住化バイエルウレタン社製)

[0082] <脂肪酸エステル (D)>

(D-1) : パルミチン酸イソプロピル

(D-2) : ミリスチン酸イソプロピル

(D-3) : オレイン酸メチル

[0083] (実施例1)

合成例1のウレタンプレポリマー溶液100重量部、多官能ポリオール (B-1) 2重量部、イソシアネート硬化剤 (C-1) を8.0重量部、脂肪酸エステル (D-1) を20.0重量部、高分子フェノール系酸化防止剤IRGANOX L 135 (BASF社製) 0.3重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤TINUVIN 571 (BASF社製) 0.3重量部、ヒンダードアミン系光安定剤TINUVIN 765 (BASF社製) 0.3重量部、溶剤として酢酸エチルを適量配合し、ディスパーで攪拌するこ

とで粘着剤を得た。得られた粘着剤を、基材として厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレート（ルミラーT-60 東レ社製）に乾燥後の厚みが20 μ mになるように塗工し、100℃で2分間乾燥し、厚さ38 μ mの剥離ライナー（シリコン剥離層）を貼り合わせた。次いで室温で1週間放置し、粘着テープを得た。

[0084]（実施例2～11、比較例1～7）

原料を表2に記載された種類・量に置き換えた以外は、実施例1と同様の方法で行うことで、それぞれ実施例2～13ならびに比較例1～5の粘着テープを得た。

[0085]（比較例8）

プレミノール S3011（ポリエーテルポリオール、数平均分子量Mn10000、官能基数3、旭硝子社製）を80重量部、サンニックス GP-1500を20重量部、スミジュール N-3300を25重量部、触媒としてナーセム第2鉄（日本化学産業社製）0.04重量部、酢酸エチル（希釈溶剤）266重量部を配合し、ディスパーで攪拌し、粘着剤を得た。得られた粘着剤を、基材として厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートに乾燥後の厚みが20 μ mになるように塗工し、温度130℃・時間2分の条件で乾燥し、厚さ38 μ mの剥離ライナーを貼り合わせた。次いで室温で1週間放置し、粘着テープを得た。

[0086] 得られた粘着テープを下記項目で評価した。

[0087] <曲面部適性>

得られた粘着テープを幅25mm・長さ100mmの大きさに準備し測定試料とした。次いで23℃・50%RHの雰囲気下、剥離ライナーを剥がして、露出した粘着剤層をポリプロピレン製の円柱（直径15mm）の円周に沿って、円周の半周分の長さに相当する幅10mmの粘着テープ試料を貼り付け、3日後に測定試料の浮き状態を観察した。評価基準は以下の通りである。

○：浮きが無く、測定試料が密着している。優れている

△：1 mm以下の浮き、わずかに端部が浮いている。実用可。

×：1 mm超の浮き、実用不可。

[0088] <粘着力>

得られた粘着テープを幅25 mm・長さ100 mmの大きさに準備し測定試料とした。次いで23℃・50%RHの雰囲気下、剥離ライナーを剥がして、露出した粘着剤層をガラス板に貼着し、2 kg ロールで圧着した後、24時間放置した。その後、JIS Z 0237に準拠し、引張試験機を用いて、剥離速度300 mm/min、剥離角度180°の条件で粘着力を測定した。評価基準は以下の通りである。

○：50 mN/25 mm未満 優れている

△：50 mN/25 mm以上、200 mN/25 mm未満 実用可。

×：200 mN/25 mm以上 実用不可。

[0089] <再剥離性>

得られた粘着テープを幅25 mm・長さ100 mmの大きさに準備し測定試料とした。次いで23℃・50%RHの雰囲気下、剥離ライナーを剥がして、露出した粘着剤層をガラス板に貼着し、2 kg ロールで圧着した後、150℃環境下に1時間放置した。その後、23℃・50%RHの雰囲気にて30分空冷し、JIS Z 0237に準拠し、引張試験機を用いて、剥離速度300 mm/min、剥離角度180°の条件で粘着力を測定した。評価基準は以下の通りである。

○：100 mN/25 mm未満 優れている。

△：100 mN/25 mm以上、400 mN/25 mm未満 実用可。

×：400 mN/25 mm以上 実用不可。

[0090] <濡れ性>

得られた粘着テープを、幅50 mm・長さ100 mmの大きさに準備し測定試料とした。次いで23℃・50%RH雰囲気下、30分間放置した後、測定試料から剥離ライナーを剥がし、粘着テープの両端を手で持ちながら露出した粘着剤層の中心部をガラス板に接触させた後、手を離れた。そして前

記粘着テープの自重で粘着剤層全体がガラス板に密着するまでの時間を測定することでガラスに対する密着性を評価した。ガラス板と密着するまでの時間が短いほどガラスに対する親和性が良好であるため、ガラス部材を使用した製造工程でガラスを保護し易くなる。評価基準は以下の通りである。

○：密着まで3秒未満 優れている。

△：密着まで3秒以上、5秒未満 実用可。

×：密着まで5秒以上 実用不可。

[0091] <断裁性>

得られた粘着テープの粘着剤層の表面をカッターナイフの刃で傷をつけ指で擦った時、粘着剤層から剥がれた凝集物が出るかどうかを目視で判定することで断裁性を評価した。目視は蛍光灯下にて行った。粘着剤層の凝集力が良好であれば凝集物は発生しない。評価は下記の基準にて行った。なお、断裁性で加工性の良否を判定できる。

○：凝集物が発生した。優れている。

×：凝集物が発生しない。実用不可。

[0092]

[表2]

表2	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
合成例1	100									
合成例2		100								
合成例3			100							
合成例4				100						
合成例5					100					
合成例6						100				
合成例7							100			
合成例8								100		
合成例9									100	
合成例10										100
合成例11										
合成例12										
合成例13										
合成例14										
合成例15										
合成例16										
ポリオール(B-1)	2	4	8							
ポリオール(B-2)										2
ポリオール(B-3)				2	4	8				2
ポリオール(B-4)							2	4	8	
ポリオール(B-5)										
プレミノー S3011										
サンニックス GP-1500										
イソシアネート硬化剤(C-1)	15	15	15				15	15	15	15
イソシアネート硬化剤(C-2)				15	15					
IRGANOX L135	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TINUVIN 571	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TINUVIN 765	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
脂肪酸エステル(D-1)	25.0			30.0			35.0			20.0
脂肪酸エステル(D-2)		25.0			30.0			35.0		
脂肪酸エステル(D-3)			25.0			30.0			35.0	
ピーク数 高分子量側/低分子量側	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1	1/2
高分子量成分/低分子量成分比率(%)	98/2	96/4	93/7	98/2	96/4	93/7	98/2	96/4	93/7	96/4
物性結果										
曲面部適性	△	○	○	△	○	○	△	○	○	○
粘着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
再剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
濡れ性	○	○	△	○	○	△	○	○	△	△
耐薬性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

* 配合量は重量部

[表3]

表3		実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例12	実施例13
合成例1									100	100
合成例2										100
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										
合成例11		100	100							
合成例12				100						
合成例13					100					
合成例14						100				
合成例15							100			
合成例16										4
ポリオール(B-1)										
ポリオール(B-2)		2								
ポリオール(B-3)			4	4	4	4	4			
ポリオール(B-4)		2								
ポリオール(B-5)									4	
プレミノーール S3011								80		
サンニックス GP-1500								20		
インシアネート硬化剤(C-1)		15	15	15		15	15		15	15
インシアネート硬化剤(C-2)					15					
IRGANOX L135		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TINUVIN 571		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
TINUVIN 765		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
脂肪酸エステル(D-1)				25.0			25.0			
脂肪酸エステル(D-2)		20.0			25.0				25.0	
脂肪酸エステル(D-3)			20.0			25.0				25.0
ヒンカ数 高分子量側/低分子量側		1 / 2	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	1 / 1	0 / 2	1 / 1	1 / 1
高分子量成分/低分子量成分比率(%)		96 / 4	96 / 4	96 / 4	96 / 4	96 / 4	96 / 4	0 / 100	96 / 4	96 / 4
物性結果										
曲面部適性		○	×	×	×	×	×	×	×	△
粘着力		△	△	○	○	○	○	△	○	○
再剥離性		△	△	○	○	○	○	△	○	○
濡れ性		△	△	△	△	△	×	△	△	△
断裁性		○	×	○	×	×	×	○	△	△

* 配合量は重量部

請求の範囲

- [請求項1] ウレタンプレポリマー（A）、多官能ポリオール（B）、イソシアネート硬化剤（C）を含み、
- 前記ウレタンプレポリマー（A）は、ポリイソシアネート（b）のイソシアネート基とポリオール（a）の水酸基とを $\text{NCO}/\text{OH} = 0.5 \sim 0.9$ で反応させてなる分子量分散度が $4 \sim 12$ のポリマーであることを特徴とする粘着剤。
- [請求項2] さらに脂肪酸エステル（D）を含むことを特徴とする請求項1記載の粘着剤。
- [請求項3] 前記ポリオール（a）が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオールからなる群より選択される1種以上を特徴とする請求項1または2に記載の粘着剤。
- [請求項4] 前記ポリイソシアネート（b）が脂肪族系ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の粘着剤。
- [請求項5] 前記ポリオール（a）が、2種類以上のポリオールを含むことを特徴とする請求項1～4いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項6] 前記多官能ポリオール（B）の数平均分子量が $1,000 \sim 5,000$ であることを特徴とする請求項1～5いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項7] 前記多官能ポリオール（B）が3以上の水酸基を有することを特徴とする請求項1～6いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項8] 前記脂肪酸エステル（D）の分子量が 200 以上であることを特徴とする請求項2～7いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項9] さらに、硬化促進剤および硬化遅延剤のうち1種以上を含むことを特徴とする請求項1～8いずれか1項に記載の粘着剤。
- [請求項10] さらに、酸化防止剤を含むことを特徴とする請求項1～9いずれか1項に記載の粘着剤。

- [請求項11] 前記粘着剤をゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量の排出曲線において、重量平均分子量 1 万を境界として高分子量側に一つのピーク、かつ低分子量側に一つのピークを有する、請求項 1 ～ 1 0 いずれか 1 項に記載の粘着剤。
- [請求項12] 前記粘着剤をゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した重量平均分子量の排出曲線において、分子量分布全体に占める高分子量成分と低分子量成分の比率が、重量平均分子量 1 万を境界として高分子量成分の面積 7 0 ～ 9 8 %、かつ低分子量成分の面積 2 ～ 3 0 % である、請求項 1 ～ 1 0 いずれか 1 項に記載の粘着剤。
- [請求項13] 基材と、請求項 1 ～ 1 2 いずれか 1 項に記載の粘着剤から形成してなる粘着剤層とを備えた粘着テープ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J175/04(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)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)

C09J175/04, C08G18/10, C09J7/02, C09J11/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2012/144329 A1 (DIC Corp.), 26 October 2012 (26.10.2012), 0019, 0069 to 0070, 0078, 0083 to 0086; table 1; claims & JP 5170349 B2 & US 2014/0050919 A1 example 1 & DE 112012001841 B & KR 10-2013-0102636 A & CN 103492444 A & TW 201247727 A	1-7, 9-13 2-13
Y	JP 2013-60521 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; 0043 to 0044 (Family: none)	2-13

☒ 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
01 June 2016 (01.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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/JP2016/001483

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-190420 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2014-28876 A (Nitto Denko Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; examples & US 2014/0037948 A1 claims & EP 2692757 A1 & CN 103571359 A & KR 10-2014-0016836 A & TW 201408751 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)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. C09J175/04, C08G18/10, C09J7/02, C09J11/06

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2012/144329 A1 (D I C株式会社) 2012.10.26, 0019、0069-0070、0078、 0083-0086、表1、請求の範囲 & JP 5170349 B2 & US 2014/0050919 A1 (EXAMPLE 1) & DE 112012001841 B & KR 10-2013-0102636 A & CN 103492444 A & TW 201247727 A	1-7, 9-13 2-13

☑ 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

01.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

西澤 龍彦

4 V

5376

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 2013-60521 A (三井化学株式会社) 2013. 04. 04, 特許請求の範囲、0043-0044 (ファミリーなし)	2-13
A	JP 2011-190420 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2011. 09. 29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2014-28876 A (日東電工株式会社) 2014. 02. 13, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0037948 A1 (Claims) & EP 2692757 A1 & CN 103571359 A & KR 10-2014-0016836 A & TW 201408751 A	1-13