

(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
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/004243 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/020810
- (22) 国際出願日: 2021年6月1日(01.06.2021)
- (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 2020-112855 2020年6月30日(30.06.2020) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社 (TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 戸根 嘉孝 (TONE Yoshitaka); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 坪井 優季 (TSUBOI Masaki); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 柏村 岳 (KASHIWAMURA Gaku);

〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 宮沢 豪 (MIYAZAWA Go); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 齋藤 秀平 (SAITO Shuhei); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 家入 健 (IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目3番8 アサヒビルディング5階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: ADHESIVE AND ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: 粘着剤、および粘着シート

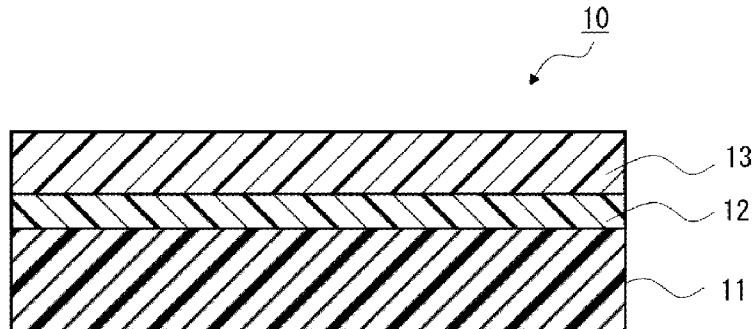


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention provides an adhesive that exhibits excellent initial curability, can suppress an increase in adhesive force even when exposed to a hot environment and particularly to a hot, humid environment, and can form an adhesive layer having excellent re-peeling properties. Also provided is an adhesive sheet in which said adhesive is used. The adhesive of the present invention comprises: a hydroxyl group-terminated urethane prepolymer (UPH) that is a reaction product between one or more active hydrogen group-containing compounds (H) having a plurality of active hydrogen groups per molecule, and one or more polyisocyanates (N); and a polyfunctional isocyanate compound (I). The hydrogen group-terminated urethane prepolymer (UHP) is a urethane-based adhesive having a degree of branching of 0.2-0.8 as measured by the GPC-MALS method.

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、初期硬化性が良好で、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合においても、粘着力の増加が抑制され、良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供する。本発明の粘着剤は、1分子中に複数の活性水素基を有する1種以上の活性水素基含有化合物(H)と1種以上のポリイソシアネート(N)との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)と、多官能イソシアネート化合物(I)とを含み、水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.2~0.8である、ウレタン系粘着剤である。

明 細 書

発明の名称：粘着剤、および粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤、および粘着シートに関する。

背景技術

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

本明細書において、特に明記しない限り、「粘着剤」は再剥離性を有する粘着剤（再剥離型粘着剤）であり、「粘着シート」は再剥離性を有する粘着シート（再剥離型粘着シート）である。

[0003] ウレタン系粘着剤の製造方法としては、ポリオール等の活性水素基含有化合物およびポリイソシアネートの反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマーと多官能イソシアネート化合物とを用いる方法と、水酸基末端ウレタンプレポリマーを用いずにポリオールと多官能イソシアネート化合物とを一度で反応させる方法（ワンショット法）とがある。

[0004] 一般的な粘着シートの製造方法は、基材シート上に粘着剤を塗工する塗工工程と、形成された塗工層を加熱乾燥処理して粘着剤の硬化物を含む粘着層を形成する加熱工程と、得られた粘着シートを巻芯に巻取って粘着シートロールの形態とする巻取工程と、粘着シートロールを養生する養生工程とを含む。

[0005] 液晶ディスプレイ（LCD）および有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（OLED）等のフラットパネルディスプレイ、並びに、かかるフラットパネルディスプレイとタッチパネルとを組み合わせたタッチパネルディスプレイは、テレビ（TV）、パーソナルコンピュータ（PC）、携帯電話、および携帯情報端末等の電子機器に広く使用されている。

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

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-256124号公報

特許文献2：国際公開第2015／141380号

特許文献3：特開2017-193601号公報

特許文献4：国際公開第2015／141379号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ウレタン系粘着剤は製造直後から硬化が進む。ウレタン系粘着剤の初期硬化性が低すぎると、粘着層の再剥離性が低下し、粘着層に接触した指および被着体等に粘着層の成分が付着しやすくなる。この場合、粘着シートを指および被着体等から剥離した後に、指および被着体等に粘着層の成分が残るいわゆる「糊残り」（「被着体汚染」とも言う。）が生じやすくなる。ウレタン系粘着剤は、良好な初期硬化性を有することが好ましい。

[0008] 粘着シートは、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合に、被着体と粘着層との間の投錨性が高くなる結果、粘着層の粘着力が上昇し、再剥離性が低下する傾向がある。粘着シートは、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合にお

いても、再剥離性が良好で、再剥離後に被着体の表面に粘着層の成分が残る被着体汚染がないことが好ましい。

[0009] 本発明の関連技術として、特許文献 1～4 が挙げられる。

特許文献 1 には、アルキル基の炭素数が 4～12 の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマーの重合体を含む水分散液からなり、上記重合体は、重量平均分子量が 250 万以上であり、かつ分子量 500 万におけるポリマー 1 分子あたりの分岐数が 5 以下である再剥離用水分散型感圧性接着剤（アクリル系粘着剤）が開示されている（請求項 1）。

[0010] 特許文献 2 には、

（A）アルキル基の炭素数が 4～18 の（メタ）アクリル酸アルキルエステルおよびカルボキシル基含有モノマーを含むモノマー成分を共重合して得られ、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィ法／多角度レーザ光散乱検出器（GPC-MALS）により測定される分岐度が 0.55 以下であり、酸価が 0.1～7.8 mg KOH/g である（メタ）アクリル系共重合体と、

（B1）イソシアネート化合物と、

（B2）金属キレート化合物とを含有する、偏光板用粘着剤組成物（アクリル系粘着剤）が開示されている（請求項 1）。

[0011] 特許文献 3 には、エチレン性不飽和モノマーと、水素供与性モノマーに由来するモノマー単位を有するプレポリマーと、水素引き抜き型光開始剤とを含む、光硬化型粘着剤前駆体組成物が開示されている（請求項 1）。

エチレン性不飽和モノマーは好ましくは、（メタ）アクリレートである（段落 0021）。

水素供与性モノマーは好ましくは、エチレン性不飽和二重結合と、アミノ基、アミド基、水酸基、チオール基、複素環、及びアルキレンオキシド鎖からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを有する（請求項 2）。

特許文献 3 には、分岐度が 0.25 以上 0.44 以下であるランダム分岐（共）重合体を含む光硬化型粘着剤が開示されている（請求項 5）。

特許文献 3 の実施例 1 ～ 3 では、アクリル系粘着剤が製造されている。

[0012] 特許文献 4 には、(A) アルキル基の炭素数が 4 ～ 18 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルおよび水酸基含有モノマーを含むモノマー成分を共重合して得られ、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィ法／多角度レーザ光散乱検出器 (GPC-MALS) により測定される分岐度が 0.55 以下である (メタ) アクリル系共重合体と、(B) イソシアネート化合物とを含有する偏光板用粘着剤組成物 (アクリル系粘着剤) が開示されている (請求項 1)。

特許文献 1 ～ 4 に記載の各成分の符号は、これら文献に記載の符号であり、本発明の各成分に使用する符号とは何ら関係がない。

[0013] 特許文献 1 ～ 4 には、アクリル系 (共) 重合体の分岐数または分岐度について記載されている。これら特許文献はいずれもアクリル系粘着剤に関し、ウレタン系粘着剤に関するものではない。ウレタン系粘着剤において、プレポリマーまたはその原料の分岐度について記載された文献はない。

[0014] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、初期硬化性が良好で、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合においても、粘着力の増加が抑制され、良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の粘着剤は、

1 分子中に複数の活性水素基を有する 1 種以上の活性水素基含有化合物 (H) と 1 種以上のポリイソシアネート (N) との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPH) と、

多官能イソシアネート化合物 (I) とを含む粘着剤であって、

水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPH) は、GPC-MALS 法により測定される分岐度が 0.2 ～ 0.8 である、ウレタン系粘着剤である。

[0016] 本発明に係る第 1 実施形態の粘着剤において、

1 種以上の活性水素基含有化合物 (H) は、GPC-MALS 法により測

定される分岐度が0.5以下である活性水素基含有化合物(HX)を50質量%以上含み、

水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.2~0.6である。

[0017] 本発明に係る第2実施形態の粘着剤において、

1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5超である活性水素基含有化合物(HY)を50質量%以上含み、

水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.6超0.8以下である。

[0018] 本発明の粘着シートは、基材シートと、上記の本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含むものである。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、初期硬化性が良好で、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合においても、粘着力の増加が抑制され、良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

本発明に係る第1実施形態によれば、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性(粘着力増加の抑制効果)が良好であり、さらに、基材密着性、耐擦傷性、および曲面密着性が良好な粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

本発明に係る第2実施形態によれば、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性(粘着力増加の抑制効果)が良好であり、さらに、耐折性、裁断性、および耐熱性が良好な粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

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

[図2]本発明に係る第2実施形態の粘着シートの模式断面図である。

[図3]プレポリマーの製造例のイメージ図である。

発明を実施するための形態

[0021] [粘着剤]

本発明の粘着剤は、

1分子中に複数の活性水素基を有する1種以上の活性水素基含有化合物（H）と1種以上のポリイソシアネート（N）との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）（単に「プレポリマー」とも言う。）と、

多官能イソシアネート化合物（I）とを含む粘着剤であって、

水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α （単に「分岐度 α 」とも言う。）が0.2～0.8である、再剥離型のウレタン系粘着剤である。

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

[0022] 「分岐度 α 」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）に多角度光散乱検出器（MALS）と粘度検出器（VISCO）とを組み合わせた装置（「GPC-MALS」または「GPC-MALS-VISCO」とも言う。）を用い、公知方法にて測定される。GPC-MALSによる分岐度 α の測定については、[背景技術]の項で挙げた特許文献1～4を、参照されたい。

[0023] GPC法は、シリカ等の多孔質材を充填したカラム内を、分子量を測定したいサンプルの溶液を通過させ、溶出時間によって分子量を測定する方法である。分子サイズの小さいサンプルほど、多孔質材の孔内のより深い部分を經由するため、溶出時間が長くなる。分子量が既知の標準物質と溶出時間とを比較することで、サンプルの分子量を決定する。

GPC法におけるサンプルの溶出時間の長短は、分子サイズの大小に対応するが、分子サイズの大小は、分子量の大小とは厳密には相関しない。溶離

液との親和性によって分子サイズが変化するため、サンプルの極性によっては、分子量を正確に測定することはできない。分子サイズは分子の分岐状態によっても、異なる。分子量が同じでも、分岐が多いほど、分子サイズは小さくなる。溶出時間が同じサンプルでも、極性または分子の分岐状態によっては、実際の分子量（絶対分子量）は異なる場合があるが、GPC法では、溶出時間が同じサンプルは、測定される分子量は同じになってしまう。

[0024] GPC-MALSでは、通常のGPC測定に加え、サンプル溶液に特定波長のレーザ光を照射し、レイリー散乱によって生じる散乱光強度を測定する。散乱光強度は、分子サイズおよび分岐状態によって変わる。例えば、分子サイズが小さく、分岐がないサンプルであれば、散乱点が1つであり、散乱光強度は低くなる。分子サイズが大きく、分岐が多いサンプルであれば、散乱点は多く、散乱光強度は高くなる。GPC-MALSでは、VISCOによりサンプルの固有粘度も測定する。GPC-MALSでは、絶対分子量を求めることも可能である。

[0025] 固有粘度と密度と重量平均分子量（Mw）と分岐度 α との関係は、Mark-Houwink-Sakuradaの計算式（下記式）で表される。

[数1]

$$\log[\eta] = \log K + \alpha \log Mw$$

式中、 $\log[\eta]$ は固有粘度、 $\log K$ は密度、Mwは重量平均分子量、 α は分岐度を示す。（プレ）ポリマー分子では、 α 値が小さい程、分岐が多く（高分岐であり）、球状またはそれに近い形状になり（概ね、 $\alpha < 0.5$ の範囲）、 α 値が大きい程、分岐が少なく（低分岐であり）、棒状またはそれに近い形状になる（概ね、 $\alpha > 0.8$ の範囲）。

[0026] 例えば、図3に示すように、比較的高分岐のポリオール（PO1）を3分子と、比較的低分岐のポリオール（PO2）を5分子と、比較的低分岐のポリイソシアネート（PI1）を7分子とを反応させる場合、比較的高分岐のプレポリマー（PP1）、比較的低分岐のプレポリマー（PP2）、またはこれらの中間の分岐状態のプレポリマーが生成する可能性がある。プレポリ

マー（PP1）とプレポリマー（PP2）は、分子量は同じであるが、分岐状態が異なり、分子サイズおよび分子形態が異なる。なお、図3は、反応例のイメージ図である。

〔発明が解決しようとする課題〕の項で説明したように、従来、ウレタン系粘着剤において、プレポリマーまたはその原料の分岐度 α について記載された文献はない。

本発明では、プレポリマーまたはその原料の分岐度 α を好適化し、粘着剤の特性を好適化する。

プレポリマーの分岐度 α は、用いる複数の原料のそれぞれの分岐度 α 、用いる複数の原料の組合せ、用いる複数の原料の量比、反応条件、および反応手順等により、調整することができる。

[0027] 本発明の粘着剤に含まれる水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、分岐度 α が0.2～0.8である。

分岐度 α が0.2未満では、プレポリマー分子は、分岐が多く（高分岐であり）、球状またはそれに近い形状である。高分岐の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）を含む粘着剤は、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）と硬化剤との反応時に、分子内反応が過度に進行し、分子間架橋反応の進行が抑制されるため、初期硬化性が低下しやすい。さらに、分子間架橋度が低い箇所を中心に粘着層の再剥離性が低下し、粘着シートを指および被着体等から剥離した後に、指および被着体等に粘着層の成分が残るいわゆる「糊残り」（「被着体汚染」とも言う。）が生じやすくなる。また、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合に、粘着力の増加が大きく、再剥離性が低下しやすくなる。

[0028] 分岐度 α が0.8超では、プレポリマー分子は、分岐が少なく（低分岐であり）、棒状またはそれに近い形状である。低分岐の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）を含む粘着剤は、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）が棒状またはそれに近い形状であるために高密度の架橋構造が形成されにくく、初期硬化性が低下しやすい。さらに、架橋構造が不十分となっ

た結果、粘着層の再剥離性が低下し、粘着シートを指および被着体等から剥離した後に、指および被着体等に粘着層の成分が残るいわゆる「糊残り」（被着体汚染）が生じやすくなる。また、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合に、粘着力の増加が大きく、再剥離性が低下しやすくなる。

[0029] 分岐度 α が0.2～0.8の範囲内である水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）を用いることで、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）と硬化剤との反応時に、分子内反応と分子間架橋反応が適度に進行し、早期に高密度架橋構造が形成されるため、初期硬化性が良好で、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合においても、粘着力の増加が抑制され、良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤を提供することができる。

[0030]（第1実施形態）

本発明に係る第1実施形態の粘着剤において、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）を50質量%以上含み、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.2～0.6である。

第1実施形態の粘着剤では、分子間架橋反応の進行を維持したまま、分子内架橋反応が早期にかつ優位に進行するため、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性（粘着力増加の抑制効果）が良好であり、さらに、分子内架橋による密な構造と分子間架橋による疎な構造との両立が可能となるため、基材密着性、耐擦傷性、および曲面密着性が良好な粘着層を形成することができる。

[0031] 第1実施形態の粘着剤において、上記作用効果が効果的に得られることから、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が、0.3～0.6であることが好ましく、0.4～0.6であることがより好ましい。

[0032] 第1実施形態の粘着剤において、上記作用効果が効果的に得られることから、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、GPC-MALS法により

測定される分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物(HX)を50質量%以上100質量%未満含み、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物(HY)を0質量%超50質量%未満含むことが好ましい。

活性水素基含有化合物(H)が上記規定を満たすことで、生成されるウレタン結合が疎の部分と密な部分のコントラストがより強くなるため、海島構造の発現による上記作用効果が効果的に高まる。

[0033] 第1実施形態の粘着剤において、上記作用効果が効果的に得られることから、1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.3以下である活性水素基含有化合物(HX-S)を含むことが好ましく、分岐度 α が0.2以下である活性水素基含有化合物を含むことがより好ましい。

[0034] 第1実施形態の粘着剤は、分岐度 α が0.5以下である1種以上の活性水素基含有化合物(HX)を70質量%以上含むことがより好ましい。第1実施形態の粘着剤は、分岐度 α が0.5超である1種以上の活性水素基含有化合物(HY)を0質量%超30質量%未満含むことがより好ましく、10質量%超30質量%未満含むことが特に好ましい。

活性水素基含有化合物(H)が上記規定を満たすことで、より密なウレタン結合が形成し、海島構造の発現による上記作用効果が効果的に高まる。

[0035] (第2実施形態)

本発明に係る第2実施形態の粘着剤において、1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物(HY)を50質量%以上含み、水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.6超0.8以下である。

第2実施形態の粘着剤では、水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)に含まれる適度な分岐構造によって、早期に架橋構造が形成されるため、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性(粘着

力増加の抑制効果）が良好な粘着層を形成することができる。第2実施形態の粘着剤ではまた、比較的疎な架橋密度を有する構造が形成されるため、耐折性、裁断性、および耐熱性が良好な粘着層を形成することができる。

[0036] 第2実施形態の粘着剤において、均一かつ適度な架橋構造が形成され、上記作用効果が効果的に得られることから、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.7～0.8であることがより好ましい。

[0037] 第2実施形態の粘着剤において、均一かつ適度な架橋構造が形成され、上記作用効果が効果的に得られることから、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物（HY）を50質量%以上100質量%未満含み、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）を0質量%超50質量%未満含むことが好ましい。

[0038] 第2実施形態の粘着剤において、均一かつ適度な架橋構造が形成され、上記作用効果が効果的に得られることから、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.6超である活性水素基含有化合物（HY-L）を50質量%以上含むことが好ましい。

[0039] 第2実施形態の粘着剤において、活性水素基含有化合物（HY）の分岐度 α が0.8以上であることがより好ましい。

第2実施形態の粘着剤は、1種以上の活性水素基含有化合物（HY）を70質量%以上含むことがより好ましい。第2実施形態の粘着剤は、分岐度 α が0.5以下である1種以上の活性水素基含有化合物（HX）を0質量%超30質量%未満含むことがより好ましく、10質量%以上30質量%未満含むことが特に好ましい。

[0040] （水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH））

水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、1種以上の活性水素基含有化合物（H）と1種以上のポリイソシアネート（N）とを共重合反応させて得られる反応生成物である。共重合反応は必要に応じて、1種以上の触媒

存在下で行うことができる。共重合反応には必要に応じて、1種以上の溶剤を用いることができる。

本発明では、用いる複数の原料のそれぞれの分岐度 α 、用いる複数の原料の組合せ、用いる複数の原料の量比、反応条件、および反応手順等を調整して、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の分岐度 α が0.2～0.8の範囲内となるようにする。

[0041] 第1実施形態の粘着剤において、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは4万以上、より好ましくは6万以上、特に好ましくは8万以上である。Mwが上記下限以上であることによって、初期硬化性および再剥離性が良好となる。

[0042] 第2実施形態の粘着剤において、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは1万以上、より好ましくは2万以上、特に好ましくは3万以上である。Mwが上記下限以上であることによって、初期硬化性、再剥離性、および耐熱性が良好となる。

[0043] <活性水素基含有化合物（H）>

活性水素基含有化合物（H）は、1分子中に複数の活性水素基を有する化合物である。

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

中でも、ポリオールが好ましい。ポリアミンおよびポリチオールはポリイソシアネートとの反応性が高くポットライフが短いため、これらを用いる場合にはポリオールと併用することが好ましい。

[0044] 活性水素基含有化合物（H）として用いることができるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびひまし油系ポリオール等が挙げられる。中でも、適度な柔軟性を有し、粘着層の粘着力、耐折性、および曲面密着性が好適になることから、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびこれらの組合せが好ましい。さらに耐加水分解性が好適になることから、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、ポリエーテルポリオールを含むことが特に好ましい。

[0045] 活性水素基含有化合物（H）として用いることができるポリエステルポリオールとしては、公知のものをを用いることができる。ポリエステルポリオールとしては例えば、1種以上のポリオール成分と1種以上の酸成分とのエステル化反応によって得られる化合物（エステル化物）が挙げられる。

[0046] 原料のポリオール成分としては、エチレングリコール（EG）、プロピレングリコール（PG）、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,8-デカンジオール、オクタデカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0047] 原料の酸成分としては、コハク酸、メチルコハク酸、アジピン酸、ピメリック酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、ダイマー酸、2-メチル-1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2-エチル-1,4-シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、およびこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0048] 活性水素基含有化合物（H）として用いることができるポリエーテルポリオールとしては、公知のものをを用いることができる。ポリエーテルポリオールとしては、1分子中に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物を開始剤として用い、1種以上のオキシラン化合物を付加重合させて得られる化合物（付加重合物）が挙げられる。

[0049] 開始剤としては、水酸基含有化合物およびアミン類等が挙げられる。具体的には、エチレングリコール（EG）、プロピレングリコール（PG）、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、N-アミノエチルエタノールアミン、イソホロンジアミン、およびキシリレンジアミン等の2官能開始剤；グリセリン、トリメチロールプロパン、およびトリエタノールアミン等の3官能開始剤；ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、および芳香族ジアミン等の4官能開始剤等が挙げられる。

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

[0050] ポリエーテルポリオールとしては、活性水素基含有化合物のアルキレンオキシド付加物（ポリオキシアルキレンポリオールとも言う）が好ましい。中でも、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、末端にエチレンオキサイド（EO）を付加させたPPG（PPG-EO）、およびポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール等の2官能ポリエーテルポリオール；グリセリンのアルキレンオキシド付加物等の3官能ポリエーテルポリオール等が好ましい。

[0051] 活性水素基含有化合物（H）として用いることができるポリアミンとしては、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジ

アミン、1, 14-テトラデカンジアミン、1, 16-ヘキサデカンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、1, 5-ジアミノ-2-メチルペンタン、イソホロンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1-シクロヘキシルアミノ-3-アミノプロパン、3-アミノメチル-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキシルアミン、ノルボルナン骨格のジメチレンアミン、メタキシリレンジアミン (MXDA)、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、およびペンタエチレンヘキサミン等の脂肪族ポリアミン；3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA)、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 4-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 3-トリレンジアミン、2, 4-トリレンジアミン、2, 5-トリレンジアミン、2, 6-トリレンジアミン、3, 4-トリレンジアミン、およびジエチルトルエンジアミン等の芳香族ポリアミン；等が挙げられる。

[0052] 活性水素基含有化合物 (H) として用いることができるアミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリ (ヒドロキシメチル) アミノメタン、および2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等の水酸基を有するモノアミン；N-(2-ヒドロキシプロピル) エタノールアミン等の水酸基を有するジアミン；等が挙げられる。

[0053] 活性水素基含有化合物 (H) として用いることができるポリチオールとしては、メタンジチオール、1, 3-ブタンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3

ーベンゼンジチオール、1，4ーベンゼンジチオール、1，10ーデカンジチオール、1，2ーエタンジチオール、1，6ーヘキサンジチオール、1，9ーノナンジチオール、1，8ーオクタンジチオール、1，5ーペンタンジチオール、1，2ープロパンジチオール、1，3ープロパンジチオール、トルエンー3，4ージチオール、3，6ージクロロー1，2ーベンゼンジチオール、1，5ーナフタレンジチオール、1，2ーベンゼンジメタンチオール、1，3ーベンゼンジメタンチオール、1，4ーベンゼンジメタンチオール、4，4'ーチオビスベンゼンチオール、2，5ージメルカプトー1，3，4ーチアジアゾール、1，8ージメルカプトー3，6ージオキサオクタン、1，5ージメルカプトー3ーチアペンタン、2ージー n ーブチルアミノー4，6ージメルカプトー s ートリアジン、およびチオール基末端ポリマー（ポリサルファイドポリマー等）等が挙げられる。

[0054] 1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、2官能の活性水素基含有化合物および／または3官能以上の活性水素基含有化合物を含むことができる。一般的に、2官能の活性水素基含有化合物は2次元架橋性を有し、粘着層に適度な柔軟性を付与することができる。3官能以上の活性水素基含有化合物は3次元架橋性を有し、粘着層に適度な硬さを付与することができる。各活性水素基含有化合物（H）の官能基数（活性水素基の数）の選択により、ウレタン系粘着剤の粘着力、凝集力、および再剥離性等の特性を調整することができる。用途等に応じて、粘着力、凝集力、および再剥離性等の特性が好ましい範囲となるように、個々の材料の官能基数を選択することができる。

粘着力と再剥離性とを両立させやすいことから、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、2官能の活性水素基含有化合物と3官能以上の活性水素基含有化合物とを含むことが好ましい。

[0055] 活性水素基含有化合物（H）は好ましくは、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）、および、GPC-MALS法により測定される分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物（HY）を含む。

活性水素基含有化合物（H）の分岐度 α は、用いる複数の原料の構造、用いる複数の原料の量比、用いる複数の原料の組合せ、反応条件、および反応手順等により、調整することができる。

なお、原料組成が同一であっても、活性水素基含有化合物（H）の分子量が変化すれば、その分岐度 α は変化する。活性水素基含有化合物（H）は、分子量が同一であっても、分岐構造が変われば、分岐度 α は変化する。活性水素基含有化合物（H）は、分岐構造が変われば、組成によっては官能基数が変化することがある。

[0056] 活性水素基含有化合物（H）の官能基数は特に制限されない。分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）の官能基数は、高分岐構造を得やすい点から、好ましくは3官能以上である。分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物（HY）の官能基数は、低分岐構造を得やすい点から、好ましくは2官能以下である。

[0057] 活性水素基含有化合物（H）の数平均分子量（M_n）は特に制限されない。粘着層の粘着力および濡れ性が好適となることから、活性水素基含有化合物（H）のM_nは、好ましくは50～20000、より好ましくは100～15000、特に好ましくは400～10000である。

活性水素基含有化合物（H）のM_nは、分岐度 α に影響を及ぼす。ただし、上記したように、分岐度 α はM_n以外の要因にも影響を受ける。

[0058] 活性水素基含有化合物（H）は、1級水酸基を有する活性水素基含有化合物を含むことが好ましい。この場合、粘着剤の初期硬化性を向上させることができる。

[0059] <ポリイソシアネート（N）>

ポリイソシアネート（N）としては公知のものを使用でき、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、および脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0060] 芳香族ポリイソシアネートとしては、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシ

アネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、および4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、および1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0061] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、および2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0062] 脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチルー2, 4-シクロヘキサジイソシアネート、メチルー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)、および1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。

[0063] その他、ポリイソシアネートとしては、上記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット体、アロファネート体、および3量体(この3量体はイソシアヌレート環を含む。)等が挙げられる。

[0064] 水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)の好ましい原料配合比は、以下の通りである。

複数種の活性水素基含有化合物（H）の有する活性水素基（H）の総モル数に対するポリイソシアネート（N）の有するイソシアネート基（NCO）のモル数の比（NCO／H比）が0.20～0.95、好ましくは0.40～0.85となるように、原料配合比を決定することが好ましい。NCO／H比が1に近くなる程、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の合成時にゲル化しやすくなる傾向がある。NCO／H比が0.95以下であれば、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）合成時のゲル化を効果的に抑制することができる。

[0065] <触媒>

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

3級アミン系化合物としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、および1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）-ウンデセン-7（DBU）等が挙げられる。

有機金属系化合物としては、錫系化合物および非錫系化合物等が挙げられる。

錫系化合物としては、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジブROMAイド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキシド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキシド、トリブチル錫エトキシド、ジオクチル錫オキシド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、および2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。

非錫系化合物としては、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、およびブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系；オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、およびナフテン酸鉛等の鉛系；2-エチルヘキサン酸鉄および鉄アセチルアセトネート等の鉄系；安

息香酸コバルトおよび2-エチルヘキサン酸コバルト等のコバルト系；ナフテン酸亜鉛および2-エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系；ナフテン酸ジルコニウム等のジルコニウム系が挙げられる。

触媒の種類および添加量は、反応が良好に進む範囲で適宜設計することができる。

[0066] 反応性の異なる複数種の活性水素基含有化合物（H）を併用する場合、これらの反応性の相違により、単一触媒の系では重合安定性の不良または反応溶液の白濁が生じやすくなる恐れがある。この場合、2種以上の触媒を用いることにより、反応（例えば反応速度等）を制御しやすく、上記問題を解決することができる。反応性の異なる複数種の活性水素基含有化合物（H）を併用する系では、2種以上の触媒を用いることが好ましい。2種以上の触媒の組合せは特に制限されず、3級アミン／有機金属系、錫系／非錫系、および錫系／錫系等が挙げられる。好ましくは錫系／錫系、より好ましくはジオクチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫である。

2-エチルヘキサン酸錫とジオクチル錫ジラウレートとの質量比（2-エチルヘキサン酸錫／ジオクチル錫ジラウレート）は特に制限されず、好ましくは0超1未満、より好ましくは0.2～0.8である。当該質量比が1未満であれば、触媒活性のバランスが良く、反応溶液のゲル化および白濁を効果的に抑制し、重合安定性がより向上する。

[0067] 1種以上の触媒の使用量は特に制限されず、1種以上の活性水素基含有化合物（H）と1種以上のポリイソシアネート（N）との合計量に対して、好ましくは0.01～1.0質量%である。

[0068] <溶剤>

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

[0069] ＜水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の重合方法＞

水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の重合方法としては特に制限されず、塊状重合法および溶液重合法等の公知重合方法を適用することができる。

水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の重合手順としては、

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

手順２）１種以上の活性水素基含有化合物（H）、必要に応じて１種以上の触媒、および必要に応じて１種以上の溶剤をフラスコに仕込み、これに１種以上のポリイソシアネート（N）を滴下添加する手順等が挙げられる。

手順１）の重合法では、反応が部分的に急激に進行して主成分として低分岐度のポリマーが生成したり、ゲル物が生成してしまう可能性がある。これに対し、手順２）の重合法では、反応をマイルドに制御でき、好ましい分岐度のポリマーを生成しやすい。よって、手順２）の重合法がより好ましい。

[0070] 活性水素基含有化合物（H）および／またはポリイソシアネート（N）を複数種用いる場合には、複数段階で反応を行ってもよい。

例えば、図３に示した反応例では、比較的高分岐のポリオール（PO１）と、比較的低分岐のポリオール（PO２）と、比較的低分岐のポリイソシアネート（PI１）とを一括して反応させる場合、比較的高分岐のプレポリマー（PP１）と比較的低分岐のプレポリマー（PP２）との中間の分岐状態のプレポリマーが生成する可能性が高い。比較的高分岐のポリオール（PO１）と比較的低分岐のポリイソシアネート（PI１）とを先に反応させてから、比較的低分岐のポリオール（PO２）を反応させることで、比較的高分岐のプレポリマーが得られやすくなる。

[0071] 触媒を使用する場合の反応温度は、好ましくは１００℃未満、より好ましくは５０～９５℃、特に好ましくは６０～８５℃である。反応温度が１００℃以上では、反応速度および重合安定性等の制御が困難となり、所望の分子

量を有する水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の生成が困難となる恐れがある。触媒を使用しない場合の反応温度は、好ましくは100℃以上、より好ましくは110℃以上である。

[0072] （多官能イソシアネート化合物（I））

多官能イソシアネート化合物（I）としては公知のものを使用でき、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の原料であるポリイソシアネート（N）として例示した化合物（具体的には、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、および、これらのトリメチロールプロパンアダクト体／ビウレット体／アロファネート体／3量体）を用いることができる。

[0073] 多官能イソシアネート化合物（I）の配合量は、特に制限されない。水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）の有する活性水素基（H）の総モル数に対するポリイソシアネート（I）の有するイソシアネート基（NCO）のモル数の比（NCO／H比）が0.20～4.00、好ましくは0.40～3.00となるように、原料配合比を決定することが好ましい。

[0074] （可塑剤（P））

粘着層の粘着力の低下および濡れ性向上の観点から、本発明の粘着剤はさらに必要に応じて、1種以上の可塑剤（P）を含むことができる。可塑剤（P）としては特に制限されず、他の成分との相溶性等の観点から、有機酸エステルが好ましい。

[0075] 可塑剤（P）の含有量は、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは10質量部以上である。可塑剤（P）の含有量は、上限は特に制限されず、好ましくは300質量部以下、より好ましくは150質量部以下である。可塑剤（P）の含有量が上記範囲内であることによって、再剥離性が良好となる。

[0076] 一塩基酸または多塩基酸とアルコールとのエステルとしては、例えば、ラウリン酸イソステアリル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸イソセチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソステアリル、ステ

アリン酸イソセチル、オレイン酸オクチルドデシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジベンジル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジイソステアリル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソセチル、アセチルクエン酸トリブチル、トリメリット酸トリブチル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリヘキシル、トリメリット酸トリオレイル、およびトリメリット酸トリイソセチル等が挙げられる。

[0077] その他の酸とアルコールとのエステルとしては、例えば、ミリストレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、イソパルミチン酸、およびイソステアリン酸等の不飽和脂肪酸または分岐酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、およびソルビタン等のアルコールとのエステルが挙げられる。

[0078] 一塩基酸または多塩基酸とポリアルキレングリコールとのエステルとしては、例えば、ジヘキシル酸ポリエチレングリコール、ジ-2-エチルヘキシル酸ポリエチレングリコール、ジラウリル酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、およびアジピン酸ジポリエチレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。

[0079] 濡れ性向上等の観点から、有機酸エステルの分子量（式量またはMn）は、好ましくは250～1,000、より好ましくは400～900、特に好ましくは500～850である。分子量が250以上であれば粘着層の耐熱性が良好となり、分子量が1,000以下であれば粘着剤の濡れ性が良好となる。

[0080] （溶剤）

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

[0081] (変質防止剤)

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

[0082] <耐加水分解剤>

(湿)熱環境下等において粘着層に加水分解反応が生じてカルボキシ基が生成した場合、このカルボキシ基を封鎖するために、耐加水分解剤を用いることができる。耐加水分解剤としては、カルボジイミド系、オキサゾリン系、およびエポキシ系等が挙げられる。中でも、加水分解抑制効果の観点から、カルボジイミド系が好ましい。

[0083] カルボジイミド系耐加水分解剤は、1分子中に1つ以上のカルボジイミド基を有する化合物である。

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

ポリカルボジイミド化合物は、カルボジイミド化触媒の存在下でジイソシアネートを脱炭酸縮合反応させて生成することができる。ここで、ジイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、およびテトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。カルボジイミド化触媒としては、1-フェニル-2

ーホスホレンー1ーオキシド、3ーメチルー2ーホスホレンー1ーオキシド、1ーエチルー3ーメチルー2ーホスホレンー1ーオキシド、1ーエチルー2ーホスホレンー1ーオキシド、およびこれらの3ーホスホレン異性体等のホスホレンオキシド等が挙げられる。

[0084] オキサゾリン系耐加水分解剤としては、例えば、2, 2'ーoーフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーmーフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーpーフェニレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーpーフェニレンビス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、2, 2'ーmーフェニレンビス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、2, 2'ーpーフェニレンビス(4, 4'ージメチルー2ーオキサゾリン)、2, 2'ーmーフェニレンビス(4, 4'ージメチルー2ーオキサゾリン)、2, 2'ーエチレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーテトラメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーヘキサメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーオクタメチレンビス(2ーオキサゾリン)、2, 2'ーエチレンビス(4ーメチルー2ーオキサゾリン)、および2, 2'ージフェニレンビス(2ーオキサゾリン)等が挙げられる。

[0085] エポキシ系耐加水分解剤としては、例えば、1, 6ーヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、およびポリアルキレングリコール等の脂肪族ジオールのジグリシジルエーテル；ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、およびトリメチロールプロパン等の脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテル；テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、およびセバシン酸等の脂肪族または芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステルまたはポリグリシジルエステル；レゾルシノール、ビスー(pーヒドロキシフェニル)メタン、2, 2ービスー(pーヒドロキシフェニル)プロパン、トリスー(pーヒドロキシフェニル)メタン、および1, 1, 2, 2ーテトラキス(pーヒドロキシフェニル)エタン等の多価フェ

ノールのジグリシジルエーテルまたはポリグリシジルエーテル；N，N－ジグリシジルアニリン、N，N－ジグリシジルトルイジン、およびN，N，N'，N'－テトラグリシジルービス－（p－アミノフェニル）メタン等のアミンのN－グリシジル誘導体；アミノフェノールのトリグリシジル誘導体；トリグリシジルトリス（2－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、およびトリグリシジルイソシアヌレート；オルソクレゾール型エポキシ樹脂およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0086] 耐加水分解剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.2～4.5質量部、特に好ましくは0.5～3質量部である。

[0087] <酸化防止剤>

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

[0088] フェノール系化合物としては、例えば、2，6－ジ－t－ブチル－p－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2，6－ジ－t－ブチル－4－エチルフェノール、ステアリン－ β －（3，5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2，2'－メチレンビス（4－メチル－6－t－ブチルフェノール）、2，2'－メチレンビス（4－エチル－6－t－ブチルフェノール）、4，4'－チオビス（3－メチル－6－t－ブチルフェノール）、4，4'－ブチリデンビス（3－メチル－6－t－ブチルフェノール）、3，9－ビス〔1，1－ジメチル－2－〔 β －（3－t－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン、ベンゼンプロパン酸，3，5－ビス（1，1－ジメチルエチル）－4－ヒドロキシ－，C7－C9側鎖アルキルエステル、1，1，3－トリス（2－メチル－4－ヒドロキシ－5－t－ブチルフェニル）ブタン、1，3，5－トリメチル

ー2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-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-tert-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'-tert-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-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、およびトコフェロール等が挙げられる。

[0089] 硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、およびジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0090] リン系化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、および2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト等が挙げられる。

[0091] 酸化防止剤を用いることで、水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)の熱劣化を防ぐことができる。

酸化防止剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部、特に好ましくは0.2～2質量部である。

[0092] 酸化防止剤としては、安定性と酸化防止効果の観点から、ラジカル捕捉剤であるフェノール系化合物を1種以上用いること好ましく、ラジカル捕捉剤である1種以上フェノール系化合物と過酸化剤分解剤である1種以上リン系化合物とを併用することがより好ましい。また、酸化防止剤として、ラジカル捕捉剤であるフェノール系化合物と過酸化剤分解剤であるリン系化合物とを併用し、これら酸化防止剤と前述の耐加水分解剤とを併用することが特に好ましい。

[0093] <紫外線吸収剤>

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

紫外線吸収剤の添加量は、活性エネルギー線照射によるラジカル重合性単量体（MX）の重合の開始および進行が阻害されず、かつ、蛍光灯の光および太陽光等の環境光により容易にラジカル重合性単量体（MX）の反応が開始されない範囲内で、適宜設計することができる。ラジカル重合性単量体（MX）が紫外線硬化性である場合、紫外線吸収剤の添加量は、紫外線吸収剤の種類、および、粘着層に照射される紫外線の波長域と積算光量に応じて設計される。紫外線吸収剤の添加量は、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは0.01～3質量部、より好ましくは0.1～2.5質量部、特に好ましくは0.2～2質量部である。

[0094] <光安定剤>

光安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物およびヒンダードピペリジン系化合物等が挙げられる。光安定剤の添加量は特に制限されず、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは0.01～2質量部、より好ましくは0.1～1.5質量部、特に好ましくは0

、 2 ～ 1 質量部である。

[0095] (帯電防止剤 (AS))

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

[0096] 無機塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、過塩素酸リチウム、塩化アンモニウム、塩素酸カリウム、塩化アルミニウム、塩化銅、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、およびチオシアン酸ナトリウム等が挙げられる。

[0097] イミダゾリウムイオンを含むイオン液体としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1,3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、および1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド等が挙げられる。

[0098] ピリジニウムイオンを含むイオン液体としては、例えば、1-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ブチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ヘキシルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-オクチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ヘキシル-4-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-ヘキシル-4-メチルピリジニウムヘキサフルオロリン酸塩、1-オクチル-4-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、1-オクチル-4-メチルピリジニウムビス(フルオロスルホニル)イミド、1-メチルピリジニウムビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、および1-メチルピリジニウムビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド

等が挙げられる。

- [0099] アンモニウムイオンを含むイオン液体としては、例えば、1-ブチル-3-メチルピリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホンil)イミド、トリメチルヘプチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホンil)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホンil)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-ペンチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホンil)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-ヘプチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホンil)イミド、およびトリ-n-ブチルメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンilイミド等が挙げられる。
- [0100] その他、ピロリジニウム塩、ホスホニウム塩、およびスルホニウム塩等の市販のイオン液体を適宜使用できる。
- [0101] イオン固体は、イオン液体同様、カチオンとアニオンの塩であるが、常圧下25℃において固体の性状を示す物質である。カチオンとしては例えば、アルカリ金属イオン、ホスホニウムイオン、ピリジニウムイオン、およびアンモニウムイオン等が好ましい。
- [0102] アルカリ金属イオンを含むイオン固体としては例えば、リチウムビスフルオロスルホンilイミド、リチウムビストリフルオロメチルスルホンilイミド、リチウムビスペンタフルオロエチルスルホンilイミド、リチウムビスヘプタフルオロプロピルスルホンilイミド、リチウムビスノナンフルオロブチルスルホンilイミド、ナトリウムビスフルオロスルホンilイミド、ナトリウムビストリフルオロメチルスルホンilイミド、ナトリウムビスペンタフルオロエチルスルホンilイミド、ナトリウムビスヘプタフルオロプロピルスルホンilイミド、ナトリウムビスノナンフルオロブチルスルホンilイミド、カリウムビスフルオロスルホンilイミド、カリウムビストリフルオロメチルスルホンilイミド、カリウムビスペンタフルオロエチルスルホンilイミド、カリウムビスヘプタフルオロプロピルスルホンilイミド、およびカリウムビスノナンフルオロブチルスルホンilイミド等が挙げられる。

[0103] ホスホニウムイオンを含むイオン固体としては例えば、テトラブチルホスホニウムビスフルオロスルホニルイミド、テトラブチルホスホニウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、テトラブチルホスホニウムビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、テトラブチルホスホニウムビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、テトラブチルホスホニウムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムビスフルオロスルホニルイミド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド、テトラオクチルホスホニウムビスフルオロスルホニルイミド、テトラオクチルホスホニウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、テトラオクチルホスホニウムビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、テトラオクチルホスホニウムビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、およびテトラオクチルホスホニウムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド等が挙げられる。

[0104] ピリジニウムイオンを含むイオン固体としては例えば、1-ヘキサデシル-4-メチルピリジニウムビスフルオロスルホニルイミド、1-ヘキサデシル-4-メチルピリジニウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド、1-ヘキサデシル-4-メチルピリジニウムビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、1-ヘキサデシル-4-メチルピリジニウムビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、および1-ヘキサデシル-4-メチルピリジニウムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド等が挙げられる。

[0105] アンモニウムイオンを含むイオン固体としては例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、トリブチルメチルビストリフルオロメチルスルホニルイミド、トリブチルメチルビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、トリブチルメチルビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、トリブチルメチルムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド、オクチルトリ

ブチルビストリフルオロメチルスルホニルイミド、オクチルトリブチルビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、オクチルトリブチルビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、オクチルトリブチルムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド、テトラブチルビスフルオロスルホニルイミド、テトラブチルビストリフルオロメチルスルホニルイミド、テトラブチルビスペンタフルオロエチルスルホニルイミド、テトラブチルビスヘプタフルオロプロピルスルホニルイミド、およびテトラブチルムビスノナンフルオロブチルスルホニルイミド等が挙げられる。

[0106] その他、カチオンがピロリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、およびスルホニウムイオン等である公知のイオン固体を適宜使用できる。

[0107] 界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤およびアニオン性界面活性剤が挙げられ、いずれのタイプも低分子界面活性剤と高分子界面活性剤とに分類される。

[0108] 非イオン性の低分子界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン脂肪酸エステル、および脂肪酸ジエタノールアミド等が挙げられる。

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

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

[0109] 非イオン性の高分子界面活性剤としては、ポリエーテルエステルアミド型、エチレンオキシドーエピクロルヒドリン型、およびポリエーテルエステル型等が挙げられる。

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

両性の高分子界面活性剤としては、高級アルキルアミノプロピオン酸塩等

のアミノ酸型両性界面活性剤、高級アルキルジメチルベタイン、および高級アルキルジヒドロキシエチルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。

[0110] 帯電防止剤（AS）の添加量は、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.03～5質量部である。

[0111] （レベリング剤）

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

[0112] レベリング剤の添加量は特に制限されず、粘着シート再剥離後の被着体汚染抑制と粘着層のレベリング性向上の観点から、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）100質量部に対して、好ましくは0.001～2質量部、より好ましくは0.01～1.5質量部、特に好ましくは0.1～1質量部である。

[0113] （他の任意成分）

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

本発明の粘着剤が触媒を含む場合、粘着剤のポットライフを向上させる目的で、アセチルアセトン等の公知の触媒作用抑制剤を添加することが好ましい。

[0114] （配合比）

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

１種以上の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）１００質量部に対する１種以上の多官能イソシアネート化合物（I）の量は、好ましくは１～３０質量部、より好ましくは５～２５質量部、特に好ましくは８～２０質量部である。１種以上の多官能イソシアネート化合物（I）の量は、１質量部以上であれば粘着層の凝集力が良好となり、３０質量部以下であればポットライフが良好となる。

[0115] （粘着剤の製造方法）

本発明の粘着剤の製造方法は、特に制限されない。

上記方法にて合成された１種以上の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）（溶剤を含む溶液の形態でもよい）に対して、１種以上の多官能イソシアネート化合物（I）、および必要に応じて１種以上の他の任意成分を添加し混合することで、本発明の粘着剤を製造することができる。

[0116] [粘着シート]

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

[0117] 図１に、本発明に係る第１実施形態の粘着シートの模式断面図を示す。図１中、符号１０は粘着シート、符号１１は基材シート、符号１２は粘着層、符号１３は剥離シートである。粘着シート１０は、基材シートの片面に粘着層が形成された片面粘着シートである。

図２に、本発明に係る第２実施形態の粘着シートの模式断面図を示す。図

2 中、符号 2 0 は粘着シート、符号 2 1 は基材シート、符号 2 2 A、2 2 B は粘着層、符号 2 3 A、2 3 B は剥離シートである。粘着シート 2 0 は、基材シートの両面に粘着層が形成された両面粘着シートである。

[0118] 基材シートとしては特に制限されず、樹脂シート、紙、および金属箔等が挙げられる。基材シートは、これら基材シートの少なくとも一方の面に任意の 1 つ以上の層が積層された積層シートであってもよい。基材シートの粘着層を形成する側の面には、必要に応じて、コロナ放電処理およびアンカーコート剤塗布等の易接着処理が施されていてもよい。

[0119] 樹脂シートの構成樹脂としては特に制限されず、ポリエチレンテレフタレート（PET）等エステル系樹脂；ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）等のオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂；ナイロン 6 6 等のアミド系樹脂；ウレタン系樹脂（発泡体を含む）；これらの組合せ等が挙げられる。

ポリウレタンシートを除く樹脂シートの厚みは特に制限されず、好ましくは 1 5 ～ 3 0 0 μm である。ポリウレタンシート（発泡体を含む）の厚みは特に制限されず、好ましくは 2 0 ～ 5 0, 0 0 0 μm である。

[0120] 紙としては特に制限されず、普通紙、コート紙、およびアート紙等が挙げられる。

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

[0121] 剥離シートとしては特に制限されず、樹脂シートまたは紙等の基材シートの表面に剥離剤塗布等の公知の剥離処理が施された公知の剥離シートを用いることができる。

[0122] [粘着シートの製造方法]

粘着シートは、公知方法にて製造することができる。

はじめに、基材シートの表面に本発明の粘着剤を塗工して、本発明の粘着剤からなる塗工層を形成する。塗布方法は公知方法を適用でき、ロールコーター法、コンマコーター法、ダイコーター法、リバースコーター法、シルク

スクリーン法、およびグラビアコーター法等が挙げられる。

次に、塗工層を乾燥および硬化して、本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層を形成する。加熱乾燥温度は特に制限されず、60～150℃程度が好ましい。粘着層の厚み（乾燥後の厚み）は用途によって異なるが、好ましくは0.1～200μmである。

次に必要に応じて、公知方法により粘着層の露出面に剥離シートを貼着する。

以上のようにして、片面粘着シートを製造することができる。

上記操作を両面に行うことで、両面粘着シートを製造することができる。

[0123] 上記方法とは逆に、剥離シートの表面に本発明の粘着剤を塗工して、本発明の粘着剤からなる塗工層を形成し、次いで塗工層を乾燥および硬化して、本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層を形成し、粘着層の露出面に基材シートを積層してもよい。

[0124] 粘着シートの製造方法は好ましくは、基材シート上に粘着剤を塗工する塗工工程と、形成された塗工層を加熱乾燥処理して粘着剤の硬化物を含む粘着層を形成する加熱工程と、得られた粘着シートを巻芯に巻取って粘着シートロールの形態とする巻取工程と、粘着シートロールを養生する養生工程とを含む。

[0125] 以上説明したように、本発明によれば、初期硬化性が良好で、熱環境、特に湿熱環境に曝された場合においても、粘着力の増加が抑制され、良好な再剥離性を有する粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

本発明に係る第1実施形態によれば、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性（粘着力増加の抑制効果）が良好であり、さらに、基材密着性、耐擦傷性、および曲面密着性が良好な粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

本発明に係る第2実施形態によれば、初期硬化性、並びに、熱環境、特に

湿熱環境に曝されたときの再剥離性（粘着力増加の抑制効果）が良好であり、さらに、耐折性、裁断性、および耐熱性が良好な粘着層を形成することが可能な粘着剤、およびこれを用いた粘着シートを提供することができる。

[0126] [用途]

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

なお、本明細書において、特に明記しない限り、「シート」は「フィルム」および「テープ」を含むものとする。

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

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

実施例

[0127] 以下、合成例、本発明に係る実施例、および比較例について説明する。なお、以下の記載において、特に明記しない限り、「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味し、「RH」は相対湿度を意味するものとする。特に明記しない限り、表中の配合量の単位は「質量部」である。特に明記しない限り、溶剤以外の成分の配合量は、不揮発分換算値である。

[0128] [材料または水酸基末端ウレタンプレポリマーの評価項目と評価方法]

材料または水酸基末端ウレタンプレポリマーの評価項目と評価方法は、以下の通りである。

(M_w 、 M_n)

重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により測定した。測定条件は以下の通りである。なお、 M_w および M_n はいずれも、ポリスチレン換算値である。

装置：SHIMADZU Prominence (株式会社島津製作所製)

、

カラム：SHODEX L

F-804 (昭和電工株式会社製) を 3 本直列に接続、

検出器：示差屈折率検出器、

溶媒：テトラヒドロフラン (THF)、

流速：1 mL/分、

溶媒温度：40℃、

試料濃度：0.2%、

試料注入量：200 μ L。

[0129] (分岐度 α)

分岐度 α は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) に多角度光散乱検出器 (MALS) と粘度検出器 (VISO) とを組み合わせた装置 (GPC-MALS-VISO) を用いて測定した。

[0130] (水酸基末端ウレタンプレポリマー溶液の粘度)

水酸基末端ウレタンプレポリマー溶液の 25℃での粘度の測定は、調製後、直ちに蓋付きガラス瓶内に入れて 25℃の恒温水槽に浸漬させた後、1 時間後に粘度測定を実施した。粘度は、B 型粘度計 (東機産業社製「TVB10 形粘度計」) を用いて測定した。

[0131] (不揮発分)

水酸基末端ウレタンプレポリマーの溶液の不揮発分は、約 1 g のサンプルを 120℃で 20 分間加熱乾燥した後、乾燥前に対する乾燥後の質量変化から求めた。

[0132] [ポリオール合成例]

(合成例 Z-1)

攪拌装置および温度制御装置を備えたオートクレーブに、第1成分としてのブチルエチルプロパンジオール (BED) 100.0部と、水酸化カリウム 4.0部とを仕込んだ後、100℃に加熱した、攪拌下で第2成分としてのプロピレンオキシド (PO) 150.0部を連続的に投入した。

得られた反応生成物に対して、水 40.0部とアルカリ吸着剤「キョーワード 600」(協和化学工業社製) 40.0部とを添加し、90℃条件下で1時間攪拌混合した。その後、添加したアルカリ吸着剤を、ろ紙を敷いたろ過器を用いて除去した。ろ紙を通った反応生成物に対して、130℃、圧力 2.7 kPa の条件にて脱水処理を行った。

以上のようにして、数平均分子量 (M_n) が 400、平均官能基級数が2級、分岐度 α が 0.45 のポリエーテルポリオール (HX-1) を得た。原料組成、および、得られたポリオールの種類と特性を表 1-1、表 1-2 に示す。

[0133] (合成例 Z-3、Z-11)

第1成分と第2成分の種類と量を変更した以外は合成例 Z-1 と同様にして、ポリオールを得た。原料組成、および、得られたポリオールの種類と特性を表 1-1、表 1-2 に示す。

[0134] (合成例 Z-2)

攪拌装置及び温度制御装置を備えたオートクレーブに、第1成分としてのテレフタル酸 (TPA) 100部と、第2成分としてのトリメチロールプロパン (TMP) 27部と、第3成分としての1,9-ノナンジオール (ND) 74部とを仕込んだ。常圧の窒素雰囲気下で200℃に加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点でテロライソプロピルチタネート 0.01部を添加し、真空ポンプで減圧しながら反応を続け、数平均分子量 (M_n) が 1500、平均官能基級数が3級、分岐度 α が 0.35 のポリエステルポリオール (HX-2) を得た。

[0135] (合成例 Z-7、Z-10、Z-16)

第1成分と第2成分と第3成分の種類と量を変更した以外は合成例 Z-2 と同様にして、ポリオールを得た。原料組成、および、得られたポリオールの種類と特性を表 1-1、表 1-2 に示す。

[0136] (合成例 Z-4)

攪拌装置および温度制御装置を備えたオートクレーブに、第1成分としてのグリセリン 100.0 部と、水酸化カリウム 4.0 部とを仕込んだ後、100℃に加熱し、攪拌下で第2成分としての 1,2-ブチレンオキシド (1,2-BO) 334 部を連続的に投入した。

得られた反応生成物に対して、水 40.0 部とアルカリ吸着剤「キョーワード 600」(協和化学工業社製) 40.0 部とを添加し、90℃条件下で 1 時間攪拌混合した。その後、添加したアルカリ吸着剤を、ろ紙を敷いたろ過器を用いて除去した。ろ紙を通った反応生成物に対して、130℃、圧力 2.7 kPa の条件にて脱水処理を行った。

攪拌装置および温度制御装置を備えたオートクレーブに、上記反応生成物を仕込み、さらに、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛触媒 0.10 部を仕込んだ後、反応器内の温度を 130℃まで上昇させ、攪拌下、第3成分としての 1,2-ブチレンオキシド (1,2-BO) 282 部 (全使用量の 10 質量%) を添加した。

2 時間反応させ、触媒が活性化した後に、100℃条件下にて第3成分としての 1,2-ブチレンオキサイド (1,2-BO) 2538 部 (全使用量の 90 質量%) を連続的に添加し、95℃で圧力が一定になるまで混合攪拌した。得られた混合物を、100℃で 0.5 時間、真空ストリップし、反応器内から未反応の第3成分を除去した。

以上のようにして、数平均分子量 (M_n) が 3000、平均官能基級数が 2 級、分岐度 α が 0.05 のポリエーテルポリオール (HX-S-2) を得た。原料組成と得られたポリオールの特性を表 1-1、表 1-2 に示す。

[0137] (合成例 Z-5、Z-6、Z-9、Z-12~Z-15)

第1成分と第2成分と第3成分の種類と量を変更した以外は合成例Z-4と同様にして、ポリオールを得た。原料組成、および、得られたポリオールの種類と特性を表1-1、表1-2に示す。

[0138] (合成例Z-8)

攪拌機、温度計、窒素導入管、およびコンデンサーを備えた丸底フラスコに、ポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製：商品名CD220、分子量2011、水酸基価55.8）1854g、トリメチロールプロパン21g、ペンタエリスリトール126g、および、触媒としてテトラブチルチタネート0.08gを仕込んだ。常圧下、攪拌しながら、加温した。反応温度は徐々に上昇させ、220℃に到達した後、8時間この温度を保持し、反応を行った。

反応の途中で随時サンプリングを行い、ガスクロマトグラフィ分析により、残存するジオール成分（ここでは1,6-ヘキサジオール）およびトリオール成分（ここではトリメチロールプロパン）の定量を行い、エステル交換反応が平衡状態になったことを確認して、反応を終了した。

以上のようにして、数平均分子量（ M_n ）が1000、平均官能基級数が3級、分岐度 α が0.05のポリカーボネートポリオール（HX-S-6）を得た。原料組成、および、得られたポリオールの種類と特性を表1-1、表1-2に示す。

[0139] 表1-1、表1-2中の各略号は、以下の化合物を示す。

BEPD：ブチルエチルプロパンジオール、

TPA：テレフタル酸、

AA：アジピン酸、

PG：プロピレングリコール、

IPA：イソフタル酸、

PO：プロピレンオキシド、

TMP：トリメチロールプロパン、

1,2-BO：1,2-ブチレンオキシド、

EO : エチレンオキシド、

THF : テトラヒドロフラン、

PD-9 : 2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、

ND : 1, 9-ノナンジオール、

MPD : 2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、

CD220 : ポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製：商品名CD220、分子量2011、水酸基価55.8）、

PET : ペンタエリスリトール。

[0140] [材料]

使用した材料は、以下の通りである。

用いた活性水素基含有化合物（HX）、（HY）の種類、官能基数、 M_n 、平均官能基級数、および分岐度 α を、表1-2に示す。用いたポリイソシアネート（N）の種類、官能基数、および M_n を、表1-2に示す。

[0141] <活性水素基含有化合物（HX）>

（HX-1）：ポリエーテルポリオール。

（HX-2）：ポリエステルポリオール。

（HX-S-1）：ポリカプロラクトンポリオール。

（HX-S-2）：ポリエーテルポリオール。

（HX-S-3）：ポリエーテルポリオール。

（HX-S-4）：ポリエーテルポリオール。

（HX-S-5）：ポリエステルポリオール。

（HX-S-6）：ポリカーボネートポリオール。

（HX-S-7）：ポリエーテルポリオール、第一工業製薬社製「DKポリオールG480」。

（HX-S-8）：ポリエーテルポリオール、ADEKA社製「アデカポリエーテルAM-302」。

[0142] <活性水素基含有化合物（HY）>

（HY-1）：ポリエーテルポリオール。

(HY-2) : ポリエステルポリオール。

(HY-L-1) : ポリエーテルポリオール。

(HY-L-2) : ポリエーテルポリオール。

(HY-L-3) : ポリエーテルポリオール。

(HY-L-4) : ポリエーテルポリオール。

(HY-L-5) : ポリエーテルポリオール。

(HY-L-6) : ポリエステルポリオール。

(HY-L-7) : ポリエーテルポリオール、第一工業製薬社製「ポリハードナーD-100A」。

(HY-L-8) : ポリエステルポリオール、クラレ社製「クラレポリオールP-1010」。

(HY-L-9) : ポリエーテルポリオール、第一工業製薬社製「ポリハードナーD-40」。

[0143] <ポリイソシアネート (N)>

(N-1) : HDI、ヘキサメチレンジイソシアネート、住化コベストロウレタン社製、デスモジュールH。

(N-2) : IPDI、イソホロンジイソシアネート、住化コベストロウレタン社製、デスモジュールI。

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

(N-4) : HDIヌレート、スミジュール N-3300、住化バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) /イソシアヌレート。

[0144]

[表1-1]

合成例	第1成分		第2成分		第3成分	
	種類	仕込量	種類	仕込量	種類	仕込量
Z-1	HX-1		PO	150		
Z-2	HX-2		TMP	27	ND	74
Z-3	HX-S-1		ε-カプロラク톤	660		
Z-4	HX-S-2		1,2-BO	334	1,2-BO	2820
Z-5	HX-S-3		PO	39	EO	155
Z-6	HX-S-4		EO	198	EO	450
Z-7	HX-S-5		TMP	31	MPD	50
Z-8	HX-S-6		TMP	21	PET	126
Z-9	HY-1		PO	150	PO	370
Z-10	HY-2		1,2,6-ヘキサトリオール	82		
Z-11	HY-L-1		EO	426		
Z-12	HY-L-2		1,2-BO	426	1,2-BO	2100
Z-13	HY-L-3		PO	85	EO	341
Z-14	HY-L-4		PO	198	PO	1470
Z-15	HY-L-5		THF	426	THF	790
Z-16	HY-L-6		PD-9	113		

[0145] [表1-2]

	種類		官能基数	Mn	平均官能基数	分岐度 α
HX-1	ポリエーテルポリオール	BEPD/PO	2	400	2級	0.45
HX-2	ポリエステルポリオール	ND/TPA/TMP	3	1500	1級	0.35
HX-S-1	ポリカプロラク톤ポリオール	グリセリン/ ε -カプロラクトン	3	700	1級	0.05
HX-S-2	ポリエーテルポリオール	グリセリン/1,2-BO	3	3000	2級	0.05
HX-S-3	ポリエーテルポリオール	ペンタエリトリール/PO/EO	4	6000	1級	0.08
HX-S-4	ポリエーテルポリオール	3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール	3	1000	1級	0.28
HX-S-5	ポリエステルポリオール	MPD/AA/TMP	3	3000	1級	0.05
HX-S-6	ポリカーボネートポリオール	CD220/TMP/PET	3	1000	1級	0.05
HX-S-7	ポリエーテルポリオール	DKポリオールG480	3	350	2級	0.05
HX-S-8	ポリエーテルポリオール	アテカポリエーテルAM-302	3	3000	1級	0.10
HY-1	ポリエーテルポリオール	BEPD/PO	2	1000	2級	0.58
HY-2	ポリエステルポリオール	1,2,6-ヘキサントリオール/AA	3	1000	1級	0.55
HY-L-1	ポリエーテルポリオール	PG/EO	2	300	1級	0.70
HY-L-2	ポリエーテルポリオール	PG/1,2-BO	2	2000	2級	0.85
HY-L-3	ポリエーテルポリオール	PG/PO/EO	2	6000	1級	0.95
HY-L-4	ポリエーテルポリオール	1,2,6-ヘキサントリオール/PO	3	2000	2級	0.65
HY-L-5	ポリエーテルポリオール	PG/THF	2	1000	1級	0.95
HY-L-6	ポリエステルポリオール	PD-9/IPA	2	2000	1級	0.95
HY-L-7	ポリエーテルポリオール	ポリハートナ-D-100A	2	1000	2級	0.75
HY-L-8	ポリエステルポリオール	クレポリオールP-1010	2	1000	1級	0.90
HY-L-9	ポリエーテルポリオール	ポリハートナ-D-40	2	400	2級	0.90
N-1	ヘキサメチレンジイソシアネート	HDI	2	168.2		
N-2	イソホロンジイソシアネート	IPDI	2	222.2		
N-3	トリレンジイソシアネート	TDI	2	174.2		
N-4	ヘキサメチレンジイソシアネートヌレート	HDI-ヌレート	3	504.6		

[0146] <多官能イソシアネート化合物 (I)>

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

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

[0147] <酸化防止剤 (O)>

(O-1) : IRGANOX 1010、ペンタエリトリールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート]、フェノール系酸化防止剤、BASF 社製。

[0148] <可塑剤 (P)>

(P-1) : アデカサイザー RS700、ポリエーテルエステル系可塑剤、ADEKA 社製。

(P-2) : エキセパール MOL、オレイン酸メチル、花王社製。

[0149] <帯電防止剤 (AS)>

(AS-1) : イオン性液体、トリ-n-ブチルメチルアンモニウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミド。

[0150] [水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPH) の溶液の合成例]

(合成例 1) 1 段階滴下法 (方法 1)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下ロートを備えた 4 口フラスコに、活性水素基含有化合物 (HX-S-1) 80.0 質量部と、活性水素基含有化合物 (HY-L-5) 20.0 質量部と、トルエン 42.8 部と、触媒としてジオクチル錫ジラウレート 0.020 質量部および 2-エチルヘキサン酸錫 0.008 質量部とを仕込み混合した。その後、内容液を 80℃ まで徐々に昇温した。

滴下ロートにポリイソシアネート (N-1) 25.0 質量部およびトルエン 24.5 質量部を仕込み混合し、この混合液を 4 口フラスコ内に 1 時間か

けて滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。

反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（H）の有する活性水素基の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（N）の有するイソシアネート基のモル数の比（NCO/H比）は、0.78であった。

赤外分光分析（IR分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、内容液を40℃まで冷却し、反応を終了させた。最後に、アセチルアセトン0.56質量部を添加した。

以上のようにして、不揮発分65%、粘度3200cps、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-1）の溶液を得た。主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表2-1に示す。表2-1、表2-2、表3-1、表3-2、表4の各例において、表に不記載の条件は共通条件とした。

[0151]（合成例2～14、19～33）1段滴下法（方法1）

合成例2～14、19～33においては、活性水素基含有化合物（H）の種類、ポリイソシアネート（N）の種類、およびこれらの配合比を変更した以外は合成例1と同様にして、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-2）～（UPH-14）、（UPH-19）～（UPH-33）の溶液を得た。各合成例において、主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表2-1、表2-2、表3-1、表3-2に示す。

[0152]（合成例15）一括仕込み法（方法2）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下ロートを備えた4口フラスコに、活性水素基含有化合物（HX-S-7）32.0質量部と、活性水素基含有化合物（HY-L-7）68.0質量部と、ポリイソシアネート（N-1）26.0質量部と、トルエン67.8質量部と、触媒としてジオクチル錫ジラウレート0.020質量部とを仕込み混合した。その後、内容液を80℃まで昇温し、3時間反応させた。

反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（H）の有する活性水素基の

総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（N）の有するイソシアネート基のモル数の比（NCO/H比）は、0.75であった。

赤外分光分析（IR分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、内容液を40℃まで冷却し、反応を終了させた。最後にアセチルアセトン0.56質量部を添加した。

以上のようにして、不揮発分65%、粘度1800cps、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-15）の溶液を得た。主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表2-2に示す。

[0153]（合成例16、34）一括仕込み法（方法2）

合成例16、34においては、活性水素基含有化合物（H）の種類、ポリイソシアネート（N）の種類、およびこれらの配合比を変更した以外は合成例15と同様にして、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-16）、（UPH-34）の溶液を得た。各合成例において、主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表2-2、表3-2に示す。

[0154]（合成例41、42）一括仕込み法（方法2）

合成例41、42においては、活性水素基含有化合物（H）の種類、ポリイソシアネート（N）の種類、およびこれらの配合比を変更した以外は合成例14と同様にして、比較用の無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPC-41）、（UPC-42）の溶液を得た。各合成例において、主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表4に示す。

[0155]（合成例17）2段反応法（方法3）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下ロートを備えた4口フラスコに、活性水素基含有化合物（HX-S-2）80.0質量部と、トルエン50.5質量部と、触媒としてジオクチル錫ジラウレート0.020質量部および2-エチルヘキサン酸錫0.008質量部とを仕込み混合し

た。その後、内容液を80℃まで徐々に昇温した。

滴下ロートにポリイソシアネート（N-1）4.0質量部およびトルエン4.0質量部を仕込み混合し、この混合液を4口フラスコ内に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。

赤外分光分析（IR分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、内容液を60℃以下まで冷却した。この内容液に活性水素基含有化合物（HY-L-6）20.0質量部を添加し混合した後に、内容液を80℃まで徐々に昇温した。

滴下ロートにポリイソシアネート（N-1）1.5質量部およびトルエン3.0質量部を仕込み混合し、この混合液を4口フラスコ内に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。

反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（H）の有する活性水素基の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（N）の有するイソシアネート基のモル数の比（NCO/H比）は、0.65であった。

赤外分光分析（IR分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、内容液を40℃まで冷却し、反応を終了させた。最後にアセチルアセトン0.46質量部を添加した。

以上のようにして、不揮発分65%、粘度7000cps、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-17）の溶液を得た。主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表2-2に示す。

[0156]（合成例35）2段反応法（方法3）

合成例35においては、活性水素基含有化合物（H）の種類、ポリイソシアネート（N）の種類、およびこれらの配合比を変更した以外は合成例17と同様にして、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-35）の溶液を得た。主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表3-2に示す。

[0157]（合成例18）2段反応法（方法4）

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下ロートを備えた4口フラスコに、活性水素基含有化合物（HY-L-6）20.0質量部と、トルエン50.5質量部と、触媒としてジオクチル錫ジラウレート0.020質量部および2-エチルヘキサン酸錫0.008質量部とを仕込み混合した。その後、内容液を80℃まで徐々に昇温した。

滴下ロートにポリイソシアネート（N-1）1.5質量部およびトルエン3.0質量部を仕込み混合し、この混合液を4口フラスコ内に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。

赤外分光分析（IR分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、内容液を60℃以下まで冷却した。この内容液に活性水素基含有化合物（HX-S-2）80.0質量部を添加し混合し、内容液を80℃まで徐々に昇温した。

滴下ロートにポリイソシアネート（N-1）4.0質量部およびトルエン4.0質量部を仕込み混合し、この混合液を4口フラスコ内に1時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間反応させた。

反応に用いたすべての活性水素基含有化合物（H）の有する活性水素基の総モル数に対する反応に用いたポリイソシアネート（N）の有するイソシアネート基のモル数の比（NCO/H比）は、0.65であった。

赤外分光分析（IR分析）にて残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、内容液を40℃まで冷却し、反応を終了させた。最後にアセチルアセトン0.46質量部を添加した。

以上のようにして、不揮発分65%、粘度2800cps、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-18）の溶液を得た。主な配合組成、NCO/H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのMwとMnと分岐度 α を、表2-2に示す。

[0158]（合成例36）2段反応法（方法4）

合成例36においては、活性水素基含有化合物（H）の種類、ポリイソシアネート（N）の種類、およびこれらの配合比を変更した以外は合成例18

と同様にして、無色透明の水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-36）の溶液を得た。主な配合組成、NCO／H比、および得られた水酸基末端ウレタンプレポリマーのM_wとM_nと分岐度 α を、表3-2に示す。

[0159]

[表2-1]

原料	合成例1 合成例2 合成例3 合成例4 合成例5 合成例6 合成例7 合成例8 合成例9 合成例10 合成例11										
	種類	分岐度 α	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)
	HX-1	0.45					80.0				
	HX-2	0.35						80.0			
	HX-S-1	0.05	80.0								
	HX-S-2	0.05	80.0					60.0			
	HX-S-3	0.08		80.0					100.0		60.0
	HX-S-4	0.28			80.0						
	HX-S-5	0.05				80.0		40.0			
	HX-S-6	0.05				80.0					
	HX-S-7	0.05									
	HX-S-8	0.10									
	HY-1	0.58									
	HY-2	0.55					20.0				
	HY-L-1	0.70									
	HY-L-2	0.85									
	HY-L-3	0.95									
	HY-L-4	0.65									
	HY-L-5	0.95	20.0		20.0		20.0				40.0
	HY-L-6	0.95	20.0								
	HY-L-7	0.75									
	HY-L-8	0.90									
	HY-L-9	0.90									
	N-1		25.0	5.5		5.0		32.0	8.0	5.5	4.5
	N-2				6.0	23.0					8.5
	N-3										
	N-4										
	NCO/H		0.78	0.65	0.58	0.74	0.59	0.74	0.83	0.65	0.80
	Mn (x 1000)		20	25	22	18	25	19	13	28	27
	Mw (x 1000)		58	130	90	80	140	82	45	150	110
	分岐度 α		0.31	0.45	0.42	0.55	0.40	0.40	0.58	0.40	0.30

[0160] [表2-2]

原料		合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18
種類	分岐度 α	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	一括仕込み 法(方法2)	一括仕込み 法(方法2)	2段階反応法 (方法3)	2段階反応法 (方法4)
HX-1	0.45							
HX-2	0.35							
HX-S-1	0.05							
HX-S-2	0.05	80.0	80.0				80.0	80.0
HX-S-3	0.08							
HX-S-4	0.28							
HX-S-5	0.05							
HX-S-6	0.05							
HX-S-7	0.05				32.0			
HX-S-8	0.10					75.0		
HY-1	0.58							
HY-2	0.55							
HY-L-1	0.70							
HY-L-2	0.85	20.0						
HY-L-3	0.95							
HY-L-4	0.65							
HY-L-5	0.95							
HY-L-6	0.95		20.0	100.0			20.0	20.0
HY-L-7	0.75				68.0			
HY-L-8	0.90					25.0		
HY-L-9	0.90							
N-1		5.0			26.0	4.5	5.5	5.5
N-2								
N-3								
N-4			5.0	6.0				
NCO/H		0.59	0.30	0.36	0.75	0.43	0.65	0.65
Mn($\times 1000$)		25	25	20	15	6	35	20
Mw($\times 1000$)		110	85	35	41	22	140	85
分岐度 α		0.45	0.23	0.50	0.26	0.28	0.33	0.72

[0161]

[表3-1]

原料	種類	分岐度 α	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22	合成例23	合成例24	合成例25	合成例26	合成例27	合成例28
			1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)	1段階下法 (方法1)
	HX-1	0.45										
	HX-2	0.35								15.0		
	HX-S-1	0.05										
	HX-S-2	0.05				15.0						
	HX-S-3	0.08	15.0				15.0				10.0	
	HX-S-4	0.28							15.0			
	HX-S-5	0.05		15.0				15.0				
	HX-S-6	0.05										
	HX-S-7	0.05										
	HX-S-8	0.10										
	HY-1	0.58							85.0			
	HY-2	0.55								85.0		
	HY-L-1	0.70	85.0									
	HY-L-2	0.85		85.0								100.0
	HY-L-3	0.95			85.0							
	HY-L-4	0.65				85.0						
	HY-L-5	0.95					85.0				70.0	
	HY-L-6	0.95						85.0			20.0	
	HY-L-7	0.75										
	HY-L-8	0.90										
	HY-L-9	0.90										
	N-1		30.0	7.0	2.5	9.5			14.0	15.0		2.2
	N-2						15.0	9.0			14.0	
	N-3											
	N-4											
	NCO/H		0.62	0.83	0.69	0.79	0.75	0.81	0.77	0.63	0.76	0.78
	Mn($\times 1000$)		10	17	28	33	23	21	18	20	23	33
	Mw($\times 1000$)		25	35	50	55	45	45	35	40	41	50
	分岐度 α		0.79	0.75	0.66	0.66	0.71	0.63	0.61	0.64	0.72	0.75

[0162]

[表3-2]

原料		合成例29		合成例30		合成例31		合成例32		合成例33		合成例34		合成例35		合成例36	
		1段階下法 (方法1)	UPH-29	1段階下法 (方法1)	UPH-30	1段階下法 (方法1)	UPH-31	1段階下法 (方法1)	UPH-32	1段階下法 (方法1)	UPH-33	一括仕込み 法(方法2)	UPH-34	2段階反応法 (方法3)	UPH-35	2段階反応法 (方法4)	UPH-36
種類	HX-1	0.45															
	HX-2	0.35															
	HX-S-1	0.05															
	HX-S-2	0.05								5.0		35.0		15.0		15.0	
	HX-S-3	0.08			70.0			15.0									
	HX-S-4	0.28															
	HX-S-5	0.05	40.0			15.0											
	HX-S-6	0.05															
	HX-S-7	0.05															
HX-S-8	0.10																
	HY-1	0.58															
	HY-2	0.55															
	HY-L-1	0.70															
	HY-L-2	0.85															
	HY-L-3	0.95	60.0			85.0		85.0									
	HY-L-4	0.65															
	HY-L-5	0.95			30.0								85.0		85.0		
	HY-L-6	0.95								95.0							
	HY-L-7	0.75															
	HY-L-8	0.90									65.0						
	HY-L-9	0.90															
	N-1	2.5									9.0						
	N-2			7.0						3.0			15.0		15.0		
	N-3					2.3											
	N-4							2.4									
	NCO/H		0.50		0.59		0.61		0.37		0.27		0.65		0.75		0.75
	Mn(×1000)		25		28		25		30		7		16		22		20
	Mw(×1000)		70		85		58		95		21		35		55		40
分岐度 α		0.61		0.38		0.63		0.43		0.78		0.41		0.48		0.78	

[0163]

[表4]

原料		合成例41	合成例42
		一括仕込み 法(方法2)	一括仕込み 法(方法2)
種類	分岐度 α	UPC-41	UPC-42
HX-1	0.45		
HX-2	0.35		
HX-S-1	0.05	100.0	
HX-S-2	0.05		
HX-S-3	0.08		
HX-S-4	0.28		
HX-S-5	0.05		
HX-S-6	0.05		
HX-S-7	0.10		
HY-1	0.58		
HY-2	0.55		
HY-L-1	0.70		
HY-L-2	0.85		
HY-L-3	0.95		
HY-L-4	0.65		
HY-L-5	0.95		
HY-L-6	0.95		
HY-L-7	0.75		
HY-L-8	0.90		
HY-L-9	0.90		100.0
N-1		4.5	21.6
N-2			
N-3			
N-4			
NCO/H		0.13	0.51
Mn(×1000)		6	1
Mw(×1000)		12	1.5
分岐度 α		0.15	0.92

[0164] [粘着剤と粘着シートの製造]

(実施例1)

合成例1で得られた水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-1）の溶液を100質量部、多官能イソシアネート化合物（I-1）を15質量部、酸化防止剤（O-1）を1質量部、可塑剤（P-1）を15質量部、溶剤として酢酸エチルを100質量部配合し、ディスパーで攪拌することで、ウレタン系粘着剤を得た。なお、溶剤以外の各材料の使用量は、不揮発分換算値を示す（他の実施例および比較例においても、同様）。主な配合組成を表5に示す。

[0165] 基材シートとして、50 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム、ルミラーT-60：東レ社製）を用意した。この基材シートの片面に、得られた粘着剤を乾燥後の粘着剤層の厚みが12 μm になるよう

に塗工し、100℃で2分間乾燥して、粘着層を形成した。この粘着層上に、厚さ38 μ mの剥離シート（スーパーステックSP-PET38：リントック社製）を貼着して、粘着シートを得た。23℃-50%RHで1週間養生した後、各種評価をした。

[0166]（実施例2～57、比較例1、2）

実施例2～57、比較例1、2の各例においては、粘着剤の配合組成を表5、表7に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、ウレタン系粘着剤およびこれを用いた粘着シートを製造した。表5、表7の各例において、表に不記載の条件は共通条件とした。

[0167] [粘着シートの評価項目および評価方法]

粘着シートの評価項目および評価方法は、以下の通りである。

[0168]（基材密着性）

得られた粘着シートの粘着層に対して、互いに直交する2つの直線方向に対して、それぞれ1mm間隔で11回ハーフカットを行って、1mm四方の100個のマスを作成した。この100マス全体を指で20往復擦った後、目視にて基材シート上に残ったマスの数を数えた。評価基準は以下の通りである。

◎：残ったマスの数が71～100個、優。

○：残ったマスの数が51～70個、良好。

△：残ったマスの数が21～50個、実用可。

×：残ったマスの数が0～20個、実用不可。

[0169]（初期硬化性）

得られた粘着シートから剥離シートを剥離した。露出した粘着層の表面を指先で擦り、粘着層の成分の指先への付着の有無および粘着層の表面の擦った跡の有無を目視観察した。評価基準は以下の通りである。

◎：指先に粘着層の成分が付着せず、粘着層の表面に擦った跡が残らない、優良。

○：指先に粘着層の成分が付着しないが、粘着層の表面にわずかに擦った跡

が残る、良好。

△：指先に粘着層の成分が若干付着し、タック感があり、粘着層の表面にわずかに擦った跡が残る、実用可。

×：指先に粘着層の成分が顕著に付着し、ベタつき感があり、粘着層の表面に擦った跡が残る、実用不可。

[0170] (耐擦傷性)

得られた粘着シートから剥離シートを剥離した。露出した粘着層の表面に対して、 45° の角度で傾斜させたPOMペン（ペン先直径0.8mm）の先端（ペン先）を粘着層の表面に接触させた。この状態を維持したまま、直線を描くように、ペン先を約10cm水平移動させた。位置を変えて、計10箇所と同じ操作を行った。各箇所について傷の有無を目視観察し、傷が形成された箇所数を求めた。目視は蛍光灯下にて行った。評価基準は以下の通りである。

◎：傷がない、優良。

○：1～2箇所に傷がある、良好。

△：3～5箇所に傷がある、実用可。

×：6箇所以上に傷がある、実用不可。

[0171] (曲面密着性)

得られた粘着シートから、幅25mm・長さ40mmの試験片を切り出した。次いで、 $23^{\circ}\text{C}-50\%\text{RH}$ の雰囲気下にて、試験片から剥離シートを剥離し、露出した粘着層を、ポリプロピレン製の円柱体（直径30mm ϕ 、高さ300mm）の周面に沿って貼り付けた。このとき、試験片の幅方向と円柱体の高さ方向とを合わせた。このサンプルを $23^{\circ}\text{C}-50\%\text{RH}$ の雰囲気下にて3日間放置した後、試験片の円柱体への密着度合を目視観察した。評価基準は以下の通りである。

○：試験片の端部に浮きがない、良好。

△：試験片の端部に浮きがあり、剥離部分の幅が1mm以上3mm未満、実用可。

×：試験片の端部に浮きがあり、剥離部分の幅が3 mm以上、実用不可。

[0172]（再剥離性（60℃－90％RH、24時間））

得られた粘着シートから、幅25 mm・長さ100 mmの試験片を切り出した。次いで、23℃－50％RHの雰囲気下にて、試験片から剥離シートを剥離し、露出した粘着層を苛性ソーダガラス板に貼り付け、試験片の上から2 kg ロールを1往復させて圧着した。次いで、60℃－90％RHの雰囲気下にて24時間放置し、23℃－50％RHの雰囲気下にて30分空冷した。次いで、JIS Z 0237に準拠し、引張試験機（テンシロン：オリエンテック社製）を用い、剥離速度300 mm／分、剥離角度180°の条件で、粘着力を測定した。粘着力が低い方が再剥離しやすい。評価基準は以下の通りである。

◎：50 mN／25 mm未満、優良。

○：50 mN／25 mm以上100 mN／25 mm未満、良好。

△：100 mN／25 mm以上300 mN／25 mm、実用可。

×：300 mN／25 mm超、実用不可。

[0173]（耐折性）

得られた粘着シートから、幅25 mm・長さ40 mmの試験片を切り出した。次いで、60℃の雰囲気下にて、試験片から剥離シートを剥離し、露出した粘着層の長さ方向の約半分を厚さ10 mmの苛性ソーダガラス板に貼り付け、残りを180°方向に折り返して貼り付けた。60℃の雰囲気下にて3日間放置した。その後、試験片の貼り付けた部分の折曲部と端部について、苛性ソーダガラス板への密着度合を目視観察した。評価基準は以下の通りである。

◎：折曲部および端部に浮きがない、優良。

○：折曲部および／または端部に浮きがあり、剥離部分の幅が1 mm未満、良好

△：折曲部および／または端部に浮きがあり、剥離部分の幅が1 mm以上3 mm未満、実用可。

×：折曲部および／または端部に浮きがあり、剥離部分の幅が3 mm以上、実用不可。

[0174] （裁断性）

得られた粘着シートから、100 mm四方の試験片を切り出した。打ち抜き加工機として、SA1008小型打ち抜き器III型（テスター産業製）を用意した。直径10 mmの円形トムソン刃にて、50ショット連続的に打ち抜き加工を行い、裁断性を評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：刃に粘着剤の成分が付着せず、打ち抜いた円形状の粘着シートから剥離シートを軽い力できれいに剥離できる、優良。

○：刃に粘着剤の成分がわずかに付着するが、打ち抜いた円形状の粘着シートから剥離シートを軽い力できれいに剥離できる、良好。

△：刃に粘着剤の成分が少し付着する、または、打ち抜いた円形状の粘着シートから剥離シートを剥離する際に少し抵抗がある、実用可。

×：刃に粘着剤の成分が顕著に付着する、または、打ち抜いた円形状の粘着シートから剥離シートを剥離する際の抵抗が大きい、実用不可。

[0175] （耐熱性（150℃、1時間））

得られた粘着シートから、幅25 mm・長さ100 mmの試験片を切り出した。次いで、23℃－50%RHの雰囲気下にて、試験片から剥離シートを剥離し、露出した粘着層を苛性ソーダガラス板に貼り付け、試験片の上から2 kg ロールを1往復させて圧着した。次いで、150℃の雰囲気下にて1時間放置し、23℃－50%RHの雰囲気下にて30分空冷した。次いで、JIS Z 0237に準拠し、引張試験機（テンシロン：オリエンテック社製）を用い、剥離速度300 mm／分、剥離角度180°の条件で、粘着力を測定した。粘着力が低い方が再剥離しやすい。評価基準は以下の通りである。

◎：500 mN／25 mm未満、優良。

○：500 mN／25 mm以上1000 mN／25 mm未満、良好。

△：1000 mN／25 mm以上3000 mN／25 mm、実用可。

×：3000mN／25mm超、実用不可。

[0176] [評価結果]

評価結果を表6、表8に示す。

合成例1～36では、分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）および／または分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物（HY）を含む1種以上の活性水素基含有化合物（H）と、ポリイソシアネート（N）とを用いて、分岐度 α が0.2～0.8である水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-1）～（UPH-36）を得た。

分岐度 α が0.2～0.8である水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH-1）～（UPH-36）を用いた実施例1～57では、得られた粘着シートは、初期硬化性および再剥離性（60℃－90％RH）の評価結果が良好であった。その他の評価項目についても、評価結果が良好であった。

[0177] 合成例1～13、16、17では、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、分岐度 α が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）を50質量％以上含み、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、分岐度 α が0.2～0.6であった。これら合成例で得られた水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）を用いた実施例1～22、25、26で得られた粘着シートは、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性（粘着力増加の抑制効果）が良好であり、さらに、基材密着性、耐擦傷性、および曲面密着性が良好であった。

[0178] 合成例19～29、31、33、36では、1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、分岐度 α が0.5超である活性水素基含有化合物（HY）を50質量％以上含み、水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）は、分岐度 α が0.6超0.8以下であった。これら合成例で得られた水酸基末端ウレタンプレポリマー（UPH）を用いた実施例28～46、48、50、53で得られた粘着シートは、初期硬化性、並びに、熱環境、特に湿熱環境に曝されたときの再剥離性（粘着力増加の抑制効果）が良好であり、さらに、耐折性、裁断性、および耐熱性が良好であった。

[0179] 合成例 4 1 では、分岐度 α が 0.5 以下である活性水素基含有化合物 (HX) と、ポリイソシアネート (N) とを用いて、分岐度 α が 0.2 未満である比較用の水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPC-1) を得た。

合成例 4 2 では、0.5 超である活性水素基含有化合物 (HY) と、ポリイソシアネート (N) とを用いて、分岐度 α が 0.8 超である比較用の水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPC-2) を得た。

比較用の水酸基末端ウレタンプレポリマー (UPC-1) または (UPC-2) を用いた比較例 1、2 では、得られた粘着シートは、初期硬化性および再剥離性 (60℃-90%RH) の評価結果が不良であった。その他の多くの評価項目についても、評価結果が不良であった。

[0180] [表5]

	粘着剤							
	ウレタンプレポリマー (UPH)または(UPC)		多官能 イソシアネート化合物 (I)		酸化防止剤	AS剤	可塑剤	
	種類	配合量	I-1	I-2	O-1	AS-1	P-1	P-2
実施例1	UPH-1	100	15		1		15	
実施例2	UPH-2	100	15		1		15	
実施例3	UPH-3	100	15		1		15	
実施例4		100	1		1		15	
実施例5		100	5		1		15	
実施例6		100	25		1		15	
実施例7		100	40		1		15	
実施例8		100		15	1		15	
実施例9		100	15		1	0.5	15	
実施例10		100	15				15	
実施例11		100	15		1			15
実施例12		100	15		1		50	
実施例13		100	15		1		150	
実施例14		100	15		1			
実施例15	UPH-4	100	15		1		15	
実施例16	UPH-5	100	15		1		15	
実施例17	UPH-6	100	15		1		15	
実施例18	UPH-7	100	15		1		15	
実施例19	UPH-8	100	15		1		15	
実施例20	UPH-9	100	15		1		15	
実施例21	UPH-10	100	15		1		15	
実施例22	UPH-11	100	15		1		15	
実施例23	UPH-12	100	15		1		15	
実施例24	UPH-13	100	15		1		15	
実施例25	UPH-14	100	15		1		15	
実施例26	UPH-15	100	15		1		15	
実施例27	UPH-16	100	15		1		15	
実施例28	UPH-17	100	15		1		15	
実施例29	UPH-18	100	15		1		15	
比較例1	UPC-41	100	15					
比較例2	UPC-42	100	15					

[0181]

[表6]

	粘着層				
	基材密着性	初期硬化性	耐擦傷性	曲面密着性	再剝離性 (60°C-90%RH, 24hours)
実施例1	○	◎	◎	△	○
実施例2	◎	◎	◎	○	◎
実施例3	◎	◎	◎	○	◎
実施例4	◎	○	○	△	○
実施例5	◎	○	◎	○	○
実施例6	◎	◎	◎	○	◎
実施例7	◎	◎	◎	△	◎
実施例8	◎	◎	◎	○	◎
実施例9	◎	◎	◎	○	◎
実施例10	◎	◎	◎	○	○
実施例11	◎	◎	◎	○	◎
実施例12	◎	○	○	○	◎
実施例13	◎	△	△	○	◎
実施例14	◎	◎	◎	○	○
実施例15	◎	◎	○	○	◎
実施例16	◎	◎	◎	○	◎
実施例17	◎	◎	◎	△	◎
実施例18	◎	○	△	○	○
実施例19	◎	◎	△	○	◎
実施例20	◎	◎	◎	△	◎
実施例21	○	◎	◎	△	◎
実施例22	○	◎	○	○	◎
実施例23	◎	△	◎	○	◎
実施例24	△	◎	◎	○	◎
実施例25	◎	△	△	○	△
実施例26	△	◎	△	○	○
実施例27	△	△	◎	○	△
実施例28	○	◎	◎	○	◎
実施例29	◎	△	◎	○	△
比較例1	×	×	○	×	×
比較例2	×	×	×	△	×

[0182]

[表7]

	粘着剤							
	ウレタンプレポリマー (UPH)または(UPC)		多官能 イソシアネート化合物 (I)		酸化防止剤	AS剤	可塑剤	
	種類	配合量	I-1	I-2	O-1	AS-1	P-1	P-2
実施例30	UPH-19	100	15		1		15	
実施例31	UPH-20	100	10		1		15	
実施例32	UPH-21	100	10		1		15	
実施例33	UPH-22	100	10		1		15	
実施例34	UPH-23	100	1		1		15	
実施例35		100	7		1		15	
実施例36		100	15		1		15	
実施例37		100	30		1		15	
実施例38		100		15	1		15	
実施例39		100	15		1	0.5	15	
実施例40		100	15				15	
実施例41		100	15		1			15
実施例42		100	15		1		50	
実施例43		100	15		1		150	
実施例44		100	15		1			
実施例45	UPH-24	100	15		1		15	
実施例46	UPH-25	100	15		1		15	
実施例47	UPH-26	100	15		1		15	
実施例48	UPH-27	100	15		1		15	
実施例49	UPH-28	100	15		1		15	
実施例50	UPH-29	100	15		1		15	
実施例51	UPH-30	100	15		1		15	
実施例52	UPH-31	100	15		1		15	
実施例53	UPH-32	100	15		1		15	
実施例54	UPH-33	100	15		1		15	
実施例55	UPH-34	100	15		1		15	
実施例56	UPH-35	100	15		1		15	
実施例57	UPH-36	100	15		1		15	
比較例1	UPC-41	100	15					
比較例2	UPC-42	100	15					

[0183]

[表8]

	粘着層				
	耐折性	初期硬化性	裁断性	耐熱性 (150°C, 1hr)	再剥離性 (60°C-90%RH, 24hours)
実施例30	◎	○	○	○	○
実施例31	◎	◎	◎	◎	◎
実施例32	○	◎	◎	◎	◎
実施例33	○	△	○	◎	◎
実施例34	◎	○	◎	○	○
実施例35	◎	◎	◎	◎	○
実施例36	◎	◎	◎	◎	◎
実施例37	◎	◎	◎	◎	◎
実施例38	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	◎	◎	◎	◎	◎
実施例40	◎	◎	◎	○	○
実施例41	◎	◎	◎	◎	◎
実施例42	◎	○	○	◎	◎
実施例43	◎	△	△	◎	◎
実施例44	◎	◎	◎	○	○
実施例45	○	◎	◎	◎	◎
実施例46	○	◎	△	◎	◎
実施例47	◎	◎	△	◎	◎
実施例48	◎	◎	◎	◎	◎
実施例49	◎	◎	◎	△	◎
実施例50	○	◎	○	◎	◎
実施例51	△	◎	△	◎	◎
実施例52	○	◎	◎	◎	◎
実施例53	△	◎	△	◎	◎
実施例54	◎	○	◎	○	○
実施例55	△	◎	△	◎	◎
実施例56	△	◎	△	◎	◎
実施例57	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	×	×	×	×
比較例2	◎	×	◎	×	×

[0184] 本発明は上記実施形態および実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、適宜設計変更が可能である。

[0185] この出願は、2020年6月30日に出願された日本出願特願2020-112855号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0186] 10、20 粘着シート
 11、21 基材シート
 12、22A、22B 粘着層
 13、23A、23B 剥離シート

請求の範囲

- [請求項1] 1分子中に複数の活性水素基を有する1種以上の活性水素基含有化合物(H)と1種以上のポリイソシアネート(N)との反応生成物である水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)と、
多官能イソシアネート化合物(I)とを含む粘着剤であって、
水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.2~0.8である、粘着剤。
- [請求項2] 1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5以下である活性水素基含有化合物(HX)を50質量%以上含み、
水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.2~0.6である、請求項1に記載の粘着剤。
- [請求項3] 1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.3以下である活性水素基含有化合物(HX-S)を50質量%以上含む、請求項2に記載の粘着剤。
- [請求項4] 1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5以下である活性水素基含有化合物(HX)を50質量%以上100質量%未満含み、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5超である活性水素基含有化合物(HY)を0質量%超50質量%未満含む、請求項2に記載の粘着剤。
- [請求項5] 1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5超である活性水素基含有化合物(HY)を50質量%以上含み、
水酸基末端ウレタンプレポリマー(UPH)は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.6超0.8以下である、請求項1に記載の粘着剤。
- [請求項6] 1種以上の活性水素基含有化合物(H)は、GPC-MALS法に

より測定される分岐度が0.6超である活性水素基含有化合物（HY-L）を50質量%以上含む、請求項5に記載の粘着剤。

[請求項7] 1種以上の活性水素基含有化合物（H）は、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5超である活性水素基含有化合物（HY）を50質量%以上100質量%未満含む、GPC-MALS法により測定される分岐度が0.5以下である活性水素基含有化合物（HX）を0質量%超50質量%未満含む、請求項5に記載の粘着剤。

[請求項8] さらに可塑剤を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の粘着剤。

[請求項9] さらに帯電防止剤を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の粘着剤。

[請求項10] さらに、酸化防止剤、耐加水分解剤、紫外線吸収剤、および光安定剤からなる群より選ばれた1種以上の変質防止剤を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の粘着剤。

[請求項11] 基材シートと、請求項1～10のいずれか1項に記載の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含む、粘着シート。

[図1]

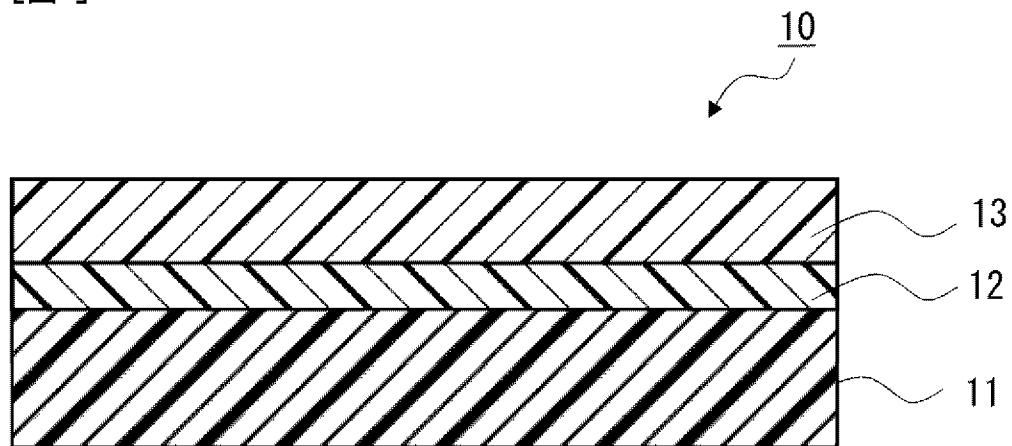


Fig. 1

[図2]

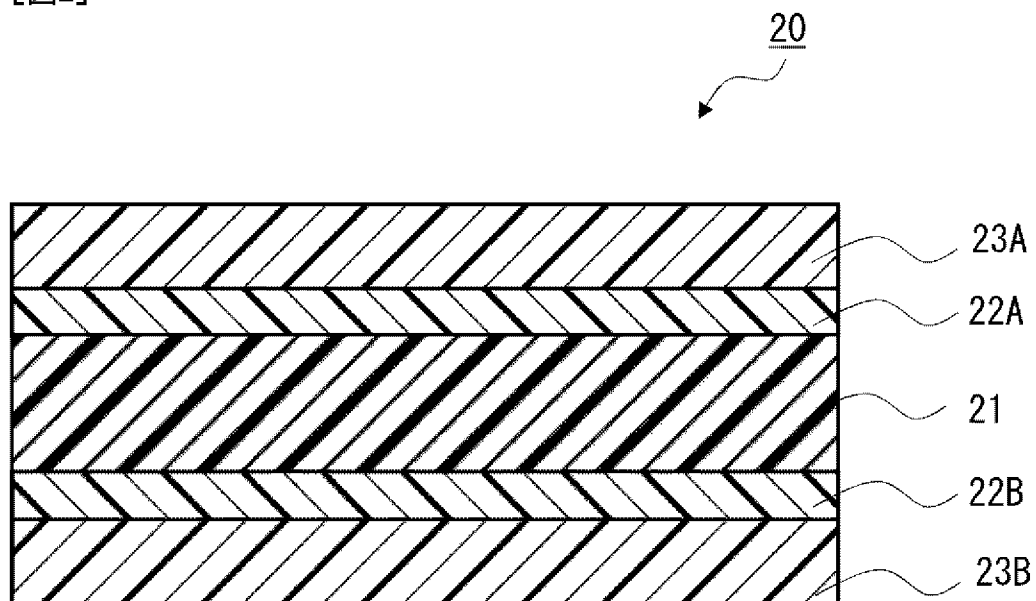


Fig. 2

[図3]

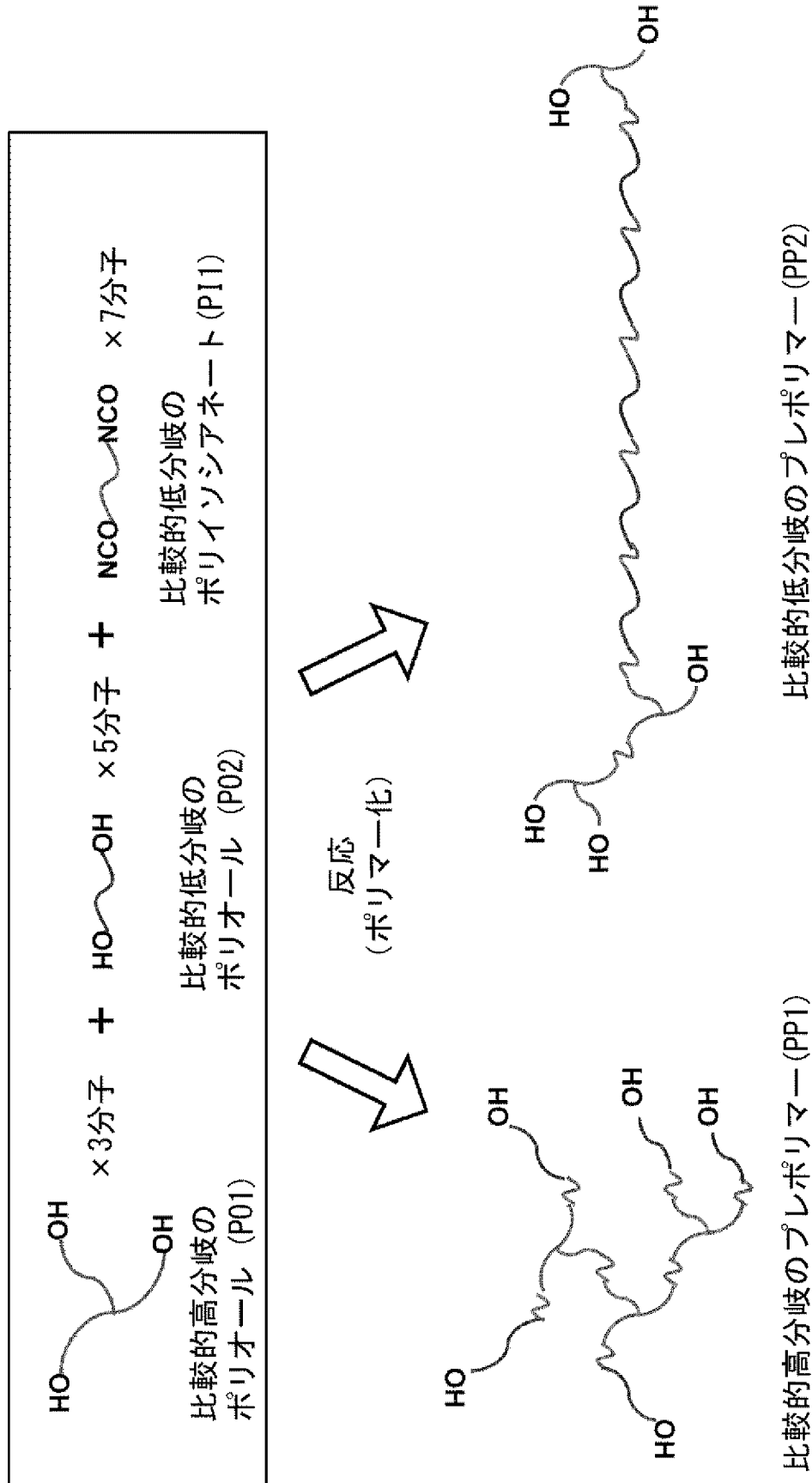


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/020810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 175/04 (2006.01) i; C09J 7/38 (2018.01) i
FI: C09J175/04; C09J7/38

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; C09J7/38

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	JP 2018-203938 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 December 2018 (2018-12-27) paragraphs [0041], [0053], [0056], [0058]	1-4, 8-11
A	paragraphs [0041], [0053], [0056], [0058]	5-7
X	JP 2006-182795 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 13 July 2006 (2006-07-13) paragraphs [0044], [0053], [0066], [0072]	1, 5-11
A	paragraphs [0044], [0053], [0066], [0072]	2-4
X	JP 2019-1851 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 10 January 2019 (2019-01-10) claims 4-6, paragraphs [0025], [0121], [0128], [0131], [0135]-	1-11

☐ 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
10 August 2021 (10.08.2021)

Date of mailing of the international search report
17 August 2021 (17.08.2021)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/020810

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-203938 A	27 Dec. 2018	(Family: none)	
JP 2006-182795 A	13 Jul. 2006	(Family: none)	
JP 2019-1851 A	10 Jan. 2019	CN 108728033 A	
		KR 10-2018-0135407 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/04(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J175/04; C09J7/38		
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）） C09J175/04; C09J7/38		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	JP 2018-203938 A（荒川化学工業株式会社）27.12.2018（2018-12-27） [0041]、[0053]、[0056]、[0058]	1-4, 8-11
A	[0041]、[0053]、[0056]、[0058]	5-7
X	JP 2006-182795 A（三菱化学株式会社）13.07.2006（2006-07-13） [0044]、[0053]、[0066]、[0072]、	1, 5-11
A	[0044]、[0053]、[0066]、[0072]、	2-4
X	JP 2019-1851 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）10.01.2019（2019-01-10） 請求項4-6、[0025]、[0121]、[0128]、[0131]、 [0135] -	1-11
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.08.2021		国際調査報告の発送日 17.08.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 青鹿 喜芳 4Z 4803 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/020810

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-203938	A	27.12.2018	(ファミリーなし)			
JP	2006-182795	A	13.07.2006	(ファミリーなし)			
JP	2019-1851	A	10.01.2019	CN	108728033	A	
				KR	10-2018-0135407	A	