

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6597727号
(P6597727)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 175/12	(2006.01) C09J 175/12
C09J 175/08	(2006.01) C09J 175/08
C09J 11/06	(2006.01) C09J 11/06
C09J 7/38	(2018.01) C09J 7/38
C08G 18/10	(2006.01) C08G 18/10

請求項の数 7 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-134293 (P2017-134293)
 (22) 出願日 平成29年7月10日 (2017.7.10)
 (65) 公開番号 特開2018-188609 (P2018-188609A)
 (43) 公開日 平成30年11月29日 (2018.11.29)
 審査請求日 令和1年6月19日 (2019.6.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-94839 (P2017-94839)
 (32) 優先日 平成29年5月11日 (2017.5.11)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000222118
東洋インキSCホールディングス株式会社
東京都中央区京橋二丁目2番1号
(73) 特許権者 711004506
トヨケム株式会社
東京都中央区京橋二丁目2番1号
(72) 発明者 田邊 慎吾
東京都中央区京橋二丁目2番1号トヨケム株式会社内
(72) 発明者 斎藤 秀平
東京都中央区京橋二丁目2番1号トヨケム株式会社内
審査官 澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】表面保護用粘着剤および粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a) およびアミン化合物 (b) の反応物であるウレタンウレア樹脂 (A) 100質量部に対して、イソシアネート硬化剤 (B) を3質量部を超える20質量部以下含み、

前記イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー (a) は、ポリイソシアネート (x) とポリオール (y) とをウレタン反応させて合成した化合物であって、

前記ポリオール (y) は、ポリエーテルポリオールを含み、

前記アミン化合物 (b) は、3官能以上であって2個以上のアミノ基と1~2個の水酸基を有する化合物、または3官能以上であって1個のアミノ基と2個の水酸基を有する化合物であり、

前記ウレタンウレア樹脂 (A) は、分子量分散度が1.5~6であり、かつ1級水酸基を有しております。

60 - 90% RH 24時間後の粘着力が、1000mN / 25mm以下である、表面保護用粘着剤。

【請求項 2】

前記ウレタンウレア樹脂 (A) の重量平均分子量が30,000~250,000である、請求項1記載の表面保護用粘着剤。

【請求項 3】

さらに、可塑剤 (C) を含む、請求項1または2に記載の表面保護用粘着剤。

【請求項 4】

前記ウレタンウレア樹脂(A) 100質量部に対して、前記可塑剤(C)を0.1~100質量部含む、請求項1~3いずれか1項に記載の表面保護用粘着剤。

【請求項 5】

さらに、酸化防止剤(D)を含む、請求項1~4いずれか1項に記載の表面保護用粘着剤。

【請求項 6】

さらに、帯電防止剤(E)を含む、請求項1~5いずれか1項に記載の表面保護用粘着剤。

【請求項 7】

基材、および請求項1~6いずれか1項に記載の表面保護用粘着剤の硬化物である粘着層を備えた、粘着シート。10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、表面保護用粘着剤および粘着シートに関する。

【背景技術】**【0002】**

従来から各種部材の傷付き等を防止するため表面保護シートが使用されている。表面保護シートの粘着層形成には、アクリル樹脂またはウレタン樹脂を含む粘着剤が使用される場合が多い。両者の中でもウレタン樹脂を含む粘着剤(以下、ウレタン粘着剤という)は、ガラスに対して、適度な粘着力と再剥離性に有していることから液晶ディスプレイ等のディスプレイの表面保護用途に使用されている。20

【0003】

例えば、特許文献1には、ウレタン樹脂と、イソシアネート硬化剤と、ポリアルキレングリコール系化合物、エポキシ系化合物、およびリン酸エステル系化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含む粘着剤が開示されている。

【0004】

そして粘着力が高いウレタンウレア樹脂を使用した粘着剤として、特許文献2には、3価以上のポリオール、ポリイソシアネート、およびモノアミノポリオールを反応させたウレタンウレア樹脂、ならびにイソシアネート硬化剤を含む粘着剤が開示されている。30

【0005】

また、特許文献3には、ポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させたイソシアネート基末端プレポリマーに、鎖延長剤、末端停止剤を反応させたウレタンウレア樹脂、およびイソシアネート硬化剤を含む粘着剤が開示されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献1】特開2015-7226号公報

40

【特許文献2】特開2007-023117号公報

【特許文献3】特開2006-124692号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

しかし、特許文献1の粘着剤は、粘着力が低いため、例えば、曲面部を有するディスプレイの表面を保護する場合、粘着シートが曲面部から浮きまたは剥がれる問題があった。

また、特許文献2の粘着剤は、ウレタンウレア樹脂の分岐が多く3次元構造であるため、この粘着剤を表面保護シートに加工すると粘着層の凝集力が過剰であった。そのため当該表面保護シートを曲面部に貼付すると浮きが生じる問題があった。50

また、特許文献3の粘着剤は、イソシアネート基末端プレポリマーと鎖延長剤との反応から形成された水酸基が2級水酸基を有するため、イソシアネート硬化剤との硬化時間がかかり、粘着シートを表面保護用途で使用するまで時間がかかる生産性の問題があった。

【0008】

本発明は、被着体に対する濡れ性が良好で、曲面部に貼付した際に浮きおよび剥がれが生じ難く、再剥離が可能であり、かつ生産性が良好な粘着シートを作製するための表面保護用粘着剤および粘着シートの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の表面保護用粘着剤は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)およびアミン化合物(b)の反応物であるウレタンウレア樹脂(A)100質量部に対して、イソシアネート硬化剤(B)を3質量部を超える20質量部以下含み、前記ウレタンウレア樹脂(A)の分子量分散度が1.5~6である。10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、被着体に対する濡れ性が良好で、曲面部に貼付した際に浮きおよび剥がれが生じ難く、再剥離が可能であり、かつ生産性が良好な粘着シートを作製するための表面保護用粘着剤および粘着シートを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明を説明する前に用語を定義する。本明細書で被着体とは、粘着テープを貼り付ける相手をいう。本明細書で分子量分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量で除算した数値であり、分子量分布の目安になる。20

本明細書で生産性とは、粘着剤を塗工した際に粘着層の凝集力の発現が速いため(少ない熱量で架橋が進行するため)、塗工速度を速めることができになり粘着シートの生産性が向上することをいう。

本明細書で粘着シートとは、基材と、本発明の粘着剤の硬化物からなる粘着層とを含む。

本明細書で「テープ」、「フィルム」、および「シート」は、同じ意味を持つ。

本明細書で主成分は、複数配合する成分の中で最も配合量が多い成分をいう。30

【0012】

本明細書において、特に明記しない限り、「分子量」は、数平均分子量(Mn)を意味するものとする。なお、「Mn」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定によって求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0013】

本発明の粘着剤は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)およびアミン化合物(b)の反応物であるウレタンウレア樹脂(A)100質量部に対して、イソシアネート硬化剤(B)を3質量部を超える20質量部以下含み、前記ウレタンウレア樹脂(A)の分子量分散度が1.5~6であり、表面保護用途に使用することが好ましい。40

本発明の表面保護用粘着剤は、比較的狭い分子量分散度を有するウレタンウレア樹脂(A)に対して、適量のイソシアネート硬化剤(B)を含む。この表面保護用粘着剤を使用した表面保護シートは、適度な粘着力および凝集力を有するため、平坦部は元より曲面部に対して十分に密着するため浮きや剥がれが生じ難く、必要に応じて剥離(再剥離ともいう)できる。

本発明の本発明の表面保護用粘着剤は、例えば、平坦部や曲面部を有する液晶ディスプレイ(LCD)、有機エレクトロルミネセンスディスプレイ(ELD)等のディスプレイ、係るディスプレイを使用したタッチパネルに使用できる。また、このようなディスプレイないしタッチパネルを搭載した、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末の携帯端末、コンピューター等の電子機器の表面保護用途に幅広く使用できる。50

また、表面保護は、ガラスに限らず、素材を挙げると例えば、ポリオレフィン、金、銀、銅、ITO等の傷つきやすい素材の保護に使用できる。

また、表面保護用途は、ディスプレイに限らず、例えば窓ガラス、LED、車両、配線等あらゆる表面の保護に使用できる。また、表面保護は、部材の製造工程中の保護、ならびに製造後の表面保護に使用できる。なお、本発明の表面保護用粘着剤が表面保護用途以外に使用できることは言うまでもない。

【0014】

(ウレタンウレア樹脂(A))

ウレタンウレア樹脂(A)は、1種以上のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーおよび1種以上のアミン化合物をウレア反応(ウレア結合が形成)させた反応物である。
ウレア反応は、必要に応じて、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、溶媒を用いることができる。なお、ウレタンウレア樹脂(A)は、単独または2種以上をできる。

10

【0015】

<イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)>

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)は、ポリイソシアネート(x)とポリオール(y)とをウレタン反応(ウレタン結合が形成)させて合成した化合物が好ましい。なお、ポリイソシアネート(x)は、1分子中に2つのイソシアネート基を有する2官能イソシアネート(x1)が好ましい。また、ポリオール(y)は、1分子中に2つの水酸基を有する2官能ポリオール(y1)が好ましい。ポリイソシアネート(x)のイソシアネート基は、ポリオール(y)の水酸基よりも過剰になるようなモル比で使用する。

20

ウレタン反応には、反応促進のため触媒を使用することが好ましい。

【0016】

<ポリイソシアネート(x)>

ポリイソシアネート化合物(x)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、および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。

【0017】

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等が挙げられる。

30

【0018】

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、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。

40

【0019】

芳香脂肪族ポリイソシアネートは、例えば、-, '-ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン、-, '-ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、-, '-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。

【0020】

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-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチ

50

ル - 2 , 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチル - 2 , 6 - シクロヘキサンジイソシアネート、4 , 4' - メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、1 , 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、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。

【0021】

上記のポリイソシアネートは、ジイソシアネートであるが、上記ジイソシアネートを変性したトリイソシアネートも使用できる。トリイソシアネートは、例えば、上記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、ビュウレット体、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。

【0022】

ポリイソシアネート(x)は、4 , 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、および、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リイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)等が好ましい。

【0023】

ポリイソシアネート(x)は、単独または2種以上を使用できる。

【0024】

<ポリオール(y)>

ポリオール(y)は、水酸基を2つ以上有する化合物である。ポリオール(y)は、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等公知の化合物が好ましい。

本発明で用いるポリオール(y)は、粘着層の適度な凝集力および粘着力を実現するため水酸基を2つ有するポリオールを主成分とすることが好ましい。また、水酸基を3つ以上有するポリオールを併用する場合は、水酸基を2つ有するポリオールよりも少ない質量で使用することが好ましい。

【0025】

ポリエーテルポリオールは、例えば、1分子中に2つ以上の活性水素を有する活性水素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た反応物が挙げられる。

【0026】

活性水素含有化合物は、水酸基含有化合物およびアミン等が好ましい。

水酸基含有化合物は、例えば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、ブチルエチルベンタンジオール等の2官能活性水素含有化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン等の3官能活性水素含有化合物；ペントエリスリトール等の4官能活性水素含有化合物等が挙げられる。

アミンは、例えば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官能活性水素含有化合物；トリエタノールアミン等の3官能活性水素含有化合物；エチレンジアミン、および芳香族ジアミン等の4官能活性水素含有化合物；ジエチレントリアミン等の5官能活性水素含有化合物等が挙げられる。

【0027】

オキシラン化合物は、例えば、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。

【0028】

ポリエーテルポリオールは、分子内に活性水素含有化合物に由来するアルキレンオキシ基を有することが好ましい(このポリオールを「ポリオキシアルキレンポリオール」ともいう。)。ポリアルキレンポリオールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリテトラメチレングリコール等の2官能ポリエーテルポリオールが好ましく、特に結晶性が低く柔軟性を与えられるポリプロピレングリコールが好ましい。2官能ポリエーテルポリオールは2次元架橋性を有するため、粘着層に適度な粘着力および凝集力が得られる。

10

20

30

40

50

【0029】

ポリエーテルポリオールの数平均分子量 (M_n) は特に制限されず、透明性や柔軟性が効果的に発現することから、200～6,000が好ましく、400～4,000がより好ましく、600～4,000がさらに好ましい。 M_n を200以上にすることでイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー合成時の反応制御がし易い。また、 M_n を6,000以下にすることでウレタンウレア樹脂に凝集力を適度な範囲に調整し易い。

【0030】

ポリエステルポリオールは、例えば、1種以上のポリオール成分と1種以上の酸成分とをエステル化反応させ化合物(エステル化物)、またはラクトンを開環重合して合成した化合物(開環重合物)等が好ましい。

10

【0031】

ラクトンは、例えば、ポリカプロラクトン、ポリ(-メチル-バレロラクトン)、およびポリバレロラクトン等が挙げられる。

【0032】

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

20

【0033】

前記酸成分は、例えば、コハク酸、メチルコハク酸、アジピン酸、ピメリック酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸、1,14-テトラデカン二酸、ダイマー酸、2-メチル-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-エチル-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、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、および4,4'-ビフェエルジカルボン酸、ならびにこれらの酸無水物等が挙げられる。

【0034】

30

ポリエステルポリオールの数平均分子量 (M_n) は、200～8,000が好ましく、500～6,000がより好ましく、500～4,000がさらに好ましく、500～3,000が特に好ましい。 M_n を200以上にすることでイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー合成時の反応制御がし易い。また、 M_n を8,000以下にすることでウレタンウレア樹脂に凝集力を適度な範囲に調整し易い。

【0035】

上記以外のその他ポリオールは、例えば、ポリカーボネートポリオール、ブタジエン系ポリオール、ひまし油ポリオール等が挙げられる。その他ポリオールは、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールと併用して使用することが好ましい。

その他ポリオールの数平均分子量 (M_n) は、200～8,000程度である。

40

【0036】

ポリオール(y)は、ポリエーテルポリオールが好ましい。

【0037】

なお、ポリオール(y)は、カルボキシル基、スルホ基等の酸性官能基を含有すると、被着体を腐食させる場合がある。そのため腐食し易い被着体にする本願の表面保護用粘着剤を適用する場合は、酸性官能基を有しないポリオールを使用することが好ましい。

【0038】

ポリオール(y)は、単独または2種以上を使用できる。

【0039】

<触媒>

50

触媒は、例えば、3級アミン系化合物および有機金属系化合物等が好ましい。

【0040】

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、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。

有機金属系化合物は、錫系化合物および非錫系化合物等が好ましい。

錫系化合物は、例えば、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキシド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキシド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、および2-エチルヘキサン酸錫等が挙げられる。
10

非錫系化合物は、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、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化合物；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化合物；2-エチルヘキサン酸鉄および鉄アセチルアセトネット等の鉄系化合物；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化合物；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化合物；ナフテン酸ジルコニウム等のジルコニウム系化合物が挙げられる。

【0041】

触媒は、単独または2種以上を使用できる。
20

【0042】

触媒は、ポリイソシアネート(x)とポリオール(y)との合計100質量部に対して、0.01~1.0質量部を使用することが好ましい。

【0043】

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)の合成に複数のポリオール(y)を使用し、それぞれの反応性が異なる場合、1種類の触媒を使用すると反応制御に失敗しそれぞれのポリオール単独で合成が進み反応液が濁る場合がある。この場合、2種類の触媒を使用すると反応(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。つまり本発明では、複数のポリオール(y)を使用する場合、2種類以上の触媒を用いることが好ましい。2種類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。これらの中でも錫系/錫系が好ましく、ジブチル錫ジラウレートと2-エチルヘキサン酸錫がより好ましい。
30

【0044】

2-エチルヘキサン酸錫とジブチル錫ジラウレートとの質量比(2-エチルヘキサン酸錫/ジブチル錫ジラウレート)は特に制限されず、好ましくは0超1未満、より好ましくは0.2~0.6である。前記質量比を適切な範囲で使用すると反応制御が容易になる。

【0045】

<溶剤>

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)の合成には、必要に応じて、1種以上の溶剤を用いることができる。溶剤は、例えば、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。これらの中でもイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)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好ましい。
40

【0046】

<重合法>

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)の重合法は、特に制限されず、塊状重合法および溶液重合法等の公知の重合法を使用できる。

重合手順は、例えば、

手順1) 1種以上のポリイソシアネート(x)、1種以上のポリオール(y)、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
50

順；

手順2) 1種以上のポリオール(y)、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(x)を滴下添加する手順；が挙げられる。

これらの中でも原料中の低分子成分を優先的に反応させ、分子量分散度を狭くするため、および反応制御が容易であることから、手順2)が好ましい。

【0047】

反応温度は、触媒を使用する場合、100未満が好ましく、85～95がより好ましい。反応温度を100未満にするとウレタン反応以外の副反応を抑制できるため所望の樹脂を得易い。10

反応温度は、触媒を使用しない場合、100以上が好ましく、110以上がより好ましい。

【0048】

ウレタン反応の時間は、触媒を使用する場合、およそ1時間以上かかる場合が多い。また触媒を使用しない場合、およそ3時間以上かかる場合が多い。

【0049】

イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)を合成する際のポリイソシアネート(x)のイソシアネート基(NCO)およびポリオール(y)の水酸基(OH)は、NCO / OHのモル比でいうと1.1～2が好ましく、1.1～1.8がより好ましく、1.2～1.6がさらに好ましい。NCO / OH比が適切な範囲にあることで適度な分子鎖のウレタンプレポリマーが形成できるため、濡れ性および生産性がより向上する。20

【0050】

<アミン化合物(b)>

ウレタンウレア樹脂(A)は、1種以上のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)および1種以上のアミン化合物(b)をウレア反応させた反応物である。

アミン化合物(b)は、モノアミン、ジアミン、3官能以上のアミンが好ましく、ジアミンまたは3官能以上のアミンがより好ましく、水酸基を有するジアミンまたは3官能以上のアミンがさらに好ましく、2個以上のアミノ基または1個以上のアミノ基と1個以上の水酸基を有する化合物が特に好ましい。アミン化合物(b)を使用することでウレタンウレア樹脂(A)の分子量に依らず、ウレア結合により凝集力を向上できる。特にウレタンウレア樹脂(A)が1級水酸基を有する場合、反応速度が速いため、硬化完了までの時間が短く、生産性がより向上する。30

【0051】

アミン化合物(b)は、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、トリアミノプロパン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、1-メチルアミノ-2,3-プロパンジオール、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、N-(3-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、(2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレン)ジアミン、(2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン、(ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレン)ジアミン、ピペラジン等の脂肪族アミン化合物；イソホロンジアミン、ジシクロヘキシリルメタン-4,4'-ジアミン等の脂環式アミン化合物；フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ビス-(sec-ブチル)ジフェニルメタン等の芳香族ジアミン；及びダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン；末端に一級又は二級アミノ基を有するデンドリマー等が挙げられる。

【0052】

10

20

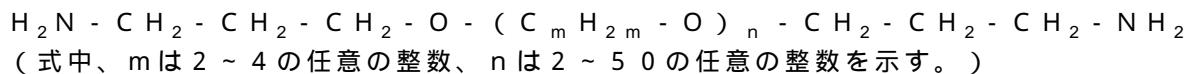
30

40

50

また、アミン化合物(b)は、分子の両末端にプロポキシアミンを有し下記一般式[2]で示すポリオキシアルキレングリコールジアミン等を使用することができる。

一般式[2] :



【 0 0 5 3 】

これらアミン化合物(b)の中でもウレア反応の制御の面から2級アミノ基を2個以上有し、1級水酸基を1個有する化合物が好ましい。前記化合物は、公知の化合物を制限なく使用できる。

前記2級アミノ基を2個以上有し、1級水酸基を1個有する化合物の合成法の一例を挙げると、1級アミノ基を2個以上有する化合物に水酸基および(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有する化合物をマイケル付加反応させた化合物が好ましい。前記化合物の有する水酸基は、1級水酸基が好ましい。これにより、ウレタンウレア樹脂とイソシアネート硬化剤との硬化完了までの時間が短く、塗工速度を高速にできるため生産性がより向上する。

【 0 0 5 4 】

前記1級アミノ基を2個以上有する化合物は、アミン化合物(b)で例示した化合物が挙げられる。これらの中でもイソホロンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンは、マイケル付加反応の制御が容易であるため好ましい。

【 0 0 5 5 】

ウレタンウレア樹脂(A)の重合方法は、特に制限されず、公知の重合方法を適用できるところウレア反応の反応制御の面から、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)を合成する際に触媒を用いている場合、前記触媒を不活性化させることが好ましい。前記不活性化は、例えばアセチルアセトン等を配合すればよい。

【 0 0 5 6 】

ウレタンウレア樹脂(A)の重合手順は、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)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、これにアミン化合物(b)を比較的低温条件で時間をかけて滴下する手順が好ましい。これにより低分子成分を優先的に反応させ、分子量分散度を狭くできるため曲面部への諸適性がより向上する。

【 0 0 5 7 】

また、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー(a)にアミン化合物(b)を反応させた後に反応停止剤を反応させることで未反応のイソシアネート基を消失できる。これにより、イソシアネート硬化剤(B)の配合前の、粘着剤の主剤の経時安定性がより向上する。なお、主剤とは、粘着剤から硬化剤を除いた組成物をいう。

反応停止剤は、モノアミンが好ましい。また、モノアミンは、イソシアネート硬化剤(B)との架橋点となる水酸基を有することが好ましい。

モノアミンは、例えば、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

反応停止剤は、単独または2種類以上を使用できる。

【 0 0 5 9 】

ウレタンウレア樹脂(A)の重量平均分子量(M_w)は、30,000~250,000が好ましく、30,000~200,000がより好ましく、50,000~200,000がさらに好ましい。重量平均分子量(M_w)が上記範囲内となることで、曲面部への諸適性がより向上する。

【 0 0 6 0 】

ウレタンウレア樹脂(A)の分子量分散度は、1.5~6が好ましく、2~5がより好ましく、2.5~4がさらに好ましい。分子量分散度1.5未満は、合成の難易度が高い。また、分子量分散度6以下にすることで低分子量成分を抑制できるため、曲面部への諸適性がより向上する。

10

20

30

40

50

【0061】

(イソシアネート硬化剤(B))

イソシアネート硬化剤(B)は、イソシアネート基を複数有する公知の化合物である。イソシアネート硬化剤(B)は、既に説明したポリイソシアネート(x)が好ましく、その中でも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、および脂環族ポリイソシアネート、ならびにこれらのトリメチロールプロパンアダクト体、ならびにこれらのビュウレット体、ならびにこれら3量体である3官能イソシアネート等がより好ましい。

【0062】

イソシアネート硬化剤(B)は、単独または2種以上を使用できる。

10

【0063】

イソシアネート硬化剤(B)の配合量は、ウレタンウレア樹脂(A)100質量部に対して3質量部を超える20質量部以下が好ましく、5~15質量部がより好ましい。イソシアネート硬化剤(B)を適量配合すると適度な粘着力および凝集力が得易い。

【0064】

(可塑剤(C))

本発明の表面保護用粘着剤は、さらに可塑剤(C)を含むことができる。可塑剤(C)を含むと被着体に対する粘着層の濡れ性がより向上する。可塑剤(C)は、他の成分との相溶性等の観点から、炭素数8~30の脂肪酸エステルまたはリン酸エステル等が好ましい。

20

【0065】

炭素数8~30の脂肪酸エステルは、例えば、炭素数6~18の一塩基酸または多塩基酸と炭素数18以下の分岐アルコールとのエステル、炭素数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エステルおよび、炭素数6~18の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、不飽和部位を過酸化物等でエポキシ化した脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0066】

炭素数6~18の一塩基酸または多塩基酸と炭素数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、トリメリト酸トリオレイル、およびトリメリト酸トリイソセチル等が挙げられる。

30

【0067】

炭素数14~18の不飽和脂肪酸または分岐酸は、例えば、ミリストlein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が挙げられる。4価以下のアルコールとしては、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が挙げられる。

【0068】

炭素数6~18の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、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。

40

【0069】

不飽和部位を過酸化物等でエポキシ化した脂肪酸エステルは、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化綿実油等のエポキシ化油脂や炭素数8~18の不飽和脂肪酸をエポキシ化した化合物と、炭素数1~6の直鎖または分岐アルコールとのエステル化合物等が挙げられる。

【0070】

50

リン酸エステルは、例えば、亜リン酸またはリン酸と炭素数2～18の直鎖または分岐アルコールとのエステル化合物が挙げられる。

【0071】

可塑剤(C)は、単独または2種以上を使用できる。

【0072】

可塑剤(C)の数平均分子量(Mn)は、濡れ速度向上等の観点から、300～1000が好ましく、300～900がより好ましく、350～850がさらに好ましい。

【0073】

可塑剤(C)の配合量は、ウレタンウレア樹脂(A)100質量部に対して0.1～100質量部が好ましく、1～80質量部がより好ましく、10～50質量部がさらに好ましい。可塑剤(C)を適量配合すると濡れ性がより向上する。
10

【0074】

(酸化防止剤(D))

本発明の表面保護用粘着剤は、さらに酸化防止剤(D)を含むことができる。酸化防止剤(D)を含むとウレタンウレア樹脂(A)の熱劣化を抑制できる。

酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤等のラジカル連鎖禁止剤、ならびに硫黄系酸化防止剤またはリン系酸化防止剤等が好ましい。

【0075】

フェノール系酸化防止剤は、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、およびステアリン- --(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系酸化防止剤；
20

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)、および3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-[- (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]ウンデカン等のビスフェノール系酸化防止剤；

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、および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、トコフェノール等の高分子型フェノール系酸化防止剤等が挙げられる。
30

【0076】

硫黄系酸化防止剤は、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、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。
40

【0077】

リン系酸化防止剤は、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、およびフェニルジイソデシルホスファイト等が挙げられる。

【0078】

酸化防止剤(D)は、単独または2種以上を使用できる。

【0079】

酸化防止剤(D)の配合量は、ウレタンウレア樹脂(A)100質量部に対して、0.01～10質量部が好ましく、0.1～5質量部がより好ましい。

【0080】

(帯電防止剤(E))

10

20

30

40

50

本発明の表面保護用粘着剤は、さらに帯電防止剤(E)を含むことができる。帯電防止剤(E)を含むと粘着シートを剥離する際の静電気放電を抑制し、例えば、ディスプレイ等に組み込まれた部品等の破損を防止し易い。

帯電防止剤は、例えば、無機塩、多価アルコール化合物、イオン性液体、界面活性剤等が挙げられる。これらの中でもイオン性液体が好ましい。なお、「イオン性液体」は、常温溶融塩ともいい、25℃で液体の性状を示す。

【0081】

無機塩は、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、およびチオシアニ酸ナトリウム等が挙げられる。10

【0082】

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

【0083】

イオン性液体は、カチオンとアニオンの塩であり、カチオンは、例えば、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、アンモニウムイオン等が好ましい。

【0084】

イミダゾリウムイオンを含むイオン液体は、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。20

【0085】

ピリジニウムイオンを含むイオン液体は、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-ヘキシリピリジニウムビス(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-ヘキシリ-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(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。30

【0086】

アンモニウムイオンを含むイオン液体は、例えば、トリメチルヘプチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-ペンチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-ヘプチルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、およびトリ-n-ブチルメチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホンイミド等が挙げられる。40

【0087】

その他、カチオンがピロリジニウム塩、ホスホニウム塩、およびスルホニウム塩である公知のイオン液体を適宜使用できる。

【0088】

界面活性剤は、非イオン性、アニオン性、カチオン性、および両性のタイプに分類できる。

【0089】

非イオン性のタイプは、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンア50

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、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリエーテルエステルアミド型、エチレンオキシド-エピクロルヒドリン型、およびポリエーテルエステル型等が挙げられる。

アニオン性のタイプは、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルホスフェート、およびポリスチレンスルホン酸型等が挙げられる。

カチオン性のタイプは、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、および第4級アンモニウム塩基含有アクリレート重合体型等が挙げられる。

両性のタイプは、例えば、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、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。 10

【0090】

帯電防止剤(E)は、単独または2種以上を使用できる。

【0091】

帯電防止剤(E)の配合量は、ウレタンウレア樹脂(A)100質量部に対して、0.01~1.0質量部が好ましく、0.03~5質量部がより好ましい。

【0092】

(溶剤)

20

本発明の表面保護用粘着剤は、必要に応じて、溶剤を含むことができる。溶剤は、例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、およびアセトン等公知の化合物が挙げられる。これらの中でもウレタンウレア樹脂(A)との相溶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が好ましい。

【0093】

溶剤は、単独または2種以上を使用できる。

【0094】

(任意成分)

本発明の表面保護用粘着剤は、課題を解決できる範囲内であれば必要に応じて、任意成分を含むことができる。任意成分は、ウレタン系樹脂以外の他の樹脂、充填剤、金属粉、顔料、箔状物、軟化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、表面潤滑剤、レベリング剤、腐食防止剤、耐熱安定剤、重合禁止剤、消泡剤、および滑剤等が挙げられる。 30

【0095】

充填剤は、例えば、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等が挙げられる。

【0096】

紫外線吸収剤は、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリシアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シウ酸アニリド系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、およびトリアジン系紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0097】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤は、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、およびビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等が挙げられる。 40

【0098】

ベンゾトリシアゾール系紫外線吸収剤は、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル 50

- 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - ブチルフェニル) 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' , 5' - ジ - tert - アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクトキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2' - ヒドロキシ - 3' - (3' , 4' , 5' , 6' , - テトラヒドロタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2 , 2' メチレンビス [4 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) フエノール]、および [2 (2' - ヒドロキシ - 5' - メタアクリロキシフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0099】

10

サリチル酸系紫外線吸収剤は、例えば、フェニルサリシレート、p - tert - ブチルフェニルサリシレート、およびp - オクチルフェニルサリシレート等が挙げられる。

【0100】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤は、例えば、2 - エチルヘキシル - 2 - シアノ - 3 , 3' - ジフェニルアクリレート、およびエチル - 2 - シアノ - 3 , 3' - ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0101】

光安定剤は、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線安定剤等が挙げられる。

【0102】

20

ヒンダードアミン系光安定剤は、例えば、[ビス(2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート]、ビス(1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、およびメチル1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート等が挙げられる。

【0103】

紫外線安定剤は、例えば、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、[2 , 2' - チオビス(4 - tert - オクチルフェノラート)] - n - ブチルアミンニッケル、ニッケルコンプレックス - 3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル - リン酸モノエチレート、ニッケル - ジブチルジチオカーバメート、ベンゾエートタイプのクエンチャ - およびニッケル - ジブチルジチオカーバメート等が挙げられる。

【0104】

30

レベリング剤は、アクリル系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、シリコン系レベリング剤等が挙げられる。レベリング剤の市販品を挙げるとアクリル系レベリング剤は、例えば、ポリフローNo . 36、ポリフローNo . 56、ポリフローNo . 85HF、ポリフローNo . 99C(いずれも共栄社化学社製)等が挙げられる。フッ素系レベリング剤は、例えば、メガファックF470N、メガファックF556(いずれもDIC社製)等が挙げられる。シリコン系レベリング剤は、例えば、グランディックPC4100(DIC社製)等が挙げられる。

【0105】

[粘着シート]

40

本発明の粘着シートは、基材、および表面保護用粘着剤の硬化物である粘着層を備えている。粘着層は、基材の片面または両面に形成することができる。なお、粘着層の基材と接していない面は、異物の付着を防止するため、通常、使用する直前まで剥離シートで保護している。

【0106】

基材は、柔軟なシートおよび板材が制限なく使用できる。基材は、プラスチック、紙、および金属箔、ならびにこれらの積層体等が挙げられる。

基材の粘着層と接する面には密着性向上のため、例えば、コロナ放電処理等の乾式処理やアンカーコート剤塗布等の湿式処理といった易接着処理を予め行うことができる。

【0107】

基材のプラスチックは、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレ

50

ンナフタレート(P E N)等のエステル系樹脂；ポリエチレン(P E)、ポリプロピレン(P P)およびシクロオレフィンポリマー(C O P)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)；等が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

基材の厚みはポリウレタンシートを除き、通常 10 ~ 300 μm 程度である。また、基材にポリウレタンシート(発泡体を含む)を使用する場合の厚みは、通常 20 ~ 50, 000 μm 程度である。

紙は、例えば、普通紙、コート紙、およびアート紙等が挙げられる。

金属箔は、例えば、アルミニウム箔、銅箔等が挙げられる。

10

【 0 1 0 9 】

剥離シートは、プラスチックまたは紙等の表面にシリコーン系剥離剤等の公知の剥離処理が施された公知の剥離シートを使用できる。

【 0 1 1 0 】

粘着シートの製造方法は、例えば、基材の表面に粘着剤を塗工して、塗工層を形成し、次いで塗工層を乾燥および硬化して、粘着層を形成する方法が挙げられる。加熱および乾燥温度は、通常 60 ~ 150 度である。粘着層の厚みは、通常 0.1 ~ 200 μm 程度である。

【 0 1 1 1 】

塗布方法は、例えばロールコーテー法、コンマコーテー法、ダイコーテー法、リバースコーテー法、シルクスクリーン法、およびグラビアコーテー法等公知の方法が挙げられる。

20

【 0 1 1 2 】

また、上記方法とは逆に、剥離シートの表面に粘着剤を塗工して塗工層を形成し、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、最後に粘着層の露出面に基材を貼り合わわる方法が挙げられる。前記方法で基材の代わりに剥離シートを貼り合わせると剥離シート / 粘着層 / 剥離シートのキャスト粘着シートが得られる。

【 実施例 】

【 0 1 1 3 】

30

以下、本発明の実施態様を実施例で説明する。なお、本発明の実施態様が実施例に限定されないことはいうまでもない。以下、「部」は「質量部」を意味し、「%」は「質量%」を意味する。

【 0 1 1 4 】

[重量平均分子量(M w) および数平均分子量(M n) の測定]

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(G P C) 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。

< 測定条件 >

装置： S H I M A D Z U P r o m i n e n c e (島津製作所社製) 、

40

カラム： S H O D E X L F - 8 0 4 (昭和電工社製) 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(T H F) 、

流速： 0.5 mL / 分、

溶媒温度： 40 °C 、

試料濃度： 0.1 % 、

試料注入量： 100 μL 。

【 0 1 1 5 】

[材料]

使用した材料は、以下の通りである。

50

<ポリイソシアネート(x)>

- (x 1) : H D I (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」)、
- (x 2) : I P D I (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「デスマジュールI」)、
- (x 3) : X D I (キシリレンジイソシアネート、三井化学社製「タケネート500」)

。

【0116】

<ポリオール(y)>

- (y 1) : P P G 6 0 0 (「サンニックスPP-600」、ポリオキシプロピレングリコール、Mn600、水酸基数2、三洋化成工業社製) 10
- (y 2) : P P G 1 0 0 0 (「サンニックスPP-1000」、ポリオキシプロピレングリコール、Mn1000、水酸基数2、三洋化成工業社製)
- (y 3) : P P G 2 0 0 0 (「サンニックスPP-2000」、ポリオキシプロピレングリコール、Mn2000、水酸基数2、三洋化成工業社製)、
- (y 4) : P P G 4 0 0 0 (「サンニックスPP-4000」、ポリオキシプロピレングリコール、Mn4000、水酸基数2、三洋化成工業社製)
- (y 5) : P X 1 0 0 0 (「プライムボールPX-1000」、末端1級変性ポリオキシプロピレングリコール、Mn1000、水酸基数2、三洋化成工業社製)
- (y 6) : P 1 0 1 0 (「クラレポリオールP-1010」、ポリエステルポリオール、Mn1000、水酸基数2、クラレ社製) 20
- (y 7) : G I 1 0 0 0 (「N I S S O - P B G I - 1 0 0 0」、両末端水酸基水素化ポリブタジエン、Mn1000、水酸基数2、日本曹達社製)
- (y 8) : C 1 0 9 0 (「クラレポリオールC-1090」、ポリカーボネートポリオール、Mn1000、水酸基数2、クラレ社製)
- (y 9) : A M 3 0 2 (「アデカポリエーテルAM-302」、グリセリンPO/EOポリオール、Mn3000、水酸基数3、ADEKA社製)
- (y 1 0) : T - 5 0 0 (「ポリハードナーT-500」、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、Mn5000、水酸基数3、第一工業製薬社製)、
- (y 1 1) : D - 6 6 0 (「ハイループD-660」、ポリプロピレングリコール、Mn3000、水酸基数2、第一工業製薬社製)、 30
- (y 1 2) : B P E F (「ビスフェノキシエタノールフルオレン」、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、式量438.5、水酸基数2、JFEケミカル社製)、

【0117】

<アミン化合物(b)の合成>

- (b 1) : 搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン(I P D A)25.0部、トルエン25.0部を仕込み。4-ヒドロキシブチルアクリレート21.1部とブチルアクリレート18.8部との混合物を滴下ロートから室温で滴下した。滴下終了後、内温を徐々に80に昇温し、80を維持しつつ2時間反応させた後、トルエン39.9部を加え、2級アミノ基を2つ、かつ1級水酸基を1つ有する化合物(1)溶液を得た。 40

【0118】

- (b 2) : 搅拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにイソホロンジアミン(I P D A)40.0部、トルエン40.0部を仕込み。4-ヒドロキシブチルアクリレート67.7部を滴下ロートから室温で滴下した。滴下終了後、内温を徐々に80に昇温し、80を維持しつつ80で2時間反応させた後、トルエン67.7部を加え、2級アミノ基を2つ、かつ1級水酸基を2つ有する化合物(2)溶液を得た。

【0119】

(b3) : H P E A ; N - (3 - ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(東京化成工業社製)

(b4) : D E A ; ジエタノールアミン(東京化成工業社製)

(b5) : D I P A ; ジイソプロパノールアミン(東京化成工業社製)

(b6) : M A P D ; 1 - メチルアミノ - 2 , 3 - プロパンジオール(ダイセル社製)

(b7) : A M P ; 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール(ダウケミカル社製)

【0120】

<イソシアネート硬化剤(B)>

(B1) : H D I アダクト(「スミジュールH T」、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、住化コベストロウレタン社製) 10

(B2) : H D I ヌレート(「スミジュールN 3 3 0 0」、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体、住化コベストロウレタン社製)

(B3) : H D I ビウレット(「スミジュールN 3 2 0 0」、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット体、住化コベストロウレタン社製)

【0121】

<可塑剤(C)>

(C1) : M 1 8 2 A(「ユニスターM 1 8 2 A」、オレイン酸メチル、日油社製)

(C2) : W 2 6 2(「モノサイザーW 2 6 2」、エーテルエステル系可塑剤、D I C 社製)

(C3) : E - 6 0 0 0(「サンソサイザーE - 6 0 0 0」、エポキシ化脂肪酸2 - エチルヘキシル、新日本理化社製) 20

(C4) : T O P(「T O P」、トリス(2 - エチルヘキシル)ホスフェート、大八工業化学社製)

【0122】

(D1) : I r g 1 0 1 0(「イルガノックス1010」、ペンタエリトリトールテトラキス[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]、B A S F 社製)

【0123】

<帯電防止剤(E)>

(E1) : F S I - アンモニウム塩(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) 30

(E2) : F S I - リチウム塩(リチウム・ビストリフルオロメタンスルホンイミド)

【0124】

[ポリウレタンウレア樹脂(A)の合成例]

(合成例1)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた4口フラスコにサンニックスP P G 6 0 0(2官能ポリプロピレングリコール、三洋化成工業社製)628部、イソホロンジイソシアネート372部、トルエン250部、触媒としてジオクチル錫ジラウレート0 . 1部を仕込み、100まで徐々に昇温して、2時間反応を行った。25まで冷却し、酢酸エチル750部、アセチルアセトン3部を加えた後、化合物(1)65220部を2時間で滴下し、25を維持しさらに1時間反応を継続した。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、2 - アミノ - 2 - メチル - プロパノール23部を加えて、I RチャートのN C O特性吸収(2 , 270 cm⁻¹)が消失していることを確認し反応を終了した。このウレタンウレア樹脂(A - 1)の重量平均分子量Mwは143,000、分子量分散度は5 . 8であった。 40

【0125】

用いた原料の種類とこれらの配合比、および得られたポリウレタンウレア樹脂(A1)のMwと分子量分散度を表1に示す。なお、表中にある原料の配合量は不揮発分換算であり、単位は[部]である。

【0126】

(合成例 2 ~ 16)

実施例 1 の材料および配合比を表 1 に示す通りに変更した以外は合成例 1 と同様に行うことで、それぞれ合成例 2 ~ 16 の樹脂を得た。

【 0127 】

(合成例 17)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、および滴下漏斗を備えた 4 口フラスコに、P 1010 を 40 部、および AM 302 を 160 部仕込んだ。これに、トルエン 200 部、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 部および 2 - エチルヘキサン酸錫 0.01 部を加えて、90 ℃まで徐々に昇温させた。HD I を 13 部とトルエン 13 部を混合したものを 1 時間かけて滴下し、滴下後 1 時間反応を行った。随時サンプリングを行い、赤外吸収 (IR) スペクトルで残存イソシアネート基の消滅を確認した上で、反応溶液を冷却し反応を終了した。このウレタン樹脂の重量平均分子量 M_w は 141,000、分子量分散度は 6.1 であった。
10

【 0128 】

(合成例 18)

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下ロートを備えた 4 口フラスコにサンニックス PPG 1000 (2 官能ポリプロピレングリコール、三洋化成工業社製) 799 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 146 部、トルエン 250 部、触媒としてジオクチル錫ジラウレート 0.1 部を仕込み、100 ℃まで徐々に昇温して、2 時間反応を行った。
70 ℃まで冷却し、トルエン 750 部、アセチルアセトン 3 部を加えた後、化合物 (1) 27 部を 30 分間で滴下し、70 ℃を維持しさらに 1 時間反応を継続した。滴定でイソシアネート基残量を確認した後、2 - アミノ - 2 - メチル - プロパノール 0.8 部を加えて、IR チャートの NCO 特性吸収 (2,270 cm⁻¹) が消失していることを確認し反応を終了した。このウレタンウレア樹脂 (A-19) の重量平均分子量 M_w は 230,000、分子量分散度は 6.9 であった。
20

【 0129 】

【表1】

表1

		合成例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
イソシアネート 基含有ウレタ ンプレポリマー (a)	ポリ オール(y)	PPG600	628									
		PPG1000		750								
		PPG2000			865							
		PPG4000				937						
	AM302 T-500 D-660 BPEF	PX1000						250		150		
		P1010								150		
アミン化合物(b)	IPDI HDI XDI	GI1000										
		C1090										
		AMP	220	117	60	15	124	117	117	117	50.4	58
	化合物1 化合物2 HPEA DEA DIPA MAPD	23	19	7.1	2.6	19	19	19	19	19	11	7.7
		ウレタンウレア樹脂のMW (×10000)	14.3 5.8	16.2 4.5	11.8 4.1	19.9 5.5	8.2 2.3	9.5 2.9	8.7 2.3	9.8 3.1	6.1 1.8	9 2.8

		合成例	11	12	13	14	15	16	17	18
イソシアネート 基含有ウレタ ンプレポリマー (a)	ポリ オール(y)	PPG600								
		PPG1000	865	865	865		107			799
		PPG2000								
		PPG4000								
	AM302 T-500 D-660 BPEF	PX1000							40	
		P1010						130		
アミン化合物(b)	IPDI HDI XDI	GI1000								
		C1090								
		AMP				149 268			160	
	化合物1 化合物2 HPEA DEA DIPA MAPD	70	17	15	17	2		30		27
		2	5.6	5.8		1.5	2.5			0.8
		ウレタンウレア樹脂のMW (×10000)	14.9 4.9	10.7 4.2	9.5 4.5	17.3 4.9	5.5 2.2	3.9 4.1	14.1 6.1	23 6.9

【0130】

(実施例1)

合成例1で得られたポリウレタンウレア樹脂(A1)100部、イソシアネート硬化剤(B1)3.5部、酸化防止剤(D1)0.5部、および溶剤の酢酸エチル100部を配合し、ディスパーで攪拌して、粘着剤を得た。なお、溶剤を除く各材料の使用量は、不揮発分換算値を示す。

【0131】

基材に厚さ25μmのポリエチレンテレフタレート(PET)(「ルミラーT-60」、東レ社製)を準備した。コンマコーテー(登録商標)を用いて、前記基材上に、得られた粘着剤を、塗工速度3m/分で、乾燥後厚みが12μmになるように塗工し塗工層を形成した。

次に、形成された塗工層を乾燥オーブンを使用して100~2分間の条件で乾燥して、粘着層を形成した。この粘着層の上に、厚さ38μmの市販剥離シートを貼り合わせ、さ

10

20

30

40

50

らに 23 - 50% RH の条件下で 1 週間養生を行うことで粘着シートを得た。

【0132】

(実施例 2 ~ 36、比較例 1 ~ 4)

実施例 1 の材料および配合比を表 2 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様に行うことで、それぞれ実施例 2 ~ 36、比較例 1 ~ 4 の粘着剤および粘着シートを得た。

ただし、実施例 34、35 および 36 は参考例である。

【0133】

[評価項目および評価方法]

得られた粘着剤および粘着シートの評価項目および評価方法は、以下の通りである。

【0134】

(再剥離性)

得られた粘着シートを幅 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 の雰囲気下で、測定試料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着し、2 kg ロールを 1 往復して圧着した。その後、60 - 90% RH 条件下で 24 時間放置した。次いで 23 - 50% RH の雰囲気にて 30 分空冷した後、JIS Z 0237 に準拠し、引張試験機（テンション：オリエンテック社製）を用いて、剥離速度 300 mm / 分、剥離角度 180° の条件で粘着力を測定した。なお、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。

：200 mN / 25 mm 未満。優良。

：200 mN / 25 mm 以上 500 mN / 25 mm 未満。良好。

：500 mN / 25 mm 以上 1000 mN / 25 mm。実用可。

×：1000 mN / 25 mm 超。実用不可。

【0135】

(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 雰囲気下で 30 分間放置した後、測定試料から剥離シートを剥離した。粘着テープの両端を両手で持ちながら露出した粘着層の中心部をガラス板に接触させた後、両手を離した。測定試料の自重で粘着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、粘着剤の濡れ性を評価した。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濡れ性（親和性）が良好であるため、ガラスを使用した製造工程でガラスを良好に保護することができる。評価基準は以下の通りである。

：密着まで 3 秒未満。優良。

：密着まで 3 秒以上 5 秒未満。良好。

：密着まで 5 秒以上 8 秒未満。実用可。

×：密着まで 8 秒以上。実用不可。

【0136】

(曲面部適性)

得られた粘着テープを幅 25 mm・長さ 40 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、露出した粘着層をポリプロピレン製の円柱（直径 30 mm）の円周に沿って、粘着テープ試料を貼り付けた。その 3 日後に測定試料の円柱への密着度合を目視で観察した。評価基準は以下の通りである。

：測定試料の端部に浮きが無い。優良。

：測定試料の端部が 1 mm 以下浮いた。良好。

：測定試料の端部が 1 mm を超え 3 mm 以下浮いた。実用可。

×：測定試料の端部が 3 mm を超えて浮いた。実用不可。

【0137】

(生産性)

実施例 1 の塗工速度を 30 m / 分に代えた以外は、実施例と同様に行い粘着シートを作製し、高速塗工での硬化性を評価した。評価は、乾燥工程終了後の粘着層を、指で触り硬化度合をベタツキ感で評価した。

10

20

30

40

50

：ほとんどベタツキを感じない。優良。

：若干ベタついてはいるが、塗膜を指で押し込んでも崩れない。良好。

：ベタついてはいるが、塗膜を指で押し込むとやや動く感触がある。実用可。

×：ベタつきが激しく、触ると塗膜が崩れてしまう。実用不可。

【0 1 3 8】

【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
組成										
ウレタン 樹脂(A)	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 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	100	100	100	100	100	100	100	100	100
イソシア ネート 硬化剤(B)	HDIアダクト HDIヌレート HDIビュレット	3.5	5	10	15	18	5	5	5	5
可塑剤(C)	M182A W262 E-6000 TOP									
酸化 防止剤(D)	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
帯電 防止剤(E)	FSI-アンモニウム塩 FSI-リチウム塩									
物性評価	再剥離 濡れ性 曲面部適性 生産性	△ △ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	◎ ○ ○ ○	◎ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	△ ○ △ ○	○ ○ ○ ○

10

20

	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
組成										
ウレタン ウレア 樹脂(A)	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 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	100	100	100	100	100	100	100	100	100
イソシア ネート 硬化剤(B)	HDIアダクト HDIエラート HDIピカレット	5	5	5	10	10	10	10	10	10
可塑剤(C)	M182A W262 E-6000 TOP				10	20	30	40	20	20
酸化 防止剤(D)	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
帯電 防止剤(E)	FSI-アンモニウム塩 FSI-リチウム塩									
物性評価	再剥離 濡れ性 曲面部適性 生産性	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	◎ ◎ ○ ○	◎ ◎ ○ ○	◎ ◎ △ ○	◎ ◎ △ △	◎ ◎ ○ ○	◎ ◎ ○ ○

30

40

【表3】

表3

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
ウレタン ウレア 樹脂(A)	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 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	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	イソシア ネート 硬化剤(B)	HDIアダクト HDIスレート HDIピックレット	10	10	10	10	10	10	10	10
	可塑剤(C)	M182A W262 E-6000 TOP						20	20	20
	酸化 防止剤(D)	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	帯電 防止剤(E)	FSI-アンモニウム塩 FSI-リチウム塩			0.1	0.3	0.5	2	0.3	0.5
	物性評価	再剥離 濡れ性 曲面部適性 生産性	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ △ ○	○ ○ △ ○
ウレタン ウレア 樹脂(A)	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 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	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	イソシア ネート 硬化剤(B)	HDIアダクト HDIスレート HDIピックレット	10	10	10	3.1	3.3	10	5	2
	可塑剤(C)	M182A W262 E-6000 TOP						50		
	酸化 防止剤(D)	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	帯電 防止剤(E)	FSI-アンモニウム塩 FSI-リチウム塩								
	物性評価	再剥離 濡れ性 曲面部適性 生産性	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ △	△ ○ ○ △	○ ○ ○ △	○ ○ × △	×	○ ○ × ○

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ウレタン ウレア 樹脂(A)	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 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	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	イソシア ネート 硬化剤(B)	HDIアダクト HDIスレート HDIピックレット	10	10	10	3.1	3.3	10	5	2
	可塑剤(C)	M182A W262 E-6000 TOP						50		
	酸化 防止剤(D)	Irg1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
	帯電 防止剤(E)	FSI-アンモニウム塩 FSI-リチウム塩								
	物性評価	再剥離 濡れ性 曲面部適性 生産性	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ △	△ ○ ○ △	○ ○ × △	○ ○ × △	×	○ ○ × ○

合成例の記載からアミン化合物を比較的低温条件で時間をかけて滴下してから反応液を徐々に高めたことで分子量分散度が狭いウレタンウレア樹脂を合成できた。このウレタンウレア樹脂を使用した本願の表面保護用粘着剤は、表2および表3の結果から濡れ性および再剥離性を有し、曲面部適性が良好で生産性が高い粘着シートを作製できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/32 (2006.01) C 0 8 G 18/32

(56)参考文献 特開2006-124692 (JP, A)
特開2011-046912 (JP, A)
特開2010-180290 (JP, A)
特開2017-088798 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 G 1 8 / 1 0 , 1 8 / 3 2