

(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
2020年5月14日(14.05.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/095484 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/JP2019/029198
- (22) 国際出願日: 2019年7月25日(25.07.2019)
- (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 2018-208910 2018年11月6日(06.11.2018) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 髭白 朋和 (HIGESHIRO Tomokazu);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地
D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 佐藤
浩司(SATO Koji); 〒5920001 大阪府高石市高
砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場
内 Osaka (JP). 小松崎 優紀(KOMATSUZAKI
Yuki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番
地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND SURFACE PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物及び表面保護フィルム

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an adhesive which exhibits low possibility of contamination of an adherend after separation. An adhesive composition according to the present invention contains a urethane resin (A) having a hydroxyl group and a curing agent (B), while being configured such that: the urethane resin (A) is a reaction product of a polyol (a1) and a polyisocyanate (a2); and the polyisocyanate (a2) contains a polyisocyanate (a2-2) that has three or more isocyanate groups.

(57) 要約: 本発明は、剥離後の被着体汚染性が良好な粘着剤を提供することを課題とする。本発明の粘着剤組成物は、水酸基を有するウレタン樹脂(A)及び硬化剤(B)を含み、前記ウレタン樹脂(A)が、ポリオール(a1)及びポリイソシアネート(a2)の反応物であり、前記ポリイソシアネート(a2)が、イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(a2-2)を含むものである粘着剤組成物。



WO 2020/095484 A1

明 細 書

発明の名称：粘着剤組成物及び表面保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物及び表面保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 各種基材の表面の汚れや傷付きを防止することを目的として、表面保護フィルムが用いられている。前記表面保護フィルムは、例えば、表示装置の製造工程において、光学部材等に貼り付けられ、表面の保護が不要になった段階で光学部材等から剥離される。

[0003] こうした表面保護フィルムに用いられる粘着剤としては、ポリイソシアネートのイソシアネート基とポリオールの水酸基とを、モル比が0.5～0.9となるように反応させて得られたウレタンプレポリマーと、多官能ポリオールと、イソシアネート硬化剤とを含む粘着剤が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-176068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来から知られる粘着剤は、基材から粘着剤を剥離した後の汚染を十分に抑制することができない場合があった。本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、剥離後の被着体汚染性が良好な粘着剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の粘着剤組成物は、水酸基を有するウレタン樹脂（A）及び硬化剤（B）を含み、前記ウレタン樹脂（A）が、ポリオール（a1）及びポリイソシアネート（a2）の反応物であり、前記ポリイソシアネート（a2）が

、イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート（a 2 - 2）を含むものである。

発明の効果

[0007] 本発明の粘着剤組成物を用いることで、剥離後の被着体汚染性が良好な粘着剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の粘着剤組成物は、ウレタン樹脂（A）及び硬化剤（B）を含む。

[0009] 前記ウレタン樹脂（A）は、ポリオール（a 1）とポリイソシアネート（a 2）との反応物である。

[0010] 前記ポリオール（a 1）は、1分子中にヒドロキシル基を2個以上有する化合物であり、ポリマーポリオール（a 1 - 1）と、カルボキシル基を有するポリオール（a 1 - 2）と、必要に応じて鎖伸長剤（a 1 - 3）とを含むことが好ましい。

[0011] 前記ポリマーポリオール（a 1 - 1）の数平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは700以上、さらに好ましくは900以上であり、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下、さらに好ましくは3,000以下、特に好ましくは2,000以下である。

本発明において、数平均分子量及び重量平均分子量は、ポリスチレン換算によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィにより測定した値を表す。

[0012] 前記ポリマーポリオール（a 1 - 1）としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、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、水酸基含有液状ジエン系重合体等が挙げられる。

[0013] 前記ポリエーテルポリオールは、活性水素原子を2個以上有する化合物（例えば、分子量50以上500未満）の1種又は2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたもの、或いは、前記活性水素原子を2個以上有する化合物（例えば、分子量50以上500未満）の1種又は2

種以上を必要に応じて開始剤として用い、環状エーテルを開環重合させたものが挙げられる。

[0014] 前記活性水素原子を2個以上有する化合物としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、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、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

[0015] 前記アルキレンオキサイドとしては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。前記環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、アルキル置換テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0016] 前記ポリエーテルポリオールとしては、特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラヒドロフランとアルキル置換テトラヒドロフランとを反応させて得られるポリテトラメチレングリコール誘導体、ネオペンチルグリコールとテトラヒドロフランとを共重合させたポリテトラメチレングリコール誘導体等を使用することができる。なかでも、前記ポリエーテルポリオールとしては、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリテトラメチレングリコール誘導体（PTXG）が好ましい。

[0017] 前記ポリエーテルポリオールとしては、少なくとも、炭素原子数が4以上であるオキシアルキレン単位を10質量%以上の割合で有するポリエーテルポリオールを含む。炭素原子数が4以上であるオキシアルキレン単位を含むことで、表面特性の変化を抑制しやすくなる。

[0018] 前記ポリマーポリオール（a1-1）中、ポリエーテルポリオールの含有率は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である。

[0019] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子ポリオールとポリカ

ルボン酸とのエステル化反応物； ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合物；前記エステル化反応物や開環重合物の共重合ポリエステルなどを使用することができる。

[0020] 前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、及びそれらの無水物またはエステル化物等が挙げられる。

[0021] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステル及び／又はホスゲンと、低分子ポリオールとの反応が挙げられる。前記炭酸エステルとしては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、アルキルカーボネート（例えば、メチルカーボネート、エチルカーボネート等）、ジアルキルカーボネート（例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等）等の脂肪族カーボネート；シクロカーボネート等の脂環式構造を含むカーボネート（以下、「脂環式構造を含む」ことを単に「脂環式」という場合がある。）；ジフェニルカーボネート等の芳香族カーボネートが挙げられる。中でも、脂肪族カーボネート、脂環式カーボネートが好ましく、脂肪族カーボネートがより好ましく、ジアルキルカーボネートがより好ましい。

[0022] 前記炭酸エステルやホスゲンと反応しうる低分子ポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル

ー 1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ポリオール；1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ポリオール；ハイドロキノン、レゾルシン；ビスフェノールA、ビスフェノールF、4, 4'-ビフェノール等の芳香族ポリオールなどが挙げられる。

[0023] 前記低分子ポリオールとしては、脂肪族ポリオール、脂環式ポリオールが好ましく、脂肪族ポリオールがより好ましく、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールがさらに好ましい。

[0024] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、脂肪族カーボネートと脂肪族ポリオールとの反応物である脂肪族ポリカーボネートポリオール；脂肪族カーボネート及び／又は脂環式カーボネートと脂肪族ポリオール及び／又は脂環式ポリオールとの反応物である脂環式ポリカーボネートポリオールなどが好ましい。

[0025] 前記ポリオール（a 1）中、ポリマーポリオール（a 1-1）の含有率は、好ましく50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である。

[0026] 前記カルボキシル基を有するポリオール（a 1-2）としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等のヒドロキシ酸；及び前記カルボキシル基を有するポリオールと前記ポリカルボン酸との反応物などが挙げられる。前記カルボキシル基を有するポリオール（a 1-2）としては、ヒドロキシ酸が好ましく、2, 2-ジメチロールプロピオン酸がより好ましい。

[0027] 前記カルボキシル基を有するポリオール（a 1-2）の含有量は、前記ポリマーポリオール（a 1-1）100質量部に対して、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下、更に好ましくは使用しないことが望ましい。

[0028] 前記水酸基含有液状ジエン系重合体は、水酸基を分子鎖末端及び／又は分子鎖内部に含む液状ジエン系重合体；及び／又は前記液状ジエン系重合体の水素化物であり、例えば、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソプレン、水酸基末端水素化ポリブタジエン、水酸基末端水素化ポリイソプレンなどが挙げられる。

[0029] 水酸基は、分子鎖末端、分子鎖内部のいずれにあっても良いが、特に分子鎖末端にあるものが望ましい。

[0030] 前記ポリオール（a 1）中、前記ポリマーポリオール（a 1-1）の含有率は、好ましく50質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上であり、好ましくは100質量%以下である。

[0031] 前記鎖伸長剤（a 1-3）としては、1種又は2種以上を用いることができ、活性水素原子を2個以上有する化合物やポリアミン等が挙げられる。前記活性水素原子を2個以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、ネオペンチルグリコール、3, 3-ビス（ヒドロキシメチル）ヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の脂肪族鎖伸長剤；1, 2-シクロブタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5. 2. 1. 02,6〕デカン-ジメタノール、ビシクロ〔4. 3. 0〕-ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、ビシクロ〔4. 3. 0〕ノナジメタノール、スピロ〔3. 4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、水素添加ビスフェノールA、1, 3-アダマンタンジオール等の脂環式鎖伸長剤などが挙げられ

、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール等の脂肪族アルキレングリコール；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコールなどが好ましい。また、前記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, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、N-ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N-エチルアミノエチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヒドラジン、N, N'-ジメチルヒドラジン、1, 6-ヘキサメチレンビスヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3-セミカルバジド-プロピル-カルバジン酸エステル、セミカルバジド-3-セミカルバジドメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン等のポリアミン伸長剤などが挙げられる。

[0032] 前記鎖伸長剤 (a 1-3) を含む場合、その含有率は、前記ポリオール (a 1) に対して、好ましくは0～5質量%、より好ましくは0～3質量%、さらに好ましくは0～1質量%である。

[0033] 前記ポリオール (a 1) は、前記ポリマーポリオール (a 1-1) 及び前記カルボキシル基を有するポリオール (a 1-2) 及び前記鎖伸長剤 (a 1-3) 以外の他のポリオール (a 1-4) を含んでいてもよい。

[0034] 前記ポリイソシアネート (a 2) は、イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート (a 2-2) を含む。

[0035] 前記ポリイソシアネート (a 2) に含まれるイソシアネート基と、前記ポリオール (a 1) に含まれるヒドロキシル基のモル比 (NCO/OH) は、好ましくは0.4以上、より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.

55以上であり、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.95以下、さらに好ましくは0.9以下である。

[0036] 前記イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(a2-2)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-メチルシクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキシレン-1,2-ジカルボキシレート及び2,5-及び/又は2,6-ノルボルナンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等のビウレット体、イソシアヌレート体、アダクト体等が挙げられる。

[0037] 前記ポリイソシアネート(a2)は、前記イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート(a2-2)以外にイソシアネート基を2個有するジイソシアネート(a2-1)を使用してもよい。

[0038] 前記ジイソシアネート(a2-1)としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等

の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 4-及び／又は2, 6-メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキシレン-1, 2-ジカルボキシレート及び2, 5-及び／又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート等が挙げられる。なかでも、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

[0039] 前記ポリイソシアネート（a 2）の含有量は、ポリイソシアネート（a 2）の平均官能基数と、前記ポリオール（a 1）に含まれるヒドロキシル基とのモル比（イソシアネート基／ヒドロキシル基）により調整する。

[0040] ポリイソシアネート（a 2）の平均官能基数は、好ましくは2.05～4、より好ましくは2.1～3である。

[0041] 前記ポリイソシアネート（a 2）に含まれるイソシアネート基と、前記ポリオール（a 1）に含まれるヒドロキシル基とのモル比（イソシアネート基／ヒドロキシル基）は、0.4以上であり、好ましくは0.5以上であり、1未満、好ましくは0.95以下、より好ましくは0.90以下である。

[0042] 前記ポリイソシアネート（a 2）に含まれるイソシアネート基と、前記ポリオール（a 1）に含まれるヒドロキシル基とのモル比（イソシアネート基／ヒドロキシル基）を1.0以上のイソシアネート基過剰の割合で反応させてイソシアネート末端のプレポリマーを得た後に、鎖伸長剤（a 1-3）を反応させたものであってもよい。イソシアネート末端のプレポリマーを作成する場合の前記ポリイソシアネート（a 2）に含まれるイソシアネート基と、前記ポリオール（a 1）に含まれるヒドロキシル基とのモル比（イソシアネート基／ヒドロキシル基）は、1.0以上であり、好ましくは1.05以

上、より好ましくは1.1以上、好ましくは3.0未満、より好ましくは2.5以下、さらに好ましくは2.0以下である。

[0043] 前記ウレタン樹脂(A)は、前記ポリオール(a1)、ポリイソシアネート(a2)及び必要に応じて用いる鎖伸長剤(a1-3)との反応物に、さらに末端停止剤を反応させたものであってもよい。末端停止剤を用いることで、イソシアネート基を失活させることができる。

[0044] 前記末端停止剤としては、アルコールが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の1官能アルコール；1,2-ブピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等の2官能アルコール；多官能ポリオール；アルカノールアミン（例えば、エタノールアミン等）、ジアルカノールアミン（例えば、ジエタノールアミン等）などのアルカノールアミン化合物などが挙げられる。ポリアルカノールアミン化合物を用いるとウレタン樹脂(A)末端に更に水酸基を導入することができるので必要に応じて使用してよい。

[0045] 前記末端停止剤を用いる場合、末端停止剤に含まれる活性水素原子を有する基と、前記ポリイソシアネート(a2)に含まれるイソシアネート基とのモル比は、好ましくは1.0以上、より好ましくは1.2以上、さらに好ましくは1.5以上であり、好ましくは10.0以下、より好ましくは5.0以下、さらに好ましくは3.0以下である。

[0046] 前記ウレタン樹脂(A)の数平均分子量は、好ましくは7,000以上、より好ましくは9,000以上、さらに好ましくは10,000以上であり、好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、さらに好ましくは100,000以下である。

[0047] 前記ウレタン樹脂(A)の分子量分散度は、好ましくは1.8以上、より好ましくは2以上、さらに好ましくは2.3以上であり、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。

[0048] 本明細書において、数平均分子量、重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ法を用い、ポリスチレンを標準試料とした換算値

として測定することができる。

[0049] 前記ウレタン樹脂（A）は、ポリオール（a 1）及びポリイソシアネート（a 2）を反応させ、必要に応じてさらに鎖伸長剤（a 1-3）及び／又は末端停止剤を反応させることで製造することができる。前記反応は、有機溶剤の存在下で行ってもよく、前記反応の際は、ウレタン化触媒を共存させてもよい。

[0050] 前記有機溶剤としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、3-ペンタノン等のケトン溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチルカルビトール等のエーテル溶剤；アセトニトリル、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶剤；メチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド溶剤などが挙げられる。

[0051] 前記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等の含窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の金属塩、ジブチル錫ラウレート、ジオクチル錫ジネオデカネート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機金属化合物などを用いることができる。

[0052] 前記ウレタン樹脂（A）の含有率は、前記粘着剤組成物の不揮発成分中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であり、好ましくは99質量%以下、より好ましくは98質量%以下である。

[0053] 前記粘着剤組成物の不揮発成分は、前記粘着剤組成物の溶剤を除いた成分を表す。

[0054] 前記硬化剤（B）としては、ウレタン樹脂（A）が有する水酸基と反応し、3次元架橋を形成するものであればよく、例えば、ポリイソシアネート硬

化剤を用いることができる。これらの硬化剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0055] 前記ポリイソシアネート硬化剤としては、トリレンジイソシアネート、クロロフェニ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、テトラメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート；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、トリ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、イソホロ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、キシリ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、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、トリレンジイソシアネートのヌレート体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等を用いることができる。これらの硬化剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0056] 前記ウレタン樹脂（A）中の水酸基と、硬化剤（B）に含まれる水酸基と反応し得る基とのモル比（水酸基／水酸基と反応し得る官能基）は、好ましくは1以上、より好ましくは1.2以上、さらに好ましくは1.5以上であり、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下である。

[0057] 前記粘着剤組成物は、さらに酸化防止剤を含むことが好ましい。前記酸化防止剤としては、1種又は2種類以上を用いることができ、例えば、ヒンダードフェノール化合物等の一次酸化防止剤；リン化合物、イオウ化合物等の二次酸化防止剤等が挙げられる。

[0058] 前記ヒンダードフェノール化合物としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、トリエチレングリコールビスー[3-（3-*t*-ブチルー5-メチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-（3,5-ジ-*tert*-ブチルー4-ヒドロキ

シフェニル) プロピオネート、オクタデシル [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、チオジエチレンビス [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]、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、4, 6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール、N-フェニルベンゼンアミンと2, 4, 4-トリメチルペンテンとの反応生成物、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、3, 9-ビス[2-[3-(tert-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]-1, 1-ジメチルエチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン等が挙げられる。

[0059] 前記リン化合物としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、トリフェニルホスフィン、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)=エチル=ホスフィット、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジブチル-5-メチルフェニル)ホスファイト、トリス[2-第三ブチル-4-(3-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル]ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6-トリブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2

、4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-n-ブチリデンビス(2-ブチル-5-メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2,4-ジブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2,2'-メチレンビス(4,6-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ブチルフェニル)-オクタデシルホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2-[(2,4,8,10-テトラキスブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル)オキシ]エチル)アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2,4,6-トリブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

[0060] 前記イオウ化合物としては、1種又は2種以上を用いることができ、例えば、ジドデシル-3,3'-チオプロピオネート、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ラウジリルチオジチオネート、ジトリデシル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、テトラキス-メチレン-3-ラウリルチオプロピオネートメタン、ジステアリル-3,3'-メチル-3,3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル-3,3'-チオジプロピオネート、ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-t-ブチルフェニル]スルフィド、 β -ラウリルチオプロピオネート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、ジオクタデシル-3,3'-チオジプロチオネート等が挙げられる。

[0061] なかでも、ヒンダードフェノール化合物等の一次酸化防止剤が好ましい。

- [0062] 前記酸化防止剤の含有量は、前記ウレタン樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.5 質量部以上、さらに好ましくは 1 質量部以上であり、好ましくは 10 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以下、さらに好ましくは 3 質量部以下である。
- [0063] 前記粘着剤組成物は、さらに反応遅延剤を含むことが好ましい。前記反応遅延剤は、前記硬化剤の反応を遅延させる作用を有するものであり、イソシアネート硬化剤の反応遅延剤であることが好ましい。前記反応遅延剤としては、例えば、 β -ジケトン化合物等のケト-エノール互変異性を示す化合物が挙げられる。前記反応遅延剤を含むことで、粘着剤組成物中でのイソシアネート基と水酸基との反応を制御することが容易となり、ポットライフを調整しやすくなる。前記反応遅延剤の沸点は 100℃以下であることが望ましい。前記反応遅延剤の沸点が 100℃以下であることで、粘着シート加工時の乾燥条件で揮発し、エージング中はイソシアネート基と水酸基との反応を阻害せず、エージング中に硬化を完了させることができる。
- [0064] 前記イソシアネート硬化剤の反応遅延剤（好ましくは β -ジケトン化合物）としては、1 種又は 2 種以上を用いることができ、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2-メチルヘキサン-3, 5-ジオン、6-メチルヘプタン-2, 4-ジオン、2, 6-ジメチルヘプタン-3, 5-ジオン等の β -ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸 *tert*-ブチル等のアセト酢酸エステル類；プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸エチル、プロピオニル酢酸イソプロピル、プロピオニル酢酸 *tert*-ブチル等のプロピオニル酢酸エステル類；イソブチリル酢酸エチル、イソブチリル酢酸エチル、イソブチリル酢酸イソプロピル、イソブチリル酢酸 *tert*-ブチル等のイソブチリル酢酸エステル類；マロン酸メチル、マロン酸エチル等のマロン酸エステル類；等が挙げられる。
- [0065] 前記反応遅延剤の含有量は、前記ウレタン樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 質量部以上、より好ましくは 0.5 質量部以上、さらに好ま

しくは1質量部以上であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下、さらに好ましくは5質量部以下である。

[0066] 前記粘着剤組成物は、さらに硬化触媒を含んでいてもよい。前記硬化触媒としては、前記ウレタン化触媒、エポキシ硬化触媒として例示した化合物と同様の化合物が挙げられる。前記硬化触媒を含む場合、その含有量は、前記ウレタン樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.1質量部以下、さらに好ましくは0.05質量部以下である。

[0067] 前記粘着剤組成物は、さらに可塑剤を含んでいてもよい。前記可塑剤としては、アジピン酸エステル、クエン酸エステル、セバシン酸エステル、アゼライン酸エステル、マレイン酸エステル等の脂肪族ポリカルボン酸エステル；テレフタル酸エステル、イソフタル酸エステル、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、安息香酸エステル等の芳香族ポリカルボン酸エステル；エーテル変性ポリエステル；エポキシ変性ポリエステル；ポリカルボン酸とポリオールから形成されるポリエステルなどが挙げられる。

[0068] 前記可塑剤を含む場合、該可塑剤の含有量は、前記ウレタン樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは30質量部以下である。

[0069] 前記粘着剤組成物は、さらに溶剤を含んでいてもよい。前記溶剤としては、前記有機溶媒として例示した化合物と同様の化合物が挙げられる。前記有機溶剤を含む場合、その含有率は、前記粘着剤組成物中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上であり、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。本発明の粘着剤組成物は、前記溶剤中、水の含有率が好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、下限は0質量%である。

[0070] 前記粘着剤組成物は、ウレタン樹脂(A)がゲル・パーミエーション・ク

ロマトグラフィ法の溶出曲線において、重量平均分子量 2,000 以上 6,000 以下に極大値を有する低分子量成分の面積比が、好ましくは 5 質量%未満、より好ましくは 3 質量%以下、さらに好ましくは 1 質量%以下であり、最も好ましくは 0 質量%である。

[0071] 前記粘着剤組成物は、さらに、他の添加剤として、シランカップリング剤、酸化防止剤、光安定剤、防錆剤、チキソ性付与剤、増感剤、重合禁止剤、レベリング剤、粘着付与剤、帯電防止剤、難燃剤等を含んでいてもよい。前記他の添加剤の含有率は、前記粘着剤組成物中、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下、さらに好ましくは 1 質量%以下であり、下限は 0 質量%である。

[0072] 前記粘着剤組成物を基材に塗工し、必要に応じて溶剤を除去し、さらに必要に応じてエージングすることで、前記粘着剤組成物の硬化物である粘着層を形成することができる。前記粘着層の厚みは、好ましくは 1 μm 以上、より好ましくは 2 μm 以上、さらに好ましくは 5 μm 以上であり、好ましくは 200 μm 以下、より好ましくは 150 μm 以下、さらに好ましくは 100 μm 以下である。

[0073] 前記粘着剤組成物によりシートを形成する方法としては、例えば、前記粘着剤組成物をプラスチック基材上に塗工し、乾燥・硬化させる方法が挙げられる。

[0074] 前記プラスチック基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂；ポリプロピレンエチレンビニルアルコール；ポリビニルアルコール樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂などを用いて得られるシート又はフィルムを使用することができる。これらのプラスチック基材の表面は、離型処理、帯電防止処理、コロナ処理等が施されていてもよい。また、これらの前記プラスチック基材の厚さとしては、例えば 10～200 μm の範囲である。

- [0075] 前記プラスチック基材に前記粘着剤組成物を塗工する方法としては、ロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、スプレーコーター、エアナイフコーター、ダイコーター等による塗工方法が挙げられる。
- [0076] 前記プラスチック基材上に前記粘着剤組成物を塗工した後、前記粘着剤組成物を乾燥させる方法としては、例えば50～120℃で30秒～30分間乾燥させる方法が挙げられる。また、乾燥後、硬化反応を促進する点から例えば20℃～50℃の温度でエージングを行っても良い。
- [0077] 前記粘着剤組成物の硬化物である粘着層は、その剥離の前後で基材の表面特性の変化を抑制することができるものであり、表面保護フィルムに用いることができ、特に、表示装置等の電子機器の情報表示部を保護するための表面保護フィルムとして有用である。また、前記粘着剤組成物の硬化物である粘着層を用いたフィルムは、基板上と接触させた際、基材とすばやく密着して広がる性質（ウェットティング性）を有するものであり、表面保護フィルムとして有用である。

実施例

- [0078] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。
- [0079] ウレタン樹脂の数平均分子量、重量平均分子量は、以下のGPC測定方法で測定した。

[GPC測定方法]

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

- (1) TSK-GEL HXL-H（ガードカラム）
- (2) TSK-GEL GMHXL
- (3) TSK-GEL GMHXL
- (4) TSK-GEL GMHXL
- (5) TSK-GEL GMHXL

サンプル濃度：4 mg/mLとなるようにテトラヒドロフランで希釈

移動相溶媒：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL/min

注入量：100 μ L

カラム温度：40℃

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

(標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-550」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-850」

[0080] (製造例1：ウレタン樹脂(Ⅰ)の製造)

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた4ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量：1,971.9、水酸基価：56.9）488.84質量部を加え、均一に混合した後、イソシアネート基を3つ有するビウレット（旭化成株式会社製「デュラネート24A-100」、NCO%；23.5質量%、以下「24A-100」と略記する。）10.64質量部を加え、次いでジブチル錫ジ

ラウレート 0.06 質量部を加え、攪拌しながら 100℃で約 4 時間反応させ、イソシアネート基の消失を確認することによって、分子末端に水酸基を有する分岐したウレタンプレポリマー（固形分 100%）を得た。

[0081] 次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーを 50℃まで冷却し、メチルエチルケトン 131.85 質量部を加え、均一に混合した後、イソシアネート基を 2 つ有するヘキサメチレンジイソシアネート 28.35 質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート 0.12 質量部を加え、攪拌しながら 75℃で約 8 時間反応させ、イソシアネート基の消失を確認後に、メチルエチルケトン 395.86 質量部を加え、室温まで冷却し、ウレタン樹脂（I）のメチルエチルケトン溶液（固形分 50%）を得た。このウレタン樹脂（I）の GPC による分子量分布は、重量平均分子量が 63,836 に極大値を有する 1 つのピークのみが検出され、数平均分子量（ M_n ）は 9,105、重量平均分子量（ M_w ）は 63,836、分子量分散度（ M_w/M_n ）は 7.01 であった。また、モル比（NCO/水酸基）は、0.80 であった。

[0082]（製造例 2：ウレタン樹脂（II）の製造）

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた 4 ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量：1,971.9、水酸基価：56.9）575.37 質量部を加え、均一に混合した後、イソシアネート基を 2 つ有するヘキサメチレンジイソシアネート 34.31 質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート 0.13 質量部を加え、攪拌しながら 90℃で約 2 時間反応させ、イソシアネート基の消失を確認することによって、分子末端に水酸基を有する直鎖のウレタンプレポリマー（固形分 100%）を得た。

[0083] 次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーを 50℃まで冷却し、メチルエチルケトン 155.55 質量部を加え、均一に混合した後、「24A-100」12.91 質量部を加え、攪拌しながら 75℃で約 8 時間反応させ、イソシアネート基の消失を確認後に、メチルエチルケトン 259.4

6質量部を加え、室温まで冷却し、ウレタン樹脂（II）のメチルエチルケトン溶液（固形分50%）を得た。このウレタン樹脂（II）のGPCによる分子量分布は、重量平均分子量が1,190,946に極大値を有するピークAと重量平均分子量が56,129に極大値を有するメインピークBの2つのピークが検出され、メインピークBの数平均分子量（ M_n ）は7,524、重量平均分子量（ M_w ）は56,129、分子量分散度（ M_w/M_n ）は7.46であった。またモル比（NCO/水酸基）は、0.83であった。

[0084]（製造例3：ウレタン樹脂（III）の製造）

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた4ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量：1,971.9、水酸基価：56.9）493.10質量部、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量：1,011.8、水酸基価：110.9）142.85質量部、メチルエチルケトン125.68質量部を加え、均一に混合した後、イソシアネート基を3つ有するイソシアヌレート（旭化成株式会社製「デュラネートTUL-100」、NCO%；23.0質量%）78.28質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート0.36質量部を加え、攪拌しながら75℃で約6時間反応させた。イソシアネート基の消失を確認後、メチルエチルケトン535.24質量部を加え、室温まで冷却し、ウレタン樹脂（III）のメチルエチルケトン溶液（固形分50%）を得た。このウレタン樹脂のGPCによる分子量分布は、重量平均分子量が74,504に極大値を有する1つのピークのみが検出され、数平均分子量（ M_n ）は4,331、重量平均分子量（ M_w ）は74,504、分子量分散度（ M_w/M_n ）は17.2であった。またモル比（NCO/水酸基）は、0.55であった。

[0085]（製造例4：ウレタン樹脂（IV）の製造）

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた4ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリエステルポリオール（株式会社クラレ製「クラレポリオールP1010」、数平均分子量；1002.8、水酸基価：111.9

、以下「P1010」と略記する。) 211.83質量部、酢酸エチル275.73質量部を加え、均一に混合した後、ヘキサメチレンジイソシアネート63.96質量部を加え、次いでジオクチル錫ジネオデカネート0.01質量部を加え、70℃で約4時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液（固形分）を得た。

[0086] 次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を40℃まで冷却し、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレントリオール（三洋化成株式会社製「サンニックスGL-3000」、モル比[E O / P O] = 25 / 75、数平均分子量；3,077.1、水酸基価：54.7) 605.71質量部、酢酸エチル198.62質量部を加え、均一に混合した後、ジオクチル錫ジネオデカネート0.01質量部を加え、70℃で約6時間反応させ、NCO%が0.05%以下になった時点で末端停止剤である1,3-ブタンジオールを2.20質量部添加し、70℃で約2時間反応させ、NCOが消失したことを確認して、酢酸エチル406.84質量部を加え、室温まで冷却し、ウレタン樹脂(IV)の酢酸エチル溶液（固形分50%）を得た。

[0087] このウレタン樹脂(IV)のGPCによる分子量分布は、重量平均分子量が208,190に極大値を有するメインピークAと重量平均分子量が2,383に極大値を有するピークBの2つのピークが検出され、メインピークAの数平均分子量(M_n)は26,096、重量平均分子量(M_w)は208,190、分子量分散度(M_w/M_n)は7.98であった。ピークBの面積比は10.16%であった。また、モル比(NCO/水酸基)は、0.75であった。

[0088] (製造例5：ウレタン樹脂(V)の製造)

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた4ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（数平均分子量：1,971.9、水酸基価：56.9) 489.09質量部、ポリテトラメ

チレンエーテルグリコール（数平均分子量：1,011.8、水酸基価：110.9）142.25質量部を加え、メチルエチルケトン420.42質量部を加え、均一に混合した後、イソシアネート基を2つ有するイソホロンジイソシアネート79.91質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート0.47質量部を加え、攪拌しながら75℃で約6時間反応させた。イソシアネート基の消失を確認後、メチルエチルケトン535.24質量部を加え、室温まで冷却し、ウレタン樹脂（III）のメチルエチルケトン溶液（固形分50%）を得た。このウレタン樹脂のGPCによる分子量分布は、重量平均分子量が32,640に極大値を有する1つのピークのみが検出され、数平均分子量（ M_n ）は7,336、重量平均分子量（ M_w ）は32,640、分子量分散度（ M_w/M_n ）は4.4であった。またモル比（NCO／水酸基）は、0.93であった。

[0089]（実施例1：ウレタン樹脂（I））

製造例1で得られたウレタン樹脂（I）のメチルエチルケトン溶液（固形分50%）100質量部に、シートを製造する直前に、架橋剤としてヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（旭化成株式会社製「デュラネートTKA-100」、NCO%；21.7質量%、以下「TKA-100」と略記する。）3.62質量部、硬化触媒としてジオクチル錫ジネオデカネートの1%メチルエチルケトン溶液を1.00質量部、酸化防止剤として「Irganox 1010」（BASFジャパン株式会社製、以下「Irganox 1010」と略記する。）の20%メチルエチルケトン溶液を2.50質量部、メチルエチルケトン27.68質量部を配合し、粘着剤組成物（A）（固形分40%）を得た。厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、得られた粘着剤組成物（A）を、乾燥後の膜厚が10 μ mとなるように塗工し、80℃で3分間乾燥させた。これに表面が離型処理された厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り合せ、40℃で3日間養生することで、実施例1の粘着シートを得た。

[0090] 原料を表1に記載された種類・量に置き換えた以外は、実施例1と同様の方

法で行うことで、それぞれ実施例 2～3 ならびに比較例 1～2 の粘着テープを得た。

[0091] [表1]

		固形分	実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
組成 (質量部)	ウレタン樹脂(I)	50質量%	100				
	ウレタン樹脂(II)	50質量%		100			
	ウレタン樹脂(III)	50質量%			100		
	ウレタン樹脂(IV)	50質量%				100	
	ウレタン樹脂(V)	50質量%					100
	Irganox1010	20質量%	2.5	2.5	5	5	5
	TKA-100	100質量%	3.62	3.16	10.65	5.54	1.56
	アセチルアセトン	100質量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ジオクチル錫ジネオデカネート	1質量%	1	1	1	1	1
	MEK		27.68	26.99	36.97	29.31	23.34
	固形分量		54.12	53.66	61.65	56.54	52.56
	合計		135.3	134.15	154.12	141.36	131.41
不揮発分(質量%)			40	40	40	40	40

[0092] [接着力の測定方法]

実施例及び比較例で得られた表面保護フィルムを幅 20 mm に裁断したものを試験片とした。試験片から離型フィルムを剥離し、ガラス板に対し、接着面積が 20 mm × 60 mm となるように 2 kg ロールで 2 往復して貼り付けた。貼り付けして 24 時間後に 23℃、湿度 50% の雰囲気下で 180 度剥離強度を行い、接着力 (N/25 mm) とした。接着力は以下のように評価した。

○ : 0.05 以上 0.50 未満

△ : 0.50 以上 1.00 未満

× : 1.00 以上

[0093] [汚染性の評価方法]

実施例及び比較例で得られた粘着シートを 30 mm × 60 mm の大きさに裁断したものを試験片とし、これから離型フィルムを剥離し、ガラス板に貼

り付けた。その時、シートとガラス板との間に気泡を入れるようにした。該試験片を 85℃、湿度 85% の条件下で 72 時間放置した。その後、23℃ 環境下で 1 時間放置した後に、ガラス板からシートを手で剥離し、ガラス板の下部より LED ライトを照射し、汚染状況を目視観察して以下のように評価した。

「○」：ガラス板に汚染が全くない。

「△」：ガラス板の一部に汚染が確認される。

「×」：ガラス板の前面に汚染、又は粘着剤組成物の硬化物の脱落が確認される。

[0094] 以上の評価結果を表 1 に示す。

[0095] [表2]

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
接着力(N/25mm)	○(0.25)	○(0.29)	○(0.43)	○(0.77)	×(11.83)
汚染性	○	○	○	△	×

[0096] 以上、本発明の粘着剤組成物は、優れた接着力、及び耐被着体汚染性を有することが分かった。

[0097] 一方、比較例 1 は、イソシアネート基を 3 個以上有するポリイソシアネート (a 2-2) の代わりに、トリオールでウレタン樹脂を分岐させているため、耐被着体汚染性が不良であった。また比較例 2 は、直鎖のウレタン樹脂であるが、接着力、及び耐被着体汚染性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸基を有するウレタン樹脂（A）及び硬化剤（B）を含み、
前記ウレタン樹脂（A）が、ポリオール（a1）及びポリイソシアネート（a2）の反応物であり、
前記ポリイソシアネート（a2）が、イソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネート（a2-2）を含むものである粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリイソシアネート（a2）に含まれるイソシアネート基と、
前記ポリオール（a1）に含まれるヒドロキシル基のモル比（NCO／OH）が、0.4以上0.9以下である請求項1記載の粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記ウレタン樹脂（A）がゲルパーミエーション・クロマトグラフィ測定での溶出曲線において、重量平均分子量2,000以上6,000以下に極大値を有する低分子量成分の面積比が5%未満である請求項1又は2記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] さらに、酸化防止剤を含む請求項1～3のいずれか1項記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] さらに、反応遅延剤を含む請求項1～4のいずれか1項記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] さらに、可塑剤を含む請求項1～5のいずれか1項記載の粘着剤組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載の粘着剤組成物から形成される粘着シート。
- [請求項8] 請求項7記載の粘着シートを含む表面保護フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J175/04 (2006.01) i, C09J7/38 (2018.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-8314 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 12 January 2017, claims 1, 5, paragraphs [0002], [0003], [0011], [0028]-[0033], [0046], [0057], [0060], [0076], examples (Family: none)	1-5, 7-8 6
X Y	JP 2016-176068 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 06 October 2016, claims 1, 9-13, paragraphs [0003], [0031]-[0033], [0056], [0060], [0070], [0071], examples & US 2018/0002582 A1, paragraphs [0004], [0005], [0038]-[0041], [0069], [0074], [0086], [0087], examples, claims 1, 9-13	1-5, 7-8 6



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

29.08.2019

Date of mailing of the international search report

10.09.2019

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029198

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/010158 A1 (DIC CORP.) 19 January 2017, claims 1, 10, paragraph [0041] & CN 107835845 A	6
A	JP 2018-131629 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 23 August 2018, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2018-16730 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 01 February 2018, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2015-174890 A (LION SPECIALTY CHEMICALS CO., LTD.) 05 October 2015, entire text & CN 104830265 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J175/04, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2017-8314 A（東洋インキSCホールディングス株式会社） 2017.01.12, 請求項1、5、[0002]-[0003]、[0011]、[0028]-[0033]、 [0046]、[0057]、[0060]、[0076]、実施例（ファミリーなし）	1-5, 7-8 6
X Y	JP 2016-176068 A（東洋インキSCホールディングス株式会社） 2016.10.06, 請求項1、9-13、[0003]、[0031]-[0033]、[0056]、 [0060]、[0070]-[0071]、実施例 & US 2018/0002582 A1, [0004]-[0005], [0038]-[0041], [0069], [0074], [0086]-[0087], examples, claim1, 9-13	1-5, 7-8 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.08.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 能宏

4Z

3122

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	W0 2017/010158 A1 (D I C株式会社) 2017.01.19, 請求項 1、10、 [0041] & CN 107835845 A	6
A	JP 2018-131629 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2018.08.23, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2018-16730 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2018.02.01, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2015-174890 A (ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会 社) 2015.10.05, 全文 & CN 104830265 A	1-8