

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6256648号  
(P6256648)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

(51) Int.Cl.		F 1
<b>C09J 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/04
<b>C09J 175/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/06
<b>C09J 175/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/08

請求項の数 9 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2017-115409 (P2017-115409)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成29年6月12日 (2017.6.12)		東洋インキSCホールディングス株式会社
審査請求日	平成29年6月12日 (2017.6.12)		東京都中央区京橋二丁目2番1号
早期審査対象出願		(72) 発明者	田邊 慎吾
			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
		審査官	菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤およびそれを用いた粘着シート、積層体、表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)との反応物である水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)、イソシアネート硬化剤(B)および多官能ポリオール(F)を含み、前記ウレタンプレポリマー(A)は、分子量分散度が1.5以上4未満であり、前記多官能ポリオール(F)は、一分子中の水酸基数が3以上であり、かつ分子末端に一級水酸基を有する、粘着剤。

【請求項2】

前記ポリオール(a)は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリブタジエン変性ポリオールからなる群より選択される1種以上を含む、請求項1に記載の粘着剤。

【請求項3】

前記ウレタンプレポリマー(A)100質量部に対して、前記多官能ポリオール(F)を2~50質量部含む、請求項1または2に記載の粘着剤。

【請求項4】

さらに、可塑剤(C)を含む、請求項1~3いずれか1項に記載の粘着剤。

【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項に記載の粘着剤。

10

20

## 【請求項 7】

基材、および請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の粘着剤の硬化物である粘着層を備えた粘着シート。

## 【請求項 8】

透明導電フィルム、ガラス、アクリル板、ポリカーボネート板およびオレフィン板からなる群より選択される部材、および請求項 7 に記載の粘着シートを備えた、積層体。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載の積層体を備えた、表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

## 【0001】

本発明は、粘着剤およびそれを用いた粘着シート、積層体、表示装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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 (OLED) 等のフラットパネルディスプレイ、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等の表示装置は、テレビ (TV)、パーソナルコンピュータ (PC)、携帯情報端末等に広く使用されている。

## 【0003】

従来より、表示装置に使用される光学部材を、傷や埃の付着等から保護する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きた。

20

## 【0004】

表面保護シートの粘着層には、一般にアクリル樹脂やウレタン樹脂を含む粘着剤が使用される場合が多い。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、ガラスを代表とする各種被着体に対して、適度な粘着力と再剥離性に優れていることから使用されている。

## 【0005】

ところで、近年は、従来にも増して表面保護シートの生産性向上が求められるようになってきており、そのために広幅での塗工適性に優れた粘着剤が求められるようになってきた。しかし、粘着剤を広幅の塗工機で塗工しようとする、乾燥オープン中での温風の当

30

たり方の違い (乾燥ムラ) により均一な塗膜が得られ難い、基材上に粘着剤の微小な凝集物が生じやすい等の問題があった。

## 【0006】

また、被着体に粘着シートを貼付した際、貼付位置合わせに失敗した場合、粘着シートを一旦剥離して貼り直すという作業が必要となる。その場合、剥離工程中で剥離することを途中で中断してしまうと、剥離した境界位置で粘着層に線 (スジ) が入ってしまい (剥離線残り)、その粘着シートを再利用 (リユース) できなくなってしまうという問題があった。

## 【0007】

特許文献 1 には、ポリオール (a) の水酸基とポリイソシアネート (b) のイソシアネート基とを  $\text{NCO/OH} = 0.5 \sim 0.9$  のモル比で反応させた分子量分散度 4 ~ 12 のウレタンプレポリマー (A)、多官能ポリオール (B) およびイソシアネート硬化剤 (C) を含む粘着剤やそれを用いた粘着シートが開示されている。この粘着剤は、被着体に対する濡れ性や曲面に対する密着性、再剥離性という点に優れているとされている。しかし、上で述べたような、粘着剤を広幅で塗工した場合の外観不良や、剥離線残りが生じるといった問題があった。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献 1】特開 2016 - 176068 号公報

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

本発明は、剥離線残りの問題が解消された、平滑性の高い粘着層を形成可能な粘着剤およびそれを用いた粘着シート、積層体の提供を目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す接着剤により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

**【0011】**

即ち、本発明の実施態様は、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)との反応物である水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)、イソシアネート硬化剤(B)および多官能ポリオール(F)を含み、

上記ウレタンプレポリマー(A)は、分子量分散度が1.5以上4未満であり、上記多官能ポリオール(F)は、一分子中の水酸基数が3以上であり、かつ分子末端に一級水酸基を有する、粘着剤である。

**【0012】**

また、本発明の実施態様は、上記ポリオール(a)は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリブタジエン変性ポリオールからなる群より選択される1種以上を含む、上記粘着剤である。

**【0013】**

また、本発明の実施態様は、上記ウレタンプレポリマー(A)100質量部に対して、上記多官能ポリオール(F)を2~50質量部含む、上記粘着剤である。

**【0014】**

また、本発明の実施態様は、さらに、可塑剤(C)を含む、上記粘着剤である。

**【0015】**

また、本発明の実施態様は、さらに、酸化防止剤(D)を含む、上記粘着剤である。

**【0016】**

また、本発明の実施態様は、さらに、帯電防止剤(E)を含む、上記粘着剤である。

**【0017】**

また、本発明の実施態様は、基材、および上記粘着剤の硬化物である粘着層を備えた粘着シートである。

**【0018】**

また、本発明の実施態様は、透明導電フィルム、ガラス、アクリル板、ポリカーボネート板およびオレフィン板からなる群より選択される部材、および上記粘着シートを備えた、積層体である。

**【0019】**

また、本発明の実施態様は、上記積層体を備えた、表示装置である。

**【発明の効果】****【0020】**

本発明によれば、剥離線残りの問題が解消された、平滑性の高い粘着層を形成可能な粘着剤およびそれを用いた粘着シート、積層体を提供できる。

**【発明を実施するための形態】****【0021】**

本発明の説明の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。

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。

10

20

30

40

50

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。

【0022】

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(M<sub>n</sub>)を意味するものとする。なお、「M<sub>n</sub>」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。

【0023】

本発明の粘着剤は、ポリイソシアネート(b)とポリオール(a)との反応物である水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)、イソシアネート硬化剤(B)を含み、上記ウレタンプレポリマー(A)は、分子量分散度が1.5以上4未満である。驚くべきことにウレタンプレポリマー(A)を比較的狭い分子量分散度とすることで、わずかな架橋で凝集体となってしまう高分子量成分を削減することが出来、微小な欠点すら許されない近年の要求水準に適合した粘着層の形成が可能となることを本発明者は見出した。

10

本発明の粘着剤は、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。

また、被着体材質は、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、具体的な用途としては、ディスプレイに限らず、例えば窓ガラス、LED、車両、配線等あらゆる部材、積層体に使用できる。また、部材の製造工程中の保護、ならびに製造後の製品にも使用できる。なお、本発明の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。

20

【0024】

(水酸基含有ウレタンプレポリマー(A))

水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)は、1種以上のポリイソシアネート(b)と1種以上のポリオール(a)とを反応させた反応物である。この「反応物」とは、ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)との反応生成物を意味する。ポリイソシアネート(b)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(b1)(ジイソシアネートともいう)が好ましい。また、ポリオール(a)は、1分子中に2つ以上の水酸基を有するポリオール(a1)が好ましい。ポリイソシアネート(b)のイソシアネート基(イソシアナト基)は、ポリオール(a)の水酸基よりも少なくなるようなモル比(NCO/OH比)で使用する。そうすることにより、得られるウレタンプレポリマーは、水酸基を有するウレタンプレポリマーとなる。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。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。

30

水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)は、単独または2種以上を併用できる。

【0025】

<ポリオール(a)>

ポリオール(a)は、水酸基を2つ以上有する化合物である。ポリオール(a)は、ポリエーテルポリオール、ポリエチステルポリオール、ポリブタジエン変性ポリオール、ポリカーボネートポリオール、ひまし油ポリオール等のポリオールが好ましく、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエン変性ポリオールがより好ましい。

40

本発明で用いるポリオール(a)は、粘着層の適度な凝集力および粘着力を実現するため、2種以上を併用しても良いが、水酸基を2つ有するポリオールと水酸基を3つ以上有するポリオールを併用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、NCO/OH比を0.80以下に抑えることが好ましい。

【0026】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、1分子中に2つ以上の活性水素を有する活

50

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。

【0027】

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。

水酸基含有化合物としては、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、ブチルエチルペ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；ペンタ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。

アミンとしては、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、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、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。

10

【0028】

オキシラン化合物としては、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。

【0029】

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）。ポリオキシアルキレンポリオールを構成する水酸基含有化合物としては、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が発現し易いポリプロピレングリコールが好ましい。

20

【0030】

ポリエーテルポリオールの数平均分子量（Mn）は、特に制限されないが、透明性や柔軟性が発現し易いことから、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。Mnを200以上にすることでウレタンプレポリマー（A）合成時の反応制御がし易い。また、Mnを6,000以下にすることでウレタンプレポリマー（A）に凝集力を適度な範囲に調整し易い。

30

【0031】

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톤を開環重合して合成した化合物（開環重合体）等が好ましい。

【0032】

ラク톤は、例えば、ポリカプロラクトン、ポリ（-メチル-ε-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。

【0033】

ポリオール成分は、例えば、上記の活性水素含有化合物の他に、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、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、ヘキサントリオール等が挙げられる。

40

【0034】

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-シクロヘキサジカルボン酸、2-エチル-1,4-シクロヘキサジカルボン酸、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

50

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、ダイマー酸、トリマー酸ならびにこれらの酸無水物等が挙げられる。

【0035】

ポリエステルポリオールの数平均分子量(Mn)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。Mnを200以上にすることでウレタンプレポリマー(A)合成時の反応制御がし易い。また、Mnを6,000以下にすることでウレタンプレポリマー(A)に凝集力を適度な範囲に調整し易い。

【0036】

ポリブタジエン変性ポリオールは、例えば、2つ以上の水酸基末端を有し、1,2-ビニル部位、1,4-シス部位、1,4-トランス部位またはそれらが水素化された構造を有し、直鎖状若しくは分岐状のポリブタジエンである。

10

【0037】

ポリブタジエン変性ポリオールの数平均分子量(Mn)は、200~6,000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。Mnを200以上にすることでウレタンプレポリマー(A)合成時の反応制御がし易い。また、Mnを6,000以下にすることでウレタンプレポリマー(A)に凝集力を適度な範囲に調整し易い。

【0038】

ポリブタジエン変性ポリオールを水素化する程度は、水素化する前に存在する二重結合部位の全てが水素化されていることが好ましいが、本発明においては、若干の二重結合部位が残存していても良い。

20

【0039】

上記以外のその他ポリオールとしては、例えば、ポリカーボネートポリオール、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(Mn)は、200~8,000程度である。

【0040】

なお、ポリオール(a)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ため、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。

30

【0041】

<ポリイソシアネート(b)>

ポリイソシアネート(b)は、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、および脂環族ポリイソシアネート等公知のポリイソシアネートを使用できる。

【0042】

芳香族ポリイソシアネートとしては、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。

40

【0043】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、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。

50

## 【 0 0 4 4 】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、 $\text{C}_6\text{H}_4$  - ジイソシアネート - 1, 3 - ジメチルベンゼン、 $\text{C}_6\text{H}_4$  - ジイソシアネート - 1, 4 - ジメチルベンゼン、 $\text{C}_6\text{H}_4$  - 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。

## 【 0 0 4 5 】

脂環族ポリイソシアネートとしては、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(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、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。

## 【 0 0 4 6 】

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、ピュウレット体、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。

## 【 0 0 4 7 】

ポリイソシアネート (b) 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ルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート)等が好ましい。

## 【 0 0 4 8 】

ポリイソシアネート (b) は、単独または 2 種以上を使用できる。

## 【 0 0 4 9 】

< 触媒 >

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。

## 【 0 0 5 0 】

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。

## 【 0 0 5 1 】

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。

非錫系化合物は、例えば、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、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ート等の鉄系化合物；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。

## 【 0 0 5 2 】

触媒は、単独または 2 種以上を使用できる。

## 【 0 0 5 3 】

触媒は、ポリイソシアネート (b) とポリオール (a) との合計 100 質量部に対して

10

20

30

40

50

、0.01～1.0質量部を使用することが好ましい。

【0054】

< 溶剤 >

ウレタンプレポリマー(A)の製造には、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、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤等が挙げられる。これらの中でもウレタンプレポリマー(a)の溶解性および溶剤の沸点等の点から、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、等が好ましい。

【0055】

< ウレタンプレポリマー(A)の製造方法 >

ウレタンプレポリマー(A)の製造方法は、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方法により製造することができる。

製造方法の手順は、例えば、

(手順1) 1種以上のポリイソシアネート(b)、1種以上のポリオール(a)、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種以上のポリオール(a)、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(b)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。

【0056】

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。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。

【0057】

ウレタンプレポリマー(a)を製造する際のポリイソシアネート(b)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0.3～0.95が好ましく、0.4～0.90がより好ましく、0.5～0.80がさらに好ましい。NCO/OH比が上記の範囲内にあることで適度な分子鎖を有する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。

【0058】

合成する際に触媒を用いる場合、上記触媒を不活性化させることが好ましい。反応停止剤は、例えばアセチルアセトン等を配合すればよい。

【0059】

反応停止剤は、単独または2種類以上を使用できる。

【0060】

ウレタンプレポリマー(A)の重量平均分子量(Mw)は、10,000～200,000が好ましく、30,000～180,000がより好ましく、30,000～150,000がさらに好ましい。重量平均分子量(Mw)が、上記範囲内となることで、高分子量成分の生成を抑制し、塗膜平滑性を担保できる。

【0061】

ウレタンプレポリマー(A)の分子量分散度は、下限値が1.5以上であり、1.8以上が好ましく、2.0以上がさらに好ましい。また、上限値が4未満であり、3.6以下が好ましく、3以下がより好ましい。ウレタンプレポリマー(A)の分子量分散度を上記範囲内にするにより、驚くべきことに、剥離線残りの問題が解消された、平滑性の高い粘着層を形成可能な粘着剤を得ることができることを本発明者は見出した。

【0062】

(イソシアネート硬化剤(B))

10

20

30

40

50

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、上記ポリイソシアネート (b) 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。

【0063】

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。

【0064】

イソシアネート硬化剤 (B) の配合量は、ウレタンプレポリマー (A) 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 30 質量部以下が好ましく、1 ~ 25 質量部がより好ましく、3 ~ 20 質量部がさらに好ましく、5 ~ 15 質量部が特に好ましい。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、凝集力および耐剥離線性が得られ易い。

【0065】

(可塑剤 (C))

本発明の粘着剤は、さらに可塑剤 (C) を含むことができる。可塑剤 (C) を含むことにより、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。

【0066】

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、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。

【0067】

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、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。

【0068】

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を構成する炭素数 14 ~ 18 の不飽和脂肪酸および分岐酸と 4 価以下のアルコール以下の通りである。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、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、ソルビタン等が挙げられる。

【0069】

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。

【0070】

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。

10

20

30

40

50

## 【0071】

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。

## 【0072】

可塑剤(C)は、単独または2種以上を使用できる。

## 【0073】

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。

## 【0074】

可塑剤(C)の配合量は、ウレタンプレポリマー(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

## 【0075】

(酸化防止剤(D))

本発明の粘着剤は、さらに酸化防止剤(D)を含むことができる。酸化防止剤(D)を含むとウレタンプレポリマー(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。フェノール系酸化防止剤がより好ましい。

## 【0076】

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)、4,4'-ブチリデンビス(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；

30

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。

## 【0077】

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

## 【0078】

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。

## 【0079】

酸化防止剤(D)は、単独または2種以上を使用できる。

## 【0080】

酸化防止剤(D)の配合量は、ウレタンプレポリマー(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。

50

## 【 0 0 8 1 】

( 帯電防止剤 ( E ) )

本発明の粘着剤は、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、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。

## 【 0 0 8 2 】

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、およびチオシアン酸ナトリウム等が挙げられる。

10

## 【 0 0 8 3 】

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。

## 【 0 0 8 4 】

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

## 【 0 0 8 5 】

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。

30

## 【 0 0 8 6 】

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ニル)イミド等が挙げられる。

40

## 【 0 0 8 7 】

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等である公知のイオン液体を適宜使用できる。

## 【 0 0 8 8 】

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。

## 【 0 0 8 9 】

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

50

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、ウレタンプレポリマー(A)100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましく、0.03~5質量部がより好ましい。

【0092】

(多官能ポリオール(F))

本発明において多官能ポリオール(F)は、ウレタンプレポリマー(A)とともにイソシアネート硬化剤(B)と反応して、粘着剤層の架橋構造の中で架橋密度の高いセグメントを形成する。この架橋密度の高いセグメントは、反応直前の分子量の低さから表面配向性に優れ、塗膜表面を強固にし、剥離線残りを低減する効果を発揮する。

20

【0093】

多官能ポリオール(F)は、既に説明したポリオール(a)の内、一分子中の水酸基数が3以上であり、かつ分子末端に一級水酸基を有するポリオールを使用できる。

【0094】

多官能ポリオール(F)は、一分子中の水酸基数は3以上である。一分子中の水酸基数を3以上とすることで塗膜表面に架橋密度の高いセグメントを適切に調整できるため剥離線残りがより低減する。

【0095】

多官能ポリオール(F)は、分子末端に一級水酸基を有する。分子末端の水酸基が一級であると、硬化剤との反応がウレタンプレポリマー(A)よりも優先され、ウレタンプレポリマー(A)の高分子量成分と硬化剤の反応による塗膜平滑性の劣化を抑制できる。

30

【0096】

多官能ポリオール(F)は、ウレタンプレポリマー(A)100質量部に対して、2~50質量部含むことが好ましく、5~30質量部がより好ましい。多官能ポリオール(F)を2~50質量部含むことで塗膜表面に架橋密度の高いセグメントの割合を適切に調整できるため剥離線残りがより低減する。

【0097】

多官能ポリオール(F)は、上記ポリオール(a)に列挙した中で、一分子中の水酸基数が3以上であり、かつ分子末端に一級水酸基を有するものを使用することができる。特にポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールが好ましい。

40

【0098】

多官能ポリオール(F)の数平均分子量(Mn)は、500~6,000の範囲のものが好ましく、1,000~5,000がさらに好ましい。500以上であればイソシアネート硬化剤(B)と局所的に反応したミクログルの生成を抑制でき、6,000以下であれば架橋間分子量を小さくしたことで剥離線残りを抑制できる。

【0099】

(溶剤)

溶剤としては、上記ウレタンプレポリマー(A)の製造に際して使用できる溶剤を使用

50

することができるが、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤等が好ましい。溶剤は、単独または2種以上を使用できる。

【0100】

(任意成分)

本発明の粘着剤は、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、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。

【0101】

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。

10

【0102】

紫外線吸収剤は、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シュ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。

【0103】

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-ド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。

20

【0104】

ベンゾトリ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)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-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'',-テトラヒドロフタルイミドメチル)-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)フェノール]、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。

30

【0105】

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。

【0106】

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。

40

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

50

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-オクチルフェノレート)]-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ー、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。

#### 【0110】

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-№.36、ポリフロ-№.56、ポリフロ-№.85HF、ポリフロ-№.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。

10

#### 【0111】

##### [粘着シート]

本発明の粘着シートは、基材、および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。

#### 【0112】

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。

20

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。

#### 【0113】

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)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のエステル系樹脂；ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)およびシクロオレフィンポリマー(COP)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66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。

30

#### 【0114】

基材の厚みは、通常10~300 $\mu$ m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 $\mu$ m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。

#### 【0115】

剥離シートは、プラスチックまたは紙等の表面にシリコ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。

#### 【0116】

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程度である。粘着層の厚みは、通常0.1~200 $\mu$ m程度である。

40

#### 【0117】

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

#### 【0118】

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

50

粘着層の露出面に基材を貼り合わせる方法が挙げられる。上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】

【0119】

以下、本発明の実施態様について実施例によって説明する。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。

【0120】

[重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)の測定]

10

重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)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、MwおよびMnはいずれも、ポリスチレン換算値である。

<測定条件>

装置：SHIMADZU Prominence(島津製作所社製)、  
カラム：SHODEX LF-804(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(THF)

流速：0.5mL/分

溶媒温度：40

20

試料濃度：0.1%

試料注入量：100μL

【0121】

[材料]

使用した材料は、以下の通りである。

<ポリオール(a)>

(a1)：P510(「クラレポリオールP-510」、ポリエステルポリオール、Mn500、水酸基数2、一級水酸基、クラレ社製)

(a2)：P1010(「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、一級水酸基、クラレ社製)

30

(a3)：P2010(「クラレポリオールP-2010」、ポリエステルポリオール、Mn2000、水酸基数2、一級水酸基、クラレ社製)

(a4)：P3199(「プリプラスト3199」、ポリエステルポリオール、Mn2000、水酸基数2、一級水酸基、CRODA社製)

(a5)：PP1000(「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、二級水酸基、三洋化成工業社製)

(a6)：PP2000(「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、二級水酸基、三洋化成工業社製)

(a7)：PP4000(「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、二級水酸基、三洋化成工業社製)

40

(a8)：GI1000(「NISSO-PB GI-1000」、両末端水酸基水素化ポリブタジエン、Mn1500、水酸基数2、一級水酸基、日本曹達社製)

(a9)：GI3000(「NISSO-PB GI-3000」、両末端水酸基水素化ポリブタジエン、Mn3100、水酸基数2、一級水酸基、日本曹達社製)

(a10)：HLBHP2000(「Krasol(登録商標)HLBHP2000」、末端水酸基変性液状ポリブタジエン、Mn2000、水酸基数1.95、一級水酸基、CRAY VALLEY社製)

(a11)：F3010(「クラレポリオールF-3010」、ポリエステルポリオール、Mn3000、水酸基数3、一級水酸基、クラレ社製)

(a12)：AM302(「アデカポリエーテルAM-302」、グリセリンPO/E

50

Ｏポリオール、Mn 3000、水酸基数3、一級水酸基、ADEKA社製)

(a13): R45HTLO(「Poly bd(登録商標) R45HTLO」、末端水酸基変性液状ポリブタジエン、Mn 2800、水酸基数3、一級水酸基、CRAY VALLEY社製)

(a14): GP3000(「サンニックスGP-3000」、グリセリン/ポリオキシプロピレングリコール、Mn 3000、水酸基数3、二級水酸基、三洋化成工業社製)

#### 【0122】

<ポリイソシアネート(b)>

(b1): 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」)、 10

(b2): 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」)、

(b3): TDI(トリレンジイソシアネート、東ソー社製「コロネットT-65」)。

#### 【0123】

<イソシアネート硬化剤(B)>

(B1): HDIアダクト(「スミジュールHT」、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)

(B2): HDIヌレート(「スミジュールN3300」、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) 20

(B3): HDIピュレット(「スミジュールN3200」、ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット体、住化コベストロウレタン社製)

#### 【0124】

<多官能ポリオール(F)>

上記(a11)~(a13)と同じものをそれぞれ多官能ポリオール(F1)~(F3)として使用。

<多官能ポリオール(F)ではない多官能ポリオール(F')>

上記(a14)と同じものを多官能ポリオール(F4)として使用。

<可塑剤(C)>

(C1): M182A(「ユニスターM182A」、オレイン酸メチル、日油社製) 30

(C2): W262(「モノサイザーW262」、エーテルエステル系可塑剤、DIC社製)

(C3): D55(「アデカサイザーD-55」、エポキシ化脂肪酸アルキルエステル、ADEKA社製)

(C4): TOP(「TOP」、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)

#### 【0125】

<酸化防止剤(D)>

(D1): Irg 1010(「イルガノックス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) 40

#### 【0126】

<帯電防止剤(E)>

(E1): FSI-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)

(E2): FSI-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)

#### 【0127】

[ウレタンプレポリマー(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口フラスコにクラレ 50

ポリオール P - 5 1 0 ( 2 官能ポリエステルポリオール、クラレ社製 ) 1 0 0 0 部、ヘキサメチレンジイソシアネート 3 0 0 部、トルエン 5 5 7 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、1 0 0 まで徐々に昇温して、2 時間反応を行った。IR チャートの N C O 特性吸収 ( 2 , 2 7 0 c m<sup>-1</sup> ) が消失していることを確認した後に 2 5 まで冷却し、アセチルアセトン 1 3 部を加えた後、反応を終了した。このウレタンプレポリマー ( A 1 ) の M w は 3 1 , 0 0 0、分子量分散度は 1 . 8 であった。

【 0 1 2 8 】

( 合成例 2 ~ 2 3 )

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 ~ 2 2 のウレタンプレポリマー ( A ) と、合成例 2 3 のウレタンプレポリマー ( A ) ではないウレタンプレポリマー ( A ' ) をそれぞれ得た。得られたウレタンプレポリマー ( A ) およびウレタンプレポリマー ( A ' ) の M w 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、特に断りのない数値の単位は [ 部 ] である。

10

【 0 1 2 9 】

( 実施例 1 )

合成例 1 で得られたウレタンプレポリマー ( A 1 ) 1 0 0 部、イソシアネート硬化剤 ( B 1 ) 1 0 部、酸化防止剤 ( D 1 ) 0 . 5 部、多官能ポリオール ( F 1 = a 1 1 ) 1 0 部、および溶剤の酢酸エチル 1 0 0 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 [ 部 ] を示す。

20

【 0 1 3 0 】

基材に厚さ 5 0 μ m のポリエチレンテレフタレート ( P E T ) ( 「ルミラー T - 6 0 」、東レ社製 ) を準備した。コンマコーター ( 登録商標 ) を用いて、上記基材上に、得られた粘着剤を塗工速度 3 m / 分、幅 3 0 c m で乾燥後厚みが 1 2 μ m 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 1 0 0 1 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 3 8 μ m の市販剥離シートを貼り合わせ、さらに 2 3 - 5 0 % R H の条件下で 1 週間養生を行うことで粘着シートを得た。

【 0 1 3 1 】

( 実施例 2 ~ 4 2、比較例 1 ~ 3 )

実施例 1 の材料および配合比を表 2 ~ 4 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 ~ 4 2、比較例 1 ~ 3 の粘着剤および粘着シートを得た。

30

【 0 1 3 2 】

[ 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。

【 0 1 3 3 】

( 耐剥離線性 )

得られた粘着テープを幅 5 0 m m ・長さ 1 0 0 m m の大きさに準備し測定試料とした。次いで 2 3 . 5 0 % R H の雰囲気下、剥離ライナーを剥がして、露出した粘着層をガラス板に貼着し、2 k g ロールを 1 往復して圧着して積層体を作製した。1 分後、貼り合せ面積の半分を剥離した時点で一旦剥離することを中断し、その状態で 1 0 秒静止した後に粘着テープを完全に剥離した。剥離を途中で止めたことによって生じた粘着層の線 ( 剥離を中断したによって生じた痕跡 ) の残り具合を、暗室内でライトの光を透過して目視評価した。評価基準は以下の通りである。

40

：完全に線が見えない。優良。

：線の一部が見える。良好。

：線の全体がうっすらと見える。実用可。

×：線がはっきりと見える。実用不可。

【 0 1 3 4 】

( 塗膜平滑性 )

50

実施例1の塗工速度を30m/分に、幅を150cm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、高速塗工での欠点数を評価した。評価は、目視で認められる大  
きさの凝集物の数(欠点数)について、1m<sup>2</sup>あたりで評価した。

: 0個。優良。

: 1個。良好。

: 1個以上3個以下。実用可。

×: 4個以上。実用不可。

【0135】

【表1】

表1

合成例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)	ポリオール(a)	P510	1000									
		P1010		1000								
		P2010			1000							
		P3199				1000						
		PP1000					1000					
		PP2000						1000				
		PP4000							1000			
		GI1000								1000		
		GI3000									1000	
		HLBH P2000										1000
ポリイソシアネート(b)	HDI	300	150	75	60	120	60	30	70	30	45	
ウレタンプレポリマーの NCO/OH比	NCO/OH	0.889	0.889	0.889	0.711	0.711	0.711	0.711	0.622	0.551	0.547	
ウレタンプレポリマーの 重量平均分子量	(×1000)	31	52	71	60	45	55	87	42	66	43	
ウレタンプレポリマーの 分子量分散度		1.8	2.5	2.7	2.5	2.2	2.6	2.9	2.4	2.6	2.6	

10

表1(つづき)

合成例		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ポリオール(a)	P1010				250	250	250				
	P3199									500	500
	PP1000	250	500	750							
	GI1000							500	500		
	F3010	750	500	250				500			
	AM302				750				500		
	GP3000					750				500	
	R45HTLO						750				500
ポリイソシアネート(b)	HDI	80	80	80	75	75	75	90	90	50	50
ウレタンプレポリマーの NCO/OH比	NCO/OH	0.758	0.632	0.542	0.711	0.711	0.682	0.711	0.711	0.592	0.572
ウレタンプレポリマーの 重量平均分子量	(×1000)	148	115	64	75	70	66	108	88	56	71
ウレタンプレポリマーの 分子量分散度		3.6	3.2	3	2.8	3.5	3.1	3.3	3.4	2.9	3.5

20

30

表1(つづき)

合成例		21	22	23
ポリオール(a)	PP1000	250	250	250
	F3010	750	750	750
ポリイソシアネート(b)	HDI			90
	IPDI	100		
	TDI		80	
ウレタンプレポリマーの NCO/OH比	NCO/OH	0.721	0.735	0.853
ウレタンプレポリマーの 重量平均分子量	(×1000)	129	133	210
ウレタンプレポリマーの 分子量分散度		3.5	3.5	4.3

40

【0136】

【 表 2 】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
合成例1	100									
合成例2		100								
合成例3			100							
合成例4				100						
合成例5					100					
合成例6						100				
合成例7							100			
合成例8								100		
合成例9									100	
合成例10										100
イソシアネート硬化剤(B) HDI74外	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
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	0.5
多官能ポリオール(F) F3010	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
耐剥離線残り	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗膜平滑性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表2(つづき)

	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
合成例11	100	100	100	100	100					
合成例12						100				
合成例13							100			
合成例14								100		100
イソシアネート硬化剤(B) HDI74外	2	5	10	15	20	10	10	10	10	10
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	0.5
多官能ポリオール(F) AM302	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
R45HTLO										10
耐剥離線残り	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗膜平滑性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

【 冊 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
ウレタンポリマー(A)	合成例15 100	100	100	100	100	100	100			
イソシアネート硬化剤(B)	HDI7タ外 15	15	15	15	20	10	10	100	100	100
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	0.5
多官能ポリオール(F)	AM302 10	10	2	5	10	20	50	10	10	10
耐剥離線残り	R45HTLO ◎	◎	△	○	○	◎	△	○	○	○
塗膜平滑性	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△

表3(つづき)

	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
ウレタンポリマー(A)	合成例14 100	100	100	100	100	100				100
イソシアネート	HDI7タ外 2	5	10	15	20	10	10	10	15	15
可塑剤(C)	M182A 30	30	30	30	30	30	30			30
酸化防止剤(D)	TOP 0.5	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-フノン-カム塩									0.1
多官能ポリオール(F)	AM302 10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
耐剥離線残り	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗膜平滑性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 4】

表4	実施例41	実施例42	比較例1	比較例2	比較例3
ウレタンプレポリマー(A)	100	100		100	100
ウレタンプレポリマー(A')			100		
イソシアネート硬化剤(B)	15	15	10	10	10
可塑性(C)	30	30	30	30	30
酸化防止剤(D)	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				
多官能ポリオール(F)	10	10	10		
多官能ポリオール(F')	GP3000				10
耐剥離線残り	◎	◎	◎	×	×
塗膜平滑性	◎	◎	×	◎	◎

10

20

30

## 【要約】

## 【課題】

剥離線残りの問題が解消された、平滑性の高い粘着層を形成可能な粘着剤およびそれを用いた粘着シート、積層体を提供すること。

## 【解決手段】

ポリオール(a)とポリイソシアネート(b)との反応物である水酸基含有ウレタンプレポリマー(A)、イソシアネート硬化剤(B)および多官能ポリオール(F)を含み、上記ウレタンプレポリマー(A)は、分子量分散度が1.5以上4未満であり、

上記多官能ポリオール(F)は、一分子中の水酸基数が3以上であり、かつ分子末端に一級水酸基を有する、粘着剤。

## 【選択図】 なし

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-069534(JP,A)  
特開2016-176068(JP,A)  
特開2016-186062(JP,A)  
特開2016-113588(JP,A)  
特開2009-024093(JP,A)  
特開2000-256639(JP,A)  
特開2016-108442(JP,A)  
特開2017-110103(JP,A)  
国際公開第02/092714(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 175/04  
C09J 175/06  
C09J 175/08