

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4061450号  
(P4061450)

(45) 発行日 平成20年3月19日 (2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008.1.11)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 J 133/06 (2006.01)

C 0 9 J 133/06

C 0 9 J 7/02 (2006.01)

C 0 9 J 7/02

Z

C 0 9 J 175/04 (2006.01)

C 0 9 J 175/04

C 0 9 J 11/08 (2006.01)

C 0 9 J 11/08

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-141682 (P2000-141682)  
 (22) 出願日 平成12年5月15日 (2000.5.15)  
 (65) 公開番号 特開2001-323235 (P2001-323235A)  
 (43) 公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)  
 審査請求日 平成16年9月30日 (2004.9.30)

(73) 特許権者 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都港区芝4丁目14番1号  
 (73) 特許権者 000211020  
 中央理化工業株式会社  
 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地  
 (74) 代理人 100097928  
 弁理士 岡田 数彦  
 (72) 発明者 世古 敏也  
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株  
 式会社 四日市事業所内  
 (72) 発明者 宮永 肇  
 大阪府枚方市招提田近一丁目13番地 中  
 央理化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物および粘着ラベル又はテープ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル系共重合体樹脂 (A) 100重量部と、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩またはアルキルスルホコハク酸アルカリ金属塩から選ばれる界面活性剤 (B) 0.1 ~ 10重量部と、1分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物 (C) 0.05 ~ 5重量部とを含む粘着剤組成物であって、上記のアクリル系共重合体樹脂 (A) は、以下に規定するモノマー (a1) ~ (a4) を含有し、(a1) が60 ~ 98重量%、(a2) が0.1 ~ 5重量%、(a3) が0.1 ~ 5重量%、(a4) が1 ~ 39.8重量%であるモノマー混合物 (ただし、(a1) ~ (a4) の合計量が100重量%であり且つ全モノマー中、不飽和カルボン酸基を有するモノマーの含有量が2重量%以下である) を、水分散性ウレタン樹脂と100 ~ 180 の軟化点を有する粘着付与樹脂 (D) の水分散エマルジョンの存在下で、共重合することによって得られたものであり、その際、粘着付与樹脂 (D) は、前記の粘着剤組成物100重量部に対し、2 ~ 40重量部に相当する量で使用されることを特徴とする粘着剤組成物。

(a1) : 一般式  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$  (式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数が4 ~ 18のアルキル基) で表されるアルキル (メタ) アクリレートモノマーの少なくとも1種

(a2) : ピロリドン基、モルホリノ基、グリシジル基、ニトリル基またはNアルキル置換を含むアミド基の群から選ばれる官能基を有するラジカル重合性モノマーの少なくとも1種

10

20

( a 3 ) : イソシアネートと反応する官能基を有するモノマーの少なくとも 1 種

( a 4 ) その他の単官能ラジカル重合性モノマーの少なくとも 1 種

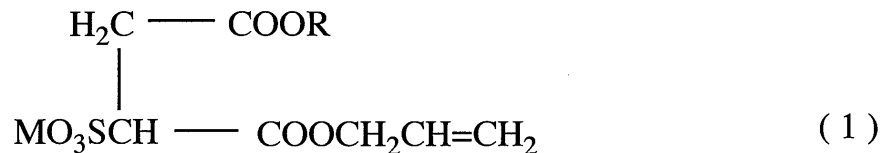
【請求項 2】

アクリル系共重合体樹脂 ( A ) が前記のモノマー ( a 1 ) ~ ( a 4 ) に加えて一分子内に 2 個以上のラジカル重合性不飽和基を有するモノマー ( a 5 ) 0 . 0 1 ~ 1 重量 % ( ( a 1 ) ~ ( a 4 ) の合計量に対する割合 ) を共重合して得られたものである請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】

界面活性剤 ( B ) が下記一般式 ( 1 ) で表される界面活性剤である請求項 1 又は 2 に記載の粘着剤組成物。

【化 1】



(ただし、R は炭素数が 4 ~ 2 0 の脂肪族または芳香族炭化水素、M は N a または K を表す。)

【請求項 4】

アクリル系共重合体樹脂 ( A ) が界面活性剤 ( B ) の存在下にアゾ系開始剤を使用して乳化重合して得られたものである請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】

粘着付与樹脂 ( D ) の水分散エマルジョンがロジンエマルジョンである請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】

合成樹脂製基材の少なくとも片面に金属薄膜層が設けられ、当該金属薄膜層面に請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の粘着剤組成物から成る粘着剤層が設けられていることを特徴とする粘着ラベル又はテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粘着剤組成物および粘着ラベル又はテープに関し、詳しくは、耐湿熱性に優れているために合成樹脂製基材の表面に設けられた金属薄膜層に貼付けられて高温高湿度下に長時間暴露されても金属薄膜層を劣化させることがなく、しかも、各種の被着体への接着力および保持力に優れた水性粘着剤組成物および粘着ラベル又はテープに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の粘着ラベルに使用されている粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが主成分モノマーである共重合体を主体とするアクリル系粘着剤がある。そして、一般に、凝集力付与成分として、また、接着性改良あるいは架橋起点導入成分として、(メタ)アクリル酸の様な、 - 不飽和カルボン酸が共重合されることが多い。

【0003】

ところで、金属蒸着粘着ラベル、すなわち、合成樹脂製基材(フィルム)の表面に設けられた金属薄膜層の表面に粘着剤層を設けて成る粘着ラベルの粘着剤として、上記の様なアクリル系粘着剤を使用した場合、高温高湿度雰囲気下の長時間暴露により、金属薄膜層が劣化してフィルムの透明化が起こるという問題がある。斯かる問題点の原因としては、前記の、 - 不飽和カルボン酸による腐食が考えられるが、その解決策として、 - 不飽和カルボン酸量を少なくした場合は、十分な接着性および保持性が得られないという問題がある。

【0004】

10

20

30

40

50

上記の問題点を解決するため、特開平 6 - 3 4 0 8 5 1 号公報や特開平 8 - 2 0 9 0 9 9 号公報には、カルボキシル基を有しないアクリル系ポリマーと特定量のポリイソシアネート架橋剤から成る粘着剤の使用が提案されているが、これらの粘着剤は、何れも溶剤系の粘着剤である。また、特開平 8 - 2 7 4 3 6 号公報や特開平 1 0 - 1 9 5 3 9 号公報には、紫外線硬化性樹脂またはブチルゴムを下塗り剤として塗布した金属蒸着粘着シートが開示されているが、工程が複雑になりコスト高となる。

#### 【 0 0 0 5 】

また、アルミニウム等の金属が表面に蒸着されたフィルム基材上に粘着剤層を形成する場合、通常の樹脂フィルム上に直接粘着剤を塗布する場合に比べて基材に対する密着性が悪い。このため、粘着テープを被着体に貼り付けた後に引き剥がした場合、粘着剤が基材から剥がれて被着体に粘着剤が転移する（いわゆる糊残り）といった問題が生じる。

10

#### 【 0 0 0 6 】

一方、近年、環境への配慮から揮発性有機溶剤を含む溶剤系粘着剤から水性粘着剤への転換が進んでいる。しかしながら、水性粘着剤の場合、金属薄膜を有する基材に対しては溶剤系粘着剤での問題に加え、界面活性剤を必要とするため界面活性剤の蒸着面への影響も避けられない。このため、下塗り剤などを塗布することなく金属薄膜層面に粘着剤層を形成できる水性の粘着剤組成物は、未だに提案されてない状況にある。

#### 【 0 0 0 7 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、上記の従来の問題点を解消し、耐湿熱性と接着力・保持力に優れたアクリル系の粘着剤組成物および当該粘着剤組成物を使用した金属蒸着粘着ラベル又はテープを提供することにある。

20

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定のモノマー組成を有するアクリル系共重合体樹脂（A）、界面活性剤（B）及び架橋剤としてのポリイソシアネート化合物（C）を含有する粘着剤が金属薄膜層面を劣化させることなく、各種基材への接着力および保持力に優れた水性の粘着剤であることを見出し、本発明の完成に至った。

#### 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の第 1 の要旨は、アクリル系共重合体樹脂（A）1 0 0 重量部と、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩またはアルキルスルホコハク酸アルカリ金属塩から選ばれる界面活性剤（B）0 . 1 ~ 1 0 重量部と、1 分子内に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（C）0 . 0 5 ~ 5 重量部とを含む粘着剤組成物であって、上記のアクリル系共重合体樹脂（A）は、以下に規定するモノマー（a 1）~（a 4）を含有し、（a 1）が 6 0 ~ 9 8 重量%、（a 2）が 0 . 1 ~ 5 重量%、（a 3）が 0 . 1 ~ 5 重量%、（a 4）が 1 ~ 3 9 . 8 重量%であるモノマー混合物（ただし、（a 1）~（a 4）の合計量が 1 0 0 重量%であり且つ全モノマー中、 - 不飽和カルボン酸基を有するモノマーの含有量が 2 重量%以下である）を、水分散性ウレタン樹脂と 1 0 0 ~ 1 8 0 の軟化点を有する粘着付与樹脂（D）の水分散エマルジョンの存在下で、共重合することによって得られたものであり、その際、粘着付与樹脂（D）は、前記の粘着剤組成物 1 0 0 重量部に対し、2 ~ 4 0 重量部に相当する量で使用されることを特徴とする粘着剤組成物に存する。

30

40

#### 【 0 0 1 0 】

（a 1）：一般式  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$ （式中、 $\text{R}^1$ は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$ は炭素数が 4 ~ 1 8 のアルキル基）で表されるアルキル（メタ）アクリレートモノマーの少なくとも 1 種

#### 【 0 0 1 1 】

（a 2）：ピロリドン基、モルホリノ基、グリシジル基、ニトリル基または N アルキル置換を含むアミド基の群から選ばれる官能基を有するラジカル重合性モノマーの少なくとも 1 種

50

## 【 0 0 1 2 】

( a 3 ) : イソシアネートと反応する官能基を有するモノマーの少なくとも 1 種

## 【 0 0 1 3 】

( a 4 ) その他の単官能ラジカル重合性モノマーの少なくとも 1 種

## 【 0 0 1 4 】

そして、本発明の第 2 の要旨は、合成樹脂製基材の少なくとも片面に金属薄膜層が設けられ、当該金属薄膜層面に上記の粘着剤組成物から成る粘着剤層が設けられていることを特徴とする粘着ラベル又はテープに存する。

## 【 0 0 1 5 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の粘着剤組成物について説明する。なお、本明細書における「(メタ)アクリル酸」等の表記は「アクリル酸およびメタアクリル酸」等を表す。

## 【 0 0 1 6 】

< アクリル系共重合体樹脂 ( A ) >

本発明で使用するアクリル系共重合体樹脂 ( A ) は、以下のモノマー ( a 1 ) ~ ( a 5 ) を含有する特定のモノマー混合物の共重合によって得られる。但し、モノマー ( a 5 ) は、好ましい態様において使用される任意の成分である。

## 【 0 0 1 7 】

モノマー ( a 1 ) は、一般式  $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{COOR}^2$  ( 式中、 $\text{R}^1$  は水素またはメチル基、 $\text{R}^2$  は炭素数が 4 ~ 18 のアルキル基 ) で表されるアルキル ( メタ ) アクリレートモノマーである。 $\text{R}^2$  の具体例としては、n - ブチル基、イソブチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、イソオクチル基、イソノニル基、ラウリル基、オクタデシル基などが挙げられる。モノマー ( a 1 ) としては、n - ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレートが好適に使用される。

## 【 0 0 1 8 】

モノマー ( a 2 ) は、ピロリドン基、モルホリノ基、グリシジル基、ニトリル基または N アルキル置換を含むアミド基の群から選ばれる官能基を有するラジカル重合性モノマーである。具体的には、N - ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、グリシジルメタクリレート、(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミド、N , N - ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。モノマー ( a 2 ) としては、アクリロニトリル又はアクリルアミドが好適に使用される。

## 【 0 0 1 9 】

モノマー ( a 3 ) は、イソシアネートと反応する官能基を有するモノマーである。斯かるモノマーとしては、例えば、水酸基またはカルボキシル基を有するモノマーである。具体的には、ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレート、ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート、ヒドロキシブチル ( メタ ) アクリレート、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられる。モノマー ( a 3 ) としては 2 - ヒドロキシエチル ( メタ ) アクリレートが好適に使用される。

## 【 0 0 2 0 】

モノマー ( a 4 ) は、その他の単官能ラジカル重合性モノマーである。上記 ( a 1 ) ~ ( a 3 ) モノマーと共重合可能で有れば特に限定されない。具体的には、メチル ( メタ ) アクリレート、エチル ( メタ ) アクリレートの様な炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基を有する ( メタ ) アクリレート、スチレンの様な芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルの様なビニルエステル等が挙げられる。モノマー ( a 4 ) としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、スチレンの様に、ホモポリマーの  $T_g$  が 40 以上のモノマーが好適に使用され、最も好ましいものはメチルメタクリレートである。

## 【 0 0 2 1 】

モノマー ( a 5 ) は、一分子内に 2 個以上のラジカル重合性不飽和基を有するモノマーである。具体的には、アリル ( メタ ) アクリレート、エチレングリコールジ ( メタ ) アクリ

10

20

30

40

50

レート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのモノマーは、樹脂粒子内で架橋することにより粘着剤に凝集力を付与する効果を有する。

#### 【0022】

アクリル系共重合体樹脂(A)における上記の各モノマーの含有量は次の通りである。

#### 【0023】

モノマー(a1)の含有量は、60～98重量%(モノマー成分中)であり、好ましくは70～95重量%である。(a1)の含有量が60重量%未満の場合は、粘着剤の接着力およびタックが低くなり、98重量%を超える場合は、粘着剤の凝集力が小さくなり保持力が低下するなど粘着物性のバランスがとれない。

10

#### 【0024】

モノマー(a2)の含有量は、0.1～5重量%(モノマー成分中)であり、好ましくは0.5～3重量%である。(a2)の含有量が0.1重量%未満の場合は、粘着剤の凝集力が小さくて粘着力および保持力が低くなり、5重量%を超える場合は、粘着物性のバランスがとれない。

#### 【0025】

モノマー(a3)の含有量は、0.1～5重量%(モノマー成分中)であり、好ましくは0.5～3重量%である。(a3)の含有量が0.1重量%未満の場合は、架橋起点となる官能基数が少ないために架橋剤が有効に働かず、粘着剤の凝集力が小さくて粘着力および保持力が低くなり、5重量%を超える場合は、貼付後初期の粘着物性のバランスがとれない。

20

#### 【0026】

モノマー(a4)の含有量は、1～39.8重量%(モノマー成分中)であり、好ましくは5～30重量%、更に好ましくは8～25重量%である。(a4)の含有量が1重量%未満の場合は、粘着剤の凝集力が小さくて粘着力および保持力が低くなり、39.8重量%を超える場合には、相対的に粘着成分の割合が低下するため粘着物性のバランスがとれない。

#### 【0027】

モノマー(a5)の含有量は、上記のモノマー(a1)～(a4)の合計量に対する割合として、通常0.01～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%である。0.01重量%未満の場合は十分な架橋効果が得られず、1重量%を超える場合は接着力が低下するなど粘着物性のバランスがとれないことがある。

30

#### 【0028】

本発明においては、全モノマー中、不飽和カルボン酸の含有量が2重量%以下でなければならない。不飽和カルボン酸の含有量が2重量%を超える場合は、金属薄膜層面の劣化が激しくなり、本発明の目的を達成することが出来ない。不飽和カルボン酸の含有量は0.1～1重量%が好ましい。

#### 【0029】

アクリル系共重合体樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)は、通常-80以上-30以下、好ましくは-60以上-40以下である。Tgが低すぎると、低温時での接着性は優れるが高温時の保持力が低下するし、Tgが高すぎると常温および低温での接着力が低下する。

40

#### 【0030】

上記のガラス転移温度は、下記の計算式(FOXの式)により算出される値を意味する。

#### 【0031】

#### 【数1】

$$1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb} + \dots$$

(式中、Tgは共重合体のガラス転移温度(K)、Tga、Tgb・・・は単量体a、単量体b・・・のホモポリマーのガラス転移温度、Wa、Wb・・・は単量体a、単量体b・・・の重量分率を示す。)

50

## 【 0 0 3 2 】

上記の計算に使用する単量体のホモポリマーのT<sub>g</sub>は、日本エマルジョン工業会の規格に準じた値を使用することが出来、その値は次の表1に示す。また、日本エマルジョン工業会規格に従い、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が確認し得ない共重合モノマーについては、5重量%未満で有れば計算から除外することが出来る。

## 【 0 0 3 3 】

## 【表1】

<計算に使用するモノマーのホモポリマーT<sub>g</sub>および略号>

略 号	化合物名	T <sub>g</sub> (°C)
MMA	メチルメタクリレート	105
2EHA	2-エチルヘキシルアクリレート	70
HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	55
AN	アクリロニトリル	105
NVP	N-ビニルピロリドン	54
GMA	グリシジルメタクリレート	41
ACMO	アクリロイルモルホリン	145
AAM	アクリルアミド	153
MAA	メタクリル酸	185

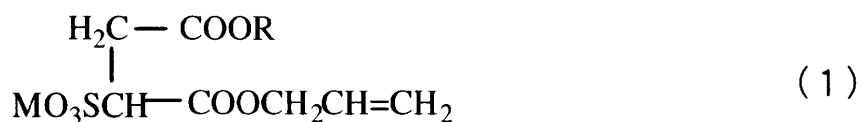
## 【 0 0 3 4 】

<界面活性剤(B)>

本発明ではアルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩またはアルキルスルホコハク酸アルカリ金属塩から選ばれる界面活性剤を使用する。具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、アルキルスルホコハク酸ナトリウム塩などが挙げられる。これらの界面活性剤は、アンモニアの様な揮発性塩基で中和されていないため、塗膜が乾燥され粘着剤層が形成された後もフリーのスルホン酸成分が存在せず金属薄膜層面を劣化させることがない。中でも、粘着剤皮膜の耐水性を向上させるために界面活性剤として分子内にラジカル重合性の不飽和結合を持ったいわゆる反応性界面活性剤を使用することが好ましい。特に好ましいのは、下記一般式(1)で表される構造の界面活性剤である。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化2】



(ただし、Rは炭素数が4～20の脂肪族または芳香族炭化水素、MはNaまたはKを表す。)

## 【 0 0 3 6 】

上記の構造を有する反応性界面活性剤としては、具体的には、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム（「三洋化成（株）製・エレミノール」Ｓ－２）等が挙げられる。

## 【 0 0 3 7 】

本発明の粘着剤組成物において、界面活性剤（Ｂ）の含有量は、アクリル系共重合体樹脂（Ａ）１００重量部あたり、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～５重量部である。界面活性剤（Ｂ）の含有量が０．１重量部未満の場合は、粘着剤組成物の保存安定性が低下し、更に、塗工した際に凝集物が発生する。一方、界面活性剤（Ｂ）の含有量が１０重量部を超える場合は、粘着剤組成物の接着力および耐水性が低下する。

## 【 0 0 3 8 】

<ポリイソシアネート化合物（Ｃ）>

本発明においては、架橋剤として、１分子内に２個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を使用する。特に、界面活性剤を使用することなく水に分散可能な自己分散性のポリイソシアネートは、粘着剤組成物中に均一に分散できるため好ましい。斯かる水分散性ポリイソシアネートとしては、特開昭６１－２９１６１３号公報に記載されている様に、例えば、片末端水酸基のポリエチレンオキシドの付加反応などにより部分的に変性したイソシアネートのオリゴマーをを水分散可能にしたものが挙げられる。具体的には、日本ポリウレタン（株）製の「アクアネート１００」、「アクアネート２００」、住友バイエルウレタン（株）製の「ＳＢＵイソシアネート０７７２」等が挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の粘着剤組成物において、ポリイソシアネート化合物（Ｃ）の含有量は、アクリル系共重合体樹脂（Ａ）１００重量部あたり、０．０５～５重量部、好ましくは０．１～２重量部である。ポリイソシアネート化合物（Ｃ）の含有量が０．０５重量部未満の場合は、十分な架橋効果が得られずに粘着剤組成物の凝集力、基材への密着性が低下し、５重量部を超える場合は、粘着剤組成物のタック及び接着力が低下するなど粘着物性のバランスがとれない。

## 【 0 0 4 0 】

<粘着付与樹脂（Ｄ）>

本発明の粘着剤組成物には、基材への接着性を向上させるため水性粘着付与剤を含有させることが好ましい。水性粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。中でも、ロジン系粘着付与樹脂が好ましく、重合ロジンと多価アルコール（グリセリン、ペンタエリスリトール等）とのエステル類が更に好まし。ここで、重合ロジンとは、ガムロジン、ウッドロジン等の樹脂酸モノマーを、硫酸、塩化アルミニウム等の触媒を使用して二量化した樹脂酸ダイマーを言う。粘着付与樹脂（Ｄ）は、通常、乳化剤を使用して水に分散したエマルジョンとして使用される。

## 【 0 0 4 1 】

粘着付与樹脂の軟化点は、通常１００～１８０、好ましくは１２０～１７０、更に好ましくは、１４０～１７０である。軟化点が低すぎるとタック及び接着力は得られるものの高温での保持力に欠け、軟化点が高すぎるとタックが低下する。好適な粘着付与樹脂の具体例としては、荒川化学（株）製の「スーパーエステル Ｅ－６５０（軟化点１６０）」、「スーパーエステル Ｅ－８６５（軟化点１６０）」等が挙げられる。

## 【 0 0 4 2 】

上記の粘着付与樹脂は、後述するアクリル系共重合体樹脂の重合時に予め反応系中に存在させてもよいし、アクリル系共重合体樹脂の製造後に添加してもよいが、一定量の粘着付与樹脂を重合させた後、更に粘着付与剤エマルジョンを添加する方法が好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

本発明の粘着剤組成物において、粘着付与樹脂（Ｄ）の含有量は、アクリル系共重合体樹脂（Ａ）、界面活性剤（Ｂ）及びポリイソシアネート化合物（Ｃ）の合計量１００重量部あたり、２～４０重量部、好ましくは１０～３０重量部である。粘着付与樹脂（Ｄ）の含有量が２重量部未満の場合は、粘着剤組成物のタック及び接着力が低下し、４０重量部

10

20

30

40

50

を超える場合は、粘着剤組成物の保持力が低下し、更に、塗工した際に凝集物が発生する傾向がある。

【0044】

<水性粘着剤組成物の製造法>

本発明におけるアクリル系共重合体樹脂は、既知の重合方法の何れによっても得ることが出来、乳化重合や懸濁重合の他、有機溶媒中での溶液重合後、減圧下で有機溶媒を除去し転相により水性化する方法のいずれも可能である。中でも、水性媒体中、界面活性剤(B)及び粘着付与樹脂(D)の存在下に乳化重合する方法が好ましい。反応温度は、通常40～95、好ましくは60～85、反応時間は、通常1～24時間、好ましくは2～8時間である。

10

【0045】

重合開始剤としては、金属薄膜層面の劣化抑制の観点から、アゾ系の開始剤を使用するのが好ましい。中でも、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等の油性アゾ系開始剤が好ましい。これらの開始剤は、単独使用の他、必要に応じて複数の種類を組み合わせ使用してもよい。開始剤の使用量は、モノマー(a1)～(a5)の合計100重量部に対し、通常0.01～5重量部、好ましくは0.1～2重量部である。

【0046】

本発明におけるアクリル系共重合体樹脂には、その分子量調整剤として、重合時にアルキルメルカプタン等を添加することも可能である。また、アクリル系共重合体樹脂および粘着付与樹脂の他に、粘着剤の物性を向上させるため、他の樹脂成分を添加してもよい。この様な樹脂成分としては、自己分散性の水性ポリウレタンエマルジョンが好ましい。そして、水性ポリウレタンエマルジョンは、アクリル系共重合体樹脂の製造後に添加してもよいが、アクリル系共重合体樹脂の重合時に予め反応系中に存在させるのが好ましい。更に、調製された水性粘着剤組成物には、その目的とする用途に応じ、濡れ剤、造膜助剤、消泡剤、防錆剤、増粘剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、シリカなどの無機充填剤などを配合することも可能である。

20

【0047】

次に、合成樹脂製基材の少なくとも片面に金属薄膜層が設けられ、当該金属薄膜層面に上記の粘着剤層が設けられて成る本発明の粘着ラベル又はテープについて説明する。

30

【0048】

基材の合成樹脂としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、アクリル系樹脂などが挙げられる。これらはフィルム又はシートとして使用される。透明な合成樹脂製基材を使用した粘着ラベル又はテープは、被着体に貼付した際、基材を通して金属薄膜層による反射光が得られる利点がある。基材の厚さは、通常5～1000μm、好ましくは20～100μmである。

【0049】

金属薄膜層としては、銀、金、銅、アルミニウム等が挙げられるが、好ましくはアルミニウムである。これらはスパッタ法、真空蒸着法などの従来既知の方法により形成される。金属薄膜層の厚さは1000程度が好ましい。

40

【0050】

粘着剤層の厚さは、通常5～200μm、好ましくは10～50μmである。粘着剤層の厚さが薄すぎると十分な接着力が得られず、厚すぎると塗工・乾燥工程上好ましくない。塗工方法としては、バーコート、ナイフコート等の既存の塗工方法が採用される。粘着剤組成物を直接塗布乾燥する直接法と、離型紙上に粘着剤を塗布乾燥した後、フィルム上に転写する転写法の何れでもよいが、は転写法が好適である。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、以下において、「部」とあるのは「重

50



量部」、「%」とあるのは「重量%」を表す。

【0052】

<アクリル系水性エマルジョンの製造例>

製造例 1

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に、水分散性ウレタン樹脂（ゼネカ（株）製「NeoRez R-9617」固形分濃度35%）23部、ロジンエマルジョン（荒川化学工業（株）製「スーパーエステル E-865」固形分濃度50%）6部、反応性スルホコハク酸系乳化剤（三洋化成（株）製「エレミノール JS-2」固形分濃度40%）1.25部、水40部を入れ、窒素雰囲気下で60℃に加熱した。次いで、反応容器にアゾビスジメチルバレロニトリル0.3部を添加後、次のプレエマルジョンを4時間かけて滴下した。

10

【0053】

なお、上記のプレエマルジョンは、2-エチルヘキシルアクリレート78部、メチルメタクリレート18部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2部、メタクリル酸0.5部、アクリロニトリル1.5部、「エレミノール JS-2」2.5部と水50部の混合物をホモミキサーにて機械乳化して予め調製したものである。

【0054】

プレエマルジョンの滴下終了後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.3部を添加した後、更に80℃で2時間反応させた。得られた乳化物を冷却し、乳白色のアクリル樹脂水性分散体を得た。

20

【0055】

製造例 2～10

製造例 1 において、表 3 及び表 4 に記載のモノマーを使用した以外は製造例 1 と同様にしてアクリル系水性樹脂分散液を得た。

【0056】

上記の製造例 1～10 の処方をまとめて表 3 及び表 4 に示す。表中の「界面活性剤」及び「シード粒子」の欄に使用した略号は下記の試薬を表す。なお、「モノマー組成」の欄に使用した略号は前記の表 1 に記載した通りである。

【0057】

【表 2】

30

JS-2：アルキルアリルスルホコハク酸Na（三洋化成（株）製の反応性乳化剤）

DBSNa：ドデシルベンゼンスルホン酸Na

HS-10：ポリオキシエチレンアルキルアリルフェノールエーテルスルホン酸アンモニウム塩

E-865：荒川化学（株）製の重合ロジンエマルジョン（重合ロジンの軟化点：160℃）

E-650：荒川化学（株）製の重合ロジンエマルジョン（重合ロジンの軟化点：160℃）

R9617：ゼネカ（株）製のウレタン樹脂エマルジョン

【0058】

40

【表 3】

組 成			製 造 例				
			1	2	3	4	5
モノマー組成	a1成分	2EHA	78	75	78	78.5	77.5
	a2成分	AN	1.5	1.5	-	-	1
		AAM	-	-	-	1	1
		ACMO	-	-	1.5	-	-
		GMA	-	-	-	-	-
		NVP	-	-	-	-	-
	a3成分	HEMA	2	2	2	2	2
		MAA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	a4成分	MMA	18	21	18	18	18
	a5成分	アクリルメタクリレート	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
アクリル部のポリマーTg (℃)			-47.3	-43.7	-47.1	-47.7	-46.5
界面活性剤	B成分	JS-2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		DBSNa	-	-	-	-	-
		HS-10	-	-	-	-	-
シード粒子	D成分	E-865	-	-	3	-	3
		E-650	3	3	-	3	-
	その他	R9617	8	8	8	8	8
連鎖移動剤		ラウリルメルカプタン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
固形分		%	50.1	50	50	50.2	49.3

【 0 0 5 9 】

【 表 4 】

組 成			製 造 例				
			6	7	8	9	10
モノマー 組成	a1成分	2EHA	78	88	78	76	80
	a2成分	AN	－	－	1.5	1	－
		AAM	－	－	－	－	－
		ACMO	－	－	－	－	－
		GMA	－	1	－	－	－
		NVP	1.5	－	－	－	－
	a3成分	HEMA	2	2	2	2	2
		MAA	0.5	2	0.5	3	－
	a4成分	MMA	18	7	18	18	18
	a5成分	アクリルメタクリレート	0.25	－	0.25	0.25	0.25
アクリル部のポリマーTg (℃)			-47.6	-58.3	-47.3	-44.3	-50.0
界面活 性剤	B成分	JS-2	1.5	－	－	1.5	1.5
		DBSNa	－	1.5	－	－	－
		HS-10	－	－	1.5	－	－
シード 粒子	D成分	E-865	3	－	3	－	－
		E-650	－	3	－	3	3
	その他	R9617	8	12	8	8	12
連鎖移動剤		ラウリルメルカプタン	0.05	－	0.05	0.05	0.05
固形分		%	49.9	52.1	51	50.9	49.7

## 【 0 0 6 0 】

&lt; 水性粘着剤組成物の調製 &gt;

## 実施例 1

製造例 1 で得られたアクリル系水性エマルジョン 1 0 0 重量部に対してロジンエマルジ  
 ョン（荒川化学工業（株）製「スーパーエステル E - 6 5 0」）1 0 重量部およびポリイ

10

20

30

40

50

ソシアネート（日本ポリウレタン（株）製「アクアネート 100」）0.5重量部を添加した後に攪拌して水性粘着剤組成物を調製した。

#### 【0061】

実施例 2～11 及び比較例 1～5

表 7～表 9 に記載のアクリル系エマルジョン、ロジンエマルジョン、架橋剤を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてアクリル系水性樹脂分散液を得た。

#### 【0062】

<試験片作成>

実施例および比較例で調製した水性粘着剤組成物を 50  $\mu$ m アプリケーターを使用して離型紙に塗工し、120 にて 90 秒乾燥した。その後、アルミ蒸着層が形成されたポリエステルフィルム（厚さ 50  $\mu$ m）を蒸着面が粘着剤層に接するように離型紙上に被せて圧着し、40 にて 3 日間養生後、離型紙を剥がしてアルミ蒸着層を有する粘着テープを作成した。そして、以下に記載の評価方法で粘着テープの評価を行なった。

#### 【0063】

<粘着テープの評価>

（1）接着力：

23、65%RH の条件下、荷重 2 kg のローラーを 1 往復させることにより、被着体（SUS/PET）に 25 mm 幅に裁断された試験片を圧着し、引っ張り速度 300 mm/分の速度で 180 度剥離試験を行なった。

#### 【0064】

（2）タック：

JIS Z0237 に記載された J・DOW 法により、傾斜角度 30 度、測定温度 23 におけるボールタックを測定した。数字はボールナンバーを表す。

#### 【0065】

（3）耐熱保持力：

25 mm 幅に切断した粘着テープを接着面積が 25 × 25 mm となる様に SUS 板（SUS #304・鏡面加工）に貼り合わせ、荷重 2 kg のローラーを 1 往復させることにより被着体に圧着した。上記試験片の剪断方向に 1 kg の荷重を掛けて 60 において放置した。試験片が落下するまでの時間を測定した。

#### 【0066】

（4）耐湿熱性評価試験：

上記の実施例 1～11 及び比較例 1～5 の各々の粘着テープを剥離紙を剥がした状態で、温度 75・湿度 90% 雰囲気下に 1 週間放置して、金属薄膜層面の劣化状態を観察した。そして、次に示す基準で評価した。

#### 【0067】

##### 【表 5】

：アルミ蒸着面の劣化が見られない。

：若干アルミ蒸着面の劣化が見られるが実用上問題がないレベル。

：一部にアルミ蒸着面の劣化・透明化が起こる。

×：全面的にアルミ蒸着面の劣化・透明化が起こる。

#### 【0068】

（5）基材密着性：

上記の実施例 1～11 及び比較例 1～5 の各々の粘着テープを粘着剤面同士を張り合わせ素早く引き剥がした後の粘着剤面の状態を観察した。そして、次に示す基準で評価した。

#### 【0069】

##### 【表 6】

：粘着剤面の剥がれが見えず、強くスクラッチしても剥がれない。

：粘着剤面の剥がれが見られない。

：一部に粘着剤面の剥がれが起こる。

×：全面的に粘着剤面の剥がれが起こる。

【 0 0 7 0 】

上記の実施例および比較例の結果をまとめて表 7～表 9 に示す。表中、「架橋剤（C）」欄の略号「AQ - 1 0 0」は、日本ポリウレタン（株）製の自己乳化性イソシアネートを表す。

【 0 0 7 1 】

【表 7】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
アクリル系分散体（A+B成分）		製造例 1	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 3
重量部（固形分換算）		100	100	100	100	100
粘着付与樹脂（D成分）		E-650	E-650	E-650	E-865	E-865
重量部（固形分換算）		10	20	15	15	15
架橋剤（C成分）	AQ-100	0.5	0.5	0.5	0.25	0.5
常温接着力 （g/25mm）	SUS	700	1100	850	910	820
	PET	500	900	700	650	620
保持力（60℃/1kg）		>8hr	>8hr	>8hr	>8hr	>8hr
ホールタック（23℃）		5	4	4	4	4
耐湿熱性（75℃,90%,7d）		◎	○	○	◎	◎
基材密着性		◎	○	◎	○	◎

【 0 0 7 2 】

【表 8】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例10
アクリル系分散体 (A+B 成分)		製造例 4	製造例 5	製造例 5	製造例 6	製造例 6
重量部 (固形分換算)		100	100	100	100	100
粘着付与樹脂 (D成分)		E-650	E-865	E-650	E-865	E-865
重量部 (固形分換算)		15	20	15	15	15
架橋剤 (C成分)	AQ-100	0.5	0.25	0.5	0.25	0.5
常温接着力 (g/25mm)	SUS	850	910	820	820	760
	PET	670	470	610	610	580
保持力 (60℃/1kg)		>8hr	>8hr	>8hr	>8hr	>8hr
ホールタック(23℃)		4	4	4	4	4
耐湿熱性 (75℃,90%,7d)		○	◎	○	◎	◎
基材密着性		◎	○	◎	○	◎

10

20

【 0 0 7 3 】

【 表 9 】

		実施例11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
アクリル系分散体 (A+B成分)		製造例 7	製造例 1	製造例 2	製造例 8	製造例 9	製造例10
重量部 (固形分換算)		100	100	100	100	100	100
粘着付与樹脂 (D成分)		E-650	E-865	E-650	E-650	E-650	E-650
重量部 (固形分換算)		15	15	15	15	15	10
架橋剤 (C成分)	AQ-100	1	0	0	0.5	0.5	0.5
常温 接着力 (g/25mm)	SUS	750	700	700	800	750	350
	PET	450	560	600	700	600	240
保持力 (60℃/1kg)		>8hr	1hr落下	4hr	>8hr	>8hr	1hr落下
ボールタック(23℃)		5	5	4	4	4	4
耐湿熱性 (75℃,90%,7d)		○	○	○	×	×	○
基材密着性		○	×	×	○	○	△

10

20

30

## 【 0 0 7 4 】

## 【 発 明 の 効 果 】

本発明の粘着剤組成物は、上記の実施例からも明らかな様に、劣化防止のためのプライマーを塗工を必要とせずに金属薄膜層面上に直接に粘着剤層を形成できる。そして、高温高湿下に長期間暴露された場合においても、金属薄膜層を劣化させることなく、各種基材への接着力および保持力に優れている。従って、本発明の粘着剤組成物は、金属薄膜層を有する粘着ラベル又はテープの用途に好適に使用することが出来る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 泰範

大阪府枚方市招堤田近一丁目 1 3 番地 中央理化工業株式会社内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 3 1 9 3 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 1 1 9 6 1 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09J 1/00- 5/10

C09J 9/00-201/10