(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3612084号
(P3612084)
(45)発行日　平成17年1月19日(2005.1.19)　(24)登録日　平成16年10月29日(2004.10.29)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09J 133/14　C09J 133/14
// C09J 7/02　C09J 7/02　Z

請求項の数 1　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平5-269924
(22)出願日　平成5年9月30日(1993.9.30)
(65)公開番号　特開平7-102230
(43)公開日　平成7年4月18日(1995.4.18)
審査請求日　平成12年8月11日(2000.8.11)

前置審査

(73)特許権者　000004101
日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目１番８８号
梅田スカイビル　タワーイースト
(72)発明者　黒　瀬　　哲　男
枚方市香里ケ丘８－１２－２
(72)発明者　秋　山　　護
茨木市南安威２－２－５－２０３

審査官　橋本　栄和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感圧性接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
２－エトキシエチル（メタ）アクリレート及び２－メトキシエチル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリレートを含むエーテル結合を有する（メタ）アクリレート（Ａ）３０～９８重量％、α，β－不飽和カルボン酸又はその塩（Ｂ）２～２０重量％及び上記モノマーと共重合可能なモノマー（Ｃ）０～６８重量％からなるガラス転移温度（Ｔｇ）－２０℃以下の共重合体９５～６０重量部と酸価が１００～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの粘着付与剤（Ｄ）を５～４０重量部配合したことを特徴とする有機溶剤型感圧性接着剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、粘着性のテープ、ラベル、シート或は両面接着テープ等の各種感圧性接着剤加工品に使用される有機溶剤型感圧性接着剤組成物に関し、特にオレフィン系樹脂との接着力に優れた有機溶剤型アクリル系感圧性接着剤組成物に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来より、テープ、ラベル、シート等に用いられる代表的な感圧性接着剤として、粘着力（タック）、接着力、凝集力等の物性を備えたアクリル系感圧性接着剤が知られている。該アクリル系感圧性接着剤は、金属、紙或いは比較的極性の高いプラスチック類を被着体

とする場合には、アクリル系重合体を単体使用するだけでも充分な接着力が得られるが、ポリオレフィン系樹脂のように極性の低いプラスチックでは、充分な接着力が得られないという問題を抱えている。

【０００３】

この欠点を解決すべくアクリル系重合体に無色安定化ロジン多価アルコールエステル化物（特開平３－５９０８３号公報）や軟化点１０５℃以上のロジン系粘着付与剤（特開平４－１１４０７９号公報）を配合したアクリル系感圧性接着剤が提案されている。

また、一方では、ポリオレフィン系樹脂等の再利用或いは分別回収という観点から、使用済みのポリオレフィン系樹脂容器よりラベル等を容易に剥離することができる感圧性接着剤も望まれているのである。

この要求に対応すべくアクリル系重合体をアルカリ中和して水溶性とした水溶性粘着剤（特開昭５９－４５３７４号公報）が提案されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前者のロジンを配合した感圧性接着剤では、ポリオレフィン系樹脂等との接着性は良好であるが、接着性が良好であるため使用済みのラベル等をポリオレフィン系樹脂等の被着体から剥がすことが困難であり、ポリオレフィン系樹脂等の資源の再利用という観点から考えると問題が残る。

また、後者の水溶性粘着剤においては、ステンレス板との接着性は良好であるが、ポリオレフィン系樹脂との接着性は考慮されていない。

又、該公報には、粘着性を向上させるためにロジンの水溶性塩を配合する旨の記載があるが、本発明者等が詳細に検討した結果、単に該ロジンを配合しただけでは、ポリオレフィン系樹脂と充分な接着性が得られず、更には低温における接着性については、まだまだ改善の余地があることが判明した。

つまり、ラベル等が貼着されたポリオレフィン系樹脂容器等の使用時においては、充分な接着力を有し、該容器の廃棄（回収）時には、アルカリ水等に浸漬することにより容易にラベル等を剥離することができるアクリル系感圧性接着剤が望まれるのである。

【０００５】

【問題を解決するための手段】

そこで、本発明者等は、かかる問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート及び２－メトキシエチル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリレートを含むエーテル結合を有する（メタ）アクリレート（Ａ）３０～９８重量％、α，β－不飽和カルボン酸又はその塩（Ｂ）２～２０重量％及び上記モノマーと共重合可能なモノマー（Ｃ）０～６８重量％からなるガラス転移温度（Ｔｇ）－２０℃以下の共重合体９５～６０重量部と酸価が１００～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの粘着付与剤（Ｄ）を５～４０重量部配合した有機溶剤型感圧性接着剤組成物が、ポリオレフィン系樹脂との接着性、低温接着性に優れ、かつアルカリ水等に浸漬することによりラベル等の被着体を容易に剥離することができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【０００６】

以下に、本発明を詳細に述べる。

本発明に用いられるエーテル結合を有する（メタ）アクリレート（Ａ）とは、アルコキシ等により（メタ）アクリレート内にエーテル結合を導入したもので、２－エトキシエチルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、３－メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、２－ブトキシエチルアクリレート等が挙げられるが、本発明では、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート及び２－メトキシエチル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリレートを含むことが必要で、特に２－エトキシエチルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート等が好適に使用される。

また、α，β－不飽和カルボン酸又はその塩（Ｂ）とは、アクリル酸、メタクリル酸、マ

レイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等及びこれらの塩が挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸等が好適に用いられる。

【０００７】

更に、その他の共重合可能なモノマー（Ｃ）としては、アクリル酸メチル、アルキル基の炭素数１～３のメタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スチレン、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート等があり、中でも、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸メチル、酢酸ビニルが好適に使用される。

上記の（Ａ）～（Ｃ）成分においては、各成分中より１種以上選ばれることが必要（（Ｃ）成分は必要に応じて）で、同成分中より２種以上選択することも可能である。

【０００８】

本発明のアクリル系共重合体は、上記の（Ａ）及び（Ｂ）を必須の構成要件とするものでその配合量は（Ａ）が３０～９８重量％及び（Ｂ）が２～２０重量％で必要に応じて（Ｃ）を６８重量％以下の範囲で配合することができる。

（Ａ）が上記の範囲よりも多いと接着力が低く、また耐水性も悪い、逆に少ないと水溶性又はアルカリ可溶性に劣る。

また、（Ｂ）が上記の範囲よりも多いと耐水性が悪くなると同時にタック不良やポリオレフィン系樹脂に対する接着力が低下し、逆に少ないと水溶性又はアルカリ可溶性に劣る。

更に、（Ｃ）が上記の範囲よりも多くなると（Ａ）或いは（Ｂ）の配合量が少なくなる結果となり好ましくない。

【０００９】

また、該共重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は、－２０℃以下であることが必要で、Ｔｇが－２０℃を越えると粘着力が低下して好ましくない。

本発明においては、上記の構成成分よりなるアクリル系共重合体に、酸価が１００～３００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは１５０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇという高酸価の粘着付与剤（Ｄ）をブレンドすることが最大の特徴で、その配合量は該共重合体／該粘着付与剤（Ｄ）＝９５／５～６０／４０（重量比）、好ましくは９０／１０～７０／３０（重量比）である。該粘着付与剤の酸価が上記の範囲よりも大きいと粘着力が低下し、逆に小さいと該共重合体との相溶性に欠け、また、配合量が上記の範囲より多くても相溶性に欠けると共に、タックの低下となり、逆に少なくても粘着力が低くなり効果が認められない。

本発明に用いる粘着付与剤としては、上記の酸価を満足すれば良く、ロジンエステル、水添ロジン、重合ロジン、不均化ロジン等のロジン、テルペン系樹脂、石油系樹脂等が挙げられ、該粘着付与剤は、例えばマレイン酸変性等の方法によりカルボキシル基等を導入し、酸価を上記の範囲に調整したもので、中でもロジン系の粘着付与剤の使用が効果的である。

【００１０】

本発明のアクリル系共重合体は、前述の（Ａ）～（Ｃ）成分を有機溶剤中でラジカル共重合させる如き、当業者周知の方法によって容易に製造される。

該重合に用いられる有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ｎ－プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類などが挙げられ、又ラジカル重合に使用する重合触媒としては、通常のラジカル重合触媒であるアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどが具体例として挙げられる。

かかる方法で得られたアクリル系共重合体に上記の粘着付与剤（Ｄ）を４０℃程度の温度にて配合し溶解することにより本発明の有機溶剤型感圧性接着剤組成物を得ることができるのである。

【００１１】
かくして得られた有機溶剤型感圧性接着剤組成物は、アルカリ可溶性に優れた組成物であるが、該組成物を通常の水においても可溶とすることができる。
この場合は、該組成物を水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アミン等のアルカリにより中和することにより可能である。
又、本発明の接着剤組成物はこのままで感圧性接着剤として充分実用に耐えうるが、より接着性能を向上させるために該組成物１００重量部に対して０．０１～５重量部の架橋剤を配合することも可能で、該架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、金属キレート系、アミン系等が挙げられ、この中から１種以上選択され、好ましくは、エポキシ系、金属キレート系が架橋剤として使用されうる。

【００１２】
該接着剤組成物には、上記の配合物以外に着色剤、安定剤、充填剤、接着改良剤等を混合することも可能である。
本発明の有機溶剤型感圧性接着剤組成物は、包装用粘着テープ、事務用粘着テープ、医療用粘着製品、電気絶縁テープ、マスキング用テープ又はシート、粘着ラベル、両面粘着テープ、特種粘着テープ等の各種感圧性接着剤加工品に使用できるが、特にポリオレフィン系樹脂との接着性、水やアルカリ水に対する可溶性等を考慮すれば、ポリオレフィン系樹脂を接着対象面とした（両面）粘着テープ、粘着ラベル、特殊粘着テープに使用でき、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）ボトル等の粘着ラベル用途としても有用である。

【００１３】
【作　用】
本発明の有機溶剤型感圧性接着剤組成物は、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート及び２－メトキシエチル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリレートを含むエーテル結合を有する（メタ）アクリレートを含有するアクリル系共重合体に高酸価の粘着付与剤を配合しているため、ポリオレフィン系樹脂との接着性に優れ、低温時の接着性にも優れた接着剤で、かつアルカリ水に対する可溶性も備えている。

【００１４】
【実施例】
以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。
尚、実施例中、「部」、「％」とあるのは、特にことわりのない限り重量基準を示す。
実施例１
２－エトキシエチルアクリレート（２－ＥＥＡ）４０重量部、ブチルアクリレート（ＢＡ）５０重量部、酢酸ビニル（ＶＡｃ）５重量部、アクリル酸（ＡＡｃ）５重量部、酢酸エチル６０重量部、メタノール２０重量部、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）０．１重量部をコンデンサー、撹拌機及び温度計付きのフラスコに仕込み、９０℃に加温して重合させ、重合途中にトルエン１０重量部にＡＩＢＮ０．１重量部を溶解させた重合触媒液を逐次追加しながら７時間重合させた後、トルエンを加えて濃度を調整し、ガラス転移温度（Ｔｇ）－４６℃の樹脂を主成分とする樹脂分４０重量％、溶剤分６０％（酢酸エチル／メタノール／トルエン＝６／２／２重量比）の樹脂組成物を得た。
該樹脂組成物２００重量部に対して、粘着付与剤として酸価２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、軟化点１０５℃のマレイン酸変性ロジンを２０重量部（該樹脂組成物の樹脂分８０重量部に対して２０重量部）を添加して、本発明の有機溶剤型感圧性接着剤組成物を得た。
該接着剤組成物について、接着力、粘着保持力、ボールタック性、アルカリ可溶性の評価を以下の通り行った。

【００１５】
（接着力）
本発明の有機溶剤型感圧性接着剤組成物を離型紙上に乾燥後の厚みが２５μになるように塗布し、１００℃で２分間乾燥させて２５μのＰＥＴフィルムに転写して粘着フィルムを作製した。
次に、被着体としてステンレス板（ＳＵＳ３０４）及びポリエチレン板を用意し、２０℃

，６５％ＲＨにて上記粘着フィルムを該被着体に接着させてＪＩＳ　Ｚ　０２３７の粘着力の測定法に準拠して１８０度剥離強度を測定した。
（粘着保持力）
ステンレス板（ＳＵＳ３０４）の試験板に貼付け面積が２５ｍｍ×２５ｍｍになるように上記粘着フィルムを貼着し、４０℃にて１ｋｇの荷重をかけてＪＩＳＺ　０２３７の保持力の測定法に準拠して該フィルムが落下するまでの時間（分）を測定した。
【００１６】
（ボールタック性）
２０℃，６５％ＲＨ及び５℃，３０％ＲＨの各条件でＪＩＳ　Ｚ　０２３７の球転法のＪ．Ｄｏｗ方式に準拠して上記粘着フィルムのボールタック性を測定した。
（アルカリ可溶性）
上記粘着フィルム（２５ｍｍ×２５ｍｍ）を２０℃，３％ＮａＯＨ水溶液（１００ｍｌ）に浸漬し、６０分後の該フィルムの溶解状況を目視観察した。
評価基準は、以下の通り。
◎　－－－　完全に溶解
○　－－－　部分的に溶解
△　－－－　溶解せずに膨潤のみ
×　－－－　溶解も膨潤もせず
【００１７】
実施例２～７及び比較例１～８
表１に示す如き配合組成の有機溶剤型感圧性接着剤組成物を実施例１に準じて作製し、実施例１と同様に評価を行った。
尚、実施例７及び８においては、実施例１の感圧性接着剤組成物に架橋剤として５％Ａｌキレート化合物（実施例７）及びエポキシ系化合物（実施例８）を該感圧性接着剤組成物樹脂１００重量部に対して１重量部（実施例７）及び０．５重量部（実施例８）添加した。
実施例及び比較例の評価結果を表２に示す。
【００１８】

〔表１〕

	アクリル系共重合体					粘着付与剤（D）	
	(A)成分	(B)成分	(C)成分		Ｔｇ(℃)	種類	酸価(mgKOH/g)
実施例１	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－１	２００
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(80／20)	
〃 ２	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－２	１５０
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(80／20)	
〃 ３	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－２	１５０
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(90／10)	
〃 ４	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－２	１５０
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(70／30)	
〃 ５	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－５５	ロジン－１	２００
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(70／30)	
比較例１	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－３２	ロジン－１	２００
	（２０）	（５）	（５０）	（２５）		(80／20)	
〃 ２	2-EEA	ＡＡｃ	－－	－－	－５２	ロジン－１	２００
	（９９）	（１）				(80／20)	
〃 ３	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４７	ロジン－１	２００
	（４０）	（１）	（５０）	（９）		(80／20)	
〃 ４	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－１８	ロジン－１	２００
	（４０）	（３０）	（２５）	（５）		(80／20)	
〃 ５	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－３	２０
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(80／20)	
〃 ６	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－１	２００
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(98／ 2)	
〃 ７	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－４６	ロジン－１	２００
	（４０）	（５）	（５０）	（５）		(50／50)	
〃 ８	2-EEA	ＡＡｃ	ＢＡ	ＶＡｃ	－５	ロジン－１	２００
	（４０）	（３０）	（１０）	（２０）		(80／20)	

注）（ ）内の数字は、配合重量部を表す。但し、Ｄ成分の項は、アクリル系共重合体との配合重量比（アクリル系共重合体／粘着付与剤）を表す。

略号は、以下の通り。

２－ＥＥＡ；２－エトキシエチルアクリレート、ＡＡｃ；アクリル酸、

ＢＡ；ブチルアクリレート、ＶＡｃ；酢酸ビニル、

ロジン－１；マレイン酸変性ロジン（軟化点９０℃）

ロジン－２；水添ロジン（軟化点１１０℃）

ロジン－３；ロジンエステル（軟化点１２０℃）

【００１９】

【表２】

	接着力(g/inch)		粘着保持力	ホールタック性		アルカリ可溶性
	ＰＥ	ＳＵＳ	(分)	5℃	２０℃	
実施例１	1000	2200	1100	4	１０	◎
〃 2	1100	2100	900	3	8	◎
〃 3	750	1900	1000	5	１３	◎
〃 4	650	2400	1400	3	6	◎
〃 5	1100	2100	700	4	１０	◎
〃 6	850	2000	1440＜	4	１０	◎
〃 7	800	1900	1440＜	4	１０	◎
比較例１	600	1200	1440＜	2＞	3	○～△
〃 2	250	500	100	2＞	4	△
〃 3	1000	1800	200	5	１０	×
〃 4	250	1200	1440＜	2＞	2	◎
〃 5	250	600	400	2＞	4	△
〃 6	400	1000	1300	6	１３	◎
〃 7	650	1650	700	2＞	2	◎
〃 8	200	750	1440＜	2＞	2＞	◎

注）ＰＥ及びＳＵＳは、それぞれポリエチレン及びステンレスとの接着力を表す。

【００２０】

【発明の効果】

本発明の有機溶剤型感圧性接着剤組成物は、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート及び２－メトキシエチル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリレートを含むエーテル結合を有する（メタ）アクリレートを含有するアクリル系共重合体に高酸価の粘着付与剤を配合しているため、ポリオレフィン系樹脂との接着性に優れ、低温時の接着性にも優れた接着剤で、かつアルカリ水に対する可溶性も備えており、特に、ポリオレフィン系樹脂を接着対象面とした（両面）粘着テープ、粘着ラベル、特殊粘着テープに使用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０５－１５６２２３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０３５６７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２５６６７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１４６５８０（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５００１３８（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０３５０７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０９８６７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－３０５８８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J 4/00 -201/10