

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7272231号

(P7272231)

(45)発行日 令和5年5月12日(2023.5.12)

(24)登録日 令和5年5月1日(2023.5.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 133/14 (2006.01)

C 0 9 J 133/14

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

C 0 9 J 11/06

C 0 9 J 11/08 (2006.01)

C 0 9 J 11/08

C 0 9 J 7/38 (2018.01)

C 0 9 J 7/38

請求項の数 7 (全19頁)

(21)出願番号	特願2019-192842(P2019-192842)	(73)特許権者	000222118
(22)出願日	令和1年10月23日(2019.10.23)		東洋インキＳＣホールディングス株式会
(62)分割の表示	特願2019-79185(P2019-79185)の 分割		社
原出願日	平成31年4月18日(2019.4.18)		東京都中央区京橋二丁目２番１号
(65)公開番号	特開2020-176253(P2020-176253 A)	(73)特許権者	711004506
(43)公開日	令和2年10月29日(2020.10.29)		トーヨーケム株式会社
審査請求日	令和4年2月9日(2022.2.9)	(72)発明者	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
		(72)発明者	宮澤 惇
			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	高崎 久子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶剤型粘着剤組成物および粘着シート

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項１】

共重合体、硬化剤、粘着付与樹脂、および有機溶剤を含む溶剤型粘着剤組成物であって、前記共重合体が、アルキル基の炭素数が８～１２の（メタ）アクリル酸エステルモノマー（Ａ）、カルボキシル基を有するモノマー（Ｂ）、および、アルキル基の炭素数が１～３の（メタ）アクリル酸エステルモノマー（Ｃ）またはカルボン酸部分を構成するアルキル基の炭素数が１～３のカルボン酸のビニルエステルモノマー（Ｄ）を含むモノマー混合物の共重合体であり、

カルボキシル基を有するモノマー（Ｂ）の合計１００質量％中、（メタ）アクリル酸２－カルボキシエチルを５０質量％以上含有し、

前記粘着付与樹脂がテルペン樹脂と、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族／芳香族系石油樹脂およびロジン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の粘着付与樹脂を含み、

溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層１００質量％中、前記共重合体の含有量が４０質量％以上である、溶剤型粘着剤組成物。

## 【請求項２】

前記テルペン樹脂の含有量は、前記粘着付与樹脂の合計１００質量％中、５０質量％以上である、請求項１記載の溶剤型粘着剤組成物。

## 【請求項３】

前記テルペン樹脂が、構造単位としてテルペンのみからなる樹脂である、請求項１また

は 2 記載の溶剤型粘着剤組成物。

【請求項 4】

前記有機溶剤が、炭化水素系溶剤である、請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項記載の溶剤型粘着剤組成物。

【請求項 5】

カルボキシ基を有するモノマー ( B ) が、( メタ ) アクリル酸および ( メタ ) アクリル酸 2 - カルボキシエチルを含む、請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項記載の溶剤型粘着剤組成物。

【請求項 6】

前記モノマー混合物 100 質量 % 中、前記アルキル基の炭素数が 8 ~ 12 の ( メタ ) アクリル酸エステルモノマー ( A ) を 80 ~ 97 質量 % 含む、請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項記載の溶剤型粘着剤組成物。

10

【請求項 7】

基材、および請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項に記載の溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層を備える、粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶剤型粘着剤組成物および粘着シートに関する。

【背景技術】

【0002】

20

粘着剤組成物から形成した粘着剤層を有する粘着シートは、接着剤と比べて取り扱いが容易であることから、表示用ラベルや固定用テープとして幅広い分野で使用されている。粘着シートをプラスチックや金属等の容器の内容物を表示するラベルとして使用することは多々あるが、特に使用環境が低温の場合、ラベルが被着体から浮いたり剥がれが生じたりするという問題があった。

【0003】

特許文献 1 には、20 質量 % 以上の n - オクチルアクリレートを含む炭素数 1 ~ 14 のアルキル基を有する 1 種以上のアルキルアクリレートと共重合可能な官能性モノマーとを主成分とし、溶剤中で共重合して得られたアクリル系溶剤型粘着剤が開示されている。しかし、実施例に記載されているアクリル系共重合体と併用するタッキファイヤが液状ロジンであり、これでは低温タックは発現するものの、加工性が不足しているという問題があった。

30

また、特許文献 2 には、( メタ ) アクリル共重合体 100 質量部及び粘着付与樹脂 5 ~ 30 質量部を含有する感圧接着剤組成物において、上記粘着付与樹脂が ( A ) 20 で粘稠体である粘着付与樹脂の少なくとも一種及び ( B ) 20 で固体である粘着付与樹脂の少なくとも一種を含有し、且つ該 ( A ) 成分の含有量と該 ( B ) 成分の含有量との質量比 A / B が 0 . 1 ~ 9 であることを特徴とする感圧接着剤組成物が開示されている。しかし、低温環境下では十分にタック性が発現しないという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0004】

【文献】特開平 10 - 67974 号公報

特開平 08 - 283683 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、低温 ~ 常温 ( - 10 ~ 25 程度 ) での粘着力とタック性に優れると共に、高温 ( 40 以上 ) での保持力と加工性に優れた溶剤型粘着剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 6 】

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、以下に示す溶剤型粘着剤組成物により、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の実施態様は、共重合体、硬化剤、粘着付与樹脂、および有機溶剤を含む溶剤型粘着剤組成物であって、前記共重合体が、アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)、およびカルボキシシル基を有するモノマー(B)を含むモノマー混合物の共重合体であり、前記粘着付与樹脂がテルペン樹脂を含み、溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層100質量%中、前記共重合体の含有量が40質量%以上である、溶剤型粘着剤組成物である。

## 【 0 0 0 7 】

また本発明は、前記粘着付与樹脂は、さらに脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂脂肪族/芳香族系石油樹脂およびロジン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の粘着付与樹脂を含む、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 0 8 】

また本発明は、前記テルペン樹脂の含有量は、前記粘着付与樹脂の合計100質量%中、50質量%以上である、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 0 9 】

また本発明は、前記テルペン樹脂が、構造単位としてテルペンのみからなる樹脂である、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 0 】

また本発明は、前記有機溶剤が、炭化水素系溶剤である、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 1 】

また本発明は、前記カルボキシシル基を有するモノマー(B)が、(メタ)アクリル酸2カルボキシエチルを含む、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 2 】

また本発明は、前記(メタ)アクリル酸2カルボキシエチルの含有量は、カルボキシシル基を有するモノマー(B)の合計100質量%中、50質量%以上である、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 3 】

また本発明は、カルボキシシル基を有するモノマー(B)が、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸2カルボキシエチルを含む、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 4 】

また本発明は、前記モノマー混合物が、さらにアルキル基の炭素数が1～3の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(C)または炭素数1～3のカルボン酸のビニルエステルモノマー(D)を含む、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 5 】

また本発明は、前記モノマー混合物100質量%中、前記アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)を80～97質量%含む、前記溶剤型粘着剤組成物に関する。

## 【 0 0 1 6 】

また本発明は、基材、および前記溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層を備える、粘着シートに関する。

## 【 0 0 1 7 】

また、本発明の実施態様は、基材、および上記溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層を備える、粘着シートである。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 8 】

本発明によって、低温～常温( - 10～25 程度)での粘着力とタック性に優れると共に、高温(40 以上)での保持力と加工性に優れた溶剤型粘着剤組成物を提供するこ

10

20

30

40

50

とができるようになった。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の説明の前に用語を定義する。本明細書では、「被着体」とは、粘着シートを貼り付ける対象物をいう。「テープ」、「フィルム」、「シート」は同義である。また「(メタ)アクリル酸エステルモノマー」とは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーを表し、単にモノマーと表記する場合もある。本明細書において、特に明記しない限り、「分子量」は、重量平均分子量(Mw)を意味する。

【0020】

溶剤型粘着剤組成物

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、共重合体、硬化剤、粘着付与樹脂、および有機溶剤を含む溶剤型粘着剤組成物であって、前記共重合体が、アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)、およびカルボキシル基を有するモノマー(B)を含むモノマー混合物の共重合体であり、前記粘着付与樹脂がテルペン樹脂を含み、溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層100質量%中、前記共重合体の含有量が40質量%以上である。

【0021】

<共重合体>

本発明で用いられる共重合体は、アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)およびカルボキシル基を有するモノマー(B)を含むモノマー混合物を重合して得ることができる。共重合体の重合方法は、低温環境下の粘着力、タック性と加工性、保持力の両立の点で、溶液重合が好ましい。なお本明細書で溶液重合は、紫外線重合、塊状重合等の溶媒に水を含まない重合方法を包含している。

【0022】

本発明では、アルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)およびカルボキシル基を有するモノマー(B)を含むモノマー混合物の共重合体、硬化剤、ならびにテルペン樹脂を併用することで、低温環境下の粘着力、タック性と加熱環境下での加工性、保持力の両立を実現できた。一般に(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーを主成分としたアクリル共重合体を含む溶剤型粘着剤組成物を使用した粘着シートは、低温環境下での粘着力を付与するためにアルキル基の炭素数の長いモノマーを使用することで、共重合体のガラス転移温度を低くする手法、粘着付与樹脂を添加する手法が

用いられる。しかし、アルキル基の炭素数の長いモノマーを使用することで凝集力が不足し、加工性の悪化や粘着付与樹脂を添加することでタック性が低下する問題が生じる。そこで本発明ではアルキル基の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)とカルボキシル基を有するモノマー(B)を併用することで加熱環境下での加工性の悪化を抑制し、十分な保持力を発現させた。また粘着付与樹脂にテルペン樹脂を選定することで低温環境化でも良好な粘着力とタック性を得ることができた。

【0023】

[アルキル鎖の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー]

本発明においてアルキル鎖の炭素数が8～12の(メタ)アクリル酸エステルモノマー(A)は、炭素数が8～12の範囲にあることで共重合体のガラス転移温度を低くすることができ、低温環境下で良好な粘着力とタック性を得ることができる。具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシルなどが挙げられる。アルキル基の構造は、直鎖構造、分岐構造のいずれの構造を有しても良い。さらに、これらの中でも(メタ)アクリル酸オクチル、特に分岐構造を有するアクリル酸オクチルは、低温環境下での粘着力、タック性が優れるためより好ましい。これらのモノマーは、単独または2種以上を併用できる。

【0024】

アルキル基の炭素数が 8 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A) は、共重合に使用するモノマー混合物 100 質量% 中、70 ~ 97 質量% を含むことが好ましく、80 ~ 97 質量% がより好ましく、90 ~ 97 質量% が特に好ましい。70 質量% 以上であれば低温環境で良好な粘着力、タック性が得やすくなる。97 質量% 以下であれば加熱環境下での加工性、保持力が良好となる。

【0025】

[カルボキシル基を有するモノマー (B)]

カルボキシル基を有するモノマー (B) は、カルボキシル基を含有することで粘着力、タック性、加工性のバランスの優れた共重合体を得ることができる。

具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-サクシノイルオキシエチル、マレイン酸、モノエチルマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸などが挙げられる。さらにこれらのなかでも (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチルが共重合性の面で好ましい。

10

これらのモノマーは、単独または 2 種以上を併用でき、(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチルを含むことがタック性の面で特に好ましい。

【0026】

(メタ) アクリル酸 2-カルボキシエチルの比率はカルボキシル基を有するモノマー (B) の合計 100 質量% 中、50 質量% 以上であることが好ましく、50 ~ 90 質量% 含むことがより好ましく、さらに好ましくは 60 ~ 90 重量% である。50 質量% 以上含むことで低温時の粘着力、タックがより良好となる。

20

【0027】

カルボキシル基を有するモノマー (B) は重合に使用するモノマー混合物 100 質量% 中、0.5 ~ 10 質量% 含むことが好ましく、1 ~ 8 質量% がより好ましく、1.5 ~ 6 質量% が更に好ましく、2 ~ 5 質量% が特に好ましい。0.5 質量% 以上であれば加熱環境下で十分な加工性、保持力が得られ、10 質量% 以下であれば低温環境下での粘着力、タック性を維持することができる。

【0028】

[アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (C)]

および炭素数が 1 ~ 3 のカルボン酸のビニルエステルモノマー (D)]

30

本発明においてアルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (C) および炭素数が 1 ~ 3 のカルボン酸のビニルエステルモノマー (D) は、炭素数が 1 ~ 3 の範囲にあることで共重合体に凝集力を付与することができ、加熱環境下で良好な加工性を得ることができる。

具体的には、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (C) は、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピルなどが挙げられる。炭素数 1 ~ 3 のカルボン酸ビニルモノマー (D) は、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどが挙げられる。

炭素数が 1 ~ 3 のカルボン酸のビニルエステルモノマー (D) のアルキル基の構造は、直鎖構造、分岐構造のいずれの構造を有しても良い。さらに、これらの中でも (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、酢酸ビニルは高い凝集力を付与することができるためより好ましい。

40

これらのモノマーは、単独または 2 種以上を併用できる。

【0029】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (C) および炭素数が 1 ~ 3 のカルボン酸のビニルエステルモノマー (D) は、共重合に使用するモノマー混合物 100 質量% 中、合計で 1 ~ 40 質量% を含むことが好ましく、2 ~ 20 質量% がより好ましく、2 ~ 15 質量% が更に好ましく、2 ~ 10 質量% が特に好ましい。1 質量% 以上を含むことで共重合体に凝集力を付与することができ、40 質量% 以下にすることで低温環境下での粘着力、タック性を維持することができる。

50

## 【 0 0 3 0 】

## [ その他モノマー ]

本発明では共重合体の合成にその他モノマーを使用することができる。その他モノマーとは、アルキル基の炭素数が 8 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A)、カルボキシ基を有するモノマー (B)、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (C) または炭素数が 1 ~ 3 のカルボン酸のビニルエステルモノマー (D) 以外の共重合可能なモノマーを指す。

## 【 0 0 3 1 】

具体的には、反応性官能基含有モノマー、アルキル基の炭素数が 4 ~ 20 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (ただし、アルキル基の炭素数が 8 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A) を除く)、芳香環含有モノマー、アルコキシ (ポリ) アルキレンオキサイド含有モノマーおよびその他ビニルモノマーが好ましい。

反応性官能基含有モノマーとしては、水酸基含有モノマー、アミド結合含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー等が好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

アルキル基の炭素数が 4 ~ 20 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (ただし、アルキル基の炭素数が 8 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A) を除く) としては、例えば、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸ペンチル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸テトラデシル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸イコシルなどが挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

アルキル基の炭素数が 4 ~ 20 の (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマー (ただし、アルキル基の炭素数が 8 ~ 12 の (メタ) アクリル酸エステルモノマー (A) を除く) は、モノマー混合物 100 質量% 中、1 ~ 15 質量部含むことが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

水酸基含有モノマーとしては、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 3 - ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 6 - ヒドロキシヘキシル、(メタ) アクリル酸 8 - ヒドロキシオクチルなどの (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルや、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールモノ (メタ) アクリル酸エステルなどのグリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル、カプロラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステル、ヒドロキシエチルアクリルアミドなどが挙げられる。これらの中でも、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 4 - ヒドロキシブチルが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

水酸基含有モノマーは、モノマー混合物 100 質量% 中、0.1 ~ 8 質量% を含むことが好ましく、0.2 ~ 6 質量% がより好ましい。0.1 ~ 8 質量% 含むことで硬化剤との架橋密度を適切な範囲に調整し易くなる。

## 【 0 0 3 6 】

アミド結合含有モノマーとしては、(メタ) アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - (ヒドロキシメチル) アクリルアミド、N - (ブトキシメチル) アクリルアミド、などの (メタ) アクリルアミド系の化合物、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリンなどの複素環を含有した化合物、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - N - メチルアセトアミドなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 7 】

エポキシ基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸メチルグリシジル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチルなどが挙げられる。

## 【 0 0 3 8 】

アミノ基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸モノメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸モノエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸モノメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸モノエチルアミノプロピルなどの(メタ)アクリル酸モノアルキルアミノエステルなどが挙げられる。

## 【 0 0 3 9 】

アミド結合含有モノマー、エポキシ基含有モノマーおよびアミノ基含有モノマーは、モノマー混合物100質量%中、それぞれ0.1~15質量%含むことが好ましい。反応性官能基含有モノマーは、単独または2種以上を併用できる。

## 【 0 0 4 0 】

芳香環含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸エチレンオキサイド変性ノニルフェノール、(メタ)アクリル酸ビフェニル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。芳香環含有モノマーは、モノマー混合物100質量%中、1~15質量%含むことが好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

アルコキシ(ポリ)アルキレンオキサイド含有モノマーとしては、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸2-フェノキシエチル、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、エトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。アルコキシ(ポリ)アルキレンオキサイド含有モノマーは、モノマー混合物100質量%中、1~15質量%含むことが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

その他ビニルモノマーは、スチレン、アクリロニトリルなどが挙げられる。これら以外の共重合可能なモノマーを適宜選択することができる。その他ビニルモノマーは、モノマー混合物100質量%中、1~15質量%含むことが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

## [ 共重合体の製造方法 ]

共重合体は、モノマー混合物に重合開始剤を加え、溶液重合、塊状重合、各種ラジカル重合などの公知の製造方法を適宜選択して行うことができる。これらの中でも、溶液重合が、共重合体の重量平均分子量の調整が容易である点から好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

溶液重合で使用する溶媒は、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、およびイソプロパノール等が好ましい。これらは単独または2種類以上を適宜選択できる。溶剤は、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタンといった炭化水素系溶剤を含有することが好ましい。また炭化水素系溶剤のなかでも環境規制の観点からヘキサン、ヘプタンといった芳香環を有さない炭化水素系溶剤が特に好ましい。

## 【 0 0 4 5 】

炭化水素系溶剤は、共重合に使用するモノマー混合物100質量部に対して、10~2

10

20

30

40

50

00質量部含むことが好ましい。10～200質量部含むことで共重合体とテルペン樹脂の相溶性を向上させることができる。

#### 【0046】

溶液重合は、モノマー混合物の合計100質量部に対して、重合開始剤を0.001～1質量部用いるのが好ましい。通常、重合反応は、窒素気流下で、50～90程度の温度で6時間～20時間行うことができる。また、重合反応に連鎖移動剤を使用して共重合体の重量平均分子量を適宜調整することができる。

#### 【0047】

本発明において共重合体の重量平均分子量は、20万～120万が好ましく、40万～100万がより好ましく、50万～90万がさらに好ましく、50万～80万が特に好ましい。重量平均分子量を20万～120万の範囲にすることで、粘着物性と塗工性のバランスを両立することができる。

10

#### 【0048】

連鎖移動剤は、例えば、n-ドデシルメルカプタン、メルカプトイソブチルアルコール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグルコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、グリシジルメルカプタン、-メチルスチレンダイマー、四塩化炭素、クロロホルム、ハイドロキノン等が挙げられる。

#### 【0049】

重合開始剤は、アゾ系化合物、有機過酸化物が一般的である。アゾ系化合物は、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2,2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)等が挙げられる。

20

#### 【0050】

有機過酸化物は、例えば、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド等が挙げられる。これら重合開始剤は単独または2種以上を併用できる。

30

#### 【0051】

共重合体は、溶剤型粘着剤組成物の硬化物である粘着剤層100質量%中、前記共重合体の含有量が40質量%以上である。また、100質量%未満であることが好ましい。前記共重合体の含有量は60～99質量%がより好ましく、70～99質量%が特に好ましい。含有量がこの範囲にあることで、より良好なタック性と加工性を発現することができるとともに、透明な塗膜を得ることができるために好ましい。

40

#### 【0052】

##### <硬化剤>

本発明において硬化剤は、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、エチレンイミン系化合物、金属キレート系化合物、アミン系化合物などが好ましく、加熱環境下での加工性の観点からエポキシ系化合物が特に好ましい。

#### 【0053】

イソシアネート系化合物は、例えばトリ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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレ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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、

50



トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどのイソシアネートモノマーとトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、ビュレット体またはイソシアヌレート体、およびこれらイソシアネートモノマーと公知の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、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等とのアダクト体などの分子内に3個以上のイソシアネート基を有する化合物、トリ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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレ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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等のイソシアネートモノマー、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体（コロネート2770：日本ポリウレタン工業社製）などの分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物などが挙げられる。中でも、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が、粘着物性を容易に調整できるため好ましい。なお、イソシアネート基の個数は平均個数である。

10

#### 【0054】

エポキシ系化合物は、例えばビスフェノールA-エピクロロヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N, N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラグリシジルアミノフェニルメタン等が挙げられる。

20

#### 【0055】

エチレンイミン系化合物は、例えばN, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキサイト)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキサイト)、ビスイソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)、トリ-1-アジリジニルホスフィンオキサイド、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキサイト)、2, 2'-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、トリメチロールプロパントリ-1-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリ-1-アジリジニルプロピオネート、トリス-2, 4, 6-(1-アジリジニル)-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

30

#### 【0056】

金属キレート系化合物は、例えばアルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロムおよびジルコニウムなどの多価金属と、アセチルアセトンまたはアセト酢酸エチルとの配位化合物などが挙げられる。

#### 【0057】

アミン系化合物は、例えばヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンイミン、ヘキサメチレントトラミン、ジエチレントリアミン、トリエチルトトラミン、イソホロンジアミン、アミノ樹脂およびメチレン樹脂などが挙げられる。

40

これら硬化剤は、単独または2種以上を併用できる。

#### 【0058】

硬化剤は、共重合体100質量部に対して、0.005~15質量部を含むことが好ましく、0.01~10質量部がより好ましく、0.02~5質量部が更に好ましく、0.03~3質量部が特に好ましい。0.005~15質量部を含むと粘着剤層の凝集力と粘着力のバランスを取ることが容易になる。

#### 【0059】

##### <粘着付与樹脂>

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、粘着付与樹脂として、テルペン樹脂を含有する。

また、テルペン樹脂以外の粘着付与樹脂を併用してもよい。その他粘着付与樹脂を含む

50

ことで、粘着力をより向上させることができる。

粘着付与樹脂が、テルペン樹脂とその他粘着付与樹脂である場合、テルペン樹脂の含有量は、粘着付与樹脂合計 100 質量%中、50 質量%以上であることが好ましく、60 ~ 98 質量%がより好ましく、70 ~ 98 質量%が特に好ましい。50 質量%以上であることにより、低温時のポリオレフィンに対する粘着力がより良好になる。

本発明の粘着剤組成物は、テルペン樹脂とその他粘着付与樹脂とを含有することにより、極性の高いポリオレフィンに対する粘着力に優れており、とくに上記含有量である場合、ポリプロピレンだけでなく、より粘着力を高くすることが困難なポリエチレンであっても、高い粘着力を維持できるという効果を有することができるために好ましい。

【0060】

[テルペン樹脂]

本発明においてテルペン樹脂を添加することで、低温環境下の粘着性、タック性と加熱環境下での加工性を両立することができる。テルペン樹脂とは、イソプレンを構造単位として有する粘着付与樹脂を意味する。タック性の観点から、構造単位として、イソプレンを有し、テルペンのみからなる樹脂である、ポリテルペンが好ましい。すなわち、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂等のテルペン以外の構造単位を有するテルペン樹脂以外のテルペン樹脂が好ましい。

【0061】

テルペン以外の構造単位を有するテルペン樹脂としては、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペンフェノール樹脂を使用することができる。具体的には、イソプレンのみを構造単位とするテルペン樹脂は、例えばヤスハラケミカル(株)製のYSレジンPX800、YSレジンPX1000、YSレジンPX1150、YSレジンPX1250やアリゾナケミカル社製のSYLVARES TRA90、SYLVARES TRM1115、SYLVARES TR7125などが挙げられる。芳香族変性テルペン樹脂としては、ヤスハラケミカル(株)製のYSレジンTO105、YSレジンTO115、テルペンフェノール樹脂としては、ヤスハラケミカル(株)製のYSポリスターT100、YSポリスターT115、水添テルペンフェノール樹脂としては、ヤスハラケミカル(株)製のYSポリスターUH115などが挙げられる。

【0062】

また、テルペン樹脂の軟化点は80 ~ 130 の範囲内であることがより好ましい。軟化点を80 ~ 130 にすることで低温環境下と加熱環境下の粘着剤層の凝集力と粘着力のバランスを取ることが容易になる。

【0063】

テルペン樹脂は、共重合体100質量部に対して、2 ~ 50質量部を含むことが好ましく、5 ~ 40質量部がより好ましく、8 ~ 30質量部が更に好ましく、10 ~ 28質量部が特に好ましい。2 ~ 50質量部含むと、粘着剤層の凝集力と粘着力のバランスを取ることが容易になる。これらは単独また2種類以上を適宜選択できる。

【0064】

[その他粘着付与樹脂]

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、テルペン樹脂に加え、その他粘着付与樹脂を含むと粘着力がより向上することができる。

その他粘着付与樹脂は、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン誘導体(ロジン、重合ロジン、水添ロジン、及びそれらのグリセリン、ペンタエリスリトール等とのエステル、樹脂酸ダイマー等)、アクリル樹脂など既存の全てのものが使用可能である。

これらは、単独または2種以上を併用できる。

【0065】

ポリプロピレン(PP)やポリエチレン(PE)のように一般的に粘着させることが困難な非極性な被着体に対する粘着力という観点から、その他粘着付与樹脂としては、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族/芳香族系石油樹脂およびロジン誘導体からな

10

20

30

40

50

る群より選ばれる少なくとも１種の粘着付与樹脂が好ましい。

より好ましくは、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、またはロジン誘導体である。

【００６６】

脂肪族系石油樹脂としては、日本ゼオン（株）製のクイントンＢ１７０、芳香族系石油樹脂としては、ＪＸＴＧ（製）の日石ネオポリマーＬ－９０、脂肪族／芳香族系石油樹脂としては、三井化学（株）製のＦＴＲ６１００、ロジン誘導体としては、アリゾナケミカル社製のＳｙｌｖａｔａｃＲＥ８５、荒川化学工業（株）のスーパーエステルＡ－７５などが挙げられる。

【００６７】

その他粘着付与樹脂は、共重合体１００質量部に対して、１～１０質量部配合することが好ましく、１～５質量部がより好ましい。１～１０質量部含むことでＰＰに対して良好な粘着力を得ることができる。

【００６８】

<有機溶剤>

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、有機溶剤を含有する。

有機溶剤は、共重合体を溶液重合する際の反応溶剤や、共重合体合成後の希釈溶剤であってもよく、粘着剤組成物を塗工する前に、添加することもできる。

【００６９】

有機溶剤としては、共重合体の製造方法で記載したものをを用いることができる。

また、溶剤型粘着剤組成物を塗工する前に、例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶剤；ジエチルエーテル、メトキシトルエン、ジオキサン等のエーテル系溶剤等の有機溶剤を添加して、粘度を調整することもでき、これらの有機溶剤は、単独または２種類以上であってもよい。

なかでも、炭化水素系溶剤を含むことが好ましい。

粘着剤組成物中に炭化水素系溶剤を含むことで、溶液時のテルペン樹脂の相溶性が改善し、幅広い温度範囲で優れた経時安定性を発現することができる。炭化水素系溶剤のなかでも環境規制の観点からヘキサン、ヘプタンといった芳香環を有さない炭化水素系溶剤が特に好ましい。

【００７０】

有機溶剤は、共重合体１００重量部に対して、１０～５００質量部を含むことが好ましく、５０～３００質量部がより好ましい。この範囲であることで合成、塗工時のハンドリング性により優れる。

【００７１】

<シランカップリング剤>

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、さらにシランカップリング剤を含むこともできる。シランカップリング剤は、例えば、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの（メタ）アクリロキシ基を有するアルコキシシラン化合物；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシランなどのビニル基を有するアルコキシシラン化合物；

３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリプロポキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシ

10

20

30

40

50

シラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - ( 2 - アミノエチル ) - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基を有するアルコキシシラン化合物； 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基を有するアルコキシシラン化合物；

3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物；

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン化合物；

3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリエトキシシラン、n - デシルトリメトキシシラン、n - デシルトリエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) プロピルアミン、1 , 3 , 5 - トリス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) イソシアヌレート、3 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、分子内にアルコキシシリル基を有するシリコーンレジンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 7 2 】

##### < その他成分 >

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意成分として、各種樹脂、硬化触媒、オイル、軟化剤、染料、顔料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤及び帯電防止剤等を配合しても良い。

#### 【 0 0 7 3 】

本発明の溶剤型粘着剤組成物は、非極性被着体の貼り付け用として好適である他、一般ラベル・シール、粘着性光学フィルム、塗料、弾性壁材、塗膜防水材、床材、積層構造体用、シーリング剤、成形材料、表面改質用コーティング剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング等）、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタン R I M、U V ・ E B 硬化樹脂、ハイソリッド塗料、熱硬化型エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム（ラミネート粘着剤、保護フィルム等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成形材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の原料として、又、各種樹脂添加剤およびその原料等としても非常に有用に使用できる。

#### 【 0 0 7 4 】

##### 粘着シート

本発明の粘着シートは、基材と、本発明の溶剤型粘着剤組成物から形成した粘着剤層を備えていることが好ましい。また別の態様として、芯材の両面に粘着剤層を有する両面粘着シート、または基材および芯材を有さず粘着剤層のみで構成されたキャスト粘着シートも好ましい。粘着剤層は、粘着剤を基材上に塗工し、乾燥することで形成できる。または、粘着剤を剥離性シート上に塗工し、乾燥して粘着剤層を形成した後、基材を貼り合わせることで形成できる。なお粘着剤層の基材と接しない面に剥離性シートを貼り合わせることはいうまでもない。

#### 【 0 0 7 5 】

基材としては、例えば、セロハン、プラスチック、ゴム、発泡体、布帛、ゴムびき布、

樹脂含浸布、ガラス、および木材等が好ましい。基材の形状は、板状およびフィルム状が選択できるが、取り扱いが容易であるフィルムが好ましい。基材は、単独または２種以上の積層体を使用できる。

【００７６】

プラスチックは、例えば、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリシクロオレフィン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリカーボネート、ポリノルボルネン、ポリアリレート、ポリアクリル、ポリフェニレンサルファイドム、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミドのフィルム、エポキシなどが挙げられる。

10

【００７７】

溶剤型粘着剤組成物の塗工方法は、特に制限は無く、マイヤーバー、アプリケーション、刷毛、スプレー、ローラー、グラビアコーター、ダイコーター、リップコーター、コンマコーター、ナイフコーター、リバースコター、スピンコーター等が挙げられる。乾燥方法には特に制限はなく、熱風乾燥、赤外線や減圧法を利用したものが挙げられる。乾燥条件としては硬化剤種、粘着剤層の厚さ、または溶剤種により、通常６０～１６０程度の熱風加熱ができる。

【００７８】

粘着剤層の厚さは、０．１～３００μmが好ましく、１～１００μmがより好ましい。０．１～３００μmの範囲にあることで粘着物性を適切な範囲に調整できる。

20

【００７９】

本発明の粘着シートは、ポリオレフィンを始めとするプラスチック、ガラス、ダンボール、および金属等といった高極性から低極性まで被着体を選ばずに様々な用途で使用できる。具体的には、冷凍、冷蔵環境下で保管する食料品ラベル用途や寒冷地等で使用するラベルで好ましく使用できる。

【実施例】

【００８０】

次に、本発明の実施例を示して詳細を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中、「部」とは「質量部」、「％」とは「質量％」をそれぞれ意味するものとする。

30

【００８１】

(合成例１)

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器（以下、単に「反応容器」と記述する。）に窒素雰囲気下、アクリル酸２-エチルヘキシル９０．４部、アクリル酸１．２部、アクリル酸２-カルボキシエチル２．４部、アクリル酸メチル６部、酢酸エチル６０部、２，２'-アゾビスイソブチロニトリル（以下「ＡＩＢＮ」と記述する。）０．０３部を仕込んだ。攪拌しながら加熱を行い重合反応の開始を確認して還流温度で２時間反応した。次いで、ＡＩＢＮ ０．０３部を反応溶液に添加し６時間反応を継続した。その後、反応容器を冷却し酢酸エチル２５部、ヘキサン２５部を加え、重量平均分子量が８７万の共重合体１溶液を得た。

40

【００８２】

(合成例２～２１)

モノマーの種類及び配合量を表１の記載に従った他は、合成例１と同様に行うことで合成例２～２１の共重合体２～２１溶液を得た。得られた共重合体溶液について、重量平均分子量を以下の方法に従って求めた。その結果を表１に示す。

【００８３】

(合成例２２～２５)

モノマーの種類及び配合量を表２の記載に従った他は、合成例１と同様に行うことで合成例２２～２５の共重合体２～２５溶液を得た。得られた共重合体溶液について、重量平均分子量を以下の方法に従って求めた。その結果を表２に示す。

50

## 【 0 0 8 4 】

なお、表中の「 C E A / ( B ) 」は、カルボキシ基を有するモノマー ( B ) 1 0 0 質量 % 中の C E A ( アクリル酸 2 - カルボキシエチル ) の含有量 ( 質量 % ) であり、「 ( A ) / 共重合体」は、モノマー混合物 1 0 0 質量 % 中の、アルキル基の炭素数が 8 ~ 1 2 の ( メタ ) アクリル酸エステルモノマー ( A ) の含有量 ( 質量 % ) である。

## 【 0 0 8 5 】

< 重量平均分子量の測定 >

重量平均分子量 ( M w ) の測定は島津製作所製 G P C 「 L C - G P C システム」を用いた。G P C は溶媒 ( T H F ; テトラヒドロフラン ) に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーであり、重量平均分子量の決定はポリスチレン換算で行った。

10

装置名 : 島津製作所製、L C - G P C システム「P r o m i n e n c e」

カラム : 東ソー ( 株 ) 製 G M H X L 4 本、東ソー ( 株 ) 製 H X L - H 1 本を直列に連結した。

移動相溶媒 : テトラヒドロフラン

流量 : 1 . 0 m l / 分

カラム温度 : 4 0

## 【 0 0 8 6 】

表 1、2 中の略号を以下に列記する。

2 E H A : アクリル酸 2 - エチルヘキシル

20

2 E H M A : メタクリル酸 2 - エチルヘキシル

L M A : メタクリル酸ラウリル

M A : アクリル酸メチル

M M A : メタクリル酸メチル

E A : アクリル酸エチル

A A : アクリル酸

H E A : アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル

- C E A : アクリル酸 2 - カルボキシエチル

B A : アクリル酸ブチル

V A c : 酢酸ビニル

30

## 【 0 0 8 7 】

( 実施例 1 )

合成例 1 で得られた共重合体溶液中の共重合体 1 0 0 部に対して、硬化剤として T E T R A D - X ( N , N , N ' , N ' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン、三菱ガス化学 ( 株 ) 製 ) 0 . 0 3 部 ( 不揮発分換算 )、テルペン樹脂として Y S レジン P X 1 2 5 0 ( ヤスハラケミカル ( 株 ) 製 ) 1 0 部 ( 不揮発分換算 )、ロジン誘導体として S y l v a t a c R E 8 5 ( アリゾナケミカル社製 ) 5 部 ( 不揮発分換算 ) を配合し、更に溶剤としてヘキサンを加え、不揮発分を 3 5 % に調整して粘着剤溶液を得た。

粘着剤溶液を、厚さ 3 8 μ m の剥離性シート ( ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) 製 ) 上に、乾燥後の厚さが 5 0 μ m になるようにコンマコーターで塗工を行い、1 0 0 で 2 分間乾燥することで粘着剤層を形成した。次いで、この粘着剤層に、厚さ 5 0 μ m の基材 ( ポリエチレンテレフタレート製、以下、P E T シートという ) を貼り合せ、温度 2 3 相対湿度 5 0 % の条件で 1 週間熟成することで「剥離性シート / 粘着剤層 / P E T シート」という構成の粘着シートを得た。

40

## 【 0 0 8 8 】

( 実施例 2 ~ 3 9、比較例 1 ~ 4 )

表 3 の材料及び配合に変更した以外は、実施例 1 と同様に行うことで実施例 2 ~ 3 9 および比較例 1 ~ 4 の粘着剤溶液および粘着シートをそれぞれ得た。

ただし、実施例 1 5 ~ 3 9 は参考例である。

## 【 0 0 8 9 】

50

(実施例 40 ~ 58)

表 4 の材料及び配合に変更した以外は、実施例 1 と同様に行うことで実施例 40 ~ 58 の粘着剤溶液および粘着シートをそれぞれ得た。

【0090】

なお、表中の「テルペン樹脂 / 粘着付与樹脂」は、粘着付与樹脂の合計 100 質量 % 中のテルペン樹脂の含有量 (質量 %) であり、「共重合体 / 粘着剤層」は、粘着剤層 100 質量 % 中の共重合体の含有量 (質量 %) である。

【0091】

表 3、4 の略号を以下に記載する。

TETRAD - X : N, N, N', N' - テトラグリシジル - m - キシリレンジアミン (三菱ガス化学 (株) 製)

10

TDI / TMP : 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 PZ - 33 : 2, 2' - ビスヒドロキシメチルブタノール - トリス [3 - (1 - アジリジニル) プロピオネート] ((株) 日本触媒製)

PX1250 : 構造単位として、イソプレンを有し、テルペンのみからなる樹脂 (ヤスハラケミカル (株) 製)

PX800 : 構造単位として、イソプレンを有し、テルペンのみからなる樹脂 (ヤスハラケミカル (株) 製)

TO125 : 芳香族変性テルペン樹脂 (ヤスハラケミカル (株) 製)

RE85 : ロジン誘導体 (アリゾナケミカル社製)

20

FTR6100 : 脂肪族 / 芳香族系石油樹脂 (三井化学 (株) 製)

【0092】

得られた粘着シートを以下の方法で評価した。結果を表 3、4 に示す。

(1) 粘着力

得られた粘着シートを幅 25 mm・縦 150 mm の大きさに準備した。5 または 23、相対湿度 50 % 雰囲気下、粘着シートから剥離性シートを剥がしてステンレス (SUS) 板に貼り付け、2 kg ロールで 1 往復圧着した 24 時間放置した後に引張試験機を用いて 180 度方向に 300 mm / 分の速度で引き剥がす 180 °ピール試験において粘着力を測定した。上記同様にポリプロピレン (PP) 板、ポリエチレン (PE) 板に対する粘着力を測定した。

30

評価基準

SUS (23)

: 「粘着力が 36 N / 25 mm 以上。非常に良好。」

: 「粘着力が 30 N / 25 mm 以上 36 N / 25 mm 未満。良好。」

: 「粘着力が 24 N / 25 mm 以上 30 N / 25 mm 未満。実用可能レベル。」

x : 「粘着力が 24 N / 25 mm 未満。実用不可。」

SUS (5)

: 「粘着力が 16 N / 25 mm 以上。非常に良好。」

: 「粘着力が 13 N / 25 mm 以上 16 N / 25 mm 未満。良好。」

: 「粘着力が 10 N / 25 mm 以上 13 N / 25 mm 未満。実用可能レベル。」

40

x : 「粘着力が 10 N / 25 mm 未満。実用不可。」

PP (23)

: 「粘着力が 17 N / 25 mm 以上。非常に良好。」

: 「粘着力が 14 N / 25 mm 以上 17 N / 25 mm 未満。良好。」

: 「粘着力が 11 N / 25 mm 以上 14 N / 25 mm 未満。実用可能レベル。」

x : 「粘着力が 11 N / 25 mm 未満。実用不可。」

PP (5)

: 「粘着力が 16 N / 25 mm 以上。非常に良好。」

: 「粘着力が 13 N / 25 mm 以上 16 N / 25 mm 未満。良好。」

: 「粘着力が 10 N / 25 mm 以上 13 N / 25 mm 未満。実用可能レベル。」

50

×：「粘着力が10 N / 25 mm未満。実用不可。」

PE ( 23 )

：「粘着力が9 N / 25 mm以上。非常に良好。」

：「粘着力が7 N / 25 mm以上9 N / 25 mm未満。良好。」

：「粘着力が5 N / 25 mm以上7 N / 25 mm未満。実用可能レベル。」

×：「粘着力が5 N / 25 mm未満。実用不可。」

PE ( 5 )

：「粘着力が8 N / 25 mm以上。非常に良好。」

：「粘着力が6 N / 25 mm以上8 N / 25 mm未満。良好。」

：「粘着力が4 N / 25 mm以上6 N / 25 mm未満。実用可能レベル。」

×：「粘着力が4 N / 25 mm未満。実用不可。」

【0093】

( 2 ) 保持力

得られた粘着シートを幅25 mm・縦150 mmの大きさに準備した。粘着シートから剥離性シートを剥がして研磨した幅30 mm・縦150 mmのステンレス板の下端部幅25 mm・横25 mmの部分に粘着剤層を貼着し、2 kg ロールで1往復圧着した後、40 雰囲気下で1 kg の荷重をかけ、7万秒放置することで保持力を測定した。評価は、粘着シート貼付面上端部が下にずれた長さを測定した。

評価基準

：「ずれがみられなかった。非常に良好。」

：「ずれが発生し、ずれた長さが2 mm未満である。良好。」

：「ずれた長さが2 mm以上5 mm未満である。実用可能レベル。」

×：「ずれた長さが5 mm以上である。実用不可。」

【0094】

( 3 ) ボールタック

得られた粘着シートを幅25 mm・縦250 mmの大きさに準備した。粘着シートから剥離性シートを剥がして傾斜角30度の傾斜版に粘着面を上にして固定した。助走路用のPETフィルムを上部に貼り付け、助走10 cm 糊面10 cmとした試料にスチールボール(1/32 ~ 3/32 インチ)を転がし、糊面の中央付近に停止するボールの径の番号を記録した。測定は5 もしくは23 、相対湿度50 % 雰囲気下で実施した。

5 雰囲気下での評価基準

：「ボール径が10 以上。非常に良好。」

：「ボール径が7 から9。良好。」

：「ボール径が4 から6。実用可能レベル。」

×：「ボール径が3 以下。実用不可。」

23 、相対湿度50 % 雰囲気下での評価基準

：「ボール径が19 以上。非常に良好。」

：「ボール径が15 から18。良好。」

：「ボール径が11 から14。実用可能レベル。」

×：「ボール径が10 以下。実用不可。」

【0095】

( 4 ) 加工性試験

得られた粘着シートを幅10 mm・縦10 mmの大きさに準備した。粘着シートから剥離性シートを剥がして、上下を厚さ38 μmの剥離性シート(ポリエチレンテレフタレート製)で挟み、プレス試験機を用いて40 の環境下、50 Kg / cm<sup>2</sup>の圧力を加え、2時間放置した。試験終了後サンプルを取り出し試験片端部からはみ出している糊の幅を(最大値)測定した。

評価基準

：「はみだしが0 以上0 . 4 mm未満。非常に良好。」

：「はみだしが0 . 4 以上0 . 6 mm未満。良好。」



：「はみだしが 0.6 以上 0.8 mm 未満。実用可能レベル。」

×：「はみだしが 0.8 mm 以上である。実用不可。」

【0096】

(4) 塗膜外観

得られた粘着シートをスライドガラスに貼り付けヘーズメーター（日本電色工業（株）社製 NDH 5000）で測定した。

評価基準

：「ヘーズが 7 未満。非常に良好。」

：「ヘーズが 7 以上 11 未満。良好。」

：「ヘーズが 11 以上 15 未満。実用可能レベル。」

×：「ヘーズが 15 以上。実用不可。」

【0097】

表 3、4 の実施例に示すように、本発明の溶剤型粘着剤組成物は、低温、常温環境下での粘着力、ポールタック、高温下での保持力、加工性、塗膜外観に優れていることが明らかとなった。これに対して、比較例では、いずれかの項目が不良となっており、実用不可であることが明らかとなった。

【0098】

【表 1】

表1.

		モノマー組成 (%)											$\beta$ -CEA ／(B)	(A) ／共重合体	Mw
		(A)			(B)		(C)			(D)	その他				
		2EHA	2EHMA	LMA	AA	$\beta$ -CEA	MA	MMA	EA	VAc	BA	HEA			
合成例1	共重合体1	90.4			1.2	2.4	6						66.7%	90.4%	87万
合成例2	共重合体2	93			0.2	0.8	6						80.0%	93.0%	87万
合成例3	共重合体3	92			1	1	6						50.0%	92.0%	87万
合成例4	共重合体4	89			2	3	6						60.0%	89.0%	89万
合成例5	共重合体5	86			3	5	6						62.5%	86.0%	89万
合成例6	共重合体6	94.4			3.6		2						—	94.4%	87万
合成例7	共重合体7	90.4			3.6		6						—	90.4%	87万
合成例8	共重合体8	86.4			3.6		10						—	86.4%	87万
合成例9	共重合体9	82.4			3.6		14						—	82.4%	90万
合成例10	共重合体10	80.4			3.6		16						—	80.4%	92万
合成例11	共重合体11	90.4			3.6			6					—	90.4%	87万
合成例12	共重合体12	90.4			3.6				6				—	90.4%	87万
合成例13	共重合体13	90.4			3.6					6			—	90.4%	87万
合成例14	共重合体14	95.4			3.6		1						—	95.4%	87万
合成例15	共重合体15	90.4			3.6		1				5		—	90.4%	89万
合成例16	共重合体16	77.4			3.6		1				18		—	77.4%	90万
合成例17	共重合体17	73.4	5		3.6						18		—	78.4%	90万
合成例18	共重合体18	73.4		5	3.6						18		—	78.4%	90万
合成例19	共重合体19	78.4			3.6						18		—	78.4%	90万
合成例20	共重合体20	93.5					6					0.5	—	93.5%	87万
合成例21	共重合体21				1.2	2.4	6				90.4		66.7%	—	89万

【0099】

【表 2】

表2.

		モノマー組成 (%)											$\beta$ -CEA /(B)	(A) /共重合体	Mw
		(A)			(B)		(C)			(D)	その他				
		2EHA	2EHMA	LMA	AA	$\beta$ -CEA	MA	MMA	EA	VAc	BA	HEA			
合成例22	共重合体22	77.4			1.2	2.4	1				18		66.7%	77.4%	92万
合成例23	共重合体23	77.4			0.8	2.8	1				18		78.0%	77.4%	92万
合成例24	共重合体24	77.4			1.8	1.8	1				18		50.0%	77.4%	92万
合成例25	共重合体25	60			1.2	2.4	1				35.4		66.7%	60.0%	90万

【0100】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3.

	共重合体	硬化剤	粘着付与樹脂（部）						共重合体 粘着剤層	粘着力（N/25mm）						ボールタック	保持力	加工性	塗膜外観 （HAZE）			
			種類	（部）	テルペン樹脂			その他粘着付与樹脂		テルペン樹脂 粘着付与樹脂	SUS			PP						PE		
					PX1250	PX800	TO125	RE85			FT6100	5℃	23℃	5℃	23℃					5℃	23℃	5℃
実施例1	共重合体1	TETRAD-X	0.03	10				5		66.7%	86.9%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例2	共重合体1	TETRAD-X	0.03	10				10		50.0%	83.3%	○	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例3	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例4	共重合体1	TETRAD-X	0.03	28				5		84.8%	75.2%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例5	共重合体1	TETRAD-X	0.03	28				10		73.7%	72.4%	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例6	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例7	共重合体2	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例8	共重合体3	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例9	共重合体4	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例10	共重合体5	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例11	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18				1		94.7%	84.0%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例12	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18				2		90.0%	83.3%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例13	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18				7		72.0%	80.0%	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例14	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18				10		64.3%	78.1%	○	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例15	共重合体1	TETRAD-X	0.03	18						100.0%	84.7%	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例16	共重合体1	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例17	共重合体1	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	◎	◎	◎	◎	
実施例18	共重合体6	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	◎	◎	◎	◎	
実施例19	共重合体7	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	○	◎	◎	◎	
実施例20	共重合体8	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	○	◎	◎	◎	
実施例21	共重合体9	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	△	○	○	△	○	○	◎	◎	◎	
実施例22	共重合体10	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	△	○	○	△	○	○	◎	◎	◎	
実施例23	共重合体11	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	○	◎	◎	◎	
実施例24	共重合体12	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	○	◎	◎	◎	
実施例25	共重合体13	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	○	○	○	△	○	◎	◎	◎	◎	
実施例26	共重合体14	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	△	○	○	△	○	○	○	◎	◎	
実施例27	共重合体15	TETRAD-X	0.03		18					100.0%	84.7%	○	△	○	○	△	○	○	○	◎	◎	
実施例28	共重合体16	TETRAD-X	0.03		5					100.0%	95.2%	△	△	○	○	△	△	○	○	◎	◎	
実施例29	共重合体16	TETRAD-X	0.03		8					100.0%	92.6%	△	△	○	○	△	△	○	○	◎	◎	
実施例30	共重合体16	TETRAD-X	0.03		10					100.0%	90.9%	△	○	○	○	△	△	○	○	◎	◎	
実施例31	共重合体16	TETRAD-X	0.03		28					100.0%	78.1%	△	○	○	○	△	△	○	○	◎	◎	
実施例32	共重合体16	TETRAD-X	0.03		30					100.0%	76.9%	△	○	○	○	△	△	○	○	◎	◎	
実施例33	共重合体16	TETRAD-X	0.03		2					100.0%	98.0%	△	△	△	△	△	△	△	○	○	◎	
実施例34	共重合体16	TETRAD-X	0.03		50					100.0%	66.7%	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○	
実施例35	共重合体17	TETRAD-X	0.03		2					100.0%	98.0%	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	
実施例36	共重合体18	TETRAD-X	0.03		2					100.0%	98.0%	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	
実施例37	共重合体19	TETRAD-X	0.01		2					100.0%	98.0%	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	
実施例38	共重合体19	TETRAD-X	0.06		2					100.0%	98.0%	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	
実施例39	共重合体19	PZ-33	0.03		2					100.0%	98.0%	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	
比較例1	共重合体1	TETRAD-X	0.03	150				18		89.3%	37.3%	△	△	△	△	×	×	×	×	×	×	
比較例2	共重合体20	TDI/TMP	1.00	18				5		78.3%	80.6%	△	△	△	△	◎	◎	◎	△	×	◎	
比較例3	共重合体21	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	×	◎	×	◎	×	×	×	◎	◎	◎	
比較例4	共重合体1	TETRAD-X	0.03					18		0.0%	84.7%	○	○	○	○	×	△	×	○	○	◎	

【 0 1 0 1 】

【表 4】

表4.

例41	共重合体	硬化剤		粘着付与樹脂（部）							共重合体 粘着剤層	粘着力（N/25mm）						ボールタック	保持力	加工性	塗膜外観 （HAZE）
		種類	（部）	テルペン樹脂			その他粘着付与樹脂		テルペン樹脂 ロシン樹脂 石油樹脂	5℃		23℃	5℃	23℃	5℃	23℃					
				PX1250	PX800	TO125	RE85	FTF6100													
実施例40	共重合体1	TETRAD-X	0.03				10		5	66.7%	86.9%	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	
実施例41	共重合体1	TETRAD-X	0.03				10		10	50.0%	83.3%	○	◎	○	○	△	△	○	○	◎	◎
実施例42	共重合体1	TETRAD-X	0.03				18		5	78.3%	81.3%	◎	◎	○	○	◎	△	○	◎	◎	◎
実施例43	共重合体1	TETRAD-X	0.03				28		5	84.8%	75.2%	◎	◎	○	○	◎	△	○	◎	◎	◎
実施例44	共重合体1	TETRAD-X	0.03				28		10	73.7%	72.4%	○	◎	○	○	◎	△	○	◎	◎	◎
実施例45	共重合体6	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例46	共重合体7	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例47	共重合体8	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例48	共重合体9	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	△	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例49	共重合体10	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	△	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例50	共重合体11	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例51	共重合体12	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例52	共重合体13	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例53	共重合体14	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
実施例54	共重合体15	TETRAD-X	0.03	18					5	78.3%	81.3%	○	△	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
実施例55	共重合体22	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	△	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
実施例56	共重合体23	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	△	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
実施例57	共重合体24	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	△	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
実施例58	共重合体25	TETRAD-X	0.03	18				5		78.3%	81.3%	△	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第 1 0 5 3 1 5 9 2 6 ( C N , A )  
特開 2 0 1 7 - 1 7 9 2 7 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 2 1 2 3 2 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 9 - 1 5 1 8 3 7 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 2 8 3 6 8 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 4 - 0 3 4 6 5 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 3 4 8 1 4 3 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
C 0 9 J  
B 3 2 B