(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-2156
(P2017-2156A)
(43)公開日　平成29年1月5日(2017.1.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09J 133/04	(2006.01)	C09J	133/04		4J004
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06		4J011
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02	Z	4J040
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	B	
C08F 2/22	(2006.01)	C08F	2/22		

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 16 頁）

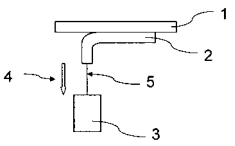
(21)出願番号　特願2015-116221 (P2015-116221)
(22)出願日　平成27年6月9日 (2015.6.9)

(71)出願人　000222118
東洋インキＳＣホールディングス株式会社
東京都中央区京橋三丁目７番１号
(72)発明者　清水　格
東京都中央区京橋二丁目７番１９号　トーヨーケム株式会社内

Ｆターム(参考)　4J004 AA10 AA17 AB01 CC02
4J011 KA02 KB29 PA46 PB40 PC02
4J040 DF041 DF051 DL121 EC002 GA07 HD24 JA03 JB09 KA16 KA23 LA06 LA08 PA42

(54)【発明の名称】再剥離型水性感圧接着剤

(57)【要約】　（修正有）
【課題】１００℃以上の高温で使用された後の再剥離性（以下、高温再剥離性）と、耐久性との両立、および高速剥離での汚染を抑制した感圧式接着シートが得られる再剥離型水性粘着剤の提供。
【解決手段】炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９重量%、アクリル酸及びメタアクリル酸を合計で１～５重量%を含むモノマー混合物を乳化重合して得られるアクリル系重合体と、炭素数が８～１４のアルキル基を有するリン酸エステル系化合物とを含み、前記アクリル系重合体１００重量部に対して前記リン酸エステル系化合物を０.３～２重量部含む、再剥離型水性感圧式接着剤２。前記リン酸エステル系化合物がアルキレンオキサイド構造を有さず、かつアルキル基が分岐構造を有する再剥離型水性感圧接着剤２。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９重量％、アクリル酸およびメタアクリル酸を合計で１～５重量％を含むモノマー混合物を乳化重合して得られるアクリル系重合体と、炭素数が８～１４のアルキル基を有するリン酸エステル系化合物とを含み、
前記アクリル系重合体１００重量部に対して前記リン酸エステル系化合物を０．３～２重量部含む、再剥離型水性感圧式接着剤。
【請求項２】
前記リン酸エステル系化合物がアルキレンオキサイド構造を有さず、かつアルキル基が分岐構造を有する請求項１記載の再剥離型水性感圧式接着剤。
【請求項３】
前記リン酸エステル系化合物の存在下に、モノマー混合物を乳化重合してなることを特徴とする、請求項１または２記載の再剥離型水性感圧式接着剤。
【請求項４】
さらに架橋剤を含む、請求項1～３いずれか１項に記載の再剥離型水性感圧式接着剤。
【請求項５】
架橋剤がエポキシ系架橋剤である、請求項４記載の再剥離型水性感圧式接着剤。
【請求項６】
前記モノマー混合物がアセトアセトキシエチル（メタ）アクリレートを含む、請求項１～５いずれか１項に記載の再剥離型水性感圧式接着剤。
【請求項７】
基材と、請求項１～６いずれか１項に記載の再剥離型水性感圧式接着剤から形成される感圧式接着層とを備えた、感圧式接着シート。
【請求項８】
炭素数が８～１４のアルキル基を有するリン酸エステル系化合物の存在下に、炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９．９重量％、アクリル酸およびメタアクリル酸１～５重量％を含むモノマー混合物を乳化重合してアクリル系重合体を得る工程を含み、
前記アクリル系重合体１００重量部に対して前記リン酸エステル系化合物を０．３～２重量部含む、再剥離型水性感圧式接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、再剥離型水性感圧接着剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
感圧式接着シートは、再剥離性用途で広く使用されている。そして再剥離性の向上及び再剥離時の汚染抑制を目的として感圧式接着シートに使用する水性感圧接着剤の検討が行われていた。
例えば、特許文献１では（ａ１）炭素数４～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９．８９重量％、（ａ２）カルボキシル基含有不飽和単量体０．１～１０重量％、（ａ３）カルボニル基含有不飽和単量体０．０１～１０重量％、および（ａ４）その他の不飽和単量体０～４９．８９重量％を含む単量体混合物を、アニオン型反応性乳化剤の存在下に乳化重合させて得られる、ガラス転移温度が－５０℃を越え－２５℃以下のアクリル系樹脂からなるゲル分率が７０重量％未満のエマルジョン、［Ｂ］ヒドラジン系化合物、ならびに［Ｃ］リン酸エステル系化合物を含有してなることを特徴とする再剥離型水性粘着剤が開示されている。
【先行技術文献】

【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００６－２４１４１９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかし、従来の再剥離型水性粘着剤は、ある程度の高温性能を有していたが、さらに高温雰囲気で使用されたときの再剥離性と、高温時の耐久性との両立が困難であった。また、感圧式接着層と基材との密着性が不足しているため、感圧式接着シートを高速で剥離した場合に汚染（糊残り）が生じる問題があった。
【０００５】
本発明は、１００℃以上の高温で使用された後の再剥離性（以下、高温再剥離性）と、耐久性との両立、および高速剥離での汚染を抑制した感圧式接着シートが得られる再剥離型水性粘着剤の提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の再剥離型水性粘着剤は、炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９重量％、アクリル酸およびメタアクリル酸を合計で１～５重量％を含むモノマー混合物を乳化重合して得られるアクリル系重合体と、炭素数が８～１４のアルキル基を有するリン酸エステル系化合物とを含み、
前記アクリル系重合体１００重量部に対して前記リン酸エステル系化合物を０．３～２重量部含む。
【発明の効果】
【０００７】
上記の本発明によれば、再剥離型水性粘着剤が炭素数８～１４のアルキル基を有するリン酸エステル系化合物を含むことで、得られた感圧式接着シートは、感圧式接着層の凝集力が向上したため高温再剥離性と、耐久性とを両立できた。さらに前記リン酸エステル系化合物は、感圧式接着層の内部には親和し難く、被着体との界面に存在する割合が多いため高速剥離での汚染を抑制できた。
【０００８】
本発明により１００℃以上の高温で使用された後の再剥離性と、耐久性との両立、および高速剥離での汚染を抑制した感圧式接着シートが得られる再剥離型水性粘着剤を提供できる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】耐久性の試験方法を示す側面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
本発明の再剥離型水性粘着剤は、炭炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９重量％、アクリル酸およびメタアクリル酸を合計で１～５重量％を含むモノマー混合物を乳化重合して得られるアクリル系重合体と、炭素数が８～１４のアルキル基を有するリン酸エステル系化合物とを含み、
前記アクリル系重合体１００重量部に対して前記リン酸エステル系化合物を０．３～２重量部含む。また、モノマーは、エチレン性不飽和単量体である。
本発明の再剥離型水性粘着剤は、塗工により基材と感圧式接着層とを備えた感圧式接着シートとして使用することが好ましい。この感圧式接着シートは、剥離しない永久接着用と再剥離用途に使用できるところ、再剥離用途がより好ましい。なお、シート、およびテープは同義語である
【００１１】
本発明で用いるアクリル系重合体は、炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）

アクリル酸アルキルエステル（以下、「（メタ）アクリル酸アルキルエステル」という）５０～９９重量％、アクリル酸およびメタアクリル酸１．０～５重量％を含むモノマー混合物を乳化重合して得る。なお、例えば（メタ）アクリレートは、メチルアクリレートおよびメチルメタクリレートを含むことを意味する。

【００１２】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、モノマー混合物１００重量％中に５０～９９重量％含むことが好ましく、７０～９９重量％がより好ましい。５０～９９重量％含むことで接着力、耐熱性および再剥離性を得易くなる。

【００１３】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、例えばエチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ｉｓｏ－ノニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００１４】

なお、（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の側鎖にアルコキシ基を有するモノマー（アルコキシ基含有モノマーともいう）であっても良い。具体的には２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００１５】

また、モノマー混合物は、アクリル酸およびメタアクリル酸を合計で１～５重量％含むことが好ましく、２～４重量％がより好ましい。含有量が１重量％以上になると再剥離性がより向上する。また、含有量が５重量％以下になると耐久性がより向上する。

【００１６】

また、モノマー混合物は、メタアクリル酸を０．５～２重量％含むことがより好ましい。メタアクリル酸を０．５重量％以上含むと高温適性および再剥離性がより向上する。またメタアクリル酸を２．０重量％以下含むと感圧式接着層の基材への密着性が向上し、耐久性がより向上する。

【００１７】

モノマー混合物には、アクリル酸およびメタアクリル酸以外にカルボキシル基含有モノマーや酸無水物基含有モノマー等の酸性モノマーを併用できる。

【００１８】

酸性モノマーは、例えばβ－カルボキシエチルアクリレート、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、無水フマル酸、無水マレイン酸、マレイン酸ブチル等があげられる。

【００１９】

モノマー混合物に含むことができる上記以外のモノマーは、例えばアミノメチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ラウリルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－メチルイタコンイミド、Ｎ－エチルイタコンイミド、Ｎ－ブチルイタコンイミド、Ｎ－オクチルイタコンイミド、Ｎ－２－エチルヘキシルイタコンイミド、Ｎ－シクロヘキシルイタコンイミド、Ｎ－ラウリルイタコンイミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、Ｎ－（メタ）アクリロイル－６－オキシヘキサメチレンスクシンイミド、Ｎ－（メタ）アクリロイル－８－オキシオクタメチレンスクシンイミド、グリシジル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエンなどが挙げられる。

【００２０】

前記他の不飽和単量体のなかでもアセトアセトキシ基含有モノマーを併用するのが好ましく、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレートは、再剥離性と耐熱性をさらに向上できるため好ましい。その使用量は、モノマー混合物１００重量％中に０．１～０．６重量％が好ましく、０．２～０．５重量％がより好ましい。０．１重量部～０．６重量％使用することで再剥離性、耐久性および密着性がより向上する。

【００２１】

本発明でアクリル系重合体は、上記モノマー混合物を乳化重合して得る。乳化重合で使用する乳化剤は、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤から適宜選択することが好ましい。また乳化剤は、ラジカル重合性の官能基を有する反応性乳化剤であってもよいし、ラジカル重合性の官能基を有さない非反応性乳化剤であってもよく、両者を併用することもできる。

【００２２】

本発明において乳化剤の中で、反応性アニオン性乳化剤は、分子内にラジカル重合可能な不飽和二重結合を１個以上有するアニオン性の乳化剤である。

反応性アニオン性乳化剤は、例えばスルホコハク酸エステル系乳化剤、アルキルフェノールエーテル系乳化剤等が挙げられる。

【００２３】

非反応性アニオン性乳化剤は、例えばポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸塩、ステアリン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩等が挙げられる。

【００２４】

反応性ノニオン性乳化剤は、例えばポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテルが挙げられる。

【００２５】

非反応性ノニオン性乳化剤は、例えばポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル等のポリオキシ多環フェニルエーテル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

乳化剤は、単独または２種類以上を併用できる。

【００２６】

乳化剤は、モノマー混合物１００重量部に対して０．５～３重量部使用するのが好ましい。前記範囲で使用することで重合安定性と再剥離性がより向上する。

【００２７】

乳化剤は、基材への密着性が良好になるため非反応性アニオン性乳化剤が好ましく、アニオン系乳化剤の中でもポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩がより好ましく、アルキル鎖が炭素数１１～１４のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩がさらに好ましい。

【００２８】

乳化重合に使用する重合開始剤は、特に制限されず、水溶性重合開始剤、油溶性重合開始剤から適宜選択して使用できる。

【００２９】

水溶性重合開始剤は、例えば過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、４，４’－アゾビス－４－シアノバレリックアシッドのアンモニウム（アミン）塩等が挙げられる。

【００３０】

油溶性重合開始剤は、例えばアルキルパーオキサイド、ｔ－ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ｐ－メタンヒドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、ジ－イソブチルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル－２，２’－アゾビスイソブチレート、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－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルアミドオキシム）ジヒドロクロライド、２，２’－アゾビス（２－メチルブタンアミドオキシム）ジヒドロクロライドテトラヒドレート、２，２’－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－〔１，１－ビス（ヒドロキシメチル）－２－ヒドロキシエチル〕－プロピオンアミド｝、２，２’－アゾビス〔２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－プロピオンアミド〕等のアゾ化合物等が挙げられる。

【００３１】

また、重合開始剤として酸化剤と還元剤を併用したレドックス開始剤も好ましい。

酸化剤は、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。

還元剤は、例えば亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコールビン酸等が挙げられる。

【００３２】

重合開始剤は、モノマー混合物１００重量部に対して、０．０１～０．５重量部使用することが好ましく、０．０５～０.４重量部がより好ましい。０．０１～０．５重量部使用することで、モノマーの共重合性が向上し、再剥離性がより向上する。

【００３３】

本発明では乳化重合の際、必要に応じてｐＨを調整するため、緩衝剤を使用できる。緩衝剤としては、乳化重合の反応溶液のｐＨ緩衝作用を有するものであれば特に制限されない。緩衝剤は、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸一カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、蟻酸ナトリウム、ギ酸アンモニウム、クエン酸三ナトリウム等が挙げられる。

緩衝剤は、モノマー混合物１００重量部に対して、５重量部未満使用することが好ましく、３重量部未満がより好ましい。

【００３４】

本発明で乳化重合は、例えば単量体をエマルションに調製してから合成する方法（プレエマルション法）が好ましい。乳化重合は、乳化重合の場にプレエマルションの全量を仕込み反応を行う方法、または乳化重合の場にプレエマルションの一部を仕込み、反応開始後にプレエマルションの残量を分割添加あるいは滴下する方法等公知の方法で反応できる。

【００３５】

本発明では乳化重合の際、連鎖移動剤を使用してアクリル系重合体の分子量を適宜調整できる。連鎖移動剤は、例えばメルカプタン系化合物、チオグリコール系化合物、βメルカプトプロピオン酸等のチオール系化合物が好ましい。

【００３６】

連鎖移動剤は、モノマー混合物１００重量部に対して、０．０３～０．１重量部使用するのが好ましく、０．０４～０．０８重量部がより好ましい。０．０３～０．１重量部使用すると密着性と再剥離性のバランスがより向上する。

【００３７】

本発明の再剥離型水性感圧式接着剤は、炭素数が８～１４のアルキル基を有するリン酸

エステル系化合物（以下、リン酸エステル系化合物という）を含むため凝集力および再剥離性が良好である。リン酸エステル系化合物は、アクリル系重合体との親和性が低いため感圧式接着層と被着体の界面に移行し易く感圧式接着層の表面極性を変化させる。そのため高温雰囲気に放置した場合、感圧式接着層の凝集力を低下させず、かつ接着力が良好でありながら感圧式接着層と被着体とを過度に密着させないため再剥離性が優れる。さらにリン酸エステル系化合物を含むと感圧式接着層の界面に存在するのにも関わらず耐久性が良好という予想外の効果が得られる。なお、リン酸エステル系化合物は、乳化剤として実質的に機能しない化合物である。

【００３８】

リン酸エステル系化合物は、例えばエチルヘキシルジフェニルフォスフェート、エチルヘキシルアシッドフォスフェート、ビス（２－エチルヘキシル）フォスフェート、イソデシルアシッドフォスフェート、トリデシルホスファイト、イソトリデシルアシッドフォスフェート、オレイルアシッドフォスフェート等が挙げられる。

【００３９】

また、リン酸エステル系化合物は、アルキレンオキサイド構造を有せず、かつアルキル基が分岐構造を有する化合物であることがより好ましい。前記分岐構造によりリン酸エステル系化合物は、再剥離性をより向上できる。このような化合物は、例えばイソデシルアシッドフォスフェート、イソトリデシルアシッドフォスフェート等が好ましい。

【００４０】

リン酸エステル系化合物は、アクリル系重合体１００重量部に対して０．３～２重量部使用することが好ましく、０．５～1．５重量部がより好ましい。０．３～２重量部使用することで凝集力および再剥離性を両立しやすくなる。

【００４１】

再剥離型水性感圧式接着剤の製造方法は、リン酸エステル系化合物の存在下に、炭素数２～１２のアルキル基を含有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル５０～９９．９重量％、アクリル酸およびメタアクリル酸１～５重量％を含むモノマー混合物を乳化重合してアクリル系重合体を得る工程を含み、アクリル系重合体１００重量部に対してリン酸エステル系化合物を０．３～２重量部含むことが好ましい。

【００４２】

上記製造方法でリン酸エステル系化合物を使用する方法は、（１）アクリル系重合体を合成した後、リン酸エステル系化合物を添加する方法。（２）リン酸エステル系化合物の存在下にアクリル系重合体を合成する方法が好ましい。これらの中でも（２）の方法は、再剥離性をより向上できるため好ましい。（２）の方法は、プレエマルジョン法、すなわちリン酸エステル系化合物とモノマーを混合してプレエマルションを作製してから乳化重合することが好ましい。

【００４３】

本発明の再剥離型水性感圧式接着剤は、さらに架橋剤を含むことができる。

架橋剤は、金属系架橋剤、ジルコニウム系架橋剤、アジリジン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、ヒドラジド系架橋剤、エポキシ系架橋剤等が挙げられる。

【００４４】

金属系架橋剤は、亜鉛系架橋剤が好ましく、ジンクオキサイドがより好ましい。

上記、架橋剤の中でもエポキシ系架橋剤が好ましい。市販品を挙げると三菱ガス化学社製「ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ」「ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ」は、再剥離性や密着性が向上するため特に好ましい。

【００４５】

本発明の再剥離型水性感圧式接着剤は、さらに任意成分としてレベリング剤、防腐剤、消泡剤、増粘剤、顔料分散体などの添加剤を含むことができる。

【００４６】

本発明の感圧式接着シートは、基材と、再剥離型水性感圧式接着剤から形成した感圧式

接着層とを備えている。感圧式接着シートの製造方法を例示すると（１）剥離性シートに再剥離型水性感圧式接着剤を塗工、乾燥することで感圧式接着層を形成し、さらに基材を貼り付ける方法。（２）基材に再剥離型水性感圧式接着剤を塗工、乾燥することで感圧式接着層を形成し、さらに剥離性シートを貼り付ける方法等の公知の方法が挙げられる。

【００４７】

前記塗工方法は、例えばマイヤーバー、アプリケーター、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、リバースコーター、スピンコーター等公知の方法が挙げられる。乾燥方法には特に制限はなく、熱風乾燥、赤外線や減圧法等が使用できる。乾燥温度は通常６０～１８０℃程度が好ましい。

【００４８】

感圧式接着層の厚さは、一般的に５μｍ～１００μｍが好ましく、１０μｍ～５０μｍがより好ましい。

【００４９】

基材は、例えば紙、セロハン、プラスチックシート、ゴム、発泡体、布帛、ゴムびき布、樹脂含浸布、ガラス板、金属板、木材、偏光板などの光学フィルム等の板材またはシートが挙げられる。また、基材は、単独または積層体であっても良い。また、基材は、裏面（感圧式接着層を直接貼り合わせた面の反対面）に剥離処理、または帯電防止処理をすることができる。また前記基材は、公知のアンカー剤で塗工処理することで感圧式接着層との密着性を向上できる。

【００５０】

本発明の感圧式接着シートは、被着体として例えば金属、ガラス、プラスチック、ゴム、木材、塗装面など広く使用できる。

【００５１】

本発明の感圧式接着性シートの用途は特に限定されないが、各種ラベル用、マスキングテープ用途やプロテクトフィルム用途等に好適に使用できる。

【実施例】

【００５２】

次に、実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。尚、以下の説明において、部は重量部、％は重量％を意味する。

【００５３】

（合成例１）

２－エチルヘキシルアクリレート９６．２６部、アクリル酸１．７５部、メタアクリル酸１．４９部、アセトアセトキシエチルメタクリレート　０．５部、連鎖移動剤としてチオグリコール酸オクチル　０．０３部、リン酸エステル系化合物として「ＪＰ－５１３」（イソトリデシルアシッドフォスフェート　城北化学工業社製）を１．５部添加し混合溶解した。さらにアニオン性乳化剤として「ＲＡ－９６０７」（ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩の２４％水希釈品　（アルキル鎖の炭素数１２～１３）日本乳化剤社製）５.０部を加え、さらに脱イオン水２３．６部を加えて攪拌し乳化物を得た。得られた乳化物を滴下ロートに入れた。

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた４つ口フラスコに、脱イオン水を４６．６部、得られた乳化物のうちの１．０部を仕込み、乳化物の残量を滴下ロートに投入した。次いでフラスコ内部を窒素ガスで置換し、撹拌しながら内温を８０℃まで昇温した。１０％過硫酸アンモニウム水溶液を０．６部添加した。１０分後、内温を８０℃に保ったまま、上記滴下ロートから乳化物の残りと１０％過硫酸アンモニウム水溶液２．４部を１８０分かけて滴下を行った。滴下終了後さらに８０℃で１時間反応を継続した後、内温を６５℃に冷却し、「パーブチルＨ－６９」（日油社製）の１０％水溶液０．１部、「エルビットＮ」（扶桑化学工業社製）の１０％水溶液０．３部をそれぞれ１５分おきに３回添加し、さらに６０分間反応を継続した。その後冷却し、３０℃で２５％アンモニア水を添加して中和することで不揮発分５５％、ｐＨ７．５のアクリル系重合体のエマルシ

ョンを得た。
【００５４】
（合成例１～６、比較合成例１～７）
合成例１の原料およびその配合量を表１または表２に記載した通りに変更した以外は、合成例１と同様に乳化重合を行うことでそれぞれアクリル系重合体のエマルションを得た。
【００５５】
（比較合成例８）
ｎ－ブチルアクリレート８３．０部、アクリル酸２．０部、ダイアセトンアクリルアミド　０．５部、メチルメタクリレート　１４．５部、連鎖移動剤として１－ドデカンチオール０．０５部、さらにアニオン性乳化剤として三洋化成工業社製、「エレミノールＪＳ－２」３．１６部、水４１．４部を混合撹拌し乳化物を得、これを滴下ロートに入れた。
撹拌機、冷却管、温度計および上記滴下ロートを取り付けた４つ口フラスコに、脱イオン水を３１．７部、上記「エレミノールＪＳ－２」０．２６部、酢酸ナトリウム３水和物０．４１部を仕込み、撹拌下７５℃に昇温した後、上記乳化液の５％（７．２３部）を加した。さらに、８０℃に昇温した後、３％過硫酸カリウム水溶液を０．８部添加し、その後１５分後に、上記乳化液の残り９５％（１３７．３８部）と３％過硫酸カリウム水溶液３．２部を混合した混合液を３．５時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃に保持したまま２時間反応を継続した後、内温を６５℃に冷却し、１０％アンモニア水溶液２．４部を添加して中和した。その後、５５℃まで冷却し、日本油脂社製「パーブチルＨ－６９」１０％水溶液０．５部と１０％Ｌ－アスコルビン酸水溶液０．５部をそれぞれ添加し、１５分間反応させた後、再度、「パーブチルＨ－６９」の１０％水溶液０．５部と１０％Ｌ－アスコルビン酸水溶液０．５部をそれぞれ添加し、１５分間反応させた。その後、３０℃まで冷却した後、１０％アンモニア水溶液を使用して、ｐＨを８．０に調整し、リン酸エステル系化合物としてブチルアシッドフォスフェート（大八化学工業社製「ＡＰ－４」）０．５部を添加してエマルジョンを得た。尚、このエマルションの乾燥塗膜をトルエンに２０℃で２４時間浸漬し乾燥したときの、浸漬前の塗膜重量に対する浸漬後の残存塗膜重量の割合は５０％であった。尚、特許文献１記載算出方法から計算した共重合体のガラス転移温度は－３７．２℃であった。
【００５６】

【表１】

表1

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
(メタ)アクリル酸アルキルエステル	EHA	96.26	96.50	98.30	80.00	96.40	94.90
	BA	–	–	–	16.80	–	–
カルボキシル基含有不飽和単量体	AA	1.75	1.50	1.00	1.50	1.80	2.50
	MAA	1.49	1.20	0.70	1.20	1.50	1.80
その他単量体	AAEM	0.50	0.80	–	0.50	0.30	0.80
連鎖移動剤	OTG	0.03	0.00	0.08	0.03	0.03	0.03
乳化剤		RA9607	RA9607	RA9607	RA9607	RA9607	KH-1025
リン酸エステル系化合物	JP-513	1.5	1.5	0.8	0.5	1.3	–
	RS-710	–	–	–	–	–	1.5

＊配合量は重量部

【００５７】

【表２】

表2

		比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例5	比較合成例6	比較合成例7	比較合成例8
(メタ)アクリル酸アルキルエステル	EHA	97.70	98.00	96.20	99.10	93.50	96.20	96.20	
	BA	–	–	–	–	–	–	–	83.00
カルボキシル基含有不飽和単量体	AA	1.80	–	1.80	0.20	3.00	1.80	1.80	2.00
	MAA	–	1.50	1.50	0.20	3.00	1.50	1.50	
その他単量体	AAEM	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	DAAM								0.50
	MMA								14.50
連鎖移動剤	OTG	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
	A								0.05
乳化剤		RA9607	RA9607	RA9607	RA9607	RA9607	RA9607	RA9607	JS-2
リン酸エステル系化合物	JP-513	1.5	1.5	–	1.5	1.5	3.0	0.2	

＊配合量は重量部

【００５８】

表１および表２の略称は下記の通りである。

ＥＨＡ：２－エチルヘキシルアクリレート

ＢＡ：ブチルアクリレート
ＡＡ：アクリル酸
ＭＡＡ：メタアクリル酸
ＡＡＥＭ：アセトアセトキシエチルメタクリレート
ＭＭＡ：メチルメタクリレート
Ａ：１－ドデカンチオール
ＤＡＡＭ：ダイアセトンアクリルアミド
ＲＡ－９６０７：ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸アンモニウム塩の２４％水希釈品（日本乳化剤社製）
ＫＨ－１０２５：ポリオキシエチレン－1－（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸アンモニウムの２５％水希釈品（第一工業製薬社製）
ＪＰ－５１３：イソトリデシルアシッドフォスフェート（城北化学工業社製）
ＲＳ－７１０：ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸（不揮発分９０％　アルキル鎖は１２～１５の混合物　東邦化学工業社製）
ＡＰ－４：ブチルアシッドフォスフェート（大八化学工業社製）
ＪＳ－２：エレミノールＪＳ－２

【００５９】

（実施例１）

合成例１で得られたアクリル系重合体のエマルション１００部に対し、消泡剤としてアデカネートＢ－９４０（ＡＤＥＫＡ社製）を０．１部、防腐剤としてユニケムフレックスＢＮ－２０２（ユニオンケミカル社製）を０．０５部、濡れ剤としてペレックスＯＴ－Ｐ（花王社製　不揮発分７０％）０．２部を加え、さらにアルカリ増粘剤（不揮発分　２８％）で増粘し、再剥離型水性感圧式接着剤を得た。これをコンマコーターで剥離性シート上に乾燥後厚さが２０ｇ／ｍ^{2}になるように塗工し、１００℃の乾燥オーブンで１２０秒間乾燥させ、市販の上質紙を貼り合わせることで感圧式接着シートを得た。

【００６０】

（実施例２～１０、比較例１～９）

実施例１の配合を表３および表４に記載した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感圧式接着シートを作製した。

【００６１】

［試験方法］

（１）接着力　（ＪＩＳ　Ｚ-０２３７）

得られた感圧式接着シートを長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍの形状に準備し試料とした。２３℃５０％ＲＨ環境下にて前記試料から剥離性シートを剥がし、露出した感圧式接着層を表面を研磨したステンレス鋼板に貼付け、２ｋｇロールで１往復して圧着した。その直後に接着力を測定して、圧着直後の接着力とした。また、前記同様に圧着した試料を７０℃雰囲気下で７８時間放置した後、さらに２３℃雰囲気下で１時間放置し、次いで接着力を測定することで熱経時後の接着力とした。なお、接着力の測定はＪＩＳ　Ｚ-０２３７に準拠して剥離速度：３００ｍｍ／分で剥離角１８０°で行った。接着力変化率は、下記計算方法で算出した。なお接着力変化率が２０％以内であれば実用上問題ない。

接着力変化率（％）：［（熱経時後の接着力）/（圧着直後の接着力）］×１００の絶対値を評価する。

【００６２】

（２）再剥離性

得られた感圧式接着シートを長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍの形状に準備し試料とした。２３℃５０％ＲＨ環境下にて前記試料から剥離性シートを剥がし、露出した感圧式接着層を表面を研磨したステンレス鋼板（ＳＵＳ板）に貼付け、２ｋｇロールで１往復して圧着した。次いで試料を１２０℃雰囲気下２４時間放置後さらに２３℃雰囲気下で１時間放置した後、上記（１）接着力と同様の条件で試料を剥離し、ＳＵＳ板の汚染を目視により下記の基準で評価した。

◎：ＳＵＳ板に汚染が全く確認できない。特に良好
○：ＳＵＳ板にほとんど汚染が確認できない。良好
△：ＳＵＳ板をわずかに汚染した。実用上問題ない
×：ＳＵＳ板に顕著な汚染が残った。実用不可

【００６３】

（３）高速再剥離性

得られた感圧式接着シートを長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍの形状に準備し試料とした。２３℃５０％ＲＨ環境下にて前記試料から剥離性シートを剥がし、露出した感圧式接着層を市販のベニア板に貼付け、２ｋｇロールで１往復して圧着した。さらに４０℃雰囲気下７８時間放置後さらに２３℃雰囲気下で１時間放置した後、試料を１５００ｍｍ／分の速さで１８０°方向に剥離し、被着体の汚染を目視で確認し下記の基準で評した。

◎：ベニア板に汚染が全く確認できない。特に良好
○：ベニア板にほとんど汚染が確認できない。良好
△：ベニア板をわずかに汚染した。実用上問題ない
×：ベニア板に顕著な汚染が残った。実用不可

【００６４】

（４）耐久性

得られた感圧式接着シートを長さ１００ｍｍ×幅１０ｍｍの形状に準備し試料とした。前記試料から剥離性シートを８０ｍｍ分剥がし、図１によると試料２の露出した感圧式接着層を表面を研磨したステンレス鋼板１に貼付け２ｋｇロールで１往復して圧着した。さらに試料２を８０℃雰囲気で３０分間放置した上で、剥離性シートを完全に剥がして露出した感圧式接着層のステンレス鋼板に接していない２０ｍｍ部分を図１の通り、ひも５で５０ｇの錘３を下げることで感圧式接着シートの９０°方向に荷重４をかけて高温雰囲気（８０℃）での耐久性を評価した。評価は１０分間行い感圧式接着シートが剥離して落下した場合は、落下時間を記録した。また、感圧式接着シートが落下しない場合は、感圧式接着シートが当初ステンレス鋼板と接着した長さ８０ｍｍ部分についてステンレス鋼板から剥離した長さを記録した。なお、試料が落下すると実用不可である。

【００６５】

（５）基材密着性

得られた感圧式接着シートを長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍの形状に準備し試料とした。２３℃５０％ＲＨ環境下にて前記試料から剥離性シートを剥がし、露出した感圧式接着層を指で擦り、基材が露出するまでの回数を測定した。試験は５人の試験者が実施し、その平均値を下記の基準で評価した。

◎：１５回以上擦っても基材が露出しない。特に良好
○：１０回以上１５回未満の回数で基材が露出した。良好
△：５回以上１０回未満の回数で基材が露出した。実用上問題ない。
×：５回未満の回数で基材が露出した。実用不可

【００６６】

【表３】

表3

	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
アクリル系重合体	合成例1	合成例1	合成例1	合成例2	合成例3	合成例3	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
架橋剤	–	A	B	–	–	A	B	–	–	–
架橋剤添加量(部)	–	0.03	0.1	–	–	0.05	0.1	–	–	–
圧着直後の接着力 N/25mm	6.3	5.6	5.5	4.9	6.8	6.3	6.1	6.3	6.5	5.8
熱経時後の接着力 N/25mm	5.8	4.8	5.0	4.4	6.3	5.9	5.8	6.9	6.1	6.5
接着力上昇率(%)	-7.9	-14.3	-9.1	-10.2	-7.4	-6.3	-4.9	9.5	-6.2	12.1
再剥離性	○	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	○	○
高速再剥離性	○	◎	○	△	△	○	○	○	○	△
基材密着性	○	○	△	△	○	○	○	△	○	△
耐久性	20mm	50mm	55mm	51mm	15mm	25mm	45mm	65mm	30mm	65mm

【００６７】

【表４】

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
アクリル系重合体	比較合成例1	比較合成例1	比較合成例2	比較合成例3	比較合成例4	比較合成例5	比較合成例6	比較合成例7	比較合成例8
架橋剤	–	A	–	–	–	–	–	–	C
架橋剤添加量(部)	–	0.03	–	–	–	–	–	–	0.23
圧着直後の接着力 N/25mm	6.4	6.3	5.8	5.9	4.9	5.1	5.7	6.3	5.1
熱経時後の接着力 N/25mm	5.8	5.6	5.3	10.6	4.3	4.9	3.8	9.8	11.6
接着力上昇率(%)	−9.4	−11.1	−8.6	79.7	−12.2	−3.9	−33.3	55.6	127.5
再剥離性	△	△	◎	×	×	◎	△	×	×
高速再剥離性	×	×	×	△	×	△	×	○	△
基材密着性	△	×	△	△	△	×	△	△	×
耐久性	50mm	9分10秒	8分10秒	9分5秒	70mm	5分45秒	55mm	9分25秒	6分

【００６８】

表３および４の記号は下記の通りである。

・架橋剤

Ａ：ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ（エポキシ架橋剤　三菱ガス化学社製）

Ｂ：Ｚｉｎｃ　Ｏｘｉｄｅ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎ　Ｎｏ．１（炭酸・アンモニウム・亜鉛塩　２：２：１の３０％水溶液　ＢＡＳＦジャパン社製）

Ｃ：アジピン酸ジヒドラジドの５％水溶液

【００６９】

表３および表４の結果から本発明の再剥離型水性感圧式接着剤である実施例１～　は貼

付経時後の粘着力変化が小さく、再剥離性・高速再剥離性・耐久性・基材密着性を満足するものであった。一方、比較例１～の感圧式接着剤は、再剥離性・高速再剥離性・耐久性・基材密着性のいずれかが不良であり、すべての特性を満足できなかった。

【符号の説明】

【００７０】

１：ステンレス鋼板
２：試料
３：５０ｇの錘
４：荷重の方向
５：ひも

【図１】

