

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】令和 3 年 9 月 24 日 (2021.9.24)

【公開番号】特開 2021-107946 (P2021-107946A)

【公開日】令和 3 年 7 月 29 日 (2021.7.29)

【年通号数】公開・登録公報 2021-033

【出願番号】特願 2021-79860 (P2021-79860)

【国際特許分類】

G 0 9 F 3/03 (2006.01)

G 0 9 F 3/10 (2006.01)

G 0 9 F 3/02 (2006.01)

【F I】

G 0 9 F 3/03 E

G 0 9 F 3/10 A

G 0 9 F 3/02 A

【手続補正書】

【提出日】令和 3 年 8 月 5 日 (2021.8.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、前記支持体の表面の一部に形成されたパターン層と、少なくとも粘着剤層 (X) 及び基材層 (Y) を有する粘着性積層体とをこの順で積層した、下記要件 (1) を満たす積層体であって、基材層 (Y) の弾性率が、10MPa 以上 800MPa 以下であり

、前記粘着性積層体が、基材層 (Y) の一方の表面側に粘着剤層 (X) を有する積層体であって、基材層 (Y) が、前記支持体の表面及び前記パターン層と接する、剥離検知ラベル。

要件 (1) : 前記剥離検知ラベルを被着体に貼付後、当該被着体から剥離する際に、前記支持体と前記パターン層との間で界面剥離が生じることにより、視覚的に前記剥離検知ラベルの被着体からの剥離有無が検知可能となる。

【請求項 2】

基材層 (Y) の厚さ (Yt) に対する粘着剤層 (X) の厚さ (Xt) の比 $\{(Xt) / (Yt)\}$ が、 $1/3 \sim 3/1$ である、請求項 1 に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 3】

基材層 (Y) の弾性率が 600MPa 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 4】

前記パターン層が形成された側の前記支持体の表面が、梨地処理されてなる表面である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 5】

前記梨地処理が、サンドブラスト処理である、請求項 4 に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 6】

前記パターン層と、粘着剤層 (X) とが、互いに同種の樹脂を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 7】

前記パターン層が、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上を含む組成物から形成された層であり、

粘着剤層 (X) が、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上を含む粘着性樹脂を含む組成物 (x) から形成された層である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 8】

基材層 (Y) が、アクリルウレタン系樹脂及びオレフィン系樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上の非粘着性樹脂 (y 1) を含む組成物 (y) から形成された層である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の剥離検知ラベル。

【請求項 9】

粘着剤層 (X) 及び基材層 (Y) から選ばれる少なくとも一つの層が着色剤を含む層である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の剥離検知ラベル。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【図 1】本発明の剥離検知ラベルの構成の一例を示す、剥離検知ラベル 101 の断面模式図である。

【図 2】本発明の剥離検知ラベルの構成の一例を示す、剥離検知ラベル 102 の断面模式図である。

【図 3】本発明の剥離検知ラベルの構成の一例である剥離検知ラベル 102 を、被着体 40 から剥離する途中の状況を示す断面模式図である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

以下に、本発明の実施態様に係る剥離検知ラベルの好ましい例を、図 1 及び図 2 を用いて説明するが、本発明の剥離検知ラベルは、本発明の効果が発現する限り、以下の例に限定されるものではない。

図 1 は、本発明の剥離検知ラベルの構成の一例を示す、剥離検知ラベル 101 の断面模式図である。

例えば、本発明の剥離検知ラベルは、図 1 に示す剥離検知ラベル 101 のように、支持体 1 と、パターン層 2 と、粘着剤層 (X) 3 及び基材層 (Y) 4 を有する粘着性積層体 11 をこの順で積層したものが挙げられる。そして、本発明の剥離検知ラベルは、図 1 に示す剥離検知ラベル 101 のような態様である場合、粘着性積層体 11 が、基材層 (Y) 4 の一方の表面 4a 側に粘着剤層 (X) 3 を有する積層体であって、基材層 (Y) 4 が、支持体 1 のパターン層 2 が形成されている側の表面 1a 及びパターン層 2 と接する態様であってもよく、基材層 (Y) 4 が、支持体 1 のパターン層 2 が形成されている側の表面 1a 及びパターン層 2 の支持体 1 側と反対側の表面 2a と接する態様であってもよく、図 1 に示す剥離検知ラベル 101 のように、基材層 (Y) 4 が、支持体 1 のパターン層 2 が形成されている側の表面 1a と接し、かつパターン層 2 の支持体 1 の当該表面 1a と接する面以外の面を被覆する態様であってもよく、粘着性積層体 11 中、粘着剤層 (X) 3 及び基材層 (Y) 4 はこの順で直接積層していることが好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

図2は、本発明の剥離検知ラベルの構成の一例を示す、剥離検知ラベル102の断面模式図である。

本発明の剥離検知ラベルは、図2に示す剥離検知ラベル102のように、支持体1、パターン層2、及び第1の粘着剤層(X1)(以下、「粘着剤層(X1)」ともいう。)31と基材層(Y)4と第2の粘着剤層(X2)(以下、「粘着剤層(X2)」ともいう。)32とをこの順で積層した粘着性積層体である積層体(P1)(以下、「積層体(P1)」ともいう。)12をこの順で積層したものがより好適な態様として挙げられる。図2に示す態様は、粘着性積層体が基材層(Y)4の両面に粘着剤層(X)を有する場合の態様を示すものであり、当該2層存在する粘着剤層(X)について、それぞれ、パターン層2側に位置する粘着剤層(X)を第1の粘着剤層(X1)31とし、基材層(Y)4の粘着剤層(X1)31とは反対側に位置する粘着剤層(X)を第2の粘着剤層(X2)32とするものである。

図2に示す剥離検知ラベル102のような態様である場合、粘着剤層(X1)31が、支持体1のパターン層2が形成されている側の表面1a及びパターン層2と接する態様であってもよく、粘着剤層(X1)31が、支持体1のパターン層2が形成されている側の表面1a及びパターン層2の支持体1側と反対側の表面2aと接する態様であることが好ましく、図2に示す剥離検知ラベル102のように、粘着剤層(X1)31が、支持体1のパターン層2が形成されている側の表面1aと接し、かつパターン層2の支持体1の当該表面1aと接する面以外の面を被覆する態様であることがより好ましく、積層体(P1)12中、粘着剤層(X1)31、基材層(Y)4及び粘着剤層(X2)32はこの順で直接積層していることが更に好ましい。

ここで、前述の「直接積層」とは、例えば、図1に示す剥離検知ラベル101の場合、粘着剤層(X)3と基材層(Y)4との間に、他の層を有せずに、2層が直接接触している構成を指す。また、例えば、図2に示す剥離検知ラベル102の場合、粘着剤層(X1)31と基材層(Y)4、並びに基材層(Y)4と粘着剤層(X2)32との間に、他の層を有せずに、3層が直接接触している積層状態を指す。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、図3は、図2に示した剥離検知ラベル102を、被着体40に貼付した後、被着体40から剥離する途中の状況、すなわち、剥離検知ラベル102を再剥離する状況を示す断面模式図である。

本発明の剥離検知ラベルは、図3に示すように、剥離検知ラベル102を被着体40から剥離する際、支持体1とパターン層2との間で界面剥離が生じて空隙50が生じることでパターンが顕在化し、剥離検知ラベル102を被着体40から剥離したか否かについて、視覚的に検知可能となるラベルである。すなわち、要件(1)の態様を満たす剥離検知ラベルである。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

また、剥離検知ラベルの再剥離時に、前記支持体と前記パターン層との間での界面剥離がより生じ易くなり、前記要件(1)を満たし易くなる観点から、前記パターン層と前記支持体との接着力が、前記粘着性積層体と当該支持体との接着力よりも低いことが好ましく、前記パターン層と前記支持体との接着力が、前記粘着性積層体と当該支持体との接着力よりも低く、かつ当該パターン層と当該粘着性積層体との接着力よりも低いことがより好ましい。

同様の観点から、例えば、パターン層が基材層(Y)で被覆される場合、前記パターン層と前記支持体との接着力が、基材層(Y)と当該支持体との接着力よりも低いことが好ましく、前記パターン層と前記支持体との接着力が、基材層(Y)と当該支持体との接着力よりも低く、かつ当該パターン層と基材層(Y)との接着力よりも低いことがより好ましい。

同様の観点から、粘着性積層体が積層体(P1)である場合、前記パターン層と前記支持体との接着力が、粘着剤層(X1)と当該支持体との接着力よりも低いことが好ましく、前記パターン層と前記支持体との接着力が、粘着剤層(X1)と当該支持体との接着力よりも低く、かつ当該パターン層と粘着剤層(X1)との接着力よりも低いことがより好ましい。

また、このような態様であれば、例えば、前記支持体と前記パターン層との間の界面以外の界面で剥離が生じることを、より効果的に防止できるため好ましい。すなわち、要件(1)を満たすために好ましい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

また、前述のとおり、パターン層自体で所定のパターンを形成することが可能であるため、前記パターン層が透明性を有する層である場合、前記のパターンを隠し文字等の隠しパターンとして形成することができる。ここで、「隠しパターン」とは、剥離検知ラベルの再剥離前には、形成されたパターンが透明であるため、潜在化していて視覚的には検知できず、当該剥離検知ラベルの再剥離後に当該パターンが顕在化することで視覚的に検知できるようになるパターンを指す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

前記パターン層の厚さとしては、後述する粘着性積層体の厚さ未満であればよく、前述のとおり、前記支持体が基材層(Y)と接する態様である場合は、基材層(Y)の厚さ未満であることが好ましく、また、後述する粘着性積層体が積層体(P1)の態様である場合は、粘着剤層(X1)の厚さ未満であることが好ましい。パターン層の厚さとしては、例えば、好ましくは0.05~16 μ m、より好ましくは0.1~12 μ m、更に好ましくは0.5~8 μ mである。

当該パターン層の厚さは、実施例に記載の方法により測定することができる。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

ウレタン系プレポリマー（U_X）の原料となる多価イソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。

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、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（MDI）、2,4-トリレンジイソシアネート（2,4-TDI）、2,6-トリレンジイソシアネート（2,6-TDI）、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、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、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。

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（HMDI）、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、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。

脂環式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（IPDI：イソホロンジイソシアネート）、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）シクロヘキサン等が挙げられる。

なお、これらの多価イソシアネート化合物は、前記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト型変性体、水と反応させたビュレット型変性体、イソシアヌレート環を含有させたイソシアヌレート型変性体であってもよい。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0103】

一方、両末端にエチレン性不飽和基を有する直鎖ウレタンプレポリマー（U_Y）と（メタ）アクリル酸エステルを含むビニル化合物（V_Y）とを重合してなる共重合体であるアクリルウレタン系樹脂（以下、「アクリルウレタン系樹脂（II）」ともいう。）は、直鎖ウレタンプレポリマー（U_Y）の主鎖を骨格としつつ、直鎖ウレタンプレポリマー（U_Y）の両末端に（メタ）アクリル酸エステルを含むビニル化合物（V_Y）に由来する構成単位を有するものである。

アクリルウレタン系樹脂（II）は、主鎖骨格におけるアクリル部位間に直鎖ウレタンプレポリマー（U_Y）に由来する部位が介されるため、架橋点間距離が、アクリルウレタン系樹脂（I）よりも長くなり、その分子構造が二次元的構造（網状構造）となり易い。

また、主鎖のウレタンポリマー（UY）が直鎖状であるため、外力がかかった時に延伸効果が高い。そのため、剥離検知ラベルの再剥離時、剥離検知ラベルが変形する過程で粘着性積層体も追従して変形し易くなることで破断しにくくなり、糊残りの発生を抑制する効果の向上に寄与し得ると考えられる。

更に、（メタ）アクリル酸エステルを含むビニル化合物（VY）に由来する構成単位の側鎖が、粘着剤層（X）中の粘着性樹脂と絡み易い構造を有している。

そのために、基材層（Y）の形成材料として、アクリルウレタン系樹脂（II）を用いることで、粘着剤層（X）との界面密着性の向上に寄与し得ると考えられる。当該効果によっても、粘着性積層体中で粘着剤層（X）と基材層（Y）との界面剥離が抑制されて、糊残りの発生をより効果的に抑制し得ると考えられる。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0197

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0197】

以下の実施例及び比較例で使用した、パターン層付き支持体及び剥離材の詳細を以下に示す。

・パターン層付き支持体（1）：片面梨地処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、製品名「ルミラー（登録商標）」の片方の表面を、サンドマット処理で梨地にしたもの、厚さ：38 μm。）の梨地処理がされた側の表面上に、アクリル系樹脂（主モノマーがメチルメタクリレートであるアクリル系重合体）を含む樹脂溶液で「開封済み」の文字パターンをグラビア印刷し、乾燥して厚さ5 μmのパターン層を形成したもの。

・パターン層付き支持体（2）：片面梨地処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、製品名「ルミラー（登録商標）」の片方の表面を、サンドマット処理で梨地にしたもの、厚さ：38 μm。）の梨地処理がされた側の表面の全面に、アクリル系樹脂（主モノマーがメチルメタクリレートであるアクリル系重合体）を含む樹脂溶液を塗布、乾燥して支持体の表面の全部に厚さ5 μmのパターン層を形成したもの。

・基材層用フィルム（1）：2軸延伸ポリエステルフィルム（三菱ケミカル株式会社製、製品名「ダイアホイル（登録商標）」、ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ：6 μm。）。

・剥離材：リンテック株式会社製、製品名「SP-8LKアオ」、厚さ：88 μm、グラシン紙をポリオレフィン被覆し、シリコン剥離処理を施したもの。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0213

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0213】

表2に示すように、実施例1～6で得られた剥離検知ラベル1～6は、パターン発現性を有し、かつ、被着体への糊残りも生じないことが確認された。特に、実施例1～5で得られた剥離検知ラベル1～5は、パターン発現性が優れることも確認された。更に、発現した「開封済み」の文字パターンの質感がマット状であることも確認された。これは、パターン層が形成された側の支持体の表面が、梨地処理されてなる表面であることに由来しているものと考えられる。この点から、前記パターンが、支持体とパターン層との間で界面剥離が生じることで発現していること、すなわち、要件（1）を満たすものであることが確認された。

一方で、比較例 1 の剥離検知ラベルは、前記粘着性積層体を有しない態様であり、被着体への糊残りが生じた。また、比較例 2 の剥離検知ラベルは、前記粘着性積層体中、基材層 (Y) を有しない態様であり、被着体への糊残りが生じた。比較例 1 及び 2 の剥離検知ラベルの場合、被着体と貼合される粘着剤層の強度が劣る又は剥離検知ラベルを再剥離する時の当該粘着剤層の変形に追従できずに破断して糊残りが生じるものと考えられる。

また、比較例 3 の剥離検知ラベルは、粘着性積層体中の基材層の弾性率が 10 MPa 未満と低いため、剥離検知ラベルの再剥離時に生じる引張応力によって粘着性積層体が破断してしまい、糊残りを生じてしまう結果となった。

また、比較例 4 の剥離検知ラベルは、支持体の全面にパターン層が形成されているため、支持体とパターン層との間で界面剥離が生じて、被着体側に糊残りが生じてしまう結果となった。そのため、文字発現性及び粘着力の評価は行わなかった。なお、比較例 4 の結果からも、前記実施例で発現するパターンが、支持体の表面の一部に形成されたパターン層と支持体との間で生じる界面剥離により発現していることが確認された。