

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176544 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/08 (2006.01) *C09J 193/04* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060611
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 19 日(19.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-136271 2011 年 6 月 20 日(20.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社イーテック (EMULSION TECHNOLOGY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5100875 三重県四日市市大治田一丁目 6 番 1 6 号 Mie (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 加藤 稔 (KATO, Minoru) [JP/JP]; 〒5100875 三重県四日市市大治田一丁目 6 番 1 6 号 株式会社イーテック内 Mie (JP). 安永 真 (YASUNAGA, Makoto) [JP/JP]; 〒5100875 三重県四日市市大治田一丁目 6 番 1 6 号 株式会社イーテック内 Mie (JP). 藤川 愛 (FUJIKAWA, Ai) [JP/JP]; 〒5100875 三重県四日市市大治田一丁目 6 番 1 6 号 株式会社イーテック内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER-BASED ADHESIVE AGENT COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 水系粘着剤組成物およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a technique relating to an adhesive agent having both high water resistance and high adhesion performance. A water-based adhesive agent composition comprising a copolymerized dispersion which is produced by the emulsion polymerization of (a) 0.1 to 10 parts by mass of an ethylene-type unsaturated carboxylic acid monomer, (b) 60 to 99 parts by mass of an acrylic acid ester monomer having a C₄₋₁₂ alkyl group and (c) 0 to 39.9 parts by mass of an ethylene-type unsaturated monomer [wherein (a)+(b)+(c) = 100 parts by mass] in a reaction system containing 0.1 to 10 parts by mass of a water-insoluble adhesiveness-imparting agent having an average particle diameter of 0.05 to 1.00 μ m, wherein particles contained in the copolymerized dispersion have an average particle diameter of 0.3 to 10 μ m, the glass transition point of the copolymerized dispersion is -70 to -30°C, and the solid content in a solution prepared by dissolving the copolymerized dispersion in tetrahydrofuran is 70 mass% or less.

(57) 要約: 高い耐水性と高い粘着力とを兼ね備えた粘着剤に関する技術を提供する。(a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1 ~ 10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4 ~ 12 のアクリル酸エステル単量体 60 ~ 99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0 ~ 39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] とを、平均粒子径 0.05 ~ 1.00 μ m の非水溶性粘着付与剤 0.1 ~ 10 質量部を含む反応系において乳化重合させて得られる共重合分散体を含有し、共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が 0.3 ~ 10 μ m であり、共重合分散体は、ガラス転移点が -70 ~ -30°C、テトラヒドロフランに溶解させたときの不溶分が 70 質量% 以下である水系粘着剤組成物。

WO 2012/176544 A1

明 細 書

発明の名称：水系粘着剤組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系粘着剤組成物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 粘着剤は、多数の種類に分類され、粘着剤の種類ごとに、粘着力、保持力、耐熱性、耐湿熱性、耐水性などの性能が異なっている。中でも、アクリル系粘着剤は、粘着力や保持力などに優れているので、広い用途がある。アクリル系粘着剤は、アクリル系単量体などを乳化重合して得ることができる。特に、アクリル系粘着剤の粘着力をより一層高めるために、乳化重合の反応系に粘着付与剤（粘着付与樹脂）を含ませる技術が提案されている（例えば、特許文献1～3）。

[0003] これらの提案されている技術は、ポリオキシエチレンロジンエステル系乳化剤を多量に用いて乳化重合する方法、あるいはモノマー中に粘着付与剤を溶解して高圧ホモジナイザーで乳化液滴を微分散して乳化重合する方法（いわゆるミニエマルジョン重合）によってアクリル系粘着剤を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8－301950号公報

特許文献2：特開2001－348551号公報

特許文献3：特開2003－327933号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところが、上述の技術では、耐水性および粘着力を共に高めることは困難である。また、上述の技術では、乳化重合で粘着付与剤をモノマーに溶解し、さらに分散させるという煩雑な工程を要するので生産性に劣る。

[0006] 上記の問題に鑑みて、本発明は、高い耐水性と高い粘着力とを兼ね備えた

粘着剤に関する技術を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下に示す、水系粘着剤組成物およびその製造方法である。

[0008] [1] (a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] とを、平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を含む反応系において乳化重合させて得られる共重合分散体を含むし、前記共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が 0.3～10 μm であり、前記共重合分散体は、ガラス転移点が $-70\sim-30^{\circ}\text{C}$ 、テトラヒドロフランに溶解させたときの不溶分が 70 質量%以下である水系粘着剤組成物。

[0009] [2] 架橋剤を含む前記 [1] に記載の水系粘着剤組成物。

[0010] [3] 平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を媒体に分散させた分散液に、(a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] とを加えながら乳化重合することにより共重合分散体を得る水系粘着剤組成物の製造方法。

[0011] [4] (a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] と媒体と乳化剤とを含むプレエマルジョンに、平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を加えて乳化重合することにより共重合分散体を得る水系粘着剤組成物の製造方法。

[0012] [5] 前記共重合分散体に架橋剤を添加する前記 [3] または [4] に記

載の水系粘着剤組成物の製造方法。

発明の効果

- [0013] 本発明の水系粘着剤組成物は、高い耐水性と高い粘着力とを兼ね備えている。本発明の水系粘着剤組成物の製造方法によれば、簡便な工程を経て高い耐水性と高い粘着力とを兼ね備えた水系粘着剤組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

- [0015] 本発明の水系粘着剤組成物は、(a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部〔但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部〕とを、平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を含む反応系において乳化重合させて得られる共重合分散体を含有する。さらに、本発明の水系粘着剤組成物では、前記共重合分散体は、ガラス転移点が $-70 \sim -30^\circ\text{C}$ 、テトラヒドロフランに溶解させたときの不溶分が 70 質量%以下である。また、本発明の水系粘着剤組成物では、共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が 0.3～10 μm である。

- [0016] 本明細書にいう共重合分散体とは、(a) 成分と (b) 成分と (c) 成分とを共重合して得られるアクリル系共重合体の粒子や非水溶性粘着付与剤の粒子やアクリル系共重合体と非水溶性粘着付与剤とからなる粒子などが媒体（例えば水）中に分散したものを意味する。

- [0017] ここで、共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径とは、アクリル系共重合体の粒子や非水溶性粘着付与剤の粒子、アクリル系共重合体と非水溶性粘着付与剤からなる粒子などの共重合分散体に含まれる総ての粒子を測定対象としたときの平均粒子径を意味する。また、本明細書にいう共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱により測定した体積平均

粒子径を意味する。

[0018] また、本発明の水系粘着剤組成物は、共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることにより、安定性と乾燥性が良好になる。特に、本発明の水系粘着剤組成物は、適度な粘性と高い耐水性とを発現可能になるという観点からは、共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以上の場合には、共重合分散体が高粘度とならず、したがって、共重合分散体における固形分を高くすることができる。共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下の場合には、共重合分散体は、低粘度になり過ぎず、適度な粘性が得られる。

[0019] また、本発明の水系粘着剤組成物では、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に平均粒子径 $0.05 \sim 1.00 \mu\text{m}$ の非水溶性粘着付与剤が含まれていることにより、共重合反応が非水溶性粘着付与剤の粒子を種（シード）として進行するようになる。

[0020] 本発明の水系粘着剤組成物では、共重合分散体が平均粒子径 $0.05 \sim 1.00 \mu\text{m}$ の非水溶性粘着付与剤 $0.1 \sim 10$ 質量部〔但し、（a）エチレン系不飽和カルボン酸単量体と（b）アルキル基の炭素数 $4 \sim 12$ のアクリル酸エステル単量体と（c）エチレン系不飽和単量体の総量を 100 質量部とする〕を含む反応系において乳化重合させて得られるものであることにより、高い粘着力と高い耐水性と兼ね備えたものになる。

[0021] 特に、本発明の水系粘着剤組成物のように、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に非水溶性粘着付与剤が 0.1 質量部以上を含む場合には、水系粘着剤組成物の粘着力が十分に高くなる。また、本発明の水系粘着剤組成物のように、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に非水溶性粘着付与剤 10 質量部以下を含む場合には、水系粘着剤組成物の耐水性が十分に高くなる。

[0022] また、本発明の水系粘着剤組成物では、粘着力と耐水性とをともに高める

観点からは、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に含まれる非水溶性粘着付与剤の量が1.0～5.0質量部〔但し、(a)エチレン系不飽和カルボン酸単量体と(b)アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体と(c)エチレン系不飽和単量体の総量を100質量部とする〕であることが好ましい。

[0023] また、本発明の水系粘着剤組成物は、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に含まれる非水溶性粘着付与剤の平均粒子径が0.05～1.00 μm であることにより、乳化重合のときに非水溶性粘着付与剤が分散しやすくなる。そのため、乳化重合の反応系に非水溶性粘着付与剤を0.1～10質量部だけ存在させても、重合時の安定性が良好で共重合反応の阻害を抑制できる。

[0024] 共重合分散体を得るための乳化重合の際には、非水溶性粘着付与剤は、媒体（例えば水）に予め分散させておいても、単量体を含むプレエマルジョンに加えられても良い。こうした手法の乳化重合により得られる共重合分散体は、本発明の水系粘着剤組成物に高い粘着性と高い耐水性とを付与するようになる。

[0025] また、本発明の水系粘着剤組成物では、非水溶性粘着付与剤の分散安定性を得られるとともにアクリル系共重合体が適当な平均粒子径となる観点からは、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に含まれる非水溶性粘着付与剤の平均粒子径が0.10～0.80 μm であることが好ましい。

[0026] 本明細書にいう非水溶性粘着付与剤の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定した体積平均粒子径を意味する。

[0027] また、本発明の水系粘着剤組成物は、共重合分散体を得るための共重合反応に供される(a)エチレン系不飽和カルボン酸単量体と(b)アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体と(c)エチレン系不飽和単量体の総量100質量部に対して(a)エチレン系不飽和カルボン酸単量体の量が0.1～10質量部であることにより、粘着力および耐水性が十分に高められている。

[0028] また、本発明の水系粘着剤組成物は、共重合分散体のガラス転移点が $-70 \sim -30^{\circ}\text{C}$ であることにより、投錨性や粘着力が高まる。

[0029] 本発明の水系粘着剤組成物に用いる（a）エチレン系不飽和カルボン酸単量体とは、 α 、 β 不飽和カルボン酸のことをいう。例えば、本発明の水系粘着剤組成物に用いる（a）エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、およびフタル酸モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕などのハーフエステル体、コハク酸モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、カルボキシエチルアクリレートなどを挙げることができる。これらのエチレン系不飽和カルボン酸単量体は、単独で若しくは2種類以上を組み合わせで使用することができる。ここに挙げたエチレン系不飽和カルボン酸単量体の中では、重合時の安定性が良好になり、耐水性が高まる観点からは、アクリル酸やメタクリル酸を本発明に用いることが好ましい。

[0030] 本発明の水系粘着剤組成物に用いる（b）アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体としては、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*t*-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、イソノニルアクリレート、ラウリルアクリレートなどが挙げられる。ここに挙げたアルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体の中では、粘着力や耐水性を高める観点からは、2-エチルヘキシルアクリレートや*n*-オクチルアクリレートやイソノニルアクリレートを本発明に用いることが好ましい。

[0031] 本発明の水系粘着剤組成物に用いる（c）エチレン系不飽和単量体は、（a）エチレン系不飽和カルボン酸単量体や（b）アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体と共重合可能な単量体である。

[0032] 例えば、本発明の水系粘着剤組成物に用いる（c）エチレン系不飽和単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数が3以下のアクリル酸アルキルエ

ステルまたはメタクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル；フェノキシメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートなどの芳香族（メタ）アクリル酸エステル；ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの脂肪族（メタ）アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシブチルアクリルアミドなどの（メタ）アクリル酸アミド；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニル-n-プロピルケトン、ビニル-i-プロピルケトン、ビニル-n-ブチルケトン、ビニル-i-ブチルケトン、ビニル-t-ブチルケトン、ビニルフェニルケトン、ビニルベンジルケトン、ジビニルケトン、ジアセトンアクリルアミドなどのアルド基および／またはケト基含有ラジカル重合性モノマー；（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、2-シアノプロピル（メタ）アクリレート、3-シアノプロピル（メタ）アクリレートなどのニトリル基含有不飽和化合物；スチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、p-エチルビニルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -フルオロスチレンなどのモノビニル芳香族化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル類；プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類などが挙げられる。

[0033] 本発明の水系粘着剤組成物において、（c）エチレン系不飽和単量体として用いるエチレン系不飽和スルホン酸単量体には、例えば、イソプレンスルホン酸、スチレン-3-スルホン酸、スチレン-4-スルホン酸、 α -メチルスチレン-3-スルホン酸、 α -メチルスチレン-4-スルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸や、アリルアルキルスルホン酸類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルの硫酸塩類、ポリオ

キシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアリルエーテルの硫酸塩類等を挙げることができる。これらのエチレン系不飽和スルホン酸単量体は、単独でまたは2種以上を混合して本発明に使用することができる。

[0034] また、本発明の水系粘着剤組成物において、(c) エチレン系不飽和単量体には、上述したエチレン系不飽和スルホン酸単量体の塩、例えば、エチレン系不飽和スルホン酸単量体のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を用いることができる。これらのエチレン系不飽和スルホン酸単量体の塩は、単独でまたは2種以上を混合して本発明に使用することができる。

[0035] また、本発明の水系粘着剤組成物に用いる(c) エチレン系不飽和単量体としては、カプロラクトン変性アセトキシ(メタ)アクリレートや、以下商品名で、プラクセルATFA1、プラクセルATFA2、プラクセルATFM1、プラクセルATFM2(以上、ダイセル化学工業(株)製)等のカルボニル基含有不飽和化合物等； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、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、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等を挙げることができる。ここに挙げたエチレン系不飽和単量体の中では、耐水性や粘着力や保持力が良好になる観点からは、メチルメタクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリエトキシシランを本発明に用いることが好ましい。

[0036] 本発明の水系粘着剤組成物に用いる非水溶性粘着付与剤とは、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジンやその精製物、これらのロジンに不均化、水素添加、脱水、または二量化等を施した重合ロジン、スルホン化物などの各種変性ロジン、または、ロジンに対するマレイン酸、

無水マレイン酸、フマル酸、アクリル酸などの付加反応物とそのエステル、部分エステルまたは部分アミド化物、テルペンフェノールなどを挙げることができる。これらの非水溶性粘着付与剤を単独または2種以上を組み合わせることで本発明に使用することができる。ここに挙げた非水溶性粘着付与剤の中では、粘着力の点で、テルペンフェノール、重合ロジンの水分散体を本発明に用いることが好ましい。

[0037] また、本発明の水系粘着剤組成物は、架橋剤を含有していてもよい。特に、本発明の水系粘着剤組成物は、共重合分散体を得るための乳化重合の反応系に平均粒子径0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤0.1～10質量部を含み、かつ塗工前に架橋剤を含むことが好ましい。塗工前に架橋剤が存在する場合には、投錨性、保持力を高めることができる。

[0038] 本発明の水系粘着剤組成物に用いる架橋剤としては、通常用いる架橋剤を使用することができ、例えば、多官能のイソシアネート系架橋剤やエポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、金属キレート系架橋剤、アジピン酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物などが挙げられる。この架橋剤は、油溶性および水溶性のいずれであってもよい。架橋剤は、1種または2種以上を組み合わせることで本発明に使用することができる。架橋剤としては、例えば、エポキシ系架橋剤のうち、特に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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N, N, N', N'-テトラグリシジール-m-キシリレンジアミン、N, N, N', N'-ペンタグリシジールジエチレントリアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジールエ

チレンジアミンなどの2個以上のエポキシ基を含有するポリグリシジル化合物を本発明に用いることができる。ここに挙げた架橋剤の中では、混和性や粘着力を高めることができる観点からは、ポリグリセロールポリ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を本発明に用いることが好ましい。

[0039] また、本発明の水系粘着剤組成物は、一般の水系粘着剤組成物に用いられる種々の添加剤、例えば白色顔料、増粘剤、湿潤剤、アルカリ剤、安定剤および乳化剤、上述した非水溶性粘着付与剤とは別種の粘着付与剤、防腐剤、防カビ剤などを含有していてもよい。

[0040] 本発明の水系粘着剤組成物を用いて粘着性ラベル・シート・テープ類の粘着層を形成する場合、粘着性ラベル・シート・テープ類の基材としては、紙、布、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリイミド、発泡体、金属箔などを用いることができる。また、粘着性ラベル・シート・テープ類の被着体としては、プラスチック、金属、紙、ガラス、シリコン、セラミック、肌などを挙げることができる。

[0041] 本発明の水系粘着剤組成物は、例えば、次に述べる製造方法により得ることができる。

[0042] 本発明の水系粘着剤組成物に含まれる共重合分散体は、(a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体と (b) アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体と (c) エチレン系不飽和単量体の混合物（以下、「単量体の混合物」）を乳化重合法によって重合反応することにより得ることができる。

[0043] 具体的には、本発明では、単量体の混合物と水とを乳化剤を用いて乳化することによりプレエマルジョンを調製し、このプレエマルジョンに非水溶性粘着付与剤や重合開始剤や分子量調節剤を添加し、続いて、通常は、不活性雰囲気下で重合反応するとよい。この結果、アクリル系共重合体の粒子や非水溶性粘着付与剤の粒子やアクリル系共重合体と非水溶性粘着付与剤とからなる粒子を含んだ共重合分散体を得ることができる。

- [0044] あるいは、本発明では、非水溶性粘着付与剤を媒体（例えば水）に分散させた分散液を予め調製し、この分散液に単量体の混合物や乳化剤を加えながら乳化重合法によって重合反応してもよい（詳しくは実施例を参照）。
- [0045] 上述した２種類の乳化重合法は、粘着付与剤を粉砕して単量体に溶解させる工程や高圧ホモジナイザーなどにより乳化液滴を分散させる工程を経ない場合であっても、良好に実施できる。すなわち、本発明では、乳化重合を簡便に行うことができる。
- [0046] 本発明では、重合反応は、プレエマルジョンおよび重合開始剤を反応系に連続的もしくは断続的に供給しながら単量体の混合物の重合反応を行わせることができる。
- [0047] 本発明では、重合開始剤には、過硫酸塩単独、もしくはレドックス系重合開始剤を用いることができる。レドックス系重合開始剤は、酸化剤と還元剤とを組み合わせた重合開始剤である。ここで、レドックス系重合開始剤に用いる酸化剤は、１種でも、あるいは複数種を混ぜ合わせたものでもよい。また、レドックス系重合開始剤に用いる還元剤も、１種でも、あるいは複数種を混ぜ合わせたものでもよい。
- [0048] レドックス系重合開始剤に用いる酸化剤としては、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などの過硫酸塩；過酸化水素、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、コハク酸パーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、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、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、ｐ－メンタンヒドロパーオキシド、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパンなどの過酸化物などを挙げることができる。
- [0049] 一方、レドックス系重合開始剤に用いる還元剤としては、例えば、酸性亜硫酸ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸、果糖などの還元糖類、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄など

の鉄塩などを挙げることができる。また、レドックス系重合開始剤に用いる場合には、必要に応じてエチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどのキレート剤を併用してもよい。

[0050] 本発明の水系粘着剤組成物に含まれる共重合分散体を得るに際し、重合反応にレドックス系重合開始剤を用いる場合、上に挙げた酸化剤、還元剤、キレート剤の組み合わせとして好ましいものとしては、例えば以下の3組（A～C）の組み合わせを挙げることができる。

（組み合わせA）過硫酸塩、酸性亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄

（組み合わせB）*t*-ブチルヒドロパーオキシド、酸性亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄

（組み合わせC）*p*-メンタンヒドロパーオキシド、硫酸第一鉄、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドサルホキシレート

[0051] 本発明では、レドックス系重合開始剤の使用割合は、（a）エチレン系不飽和カルボン酸単量体と（b）アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体と（c）エチレン系不飽和単量体の総量100質量部に対して、0.01～5.0質量部であることが好ましく、より好ましくは0.05～3.0質量部、さらに好ましくは0.1～1.0質量部である。なお、本発明においては、レドックス系重合開始剤に用いる酸化剤が過硫酸塩単独の場合は、（a）エチレン系不飽和カルボン酸単量体と（b）アルキル基の炭素数4～12のアクリル酸エステル単量体と（c）エチレン系不飽和単量体の総量100質量部に対して、レドックス系重合開始剤の使用割合が0.1～1.0質量部であることが好ましい。

[0052] 本発明の水系粘着剤組成物に含まれる共重合分散体を得るに際し、重合反応に用いる乳化剤としては、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アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルコハク酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどの

界面活性剤を挙げることができる。例えば、花王（株）製の「ラテムルＳ－１８０Ａ」、「ＰＤ－１０４」；三洋化成（株）製の「エレミノールＪＳ－２」；第一工業製薬（株）製の「アクアロンＫＨ－１０」；旭電化工業（株）製の「アデカリアソープＳＥ－１０Ｎ」、「ＳＲ－１０Ｎ」；日本乳化剤（株）製の「Ａｎｔ ｏ ｘ ＭＳ－６０」；東邦化学工業（株）製の「サーフマーＦＰ－１２０」などの反応性乳化剤などのいずれも用いることができる。

[0053] 本発明では、乳化剤の使用割合は、（ａ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体と（ｂ）アルキル基の炭素数４～１２のアクリル酸エステル単量体と（ｃ）エチレン系不飽和単量体の総量１００質量部に対して、０．２～７．０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．５～５．０質量部、さらに好ましくは０．７～３．０質量部である。

[0054] 本発明の水系粘着剤組成物に含まれる共重合分散体を得るに際し、重合反応に用いる分子量調節剤としては、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル、イソプロピルアルコール、メタノール、四塩化炭素などを挙げることができる。

[0055] 本発明では、分子量調節剤の使用割合は、（ａ）エチレン系不飽和カルボン酸単量体と（ｂ）アルキル基の炭素数４～１２のアクリル酸エステル単量体と（ｃ）エチレン系不飽和単量体の総量１００質量部に対して、０．００１～０．５０質量部であることが好ましく、より好ましくは０．００３～０．３０質量部、さらに好ましくは０．００５～０．２０質量部である。

[0056] 本発明の場合、分子量調節剤の種類や使用割合を適宜選択することにより、目的とする大きさの重量平均分子量（ M_w ）やテトラヒドロフラン不溶分（ＴＨＦ不溶分）を有するアクリル系共重合体の粒子が分散した共重合分散体を得ることができる。

[0057] 本発明の水系粘着剤組成物によれば、十分な粘着力と耐水性が得られ、さらにアクリル系共重合体の粒子中のカルボキシル基同士の相互作用によって高い凝集力が得られる。その結果、本発明の水系粘着剤組成物によれば、良好な保持力が得られる。さらに、本発明の水系粘着剤組成物によれば、テト

ラヒドロフラン不溶分（THF不溶分）が70%以下であることから、粘着層を形成した場合に基材への高い浸透力が得られ、その結果、良好な投錨性を得ることができる。また、上述した水系粘着剤組成物の製造方法によれば、上記の耐水性と粘着力に優れる水系粘着剤組成物を高い生産性で製造することができる。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0059] (1) 原料

実施例および比較例では、以下の原料を用いた。

[0060] (1-1) 単量体：

(a) 成分（エチレン系不飽和カルボン酸単量体）：

アクリル酸（製造元：東亜合成社）

メタクリル酸（製造元：クラレ社）

[0061] (b) 成分（アクリル酸エステル単量体）：

2-エチルヘキシルアクリレート（製造元：東亜合成社）

ブチルアクリレート（製造元：東亜合成社）

[0062] (c) 成分（エチレン系不飽和単量体）：

メチルメタクリレート（製造元：三菱レーヨン社）

スチレン（製造元：三菱化学社）

メトキシエチルアクリレート（製造元：大阪有機化学工業社）

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（製造元：信越シリコン社）

2-ヒドロキシエチルメタクリレート（製造元：大阪有機化学工業社）

[0063] (1-2) 非水溶性粘着付与剤：

テルペンフェノールE200-NT（平均粒子径0.66 μm、製造元：荒川化学工業社）

重合ロジンE865-NT（平均粒子径0.66 μm、製造元：荒川化学工

業社)

[0064] (1-3) 水溶性乳化重合用ロジン系乳化剤:

EO付加ロジンエステルDRA-1500 (水溶液で粒子径測定不可、製造元: 東邦化学工業社)

[0065] (1-4) 乳化剤:

非反応性乳化剤: ニューコール707SF (製造元: 日本乳化剤社)

反応性乳化剤: KH-1025 (製造元: 第一工業製薬社)

[0066] (1-5) その他:

増粘剤; UH-420 (製造元: アデカ社)

濡れ剤; サーフロンS234 (製造元: セイケミカル社)

[0067] (2) 共重合反応

(実施例1~3、比較例1~4)

実施例1~3および比較例1~4は、表1に示された割合にて(a)~(c)成分の単量体、非水溶性粘着付与剤を配合して反応させた[なお、表1に示した数値は質量部を表し、(a)~(c)成分の単量体の総和を100質量部とする場合のものである。また、以下に述べる「質量部」の数値についても、特に言及しない限り、(a)~(c)成分の単量体の総和を100質量部とする場合のものである。]。具体的には、まず、反応容器に、予め水に分散させておいた非水溶性粘着付与剤と水とを仕込んで、窒素気流下において攪拌することにより、分散液Aを調製した。分散液Aの温度を70℃まで昇温し、次いで、分散液Aに、(a)~(c)成分の単量体の混合溶液と水40質量部、ニューコール707SFを1質量部を加えて攪拌することによりプレ乳化し、予め調整した触媒水溶液(0.1%過硫酸アンモニウム水溶液)を約3時間にかけてプレ乳化単量体と並列にて反応容器に80℃にて滴下し、滴下を終了した後も引き続き80℃で約1時間保温した。冷却後、25%アンモニア水1.4質量部を加えた後、UH-420を徐々に加えて粘度を約25000mPa・sに調整し、サーフロンS234を0.35質量部加えて水系粘着剤組成物を得た。

[0068] (実施例 4)

実施例 4 では、表 1 に示された割合にて (a) ~ (c) 成分の単量体、非水溶性粘着付与剤を使用し、さらに、ニューコール 707SF の量を 0.5 質量部、KH-1025 の量を 0.5 質量部に用いた以外は、実施例 1 と同様に乳化重合を実施した。

[0069] (比較例 5, 6)

比較例 5, 6 では、表 1 に示された割合にて (a) ~ (c) 成分の単量体を配合し、さらに非水溶性粘着付与剤の代わりに、表 1 に示す配合にて水性乳化重合用ロジン系乳化剤 (EO 付加ロジンエステル DRA-1500) を水に溶解させて分散液 A を調製した以外は、実施例 1 と同様に乳化重合を実施した。

[0070] (比較例 7)

比較例 7 では、各原料を表 1 に示された割合で使用した。また、非水溶性粘着付与剤と水と仕込んだ分散液 A を用いるのに代わり、非水溶性粘着付与剤を 100℃ で乾燥させた後に、さらに乳鉢で粉砕してから、非水溶性粘着付与剤の粉体を (a) ~ (c) 成分の単量体の混合溶液に直接溶解させた以外は、実施例 1 と同様に乳化重合を実施した。

[0071] (比較例 8)

比較例 8 では、各原料を表 1 に示された割合で使用した。また、非水溶性粘着付与剤の粉体を加えずに乳化重合を行った後、塗工前に非水溶性粘着付与剤の粉体を加えた以外は、比較例 7 と同様に実施した。

[0072] 実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 4, 6, 8 では、水系粘着剤組成物を得ることができた。比較例 5, 7 では、乳化重合時に凝集物が多量に生成し、水系粘着剤組成物を得ることができなかった。

[0073]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例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
(a)成分	アクリル酸	2.00	4.00	2.50	2.00	2.00	2.00	5.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.50
	メタクリル酸	0.50	0.00	0.00	0.50	0.50	0.50	6.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.00
(b)成分	2-エチルヘキシルアクリレート	77.00	77.00	79.80	77.00	77.00	77.00	77.00	77.00	77.00	77.00	77.00	79.80
	ブチルアクリレート	3.00	3.00	0.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	0.00
(c)成分	メチルメタクリレート	12.00	12.00	12.50	12.00	12.00	12.00	3.50	12.00	12.00	12.00	12.00	12.50
	スチレン	3.50	2.00	0.00	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50	0.00
	メトキシエチルアクリレート	0.00	0.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00
	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
非水溶性 粘着付与剤	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	テルペンフェノールE200-NT	3.00	3.00	0.00	3.00	0.00	11.00	3.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	重合ロジンE865-NT	0.00	0.00	3.00	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	(3.00)*1	(3.00)*2
ロジン系乳化剤	EO付加ロジンエステルDRA-1500	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	70.00	0.00	0.00
反応率(%)		99.9	99.8	99.8	99.5	99.8	97.3	99.3	99.2	99.1	96.7	97.9	99.9
THF不溶分(質量%)		39	42	38	41	44	30	45	83	—	29	—	36
ガラス転移点(℃)		-49	-49	-52	-51	-49	-49	-47	-49	—	-49	—	-52
平均粒子径(μm)		2.2	2.3	2.1	1.6	0.32	1.40	1.7	2.1	—	0.11	—	0.30
粘着性能 (N/25mm)	粘着力	12.3	11.3	10.9	13.1	7.3	12.9	12.1	9.7	—	8.1	—	7.5
	ポリプロピレン	4.8	4.0	5.5	6.2	1.6	5.7	1.8	1.3	—	3.1	—	2.1
保持力		良	優	優	良	不可	優	優	良	—	不可	—	不可
耐水白化性		良	良	優	良	良	不可	不可	良	—	不可	—	不可
投着性		優	良	優	優	良	良	良	不可	—	良	—	良

共重合反応

物性

*1:単量体の混合物(但し、エマルジョン化していない)に非水溶性粘着付与剤を直接加えた。

*2:非水溶性粘着剤を含まない反応系で乳化重合を行った後、塗工前に非水溶性粘着付与剤を添加した。

[0074] 実施例 1～4、比較例 1～4, 6, 8 で得られた水系粘着剤組成物については、下記 (3)～(10) に述べる評価を行った。

[0075] (3) ガラス転移点の測定

ガラス転移点は、J I S K 7 1 2 1 に準拠した方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0076] (4) 平均粒子径の測定

平均粒子径は、マイクロトラック MT 3 0 0 0 (日機装社製) により測定した。結果を表 1 に示す。

[0077] (5) テトラヒドロフラン不溶分 (T H F 不溶分) の測定

テトラヒドロフランに溶解させたときの不溶分の測定方法は、水系粘着剤組成物の乾燥皮膜 0. 1 5 g を 5 0 m L のテトラヒドロフランに加え、1 6 時間攪拌溶解させ、溶液を J I S P 3 8 0 1 の 2 種に相当するろ紙を用いてろ過後、ろ液 1 0 m L を採取し乾燥後、乾固した質量から不溶解分 (ゲル分率) を算出した。結果を表 1 に示す [表 1 の「T H F 不溶分 (質量%)」の欄]。

[0078] (6) 試験片作成

アプリケーションナーを使用し、下記の条件にて、離型紙 (リンテック社製セパレータ E N 7 8 P) に水系粘着剤組成物を塗布 (塗工量 D R Y 2 0 ~ 2 5 μ m) して粘着剤層を形成し、試験片を作成した。

乾燥条件: 温風乾燥機で 1 1 5 $^{\circ}$ C $\times$ 9 0 秒

基材: 5 0 μ m P E T フィルム

養生: 4 0 $^{\circ}$ C $\times$ 3 日

[0079] (7) 粘着力の測定

J I S Z 0 2 3 7 に準ずる方法によって粘着力の測定をした。測定条件は下記の通りである。結果を表 1 に示す。

ピール: 1 8 0 $^{\circ}$ ピール (ピール速度 3 0 0 m m / m i n)

被着体: S U S 3 0 5 またはポリプロピレン

試験片幅: 2 5 m m

圧着：23℃×50%RH条件下で各被着体に2kgローラー×1往復で圧着

引張り試験の時期：貼付け1日後に引張り試験を実施

[0080] (8) 保持力の測定

40℃・65%の雰囲気下で荷重500gをかけ、24時間後にずれ幅を測定した。ずれ幅が1mm以下の場合を「優」、1mm超かつ3mm以下の場合を「良」、3mm超の場合または落下した場合を「不可」と評価した。結果を表1に示す。

[0081] (9) 耐水白化性の評価

試験片をイオン交換水（23℃）に浸し、3時間後に、試験片の粘着剤層の白化を目視にて観察した。白化が認められない場合やわずかに青みがかっているが透明性がある場合を「優」、若干白化が認められるが透明性がある場合を「良」、白化した場合や透明性がない場合を「不可」と評価した。結果を表1に示す。

[0082] (10) 投錨性の評価

試験片を折り曲げて粘着面同士を貼り合わせる操作（自着）とこれを剥離する操作を繰り返したときに、粘着剤層が基材から剥離してしまうまでの回数を測定した。10回以上の場合を「優」、5～9回の場合を「良」、4回以下の場合を「不可」と評価した。結果を表1に示す。

[0083] 実施例1～4の水系粘着剤組成物は、十分な粘着力、投錨性が得られ、しかも優れた耐水性を有するものであった。

[0084] これに対して、比較例1～8に係る水系粘着剤組成物は、以下に述べるように不適なものであった。

[0085] 比較例1は、非水溶性粘着付与剤を使用しない点が本発明で規定された範囲外の例であるが、粘着力、保持力に欠けることが確認された。

[0086] 比較例2は、非水溶性粘着付与剤の使用量が、本発明で規定された範囲を超える例であるが、耐水性に欠けることが確認された。

[0087] 比較例3は、(a)成分が本発明で規定された範囲を超える例であるが、

耐水性、ポリオレフィンへの粘着力が劣る。

[0088] 比較例 4 は、THF 不溶分が本発明で規定された範囲を超える例であるが、投錨性、ポリオレフィンへの粘着力が劣る。

[0089] 比較例 5, 6 から、本発明で規定された非水溶性粘着付与剤に代わって、水溶性乳化重合用ロジン系乳化剤（EO 付加ロジンエステル DRA-1500）を使用した場合には、乳化重合用ロジン系乳化剤を多量に用いないと、水系粘着剤組成物を得ることができないことが判明した。また、比較例 6 に示されたように、水溶性乳化重合用ロジン系乳化剤（EO 付加ロジンエステル DRA-1500）を多量に使用して水系粘着剤組成物を得ることができた場合であっても、保持力と耐水性が劣ることが判明した。

[0090] 比較例 7 では、シード重合を行っていない。シード重合を行わないと、水系粘着剤組成物を得ることができなかった。

[0091] 比較例 8 は、原料の配合割合が実施例 3 と同じである。比較例 8 と実施例 3 とを比較すると、反応系に非水溶性粘着付与剤を含まない状態で乳化重合を行った後、非水溶性粘付与剤を塗工前に配合（後添加）しても粘着力や保持力や耐水白化性が劣ることが判明した。すなわち、実施例 3 のように、非水溶性粘着付与剤の存在下でシード重合を行うことにより、粘着力、保持力、耐水白化性が高められることが判明した。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明は、水系粘着剤組成物およびその製造方法として利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] とを、平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を含む反応系において乳化重合させて得られる共重合分散体を含有し、
- 前記共重合分散体に含まれる粒子の平均粒子径が 0.3～10 μm であり、
- 前記共重合分散体は、ガラス転移点が $-70\sim-30^{\circ}\text{C}$ 、テトラヒドロフランに溶解させたときの不溶分が 70 質量%以下である水系粘着剤組成物。
- [請求項2] 架橋剤を含有する請求項 1 に記載の水系粘着剤組成物。
- [請求項3] 平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を媒体に分散させた分散液に、(a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] とを加えながら乳化重合することにより共重合分散体を得る水系粘着剤組成物の製造方法。
- [請求項4] (a) エチレン系不飽和カルボン酸単量体 0.1～10 質量部と (b) アルキル基の炭素数 4～12 のアクリル酸エステル単量体 60～99 質量部と (c) エチレン系不飽和単量体 0～39.9 質量部 [但し、(a) + (b) + (c) = 100 質量部] と媒体と乳化剤とを含むプレエマルジョンに、平均粒子径 0.05～1.00 μm の非水溶性粘着付与剤 0.1～10 質量部を加えて乳化重合することにより共重合分散体を得る水系粘着剤組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記共重合分散体に架橋剤を添加する請求項 3 または 4 に記載の水

系粘着剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/08(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09J193/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J1/00-201/10, C08F2/00-2/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-294193 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims; paragraphs [0027], [0038] to [0041], [0059] to [0063], [0074] to [0076] (Family: none)	1-5
A	JP 2001-348551 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 28 December 2001 (28.12.2001), claims; paragraphs [0011], [0023], [0037] to [0043], [0052] to [0064] (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2012 (22.06.12)Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060611

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-327933 A (Lintec Corp.), 19 November 2003 (19.11.2003), claims; paragraphs [0014], [0016], [0031], [0048] to [0054] (Family: none)	1-5
A	JP 2003-335805 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 28 November 2003 (28.11.2003), claims; paragraphs [0036] to [0044], [0049], [0050] (Family: none)	1-5
A	JP 9-003107 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 January 1997 (07.01.1997), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2000-313865 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 November 2000 (14.11.2000), claims; paragraphs [0009], [0023] (Family: none)	1-5
A	JP 9-279113 A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 28 October 1997 (28.10.1997), claims; paragraphs [0038], [0068], [0078], [0082] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J133/08(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09J193/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, C08F2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-294193 A（三菱化学株式会社）2002. 10. 09, 特許請求の範囲、【0027】【0038】 - 【0041】【0059】 - 【0063】【0074】 - 【0076】 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2001-348551 A（日本合成化学工業株式会社）2001. 12. 28, 特許請求の範囲、【0011】【0023】【0037】 - 【0043】【0052】 - 【0064】 （ファミリーなし）	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

澤村 茂実

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

9 1 5 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-327933 A (リンテック株式会社) 2003. 11. 19, 特許請求の範囲、【0014】【0016】【0031】【0048】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-335805 A (昭和高分子株式会社) 2003. 11. 28, 特許請求の範囲、【0036】 - 【0044】【0049】【0050】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-003107 A (積水化学工業株式会社) 1997. 01. 07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-313865 A (東洋インキ製造株式会社) 2000. 11. 14, 特許請求の範囲、【0009】【0023】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-279113 A (日本カーバイド工業株式会社) 1997. 10. 28, 特許請求の範囲、【0038】【0068】【0078】【0082】 (ファミリーなし)	1-5