

(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2012-121987

(P2012-121987A)

(43) 公開日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl.
C09J 151/04 (2006.01)F I
C09J 151/04テーマコード (参考)
4J040

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-273522 (P2010-273522)
(22) 出願日 平成22年12月8日 (2010.12.8)(71) 出願人 000003034
東亜合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号
(72) 発明者 瀬織 明美
愛知県名古屋市港区昭和町8 東亜合成株
式会社内
Fターム(参考) 4J040 DL061 JA03 JB09 KA16

(54) 【発明の名称】 粘着剤用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散型粘着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】低温粘着性及び曲面接着性が高度に両立され、且つ貯蔵及び製造時の安定性にも優れた水分散型のアクリル系粘着剤組成物用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散型粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】粘着剤組成物用水分散体の製造方法において、該水分散体が特定のポリブテンを粘着性重合体を構成する不飽和単量体混合物とともに乳化分散させ、得られた乳化液を用いて重合開始剤存在下で重合してなることを特徴とする粘着剤組成物用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散型粘着剤組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粘着剤組成物用水分散体の製造方法において、該水分散体が、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする不飽和単量体混合物（A）、及び数平均分子量が 800 ~ 2000 であるポリブテン（B）を含んでなる親油性成分を水性媒体中で乳化させ、得られた乳化液を重合開始剤の存在下に重合してなることを特徴とする粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

【請求項 2】

前記不飽和単量体混合物（A）がカルボキシル基含有不飽和単量体を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

10

【請求項 3】

前記アクリル系共重合体が架橋されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

【請求項 4】

前記不飽和単量体混合物（A）100 質量部に対する前記ポリブテン（B）の含有量が 1 ~ 50 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法で得られた粘着剤組成物用水分散体を含む水分散型粘着剤組成物。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着剤組成物用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散型粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、貯蔵及び製造時の安定性、並びに粘着力及び凝集力のバランスに優れ、特に低温接着性及び曲面接着性に優れる粘着剤組成物用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散型粘着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

粘着剤（感圧接着剤ともいう）は、テープ、ラベル、ステッカー及びシールなどの用途において幅広く利用され、その被着対象物もプラスチック、紙類、金属、ガラス及び陶器など様々な物質に対して適用される。また、被着体の形状も平面状あるいは曲面状等多岐にわたる。

30

一方、粘着剤はその主成分から天然ゴム系、合成ゴム系及びアクリル系等に分類されるが、中でもアクリル系粘着剤は粘着性及び耐候性に優れ、その単量体組成を変化させることにより幅広い粘着特性を付与することが可能であることから多くの粘着製品に使用されている。

【0003】

さらに、近年では環境衛生等の観点から有機溶剤型の粘着剤に変えて水分散型（エマルション型ともいう）の粘着剤が広く用いられるようになってきているが、一般に水分散型アクリル系粘着剤はゴム系及び溶剤型粘着剤に比較して低温での接着性に劣る傾向があり、低温環境下で使用された際には粘着製品の剥がれ等の問題が懸念される。

40

上記課題に対しては粘着剤の主成分となるポリマーの改質、粘着付与剤等の添加剤の配合検討等の様々な改良が行われており、例えば、特許文献 1 ではガラス転移点が -40 ~ 0 である環状テルペンフェノール系粘着付与剤を含有する粘着剤組成物が開示されており、特許文献 2 ではアクリル系樹脂に液状粘着付与樹脂を配合し、架橋剤により架橋せしめた粘着層を有する粘着シートが開示されている。しかし、これらにおいても低温粘着性は十分でない場合があった。又この場合、低温粘着性を向上させるためには粘着性樹脂を十分に柔軟な設計とすることが効果的であるが、反面、凝集力が不足して曲面接着性等が劣るという問題があった。

50

特許文献 3 にはアクリル系エマルション及びポリブテンを含有する水性エマルション型粘着剤組成物が開示されているが、同様に低温粘着性及び曲面接着性が十分でない場合があり、さらには貯蔵安定性にも問題を生じる場合があった。

この場合、ポリブテンを予め水分散体として用いることで貯蔵安定性は改善される傾向にあるが、製造工程が煩雑になるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2010 - 144160 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 319618 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 63419 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、低温粘着性及び曲面接着性が高度に両立され、且つ貯蔵及び製造時の安定性にも優れたアクリル系粘着剤組成物用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散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】

【0006】

本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定のポリブテンを粘着性重合体を構成する不飽和単量体とともに乳化分散させ、得られた乳化液を用いて重合してなる水分散体を含む水分散型粘着剤を使用することが有効であることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

本発明は以下の通りである。

1. 粘着剤組成物用水分散体の製造方法において、該水分散体が、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする不飽和単量体混合物(A)、及び数平均分子量が 800 ~ 2000 であるポリブテン(B)を含んでなる親油性成分を水性媒体中で乳化させ、得られた乳化液を重合開始剤の存在下に重合してなることを特徴とする粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

2. 前記不飽和単量体混合物(A)がカルボキシル基含有不飽和単量体を含むことを特徴とする前記 1 に記載の粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

3. 前記アクリル系共重合体が架橋されていることを特徴とする前記 1 又は 2 のいずれかに記載の粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

4. 前記不飽和単量体混合物(A) 100 質量部に対する前記ポリブテン(B)の含有量が 1 ~ 50 質量部であることを特徴とする前記 1 ~ 3 のいずれかに記載の粘着剤組成物用水分散体の製造方法。

5. 前記 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法で得られた粘着剤組成物用水分散体を含む水分散型粘着剤組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明の粘着剤組成物用水分散体の製造方法によれば、凝集又は分離等を生じることなく安定に粘着剤組成物用水分散体の製造が可能である。また、該粘着剤組成物用水分散体に含まれるアクリル系共重合体を構成する不飽和単量体混合物がカルボキシル基含有不飽和単量体を含む場合には、重合安定性をより向上することができる。

さらに、本発明の製造方法により得られた粘着剤組成物用水分散体を含む水分散型粘着剤組成物によれば、例えば - 15 程度の低温環境下においても十分な粘着力及び優れた曲面接着性が示され、また良好な貯蔵安定性も確保される。加えて、該水分散体に含まれるアクリル系共重合体が架橋されている場合にはより良好な凝集力及び曲面接着性が得られる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

本発明は、粘着剤組成物用水分散体の製造方法において、炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とする不飽和単量体、及び数平均分子量が 800 ~ 2000 であるポリブテンを含んでなる親油性成分を水性媒体中で乳化させ、得られた乳化液を重合開始剤の存在下に重合してなることを特徴とする粘着剤組成物用水分散体の製造方法、及び該水分散体を用いた水分散型粘着剤組成物に関する。

以下、本発明について詳しく説明する。尚、本願明細書においては、アクリル酸又はメタクリル酸を、(メタ)アクリル酸と表す。

【 0 0 1 0 】

本発明では炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とする不飽和単量体混合物が用いられる。ここで「主成分」とは、不飽和単量体混合物全体に占める炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルの割合が 50 質量%以上であることをいう。

炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分 (即ち、不飽和単量体混合物全体において 50 質量%以上) として用いることにより、ガラス転移温度 (T_g) が低い、粘着性を有する重合体を得ることができる。

【 0 0 1 1 】

前記粘着性を有する重合体の T_g は -75 ~ -30 の範囲にあることが好ましく、-75 ~ -40 の範囲が更に好ましい。T_g が -75 未満の場合は得られる粘着剤の凝集力が不十分となり、曲面接着性等が悪化する傾向があり、-30 を超える場合は特に低温下での粘着力が十分でない場合がある。

本発明におけるアクリル系共重合体の T_g は示差走査熱量計 (DSC) により測定することができる他、「POLYMER HANDBOOK 第4版」(John Wiley & Sons, Inc. 発行)に記載された各単独重合体の T_g を元にして、以下の式 (1) に示す計算によって求められる値を用いても良い。

【 0 0 1 2 】

(数 1)

$$1 / T_g = \{ W(a) / T_g(a) \} + \{ W(b) / T_g(b) \} + \{ W(c) / T_g(c) \} + \dots \quad (1)$$

上記の式中、

T_g : 重合体の T_g

W(a) : 重合体における単量体 (a) からなる構造単位の重量分率

W(b) : 重合体における単量体 (b) からなる構造単位の重量分率

W(c) : 重合体における単量体 (c) からなる構造単位の重量分率

T_g(a) : 単量体 (a) の単独重合体のガラス転移温度

T_g(b) : 単量体 (b) の単独重合体のガラス転移温度

T_g(c) : 単量体 (c) の単独重合体のガラス転移温度

【 0 0 1 3 】

本発明における炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸 n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸 n-デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等が挙げられ、好ましい単量体としては (メタ)アクリル酸 n-ブチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸 n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル等が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

前記炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルの使用

量は、上述したとおり不飽和単量体混合物全体に対して50質量%以上であり、70～99質量%が好ましい。50質量%未満の場合は得られる粘着剤組成物の粘着力、タック及び低温粘着性等が不十分となる。

【0015】

本発明における不飽和単量体混合物としては、前記炭素数4～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外にも、粘着性能を損なわない範囲でこれと共重合可能な他の単量体を使用することができる。共重合可能な単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体；(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n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル等の炭素数1～3のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂肪族環系ビニル単量体；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート及びポリエチレン-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体；アクリルアミド、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等のエチレン系不飽和カルボン酸アミド及びN-置換化合物；アリルアルコール等の不飽和アルコール；(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸グリシジル、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上を使用することができる。

これらの中でも(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有不飽和単量体を使用することが重合時及び貯蔵時の安定性付与、並びに凝集力等の粘着性能の点から好ましい。前記カルボキシル基含有不飽和単量体の中でも、重合性及び取扱いの容易さから(メタ)アクリル酸の使用が好ましい。

【0016】

カルボキシル基含有不飽和単量体の使用量は不飽和単量体混合物全体に対して0.1～10質量%が好ましく、0.3～5質量%が更に好ましい。0.1質量%未満の場合は得られる粘着剤組成物の安定性及び凝集力が十分ではない場合がある。一方、10質量%を超えると、粘着力、タック及び低温粘着性等が不十分となる。

【0017】

本発明のアクリル系共重合体は架橋されていることが好ましい。アクリル系共重合体が架橋されている場合にはさらに良好な凝集力及び曲面接着性を有する粘着剤組成物が得られる。

架橋はカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基及びカルボニル基等の反応性官能基が導入されたアクリル系重合体と架橋性官能基を有する架橋剤との間の架橋反応により行われる。この他にも1分子中に2個以上のビニル基を有する、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等の架橋性単量体の共重合、又はメチロール基含有単量体及び加水分解性シリル基含有単量体等の自己架橋可能な官能基を有する単量体を導入することによっても架橋は可能である。

【0018】

上記架橋剤としては上記反応性官能基と架橋反応し得るものであれば特に限定はされないが、例えばエポキシ系、イソシアネート系、ヒドラジド系、カルボジイミド系及びオキサゾリン系等の架橋剤から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも反応性、粘着性能及び入手のし易さから、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラ

10

20

30

40

50

ジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等のヒドラジド系架橋剤が好適に用いられる。

【 0 0 1 9 】

架橋剤の添加量は目的とする粘着性能により適宜調整されるものであるが、アクリル系共重合体 1 0 0 質量部当たり 0 . 0 5 ~ 1 0 質量部が好ましく、0 . 1 ~ 5 質量部が更に好ましい。架橋剤量が 1 0 質量部を超えると粘着力が低下する場合があります、0 . 0 5 質量部未満では架橋による凝集力向上の効果が得られにくい。

【 0 0 2 0 】

本発明における水分散体は、炭素数 4 ~ 1 2 のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とする不飽和単量体、及び数平均分子量が 8 0 0 ~ 2 0 0 0 であるポリブテンを含んでなる親油性成分を水性媒体中で乳化させ、得られた乳化液を重合開始剤の存在下に重合することにより得られる。

10

ここで該親油性成分を乳化させる際には乳化剤を使用しても良い。使用する乳化剤としては、通常の乳化重合の際に用いられる公知の乳化剤を使用することができる。例えば、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性イオン性乳化剤等の各種の乳化剤を用いることができる。アニオン性乳化剤としては、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、高分子乳化剤等が挙げられる。更に、ノニオン性乳化剤としては、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテル、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレンジオール系乳化剤、ソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類、グリセリン高級脂肪酸エステル類、ポリカルボン酸系高分子乳化剤、ポリビニルアルコール等が挙げられる。また、カチオン性乳化剤としては、アルキル（アミド）ベタイン、アルキルジミチルアミンオキシド、特殊乳化剤として、フッ素系乳化剤やシリコーン系乳化剤等が挙げられる。これらの乳化剤は、1 種のみ用いてもよく、2 種以上を併用することもできる。

20

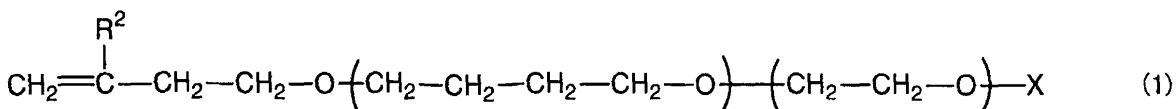
30

【 0 0 2 1 】

また、上記で挙げた非反応性の乳化剤以外にも反応性の乳化剤を使用することができる。この反応性乳化剤とは、エチレン性不飽和基等の重合性官能基を有する乳化剤である。反応性乳化剤としては、反応性基を有する乳化剤であれば特に限定されないが、例えば下記式（1）~（12）に示される乳化剤が挙げられる。これらは、1 種単独であるいは2 種以上を組み合わせ用いることができる。反応性乳化剤を使用して製造した場合は、耐水性に優れる粘着層が得られる水分散型粘着剤組成物とすることができる。

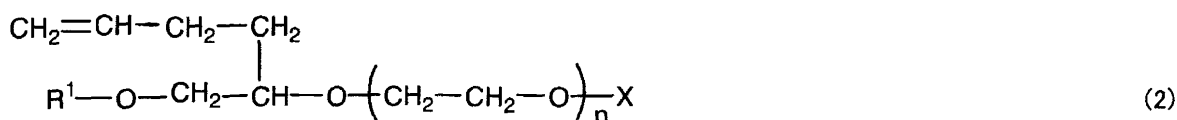
【 0 0 2 2 】

【 化 1 】



40

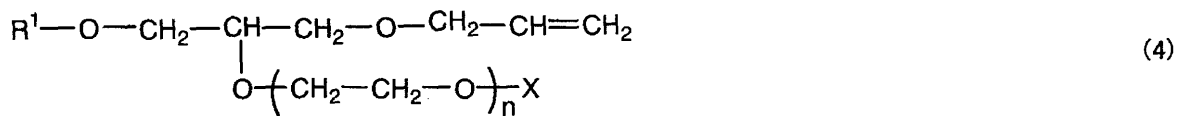
【 化 2 】



【化 3】

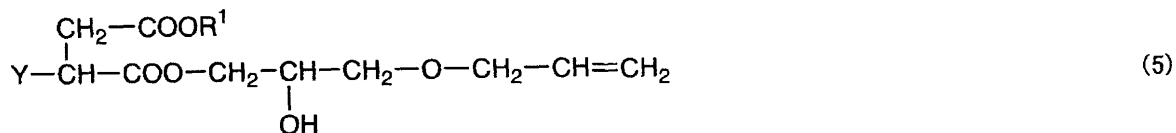


【化 4】



10

【化 5】



【化 6】

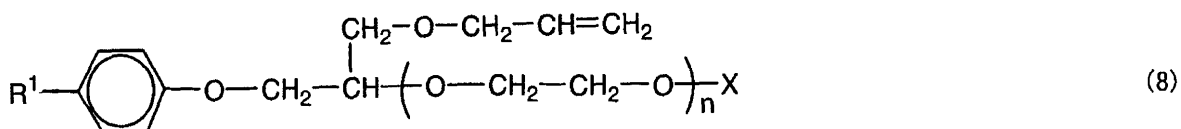


20

【化 7】



【化 8】



【化 9】



30

【化 10】

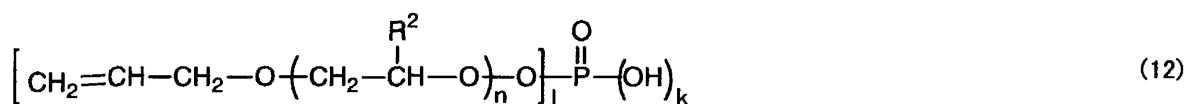


40

【化 11】



【化 12】



50

上記一般式(1)～(12)において、 R^1 はアルキル基、 R^2 は水素原子又はメチル基、 R^3 はアルキレン基、 n 、 m は1以上の整数、 l 、 k は1以上の整数($l+k=3$)、 X は水素原子又は SO_3NH_4 、 SO_3Na 、 Y は SO_3NH_4 又は SO_3Na のいずれかである。

【0023】

乳化剤の使用量は、その種類及び重合条件等により選択されるが、単量体100質量部あたり通常0.01～50質量部であり、好ましくは0.05～20質量部、さらに好ましくは0.1～10質量部である。乳化剤の使用量が少ない場合は製造時の安定性が不十分となり凝集物等を生じやすく、一方乳化剤が多すぎる場合は粘着製品使用時に乳化剤が吸湿及び吸水することにより、耐水性の悪化や粘着力の低下を引き起こす。

10

【0024】

前記親油性成分を乳化する方法は公知の方法を採用することができる。具体的には、水性媒体中にて親油性成分、ポリブテン、及び乳化剤等を混合した後、常圧若しくは加圧下で攪拌混合することにより乳化液が得られる。

攪拌混合を行う機器としては、ホモキサー等の各種ミキサー、コロイドミル、高圧乳化機、及び高圧吐出型乳化機などの各種乳化機が用いられる。

【0025】

重合開始剤としては過氧化物及びアゾ系化合物等の公知のラジカル重合開始剤を使用することが可能であり、これらのラジカル重合開始剤は組み合わせることもできる。また、過氧化物と、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、エリスルビン酸ナトリウム、酒石酸、クエン酸、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等の還元剤とを併用したレドックス重合開始系によっても重合させることができる。

20

【0026】

上記過氧化物としては、過酸化水素；過硫酸塩（過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等）等の無機過氧化物；ハイドロパーオキシド（クメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド等）、ジアルキルパーオキシド（tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等）、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル（tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等）、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、過コハク酸等の有機過氧化物が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせることもできる。

30

又、上記アゾ化合物としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、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-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせることもできる。

【0027】

ラジカル重合開始剤の使用量は、その種類、及び重合条件等により選択されるが、上記単量体100質量部に対して、通常0.01～10質量部である。

40

【0028】

上記乳化液の重合は、通常、攪拌及び還流冷却しながら、水性媒体中で加熱された反応系で行われる。ここで、該乳化液及び開始剤等の原料成分の添加方法は、一括添加法、連続添加法及び分割添加法のいずれでもよい。連続添加法の場合、供給速度は一定でも不定でもよい。また、分割添加法の場合、原料成分の添加間隔は一定でも、不定でもよい。

【0029】

上記水性媒体としては、水のみを、あるいは、水及び水溶性有機溶媒（アルコール、ケトン、エーテル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等）とからなる混合物を用いることができる。この水性媒体が混合物である場合、水の含有量は水系媒体を100質量%としたときに、通常30質量%以上である。

50

【 0 0 3 0 】

また、上記重合においては、得られる重合体の用途等に応じて連鎖移動剤を用いることができる。

この連鎖移動剤としては、メルカプト基含有化合物（エタンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、ベンゼンチオール、トルエンチオール、 α -トルエンチオール、フェネチルメルカプタン、メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、チオグリセリン、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、 α -メルカプトイソ酪酸、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸エチル、チオ酢酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*tert*-テトラデシルメルカプタン等）、キサントゲンジスルフィド化合物（ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等）、チウラムジスルフィド化合物（テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等）、ハロゲン化炭化水素（四塩化炭素、臭化エチレン等）、芳香族炭化水素（ペンタフェニルエタン、 α -メチルスチレンダイマー等）等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【 0 0 3 1 】

上記重合における、単量体の重合温度は、単量体の種類及びラジカル重合開始剤の種類等により適宜選択されるが、通常60～95である。

20

【 0 0 3 2 】

ポリブテンはポリオレフィン樹脂の1種であり親油性の高い材料として知られており、溶剤、潤滑剤、絶縁剤、及び可塑剤等の幅広い分野で用いられている。

本発明で使用するポリブテンの数平均分子量は800～2000であることが必要であり、好ましくは900～1500である。数平均分子量が800未満の場合は粘着剤組成物の貯蔵安定性が不十分である場合があり、また、凝集力が十分でないために曲面接着性や保持力の低下が見られる。一方、2000を超える場合には重合時の安定性が不十分となる。

【 0 0 3 3 】

上記ポリブテンとしては本発明に規定する数平均分子量を有するものであれば特に制限はなく、市販のものを使用することが可能である。

30

ポリブテンは親水性が乏しく水への溶解性に劣るため、粘着性重合体の水分散体にポリブテン樹脂自体を混合等した結果得られた粘着剤組成物は貯蔵安定性等が不十分となる場合があるが、重合体を構成する不飽和単量体混合物等と混合し、水性媒体中で乳化した後に重合することにより、安定な水分散型粘着剤組成物を得ることができる。また、このようにして得られた粘着剤組成物は粘着性重合体中にポリブテンが均一に混合されていると予想され、低温粘着力や曲面接着性等においても良好な性能が示される。

【 0 0 3 4 】

本発明における上記アクリル系共重合体100質量部に対する上記ポリブテンの含有量は1～50質量部であることが好ましく、3～20質量部であることがさらに好ましい。

40

ポリブテンの含有量が1質量部未満では低温接着性への効果が十分ではなく、50質量部を超えると凝集力及び曲面接着性が低下する。また、重合時及び貯蔵時の安定性が低下する場合もあるために好ましくない。

【 0 0 3 5 】

本発明における粘着剤組成物は、上記したように特定の不飽和単量体混合物、及びポリブテンを含んでなる親油性成分を水性媒体中で乳化させてなる乳化液を重合することにより得られる水分散体を含んでなるものであるが、用途等により必要に応じて分散剤、消泡剤、増粘剤、粘着付与剤、可塑剤、潤滑剤、成膜助剤、繊維助剤、洗浄剤、帯電防止剤、均染剤、湿潤剤、及びレベリング剤、架橋剤等の一般的な添加剤を添加したものであっても良い。

50

【 0 0 3 6 】

このようにして得られる粘着剤組成物は各種基材の片面又は両面に塗工後、水分を乾燥することにより粘着剤層を形成し、粘着シート又は粘着テープ等の粘着製品として好適に用いることができる。基材としては、紙類、フィルム、布、不織布、及び金属箔等を用いることができ、粘着剤組成物の塗工は直接これらの基材上に行っても良いし、離型紙等に塗工して乾燥した後に基材に転写しても良い。

粘着シートに形成される粘着剤の厚みは用途により選択されるが、通常は1～100 μmの範囲であり、5～80 μmの範囲が好ましく、10～50 μmの範囲が更に好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明における粘着剤組成物を用いてなる粘着シートは、-15℃の環境下、ポリプロピレン板を被着体としてJIS Z 0237に準じて測定される粘着力（今後、低温粘着力という）が1.0 N/10 mm以上であることが好ましい。本発明における低温粘着力は、後述する実施例の欄にも記載の通り、厚さ50 μmのポリプロピレンフィルム基材の片面に厚さ25 μmの粘着剤層が形成された粘着シートを試験片とする180度剥離強度測定により得られた値をいう。

【 0 0 3 8 】

また、前記粘着シートは曲面接着性試験において試験片端部の剥がれた距離が10 mm以下であることが好ましい。

曲面接着性の試験方法は後述する実施例の欄に記載の通りであり、試験片には厚さ50 μmのポリプロピレンフィルム基材の片面に厚さ25 μmの粘着剤層が形成された粘着シートを使用する。曲面接着性は、粘着シートを物品のコーナー部等の曲面部に貼付けた際に長期間に渡り剥がれることなく保持することができる特性を表すものである。

【 実施例 】

【 0 0 3 9 】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の記載において「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味する。

また、各例において得られた粘着性重合体の水分散体、粘着剤組成物及び粘着シートについては、以下の物性及び性質を測定することにより評価した。

(1) 粘着性重合体の水分散体の特性

a) 固形分

測定サンプル約1 gを秤量（a）し、次いで、通風乾燥機155℃、30分間乾燥後の残分を測定（b）し、以下の式より算出した。測定には秤量ビンを使用した。その他の操作については、JIS K 0067-1992（化学製品の減量及び残分試験方法）に準拠した。

$$\text{固形分（\%）} = (b / a) \times 100$$

【 0 0 4 0 】

b) 粘度

液温25℃の条件下、BM型粘度計を用い、回転数12 rpmにおける90秒後の粘度を測定した。

【 0 0 4 1 】

c) pH

液温25℃の条件下、pHメーターにて測定した。

【 0 0 4 2 】

d) 粒子径

レーザー回折・散乱式の粒度分析計マイクロトラックMT-3000（日機装社製）を用いて測定した。体積基準によるメジアン径を粒子径とした。

【 0 0 4 3 】

(2) 粘着剤組成物

a) 貯蔵安定性

粘着剤組成物を容量 110 ml のガラス瓶に約 100 ml 採り、密栓して 50 雰囲気下で 1 ヶ月静置した。1 ヶ月後の粘着剤組成物の状態を以下の基準に従って目視で判定した。

○：凝集、増粘、沈殿、分離なく良好。

：凝集、増粘、沈殿、分離のいずれかが若干見られる。

×：凝集、増粘、沈殿、分離のいずれかが顕著に見られる。

【0044】

(3) 粘着シート

a) 粘着力

被着体としてステンレス板及びポリプロピレン板を用い、23、50%RHの条件において、JIS Z 0237 に準じて180度剥離強度を測定し、得られた値を粘着力とした。

10

【0045】

b) 低温粘着力

被着体としてポリプロピレン板を用い、-15の温度条件下、JIS Z 0237 に準じて180度剥離強度を測定し、得られた値を低温粘着力とした。

【0046】

c) 保持力

粘着シートを用いてJIS Z 0237 に準じて保持力を測定した。測定温度40で1kgの荷重を掛けて剥がれ落ちるまでの時間を測定し、その保持時間を保持力とした。尚、24時間以上保持した場合は「1440分」と記載した。

20

【0047】

d) 曲面接着性

粘着シートを25mm×20mmのサイズにカットして試験片とした。23、50%RHの条件下、10mm径のポリエチレン製丸棒に試験片を貼付け、手で軽く圧着した後、1週間後、試験片両端部の剥がれた距離の総計を測定した。

【0048】

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、2個の滴下ロート、温度計、窒素導入管を備えた反応器内にイオン交換水50部を仕込み、攪拌下で80に昇温した。別容器にイオン交換水40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（花王社製、商品名「ネオベレックスG-15」、有効成分16%）5部、アクリル酸2-エチルヘキシル（以下、「HA」という）41部、アクリル酸n-ブチル（以下、「BA」という）50部、スチレン（以下、「ST」という）6部、アクリル酸（以下、「AA」という）3部、及びポリブテン（JX日鉱日石エネルギー社製、商品名「日石ポリブテンHV-100」、数平均分子量980）5部を仕込み、攪拌することにより乳化液を調整した。得られた乳化液のうちの0.5%に相当する量を反応器中に添加し、10分後に5%過硫酸アンモニウム水溶液4部を添加した。更に10分後、残りの単量体乳化物及び5%過硫酸アンモニウム水溶液6部をそれぞれ別の滴下ロートより4時間かけて連続的に反応器内に滴下して重合させた。滴下終了後、反応容器内を80に1時間保持した後、系を冷却して重合を終了することにより水分散体を得た。得られた水分散体の物性を表1に示す。

30

40

更に、この水分散体に中和剤として25%アンモニア水、増粘剤として商品名で「アロンB-500」（東亜合成社製）を配合して、pH7.5、粘度10,000mPa・sの粘着剤組成物を得た。

次いで厚さ50μmのポリプロピレンフィルムの表面に、乾燥後における粘着剤層の厚さが25μmになるように粘着剤組成物を塗布し、更に熱風循環式乾燥機にて100で2分間乾燥して粘着シートを作製した。

得られた粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表1に示す。

【0049】

50

実施例 2 ~ 6

乳化液の調整において、ポリブテンの種類及び部数、並びにイオン交換水の部数を表 1 の通りとした以外は実施例 1 と同様の操作を行い粘着剤組成物及び粘着シートを得た。得られた粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

実施例 7

乳化液の調整において、イオン交換水 4 0 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（花王社製、商品名「ラテムル E - 1 1 8 B」、有効成分 2 6 %）2 部、及びポリオキシエチレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム（花王社製、商品名「ラテムル P D - 1 0 4」、有効成分 2 0 %）3 部、H A 8 9 . 3 部、アクリル酸メチル（以下、「M A」という）1 0 部、メタクリル酸（以下、「M A A」という）0 . 5 部、ダイアセトンアクリルアミド（以下、「D A A M」という）0 . 2 部、及びポリブテンとして商品名で「ニッサンポリブテン 3 0 N」（日油社製、数平均分子量 1 3 5 0）5 部とした以外は実施例 1 と同様の操作を行い水分散体を得た。得られた水分散体の物性値を表 1 に示す。

更に、この水分散体に 5 % アジピン酸ジヒドラジド 1 . 0 部、中和剤として 2 5 % アンモニア水、増粘剤として商品名で「アロン B - 5 0 0」を配合する以外は実施例 1 と同様の操作により粘着剤組成物及び粘着シートを得た。得られた粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

実施例 8

H A 8 1 . 8 部、M A A 8 部とした以外は実施例 7 と同様の操作を行い、水分散体、粘着剤組成物及び粘着シートを得た。得られた分散体の物性値、粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

比較例 1

日石ポリブテン H V - 1 0 0 を用いない点以外は実施例 1 と同様の操作を行い、水分散体、粘着剤組成物及び粘着シートを得た。得られた分散体の物性値、粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

比較例 2、3 及び 5

ポリブテンの種類及び部数、並びに乳化液を調整する際のイオン交換水の部数を表 2 に示す通りとした以外は実施例 1 と同様の操作を行い、水分散体、粘着剤組成物及び粘着シートを得た。得られた分散体の物性値、粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

比較例 4

ポリブテンの種類及び部数、並びに乳化液を調整する際のイオン交換水の部数を表 2 に示す通りとした以外は実施例 1 と同様の操作により重合を行ったが、ポリブテンが反応器下部に分離したため重合を中止した。

【 0 0 5 5 】

比較例 6

比較例 1 で得られた水分散体へ、不飽和単量体混合物 1 0 0 部に対して 5 部に相当するニッサンポリブテン 3 0 N を添加、攪拌混合することにより粘着剤組成物を得た。次いで、得られた粘着剤を用いて実施例 1 と同様の操作により粘着シートを作製した。得られた粘着剤組成物についての貯蔵安定性、及び粘着シートの粘着物性の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

		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
乳 化 液	単 量 体 混 合 物	HA	41	41	41	41	41	89.3	81.8
		BA	50	50	50	50	50		
		ST	6	6	6	6	6		
		MA						10	10
		DAAM						0.2	0.2
		AA	3	3	3	3	3		
		MAA						0.5	8
		総計	100	100	100	100	100	100	100
	ポ リ ブ テ ン	ニューグランドM							
		日石ポリブテンHV-15							
		日石ポリブテンHV-100	5						
		ニッサンポリブテン30N		2	5	10	20	40	5
		ニッサンポリブテン200N							5
	乳 化 剤	ネオベレックスG-15	5	5	5	5	5		
		ラテムルE-118B						2	2
		ラテムルPD-104						3	3
		イオン交換水	40	37	40	45	55	75	40
水 分 散 体	物 性 値	計算T _g [°C]	-53.9	-53.9	-53.9	-53.9	-53.9	-63.4	-54.7
		固形分 [%]	50.6	50.2	50.6	50.7	50.1	50.7	50.6
		粘度 [mPa·s]	100	94	88	105	130	135	160
		pH [-]	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	1.6	1.2
		粒子径 [μm]	0.35	0.38	0.37	0.36	0.35	0.36	0.33
	配 合	ニッサンポリブテン30N							
		5%アジピン酸ジヒドライド						1.0	1.0
		貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○
	粘 着 物 性	粘着力 対SUS [N/10mm]	3.9	3.8	4.0	3.9	3.8	3.7	3.8
		粘着力 対PP [N/10mm]	2.7	2.9	2.8	2.7	2.7	2.3	3.0
		低温粘着力 [N/10mm]	2.1	1.8	2.2	2.3	2.3	2.5	2.5
		保持力 [分]	860	916	850	830	800	780	1200
		曲面接着性 [mm]	0	2	1	1	7	12	5
								10	10

【 0 0 5 7 】

【表 2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
乳 化 液	HA	41	41	41	41	41	41
	BA	50	50	50	50	50	50
	ST	6	6	6	6	6	6
	MA						
	DAAM						
	AA	3	3	3	3	3	3
	MAA						
	総計	100	100	100	100	100	100
	ポリ リ ブ テ ン	ニューグランドM	5	5			
		日石ポリブテンHV-15					
		日石ポリブテンHV-100					
		ニッサンポリブテン30N				60	
		ニッサンポリブテン200N			5		
	乳 化 剤	ネオペレックスG-15	5	5	5	5	5
		ラテムルE-118B					
		ラテムルPD-104					
水 分 散 体	イオン交換水	35	40	40	40	95	35
	計算T _g [°C]	-53.9	-53.9	-53.9	重合 中止	-53.9	-53.9
	固形分 [%]	50.9	50.6	50.2		49.9	50.9
	粘度 [mPa・s]	98	100	94		300	98
	pH [-]	1.6	1.5	1.6		1.7	1.6
	粒子径 [μm]	0.35	0.35	0.38		0.36	0.35
	配合 ニッサンポリブテン30N 5%アジピン酸ジヒドラジド						5
	貯蔵安定性	○	△	△		△	×
	粘着力 対SUS [N/10mm]	4.0	3.1	3.5		1.2	1.9
	粘着力 対PP [N/10mm]	2.5	2.7	2.4		1.2	1.3
	低温粘着力 [N/10mm]	0.2	0.8	1.2		1.0	0.2
	保持力 [分]	860	75	200		80	120
	曲面接着性 [mm]	3	25	20		25	25
	粘着物性						

【0058】

各実施例及び比較例で使用したポリブテンの詳細を以下に示す。

ニューグランドM：日油社製、数平均分子量350

日石ポリブテンHV-15：JX日鉱日石エネルギー社製、数平均分子量630

日石ポリブテンHV-100：JX日鉱日石エネルギー社製、数平均分子量980

ニッサンポリブテン30N：日油社製、数平均分子量1350

ニッサンポリブテン200N：日油社製、数平均分子量2650

【0059】

本発明の粘着剤組成物による実施例1～8は、ポリブテンを使用していない比較例1に比較して、低温粘着性が大きく向上する結果が得られた。また、併せて良好な曲面接着性を有していることも確認された。

【0060】

これに対して、数平均分子量が本発明の範囲よりも小さいポリブテンを使用した比較例2及び3では貯蔵安定性及び低温接着性が十分でなく、曲面接着性も不良な結果となった。逆にポリブテンの数平均分子量が高い比較例4では、均一な水分散体を得ることができなかった。

また、ポリブテンの使用量が多い比較例5では十分な貯蔵安定が得られず、粘着性能についても全般に渡り不良な結果が得られた。

【0061】

一方、比較例6は本発明で規定するポリブテンを後添加で用いた例であるが、貯蔵安定性が非常に悪く、粘着性能も芳しくない結果が得られた。粘着性重合体の水分散液にポリ

ブテン樹脂の形態で添加してもポリブテンが十分には均一混合されないため、安定性及び粘着性能に悪影響を及ぼすものと推察される。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明の粘着剤組成物用水分散体の製造方法によれば、凝集または分離等を生じることなく安定に粘着剤組成物用水分散体の製造が可能であり、これにより得られる粘着剤組成物は十分な貯蔵安定性を示し、かつ、これを用いてなる粘着シートは低温接着性および曲面接着性を高度に両立することが可能である。このため、例えば低温環境下での使用や各種形状の被着体に対する粘着シートまたは粘着テープとして有効に適用できる。