

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4035636号  
(P4035636)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月9日(2007.11.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 133/08 (2006.01)

C O 9 J 133/08

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

G O 9 F 3/10 (2006.01)

G O 9 F 3/10

A

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-530145  
 (86) (22) 出願日 平成9年1月16日(1997.1.16)  
 (65) 公表番号 特表2000-513390(P2000-513390A)  
 (43) 公表日 平成12年10月10日(2000.10.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US1997/000609  
 (87) 国際公開番号 W01997/031076  
 (87) 国際公開日 平成9年8月28日(1997.8.28)  
 審査請求日 平成16年1月16日(2004.1.16)  
 (31) 優先権主張番号 08/606,988  
 (32) 優先日 平成8年2月26日(1996.2.26)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 08/664,730  
 (32) 優先日 平成8年6月17日(1996.6.17)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者

スリーエム カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セントポール, スリーエム セ  
 ンター

(74) 代理人

弁理士 石田 敬

(74) 代理人

弁理士 吉田 維夫

(74) 代理人

弁理士 戸田 利雄

(74) 代理人

弁理士 西山 雅也

(74) 代理人

弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感圧接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 約70～98重量%の炭素原子数が1～14の三級でないアルキル基をもつ一種類以上の単官能性アクリル酸エステルと約30～2重量%の極性モノマーとより構成される約100重量部のアクリルコポリマーと、

b) 約10～40重量部の粘着付与樹脂と、

c) 約3～10重量部の可塑剤と、

d) 任意で、架橋剤と、

を含み、前記可塑剤がポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシプロピレンアリールエーテル、リン酸エステル、スルホンアミド、芳香族カルボン酸エステル、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、アクリル系感圧接着剤。

【請求項2】

前記単官能性アクリル酸エステルが不飽和エチレン基を含む高級アルキルアクリレートを含む群から選択される、請求項1記載のアクリル系感圧接着剤。

【請求項3】

前記極性モノマーが不飽和エチレン基をもつカルボン酸およびアクリルアミドからなる群から選択される、請求項1記載のアクリル系感圧接着剤。

【請求項4】

前記粘着付与樹脂がテルペンフェノール樹脂、ロジン、ロジンエステル、水素化ロジンエステル、合成炭化水素樹脂、およびこれらの組み合わせを含む群より構成される、請求項

10

20

1記載のアクリル系感圧接着剤。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の接着剤を含む、低エネルギー表面への使用に適合した接着フィルム。

【請求項 6】

高分子バックングをさらに含む、請求項 5 記載の接着フィルム。

【請求項 7】

前記高分子バックングがビニルフィルム、織および不織シート、織および不織布、紙、逆反射シーティングからなる群から選択される材料を含む、請求項 6 記載の接着フィルム。

【請求項 8】

二つの表面を有する高分子フィルムを含み、各表面には接着剤が設けられ、この少なくとも一方の接着剤が請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の接着剤を含む両面テープ。

【請求項 9】

a) 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の接着剤をホットメルトコーティングするステップと、

b) 紫外線を用いて前記接着剤を硬化させるステップと、  
を含む、請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の接着フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

本発明は、接着剤の分野に属し、特に、低エネルギー表面に対して改良された接着特性をもつアクリル系感圧接着剤の分野に属する。

発明の背景

ここで用いられる「フィルム」という用語は、薄く、柔軟で、単層または多層のポリマーシートのことを表す。この用語は、用語「バックング」および「キャリアウェブ」と置き換えて用いることができる。アクリル系感圧接着剤 (PSA) をコーティングしたビニルフィルムより形成されたグラフィックマーキングフィルムやラベルは当業界ではよく知られている。しかしながら、現在まで、高密度ポリエチレンやポリプロピレンプラスチックのような低エネルギー表面に対して高い接着強度をもつ (すなわち除去できない) ラベルやグラフィックマーキングフィルムを提供することは、剪断強度や凝集力などの重要な接着特性を犠牲にすることなしには不可能であった。

ここで用いられる「低エネルギー表面」という用語は、低極性および低臨界表面張力 (約 40 dyn/cm<sup>2</sup> 未満) の特性を示す表面を意味することを意図している。低エネルギー表面の一例として、ポリオレフィンプラスチックの表面が挙げられる。PSA の中で、アクリル系 PSAの方がゴム系 PSA よりも、低表面エネルギーポリオレフィンプラスチックに対して低い接着特性を示すことが知られている。この効果は、ゴム系 PSA とポリオレフィン表面との間の極性の差と比較すると、アクリル系 PSA とポリオレフィン表面との間の極性の差の方がはるかに大きい、ということに起因する。残念なことであるが、しかしながら、アクリル系 PSA は多くの用途への使用に非常に望ましく、これはアクリル系 PSA が優れた屋外耐久性を示すからであり、一方ゴム系 PSA は炭化水素エラストマーの化学的不飽和のため低い紫外線および酸化安定性を示す。

感圧接着剤がポリオレフィンプラスチックに対して高い接着強度を得るための一般的な物理的方法として、プラスチックの表面を酸化する火災処理や、接着表面の極性を増加させる強酸による化学エッチングや、塩素化ポリオレフィンを含むプライマーやトップコートの使用、などが挙げられる。例えば、日本国特許第平 1-242676 号では、感圧接着剤と関連する塩素化ポリオレフィン樹脂の使用について議論している。このような表面処理法の欠点の一つは、グラフィックマーキングフィルムやラベルを低エネルギー表面に施す時に、これらの処理法は余分な工程段階を加えることになる、という点で非効率的であるということである。これでは理想にはとどかない、というのはグラフィックマーキングフィルムやラベルを工業的に消費する者は、余分で時間のかかる表面処理法を必要としない一つのステップでこれらの製品を容易に利用できることを望んでいるからである。

永久的にグラフィックマーキングフィルムやラベルを利用するためには、ゴム系PSAのもつような接着特性と、アクリル系PSAのもつ屋外耐久性と、の両者を合わせ持つことが望ましい。アクリル系PSAの低表面エネルギーポリオレフィンプラスチックに対する接着強度を増大させるための一つの方法として、ロジンエステルやテルペンフェノール樹脂や炭化水素樹脂などの相溶性粘着付与樹脂を接着剤に混合することがある。粘着付与樹脂の使用は、低速での剥離力で測定した場合に接着強度を劇的に改善するが、粘着付与樹脂を含むためにPSAのガラス転移温度( $T_g$ )が上昇し、その結果低温での性能が低下し、また「衝撃性」または「迅速性」剥離特性を高剥離速度で引き起こす。この「衝撃性」または「迅速性」剥離は好ましくない特性であり、フィルムやラベルが容易に除去可能となり、改竄防止能力が低いものを作るのと同じになる。

10

さらに、大量の粘着付与樹脂や可塑剤をPSAに混合した場合には、PSAの剪断強度と凝集力の低下も観測される。

多くの用途では、グラフィックマーキングフィルムやラベルは、一度表面に施した後の除去が困難であることが望ましい。これはグラフィックマーキングフィルムやラベルに除去のための手段を用意することで達成でき、除去しようとするグラフィックマーキングフィルムやラベルを引き裂いたり他の損傷を残すようになる。PSAをコーティングしたビニルラベルやグラフィックマーキングフィルムを破壊しやすくするための方法の一つは、ビニルフィルムバックングの弾性を低下させる、すなわち「もろく」することである。このことはビニルフィルムに硬いアクリル樹脂を加えることと可塑剤量を減らすことで実現できる。

20

米国特許第5,141,790号(Calhounら)および第5,296,277号(Wilsonら)には、Controltac Plus<sup>TM</sup>フィルム(Minnesota Mining and Manufacturing Company(以下「3M」と記載)より入手可能)として市販されている接着フィルムについて記載されている。Controltac Plus<sup>TM</sup>フィルムの接着剤表面は、「ペグ」と呼ばれ接着剤表面から近距離に広がる非接着性材料の塊状領域を有するという特徴をもつ。またこれらの特許には、接着剤表面が微細構造をもつまたは微細な配列がほどこされた接着フィルムについても記載されている。

発明の開示

本発明は、粘着性を付与したアクリル系PSAへの可塑化材料の混合に関する。得られるPSAは、ポリ塩化ビニル製グラフィックマーキングフィルムやラベルの高密度ポリエチレンプラスチックなどの低エネルギー表面に対する接着性を向上させる。

30

特に、本発明は、

- a) 約70~98重量%の炭素原子数が1~14の三級でないアルキル基をもつ一種以上単官能性アクリル酸エステルと約30~2重量%の極性モノマーとより構成される約100重量部のアクリルコポリマーと、
- b) 約10~40重量部の粘着付与樹脂と、
- c) 約3~10重量部の可塑剤と、
- d) 任意で、架橋剤と、

を含む粘着性および可塑性を付与したアクリル系PSA組成物に関する。

また本発明は、このような粘着性付与を付与した接着剤を取り入れたフィルムと、これらのフィルムのグラフィックマーキングフィルムやラベルとしての使用と、に関する。

40

特定の化学的種類の可塑剤は、粘着性を付与した感圧アクリル系接着剤に混合した場合に、低エネルギー表面に対する接着剤の接着特性を向上させる。粘着性を付与したアクリル系接着剤に可塑剤を添加することで、低エネルギー表面に対する含浸または「クイックスティック」を向上させることが分かっている。可塑剤の添加により、粘着付与樹脂が原因であるガラス転移温度の上昇が相殺され、接着強度が改善される。100部の接着剤に対して約10部未満の量の可塑剤を混合したときは、可塑剤の存在による接着剤の剪断性能や凝集力に対する影響はほとんどない。

接着特性を改善することが分かった可塑剤の中には、ポリグリコールエーテル類、ポリエチレンオキッド類、リン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、安息香酸エステル類、およびこれらを組合せたものがある。さらに、他の可塑剤でも低エネルギー表面に対

50

する接着を改善する確認されているが、しかしながら、これらは凝集力のある程度減少させることが分かっている。これらの可塑剤には、スルホンアミド類や芳香族カルボン酸エステルが含まれる。

特定の可塑剤をアクリル樹脂と相溶性のある粘着付与樹脂と混合することによって、屋外耐久性のビニルラベルおよびグラフィックマーキングフィルムに低エネルギー表面に対して改善された接着性をもたせたものを作ることができ、そして特に、高密度ポリエチレン表面に対して、表面の物理的または化学的処理を不要とすることができる。一実施例では、ラベルおよびグラフィックマーキングフィルム構造体として、改竄防止用途のための壊れやすいビニルフィルムのバックングが挙げられる。この実施例では、グラフィックマーキングフィルムおよびラベルは、微細な穴の開いたあるいは微細な凹凸のあるスチールルールを用いて打ち抜くことができ、こうすることで除去しようとしたときに破れるようになる。グラフィックマーキングフィルムおよびラベルの接着特性を改善することによりさらに除去を防止できる。これらのフィルムの改良にもかかわらず、グラフィックマーキングフィルムおよびラベル製造において製作しやすくするため、この物品は柔軟性とフィルム強度を維持している。

10

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、ビニルフィルムラベルの断面の略図である。

図2は、種々の接着剤組成物の180°剥離接着力を示すヒストグラムである。

図3は、種々の接着剤組成物におけるフィルムの収縮量を示すヒストグラムである。

発明の詳細な説明

20

#### アクリル系感圧接着剤

ビニル製装飾用グラフィックフィルムとしての商業的用途に一般的に使用される種々のアクリル系感圧接着剤には、約70～98重量%の炭素原子数が1～14の三級でないアルキル基をもつ一種以上単官能性アクリル酸エステルと、約30～2重量%の極性モノマーと、より構成されるアクリルコポリマーが含まれる。

好ましい一実施例では、アクリル系PSAは不飽和エチレン基をもつアルキルアクリレート類( $C_1 \sim C_{14}$ )のコポリマーであり、例えば、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート(MBA)、N-ブチルアクリレート、メチルアクリレート(MA)、エチルアクリレート、イソボルニルアクリレート(IBA)が挙げられる。極性モノマーとして、不飽和エチレン基をもつカルボン酸を挙げることができ、例えば、メタクリル酸類、アクリル酸類(AA)、イタコン酸類、 $\alpha$ -カルボキシエチルアクリレート類、フマル酸、アクリルアミド類(Acm)が挙げられ、あるいは他の極性モノマーとして、n-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

30

この部類の接着剤は塗装された基材に非常に強く接着し、また優れた凝集力をもつが、これは少なくとも一部は極性モノマーの働きによるものである。極性モノマーの使用は接着剤の凝集力を高めるが、これらのモノマーは接着剤のガラス転移温度を上昇させるために低エネルギー表面に対して「含浸の速い」接着剤を配合するときには不都合となる。

低エネルギー表面用の好ましいPSA配合物の一つとして、イソオクチルアクリレート/アクリル酸の比を95/5と定めた。この配合物は、アクリル酸量を非常に増やした場合(PSA配合物を「硬くする」傾向があり、含浸性を低下させる)と、アクリル酸量を非常に減らした場合(PSA組成物の凝集力を低下させる)と、の間でバランスをとった組成物となった。本発明に適用できる数例の感圧接着剤を以下の表Iに示す。

40

表 I

| アクリル系感圧接着剤  |            |                   |
|-------------|------------|-------------------|
| ポリマーの組成     |            | 分子量               |
| 90/10       | IOA/AA     | $1.5 \times 10^6$ |
| 93/7        | IOA/AA     | $1 \times 10^6$   |
| 93/7        | IOA/AA     | $5 \times 10^5$   |
| 94/6        | IOA/AA     | $5 \times 10^5$   |
| 95/5        | IOA/AA     | $2 \times 10^5$   |
| 98/2        | IOA/AA     | $1 \times 10^6$   |
| 70/22.5/7.5 | IOA/MA/AA  | $2 \times 10^5$   |
| 96/4        | 2-MBA/Acm  | $2 \times 10^5$   |
| 90/10       | 2-MBA/AA   | $5 \times 10^5$   |
| 68/28/4     | IOA/IBA/AA | $2 \times 10^5$   |

## 粘着付与樹脂

低エネルギー表面に対して高い接着特性を得るために、アクリル系感圧接着剤に最も一般的に使用される粘着付与樹脂として、テルペンフェノール樹脂類、ロジン類、ロジンエステル類、水素化ロジンエステル類、合成炭化水素樹脂、およびこれらを組合せたものが挙げられる。評価を行った粘着付与樹脂の一覧を以下の表IIに示す。

表 II

| 一般的なアクリル系 PSA 用粘着付与剤 |               |                   |
|----------------------|---------------|-------------------|
| メーカー                 | 商品名           | 化学的分類             |
| Hercules             | Foral®85      | ロジンの水素化グリセロールエステル |
| Hercules             | Hercolyn®-D   | ロジンの水素化メチルエステル    |
| Arizona Chemical     | Nirez 2019    | テルペンフェノール樹脂       |
| Union Camp           | Uni-Tac-70    | トール油ロジン           |
| Hercules             | Regalrez 6108 | 芳香族炭化水素樹脂         |
| Exxon                | ECR-180       | 石油炭化水素樹脂          |

水素化ロジンエステル類は好ましい粘着付与剤であり、高レベルの「タック」や、屋外耐久性や、耐酸化性や、ホットメルト工程に対する適合性や、アクリル系 PSA の後架橋への干渉への制限などに関して優れた性能が得られる。

粘着付与剤は、所望の「タック」を得るために、乾燥アクリル系 PSA の 100 部に対して約 10 ~ 40 部程度が通常添加される。しかしながら、上述のように、これらのタイプの粘着付与剤の添加によって、アクリル系 PSA の剪断強度や凝集力を減少させたり、T<sub>g</sub>を上昇させたりする恐れがあるが、これは望ましくないことである。

## 架橋剤

アクリル系感圧接着剤の剪断強度や凝集力を増大させるために、通常は架橋添加剤を PSA に混合する。二つの主要なタイプの架橋添加剤が通常使用される。第一の架橋添加剤は、多官能性アジリジンのような熱架橋添加剤である。その一例は、1,1'-(1,3-フェニレンジカルボニル)-ビス-(2-メチルアジリジン) (CAS No. 7625-64-4) であり、ここでは「ビスアミド」と表記する。このような化学架橋剤は、重合後に溶剤型 PSA に添加することができ、コーティングした接着剤をオープンで乾燥するときの熱によって活性化される。

もう一つの実施例として、フリーラジカルが架橋反応を起こすことに頼った化学架橋剤を使用してもよい。例えば、過酸化物のような試薬はフリーラジカルの前駆物質となる。十分に加熱されれば、これらの前駆物質はフリーラジカルを発生し、これが高分子鎖の架橋反応を引き起こす。一般的なフリーラジカルを発生する試薬には過酸化ベンゾイルがある。フリーラジカルを発生する物質は少量しか必要としないが、通常は架橋反応を完了するためにはビスアミド試薬の場合に必要な温度よりも高温が要求される。

第二のタイプの化学架橋剤は感光性架橋剤であり、これは高強度紫外線（UV）により活性化される。ホットメルトアクリル系接着剤に使用される二つの一般的な感光性架橋剤は、ベンゾフェノンおよびPSAポリマー中で共重合する4-アクリロキシベンゾフェノンである。他の光架橋剤では、溶液状ポリマーに後添加して、UVで活性化することができるもので、トリアジンがあり、例えば2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-（4-メトキシフェニル）-s-トリアジンが挙げられる。これらの架橋剤は、中圧水銀ランプなどの人工光源の発生するUVにより活性化される。架橋剤のタイプによるが、一般的には化学架橋剤は約0.5重量％以下が所望の架橋を達成するために必要とされる。

熱および光架橋剤のほかには、ガンマ線や電子線などの高エネルギー電磁波を用いて架橋させることもできる。

10

物理架橋剤を使用することもできる。一つの実施例では、物理架橋剤は基本構造にポリスチレンやポリメチルメタクリレートをもつような高 $T_g$ マクロマーで、乾燥接着剤100重量部に対して約2～6重量部用いられる。

アクリル酸類のコポリマーを主成分とする接着剤の架橋剤として、ジイソシアネート類も報告されている。

他の添加剤

アクリル系感圧接着剤は優れた酸化安定性をもつため、酸化防止剤やUV吸収剤などの添加剤は通常必要としない。対照的に、ゴム系PSAは一般的にこのような添加剤を含んでいる。

少量の熱安定剤（0.3重量％未満）をホットメルトアクリル系PSAに使用してもよく、これにより工程中の熱安定性を増加させることができる。

20

必要ではないが、いくつかの特殊な用途には、充填剤（クレー）や着色剤（ $TiO_2$ やカーボンブラック）を添加剤として使用することができ、これにより接着剤を不透明にしたり着色したりすることや、接着系の費用を下げることができる。

バックニング

本発明の一実施例では、可塑化して柔軟性をもたせたポリ塩化ビニルフィルムのバックニングを使用して、装飾用フィルム、ラベル、グラフィックマーキングフィルムが作られる。改質したポリ塩化ビニルフィルムは、壊れやすいまたは破壊防止タイプのラベルやグラフィックマーキングフィルム用として関心をもたれている。このフィルムは「もろい」または「破れやすい」ように作られており、可塑剤量を減らしさらにメチルアクリレート／ブチルアクリレートコポリマー樹脂（Elvacite<sup>TM</sup> 2013、Imperial Chemical Industries, Wilmington, DEより入手可能）をPVCフィルム配合物に添加することで作られている。これらのフィルムは、オルガノゾル樹脂のキャストイングや押出し加工可能なPVC樹脂からのカレンダー加工から作ることができる。

30

他の興味深いバックニングとしては、これらに限定されるものではないが、ポリエステル、ポリオレフィン、紙、箔、ポリアクリレート、ポリウレタン、過フルオロポリマー、ポリカーボネート、エチレン酢酸ビニル、などが挙げられる。ビニルフィルム、織および不織シート、織および不織布、紙、逆反射性シーティング、からなるバックニングを含むことも意図している。

可塑剤

40

本発明において有用な可塑剤は、広範囲の種々の市販品より選ばれる。代表的な可塑剤について表IIIにまとめた。

表 III

| メーカー          | 商品名             | アクリル系PSA用可塑剤 |                       |
|---------------|-----------------|--------------|-----------------------|
|               |                 | 化学的分類        | 化合物名                  |
| ICI Americas  | Pycal 94        | ポリエチレンオキシド   | ポリオキシエチレンアリールエーテル     |
| Monsanto      | Santicizer 97   | アジピン酸エステル    | アジピン酸ジアルキル            |
| Monsanto      | Santicizer 141  | リン酸エステル      | 2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート  |
| Monsanto      | Santicizer 154  | リン酸エステル      | トリアルキルフェニルジフェニルホスフェート |
| Monsanto      | DOA             | アジピン酸エステル    | ジ(2-エチルヘキシル) アジベート    |
| Alzo Nobel    | Ketjenflex 8    | スルホンアミド      | トルエンスルホンアミド           |
| Velsicol      | Benzoflex 9-88  | 安息香酸エステル     | ジプロピレングリコールジベンゾエート    |
| Velsicol      | Benzoflex P-200 | 安息香酸エステル     | ポリエチレングリコールジベンゾエート    |
| Rhone-Poulenc | Alkapol SQR-490 | ポリエチレンオキシド   | ポリオキシエチレンアリールエーテル     |
| Sartomer      | Sartomer 660    | キ酸エステル       | ジブトキシエトキシエチルフォルマル     |
| Sartomer      | Sartomer 650    | アジピン酸エステル    | ジブトキシエトキシエチルアジベート     |

各場合において、添加する可塑剤は配合に用いられるアクリル系PASと相溶性があることが必要である。PSA配合物に添加する可塑剤の量は接着剤の分子量に依存する。最小限の量の可塑剤を使用することが望ましい。特に、凝集力や剪断強度性能をそこなうことなく改善された基材接着特性を得ることが、本発明の特徴の一つである。通常は、接着剤100重量部に対して約10重量部程度までの可塑剤を加えるのであれば、高分子量（ $M_w$ が約 $1 \times 10^6$ を超える）接着剤の凝集力を損なうことがない。これより低い分子量（ $M_w$ が約 $3 \times 10^5$ 未満）の場合は、接着剤100重量部に対して約5重量部以下が必要である。

#### 可塑化アクリル系PSAの製法

アクリル系感圧接着剤への可塑剤の添加は、接着剤配合工程の間のいろいろな時点で行うことができる。例えば、可塑剤は、アクリルコポリマーまたはターポリマーの溶液の重合の前および後に添加したり、ホットメルトアクリル系PSAのコーティング時の溶融物と混合したり、紫外または熱重合アクリル系PSAのモノマーシロップに添加したり、水性アクリル系PSAエマルジョンに添加したりしてもよい。

これらの方法のために、可塑剤は、アクリル系PSAやその溶液と混合でき、含まれる全ての溶媒に溶解性があり、ホットメルト用途において熱的に安定で、重合反応や架橋反応を実質的に妨げず、水性接着剤配合物においてはアクリル系PSAと安定なエマルジョンを形成する、ということが望ましい。

本発明は、グラフィックマーキングフィルムやラベル用のビニルフィルムに関連して、特殊な用途に使用できる。一実施例では、ビニルフィルムとして伸張可能なポリ塩化ビニルバックングを用いて、装飾用ラベルやグラフィックマーキングフィルムとして利用することができる。上述のように、改竄防止ビニルフィルムを作ることにもできる。このような改竄防止フィルムは、警告や使用説明書や安全ラベルとして使用される特殊な適用性を持ち、改竄しようとするれば破れてばらばらになり、ラベルを除去することが困難もしくは不可能となる。

代表的なフィルム構造体を図1に示すが、図中フィルム10はフィルム層12、例えば2ミル（0.05mm）のビニル/アクリレートフィルムを有し、アクリル系PSA14をその一方の表面に設けている。剥離ライナー16は例えばシリコンコーティング紙またはフィルムであり、フィルムを表面に接着する準備ができるまでPSAに接着される。

フィルムは、フィルム層12を60Tの微細な穴の開いたスチールルールで打ち抜くことで改竄防止性をもたせてもよい。フィルムに付与された「微細な凹凸」の縁は、フィルムの「裂ける」または「壊れる」性質を強める。

図1に示すようなタイプのフィルムは、高密度ポリプロピレン（HDPP）や高密度ポリエチレン（HDPE）部品などの低エネルギープラスチック表面に施すことができる。限定するわけではないが、このような部品は、芝生または庭用品、レクリエーション用自動車、不整地走行車、スノーモービル、オートバイ、船舶、などの多くの屋外用途に有用である。以

下に限定するわけではないが、特別な部品として、カバー、フード、フェンダーなどが挙げられ、これらはビニルグラフィックマーキングフィルムや、警告ラベルや、使用説明ラベルとなるフィルムで修飾される。

本発明のフィルムについては、中程度の剥離速度である90インチ（230cm）/分で測定した剥離接着力が4ポンド/インチ（18N/25mm幅）を超えることが、高密度ポリエチレンに対する十分な接着特性を実現するために必要である。後述のPSTC-7静的剪断試験（ $1.6\text{cm}^2 \times 1.6\text{cm}^2 / 1\text{kg}$ ）による測定で、10,000分間以上の静荷重剪断特性を示すことが望ましい。しかしながら、上述の部品に使用するビニルグラフィックマーキングフィルムやラベルフィルムの用途であれば、このレベルの静荷重剪断性能は要求されない。しかしながら、接着剤が施されたグラフィックマーキングフィルムやラベルフィルムに作用するかもしれない収縮力に耐えるためには、PSAは十分な接着強度をもつことが望ましい。

10

#### 実施例

##### 試験手順

##### 1. 180°剥離接着力PSCT-1

Pressure Sensitive Tape Counsel (PSTC) の試験規格にもとづき、PSAをコーティングした2ミル（0.05mm）のビニルフィルムを1インチ（2.54cm）幅の帯片とし、高密度ポリエチレン試験パネルに貼り付ける。試験片には補強のため標準2ミルビニルフィルムを裏打ちする。貼り付けた試験片を約24時間の間、約72°F（22℃）相対湿度50%で平衡状態になるようにする。その後試験試料を角度180°、速度約12または90インチ（30または230cm）/分で、Lloydや、Instronや、IMASSの剥離試験装置を使用して剥離する。剥離接着力の測定値は、ポンド/インチ幅またはキログラム/2.54センチメートル幅で記録される。

20

##### 2. 静的剪断PSTC-7

1/2インチ平方（ $1.6\text{cm}^2$ ）のサンプルPSAをコーティングした硬質箔またはポリエステルフィルムを#304ステンレス鋼に貼り付け、保持力や凝集力の試験を行う。サンプルを約24時間の間、約72°F（22℃）相対湿度50%で平衡状態になるようにした後、1キログラムの重りを取付ける。試験は約72°F（22℃）相対湿度50%の条件で行う。落下時間、つまり試料がパネルから離れる時間を分で記録する。また、「急激な落下」でパネルまたはバックイングに接着剤が全く残留しないか、「粘着」で試験パネルと試験サンプルの両方に接着剤が残留するか、のどちらであるかの落下の機構も記録する。

##### 3. フィルムの収縮

30

この試験は追加の試験であり、内部の接着および剪断強度を測定するために用いられる。この試験は、実際の製品使用条件と直接関係がある。この試験は、「ビニルフィルムを同じ位置に保つ」またはビニルフィルムが付与する収縮力に抵抗する、というPSAの能力を測定する。PSAをコーティングした2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>インチ（6.35cm）×4インチ（10.2cm）のビニルフィルムサンプルをアルミニウムパネルに取付ける。取付けたビニルフィルムサンプルをかみそりの刃でウェブを横切る方向と機械方向に切れ目を入れ、150°F（65.6℃）で24時間適応させる。かみそりで切ったできた隙間の千分の一インチ（ミル）の単位で増分を測定して記録する。かみそりでできた切れ目は、接着剤の内部強度または凝集力が不足するために、離れたり広がったりする傾向がある。一般的に隙間の間隔が10ミル以上であればPSAの剪断強度が不足しており、一方優れた剪断強度と凝集力をもつ接着剤は隙間の間隔が少なく10ミル未満でありビニルフィルムを同じ位置に保つ。

40

##### 実施例1 溶液キャストサンプル

低エネルギー表面用の感圧アクリル系接着剤を、100部（固形分）の高分子量（ $M_w$ が $1 \times 10^6$ を超える）の93/7イソオクチルアクリレート/アクリル酸（IOA/AA）コポリマー溶液（酢酸エチル中固形分25%）と、20部のForal<sup>®</sup>と、10部のHercolyn<sup>®</sup>-Dと、10部のPycal<sup>®</sup> 94と、を添加して配合した。この配合物に、100部の接着剤（5%トルエン溶液）に対して0.6部のビスアミド架橋剤を添加した。この溶液を1分間混合し、さらに取込まれた空気を減らすために1時間ロールにかけた。この接着剤組成物をシリコン剥離ライナーにコーティングして、その後200°F（93.3℃）のオープンで5分間乾燥した。コーティング量は0.6g/24in<sup>2</sup>（155cm<sup>2</sup>）を目標にした。

50

この実施例のコーティングした感圧接着剤を各種のフィルムに貼り付け、ラベルやグラフィックマーキングフィルムを製作した。一実施例では、フィルムはPVC相溶性可塑剤を加えて柔軟性を与えたポリ塩化ビニルフィルムでもよく、また代りに、フィルムはPVC相溶性可塑剤とメチルアクリレート/ブチルアクリレートなどのコポリマー樹脂との両方を含むもろく壊れやすいポリ塩化ビニルフィルムでもよい。

#### 実施例2 ホットメルトサンプル

感圧アクリル系接着剤をコーティングした低エネルギー表面用ビニルグラフィックマーキングフィルムを、100重量部の低分子量 ( $M_w$ が $3 \times 10^5$ 未満) 95/5/0.4イソオクチルアクリレート/アクリル酸/4-アクリロキシベンゾフェノンターポリマーと、15重量部のForal<sup>R</sup> 85と、5重量部のHercolyn<sup>R</sup> -Dと、5重量部のPycal<sup>R</sup> 94と、の組成をもつ  
10  
接着剤を配合して製作した。この配合物はホットメルトコーティングでシリコン剥離ライナーにコーティング量 $0.6\text{g}/24\text{in}^2$  ( $155\text{cm}^2$ ) でコーティングし、線量 $525\text{mj}/\text{cm}^2$ のUVにさらした (EITおよびMIL-STD 45662Aに準拠するNational Institute of Standards and Technology)。感圧接着剤をコーティングしたビニルフィルムを実施例1に記載の様に作成した。

#### 性能データ

図2のデータは、高密度ポリエチレンプラスチックに対する剥離接着力に及ぼす粘着付与樹脂および可塑剤の効果を示している。180°剥離接着力の値が剥離速度 $30\text{cm}/\text{min}$ で $17\text{N}/25\text{mm}$ 幅を超えるものは、粘着性を付与した感圧接着剤の配合にPycal<sup>R</sup> 94可塑剤を加えたときであることが分かる。剥離速度を $230\text{cm}/\text{min}$ に上昇させると、このPycal<sup>R</sup> 94で  
20  
可塑化したPSAは $20\text{N}/25\text{mm}$ 幅を超える剥離接着力を示している。これらの結果は、剥離接着力の最高値がPycal<sup>R</sup> 94で可塑化した粘着性付与アクリル系PSAに見られるという点で注目すべきである。230cm/minという速い剥離速度において、高密度ポリエチレンに対する180°剥離接着力の差は、Pycal<sup>R</sup> 94で改質したアクリル系接着剤の方が、添加剤に可塑剤を含まないものよりもずっと大きい。

内部接着強度はもう一つの重要な性能特性である。ビニルグラフィックフィルムや転写紙にアクリル系PSAをコーティングする用途では、ビニルフィルムの収縮するという固有の性質に抵抗するために接着剤は十分な内部強度をもつ必要がある。接着強度は最も一般的には、PSTC-7に記載のような静荷重または静的剪断試験で測定される。接着強度を求めるための他の測定法は、PSAコーティングビニルフィルムについてフィルムの収縮を測定す  
30  
ることである。

図3のデータは、粘着性付与アクリル系PSAに可塑剤Pycal<sup>R</sup> 94を添加したことにより、フィルムの収縮にどのように影響するかを示している。PSA配合物へのPycal<sup>R</sup> 94の添加によって、フィルム収縮に小さな変化が起こる。しかしながら、このわずかな変化は、PSAコーティングビニルフィルム全体の性能においては無視できる。

表IVのデータは、所望の性能特性を実現するためには、異なる種類の可塑剤を利用できることを示している。データには、高密度ポリエチレンに対する180°剥離接着力、溶剤含有スクリーン印刷用インクの有り無しでのフィルム収縮測定、静的剪断測定値が含まれる。データから、異なる種類の可塑剤が、PSA配合物に混合した場合に、高密度ポリエチレンに対する剥離接着力が $15\text{N}/25\text{mm}$ 幅を超え、フィルム収縮性能が0.25mm未満を維持して  
40  
いることが分かる。

PSAをコーティングしたビニルフィルムに溶剤含有インクで印刷したものの収縮測定値についても表IVに記録した。PSAコーティングビニルフィルムが、フィルム収縮への溶媒インク印刷の影響に対して耐性をもつ性能は、製品性能にとって重要である。一般的には、PSAコーティングビニルフィルムのフィルム収縮の値は、溶媒インクで印刷した場合は、スクリーン印刷を行わないPSAコーティングビニルフィルムと比較すると、二倍となる。表IVでは、「フィルム収縮」の「3900溶媒インク」の項では、フィルムにはスクリーン印刷インクと透明塗料をコーティングした。この工程の第一段階では、黒色溶媒インク (3M社製Scotchcal<sup>TM</sup> 3905) を225メッシュポリエステルスクリーンを用いてスクリーン印刷する。印刷したフィルムは強制通風オープン内で $150^\circ\text{F}$  ( $66^\circ\text{C}$ ) で1時間乾燥する。次に、  
50

工程の第二段階では、黒色印刷フィルムには透明塗料（3M社製Scotchcal<sup>TM</sup>3920）を同じスクリーンを用いてオーバーコーティングし、さらに150 ° F（66 ° C）で1時間乾燥する。表IVの静的剪断データは、フィルム収縮試験の結果と関係がある。可塑化したPSAサンプルで剪断が10,000分未満のものは、凝集破壊や内部接着破壊を示している。これらの測定は、23 ° Cで1000gの重りを1.6cm<sup>2</sup>のサンプル領域に取付けて行った。さらに表IVには、高いフィルム収縮を示したり、低い静的剪断値を示したりする可塑剤も存在する。特定の理論に縛られようとするわけではないが、これはこれらの可塑剤がアクリル系PSAに相溶性がないことを示しているのかもしれない。

以上をまとめると、表IVおよび図2、3に示したデータから、高密度ポリエチレンのような低エネルギー表面に対する剥離接着力を増加させることは、粘着付与樹脂や特定の可塑剤を添加すれば内部接着強度を損なうことなしに実現可能である。

表 IV

| 可塑剤                  | 95/5/0.4 IDA/AA/HP ポリマーと 15 部の Rona10085 と 5 部の粘着剤と 5 部の Herculyn®-D |            |            |       |            | 23°C における粘着特性 (min) |              |
|----------------------|--|------------|------------|-------|------------|---------------------|--------------|
|                      | 180° 剥離接着力 (N/25mm)  | 230 cm/min | 300 cm/min | インクなし | 3900 溶解インク | クロマト処理アルミニウム        | クロマト処理アルミニウム |
| 5.0% Pyral 94        | 19.8   | 22.9       | 0.150      | 0.175 | 0.250      | 10,000+             | 10,000+      |
| 5.0% Santicizer 97   | 11.0   | 19.4       | 0.175      | 0.175 | 0.250      | 10,000+             | 10,000+      |
| 5.0% Santicizer 141  | 15.4   | 21.6       | 0.175      | 0.175 | 0.250      | 10,000+             | 10,000+      |
| 5.0% Santicizer 154  | 16.3   | 21.6       | 0.175      | 0.175 | 0.275      | 10,000+             | 10,000+      |
| 5.0% DDA             | 12.3   | 0.0        | 0.175      | 0.175 | 0.275      | 10,000+             | 10,000+      |
| 5.0% Ketienflex 8    | 16.7   | 18.0       | 0.250      | 0.250 | 0.650      | 80                  | 粘着           |
| 5.0% Benzoflex P-200 | 15.4   | 21.6       | 0.175      | 0.175 | 0.325      | 1,500               | 粘着           |
| 5.0% Benzoflex 9-88  | 15.4   | 21.1       | 0.175      | 0.175 | 0.375      | 90                  | 粘着           |
| 5.0% Alkopol SAR-490 | 17.2   | 20.2       | 0.200      | 0.200 | 0.300      | 10,000              | 粘着           |
| 5.0% Sartomer 660    | 14.1   | 22.0       | 0.200      | 0.200 | 0.325      | 10,000+             | 10,000+      |
| 5.0% Sartomer 650    | 12.3   | 20.7       | 0.150      | 0.150 | 0.300      | 10,000+             | 10,000+      |

以下に示す表Vのデータは、多様な範囲にわたるPSAコポリマーおよびターポリマーについて低エネルギープラスチックに対する接着力を向上させるために可塑剤で改質したものを表している。感圧接着剤は、コポリマーの、イソオクチルアクリレート/アクリル酸 (10 A/AA)、2-メチルブチルアクリレート/アクリル酸 (2-MBA/AA)、2-メチルブチルアクリレート/アクリルアミド (2-MBA/Acm)、およびターポリマーの、イソオクチルアクリレ

10

20

30

40

50

ート/メチルアクリレート/アクリル酸 (IOA/MA/AA)、イソオクチルアクリレート/イソボルニルアクリレート/アクリル酸 (IOA/IBA/AA)、より作られたものについて試験を行った。感圧接着剤配合物1~14は、バルク溶液重合によって合成した。配合物15は、無溶媒紫外線重合により合成した。平均分子量 ( $M_w$ ) はGPCにより決定した。各種の粘着付与樹脂および架橋法をPSA配合物に使用した。

高密度ポリエチレンに対する180°剥離接着力は、可塑剤PycaI<sup>®</sup> 94をPSAに添加した場合に増加する。例えば、5部のPycaI<sup>®</sup> 94を、96部の2-メチルブチルアクリレートと4部のアクリルアミドから構成されるコポリマー100部に添加した場合、高密度ポリエチレン基材に対する接着力は剥離速度230cm/minの場合2.2N/25mm幅から6.6N/25mm幅まで増加する。7.5部のPycaI<sup>®</sup> 94を、76部のイソオクチルアクリレートと21.5部のイソボルニルアクリレートと2.5部のアクリル酸から構成される接着性ターポリマー100部に添加した場合、剥離速度30cm/minにおける剥離接着力は4.4N/25mm幅から17.2N/25mm幅まで増加する。

表 V

|    | FSA 配合物<br>100部        | 架橋剤        | 粘着付与樹脂<br>部          | 可塑剤<br>部          | Mw                  | 180°P 剥離強度 (N/25 mm) |            | フィルム収縮 (mm)<br>インクなし |
|----|------------------------|------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------------|------------|----------------------|
|    |                        |            |                      |                   |                     | 30 cm/min            | 230 cm/min |                      |
| 1  | 98/2 IOA/AA            | 0.6% アジリジン | 25 Foral®85          | 5 Pycal®94        | 1x10 <sup>6</sup>   | 17.2                 | 20.7       | 0.350                |
| 2  | 96/5 IOA/AA            | 0.3% AFP   | 11 Regalrez 6108     | 5 Pycal®94        | 2x10 <sup>6</sup>   |                      | 13.2       | 0.125                |
| 3  | 96/5 IOA/AA            | 0.4% AFP   | 15 Foral®85 / 5      | 5 Pycal®94        | 2x10 <sup>6</sup>   | 19.8                 | 22.9       | 0.200                |
| 4  | 93/7 IOA/AA            | 0.6% アジリジン | 25 ECR-180 / 10      | 10 Pycal®94       | 1x10 <sup>6</sup>   | 15.0                 | 23.3       | 0.075                |
| 5  | 94/6 IOA/AA            | 1.6% アジリジン | 12 Nirez® 2019 / 7.5 | 11 Pycal®94       | 5x10 <sup>6</sup>   |                      | 20.2       | 0.150                |
| 6  | 90/10 2-MEA/AA         | 1.1% アジリジン | なし                   | なし                | 5x10 <sup>6</sup>   | 2.2                  | 0.9        | 0.125                |
| 7  | 90/10 2-MEA/AA         | 1.1% アジリジン | なし                   | 5 Pycal®94        | 5x10 <sup>6</sup>   | 11.0                 | 2.2        | 0.150                |
| 8  | 96/4 2-MEA/AA          | 0.2% AFP   | なし                   | なし                | 2x10 <sup>6</sup>   | 7.9                  | 2.2        | 0.175                |
| 9  | 96/4 2-MEA/AA          | 0.2% AFP   | なし                   | 5 Pycal®94        | 2x10 <sup>6</sup>   | 10.6                 | 6.6        | 0.300                |
| 10 | 76/21.5/2.5 IOA/TEA/AA | 0.6% アジリジン | 20 Regalrez® 6108    | なし                | 1x10 <sup>6</sup>   | 4.4                  | 2.2        | 0.100                |
| 11 | 76/21.5/2.5 IOA/TEA/AA | 0.6% アジリジン | 20 Foral®85          | 7.5 Pycal®94      | 1x10 <sup>6</sup>   | 17.2                 | 17.6       | 0.150                |
| 12 | 76/21.5/2.5 IOA/TEA/AA | 0.6% アジリジン | 20 Regalrez® 6108    | 7.5 Pycal®94      | 1x10 <sup>6</sup>   | 17.2                 | 3.5        | 0.125                |
| 13 | 70/22.5/7.5 IOA/MA/AA  | 0.15% AFP  | なし                   | 5 Pycal®94        | 2x10 <sup>6</sup>   | 13.6                 | 11.0       | 0.200                |
| 14 | 85/10/5 IOA/MA/AA      | 0.4% AFP   | 15 Foral® / 5        | 5 Pycal®94        | 2x10 <sup>6</sup>   | 19.4                 | 23.3       | 0.125                |
| 15 | 90/10 IOA/AA           | 0.2% アジリジン | なし                   | 4 Santicizer® 141 | 1.5x10 <sup>6</sup> | 6.6                  |            | 0.250                |

同等物

本発明の範囲および精神から逸脱せずに、本発明に関するさまざまな改良や変更が当業者によって明らかにされるであろう。本発明はここで述べた例示実施例および例に不当に制限することは意図しておらず、そしてこれらの例および実施例はただ例示の目的で提示したものであり、本発明の範囲は以下に述べる請求の範囲によってのみ制限されることを意図する、ということを理解して頂きたい。

10

20

30

40

【図 1】

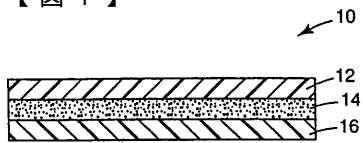


FIG. 1

【図 2】

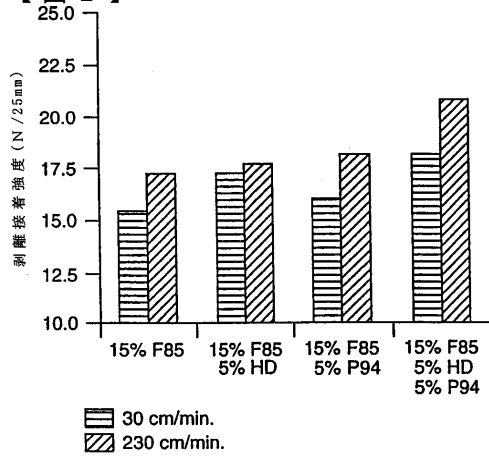


FIG. 2

【図 3】

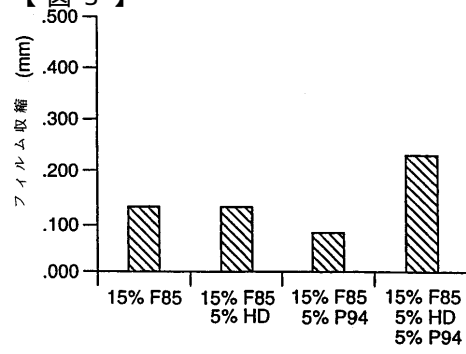


FIG. 3

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ペロクイン, リチャード エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セントポール, ピー. オー. ボックス 3 3  
4 2 7
- (72)発明者 エバラエーツ, アルバート アイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セントポール, ピー. オー. ボックス 3 3  
4 2 7
- (72)発明者 ウィルソン, ケネス ディー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セントポール, ピー. オー. ボックス 3 3  
4 2 7
- (72)発明者 ガリック, スティーブン ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 3 4 2 7, セントポール, ピー. オー. ボックス 3 3  
4 2 7

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開昭60-166366(JP, A)  
特開昭63-215787(JP, A)  
特開平05-105856(JP, A)  
国際公開第95/013331(WO, A1)  
特開平02-167380(JP, A)  
特表2000-505488(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J133/08

C09J 7/02