

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133268 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/08 (2006.01) C09J 133/02 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) C09J 193/00 (2006.01)
C09J 11/00 (2006.01) C09J 193/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057692
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)
- (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 2011-074225 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リン
テック株式会社 (LINTEC Corporation) [JP/JP]; 〒
1730001 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山岸 正憲
(YAMAGISHI Masanori) [JP/JP]; 〒1730001 東京都
板橋区本町 2 3 - 2 3 リンテック株式会社内
Tokyo (JP). 池田 文徳 (IKEDA Fuminori) [JP/JP]; 〒
1730001 東京都板橋区本町 2 3 - 2 3 リン
テック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁 (OHISHI Haruhito); 〒1010047
東京都千代田区内神田 2 丁目 5 番 3 号 児谷ビ
ル 1 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,
JP, 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), ユーラシ
ア (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: EMULSION ADHESIVE COMPOSITION AND RE-PEELABLE ADHESIVE SHEET

(54) 発明の名称: エマルション型粘着剤組成物及び再剥離性粘着シート

(57) Abstract: The present invention provides: an emulsion adhesive composition that contains an acrylic copolymer (A) obtained by emulsion polymerization of a polyfunctional monomer and a monofunctional monomer mixture containing 2-ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, and an unsaturated ethylene carboxylic acid, and a tackifying resin (B), and that is characterized by the mass ratio of the 2-ethylhexyl acrylate and the butyl acrylate (2-ethylhexyl acrylate/butyl acrylate) being 0.6-2.5 and the softening point of the tackifying resin (B) being 130-180°C; and a re-peelable adhesive sheet that uses the adhesive composition. By means of the present invention, provided are: an adhesive composition having sufficient cohesion and a high adhesive strength even to rough surfaces; and a re-peelable adhesive sheet that uses the adhesive composition.

(57) 要約: 本発明は、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を含む単官能単量体混合物と、多官能単量体とを乳化重合して得られるアクリル系共重合体 (A)、並びに、粘着付与樹脂 (B) を含むエマルション型粘着剤組成物であって、2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比 (2-エチルヘキシルアクリレート/ブチルアクリレート) が 0.6 ~ 2.5 であり、前記粘着付与樹脂 (B) の軟化点が 130 ~ 180 °C であることを特徴とするエマルション型粘着剤組成物、及び、この粘着剤組成物を用いる再剥離性粘着シートである。本発明によれば、粗面に対しても高い粘着力を有し、かつ、十分な凝集力を有する粘着剤組成物と、この粘着剤組成物を用いる再剥離性粘着シートが提供される。

WO 2012/133268 A1

明 細 書

発明の名称：

エマルション型粘着剤組成物及び再剥離性粘着シート

技術分野

[0001] 本発明は、タイヤの表示ラベル等を製造する際に好適に用いられるエマルション型粘着剤組成物及び当該粘着剤組成物を用いる再剥離性粘着シートに関する。

背景技術

[0002] 商品表示ラベルは、商品名やその他の情報を伝えるために商品等に付されるものである。従来、かかる商品表示ラベルとして、基材上に粘着剤層等を有する粘着シートが広く利用されている。

このような粘着シートには、商品の流通時においては高い粘着力が求められるが、最終的には比較的容易に剥離でき、糊残りが生じないという特性が求められる。

従って、これらの特性が要求される粘着シートにおいては、粘着シートを構成する粘着剤や接着剤などについて、これまでも様々な検討が行われてきた。

[0003] 例えば、特許文献1には、特定の、アクリル系乳化重合体、陰イオン乳化剤及び非イオン乳化剤から構成される感圧接着剤組成物が開示され、この組成物は優れた接着性と着脱性能を示すと記載されている。

また特許文献2には、特定の、アクリル酸エステル、アクリロニトリル及び α 、 β -不飽和カルボン酸をアニオン性反応性乳化剤の存在下で乳化重合して得られるアクリルエマルションを含有するアクリルエマルション型感圧接着剤が開示され、この接着剤は被着体への糊残りが生じにくいと記載されている。

[0004] このように、これまでも粘着剤や粘着シートの性能向上が図られてきたが、被着体の種類によっては、通常の粘着シートでは粘着力が十分ではない

ことがあった。

例えば、タイヤの表示ラベルは、メーカー名、ブランド名、サイズ等が記載され、タイヤのトレッド面に貼付されるが、タイヤのトレッド面には非常に大きな凹凸があることと、タイヤのトレッド面には、タイヤ成形時に使用される金型の空気抜き口が原因で形成される「スピーー」と呼ばれるヒゲ状突起物が存在するため、接着面積はかなり小さくなる。このようなタイヤ特有の形状は、粘着シートの粘着力を大きく低下させるため、上記文献に記載の接着剤を用いる粘着シートをタイヤのトレッド面に貼付した場合、粘着力が十分でなく剥がれ易いという問題があった。

[0005] 従来、タイヤ貼付用の粘着シートにおいては、ゴム溶剤系粘着剤が多く用いられてきた。しかしながら、ゴム溶剤系粘着剤を用いる粘着シートは、有機溶剤を使用することが多いため環境に負荷をかけるという問題があった。また、タイヤに対する粘着力を高めるために粘着剤を多量に使用し、粘着剤層の凝集力を低くしたものであったため、剥離後の糊残りの問題もあった。さらには、粘着シートにラベル加工を施す際、切断機のカッターや印刷機のガイド等に粘着剤が付着し、粘着シート等を汚染するという問題もあった。この汚染の問題は、全面塗布方法から部分塗布方法（切断予定箇所には粘着剤が存在しないように、部分的に塗布する方法）に代えることで解消できるが、この場合、生産効率が大きく低下することになる。

[0006] また、近年においては、ゴム溶剤系粘着剤に代わる新たな粘着剤を用いるタイヤ貼付用の粘着シートも提案されている。例えば、特許文献3には、特定のアクリル系樹脂に液状粘着付与樹脂を配合し、架橋させてなる粘着剤層を有する粘着シートが開示されている。しかしながら、この粘着シートも、粘着剤層も粗面に対する粘着力を高めるために凝集力を低くしたものであり、糊残りの問題を有するものであった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平11-71563号公報

特許文献2：特開2000-119617号公報

特許文献3：特開2000-319618号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] タイヤのトレッド面のような粗面に対する粘着力を高めるためには、特許文献3に記載されるように粘着剤層の凝集力を低くする方法が考えられる。しかしながら、このような粘着シートは、剥離後の糊残りの問題や製造時における汚染の問題を引き起こしやすい。したがって、粘着剤層の凝集力を低くすることなく、粗面に対しても高い粘着力を有する粘着シートや、このような粘着シートの粘着剤層を形成できる粘着剤組成物が望まれていた。

本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、粗面に対しても高い粘着力を有し、かつ、十分な凝集力を有する粘着剤組成物と、この粘着剤組成物を用いる再剥離性粘着シート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

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を含み、2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比が特定範囲内にある単官能単量体混合物と多官能単量体とを乳化重合して得られるアクリル系共重合体（A）、及び、特定範囲内の軟化点を有する粘着付与樹脂（B）を含有するエマルジョン型粘着剤組成物は、粗面に対して高い粘着力を有し、かつ、十分な凝集力を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして本発明の第1によれば、下記（1）～（6）のエマルジョン型粘着剤組成物が提供される。

（1）2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を含む単官能単量体混合物と、多官能単量体とを乳化重合して得られるアクリル系共重合体（A）、並びに、粘着付与樹脂（B）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、2-エチルヘキシルアクリレー

トとブチルアクリレートの質量比（２－エチルヘキシルアクリレートの含有量／ブチルアクリレートの含有量）が０．６～２．５であり、前記粘着付与樹脂（Ｂ）の軟化点が１３０～１８０℃であることを特徴とするエマルジョン型粘着剤組成物。

[0011] （２）２－エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比（２－エチルヘキシルアクリレート含有量／ブチルアクリレート含有量）が１．６～１．９である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

（３）前記多官能単量体の含有量が、単官能単量体混合物と多官能単量体からなる全単量体混合物に対して、０．０１～２質量％である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

（４）粘着付与樹脂（Ｂ）が軟化点が１４０～１６０℃の樹脂である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

（５）粘着付与樹脂（Ｂ）がロジン系樹脂である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

（６）さらに、テルペン系樹脂を含有する（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

[0012] 本発明の第２によれば、下記（７）～（９）の再剥離性粘着シートが提供される。

（７）基材と粘着剤層とを有する再剥離性粘着シートであって、前記粘着剤層が（１）～（６）のいずれかに記載のエマルジョン型粘着剤組成物を用いて得られたものであることを特徴とする再剥離性粘着シート。

（８）タイヤ貼付用の（７）に記載の再剥離性粘着シート。

（９）タイヤのトレッド部貼付用の（７）に記載の再剥離性粘着シート。

発明の効果

[0013] 本発明のエマルジョン型粘着剤組成物を用いる再剥離性粘着シートは、粗面に対しても高い粘着力を有するため、タイヤのような粘着しにくい粗面を有する被着体に対しても使用することができる。

本発明の再剥離性粘着シートは、本発明の粘着剤組成物を用いて得られる

粘着剤層を有する。本発明の粘着剤組成物を用いて得られる粘着剤層は、十分な凝集力を有するものであるため、本発明の再剥離性粘着シートは、剥離した後に糊残りが生じにくいものである。また、本発明の再剥離性粘着シートによれば、ラベル加工時に切断機のカッターや印刷機のガイド等に粘着剤組成物が付着し、粘着シート等を汚染することがない。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例の（はみ出し試験）で用いた試験片の形状を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を、１）エマルション型粘着剤組成物、及び、２）再剥離性粘着シートに項分けして説明する。

なお、以下の説明において、「高い粘着力を有する粘着剤層を形成できる粘着剤組成物」を「高い粘着力を有する接着剤組成物」、「高い凝集力を有する粘着剤層を形成できる粘着剤組成物」を「高い凝集力を有する接着剤組成物」のように省略して記載することがある。また、他の特性についても同様に省略して記載することがある。

[0016] １）エマルション型粘着剤組成物

本発明のエマルション型粘着剤組成物は、２－エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を含む単官能単量体混合物と、多官能単量体とを乳化重合して得られるアクリル系共重合体（Ａ）、並びに、粘着付与樹脂（Ｂ）を含むエマルション型粘着剤組成物であって、２－エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比（２－エチルヘキシルアクリレートの含有量／ブチルアクリレートの含有量）が０．６～２．５であり、前記粘着付与樹脂（Ｂ）の軟化点が１３０～１８０℃であることを特徴とする。

本発明のエマルション型粘着剤組成物は、アクリル系共重合体（Ａ）及び粘着付与樹脂（Ｂ）が、後述する水系溶媒中に分散されてなる分散液である。

[0017] [アクリル系共重合体（Ａ）]

本発明に用いるアクリル系共重合体（A）は、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を含む単官能単量体混合物と、多官能単量体とを乳化重合して得られるものである。

[0018] 本発明に用いるアクリル系共重合体（A）は、2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートとを併用して得られるものであり、これらを含む粘着剤組成物は、粘着力、凝集力及び再剥離性のバランスに優れる。この観点から、2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比（2-エチルヘキシルアクリレートの含有量／ブチルアクリレートの含有量）は0.6～2.5であり、1.6～1.9の範囲が好ましい。また、2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートとの合計含有量は、特に限定されないが、単官能単量体混合物全体に対して、80～99.8質量％が好ましく、90～99.8質量％がより好ましい。

[0019] エチレン性不飽和カルボン酸は、1分子中に少なくとも1つのカルボキシル基と1つの重合性不飽和結合を有する化合物である。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられる。

これらの中でも、入手容易性、重合性の観点から、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0020] エチレン性不飽和カルボン酸の含有量は、特に限定されないが、単官能単量体混合物全体に対して、0.3～0.8質量％の範囲が好ましく、0.35～0.75質量％がより好ましい。0.3質量％以上であることで、より優れた凝集力を有する粘着剤組成物が得られ、結果として、タイヤのトレッド部に糊残りなく貼付する粘着シートを得ることができる。また、0.8質量％以下であることで、機械的安定性および塗工性により優れた粘着剤組成物を得ることができる。

[0021] 前記単官能単量体混合物は、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルア

クリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸に加えて、本発明の効果を妨げない限り、これらの単量体以外の他のエチレン性不飽和単量体を含有してもよい。本明細書においては、他のエチレン性不飽和単量体も、単官能単量体混合物の中に含めるものとする。

[0022] 前記他のエチレン性不飽和単量体としては、2-エチルヘキシルアクリレート及びブチルアクリレート以外の、(メタ)アクリル酸エステル、水酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、スチレン等が挙げられる。

2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレート以外の(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。

水酸基を含有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

これらの他のエチレン性不飽和単量体は、一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

他のエチレン性不飽和単量体の含有量は、単官能単量体混合物全体に対して、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましい。

[0023] 多官能単量体は、2以上の重合性基を有する化合物であり、2以上の重合性不飽和基(炭素-炭素二重結合)を有する化合物が好ましい。

多官能単量体としては、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等が挙げられ

る。

これらの中でも、凝集力に優れる粘着剤組成物が得られることから、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートが好ましい。

多官能単量体は、一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0024] 多官能単量体の含有量は、単官能単量体混合物と多官能単量体からなる全単量体混合物に対して、0.01～2%が好ましく、0.05～0.5%がより好ましい。0.01%以上であることで凝集力に優れる粘着剤組成物が得られ、2%以下であることで粘着力に優れる粘着剤組成物が得られる。

[0025] 前記単官能単量体混合物と多官能単量体とを乳化重合する方法は特に制限されず、通常の乳化重合法を採用することができる。例えば、水系溶媒中、界面活性剤及び重合開始剤の存在下に、前記単官能単量体混合物と多官能単量体とを乳化重合させる方法が挙げられる。

[0026] 用いる界面活性剤は、特に制限されず、例えば、アニオン系乳化剤、ノニオン系乳化剤、反応性乳化剤等が挙げられる。

アニオン系乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

ノニオン系乳化剤としては、例えば、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フェニルエーテル等が挙げられる。

[0027] 反応性乳化剤としては、プロペニル基やアクリロイル基等の反応性基を有する乳化剤であれば、特に限定されない。例えば、アニオン型反応性乳化剤やノニオン型反応性乳化剤が挙げられる。

[0028] アニオン型反応性乳化剤としては、「アデカリアソープSE-20N」、「アデカリアソープSE-10N」、「アデカリアソープPP-70」、「アデカリアソープPP-710」、「アデカリアソープSR-10」、「アデカリアソープSR-20」〔以上、旭電化工業社製〕、「エレミノールJ

S-2」、「エレミノールRS-30」〔以上、三洋化成工業社製〕、「ラテムルE-118B」、「ラテムルS-180A」、「ラテムルS-180」、「ラテムルPD-104」〔以上、花王社製〕、「アクアロンBC-05」、「アクアロンBC-10」、「アクアロンBC-20」、「アクアロンHS-05」、「アクアロンHS-10」、「アクアロンHS-20」、「ニューフロンティアS-510」、「アクアロンKH-05」、「アクアロンKH-10」〔以上、第一工業製薬社製〕、「フォスフィノールTX」〔東邦化学工業社製〕等の市販品が挙げられる。

- [0029] ノニオン型反応性乳化剤としては、「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」、「アデカリアソープNE-40」、「アデカリアソープER-10」、「アデカリアソープER-20」、「アデカリアソープER-30」、「アデカリアソープER-40」〔以上、旭電化工業社製〕、「アクアロンRN-10」、「アクアロンRN-20」、「アクアロンRN-30」、「アクアロンRN-50」〔以上、第一工業製薬社製〕等の市販品が挙げられる。

これらの界面活性剤は、一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせることができる。

- [0030] 界面活性剤の添加量は、単官能単量体混合物100質量部に対して、0.4～1.2質量部が好ましく、0.4～1.0質量部がより好ましい。0.4質量部以上であることで、粘着力に優れ、かつ、良好な機械的安定性及び塗工性を有する粘着剤組成物を得ることができる。また、1.2質量部以下であることで、機械的安定性及び塗工性に優れ、かつ、十分な粘着力を有する粘着剤組成物を得ることができる。

- [0031] 用いる重合開始剤としては、アゾ系重合開始剤、過硫酸塩系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。

アゾ系重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド等が挙げられる。

過硫酸塩系重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。

過酸化物系重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素等が挙げられる。

レドックス系重合開始剤としては、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせや、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組み合わせ等が挙げられる。

これらの重合開始剤は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0032] 重合開始剤の添加量は、単官能単量体混合物 100 質量部に対して、0.01～5 質量部が好ましく、0.01～3 質量部がより好ましい。

[0033] 水系溶媒は、水、又は水及び水と混和性の有機溶媒からなる混合溶媒である。水と混和性の有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の炭素数 1～3 のアルコールが挙げられ、これらは一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

水系溶媒の使用量は、全単量体混合物に対して、50～200 質量%が好ましく、50～150 質量%がより好ましい。

[0034] また、乳化重合は、粘着付与樹脂 (B) 及び／又は他の粘着付与樹脂の存在下で行ってもよい。重合反応系内に粘着付与樹脂が存在することで、粘着剤組成物の粘着力向上に寄与するとともに、重合反応の制御にも役立つ。粘着付与樹脂 (B) 及び他の粘着付与樹脂については後述する。

[0035] さらに、重合反応系内には、他の各種添加剤が存在していてもよい。例えば、連鎖移動剤、防腐剤、防カビ剤、増粘剤、濡れ剤、消泡剤、可塑剤、pH 調整剤等が挙げられる。なお、これらの添加剤は、乳化重合終了後に添加することもできる。

[0036] 連鎖移動剤としては、例えば、チオグリコール酸、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、2-メルカプトエタノール等が挙げら

れる。連鎖移動剤は、一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせる用いることができる。

連鎖移動剤の添加量は、単官能単量体混合物 100 質量部に対して、0.01～1 質量部が好ましい。

[0037] 乳化重合は、通常、反応器内を不活性ガスで置換した後、全容を攪拌しながら所定温度まで昇温して行う。重合温度は 40～100℃程度が好ましく、50～80℃であることがより好ましい。反応時間は、通常、昇温開始後 1～8 時間程度、好ましくは 2～5 時間である。

反応終了後は、所望により、反応液にアンモニア水等を添加して、反応液の pH を調整する（例えば、反応液の pH を 8 程度に調整する）ことにより、アクリル系共重合体（A）を含有するエマルションを得ることができる。

[0038] [粘着付与樹脂（B）]

本発明に用いる粘着付与樹脂（B）は、130～180℃、好ましくは 140～160℃の軟化点を有するものである。粘着付与樹脂（B）を含有させることで、タイヤのトレッド部のような被着体に対しても優れた粘着力を有する粘着剤組成物を得ることができる。また、軟化点が 130℃を下回る粘着性付与樹脂を用いると、得られる粘着剤層の剥離強度が低下するおそれがある。一方、180℃を超えるような粘着性付与樹脂は入手が困難である。

[0039] 粘着付与樹脂（B）は、上記範囲の軟化点を有する限り、その種類は特に制限されない。例えば、ロジン系樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

[0040] ロジン系樹脂は、ロジン又はロジン誘導体をいう。ロジンとしては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等が挙げられる。

ロジン誘導体としては、例えば、重合ロジン、不均化ロジン、水素化ロジン、強化ロジン、ロジンエステル、重合ロジンエステル、ロジンフェノール等が挙げられる。なお、エステル化に使用する多価アルコールとしてはエチ

レングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等が使用できる。

石油系樹脂としては、例えば、C 5 系石油樹脂、C 9 系石油樹脂、C 5 - C 9 共重合系石油樹脂、ピュアモノマー樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂及びこれらの水素化物等が挙げられる。

テルペン系樹脂としては、例えば、テルペン重合体、 β -ピネン重合体、テルペンフェノール樹脂及び芳香族変性テルペン重合体等が挙げられる。

これらの粘着付与樹脂 (B) は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

なかでも、特に優れた粘着力を有する粘着剤組成物を得ることができることから、ロジン系樹脂が好ましい。

[0041] 粘着付与樹脂 (B) の添加量は、単官能単量体混合物 100 質量部に対して、固形分換算で、1 ~ 15 質量部が好ましく、3 ~ 10 質量部がより好ましい。1 質量部以上であることで、タイヤのトレッド部のような被着体に対しても優れた粘着力を有する粘着剤組成物を得ることができ、15 質量部以下であることで、塗工安定性に優れる粘着剤組成物を得ることができる。

[0042] [粘着剤組成物]

本発明の粘着剤組成物は、粘着付与樹脂 (B) に加えて、さらに他の粘着付与樹脂を含有していてもよい。他の粘着付与樹脂を含有することで、さらに優れた粘着力を有する粘着剤組成物を得ることができ、また、他の粘着付与樹脂をあらかじめ重合反応系内に存在させる場合は重合反応を制御することができる。

[0043] 他の粘着付与樹脂としては、粘着付与樹脂 (B) 以外の粘着付与樹脂であり、例えば、ロジン系樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、アルキルフェノール樹脂、クマロン樹脂、クマロンインデン樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

他の粘着付与樹脂は一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、他の粘着付与樹脂としては、テルペン系樹脂が好ましく、軟化点が100～130℃のテルペン系樹脂がより好ましい。

他の粘着付与樹脂の添加量は、単官能単量体混合物100質量部に対して、固形分換算で、0～15質量部が好ましく、3～10質量部がより好ましい。なお、上記のいずれの粘着付与樹脂においても、樹脂自体をそのまま用いてもよいし、予め乳化したものを用いてもよい。

[0044] また、エマルジョン型粘着剤組成物は、本発明の効果を妨げない限りにおいて、その他の添加剤を含有することができる。用いる添加剤としては、防腐剤、防カビ剤、増粘剤、濡れ剤、消泡剤、可塑剤、pH調整剤、顔料、染料等が挙げられる。

これらの添加剤は、アクリル系共重合体（A）の乳化重合反応液に添加してもよいし、アクリル系共重合体（A）を製造する際に乳化重合系内にあらかじめ添加してもよい。

[0045] 本発明のエマルジョン型粘着剤組成物を製造する方法は特に限定されず、例えば、

（i）アクリル系共重合体（A）を乳化重合法により製造した重合反応液に、粘着付与樹脂（B）及び所望により他の乳化された粘着付与樹脂の所定量を混合して、エマルジョン型粘着剤組成物を製造する方法、

（i i）アクリル系共重合体（A）を製造する際に乳化重合系内にあらかじめ粘着付与樹脂（B）及び所望により他の粘着付与樹脂を存在させ、そのまま乳化重合を行うことにより、エマルジョン型粘着剤組成物を製造する方法、

（i i i）アクリル系共重合体（A）を製造する際に乳化重合系内にあらかじめ他の粘着付与樹脂を存在させて乳化重合を行い、重合反応終了後に、乳化された粘着付与樹脂（B）を混合してエマルジョン型粘着剤組成物を製造する方法等が挙げられる。

これらの中で、重合反応を制御することができ、また、粘着付与樹脂（B）の特性が失われることもないことから、上記の（i i i）の方法が好まし

い。

[0046] 本発明のエマルジョン型粘着剤組成物は十分な凝集力を有するため、粘着剤層の凝集力を低下させて粗面に対する追従性を高めた従来の粘着シートと異なり、粘着シートの剥離後に糊残りが生じにくいものである。

また、ラベル加工時に切断機のカッターや印刷機のガイド等に粘着剤組成物が付着し、粘着シート等を汚染することがない。

[0047] 2) 再剥離性粘着シート

本発明の再剥離性粘着シートは、少なくとも基材と粘着剤層とを有する再剥離性粘着シートであって、前記粘着剤層が、前記アクリル系共重合体（A）と粘着付与樹脂（B）を含有するエマルジョン型粘着剤組成物を用いて得られたものであることを特徴とする。

本発明の再剥離性粘着シートは、粘着剤層を介して被着体に粘着させた後、被着体から再剥離可能な粘着シートである。

[0048] [基材]

本発明に用いる基材としては、特に限定されるものではなく、公知のプラスチックフィルムや紙、合成紙等を使用することができる。なかでも、機械的強度に優れ、剥離時における基材の破壊を有効に防止できることから、プラスチックフィルム又は合成紙であることが好ましい。

プラスチックフィルムの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ナイロン等のポリアミド；ポリスチレン；等が挙げられる。

合成紙としては、例えば、合成樹脂と充填剤及び添加剤を溶融混合後、押出しして成膜された内部にボイドを有する単層又は複層の合成紙等が挙げられる。

[0049] また、前記基材は金属層を有することが好ましい。金属層としては、例えば、アルミニウム蒸着層等が挙げられる。金属層が存在しない場合、タイヤの成分であるアミン系老化防止剤や芳香族系オイル等が、粘着剤層を通過して基材まで移行し、それが原因となって、基材表面（粘着剤層と接する側の

反対面)が黒色化する場合があるが、金属層を存在させることで当該成分の移行を妨げ、基材表面の黒色化を防止することができる。そのため金属層は、基材の粘着剤層と接する側に設けられることが好ましい。

[0050] さらに、基材表面には、印刷層を形成しやすくするための易接着層や、熱転写記録やインキジェット記録などの記録を可能にするための受理層を設けてもよく、それらの表面を保護するためのオーバーコートもしくはオーバーラミネートを行ってもよい。

[0051] 基材の厚みは特に限定されないが、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 120 \mu\text{m}$ がより好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 未満になると、取り扱いが困難になったり、貼り付け時にシワになったり、剥離時に基材が破壊する場合がある。一方、 $150 \mu\text{m}$ を超えると、柔軟性が低下するのに伴い、タイヤ等の粗面への追従性が低下し、再剥離性粘着シートが剥がれやすくなる場合がある。なお、上記の好ましい基材の厚さは、金属層、易接着層、受理層等を有する場合は、これらの層を含めた全体の厚さである。

[0052] [粘着剤層]

粘着剤層は、本発明のエマルジョン型粘着剤組成物を用いて形成されたものである。

粘着剤層の厚みは、通常、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。粘着剤層の厚みを $1 \mu\text{m}$ 以上とすることにより、必要な粘着力及び凝集力(保持力)を確保することができ、 $50 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、コストアップを防ぐとともに、粘着剤層が端部からはみ出すのを防止することができる。

[0053] 粘着剤層のゲル分率は、 $40 \sim 65$ 質量%が好ましく、 $45 \sim 60$ 質量%がより好ましい。 40 質量%以上であることで、十分な凝集力が得られ、 65 質量%以下であることで高い粘着力が得られる。

上記のゲル分率は、粘着剤の乾燥被膜の酢酸エチルに対する不溶解分の比率を表し、後述する測定により求めることができる。

[0054] [剥離材]

本発明の再剥離性粘着シートの粘着剤層の片面は、剥離材で保護されていることが好ましい。用いる剥離材の材質は、特に限定されるものではなく、例えば、上質紙、グラシン紙、ラミネート紙等の紙基材や、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン；等のフィルム基材が挙げられる。

剥離材としては、通常、上記基材の片面または両面を剥離剤で剥離処理を施したものを使用する。

用いる剥離剤としては、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、長鎖アルキル基含有カルバメート等が挙げられる。

剥離材の厚みは特に限定されないが、通常10～250 μ m、好ましくは20～200 μ mである。

[0055] [再剥離性粘着シート]

本発明の再剥離性粘着シートは、(i) 本発明のエマルジョン型粘着剤組成物を基材表面に塗布し、得られた塗膜を乾燥後、この塗膜上に剥離材を貼り合わせる方法、又は、(ii) 本発明のエマルジョン型粘着剤組成物を剥離材表面に塗布し、得られた塗膜を乾燥後、この塗膜上に基材を貼り合わせる方法により形成することができる。

[0056] 基材又は剥離材表面にエマルジョン型粘着剤組成物を塗布する方法としては、グラビアコート法、バーコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法等の従来公知の塗工方法が挙げられる。

[0057] エマルジョン型粘着剤組成物の塗膜を乾燥させる温度は、通常80～120℃、好ましくは90～110℃であり、乾燥時間は、通常、30秒から15分、好ましくは3～7分程度である。

[0058] 本発明の再剥離性粘着シートの粘着剤層は、粗面に対して高い粘着力を有する。したがって、タイヤ貼付用の再剥離性粘着シートとして好ましく利用され、特にタイヤのトレッド部貼付用の再剥離性粘着シートとして好ましく利用される。

また、本発明の粘着剤組成物を用いて得られる粘着剤層は十分な凝集力を有するため、粘着シートを剥離した後に糊残りが生じにくい。

さらに、ラベル加工を施す際、切断機のカッターや印刷機のガイド等に粘着剤組成物が付着し、粘着シート等を汚染することがない。

実施例

[0059] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

実施例及び比較例において用いた試薬は、次の通りである。

- ・ アクリル酸 2-エチルヘキシル：三菱化学社製（第 1 表中、「2 E H A」と表す。）
- ・ アクリル酸ブチル：三菱化学社製（第 1 表中、「B A」と表す。）
- ・ アクリル酸：三菱化学社製（第 1 表中、「A A」と表す。）
- ・ メタクリル酸メチル：三菱レイヨン社製（第 1 表中、「MMA」と表す。）
- ・ ペンタエリスリトールトリアクリレート：ダイセル・サイテック社製、商品名「P E T I A」
- ・ 連鎖移動剤：ラウリルメルカプタン
- ・ アニオン系界面活性剤：第一工業製薬社製、商品名「ニューフロンティア A-229E」
- ・ テルペンフェノール樹脂：荒川化学工業社製、商品名「タマノル 901」、軟化点 125℃
- ・ ロジン系樹脂 1：ロジンエステル系粘着付与剤、ハリマ化成社製、商品名「ハリエスター SK-816E」、軟化点 145℃
- ・ ロジン系樹脂 2：ロジンエステル系粘着付与剤、荒川化学工業社製、商品名「スーパーエステル E-720」、軟化点 100℃
- ・ ロジン系樹脂 3：ロジン変性エステル系粘着付与剤、ハリマ化成社製、商品名「ハリエスター SK-385NS」、軟化点 85℃

[0060] （製造例 1～3）

第1表に記載の質量部で単量体を混合し、単官能単量体混合物を調製した

。

[0061] [表1]

第1表

単量体	製造例		
	1	2	3
2EHA	40	64	95
BA	55	36	—
AA	0.55	0.55	0.55
MMA	5	—	5
質量比(2EHA/BA)	0.7	1.7	—

質量比の欄を除き、表中の数字は質量部を表す。

[0062] (実施例1)

製造例1で得た単官能単量体混合物100質量部に、ペンタエリスリトリルトリアクリレート0.3質量部、テルペンフェノール樹脂8質量部、及び、ラウリルメルカプタン0.018質量部を加え混合した。得られた混合物を、攪拌機、温度計、還流冷却器及び滴下ロートを備えた反応容器に投入し、約30℃に保ちながら、30分間攪拌して溶解させた。

次いで、アニオン系界面活性剤0.6質量部をイオン交換水57質量部に分散させた分散液を、約30℃で加え、全容を30分間攪拌して単量体混合物等を含む乳化物を調製した。

[0063] 別途、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応容器に脱イオン水40質量部を投入し、窒素を流入させながら、反応容器内の温度を80℃まで昇温させ、濃度が5質量%になるように過硫酸カリウムを仕込んで溶解させた。この中に、前記単量体混合物等を含む乳化物を80～83℃に保ちながら3時間かけて滴下した。また、乳化物の滴下と並行して濃度5質量%の過硫酸カリウム水溶液4質量部を滴下して、反応容器内の温度を80～83℃に保持しながら3時間攪拌して乳化重合を行なった

。さらに、前記過硫酸カリウム水溶液の滴下終了後、1時間目及び2時間目に、それぞれ過硫酸カリウム1質量部ずつ添加して重合を完結させ、同温度で3時間熟成させた。反応終了後、室温に冷却して、反応液に25質量%アンモニア水を加えてpHが8.0となるように調整し、アクリル系共重合体(A)を含有するエマルションを得た。

[0064] 上記のエマルションに、粘着付与樹脂(B)として、ロジン系樹脂1を5質量部添加して、エマルション型粘着剤組成物1を得た。

[0065] (実施例2～4、比較例1～4)

第2表に記載の原料を用いたことを除き、実施例1と同様にしてエマルション型粘着剤組成物2～8を製造した。

[0066] [ゲル分率の測定]

上記の方法で得られたエマルション型粘着剤組成物1～8のそれぞれを、乾燥後の膜厚が0.3mmとなるようにガラス板上に塗工し、25℃で24時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に100℃で5分間乾燥したものを50mm角に切り取り、試料とした。

次いで、上記試料の質量(G1)を測定し、次に、試料を酢酸エチル中に常温で24時間浸漬し、不溶解分を300メッシュ金網を用いて濾過して分離した。110℃で1時間乾燥した後の残渣の質量(G2)を測定し、以下の式に従って、ゲル分率を算出した。

測定結果を第2表に示す。

[0067] [数1]

$$\text{ゲル分率} = (G2 / G1) \times 100$$

[0068]

[表2]

第2表

			実施例				比較例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
エマルジョン型粘着剤組成物			1	2	3	4	5	6	7	8
アクリル系 共重合体	単官能単量体混合物	製造例1	100	－	100	100	100	100	100	－
		製造例2	－	100	－	－	－	－	－	－
		製造例3	－	－	－	－	－	－	－	100
	ペンタエリスリトールトリアクリレート		0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	0.3	0.1	0.3
	その他成分	連鎖移動剤	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
		アニオン系界面活性剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
粘着付与樹脂 (固形分換算)	ロジン系樹脂1 軟化点145℃		5.0	5.0	5.0	5.0	－	－	－	5.0
	ロジン系樹脂2 軟化点100℃		－	－	－	－	5.0	－	－	－
	ロジン系樹脂3 軟化点 85℃		－	－	－	－	－	5.0	5.0	－
	テルペンフェノール樹脂 軟化点125℃		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
ゲル分率(%)			47.6	52.9	45.4	46.0	54.0	53.1	52.2	56.7

ゲル分率の欄を除き、表中の数字は質量部(固形分換算)を表す。

[0069] (実施例5～8、比較例5～8)

実施例1～4及び比較例1～4で得られたエマルジョン型粘着剤組成物1～8のそれぞれを、ポリエチレンをラミネートした上質紙の片面に剥離処理を施した剥離紙(リンテック社製、「SP-8EAアイボリー」)上に、乾燥後に30 μ mの厚さになるように塗工し、90℃で2分間乾燥することで粘着剤層を形成した。次いで、表面基材として、アルミニウム蒸着層を備えた白コートポリエチレンテレフタレートフィルム[白コート(エチレン酢酸ビニル樹脂及び酸化チタンを含む)1 μ m/ポリエチレンテレフタレートフィルム12 μ m/アルミニウム蒸着層]のアルミニウム蒸着層と、得られた粘着剤層とを貼り合わせ、粘着シート1～8を得た。

[0070] (実施例9)

表面基材に厚さ60 μ mの二軸延伸白色ポリプロピレンフィルムを用いたことを除き、実施例5と同様にして、粘着シート9を得た。

[0071] (実貼り評価試験)

実施例5～9及び比較例5～8で得られた粘着シート1～9から、5cm×10cmの小片を切り出して、剥離紙を剥離した後、それをラジアルタイ

ヤ（ブリヂストン社製、P l a y z）に対して、23℃（50％RH）、40℃、及び40℃（50％RH）の環境下でそれぞれ貼り付けた。そのまま72時間それぞれ放置した後、タイヤから粘着シートを手で引き剥がし、以下の基準によって剥離強度を評価した。また、ラジアルタイヤのトレッド部を観察し、糊残り性を評価した。評価結果を第3表に示す。

[0072] {剥離強度の評価}

◎：十分な接着強度を有する。

○：やや接着強度が劣るものの実用上問題ないレベルである。

△：接着強度が弱く簡単に剥がれる。

×：ほとんど接着強度がない。

[0073] {糊残り性の評価}

◎：糊残りが無い。

○：一部糊残りがある。

△：全面に糊残りがある。

×：全面に転着している。

[0074] (はみ出し評価試験)

実施例5～9及び比較例5～8で得られた粘着シート1～9から、10cm×10cmの小片を切り出し、さらに粘着剤層と基材を1cm×10cmの大きさで部分的に除去し、図1に記載の形状を有する試験片を作製した。図1において、(a)は試験片を上から見た図であり、(b)は試験片を横方向から見た図である。図1中、1は剥離フィルム、2は粘着剤層、3は基材をそれぞれ示す。

この試験片を、40℃、20kN/60cm²の圧力下に24時間静置し、このときの端部の粘着剤のはみ出しを観察し、以下の基準によって評価した。評価結果を第3表に示す。

[0075] {はみ出しの評価}

◎：はみ出しがない。

○：1mm以下のはみ出しがある。

△：1 mm超、3 mm以下のはみ出しがある。

×：3 mm超、5 mm以下のはみ出しがある。

[0076] [表3]

第3表

			実施例					比較例			
			5	6	7	8	9	5	6	7	8
粘着シート			1	2	3	4	9	5	6	7	8
実貼り試験	23℃ 50%RH	剥離強度	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	×
		糊残り性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	40℃	剥離強度	○	◎	○	○	○	○	×	○	×
		糊残り性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	40℃ 50%RH	剥離強度	○	○	○	○	○	×	×	○	×
		糊残り性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
はみ出し試験			○	○	○	○	○	○	○	△	○

[0077] 第3表に示されるように、実施例5～9の粘着シートは、比較例5～8の粘着シートに比して、23℃（50%RH）、40℃、及び40℃（50%RH）の環境下での剥離強度及び糊残り性に優れていた。また、はみ出し試験でははみ出しもほとんど認められなかった。

符号の説明

[0078] 1・・・剥離フィルム

2・・・粘着剤層

3・・・基材

請求の範囲

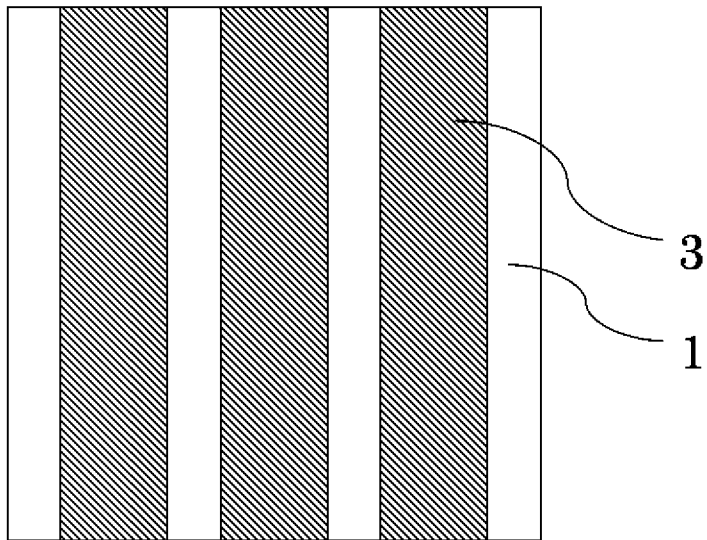
- [請求項1] 2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を含む単官能単量体混合物と、多官能単量体とを乳化重合して得られるアクリル系共重合体（A）、並びに、粘着付与樹脂（B）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、
2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比（2-エチルヘキシルアクリレートの含有量／ブチルアクリレートの含有量）が0.6～2.5であり、
前記粘着付与樹脂（B）の軟化点が130～180℃である
ことを特徴とするエマルジョン型粘着剤組成物。
- [請求項2] 2-エチルヘキシルアクリレートとブチルアクリレートの質量比（2-エチルヘキシルアクリレート含有量／ブチルアクリレート含有量）が1.6～1.9である
請求項1に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記多官能単量体の含有量が、単官能単量体混合物と多官能単量体からなる全単量体混合物に対して、0.01～2質量％である
請求項1に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。
- [請求項4] 粘着付与樹脂（B）が軟化点が140～160℃の樹脂である
請求項1に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。
- [請求項5] 粘着付与樹脂（B）がロジン系樹脂である
請求項1に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。
- [請求項6] さらに、テルペン系樹脂を含有する
請求項1に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。
- [請求項7] 基材と粘着剤層とを有する再剥離性粘着シートであって、
前記粘着剤層が請求項1～6のいずれか1項に記載のエマルジョン型粘着剤組成物を用いて得られたものであることを特徴とする再剥離性粘着シート。
- [請求項8] タイヤ貼付用の請求項7に記載の再剥離性粘着シート。

[請求項9] タイヤのトレッド部貼付用の請求項7に記載の再剥離性粘着シート

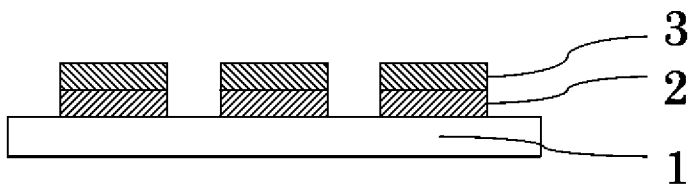
 。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J133/02(2006.01)i, C09J193/00(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)

C09J133/08, C09J7/02, C09J11/00, C09J133/02, C09J193/00, C09J193/04

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.
X Y	JP 2010-196072 A (Nitto Denko Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; paragraphs [0021] to [0026], [0042] to [0046] (Family: none)	1, 3-7 1-9
Y	JP 2000-319618 A (Oji Paper Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims; paragraph [0004] (Family: none)	8, 9
Y	JP 2006-206904 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims; paragraphs [0014], [0015], [0024]; examples (Family: none)	1-9

☒ 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
25 April, 2012 (25.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057692

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/031421 A1 (DIC Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraph [0090] & JP 2010-265483 A & JP 2011-12274 A & US 2011/0111660 A1 & EP 2196513 A1 & CN 101796153 A & KR 10-2010-0049637 A & TW 200920808 A	1-9
A	JP 2009-173707 A (Lintec Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraphs [0008] to [0016]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2008-239871 A (DIC Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; examples (Family: none)	1-9

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, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/00(2006.01)i, C09J133/02(2006.01)i,
C09J193/00(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. C09J133/08, C09J7/02, C09J11/00, C09J133/02, C09J193/00, C09J193/04

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
X Y	JP 2010-196072 A (日東電工株式会社) 2010.09.09, 【特許請求の範囲】、【0021】 - 【0026】、 【0042】 - 【0046】 (ファミリーなし)	1, 3-7 1-9
Y	JP 2000-319618 A (王子製紙株式会社) 2000.11.21, 【特許請求の範囲】、【0004】 (ファミリーなし)	8, 9

☒ 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 5 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 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)

福山 則明

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

4 Z

4 8 7 0

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
Y	JP 2006-206904 A (日本合成化学工業株式会社) 2006. 08. 10, 【特許請求の範囲】，【0 0 1 4】，【0 0 1 5】，【0 0 2 4】， 【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2009/031421 A1 (D I C株式会社) 2009. 03. 12, [0 0 9 0] & JP 2010-265483 A & JP 2011-12274 A & US 2011/0111660 A1 & EP 2196513 A1 & CN 101796153 A & KR 10-2010-0049637 A & TW 200920808 A	1-9
A	JP 2009-173707 A (リンテック株式会社) 2009. 08. 06, 【特許請求の範囲】，【0 0 0 8】－【0 0 1 6】，【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-239871 A (D I C株式会社) 2008. 10. 09, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1-9