

(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 2012/133273 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 133/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057700
- (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 2011-074232 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 is: an emulsion adhesive composition that contains an acrylic copolymer (A) obtained by emul-sification polymerization of a polyfunctional monomer and a monofunctional monomer mixture containing 2-ethylhexyl acrylate, methyl acrylate, and an unsaturated ethylene carboxylic acid, the amount contained, with respect to the entire monomer mixture comprising the monofunctional monomer mixture and the polyfunctional monomer, of the 2-ethylhexyl acrylate being 70-97 mass%, of the methyl acrylate being 1-15 mass%, and of the unsaturated ethylene carboxylic acid being 0.1-15 mass%, and a rosin tackifying resin (B), and that is characterized by the amount of the rosin tackifying resin (B) added being 1-9 parts by mass in terms of solid content with respect to 100 parts by mass of the entire monomer mixture; 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、メ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、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、2-エチルヘキシルアクリレートの含有量が70～97質量%、メチルアクリレートの含有量が1～15質量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸の含有量が0.1～15質量%で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)、並びに、ロジン系粘着付与樹脂(B)を含むエマルション型粘着剤組成物であって、ロジン系粘着付与樹脂(B)の添加量が、全単量体混合物100質量部に対して、固形分換算で、1～9質量部であることを特徴とするエマルション型粘着剤組成物、並びに、この粘着剤組成物を用いる再剥離性粘着シートである。

WO 2012/133273 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、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、さらに、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くなる。特に、冬場等の低温時においては一般に粘着剤の粘着力が低下する傾向があり、低温時に粘着シートが剥がれ易くなる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、有機溶剤を多く使用するものであるため、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るため、剥離後において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。
- [0009] 本発明はこのような実情に鑑みてなされたものであり、粗面に対する高い粘着力と十分な凝集力を有し、かつ、低温時においても優れた粘着性能が維持される粘着剤組成物と、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

- [0010] 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、メチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を特定割合で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）、及び、ロジン系粘着付与樹脂（B）を含有するエマルジョン型粘着剤組成物は、粗面に対する高い粘着力と十分な凝集力を有し、かつ、低温時においても優れた粘着性能が維持されることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] かくして本発明の第1によれば、下記（1）～（4）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、メ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、多官能単量体とからなる全単量体混合物に対して、2-エチルヘキシルアクリレートの含有量が70～97質量%、メチルアクリレートの含有量が1～15質量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸の含有量が0.1～15質量%で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）、並びに、ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）の添加量が、全単量体混合物１００質量部に対して、固形分換算で、１～９質量部であることを特徴とするエマルジョン型粘着剤組成物。

[0012] （２）前記多官能単量体の含有量が、全単量体混合物に対して、０．０５～０．５質量％である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

（３）さらに、軟化点が２５℃以下の粘着付与樹脂（Ｃ）（ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）を除く。）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）と軟化点が２５℃以下の粘着付与樹脂（Ｃ）の質量比（ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）：軟化点が２５℃以下の粘着付与樹脂（Ｃ））が１：２～３：１である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

（４）さらに、軟化点が１００～１４０℃のテルペン系粘着付与樹脂（Ｄ）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）と軟化点が１００～１４０℃のテルペン系粘着付与樹脂（Ｄ）の質量比（ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）：軟化点が１００～１４０℃のテルペン系粘着付与樹脂（Ｄ））が、１：３～３：１である（１）に記載のエマルジョン型粘着剤組成物。

[0013] 本発明の第２によれば、下記（５）～（７）の再剥離性粘着シートが提供される。

（５）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）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。

（６）タイヤ貼付用の（５）に記載の再剥離性粘着シート。

（７）タイヤのトレッド部貼付用の（５）に記載の再剥離性粘着シート。

発明の効果

[0014] 本発明のエマルジョン型粘着剤組成物から得られた粘着剤層を有す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優れた粘着力を有する。特に、この粘着シートは、低温条件下においてもその粘着力が維持されるため、冬場や寒冷地においても好適に用いられる。

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、全面塗布法により再剥離性粘着シートを製造する場合であっても、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

[0015] [図1]実施例（はみ出し試験）で用いた試験片の形状である。

発明を実施するための形態

[0016] 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。

[0017] 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、メ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、多官能単量体からなる全単量体混合物（以下、「全単量体混合物」という。）に対して、２－エチルヘキシルアクリレートの含有量が７０～９７質量％、メチルアクリレートの含有量が１～１５質量％、及びエチレン性不飽和カルボン酸の含有量が０．１～１５質量％で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）、並びに、ロジン系粘着付与樹脂の添加量が、全単量体混合物１００質量部に対して、固形分換算で、１～９質量部であることを特徴とする。

本発明のエマルジ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。

[0018] [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、メチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を特定割合で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。

[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。

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。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。

[0020] 2-エチルヘキシルアクリレート、メチルアクリレート及びエチレン性不飽和カルボン酸を特定割合で組み合わせて使用することで、粘着力、凝集力及び再剥離性のバランスに優れた粘着剤組成物を得ることができる。

[0021] 単官能単量体混合物中の各単量体の含有量は、全単量体混合物に対して、2-エチルヘキシルアクリレートが70～97質量%、メチルアクリレートが1～15質量%、エチレン性不飽和カルボン酸0.1～15質量%であり、好ましくは、それぞれ75～95質量%、3～13質量%、0.2～10質量%である。

単官能単量体をこのような割合で含有する単官能単量体を用いることで、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与えるアクリル系共重合体（A）を得ることができる。

[0022] 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、メ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い

てもよい。

[0023] 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とメ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メ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)アクリレート、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、全単量体混合物に対して、0～20質量%が好ましく、0～15質量%がより好ましい。

[0024] 多官能単量体は、分子内に、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-ヘキサンジオールジ(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。

[0025] 多官能単量体の含有量は、全単量体混合物に対して、0.01～2質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。0.01質量%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質量%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。

[0026] 前記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。

[0027] 用いる界面活性剤としては、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。

[0028] 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。

[0029] 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JS-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-0

5」、「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。

- [0030] 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用いることができる。

- [0031] 界面活性剤の添加量は、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。一方、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。

- [0032] 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

ハイ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。

[0033] 重合開始剤の添加量は、全単量体混合物 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。

[0034] 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、単量体混合物 100 質量部に対して、50～200 質量部が好ましく、50～150 質量部がより好ましい。

[0035] また、乳化重合は、粘着付与樹脂の存在下で行ってもよい。この粘着付与樹脂は、本発明の (B)～(D) 成分の粘着付与樹脂であってもよく、また、これら以外の粘着付与樹脂であってもよい。重合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。これらの粘着付与樹脂については後述する。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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調整（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。

[0039] [ロジン系粘着付与樹脂（B）]

本発明に用いるロジン系粘着付与樹脂（B）は、好ましくは80～170℃、より好ましくは130～170℃の軟化点を有するものである。ロジン系粘着付与樹脂（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。

[0040] ロジン系粘着付与樹脂（B）は、ロジン又はロジン誘導体である。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。

[0041] ロジン系粘着付与樹脂（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。ロジン系粘着付与樹脂（B）の添加量は、全単量体混合物100質量部に対して、固形分換算で、1～9質量部であり、3～7質量部が好ましく、4～6質量部がより好ましい。1質量部未満のときは、得られる粘着剤組成物から形成される粘着剤層がタイヤのトレッド部のような被着体に対する粘着力が劣るおそれがある。一方、9質量部を超えると、得られる粘着剤組成物の塗工安定性が劣るおそれがある。

[0042] [粘着剤組成物]

本発明の粘着剤組成物は、アクリル系共重合体（A）及びロジン系粘着付

与樹脂（Ｂ）に加えて、さらに、軟化点が２５℃以下の粘着付与樹脂（Ｃ）（ただし、ロジン系粘着付与樹脂（Ｂ）を除く。）（以下、「粘着付与樹脂（Ｃ）」という。）や、軟化点が１００～１４０℃のテルペン系粘着付与樹脂（Ｄ）（以下、「粘着付与樹脂（Ｄ）」という。）を含有することが好ましい。

[0043] 粘着付与樹脂（Ｃ）としては、軟化点が２５℃以下のものである限り特に制限されない。粘着付与樹脂（Ｃ）を含有することで、低温時においても優れた粘着力を有する粘着剤組成物が得られる。

粘着付与樹脂（Ｃ）としては、例えば、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。

石油系樹脂としては、Ｃ５系石油樹脂、Ｃ９系石油樹脂、Ｃ５－Ｃ９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、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。

粘着付与樹脂（Ｃ）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。

[0044] 粘着付与樹脂（Ｃ）の添加量は、全単量体混合物１００質量部に対して、固形分換算で、１～７質量部が好ましく、２～５質量部がより好ましい。粘着付与樹脂（Ｃ）を１質量部以上含有させることで、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が得られ、また７質量部以下とすることで、粘着シートを被着体に貼付したときの粘着剤層のはみ出しが抑制される。

[0045] 粘着付与樹脂（Ｂ）と粘着付与樹脂（Ｃ）の含有割合は、（粘着付与樹脂（Ｂ）：粘着付与樹脂（Ｃ））の質量比で１：２～３：１であることが好ましく、１：１～２：１であることがより好ましい。粘着付与樹脂（Ｂ）と粘着付与樹脂（Ｃ）の含有割合がこの範囲内にあることで、低温時においても

優れた粘着力を有し、かつ、糊残りが生じにくい粘着剤組成物が得られる。

[0046] 粘着付与樹脂（D）は、軟化点が100～140℃のテルペン系粘着付与樹脂、好ましくは110～140℃のテルペン系粘着付与樹脂である。粘着付与樹脂（D）を含むことで、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が得られる。粘着付与樹脂（D）の具体例としては、粘着付与樹脂（C）のテルペン系粘着付与樹脂として先に例示したものが挙げられる。

粘着付与樹脂（D）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。

[0047] 粘着付与樹脂（D）の添加量は、全単量体混合物100質量部に対して、固形分換算で、3～7質量部が好ましく、4～6質量部がより好ましい。粘着付与樹脂（D）を3質量部以上含有させることで、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が得られ、7質量部以下とすることで、塗工安定性に優れる粘着剤組成物を得ることができる。

粘着付与樹脂（B）と粘着付与樹脂（D）の含有割合は、（粘着付与樹脂（B）：粘着付与樹脂（D））の質量比で1：3～3：1であることが好ましく、1：2～2：1であることがより好ましい。粘着付与樹脂（B）と粘着付与樹脂（D）の含有割合がこの範囲内にあることで、低温時においても優れた粘着力を有し、かつ、糊残りが生じにくい粘着剤組成物が得られる。なお、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を用いてもよい。

[0048] また、本発明の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。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

はじめ添加してもよい。

[0049] 本発明のエマルシ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、乳化された粘着付与樹脂 (B) 及び所望により粘着付与樹脂 (C) 又は (D) の所定量を混合して、エマルシ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) 及び所望により粘着付与樹脂 (C) 又は (D) を存在させ、そのまま乳化重合を行うことにより、エマルシ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粘着付与樹脂 (C) 又は (D) 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) を混合してエマルション型粘着剤組成物を製造する方法等が挙げられる。これらの中でも、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。

[0050] 本発明のエマルシ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の問題が生じにくい。また、このエマルション型粘着剤組成物は、低温時においても優れた粘着力が失われない。

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。

[0051] 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、再剥離性の粘着シートであって、前記粘着剤層が、本発明のエマルシ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。

[0052] [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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] [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。

[0057] 粘着剤層のゲル分率は、 $40 \sim 80$ 質量%が好ましく、 $50 \sim 75$ 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、 80 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。

[0058] [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 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

[0059] [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、(i i) 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。

[0060] 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。

[0061] 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℃程度、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。

[0062] 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。特に、この粘着シートは、低温条件下においてもその粘着力が維持されるため、冬場や寒冷地において好適に用いられる。

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

[0063] 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、「2EHA」と表す。）
- ・ アクリル酸ブチル：三菱化学社製（第1表中、「BA」と表す。）
- ・ アクリル酸：三菱化学社製（第1表中、「AA」と表す。）

- ・アクリル酸メチル：三菱化学社製（第１表中、「MA」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「PETIA」
- ・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」

- [0064] ・粘着付与樹脂（B）－１：ハリマ化成社製、商品名「ハリエスターSK-816E」、ロジン系樹脂、軟化点１４５℃
- ・粘着付与樹脂（B）－２：荒川化学工業社製、商品名「スーパーエステルE-720」、ロジン系樹脂、軟化点１００℃
- ・粘着付与樹脂（C）：ヤスハラケミカル社製、商品名「マルカクリアH」、石油系樹脂、軟化点－２３℃
- ・粘着付与樹脂（D）－１：ヤスハラケミカル社製、商品名「YSレジンPX1250」、テルペン系樹脂、軟化点１２５℃
- ・粘着付与樹脂（D）－２：ヤスハラケミカル社製、商品名「YSレジンPX1000」、テルペン系樹脂、軟化点１００℃

[0065] （製造例１～５）

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。

[0066] [表1]

第1表

単量体	製造例				
	1	2	3	4	5
2EHA	92.7	87.7	79.3	77.7	77.7
AA	5	2	0.5	2	2
MA	2	10	5	－	20
BA	－	－	14.9	20	－

表中の数値は質量部を表す。

[0067] （実施例１）

製造例 1 で得た単官能単量体混合物 99.7 質量部に、ペンタエリスリトールトリアクリレート 0.3 質量部、粘着付与樹脂 (C) 3 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。

[0068] 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。

上記のエマルションに、粘着付与樹脂 (B) - 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。

[0069] (実施例 2～5、比較例 1～5)

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 2～10 を製造した。

[0070] [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 1～10 のそれぞれを、乾燥後の膜厚が 0.3 mm となるようにガラス板上に塗工し、25℃ で 2

4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。

[0071] [数1]

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

[0072] [表2]

第2表

			実施例					比較例				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
エマルジョン型粘着剤組成物			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
アクリル系 共重合体	単官能単量体混合物	製造例1	99.7	－	－	99.7	99.7	99.7	－	－	－	－
		製造例2	－	99.7	－	－	－	－	－	－	－	99.7
		製造例3	－	－	99.7	－	－	－	－	－	－	－
		製造例4	－	－	－	－	－	－	99.7	99.7	－	－
		製造例5	－	－	－	－	－	－	－	－	99.7	－
	ペンタエリスリトールトリアクリレート		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	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	0.6	0.6
粘着付与樹脂 (固形分換算)	粘着付与樹脂(B)－1 軟化点145℃		5	5	5	5	5	－	5	5	5	－
	粘着付与樹脂(B)－2 軟化点100℃		－	－	－	－	－	－	－	－	－	10
	粘着付与樹脂(C) 軟化点－23℃		3	3	－	－	－	－	3	－	3	－
	粘着付与樹脂(D)－1 軟化点125℃		－	－	8	－	3	－	－	3	－	3
	粘着付与樹脂(D)－2 軟化点100℃		－	－	－	3	－	－	－	－	－	－
ゲル分率(%)			62.2	60.6	52.9	67.8	70.8	72.7	62.0	70.2	57.0	58.4

ゲル分率の欄を除き、表中の数値は質量部(固形分換算)を表す。

[0073] (実施例6～10、比較例6～10)

実施例1～5及び比較例1～5で得られたエマルジョン型粘着剤組成物1～10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30μm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) $1\ \mu\text{m}$ ／ポリエチレンテレフタレートフィルム $12\ \mu\text{m}$ ／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 1～10 を得た。

[0074] (実施例 11)

表面基材に厚さ $60\ \mu\text{m}$ 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 6 と同様にして、粘着シート 11 を得た。

[0075] (実貼り評価試験)

実施例 6～11 及び比較例 6～10 で得られた粘着シート 1～11 から、 $5\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 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、Playz) に対して、 -10°C 、 0°C 、 23°C ($50\%\text{RH}$) 及び 40°C 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。評価結果を第 3 表に示す。

[0076] {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。

[0077] (はみ出し評価試験)

実施例 6～11 及び比較例 6～10 で得られた粘着シート 1～11 から、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の小片を切り出し、さらに粘着剤層と基材を $1\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の大きさに部分的に除去し、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°C 、 $20\text{ kN} / 60\text{ cm}^2$ の圧力下に 24 時間静置し、このときの端部の粘着剤層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。

[0078] {はみ出しの評価}

◎：はみ出しがない。

○：1 mm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。

[0079] [表3]

第3表

		実施例						比較例				
		6	7	8	9	10	11	6	7	8	9	10
粘着シート		1	2	3	4	5	11	6	7	8	9	10
実貼り試験 (剥離強度)	−10℃	◎	◎	◎	○	○	◎	×	◎	×	×	×
	0℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×	△
	23℃、50%RH	○	○	◎	○	○	○	△	×	×	×	×
	40℃	○	○	◎	○	○	○	△	×	×	○	○
はみ出し試験		○	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	◎	◎

[0080] 第3表に示されるように、実施例6～11の粘着シートは、−10～+40℃までの幅広い温度範囲において剥離強度に優れ、かつ、はみ出し試験結果も良好で、はみ出しがほとんど認められなかった。一方、比較例6及び8～10の粘着シートは、剥離強度に劣っていた。また、比較例7の粘着シートは、高温時の粘着力に劣り、さらには、3 mmを超えるはみ出しが認められた。

符号の説明

[0081] 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、メ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、多官能単量体とからなる全単量体混合物に対して、
2-エチルヘキシルアクリレートの含有量が70～97質量%、メチルアクリレートの含有量が1～15質量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸の含有量が0.1～15質量%で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）、並びに、
ロジン系粘着付与樹脂（B）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、
ロジン系粘着付与樹脂（B）の添加量が、全単量体混合物100質量部に対して、固形分換算で、1～9質量部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] 前記多官能単量体の含有量が、全単量体混合物に対して、0.05～0.5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3] さらに、軟化点が25℃以下の粘着付与樹脂（C）（ロジン系粘着付与樹脂（B）を除く。）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、
ロジン系粘着付与樹脂（B）と軟化点が25℃以下の粘着付与樹脂（C）の質量比（ロジン系粘着付与樹脂（B）：軟化点が25℃以下の粘着付与樹脂（C））が1：2～3：1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] さらに、軟化点が100～140℃のテルペン系粘着付与樹脂（D）を含むエマルジョン型粘着剤組成物であって、
ロジン系粘着付与樹脂（B）と軟化点が100～140℃のテルペン

系粘着付与樹脂（D）の質量比（ロジン系粘着付与樹脂（B）：軟化点が100～140℃のテルペン系粘着付与樹脂（D））が、1：3～3：1である

請求項1に記載のエマルション型粘着剤組成物。

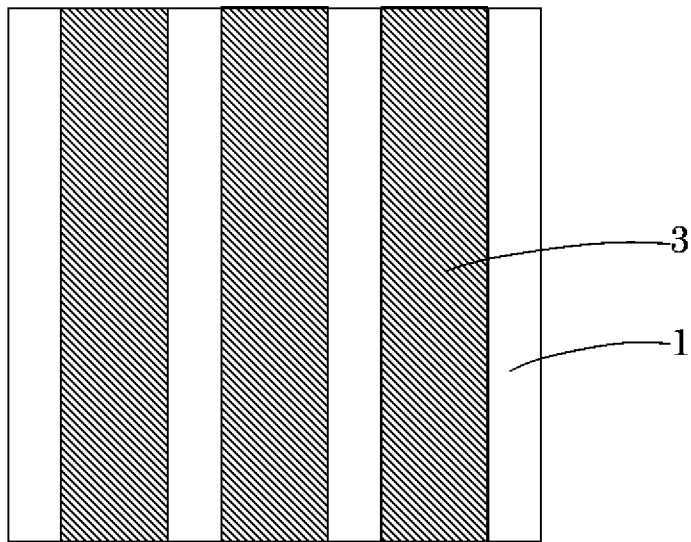
[請求項5] 基材と粘着剤層とを有する再剥離性粘着シートであって、
前記粘着剤層が、請求項1～4のいずれか1項に記載のエマルション型粘着剤組成物を用いて得られたものであることを特徴とする再剥離性粘着シート。

[請求項6] タイヤ貼付用の請求項5に記載の再剥離性粘着シート。

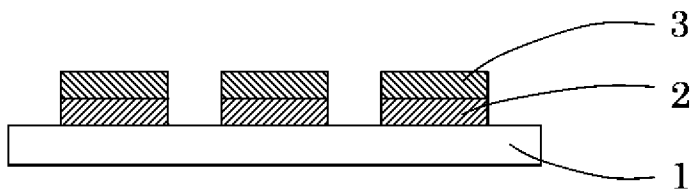
[請求項7] タイヤのトレッド部貼付用の請求項5に記載の再剥離性粘着シート
。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J133/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(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)

C09J133/00, C09J7/02, C09J11/06

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 2008-163127 A (Lintec Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraphs [0008] to [0011]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5 3, 5-7
Y	JP 2008-007693 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; paragraphs [0005], [0018] (Family: none)	3, 5-7
Y	JP 2000-319618 A (Oji Paper Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims; paragraph [0004] (Family: none)	6, 7

☒ 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
26 April, 2012 (26.04.12)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/JP2012/057700

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 2010-070699 A (Lintec Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), examples (Family: none)	1-7
A	JP 2010-280835 A (Nitto Denko Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0048], [0071] to [0078], [0098] (Family: none)	1-7
A	JP 2010-280836 A (Nitto Denko Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0042], [0064] to [0071], [0088] & US 2010/0310866 A1 & CN 101906279 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09J133/00 (2006.01)i, C09J7/02 (2006.01)i, C09J11/06 (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. C09J133/00, C09J7/02, C09J11/06

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 2008-163127 A (リンテック株式会社) 2008.07.17, 【特許請求の範囲】、【0008】 - 【0011】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3, 5-7
Y	JP 2008-007693 A (荒川化学工業株式会社) 2008.01.17, 【特許請求の範囲】、【0005】、【0018】 (ファミリーなし)	3, 5-7

☒ 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 6 . 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 2000-319618 A (王子製紙株式会社) 2000. 11. 21, 【特許請求の範囲】, 【0 0 0 4】 (ファミリーなし)	6, 7
A	JP 2010-070699 A (リンテック株式会社) 2010. 04. 02, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-280835 A (日東電工株式会社) 2010. 12. 16, 【0 0 4 8】, 【0 0 7 1】 - 【0 0 7 8】, 【0 0 9 8】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-280836 A (日東電工株式会社) 2010. 12. 16, 【0 0 4 2】, 【0 0 6 4】 - 【0 0 7 1】, 【0 0 8 8】 & US 2010/0310866 A1 & CN 101906279 A	1-7