

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3842829号
(P3842829)

(45) 発行日 平成18年11月8日(2006.11.8)

(24) 登録日 平成18年8月18日(2006.8.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 133/06 (2006.01)

C O 9 J 133/06

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-156859	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成7年5月30日(1995.5.30)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開平8-325544		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成8年12月10日(1996.12.10)	(74) 代理人	100079153
審査請求日	平成13年11月12日(2001.11.12)		弁理士 衿▲ぎ▼元 邦夫
審査番号	不服2004-20851(P2004-20851/J1)	(72) 発明者	山中 剛
審査請求日	平成16年10月7日(2004.10.7)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	安藤 雅彦
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	彦坂 和香
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着シート類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体の片面または両面に、下記のA～C成分；

A) アルキル基の炭素数が14～22でかつ分岐を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなるアクリレート系単量体

B) 一般式： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}^2$ (R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数4～8の炭化水素基または置換炭化水素基である)で表されるアクリレート系単量体

C) 上記A，B成分と共重合可能なビニル系単量体

のうち、A成分が30～90重量%、B成分+C成分が70～10重量%で、B成分が60～0重量%、C成分が40～0重量%である単量体混合物の共重合体を含有する再剥離型感圧接着剤からなる層を有し、この層の弾性率が1～40Kg/cm²であることを特徴とする接着シート類。

【請求項2】

再剥離型感圧接着剤における共重合体を構成する単量体混合物がC成分の1種としてカルボキシル基含有単量体5～0重量%を含む請求項1に記載の接着シート類。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、アクリル系共重合体を主成分とした再剥離型感圧接着剤と、これをシート状やテープ状などの形態とした接着シート類に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

再剥離型感圧接着剤は、表面保護フィルム、塗装用マスキングテープ、粘着メモなどに広く用いられている。たとえば、表面保護フィルムは、金属製品やプラスチック製品の運搬、貯蔵、加工時に、傷つき、汚染、腐食を防止するために、一時的に表面を保護し、上記目的を達したのちは剥離される。

【 0 0 0 3 】

このため、表面保護フィルムは、金属製品やプラスチック製品の運搬、貯蔵、加工時には被着体に接着して剥離することがなく、上記目的を達したのちは容易に剥離できることが要求される。しかし、通常の感圧接着剤を用いたものでは、貼り付け後に経時変化により接着力の上昇が起こりやすい。

10

【 0 0 0 4 】

その結果、運搬、貯蔵、加工などの目的を達したのちに、表面保護フィルムを被着体から剥離するのが難しく、剥離作業に時間がかかったり、感圧接着剤の糊残りを生じたりする。とくに、塗装鋼板のような被着体に対しては、その表面粗さのために、感圧接着剤のぬれの進行により接着力の上昇が起こりやすく、上記のような問題がより顕著となる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来の事情に照らし、塗装鋼板などの被着体に対する接着力の経時上昇性が小さく、容易に剥離可能であり、また糊残りによる被着体の汚染といった問題のない再剥離型感圧接着剤と、これをシート状やテープ状などの形態とした接着シート類を提供することを目的としている。

20

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討した結果、高鎖長でかつ分岐したアルキル基を有する特定の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを共重合成分としたアクリル系共重合体を用いることにより、接着力の経時上昇性が小さく、糊残りによる被着体の汚染の問題のない再剥離型感圧接着剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

30

すなわち、本発明は、支持体の片面または両面に、下記の A ～ C 成分；

A) アルキル基の炭素数が 14 ～ 22 でかつ分岐を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなるアクリレート系単量体

B) 一般式： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}^2$ （ R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数 4 ～ 8 の炭化水素基または置換炭化水素基である）で表されるアクリレート系単量体

C) 上記 A, B 成分と共重合可能なビニル系単量体

のうち、A 成分が 30 ～ 90 重量％、B 成分 + C 成分が 70 ～ 10 重量％で、B 成分が 60 ～ 0 重量％、C 成分が 40 ～ 0 重量％である単量体混合物の共重合体を含有する再剥離型感圧接着剤からなる層を有し、この層の弾性率が $1 \sim 4.0 \text{ kg/cm}^2$ であることを特徴とするシート状やテープ状などの形態とした接着シート類に係るものである。

40

【 0 0 0 8 】

【発明の構成・作用】

本発明に用いる A 成分のアクリレート系単量体は、アルキル基の炭素数が 14 ～ 22 でかつ分岐を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルであつて、具体的には、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソセチル（メタ）アクリレートなどが用いられる。この A 成分のアクリレート系単量体は、これと B, C 成分からなる単量体混合物中、30 ～ 90 重量％、好ましくは 40 ～ 85 重量％の割合で用いられる。

【 0 0 0 9 】

A 成分のアクリレート系単量体が 30 重量％未満となると、被着体に対する、とくに被着

50

体表面の塗料に対する親和性が高くなり、接着力の経時上昇性が高くなり、90重量%を超えると、初期接着力の低下を招きやすい。また、この単量体のアルキル基の炭素数が14未満となると、接着力の経時上昇性が小さくなり、さらに、上記アルキル基の炭素数が22を超えたり、分岐を有しないアルキル基を有するものでは、初期接着力を損ないやすい。

【0010】

本発明に用いるB成分のアクリレート系単量体は、前記の一般式： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1 \text{COOR}^2$ （ R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数4～8の炭化水素基または置換炭化水素基である）で表されるものであつて、主として初期接着力の調整に用いられるものである。具体的には、前記の一般式中の R^2 がブチル基、イソブチル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、4-ヒドロキシブチル基、4-メトキシブチル基などからなる（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

10

【0011】

本発明に用いるC成分の単量体は、上記A、B成分の単量体と共重合可能なものであつて、初期接着力や凝集力などの調整のために用いられるものである。とくに好ましい単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸などのカルボキシル基含有単量体である。その他の単量体として、酢酸ビニル、スチレン、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、シクロペンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

20

【0012】

本発明において、上記のB、C成分の単量体は、これとA成分とからなる単量体混合物中、70～10重量%、好ましくは60～15重量%の割合で用いられる。また、このうち、B成分は60～0重量%、好ましくは50～10重量%、C成分は40～0重量%、好ましくは30～0重量%であり、C成分の1種としてカルボキシル基含有単量体を用いるときは、このカルボキシル基含有単量体が5～0重量%となるようにするのがよい。

【0013】

B成分の使用量が60重量%を超えたり、C成分の使用量が40重量%を超えたりすると、被着体に対する、とくに被着体表面の塗料に対する親和性が高くなり、接着力の経時上昇性が大きくなりやすい。また、同様に、C成分のうち、カルボキシル基含有単量体の使用量が、単量体全体の5重量%より多くなると、やはり接着力の経時上昇性が大きくなり、好ましくない。

30

【0014】

本発明においては、上記のA～C成分からなる単量体混合物を、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などの公知の重合法にて共重合させることにより、アクリル系共重合体を合成する。このアクリル系共重合体は、これをそのまま再剥離性感圧接着剤としてもよいし、必要に応じて通常使用される架橋剤や、無機粉末や金属粉末などの充填剤、顔料、着色剤などの添加剤を配合してもよい。これら任意成分の配合量は、通常用いられている使用量でよい。

40

【0015】

本発明の再剥離性感圧接着剤は、アクリル系共重合体の単量体組成や分子量、架橋剤、充填剤の種類や量などを適宜選択することにより、弾性率が1～40Kg/cm²、とくに1～20Kg/cm²となるようにするのが望ましい。弾性率が1Kg/cm²より小さいと、接着力の経時上昇性が大きくなり、再剥離性の低下や被着体の汚染を起こし、また40Kg/cm²より大きいと、初期接着力に劣り、いずれも、再剥離性感圧接着剤として望まれるすぐれた性能が得られにくい。

【0016】

本発明の接着シート類は、このような再剥離性感圧接着剤をポリエステルフィルムなどの

50

合成フィルムやその他公知の各種材質からなる支持体の片面または両面に設けて、シート状やテープ状などの形態としたものである。その際、再剥離型感圧接着剤からなる層の厚さは、個々の用途目的に応じて適宜決定されるが、一般には2～20 μ m程度の厚さとするればよい。

【0017】

【発明の効果】

本発明は、高鎖長でかつ分岐したアルキル基を有する特定のアクリレート系単量体を共重合成成分としたアクリル系共重合体を用いたことにより、塗装鋼板などの被着体に対する接着力の経時上昇性が小さく、容易に剥離可能であり、また糊残りによる被着体の汚染といった問題のない再剥離型感圧接着剤と、そのシート状やテープ状などの形態とした接着シート類を提供できる。

10

【0018】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。なお、以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0019】

実施例1

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、イソステアリルアクリレート70部、アクリル酸n-ブチル29部、アクリル酸1部、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.1部、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル0.3部、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル硫酸アンモニウム0.3部、水100部を入れ、70℃で4時間乳化重合し、10重量%アンモニア水でpH8に調整して、ポリマエマルシオンを得た。

20

【0020】

このポリマエマルシオンに、エマルシオンの固形分100部あたりヘキサメチロールラミン1部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この接着剤を、厚さが60 μ mの低密度ポリエチレンフィルムの片面に、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗布し、80℃で5分間乾燥して、接着テープを作製した。また、これとは別に、剥離処理したポリエステルフィルムにも同様に塗布、乾燥し、弾性率測定用のサンプルを作製した。

30

【0021】

実施例2

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、イソステアリルアクリレート40部、アクリル酸n-ブチル40部、メタクリル酸イソブチル19.5部、アクリル酸0.5部、重合開始剤として過硫酸カリウム0.2部、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル0.5部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.3部を入れ、70℃で4時間乳化重合し、10重量%アンモニア水でpH8に調整して、ポリマエマルシオンを得た。

【0022】

このポリマエマルシオンに、エマルシオンの固形分100部あたりヘキサメチロールラミン1部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この再剥離型感圧接着剤を用い、以下実施例1と同様にして、接着テープおよび弾性率測定用のサンプルを作製した。

40

【0023】

実施例3

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、イソミリスチルアクリレート69.5部、メタクリル酸イソブチル30部、アクリル酸0.5部、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド0.2部、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル硫酸アンモニウム1部、水100部を入れ、70℃で4時間乳化重合し、10重量%アンモニア水でpH8に調整して、ポリマエ

50

マルシヨンを得た。

【 0 0 2 4 】

このポリマ エマルシヨンに、エマルシヨンの固形分 1 0 0 部あたりヘキサメチロ ルメラミン 1 部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この再剥離型感圧接着剤を用い、以下実施例 1 と同様に、接着テ プおよび弾性率測定用のサンプルを作製した。

【 0 0 2 5 】

実施例 4

冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた反応容器に、イソミリスチルアクリレ ト 4 0 部、アクリル酸 n - ブチル 3 0 部、メタクリル酸イソブチル 2 9 . 5 部、アクリル 10
酸 0 . 5 部、重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロライド 0 . 2 部、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフエニルエ テル硫酸アンモニウム 1 部、水 1 0 0 部を入れ、7 0 で 4 時間乳化重合し、1 0 重量 % アンモニア水で pH 8 に調整して、ポリマ エマルシヨンを得た。

【 0 0 2 6 】

このポリマ エマルシヨンに、エマルシヨンの固形分 1 0 0 部あたりヘキサメチロ ルメラミン 1 部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この再剥離型感圧接着剤を用い、実施例 1 と同様に、接着テ プおよび弾性率測定用のサンプルを作製した。

【 0 0 2 7 】

比較例 1

モノマ として、ラウリルアクリレ ト 4 0 部、アクリル酸 n - ブチル 4 0 部、メタクリル酸イソブチル 1 9 . 5 部、アクリル酸 0 . 5 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に乳化重合し、その後 1 0 重量 % アンモニア水で pH 8 に調整して、ポリマ エマルシヨンを得た。これに、エマルシヨンの固形分 1 0 0 部あたりヘキサメチロ ルメラミン 1 部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この再剥離型感圧接着剤を用い、実施例 1 と同様に、接着テ プおよび弾性率測定用のサンプルを作製した。

【 0 0 2 8 】

比較例 2

モノマ として、ステアリルアクリレ ト 8 0 部、アクリル酸 n - ブチル 1 9 . 5 部、ア 30
クリル酸 0 . 5 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に乳化重合し、その後 1 0 重量 % アンモニア水で pH 8 に調整して、ポリマ エマルシヨンを得た。このポリマ エマルシヨンに、エマルシヨンの固形分 1 0 0 部あたりヘキサメチロ ルメラミン 1 部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この再剥離型感圧接着剤を用い、実施例 1 と同様に、接着テ プおよび弾性率測定用のサンプルを作製した。

【 0 0 2 9 】

比較例 3

モノマ として、イソステアリルアクリレ ト 9 9 . 5 部、アクリル酸 0 . 5 部を用いた 40
以外は、実施例 1 と同様に乳化重合し、その後 1 0 重量 % アンモニア水で pH 8 に調整して、ポリマ エマルシヨンを得た。これに、エマルシヨンの固形分 1 0 0 部あたりヘキサメチロ ルメラミン 1 部を混合して、水分散型の再剥離型感圧接着剤を調製した。この再剥離型感圧接着剤を用い、実施例 1 と同様に、接着テ プおよび弾性率測定用のサンプルを作製した。

他は実施例 1 と同様にして評価サンプルを得た。

【 0 0 3 0 】

上記の実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3 の各再剥離型感圧接着剤について、以下の要領にて、弾性率を測定した。また、各接着テ プについて、以下の要領にて、初期 (2 3 , 2 0 分放置) および経時後 (7 0 で 4 8 時間放置) の剥離接着力を調べた。結果は、後記の表 1 に示されるとおりであつた。

【 0 0 3 1 】

< 弾性率 >

再剥離型感圧接着剤を40mm×40mmの大きさに切り出し、幅方向に丸める。これを用いて、万能引張り試験機により、23、65%RHの条件下、チャック間距離10mm、引張り速度100mm/分で初期の傾きを測定した。

【0032】

< 剥離接着力 >

接着テープを幅20mm×長さ100mmの大きさに裁断して、試験片を作製し、この試験片を、被着体としてのメラミン塗装鋼板に2kgのローラを一往復させる方法で圧着し、23、65%RHの条件下、初期(23、20分放置)および経時後(70で48時間放置)に、引張り速度300mm/分の条件にて180度剥離に要する力を測定した。

10

【0033】

【表1】

表1

	弾 性 率 (Kg/cm ²)	剥離接着力 (g/20mm幅)	
		初 期	経時後
実施例1	1.4	470	460
実施例2	2.0	520	540
実施例3	1.3	530	620
実施例4	3.6	430	550
比較例1	1.6	320	730
比較例2	60.3	接着しない	接着しない
比較例3	50.6	接着しない	接着しない

20

30

【0034】

上記の表1から明らかなように、本発明の再剥離型感圧接着剤を用いた接着テープは、適度な初期接着力を有するとともに、接着力の経時上昇性が小さく、このため、経時後(70で48時間放置)に容易に剥離可能で、糊残りによる被着体汚染の問題もないことが確認された。

フロントページの続き

(72)発明者 徳永 泰之
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

合議体
審判長 原 健司
審判官 鈴木 紀子
審判官 原田 隆興

(56)参考文献 特表平07-502560(JP,A)
特表平07-502558(JP,A)
特開平06-150815(JP,A)
特開平06-151671(JP,A)
特開平07-026227(JP,A)
特開平05-009449(JP,A)
特開平06-145607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 4/00-201/10, C08F 20/00-20/70, C08F220
/00-220/70