

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7031633号

(P7031633)

(45)発行日 令和4年3月8日(2022.3.8)

(24)登録日 令和4年2月28日(2022.2.28)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	93/04	(2006.01)	C 0 8 L	93/04
C 0 9 J	133/00	(2006.01)	C 0 9 J	133/00
C 0 9 J	11/08	(2006.01)	C 0 9 J	11/08
C 0 8 L	57/02	(2006.01)	C 0 8 L	57/02
C 0 8 L	45/00	(2006.01)	C 0 8 L	45/00

請求項の数 7 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-58285(P2019-58285)	(73)特許権者	000168414 荒川化学工業株式会社
(22)出願日	平成31年3月26日(2019.3.26)		大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(65)公開番号	特開2019-172994(P2019-172994 A)	(72)発明者	小川 寿子 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
(43)公開日	令和1年10月10日(2019.10.10)	(72)発明者	川端 昭寛 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
審査請求日	令和2年11月16日(2020.11.16)	(72)発明者	佐野 正英 大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
(31)優先権主張番号	特願2018-63074(P2018-63074)	審査官	岡谷 祐哉
(32)優先日	平成30年3月28日(2018.3.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘着付与樹脂エマルジョン及び水系粘・接着剤組成物

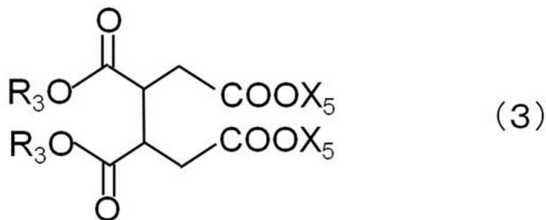
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ロジン系樹脂(a1)、石油樹脂(a2)及びテルペン系樹脂(a3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(A)、並びに疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも2個ずつ有する多鎖多親水基型化合物(B)を含み、

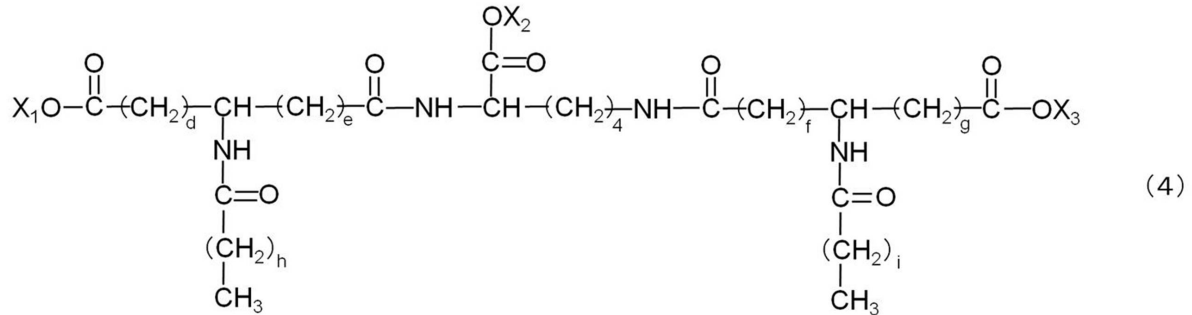
前記多鎖多親水基型化合物(B)が、下記一般式(3)~(4)で表される化合物である、粘着付与樹脂エマルジョン。

【化1】



(式(3)中、R₃は炭素数8~20の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を表し、X₅は水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表わす。2つのR₃は互いに同一又は異なっているとしてもよく、2つのX₅は互いに同一又は異なっているとしてもよい。)

【化2】



10

(式(4)中、 X_1 、 X_2 、及び X_3 は、それぞれ独立して水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表し、 d 及び e はそれぞれ独立して0または2を表すが、 d 及び e が同時に0または2となることはなく、 f 及び g は、それぞれ独立して0または2を表すが、 f 及び g が同時に0または2となることはなく、 h 及び i は、8～18の整数を表す。)

【請求項2】

(A)成分の軟化点が70～180である、請求項1の粘着付与樹脂エマルジョン。

【請求項3】

(a1)成分が、ロジンエステル類及び/又はロジンフェノール樹脂である、請求項1又は2の粘着付与樹脂エマルジョン。

20

【請求項4】

ロジン系樹脂(a1)、石油樹脂(a2)及びテルペン系樹脂(a3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(A)、並びに疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも2個ずつ有する多鎖多親水基型化合物(B)を含み、

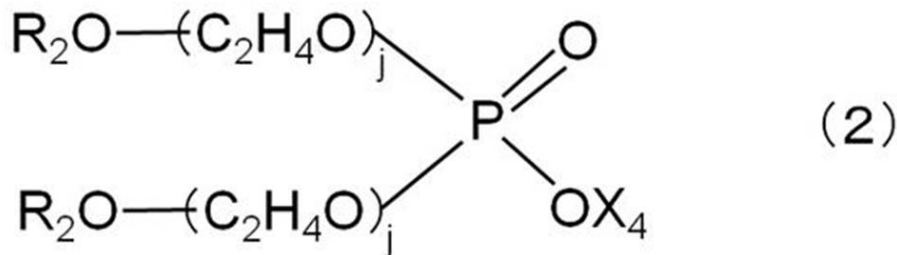
前記樹脂(A)の軟化点が70～180であり、

前記ロジン系樹脂(a1)がロジンエステル類及び/又はロジンフェノール樹脂であり、

前記多鎖多親水基型化合物(B)が、下記一般式(2)で表される化合物である、

粘着付与樹脂エマルジョン。

【化3】



30

(式(2)中、 R_2 は炭素数8～20の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、又はトリステレン化フェニル基を表し、 X_4 は、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表す。また、 j は2～20の整数を表す。2つの R_2 は互いに同一又は異なってもよい。)

40

【請求項5】

ロジン系樹脂(a1)、石油樹脂(a2)及びテルペン系樹脂(a3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(A)、並びに疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも2個ずつ有する多鎖多親水基型化合物(B)を含み、

前記樹脂(A)の軟化点が70～180であり、

前記ロジン系樹脂(a1)がロジンエステル類及び/又はロジンフェノール樹脂であり、

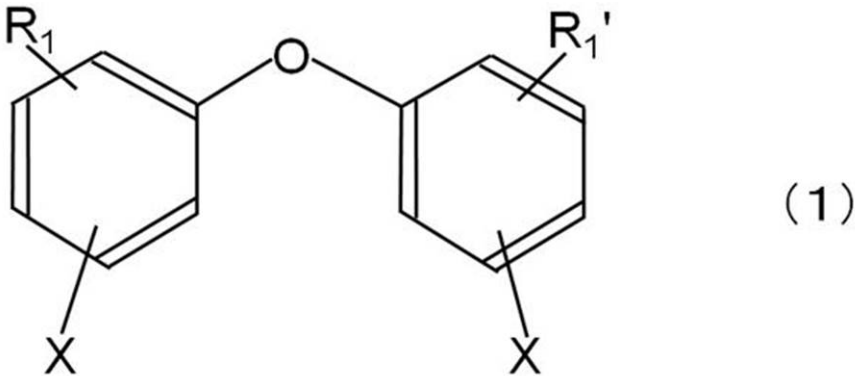
前記多鎖多親水基型化合物(B)が、下記一般式(1)で表される化合物であり、

前記多鎖多親水基型化合物(B)の使用量が、固形分換算で、(A)成分100重量部に対して、0.75重量部以上2.0重量部未満である、

50

粘着付与樹脂エマルジョン。

【化 4】



10

(式(1)中、R₁は炭素数8～20の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を表し、R₁'は水素又は炭素数8～20の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基を表し、Xは、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸残基若しくはリン酸基、又はそれらのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を表す。)

【請求項 6】

請求項 1～5のいずれかの粘着付与樹脂エマルジョンとベースポリマーとを含む、水系粘・接着剤組成物。

20

【請求項 7】

前記ベースポリマーがアクリル系重合体エマルジョンである、請求項 6の水系粘・接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着付与樹脂エマルジョン及び水系粘・接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

テープやシート、ラベル等を製造する際に、基材である紙やプラスチックフィルム等に塗工する粘・接着剤組成物としては、従来、粘着力を付与するための粘着付与樹脂と(メタ)アクリル系重合体等のベースポリマーとを有機溶剤に溶解させた溶液型のものが一般的であったが、近年は環境、安全衛生、省資源等を考慮して、エマルジョン型的水系粘・接着剤組成物が主流になりつつある。

30

【0003】

水系粘・接着剤組成物としては、従来、前記ベースポリマーと粘着付与樹脂とを、別個に各種アニオン性乳化剤やノニオン性乳化剤の存在下でエマルジョン化し、混合したものが提案されている(特許文献1、2を参照)。しかしながら、前記乳化剤を使用して得られる粘着付与樹脂エマルジョンには凝集物が多く発生するものもあり、当該エマルジョンの乳化性は未だ十分なものではなかった。また、仮に乳化性の良い粘着付与樹脂エマルジョンが得られたとしても、当該エマルジョンを含む水系粘・接着剤は、前記乳化剤が水分と結びつき易いこともあって、水分や湿気の多い条件下での各種基材に対する粘着力(以下、耐水粘着力ともいう)が低くなるがあった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2001-139919号公報
特開平11-61087号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、乳化性に優れており、かつ、水系粘・接着剤組成物に高い耐水接着力を付与できる新規な粘着付与樹脂エマルジョンを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、特定の樹脂及び特定の多鎖多親水基型化合物を含有する粘着付与樹脂エマルジョンが前記課題を解決することを見出した。すなわち、本発明は以下の粘着付与樹脂エマルジョン及び水系粘・接着剤組成物に関する。

【0007】

1. ロジン系樹脂(a1)、石油樹脂(a2)及びテルペン系樹脂(a3)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(A)、並びに疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも2個ずつ有する多鎖多親水基型化合物(B)を含む粘着付与樹脂エマルジョン。

10

【0008】

2. (A)成分の軟化点が70~180である、前記項1の粘着付与樹脂エマルジョン。

【0009】

3. (a1)成分が、ロジンエステル類及び/又はロジンフェノール樹脂である、前記項1又は2の粘着付与樹脂エマルジョン。

【0010】

4. (B)成分が、疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも1個ずつ有する化合物(b)がスペーサーを介して2分子結合している化合物である、前記項1~3のいずれかの粘着付与樹脂エマルジョン。

20

【0011】

5. 前記項1~4のいずれかの粘着付与樹脂エマルジョンとベースポリマーとを含む、水系粘・接着剤組成物。

【0012】

6. 前記ベースポリマーがアクリル系重合体エマルジョンである、前記項5の水系粘・接着剤組成物

【発明の効果】

【0013】

本発明の粘着付与樹脂エマルジョンは、従来の乳化剤を使用する場合に比べて、凝集物の発生等が抑制されており、乳化性に優れている。また、当該粘着付与樹脂エマルジョンを含む水系粘・接着剤組成物は、高い耐水接着力を有しており、耐水性が要求される用途での粘・接着剤として好適である。さらに、当該粘着付与樹脂エマルジョンを含む水系粘・接着剤組成物は、水分や湿気の多い条件下における粘・接着剤皮膜の耐白化性(以下、耐水白化性ともいう。)が良好であるため、水分や湿気の多い環境下で透明性や意匠性が要求される用途での粘・接着剤、例えば、化粧品容器やシャンプー容器に用いられる透明ラベルの粘・接着剤として好適である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の粘着付与樹脂エマルジョン(以下、粘着付与樹脂エマルジョンともいう)は、ロジン系樹脂(a1)(以下、(a1)成分という)、石油樹脂(a2)(以下、(a2)成分という)及びテルペン系樹脂(a3)(以下、(a3)成分という)からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂(A)(以下、(A)成分という)、並びに疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも2個ずつ有する多鎖多親水基型化合物(B)(以下、(B)成分という)を含むものである。

40

【0015】

(A)成分は、(a1)成分、(a2)成分及び(a3)成分からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である。

【0016】

50

(a 1) 成分としては、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。例えば、馬尾松、スラッシュ松、メルクシ松、思茅松、テーダ松及び大王松等に由来する天然ロジン（ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン）、天然ロジンを減圧留去法、水蒸気蒸留法、抽出法、再結晶法等で精製して得られる精製ロジン（以下、天然ロジンと精製ロジンを纏めて原料ロジンともいう）、原料ロジンを水素化反応させて得られる水素化ロジン、原料ロジンを不均化反応させて得られる不均化ロジン、重合ロジン、アクリル化ロジン、マレイン化ロジン、フマル化ロジン等の、不飽和カルボン酸変性ロジン、又はこれらのエステル化物（以下、ロジンエステル類とする）、ロジンフェノール樹脂などが挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。その中でも、耐水接着力、耐水白化性及び粘着性能に優れる点から、ロジンエステル類及び/又はロジンフェノール樹脂が好ましい。

10

【 0 0 1 7 】

(a 2) 成分としては、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。例えば、ペンテン、ペンタジエン、イソプレン等のナフサのC5留分から得られるC5系石油樹脂；インデン、メチルインデン、ビニルトルエン、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン等のナフサのC9留分から得られるC9系石油樹脂；前記C5留分、C9留分から得られるC5-C9共重合系石油樹脂；スチレン等を主成分として重合して得られるピュアモノマー樹脂；シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンから得られるDCPD系石油樹脂；これらの石油樹脂の水素化物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。これらの中でも、耐水接着力、耐水白化性及び粘着性能に優れる点から、C9系石油樹脂が好ましい。

20

【 0 0 1 8 】

(a 3) 成分としては、特に限定されず、公知のテルペン類とフェノール類とを共重合させた樹脂、ポリテルペン樹脂等が挙げられる。なお、(a 3) 成分は水素化されたものであってもよい。これらの中でも、耐水接着力、耐水白化性及び粘着性能に優れる点から、テルペンフェノール樹脂が好ましい。

【 0 0 1 9 】

以下、(a 1) 成分に関して、ロジンエステル類、ロジンフェノール樹脂について説明する。本明細書において、ロジンエステル類は、ロジンエステル、重合ロジンエステル、不飽和カルボン酸変性ロジンエステルを意味する。ロジンエステル類は、耐水接着力、耐水白化性及び粘着性能に優れる点から、重合ロジンエステルがより好ましい。

30

【 0 0 2 0 】

ロジンエステルは、前記の原料ロジン、水素化ロジン、不均化ロジンにアルコール類を反応させて得られる。

【 0 0 2 1 】

前記ロジンと、アルコール類との反応条件としては、該ロジン及びアルコール類を溶媒の存在下又は不存在下に、必要によりエステル化触媒を加え、250～280℃程度で、1～8時間程度で行えば良い。

【 0 0 2 2 】

前記アルコール類としては、特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ステアリルアルコール等の1価のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ダイマージオール等の2価のアルコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの3価のアルコール類、ペンタエリスリトール、ジグリセリンなどの4価のアルコール類、ジペンタエリスリトールなどの6価のアルコール類等が挙げられる。これらの中でも、2つ以上の水酸基を有する多価アルコール類が好ましく、特にペンタエリスリトールが好ましい。

40

【 0 0 2 3 】

重合ロジンエステルは、重合ロジンにアルコール類を反応させて得られる。重合ロジンとは、二量化された樹脂酸を含むロジン誘導体である。

50

【 0 0 2 4 】

重合ロジンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。具体的には、例えば、前記原料ロジンを、硫酸、フッ化水素、塩化アルミニウム、四塩化チタン等の触媒を含むトルエン、キシレン等の溶媒中、温度 4 0 ~ 1 6 0 程度で、1 ~ 5 時間程度反応させる方法等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

重合ロジンの具体例としては、前記原料ロジンにガムロジンを使用したガム系重合ロジン（例えば、商品名「重合ロジン B - 1 4 0」、新洲（武平）林化有限公司製）、トール油ロジンを使用したトール油系重合ロジン（例えば、商品名「シルバタック 1 4 0」、アリゾナケミカル社製）、ウッドロジンを使用したウッド系重合ロジン（例えば、商品名「ダイマレックス」、ASHLAND社製）等が挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

また、重合ロジンとしては、重合ロジンに、水素化、不均化、アクリル化、マレイン化、フマル化等の各種処理を施したものを使用しても良い。また各種処理も単独であっても2種以上を組み合わせても良い。重合ロジンは、アクリル化、マレイン化、又はフマル化を施したものであるのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記重合ロジンとアルコール類との反応条件としては、重合ロジン及びアルコール類を溶媒の存在下又は不存在下に、必要によりエステル化触媒を加え、2 5 0 ~ 2 8 0 程度で、1 ~ 8 時間程度で行えば良い。

20

【 0 0 2 8 】

重合ロジンをエステル化する際に用いるアルコール類は前記同様である。

【 0 0 2 9 】

なお、重合反応とエステル化反応の順番は、前記に限定されず、エステル化反応の後に、重合反応を行ってもよい。

【 0 0 3 0 】

重合ロジンエステルの物性としては特に限定されない。耐水接着力や粘着性能に優れる点から、重合ロジンエステルの物性は、軟化点が 1 5 0 ~ 1 8 0 程度であるのが好ましい。なお、本発明において、軟化点は、環球法（J I S K 5 9 0 2）により測定した値である。

30

【 0 0 3 1 】

不飽和カルボン酸変性ロジンエステルは、前記原料ロジンを、 - 不飽和カルボン酸で付加反応させた変性ロジン（、 - 不飽和カルボン酸変性ロジン）に、更にアルコール類を反応させてエステル化させたものである。

【 0 0 3 2 】

、 - 不飽和ジカルボン酸としては、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ムコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ムコン酸等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸が好ましい。、 - 不飽和ジカルボン酸の使用量は、乳化性の点から、通常は、前記原料ロジン 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 2 0 重量部程度、好ましくは 1 ~ 3 重量部程度である。

40

【 0 0 3 3 】

、 - 不飽和カルボン酸変性ロジンの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、加熱下で溶融させた前記原料ロジンに、、 - 不飽和カルボン酸を加えて、温度 1 8 0 ~ 2 4 0 程度で、1 ~ 9 時間程度で反応させることが挙げられる。また、前記反応は、密閉した反応系内に窒素等の不活性ガスを吹き込みながら行っても良い。さらに反応では、例えば、塩化亜鉛、塩化鉄、塩化スズ等のルイス酸や、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のブレンステッド酸等の公知の触媒を使用してもよい。これらの触媒の使用量は、前記原料ロジンに対して通常 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%程度である。

50

【0034】

得られた、 - 不飽和カルボン酸変性ロジンには、前記原料ロジン由来の樹脂酸が含まれても良い。

【0035】

前記、 - 不飽和カルボン酸変性ロジンと、アルコール類との反応条件としては、特に限定されないが、例えば、加熱下で溶融させた、 - 不飽和カルボン酸変性ロジンに、アルコールを加えて、温度250～280程度で、15～20時間程度で反応させることが挙げられる。また、前記反応は、密閉した反応系内に窒素等の不活性ガスを吹き込みながら行っても良く、前述の触媒を使用してもよい。

【0036】

、 - 不飽和カルボン酸変性ロジンをエステル化する際に用いるアルコール類は前記同様である。

【0037】

ロジンフェノール樹脂は、前記原料ロジンにフェノール類を反応させて得られる。

【0038】

フェノール類としては、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。具体的には、クレゾール、プチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール類、フェノール、ビスフェノール類、ナフトール類等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。フェノール類の使用量は、乳化性の点から、通常、前記原料ロジン1モルに対して0.8～1.5モル程度のフェノール類を反応させればよい。

【0039】

ロジンフェノール樹脂の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、前記原料ロジン及びフェノール類を必要に応じて酸触媒の存在下、加熱して反応させることが挙げられる。反応温度としては、通常、180～350で6～18時間程度反応させればよい。なお、当該反応に用いることができる酸触媒としては、特に限定されないが、例えば、硫酸、塩化水素、三フッ化ホウ素等の無機酸触媒やパラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸触媒を挙げることができる。酸触媒を使用する場合には、前記原料ロジン100重量部に対し、0.01～1.0重量部程度用いればよい。また、ロジンフェノール樹脂は、前記反応で得られた樹脂に、更にアルコール類を反応させてエステル化したものであっても良い。その際に用いるアルコール類は前記同様である。

【0040】

(A)成分の軟化点としては、特に限定されないが、耐水接着力や粘着性能に優れる点から、好ましくは70～180程度である。なお、本発明において、軟化点は、環球法(JISK5902)により測定した値である。

【0041】

(B)成分は、疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも2個ずつ有する多鎖多親水基型化合物である。その構造は、疎水鎖及び親水基を分子内に少なくとも1個ずつ有する化合物(b)(以下、(b)成分ともいう)が、スペーサーを介して少なくとも2分子結合している構造である。(B)成分は、単独でも2種以上を組み合わせてもよい。

【0042】

(B)成分は、粘着付与樹脂エマルジョンにおいて、前記(A)成分を水中で乳化させるために用いる。従来の粘着付与樹脂エマルジョンは、公知のアニオン性乳化剤やノニオン性乳化剤を用いて乳化させて得られるが、乳化性及び耐水接着力が共に優れるものを得るのが困難な場合があった。本発明の粘着付与樹脂エマルジョンは、複数の疎水鎖及び親水基を含有する(B)成分を用いることで、乳化性及び耐水接着力が共に優れることが明らかになった。また、(B)成分を含む当該粘着付与樹脂エマルジョンは、耐水白化性が良好であることも明らかになった。

【0043】

(B)成分は、前記構造のものであれば特に限定されないが、入手し易く乳化性に優れる

10

20

30

40

50

点から、(b)成分がスパーサーを介して2分子結合している化合物であるのが好ましく、b-s-b(式中、bは(b)成分を表し、sは後述するスパーサーを表す。2つのbは互いに同一又は異なっていても良い)で表される化合物であるのが好ましい。また、(b)成分は、同様の点から、分子内に疎水鎖を1個及び親水基を1個有する化合物(以下、1鎖1親水基型化合物ともいう)又は分子内に疎水鎖を1個及び親水基を2個有する化合物(以下、1鎖2親水基型化合物ともいう)であるのが好ましい。1鎖1親水基型化合物又は1鎖2親水基型化合物としては、例えば、各種公知の1鎖1親水基型界面活性剤(乳化剤)又は1鎖2親水基型界面活性剤(乳化剤)等が挙げられる。

【0044】

(B)成分に含まれる前記疎水鎖は、それぞれ独立に、炭素数2~20個の飽和又は不飽和の直鎖、分枝鎖、環状鎖を有する疎水鎖であるのが好ましい。該疎水鎖の具体例としては、例えば、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エイコシル、フェニル、直鎖又は分枝鎖アルキル基で置換されたフェニル、芳香族ビニル化合物オリゴマー残基で置換されたフェニル等の各残基とこれらの分枝鎖異性体、並びにこれらに対応した、1カ所、2カ所または3カ所に不飽和部分を有する不飽和残基等が挙げられる。その中でも、乳化性に優れる点から、該疎水鎖は、炭素数10~16個の飽和又は不飽和の直鎖、炭素数10~16個の飽和又は不飽和の分枝鎖、炭素数10~16個の飽和又は不飽和の環状鎖、炭素数10~16個の飽和又は不飽和の直鎖アルキル基で置換されたフェニル、炭素数10~16個の飽和又は不飽和の分枝鎖アルキル基で置換されたフェニル、芳香族ビニル化合物オリゴマー残基で置換されたフェニルであるのがより好ましく、n-ドデシル基、n-トリデシル基、ドデシルフェニル、ヘキサデシルフェニル、トリスチレン化フェニルが特に好ましい。

【0045】

(B)成分に含まれる前記親水基は、それぞれ独立に、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸残基、リン酸基若しくはそれらの塩、又はポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基であることが好ましい。塩として用いる場合には、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩、塩基性アミノ酸塩等が挙げられ、具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等の金属、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の有機アミン、アルギニン、リシン等の塩基性アミノ酸等から任意に選ばれる1種または2種以上との塩である。その中でも、乳化性、耐水接着力及び耐水白化性に優れる点から、該親水基はカルボキシル基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、ポリオキシエチレン基であるのがより好ましい。

【0046】

(B)成分に含まれる前記スパーサーは、(b)成分を共有結合によって連結させる二価の連結基であれば特に限定されない。連結基としては、例えば、単結合、炭素数1~20の飽和又は不飽和の直鎖、分枝鎖、環状鎖のアルキレン基やアルケニレン基、エーテル基、チオエーテル基、イミノ基、カルボニル基、リン酸残基、又は各種公知のアミノ酸残基、ヒドロキシカルボン酸残基、ジカルボン酸残基、ポリカルボン酸残基、ジアミン残基、ポリアミン残基、ジイソシアネート残基、ポリイソシアネート残基、ジオール残基、ポリオール残基等が挙げられる。

【0047】

(B)成分は、前記構造のものであれば特に限定されず、具体的には、例えば、下記一般式(1)~(4)で表される化合物が挙げられる。

【0048】

10

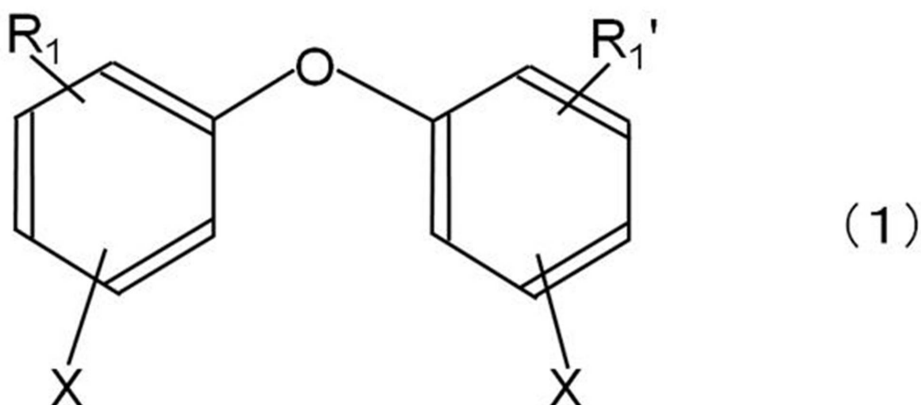
20

30

40

50

【化 1】

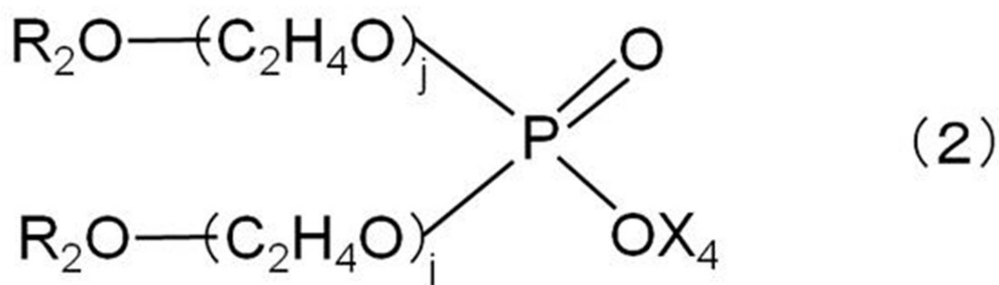


10

(式(1)中、 R_1 は炭素数8～20の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を表し、 R_1' は水素又は炭素数8～20の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基を表し、 X は、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸残基若しくはリン酸基、又はそれらのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩を表す。)

【0049】

【化 2】



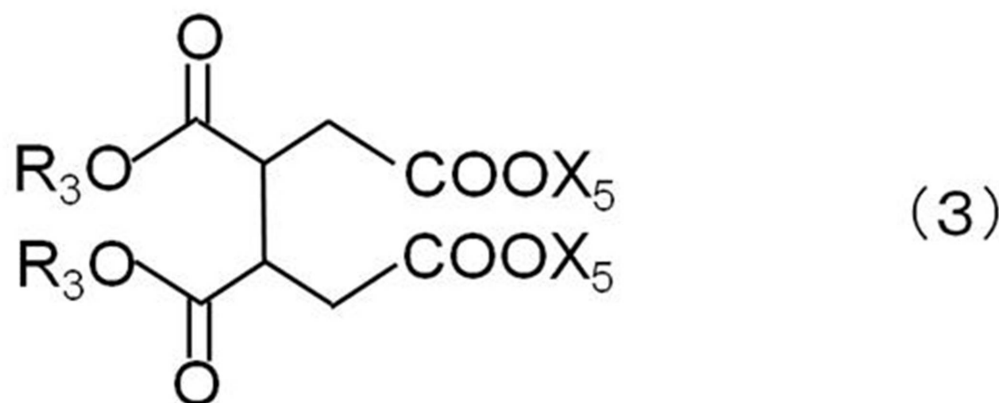
20

(式(2)中、 R_2 は炭素数8～20の直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、又はトリステレン化フェニル基を表し、 X_4 は、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表す。また、 j は2～20の整数を表す。2つの R_2 は互いに同一又は異なってもよい。)

30

【0050】

【化 3】



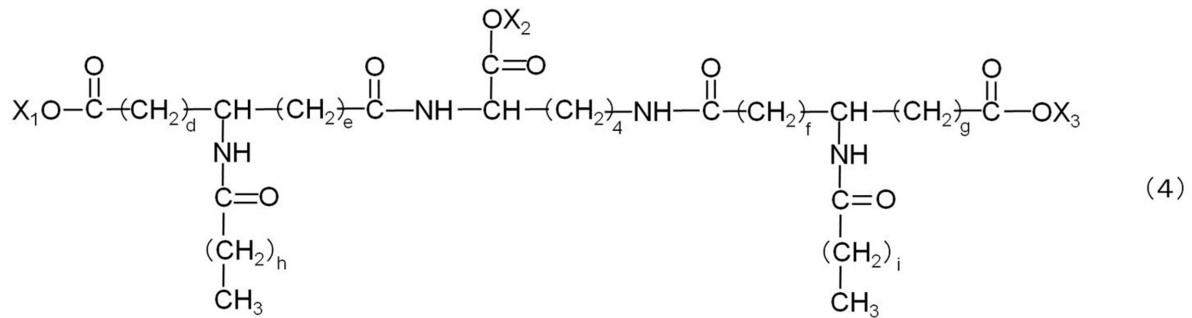
40

(式(3)中、 R_3 は炭素数8～20の直鎖又は分枝鎖のアルキル基を表し、 X_5 は水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表す。2つの R_3 は互いに同一又は異なってもよく、2つの X_5 は互いに同一又は異なってもよい。)

50

【 0 0 5 1 】

【 化 4 】



10

(式(4)中、 X_1 、 X_2 、及び X_3 は、それぞれ独立して水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表し、 d 及び e はそれぞれ独立して0または2を表すが、 d 及び e が同時に0または2となることはなく、 f 及び g は、それぞれ独立して0または2を表すが、 f 及び g が同時に0または2となることはなく、 h 及び i は、8～18の整数を表す。)

【 0 0 5 2 】

(B)成分は、乳化性に優れる点から、一般式(1)～(4)で表される化合物が好ましい。一般式(1)で表される化合物の中でも、式中の R_1 がドデシル基又はヘキサデシル基である、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸若しくはヘキサデシルジフェニルエーテルジスルホン酸(ドデシルフェニルスルホン酸又はヘキサデシルフェニルスルホン酸とフェニルスルホン酸が(b)成分、エーテル基がスペーサーに該当)又はそのナトリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。一般式(2)で表される化合物の中でも、式中の R_2 がトリデシル又はトリスチレン化フェニル基、 j が3、6又は10である、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸若しくはポリオキシエチレン(トリスチレン化フェニル)エーテルリン酸(ポリオキシエチレントリデシルエーテル又はポリオキシエチレン(トリスチレン化フェニル)エーテルが(b)成分、リン酸残基がスペーサーに該当)又はそのナトリウム塩、アンモニウム塩がより好ましく、市販品としてはRhodafac RS-410、Rhodafac RS-610、Rhodafac RS-710(以上、ソルベイ日華(株)製)がより好ましい。一般式(4)で表される化合物の中でも、ジラウロイルグルタミン酸リシン(N-ラウロイル-L-グルタミン酸が(b)成分、リシン残基がスペーサーに該当)又はそのナトリウム塩がより好ましく、市販品としてはペリセア(登録商標)L-30(旭化成ファインケム(株)製)がより好ましい。

20

30

【 0 0 5 3 】

(B)成分の使用量は特に限定されないが、乳化性、耐水接着力及び耐水白化性に優れる点から、固形分換算で、(A)成分100重量部に対して、0.75～2重量部程度が好ましく、1～1.5重量部程度がより好ましい。(B)成分の使用量を0.75重量部以上とすることにより、前記粘着付与樹脂エマルジョンは乳化性が優れたものとなり、また、2重量部以下とすることにより、当該エマルジョンを含む水系粘・接着剤は耐水接着力が優れたものとなる。また、(B)成分は、従来のアニオン性乳化剤やノニオン性乳化剤に比べて少ない使用量でも、乳化性に優れる粘着付与樹脂エマルジョンが得られる特徴を有する。

40

【 0 0 5 4 】

本発明の粘着付与樹脂エマルジョンは、当該エマルジョンの乳化性を向上させることを目的に、必要に応じて乳化剤(C)(以下(C)成分ともいう)を含めてもよい。なお、(C)成分は、(B)成分とは異なるものである。

【 0 0 5 5 】

(C)成分は、特に限定されず各種公知の乳化剤を使用できる。具体的には、モノマーを重合させて得られる高分子量乳化剤、低分子量アニオン性乳化剤、低分子量ノニオン性乳化剤等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせてもよい。これらの中でも

50

、乳化性に優れる点から、低分子量アニオン乳化剤が好ましい。

【 0 0 5 6 】

前記高分子量乳化剤の製造に用いられるモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル系モノマー類、；(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸系ビニルモノマー類、；マレイン酸、無水マレイン酸等のジカルボン酸系ビニルモノマー類、；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、等のスルホン酸系ビニルモノマー類；及びこれら各種有機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機塩基類の塩、；(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系モノマー類；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル系モノマー類；酢酸ビニル等のビニルエステル系モノマー類；(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等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマー類；メチルビニルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート、炭素数6 ~ 22の - オレフィン、ビニルピロリドン等のその他のモノマー類などが挙げられる。これらは単独でも2種以上組み合わせても良い。

10

【 0 0 5 7 】

重合方法としては、溶液重合、懸濁重合、後述する高分子量乳化剤以外の反応性乳化剤、高分子量乳化剤以外の非反応性乳化剤などを用いた乳化重合などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

かくして得られた前記高分子量乳化剤の重量平均分子量は特に限定されないが、通常1,000 ~ 500,000程度とすることが、得られる粘着付与樹脂エマルジョンの粘着特性の点で好ましい。ここでいう重量平均分子量は、ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)法によるポリスチレン換算値である。

20

【 0 0 5 9 】

前記高分子量乳化剤以外の反応性乳化剤としては、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基などの親水基と、アルキル基、フェニル基などの疎水基を有するものであって、分子中に炭素 - 炭素二重結合を有するものをいう。

【 0 0 6 0 】

前記低分子量アニオン性乳化剤としては、例えばジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルカンスルホン酸塩、 - オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルスルホコハク酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンジアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレントリアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩等が挙げられる。

30

【 0 0 6 1 】

前記低分子量ノニオン性乳化剤としては、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スチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

前記高分子量乳化剤以外の乳化剤は単独でも2種以上を適宜選択して使用しても良い。

40

【 0 0 6 3 】

(C)成分の使用量は、乳化性及び耐水接着性に優れる点から、固形分換算で、(A)成分100重量部に対して、1 ~ 10重量部程度が好ましく、2 ~ 8重量部程度がより好ましい。

【 0 0 6 4 】

本発明の粘着付与樹脂エマルジョンは、所望の特性を損なわない限り、必要に応じて消泡剤、増粘剤、充填剤、酸化防止剤、耐水化剤、造膜助剤、アンモニア水や重曹等のpH調整剤等を含めてもよい。

【 0 0 6 5 】

50

本発明の粘着付与樹脂エマルジョンは、(B)成分及び必要に応じて(C)成分(以下、これらをまとめて「乳化剤」という)の存在下、(A)成分を乳化させてなるものであり、粘着付与樹脂として用いることができる。

【0066】

前記乳化方法としては、特に限定されず、高圧乳化法、転相乳化法等の公知の乳化法を採用することができる。

【0067】

前記高圧乳化法は、(A)成分を液体状態とした上で、乳化剤と水を予備混合して、高圧乳化機を用いて微細乳化した後、必要に応じて溶剤を除去する方法である。(A)成分を液体状態とする方法は、加熱のみでも、溶剤に溶解してから加熱しても、可塑剤等の非揮発性物質を混合して加熱してもよいが、加熱のみで行うことが好ましい。なお、溶剤としては、トルエン、キシレン、メチルシクロヘキサン、酢酸エチル等の(A)成分を溶解できる有機溶剤が挙げられる。

10

【0068】

前記転相乳化法は、(A)成分を加熱溶解した後、攪拌しながら乳化剤・水を加え、まずW/Oエマルジョンを形成させ、次いで、水の添加や温度変化等によりO/Wエマルジョンに転相させる方法である。

【0069】

このようにして得られた粘着付与樹脂エマルジョンの濃度は特に限定されないが、通常は固形分が20~70重量%程度となるように適宜に調整して用いる。また、得られた粘着付与樹脂エマルジョンの体積平均粒子径は、通常0.1~2 μ m程度であり、大部分は1 μ m以下の粒子として均一に分散しているが、0.7 μ m以下とすることが、貯蔵安定性の点から好ましい。また、(A)成分は白色ないし乳白色の外観を呈し、粘度は通常10~1,000mPa \cdot s程度(温度25 $^{\circ}$ C、濃度50重量%)である。また、pHは通常2~10程度であるが、必要に応じて、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；モノメチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン；エチルアミン、n-ブチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物等を適宜添加して、pHを調整しても良い。

20

【0070】

本発明の水系粘・接着剤組成物は、本発明の粘着付与樹脂エマルジョン及びベースポリマーを含むものである。また、本発明の水系粘・接着剤組成物は、水系粘・接着剤として使用することができる。

30

【0071】

前記ベースポリマーとして、アクリル系重合体エマルジョン、ゴム系ラテックス及び合成樹脂系エマルジョン等が挙げられ、またそれぞれを併用することもでき、さらに必要に応じて架橋剤、消泡剤、増粘剤、充填剤、酸化防止剤、耐水化剤、造膜助剤、アンモニア水や重曹等のpH調整剤等を使用することもできる。また、公知の粘着付与樹脂エマルジョンをさらに使用しても良い。これら水系粘・接着剤組成物の濃度は、通常は固形分が40~70重量%程度であり、好ましくは55~70重量%である。ベースポリマーは、少なくとも1種以上用いればよい。

40

【0072】

前記アクリル系重合体エマルジョンとしては、一般に各種のアクリル系粘・接着剤に用いられているものを使用でき、(メタ)アクリル酸エステル等のモノマーの一括仕込み重合法、モノマー逐次添加重合法、乳化モノマー逐次添加重合法、シード重合法等の公知の乳化重合法により容易に製造することができる。

【0073】

前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、たとえば、(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)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等をあ

50

げることができ、これらを単独で又は二種以上を混合して用いる。また、得られるエマルジョンに貯蔵安定性を付与するため前記(メタ)アクリル酸エステルの一部に代えて(メタ)アクリル酸を使用してもよい。さらに所望により(メタ)アクリル酸エステル重合体の接着特性を損なわない程度において、たとえば、酢酸ビニル、スチレン等の共重合可能なモノマーを併用できる。なお、アクリル系重合体エマルジョンに用いられる乳化剤にはアニオン系乳化剤、部分ケン化ポリビニルアルコール等を使用でき、その使用量は固形分換算で、(メタ)アクリル酸エステル重合体100重量部に対して0.1~5重量部程度、好ましくは0.5~3重量部程度である。

【0074】

前記アクリル系重合体エマルジョンと粘着付与樹脂エマルジョンの含有比率は、特に限定されないが、粘着付与樹脂エマルジョンによる改質の効果が十分に発現でき、かつ、過剰使用による耐熱保持力、タック等の低下を引き起こさない適当な使用範囲としては、固形分換算で、アクリル系重合体エマルジョン100重量部に対して、粘着付与樹脂エマルジョンを通常2~40重量部程度とするのがよい。

10

【0075】

前記ゴム系ラテックスとしては、水系粘・接着剤組成物に用いられる各種公知のものを使用できる。例えば天然ゴムラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、クロロプレンラテックス等が挙げられる。

【0076】

前記ゴム系ラテックスと粘着付与樹脂エマルジョンの含有比率は、特に限定されないが、粘着付与樹脂エマルジョンによる改質の効果が十分に発現でき、かつ、過剰使用による接着力、タック等の低下を引き起こさない適当な使用範囲としては、固形分換算で、ゴム系ラテックス100重量部に対して、粘着付与樹脂エマルジョンを通常10~150重量部程度とするのがよい。

20

【0077】

前記合成樹脂系エマルジョンとしては、水系粘・接着剤組成物に用いられる各種公知のものを使用でき、例えば酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合体エマルジョン、ウレタン系エマルジョン等の合成樹脂エマルジョンが挙げられる。

【0078】

前記合成樹脂系エマルジョンと粘着付与樹脂エマルジョンの含有比率は、特に限定されないが、粘着付与樹脂エマルジョンの改質の効果が十分に発現でき、かつ、過剰使用による接着力、タック等の低下を引き起こさない適当な使用範囲としては、固形分換算で、合成樹脂系エマルジョン100重量部に対して、粘着付与樹脂エマルジョンを通常2~40重量部程度とするのがよい。

30

【0079】

本発明の水系粘・接着剤組成物は、前記粘着付与樹脂エマルジョンと前記ベースポリマーとを混合させることで得られる。混合方法としては、特に限定されず各種公知の方法を用いることができ、例えば、粘着付与樹脂エマルジョンをエマルジョン化して混合してもよいし、粘着付与樹脂エマルジョンをベースポリマーに添加し、高せん断回転ミキサーを使用混合してもよい。

40

【0080】

本発明の水系粘・接着剤組成物は、前記粘着付与樹脂エマルジョンを含むため、高い耐水接着力を有しており、耐水性が要求される用途での水系粘・接着剤として好適である。本発明の水系粘・接着剤組成物は、例えば、建材用粘・接着剤、自動車内装部材用粘・接着剤、フィルムラベル用粘・接着剤等に好適である。また、本発明の水系粘・接着剤組成物は、耐水白化性が良好であるため、水分や湿気の多い環境下で透明性や意匠性が要求される用途での粘・接着剤、例えば、化粧品容器やシャンプー容器に用いられる透明ラベルの粘・接着剤として好適である。

【実施例】**【0081】**

50

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の「部」及び「%」は特に断りがない限り、重量基準である。

【 0 0 8 2 】

[ベースポリマーの製造]

製造例 1

攪拌装置、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた反応容器に、窒素ガス気流下、水 43.4 部及びポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（アニオン性乳化剤：商品名「ハイテノール LA-16」，第一工業製薬（株）製）0.92 部からなる水溶液を仕込み、70 に昇温した。次いで、アクリル酸ブチル 90 部、アクリル酸 2-エチルヘキシル 7 部及びアクリル酸 3 部からなる混合物と、過硫酸カリウム（重合開始剤）0.24 部、重曹（pH 調整剤）0.11 部及び水 8.83 部からなる開始剤水溶液の 1/10 量を反応容器に添加し、窒素ガス気流下にて 70、30 分間予備重合反応を行った。次いで、前記混合物と前記開始剤水溶液の残りの 9/10 量を 2 時間にわたり反応容器に添加して乳化重合を行い、その後 70 で 1 時間保持して重合反応を完結させた。こうして得られたアクリル系重合体エマルジョンを室温まで冷却した後 100 メッシュ金網を用いてろ過し、固形分濃度 47.8% のアクリル系重合体エマルジョンを得た。

10

【 0 0 8 3 】

[重合ロジンエステルの製造]

製造例 2

攪拌装置、コンデンサー、温度計および窒素導入管・水蒸気導入管を備えた反応容器に、重合ロジン 100 部（酸価 145 mg KOH/g、軟化点 140）、ペンタエリスリトール 14 部を仕込んだ後、窒素ガス気流下に 250 で 2 時間反応させた後、さらに 280 まで昇温し同温度で 12 時間反応させ、エステル化を完了させた。その後、減圧下に水分等を除去し、軟化点 160 の重合ロジンエステルを得た。

20

【 0 0 8 4 】

[ロジンフェノール樹脂の製造]

製造例 3

製造例 2 と同様の反応容器に、ガムロジン 100.0 部、フェノール 100.0 部仕込んだ後、100 まで昇温し 96% 硫酸を 2.1 部仕込み窒素ガス気流下に 3 時間反応させた。次いで消石灰を 3.0 部加えた後、10 kPa 減圧下で 280 まで昇温し、同温度で 4 時間反応させた。その後、水分等を除去し、軟化点 150 のロジンフェノール樹脂を得た。

30

【 0 0 8 5 】

[粘着付与樹脂エマルジョンの製造]

実施例 1

製造例 2 の重合ロジンエステル 100 部をメチルシクロヘキサン 70 部に 80 にて 3 時間かけて溶解させた後、ジラウロイルグルタミン酸リシンナトリウム（登録商標）L-30（旭化成ファインケム（株）製）（以下、（B）-1 成分とする）0.75 部（固形分換算）および水 120 部を添加し、1 時間攪拌した。次いで、高压乳化機（マントンガウリン社製）により 30 MPa の圧力で高压乳化して乳化物を得た。次いで、70、 2.93×10^{-2} MPa の条件下に 6 時間減圧蒸留を行い、固形分濃度 50% の粘着付与樹脂エマルジョンを得た。

40

【 0 0 8 6 】

実施例 2 ~ 5

実施例 1 において、（B）-1 成分の使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン（いずれも固形分濃度 50%）を得た。

【 0 0 8 7 】

実施例 6

50

実施例 1 において、(B) - 1 成分をドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム (商品名「Dow Fax 8390」 Dow Chemical 社製) (以下、(B) - 2 成分とする) に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0088】

実施例 7

実施例 1 において、重合ロジンエステルを製造例 3 のロジンフェノール樹脂に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0089】

実施例 8

実施例 1 において、重合ロジンエステルを C9 系石油樹脂 (商品名「ネオポリマー 140」 JXTG エネルギー (株) 製 軟化点 140) に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0090】

実施例 9

実施例 1 において、重合ロジンエステルを、重合ロジンエステル及び C9 系石油樹脂 (商品名「ネオポリマー 140」 JXTG エネルギー (株) 製) の併用に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。なお、重合ロジンエステル 70 部と C9 系石油樹脂 30 部を併用した場合の軟化点は 155 あった。

【0091】

実施例 10

実施例 1 において、重合ロジンエステルをテルペンフェノール (商品名「Dertophene T115」 DRT 社製 軟化点 125) に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0092】

実施例 11

実施例 1 において、(B) - 1 成分をポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸ナトリウム (商品名「Rhodafac RS-610」 ソルベイ日華 (株) 製) (以下、(B) - 3 成分とする) に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0093】

比較例 1 ~ 2

実施例 1 において、(B) - 1 成分をポリオキシエチレンアルキル (炭素数 12 ~ 14) スルホコハク酸二ナトリウム (以下、(B) - 1 成分とする) に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0094】

比較例 3

実施例 1 において、(B) - 1 成分をラウロイルグルタミン酸ナトリウム (以下、(B) - 2 成分とする) に代えて、その使用量を表 1 で示される部数に変えた以外は、同様に行い、粘着付与樹脂エマルジョン (いずれも固形分濃度 50%) を得た。

【0095】

(乳化性の評価)

各実施例および比較例の粘着付与樹脂エマルジョンの体積平均粒子径を、レーザー回折式粒度測定装置 ((株) 島津製作所製、商品名「SALD-7500nano」) を用い、屈折率 1.70 - 0.20i、吸光度 0.06 の条件下で測定した。得られた体積平均粒

10

20

30

40

50

子径に関して、以下の基準にて評価した。結果を表 1 に示す。体積平均粒子径が小さいほど、粘着付与樹脂エマルジョンの乳化性や貯蔵安定性は良好である。

：体積平均粒子径 0.7 μm 未満

：体積平均粒子径 0.7 μm 以上 1.0 μm 未満

×：体積平均粒子径 1.0 μm 以上あるいは乳化できない

【0096】

また、各実施例および比較例の粘着付与樹脂エマルジョンを 150 メッシュの金網でろ過し、得られた残渣の樹脂 (A) に対する重量%を秤量した。当該残渣の重量%に関して、以下の基準にて評価した。結果を表 1 に示す。残渣の重量%が小さいほど、粘着付与樹脂エマルジョンにおいて凝集物の発生が抑制されており、その乳化性は良好である。

：0.1 重量% 未満

：0.1 重量% 以上 1.0 重量% 未満

×：1.0 重量% 以上あるいは乳化できない

【0097】

[水系粘・接着剤組成物の製造]

製造例 1 にて合成したアクリル系重合体エマルジョン 80 部 (固形分換算) と実施例 1 の粘着付与樹脂エマルジョン 20 部 (固形分換算) とを混合し、水系粘・接着剤組成物を得た。実施例 2 ~ 5 および比較例 1 ~ 2 の各粘着付与樹脂エマルジョンについても、同様にして水系粘・接着剤組成物を製造した。

【0098】

[試料テープの作成]

サイコロ型アプリケーター (太佑機材 (株) 製) を用いて、前記水系粘・接着剤組成物をポリエステルフィルム (商品名「S-100」、三菱ケミカル (株) 製 厚み: 38 μm) に厚みが 50 μm 程度となるように塗布し、次いで 105 の循環乾燥機で 5 分間乾燥させて試料テープを作成した。

【0099】

(耐水接着力の評価)

前記試料テープを幅 25 mm に切り、被着体 (ステンレス板 (SS)) に 2 kg のローラーを 2 往復させて貼り合わせ、1 日静置した。次いで、高温高湿機 (60、90% RH) にて試料テープを貼り合わせた被着体を 7 日間静置した後、高温高湿機から当該被着体を取り出し、直ちに 180 度剥離テストを、引張速度 300 mm/分、測定温度 23 の条件で行い、接着力 (N/25 mm) を測定した。結果を表 1 に示す。

【0100】

(耐水白化性の評価)

前記試料テープを適当な大きさに切り、20 水中に 24 時間浸漬した後、試料テープの白化度合いをヘーズメーター (HM-150、村上色彩技術研究所製) を使用してヘーズ値を測定し、水浸漬前後でのヘーズ値の差を算出した。結果を表 1 に示す。試料テープにおけるヘーズ値の差が小さいほど、粘・接着剤皮膜において水分や湿気の多い環境下での白化が抑制されており、その耐水白化性は良好である。

：ヘーズ値の差が 10% 未満

：ヘーズ値の差が 10% 以上 20% 未満

×：ヘーズ値の差が 20% 以上

【0101】

10

20

30

40

50

【表 1】

	(A)成分		(B)成分		乳化性		耐水接着力 (N/25mm)	耐水白化性
	組成	部	組成	部	粒子径	析出量		
実施例1	製造例2	100	(B)-1	0.75	○	△	17.0	○
実施例2	製造例2	100	(B)-1	1.00	○	○	16.4	○
実施例3	製造例2	100	(B)-1	1.25	○	○	15.2	○
実施例4	製造例2	100	(B)-1	1.50	○	○	12.4	○
実施例5	製造例2	100	(B)-1	2.00	○	○	11.7	○
実施例6	製造例2	100	(B)-2	1.50	○	○	21.7	○
実施例7	製造例3	100	(B)-2	1.50	○	○	22.5	○
実施例8	ネオホ [®] リマー-140	100	(B)-2	1.50	○	○	16.1	△
実施例9	製造例2	70	(B)-2	1.50	○	○	24.5	○
	ネオホ [®] リマー-140	30						
実施例10	Dertophene T115	100	(B)-2	1.50	○	○	20.0	○
実施例11	製造例2	100	(B)-3	1.50	○	○	16.6	○
比較例1	製造例2	100	(B)'-1	1.00	×	×	— ¹⁾	— ¹⁾
比較例2	製造例2	100	(B)'-1	3.00	○	○	4.2	○
比較例3	製造例2	100	(B)'-2	1.50	×	×	— ¹⁾	— ¹⁾

表 1 の各成分の使用量は固形分換算の値であり、注釈は、以下の通りである。

1) 乳化ができず粘着付与樹脂エマルジョンが得られなかったため、耐水接着力及び耐水白化性が評価出来なかった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 33/00 (2006.01)

F I

C 0 8 L 33/00

(56)参考文献

特開昭 5 3 - 0 1 3 6 6 2 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 3 2 3 0 3 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 4 9 7 5 9 (U S , A 1)

特開 2 0 1 2 - 1 8 0 5 0 8 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 7 5 4 2 5 (U S , A 1)

特開 2 0 0 7 - 0 5 6 1 3 1 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 1 4 5 3 6 4 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 0 5 5 3 6 2 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 9 3 / 0 4

C 0 9 J 1 3 3 / 0 0

C 0 9 J 1 1 / 0 8

C 0 8 L 5 7 / 0 2

C 0 8 L 4 5 / 0 0

C 0 8 L 3 3 / 0 0