(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/170827 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 25/08 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
B32B 25/18 (2006.01)
C08J 9/36 (2006.01)
C08K 3/02 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
F16J 15/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/013160

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 30 日(30.03.2017)

(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 2016-068162 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社(**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 金澤　太(**KANAZAWA, Futoshi**); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５番地　積水化学工業株式会社内 Saitama (JP). 平池　宏至(**HIRAIKE, Hiroshi**); 〒3490198 埼玉県蓮田市黒浜３５３５番地　積水化学工業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 田口　昌浩, 外(**TAGUCHI, MASAHIRO** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　虎ノ門ＥＳビル８階　ダイヤ特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2017/170827 A1

(54) **Title**: CLOSED-CELL FOAM WATERPROOF SHEET WITH ADHESIVE LAYER

(54) 発明の名称 : 密着層付き独立気泡発泡体止水シート

(57) **Abstract**: A closed-cell foam waterproof sheet with an adhesive layer, obtained by adhering: an adhesive layer containing a petroleum resin-based tackifier (B) and a rubber component (A) containing a total of at least 80 mass% of a butyl rubber (a1) and an ethylene-propylene-diene rubber (a2), and having a thickness of 0.01-2.0 mm; and a closed-cell foam sheet having a closed-cell ratio of 70% or above, to each other. The closed-cell foam sheet is obtained by foaming a foamable resin composition containing a thermoplastic resin or a rubber-based resin, a weather-resistant agent, and a foaming agent. The weather-resistant agent content is 0.1-8.0 mass parts to 100 mass parts of the thermoplastic resin or the rubber-based resin. The mass ratio of the ethylene-propylene-diene rubber (a2) to the butyl rubber (a1) is 0/100-93/7. The petroleum resin-based tackifier (B) content is 0.5-20 mass parts to 100 mass parts of the rubber component (A). The closed-cell foam waterproof sheet with an adhesive layer has a 25% compressive stress of 10-800 kPa.

(57) 要約: ブチルゴム（ａ１）及びエチレンープロピレンージエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量%以上であるゴム成分（Ａ）及び石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を含み、厚さが０．０１～２．０ｍｍである密着層と、独立気泡率が７０%以上である独立気泡発泡体シートとを密着させてなり、前記独立気泡発泡体シートが、熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂と、耐候剤及び発泡剤を含む発泡性樹脂組成物を発泡してなり、前記耐候剤の含有量が、前記熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂１００質量部に対し０．１～８．０質量部であり、前記ブチルゴム（ａ１）に対する前記エチレンープロピレンージエンゴム（ａ２）の質量比が０／１００～９３／７であり、前記ゴム成分（Ａ）１００質量部に対する石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）の含有量が０．５～２０質量部であり、２５%圧縮応力が１０～８００ｋＰａである、密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

明　細　書

発明の名称 ： 密着層付き独立気泡発泡体止水シート

技術分野

[0001] 本発明は、止水シール材として使用される密着層付き独立気泡発泡体止水シートに関する。

背景技術

[0002] 現在、建築、車両、エレクトロニクス等の各産業分野において、各種構造物や筐体の間隙を埋めて水の浸入を防止するために、発泡体からなる止水シール材が広く使用されている。このような止水シール材は、圧縮された状態で被着部分に配置され、その圧縮状態から形状回復しようとする反発応力によって、被着部分の界面に隙間なく密着するように構成されている。しかしながら、止水シール材の圧縮柔軟性が低いと、止水シール材の反発応力が強くなり過ぎて被着部分に損傷や変形が生じることがあり、この作用により止水が低下し止水性が不十分になるという問題が生じる。

そこで、圧縮柔軟性に優れる連続気泡発泡体を止水シール材として使用することが考えられるが、連続気泡発泡体は気泡間が連通しているため水が発泡体内を透過し易く、十分な止水性を得ることができないという問題があった。

この問題を解決する止水シール材として、例えば、独立気泡を有するゴム系樹脂独立気泡発泡体シートを用いた止水シール材が特許文献１、２に記載されている。

これに加え、近年、止水シール材としての前記の基本的な特性はもとより、車両用途でのさらなる耐候性向上の要求が急速に強まってきている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２００７／０７２８８５号

特許文献2：国際公開第２０１１／０３９８７７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１、２に記載されるようなゴム系樹脂独立気泡発泡体シートは、成形性に優れ、被着部分に対して強固な密着性があり、しかも、一方で、当該シートを製品に取り付ける際に取り付け位置を微修正することができるように、剥離性及び再貼付性（以下、「リワーク性」ともいう。）はある程度改善されていた。しかしながら、車両用途での耐候性の要求に対しては、十分検討されていなかった。本発明者らは、耐候性については、単に独立気泡発泡体止水シートに耐候剤を含有させれば、解決できるものと考え、複数の耐候剤について検討を行った。しかしながら、通常架橋が、イオウ汚染の観点及び発泡倍率向上の観点から電子線架橋で行われることが多いこともあり、電子線照射、もしくは発泡工程で、耐候剤本来の機能が減衰して、所定の効果が得られないという結果を導き出すに至った。

本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、成形性及びリワーク性が良好であると共に被着面との密着力が高く、止水性に優れ、さらに耐候性にも優れる密着層付き独立気泡発泡体止水シートを提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量％以上であるゴム成分（Ａ）及び石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を含み、厚さが０．０１～２．０ｍｍである密着層と、独立気泡率が７０％以上である独立気泡発泡体シートとを密着させた密着層付き独立気泡発泡体止水シートであり、

前記独立気泡発泡体シートが、熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂と、耐候剤及び発泡剤を含む発泡性樹脂組成物を発泡してなり、前記耐候剤の含有量が、前記熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂１００質量部に対し０．１～８．０質量部であり、前記ブチルゴム（ａ１）に対する前記エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の質量比［（ａ２）／（ａ１）］が０／１００～９３／７であり、前記ゴム成分（Ａ）１００質量部に対する石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）

の含有量が０．５～２０質量部であり、２５％圧縮応力が１０～８００ｋＰａである、密着層付き独立気泡発泡体止水シート、を要旨とするものである。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、成形性及びリワーク性が良好であると共に被着面との密着力が高く、止水性に優れ、さらに耐候性にも優れる密着層付き独立気泡発泡体止水シートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0007] 本発明の密着層付き独立気泡発泡体止水シートは、ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量％以上であるゴム成分（Ａ）及び石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を含み、厚さが０．０１～２．０ｍｍである密着層と、独立気泡率が７０％以上である独立気泡発泡体シートとを密着させた密着層付き独立気泡発泡体止水シートであり、前記独立気泡発泡体シートが、熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂と、耐候剤及び発泡剤を含む発泡性樹脂組成物を発泡してなり、前記耐候剤の含有量が、前記熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂１００質量部に対し０．１～８．０質量部であり、前記ブチルゴム（ａ１）に対する前記エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の質量比［（ａ２）／（ａ１）］が０／１００～９３／７であり、前記ゴム成分（Ａ）１００質量部に対する石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）の含有量が０．５～２０質量部であり、２５％圧縮応力が１０～８００ｋＰａである、密着層付き独立気泡発泡体止水シートである。

[0008] ［密着層］

本発明に用いる密着層は、ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量％以上であるゴム成分（Ａ）及び石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を含み、厚さが０．０１～２．０ｍｍであるものである。本発明においては、密着層において前記ゴム成分（Ａ）及び石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を用いているため、リワーク性及び止水性に優れた密着層付き独立気泡発泡体シートを提供することができる。

[0009] ＜ゴム成分（Ａ）＞

本発明におけるゴム成分（Ａ）は、ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量％以上である。ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量％未満であると、止水性が低下する。

ゴム成分（Ａ）中に含まれるブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量は、リワーク性及び止水性を向上させる観点から、８０質量％以上であり、好ましくは８５質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上、よりさらに好ましくは１００質量％である。

[0010] ゴム成分（Ａ）は、前記ブチルゴム（ａ１）に対する前記エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の質量比［（ａ２）／（ａ１）］が０／１００～９３／７である。質量比［（ａ２）／（ａ１）］が前記範囲内であると、成形性、リワーク性及び止水性が向上する。

本発明において質量比［（ａ２）／（ａ１）］は、成形性、リワーク性及び止水性の観点から、好ましくは１／９９～８５／１５、より好ましくは２／９８～７０／３０、さらに好ましくは３／９７～５０／５０、よりさらに好ましくは５／９５～３０／７０である。

[0011] （ブチルゴム（ａ１））

本発明におけるブチルゴム（ａ１）としては、ブチルゴム（ＩＩＲ）の他に、ハロゲン化されたブチルゴムを用いることもできる。ハロゲン化されたブチルゴムとしては、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム等が挙げられる。これらの中でも押出時の混練性の向上及びシート成型後の柔軟性の観点から、ブチルゴム（ＩＩＲ）を用いることが好ましい。

ブチルゴムの１２５℃におけるムーニー粘度ＭＬ（１＋８）は、好ましくは２０～６０、より好ましくは２５～５５、さらに好ましくは２５～４０である。ムーニー粘度が、前記範囲内であれば凝集力が向上するため成形体の強度が向上し、混練時の混練装置にかかる負荷を低くすることができるため

成形性が向上する。

[0012] （エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２））

エチレン－プロピレン－ジエンゴムとしては、エチレンとプロピレンとの共重合体であるエチレンプロピレンゴム（ＥＰＭ）に、少量の第３成分を導入し、主鎖中に二重結合をもたせたものである。前記第３成分としては、エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）、１，４－ヘキサジエン（１，４－ＨＤ）、及びジシクロペンタジエン（ＤＣＰ）等が挙げられる。

エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）中のジエン含有量は、押出混練時の発熱防止及び伸び率等の機械的特性の向上の観点から、好ましくは１～１５質量％、より好ましくは２～１２質量％、さらに好ましくは３～１０質量％である。

[0013] エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の１２５℃におけるムーニー粘度ＭＬ（１＋４）は、好ましくは１５～７０、より好ましくは１５～６０、さらに好ましくは２０～５０、よりさらに好ましくは２４～３０である。エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の１２５℃におけるムーニー粘度が、前記下限値以上であると凝集力が高くなるため成形体の強度が向上し、前記上限値以下であると混練時に混練装置にかかる負荷が低くなるため成形性が向上する。

エチレン－プロピレン－ジエンゴムの市販品としては、ＥＰ２１、ＥＰ２２及びＥＰ３３（ＪＳＲ株式会社製）、エスプレン５６７（住友化学工業株式会社製）、及びＥＰＴ３０４５（三井石油化学工業株式会社製）等が例示される。

[0014] ゴム成分（Ａ）は、ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）以外のゴムを含有していてもよい。その他のゴムとしては、室温（２５℃）でゴム弾性（rubber elasticity）を有するものであれば特に制限はなく、例えば、クロロプレンゴム（ＣＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、天然ゴム、スチレン－ブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、ウレタンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、及びシリコーンゴム

等が挙げられる。これらは、単独でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0015] ＜石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）＞

本発明においては、密着層付き独立気泡発泡体止水シートの被着面との密着性を向上させることを目的として、石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を用いる。なお、本発明における石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）とは、石油ナフサ等の熱分解により得られる不飽和炭化水素を含む留分をカチオン重合した粘着付与剤をいう。

本発明において石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を用いると、密着層付き独立気泡発泡体止水シートの被着面との密着性が向上する理由は明らかではないが、石油樹脂系粘着付与剤のゴム成分に対する分散性が良好であることに起因すると考えられる。

[0016] 石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）としては、Ｃ５系石油樹脂粘着付与剤、Ｃ９系石油樹脂粘着付与剤、Ｃ５－Ｃ９共重合系石油樹脂粘着付与剤、クマロン樹脂粘着付与剤、クマロン－インデン系樹脂粘着付与剤、ピュアモノマー樹脂粘着付与剤、ジンクロペンダジエン系石油樹脂粘着付与剤、及びこれらの水素化物からなる粘着付与剤が挙げられる。

これらの中でも、密着層付き独立気泡発泡体止水シートの被着面との密着性を向上させる観点、及びゴム成分（Ａ）との相溶性の観点から、Ｃ５系石油樹脂粘着付与剤、Ｃ９系石油樹脂粘着付与剤、Ｃ５－Ｃ９共重合系石油樹脂粘着付与剤が好ましく、Ｃ５系石油樹脂粘着付与剤がより好ましい。

[0017] ゴム成分（Ａ）１００質量部に対する石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）の含有量は、密着性を向上させることにより止水性を確保する観点、及び適度な柔軟性を維持し、水圧に対する性能を向上させる観点から、０．５～２０質量部であり、好ましくは１．５～１５質量部、より好ましくは３～１２質量部、さらに好ましくは３．５～９質量部である。ゴム成分（Ａ）１００質量部に対する石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）の含有量が、前記下限値未満であると止水性能が低下し、前記上限値を超えると押出成形性が低下する。

[0018] ＜密着層に用いられる添加剤＞

密着層は、添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、難燃剤、酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、防カビ剤、発泡助剤、滑剤、不活性化剤及び難燃助剤等が挙げられる。

難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物の他に、デカブロモジフェニルエーテル等の臭素系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム等のリン系難燃剤等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

充填剤としては、例えば、タルク、炭酸カルシウム、ベントナイト、カーボンブラック、フュームドシリカ、アルミニウムシリケート、アセチレンブラック、アルミニウム粉等が挙げられる。これらの添加剤は、単独でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0019] ＜密着層の厚さ＞

密着層の厚さは、０．０１～２．０ｍｍであり、好ましくは０．０３～１．０ｍｍ、より好ましくは０．０５～０．３ｍｍである。厚さが前記範囲内であると密着性能が発揮され、反りが発生しにくくなるため好ましい。なお、本明細書における「反り」は、本発明の独立気泡発泡体止水シートを５００ｍｍ×５００ｍｍにカットして平らな台に置き、カットした独立気泡発泡体止水シートの一部が台から１５ｍｍ以上離反し、浮き上がっている状態をいう。

[0020] ＜密着層の製造方法＞

密着層の製造方法に特に制限はないが、ゴム成分（Ａ）、石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）、及び添加剤を押出機にて溶融混練した後、押出成形、カレンダー成形、インフレーション成形、又は樹脂を溶液状に溶かした後に蒸発させ樹脂だけを抽出する溶液キャスト成形を行うことにより得ることができる。前記成形方法としては、生産性等の観点から、押出成形が好ましい。

[0021] ［独立気泡発泡体シート］

本発明に用いる独立気泡発泡体シートは、熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂と、耐候剤及び発泡剤を含む発泡性樹脂組成物を発泡してなるもの（発泡物）であり、独立気泡率が７０％以上であり、前記発泡性樹脂組成物をシート状にし、電離放射線により架橋した後、加熱炉に通して発泡させる方法により製造した独立気泡発泡体シートである。

止水性の観点から、熱可塑性樹脂としてオレフィン系樹脂を発泡させたもの、又はゴム系樹脂を発泡させたものであることが好ましく、オレフィン系樹脂を発泡させたものがより好ましい。

[0022] ＜オレフィン系樹脂＞

独立気泡発泡体シートの原料となるオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、プロピレン－エチレンブロック共重合体、エチレンを主成分とするエチレン－α－オレフィン共重合体、プロピレンを主成分とするプロピレン－α－オレフィン共重合体、プロピレンを主成分とするエチレン－プロピレン－ブテン三元共重合体、ポリブテン及びポリメチルペンテンから選ばれる１種以上が好ましい。

[0023] ポリエチレン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンを主成分とするエチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレンを主成分とするエチレン－エチルアクリレート共重合体等が挙げられる。

エチレン－α－オレフィン共重合体を構成するα－オレフィンとしては、例えば、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン等が挙げられる。

プロピレン－α－オレフィン共重合体を構成するα－オレフィンとしては、例えば、エチレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン等が挙げられる。これらのオレフィン系樹脂は、単独でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、止水性を向上させる観点から、低密度ポリエチレン、高

密度ポリエチレンが好ましく、低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンを混合して用いることが好ましい。

[0024] ＜ゴム系樹脂＞

ゴム系樹脂としては、止水性を向上させる観点から、アクリロニトリルーブタジエンゴムが好ましい。アクリロニトリルーブタジエンゴムとしては、アクリロニトリル成分の含有量が、好ましくは３０～５０質量%、より好ましくは３５～５０質量%、さらに好ましくは４０～４５質量%であるものが好ましい。アクリロニトリル成分の含有量が前記範囲内であると止水性が向上する。なお、複数種アクリロニトリルーブタジエンゴムを用いる場合は、その重量平均値をアクリロニトリル成分の含有量とする。

[0025] ゴム系樹脂を構成するアクリロニトリルーブタジエンゴム以外のゴムとしては、室温（２５℃）でゴム弾性（rubber elasticity）を有するものであれば特に制限はなく、例えば、クロロプレンゴム（ＣＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合ゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、エチレンープロピレンージエンゴム（ＥＰＤＭ）、ウレタンゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム、及びシリコーンゴム等が挙げられる。これらは、単独でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] ＜発泡剤＞

発泡剤としては、熱により分解してガスを発生する熱分解型発泡剤が好ましい。熱分解型発泡剤としては、例えば、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、トルエンスルホニルヒドラジド、４,４－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）等が挙げられる。これらは、単独でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

熱分解型発泡剤の配合量は、前記熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂１００質量部に対して好ましくは１～３０質量部、より好ましくは３～２５質量部、さらに好ましくは５～２０質量部である。熱分解型発泡剤の配合量が上記範囲

内であると、長期間にわたって止水性のすぐれた密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得ることができる。

[0027] ＜耐候剤＞

本発明の独立気泡発泡体シートには、耐候剤を必須成分として含有する。耐候剤は、電子線照射工程で、本来の機能が減衰又は消失しなければ、特に限定されるものではない。

耐候剤として、例えば、カーボンブラック、ラジカル補足剤、及びラジカル連鎖開始阻止剤等が挙げられる。耐候性の観点から、カーボンブラック単独、又は、カーボンブラックと、ラジカル捕捉剤及びラジカル連鎖開始阻止剤から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

[0028] 前記耐候剤の含有量が、前記熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂１００質量部に対し、０．１～８．０質量部である。耐候剤の含有量が上記範囲にあると、密着層付き独立気泡発泡体止水シートが有する本来の基本特性（後述する実施例の評価項目等参照。）を維持したまま、耐候性のすぐれた密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得ることができる。好ましくは０．２～７．８質量部、より好ましくは０．５～６．０質量部、さらに好ましくは１．０～５．２質量部、よりさらに好ましくは２．０～５．０質量部である。

[0029] カーボンブラックは、特に制限されないが、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等が挙げられる。この中で、加工特性の観点から、ファーネスブラックが好ましい。カーボンブラックは単独でもよく、２以上のカーボンブラックを併用してもよい。

また、カーボンブラックの平均粒径は、好ましくは８～６０μｍであり、さらに好ましくは１０～５０μｍである。なお、本発明に用いたカーボンブラックの平均粒径は、電子顕微鏡（ＳＥＭ観察）により算出した。

[0030] ラジカル捕捉剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。

ヒンダードアミン系光安定剤（ＨＡＬＳ）としては、例えば、２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２’－ｎ－ブチル

マロン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）ブタン－１，２，３，４－テトラカルボキシレート（アデカスタブＬＡ－５２）、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸，テトラメチルエステル，１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノールとβ，β，β’，β’－テトラメチル－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン－３，９－ジエタノールとの反応生成物（アデカスタブＬＡ－６３Ｐ）等が挙げられる。これらの中で、熱安定性の観点から、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸，テトラメチルエステル，１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノールとβ，β，β’，β’－テトラメチル－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン－３，９－ジエタノールとの反応生成物（アデカスタブＬＡ－６３Ｐ）が好ましく、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）ブタン－１，２，３，４－テトラカルボキシレート（アデカスタブＬＡ－５２）がさらに好ましい。

[0031] ラジカル連鎖開始阻止剤としては、紫外線吸収剤（ＵＶＡ）であることが好ましい。

ＵＶＡはそれ自身に酸化防止能はないものの光の劣化因子を無害化し、連鎖反応の開始を抑制することができる。ＵＶＡは紫外線領域に吸収を持ち、吸収した紫外線エネルギーを熱エネルギーに変換することで無害化する。

ＵＶＡとしては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（５－クロロ－２Ｈ

－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（アデカスタブＬＡ－３６）、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、ポリエチレングリコールの３－［３－（ベンゾトリアゾール－２－イル）－５－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル］プロピオン酸エステル等が挙げられる。

上記のベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－ベンゾフェノン－５－スルホン酸等が挙げられる。

トリアジン系紫外線吸収剤としては、例えば、２，４－ビス［２－ヒドロキシ－４－ブトキシフェニル］－６－（２，４－ジブトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、８５％ ２－（４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－ヒドロキシフェニルとオキシラン［（Ｃ１０－Ｃ１６ 主としてＣ１２－Ｃ１３アルキルオキシ）メチル］オキシランとの反応生成物、２－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－４，６－ビス－（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジンと（２－エチルヘキシル）－グリシド酸エステルの反応生成物、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－［（ヘキシル）オキシ］フェノール、１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、１，３，５－トリ［［３，５－ビス－（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシフェニル］メチル］等が挙げられる。

サリシレート系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレート、４－ｔ－ブチルフェニルサリシレート等が挙げられる。

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば、エチル－２－シアノ－３，３’－ジフェニルアクリレート、２－エチルヘキシル－２－シアノ－３，３’－ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

オキザニリド系紫外線吸収剤としては、例えば、２－エトキシ－２’－エチルオキザリックアシドビスアニリド、２－エトキシン－５－ｔ－ブチル－

２’－エチルオキザリックアシドビスアニリド等が挙げられる。

これらの中で、熱安定性の観点から、２－（５－クロロ－２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－６－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール（アデカスタブＬＡ－３６）が好ましい。

[0032] ＜独立気泡発泡体シートに用いられる添加剤＞

独立気泡発泡体シートは、添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、難燃剤、酸化防止剤、充填剤、顔料、着色剤、防カビ剤、発泡助剤、滑剤、不活性化剤及び難燃助剤等が挙げられる。

難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物の他に、デカブロモジフェニルエーテル等の臭素系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム等のリン系難燃剤等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

充填剤としては、例えば、タルク、炭酸カルシウム、ベントナイト、カーボンブラック、フュームドシリカ、アルミニウムシリケート、アセチレンブラック、アルミニウム粉等が挙げられる。これらの添加剤は、単独でもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] ＜独立気泡発泡体シートの厚さ＞

独立気泡発泡体シートの厚さは、使用用途によって適宜選択され特に限定されないが、好ましくは０．０５～１５ｍｍ、より好ましくは０．１～１０ｍｍ、さらに好ましくは１～８ｍｍである。厚さが前記範囲内であると、反りが発生しにくくなるため好ましい。

[0034] ＜独立気泡発泡体シートの見掛け密度＞

独立気泡発泡体シートの見掛け密度は、独立気泡発泡体シートの柔軟性を向上させる観点から、１５～７００ｋｇ／ｍ^{3}が好ましく、より好ましくは１７～６００ｋｇ／ｍ^3、さらに好ましくは２０～５００ｋｇ／ｍ^{3}である。見掛け密度が前記範囲内であると、反発力が高くなりすぎないため、施工性が良好になる。なお、独立気泡発泡体シートの見掛け密度が高い場合でも圧縮

率を下げて施工することにより使用は可能である。

[0035] ＜独立気泡発泡体シートの独立気泡率＞

本発明に用いる独立気泡発泡体シートの独立気泡率は７０％以上であり、気泡の一部に連続気泡が含まれていてもよい。独立気泡発泡体シートの独立気泡率は、止水性の観点から、好ましくは７０～１００％、より好ましくは８０～１００％、さらに好ましくは８３～１００％である。

なお、本発明における独立気泡率は、下記の要領で測定されたものをいう。

まず、独立気泡発泡体シートから一辺が５ｃｍの平面正方形状で且つ一定厚みの試験片を切り出す。そして、試験片の厚みを測定して試験片の見掛け体積V_1を算出すると共に、試験片の重量W_1を測定する。

次に、気泡の占める体積V_2を下記式に基づいて算出する。なお、試験片を構成している樹脂の密度はρｇ／ｃｍ^{3}とする。

気泡の占める体積$V_2 = V_1 - W_1 / \rho$

続いて、試験片を２３℃の蒸留水中に水面から１００ｍｍの深さに沈めて、試験片に１５ｋＰａの圧力を３分間に亘って加える。しかる後、試験片を水中から取り出して試験片の表面に付着した水分を除去して試験片の重量W_2を測定し、下記式に基づいて連続気泡率F_1及び独立気泡率F_2を算出する。

連続気泡率F_1（％）$= 100 \times (W_2 - W_1) / V_2$

独立気泡率F_2（％）$= 100 - F_1$

[0036] ＜独立気泡発泡体シートの製造方法＞

本発明に用いる独立気泡発泡体シートの製造方法に特に制限はないが、熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂、耐候剤及び発泡剤、任意の添加剤を含む発泡性樹脂組成物を混練しシート状に成形することにより発泡性樹脂シートを準備し、次いで電離放射線等により架橋した後、加熱炉に通して発泡させる方法により製造することが好ましい。

〔発泡性樹脂シートの製造方法〕

発泡性樹脂シートの製造方法としては、例えば、発泡性樹脂組成物をバン

バリーミキサーや加圧ニーダー等の混練り機を用いて混練した後、押出機、カレンダー、コンベアベルトキャスティング等により連続的に押し出すことにより発泡性樹脂シートを製造する方法が挙げられる。

[0037] 〔発泡性樹脂シートの架橋方法〕

次に、発泡性樹脂シートの架橋方法としては、電離性放射線による架橋が挙げられる。

電離性放射線により架橋する場合、電離性放射線としては、例えば、光、γ線、電子線等が挙げられる。電離性放射線の照射量は、好ましくは０．５～１５Ｍｒａｄ、より好ましくは０．７～１０Ｍｒａｄである。

電離性放射線により架橋を行った場合、径が小さく均一な気泡を有する独立気泡発泡体シートを得ることができる。このような径が小さく均一な気泡を有する独立気泡発泡体シートは、その表面が平滑であって被着面に対する接触面積が大きくなり密着性が向上するため止水性に優れている。

[0038] 〔発泡性樹脂シートの発泡方法〕

発泡性樹脂シートを発泡させる方法としては、オーブンのようなバッチ方式や、発泡性樹脂シートを長尺のシート状とし、連続的に加熱炉内を通す連続発泡方式を挙げることができる。

発泡性樹脂シートを発泡させる際の温度は、使用する発泡剤の種類にもよるが、好ましくは２００～３００℃、より好ましくは２２０～２８０℃である。

[0039] ［密着層付き独立気泡発泡体止水シートの２５％圧縮応力］

本発明の密着層付き独立気泡発泡体止水シートの２５％圧縮応力は、１０～８００ｋＰａであり、好ましくは２０～７００ｋＰａ、より好ましくは２５～５００ｋＰａである。密着層付き独立気泡発泡体止水シートの２５％圧縮応力が前記範囲内であると、加工性が良好になり、組み付け性が向上する。なお、２５％圧縮応力は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0040] ［密着層付き独立気泡発泡体止水シートの製造方法］

本発明の密着層付き独立気泡発泡体止水シートの製造方法に特に制限はないが、前記方法により製造した独立気泡発泡体シートと、前記方法により製造した密着層とをラミネートすることにより製造することができる。

具体的には、単軸又は二軸の押出機に対して、前述の密着層の各材料を連続的に供給し、混練部において樹脂の融点以上の温度で混練後、溶融樹脂の樹脂圧を８０～２５０ｋｇ／ｃｍ^2、ピンチ圧を０．１～１０．０ｋｇ／ｃｍ^2、ピンチロール温度を１０～５０℃として独立気泡発泡体シートに貼り合わせする方法（押出成形）により得ることができる。

実施例

[0041] 本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で使用した材料は以下のとおりである。

・ブチルゴム（ＩＩＲ）

ＪＳＲ株式会社製「ＢＵＴＹＬ０６５」

ムーニー粘度ＭＬ（１＋８）１２５℃＝３２

・エチレン－プロピレン－ジエンゴム

ＪＳＲ株式会社製「ＥＰ２１」

ムーニー粘度ＭＬ（１＋４）１２５℃＝２６

[0042] ・低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）

日本ポリエチレン株式会社製「ノバテックＬＥ５２０Ｈ」

[0043] ・石油樹脂系粘着付与剤

石油樹脂系粘着付与剤（１）：日本ゼオン株式会社製「QuintoneR-100」

石油樹脂系粘着付与剤（２）：日本ゼオン株式会社製「QuintoneA-100」

[0044] ・ＡＤＣＡ（アゾジカルボンアミド）

大塚化学株式会社製「ユニホームＳＯ－Ｇ３ＩＳＴ」

・ステアリン酸亜鉛

大日化学株式会社製「ＺＰ」

[0045] ・フェノール系酸化防止剤（１）

株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＡＯ－６０Ｐ」

・フェノール系酸化防止剤（２）

株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＡＯ－５０」

・硫黄系酸化防止剤

大内新興化学工業株式会社製「ノクラック４００Ｓ」

・カーボンブラック（密着層用）

旭カーボン株式会社製「＃６０」

[0046] ・滑剤

堺化学工業株式会社製「ＫＰ７２０Ｂ」

・不活性化剤

株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＣＤＡ－１」

・酸化チタン

堺化学工業株式会社製「ＳＲ－１」

[0047] ・カーボンブラック（発泡層用）

大日精化株式会社製「ＡＰ０９９７９ブラック」

・ラジカル補足剤１

ヒンダードアミン系光安定剤　株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＬＡ５２」

・ラジカル補足剤２

ヒンダードアミン系光安定剤　株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＬＡ６３Ｐ」

・ラジカル連鎖開始阻止剤

ＵＶ吸収剤　株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカスタブＬＡ３６」

[0048] 実施例１

＜独立気泡発泡体シートの製造＞

低密度ポリエチレン１００質量部に、ＡＤＣＡ１０質量部、フェノール系酸化防止剤（１）０．５質量部、ステアリン酸亜鉛２．０質量部、カーボンブラック５．０質量部、滑剤１質量部、不活性化剤０．５質量部、酸化チタ

ン１質量部を配合した混合物を押出機に連続して投入し、押出機にて溶融混練して押し出すことで、未架橋・未発泡のシートを得た。

得られたシートに線量２．９Ｍｒａｄ、加速電圧８００ｋＶの電子線を照射することにより、架橋・未発泡のシートを得た。

得られた架橋・未発泡体シートを、発泡炉中で２４０℃に加熱し、ＡＤＣＡ（アゾジカルボンアミド）を分解発泡させることにより、見かけ密度３５ｋｇ／ｍ^3（見かけ密度はＪＩＳ　Ｋ　７２２２に準拠して測定した）、平均厚さ５．０ｍｍ、幅方向の厚みのバラツキが平均厚みの±２０％以内の独立気泡発泡体シートを得た。なお、前記厚みのバラツキについては、後述の密着層の押出成形性評価と同様の方法により測定した。

[0049] ＜密着層付き独立気泡発泡体止水シートの製造＞

ブチルゴム［（ａ１）成分］１を７０質量部、エチレン－プロピレン－ジエンゴム［（ａ２）成分］２を３０質量部、フェノール系酸化防止剤（２）０．７質量部、硫黄系酸化防止剤０．３質量部、カーボンブラック３質量部、石油樹脂系粘着付与樹脂［（Ｂ）成分］１を５質量部配合した混合物を、押出機に連続して投入して押出機にて溶融混練し、溶融樹脂の樹脂圧を２５０ｋｇ／ｃｍ^2、ピンチ圧を０．１ｋｇ／ｃｍ^2、ピンチロール温度を５０℃として独立気泡発泡体シートに貼り合わせする方法（押出成形）により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。なお、密着層の厚さは０．１５ｍｍであった。

[0050] 実施例２

カーボンブラックと発泡剤を表１に記載の配合としたこと以外は、実施例１と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0051] 実施例３

カーボンブラックの配合を減量し、ラジカル補足剤１、ラジカル連鎖開始阻止剤を加え表１に記載の配合としたこと以外は、実施例１と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0052] 実施例４

ラジカル補足剤１をラジカル補足剤２に変更し、表１に記載の配合としたこと以外は、実施例３と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0053] 実施例５

ラジカル捕捉剤１、ラジカル連鎖開始阻止剤、発泡剤を表１に記載の配合とした以外は実施例３と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0054] 実施例６

ラジカル捕捉剤１、ラジカル連鎖開始阻止剤、発泡剤を表１に記載の配合とした以外は実施例３と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0055] 比較例１

カーボンブラックと発泡剤を表１に記載の配合としたこと以外は、実施例１と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0056] 比較例２

ラジカル捕捉剤１、ラジカル連鎖開始阻止剤、発泡剤を表１に記載の配合とした以外は実施例３と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0057] 比較例３

カーボンブラックを表１に記載の配合とした以外は実施例１と同様の方法により密着層付き独立気泡発泡体止水シートを得た。

[0058] ［評価］

前記実施例及び比較例で製造した密着層付き独立気泡発泡体止水シートについて、以下の条件で、耐候性試験を行った。

＜耐候性評価＞

・評価方法

ＪＩＳ　Ｂ７７５３（２００７年）に準拠して、サンシャインウェザーメーター（スガ試験機株式会社製、「型番：Ｓ８０」；サンシャインカーボン

アーク（ウルトラロングライフカーボン４対）光源）を用い、放電電圧５０Ｖ、放電電流６０Ａに設定して照射し、そのうち１時間あたり１２分間表面スプレー（降雨）し、ブラックパネル温度６３℃、相対湿度５０％の条件下、試験片の面に対して、５００時間及び１０００時間照射処理を行った。ガラスフィルターはＡタイプを用いた。

照射試験後、以下に記載する評価方法で、密着層と独立気泡発泡体シートとの接着性評価及びリング止水試験による耐水圧の評価を行った。結果を表１に示す。

また、ピール密着力評価、２５％圧縮応力評価、発泡体の成形性評価、リワーク性評価及び押出成形性評価についても、以下に記載する評価方法で行った。結果を表１に示す。

[0059] ＜ピール密着力評価＞

・評価方法

実施例及び比較例で得られた各密着層付き独立気泡発泡体止水シートを、幅２５ｍｍ、長さ１００ｍｍにカットし、厚み１ｍｍの車両用塗装鋼板に密着層側を貼り付けた後、厚み１０ｍｍのアクリル板にて５０％圧縮し、サンシャインウェザーメーターにて５００時間及び１０００時間照射処理を行った。暴露完了１時間後、圧縮を開放し、１８０°方向のピール粘着力を測定した。

・評価基準

本試験においては、測定値が２．０Ｎ／２５ｍｍ以上が好ましく、リワーク性の観点から２．０～２２．０Ｎ／２５ｍｍがより好ましい。

[0060] ＜リング止水試験による耐水圧の評価＞

・評価方法

実施例及び比較例で得られた各密着層付き独立気泡発泡体止水シートに、密着層とは反対側の面に両面テープ（積水化学工業株式会社製「＃５７８２」）を貼合し、内径４０ｍｍ、外径６０ｍｍ（シール巾１０ｍｍ）のリング状に加工し、一方の中央に直径１０ｍｍの貫通孔を有する２枚の厚み１０ｍ

ｍアクリル板にて２５％圧縮し、サンシャインウェザーメーターにて５００時間及び１０００時間照射処理を行った。暴露完了１時間後、圧縮率を保持した状態でリング状シール材の内側に貫通孔から蒸留水を満たし、リング状シール材の内側に水圧をかけて漏水の有無を判断した。

水圧は、５ｋＰａにて５分間維持した後、５ｋＰａずつ圧力を上昇させ、各圧力ごとに５分間維持し、リング状シール材の内側の水が漏水するまで圧力を上昇させ、圧力の最大値を求めた。なお、２００ｋＰａを測定の上限とした。

・評価基準

本試験においては、測定値が１０ｋＰａ以上が好ましく、３０ｋＰａ以上がより好ましい。

[0061] ＜２５％圧縮応力評価＞

・測定方法

実施例及び比較例で得られた密着層付き独立気泡発泡体止水シートを、長さ３０ｍｍ、幅３０ｍｍに切断した試料を、サンシャインウェザーメーターにて５００時間及び１０００時間照射処理を行った。暴露完了後、厚さを２５ｍｍの直方体するためにそれらを積層した。試料より大きな面積の板で試料をはさみ、２３℃の温度下で１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で試料を圧縮させ１８．７５ｍｍ（もとの厚さの２５％分を圧縮）になった際の応力（歪み）を測定した。

[0062] ＜発泡体の成形性評価＞

実施例及び比較例で得られ独立気泡発泡体シートの見かけ密度（ＪＩＳＫ　７２２２に準拠して測定した）の値に基づき、以下の評価基準で評価を行った。

○：発泡成形時２５～４０ｋｇ／ｍ^{3}の範囲の場合。

△：発泡成形時４１～６７ｋｇ／ｍ^{3}の範囲の場合。

×：上記以外。

[0063] ＜密着層と独立気泡発泡体シートとの接着性評価＞

・評価方法

実施例及び比較例で得られた密着層付き独立気泡発泡体止水シートの密着層と独立気泡発泡体シートとの接着性評価を、ＪＩＳ　Ｋ　６７６７－１９９５の引張強さ試験Ｂ法に準拠し行った。

実施例及び比較例で得られた各密着層付き独立気泡発泡体止水シートを、幅５０ｍｍ、長さ１００ｍｍにカットし、アクリル板に密着層側を貼り付けた後、サンシャインウェザーメーターにて５００時間及び１０００時間照射処理を行った。暴露完了後、試験片を長さ５０ｍｍ、幅５０ｍｍ、厚さ１０ｍｍの直方体とし、試験片の厚さを中央部で測定した後、冶具の間に試験片をはさみ、密着層付き独立気泡発泡体止水シートの両面を同一の両面テープ（積水化学工業株式会社製「＃５７８２」）で治具に貼合した。貼合完了してから引張り速度１０ｍｍ／ｍｉｎで引張り試験を行った。

・評価基準

引張強さの値に基づき、以下の評価基準にしたがって評価を行った。

○：１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}以上の場合（接着性良好）

×：１ｋｇｆ／ｃｍ^{2}未満の場合（接着性不足）

[0064] ＜リワーク性評価＞

・評価方法

実施例及び比較例で得られた各密着層付き独立気泡発泡体止水シートを、幅２５ｍｍ、長さ１００ｍｍにカットし、厚み１ｍｍの車両用塗装鋼板に密着層側を貼り付けた後、厚み１０ｍｍのアクリル板にて５０％圧縮し、サンシャインウェザーメーターにて１０００時間照射処理を行った。暴露完了後、２３℃にて１時間放置した。１時間後、圧縮を開放し、１８０°方向のピール粘着力の測定を行った。

・評価基準

上記測定を５回行い、以下の評価基準にしたがって評価した。

○：５回とも独立気泡発泡体シートが凝集破壊しなかった場合

×：５回中１回の割合で独立気泡発泡体シートが凝集破壊した場合

[0065] ＜密着層の押出成形性評価＞

・評価方法

表１に記載の密着層の配合にしたがってバンバリーミキサーを用いて混練した後、８０ｋｇ／ｈｒの条件により押出機で押出シートを成形し、得られた押出シートの厚さについて平均厚さを測定した。次いで、押出シートの幅方向に１０ｃｍ間隔で１０点測定し、各点について平均厚さとの差の絶対値を算出した。

・評価基準

上記絶対値が、平均厚さの２０％分以上となる測定値の個数に基づき、下記の評価基準にしたがって凹凸を評価した。

〇：平均厚さの２０％分以上となる前記絶対値が０個である場合

×：平均厚さの２０％分以上となる前記絶対値が１個以上ある場合

[0066]

[表1]

表1

		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
密着層〔質量部〕	ブチルゴム[(a1)成分]1	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	エチレン・プロピレンゴム[(a2)成分]2	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	フェノール系酸化防止剤(2)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	硫黄系酸化防止剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	カーボンブラック	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	石油樹脂系粘着付与樹脂[(B)成分]1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	石油樹脂系粘着付与樹脂[(B)成分]2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
発泡層〔質量部〕	低密度ポリエチレン	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	ステアリン酸亜鉛	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	カーボンブラック	5.0	7.5	2.5	2.5	2.5	2.5	10.0	2.5	10.0
	フェノール系酸化防止剤(1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	発泡剤	10.0	12.0	10.0	10.0	9.0	12.5	14.5	15.0	10.0
	ラジカル補足剤1	—	—	1.0	—	0.3	2.0	—	5.0	—
	ラジカル補足剤2	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	ラジカル連鎖開始阻止剤	—	—	1.0	1.0	0.3	2.0	—	5.0	—
独立気泡発泡体シートの厚み(mm)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
独立気泡発泡体シートの見掛け密度(kg／m^3)		33	33	33	33	33	33	33	33	33
密着層の厚み(mm)		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
独立気泡率(%)		92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	−
評価	ピール密着力(N／25mm)	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
	リング止水試験による耐水圧(kPa)	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	25%圧縮応力(kPa)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	密着層と独立気泡発泡体シートとの接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	リワーク性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	発泡体の成形性	○	○	○	○	○	○	△	△	×
	密着層の押出成形性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

上記表中、独立気泡率が７０％未満である場合は、評価結果を「－」と表記した。

[0067] 表１の結果から明らかなように、本発明の密着層付き独立気泡発泡体止水シートは、耐候性に優れていることが分かる。これに対し、比較例では、初期において、発泡体の成形性が悪いことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ブチルゴム（ａ１）及びエチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の合計含有量が８０質量％以上であるゴム成分（Ａ）及び石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）を含み、厚さが０．０１～２．０ｍｍである密着層と、独立気泡率が７０％以上である独立気泡発泡体シートとを密着させた密着層付き独立気泡発泡体止水シートであり、

前記独立気泡発泡体シートが、熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂と、耐候剤及び発泡剤を含む発泡性樹脂組成物を発泡してなり、

前記耐候剤の含有量が、前記熱可塑性樹脂又はゴム系樹脂１００質量部に対し０．１～８．０質量部であり、

前記ブチルゴム（ａ１）に対する前記エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ａ２）の質量比［（ａ２）／（ａ１）］が０／１００～９３／７であり、

前記ゴム成分（Ａ）１００質量部に対する石油樹脂系粘着付与剤（Ｂ）の含有量が０．５～２０質量部であり、

２５％圧縮応力が１０～８００ｋＰａである、密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項2] 前記耐候剤が、カーボンブラックであるか、又は、カーボンブラックと、ラジカル捕捉剤及びラジカル連鎖開始阻止剤から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項3] 前記ラジカル捕捉剤がヒンダードアミン系光安定剤である、請求項２に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項4] 前記ラジカル連鎖開始阻止剤が紫外線吸収剤である、請求項２に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項5] 前記独立気泡発泡体シートがオレフィン系樹脂を発泡させたものである、請求項１～４のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項6] 前記独立気泡発泡体シートの見掛け密度が１５～７００ｋｇ／ｍ^{3}である、請求項１～５のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項7] 前記ブチルゴム（ａ１）の１２５℃におけるムーニー粘度ＭＬ（１＋８）が、２０～６０である、請求項１～６のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項8] 前記独立気泡発泡体シートの厚さが０．０５～１５ｍｍである、請求項１～７のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項9] 前記密着層の厚さが０．０３～１．０ｍｍである、請求項１～８のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項10] 前記質量比［（ａ２）／（ａ１）］が１／９９～８５／１５である、請求項１～９のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

[請求項11] 前記独立気泡発泡体シートの独立気泡率が７０％以上である、請求項１～１０のいずれか１項に記載の密着層付き独立気泡発泡体止水シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B25/08(2006.01)i, *B32B5/18*(2006.01)i, *B32B25/18*(2006.01)i, *C08J9/36*(2006.01)i, *C08K3/02*(2006.01)i, *C08L23/00*(2006.01)i, *C08L23/16*(2006.01)i, *C08L23/22*(2006.01)i, *C08L101/00*(2006.01)i, *C09K3/10*(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)
B32B1/00-43/00, C08J9/00-9/42, C08K3/02, C08L23/00, C08L23/16, C08L23/22, C08L101/00, C09K3/10, F16J15/10

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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	WO 2015/125917 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 August 2015 (27.08.2015), claims; paragraphs [0002], [0021] to [0026] & US 2017/0008259 A1 claims & EP 3109044 A1 & CN 106029372 A & KR 10-2016-0124104 A	1-11
A	JP 2010-199538 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), (Family: none)	1-11
A	JP 2009-242624 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), (Family: none)	1-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 June 2017 (14.06.17)	27 June 2017 (27.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013160

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 2012-214624 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), (Family: none)	1-11
A	WO 2007/072885 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), & US 2009/0169860 A1 & EP 1970403 A1 & CN 101341200 A & KR 10-2008-0087796 A	1-11
A	WO 2012/157709 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 November 2012 (22.11.2012), & US 2014/0088214 A1 & EP 2711380 A1 & CN 103476809 A	1-11
A	JP 2001-31810 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 February 2001 (06.02.2001), & US 6864315 B1 & EP 1088855 A1 & CN 1660928 A & CN 1680474 A	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/013160

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

F16J15/10(2006.01)i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１３１６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B25/08(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B25/18(2006.01)i, C08J9/36(2006.01)i, C08K3/02(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L23/16(2006.01)i, C08L23/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, F16J15/10(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, C08J9/00-9/42, C08K3/02, C08L23/00, C08L23/16, C08L23/22, C08L101/00, C09K3/10, F16J15/10

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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	WO 2015/125917 A1（積水化学工業株式会社）2015.08.27, 特許請求の範囲、［０００２］、［００２１］～［００２６］ & US 2017/0008259 A1, Claims & EP 3109044 A1 & CN 106029372 A & KR 10-2016-0124104 A	1-11
A	JP 2010-199538 A（積水化学工業株式会社）2010.09.09, （ファミリーなし）	1-11

☑　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	国際調査報告の発送日
１４．０６．２０１７	２７．０６．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｓ　５８１４
福井　弘子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
A	JP 2009-242624 A (積水化学工業株式会社) 2009.10.22, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2012-214624 A (積水化学工業株式会社) 2012.11.08, (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2007/072885 A1 (積水化学工業株式会社) 2007.06.28, & US 2009/0169860 A1 & EP 1970403 A1 & CN 101341200 A & KR 10-2008-0087796 A	1-11
A	WO 2012/157709 A1 (三井化学株式会社) 2012.11.22, & US 2014/0088214 A1 & EP 2711380 A1 & CN 103476809 A	1-11
A	JP 2001-31810 A (三井化学株式会社) 2001.02.06, & US 6864315 B1 & EP 1088855 A1 & CN 1660928 A & CN 1680474 A	1-11