

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 1 月 17 日 (17.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/007575 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/14 (2006.01) C08L 23/12 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) C08L 23/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063228
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 2 日 (02.07.2007)
- (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2006-192638 2006 年 7 月 13 日 (13.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保谷 裕 (HOYA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 早川 用二 (HAYAKAWA, Yoji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松永 幸治 (MATSUNAGA, Koji) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, MULTILAYER LAMINATE MADE OF THE SAME, ARTICLE OBTAINED BY HAVING THE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION ADHERED THERETO, AND METHOD FOR PROTECTING SURFACE OF ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる多層積層体、該熱可塑性樹脂組成物を粘着させてなる物品、ならびに物品の表面保護方法

(57) Abstract: Disclosed is a thermoplastic resin composition which is excellent in transparency and adhesiveness, and hardly contaminates an object to which it is adhered after it is separated therefrom. Also disclosed are a multilayer laminate, an article and a method for protecting the surface of an article, each using the thermoplastic resin composition. Specifically disclosed is a thermoplastic resin composition (X) containing the following components (A)-(C): (A) 1-65% by weight of an isotactic polypropylene containing not less than 90% by mole of propylene units; (B) 30-94% by weight of a propylene copolymer of propylene and at least one α -olefin having 2-20 carbon atoms (excluding propylene), which copolymer has a melting point measured by DSC of less than 65°C or no measurable melting point; and (C) 5-60% by weight of an 1-butene polymer having a melting point measured by DSC of 65-135°C and selected from the group consisting of 1-butene homopolymers and copolymers of 1-butene and an α -olefin having 2-20 carbon atoms (excluding 1-butene), which copolymer contains not less than 16% by mole of 1-butene units. In this connection, the total of the components (A)-(C) is 100% by weight.

(57) 要約: [課題] 透明性、粘着性に優れると共に剥離後に被着体の汚染が少ない熱可塑性樹脂組成物とこれを用いた多層積層体、物品及び物品の表面保護方法を提供する。[解決手段] 下記 (A) ~ (C) を含有する熱可塑性樹脂組成物 (X) ; (A) プロピレン単位が 90 モル% 以上のアイソタクティックポリプロピレンを 1 ~ 65 重量% (B) プロピレンと、少なくとも一種の炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィン (プロピレンを除く) との共重合体であって、DSC で測定した融点が 65°C 未満であるか、または、融点が観測されないプロピレン共重合体を 30 ~ 94 重量% (C) 1-ブテン単独重合体及び 1-ブテンと炭素数 2 ~ 20 の α -オレフィン (1-ブテンを除く) との共重合体 (1-ブテン単位を 16 モル% 以上含有) からなる群より選ばれ、DSC で測定した融点が 65 ~ 135°C である、1-ブテン系重合体を 5 ~ 60 重量% ((A) ~ (C) の合計は 100 重量%)。

WO 2008/007575 A1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる多層積層体、該熱可塑性樹脂組成物を粘着させてなる物品、ならびに物品の表面保護方法

技術分野

[0001] 本発明は透明性、粘着性に優れるとともに剥離後に被着体の汚染が少ない熱可塑性樹脂組成物およびそれからなる多層積層体、熱可塑性樹脂組成物層を粘着させてなる物品、物品の表面保護方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板、あるいはガラス板、合成樹脂板等の加工用部材、更にはこれらの部材を用いた家電製品や自動車部品、電子部品を保護するために粘着層を有した表面保護フィルムが被着される。

[0003] 例えば、特許文献1には、プロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体を主成分とする粘着層を有した表面保護フィルムが記載されている。このようなフィルムは良好な粘着特性を有するが、更に被着体への汚染が発生する(剥離跡が残る)という問題点がある。

特許文献1:特開2004-115591号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、透明性、粘着性に優れるとともに剥離後に被着体の汚染が少ない熱可塑性樹脂組成物とこれを用いた多層積層体、更には該熱可塑性樹脂組成物層を粘着させて得られる物品、および物品の表面保護方法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

[0005] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)は、以下の(A)成分、(B)成分、(C)成分を含有する。

[0006] 下記(A)～(C)を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物(X)；

(A)プロピレン由来の構成単位が90モル%以上であるアイソタクティックポリプロピレ

ンを1～65重量%

(B)プロピレンと、少なくとも一種の炭素数2～20までの α -オレフィン(ただし、プロピレンを除く)との共重合体であって、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が65℃未満であるか、または、融点が観測されないプロピレン共重合体を30～94重量%

(C)1-ブテン単独重合体、および、1-ブテンと炭素数2～20の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)との共重合体(ただし、1-ブテン由来の構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(ただし1-ブテンを除く)由来の構成単位との合計を100モル%とした場合に、1-ブテン由来の構成単位を16モル%以上含有する)からなる群より選ばれ、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が65～135℃である、1-ブテン系重合体を5～60重量%(ただし、(A)～(C)の合計は100重量%)。

[0007] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)は、前記1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C)の1-ブテン由来の構成単位と、プロピレン由来の構成単位との合計が、1-ブテン由来の構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(ただし1-ブテンを除く)由来の構成単位との合計を100モル%とした場合に、80モル%以上であることが好ましい(ただし、プロピレン由来の構成単位は0モル%であってもよい)。

[0008] 更に本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)は、粘着付与成分(D)を、前記(A)～(C)の合計100重量部に対し、0重量部を超えて100重量部以下の量で含有することが好ましい。

[0009] 本発明の粘着剤は、上記熱可塑性樹脂組成物(X)からなることを特徴とする。

[0010] 本発明の多層積層体は、基材層の少なくとも片面に、上記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層が積層されてなることを特徴とする。

[0011] 更に前記多層積層体は表面保護用であることが好ましい。

[0012] 本発明の、組成物(X)層を有する物品は、上記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を、物品の表面の少なくとも一部に粘着させて得られることを特徴とする。

[0013] 本発明の、組成物(X)層を有する第二の物品は、上記多層積層体の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を物品の表面の少なくとも一部に粘着させて得られることを特徴とする。

[0014] 本発明の物品表面の保護方法は、上記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を、物

品の表面の少なくとも一部に粘着させることを特徴とする。

- [0015] 本発明の物品表面の保護方法は、上記多層積層体を物品の表面の少なくとも一部に粘着させることを特徴とする。

発明の効果

- [0016] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで、透明性に優れるとともに良好な粘着特性(良好な初期強度、安定した剥離感＝スリップスティックの防止)を有し、被着体への汚染がない(剥離跡が残らない)表面保護フィルムを得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]プロピレン・ブテンランダム共重合体(PBR)のDSC曲線から融点(T_m)を決定する方法を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

- [0019] アイソタクティックポリプロピレン(A)

本発明に用いられるアイソタクティックポリプロピレン(A)は、NMR法により測定したアイソタクティックペンタッド分率が0.9以上、好ましくは0.95以上のポリプロピレンである。アイソタクティックペンタッド分率(mmmm)は、特開2003-147135号公報に記載されている方法で測定、計算される。

- [0020] アイソタクティックポリプロピレン(A)としては、プロピレン単独重合体、および、プロピレンと、プロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンのうち少なくとも1種との共重合体が挙げられる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2～20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられるが、エチレンまたは炭素原子数が4～10の α -オレフィンが好ましい。これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよい。またこれらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に10モル%以下、好ましくは8モル%以下の割合で含まれていてもよい。

- [0021] アイソタクティックポリプロピレン(A)は、ASTM D 1238に準拠して、230℃、荷

重2. 16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0. 01~1000g/10分、好ましくは0. 05~100g/10分の範囲にあることが望ましい。

[0022] また、アイソタクティックポリプロピレン(A)としては、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン(通常、3〜30wt%のn-デカン溶出ゴム成分を有する公知のもの)、更には、ランダムポリプロピレン(通常、DSCにより測定される融点が、110℃〜150℃の範囲にあるもの、例えば、プロピレン以外の炭素数2〜20の α -オレフィンが、プロピレンと炭素数2〜20の α -オレフィンとの合計100モル%に対し、0モル%を超えて9モル%以下、好ましくは1モル%以上7モル%以下含まれるものが挙げられる)が、目的の物性を得るために選択して用いることができる。本発明の目的を達する上では、後述するプロピレン共重合体(B)との相溶性がより良好となるホモポリプロピレンが特に好ましく使用できる。

[0023] このようなアイソタクティックポリプロピレン(A)は、例えば、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物および電子供与体からなるチーグラー触媒系、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒系で、プロピレンを重合、またはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合することにより製造できる。

[0024] プロピレン共重合体(B)

本発明で用いられるプロピレン共重合体(B)は、プロピレンと、少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2~20の α -オレフィンとの共重合体であって、示差走査熱量計(DSC)で観測される融点が65℃未満であるか、または、融点が観測されないものである。プロピレン共重合体(B)の融点がこの範囲であれば、本発明の特徴である良好な粘着特性は得られるが、融点が観測されないものが特に好ましく利用できる。ここで「融点が観測されない」とは、-150~200℃の範囲において、結晶融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。測定条件は、実施例に記載した通りである。なお、本発明において、DSCで測定した融点の値としては、DSCの吸熱ピークが複数ある場合には、最も大きな吸熱ピークのピーク温度を融点とする。(B)成分としては通常、65℃以上には吸熱ピークの頂点(ピーク温度)は存在しない。

[0025] また、プロピレン共重合体(B)のショアーA硬度は特に制限はないが、例えば、30

～80、好ましくは35～70のものが好ましく用いられる。

[0026] 本発明に係るプロピレン共重合体(B)において、モノマーとして用いられる α -オレフィン、エチレンおよび炭素数4～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0027] 本発明に係るプロピレン共重合体(B)は、プロピレン由来の構成単位を通常、40～99モル%、好ましくは45～89モル%、より好ましくは56～85モル%含有し、モノマーとして用いられる α -オレフィン由来の構成単位を通常、1～60モル%、好ましくは11～55モル%、より好ましくは15～44モル%含有する。ここでプロピレン由来の構成単位と、炭素数2～20の α -オレフィン(但しプロピレンを除く)由来の構成単位との合計を100モル%とする。

[0028] 本発明に係るプロピレン共重合体(B)は、ASTM D 1238に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.1～1000g/10分、好ましくは0.05～50g/10分の範囲にあることが望ましい。

[0029] 本発明に係るプロピレン共重合体(B)は、その製造方法に特に制限はないが、オレフィンをアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造で立体規則性重合することのできる公知の触媒、例えば、固体状チタン成分と有機金属化合物を主成分とする触媒やメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒を用いて、プロピレンを重合、あるいは他の α -オレフィンを共重合させることによって製造することができる。好ましくは、後述するように、メタロセン触媒の存在下で、プロピレン、エチレンおよび炭素数4～20の α -オレフィンを共重合させることにより得られ、例えば、国際公開2004-087775号パンフレットに記載の触媒、例えば、実施例e1からe5に記載の触媒等を用いることができる。

[0030] また本発明において、アタクティックポリオレフィンを製造できる触媒を使用することもできる。このような触媒としてはメタロセン触媒が挙げられる。

[0031] 本発明のプロピレン共重合体(B)の好ましい具体例としてプロピレン由来の構成単位と炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位とを含む共重合体を挙げることができる。この場合、前記プロピレン共重合体(B)は、特に粘着性に優れている。この中でも特に好ましい共重合体としては、プロピレン・エチレン・炭素数4～20の α -

オレフィン共重合体(B-1)およびプロピレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体(B-2)が挙げられる。

- [0032] プロピレン・エチレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体(B-1)は、プロピレン由来の構成単位を通常45~89モル%、好ましくは56~85モル%、より好ましくは61~83モル%、エチレン由来の構成単位を5~25モル%、好ましくは7~14モル%、更に好ましくは8~14モル%、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を6~30モル%、好ましくは8~30モル%、更に好ましくは9~25モル%の量で含んでいる。ここでプロピレン由来の構成単位とエチレン由来の構成単位と炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位との合計は100モル%である。炭素数4~20の α -オレフィンに関しては、1-ブテンが特に好ましい。
- [0033] プロピレン・炭素数4~20の α -オレフィン共重合体(B-2)は、プロピレン由来の構成単位を通常40~99モル%、好ましくは60~99モル%、より好ましくは80~99モル%、更に好ましくは90~99モル%含有し、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を通常60~1モル%、好ましくは40~1モル%、より好ましくは20~1モル%、更に好ましくは10~1モル%含有する。
- [0034] 本発明のプロピレン共重合体(B)は付加的に独立して以下の性能を有するものが好ましい。
- [0035] ^{13}C -NMRで測定されるトリアドタクティシティ(mm分率)は、好ましくは85%以上、より好ましくは85~97.5%以下、更に好ましくは87~97%、特に好ましくは90~97%の範囲である。トリアドタクティシティ(mm分率)がこの範囲にあると、特に柔軟性と機械強度のバランスに優れる。mm分率は、国際公開2004-087775号パンフレットの21頁7行目から26頁6行目までに記載された方法を用いて測定することができる。特に前記共重合体(B1)の場合、mm分率がこの範囲にあるものが好ましい。
- [0036] 本発明のプロピレン共重合体(B)のショアーA硬度は、特に制限はないが、通常30~80、好ましくは35~75の範囲である。
- [0037] 更に、本発明に係るプロピレン共重合体(B)は、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベルを用い、スパン間:30mm、引っ張り速度:30mm/分で23°Cにて測定した、100%歪での応力(M100)が通常4MPa以下、好ましくは3MPa以下、更に好ま

しくは2MPa以下である。プロピレン系共重合体(B)がこのような範囲にあると柔軟性、透明性、ゴム弾性に優れる。

[0038] 本発明に係るプロピレン共重合体(B)は、X線回折で測定した結晶化度が通常20%以下、好ましくは0~15%である。また本発明に係るプロピレン共重合体(B)は単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度 T_g は、通常 -10°C 以下、好ましくは -15°C 以下の範囲である。本発明におけるプロピレン共重合体(B)のガラス転移温度 T_g が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

[0039] 本発明におけるプロピレン共重合体(B)は、示差走査型熱量計(DSC)における吸熱曲線において融点(T_m , $^{\circ}\text{C}$)が存在する場合には、通常、融解熱量 ΔH が 30J/g 以下であり、かつ、好ましくはC3含量(mol%)と融解熱量 $\Delta H(\text{J/g})$ の関係において以下の関係式が成り立つ。

[0040] $\Delta H < 345 \text{Ln}(\text{C3含量mol\%}) - 1492$ 、

ただし、この場合、 $76 \leq \text{C3含量(mol\%)} \leq 90$

本発明に係るプロピレン共重合体(B)のGPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n 、ポリスチレン換算、 M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)は4.0以下であることが好ましく、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

[0041] 本発明に係るプロピレン共重合体(B)の好ましい具体例としては、前記プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)が挙げられる。

[0042] このようなプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)を用いることで、フィルムの柔軟性が向上して被着体への密着性が向上するとともに、前記アイソタクティックポリプロピレン(A)と良好に相溶するため、優れた透明性が発現する。

[0043] 1-ブテン系重合体(C)

本発明の樹脂組成物において使用される1-ブテン単独重合体および1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・炭素数2~20の α -オレフィン(但し1-ブテンを除く)共重合体からなる群より選ばれる1-ブテン系重合体(C)は、密度が $860 \sim 925\text{kg/m}^3$ 、好ましくは $870\text{kg/m}^3 \sim 920\text{kg/m}^3$ であり、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点は $65 \sim 135^{\circ}\text{C}$ である。ここで、1-ブテン由来の構成

単位と、炭素数2～20の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)由来の構成単位との合計は100モル%である。

[0044] 特に1-ブテン単独重合体の場合、融点は110～130℃であることが好ましく、また1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・ α -オレフィン共重合体の場合、融点は65～110℃であることが好ましく、65～90℃であることが更に好ましい。

[0045] なお、本発明において、DSCで測定した融点の値としては、DSCの吸熱ピークが複数ある場合には、最も大きな吸熱ピークのピーク温度を融点とする。(C)成分としては、最も大きな吸熱ピークが上記範囲に存在していればよく、その他の領域にも吸熱ピークが存在してもよい。また、65℃～135℃の範囲だけに吸熱ピークが存在していることが好ましい。また、「最も大きな吸熱ピーク」とは、ピークのベースラインからの高さが最も高い吸熱ピークをいう。

[0046] 1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・ α -オレフィン共重合体の1-ブテン由来の構成単位は、22モル%以上であることが特に好ましい。

[0047] また、1-ブテン系重合体(C)のASTM D 1238に準拠して、190℃、2.16kg荷重で測定されるMFRは0.1から100g/10分、好ましくは0.3～50g/10分、より好ましくは0.5～30g/10分である。

[0048] 本発明では、1-ブテン単独重合体および1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C)からなる群より選ばれる重合体のうち物性の異なるものを2種類以上組み合わせて使用することもできる。

[0049] 1-ブテン・ α -オレフィン共重合体としては特に、1-ブテン由来の構成単位と、プロピレン由来の構成単位との合計が80モル%以上、好ましくは90モル%以上のもの(プロピレン由来の構成単位は0モル%であってもよい)が好適に用いられ、1-ブテン・ α -オレフィン共重合体の具体例としては、以下の1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)、プロピレン由来の構成単位と1-ブテン由来の構成単位とを含有する共重合体(C-2)が挙げられる。なかでも、1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)を用いると、特に被着体への耐汚染性の点でより好ましい。ここで、1-ブテン由来の構成単位と、炭素数2～20の α -オレフィン(ただし1-ブテンを除く)由来

の構成単位との合計を100モル%とする。

[0050] 1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)

本発明で用いられる1-ブテン・ α -オレフィン共重合体のうちでも、好適に用いられる1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)は、1-ブテンと1-ブテンを除く炭素数2~20、好ましくは2~10の α -オレフィンとの共重合体であり、 α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンが挙げられ、好ましくはエチレン、プロピレン、特に好ましくはプロピレンが挙げられる。

[0051] 1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)中の1-ブテン含有量としては、60~99モル%、好ましくは60~95モル%である。

[0052] ASTM D 1238に準拠して190℃、荷重2.16kgで測定される1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)のメルトフローレート(MFR)は0.1~50、好ましくは0.2~40、より好ましくは0.5~25(g/10分)の範囲にある。

[0053] このような1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C-1)は公知のチーグラ系触媒またはメタロセン触媒を用いて重合することができる。具体的には、特公昭64-7088号公報、特開昭59-206415号公報、特開昭59-206416号公報、特開平4-218508号公報、特開平4-218607号公報、特開平8-225605号公報等に記載された、立体規則性触媒を用いた重合方法で製造することができる。

[0054] なお(C-1)としては市販品を用いてもよい。

[0055] プロピレン由来の構成単位と1-ブテン由来の構成単位とを含有する共重合体(C-2)

本発明で用いられるプロピレン由来の構成単位と1-ブテン由来の構成単位とを含有する共重合体(C-2)(以下、「共重合体C-2」ともいう)は、1-ブテン由来の構成単位が、例えば、16~40モル%、好ましくは18~30モル%、さらに好ましくは22~30モル%であり、プロピレン由来の構成単位と、任意成分であるエチレンおよび炭素数5~20の α -オレフィンからなる群より選ばれる1種以上に由来の構成単位との合計が、例えば、60~84モル%、好ましくは70~82モル%、更に好ましくは70~78モル%であり、ここで1-ブテン由来の構成単位とプロピレン由来の構成単位と任

意成分であるエチレンおよび炭素数5～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる1種以上に由来の構成単位との合計は100モル%である。ここで、任意成分であるエチレンおよび炭素数5～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる1種以上に由来の構成単位は、1-ブテン由来の構成単位とプロピレン由来の構成単位と任意成分であるエチレンおよび炭素数5～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる1種以上に由来の構成単位との合計100モル%に対して、0～5モル%であり、0モル%である場合は、プロピレン・1-ブテン2元共重合体となり、特に好ましい態様の1つである。またエチレンおよび炭素数5～20の α -オレフィンからなる群より選ばれる1種以上に由来の構成単位が含まれている場合には、好ましくは0.1～5モル%、より好ましくは0.1～4モル%の量で含まれる。

[0056] ASTM D 1238 に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定される共重合体(C-2)のメルトフローレート(MFR)は0.1～50、好ましくは0.2～40、より好ましくは0.5～25(g/10分)の範囲にある。

[0057] 共重合体(C-2)は公知の立体規則性触媒を用いて得ることができるが、特にメタロセン触媒を用いて共重合されたものが望ましい。この場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から得られる分子量分布は1～3の範囲である。

[0058] このような共重合体(C-2)は、例えば、国際公開番号WO2004/087775号パンフレットに記載されているような触媒を用いて得ることができる。このような共重合体(C-2)は、該融点 T_m (℃)と ^{13}C -NMRスペクトル測定にて求められるモノマー構成単位含量 M (モル%)が

$$146\exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125\exp(-0.032M)$$

の範囲にあるものが好ましく用いられる。

[0059] なお(C-2)としては市販品を用いることもできる。

[0060] 粘着付与成分(D)

本発明において、任意に用いられる粘着付与成分(D)は、一般に粘着付与剤として製造・販売されている樹脂状物質で、具体的には、クマロン・インデン樹脂等のクマロン樹脂;フェノール・ホルムアルデヒド樹脂およびキシレン・ホルムアルデヒド樹脂等のフェノール系樹脂;テルペン・フェノール樹脂、テルペン樹脂(α , β -ピネン樹脂

)、芳香族変性テルペン樹脂、水素化テルペン樹脂等のテルペン系樹脂;合成ポリテルペン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、脂肪族・脂環族系石油樹脂、脂肪族・芳香族系石油樹脂、不飽和炭化水素重合体、水素添加炭化水素樹脂および炭化水素系粘着化樹脂等の石油系炭化水素樹脂;ロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセリン・エステル、水素添加ロジン、水素添加ロジン・エステル、特殊ロジン・エステルおよびロジン系粘着付与剤等のロジン誘導體;等を例示できる。

[0061] これらの中では、軟化点が70℃以上、好ましくは70～130℃の範囲にある水素添加炭化水素樹脂、水素添加脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加脂肪族・脂環族系石油樹脂、水素添加テルペン樹脂、水素添加合成ポリテルペン樹脂等の水素添加樹脂、ロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセリン・エステル、水素添加ロジン・エステルが、本発明における前記(A)、(B)、(C)成分との相溶性が良好なので好ましい。軟化点が70～130℃の範囲にあるとタック力は良好で、接着力や凝集力が大きく、すなわちタック力と、接着力や凝集力とのバランスに優れる。

[0062] また、上記粘着付与成分としては、(D)ポリスチレン系エラストマーが挙げられる。ポリスチレン系エラストマーとしては、硬質部(結晶部)となるポリスチレンブロックと、軟質部となるジエン系モノマー重合体ブロックとのブロック共重合体またはその水素添加重合体が挙げられ、より具体的には、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(SBS)、水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(HSBS)、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体(SEPS)などが挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。

[0063] スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体は、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体を水素添加してなるものである。

[0064] このSISの具体例としては、JSR株式会社から商品名:JSR SIS(登録商標)として、またはシェル化学株式会社から商品名:クレイトンD(登録商標)として市販されているものなどが挙げられる。また、SEPSの具体例としては、株式会社クラレから商品名

:セプトン(登録商標)として市販されているものなどが挙げられる。

[0065] また粘着付与成分としては、ポリオレフィン系ブロック共重合体からなるエラストマーも使用することができる。ポリオレフィン系ブロック共重合体からなるエラストマーとしては、例えば、硬質部となるポリプロピレン等の結晶性の高いポリマーを形成するポリオレフィンブロックと、軟質部となる非晶性を示すモノマー共重合体ブロックとのブロック共重合体が挙げられ、具体的には、オレフィン(結晶性)・エチレン・ブチレン・オレフィン(結晶性)ブロック共重合体、ポリプロピレン・ポリエチレンオキシド・ポリプロピレンブロック共重合体、ポリプロピレン・ポリオレフィン(非晶性)・ポリプロピレンブロック共重合体等を例示することができる。具体例としては、JSR株式会社から商品名:DYNARONとして市販されているものが挙げられる。

[0066] これらの中でも、ロジン誘導体、テルペン系樹脂、石油樹脂、水添石油樹脂が特に好ましい。

本発明において、粘着付与成分(D)の含有量は、前記(A)～(C)の合計100重量部に対し、通常0を超えて100重量部、好ましくは3～30重量部である。

[0067] 熱可塑性樹脂組成物(X)およびこれを用いた多層積層体

本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)は、上記アイソタクティックポリプロピレン(A)、プロピレン重合体(B)、上記1-ブテン系重合体(C)を含んでなる。

[0068] また本発明に係る熱可塑性樹脂組成物(X)は、粘着付与成分(D)を含有していてもよく、また必要に応じて後述する無機充填剤や添加剤を含有していてもよい。

[0069] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)中におけるアイソタクティックポリプロピレン(A)の含有量としては、(A)～(C)の合計量100重量%に対して、1～65重量%、好ましくは5～50重量%、更に好ましくは10～45重量%である。

[0070] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)中におけるプロピレン重合体(B)の含有量としては、(A)～(C)の合計量100重量%に対して、30～94重量%、好ましくは40～90重量%、更に好ましくは50～85重量%である。

[0071] 熱可塑性樹脂組成物(X)中における上記1-ブテン系重合体(C)の量としては、(A)～(C)の合計量100重量%に対して5～60重量%、好ましくは5～55重量%、更に好ましくは5～40重量%である。

- [0072] 更に本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)中には、(A)～(C)の合計100重量部に対して、粘着付与成分(D)を0.1～40重量部、好ましくは1～30重量部、更に好ましくは1～20重量部が添加したものをを用いることもできる。
- [0073] アイソタクティックポリプロピレン(A)およびプロピレン重合体(B)の量が上記範囲にあると、熱可塑性樹脂組成物(X)の柔軟性、粘着力、透明性のバランスが向上する。
- [0074] 本発明の1-ブテン単独重合体および1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・ α -オレフィン共重合体からなる群より選ばれる1-ブテン系重合体(C)は、被着体が熱可塑性樹脂組成物により汚染されるのを改良するために添加される。被着体を汚染する主原因は、プロピレン重合体(B)の中でも運動性が高く、表面にブリードしやすい成分(分子)であると考えられており、本発明で用いられる1-ブテン単独重合体または1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C)を添加すれば、これらの成分を選択的に取り込んで表面へのブリードを防止する効果を担うと考えられる。
- [0075] 従来技術の知見から、アイソタクティックポリプロピレン(A)およびプロピレン重合体(B)からなる2成分だけを用いる場合においても、アイソタクティックポリプロピレン(A)の含有量を増やすことで被着体への耐汚染性を向上できることは確認されていたが、この場合、粘着力が大きく低下することが問題であった。これに対し、本発明の1-ブテン単独重合体または1-ブテン由来の構成単位が16モル%以上である1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C)の量を上記範囲とすることで、被着体への耐汚染性能と粘着力が高次でバランスされた多層積層体を得ることができる。
- [0076] 本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)中には、必要に応じて、更に他の樹脂、他のゴム、無機充填剤、添加剤等を、本発明の目的を損なわない範囲で含有させてもよい。
- [0077] 本発明で用いられる無機充填剤は、例えば、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維等が挙げられる。これらの中ではタルク、炭酸カルシウムが好ましく、特にタルクが好ましい。タルクは平均粒径が1～5 μm 、好ましくは1～3 μm のものが望ましい。無機充填剤は1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

- [0078] 更に本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等、結晶核剤、防かび剤、発錆防止剤など公知の添加剤を配合することができる。
- [0079] 本発明の粘着剤は、前記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる。
- [0080] 本発明の多層積層体は、前記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層(粘着層)と基材層とからなる。本発明の多層積層体は、好ましくは、前記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層(粘着層)が基材層の少なくとも片面に積層されてなる。具体的には、前記熱可塑性樹脂(X)層を基材層の片面または両面へ積層されてなるものが挙げられる。
- [0081] 多層積層体において、前記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層は、その(X)層の粘着特性を利用する観点から、表面層であることが好ましい。
- [0082] 本発明の多層積層体としては、好ましくは、例えば、多層フィルムが挙げられる。
- [0083] 多層積層体における基材層としては特に制限はないが、好ましくは熱可塑性樹脂であり、例えば、ポリプロピレン系樹脂(プロピレンの単独重合体および、プロピレンと少量の α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体)、ポリエチレン系樹脂(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および線状低密度ポリエチレン)、エチレン系重合体(エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体;エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタクリレート共重合体、エチレン・*n*-ブチルアクリレート共重合体)、ポリ-4-メチルペンテン-1、ならびにこれらの組合せを例示することができる。また基材層は単層であってもよく、多層構成であってもよい。
- [0084] 表面層と基材間との良好な接着力を得る観点から、基材層のうち表面層と直接接する層には本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)との相溶性の良いポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。
- [0085] 基材層の表面は、コロナ放電処理、プラズマ処理、フレイム処理、電子線照射処理および紫外線照射処置のような周知の表面処理法で処理されていてもよい。また、基材層は無色透明の層であってもよいし、着色された、または、印刷された層であつ

てもよい。

[0086] 基材は一軸または二軸方向に延伸されたものを用いることもできる。

[0087] 本発明の多層積層体、例えば、多層フィルムは通常の高層フィルムの成形方法で得られるが、好ましい方法としてTダイフィルム成形法やインフレーションフィルム成形法を用いて本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層と基材層を共押出する方法や、あらかじめ成形された基材上に本発明の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を押出コーティングして得る方法などが例示できる。

[0088] 本発明の多層積層体は一軸方向または二軸方向に延伸されていてもよい。一軸延伸の好ましい方法として、通常用いられているロール延伸法を例示することができる。二軸延伸の方法として、一軸延伸の後に二軸延伸を行う逐次延伸法や、チューブラ延伸法のような同時二軸延伸法を例示することができる。

[0089] 本発明の多層積層体、例えば、多層フィルムの厚さは特に限定されないが、好ましくは5～5000 μm 程度、より好ましくは10～1000 μm 程度である。

[0090] 熱可塑性樹脂組成物(X)層(好ましくは、表面層である)の厚さは特に制限がなく、被着体の種類や要求される物性(例えば、粘着強度)に応じて選択できるが、一層当たり、通常1～1000 μm 、好ましくは3～500 μm である。

[0091] 本発明の多層積層体は、物品の表面保護用として好適に用いられる。

[0092] 本発明の多層積層体を表面保護用として使用する場合、本発明の多層積層体同士のブロッキング(くっつき)を防ぐために、多層積層体と多層積層体との間に剥離紙や剥離フィルムを挟んだり、基材層の背面に剥離剤を塗布したりしてもよい。

[0093] 基材層用の熱可塑性樹脂は、必要に応じて基材層表面に滑り性のような機能を付与するために、離型剤のような添加剤と組み合わせて用いてもよい。

[0094] 本発明の多層積層体は、前記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を、物品の表面の少なくとも一部に粘着させることにより、組成物(X)層を有する物品とすることができ、物品の表面を保護することができる。

[0095] 物品としては特に制限はないが、例えば、

(1)金属板、(2)金属板に塗装を施したもの、(3)加工用部材、(4)製品または部品であって、前記金属板、前記金属板に塗装を施したものまたは前記加工用部材を用

いてなるものが挙げられる。

(1) 金属板としては、アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等が挙げられる。

(3) 加工用部材としては、ガラス板、合成樹脂板等が挙げられる。

(4) 前記製品または部品としては、例えば、家電製品、自動車部品、電子部品等が挙げられる。

[0096] 本発明の多層積層体は、アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板、あるいはガラス板、合成樹脂板等の加工用部材、更にはこれらの部材を用いた家電製品や自動車部品、電子部品を保護するための表面保護フィルムとして好適に利用できる。

[0097] 本発明の多層積層体の表面保護フィルムへの利用の例としては、レンズ保護フィルム、半導体ウエハー用バックグランドテープ、ダイシングテープ、プリント基板用保護テープのようなエレクトロニクス分野、窓ガラス保護用フィルム、焼付塗装用フィルム等が挙げられる。

[0098] 本発明において、多層積層体の基材の両面に熱可塑性樹脂(X)からなる層を有している場合は、両方の熱可塑性樹脂(X)層を、物品の表面に粘着させてもよい。この場合、それぞれの熱可塑性樹脂(X)層は、同一の物品の別の部分に粘着していてもよく、それぞれ別の物品に属する表面に粘着していてもよい。

また、1つの熱可塑性樹脂(X)層を、複数の物品の表面に粘着させてもよい。もちろん、基材の両面に熱可塑性樹脂(X)層を有する場合は、それぞれの層を、複数の物品の表面に粘着させてもよい。

[0099] また、本発明の前記熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を、物品の表面の少なくとも一部に粘着させることにより、組成物(X)層を有する物品とすることができ、物品の表面を保護することができる。物品としては、本発明の多層積層体を表面保護用に用いる場合の物品として前記(1)～(4)に例示した物品が挙げられる。

[0100] 本発明において、熱可塑性樹脂組成物(X)層を物品に粘着させる場合、該組成物(X)層の両面を、物品の表面に粘着させてもよい。この場合、組成物(X)層のそれぞれの面を、同一の物品の別の部分に粘着させてもよく、それぞれの面を別の物品に属する表面に粘着させてもよい。例えば基材の存在しない(X)層単層の両面に物品

の表面が粘着されてもよい。また、組成物(X)層の片方の面について、複数の物品の表面に粘着させてもよい。もちろん組成物(X)層の両方の面について、それぞれ、複数の物品の表面に粘着させてもよい。

[0101] [実施例]

以下、本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

[0102] [実施例1]

評価項目：

1. 被着体への耐汚染性

実施例に記載の方法で作成した粘着フィルムサンプルの粘着層を、ゴムローラーを用いて黒色タイル(イナックス製、商品名 INTERIOR TILE INAX、品番 SPK C-100、色版 L06-J、形状 100角平)へ貼り付け(室温)試験サンプルを作製した。この試験サンプルを40℃雰囲気下の恒温室へ投入し、1週間および2週間エージングしたそれぞれの試験サンプルから粘着フィルムサンプルを剥離させてタイル表面に転写があるかどうかを目視で評価した。

2. 粘着特性

実施例に記載の方法で作製した粘着フィルムサンプルを100mm(MD方向)×15mm(TD方向)にカットし、これを上記と同様に黒色タイルへ貼り付け(室温)、剥離試験サンプルを作製した。これを40℃雰囲気下の恒温室で1週間エージングした後、粘着力(180°、200mm/分)を測定するとともに、スリップスティック(剥離時に粘着強度が大きく変動する現象)の有無を剥離力チャートの解析によって評価した。

3. 透明性

Haze Meter(日本電色工業社製 NDH-300A)を使用して、熱融着性フィルム1枚の曇り度をJIS K 7105に準拠して測定した。

[0103] 本発明の実施例および比較例に用いた原材料：

プロピレン系重合体(A)：

(A-1)アイソタクティックホモポリプロピレン(hPP)

プロピレン単独重合体、 $T_m=161^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C})=7.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $\text{mmmm}=9$

8%、 $M_w/M_n=4.3$

(A-2)アイソタクティックランダムポリプロピレン(rPP)

プロピレン含量=95.8モル%、エチレン含量=3.3モル%、1-ブテン含量=1.5モル%、 $T_m=140^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C})=7.0\text{g}/10\text{分}$ 、 $\text{mmmm}=98\%$ 、 $M_w/M_n=4.8$

プロピレン共重合体(B):

(B)プロピレン・ブテン・エチレンランダム共重合体(PBER)

エチレン含量=14.0モル%、1-ブテン含量=20モル%、 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C})=8.5\text{g}/10\text{分}$ 、融点=観測されず、分子量分布(M_w/M_n)=2.0、ショアーA硬度=38、 $\text{mm値}=90\%$

なお、本発明で用いられるプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体は、以下の方法で得られた。

- [0104] 十分に窒素置換した2000mLの重合装置に、917mLの乾燥ヘキサン、1-ブテン90gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 65°C に昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.77MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.79MPaに調整した。次いで、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドとメチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム社製)とを混合して、アルミニウム原子/ジルコニウム原子が300/1(モル比)の割合で含むトルエン溶液を調製し、次いで、該トルエン溶液から、0.002mmolのジルコニウム原子が含まれる量(すなわち、アルミニウム原子が0.6mmol含まれる)を採取して重合器内に添加し、内温 65°C 、系内圧力を0.79MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mLのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130°C 、12時間乾燥した。得られたポリマーは、60.4gであった。

(C)ブテン系重合体

(C-1)ホモポリブテン(PB)

$\text{MFR}(190^{\circ}\text{C})=1.6\text{g}/10\text{分}$ 、融点= 123°C

(C-2) ブテン・プロピレンランダム共重合体 (BPR)

プロピレン含量 = 24.0 モル%、1-ブテン含量 = 76.0 モル%、MFR (190°C) = 3.9 g/10 分、融点 = 75°C

(C-3) プロピレン・ブテンランダム共重合体 (PBR)

プロピレン含量 = 76.0 モル%、1-ブテン含量 = 24.0 モル%、MFR (230°C) = 7.1 g/10 分、融点 = 75°C、分子量分布 (M_w/M_n) = 2.1

(C-4) 1-ブテン・ α -オレフィン共重合体:

プロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (PBR)

バゼルポリオレフィン(社)の Adsyl (銘柄名 7384XCP: MFR (230°C) = 6.0 g/10 分、1-ブテン含量 = 10 モル%、ショアーA 硬度 = 96 以下、DSC 法により測定した融点 = 126°C (※1)) ※1: 最も大きい吸熱ピーク

(D) 石油樹脂 (荒川化学社製 P-125)

(L) プロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体

<PB(4-MP)>

プロピレン含量 = 43 モル%、1-ブテン含量 = 26 モル%、4-メチル-1-ペンテン含量 = 31 モル%

(M) 非晶性PP

住友化学(株)製のタフセレン (T3512: T_m = 158°C、MFR (230°C) = 3.0 g/10 分、ショアーA 硬度 = 61)

(N) エチレン系エラストマー (EBR)

密度 = 870 kg/m³、融点 = 68°C、MFR (190°C) = 3.6 g/10 分、 M_w/M_n = 2.1、ショアーA 硬度 = 71 のエチレン・1-ブテンランダム共重合体

上記原材料の物性測定方法:

(1) 融点、吸熱

DSC の発熱・吸熱曲線を求め、昇温時の最大融解ピーク位置の温度を T_m とした。測定は、試料をアルミパンに詰め、(i) 100°C/分で 200°C まで昇温して 200°C で 5 分間保持した後、(ii) 20°C/分で -150°C まで降温し、次いで (iii) 20°C/分で 200°C まで昇温して行う。この (iii) で観察される吸熱ピークの温度が、融点 T_m である。

一例として、(C-3)プロピレン・ブテンランダム共重合体(PBR)のDSC曲線を図1に示す。このDSC曲線において、吸熱挙動を示さない平坦部分を破線(ベースライン)で延長し、DSC曲線と破線によって囲まれた部分が吸熱領域である。この破線から横軸に対して垂直にピーク頂点に対して直線(図1では矢印)を引き、この直線が最も長くなる場所の温度を融点(T_m)とする。例えば図1の場合、ピークが2つあるが、(I)の方が(II)よりも直線が長いので(I)を融点として選択する。

(2) コモノマー(エチレン、1-ブテン)含量および立体規則性(mm)

^{13}C -NMRスペクトルの解析により求めた。

(3) MFR

ASTM D-1238に準拠し、190℃または230℃、2.16kg荷重におけるMFRを測定した。

(4) 分子量分布(M_w/M_n)

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、 o -ジクロロベンゼン溶媒(移動相)とし、カラム温度140℃で測定した(ポリスチレン換算、 M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)。具体的には分子量分布(M_w/M_n)は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフ装置Alliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GNH6-HTを2本、およびTSKgel GNH6-HT Lを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5mm、長さ300mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には o -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用いて、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は15mg/10mlとし、試料注入量は500 μL とし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ 、および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用いて、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

(5) 密度

密度はASTM D1505記載の方法に従い、測定した。

(6) ショアーA硬度

2mm厚みのシートサンプルを用いて、測定後室温で48時間経過させた後、A型測

定器を用い、押針接触後直ちに目盛りを読み取った (ASTM D-2240に準拠)。

[0105] [実施例1～6]

表1に記載した配合比からなる原料をペレット同士でドライブレンドしたものを用い、50mm φ の押出機を備えた幅300mmの3種3層T-ダイ成形機の2台の押出機を用いて粘着層／／基材層＝20／／30 (μm) の粘着フィルムサンプルを作製した (押出温度は230℃)。これを用いて前述の方法で被着体への耐汚染性、粘着特性および透明性を評価した。

[0106] なお、基材層には (A-1) アイソタクティックホモポリプロピレン (hPP) を用いた。

[0107] [比較例1～6]

表2に記載した配合比からなる原料をペレット同士でドライブレンドしたものを用いた他は実施例と同様の方法で粘着フィルムサンプルを作製した (押出温度は230℃)。これを用いて前述の方法で被着体への耐汚染性、粘着特性および透明性を評価した。

[0108] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A-1)	hPP	wt%	20	20	20	20		
(A-2)	rPP						20	20
(B)	PBER		60	60	60	60	60	60
(C-1)	PB		20				20	
(C-2)	BPR			20		20		20
(C-3)	PBR	部			20			
(D)	石油樹脂					5		
被着体への耐汚染性	1週間		なし	なし	なし	なし	なし	なし
	2週間		なし	なし	なし	なし	なし	なし
粘着力	g/15mm		40	60	45	180	45	75
スリップスティック	有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし
ヘイズ	%		2.1	2.0	1.8	1.9	1.9	1.8

[0109] [表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A-1)	hPP	wt%				20		20
(A-2)	rPP		20	40			20	
(B)	PBER		80	60			60	
(L)	PB (4-MP)					80		
(M)	非晶性PP				100			60
(N)	EBR	部					20	20
被着体への耐汚染性	1週間		僅かにあり	僅かにあり	僅かにあり	あり	あり	あり
	2週間		あり	あり	あり	あり	あり	あり
粘着力	g/15mm		250	35	270	115	160	55
スリップスティック	有無		なし	なし	あり	あり	なし	なし
ヘイズ	%		1.9	2.0	2.1	3.1	2.3	2.2

[0110] 表1および表2の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで被着体への汚染を防ぐことができるとともに、良好な粘着性能(粘着力、スリップスティックの防止)を有する多層フィルムが得られることが分かった。

[0111] [比較例7]

表3に記載した配合比からなる原料をペレット同士でドライブレンドしたものを用い、50mm φ の押出機を備えた幅300mmの3種3層T-ダイ成形機の2台の押出機を用いて粘着層／／基材層＝20／／30(μm)の粘着フィルムサンプルを作製した(押出温度は230℃)。これを用いて前述の方法で被着体への耐汚染性および粘着力を評価した。

また、本発明の実施例で使用したホモポリブテン(PB)の代わりに、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体(PBR、C-4)を使用した場合は、被着体への汚染が発生するため粘着フィルムとして適さないことが分かった。

[0112] 表1、表2および表3の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで被着体への汚染を防ぐことができるとともに、良好な粘着性能(粘着力、スリップスティックの防止)を有する多層フィルムが得られることが分かった。

[0113] [表3]

			比較例7
(A-1)	hPP	wt%	20
(B)	PBER		60
(C-1)	PB		
(C-4)	PBR		20
被着体への耐汚染性		1週間	あり
		2週間	あり
接着力		g/15mm	75
スリップスティック		有無	あり

産業上の利用の可能性

[0114] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで、透明性に優れるとともに良好な粘着特性(良好な初期強度、安定した剥離感＝スリップスティックの防止)を有し、被着体への汚染がない(剥離跡が残らない)表面保護フィルムを得ることが可能となる。

[0115] 本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いた多層積層体は、建材や産業剤、電子材料

や光学材料をはじめとする各種製品または材料を保護するための粘着フィルム(プロテクトフィルム)として好適に利用できる。

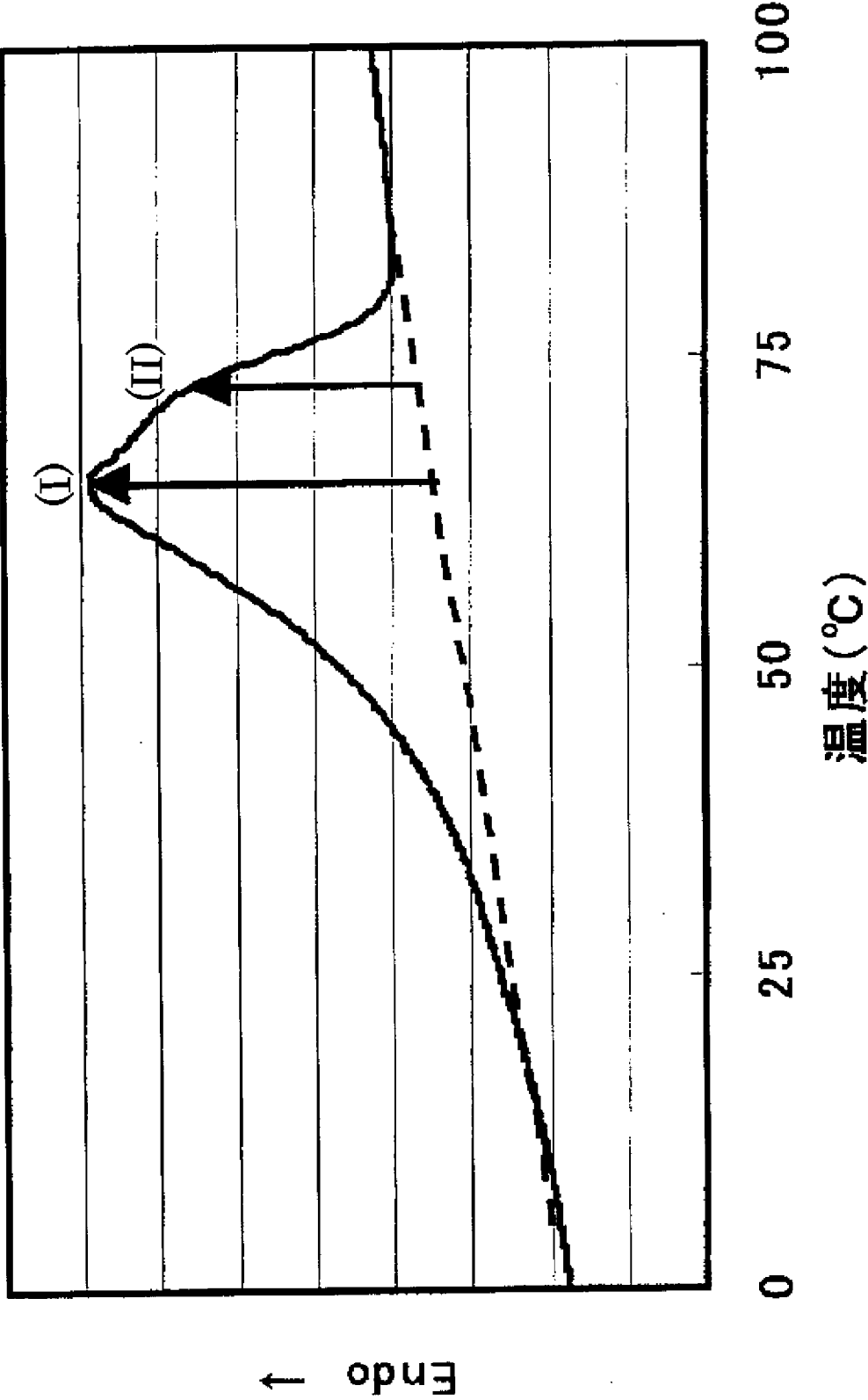
請求の範囲

- [1] 下記(A)～(C)を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物(X)；
- (A)プロピレン由来の構成単位が90モル%以上であるアイソタクティックポリプロピレンを1～65重量%
- (B)プロピレンと、少なくとも一種の炭素数2～20の α -オレフィン(ただし、プロピレンを除く)との共重合体であって、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が65℃未満であるか、または、融点が観測されないプロピレン共重合体を30～94重量%
- (C)1-ブテン単独重合体、および、1-ブテンと炭素数2～20の α -オレフィン(ただし、1-ブテンを除く)との共重合体(ただし、1-ブテン由来の構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(ただし1-ブテンを除く)由来の構成単位との合計を100モル%とした場合に、1-ブテン由来の構成単位を16モル%以上含有する)からなる群より選ばれ、示差走査熱量計(DSC)で測定した融点が65～135℃である、1-ブテン系重合体を5～60重量%(ただし、(A)～(C)の合計は100重量%)。
- [2] 前記1-ブテン・ α -オレフィン共重合体(C)の1-ブテン由来の構成単位と、プロピレン由来の構成単位との合計が、1-ブテン由来の構成単位と炭素数2～20の α -オレフィン(ただし1-ブテンを除く)由来の構成単位との合計を100モル%とした場合に、80モル%以上である(ただし、プロピレン由来の構成単位は0モル%であってもよい)ことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物(X)。
- [3] 更に粘着付与成分(D)を、前記(A)～(C)の合計100重量部に対し、0重量部を超えて100重量部以下の量で含有することを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物(X)。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる粘着剤。
- [5] 基材層の少なくとも片面に、請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層が積層されてなる多層積層体。
- [6] 表面保護用である請求項5に記載の多層積層体。
- [7] 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を、物品の表面の少なくとも一部に形成させて得られる、組成物(X)層を有する物品。
- [8] 請求項5に記載の多層積層体の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を物品の表

面の少なくとも一部に粘着させて得られる、組成物(X)層を有する物品。

- [9] 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物(X)からなる層を、物品の表面の少なくとも一部に粘着させる物品表面の保護方法。
- [10] 請求項5に記載の多層積層体を物品の表面の少なくとも一部に粘着させる物品表面の保護方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/14(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, C08L23/20(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)

C08L, B32B27/32, C08F

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-338102 A (Tohcello Co., Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Full descriptions (Family: none)	1-10
A	JP 2003-170554 A (Tohcello Co., Ltd.), 17 June, 2003 (17.06.03), Full descriptions	1-10
A	JP 2002-317082 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full descriptions (Family: none)	1-10

☒ 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
20 September, 2007 (20.09.07)

Date of mailing of the international search report
02 October, 2007 (02.10.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/063228

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 2000-191851 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full descriptions (Family: none)	1-10
A	JP 9-188789 A (Solvay), 22 July, 1997 (22.07.97), Full descriptions	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2007/063228

JP 2003-170554 A	2003.06.17	JP 3910429 B2	2007.04.25
JP 9-188789 A	1997.07.22	EP 780432 A1	1997.06.25
		NO 9605527 A	1997.06.23
		ZA 9610434 A	1997.08.27
		CA 2193524 A	1997.06.23
		BE 1009963 A3	1997.11.04
		SK 9601648 A3	1997.12.10
		HU 9603588 A2	1998.03.02
		KR 97042769 A2	1997.07.26
		BR 9606074 A	1998.09.01
		US 5948547 A	1999.09.07
		MX 9606632 A1	1998.01.01
		EP 780432 B1	2000.03.29
		MX 197323 B	2000.07.03
		HU 220096 B	2001.10.29
		CN 1161352 A	1997.10.08
		NO 314087 B1	2003.01.27
		RO 118079 B1	2003.01.30
		KR 455849 B	2005.02.03
		JP 3768312 B2	2006.04.19
		CZ 9603791 A3	1997.07.16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L23/14(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, C08L23/20(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. C08L, B32B27/32, C08F

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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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)

WPI

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-338102 A(東セロ株式会社)2004. 12. 02, 全明細書 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-170554 A(東セロ株式会社)2003. 06. 17, 全明細書	1-10

☒ 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 0 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 0 . 2 0 0 7

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)

三谷 祥子

4 J

9 3 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-317082 A(三井化学株式会社)2002. 10. 31, 全明細書 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-191851 A(三井化学株式会社)2000. 07. 11, 全明細書 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-188789 A(ソルヴェイ)1997. 07. 22, 全明細書	1-10

様式PCT/ISA/210 (パテントファミリー用別紙) (2005年4月)