

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3843552号  
(P3843552)

(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25日(2006.8.25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

C O 9 J 109/00 (2006.01)

C O 9 J 109/00

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243344  
 (22) 出願日 平成9年8月25日(1997.8.25)  
 (65) 公開番号 特開平11-61066  
 (43) 公開日 平成11年3月5日(1999.3.5)  
 審査請求日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(73) 特許権者 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都中央区築地五丁目6番10号  
 (74) 代理人 100103539  
 弁理士 衡田 直行  
 (72) 発明者 小玉 和寿  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日  
 本合成ゴム株式会社内  
 (72) 発明者 藤巻 要  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日  
 本合成ゴム株式会社内

審査官 山田 泰之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発泡体(イ)の少なくとも片面に平滑層(ロ)を有する基材層(ハ)の平滑面に、ビニル結合含量が65～85%の共役ジエン化合物を主体とする重合体の共役ジエン部分の二重結合が80%以上飽和された水添ジエン系重合体(ニ)からなる粘着剤層(ホ)を積層してなる粘着積層体。

【請求項2】

上記平滑層(ロ)が、平滑なフィルムを貼り付けることにより形成されている請求項1に記載の粘着積層体。

【請求項3】

上記水添ジエン系重合体(ニ)の数平均分子量が1～70万である請求項1又は2に記載の粘着積層体。

【請求項4】

上記水添ジエン系重合体が、共役ジエン化合物及び必要に応じて用いられる芳香族ビニル化合物を構成単位として含み、かつ、水添前重合体における該共役ジエン化合物/該芳香族ビニル化合物の重量比が、100/0～40/60である請求項1～3のいずれか1項に記載の粘着積層体。

【請求項5】

上記基材層(ハ)の平滑面に上記粘着剤層(ホ)を押出しラミネートしてなる請求項1～4のいずれか1項に記載の粘着積層体。

10

20

## 【請求項 6】

上記粘着剤層（ホ）の厚さが 10 μm 以上である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の粘着積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属面、ガラス面、塗装面等と適度な粘着力を有し、かつ剥離性が良好な粘着積層体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、発泡体はクッション材、断熱材、防音材、包装材等の種々の用途に使用され、この表面に粘着剤を塗布するいわゆる粘着テープ、粘着シート等の各種粘着加工品として用いられることが多くなっている。発泡体の粘着加工品に用いられる粘着剤として従来、アクリル系粘着剤や、天然ゴム、ポリイソブチレンなどのゴムを主体とするゴム系接着剤が汎用されてきた。これらは製造時に溶剤を用いるものが多く、製造時の火災や公害の問題があり、また製造工程が多いため経済性などに問題があった。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、押出成形による製造が可能なため、溶剤による製造時の火災の危険や公害の問題が無く、製造工程が少なく経済性が良く、また、成形加工性に優れ再剥離性の良好な、適度な粘着力を有する粘着積層体を提供する事を目的とする。

## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

即ち本発明は、発泡体（イ）の少なくとも片面に平滑層（ロ）を有する基材層（ハ）の平滑面に、ビニル結合含量が 65～85% の共役ジエン化合物を主体とする重合体の共役ジエン部分の二重結合が 80% 以上飽和された水添ジエン系重合体（ニ）からなる粘着剤層（ホ）を積層してなる粘着積層体を提供するものである。

## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の基材層（ハ）を構成する発泡体（イ）の材質には特に制限はなく、例えばポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリプロピレンフォーム、ポリスチレンフォーム、ABS フォーム等が好適に使用することができる。これらの内でポリエチレンフォーム、ポリプロピレンフォームおよびポリスチレンフォームが経済性の点で好ましい。

これら発泡体（イ）の発泡倍率には特に限定はないが、少なくとも片面に平滑層を作製することが必要である。

本発明の基材層（ハ）としては上記発泡体（イ）の少なくとも片面に平滑層（ロ）を有することが必要である。

平滑層（ロ）を作製する方法としては発泡体（イ）にスキン層を持たせる方法や他の平滑なフィルムを貼り付ける方法があるが、高発泡倍率の発泡体にも適用できることより後者の方法が好ましい。

平滑なフィルムの材質は、発泡体に貼り付けることのできるものであれば、特に制限されるものではないが、本発明の粘着剤層との密着性の点から、ホモまたはランダムタイプのポリプロピレン、各種ポリエチレン系重合体、ポリスチレン系重合体、PET などが好ましい。これらのフィルムには片面にアルミなどの金属蒸着がされていてもよく、またアルミ箔などの金属箔が貼り合わされていても良い。また異なる樹脂が 2 層以上積層されたフィルムでも良い。

発泡体に平滑なフィルムを貼り付ける方法としては、接着剤による方法、熱ラミ、押し出しラミが例示されるが本発明の趣旨を外れない限り特に限定されるものではない。

平滑層を有さない発泡体に本発明の粘着層を積層した場合、発泡体 / 粘着剤層間の密着

10

20

30

40

50

力が弱く、粘着積層体を被着体から剥がす際に、発泡体／粘着剤層間の剥離により粘着剤層が被着体に残留する場合があるが、平滑層を作成することにより、発泡体／粘着剤層間の密着力が向上し、粘着剤層が被着体に残留することを防ぐことができる。

#### 【0006】

本発明の粘着剤層に用いられる(二)水添ジエン系重合体としては、例えば共役ジエン化合物の単独重合体、共役ジエン化合物と芳香族ビニル化合物のランダム共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックからなるブロック共重合体、芳香族ビニル化合物の重合体ブロックと共役ジエン化合物／芳香族ビニル化合物のランダム共重合体ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエン化合物の重合体ブロックと芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなり芳香族ビニル化合物が漸増するテーパー状ブロックからなるブロック共重合体、共役ジエン化合物／芳香族ビニル化合物のランダム共重合体ブロックと芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物からなり芳香族ビニル化合物が漸増するテーパー状ブロックからなるブロック共重合体、1, 2 - および 3, 4 - ビニル結合が30重量%以下のポリブタジエンブロックと共役ジエン化合物の重合体ブロックからなるブロック重合体などのジエン系重合体(以下、「水添前重合体」ともいう)の水素添加物などがあげられる。

10

また、本発明の水添ジエン系重合体は、官能基で変性してもよく、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、およびエポキシ基から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する官能基変性体を用いることもできる。

20

水添前重合体を構成する共役ジエン化合物／芳香族ビニル化合物の割合は、本発明においては特に限定されるものではないが、好ましくは100/0~40/60(重量比、以下同じ)、さらに好ましくは93/7~60/40、最も好ましくは93/7~70/30である。

#### 【0007】

ここで、水添ジエン系重合体成分に用いられる共役ジエン化合物としては、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエン、4, 5 - ジエチル - 1, 3 - オクタジエン、3 - ブチル - 1, 3 - オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられるが、工業的に利用でき、また物性の優れた水添ジエン系重合体を得るには、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、1, 3 - ペンタジエンが好ましく、1, 3 - ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。また芳香族ビニル化合物としては、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、N, N - ジメチル - p - アミノエチルスチレン、N, N - ジエチル - p - アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられ、スチレン、-メチルスチレンが好ましい。

30

#### 【0008】

前記水添前重合体は、カップリング剤の使用により重合体分子鎖がカップリング残基を介して延長または分岐された重合体であってもよい。

この際用いられるカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、メチルジクロロシラン、四塩化ケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、1, 2 - ジブロモエタン、1, 4 - クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4 - ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。

40

#### 【0009】

なお本発明に用いられる(二)水添ジエン系重合体としては、2種またはそれ以上の水添前重合体のブレンド物を水素添加したものも好適に用いられる。さらに、2種またはそれ以上の水添ジエン系重合体同士のブレンド物も、本発明に用いられる水添ジエン系重合体として好適である。

#### 【0010】

50

本発明に用いられる(ハ)水添ジエン系重合体は、共役ジエン化合物を主体とする重合体を水素添加したものである。該重合体は、共役ジエン部分の二重結合が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上飽和されていることが必要であり、80%未満では耐候性に劣り好ましくない。

本発明に用いられる(ニ)水添ジエン系重合体の好ましい数平均分子量は、1~70万、より好ましくは5~60万であり、1万未満では、粘着層の凝集力が低下し糊残りを生じるために好ましくない。一方70万を越えると、成形外観が劣るものとなり好ましくない。

本発明に用いられる(ニ)水添ジエン系重合体において、共役ジエン部分中のビニル結合した共役ジエン化合物単位の割合は、50~90重量%、好ましくは60~90重量%、さらに好ましくは65~85重量%である。共役ジエン部分中のビニル結合した共役ジエン化合物単位の割合が50重量%未満の場合、粘着力が不十分な場合があり好ましくない。本発明に用いられる(ニ)水添ジエン系重合体は、例えば特開平3-72512号公報第4頁右上欄第13行~第6頁左下第1行に開示されている方法によって得ることができる。

#### 【0011】

本発明の(ニ)水添ジエン系重合体からなる粘着層には本発明の特徴を本質的に損なわない範囲で、必要に応じて磷酸エステル化合物、粘着付与樹脂、オレフィン系樹脂、ゴム質重合体、帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、防曇剤、着色剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤等の公知の添加剤を配合することもできる。

例えば磷酸エステル化合物としては磷酸エステルおよびその誘導体を好適に使用することができる。磷酸エステル化合物は、例えば、磷酸エステル、磷酸エステル塩、アルキル型磷酸エステル、アルキル型磷酸エステル塩、アルキルエーテル型磷酸エステル、アルキルエーテル型磷酸エステル塩、アルキルフェノール型磷酸エステル、アルキルフェノール型磷酸エステル塩、アルキルフェノールエーテル型磷酸エステル、アルキルフェノールエーテル型磷酸エステル塩、高級アルコール磷酸エステル、高級アルコール磷酸エステル塩等を挙げられる。

磷酸エステル化合物としてはアルキル型磷酸エステル、アルキル型磷酸エステル塩、アルキルエーテル型磷酸エステル、アルキルエーテル型磷酸エステル塩が好ましい。例えばアルキル型磷酸エステルとしてはラウリル磷酸エステル、アルキル型磷酸エステル塩としてはオクチル磷酸エステルカリウム塩、ラウリル磷酸エステルカリウム塩、ステアリル磷酸エステルカリウム塩、ラウリル磷酸エステルナトリウム塩、アルキルエーテル型磷酸エステルとしてはラウリルエーテル磷酸エステル、ステアリルエーテル磷酸エステル、アルキルエーテル型磷酸エステル塩としてはラウリルエーテル磷酸エステルカリウム塩、ステアリルエーテル磷酸エステルカリウム塩等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、磷酸エステル化合物としてはモノエステル型、ジエステル型、トリエステル型が挙げられ、単独または2種以上を混合して使用することができる。

磷酸エステル化合物の添加量は(ニ)水添ジエン系重合体100重量部に対し、磷酸エステル化合物10重量部以下、好ましくは0.1~5重量部である。0.1重量部未満では、長期貼り付け後の粘着力の上昇が著しく、剥離性が低下する場合がある。10重量部を越えると剥離の際被着体に曇りを生じるいわゆる糊残りを生じて好ましくない。

#### 【0012】

粘着付与樹脂としては(ニ)水添ジエン系重合体と相溶し、粘着力が向上するものが好ましく、例えば脂肪族炭化水素樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、芳香族炭化水素樹脂、ロジン樹脂、フェノール系樹脂などが好適に用いられる。

オレフィン系樹脂としては、(ニ)水添ジエン系重合体と相溶するものが好ましく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などが好適に用いられる。

ゴム質重合体としては、例えばEBM(エチレン-ブテン共重合体)、EVA、EPM

10

20

30

40

50

、E P D M、メタロセン系重合触媒によって得られるエチレン系共重合体などが好適に用いられる。

安定剤としては、ヒンダードフェノール系、フォスファイト系などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤が好適に使用される。

また、必要に応じて、タルク、シリカ、炭カルなどの無機フィラー、炭素繊維、アミド繊維などの有機フィラーを含有しても良い。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の粘着積層体は、例えば次のようにして作製される。

( a ) 基材層上に押出機を用いて押し出した粘着剤層 ( ホ ) を熱貼合する方法

10

( b ) 例えば前記 ( a ) の方法で基材層の平滑面に粘着剤層 ( ホ ) を押出しラミネートする方法

等の公知の方法で積層して製造することができる。

また、溶剤を使用するという点で好ましくはないが、粘着剤層を構成する成分を有機溶剤に溶解後、塗布、乾燥する方法でも本発明の粘着積層体を製造することができる。

本発明の粘着剤層の厚さは、粘着積層体の所望の特性や用途に応じて適宜選択されるが、成形性および強度の観点から、10  $\mu$  m 以上であることが好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

20

実施例および比較例中の各種評価は、次のようにして行った。

[ 芳香族ビニル化合物の結合量 ( 重量 % ) ]

赤外分析法による 679  $\text{cm}^{-1}$  のフェニル基の吸収により測定した。

[ 共役ジエン部分のビニル結合含量 ( % ) ]

赤外分析法を用い、ハンプトン法により算出した。

[ 水素添加率 ( % ) ]

溶媒として四塩化エチレンを用い、100 MHz での  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルにより算出した。

[ 水添ジエン系共重合体の数平均分子量 ]

30

溶媒としてトリクロルベンゼンを用い、135 におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( GPC ) により、ポリスチレン換算して算出した。

[ 粘着力 ]

初期粘着力の測定は作製した粘着積層体を J I S Z - 0237 法に従い、被着体 S U S 304 鋼板、剥離角度 180°、剥離速度 300  $\text{mm/min}$  の条件で行った。

[ 基材と粘着層の密着力 ]

作製した粘着積層体からの粘着層の剥がれ易さを、以下の基準で判断した。

基材から粘着層を剥がそうとすると粘着層が破壊し極めて剥がし難い・・・

基材から粘着層が破壊することなく剥離できる・・・x

40

#### 【 0 0 1 5 】

実施例および比較例の配合配合処方に用いた各成分は、以下の通りである。

1. (ハ) 成分

(ハ - 1) : ポリエチレン発泡体シートの片面に、アルミを蒸着した P E T フィルムのアルミ側を貼り付けたもの ( 150  $\mu$  m 厚 )

(ハ - 2) : ポリエチレン発泡体シートの片面に P E フィルムを貼り付けたもの ( 150  $\mu$  m 厚 )

(ハ - 3) : ポリプロピレン発泡体シートの片面に P P フィルムを貼り付けたもの ( 150  $\mu$  m 厚 )

(ハ - 4) : ポリエチレン発泡体シート ( 150  $\mu$  m 厚 )

50

## 2. (A) 成分

表 1 に示す水添ジエン系共重合体 (A - 1) ~ (A - 3) を合成した。また (A - 4) としてシェル社製水添スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体 (SEBS) (商品名クレイトン G 1 6 5 2) を使用した。これらの水添ジエン系共重合体のミクロ構造、数平均分子量および水素添加率を表 1 にまとめて示す。

【 0 0 1 6 】

【表 1】

重合体名称	A - 1	A - 2	A - 3	A - 4
[水添前重合体の構造]				
・ 共役ジエン化合物種	B D <sup>*1)</sup>	I P <sup>*2)</sup>	B D	B D
・ 芳香族ビニル化合物種	S T <sup>*3)</sup>	S T	S T	S T
・ 共役ジエン化合物／芳香族ビニル化合物 (重量部／重量部)	88／12	93／7	78／22	71／29
・ A 部分 <sup>*4)</sup> 中の芳香族ビニル化合物結合含量の総和 (重量部)	8	6	1 5	2 9
・ 1,2-および 3,4-結合した共役ジエン化合物単位含量 (重量%)	8 2	7 9	7 8	3 5
・ 水添前共重合体の構造 <sup>*5)</sup>	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A
平均分子量 (× 1 0 <sup>4</sup> )	3 1	3 9	2 8	—
水添率 (%)	9 9	9 9	9 7	9 9

\*1) B D : ブタジエン

\*2) I P : イソプレン

\*3) S T : スチレン

\*4) A 部分 : 芳香族ビニル化合物を主体とする重合体部分

\*5) A...A 部分、 B...ランダム共重合体部分

【 0 0 1 7 】

## 実施例 1 ~ 5

上記 (ハ - 1) 成分からなる基材層の平滑面上に、表 2 に示した配合からなる厚さ 1 5 μm の粘着剤層 (口) を、T ダイを備えた押出し成形機を用いて、押出し温度 2 4 0 、冷却ロール温度 2 0 の条件で押出ラミネートし、厚さ合計 1 6 5 μm の粘着積層体を得た。得られた感圧粘着性シートについて、評価を行った。その結果、得られた粘着積層体は粘着力、基材と粘着剤層の密着力、成形加工性が良好なものであった。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 1 8 】

## 比較例 1

上記 (ハ - 1) 成分からなる厚さ 1 5 0 μm の基材層と表 2 に示した配合からなる厚さ 1 5 μm の粘着剤層 (口) との、厚さ合計 1 6 5 μm の感圧粘着性フィルムを、実施例 1 ~ 5 と同条件で作成し、評価を行った。その結果、比較例 1 の粘着積層体は粘着剤の組成が本発明の範囲外であるため、良好な粘着力が得られなかった。評価結果を表 2 に示す。

## 比較例 2

上記 (ハ - 4) 成分からなる厚さ 1 5 0 μm の基材層と表 2 に示した配合からなる厚さ 1 5 μm の粘着剤層 (口) との、厚さ合計 1 6 5 μm の感圧粘着性フィルムを、実施例 1 ~ 5 と同条件で作成し、評価を行った。その結果、比較例 2 の粘着積層体は基材の構成が本発明の範囲外であるため、基材と粘着層との密着力に劣っていた。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 1 9 】

【表 2】

10

20

30

40

50

組成（重量部）	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
基材層	ハ-1	ハ-2	ハ-3	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-4
粘着剤層							
ロ成分種	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-1
ロ成分含量	100	100	100	100	100	100	100
リン酸エステル化合物含量	0	0.3	0	0.3	0.3	0	0.3
UVA 含量	0.6	0.6	0	0.6	0.6	0	0.6
HALS 含量	0.6	0.6	0	0.6	0.6	0	0.6
〔結果〕							
粘着力 (g/25mm)	200	300	200	200	200	0	200
基材と粘着剤層の密着力	○	○	○	○	○	○	×

10

## 【 0 0 2 0 】

## 【 発明の効果 】

本発明の粘着積層体は、押出成形による製造が可能で、成形加工性に優れ、適度な粘着力を有し、基材層と粘着剤層の密着力に優れるため再剥離性が良好である粘着積層体を得たものであり、鋼板、塗装鋼板、化粧鋼板、ガラス板、樹脂板、化粧合板等の傷付き防止に用いられる表面保護フィルム、粘着テープ、粘着ラベル、粘着シート、建材用シート、

20

アッセンブラリー、家具保護シートなどに利用可能であり工業的価値は大きい。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-340852(JP,A)  
実開昭60-161146(JP,U)  
特開平07-252458(JP,A)  
特開平08-060104(JP,A)  
特開昭06-085270(JP,A)  
特開平03-072512(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 7/02

C09J109/00