

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0062012 (43) 공개일자 2016년06월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08L 53/02</i> (2006.01) <i>B32B 27/08</i> (2006.01) <i>B32B 27/30</i> (2006.01) <i>B32B 27/32</i> (2006.01) <i>B32B 37/15</i> (2006.01) <i>C08L 23/08</i> (2006.01) <i>C08L 33/06</i> (2006.01) <i>C09J 133/10</i> (2006.01) <i>C09J 7/02</i> (2006.01) (52) CPC특허분류 <i>C08L 53/02</i> (2013.01) <i>B32B 27/08</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2016-7007876 (22) 출원일자(국제) 2016년09월24일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2016년03월24일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/075292 (87) 국제공개번호 WO 2015/046251 국제공개일자 2015년04월02일 (30) 우선권주장 JP-P-2013-198809 2013년09월25일 일본(JP)		(71) 출원인 주식회사 쿠라레 일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621 (72) 발명자 오시마 히로시 일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 가부시킴가이샤 구라레 나이 젠토 도시유키 일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 가부시킴가이샤 구라레 나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **열가소성 중합체 조성물, 적층체 및 보호 필름**

(57) 요약

방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 F 와, 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 수소 첨가 또는 비수소 첨가의 중합체 블록 G 를 함유하는, 수평균 분자량이 30,000 ~ 200,000 인 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3), 및 연화제 (a-4) 를, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 비율로 함유하는 열가소성 중합체 조성물이다. $0.05 \leq W_{(a-2)}/W_{(a-1)} \leq 9$ (1) $0.1 < W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.9$ (2) $0 \leq W_{(a-4)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.5$ (3) (식 중, $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ 및 $W_{(a-4)}$ 는, 각각 상기 열가소성 중합체 조성물 중의 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 의 함유량 (질량 기준) 을 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

B32B 27/302 (2013.01)

B32B 27/32 (2013.01)

B32B 37/153 (2013.01)

C08L 23/0853 (2013.01)

C08L 33/06 (2013.01)

C09J 133/10 (2013.01)

C09J 7/0296 (2013.01)

B32B 2323/10 (2013.01)

C09J 2201/622 (2013.01)

(72) 발명자

후쿠하라 나오토

일본 이바라키켄 츠쿠바시 미유키가오카 41반치 가
부시킴가이샤 구라레 나이

오시타 신야

일본 이바라키켄 가미쓰시 도와다 36반치 가부시키
가이샤 구라레 나이

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 F 와, 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 수소 첨가 또는 비수소 첨가의 중합체 블록 G 를 함유하는, 수평균 분자량이 30,000 ~ 200,000 인 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1),

아크릴계 중합체 (a-2),

극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3), 및

연화제 (a-4)를,

하기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 비율로 함유하는 열가소성 중합체 조성물.

$$0.05 \leq W_{(a-2)}/W_{(a-1)} \leq 9 \quad (1)$$

$$0.1 < W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.9 \quad (2)$$

$$0 \leq W_{(a-4)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.5 \quad (3)$$

(식 중, $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ 및 $W_{(a-4)}$ 는, 각각 상기 열가소성 중합체 조성물 중의 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 의 함유량 (질량 기준) 을 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

210 ℃ 에서 측정된 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ea} (Pa · s) 와, 210 ℃ 에서 측정된 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Eb} (Pa · s) 의 비 (η_{Ea}/η_{Eb}) 가 10 이하인, 열가소성 중합체 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 이, 수평균 분자량 1,000 ~ 50,000 의 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 F, 및 수평균 분자량이 1,000 ~ 30,000 인 중합체 블록이고, 그 중합체 블록을 구성하는 공액 디엔 단량체 유래의 1,4-결합 구조 단위의 함유량이 30 몰% 미만인 중합체 블록 g1 과, 수평균 분자량이 25,000 ~ 190,000 인 중합체 블록이고, 그 중합체 블록을 구성하는 공액 디엔 단량체 유래의 1,4-결합 구조 단위의 함유량이 30 몰% 이상인 중합체 블록 g2 를 포함하는 중합체 블록 G 를 갖고, (F-g1-g2) 구조를 적어도 1 개 포함하는, 열가소성 중합체 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 비닐계 단량체가 α -메틸스티렌인, 열가소성 중합체 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 극성기를 갖는 올레핀계 중합체 (a-3) 이, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체에서 선택되는 적어도 1 종인, 열가소성 중합체 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (A),
아크릴계 점착제를 함유하는 점착제층 (B), 및
폴리올레핀계 중합체를 함유하는 기재층 (C)를 갖고,
이들이 (B)-(A)-(C)의 순서로 적층된 적층체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,
상기 아크릴계 점착제가, 메타크릴산에스테르 유래의 구조 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (I-1)과, 아크릴산에스테르 유래의 구조 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (I-2)를 갖는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)을 함유하는, 적층체.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 중의 중합체 블록 (I-1)의 함유량이 5 ~ 50 질량%인, 적층체.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,
상기 중합체 블록 (I-2)를 구성하는 아크릴산에스테르 유래의 구조 단위가, 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1(\text{P})$ (식 중, R^1 은 탄소수 4 ~ 6의 유기기를 나타낸다)로 나타내는 아크릴산에스테르 (i-1) 및 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2(\text{Q})$ (식 중, R^2 은 탄소수 7 ~ 12의 유기기를 나타낸다)로 나타내는 아크릴산에스테르 (i-2) 유래이고, 또한 상기 아크릴산에스테르 (i-1) 및 상기 아크릴산에스테르 (i-2)의 질량비 [(i-1)/(i-2)]가 90/10 ~ 10/90인, 적층체.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 아크릴계 점착제의 210 °C에서 측정된 전단 속도 1 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Ex} (Pa·s)와, 210 °C에서 측정된 전단 속도 100 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Ey} (Pa·s)의 비 ($\eta_{\text{Ex}}/\eta_{\text{Ey}}$)가 25 이하인, 적층체.

청구항 11

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 열가소성 중합체 조성물의 210 °C에서 측정된 전단 속도 1 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Ea} (Pa·s)와, 210 °C에서 측정된 전단 속도 100 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Eb} (Pa·s)의 비 ($\eta_{\text{Ea}}/\eta_{\text{Eb}}$)와, 상기 아크릴계 점착제의 210 °C에서 측정된 전단 속도 1 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Ex} (Pa·s)와, 210 °C에서 측정된 전단 속도 100 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Ey} (Pa·s)의 비 ($\eta_{\text{Ex}}/\eta_{\text{Ey}}$)의 차의 절대값이 10 이하인, 적층체.

청구항 12

제 6 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 기재층 (C)를 구성하는 폴리올레핀계 중합체가 폴리프로필렌계 중합체인, 적층체.

청구항 13

제 6 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 (A) ~ (C)의 층이 공압출 성형 가공법에 의해 적층된, 적층체.

청구항 14

제 6 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 적층체로 이루어지는 보호 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록과 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 수소 첨가 또는 비수소 첨가의 중합체 블록을 함유하는 방향족 비닐계 블록 공중합체, 아크릴계 중합체, 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 및 필요에 따라 연화제를 함유하는 열가소성 중합체 조성물, 그리고 그 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층을 갖는 적층체 및 그 적층체로 이루어지는 보호 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 금속판, 합성 수지판, 유리판 등의 각종 재료의 표면을 오염이나 손상으로부터 보호하는 방법으로서, 이른바 보호 필름으로 피복하는 기술이 이용되고 있다. 이들 보호 필름은, 일반적으로, 기재층과 점착제층을 포함하는 적층 구조를 가지고 있다. 그 보호 필름은, 점착제층용 재료를 기재층에 도포해 형성되거나, 또는 점착제층용 재료를 기재층용 재료와 공압출함으로써 제조되고 있고, 생산성 및 제조 비용의 관점 등에서는, 공업적으로는 후자가 바람직하게 채용된다.

[0003] 보호 필름으로는 통상, 기재층의 재료로서 폴리올레핀계 중합체가, 점착제층의 재료로서 아크릴계 블록 공중합체가 사용된다. 그러나, 무극성 재료인 폴리올레핀계 중합체와 극성 재료인 아크릴계 블록 공중합체의 층간 점착 강도가 약하기 때문에, 공압출 성형 가공법을 채용하는 경우에는 층간 박리가 일어나기 쉽다는 문제가 있었다. 이 문제를 해결하기 위해, 예를 들어 기재층과 점착제층 사이에, 특정 아세트산비닐 농도의 에틸렌-아세트산비닐 공중합체로 이루어지는 점착층을 형성하는 방법 (특허문헌 1 참조), 기재층과 점착제층 사이에 스티렌계 수지만으로 이루어지는 점착층을 형성하는 방법 (특허문헌 2 참조), 공압출 성형 가공해 얻어진 적층체에 전리 방사선을 조사하는 방법 (특허문헌 3 참조), 점착제층용 아크릴계 블록 공중합체에 폴리올레핀계 중합체를 배합하는 방법 (특허문헌 4 참조) 등이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2009-241348호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-018796호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2012-057040호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2012-102172호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명자들의 추가적인 검토에 의해, 특허문헌 1 또는 2 에 기재된 점착층용 재료는, 모두 아크릴계 공중합체와의 공압출 가공성이 열등하여, 얻어지는 점착 제품의 두께에 편차가 생기기 쉬운 것이 밝혀졌다. 또한, 아크릴계 공중합체로 이루어지는 점착제층과의 점착력도 불충분하여, 개선의 여지가 있다. 특허문헌 3 의 방법은, 점착제층으로부터 전리 방사선을 조사하기 때문에, 점착제층의 표면 거칠어짐이 발생하는 경우가 있다. 또, 특허문헌 4 와 같이, 아크릴계 블록 공중합체와 스티렌계 블록 공중합체를 혼합하면, 상용성이나 유동성의 차이로부터 혼련 상태가 불충분해지기 쉽고, 점착 성능이 불안정해지는 경향이 있어, 개선의 여지가 있다.

[0006] 그래서, 본 발명의 과제는, 폴리올레핀계 중합체 조성물 및 아크릴계 점착제와의 공압출 성형 가공성이 우수한

중합체 조성물을 제공하는 것, 또한 폴리올레핀계 중합체 조성물로 이루어지는 기재층과 아크릴계 점착제로 이루어지는 점착제층 사이에 상기 중합체 조성물로 이루어지는 점착층을 갖는, 층간 박리되기 어려운 적층체를 제공하는 것, 나아가서는 그 적층체로 이루어지는 보호 필름을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 특정 방향족 비닐계 블록 공중합체, 아크릴계 중합체, 필요에 따라 연화제를 함유하는 중합체 조성물로서, 추가로 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체를 일정 범위에서 함유하는 중합체 조성물을 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것이 판명되었다.
- [0008] 본 발명은, 하기 [1] ~ [14] 에 관한 것이다.
- [0009] [1] 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 F 와, 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 수소 첨가 또는 비수소 첨가의 중합체 블록 G 를 함유하는, 수평균 분자량이 30,000 ~ 200,000 인 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1),
- [0010] 아크릴계 중합체 (a-2),
- [0011] 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3), 및
- [0012] 연화제 (a-4)
- [0013] 를, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 비율로 함유하는 열가소성 중합체 조성물.
- [0014] $0.05 \leq W_{(a-2)}/W_{(a-1)} \leq 9$ (1)
- [0015] $0.1 < W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.9$ (2)
- [0016] $0 \leq W_{(a-4)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.5$ (3)
- [0017] (식 중, $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ 및 $W_{(a-4)}$ 는, 각각 상기 열가소성 중합체 조성물 중의 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 의 함유량 (질량 기준) 을 나타낸다.)
- [0018] [2] 210 ℃ 에서 측정된 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ea} (Pa · s) 와, 210 ℃ 에서 측정된 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Eb} (Pa · s) 의 비 (η_{Ea}/η_{Eb}) 가 10 이하인, 상기 [1] 의 열가소성 중합체 조성물.
- [0019] [3] 상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 이, 수평균 분자량 1,000 ~ 50,000 의 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 F, 및 수평균 분자량이 1,000 ~ 30,000 인 중합체 블록이고, 그 중합체 블록을 구성하는 공액 디엔 단량체 유래의 1,4-결합 구조 단위의 함유량이 30 몰% 미만인 중합체 블록 g1 과, 수평균 분자량이 25,000 ~ 190,000 의 중합체 블록이고, 그 중합체 블록을 구성하는 공액 디엔 단량체 유래의 1,4-결합 구조 단위의 함유량이 30 몰% 이상인 중합체 블록 g2 를 포함하는 중합체 블록 G 를 갖고, (F-g1-g2) 구조를 적어도 1 개 포함하는, 상기 [1] 또는 [2] 의 열가소성 중합체 조성물.
- [0020] [4] 상기 방향족 비닐계 단량체가 α -메틸스티렌인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나의 열가소성 중합체 조성물.
- [0021] [5] 상기 극성기를 갖는 올레핀계 중합체 (a-3) 이, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체에서 선택되는 적어도 1 종인 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나의 열가소성 중합체 조성물.
- [0022] [6] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 하나의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (A),
- [0023] 아크릴계 점착제를 함유하는 점착제층 (B), 및
- [0024] 폴리올레핀계 중합체를 함유하는 기재층 (C)
- [0025] 를 갖고, 이들이 (B)-(A)-(C) 의 순서로 적층된 적층체.
- [0026] [7] 상기 아크릴계 점착제가, 메타크릴산에스테르 유래의 구조 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (I-1) 과, 아크릴산에스테르 유래의 구조 단위로 이루어지는 적어도 1 개의 중합체 블록 (I-2) 를 갖는 아크릴

계 블록 공중합체 (b-1) 을 함유하는, 상기 [6] 의 적층체.

- [0027] [8] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 중의 중합체 블록 (I-1) 의 함유량이 5 ~ 50 질량% 인, 상기 [7] 의 적층체.
- [0028] [9] 상기 중합체 블록 (I-2) 를 구성하는 아크릴산에스테르 유래의 구조 단위가, 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1(\text{P})$ (식 중, R^1 은 탄소수 4 ~ 6 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르 (i-1) 및 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2(\text{Q})$ (식 중, R^2 는 탄소수 7 ~ 12 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르 (i-2) 유래이고, 또한 상기 아크릴산에스테르 (i-1) 및 상기 아크릴산에스테르 (i-2) 의 질량비 [(i-1)/(i-2)] 가 90/10 ~ 10/90 인, 상기 [7] 또는 [8] 의 적층체.
- [0029] [10] 상기 아크릴계 점착제의 210 °C 에서 측정된 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ex} (Pa · s) 와, 210 °C 에서 측정된 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ey} (Pa · s) 의 비 ($\eta_{\text{Ex}}/\eta_{\text{Ey}}$) 가 25 이하 인, 상기 [6] ~ [9] 중 어느 하나의 적층체.
- [0030] [11] 상기 열가소성 중합체 조성물의 210 °C 에서 측정된 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ea} (Pa · s) 와, 210 °C 에서 측정된 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Eb} (Pa · s) 의 비 ($\eta_{\text{Ea}}/\eta_{\text{Eb}}$) 와, 상기 아크릴계 점착제의 210 °C 에서 측정된 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ex} (Pa · s) 와, 210 °C 에서 측정된 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ey} (Pa · s) 의 비 ($\eta_{\text{Ex}}/\eta_{\text{Ey}}$) 의 차의 절대값이 10 이하인, 상기 [6] ~ [10] 중 어느 하나의 적층체.
- [0031] [12] 상기 기재층 (C) 를 구성하는 폴리올레핀계 중합체가 폴리프로필렌계 중합체인, 상기 [6] ~ [11] 중 어느 하나의 적층체.
- [0032] [13] 상기 (A) ~ (C) 의 층이 공압출 성형 가공법에 의해 적층된, 상기 [6] ~ [12] 중 어느 하나의 적층체.
- [0033] [14] 상기 [6] ~ [13] 중 어느 하나의 적층체로 이루어지는 보호 필름.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 의하면, 폴리올레핀계 중합체 조성물 및 아크릴계 점착제와의 공압출 성형 가공성이 우수한 중합체 조성물을 제공할 수 있고, 또한 폴리올레핀계 중합체 조성물로 이루어지는 기재층과 아크릴계 점착제로 이루어지는 점착제층 사이에 상기 중합체 조성물로 이루어지는 점착층을 갖는, 층간 박리되기 어려운 적층체를 제공할 수 있다.
- [0035] 또, 본 발명의 적층체는 층간 박리되기 어렵기 때문에, 표면층의 점착제층이 충분히 점착 특성을 발휘할 수 있다. 또한, 그 적층체를 롤상으로 했을 때의 교착이 적기 때문에, 공압출 성형 가공에 의해 대량 생산할 수 있어, 공업적으로 유용하다. 또한, 공압출 성형 가공에 의해 대량 생산하는 경우에는, 용액형 점착제를 이용하여 도포법에 의해 적층체를 제조하는 경우보다 제조 비용이 저하하고, 또한 환경 부하도 저감된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] [열가소성 중합체 조성물]
- [0037] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록 F 와, 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 수소 첨가 또는 비수소 첨가의 중합체 블록 G 를 함유하는, 수평균 분자량이 30,000 ~ 200,000 인 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3), 및 연화제 (a-4) 를, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 비율로 함유하는 열가소성 중합체 조성물이다.
- [0038] $0.05 \leq W_{(a-2)}/W_{(a-1)} \leq 9$ (1)
- [0039] $0.1 < W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.9$ (2)
- [0040] $0 \leq W_{(a-4)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.5$ (3)
- [0041] (식 중, $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ 및 $W_{(a-4)}$ 는, 각각 상기 열가소성 중합체 조성물 중의 방향족 비닐계 블록 공중합체

(a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 의 함유량 (질량 기준) 을 나타낸다.)

[0042] [방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1)]

[0043] (중합체 블록 F)

[0044] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 있어서의 중합체 블록 F 는, 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 한다. 여기서 말하는 「주체로 한다」란, 중합체 블록 F 의 합계 질량에 기초하여 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위를 50 질량% 이상 포함하는 것을 말한다. 그 중합체 블록 F 중의 방향족 비닐계 단량체 유래의 구조 단위의 함유량은, 열가소성 중합체 조성물의 투명성 및 기계적 특성의 관점에서, 중합체 블록 F 의 합계 질량에 기초하여, 70 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0045] 상기 방향족 비닐계 단량체로는, 예를 들어 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, α-메틸스티렌, β-메틸스티렌, 2,6-디메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, α-메틸-o-메틸스티렌, α-메틸-m-메틸스티렌, α-메틸-p-메틸스티렌, β-메틸-o-메틸스티렌, β-메틸-m-메틸스티렌, β-메틸-p-메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, α-메틸-2,6-디메틸스티렌, α-메틸-2,4-디메틸스티렌, β-메틸-2,6-디메틸스티렌, β-메틸-2,4-디메틸스티렌, o-클로로스티렌, m-클로로스티렌, p-클로로스티렌, 2,6-디클로로스티렌, 2,4-디클로로스티렌, α-클로로-o-클로로스티렌, α-클로로-m-클로로스티렌, α-클로로-p-클로로스티렌, β-클로로-o-클로로스티렌, β-클로로-m-클로로스티렌, β-클로로-p-클로로스티렌, 2,4,6-트리클로로스티렌, α-클로로-2,6-디클로로스티렌, α-클로로-2,4-디클로로스티렌, β-클로로-2,6-디클로로스티렌, β-클로로-2,4-디클로로스티렌, o-t-부틸스티렌, m-t-부틸스티렌, p-t-부틸스티렌, o-메톡시스티렌, m-메톡시스티렌, p-메톡시스티렌, o-클로로메틸스티렌, m-클로로메틸스티렌, p-클로로메틸스티렌, o-, m- 또는 p-브로모메틸스티렌, 실릴기로 치환된 스티렌 유도체, 인덴, 비닐나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 제조 비용과 물성 밸런스의 관점에서, 스티렌, α-메틸스티렌, 이들의 혼합물이 바람직하고, 내충간 박리성 (특히 점착제층과의 사이의 내충간 박리성) 의 관점에서, α-메틸스티렌이 보다 바람직하다.

[0046] 단, 본 발명의 목적 및 효과의 방해가 되지 않는 한, 중합체 블록 F 는 방향족 비닐계 단량체 이외의 다른 불포화 단량체를 10 질량% 이하의 비율로 함유하고 있어도 된다. 그 다른 불포화 단량체로는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 이소부틸렌, 스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 메타크릴산메틸, 메틸비닐에테르, N-비닐카르바졸, β-피넨, 8,9-p-멘텐, 디펜텐, 메틸렌노르보르넨, 2-메틸렌테트라하이드로푸란 등에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다. 중합체 블록 F 가 그 다른 불포화 단량체 단위를 함유하는 경우의 결합 형태는 특별히 제한은 없고, 랜덤, 테이퍼상 중 어느 것이라도 된다.

[0047] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 있어서의 중합체 블록 F 의 수평균 분자량은, 바람직하게는 1,000 ~ 50,000 이고, 2,000 ~ 40,000 이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서 및 특허청구범위에 기재된 「수평균 분자량」은 모두, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량이다.

[0048] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 있어서의 중합체 블록 F 의 함유량은, 열가소성 중합체 조성물로 형성되는 층의 고무 탄성 및 유연성의 관점에서, 5 ~ 45 질량% 인 것이 바람직하고, 15 ~ 40 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 있어서의 중합체 블록 F 의 함유량은, 예를 들어 ¹H-NMR 스펙트럼 등에 의해 구할 수 있다.

[0049] (중합체 블록 G)

[0050] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 있어서의 중합체 블록 G 는, 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하고, 바람직하게는 공액 디엔 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 한다. 또한, 이들 구조 단위는 수소 첨가되어 있어도 된다. 여기서 말하는 「주체로 한다」란, 중합체 블록 G 의 합계 질량에 기초하여 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위 또는 이소부틸렌 단량체에서 유래하는 구조 단위를 50 질량% 이상 포함하는 것을 말한다. 그 중합체 블록 G 중의 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위 또는 이소부틸렌 단량체에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 중합체 블록 G 의 합계 질량에 기초하여, 70 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더 바람직하다.

[0051] 중합체 블록 G 를 구성하는 공액 디엔 단량체로는, 예를 들어 부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 등에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다. 그 중에서도, 부타디엔,

이소프렌, 부타디엔과 이소프렌의 혼합물이 바람직하다.

- [0052] 중합체 블록 G 가 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 경우에 있어서, 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위의 마이크로 구조는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 중합체 블록 G 가 부타디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 경우에는, 그 1,4-결합 구조 단위의 함유량 (이하, 간단히 1,4-결합량이라고 칭한다) 은 10 ~ 95 몰% 인 것이 바람직하고, 30 ~ 80 몰% 인 것이 보다 바람직하다. 한편, 중합체 블록 G 가 이소프렌 단량체에서 유래하는 구조 단위를 주체로 하거나, 또는 부타디엔 단량체와 이소프렌 단량체의 혼합물에서 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 경우에는, 그 1,4-결합량은 5 ~ 99 몰% 인 것이 바람직하고, 30 ~ 97 몰% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0053] 또, 중합체 블록 G 가 2 종 이상의 공액 디엔 단량체 (예를 들어, 부타디엔과 이소프렌) 에서 유래하는 구조 단위로 구성되어 있는 경우에는, 그들의 결합 형태는 특별히 제한은 없고, 랜덤, 테이퍼, 완전 교호, 일부 블록상, 블록, 또는 그들의 2 종 이상의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0054] 또한, 중합체 블록 G 가 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 경우에는, 내열성 및 내후성의 관점에서, 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합의 50 몰% 이상이 수소 첨가 (이하, 수첨이라고 약칭하는 경우가 있다.) 되어 있는 것이 바람직하고, 70 몰% 이상이 수소 첨가되어 있는 것이 보다 바람직하며, 90 몰% 이상이 수소 첨가되어 있는 것이 더 바람직하다. 또한, 상기 수소 첨가율은, 중합체 블록 G 중의 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합의 함유량을, 수소 첨가의 전후에 있어서, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 이용하여 산출한 값이다.
- [0055] 또한, 중합체 블록 G 는, 본 발명의 목적 및 효과의 방해가 되지 않는 한, 중합체 블록 G 의 합계 질량에 기초하여, 통상은 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하이고, 공액 디엔 단량체 및 이소부틸렌 단량체 이외의 다른 중합성의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 함유하고 있어도 된다. 그 다른 중합성의 단량체로는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 메타크릴산메틸, 메틸비닐에테르, N-비닐카르바졸, β -피넨, 8,9-p-멘텐, 디펜텐, 메틸렌노르보르넨, 2-메틸렌테트라하이드로푸란 등에서 선택되는 적어도 1 종의 방향족 비닐 화합물을 바람직하게 들 수 있다. 중합체 블록 G 가 공액 디엔 단량체 및 이소부틸렌 단량체 이외의 다른 중합체의 단량체에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 경우, 그 결합 형태는 특별히 제한은 없고, 랜덤, 테이퍼상 중 어느 것이라도 된다.
- [0056] (중합체 블록 F 와 중합체 블록 G 의 결합 양식)
- [0057] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, 중합체 블록 F 와 중합체 블록 G 가 결합하고 있는 한은, 그 결합 형식은 한정되지 않고, 직사슬형, 분기형, 방사형, 또는 이들의 2 개 이상이 조합된 결합 양식 중 어느 것이라도 된다. 그 중에서도, 중합체 블록 F 와 중합체 블록 G 의 결합 형식은 직사슬형인 것이 바람직하고, 그 예로는 중합체 블록 F 를 F 로, 또 중합체 블록 G 를 G 로 나타냈을 때에, F-G-F 로 나타내는 트리블록 공중합체, F-G-F-G 로 나타내는 테트라블록 공중합체, F-G-F-G-F 로 나타내는 펜타블록 공중합체, (F-G) n X 형 공중합체 (X 는 커플링제 잔기를 나타내고, n 은 3 이상의 정수를 나타낸다) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 트리블록 공중합체 (F-G-F) 가, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 제조의 용이성, 유연성 등의 점에서 바람직하게 사용된다.
- [0058] 여기서, 본 명세서에 있어서는, 동종의 중합체 블록이 2 개의 커플링제 등을 개재하여 직선상으로 결합하고 있는 경우, 결합하고 있는 중합체 블록 전체는 하나의 중합체 블록으로서 취급된다. 이것에 따라, 상기 예시도 포함하여, 본래 엄밀하게는 Y-X-Y (X 는 커플링 잔기를 나타낸다) 로 표기되어야 하는 중합체 블록은, 특히 단독의 중합체 블록 Y 와 구별할 필요가 있는 경우를 제외하고, 전체로서 Y 라고 표시된다. 본 명세서에 있어서는, 커플링제 잔기를 포함하는 이러한 종류의 중합체 블록을 상기와 같이 취급하므로, 예를 들어 커플링제 잔기를 포함하고, 엄밀하게는 F-G-X-G-F (X 는 커플링제 잔기를 나타낸다) 로 표기되어야 하는 블록 공중합체는 F-G-F 로 표기되고, 트리블록 공중합체의 일례로서 취급된다.
- [0059] 또, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에는, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서, 중합체 블록 F 및 중합체 블록 G 이외의, 다른 중합성 단량체로 이루어지는 중합체 블록 H 가 존재하고 있어도 된다. 이 경우, 중합체 블록 H 를 H 로 나타냈을 때, 블록 공중합체의 구조로는, F-G-H 형 트리블록 공중합체, F-G-H-F 형 테트라블록 공중합체, F-G-F-H 형 테트라블록 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0060] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 수평균 분자량은 30,000 ~ 200,000 일 필요가 있고, 35,000 ~

180,000 인 것이 바람직하고, 40,000 ~ 150,000 인 것이 보다 바람직하다. 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 수평균 분자량이 30,000 미만인 경우에는, 열가소성 중합체 조성물로 형성되는 층의 내열성이 저하하고, 한편 200,000 을 초과하는 경우에는, 열가소성 중합체 조성물의 공압출 성형 가공성이 불충분해진다.

[0061] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, 본 발명의 목적 및 효과를 저해하지 않는 한, 분자 사슬 중 및/또는 분자 말단에, 카르복실기, 수산기, 산 무수물기, 아미노기, 에폭시기 등의 관능기를 1 종 또는 2 종 이상을 가지고 있어도 된다. 또, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 로서, 상기한 관능기를 갖는 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 과 관능기를 갖지 않는 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 을 혼합하여 사용해도 된다.

[0062] 상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 유동성은, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 공압출 성형 가공성을 향상시키는 관점에서, 230 °C, 2.16 kg 에서 측정된 멜트 플로우 레이트가 0.1 ~ 80 g/10 min 인 것이 바람직하고, 5 ~ 50 g/10 min 인 것이 보다 바람직하다.

[0063] (방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 제조 방법)

[0064] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 구체적인 방법으로서, 방향족 비닐계 단량체가, 바람직하게 되어 있는 α -메틸스티렌이고, 중합체 블록 G 가 공액 디엔 단량체를 주체로 하는 블록 공중합체를 공지된 아니온 중합법에 의해 제조하는 방법을 이하에 나타낸다.

[0065] (1) 테트라하이드로푸란 용매 중에서 1,4-디리티오-1,1,4,4-테트라페닐부탄 등의 디아니온계 개시제를 이용하여 공액 디엔 단량체를 중합 후에, -78 °C 의 조건하에서 α -메틸스티렌 단량체를 순서대로 중합시켜, F-G-F 로 나타내는 트리블록 공중합체를 얻는 방법 (Macromolecules, 2권, 453-458페이지 (1969년) 참조).

[0066] (2) 시클로헥산 등의 비극성 용매 중에서 α -메틸스티렌을 sec-부틸리튬 등의 아니온 중합제 개시제로 중합시킨 후, 공액 디엔을 중합시키고, 그 후 테트라클로로실란, 디페닐디클로로실란 등의 커플링제 (α , α' -디클로로-p-자일렌, 벤조산페닐 등을 사용할 수도 있다) 를 첨가해 커플링 반응을 실시해, (F-G) n X 형 블록 공중합체를 얻는 방법 (Kautsch. Gummi, Kunstst., 37권, 377-379페이지 (1984년) ; Polym. Bull., 12권, 71-77페이지 (1984년) 참조).

[0067] (3) 비극성 용매 중, 유기 리튬 화합물을 개시제로서 이용하고, 0.1 ~ 10 질량% 농도의 극성 화합물의 존재하, -30 ~ 30 °C 의 온도에서, 5 ~ 50 질량% 농도의 α -메틸스티렌을 중합시키고, 얻어지는 리빙 폴리머에 공액 디엔을 중합시킨 후, 커플링제를 첨가해, F-G-F 형 블록 공중합체를 얻는 방법.

[0068] (4) 비극성 용매 중, 유기 리튬 화합물을 개시제로서 이용하고, 0.1 ~ 10 질량% 농도의 극성 화합물의 존재하, -30 ~ 30 °C 의 온도에서, 5 ~ 50 질량% 농도의 α -메틸스티렌을 중합시키고, 얻어지는 리빙 폴리머에 공액 디엔을 중합시키고, 얻어지는 α -메틸스티렌 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체의 리빙 폴리머에 α -메틸스티렌 이외의 아니온 중합성 단량체를 중합시켜 F-G-H 형 블록 공중합체를 얻는 방법.

[0069] 상기 제조 방법 중에서는, (3) 및 (4) 방법이 바람직하고, (3) 방법이 보다 바람직하다. 이하, 상기 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0070] 개시제로서 사용되는 유기 리튬 화합물로는, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬 등의 모노리튬 화합물, 및 테트라에틸렌디리튬 등의 디리튬 화합물을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0071] α -메틸스티렌의 중합 시에 사용되는 용매는 비극성 용매이고, 예를 들어 시클로헥산, 메틸시클로헥산, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 비극성 용매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0072] α -메틸스티렌의 중합 시에 사용되는 극성 화합물이란, 아니온종과 반응하는 관능기 (수산기, 카르보닐기 등) 를 갖지 않는, 분자 내에 산소 원자, 질소 원자 등의 복소 원자를 갖는 화합물이고, 예를 들어 디에틸에테르, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 이들 극성 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0073] 반응계 중에 있어서의 극성 화합물의 농도는, α -메틸스티렌을 높은 전하율로 중합시키고, 이 후의 공액 디엔 단량체를 중합시킬 때에, 공액 디엔 중합체 블록부의 1,4-결합량을 제어하는 관점에서, 0.1 ~ 10 질량% 가 바람직하고, 0.5 ~ 4 질량% 가 보다 바람직하다.

- [0074] 반응계 중에 있어서의 α -메틸스티렌 농도는, α -메틸스티렌을 높은 전화율로 중합시키고, 또 중합 후기에 있어서의 반응 용액의 점도의 점에서, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 25 ~ 40 질량% 가 보다 바람직하다. 또한, 상기 전화율이란, 미중합의 α -메틸스티렌이 중합에 의해 블록 공중합체로 전환된 비율을 의미하고, 본 발명에 있어서 그 정도는 70 % 이상인 것이 바람직하고, 85 % 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0075] α -메틸스티렌의 중합 시의 온도 조건은, α -메틸스티렌의 천정 온도 (중합 반응이 평형 상태에 도달하여 실질적으로 진행하지 않게 될 때의 온도), α -메틸스티렌의 중합 속도, 리빙성 등의 점에서 -30 ~ 30 °C 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -20 ~ 10 °C, 더 바람직하게는 -15 ~ 0 °C 이다. 중합 온도를 30 °C 이하로 함으로써, α -메틸스티렌을 높은 전화율로 중합시킬 수 있고, 또한 생성되는 리빙 폴리머가 실패하는 비율도 작고, 얻어지는 블록 공중합체 중에 호모폴리 α -메틸스티렌이 혼입하는 것을 억제하여, 물성이 손상되지 않는다. 또, 중합 온도를 -30 °C 이상으로 함으로써, α -메틸스티렌의 중합 후기에 있어서 반응 용액이 고점도화하는 일없이 교반할 수 있어, 저온 상태를 유지하는 데에 필요한 비용이 늘어나는 일도 없기 때문에, 경제적으로도 바람직하다.
- [0076] 상기 방법에 있어서는, α -메틸스티렌 중합체 블록의 특성이 손상되지 않는 한, α -메틸스티렌의 중합 시에 다른 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키고, 이것을 α -메틸스티렌과 공중합시켜도 된다. 방향족 비닐계 단량체로는, 예를 들어 스티렌, *o*-메틸스티렌, *m*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센 등을 들 수 있다.
- [0077] 유기 리튬 화합물을 개시제로 사용한 α -메틸스티렌의 중합에 의해 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬이 생성되므로, 이어서 그 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬에 공액 디엔 단량체를 중합시킨다.
- [0078] 공액 디엔 단량체는, 반응계에 첨가함으로써 중합에 제공된다. 공액 디엔 단량체를 반응계에 첨가하는 방법에 특별히 제한은 없고, 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬 용액에 직접 첨가해도 되고, 혹은 용매로 희석해 첨가해도 된다.
- [0079] 공액 디엔 단량체를 용매에 희석해 첨가하는 방법으로는, 공액 디엔 단량체를 첨가한 후, 용매로 희석하거나, 또는 공액 디엔 단량체와 용매를 동시에 투입하거나, 혹은 용매로 희석한 후에 공액 디엔 단량체를 첨가해도 된다. 바람직하게는, 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬에 대하여 1 ~ 100 몰당량, 보다 바람직하게는 5 ~ 50 몰당량에 상당하는 양의 공액 디엔 단량체를 첨가해 중합시켜 공액 디엔 블록 (이하, 이것을 중합체 블록 g1 이라고 칭하는 경우가 있다) 을 형성해 리빙 활성 말단을 변종시킨 후, 용매로 희석하고, 계속해서 나머지 공액 디엔 단량체를 투입하고, 30 °C 를 초과하는 온도, 바람직하게는 40 ~ 80 °C 의 온도 범위에서 중합 반응을 실시하여, 공액 디엔 블록을 추가로 형성 (이하, 이것을 중합체 블록 g2 라고 칭하는 경우가 있다) 시키는 방법이 추천된다.
- [0080] 또한, 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬의 활성 말단을 변종시킬 때에, 공액 디엔 단량체 대신에, 스티렌, *o*-메틸스티렌, *m*-메틸스티렌, *p*-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, 1,1-디페닐에틸렌 등의 방향족 비닐계 단량체를 사용해도 된다.
- [0081] 여기서 희석에 사용할 수 있는 용매로는, 예를 들어 시클로헥산, 메틸시클로헥산, *n*-헥산, *n*-헵탄 등의 지방족 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0082] 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬에 공액 디엔 단량체를 공중합시켜 얻어지는 α -메틸스티렌 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체의 리빙 폴리머에, 예를 들어 다관능성 커플링제를 반응시킴으로써, 트리블록 또는 레이디얼 텔레블록형의 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 을 제조할 수 있다.
- [0083] 이 경우의 블록 공중합체는, 다관능성 커플링제의 사용량을 조정함으로써 얻어지는, 디블록, 트리블록, 레이디얼 텔레블록형의 블록 공중합체를 임의의 비율로 포함하는 혼합물이어도 된다.
- [0084] 다관능성 커플링제로는, 벤조산페닐, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 피발산메틸, 피발산페닐, 피발산에틸, α, α' -디클로로-*o*-자일렌, α, α' -디클로로-*m*-자일렌, α, α' -디클로로-*p*-자일렌, 비스(클로로메틸)에테르, 디브로모메탄, 디요오드메탄, 프탈산디메틸, 디클로로디메틸실란, 디클로로디페닐실란, 트리클로로메틸실란, 테트라클로로실란, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 또한, 다관능성 커플링제의 사용량은, 블록 공중합체 (a) 의 중량 평균 분자량에 따라 적절히 조정하면 되고, 엄밀한 의미에서의 제한은 없다.
- [0085] α -메틸스티렌 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록으로 이루어지는 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 을 수

소 첨가하는 경우에는, 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬에 공액 디엔 단량체를 중합시킨 후, 알코올류, 카르복실산류, 물 등의 활성 수소 화합물을 첨가해 중합 반응을 정지시키고, 후술하는 공지된 방법에 따라 불활성 유기 용매 중에서 수소 첨가 촉매의 존재하에 수소 첨가하여, 수소 첨가된 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 로 할 수 있다.

[0086] 또, α -메틸스티렌 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체의 리빙 폴리머에 다관능성 커플링제를 반응시킴으로써 얻어지는 트리블록 또는 레이디얼 텔레블록형 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 을 수소 첨가하는 경우에는, 필요에 따라 알코올류, 카르복실산류, 물 등의 활성 수소 화합물을 첨가해 커플링 반응을 정지시킨 후, 후술하는 공지된 방법에 따라 불활성 유기 용매 중에서 수소 첨가 촉매의 존재하에 수소 첨가함으로써, 수소 첨가된 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 로 할 수 있다.

[0087] α -메틸스티렌 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록으로 이루어지는 미수소 첨가의 블록 공중합체, 또는 α -메틸스티렌 중합체 블록과 공액 디엔 중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체의 리빙 폴리머에 다관능성 커플링제를 반응시킴으로써 얻어지는 미수소 첨가의 트리블록 또는 레이디얼 텔레블록형 블록 공중합체 (모두 본 발명에서 사용하는 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 포함된다) 는, 그 제조에 사용된 용매를 치환하는 일 없이, 그대로 수소 첨가에 제공할 수 있다.

[0088] 수소 첨가 반응은, 수소 첨가 촉매의 존재하에, 반응 온도 20 ~ 100 °C, 수소 압력 0.1 ~ 10 MPa 의 조건하에서 실시할 수 있다.

[0089] 수소 첨가 촉매로는, 라니 니켈 ; Pt, Pd, Ru, Rh, Ni 등의 금속을 카본, 알루미늄, 규조토 등의 담체에 담지시킨 불균일 촉매 ; 천이 금속 화합물 (옥틸산니켈, 나프텐산니켈, 니켈아세틸아세토네이트, 옥틸산코발트, 나프텐산코발트, 코발트아세틸아세토네이트 등) 과 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물 또는 유기 리튬 화합물 등의 조합으로 이루어지는 치글러계 촉매 ; 티탄, 지르코늄, 하프늄 등의 천이 금속의 비스(시클로펜타디에닐) 화합물과 리튬, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 아연 또는 마그네슘 등의 유기 금속 화합물의 조합으로 이루어지는 메탈로센계 촉매 등을 들 수 있다. 미수소 첨가의 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, 중합체 블록 G 중의 탄소-탄소 이중 결합의 70 몰% 이상, 특히 바람직하게는 90 몰% 이상이 포화될 때까지 수소 첨가되는 것이 바람직하고, 이것에 의해 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 내후성을 높일 수 있다.

[0090] 본 발명에 사용하는 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, 상기 방법으로 얻어진 것이 바람직하게 이용되고, 특히 비극성 용매 중, 유기 리튬 화합물을 개시제로서 이용하여, 0.1 ~ 10 질량% 농도의 극성 화합물의 존재하, -30 ~ 30 °C 의 온도에서 5 ~ 50 질량% 농도의 α -메틸스티렌을 중합시키고, 이어서 공액 디엔 단량체의 중합 시에, 먼저 리빙 폴리 α -메틸스티릴리튬에 대하여 1 ~ 100 몰당량의 공액 디엔 단량체를 첨가해 리빙 활성 말단을 변종시키면서 중합시켜 중합체 블록 g1 을 형성하고, 이어서 반응계를 30 °C 를 초과하는 온도로 해서, 공액 디엔 단량체를 추가해 중합시켜 중합체 블록 g2 를 형성시켜 얻어진 것이, 블록 공중합체의 저온 특성이 우수한 점에서 바람직하다. 즉, 이 경우, 중합체 블록 G 는, 중합체 블록 g1 및 중합체 블록 g2 로 이루어진다.

[0091] 상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 중의 중합체 블록 F 의 수평균 분자량은 1,000 ~ 50,000 인 것이 바람직하고, 2,000 ~ 40,000 인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 중의 중합체 블록 g1 의 수평균 분자량은 1,000 ~ 30,000 인 것이 바람직하고, 2,000 ~ 25,000 인 것이 보다 바람직하며, 또한 중합체 블록 g1 을 구성하는 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위의 1,4-결합량은 30 % 미만인 것이 바람직하다.

[0092] 또한, 상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 중의 중합체 블록 g2 의 수평균 분자량은 25,000 ~ 190,000 인 것이 바람직하고, 30,000 ~ 100,000 인 것이 보다 바람직하며, 또한 중합체 블록 g2 를 구성하는 공액 디엔 단량체에서 유래하는 구조 단위의 1,4-결합량은, 바람직하게는 30 % 이상, 보다 바람직하게는 35 % ~ 95 %, 더 바람직하게는 40 % ~ 80 % 이다.

[0093] 또한, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, (F-g1-g2) 구조를 적어도 1 개 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0094] 또, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 의 중합체 블록 G 가 이소부틸렌 단량체에서 유래하는 구조 단위를 주체로 하는 경우에는, 1,4-디(2-메톡시-2-프로필)벤젠, 1,4-디(2-클로로-2-프로필)벤젠 등을 사용하는 통상적인 카티온 리빙 중합 등에 의해 얻어진다.

[0095] 예를 들어, 헥산, 메틸시클로헥산 등의 탄화수소 용매나 염화메틸, 염화메틸렌 등의 할로젠화탄화수소 용매 중

에서, 1,4-디(2-메톡시-2-프로필)벤젠 또는 1, 4-디(2-클로로-2-프로필)벤젠과, 사염화티탄 등의 루이스산을 조합한 개시제를 이용하고, 필요에 따라 추가로 피리딘, 2,6-디t-부틸피리딘 등을 첨가하고, -10 ~ -90 °C 의 온도 조건하에서 이소부틸렌을 카티온 중합하여 리빙 폴리머를 얻고, 계속해서 α-메틸스티렌을 카티온 중합함으로써 폴리(α-메틸스티렌)-폴리이소부틸렌-폴리(α-메틸스티렌)트리블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[0096] 이와 같이 하여 얻어진 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 은, 중합 반응액을 메탄올 등에 붓는 것에 의해 응고시킨 후, 가열 또는 감압 건조시키거나, 중합 반응액을 비등수 중에 부어, 용매를 공비시켜 제거하는 이른바 스팀 스트립핑을 실시한 후, 가열 또는 감압 건조함으로써 취득할 수 있다.

[0097] [아크릴계 중합체 (a-2)]

[0098] 아크릴계 중합체 (a-2) 는, 주로 메타크릴산에스테르 단량체에서 유래하는 구조 단위로 구성되는 아크릴계 중합체로서, 올레핀계 단량체에서 유래하는 구조 단위를 함유하지 않는 것이다. 여기서 말하는 「주로」란, 아크릴계 중합체 (a-2) 중, (메트)아크릴산에스테르 단량체에서 유래하는 구조 단위가 바람직하게 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 75 질량% 이상, 더 바람직하게는 80 질량% 이상 포함되는 것을 의미한다.

[0099] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 구성 성분인 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 및 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 과의 상용성의 관점, 그리고 본 발명의 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층과 상기 아크릴계 접착제를 함유하는 층의 접착성을 향상시키는 관점에서, 메타크릴산에스테르의 단독 중합체, 또는 메타크릴산에스테르를 주성분으로 하고 다른 단량체 (올레핀계 단량체를 제외한다.) 를 공중합시킨 공중합체인 것이 바람직하다.

[0100] 그 메타크릴산에스테르로는, 예를 들어 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 tert-부틸, 메타크릴산아밀, 메타크릴산이소아밀, 메타크릴산 n-헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산펜타데실, 메타크릴산도데실, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질, 메타크릴산페녹시에틸, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 2-메톡시에틸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 공압출 성형 가공성 등의 관점에서, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 tert-부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산이소보르닐 등의 메타크릴산알킬에스테르인 것이 바람직하고, 메타크릴산메틸인 것이 보다 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0101] 아크릴계 중합체 (a-2) 가 메타크릴산에스테르 단위를 주체로 하는 공중합체 인 경우, 그 공중합체를 구성하는 상기 메타크릴산에스테르와 공중합할 수 있는 다른 단량체 (올레핀계 단량체를 제외한다.) 로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 sec-부틸, 아크릴산 tert-부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산펜타데실, 아크릴산도데실, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질, 아크릴산페녹시에틸, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-메톡시에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴산알릴 등의 아크릴산에스테르 ; 메타크릴산, 아크릴산, 무수 말레산 등의 불포화 카르복실산 ; 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물 ; 아세트산비닐, 비닐피리딘, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 비닐케톤, 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0102] 메타크릴산에스테르와 다른 단량체 (올레핀계 단량체를 제외한다) 를 공중합시킨 공중합체에 있어서는, 다른 단량체 (올레핀계 단량체를 제외한다) 의 비율은, 아크릴계 중합체 (a-2) 가 갖는 성질을 크게 변화시키지 않는 비율인 것이 바람직하고, 구체적으로는 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 20 질량% 이하인 것이 더 바람직하다.

[0103] 또한, 본 발명의 목적 및 효과를 방해하지 않는 한에 있어서, 아크릴계 중합체 (a-2) 를 구성하는 메타크릴산에스테르 단량체는, 예를 들어 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산알릴 등의, 반응기를 갖는 중합성 단량체를 구성 성분으로서 소량, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하 포함하고 있어도 된다.

[0104] 아크릴계 중합체 (a-2) 가 공중합체인 경우, 공중합의 형태에는 특별히 제한은 없고, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 교호 공중합 등이 일반적으로 사용된다. 본 발명의 열가소성 중합체 조성물 및 그것으로 이루어지는 적층체에 있어서, 아크릴계 중합체 (a-2) 로서 메타크릴산에스테르 중합체 블록과 아크릴산에스테르 중합체 블록으로 구성되는 블록 공중합체, 바람직하게는 2 원 블록 공중합체를 사용한 경우에는, 공압출 성형 가공성이

우수한 열가소성 중합체 조성물 및 그것으로 이루어지는 적층체를 얻을 수 있다.

- [0105] 또, 아크릴계 중합체 (a-2) 의 입체 규칙성에 대해서는 특별히 제한은 없고, 아이소택틱, 헤테로택틱 혹은 신디오택틱인 것을 사용할 수 있다.
- [0106] 아크릴계 중합체 (a-2) 의 중량 평균 분자량에 특별히 제한은 없지만, 50,000 ~ 1,000,000 인 것이 바람직하고, 80,000 ~ 500,000 인 것이 보다 바람직하다. 또, 본 발명에 사용하는 아크릴계 중합체 (a-2) 는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또한, 본 명세서 및 특허청구범위에 기재된 「중량 평균 분자량」은 모두, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해 구한 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.
- [0107] 아크릴계 중합체 (a-2) 의 230 ℃, 3.8 kg 에서의 멜트 플로우 레이트는, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 공압출 성형 가공성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 0.5 ~ 40 g/10 min 이고, 1 ~ 40 g/10 min 인 것이 보다 바람직하며, 5 ~ 30 g/10 min 인 것이 더 바람직하고, 10 ~ 25 g/10 min 인 것이 특히 바람직하다.
- [0108] 아크릴계 중합체 (a-2) 는, 용액 중합, 유화 중합, 현탁 중합 등의 일반적인 중합 수법에 의해 제조가 가능하고, 그 제조 방법에는 특별히 제한은 없다. 또, 본 발명에서는, 아크릴계 중합체 (a-2) 로서 공업적으로 제조되어 시판되고 있는 것을 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 미즈비시 레이온 (주) 제조의 아크리펠트 (등록상표) 시리즈, 아사히 화학 케미컬즈 (주) 제조의 델렛 (등록상표) 시리즈, 스미토모 화학 공업 (주) 제조의 스미펙스 (등록상표) 시리즈, (주) 쿠라레 제조의 파라펠트 (등록상표) 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0109] [극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3)]
- [0110] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물에는, 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 을 소정량 함유시킬 필요가 있다. 그 극성기로는, 말레산 무수물, 호박산 무수물, 푸마르산 무수물 등에서 유래하는 산 무수물기 ; 아크릴산, 메타크릴산 등에서 유래하는 카르복실기 및 카르복실산염기 ; 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르 등에서 유래하는 에스테르기 ; 아세트산비닐 등에서 유래하는 아실옥시기 ; 실릴기 ; 수산기 ; 글리시딜기 등을 들 수 있다.
- [0111] 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 으로는, 말레산 무수물, 호박산 무수물, 푸마르산 무수물 등의 산 무수물 ; 아크릴산, 메타크릴산 등의 카르복실산 및 그 금속염 (금속의 예 : Na) ; 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산에틸, 아크릴산프로필, 메타크릴산프로필, 아크릴산부틸, 메타크릴산부틸, 글리시딜메타크릴레이트 등의 (메트)아크릴산에스테르 ; 아세트산비닐 등의 극성기를 함유하는 단량체와 올레핀의 공중합체나, 올레핀계 중합체에 비닐실란 등의 실릴기 함유 화합물, 무수 말레산, 말레산, 글리시딜메타크릴레이트를 부가 중합 또는 그래프트 중합시킨 변성 올레핀계 중합체 등을 들 수 있다.
- [0112] 상기 극성기를 함유하는 단량체와 올레핀의 공중합체로는, 예를 들어 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 (EMA 수지), 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 n-프로필 공중합체, 에틸렌-아크릴산이소프로필 공중합체, 에틸렌-아크릴산 n-부틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 t-부틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산이소부틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 및 그 금속염, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산에틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 n-프로필 공중합체, 에틸렌-메타크릴산이소프로필 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 n-부틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 t-부틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산이소부틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 (EMAA 수지) 및 그 금속염, 에틸렌-말레산 무수물 공중합체, 에틸렌-부텐-말레산 무수물 공중합체, 에틸렌-프로필렌-말레산 무수물 공중합체, 에틸렌-헥센-말레산 무수물 공중합체, 에틸렌-옥텐-말레산 무수물 공중합체, 프로필렌-말레산 무수물 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA 수지), 에틸렌-메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐-메타크릴산글리시딜 공중합체, 에틸렌-아크릴산메틸-메타크릴산글리시딜 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0113] 상기 변성 올레핀계 중합체는, 예를 들어 라디칼 개시제 등의 존재하, 올레핀계 중합체를 용융시키고, 무수 말레산, 말레산, 메타크릴산글리시딜, 비닐실란 등의 실릴기 함유 화합물을 첨가해 반응시켜 얻어진다.
- [0114] 그 변성 올레핀계 중합체로는, 예를 들어 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌 (PE), 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체 (SBS), 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 블록 공중합체 (SIS), 폴리스티렌-폴리(에틸렌/부틸렌)-폴리스티렌 블록 공중합체 (SEBS), 폴리스티렌-폴리(에틸렌/프로필렌)-폴리스티렌 블록 공중합체 (SEPS), 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체 등의 무수 말레산 변성물 또는 비닐실란 변성물 ; 폴리올레핀-비닐계 폴리머의 그래프트 공중합체, 에틸렌프로필렌고무에 메타크릴산글리시딜을 그래프트 공

중합시킨 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0115] 상기 열가소성 중합체 조성물의 구성 성분인 아크릴계 중합체 (a-2) 와의 상용성 및 핸들링성의 관점에서, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA 수지), 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 (EMAA 수지) 및 무수 말레산 변성 올레핀 중합체가 바람직하고, 비용면의 관점에서, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA 수지) 및 에틸렌-(메트)아크릴산에스테르 공중합체 (특히 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 (EMA 수지)) 가 보다 바람직하다. 내열성의 관점에서, 상기 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 중, 극성기를 갖는 구조 단위의 함유량은, 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 5 ~ 35 질량% 가 보다 바람직하며, 10 ~ 30 질량% 가 더 바람직하다.

[0116] 상기 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 을 구성하는 올레핀은, 비용 면의 관점에서, 에틸렌 또는 프로필렌을 주체로 하는 것이 바람직하다.

[0117] 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 은, 시판품을 사용할 수도 있고, 예를 들어 미즈이·듀퐁 폴리케미컬 (주) 제조의, 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 (EMA 수지), 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체 (EEA 수지), 에틸렌-아크릴산부틸 공중합체 (EBA 수지) 및 에틸렌-메타크릴산 공중합체 (EMMA 수지), 토소 (주) 제조의, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA 수지) 등을 들 수 있다.

[0118] [연화제 (a-4)]

[0119] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물에는, 추가로 연화제 (a-4) 를 함유시켜도 된다. 연화제 (a-4) 로는, 예를 들어 파라핀계, 나프텐계, 방향족계 등의 탄화수소계유 ; 낙화생유, 로진 등의 식물유 ; 인산에스테르 ; 저분자량 폴리에틸렌글리콜 ; 유동 파라핀 ; 저분자량 폴리에틸렌, 에틸렌- α -올레핀 공중합 올리고머, 액상 폴리부텐, 액상 폴리이소프렌 또는 그 수소 첨가물, 액상 폴리부타디엔 또는 그 수소 첨가물, 등의 탄화수소계 합성유 등의 공지된 연화제를 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 파라핀계의 탄화수소계 유 (油) 나 에틸렌- α -올레핀 공중합 올리고머 등의 탄화수소계 합성유가 바람직하게 사용된다.

[0120] 연화제 (a-4) 의 40 °C 에 있어서의 동점도는, 성형 가공성의 관점에서, 바람직하게는 50 ~ 1,000 mm²/s, 보다 바람직하게는 50 ~ 800 mm²/s, 더 바람직하게는 80 ~ 600 mm²/s 이다.

[0121] [각 성분의 함유량]

[0122] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 전술한 바와 같이, 상기 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 를, 하기 식 (1) ~ (3) 을 만족하는 비율로 함유한다.

[0123]
$$0.05 \leq W_{(a-2)}/W_{(a-1)} \leq 9 \quad (1)$$

[0124]
$$0.1 < W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.9 \quad (2)$$

[0125]
$$0 \leq W_{(a-4)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)}) \leq 0.5 \quad (3)$$

[0126] (식 중, $W_{(a-1)}$, $W_{(a-2)}$, $W_{(a-3)}$ 및 $W_{(a-4)}$ 는, 각각 상기 열가소성 중합체 조성물 중의 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 의 함유량 (질량 기준) 을 나타낸다.)

[0127] 식 (1) 에 있어서, 「 $W_{(a-2)}/W_{(a-1)}$ 」의 값, 즉 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 대한 아크릴계 중합체 (a-2) 의 함유량의 비 (질량비) 가 0.05 미만이면, 후술하는 아크릴계 점착제에 대한 점착 강도가 불충분해지고, 한편 9 를 초과하면, 후술하는 폴리올레핀계 중합체에 대한 점착 강도가 불충분해진다. 동일한 관점에서, 「 $W_{(a-2)}/W_{(a-1)}$ 」의 값으로는, 바람직하게는 0.1 ~ 5, 보다 바람직하게는 0.6 ~ 2 이다.

[0128] 또, 식 (2) 에 있어서, 「 $W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ 」의 값이 0.1 이하이면, 공압출 성형 가공성이 대폭 저하하고, 한편 0.9 를 초과하면, 아크릴계 점착제에 대한 점착 강도가 불충분해진다. 동일한 관점에서, 「 $W_{(a-3)}/(W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ 」의 값으로는, 바람직하게는 0.15 ~ 0.7, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 0.6, 더 바람직하게는 0.2 ~ 0.55 이다.

- [0129] 또한, 식 (3)에 있어서, 「 $W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ 」의 하한값은 0 이고, 연화제 (a-4)가 함유되어 있지 않아도 되지만, 성형 가공성의 관점에서 연화제 (a-4)를 함유하고 있어도 된다. 단, 0.5를 초과하면, 공압출 가공성이 저하하고, 내충간 박리성이 저하하여, 더 기계적 특성이 부족해진다. 동일한 관점에서, 「 $W_{(a-4)} / (W_{(a-1)} + W_{(a-2)} + W_{(a-3)} + W_{(a-4)})$ 」의 값으로는, 바람직하게는 0.3 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이하이다. 연화제 (a-4)의 효과를 발현시키는 관점에서는, 하한값은 바람직하게는 0.01, 보다 바람직하게는 0.02 이다.
- [0130] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4)가 합계 60 질량% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 합계 80 질량% 이상, 더 바람직하게는 합계 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 실질적으로 100 질량% 함유되어 있는 열가소성 중합체 조성물이다. 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4) 외에, 필요에 따라 다른 중합체 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0131] 다른 중합체로는, 예를 들어 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌; 아택틱 폴리프로필렌, 아이소택틱 폴리프로필렌, 신디오 폴리프로필렌 등의 폴리프로필렌; 에틸렌·1-부텐 공중합체, 에틸렌·1-헥센 공중합체, 에틸렌·1-헵텐 공중합체, 에틸렌·1-옥텐 공중합체, 폴리-4-메틸-1-펜텐 공중합체, 에틸렌·1-노넨 공중합체, 에틸렌·1-데센 공중합체 등의 에틸렌· α -올레핀 공중합체; 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 폴리노르보르넨 등의 올레핀계 중합체; 폴리스티렌, 폴리(α -메틸스티렌), 하이임팩트 폴리스티렌, AS 수지, ABS 수지, AES 수지, AAS 수지, ACS 수지, MBS 수지 등의 스티렌계 수지; 메타크릴산메틸-스티렌 공중합체; 폴리 에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리락트산 등의 폴리에스테르 수지; 나일론 6, 나일론 66, 폴리아미드 엘라스토머 등의 폴리아미드 수지; 에스테르계 폴리우레탄 엘라스토머, 에테르계 폴리우레탄 엘라스토머, 무황변 에스테르계 폴리우레탄 엘라스토머, 무황변 에테르계 폴리우레탄 엘라스토머, 무황변 카보네이트계 폴리우레탄 엘라스토머 등의 폴리우레탄 수지; 폴리카보네이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 폴리아세탈, 폴리불화비닐리덴, 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌술파이드, 실리콘 고무 변성 중합체 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 상용성의 관점에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 메타크릴산메틸-스티렌 공중합체 및 폴리우레탄 중합체가 바람직하고, 폴리프로필렌 및 메타크릴산메틸-스티렌 공중합체가 보다 바람직하다.
- [0132] 그 다른 중합체가 포함되는 경우, 그 함유량으로는, 열가소성 중합체 조성물 전체량에 대하여, 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하이다.
- [0133] 또한, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 상기 이외의 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 이러한 다른 성분으로는, 예를 들어 탭크, 클레이, 마이카, 규산칼슘, 유리, 유리 중공구, 유리 섬유, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 염기성 탄산마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 붕산아연, 도오소나이트, 폴리인산암모늄, 칼슘알루미늄에이트, 하이드로탈사이트, 실리카, 규조토, 알루미늄, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 산화마그네슘, 산화주석, 산화안티몬, 바륨페라이트, 스트론튬페라이트, 카본 블랙, 그라파이트, 탄소 섬유, 활성탄, 탄소 중공구, 티탄산칼슘, 티탄산지르콘산납, 탄화규소, 운모 등의 무기 필러; 목분, 전분 등의 유기 필러; 유기 안료 등을 들 수 있다. 또, 열 안정제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 활제, 착색제, 대전 방지제, 난연제, 발포제, 발수제, 방수제, 점착 부여 수지, 도전성 부여제, 열전도성 부여제, 전자파 실드성 부여제, 형광제, 안티 블로킹제, 방균제를 필요에 따라 추가로 함유하고 있어도 된다. 이들 성분 중에서도, 내구성을 더 양호한 것으로 하기 위해서, 열 안정제, 산화 방지제 등을 첨가하는 것이 실용상 바람직하다.
- [0134] 그 다른 성분을 함유하는 경우, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한 그 함유량에 특별히 제한은 없지만, 통상 상기 (a-1) ~ (a-4) 성분의 합계량 100 질량부에 대하여 바람직하게는 각각 30 질량부 이하, 보다 바람직하게는 각각 20 질량부 이하, 더 바람직하게는 각각 10 질량부 이하이다.
- [0135] (열가소성 중합체 조성물의 조제 방법)
- [0136] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물의 조제 방법에 특별히 제한은 없지만, 그 열가소성 중합체 조성물을 구성하는 각 성분의 분산성을 높이기 위해, 용융 혼련하여 혼합하는 방법이 바람직하다. 그 조제 방법으로는, 예를 들어 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4)를 동시에 용융 혼련하는 방법을 들 수 있고, 필요에 따라 이들과 함께, 상기한 다른 중합

체 및 다른 성분을 동시에 용융 혼련해도 된다.

[0137] 혼련 조작은, 예를 들어 니더 루더, 압출기, 믹싱 롤, 팬버리 믹서 등의 이미 알려진 혼합 또는 혼련 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 특히, 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4)의 혼련성 및 상용성을 향상시키는 관점에서, 2축 압출기를 사용하는 것이 바람직하다. 혼합·혼련 시의 온도는, 사용하는 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1), 아크릴계 중합체 (a-2), 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 및 연화제 (a-4)의 용융 온도 등에 따라 적절히 조절하는 것이 좋고, 통상 110 °C ~ 300 °C의 온도에서 혼합하면 된다. 이와 같이 하여, 본 발명의 열가소성 중합체 조성물을, 펠릿, 분말 등의 입자의 형태로 얻을 수 있다. 펠릿, 분말 등의 형태의 열가소성 중합체 조성물은, 성형 재료로서 사용하는 데 바람직하다.

[0138] 본 발명의 열가소성 중합체 조성물은, 210 °C에서 측정된 전단 속도 1 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Ea} (Pa·s)와 210 °C에서 측정된 전단 속도 100 (1/s)에 있어서의 전단 점도 η_{Eb} (Pa·s)의 비 (η_{Ea}/η_{Eb})가 10 이하인 것이 바람직하고, 7 이하인 것이 보다 바람직하다. 이러한 특성을 만족함으로써, 공압출 성형 가공성이 양호해진다. 「 η_{Ea}/η_{Eb} 」가 10보다 커지면, 열가소성 중합체 조성물의 전단 점도의 전단 속도의존성이 높아져, 공압출 성형 가공에 의한 적층체의 제조에 있어서 각 층의 성형성의 밸런스가 약간의 조건 변화로 흐트러지기 쉬워져, 내충간 박리성이 양호하고 또한 균질한 적층체를 공업적으로 생산성 양호하게 제조하는 것이 곤란해지는 경향이 된다. 또한, η_{Ea} 및 η_{Eb} 의 측정 방법은, 실시예에 나타난 방법에 의한다.

[0139] [적층체]

[0140] 본 발명의 적층체는, 본 발명의 상기 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (A), 아크릴계 점착제를 함유하는 점착제층 (B), 폴리올레핀계 중합체를 함유하는 기재층 (C)를 갖고, 이들이 (B)-(A)-(C)의 순서로 적층된 적층체이다. 당해 적층체는, 공압출 성형 가공에 의해 제조된 경우라도, 내충간 박리성을 가지고 있다.

[0141] 본 발명의 적층체는 층간 박리되기 어렵기 때문에, 표면층의 점착제층 (B)가 충분히 점착 특성을 발휘할 수 있다. 또한, 그 적층체를 물상으로 했을 때의 교각이 적기 때문에, 공압출 성형 가공에 의해 공업적으로 생산성 양호하게 제조할 수 있다.

[0142] 여기서, 일본 특허 3887341호에서는, 내손상성, 내마모성 및 유연성을 개선하는 것을 목적으로 해, α -메틸스티렌 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록과, 공액 디엔 단량체 또는 이소부틸렌 단량체 유래의 구조 단위를 주체로 하는 중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 (a)와, 아크릴계 수지 (b)와, 연화제 (c)를 특정 비율로 함유하는 중합체 조성물로 이루어지는 층을 최외층에 형성하는 것이 제안되어 있다. 그 공보의 단락 [0051]에는, 그 최외층에, 각종 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등의 폴리올레핀계 수지를 함유시켜도 되는 것이 개시되어 있고, 그 함유량은 바람직하게는 10 질량% 이하라고 기재되어 있지만, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체를 함유시킨 실시예에 대해서는 개시가 없다. 또한, 어디까지나 최외층의 재료로서 개발된 것이고, 점착제층과 기재층 사이의 점착층의 재료로서도 기능할 수 있는지는 분명하지 않다. 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 등으로 대표되는 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체를 10 질량% 이하의 양으로 함유시킨 중합체 조성물을 상기 점착층으로서 채용한 경우에는, 공압출 성형 가공했을 때에 서징이 발생하고, 또한 점착제층이나 기재층의 표면 평활성이 악화되고, 또한 물에 인취 (引取) 될 때에 적층체의 두께가 변화하는 등의 문제가 발생하는 것이 판명되어 있다 (후술하는 실시예 참조).

[0143] [점착제층 (B)]

[0144] 본 발명의 적층체가 갖는 상기 점착제층 (B)는 아크릴계 점착제를 함유하는 것이고, 그 아크릴계 점착제는, 메타크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1개의 중합체 블록 (I-1)(이하, 간단히 중합체 블록 (I-1)이라고 칭하는 경우가 있다)과, 아크릴산에스테르 단위로 이루어지는 적어도 1개의 중합체 블록 (I-2)(이하, 간단히 중합체 블록 (I-2)라고 칭하는 경우가 있다)를 갖는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)을 함유하는 아크릴계 점착제인 것이 바람직하다. 아크릴계 점착제 중, 그 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 함유량은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더 바람직하게는 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 실질적으로 100 질량%이다.

[0145] 또한, 그 아크릴계 점착제는, 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 이외의 아크릴계 중합체를 함유하고 있어도 된다. 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 이외의 아크릴계 중합체로는, 예를 들어 폴리메타크릴산메틸 등의 (메트)아크릴산에스테르 단독 중합체, (메트)아크릴산에스테르끼리의 랜덤 공중합체, 에틸렌-아크릴산에스테르 공중합체,

에틸렌-메타크릴산 공중합체 (EMAA 수지), AS 수지, ABS 수지, AES 수지, AAS 수지, ACS 수지, MBS 수지, 스티렌-메타크릴산메틸 공중합체 등을 들 수 있지만, 특별히 이들에 제한되지 않고, (메트)아크릴산이나 (메트)아크릴산에스테르가 원료 중 적어도 1 개로서 이용되어 얻어진 중합체가 포함된다.

- [0146] 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 중량 평균 분자량 (M_w)은, 통상 30,000 ~ 300,000 인 것이 바람직하고, 45,000 ~ 150,000 인 것이 보다 바람직하다. 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 M_w 가 30,000 이상이면, 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 용융 점도가 극단적으로 작아지지 않아, 물에 의한 인취성이 양호해지고, 공압출 성형 가공이 용이해진다. 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 M_w 가 300,000 이하이면, 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 용융 점도가 극단적으로 커지지 않아, 공압출 성형 가공에 의해 얻어지는 성형체의 표면이 거칠어질 우려가 적다. 또, T 다이법에 의해 공압출 성형 가공하는 경우, 양단으로의 확대가 부족해, 양호한 적층체가 얻어지지 않는 경우가 있다. 또, 상기 아크릴계 점착제로 이루어지는 점착제층 (B)의 응집력 향상 등의 점착 특성의 관점에서, 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 M_w 와 수평균 분자량 (M_n)의 비 (M_w/M_n)는 1.0 ~ 2.0 인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 1.8 인 것이 보다 바람직하며, 1.0 ~ 1.5 인 것이 더 바람직하고, 1.0 ~ 1.3 인 것이 특히 바람직하다.
- [0147] 중합체 블록 (I-1)의 구성 단위인 메타크릴산에스테르로는, 예를 들어 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 tert-부틸, 메타크릴산 n-헥실, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 n-옥틸, 메타크릴산라우릴, 메타크릴산트리데실, 메타크릴산스테아릴, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산페닐, 메타크릴산벤질 등의 관능기를 갖지 않는 메타크릴산에스테르 ; 메타크릴산메톡시에틸, 메타크릴산에톡시에틸, 메타크릴산디에틸아미노에틸, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 2-아미노에틸, 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산테트라하이드로푸르푸릴 등의 관능기를 갖는 메타크릴산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0148] 이들 중에서도, 아크릴계 점착제의 투명성, 내열성, 내구성을 향상시키는 관점에서, 관능기를 갖지 않는 메타크릴산에스테르가 바람직하고, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 tert-부틸, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산이소보르닐, 메타크릴산페닐이 보다 바람직하고, 메타크릴산메틸이 더 바람직하다. 중합체 블록 (I-1)은, 이들 메타크릴산에스테르의 1 종으로 구성되어 있어도 되고, 2 종 이상으로 구성되어 있어도 된다.
- [0149] 또, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)은, 중합체 블록 (I-1)을 2 개 이상 함유하는 경우가, 내구성을 높이는 관점에서 바람직하다. 그 경우, 이들 중합체 블록 (I-1)은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0150] 중합체 블록 (I-1)의 중량 평균 분자량 (M_w)은 특별히 한정되지 않지만, 통상 1,000 ~ 50,000 인 것이 바람직하고, 4,000 ~ 20,000 인 것이 보다 바람직하다. 중합체 블록 (I-1)의 중량 평균 분자량 (M_w)이 1,000 이상이면, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 또는 그 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)을 함유하는 아크릴계 점착제의 응집력이 부족할 우려가 적다. 또, 중합체 블록 (I-1)의 중량 평균 분자량 (M_w)이 50,000 이하이면, 얻어지는 아크릴계 점착제의 용융 점도가 지나치게 높아지지 않아, 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)의 생산성이나 공압출 성형 가공성이 양호해진다. 중합체 블록 (I-1)중에 포함되는 메타크릴산에스테르 단위의 비율은, 중합체 블록 (I-1)중, 60 질량% 이상이 바람직하고, 80 질량% 이상이 보다 바람직하며, 90 질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0151] 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)중의 중합체 블록 (I-1)의 함유량은 5 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하다. 우수한 점착성을 갖고, 또 취급이 용이한 형태 (예를 들어 펠릿상 등)로 그 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 또는 그 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)을 함유하는 아크릴계 점착제의 공급이 가능해지는 점에서, 중합체 블록 (I-1)의 함유량은 10 ~ 45 질량% 인 것이 바람직하고, 15 ~ 40 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0152] 중합체 블록 (I-2)를 구성하는 아크릴산에스테르 단위로는, 예를 들어 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 sec-부틸, 아크릴산 tert-부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산이소옥틸, 아크릴산데실, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산라우릴, 아크릴산페닐, 아크릴산벤질 등의 관능기를 갖지 않는 아크릴산에스테르 ; 아크릴산메톡시에틸, 아크릴산에톡시에틸, 아크릴산디에틸아미노에틸, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-아미노에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴산테트라하이드로푸르푸릴, 아크릴산페녹시에틸 등의 관능기를 갖는 아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)을 함유하는 아크릴계 점착제의 투명성, 유연성, 내한성, 저온 특성을 향상시키는 관점에서, 관능기를 갖지 않는 아크릴산에스테르가 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0153] 중합체 블록 (I-2) 를 구성하는 아크릴산에스테르를 2 종 이상 병용하는 경우, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 을 함유하는 아크릴계 점착제의 투명성, 유연성, 내한성, 저온 특성을 향상시키고, 또한 공압출 성형 가공성을 향상시키는 관점에서, 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1(\text{P})$ (식 중, R^1 은 탄소수 4 ~ 6 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르 (i-1)(이하, 간단히 아크릴산에스테르 (i-1) 이라고 칭한다) 및 일반식 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^2(\text{Q})$ (식 중, R^2 는 탄소수 7 ~ 12 의 유기기를 나타낸다) 로 나타내는 아크릴산에스테르 (i-2)(이하, 간단히 아크릴산에스테르 (i-2) 라고 칭한다) 를 병용하는 것이 바람직하다.
- [0154] 아크릴산에스테르 (i-1) 로는, 예를 들어 아크릴산 n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 sec-부틸, 아크릴산 tert-부틸, 아크릴산아밀, 아크릴산이소아밀, 아크릴산 n-헥실, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산페닐 등의 관능기를 갖지 않는 아크릴산에스테르 ; 아크릴산메톡시에틸, 아크릴산에톡시에틸, 아크릴산디에틸아미노에틸, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 2-아미노에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴산테트라하이드로푸르푸릴 등의 관능기를 갖는 아크릴산에스테르 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 n-헥실 등의 아크릴산에스테르가 보다 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0155] 아크릴산에스테르 (i-2) 로는, 예를 들어 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산이소옥틸, 아크릴산 데실, 아크릴산이소보르닐, 아크릴산라우릴, 아크릴산벤질, 아크릴산페녹시에틸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 또는 그 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 을 함유하는 아크릴계 점착제의 투명성, 유연성, 내한성, 저온 특성을 향상시키는 관점에서, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산이소옥틸, 아크릴산라우릴, 아크릴산페녹시에틸 등의 아크릴산에스테르가 바람직하다. 또, 상기 아크릴계 점착제의 저온 (-40 ~ 10 ℃) 에서의 점착 특성 (택, 접착력 등) 이 우수하고, 넓은 박리 속도 조건하에서 안정적인 접착력을 발현하는 점에서, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-옥틸, 아크릴산이소옥틸이 보다 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0156] 중합체 블록 (I-2) 중의 아크릴산에스테르 (i-1) 및 아크릴산에스테르 (i-2) 의 질량비 (i-1)/(i-2) 는, 우수한 점착 특성을 부여하고, 또한 점착 부여 수지와 상용성을 높이는 관점에서, 질량비 (i-1)/(i-2) = 90/10 ~ 10/90 인 것이 바람직하고, 60/40 ~ 40/60 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 아크릴산에스테르 (i-1) 및 아크릴산에스테르 (i-2) 의 질량비는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 의해 구해진다.
- [0157] 중합체 블록 (I-2) 를 구성하는 아크릴산에스테르를 2 종 이상 병용하는 경우, 그 조합으로는, 예를 들어 아크릴산 n-부틸/아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-부틸/아크릴산옥틸, 아크릴산 n-헥실/아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 n-부틸/아크릴산라우릴, 아크릴산 n-부틸/아크릴산벤질, 아크릴산 n-부틸/[아크릴산 2-에틸헥실/아크릴산라우릴] 등을 들 수 있다. 이때, 사용하는 아크릴산에스테르 (i-1) 및 아크릴산에스테르 (i-2) 의 용해도 파라미터의 차가 $1.0 \sim 2.5 (\text{MPa})^{1/2}$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0158] 또한, 상기 용해도 파라미터는, “POLYMER HANDBOOK Forth Edition”, VII 675페이지 ~ 714페이지 (Wiley Interscience 사, 1999년 발행) 및 “Polymer Engineering and Science”, 1974년, 제14권, 147페이지 ~ 154페이지에 기재된 방법으로 계산할 수 있다.
- [0159] 또, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 이 중합체 블록 (I-2) 를 2 개 이상 함유하는 경우에는, 그것들 중합체 블록 (I-2) 를 구성하는 아크릴산에스테르 단위의 조합은, 동일해도 되고 상이해도 된다.
- [0160] 중합체 블록 (I-2) 의 구조는, 예를 들어 아크릴산에스테르 (i-1) 및 아크릴산에스테르 (i-2) 의 랜덤 공중합체여도 되고, 블록 공중합체로 이루어지는 것이어도 되고, 테이퍼드 블록 공중합체여도 된다. 상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 이 중합체 블록 (I-2) 를 2 개 이상 함유하는 경우에는, 이들 중합체 블록 (I-2) 의 구조는 동일해도 되고 상이해도 된다. 또, 중합체 블록 (I-2) 중에 포함되는 아크릴산에스테르 단위의 비율은, 중합체 블록 (I-2) 중 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 90 질량% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0161] 중합체 블록 (I-1) 및 중합체 블록 (I-2) 에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 서로의 성분을 함유해도 된다. 서로의 성분을 함유하는 경우, 그 형태는, 랜덤 구조로 되어 있어도 되고, 중합체 블록 (I-1) 과 중합체 블록 (I-2) 의 1 또는 2 이상의 경계에서 공중합 비율이 서서히 변화하는 그라디언트 구조 (테이퍼드 구조) 를 가지고 있어도 된다. 또, 필요에 따라 다른 단량체를 함유해도 된다. 이러한 다른 단량체로는, 예를 들어 (메트)아크릴산, 크로톤산, 말레산, 무수 말레산, 푸마르산 등의 카르복실기를 갖는 비닐 화합물 ; (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로니트릴, 아세트산비닐, 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 관능기를

갖는 비닐계 단량체 ; 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 화합물 ; 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 옥텐 등의 올레핀 화합물 ; ε -카프로락톤, 발레로락톤 등의 락톤계 단량체 등을 들 수 있다. 이들을 함유하는 경우에는, 각 중합체 블록에 사용하는 단량체의 전체 질량에 대해, 통상 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하의 양이다.

[0162] 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 은, 상기 중합체 블록 (I-1) 및 중합체 블록 (I-2) 외에, 필요에 따라 다른 중합체 블록을 가지고 있어도 된다. 이러한 다른 중합체 블록으로는, 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 에틸렌, 프로필렌, 이소부텐, 부타디엔, 이소프렌, 옥텐, 아세트산비닐, 무수 말레산, 염화비닐, 염화비닐리덴 등으로 이루어지는 중합체 블록 또는 공중합체 블록 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크산, 폴리우레탄, 폴리디메틸실록산으로 이루어지는 중합체 블록 등을 들 수 있다. 또, 상기 중합체 블록에는, 부타디엔, 이소프렌 등의 공액 디엔 화합물을 포함하는 중합체 블록의 수소 첨가물도 포함된다.

[0163] 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 의 제조 방법은, 화학 구조에 관한 본 발명의 조건을 만족하는 중합체가 얻어지는 한에 있어서 특별히 한정되지 않고, 공지된 수법에 준한 방법을 채용할 수 있다. 일반적으로, 분자량 분포가 좁은 블록 공중합체를 얻는 방법으로는, 구성 단위인 단량체를 리빙 중합하는 방법이 취해진다. 이와 같은 리빙 중합의 수법으로는, 예를 들어 유기 희토류 금속 착물을 중합 개시제로 해서 리빙 중합하는 방법 (일본 공개특허공보 평06-093060호 참조), 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 해 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 염 등의 광산염의 존재하에서 리빙 아니온 중합하는 방법 (일본 공표특허공보 평05-507737호 참조), 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서, 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 해 리빙 아니온 중합하는 방법 (일본 공개특허공보 평11-335432호 참조), 원자 이동 라디칼 중합법 (ATRP)(매크로몰레큘러 케미스트리 앤드 피직스 (Macromolecular Chemistry and Physics), 2000년, 201권, p.1108 ~ 1114 참조) 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 제조 방법 중, 유기 알루미늄 화합물의 존재하에서 유기 알칼리 금속 화합물을 중합 개시제로 하여 리빙 아니온 중합해 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 을 제조하는 방법은, 얻어지는 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 의 투명성이 높은 것이 되고, 잔존 단량체가 적고 악취가 억제되며, 또 아크릴계 점착제로서 사용할 때, 점착제층 (B) 의 기포 발생을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 중합체 블록 (I-1) 의 분자 구조가 고신디오택틱이 되고, 아크릴계 점착제의 내열성을 높이는 효과가 있는 점, 비교적 온화한 온도 조건하에서 리빙 중합이 가능해 공업적으로 생산하는 경우에 환경 부하 (주로 중합 온도를 제어하기 위한 냉동기에 소요되는 전력) 가 작은 점에서도 바람직하다.

[0165] 유기 알루미늄 화합물로는, 예를 들어 하기 일반식 (R)

[0166] $\text{AlR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ (R)

[0167] (식 중, R^3 , R^4 및 R^5 는 각각 독립적으로 치환기를 가져도 되는 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 시클로알킬기, 치환기를 가져도 되는 아릴기, 치환기를 가지고 있어도 되는 아르알킬기, 치환기를 가져도 되는 알콕시기, 치환기를 가져도 되는 아릴옥시기 또는 N,N-2 치환 아미노기를 나타내거나, 혹은 R^3 이 상기한 어느 기이고, R^4 및 R^5 는 함께 치환기를 가지고 있어도 되는 아릴렌디옥시기를 형성하고 있다.) 로 나타내는 유기 알루미늄 화합물을 들 수 있다.

[0168] 일반식 (R) 로 나타내는 유기 알루미늄 화합물로는, 중합의 리빙성의 높음이나 취급의 용이함 등의 점에서, 이소부틸비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄, 이소부틸비스(2,6-디-tert-부틸페녹시)알루미늄, 이소부틸[2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페녹시)]알루미늄 등을 바람직하게 들 수 있다.

[0169] 상기 유기 알칼리 금속 화합물로는, 예를 들어 n-부틸리튬, sec-부틸리튬, 이소부틸리튬, tert-부틸리튬, n-펜틸리튬, 테트라메틸렌디리튬 등의 알킬리튬 및 알킬디리튬 ; 페닐리튬, p-톨릴리튬, 리튬나프탈렌 등의 아릴리튬 및 아릴디리튬 ; 벤질리튬, 디페닐메틸리튬, 디이소프로페닐벤젠과 부틸리튬의 반응에 의해 생성되는 디리튬 등의 아르알킬리튬 및 아르알킬디리튬 ; 리튬디메틸아미드 등의 리튬아미드 ; 메톡시리튬, 에톡시리튬 등의 리튬알콕사이드 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 중합 개시 효율이 높은 점에서, 알킬리튬이 바람직하고, 그 중에서도 tert-부틸리튬, sec-부틸리튬이 보다 바람직하며, sec-부틸리튬이 더 바람직하다.

[0170] 또, 상기 리빙 아니온 중합은, 통상 중합 반응에 불활성인 용매의 존재하에서 실시된다. 용매로는, 예를 들

어 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 ; 클로로포름, 염화메틸렌, 사염화탄소 등의 할로겐화탄화수소 ; 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르 등의 에테르 등을 들 수 있다.

[0171] 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 은, 예를 들어 단량체를 중합하여 얻은 원하는 리빙 폴리머 말단에, 원하는 중합체 블록 (중합체 블록 (I-1), 중합체 블록 (I-2) 등) 을 형성하는 공정을 원하는 횟수 반복한 후, 중합 반응을 정지시킴으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 유기 알루미늄 화합물의 존재하, 유기 알칼리 금속 화합물로 이루어지는 중합 개시제에 의해, 제 1 중합체 블록을 형성하는 단량체를 중합하는 제 1 공정, 제 2 중합체 블록을 형성하는 단량체를 중합하는 제 2 공정, 및 필요에 따라 제 3 중합체 블록을 형성하는 단량체를 중합하는 제 3 공정을 포함하는 복수 단계의 중합 공정을 거치고, 얻어진 중합체의 활성 말단을 알코올 등과 반응시켜, 중합 반응을 정지시킴으로써, 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 을 제조할 수 있다. 상기와 같은 방법에 의하면, 중합체 블록 (I-1)-중합체 블록 (I-2) 로 이루어지는 2 원 블록 (디블록) 공중합체나, 중합체 블록 (I-1)-중합체 블록 (I-2)-중합체 블록 (I-1) 로 이루어지는 3 원 블록 (트리블록) 공중합체, 중합체 블록 (I-1)-중합체 블록 (I-2)-중합체 블록 (I-1)-중합체 블록 (I-2) 로 이루어지는 4 원 블록 공중합체 등을 제조할 수 있다.

[0172] 리빙 아니온 중합을 실시할 때의 중합 온도로는, 중합체 블록 (I-1) 을 형성할 때는 0 ~ 100 ℃, 중합체 블록 (I-2) 를 형성할 때는 -50 ~ 50 ℃ 가 바람직하다. 상기 범위보다 중합 온도가 낮으면 반응의 진행이 느려지는 경향이 된다. 한편, 상기 범위보다 중합 온도가 높으면 리빙 폴리머 말단의 실패가 증가해 분자량 분포가 넓어지거나, 원하는 블록 공중합체가 얻어지지 않게 되거나 하는 경우가 있다.

[0173] 상기 아크릴계 점착제는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 점착 부여 수지, 연화제, 가소제, 열 안정제, 광 안정제, 대전 방지제, 난연제, 발포제, 착색제, 염색제, 굴절률 조정제, 필러, 경화제 등의 첨가제를 1 종 또는 2 종 이상 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0174] 상기 점착 부여 수지로는, 택, 접착력 및 유지력의 조절이 용이해지는 관점에서, 예를 들어 검 로진, 톨유 로진, 우드 로진 등의 로진 ; 수소 첨가 로진, 불균화 로진, 중합 로진 등의 변성 로진 ; 이들 로진, 변성 로진의 글리세린에스테르, 펜타에리트리톨에스테르 등의 로진에스테르 등의 로진계 수지 ; α -피넨, β -피넨, 디펜텐 등을 주체로 하는 테르펜 수지, 방향족 변성 테르펜 수지, 수소 첨가 테르펜 수지, 테르펜페놀 수지 등의 테르펜계 수지 ; (수소 첨가) 지방족계 (C5 계) 석유 수지, (수소 첨가) 방향족계 (C9 계) 석유 수지, (수소 첨가) 공중합계 (C5/C9 계) 석유 수지, (수소 첨가) 디시클로펜타디엔계 석유 수지, 지환식 포화 탄화수소 수지 등의 (수소 첨가) 석유 수지 ; 폴리 α -메틸스티렌, α -메틸스티렌/스티렌 공중합체, 스티렌계 단량체/지방족계 단량체 공중합체, 스티렌계 단량체/ α -메틸스티렌/지방족계 단량체 공중합체, 스티렌계 단량체 공중합체, 스티렌계 단량체/방향족계 단량체 공중합체 등의 스티렌계 중합체 ; 쿠마론-인텐계 수지, 페놀계 수지, 자일렌계 수지 등의 합성 수지 등을 들 수 있다. 상기 점착 부여 수지 중에서도, 높은 접착력을 발현하는 점에서, 로진계 수지, 테르펜계 수지, (수소 첨가) 석유 수지 및 스티렌계 수지가 바람직하고, 그 중에서도 접착성을 높이는 관점에서 로진류가 바람직하고, 내광열화나 착색, 불순물에 의한 기포의 발생을 억제하는 관점에서, 증류, 재결정, 추출 등의 조작에 의해 정제 처리된 불균화 또는 수소화로진류가 더 바람직하다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 또, 상기 점착 부여 수지의 연화점에 대해서는, 높은 접착력을 발현하는 점에서, 50 ~ 150 ℃ 인 것이 바람직하다.

[0175] 또, 점착 부여 수지를 함유시키는 경우, 그 함유량으로는, 접착력과 내구성의 관점에서, 상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 100 질량부에 대하여 1 ~ 100 질량부인 것이 바람직하고, 3 ~ 70 질량부인 것이 보다 바람직하며, 5 ~ 50 질량부인 것이 더 바람직하고, 5 ~ 40 질량부인 것이 특히 바람직하며, 5 ~ 35 질량부인 것이 가장 바람직하다.

[0176] 로진계 수지는, 「파인크리스탈 (등록상표) KE-100」, 「파인크리스탈 (등록상표) KE-311」, 「파인크리스탈 (등록상표) KE-359」, 「파인크리스탈 (등록상표) KE-604」, 「파인크리스탈 (등록상표) D-6250」 (모두 아라카와 화학 공업 주식회사 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 테르펜계 수지는, 「타마놀 (등록상표) 901」 (아라카와 화학 공업 주식회사 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다. 스티렌계 수지는, FTR6000 시리즈, FTR7000 시리즈 (미츠이 화학 주식회사 제조) 등의 시판품을 사용할 수 있다.

[0177] 연화제 또는 가소제로는, 예를 들어 디부틸프탈레이트, 디n-옥틸프탈레이트, 비스-2-에틸헥실프탈레이트, 디n-데실프탈레이트, 디이소데실프탈레이트 등의 프탈산에스테르, 비스-2-에틸헥실아디페이트, 디n-옥틸아디페이트 등의 아디프산에스테르, 비스-2-에틸헥실세바케이트, 디n-부틸세바케이트 등의 세바스산에스테르, 비스-2-에틸헥실아젤레이트 등의 아젤라산에스테르 등의 지방산 에스테르 ; 염소화파라핀 등의 파라핀 ; 폴리프로필렌글리

콜 등의 글리콜 ; 에폭시화 대두유, 에폭시화 아마인유 등의 에폭시계 고분자 가소제 ; 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스테이트 등의 인산에스테르 ; 트리페닐포스파이트 등의 아인산에스테르류 ; 폴리(메트)아크릴산 n-부틸, 폴리(메트)아크릴산 2-에틸헥실 등의 아크릴계 올리고머 ; 폴리부텐 ; 폴리이소부틸렌 ; 폴리이소프렌 ; 프로세스 오일 ; 나프텐계 오일 등을 들 수 있다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 또는 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0178] 필러로는, 예를 들어 유리 섬유, 카본 섬유 등의 무기 섬유 ; 유기 섬유 ; 탄산칼슘, 텔크, 카본 블랙, 산화티탄, 실리카, 클레이, 황산바륨, 탄산마그네슘 등의 무기 충전제 등을 들 수 있다.

[0179] 경화제로는, UV 경화제 등의 광 경화제나 열 경화제 등을 들 수 있고, 예를 들어 벤조인, α -메틸올벤조인, α -t-부틸벤조인 등의 벤조인 ; 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인-n-프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, α -메틸올벤조인메틸에테르, α -메톡시벤조인메틸에테르, 벤조인페닐에테르 등의 벤조인에테르 ; 벤조페논 ; 9,10-안트라퀴논, 2-에틸-9,10-안트라퀴논 등의 안트라퀴논 ; 벤질 ; 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온(2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜) 등의 아세토펜 ; 디아세틸 등을 들 수 있다. 이들 경화제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 경화제를 함유함으로써, 상기 점착제를 UV 경화 핫멜트 점착제 등의 경화형 점착제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0180] 점착제층(B)는, 상기 아크릴계 점착제를, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더 바람직하게는 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 실질적으로 100 질량% 함유한다. 또한, 그 점착제층(B)는, 상기 아크릴계 점착제 외, 추가로 다른 중합체를 함유하고 있어도 된다.

[0181] 상기 다른 중합체로는, 예를 들어 폴리에틸렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA 수지), 무수 말레산 변성 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌, 폴리부텐-1, 폴리-4-메틸펜텐-1, 폴리노르보르넨 등의 올레핀계 중합체 ; 에틸렌계 이오노머 ; 폴리스티렌, 스티렌-무수 말레산 공중합체, 하이임팩트 폴리스티렌 등의 스티렌계 수지 ; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지 ; 나일론 6, 나일론 66, 폴리아미드 엘라스토머 등의 폴리아미드 ; 폴리카보네이트 ; 폴리염화비닐 ; 폴리염화비닐리덴 ; 폴리비닐알코올 ; 에틸렌-비닐알코올 공중합체 ; 폴리아세탈 ; 폴리불화비닐리덴 ; 폴리우레탄 ; 변성 폴리페닐렌에테르 ; 폴리페닐렌술폰아이드 ; 실리콘 고무 변성 중합체 ; 아크릴계 고무 ; 실리콘계 고무 ; 이소프렌 고무(IR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPR), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM) 등의 올레핀계 고무 등을 들 수 있다.

[0182] 아크릴계 점착제의 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 각 성분을 니더 루더, 압출기, 믹싱 롤, 뱅버리 믹서 등의 이미 알려진 혼합 또는 혼련 장치를 사용하여, 통상 100 ~ 250 °C 에서 혼합함으로써 제조할 수 있고, 얻어진 아크릴계 점착제를 가열 용융함으로써, 점착제층(B)의 형성에 이용할 수 있다.

[0183] 점착제층(B)이 함유하는 아크릴계 점착제는, 210 °C 에서 측정된 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ex} (Pa·s) 와 210 °C 에서 측정된 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 전단 점도 η_{Ey} (Pa·s) 의 비 (η_{Ex}/η_{Ey}) 가 25 이하인 것이 바람직하고, 15 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 이하인 것이 바람직하다. 이러한 특성을 만족함으로써, 두께 편차가 적은 적층체를 얻을 수 있다. η_{Ex}/η_{Ey} 가 25 를 초과하면, 전단 속도 의존성이 높아져, 공압출 성형 가공에 의한 적층체의 제조에 있어서 각 층의 성형성의 밸런스가 약간의 조건 변화로 흐트러지기 쉬워져 양호한 적층체가 얻어지기 어렵다. 또한, 전단 점도의 측정 방법은 후술하는 실시예에서 나타낸 방법에 의한다.

[0184] 또, 공압출 성형 가공성의 관점에서, 상기 열가소성 중합체 조성물의 η_{Ea}/η_{Eb} 와, 상기 아크릴계 점착제의 η_{Ex}/η_{Ey} 의 차의 절대값이 10 이하인 것이 바람직하고, 8 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0185] [기재층(C)]

[0186] 기재층(C)은, 폴리올레핀계 중합체를 함유한다.

[0187] 그 폴리올레핀계 중합체로는, 예를 들어 올레핀의 단독 중합체 혹은 공중합체 ; 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 등을 들 수 있다. 폴리올레핀계 중합체는, 올레핀 이외의 불포화 단량체 [단, (메트)아크릴산 및 (메트)아크릴산에스테르를 제외한다.] 를 원료로서 병용하여 얻어진 것이어도 된다. 또, 중합체를 구성하는 단량체 단위가 할로젠기, 술폰기, 실릴기를 갖는 것이어도 된다.

[0188] 폴리올레핀계 중합체로는, 보다 구체적으로는 폴리에틸렌, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 에틸렌-옥텐 공중합체, 염소화폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌계 중합체 ; 폴리프로필렌, 프로필렌-에틸렌 랜덤 공중합

체, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체, 에틸렌-프로필렌-비공액 디엔 공중합체 등의 에틸렌 및 프로필렌의 공중합체, 염소화폴리프로필렌 등의 폴리프로필렌계 중합체 ; 폴리-1-부텐, 폴리이소부틸렌, 폴리메틸펜텐, 고리형 올레핀의 (공)중합체 등을 들 수 있다.

[0189] 폴리올레핀계 중합체는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0190] 상기 기재층 (C) 는, 공압출 성형 가공성의 관점에서, 용점이 90 ℃ 이상인 폴리올레핀계 중합체를 함유하는 것이 바람직하고, 용점이 100 ℃ 이상인 폴리올레핀계 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 여기서, 용점이란, 시차주사형 열량 분석 (DSC) 에 의해 측정된 흡수 열곡선의 피크 탑 온도를 말한다.

[0191] 기재층 (C) 중, 폴리올레핀계 중합체의 함유량은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더 바람직하게는 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 실질적으로 100 질량%이다.

[0192] 상기 폴리올레핀계 중합체 조성물은, 필요에 따라 광 안정제, 자외선 흡수제, 활제, 산화 방지제, 충전제 등의 각종 첨가제를 적절히 함유하고 있어도 된다. 요컨대, 기재층 (C) 는, 폴리올레핀계 중합체 조성물을 함유하는 형태여도 된다.

[0193] 광 안정제로는, 예를 들어 페놀계 화합물, 인계 화합물, 힌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다. 자외선 흡수제로는, 예를 들어 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 살리실산에스테르계 화합물 등을 들 수 있다. 활제로는, 예를 들어 에루크산아미드, 에틸렌비스올레일아미드, 올레산아미드, 메틸렌비스스테아르산아미드 등을 들 수 있다. 산화 방지제로는, 예를 들어 힌더드 페놀계 화합물, 인계 화합물, 락톤계 화합물, 하이드록실계 화합물 등을 들 수 있다. 충전제로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탭크, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 마이카, 클레이, 천연 규산, 합성 규산, 산화티탄, 카본 블랙, 황산바륨, 유리 벌룬, 유리 섬유 등의 무기 충전제를 들 수 있다.

[0194] 상기 폴리올레핀계 중합체를 함유하는 기재층 (C) 는, 공압출 성형 가공성, 얻어지는 적층체의 점착 특성 및 내충간 박리성의 관점에서, 23 ℃, 인장 속도 300 mm/min 에서의 인장 탄성률이 300 ~ 1,800 MPa 인 것이 바람직하고, 800 ~ 1,500 MPa 인 것이 보다 바람직하다. 인장 탄성률이 300 MPa 이상이면, 공압출 가공에서의 인취시에 적층체가 변형되기 어려워, 양호한 적층체가 얻어지기 쉽다. 또, 얻어진 적층체의 유연성이 지나치게 증대하지 않아, 피착체와의 접합 (貼合) 공정 등에 있어서의 핸들링성이 양호해진다. 인장 탄성률이 1,800 MPa 이하이면, 피착체에 대한 접합이나 피착체로부터의 박리 공정에서 균열이나 크랙 등의 문제가 발생하기 어렵고, 피착체를 손상시킬 우려가 적다.

[0195] 여기서 상기 폴리올레핀계 중합체를 함유하는 기재층 (C) 의 인장 탄성률은, ISO527-3 에 기재된 방법에 준거해, 23 ℃, 인장 속도 300 mm/min 의 조건에서 측정한 값이다.

[0196] 상기 동일한 관점에서, 상기 폴리올레핀계 중합체는, 23 ℃, 인장 속도 300 mm/min 에서의 인장 탄성률이 300 ~ 1,800 MPa 를 만족하고 있는 것이 바람직하고, 제조 비용 및 기재층 (C) 의 물성 밸런스의 관점에서, 폴리에틸렌계 중합체, 폴리프로필렌계 중합체, 또는 이들의 혼합물이 바람직하고, 내열성 및 핸들링성의 관점에서, 폴리프로필렌계 중합체가 보다 바람직하며, 폴리프로필렌이 특히 바람직하다.

[0197] (적층체의 특성)

[0198] 본 발명의 적층체에 있어서, ISO 29862 에 준거해 실온 (23 ℃) 에서 측정한, 아크릴 수지 (특히, PMMA 수지) 판에 대한 박리 속도 300 mm/min 에서의 180° 박리 강도는, 0.1 ~ 25 N/25 mm 인 것이 바람직하고, 2 ~ 15 N/25 mm 인 것이 보다 바람직하며, 5 ~ 15 N/25 mm 인 것이 더 바람직하다.

[0199] 예를 들어, 본 발명의 적층체를 보호 필름으로서 사용하는 경우, 아크릴 수지판 (피착체) 에 대한 박리 강도가 작으면, 아크릴 수지판에 대한 첩부 (貼付) 작업 시에 피착체에 충분한 강도로 첩부되지 않고, 용이하게 박리되어 버리는 경우가 있다. 박리 강도가 지나치게 크면, 박리 작업이 곤란해져, 억지로 박리하려고 하면 피착체 자체가 변형되어 버리는 경우가 있다.

[0200] (적층체의 제조 방법)

[0201] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 피드 블록 또는 멀티 매니폴드 다이 등을 사용하고, 추가로 T 다이 압출 성형기 또는 인플레이션 성형기 등의 제막 장치를 사용한 공압출 성형 가공 방법을 바람직하게 들 수 있다.

- [0202] 본 발명의 적층체의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 0.01 ~ 2.0 mm 가 바람직하고, 0.02 ~ 0.5 mm 가 보다 바람직하며, 0.03 ~ 0.2 mm 가 더 바람직하다.
- [0203] 본 발명의 적층체는, 각종 용도에 적용하는 전단계(前段階)의 형태는 특별히 한정되지 않지만, 매엽으로 중첩하는 형태나, 물상으로 권취한 형태 등을 들 수 있다. 본 발명의 적층체에서는, 상기 (A) ~ (C) 층이, (B)-(A)-(C)의 순서로 적층되어 있다. 기재층 (C)에 대한 점착제층 (B)의 점착력이 작기 때문에, 물상으로 했을 때의 교착이 적고, 그 때문에 적층체를 물상으로 권취한 형태로 해 둘 수 있다. 물상으로 권취한 형태의 적층체이면, 연속적인 접합 가공이 가능하여, 생산성 향상의 관점에서 바람직하다. 필요에 따라, (B) 층에 있어서의 (A) 층과 접하는 면과는 반대측의 면에 박리층 등의 추가로 다른 층을 적층해도 되고, (A) 층과 접하는 면측에 인쇄층 등의 다른 층을 적층해도 된다.
- [0204] [용도]
- [0205] 본 발명의 적층체는, 여러 가지 용도로 사용할 수 있다. 예를 들어, 표면 보호용, 마스킹용, 결속용, 포장용, 사무용, 라벨용, 장식·표시용, 접합용, 다이싱 테이프용, 실링용, 방식·방수용, 의료·위생용, 유리 비산 방지용, 전기 절연용, 전자기기 유지 고정용, 반도체 제조용, 광학 표시 필름용, 점착형 광학 필름용, 전자과 실드용, 또는 전기·전자 부품의 밀봉재용의 점착 테이프나 필름 등을 들 수 있다. 이하, 구체예를 든다.
- [0206] 표면 보호용의 점착 테이프 또는 필름 등은, 금속, 플라스틱, 고무, 목재 등 여러 가지 재료에 사용할 수 있고, 구체적으로는 도료면, 금속의 소성 가공이나 딥 드로잉 가공 시, 자동차 부재, 광학 부재의 표면 보호를 위해서 사용할 수 있다. 그 자동차 부재로는, 도장 외판, 휠, 미러, 윈도우, 라이트, 라이트 커버 등을 들 수 있다. 그 광학 부재로는, 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라즈마 디스플레이, 필드 이미션 디스플레이 등의 각종 화상 표시 장치; 편광 필름, 편광판, 위상차판, 도광판, 확산판, DVD 등의 광 디스크 구성 필름; 전자·광학 용도용 정밀 파인 코트면판 등을 들 수 있다.
- [0207] 마스킹용 점착 테이프나 필름 등의 용도로는, 프린트 기관이나 플렉시블 프린트 기관의 제조 시의 마스킹; 전자기기에서의 도금이나 땀납 처리 시의 마스킹; 자동차 등의 차량의 제조, 차량·건축물의 도장, 날염, 토목·공사 마감 시의 마스킹 등을 들 수 있다.
- [0208] 결속 용도로는, 와이어 하니스, 전선, 케이블, 파이버, 파이프, 코일, 권선, 강재, 덕트, 폴리에틸렌 봉투, 식품, 야채, 화훼 등을 들 수 있다.
- [0209] 포장 용도로는, 중량물 곤포, 수출 곤포, 골판지 상자의 봉합, 캔 시일 등을 들 수 있다.
- [0210] 사무 용도로는, 사무 범용, 봉합, 서적의 보수, 제도용, 메모용 등을 들 수 있다.
- [0211] 라벨 용도로는, 가격, 상품 표시, 꼬리표, POP, 스티커, 스트라이프, 명찰, 장식, 광고용 등을 들 수 있다.
- [0212] 상기 라벨의 피착체로는, 플라스틱 보틀, 발포 플라스틱제 케이스 등의 플라스틱 제품; 골판지 상자 등의 지체·골판지 제품; 유리병 등의 유리 제품; 금속 제품; 세라믹스 등 그 밖의 무기 재료 제품 등을 들 수 있다.
- [0213] 장식·표시 용도로는, 위험 표시 시일, 라인 테이프, 배선 마킹, 축광 테이프, 반사 시트 등을 들 수 있다.
- [0214] 점착형 광학 필름 용도로는, 예를 들어 편광 필름, 편광판, 위상차 필름, 시야각 확대 필름, 휘도 향상 필름, 반사 방지 필름, 안티글레어 필름, 컬러 필터, 도광판, 확산 필름, 프리즘 시트, 전자과 실드 필름, 근적외선 흡수 필름, 기능성 복합 광학 필름, ITO 접합용 필름, 내충격성 부여 필름, 휘도 향상 필름, 시인성 향상 필름 등의 편면 혹은 양면의 적어도 일부 또는 전부에 점착층을 형성한 광학 필름 등을 들 수 있다. 이러한 점착형 광학 필름은, 상기 광학 필름의 표면 보호를 위해서 사용되는 보호 필름에 본 발명의 적층체로 이루어지는 필름을 포함한다. 점착형 광학 필름은, 액정 표시 장치, PDP, 유기 EL 표시 장치, 전자 폐이퍼, 게임기, 모바일 단말 등의 각종 화상 표시 장치에 바람직하게 사용된다.
- [0215] 전기 절연 용도로는, 코일의 보호 피복 또는 절연, 모터·트랜스 등의 층간 절연 등을 들 수 있다.
- [0216] 전자기기 유지 고정 용도로는, 캐리어 테이프, 패키징, 브라운관의 고정, 스플라이싱, 리브 보강 등을 들 수 있다.
- [0217] 반도체 제조용으로는, 실리콘 웨이퍼의 보호용 등을 들 수 있다.
- [0218] 접합 용도로는, 각종 접착 분야, 자동차, 전차, 전기 기기, 인쇄판 고정, 건축, 명판 고정, 일반 가정용, 조면(粗面), 요철면, 곡면에 대한 접착용 등을 들 수 있다.

- [0219] 실링 용도로는, 단열, 방진, 방수, 방습, 방음 또는 방진용의 실링 등을 들 수 있다.
- [0220] 방식·방수 용도로는, 가스, 수도관의 방식, 대구경관의 방식, 토목 건축물의 방식 등을 들 수 있다.
- [0221] 의료·위생 용도로는, 진통소염제 (플라스터, 파프), 허혈성 심질환 치료제, 여성 호르몬 보충제, 기관지 확장제, 압성 동통 완화제, 금연 보조제, 감기용 첩부제, 진양 패치, 각질 연화제 등의 경피 흡수약 용도 ; 구급 반창고 (살균제 함유), 서지컬 드레싱·서지컬 테이프, 반창고, 지혈반 (止血絆), 인간 배설물 처리 장착구용 테이프 (인공 항문 고정 테이프), 봉합용 테이프, 항균 테이프, 고정 테이핑, 자착성 (自着性) 봉대, 구강 점막 첩부 테이프, 스포츠용 테이프, 탈모용 테이프 등 여러 가지 테이프 용도 ; 페이스 팩, 눈가 습윤 시트, 각질 박리 팩 등의 미용 용도 ; 냉각 시트, 온열 손난로, 방진, 방수, 해충 포획용 등을 들 수 있다.
- [0222] 전자·전기 부품의 밀봉재 용도로는, 액정 모니터, 태양전지 등을 들 수 있다.
- [0223] 실시예
- [0224] 이하, 본 발명을 실시예 등에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 조금도 한정되지 않는다. 또한, 실시예 및 비교예 중의 각 물성은, 이하의 방법에 의해 측정 또는 평가하였다.
- [0225] [측정 또는 평가 방법]
- [0226] <1. 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 과 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 의 중량 평균 분자량 (M_w), 수평균 분자량 (M_n) 및 분자량 분포 (M_w/M_n)>
- [0227] 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (이하 GPC 라 약기한다) 에 의해 표준 폴리스티렌 환산 분자량으로서 구하였다.
- [0228] · 장치 : GPC 장치 「HLC-8020」 (토소 주식회사 제조)
- [0229] · 분리 칼럼 : 토소 주식회사 제조의 「TSKgel GMHXL」, 「G4000HXL」 및 「G5000HXL」을 직렬로 연결
- [0230] · 용리제 : 테트라하이드로푸란
- [0231] · 용리제 유량 : 1.0 ml/분
- [0232] · 칼럼 온도 : 40 °C
- [0233] · 검출 방법 : 시차굴절률 (RI)
- [0234] <2. 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 있어서의 중합체 블록 F 의 함유량 및 중합체 블록 G 의 1,4-결합량, 그리고 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 에 있어서의 각 중합체 블록의 함유량>
- [0235] $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해 구하였다.
- [0236] · 장치 : 핵자기 공명 장치 「JNM-ECX400」 (닛폰 전자 주식회사 제조)
- [0237] · 용매 : 중수소화 클로로포름
- [0238] <3. 용점>
- [0239] 시차주사 열량계 (DSC) 「TGA/DSC1 Star System」 (Mettler Toledo 사 제조) 를 이용하여, 30 °C 부터 250 °C 까지 승온 속도 10 °C/분으로 가열해 용해시킨 샘플을, 250 °C 부터 30 °C 까지 강온 속도 10 °C/분으로 냉각 후, 승온 속도 10 °C/분으로 재차 30 °C 부터 250 °C 까지 승온시켰을 때에 측정되는 흡열 피크의 피크 탑 온도를 용점으로 하였다.
- [0240] <4. 폴리올레핀계 중합체의 인장 탄성률>
- [0241] 폴리올레핀계 중합체를 프레스 성형기에 의해 200 °C 에서 두께 1 mm 의 시트로 성형하고, ISO527-3 에 기재된 방법에 준거해, 실온 (23 °C) 에서, 인장 속도 300 mm/min 의 조건으로 측정하였다.
- [0242] <5. 멜트 플로우 레이트>
- [0243] ISO 1133 에 준거해, 표 중에 기재된 온도 및 하중으로 측정하였다.
- [0244] <6. 열가소성 중합체 조성물의 전단 점도비 (n_{Ea}/n_{Eb})>
- [0245] 열가소성 중합체 조성물을 프레스 성형기에 의해 200 °C 에서 성형한 두께 1 mm 의 시트를, 회전형 레오미터 「

ARES」(레오메트릭 사이언티픽사 제조)를 이용하여, 평행 원판(직경 25 mm)으로 사이에 두고, 변형 : 5 %, 승온 속도 : 5 °C/분, 측정 온도 : 170 °C ~ 250 °C 의 조건에서 측정했을 때의 210 °C, 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 복소 점도 η^* 의 값을 전단 점도 η_{Ea} (Pa · s) 로 하고, 170 °C ~ 250 °C 의 조건에서 측정했을 때의 210 °C, 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 복소 점도 η^* 의 값을 전단 점도 η_{Eb} (Pa · s) 로서 산출하였다.

[0246] <7. 아크릴계 점착제의 전단 점도비 (η_{Ex}/η_{Ey})>

[0247] 아크릴계 점착제를 프레스 성형기에 의해 200 °C 에서 성형한 두께 1 mm 의 시트를, 회전형 레오미터 「ARES」(레오메트릭 사이언티픽사 제조)를 이용하여, 평행 원판(직경 25 mm)으로 사이에 두고, 변형 : 5 %, 승온 속도 : 5 °C/분, 측정 온도 : 170 °C ~ 250 °C 의 조건에서 측정했을 때의 210 °C, 전단 속도 1 (1/s) 에 있어서의 복소 점도 η^* 의 값을 전단 점도 η_{Ex} (Pa · s) 로 하고, 170 °C ~ 250 °C 의 조건에서 측정했을 때의 210 °C, 전단 속도 100 (1/s) 에 있어서의 복소 점도 η^* 의 값을 전단 점도 η_{Ey} (Pa · s) 로서 산출하였다.

[0248] <8. 공압출 성형 가공성>

[0249] 3 종 3 층 피드 블록식 T 다이 공압출 장치를 이용하고, 열가소성 중합체 조성물, 아크릴계 점착제 및 폴리올레핀계 중합체를 각각 T 다이에 피드하고, 하기 공압출 성형 가공 조건으로 본 발명의 적층체를 제작하였다.

[0250] 공압출 성형 가공 조건 :

[0251] · 층 구성과 각 층의 두께

[0252] 아크릴계 점착제로 이루어지는 점착제층 (B)/열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (A)/폴리올레핀계 중합체로 이루어지는 기재층 (C) = 10 μ m/10 μ m/40 μ m 가 되도록 성형하였다.

[0253] · 압출기의 사양 및 압출 온도

[0254] 단축 압출기를 사용하였다. 각 층의 압출 시의 각 압출기에서의 성형 온도는, 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (A) : 200 °C, 아크릴계 점착제로 이루어지는 점착제층 (B) : 190 °C, 폴리올레핀계 중합체로 이루어지는 기재층 (C) : 210 °C

[0255] · T 다이, 피드 블록, 냉각 물의 사양 및 성형 시의 온도, 인취 조건 폭

[0256] T 다이의 폭은 300 mm 이고, 3 종 (2 종) 의 조성물의 합류 지점까지의 어댑터 (AD), T 다이, 3 종 3 층용 피드 블록 (합류 지점에서의 성형 장치) 의 온도는 모두 200 °C 로 하였다. T 다이로부터 토출된 적층체를 인취하는 냉각 물의 온도는 40 °C, 인취 속도는 4.0 m/min 로 하였다.

[0257] 얻어진 적층체의 서징 (공압출 성형 가공에 있어서 압출량이 일정하지 않아, 제품의 형상이나 치수가 불규칙하게 되거나, 규칙적으로 변동하거나 하는 것), 표면 평활성 및 성형 시의 인취성을 하기 평가 기준에 따라 평가하고, 이것을 공압출 성형 가공성의 지표로 하였다.

[0258] (서징)

[0259] 적층체를, 폭 방향으로 균등하게 10 분할한 단면을 광학 현미경 「Digital Microscope VHX-900」(키엔스사 제조)으로 관찰하고, 각 단면의 중심부에 있어서의 각 층의 두께를 측정하고, 각 층에 대하여 두께의 평균값 (이하, 평균 두께라고 칭한다.) 을 구하였다.

[0260] 다음으로, 분할되어 얻어진 단면 각각에 대해, 각 층의 두께가 최대 및 최소인 지점을 현미경으로 확인하여 선택하고, 그들의 두께를 측정하고, 각각 각 층의 최대 두께 및 최소 두께로 하였다. 측정된 적층체 중에서, 각 층의 최대 두께 또는 최소 두께 중 평균 두께와의 차가 큰 쪽을 이용하고, 하기 식으로 각 층의 두께 변동률을 산출하였다.

[0261] 두께 변동률 (%) = $100 \times |(\text{평균 두께}) - (\text{최대 두께 또는 최소 두께})| / (\text{평균 두께})$

[0262] [상기 식 중, $|(\text{평균 두께}) - (\text{최대 두께 또는 최소 두께})|$ 는, (평균 두께) 와 (최대 두께 또는 최소 두께) 의 차의 절대값을 의미한다.]

[0263] ++ : 적층체를 구성하는 각 층의 두께 변동률 중, 최대값이 10 % 미만이다.

[0264] + : 적층체를 구성하는 각 층의 두께 변동률 중, 최대값이 10 % 이상 20 % 미만이다.

- [0265] - : 적층체를 구성하는 각 층의 두께 변동률 중, 최대값이 20 % 이상이다.
- [0266] (표면 평활성)
- [0267] 육안으로 판단하였다.
- [0268] ++ : 얻어진 적층체를 가시광에 투과시켜 육안으로 관찰했을 때에, 요철이 없고, 평활하다.
- [0269] + : 얻어진 적층체를 가시광에 투과시켜 육안으로 관찰하면, 육안으로 벨트 프랙처 등의 요철이 관찰되는 한편, 적층체를 광에 투과시키지 않는 경우에는, 육안으로는 그것들이 관찰되지 않는다.
- [0270] - : 얻어진 적층체를 광에 투과시키지 않는 경우라도, 육안으로 잔주름과 같은 요철이나 흐름 방향의 줄무늬 등의 요철이 관찰된다.
- [0271] (인취성)
- [0272] 물에 인취 후의 적층체 (흐름 방향으로 1 m 분) 에 대해, 적층체의 폭 방향의 양단으로부터 5 cm 의 위치 및 폭 방향의 중심 위치의 각각에서, 적층체의 흐름 방향의 끝에서부터 5 cm 의 위치로부터 10 cm 마다, 두께계로 두께를 측정하였다. 측정한 적층체 중에서, 각 층의 두께의 최대값 (최대 두께) 또는 두께의 최소값 (최소 두께) 중 전체 측정값의 두께 평균값 (평균 두께) 과의 차가 큰 쪽을 이용하고, 하기 식으로 두께의 변화율 (%) 을 산출하였다.
- [0273] 두께의 변화율 (%) = $100 \times |(\text{평균 두께}) - (\text{최대 두께 또는 최소 두께})| / (\text{평균 두께})$
- [0274] [상기 식 중, $|(\text{평균 두께}) - (\text{최대 두께 또는 최소 두께})|$ 는, (평균 두께) 와 (최대 두께 또는 최소 두께) 의 차의 절대값을 의미한다.]
- [0275] ++ : 적층체의 두께의 변화율이 10 % 미만이다.
- [0276] + : 적층체의 두께의 변화율이 10 % 이상 20 % 미만이다.
- [0277] - : 적층체의 두께의 변화율이 20 % 이상이다.
- [0278] <9. 기재층 (C) 와 층 (A) 의 내층간 박리성>
- [0279] 아크릴계 점착제를 이용하지 않은 것 이외에는 상기 8. 에 기재된 방법과 동일하게 해 제작한 적층체를, 폭 25 mm, 길이 100 mm 의 크기로 컷하고, 얻어진 샘플을 실온 (23 ℃) 에서 24 시간 보관 후, ISO 29862 에 준거해, 계측기 「5566 형」 (인스트론사 제조) 을 이용하여, 23 ℃ 에 있어서 300 mm/min 의 속도로 180° 의 방향으로 박리하여 측정하고, 하기 평가 기준에 따라 평가하였다.
- [0280] ++ : 16 N/25 mm 를 초과한다
- [0281] + : 5 ~ 16 N/25 mm
- [0282] - : 5 N/25 mm 미만
- [0283] <10. 층 (A) 와 점착제층 (B) 의 내층간 박리성>
- [0284] 폴리올레핀계 중합체를 이용하지 않은 것 이외에는 상기 8. 에 기재된 방법과 동일하게 해 제작한 적층체를, 폭 25 mm, 길이 100 mm 의 크기로 컷하고, 얻어진 샘플을 실온 (23 ℃) 에서 24 시간 보관 후, ISO 29862 에 준거하고, 계측기 「5566 형」 (인스트론사 제조) 을 이용하고, 23 ℃ 에 있어서 300 mm/min 의 속도로 180° 의 방향으로 박리하여 측정하고, 하기 평가 기준에 따라 평가하였다.
- [0285] ++ : 16 N/25 mm 를 초과한다
- [0286] + : 5 ~ 16 N/25 mm
- [0287] - : 5 N/25 mm 미만
- [0288] <11. 적층체의 아크릴 수지판에 대한 180° 박리 강도>
- [0289] 상기 방법으로 제작한 적층체를, 폭 25 mm, 길이 100 mm 로 컷하고, 아크릴 수지 (PMMA) 판에 첩부하고, 샘플을 실온 (23 ℃) 에서 24 시간 보관 후, ISO 29862 에 준거하고, 계측기 「5566 형」 (인스트론사 제조) 을 이용하고, 23 ℃ 에 있어서 300 mm/min 의 속도로 180° 의 방향으로 박리하여 측정하였다.

- [0290] [실시예에서 사용한 원료 중합체]
- [0291] 이하에, 실시예 및 비교예에서 사용한 원료 중합체의 상세를 나타낸다. 또, 표 1 ~ 6 에 그들의 물성값을 나타낸다.
- [0292] [방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1)]
- [0293] [제조예 1] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (1) 의 제조
- [0294] 질소 치환한 교반 장치가 부착된 내압 용기 중에, 시클로헥산 800 g, 스티렌 30 g 및 sec-부틸리튬 (1.3 M 시클로헥산 용액) 5.2 ml 를 첨가하고, 50 °C 에서 60 분간 중합하였다.
- [0295] 이어서, 이 반응 혼합액에 이소프렌 140 g 을 첨가하여 60 분간 중합하고, 추가로 스티렌을 30 g 첨가하여 60 분간 중합한 후, 마지막에 메탄올을 첨가해 반응을 정지시켜, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체를 합성하였다.
- [0296] 상기에서 얻어진 중합 반응 용액 중에, 옥틸산니켈 및 트리에틸알루미늄으로 형성되는 치글러계 수소 첨가 촉매를 수소 분위기하에 첨가하고, 수소 압력 0.8 MPa, 80 °C 에서 5 시간의 수소 첨가 반응을 실시해, 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물을 얻었다.
- [0297] 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체를 GPC 측정한 결과, 주성분 피크 탑 분자량 (Mt) = 59,000, 수평균 분자량 (Mn) = 57,600, 중량 평균 분자량 (Mw) = 58,000, Mw/Mn = 1.01 이었다. 또, ¹H-NMR 해석의 결과, 폴리스티렌 트리블록 공중합체 중의 폴리스티렌 블록의 함유량은 31 질량% 이고, 폴리이소프렌 블록의 1,4-결합량은 93 몰%, 수소 첨가율은 98 % 였다.
- [0298] 230 °C, 2.16 kg 하중에서의 멜트 플로우 레이트는 50 g/10 min 이었다.
- [0299] [제조예 2] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (2) 의 제조
- [0300] 질소 치환한 교반 장치가 부착된 내압 용기에, α-메틸스티렌 90.9 g, 시클로헥산 138 g, 메틸시클로헥산 15.2 g 및 테트라하이드로푸란 3.2 g 을 주입하였다. 이 혼합액에 sec-부틸리튬 (1.3 M 시클로헥산 용액) 9.8 ml 를 첨가하고, -10 °C 에서 3 시간 중합하였다. 중합 개시로부터 3 시간 후의 폴리 α-메틸스티렌의 수평균 분자량 (Mn) 은 6,600 이고, α-메틸스티렌의 중합 전효율은 89 % 였다.
- [0301] 이어서, 이 반응 혼합액에 부타디엔 23 g 을 첨가하고, -10 °C 에서 30 분간 교반해 중합을 실시한 후, 시클로헥산 930 g 을 첨가하였다. 이 시점에서의 α-메틸스티렌의 중합 전효율은 89 % 이고, 형성한 폴리부타디엔 블록 (g1) 의 수평균 분자량 (GPC 측정, 표준 폴리스티렌 환산) 은 3,700 이고, ¹H-NMR 측정으로부터 구한 1,4-결합량은 19 몰% 였다.
- [0302] 다음으로, 본 반응액에 추가로 부타디엔 141.3 g 을 첨가하고, 50 °C 에서 2 시간 중합 반응을 실시하였다. 이 시점의 샘플링으로 얻어진 블록 공중합체 (구조 : F-g1-g2) 의 폴리부타디엔 블록 (g2) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 29,800 이고, ¹H-NMR 측정으로부터 구한 1,4-결합량은 60 몰% 였다.
- [0303] 계속해서, 이 중합 반응 용액에, 디클로로디메틸실란 (0.5 M 톨루엔 용액) 12.2 ml 를 첨가하고, 50 °C 에서 1 시간 교반해, 폴리 α-메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α-메틸스티렌 트리블록 공중합체를 얻었다. 이때의 커플링 효율을, 커플링체 (폴리 α-메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α-메틸스티렌 트리블록 공중합체 : F-g1-g2-X-g2-g1-F ; 식 중, X 는 커플링제 잔기 (-Si(Me)₂-) 를 나타낸다. 수평균 분자량 (Mn) = 81,000) 와, 미반응 블록 공중합체 (폴리 α-메틸스티렌-폴리부타디엔 블록 공중합체 : F-g1-g2, 수평균 분자량 (Mn) = 41,000) 의 GPC 에 있어서의 UV 흡수의 면적비로부터 산출하면 94 질량% 였다. 또, ¹H-NMR 해석의 결과, 폴리 α-메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α-메틸스티렌 트리블록 공중합체 중의 폴리 α-메틸스티렌 블록의 함유량은 30 질량% 이고, 폴리부타디엔 블록 전체, 즉 블록 (g1) 및 블록 (g2) 의 1,4-결합량은 60 몰% 였다.
- [0304] 상기에서 얻어진 중합 반응 용액 중에, 옥틸산니켈 및 트리에틸알루미늄으로 형성되는 치글러계 수소 첨가 촉매를 수소 분위기하에 첨가하고, 수소 압력 0.8 MPa, 80 °C 에서 5 시간의 수소 첨가 반응을 실시해, 폴리 α-메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α-메틸스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물을 얻었다.
- [0305] 얻어진 수소 첨가 블록 공중합체를 GPC 측정한 결과, 주성분은 피크 탑 분자량 (Mt) = 81,000, 수평균 분자량 (Mn) = 78,700, 중량 평균 분자량 (Mw) = 79,500, Mw/Mn = 1.01 인 폴리 α-메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α-메

틸스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (커플링체) 이고, GPC 에 있어서의 UV (254 nm) 흡수의 면적비로부터, 커플링체는 94 질량% 포함되는 것이 판명되었다. 또, $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해, 블록 (g1) 및 블록 (g2) 로 구성되는 폴리부타디엔 블록의 수소 첨가율은 97 몰% 였다.

[0306] 230 ℃, 2.16 kg 하중에서의 멜트 플로우 레이트는 5.0 g/10 min 이었다.

[0307] [제조예 3] 방향족 비닐계 블록 공중합체 (3) 의 제조

[0308] 질소 치환한 교반 장치가 부착된 내압 용기에, α -메틸스티렌 90.9 g, 시클로헥산 138 g, 메틸시클로헥산 15.2 g 및 테트라하이드로푸란 5.4 g 을 주입하였다. 이 혼합액에 sec-부틸리튬 (1.3 M 시클로헥산 용액) 9.8 ml 를 첨가하고, -10 ℃ 에서 3 시간 중합시켜 중합체 블록 F 를 형성하였다. 중합 개시로부터 3 시간 후의 폴리 α -메틸스티렌 (중합체 블록 F) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 6,600 이고, α -메틸스티렌의 중합 전환율은 89 % 였다.

[0309] 이어서, 이 반응 혼합액에 부타디엔 23 g 을 첨가하고, -10 ℃ 에서 30 분간 교반하여 중합을 실시한 후, 시클로헥산 930 g 을 첨가하였다. 이 시점에서의 α -메틸스티렌의 중합 전환율은 89 % 이고, 형성한 폴리부타디엔 블록 (g1) 의 수평균 분자량 (GPC 측정, 표준 폴리스티렌 환산) 은 3,700 이며, $^1\text{H-NMR}$ 측정으로부터 구한 1,4-결합량은 19 몰% 였다.

[0310] 다음으로, 이 반응액에 추가로 부타디엔 141.3 g 을 첨가하고, 50 ℃ 에서 2 시간 중합 반응을 실시하였다. 이 시점의 샘플링으로 얻어진 블록 공중합체 (구조 : A-g1-g2) 의 폴리부타디엔 블록 (g2) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 29,800 이고, $^1\text{H-NMR}$ 측정으로부터 구한 1,4-결합량은 47 몰% 였다.

[0311] 계속해서, 이 중합 반응 용액에, 디클로로디메틸실란 (0.5 M 톨루엔 용액) 12.2 ml 를 첨가하고, 50 ℃ 에서 1 시간 교반하여, 폴리 α -메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α -메틸스티렌 트리블록 공중합체를 얻었다. 이때의 커플링 효율을, 커플링체 (폴리 α -메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α -메틸스티렌 트리블록 공중합체 : F-g1-g2-X-g2-g1-F ; 식 중, X 는 커플링체 잔기 ($-\text{Si}(\text{Me})_2-$) 를 나타낸다. 수평균 분자량 (Mn) = 81,000) 와, 미반응 블록 공중합체 (폴리 α -메틸스티렌-폴리부타디엔 블록 공중합체 : F-g1-g2, 수평균 분자량 (Mn) = 41,000) 의 GPC 에 있어서의 UV 흡수의 면적비로부터 산출하면 94 질량% 였다. 또, $^1\text{H-NMR}$ 해석의 결과, 폴리 α -메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α -메틸스티렌 트리블록 공중합체 중의 폴리 α -메틸스티렌 블록의 함유량은 30 질량% 이고, 폴리부타디엔 블록 (중합체 블록 (B)) 전체, 즉 블록 (g1) 및 블록 (g2) 의 1,4-결합량은 47 몰% 였다.

[0312] 상기에서 얻어진 중합 반응 용액 중에, 옥틸산니켈 및 트리에틸알루미늄으로 형성되는 치글러계 수소 첨가 촉매를 수소 분위기하에 첨가하고, 수소 압력 0.8 MPa, 80 ℃ 에서 5 시간의 수소 첨가 반응을 실시하여, 폴리 α -메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α -메틸스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 [이하, 이것을 블록 공중합체 (I)-1 이라 약칭한다] 을 얻었다.

[0313] 얻어진 블록 공중합체 (I)-1 을 GPC 측정한 결과, 주성분은 피크 탑 분자량 (Mt) = 81,000, 수평균 분자량 (Mn) = 78,700, 중량 평균 분자량 (Mw) = 79,500, Mw/Mn = 1.01 인 폴리 α -메틸스티렌-폴리부타디엔-폴리 α -메틸스티렌 트리블록 공중합체의 수소 첨가물 (커플링체) 이고, GPC 에 있어서의 UV (254 nm) 흡수의 면적비로부터, 커플링체는 94 질량% 포함되는 것이 판명되었다. 또, $^1\text{H-NMR}$ 측정에 의해, 블록 (g1) 및 블록 (g2) 로 구성되는 폴리부타디엔 블록 (중합체 블록 (B)) 의 수소 첨가율은 97 몰% 였다.

[0314] 230 ℃, 2.16 kg 하중에서의 멜트 플로우 레이트는 17 g/10 min 이었다.

[0315] 제조예 1 ~ 3 에서 얻은 방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1) 에 대해, 표 1 에 정리한다.

표 1

방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1)	(1)	(2)	(3)
중합체 블록 F 의 종류	폴리스티렌	폴리(α- 메틸스티렌)	폴리(α- 메틸스티렌)
중합체 블록 F 의 종류 함유량 (몰%)	31	30	30
중합체 블록 G 의 종류	폴리이소프렌	폴리부타디엔	폴리부타디엔
중합체 블록 G 의 수소 첨가율 (몰%)	98	97	97
중합체 블록 G 의 1,4- 결합량 (몰%)	93	60	47
수평균 분자량 (Mn)	57,600	78,700	78,700
MFR (230°C, 2.16 kg) (g/10 min)	50	5.0	17

[0316]

[0317]

[아크릴계 중합체 (a-2)]

[0318]

(4) 「파라넷 GF」(상품명, 주식회사 쿠라레 제조의 메타크릴 수지)

[0319]

(5) 「파라넷 G」(상품명, 주식회사 쿠라레 제조의 메타크릴 수지)

[0320]

상기 아크릴계 중합체 (a-2) 의 멜트 플로우 레이트를 표 2 에 나타낸다.

표 2

아크릴계 중합체 (a-2)	(4)	(5)
MFR (230°C, 3.8 kg) (g/10 min)	15	8.0

[0321]

[0322]

[극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3)]

[0323]

(6) 「울트라센 #680」(상품명, 토소 주식회사 제조의 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA 수지), 공중합체 중의 아세트산비닐 함량 : 20 질량%)

[0324]

(7) 「엘바로이 AC12024S」(상품명, 미즈이·듀퐁 폴리케미컬 주식회사 제조의 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체 (EMA 수지), 공중합체 중의 아크릴산메틸 함량 : 24 질량%)

[0325]

(8) 「뉴크렐 N1525」(상품명, 미즈이·듀퐁 폴리케미컬 주식회사 제조, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 (EMAA 수지), 공중합체 중의 메타크릴산 함유량 : 15 질량%)

[0326]

상기 극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3) 의 멜트 플로우 레이트를 표 3 에 나타낸다.

표 3

극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3)	(6)	(7)	(8)
종류	EVA 수지	EMA 수지	EMAA 수지
MFR (190°C, 2.16 kg) (g/10 min)	160	20	25

EVA 수지 : 에틸렌-아세트산비닐 공중합체

EMA 수지 : 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체

EMAA 수지 : 에틸렌-메타아크릴산 공중합체

[0327]

[0328] [연화제 (a-4)]

[0329] (9) 「다이아나 프로세스 오일 PW380」(상품명, 이데미츠코산 주식회사 제조의 파라핀계 프로세스 오일, 동점도 (40 °C) = 386.1 mm²/s)

표 4

연화제 (a-4)	(9)
종류	파라핀계 프로세스 오일

[0330]

[0331] [아크릴계 점착제 : 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)] (점착제층용)

[0332] 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 로는, 톨루엔을 용매로서, 1,2-디메톡시에탄, 이소부틸비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)알루미늄의 존재하에서 sec-부틸리튬을 중합 개시제로 해 리빙 아니온 중합하여 얻어진 것을 사용하였다.

[0333] (10) 아크릴계 블록 공중합체

[0334] 하기 표 5 에 나타낸 바와 같이, PMMA 함량 20 질량%, Mw 81,000, 분자량 분포 1.15 인 메타크릴산메틸 중합체 블록 (PMMA)-아크릴산 n-부틸 중합체 블록 (PnBA)-메타크릴산메틸 중합체 블록 (PMMA) 의 트리블록 공중합체를 사용하였다.

[0335] (11) 아크릴계 블록 공중합체

[0336] 하기 표 5 에 나타낸 바와 같이, PMMA 함량 20 질량%, 아크릴산 n-부틸/아크릴산 2-에틸헥실의 질량비가 50/50, 중량 평균 분자량 80,000, 분자량 분포 (중량 평균 분자량/수평균 분자량) 1.14 인 메타크릴산메틸 중합체 블록 (PMMA)-아크릴산 n-부틸/아크릴산 2-에틸헥실 중합체 블록 (P(nBA/2EHA))-메타크릴산메틸 중합체 블록 (PMMA) 의 트리블록 공중합체를 사용하였다.

[0337] (12) 아크릴계 블록 공중합체

[0338] 하기 표 5 에 나타낸 바와 같이, PMMA 함량 20 질량%, Mw 160,000, 분자량 분포 1.18 인 메타크릴산메틸 중합체 블록 (PMMA)-아크릴산 n-부틸 중합체 블록 (PnBA)-메타크릴산메틸 중합체 블록 (PMMA) 의 트리블록 공중합체를 사용하였다.

[0339] 상기 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 에 대하여 표 5 에 정리한다.

표 5

아크릴계 점착제 : 아크릴계 블록 공중합체 (b-1)	(10)	(11)	(12)
형태	트리블록 공중합체	트리블록 공중합체	트리블록 공중합체
중합체 블록 (I-1): 1 st 블록	PMMA	PMMA	PMMA
중합체 블록 (I-2): 2 nd 블록	PnBA	P(nBA/2EHA)	PnBA
중합체 블록 (I-1): 3 rd 블록	PMMA	PMMA	PMMA
Mw	81,000	80,000	160,000
Mw/Mn	1.15	1.14	1.20
블록 공중합체 중의 공중합 조성 (질량비)	MMA/nBA = 20/80	MMA/nBA/2EHA = 20/40/40	MMA/nBA = 20/80
전단 점도 특성 (η_{Ex}/η_{Ey})	1.6	1.3	35

MMA: 메타크릴산메틸

nBA: 아크릴산 n-부틸

2EHA: 아크릴산 2-에틸헥실

[0340]

[0341] [폴리올레핀계 중합체] (기재층용)

[0342] (13) 「프라임폴리프로 J715M」 (상품명, 주식회사 프라임폴리머 제조의 폴리프로필렌 수지, 용점 160 °C, 인장 탄성률 1300 MPa)

[0343] (14) 「노바텍 HF560」 (상품명, 닛폰 폴리에틸렌 주식회사 제조의 폴리에틸렌 수지, 용점 134 °C, 인장 탄성률 1050 MPa)

[0344] (15) 「노바텍 LC600A」 (상품명, 닛폰 폴리에틸렌 주식회사 제조의 폴리에틸렌 수지, 용점 106 °C, 인장 탄성률 120 MPa)

표 6

폴리올레핀계 중합체	(13)	(14)	(15)
종류	PP	PE	PE
용점 (°C)	160	134	106
MFR (190°C, 2.16 kg)	-	7.0	7.0
MFR (230°C, 2.16 kg)	9.0	-	-
23°C 에서의 인장 탄성률 (MPa)	1,300	1,050	120

PP: 폴리프로필렌 수지

PE: 폴리에틸렌 수지

[0345]

[0346] [실시에 1 ~ 11, 비교예 1 ~ 8 : 열가소성 중합체 조성물 (16) ~ (34) 의 조제]

[0347] 상기 표 1 ~ 6 에 기재된 재료를 이용하여, 하기 표 7 에 나타내는 배합 비율로, 2 축 압출기에 의해 230 °C 에서 용융 혼련한 후, 압출하고, 절단함으로써, 열가소성 중합체 조성물의 펠릿을 제조하였다.

[0348] [실시에 12 ~ 26, 비교예 9 ~ 16 : 3 층으로 이루어지는 적층체의 제조]

[0349] 상기 방법에 의해 얻어진 열가소성 중합체 조성물의 펠릿과, 표 5 와 6 에 기재된 아크릴계 블록 공중합체 (b-1) 과, 폴리올레핀계 중합체를 각각 이용하여, 상기 <8. 공압출 성형 가공성> 의 난에 기재된 방법으로 적층체를 제작하였다. 얻어진 적층체로부터 시험편을 채취하고, 공압출 성형 가공성, 내충간 박리성, 아크릴 수지판에 대한 180° 박리 강도를 평가하였다. 결과를 표 8 및 표 9 에 나타낸다.

표 7

		실시에											비교예							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8
열가소성 수지 조성물		(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)
방향족 비닐계 블록 공중합체 (a-1)	(1)	35	25	10										50						
	(2)				35		33	35	25	10	35	35	45		50	35	50			
	(3)					35														
아크릴계 수지 (a-2)	(4)	35	25	40	35	35	33		25	40	35	35	45	50	50	35		50		
	(5)							35												
극성기를 함유하는 올레핀계 중합체 (a-3)	(6)	30	50	50	30	30	29	30	50	50			10				50	50	100	
	(7)										30									100
	(8)											30								
폴리올레핀계 중합체 (극성기 비함유) (a-4)	(9)															30				
연화제 (a-4)	(9)						5													

[0350]

표 8

		실시예															
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
전 층제	기재층 (C)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(14)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(13)	(15)	
	층 (A)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(19)	(19)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(19)	(19)	
	점착제층 (B)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(11)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(10)	(12)	(10)	
	열가소성 수지 조성물의 (η_{Ea}/η_{Eb})	8	6	7	7	6	7	7	6	9	6	5	9	9	7	7	
	열가소성 수지 조성물의 (η_{Ea}/η_{Eb}) 와 아크릴계 점착제의 (η_{Ex}/η_{Ey}) 의 차의 절대값	6	4	5	5	4	6	5	4	7	4	3	7	7	28	5	
	공압출 가공성	서징	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
		표면 평활성	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++
		인취성	++	++	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	+	+
평가	기재층 (C) 와 층 (A) 의 내충간 박리성	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	+	++	++	++	+	
	층 (A) 와 점착제층 (B) 의 내충간 박리성	+	+	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	
	PMMA 판에 대한 180° 박리 강도 (N/25 mm)	9	9	9	9	9	8	9	9	9	9	9	9	9	7	6	

[0351]

표 9

		비교예									
		9	10	11	12	13	14	15	16		
적층체	기재층 (C)	{13}	{13}	{13}	{13}	{13}	{13}	{13}	{13}		
	층 (A)	{27}	{28}	{29}	{30}	{31}	{32}	{33}	{34}		
	점착제층 (B)	{10}	{10}	{10}	{10}	{10}	{10}	{10}	{10}		
	열가소성 수지 조성물의 (aE ₈ /aE ₉)	14	22	15	9	8	7	2	4		
평가	열가소성 수지 조성물의 (aE ₈ /aE ₉)와 아크릴계 점착제의 (aE ₈ /aE ₉)의 차의 절대값	12	20	13	7	6	6	0.4	2		
	서정	...	...	...	+	+	+	+	+		
	공압출 가공성	...	...	...	++	+	+	++	++		
	인수성	...	...	...	++	++	++	+	+		
평가	기재층 (C)와 층 (A)의 내충간 박리성	평가 불가	평가 불가	평가 불가	++	+	+	++	++		
	층 (A)와 점착제층 (B)의 내충간 박리성	평가 불가	평가 불가	평가 불가	...	...	...	...	...		
	PMMA 판에 대한 180° 박리 강도 (N/25mm)	평가 불가	평가 불가	평가 불가	...	...	...	...	...		

[0352]

[0353]

실시에 1 ~ 11 에서 조제한 열가소성 중합체 조성물 (16) ~ (26) 은, 공압출 가공에 유리한 용융 점도를 가지고 있고, 그 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층 (A) 를 점착제층 (B) 와 기재층 (C) 사이에 갖는 실시예 12 ~ 26 의 적층체는, 공압출 성형 가공성, 내충간 박리성 및 아크릴 수지판에 대한 180° 박리 강도의 밸런스가 우수하였다.

[0354]

한편, 비교예 1 ~ 3 에서 조제한 열가소성 중합체 조성물 (27) ~ (29) 는, 전단 속도 의존성이 높고, 그 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층을 갖는 비교예 9 ~ 11 의 적층체는, 공압출 성형 가공성이 열등하였다.
또, 비교예 4 ~ 8 에서 조제한 열가소성 중합체 조성물 (30) ~ (34) 는, 전단 속도 의존성은 낮지만, 아크릴계 점착제와의 친화성이 낮고, 그 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층을 갖는 비교예 12 ~ 16 의 적층체는, 열가소성 중합체 조성물로 이루어지는 층과 아크릴계 점착제를 함유하는 점착제층 사이에서 층간 박리가 발생하였다.

[0355]

산업상 이용가능성

[0356]

본 발명의 적층체는, 광학 분야, 자동차 분야, 일렉트로닉스 분야, 의료 분야, 건축 분야, 환경 분야 등에서 사

용되는 보호 필름, 점착 테이프, 라벨 등으로서 바람직하게 사용할 수 있다.