

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月31日(31.05.2018)



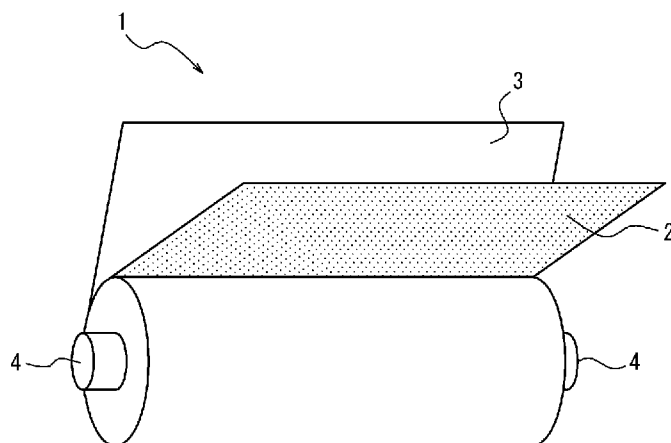
(10) 国際公開番号

WO 2018/097145 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/00 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
B32B 3/28 (2006.01) *C09J 153/02* (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041904
- (22) 国際出願日: 2017年11月21日(21.11.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-226506 2016年11月22日(22.11.2016) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗原 竜太 (KURIHARA Ryuta); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
小原 禎二 (KOHARA Teiji); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館3 6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: ROLLED BODY

(54) 発明の名称: ロール状体



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a rolled body which includes an adhesive agent sheet having superior low-hygroscopicity, superior light resistance, superior transparency, and superior flexibility, and in which blocking of the adhesive agent sheet can be prevented even when the rolled body is temporarily exposed to a high-temperature condition in course of storage or transport. The rolled body comprises an adhesive agent sheet which contains a thermoplastic resin as a main component thereof and both sides of which have embossed shapes, and is characterized by being obtained by: putting on top of each other the adhesive agent sheet and a protective sheet having releasability to the adhesive agent sheet such that at least one side of the adhesive agent sheet faces the protective sheet; and winding up the adhesive agent sheet and the protective sheet.

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、低吸湿性、耐光性、透明性、柔軟性に優れた接着剤シートを含み、保管時及び輸送時に一時的に高温状態に曝露されても接着剤シートのブロッキングを防止可能なロール状体を提供することを目的とする。熱可塑性樹脂を主成分とし、両面にエンボス形状を有する接着剤シートを含むロール状体であって、接着剤シートの少なくとも一面と、接着剤シートと離型性を有する保護シートとが対向するように重ね合わされ、巻き取られたものであることを特徴とするロール状体。

明 細 書

発明の名称： ロール状体

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂を主成分とした、接着剤シートを含むロール状体に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリビニルアセタール系樹脂シートは、合わせガラスの接着剤シートとして有用であることが知られている。

特許文献 1、2 には、ポリビニルアセタール系樹脂シートを合わせガラスの接着剤シートとして使用する場合、端部の気泡や未充填、ガラス端面の反りを低減するために、加熱時の収縮の小さいシートを使用することが記載されている。また、これらの文献には、シートの熱収縮率を安定させるために、ポリビニルアセタール系樹脂に 2 価以上の金属の有機酸塩を含有させること、及び押出直後に表面のみを冷却したのちに巻き取ることが記載されている。

さらにこれらの文献には、ガラスとのラミネート工程での脱気性を高めるため、シートの表面にエンボス加工を施すことも記載されている。そこでは、シートの表面に凹凸を設ける方法として、押出し成形時にメルトフラクチャー構造を設ける方法、押出したシートを表面にエンボス形状を有する金属ロールと硬質ゴムの間を通過させてエンボス形状を付与する方法等が記載されている。

[0003] 特許文献 3 には、合わせガラス製造における予備圧着工程で、接着用の中間膜がガラス板の間から飛び出さないように、加熱時の TD 方向（押出し方向に対して垂直方向）の膨張率が小さく、MD 方向（押出し方向に対して平行方向）の収縮率が小さいポリビニルアセタール中間膜を使用することが記載されている。また、この文献には、加熱時の膨張率及び収縮率の小さい中間膜を製造するために、シート成形時に、押出機の金型から吐出された樹脂

膜が巻取られるまでに通過する各ロールのスピード差を小さくすることも記載されている。

[0004] 一方、特許文献4～6には、アルコキシシリル基を有する特定の変性ブロック共重合体水素化物は、太陽電池封止材、合わせガラス中間膜、有機エレクトロルミネッセンス素子の封止材等の、接着性が要求される用途に利用できることが開示されている。

[0005] これらの文献のうち、特許文献5には、アルコキシシリル基を有する特定の変性ブロック共重合体水素化物からなる接着剤シートが、ガラスとの接着性、耐光性、耐熱性および光学特性に優れていること、また、ポリビニルアセタール系樹脂シートでは必須とされる、ガラスとの接着力を制御するための特別な含水率管理を必要とせず、取扱いが容易で、安定した接着性が得られることが記載されている。また、この文献には、片面にエンボス形状を有するシートの製造例も記載されている。

[0006] しかし、アルコキシシリル基を有する特定の変性ブロック共重合体水素化物からなる接着剤シートの片面のみにエンボス形状を付与した場合、例えば、薄い板ガラスを使用した軽量合わせガラス等を製造する際に、接着剤シートのエンボス形状が付与されていない平滑な面と薄い板ガラスが接触した部位、あるいは、接着剤シートの平滑な面同士が接触した部位では、滑り性が不良のため位置合わせが容易でなく、作業性が著しく劣ることがあった。

上記した実情から、アルコキシシリル基を有する特定の変性ブロック共重合体水素化物からなる接着剤シートを用いて合わせガラスを製造する場合、両面にエンボス形状を有するものを用いることが好ましい。

一方、上記特定の変性ブロック共重合体水素化物からなる接着剤シートを巻き取ったロール状体は、柔軟性を有するため、ロール状体を、トラックや船で輸送したり、倉庫内で夏季に長期間保管したりする場合に、ロール状体中の接着剤シート同士のブロッキングが発生し、その接着剤シートを使用する成形加工に供することができなくなる場合があった。特に、有機エレクトロルミネッセンス素子の封止材のように、100℃程度の比較的低い温度で

の封止性が要求される場合は、使用する変性ブロック共重合体水素化物は軟化温度が低いものであるため、接着剤シートをそのまま巻き取ったロール状体においては、接着剤シート同士のブロッキングが発生し易くなったり、接着剤シートの形状が変化したりするおそれがあった。

このため、輸送時及び保管時に一時的に高温状態に曝露された場合にも、接着剤シートがブロッキングしない、ロール状体が必須であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2012／133668号

特許文献2：特開2013－91793号公報

特許文献3：国際公開第2016／052609号

特許文献4：国際公開第2012／043708号

特許文献5：国際公開第2013／176258号

特許文献6：国際公開第2014／091941号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明はこうした実状に鑑みてなされ、低吸湿性、耐光性、透明性、柔軟性に優れた接着剤シートを含み、輸送時及び保管時に一時的に高温状態に曝露されても接着剤シートのブロッキングを防止可能なロール状体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の目的を達成するために、両面にエンボス形状を有し、特定の変性ブロック共重合体水素化物等の熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤シートを含むロール状体のブロッキングを防止する方法について鋭意検討を重ねた。

その結果、両面にエンボス形状が付与された、接着剤シートの少なくとも一面と、該接着剤シートと離型性を有する保護シートとを対向するように重

ね合わせ、巻き取られたロール状体は、輸送時及び保管時において一時的に高温状態に曝露された場合にも、接着剤シートのブロッキングを防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] かくして本発明によれば、下記（１）～（５）の接着剤シートを含むロール状体が提供される。

（１）熱可塑性樹脂を主成分とし、両面にエンボス形状を有する接着剤シートを含むロール状体であって、接着剤シートの少なくとも一面と、前記接着剤シートと離型性を有する保護シートとが対向するように重ね合わされ、巻き取られたものであることを特徴とするロール状体。

（２）前記熱可塑性樹脂が、芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも２つの重合体ブロック〔Ａ〕と、鎖状共役ジエン化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも１つの重合体ブロック〔Ｂ〕からなるブロック共重合体〔Ｃ〕を水素化してなるブロック共重合体水素化物〔Ｄ〕に、アルコキシシリル基及び／又は酸無水物基を導入してなる変性ブロック共重合体水素化物〔Ｅ〕である、（１）記載のロール状体。

（３）前記熱可塑性樹脂が、芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも２つの重合体ブロック〔Ａ〕と、鎖状共役ジエン化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも１つの重合体ブロック〔Ｂ〕からなるブロック共重合体〔Ｃ〕の、主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合及び芳香環の炭素－炭素不飽和結合の９０％以上を水素化してなるブロック共重合体水素化物〔Ｄ〕に、アルコキシシリル基及び／又は酸無水物基を導入してなる変性ブロック共重合体水素化物〔Ｅ〕である、（１）又は（２）に記載のロール状体。

（４）前記接着剤シートが、さらに粘着付与剤を、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、１質量部以上４０質量部以下含有するものである、（１）～（３）のいずれかに記載のロール状体。

（５）前記保護シートが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテ

レフタレートのいずれか１種以上を主成分とする樹脂からなるものである、
(１)～(４)のいずれかに記載のロール状体。

発明の効果

[0011] 本発明の、接着剤シートを含むロール状体は、輸送時及び保管時において一時的に６０℃程度の高温状態に曝露されても接着剤シートのブロッキングを防止することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図１]本発明のロール状体の斜視模式図である。

[図２]Ｔダイ式フィルム溶融押出成形機を使用した本発明のロール状体の製造方法の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] [ロール状体]

本発明の、接着剤シートを含むロール状体は、熱可塑性樹脂を主成分とし、両面にエンボス形状を有する接着剤シートと、接着剤シートとの離型性を有する保護シートとが対向するように重ね合わされ、ロール状に巻き取られたものである。

[0014] [熱可塑性樹脂]

本発明で使用する接着剤シートの主成分である熱可塑性樹脂としては、接着剤として従来公知の熱可塑性樹脂を用いることができる。上記熱可塑性樹脂は１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

本発明において、「主成分」とは全体の５０質量％以上、好ましくは６５質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、特に好ましくは７５質量％以上を占める成分をいう。

[0015] 上記熱可塑性樹脂としては、アルコキシシリル基や酸無水物基等を有する変性ブロック共重合体水素化物；ポリビニルアセタール樹脂；ポリビニルブチラール樹脂；エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂；エチレン－アクリル酸共重合体樹脂及びその金属塩；ポリウレタン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；等が挙げられる。

これらの中でも、透明性や低温での耐衝撃性に優れることから、アルコキシシリル基を有する変性ブロック共重合体水素化物及び酸無水物基を有する変性ブロック共重合体水素化物が好ましい。

[0016] [変性ブロック共重合体水素化物]

本発明に用い得る変性ブロック共重合体水素化物（以下、「変性ブロック共重合体水素化物 [E] 」ということがある。）は、芳香族ビニル化合物由来の繰り返し単位を主繰り返し単位とする、少なくとも2つの重合体ブロック [A] と、鎖状共役ジエン化合物由来の繰り返し単位を主繰り返し単位とする、少なくとも1つの重合体ブロック [B] とからなるブロック共重合体 [C] を、好ましくは主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合及び芳香環の炭素－炭素不飽和結合の90%以上が水素化されるように、水素化してなるブロック共重合体水素化物 [D] に、アルコキシシリル基及び／又は酸無水物基を導入してなる変性ブロック共重合体水素化物 [E] である。

[0017] [ブロック共重合体水素化物 [D]]

ブロック共重合体水素化物 [D] の各ブロックを構成する構成する構造単位は、飽和結合構造単位のみから構成されても良く、不飽和結合を有するブロック共重合体 [C] を前駆体として、ブロック共重合体 [C] の全不飽和結合の少なくとも一部、好ましくは90%以上を水素化したものでもよい。

[0018] [ブロック共重合体 [C]]

ブロック共重合体 [C] は、少なくとも2つの、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を主繰り返し単位とする重合体ブロック（以下、「重合体ブロック [A] 」ということがある。）と、少なくとも1つの、鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位を主繰り返し単位とする重合体ブロック（以下、「重合体ブロック [B] 」ということがある。）とからなるブロック共重合体である。

[0019] 重合体ブロック [A] は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位（以下、「構造単位 (a) 」ということがある。）を主繰り返し単位とする重合体ブロックである。重合体ブロック [A] 中の、構造単位 (a) の含有量は、通常

90重量%以上、好ましくは95質量%以上、より好ましくは99質量%以上である。重合体ブロック[A]中の構造単位(a)の含有量が少な過ぎると、本発明で使用するブロック共重合体水素化物[D]および変性ブロック共重合体水素化物[E]の耐熱性が低下するおそれがある。

[0020] 重合体ブロック[A]は、構造単位(a)以外の成分を含有していてもよい。他の成分としては、鎖状共役ジエン由来の構造単位(以下、「構造単位(b)」)ということがある。)及び／又はその他のビニル化合物由来の構造単位(以下、「構造単位(v)」)ということがある。)が挙げられる。重合体ブロック[A]中の、構造単位(b)及び／又は構造単位(v)の含有量は、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。重合体ブロック[A]中の構造単位(b)及び／又は構造単位(v)の含有量が多くなり過ぎると、本発明で使用するブロック共重合体水素化物[D]および変性ブロック共重合体水素化物[E]の耐熱性が低下するおそれがある。ブロック共重合体[C]に含まれる複数の重合体ブロック[A]同士は、上記の範囲を満足するものであれば、互いに同一であっても、相異してもよい。

[0021] 重合体ブロック[B]は、構造単位(b)を主繰り返し単位とする重合体ブロックである。重合体ブロック[B]中の、構造単位(b)の含有量は、通常70質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上である。重合体ブロック[B]中の、構造単位(b)の含有量が上記範囲にあると、本発明で使用するブロック共重合体水素化物[D]および変性ブロック共重合体水素化物[E]は柔軟性を示す。

[0022] 重合体ブロック[B]は、構造単位(b)以外の成分を含有していてもよい。他の成分としては、構造単位(a)及び／又は構造単位(v)が挙げられる。重合体ブロック[B]中の、構造単位(a)及び／又は構造単位(v)の含有量は、通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。重合体ブロック[B]中の、構造単位(a)及び／又は構造単位(v)の含有量が多すぎると、本発明で使用するブロック共

重合体水素化物〔D〕および変性ブロック共重合体水素化物〔E〕は柔軟性が損なわれるおそれがある。

ブロック共重合体〔C〕が重合体ブロック〔B〕を複数有する場合、重合体ブロック〔B〕同士は、互いに同一であっても、相異なってもよい。

[0023] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン； α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン等の置換基として炭素数1～6のアルキル基を有するスチレン類；4-メトキシスチレン等の置換基として炭素数1～6のアルコキシ基を有するスチレン類；4-フェニルスチレン等の置換基としてアリール基を有するスチレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類；等が挙げられる。これらの中でも、吸湿性の観点、および、工業的な入手の容易さから、スチレンが好ましい。

[0024] 鎖状共役ジエン系化合物としては、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-ペンタジエン等が挙げられる。これらの中でも、吸湿性の観点から、極性基を含有しない鎖状共役ジエン系化合物が好ましく、工業的な入手の容易さから、1,3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

[0025] その他のビニル系化合物としては、鎖状ビニル化合物、環状ビニル化合物、不飽和の環状酸無水物、不飽和イミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、ニトリル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。これらの中でも、吸湿性の観点から、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン等の炭素数2～20の鎖状オレフィン；ビニルシクロヘキサン、ノルボルネン等の炭素数5～20の環状オレフィン；1,3-シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン化合物；等の、極性基を含有しないもの

が好ましい。

[0026] ブロック共重合体 [C] は、少なくとも2個の重合体ブロック [A] と少なくとも1個の重合体ブロック [B] とからなる。ブロック共重合体 [C] 中の重合体ブロック [A] の数は、通常3個以下、好ましくは2個であり、ブロック共重合体 [C] 中の重合体ブロック [B] の数は、通常2個以下、好ましくは1個である。

[0027] ブロック共重合体 [C] 中の重合体ブロック [A] 及び重合体ブロック [B] の数が増えると、ブロック共重合体 [C] を水素化して得られるブロック共重合体水素化物 [D] において、重合体ブロック [A] 由来の水素化重合体ブロック（以下、「水素化重合体ブロック (A_h) 」ということがある。）と重合体ブロック [B] 由来の水素化重合体ブロック（以下、「水素化重合体ブロック (B_h) 」ということがある。）との相分離が不明瞭になり、水素化重合体ブロック (A_h) に基づく高温側のガラス転移温度（以下、「T_{g2}」ということがある。）が低下して、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐熱性が低下するおそれがある。

[0028] ブロック共重合体 [C] のブロックの形態は、特に限定されず、鎖状型ブロックでもラジアル型ブロックでもよいが、鎖状型ブロックであるのが、機械的強度に優れ好ましい。ブロック共重合体 [C] の最も好ましい形態は、重合体ブロック [B] の両端に重合体ブロック [A] が結合したトリブロック共重合体 [A] - [B] - [A] 、及び重合体ブロック [A] の両端に重合体ブロック [B] が結合し、更に、該両重合体ブロック [B] の他端にそれぞれ重合体ブロック [A] が結合したペンタブロック共重合体 [A] - [B] - [A] - [B] - [A] である。

[0029] ブロック共重合体 [C] の複数の重合体ブロック [A] 同士は、互いに同一であっても、相異なっても良い。また、重合体ブロック [B] が複数有る場合には、重合体ブロック [B] は、互いに同一であっても、相異なっても良い。

[0030] 重合体ブロック [A] の全量がブロック共重合体 [C] に占める重量分率を w_A とし、重合体ブロック [B] の全量がブロック共重合体 [C] に占める重量分率を w_B としたときに、 w_A と w_B との比 $w_A : w_B$ は、 $25 : 75 \sim 65 : 35$ 、好ましくは $35 : 65 \sim 60 : 40$ 、より好ましくは $40 : 60 \sim 55 : 45$ である。 w_A が高すぎる場合は、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐熱性が高くなるが、柔軟性が低下するおそれがある。一方、 w_A が低すぎる場合は、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐熱性が低下するおそれがある。

また、ブロック共重合体 [C] 中の芳香族ビニル化合物由来の構造単位の重量分率を w_a とし、ブロック共重合体 [C] 中の鎖状共役ジエン由来の構造単位の重量分率を w_b としたときに、 w_a と w_b との比 $w_a : w_b$ は、 $25 : 75 \sim 65 : 35$ 、好ましくは $35 : 65 \sim 60 : 40$ 、より好ましくは $40 : 60 \sim 55 : 45$ である。 w_a が高すぎる場合は、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐熱性が高くなるが、柔軟性が低下するおそれがある。一方、 w_a が低すぎる場合は、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐熱性が低下するおそれがある。

[0031] ブロック共重合体 [C] の分子量は、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で、通常 $35,000$ 以上、好ましくは $38,000$ 以上、より好ましくは $40,000$ 以上であり、通常 $200,000$ 以下、好ましくは $150,000$ 以下、より好ましくは $100,000$ 以下である。また、ブロック共重合体 [C] の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 3 以下、より好ましくは 2 以下、特に好ましくは 1.5 以下である。 M_w 及び M_w/M_n が上記範囲となるようにすると、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] は、耐熱性や機械的強度が良好となる。

[0032] ブロック共重合体 [C] の製造方法は、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。例えば、国際公開第 2003/018656 号、国際公開第 2011/096389 号、等に記載の方法に従って製造することができる。

[0033] [ブロック共重合体水素化物 [D]]

ブロック共重合体水素化物 [D] は、上記のブロック共重合体 [C] の主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素－炭素不飽和結合の少なくとも一部を水素化したものである。その水素化率は、好ましくは 90% 以上、より好ましくは 97% 以上、更に好ましくは 99% 以上である。また、ブロック共重合体 [C] の主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合の水素化率は、97% 以上であることが好ましく、99% 以上であることがより好ましい。また、ブロック共重合体 [C] の芳香環の炭素－炭素不飽和結合の水素化率は、97% 以上であることが好ましく、99% 以上であることがより好ましい。水素化率が高いほど、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐光性や耐熱劣化性が良好となる。ブロック共重合体水素化物 [D] の水素化率は、ブロック共重合体水素化物 [D] の $^1\text{H-NMR}$ を測定することにより求めることができる。

[0034] ブロック共重合体 [C] 中の不飽和結合の水素化方法や反応形態等は特に限定されず、公知の方法に従って行えばよい。ブロック共重合体 [C] の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合を選択的に水素化する方法としては、例えば、特開 2015-78090 号公報等に記載された方法を挙げることができる。また、ブロック共重合体 [C] の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合並びに芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素－炭素不飽和結合を水素化する方法としては、例えば、国際公開第 2011/096389 号、国際公開第 2012/043708 号等に記載された方法を挙げることができる。

[0035] ブロック共重合体水素化物 [D] の分子量は、THF を溶媒とした GPC

により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で、通常 35,000 以上、好ましくは 38,000 以上、より好ましくは 40,000 以上であり、通常 200,000 以下、好ましくは 150,000 以下、より好ましくは 100,000 以下である。また、ブロック共重合体水素化物 [D] の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 3 以下、より好ましくは 2 以下、特に好ましくは 1.5 以下にする。 M_w 及び M_w/M_n が上記範囲となるようにすると、本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [D] および変性ブロック共重合体水素化物 [E] の耐熱性や機械的強度が良好となる。

[0036] 水素化反応終了後においては、水素化触媒、又は水素化触媒及び重合触媒を反応溶液から除去した後、得られた溶液から溶剤を除去してブロック共重合体水素化物 [D] を回収することができる。回収したブロック共重合体水素化物 [D] は、通常、ペレット形状にして、その後の成形加工に供することができる。

[0037] [変性ブロック共重合体水素化物 [E]]

本発明で使用するブロック共重合体水素化物 [E] は、ブロック共重合体水素化物 [D] に、アルコキシシリル基又は酸無水物基等の官能基が導入された高分子である。

[0038] ブロック共重合体水素化物 [D] に、アルコキシシリル基又は酸無水物基等の官能基を導入する方法は、特に限定されない。例えば、上記ブロック共重合体水素化物 [D] に、有機過酸化物の存在下で、エチレン性不飽和シラン化合物や不飽和カルボン酸無水物をグラフト化反応させることにより、アルコキシシリル基や酸無水物基等の官能基を導入することができる。ブロック共重合体水素化物 [D] に上記官能基を導入することにより、ガラス、セラミックス、金属等の無機基材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の有機基材に対する接着性を付与することができる。

[0039] グラフト化反応に使用するエチレン性不飽和シラン化合物や不飽和カルボン酸無水物等としては、ブロック共重合体水素化物 [D] とグラフト化反応

して、ブロック共重合体水素化物 [D] にアルコキシシリル基や酸無水物基等を導入するものであれば、特に限定されない。

[0040] エチレン性不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン；アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等のアリルトリアルコキシシラン；ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン等のジアルコキシアルキルビニルシラン；p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン等のスチリルトリアルコキシシラン；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の（（メタ）アクリロキシアルキル）トリアルコキシシラン；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の（（メタ）アクリロキシアルキル）アルキルジアルコキシシラン；等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和シラン化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0041] 不飽和カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、2, 3-ジメチルマレイン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、アリルコハク酸無水物、2-フェニルマレイン酸無水物、cis-アコニット酸無水物等が挙げられる。これらの中でも、工業的入手の容易さの観点から、無水マレイン酸、無水イタコン酸、及び、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物が好適に用いられる。これらの不飽和カルボン酸無水物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0042] ブロック共重合体水素化物 [D] と、エチレン性不飽和シラン化合物や不飽和カルボン酸無水物をグラフト化反応させる方法としては、特に限定されず、従来公知の方法が挙げられる。例えば、過酸化物の存在下で、ブロック

共重合体水素化物〔D〕と、エチレン性不飽和シラン化合物や不飽和カルボン酸無水物をグラフト化反応させる方法が挙げられる。

より具体的には、ブロック共重合体水素化物〔D〕、エチレン性不飽和シラン化合物又は不飽和カルボン酸無水物、及び過酸化物からなる混合物を、二軸混練機にて熔融状態で所望の時間混練することにより、ブロック共重合体水素化物〔D〕にアルコキシシリル基あるいは酸無水物基を導入することができる。

[0043] 二軸混練機による混練温度は、通常180～220℃、好ましくは185～210℃、より好ましくは190～200℃である。また、加熱混練時間は、通常0.1～10分、好ましくは0.2～5分、より好ましくは0.3～2分程度である。加熱混練温度、加熱混練時間（滞留時間）が上記範囲になるようにして、連続的に混練、押出しをすればよい。

[0044] グラフト化反応に使用する有機過酸化物としては、特に限定されないが、1分間半減期温度が170～190℃のものが好ましい。このような有機過酸化物としては、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ(2-*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等が挙げられる。これらの有機過酸化物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0045] ブロック共重合体水素化物〔D〕へのアルコキシシリル基や酸無水物基等の官能基の導入量は、ブロック共重合体水素化物〔D〕100質量部に対し、通常0.1質量部以上、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、通常10質量部以下、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下である。アルコキシシリル基や酸無水物基等の導入量が上記範囲にあれば、これらの基を導入されたブロック共重合体水素化物は、ガラス、セラミックス、金属等の無機基材や、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の有機基材に対する接着性が付与される。

[0046] 〔接着剤シート〕

本発明に用いる接着剤シートを構成する接着剤は、熱可塑性樹脂を主成分とするものであって、ガラス、金属等の無機材料との接着性に優れるものである。

[0047] 前記接着剤に占める熱可塑性樹脂の含有率は、通常50質量%以上、好ましくは65質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは75質量%以上である。接着剤が、熱可塑性樹脂を50質量%以上含有することにより、得られる接着剤シートは、機械的強度や耐熱性により優れ、また、ガラス、金属等の無機材料との接着性により優れたものとなる。

[0048] 前記接着剤は、主成分である上記の熱可塑性樹脂に加えて、樹脂に一般的に配合される各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、接着温度及びガラスや金属との接着性等を調整するための粘着付与剤、加工特性を高めるためのブロッキング防止剤、紫外線を遮断するための紫外線吸収剤、耐久性を向上させるための酸化防止剤、光安定剤等が挙げられる。

[0049] 粘着付与剤は、上記の熱可塑性樹脂に配合して、接着剤の接着温度や粘着性を好ましい範囲に調整することができるものである。粘着付与剤としては、上記の熱可塑性樹脂に均一に溶解ないし分散できるものが好ましく、数平均分子量300以上5,000以下の炭化水素系重合体がより好ましい。

[0050] 炭化水素系重合体の具体例としては、ポリイソブチレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-1-オクテン、エチレン・ α -オレフィン共重合体等の低分子量体及びその水素化物；ポリイソプレン、ポリイソプレン-ブタジエン共重合体等の低分子量体及びその水素化物；等が挙げられる。

[0051] これらの粘着付与剤は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、特に透明性、耐光性を維持し、粘着効果に優れている点で、低分子量のポリイソブチレン水素化物又は低分子量のポリイソプレン水素化物が好ましい。

[0052] 接着剤が粘着付与剤を含有する場合、粘着付与剤の含有量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、通常45質量部以下1質量部以上、好ましくは30質量部以下1質量部以上、より好ましくは25質量部以下1質量部以上、特に好ましくは20質量部以下5質量部以上、最も好ましくは15質量部以下5質量部以上である。粘着付与剤の含有量が多すぎる場合、得られる接着剤シートが、耐熱性に劣り易くなったり、ブロッキングし易くなったりするおそれがある。

[0053] 紫外線吸収剤としては、特に限定されず、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物等、従来公知のものを使用することができる。

[0054] 酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が使用できる。光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が使用できる。

[0055] 紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、光安定剤等は、それぞれ1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの添加剤の配合量は、ブロック共重合体水素化物〔D〕100質量部に対して、通常5質量部以下、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下である。

[0056] 熱可塑性樹脂に添加剤を配合する方法は特に限定されず、樹脂組成物の製造方法として一般に用いられる公知の方法が適用できる。例えば、熱可塑性樹脂のペレット及び添加剤を均等に混合した後、二軸押出機等の連続式熔融混練機により熔融混合し、押出してペレット状にすることによって、添加剤を配合した熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤を製造することができる。

あるいは、本発明の製造方法にて使用する熱可塑性樹脂のペレットに、上記の添加剤を均等に混合して、後述する接着剤シートの製造工程に供してもよい。

[0057] 接着剤シートは、熱可塑性樹脂、及び、所望により、各種添加剤を配合し

て得られる樹脂組成物を、例えば熔融流涎法、溶液流涎法等の公知の方法を使用することで製造することができる。

[0058] 接着剤シートは、両面にエンボス形状を有している。両面にエンボス形状を有した接着剤シートは、積層体の製造に使用する際、例えば、該接着剤シートの両面にガラス板を配置して合わせガラスを製造する工程で、平滑なガラス面と接着剤シート面が接触した場合、あるいは、複数枚の接着剤シートが接触した場合であっても、他材との接触面での貼り付きが生じないため、取扱性や作業性に優れる。

[0059] 接着剤シートの表面に形成するエンボスの形状は、深さ、高さ、ピッチ、規則性、線状、点状等の形状に特に制限はなく、上記の効果が損なわれない範囲であれば、どのような形状でもよい。

[0060] 接着剤シートの厚みは、通常 $10\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $1,000\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $900\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $800\ \mu\text{m}$ 以下である。

接着剤シートの厚みが薄すぎると、ロール状体の製造工程において接着剤シートにシワが発生したり接着剤シートの搬送用ロールから剥がれ難くなる等のおそれがある。接着剤シートの厚みが厚すぎると、接着剤シートの剛性が高くなりすぎ、接着剤シートをロール状に巻き取ることが困難になり、また、接着剤シートの切断も困難になるため、接着剤シートの製造に支障を生じるおそれもある。更に、曲面形状のガラス板を接着して積層体を作製するのが困難になるおそれもある。

[0061] [離型性を有する保護シート]

本発明のロール状体の構成要素の一つである離型性を有する保護シートは、接着剤シートと異なる成分を主成分とする樹脂からなるシートであることが望ましい。

離型性を有する保護シートの主成分は接着剤シートと接着性が乏しい樹脂であればよく、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンフタレート、ポ

リブチレンテレフタート)等が挙げられ、またその他の、離型性を有する保護シートとして、表面にフッ素系樹脂、シリコン樹脂等をコートして離型処理を施した保護シート、ペーパー等が挙げられる。

これらの中でも、工業的に入手が容易で、接着剤シートへの移行成分が少ない、オレフィン系樹脂あるいはポリエステル系樹脂を主成分とする保護シートを使用することが好ましい。

[0062] 保護シートの厚みはロール状体として巻き取れば特に制限はないが、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $200\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。

保護シートの厚みが厚すぎると、ロール状体の重量が増加し、ロール状体の外径が増大するため保管や輸送で不利益となるおそれがある。保護シートの厚みが薄すぎると、接着剤シートと対向するように重ね合わせ、巻き取る際に、保護シートにシワが生じるおそれがある。

[0063] 保護シートの表面形状は特に制限はなく、1面以上にエンボス形状を有していても、有していなくてもよい。

保護シートの幅は接着剤シートの幅以上であればよい。保護シートの幅が接着剤シートの幅よりも狭いと、ロール状体中の接着剤シート同士が接触してしまうおそれがある。

[0064] 繰り出し機を使用して、保護シートを巻き取った保護シートロールより保護シートを繰り出すことで、保護シートを連続的に接着剤シートへと重ね合わせることが容易となる。

接着剤シートと重ね合わせる前の保護シートの表面には、ゴミ等の異物が無いことが好ましい。保護シート表面にゴミ等の異物が存在すると、接着剤シートと重ね合わせて巻き取ってロール状体にした際に、異物により接着剤シートが変形するおそれがある。さらにロール状体から、保護シートを除去して取り出した接着剤シート表面に異物が移行するおそれがある。

保護シートの表面の異物の除去は、例えば保護シートロールより保護シ-

トを繰り出す際に、異物をクリーニングロールで除去する方法やエア等のガスを吹き付けることによって、異物を吹き飛ばす方法等が挙げられる。

保護シートロールより保護シートを繰り出す際に、保護シートが帯電し、環境異物が付着することを防止するために、例えば帯電防止機を使用することにより、繰り出した保護シートに環境異物が付着することを低減できる。

[0065] [ロール状体]

本発明のロール状体は、熱可塑性樹脂を主成分とし、両面にエンボス形状を有する接着剤シートと離型性を有する保護シートとが対向するように重ね合わされ、巻き取られたロール状体である。

本発明のロール状体は筒状の形状を有しており、通常、中心部に中空柱の巻き芯を有している。

本発明のロール状体の巻き芯は、巻き取り機や繰り出し機への設置のしやすさ及び作業性を考慮すると中空状の柱形物が好ましい。

巻き芯の断面形状を、通常、円形とすることで、均一なロール状体を好適に製造可能となる。

[0066] ロール状体の巻き芯としては、対向するように重ね合わせた接着剤シートと保護シートとを所定量巻き取った際に、変形しない材質のものが好ましい。具体的にはポリプロピレン系樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン系樹脂、樹脂含浸紙、ガラス繊維配合樹脂等からなる巻き芯が挙げられる。

巻き芯の内径及び外径は後工程で使用する装置に併せて適時選択することが望ましい。更に、外径が通常10mm以上、好ましくは76mm以上、より好ましくは150mm以上のコア（巻き芯）を使用することで、製造したロール状体の接着剤シートに反りなどの不良が発生しづらくなり、後工程で好適に使用することができる。

[0067] 本発明のロール状体の一例を、図1を参照しながら説明する。

図1は、本発明のロール状体の斜視模式図であり、図1中、1はシートの端部を部分的にロールから剥がした状態のロール状体を、2は両面にエンボス形状を有する接着剤シートを、3は離型性を有する保護シートを、4は巻

き芯を示す。

巻き芯4の長さは、ロール状体の幅よりも長く、ロール状体より突出した状態であっても、ロール状体の幅と同一で、ロール状体から突出していない状態であっても良い。

本発明のロール状体は、巻き芯を介して、宙吊り用側板、サイドプロテクター等の外部支持体を使用して、ロール幅方向を地面に対して水平にして保持され、場合により紙容器、プラスチック容器等に収納し、輸送及び保管される。

[0068] ロール状体の幅（本発明では保護シートの幅と定義）は、接着剤シートの幅以上の長さがあればよく、用途により任意であるが、通常1～300cmで、適宜選定される。ロール状体の直径は、巻き取る接着剤シートの長さにより任意であるが、通常10～100cmで、適宜選定される。

[0069] 本発明のロール状体の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法が適用できる。

本発明のロール状体の製造方法の一例を、図2を参照しながら説明する。

図2は、Tダイ式フィルム溶融押出成形機を使用した本発明のロール状体の製造方法の模式図である。図2中、10は押出し成形機等に連結したTダイを、20は表面にエンボス形状を有するキャストロールを、30は表面にエンボス形状を有するニップロールを、40は冷却ロールを、50は搬送ロールを、1は製造されるロール状体を、2は成形される熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤シートを、3は離型性を有する保護シートを、4は巻き取り機（図示せず）に取り付けられた巻き芯を、それぞれ示す。

[0070] Tダイ（10）より押し出された熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤の溶融物の片面を、キャストロール（20）の表面に接触させるのと併せて、反対面より、ニップロール（30）にて挟圧することにより、両面にエンボス形状を有するシートを製造する。

尚、図2では、溶融物をキャストロール表面に接触させてから、併せて挟圧加工を行っているが、溶融物をキャストロール表面に接触させるのと同時

に挟圧加工してもよい。

必要に応じて、搬送用又は冷却用のロール（４０）を通過させた後、巻き取り機にて巻き取る。

保護シート（３）を接着剤シート（２）に対向するように重ね合わせるの
は、冷却、搬送、巻き取り工程の何れで実施してもよい。但し、キャストロ
ール（２０）とニップロール（３０）での挟圧工程で、保護シート（３）と
溶融樹脂を同時に重ね合わせると、接着剤シートに所望のエンボス形状を付
与できなくなるおそれがある。このため、冷却から、搬送、巻き取りの工程
内で重ね合わせることが望ましい。

重ね合わせ方法は特に問わないが、例えば、搬送ロール（５０）の部位で
重ね合わせることにより、接着剤シート（２）と保護シート（３）とを均一
に重ねやすくなり、好適なロール状体（１）を製造できる。

[0071] 金属製のキャストロール（２０）の材質は特に制限はないが、高剛性の金
属ロールであって、内部に温度制御可能な熱媒体または冷媒体が流れるよう
な構造を備えるロールが好ましい。

キャストロール（２０）の大きさは特に制限されず、Ｔダイ（１０）より
溶融押出された接着剤からなる膜状の溶融物を冷却固化するのに十分な大き
さであればよい。キャストロール（２０）の直径は、通常１００mmから１
m程度である。また、ロール表面にハードクロムメッキ、ニッケルメッキ、
非晶質クロムメッキ、セラミック溶射等の表面処理を施してもよい。

[0072] キャストロール（２０）の表面にはエンボス形状が形成されている。本発
明の方法で使用される接着剤シートは、シート同士のブロッキングを抑止し
、平滑なガラス面等と接触した場合の貼りつきが抑止できるものである限り
、エンボスの形状については、深さ、高さ、ピッチ、規則性、線状、点状等
に特に制限はない。

[0073] キャストロール（２０）表面へのエンボス形状の形成方法としては、本発
明の効果が損なわれない限り、従来公知の方法を用いることができる。具体
的には、ブラスト処理法、マザーミルを用いた彫刻ミル法、レーザー彫刻法

、エッチング法等が挙げられる。

[0074] ニップロール（３０）の表面は、キャストロール（２０）よりも低硬度の材質のもので構成されていることが好ましい。具体的には、ニップロール（３０）は、ショアＡ硬度４５～７０のゴム材料で構成されていることが好ましい。表面に使用するゴムの硬度が高すぎると、製造した接着剤シートの熱収縮率が大きくなってしまうおそれがある。また、硬度が低すぎると、挟圧時にゴム製のニップロールの表面が変形してしまう可能性があり、接着剤シート表面に所望のエンボス形状を付与できなくなるおそれがある。

ニップロール（３０）の直径は、通常、１００ｍｍから１ｍ程度である。

また、ニップロール（３０）の芯材は金属製で、内部に温度制御可能な熱媒体及び冷媒体が流れる構造を備えていることが好ましい。表面にエンボス形状を有するゴム層の厚みは、媒体による温度制御が可能であれば特に制限はない。

[0075] ニップロール（３０）は、表面にエンボス形状が形成されている。エンボスの形状については、深さ、高さ、ピッチ、規則性、線状、点状等に特に制限はなく、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、どのような形状でもよい。

ニップロール（３０）表面へのエンボス形状の形成方法は、本発明の効果が損なわれない限り、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、ブラスト処理法、マザーミルを用いた彫刻ミル法、レーザー彫刻法、エッチング法等が挙げられる。

[0076] 上記のエンボス形状を有するキャストロール（２０）、及びニップロール（３０）を使用して製造される接着剤シート表面のエンボス形状としては、例えば、特開平６－１９８８０９号公報、国際公開第１９９５／１９８８５号、特開平９－４０４４４号公報、特開平９－２４１０４５号公報、特開平９－２９５８３９号公報、特開平１０－１７３３８号公報、特開平１０－１６７７７３号公報、特開平１０－２３１１５０号公報、特開平１１－３５３４７号公報、特開平１１－１４７７３５号公報、特開２０００－７３９０号

公報、特開2000-44295号公報、特開2000-203902号公報、特開2000-203900号公報、特開2000-203901号公報、特開2000-256043号公報、特開2000-290046号公報、特開2000-319045号公報、特開2001-19499号公報、特開2001-26468号公報、特開2001-48599号公報、特開2001-114538号公報、特開2001-130931号公報、特開2001-150540号公報、特開2001-163641号公報、特開2001-192244号公報、特開2001-261385号公報、特開2001-220182号公報、国際公開第2001/072509号、特開2002-037648号公報、特開2002-104846号公報、特開2003-128442号公報、特開2003-048762号公報、特開2003-212614号公報、特開2003-238218号公報、国際公開第2014/021459号、国際公開第2015/016361号、国際公開第2015/016358号、国際公開第2015/016366号等に開示されている、梨地形状、連続溝形状、四角錐状の凹部形状、四角錐状の凸部形状、これらの組合わせ形状等が挙げられる。

[0077] 本発明で使用する接着剤シートの製造方法において、挟圧加工時の、キャストロール及びニップロールの温度は、使用する熱可塑性樹脂が非晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤のガラス転移温度（ T_g ）が $a^{\circ}\text{C}$ のとき、 $(a-100)^{\circ}\text{C}$ 以上、 $a^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で調整することが好ましい。

また、使用する熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合は、熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤の融点（ T_m ）が $b^{\circ}\text{C}$ のとき、 $(b-100)^{\circ}\text{C}$ 以上、 $(b-30)^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で調整することが好ましい。ただし、ニップロールの温度がキャストロールの温度よりも高いと、ニップロールに接着剤シートが貼りつきやすくなるため、ニップロールの温度はキャストロールの温度以下であることが好ましい。

キャストロール及びニップロールの温度が低すぎると、接着剤シートの表

面に好適なエンボス形状を付与できない上、製造される接着剤シートの熱収縮率が大きくなるおそれがある。一方、キャストロールの温度が高すぎると、キャストロールから接着剤シートが剥がれずに、キャストロールに接着剤シートが巻きつき、接着剤シートの製造が困難になるおそれがある。

[0078] 挟圧加工時において、熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤の溶融物を、キャストロールとニップロールで挟圧する力は、成形される接着剤シートのエンボス形状の転写状態に合わせて適時調整することができる。

[0079] Tダイ（10）より押しだされた、熱可塑性樹脂を主成分とする接着剤の溶融物の線速度は、1～100m/分、好ましくは2～70m/分、より好ましくは3～50m/分である。線速度がこれより小さい場合は接着剤シートの生産性が低くなるおそれがあり、これより大きい場合はエンボス形状の転写性が不良となるおそれがある。

[0080] 離型性を有する保護シート（3）を供給する線速度は接着剤シート（2）が供給される線速度と同じであることが好ましい。接着剤シートが供給される線速度を1とすると線速度比が0.8～1.2の範囲にすることが望ましい。

保護シート（3）を供給する線速度が遅すぎると、ロール状態中の接着剤シートにシワが入りやすくなるおそれがあり、線速度が速すぎると保護シートにシワが発生しやすくなり、良好なロール状態を製造することが困難になる恐れがある。

[0081] 本発明のロール状態は、ロール状態を輸送及び保管の工程で想定される60℃の高温下で一時的に保管及び輸送した場合であっても、接着剤シート同士が直接接触しないため、接着剤シートのブロッキングの発生を防止することができる。

また本発明のロール状態は、接着剤シートのブロッキング防止性に優れるため、巻き芯に近い部位まで接着剤シートがブロッキングすることなく、合わせガラス等の積層体の製造に好適に使用することが可能となる。

[0082] 本発明のロール状態の接着剤シートのブロッキング評価は、例えば、実施

例に記載の方法により評価することができる。

- [0083] 本発明のロール状体から、保護シートを除去して取り出した接着剤シートは、ガラス、金属等の無機材シートと重ねて、加熱及び加圧することにより、接着一体化された積層体を製造するために使用することができる。

この場合、複数の接着剤シートを使用して、より多層化された積層体を得ることもできる。

- [0084] 本発明のロール状体から、保護シートを除去して取り出した接着剤シートを使用して、例えば、合わせガラスを製造するには、以下のような工程で行うことができる。

すなわち、ガラス板／接着剤シート／ガラス板、ガラス板／接着剤シート／接着剤シート／ガラス板、ガラス板／接着剤シート／接着剤シート／接着剤シート／ガラス板、ガラス板／接着剤シート／接着剤シート／接着剤シート／接着剤シート／ガラス板等のように、ガラス板と接着剤シートとを重ねて積層物とし、この積層物を、耐熱性のゴムバッグ等に入れて内部を脱気した後、加熱、加圧して貼り合わせることができる。

加熱する温度は、通常、 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $110\sim 190^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ である。

加圧する圧力は、通常、 $0.1\sim 10\text{MPa}$ 、好ましくは $0.2\sim 5\text{MPa}$ 、より好ましくは $0.3\sim 1\text{MPa}$ である。

また、加熱及び加圧する時間は、通常、 $1\sim 90$ 分、好ましくは $3\sim 60$ 分、より好ましくは $5\sim 30$ 分である。

温度、圧力及び時間がこの範囲であれば、接着剤シートとガラス板との良好な接着性が得られる。

- [0085] 本発明のロール状体は、例えば、薄膜ガラスフィルムの接着剤；太陽電池の封止材；液晶表示素子、調光素子、サーモクロミック素子、エレクトロクロミック素子、発光ダイオード（LED）、有機発光ダイオード（OLED）等の機能性エレクトロニクス素子の封止材；ガラス板、接着剤シート、樹脂シート等の複数の部材が積層された耐貫通性窓材、防弾ガラス；等を製造

する用途等に好ましく供される。なかでも、低い温度での接着が要求される接着剤シート、例えば接着時に90℃以上の温度が許容されない機能性エレクトロニクス素子をガラス板の間に挟んで封止する用途で使用する接着剤シートの輸送時及び／又は保管時の形態として好ましい。

実施例

[0086] 次に、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0087] 本実施例における評価は、以下の方法によって行う。

(1) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

ブロック共重合体 [C]、ブロック共重合体水素化物 [D] の分子量は、テトラヒドロフラン (THF) を溶離液とする、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算値として、38℃において測定した。測定装置としては、東ソー社製、HLC8020GPCを用いた。

(2) 水素化率

ブロック共重合体水素化物 [D] の、主鎖及び側鎖、並びに芳香環の水素化率は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して算出した。

(3) ガラス転移温度 (T_{g2})

作製したペレットを重ねて、150℃でプレスして熱圧着し、厚さ約1mmのシートを作製した。得られたシートから長さ50mm、幅10mmの試験片を切り出した。この試験片を用いて、JIS K7244-2に準拠し、粘弾性測定装置 (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン社製、製品名「ARES」) を使用して、周波数1Hz、温度範囲-100℃~+150℃、昇温速度5℃/分で動的粘弾性特性を測定した。そして、損失正接 $\tan \delta$ の高温側のピークトップ温度を求め、高温側のガラス転移温度 (以下、「 T_{g2} 」) とした。

[0088] (4) ブロッキング性の評価

接着剤シート [K] を、離型性を有する保護シート [X] と対向するよう

に重ね合わせ、保護シート〔X〕を外側にして、ポリプロピレン樹脂（PP）製の内径3インチコアに100m巻きとることにより、ロール状体〔R〕を得た。得られたロール状体〔R〕を、60℃の環境にて200時間および2ヶ月間保管した。その後、シート繰り出し機にて繰り出し、巻き芯まで問題なく繰り出せた場合を、耐ブロッキング性が「良好」、繰り出し途中でシートが互着して繰り出せなくなった場合、あるいは、接着剤シートの繰り出しの抵抗が大きく、シートが伸びる等の変形があった場合を、耐ブロッキング性が「不良」と評価した。

[0089] 〔製造例1〕 変性ブロック共重合体水素化物〔E1〕のペレットの製造（ブロック共重合体水素化物〔D1〕の製造）

攪拌装置を備え、内部が十分に窒素置換された反応器に、脱水シクロヘキサン300部、脱水スチレン10部及びジブチルエーテル1.1部を入れた。全容を60℃で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム（15%シクロヘキサン溶液）0.75部を加えて重合を開始させた。引続き全容を60℃で攪拌しながら、脱水スチレン15部を40分間に亘って連続的に反応器内に添加して重合反応を進め、添加終了後、そのままさらに60℃で20分間全容を攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィー（GC）により測定したところ、この時点での重合転化率は99.5%であった。

次に、反応液に、脱水イソブレン50部を130分間に亘って連続的に添加し、添加終了後そのまま30分間攪拌を続けた。この時点で、反応液をGCにより分析した結果、重合転化率は99.5%であった。

その後、更に、反応液に脱水スチレン25部を70分間に亘って連続的に添加し、添加終了後そのまま60分攪拌した。この時点で、反応液をGCにより分析した結果、重合転化率はほぼ100%であった。

[0090] ここで、反応液に、イソプロピルアルコール1.0部を加えて反応を停止させ、重合体溶液を得た。重合体溶液に含まれるブロック共重合体〔C1〕は、〔A〕－〔B〕－〔A〕型のトリブロック共重合体であり、重量平均分子量（ M_w ）は56,700、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.03、 wA

: w B = 50 : 50 であった。

[0091] 次に、上記の重合体溶液を、攪拌装置を備えた耐圧反応器に移送し、水素化触媒として、珪藻土担持型ニッケル触媒（製品名「E 2 2 U」、ニッケル担持量 60%、日揮触媒化成社製）4.0部、及び脱水シクロヘキサン 100部を添加して混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素を供給し、温度 190℃、圧力 4.5 MPa にて 6 時間水素化反応を行った。

水素化反応により得られた反応溶液に含まれるブロック共重合体水素化物 [D 1] の重量平均分子量 (Mw) は 60, 100、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.04 であった。

[0092] 水素化反応終了後、反応溶液を濾過して水素化触媒を除去した後、得られた溶液に、フェノール系酸化防止剤であるペンタエリスリチル・テトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]（製品名「AO 60」、ADEKA 社製）0.1部を溶解したキシレン溶液 2.0部を添加して溶解させた。

次いで、上記溶液を、円筒型濃縮乾燥器（製品名「コントロ」、日立製作所社製）を用いて、温度 260℃、圧力 0.001 MPa 以下で、溶液からシクロヘキサン、キシレン及びその他の揮発成分を除去した。溶融ポリマーをダイからストランド状に押出し、冷却後、ペレタイザーによりカッティングしてブロック共重合体水素化物 [D 1] からなるペレット 94部を得た。

得られたペレット状のブロック共重合体水素化物 [D 1] の重量平均分子量 (Mw) は 59, 500、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.06、水素化率はほぼ 100%、T_{g2} は 131℃ であった。

[0093] (変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] の製造)

得られたブロック共重合体水素化物 [D 1] のペレット 100部に対して、ビニルトリメトキシシラン 2.0部、及び、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン（製品名「パーヘキサ (登録商標) 25 B」、日油社製）0.2部を添加した。この混合物を、二軸押出機（製品

名「TEM37B」、東芝機械社製）を用いて、樹脂温度200℃、滞留時間60～70秒で混練した。得られた混練物を、ストランド状に押出し、空冷した後、ペレタイザーによりカッティングし、アルコキシシリル基を有する変性ブロック共重合体水素化物[E1]のペレット[P1]97部を得た。

[0094] ペレット[P1]10部をシクロヘキサン100部に溶解させた後、得られた溶液を脱水メタノール400部中に注いで、変性ブロック共重合体水素化物[E1]を凝固させ、凝固物を濾取した。濾過物を25℃で真空乾燥して、変性ブロック共重合体水素化物[E1]のクラム9.0部を単離した。

[0095] 変性ブロック共重合体水素化物[E1]のFT-IRスペクトルを測定したところ、 1090 cm^{-1} にSi-OCH₃基、 825 cm^{-1} と 739 cm^{-1} にSi-CH₂基に由来する新たな吸収帯が、ビニルトリメトキシシランのSi-OCH₃基、Si-CH₂基に由来する吸収帯（ 1075 cm^{-1} 、 808 cm^{-1} 及び 766 cm^{-1} ）と異なる位置に観察された。

また、変性ブロック共重合体水素化物[E1]の¹H-NMRスペクトル（重クロロホルム中）を測定したところ、3.6 ppmにメトキシ基のプロトンに基づくピークが観察された。ピーク面積比からブロック共重合体水素化物[D1]100部に対してビニルトリメトキシシラン1.9部が結合したことが確認された。また、変性ブロック共重合体水素化物[E1]のT_{g2}は126℃であった。

[0096] [製造例2] 変性ブロック共重合体水素化物[E2]のペレットの製造
スチレン20部、イソプレン60部、及び、スチレン20部をこの順に加え、n-ブチルリチウム（15%シクロヘキサン溶液）を0.69部に変える以外は、製造例1と同様に、重合、水素化、濃縮乾燥、押出し、冷却、及びペレタイジングを行って、ブロック共重合体水素化物[D2]のペレットを得た。

ブロック共重合体水素化物[D2]へのアルコキシシリル基の導入は、製造例1と同様に行い、変性ブロック共重合体水素化物[E2]からなるペレ

ット [P 2] 97部を得た。

[0097] 水素化前のブロック共重合体 [C 2] は、[A] – [B] – [A] 型のトリブロック共重合体であり、 $wA : wB = 40 : 60$ 、であった。

得られたブロック共重合体水素化物 [D 2] の重量平均分子量 (M_w) は 61, 000、分子量分布 (M_w / M_n) は 1.06、水素化率はほぼ 100%であった。

[0098] [製造例 3] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 3] のペレットの製造
製造例 1 で製造したブロック共重合体水素化物 [D 1] 100部に対して、無水マレイン酸 2.0部、及び 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン (製品名「パーヘキサ (登録商標) 25B」、日油社製) 0.2部を添加した。この混合物を、二軸押出し機を用いて、樹脂温度 200℃、滞留時間 60~70秒で混練し、ストランド状に押出し、空冷した後、ペレタイザーによりカッティングし、酸無水物無基を有する変性ブロック共重合体水素化物 [E 3] からなるペレット [P 3] 96部を得た。

[0099] ペレット [P 3] 10部をシクロヘキサン 100部に溶解した後、脱水アセトン 400部中に注いで、変性ブロック共重合体水素化物 [E 3] を凝固させた。凝固物を分離し、25℃で真空乾燥して、変性ブロック共重合体水素化物 [E 3] のクラム 9.0部を単離した。

[0100] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 3] の FT-IR スペクトルを測定したところ、 1790 cm^{-1} に、 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 基に由来する新たな吸収帯が観察された。この吸収帯の吸光度と、 $C-H$ 結合に由来する 2920 cm^{-1} の吸光度の比から、あらかじめ作成した検量線に基づき、ブロック共重合体水素化物 [D 1] の 100部に対して、無水マレイン酸 1.8部が結合したことが確認された。

[0101] [製造例 4] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] を含むペレットの製造

液状物を添加できるサイドフィーダーを備えた二軸押出し機を使用して、製造例 1 で製造したアルコキシシリル基を有するブロック共重合体水素化物 [

E 1] のペレット [P 1] を樹脂温度 210℃で連続的に押出しながら、サイドフィーダーから、粘着付与剤として、水素化ポリイソブテン（製品名「日油ポリブテン（登録商標）10SH、日油社製）を、ペレット [P 1] 100部に対して15.0部の割合になるように連続的に添加して混練し、ストランド状に押出し、空冷した後、ペレタイザーによりカッティングし、ペレット [P 4] 97部を得た。

また、ペレット [P 4] の T_g は 110℃であった。

[0102] [製造例5] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 5] のペレットの製造
n-ブチルリチウム（15%シクロヘキサン溶液）を0.88部に変える以外は、製造例1と同様に、重合、水素化、濃縮乾燥、押出し、冷却、及びペレタイジングを行って、ブロック共重合体水素化物 [D 3] のペレットを得た。

ブロック共重合体水素化物 [D 3] へのアルコキシシリル基の導入は、製造例1と同様に行い、変性ブロック共重合体水素化物 [E 5] からなるペレット [P 5] 98部を得た。そして、製造例1と同様にして、ピーク面積比からブロック共重合体水素化物 [D 3] 100部に対してビニルトリメトキシラン1.8部が結合したことが確認された。

[0103] 水素化前のブロック共重合体 [C 3] は、[A] - [B] - [A] 型のトリブロック共重合体であり、 $wA : wB = 50 : 50$ 、であった。

得られたブロック共重合体水素化物 [D 3] の重量平均分子量 (M_w) は 49,500、分子量分布 (M_w / M_n) は 1.03、水素化率はほぼ100%、 T_g は 126℃であった。

また、変性ブロック共重合体水素化物 [E 5] の T_g は 121℃であった。

[0104] [製造例6] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 5] を含むペレットの製造

液状物を添加できるサイドフィーダーを備えた二軸押出機を使用して、製造例5で製造したアルコキシシリル基を有するブロック共重合体水素化物 [

E 5] のペレット [P 5] を樹脂温度 210℃で連続的に押出しながら、サイドフィーダーから、粘着付与剤として、水素化ポリイソブテン（製品名「日油ポリブテン（登録商標）10SH、日油社製）を、ペレット [P 5] 100部に対して17.5部の割合になるように連続的に添加して混練し、ストランド状に押出し、空冷した後、ペレタイザーによりカッティングし、ペレット [P 6] 97部を得た。

また、ペレット [P 6] の T_g は 105℃であった。

[0105] [実施例1]

製造例1で得られたペレット [P 1] を用い、40mmφのフルフライトスクリューを備えた押出し機を有するTダイ式フィルム溶融押出し成形機（型式：GT40、プラスチック工学研究所社製）と、幅600mmのTダイ（GSクレオス社製）を使用して、シリンダ温度190℃、Tダイ温度190℃にて、Tダイより押出されたペレット [P 1] の溶融物を、表面が梨地状のエンボス形状を有する金属製のキャストロール（設定温度：80℃）と、表面にキャストロールと同様の梨地状のエンボス形状を有する硬度60のゴム製のニップロール（設定温度：80℃）を用いて、挟圧加工後に、冷却ロール（温度：60℃）にて冷却し、0.8mm厚の接着剤シート [K 1] を製造した。

接着剤シート [K 1] の厚みは、接触式厚み計（デジマチックインジケータコードNo.：543-575、ミットヨ精密機器製）にて測定した。

得られた接着剤シート [K 1] は、両面に梨地状のエンボス形状が転写されていた。

接着剤シート [K 1] は、両端部を切り取って幅460mmとし、その後、接着剤シート [K 1] と厚み40μmのポリプロピレン製保護シート [X 1] とを対向するように重ね合わせ、ポリプロピレン樹脂製の内径が3インチのコアに100m巻き取り、ロール状体 [R 1] を製造した。

[0106] (ロール状体 [R 1] の評価)

60℃で200時間および2か月間保管後のロール状体 [R 1] を繰り出

し機にかけたところ、巻き芯まで問題なく繰り出すことができた。さらに保護シート〔X 1〕と接着剤シート〔K 1〕の剥離性についても確認したところ、全長にわたり剥離性が良好で、接着剤シート〔K 1〕が変形することはないかった。

[0107] 〔実施例 2〕

製造例 1 で得られたペレット〔P 1〕の代わりに、製造例 2 で得られたペレット〔P 2〕を使用する以外は、製造例 1 と同様の条件にて 0.8 mm 厚の接着剤シート〔K 2〕を製造した。接着剤シート〔K 2〕は、両面にエンボス形状を有していた。得られた接着剤シート〔K 2〕は、両端部を切り取って幅 460 mm とし、その後、接着剤シート〔K 2〕と厚み 25 μ m のポリエチレンテレフタレート製保護シート〔X 2〕とを対向するように重ね合わせ、ポリプロピレン樹脂製の内径が 3 インチのコアに 100 m 巻き取り、ロール状体〔R 2〕を製造した。

[0108] (ロール状体〔R 2〕の評価)

60℃で 200 時間および 2 か月間保管後のロール状体〔R 2〕を繰り出し機にかけたところ、巻き芯まで問題なく繰り出すことができた。さらに保護シート〔X 2〕と接着剤シート〔K 2〕の剥離性についても確認したところ、全長にわたり剥離性が良好で、接着剤シート〔K 2〕が変形することはないかった。

[0109] 〔実施例 3〕

製造例 1 で得られたペレット〔P 1〕の代わりに、製造例 3 で得られたペレット〔P 3〕を使用して、押出し機のシリンダ及び T ダイ温度を 160℃と変更し、キャストロール及びニップロールの温度を 60℃へと変更する以外は、実施例 1 と同様の条件にて 0.8 mm 厚の接着剤シート〔K 3〕を製造した。接着剤シート〔K 3〕は、両面にエンボス形状を有していた。得られた接着剤シート〔K 3〕は、両端部を切り取って幅 460 mm とし、その後、接着剤シート〔K 3〕と保護シート〔X 1〕とを対向するように重ね合わせ、PP 製の 3 インチコアに 100 m 巻き取り、ロール状体〔R 3〕を製

造した。

[0110] (ロール状体 [R 3] の評価)

60℃で200時間および2か月間保管後のロール状体 [R 3] を繰り出し機にかけたところ、巻き芯まで問題なく繰り出すことができた。さらに保護シート [X 1] と接着剤シート [K 3] の剥離性についても確認したところ、全長にわたり剥離性が良好で、接着剤シート [K 3] が変形することはない。

[0111] [実施例 4]

製造例 1 で得られたペレット [P 1] の代わりに、製造例 5 で得られたペレット [P 5] を使用して、押出し機のシリンダ及びTダイ温度を170℃と変更し、キャストロール及びニップロールの温度を60℃へと変更する以外は、実施例 1 と同様の条件にて0.8mm厚の接着剤シート [K 4] を製造した。接着剤シート [K 4] は、両面にエンボス形状を有していた。得られた接着剤シート [K 4] は、両端部を切り取って幅460mmとし、その後、接着剤シート [K 4] と厚み25μmのポリエチレンテレフタレート製保護シート [X 2] とを対向するように重ね合わせ、ポリプロピレン樹脂製の内径が3インチのコアに100m巻き取り、ロール状体 [R 5] を製造した。

[0112] (ロール状体 [R 5] の評価)

60℃で200時間および2か月間保管後のロール状体 [R 5] を繰り出し機にかけたところ、巻き芯まで問題なく繰り出すことができた。さらに保護シート [X 2] と接着剤シート [K 4] の剥離性についても確認したところ、全長にわたり剥離性が良好で、接着剤シート [K 4] が変形することはない。

[0113] [実施例 5]

製造例 1 で得られたペレット [P 1] の代わりに、製造例 4 で得られたペレット [P 4] を使用して、押出し機のシリンダ及びTダイ温度を200℃と変更し、キャストロール及びニップロールの温度を60℃へと変更する以

外は、実施例 1 と同様の条件にて 0.8 mm 厚の接着剤シート [K 5] を製造した。接着剤シート [K 5] は、両面にエンボス形状を有していた。得られた接着剤シート [K 5] は、両端部を切り取って幅 460 mm とし、その後、接着剤シート [K 5] と厚み 25 μ m のポリエチレンテレフタレート製保護シート [X 2] とを対向するように重ね合わせ、ポリプロピレン樹脂製の内径が 3 インチのコアに 100 m 巻き取り、ロール状体 [R 6] を製造した。

[0114] (ロール状体 [R 6] の評価)

60℃で200時間および2か月間保管後のロール状体 [R 6] を繰り出し機にかけたところ、巻き芯まで問題なく繰り出すことができた。さらに保護シート [X 2] と接着剤シート [K 5] の剥離性についても確認したところ、全長にわたり剥離性が良好で、接着剤シート [K 5] が変形することはない。

[0115] [実施例 6]

製造例 1 で得られたペレット [P 1] の代わりに、製造例 6 で得られたペレット [P 6] を使用して、押出し機のシリンダ及び T ダイ温度を 150℃と変更し、キャストロール及びニップロールの温度を 40℃へと変更する以外は、実施例 1 と同様の条件にて 0.8 mm 厚の接着剤シート [K 6] を製造した。接着剤シート [K 6] は、両面にエンボス形状を有していた。得られた接着剤シート [K 6] は、両端部を切り取って幅 460 mm とし、その後、接着剤シート [K 6] と厚み 40 μ m のポリプロピレン製保護シート [X 1] とを対向するように重ね合わせ、ポリプロピレン樹脂製の内径が 3 インチのコアに 100 m 巻き取り、ロール状体 [R 7] を製造した。

[0116] (ロール状体 [R 7] の評価)

60℃で200時間および2か月間保管後のロール状体 [R 7] を繰り出し機にかけたところ、巻き芯まで問題なく繰り出すことができた。さらに保護シート [X 1] と接着剤シート [K 6] の剥離性についても確認したところ、全長にわたり剥離性が良好で、接着剤シート [K 6] が変形することはない。

なかった。

[0117] [比較例 1]

ロール状体 [R] 作製時に、保護シート [X 1] を使用しないで製造する以外は、実施例 3 と同様の条件で、ロール状体 [R 4] を製造した。

[0118] (ロール状体 [R 4] の評価)

60℃で200時間および2か月間保管後のロール状体 [R 4] を繰り出し機にかけたところ、繰り出し時に抵抗があり、接着剤シート [K 3] が変形していることを目視にて確認した。

[0119] 実施例及び比較例より以下のことが分かる。

熱可塑性樹脂を主成分とし両面にエンボス形状を有する接着剤シートを、離型性を有する保護シートと併せて巻き取ったロール状体は、60℃で200時間および2か月間保管後も、ブロッキングは観察されず、さらに接着剤シートと保護シートの剥離性も良好である。

一方、保護シートを使用しないで製造したロール状体は、60℃で200時間および2か月間保管後の接着剤シートのブロッキングが大きい（比較例 1）。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の、熱可塑性樹脂を主成分とし、両面にエンボス形状を有する接着剤シートを含むロール状体は、高温環境下でのブロッキング防止性に優れる。

更に、本発明のロール状体の接着剤シートを使用して積層体を製造する際には、ロールの巻き芯までブロッキングすることなく接着剤シートを使用することができるため、生産性及び経済性に優れる。

符号の説明

- [0121] 1・・・ロール状体
2・・・接着剤シート
3・・・保護シート
4・・・巻き芯

１０・・・Ｔダイ

２０・・・キャストロール

３０・・・ニップロール

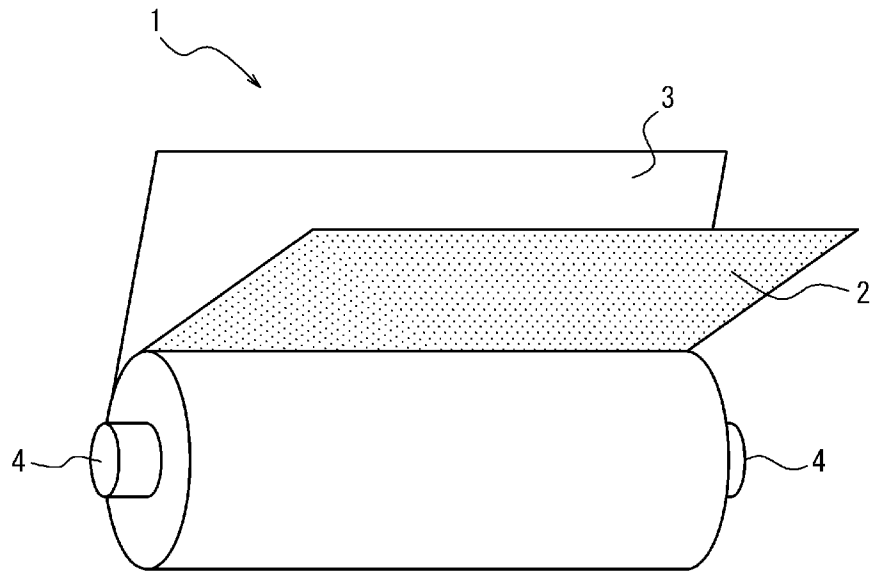
４０・・・冷却ロール

５０・・・搬送ロール

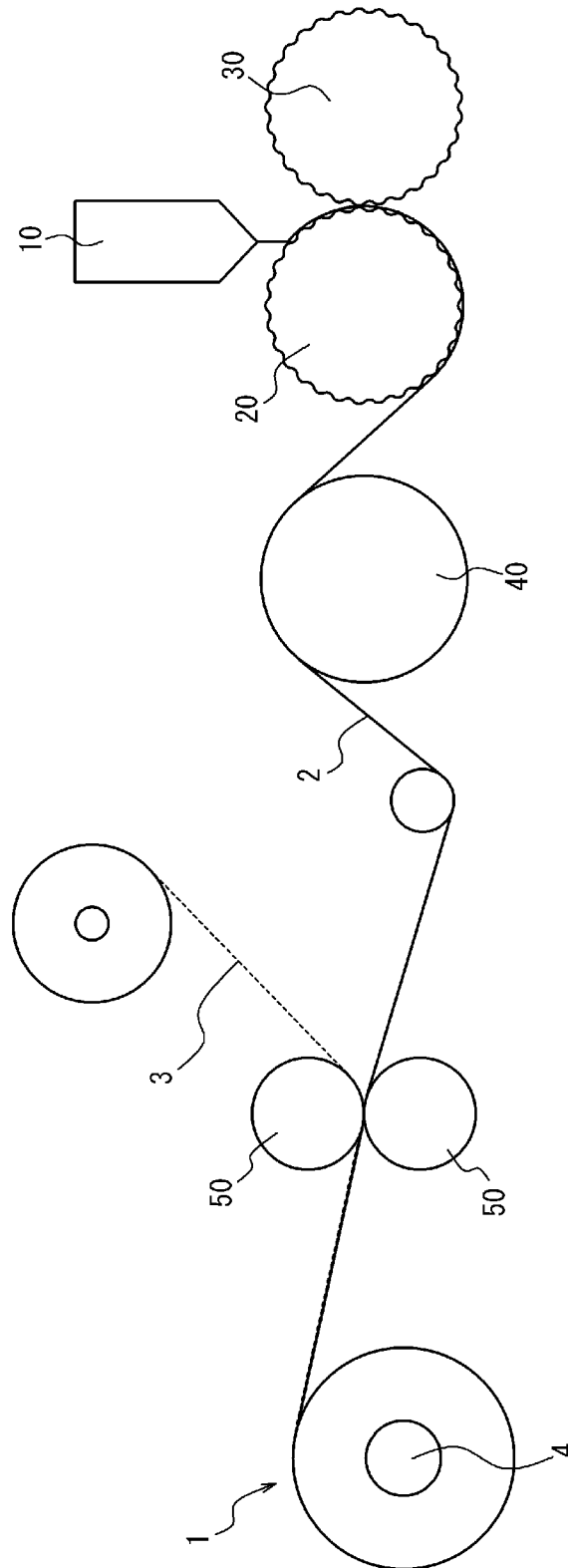
請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂を主成分とし、両面にエンボス形状を有する接着剤シートを含むロール状体であって、接着剤シートの少なくとも一面と、前記接着剤シートと離型性を有する保護シートとが対向するように重ね合わされ、巻き取られたものであることを特徴とするロール状体。
- [請求項2] 前記熱可塑性樹脂が、芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも2つの重合体ブロック〔A〕と、鎖状共役ジエン化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも1つの重合体ブロック〔B〕からなるブロック共重合体〔C〕を水素化してなるブロック共重合体水素化物〔D〕に、アルコキシシリル基及び／又は酸無水物基を導入してなる変性ブロック共重合体水素化物〔E〕である、請求項1記載のロール状体。
- [請求項3] 前記熱可塑性樹脂が、芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも2つの重合体ブロック〔A〕と、鎖状共役ジエン化合物由来の繰返し単位を主繰返し単位とする、少なくとも1つの重合体ブロック〔B〕からなるブロック共重合体〔C〕の、主鎖及び側鎖の炭素－炭素不飽和結合及び芳香環の炭素－炭素不飽和結合の90％以上を水素化してなるブロック共重合体水素化物〔D〕に、アルコキシシリル基及び／又は酸無水物基を導入してなる変性ブロック共重合体水素化物〔E〕である、請求項1または2記載のロール状体。
- [請求項4] 前記接着剤シートが、さらに粘着付与剤を、熱可塑性樹脂100質量部に対して、1質量部以上40質量部以下含有するものである、請求項1～3のいずれかに記載のロール状体。
- [請求項5] 前記保護シートが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートの内いずれか1種以上を主成分とする樹脂からなるものである、請求項1～4のいずれかに記載のロール状体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09J7/00 (2006.01) i, B32B3/28 (2006.01) i, B32B7/06 (2006.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, C09J153/02 (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)

Int. Cl. C09J1/00-201/10, B32B1/00-43/00, C03C27/00-29/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 46-42902 B1 (FUJIMORI KOGYO CO., LTD.) 18 December 1971, claims, column 1, line 16 to column 3, line 14,	1
Y	fig. 1, 2. (Family: none)	5
X	JP 8-142247 A (SANKO KOGYO CO., LTD.) 04 June 1996, claims, embodiments, fig. 1 (Family: none)	1, 4
Y		2-3, 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041904

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-100155 A (KURAMOTO SANGYO CO., LTD.) 16 April 1996, claims, paragraphs [0007], [0010], embodiments (Family: none)	1, 4
Y		2-3, 5
Y	WO 2016/136760 A1 (KURARAY CO., LTD.) 01 September 2016, claims, paragraphs [0015], [0027], [0032], [0043] & CA 2977454 A1, claims, paragraphs [0015], [0027], [0032], [0043] & CN 107250188 A	2-3
Y	JP 2008-156423 A (LINTEC CORP.) 10 July 2008, paragraph [0020] (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J7/00(2006.01)i, B32B3/28(2006.01)i, B32B7/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J153/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J1/00-201/10, B32B1/00-43/00, C03C27/00-29/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 46-42902 B1（藤森工業株式会社）1971.12.18, 特許請求の範囲、 第1欄第16行～第3欄第14行、第1図、第2図	1
Y	（ファミリーなし）	5
X	JP 8-142247 A（サンコー工業株式会社）1996.06.04, 特許請求の範囲、実施例、第1図（ファミリーなし）	1, 4
Y		2-3, 5

☑ 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

15.12.2017

国際調査報告の発送日

26.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 8-100155 A (株式会社倉本産業) 1996. 04. 16, 特許請求の範囲、 段落[0007]、[0010]、実施例 (ファミリーなし)	1, 4
Y		2-3, 5
Y	WO 2016/136760 A1 (株式会社クラレ) 2016. 09. 01, 請求の範囲、 段落[0015]、[0027]、[0032]、[0043] & CA 2977454 A1、特許請求の範囲、段落[0015]、[0027]、[0032]、 [0043] & CN 107250188 A	2-3
Y	JP 2008-156423 A (リンテック株式会社) 2008. 07. 10, 段落[0020] (ファミリーなし)	5