



<p>(51) 国際特許分類6  <b>B32B 27/00, 25/16, 27/32, C09J 7/02</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号  <b>WO97/32721</b></p> <p>(43) 国際公開日                  1997年9月12日(12.09.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号                  PCT/JP97/00693</p> <p>(22) 国際出願日                  1997年3月6日(06.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ                  特願平8/51818                  1996年3月8日(08.03.96)      JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)                  ニチバン株式会社(NICHIBAN COMPANY LIMITED)[JP/JP]                  〒112 東京都文京区関口二丁目3番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および                  (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)                  市村周二(ICHIMURA, Syuji)[JP/JP]                  都築良長(TSUZUKI, Yoshinaga)[JP/JP]                  比野欣之輔(HINO, Kinnosuke)[JP/JP]                  〒112 東京都文京区関口二丁目3番3号                  ニチバン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人                  弁理士 津国 肇(TSUKUNI, Hajime)                  〒105 東京都港区虎ノ門1丁目22番12号                  SVAX TSビル Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AU, CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類                  国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: <b>PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET FOR SURFACE PROTECTION</b></p> <p>(54)発明の名称 表面保護用粘着シート</p> <p>(57) Abstract                  A laminated pressure-sensitive adhesive sheet for surface protection which has three layers including (A) a layer which contains 40-0 wt.% of polyolefin and 60-100 wt.% of an elastomer containing 0-50 wt.% of a low-molecule-weight elastomer and 100-50 wt.% of a hydrogenated random copolymer consisting of 1-50 wt.% of styrene and 99-50 wt.% of diene hydrocarbon, (B) a layer which contains 97-5 wt.% of polyolefin and 3-95 wt.% of a hydrogenated random copolymer consisting of 1-50 wt.% of styrene and 99-50 wt.% of diene hydrocarbon, and (C) a layer which includes at least one layer of polyolefin. This sheet has a good adhesion to an adherent, and can be peeled from the adherent after exposure to a carbon arc. The adhesive sheet also has good adhesions between the respective layers, and neither contaminates the adherent surface nor leaves any adhesion mark on it.</p>		

(57) 要約

本発明は、

(A) スチレン1~50重量%とジエン系炭化水素99~50重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物100~50重量%及び低分子量エラストマー0~50重量%を含むエラストマー60~100重量%とポリオレフィン40~0重量%とを含む層、

(B) スチレン1~50重量%とジエン系炭化水素99~50重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物3~95重量%及びポリオレフィン97~5重量%を含む層、及び

(C) 少なくとも1層のポリオレフィンを含む層、

の3層が積層された表面保護用粘着シートを提供するものであり、この粘着シートは被着体への密着性が良好で、カーボンアーク照射後、被着体から容易に再剥離でき、また各層間の密着性も良好で、被着面を汚染したり、貼り跡を残したりしないものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	VI	ヴィア共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TR	トルコ
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 表面保護用粘着シート

## 技術分野

本発明は、金属面、ガラス面、塗装面等を保護する表面保護用粘着シートに関し、更に詳しくは、被着体への密着性が良好で、カーボンアーク照射後、被着体から容易に再剥離でき、また各層間の密着性も良好で、被着面を汚染したり、貼り跡を残したりしない表面保護用粘着シートに関するものである。

## 従来技術

従来、塗装完成車の車体表面の上塗り塗装面を保護する方法としては、塗膜面に、パラフィンワックスを薄く塗布する方法がある。しかしながら、この方法は保護機能が十分でなく、かつパラフィンワックスの除去に手間がかかったり、除去時に生ずる廃液が環境汚染につながる等の問題を有している。

また、特開平1-188579号及び特公平5-74627号各公報等に示された、金属面、ガラス面、塗装面等に直接、表面保護用粘着シートを貼り付ける方法がある。この粘着シートは、プラスチックフィルムに粘着液を塗布、乾燥して製造したり、基材と粘着剤を共押出しして製造している。しかしながら、前者においてはフィルム製膜、アンカーコート剤処理、粘着剤塗布工程等がそれぞれ別である場合が多く、歩留も悪いことからコスト高になるという問題を有している。一方、後者においては基材と粘着剤の密着性があまり良くなく、被着体から剥がす際、被着面に粘着剤が残留する場合があるといった問題を有している。

本発明の目的は、被着体に対する密着性が良好で、被着体から剥離したとき、被着体に汚れや貼り跡を残さず、かつ容易に再剥離可能な表面保護用粘着シートを提供することにある。

## 発明の開示

本発明は、下記（A）、（B）及び（C）の3層が積層されたことを特徴とする表面保護用粘着シートである。

（A）スチレン1～50重量%とジエン系炭化水素99～50重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物100～50重量%及び低分子量エラストマー0～50重量%を含むエラストマー60～100重量%とポリオレフィン40～0重量%とを含む層。

（B）スチレン1～50重量%とジエン系炭化水素99～50重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物3～95重量%及びポリオレフィン97～5重量%を含む層。

（C）少なくとも1層のポリオレフィンを含む層。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

### （1）（A）層

本発明の（A）層は、（B）層と接し、また被着体に接して粘着性を発現する粘着層である。

（A）層に使用するスチレン1～50重量%とジエン系炭化水素99～50重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物は、メルトフローレート（ASTM D1238、又はJIS K7210により測定、以下「MFR」という）が230℃、2.16kg荷重で1～20g/10分のものが好ましい。スチレン含量が1重量%未満の場合には樹脂の熱可塑性が悪くなり、50重量%を超える場合には被着体への密着性が悪くなったり、耐熱性が悪くなったりする。スチレン含量は好ましくは5～40重量%である。また、水素添加率は90%以上であることが好ましく、更に好ましくは95%以上である。水素添加率が90%未満であると、耐候性が低下し、ポリオレフィンとの相溶性が悪くなることもある。共

重合のために単量体として使用するジエン系炭化水素としては、例えばイソプレン、ブタジエン等が挙げられる。

このようなスチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物としては、例えば、ダイナロン1320P（日本合成ゴム社製、スチレンとブタジエンのランダム共重合体の水素添加物、スチレン含量10重量%、MFR：230℃、2.16kg荷重で3.5g/10分）、ダイナロン1910P（日本合成ゴム社製、スチレンとブタジエンのランダム共重合体の水素添加物、スチレン含量30重量%、MFR：230℃、2.16kg荷重で5.3g/10分）等の市販のものが挙げられる。

(A)層に使用する低分子量エラストマーとしては、低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソプレン、低分子量ポリブタジエン等が挙げられ、数平均分子量4,000以下（ASTM D2503にて測定）のものが好ましい。

このような低分子量エラストマーとしては、例えば、出光ポリブテン300H（出光石油化学社製、低分子量ポリブテン、数平均分子量：1,500）等の市販のものが挙げられる。

ランダム共重合体の水素添加物と低分子量エラストマーの好ましい配合量は、ランダム共重合体の水素添加物100～65重量%に対し、低分子量エラストマー0～35重量%である。

(A)層に使用するポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンの共重合体、エチレンとプロピレンとジエンの共重合体、エチレンとブテン-1の共重合体、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、エチレンとメチル(メタ)アクリレートの共重合体、エチレンとエチル(メタ)アクリレートの共重合体、エチレンを主成分とするポリマー間に金属イオン結合を有するアイオノマー樹脂、オレフィン結晶・エチレン-ブチレン・オレフィン結晶ブロック共重合体、低分子量非晶性 $\alpha$ -オレフィン共重合体等の樹脂の1

種、又は2種以上のブレンド、あるいはポリマーアロイが挙げられ、MFRが230℃、2.16kg荷重で0.1~60g/10分、又は190℃、2.16kg荷重で0.1~450g/10分のもの、或いは熔融粘度(ASTM D3230により測定)が190℃で300~10,000cpsであるものが好ましい。

このようなポリオレフィンとしては、例えば、出光ポリプロF-794N(出光石油化学社製、ポリプロピレン、MFR:230℃、2.16kg荷重で7.0g/10分)、アクリフトWD201(住友化学社製、エチレンとメチルメタクリレートの共重合体、MFR:190℃、2.16kg荷重で2.0g/10分)及びエバフレックス45X(三井デュポンポリケミカル株、エチレン-酢酸ビニル共重合体、MFR:190℃、2.16kg荷重で95g/10分)等の市販のものが挙げられる。

(A)層の組成において、エラストマー組成中のスチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物が50重量%未満であり、低分子量エラストマーが50重量%を超える場合には、被着体に対する密着性が強く、経時で剥離が重くなったり、被着面に(A)層部分が残留したりする外、ロール状に巻くとブロッキングして巻き戻しが重くなる。また、エラストマーが60重量%未満であり、ポリオレフィンが40重量%を超える場合には、被着体への密着性が悪くなる。いずれも表面保護用粘着シートとして実用的ではない。好ましくは、エラストマー65~100重量%、ポリオレフィン35~0重量%である。

## (2) (B)層

本発明の(B)層は、(A)層と(C)層の間の層で、両層を密着させるプライマー層である。

(B)層に使用するスチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物は、前項(A)層で説明したランダム共重合体と同じものが用いられる。

(B)層に使用するポリオレフィンは、前項(A)層で説明したポリオレフィ

ンと同じものが用いられる。

(B) 層の組成において、スチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物の量が3重量%未満であり、ポリオレフィンの量が97重量%を超えると、(A)層と(B)層との間の密着性が悪くなり、剥離の際、経時で被着面に(A)層部分が残留する場合がある。一方、ポリオレフィンの量が5重量%未満であり、スチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物の量が95重量%を超えると、(B)層と(C)層との間の密着性が悪くなり、剥離の際、経時で被着面に(A)層、(B)層部分が残留する場合がある。いずれも表面保護用粘着シートとして実用的ではない。

### (3) (C) 層

本発明の(C)層は、(B)層と接し、粘着シートを支持する基材層である。

(C)層に使用するポリオレフィン、前項(A)層で説明したポリオレフィンと同じものが用いられ、異なるポリオレフィンを多層化して使用してもよい。

なお、(A)層、(B)層及び(C)層の厚さは、それぞれ5~1,000 $\mu$ mが好ましい。

以上の本発明で使用する(A)層、(B)層及び(C)層には、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて、それぞれ各種添加剤を配合することができる。すなわち、石油脂肪族系樹脂、脂環族系樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂等の粘着付与樹脂；オイル、パラフィンワックス、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等の軟化剤；酸化チタン等の顔料；タルク、炭酸カルシウム等の充填剤；ステアリン酸、ステアリン酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛等の滑剤；カルボン酸型、エーテル型、リン酸エステル型等の界面活性剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等の酸化防止剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線安定剤、ベンゾエート系紫外線安定剤等の紫外線吸収剤又は安定剤；ガラスバルーン、シリカバルーン等の無機系

中空粒子；アクリル系微小球、高分子量ポリオレフィン系パウダー等の高分子微小球；シリコン系剥離性付与剤、長鎖アルキル系剥離性付与剤等の剥離性付与剤等を適宜添加することができる。

本発明の表面保護用粘着シートは、上記（A）層、（B）層及び（C）層を同時に共押出しする方法等により製造できる。製膜の方法は、インフレーション法、Tダイ法等公知の方法が用いられ、同時に共押出しする方法は、生産性、経済性の点から好ましい。

本発明の表面保護用粘着シートは、（A）層、（B）層及び（C）層を同時に共押出した場合、各原料成分から一工程で製造できるので生産性に優れ、また無溶剤で製造できることから、低コストで、環境的にも問題がない。更に、プライマー（B）層も有するので粘着（A）層と基材（C）層は密着し、剥離の際に粘着（A）層が被着面へ残留するといった恐れがない。

これに対し、粘着（A）層と基材（C）層のみを2層共押出した粘着シートは、（A）層にポリオレフィンが入っていない場合、（A）層と（C）層の間の密着性を出すために（C）層にスチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物を配合する必要がある。しかし、これはロール状に巻くとシートがブロッキングして巻き戻しが重くなるために、剥離処理する必要がある。

本発明の（A）層、（B）層及び（C）層からなる表面保護用粘着シートは、これらの問題を簡単にして、巧妙に解決したものである。

## 実施例

以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

使用した成分は、次のとおりである。

（1）スチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物（以下「HSDR」と略称する）



HSDR-1 : ダイナロン1320P (日本合成ゴム社製、スチレンとブタジエンのランダム共重合体の水素添加物、スチレン含量10重量%、MFR : 230℃、2.16kg荷重で3.5g/10分)

HSDR-2 : ダイナロン1910P (日本合成ゴム社製、スチレンとブタジエンのランダム共重合体の水素添加物、スチレン含量30重量%、MFR : 230℃、2.16kg荷重で5.3g/10分)

(2) 低分子量エラストマー (以下「LE」と略称する)

LE-1 : 出光ポリブテン300H (出光石油化学社製、低分子量ポリブテン、(数平均分子量 : 1,500))

(3) ポリオレフィン (以下「PO」と略称する)

PO-1 : 出光ポリプロF-794N (出光石油化学社製、ポリプロピレン、MFR : 230℃、2.16kg荷重で7.0g/10分)

PO-2 : アクリフトWD201 (住友化学社製、エチレンとメチルメタクリレートの共重合体、MFR : 190℃、2.16kg荷重で2.0g/10分)

PO-3 : エバフレックス45X (三井デュポンポリケミカル(株)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、MFR : 190℃、2.16kg荷重で9.5g/10分)

(4) 添加剤 (以下「AD」と略称する)

AD-1 : アルコンP-100 (荒川化学工業社製、脂環族飽和炭化水素樹脂)

AD-2 : アデカサイザーPN-280 (旭電化社製、アジピン酸ポリエステル系可塑剤)

AD-3 : KR-480 (チタン工業社製、ルチル型酸化チタン顔料)

AD-4 : ミクロエースK-1 (日本タルク社製、タルク)

AD-5 : ステアルアミド (ナカライテスク社製、ステアリン酸アミド)

AD-6 : チヌビン622LD (日本チバガイギー社製、ヒンダードアミン系紫外線安定剤)

AD-7 : イルガノックス 565 (日本チバガイギー社製、ヒンダードフェノール系酸化防止剤)

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 6

(A) 層、(B) 層及び (C) 層を、表 1 に示した各々の組成に従い、Tダイにて 3 層共押し出しし、各々の厚さが 10、30 及び 20  $\mu\text{m}$  で、総厚さ 60  $\mu\text{m}$  の積層フィルムを作成した。なお、比較例 1 については、(A) 層及び (C) 層、各々の厚さが 30  $\mu\text{m}$  で、総厚さ 60  $\mu\text{m}$  の 2 層共押し出しフィルムとした。

表 1

	層	HSDR		LE		PO			AD									
		HSDR-1	HSDR-2	LE-1	LE-2	PO-1	PO-2	PO-3	AD-1	AD-2	AD-3	AD-4	AD-5	AD-6	AD-7			
		(重量部)																
実施例 1	(A)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	20	-	-	-	80	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例 2	(A)	70	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	20	-	-	-	80	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例 3	(A)	40	-	30	-	30	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	80	-	-	-	20	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	-	80	20	-	-	-	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例 4	(A)	40	30	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	-	80	-	-	20	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	-	80	20	-	-	-	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例 5	(A)	100	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	-	80	-	-	10	10	-	-	-	10	10	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	-	80	20	-	-	-	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
実施例 6	(A)	70	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	20	-	-	-	60	-	-	-	-	10	10	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	-	80	20	-	-	-	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

表 1 (続 き)

(重量部)

	層	HSDR		LE	PO			AD								
		HSDR-1	HSDR-2		LE-1	PO-1	PO-2	AD-1	AD-2	AD-3	AD-4	AD-5	AD-6	AD-7		
比較例1	(A)	70	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(C)	-	-	-	100	-	-	-	10	10	10	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
比較例2	(A)	70	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	-	-	-	80	20	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	10	10	10	0.1	0.1
比較例3	(A)	70	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	80	20	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	10	10	10	0.1	0.1
比較例4	(A)	40	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	20	-	-	80	-	-	-	-	-	-	10	10	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	10	10	10	0.1	0.1
比較例5	(A)	30	-	70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	20	-	-	80	-	-	-	-	-	-	10	10	-	0.1	0.1
	(C)	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	10	10	10	0.1	0.1
比較例6	(A)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	(B)	20	-	-	80	-	-	-	-	-	-	10	10	-	0.1	0.1
	(C)	30	-	-	70	-	-	-	-	-	-	10	10	10	0.1	0.1

得られた表面保護用粘着シートを塗装面、ステンレス板、ガラス板に貼付し、同被着体への密着性、耐候性について試験した。また、ロール巻き後、30日後のブロッキング、3層間の密着性についても評価した。なお、耐候性はウェザオメーターにてカーボンアーク300時間照射後の再剥離性、剥離後の被着面の汚染、貼り跡の有無を評価し、また、3層間の密着性については、カーボンアーク300時間照射、再剥離後の(A)層及び(B)層の残留状態を評価した。評価結果を表2に示す。

表 2

	被着面への密着性	耐候性		ロール状でのブロッキング	3層間の密着性
		再剥離性	被着面汚染・貼り跡		
実施例 1	良好	良好	なし	なし	良好
実施例 2	良好	良好	なし	なし	良好
実施例 3	良好	良好	なし	なし	良好
実施例 4	良好	良好	なし	なし	良好
実施例 5	良好	良好	なし	なし	良好
実施例 6	良好	良好	なし	なし	良好
比較例 1	良好	良好	あり	なし	悪い
比較例 2	良好	良好	あり	なし	悪い
比較例 3	良好	良好	あり	なし	悪い
比較例 4	悪い	—	—	なし	良好
比較例 5	良好	悪い	あり	あり	良好
比較例 6	良好	良好	なし	あり	良好

表2の実施例1～6の結果から明らかなように、本発明の表面保護用粘着シ-

トは、被着体への密着性が良好で、カーボンアーク照射後、被着体から容易に再剥離でき、また各層間の密着性も良好で、被着面を汚染したり、貼り跡を残したりしなかった。更に、ロール状にしたときのブロッキング性も低く、巻き戻しに問題はなかった。

他方、比較例1のように、2層フィルムで(B)層がない場合には、(A)層と(C)層との間の密着性が悪く、耐候性試験後、被着面に(A)層部分が残留した。

また、比較例2のように、(B)層組成物にHSDRを含まない場合には、(A)層と(B)層との間の密着性が悪く、耐候性試験後、被着面に(A)層部分が残留した。

また、比較例3のように、(B)層組成中にポリオレフィンを含まない場合には、(B)層と(C)層の間の密着性が悪く、耐候性試験後、被着面に(A)層及び(B)層部分が残留した。

また、比較例4のように、(A)層組成中のポリオレフィン比率が本発明の範囲よりも大きい場合には、被着体への密着性が悪い。したがって、耐候性試験は行えなかった。

また、比較例5のように、(A)層組成中の低分子量エラストマーの比率が本発明の範囲よりも大きい場合には、耐候性試験後の剥離が重くなり、(A)層部分が凝集破壊して被着面に残留した。また、ロール状に巻くとブロッキングが大きく、巻き戻しがかなり重くなった。

また、比較例6のように、(C)層組成中にスチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物を含む場合には、ロール状に巻くとブロッキングが大きく、巻き戻しがかなり重くなった。

以上のように比較例1～6は、何れも表面保護用粘着シートとしての実用に適さない。

### 産業上の利用可能性

本発明の表面保護用粘着シートは、粘着層成分にスチレンとジエン系炭化水素のランダム共重合体の水素添加物を用いることによって、被着体に対する密着性が良好となり、被着体から剥離したときに被着面を汚染したり、貼り跡を残したりせず、かつ容易に再剥離可能なものとなっている。また、粘着層と基材層の間にプライマー層を設けることにより、ロール状でのブロッキング性を大きくすることなく、両層の密着性を強固なものとしている。更には、粘着層、プライマー層及び基材層を同時に共押し出すことも可能で、この場合、原材料樹脂から一工程で表面保護用粘着シートを製造でき、生産性、経済性にも優れている。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記 (A)、(B) 及び (C) の 3 層が積層されたことを特徴とする表面保護用粘着シート。

(A) スチレン 1～50 重量%とジエン系炭化水素 99～50 重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物 100～50 重量%及び低分子量エラストマー 0～50 重量%を含むエラストマー 60～100 重量%とポリオレフィン 40～0 重量%とを含む層。

(B) スチレン 1～50 重量%とジエン系炭化水素 99～50 重量%とからなるランダム共重合体の水素添加物 3～95 重量%及びポリオレフィン 97～5 重量%を含む層。

(C) 少なくとも 1 層のポリオレフィンを含む層。

2. (A)、(B) 及び (C) の 3 層が共押し出しにより積層された、請求の範囲第 1 項記載の表面保護用粘着シート。

3. (A) 及び (B) の両層に用いるランダム共重合体の水素添加物のジエン系炭化水素が、それぞれブタジエンである請求の範囲第 1 項に記載の表面保護用粘着シート。

4. (A) 及び (B) の両層に用いるランダム共重合体の水素添加物のジエン系炭化水素が、それぞれブタジエンである請求の範囲第 2 項に記載の表面保護用粘着シート。

5. (A) 及び (B) の両層に用いるランダム共重合体の水素添加物のメルトフローレートが、それぞれ 230℃、2.16 kg 荷重で 1～20 g/10 分であ



る、請求の範囲第1項に記載の表面保護用粘着シート。

6. (A) 及び (B) の両層に用いるランダム共重合体の水素添加物のメルトフローレートが、それぞれ230℃、2.16kg荷重で1~20g/10分である、請求の範囲第4項に記載の表面保護用粘着シート。

7. (A)、(B) 及び (C) の3層に用いるポリオレフィンのメルトフローレートが、それぞれ190℃、2.16kg荷重で0.1~450g/10分、又は230℃、2.16kg荷重で0.1~60g/10分であり、熔融粘度が、190℃で300~10,000cpsである請求の範囲第1項に記載の表面保護用粘着シート。

8. (A)、(B) 及び (C) の3層に用いるポリオレフィンのメルトフローレートが、それぞれ190℃、2.16kg荷重で0.1~450g/10分、又は230℃、2.16kg荷重で0.1~60g/10分であり、熔融粘度が、190℃で300~10,000cpsである、請求の範囲第6項に記載の表面保護用粘着シート。

9. (A)、(B) 及び (C) の3層に用いるポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンの共重合体、エチレンとプロピレンとジエンの共重合体、エチレンとブテン-1の共重合体、エチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレンと酢酸ビニルの共重合体、エチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、エチレンとメチル(メタ)アクリレートの共重合体、エチレンとエチル(メタ)アクリレートの共重合体、エチレンを主成分とするポリマー間に金属イオン結合を有するアイオノマー樹脂、オレフィン結晶・エチレン-ブチレン・オレフィン結晶ブロック共重合体及び低分子量非晶性 $\alpha$ -オレフィン共重

合体の少なくとも1種である、請求の範囲第1項に記載の表面保護用粘着シート。

10. (A)層に用いる低分子量エラストマーが、ASTM D2503で測定した数平均分子量が4,000以下の低分子量ポリブテン、低分子量ポリイソブレンまたは低分子量ポリブタジエンである請求の範囲第1項に記載の表面保護用粘着シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00693

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B32B27/00, 25/16, 27/32, C09J7/02

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<sup>6</sup> B32B27/00, 25/16, 27/32, C09J7/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Jitsuyo Shinan Keisai Koho	1994 - 1997

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.
P	JP, 9-25466, A (Toray Industries, Inc.), January 28, 1997 (28. 01. 97), Claim (Family: none)	1 - 10
A	JP, 55-139477, A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), October 31, 1980 (31. 10. 80), Claim (Family: none)	1 - 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier document 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 3, 1997 (03. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

June 10, 1997 (10. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int Cl<sup>6</sup> B32B27/00, 25/16, 27/32,  
 C09J7/02

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<sup>6</sup> B32B27/00, 25/16, 27/32,  
 C09J7/02

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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年  
 日本国実用新案掲載公報 1994-1997年

国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
P	J P, 9-25466, A (東レ株式会社) 28. 1月. 1997 (28. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P, 55-139477, A (日東電気工業株式会社) 31. 10月. 1980 (31. 10. 80), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、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  
 03. 06. 97

国際調査報告の発送日  
 10. 06. 97

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  
 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)  
 増田 亮子 印  
 4 F 9633  
 電話番号 03-3581-1101 内線 6470