

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4115787号

(P4115787)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日(2008.4.25)

(51) Int. Cl.		F I	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J 7/02	Z
B32B 27/30	(2006.01)	B32B 27/30	B
C09J 123/16	(2006.01)	C09J 123/16	
C09J 125/08	(2006.01)	C09J 125/08	
C09J 153/02	(2006.01)	C09J 153/02	

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-269999 (P2002-269999)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成14年9月17日(2002.9.17)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2004-2624 (P2004-2624A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成16年1月8日(2004.1.8)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成16年11月8日(2004.11.8)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2002-108098 (P2002-108098)	(74) 代理人	100104422
(32) 優先日	平成14年4月10日(2002.4.10)		弁理士 梶崎 弘一
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100105717
			弁理士 尾崎 雄三
		(74) 代理人	100104101
			弁理士 谷口 俊彦
		(72) 発明者	林 圭治
			大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面保護シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系樹脂を含有する基材層と粘着層とが共押し出しによって成膜されている表面保護シートであって、粘着層が、プロピレン、炭素数4～12の - オレフィンからなる群より選択される少なくとも一種の - オレフィン、及びエチレンを共重成分として含むプロピレン系共重合体と、 $-65 \sim -80$ の測定温度範囲における動的粘弾性測定 $\tan \delta$ 値の最大となる温度が $-35 \sim -27$ であるスチレン系熱可塑性エラストマーとを含有し、前記スチレン系熱可塑性エラストマーは、スチレン及びジエンを共重成分として含むスチレン系ブロック共重合体及び/又はスチレン系ランダム共重合体の水添物であることを特徴とする表面保護シート。

【請求項2】

前記スチレン系ブロック共重合体は、スチレンブロック含量が5～40重量%であることを特徴とする請求項1に記載の表面保護シート。

【請求項3】

前記スチレン系ブロック共重合体は、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体であり、エチレン・ブチレン共重合体ブロックに占めるブチレン構造の割合が50重量%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の表面保護シート。

【請求項4】

被着体であるSUS430BA板表面に粘着層を圧着し、圧着30分後に測定した接着力が2.5～10.0(N/25mm)であることを特徴とする請求項1～3のいずれか

10

20

に記載の表面保護シート。

【請求項 5】

プロピレン系共重合体の n - ペンタンへの 60 における溶解度が 80 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の表面保護シート。

【請求項 6】

プロピレン系共重合体 100 重量部に対してスチレン系熱可塑性エラストマーを 20 ~ 200 重量部用いることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の表面保護シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面保護シートに関する。本発明の表面保護シートは、たとえば、金属板、塗装した金属板、アルミサッシ、樹脂板、化粧鋼板、塩化ビニルラミネート鋼板、ガラス板等の部材を運搬、加工または養生する際等に、それら部材表面に貼り付け保護する用途等に用いられる。

【0002】

【従来の技術】

表面保護シートに必要な特性としては、被着体に貼り付けた後に保護シートの浮きや剥がれがなく、剥離除去に際しては粘着層が被着体へ残留しないことが要求される。特に、保護シートを被着体に貼り付けたものが、保護シートを剥離するまでの間に高温下や屋外暴露下等の過酷な条件下におかれる場合には、上記保護シートの特性にも、より一層高度な

【0003】

従来より、一般に用いられてきた表面保護シートの粘着層には、天然ゴムまたは変性天然ゴムに、適量の粘着付与剤等を配合した天然ゴム系粘着剤が使用されている。このような表面保護シートは、屋内での使用に関しては、特に問題はない。しかしながら、天然ゴム系粘着剤は、その構造中に不飽和二重結合を有するために、屋外暴露された場合に紫外線により分子切断が引き起こされ、表面保護シートを剥離する際に被着体に粘着剤が残留する場合があった。そのため、耐候性の良好な表面保護シートが望まれていた。

【0004】

上記問題点を解決するために、前記粘着層の形成に、アクリル系共重合体を粘着性を失わない程度にイソシアネート化合物やメチロール化合物で架橋三次元化して凝集力を高めたアクリル系粘着剤やポリイソブチレン等の合成ゴム系粘着剤が提案されている。しかしながら、これらの粘着剤は溶剤系であるために、表面保護シートの安全衛生上、公害、経済性などに問題があった。

【0005】

近年、これらの問題点を改善するために粘着剤の無溶剤化が要望されている。その有力な手段として、熱可塑性エラストマーからなる粘着層とポリオレフィン系樹脂からなる基材層を共押し出しによって製膜し、表面保護シートを製造する方法が検討されている。

【0006】

一般的に共押し出し成形可能な熱可塑性エラストマーとしては、スチレン・エチレン・ブチレン共重合体・スチレンのブロックポリマー (SEBS)、スチレン・エチレン・プロピレン共重合体・スチレンのブロックポリマー (SEPS) などが知られている。これらのスチレン系ブロック共重合体は、比較的平滑な被着体面を有するステンレス板や樹脂板等の被着体面に対しては十分な接着性を有する。一方、これらのスチレン系ブロック共重合体は、研磨処理されたステンレス板 (ヘアライン板) や粗面樹脂板等の被着体面に対しては接着性に乏しい。そのため、かかる粗面樹脂板等の被着体面に適用する保護シートの粘着層には、スチレン系ブロック共重合体に、多量の粘着付与剤や軟化剤等を加えて、粘着層の接着力を調節することが一般的である。

【0007】

しかし、粘着付与剤等を多量に使用した粘着層を有する表面保護シートは、夏場の倉庫中

10

20

30

40

50

やコンテナ中のように高温下で保存した場合には、比較的短時間にその接着力が増加してしまう。このような接着力の増加は、剥離不良を起こすなどの問題があった。また、接着力を上昇させた当該表面保護シートを平滑板等に使用した場合には、粘着付与剤等の影響により、剥離不良となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ポリオレフィン系樹脂を含有する基材層と粘着層とが共押し出によって成膜されている表面保護シートであって、各種被着体への接着力が良好であり、かつ屋外での使用や高温下で保存した場合であっても、その接着力の増加が少なく、被着体から剥離する際の剥離性が良好で、糊残りが発生せず、且つ、共押し出によって成膜することができる表面保護シートを提供することを目的とする。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下に示す表面保護シートを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、ポリオレフィン系樹脂を含有する基材層と粘着層とが共押し出によって成膜されている表面保護シートであって、粘着層が、プロピレン、炭素数4～12のオレフィンからなる群より選択される少なくとも一種のオレフィン、及びエチレンを共重合成分として含むプロピレン系共重合体と、 $-65 \sim -80$ の測定温度範囲における動的粘弾性測定 of $\tan \delta$ 値の最大となる温度が $-35 \sim -27$ であるスチレン系熱可塑性エラストマーとを含有し、前記スチレン系熱可塑性エラストマーは、スチレン及びジエンを共重合成分として含むスチレン系ブロック共重合体及び/又はスチレン系ランダム共重合体の水添物であることを特徴とする表面保護シート、に関する。

20

【0011】

上記本発明は、粘着層の形成成分として前記プロピレン系共重合体と前記スチレン系熱可塑性エラストマーとをブレンドしたものをを用いることに特徴がある。前記プロピレン系共重合体を用いることにより、良好な応力緩和性及び接着安定性を粘着層に付与することができる。一方、前記スチレン系熱可塑性エラストマーは、従来より用いられているものよりも、高い温度にて、前記動的粘弾性測定 of $\tan \delta$ 値の最大を示すスチレン系共重合体を用いている。最大の $\tan \delta$ 値を示す温度が上昇することによって接着性が増大する。また、最大の $\tan \delta$ 値を示す温度を $-35 \sim -27$ に調節することで良好な濡れ性、接着性、及び低温接着性を得ることができる。そのため、本発明の粘着層は多量に粘着付与剤等を添加しなくても、十分な接着性、低温接着性、濡れ性、及び経時安定性を有する。したがって、粘着付与剤等の添加を少量に押さえることができ剥離不良、糊残りが発生しない。かかる粘着層を有する本発明の表面保護シートは、粘着層の物性を調節することで粗面に対しても、低温条件下においても良好に接着し、平面に適用した場合でも剥離不良を発生しない。前記動的粘弾性測定は詳しくは実施例の記載による。

30

【0012】

本発明においては、被着体である SUS430BA 板表面に粘着層を圧着し、圧着30分後に測定した接着力が $2.5 \sim 10.0$ (N/25mm) である表面保護シートであることが好ましい。さらに好ましくは、 $2.5 \sim 8.0$ (N/25mm) である。接着力が 2.5 (N/25mm) より小さい場合には、輸送時に剥がれたりする等の問題が発生する可能性がある。また、 10.0 (N/25mm) より大きい場合には、実用上剥離不良となる可能性がある。前記接着力の測定は詳しくは実施例の記載による。

40

【0013】

本発明においては、プロピレン系共重合体の n-ペンタンへの溶解度が80%以上であることが好ましい。

【0015】

さらに本発明においては、プロピレン系共重合体100重量部に対してスチレン系熱可塑

50

性エラストマーを20～200重量部用いることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の表面保護シートは、ポリオレフィン系樹脂を含有する基材層と、プロピレン系共重合体及びスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する粘着層が共押し出しによって成膜されている。

【0017】

前記プロピレン系共重合体は、プロピレン、炭素数4～12の α -オレフィンからなる群より選択される少なくとも一種の α -オレフィン、及びエチレンを共重合成分として含む。

10

【0018】

α -オレフィンとしては、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-ウンデセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペンテン、及び4-メチル-1-ヘキセン等が挙げられるが、これらの中でも1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンが好ましい。 α -オレフィンは一種を単独でまたは二種以上を用いることができる。

【0019】

プロピレン系共重合体の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されるものではないが、GPC法におけるポリスチレン換算重量平均分子量が $3.0 \times 10^5 \sim 12.0 \times 10^5$ 、より好ましくは $4.0 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^5$ 、さらに好ましくは $5.0 \times 10^5 \sim 8.0 \times 10^5$ である。重量平均分子量が 3.0×10^5 以下であると凝集力が低下し、糊残りが発生しやすくなる傾向にある。また、 12.0×10^5 以上であると、プロピレン系共重合体を含む粘着剤組成物を押し出し成形する場合の成形性が困難となる傾向にある。

20

【0020】

また、分子量分布(Mw/Mn)が1.5～3.5であることが好ましく、より好ましくは1.5～3.0であることが望ましい。分子量分布が、3.5より大きい場合には生成した低分子量成分が剥離不良を引き起こしたり、高分子量成分が粘着層中に異物となって存在し、外観不良の原因になる場合がある。

【0021】

特に塗装鋼板保護用に使用する場合には、良好な接着性及び再剥離性が要求される。良好な接着性及び再剥離性を得るためには、プロピレン系共重合体中のプロピレンの含有量が、組成比で45～90重量%であることが好ましく、より好ましくは50～88重量%、さらに好ましくは76～85重量%である。プロピレン系共重合体中のプロピレンの含有量が45重量%より少ない場合には初期から良好な接着性を得ることができない。また、90重量%より多い場合には良好に接着するが、低温下での接着性に劣る傾向にある。また、エチレンの含有量を増加させると接着性低下の原因となるため、プロピレン系共重合体中のエチレンの含有量を1～20重量%、好ましくは1～15重量%に調整することが望ましい。

30

【0022】

また、応力緩和性に優れていることもフィルム貼付け跡の軽減のために重要であり、実質的に結晶部分のないものが好ましい。実質的に結晶部分がないものは応力緩和性が良好であり、塗装鋼板等に使用した場合に発生するフィルム貼付け跡を軽減することができる。具体的には、粘着層の形成成分であるプロピレン系共重合体のn-ペンタンへの溶解度が高いほど結晶部分が少なくなる。そのため応力緩和性付与のためには、プロピレン系共重合体のn-ペンタンへの溶解度が80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは99%以上であることが望ましい。溶解度が80%より小さい場合にはプロピレン系共重合体は結晶部分を有するため応力緩和性に劣り、被着体にフィルム貼付け跡が発生しやすい。さらに、フィルム貼付け跡の軽減のためにはプロピレンや α -オレフィンの配向がアタクチック構造であることが好ましい。

40

50

【0023】

プロピレン系共重合体の重合方法は、通常用いられる方法により行うことができ、例えば溶液重合、スラリー重合、気相重合等により重合することができる。なお、プロピレン系共重合体は、 $-65 \sim 80$ の測定温度範囲における前記動的粘弾性測定の $\tan \delta$ 値の最大となる温度を $-30 \sim 0$ に調製することにより、表面保護シートに良好な高速剥離性を付与することができる。

【0024】

前記粘着層を形成するスチレン系熱可塑性エラストマーには、 $-65 \sim 80$ の測定温度範囲における動的粘弾性測定の $\tan \delta$ 値の最大となる温度が $-40 \sim -25$ であるスチレン系共重合体が用いられる。

10

【0025】

本発明において、スチレン系熱可塑性エラストマーは粘着剤のベースポリマーとして用いられているものを特に制限なく使用できるが、好ましくはスチレン及びジエンを共重合成分として含むスチレン系ブロック共重合体及び/又はスチレン系ランダム共重合体の水添物であることが望ましい。例えば、スチレン・エチレン・ブチレン共重合体 (SEB) 等のスチレン系 AB 型ジブロック共重合体、スチレン・エチレン・ブチレン共重合体・スチレン (SEBS) 等のスチレン系 ABA 型トリブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブタジエン (SBSB) 等のスチレン系 ABAB 型テトラブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブタジエン・スチレン (SBSBS) 等のスチレン系 ABABA 型ペンタブロック共重合体、さらには、これ以上の AB 繰り返し単位を有するスチレン系マルチブロック共重合体、スチレン・ブタジエンラバー (SBR) 等のスチレン系ランダム共重合体のエチレン性二重結合を水添した水添物である。前記共重合体の水添物を用いるのは、表面保護シートの長期保存による酸化劣化及び屋外での紫外線劣化の防止のためである。また、前記共重合体は一種を単独でまたは二種以上を用いることができる。

20

【0026】

前記スチレン系ブロック共重合体におけるスチレンブロック含量は、特に制限されないが、前記動的粘弾性測定の $\tan \delta$ 値の最大となる温度が前記範囲のものを用いる。通常、スチレンブロック含量が少なくなると、粘着層の凝集力不足による糊残りが発生しやすくなる。一方、スチレンブロック含量が多くなると、スチレン系ブロック共重合体単独で形成した粘着層が硬くなり、粗面に対して良好な接着性を得ることはできない。かかる観点から、スチレン系ブロック共重合体におけるスチレンブロック含量は $5 \sim 40$ 重量%程度のものが好ましく、より好ましくは $7 \sim 30$ 重量%、特に $9 \sim 20$ 重量%のものが好ましい。

30

【0027】

また、良好な濡れ性と接着性を得るためには、スチレン系ブロック共重合体の水添物中のエチレン・ブチレン共重合体ブロックに占めるブチレン構造の割合が 50 重量%以上、好ましくは 60 重量%以上、特に 70 重量%以上が好ましい。ブチレン構造が 50 重量%以上の場合には濡れ性が良好である。特に接着性も良好であり、粗面に対しても良好に接着する。なお、ブチレン構造の割合は、通常、 90 重量%以下の範囲とするのが好ましい。

40

【0028】

なお、接着性の調節等を目的に、本発明の目的を損なわない範囲内で、他のスチレン系熱可塑性エラストマーを混合することができる。他のスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、前記以外のスチレン系ブロック共重合体；スチレン・ブタジエン (SB)、スチレン・イソブレン (SI)、スチレン・エチレン・ブチレン共重合体 (SEB)、スチレン・エチレン・プロピレン共重合体 (SEP) 等の AB 型ブロックポリマー、スチレン・エチレン・ブチレン共重合体・オレフィン結晶 (SEBC) 等の ABC 型のスチレン・オレフィン結晶系ブロックポリマー、さらには、これらの水添物があげられる。

【0029】

前記プロピレン系共重合体と前記スチレン系熱可塑性エラストマーとの混合比は特に制限

50

されないが、プロピレン系共重合体100重量部に対してスチレン系熱可塑性エラストマーを20~200重量部用いることが好ましく、さらに好ましくは50~200重量部、特に好ましくは100~200重量部である。スチレン系熱可塑性エラストマーの含有量が20重量部以下の場合には低温下及び室温下での接着性に乏しく、剥がれ等が発生する傾向にある。また、200重量部以上ではフィルム貼付跡が発生しやすく、経時によって剥離不良となり、高速時(30m/min)の剥離性が悪化して重剥離化する傾向にある。

【0030】

粘着層の形成に際しては、粘着特性の制御等を目的に、必要に応じて、例えば軟化剤、オレフィン系樹脂、シリコン系ポリマー、液状アクリル系共重合体、粘着付与剤、老化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤、ポリエチレンイミン、脂肪酸アミド、リン酸エステル、その他に、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、シリカや酸化亜鉛、酸化チタンの等の充填剤や顔料などの添加剤を適宜に添加することができる。なお、粘着層表面には、例えばコロナ放電処理、紫外線照射処理、火炎処理、プラズマ処理やスパッタエッチング処理などの、粘着性の制御や貼付作業性等を目的とした表面処理を必要に応じて施すこともできる。

10

【0031】

粘着付与剤の配合は接着力の向上に有効である。ただし、その配合量は凝集力の低下による糊残り問題の発生を回避するため、表面保護シートが適用される被着体に応じて適宜に決定される。通常、粘着剤形成材料100重量部に対し、0~40重量部、さらには0~30重量部、特に0~10重量部が好ましい。なお、表面保護シートが適用される被着体が金属板の場合には、粘着層の形成にあたり粘着付与剤を添加しない方が好ましい。

20

【0032】

粘着付与剤としては、例えば、脂肪族系共重合体、芳香族系共重合体、脂肪族・芳香族系共重合体系や脂環式系共重合体等の石油系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、重合ロジン等のロジン系樹脂、(アルキル)フェノール系樹脂、キシレン系樹脂またはこれらの水添物などの、一般的に粘着剤に使用されるものを特に制限なく使用できる。これら粘着付与剤は1種を単独でまたは2種以上を用いることができる。剥離性や耐候性などの点から水添系の粘着付与剤が好ましい。なお、粘着付与剤は、オレフィン樹脂や熱可塑性エラストマーとのブレンド物として市販されているものを使用することもできる。

30

【0033】

軟化剤の配合は、通例、接着力の向上に有効である。軟化剤としては、例えば、低分子量のジエン系ポリマー、ポリイソブチレン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエンやそれらの誘導体があげられる。前記誘導体としては、たとえば、片末端または両末端にOH基やCOOH基を有するものを例示でき、具体的には水添ポリブタジエンジオール、水添ポリブタジエンモノオール、水添ポリイソブレンジオール、水添ポリイソブレンモノオールなどがあげられる。特に、被着体に対する接着性の向上を抑制する目的からは、水添ポリブタジエンや水添ポリイソブレン等のジエン系ポリマーの水添物やオレフィン系軟化剤等が好ましい。具体的には(株)クラレ製の商品名「クラブレンLIR-200」等が入

40

【0034】

なお、軟化剤の分子量は特に制限されず適宜に設定できるが、分子量が小さくなると粘着層からの被着体への物質移行や重剥離化等の原因となるおそれがあり、一方、分子量が大きくなると接着力の向上効果に乏しくなる傾向があることから、軟化剤の数平均分子量は5000~10万程度、特に1万~5万のものが好ましい。

【0035】

軟化剤を使用する場合、その添加量は特に制限されないが、添加量が多くなると、高温や屋外暴露時での糊残りが増加する傾向にあることから、粘着剤形成材料100重量部に対して、40重量部以下、さらには20重量部以下、特に10重量部以下であるのが好まし

50

い。添加量が40重量部以上であると高温環境下、屋外暴露下での糊残りが顕著となる。なお、表面保護シートが適用される被着体が金属板の場合には、粘着層の形成にあたり粘着付与剤を添加しない方が好ましい。

【0036】

粘着層の厚さは、特に制限されず、要求される接着力などに応じて適宜に決定すればよい。粘着層の厚さは、通常1~50 μm 程度であり、好ましくは3~40 μm 、さらに好ましく5~35 μm である。

【0037】

前記基材層を形成するポリオレフィン系樹脂は特に制限されず、たとえば、ポリプロピレンまたはプロピレン成分とエチレン成分からなるブロック系、ランダム系等のプロピレン系ポリマー；低密度、高密度、リニア低密度ポリエチレン等のエチレン系ポリマー；エチレン-オレフィン共重合体などのオレフィン系ポリマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体などのエチレン成分と他モノマーとのオレフィン系ポリマー等を成膜安定性や焼却等の問題から好ましく例示できる。これらポリオレフィン系樹脂は一種を単独でまたは二種以上を用いることができる。

10

【0038】

前記基材層には、劣化防止等を目的に、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤等の光安定剤、帯電防止剤、その他に、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン等の充填剤、顔料、目ヤニ防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、発泡剤、ポリエチレンイミン等の添加剤を適宜に添加することができる。

20

【0039】

基材層の厚さは、特に制限されないが、通常20~300 μm 程度であり、好ましくは30~250 μm 、さらに好ましくは40~200 μm である。また、基材層は、単層でもよく二層以上の多層からなってもよい。基材層の背面側には、耐スリップ性やハンディカット性の付与を目的として凹凸加工を施してもよい。

【0040】

本発明の表面保護シートは、前記ポリオレフィン系樹脂を含有する基材層形成材と、プロピレン系共重合体とスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する粘着層形成材を用いて、基材層と粘着層を共押し出し法によって成膜することにより得られる。共押し出し法としては、フィルム製造などに一般的に用いられるインフレーション法、Tダイ法等に準じて行うことができる。なお、基材層と粘着層は、二層または多層にて共押し出される。基材層と粘着層には必要に応じて前記表面処理を施すことができる。

30

【0041】

さらに、粘着層には必要に応じて、実用に供されるまでの間、セパレータなどを仮着して保護することもできる。なお支持基材の粘着層を付設しない面に対しては、巻戻しが容易な巻回体の形成などを目的に例えば基材層への脂肪酸アミドやポリエチレンイミン等の添加による離型処理やシリコン系や長鎖アルキル系やフッ素系などの適宜な剥離剤からなるコート層を設けることもできる。

【0042】

特に屋外等にて使用する場合には、酸化チタン等の無機物を添加した基材層であることが好ましく、365nmの紫外線における表面保護シート全体の紫外線透過率が0~5%であることが好ましく、特に好ましくは0~1%であることが望ましい。紫外線透過率が5%を超える場合には屋外での保管時に糊残りが発生する傾向にある。

40

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、プロピレン系共重合体のプロピレン含量はNMR測定によって得た。

【0044】

実施例1

50

ポリプロピレン（出光石油化学社製、出光 P P F - 7 0 4 N T ） 1 0 0 重量部、ポリプロピレン（日本ポリケム社製、ノバテック P P B C 4 F C ） 1 0 0 重量部、及び直鎖状低密度ポリエチレン（出光石油化学社製、モアテック 0 2 3 8 N ） 1 2 0 重量部からなる基材層形成材と、プロピレン系共重合体（プロピレン：エチレン：1 - ブテン = 8 0 : 6 : 7、重量平均分子量： 6.0×10^5 ） 1 0 0 重量部、及びスチレン・エチレン - ブチレン・スチレンブロック共重合体（旭化成社製、タフテック H 1 2 2 1 ） 4 0 重量部からなる粘着層形成材とを T ダイ法にてダイス温度 2 3 0 にて成膜し、基材層：粘着層 = 4 : 1、総厚 6 0 μm の表面保護シートを作成した。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

ポリプロピレン（日本ポリケム社製、ノバテック P P B C 4 F C ） 4 0 重量部、直鎖状低密度ポリエチレン（三井化学社製、エボリユー S P 2 0 2 0 ） 6 0 重量部、表面処理を施したルチル型酸化チタン 1 0 重量部、紫外線吸収剤（チバスペシャルティケミカルズ社製、チヌビン 3 2 6 ） 0 . 5 重量部、及び光安定剤（チバスペシャルティケミカルズ社製、キマソープ 9 4 4 ） 0 . 2 重量部からなる基材層形成材と、プロピレン系共重合体（プロピレン：エチレン：1 - ブテン = 8 0 : 6 : 7、重量平均分子量： 6.0×10^5 ） 1 0 0 重量部、及びスチレン・エチレン - ブチレンランダム共重合体（J S R 社製、ダイナロン 1 3 2 0 P ） 1 5 0 重量部からなる粘着層形成材とをインフレーション法にてダイス温度 2 6 0 にて成膜し、基材層：粘着層 = 4 : 1、総厚 6 0 μm の表面保護シートを作成した。

【 0 0 4 6 】

実施例 3

直鎖状低密度ポリエチレン（三井化学社製、エボリユー S P 2 0 2 0 ） 1 0 0 重量部、及びエチレンビスステアリン酸アミド（日本化成社製、スリパックス E ） 0 . 5 重量部からなる基材層（ 1 ）形成材と、ポリプロピレン（サンアロマー社製、キャタロイ K S - 3 5 3 P ） 1 0 0 重量部、表面処理を施したルチル型酸化チタン 1 0 重量部、紫外線吸収剤（チバスペシャルティケミカルズ社製、チヌビン 3 2 6 ） 0 . 5 重量部、及び光安定剤（チバスペシャルティケミカルズ社製、キマソープ 9 4 4 ） 0 . 2 重量部からなる基材層（ 2 ）形成材と、プロピレン系共重合体（プロピレン：エチレン：1 - ブテン = 8 0 : 6 : 7、重量平均分子量： 6.0×10^5 ） 1 0 0 重量部、及びスチレン・エチレン - ブチレン・スチレンブロック共重合体（旭化成社製、タフテック H 1 2 2 1 ） 1 0 0 重量部からなる粘着層形成材とをインフレーション法にてダイス温度 2 6 0 にて成膜し、基材層（ 1 ）：基材層（ 2 ）：粘着層 = 1 : 4 : 1、総厚 6 5 μm の表面保護シートを作成した。

【 0 0 4 7 】

比較例 1

実施例 1 記載のプロピレン系共重合体を配合しなかった以外は実施例 1 と同様の方法で表面保護シートを作成した。

【 0 0 4 8 】

比較例 2

実施例 2 記載のスチレン系ランダム共重合体を配合しなかった以外は実施例 2 と同様の方法で表面保護シートを作成した。

【 0 0 4 9 】

比較例 3

実施例 3 記載のプロピレン系共重合体の代わりに、エチレン - オクテン共重合体（ダウケミカル社製、アフィニティー P F 1 1 4 0 ）を使用した以外は実施例 3 と同様の方法で表面保護シートを作成した。

【 0 0 5 0 】

比較例 4

実施例 3 記載のスチレン系ブロック共重合体の代わりに、スチレン・エチレン - ブチレン・スチレンブロック共重合体（シェルエラストマー社製、クレイトン G 1 6 5 7 ）を使用

10

20

30

40

50

した以外は実施例3と同様の方法で表面保護シートを作成した。

【0051】

比較例5

実施例3記載のスチレン系ブロック共重合体の代わりに、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体（日本ゼオン社製、QUINTAC3421）を使用した以外は実施例3と同様の方法で表面保護シートを作成した。

【0052】

<評価試験>

（最大tan 温度および貯蔵弾性率の測定）

前記表面保護シートの粘着層に用いた各スチレン系熱可塑性エラストマーの-65～80の測定温度範囲における動的粘弾性測定のtan 値の最大となる温度、及び粘着層の20における貯蔵弾性率は、レオメトリックサイエンティフィック社製ARESを用いて、昇温速度5/min、1Hzの周波数のせん断ひずみを与えながら、-65～85の温度変化を与え、測定した。測定試料は厚さ5mm程度の粘着層を作成し、測定した。当該粘着層の作成方法は有機溶剤によるキャスト法や熱プレス法によって行なった。なお、粘着層の貯蔵弾性率は、これらの手法が行なえない場合には表面保護シートの貯蔵弾性率と支持基材の貯蔵弾性率の差により求める方法などでも測定可能である。結果を表1に示す。

10

【0053】

（溶解度の測定）

溶解度はプロピレン系重合体を溶液温度60の条件下で、濃度が10重量%になるようにn-ペンタンに添加、溶解する。不溶物を濾紙にて濾過、乾燥後、不溶物の重量を測定した。溶解度は下記式により算出される。

20

溶解度(%) = 100 - { (不溶プロピレン系共重合体の重量) / (添加したプロピレン系共重合体の重量) × 100 }

結果を表1に示す。

【0054】

（接着力の測定）

実施例および比較例で得られた表面保護シートの接着力をJIS Z 0237に準拠して測定した。具体的には被着体としてSUS430BA板を用いた。トルエンにてSUS板表面を洗浄後、2kgローラーにて圧着し、30分間経過後にインストロン型引張試験機（島津製作所社製、オートグラフ）にて引張速度300mm/分、180度ピールにて測定した。この時、測定環境及び保存環境は23/50%にて行なった。

30

低温接着力の測定は、0 雰囲気ボックス内に表面保護シート、洗浄処理済の被着体（ポリエステルメラミン塗装金属板）を入れ、2時間放置する。その後、ボックス内で被着体上に表面保護シートを貼付し、30分間0にて保存した後、さらに貼付したサンプルを恒温槽がついたインストロン型引張試験機にて、0 雰囲気下で引張速度300mm/分、180度ピールにて測定した（JIS Z 0237に準拠）。

耐熱後の接着力として、23/50%にて貼付したポリエステルメラミン塗装金属板を70に設定された乾燥機にて7日間放置後、23/50%にて2時間放置し、23/50%にて前記と同様に測定した。結果を表1に示す。

40

【0055】

（フィルム貼付け跡の測定）

200mm×200mmのポリエステルメラミン塗装金属板表面に150mm×150mmの表面保護シートを皺や気泡が入るように貼付した後に70の環境下にて、7日間放置し、その後室温下にて表面保護シートを剥離して、目視にてフィルム貼付け跡を確認した。なお、フィルム貼付け跡の確認は端部、気泡部、皺部について行なった。

【0056】

（糊残りの測定）

夏場屋外（水平曝露、最高気温33、天気：最低でも晴れは4日以上、太陽の直射光が

50

当たることが絶対条件)にて7日間放置し、糊残りの有無を目視にて確認した。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
スチレン系熱可塑性エラストマーのtan δ値が最大となる温度(°C)	-32	-29	-32	-32	—	-32	-50	-53
貯蔵弾性率(20°C, Pa)	5.6×10^5	5.4×10^5	5.3×10^5	4.8×10^5	5.9×10^5	4.2×10^7	6.9×10^5	4.7×10^5
プロピレン系共重合体の溶解度(%)	99以上	99以上	99以上	—	99以上	1以下	99以上	99以上
貼付け30分後の接着力(N/25mm)	3.8	4.2	4.1	5.7	3.3	1.1	1.5	2.6
低温接着力(N/25mm)	1.7	3.1	2.7	3.2	0.3	0.1	0.3	1.1
耐熱後の接着力(N/25mm)	1.9	2.8	2.6	7.4	1.6	1.2	4.7	6.2
フィルム貼付け跡の有無	なし	なし	なし	あり	なし	あり	なし	なし
糊残りの有無	なし	あり						

10

20

30

40

表1より、本発明の表面保護シートは、接着性、低温接着性、経時後の剥離性、及びフィルム貼付け跡軽減に対して、優れていることが認められる。

50

フロントページの続き

- (72)発明者 大山 高輝
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 小林 由樹
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 夏目 雅好
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

審査官 山田 泰之

- (56)参考文献 特開平10-176145(JP,A)
特開2001-207136(JP,A)
特開平06-136186(JP,A)
特開昭49-035487(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 7/02
B32B 27/30
C09J 123/16
C09J 125/08
C09J 153/02