

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/201857 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) H01L 21/301 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01) C09J 7/22 (2018.01)
H01L 21/304 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/003425

(22) 国際出願日: 2022年1月28日(28.01.2022)

(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 2021-052064 2021年3月25日(25.03.2021) JP
特願 2021-151207 2021年9月16日(16.09.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 熊倉 健太 (KUMAKURA, Kenta); 〒5678680 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 Osaka (JP). 小

坂 尚史 (KOSAKA, Naofumi); 〒5678680 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 Osaka (JP). 清水 陽介 (SHIMIZU, Yosuke); 〒5678680 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 Osaka (JP). 島▲崎▼ 雄太 (SHIMAZAKI, Yuta); 〒5678680 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 大井 道子 (OI, Michiko); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号 B P R プレイス久屋大通 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: SURFACE PROTECTIVE SHEET AND TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 表面保護シートおよび処理方法

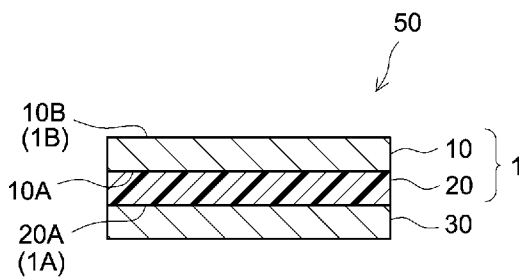


FIG. 1

(57) Abstract: Provided is a surface protective sheet which can maintain the adhesiveness required for protection and can be peeled without causing the breakage or deformation of an adherend during peeling, even when used in such a manner that an object to be protected is treated in a liquid in a state where the surface protective sheet is attached to the object to be protected. The surface protective sheet provided herein has an adhesive force F1 of at least 0.5 N/20 mm after immersion in warm water for 30 minutes, and has a water peel force FW1 [N/20 mm] after immersion in warm water for 30 minutes which corresponds to at most 50% of the adhesive force F1 [N/20 mm] after immersion in warm water for 30 minutes.

(57) 要約: 保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合であっても、保護に必要とされる接着性を保持することができ、かつ剥離時には被着体が破損または変形しない剥離が可能な表面保護シートを提供する。提供される表面保護シートは、30分温水浸漬後接着力F1が0.5 N/20mm以上であり、かつ、30分温水浸漬後水剥離力FW1 [N/20mm]が、上記30分温水浸漬後接着力F1 [N/20mm]の50%以下である。



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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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)）

明 細 書

発明の名称：表面保護シートおよび処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面保護シートおよび処理方法に関する。

本出願は、2021年3月25日に出願された日本国特許出願2021-52064号および2021年9月16日に出願された日本国特許出願2021-151207号に基づく優先権を主張しており、それらの出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 各種物品を加工したり運搬したりする際に、その表面の損傷（傷や汚れ、腐食等）を防止する目的で、該表面に保護シート（粘着シート）を接着して保護する技術が知られている。例えば、ガラスや半導体ウエハ、金属板等を、薬液（エッチング液）を用いて化学的に処理したり、切断や研磨等の物理的な処理を施すなどの各種処理において、表面保護シートを保護対象物の非処理面に貼り付けることにより、該非処理面は保護される。薬液処理用の保護シートに関する先行技術文献としては、特許文献1が挙げられる。なお、特許文献2は、水剥離性粘着シートに関する先行技術文献である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開2015-193688号公報

特許文献2：日本国特許出願公開2020-23656号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 表面保護シートは、保護目的を達成した後、適当なタイミングで被着体（保護対象物）から除去される。そのため、表面保護シートには、薬液処理時等の保護期間中、保護対象物の保護に必要な接着性と、保護対象物から剥離除去する際の易剥離性とを有することが求められる。保護対象物に対する剥

離力が大きいと、例えば保護対象物が薄厚である場合に、表面保護シートを保護対象物から剥離除去する際に、その剥離力のために当該保護対象物が破損したり、変形してしまうおそれがある。

[0005] 近年、スマートフォン、タブレット型パソコン、各種ウェアラブル機器等の電子機器類（例えば携帯電子機器類）は、小型化や薄型化が進んでおり、それにともない、それらの電子機器に用いられる半導体部材や、ガラス等の光学部材も薄型化の傾向にある。そのため、上記部材の保護に用いられる表面保護シートについても、薄厚の保護対象物から表面保護シートを剥離除去する際に当該保護対象物の破損や変形が生じない易剥離性を有する必要がある。

[0006] 例えば、上記光学部材として用いられるガラスパネルは、フッ酸等の薬液を用いたガラススリミング処理によって薄化され得る。上記ガラススリミング処理において、ガラス非処理面の保護に表面保護シートが使用され得る。かかる用途に用いられる表面保護シートは、当該処理中の剥離力上昇や剥離態様等を原因として、処理後にガラスパネルから剥離除去する際に、当該薄化したガラスが割れてしまうことがあり、そのため、歩留まりが低下するなどの問題がある。特に、フォルダブルディスプレイやローラブルディスプレイに用いられるウィンドウガラスやカバーガラスは、屈曲性を付与するために100 μ m程度あるいはそれ以下の薄さまで薄化される。そのため、表面保護シート剥離時における破損のリスクはより大きい。表面保護シートの剥離強度を低く設定すれば、剥離時に被着体にかかる負荷は低減し、破損や変形のリスクを減らすことができるが、保護対象物に対する密着性（接着性）が低下し、薬液が保護領域に滲入したり、ひどい場合には保護期間中に被着体から浮きや剥がれが生じるなど、保護目的を達成できないおそれがある。薄ガラス等の薄厚脆性材に対して、保護に必要な接着性と、被着体が破損しない易剥離性とを両立することは、より困難である。

[0007] 本発明は、上記の事情に鑑みて創出されたものであり、保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合で

あっても、保護に必要とされる接着性を保持することができ、かつ剥離時には被着体が破損または変形しない剥離が可能な表面保護シートを提供することを目的とする。関連する他の目的は、上記表面保護シートを用いた処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] この明細書によると、接着面を有する表面保護シートが提供される。この表面保護シートは、30分温水浸漬後接着力 F_1 が $0.5\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上であり、かつ、30分温水浸漬後水剥離力 FW_1 [$\text{N}/20\text{ mm}$] が、上記30分温水浸漬後接着力 F_1 [$\text{N}/20\text{ mm}$] の50%以下である。ここで、上記30分温水浸漬後接着力 F_1 は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に前記接着面を貼り合わせ、 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、温度 23°C 、剥離角度 180° および速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ の条件で測定される剥離強度 F_1 [$\text{N}/20\text{ mm}$] である。また、上記30分温水浸漬後水剥離力 FW_1 は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に該接着面を貼り合わせ、 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに $20\text{ }\mu\text{L}$ の蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度 23°C 、剥離角度 180° および速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ の条件で測定される水剥離力 FW_1 [$\text{N}/20\text{ mm}$] である。

[0009] 本発明者らは、水等の水性液体を利用して容易に剥離することができ、かつ接合時における耐水信頼性が改善された粘着シート（水剥離性粘着シート）の研究開発を進めている。かかる水剥離性粘着シートによると、水等の水性液体を利用した水剥離により、剥離対象物である被着体にダメージを与えることなく、あるいは物理的な負荷少なく、粘着シートを被着体から除去できる。ここに開示される技術では、上記の水剥離を利用する。具体的には、上記表面保護シートは、30分温水浸漬後水剥離力 FW_1 が、30分温水浸

漬後接着力 F_1 の 50% 以下まで低下するので、剥離時には、被着体が破損または変形しない剥離（水剥離）を実現することができる。また、30分温水浸漬後接着力 F_1 が $0.5 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 以上である表面保護シートは、保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合であっても、保護に必要とされる接着性を保持することができる。上記30分温水浸漬後接着力 F_1 を有する表面保護シートは、上述のように水剥離性を有する一方、例えば、薬液（典型的には水溶液の形態）や温水中で用いられても、水剥離性に基づく接着力低下が発現しないか、接着力低下が抑制されており、被着体への密着状態を維持することができる。このような表面保護シートは、例えば上記液中処理において、端部からの剥がれが生じない保護性に優れたものとなり得る。このような表面保護シートによると、保護に必要な接着性を有することができ、かつ、保護対象物が薄ガラス等の薄厚脆性材の場合であっても、剥離時には被着体が破損しない剥離を実現することができる。

[0010] いくつかの好ましい態様では、表面保護シートは、30分温水浸漬後水剥離力 FW_1 が、常態水剥離力 FW_0 [$\text{N} / 20 \text{ mm}$] と同じか、あるいは該常態水剥離力 FW_0 よりも小さい。ここで、常態水剥離力 FW_0 は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に該接着面を貼り合わせ、23℃、50%RHの環境下に1時間保持した後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20 μL の蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される水剥離力 FW_0 [$\text{N} / 20 \text{ mm}$] である。このように構成された表面保護シートは、30分温水浸漬によってもエージングによる水剥離力上昇が生じない。そのため、保護期間中、例えば薬液処理等の液中処理等において、常温よりも高い温度（例えば約40℃以上）に曝されることがあっても、表面保護シートは、被着体に対する接着力が上昇しないか、あるいは接着力上昇が抑制されており、表面保護シートの剥離時に、所期の水剥離性に基づき、被着体が破損しない

剥離を実現しやすい。

- [0011] いくつかの好ましい態様では、表面保護シートは、カップ法で測定される透湿度が $24 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下である。このように制限された透湿度を有する構成とすることで、表面保護シートは、被着体に貼り付けられた状態で液中に投入されるなど水性液体と接触することがあったとしても、被着体との接着界面に水性液体が滲入しにくく、水剥離性に基づく接着力低下が発現しないか、あるいは接着力低下が抑制され、被着体への密着状態を維持することができる。
- [0012] いくつかの態様に係る表面保護シートは、前記接着面を構成する粘着剤層と、該粘着剤層を支持する基材層とからなる。このような構成を有することにより、表面保護シートは、背面側に位置する基材層による保護機能と、粘着剤層による保護対象物への接着性とを有することができる。また、適切な基材層材料を選定することにより、粘着剤層の特性（接着力および水剥離力）を安定性よく発現させることができる。
- [0013] いくつかの好ましい態様では、前記粘着剤層は水親和剤を含む。水親和剤を含む粘着剤層によると、通常状態（常態）の接着力と水剥離性とを好適に両立する粘着剤が得られやすく、30分温水浸漬後水剥離力FW1が30分温水浸漬後接着力F1の50%以下となる粘着剤が得られやすい。
- [0014] いくつかの好ましい態様では、前記粘着剤層は粘着付与剤を含む。粘着剤層に粘着付与剤を含ませることにより、水剥離による被着体からの除去性を保持しつつ、30分温水浸漬後接着力F1を向上することができる。したがって、保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合であっても、表面保護シートは、保護対象物に対する密着状態をよりよく維持することができ、例えば上記処理中や処理後において端部剥がれがより生じにくいものとなり得る。通常、表面保護シートは、被着体からの除去を前提とするため、接着力を制限した設計とするところ、ここに開示される技術によると、水剥離技術を利用することで、従来の表面保護シートと異なり、接着力向上成分である粘着付与剤を添加して、保護対

象物に対する接着性と剥離除去性とを高いレベルで両立することができる。

[0015] いくつかの好ましい態様では、前記粘着剤層は、光硬化型または溶剤型の粘着剤組成物から形成された層である。光硬化型または溶剤型の粘着剤組成物から形成された粘着剤層を備える構成において、ここに開示される技術による効果は好ましく発揮される。

[0016] いくつかの好ましい態様では、前記基材層は樹脂フィルムからなる。樹脂フィルムからなる材料を適切に選定して基材層に使用することにより、粘着剤層の特性（接着力および水剥離力）が安定性よく発現し、ここに開示される技術による効果が好ましく発揮される。

[0017] いくつかの態様では、前記基材層は無機材料含有層を含む。無機材料を含有する層を含む基材層を採用することによっても、ここに開示される技術による効果を実現することができる。

[0018] いくつかの好ましい態様では、表面保護シートの厚さ（総厚さ）は20～100 μm である。上記の総厚さを有する表面保護シートは、良好な保護機能を発揮しやすい。例えば薬液滲入防止等の保護性が得られやすい傾向がある。

[0019] ここに開示される表面保護シートは、例えば、ガラスまたは半導体ウエハを液中にて化学的および／または物理的に処理する工程で用いる表面保護シートとして好適である。ここに開示される表面保護シートは、上記用途において、上記処理時においては、保護対象物に対して保護に必要な接着性を有することができ、処理後の剥離時には、保護対象物（被着体）であるガラスや半導体ウエハから、水剥離を利用したスムーズな剥離を実現できる。上記温水浸漬後水剥離力を有する表面保護シートは、保護対象物が薄ガラス等の薄厚脆性材の場合にも、その水剥離性に基づき、保護対象物が破損しない剥離が可能である。例えば、上記処理工程がガラスまたは半導体ウエハを薄化する工程である態様においては、剥離時の保護対象物は貼付け時よりも、その厚みが小さくなっており、破損のリスクはより大きい。そのような用途に、ここに開示される表面保護シートを利用することにより、接着力に基づく

優れた保護性と、保護対象物を破損しない優れた易剥離性（易水剥離性）とを両立することができる。

[0020] また、この明細書によると、処理方法が提供される。この処理方法は、水接触角が20度以下である表面を有する処理対象物の該表面に、表面保護シートを貼り付ける工程と；前記表面保護シートが貼り付けられた前記処理対象物に対して処理を実施する工程と、ここで該処理において該処理対象物は液体に接触する；前記処理後の前記処理対象物（処理物）から前記表面保護シートを水剥離によって除去する工程と；を含む。そして、前記表面保護シートは、30分温水浸漬後水剥離力FW1 [N/20mm] が30分温水浸漬後接着力F1 [N/20mm] の50%以下である。

[30分温水浸漬後接着力F1]

前記30分温水浸漬後接着力F1は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に表面保護シートの接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される剥離強度 [N/20mm] である。

[30分温水浸漬後水剥離力FW1]

前記30分温水浸漬後水剥離力FW1は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に表面保護シートの接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20μLの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される水剥離力 [N/20mm] である。

上記方法によると、上記の特性（ $FW1 \leq F1 \times 0.5$ ）を満足する表面保護シートを用いることにより、表面保護シートを貼り付けた処理対象物を液体に接触する態様で処理する際、表面保護シートが貼り付けられた部分を保護しながら、目的とする処理を実施することができる。また、表面保護シ

ートは、処理完了後、水剥離を利用して処理物からスムーズに除去されるので、処理対象物である被着体が薄ガラス等の薄厚脆性材の場合であっても、剥離時には被着体が破損しない剥離除去を実現することができる。

[0021] いくつかの好ましい態様では、前記液体は水溶液である。ここに開示される技術は、水溶液を用いる処理に好適に利用され得る。

[0022] いくつかの好ましい態様では、前記表面保護シートは粘着剤層を有し、前記粘着剤層は粘着付与剤を含む。粘着剤層に粘着付与剤を含ませることにより、水剥離により被着体からの除去性を保持しつつ、30分温水浸漬後接着力F1を向上することができる。これにより、処理対象物に貼り付けられた状態で当該処理対象物を液中で処理する態様において、表面保護シートは処理対象物保護面によく接着し、当該保護面をしっかりと保護することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]表面保護シートの一形態例を模式的に示す断面図である。

[図2]表面保護シートの他の形態例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、本明細書に記載された発明の実施についての教示と出願時の技術常識とに基づいて当業者に理解され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付して説明することがあり、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、図面に記載の実施形態は、本発明を明瞭に説明するために模式化されており、実際に提供される製品のサイズや縮尺を必ずしも正確に表したものではない。

[0025] <表面保護シートの構成例>

一形態例に係る表面保護シートの断面構造を図1に示す。図1に示すように、表面保護シート1は、接着面1Aを有しており、シート状の基材層（支

持基材) 10の一方の面10Aに粘着剤層20が設けられた片面接着性の粘着シートの形態である。表面保護シート1は、その接着面1Aである粘着剤層20の表面20Aを被着体(保護対象物)に貼り付けて使用される。基材層10の背面10B(一方の面10Aとは反対側の面)は、表面保護シート1の背面1Bでもあり、表面保護シート1の外表面を構成している。使用前(すなわち、被着体への貼付け前)の表面保護シート1は、接着面1Aが、少なくとも該粘着剤層20側が剥離面となっている剥離ライナー30によって保護された、剥離ライナー付き表面保護シート50の形態であり得る。あるいは、基材層10の他方の面(背面)10Bが剥離面となっており、表面保護シート1がロール状に巻回されることにより該背面に粘着剤層20が当接してその表面(接着面1A)が保護された形態の表面保護シートであってもよい。

[0026] また、図2に示すように、表面保護シート2は、基材層10が多層構造を有していてもよい。この実施形態では、表面保護シート2は、シート状の基材層(支持基材)10の一方の面10Aに粘着剤層20が設けられた構成を有し、基材層10は、第一層11と第二層12との積層構造を有している。具体的には、基材層10は、基材層10の主層である第一層11と、基材層10の一方の表面(背面)10Bを構成する第二層12とを備える。この実施形態では、第二層12は無機材料含有層である。粘着剤層20は、基材層10の第一層11側表面10Aに密着している。使用前(すなわち、被着体への貼付け前)の表面保護シート2は、接着面2Aが、少なくとも該粘着剤層20側が剥離面となっている剥離ライナー30によって保護された、剥離ライナー付き表面保護シート50の形態であり得る。あるいは、基材層10の他方の面(背面)10Bが剥離面となっており、表面保護シート2がロール状に巻回されることにより該背面に粘着剤層20が当接してその表面が保護された形態の表面保護シートであってもよい。

[0027] <表面保護シートの特性>

(30分温水浸漬後接着力F1)

いくつかの態様において、表面保護シートは、30分温水浸漬後接着力F1が0.5N/20mm以上である。上記特性を満足する表面保護シートは、保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合であっても、保護に必要とされる接着性を保持することができる。例えば、薬液（典型的には水溶液の形態）や温水中で用いられても、水剥離性に基づく接着力低下が発現しないか、接着力低下が抑制されており、被着体への密着状態を維持することができる。このような表面保護シートは、例えば上記液中処理において、端部からの剥がれが生じない保護性に優れたものとなり得る。いくつかの態様において、30分温水浸漬後接着力F1は、好ましくは1.0N/20mm以上、より好ましくは1.5N/20mm以上、さらに好ましくは2.0N/20mm以上であり、2.5N/20mm以上であってもよく、3.0N/20mm以上（例えば3.5N/20mm以上）でもよい30分温水浸漬後接着力F1が大きいほど、薬液や温水等の液中処理が実施される態様で使用されても、高い接着信頼性を保持しやすい傾向がある。いくつかの好ましい態様において、30分温水浸漬後接着力F1は、4.0N/20mm以上であり、5.0N/20mm以上であってもよく、6.0N/20mm以上（例えば7.5N/20mm以上）でもよい。30分温水浸漬後接着力F1の上限は、要求される接着性に応じて適切に設定されるので、特定の範囲に限定されず、例えば凡そ15N/20mm以下であってもよく、凡そ10N/20mm以下でもよく、凡そ5N/20mm以下でもよい。

[0028] 30分温水浸漬後接着力F1は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に、表面保護シートの接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される剥離強度[N/20mm]である。30分温水浸漬後接着力F1は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0029] (30分温水浸漬後の水剥離力低下度FW1/F1)

ここに開示される表面保護シートは、30分温水浸漬後水剥離力FW1 [N/20mm] が、上記30分温水浸漬後接着力F1 [N/20mm] の50%以下であることを特徴の一つとする。換言すると、上記表面保護シートは、式： $FW1 / F1 \times 100$; で表される30分温水浸漬後の水剥離力低下度 [%] が50%以下であることを特徴とする。このように30分温水浸漬後水剥離力FW1 が30分温水浸漬後接着力F1 の50%以下まで低下する表面保護シートは、保護対象物に貼り付けられた状態では、上記のように所定値以上の30分温水浸漬後接着力を有しつつ、剥離時には、保護対象物が破損または変形しない剥離（水剥離）を実現することができる。より具体的には、水等の水性液体を用いることで保護対象物から表面保護シートを容易に剥離することができる。例えば、保護対象物と粘着剤層とのあいだに少量の水性液体を供給し、該水性液体を保護対象物と粘着剤層との界面に進入させることで剥離のきっかけをつくることにより、上記保護対象物からの粘着剤層の剥離強度を大幅に低下させることができる。この性質を利用して、水等の水性液体を利用した水剥離によって、保護対象物を破損または変形することなく、表面保護シートを剥離することができる。このような表面保護シートによると、保護に必要な接着性を有することができ、かつ、保護対象物が薄ガラス等の薄厚脆性材の場合であっても、剥離時には被着体が破損しない剥離を実現することができる。いくつかの態様において、上記30分温水浸漬後の水剥離力低下度は、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下（例えば3%以下）である。このような30分温水浸漬後の水剥離力低下度を示す表面保護シートによると、保護時における接着信頼性と、剥離時の易剥離性とをよりよく両立するものとなり得る。いくつかの好ましい態様において、上記30分温水浸漬後の水剥離力低下度は2%以下であり、1.5%以下であってもよく、1.0%以下でもよい。上記30分温水浸漬後の水剥離力低下度の下限値は理論的には0%であり、実用上、凡そ1%以上（例えば2%以上）であってもよい。

[0030] (30分温水浸漬後水剥離力FW1)

上記30分温水浸漬後水剥離力FW1は、上記30分温水浸漬後の水剥離力低下度を示す範囲において特に限定されない。30分温水浸漬後水剥離力FW1は、例えば0.5N/20mm未満であり、0.4N/20mm未満であることが適当であり、凡そ0.3N/20mm以下であることが好ましい。いくつかの好ましい態様において、30分温水浸漬後水剥離力FW1は、0.2N/20mm以下であってもよく、0.15N/20mm以下でもよく、0.10N/20mm以下でもよい。上記30分温水浸漬後水剥離力FW1を示す表面保護シートは、薬液や温水等の液中処理に用いられた後でも、良好な水剥離性を発揮し得る。上記30分温水浸漬後水剥離力FW1の下限值は、所望の水剥離性を発揮するよう適切に設定され、特定の範囲に限定されない。30分温水浸漬後水剥離力FW1の下限值は、0.0N/20mmであってもよく、0.01N/20mm以上（例えば0.05N/20mm以上）でもよい。

[0031] 30分温水浸漬後水剥離力FW1は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に、表面保護シートの接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20μLの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される水剥離力[N/20mm]である。30分温水浸漬後水剥離力FW1は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0032] また、いくつかの態様において、表面保護シートは、30分温水浸漬後水剥離力FW1が、後述する常態水剥離力FW0と同じか、あるいは該常態水剥離力FW0よりも小さいことが好ましい。このように構成された表面保護シートは、30分温水浸漬後でもエージングによる水剥離力上昇が生じない。そのため、保護期間中、例えば薬液処理等の液中処理等において、常温よりも高い温度（例えば約40℃以上）に曝されることがあっても、表面保護

シートは、被着体に対する接着力が上昇しないか、あるいは接着力上昇が抑制されており、表面保護シートの剥離時に、所期の水剥離性に基づき、被着体が破損しない剥離を実現しやすい。30分温水浸漬後水剥離力FW1は、常態水剥離力FW0の70%以下であってもよく、50%以下でもよく、30%以下でもよく、10%以下でもよい。30分温水浸漬後水剥離力FW1は、特に限定されるものではないが、常態水剥離力FW0の0%以上であり、1%以上（例えば3%以上）であってもよい。

[0033] （1時間温水浸漬後接着力F2）

いくつかの態様において、表面保護シートは、1時間温水浸漬後接着力F2が0.5N/20mm以上であることが好ましい。上記特性を満足する表面保護シートは、保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合であっても、保護に必要とされる接着性をよりよく保持することができる。例えば、薬液（典型的には水溶液の形態）や温水中で用いられても、水剥離性に基づく接着力低下がより生じにくく、例えば上記液中処理において、端部からの剥がれがより生じにくい。いくつかの好ましい態様において、1時間温水浸漬後接着力F2は1.0N/20mm以上であり、1.5N/20mm以上であってもよく、2.0N/20mm以上でもよく、2.5N/20mm以上（例えば3.0N/20mm以上）でもよい。1時間温水浸漬後接着力F2が大きいほど、薬液や温水等の液中処理が実施される態様で使用されても、優れた接着信頼性を保持しやすい傾向がある。1時間温水浸漬後接着力F2の上限は、要求される接着性に応じて適切に設定されるので、特定の範囲に限定されず、例えば凡そ15N/20mm以下であってもよく、凡そ10N/20mm以下でもよく、凡そ5N/20mm以下でもよい。

[0034] 1時間温水浸漬後接着力F2は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に、表面保護シートの接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に1時間浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件

で測定される剥離強度 $[N/20\text{ mm}]$ である。1時間温水浸漬後接着力 F_2 は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0035] (1時間温水浸漬後の水剥離力低下度 FW_2/F_2)

また、いくつかの態様において、表面保護シートは、1時間温水浸漬後水剥離力 $FW_2 [N/20\text{ mm}]$ が、上記1時間温水浸漬後接着力 $F_2 [N/20\text{ mm}]$ の50%以下であることが好ましい。換言すると、上記表面保護シートは、式： $FW_2/F_2 \times 100$ ；で表される1時間温水浸漬後の水剥離力低下度 [%] が50%以下であることが好ましい。このように1時間温水浸漬後水剥離力 FW_2 が1時間温水浸漬後接着力 F_2 の50%以下まで低下する表面保護シートは、保護対象物に貼り付けられた状態では、上記のように所定値以上の1時間温水浸漬後接着力を有しつつ、剥離時には、保護対象物が破損または変形しない剥離（水剥離）を実現することができる。より具体的には、上記剥離時に、水等の水性液体を用いた水剥離を実施することで、保護対象物を破損または変形することなく、表面保護シートを剥離することができる。いくつかの好ましい態様において、上記1時間温水浸漬後の水剥離力低下度は、好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下（例えば1%以下）である。このような1時間温水浸漬後の水剥離力低下度を示す表面保護シートによると、長時間の液中処理など、より過酷な条件で使用された場合であっても、保護時における接着信頼性と、剥離時の易剥離性とを両立することができる。上記1時間温水浸漬後の水剥離力低下度の下限値は理論的には0%であり、実用上、凡そ1%以上（例えば2%以上）であってもよい。

[0036] (1時間温水浸漬後水剥離力 FW_2)

上記1時間温水浸漬後水剥離力 FW_2 は、特に限定されず、例えば0.5 $N/20\text{ mm}$ 未満であり、0.4 $N/20\text{ mm}$ 未満であることが適当であり、凡そ0.3 $N/20\text{ mm}$ 以下であることが好ましい。いくつかの好ましい態様において、1時間温水浸漬後水剥離力 FW_2 は、0.2 $N/20\text{ mm}$ 以下であってもよく、0.15 $N/20\text{ mm}$ 以下でもよく、0.10 $N/20$

mm以下でもよい。上記1時間温水浸漬後水剥離力FW2を示す表面保護シートは、薬液や温水等の液中処理に用いられた後でも、良好な水剥離性を発揮し得る。上記1時間温水浸漬後水剥離力FW2の下限值は、所望の水剥離性を発揮するよう適切に設定され、特定の範囲に限定されない。30分温水浸漬後水剥離力FW2の下限值は、0.0N/20mmであってもよく、0.01N/20mm以上（例えば0.03N/20mm以上）でもよい。

[0037] 1時間温水浸漬後水剥離力FW2は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に、表面保護シートの接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に1時間浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20μLの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される水剥離力[N/20mm]である。1時間温水浸漬後水剥離力FW2は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0038] また、いくつかの態様において、表面保護シートは、1時間温水浸漬後水剥離力FW2が、後述する常態水剥離力FW0と同じか、あるいは該常態水剥離力FW0よりも小さいことが好ましい。このように構成された表面保護シートは、1時間温水浸漬後もエージングによる水剥離力上昇が生じない。そのため、保護期間中、例えば薬液処理等の液中処理等において、常温よりも高い温度（例えば約40℃以上）に長時間曝されることがあっても、表面保護シートは、被着体に対する接着力が上昇しないか、あるいは接着力上昇が抑制されており、表面保護シートの剥離時に、所期の水剥離性に基づき、被着体が破損しない剥離を実現しやすい。1時間温水浸漬後水剥離力FW2は、常態水剥離力FW0の70%以下であってもよく、50%以下でもよく、30%以下でもよく、10%以下でもよい。1時間温水浸漬後水剥離力FW2は、特に限定されるものではないが、常態水剥離力FW0の0%以上であり、1%以上であってもよい。

[0039] （常態接着力F0）

いくつかの態様において、表面保護シートは、常態接着力 F_0 が $0.5\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。常態接着力 F_0 が所定値以上である表面保護シートは、保護対象物に対して良好な接着性を発揮しやすい。いくつかの好ましい態様において、常態接着力 F_0 は、 $1.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上であり、より好ましくは $3.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上（例えば $3.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 超）、さらに好ましくは $5.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上（例えば $5.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 超）であり、 $7.0\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上であってもよく、 $10\text{ N}/20\text{ mm}$ 以上でもよい。常態接着力 F_0 が大きいほど、高い接着信頼性が得られやすい。ここに開示される技術によると、表面保護シートを高い接着力で保護対象物に貼り付けても、剥離時には、水剥離を利用して、保護対象物を破損または変形することなく、スムーズな表面保護シートの剥離除去が可能である。したがって、接着力を制限して剥離性を得ていた従来の表面保護シートよりも接着力（常態接着力 F_0 ）を高く設定することが可能である。このことは、より過酷な環境で用いられても、高い接着信頼性にに基づき十分な保護性を確保できることを意味し、実用上有益である。常態接着力 F_0 の上限は、要求される接着性に応じて適切に設定されるので、特定の範囲に限定されず、例えば凡そ $20\text{ N}/20\text{ mm}$ 以下であってもよく、凡そ $15\text{ N}/20\text{ mm}$ 以下でもよく、凡そ $10\text{ N}/20\text{ mm}$ 以下でもよく、凡そ $6\text{ N}/20\text{ mm}$ 以下でもよい。

[0040] 常態接着力 F_0 は、水接触角が 20 度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に、表面保護シートの接着面を貼り合わせ、 23°C 、 $50\%\text{RH}$ の環境下に 1 時間保持した後、温度 23°C 、剥離角度 180 度および速度 $300\text{ mm}/\text{分}$ の条件で測定される剥離強度 $[\text{N}/20\text{ mm}]$ である。常態接着力 F_0 は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0041] （常態水剥離力低下度 FWO/F_0 ）

また、いくつかの態様において、表面保護シートは、常態水剥離力 FWO $[\text{N}/20\text{ mm}]$ が、上記常態接着力 F_0 $[\text{N}/20\text{ mm}]$ の 50% 以下であることが好ましい。換言すると、上記表面保護シートは、式： FWO/F_0

0×100；で表される常態水剥離力低下度 [%] が50%以下であることが好ましい。この特性を満足する表面保護シートは、被着体に対して良好に接着しつつ、剥離時には、水等の水性液体を用いた水剥離を実施することで、保護対象物から表面保護シートを容易に剥離することができる。このような表面保護シートによると、保護に必要な接着性を発揮でき、かつ、剥離時には被着体が破損しない剥離を実現することができる。いくつかの好ましい態様において、上記常態水剥離力低下度は、30%以下であり、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下であり、5%以下（例えば3%以下）であってもよい。このような常態水剥離力低下度を示す表面保護シートによると、保護時における接着信頼性と、剥離時の易剥離性とをよりよく両立するものとなり得る。上記常態水剥離力低下度の下限值は理論的には0%であり、実用上、凡そ1%以上（例えば2%以上）であってもよい。

[0042] （常態水剥離力FWO）

上記常態水剥離力FWOは、特に限定されず、例えば3N/20mm未満であることが適当であり、1.5N/20mm未満であってもよく、凡そ1.0N/20mm以下でもよい。上記水剥離特性を満足する表面保護シートは、水等の水性液体を保護対象物との接着界面に付与し、該界面に進入させることで、粘着剤層を容易に剥離することができる。いくつかの好ましい態様において、常態水剥離力FWOは、0.7N/20mm以下であってもよく、0.5N/20mm以下でもよく、0.3N/20mm以下（例えば0.1N/20mm以下）でもよい。上記常態水剥離力FWOの下限值は、所望の水剥離性を発揮するよう適切に設定され、特定の範囲に限定されない。常態水剥離力FWOの下限值は、0.0N/20mmであってもよく、0.01N/20mm以上（例えば0.1N/20mm以上）でもよい。

[0043] 常態水剥離力FWOは、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に、表面保護シートの接着面を貼り合わせ、23℃、50%RHの環境下に1時間保持した後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20μLの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面と

の界面の一端に進入させた後、温度 23℃、剥離角度 180 度および速度 300 mm/分の条件で測定される水剥離力 [N/20 mm] である。常態水剥離力 FWO は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0044] (水中きっかけ剥離力)

特に限定するものではないが、いくつかの態様において、表面保護シートは、室温 (23~25℃) 環境下、水中にて剥離角度 20 度、引張速度 1000 mm/分の条件で測定される水中きっかけ剥離力が 0.2 N/10 mm 以上であることが好ましい。この特性を満足する表面保護シートは、端部剥がれ防止性に優れる傾向がある。搬送等のプロセスにおいて、表面保護シートの端部剥がれの原因となり得る振動等の外力は、保護対象物に対して比較的浅い角度でかかる高速の剥離負荷と考えられる。剥離角度 20 度、剥離速度 1000 mm/分の条件で実施される上記水中きっかけ剥離力が 0.2 N/10 mm 以上を示す表面保護シートは、上記剥離負荷に対する応力が所定値以上であるので、上記表面保護シートを保護対象物に貼り付けた状態で当該保護対象物を薬液や水等の液中で処理するプロセスにおいて、振動等の外力が加えられた場合であっても、当該外力に対して優れた端部剥がれ防止性を発揮することができる。上記水中きっかけ剥離力は、端部剥がれ防止性向上の観点から、より好ましくは 0.3 N/10 mm 以上、さらに好ましくは 0.5 N/10 mm 以上、特に好ましくは 0.6 N/10 mm 以上 (例えば 0.7 N/10 mm 以上) である。上記水中きっかけ剥離力の上限值は特に限定されず、例えば 3 N/10 mm 以下であり、2 N/10 mm 以下 (例えば 1 N/10 mm 以下) であってもよい。上記水中きっかけ剥離力は、主として表面保護シートの 25℃ 曲げ剛性値を所定の範囲に設定することにより、好ましく実現することができる。また、粘着剤の組成 (例えば粘着付与剤の使用や使用量、種類の選択等) によっても、上記水中きっかけ剥離力を向上することができる。上記水中きっかけ剥離力は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0045] (透湿度)

いくつかの態様において、表面保護シートは、カップ法で測定される透湿度が $24 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることが好ましい。このように制限された透湿度を有する構成とすることで、表面保護シートは、被着体に貼り付けられた状態で液中に投入されるなど水性液体と接触することがあったとしても、被着体との接着界面に水性液体が滲入しにくく、水剥離性に基づく接着力低下が発現しないか、あるいは接着力低下が抑制される。その結果、被着体に対する接着力が維持され、表面保護シートは、被着体との密着状態を維持することができる。このような表面保護シートは、例えば薬液処理等の液中処理において、端部からの剥がれが生じないものとなり得る。いくつかの好ましい態様において、表面保護シートの上記透湿度は、凡そ $20 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であり、より好ましくは凡そ $16 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、さらに好ましくは凡そ $12 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、特に好ましくは凡そ $8 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であり、凡そ $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であってもよく、例えば凡そ $3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下でもよい。また、表面保護シートが温水等の熱に曝された場合、上記透湿度が過度に低いと、当該加熱によるエージングのため水剥離性が効果的に発現しなくなるおそれがある。そのような観点から、いくつかの態様において、表面保護シートの透湿度は、 $1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であることが適当であり、好ましくは凡そ $3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であり、より好ましくは $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 超であり、例えば $6 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 超であってもよい。

[0046] より具体的には、表面保護シートの上記透湿度は、例えば、 $23 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $22 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $21 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $20 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $19 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $18 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $17 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $16 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $15 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $14 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $13 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または

以下、 $12\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $11\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $10\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $9\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $8\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $7\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $6\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $5\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $4\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $3\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $2\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、あるいは $1\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下であってもよい。

[0047] 表面保護シートの上記透湿度は、適当な非透湿性や低透湿性の材料（典型的には基材）を選択し用いることによって得ることができる。表面保護シートの透湿度は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0048] (25℃曲げ剛性値)

いくつかの態様において、表面保護シートは、25℃における曲げ剛性値(25℃曲げ剛性値)が $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ の範囲内にあることが好ましい。この特性を満足する表面保護シートは、表面保護シートを保護対象物に貼り付けた状態で当該保護対象物を薬液や水等の液中で処理するプロセスにおいて、振動等の外力が加えられた場合であっても、当該外力に対して端部からの剥がれが生じにくい。具体的には、表面保護シートに所定範囲の剛性(25℃曲げ剛性)を持たせて、上記プロセスにおいて表面保護シートの端部剥がれの原因となり得る振動等の外力に対する応力(剥離応力)を高めることで、上記プロセス中に振動等の外力が加えられた場合であっても、端部剥がれの発生を防止したり、端部剥がれ発生リスクを低減することができる。なお、上記25℃曲げ剛性値が所定値(例えば $10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$)以下であることにより、表面保護シートは、表面保護用途に適した剛性を有し、良好な剥離作業性、取扱い性が得られやすい。保護対象物の表面追従性も向上する傾向がある。

[0049] 上記25℃曲げ剛性値Dは、端部剥がれ防止性の観点から、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以上であってもよく、好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以上、より好ましくは $5.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以上、さらに好ましくは 1.0×1

$0.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以上であり、 $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以上でもよい。上記 25°C 曲げ剛性値 D は、端部剥がれ防止性、剥離作業性、取扱い性等の観点から、好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以下、さらに好ましくは $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以下であり、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 以下でもよい。上記 25°C 曲げ剛性値 D が所定範囲内で低いことは、保護対象物の表面追従性向上の点から有利である。

[0050] 上記 25°C 曲げ剛性値 D [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3$] は、基材層の厚さを h [m] および該基材のポアソン比を ν とし、表面保護シートの温度 25°C における引張弾性率 (25°C 引張弾性率) を E [Pa] とした場合に、式：

$$D = E h^3 / 12 (1 - \nu^2) ;$$

により求められる値である。なお、粘着剤層の曲げ剛性値は基材層の曲げ剛性値に比べ非常に小さいため、表面保護シートの曲げ剛性は基材層の曲げ剛性に依存し得る。したがって、本明細書において、表面保護シートの曲げ剛性値 D は、表面保護シートを構成する基材層の断面積当たりに換算した値をいうものとする。基材層の断面積は基材層の厚さに基づき算出される。基材層の厚さ h は、表面保護シートの厚さの実測値から粘着剤層の厚さを差し引いた値とする。ポアソン比 ν は、基材層の材質によって定まる値（無次元数）であって、該材質が樹脂である場合には、通常、 ν の値として 0.35 を採用することができる。

上記 25°C 曲げ剛性値 D [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3$] は、後述の実施例に記載の引張試験より得られる 25°C 引張弾性率 E [Pa] および基材厚さ h [m] を上式に代入することにより求められる。上記 25°C 曲げ剛性値は、長手方向 (MD : Machine Direction) の 25°C 曲げ剛性値であってもよく、幅方向 (TD : Transverse Direction MDに直交する方向) の 25°C 曲げ剛性値であってもよく、したがって、MDの 25°C 曲げ剛性値およびTDの 25°C 曲げ剛性値の少なくとも一方の 25°C 曲げ剛性値であってもよく、あるいは、MDであるかTDであるかを問わない任意の一方向の 25°C 曲げ剛性値であってもよい。

表面保護シートの25℃曲げ剛性値は、主として表面保護シートを構成する基材層の材料の選択、厚さの設定により得ることができる。

[0051] (25℃引張弾性率)

特に限定するものではないが、いくつかの態様において、表面保護シートの25℃引張弾性率は、100MPa以上であってもよく、500MPa以上でもよい。いくつかの好ましい態様において、上記25℃引張弾性率は、1000MPa以上であり、より好ましくは3000MPa以上、さらに好ましくは5000MPa以上であり、6000MPa以上であってもよい。25℃引張弾性率が高くなるほど、より高い25℃曲げ剛性値を得ることができる。上記25℃引張弾性率の上限は特に限定されず、例えば30GPa以下であってもよく、15GPa以下でもよく、10GPa以下でもよく、8000MPa以下でもよく、6000MPa以下でもよく、4500MPa以下でもよい。25℃引張弾性率が小さくなるほど、より低い25℃曲げ剛性値を得ることができる。また、上記範囲の25℃引張弾性率を有する表面保護シートは、剥離作業性、取扱い性、表面追従性も良好な傾向にある。

[0052] (25℃100%伸長時応力)

特に限定するものではないが、いくつかの態様において、表面保護シートの25℃における100%伸長時応力は、10N/mm²以上であってもよく、30N/mm²以上が適当であり、好ましくは50N/mm²以上、より好ましくは80N/mm²以上であり、120N/mm²以上であってもよい。上記100%伸長時応力が大きいほど、表面保護シートは所定以上の剛性を有しやすく、端部剥がれ防止性が得られやすい傾向がある。上記100%伸長時応力の上限は、例えば300N/mm²以下であり、200N/mm²以下であってもよく、100N/mm²以下でもよい。上記範囲の100%伸長時応力を有する表面保護シートは、良好な剥離作業性、取扱い性、表面追従性を発揮しやすい傾向がある。

[0053] (25℃破断応力)

特に限定するものではないが、いくつかの態様において、表面保護シート

の25℃における破断応力は、10N/mm²以上であってもよく、30N/mm²以上（例えば50N/mm²以上）が適当であり、好ましくは100N/mm²以上、より好ましくは120N/mm²以上であり、150N/mm²以上であってもよい。上記破断応力が大きいほど、表面保護シートは所定以上の剛性を有しやすく、端部剥がれ防止性が得られやすい傾向がある。上記破断応力の上限は、例えば500N/mm²以下であり、300N/mm²以下であってもよく、200N/mm²以下でもよく、150N/mm²以下でもよい。上記範囲の破断応力を有する表面保護シートは、良好な剥離作業性、取扱い性、表面追従性を発揮しやすい傾向がある。

[0054] （25℃破断歪み）

特に限定するものではないが、いくつかの態様において、表面保護シートの25℃における破断歪みは、500%以下であってもよく、300%未満が適当であり、好ましくは250%以下であり、200%以下であってもよい。上記破断歪みが小さいほど、表面保護シートは所定以上の剛性を有しやすく、端部剥がれ防止性が得られやすい傾向がある。上記破断歪みの下限は、例えば120%以上であり、150%以上であってもよく、200%以上でもよい。上記範囲の破断歪みを有する表面保護シートは、良好な剥離作業性、取扱い性、表面追従性を発揮しやすい傾向がある。

[0055] 上記25℃引張弾性率は、後述する実施例に記載の引張試験から得られる応力-ひずみ曲線の線形回帰から求められる。また、上記100%伸長時応力[N/mm²]、破断応力[N/mm²]および破断歪み[%]も、後述する実施例に記載の引張試験により測定することができる。なお、粘着剤層の機械特性値（引張弾性率、100%伸長時応力、破断応力および破断歪み）は基材層の上記機械特性値に比べ非常に小さく、表面保護シートの上記機械特性は基材層の機械特性に依存し得る。したがって、本明細書において、表面保護シートの引張弾性率、100%伸長時応力および破断応力は、表面保護シートを構成する基材層の断面積あたりに換算した値をいうものとする。基材層の断面積は基材層の厚さに基づき算出される。基材層の厚さは、表面

保護シートの厚さの実測値から粘着剤層の厚さを差し引いた値とする。上記 25℃引張弾性率は、MDの25℃引張弾性率であってもよく、TDの25℃引張弾性率であってもよく、したがって、MDの25℃引張弾性率およびTDの25℃引張弾性率の少なくとも一方の25℃引張弾性率であってもよく、あるいは、MDであるかTDであるかを問わない任意の一方向の25℃引張弾性率であってもよい。同様に、上記100%伸長時応力、破断応力および破断歪みも、それぞれ、MDの測定値（100%伸長時応力、破断応力または破断歪み）であってもよく、TDの測定値であってもよく、したがって、MDの測定値およびTDの測定値の少なくとも一方の測定値であってもよく、あるいは、MDであるかTDであるかを問わない任意の一方向の測定値であってもよい。

[0056] 表面保護シートの上記機械特性（25℃引張弾性率、25℃100%伸長時応力、25℃破断応力、25℃破断歪み）は、主として表面保護シートを構成する基材層の材料の選択により設定、調節することができる。

[0057] <粘着剤層>

ここに開示される表面保護シートは、典型的には粘着剤層を備える。上記粘着剤層は、例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤（天然ゴム系、合成ゴム系、これらの混合系等）、シリコン系粘着剤、ポリエステル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリエーテル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、フッ素系粘着剤等の各種粘着剤から選択される1種または2種以上の粘着剤を含んで構成された粘着剤層であり得る。ここで、アクリル系粘着剤とは、アクリル系重合物を主成分とする粘着剤をいう。ゴム系粘着剤その他の粘着剤についても同様の意味である。

[0058] なお、本明細書において「アクリル系重合物」とは、アクリル系モノマーを50重量%より多く含むモノマー成分に由来する重合物をいう。上記アクリル系モノマーとは、1分子中に少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基を有するモノマーのことをいう。また、この明細書において「（メタ）アクリロイル」とは、アクリロイルおよびメタクリロイルを包括的に指す意味で

ある。同様に、「(メタ) アクリレート」とはアクリレートおよびメタクリレートを、「(メタ) アクリル」とはアクリルおよびメタクリルを、それぞれ包括的に指す意味である。上記アクリル系重合物は、アクリル系ポリマーであり得る。上記アクリル系重合物は、例えば、水分散型や溶剤型の粘着剤において、ベースポリマー（主構成ポリマー）として含有されるアクリル系ポリマーであり得る。この場合、本明細書における「アクリル系重合物を構成するモノマー成分」は、「アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分」に言い換えることができる。また、本明細書において、「重合物を構成するモノマー成分」や「アクリル系重合物を構成するモノマー成分」との相対量で表わされる添加成分の含有量は、「アクリル系ポリマー」との相対量と言い換えることができるものとする。

[0059] (アクリル系粘着剤)

耐候性等の観点から、いくつかの態様において、粘着剤層の構成材料としてアクリル系粘着剤を好ましく採用し得る。

[0060] アクリル系粘着剤としては、例えば、エステル末端に炭素原子数 1 以上 20 以下の直鎖または分岐鎖状のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを 35 重量%より多く含むモノマー成分から構成されたアクリル系重合物を含むものが好ましい。以下、炭素原子数が X 以上 Y 以下のアルキル基をエステル末端に有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを「(メタ) アクリル酸 C_{X-Y} アルキルエステル」と表記することがある。上記鎖状（直鎖状、分岐鎖状を包含する意味で用いられる。）アルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルは、1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0061] いくつかの態様において、特性のバランスをとりやすいことから、モノマー成分全体のうち (メタ) アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルの割合は、例えば 40 重量%以上であってよく、45 重量%以上でもよく、50 重量%以上（例えば 55 重量%以上）でもよい。同様の理由から、モノマー成分のうち (メタ) アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルの割合は、例えば 90 重量%

以下であってよく、70重量%以下でもよく、65重量%以下（例えば55重量%以下）でもよい。他のいくつかの態様において、特性のバランスをとりやすいことから、モノマー成分全体のうち（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルの割合は、例えば70重量%以上であってよく、80重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。同様の理由から、モノマー成分のうち（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルの割合は、例えば99.9重量%以下であってよく、99.5重量%以下でもよく、99重量%以下でもよい。

[0062] （メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステルの非限定的な具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸 n -ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 s -ブチル、（メタ）アクリル酸 t -ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸イソステアシル、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシル等が挙げられる。

[0063] これらのうち、少なくとも（メタ）アクリル酸 C_{4-20} アルキルエステルを用いることが好ましく、少なくとも（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキルエステルを用いることがより好ましい。例えば、上記モノマー成分としてアクリル酸 n -ブチル（BA）およびアクリル酸2-エチルヘキシル（2EHA）の一方または両方を含むアクリル系粘着剤が好ましく、少なくともBAを含

むアクリル系粘着剤が特に好ましい。好ましく用いられ得る（メタ）アクリル酸 C_{4-20} アルキルエステルの他の例としては、アクリル酸イソノニル、メタクリル酸 n -ブチル（BMA）、メタクリル酸2-エチルヘキシル（2EHMA）、アクリル酸イソステアリル（ISTA）等が挙げられる。

[0064] いくつかの態様において、アクリル系重合物を構成するモノマー成分は、（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキルエステルを40重量%以上の割合で含む得る。このようにエステル末端に炭素原子数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを比較的多く含むモノマー成分によると、親油性の高いアクリル系重合物が形成される傾向にある。親油性の高いアクリル系重合物によると、温水等の水に浸漬されても接着力が低下しにくい粘着剤層が形成されやすい。モノマー成分に占める（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキルエステルの割合は、例えば60重量%以上であってよく、70重量%以上でもよく、75重量%以上でもよく、80重量%以上でもよい。上述したいずれかの下限值以上の割合で（メタ）アクリル酸 C_{6-18} アルキルエステルを含むモノマー成分であってもよい。

また、粘着剤層の凝集性を高めて凝集破壊を防止する観点から、モノマー成分に占める（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキルエステルの割合は、99.5重量%以下とすることが適当であり、99重量%以下でもよく、98重量%以下でもよく、97重量%以下でもよい。粘着剤層の凝集性向上の観点から、いくつかの態様では、上記モノマー成分に占める（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキルエステルの割合は95重量%以下であり、例えば90重量%以下が適当である。他のいくつかの態様では、モノマー成分に占める（メタ）アクリル酸 C_{4-18} アルキルエステルの割合は、85重量%以下でもよく、75重量%以下でもよい。上述したいずれかの上限值以下の割合で（メタ）アクリル酸 C_{6-18} アルキルエステルを含むモノマー成分であってもよい。

[0065] いくつかの態様において、上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占める（メタ）アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステル（好適にはBA）の割合が50重量%を超えるモノマー成分から形成されたアク

リル系重合物が好ましく用いられる。かかるアクリル系重合物によると、表面保護用途に好適な接着力および凝集力を有する粘着剤が得られやすい。（メタ）アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステルは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ得る。上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおける（メタ）アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステルの割合は、好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは85重量%以上であり、例えば90重量%以上であってもよい。上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占める（メタ）アクリル酸 C_{1-4} アルキルエステルの割合の上限は100重量%であり、99重量%以下であってもよく、例えば97重量%未満でもよい。

[0066] いくつかの好ましい態様では、上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占める（メタ）アクリル酸 C_{2-4} アルキルエステルの割合は、50重量%超（例えば70重量%以上、または85重量%以上、または90重量%以上）である。（メタ）アクリル酸 C_{2-4} アルキルエステルの具体例として、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、BA、イソブチルアクリレート、s-ブチルアクリレートおよびt-ブチルアクリレートが挙げられる。（メタ）アクリル酸 C_{2-4} アルキルエステルは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ得る。このようなモノマー組成のアクリル系重合物を用いると、被着体に対する密着性のよい表面保護シートが実現されやすい。なかでも好ましい態様として、上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占めるBAの割合が50重量%よりも多く（例えば70重量%以上、または85重量%以上、または90重量%以上）である態様が挙げられる。上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占める（メタ）アクリル酸 C_{2-4} アルキルエステルの割合は100重量%であり、99重量%以下であってもよく、例えば97重量%未満でもよい。

[0067] いくつかの好ましい態様において、上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占める（メタ）アクリル酸 C_{7-12} アルキルエ

ステルの割合が30重量%を超えるモノマー成分から形成されたアクリル系重合物が好ましく用いられる。かかるアクリル系重合物によると、被着体に対する密着性のよい表面保護シートが実現されやすい。上記（メタ）アクリル酸 C_{7-12} アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸 C_{8-9} アルキルエステルが好ましく、アクリル酸 C_{8-9} アルキルエステルがより好ましく、2EHAが特に好ましい。（メタ）アクリル酸 C_{7-12} アルキルエステルは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられ得る。上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルにおける（メタ）アクリル酸 C_{7-12} アルキルエステル（好適には2EHA）の割合は40重量%以上であってもよく、50重量%以上が適当であり、好ましくは70重量%以上であり、85重量%以上であってもよく、例えば90重量%以上でもよく、95重量%以上でもよい。上記鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに占める（メタ）アクリル酸 C_{7-12} アルキルエステルの割合の上限は100重量%であり、99重量%以下であってもよく、例えば97重量%未満でもよい。

[0068] いくつかの好ましい態様において、上記モノマー成分は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとして1種または2種以上のメタクリル酸アルキルエステルを含む。メタクリル酸アルキルエステルを用いることにより、表面保護用途に適したアクリル系重合物を好ましく設計することができる。上記メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸 C_{1-10} アルキルエステルが好ましく、メタクリル酸 C_{1-4} （さらに好ましくは C_{2-4} ）アルキルエステルがより好ましい。上記メタクリル酸アルキルエステルは、好ましくはアクリル酸アルキルエステルと併用され得る。メタクリル酸アルキルエステルとアクリル酸アルキルエステルとを併用する場合、1種または2種以上のメタクリル酸アルキルエステル（例えばメタクリル酸 C_{2-4} アルキルエステル）の重量 C_{AM} と、1種または2種以上のアクリル酸アルキルエステルの重量 C_A との比（ $C_{AM} : C_A$ ）は特に限定されず、いくつかの態様において、通常は凡そ1 : 9 ~ 9 : 1であり、凡そ2 : 8 ~ 8 : 2とすることが適当であり、

好ましくは凡そ3 : 7 ~ 7 : 3、より好ましくは凡そ4 : 6 ~ 6 : 4である。他のいくつかの態様において、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量($C_{AM} + C_{AA}$)に占めるメタクリル酸アルキルエステル(例えばメタクリル酸 C_1 アルキルエステル、すなわちメタクリル酸メチル(MMA))の重量 C_{AM} は、通常は凡そ30重量%以下、凡そ10重量%以下が適当であり、凡そ5重量%以下であってもよく、より好ましくは凡そ3重量%以下でもよい。一方、その下限は、通常は凡そ0.1重量%以上、凡そ0.5重量%以上であってもよい。

[0069] アクリル系重合物を構成するモノマー成分は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとともに、必要に応じて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他のモノマー(共重合性モノマー)を含んでいてもよい。共重合性モノマーとしては、極性基(例えば、カルボキシ基、水酸基、窒素原子含有環等)を有するモノマーを好適に使用することができる。極性基を有するモノマーは、アクリル系重合物に架橋点を導入したり、粘着剤の凝集力を高めたりするために役立ち得る。共重合性モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0070] 共重合性モノマーの非限定的な具体例としては、以下のものが挙げられる。

カルボキシ基含有モノマー：例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチルアクリレート、カルボキシペンチルアクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等。

酸無水物基含有モノマー：例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸。

水酸基含有モノマー：例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシデシル、(メタ)アクリル酸12-ヒドロキシラウリル、(4

ーヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル等。

スルホン酸基またはリン酸基を含有するモノマー：例えば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート等。

エポキシ基含有モノマー：例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルや(メタ)アクリル酸-2-エチルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有アクリレート、アリルグリシジリエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジリエーテル等。

シアノ基含有モノマー：例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

イソシアネート基含有モノマー：例えば、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート等。

アミド基含有モノマー：例えば、(メタ)アクリルアミド；N，N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジイソプロピル(メタ)アクリルアミド、N，N-ジ(n-ブチル)(メタ)アクリルアミド、N，N-ジ(t-ブチル)(メタ)アクリルアミド等の、N，N-ジアルキル(メタ)アクリルアミド；N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド等の、N-アルキル(メタ)アクリルアミド；N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルカルボン酸アミド類；水酸基とアミド基とを有するモノマー、例えば、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(1-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-

(3-ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシブチル) (メタ) アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシブチル) (メタ) アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシブチル) (メタ) アクリルアミド等の、N-ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド；アルコキシ基とアミド基とを有するモノマー、例えば、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-メトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等の、N-アルコキシアルキル (メタ) アクリルアミド；その他、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N-(メタ) アクリロイルモルホリン等。

アミノ基含有モノマー：例えばアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、t-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート。

エポキシ基を有するモノマー：例えばグリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル。

窒素原子含有環を有するモノマー：例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-メチルビニルピロリドン、N-ビニルピリジン、N-ビニルペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルペラジン、N-ビニルピラジン、N-ビニルピロール、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾール、N-(メタ) アクリロイル-2-ピロリドン、N-(メタ) アクリロイルペリジン、N-(メタ) アクリロイルピロリジン、N-ビニルモルホリン、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-1, 3-オキサジン-2-オン、N-ビニル-3, 5-モルホリンジオン、N-ビニルピラゾール、N-ビニルイソオキサゾール、N-ビニルチアゾール、N-ビニルイソチアゾール、N-ビニルピリダジン等（例えば、N-ビニル-2-カプロラクタム等のラクタム類）。

スクシンイミド骨格を有するモノマー：例えば、N-(メタ) アクリロイルオキシメチレンスクシンイミド、N-(メタ) アクリロイル-6-オキシヘキサメチレンスクシンイミド、N-(メタ) アクリロイル-8-オキシヘ

キサメチレンスクシンイミド等。

マレイミド類：例えば、N-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-フェニルマレイミド等。

イタコンイミド類：例えば、N-メチルイタコンイミド、N-エチルイタコンイミド、N-ブチルイタコンイミド、N-オクチルイタコンイミド、N-2-エチルヘキシルイタコンイミド、N-シクロヘキシルイタコンイミド、N-ラウリルイタコンイミド等。

(メタ) アクリル酸アミノアルキル類：例えば、(メタ) アクリル酸アミノエチル、(メタ) アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸N, N-ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸t-ブチルアミノエチル。

アルコキシ基含有モノマー：例えば、(メタ) アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸3-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸ブトキシエチル、(メタ) アクリル酸エトキシプロピル等の、(メタ) アクリル酸アルコシアルキル類；(メタ) アクリル酸メトキシエチレングリコール、(メタ) アクリル酸メトキシポリプロピレングリコール等の、(メタ) アクリル酸アルコシアルキレングリコール類。

アルコキシシリル基含有モノマー：例えば3-(メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン。

ビニルエステル類：例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等。

ビニルエーテル類：例えば、メチルビニルエーテルやエチルビニルエーテル等のビニルアルキルエーテル。

芳香族ビニル化合物：例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

オレフィン類：例えば、エチレン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレ

ン等。

脂環式炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル：例えば、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート等。

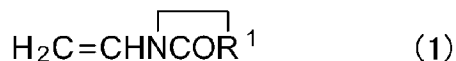
芳香族炭化水素基を有する（メタ）アクリル酸エステル：例えば、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等。

その他、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の複素環含有（メタ）アクリレート、塩化ビニルやフッ素原子含有（メタ）アクリレート等のハロゲン原子含有（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート等のケイ素原子含有（メタ）アクリレート、テルペン化合物誘導体アルコールから得られる（メタ）アクリル酸エステル等。

[0071] このような共重合性モノマーを使用する場合、その使用量は特に限定されないが、モノマー成分全体の0.01重量%以上とすることが適当である。共重合性モノマーの使用効果をよりよく発揮する観点から、共重合性モノマーの使用量をモノマー成分全体の0.1重量%以上としてもよく、0.5重量%以上としてもよい。また、粘着特性のバランスをとりやすくする観点から、共重合性モノマーの使用量は、モノマー成分全体の50重量%以下とすることが適当であり、40重量%以下とすることが好ましい。

[0072] いくつかの態様において、アクリル系重合物を構成するモノマー成分は、窒素原子を有するモノマーを含み得る。窒素原子を有するモノマーの使用により、粘着剤の凝集力を高め、接着力を好ましく向上させ得る。窒素原子を有するモノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。窒素原子を有するモノマーの一好適例として、窒素原子含有環を有するモノマーが挙げられる。窒素原子含有環を有するモノマーとしては上記で例示したもの等を用いることができ、例えば、一般式（1）：

[化1]



で表わされるN-ビニル環状アミドを用いることができる。ここで、一般式(1)中、 R^1 は2価の有機基であり、具体的には $-(\text{CH}_2)_n-$ である。 n は2～7（好ましくは2，3または4）の整数である。なかでも、N-ビニル-2-ピロリドンを好ましく採用し得る。窒素原子を有するモノマーの他の好適例としては、（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

[0073] 窒素原子を有するモノマー（好ましくは窒素原子含有環を有するモノマー）の使用量は特に制限されず、例えばモノマー成分全体の1重量%以上であってもよく、3重量%以上であってもよく、さらには5重量%以上または7重量%以上とすることができる。いくつかの態様では、窒素原子を有するモノマーの使用量は、接着力向上の観点から、モノマー成分全体の10重量%以上であってもよく、12重量%以上であってもよく、15重量%以上であってもよく、20重量%以上であってもよい。また、窒素原子を有するモノマーの使用量は、モノマー成分全体の例えば40重量%以下とすることが適当であり、35重量%以下としてもよく、30重量%以下としてもよく、25重量%以下としてもよい。他のいくつかの態様では、窒素原子を有するモノマーの使用量は、モノマー成分全体の例えば20重量%以下としてもよく、15重量%以下としてもよい。他のいくつかの態様では、窒素原子を有するモノマーの使用量は、モノマー成分全体の例えば12重量%以下としてもよく、8重量%以下でもよく、4重量%以下でもよい。

[0074] いくつかの態様において、モノマー成分は、カルボキシ基含有モノマーを含む。カルボキシ基含有モノマーの好適例として、アクリル酸（AA）およびメタクリル酸（MAA）が挙げられる。AAとMAAとを併用してもよい。AAとMAAとを併用する場合、それらの重量比（AA/MAA）は特に限定されず、例えば凡そ0.1～1.0の範囲とすることができる。いくつかの態様において、上記重量比（AA/MAA）は、例えば凡そ0.3以上で

あってよく、凡そ0.5以上でもよい。また、上記重量比（AA/MAA）は、例えば凡そ4以下であってよく、凡そ3以下でもよい。

[0075] カルボキシ基含有モノマーの使用により、粘着剤層の表面に水等の水性液体を素早く馴染ませることができる。このことは水剥離力の低下に役立ち得る。カルボキシ基含有モノマーの使用量は、例えば、モノマー成分全体の0.05重量%以上であってよく、0.1重量%以上でもよく、0.3重量%以上でもよく、0.5重量%以上でもよく、0.8重量%以上でもよく、1.2重量%以上でもよく、1.5重量%以上でもよい。カルボキシ基含有モノマーを所定量以上使用することにより、粘着剤層の凝集力や架橋密度を高めることができる。上記カルボキシ基含有モノマーの割合は、例えば15重量%以下であってよく、10重量%以下でもよく、5重量%以下でもよく、4.5重量%以下でもよく、3.5重量%以下でもよく、3.0重量%以下でもよく、2.5重量%以下でもよい。カルボキシ基含有モノマーの使用量が多過ぎないことは、粘着剤層のバルクへの水の拡散を抑制し、温水浸漬など水性液体に接触した場合における接着力低下を抑制する観点から好ましい。また、カルボキシ基含有モノマーの使用量が多過ぎないことは、水剥離力の測定に使用する水が粘着剤層に吸収されて剥離途中で水が不足する事象を防止する観点からも有利となり得る。また、ここに開示される技術は、上記モノマー成分がカルボキシ基含有モノマーを実質的に含まない態様でも好ましく実施することができる。かかる観点から、上記カルボキシ基含有モノマーの割合は、上記モノマー成分中、例えば1重量%未満であってよく、0.3重量%未満でもよく、0.1重量%未満でもよい。

[0076] いくつかの態様において、モノマー成分は、水酸基含有モノマーを含み得る。水酸基含有モノマーの使用により、粘着剤の凝集力や架橋密度を調整し、接着力を向上させ得る。水酸基含有モノマーとしては上記で例示したもの等を用いることができ、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEA）やアクリル酸4-ヒドロキシブチル（4HBA）を好ましく採用し得る。水酸基含有モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用す

ことができる。

[0077] 水酸基含有モノマーを使用する場合における使用量は特に制限されず、例えばモノマー成分全体の0.01重量%以上であってよく、0.1重量%以上でもよく、0.5重量%以上でもよい。いくつかの好ましい態様において、水酸基含有モノマーの使用量は、モノマー成分全体の1重量%以上であり、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、例えば12重量%以上であってもよい。他のいくつかの態様において、水酸基含有モノマーの使用量は、モノマー成分全体の15重量%以上であってもよく、20重量%以上でもよく、25重量%以上でもよい。また、粘着剤層の吸水性を抑制する観点から、いくつかの態様において、水酸基含有モノマーの使用量は、モノマー成分全体の例えば40重量%以下とすることが適当であり、30重量%以下としてもよく、20重量%以下としてもよく、15重量%以下、10重量%以下、5重量%以下または3重量%以下としてもよい。ここに開示される技術は、粘着剤層のモノマー成分として水酸基含有モノマーを実質的に使用しない態様でも実施され得る。

[0078] いくつかの好ましい態様において、アクリル系重合物のモノマー成分は、極性基を有するモノマー（極性基含有モノマー）として、窒素原子を有するモノマー（例えば、（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、NVP等の窒素原子含有環を有するモノマー）と、水酸基含有モノマー（例えばHEA、4HBA）とを併用する。これにより、接着力を効果的に向上させ得る。窒素原子を有するモノマーと水酸基含有モノマーとを併用する態様において、窒素原子を有するモノマーの量 A_N と水酸基含有モノマーの量 A_{OH} との重量比（ A_N/A_{OH} ）は特に限定されず、例えば0.1以上であってもよく、0.5以上でもよく、0.8以上でもよく、1.0以上でもよく、1.2以上でもよい。また、上記重量比（ A_N/A_{OH} ）は、例えば10以下であってもよく、5以下でもよく、3以下でもよく、1.5以下でもよい。

[0079] いくつかの態様において、モノマー成分は、アルコキシシリル基含有モノマーを含み得る。アルコキシシリル基含有モノマーは、典型的には、一分子

内に少なくとも1つ（好ましくは2つ以上、例えば2つまたは3つ）のアルコキシシリル基を有するエチレン性不飽和単量体であり、その具体例は上述のとおりである。上記アルコキシシリル基含有モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。アルコキシシリル基含有モノマーの使用により、粘着剤層にシラノール基の縮合反応（シラノール縮合）による架橋構造を導入することができる。なお、アルコキシシリル基含有モノマーは、後述するシランカップリング剤としても把握され得る。

[0080] モノマー成分がアルコキシシリル基含有モノマーを含む態様において、該モノマー成分全体に占めるアルコキシシリル基含有モノマーの割合は、例えば0.005重量%以上とすることができ、0.01重量%以上とすることが適当である。また、上記アルコキシシリル基含有モノマーの割合は、被着体に対する密着性向上の観点から、例えば0.5重量%以下であってよく、0.1重量%以下でもよく、0.05重量%以下でもよい。

[0081] また、いくつかの好ましい態様に係るアクリル系重合物のモノマー成分は、ゲル化抑制の観点から、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの合計割合が20重量%未満に制限されている。上記アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの合計割合は、より好ましくは10重量%未満、さらに好ましくは3重量%未満、特に好ましくは1重量%未満であり、いくつかの態様では、上記モノマー成分はアルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを実質的に含まない（含有量0～0.3重量%）。

同様に、ここに表示されるアクリル系重合物のモノマー成分は、アルコキシ基含有モノマーを20重量%未満の割合で含むか、含まないものであり得る。上記モノマー成分に占めるアルコキシ基含有モノマーの量は、好ましくは10重量%未満、より好ましくは3重量%未満、さらに好ましくは1重量%未満であり、特に好ましい態様では、上記モノマー成分はアルコキシ基含

有モノマーを実質的に含まない（含有量0～0.3重量％）。

[0082] また、いくつかの好ましい態様において、アクリル系重合物のモノマー成分は、親水性モノマーの割合が適切な範囲に設定されている。これにより、水剥離性が好ましく発揮される。ここで、本明細書における「親水性モノマー」は、カルボキシ基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー、水酸基含有モノマー、窒素原子を有するモノマー（典型的には、（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、N-ビニル-2-ピロリドン等の窒素原子含有環を有するモノマー）およびアルコキシ基含有モノマー（典型的には、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート）をいうものとする。この態様において、アクリル系重合物のモノマー成分のうち上記親水性モノマーの割合は40重量％以下（例えば35重量％以下）が適当であり、32重量％以下であることが好ましく、例えば30重量％以下であってもよく、28重量％以下であってもよい。特に限定されるものではないが、アクリル系重合物のモノマー成分のうち上記親水性モノマーの割合は1重量％以上であってもよく、10重量％以上であってもよく、20重量％以上であってもよい。

[0083] いくつかの態様において、アクリル系重合物を構成するモノマー成分は、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートを含み得る。これにより、粘着剤の凝集力を高め、接着力を向上させることができる。脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートとしては上記で例示したもの等を用いることができ、例えばシクロヘキシルアクリレートやイソボルニルアクリレートを好ましく採用し得る。脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートを使用する場合における使用量は特に制限されず、例えばモノマー成分全体の1重量％以上、3重量％以上または5重量％以上とすることができる。いくつかの態様では、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートの使用量は、モノマー成分全体の10重量％以上であってもよく、15重量％以上であってもよい。脂環式炭化水素基含有（メタ）アク

リレートの使用量の上限は、凡そ40重量%以下とすることが適当であり、例えば30重量%以下であってもよく、25重量%以下（例えば15重量%以下、さらには10重量%以下）であってもよい。

[0084] いくつかの好ましい態様において、アクリル系重合物は、モノマー成分として、極性基を有するモノマー（極性基含有モノマー）を、当該アクリル系重合物100g当たり0.05mol～0.45mol含む。これにより、極性の被着体に対する接着性が向上し、例えば温水浸漬後における接着力も高く維持され得る。上記極性基をアクリル系重合物に導入することで、例えばガラス等の極性被着体に対する水素結合に基づき、界面接着力が向上するものと考えられる。極性基含有モノマーとしては、上述のカルボキシ基含有モノマー（典型的にはAA、MAA等）、水酸基含有モノマー（典型的にはHEA、4HBA等）、窒素原子を有するモノマー（典型的には、（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、NVP等の窒素原子含有環を有するモノマー）の1種または2種以上を用いることができる。アクリル系重合物のモノマー成分中の極性基含有モノマーの割合は、極性基含有モノマーの作用を効果的に発揮させる観点から、アクリル系重合物100g当たり0.10mol以上とすることが適当であり、好ましくは0.15mol以上、より好ましくは0.20mol以上であり、例えば0.24mol以上であってもよい。また、アクリル系重合物のモノマー成分中の極性基含有モノマーの割合の上限は、アクリル系重合物100g当たり0.40mol以下とすることが適当であり、好ましくは0.35mol以下であり、例えば0.30mol以下であってもよい。

[0085] モノマー成分の組成は、該モノマー成分の組成に基づいてFoxの式により求められるガラス転移温度（以下、「重合物のガラス転移温度」ともいう。）が -75°C 以上 -10°C 以下となるように設定され得る。いくつかの態様において、上記重合物（例えばアクリル系重合物、典型的にはアクリル系ポリマー）のガラス転移温度（ T_g ）は、 -15°C 以下であることが適当であり、 -20°C 以下であることが好ましく、 -25°C 以下であることがより

好ましく、 -30°C 以下であることがさらに好ましく、 -40°C 以下（例えば -55°C 以下）であってもよい。上記重合物の T_g が低くなると、粘着剤層の基材層に対する密着性や被着体に対する接着性は概して向上する傾向にある。かかる粘着剤層によると、粘着剤層の剥離を意図しない局面において被着体と粘着剤層との界面への水浸入を抑制しやすい。このことは、温水浸漬など水性液体に接触した場合における接着力低下を抑制する観点から有利となり得る。また、重合物の T_g は、接着力を高めやすくする観点から、例えば -70°C 以上であってよく、 -65°C 以上でもよい。他のいくつかの態様では、上記 T_g は、例えば -60°C 以上であってよく、 -50°C 以上でもよく、 -45°C 以上または -40°C 以上でもよい。

[0086] ここで、上記Foxの式とは、以下に示すように、共重合体の T_g と、該共重合体を構成するモノマーのそれぞれを単独重合したホモポリマーのガラス転移温度 T_{gi} との関係式である。

$$1/T_g = \sum (W_i / T_{gi})$$

なお、上記Foxの式において、 T_g は共重合体のガラス転移温度（単位：K）、 W_i は該共重合体におけるモノマー i の重量分率（重量基準の共重合割合）、 T_{gi} はモノマー i のホモポリマーのガラス転移温度（単位：K）を表す。

[0087] T_g の算出に使用するホモポリマーのガラス転移温度としては、公知資料に記載の値を用いるものとする。例えば、以下に挙げるモノマーについては、該モノマーのホモポリマーのガラス転移温度として、以下の値を使用する。

2-エチルヘキシルアクリレート	-70°C
n-ブチルアクリレート	-55°C
n-ブチルメタクリレート	20°C
イソステアリルアクリレート	-18°C
メチルメタクリレート	105°C
メチルアクリレート	8°C

シクロヘキシルアクリレート	1 5 °C
N-ビニル-2-ピロリドン	5 4 °C
2-ヒドロキシエチルアクリレート	- 1 5 °C
4-ヒドロキシブチルアクリレート	- 4 0 °C
ジシクロペンタニルメタクリレート	1 7 5 °C
イソボルニルアクリレート	9 4 °C
アクリル酸	1 0 6 °C
メタクリル酸	2 2 8 °C

[0088] 上記で例示した以外のモノマーのホモポリマーのガラス転移温度については、「Polymer Handbook」（第3版、John Wiley & Sons, Inc., 1989）に記載の数値を用いるものとする。本文献に複数種類の値が記載されている場合は、最も高い値を採用する。

[0089] 上記Polymer Handbookにもホモポリマーのガラス転移温度が記載されていないモノマーについては、以下の測定方法により得られる値を用いるものとする（日本国特許出願公開2007-51271号公報参照）。具体的には、温度計、攪拌機、窒素導入管および還流冷却管を備えた反応器に、モノマー100重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部および重合溶媒として酢酸エチル200重量部を投入し、窒素ガスを流通させながら1時間攪拌する。このようにして重合系内の酸素を除去した後、63°Cに昇温し10時間反応させる。次いで、室温まで冷却し、固形分濃度33重量%のホモポリマー溶液を得る。次いで、このホモポリマー溶液を剥離ライナー上に流延塗布し、乾燥して厚さ約2mmの試験サンプル（シート状のホモポリマー）を作製する。この試験サンプルを直径7.9mmの円盤状に打ち抜き、平行プレートで挟み込み、粘弾性試験機（ARES、レオメトリックス社製）を用いて周波数1Hzのせん断歪みを与えながら、温度領域-70~150°C、5°C/分の昇温速度でせん断モードにより粘弾性を測定し、 $\tan \delta$ のピークトップ温度をホモポリマーの T_g とする。

[0090] ここに開示される粘着剤層に含まれる重合物（例えばアクリル系重合物、

典型的にはアクリル系ポリマー)は、特に限定されるものではないが、S P値が $23.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以下であることが好ましい。そのようなS P値を有する重合物を含む粘着剤は、例えば後述の水親和剤を含ませることによって、十分な接着強度を有しつつ、優れた水剥離性を有する粘着剤を好ましく実現するものとなり得る。上記S P値は、より好ましくは $21.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以下(例えば $20.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以下)である。上記S P値の下限は特に限定されず、例えば凡そ $10.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上であり、また凡そ $15.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上であることが適当であり、好ましくは $18.0 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$ 以上である。

[0091] なお、上記重合物のS P値は、Fedorsの算出法[「ポリマー・エンジニアリング・アンド・サイエンス(POLYMER ENG. & SCI.)」, 第14巻, 第2号(1974), 第148~154ページ参照]すなわち、式:

$$S P \text{ 値 } \delta = (\sum \Delta e / \sum \Delta v)^{1/2}$$

(上式中、 Δe は、 25°C における各原子または原子団の蒸発エネルギー Δe であり、 Δv は、同温度における各原子または原子団のモル容積である。);

に従って計算することができる。上記S P値を有する重合物は、当業者の技術常識に基づき、適切にモノマー組成を決定することにより得ることができる。

[0092] 粘着剤層は、上述のような組成のモノマー成分を、重合物、未重合物(すなわち、重合性官能基が未反応である形態)、あるいはこれらの混合物の形態で含む粘着剤組成物を用いて形成され得る。上記粘着剤組成物は、粘着剤(粘着成分)が水に分散した形態の水分散型粘着剤組成物、有機溶媒中に粘着剤を含む形態の溶剤型粘着剤組成物、紫外線や放射線等の活性エネルギー線により硬化して粘着剤を形成するように調製された活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物(例えば光硬化型粘着剤組成物)、加熱熔融状態で塗工され、室温付近まで冷えると粘着剤を形成するホットメルト型粘着剤組成物、等の種々の形態であり得る。

[0093] 重合にあたっては、重合方法や重合態様等に応じて、公知または慣用の熱重合開始剤や光重合開始剤を使用し得る。このような重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

[0094] 熱重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばアゾ系重合開始剤、過酸化物系開始剤、過酸化物と還元剤との組合せによるレドックス系開始剤、置換エタン系開始剤等を使用することができる。より具体的には、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート等のアゾ系開始剤；例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物系開始剤；例えばフェニル置換エタン等の置換エタン系開始剤；例えば過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組合せ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムとの組合せ等のレドックス系開始剤；等が例示されるが、これらに限定されない。なお、熱重合は、例えば20～100℃（典型的には40～80℃）程度の温度で好ましく実施され得る。

[0095] 光重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えばケタール系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤等を用いることができる。

[0096] このような熱重合開始剤または光重合開始剤の使用量は、重合方法や重合態様等に応じた通常の使用量とすることができ、特に限定されない。例えば

、重合対象のモノマー 100 重量部に対して重合開始剤凡そ 0.001～5 重量部（典型的には凡そ 0.01～2 重量部、例えば凡そ 0.01～1 重量部）を用いることができる。

[0097] 上記重合には、必要に応じて、従来公知の各種の連鎖移動剤（分子量調節剤あるいは重合度調節剤としても把握され得る。）を使用することができる。連鎖移動剤としては、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類を用いることができる。あるいは、硫黄原子を含まない連鎖移動剤（非硫黄系連鎖移動剤）を用いてもよい。非硫黄系連鎖移動剤の具体例としては、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン等のアニリン類； α -ピネン、ターピノーレン等のテルペノイド類； α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー等のスチレン類；ジベンジリデンアセトン、シンナミルアルコール、シンナミルアルデヒド等のベンジリデニル基を有する化合物；ヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等のヒドロキノン類；ベンゾキノン、ナフトキノン等のキノン類；2,3-ジメチル-2-ブテン、1,5-シクロオクタジエン等のオレフィン類；フェノール、ベンジルアルコール、アリルアルコール等のアルコール類；ジフェニルベンゼン、トリフェニルベンゼン等のベンジル水素類；等が挙げられる。

連鎖移動剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、モノマー成分 100 重量部に対して、例えば凡そ 0.01～1 重量部程度とすることができる。ここに開示される技術は、連鎖移動剤を使用しない態様でも好ましく実施され得る。

[0098] 上記の各種重合法を適宜採用して得られる重合物（例えばアクリル系重合物、典型的にはアクリル系ポリマー）の分子量は特に制限されず、要求性能等に合わせて適当な範囲に設定し得る。上記重合物の重量平均分子量（ M_w ）は、凡そ 10×10^4 以上であることが適当であり、例えば凡そ 15×10^4 以上であってよい。所定値以上の M_w を有する重合物（例えばアクリル系重

合物)を用いることで、凝集力と接着力とがバランスよく両立され得る。いくつかの態様において、上記 M_w は、良好な接着信頼性を得る観点から、 20×10^4 以上であってもよく、 30×10^4 以上（例えば 30×10^4 超）でもよく、凡そ 40×10^4 以上でもよく、凡そ 50×10^4 以上でもよく、例えば凡そ 55×10^4 以上でもよい。上記重合物の M_w の上限は、特に限定されず、例えば凡そ 500×10^4 以下（例えば凡そ 150×10^4 以下）であってもよく、凡そ 75×10^4 以下でもよい。いくつかの好ましい態様において、上記 M_w は 50×10^4 未満であってもよく、 40×10^4 未満でもよく、 35×10^4 未満（例えば 30×10^4 未満）でもよい。かかる M_w を有する重合物によると、粘着剤の 60°C 損失弾性率を所定の範囲に調節しやすい傾向がある。ここで M_w とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により得られた標準ポリスチレン換算の値をいう。GPC装置としては、例えば機種名「HLC-8320GPC」（カラム：TSK gel GMH-H（S）、東ソー社製）を使用すればよい。後述の実施例においても同様である。

[0099] いくつかの態様に係る表面保護シートは、水分散型粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有する。水分散型粘着剤組成物の代表例として、エマルション型粘着剤組成物が挙げられる。エマルション型粘着剤組成物は、典型的には、モノマー成分の重合物と、必要に応じて用いられる添加剤とを含有する。

[0100] モノマー成分のエマルション重合は、通常、乳化剤の存在下で行われる。エマルション重合用の乳化剤としては、特に制限されず、公知のアニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤等を用いることができる。乳化剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0101] アニオン性乳化剤の非限定的な例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アン

モニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられる。ノニオン性乳化剤の非限定的な例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。反応性官能基を有する乳化剤（反応性乳化剤）を用いてもよい。反応性乳化剤の例としては、上述したアニオン性乳化剤またはノニオン性乳化剤に、プロペニル基やアリルエーテル基等のラジカル重合性官能基が導入された構造のラジカル重合性乳化剤が挙げられる。

[0102] エマルション重合における乳化剤の使用量は、モノマー成分100重量部に対して、例えば0.2重量部以上であってよく、0.5重量部以上でもよく、1.0重量部以上でもよく、1.5重量部以上でもよい。また、温水浸漬後の接着力低下の抑制等の観点から、いくつかの態様において、乳化剤の使用量は、モノマー成分100重量部に対して10重量部以下とすることが適当であり、5重量部以下とすることが好ましく、3重量部以下としてもよい。なお、ここでエマルション重合に使用する乳化剤は、粘着剤層の水親和剤としても機能し得る。

[0103] エマルション重合によると、モノマー成分の重合物が水に分散したエマルション形態の重合反応液が得られる。粘着剤層の形成に用いる水分散型粘着剤組成物は、上記重合反応液を用いて好ましく製造され得る。

[0104] いくつかの好ましい態様において、表面保護シートは、溶剤型粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有する。溶剤型粘着剤組成物は、典型的には、モノマー成分の溶液重合物と、必要に応じて用いられる添加剤とを含有する。ここに開示される技術による効果は、溶剤型粘着剤層を備える形態で効果的に発揮され得る。溶液重合に用いる溶媒（重合溶媒）は、従来公知の有機溶媒から適宜選択することができる。例えば、トルエン等の芳香族化合物類（典型的には芳香族炭化水素類）；酢酸エチルや酢酸ブチル等のエステル類；ヘキサンやシクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素類；1，2－

ジクロロエタン等のハロゲン化アルカン類；イソプロピルアルコール等の低級アルコール類（例えば、炭素原子数 1 ～ 4 の一価アルコール類）；*tert*-ブチルメチルエーテル等のエーテル類；メチルエチルケトン等のケトン類；等から選択されるいずれか 1 種の溶媒、または 2 種以上の混合溶媒を用いることができる。溶液重合によると、モノマー成分の重合物が重合溶媒に溶解した形態の重合反応液が得られる。粘着剤層の形成に用いる溶剤型粘着剤組成物は、上記重合反応液を用いて好ましく製造され得る。

[0105] 他の好ましい態様において、表面保護シートは、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有する。ここで、本明細書において「活性エネルギー線」とは、重合反応、架橋反応、開始剤の分解等の化学反応を引き起こし得るエネルギーをもったエネルギー線を指す。ここでいう活性エネルギー線の例には、紫外線、可視光線、赤外線のような光や、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線、中性子線、X 線のような放射線等が含まれる。活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物の一好適例として、光硬化型粘着剤組成物が挙げられる。光硬化型の粘着剤組成物は、厚手の粘着剤層であっても容易に形成し得るという利点を有する。なかでも紫外線硬化型粘着剤組成物が好ましい。また、ここに開示される技術による効果は、光硬化型粘着剤層を備える形態で効果的に発揮され得る。

[0106] 光硬化型粘着剤組成物は、典型的には、該組成物のモノマー成分のうち少なくとも一部（モノマーの種類の一部であってもよく、分量の一部であってもよい。）を重合物の形態で含む。上記重合物を形成する際の重合方法は特に限定されず、従来公知の各種重合方法を適宜採用することができる。例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合等の熱重合（典型的には、熱重合開始剤の存在下で行われる。）；紫外線等の光を照射して行う光重合（典型的には、光重合開始剤の存在下で行われる。）； β 線、 γ 線等の放射線を照射して行う放射線重合；等を適宜採用することができる。なかでも光重合が好ましい。

[0107] いくつかの好ましい態様に係る光硬化型粘着剤組成物は、モノマー成分の

部分重合物を含む。このような部分重合物は、典型的にはモノマー成分に由来する重合物と未反応のモノマーとの混合物であって、好ましくはシロップ状（粘性のある液状）を呈する。以下、かかる性状の部分重合物を「モノマーシロップ」または単に「シロップ」ということがある。モノマー成分を部分重合させる際の重合方法は特に制限されず、上述のような各種重合方法を適宜選択して用いることができる。効率や簡便性の観点から、光重合法を好ましく採用し得る。光重合によると、光の照射量（光量）等の重合条件によって、モノマー成分の重合転化率（モノマーコンバージョン）を容易に制御することができる。

[0108] 上記部分重合物におけるモノマー混合物の重合転化率は、特に限定されない。上記重合転化率は、例えば凡そ70重量%以下とすることができ、凡そ60重量%以下とすることが好ましい。上記部分重合物を含む粘着剤組成物の調製容易性や塗工性等の観点から、上記重合転化率は、凡そ50重量%以下が適当であり、凡そ40重量%以下（例えば凡そ35重量%以下）が好ましい。重合転化率の下限は特に制限されないが、典型的には凡そ1重量%以上であり、凡そ5重量%以上とすることが適当である。

[0109] モノマー成分の部分重合物を含む粘着剤組成物は、例えば、該粘着剤組成物の調製に用いられるモノマー成分の全量を含むモノマー混合物を適当な重合方法（例えば光重合法）により部分重合させることにより得ることができる。また、モノマー成分の部分重合物を含む粘着剤組成物は、該粘着剤組成物の調製に用いられるモノマー成分のうちの一部を含むモノマー混合物の部分重合物または完全重合物と、残りのモノマー成分またはその部分重合物との混合物であってもよい。なお、本明細書において「完全重合物」とは、重合転化率が95重量%超であることをいう。

[0110] 上記部分重合物を含む粘着剤組成物には、必要に応じて用いられる他の成分（例えば、光重合開始剤、多官能モノマー、架橋剤、水親和剤等）が配合され得る。そのような他の成分を配合する方法は特に限定されず、例えば上記モノマー混合物にあらかじめ含有させてもよく、上記部分重合物に添加し

てもよい。

[0111] (水親和剤)

粘着剤層には、所望により、水親和剤を含有させることができる。粘着剤層に水親和剤を含有させることにより、水等の水性液体を利用して剥離力を効果的に低下させることができる。その理由は、特に限定解釈されるものではないが、一般に水親和剤は親水性領域を有することにより粘着剤層の表面に偏在しやすく、それによって該粘着剤層表面の水親和性を効率よく高める作用が発揮され、該粘着剤層が水と接触したときに剥離力を効果的に低下させるものと考えられる。水親和剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0112] いくつかの態様において、水親和剤としては、界面活性剤およびポリオキシアルキレン骨格を有する化合物から選択される少なくとも1種の化合物Aを用いることができる。界面活性剤およびポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としては、公知の界面活性剤、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物の1種または2種以上を特に制限なく用いることができる。なお、上記界面活性剤のなかには、ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物が存在し、逆もまた然りであることは言うまでもない。

[0113] 化合物Aとして用いられ得る界面活性剤としては、公知の非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等を用いることができる。なかでも、非イオン性界面活性剤が好ましい。界面活性剤は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0114] 非イオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート等のソルビタン脂肪酸

エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリイソステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルエーテル脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロックコポリマー；等が挙げられる。これらの非イオン性界面活性剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0115] アニオン性界面活性剤の例としては、ノニルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）等の、アルキルベンゼンスルホン酸塩；ラウリル硫酸塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム）、オクタデシル硫酸塩等のアルキル硫酸塩；脂肪酸塩；ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム）、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル硫酸塩等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩（例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等）、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸塩等の、ポリエーテル硫酸塩；ポリオキシエチレンステアリルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸エステル等の、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル；上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルのナトリウム塩、カリウム塩等のポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩；ラウリルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩（例えば、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウム）等の、スルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩；等が挙げら

れる。アニオン性界面活性剤が塩を形成している場合、該塩は、例えばナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等の金属塩（好ましくは一価金属の塩）、アンモニウム塩、アミン塩等であり得る。アニオン性界面活性剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0116] いくつかの態様において、例えば、 $-POH$ 基、 $-COH$ 基および $-SOH$ 基の少なくとも一つを有するアニオン性界面活性剤を好ましく使用し得る。なかでも $-POH$ 基を有する界面活性剤が好ましい。このような界面活性剤は、典型的にはリン酸エステル構造を含んでおり、例えばリン酸のモノエステル ($ROP(=O)(OH)_2$; ここでRは1価の有機基)、ジエステル ($(RO)_2P(=O)OH$; ここでRは、同一のまたは異なる1価の有機基)、モノエステルおよびジエステルの両方を含む混合物等であり得る。 $-POH$ 基を有する界面活性剤の好適例として、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルが挙げられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルにおけるアルキル基の炭素原子数は、例えば6~20であってよく、8~20でもよく、10~20でもよく、12~20でもよく、14~20でもよい。

[0117] カチオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のポリエーテルアミンが挙げられる。カチオン性界面活性剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0118] 化合物Aとして用いられ得るポリオキシアルキレン骨格を有する化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)等のポリアルキレングリコール; ポリオキシエチレン単位を含むポリエーテル、ポリオキシプロピレン単位を含むポリエーテル、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位とを含む化合物（これら単位の配列は、ランダムであってもよく、ブロック状であってもよい。）; これらの誘導体; 等を用いることができる。また、上述の界面活性剤のうちポリオキシ

アルキレン骨格を有する化合物を用いることもできる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも、ポリオキシエチレン骨格（ポリオキシエチレンセグメントともいう。）を含む化合物を用いることが好ましく、PEGがより好ましい。

[0119] ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物（例えばポリエチレングリコール）の分子量（化学式量）は特に限定されず、例えば1000未満であることが適当であり、粘着剤組成物調製性の点から、凡そ600以下（例えば500以下）であることが好ましい。ポリオキシアルキレン骨格を有する化合物（例えばポリエチレングリコール）の分子量の下限は特に限定されず、分子量が凡そ100以上（例えば凡そ200以上、さらには凡そ300以上）のものが好ましく用いられる。

[0120] 水親和剤の他の例として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸等の水溶性ポリマーが挙げられる。水溶性ポリマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。ここに開示される技術において、水親和剤としては、化合物Aの1種または2種以上を用いてもよく、水溶性ポリマーの1種または2種以上を用いてもよく、これらを組み合わせ用いてもよい。

[0121] 水親和剤のHLBは特に限定されず、例えば3以上であり、凡そ6以上が適当であり、8以上（例えば9以上）であり得る。いくつかの好ましい態様では、水親和剤のHLBは10以上である。これによって、水剥離性が好ましく発現する傾向がある。上記HLBは、より好ましくは11以上、さらに好ましくは12以上、特に好ましくは13以上（例えば14以上）である。上記範囲のHLBを有する水親和剤（典型的には界面活性剤）を粘着剤層に含ませることで、水剥離性をより効果的に発現させ得る。上記HLBの上限は20以下であり、例えば18以下であってもよく、16以下でもよく、15以下でもよい。

[0122] なお、本明細書におけるHLBは、GriffinによるHydrophile-Lipophile Balanceであり、界面活性剤の水や油への親和性の程度を表す値であり、親水

性と親油性の比を0～20の間の数値で表したものである。HLBの定義は、W. C. Griffin: J. Soc. Cosmetic Chemists, 1,311 (1949) や、高橋越民、難波義郎、小池基生、小林正雄共著、「界面活性剤ハンドブック」、第3版、工学図書社出版、昭和47年11月25日、p179～182等に記載されたとおりである。上記HLBを有する水親和剤は、上記参考文献を必要に応じて参酌するなどして、当業者の技術常識に基づき、選定することができる。

[0123] このような水親和剤は、遊離の形態で粘着剤層に含まれていることが好ましい。水親和剤としては、粘着剤組成物調製性の点から、常温（約25℃）において液状であるものが好ましく用いられる。

[0124] 水親和剤を含む粘着剤層は、典型的には、水親和剤を含む粘着剤組成物から形成される。上記粘着剤組成物は、上述した水分散型粘着剤組成物、溶剤型粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、ホットメルト型粘着剤組成物等のいずれでもよい。いくつかの好ましい態様において、水親和剤を含む粘着剤層は、光硬化型または溶剤型の粘着剤組成物から形成された粘着剤層であり得る。このような粘着剤層において、水親和剤の添加効果が好ましく発揮され得る。粘着剤層は、光硬化性を有していてもよい。

[0125] 粘着剤層における水親和剤の含有量は、特に限定されず、該水親和剤の使用効果が適切に発揮されるように設定することができる。いくつかの態様において、水親和剤の含有量は、粘着剤層に含まれる重合物（例えば、アクリル系重合物）を構成するモノマー成分100重量部あたり、例えば0.001重量部以上とすることができ、0.01重量部以上とすることが適当であり、0.03重量部以上でもよく、0.07重量部以上でもよく、0.1重量部以上でもよい。いくつかの好ましい態様において、水親和剤の含有量は、モノマー成分100重量部に対して、例えば0.2重量部以上であってよく、より高い効果を得る観点から0.3重量部以上でもよく、0.4重量部以上でもよく、0.5重量部以上でもよく、1.0重量部以上でもよく、1.5重量部以上でもよい。また、粘着剤層のバルクへの過度の水拡散を抑制

する観点から、いくつかの態様において、水親和剤の使用量は、モノマー成分100重量部に対して、例えば20重量部以下であってよく、10重量部以下とすることが適当であり、5重量部以下とすることが好ましく、3重量部以下としてもよい。水親和剤の含有量が多過ぎないことは、温水浸漬など水性液体に接触した場合における接着力低下を抑制する観点からも好ましい。例えば、いくつかの態様において、モノマー成分100重量部に対する水親和剤の含有量は、2重量部未満でもよく、1重量部未満でもよく、0.7重量部未満でもよく、0.3重量部未満でもよく、0.2重量部未満でもよい。HLBが10以上である水親和剤は、少量の使用によっても良好な水剥離性を発揮する傾向がある。

[0126] (架橋剤)

ここに開示される粘着剤組成物には、主に粘着剤層内での架橋または粘着剤層とその隣接面との架橋を目的として、必要に応じて架橋剤を含有させることができる。架橋剤は、典型的には架橋反応後の形態で粘着剤層に含まれている。架橋剤の使用により、粘着剤層の凝集力を適切に調節することができる。

[0127] 架橋剤の種類は特に制限されず、従来公知の架橋剤のなかから、例えば粘着剤組成物の組成に応じて、該架橋剤が粘着剤層内で適切な架橋機能を発揮するように選択することができる。用いられ得る架橋剤としては、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、メラミン系架橋剤、尿素系架橋剤、金属アルコキシド系架橋剤、金属キレート系架橋剤、金属塩系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アミン系架橋剤等を例示することができる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。水分散型粘着剤組成物においては、水に溶解または分散可能な架橋剤の使用が好ましい。

[0128] イソシアネート系架橋剤としては、2官能以上の多官能イソシアネート化合物を用いることができる。例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、トリス（

p-イソシアナトフェニル)チオホスフェート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート;イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート;ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート;等が挙げられる。市販品としては、トリメチロールプロパン/トリレンジイソシアネート3量体付加物(東ソー社製、商品名「コロネートL」)、トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物(東ソー社製、商品名「コロネートHL」)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体(東ソー社製、商品名「コロネートHX」)、トリメチロールプロパン/キシリレンジイソシアネート付加物(三井化学社製、商品名「タケネートD-110N」)等のイソシアネート付加物等を例示することができる。水分散型の粘着剤組成物においては、水に溶解または分散可能なイソシアネート系架橋剤の使用が好ましい。例えば、水溶性、水分散性または自己乳化型のイソシアネート系架橋剤を好ましく採用し得る。イソシアネート基がブロックされた、いわゆるブロックドイソシアネート型のイソシアネート系架橋剤を好ましく使用し得る。

[0129] エポキシ系架橋剤としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものを特に制限なく用いることができる。1分子中に3~5個のエポキシ基を有するエポキシ系架橋剤が好ましい。エポキシ系架橋剤の具体例としては、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ系架橋剤の市販品としては、三菱ガス化学社製の商品名「TETRAD-X」、「TETRAD-C」、DIC社製の商品名「エピクロンCR-5L」、ナガセケムテックス社製の商品名「デナコールEX-512」、日産化学工業社製の商品名「TEPIC-G」等が挙げられる。

[0130] オキサゾリン系架橋剤としては、1分子内に1個以上のオキサゾリン基を有するものを特に制限なく使用することができる。水分散型粘着剤組成物に

おいては、水に溶解または分散可能なオキサゾリン系架橋剤の使用が好ましい。

オキサゾリン基は、2-オキサゾリン基、3-オキサゾリン基、4-オキサゾリン基のいずれでもよい。通常は、2-オキサゾリン基を有するオキサゾリン系架橋剤を好ましく使用し得る。例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等の付加重合性オキサゾリンと他のモノマーとを共重合させて得られた水溶性共重合体または水分散型共重合体を、オキサゾリン系架橋剤として使用することができる。

オキサゾリン系架橋剤の市販品としては、例えば日本触媒社製の商品名「エポクロスWS」シリーズ、「エポクロスK」シリーズ等が挙げられる。

[0131] アジリジン系架橋剤の例としては、トリメチロールプロパントリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕、トリメチロールプロパントリス〔3-(1-(2-メチル)アジリジニルプロピオネート)〕等が挙げられる。

カルボジイミド系架橋剤としては、カルボジイミド基を2個以上有する低分子化合物または高分子化合物を用いることができる。

[0132] いくつかの態様において、架橋剤として過酸化物を用いてもよい。過酸化物としては、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジn-オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシイソブチレート、ジベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。これらのなかでも、特に架橋反応効率に優れる過酸化物として、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカルボネー

ト、ジラウロイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。なお、上記重合開始剤として過酸化物を使用した場合には、重合反応に使用されずに残存した過酸化物を架橋反応に使用することも可能である。その場合は過酸化物の残存量を定量して、過酸化物の割合が所定量に満たない場合には、必要に応じて、所定量になるように過酸化物を添加するとよい。過酸化物の定量は、日本国特許第4971517号公報に記載の方法により行うことができる。

[0133] 架橋剤を使用する場合における使用量（2種以上の架橋剤を使用する場合にはそれらの合計量）は、特に限定されない。接着力や凝集力等の粘着特性をバランスよく発揮する粘着剤を実現する観点から、架橋剤の使用量は、粘着剤組成物に含まれるモノマー成分（例えばアクリル系重合物のモノマー成分）100重量部に対して、例えば10重量部以下程度であり、凡そ5重量部以下とすることが適当であり、3重量部以下としてもよく、2重量部以下としてもよく、1重量部以下としてもよく、1重量部未満としてもよい。いくつかの態様において、上記モノマー成分100重量部に対する架橋剤（例えば、イソシアネート系架橋剤）の使用量は、例えば0.50重量部以下であってよく、0.40重量部以下でもよく、0.30重量部以下でもよく、0.20重量部以下でもよい。架橋剤の使用量の下限は特に限定されず、上記モノマー成分100重量部に対して0重量部より多い量であればよい。いくつかの態様において、架橋剤の使用量は、上記モノマー成分100重量部に対して、例えば0.001重量部以上とすることができ、0.01重量部以上としてもよく、0.05重量部以上としてもよく、0.10重量部以上としてもよい。他のいくつかの態様において、架橋剤の使用量は、上記モノマー成分100重量部に対して、例えば0.5重量部以上であってもよく、1重量部以上でもよく、1.5重量部以上でもよい。

[0134] あるいは、上述のような架橋剤を含まない粘着剤組成物であってもよい。ここに開示される粘着剤組成物として光硬化型粘着剤組成物を用いる場合には、当該粘着剤組成物は、イソシアネート系架橋剤等の架橋剤を実質的に含

まないものであり得る。ここで粘着剤組成物が架橋剤（典型的にはイソシアネート系架橋剤）を実質的に含まないとは、上記モノマー成分100重量部に対する架橋剤の量が0.05重量部未満（例えば0.01重量部未満）であることをいう。

[0135] 架橋反応をより効果的に進行させるために、架橋触媒を用いてもよい。架橋触媒としては、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、ナーセム第二鉄、ブチルスズオキシド、ジオクチルスズジラウレート等の金属系架橋触媒等が例示される。なかでも、ジオクチルスズジラウレート等のスズ系架橋触媒が好ましい。架橋触媒の使用量は特に制限されない。架橋触媒の使用量は、粘着剤組成物に含まれるモノマー成分（例えばアクリル系重合物のモノマー成分）100重量部に対して、例えば凡そ0.0001重量部以上、凡そ0.001重量部以上、凡そ0.005重量部以上等とすることができ、また、凡そ1重量部以下、凡そ0.1重量部以下、凡そ0.05重量部以下等とすることができる。

[0136] 粘着剤層の形成に用いられる粘着剤組成物には、所望により、架橋遅延剤として、ケトーエノール互変異性を生じる化合物を含有させることができる。例えば、イソシアネート系架橋剤を含む粘着剤組成物またはイソシアネート系架橋剤を配合して使用され得る粘着剤組成物において、ケトーエノール互変異性を生じる化合物を好ましく使用し得る。これにより、粘着剤組成物のポットライフを延長する効果が発揮され得る。

ケトーエノール互変異性を生じる化合物としては、各種の β -ジカルボニル化合物を用いることができる。具体例としては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン等の β -ジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のアセト酢酸エステル類；プロピオニル酢酸エチル等のプロピオニル酢酸エステル類；イソブチリル酢酸エチル等のイソブチリル酢酸エステル類；マロン酸メチル、マロン酸エチル等のマロン酸エステル類；等が挙げられる。なかでも好適な化合物として、アセチルアセトンおよびアセト酢酸エステル類が挙げられる。ケトーエノール互変異性を生じる化合物は、1種を単

独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

ケトーエノール互変異性を生じる化合物の使用量は、粘着剤組成物に含まれるモノマー成分（例えばアクリル系重合物のモノマー成分）100重量部に対して、例えば0.1重量部以上20重量部以下であってよく、0.5重量部以上15重量部以下とすることが適当であり、例えば1重量部以上10重量部以下とすることができ、1重量部以上5重量部以下としてもよい。

[0137] （多官能モノマー）

粘着剤組成物（ひいては粘着剤層）には、必要に応じて多官能モノマーが用いられ得る。多官能モノマーは、凝集力の調整等の目的のために役立ち得る。多官能モノマーは、粘着剤層形成時や、被着体への貼付け後に光（例えば紫外線）照射等により上記エチレン性不飽和基を反応させることで、適度な柔軟性を有する架橋構造を形成し得る。したがって、本明細書において「多官能モノマー」は、架橋剤と言い換えることができるものとする。例えば、光硬化型の粘着剤組成物から形成される粘着剤層において、多官能モノマーが好ましく用いられ得る。多官能モノマーとしては、2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物が用いられ得る。多官能モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0138] 多官能モノマーが有するエチレン性不飽和基の例には、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基およびアリル基が含まれるが、これらに限定されない。光反応性の観点から好ましいエチレン性不飽和基として、アクリロイル基およびメタクリロイル基が挙げられる。なかでもアクリロイル基が好ましい。

[0139] 多官能モノマーとしては、分子内に2～10個のエチレン性不飽和基を有する化合物が好ましく、分子内に2～8個のエチレン性不飽和基を有する化合物がより好ましく、分子内に2～6個のエチレン性不飽和基を有する化合物がさらに好ましい。いくつかの態様において、多官能モノマーとして、分子内に4個以下（具体的には2～4個、例えば2個または3個、好適には2個）のエチレン性不飽和基を有する化合物を用いることができる。そのよう

なエチレン性不飽和基の数が制限された多官能モノマーを用いることにより、伸長性と強度とを両立した粘着剤層が得られやすい。

[0140] 多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，12-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ブチルジオール（メタ）アクリレート、ヘキシルジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。なかでも、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが好適であり、1，6-ヘキサンジオールジアクリレートがより好ましい。

[0141] 多官能モノマーの使用量は、その分子量や官能基数等により異なるが、例えば、粘着剤層に含まれる重合物を形成するモノマー成分（典型的には、アクリル系重合物または当該重合物のモノマー成分）100重量部に対して0.01重量部～3.0重量部程度の範囲とすることが適当である。いくつかの態様において、上記モノマー成分100重量部に対する多官能モノマーの使用量は、例えば0.02重量部以上であってもよく、0.1重量部以上でもよく、0.5重量部以上、1.0重量部以上または2.0重量部以上でもよい。多官能モノマーの使用量の増大により、より高い凝集力が得られる傾向にある。一方、過度な凝集力向上により粘着剤層と隣接する層との接着性

が低下することを避ける観点から、上記モノマー成分100重量部に対する多官能モノマーの使用量は、例えば10重量部以下であってよく、5.0重量部以下でもよく、3.0重量部以下でもよい。いくつかの態様では、上記モノマー成分100重量部に対する多官能モノマーの使用量は、例えば1.0重量部以下とすることが適当であり、好ましくは0.5重量部以下、より好ましくは0.3重量部以下であり、0.2重量部以下であってもよい。

[0142] (粘着付与剤)

いくつかの好ましい態様において、粘着剤層は粘着付与剤を含む。粘着剤層に粘着付与剤を含ませることにより、水剥離による被着体からの除去性を保持しつつ、30分温水浸漬後接着力F1を向上することができる。したがって、保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する態様で用いられる場合であっても、表面保護シートは、保護対象物に対する密着状態をよりよく維持することができ、例えば上記処理中や処理後において端部剥がれがより生じにくいものとなり得る。ここに開示される水剥離技術を利用することにより、接着力向上成分である粘着付与剤を添加して、保護対象物に対する接着性と剥離除去性とを高いレベルで両立することができる。粘着付与剤としては、接着力を向上し得る各種成分を特に制限なく用いることができる。粘着付与剤の好適例としては、粘着付与樹脂やアクリル系オリゴマーが挙げられる。粘着付与剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0143] 特に限定するものではないが、粘着付与剤としては、酸価が付与されたものが好ましく用いられる。所定値以上の酸価を有する粘着付与剤を使用することにより、例えば、極性被着体に対する接着性が向上し、温水浸漬後における接着力も高く維持され得る。粘着付与剤の酸価は、例えば10mg KOH/g超であり、15mg KOH/g超が適当であり、好ましくは20mg KOH/g超、より好ましくは23mg KOH/g以上である。上記酸価の上限は、通常、例えば200mg KOH/g以下であり、水剥離性の観点から、100mg KOH/g以下であってもよく、50mg KOH/g以下で

もよく、40 mg KOH/g 以下でもよい。粘着付与剤の酸価は、JIS K 0070 : 1992 に規定する電位差滴定法により測定することができる。

[0144] 粘着付与剤を使用する態様において、粘着付与剤の使用量は特に限定されない。粘着付与剤の使用量は、30分温水浸漬後接着力F1を向上する観点から、粘着剤層に含まれる重合物を構成するモノマー成分100重量部に対して、例えば0.1重量部以上とすることができ、0.3重量部以上であってもよく、1重量部以上とすることが適当であり、3重量部以上でもよく、5重量部以上でもよく、10重量部以上でもよい。いくつかの好ましい態様において、上記モノマー成分100重量部に対する粘着付与剤の使用量は、10重量部を超え、凡そ11重量部以上であってもよく、凡そ12重量部でもよく、より好ましくは15重量部以上、さらに好ましくは18重量部以上、特に好ましくは20重量部以上（例えば22重量部以上）であり、25重量部以上であってもよく、28重量部以上でもよく、32重量部以上でもよく、35重量部以上でもよい。また、上記モノマー成分100重量部に対する粘着付与剤の使用量は、例えば100重量部未満とすることが適当であり、凡そ80重量部以下であってもよく、70重量部以下でもよく、50重量部以下でもよい。粘着付与剤の使用量を適当な範囲に制限することにより、粘着付与剤は粘着剤によく相溶し、粘着付与剤の添加効果（接着力等の粘着特性）が効果的に発揮されやすい。いくつかの好ましい態様において、上記モノマー成分100重量部に対する粘着付与剤の使用量は、50重量部未満であり、より好ましくは40重量部未満、さらに好ましくは35重量部以下、特に好ましくは32重量部以下であり、30重量部以下であってもよく、25重量部以下でもよい。他のいくつかの態様において、上記モノマー成分100重量部に対する粘着付与剤の使用量は、20重量部以下であってもよく、10重量部未満でもよく、5重量部未満でもよい。

[0145] 上記粘着付与剤を使用する態様においては、粘着付与剤の使用により、温水浸漬後接着力を向上できることから、温水浸漬など水性液体に接触した場

合に接着力低下の原因となり得る水親和剤の使用量を制限しなくても、さらには、水親和剤を増量しても、目的とする温水浸漬後接着力を得ることができる。したがって、より優れた水剥離性、より確実な水剥離除去を目的として水親和剤を所定量以上用いつつ、粘着付与剤の使用により温水浸漬後接着力を向上することが可能である。要するに、粘着付与剤と水親和剤とを使用することにより、保護対象物に対する接着性と剥離除去性とを高いレベルで両立することができる。粘着付与剤と水親和剤とを使用する態様において、粘着剤層に含まれる粘着付与剤量 (C_B) に対する水親和剤量 (C_A) の比 (C_A/C_B) は、特に限定するものではないが、例えば0.0001以上であり、0.001以上が適当であり、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、さらに好ましくは0.03以上であり、0.05以上であってもよく、0.1以上でもよい。粘着付与剤の使用量に対して水親和剤の使用量を相対的に高めることにより、粘着付与剤の使用に基づく接着性（典型的には温水浸漬後接着力）を所定の範囲に保持しつつ、水剥離力を低く抑制し、水剥離除去性を維持または向上することができる。上記比 (C_A/C_B) の上限は、特に限定されず、例えば10以下であり、1以下が適当であり、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下であり、0.15未満であってもよく、0.1未満でもよい。粘着付与剤の使用量に対して水親和剤の使用量を所定の範囲に制限することにより、水剥離性を保持しつつ、温水浸漬後接着力を維持または向上することができる。

[0146] (アクリル系オリゴマー)

ここに開示される粘着剤層には、凝集力の向上や、基材層との密着性向上や被着体との接着性向上等の観点から、アクリル系オリゴマーを含有させることができる。ここに開示される技術によると、表面保護シートを高い接着力で保護対象物に貼り付けても、剥離時には、水剥離を利用して、保護対象物を破損または変形することなく表面保護シートを剥離除去することができる。したがって、粘着剤に、アクリル系オリゴマー等の接着力向上成分を含ませて接着信頼性を高め、保護機能を高めることが可能である。アクリル系

オリゴマーを含む粘着剤層は、該アクリル系オリゴマーを含む粘着剤組成物を用いて形成することができる。アクリル系オリゴマーとしては、上述したアクリル系重合物（例えばアクリル系ポリマー）の T_g に対して、より高い T_g を有するものを好ましく採用し得る。

[0147] 上記アクリル系オリゴマーの T_g は特に限定されず、例えば約 20°C 以上 300°C 以下であり得る。上記 T_g は、例えば約 30°C 以上であってよく、約 40°C 以上でもよく、約 60°C 以上でもよく、約 80°C 以上または約 100°C 以上でもよい。アクリル系オリゴマーの T_g が高くなると、凝集力を向上させる効果は概して高くなる傾向にある。また、基材層への投錨性や衝撃吸収性等の観点から、アクリル系オリゴマーの T_g は、例えば約 250°C 以下であってよく、約 200°C 以下でもよく、約 180°C 以下または約 150°C 以下でもよい。なお、アクリル系オリゴマーの T_g は、上述のアクリル系重合物の T_g と同じく、 Fox の式に基づいて計算される値である。

[0148] アクリル系オリゴマーの M_w は、特に限定されず、例えば凡そ 1000 以上であってよく、凡そ 1500 以上であることが適当であり、凡そ 2000 以上でもよく、凡そ 3000 以上でもよい。また、アクリル系オリゴマーの M_w は、例えば凡そ 30000 未満であってよく、凡そ 10000 未満であることが適当であり、凡そ 7000 未満でもよく、凡そ 5000 未満でもよい。 M_w が上記範囲内にあると、粘着剤層の凝集性や、接着性向上効果が好適に発揮されやすい。アクリル系オリゴマーの M_w は、GPCにより測定し、標準ポリスチレン換算の値として求めることができる。具体的には、例えば、東ソー社製のHPLC8020に、カラムとしてTSKgelGMH-H(20)×2本を用いて、テトラヒドロフラン溶媒で流速約 $0.5\text{ mL}/\text{分}$ の条件にて測定することができる。

[0149] アクリル系オリゴマーを構成するモノマー成分としては、上述した各種の（メタ）アクリル酸 C_{1-20} アルキルエステル；上述した各種の脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート；上述した各種の芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリレート；テルペン化合物誘導体アルコールから得られる（メタ）

アクリレート；等の（メタ）アクリレートモノマーを挙げることができる。
これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0150] アクリル系オリゴマーは、イソブチル（メタ）アクリレートやt-ブチル（メタ）アクリレートのようなアルキル基が分岐構造を有するアルキル（メタ）アクリレート；脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートや芳香族炭化水素基含有（メタ）アクリレート；等に代表される、比較的嵩高い構造を有するアクリル系モノマーをモノマー単位として含んでいることが、接着性向上の観点から好ましい。また、アクリル系オリゴマーの合成の際や粘着剤層の作製の際に紫外線を採用する場合には、重合阻害を起こしにくいという点で、エステル末端に飽和炭化水素基を有するモノマーが好ましく、例えばアルキル基が分岐構造を有するアルキル（メタ）アクリレートや飽和脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートを好適に用いることができる。

[0151] アクリル系オリゴマーを構成する全モノマー成分に占める（メタ）アクリレートモノマーの割合は、典型的には50重量%超であり、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上（例えば80重量%以上、さらには90重量%以上）である。いくつかの好ましい態様では、アクリル系オリゴマーは、実質的に1種または2種以上の（メタ）アクリレートモノマーのみからなるモノマー組成を有する。モノマー成分が脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステルとを含む場合、それらの重量比は特に限定されない。いくつかの態様において、脂環式炭化水素基含有（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステルの重量比は、例えば10／90以上、20／80以上または30／70以上とすることができ、また、90／10以下、80／20以下または70／30以下とすることができる。

[0152] アクリル系オリゴマーの構成モノマー成分としては、上記の（メタ）アクリレートモノマーに加えて、必要に応じて官能基含有モノマーを用いることができる。官能基含有モノマーとしては、N-ビニル-2-ピロリドン、N

ーアクリロイルモルホリン等の窒素原子含有複素環を有するモノマー；N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有モノマー；N，N－ジエチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；A A、M A A等のカルボキシ基含有モノマー；2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー；が挙げられる。これらの官能基含有モノマーは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。官能基含有モノマーを用いる場合、アクリル系オリゴマーを構成する全モノマー成分に占める官能基含有モノマーの割合は、例えば1重量%以上、2重量%以上または3重量%以上とすることができ、また、例えば15重量%以下、10重量%以下または7重量%以下とすることができる。アクリル系オリゴマーは、官能基含有モノマーが用いられていないものであってもよい。

[0153] 好適なアクリル系オリゴマーとしては、例えば、ジシクロペンタニルメタクリレート（DCPMA）、シクロヘキシルメタクリレート（CHMA）、イソボルニルメタクリレート（IBXMA）、イソボルニルアクリレート（IBXA）、ジシクロペンタニルアクリレート（DCPA）、1－アダマンチルメタクリレート（ADMA）、1－アダマンチルアクリレート（ADA）の各単独重合体のほか、DCPMAとMMAの共重合体、DCPMAとIBXMAとの共重合体、ADAとメチルメタクリレート（MMA）の共重合体、CHMAとイソブチルメタクリレート（IBMA）との共重合体、CHMAとIBXMAとの共重合体、CHMAとアクリロイルモルホリン（ACMO）との共重合体、CHMAとジエチルアクリルアミド（DEAA）との共重合体、CHMAとAAとの共重合体等を挙げることができる。

[0154] アクリル系オリゴマーは、その構成モノマー成分を重合することにより形成され得る。重合方法や重合態様は特に限定されず、従来公知の各種重合方法（例えば、溶液重合、エマルジョン重合、塊状重合、光重合、放射線重合等）を、適宜の態様で採用することができる。必要に応じて使用し得る重合開始剤（例えばアゾ系重合開始剤）の種類は、概ねアクリル系重合物の合成

に関して例示したとおりであり、重合開始剤量や、任意に使用される連鎖移動剤（例えばメルカプタン類）の量は、所望の分子量となるよう技術常識に基づいて適切に設定されるので、詳細な説明は省略する。

[0155] 粘着剤層または粘着剤組成物にアクリル系オリゴマーを含有させる場合、その含有量は、粘着剤層に含まれる重合物（典型的にはアクリル系重合物）のモノマー成分100重量部に対して、例えば0.01重量部以上とすることができ、より高い効果を得る観点から0.05重量部以上としてもよく、0.1重量部以上または0.2重量部以上としてもよい。いくつかの態様において、アクリル系オリゴマーの含有量は、上記モノマー成分100重量部に対して、例えば0.5重量部以上が適当であり、好ましくは1重量部以上であり、2重量部以上であってもよい。また、上記重合物（典型的にはアクリル系重合物）との相溶性等の観点から、上記モノマー成分100重量部に対するアクリル系オリゴマーの含有量は、50重量部未満とすることが適当であり、好ましくは30重量部未満、より好ましくは25重量部以下であり、例えば10重量部以下であってもよく、5重量部以下または1重量部以下でもよい。

[0156] （粘着付与樹脂）

粘着剤層には粘着付与樹脂を含有させてもよい。ここに開示される技術によると、表面保護シートを高い接着力で保護対象物に貼り付けても、剥離時には、水剥離を利用して、保護対象物を破損または変形することなく表面保護シートを剥離除去することができる。したがって、粘着剤に、粘着付与樹脂等の接着力向上成分を含ませて接着信頼性を高め、保護機能を高めることが可能である。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン系粘着付与樹脂、ロジン誘導体粘着付与樹脂、石油系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、フェノール系粘着付与樹脂、ケトン系粘着付与樹脂等が挙げられる。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0157] 上記ロジン系粘着付与樹脂としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジンの他、安定化ロジン（例えば、上記ロジンを不

均化もしくは水素添加処理した安定化ロジン）、重合ロジン（例えば、上記ロジンの多量体、典型的には二量体）、変性ロジン（例えば、マレイン酸、フマル酸、（メタ）アクリル酸等の不飽和酸により変性された不飽和酸変性ロジン等）等が挙げられる。

上記ロジン誘導体粘着付与樹脂としては、例えば、上記ロジン系粘着付与樹脂のエステル化物（例えば、安定化ロジンエステルや重合ロジンエステル等のロジンエステル類）、上記ロジン系樹脂のフェノール変性物（フェノール変性ロジン）およびそのエステル化物（フェノール変性ロジンエステル）等が挙げられる。

上記石油系粘着付与樹脂としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、これらの水素化物等が挙げられる。

上記テルペン系粘着付与樹脂としては、例えば、 α -ピネン樹脂、 β -ピネン樹脂、芳香族変性テルペン系樹脂、水素添加テルペン樹脂等が挙げられる。

上記テルペンフェノール樹脂とは、テルペン残基およびフェノール残基を含むポリマーを指し、テルペン類とフェノール化合物との共重合体（テルペン-フェノール共重合体樹脂）と、テルペン類の単独重合体または共重合体をフェノール変性したもの（フェノール変性テルペン樹脂）との双方を包含する概念である。テルペンフェノール樹脂は、水素添加テルペンフェノール樹脂を包含する。

上記フェノール系粘着付与樹脂としては、アルキルフェノールとホルムアルデヒドから得られるアルキルフェノール樹脂等が挙げられる。アルキルフェノール樹脂の例としては、ノボラックタイプおよびレゾールタイプのものが挙げられる。

上記ケトン系粘着付与樹脂としては、例えば、ケトン類（例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等の脂肪族ケトン；シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等の脂環式ケトン等）とホル

ムアルデヒドとの縮合によるケトン系樹脂；等が挙げられる。

[0158] いくつかの態様において、粘着付与樹脂としては、ロジン系粘着付与樹脂、ロジン誘導体粘着付与樹脂およびテルペンフェノール樹脂から選択される1種または2種以上を好ましく使用し得る。なかでもロジン誘導体粘着付与樹脂が好ましく、好適例として安定化ロジンエステルおよび重合ロジンエステル等のロジンエステル類が挙げられる。

[0159] 水分散型の粘着剤組成物においては、上述のような粘着付与樹脂が水性溶媒に分散した形態の水分散型粘着付与樹脂の使用が好ましい。例えば、アクリル系ポリマーの水分散液と水分散型粘着付与樹脂とを混合することにより、これらの成分を所望の割合で含有する粘着剤組成物を容易に調製することができる。いくつかの態様において、水分散型粘着付与樹脂としては、環境衛生への配慮等の観点から、少なくとも芳香族炭化水素系溶剤を実質的に含有しないものを好ましく用いることができる。芳香族炭化水素系溶剤その他の有機溶剤を実質的に含有しない水分散型粘着付与樹脂の使用がより好ましい。

[0160] ロジンエステル類を含む水分散型粘着付与樹脂の市販品としては、例えば、荒川化学工業社製の商品名「スーパーエステルE-720」、「スーパーエステルE-730-55」、「スーパーエステルE-865NT」、「スーパーエステルNS」シリーズ等や、ハリマ化成社製の商品名「ハリエスターSK-90D」、「ハリエスターSK-70D」、「ハリエスターSK-70E」、「ネオトール115E」等が挙げられる。また、テルペンフェノール樹脂（水分散型テルペンフェノール樹脂の形態であり得る。）の市販品としては、荒川化学工業社製の商品名「タマノルE-100」、「タマノルE-200」、「タマノルE-200NT」等が挙げられる。

[0161] 粘着付与樹脂の軟化点は特に限定されない。粘着剤層の凝集力の低下を抑制する観点から、軟化点が80℃以上の粘着付与樹脂を好ましく使用し得る。粘着付与樹脂の軟化点は、90℃以上でもよく、100℃以上でもよく、110℃以上でもよく、120℃以上でもよい。軟化点130℃以上または

140℃以上の粘着付与樹脂を使用してもよい。また、基材層に対する密着性、被着体に対する接着性等の観点から、軟化点が200℃以下または180℃以下の粘着付与樹脂を好ましく使用し得る。なお、ここでいう粘着付与樹脂の軟化点としては、文献やカタログ等に記載された公称値を採用することができる。公称値がない場合には、JIS K5902またはJIS K2207に規定する軟化点試験方法（環球法）に基づいて粘着付与樹脂の軟化点を測定することができる。

[0162] 粘着付与樹脂の使用量は、その使用効果を好適に発揮させる観点から、粘着剤層に含まれる重合物を構成するモノマー成分100重量部に対して1重量部以上とすることが適当であり、5重量部以上でもよく、10重量部以上でもよい。いくつかの好ましい態様において、上記モノマー成分100重量部に対する粘着付与樹脂の使用量は、10重量部を超え、より好ましくは15重量部以上、さらに好ましくは18重量部以上、特に好ましくは20重量部以上（例えば22重量部以上）であり、25重量部以上であってもよく、28重量部以上でもよく、32重量部以上でもよく、35重量部以上でもよい。また、基材層や被着体に対する密着性と凝集性とをバランスよく両立する観点から、モノマー成分100重量部に対する粘着付与樹脂の使用量は、例えば100重量部未満とすることが適当であり、70重量部以下であってもよく、50重量部以下でもよく、40重量部以下でもよく、30重量部以下でもよく、20重量部以下でもよい。粘着付与樹脂の使用量を適当な範囲に制限することにより、粘着付与樹脂は粘着剤によく相溶し、粘着付与樹脂の添加効果（接着力等の粘着特性）が効果的に発揮され得る。あるいは、粘着付与樹脂を実質的に含有しない粘着剤層であってもよい。

[0163] （シランカップリング剤）

いくつかの態様において、粘着剤層にシランカップリング剤を含有させることができる。シランカップリング剤を含む粘着剤層によると、接着力の高い表面保護シートが好適に実現され得る。シランカップリング剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0164] シランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ構造を有するケイ素化合物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基含有ケイ素化合物；3-クロロプロピルトリメトキシシラン；アセトアセチル基含有トリメトキシシラン、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エトキシシランなどの(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネート基含有シランカップリング剤などが挙げられる。なかでも好ましい例として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびアセトアセチル基含有トリメトキシシランが挙げられる。

[0165] シランカップリング剤の使用量は、所望の使用効果が得られるように設定することができ、特に限定されない。いくつかの態様において、シランカップリング剤の使用量は、粘着剤層に含まれる重合物を構成するモノマー成分100重量部に対して、例えば0.001重量部以上であってよく、より高い効果を得る観点から0.005重量部以上でもよく、0.01重量部以上でもよく、0.015重量部以上でもよい。また、接着性向上の観点から、いくつかの態様において、シランカップリング剤の使用量は、粘着剤層を構成するモノマー成分100重量部に対して、例えば3重量部以下であってよく、1重量部以下でもよく、0.5重量部以下でもよい。また、ここに開示される技術は、シランカップリング剤を実質的に含まない粘着剤組成物を用いる態様で実施することができる。シランカップリング剤の使用を制限したり、シランカップリング剤を使用しないことにより、経時的な粘着力上昇を抑制することができ、また、良好な水剥離性が得られやすい。

[0166] なお、モノマー成分がアルコキシシリル基含有モノマーを含む態様では、粘着剤層に含まれるシランカップリング剤の一部または全部として上記アル

コキシシリル基含有モノマーを利用してもよい。

[0167] (光重合開始剤)

ここに開示される粘着剤組成物および光硬化性粘着剤層には、光硬化性の付与等を目的として、必要に応じて光重合開始剤（光反応触媒ともいう。）を含有させることができる。光重合開始剤としては、アクリル系重合物の合成に使用し得るものとして例示した光重合開始剤と同様、ケタール系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾインエーテル系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、 α -ケトール系光重合開始剤、芳香族スルホニルクロリド系光重合開始剤、光活性オキシム系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンジル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤等を用いることができる。光重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

[0168] 粘着剤層における光重合開始剤の含有量は、特に限定されず、所望の効果が適切に発揮されるように設定することができる。いくつかの態様において、光重合開始剤の含有量は、粘着剤層に含まれる重合物（典型的にはアクリル系重合物）のモノマー成分100重量部に対して、例えば凡そ0.005重量部以上とすることができ、0.01重量部以上とすることが適当であり、0.05重量部以上とすることが好ましく、0.10重量部以上としてもよく、0.15重量部以上としてもよく、0.20重量部以上としてもよい。光重合開始剤の含有量の増大により、粘着剤層の光硬化性が向上する。また、上記モノマー成分100重量部に対する光重合開始剤の含有量は、5重量部以下とすることが適当であり、2重量部以下とすることが好ましく、1重量部以下としてもよく、0.7重量部以下としてもよく、0.5重量部以下としてもよい。光重合開始剤の含有量が多すぎないことは、表面保護シートの保存安定性（例えば、光劣化に対する安定性）向上の観点から有利となり得る。

[0169] 光重合開始剤を含む粘着剤層は、典型的には、該光重合開始剤を含む粘着

剤組成物（例えば、溶剤型粘着剤組成物）を用いて形成することができる。光重合開始剤を含む粘着剤組成物は、例えば、該組成物に使用される他の成分と光重合開始剤とを混合して調製することができる。また、光重合開始剤の存在下で合成（光重合）された重合物（典型的にはアクリル系重合物）を使用して粘着剤組成物を調製する場合は、上記重合物を合成する際に用いられた光重合開始剤の残留物（未反応物）を、粘着剤層に含まれる光重合開始剤の一部または全部として利用してもよい。必要に応じて用いられるアクリル系オリゴマーとして光重合開始剤の存在下で合成されたものを使用する場合も同様である。製造管理の容易性の観点から、ここに開示される粘着剤層は、他の構成成分に、上述した量の光重合開始剤を新たに加えて調製された粘着剤組成物を用いて好ましく形成され得る。

[0170] （その他の成分）

粘着剤層の形成に用いられる粘着剤組成物は、必要に応じて、pH調整等の目的で使用される酸または塩基（アンモニア水等）を含有するものであり得る。該組成物に含有され得る他の任意成分としては、粘度調整剤（例えば増粘剤）、レベリング剤、可塑剤、充填剤、顔料や染料等の着色剤、安定剤、防腐剤、老化防止剤等の、粘着剤組成物の分野において一般的な各種の添加剤が例示される。このような各種添加剤については、従来公知のものを常法により使用することができ、特に本発明を特徴づけるものではないので、詳細な説明は省略する。なお、特に限定するものではないが、ここに開示される技術は、上記重合物（例えばアクリル系重合物）を主成分とする粘着剤層を備える態様で好ましく実施され得る。いくつかの態様において、上記粘着剤層に占める上記重合物（例えばアクリル系重合物）の割合は凡そ85重量%以上（例えば85～100重量%）であり、90重量%以上であってもよく、95重量%以上でもよい。

[0171] （粘着剤層の形成）

粘着剤層は、粘着剤組成物の硬化層であり得る。すなわち、該粘着剤層は、粘着剤組成物を適当な表面に付与（例えば塗布）した後、硬化処理を適宜

施すことにより形成され得る。2種以上の硬化処理（乾燥、架橋、重合等）を行う場合、これらは、同時に、または多段階にわたって行うことができる。モノマー成分の部分重合物（アクリル系ポリマーシロップ）を用いた粘着剤組成物では、典型的には、上記硬化処理として、最終的な共重合反応が行われる。すなわち、部分重合物をさらなる共重合反応に供して完全重合物を形成する。例えば、光硬化性の粘着剤組成物であれば、光照射が実施される。必要に応じて、架橋、乾燥等の硬化処理が実施されてもよい。例えば、光硬化性粘着剤組成物で乾燥させる必要がある場合は、乾燥後に光硬化を行うとよい。完全重合物を用いた粘着剤組成物では、典型的には、上記硬化処理として、必要に応じて乾燥（加熱乾燥）、架橋等の処理が実施される。二層以上の多層構造の粘着剤層は、あらかじめ形成した粘着剤層を貼り合わせることによって作製することができる。あるいは、あらかじめ形成した第一の粘着剤層の上に粘着剤組成物を塗布し、該粘着剤組成物を硬化させて第二の粘着剤層を形成してもよい。

[0172] 粘着剤組成物の塗布は、例えば、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、キスロールコーター、ディップロールコーター、バーコーター、ナイフコーター、スプレーコーター等の慣用のコーターを用いて実施することができる。例えば、基材層上に粘着剤層を設ける方法として、該基材層に粘着剤組成物を直接付与して粘着剤層を形成する直接法を用いてもよく、剥離面上に形成した粘着剤層を基材層に転写する転写法を用いてもよい。

[0173] 粘着剤層の厚さは特に限定されず、例えば $3\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 程度であり得る。粘着剤層を基材層や被着体に密着させて耐水信頼性を高める観点から、いくつかの態様において、粘着剤層の厚さは、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上（例えば $5\mu\text{m}$ 超）、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上（例えば $10\mu\text{m}$ 超）、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である。ここに開示される表面保護シートは水剥離性を有し、当該水剥離を利用して被着体からスムーズに剥離除去できるので、粘着剤層の厚みを大きくして、接着力（常態接着力、温水浸漬後接着力で表わされ得る。）を高めて、保護性を保

持または向上することができる。また、粘着剤層の凝集破壊による糊残りの発生を防止する観点から、いくつかの態様において、粘着剤層の厚さは、例えば $500\mu\text{m}$ 以下であってよく、 $300\mu\text{m}$ 以下でもよく、 $200\mu\text{m}$ 以下でもよく、 $150\mu\text{m}$ 以下でもよい。いくつかの好ましい態様において、粘着剤層の厚さは、 $100\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、例えば $40\mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $30\mu\text{m}$ 以下でもよい。粘着剤層の厚さが制限されていることにより、粘着剤層端部からの水滲入が制限され、水性液体や温水に浸漬した状態での接着力低下が抑制され得る。なお、粘着剤層は、単層構造であってもよく、二層以上の多層構造を有してよい。

[0174] いくつかの態様において、粘着剤層の 60°C における損失弾性率 G'' (60°C 損失弾性率 G'') は 10 kPa 以上 50 kPa 以下の範囲内にあることが好ましい。上記範囲の 60°C 損失弾性率 G'' を有する粘着剤層を備える表面保護シートによると、当該粘着剤の粘性項 (60°C 損失弾性率 G'') に基づき耐温水性が向上し、例えば、薬液 (典型的には水溶液の形態) や温水中で用いられても、被着体に対する密着状態を維持しやすく、水剥離性に基づく接着力低下が発現しないか、接着力低下が抑制されやすい。そのため、上記表面保護シートを保護対象物に貼り付けた状態で当該保護対象物を液中で処理する場合であっても、保護に必要とされる接着性を好ましく保持することができる。また、温水中では、基材層の膨張収縮を原因として表面保護シート端部に剥離負荷がかかるところ、 60°C において所定の粘性項を有する粘着剤において、上記剥離負荷は熱エネルギーに変換されて軽減され得るため、安定した接着状態が維持されやすいことが考えられる。このような表面保護シートは、例えば上記液中処理において、端部からの剥がれが生じない保護性に優れたものとなり得る。

[0175] いくつかの好ましい態様において、上記粘着剤層の 60°C 損失弾性率 G'' は、薬液や温水浸漬後の接着性の観点から、 12 kPa 以上であり、より好ましくは 15 kPa 以上であり、 18 kPa 以上であってもよく、 22 kPa

a以上でもよく、25 kPa以上でもよく、28 kPa以上でもよく、30 kPa以上でもよく、32 kPa以上でもよい。60℃損失弾性率 G'' を高く設定することにより、30分温水浸漬後接着力 F_1 を高く維持することができる。いくつかの態様において、上記60℃損失弾性率 G'' の上限は、45 kPa以下であってもよく、40 kPa以下でもよく、35 kPa以下でもよい。粘着剤層の60℃損失弾性率 G'' を所定値以下に制限することにより、表面保護用途に適した良好な粘着特性を有する粘着剤が得られやすい。他のいくつかの態様において、上記粘着剤層の60℃損失弾性率 G'' は、30 kPa以下であってもよく、25 kPa以下でもよく、20 kPa以下でもよい。

[0176] より具体的には、上記粘着剤層の60℃損失弾性率 G'' は、11 kPa以上または以下、12 kPa以上または以下、13 kPa以上または以下、14 kPa以上または以下、15 kPa以上または以下、16 kPa以上または以下、17 kPa以上または以下、18 kPa以上または以下、19 kPa以上または以下、20 kPa以上または以下、21 kPa以上または以下、22 kPa以上または以下、23 kPa以上または以下、24 kPa以上または以下、25 kPa以上または以下、26 kPa以上または以下、27 kPa以上または以下、28 kPa以上または以下、29 kPa以上または以下、30 kPa以上または以下、31 kPa以上または以下、32 kPa以上または以下、33 kPa以上または以下、34 kPa以上または以下、35 kPa以上または以下、36 kPa以上または以下、37 kPa以上または以下、38 kPa以上または以下、39 kPa以上または以下、40 kPa以上または以下、41 kPa以上または以下、42 kPa以上または以下、43 kPa以上または以下、44 kPa以上または以下、45 kPa以上または以下、46 kPa以上または以下、47 kPa以上または以下、48 kPa以上または以下、49 kPa以上または以下であってもよい。

[0177] 上記60℃損失弾性率 G'' は、主には、粘着剤に含まれる重合物の分子量や分子量分布を調整することにより得ることができ、そのほか、粘着剤中の

架橋密度等によっても調整可能である。粘着剤層の60℃損失弾性率G''は、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0178] <基材層>

ここに開示される表面保護シートは基材層を含み得る。基材層の材質の非限定的な例としては、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等の各種樹脂フィルム；ポリウレタンフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリクロロプレンフォーム等の発泡体からなる発泡体シート；各種の繊維状物質（麻、綿等の天然繊維、ポリエステル、ビニロン等の合成繊維、アセテート等の半合成繊維、等であり得る。）の単独または混紡等による織布および不織布；和紙、上質紙、クラフト紙、クレープ紙等の紙類；アルミニウム箔、銅箔、ステンレス鋼（SUS）等の金属箔；等が挙げられ、これらの1種、または、2種以上を複合した構成の層状体のなかから適当な材料を選定して基材層材料として用いることができる。上記複合構造の基材層の例として、例えば、金属箔と上記樹脂フィルムとが積層した構造の積層基材（多層構造基材）、ガラスクロス等の無機繊維で強化された樹脂シート等が挙げられる。

[0179] 基材層の材料としては、各種のフィルム（以下、基材フィルムともいう。）を好ましく用いることができる。上記基材フィルムは、発泡体フィルムや不織布シート等のように多孔質のフィルムであってもよく、多孔質の層と非多孔質の層とが積層した構造のフィルムであってもよい。いくつかの態様において、上記基材フィルムとしては、独立して形状維持可能な（自立型の、あるいは非依存性の）樹脂フィルムをベースフィルムとして含むものを好ましく用いることができる。ここで「樹脂フィルム」とは、非多孔質の構造であって、典型的には実質的に気泡を含まない（ボイドレスの）樹脂フィルムを意味する。したがって、上記樹脂フィルムは、発泡体フィルムや不織布とは区別される概念である。上記樹脂フィルムは、単層構造であってもよく、二層以上の多層構造（例えば三層構造）であってもよい。

[0180] 樹脂フィルムを構成する樹脂材料としては、例えば、ポリエチレンテレフ

タレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル；ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）、エチレンープロピレン共重合体等のポリオレフィン；ノルボルネン構造等の脂肪族環構造を有するモノマーに由来するポリシクロオレフィン；ナイロン6、ナイロン66、部分芳香族ポリアミド等のポリアミド（PA）；透明ポリイミド（CPI）等のポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）；ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）；ポリエーテルスルホン（PES）；ポリフェニレンサルファイド（PPS）；ポリカーボネート（PC）；ポリウレタン（PU）；エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）；ポリビニルアルコール（PVA）；ポリスチレン；ABS樹脂；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ジアセチルセルロースやトリアセチルセルロース（TAC）等のセルロース系ポリマー；ビニルブチラール系ポリマー；アリレート系ポリマー；ポリオキシメチレン系ポリマー；エポキシ系ポリマー等の樹脂を用いることができる。ここに開示される基材層は、その表面が上記樹脂材料から構成されたものであり得る。基材層として用いられ得る樹脂フィルムは、上記樹脂の1種を単独で含む樹脂材料を用いて形成されたものや、2種以上がブレンドされた樹脂材料を用いて形成されたもののなかから適当な材料を選定して用いることができる。上記樹脂フィルムは、1種または2種以上の樹脂材料を含む樹脂層と、当該樹脂層と同種または異種の1種または2種以上の樹脂材料を含む樹脂層とが積層された複合樹脂フィルムであってもよい。上記樹脂フィルムは、無延伸であってもよく、延伸（例えば一軸延伸または二軸延伸）されたものであってもよい。

[0181] いくつかの好ましい態様において、基材層として、ポリオレフィン樹脂フィルムが使用される。ポリオレフィン樹脂フィルムを使用することによって、適当な厚さで好適な特性（例えば30分温水浸漬後接着力F1および30分温水浸漬後の水剥離力低下度）を発揮する表面保護シートが好ましく得ら

れる。ここで、ポリオレフィン樹脂とはポリオレフィンを50重量%を超える割合で含有する樹脂のことをいう。ポリオレフィン樹脂としては、1種のポリオレフィンを単独で、または2種以上のポリオレフィンを組み合わせて用いることができる。該ポリオレフィンは、例えば α -オレフィンのホモポリマー、2種以上の α -オレフィンの共重合体、1種または2種以上の α -オレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体等であり得る。具体例としては、PE、PP、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレンプロピレングム（EPR）等のエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等が挙げられる。低密度（LD）ポリオレフィンおよび高密度（HD）ポリオレフィンのいずれも使用可能である。ポリオレフィン樹脂フィルムの例としては、無延伸ポリプロピレン（CPP）フィルム、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、低密度ポリエチレン（LDPE）フィルム、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルム、中密度ポリエチレン（MDPE）フィルム、高密度ポリエチレン（HDPE）フィルム、2種以上のポリエチレン（PE）をブレンドしたポリエチレン（PE）フィルム、ポリプロピレン（PP）とポリエチレン（PE）をブレンドしたPP/PEブレンドフィルム等が挙げられる。なかでも、透湿度の観点から、OPPフィルムが好ましい。

[0182] 樹脂フィルムを構成する樹脂材料の他の好適例として、ポリ塩化ビニリデン樹脂、PPS樹脂、ポリウレタン樹脂、EVA樹脂、PTFE等のフッ素樹脂が挙げられる。ここで、ポリ塩化ビニリデン樹脂とは、ポリ塩化ビニリデンを50重量%を超える割合で含有する樹脂のことをいう。同様に、PPS樹脂とはPPSを50重量%を超える割合で含有する樹脂のことをいう。ポリウレタン樹脂、EVA樹脂、フッ素樹脂についても同様である。上で例示したポリオレフィン樹脂（PE、PP）や、ポリ塩化ビニリデン樹脂、PPS樹脂、ポリウレタン樹脂、EVA樹脂、フッ素樹脂は、他の材料と複合

して用いることができるが、各々を単独で使用して基材層として用いることによっても、所定値以上の30分温水浸漬後接着力F1と、所定の30分温水浸漬後の水剥離力低下度を有する表面保護シートを形成することができる。

[0183] 樹脂フィルムには、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、着色剤（染料、顔料等）、充填材、スリップ剤、アンチブロッキング剤等の公知の添加剤を、必要に応じて配合することができる。添加剤の配合量は特に限定されず、用途等に応じて適宜設定することができる。

[0184] 樹脂フィルムの製造方法は特に限定されない。例えば、押出成形、インフレーション成形、Tダイキャスト成形、カレンダーロール成形等の、従来公知の一般的な樹脂フィルム成形方法を適宜採用することができる。

[0185] 上記基材層は、このような樹脂フィルムから実質的に構成されたものであり得る。あるいは、上記基材層は、上記樹脂フィルムの他に、補助的な層を含むものであってもよい。上記補助的な層の例としては、光学特性調整層（例えば着色層、反射防止層）、所望の外観を付与するための印刷層やラミネート層、帯電防止層、下塗り層、剥離層等の表面処理層が挙げられる。

[0186] 他のいくつかの態様では、基材層は、無機材料を含有する層（無機材料含有層）を有する。無機材料含有層を含む基材層を採用することによっても、ここに開示される技術による効果を実現することができる。無機材料含有層を配置することで、バリア性（透湿防止性）が向上する傾向がある。いくつかの態様では、無機材料含有層を有する基材層としては、上述した樹脂フィルム等を基材主層として含み、該基材主層の少なくとも一方の表面に設けられた無機材料含有層を有する構成が挙げられる。他のいくつかの態様では、基材層は、実質的に無機材料含有層からなるものであってもよい。

[0187] 上記無機材料含有層に用いられる無機材料としては、遷移金属元素や半金属元素の単体、合金を含む各種の金属材料や、無機酸化物等の無機化合物のなかから親水性表面を形成し得る材料が用いられる。上記無機材料は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。無機材料の好適

例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化錫、酸化ニオブ等の酸化物（無機酸化物、典型的には金属酸化物）が挙げられる。なかでも、好ましい無機材料として酸化ケイ素等の無機酸化物が用いられる。また、無機材料の他の好適例としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス鋼（SUS）等の金属箔（金属材料）が挙げられる。無機材料含有層は、上記無機材料に加えて、コーティング剤やバインダとして利用され得る有機高分子化合物を含む各種有機材料を含んでもよく、含まなくてもよい。

[0188] 無機材料含有層中の無機材料（例えば酸化ケイ素等の無機酸化物）の量は、目的とする親水性表面が得られる適当量とすることができ、特定の範囲に限定されない。例えば、無機材料含有層中の無機材料の含有割合は、凡そ30重量%以上とすることができ、凡そ50重量%以上（例えば50重量%超）が適当であり、凡そ70重量%以上であってもよい。いくつかの好ましい態様では、無機材料含有層中の無機材料の含有割合は、凡そ90～100重量%（例えば凡そ95重量%以上）である。

[0189] 上記無機材料含有の形成方法は特に限定されず、目的とする厚さ等に応じて適当な方法で形成され得る。例えば、真空蒸着法やスパッタリング法、あるいは、めっき法等の公知の成膜方法を利用して層状に形成した無機材料を利用することができる。無機材料として、無機化合物を用いる場合には、各種の蒸着法を用いることができ、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法（PVD）や、原子層堆積層等の化学蒸着法（CVD）等を採用することができる。ポリシロキサン等の無機ポリマーを含むコーティング層の形成は、公知のコーティング剤から所望の水接触角を示す表面が得られるものを適宜選択し、常法により使用して行うことができる。

[0190] 無機材料含有層の厚さは特に限定されない。基材層が、基材主層と無機材料含有層とを有する態様においては、基材層本体（基材層の主層）の機能を

損なわない観点から、無機材料含有層の厚さは、具体的には凡そ $5\mu\text{m}$ 以下（例えば 5000nm 未満）が適当であり、凡そ $2\mu\text{m}$ 以下（例えば 2000nm 未満）であってもよい。いくつかの態様では、無機材料含有層の厚さは 1000nm 未満であり、より好ましくは 500nm 未満、さらに好ましくは 100nm 未満、特に好ましくは 50nm 未満であり、凡そ 30nm 以下であってもよく、凡そ 20nm 以下でもよく、凡そ 15nm 以下（例えば 10nm 未満）でもよい。このような薄厚の無機材料含有層とすることで、基材層（基材層の主層）の機能を損なうことなく、バリア性（透湿防止性）など所望の特性を基材層に付与することができる。薄厚の無機材料含有層とすることは、軽量性、光学特性の観点からも有利である。また、無機材料含有層の厚さは 1nm 以上（例えば 3nm 以上）が適当であり、例えば透湿度を低くする観点から、凡そ 5nm 以上であってもよく、凡そ 10nm 以上（例えば 15nm 以上）でもよい。

[0191] 上記基材層が、基材主層と無機材料含有層とを有する態様において、基材主層の厚さ（無機材料含有層以外に複数の層を有する場合は、無機材料含有層以外の層の総厚）は、基材層の総厚の 50% 以上とすることが適当であり、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 90% 以上であり、 97% 以上（例えば 99% 以上）であってもよい。

[0192] 基材層は、単層構造であってもよく、二層以上の多層構造を有するものであってもよい。単層構造の基材層としては、樹脂フィルムからなる基材層が挙げられる。樹脂フィルムから構成された基材層は、エッチング液等の薬液処理用途の表面保護シートに好適である。柔軟性や可とう性にも優れる傾向がある。多層構造の基材層としては、多層構造の樹脂フィルムからなる構成、基材主層と無機材料含有層とを有する構成が挙げられる。

[0193] いくつかの態様において、基材層（基材層として用いられる基材フィルム）は、カップ法で測定される透湿度が $24\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であることが好ましい。このように制限された透湿度を有する構成とすることで、薬液処理や温水浸漬など水性液体と接触する態様で用いられても、低透湿基材

層の存在により、粘着剤層への水性液体の滲入が適度に防止され、水剥離性に基づく接着力低下が発現しないか、あるいは接着力低下が抑制される。その結果、被着体に対する接着力が維持され、表面保護シートは、被着体との密着状態を維持することができる。いくつかの好ましい態様において、基材層の上記透湿度は、凡そ $18 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であり、より好ましくは凡そ $14 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、さらに好ましくは凡そ $10 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下、特に好ましくは凡そ $8 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下であり、凡そ $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下（例えば凡そ $3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下）でもよい。また、表面保護シートが温水等の熱に曝された場合、上記透湿度が過度に低いと、熱によるエージングのため水剥離性が効果的に発現しなくなるおそれがある。そのような観点から、いくつかの態様において、基材層の透湿度は、 $1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であることが適当であり、好ましくは凡そ $3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上であり、例えば $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 超であってもよい。

[0194] より具体的には、基材層の上記透湿度は、例えば、 $23 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $22 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $21 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $20 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $19 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $18 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $17 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $16 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $15 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $14 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $13 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $12 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $11 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $10 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $9 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $8 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $7 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $6 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $4 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $3 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、 $2 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下、あるいは $1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上または以下であってもよい。

[0195] 基材層の上記透湿度は、適当な非透湿性や低透湿性の基材材料を選択し用いることによって得ることができる。基材層の透湿度は、より具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定される。

[0196] 基材層（基材層として用いられる基材フィルム）の25℃曲げ剛性値としては、上述の表面保護シートがとり得る25℃曲げ剛性値の範囲と同じ範囲とすることができるので、繰り返しの説明は省略する。同様に、基材層がとり得る25℃引張弾性率、25℃100%伸長時応力、25℃破断応力および25℃破断歪みの範囲についても、表面保護シートの25℃引張弾性率、25℃100%伸長時応力、25℃破断応力および25℃破断歪みの範囲とそれぞれ同じ範囲とすることができるので、繰り返しの説明は省略する。基材層の25℃曲げ剛性値、25℃引張弾性率、25℃100%伸長時応力、25℃破断応力および25℃破断歪みは、試験片として基材層（基材層として用いられる基材フィルム）を用いる他は表面保護シートの25℃曲げ剛性値、25℃引張弾性率、25℃100%伸長時応力、25℃破断応力および25℃破断歪みとそれぞれ同じ方法で測定される。25℃曲げ剛性値、25℃引張弾性率、25℃100%伸長時応力および25℃破断応力の算出に用いられる試験片の厚さおよび断面積としては、基材層の厚さおよび断面積が用いられる。なお、基材層の25℃曲げ剛性値は、表面保護シートの25℃曲げ剛性値と同じく、MDの25℃曲げ剛性値であってもよく、TDの25℃曲げ剛性値であってもよく、したがって、MDの25℃曲げ剛性値およびTDの25℃曲げ剛性値の少なくとも一方の25℃曲げ剛性値であってもよく、あるいは、MDであるかTDであるかを問わない任意の一方向の25℃曲げ剛性値であってもよい。同様に、基材層の25℃引張弾性率は、MDの25℃引張弾性率であってもよく、TDの25℃引張弾性率であってもよく、したがって、MDの25℃引張弾性率およびTDの25℃引張弾性率の少なくとも一方の25℃引張弾性率であってもよく、あるいは、MDであるかTDであるかを問わない任意の一方向の25℃引張弾性率であってもよい。同様に、基材層の100%伸長時応力、破断応力および破断歪みも、それぞ

れ、MDの測定値（100%伸長時応力、破断応力または破断歪み）であってもよく、TDの測定値であってもよく、したがって、MDの測定値およびTDの測定値の少なくとも一方の測定値であってもよく、あるいは、MDであるかTDであるかを問わない任意の一方向の測定値であってもよい。

[0197] 基材層の厚さは、特に限定されず、保護目的や使用態様等に応じて選択し得る。基材層の厚さは、例えば凡そ1000 μm 以下であってもよく、凡そ300 μm 以下でもよく、軽量化や薄厚化の観点から、凡そ100 μm 以下が適当であり、好ましくは凡そ75 μm 以下（典型的には75 μm 未満）、より好ましくは凡そ50 μm 以下であり、40 μm 以下であってもよく、30 μm 以下でもよい。基材層の厚さが小さくなると、表面保護シートの柔軟性や被着体の表面形状への追従性が向上する傾向にある。また、基材層の厚さが制限されていることにより、加熱に起因する基材層の変形（膨張収縮）が抑制されるので、例えば、温水浸漬など加熱される態様で 사용되는場合であっても、被着体への接着状態を維持しやすい傾向がある。また、取扱い性や加工性等の観点から、基材層の厚さは、例えば2 μm 以上であってもよく、5 μm 超でもよい。いくつかの態様において、基材層の厚さは凡そ10 μm 以上が適当であり、好ましくは凡そ15 μm 以上、より好ましくは凡そ20 μm 以上であり、凡そ30 μm 以上であってもよく、40 μm 以上でもよく、50 μm 以上でもよい。基材層の厚さが大きいほど、薬液滲入等に対する被着体の保護性が向上する傾向がある。

[0198] 基材層の粘着剤層側表面には、必要に応じて、コロナ処理やプラズマ処理等、紫外線照射処理、酸処理、アルカリ処理、下塗り剤（プライマー）の塗布等の、従来公知の表面処理が施されていてもよい。このような表面処理は、基材層と粘着剤層との密着性、言い換えると粘着剤層の基材層への投錨性を向上させるための処理であり得る。プライマーの組成は特に限定されず、公知のものから適宜選択することができる。下塗り層の厚さは特に制限されないが、例えば0.01 μm ～1 μm 程度が適当であり、0.1 μm ～1 μm 程度が好ましい。また、基材主層の表面（典型的には無機材料含有層側表

面)には、上記の各種表面処理や、帯電防止処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0199] 基材層のうち粘着剤層側とは反対側の面(以下、背面ともいう。)には、必要に応じて、剥離処理、帯電防止処理等の、従来公知の表面処理が施されていてもよい。例えば、基材層の背面を剥離処理剤で表面処理することにより、ロール状に巻回された形態の表面保護シートの巻戻し力を軽くすることができる。剥離処理剤としては、シリコン系剥離処理剤、長鎖アルキル系剥離処理剤、オレフィン系剥離処理剤、フッ素系剥離処理剤、脂肪酸アミド系剥離処理剤、硫化モリブデン、シリカ粉等を用いることができる。

[0200] <総厚さ>

ここに開示される表面保護シート(粘着剤層および基材層を含むが、剥離ライナーは含まない。)の厚さは特に限定されず、 $3\mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $5\mu\text{m}$ 以上であってよく、 $10\mu\text{m}$ 以上が適当であり、段差追従性など被着体との密着性の観点から、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $40\mu\text{m}$ 以上であり、 $45\mu\text{m}$ 以上であってもよい。表面保護シートの厚さが大きいほど、薬液滲入等に対する被着体の保護性が向上する傾向がある。いくつかの態様において、表面保護シートの厚さは $50\mu\text{m}$ よりも大きく、 $60\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $70\mu\text{m}$ 以上でもよく、 $80\mu\text{m}$ 以上でもよい。表面保護シートの厚さの上限は、例えば 5mm 以下であり、 3mm 以下であってもよく、 1mm 以下でもよい。いくつかの態様では、表面保護シートの厚さは、 $300\mu\text{m}$ 以下(例えば $200\mu\text{m}$ 以下)が適当であり、 $100\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $75\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましく、 $65\mu\text{m}$ 以下とすることがさらに好ましく、例えば $55\mu\text{m}$ 以下であってもよい。表面保護シートの厚さが所定値以下に制限されていることにより、表面保護シートは、加熱に起因する変形(膨張収縮)が抑制され、被着体への接着状態を維持しやすい傾向がある。粘着シートの厚さを薄くすることは、薄膜化、小型化、軽量化、省資源化等の点でも有利である。

[0201] <剥離ライナー>

ここに開示される表面保護シートに用いられる剥離ライナーとしては、特に限定されず、例えば樹脂フィルムや紙等のライナー基材の表面が剥離処理された剥離ライナーや、フッ素系ポリマー（ポリテトラフルオロエチレン等）やポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）の低接着性材料からなる剥離ライナー等を用いることができる。上記剥離処理には、例えば、シリコン系、長鎖アルキル系等の剥離処理剤が用いられ得る。いくつかの態様において、剥離処理された樹脂フィルムを剥離ライナーとして好ましく採用し得る。

[0202] <剥離方法>

この明細書によると、被着体（保護対象物）に貼り付けられた表面保護シートの剥離方法が提供される。上記剥離方法は、上記被着体からの上記表面保護シートの剥離前線において上記被着体と上記表面保護シートとの界面に水性液体が存在する状態で、上記剥離前線の移動に追従して上記水性液体の上記界面への進入を進行させつつ上記被着体から上記表面保護シートを剥離する水剥離工程を含む。上記水剥離工程によると、上記水性液体を有効に利用して被着体から表面保護シートを剥離することができる。

[0203] 水性液体としては、水または水を主成分とする混合溶媒に、必要に応じて少量の添加剤を含有させたものを用いることができる。上記混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る低級アルコール（例えばエチルアルコール）や低級ケトン（例えばアセトン）等を使用し得る。上記添加剤としては、公知の界面活性剤等を用いることができる。被着体の汚染を避ける観点から、いくつかの態様において、添加剤を実質的に含有しない水性液体を好ましく使用し得る。環境衛生の観点から、水性液体として水を用いることが特に好ましい。水としては、特に制限されず、用途に応じて求められる純度や入手容易性等を考慮して、例えば蒸留水、イオン交換水、水道水等を用いることができる。

[0204] いくつかの態様において、上記剥離方法は、例えば常態水剥離力FWOの

測定時と同様に、被着体に貼り付けられた表面保護シートの外縁付近の被着体上に水性液体を供給し、その水性液体を上記表面保護シートの外縁から該表面保護シートと上記被着体との界面に進入させた後、新たな水の供給を行うことなく（すなわち、剥離開始前に被着体上に供給した水性液体のみを利用して）表面保護シートの剥離を進行させる態様で好ましく行うことができる。なお、水剥離工程の途中で、剥離前線の移動に追隨して表面保護シートと被着体との界面に進入させる水が途中で枯渇するようであれば、該水剥離工程の開始後に断続的または連続的に水を追加供給してもよい。例えば、被着体が吸水性を有する場合や、剥離後の被着体表面または接着面に水性液体が残留しやすい場合等において、水剥離工程の開始後に水を追加供給する態様を好ましく採用し得る。

[0205] 剥離開始前に供給する水性液体の量は、表面保護シートの貼付け範囲外から該表面保護シートと被着体との界面に上記水性液体を導入し得る量であればよく、特に限定されない。上記水性液体の量は、例えば $5\ \mu\text{L}$ 以上であってよく、通常は $10\ \mu\text{L}$ 以上が適当であり、 $20\ \mu\text{L}$ 以上でもよい。また、上記水性液体の量の上限について特に制限はない。いくつかの態様において、作業性向上等の観点から、上記水性液体の量は、例えば $10\ \text{mL}$ 以下であってよく、 $5\ \text{mL}$ 以下でもよく、 $1\ \text{mL}$ 以下でもよく、 $0.5\ \text{mL}$ 以下でもよく、 $0.1\ \text{mL}$ 以下でもよく、 $0.05\ \text{mL}$ 以下でもよい。上記水性液体の量を少なくすることにより、表面保護シートの剥離後に上記水性液体を乾燥や拭き取り等により除去する操作を省略または簡略化し得る。

[0206] 剥離開始時に上記表面保護シートの外縁から該表面保護シートと上記被着体との界面に水性液体を進入させる操作は、例えば、表面保護シートの外縁において上記界面にカッターナイフや針等の治具の先端を差し込む、表面保護シートの外縁を鉤や爪等で引掻いて持ち上げる、強粘着性の粘着テープや吸盤等を表面保護シートの外縁付近の背面に付着させて該表面保護シートの端を持ち上げる、等の態様で行うことができる。このように表面保護シートの外縁から上記界面に水性液体を強制的に進入させることにより、被着体と

上記表面保護シートとの界面に水性液体が存在する状態を効率よく形成することができる。また、水性液体を界面に強制的に進入させる操作を行って剥離のきっかけをつくった後における良好な水剥離性と、かかる操作を行わない場合における高い耐水信頼性とを、好適に両立することができる。

[0207] <用途>

ここに開示される表面保護シートは、各種用途の表面保護シートとして利用可能である。例えば、ガラスや半導体ウエハ、金属板等を、薬液を用いて化学的に処理したり、切断や研磨等の物理的な処理を施すなどの各種処理において、ここに開示される表面保護シートを、例えば上記保護対象物の非処理面に貼り付けて用いることができる。

[0208] 保護対象物の種類は、特に限定されない。ここに開示される表面保護シートは、各種部材や材料の保護に利用され得る。ここに開示される表面保護シートは、水剥離を利用した剥離により、剥離時には被着体が破損または変形しない剥離が可能であるので、アルカリガラス等のガラス材料や半導体ウエハ等の保護に好適である。これらの材料は、通常、厚さが制限されており、取扱い時や剥離時の外力によって割れや欠け、亀裂等が生じやすい脆性材料（硬脆材ともいう。）である。このような被着体に対して、水剥離を利用した剥離を適用することにより、剥離時における被着体の破損防止を好適に実現することができる。上記保護対象物となるガラス材料は、例えば、タブレット型パソコンや携帯電話、有機LED（発光ダイオード）等に用いられるような、透明導電膜（例えばITO（酸化インジウムスズ）膜）やFPCが部分的に設けられた表面を有するガラス板であり得る。また、保護対象物の好適例として、フォルダブルディスプレイやローラブルディスプレイに用いられるウィンドウガラスやカバーガラス等のガラス板が挙げられる。これらのガラス板は、薄厚（例えば厚さ100 μ m以下）に構成されており、破損のリスクがより大きい。ここに開示される技術によると、保護対象物が上記のような薄厚脆性材の場合においても、剥離時に保護対象物の破損を防止することができる。

[0209] 表面保護シートが貼付けられる保護対象物表面の水接触角は特に限定されない。いくつかの態様において、保護対象物表面は、水接触角が、例えば60度以下、好ましくは50度以下となる程度の親水性を示す表面であり得る。いくつかの好ましい態様において、上記表面の水接触角は、例えば45度以下であってよく、40度以下でもよく、35度以下でもよく、30度以下でもよい。上記水接触角が小さくなると、被着体表面に沿って水が濡れ広がりやすくなり、所望の水剥離性が得られやすい傾向にある。ここに開示される表面保護シートは、例えば、水接触角が20度以下（例えば15度以下、さらには10度以下）程度の材料（例えばアルカリガラス板や無アルカリガラス等のガラス）からなる表面を有する部材の保護に好ましく利用され得る。上記保護対象物表面の水接触角の下限は、原理上0度である。いくつかの態様において、上記保護対象物表面の水接触角は、0度超でもよく、1度以上でもよく、3度以上でもよく、5度以上でもよい。他のいくつかの態様では、保護対象物表面の水接触角は、30度超であってもよく、50度超であってもよく、60度超（例えば70度以上）であってもよい。ここに開示される表面保護シートは、水接触角の異なる種々の材料に用いることが可能である。保護対象物表面の水接触角は、後述の実施例に記載の接触角測定方法と同様の方法により測定される。

[0210] 保護対象物（例えばガラス板や半導体ウエハ）の厚さは、特に限定されず、例えば凡そ1 mm以下であり、凡そ500 μ m以下または凡そ300 μ m以下であってもよい。ここに開示される技術による効果（剥離時の破損防止）は、薄厚の保護対象物に対してより効果的に発揮されることから、上記厚さは、例えば凡そ150 μ m以下であってもよく、凡そ100 μ m以下でもよい。上記厚さの下限は、例えば凡そ10 μ m以上（例えば30 μ m以上）である。

[0211] いくつかの好ましい態様では、例えば、ガラスまたは半導体ウエハ等の保護対象物を液中にて化学的および／または物理的に処理する工程で用いる表面保護シートとして好適である。ここに開示される表面保護シートは、上記

用途において、上記処理時においては、保護対象物に対して保護に必要な接着性を有することができ、処理後の剥離時には、保護対象物（被着体）から、水剥離を利用したスムーズな剥離を実現できる。上記化学的な処理には、フッ酸水溶液等のエッチング液など酸やアルカリを含む薬液による処理が含まれる。例えば、ガラスの厚さ調整やガラスの切断端面に形成されたバリやマイクロクラックを除去するためにガラスを薬液（エッチング液）で溶解するエッチング処理、アンチグレア加工、金属の表面を薬液（エッチング液）で部分的に腐食させるエッチング処理、回路基板（プリント基板、フレキシブルプリント基板（FPC）等）の接続端子部等を薬液（めっき液）で部分的にめっきするめっき処理等において、ここに開示される表面保護シートは好ましく利用され得る。なかでも、フッ酸溶液等の酸性薬液を用いてエッチング処理を行う用途に特に好ましく適用され得る。また、物理的な処理には、保護対象物表面の研磨や切断が含まれる。

[0212] ここに開示される表面保護シートは、ガラススリミング処理に好ましく利用される。例えば光学部材として用いられるガラス板は、フッ酸水溶液等の薬液を用いたガラススリミング処理によって薄化され得る。このガラススリミング処理において、ガラス非処理面の保護に表面保護シートが使用され得る。特に限定されるものではないが、ガラススリミング処理では、ガラス板は、例えば凡そ $150\mu\text{m}$ 以下（例えば凡そ $100\mu\text{m}$ 以下）となるまで薄化される。なお、ガラススリミング処理前のガラス板の厚さは、例えば凡そ $0.15\text{mm}\sim 5\text{mm}$ 程度であり、凡そ $300\mu\text{m}$ 以上（例えば $500\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 程度）であり得る。このような薄化したガラスは、剥離時の外力により割れてしまいやすいところ、ここに開示される表面保護シートを用いることにより、表面保護シート剥離時におけるガラス破損の問題を解消でき、あるいは、そのリスクを大幅に低減することができる。

[0213] また、表面保護シートは、半導体の製造にも好ましく利用することができる。上記半導体ウエハは、例えば、シリコンウエハ、炭化ケイ素（SiC）ウエハ、窒化物半導体ウエハ（窒化ケイ素（SiN）、窒化ガリウム（Ga

N) 等)、ヒ化ガリウムウエハ等の化合物半導体ウエハ等であり得る。上記半導体の製造において、例えば半導体ウエハを薄化する工程（より具体的には、半導体ウエハの裏面を研磨するバックグラインド工程）や、半導体ウエハを切断する工程（例えばダイシング工程）等の半導体ウエハ加工（典型的にはシリコンウエハ加工）工程に、ここに開示される表面保護シートは好ましく利用され得る。特に限定されるものではないが、バックグラインド工程では、半導体ウエハは、例えば凡そ $150\mu\text{m}$ 以下（例えば凡そ $100\mu\text{m}$ 以下）となるまで薄化される。なお、バックグラインド前の半導体ウエハの厚さは、凡そ $300\mu\text{m}$ 以上（例えば $500\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 程度）であり得る。上記半導体製造工程は、室温域より高い温度（例えば $40^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ）に曝され得るため、かかる加熱に対して良好な特性（接着力および水剥離性）を保持し得る表面保護シートの使用が特に有意義である。なお、かかる用途に用いられる表面保護シートは、単にバックグラインド用シート、ダイシング用シートということがある。

[0214] 上述の各種表面保護用途に用いられる表面保護シートは、いくつかの態様において、一または複数の処理対象物の片面に一枚の表面保護シートを貼り合わせた状態で、例えばローラ等の搬送手段を用いて、複数の保護対象物を連続的に、あるいは個別に薬液槽内や洗浄槽内など水中に搬送し、目的とする処理を実施する態様で用いられ得る。かかる搬送時や搬送後のプロセス（載置や装置へのセット等を含む。）において、保護対象物には、不可避免的あるいは非意図的に衝撃や振動、変形等の外力が加えられることがある。例えば、薬液処理や洗浄処理で用いられる搬送手段として、所定の間隔で配置された複数のローラが用いられ得るが、かかるローラによる搬送では、ローラ間の高低差、振動等のため、浅い剥離角度の剥離負荷が継続的にかかりやすい。ここに開示される表面保護シートは、上記振動等の外力に対する端部剥がれ防止性に優れるので、上記のように保護対象物に貼り付けられた状態で当該保護対象物を液中で処理する工程を含むプロセスで用いられる場合であっても、当該プロセス中の振動等の外力に対して端部からの剥がれが生じ

にくいという利点を有する。

[0215] また、上記保護対象物は、例えば、液晶表示装置、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）表示装置、ＰＤＰ（プラズマディスプレイパネル）、電子ペーパー等の表示装置（画像表示装置）や、タッチパネル等の入力装置等の機器（光学機器）、特に、フォルダブルディスプレイやローラブルディスプレイ等の携帯電子機器を構成する部材であり得る。

[0216] 上記携帯電子機器の例には、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型パソコン、ノート型パソコン、各種ウェアラブル機器（例えば、腕時計のように手首に装着するリストウェア型、クリップやストラップ等で体の一部に装着するモジュラー型、メガネ型（単眼型や両眼型。ヘッドマウント型も含む。）を包含するアイウェア型、シャツや靴下、帽子等に例えばアクセサリの形態で取り付ける衣服型、イヤホンのように耳に取り付けるイヤウェア型等）、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、音響機器（携帯音楽プレーヤー、ＩＣレコーダー等）、計算機（電卓等）、携帯ゲーム機器、電子辞書、電子手帳、電子書籍、車載用情報機器、携帯ラジオ、携帯テレビ、携帯プリンター、携帯スキャナ、携帯モデム等が含まれる。なお、この明細書において「携帯」とは、単に携帯することが可能であるだけでは十分ではなく、個人（標準的な成人）が相対的に容易に持ち運び可能なレベルの携帯性を有することを意味するものとする。

[0217] <保護方法>

上記より、本明細書によると、ここに開示される表面保護シートを用いた表面保護方法が提供される。この表面保護方法は、保護対象物の少なくとも一部（保護対象面や保護対象部分）に表面保護シートを貼り付ける工程と；表面保護シートが貼り付けられた保護対象物に対して処理（例えば薬液処理、温水浸漬処理、水浸漬処理、切断や研磨等の物理的処理等）を実施する工程と；上記処理後、表面保護シートを保護対象物から剥離する工程と；を含む。ここで、表面保護シートを保護対象物から剥離する工程は、上述の水剥離工程を含むことが好ましい。上記保護方法は、保護対象物（処理対象物）

に対する処理を含むことから、処理方法ともいう。表面保護シート、水剥離工程、保護対象物、処理（ガラススリミング処理、半導体ウエハ薄化処理等）、その他の事項（用途等）の詳細は上述のとおりであるので、繰り返しの説明は省略する。保護対象物の典型例としては、ガラススリミング等の処理が実施されるガラス板、半導体ウエハ等が挙げられる。したがって、本明細書によると、上記工程を含むガラススリミング方法および半導体の製造方法が提供され得る。

[0218] <処理方法>

また、上記より、本明細書によると、ここに開示される表面保護シートを用いた処理方法が提供される。この処理方法は、処理対象物の表面に表面保護シートを貼り付ける工程と；表面保護シートが貼り付けられた処理対象物に対して処理を実施する工程と；上記処理後、表面保護シートを処理対象物（処理物）から除去する工程と；を含む。上記処理対象物において、表面保護シートが貼り付けられる表面は、典型的には、水接触角が20度以下である表面である。また、上記処理工程において、処理対象物は、典型的には液体（例えば水溶液）に接触する。そして、上記処理対象物（処理物）から表面保護シートを除去する工程は、上記処理対象物（処理物）から表面保護シートを水剥離（水の存在下での剥離）によって除去する工程であることが好ましい。ここに開示される処理方法は、前述の保護方法の工程の少なくとも一つを含むものであり得る。表面保護シートとしては、ここに開示される表面保護シートが使用される。具体的には、30分温水浸漬後水剥離力FW1 [N/20mm] が30分温水浸漬後接着力F1 [N/20mm] の50%以下であることを満足する表面保護シートが使用され得る。処理の一例としては、ガラススリミング処理や半導体加工が挙げられ、処理対象物の典型例としては、ガラススリミング等の処理が実施されるガラス板、半導体ウエハ等が挙げられる。したがって、本明細書によると、上記工程を含むガラススリミング方法および半導体の製造方法が提供され得る。表面保護シート、水剥離、除去工程、処理対象物、処理（ガラススリミング処理、半導体ウエハ

薄化处理等)、その他の事項(用途等)の詳細は上述のとおりであるので、繰り返しの説明は省略する。

実施例

[0219] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の説明において「部」および「%」は、特に断りがない限り重量基準である。

[0220] <評価方法>

[常態接着力F₀]

測定対象の表面保護シートを幅20mm、長さ100mmのサイズにカットして試験片を作製する。23℃、50%RHの環境下において、上記試験片から接着面(粘着剤層表面)を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した接着面を、被着体としてのアルカリガラス板(水接触角20度以下の表面を有するアルカリガラスの該表面)に、2kgのゴムローラーを一往復させて圧着する。このようにして得た評価用サンプルに対し、オートクレーブ処理(50℃、0.5MPa、15分)を行う。オートクレーブから取り出した評価用サンプルを、23℃、50%RHの環境下に1時間保持した後、同環境下において、JIS Z0237:2009の10.4.1 方法1:試験板に対する180°引きはがし粘着力に従い、引張試験機を用いて、引張速度300mm/分、剥離角度180度の条件で試験片の被着体からの剥離強度(ただし、下記水剥離力測定に移行するまで、すなわち剥離界面に蒸留水を供給するまでの間についての剥離強度)を測定する。測定は3回行い、それらの平均値を常態接着力F₀[N/20mm]とする。上記常態接着力F₀の測定は、被着体に貼り付けられた試験片の剥離が下から上に進行するように行う。被着体としては、アルカリガラス板(製品名「マイクロスライドガラスS200423」、松浪硝子工業社製)を用いることができる。引張試験機としては、万能引張圧縮試験機(装置名「引張圧縮試験機、TCM-1kNB」、ミネベア社製)またはその相当品を用いることができる。

測定にあたっては、必要に応じて表面保護シートの反対面(接着面の反対

側の表面)に適当な裏打ち材を貼り付けて試験片を補強してもよい。裏打ち材としては、例えば、厚さ $25\mu\text{m}$ 程度のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いることができる。

[0221] [常態水剥離力FWO]

上記常態接着力F0の測定において、試験片の被着体からの剥離強度の測定中に、上記被着体から上記試験片が離れ始める箇所(剥離前線)に $20\mu\text{L}$ の蒸留水を供給し、該蒸留水供給後の剥離強度を測定する。測定は、各常態接着力F0の測定毎に(すなわち3回)行い、それらの平均値を常態水剥離力FWO $[\text{N}/20\text{mm}]$ とする。

蒸留水供給後の剥離強度の測定条件は、JIS Z0237:2009の10.4.1 方法1:試験板に対する 180° 引きはがし粘着力に従うものとする。具体的には、試験温度 23°C にて引張試験機を用いて引張速度 $300\text{mm}/\text{分}$ 、剥離角度 180° の条件とする。

なお、常態水剥離力FWOの測定は、一枚の試験片毎に常態接着力F0の測定と常態水剥離力FWOの測定とを連続して行ってもよく、常態接着力F0の測定と常態水剥離力FWOの測定とを異なる試験片により行ってもよい。例えば、連続測定を実施するために十分な長さの試験片を用意することが難しい場合等において、異なる試験片を用いて測定を行う態様を採用することができる。被着体、引張試験機、その他の事項については、常態接着力F0の測定と同様である。

[0222] [30分温水浸漬後接着力F1]

30分温水浸漬後接着力F1は、評価用サンプル(試験片(表面保護シート)が貼り付けられたアルカリガラス板)を $60^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ の温水に30分間浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後に剥離強度を測定する他は常態接着力F0と同様の方法で測定される。

具体的には、常態接着力F0の測定と同じく、測定対象の表面保護シートを幅 20mm 、長さ 100mm のサイズにカットして試験片を作製する。 23°C 、 $50\%\text{RH}$ の環境下において、上記試験片から接着面(粘着剤層表面

）を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した接着面を、被着体としてのアルカリガラス板に、2 kg のゴムローラーを一往復させて圧着する。このようにして得た評価用サンプルに対し、オートクレーブ処理（50℃、0.5 MPa、15分）を行う。オートクレーブから取り出した評価用サンプルを、設定温度60℃±2℃の温水の入ったウォーターバス内に30分間浸漬する。温水としてはイオン交換水または蒸留水を使用する。温水中において評価用サンプルは、粘着剤層側が上になる向きで水平に保持する。評価用サンプルの上面から水面までの距離（浸漬深さ）は10 mm以上（例えば10 mm～100 mm程度）とする。次いで、評価用サンプルを温水から引き上げ、該評価用サンプルに付着している水を静かに拭き取った後、23℃、50% RHの環境下において、JIS Z0237:2009の10.4.1 方法1：試験板に対する180°引きはがし粘着力に従い、引張試験機を用いて、引張速度300 mm/分、剥離角度180度の条件で試験片の被着体からの剥離強度（ただし、下記水剥離力測定に移行するまで、すなわち剥離界面に蒸留水を供給するまでの間についての剥離強度）を測定する。測定は3回行い、それらの平均値を30分温水浸漬後接着力F1 [N/20 mm]とする。評価用サンプルを温水から引き上げてから剥離強度を測定するまでの時間は10分以内とする。被着体、引張試験機、その他の事項については、常態接着力F0の測定と同様である。

[0223] [30分温水浸漬後水剥離力FW1]

30分温水浸漬後水剥離力FW1は、評価用サンプル（試験片（表面保護シート）が貼り付けられたアルカリガラス板）を60℃±2℃の温水に30分間浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後に水剥離力を測定する他は常態水剥離力FW0と同様の方法で測定される。

具体的には、上記30分温水浸漬後接着力F1の測定において、30分の温水浸漬後、試験片の被着体からの剥離強度の測定中に、上記被着体から上記試験片が離れ始める箇所（剥離前線）に20 μLの蒸留水を供給し、該蒸留水供給後の剥離強度を測定する。測定は、各30分温水浸漬後接着力F1

の測定毎に（すなわち3回）行い、それらの平均値を30分温水浸漬後水剥離力FW1 [N/20mm] とする。

蒸留水供給後の剥離強度の測定条件は、JIS Z0237:2009の10.4.1 方法1:試験板に対する180°引きはがし粘着力に従うものとする。具体的には、試験温度23℃にて引張試験機を用いて引張速度300mm/分、剥離角度180度の条件とする。

なお、30分温水浸漬後水剥離力FW1の測定は、一枚の試験片毎に30分温水浸漬後接着力F1の測定と30分温水浸漬後水剥離力FW1の測定とを連続して行ってもよく、30分温水浸漬後接着力F1の測定と30分温水浸漬後水剥離力FW1の測定とを異なる試験片により行ってもよい。被着体、引張試験機、その他の事項については、常態接着力F0の測定と同様である。

[0224] [1時間温水浸漬後接着力F2]

1時間温水浸漬後接着力F2は、温水浸漬時間を1時間とする他は30分温水浸漬後接着力F1と同様の方法で測定される。

具体的には、常態接着力F0の測定と同じく、測定対象の表面保護シートを幅20mm、長さ100mmのサイズにカットして試験片を作製する。23℃、50%RHの環境下において、上記試験片から接着面（粘着剤層表面）を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した接着面を、被着体としてのアルカリガラス板に、2kgのゴムローラーを一往復させて圧着する。このようにして得た評価用サンプルに対し、オートクレーブ処理（50℃、0.5MPa、15分）を行う。オートクレーブから取り出した評価用サンプルを、設定温度60℃±2℃の温水の入ったウォーターバス内に1時間浸漬する。温水浸漬の条件は、30分温水浸漬後接着力F2の場合と同様である。次いで、評価用サンプルを温水から引き上げ、該評価用サンプルに付着している水を静かに拭き取った後、23℃、50%RHの環境下において、JIS Z0237:2009の10.4.1 方法1:試験板に対する180°引きはがし粘着力に従い、引張試験機を用いて、引張速度300mm/分、剥離

角度 180 度の条件で試験片の被着体からの剥離強度（ただし、下記水剥離力測定に移行するまで、すなわち剥離界面に蒸留水を供給するまでの間についての剥離強度）を測定する。測定は 3 回行い、それらの平均値を 1 時間温水浸漬後接着力 F_2 [N/20 mm] とする。被着体、引張試験機、その他の事項については、30 分温水浸漬後接着力 F_2 の測定と同様である。

[0225] [1 時間温水浸漬後水剥離力 F_{W2}]

1 時間温水浸漬後水剥離力 F_{W2} は、温水浸漬時間を 1 時間とする他は 30 分温水浸漬後水剥離力 F_{W1} と同様の方法で測定される。

具体的には、上記 1 時間温水浸漬後接着力 F_2 の測定において、1 時間の温水浸漬後、試験片の被着体からの剥離強度の測定中に、上記被着体から上記試験片が離れ始める箇所（剥離前線）に 20 μ L の蒸留水を供給し、該蒸留水供給後の剥離強度を測定する。測定は、各 1 時間温水浸漬後接着力 F_2 の測定毎に（すなわち 3 回）行い、それらの平均値を 1 時間温水浸漬後水剥離力 F_{W2} [N/20 mm] とする。

被着体、引張試験機、その他の事項については、30 分温水浸漬後水剥離力 F_{W1} の測定と同様である。

[0226] 上記の測定（ F_0 、 F_{W0} 、 F_1 、 F_{W1} 、 F_2 および F_{W2} の測定）において、被着体としては、試験片を貼り合わせる面の蒸留水に対する接触角が 20 度以下（例えば 5 度～10 度）であるものを用いる。具体的には、被着体として、フロート法で作製したアルカリガラス板であって、試験片を貼り合わせる面の蒸留水に対する接触角が 20 度以下（例えば 5 度～10 度）であるものを用いることができる。そのような被着体として、上記松浪硝子工業社製のアルカリガラス板を使用し得るが、これに限定されず、松浪硝子工業社製のアルカリガラス板の相当品や、それ以外のアルカリガラス板を用いることも可能である。

[0227] また、上記アルカリガラス板の接触角は、以下の方法で測定される。すなわち、測定雰囲気 23℃、50%RH の環境下において、接触角計（協和界面科学社製、商品名「DMO-501 型」、コントロールボックス「DMC

ー 2」、制御・解析ソフト「FAMAS（バージョン 5.0.30）」を用いて液滴法により測定を行う。蒸留水の滴下量は $2\mu\text{L}$ とし、滴下 5 秒後の画像から $\Theta/2$ 法により接触角を算出する（N5 で実施）。

[0228] なお、本発明者らは、上記温水浸漬後の接着力および水剥離力が、フッ酸水溶液浸漬後の接着力および水剥離力とそれぞれ一定の高い相関を示すことを確認している。この知見に基づき、上記温水浸漬後の接着力および水剥離力を、薬液浸漬を含む液中処理用途での表面保護シートの適用性の評価指標としている。

[0229] [透湿度]

基材（層）および表面保護シートの透湿度を、JIS Z0208 の透湿度試験（カップ法）に準拠して測定する。基材の透湿度測定方法は次のとおりである。すなわち、各例に係る基材を、7 cm Φ の円形にカットし、これを評価用サンプルとして用いる。そして、試験用カップ（アルミニウム製、JIS Z0208 で規定される透湿カップ）の内部に所定量の塩化カルシウムを入れ、上記評価用サンプルでカップの口を密閉する。具体的には、試験用カップの口を覆うように評価用サンプルを試験用カップ上に置き、試験用カップの開口部の縁（内径 6 cm、外形 9 cm、縁幅 1.5 cm の円形）と同形状を有する環状のパッキンおよび蓋をその上に重ねて専用ねじで留め、試験用カップの内部を密閉する。次いで、評価用サンプルで覆われたカップを 40℃、92%RH で 24 時間保管し、保管前後の総重量の変化（具体的には、塩化カルシウムの吸水量に基づく重量変化）を測定することにより、透湿度 $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ を求める。表面保護シートの透湿度は、基材に替えて、表面保護シートをカップ側が接着面となるよう配置してカップの口を密閉して測定を実施する他は基材の透湿度測定方法と同様の方法で測定される。

[0230] [60℃損失弾性率 G'']

粘着剤層の 60℃損失弾性率 G'' [Pa] は、動的粘弾性測定により求められる。具体的には、測定対象である粘着剤層を複数枚重ね合わせることに

より、厚さ約2 mmの粘着剤層を作製する。この粘着剤層を直径7.9 mmの円盤状に打ち抜いた試料を平行プレートで挟み込んで固定し、粘弾性試験機（例えば、ティー・エー・インスツルメント社製、ARESまたはその相当品）により以下の条件で動的粘弾性測定を行い、60℃における損失弾性率 G'' [Pa]を求める。

- ・測定モード：せん断モード
- ・温度範囲：-70℃～150℃
- ・昇温速度：5℃/min
- ・測定周波数：1 Hz

なお、測定対象である粘着剤層は、対応する粘着剤組成物を層状に塗布し、乾燥または硬化することにより形成することができる。

[0231] [引張試験]

表面保護シートを幅10 mmの短冊状にカットして試験片を作製する。この試験片を、JIS K 7161に準拠して、下記条件で延伸することにより応力-ひずみ曲線を得る。

（延伸条件）

測定温度：25℃

引張速度：300 mm/分

チャック間距離：50 mm

引張試験機としては、万能引張圧縮試験機（装置名「引張圧縮試験機、TCM-1 kNB」、ミネベア社製）またはその相当品を用いることができる。

25℃引張弾性率 [Pa] は、上記応力-ひずみ曲線の線形回帰から求められる。なお、25℃引張弾性率は、表面保護シートの厚さの実測値から粘着剤層の厚さを差し引いた厚さの値、または基材層そのものの厚さを測定して得た値に基づいて、基材層の断面積当たりの値に換算して求めるものとする。

また、上記引張試験から、25℃における100%伸長時応力 [N/mm²]

〕、破断応力 $[N/mm^2]$ および破断歪み $[\%]$ を測定する。

上記 100% 伸長時応力は、上記引張試験において、試験片が 100% 伸長したときに測定される荷重 $[N]$ を試験片の基材層断面積 $[mm^2]$ で除した値である。上記破断応力は、上記引張試験における試験片破断時の荷重 $[N]$ を試験片の基材層断面積 $[mm^2]$ で除した値であり、上記破断歪み $[\%]$ は、上記試験片の破断時の伸び $[\%]$ である。

なお、本実施例における測定値（引張弾性率、100% 伸長時応力、破断応力および破断歪み）は、表面保護シート（より具体的には基材層）の MD と上記引張試験の引張り方向とを一致させた MD の測定値であるが、上記引張試験は、表面保護シートの MD に実施できるほか、試験片の切り出し方を変更することにより、表面保護シートの TD に対して上記引張試験を実施して TD の測定値を得ることができる。あるいは、MD であるか TD であるかを問わない任意の一方向に対して上記引張試験を実施して測定値を得ることも可能である。

[0232] [25℃ 曲げ剛性値]

表面保護シートの 25℃ 曲げ剛性値 $D [Pa \cdot m^3]$ は、式：

$$D = E h^3 / 12 (1 - \nu^2) ;$$

から求められる。上式中、 E は表面保護シートの 25℃ 引張弾性率 $[Pa]$ であり、 h は基材層の厚さ $[m]$ である。 ν はポアソン比であり、上式では $\nu = 0.35$ とする。

なお、本実施例における 25℃ 曲げ剛性値は、MD の 25℃ 曲げ剛性値であるが、上記のように試験片の切り出し方を変更することにより、MD の 25℃ 曲げ剛性値だけでなく、TD の 25℃ 曲げ剛性値を得ることができ、あるいは、MD であるか TD であるかを問わない任意の一方向の 25℃ 曲げ剛性値を得ることもできる。

[0233] [水中きっかけ剥離力]

測定対象の表面保護シートを幅 10mm、長さ 100mm のサイズにカットして試験片を作製する。23℃、50% RH の環境下において、上記試験

片から接着面（粘着剤層表面）を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した接着面を、被着体としてのアルカリガラス板（水接触角20度以下の表面を有するアルカリガラスの該表面）に、2kgのゴムローラーを一往復させて圧着する。このとき、上記試験片の長手方向の一端を上記被着体からはみ出すように貼り合わせる。このようにして得た評価用サンプルに対し、オートクレーブ処理（50℃、0.5MPa、15分）を行う。オートクレーブから取り出した評価用サンプルを、23℃、50%RHの環境下に1時間保持した後、室温（23℃～25℃）の水に浸漬する。水としてはイオン交換水または蒸留水を使用する。水中において評価用サンプルは、試験片が貼り付けられた面が上になる向きで水平に保持する。評価用サンプルの上面から水面までの距離（浸漬深さ）は10mm以上（例えば10mm～100mm程度）とする。このように、評価用サンプルが水中に配置された状態で、上記水中浸漬開始から1分以内に、23℃、50%RHの環境下において、引張試験機を用いて、上記試験片の長手方向の一端（被着体からはみ出した一端）から、引張速度1000mm/分、剥離角度20度の条件で剥離試験を行い、剥離初期にかかる最大応力を記録する。測定は3回行い、上記最大応力の平均値を水中きっかけ剥離力[N/10mm]とする。

水中きっかけ剥離力が0.2N/10mm以上であれば、搬送プロセス中の振動等の外力に対する端部剥がれ防止性に優れると判定される。搬送等のプロセスにおいて、表面保護シートの端部剥がれの原因となり得る振動等の外力は、保護対象物に対して比較的浅い角度でかかる高速の剥離負荷と考えられる。剥離角度20度、剥離速度1000mm/分の条件で実施される上記水中きっかけ剥離力が0.2N/10mm以上を示す表面保護シートは、上記剥離負荷によって剥がれるまでの応力が大きく、振動等の外力に対して優れた端部剥がれ防止性を有すると判断される。

上記試験において、被着体としては、アルカリガラス板（製品名「マイクロスライドガラスS200423」、松浪硝子工業社製）が用いられる。引張試験機としては、万能引張圧縮試験機（装置名「引張圧縮試験機、TCM

ー 1 k N B」、ミネベア社製) またはその相当品が用いられる。

測定にあたっては、必要に応じて表面保護シートの反対面(接着面の反対側の表面)に適当な裏打ち材を貼り付けて試験片を補強してもよい。裏打ち材としては、例えば、厚さ 25 μ m 程度の PET フィルムを用いることができる。

[0234] <実験 1>

<粘着剤の作製>

(粘着剤 S 1)

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、モノマー成分として n-ブチルアクリレート(BA) 60 部、シクロヘキシルアクリレート(CHA) 6 部、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP) 18 部、4-ヒドロキシブチルアクリレート(4HBA) 15 部およびイソステアリルアクリレート(iSTA) 1 部、連鎖移動剤として α -チオグリセロール 0.125 部、重合溶媒として酢酸エチル 122 部を仕込み、熱重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 0.2 部を投入して窒素雰囲気下で溶液重合を行うことにより、アクリル系ポリマーを含有する溶液を得た。このアクリル系ポリマー 100 g 中の極性基含有モノマーの割合は 0.27 mol であった。

[0235] 上記で得られた溶液に、該溶液の調製に使用したモノマー成分 100 部あたり、イソシアネート系架橋剤(トリメチロールプロパン/キシリレンジイソシアネート付加物、三井化学社製、商品名: タケネート D-110N、固形分濃度 75%) を固形分基準で 0.05 部、架橋促進剤としてジオクチルスズジラウレート(東京ファインケミカル社製、商品名: エンビライザー OL-1) 0.01 部、架橋遅延剤としてアセチルアセトン 3 部および水親和剤として非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、HLB 16.7、商品名: レオドール TW-L 120、花王社製) 0.1 部を加え、均一に混合して、溶剤型粘着剤組成物 S 1 を調製した。

[0236] ポリエステルフィルムの片面が剥離面となっている厚さ 38 μ m の剥離フ

フィルム（三菱樹脂社製、MRF # 38）と、ポリエステルフィルムの片面が剥離面となっている厚さ38 μm の剥離フィルム（三菱樹脂社製、MRE # 38）とを用意した。一方の剥離フィルム（MRF # 38）の剥離面に、上記で調製した溶剤型粘着剤組成物S1を塗布し、60℃で3分間、次いで120℃で3分間乾燥させて、厚さ25 μm の粘着剤層を形成した。この粘着剤層に、他方の剥離フィルム（MRE # 38）の剥離面を貼り合わせて保護した。このようにして、2枚の剥離フィルムに表面が保護された粘着剤層S1を得た。粘着剤層S1の60℃損失弾性率 G'' は、32.5 kPaであった。

[0237] （粘着剤S2）

水親和剤を使用しなかった他は上記粘着剤層S1の作製と同様にして、厚さ25 μm の粘着剤層S2を得た。

[0238] （粘着剤U1）

BA、CHA、4HBAを67／14／19の重量比で含むモノマー混合物100部を、光重合開始剤としての商品名：イルガキュア651（チバスペシャルティケミカルズ社製）0.09部および商品名：イルガキュア184（チバスペシャルティケミカルズ社製）0.09部とともに4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下で粘度（BH粘度計、No. 5ローター、10 rpm、測定温度30℃）が約15 Pa・sになるまで紫外線を照射して光重合させることにより、上記モノマー混合物の部分重合物を含むモノマーシロップを調製した。このモノマーシロップ100部に、NVP5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）9部および4HBA8部、多官能モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）0.15部、水親和剤として非イオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、HLB16.7、商品名：レオドールTW-L120、花王社製）0.3部を添加し、均一に混合して紫外線硬化型粘着剤組成物U1を調製した。この粘着剤組成物U1中のモノマー成分（アクリル系重合物となるモノマー成分）100g中の極性基含有モノマーの割合は0.25

m o l であった。

[0239] ポリエステルフィルムの片面が剥離面となっている厚さ $38\ \mu\text{m}$ の剥離フィルム R 1（三菱マテリアル社製、M R F # 3 8）に、上記で得た粘着剤組成物 U 1 を塗布し、ポリエステルフィルムの片面が剥離面となっている厚さ $38\ \mu\text{m}$ の剥離フィルム R 2（三菱マテリアル社製、M R E # 3 8）を被せて空気を遮断し、紫外線を照射して硬化させることにより、厚さ $25\ \mu\text{m}$ の粘着剤層 U 1 を得た。粘着剤層 U 1 の 60°C 損失弾性率 G'' は、 $19.7\ \text{kPa}$ であった。

[0240] （粘着剤 U 2）

水親和剤を使用しなかった他は上記粘着剤層 U 1 の作製と同様にして、厚さ $25\ \mu\text{m}$ の粘着剤層 U 2 を得た。

[0241] （粘着剤 E 1）

2-エチルヘキシルアクリレート（2 E H A）85部、メチルアクリレート（M A）13部、アクリル酸（A A）1.2部、メタクリル酸（M A A）0.75部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、K B M-403）0.01部、連鎖移動剤としての t-ブチルメチルケタカプタン0.05部および乳化剤（花王社製、ラテムル E-118B）1.9部を、イオン交換水100部中で混合して乳化することにより、モノマー混合物の水性エマルジョン（モノマーエマルジョン）を調製した。

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に上記モノマーエマルジョンを入れ、窒素ガスを導入しながら室温にて1時間以上攪拌した。次いで、系を 60°C に昇温し、重合開始剤として2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]ハイドレート（和光純薬工業社製、V A-057）0.1部を投入し、 60°C で6時間反応させて、アクリル系ポリマー e 1 の水分散液を得た。系を常温まで冷却した後、上記アクリル系ポリマー e 1 の水分散液の固形分100部あたり、粘着付与樹脂エマルジョン（荒川化学工業社製、スーパーエステル E-865NT、軟化点 160°C の重合ロジンエステル水分散液）を固形分で

10部添加した。さらに、pH調整剤としての10%アンモニア水および増粘剤としてのポリアクリル酸（不揮発分36%の水溶液）を使用して、pHを約7.5、粘度を約9 Pa・sに調整することにより、エマルション型粘着剤組成物E1を調製した。

[0242] ポリエステルフィルムの片面が剥離面となっている厚さ38 μm の剥離フィルム（三菱樹脂社製、MRF #38）と、ポリエステルフィルムの片面が剥離面となっている厚さ38 μm の剥離フィルム（三菱樹脂社製、MRE #38）とを用意した。一方の剥離フィルム（MRF #38）の剥離面に粘着剤組成物E1を塗布し、120℃で3分間乾燥させて、厚さ25 μm の粘着剤層E1を形成した。この粘着剤層に、他方の剥離フィルム（MRE #38）の剥離面を貼り合わせて保護した。このようにして、2枚の剥離フィルムに表面が保護された粘着剤層E1を得た。粘着剤層E1の60℃損失弾性率 G'' は、12.3 kPaであった。

[0243] <実施例1>

基材層材料として、厚さ25 μm の延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム（製品名「トレファン #25A-KW37」、東レ社製、二軸延伸PPフィルム）を用意した。上記で得た剥離ライナー付き粘着剤層S1の一方の表面を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した表面（接着面）を、上記OPPフィルムの表面に2 kgのゴムローラーを二往復させて圧着した。このようにして、剥離ライナーで接着面が保護された表面保護シート（基材層付き片面粘着シート）を得た。本例の表面保護シートの25℃曲げ剛性値は $9.3 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ であり、25℃引張弾性率は $6.3 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、25℃100%伸長時応力は 85 N/mm^2 、25℃破断応力は 146 N/mm^2 、25℃破断歪みは239%であった。

[0244] <実施例2>

粘着剤層S1に替えて粘着剤層U1を使用した他は実施例1と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

[0245] <実施例3>

基材層材料として、OPPフィルムに替えて、厚さ25 μ mのポリフェニレンサルファイド（PPS）フィルム（製品名「トレリナ #25-3030」、東レ社製、二軸延伸PPSフィルム）を用いた。その他は実施例2と同様にして本例に係る表面保護シートを得た。

[0246] <実施例4>

基材層材料として、厚さ12 μ mのOPPフィルム（製品名「トレファン #12D-KW37」、東レ社製、二軸延伸PPフィルム）を用いた。その他は実施例2と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

[0247] <実施例5>

基材層材料として、厚さ60 μ mのOPPフィルム（製品名「トレファン #60-2500」、東レ社製、二軸延伸PPフィルム）を用いた。その他は実施例2と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

[0248] <実施例6>

粘着剤層U1に替えて粘着剤層E1を使用した他は実施例2と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

[0249] <比較例1>

粘着剤層S1に替えて粘着剤層S2を使用した他は実施例1と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

[0250] <比較例2>

粘着剤層U1に替えて粘着剤層U2を使用した他は実施例2と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

[0251] <比較例3～5>

基材層材料として、厚さ25 μ mのPETフィルム（製品名「ルミラーS10」、東レ社製）を用いた。その他は実施例1～3とそれぞれ同様にして、各例に係る表面保護シートを得た。

[0252] <実施例7>

基材層材料として、OPPフィルムに替えて、厚さ40 μ mのPPフィルム（製品名「トレファンNO 3701J」、東レ社製、無延伸ポリプロピ

レン（ＣＰＰ）フィルム）を用いた。その他は実施例１と同様にして本例に係る表面保護シートを得た。

[0253] ＜実施例８＞

基材層材料として、ＯＰＰフィルムに替えて、厚さ５５μｍのポリエチレン（ＰＥ）フィルム（製品名「ポリトップ ＮＳＭ－Ｍ」、大森化成社製）を用いた。その他は実施例１と同様にして本例に係る表面保護シートを得た。

[0254] ＜実施例９＞

基材層材料として、ＯＰＰフィルムに替えて、シリカ蒸着ＰＥＴフィルムを用いた。その他は実施例１と同様にして本例に係る表面保護シートを得た。

シリカ蒸着ＰＥＴフィルムとしては、以下の方法で作製したものを使用した。すなわち、ＰＥＴフィルム（三菱ケミカル社製、商品名「ＬＣ－Ｎ５０ＪＢＮ」、厚み５０μｍ）上に、ＲＦ（Radio-Frequency）マグネトロンスパッタにて、三井金属社製のＳｉメタルターゲットから酸化ケイ素膜を成膜した。スパッタガスにはアルゴンと酸素を用い、酸素／アルゴン比率は５．３ｖｏｌ％とした。上記の条件で成膜時間を調整することで、上記ＰＥＴフィルム（主層）上に厚さ２ｎｍの酸化ケイ素膜（ＳｉＯ₂膜）を形成し、シリカ蒸着ＰＥＴフィルムを得た。

[0255] ＜実施例１０＞

基材層材料として、ＯＰＰフィルムに替えて、厚さ２５μｍのアルミニウム蒸着ＰＥＴフィルム（製品名「メタルミー２５Ｓ」、東レ社製）を用いた。その他は実施例１と同様にして本例に係る表面保護シートを得た。

[0256] ＜実施例１１＞

基材層材料として、ＯＰＰフィルムに替えて、厚さ１２μｍのアルミニウム箔（ＵＡＣＪ社製）を用いた。その他は実施例１と同様にして本例に係る表面保護シートを得た。

[0257] ＜性能評価＞

各例に係る表面保護シートにつき、常態接着力 F_0 [$\text{N}/20\text{mm}$]、常態水剥離力 FW_0 [$\text{N}/20\text{mm}$]、30分温水浸漬後接着力 F_1 [$\text{N}/20\text{mm}$]、30分温水浸漬後水剥離力 FW_1 [$\text{N}/20\text{mm}$]、1時間温水浸漬後接着力 F_2 [$\text{N}/20\text{mm}$] および1時間温水浸漬後水剥離力 FW_2 [$\text{N}/20\text{mm}$] を測定した。また、各段階（常態、30分温水浸漬後、1時間温水浸漬後）での接着力および水剥離力につき、式： $FW/F \times 100$ ；より、水剥離力低下度 [%] を求めた。上式中、 F は接着力 [$\text{N}/20\text{mm}$] であり、 F_0 、 F_1 、 F_2 のいずれかである。 FW は水剥離力 [$\text{N}/20\text{mm}$] であり、 FW_0 、 FW_1 、 FW_2 のいずれかである。30分温水浸漬後接着力 F_1 が $0.5\text{N}/20\text{mm}$ 以上であれば、表面保護に十分な接着力を有すると判定される。また、30分温水浸漬後の水剥離力低下度 (FW_1/F_1) が50%以下であれば、十分な易剥離性（易水剥離性）を有すると判定される。結果を表1および2に示す。また、各例に係る基材層材料および表面保護シートの透湿度 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$] を測定した。基材の透湿度 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$] を表1および2に示す。各表には、各例の概要もあわせて示す。

[0258]

[表1]

表1

粘着剤層	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		S1	U1	U1	U1	U1	E1	S2	U2	S1	U1	E1
	重合方法	溶剤	UV	UV	UV	UV	UV	溶剤	UV	溶剤	UV	UV
	水親和剤	含有	含有	含有	含有	含有	含有	非含有	非含有	含有	含有	含有
	厚さ [μm]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	種類	OPP	OPP	PPS	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	PET	PET	PET
基材層	透過度 [g/(m ² ・day)]	6.4	6.4	12.7	10.3	2.1	6.4	6.4	6.4	29.0	29.0	29.0
	厚さ [μm]	25	25	25	12	60	25	25	25	25	25	25
	接着力F0 [N/20mm]	8.0	4.9	6.5	3.8	5.6	5.8	8.8	5.0	10.8	7.6	8.6
	水剥離力FW0 [N/20mm]	0.5	0.5	0.3	0.9	0.2	0.1	8.8	5.0	0.2	0.3	0.6
30分温水浸漬後	FW0/F0 [%]	6.3	10.2	4.6	23.7	3.6	1.7	100	100	1.9	3.9	7.0
	接着力F1 [N/20mm]	3.3	1.7	1.6	0.5	4.2	0.5	8.9	5.1	0.07	0.1	0.2
	水剥離力FW1 [N/20mm]	0.1	0.3	0.3	0.07	0.3	0.07	8.9	5.1	0	0.04	0.05
	FW1/F1 [%]	3.0	17.6	18.8	15.6	7.1	14.0	100	100	0.0	40.0	25.0
1時間温水浸漬後	接着力F2 [N/20mm]	0.7	1.3	0.1	0.3	2.9	0.2	9.0	5.2	0	0.01	0.03
	水剥離力FW2 [N/20mm]	0.05	0.3	0.09	0.07	0.7	0.03	9.0	5.2	0	0	0.02
	FW2/F2 [%]	7.1	23.1	90.0	23.3	24.1	20.0	100	100	-	0.0	66.7

[表2]

表2		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
粘着剤層	種類	S1	S1	S1	S1	S1
	重合方法	溶剤	溶剤	溶剤	溶剤	溶剤
	水親和剤	含有	含有	含有	含有	含有
	厚さ [μm]	25	25	25	25	25
基材層	種類	PP	PE	シリカ蒸着PET	Al蒸着PET	Alホイル
	透湿度 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$]	10.8	13.7	12.8	2.4	1.2
	厚さ [μm]	40	55	50	25	12
常態	接着力F0 [N/20mm]	11.1	9.0	8.8	8.0	6.9
	水剥離力FW0 [N/20mm]	1.4	1.1	0.2	0.2	0.5
	FW0/F0 [%]	12.6	12.2	2.3	2.5	7.2
30分温水浸漬後	接着力F1 [N/20mm]	1.4	1.3	1.0	7.8	6.8
	水剥離力FW1 [N/20mm]	0.02	0.04	0.04	0.1	1.1
	FW1/F1 [%]	1.4	3.1	4.0	1.3	16.2
1時間温水浸漬後	接着力F2 [N/20mm]	0.08	0.08	0.1	2.2	6.4
	水剥離力FW2 [N/20mm]	0	0	0	0.06	1.2
	FW2/F2 [%]	0	0	0	2.7	18.8

[0260] 表1～2に示されるように、実施例1～11に係る表面保護シートは、30分温水浸漬後接着力F1が0.5N/20mm以上であり、かつ30分温水浸漬後の水剥離力低下度（FW1/F1）が50%以下であり、30分温水浸漬処理後において、合格レベルの接着力と水剥離性とを有していた。なかでも、実施例1～2、5、10～11に係る表面保護シートは、1時間温水処理後においても、接着力F2が0.5N/20mm以上であり、かつ水剥離力低下度（FW2/F2）が50%以下であり、より優れた性能を有していた。なお、実施例5および11における1時間温水浸漬後の水剥離力FW2が、常態や30分温水浸漬後の水剥離力FW0、FW1よりも高い値となったのは、表面保護シートの透湿度が低いため、水剥離性よりも、温水浸漬でのエージングによる剥離力上昇が勝ったためと考えられる。一方、比較例1～2では、水剥離性が発現せず、接着力に対して水剥離力は低下しなかった。また、比較例3～5では、温水浸漬により接着力が低下し、30分温水浸漬後接着力F1が0.5N/20mm未満となった。

なお、各例に係る表面保護シートの透湿度は、各例で使用した基材（層）の透湿度の $\pm 1.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ の範囲内であった。

[0261] 《実験2》

＜粘着剤の作製＞

(粘着剤E2)

アクリル系ポリマーe1の水分散液の固形分100部に対する粘着付与樹脂エマルジョン（荒川化学工業社製、スーパーエステルE-865NT、軟化点160℃の重合ロジンエステル水分散液、以下「粘着付与樹脂A」と表記する場合がある。）の添加量を20部（固形分）に変更した。その他は上記粘着剤層E1の作製と同様にして、厚さ25 μ mの粘着剤層E2を得た。

[0262] (粘着剤E3)

アクリル系ポリマーe1の水分散液の固形分100部あたりの粘着付与樹脂Aの添加量を30部（固形分）に変更した他は上記粘着剤層E2の作製と同様にして、厚さ25 μ mの粘着剤層E3を得た。

[0263] (粘着剤E4)

アクリル系ポリマーのモノマー組成を、2EHA49部、n-ブチルメタクリレート（BMA）49部、AA2部に変更し、乳化剤としてアニオン性反応性乳化剤（第一工業製薬社製、アクアロンBC2020）を上記モノマー成分100部に対し2部使用した。その他は粘着剤E1におけるアクリル系ポリマーe1の調製と同様の方法により、モノマー混合物の水性エマルジョン（モノマーエマルジョン）を調製し、重合反応を行うことにより、アクリル系ポリマーe2の水分散液を得た。系を常温まで冷却した後、上記アクリル系ポリマーe2の水分散液の固形分100部あたり、粘着付与樹脂Aを固形分で20部、オキサゾリン系架橋剤（日本触媒社製、エポクロスWS-500）2部を混合した。さらに、pH調整剤としての10%アンモニア水および増粘剤としてのポリアクリル酸（不揮発分36%の水溶液）を使用して、pHを約7.5、粘度を約9Pa $\cdot$ sに調整することにより、エマルジョン型粘着剤組成物E4を調製した。上記エマルジョン型粘着剤組成物E4を用いた他は上記粘着剤層E2の作製と同様にして、厚さ25 μ mの粘着剤

層 E 4 を得た。

[0264] (粘着剤 E 5)

粘着付与樹脂 A 20 部に替えて、粘着付与樹脂 B (荒川化学工業社製、スーパーエステル NS-121、軟化点 120℃ のロジン系樹脂 (酸価付与) の水分散液) を固形分で 20 部使用した。その他は粘着剤層 E 4 の作製と同様にして、厚さ 25 μm の粘着剤層 E 5 を得た。

[0265] (粘着剤 E 6)

粘着付与樹脂を使用しなかった他は粘着剤層 E 2 の作製と同様にして、厚さ 25 μm の粘着剤層 E 6 を得た。

[0266] (粘着剤 S 3)

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌装置を備えた反応容器に、モノマー成分として 2EHA 72 部、NVP 14 部、HEA 13 部およびメチルメタクリレート (MMA) 1 部、連鎖移動剤として α -チオグリセロール 0.12 部、重合溶媒として酢酸エチルを仕込み、熱重合開始剤として AIBN 0.2 部を投入して窒素雰囲気下で溶液重合を行うことにより、 M_w が 30 万のアクリル系ポリマー s 1 を含有する溶液を得た。

上記で得られた溶液に、該溶液の調製に使用したモノマー成分 100 部あたり、粘着付与剤としてのマレイン化ロジンエステル (ハリマ化成社製、ハリタック 4740、軟化点 115~125℃、以下「粘着付与樹脂 C」と表記する場合がある。) を固形分基準で 20 部、イソシアネート系架橋剤 (トリメチロールプロパン/キシリレンジイソシアネート付加物、三井化学社製、商品名: タケネート D-110N、固形分濃度 75%) を固形分基準で 0.75 部、架橋促進剤としてジオクチルスズジラウレート (東京ファインケミカル社製、商品名: エンビライザー OL-1) 0.01 部、架橋遅延剤としてアセチルアセトン 3 部および水親和剤として非イオン性界面活性剤 (ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、HLB 16.7、商品名: レオドール TW-L 120、花王社製) 0.5 部を加え、均一に混合して、溶剤型粘着剤組成物 S 3 を調製した。

得られた溶剤型粘着剤組成物 S 3 を用いた他は粘着剤層 S 1 の作製と同様に、厚さ $25\ \mu\text{m}$ の粘着剤層 S 3 を得た。

[0267] (粘着剤 S 4)

粘着付与樹脂 C 20 部に替えて、アクリル系オリゴマーを 3 部使用した。その他は粘着剤層 S 3 の作製と同様に、粘着剤層 S 4 を得た。

アクリル系オリゴマーとしては、次の方法で調製したものをを用いた。具体的には、攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流冷却器、滴下ロートを備えた反応容器に、シクロヘキシルメタクリレート (CHMA) 95 部および A A 5 部と、重合開始剤としての A I B N 10 部と、重合溶媒としてのトルエンとを仕込み、窒素気流中で 1 時間攪拌して重合系内の酸素を除去した後、 85°C に昇温し、5 時間反応させて固形分濃度 50 % のアクリル系オリゴマーを得た。得られたアクリル系オリゴマーの M_w は 3600 であった。

[0268] <実施例 12 ~ 18>

基材層材料として、厚さ $60\ \mu\text{m}$ の OPP フィルム (製品名「トレファン #60-2500」、東レ社製、二軸延伸 PP フィルム) を用意した。上記で得た剥離ライナー付き粘着剤層 E 2 ~ E 6、S 3 ~ 4 の一方の表面を覆う剥離ライナーを剥がし、露出した表面 (接着面) を、上記 OPP フィルムの表面に 2 kg のゴムローラーを二往復させて圧着した。このようにして、剥離ライナーで接着面が保護された各例に係る表面保護シート (基材層付き片面粘着シート) を得た。各例の表面保護シートの 25°C 曲げ剛性値は $1.2 \times 10^{-4}\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3$ であり、 25°C 100 % 伸長時応力は $83\ \text{N}/\text{mm}^2$ 、 25°C 破断応力は $131\ \text{N}/\text{mm}^2$ 、 25°C 破断歪みは 232 % であった。

[0269] <性能評価>

各例に係る表面保護シートにつき、常態接着力 F_0 [$\text{N}/20\ \text{mm}$]、常態水剥離力 FW_0 [$\text{N}/20\ \text{mm}$]、30 分温水浸漬後接着力 F_1 [$\text{N}/20\ \text{mm}$]、30 分温水浸漬後水剥離力 FW_1 [$\text{N}/20\ \text{mm}$] を測定した。また、各段階 (常態、30 分温水浸漬後) での接着力および水剥離力につき、式: $FW/F \times 100$; より、水剥離力低下度 [%] を求めた。上式中、

Fは接着力 [N/20mm] であり、F0またはF1である。FWは水剥離力 [N/20mm] であり、FW0またはFW1である。結果を各例の概要とともに表3に示す。

[0270] [表3]

表3

粘着剤層	種類	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
		E2	E3	E4	E5	E6	S3	S4
	ポリマー	e1	e1	e2	e2	e1	s1	s1
	重合方法	IRジソ	IRジソ	IRジソ	IRジソ	IRジソ	溶剤	溶剤
	水親和剤	含有	含有	含有	含有	含有	含有	含有
	粘着付与剤 [部] [*]	20	30	20				
		粘着付与樹脂A			20			
		粘着付与樹脂B					20	
	粘着付与樹脂C							
	アクリル系オリマー							3
基材層	厚さ [μm]	25	25	25	25	25	25	25
	種類	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP	OPP
	厚さ [μm]	60	60	60	60	60	60	60
常態	接着力F0 [N/20mm]	8.1	8.2	5.5	10.4	5.9	8.8	4.1
	水剥離力FW0 [N/20mm]	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1	0.7
	FW0/F0 [%]	1.2	1.2	1.8	3.8	0.1	0.9	17.1
	接着力F1 [N/20mm]	2.6	5.4	4.7	8.5	1.5	2.2	1.5
	水剥離力FW1 [N/20mm]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
30分温水浸漬後	FW1/F1 [%]	2.7	0.9	1.3	1.2	0.0	2.3	6.7

*アクリル系ポリマー100部に対する部数

[0271] 表3に示されるように、実施例12～18に係る表面保護シートは、30分温水浸漬後接着力F1が0.5N/20mm以上であり、かつ30分温水浸漬後の水剥離力低下度（FW1/F1）が50%以下であり、30分温水浸漬処理後において、合格レベルの接着力と水剥離性とを有していた。なか

でも、水分散型粘着剤に粘着付与樹脂を添加した実施例 12～15 は、30 分温水浸漬後の水剥離力 F W 1 を低く維持しつつ、粘着付与樹脂不使用の実施例 16 よりも高い 30 分温水浸漬後接着力 F 1 を有していた。対比結果は示さないが、溶剤型粘着剤を使用した実施例 17～18 においても、粘着付与剤を添加し、その使用量が多くなるほど、30 分温水浸漬後接着力 F 1 が向上する傾向が認められた。

[0272] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

符号の説明

- [0273]
- 1, 2 表面保護シート
 - 1 A、2 A 接着面
 - 1 B、2 B 背面
 - 1 O 基材層
 - 1 O A 一方の面
 - 1 O B 他方の面
 - 1 1 第一層
 - 1 2 第二層（無機材料含有層）
 - 2 O 粘着剤層
 - 2 O A 接着面
 - 3 O 剥離ライナー
 - 5 O 剥離ライナー付き表面保護シート

請求の範囲

[請求項1]

接着面を有する表面保護シートであって、

水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に前記接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される剥離強度(30分温水浸漬後接着力)F1[N/20mm]が0.5N/20mm以上であり、かつ

水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に該接着面を貼り合わせ、60℃±2℃の温水に30分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20μLの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される水剥離力(30分温水浸漬後水剥離力)FW1[N/20mm]が、前記剥離強度F1の50%以下である、表面保護シート。

[請求項2]

前記水剥離力FW1は、以下の方法で測定される水剥離力(常態水剥離力)FW0[N/20mm]と同じか、あるいは該水剥離力FW0よりも小さい、ここで、

前記常態水剥離力FW0は、水接触角が20度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に該接着面を貼り合わせ、23℃、50%RHの環境下に1時間保持した後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに20μLの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度23℃、剥離角度180度および速度300mm/分の条件で測定される水剥離力FW0[N/20mm]である、請求項1に記載の表面保護シート。

[請求項3]

カップ法で測定される透湿度が24g/(m²・day)以下である、請求項1または2に記載の表面保護シート。

- [請求項4] 前記接着面を構成する粘着剤層と、該粘着剤層を支持する基材層とからなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の表面保護シート。
- [請求項5] 前記粘着剤層は水親和剤を含む、請求項4に記載の表面保護シート。
- [請求項6] 前記粘着剤層は粘着付与剤を含む、請求項4または5に記載の表面保護シート。
- [請求項7] 前記粘着剤層は、光硬化型または溶剤型の粘着剤組成物から形成されている、請求項4～6のいずれか一項に記載の表面保護シート。
- [請求項8] 前記基材層は樹脂フィルムからなる、請求項4～7のいずれか一項に記載の表面保護シート。
- [請求項9] 前記基材層は無機材料含有層を含む、請求項4～8のいずれか一項に記載の表面保護シート。
- [請求項10] 厚さが20～100 μm である、請求項1～9のいずれか一項に記載の表面保護シート。
- [請求項11] ガラスまたは半導体ウエハを液中にて化学的および／または物理的に薄化处理する工程で用いられる、請求項1～10のいずれか一項に記載の表面保護シート。
- [請求項12] 水接触角が20度以下である表面を有する処理対象物の該表面に、表面保護シートを貼り付ける工程と；
前記表面保護シートが貼り付けられた前記処理対象物に対して処理を実施する工程と、ここで該処理において該処理対象物は液体に接触する；
前記処理後の前記処理対象物から前記表面保護シートを水剥離によって除去する工程と；
を含み、
前記表面保護シートは、30分温水浸漬後水剥離力FW1[N/20mm]が30分温水浸漬後接着力F1[N/20mm]の50%以下である、処理対象物の処理方法。

〔３０分温水浸漬後接着力Ｆ１〕

前記３０分温水浸漬後接着力Ｆ１は、水接触角が２０度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に表面保護シートの接着面を貼り合わせ、６０℃±２℃の温水に３０分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、温度２３℃、剥離角度１８０度および速度３００ｍｍ／分の条件で測定される剥離強度〔Ｎ／２０ｍｍ〕である。

〔３０分温水浸漬後水剥離力ＦＷ１〕

前記３０分温水浸漬後水剥離力ＦＷ１は、水接触角が２０度以下である表面を有するアルカリガラスの該表面に表面保護シートの接着面を貼り合わせ、６０℃±２℃の温水に３０分浸漬し、次いで該温水から引き上げて付着水を拭き取った後、該アルカリガラスと該接着面とのあいだに２０μＬの蒸留水を供給し、該蒸留水を該アルカリガラスと該接着面との界面の一端に進入させた後、温度２３℃、剥離角度１８０度および速度３００ｍｍ／分の条件で測定される水剥離力〔Ｎ／２０ｍｍ〕である。

〔請求項１３〕 前記液体は水溶液である、請求項１２に記載の処理方法。

〔請求項１４〕 前記表面保護シートは粘着剤層を有し、前記粘着剤層は粘着付与剤を含む、請求項１２または１３に記載の処理方法。

[図1]

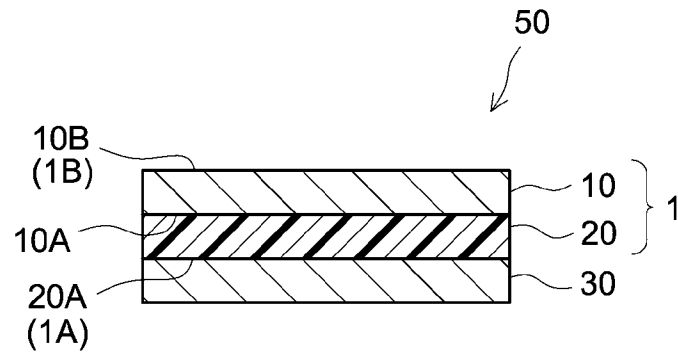


FIG.1

[図2]

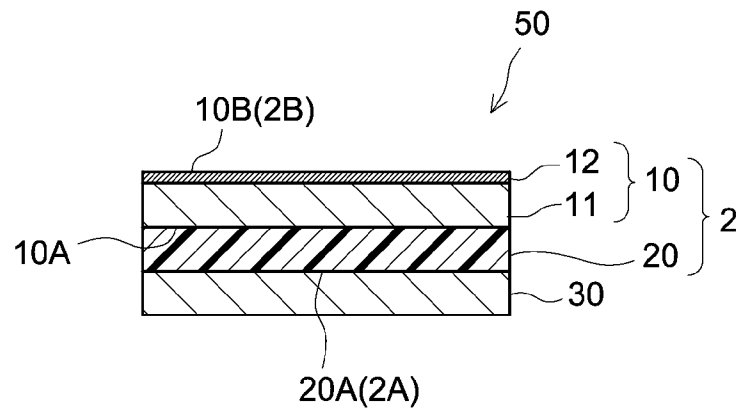


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/00(2006.01)i; **C09J 201/00**(2006.01)i; **H01L 21/304**(2006.01)i; **H01L 21/301**(2006.01)i; **C09J 7/22**(2018.01)i; **C09J 7/38**(2018.01)i

FI: C09J7/38; B32B27/00 M; C09J7/22; C09J201/00; H01L21/304 622J; H01L21/78 M

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)

B32B27/00; C09J201/00; H01L21/304; H01L21/301; C09J7/22; C09J7/38

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/024864 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 11 February 2021 (2021-02-11) claims 1-10, paragraphs [0147]-[0153], [0169]-[0187], fig. 1-3	1-14
A	WO 2019/151194 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 08 August 2019 (2019-08-08) examples	1-14
A	WO 2021/024741 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 11 February 2021 (2021-02-11) examples	1-14
A	EP 365998 A2 (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 02 May 1990 (1990-05-02) examples	1-14
A	JP 2012-514104 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 21 June 2012 (2012-06-21) examples	1-14
A	JP 6-207149 A (ROHM & HAAS COMPANY) 26 July 1994 (1994-07-26) examples	1-14

☒ 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

24 February 2022

Date of mailing of the international search report

15 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003425

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-241264 A (KURAMOTO SANGYO KABUSHIKI KAISHA) 14 September 2006 (2006-09-14) examples	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/003425

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/024864	A1	11 February 2021	JP	2021-24939	A	
WO	2019/151194	A1	08 August 2019	JP	2019-215509	A	
				JP	2020-23656	A	
				JP	2020-193346	A	
				JP	2020-23679	A	
				WO	2019/151192	A1	
				WO	2020/027033	A1	
				EP	3750963	A1	
				examples			
				EP	3750962	A1	
				EP	3831907	A1	
				KR	10-2020-0106554	A	
				KR	10-2021-0013353	A	
				TW	201936823	A	
				TW	201938735	A	
				CN	111670230	A	
				KR	10-2020-0115627	A	
				CN	112920738	A	
				CN	112513216	A	
				KR	10-2021-0039409	A	
				TW	202016252	A	
WO	2021/024741	A1	11 February 2021	JP	2021-24182	A	
EP	365998	A2	02 May 1990	MX	169921	B	
				CA	2000462	A1	
JP	2012-514104	A	21 June 2012	JP	2011-514419	A	
				JP	2016-26255	A	
				JP	2016-28151	A	
				US	2009/0229732	A1	
				examples			
				US	2011/0268929	A1	
				US	2016/0002514	A1	
				WO	2010/077541	A1	
				WO	2009/151686	A2	
				EP	2268755	A1	
				EP	2379659	A1	
				AU	2009258031	A	
				CA	2718508	A	
				KR	10-2010-0125398	A	
				MX	2010010145	A	
				CN	102015944	A	
				TW	200948925	A	
				KR	10-2011-0100304	A	
				CN	102325850	A	
				NZ	587979	A	
				NZ	605100	A	
				BR	PI0906217	A	
				NZ	622428	A	
				KR	10-2015-0119965	A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/003425

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
				NZ	712427	A	
JP			6-207149	A	26 July 1994	US	5284690
				examples			A
				US	5413815	A	
				EP	596642	A2	
				AU	5030093	A	
				ES	2104071	T	
				FI	934850	A	
				BR	9304142	A	
				HK	1000287	A	
				HU	66568	A	
				ZA	9308090	A	
				AT	154818	T	
				CA	2108052	A	
				CZ	233393	A	
				IL	107384	D	
				SK	122493	A	
				GR	3023885	T	
				CN	1089284	A	
				KR	10-1994-0011597	A	
				TW	248569	B	
				ZA	938090	B	
JP			2006-241264	A	14 September 2006	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; H01L 21/304(2006.01)i; H01L 21/301(2006.01)i; C09J 7/22(2018.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J7/38; B32B27/00 M; C09J7/22; C09J201/00; H01L21/304 622J; H01L21/78 M		
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）） B32B27/00; C09J201/00; H01L21/304; H01L21/301; C09J7/22; C09J7/38		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利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） Japio-GPG/FX		
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	WO 2021/024864 A1（日東電工株式会社）11.02.2021（2021-02-11） 請求項1-10, [0147]-[0153], [0169]-[0187], 図1-3	1-14
A	WO 2019/151194 A1（日東電工株式会社）08.08.2019（2019-08-08） 実施例	1-14
A	WO 2021/024741 A1（日東電工株式会社）11.02.2021（2021-02-11） 実施例	1-14
A	EP 365998 A2（KIMBERLY-CLARK CORPORATION）02.05.1990（1990-05-02） Examples	1-14
A	JP 2012-514104 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 21.06.2012（2012-06-21） 実施例	1-14
A	JP 6-207149 A（ローム アンド ハース カンパニー）26.07.1994（1994-07-26） 実施例	1-14
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 24.02.2022		国際調査報告の発送日 15.03.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 横山 敏志 4Z 2927 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
A	JP 2006-241264 A (株式会社倉本産業) 14.09.2006 (2006 - 09 - 14) 実施例	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/003425

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/024864	A1	11.02.2021	JP	2021-24939	A	
WO	2019/151194	A1	08.08.2019	JP	2019-215509	A	
				JP	2020-23656	A	
				JP	2020-193346	A	
				JP	2020-23679	A	
				WO	2019/151192	A1	
				WO	2020/027033	A1	
				EP	3750963	A1	
				Examples			
				EP	3750962	A1	
				EP	3831907	A1	
				KR	10-2020-0106554	A	
				KR	10-2021-0013353	A	
				TW	201936823	A	
				TW	201938735	A	
				CN	111670230	A	
				KR	10-2020-0115627	A	
				CN	112920738	A	
				CN	112513216	A	
				KR	10-2021-0039409	A	
				TW	202016252	A	
WO	2021/024741	A1	11.02.2021	JP	2021-24182	A	
EP	365998	A2	02.05.1990	MX	169921	B	
				CA	2000462	A1	
JP	2012-514104	A	21.06.2012	JP	2011-514419	A	
				JP	2016-26255	A	
				JP	2016-28151	A	
				US	2009/0229732	A1	
				Examples			
				US	2011/0268929	A1	
				US	2016/0002514	A1	
				WO	2010/077541	A1	
				WO	2009/151686	A2	
				EP	2268755	A1	
				EP	2379659	A1	
				AU	2009258031	A	
				CA	2718508	A	
				KR	10-2010-0125398	A	
				MX	2010010145	A	
				CN	102015944	A	
				TW	200948925	A	
				KR	10-2011-0100304	A	
				CN	102325850	A	
				NZ	587979	A	
				NZ	605100	A	
				BR	PI0906217	A	
				NZ	622428	A	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/003425

引用文献				公表日	パテントファミリー文献		公表日
					KR 10-2015-0119965	A	
					NZ 712427	A	
JP	6-207149	A	26.07.1994	US 5284690	A		
				Examples			
				US 5413815	A		
				EP 596642	A2		
				AU 5030093	A		
				ES 2104071	T		
				FI 934850	A		
				BR 9304142	A		
				HK 1000287	A		
				HU 66568	A		
				ZA 9308090	A		
				AT 154818	T		
				CA 2108052	A		
				CZ 233393	A		
				IL 107384	D		
				SK 122493	A		
				GR 3023885	T		
				CN 1089284	A		
				KR 10-1994-0011597	A		
				TW 248569	B		
				ZA 938090	B		
JP	2006-241264	A	14.09.2006	(ファミリーなし)			