

(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
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/116229 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 11/08 (2006.01) *C09J 201/00* (2006.01)
C09J 133/00 (2006.01) *C09J 7/38* (2018.01)
C09J 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/046095
- (22) 国際出願日: 2019年11月26日(26.11.2019)
- (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 2018-226511 2018年12月3日(03.12.2018) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野口 潤(NOGUCHI Jun); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 高野 啓(TAKANO Akira); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** ADHESIVE COMPOSITION AND LAMINATED FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 粘着剤組成物、およびこれを用いた積層フィルム

(57) **Abstract:** Provided is an adhesive composition with which it is possible to regulate the adhesion of the adhesive, and which has minimal glue residue after peeling. Specifically, an adhesive composition comprising: a polyoxyethylene compound (A) having a polyoxyethylene chain (a2), and one or more selected from a C1-6 fluorinated alkyl group (a1) and a silicone chain (a3); and an adhesive (B).

(57) 要約: 粘着剤の粘着力の調整が容易で剥離後の糊残りの少ない粘着剤組成物を提供する。具体的には、炭素数1~6のフッ素化アルキル基(a1)及びシリコン鎖(a3)から選択される1以上とポリオキシエチレン鎖(a2)とを有するポリオキシエチレン化合物(A)と、粘着剤(B)とを含有する粘着剤組成物。



WO 2020/116229 A1

明 細 書

発明の名称：粘着剤組成物、およびこれを用いた積層フィルム 技術分野

[0001] 本発明は、被着体表面を所定期間保護するための表面保護フィルムとして好適に用いることができる積層フィルムおよびその積層フィルムの粘着層を形成するために用いられる粘着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子産業分野では、電子機器および電子部品の製造、搬送、使用等の際において、電子機器および電子部品の表面に粘着性の保護フィルムを貼着することで、表面の保護を図っている。

同様の理由で、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル等に用いられる偏光板、位相差板、光学補償フィルム、透明導電性フィルム等の光学部材の表面にも粘着性の保護フィルムの貼着が行われる。

[0003] 上記保護フィルムに用いられる粘着剤には、小さな力でも剥離可能な微粘着性と一度貼着しても再び綺麗に剥離できる再剥離性の両方が求められている。なかでも光学部材用の保護フィルムは面積が大きくなる傾向にあり、さらなる微粘着性と再剥離性が求められている。

[0004] 表面保護を目的としているので、保護フィルムは目的を果たしたのちは、被着体から容易に且つ基材と粘着剤とが一体となって剥離できることが必要であるが、粘着剤は時間経過とともにその粘着力が大きくなることが一般的に知られており、剥離時に粘着剤が残ったり、基材フィルムが切れてしまったりする不都合が生じる場合がある。

上記の不都合を防止する方法として、例えば、粘着剤層を形成する粘着剤組成物にワックス、長鎖アルキル基含有化合物等の離型剤を混合する方法が提供されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] 粘着剤成分に由来する汚染の少ない表面保護フィルムとして、アクリル系樹脂を粘着剤層に用いた表面保護フィルムが知られている。しかし、アクリ

ル系樹脂を粘着剤層に用いた場合、剥離時に糊カスが発生しやすいという問題があり、光学部材や電子部材等の特に異物混入を嫌う部材の表面を保護するための表面保護フィルムとして用いるには問題がある。

上記問題を解決する手段として、例えば、特定の多官能ポリオールを用いてなるウレタン系樹脂を粘着剤として使用する方法が提供されている（例えば、特許文献2参照）が、糊残りおよび粘着力の適正化との両立に欠けるものであった。

[0006] 表面保護フィルムとしての機能は種々改善されてきているものの、近年大型化するディスプレイに用いられる光学部材に対して、機械により表面保護フィルムを剥離する方法が主流となる中、剥離スピードが工程によって異なることも多く、より剥離力（粘着力）の調整が容易で剥離後の糊残りの少ない粘着剤組成物、およびこれを粘着層として有する積層フィルムが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2017-019158号公報

特許文献2：特開2014-111701号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、粘着剤の粘着力の調整が容易で剥離後の糊残りの少ない粘着剤組成物、およびこれを粘着層に用い、表面保護フィルムとして好適に用いることができる積層フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、炭素数1～6のフッ素化アルキル基およびシリコン鎖から選択される1以上とポリオキシエチレン鎖を有するポリオキシエチレン化合物を粘着剤と併用することにより、前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った

。

[0010] 本発明は、炭素数 1 ～ 6 のフッ素化アルキル基（a 1）およびシリコーン鎖（a 3）から選択される 1 以上とポリオキシエチレン鎖（a 2）とを有するポリオキシエチレン化合物（A）と粘着剤（B）とを含有する粘着剤組成物、およびこれを粘着層に用いた積層フィルムを提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明により、種々の粘着剤に対し、その粘着力の調整が容易で、且つ保存後にも粘着力の変化が少なく、剥離性が良好であって、剥離後の糊残りの少ない積層フィルムを提供できる。また、本発明の積層フィルムは、様々な光学部材、電子部材等の表面保護フィルムとして好適に用いることができる。

。

発明を実施するための形態

[0012] <粘着剤組成物>

本発明の粘着剤組成物は、炭素数 1 ～ 6 のフッ素化アルキル基（a 1）およびシリコーン鎖（a 3）から選択される 1 以上とポリオキシエチレン鎖（a 2）とを有するポリオキシエチレン化合物（A）と、粘着剤（B）とを含有する。

[0013] 粘着剤に対して、フッ素原子やケイ素原子を有する化合物、長鎖アルキル基を有する化合物等を併用することにより、その粘着力を下げるができることについては、知られていることである。しかしながら、そのような一般的に知られている化合物、特に離型剤、界面活性剤として公知の化合物において、少ない添加量でも粘着力の調整が容易であり、長期保存の後でも粘着力の亢進が少なく、剥離性も優れ、また糊残り防止性にも優れる化合物の詳細な構造についてまで深く検討されたものは今まで見出されていない。

[0014] 本発明ではこのような課題に対して検討した結果、炭素数 1 ～ 6 のフッ素化アルキル基（a 1）およびシリコーン鎖（a 3）から選択される 1 以上とポリオキシエチレン鎖（a 2）とを有するポリオキシエチレン化合物（A）を用いることが有効な解決手段であることを見出したものである。

以下、本発明の粘着剤組成物が含む各成分について説明する。

[0015] [ポリオキシエチレン化合物 (A)]

ポリオキシエチレン化合物 (A) は、炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) およびシリコーン鎖 (a 3) から選択される 1 以上とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とを有する化合物である。ポリオキシエチレン化合物 (A) は 3 種類存在し、具体的には炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とを有する化合物；炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とシリコーン鎖 (a 3) とを有する化合物；及びポリオキシエチレン鎖 (a 2) とシリコーン鎖 (a 3) とを有する化合物である。

[0016] ポリオキシエチレン化合物 (A) は、本発明の粘着剤組成物を用いて表面保護フィルムとした場合に被着体に対する剥離後の汚染を低減できるという観点から、炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) を含むと好ましい。従って、ポリオキシエチレン化合物 (A) は、炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とを有する化合物、又は炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とシリコーン鎖 (a 3) とを有する化合物であると好ましく、炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とを有する化合物であると最も好ましい。

[0017] ポリオキシエチレン化合物 (A) が有する炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) は、フッ素原子が直接結合している炭素原子の数が 1～6 の範囲であることを示し、炭素原子に結合する原子の一部が水素原子であってもよい。フッ素化アルキル基のアルキル基としては、分岐状および直鎖状のいずれであってもよい。

また、複数の前記フッ素化アルキル基 (a 1) がエーテル結合、チオエーテル結合あるいはフッ素原子を有さないアルキレン鎖によって連結してなる構造であってもよい。

[0018] 炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) は、粘着剤 (B) の粘着力の

調整が容易であり、また剥離時の糊残り等を効果的に抑制できる観点から、フッ素原子が直接結合している炭素原子の数が3～6の範囲であることが好ましく、4または6であることがより好ましい。また、同様の観点から、炭素数1～6のフッ素化アルキル基（a 1）は、水素原子を含まないパーフルオロアルキル基であるとより好ましい。

ポリオキシエチレン化合物（A）は、1分子中にフッ素化アルキル基（a 1）が2個以上含まれるものであると、より粘着力の調整が容易である観点から好ましい。

[0019] ポリオキシエチレン化合物（A）中のポリオキシエチレン鎖（a 2）とは、オキシエチレン基が2個以上連結した構造を意味し、ポリオキシエチレン鎖（a 2）は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

ポリオキシエチレン化合物（A）は、ポリオキシエチレン鎖（a 2）を有すればよく、ポリオキシエチレン鎖を除いたポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の炭素数1～6のポリオキシアルキレン鎖をさらに有してもよい。ポリオキシエチレン化合物（A）が、ポリオキシエチレン鎖を除いた炭素数1～6のポリオキシアルキレン鎖を有する場合、炭素数1～6のポリオキシアルキレン鎖はポリオキシプロピレン鎖であると好ましい。

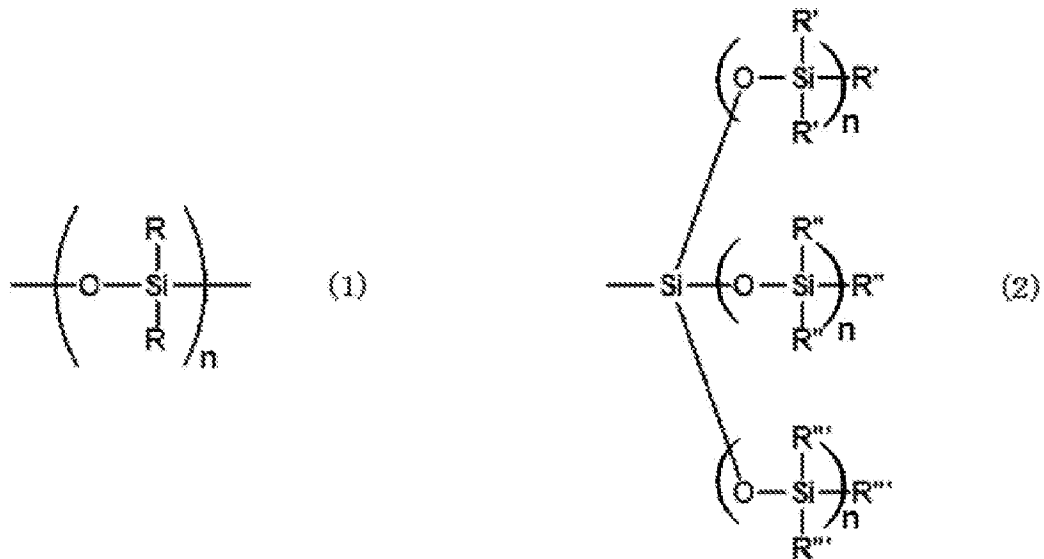
[0020] ポリオキシエチレン鎖（a 2）の繰り返し数の平均値としては2～50の範囲であることが好ましい。

尚、ポリオキシエチレン化合物（A）が、ポリオキシエチレン鎖と炭素数1～6のポリオキシアルキレン鎖を有し、エチレンユニットとアルキレンユニットがエーテル結合にて結合される場合、その形式はブロックであってもランダムであってもよく、前記繰り返し数はそれぞれのユニットの合計において、前記範囲であることが好ましい。

[0021] ポリオキシエチレン化合物（A）中のシリコーン鎖（a 3）としては、特に限定されるものではなく、例えば、下記式で表されるシリコーン鎖を挙げることができる。

[0022]

[化1]



(式中、R、R'、R' ' および R' ' ' は、それぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 18 のアルキル基またはフェニル基を表す。複数ある R、R'、R' ' および R' ' ' は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

n は繰り返し単位数であり、それぞれ独立に 1 ～ 200 の整数を表す。)

[0023] シリコーン鎖 (a 3) の重量平均分子量としては、剥離性の観点から 200 ～ 50,000 の範囲であることが好ましく、200 ～ 30,000 の範囲であることがより好ましい。

[0024] ポリオキシエチレン化合物 (A) 中のフッ素原子含有率は特に限定されるものではないが、後述する粘着剤 (B) との相溶性、粘着力の調整容易性、および製造上の容易性の観点から、1 ～ 50 質量% の範囲であることが好ましく、1 ～ 30 質量% の範囲であることがより好ましい。

尚、前記フッ素原子含有率は、ポリオキシエチレン化合物 (A) の原料の仕込み比より算出できるものであるが、ポリオキシエチレン化合物 (A) の燃焼イオンクロマトグラフィーによって実測することもできる。本発明では後者の実測値において、前記範囲であることが好ましい。

[0025] ポリオキシエチレン化合物 (A) の重量平均分子量としては、特に限定されるものではないが、後述する粘着剤 (B) との相溶性、粘着力の調整容易

性および糊残り低減の両立の観点等から、3,000～300,000の範囲であることが好ましく、3,000～200,000の範囲であることがより好ましく、4,000～100,000の範囲であることが大面積の光学部材等の表面保護フィルムとして使用した際の剥離力の均一性の観点から最も好ましい。

[0026] 尚、本発明における重量平均分子量については、下記条件のゲルパーミュレーションクロマトグラフィ（GPC）にて測定した値である。

[0027]（GPC測定条件）

測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HHR-H」（6.0mm I.D. × 4cm）+東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」（7.8mm I.D. × 30cm）+東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」（7.8mm I.D. × 30cm）+東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」（7.8mm I.D. × 30cm）+東ソー株式会社製「TSK-GEL GMHHR-N」（7.8mm I.D. × 30cm）

検出器：蒸発型光散乱検出器（オルテックジャパン株式会社製「ELSD 2000」）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」

測定条件：カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン（THF）

流速 1.0ml/分

試料：固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（5μl）。

標準試料：前記「GPC-8020モデルIIデータ解析バージョン4.30」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0028] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

東ソー株式会社製「F-288」

東ソー株式会社製「F-550」

[0029] ポリオキシエチレン化合物 (A) として、炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とを有する含フッ素化合物を用いる場合、特に粘着剤との相溶性が良好で、粘着剤の粘着力調整が容易である観点より、ポリオキシエチレン化合物 (A) は、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (x 1) と、ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (x 2) とを必須の原料とする共重合体であることが好ましい。

ポリオキシエチレン化合物 (A) として、炭素数 1～6 のフッ素化アルキル基 (a 1) とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とシリコーン鎖 (a 3) とを有する含フッ素化合物を用いる場合、特に粘着剤との相溶性が良好で、粘着剤の粘着力調整が容易である観点より、ポリオキシエチレン化合物 (A) は、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (x 1) と、ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (x 2) と、シリコーン鎖含有エチ

レン性不飽和単量体（× 3）とを必須の原料とする共重合体であることが好ましい。

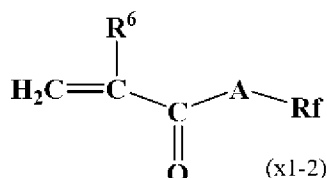
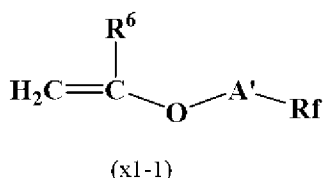
ポリオキシエチレン化合物（A）として、ポリオキシエチレン鎖（a 2）とシリコン鎖（a 3）とを有するポリオキシエチレン化合物を用いる場合、特に粘着剤との相溶性が良好で、粘着剤の粘着力調整が容易である観点より、ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（× 2）と、シリコン鎖含有エチレン性不飽和単量体（× 3）とを必須の原料とする共重合体であることが好ましい。

これらの単量体は、それぞれが単一のものからなるものであっても、複数種を併用して共重合させたものであってもよく、また、共重合形式は、ブロックであってもランダムであってもよい。

[0030] 前記単量体が有するエチレン性不飽和基としては、ラジカル重合性を有する炭素－炭素不飽和二重結合が好ましく、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、マレイミド基等が挙げられる。これらの中でも、原料の入手容易性、後述する粘着剤（B）に対する相溶性、あるいは重合反応性が良好であることから、（メタ）アクリロイル基、ビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

[0031] フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（× 1）としては、例えば、下記式（× 1－1）で表されるビニルエーテル、下記式（× 1－2）で表されるフッ素化アルキル基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0032] [化2]



〔式中、A' は、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 12 のアリール基、または置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 24 のアラルキル基であり、これらが単独で、あるいは複数組み合わせるな

る二価の連結基であり、

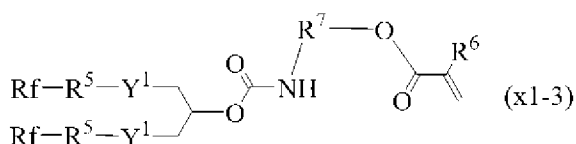
Aは、酸素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、または置換基を有してもよい炭素数6～24のアラルキル基であり、これらが単独で、あるいは複数組み合わせる二価の連結基であり、

R⁶は水素原子またはメチル基である。

R^fは $-C_nF_{2n+1}$ （但し、nは1～6の整数である。）である。]

[0033] フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（x1）としては、下記式（x1-3）で表される含フッ素ウレタン（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0034] [化3]



〔式中、R^fは、それぞれ独立に、 $-(C_xF_{2x}-O)_p-(C_yF_{2y}-O)_q-C_nF_{2n+1}$ で表される基（pおよびqはそれぞれ独立に0以上の整数であり、n、xおよびyはそれぞれ独立に1～6の整数である）、炭素原子数1～7のアルキル基、またはフェニル基であり、2つのR^fの少なくとも一方は、 $-(C_xF_{2x}-O)_p-(C_yF_{2y}-O)_q-C_nF_{2n+1}$ で表される基である。

R⁵はそれぞれ独立に、炭素原子数1～3のアルキレン鎖または直接結合である。

Y¹はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子または $-SO_2-NR-$ （Rは水素原子または炭素数1～24の炭化水素基である。）である。

R⁶は水素原子またはメチル基である。

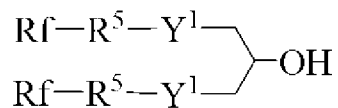
R⁷は炭素数1～3の直鎖又は分岐のアルキレン基である。]

[0035] 式（x1-3）で表される含フッ素ウレタン（メタ）アクリレートは、後

述する粘着剤（Ｂ）、特にアクリル系粘着剤（ｂ１）またはウレタン系粘着剤（ｂ２）との相溶性が良好であって、粘着層を形成したときの透明性も維持でき、また粘着力の調整も容易となる観点から好ましいものである。

[0036] 前記式（×１－３）で表される単量体は、例えば、下記式で表される水酸基を有するフッ素化合物と、イソシアネート基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを反応させることにより得られる。

[0037] [化4]



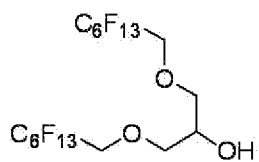
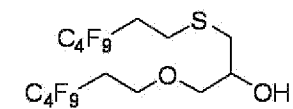
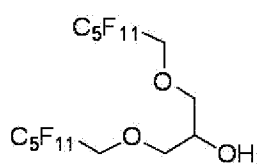
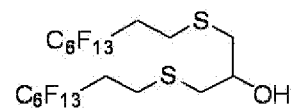
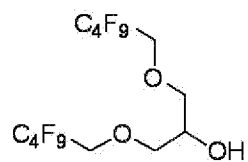
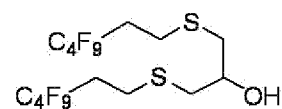
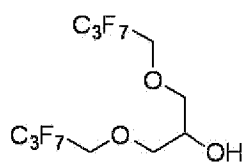
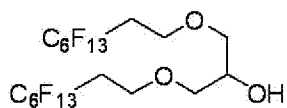
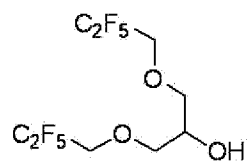
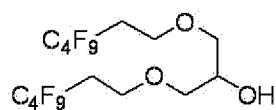
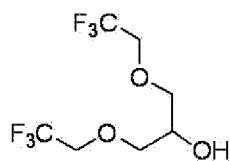
（式中の R f、R⁵、Y¹は前記式（×１－３）と同じである。）

[0038] 前記式中の R f－R⁵－Y¹の具体例としては、C F₃CH₂O－、C₂F₅CH₂O－、C₃F₇CH₂O－、C₄F₉CH₂O－、C₅F₁₁CH₂O－、C₆F₁₃CH₂O－、C₄F₉CH₂CH₂O－、C₆F₁₃CH₂CH₂O－、C₄F₉CH₂CH₂S－、C₆F₁₃CH₂CH₂S－、C F₃SO₂N(CH₃)－、C F₃SO₂N(C₂H₅)－、C₂F₅SO₂N(C₃H₇)－、C₃F₇SO₂N(C₄H₉)－、C₃F₇OCF(CF₃)CH₂O－、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂O－、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂O－、C₃F₇OCF(CF₃)CH₂CH₂O－、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂CH₂O－、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂CH₂O－、C₃F₇OCF(CF₃)CH₂CH₂S－、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂CH₂S－、C₃F₇OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CF₂OCF(CF₃)CH₂CH₂S－等が挙げられる。

[0039] 前記水酸基を有するフッ素化合物の具体例としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

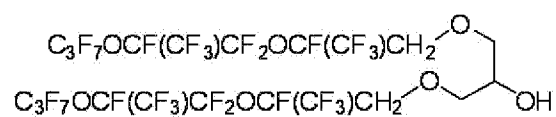
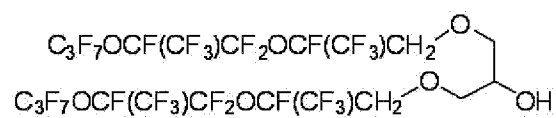
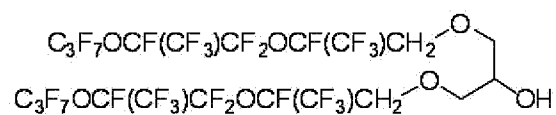
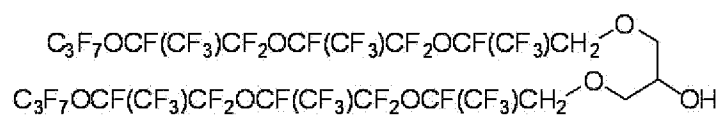
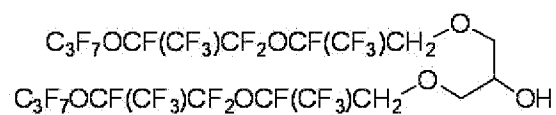
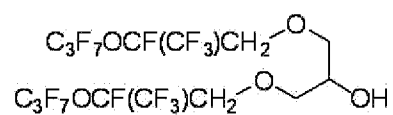
[0040]

[化5]



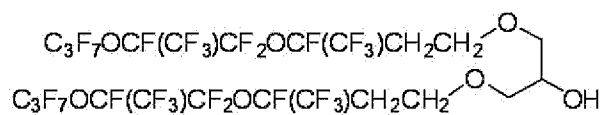
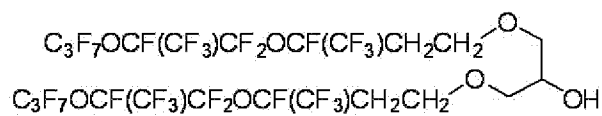
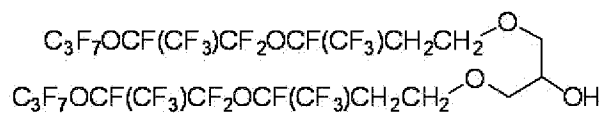
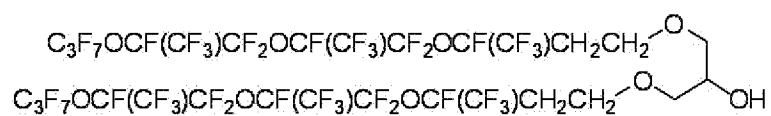
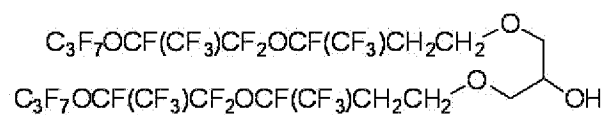
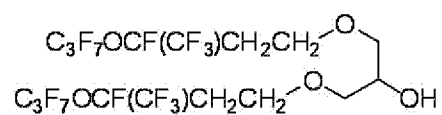
[0041]

[化6]



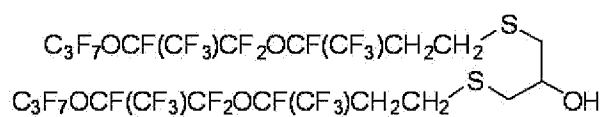
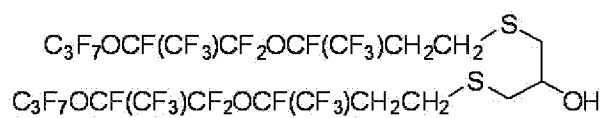
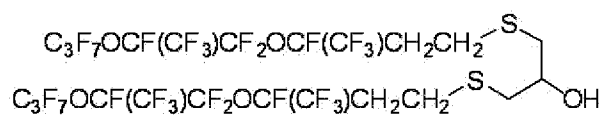
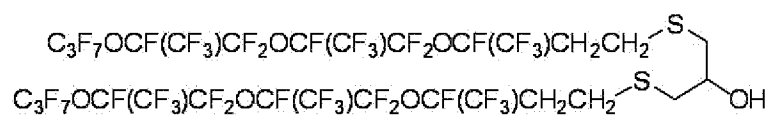
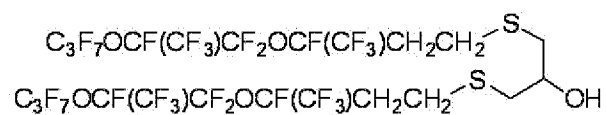
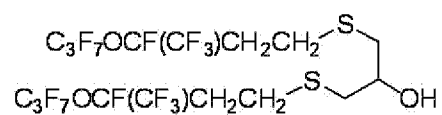
[0042]

[化7]



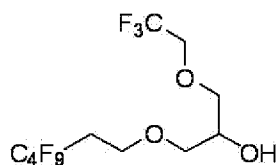
[0043]

[化8]

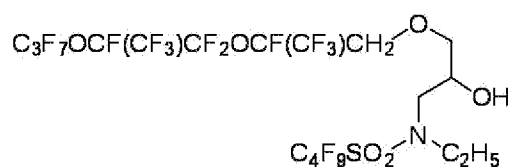
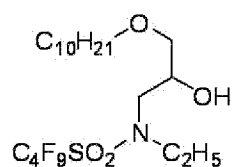
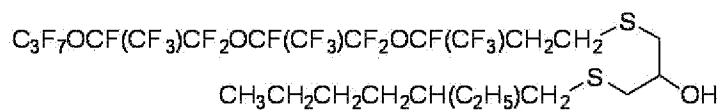
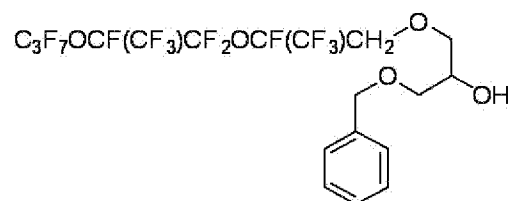
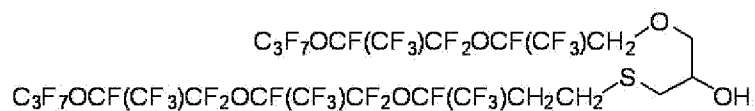
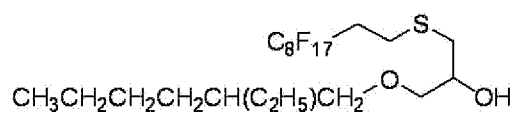
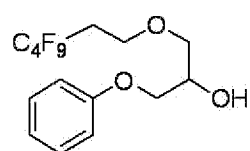
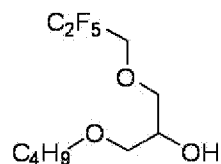
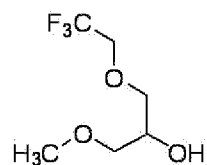


[0044]

[化10]



[化11]

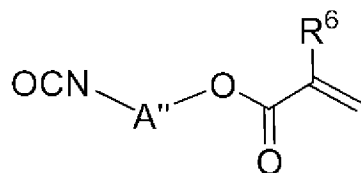


[0047] 前記式で表される水酸基を有するフッ素化合物の製造方法としては、特に

限定されないが、例えば、特開平 1-193236 号公報、特開平 9-67334 号公報、特開 2002-3428 号公報等に記載の方法により製造することができる。

[0048] 前記イソシアネート基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物（イソシアネート基を有する（メタ）アクリレート）としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0049] [化12]

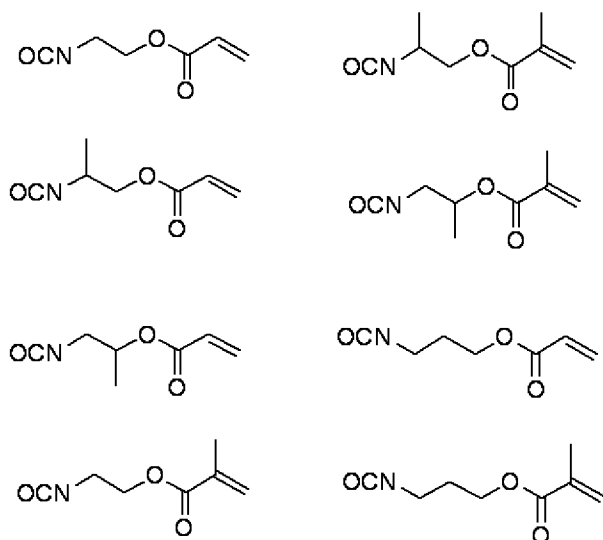


（式中の R^6 は、水素原子またはメチル基を表し、 A'' は、炭素原子数 2～3 のアルキレン基を表す。）

[0050] 前記式中の A'' は、炭素原子数 2～3 のアルキレン基を表すが、具体的には、エチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、プロピレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）、または分岐したプロピレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ）が挙げられる。

[0051] 前記式で表される化合物の具体例としては、例えば、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

[0052] [化13]



[0053] 上記の化合物の中でも、前記式中のA' 'がエチレン基である2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが好ましい。

[0054] 前記水酸基を有するフッ素化合物と、前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとを反応させる際には、前記水酸基を有するフッ素化合物1モルに対して、前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートを、0.80～1.20モルになるように仕込むのが好ましく、より好ましくは0.98～1.00モルとなるように仕込むのがよい。

[0055] 前記水酸基を有するフッ素化合物と、前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとの反応（ウレタン化反応）においては、前記水酸基を有するフッ素化合物の2級水酸基と前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートの末端イソシアネート基の反応を促進させるために、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類；ジブチルスズジラウリレート、ジオクチルスズジラウリレート等のジラウリレートを触媒として用いることができる。

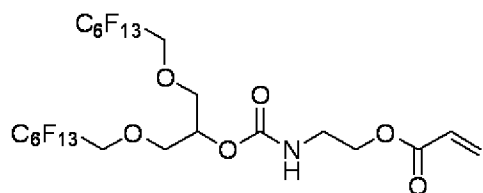
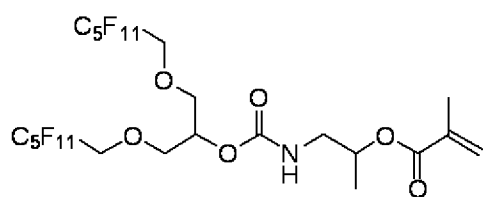
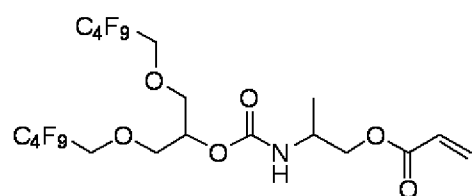
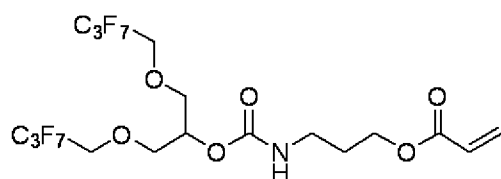
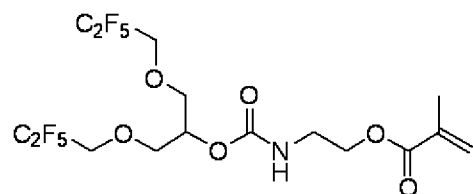
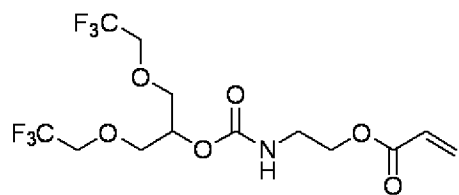
触媒の添加量は、反応混合物全体に対して0.001～5.0質量%が好ましく、より好ましくは0.01～1.1質量%である。反応時間は1～10時間が好ましい。また反応温度は30～120℃が好ましく、より好ましくは30～100℃である。

[0056] 前記反応は無溶剤あるいは、イソシアネート基に不活性なアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン等の溶剤を反応溶剤として用いることができる。

[0057] 上記の反応により得られる前記式（x1-3）で表される単量体の具体例としては、下記式で表される単量体が挙げられる。

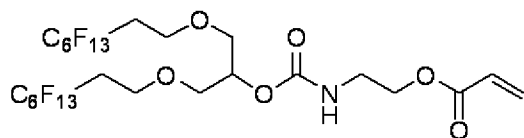
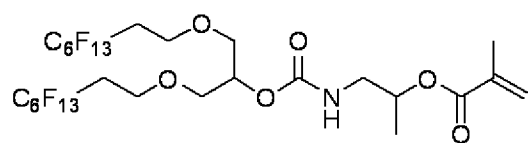
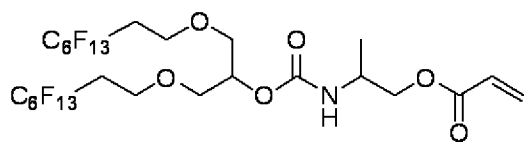
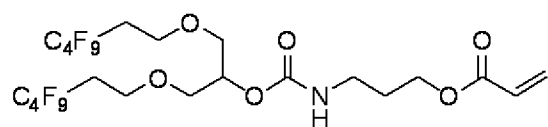
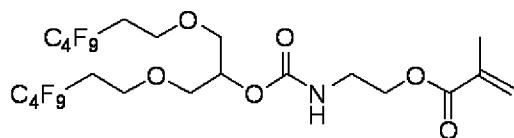
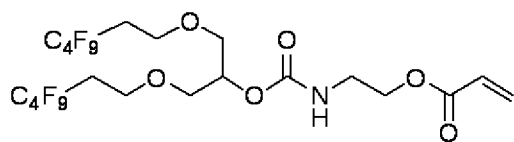
[0058]

[化14]



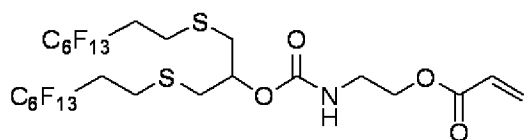
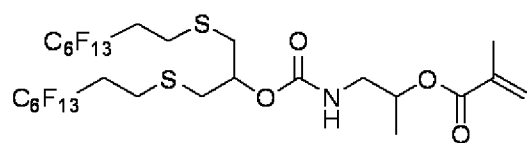
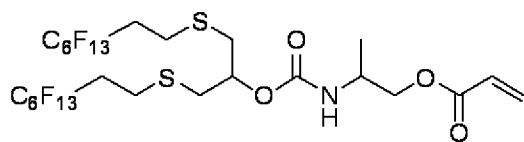
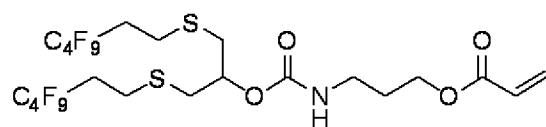
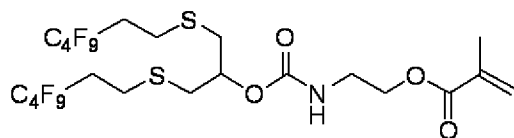
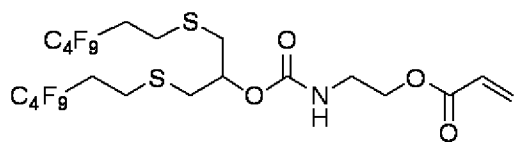
[0059]

[化15]



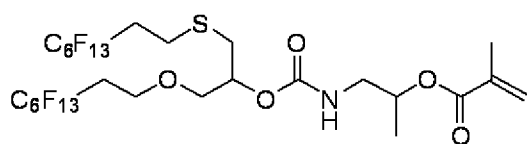
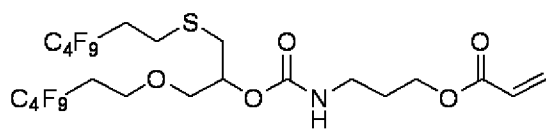
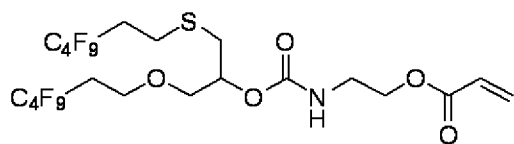
[0060]

[化16]



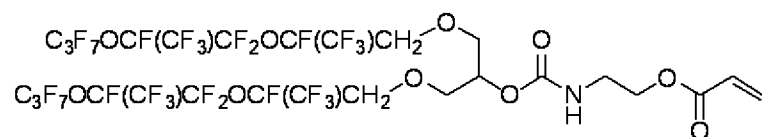
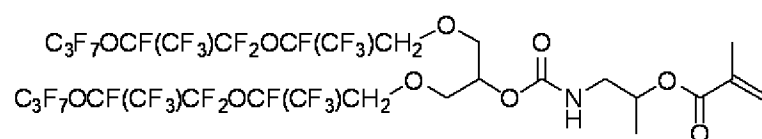
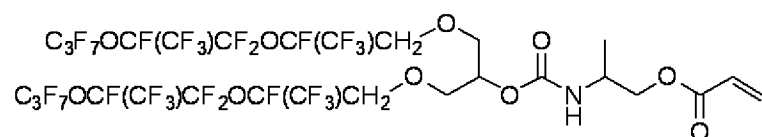
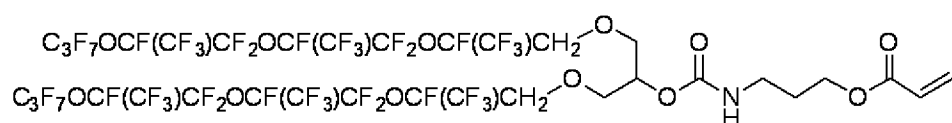
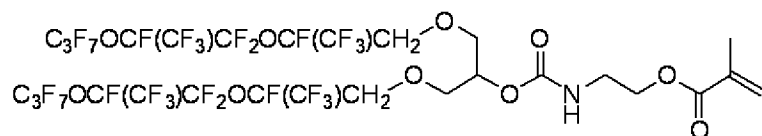
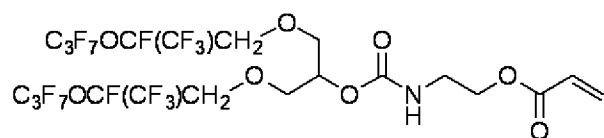
[0061]

[化17]



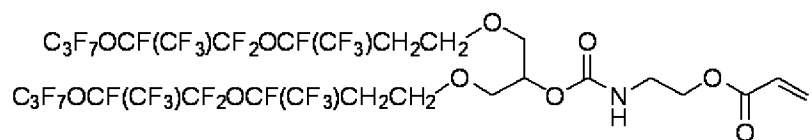
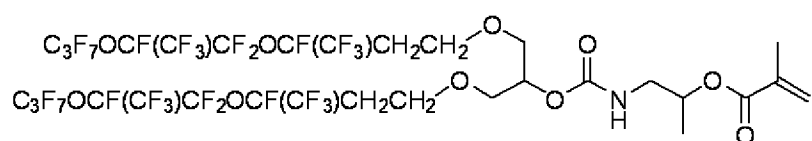
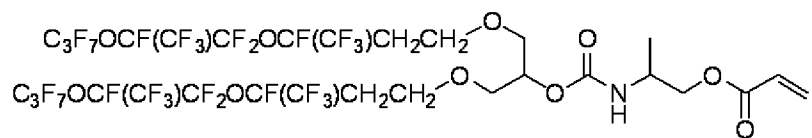
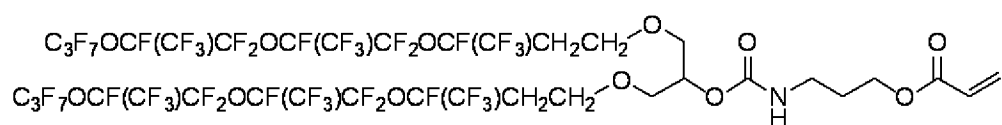
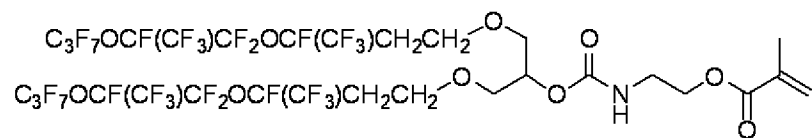
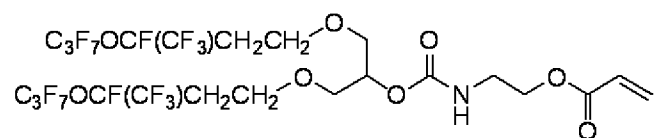
[0062]

[化18]



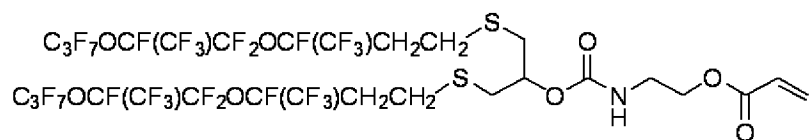
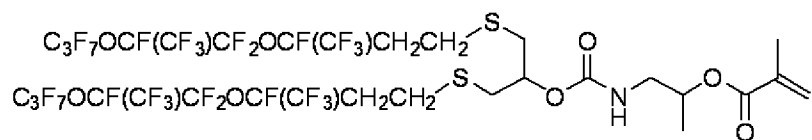
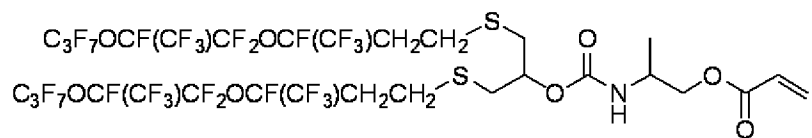
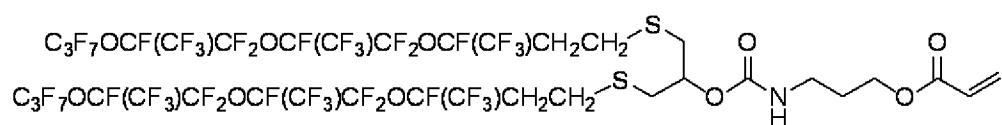
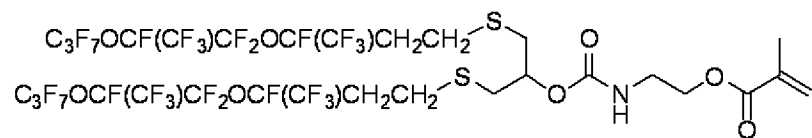
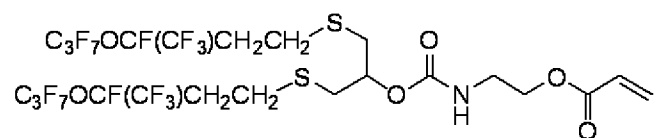
[0063]

[化19]



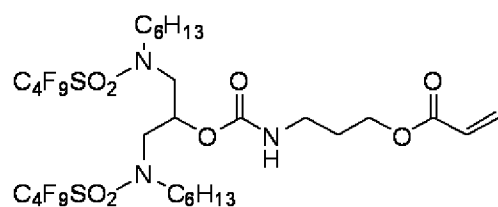
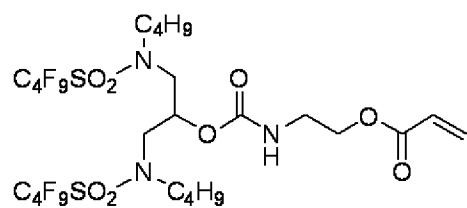
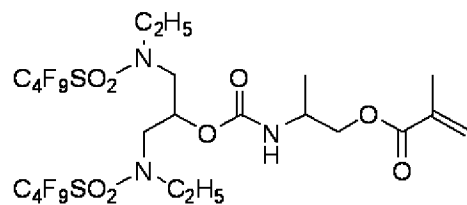
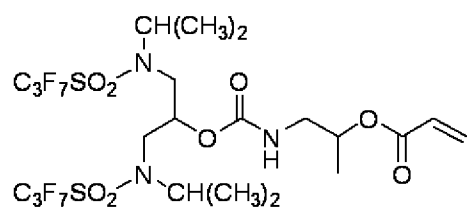
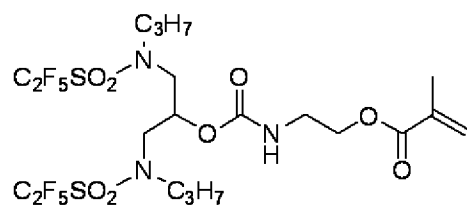
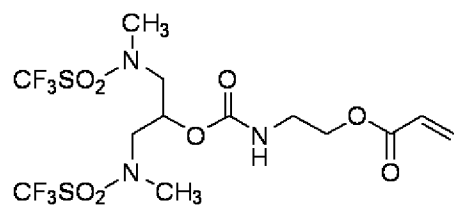
[0064]

[化20]



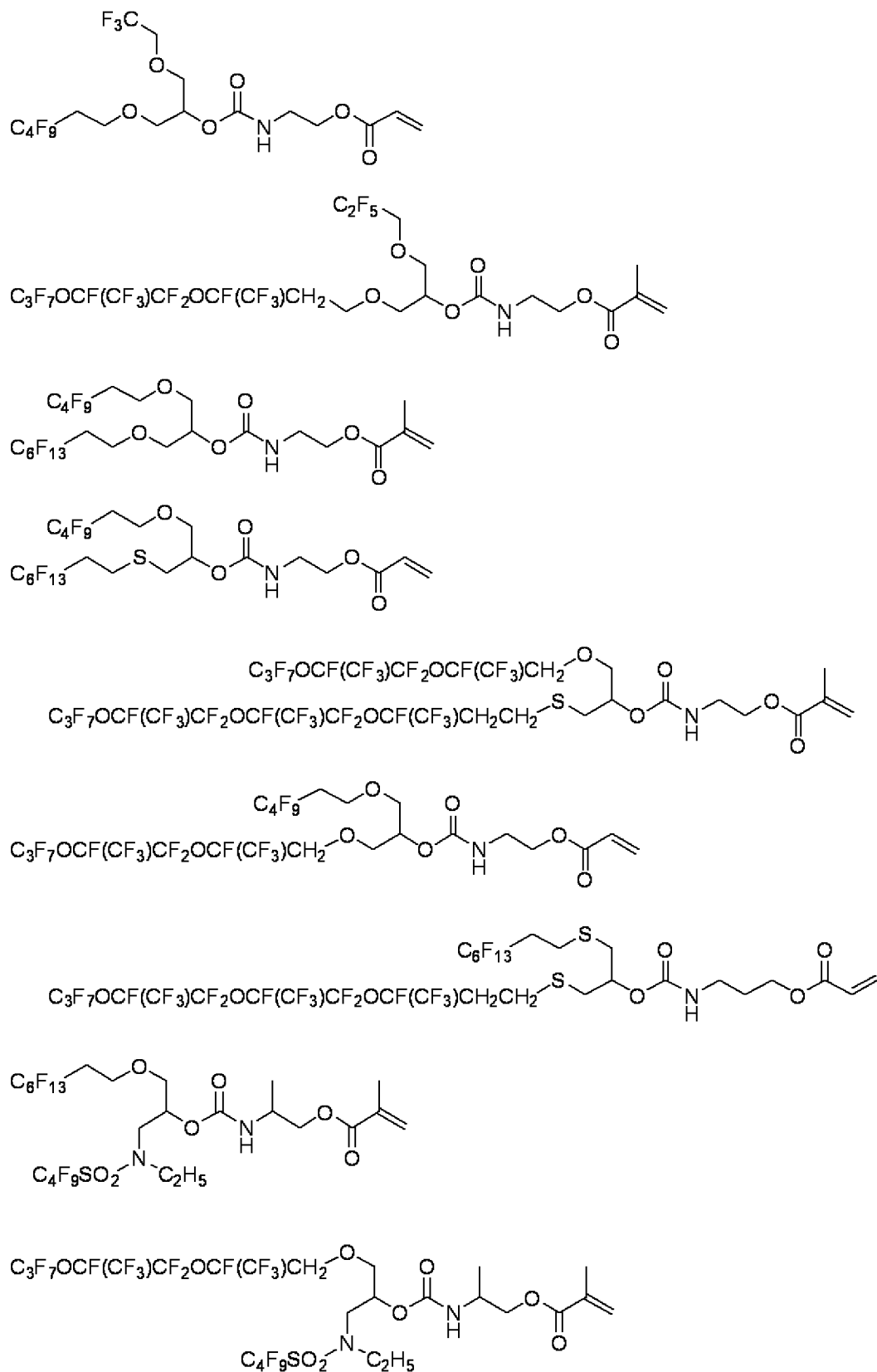
[0065]

[化21]



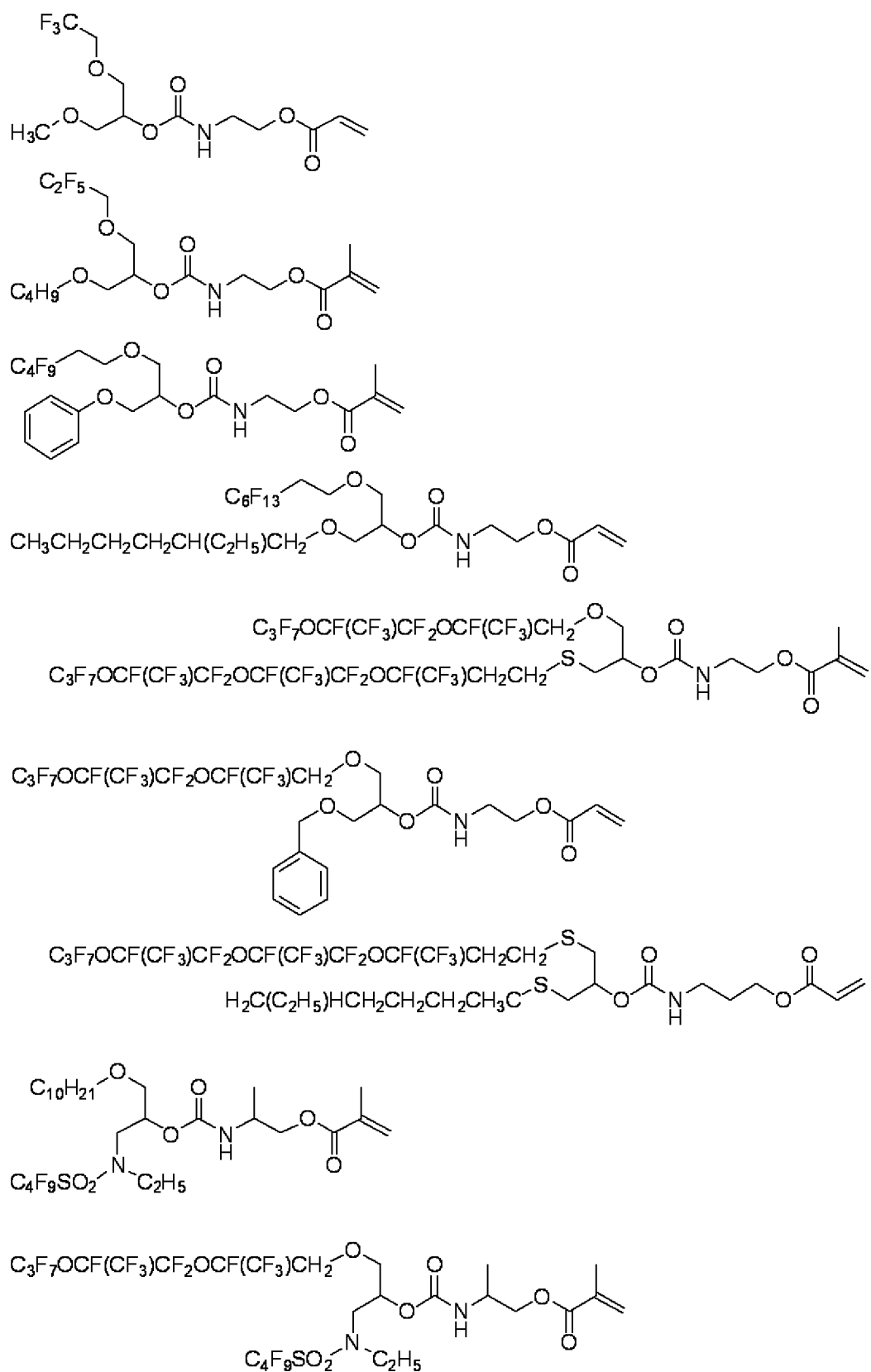
[0066]

[化22]



[0067]

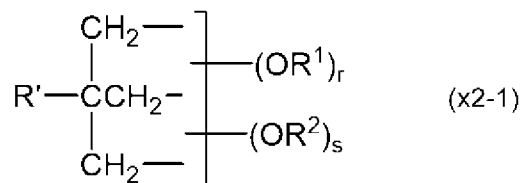
[化23]



[0068] 前記ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (× 2) としては

、下記式（ $\times 2 - 1$ ）で表される化合物が挙げられる。

[0069] [化24]



〔式中、 R' はポリオキシエチレン鎖を含むポリオキシアルキレン鎖の末端が水素原子またはアルキル基であるポリオキシアルキレン基である。〕

R^1 は（メタ）アクリロイル基である。尚、本発明において（メタ）アクリロイル基はアクリロイル基とメタクリロイル基の一方あるいはその混合物の総称として用いる。

R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ～ 18 のアルキルカルボニル基である。

r は 1 ～ 3 の整数であり、 s は 0 ～ 2 の整数であって、 $r + s = 3$ である。〕

[0070] 前記ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ $\times 2$ ）としては、下記式（ $\times 2 - 2$ ）で表される化合物が挙げられる。



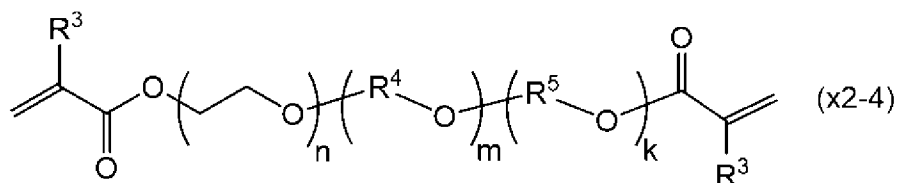
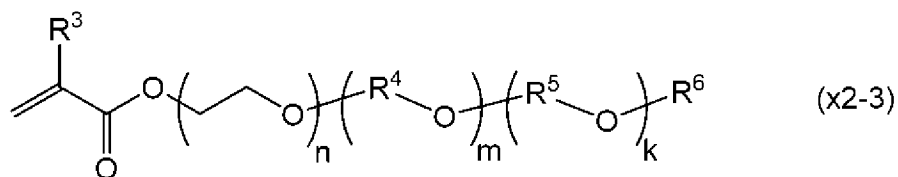
（式中、2つの R^1 は同一または異なる（メタ）アクリロイル基である。尚、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基とメタクリロイル基の両方を包含する意味である。）

R'' はポリオキシエチレン鎖を含むポリオキシアルキレン鎖である。）

[0071] 前記ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ $\times 2$ ）としては、下記式（ $\times 2 - 3$ ）で表される化合物および下記式（ $\times 2 - 4$ ）で表される化合物が挙げられる。

[0072]

[化25]



(式中、 R^3 は、水素原子またはメチル基である。複数の R^3 は互いに同じでも異なってもよい。

R^4 および R^5 は、それぞれ独立に炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキレン基である。

R^6 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基である。

n は2以上の整数である。

m は0以上の整数である。

k は0以上の整数である。)

[0073] 前記式(x2-3)および(x2-4)において、 R^4 および R^5 の炭素数1～6のアルキレン基は、炭素数2または3のアルキレン基であると好ましい。

[0074] 前記化合物(x2-1)、(x2-2)、(x2-3)、(x2-4)としては、例えば、エチレンオキシド(以下EOと略す)変性1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート(例えば、サンノプロコ株式会社製RCC13-361等)、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、日油株式会社製ブレンマーADE-100)、EO変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、サンノプロコ株式会社製フォトマー4160等)、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(例えば、日油株式会社製ブレンマーADE-200等)、ポリエチレングリコー

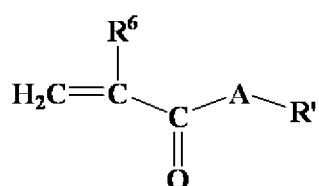
プロピレングリコールーポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、日油株式会社製ブレンマーADCシリーズ等）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、共栄社化学株式会社製ライトアクリレート3EG-A）、EO変性グリセロールアクリレート（例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアGE3A等）、EO変性リン酸トリアクリレート（例えば、大阪有機化学株式会社製ビスコート3A）、（EO）変性トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアTMP-3P等）、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（例えば新中村化学工業製、M230G）等が挙げられる。

[0075] これら化合物は単独での使用、或いは（メタ）アクリロイル基数が異なる複数の化合物を混合して用いても、更に、構造も異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。

また、一般に市販入手可能な前記化合物としては、主成分となる目的化合物に対して（メタ）アクリロイル基数の異なる化合物の混合物であることが多い。使用に際しては、各種クロマトグラフィー、抽出等の精製方法で目的とする（メタ）アクリロイル基数の化合物を取り出して用いてもよいが、混合物のまま用いてもよい。

[0076] 前記ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（×2）として、下記一般式で表されるポリオキシエチレン鎖含有（メタ）アクリレートを用いてもよい。

[0077] [化26]



〔式中、Aは、酸素原子、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、または置換基を有してもよい炭素

数6～24のアラルキル基であり、これらが単独で、あるいは複数組み合わせる二価の連結基である。

R⁶は水素原子またはメチル基である。

R' はポリオキシエチレン鎖を含むポリオキシアルキレン鎖の末端が水素原子またはアルキル基であるポリオキシアルキレン基である。]

[0078] 前記ポリオキシエチレン鎖含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、市販のヒドロキシポリ（オキシエチレン）材料、例えば商品名”プルロニック” [Pluronic（株式会社ADEKA製）、アデカポリエーテル（株式会社ADEKA製）”カルボワックス [Carbowax（グリコ・プロダクス）]、”トリトン” [Triton（ローム・アンド・ハース（Rohm and Haas製））、P. E. G（第一工業製薬株式会社製）として販売されているものを種々の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリド、無水アクリル酸または無水メタクリル酸等と反応させることによって製造することができ、又、種々の製法で得られるポリオキシエチレン鎖を含むポリオキシアルキレンジアクリレート等を用いることもできる。

[0079] 市販品のポリオキシエチレン鎖含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、日油株式会社製の水酸基末端ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとして、ブレンマーPE-90、ブレンマーPE-200、ブレンマーPE-350、ブレンマーAE-90、ブレンマーAE-200、ブレンマーAE-400、ブレンマー50PEP-300、ブレンマー70PEP-350B、ブレンマーAEPシリーズ、ブレンマー55PET-400、ブレンマー30PET-800、ブレンマー55PET-800、ブレンマーAETシリーズ等が挙げられる。

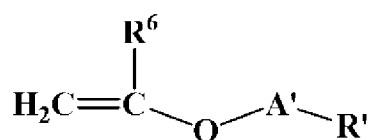
同様に日油株式会社製のアラルキル末端ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとしてブレンマーPME-100、ブレンマーPME-200、ブレンマーPME-400、ブレンマーPME-1000、ブレンマーPME-4000、ブレンマーAME-400、ブレンマー50POEP

ー800B、ブレンマー50AOEPー800B、ブレンマーPLEー200、ブレンマーALEー200、ブレンマーALEー800、ブレンマーPSEー400、ブレンマーPSEー1300、ブレンマーASEPシリーズ、ブレンマーPKEPシリーズ、ブレンマーAKEPシリーズ、ブレンマーANEー300、ブレンマーANEー1300、ブレンマーPNEPシリーズ、ブレンマーPNPEシリーズ、ブレンマー43ANEPー500、ブレンマー70ANEPー550等、また共栄社化学株式会社製ライトエステルMC、ライトエステル130MA、ライトエステル041MA、ライトアクリレートBOーA、ライトアクリレートECーA、ライトアクリレートMTGーA、ライトアクリレート130A、ライトアクリレートDPMーA、ライトアクリレートPー200A、ライトアクリレートNPー4EA、ライトアクリレートNPー8EA等が挙げられる。

これらのポリオキシエチレン鎖含有（メタ）アクリレートとしては、1種類だけを用いても構わないし、2種類以上を併用してもよい。

[0080] 前記ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（×2）として、下記一般式で表されるようなビニルエーテル構造を含む化合物を用いてもよい。

[0081] [化27]



〔式中、A'は、置換基を有してもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数3～12のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基、または置換基を有してもよい炭素数6～24のアラルキル基であり、これらが単独で、あるいは複数組み合わせる二価の連結基である。〕

R⁶は水素原子またはメチル基である。

R'はポリオキシエチレン鎖を含むポリオキシアルキレン鎖の末端が水素

原子またはアルキル基であるポリオキシアルキレン基である。]

[0082] シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (× 3) としては、ビニルエーテル構造を含む単量体であってもよく、(メタ)アクリレート構造を含む単量体であってもよい。

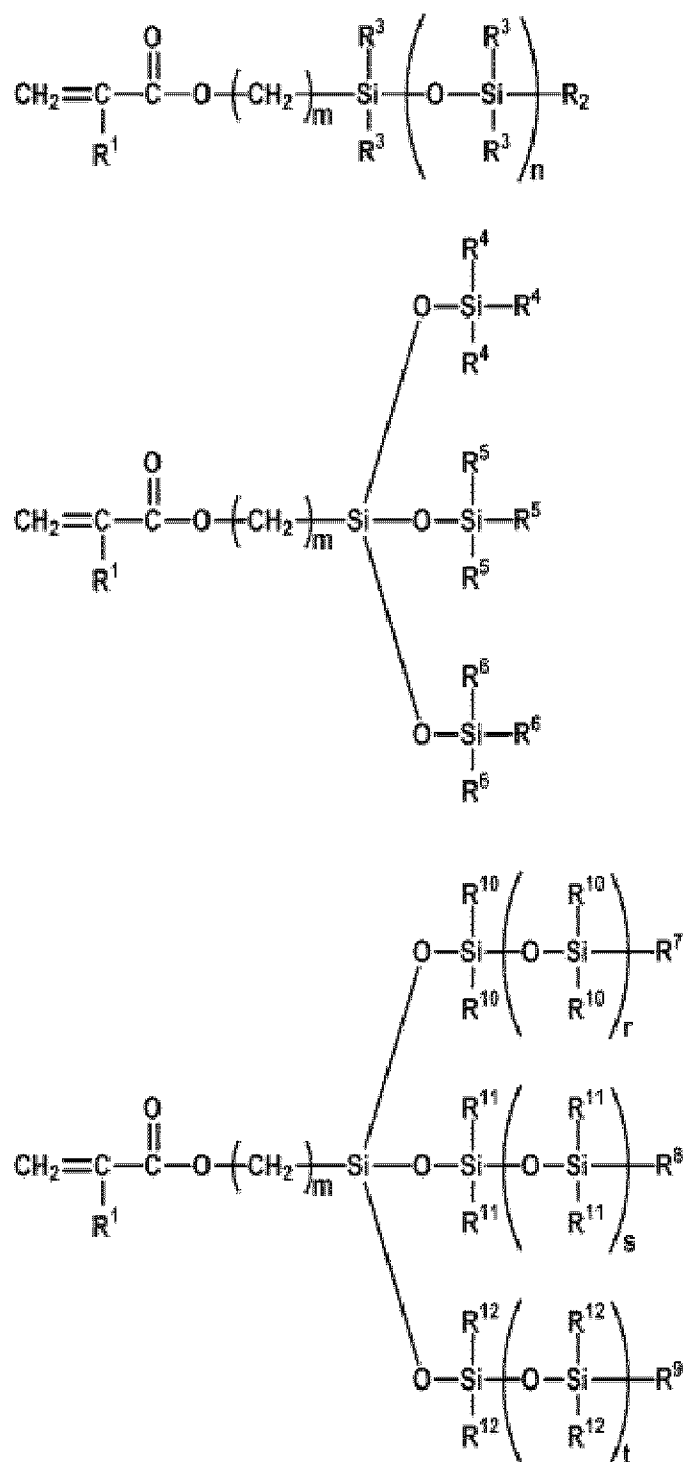
シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (× 3) は、共重合するフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (× 1) と、ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (× 2) と同じ系であることが好ましい。

原料入手容易性の観点からは、シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (× 3) として、(メタ)アクリレート構造を含む単量体を用いることが好ましい。

[0083] シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (× 3) の具体例としては、下記一般式で表される単量体が挙げられる。

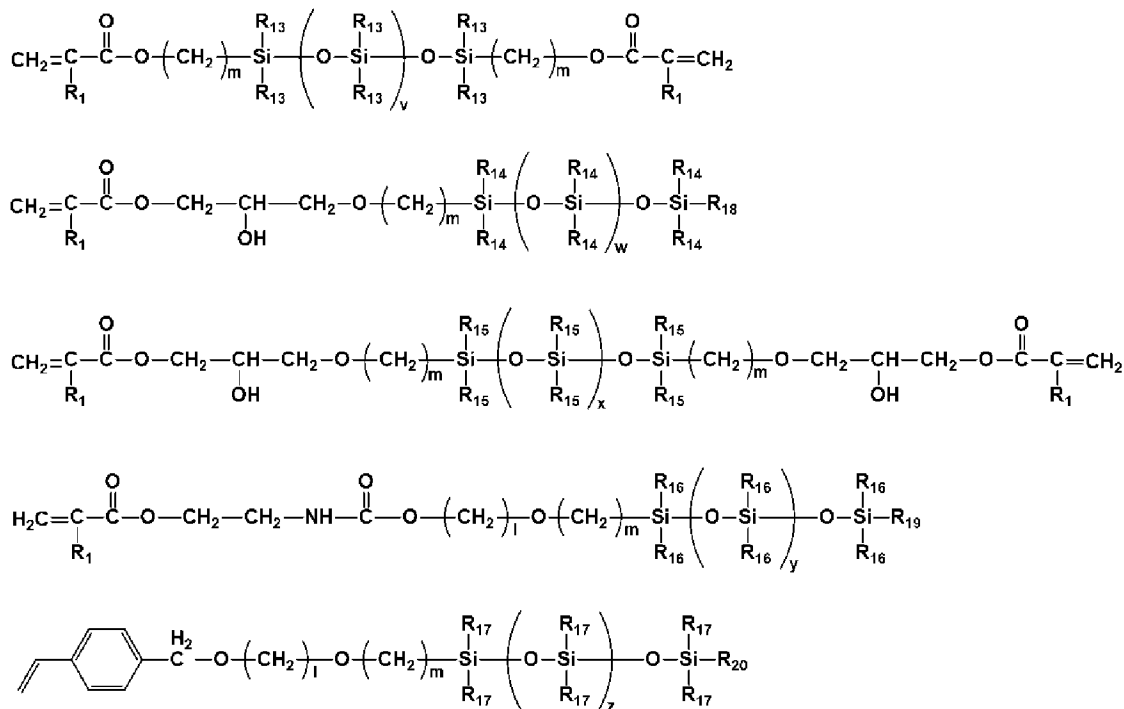
[0084]

[化28]



[0085]

[化29]



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表す。

$\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{17}$ は、それぞれ独立に炭素原子数1～18のアルキル基またはフェニル基を表す。

R^2 、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ および $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{20}$ はそれぞれ独立に炭素原子数1～8のアルキル基またはフェニル基を表す。

m および l はそれぞれ独立に1～6の整数を表し、 n は0～250の整数を表し、 r 、 s 、 t 、 v 、 w 、 x 、 y および z は、それぞれ独立に1～250の整数を表す。)

[0086] シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (×3) は市販品を用いることができ、当該市販品としては、エチレン性不飽和基含有ポリシロキサンモノマーである、サイラプレーンFM-0711、サイラプレーンFM-0721K、サイラプレーンFM-0725、サイラプレーンTM-0701T (いずれもJNC株式会社製) が挙げられる。

[0087] ポリオキシエチレン化合物 (A) を、ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (×2) と、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量

体（× 1）及びシリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（× 3）から選択される 1 以上とを共重合して調製する場合、これら単量体の他に本発明の効果を損なわない範囲で、他の単量体を共重合体の原料として用いてもよい。

他の単量体は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0088] 前記他の単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、イタコン酸ジアルキル類、フマル酸のジアルキルエステル類またはモノアルキルエステル類等が挙げられる。

[0089] より具体的には、前記アクリル酸エステル類としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等が挙げられる。

前記メタクリル酸エステル類としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、クロルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられる。

前記アクリルアミド類としては、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1～3 のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1～3 のもの）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等が挙げられる。

前記メタクリルアミド類としては、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数 1～3 のもの、例えばメチル

基、エチル基、プロピル基)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~3のもの)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0090] 前記アリル化合物としては、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等が挙げられる。

前記ビニルエーテル類としては、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等が挙げられる。

前記ビニルエステル類としては、ビニルビチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等が挙げられる。

前記イタコン酸ジアルキル類としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。

前記フマル酸のジアルキルエステル類またはモノアルキルエステル類としては、ジブチルフマレート等が挙げられる。

その他、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリ

ル、マレイロニトリル、スチレン等も挙げられる。

[0091] ポリオキシエチレン化合物（A）の共重合体を合成する際に、用いる単量体類の使用割合としては、特に限定されるものではないが、単量体類の合計100質量部中、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（x1）が5～90質量部含まれていることが好ましく、5～80質量部含まれていることがより好ましく、5～70質量部含まれていることがさらに好ましい。

ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（x2）が5～95質量部含まれることが好ましく、5～80質量部含まれていることがより好ましい。

シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（x3）が5～95質量部含まれることが好ましく、5～80質量部含まれていることがより好ましい。

[0092] 前記共重合体は、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、エマルジョン重合法等により製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。例えば、単量体混合物を有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。用いる単量体の重合性に応じ、反応容器に単量体類と開始剤とを滴下しながら重合する滴下重合法等も、均一な組成の共重合体を得るために有効である。

[0093] 前記重合開始剤としては、種々のものを使用することができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、 $Mn(acac)_3$ 等の金属キレート化合物、リビングラジカル重合を引き起こす遷移金属触媒等が挙げられる。

必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基を有するチオール化合物を連鎖移動剤等の添加剤として用いてもよい。

[0094] 重合は、溶剤の存在下または非存在下のいずれでも行うことができるが、作業性の点から溶剤存在下で行うことが好ましい。

重合に用いる溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*i*s*o*-ブタノール、*t*e*r*t-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類およびそのエステル類、1, 1, 1-トリクロルエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフルオロオクタン、パーフルオロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類等が挙げられる。

これら溶剤は、1種単独で用いることも2種以上併用することもできる。

ポリオキシエチレン化合物（A）の重合に用いる溶剤は、本発明の粘着剤組成物の溶剤としてよい。

[0095] [粘着剤（B）]

粘着剤（B）としては、粘着性を有するものであれば特に制限なく使用でき、例えば、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、合成ゴム系粘着剤、天

然ゴム系粘着剤、シリコン系粘着剤等が挙げられる。これら粘着剤のなかでも、アクリル系粘着剤（b 1）および／またはウレタン系粘着剤（b 2）を用いることが好ましい。

[0096] アクリル系粘着剤（b 1）を構成する（メタ）アクリル系ポリマーは、炭素数 1 ～ 14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを主成分モノマーとする原料モノマーから得られる。

前記（メタ）アクリル系モノマーは、1 種または 2 種以上を主成分として使用することができる。前記炭素数が 1 ～ 14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることにより、被着体（被保護体）に対する粘着力を低く制御することが容易となり、軽剥離性や再剥離性に優れた表面保護フィルムが得られる。

尚、本発明における「主成分」とは、構成する成分全量中において最も多い成分を意味し、当該「主成分」が好ましくは 40 質量%を超え、より好ましくは 50 質量%を超え、さらに好ましくは 60 質量%を超えることをいう。

[0097] 前記炭素数 1 ～ 14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、s-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、n-ドデシル（メタ）アクリレート、n-トリデシル（メタ）アクリレート、n-テトラデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0098] 前記（メタ）アクリル系モノマーの中でも、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリ

レート、イソノニル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、*n*-テトラデシル（メタ）アクリレート等の炭素数6～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーは被着体への粘着力を低く制御することが容易となり、再剥離性に優れたものとなる観点から好ましい。

[0099] 前記（メタ）アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量100質量%に対して、炭素数1～14であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを、50質量%以上含有することが好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70～99質量%、最も好ましくは80～97質量%である。

[0100] アクリル系粘着剤（b1）を構成する前記（メタ）アクリル系ポリマーが、原料モノマーとして、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを含有することが好ましい。前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、1種または2種以上を使用することができる。

[0101] 前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることにより、粘着剤組成物の架橋等を制御しやすくなり、ひいては流動による濡れ性の改善と剥離における粘着力の低減とのバランスを制御しやすく、また帯電防止の観点からも好ましい。

[0102] 前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、10-ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、12-ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、（4-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、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。特にアルキル基の炭素数が4以上のヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることで高速剥離時の軽剥離化が容易

となり好ましい。

[0103] 前記炭素数 1～14 であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー 100 質量部に対して、前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを、15 質量部以下含有することが好ましく、より好ましくは 1～13 質量部、さらに好ましくは 2～10 質量部であり、最も好ましくは 3～8 質量部である。前記範囲内にあると、粘着剤組成物の濡れ性と、得られる粘着剤層の凝集力のバランスを制御しやすくなるため、好ましい。

[0104] その他の重合性モノマー成分として、粘着性能のバランスが取りやすい理由から、 T_g が 0°C 以下（通常 -100°C 以上）になるようにして、（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度や剥離性を調整するための重合性モノマー等を使用することができる。

[0105] 前記（メタ）アクリル系ポリマーにおいて用いられる前記炭素数 1～14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、および、前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他の重合性モノマーとしては、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることができる。

[0106] 前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、カルボキシルエチル（メタ）アクリレート、カルボキシルペンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0107] 前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーは、前記炭素数 1～14 であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー 100 質量部に対して、5 質量部以下であることが好ましく、3 質量部以下であることがより好ましく、1 質量部未満がさらに好ましく、0.2 質量部未満がさらに好ましく、最も好ましくは、0.01 質量部以上 0.1 質量部未満である。前記範囲内であれば、粘着力の経時での上昇を防止でき（粘着力上昇防止性）、好ましい。

[0108] 剥離帯電特性と粘着力上昇防止性を両立させる目的で、前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーと前記カルボキシル基を有する（メタ

）アクリル系モノマーを併用して用いることも可能である。

[0109] さらに、前記（メタ）アクリル系ポリマーにおいて用いられる前記炭素数 1～14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、および、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他の重合性モノマーとしては、特に限定することなく用いることができる。例えば、シアノ基含有モノマー、ビニルエステルモノマー、芳香族ビニルモノマー等の凝集力・耐熱性向上成分や、アミド基含有モノマー、イミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、N-アクリロイルモルホリン、ビニルエーテルモノマー等の粘着力向上や架橋化基点として働く官能基を有する成分を適宜用いることができる。中でも、シアノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、イミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、および、N-アクリロイルモルホリン等の窒素含有モノマーを用いることが好ましい。窒素含有モノマーを用いることにより、浮きや剥がれ等が生じない適度な粘着力を確保でき、更にせん断力に優れた表面保護フィルムを得ることができるため、有用である。これら重合性モノマーは、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0110] 前記シアノ基含有モノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

[0111] 前記ビニルエステルモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等が挙げられる。

[0112] 前記芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、その他の置換スチレン等が挙げられる。

[0113] 前記アミド基含有モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N'-メチレ

ンビスアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

[0114] 前記イミド基含有モノマーとしては、例えば、シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド、イタコンイミド等が挙げられる。

[0115] 前記アミノ基含有モノマーとしては、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、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0116] 前記エポキシ基含有モノマーとしては、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等が挙げられる。

[0117] 前記ビニルエーテルモノマーとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0118] 炭素数1～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル系モノマー、カルボキシ基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他の重合性モノマーは、前記炭素数1～14であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー100質量部に対して、0～40質量部であることが好ましく、0～30質量部であることが、良好な再剥離性を適宜調節することができる観点から好ましい。

[0119] 前記（メタ）アクリル系ポリマーが、更に、モノマー成分としてポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーを含有してもよい。

[0120] 前記ポリオキシアルキレン基含有反応性モノマーのオキシアルキレン単位の平均cとしては、1～40であることが好ましく、3～40であることがより好ましく、4～35であることがさらに好ましく、5～30であることが特に好ましい。

前記平均付加モル数が1以上の場合、被着体（被保護体）の汚染低減効果が効率よく得られる傾向がある。また、前記平均付加モル数が40より大き

い場合、粘着剤組成物の粘度が上昇して塗工が困難となる傾向がある。なお、オキシアルキレン鎖の末端は、ヒドロキシル基のままや、他の官能基等で置換されていてもよい。

[0121] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記（メタ）アクリル系ポリマーのモノマー成分全量中20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがより一層好ましく、4質量%以下であることがさらに好ましく、3質量%以下であることが特に好ましく、1質量%以下であることがなお好ましい。

[0122] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーのオキシアルキレン単位としては、炭素数1～6のアルキレン基を有するものが挙げられ、例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられる。オキシアルキレン鎖の炭化水素基は直鎖でもよく、分岐していてもよい。

[0123] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーがエチレンオキシド基を有する反応性モノマーであることがより好ましい。エチレンオキシド基を有する反応性モノマーを有する（メタ）アクリル系ポリマーをベースポリマーとして用いることにより、ベースポリマーとポリオキシエチレン化合物（A）との相溶性が向上し、被着体へのブリードが好適に抑制され、低汚染性の粘着剤組成物が得られやすい。

[0124] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキレンオキシド付加物や、分子中にアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基等の反応性置換基を有する反応性界面活性剤等が挙げられる。

[0125] 前記（メタ）アクリル酸アルキレンオキシド付加物の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレング

リコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールーポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールーポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0126] また、前記反応性界面活性剤の具体例としては、例えば、（メタ）アクリロイル基またはアリル基を有するアニオン型反応性界面活性剤、ノニオン型反応性界面活性剤、カチオン型反応性界面活性剤等が挙げられる。

[0127] アクリル系粘着剤（b 1）を構成する（メタ）アクリル系ポリマーは、重量平均分子量（M_w）としては、10万～500万が好ましく、より好ましくは20万～200万、さらに好ましくは30万～80万である。重量平均分子量が10万より大きい場合は、粘着剤層の凝集力が適正になり糊残りを抑制する傾向がある。一方、重量平均分子量が500万以下の場合は、ポリマーの流動性が適正で、被着体への濡れが十分となり、被着体と表面保護フィルムの粘着剤層との間に発生するフクレ発生を抑制できる。

尚、前記重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により測定して得られたものをいう。

[0128] アクリル系粘着剤（b 1）を構成する（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（T_g）は、0℃以下が好ましく、より好ましくは－10℃以下である（通常－100℃以上）。ガラス転移温度が0℃より高い場合、ポリマーが流動しにくく、濡れが不十分となる傾向がある。特にガラス転移温度を－61℃以下にすることで濡れ性と軽剥離性に優れる粘着剤層が得られ易

くなる。

尚、（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、用いるモノマー成分や組成比を適宜変えることにより前記範囲内に調整することができる。

[0129] 前記（メタ）アクリル系ポリマーの重合方法は、特に制限されるものではなく、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合等の公知の方法により重合できるが、特に作業性の観点や、被着体（被保護体）への低汚染性等特性面から、溶液重合がより好ましい態様である。また、得られるポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体等いずれでもよい。

[0130] 粘着剤（B）としてウレタン系粘着剤（b2）を使用する場合、任意の適切なウレタン系粘着剤を採用するとよい。ウレタン系粘着剤（b2）としては、好ましくは、ポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタン樹脂（ウレタン系ポリマー）からなるものが挙げられる。

前記ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等が挙げられる。

前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0131] 前記粘着剤層にシリコン系粘着剤を使用する場合、任意の適切なシリコン系粘着剤を採用し得る。このようなシリコン系粘着剤としては、好ましくは、シリコン樹脂（シリコン系ポリマー、シリコン成分）をブレンドまたは凝集させることにより得られるものを採用し得る。

[0132] また、前記シリコン系粘着剤としては、付加反応硬化型シリコン系粘着剤や過酸化物硬化型シリコン系粘着剤が挙げられる。これらのシリコン系粘着剤の中でも、過酸化物（過酸化ベンゾイル等）を使用せず、分解物が発生しないことから、付加反応硬化型シリコン系粘着剤が好ましい。

[0133] 前記付加反応硬化型シリコン系粘着剤の硬化反応としては、例えば、ポ

リアルキルシリコン系粘着剤を得る場合、一般的に、ポリアルキル水素シロキサン組成物を白金触媒により硬化させる方法が挙げられる。

[0134] 本発明の粘着剤組成物において、ポリオキシエチレン化合物（A）と粘着剤（B）の配合比率は、所望の粘着力に応じて適宜設定すればよい。本発明の粘着剤組成物を表面保護フィルムの粘着層に用いる場合、ポリオキシエチレン化合物（A）の含有率が、粘着剤組成物の固形分中の0.01～20質量%であることが好ましく、0.1～5.0質量%であることがより好ましい。

尚、本発明において「固形分」とは、粘着剤組成物から溶剤を除いた成分を意味する。

[0135] [その他の成分]

本発明の粘着剤組成物は、ポリオキシエチレン化合物（A）と粘着剤（B）を含めばよく、本発明の効果を損なわない範囲において、各種添加剤等のその他の成分を任意に含むことができる。

[0136] 本発明の粘着剤組成物は、その他の成分として、架橋剤を含有させることが好ましい。例えば、本発明の粘着剤組成物が、粘着剤（B）として前記（メタ）アクリル系ポリマーを含有する場合、さらに架橋剤を含むことで、前記（メタ）アクリル系ポリマーの構成単位、構成比率、架橋剤の選択および添加比率等を適宜調節して架橋することにより、より耐熱性に優れた粘着剤層を容易に得ることができる。

[0137] 前記架橋剤としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、メラミン系樹脂、アジリジン誘導体、および金属キレート化合物等を用いてもよく、特にイソシアネート化合物の使用は、好ましい態様となる。また、これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0138] 前記イソシアネート化合物としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソ

ホロンジイソシアネート（IPDI）等の脂環族イソシアネート類、2，4－トリレンジイソシアネート、4，4’－ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）等の芳香族イソシアネート類、これらイソシアネート化合物をアロファネート結合、ビウレット結合、イソシアヌレート結合、ウレトジオン結合、ウレア結合、カルボジイミド結合、ウレトニイミン結合、オキサジアジントリオン結合等により変性したポリイソシネート変性体が挙げられる。

前記イソシアネート化合物の市販品としては、例えば、商品名タケネート300S、タケネート500、タケネート600、タケネートD165N、タケネートD178N（以上、武田薬品工業社製）、スミジュールT80、スミジュールL、デスモジュールN3400（以上、住化バイエルウレタン社製）、ミリオネートMR、ミリオネートMT、コロネートL、コロネートHL、コロネートHX（以上、日本ポリウレタン工業社製）等が挙げられる。

これらイソシアネート化合物は、単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよく、2官能のイソシアネート化合物と3官能以上のイソシアネート化合物を併用して用いることも可能である。架橋剤を2種以上混合して用いることにより粘着性と耐反発性（曲面に対する接着性）を両立することが可能となり、より接着信頼性に優れた積層フィルムを得ることができる。

[0139] 前記エポキシ化合物としては、例えば、N,N,N',N'－テトラグリシジル－m－キシレンジアミン（商品名TETRAD-X、三菱瓦斯化学社製）や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（商品名TETRAD-C、三菱瓦斯化学社製）等が挙げられる。

[0140] 前記メラミン系樹脂としてはヘキサメチロールメラミン等が挙げられる。

前記アジリジン誘導体としては、例えば、市販品としての商品名HDO、TAZM、TAZO（以上、相互薬工社製）等が挙げられる。

[0141] 前記金属キレート化合物としては、金属成分としてアルミニウム、鉄、ス

ズ、チタン、ニッケル等、キレート成分としてアセチレン、アセト酢酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。

- [0142] 前記架橋剤の含有量は、例えば、アクリル系粘着剤（b 1）に使用される前記（メタ）アクリル系ポリマー１００質量部に対して、０．０１～２０質量部含有されていることが好ましく、０．１～１５質量部含有されていることがより好ましく、０．５～１０質量部含有されていることがさらに好ましく、１．０～６質量部含有されていることが最も好ましい。この範囲で架橋剤を用いることにより、得られる粘着剤層の凝集力が適正であり、十分な耐熱性が得られやすく、また糊残りも抑制される。

架橋剤は１種単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよい。

- [0143] 粘着剤組成物は、上述したいずれかの架橋反応をより効果的に進行させるための架橋触媒を含有させることができる。

上記架橋触媒として、例えばジラウリン酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ等のスズ系触媒、トリス（アセチルアセトナト）鉄、トリス（ヘキサノー２，４－ジオナト）鉄、トリス（ヘプタン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（ヘプタン－３，５－ジオナト）鉄、トリス（５－メチルヘキサノー２，４－ジオナト）鉄、トリス（オクタン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（６－メチルヘプタン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（２，６－ジメチルヘプタン－３，５－ジオナト）鉄、トリス（ノナン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（ノナン－４，６－ジオナト）鉄、トリス（２，２，６，６－テトラメチルヘプタン－３，５－ジオナト）鉄、トリス（トリデカン－６，８－ジオナト）鉄、トリス（１－フェニルブタン－１，３－ジオナト）鉄、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト）鉄、トリス（アセト酢酸エチル）鉄、トリス（アセト酢酸－*n*－プロピル）鉄、トリス（アセト酢酸イソプロピル）鉄、トリス（アセト酢酸－*n*－ブチル）鉄、トリス（アセト酢酸－*sec*－ブチル）鉄、トリス（アセト酢酸－*tert*－ブチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸メチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸エチル）鉄、トリス（

プロピオニル酢酸－*n*－プロピル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸イソプロピル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－*n*－ブチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－*sec*－ブチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－*tert*－ブチル）鉄、トリス（アセト酢酸ベンジル）鉄、トリス（マロン酸ジメチル）鉄、トリス（マロン酸ジエチル）鉄、トリメトキシ鉄、トリエトキシ鉄、トリイソプロポキシ鉄、塩化第二鉄等の鉄系触媒を用いることができる。これら架橋触媒は、１種でもよく、２種以上を併用してもよい。

[0144] 前記架橋触媒の含有量は、特に制限されないが、例えば、前記（メタ）アクリル系ポリマー１００質量部に対して、およそ０．０００１～１質量部とすることが好ましく、０．００１～０．５質量部がより好ましい。前記範囲内にあると、粘着剤層を形成した際に架橋反応の速度が速く、粘着剤組成物のポットライフも長くなり、好ましい態様となる。

[0145] ＜積層フィルム＞

本発明の積層フィルムは、粘着層と基材層とを有し、前記粘着層は本発明の粘着剤組成物を用いて形成した層である。

本発明の積層フィルムは、基材層の少なくとも一方の面上に本発明の粘着剤組成物を塗布および架橋させることで製造できる。また、本発明の積層フィルムは、本発明の粘着剤組成物をあらかじめ架橋した粘着剤層を、基材層の少なくとも一方の面上に転写することによっても製造できる。

[0146] 基材層上に粘着剤層を形成する方法は特に問わないが、例えば、本発明の粘着剤組成物（溶液）を基材に塗布し、重合溶剤等を乾燥除去して粘着剤層を基材上に形成することにより作製される。その後、粘着剤層の成分移行の調整や架橋反応の調整等を目的として養生をおこなってもよい。

粘着剤組成物を基材上に塗布して積層フィルムを作製する際には、基材層上に均一に塗布できるよう、前記粘着剤組成物中に重合溶剤以外の一種以上の溶剤を新たに加えてもよい。

[0147] 本発明の積層フィルムを製造する際の粘着剤層の形成方法としては、粘着テープ類の製造に用いられる公知の方法が用いられる。具体的には、例えば

、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアーナイフコート法、ダイコーター等による押出しコート法等が挙げられる。

[0148] 本発明の積層フィルムは、通常、前記粘着剤層の厚みが $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度となるように作製する。粘着剤層の厚みが、当該範囲内にあると、適度な再剥離性と接着性のバランスを得やすいため、好ましい。

[0149] 本発明の積層フィルムは、総厚みが、 $1 \sim 400 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。積層フィルムの総厚みが当該範囲内であると、粘着特性(再剥離性、接着性等)、作業性、外観特性に優れ、好ましい態様となる。

尚、「総厚み」とは、積層フィルムの基材層、粘着剤層および帯電防止層等の全ての層を含む厚みの合計を意味する。

[0150] 本発明の積層フィルムを構成する基材層としては、特に限定されるものではないが、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性、等方性、可撓性、寸法安定性等の特性に優れた基材を使用することが好ましい。特に、基材が可撓性を有することにより、ロールコーター等によって粘着剤組成物を塗布することができ、ロール状に巻き取ることができ、有用である。

[0151] 前記基材として用いることができるものは、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系ポリマー；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー；等を主たる樹脂成分(樹脂成分のなかの主成分、典型的には50質量%以上を占める成分)とする樹脂材料から構成されたプラスチックフィルムを挙げることができる。

前記樹脂材料の他の例としては、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体等の、スチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン-プロピレ

ン共重合体等の、オレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー；ナイロン6、ナイロン6, 6、芳香族ポリアミド等の、アミド系ポリマー；等を樹脂材料とするものが挙げられる。

前記樹脂材料のさらに他の例として、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラル系ポリマー、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が挙げられる。

上述したポリマーの2種以上のブレンド物からなる基材であってもよい。

[0152] 前記基材としては、透明な熱可塑性樹脂材料からなるプラスチックフィルムを好ましく採用することができる。前記プラスチックフィルムの中でも、ポリエステルフィルムを使用することが、より好ましい態様である。ここで、ポリエステルフィルムとは、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート等のエステル結合を基本とする主骨格を有するポリマー材料（ポリエステル樹脂）を主たる樹脂成分とするものをいう。かかるポリエステルフィルムは、光学特性や寸法安定性に優れる等、表面保護フィルムの基材として、好ましい特性を有する。

[0153] 前記基材を構成する樹脂材料には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤等の各種添加剤が配合されていてもよい。また基材として用いるフィルムの表面を、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、酸処理、アルカリ処理、下塗り剤の塗布等の、公知または慣用の表面処理が施されていてもよい。

[0154] 本発明の積層フィルムは、基材層上に帯電防止層を有していてもよく、前記基材として、帯電防止処理がなされてなるプラスチックフィルムを使用することも可能である。このような基材を用いることにより、剥離した際のフ

ィルム自身の帯電が抑えられるため、好ましい。

また、基材がプラスチックフィルムであり、前記プラスチックフィルムに帯電防止処理を施すことにより、積層フィルム自身の帯電を低減し、かつ、被着体への帯電防止能が優れるものが得られる。なお、帯電防止機能を付与する方法としては、特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができ、例えば、帯電防止剤と樹脂成分から成る帯電防止性樹脂や導電性ポリマー、導電性物質を含有する導電性樹脂を塗布する方法や導電性物質を蒸着あるいはメッキする方法、また、帯電防止剤等を練り込む方法等が挙げられる。帯電防止剤を使用する際には、滑剤を併用することもできる。

[0155] 前記基材層の厚みとしては、通常5～200 μ m、好ましくは10～100 μ m程度である。前記基材層の厚みが、前記範囲内にあると、被着体への貼り合せ作業性と被着体からの剥離作業性に優れるため、好ましい。

[0156] 本発明の積層フィルムには、必要に応じて粘着面を保護する目的で、粘着剤層表面にセパレーターを貼り合わせることが可能である。

[0157] 前記セパレーターを構成する材料としては、紙やプラスチックフィルムがあるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。そのフィルムとしては、前記粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム等が挙げられる。

[0158] 前記セパレーターの厚みは、通常5～200 μ m、好ましくは10～100 μ m程度である。前記範囲内にあると、粘着剤層への貼り合せ作業性と粘着剤層からの剥離作業性に優れるため、好ましい。前記セパレーターには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型等の帯電防止処理をすることもできる。

[0159] 本発明の積層フィルムは、光学部材等の表面保護フィルムとして好適に使用することができる。本発明の積層フィルムは、経時安定性にも優れ、加工、搬送、出荷時等の表面保護用途に使用できるため、偏光板等の光学部材の表面を保護する用途に、有用なものとなる。

実施例

[0160] 以下、本発明に関連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、以下の説明や表中の「部」および「%」は、特に断りがない限り質量基準であり、固形分または有効成分を示すものである。

[0161] 尚、実施例における評価は、下記に従って行った。

[0162] <粘着力>

ガラス板に、得られた積層フィルムをそれぞれ2kgfローラー1往復で圧着して貼り付け、貼付してから24時間経過後に、粘着・皮膜剥離解析装置 VPA-3（協和界面科学製）を用い、粘着力を測定した。測定条件は、下記の通りである。引張速度と剥離速度を150mm/minとした場合と、引張速度と剥離速度を1200mm/minとした場合の2パターンで粘着力を評価した。

- ・引張速度：150mm/min、1200mm/min
- ・剥離速度：150mm/min、1200mm/min
- ・剥離方向：180°
- ・試料サイズ：25mm×70mm

[0163] <粘着力順列評価>

粘着力の測定結果から、積層フィルムの粘着力を以下の基準で評価した。

- ◎：引張速度150mm/minの粘着力が50mN/25mm以下、且つ、引張速度1200mm/minの粘着力が100mN/25mm以下
- ：引張速度150mm/minの粘着力が50mN/25mm以下、又は、引張速度1200mm/minの粘着力が100mN/25mm以下
- ×：引張速度150mm/minの粘着力が50mN/25mm超、且つ、

引張速度 1 2 0 0 m m / m i n の粘着力が 1 0 0 m N / 2 5 m m 超

[0164] <糊残り>

粘着力測定時と同様にして、得られた積層フィルムをガラス板に貼り付けた。4 0 ° C で 1 週間保存した後にフィルムを剥がし、ガラス板上の糊残りを下記の基準に従って目視で評価した。

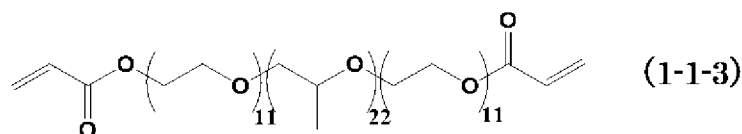
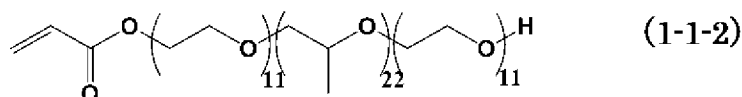
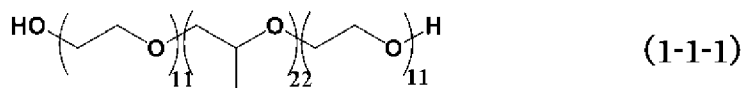
○：ガラス板に対して糊残りしない

×：ガラス板の一部に糊残りする

[0165] 合成例 1

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記式（1-1-1）で表されるエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体 3 0 g、アクリル酸 2. 8 g、溶媒としてトルエン 6 4 g、重合禁止剤としてフェノチアジン 0. 0 3 g および触媒としてメタンスルホン酸 0. 6 g を仕込み、空気気流下にて攪拌を開始し、1 2 0 ° C へ加熱、還流脱水した。0. 6 3 g の脱水を確認後、6 5 ° C へ冷却し、トリエチルアミンにて中和した。中和後、8 5 ° C へ昇温し、イオン交換水 2. 3 g を加え、分液、下層抜き出しを行った。下層の pH を測定し、p H が 7 以上となるまで、洗浄操作を繰り返し実施した。冷却後、トルエンにて希釈し、下記式（1-1-1）～（1-1-3）で表される 3 種の混合物（1-1）を 5 5 質量 % 含むトルエン溶液を得た。

[0166] [化30]



[0167] ガラスフラスコにトルエン300.00gを加え、窒素気流中、撹拌しながら105℃に昇温した。ついで、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート14.25g、混合物（1-1）194.73g、トルエン99.05g、開始剤パーブチルO（日油株式会社製）11.25gを混合させた滴下液、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（JNC株式会社製、サイラプレーンFM-0721K）28.65gをトルエン300.00gに溶解させた滴下液をそれぞれ滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら両滴下液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で10時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシエチレン化合物（1）を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（1）をゲルパーミエーショングラフ（以後GPCと略す）により分析した結果、重量平均分子量Mwは16,200であった。

[0168] 合成例2

ガラスフラスコにトルエン300.00gを加え、窒素気流中、撹拌しながら105℃に昇温した。ついで、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート42.90g、混合物（1-1）194.73g、トルエン129.05g、開始剤パーブチルO（日油株式会社製）11.25gを混合させた滴下液を滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら滴下液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で10時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシエチレン化合物（2）を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（2）をGPCにより分析した結果、重量平均分子量Mwは12,700であった。

[0169] 合成例3

ガラスフラスコにトルエン300.00gを加え、窒素気流中、撹拌しながら105℃に昇温した。ついで、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（JNC株式会社製、サイラプレーンFM-0721K）42.90g、混合物（1-1）194.73g、トルエン129.05g、

開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）１１．２５ｇを混合させた滴下液を滴下装置にセットし、フラスコ内を１０５℃に保ちながら滴下液を４時間かけて滴下した。滴下終了後、１０５℃で１０時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシエチレン化合物（３）を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（３）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量 M_w は１９，１００であった。

[0170] 合成例４

ガラスフラスコにメチルエチルケトン（ＭＥＫ）２２５．００ｇを加え、窒素気流中、攪拌しながら８０℃に昇温した。ついで、２－（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート２２．５０ｇ、ポリエチレングリコールモノアクリレート（日油株式会社製、ブレンマーＡＥ－４００）８２．６５ｇ、ＭＥＫ１５０．００ｇ、開始剤２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（和光純薬工業株式会社製、ＭＡＩＢ）７．５０ｇを混合させた滴下液、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）４４．８５ｇをＭＥＫ７５．００ｇに溶解させた滴下液をそれぞれ滴下装置にセットし、フラスコ内を８０℃に保ちながら両滴下液を４時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で２時間攪拌した。その後、ＭＡＩＢ０．７５ｇとＭＥＫ７．５０ｇの混合液をフラスコ内を８０℃に保ちながら１５分かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で９時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシエチレン化合物（４）を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（４）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量 M_w は９，１００であった。

[0171] 合成例５

ガラスフラスコにメチルエチルケトン（ＭＥＫ）２２５．００ｇを加え、窒素気流中、攪拌しながら８０℃に昇温した。ついで、２－（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート６７．３５ｇ、ポリエチレングリコールモノアクリレート（日油株式会社製、ブレンマーＡＥ－４００）８２．６５ｇ、

MEK 225.00 g、開始剤 2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（和光純薬工業株式会社製、MAIB）7.50 g を混合させた滴下液、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（JNC 株式会社製、サイラプレーン FM-0721K）44.85 g を MEK 75.00 g に溶解させた滴下液を滴下装置にセットし、フラスコ内を 80℃ に保ちながら両滴下液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 2 時間攪拌した。その後、MAIB 0.75 g と MEK 7.50 g の混合液をフラスコ内を 80℃ に保ちながら 15 分かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 9 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシエチレン化合物（5）を 25 質量% 含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（5）を GPC により分析した結果、重量平均分子量 Mw は 9,600 であった。

[0172] 合成例 6

ガラスフラスコにメチルエチルケトン（MEK）225.00 g を加え、窒素気流中、攪拌しながら 80℃ に昇温した。ついで、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（JNC 株式会社製、サイラプレーン FM-0721K）67.35 g、ポリエチレングリコールモノアクリレート（日油株式会社製、ブレンマー AE-400）82.65 g、MEK 225.00 g、開始剤 2, 2'-アゾビス（イソ酪酸）ジメチル（和光純薬工業株式会社製、MAIB）7.50 g を混合させた滴下液、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（JNC 株式会社製、サイラプレーン FM-0721K）44.85 g を MEK 75.00 g に溶解させた滴下液を滴下装置にセットし、フラスコ内を 80℃ に保ちながら両滴下液を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 2 時間攪拌した。その後、MAIB 0.75 g と MEK 7.50 g の混合液をフラスコ内を 80℃ に保ちながら 15 分かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 9 時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシエチレン化合物（6）を 25 質量% 含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（６）をGPCにより分析した結果、重量平均分子量Mwは10,200であった。

[0173] 合成例 7

ガラスフラスコに酢酸ブチル100.00gを加え、窒素気流中、撹拌しながら95℃に昇温した。ついで、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート35.00g、メトキシポリエチレングリコール#1000メタクリレート（新中村化学工業製、M230G）65.00g、酢酸ブチル170.00gを混合させた滴下液、パーブチルO10.00gを酢酸ブチル30.00gに溶解させた滴下液をそれぞれ滴下装置にセットし、フラスコ内を95℃に保ちながら両滴下液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、95℃で9時間撹拌することで、ポリオキシエチレン化合物（7）を25質量%含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシエチレン化合物（7）をGPCにより分析した結果、重量平均分子量Mwは12,700であった。

[0174] 合成例 8

ガラスフラスコにメチルイソブチルケトン（MIBK）128.29gを加え、窒素気流中、撹拌しながら90℃に昇温した。ついで、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート30.40g、プロピレングリコール・ポリブチレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、ブレンマー10PPB-500B）65.85g、MIBK76.94gを混合させた滴下液、MIBK19.34g、開始剤パーブチルO（日油株式会社製）5.77gを混合させた滴下液をそれぞれ滴下装置にセットし、フラスコ内を90℃に保ちながら両滴下液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃で10時間撹拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシアルキレン化合物（8）を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（8）をGPCにより分析した結果、重量平均分子量Mwは9,100であった。

[0175] 合成例 9

ガラスフラスコにメチルイソブチルケトン（MIBK）306.36 gを加え、窒素気流中、攪拌しながら105℃に昇温した。ついで、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート97.11 g、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、ブレンマーPP-1000）209.24 g、MIBK 222.35 gを混合させた滴下液、MIBK 153.18 g、開始剤パーブチルO（日油株式会社製）15.32 gを混合させた滴下液をそれぞれ滴下装置にセットし、フラスコ内を105℃に保ちながら両滴下液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、105℃で3時間攪拌した。その後、パーブチルO 1.53 gとMIBK 15.32 gの混合液をフラスコ内を105℃に保ちながら15分かけて滴下した。滴下終了後、105℃で7.5時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、ポリオキシアルキレン化合物（9）を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（9）をGPCにより分析した結果、重量平均分子量M_wは5,900であった。

[0176] 合成例 10

ガラスフラスコに酢酸ブチル100.00 gを加え、窒素気流中、攪拌しながら95℃に昇温した。ついで、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート30.00 g、ヒドロキシエチルアクリレート60.00 g、メチルメタクリレート10.00 g、酢酸ブチル170.00 gを混合させた滴下液、パーブチルO 10.00 gを酢酸ブチル30.00 gに溶解させた滴下液をそれぞれ滴下装置にセットし、フラスコ内を95℃に保ちながら両滴下液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、95℃で9時間攪拌した。反応終了後、溶媒を留去し、含フッ素化合物（10）を得た。

共重合体である含フッ素化合物（10）をGPCにより分析した結果、重量平均分子量M_wは4,200であった。

[0177] 実施例 1

アクリル系粘着剤（CT-3088：DIC社製）の固形分100部に対して、硬化剤（架橋剤）としてD-100K（DIC社製）を2.9部および

得られたポリオキシエチレン化合物（１）を固形分０．５部添加し、メチルエチルケトンで固形分が３５％となるように希釈し、十分に混合して粘着剤組成物を得た。

得られた粘着剤組成物を、形成後の粘着層厚が２０μmになるように、基材である５０μm厚のポリエステルフィルムのコロナー処理面に、自動塗工装置バーコーター（P I - 1 2 1 0 : テスター社製）を用いて直接塗工した。その後、８５℃で３分間乾燥させて粘着層を形成した後、該粘着層にシリコンコートされた３８μm厚のポリエステルフィルムセパレーターを被覆して、積層フィルムを作製した。この積層フィルムを、さらに４０℃で３日間養生し、評価試験の試料とした。

得られた積層フィルムについて、粘着力および糊残りを評価した。結果を表１に示す。

[0178] 実施例２

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシエチレン化合物（２）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0179] 実施例３

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシエチレン化合物（３）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0180] 実施例４

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシエチレン化合物（４）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0181] 実施例５

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシエチレン化合物（５）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0182] 実施例 6

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシエチレン化合物（６）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0183] 実施例 7

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシエチレン化合物（７）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

尚、得られた粘着剤組成物は若干の濁りを呈したが、積層フィルムには濁りは確認されず、実使用に問題はなかった。

[0184] 比較例 1

ポリオキシエチレン化合物（１）を用いなかった他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0185] 比較例 2

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシアルキレン化合物（８）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0186] 比較例 3

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりにポリオキシアルキレン化合物（９）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0187] 比較例 4

ポリオキシエチレン化合物（１）の代わりに含フッ素化合物（１０）を用いた他は、実施例１と同様にして積層フィルムを製造し、評価した。結果を表１に示す。

[0188]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
粘着力 [mN/25mm]	引張速度 150mm/min	15	20	18	15	25	16	18
	引張速度 1200mm/min	68	117	70	51	202	56	97
粘着力順列評価		◎	○	◎	◎	○	◎	◎
糊残り		○	○	○	○	○	○	○

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
粘着力 [mN/25mm]	引張速度 150mm/min	62	91	91	97
	引張速度 1200mm/min	282	387	332	331
粘着力順列評価		×	×	×	×
糊残り		×	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] 炭素数 1 ～ 6 のフッ素化アルキル基 (a 1) およびシリコン鎖 (a 3) から選択される 1 以上とポリオキシエチレン鎖 (a 2) とを有するポリオキシエチレン化合物 (A) と、粘着剤 (B) とを含有する粘着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリオキシエチレン化合物 (A) が前記炭素数 1 ～ 6 のフッ素化アルキル基 (a 1) を有する請求項 1 に記載の粘着剤組成物。
- [請求項3] 前記シリコン鎖 (a 3) が分子量 200 ～ 50,000 の範囲である請求項 1 又は 2 記載の粘着剤組成物。
- [請求項4] 前記ポリオキシエチレン鎖 (a 2) の繰返し数の平均値が 2 ～ 50 の範囲である請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物。
- [請求項5] 前記ポリオキシエチレン化合物 (A) のフッ素原子含有率が 1 ～ 50 質量% の範囲である請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物。
- [請求項6] 前記ポリオキシエチレン化合物 (A) の重量平均分子量が 3,000 ～ 300,000 の範囲である請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物。
- [請求項7] 前記ポリオキシエチレン化合物 (A) が、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (x 1) と、ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (x 2) とを必須の原料とする共重合体である請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物。
- [請求項8] 前記ポリオキシエチレン化合物 (A) が、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (x 1) と、ポリオキシエチレン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (x 2) と、シリコン鎖含有エチレン性不飽和単量体 (x 3) とを必須の原料とする共重合体である請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物。
- [請求項9] 前記ポリオキシエチレン化合物 (A) の含有率が、粘着剤組成物の固形分中、0.01 ～ 20 質量% である請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項記

載の粘着剤組成物。

[請求項10] 前記粘着剤（B）がアクリル系粘着剤（b 1）および／またはウレタン系粘着剤（b 2）である請求項 1 ～ 9 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物。

[請求項11] 請求項 1 ～ 1 0 の何れか 1 項記載の粘着剤組成物の粘着層と基材層とを有する積層フィルム。

[請求項12] 光学部材の表面保護フィルムである請求項 1 1 記載の積層フィルム。
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 11/08 (2006.01)i; C09J 133/00 (2006.01)i; C09J 175/04 (2006.01)i; C09J 201/00 (2006.01)i; C09J 7/38 (2018.01)i

FI: C09J201/00; C09J11/08; C09J133/00; C09J175/04; C09J7/38

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)

C09J10/0-201/10

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2018-177995 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15.11.2018 (2018-11-15) claims 1-3, 6, 10, paragraphs [0020]-[0023], [0034]-[0039], [0044]- [0045], examples 1-4, 1-7, 2-4, 2-7	1-11 12
X A	JP 2011-63712 A (SAIDEN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 31.03.2011 (2011-03-31) claims 1-4, paragraphs [0021]-[0025], examples 1, 4	1-7, 9-12 8
X A	JP 2014-125625 A (NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.) 07.07.2014 (2014-07-07) claims 1, 4, 6, paragraphs [0091], [0096]-[0105], examples 1-13	1, 3-4, 6, 9- 12 2, 5, 7-8



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

"I" 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
08 January 2020 (08.01.2020)

Date of mailing of the international search report
21 January 2020 (21.01.2020)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046095

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-19158 A (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 26.01.2017 (2017-01-26) claim 1, paragraphs [0002], [0008], [0070], [0080] - [00 86], [0177], examples 13-14, 27-28, 48, 64, 74, 84, 94, 114	1, 3-4, 6, 9-12 2, 5, 7-8
A	JP 2005-8547 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 13.01.2005 (2005-01-13) paragraph [0019]	1-12
P, X P, A	JP 2019-26707 A (DIC CORPORATION) 21.02.2019 (2019-02-21) claims 1-6, 11, 13-14, paragraphs [0012]-[0020], [0177]-[0179], example 1	1-2, 4-7, 9-12 3, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/046095

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-177995 A	15 Nov. 2018	CN 108728023 A KR 10-2018-0116136 A TW 201900823 A	
JP 2011-63712 A	31 Mar. 2011	(Family: none)	
JP 2014-125625 A	07 Jul. 2014	WO 2014/103885 A1 TW 201432004 A CN 104903417 A KR 10-2015-0102005 A	
JP 2017-19158 A	26 Jan. 2017	(Family: none)	
JP 2005-8547 A	13 Jan. 2005	(Family: none)	
JP 2019-26707 A	21 Feb. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/08(2006.01)i; C09J 133/00(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i FI: C09J201/00; C09J11/08; C09J133/00; C09J175/04; C09J7/38		
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）） C09J10/0-201/10 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-177995 A（信越化学工業株式会社）15.11.2018（2018-11-15） 請求項1-3, 6, 10, [0020]-[0023], [0034]-[0039], [0044]-[0045], 実施例1-4, 1-7, 2-4, 2-7	1-11
A		12
X	JP 2011-63712 A（サイデン化学株式会社）31.03.2011（2011-03-31） 請求項1-4, [0021]-[0025], 実施例1, 4	1-7, 9-12
A		8
X	JP 2014-125625 A（日本カーバイド工業株式会社）07.07.2014（2014-07-07） 請求項1, 4, 6, [0091], [0096]-[0105], 実施例1-13	1, 3-4, 6, 9-12
A		2, 5, 7-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 08.01.2020		国際調査報告の発送日 21.01.2020
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） 上坊寺 宏枝 4Z 9834 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
X A	JP 2017-19158 A (三菱樹脂株式会社) 26.01.2017 (2017 - 01 - 26) 請求項 1, [0002], [0008], [0070], [0080] - [0086], [0177], 実施例 13-14, 27-28, 48, 64, 74, 84, 94, 114	1,3-4,6,9-12 2,5,7-8
A	JP 2005-8547 A (三菱鉛筆株式会社) 13.01.2005 (2005 - 01 - 13) [0019]	1-12
P, X P, A	JP 2019-26707 A (D I C株式会社) 21.02.2019 (2019 - 02 - 21) 請求項 1-6, 11, 13-14, [0012] - [0020], [0177] - [0179], 実施例 1	1-2,4-7,9-12 3,8

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/JP2019/046095

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-177995	A	15.11.2018	CN	108728023	A	
				KR	10-2018-0116136	A	
				TW	201900823	A	
JP	2011-63712	A	31.03.2011	(ファミリーなし)			
JP	2014-125625	A	07.07.2014	WO	2014/103885	A1	
				TW	201432004	A	
				CN	104903417	A	
				KR	10-2015-0102005	A	
JP	2017-19158	A	26.01.2017	(ファミリーなし)			
JP	2005-8547	A	13.01.2005	(ファミリーなし)			
JP	2019-26707	A	21.02.2019	(ファミリーなし)			