

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-186517

(P2017-186517A)

(43) 公開日 平成29年10月12日(2017. 10. 12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 7/02 (2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 0 4
C 0 9 J 133/00 (2006.01)	C 0 9 J 133/00	4 J 0 4 0
C 0 9 J 201/00 (2006.01)	C 0 9 J 201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2016-251587 (P2016-251587) (22) 出願日 平成28年12月26日 (2016. 12. 26) (31) 優先権主張番号 特願2016-71924 (P2016-71924) (32) 優先日 平成28年3月31日 (2016. 3. 31) (33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(71) 出願人 000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 (71) 出願人 501111382 ニットウ ベルギー エヌ. ブイ. N i t t o B e l g i u m N V ベルギー ゲンク 3 6 0 0 エイケラー ルストラート 2 2 ゾーン 1 2 エイ アイピー ゲンク ズイード (74) 代理人 100136423 弁理士 大井 道子 (74) 代理人 100154449 弁理士 谷 征史
---	---

最終頁に続く

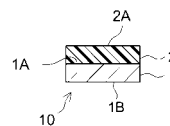
(54) 【発明の名称】 表面保護シート

(57) 【要約】

【課題】 被着体の加工による破れや裂けが生じにくく、かつ該被着体からの除去作業性のよい表面保護シートを提供する。

【解決手段】 本発明により提供される表面保護シートは、基材と、該基材の一方の面に配置されている粘着剤層とを含む。上記粘着剤層は、ベースポリマーのガラス転移温度が -50°C 以上である。上記表面保護シートは、流れ方向の引張破断伸び $E b_{MD}$ および幅方向の引張破断伸び $E b_{TD}$ が、いずれも 200% 以上である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、該基材の一方の面に配置されている粘着剤層と、を含む表面保護シートであって、

流れ方向の引張破断伸び $E b_{M D}$ および幅方向の引張破断伸び $E b_{T D}$ がいずれも 20 % 以上であり、

前記粘着剤層は、ベースポリマーのガラス転移温度が -50°C 以上である、表面保護シート。

【請求項 2】

前記粘着剤層は、トルエン不溶分の重量分率 G_C が 60 % 以上であり、かつトルエン可溶分の重量平均分子量 $S_{M w}$ が 10×10^4 以上である、請求項 1 に記載の表面保護シート。

10

【請求項 3】

前記粘着剤層は、ナノインデント測定における除荷曲線の最低荷重 $L_{m i n}$ が $-2.0 \mu\text{N}$ 未満である、請求項 1 または 2 に記載の表面保護シート。

【請求項 4】

前記ベースポリマーは、ホモポリマーのガラス転移温度が 10°C 以上のモノマーを全モノマー成分の 20 重量 % 以上の割合で含有するモノマー原料の重合物である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の表面保護シート。

【請求項 5】

前記粘着剤層はアクリル系粘着剤層である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の表面保護シート。

20

【請求項 6】

前記基材の厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の表面保護シート。

【請求項 7】

前記基材はポリオレフィン系樹脂フィルムを含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の表面保護シート。

【請求項 8】

前記表面保護シートをステンレス鋼板に貼り付けて 60°C で 7 日間保存した後に $3 \text{ m} / \text{分}$ の剥離速度で測定される経時剥離強度 P_A が $0.70 \text{ N} / 20 \text{ mm}$ 以下である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の表面保護シート。

30

【請求項 9】

前記経時剥離強度 P_A [$\text{N} / 20 \text{ mm}$] が、前記表面保護シートをステンレス鋼板に貼り付けて 15 分後に $3 \text{ m} / \text{分}$ の剥離速度で測定される初期剥離強度 P_0 [$\text{N} / 20 \text{ mm}$] の 2.0 倍以下である、請求項 8 に記載の表面保護シート。

【請求項 10】

絞り加工が施される金属板に用いられる、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の表面保護シート。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面保護シートに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、粘着剤（感圧接着剤ともいう。以下同じ。）は室温付近の温度域において柔らかい固体（粘弾性体）の状態を呈し、圧力により簡単に被着体に接着する性質を有する。このような性質を活かして、粘着剤は、基材の一方の面に粘着剤層を設けた基材付き片面粘着シートの形態で、種々の用途に幅広く利用されている。例えば、上記基材付き片面粘着シートは、金属板に貼り付けられて、金属板の絞り加工、曲げ加工、打抜き加工等の際

50

に該金属板の表面を保護する表面保護シートとして好ましく利用されている。金属板の加工に用いられる表面保護シートに関する技術文献として、特許文献 1, 2 が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開平 8-134415 号公報

【特許文献 2】特開 2012-77226 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

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から除去される。したがって、例えば金属板加工用の表面保護シートには、加工後の金属板（ワーク）から上記表面保護シートを容易に剥離除去し得る性質が求められる。例えば、被着体への貼付けから時間が経過しても軽剥離性を維持し得る表面保護シートが望ましい。また、この種の表面保護シートは、金属板に加工（特に、金属板の変形を伴う加工）を施しても上記表面保護シートに破れや裂けが生じないことが望ましい。表面保護シートに破れや裂けが生じると、該表面保護シートの一部が千切れて加工装置や他のワークに付着し、装置の不具合や加工歩留まり低下の原因となり得るためである。表面保護シートの破れや裂けは、該表面保護シートを金属板から剥離除去する際の作業性を低下させる要因ともなり得る。

【0005】

20

そこで本発明は、被着体（保護対象物）の加工による破れや裂けが生じにくく、かつ該被着体からの除去作業性のよい表面保護シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

ここに開示される表面保護シートは、基材と、該基材の一方の面（第一面）に配置されている粘着剤層とを含む。上記粘着剤層は、ベースポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が -50°C 以上である。上記表面保護シートは、流れ方向（MD）の引張破断伸び $E b_{MD}$ および幅方向（TD）の引張破断伸び $E b_{TD}$ がいずれも200%以上である。このようにMDおよびTDのいずれに対してもよく伸びる表面保護シートによると、被着体の加工により加わり得る応力を、表面保護シートの伸び変形によって吸収または分散し得る。これにより表面保護シートの損傷（破れ、裂け、千切れ等）を抑制することができる。また、ベースポリマーの T_g が所定値以上であることにより、粘着剤は良好な凝集性を発揮する。これにより、粘着剤表面（粘着面）の被着体表面に対する濡れが進みにくくなり、剥離強度の経時上昇が抑制される。これらの効果が相俟って、被着体の加工による損傷が生じにくく、かつ該被着体からの除去作業性のよい表面保護シートが実現される。

30

【0007】

上記表面保護シートは、流れ方向（MD）の引張破断強度 $T S_{MD}$ および幅方向（TD）引張破断強度 $T S_{TD}$ がいずれも $15\text{ N}/20\text{ mm}$ より高いことが好ましい。このようにMDおよびTDのいずれに対しても所定以上の引張破断強度を示す表面保護シートによると、表面保護シートの破れや裂け、千切れが好適に抑制され得る。

40

【0008】

上記粘着剤層は、トルエン不溶分の重量分率（ゲル分率） G_c が60%以上であることが好ましい。ゲル分率 G_c が所定値以上であることにより、被着体への糊残りが抑制される傾向にある。上記粘着剤層は、トルエン可溶分の重量平均分子量（ゾル分子量） S_{mw} が 10×10^4 以上であることが好ましい。ゲルに比べて運動性の高いゾル分の重量平均分子量（ M_w ）が所定値以上であると、粘着面の被着体表面に対する濡れが進みにくく、これにより剥離強度の経時上昇が効果的に抑制され得る。

【0009】

好ましい一態様において、上記粘着剤層は、ナノインデント測定における除荷曲線の最低荷重 L_{min} が $-2.0\text{ }\mu\text{ N}$ 未満である。このような粘着剤層は、被着体表面に対す

50

る濡れが進みにくい。これにより剥離強度の経時上昇が好適に抑制され得る。

【0010】

上記ベースポリマーは、ホモポリマーの T_g が 10°C 以上のモノマー（以下「モノマーH」ともいう。）を全モノマー成分の20重量%以上の割合で含有するモノマー原料の重合物であることが好ましい。上記割合でモノマーHを使用することにより、粘着剤の凝集力が高くなり、粘着面の被着体表面に対する濡れが進みにくくなる傾向にある。これにより剥離強度の経時上昇が好適に抑制され得る。

【0011】

ここに開示される表面保護シートは、上記粘着剤層がアクリル系粘着剤層である態様が好ましく実施され得る。かかるアクリル系粘着剤層のベースポリマーとしては、例えば、エマルジョン重合により合成されたアクリル系ポリマーを好ましく採用し得る。

10

【0012】

好ましい一態様に係る表面保護シートは、上記基材の厚さが $100\mu\text{m}$ 以下である。ここに開示される技術によると、厚さ $100\mu\text{m}$ 以下の基材を用いる構成においても、被着体の加工による損傷が抑制された表面保護シートが実現され得る。

【0013】

ここに開示される表面保護シートの基材としては、ポリオレフィン系樹脂フィルムを含む基材を好ましく採用し得る。このような構成において、被着体の加工による損傷が抑制され、かつ該被着体からの除去作業性のよい表面保護シートが好適に実現され得る。

【0014】

好ましい一態様に係る表面保護シートは、ステンレス鋼板（SUS板）に貼り付けて 60°C で7日間保存した後に $3\text{m}/\text{分}$ の剥離速度で測定される経時剥離強度 P_A が $0.70\text{N}/20\text{mm}$ 以下である。上記条件で所定値以下の軽剥離性を示す表面保護シートは、経時後にも被着体からの除去作業性がよい。

20

【0015】

好ましい一態様に係る表面保護シートは、上記経時剥離強度 P_A [$\text{N}/20\text{mm}$] が、該表面保護シートをSUS板に貼り付けて15分後に $3\text{m}/\text{分}$ の剥離速度で測定される初期剥離強度 P_0 [$\text{N}/20\text{mm}$] の2.0倍以下である。すなわち、 P_A/P_0 が2.0以下である。このように剥離強度の経時上昇の少ない表面保護シートは、被着体への貼付け作業性や該被着体の保護性がよく、かつ被着体からの除去作業性がよい。

30

【0016】

ここに開示される表面保護シートは、例えば絞り加工が施される金属板のように強い応力を加えて変形される被着体に対して用いられても、上記応力による損傷（破れ、裂け、千切れ等）が生じにくく、かつ加工後の被着体からの除去作業性に優れる。したがって、ここに開示される表面保護シートは、絞り加工が施される金属板用の表面保護シートとして特に好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【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】ナノインデント測定における除荷曲線および該除荷曲線における最低荷重を説明するための模式図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態を説明する。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。

【0019】

<表面保護シート>

ここに開示される表面保護シートは、シート状の基材（支持基材）上に粘着剤層を有す

50

る。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。この表面保護シート10は、基材1の一方の面1Aに粘着剤層2が設けられた構成を有し、粘着剤層2の表面2Aを保護対象物に貼り付けて使用される。使用前（すなわち、保護対象物への貼付前）の表面保護シート10は、粘着剤層2の表面（粘着面、すなわち被着体への貼付け面）2Aが、少なくとも該粘着剤層側が剥離面となっている剥離ライナー（図示せず）によって保護された形態であり得る。あるいは、基材1の他方の面（背面）1Bが剥離面となっており、表面保護シート10がロール状に巻回されることにより該他面に粘着剤層2が当接してその表面（粘着面）2Aが保護された形態の表面保護シート10であってもよい。

【0020】

剥離ライナーとしては、慣用の剥離紙等を使用することができ、特に限定されない。例えば、プラスチックフィルムや紙等のライナー基材の表面に剥離処理層を有する剥離ライナー、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。上記剥離処理層は、例えば、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系、硫化モリブデン等の各種の剥離処理剤により上記ライナー基材を表面処理して形成されたものであり得る。

【0021】

ここに開示される表面保護シートの厚さは特に限定されないが、取扱い性や軽量性等の観点から、通常は凡そ1000 μm 以下（典型的には凡そ300 μm 以下、例えば凡そ150 μm 以下）とすることが適当である。一態様において、表面保護シートの厚さは、好ましくは110 μm 以下、より好ましくは90 μm 以下、さらに好ましくは70 μm 以下、例えば60 μm 以下であり得る。また、表面保護シートの厚さは、典型的には20 μm 超、好ましくは30 μm 超、より好ましくは40 μm 超、例えば45 μm 超であり得る。

なお、本明細書において表面保護シートの厚さとは、粘着剤層の表面（粘着面）から表面保護シートの背面（粘着面とは反対側の表面）までの厚さをいい、剥離ライナーの厚さは含まない。

【0022】

ここに開示される表面保護シートを構成する基材の厚さは特に限定されない。上記基材の厚さは、例えば凡そ800 μm 以下（典型的には凡そ250 μm 以下）であり得る。一態様において、基材（典型的には、非発泡の樹脂フィルム）の厚さは、好ましくは100 μm 以下、より好ましくは80 μm 以下、さらに好ましくは65 μm 以下、例えば55 μm 以下であり得る。基材の厚さが小さくなると、加工過程（例えば、順次に行われる複数のプレス工程を含む加工過程）や加工後における表面保護シートの被着体形状への追従性が高まり、浮き剥がれが抑制される傾向にある。また、ハンドリング性等の観点から、基材の厚さは、典型的には15 μm 以上、好ましくは20 μm 以上、より好ましくは30 μm 以上、さらに好ましくは40 μm 以上、例えば45 μm 以上であり得る。

【0023】

ここに開示される表面保護シートを構成する粘着剤層の厚さは特に限定されない。被着体への糊残りを防止する観点から、上記粘着剤層の厚さは、通常、15 μm 以下が適当であり、10 μm 以下が好ましく、7 μm 以下（例えば6 μm 以下）がより好ましい。また、粘着剤層の厚さは、通常、1 μm 以上とすることが適当であり、2 μm 以上とすることが好ましい。加工過程や加工後における浮き剥がれを抑制する観点から、粘着剤層の厚さは、3 μm 以上が好ましく、4 μm 以上がより好ましい。

【0024】

（引張破断伸び）

ここに開示される表面保護シートは、MD引張破断伸び $E b_{MD}$ およびTD引張破断伸び $E b_{TD}$ がいずれも200%以上であることが好ましい。このようにMDおよびTDのいずれに対してもよく伸びる表面保護シートによると、被着体の加工により表面保護シートに加わり得る応力を、該表面保護シートの伸び変形によって吸収または分散し得る。これにより表面保護シートの損傷（破れ、裂け、千切れ等）を抑制することができる。

【0025】

引張破断伸び [%] は、以下の方法により測定される。

測定対象の表面保護シートを、J I S K 7 1 2 7 に記載された試験片タイプ 2 の形状（長方形、幅 2 0 m m）にカットして試験片を調製する。この試験片について、標線間隔 5 0 m m、チャック間距離 1 0 0 m m、引張速度 3 0 0 m m / 分の条件で該試験片が破断するまで延伸する引張試験を行い、試験片が破断したときの標線間隔 L_1 と最初の標線間隔 L_0 （ここでは 5 0 m m）とから、次式：引張破断伸び [%] = $100 \times (L_1 - L_0) / L_0$ ；により引張破断伸びを求める。引張試験機としては、島津製作所社製の製品名「Autograph AG-10G 型引張試験機」を使用することができる。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

【0026】

M D 引張破断伸び $E b_{MD}$ を測定する場合は、試験片の長さ方向が表面保護シートの M D と一致するように調製する。T D 引張破断伸び $E b_{TD}$ を測定する場合は、試験片の長さ方向が表面保護シートの T D と一致するように調製する。

なお、表面保護シートの M D は、典型的には、該表面保護シートを構成する基材の長手方向（ロール状の表面保護シートでは巻回方向）に該当する。表面保護シートの T D は、該表面保護シートの M D と直交する方向である。

【0027】

好ましい一態様に係る表面保護シートは、 $E b_{MD}$ および $E b_{TD}$ の少なくとも一方（好ましくは両方）が 3 0 0 % 以上、より好ましくは 3 5 0 % 以上、さらに好ましくは 4 0 0 % 以上、特に好ましくは 5 0 0 % 以上、例えば 6 0 0 % 以上である。 $E b_{MD}$ および $E b_{TD}$ の少なくとも一方（好ましくは両方）がより大きくなると、被着体の加工時等における表面保護シートの損傷がよりよく防止される傾向にある。 $E b_{MD}$ および $E b_{TD}$ の上限は特に限定されない。製造容易性やハンドリング性等の観点から、通常は、 $E b_{MD}$ および $E b_{TD}$ の一方または両方が凡そ 1 5 0 0 % 以下であることが適当であり、凡そ 1 2 0 0 % 以下（例えば凡そ 1 0 0 0 % 以下）であってもよい。表面保護シートの引張破断伸びは、例えば基材材料種の選択や製造方法（成形方法、成形条件）等によって調整することができる。

【0028】

$E b_{MD}$ に対する $E b_{TD}$ の比（ $E b_{TD} / E b_{MD}$ 比）は、特に限定されない。使い勝手の観点からは、表面保護シートの特性における異方性は少ないほうが有利である。かかる観点から、表面保護シートの $E b_{TD} / E b_{MD}$ 比は、通常、5. 0 以下が適当であり、3. 0 以下が好ましく、2. 0 以下がより好ましく、1. 7 以下（例えば 1. 5 以下）がさらに好ましい。同様の理由から、表面保護シートの $E b_{TD} / E b_{MD}$ 比は、0. 2 以上が適当であり、0. 3 以上が好ましく、0. 5 以上がより好ましく、0. 6 以上（例えば 0. 7 以上）がさらに好ましい。好ましい一態様において、 $E b_{TD} / E b_{MD}$ 比は、凡そ 1. 0（例えば 0. 9 以上 1. 1 以下）であり得る。 $E b_{TD} / E b_{MD}$ 比は、例えば基材材料種の選択や製造方法（成形方法、成形条件）等によって調整することができる。

【0029】

（引張破断強度）

ここに開示される表面保護シートは、M D 引張破断強度 $T S_{MD}$ および T D 引張破断強度 $T S_{TD}$ の少なくとも一方が 1 5 N / 2 0 m m より高いことが好ましく、 $T S_{MD}$ および $T S_{TD}$ の両方が 1 5 N / 2 0 m m より高いことがより好ましい。このような引張破断強度を示す表面保護シートによると、表面保護シートの損傷が好適に抑制され得る。ここに開示される表面保護シートは、 $T S_{MD}$ および $T S_{TD}$ の少なくとも一方（好ましくは両方）が 1 7 N / 2 0 m m 以上（より好ましくは 1 9 N / 2 0 m m 以上、例えば 2 0 N / 2 0 m m 以上）である態様で好適に実施され得る。 $T S_{MD}$ および $T S_{TD}$ の上限は特に限定されないが、通常は 5 0 N / 2 0 m m 以下（例えば 4 0 N / 2 0 m m 以下）が適当であり、良好な引張り破断伸びとの両立を容易とする観点から 3 5 N / 2 0 m m 以下（例えば 3 0 N / 2 0 m m 以下）であってもよい。表面保護シートの引張破断強度は、例えば基

10

20

30

40

50

材材料種の選択や製造方法（成形方法、成形条件）等によって調整することができる。

【0030】

引張破断強度 $[N/20mm]$ は、上記引張破断伸びの測定において、試験片が破断したときの強度として測定される。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

【0031】

TS_{MD} に対する TS_{TD} の比 (TS_{TD}/TS_{MD} 比) は、特に限定されない。使い勝手の観点からは、表面保護シートの特性における異方性は少ないほうが有利である。かかる観点から、表面保護シートの TS_{TD}/TS_{MD} 比は、通常、3.0 以下が適当であり、2.0 以下が好ましく、1.8 以下がより好ましく、1.5 以下がさらに好ましい。同様の理由から、表面保護シートの TS_{TD}/TS_{MD} 比は、0.3 以上が適当であり、0.5 以上が好ましく、0.6 以上がより好ましく、0.7 以上がさらに好ましい。好ましい一態様において、 TS_{TD}/TS_{MD} 比は、凡そ1.0（例えば0.9以上1.1以下）であり得る。 TS_{TD}/TS_{MD} 比は、例えば基材材料種の選択や製造方法（成形方法、成形条件）等によって調整することができる。

10

【0032】

<基材>

ここに開示される表面保護シートの基材としては、樹脂フィルム、ゴムシート、発泡体シート、これらの複合体等を用いることができる。ゴムシートの例としては、天然ゴムシート、ブチルゴムシート等が挙げられる。発泡体シートの例としては、発泡ポリウレタンシート、発泡クロロプレンゴムシート等が挙げられる。

20

【0033】

ここに開示される技術は、樹脂フィルムを基材とする表面保護シートに好ましく適用され得る。ここでいう「樹脂フィルム」は、典型的には、以下に示すような樹脂成分を主体とする樹脂組成物を膜状に成形してなるフィルムであって、いわゆる不織布や織布とは区別される概念（すなわち、不織布や織布を除く概念）である。実質的に非発泡の樹脂フィルムが好ましい。ここで、非発泡の樹脂フィルムとは、発泡体とするための意図的な処理を行っていない樹脂フィルムを指し、具体的には、発泡倍率が凡そ1.1倍未満（例えば1.05倍未満、典型的には1.01倍未満）の樹脂フィルムであり得る。

【0034】

樹脂フィルムを構成する樹脂成分の例としては、ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等）、塩化ビニル樹脂（典型的には、軟質塩化ビニル樹脂）、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン系樹脂（エーテル系ポリウレタン、エステル系ポリウレタン、カーボネート系ポリウレタン等）、ウレタン（メタ）アクリレート、熱可塑性エラストマー（オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、アクリル系エラストマー等）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等）、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等が挙げられる。これらの樹脂成分は、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。

30

【0035】

特に限定するものではないが、一態様に係る表面保護シートにおいて、ポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン系樹脂および熱可塑性エラストマーからなる群から選択される1種または2種以上の樹脂成分を主成分として含む基材（典型的には、かかる樹脂成分を50重量%を超える割合で含む基材）を好ましく採用し得る。例えば、これらの樹脂のいずれかを50重量%を超える割合で含む基材が好ましい。上記樹脂材料のなかでも、熱安定性や軽量性等の点からポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂およびオレフィン系エラストマーが好ましく、取扱い性等の点からポリオレフィン系樹脂およびオレフィン系エラストマーが特に好ましい。

40

【0036】

ここに開示される表面保護シートは、ポリオレフィン系樹脂を主成分として含む基材を

50

備える態様、すなわちポリオレフィン系樹脂フィルムを基材とする態様で好ましく実施され得る。例えば、基材全体の50重量%以上がポリエチレン（PE）樹脂またはポリプロピレン（PP）樹脂であるポリオレフィン系樹脂フィルムを好ましく採用することができる。換言すれば、上記ポリオレフィン系樹脂フィルムは、PE樹脂とPP樹脂との合計量が基材全体の50重量%以上を占めるものであり得る。

【0037】

上記PP樹脂は、構成単量体としてプロピレンを含む種々のポリマー（プロピレン系ポリマー）を主成分とするものであり得る。1種または2種以上のプロピレン系ポリマーから実質的に構成されるPP樹脂であってもよい。ここでいうプロピレン系ポリマーの概念には、ホモポリプロピレンの他、プロピレンと他のモノマーとのランダム共重合体（ランダムポリプロピレン）やブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）が包含される。ここでいうプロピレン系ポリマーの概念には、例えば以下のものが含まれる。

プロピレンのホモポリマー（ホモポリプロピレン）。例えばアイソタクチックポリプロピレン。

プロピレンと他の α -オレフィン（典型的には、エチレンおよび炭素原子数4～10の α -オレフィンから選択される1種または2種以上）とのランダムコポリマー（ランダムポリプロピレン）。好ましくは、プロピレンを主モノマー（主構成単量体、すなわち単量体全体の50重量%以上を占める成分）とするランダムポリプロピレン。

プロピレンに他の α -オレフィン（典型的には、エチレンおよび炭素原子数4～10の α -オレフィンから選択される1種または2種以上）をブロック共重合したコポリマー（ブロックポリプロピレン）。好ましくは、プロピレンを主モノマー（主構成単量体、すなわち単量体全体の50重量%以上を占める成分）とするブロックポリプロピレン。

【0038】

上記PE樹脂は、構成単量体としてエチレンを含む種々のポリマー（エチレン系ポリマー）を主成分とするものであり得る。1種または2種以上のエチレン系ポリマーから実質的に構成されるPE樹脂であってもよい。上記エチレン系ポリマーは、エチレンのホモポリマーであってもよく、主モノマーとしてのエチレンに、副モノマーとしての他の α -オレフィンを共重合（ランダム共重合、ブロック共重合等）させたものであってもよい。上記 α -オレフィンの好適例としては、プロピレン、1-ブテン（分岐1-ブテンであり得る。）、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の、炭素原子数3～10の α -オレフィンが挙げられる。例えば、上記副モノマーとしての α -オレフィンが10重量%以下（典型的には5重量%以下）の割合で共重合されたエチレン系ポリマーを主成分とするPE樹脂を好ましく採用し得る。

【0039】

上記PE樹脂は、また、重合性官能基に加えて別の官能基を有するモノマー（官能基含有モノマー）とエチレンとのコポリマーを含むPE樹脂や、かかる官能基含有モノマーをエチレン系ポリマーに共重合させたPE樹脂等であってもよい。エチレンと官能基含有モノマーとのコポリマーとしては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-アクリル酸共重合体（EAA）、エチレン-メタクリル酸共重合体（EMAA）、エチレン-アクリル酸メチル共重合体（EMA）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体（EMMA）、エチレン-（メタ）アクリル酸（すなわち、アクリル酸および／またはメタクリル酸）共重合体が金属イオンで架橋されたもの、等が挙げられる。

【0040】

PE樹脂の密度は特に限定されない。ここでいうPE樹脂の概念には、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）および直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）のいずれもが含まれる。一態様において、上記PE樹脂の密度は、例えば0.90～0.94 g/cm³程度であり得る。好ましいPE樹脂として、LDPEおよびLLDPEが挙げられる。上記PE樹脂は、1種または2種以上のLDPEと、1種または2種以上のLLDPEとを含むものであってもよい

。各LDPEまたはLLDPEのブレンド比や、LDPEとLLDPEとのブレンド比は特に限定されず、所望の特性を示すPE樹脂となるように適宜設定することができる。ここに開示される表面保護シートの基材としては、LLDPEを50重量%超（好ましくは75重量%以上、例えば90重量%以上）の割合で含むLLDPEフィルムやLDPEを50重量%超（好ましくは75重量%以上、例えば90重量%以上）の割合で含むLDPEフィルム等のポリエチレン系樹脂フィルムを好ましく採用し得る。かかるポリエチレン系樹脂フィルムを構成要素として含む積層樹脂フィルムを用いてもよい。

【0041】

ここに開示される表面保護シートの基材として用いられる樹脂フィルム（例えばポリオレフィン系樹脂フィルム）は、当該基材への含有が許容される適宜の成分を必要に応じて含有し得る。例えば、顔料（典型的には無機顔料）、充填材、着色剤（顔料、染料）、酸化防止剤、光安定剤（ラジカル捕捉剤、紫外線吸収剤等を包含する意味である。）、帯電防止剤、可塑剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤等の添加剤を適宜配合することができる。各添加剤の配合量は、例えば、表面保護シートの基材等として用いられる樹脂フィルムの分野における通常の配合量と同程度とすることができる。

【0042】

基材は、単層構造であってもよく、2層、3層またはそれ以上の多層構造であってもよい。多層構造の場合、少なくとも一つの層（好ましくは全ての層）は、上述したいずれかの樹脂フィルムであることが好ましい。例えば、厚さの75%以上（より好ましくは90%以上）が単層または多層（典型的には単層）のポリオレフィン系樹脂フィルムからなる構成の基材が好ましい。基材の全体が単層または多層のポリオレフィン系樹脂フィルムからなる基材であってもよい。経済性の観点から、単層構造の樹脂フィルム（例えば、LLDPEフィルム、LDPEフィルム等）からなる基材を好ましく採用し得る。

【0043】

基材の製造方法は、従来公知の方法を適宜採用すればよく、特に限定されない。例えば、基材として樹脂フィルムを採用する場合には、インフレーション成形、押出成形、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フィルム成形方法を適宜採用して作製した樹脂フィルムを使用することができる。

【0044】

基材の少なくとも一方の面（粘着剤層側の面）が樹脂フィルムの表面である構成において、該樹脂フィルムの表面には、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン曝露、火炎曝露、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、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、基材と粘着剤層との密着性、言い換えると粘着剤層の基材への投錨性を向上させるための処理であり得る。基材としてポリオレフィン系樹脂フィルムを採用する態様では、上記表面処理を施すことが特に有意義である。

【0045】

<粘着剤層>

ここに開示される表面保護シートの粘着剤層を構成する粘着剤の種類は特に限定されない。上記粘着剤は、例えば、アクリル系、ポリエステル系、ウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系、シリコーン系、ポリアミド系、フッ素系等の各種ポリマー（粘着性ポリマー）から選択される1種または2種以上をベースポリマー（ポリマー成分のなかの主成分、すなわち50重量%以上を占める成分）として含む粘着剤組成物から形成された粘着剤であり得る。ここに開示される技術は、例えば、アクリル系粘着剤を備えた表面保護シートの形態で好ましく実施され得る。

【0046】

ここで「アクリル系粘着剤」とは、アクリル系ポリマーをベースポリマーとする粘着剤を指す。「アクリル系ポリマー」とは、一分子中に少なくともひとつの（メタ）アクリロイル基を有するモノマー（以下、これを「アクリル系モノマー」ということがある。）を主構成単量体成分（モノマーの主成分、すなわちアクリル系ポリマーを構成するモノマーの総量のうち50重量%以上を占める成分）とするポリマーを指す。また、本明細書中に

において「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基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包括的に指す意味である。

【0047】

(アクリル系ポリマー)

上記アクリル系ポリマーとしては、例えば、アルキル(メタ)アクリレート(以下「モノマーA」ともいう。)を含み、該アルキル(メタ)アクリレートと共重合性を有する他のモノマー(以下「モノマーB」ともいう。)をさらに含み得るモノマー原料の重合物が好ましい。上記アクリル系ポリマーは、典型的には、上記モノマー原料に含まれるモノマー成分の組成に対応する共重合組成を有する。

10

【0048】

モノマーAとしては、次の一般式(1)で表わされるアルキル(メタ)アクリレートを好ましく使用し得る。



ここで、上記式(1)中の R^1 は、水素原子またはメチル基である。また、 R^2 は、炭素原子数1~20のアルキル基である。以下、このような炭素原子数の範囲を「 C_{1-20} 」と表すことがある。重合反応性や重合安定性等の観点から、 R^2 が C_{1-16} のアルキル基であるアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、 R^2 が C_{1-12} (典型的には C_{1-10} 、例えば C_{1-8})のアルキル基であるアルキル(メタ)アクリレートがより好ましい。

20

【0049】

R^2 が C_{1-20} のアルキル基であるアルキル(メタ)アクリレートとしては、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、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(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、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(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、ウンデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。このようなアルキル(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用いることができる。

30

【0050】

モノマーBとして使用可能な化合物の例には、以下のような官能基含有モノマーが含まれ得る。このような官能基含有モノマーは、アクリル系ポリマーに架橋点を導入したり、アクリル系ポリマーの凝集力を高めたりするために役立ち得る。

40

カルボキシ基含有モノマー：例えば、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)、クロトン酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸。

酸無水物基含有モノマー：例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の、上記エチレン性不飽和ジカルボン酸等の酸無水物。

水酸基含有モノマー：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、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；ビニルアルコール、アリルアルコー

50

ル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等の不飽和アルコール類。

アミド基含有モノマー：例えば、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-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メチロールプロパン（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（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。

イミド基含有モノマー：例えば、N-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。

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、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、 ϵ -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。

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。

ケト基含有モノマー：例えばジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリレート、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、アリルアセトアセテート、ビニルアセトアセテート。

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-ビニルピペリドン、N-ビニルピリミジン、N-ビニルピペラジン、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-ビニルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、N-（メタ）アクリロイルピロリドン。

アルコキシシリル基を含有するモノマー：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。

【0051】

モノマーBとして使用し得る化合物の他の例として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；スチレン、置換スチレン（ α -メチルスチレン等）、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、 ϵ -ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の非芳香族性環含有（メタ）アクリレート；アリール（メタ）アクリレート（例えばフェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート）、アリールオキシアルキル（メタ）アクリレート（例えばフェノキシエチル（メタ）アクリレート）、アリールアルキル（メタ）アクリレート（例えばベンジル（メタ）アクリレート）等の芳香族性環含有（メタ）アクリレート；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、イソブチレン等のオレフィン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有モノマー；2-（メタ）アクリロキシエチルイソシアネート等のイソシアネート基含有モノマー；メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシ基含有モノマー；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のビニルエーテル系モノマー；等が挙げられる。

【0052】

モノマーBとして使用し得る化合物のさらに他の例として、多官能モノマーが挙げられる。多官能モノマーの具体例としては、1, 6-ヘキサンジオールジ（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、ペンタエリスリトールジ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、等の、1分子中に2以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられる。このような多官能モノマーを使用する場合、その使用量は特に制限されないが、通常は全モノマー成分の2重量%以下（より好ましくは1重量%以下）とすることが適当である。

【0053】

特に限定するものではないが、全モノマー成分に占めるモノマーAの割合は、例えば凡そ50重量%以上とすることができ、60重量%以上とすることが適当であり、70重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましく、85重量%以上がさらに好ましい。モノマーAを所定以上含むことにより、被着体（例えば金属板）に対する剥離強度の経時上昇の少ない表面保護シートが好適に実現され得る。ここに開示される技術は、例えば、全モノマー成分に占めるモノマーAの割合が90重量%以上である態様で好ましく実施され得る。一態様において、モノマーAの割合は、95重量%以上であってもよく、97重量%以上であってもよい。モノマーAの割合が100重量%であってもよい。また、モノマーAとモノマーBとを併用する態様において、該モノマーBの効果を適切に発揮する観点から、全モノマー成分に占めるモノマーAの割合は、例えば99.9重量%以下とすることができ、通常は99.5重量%以下が好ましく、99重量%以下がより好ましい。

10

【0054】

アクリル系ポリマーに上述のような非芳香族性環含有（メタ）アクリレートが共重合されている場合、上記非芳香族性環含有（メタ）アクリレートの使用量は、例えば、該非芳香族性環含有（メタ）アクリレートとモノマーAとの合計量が、上記アクリル系ポリマーを構成する全モノマー成分の凡そ60重量%以上を占めるように設定することができる。非芳香族性環含有（メタ）アクリレートとモノマーAとを合計で所定以上含むことにより、被着体（例えば金属板）に対する剥離強度の経時上昇の少ない表面保護シートが好適に実現され得る。一態様において、非芳香族性環含有（メタ）アクリレートとモノマーAとの合計量が全モノマー成分に占める割合は、例えば70重量%以上であってよく、80重量%以上でもよく、85重量%以上でもよく、90重量%以上でもよい。また、貼付け作業性や凝集性等の観点から、非芳香族性環含有（メタ）アクリレートとモノマーAとの合計量が全モノマー成分に占める割合は、通常、99.9重量%以下とすることが適当であり、99.5重量%以下が好ましく、99重量%以下がより好ましい。

20

アクリル系ポリマーに上述のような官能基含有モノマーが共重合されている場合、アクリル系ポリ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、通常、0.1重量%以上（典型的には0.5重量%以上、例えば1重量%以上）とすることが好ましく、また、40重量%以下（典型的には30重量%以下、例えば20重量%以下）とすることが好ましい。例えば、アクリル系ポリマーにカルボキシル基含有モノマーが共重合されている場合、上記全モノマー成分に占めるカルボキシル基含有モノマーの割合は、貼付け作業性や凝集性等の観点から、通常、0.1重量%以上（典型的には0.3重量%以上、例えば0.5重量%以上）とすることが好ましく、また、20重量%以下（好ましくは10重量%以下、典型的には5重量%以下、例えば3重量%以下）とすることが好ましい。アクリル系モノマーに水酸基含有モノマーが共重合されている場合、上記前モノマー成分に占める水酸基含有モノマーの割合は、貼付け作業性や凝集性等の観点から、通常、0.001重量%以上（典型的には0.02重量%以上、例えば0.05重量%以上）とすることが好ましく、また、10重量%以下（典型的には5重量%以下、例えば3重量%以下）とすることが適当である。

30

【0055】

（ベースポリマーのTg）

ここに開示される表面保護シートにおいて、粘着剤層のベースポリマー（アクリル系粘着剤層の場合はアクリル系ポリマー）のTgは、特に限定されない。上記ベースポリマーのTgは、典型的には-70℃以上であり、例えば-60℃以上であり得る。好ましい一態様に係る表面保護シートでは、粘着剤層のベースポリマーのTgが-50℃以上である。かかるTgを有するベースポリマーによると、剥離強度の経時上昇の抑制に適した粘着剤層が好適に形成され得る。ベースポリマーのTgが-40℃以上（より好ましくは-35℃以上、さらに好ましくは-30℃以上、例えば-27℃以上）である態様によると、より良好な効果が実現され得る。また、被着体への貼付け作業性や加工時のズレ防止の観点から、ベースポリマーのTgは、通常、0℃以下とすることが適当であり、-10℃以

40

50

下が好ましく、 -15°C 以下がより好ましい。ベースポリマーの T_g が -17°C 以下であってもよい。ベースポリマーの T_g は、モノマー組成（すなわち、該ポリマーの合成に使用するモノマーの種類や使用量比）を適宜変えることにより調整することができる。

【0056】

本明細書において、ポリマーの T_g とは、該ポリマーを構成する各モノマーの単体重合体（ホモポリマー）の T_g および該モノマーの重量分率（重量基準の共重合割合）に基づいてフォックス（Fox）の式から求められる値をいう。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体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。

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

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。

【0057】

ホモポリマーの T_g としては、公知資料に記載の値を採用するものとする。具体的には、以下の表1に示すモノマーについては、それぞれ、ホモポリマーの T_g として表中の値を用いるものとする。

【0058】

【表1】

表 1

2-エチルヘキシルアクリレート	-70°C	アクリル酸	106°C
n-ブチルアクリレート	-55°C	メタクリル酸	228°C
エチルアクリレート	-20°C	2-ヒドロキシエチルアクリレート	-15°C
メチルアクリレート	8°C	4-ヒドロキシブチルアクリレート	-40°C
n-ブチルメタクリレート	20°C	酢酸ビニル	32°C
メチルメタクリレート	105°C	スチレン	100°C
シクロヘキシルアクリレート	15°C	N-ビニル-2-ピロリドン	54°C
シクロヘキシルメタクリレート	66°C	アクリロニトリル	104°C
イソボルニルアクリレート	94°C	アクリルアミド	165°C
イソボルニルメタクリレート	180°C		

【0059】

上記で例示した以外のモノマーのホモポリマーの T_g 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。本文に複数種類の値が記載されているモノマーについては、最も高い値を採用する。上記Polymer Handbookにもホモポリマーの T_g が記載されていない場合には、特開2007-51271号公報に記載の測定方法により得られる値を用いるものとする。

【0060】

上記ベースポリマー（典型的にはアクリル系ポリマー）は、ホモポリマーの T_g が 10°C 以上であるモノマー（モノマーH）と、ホモポリマーの T_g が 10°C 未満のモノマー（モノマーL）との共重合物であることが好ましい。モノマーHとモノマーLとを組み合わせることで、ベースポリマーの T_g を好適に調節することができる。なお、モノマーHおよびモノマーLは、それぞれ、上述するモノマーAに該当するものであってもよく、モノマーBに該当するものであってもよい。

【0061】

全モノマー成分に占めるモノマーHの割合は、例えば1重量%以上とすることができ、通常は5重量%以上とすることが適当であり、10重量%以上とすることが好ましく、15重量%以上とすることがより好ましい。モノマーHを多く含むことにより、粘着剤の凝集力が高くなり、剥離強度の経時上昇が抑制されて剥離作業性が向上する傾向にある。モノマーHの割合を多くすることは、後述する除荷曲線の最低荷重 L_{min} の値の低減にも役立ち得る。ここに開示される表面保護シートは、モノマーHの割合が20重量%以上（より好ましくは25重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上、例えば35重量%以上）である態様で好ましく実施され得る。モノマーHの割合が40重量%以上であってもよい。また、モノマーHの割合は、被着体への貼付け作業性や加工時のズレ防止の観点から、通常、70重量%以下とすることが適当であり、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。いくつかの態様において、モノマーHの割合は例えば45重量%以下でもよい。

10

【0062】

アクリル系ポリマーにおけるモノマーHとして好ましく使用し得るモノマーの非限定的な例としては、メチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

【0063】

一態様において、モノマーHは、アルキル（メタ）アクリレートおよびシクロアルキル（メタ）アクリレートから選択される1種または2種以上のモノマーを含むことが好ましい。例えば、モノマーHの凡そ50重量%以上（より好ましくは70重量%以上、例えば90重量%以上）がアルキル（メタ）アクリレートまたはシクロアルキル（メタ）アクリレートであることが好ましい。特に好ましいモノマーHとしてメチルメタクリレート（MMA）が挙げられる。なお、本明細書においてシクロアルキル（メタ）アクリレートとは、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の単環式シクロアルキル（メタ）アクリレートおよびイソボルニル（メタ）アクリレート等の多環式シクロアルキル（メタ）アクリレートを包含する概念である。

20

【0064】

ここに開示される表面保護シートは、ホモポリマーのT_gが35℃以上（より好ましくは60℃以上、例えば80℃以上）のモノマーがモノマーHのうち50重量%以上（より好ましくは70重量%以上、例えば90重量%以上）を占める態様で好ましく実施され得る。このような組成のベースポリマー（例えばアクリル系ポリマー）は、後述する除荷曲線の最低荷重 L_{min} の値の低減に好適である。一態様において、初期接着性等の観点から、モノマーHのうち50重量%以上（より好ましくは70重量%以上）は、ホモポリマーのT_gが180℃以下（例えば150℃以下）のモノマーであってよい。

30

【0065】

ここに開示される表面保護シートは、ホモポリマーのT_gが-25℃以下（より好ましくは-35℃以下、例えば-45℃以下）のモノマーがモノマーLのうち50重量%以上（より好ましくは70重量%以上、例えば90重量%以上）を占める態様で好ましく実施され得る。このようにホモポリマーのT_gの低いモノマーを多く含む組成によると、所定以下のT_gにおいてモノマーHをより多く使用し得る。このことは、除荷曲線の最低荷重 L_{min} の値を低減するうえで有利となり得る。好ましい一態様において、モノマーLのうち50重量%以上（より好ましくは70重量%以上、例えば90重量%以上）が、ホモポリマーのT_gが-50℃以下のモノマー（例えば、BA、2EHA、*n*-オクチルアクリレート、*n*-ノニルアクリレート、イソノニルアクリレートおよび*n*-ヘキシルアクリレートから選択される1種または2種以上、好ましくはBAおよび2EHAの一方または両方）であってもよく、ホモポリマーのT_gが-60℃以下のモノマー（例えば2EHA）であってもよい。

40

【0066】

50

(ベースポリマーの合成)

ベースポリマー（例えばアクリル系ポリマー）を得る方法は特に限定されない。例えば、溶液重合法、エマルジョン重合法、塊状重合法、懸濁重合法等の、公知の重合方法を適宜採用することができる。あるいは、UV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。）や、 β 線、 γ 線等の放射線を照射して行う放射線重合等の活性エネルギー線照射重合を採用してもよい。溶液重合法やエマルジョン重合法におけるモノマー供給方式としては、全モノマー原料を一度に供給する一括仕込み方式、連続供給（滴下）方式、分割供給（滴下）方式等を適宜採用することができる。重合温度は、使用するモノマーおよび溶媒の種類、重合開始剤の種類等に応じて適宜選択することができる。重合温度は、通常、20℃以上とすることが適当であり、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上であり、60℃以上としてもよく、65℃以上、さらには70℃以上としてもよい。また、重合温度は、通常、170℃以下（典型的には140℃以下）とすることが適当であり、好ましくは95℃以下（例えば85℃以下）である。エマルジョン重合では、重合温度を95℃以下（例えば85℃以下）とすることが好ましい。

10

【0067】

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）や、酢酸エチル等の酢酸エステル類、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等が好ましく用いられる。

【0068】

重合に用いる開始剤は、モノマーの種類や重合方法の種類に応じて、公知ないし慣用の重合開始剤から適宜選択することができる。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等のアゾ系重合開始剤を好ましく使用し得る。重合開始剤の他の例としては、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シド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素等の過酸化水素系開始剤；フェニル置換エタン等の置換エタン系開始剤；芳香族カルボニル化合物；等が挙げられる。重合開始剤のさらに他の例として、過酸化物と還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤が挙げられる。かかるレドックス系開始剤の例としては、過酸化水素水等の過酸化物とアスコルビン酸との組み合わせ、過酸化水素水等の過酸化物と鉄(II)塩との組み合わせ、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムとの組み合わせ等が挙げられる。重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤の使用量は、通常の使用量であればよく、例えば、全モノマー成分100重量部に対して0.005～1重量部（典型的には0.01～1重量部）程度の範囲から選択することができる。

20

30

【0069】

エマルジョン重合に使用する界面活性剤（乳化剤）は特に制限されず、公知のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることができる。ラジカル重合性官能基を有する界面活性剤を用いてもよい。以下、ラジカル重合性官能基を有する界面活性剤を反応性（重合性）界面活性剤ともいう。これに対して、ラジカル重合性官能基を有しない一般的な界面活性剤を非反応性（非重合性）界面活性剤ということがある。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。界面活性剤の使用量は、通常、全モノマー成分100重量部に対して0.1重量部以上（例えば0.5重量部以上）とすることが好ましく、また、全モノマー成分100重量部に対して10重量部以下（例えば5重量部以下）とすることが好ましい。

40

【0070】

非反応性の界面活性剤の例としては、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

50

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のアニオン系乳化剤；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のノニオン系乳化剤；等が挙げられる。

【0071】

反応性界面活性剤は、ラジカル重合性官能基を有するものであればよく、特に限定されない。例えば、上述のようなアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤にラジカル重合性官能基が導入された構造の反応性界面活性剤であり得る。上記ラジカル重合性官能基の例としては、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ビニルエーテル基（ビニルオキシ基）、アリルエーテル基（アリルオキシ基）等が挙げられる。ここでいうプロペニル基の概念には、1-プロペニル基（ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ ）および2-プロペニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ；アリル基と称されることもある。）が含まれる。

10

【0072】

アニオン性の反応性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン（アリルオキシメチル）アルキルエーテル硫酸塩（例えばアンモニウム塩）、ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル硫酸塩（例えばアンモニウム塩）、アルキルアリルスルホコハク酸塩（例えばナトリウム塩）、メタクリロキシポリオキシプロピレン硫酸エステル塩（例えばナトリウム塩）、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸塩（例えば、上記アルケニル基の末端がイソプロペニル基であるアンモニウム塩）等が挙げられる。アニオン性の反応性界面活性剤が塩を形成している場合、該塩は、例えば、ナトリウム塩等の金属塩であってもよく、アンモニウム塩やアミン塩等の非金属塩であってもよい。

20

ノニオン性の反応性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンノニルプロペニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0073】

反応性界面活性剤の市販品としては、第一工業製薬社製の商品名「アクアロンHS-05」、「アクアロンHS-10」、「アクアロンHS-1025」、「アクアロンHS-20」、「アクアロンKH-10」、「アクアロンKH-1025」、「アクアロンKH-05」、「アクアロンBC-0515」、「アクアロンBC-10」、「アクアロンBC-1025」、「アクアロンBC-20」、「アクアロンBC-2020」、「アクアロンRN-20」、「アクアロンRN-30」、「アクアロンRN-50」、ADEKA社製の商品名「アデカリアソープSE-10N」、「アデカリアソープSR-1025」、花王社製の商品名「ラテムルPD-104」、「ラテムルPD-420」、「ラテムルPD-430」、「ラテムルPD-450」、三洋化成社製の商品名「エレミノールJS-20」、「エレミノールRS-3000」、日本乳化剤社製の商品名「アントックスMS-60」等が挙げられる。

30

【0074】

特に限定するものではないが、いくつかの態様において、オキシエチレン鎖を有する反応性界面活性剤を好ましく使用し得る。ここでオキシエチレン鎖とは、オキシエチレン単位の繰返し構造、すなわち $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ で表される構造部分を指す。 n はオキシエチレン単位の繰返し数を示す。例えば、この繰返し数 n が5～30（例えば8～25）程度である反応性界面活性剤が好ましい。

40

【0075】

エマルション重合時の重合安定性等の観点から、いくつかの態様において、プロペニル基を有する反応性界面活性剤を好ましく採用し得る。プロペニル基を有し、かつオキシエチレン鎖を有する反応性界面活性剤が特に好ましい。

【0076】

乳化性能等の観点から、いくつかの態様において、アニオン性の反応性界面活性剤（例えば、オキシエチレン鎖を有するアニオン性反応性界面活性剤）を好ましく採用し得る。アニオン性の反応性界面活性剤が塩を形成している場合、該塩としては、被着体表面（例えば塗膜表面）への跡付き防止等の観点から、非金属塩が好ましく、なかでもアンモニウ

50

ム塩が好ましい。

ノニオン性の反応性界面活性剤を使用する場合は、他の界面活性剤、例えばアニオン性の反応性界面活性剤、アニオン性の非反応性界面活性剤、ノニオン性の非反応性界面活性剤等と併用することにより、より好適な結果が実現され得る。

【0077】

ラジカル重合性官能基を有する反応性界面活性剤の存在下でモノマー原料をエマルジョン重合させることにより、上記反応性界面活性剤が反応してアクリル系ポリマーに取り込まれ得る。アクリル系ポリマーに取り込まれた反応性界面活性剤は、粘着剤層内での移動が制限されるため、粘着剤層の表面にブリードアウトしにくい。したがって、反応性界面活性剤の使用により、粘着剤層の表面への低分子量化合物のブリードアウトを抑制することができる。このことは表面保護シートの低汚染性の観点から好ましい。より優れた低汚染性を実現する観点から、エマルジョン重合時の界面活性剤として反応性界面活性剤のみを用いる態様を好ましく採用し得る。

10

【0078】

エマルジョン重合には、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。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好ましく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、全モノマー成分100重量部に対して、例えば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。

20

【0079】

<粘着剤組成物>

ここに開示される表面保護シートの粘着剤層は、種々の形態の粘着剤組成物から形成された粘着剤層であり得る。上記粘着剤組成物の形態としては、例えば、有機溶媒中に粘着剤（粘着成分）を含む形態の組成物（溶剤型粘着剤組成物）、粘着剤が水性溶媒に溶解または分散した形態の組成物（水性粘着剤組成物）、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組成物（活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物）、加熱溶融状態で塗工され、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が挙げられる。

30

環境負荷軽減の観点から、水性粘着剤組成物を好ましく採用し得る。かかる水性粘着剤組成物の一好適例として、アクリル系ポリマーをベースポリマーとして含む水分散型粘着剤組成物（アクリル系水分散型粘着剤組成物、典型的にはアクリル系エマルジョン型粘着剤組成物）が挙げられる。

【0080】

（架橋剤）

ここに開示される表面保護シートにおいて、粘着剤層を形成するために用いられる粘着剤組成物は、必要に応じて架橋剤を含んでいてもよい。架橋剤の使用により、ゲル分率 G_c やゾル分子量 S_{Mw} を適切に調節することができる。使用する架橋剤の種類は特に制限されず、従来公知の架橋剤から適宜選択することができる。

40

【0081】

架橋剤の使用量は特に限定されず、ベースポリマーの組成や重量平均分子量を考慮して、架橋後において好適な特性が得られるように適宜設定することができる。特に限定するものではないが、ベースポリマー（典型的にはアクリル系ポリマー）100重量部に対する架橋剤の使用量は、例えば0.01重量部以上（典型的には0.05重量部以上）とすることができる。また、剥離強度の経時安定性等の観点から、上記架橋剤の使用量は、通常、ベースポリマー100重量部に対して15重量部以下（好ましくは10重量部以下、例えば5重量部以下）とすることが適当である。

【0082】

架橋剤の具体例としては、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、イソシアネー

50

ト系架橋剤、エポキシ系架橋剤、メラミン系架橋剤、過氧化物系架橋剤、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、カルボジイミド系架橋剤、ヒドラジン系架橋剤、アミン系架橋剤、シランカップリング剤等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。例えば、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤およびエポキシ系架橋剤からなる群から選択される1種または2種以上の使用が好ましい。一態様において、オキサゾリン系架橋剤を好ましく使用し得る。

【0083】

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。

10

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-500」、「エポクロスWS-700」、「エポクロスK-2010E」、「エポクロスK-2020E」、「エポクロスK-2030E」等が挙げられる。

20

【0084】

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。

【0085】

イソシアネート系架橋剤の例としては：トリレンジイソシアネート、キシレ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。より具体的には、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」）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。

30

【0086】

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。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エポキシ系架橋剤の使用が好ましい。

40

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

50

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。

【0087】

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。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カルボジイミド系架橋剤の使用が好ましい。カルボジイミド系架橋剤の市販品としては、例えば、日清紡社製の「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」等のカルボジライトVシリーズ（水溶液タイプ）や、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトE-04」等のカルボジライトEシリーズ（水分散タイプ）等のカルボジライトシリーズが挙げられる。

10

【0088】

（剥離調整剤）

ここに開示される粘着剤層には、剥離調整剤を含有させることができる。粘着剤層に含まれる剥離調整剤は、粘着剤層表面に経時的に移行して剥離強度の上昇を抑制し、剥離作業性の向上に寄与し得る。剥離調整剤を使用することで、保護時における被着体との密着性と保護シート除去時における軽剥離性とが好適に両立されやすくなる。ここに開示される剥離調整剤は、典型的には、疎水基と親水基とを有する化合物であり、その好適例としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種の界面活性剤が挙げられる。剥離調整剤として脂肪酸アミドを使用してもよい。剥離調整剤は、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。剥離調整剤は、重合時に用いられてもよく、重合後に添加されてもよい。好ましい一態様において、剥離調整剤を重合時（例えば、エマルジョン重合時）に用いることができる。他の一態様において、剥離調整剤は、重合後に添加する態様、すなわち、あらかじめ合成されたベースポリマーに剥離調整剤を配合する態様で好ましく用いられ得る。

20

【0089】

剥離調整剤として使用し得る界面活性剤の非限定的な例としては、アニオン界面活性剤として、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル等；ノニオン系界面活性剤として、エステル型、エーテル型、エステル・エーテル型、疎水基と親水基がアミド結合で結合しているタイプの脂肪酸アルカノールアミド型等；カチオン系界面活性剤として、アミン塩型、第4級アンモニウム塩型等；が挙げられる。

30

【0090】

ここに開示される表面保護シートの一態様において、剥離調整剤としてリン酸エステル系界面活性剤を好ましく用いることができる。リン酸エステルとしては、例えば、ラウリルリン酸、ラウリルリン酸塩等の、アルキルリン酸エステル；ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテルリン酸等の、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンジオクチルフェニルエーテルリン酸等の、ポリオキシエチレンアルキルアリールリン酸エステル；等が挙げられる。被着体への移行防止等の観点から、一態様において、重量平均分子量が150～5000であるリン酸エステルを好ましく用いることができる。リン酸エステル系界面活性剤は、このようなリン酸エステルの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる含み得る。リン酸エステル系界面活性剤に含まれる各リン酸エステルは、モノエステルであってもよく、ジエステルであってもよく、これらの混合物であってもよい。

40

【0091】

リン酸エステル系界面活性剤は、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。リン酸エステル系界面活性剤と他の界面活性剤とを組み合わせる使用してもよい。また、リン酸エステル系界面活性剤は、単体で用いられてもよく、塩型（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、バリウム塩、トリエタノールアミン塩等）で用いられてもよ

50

く、これらの混合物として用いられてもよい。

【0092】

剥離調整剤の使用量は、通常、ベースポリマー100重量部に対して0.01～30重量部程度とすることが適当である。剥離調整剤の含有量を0.01重量部以上とすることにより、再剥離性が向上する傾向がある。また、剥離調整剤の含有量が30重量部以下であることにより、粘着剤層は被着体に良好に密着し、また被着体の汚染も防止される傾向がある。剥離調整剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対して0.1重量部以上（例えば0.5重量部以上、典型的には1重量部以上）とすることが好ましく、10重量部以下（例えば5重量部以下、典型的には3重量部以下）とすることが好ましい。

【0093】

粘着剤組成物には、必要に応じて、ロジン系粘着付与剤、テルペン系粘着付与剤、炭化水素系粘着付与剤等の公知の粘着付与剤を含有させることができる。剥離強度が高くなりすぎることを避ける観点から、粘着付与剤の使用量は、ベースポリマー100重量部に対して5重量部以下とすることが好ましく、1重量部以下とすることがより好ましい。ここに開示される表面保護シートは、粘着剤のゲル分率 G_c やゾル分子量 S_{Mw} を通じて粘着力を効果的に制御し得ることから、粘着付与剤を使用しない態様でも好ましく実施され得る。

【0094】

上記粘着剤組成物は、必要に応じて、レベリング剤、架橋助剤、可塑剤、軟化剤、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等の、粘着剤組成物の分野において一般的な各種の添加剤を含有してもよい。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。

【0095】

<粘着剤層>

基材上に粘着剤層を設ける方法としては、上述のような粘着剤組成物を基材に直接付与（典型的には塗布）して硬化処理する方法（直接法）や、適当な剥離面（例えば、剥離性を有する転写シートの表面）上に上記粘着剤組成物を塗布して硬化処理することで該剥離面上に粘着剤層を形成し、その粘着剤層を基材に貼り合わせて転写する方法（転写法）等を用いることができる。上記硬化処理は、乾燥（加熱）、冷却、架橋、追加の共重合反応、エージング等から選択される1または2以上の処理であり得る。例えば溶媒を含む粘着剤組成物を単に乾燥させるだけの処理（加熱処理等）や、加熱溶融状態にある粘着剤組成物を単に冷却する（固化させる）だけの処理も、ここでいう硬化処理に含まれ得る。上記硬化処理が2以上の処理（例えば乾燥および架橋）を含む場合、これらの処理は同時に行ってもよく、多段階に亘って行ってもよい。

【0096】

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行うことができる。架橋反応の促進、製造効率向上等の観点から、粘着剤組成物の乾燥は加熱下で行うことが好ましい。粘着剤組成物が塗布される対象物（基材等）の種類にもよるが、例えば凡そ40℃～150℃程度の乾燥温度を採用することができる。

【0097】

（ゲル分率 G_c ）

ここに開示される表面保護シートにおいて、粘着剤層を構成する粘着剤のゲル分率 G_c は特に限定されず、例えば40%以上（典型的には50%以上）であり得る。一態様において、粘着剤のゲル分率 G_c は、60%以上が適当であり、65%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、75%以上がさらに好ましい。粘着剤のゲル分率 G_c は、例えば80%以上であってもよい。ゲル分率 G_c の上昇により、粘着剤の凝集性が向上し、被着体への糊残り（すなわち、剥離除去時における粘着剤層の凝集破壊）が抑制される傾向に

10

20

30

40

50

ある。ここに開示される表面保護シートは、ゲル分率 G_C が 85% 以上（例えば 90% 以上）である態様でも好適に実施され得る。ゲル分率 G_C の上限は、原理上、100% である。いくつかの態様において、ここに開示される好ましいゾル分子量 S_{Mw} との両立を容易とする観点から、ゲル分率 G_C は、例えば 98% 以下とすることができ、95% 以下（例えば 90% 以下）としてもよい。ここに開示される表面保護シートは、ゲル分率 G_C が 80% 以下（例えば 70% 以下）である態様でも好適に実施され得る。ゲル分率 G_C は、例えば、ベースポリマーの組成、ベースポリマーの重合方法や重合条件、ベースポリマーの分子量、架橋剤の使用の有無およびその種類ならびに使用量の選択、等により調節することができる。ゲル分率 G_C は、以下の方法で測定される。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

10

【0098】

〔ゲル分率 G_C の測定〕

約 0.1 g の粘着剤サンプル（重量 Wg_1 ）を平均孔径 0.2 μm の多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜（重量 Wg_2 ）で巾着状に包み、口をタコ糸（重量 Wg_3 ）で縛る。上記多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜としては、商品名「ニトフロン（登録商標）NTF1122」（日東電工株式会社、平均孔径 0.2 μm 、気孔率 75%、厚さ 85 μm ）またはその相当品を使用する。この包みをトルエン 50 mL に浸し、室温（典型的には 23 $^{\circ}C$ ）で 7 日間保持して粘着剤層中のゾル成分のみを上記膜外に溶出させる。次いで、上記包みを取り出し、外表面に付着しているトルエンを拭き取った後、該包みを 130 $^{\circ}C$ で 2 時間乾燥させ、該包みの重量（ Wg_4 ）を測定する。各値を以下の式に代入することにより、粘着剤のゲル分率 G_C を算出することができる。

20

$$\text{ゲル分率 } G_C (\%) = [(Wg_4 - Wg_2 - Wg_3) / Wg_1] \times 100$$

【0099】

ゲル分率 G_C の測定に使用する粘着剤サンプルは、表面保護シートの粘着剤層から採取することができる。あるいは、上記粘着剤層の形成に用いられる粘着剤組成物から調製した粘着剤を上記粘着剤サンプルとして用いてもよい。例えば、上記粘着剤組成物を 130 $^{\circ}C$ で 3 分間乾燥させて、厚さ約 35 μm の粘着剤層を形成し、この粘着剤層から粘着剤サンプルを採取して、ゲル分率 G_C を測定することができる。

【0100】

（ゾル分子量 S_{Mw} ）

粘着剤のゾル分子量 S_{Mw} は特に限定されない。被着体の汚染防止等の観点から、ゾル分子量 S_{Mw} は、通常、 1×10^4 以上であることが適当であり、 5×10^4 以上（例えば 7×10^4 以上）であることが好ましい。ここに開示される表面保護シートは、粘着剤のゾル分子量 S_{Mw} が 10×10^4 以上である態様で好適に実施され得る。ゲルに比べて運動性の高いゾル分（トルエン可溶分）の Mw が高くなることにより、粘着面の被着体表面に対する濡れが進みにくくなり、剥離強度の経時上昇が効果的に抑制される傾向にある。かかる観点から、粘着剤のゾル分子量 S_{Mw} は、好ましくは 20×10^4 以上、より好ましくは 30×10^4 以上であり、例えば 40×10^4 以上とすることができる。また、所定以上のゲル分率 G_C との両立を容易とする観点から、粘着剤のゾル分子量 S_{Mw} は、通常、 100×10^4 以下が適当であり、 80×10^4 以下が好ましく、 70×10^4 以下がより好ましく、例えば 65×10^4 以下とすることができる。いくつかの態様において、粘着剤のゾル分子量 S_{Mw} は、例えば 40×10^4 未満であってよく、 35×10^4 未満、または 30×10^4 未満であってもよい。ここに開示される表面保護シートは、このようなゾル分子量 S_{Mw} においても好適に実施され得る。

30

40

【0101】

ゾル分子量 S_{Mw} は、表面保護シートを室温で 48 時間トルエンに浸漬して粘着剤層からトルエン可溶分を抽出した後、上記トルエンを揮発させて得られた残留物をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させて GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）測定を行うことにより、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる。GPC 測定装置としては、東ソー株式会社製の機種名「HLC-8320GPC」を用い

50

るとよい。測定条件は以下のとおりとするとよい。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

〔GPC測定条件〕

カラム：TSK gel GMH-H (S)、2本連結

カラムサイズ：7.8 mm I.D. × 300 mm

検出器：示差屈折計

溶離液：THF

流速：0.6 mL/分

測定温度：40℃

サンプル注入量：100 μL

10

【0102】

ベースポリマーに架橋剤を配合することでゲル分率 G_C を高めると、ゾル分子量 S_{Mw} は概して低下する傾向にある。ここに開示される技術によると、所定以上のゲル分率 G_C においてゾル分子量 S_{Mw} を高めることにより、糊残りが生じにくく、かつ剥離強度の経時上昇が効果的に抑制された表面保護シートが好適に実現され得る。

【0103】

ゾル分子量 S_{Mw} は、例えば、ベースポリマーの組成、ベースポリマーの重合方法や重合条件（重合温度、使用する重合開始剤の種類および量、重合溶媒の種類、モノマーの供給態様等）、ベースポリマーの分子量、架橋剤の使用の有無およびその種類ならびに使用量の選択、等により調節することができる。より具体的には、例えば、ベースポリマー（典型的にはアクリル系ポリマー）の合成において反応系内のモノマー濃度を高くすることにより、ゾル分子量 S_{Mw} は概して向上する傾向にある。反応系内のモノマー濃度を高くする方法としては、例えば、反応容器にモノマーを連続供給する重合態様において、該モノマーの供給レートをより高くする方法を採用し得る。なお、重合反応系内の温度制御が適切に行われないと（例えば、攪拌不足や冷却不足により反応系内の一部で重合温度が過度に高くなる等の温度不均一が生じると）、低分子量物が生成し、ゾル分子量 S_{Mw} が低下し得る点に留意するとよい。当業者であれば、後述する具体的な実施例を含む本願明細書の記載ならびに本願出願時の技術常識に基づいて、ここに開示される好適なゾル分子量 S_{Mw} を実現する方法や、ここに開示される好適なゲル分率 G_C と好適なゾル分子量 S_{Mw} を同時に実現する方法について理解し得る。

20

30

【0104】

（ナノインデント測定における除荷曲線の最低荷重 L_{min} ）

ここに開示される表面保護シートは、その粘着剤層のナノインデント測定において、除荷曲線の最低荷重 L_{min} が $-2.0 \mu N$ 未満であることが好ましい。除荷時に圧子にかかる荷重が負の方向であることは、粘着剤層に押し込まれた圧子が引き抜かれ難いことを意味し、ひいては粘着剤が高い凝集力を有することを示唆する。このような粘着剤層は、粘着面の被着体表面に対する濡れが進みにくい。したがって、かかる粘着剤層を有する表面保護シートによると、剥離強度の経時上昇が好適に抑制される傾向にある。

【0105】

除荷曲線の最低荷重 L_{min} は、図2に模式的に示すように、粘着剤層の表面（粘着面）から該粘着剤層に向けて微小圧子を押し込み、次いで引き抜くナノインデント測定を行い、このとき上記圧子に加わる荷重（縦軸）の推移を粘着面を基準とする圧子の変位（横軸）に対してプロットすることで得られる負荷（押し込み）－除荷（引き抜き）曲線において、除荷曲線の最低（最小）荷重の値として求められる。上記ナノインデント測定によると、例えば後述する実施例のように薄い粘着剤層についても、基材の影響を無視し得る程度に抑えて、該粘着剤層自体の挙動を的確に評価することができる。

40

【0106】

ナノインデント測定は、例えば、Hysitron社製のTriboindenterを用いて、以下の条件で行うことができる。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

〔ナノインデント測定条件〕

50

使用圧子：Berkovich（三角錐）型ダイヤモンド圧子

測定方法：単一押し込み測定

測定温度：室温（25℃）

押し込み深さ設定：300nm

押し込み速度：100nm/秒

引抜き速度：100nm/秒

【0107】

一態様に係る表面保護シートにおいて、除荷曲線の最低荷重 L_{min} は、 $-2.5 \mu\text{N}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $-3.0 \mu\text{N}$ 以下、さらに好ましくは $-4.0 \mu\text{N}$ 以下である。除荷曲線の最低荷重 L_{min} は、 $-4.5 \mu\text{N}$ 以下であってもよく、 $-5.0 \mu\text{N}$ 以下であってもよく、例えば $-6.0 \mu\text{N}$ 以下であってもよい。除荷曲線の最低荷重 L_{min} の下限は特に制限されないが、被着体への貼付け作業性や上記使用態様における被着体の保護性等の観点から、通常は $-10 \mu\text{N}$ 以上とすることが適当である。

10

【0108】

除荷曲線の最低荷重 L_{min} をより低くする手法としては、例えば、粘着剤層のベースポリマーの T_g を高くする、ゾル分子量 S_{Mw} をより高くする、等の手法が有効となり得る。除荷曲線の最低荷重 L_{min} の調節に利用し得る他の要素としては、ゲル分率 G_c 、ベースポリマーの組成（例えば、合成に使用するモノマー成分の種類、全モノマー成分に占めるモノマーHの割合等）、ベースポリマーの重合方法や重合条件、架橋剤の種類や添加量等が挙げられる。

20

【0109】

<表面保護シートの特性>

（中速剥離強度）

ここに開示される表面保護シートは、ステンレス鋼板（SUS板）に貼り付けて60℃で7日間保存した後に3m/分（すなわち50mm/秒）の剥離速度、180度の剥離角度で測定される経時剥離強度（以下、経時中速剥離強度ともいう。） P_A が、凡そ $0.70 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下であることが好ましい。このことによって、表面保護シートは、金属板等の被着体への貼付け期間が比較的長くても、該被着体からの軽剥離性を維持し得る。したがって、被着体からの除去作業時に表面保護シートにかかる負荷が小さくなり、該表面保護シートの裂けや千切れが生じにくくなる。これにより被着体からの除去作業性が向上する。経時中速剥離強度 P_A が $0.60 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下（より好ましくは $0.50 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下）である表面保護シートによると、より良好な剥離作業性が実現され得る。一態様において、経時中速剥離強度 P_A は、 $0.40 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下であってもよく、さらには $0.30 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下であってもよい。また、被着体の保護期間中（例えば、表面保護シートが貼り付けられた被着体の加工時）における浮き剥がれを抑制する観点から、経時中速剥離強度 P_A は、通常、 $0.05 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上であることが適当であり、好ましくは $0.10 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上、より好ましくは $0.15 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上である。経時中速剥離強度 P_A は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

30

【0110】

ここに開示される表面保護シートは、SUS板に貼り付けて15分後に3m/分の剥離速度、180度の剥離角度で測定される初期剥離強度（以下、初期中速剥離強度ともいう。） P_0 が $0.50 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下（より好ましくは $0.40 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下、例えば $0.30 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以下）であることが好ましい。このような表面保護シートは、金属板等の被着体に貼り付けられた後、比較的短時間のうちに該被着体が加工され、次いで該被着体から剥離除去されるような使用態様においても、上記被着体からの良好な除去作業性を発揮し得る。また、被着体への貼付け作業性や上記使用態様における被着体の保護性等の観点から、初期中速剥離強度 P_0 は、通常、 $0.05 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上であることが適当であり、好ましくは $0.10 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上、より好ましくは $0.15 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上であり、 $0.20 \text{ N}/20 \text{ mm}$ 以上であってもよい。初期中速剥離強度 P_0 は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

40

50

【0111】

特に限定するものではないが、ここに開示される表面保護シートは、初期中速剥離強度 P_0 [N/20mm] に対する経時中速剥離強度 P_A [N/20mm] の比（すなわち P_A/P_0 比）が5.0倍以下（典型的には3.0倍以下、例えば2.5倍以下）であり得る。 P_A/P_0 比が小さいことは、剥離強度の経時上昇が少ないことを意味する。このことによって初期接着性と剥離作業時の軽剥離性とが好適に両立される。かかる観点から、 P_A/P_0 比は、2.0以下であることが好ましく、1.8以下であってもよく、1.5以下、さらには1.3以下であってもよい。また、 P_A/P_0 比は、典型的には0.5以上であり、例えば0.7以上であり得る。

【0112】

（低速剥離強度）

ここに開示される表面保護シートは、SUS板に貼り付けて60℃で7日間保存した後、0.3m/分の剥離速度、180度の剥離角度で測定される経時剥離強度（以下、経時低速剥離強度ともいう。） P_B が凡そ1.5N/20mm以下（より好ましくは1.0N/20mm以下、例えば0.80N/20mm以下）であることが好ましい。このような表面保護シートは、金属板等の被着体への貼付け期間が比較的長くても、該被着体への糊残りを生じにくいものとなり得る。経時低速剥離強度 P_B が低いことは、被着体からの除去作業性向上の観点からも好ましい。また、被着体の保護期間中（例えば、表面保護シートが貼り付けられた被着体の加工時）における浮き剥がれを抑制する観点から、経時低速剥離強度 P_B は、通常、0.05N/20mm以上であることが適当であり、好ましくは0.10N/20mm以上、より好ましくは0.15N/20mm以上である。経時低速剥離強度 P_B は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0113】

ここに開示される表面保護シートにおいて、SUS板に貼り付けて15分後に0.3m/分の剥離速度、180度の剥離角度で測定される初期剥離強度（以下、初期低速剥離強度ともいう。） P_1 は、凡そ0.05N/20mm以上であることが適当である。このような表面保護シートは、金属板等の被着体に貼り付けられた後、比較的短時間のうちに該被着体が加工されるような使用態様においても、被着体からの浮き剥がれ等が生じにくく、良好な保護性能を発揮し得る。一態様において、初期低速剥離強度 P_1 は0.10N/20mm以上（例えば0.15N/20mm以上）であり得る。初期低速剥離強度 P_1 の上限は特に制限されないが、被着体への糊残りをよりよく防止の観点から、通常は0.70N/20mm以下が適当であり、0.50N/20mm以下（例えば0.40N/20mm以下）が好ましい。初期低速剥離強度 P_1 は、引張速度を0.3m/分とする他は後述する実施例に記載の初期中速剥離強度 P_0 の測定と同様の方法により測定される。

【0114】

ここに開示される表面保護シートにおいて、初期低速剥離強度 P_1 [N/20mm] に対する経時低速剥離強度 P_B [N/20mm] の比（すなわち P_B/P_1 比）は特に限定されず、例えば5.0倍以下（典型的には4.0倍以下）であり得る。また、上記 P_B/P_1 比は、典型的には0.5以上であり、例えば0.7以上であり得る。

【0115】

<用途>

ここに開示される表面保護シートは、被着体からの除去作業性がよいことから、金属板や塗装鋼板、合成樹脂板等の表面に貼り付けられて、これらを加工したり運搬したりする際に、これらの表面の損傷（傷や汚れ等）を防止する表面保護シートとして好ましく使用される。例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、鉄等の金属から構成された金属板を保護する用途に好ましく用いられ得る。また、ここに開示される表面保護シートは、絞り加工が施される金属板のように顕著な変形を伴う被着体に適用されても該加工による損傷が生じにくいため、例えば、金属板の絞り加工等の加工時に当該金属板の表面を保護する金属板保護シートとして好適である。そのような絞り加工が施される金属板は、成形後に、食器洗浄機その他の各種家電品の部品、キッチンシンクや浴槽、銘板、ホイルカバー、ラン

10

20

30

40

50

プ、厨房具（ガスレンジ天板等）として利用され得る。また、ここに開示される表面保護シートは、剥離強度の経時上昇が抑制されているので、例えば、被着体の保護期間が比較的長く（典型的には2週間以上、例えば4週間以上に）なっても良好な除去作業性を発揮し得る。したがって、例えば、被着体（例えば金属板）への貼付けから該被着体の加工までの期間が2週間以上（例えば4週間以上）となり得る使用態様でも好適に利用され得る。

【0116】

この明細書により開示される事項には以下のものが含まれる。

(1) 基材と、該基材の一方の面に配置されている粘着剤層と、を含む表面保護シートであって、

MD引張破断伸び $E b_{MD}$ およびTD引張破断伸び $E b_{TD}$ がいずれも200%以上（好ましくは500%以上）であり、

上記粘着剤層は、ベースポリマーのTgが -50°C 以上である、表面保護シート。

(2) MD引張破断強度 $T S_{MD}$ およびTD引張破断強度 $T S_{TD}$ がいずれも15N/20mmより高い、上記(1)に記載の表面保護シート。

(3) 上記粘着剤層は、トルエン可溶分の重量平均分子量 S_{Mw} が 10×10^4 以上である、上記(1)または(2)のいずれかに記載の表面保護シート。

(4) 上記粘着剤層は、トルエン不溶分の重量分率 G_C が60%以上である、上記(1)から(3)のいずれかに記載の表面保護シート。

(5) 上記粘着剤層は、ナノインデント測定における除荷曲線の最低荷重 L_{min} が $-2.0 \mu\text{N}$ 未満である、上記(1)から(4)のいずれかに記載の表面保護シート。

(6) 上記ベースポリマーのTgが -40°C 以上 -10°C 以下（好ましくは -30°C 以上 -15°C 以下）である、上記(1)～(5)のいずれかに記載の表面保護シート。

【0117】

(7) 上記ベースポリマーは、ホモポリマーのTgが 10°C 以上のモノマー（すなわち、モノマーH）を全モノマー成分の10重量%以上（好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上、例えば35重量%以上）の割合で含有するモノマー原料の重合物である、上記(1)～(6)のいずれかに記載の表面保護シート。

(8) 上記ベースポリマーは、ホモポリマーのTgが 60°C 以上のモノマーを全モノマー成分の10重量%以上（好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上、例えば35重量%以上）の割合で含有するモノマー原料の重合物である、上記(1)～(7)のいずれかに記載の表面保護シート。

【0118】

(9) 上記ベースポリマーはアクリル系ポリマーを含む、上記(1)～(8)のいずれかに記載の表面保護シート。

(10) 上記ベースポリマーは、ホモポリマーのTgが 10°C 以上であるアルキル（メタ）アクリレートを含むモノマー成分の10重量%以上（好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上、例えば35重量%以上）の割合で含有するモノマー原料の重合物である、上記(1)～(9)のいずれかに記載の表面保護シート。

(11) 上記ベースポリマーは、全モノマー成分の10重量%以上（好ましくは20重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上、例えば35重量%以上）の割合でメチルメタクリレートを含むモノマー原料の重合物である、上記(1)～(10)のいずれかに記載の表面保護シート。

(12) 上記粘着剤組成物は、エマルジョン型粘着剤組成物から形成された粘着剤層である、上記(1)～(11)のいずれかに記載の表面保護シート。

(13) 上記エマルジョン型粘着剤組成物は、反応性乳化剤を用いて合成されたアクリル系ポリマーを含む、上記(12)に記載の表面保護シート。

(14) 上記粘着剤層は剥離調整剤を含む、上記(1)～(13)のいずれかに記載の表面保護シート。

(15) 上記剥離調整剤はリン酸エステル系界面活性剤である、上記(14)に記載

10

20

30

40

50

の表面保護シート。

【0119】

(16) 上記基材の厚さが100 μm 以下である、上記(1)～(15)のいずれかに記載の表面保護シート。

(17) 上記基材はポリオレフィン系樹脂フィルムを含む、上記(1)～(16)のいずれかに記載の表面保護シート。

(18) 上記基材は、LLDPEフィルムおよびLDPEフィルムの少なくとも一方を含む、上記(1)～(17)のいずれかに記載の表面保護シート。

【0120】

(19) 上記表面保護シートをステンレス鋼板に貼り付けて60℃で7日間保存した後に3m/分の剥離速度で測定される経時剥離強度 P_A が0.70N/20mm以下である、上記(1)～(18)のいずれかに記載の表面保護シート。

(20) 上記経時剥離強度 P_A [N/20mm]は、上記表面保護シートをステンレス鋼板に貼り付けて15分後に3m/分の剥離速度で測定される初期剥離強度 P_0 [N/20mm]の2.0倍以下である、上記(19)に記載の表面保護シート。

【0121】

(21) 基材と、該基材の一方の面に配置されている粘着剤層と、を含む表面保護シートであって、

上記粘着剤層は、トルエン不溶分の重量分率 G_C が60%以上であり、かつトルエン可溶分の重量平均分子量 S_{Mw} が 10×10^4 以上であり、

上記粘着剤層は、アクリル系ポリマーをベースポリマーとして含むアクリル系粘着剤層であり、

上記アクリル系ポリマーは、全モノマー成分の20重量%以上の割合でメチルメタクリレートを含むモノマー原料の重合体であり、該アクリル系ポリマーの T_g は-40℃以上-10℃以下であり、

上記基材は、LLDPEフィルムまたはLDPEフィルムであり、該基材の厚さは40 μm 以上100 μm 以下であり、

上記表面保護シートは、MD引張破断伸び E_{bMD} およびTD引張破断伸び E_{bTD} がいずれも500%以上である、表面保護シート。

【0122】

(22) 絞り加工が施される金属板に用いられる、上記(1)～(21)のいずれかに記載の表面保護シート。

【実施例】

【0123】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかの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。

【0124】

<実施例1>

(アクリル系ポリマーA1Pの合成)

2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)57部、メチルメタクリレート(MMA)41部、アクリル酸(AA)2部、乳化剤(固形分基準)3部およびイオン交換水42部を配合し、ホモキサーにより攪拌混合して水性エマルジョン(モノマーエマルジョン)を調製した。乳化剤としては、反応性アニオン系乳化剤(第一工業製薬株式会社、商品名「アクアロンKH-1025」)を使用した。

冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えた反応容器にイオン交換水51.5部を入れ、窒素ガスを導入しながら室温で1時間以上攪拌した。次いで、系を70℃に升温し、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム(APS)0.05重量部を添加した後、攪拌しながら、上記モノマーエマルジョンを3時間かけて連続的に添加した。モノマーエマルジョンの添加終了後、75℃で2時間攪拌を継続し、次いで30℃に冷却した。得られ

た重合反応液に10%アンモニア水を加えてpHを8に調整した。このようにして、アクリル系ポリマーA1Pの水分散液（アクリル系ポリマーA1Pの濃度：50%）を得た。

【0125】

（粘着剤組成物A1Cの調製）

アクリル系ポリマーA1Pの水分散液に、該水分散液に含まれるアクリル系ポリマーA1Pの100部に対して2部の架橋剤を添加し、23℃において300rpmで10分間の攪拌混合を行って粘着剤組成物A1Cを調製した。上記架橋剤としては、オキサゾリン基を含有する水溶性架橋剤（日本触媒株式会社、商品名「エポクロスWS-500」、オキサゾリン基当量：220g・solid/eq.）を使用した。

【0126】

（表面保護シートの作製）

LLDPEからなる厚さ50μmの樹脂フィルムF1の片面にコロナ処理を施したものを2枚用意した。1枚目の樹脂フィルムF1のコロナ処理面にアクリル系粘着剤組成物A1Cを塗布し、90℃で1分間乾燥させて厚さ5μmの粘着剤層を形成し、総厚55μmの表面保護シートを得た。2枚目の樹脂フィルムF1は、その非コロナ処理面（第二面）を上記粘着剤層に貼り合わせるにより、剥離ライナーとして利用した。

【0127】

<実施例2>

モノマーエマルションの調製に使用する乳化剤量を2部とし、このモノマーエマルションを添加時間を2時間とした点、および、重合時に剥離調整剤としてのリン酸エステル系界面活性剤（SOLVAY社、ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル、商品名「RHODAFAC RS710-E」）をモノマー原料100重量部に対して1部使用した点を除いては、アクリル系ポリマーA1Pの合成と同様にしてアクリル系ポリマーA2Pの水分散液を得た。この水分散液を用いた他は粘着剤組成物A1Cの調製と同様にして、粘着剤組成物A2Cを調製した。

LLDPEからなる厚さ50μmの樹脂フィルムF2の片面にコロナ処理を施したものを2枚用意した。粘着剤組成物A1Cおよび樹脂フィルムF1に代えて、粘着剤組成物A2Cおよび樹脂フィルムF2をそれぞれ使用した他は、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。

【0128】

<実施例3>

2EHAおよびMMAの使用量をそれぞれ61部および37部に変更した他はアクリル系ポリマーA2Pの合成と同様にして、アクリル系ポリマーA3Pの水分散液を得た。この水分散液を用いた他は粘着剤組成物A1Cの調製と同様にして、粘着剤組成物A3Cを調製した。

LLDPEからなる厚さ50μmの樹脂フィルムF3の片面にコロナ処理を施したものを2枚用意した。粘着剤組成物A1Cおよび樹脂フィルムF1に代えて、粘着剤組成物A3Cおよび樹脂フィルムF3をそれぞれ使用した他は、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。

【0129】

<比較例1>

エチルアクリレート（EA）65部、2EHA20部、MMA10部、アクリロニトリル（AN）5部、乳化剤（固形分基準）3部およびイオン交換水42部を配合し、ホモキサーにより攪拌混合して水性エマルション（モノマーエマルション）を調製した。乳化剤としては、反応性アニオン系乳化剤（第一工業製薬株式会社、商品名「アクアロンKH-1025」）を使用した。このモノマーエマルションの添加時間は5時間とした。その他の点はアクリル系ポリマーA1Pの合成と同様にして、アクリル系ポリマーA4Pの水分散液を得た。この水分散液を用いた他は粘着剤組成物A1Cの調製と同様にして、粘着剤組成物A4Cを調製した。

LDPEからなる厚さ50μmの樹脂フィルムF4の片面にコロナ処理を施したものを

10

20

30

40

50

2枚用意した。粘着剤組成物A1Cおよび樹脂フィルムF1に代えて、粘着剤組成物A4Cおよび樹脂フィルムF4をそれぞれ使用した他は、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。

【0130】

＜測定および評価（1）＞

上記実施例1～3および比較例1に関し、上述した方法により、ゲル分率 G_C 、ゾル分子量 S_{Mw} 、引張破断伸び、引張破断強度および除荷曲線の最低荷重 L_{min} を測定した。さらに、以下の剥離強度測定および絞り加工試験を行った。得られた結果を、各例に係る表面保護シートの概略構成とともに表2に示す。

【0131】

（初期中速剥離強度 P_0 ）

測定対象の表面保護シートを幅20mm、長さ100mmの短冊状にカットして試験片を作製した。23℃、50%RHの標準環境下にて、この試験片を、被着体としてのステンレス鋼板（SUS430BA板）に、2kgのゴムローラを2往復させて圧着した。このサンプルを上記標準環境下に15分間保持した後、該標準環境下にて、万能引張試験機を用いて、引張速度3m/分、剥離角度180度の条件で、初期中速剥離強度 P_0 [N/20mm]を測定した。

【0132】

（経時中速剥離強度 P_A ）

測定対象の表面保護シートを幅20mm、長さ100mmの短冊状にカットして試験片を作製した。23℃、50%RHの標準環境下にて、この試験片を、被着体としてのステンレス鋼板（SUS430BA板）に、2kgのゴムローラを2往復させて圧着した。このサンプルを60℃の環境下に7日間保存し、次いで23℃、50%RHの標準環境下に1時間保持した後、該標準環境にて、万能引張試験機を用いて、引張速度3m/分、剥離角度180度の条件で、経時中速剥離強度 P_A [N/20mm]を測定した。

【0133】

（経時低速剥離強度 P_B ）

引張速度を0.3m/分とした他は上記経時中速剥離強度 P_A の測定と同様にして、経時低速剥離強度 P_B を測定した。

【0134】

（絞り加工試験）

厚さ0.6mm、直径93mmの円板状のBA仕上げステンレス鋼板（SUS304BA板）を用意した。このステンレス鋼板に、該ステンレス鋼板より大きめのサイズを有する各例に係る表面保護シートを、2kgのゴムローラを2往復させて圧着した。これを60℃の環境下に24時間保存した後、上記表面保護シートのうち上記ステンレス鋼板の端面からはみ出している部分を該端面に沿ってカットすることにより、測定サンプルを調製した。この測定サンプルに対して、該サンプルの中央部に直径45mm、深さ20mmのカップを形成する絞り加工を実施した（カップテスト）。絞り加工後の測定サンプルについて、外周部における表面保護シートの破断部分の合計長さを測定した。測定は3回行い（ $n=3$ ）、それらの平均値に基づいて、以下の基準で破断防止性を評価した。

【0135】

E：表面保護シートの破断は認められなかった。または、測定サンプルの外周に沿って表面保護シートが帯状に破断した部分が認められたが、その破断部分の長さが上記外周全体の合計で5mm未満であった（破断防止性に優れる。）

G：測定サンプルの外周に沿って表面保護シートが帯状に破断した部分が認められたが、その破断部分の長さが上記外周全体の合計で5mm以上10mm以下であった（実用上十分に良好な破断防止性を有する）。

P：測定サンプルの外周に沿って表面保護シートが帯状に破断した部分が認められ、その破断部分の長さが上記外周全体の合計で10mm超であった（破断防止性に乏しい）。

【0136】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

種類		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
粘着剤	厚さ	A1C 5 μ m	A2C 5 μ m	A3C 5 μ m	A4C 5 μ m
	種類	A1P	A2P	A3P	A4P
	乳化剤量(重量部)	3	2	2	3
	滴下時間(時間)	3	2	2	5
	Tg	-20 $^{\circ}$ C	-20 $^{\circ}$ C	-25 $^{\circ}$ C	-20 $^{\circ}$ C
	モノマー組成 (重量比)	2EHA/MMA/AA 57/41/2	2EHA/MMA/AA 57/41/2	2EHA/MMA/AA 61/37/2	EA/2EHA/MMA/AN 65/20/10/5
	Tg10 $^{\circ}$ C以上のモノマー	43%	43%	39%	15%
	架橋剤量(重量部)	2	2	2	2
	剥離調整剤(重量部)	-	1	1	-
	ゲル分率G _C	87%	79%	81%	85%
基材	ゾル分子量S _{Mw}	47 $\times$ 10 ⁴	54 $\times$ 10 ⁴	64 $\times$ 10 ⁴	5 $\times$ 10 ⁴
	種類(材質)	F1 (LLDPE)	F2 (LLDPE)	F3 (LLDPE)	F4 (LDPE)
	厚さ	50 μ m	50 μ m	50 μ m	50 μ m
	引張破断伸び	MD 742%	641%	668%	163%
	引張破断強度 (N/20mm)	TD 786%	920%	1071%	69%
	3 m/分 (N/20mm)	MD 26	25	26	29
	初期P ₀ 経時後P _A	TD 20	24	29	15
	P _A /P ₀	0.21	0.18	0.26	0.35
	0.3 m/分(N/20mm), 経時後P _B	0.20	0.25	0.45	0.80
	除荷曲線の最低荷重L _{min}	0.95	1.39	1.73	2.29
絞り加工試験		0.45	0.18	0.76	1.61
		-5.28 μ N	-5.37 μ N	-2.82 μ N	-1.97 μ N
		E	E	E	P

表 2 からわかるように、ベースポリマーの T_g が -50°C 以上であり、かつ $E b_{M D}$ および $E b_{T D}$ がいずれも 200 % 以上である実施例 1～3 の表面保護シートは、絞り加工試験において良好な破断防止性を示した。これに対して、 $E b_{M D}$ 、 $E b_{T D}$ が 200 % に満たない比較例 1 の表面保護シートは、実施例 1～3 に比べて明らかに破断防止性に劣るものであった。また、実施例 1～3 の表面保護シートは、経時後にも良好な軽剥離性を示した。

【0138】

<実施例 4～6>

アクリル系ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量を 4 部に変更した他は粘着剤組成物 A1C, A2C, A3C の調製とそれぞれ同様にして、粘着剤組成物 A5C, A6C, A7C を調製した。これら粘着剤組成物 A5C, A6C, A7C を用いた他は実施例 1～3 とそれぞれ同様にして、実施例 4～6 に係る表面保護シートを得た、

10

【0139】

<実施例 7>

2EHA および MMA の使用量をそれぞれ 54 部および 44 部に変更した点、およびモノマーエマルジョンの添加時間を 4 時間とした点を除いては、アクリル系ポリマー A1P の合成と同様にしてアクリル系ポリマー A5P の水分散液を得た。この水分散液を用いた点およびアクリル系ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量を 1 部とした点を除いては粘着剤組成物 A1C の調製と同様にして、粘着剤組成物 A8C を調製した。

LDP E からなる厚さ $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルム F5 の片面にコロナ処理を施したものを 2 枚用意した。粘着剤組成物 A1C および樹脂フィルム F1 に代えて、粘着剤組成物 A8C および樹脂フィルム F5 をそれぞれ使用した他は、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。

20

【0140】

<実施例 8>

アクリル系ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量を 2 部に変更した他は粘着剤組成物 A8C の調製と同様にして、粘着剤組成物 A9C を調製した。この粘着剤組成物 A9C を用いた他は実施例 7 と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

【0141】

<実施例 9>

モノマー原料の組成を n-ブチルアクリレート (BA) 66 部、イソボルニルアクリレート (IBXA) 32 部および AA2 部に変更した他はアクリル系ポリマー A2P の合成と同様にして、アクリル系ポリマー A6P の水分散液を得た。この水分散液を用いた他は粘着剤組成物 A2C の調製と同様にして、粘着剤組成物 A10C を調製した。

30

LLDP E からなる厚さ $50\mu\text{m}$ の樹脂フィルム F6 の片面にコロナ処理を施したものを 2 枚用意した。粘着剤組成物 A1C および樹脂フィルム F1 に代えて、粘着剤組成物 A10C および樹脂フィルム F6 をそれぞれ使用した他は、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。

【0142】

<実施例 10>

アクリル系ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量を 4 部に変更した他は粘着剤組成物 A10C の調製と同様にして、粘着剤組成物 A11C を調製した。この粘着剤組成物 A11C を用いた他は実施例 9 と同様にして、本例に係る表面保護シートを得た。

40

【0143】

<測定および評価 (2)>

上記実施例 4～10 に関し、上述した実施例 1～3、比較例 1 と同様の測定および評価を行った。得られた結果を、各例に係る表面保護シートの概略構成とともに表 3 に示す。

【0144】

【表 3】

表 3

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
粘着剤	種類	A5C	A6C	A7C	A8C	A9C	A10C	A11C
	厚さ	5 μ m	5 μ m	5 μ m	5 μ m	5 μ m	5 μ m	5 μ m
	種類	A1P	A2P	A3P	A5P	A5P	A6P	A6P
	乳化剤量 (重量部)	3	2	2	2	2	2	2
	滴下時間 (時間)	3	2	2	4	4	2	2
	Tg	-20°C	-20°C	-25°C	-15°C	-15°C	-20°C	-20°C
	モノマー組成 (重量比)	2EHA/MMA/AA 57/41/2	2EHA/MMA/AA 57/41/2	2EHA/MMA/AA 61/37/2	2EHA/MMA/AA 54/44/2	2EHA/MMA/AA 54/44/2	BA/IBXA/AA 66/32/2	BA/IBXA/AA 66/32/2
	Tg10°C以上のモノマー	43%	43%	39%	46%	46%	34%	34%
	架橋剤量 (重量部)	4	4	4	1	2	2	4
	剥離調整剤 (重量部)	-	1	1	-	-	1	1
基材	ゲル分率G _C	93%	90%	91%	65%	76%	81%	92%
	ゾル分子重量S _{Mw}	22 x10 ⁴	25 x10 ⁴	35 x10 ⁴	38 x10 ⁴	29 x10 ⁴	57 x10 ⁴	30 x10 ⁴
	種類 (材質)	F1 (LLDPE)	F2 (LLDPE)	F3 (LLDPE)	F5 (LDPE)	F5 (LDPE)	F6 (LLDPE)	F6 (LLDPE)
	厚さ	50 μ m	50 μ m	50 μ m	50 μ m	50 μ m	50 μ m	50 μ m
表面保護シート	引張破断伸び	MD 738%	661%	643%	362%	387%	580%	593%
	TD	772%	956%	984%	506%	495%	734%	765%
	引張破断強度 (N/20mm)	MD 27	26	27	27	28	23	25
	TD	20	25	26	16	19	24	24
剥離強度	初期P ₀	0.18	0.15	0.21	0.19	0.15	0.41	0.33
	経時後P _A	0.19	0.15	0.39	0.28	0.18	0.66	0.58
	P _A /P ₀	1.06	1.00	1.86	1.47	1.20	1.61	1.76
	0.3 m/分 (N/20mm), 経時後P _B	0.25	0.16	0.63	0.33	0.21	0.68	0.51
除荷曲線の最低荷重L _{min}		-5.78 μ N	-6.77 μ N	-4.32 μ N	-5.86 μ N	-6.23 μ N	-6.78 μ N	-7.32 μ N
絞り加工試験		E	E	E	G	G	E	E

表 3 からわかるように、ベースポリマーの T_g が -50°C 以上であり、かつ $E b_{M D}$ および $E b_{T D}$ がいずれも 200% 以上である実施例 4～10 の表面保護シートは、絞り加工試験において良好な破断防止性を示すことが確認された。 $E b_{M D}$ および $E b_{T D}$ がいずれも 500% 以上である実施例 4～6, 9, 10 では特に良好な結果が得られた。また、実施例 4～10 の表面保護シートは、経時後にも良好な軽剥離性を示した。

【0146】

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、特許請求の範囲を限定するものではない。特許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な変形、変更したものが含まれる。

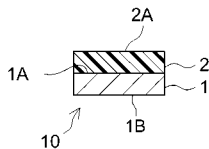
【符号の説明】

10

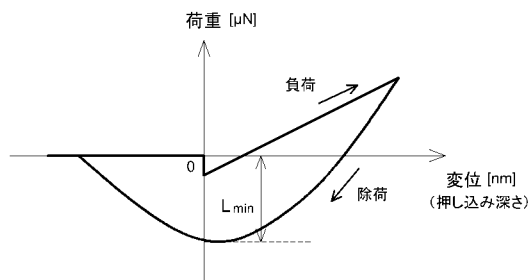
【0147】

- 1 : 基材
- 1A : 一方の面
- 1B : 他方の面
- 2 : 粘着剤層
- 2A : 粘着面
- 10 : 表面保護シート

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 米▲崎▼ 幸介
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 戸崎 裕
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 花岡 稔
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 バート フォリアー
ニットウ ベルギー エヌ. ブイ. ベルギー ゲンク 3600 エイケラールストラート
22 ゾーン 12エイ アイピィ ゲンク ズィード
- (72)発明者 グリート ボッサート
ニットウ ベルギー エヌ. ブイ. ベルギー ゲンク 3600 エイケラールストラート
22 ゾーン 12エイ アイピィ ゲンク ズィード
- (72)発明者 ドナルド ピンクステン
ニットウ ベルギー エヌ. ブイ. ベルギー ゲンク 3600 エイケラールストラート
22 ゾーン 12エイ アイピィ ゲンク ズィード
- (72)発明者 ミカエル ペレンス
ニットウ ベルギー エヌ. ブイ. ベルギー ゲンク 3600 エイケラールストラート
22 ゾーン 12エイ アイピィ ゲンク ズィード
- Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01 CA04 CB03 CC02 CD08 DB04 FA04
4J040 DF011 DF041 DF051 DF081 HC26 JA03 JB09 KA16 KA38 LA06
MA02 MB03 PB19