

(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
2019年10月24日(24.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/203003 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 125/04* (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01) *C09J 153/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/014932
- (22) 国際出願日: 2019年4月4日(04.04.2019)
- (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 2018-078128 2018年4月16日(16.04.2018) JP
特願 2019-029185 2019年2月21日(21.02.2019) JP
- (71) 出願人: 東レフィルム加工株式会社 (TORAY ADVANCED FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町3丁目3番16号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上則英(INOUE, Norihide); 〒5690807 大阪府高槻市桜町1番5号 東レフィルム加工株式会社 高槻事業所内 Osaka (JP). 片倉章(KATAKURA, Akira); 〒5690807 大阪府高槻市桜町1番5号 東レフィルム加工株式会社 高槻事業所内 Osaka (JP). 中道夏樹(NAKAMICHI, Natsuki); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 東レフィルム加工株式会社 大阪事業所内 Osaka (JP). 町田哲也(MACHIDA, Tetsuya); 〒5690807 大阪府高槻市桜町1番5号 東レフィルム加工株式会社 高槻事業所内 Osaka (JP). 辰喜利海(TATSUKI, Toshiumi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 大倉正寿(OHKURA, Masatoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 西村直哉(NISHIMURA, Naoya); 〒3292763 栃木県那須塩原市井口1190番13 東レ株式会社 那須工場内 Tochigi (JP).
- (74) 代理人: 一條力(ICHUJO, Chikara); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株式会社東レ知的財産センター 知的財産事業部 Shiga (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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: LAMINATED FILM

(54) 発明の名称: 積層フィルム

(57) Abstract: The present invention relates to a laminated film in which there is little change in adhesive strength due to components migrating from a material to which said film is adhered, and which is resistant to lifting caused by cutting after application to said material.

(57) 要約: 本発明は被着体からの移行成分による粘着力変化が少なく、かつ被着体貼合後の裁断により浮きが発生しにくい積層フィルムに関する発明である。



WO 2019/203003 A1

明 細 書

発明の名称：積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、被着体からの移行成分による粘着力変化が少なく、かつ貼合後の裁断による浮きが発生しにくい積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来から、光学デバイス、金属板、塗装した金属板、樹脂板、ガラス板などの部材の表面を保護するために、基材と、その一方の面に積層された粘着層とを有する積層フィルム（一般に、表面保護フィルム、プロテクトテープ、粘着フィルム等と称されることもある）が広く用いられている（例えば、特許文献1～3）。前記部材の中でも経時で中に含まれる成分が表面偏析するもの、例えば可塑剤を含むポリ塩化ビニル表面の保護に積層フィルムを用いた場合、可塑剤が積層フィルムへ移行することで粘着力が変化するという問題がある。従来、前記問題に対しては、移行する可塑剤を予め積層フィルムに添加しておくことで粘着力変化を抑制したものが知られている（特許文献1）。しかしながら、積層フィルムに添加された可塑剤が被着体表面を汚染するという欠点があった。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平6－923号公報
特許文献2：特開2010－6925号公報
特許文献3：特開2016－186044号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の課題は、経時で添加物が表面偏析する被着体へ貼合した場合に、被着体からの移行成分による粘着力変化が少なく、かつ被着体貼合後の裁断により浮きが発生しにくい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

- [0005] 上述した課題は、基材の一方の面に樹脂層Aを有する積層フィルムであって、前記樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）と、前記樹脂層Aの周波数1 Hz、ひずみ0.01%で測定された -15°C での貯蔵弾性率（以下、 $G'(-15^\circ\text{C})$ と示す）と、周波数1 Hz、ひずみ0.01%で測定された 0°C での貯蔵弾性率（以下、 $G'(0^\circ\text{C})$ と示す）とが、下記（a）、（b）、（c）の関係を全て満たす、積層フィルムによって達成可能である。
- (a) $T_g \geq -14^\circ\text{C}$
- (b) $G'(-15^\circ\text{C}) / G'(0^\circ\text{C}) \leq 5.0$
- (c) $10\text{MPa} < G'(-15^\circ\text{C}) < 100\text{MPa}$

発明の効果

- [0006] 本発明によれば、被着体からの移行成分による粘着力変化が少なく、かつ貼合後の裁断による浮きが発生しにくい積層フィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0007] 以下、本発明を詳述する。ただし、本発明は以下説明する実施形態に限定されるものではない。
- [0008] 本発明の積層フィルムは、基材と、その一方の面に樹脂層Aを有する。樹脂層Aは、常温で粘着性を有することが好ましく、有限の厚みを有する層状のものを指す。
- [0009] 前記樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）の下限は -14°C である。前記樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）の下限は好ましくは -10°C である。樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）が -14°C 未満である場合、被着体へ貼合後、被着体からの移行成分により剥離が困難となる場合がある。上限は特に設けないが、好ましくは 40°C 、より好ましくは 10°C 、さらに好ましくは 0°C 、特に好ましくは -3°C である。樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）が 40°C より大きい場合、粘着力が低下する場合がある。
- [0010] なお、前記樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）とは、後述する方法で測定

することで得られる値である。なお、樹脂層Aが複数の樹脂から構成されている場合や粒子を含むような場合は、当該樹脂層Aを構成するすべての組成物の混合物の状態において測定したガラス転移温度をいう。

[0011] 前記樹脂層Aの $G'(-15^{\circ}\text{C})/G'(0^{\circ}\text{C})$ の上限は5.0である。 $G'(-15^{\circ}\text{C})/G'(0^{\circ}\text{C})$ の上限は、好ましくは4.8で、より好ましくは4.6である。本発明の積層フィルムは、被着体へ貼合後、被着体中に含まれる成分が積層フィルムへ移行してきた場合でも、粘着力変化が少なく経時で安定した粘着力が得られる。本発明者らは、樹脂層Aの $G'(-15^{\circ}\text{C})$ と $G'(0^{\circ}\text{C})$ との比を小さくすることによりこれを実現できることを見出した。よって、 $G'(-15^{\circ}\text{C})/G'(0^{\circ}\text{C})$ が5.0より大きくなると、被着体からの移行成分により貼合後の粘着力変化が大きくなる場合がある。 $G'(-15^{\circ}\text{C})/G'(0^{\circ}\text{C})$ の下限は特に設けないが、好ましくは1.2、さらに好ましくは3.0、特に好ましくは4.0である。 $G'(-15^{\circ}\text{C})/G'(0^{\circ}\text{C})$ が1.2未満では、粘着力が強すぎて剥離が困難になる場合がある。

[0012] 本発明の積層フィルムは、基材と、その一方の面に樹脂層Aとを有する。前記樹脂層Aの $G'(-15^{\circ}\text{C})$ は $10\text{MPa} < G'(-15^{\circ}\text{C}) < 100\text{MPa}$ の関係を満たす。 $G'(-15^{\circ}\text{C})$ は 20MPa より大きいことが好ましく、 24MPa より大きいことがより好ましい。 $G'(-15^{\circ}\text{C})$ は、 80MPa 未満であることが好ましく、 45MPa 未満であることがより好ましく、 40MPa 未満であることが特に好ましい。前記樹脂層Aの $G'(-15^{\circ}\text{C})$ が 10MPa 以下になると、貼合時の粘着力が高くなりすぎてしまい、剥離が困難となる場合がある。前記樹脂層Aの $G'(-15^{\circ}\text{C})$ が 100MPa 以上になると、貼合後の裁断による浮きが生じやすくなる。なお、前記樹脂層Aの $G'(-15^{\circ}\text{C})$ と $G'(0^{\circ}\text{C})$ とは、後述する方法で測定することで得られる貯蔵弾性率である。

[0013] 本発明の積層フィルムの樹脂層Aを構成するための組成物は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されず、アクリル系、シリコーン系、天然ゴム

系、合成ゴム系などの公知のものを用いることができる。これらの中でもリサイクル性の観点から熱可塑性の合成ゴム系粘着剤を用いることが好ましく、なかでもスチレン系エラストマーがより好ましい。

[0014] 前記スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレン・ブタジエン共重合体（SBR）、スチレン・イソプレン・スチレン共重合体（SIS）、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS）等のスチレン・共役ジエン系共重合体が例示される。および、それらの水添物が例示される。例えば、水添スチレン・ブタジエン共重合体（HSBR）、スチレン・エチレンブチレン・スチレントリブロック共重合体（SEBS）、スチレン・エチレンブチレンジブロック共重合体（SEB）である。または、スチレン・イソブチレン系共重合体、例えば、スチレン・イソブチレン・スチレントリブロック共重合体（SIBS）、スチレン・イソブチレンジブロック共重合体（SIB）である。または、これらの混合物を使用することができる。

[0015] 前記した中でも、スチレン・ブタジエン・スチレン共重合体（SBS）等のスチレン・共役ジエン系共重合体、および、それらの水添物、または、スチレン・イソブチレン系共重合体が好ましく用いられる。スチレン系エラストマーは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用することもできる。さらに、必要に応じてスチレン系エラストマー以外の材料を用いてもよい。

[0016] 前記スチレン系エラストマーの含有量について、発明の目的を達成するために満たすべき貯蔵弾性率に関する条件の観点から、樹脂層A全体を100質量%としたとき、下限は50質量%であることが好ましく、より好ましくは60質量%、さらに好ましくは65質量%であり、上限は90質量%であることが好ましく、より好ましくは80質量%、さらに好ましくは75質量%である。

[0017] 前記スチレン系エラストマーの重量平均分子量の下限は、好ましくは50,000である。重量平均分子量が50,000未満では樹脂層Aの凝集力が低下して被着体から剥離した際に糊残りが生じる場合がある。スチレン系

エラストマーの重量平均分子量の上限は、好ましくは400,000、より好ましくは300,000である。重量平均分子量が400,000を超えると粘度が高くなり生産性が低下する場合がある。

[0018] 前記スチレン系エラストマー中のスチレン含有量の下限は、スチレン系エラストマー全体を100質量%としたとき、好ましくは5質量%、より好ましくは10質量%、さらに好ましくは15質量%である。スチレン含有量が5質量%未満では樹脂層Aの凝集力が低下して、被着体から剥離した際に糊残りが生じる場合がある。一方、スチレン系エラストマー中のスチレン含有量の上限は60質量%であることが好ましく、より好ましくは40質量%、さらに好ましくは30質量%である。60質量%を超えると被着体への貼り付き性が低下することになり、特に凹凸を有する被着体に対して粘着性が不足する場合がある。

[0019] 本発明の樹脂層Aは、ガラス転移温度(T_g)調整と貯蔵弾性率調整の観点から粘着付与剤を含むことが好ましい。粘着付与剤としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族・芳香族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、ロジン系樹脂、アルキルフェノール系樹脂、キシレン系樹脂が例示される。またはこれらの不飽和結合を水素化(以下、水添と表記する)した、水添物を使用することができる。前記水添物は水添前の樹脂中の不飽和結合の水添率から、不飽和結合を90%以上水素化した樹脂を完全水添樹脂、不飽和結合の10%以上90%未満を水素化した樹脂を部分水添樹脂とする。水添率は、樹脂の¹H NMR(400MHz)を測定し、不飽和結合が水添された後の構造に対応する0.3ppm以上3.3ppm以下のピーク面積値と、不飽和結合が水添される前の構造に対応する5.0ppm以上7.4ppm以下のピーク面積値を比較することによって算出する。以降、例えば、芳香族系石油樹脂の不飽和結合の10%以上90%未満を水素化して得られた樹脂を芳香族系部分水添石油樹脂、90%以上を水素化して得られた樹脂を芳香族系完全水添石油樹脂と記載する。

[0020] 前記粘着付与剤の含有量の上限は、樹脂層A全体を100質量%としたとき、好ましくは50質量%、より好ましくは38質量%、さらに好ましくは33質量%である。粘着付与剤の含有量が50質量%より多いと、本発明の積層フィルムを被着体に貼り合わせた後、剥離する際に糊残りが生じて被着体を汚染する場合や経時や加熱保管した際に粘着付与剤の一部が樹脂層A表面にブリードアウトして粘着力が過剰になってしまう場合がある。前記粘着付与剤の含有量の下限は、好ましくは10質量%、より好ましくは20質量%、さらに好ましくは25質量%である。

[0021] 前記粘着付与剤は2種類以上を併用することが好ましい。2種類以上を併用する場合には、ガラス転移温度(T_g)調整と貯蔵弾性率調整の観点から、脂肪族系石油樹脂、芳香族系完全水添石油樹脂および脂環式系石油樹脂からなる群(以下、A群と記載する)と、芳香族系石油樹脂、芳香族系部分水添石油樹脂およびテルペン系樹脂からなる群(以下、B群と記載する)の両群から少なくとも1つずつの樹脂を選択して用いることが好ましい。

[0022] すなわち、本発明において、樹脂層Aが下記(d)~(f)すべてを含むことが好ましい。

(d) スチレン系エラストマー

(e) 脂肪族系石油樹脂、芳香族系完全水添石油樹脂および脂環式系石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂

(f) 芳香族系石油樹脂、芳香族系部分水添石油樹脂およびテルペン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂。

[0023] 前記A群およびB群は、ガラス転移温度(T_g)調整と貯蔵弾性率調整の観点から、芳香族系完全水添石油樹脂および脂環式系石油樹脂からなる群(以下、A'群と記載する)と、芳香族系石油樹脂および芳香族系部分水添石油樹脂からなる群(以下、B'群と記載する)の両群から少なくとも1つずつの樹脂を選択して用いることがより好ましい態様である。また、A'群、B'群ともに、樹脂の軟化点は、110℃以上が好ましく、より好ましくは120℃以上である。樹脂の軟化点はJIS K-2207:2006に定め

られた環球法により得ることが可能となる。

[0024] すなわち、本発明において、樹脂層Aが下記(d)～(f)のすべてを含むことがより好ましい態様である。

(d) スチレン系エラストマー

(e) 軟化点110℃以上である芳香族系完全水添石油樹脂、および、軟化点110℃以上である脂環式系石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂

(f) 軟化点110℃以上である芳香族系石油樹脂、および、軟化点110℃以上である芳香族系部分水添石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂

軟化点110℃以上であるA'群樹脂としては、例えば荒川化学社製“アルコン”Pシリーズ(P115、P125、P140)、東燃ゼネラル社製“T-REZ”Hシリーズ(HA125、HB125)などが例示され、軟化点110℃以上であるB'群樹脂としては、例えば荒川化学社製“アルコン”Mシリーズ(M115、M135)などが例示される。

[0025] A群から選ばれる樹脂の含有量の下限は、好ましくは5質量%、より好ましくは8質量%、さらに好ましくは10質量%。A群から選ばれる樹脂の含有量が5質量%未満であると、粘着力が小さくなり浮きが生じやすくなる場合がある。一方で、A群から選ばれる樹脂の上限は、好ましくは25質量%、より好ましくは20質量%、さらに好ましくは17質量%である。A群から選ばれる樹脂の含有量が25質量%を超えると、粘着力が高くなりすぎて剥離が困難になる場合がある。B群から選ばれる樹脂の含有量の下限は、好ましくは5質量%、より好ましくは8質量%、さらに好ましくは10質量%である。B群から選ばれる樹脂の含有量が5質量%未満であると、粘着力が小さくなり浮きが生じやすくなる場合がある。一方で、B群から選ばれる樹脂の上限は、好ましくは25質量%、より好ましくは20質量%、さらに好ましくは17質量%である。B群から選ばれる樹脂の含有量が25質量%を超えると、粘着力が高くなりすぎて剥離が困難になる場合がある。

[0026] すなわち、本発明において、樹脂層A全体を100質量%としたとき、前記樹脂層Aが下記(1)及び(2)を含むことが好ましい。

(1) 脂肪族系石油樹脂、芳香族系完全水添石油樹脂および脂環式系石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂：5～25質量%

(2) 芳香族系石油樹脂、芳香族系部分水添石油樹脂およびテルペン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂：5～25質量%。

[0027] 本発明の樹脂層Aは、クロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_{g_sol})が50℃以上である成分を含むことが好ましい。ここで、ガラス転移温度(T_{g_sol})とは、樹脂層Aをクロロホルムを用いてクロロホルム可溶成分を抽出し、得られたクロロホルム可溶成分をアセトンで抽出することで、クロロホルムとアセトンの両方に可溶である成分のガラス転移温度を指す。

[0028] さらに樹脂層A全体を100質量%とした場合に、樹脂層A中のクロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_{g_sol})が50℃以上である成分の含有量の下限は、好ましくは10質量%、より好ましくは25質量%である。クロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_{g_sol})が50℃以上である成分の含有量が10質量%未満になると、粘着力が小さくなり浮きが生じる場合がある。一方で、樹脂層A全体を100質量%とした場合の、樹脂層A中のクロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_{g_sol})が50℃以上である成分の含有量の上限は、好ましくは50質量%、より好ましくは40質量%、さらに好ましくは33質量%である。クロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_{g_sol})が50℃以上である成分の含有量が50質量%を超えると、粘着力が高くなりすぎて剥離が困難になる場合がある。

[0029] クロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_{g_sol})が50℃以上である成分としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族・芳香族系石油樹脂や脂環式系石油樹脂、テルペン

系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、ロジン系樹脂、アルキルフェノール系樹脂、キシレン系樹脂、及びこれらの不飽和結合を水素化（以下、水添と表記する）した水添物（芳香族系完全水添石油樹脂、芳香族系部分水添石油樹脂など）からなる群より選ばれる樹脂であって、軟化点が110℃以上のものを使用することができる。特に、樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）と貯蔵弾性率調整の観点から、これらのうちガラス転移温度（ T_{g_sol} ）が65℃以上になる、軟化点が130℃以上のものを使用するのがより好ましい。

[0030] 本発明の樹脂層Aには前記したスチレン系エラストマー以外にも、オレフィン系樹脂を添加してもよい。オレフィン系樹脂を添加することにより、粘着力を調整したり、良好な製膜性が得られたりする。オレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、低結晶性、非晶性エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー、結晶性ポリプロピレン、低結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体（ランダム共重合体および／またはブロック共重合体）、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリブテン、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・エチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・メチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・ n -ブチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体が挙げられる。これらは単独で用いても併用してもよい。なお、前記 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテンと共重合可能であれば特に限定されず、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ペンテン、1-ヘプテンを挙げることができる。

[0031] 前記したオレフィン系樹脂のなかでも、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、

ロピレン・ α -オレフィン共重合体、ポリブテン、低結晶性ポリプロピレン、非晶性ポリプロピレン、4-メチル-1-ペンテン・ α -オレフィン共重合体が好ましく用いられる。オレフィン系樹脂の含有量の上限は樹脂層A全体を100質量%としたとき、好ましくは80質量%、より好ましくは50質量%、さらに好ましくは40質量%である。

[0032] 本発明の樹脂層Aには、樹脂層Aの粘着力の制御を目的とした粒子を含んでもよい。粒子としては例えば無機粒子や有機粒子などが使用でき、被着体損傷の懸念が少ない有機粒子であることが好ましい。有機粒子としては、アクリル系樹脂粒子、スチレン系樹脂粒子、ポリオレフィン系樹脂粒子、ポリエステル系樹脂粒子、ポリウレタン系樹脂粒子、ポリカーボネート系樹脂粒子、ポリアミド系樹脂粒子、シリコン系樹脂粒子、フッ素系樹脂粒子が例示される。あるいは、前記樹脂の合成に用いられる2種以上のモノマーの共重合樹脂粒子等が挙げられ、これらは単独で用いても併用してもよい。

[0033] 本発明の樹脂層Aには滑剤を添加してもよい。滑剤を添加することによりスチレン系エラストマーをチップ化した際に、チップ同士が粘着、ブロッキングすることを防止したり、樹脂層Aの表面に析出させることで粘着力を調整したり、樹脂層Aを溶融押出する際に良好な押出性を得ることができる。滑剤として、例えば、ステアリン酸カルシウムやベヘン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、エチレンビスステアリン酸アミドやヘキサメチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックス等のワックスを挙げることができる。滑剤の含有量の上限は樹脂層A全体を100質量%としたとき、好ましくは10質量%、より好ましくは5質量%、さらに好ましくは3質量%である。滑剤の含有量が10質量%より多い場合は、特に凹凸を有する被着体への粘着力が不足する場合や、樹脂層Aを溶融押出法にて成型した場合、滑剤の一部が昇華して口金を汚染し、さらに製品に付着してしまう場合がある。

[0034] また、樹脂層Aには結晶核剤、酸化防止剤、耐熱付与剤、耐候剤、帯電防止剤といったような、樹脂層Aへの機能付与を目的とした添加剤を含んでも

よい。これらの添加剤は単体で用いても、併用してもよいが、総含有量の上限は、樹脂層A全体を100質量%としたときに、好ましくは3質量%、より好ましくは2質量%である。添加剤の総含有量が3質量%より多い場合は、樹脂層Aからブリードアウトして、製品に欠点を生じる場合や、被着体を汚染する場合がある。

[0035] 前記樹脂層Aの厚みの下限は特に限定されないが、好ましくは3 μ m、より好ましくは5 μ m、さらに好ましくは7 μ mである。前記樹脂層Aの厚みが3 μ m未満であると、前記樹脂層Aの粘着力が低下する場合がある。また、前記樹脂層Aの厚みの上限は、好ましくは30 μ m、より好ましくは20 μ m、さらに好ましくは15 μ mである。前記樹脂層Aの厚みが30 μ mを超えると、被着体の表面から積層フィルムを剥離する際に、剥がしにくくなる場合がある。

[0036] 本発明の積層フィルムを構成する基材は特に限定されないが、基材に用いる樹脂として例えばポリオレフィンやポリエステルを用いることができ、なかでも生産性や加工性の観点からポリオレフィンを主成分とすることが好ましい。ここで述べる主成分とは積層フィルムの基材層を構成する成分のうち最も質量%の高いもの（含有量の多いもの）をいう。

[0037] 前記ポリオレフィンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低結晶性あるいは非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体（ランダム共重合体および／またはブロック共重合体）、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー、エチレン・エチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・メチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・n-ブチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体が挙げられる。これらは単独で用いても併用してもよい。なお、前記 α -オレフィンとしては、プロピレンやエチレンと共重合可能であれば特に限定されず、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、

4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ペンテン、1-ヘプテンを挙げることができる。前記ポリオレフィンのなかでも、加工性の観点からポリエチレンが特に好ましい。

[0038] 前記基材は、本発明の効果を損なわない範囲内で、帯電防止剤、離型剤、酸化防止剤、耐候剤、結晶核剤等の添加剤、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、エラストマー等の樹脂改質剤を含有してもよい。

[0039] 前記基材の厚みの下限は特に限定されないが、好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $45\ \mu\text{m}$ である。前記基材の厚みが $25\ \mu\text{m}$ 未満であると、取扱い時に積層フィルムが折れやすくなる場合がある。また、前記基材の厚みの上限は、好ましくは $200\ \mu\text{m}$ で、より好ましくは $188\ \mu\text{m}$ である。前記基材の厚みが $200\ \mu\text{m}$ を超えると、前記基材に巻きぐせが残る場合がある。

[0040] また、本発明の積層フィルムの基材には、樹脂層Aに用いているスチレン系エラストマーをはじめとする、樹脂層Aを構成する各成分が少量含まれることは、樹脂層Aと基材の親和性を向上し、樹脂層Aと基材界面の接着力を高める観点から好ましいことである。また、基材に接着層成分を含ませる方法として、本積層フィルムを回収、再原料化した回収原料を添加して使用して方法を採用することは樹脂のリサイクルや生産コスト低減の観点から好ましい手法である。

[0041] 前記基材は、前記樹脂層Aを有さない方の面に樹脂層Bを有してもよい。前記樹脂層Bの粗さについて、算術平均表面粗さ R_a の下限は、好ましくは $0.20\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.30\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.35\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.45\ \mu\text{m}$ である。本発明の積層フィルムは巻取時に、樹脂層Bの形状を樹脂層Aに転写させることで樹脂層Aの粗さを制御することができる。樹脂層Bの算術平均表面粗さを上記範囲とすることにより、巻取時に樹脂層Aが粗面化し、被着体に積層フィルムを貼合した際の接触面積を低減し、被着体からの可塑剤移行を抑制することができる。樹脂層Bの算術平均表面粗さが $0.20\ \mu\text{m}$ 未満である場合、巻取により樹脂層Aが十

分に粗面化せず、可塑剤移行量が多くなり剥離が困難になる場合がある。前記樹脂層Bの粗さについて、算術平均粗さ R_a の上限は特に設けないが、好ましくは $2.0\mu\text{m}$ である。算術平均粗さ R_a が大きすぎると、転写により樹脂層Aの粗さが大きくなりすぎて粘着力が低下する場合がある。

[0042] 前記樹脂層Bに用いる樹脂として、例えばポリオレフィンやポリエステルを用いることができ、なかでも生産性や加工性の観点からポリオレフィンを主成分とすることが好ましい。ここで述べる主成分とは積層フィルムの基材層を構成する成分のうち最も質量%の高いもの（含有量の多いもの）をいう。

[0043] 前記ポリオレフィンとしては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、低結晶性あるいは非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体（ランダム共重合体および／またはブロック共重合体）、プロピレン・ α -オレフィン共重合体、プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・エチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・メチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・ n -ブチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体が挙げられる。これらは単独で用いても併用してもよい。なお、前記 α -オレフィンとしては、プロピレンやエチレンと共重合可能であれば特に限定されず、例えば、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ペンテン、1-ヘプテンを挙げることができる。前記基材は、本発明の効果を損なわない範囲内で、帯電防止剤、離型剤、酸化防止剤、耐候剤、結晶核剤等の添加剤、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、エラストマー等の樹脂改質剤を含有してもよい。前記ポリオレフィンのなかでも、粗さ調整の観点からプロピレン・エチレンブロック共重合体が特に好ましい。

[0044] 前記樹脂層Bには離型剤を含んでもよい。前記離型剤としては、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、無機粒子、有機粒子などが挙げられる。前記離型剤を含まない場合、積層フィルムを巻回、展

開する際に樹脂層 A の表面形状が変形し、粘着力が低下する場合がある。前記離型剤のなかでも、離型効果の観点から、シリコーン系樹脂と有機粒子からなる群から少なくとも 1 つを選んで用いることが好ましく、2 つを併用することがより好ましい。

[0045] 前記樹脂層 B の厚みの下限は特に限定されないが、好ましくは $1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ である。前記基材の厚みが $1 \mu\text{m}$ 未満であると、生産性が低下する場合がある。また、前記樹脂層 B の厚みの上限は、コストの観点から好ましくは $20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ である。

[0046] 本発明の積層フィルムを製造する方法は特に限定されず、例えば、共押出成形、Tダイ成形、予め共押出成形、Tダイ成形またはインフレーション成形にて得られた層上に、押出ラミネーション、押出コーティング等の公知の積層法により他の層を積層する方法、各々の層を独立してフィルムとした後、得られた各々のフィルムをドライラミネーションにより積層する方法等が挙げられるが、生産性の点から、前記基材、前記樹脂層 A の各材料を多層の押出機に供給して成形する共押出成形法が好ましく、厚み精度の点から、Tダイ成形法がより好ましい。

[0047] 共押出成形により製造する場合、基材と樹脂層 A の構成成分を各々溶融押出機から押出を行う。この時、樹脂の押出温度の上限は、好ましくは 250°C 、より好ましくは 230°C 、さらに好ましくは 220°C である。樹脂の押出温度が 250°C を超える場合、樹脂の熱劣化が起こり、粘着剥離時に糊残りが発生しやすくなる場合がある。下限は特に設けないが、 180°C 未満の樹脂温度では、溶融粘度が高すぎるため、生産性が低下する場合がある。

[0048] 本発明の積層フィルムは被着体と接して保管された際の粘着力変化が小さく、かつ貼合後の裁断による浮きが生じにくいことから、種々の物品に対する表面保護フィルムとして好適に用いることができる。特に、例えば建築部材の表面保護フィルムとして好適に用いることが可能である。より具体的には、本発明の積層フィルムは、化粧鋼板表面の保護に用いられることが好ましい。

実施例

[0049] 以下に実施例を掲げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0050] (1) 貯蔵弾性率 G'

積層フィルムから、ステンレス製のヘラを用いて樹脂層 A のみを削り取り、これを厚み 1 mm に溶融成型したものをサンプルとした。測定は TA インストルメント社製レオメーター AR 2000 ex を用いて、 -50°C から $+50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら、周波数 1 Hz、ひずみ 0.01% で動的剪断変形させながら -15°C 、 0°C での貯蔵弾性率 $G'(-15^{\circ}\text{C})$ 、 $G'(0^{\circ}\text{C})$ を測定する。

[0051] (2) ガラス転移温度 (T_g)

積層フィルムから、ステンレス製のヘラを用いて樹脂層 A のみを削り取り、これを 180°C まで昇温し溶融させた後、厚み 1 mm に成型し、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で -50°C まで冷却したものをサンプルとした。測定は TA インストルメント社製レオメーター AR 2000 ex を用いて、 -50°C から $+50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら、周波数 1 Hz、ひずみ 0.01% で動的剪断変形させながら -50°C 以上、 50°C 以下での $\tan \delta$ を測定した。得られた $\tan \delta$ において、 -50°C 以上、 50°C 以下で $\tan \delta$ が極大値となる温度を T_g とした。極大値が 2 つ以上の場合には高温側の極大値を T_g とした。

[0052] (3) 表面粗さ

樹脂層 B の算術平均粗さ R_a は、(株)小坂研究所製の高精度微細形状測定器 (SURFCORDER ET4000A) を用い、JIS B0601-1994 に準拠し、積層フィルム、被着体の幅方向に 2 mm、長手方向に 0.2 mm の範囲について、走査方向を幅方向とし、長手方向に $10\ \mu\text{m}$ 間隔で 21 回の測定を実施し 3 次元解析を行い、評価した。なお、触針先端半径 $2.0\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド針を使用、測定力 $100\ \mu\text{N}$ 、カットオフ $0.8\ \text{mm}$ で測定した。

[0053] (4) クロロホルム及びアセトンに可溶である成分のガラス転移温度 (T_{g_sol}) および含有量

積層フィルムから、ステンレス製のヘラを用いて樹脂層Aのみを削り取ったものを用意した。この削り取ったものから、クロロホルムを用いてクロロホルム可溶成分を抽出した。得られたクロロホルム可溶成分をアセトンで抽出することで、クロロホルムとアセトンの両方に可溶である成分を抽出し、樹脂層Aを削り取ったものの質量を100質量%としたときに前記抽出物の質量が占める割合を、クロロホルム及びアセトンに可溶である成分の含有量とした。続いて、前記抽出物を5mg量り取り、示差走査熱量計(セイコーインスツル製EXSTAR DSC6220)を用いて、窒素雰囲気中で以下のプログラムに従い加熱冷却した。

[0054] プログラム

ステップ1: 25℃から200℃まで10℃/minで加熱した後、5分間200℃に保つ。

ステップ2: 200℃から25℃まで-10℃/minで冷却した後、5分間25℃に保つ。

ステップ3: 25℃から150℃まで10℃/minで加熱した後、5分間150℃に保つ。

[0055] ステップ3の昇温過程において、150℃から低温側に向けてDSCチャートを見た時に、DSCチャートの傾きがベースラインの傾きから変化している温度の最大値を T_{1} とし、 T_{1} 未満の温度でDSCチャートの傾きがベースラインの傾きに戻った温度の最小値を T_{2} とし、以下の計算式により T_{g_sol} を求めた。

[0056] 計算式

$$T_{g_sol} = (T_{1} + T_{2}) / 2$$

(5) 軟化点

樹脂の軟化点はJIS K-2207:2006に定められた環球法に基づき測定した。

(6) 厚み

ミクロトーム法を用い、積層フィルムの幅方向－積層体厚み方向に断面を有する幅5mmの超薄切片を作製し、該断面に白金コートをして観察試料とした。次に、日立製作所製電界放射走査電子顕微鏡（S-4800）を用いて、積層フィルム断面を加速電圧1.0kVで観察し、観察画像の任意の箇所から基材、樹脂層A、樹脂層Bの厚みおよび積層フィルムの総厚みを計測した。観察倍率に関し、樹脂層A、Bは10,000倍、基材および積層フィルムは1,000倍とした。さらに、同様の計測を合計20回行い、その平均値を基材、樹脂層A、Bそれぞれの厚みおよび積層フィルムの総厚みとして用いた。

[0057] (7) 積層フィルムの貼り合わせ

温度23℃、相対湿度50%の条件下で24時間、保管・調整した実施例及び比較例の

積層フィルムの樹脂層A側と、添加剤を含む部材としてポリ塩化ビニルが被覆された鋼板のポリ塩化ビニル面をロールプレス機（（株）安田精機製作所製特殊圧着ローラ）を用い、貼込圧力2kg/cm²で貼り付けた。なお、ポリ塩化ビニルが被覆された鋼板はポリ塩化ビニル被覆面の算術平均表面粗さRaが2.2μmのものを用意した。

[0058] (8) 粘着力

前記(7)で得られた貼り合わせサンプルを23℃の室内にて24時間保管したものと、前記(7)で得られた貼り合わせサンプルを40℃の室内にて6kg/cm²の圧力で加圧した状態で96時間保管したものの2種類を用意した。これら2種のサンプルについて、引張試験機（（株）オリエンテック“テンシロン”万能試験機）を用いて、引張速度20m/分、剥離角度180°、測定温度23℃にて粘着力測定を実施した。以下、前記(7)の手順で貼り合わせ、23℃の室内にて24時間保管したサンプルの粘着力を粘着力(23℃)、前記(7)の手順で貼り合わせ、40℃の室内にて6kg/cm²の圧力で加圧した状態で96時間保管したサンプルの粘着力を粘着力

(40℃)と記載する。粘着力(23℃)が低いほど貼合後の裁断加工時に浮きが生じやすく、粘着力(23℃)が高いほど剥離がしにくくなることを示しており、裁断時の浮きと剥離性の観点から以下の3段階で評価した。

◎：粘着力(23℃)が100g/25mm以上、かつ250g/mm以下である。

○：粘着力(23℃)が80g/25mm以上、かつ100g/25mm未満、または粘着力(23℃)が250g/mmより大きく、かつ350g/25mm以下である。

×：粘着力(23℃)が80g/25mm未満、または350g/25mmより大きい。

[0059] (9) 粘着力比

粘着力比 = 粘着力(40℃) / 粘着力(23℃) . . . (a)

前記(a)式に基づいて算出した粘着力比が1に近いほど被着体からの移行成分による粘着力への影響が小さい積層フィルムであることから、以下の3段階で評価した。

◎：粘着力比が0.8以上、かつ3.5未満。

○：粘着力比が3.5以上、かつ4.0未満。

×：粘着力比が0.8未満、または4.0以上。

[0060] <樹脂>

・(E1)(商品名「H1052」、スチレン含量20質量%、スチレン・エチレンブチレン・スチレントリブロッック共重合体、旭化成社製、MFR 13g/10分(230℃、2.16kgで測定))

・(E2)(商品名「8903P」、スチレン含量35質量%、スチレン・エチレンブチレン・スチレントリブロッック共重合体、JSR社製、MFR 10g/10分(230℃、2.16kgで測定))

・(E3)(商品名「G1657」、スチレン含量13質量%、スチレン・エチレンブチレン・スチレントリブロッック共重合体、Kraton社製、MFR 10g/10分(230℃、2.16kgで測定))

- ・ (E4) (商品名「O62T」、スチレン含量23質量%、スチレン・イソブチレン・スチレントリブロック共重合体、カネカ社製、MFR 10g/10分(230℃、2.16kgで測定))
- ・ (X1) (商品名「アルコンP140」、芳香族系完全水添石油樹脂、荒川化学工業社製、軟化点140℃、水添率>90%)
- ・ (X2) (商品名「アルコンP100」、芳香族系完全水添石油樹脂、荒川化学工業社製、軟化点100℃、水添率>90%)
- ・ (X3) (商品名「アルコンP125」、芳香族系完全水添石油樹脂、荒川化学工業社製、軟化点100℃、水添率>90%)
- ・ (Y1) (商品名「アルコンM135」、芳香族系部分水添石油樹脂、荒川化学工業社製、軟化点135℃、水添率<90%)
- ・ (Y2) (商品名「アルコンM100」、芳香族系部分水添石油樹脂、荒川化学工業社製、軟化点100℃、水添率<90%)
- ・ (B1) (商品名「CE3059」、低密度ポリエチレン、住友化学社製、MFR 5.8g/10分(190℃、2.16kgで測定))
- ・ (B2) (住友化学社製、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー、MFR 7.3g/分(230℃、2.16kgで測定))
- ・ (B3) (市販のブロックポリプロピレン、MFR 8.5g/分(230℃、2.16kgで測定))
- ・ (B4) (市販のポリエチレン粒子、平均粒径10μm)
- ・ (B5) (住友化学社製、ブロックポリプロピレン、MFR 5.8g/分(230℃、2.16kgで測定))

<改質剤>

- ・ (R1) (市販のシリコーン系表面改質剤)。
- ・ (R2) (商品名「EP1013」、 α -オレフィン共重合体、三井化学社製、MFR 10g/10分(230℃、2.16kgで測定))
- ・ (R3) (商品名「XM-7080」、 α -オレフィン共重合体、三井化学社製、MFR 7.0g/10分(230℃、2.16kgで測定))

<添加剤>

- ・ (Z1) (市販の紫外線吸収剤)

(実施例1)

各層の構成樹脂を次のように準備した。

[0061] 基材：(B1)を70質量%と、(B5)を30質量%とを用いた。

[0062] 樹脂層A：(E1)を70質量%と、(X1)を15質量%と、(Y1)を15質量%とを用いた。

[0063] 樹脂層B：(B2)を49質量%と、(B3)を44質量%と、(R1)を6質量%と、(B4)を1質量%とを用いた

次に、各層の構成樹脂を、3台の押出機を有するTダイ複合製膜機のそれぞれの押出機に投入し、基材が46.5 μ m、樹脂層Aが10 μ m、樹脂層Bが3.5 μ mになるように各押出機の吐出量を調整し、この順で積層して複合Tダイから押出温度200 $^{\circ}$ Cにて押出し、表面温度を40 $^{\circ}$ Cに制御したロール上にキャストしフィルム状に成型したものを巻き取り、積層フィルムを得た。

[0064] その後、得られた積層フィルムについて、前記した方法により評価を行った。

[0065] (実施例2)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0066] 樹脂層A：(E1)を70質量%と、(X1)を10質量%と、(Y1)を20質量%とを用いた。

[0067] (実施例3)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0068] 樹脂層A：(E1)を65質量%と、(X1)を20質量%と、(Y1)

を15質量%とを用いた。

[0069] (実施例4)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0070] 樹脂層A：(E1)を69.5質量%と、(X1)を15質量%と、(Y1)を15質量%と、(Z1)を0.5質量%とを用いた。

[0071] (実施例5)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0072] 樹脂層A：(E1)を70質量%と、(X1)を20質量%と、(Y1)を10質量%とを用いた。

[0073] (実施例6)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0074] 樹脂層A：(E1)を70質量%と、(X1)を5質量%と、(Y1)を25質量%とを用いた。

[0075] (実施例7)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0076] 樹脂層A：(E1)を70質量%と、(X2)を15質量%と、(Y2)を15質量%とを用いた。

[0077] (実施例8)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により

評価を行った。

[0078] 樹脂層 A : (E 1) を 70 質量%と、(X 3) を 30 質量%とを用いた。

[0079] (実施例 9)

下記樹脂層 A に用いる樹脂を変更した以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0080] 樹脂層 A : (E 1) を 70 質量%と、(X 3) を 15 質量%と、(Y 1) 15 質量%を用いた。

(比較例 1)

下記樹脂層 A に用いる樹脂を変更した以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0081] 樹脂層 A : (E 2) を 80 質量%と、(X 2) を 20 質量%とを用いた。

[0082] (比較例 2)

下記樹脂層 A に用いる樹脂を変更した以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0083] 樹脂層 A : (E 1) を 70 質量%と、(X 1) を 30 質量%とを用いた。

[0084] (比較例 3)

下記樹脂層 A に用いる樹脂を変更した以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0085] 樹脂層 A : (E 1) を 70 質量%と、(X 2) を 30 質量%とを用いた。

[0086] (比較例 4)

下記樹脂層 A に用いる樹脂を変更した以外は実施例 1 と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0087] 樹脂層 A : (E 1) を 70 質量%と、(Y 1) を 30 質量%とを用いた。

[0088] (比較例5)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0089] 樹脂層A：(E1)を70質量%と、(Y2)を30質量%とを用いた。

[0090] (比較例6)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0091] 樹脂層A：(E3)を40質量%と、(E4)を20質量%と、(X2)を30質量%と、(R2)を10質量%とを用いた。

[0092] (比較例7)

下記樹脂層Aに用いる樹脂を変更した以外は実施例1と同様にして積層フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて前記した方法により評価を行った。

[0093] 樹脂層A：(R3)を100質量%用いた。

[0094]

[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	実施例8	実施例9
基材	(B1) (質量%)	70	70	70	70	70	70	70	70
	(B5) (質量%)	30	30	30	30	30	30	30	30
	厚み (μm)	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5
	(E1) (質量%)	70	70	65	69.5	70	70	70	70
樹脂層A	(E2) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E3) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(E4) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(X1) (質量%)	15	10	20	15	20	5	-	-
	(X2) (質量%)	-	-	-	-	-	-	15	-
	(X3) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	30
	(Y1) (質量%)	15	20	15	15	10	25	-	15
	(Y2) (質量%)	-	-	-	-	-	-	15	-
	(R2) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(R3) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Z1) (質量%)	-	-	-	-	-	-	-	-
	厚み (μm)	10.0	10.0	10.0	10.3	10.1	9.8	10.4	10.6
	G' (-15°C) (MPa)	35	25	41	35	35	20	13	11
G'' (-15°C)/ G' (0°C)	4.6	4.0	4.2	4.6	4.9	3.7	3.9	4.7	
ガラス転移温度(Tg) (°C)	-5	-9	0	-5	-5	-12	-13	-10	
Tg _{sol} が50°C以上である 成分の含有量 (質量%)	30	30	35	30	30	30	0	30	
樹脂層B	(B2) (質量%)	49	49	49	49	49	49	49	49
	(B3) (質量%)	44	44	44	44	44	44	44	44
	(B4) (質量%)	1	1	1	1	1	1	1	1
	(R1) (質量%)	6	6	6	6	6	6	6	6
厚み (μm)	3.5	3.5	3.5	3.6	3.1	3.2	3.6	3.9	
算術平均粗さRa (μm)	0.51	0.51	0.51	0.50	0.49	0.51	0.52	0.53	
評価結果	粘着力 (gf/2.5mm)	170	210	290	180	280	210	340	260
	粘着力 (23°C)	440	720	480	450	470	820	1,200	1,000
	粘着力 (40°C)	2.6	3.4	1.7	2.5	1.7	3.9	3.5	3.8
粘着力比 粘着力(23°C)の評価	◎	◎	○	◎	○	◎	○	○	
粘着力比の評價	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	

【表1】

[表2]

比較例7	比較例6	比較例5	比較例4	比較例3	比較例2	比較例1	基材	
							(B1) (質量%)	(B5) (質量%)
70	70	70	70	70	70	70	70	70
30	30	30	30	30	30	30	30	30
46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5
-	-	70	70	70	70	-	(質量%)	-
80	-	-	-	-	-	80	(質量%)	-
-	40	-	-	-	-	-	(質量%)	-
-	20	-	-	-	-	-	(質量%)	-
-	-	-	-	-	30	-	(質量%)	-
-	-	-	-	30	-	20	(質量%)	-
-	30	-	-	-	-	-	(質量%)	-
-	-	-	30	-	-	-	(質量%)	-
-	-	-	-	-	-	-	(質量%)	-
-	10	-	-	-	-	-	(質量%)	100
-	-	-	-	-	-	-	(質量%)	-
10.0	10.0	9.6	10.0	9.7	10.0	10.0	(μm)	10.2
66	14	49	25	11	35	66	(MPa)	780
33	3.1	44	2.8	5.6	5.2	33	G' (-15°C)/G' (0°C)	3.6
-8	-18	-15	-15	-11	-8	-8	ガラス転移温度(Tg)	-7
0	0	0	30	0	30	0	Tg_solが50°C以上である成分の含有量	0
49	49	49	49	49	49	49	(質量%)	49
44	44	44	44	44	44	44	(質量%)	44
1	1	1	1	1	1	1	(質量%)	1
6	6	6	6	6	6	6	(質量%)	6
3.5	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	3.5	(μm)	3.8
0.51	0.51	0.50	0.51	0.53	0.51	0.51	(μm)	0.49
32	120	120	190	160	440	32	粘着力(23°C)	0.1
850	1,400	1,400	1,100	1,000	1,200	850	粘着力(40°C)	0.1
26.6	11.7	11.7	5.8	6.3	2.7	26.6	粘着力比	1.0
x	x	⊙	⊙	⊙	x	x	粘着力(23°C)の評価	x
x	x	x	x	x	⊙	x	粘着力比の評価	⊙

[0096] 本発明の要件を満足する実施例1～9は粘着力比と、23°Cで24時間保管後の粘着力の結果より、被着体からの移行成分による粘着力変化が少なく

、かつ貼合後の裁断による浮きが発生しにくい積層フィルムであった。一方、比較例 1、2、6、7 は 23℃ で 24 時間保管後の粘着力が小さく浮きが発生しやすい積層フィルムであり、比較例 3～5 は被着体からの移行成分による粘着力変化が大きい積層フィルムであった。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の積層フィルムを保護フィルムとして用いる場合、被着体となる部材の添加剤移行による粘着力変化が小さく、貼合後の裁断による浮きが生じにくいことから、例えば建築部材の表面保護フィルムとして好適に用いることが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 基材の一方の面に樹脂層Aを有する積層フィルムであって、前記樹脂層Aのガラス転移温度（ T_g ）と、前記樹脂層Aの周波数1Hz、ひずみ0.01%で測定された -15°C での貯蔵弾性率（以下、 $G'(-15^{\circ}\text{C})$ と示す）と、周波数1Hz、ひずみ0.01%で測定された 0°C での貯蔵弾性率（以下、 $G'(0^{\circ}\text{C})$ と示す）とが、下記（a）、（b）、（c）の関係を全て満たす、積層フィルム。
- (a) $T_g \geq -14^{\circ}\text{C}$
 - (b) $G'(-15^{\circ}\text{C}) / G'(0^{\circ}\text{C}) \leq 5.0$
 - (c) $10\text{MPa} < G'(-15^{\circ}\text{C}) < 100\text{MPa}$
- [請求項2] 前記基材の、前記樹脂層Aを有さない方の面に樹脂層Bを有する、請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記樹脂層Bの、算術平均表面粗さ R_a が $0.20\mu\text{m}$ 以上である、請求項2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記樹脂層Aが、下記（d）、（e）、（f）のすべてを含む、請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。
- (d) スチレン系エラストマー
 - (e) 脂肪族系石油樹脂、芳香族系完全水添石油樹脂および脂環式系石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂
 - (f) 芳香族系石油樹脂、芳香族系部分水添石油樹脂およびテルペン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂
- [請求項5] 樹脂層A全体を100質量%としたとき、前記樹脂層Aが下記（1）及び（2）を含む、請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。
- (1) 脂肪族系石油樹脂、芳香族系完全水添石油樹脂および脂環式系石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂：5～25質量%
 - (2) 芳香族系石油樹脂、芳香族系部分水添石油樹脂およびテルペン系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂：5～25質量%

%

- [請求項6] 樹脂層A全体を100質量%としたとき、前記樹脂層Aが、下記(3)を含む、請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルム。
- (3) スチレン系エラストマー：50～90質量%
- [請求項7] 前記樹脂層Aが、クロロホルム及びアセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_g)が50℃以上である成分を含む、請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項8] 前記樹脂層Aが、樹脂層A全体を100質量%としたとき、クロロホルムに可溶であり、かつ、アセトンに可溶であり、かつ、ガラス転移温度(T_g)が50℃以上である成分を10～50質量%含む、請求項1～7のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項9] 前記樹脂層Aが、下記(d)、(e)、(f)のすべてを含む、請求項1～8のいずれかに記載の積層フィルム。
- (d) スチレン系エラストマー
- (e) 軟化点110℃以上である芳香族系完全水添石油樹脂、および、軟化点110℃以上である脂環式系石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂
- (f) 軟化点110℃以上である芳香族系石油樹脂、および、軟化点110℃以上である芳香族系部分水添石油樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂
- [請求項10] 化粧鋼板表面の保護に用いられることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B32B27/00 (2006.01) i, C09J7/38 (2018.01) i, C09J125/04 (2006.01) i, C09J153/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. B32B1/00-43/00, C09J7/38, C09J125/04, C09J153/02

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 1971-2019
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	JP 2007-277477 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 25 October 2007, claims, paragraphs [0014], [0065], [0066], comparative example 2 (Family: none)	1, 6-8, 10
X	JP 4-226183 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 14 August 1992, claims, examples 7, 8 (Family: none)	1, 6-8
A	JP 2016-186044 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 27 October 2016, claims, paragraphs [0006], [0046], [0047], [0075] (Family: none)	1-10
A	WO 2012/073979 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 07 June 2012, claims, paragraphs [0007], [0010], [0019], [0020], [0040], [0041], examples 1-5 & CN 103261352 A & KR 10-2013-0129210 A & TW 201231609 A	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17.06.2019

Date of mailing of the international search report
25.06.2019

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/014932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-1620 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 11 January 2018, claims, paragraphs [0009], [0023], [0031], [0032], examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i, C09J125/04(2006.01)i, C09J153/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C09J7/38, C09J125/04, C09J153/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 2007-277477 A (積水化学工業株式会社) 2007. 10. 25, 特許請求の 範囲, [0014], [0065]-[0066], 比較例 2 (ファミリーなし)	1, 6-8, 10
X	JP 4-226183 A (積水化学工業株式会社) 1992. 08. 14, 特許請求の範 囲, 実施例 7, 実施例 8 (ファミリーなし)	1, 6-8

☑ 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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 06. 2019

国際調査報告の発送日

25. 06. 2019

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増田 亮子

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9267

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-186044 A (積水化学工業株式会社) 2016. 10. 27, 特許請求の範囲, [0006], [0046]-[0047], [0075] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/073979 A1 (東洋紡績株式会社) 2012. 06. 07, 請求の範囲, [0007], [0010], [0019]-[0020], [0040]-[0041], 実施例 1-実施例 5 & CN 103261352 A & KR 10-2013-0129210 A & TW 201231609 A	1-10
A	JP 2018-1620 A (東レ株式会社) 2018. 01. 11, 特許請求の範囲, [0009], [0023], [0031]-[0032], 実施例 (ファミリーなし)	1-10