



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월17일

(11) 등록번호 10-1990159

(24) 등록일자 2019년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02B 5/02 (2006.01) B32B 25/16 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 153/00 (2006.01) C09J 7/20 (2018.01)

(21) 출원번호 10-2013-7032056

(22) 출원일자(국제) 2012년12월21일

심사청구일자 2017년12월15일

(85) 번역문제출일자 2013년12월03일

(65) 공개번호 10-2014-0107110

(43) 공개일자 2014년09월04일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/083363

(87) 국제공개번호 WO 2013/094760

국제공개일자 2013년06월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-282364 2011년12월22일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110058856 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 경천수

(54) 발명의 명칭 표면 보호 필름

## (57) 요약

[1] 점착제 주성분으로서의, (a) 식 :  $[A-B]_n$  ( $n$  은 1 ~ 3) 으로 나타내는 공중합체 (I') 의 수소 첨가물인 (I), 및 (b) 적어도 2 개의 말단에 A 를 갖고, 그 중간 부분에 적어도 1 개의 B 를 갖는 공중합체 (II') 의 수소 첨가물인 (II) 의 조합, 그리고 [2] 점착 부여제로서의, 페놀 성분의 함유량이 5 ~ 45 % 인 페놀 수지를 함유하고, (I') 및 (II') 에 함유되는 A 와 B 의 질량비가 5 : 95 ~ 25 : 75 이고, (I') 및 (II') 의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율이 5 ~ 50 질량% 이고, 또한 (I) 및 (II) 의 수소 첨가 비율이 80 % 이상인 점착제층을 갖는 표면 보호 필름. 상기 A 는 방향족 알케닐 화합물 단위를 80 질량% 이상 함유하는 중합체 블록. 상기 B 는 공액 디엔 화합물 단위를 50 질량% 이상 함유하고, 또한 공액 디엔 화합물 유래의 비닐 결합의 함유율이 50 몰% 이상인 중합체 블록.

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080113442 A

JP2010214853 A

JP2009532559 A

JP2006285169 A

JP2011057992 A

(30) 우선권주장

JP-P-2011-282366 2011년12월22일 일본(JP)

JP-P-2012-055172 2012년03월12일 일본(JP)

JP-P-2012-055173 2012년03월12일 일본(JP)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

[1] 점착제 주성분으로서의,

(a) 식 :  $[A-B]_n$  (A 는 하기 중합체 블록 A 를 나타내고, B 는 하기 중합체 블록 B 를 나타내며, 또한 n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다) 으로 나타내는 구조를 갖는 공중합체 (I') 의 수소 첨가물인 공중합체 (I), 및

(b) 적어도 2 개의 말단에 하기 중합체 블록 A 를 갖고, 그 중간 부분에 적어도 1 개의 하기 중합체 블록 B 를 갖는 공중합체 (II') 의 수소 첨가물인 공중합체 (II) 의 조합, 그리고

[2] 점착 부여제로서의,

페놀 성분의 함유량 (물비) 이 5 ~ 45 % 의 범위 내인 페놀 수지를 함유하고,

상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 전체에 함유되는, 중합체 블록 A 의 총량과 중합체 블록 B 의 총량의 질량비 (A : B) 가 5 : 95 ~ 25 : 75 의 범위 내이고,

상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 전체의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율 (St(A+B)) 이 5 ~ 50 질량% 이고, 또한

상기 공중합체 (I) 및 상기 공중합체 (II) 전체의 수소 첨가 비율이 80 % 이상인 점착제층, 및

기재층을 갖는 표면 보호 필름.

[중합체 블록 A] : 방향족 알케닐 화합물 단위를 80 질량% 이상의 함유율로 함유하는 중합체 블록

[중합체 블록 B] : 공액 디엔 화합물 단위를 50 질량% 이상의 함유율로 함유하고, 또한 공액 디엔 화합물 유래의 비닐 결합의 함유율이 50 몰% 이상인 중합체 블록

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

프리즘 시트용인 표면 보호 필름.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

다음의 방법 :

표면 보호 필름을 프리즘 산의 높이 (h1) 가 25  $\mu\text{m}$  로 일정한 휘도 상승 필름 프리즘면에 첩부 후, 프리즘면측부터 타발을 실시하고, 이어서

타발에 의해 발생한 단면에 있어서, 표면 보호 필름 점착면의, 각각 프리즘 산의 정점이 파고들어가 있던 이웃하는 2 점을 연결하는 직선 (s) 으로부터, 표면 보호 필름 점착면이 프리즘 골짜기에 밀어넣어져 발생한 볼록형상의 정점 (p) 까지의 거리 (h2) 를 측정하는 것을 3회 실시하여,

$h2/h1$  의 산술 평균값을 산출하고,

이것을 점착면 변형률로 정의하는 것 ;

에 의해 얻어지는 점착면 변형률이 50 % 이상인 표면 보호 필름.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

프리즘 산의 JIS R 1639-5 에 따른 측정으로 산출한 경도가 0.08 ~ 0.15 이고, 또한

JIS R 1639-5 에 따라 가중 20 gf 가 될 때까지 변형시킨 후 가중을 제거한 경우, 가중을 제거하고 나서 3 초

후에 변형을 확인할 수 없는 자기 회복성 프리즘 시트용인 표면 보호 필름.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
소프트 몰드법에 의해 제조된 프리즘 시트용인 표면 보호 필름.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 페놀 수지가 테르펜페놀 수지, 알킬페놀 수지, 로진 변성 페놀 수지, 페놀 변성 쿠마론인텐 수지, 페놀 변성 포름알데히드 수지, t-부틸페놀 수지, 및 t-부틸페놀아세틸렌 수지에서 선택되는 군에서 선택되는 1 종 이상의 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 표면 보호 필름.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,  
상기 페놀 수지가 테르펜페놀 수지인 것을 특징으로 하는 표면 보호 필름.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 보호 필름, 특히 프리즘 시트용 표면 보호 필름에 관한 것이다.

#### 배경 기술

- [0002] 프리즘 시트는, 액정 디스플레이에 있어서, 백라이트로부터 발해진 광을 전방에 집광하는 기능을 갖는 시트로, 투명한 수지로 형성되고, 그 표면은 삼각 기둥 형상의 요철을 갖고 있다.
- [0003] 프리즘 시트의 성능에는, 상기 요철이 매우 중요하므로, 최근, 액정 디스플레이의 제조시 등에 프리즘 시트의 요철의 형상이 극미세한 영역에서 변형된 경우에도, 당해 요철 형상이 탄성 회복될 수 있는 자기 회복성 프리즘 시트가 실용화되어 있다.
- [0004] 또, 최근, 프리즘 시트의 비용 다운의 목적에 따라 수지제의 주형을 사용하는 소프트 몰드법에 의한 프리즘 시트의 생산이 실시되고 있다.
- [0005] 운반시 등에 이 프리즘 시트의 요철이 손상을 받지 않도록 하기 위해, 그 표면에 첩부하여 사용되는 표면 보호 필름이 범용되고 있다. 이와 같은 표면 보호 필름으로는, 예를 들어, 특허문헌 1 에 개시되어 있는 표면 보호 필름을 들 수 있다. 이와 같은 표면 보호 필름은, 그 점착제층에 프리즘 시트의 요철 형상의 정상부가 파고들어감으로써, 프리즘 시트의 프리즘면에 대한 적당한 점착력을 얻을 수 있기 때문에, 프리즘 시트의 프리즘면의 표면 보호에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0006] 그런데, 이와 같은 표면 보호 필름은 장척상의 필름을 롤상으로 권회한 권회체로서 공업적으로 제조되고 있다. 이와 같은 권회체로 한 표면 보호 필름에서는, 권회체의 되감기에 필요한 힘 (전개력) 이 높고, 또한 시간 경과에 따른 전개력의 상승이 커지기 쉬운 것이 알려져 있지만, 전개력이 작은 것, 즉 권회체의 되감기를 용이하게 할 수 있는 것이 강하게 요구되고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제공개 제2010/029773호 팜플렛

### 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 전술한 바와 같은 자기 회복성 프리즘 시트이어도, 상기 요철 형상이 탄성 회복 가능한 범위를 초과할 정도로 변형된 경우에는, 자기 회복은 이루어지지 않는다.
- [0009] 따라서, 특히 운반시에 받는 비교적 강한 외력에 의한 변형으로부터 상기 요철 형상을 보호할 목적, 및 먼지 등의 부착 방지 목적으로부터, 자기 회복성 프리즘 시트의 경우에도, 표면 보호 필름을 사용하여 그 표면을 보호할 필요가 있다.
- [0010] 그러나, 자기 회복성 프리즘 시트는 통상적인 프리즘 시트에 비해 상기 요철 형상이 변형되기 쉽기 때문에, 프리즘면에, 특허문헌 1 에 개시되어 있는 표면 보호 필름을 적용한 경우, 그 첩부시의 압력에 의해 상기 요철 형상이 변형되어, 상기 점착제층에 프리즘 시트의 요철 형상의 정상부가 충분히 파고들어가지 않아, 프리즘 시트의 프리즘면에 대한 적당한 점착력을 얻을 수 없다. 이로써, 표면 보호 시트가 프리즘면으로부터 사용자의 의도에 반하여 자연스럽게 박리되는 일이 빈번하게 일어나, 프리즘 시트의 표면 (특히, 프리즘면) 을 적절히 보호할 수 없다는 문제가 있었다.
- [0011] 또, 전술한 바와 같은 소프트 몰드법에 의해 제조된 프리즘 시트의 프리즘면에, 통상적인 프리즘 시트용 표면 보호 필름을 첩부한 경우에도, 표면 보호 시트가 프리즘면으로부터 사용자의 의도에 반하여 자연스럽게 박리되는 일이 빈번하게 일어나, 프리즘 시트의 표면 (특히, 프리즘면) 을 적절히 보호할 수 없다는 문제가 있었다.
- 소프트 몰드법에 있어서는, 수지체의 주형으로부터 프리즘 시트를 박리하기 쉽도록 하는 목적 (즉, 이형성 향상의 목적) 으로, 수지체의 주형에 이형제가 배합되어 있다. 전술한 박리는 이 주형에 배합된 이형제가 프리즘 시트의 프리즘면에 전사되는 것이 원인으로 추측된다.
- [0012] 그러나, 이들 문제에 대응하기 위해, 단순히 점착력이 높은 표면 보호 필름을 사용하면, 전술한 박리의 문제가 해결되었다고 해도, 표면 보호 필름의 권회체의 되감기에 필요한 힘 (전개력) 이 높아지기 때문에, 프리즘 시트의 표면 보호를 위해 프리즘 시트 표면에 표면 보호 필름을 첩부하는 작업의 효율이 저하된다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 프리즘 시트 표면에 표면 보호 필름을 첩부하는 작업의 효율을 저하시키지 않고, 프리즘 시트 (특히, 소프트 몰드법에 의해 제조된 프리즘 시트, 및 자기 회복성 프리즘 시트) 의 표면 (특히, 프리즘면) 을 적절히 보호할 수 있는 표면 보호 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자들은 특정한 점착제, 및 특정한 점착 부여제를 함유하는 점착제층을 갖는 표면 보호 필름을 사용함으로써, 전술한 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내어, 추가적인 연구의 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0015] 본 발명은 다음의 양태를 포함한다.
- [0016] 항 1.
- [0017] [1] 점착제 주성분으로서의,
- [0018] (a) 식 :  $[A-B]_n$  (A 는 하기 중합체 블록 A 를 나타내고, B 는 하기 중합체 블록 B 를 나타내며, 또한 n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다) 으로 나타내는 구조를 갖는 공중합체 (I') 의 수소 첨가물인 공중합체 (I), 및
- [0019] (b) 적어도 2 개의 말단에 하기 중합체 블록 A 를 갖고, 그 중간 부분에 적어도 1 개의 하기 중합체 블록 B 를 갖는 공중합체 (II') 의 수소 첨가물인 공중합체 (II) 의 조합, 그리고
- [0020] [2] 점착 부여제로서의,
- [0021] 페놀 성분의 함유량 (몰비) 이 5 ~ 45 % 의 범위 내인 페놀 수지를 함유하고,
- [0022] 상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 전체에 함유되는, 중합체 블록 A 의 총량과 중합체 블록 B 의 총량의 질량비 (A : B) 가 5 : 95 ~ 25 : 75 의 범위 내이고,
- [0023] 상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 전체의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율 (St(A+B)) 이 5 ~ 50 질량% 이고, 또한 상기 공중합체 (I) 및 상기 공중합체 (II) 전체의 수소 첨가 비율이 80 % 이상인 점착제층, 및
- [0024] 기재층을 갖는 표면 보호 필름.

- [0025] [중합체 블록 A] : 방향족 알케닐 화합물 단위를 80 질량% 이상의 함유율로 함유하는 중합체 블록
- [0026] [중합체 블록 B] : 공액 디엔 화합물 단위를 50 질량% 이상의 함유율로 함유하고, 또한 공액 디엔 화합물 유래의 비닐 결합의 함유율이 50 몰% 이상인 중합체 블록
- [0027] 항 2.
- [0028] 프리즘 시트용인 항 1 에 기재된 표면 보호 필름.
- [0029] 항 3.
- [0030] 다음의 방법 :
- [0031] 표면 보호 필름을 프리즘 산의 높이 ( $h_1$ ) 가 일정하고, 또한  $25\ \mu\text{m}$  인 휘도 상승 필름 프리즘면에 첩부 후, 프리즘면측부터 타발을 실시하고, 이어서
- [0032] 타발에 의해 발생한 단면에 있어서, 표면 보호 필름 점착면의, 각각 프리즘 산의 정점이 파고들어가 있던 이웃하는 2 점을 연결하는 직선 (s) 으로부터, 표면 보호 필름 점착면이 프리즘 골짜기에 밀어넣어져 발생한 볼록형상의 정점 (p) 까지의 거리 ( $h_2$ ) 를 측정하는 것을  $n = 3$  으로 실시하여,
- [0033]  $h_2/h_1$  의 산술 평균값을 산출하고,
- [0034] 이것을 점착면 변형률로 정의하는 것 ;
- [0035] 에 의해 얻어지는 점착면 변형률이 50 % 이상인 항 1 또는 2 에 기재된 표면 보호 필름.
- [0036] 항 4.
- [0037] 프리즘 산의 JIS R 1639-5 에 따른 측정으로 산출한 경도가 0.08 ~ 0.15 이고, 또한
- [0038] JIS R 1639-5 에 따라 가중 20 gf 가 될 때까지 변형시킨 후 가중을 제거한 경우, 가중을 제거하고 나서 3 초 후에 변형을 확인할 수 없는 자기 회복성 프리즘 시트용인 항 1 ~ 3 중 어느 1 항에 기재된 표면 보호 필름.
- [0039] 항 5.
- [0040] 소프트 몰드법에 의해 제조된 프리즘 시트용인 항 1 ~ 3 중 어느 1 항에 기재된 표면 보호 필름.
- [0041] 항 6.
- [0042] 상기 페놀 수지가 테르펜페놀 수지, 알킬페놀 수지, 로진 변성 페놀 수지, 페놀 변성 쿠마론인덴 수지, 페놀 변성 포름알데히드 수지, t-부틸페놀 수지, 및 t-부틸페놀아세틸렌 수지에서 선택되는 군에서 선택되는 1 종 이상의 페놀 수지인 것을 특징으로 하는 항 1 ~ 5 중 어느 1 항에 기재된 표면 보호 필름.
- [0043] 항 7.
- [0044] 상기 페놀 수지가 테르펜페놀 수지인 것을 특징으로 하는 항 6 에 기재된 표면 보호 필름.

### 발명의 효과

- [0045] 본 발명에 의하면, 프리즘 시트 표면에 표면 보호 필름을 첩부하는 작업의 효율을 저하시키지 않고, 프리즘 시트 (특히, 소프트 몰드법에 의해 제조된 프리즘 시트, 및 자기 회복성 프리즘 시트) 의 표면 보호를 적절히 보호할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1 은 점착면 변형률의 산출, 및 본 발명의 표면 보호 필름 사용의 하나의 양태를 설명하는 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 1. 용어 및 기호
- [0048] 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내기 위해 사용되는 기호 「~」 는, 특별히 기재가 없는 한, 당해 수치 범위가 그 양단의 수치를 포함하는 것을 의도하여 사용된다.
- [0049] 본 명세서에 있어서, 용어 「방향족 알케닐 화합물 단위 함유율」 등에 있어서 사용되는 중합체의 반복 단위의

「함유율」이란, 반복 단위가 유래하는 모노머로 환산한 질량비, 즉, 상기 중합체를 형성하기 위한 전체 모노머의 질량에 대한 상기 반복 단위가 유래하는 모노머의 질량의 비 (질량%), 즉 중합체의 방향족 알케닐 화합물 함량 [alkenyl aromatic compound content] 을 의미한다. 여기서, 「상기 중합체를 형성하기 위한 전체 모노머의 질량」은 상기 중합체의 질량에 근사한다. 또, 마찬가지로, 본 명세서에 있어서, 중합체 블록의 반복 단위의 「함유율」이란, 반복 단위가 유래하는 모노머로 환산한 질량비, 즉, 상기 중합체 블록을 형성하기 위한 전체 모노머의 질량에 대한 상기 반복 단위가 유래하는 모노머의 질량의 비 (질량%) 를 의미한다. 여기서, 「상기 중합체 블록을 형성하기 위한 전체 모노머의 질량」은 상기 중합체 블록의 질량에 근사한다.

[0050] 본 명세서에 있어서, 「비닐 결합의 함유율」은 적외 흡수 스펙트럼법을 이용하여 머렐로법에 의해 산출한 1,2-비닐 결합 및 3,4-비닐 결합의 총함유율을 의미한다.

[0051] 2. 표면 보호 필름

[0052] 본 발명의 표면 보호 필름은,

[0053] [1] 점착제 주성분으로서의,

[0054] (a) 식 :  $[A-B]_n$  (A 는 하기 중합체 블록 A 를 나타내고, B 는 하기 중합체 블록 B 를 나타내며, 또한 n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다) 으로 나타내는 구조를 갖는 공중합체 (I') 의 수소 첨가물인 공중합체 (I), 및

[0055] (b) 적어도 2 개의 말단에 하기 중합체 블록 A 를 갖고, 그 중간 부분에 적어도 1 개의 하기 중합체 블록 B 를 갖는 공중합체 (II') 의 수소 첨가물인 공중합체 (II) 의 조합, 그리고

[0056] [2] 점착 부여제로서의,

[0057] 페놀 성분의 함유량 (몰비) 이 5 ~ 45 % 인 페놀 수지를 함유하고,

[0058] 상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 전체에 함유되는 중합체 블록 A 의 총량과 중합체 블록 B 의 총량의 질량비 (A : B) 가 5 : 95 ~ 25 : 75 의 범위 내이고,

[0059] 상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 전체의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율 (St(A+B)) 이 5 ~ 50 질량% 이고, 또한 상기 공중합체 (I) 및 상기 공중합체 (II) 전체의 수소 첨가 비율이 80 % 이상인 점착제층, 및

[0060] 기재층을 갖는다.

[0061] [중합체 블록 A] : 방향족 알케닐 화합물 단위를 80 질량% 이상의 함유율로 함유하는 중합체 블록

[0062] [중합체 블록 B] : 공액 디엔 화합물 단위를 50 질량% 이상의 함유율로 함유하고, 또한 공액 디엔 화합물 유래의 비닐 결합의 함유율이 50 몰% 이상인 중합체 블록

[0063] 본 발명의 표면 보호 필름은 적어도 점착제층 및 기재층을 갖는다. 바람직하게는 당해 점착제층은 당해 기재층의 일방의 표면 상에 적층되어 있다. 본 명세서 중, 표면 보호 필름의 점착면이란, 당해 점착제층의 당해 기재층측과는 반대측의 표면을 의미한다.

[0064] 3.1. 점착제층

[0065] 점착제층은 점착제 주성분 및 점착 부여제를 함유한다.

[0066] 3.1.1. 점착제 주성분

[0067] 점착제층은 점착제 주성분으로서 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 를 함유한다.

[0068] 본 명세서 중, 점착제 주성분이란, 점착제층 중에 가장 높은 함유량 (질량 기준) 으로 존재하고, 또한 점착제층에 점착성을 부여하는 성분을 의미한다.

[0069] 공중합체 (I) 은 식 :  $[A-B]_n$  (A 는 하기에서 설명하는 중합체 블록 A 를 나타내고, B 는 하기에서 설명하는 중합체 블록 B 를 나타내며, 및 n 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다) 으로 나타내는 구조를 갖는 공중합체 (I') 의 수소 첨가물이다.

[0070] 공중합체 (II) 는 적어도 2 개의 말단에 상기 중합체 블록 A 를 갖고, 그 중간 부분에 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 B 를 갖는 공중합체 (II') 의 수소 첨가물이다.



- [0071] 공중합체 (Ⅰ') 및 공중합체 (Ⅱ') 중에 각각 존재하는 「중합체 블록 A」는 방향족 알케닐 화합물 단위를 80 질량% 이상의 함유율로 함유하는 중합체 블록이다.
- [0072] 당해 함유율의 하한은 바람직하게는 85 질량%, 보다 바람직하게는 90 질량% 이다.
- [0073] 본 명세서 중, 「방향족 알케닐 화합물 단위」란, 방향족 알케닐 화합물에서 유래하는 반복 단위이다. 당해 「방향족 알케닐 화합물」로는, 예를 들어, 스티렌, tert-부틸스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-에틸스티렌, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌, 비닐나프탈렌, 비닐안트라센, N,N-디에틸-p-아미노에틸스티렌 및 비닐피리딘 등을 들 수 있다.
- [0074] 중합체 블록 A 는 방향족 알케닐 화합물 단위 이외의 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0075] 이와 같은 반복 단위로는, 예를 들어, 공액 디엔 화합물 단위를 들 수 있다.
- [0076] 본 명세서 중, 「공액 디엔 화합물 단위」란, 공액 디엔 화합물에서 유래하는 반복 단위이다. 당해 「공액 디엔 화합물」로는, 예를 들어, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-옥타디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-시클로헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 미르센 및 클로로프렌 등을 들 수 있다.
- [0077] 공중합체 (Ⅰ') 및 공중합체 (Ⅱ') 중에 각각 존재하는 「중합체 블록 B」는 공액 디엔 화합물 단위를 50 질량% 이상의 함유율로 함유하고, 또한 공액 디엔 화합물 유래의 비닐 결합의 함유율이 50 몰% 이상인 중합체 블록이다.
- [0078] 중합체 블록 B 는 공액 디엔 화합물 단위 이외의 반복 단위를 갖고 있어도 된다.
- [0079] 이와 같은 반복 단위로는, 예를 들어, 방향족 알케닐 화합물 단위를 들 수 있다.
- [0080] <공중합체 (Ⅰ')>
- [0081] 공중합체 (Ⅰ') 를 나타내는 식 :  $[A-B]_n$  중의 「n」이 1 ~ 3 의 정수인 것으로부터 분명한 바와 같이, 상기 「식  $[A-B]_n$  으로 나타내는 구조」로는, 예를 들어, A-B, A-B-A-B, 및 A-B-A-B-A-B 로 나타내는 구조를 들 수 있다. 이들 블록 공중합체에 있어서는, A 및 B 는 각각 반복함에 있어서 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0082] 공중합체 (Ⅰ') 는 단독이어도 되고, 2 종 이상의 조합이어도 된다.
- [0083] <공중합체 (Ⅱ')>
- [0084] 공중합체 (Ⅱ') 는 적어도 2 개의 말단, 예를 들어, 그 주사슬의 양 말단에 중합체 블록 A 를 갖고, 그 중간 부분에 적어도 1 개의 상기 중합체 블록 B 를 갖는다.
- [0085] 「공중합체 (Ⅱ')」는 바람직하게는 상기 공중합체 (Ⅱ') 가 식 : A-B-A (식 중의 기호는 상기와 동일한 의의를 나타낸다), 또는 식 :  $(A-B)_x-Y$  (식 중, x 는 1 이상의 정수를 나타내고, Y 는 커플링제 잔기를 나타내며, 그 밖의 기호는 상기와 동일한 의의를 나타낸다) 로 나타내는 구조를 갖는 공중합체이다.
- [0086] 식 :  $(A-B)_x-Y$  (식 중, x 는 2 이상의 정수를 나타내고, Y 는 커플링제 잔기를, 그 밖의 기호는 상기와 동일한 의의를 나타낸다) 로 나타내는 구조를 갖는 공중합체는, 바꿔 말하면, 공중합체 (Ⅰ') 가 Y 에 의해 커플링된 구조를 갖는다. 따라서,  $(A-B)_x-Y$  의 경우, 동일한 반응 가마에서, 공중합체 (Ⅰ') 및 (Ⅱ') 의 혼합물을 합성할 수 있기 때문에, 공업적인 관점에서  $(A-B)_x-Y$  가 바람직하다. x 가 3 이상인 경우, 당해 공중합체는 이른바 별형 중합체이다. x 는 당해 공중합체 제조시에 있어서의 부반응을 억제하고, 당해 공중합체의 물성을 제어하는 관점에서는, 바람직하게는 2 ~ 4 이다.
- [0087] 커플링제 잔기 (Y) 는 상기 공중합체의 물성에 영향을 미치지 않는 것이 바람직하고, 이와 같은 커플링제 잔기 (Y) 를 부여하는 커플링제로는, 메틸디클로로실란을 들 수 있다.
- [0088] 커플링제 잔기 (Y) 가 상기 공중합체의 물성에 미치는 영향이 작은 경우,  $(B)_x-Y$  로 나타내는 부분 (예, B-Y-B 로 나타내는 부분) 은 실질적으로 B 의 블록과 동일하다.
- [0089] 공중합체 (Ⅱ') 는 단독이어도 되고, 2 종 이상의 조합이어도 된다.
- [0090] 상기 공중합체 (Ⅰ') 및 상기 공중합체 (Ⅱ') 전체의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율 (St(A+B)) 은 5 ~ 50



질량% 이고, 바람직하게는 30 ~ 50 질량% 이다.

[0091] <공중합체 (I) 및 공중합체 (II)>

[0092] 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 는 각각 상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 의 수소 첨가물이다.

[0093] 따라서, 당업자가 용이하게 이해할 수 있도록, 상기 공중합체 (I') 및 상기 공중합체 (II') 에 대하여 설명한 사항의 일부는 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 에도 해당된다.

[0094] 상기 공중합체 (I) 및 상기 공중합체 (II) 전체의 수소 첨가 비율은 80 % 이상이고, 바람직하게는 90 %, 보다 바람직하게는 95 % 이다.

[0095] 또, 상기 공중합체 (I) 및 상기 공중합체 (II) 의 각각의 수소 첨가 비율은 80 % 이상이고, 바람직하게는 90 %, 보다 바람직하게는 95 % 이다.

[0096] 본 명세서 중, 수소 첨가 비율은, 수소 첨가 전의 공액 디엔 화합물 유래의 이중 결합에 대한, 수소 첨가된 당해 이중 결합의 몰비 (%) 로서, 이것은, 사업화탄소를 용매로서 사용하여, 270 MHz, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼으로부터 산출한 수소 첨가 비율을 의미한다.

[0097] 점착제층에 있어서의 공중합체 (I) 과 공중합체 (II) 의 질량비는 바람직하게는 5 : 95 ~ 40 : 60 의 범위 내이다.

[0098] 상기 공중합체 (I) 및 상기 공중합체 (II) 는 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다.

[0099] 예를 들어, 공중합체 (I) 이 A-B (식 중의 기호는 상기와 동일한 의미를 나타낸다) 로 나타내는 공중합체이고, 공중합체 (II) 가 A-B-Y-B-A (식 중의 기호는 상기와 동일한 의미를 나타낸다) 로 나타내는 공중합체인 경우, 이들은,

[0100] (a) 블록 A 의 원료 단량체를 중합시켜 블록 A 를 합성하고, 이것에 블록 B 의 원료 단량체를 첨가하여, A-B (공중합체 (I')) 를 합성하는 것,

[0101] (b) Y 를 갖는 커플링제를 이용하여 A-B 를 커플링시키고, A-B-Y-B-A (공중합체 (II')) 를 합성하는 것,

[0102] (c) 공중합체 (I') 및 공중합체 (II') 에 수소 첨가하여, 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 를 얻는 것을 포함하는 방법에 의해 합성하면 된다.

[0103] 3.1.2. 점착 부여제

[0104] 점착제층은 점착 부여제로서 페놀 수지를 함유한다.

[0105] 점착 부여제는 점착제 주성분인 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 와 상용하여 점착제층의 점착력을 컨트롤한다.

[0106] 당해 페놀 수지는 바람직하게는 테르펜페놀 수지, 알킬페놀 수지, 로진 변성 페놀 수지, 페놀 변성 쿠마론인덴 수지, 페놀 변성 포름알데히드 수지, t-부틸페놀 수지, 및 t-부틸페놀아세틸렌 수지에서 선택되는 군에서 선택되는 1 종 이상의 페놀 수지이고, 그 중에서도 특히 바람직하게는 테르펜페놀 수지, 테르펜페놀 수지의 수소 첨가물이다.

[0107] 당해 페놀 수지는 페놀 성분의 함유량 (몰비) 이 5 ~ 45 몰% 의 범위 내이다. 여기서, 페놀 수지에 있어서의 페놀 성분이란, 페놀을 함유하는 단량체서 유래하는 구성 단위를 의미한다.

[0108] 페놀 성분의 함유량 (몰비) 은 프로톤 핵자기 공명 장치 (<sup>1</sup>H-NMR) 를 이용하여 얻어진다.

[0109] 페놀 성분의 함유량 (몰비) 이 이와 같은 범위 내인 것에 의해, 본 발명의 표면 보호 필름은, 프리즘면에 접부했을 때, 점착면이 프리즘 산의 형상에 맞춰 변형될 수 있으므로, 본 발명의 표면 보호 필름과 프리즘면의 접촉면적이 높아질 수 있고, 그 결과 프리즘 시트에 대해 바람직한 점착력을 가질 수 있다.

[0110] 5 % 이하에서는 접부시에 점착제가 변형되지만, 바로 탄성 회복되기 때문에, 점착제의 변형을 유지할 수 없어, 충분한 점착력이 발현되지 않는다.

[0111] 또, 45 % 이상에서는, 점착제의 응집력이 지나치게 높아져, 접부시에 점착제가 변형되지 않아, 충분한 점착력이 발현되지 않는다.

[0112] 이와 같은 페놀 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0113] 점착제층에 있어서의 점착 부여제의 함유량은 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 의 질량의 합계 100 질량부에 대해 바람직하게는 10 ~ 50 질량부이다.
- [0114] 3.1.3. 그 밖의 성분
- [0115] 점착제층은 상기 점착제 주성분, 및 상기 점착 부여제에 더하여, 추가로, 스티렌계 블록상 보강제, 연화제, 산화 방지제, 광 안정제, 자외선 흡수제, 충전제, 안료, 점착 양진 방지제, 올레핀계 수지, 실리콘계 폴리머, 액상 아크릴계 공중합체, 인산에스테르계 화합물 등의 공지된 첨가제를 적절히 함유해도 된다.
- [0116] 「스티렌계 블록상 보강제」는 점착제층의 점착 양진을 억제하기 위해 사용된다.
- [0117] 당해 스티렌계 블록상 보강제로는, 예를 들어, 모노머 단위로서, 스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, 클로로메틸스티렌, tert-부틸스티렌, p-에틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 스티렌계 화합물을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0118] 요컨대, 스티렌계 블록상 보강제는 이들 모노머를 중합함으로써 얻을 수 있다. 2 종 이상의 모노머로 이루어지는 공중합체의 경우에는, 블록 공중합체이어도 되고, 랜덤 공중합체이어도 된다. 그 중에서도, 스티렌계 블록상 보강제는 100 ℃ 정도 이상의 연화점을 갖는 것이 바람직하고, 150 ℃ 이상이 보다 바람직하다. 구체적으로는, 이스트만 케미컬사 제조, 상품명 「ENDEX155」(연화점 155 ℃), 「ENDEX160」(연화점 160 ℃) 등이 바람직하게 사용된다.
- [0119] 「연화제」는 통례적으로 점착력의 향상에 유효하다. 당해 연화제로는, 예를 들어, 저분자량의 디엔계 폴리머, 폴리이소부틸렌, 수소첨가 폴리이소프렌, 수소첨가 폴리부타디엔, 파라핀계 프로세스 오일, 나프텐계 프로세스 오일, 방향족계 프로세스 오일, 피마자유, 톨유, 천연유, 액체 폴리이소부틸렌 수지, 폴리부텐, 또는 이들의 수소첨가물 등을 들 수 있다.
- [0120] 「산화 방지제」로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 페놀계 (모노페놀계, 비스페놀계, 고분자형 페놀계), 황계, 인계 등을 들 수 있다.
- [0121] 「광 안정화제」로는, 헨다드아민계 화합물을 들 수 있다.
- [0122] 「자외선 흡수제」로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 살리실산계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 시아노아크릴레이트계 등을 들 수 있다.
- [0123] 「충전제」로는, 예를 들어, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 실리카, 산화아연, 산화티탄 등을 들 수 있다.
- [0124] 「점착 양진 방지제」로는, 지방산 아마이드, 폴리에틸렌이민의 장사슬 알킬그래프트물, 대두유 변성 알키드 수지 (예를 들어, 아라카와 화학공업사 제조, 상품명 「아라키드 251」 등), 톨유 변성 알키드 수지 (예를 들어, 아라카와 화학공업사 제조, 상품명 「아라키드 6300」 등) 등을 들 수 있다.
- [0125] 이들 첨가제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0126] 점착제층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 통상적으로 0.5 ~ 50  $\mu\text{m}$  정도, 바람직하게는 1 ~ 40  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 2 ~ 30  $\mu\text{m}$  이다.
- [0127] 3.2. 기재층
- [0128] 기재층은 바람직하게는 폴리올레핀 기재층이다.
- [0129] 당해 「폴리올레핀」으로는, 예를 들어, 저밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 직사슬 저밀도 폴리에틸렌, 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-아세트산닐 공중합체, 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-n-부틸아크릴레이트 공중합체, 및 폴리프로필렌 (호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머) 등을 들 수 있다.
- [0130] 이들은 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 「폴리올레핀」은 치환기를 갖는 폴리올레핀이어도 되고, 폴리올레핀 이외의 수지가 첨가 되어 있어도 된다. 또한, 표면 보호 필름의 제조 과정에서 발생한 폴리올레핀 기재층의 단재 (端材) 나 표면 보호 필름의 단재가 첨가되어 있어도 된다.
- [0131] 기재층은 단층이어도 되고, 조성이 상이한 2 종 이상의 다층 구조를 갖고 있는 층이어도 된다.
- [0132] 기재층은 표면 보호 필름의 용도 등에 따라 그 두께를 적절히 조정할 수 있다. 통상적으로 10 ~ 100  $\mu\text{m}$  정

도의 두께로 설정하는 것이 적합하다.

[0133] 3.3. 그 밖의 층

[0134] 본 발명에서 사용되는 표면 보호 필름은 상기 기재층, 및 상기 점착층에 더하여, 추가로 그 밖의 층을 가져도 된다. 이와 같은 그 밖의 층으로는, 예를 들어, 상기 기재층, 및 상기 점착층 사이에 배치되는 폴리올레핀계 수지로 형성된 중간층을 들 수 있다.

[0135] 본 발명의 표면 보호 필름은 다음의 방법 :

[0136] 표면 보호 필름을 프리즘 산의 높이 ( $h_1$ ) 가 일정하고, 또한  $25\ \mu\text{m}$  인 휘도 상승 필름 (Brightness Enhancement Film ; BEF) 의 프리즘면에 접부 후, 프리즘면측부터 타발을 실시하고, 이어서 ;

[0137] 타발에 의해 발생한 단면에 있어서, 표면 보호 필름 점착면의, 각각 프리즘 산의 정점이 파고들어가 있던 이웃하는 2 점을 연결하는 직선 (s) 으로부터, 표면 보호 필름 점착면이 프리즘 골짜기에 밀어넣어져 발생한 볼록 형상의 정점 (p) 까지의 거리 ( $h_2$ ) 를 측정하는 것을  $n = 3$  으로 실시하여,

[0138]  $h_2/h_1$  의 산술 평균값을 산출하고,

[0139] 이것을 점착면 변형률로 정의하는 것 ;

[0140] 에 의해 얻어지는 점착면 변형률이 바람직하게는 50 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상이다.

[0141] 당해 측정은 현미경 (배율 : 500 배) 으로 관찰하여 실시할 수 있다.

[0142] 또, 상기 타발은 다음의 장치 또는 그 동등품을 사용하여 실시할 수 있다.

[0143] 주식회사 토코 제조

[0144] 상품명 : 토코 유압 크리커

[0145] 형번 : TCM-3500

[0146] 도 1 에 이 점착면 변형률의 산출을 설명하는 단면도를 기재한다.

[0147] 도 1 에서는, 표면 보호 필름 (1) 을 프리즘 산의 높이 ( $h_1$ ) 가 일정한 휘도 상승 필름 (2) 의 프리즘면에 접부한 것에 의해, 표면 보호 필름 (1) 의 점착면에 높이 ( $h_2$ ) 의 볼록 형상이 형성되어 있다. 여기서, 높이 ( $h_2$ ) 는, 표면 보호 필름 (1) 의 점착면의, 각각 프리즘 산의 정점이 파고들어가 있던 이웃하는 2 점을 연결하는 직선 (s) 으로부터, 표면 보호 필름 점착면이 프리즘 골짜기에 밀어넣어져 발생한 볼록 형상의 정점 (p) 까지의 거리이다.

[0148] 본 발명의 표면 보호 필름은, 프리즘면에 접부했을 때, 점착면이 프리즘 산의 형상에 맞춰 변형될 수 있으므로, 본 발명의 표면 보호 필름과 프리즘면의 접촉 면적이 높아질 수 있고, 그 결과 프리즘 시트에 대해 바람직한 점착력을 가질 수 있다.

[0149] 3.4. 표면 보호 필름의 제조

[0150] 본 발명에서 사용되는 표면 보호 필름은, 예를 들어, 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 를 함유하는 원료 (A), 그리고 점착제 주성분 및 상기 점착 부여제를 함유하는 원료 (B) 를 다층 압출기를 이용하여 다이법으로 공압출하는 것에 의해 제조할 수 있다.

[0151] 공압출에 의해 먼저 기재층 및 점착층이 형성된다.

[0152] 4. 보호 대상

[0153] 본 발명의 표면 보호 필름의 바람직한 보호 대상은 프리즘 시트, 특히, 소프트 몰드법에 의해 제조된 프리즘 시트, 및 유연 프리즘 시트 (바람직하게는 자기 회복성 프리즘 시트) 이다.

[0154] 소프트 몰드법에서 사용되는 수지체의 주형은 이형제를 함유한다. 당해 이형제는 프리즘 시트의 프리즘면에 전사될 수 있다.

[0155] 본 발명에 있어서, 유연 프리즘 시트는 프리즘 산 (볼록부) 의 JIS R 1639-5 에 따른 측정으로 산출한 경도가  $0.08 \sim 0.15$  이다. 당해 유연 프리즘 시트는 바람직하게는 자기 회복성 프리즘 시트이다. 자기 회복성 프리즘 시트란, JIS R 1639-5 에 따라 가중  $20\ \text{gf}$  가 될 때까지 프리즘 시트를 변형시킨 후 가중을 제거한

경우, 가중을 제거하고 나서 3 초 후에 변형을 확인할 수 없는 프리즘 시트이다.

[0156] 자기 회복성의 확인은 구체적으로는 미소 압축 시험기 MCT-510 및 평면 압자 FLAT50 을 이용하여 프리즘의 산 (볼록부) 중 1 개에 대해 50  $\mu\text{m}$  직경의 평면압자에 의해 부하를 가하고, 가중 20 gf 가 될 때까지 일정 속도 (0.25 gf/초) 로 부하를 상승시켜, 최대 부하에 도달 후, 동일한 속도 (0.25 gf/초) 로 부하 0 gf 가 될 때까지 저하시키고, 그 후, 광학 현미경 (배율 500 배) 에 의해 프리즘을 바로 위로부터 관찰함으로써 행해진다.

[0157] 당해 확인은 프리즘의 형상을 관찰할 수 있는 배율 (예, 500 배) 의 광학 현미경을 이용한 관찰에 의해 행해진다.

[0158] 본 발명의 표면 보호 필름이 바람직하게 적용되는 표면 보호되는 프리즘 시트의 프리즘면의 최대 요철의 높이 (최대 산 (볼록부) 의 높이) 는 10 ~ 70  $\mu\text{m}$  의 범위 내이다.

[0159] 3.5. 본 발명의 표면 보호 방법

[0160] 본 발명의 표면 보호 필름을 사용한 프리즘 시트의 표면 보호 방법은, 요약하면,

[0161] 상기 프리즘 시트에, 본 발명의 표면 보호 필름, 즉

[0162] [1] 점착제 주성분으로서, 공중합체 (I) 및 공중합체 (II) 를 함유하고, 또한

[0163] [2] 점착 부여제로서, 페놀 성분의 함유량 (몰비) 이 5 ~ 45 % 의 범위 내인 페놀 수지를 함유하는 점착제층을 갖는 표면 보호 필름을,

[0164] 당해 점착제층이 상기 프리즘 시트의 프리즘면에 접촉하도록 첩부하는 것을 포함한다.

[0165] 당해 방법은 도 1 로부터도 이해된다. 본 발명의 표면 보호 필름을 프리즘 시트의 프리즘면에 접촉하도록 첩부한 상태는, 도 1 에 있어서, 표면 보호 필름 (1) 의 점착면의 끝짜기의 최심부가 프리즘 시트 (2) 의 프리즘 산의 정점에 접촉된 상태이다.

[0166] 4. 첨부

[0167] 당해 표면 보호 방법에서는, 상기 프리즘 시트에, 상기 표면 보호 필름을 표면 보호 필름의 점착제층이 프리즘 시트의 프리즘면에 접촉되도록 첩부한다.

[0168] 이 때, 점착제층이 높은 접촉 면적을 갖도록 상기 프리즘면의 프리즘의 삼각 기둥 형상에 따라 변형시켜 첩부함으로써, 상기 표면 보호 필름이 상기 프리즘 시트에서 바람직한 점착력을 얻을 수 있다.

[0169] 실시예

[0170] 이하, 본 발명의 표면 보호 필름을 실시예에 기초하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0171] (공중합체 조성물의 제조)

[0172] (a) 중합체 블록 A 의 중합

[0173] 질소 치환된 반응 용기에, 탈기·탈수된 시클로헥산 500 질량부, 스티렌 9 질량부 및 테트라하이드로푸란 5 질량부를 주입하고, 중합 개시 온도의 40  $^{\circ}\text{C}$  에서 n-부틸리튬 0.13 질량부를 첨가하고 승온 중합을 실시하였다.

[0174] (b) 중합체 블록 B 의 중합

[0175] 중합체 블록 A 의 중합 전하율이 대략 100 % 에 도달한 후, 반응액을 15  $^{\circ}\text{C}$  로 냉각시키고, 이어서, 1,3-부타디엔 91 질량부를 첨가하고, 추가로 승온 중합을 실시하였다.

[0176] (c) 커플링

[0177] 중합 전하율이 거의 100 % 에 도달한 후, 커플링제로서 메틸디클로로실란 0.06 질량부를 첨가하고, 커플링 반응을 실시하였다. 커플링 반응이 완결된 후, 수소 가스를 0.4 MPa-Gauge 의 압력으로 공급하면서 10 분간 방치하였다. 일부 취출한 폴리머는 비닐 함유율 64 %, 질량 평균 분자량 약 11 만, 커플링률 60 % 였다.

[0178] 그 후, 반응 용기 내에, 디에틸알루미늄클로라이드 0.03 질량부 및 비스(시클로펜타디에닐)티타늄푸르푸릴옥시클로라이드 0.06 질량부를 첨가하고 교반하였다. 수소 가스 공급압 0.7 MPa-Gauge, 반응 온도 80  $^{\circ}\text{C}$  에서 수소 첨가 반응을 개시하여, 수소의 흡수가 종료된 시점에서, 반응 용액을 상온, 상압으로 되돌려, 반응 용기로 부

터 취출함으로써, 공중합체 (I) 과 공중합체 (II) 로 이루어지는 공중합체 조성물을 얻었다 (표 1 의 합성에 1).

[0179] 이하, 동일하게 조작하여 원하는 공중합체 조성물을 얻었다 (표 1 의 합성에 1 ~ 3). 이들 공중합체 조성물의 성질을 표 1 에 나타낸다.

[0180] 또한, 표 1 중, 「St(A+B)」, 「St(B)」, 「St(A)」, 및 「St(b)」는 각각 다음과 같이 정의되는 수치를 나타낸다. 당해 정의에 있어서, 「전체 중합체」란, 공중합체 (I') 및 공중합체 (II') 전체를 의미한다.

[0181] 「St(A+B)」는 전체 중합체의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율이고, 다음 식으로 나타내는 수치를 의미한다. 또한, 이것은 하기 「St(B)」와 하기 「St(A)」의 합계와 동일하다.

[0182] 식 :

[0183] 
$$\text{St(A+B)} = (\text{전체 중합체 중의 방향족 알케닐 화합물 단위 질량}) / (\text{전체 중합체 중의 전체 단량체 단위 질량}) \times 100 (\text{질량}\%)$$

[0184] 「St(B)」는 다음 식으로 나타내는 수치를 의미한다.

[0185] 식 :

[0186] 
$$\text{St(B)} = (\text{전체 중합체 블록 B 중의 방향족 알케닐 화합물 단위 질량}) / (\text{전체 중합체 중의 전체 단량체 단위 질량}) \times 100 (\text{질량}\%)$$

[0187] 「St(A)」는 다음 식으로 나타내는 수치를 의미한다.

[0188] 식 :

[0189] 
$$\text{St(A)} = (\text{전체 중합체 블록 A 중의 방향족 알케닐 화합물 단위 질량}) / (\text{전체 중합체 중의 전체 단량체 단위 질량}) \times 100 (\text{질량}\%)$$

[0190] 「St(b)」는 중합체 블록 B 의 방향족 알케닐 화합물 단위 함유율이고, 다음 식으로 나타내는 수치를 의미한다.

[0191] 식 :

[0192] 
$$\text{St(b)} = (\text{전체 중합체 블록 B 중의 방향족 알케닐 화합물 단위 질량}) / (\text{전체 중합체 블록 B 중의 전체 단량체 단위 질량}) \times 100 (\text{질량}\%)$$

[0193] 또, 표 1 중, 「A : B」는 중합체 블록 A 의 총량과 중합체 블록 B 의 총량의 질량비를 나타낸다.

[0194] 또, 표 1 중, 「(I) : (II)」는 공중합체 (I) 과 공중합체 (II) 의 질량비를 나타낸다.

[0195] 또, 표 1 중, 「공액 디엔 함유율 (B)」는 중합체 블록 B 의 공액 디엔 단위 함유율을 나타낸다.

[0196] 또, 표 1 중, 「비닐 결합 함유율 (B)」는 중합체 블록 B 의 비닐 결합의 함유율을 나타낸다.

### 표 1

		합성에 1	합성에 2	합성에 3
A : B	(질량비)	9 : 9 1	1 5 : 8 5	2 5 : 7 5
(I) : (II)	(질량비)	4 1 : 5 9	4 0 : 6 0	4 0 : 6 0
St (A+B)	(%)	9	3 0	4 0
St (B)	(%)	0	1 5	1 5
St (A)	(%)	9	1 5	2 5
St (b)	(%)	—	1 8	2 0
수소 첨가율	(%)	9 8	9 8	9 8
질량 평균 분자량	( $\times 10^5$ )	2 0	1 3	1 0
공액 디엔 함유율 (B)	(%)	1 0 0	8 2. 4	8 0
비닐 결합 함유율 (B)	(%)	6 4	6 4	6 4

[0197]

[0198] (실시에 1 ~ 5, 비교예 1 ~ 5)

[0199] 상기 각 합성 방법에 의해 얻어진 각 공중합체 조성물 (표 1) 100 질량부에, 점착 부여제로서, TH130 (테르펜페놀 수지, 야스하라 케미컬사 제조), AP100 (지환족 포화 탄화수소 수지, 아라카와 화학사 제조), 또는 AP125

(지환족 포화 탄화수소 수지, 아라카와 화학사 제조)를 배합하여, 각 점착제 조성물을 얻었다. 그 조성을 하기의 표 2에 나타낸다.

[0200] 기재에는 폴리프로필렌 (프라임 폴리머사 제조 J715M)을 이용하여 T 다이법에 의해 기재와 각 점착제 조성물을 공압출 성형함으로써, 36  $\mu\text{m}$  두께의 기재층과 4  $\mu\text{m}$  두께의 점착제층이 적층 일체화된, 실시예 1 ~ 5, 및 비교예 1 ~ 5의 표면 보호 필름을 성형하여, 내경 3 인치의 지심 (紙芯)에 권취한 권회체를 얻었다.

표 2

	점착제 조성물			
	공중합체 조성물		점착 부여제	
		(질량부)	(종류)	(질량부)
실시예 1	합성예 1	100	TH130	20
실시예 2	합성예 1	100	TH130	30
실시예 3	합성예 2	100	TH130	30
실시예 4	합성예 2	100	TH130	40
실시예 5	합성예 3	100	TH130	40
비교예 1	합성예 1	100	AP100	20
비교예 2	합성예 1	100	AP100	40
비교예 3	합성예 2	100	AP100	20
비교예 4	합성예 2	100	AP100	40
비교예 5	합성예 2	100	AP125	40

[0201]

[0202] (실시예 6 ~ 9)

[0203] 상기 각 합성 방법에 의해 얻어진 각 공중합체 조성물 (표 1) 100 질량부에, 점착 부여제로서, YS 폴리스타 UH115 (수소 첨가형 테르펜페놀 수지, 야스하라 케미컬사 제조)를 배합하여, 각 점착제 조성물을 얻었다. 그 조성을 하기의 표 3에 나타낸다.

[0204] 기재에는 폴리프로필렌 (프라임 폴리머사 제조 J715M)을 이용하여 T 다이법에 의해 기재와 각 점착제 조성물을 공압출 성형함으로써, 36  $\mu\text{m}$  두께의 기재층과 4  $\mu\text{m}$  두께의 점착제층이 적층 일체화된, 실시예 6 ~ 9의 표면 보호 필름을 성형하여, 내경 3 인치의 지심에 권취한 권회체를 얻었다.

표 3

	점착제 조성물			
	공중합체 조성물		점착 부여제	
		(질량부)	(종류)	(질량부)
실시예 6	합성예 1	100	UH115	30
실시예 7	합성예 1	100	UH115	40
실시예 8	합성예 2	100	UH115	40

[0205]

[0206] (실시예 10 ~ 13 및 비교예 6 ~ 7)

[0207] 상기 각 합성 방법에 의해 얻어진 각 공중합체 조성물 (표 1) 100 질량부에, 점착 부여제로서, YS 폴리스타 S145 (테르펜페놀 수지, 야스하라 케미컬사 제조), YS 폴리스타 N125 (테르펜페놀 수지, 야스하라 케미컬사 제조), 마이티에이스 K125 (테르펜페놀 수지, 야스하라 케미컬사 제조)를 배합하여, 각 점착제 조성물을 얻었다. 그 조성을 하기의 표 4에 나타낸다.

[0208] 기재에는 폴리프로필렌 (프라임 폴리머사 제조 J715M)을 이용하여 T 다이법에 의해 기재와 각 점착제 조성물을 공압출 성형함으로써, 36  $\mu\text{m}$  두께의 기재층과 4  $\mu\text{m}$  두께의 점착제층이 적층 일체화된, 실시예 10 ~ 13 및 비교예 6 ~ 7의 표면 보호 필름을 성형하여, 내경 3 인치의 지심에 권취한 권회체를 얻었다.



표 4

	점착제 조성물			
	공중합체 조성물		점착 부여제	
		(질량부)	(종류)	(질량부)
실시에 9	합성에 1	100	S145	20
실시에 10	합성에 2	100	S145	20
실시에 11	합성에 1	100	N125	20
실시에 12	합성에 2	100	N125	20
비교예 6	합성에 1	100	K125	20
비교예 7	합성에 2	100	K125	20

[0209]

[0210]

(점착 부여제로서의 페놀 성분의 함유량)

[0211]

상기 각 실시예 및 각 비교예의 점착제 조성물에 있어서의 점착 부여제로서의, 페놀 성분의 함유량을 프로톤 핵 자기 공명 장치 ( $^1\text{H-NMR}$ ) 를 이용하여 다음의 측정 조건 및 계산으로 구하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

[0212]

< $^1\text{H-NMR}$  측정 조건 및 산출식>

[0213]

(피크의 귀속)

[0214]

4.0-5.0 ppm : 테르펜 2 중 결합에 인접하는 14 개의 수소 원자

[0215]

6.0-8.0 ppm : 페놀의 OH 기에 인접하는 3 개의 수소 원자

[0216]

(페놀 성분의 중량 비율 (몰분율) 의 산출 방법)

[0217]

4.0-5.0 ppm 의 피크 강도의 적분값 B,

[0218]

6.0-8.0 ppm 의 피크 강도의 적분값 C 를 산출하고,

[0219]

다음의 계산을 실시하였다.

[0220]

$C' = C/3 \div ((B/14+C/3))$  (페놀 골격의 중량 비율 (몰분율))

표 5

	페놀 성분의 함유량 (몰비)		페놀 성분의 함유량 (몰비)
실시에 1	22.9%	비교예 1	—
실시에 2	22.9%	비교예 2	—
실시에 3	22.9%	비교예 3	—
실시에 4	22.9%	비교예 4	—
실시에 5	22.9%	비교예 5	—
실시에 6	10.9%	비교예 6	57.3%
실시에 7	10.9%	비교예 7	57.3%
실시에 8	10.9%		
실시에 9	33.5%		
실시에 10	33.5%		
실시에 11	44.6%		
실시에 12	44.6%		

[0221]

[0222]

(평가)

[0223]

상기와 같이 하여 얻어진 각 표면 보호 필름에 대하여 이하의 항목을 평가하였다.

[0224]

비보호체인 프리즘 시트로는, 이하의 2 종류의 프리즘 시트를 준비하였다.

[0225]

프리즘 시트 (A) (소프트 몰드식으로 제조한 프리즘 시트) : 소프트 몰드식으로 제조한, 두께가 130  $\mu\text{m}$  인 아크



릴 수지로 이루어지고, 프리즘의 피치 50  $\mu\text{m}$ , 높이 25  $\mu\text{m}$  인 프리즘 시트.

[0226] 프리즘 시트 (B) (자기 회복성 프리즘 시트) :

[0227] 두께가 130  $\mu\text{m}$  인 아크릴 수지로 이루어지고, 프리즘의 피치가 50  $\mu\text{m}$ , 및 높이가 25  $\mu\text{m}$  이고, JIS R 1639-5 에 따른 측정으로 산출한 경도가  $0.11 \pm 0.02$  이고, 또한, JIS R 1639-5 에 따라 가중 20 gf 가 될 때까지 프리즘 시트를 변형시킨 후 가중을 제거한 경우, 가중을 제거하고 나서 3 초 후에 광학 현미경 (배율 500 배) 을 이용한 관찰로 변형을 확인할 수 없는 프리즘 시트.

[0228] 당해 측정은, 구체적으로는 미소 압축 시험기 MCT-510 및 평면 압자 FLAT50 을 이용하여 프리즘의 산 (볼록부) 중 1 개에 대해 50  $\mu\text{m}$  직경의 평면 압자에 의해 부하를 가하고, 가중 20 gf 가 될 때까지 일정 속도 (0.25 gf/초) 로 부하를 상승시켜, 최대 부하에 도달 후, 동일한 속도 (0.25 gf/초) 로 부하 0 gf 가 될 때까지 저하시키고, 그 후, 광학 현미경 (배율 500 배) 에 의해 프리즘을 바로 위부터 관찰함으로써 실시하였다.

[0229] 프리즘 시트 (A) (소프트 몰드식으로 제조한 프리즘 시트) 에 대한 결과를 표 6, 표 7 에 나타내고, 한편, 프리즘 시트 (B) (자기 회복성 프리즘 시트) 에 대한 결과를 표 8, 표 9 에 나타낸다.

[0230] (1) 막형성성

[0231] 상기와 같이 하여 공압출에 의해 막제조한 각 표면 보호 필름의 외관을 육안으로 평가하여, 외관상 문제가 없으면 「○ (양호)」라고 하였다.

[0232] (2) 초기 점착력

[0233] 각 표면 보호 필름을 각 프리즘 시트의 프리즘면 (렌즈면) 을 덮도록 첩부하였다.

[0234] 첩부 조건은, 실온 23  $^{\circ}\text{C}$  및 상대 습도 50 % 의 환경하, 각각 2 kg 의 압착 고무 롤러를 이용하여 300 mm/분의 속도로 첩부하고, 그 상태에서 프리즘 시트 (A) 에 대해서는 30 분, 프리즘 시트 (B) 에 대해서는 1 일간 방치한 후, JIS Z 0237 에 준거하여, 25 mm 폭에 있어서의 180 도 박리 강도를 300 mm/분의 속도로 측정하였다. 이 때의 박리 방향은 프리즘의 능선 방향으로 하였다. 이와 같이 하여 측정된 박리 강도를 초기 점착력으로 하였다.

[0235] (3) 시간 경과적 점착력

[0236] 각 표면 보호 필름을 실온 23  $^{\circ}\text{C}$  및 상대 습도 50 % 의 환경하, (2) 의 초기 점착력 평가에 사용한 소프트 몰드식으로 제조한 프리즘 시트의 렌즈면의 표면에, 각각 2 kg 의 압착 고무 롤러를 이용하여 300 mm/분의 속도로 첩부하였다.

[0237] 표면 보호 필름을 첩부한 프리즘 시트를 60  $^{\circ}\text{C}$ , 72 시간 방치하였다. 이것을 JIS Z 0237 에 준거하여, 25 mm 폭에 있어서의 180 도 박리 강도를 300 mm/분의 속도로 측정하였다.

[0238] (4) 전개력

[0239] 실시예 및 비교예의 각 표면 보호 필름의 50 mm 폭의 권회체를 되감기 속도를 변경한 것 이외에는 JIS Z 0237 에 준거하여, 15 m/분의 되감기 속도로 되감기력을 측정하여 전개력으로 하였다. 결과를 표 4, 표 5 에 나타낸다.

[0240] (5) 오염 유무

[0241] 실온 60  $^{\circ}\text{C}$  및 상대 습도 50 % 의 환경하, (2) 의 초기 점착력 평가에 사용한 소프트 몰드식으로 제조한 프리즘 시트의 렌즈면의 표면에 각각 2 kg 의 압착 고무 롤러를 이용하여 300 mm/분의 속도로 첩부하였다.

[0242] 표면 보호 필름을 첩부한 프리즘 시트를 60  $^{\circ}\text{C}$ , 168 시간 방치하였다. 이것을 JIS Z 0237 에 준거하여, 25 mm 폭의 시험편을 작성하여 300 mm/분의 속도로 표면 보호 필름을 프리즘 시트로부터 박리하였다. 프리즘 시트 표면을 전자현미경을 이용하여 오염 물질의 유무를 관찰하였다.

[0243] 또한, 실시예 6 ~ 9 의 각 표면 보호 필름에 대하여 당해 평가에서 피착체 표면을 전자 현미경으로 관찰한 결과, 피착체 표면에 점착 부여제에서 유래하는 오염 물질이 관찰되지 않았다.

[0244] (6) 종합 평가

[0245] 종합 평가에서는, 각 판정에서 하나라도 「× (불량)」이 있는 것을 「× (불량)」라고 판정하고, 하나도 「×

(불량)」이 없는 것을 「○ (양호)」라고 판정하였다.

<판정 기준>

점착력 (초기), (시간 경과)

○ (양호) : 0.05 N/25 mm 이상

× (불량) : 0.05 N/25 mm 미만

전개력

◎ (우수) : 2.0 N/50 mm 미만

○ (양호) : 2.0 N/50 mm 이상 3.5 N/50 mm 이하

× (불량) : 3.5 N/50 mm 초과

(6) 점착면 변형률

다음의 방법 :

표면 보호 필름을 프리즘 산의 높이 (h1) 가 일정하고, 또한 25  $\mu$ m 인 휘도 상승 필름 프리즘면에 첩부 후, 프리즘면측부터 타발을 실시하고, 이어서

타발에 의해 발생한 단면에 있어서, 표면 보호 필름 점착면의, 각각 프리즘 산의 정점이 파고들어가 있던 이웃하는 2 점을 연결하는 직선 (s) 으로부터, 표면 보호 필름 점착면이 프리즘 골짜기에 밀어넣어져 발생한 볼록형상의 정점 (p) 까지의 거리 (h2) 를 측정하는 것을 n = 3 으로 실시하여,

h2/h1 의 산술 평균값을 산출하고,

이것을 점착면 변형률로 정의하는 것 ;

에 의해 표면 보호 필름의 점착면 변형률을 얻었다.

당해 측정은 현미경 (배율 : 500 배) 으로 관찰하여 실시하였다.

상기 타발에는 다음의 장치를 사용하였다.

주식회사 토코 제조

제품명 : 토코 유압 크리커

형번 : TCM-3500

표 6

	막형성 성	초기 점착력		시간 경과적 점착력		전개력		점착면 변형률	종합 평가
		(N/25mm)	판정	(N/25mm)	판정	(N/50mm)	판정		
실시예1	○	0.18	○	0.17	○	2.5	○	88%	○
실시예2	○	0.16	○	0.17	○	3.0	○	79%	○
실시예3	○	0.18	○	0.19	○	1.2	◎	85%	○
실시예4	○	0.12	○	0.13	○	1.3	◎	92%	○
실시예5	○	0.09	○	0.08	○	0.9	◎	65%	○
실시예6	○	0.12	○	0.1	○	2.1	○	62%	○
실시예7	○	0.11	○	0.09	○	2.1	○	68%	○
실시예8	○	0.09	○	0.05	○	1.5	◎	75%	○
실시예9	○	0.24	○	0.33	○	2.2	○	84%	○
실시예10	○	0.18	○	0.20	○	0.7	◎	90%	○
실시예11	○	0.36	○	0.58	○	3.1	○	88%	○
실시예12	○	0.22	○	0.45	○	1.0	◎	91%	○

표 7

	막형성 성	초기 점착력		시간 경과적 점착력		전개력		점착면 변형률	종합 평가
		(N/25mm)	판정	(N/25mm)	판정	(N/50mm)	판정		
비교예 1	○	0.04	×	0.02	×	5.0	×	24%	×
비교예 2	○	0.04	×	0.01	×	4.0	×	34%	×
비교예 3	○	0.03	×	들뜸	×	1.2	◎	16%	×
비교예 4	○	0.02	×	들뜸	×	1.5	◎	24%	×
비교예 5	○	0.03	×	들뜸	×	1.8	◎	20%	×
비교예 6	○	0.04	×	들뜸	×	2.8	○	46%	×
비교예 7	○	들뜸	×	들뜸	×	0.9	◎	45%	×

[0267]

표 8

	막형성성	초기 점착력		전개력		점착면 변형률	종합 평가
		(N/25mm)	판정	(N/50mm)	판정		
실시예 1	○	0.16	○	2.5	○	88%	○
실시예 2	○	0.20	○	3.0	○	79%	○
실시예 3	○	0.18	○	1.2	◎	85%	○
실시예 4	○	0.14	○	1.3	◎	92%	○
실시예 5	○	0.08	○	0.9	◎	65%	○
실시예 6	○	0.11	○	2.1	○	62%	○
실시예 7	○	0.13	○	2.1	○	68%	○
실시예 8	○	0.09	○	1.5	◎	75%	○
실시예 9	○	0.19	○	2.2	○	84%	○
실시예 10	○	0.1	○	0.7	◎	90%	○
실시예 11	○	0.09	○	3.1	○	88%	○
실시예 12	○	0.05	○	1.0	◎	91%	○

[0268]

표 9

	막형성성	초기 점착력		전개력		점착면 변형률	종합 평가
		(N/25mm)	판정	(N/50mm)	판정		
비교예 1	○	들뜸	×	5.0	×	24%	×
비교예 2	○	들뜸	×	4.0	×	34%	×
비교예 3	○	들뜸	×	1.2	○	16%	×
비교예 4	○	들뜸	×	1.5	○	24%	×
비교예 5	○	0.03	×	1.8	○	20%	×
비교예 6	○	0.04	×	2.8	○	46%	×
비교예 7	○	들뜸	×	0.9	◎	45%	×

[0269]

도면

도면1

