

(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
2010年2月11日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/016403 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063326
- (22) 国際出願日: 2009年7月27日(27.07.2009)
- (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 2008-201750 2008年8月5日(05.08.2008) JP
特願 2008-211693 2008年8月20日(20.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小橋 一範(KOBASHI Kazunori) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 森谷 貴史(MORIYA Takashi) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 佐藤 芳隆(SATOY Yoshitaka) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SURFACE PROTECTION FILM

(54) 発明の名称: 表面保護フィルム

(57) Abstract: Provided is a surface protection film that is applied to the surfaces of various resin plates, glass plates, and metal plates that are used as construction materials or in electrical and electronic fields for protection purposes and protects the adherend from being scratched, and contamination or the like during storage, transportation, and post-processing. Specifically, provided is a surface protection film which realizes extremely low contamination on the adherend surface and has excellent suitability for secondary processing that uses the resin, wherein a block copolymer having crystalline olefin blocks and a straight chain low-density polyethylene of 0.880-0.938 g/cm³ density are mixed in a specific proportion, as the major component, for the adhesive layer of the surface protection film.

(57) 要約: 本発明は、建築資材、電気・電子分野等で用いられる各種樹脂板、ガラス板、金属板等の表面を保護する目的でその表面に貼着して、保管、運搬、後加工の際に被着体を傷付き、汚染等から守る表面保護フィルムに関する。詳しくは、表面保護フィルムの粘着層に用いる樹脂として、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体と、密度が0.880~0.938 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレンとを特定割合で混合した樹脂を主成分として用いることによって、被着体表面への汚染が極めて少なく、二次加工適性にも優れる表面保護フィルムを提供する。

WO 2010/016403 A1

明 細 書

発明の名称：表面保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、各種樹脂板、ガラス板、金属板等の表面を保護する目的で使用される表面保護フィルムであって、特に、フィルム剥離後の被着体表面への糊残り等の汚染が極めて少なく、被着体の二次加工性を保つことが出来ることを特徴とする表面保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 表面保護フィルムは、建築資材や電気・電子分野等で用いられる各種樹脂板、ガラス板、金属板等の表面に貼着し、これら被着体表面を傷付きや汚染等から守る目的で使用するものである。表面保護フィルムに対する様々な要求性能を満たす目的で、これまで多数の発明が報告されてきた。表面保護フィルムに対する要求性能の一つに、フィルム剥離後の被着体表面への糊残りによる汚染の極少化がある。フィルム剥離後に被着体に印刷等の二次加工を施す場合には、目視確認が不可能なほどの微細な汚染でさえもがその加工性に影響を及ぼすため、非常に高いレベルでの糊残り低減化が要求される。この他の要求性能としては、フィルムをロール状に巻き取った後、繰り出して使用する際にフィルムの接触面同士が簡単に剥がれなくなる固着現象、所謂ブロッキングがないこと、フィルムが被着体に貼着された状態で加熱加工等がなされる場合には被着体からの浮きや剥がれがないこと、フィルム貼着後の時間の経過に伴う接着強度の増加、所謂接着亢進がないことなどが挙げられる。更に、実際に使用される現場において、表面保護フィルムを各種被着体に貼着した状態で保管、運搬された後に、被着体から当該保護フィルムを一度剥がし、被着体の表面状態等进行检查してから、再度該表面保護フィルムを貼着して後加工等に供される場合がある。この様な使用現場において粘着面同士が互着すると粘着面同士の接着性が強固な場合、該互着部を剥離しようとするすると粘着面に白化、面荒れが生じることがあり、容易に互着部を剥

離し、再度被着体に表面保護フィルムを貼着し得るハンドリング性が劣る等の新たな問題が生じている。これらを兼備するためには、粘着層の粘着性能を適切に調整することはもちろん、粘着層と基材層との親和性を考慮して適当な樹脂の組み合わせを選択するなど、様々な技術的工夫が必要となる。

[0003] 表面保護フィルムの従来技術としては、表面保護フィルムの接着亢進の抑制を図った例として、熱可塑性樹脂からなる基材層と、非晶性オレフィン共重合体、結晶性オレフィン系重合体及び結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体からなる粘着層とを有する共押出積層フィルム（例えば、特許文献 1 参照。）、表面保護フィルムが被着体に貼着された状態での加熱加工性の改良を図った例として、結晶性プロピレン系重合体を主成分とする基材層と、非晶性 α -オレフィン系共重合体及び結晶性プロピレン系重合体からなる粘着層とを有する共押出積層フィルム（例えば、特許文献 2 参照。）、表面保護フィルムが被着体に貼着された状態での加熱加工性と、フィルムをロール状に巻き取った後、繰り出して使用する際のブロッキングの抑制を図った例として、プロピレン単独重合体及びプロピレン-エチレン共重合体エラストマーからなるポリプロピレン系樹脂を主成分とする表面層と、結晶性プロピレン系重合体を主成分とする基材層と、非晶性 α -オレフィン系共重合体及び結晶性プロピレン系重合体からなる粘着層とを有する共押出積層フィルム（例えば、特許文献 3 参照。）などが挙げられる。

[0004] しかしながら、これらの技術においては、確かに、フィルムの接着亢進の抑制、フィルムが被着体に貼着された状態での加熱加工性、フィルム巻取り後のブロッキングの抑制等については効果が見られるものの、いずれの技術においても、フィルム剥離後の被着体表面への糊残りによる汚染の極少化に関しては不十分であり、フィルム剥離後の被着体の二次加工性に問題があった。更に表面保護フィルムが互着した際の剥離性に関しても十分に解決されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-257247号公報

特許文献2：特開2007-130872号公報

特許文献3：特開2008-68564号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従って、本発明が解決しようとする課題は、表面保護フィルム剥離後の被着体表面への糊残り等の汚染が極めて少なく、被着体の二次加工性を良好に保つことが出来る表面保護フィルムを提供すること、更には、表面保護フィルムの粘着面同士が互着した場合においても剥離性が良好でハンドリング性に優れる表面保護フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、表面保護フィルムが、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体と、密度が0.880～0.938 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレンとを主成分とする粘着層を有する場合、フィルム剥離後の被着体表面への汚染が極めて少なく、被着体の二次加工性を良好に保つことが出来る表面保護フィルムとなることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、粘着層（A）と基材層（B）とを積層した表面保護フィルムであって、該粘着層（A）が、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と、密度が0.880～0.938 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）と、を該粘着層（A）を構成する成分の全質量に対して50質量%以上含有し、且つ結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と、密度が0.880～0.938 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）との合計質量の5～80質量%が結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）であることを特徴とする表面保護フィルムを提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、建築資材や電気・電子分野等で用いられる各種樹脂板、ガラス板、金属板等の表面に貼着し、これら被着体表面を傷付きや汚染等から守る目的で使用する表面保護フィルムであって、フィルムをロール状に巻き取った後で再び繰り出して使用する際にブロッキングがなく、フィルムが被着体に貼着された状態で加熱加工等がなされる場合にも被着体からの浮きや剥がれがないなどの高い耐熱性を有し、フィルム貼着後の接着亢進がなく、フィルム剥離後の被着体表面への糊残りによる汚染が非常に少ないため、被着体の二次加工性を良好に保つことが出来る利用価値の高い表面保護フィルムを得ることが出来る。更に、粘着層にプロピレン系重合体を併用する場合には、表面保護フィルムの粘着面同士が互着した場合にも剥離性に優れるとともに、剥離後の粘着面に面あれや白化等が起こらず、再び表面保護フィルムとして使用することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の表面保護フィルムを構成する粘着層（A）は、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と密度が $0.880 \sim 0.938 \text{ g/cm}^3$ である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）とを主成分とするものであり、具体的には、当該粘着層（A）を構成する成分全量に対して、前記結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と前記直鎖状低密度ポリエチレン（A2）との合計質量が50質量%以上で含有していることを特徴とするものである。特に被着体への糊残りの低減および低汚染性を重視する場合には、前記ブロック共重合体（A1）と前記直鎖状低密度ポリエチレン（A2）の合計質量が80質量%以上で含有していることが好ましい。

[0011] 本願で使用する前記結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）は、結晶性ポリオレフィンからなるブロック（I）と結晶性を有さないその他のブロック（II）とを有する共重合体であり、好ましくは、当該その他のブロック（II）として共役ジエン系重合体からなるブロックを有するものである。また、該共重合体の構成としては、後述する直鎖状低密

度ポリエチレン(A 2)と組み合わせて粘着層(A)用樹脂として用いた際に得られる表面保護フィルムの粘着性と糊残り性との性能バランスに特に優れる点から、 $(I-I I)_{n_1}$ 又は $(I-I I)_{n_2}- (I)$ (n_1 、 n_2 は1以上の整数である。)で表される、ポリマー鎖の少なくとも1つの末端が結晶性オレフィンブロック(I)からなるものであることが好ましい。

[0012] この様な結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体(A 1)としては、例えば、特開平3-128957号公報や特開平8-231786号で提供されているものが挙げられる。具体的には、1, 2-ビニル結合含有率の低い(例えば25%以下)ポリブタジエン重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体であって1, 2-及び3, 4-結合含有率が高い(例えば50%以上)重合体ブロックとからなる共重合体を合成し、これを水素添加することによって該ポリブタジエン部分をポリエチレンと類似の構造とすることで結晶性の重合体ブロックとしたもの等が挙げられる。

[0013] 前記共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルー1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチルー1, 3-オクタジエン、3-ブチルー1, 3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられ、工業的入手容易性の観点から、1, 3-ブタジエン、イソプレンを用いることが好ましい。この様な結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体として好ましく用いることができる市販品としては、例えば、結晶性オレフィン-エチレン・ブチレン共重合体-結晶性オレフィンの構成を有するブロック共重合体(以下、CEBCと略記する。)JSR株式会社製「ダイナロン6200P」等が挙げられる。

[0014] 本発明の表面保護フィルムを構成する粘着層(A)は、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体(A 1)に併せて、密度が0.880~0.938 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン(A 2)を主成分の一つとする。直鎖状低密度ポリエチレン(A 2)の密度が0.898~0.925 g/cm³のものをを用いると、最終的に得られる表面保護フィルムの接着

亢進の抑制効果と粘着性とのバランスが良好になるのでより好ましい。また、そのメルトフローレート〔JIS K7210:1999に準拠して、190℃、21.18Nで測定した値。以下「MFR（190℃）」と示す。〕が、0.5～30.0g/10分の範囲であれば、フィルムの成膜性が向上するので好ましい。更にMFRが2.0～15.0g/10分の範囲であるものがより好ましい。

[0015] 本発明の表面保護フィルムの粘着層（A）が、その主成分として、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と、密度が0.880～0.938g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）とを併用することで、フィルム剥離後の被着体表面への汚染を極小化し、被着体表面の二次加工性を保つことが出来る。

[0016] 上記粘着層（A）中の、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）、密度が0.880～0.938g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）の使用割合としては、（A1）と（A2）の合計質量の5～80質量%が結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）であることを必須とする。使用割合がこの範囲であることによって、被着体表面への低汚染性と粘着力とのバランスを保つものである。即ち、前記ブロック共重合体（A1）の使用割合が5質量%未満では、粘着力が不足し、貼着後の剥がれや浮きが生じやすくなり、前記ブロック共重合体（A1）の使用割合が80質量%を超えると粘着力が強くなる結果、ロール状で保管する際のブロッキングが起こりやすくなったり、被着体表面への低汚染性が不足したりすることがある。

[0017] 本発明の表面保護フィルムの粘着層（B）に用いる樹脂としては、前述のブロック共重合体（A1）と直鎖状低密度ポリエチレン（A2）とを合計して50質量%以上で含有すればよく、その他の樹脂類、特にその他のオレフィン系重合体を更に含んでも良い。このとき、更に粘着面同士の互着が生じた場合の剥離容易性、剥離後の再使用可能性の点からはプロピレン系重合体（A3）を併用することが好ましい。

[0018] 前記プロピレン系重合体（A3）は、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテンー1共重合体、プロピレンーエチレンーブテンー1共重合体、メタロセン触媒系ポリプロピレン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、これらのプロピレン系重合体（A3）は、230℃のMFRが0.5～30.0g/10分で、融点が120～165℃であるものが好ましく、より好ましくは、230℃のMFRが2.0～15.0g/10分で、融点が125～162℃のものである。230℃のMFR及び融点がこの範囲であれば、被着体に貼着された後の乾燥、加熱成形等によって高温環境にさらされてもフィルムの収縮が少ないため、浮きや剥がれがなく、被着体に反りを発生させることもなく、また、フィルムの成膜性も向上する。

[0019] また、前記粘着層（A）に用いるプロピレン系重合体（A3）の中でも、メタロセン触媒系ポリプロピレンが好ましい。メタロセン触媒系ポリプロピレンは、従来のチーグラール・ナッタ系触媒に代え、メタロセン系触媒を用いて重合したポリプロピレンである。このメタロセン系触媒としては、例えば、メタロセン化合物とアルミノキサンを含むメタロセン均一混合触媒、微粒子状の担体上にメタロセン化合物が担持されたメタロセン担持型触媒等が挙げられる。メタロセン担持型触媒については、特開平5-155931号公報、特開平8-104691号公報、特開平8-157515号公報及び特開平8-231621号公報等が開示されている。メタロセン触媒系ポリプロピレンは、分子量分布及び組成分布の均一性が高く、低分子量成分の含有量が少ないため、前記プロピレン系重合体（A3）にメタロセン触媒系ポリプロピレンを用いることで、低分子量成分のブリードによる被着体表面の汚染を防止することができる。また、メタロセン触媒系ポリプロピレンは、プロピレン単独重合体でも、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体でも良く、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体の例として、プロピレンーエチレン共重合体が挙げられる。

[0020] 粘着層（A）において、結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重

合体（A1）と、密度が $0.880 \sim 0.938 \text{ g/cm}^3$ である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）と、プロピレン系重合体（A3）とを併用する場合、その合計質量が粘着層（A）を構成する成分の全質量に対して80質量%以上であることが、得られる表面保護フィルムの性能バランスに優れる点から好ましい。

[0021] 又、前記ブロック共重合体（A1）と、前記直鎖状低密度ポリエチレン（A2）と、前記プロピレン系重合体（A3）との合計100質量部中の各成分の使用割合（A1）：（A2）：（A3）が、 $10 \sim 50 : 10 \sim 70 : 10 \sim 50$ の範囲であることが、粘着力が適正でありながら、粘着面同士の互着時に容易に剥離することができ、且つ剥離後に再使用可能である点からより好ましい。即ち、（A1）の使用割合が10質量%以上であれば粘着力が充分であり、50質量%以下であれば、剥離後の糊残りを防止できる。（A2）の使用割合が10質量%以上であれば、互着時の粘着面の白化や面あれを防止でき、70質量%以下であれば、適正な粘着力が得られやすい。又（A3）の使用割合が10質量%以上であれば、互着時の剥離が容易になり、50質量%以下であれば剥離後の白化・面あれを防止することが容易である。

[0022] 本発明の粘着層（A）において、被着体への低汚染性、耐ブロッキング性、表面保護フィルムとして実用的な粘着力を兼備させるには、前記成分（A1）と成分（A3）とを併用する場合でも、その混合比率を管理することで実用的な表面保護フィルムが得られることが判っている。しかしながら、成分（A1）と成分（A3）のみでは、樹脂本来の性質（柔軟性）に相違があるため、粘着性の制御が難しくなり、工業的生産における自由度が狭く、実用的ではない点を鑑みた結果、成分（A1）と成分（A2）との併用、更には成分（A3）との併用が好ましいことを見出した。この結果として、粘着層（A）には更に本発明の効果を損なわない範囲でその他の樹脂や各種添加剤等を併用した混合物とすることもできるようになった。その他の樹脂類としては、本発明の効果を損なわない範囲で、従来、共押出積層法でフィルム

を得る場合に使用される樹脂を用いることが可能であり、特にオレフィン系の各種重合体が使用できる。

[0023] 本発明の表面保護フィルムを構成する粘着層（Ａ）に併せて用いる基材層（Ｂ）を構成する樹脂としては、熱可塑性樹脂であって、粘着層（Ａ）との共押出が可能であれば特に限定されないが、本発明の表面保護フィルムを構成する粘着層（Ａ）との親和性が良好である点からオレフィン系重合体（Ｂ１）を、該基材層（Ｂ）を構成する成分の全質量に対して６５質量％以上含有するものであることが好ましい。

[0024] 前記オレフィン系重合体（Ｂ１）としては、エチレン系重合体や結晶性プロピレン系重合体などが挙げられる。

[0025] 前記エチレン系重合体としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状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などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。これらのエチレン系重合体を基材層（Ｂ）として用いた場合には、被着体に表面保護フィルムが貼着された状態で被着体を切断加工する際に、表面保護フィルムがきれいに切断され、糸引き、毛羽立ち等の外観不良を生じない良好な切断性が発現する。また、これらの中でも、耐熱性が良好なことから、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、又は低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンとの混合樹脂が好ましい。

[0026] また、これらのエチレン系重合体は、ＭＦＲ（１９０℃）が０．５～３０．０ｇ／１０分であるものが、押出成形が容易となることから好ましく、より好ましくはＭＦＲが２．０～１５．０ｇ／１０分のものである。更に、これらのエチレン系重合体が、融点が９０～１３５℃のものであれば、被着体に貼着された後の乾燥、加熱成形等によって高温環境にさらされてもフィルムの収縮が少ないため、被着体からの浮きや剥がれ、被着体の反りなどを抑制することができるので好ましく、より好ましくは融点が１０５～１３０℃のものである。

[0027] 前記結晶性プロピレン系重合体としては、例えば、プロピレン単独重合体

、プロピレンーエチレン共重合体、プロピレンーブテンー１共重合体、プロピレンーエチレンーブテンー１共重合体、メタロセン触媒系ポリプロピレンなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。これらの結晶性プロピレン系重合体を基材層（Ｂ）として用いた場合には、表面保護フィルムの耐熱性が向上し、貼着後に加熱加工される用途等に好適に用いることが出来る。また、これらの中でも、メタロセン触媒系ポリプロピレンを用いることが好ましい。これは、メタロセン触媒系ポリプロピレンは分子量分布及び組成分布の均一性が高く、低分子量成分の含有量が少ないため、前記基材層（Ｂ）の主成分として用いた場合、低分子量成分のブリードによる被着体表面の汚染が低減されるためである。なお、本願において結晶性とはＤＳＣ（示差走査熱量測定）において９５～２５０℃の範囲で０．５Ｊ／ｇ以上のピークを有することを言うものである。尚、メタロセン触媒系ポリプロピレンは、プロピレン単独重合体でも、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体でも良い。

[0028] また、これらの結晶性プロピレン系重合体は、ＭＦＲ（２３０℃）が０．５～３０．０ｇ／１０分で、融点が１２０～１６５℃であるものが好ましく、より好ましくは、ＭＦＲ（２３０℃）が２．０～１５．０ｇ／１０分で、融点が１２５～１６２℃のものである。ＭＦＲ及び融点がこの範囲であれば、被着体に貼着された後の乾燥、加熱成形等によって高温環境にさらされてもフィルムの収縮が少ないため、被着体からの浮きや剥がれ、被着体の反りなどを抑制できるので好ましく、更に、積層フィルムの成膜性も向上する。

[0029] 本発明の表面保護フィルムは、前述の粘着層（Ａ）と基材層（Ｂ）との２層から構成されるものでも良いし、これらに併せて表面層（Ｃ）を設けてもかまわない。この際表面層（Ｃ）は基材層（Ｂ）上の粘着層（Ａ）と反対側の面に設置される。本発明の表面保護フィルムに用いる表面層（Ｃ）の主成分となる樹脂は、熱可塑性樹脂であって、粘着層（Ａ）及び基材層（Ｂ）との共押出が可能であれば特に限定されないが、前記基材層（Ｂ）との親和性が良好である点からオレフィン系重合体（Ｃ１）を該表面層（Ｃ）を構成す

る成分の全質量に対して65質量%以上含有するものとするのが好ましい。特に、前記基材層（B）の主成分がエチレン系重合体の場合にはエチレン系重合体を、基材層（B）の主成分が結晶性プロピレン系重合体である場合には結晶性プロピレン系重合体を用いることがより好ましい。

[0030] 表面層（C）の樹脂成分として用いるエチレン系重合体としては、上記基材層（B）で用いるエチレン重合体と同様のものが挙げられる。また、表面層（C）の樹脂成分としてエチレン系重合体を選択することで、基材層（B）の樹脂成分としてエチレン重合体を用いた場合と同様に、最終的に得られる表面保護フィルムの高い切断性が発現する。

[0031] 前記表面層（C）の樹脂成分として用いるエチレン系重合体の中でも、低密度ポリエチレンを用いると、表面層（C）の表面を梨地状に改質することが容易である。表面層（C）の表面を梨地状とすることで、粘着層（A）の粘着力を強く設計した場合でもブロッキングを軽減できる。また、低密度ポリエチレンと共に高密度ポリエチレンを併用すると、得られる表面保護フィルムの剛性を上げることができ、貼着・剥離等の作業性が良好となる。

[0032] また、前記表面層（C）の樹脂成分として、前記エチレン系重合体とプロピレンーエチレンブロック共重合体との混合樹脂を用いても、表面層（C）の表面を梨地状に改質することができる。ここで前記プロピレンーエチレンブロック共重合体とは、プロピレンとエチレンとをブロック重合した樹脂であれば良く、例えば、プロピレン単独重合体の存在下で、エチレンの重合、又はエチレン及びプロピレンの重合を行って得られるプロピレンーエチレンブロック共重合体などが挙げられる。これらの中でも、表面を梨地状にすることが容易であることから、エチレン由来成分含有率が8～20質量%であるプロピレンーエチレンブロック共重合体が好ましく、エチレン由来成分の含有率が10～15質量%のプロピレンーエチレンブロック共重合体であれば、より好ましい。この、エチレン系重合体とプロピレンーエチレンブロック共重合体との混合樹脂のMFR（230℃）は4～12g／10分の範囲であることが押出加工しやすい点で好ましく、6～10g／10分の範囲で

あることがより好ましい。同様に、該混合樹脂の密度は $0.890 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることが押出加工しやすい点で好ましく、 $0.895 \sim 0.905 \text{ g/cm}^3$ の範囲であることがより好ましい。

[0033] 表面層（C）の樹脂成分として用いる結晶性プロピレン系重合体としては、上記基材層（B）の樹脂成分として用いる結晶性プロピレン重合体と同様のものが挙げられる。また、表面層（C）の樹脂成分として結晶性プロピレン系重合体を選択することで、基材層（B）の樹脂成分として結晶性プロピレン系重合体を用いた場合と同様に、最終的に得られる表面保護フィルムの高い耐熱性が発現する。

[0034] また、表面層（C）の樹脂成分として、前記結晶性プロピレン系重合体とプロピレンーエチレン共重合エラストマー（以下、「EPR」という。）との混合樹脂を用いると、表面層（C）を梨地状に容易に改質することができる。このとき用いる結晶性プロピレン系重合体としては、汎用性の高いプロピレン単独重合体（以下、「HOPP」という。）が好ましい。一方、このとき用いるEPRとしては、重量平均分子量が40万～100万の範囲であるものがフィルム表面に凹凸を形成させて、表面を梨地状に改質できる点で好ましく、50～80万の範囲であることがより好ましい。また、混合樹脂中のEPRの含有率は、5～35質量%の範囲であることがフィルム表面を均質に梨地状に改質できる点で好ましい。この、結晶性プロピレン系重合体とEPRとの混合樹脂のMFR（230℃）は、 $0.5 \sim 1.5 \text{ g/10分}$ の範囲であることが押出加工しやすい点で好ましい。なお、前記EPRの重量平均分子量は、該混合樹脂を、オルソジクロルベンゼンを溶媒として使用し、40℃においてクロス分別法によって抽出した成分をGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によって算出して求めたものである。また、前記混合樹脂中のEPRの含有率は、該混合樹脂を、オルソジクロルベンゼンを溶媒として使用し、40℃においてクロス分別法によって抽出されたEPRの抽出量より求めたものである。

[0035] 前記結晶性プロピレン系重合体とEPRとの混合樹脂の製造方法は、特に

制限はなく、具体例として例えば、プロピレン単独重合体とエチレン・プロピレン共重合エラストマーとを、それぞれ別々にチーグラ型触媒を用いて溶液重合法、スラリー重合法、気相重合法等により製造した後、両者を混練機にて混合する方法や、２段重合法により、１段目でプロピレン単独重合体を生成させた後、２段目においてこの重合体の存在下でＥＰＲを生成させる方法等が挙げられる。

[0036] 前記チーグラ型触媒は、所謂チーグラ・ナッタ触媒であり、チタン含有化合物などの遷移金属化合物、またはマグネシウム化合物などの担体に遷移金属化合物を担持させることによって、得られる担体担持触媒と有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物の助触媒とを組合せたもの等が挙げられる。

[0037] 本発明の表面保護フィルムは、全フィルム厚さが $20 \sim 120 \mu\text{m}$ のものが好ましい。全フィルムの厚さがこの範囲であれば、貼着・剥離等の作業性が良好となる。また、粘着層（Ａ）の厚さは、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 25 \mu\text{m}$ である。粘着層（Ａ）の厚さがこの範囲であれば、上記粘着特性に加え、積層フィルムの成膜性が良好となる。さらに、本発明の表面保護フィルムに前記表面層（Ｃ）を設ける場合は、表面層の厚さは $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。表面層の厚さがこの範囲であれば、耐熱性及び積層フィルムの成膜性が良好となる。

[0038] 本発明の表面保護フィルムの製造方法としては、共押出積層法であれば特に限定されるものではないが、例えば、２台以上の押出機を用いて各樹脂層に用いる樹脂を溶融し、マルチマニホールド法、フィードブロック法等の共押出法により溶融状態で積層した後、インフレーション、Ｔーダイ・チルロール法等の方法を用いてフィルム状に加工する方法が挙げられる。Ｔーダイ・チルロール法の場合、ゴムタッチロールやスチールベルト等とチルロール間で、溶融積層されたフィルムをニップして冷却してもよい。

[0039] さらに、本発明の表面保護フィルムを一軸延伸フィルム又は二軸延伸フィルムとしても構わない。少なくとも１軸方向へ延伸することで基材層が配向

結晶化され、熱固定による構造安定化が図られる。これにより、耐熱性が向上し、粘着力の経時変化が小さくなるので好ましい。

[0040] また、本発明の効果を損なわない範囲で、滑剤、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、防曇剤等、着色剤等を適宜添加してもよい。これらの添加剤としては、オレフィン系樹脂用の各種添加剤を使用することが好ましい。

実施例

[0041] 以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

[0042] (実施例 1)

表面層用樹脂として、プロピレン系混合樹脂〔プロピレン単独重合体及び EPR からなる樹脂、MFR (230℃) : 4.0 g/10 分、EPR の含有率 : 11 質量%、EPR の重量平均分子量 55 万〕を用い、基材層用樹脂として、メタロセン触媒系プロピレン-エチレンランダム共重合体〔密度 : 0.900 g/cm³、MFR (230℃、21.18 N) : 7.0 g/10 分、エチレン単量体単位の含有率 : 3.5 質量% ; 以下、「メタロセン触媒系 COPP」という。〕を用い、粘着層用樹脂として、JSR 株式会社製「ダイナロン 6200P」〔密度 : 0.88 g/cm³、MFR (230℃) : 2.5 g/10 分 ; 以下「CEBC」という。〕10 質量部及び直鎖状低密度ポリエチレン〔密度 : 0.902 g/cm³、MFR (190℃) : 3.0 g/10 分 ; 以下「LLDPE (1)」という。〕90 質量部の混合物を用いて、表面層用押出機 (口径 30 mm)、基材層用押出機 (口径 40 mm) 及び粘着層用押出機 (口径 30 mm) にそれぞれ供給し、共押出法により押出温度 250℃ で T-ダイから、表面層の厚さが 10 μm、基材層の厚さが 30 μm、粘着層の厚さが 10 μm になるように押出し、40℃ の水冷金属冷却ロールで冷却した後、ロールに巻き取り、表面保護フィルムを得た。得られたフィルムは、物理的性質を安定化するため、35℃ の熟成室で 48 時間熟成させた。

[0043] (実施例 2)

粘着層用樹脂として、CEBCを30質量部及びLLDPE（1）70質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして実施例2の表面保護フィルムを得た。

[0044]（実施例3）

粘着層用樹脂として、CEBCを10質量部及び直鎖状低密度ポリエチレン〔密度：0.920 g/cm³、MFR（190℃）：3.0 g/10分；以下「LLDPE（2）」という。〕90質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして実施例3の表面保護フィルムを得た。

[0045]（実施例4）

粘着層用樹脂として、CEBCを30質量部及びLLDPE（2）70質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして実施例4の表面保護フィルムを得た。

[0046]（実施例5）

基材層用樹脂として、HOPP〔密度：0.900 g/cm³、MFR（230℃）：8.0 g/10分〕を用いた以外は実施例4と同様にして実施例5の表面保護フィルムを得た。

[0047]（実施例6）

表面層用樹脂として、プロピレン系混合樹脂〔プロピレン単独重合体及びEPRからなる樹脂、MFR（230℃）：4.0 g/10分、EPRの含有率：30質量%、EPRの重量平均分子量55万〕を用い、粘着層用樹脂として、CEBCを50質量部及びLLDPE（2）50質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして実施例6の表面保護フィルムを得た。

[0048]（実施例7）

粘着層用樹脂として、CEBCを70質量部及びLLDPE（2）30質量部の混合物を用いた以外は実施例6と同様にして実施7の表面保護フィルムを得た。

[0049]（実施例8）

基材層用樹脂として、HOPPを用いた以外は実施例7と同様にして実施

例 8 の表面保護フィルムを得た。

[0050] (実施例 9)

表面層用樹脂及び基材層用樹脂として、低密度ポリエチレン [密度 : 0.920 g/cm³、MFR (190°C) : 6 g/10 分 ; 以下「LDPE (1)」という。] を用い、粘着層用樹脂として、CEBC を 10 質量部及び LLDPE (1) 90 質量部の混合物を用い、表面層の厚さが 14 μm、基材層の厚さが 42 μm、粘着層の厚さが 14 μm になるように押出した以外は実施例 1 と同様にして実施例 9 の表面保護フィルムを得た。

[0051] (実施例 10)

粘着層用樹脂として、CEBC を 30 質量部及び LLDPE (1) 70 質量部の混合物を用いた以外は実施例 9 と同様にして実施例 10 の表面保護フィルムを得た。

[0052] (実施例 11)

粘着層用樹脂として、CEBC を 10 質量部及び LLDPE (2) 90 質量部の混合物を用いた以外は実施例 9 と同様にして実施例 11 の表面保護フィルムを得た。

[0053] (実施例 12)

粘着層用樹脂として、CEBC を 30 質量部及び LLDPE (2) 70 質量部の混合物を用いた以外は実施例 9 と同様にして実施例 12 の表面保護フィルムを得た。

[0054] (実施例 13)

表面層用樹脂として、LDPE (1) を 50 質量部及び高密度ポリエチレン [密度 : 0.960 g/cm³、MFR (190°C) : 5.5 g/10 分 ; 以下「HDPE (1)」という。] を 50 質量部の混合物を用い、粘着層用樹脂として、CEBC を 50 質量部及び LLDPE (2) 50 質量部の混合物を用いた以外は実施例 9 と同様にして実施例 13 の表面保護フィルムを得た。

[0055] (実施例 14)

表面層樹脂は用いず、粘着層用樹脂として、CEBCを70質量部及びLLDPE(2)30質量部の混合物を用い、基材層の厚さが $56\mu\text{m}$ 、粘着層の厚さが $14\mu\text{m}$ になるように押出した以外は実施例9と同様にして実施例14の表面保護フィルムを得た。

[0056] (実施例15)

基材層用樹脂として、低密度ポリエチレン(密度: $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(190°C 、 21.18N): $4\text{g}/10\text{分}$;以下「LDPE(2)」)と高密度ポリエチレン(密度: $0.960\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(190°C 、 21.18N): $13\text{g}/10\text{分}$;以下「HDPE(2)」)とを質量比で50/50になるように混合し、粘着層用樹脂として、CEBC30質量部とLLDPE(2)70質量部の混合物を用いて、基材層用押出機(口径 50mm)及び粘着層用押出機(口径 40mm)にそれぞれ供給し、共押出法により押出温度 250°C でT-ダイから基材層の厚さが $64\mu\text{m}$ 、粘着層の厚さが $16\mu\text{m}$ になるように押出した以外は実施例1と同様にして、実施例15の表面保護フィルムを得た。

[0057] (実施例16)

表面層用樹脂として、LDPE(2)とプロピレン-エチレンブロック共重合体とを質量比で95/5となるように混合し、基材用樹脂として、LDPE(2)とHDPE(2)とを質量比で50/50になるように混合して用い、粘着層用樹脂として、CEBCと直鎖状低密度ポリエチレン(密度: $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 、MFR(190°C 、 21.18N): $6\text{g}/10\text{分}$;以下「LLDPE(3)」という。)とを質量比で5/95の混合物を用い、表面層用押出機(口径 50mm)、基材層用押出機(口径 50mm)及び粘着層用押出機(口径 40mm)にそれぞれ供給し、共押出法により押出温度 250°C でT-ダイから表面層の厚さが $16\mu\text{m}$ 、基材層の厚さが $48\mu\text{m}$ 、粘着層の厚さが $16\mu\text{m}$ になるように押出した以外は実施例1と同様にして、実施例16の表面保護フィルムを得た。

[0058] (実施例17)

表面層用樹脂としてHOPPとプロピレンーエチレンブロック共重合体とを質量比で95/5となるように混合し、基材層用樹脂としてメタロセン触媒系COPPを用い、粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(2)とを質量比で30/70の混合物を用いた以外は実施例16と同様にして実施例17の表面保護フィルムを得た。

[0059] (実施例18)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(3)とメタロセン触媒系COPPとを質量比で25/70/5の混合物を用いた以外は実施例16と同様にして実施例18の表面保護フィルムを得た。

[0060] (実施例19)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(2)とメタロセン触媒系COPPとを質量比で40/40/20の混合物を用いた以外は実施例15と同様にして実施例19の表面保護フィルムを得た。

[0061] (実施例20)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(2)とメタロセン触媒系COPPとを質量比で40/35/25の混合物を用いた以外は実施例16と同様にして、実施例20の表面保護フィルムを得た。

[0062] (実施例21)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(2)とメタロセン触媒系COPPとを質量比で40/30/30の混合物を用いた以外は実施例16と同様にして実施例21の表面保護フィルムを得た。

[0063] (実施例22)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(2)とメタロセン触媒系COPPとを質量比で35/40/25の混合物を用いた以外は実施例16と同様にして実施例22の表面保護フィルムを得た。

[0064] (実施例23)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE(3)とメタロセン触媒系COPPとを質量比で25/45/30の混合物を用いた以外は実施例16と

同様にして実施例 23 の表面保護フィルムを得た。

[0065] (実施例 24)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (3) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で25/50/25の混合物を用いた以外は実施例 16 と同様にして実施例 24 の表面保護フィルムを得た。

[0066] (実施例 25)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (2) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で40/10/50の混合物を用いた以外は実施例 16 と同様にして、実施例 25 の表面保護フィルムを得た。

[0067] (実施例 26)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (2) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で40/35/25の混合物を用いた以外は実施例 17 と同様にして、実施例 26 の表面保護フィルムを得た。

[0068] (実施例 27)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (2) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で40/30/30の混合物を用いた以外は実施例 17 と同様にして、実施例 27 の表面保護フィルムを得た。

[0069] (実施例 28)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (3) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で25/50/25の混合物を用いた以外は実施例 17 と同様にして、実施例 28 の表面保護フィルムを得た。

[0070] (実施例 29)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (2) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で15/65/20の混合物を用いた以外は実施例 16 と同様にして実施例 29 の表面保護フィルムを得た。

[0071] (実施例 30)

粘着層用樹脂として、CEBCとLLDPE (2) とメタロセン触媒系COPPとを質量比で30/60/10の混合物を用いた以外は実施例 16 と

同様にして実施例 30 の表面保護フィルムを得た。

[0072] (比較例 1)

粘着層用樹脂として、非晶性プロピレンーブテンー 1 共重合体 57 質量部、結晶性プロピレンーブテンー 1 共重合体 3 質量部及び C E B C 40 質量部の混合物を用いた以外は、実施例 6 と同様にして比較例 1 の表面保護フィルムを得た。

[0073] (比較例 2)

粘着層用樹脂として、非晶性プロピレンーブテンー 1 共重合体 49.4 質量部、結晶性プロピレンーブテンー 1 共重合体 10.6 質量部及び C E B C 40 質量部の混合物を用いた以外は、実施例 6 と同様にして比較例 2 の表面保護フィルムを得た。

[0074] (比較例 3)

粘着層用樹脂として、スチレンーエチレンープロピレンー スチレン ブロック共重合体 (株式会社クラレ製「セプトン 2063」; 以下「SEPS」という。) 50 質量部及び L L D P E (2) 50 質量部の混合物を用いた以外は、実施例 6 と同様にして比較例 3 の表面保護フィルムを得た。

[0075] (比較例 4)

粘着層用樹脂として、C E B C と L L D P E (2) とメタロセン触媒系 C O P P とを質量比で 30 / 10 / 60 の混合物を用いた以外は実施例 16 と同様にして比較例 4 の表面保護フィルムを得た。

[0076] (比較例 5)

粘着層用樹脂として、C E B C とメタロセン触媒系 C O P P と非晶性プロピレンーブテンー 1 共重合体とを質量比で 40 / 10 / 50 の混合物を用いた以外は実施例 16 と同様にして比較例 5 の表面保護フィルムを得た。

[0077] (比較例 6)

粘着層用樹脂として、C E B C とメタロセン触媒系 C O P P とを質量比で 70 / 30 の混合物を用いた以外は実施例 16 と同様にして比較例 6 の表面保護フィルムを得た。

[0078] (実施例及び比較例で得られた表面保護フィルムの評価方法)

粘着力の測定

23℃、50%RHの恒温室において、JIS Z0237:2000の粘着力評価方法に準拠して、上記で得られた表面保護フィルムを厚さ2mmの亚克力板（鏡面仕上げ、三菱レイヨン株式会社製「アクリライト」）に貼着した。フィルムが貼着された亚克力板を23℃恒温室中で24時間放置した後、引張試験機（株式会社エー・アンド・ディー製）を用いて、300mm/分の速度で180°方向に剥離して初期粘着力を測定した。また、フィルムを貼着した亚克力板を50℃の乾燥機中で1日放置した後、同様に粘着力を測定した。

[0079] 粘着性の評価

上記の粘着力の測定を行う際に、亚克力板に貼着した表面保護フィルムの亚克力板への貼着状態を目視で確認し、下記の基準によって粘着性の評価を行った。

○：亚克力板表面への均一な密着を保持しているもの。

×：初期粘着力が不足し、均一な密着が保てず、一部に浮きが生じたもの。

[0080] 糊残り性の評価

23℃、50%RHの恒温室において、JIS Z0237:2000に準拠した方法で、表面保護フィルムを縦15cm×巾5cmの亚克力板（鏡面仕上げ、三菱レイヨン株式会社製「アクリライト」）の全面に貼着した。フィルムが貼着された亚克力板を60℃の乾燥機中で3日間静置後、23℃恒温室中で1時間冷却した。冷却された試験片から、フィルムを180°方向に高速で手剥がしし、亚克力板表面の汚染状況を目視で確認し、以下の基準にて糊残り性の評価を行った。

○：亚克力板表面にくもり、白スジ、異物等の汚れ無し。

△：亚克力板表面にくもり、白スジ、異物等の何れかの汚れがあるが実用使用には耐えられるもの

×：アクリル板表面にくもり、白スジ、異物等のいずれかの汚れが有り、
実用には不適であるもの

[0081] アクリル板表面の濡れ張力の測定

フィルム貼着前の試験片（アクリル板の表面をアルコールで洗浄し、乾燥させた試験片）及び上記糊残りの評価で用いたフィルム剥離後の試験片を用い、JIS K6768：1999に準拠した方法でアクリル板表面の濡れ張力を測定した。フィルム貼着前の試験片の濡れ張力は40 mN/mであった。

[0082] 表面保護フィルム剥離後の印刷適正評価

上記アクリル板表面の濡れ張力の測定値を用いて、濡れ張力の低下幅〔（フィルム貼着前の試験片の濡れ張力：40 mN/m）－（フィルム剥離後の試験片の濡れ張力）〕を保護フィルム剥離後の印刷適性の代用評価として評価した。なお、評価基準は以下の通りである。

○：濡れ張力の低下幅が2 mN/m以下である。

×：濡れ張力の低下幅が2 mN/mを超えている。

[0083] 耐ブロッキング性の評価

得られた表面保護フィルムを、A4の大きさ（縦297 mm×横210 mm）で切り出した。この際、フィルム成膜時の押し出し方向（MD方向）とA4縦方向が一致するように切り出した。切り出したフィルムを10枚重ねた後、その上下をA4サイズ、厚さ3 mmの塩化ビニル製の板で挟み、重さ5 kgの重りを乗せ40℃の乾燥器中で14日間保管後、23℃、50%RHの恒温室内で1時間保管した。次いで、そのフィルムをMD方向に25 mm幅で切り出し、引張試験機（株式会社エー・アンド・ディー製）を用いて、300 mm/分の速度で180°方向に剥離してブロッキング力を測定した。得られたブロッキング力から、以下の基準によって耐ブロッキング性を評価した。

○：ブロッキング力が0.8 N/25 mm未満である。

×：ブロッキング力が0.8 N/25 mm以上である。

[0084] 粘着面同士の粘着力測定

23℃、50%RHの恒温室において、JIS Z0237:2000に準拠した方法で、縦15cm×巾25mmからなる2枚の表面保護フィルムの粘着面同士を貼着した。貼着されたフィルムを23℃恒温室中で30分間静置した後、引張試験機（株式会社エー・アンド・ディー社製）を用いて、300mm/分の速度で180°方向に剥離して粘着面同士の接着力を測定した。

[0085] 粘着面同士の接着、剥離後の粘着面状態

23℃、50%RHの恒温室において、JIS Z0237:2000に準拠した方法で、縦15cm×巾25mmからなる2枚の表面保護フィルムの粘着面同士を貼着した。貼着されたフィルムを23℃恒温室中で30分間静置した後、高速で手剥がしし、粘着面の状況を目視で確認し、以下の基準で粘着面状態を評価した。

○：粘着面に白化、面荒れがないもの

△：粘着面に白化、もしくは面荒れが生じたが実用使用には耐えられるもの

×：粘着面に白化及び面荒れがみられ、実用には不適であるもの

[0086] 上記の各評価を行った結果を、以下の表中に記載する。尚、表面層を設けていない表面保護フィルムについては当該箇所が空欄になっている。

[0087]

[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
表面保護 フィルム の層 構成	表面層 樹脂組成 (質量%)	プロピレン系混合樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100
		(プロピレン単独重合体)	(89)	(89)	(89)	(89)	(89)	(70)	(70)	(70)
		(EPR)	(11)	(11)	(11)	(11)	(11)	(30)	(30)	(30)
	表面層の厚さ(μm)		10	10	10	10	10	10	10	10
	基材層 樹脂組成 (質量%)	HOPP					100			100
		メタロセン触媒系COPP	100	100	100	100		100	100	
	基材層の厚さ(μm)		30	30	30	30	30	30	30	30
	粘着層 樹脂組成 (質量%)	CEBC	10	30	10	30	30	50	70	70
		LLDPE(1)	90	70						
		LLDPE(2)			90	70	70	50	30	30
評価結果	粘着層の厚さ(μm)		10	10	10	10	10	10	10	10
	全フィルムの厚さ(μm)		50	50	50	50	50	50	50	50
	粘着力 (N/25mm)	初期	0.08	0.30	0.06	0.15	0.13	3.20	4.80	4.30
		50℃×1日後	0.12	0.44	0.08	0.25	0.22	3.90	5.50	4.90
	粘着性		○	○	○	○	○	○	○	○
	糊残り		○	○	○	○	○	○	○	○
	濡れ張力(mN/m)		38	38	38	38	38	38	38	38
	濡れ張力低下幅(mN/m)		2	2	2	2	2	2	2	2
	保護フィルム剥離後の印刷適性		○	○	○	○	○	○	○	○
	ブロッキング力(N/25mm)		0.05	0.30	0.05	0.20	0.15	0.50	0.70	0.55
	耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	○	○	○

[0088]

[表2]

			実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
表面保護フィルム の層構成	表面層 樹脂組成 (質量%)	LDPE(1)	100	100	100	100	50	
		HDPE(1)					50	
	表面層の厚さ(μm)		14	14	14	14	14	
	基材層 樹脂組成 (質量%)	LDPE(1)	100	100	100	100	100	100
		基材層の厚さ(μm)	42	42	42	42	42	56
	粘着層 樹脂組成 (質量%)	CEBC	10	30	10	30	50	70
		LLDPE(1)	90	70				
		LLDPE(2)			90	70	50	30
	粘着層の厚さ(μm)		14	14	14	14	14	14
	全フィルムの厚さ(μm)		70	70	70	70	70	70
評価結果	粘着力 (N/25mm)	初期	0.08	0.30	0.06	0.15	3.20	4.80
		50°C×1日後	0.12	0.44	0.08	0.25	3.90	5.50
	粘着性		○	○	○	○	○	○
	糊残り		○	○	○	○	○	○
	濡れ張力(mN/m)		38	38	38	38	38	38
	濡れ張力低下幅(mN/m)		2	2	2	2	2	2
	保護フィルム剥離後の印刷適性		○	○	○	○	○	○
	ブロッキング力(N/25mm)		0.05	0.30	0.05	0.20	0.50	0.70
	耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	○

[0089]

[表3]

			実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
表面保護フィルム の層構成	表面層 樹脂組成 (質量%)	LDPE(2)		95		95
		HOPP			95	
		プロピレン-エチレンブロック共重合体		5	5	5
	表面層の厚さ(μm)			16	16	16
	基材層 樹脂組成 (質量%)	LDPE(2)	50	50		50
		HDPE(2)	50	50		50
		メタロセン触媒系COPP			100	
	基材層の厚さ(μm)		64	48	48	48
	粘着層 樹脂組成 (質量%)	CEBC	30	5	30	25
		LLDPE(2)	70		70	
		LLDPE(3)		95		70
		メタロセン触媒系COPP				5
	粘着層の厚さ(μm)		16	16	16	16
	全フィルムの厚さ(μm)		80	80	80	80
評価結果	粘着力 (N/25mm)	初期	0.22	0.10	0.18	0.38
		50℃×1日後	0.34	0.13	0.20	0.40
	粘着性		○	○	○	○
	糊残り		○	○	○	○
	濡れ張力(mN/m)		38	38	38	38
	濡れ張力低下幅(mN/m)		2	2	2	2
	保護フィルム剥離後の印刷適性		○	○	○	○
	ブロッキング力(N/25mm)		0.15	0.10	0.15	0.35
	耐ブロッキング性		○	○	○	○

[0090]

[表4]

			実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
表面保護 フィルムの 層構成	表面層 樹脂組成 (質量%)	LDPE(2)		95	95	95	95	95
		プロピレン-エチレンブロック共重合体		5	5	5	5	5
	表面層の厚さ(μm)			16	16	16	16	16
	基材層 樹脂組成 (質量%)	LDPE(2)	50	50	50	50	50	50
		HDPE(2)	50	50	50	50	50	50
	基材層の厚さ(μm)		64	48	48	48	48	48
	粘着層 樹脂組成 (質量%)	CEBC	40	40	40	35	25	25
		LLDPE(2)	40	35	30	40		
		LLDPE(3)					45	50
		メタロセン触媒系COPP	20	25	30	25	30	25
	粘着層の厚さ(μm)		16	16	16	16	16	16
	全フィルムの厚さ(μm)		80	80	80	80	80	80
評価結果	粘着面同士の粘着力(N/25mm)		1.50	0.36	0.10	0.20	0.11	1.60
	粘着面状態		○	○	○	○	○	○
	粘着力 (N/25mm)	初期	0.32	0.21	0.12	0.11	0.06	0.34
		50°C×1日後	0.44	0.21	0.13	0.13	0.10	0.32
	粘着性		○	○	○	○	○	○
	糊残り		○	○	○	○	○	○
	濡れ張力(mN/m)		38	38	38	38	38	38
	濡れ張力低下幅(mN/m)		2	2	2	2	2	2
	保護フィルム剥離後の印刷適性		○	○	○	○	○	○
	ブロッキング力(N/25mm)		0.35	0.15	0.10	0.10	0.05	0.30
	耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	○

[0091]

[表5]

			実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
表面保護 フィルムの層構成	表面層 樹脂組成 (質量%)	LDPE (2)	95				95	95
		HOPP		95	95	95		
		プロピレン-エチレンブロック共重合体	5	5	5	5	5	5
	表面層の厚さ(μm)		16	16	16	16	16	16
	基材層 樹脂組成 (質量%)	LDPE (2)	50				50	50
		HDPE (2)	50				50	50
		メタロセン触媒系COPP		100	100	100		
	基材層の厚さ(μm)		48	48	48	48	48	48
	粘着層 樹脂組成 (質量%)	CEBC	40	40	40	25	15	30
		LLDPE (2)	10	35	30		65	60
		LLDPE (3)				50		
		メタロセン触媒系COPP	50	25	30	25	20	10
	粘着層の厚さ(μm)		16	16	16	16	16	16
	全フィルムの厚さ(μm)		80	80	80	80	80	80
評価結果	粘着面同士の粘着力(N/25mm)		0.08	0.36	0.10	1.50	0.05	1.75
	粘着面状態		○	○	○	○	○	△
	粘着力 (N/25mm)	初期	0.05	0.20	0.10	0.30	0.05	0.10
		50℃×1日後	0.08	0.20	0.12	0.31	0.08	0.16
	粘着性		○	○	○	○	○	○
	糊残り		○	○	○	○	○	○
	濡れ張力(mN/m)		38	38	38	38	38	38
	濡れ張力低下幅(mN/m)		2	2	2	2	2	2
	保護フィルム剥離後の印刷適性		○	○	○	○	○	○
	ブロッキング力(N/25mm)		0.08	0.15	0.10	0.20	0.10	0.10
	耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	○

[0092]

[表6]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
表面保護フィルム の層構成	表面層 樹脂組成 (質量%)	ポリプロピレン系樹脂	100	100	100			
		(プロピレン単重合体)	(70)	(70)	(70)			
		(EPR)	(30)	(30)	(30)			
		LDPE (2)				95	95	95
		プロピレン-エチレン ブロック共重合体				5	5	5
	表面層の厚さ(μm)		10	10	10	16	16	16
	基材層 樹脂組成 (質量%)	LDPE (2)				50	50	50
		HDPE (2)				50	50	50
		メタロセン触媒系COPP	100	100	100			
	基材層の厚さ(μm)		30	30	30	48	48	48
	粘着層 樹脂組成 (質量%)	非晶性プロピレン -ブテン-1共重合体	57	49.4			50	
		結晶性プロピレン -ブテン-1共重合体	3	10.6				
		CEBC	40	40		30	40	70
		SEPS			50			
		LLDPE (2)			50	10		
		メタロセン触媒系COPP				60	10	30
	粘着層の厚さ(μm)		10	10	10	16	16	16
	全フィルムの厚さ(μm)		50	50	50	80	80	80
評価結果	粘着面同士の粘着力(N/25mm)		3.8	2.9	4.2	0.05	5.4	4.8
	粘着面状態		×	×	×	○	×	×
	粘着力 (N/25mm)	初期	3.20	2.50	3.60	0.03	4.00	0.50
		50℃×1日後	5.50	5.40	6.50	0.05	4.40	0.30
	粘着性		○	○	○	×	○	○
	糊残り		△	△	×	○	△	○
	濡れ張力(mN/m)		35	35	36	38	37	38
	濡れ張力低下幅(mN/m)		5	5	4	2	3	2
	保護フィルム剥離後の印刷適性		×	×	×	○	×	○
	ブロッキング力(N/25mm)		0.50	0.41	0.30	0.05	0.80	0.30
	耐ブロッキング性		○	○	○	○	○	○

[0093] 粘着亢進に関して

各実施例で得た表面保護フィルムの粘着力の強弱は、主に粘着層の違いに

起因しており、粘着層の組成によって様々な値を取りうるが、いずれの場合も初期値と「50℃×1日後」の値に大きな差がなく接着亢進が少ない。これに対し各比較例で得た表面保護フィルムは、実施例に比べ接着亢進が大きい。

[0094] 表面保護フィルム剥離後の被着体表面の汚染に関して

各実施例で得た表面保護フィルムでは、フィルム剥離後の被着体への糊残りは目視では確認できなかった。また、フィルム貼着前とフィルム剥離後との被着体表面の濡れ張力の低下も小さく、印刷適性を低下させない程度にまで被着体表面の汚染を極小化することが出来た。これに対し各比較例で得た表面保護フィルムでは、フィルム剥離後の被着体への糊残りを目視でも確認することができ、フィルム剥離後の被着体表面の印刷適性が各実施例と比べて低下する評価結果が得られた。

[0095] 粘着面同士の互着に関して

粘着層に更にプロピレン系重合体を併用するものにおいては、粘着面同士が互着した場合においても剥離が容易であり、又粘着面に荒れ等を生じさせることが無く、製造工程の途中で表面保護フィルムの着脱が行なわれるような使用方法においても、本発明の表面保護フィルムが使用することができる。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明の表面保護フィルムは、最適な微粘着から中粘着レベルの幅広い粘着力を有し、アクリル板への貼着後の浮き、剥がれ等の発生もない。特に貼着したアクリル板からフィルムを剥離した際に、目視で確認できるくもりやスジ、異物等の汚染は認められず、表面保護フィルムを剥離した後のアクリル板表面の濡れ張力の低下もきわめて少ないことから、表面保護フィルムを剥離した後、印刷等の二次加工を施される用途に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 粘着層（A）と基材層（B）とを積層した表面保護フィルムであって、該粘着層（A）が、
- 結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と、密度が $0.880 \sim 0.938 \text{ g/cm}^3$ である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）と、を該粘着層（A）を構成する成分の全質量に対して50質量%以上含有し、且つ
- 結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）と、密度が $0.880 \sim 0.938 \text{ g/cm}^3$ である直鎖状低密度ポリエチレン（A2）との合計質量の5～80質量%が結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）であることを特徴とする表面保護フィルム。
- [請求項2] 前記結晶性オレフィンブロックを有するブロック共重合体（A1）が、結晶性オレフィン-エチレン・ブチレン共重合体-結晶性オレフィンブロック共重合体（CEBC）である請求項1記載の表面保護フィルム。
- [請求項3] 粘着層（A）に更にプロピレン系重合体（A3）を含有する請求項1又は2記載の表面保護フィルム。
- [請求項4] 前記プロピレン系重合体（A3）がメタロセン触媒系ポリプロピレンである請求項3記載の表面保護フィルム。
- [請求項5] 前記ブロック共重合体（A1）と、前記直鎖状低密度ポリエチレン（A2）と前記プロピレン系重合体（A3）との合計100質量部中の各成分の使用割合（A1）：（A2）：（A3）が、10～50：10～70：10～50である請求項3又は4記載の表面保護フィルム。
- [請求項6] 前記基材層（B）が、オレフィン系重合体（B1）を該基材層（B）を構成する成分の全質量に対して65質量%以上含有するものである請求項1～5の何れか1項記載の表面保護フィルム。

- [請求項7] 前記オレフィン系重合体（B 1）が、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよび結晶性プロピレン系重合体からなる群から選ばれる一種以上のオレフィン系重合体である請求項 6 記載の表面保護フィルム。
- [請求項8] 表面層（C）を、前記粘着層（A）の反対面の基材層（B）上に設けた請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項記載の表面保護フィルム。
- [請求項9] 前記表面層（C）が、オレフィン系重合体（C 1）を該表面層（C）を構成する成分の全質量に対して 65 質量%以上含有するものである請求項 8 記載の表面保護フィルム。
- [請求項10] 前記オレフィン系重合体（C 1）が、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよびプロピレン単独重合体からなる群から選ばれる一種以上のオレフィン系重合体である請求項 9 記載の表面保護フィルム。
- [請求項11] 前記オレフィン系重合体（C 1）が、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよびプロピレン単独重合体からなる群から選ばれる一種以上のオレフィン系重合体と、プロピレンーエチレンブロック共重合体との混合樹脂である請求項 9 記載の表面保護フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/063326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00 (2006.01) i, B32B27/32 (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)

B32B27/00, B32B27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	JP 2008-162108 A (Japan Polyethylene Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraphs [0018] to [0020] (Family: none)	1-11
A	JP 2006-257247 A (Tohcello Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0014] (Family: none)	1-11
A	JP 2007-76127 A (Tohcello Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraphs [0010], [0014] to [0015], [0018] (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October, 2009 (20.10.09)

Date of mailing of the international search report

02 November, 2009 (02.11.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, B32B27/32(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（I P C）） Int.Cl. B32B27/00, B32B27/32			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 9 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 9 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	
A	JP 2008-162108 A（日本ポリエチレン株式会社）2008.07.17, 特許請求の範囲, 段落【0018】－【0020】（ファミリーなし）	1－11	
A	JP 2006-257247 A（東セロ株式会社）2006.09.28, 特許請求の範囲, 段落【0009】－【0012】, 段落【0014】（ファミリーなし）	1－11	
A	JP 2007-76127 A（東セロ株式会社）2007.03.29, 特許請求の範囲, 段落【0010】, 段落【0014】－【0015】, 段落【0018】（ファミリーなし）	1－11	
☐ 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 2 0 . 1 0 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 0 2 . 1 1 . 2 0 0 9	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 鴨野 研一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S 7 1 4 8