(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月17日(17.09.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/184161 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/007333

(22) 国際出願日： 2020年2月25日(25.02.2020)

(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 2019-042611 2019年3月8日(08.03.2019) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：笹本 慎(**SASAMOTO Shin**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 野口 祐貴(**NOGUCHI Yuuki**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 野口 潤(**NOGUCHI Jun**)；〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地 ＤＩＣ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人：小川 眞治(**OGAWA Shinji**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/184161 A1

(54) **Title:** PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND LAMINATION FILM USING SAME

(54) 発明の名称： 粘着剤組成物、及びこれを用いた積層フィルム

(57) **Abstract:** Provided are: a pressure-sensitive adhesive composition capable of suppressing temporal change in the adhesive power of a pressure-sensitive adhesive and having excellent performance stability; and a lamination film that uses said composition in an adhesive layer and that can be suitably used as a surface protection film. Specifically, this pressure-sensitive adhesive composition contains a pressure-sensitive adhesive (B) and a polyoxyalkylene compound (A) that has a polyoxyalkylene chain (a1) and a silicone chain (a2) and has a glass transition temperature of 0°C or less.

(57) 要約：粘着剤の粘着力の経時変化を抑制できる性能安定性に優れる粘着剤組成物、およびこれを粘着層に用い、表面保護フィルムとして好適に用いることができる積層フィルムを提供する。具体的には、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有し、ガラス転移温度が０℃以下であるポリオキシアルキレン化合物（Ａ）と、粘着剤（Ｂ）とを含有する粘着剤組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 粘着剤組成物、及びこれを用いた積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、粘着剤組成物、及びこれを用いた積層フィルムに関する。

背景技術

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

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

[0003] 近年大型化するディスプレイに用いられる光学部材に対しては、機械により表面保護フィルムを剥離する方法が主流となっており、剥離スピードが工程によって異なることも多く、より剥離力（粘着力）の調整が容易で剥離後の糊残りの少ない粘着剤組成物、およびこれを粘着層として有する積層フィルムが求められている。

上記の要求に応える形で、小さな力でも剥離可能な微粘着性と一度貼着しても再び綺麗に剥離できる再剥離性の両方を備える表面保護フィルムの開発が行われている（例えば特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１９－０２６７０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 電子産業分野の電子機器および電子部品の需要の変動は激しく、当該分野で用いられる表面保護フィルムは、需要が生じたときにいつでも使用できるような性能安定性も求められるが、表面保護フィルムの粘着剤組成物は時間

の経過に伴って粘着力が急激に大きくなり、表面保護フィルムとして使用できなくなってしまう問題があった。

本発明が解決しようとする課題は、粘着剤の粘着力の経時変化を抑制できる性能安定性に優れる粘着剤組成物、およびこれを粘着層に用い、表面保護フィルムとして好適に用いることができる積層フィルムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有し、ガラス転移温度が０℃以下であるポリオキシアルキレン化合物（Ａ）と、粘着剤（Ｂ）とを含有する粘着剤組成物が、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有し、ガラス転移温度が０℃以下であるポリオキシアルキレン化合物（Ａ）と、粘着剤（Ｂ）とを含有する粘着剤組成物に関するものである。

発明の効果

[0008] 本発明により、粘着剤の粘着力の経時変化を抑制できる性能安定性に優れる粘着剤組成物、およびこれを粘着層に用い、表面保護フィルムとして好適に用いることができる積層フィルムが提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で適宜変更を加えて実施することができる。

尚、本願明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の一方又は両方をいう。

[0010] ＜粘着剤組成物＞

本発明の粘着剤組成物は、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン

鎖（ａ２）とを有し、ガラス転移温度が０℃以下であるポリオキシアルキレン化合物（Ａ）と、粘着剤（Ｂ）とを含有する。

ポリオキシアルキレン鎖とシリコーン鎖とを有し、ガラス転移温度が０℃以下であるポリオキシアルキレン化合物を含む粘着剤組成物は、時間の経過によって粘着力が急上昇することを抑制することができる。

以下、本発明の粘着剤組成物が含む各成分について説明する。

[0011] ［ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）］

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有する化合物であって、ガラス転移温度が０℃以下である化合物である。ガラス転移温度の下限は特に限定されないが、例えば－１００℃である。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）のガラス転移温度は、－２０℃～－５０℃の範囲にあると好ましい。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）のガラス転移温度は、実施例に記載の方法で測定する。

[0012] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が有するポリオキシアルキレン鎖（ａ１）は、特に限定されるものではなく、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の炭素数１～６のアルキレン鎖がエーテル結合によって複数連結されているものであればよく、アルキレン鎖の構造としては、直鎖状であっても分岐状のものであってもよい。

[0013] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が有するポリオキシアルキレン鎖（ａ１）は、ポリオキシエチレン鎖であると好ましい。ここでポリオキシエチレン鎖とは、オキシエチレン基が２個以上連結した構造を意味し、ポリオキシエチレン鎖は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、ポリオキシエチレン鎖を有すると好ましく、ポリオキシエチレン鎖を除いたポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等の炭素数１～６のポリオキシアルキレン鎖をさらに有してもよい。ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、ポリオキシエチレン鎖を除いた

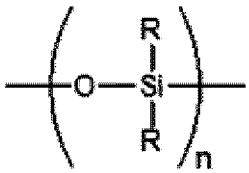
炭素数１～６のポリオキシアルキレン鎖を有する場合、炭素数１～６のポリオキシアルキレン鎖はポリオキシプロピレン鎖であると好ましい。

[0014] ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）の繰り返し数の平均値としては２～５０の範囲であることが好ましい。

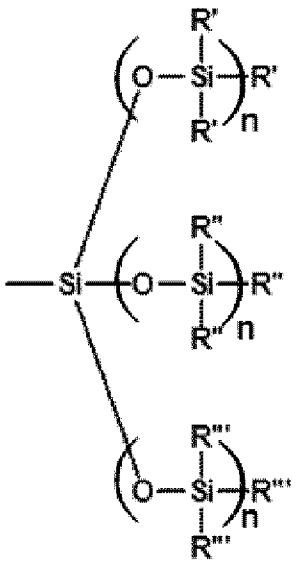
尚、ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、ポリオキシエチレン鎖と前記ポリオキシエチレン鎖以外の炭素数１～６のポリオキシアルキレン鎖を有し、エチレンユニットとアルキレンユニットがエーテル結合にて結合される場合、その形式はブロックであってもランダムであってもよく、前記繰り返し数はそれぞれのユニットの合計において、前記範囲であることが好ましい。

[0015] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が有するシリコーン鎖（ａ２）としては、特に限定されるものではなく、例えば、下記式で表されるシリコーン鎖を挙げることができる。

[0016] [化1]



(1)



(2)

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

ｎは繰り返し単位数であり、それぞれ独立に１～２００の整数を表す。）

[0017] シリコーン鎖（ａ２）の重量平均分子量としては、剥離性の観点から２０

０～５０，０００の範囲であることが好ましく、２００～３０，０００の範囲であることがより好ましい。

[0018] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）を有すると好ましい。炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）は、フッ素原子が直接結合している炭素原子の数が１～６の範囲であることを示し、炭素原子に結合する原子の一部が水素原子であってもよい。フッ素化アルキル基のアルキル基としては、分岐状および直鎖状のいずれであってもよい。

また、複数の前記フッ素化アルキル基（ａ３）がエーテル結合、チオエーテル結合あるいはフッ素原子を有さないアルキレン鎖によって連結してなる構造であってもよい。

[0019] 炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）は、粘着剤（Ｂ）の粘着力の調整が容易であり、また剥離時の糊残り等を効果的に抑制できる観点から、フッ素原子が直接結合している炭素原子の数が３～６の範囲であることが好ましく、４または６であることがより好ましい。また、同様の観点から、炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）は、水素原子を含まないパーフルオロアルキル基であるとより好ましい。

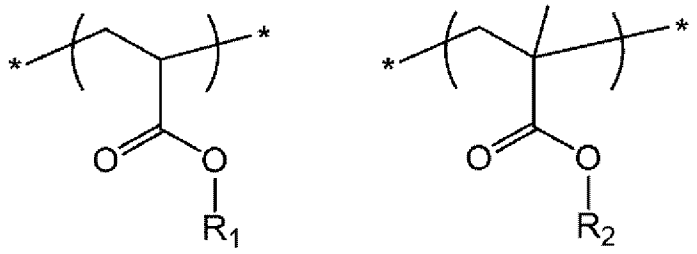
ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、１分子中にフッ素化アルキル基（ａ３）が２個以上含まれるものであると、より粘着力の調整が容易である観点から好ましい。

[0020] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）中のフッ素原子含有率は特に限定されるものではないが、後述する粘着剤（Ｂ）との相溶性、粘着力の調整容易性、および製造上の容易性の観点から、１～５０質量％の範囲であることが好ましく、１～３０質量％の範囲であることがより好ましい。

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

[0021] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、下記式（ａ４）で表される繰り返し単位及び下記式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上を有すると好ましい。

[0022] [化2]



(a4) (a5)

（式中、

R_1は置換基を有してもよい炭化水素基である。

R_2は炭素数４以上のアルキル基である。

＊は結合手を表す。）

[0023] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、式（ａ４）で表される繰り返し単位及び式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上を有することで、ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）のガラス転移温度を低くすることができ、０℃以下に調整することができる。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、式（ａ４）で表される繰り返し単位を有する場合、当該式（ａ４）で表される繰り返し単位は１種でも２種以上でもよい。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、式（ａ５）で表される繰り返し単位を有する場合、当該式（ａ５）で表される繰り返し単位は１種でも２種以上でもよい。

[0024] 式（ａ４）において、R_1は置換基を有してもよい炭化水素基であり、ここで炭化水素基は脂環式炭化水素基を除いた炭化水素基である。R_1の置換基を有してもよい炭化水素基は、好ましくは置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１～６のアルキル基、又は炭素数１～６のヒドロキシアルキル基である。

R_1の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ｎブチル基、２－エチルヘキシル基、イソブチル基、ｎヘキシル基、２－ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、４－ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

[0025] 式（ａ５）において、R_2は炭素数４以上のアルキル基であり、好ましくは炭素数６以上のアルキル基である。

R_2の具体例としては、ｎブチル基、２－エチルヘキシル基、イソブチル基、ｎヘキシル基、ラウリル基等が挙げられる。

[0026] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）中の式（ａ４）で表される繰り返し単位及び式（ａ５）で表される繰り返し単位の割合としては、好ましくは重量平均分子量が５０～３００，０００の範囲である。

[0027] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）を有すればよく、さらに炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）、式（ａ４）で表される繰り返し単位及び式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上を有してもよい。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、好ましくは炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）、式（ａ４）で表される繰り返し単位及び式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上と、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）と、シリコーン鎖（ａ２）とを有する。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、より好ましくは式（ａ４）で表される繰り返し単位及び式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上と、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）と、シリコーン鎖（ａ２）と、炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）とを有する。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、さらに好ましくは式（ａ４）で表される繰り返し単位及び式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上と、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）と、シリコーン鎖（ａ２）と、炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）のみからなる。

[0028] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）の重量平均分子量としては、特に限定されるものではないが、後述する粘着剤（Ｂ）との相溶性、粘着力の調整容

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

[0029] 尚、本発明における重量平均分子量については、下記条件のゲルパーミュレーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）にて測定した値である。

[0030] （ＧＰＣ測定条件）

測定装置：東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０　ＧＰＣ」

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「ＨＨＲ－Ｈ」（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×４ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）＋東ソー株式会社製「ＴＳＫ－ＧＥＬ　ＧＭＨＨＲ－Ｎ」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）

検出器：蒸発型光散乱検出器（オルテックジャパン株式会社製「ＥＬＳＤ２０００」）

データ処理：東ソー株式会社製「ＧＰＣ－８０２０モデルＩＩデータ解析バージョン４．３０」

測定条件：カラム温度　　４０℃

展開溶媒　　テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流速　　１．０ｍＩ／分

試料：固形分換算で１．０質量％のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（５μＩ）。

標準試料：前記「ＧＰＣ－８０２０モデルＩＩデータ解析バージョン４．３０」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

[0031] （単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「Ａ－５００」

東ソー株式会社製「Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「Ａ-２５００」

東ソー株式会社製「Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「Ｆ－１」

東ソー株式会社製「Ｆ－２」

東ソー株式会社製「Ｆ－４」

東ソー株式会社製「Ｆ－１０」

東ソー株式会社製「Ｆ－２０」

東ソー株式会社製「Ｆ－４０」

東ソー株式会社製「Ｆ－８０」

東ソー株式会社製「Ｆ－１２８」

東ソー株式会社製「Ｆ－２８８」

東ソー株式会社製「Ｆ－５５０」

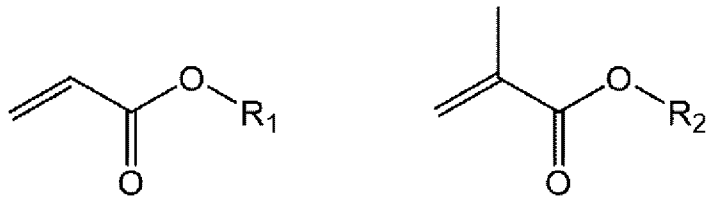
[0032] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）として、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有する化合物を用いる場合、特に粘着剤との相溶性が良好で、粘着剤の粘着力調整が容易である観点より、ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）と、シリコーン鎖含有エチレン不飽和単量体（ｘ２）とを必須の原料とする共重合体であると好ましい。

ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）として、炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）、式（ａ４）で表される繰り返し単位、及び式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上と、ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有する化合物を用いる場合、粘着剤との相溶性が良好で、粘着剤の粘着力調整が容易である観点より、ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）は、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）、下記式で表されるアクリレート単量体（ｘ４）及び下記式で表さ

れるメタクリレート単量体（ｘ５）から選択される１種以上と、ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）と、シリコーン鎖含有エチレン不飽和単量体（ｘ２）とを必須の原料とする共重合体であると好ましい。

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

[0033] [化3]



(x4) (x5)

（式中、

R_1は置換基を有してもよい炭化水素基である。

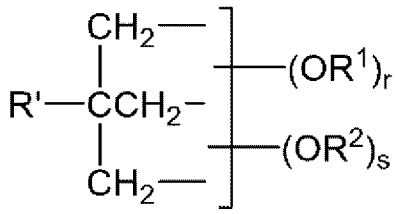
R_2は炭素数４以上のアルキル基である。）

[0034] ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）、シリコーン鎖含有エチレン不飽和単量体（ｘ２）、及びフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）が有するエチレン性不飽和基としては、ラジカル重合性を有する炭素－炭素不飽和二重結合が好ましく、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、マレイミド基等が挙げられる。これらの中でも、原料の入手容易性、後述する粘着剤（Ｂ）に対する相溶性、あるいは重合反応性が良好であることから、（メタ）アクリロイル基、ビニル基が好ましく、（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

[0035] ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）としては、下記式（ｘ１－１）で表される化合物が挙げられる。

[0036]

[化4]



(x1-1)

〔式中、Ｒ’はポリオキシアルキレン鎖の末端が水素原子またはアルキル基であるポリオキシアルキレン基である。

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

Ｒ[2]は水素原子または炭素数１～１８のアルキルカルボニル基である。

ｒは１～３の整数であり、ｓは０～２の整数であって、ｒ＋ｓ＝３である。〕

[0037] ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）としては、下記式（ｘ１－２）で表される化合物が挙げられる。

Ｒ[1]Ｏ－Ｒ’’－ＯＲ[1]　　（ｘ１－２）

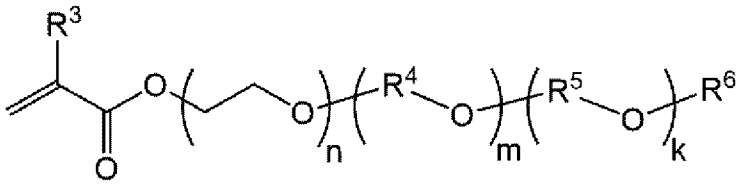
（式中、２つのＲ[1]は同一または異なる（メタ）アクリロイル基である。尚、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基とメタクリロイル基の両方を包含する意味である。

Ｒ’’はポリオキシアルキレン鎖である。）

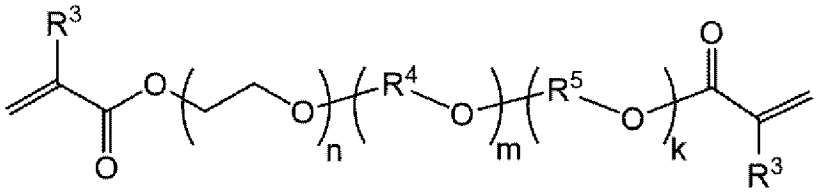
[0038] ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）としては、下記式（ｘ１－３）で表される化合物および下記式（ｘ１－４）で表される化合物が挙げられる。

[0039]

[化5]



(x1-3)



(x1-4)

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

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

Ｒ^{6}は、水素原子又は炭素数１～６のアルキル基である。

ｎは２以上の整数である。

ｍは０以上の整数である。

ｋは０以上の整数である。）

[0040] 式（ｘ１－３）および（ｘ１－４）において、Ｒ^{4}およびＲ^{5}の炭素数１～６のアルキレン基は、炭素数２または３のアルキレン基であると好ましい。

[0041] 化合物（ｘ１－１）、（ｘ１－２）、（ｘ１－３）、（ｘ１－４）としては、例えば、エチレンオキシド（以下ＥＯと略す）変性１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート（例えば、サンノプコ株式会社製ＲＣＣ１３－３６１等）、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーＡＤＥ－１００）、ＥＯ変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、サンノプコ株式会社製フォトマー４１６０等）、プロピレンオキシド（以下、ＰＯと略す）変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、化薬サートマー株式会社製ＳＲ－９００３等）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーＡＤＥ－２００等）、ポリプロピレング

リコールジ（メタ）アクリレート（例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーＡＤＰ－２００等）、ポリエチレングリコール－プロピレングリコール－ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーＡＤＣシリーズ等）、ポリテトラメチレンジグリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、共栄社化学株式会社製ライトアクリレートＰＴＭＧＡ－２５０等）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（例えば、共栄社化学株式会社製ライトアクリレート３ＥＧ－Ａ）、ＥＯ変性グリセロールアクリレート（例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアＧＥ３Ａ等）、ＰＯ変性グリセロールトリアクリレート（例えば、荒川化学株式会社製ビームセット７２０）、ＥＯ変性リン酸トリアクリレート（例えば、大阪有機化学株式会社製ビスコート３Ａ）、（ＥＯ）或いは（ＰＯ）変性トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアＴＭＰ－３Ｐ等）、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（例えば新中村化学工業製、Ｍ２３０Ｇ）等が挙げられる。

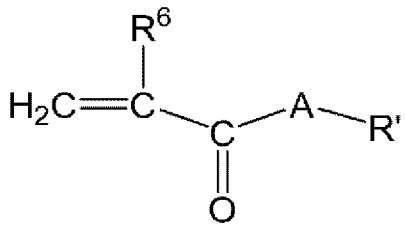
[0042] これら化合物は単独での使用、或いは（メタ）アクリロイル基数が異なる複数の化合物を混合して用いても、更に、構造も異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。

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

[0043] ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）として、下記一般式で表されるポリオキアルキレン鎖含有（メタ）アクリレートを用いてもよい。

[0044]

[化6]



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

Ｒ^{6}は水素原子またはメチル基である。

Ｒ’はポリオキシアルキレン鎖の末端が水素原子またはアルキル基であるポリオキシアルキレン基である。）

[0045] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリオキシアルキレンアクリレート、又は、ポリオキシアルキレンメタクリレートは、市販のヒドロキシポリ（オキシアルキレン）材料、例えば商品名”プルロニック”［Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（旭電化工業株式会社製）、アデカポリエーテル（旭電化工業株式会社製）”カルボワックス［Ｃａｒｂｏｗａｘ（グリコ・プロダクス）］、”トリトン”［Ｔｏｒｉｔｏｎ（ローム・アンド・ハース（Ｒｏｈｍ　ａｎｄ　Ｈａａｓ製））、Ｐ．Ｅ．Ｇ（第一工業製薬株式会社製）として販売されているものを種々の方法でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルクロリド、メタクリルクロリド、無水アクリル酸または無水メタクリル酸等と反応させることによって製造することができ、又、種々の製法で得られるポリオキシアルキレンジアクリレート等を用いることもできる。

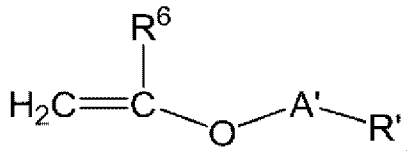
[0046] 市販品の（メタ）アクリレートとしては、例えば、日本油脂株式会社製の水酸基末端ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとしてブレンマーＰＥ－９０、ブレンマーＰＥ－２００、ブレンマーＰＥ－３５０、ブ

レンマーＡＥ－９０、ブレンマーＡＥ－２００、ブレンマーＡＥ－４００、ブレンマーＰＰ－１０００、ブレンマーＰＰ－５００、ブレンマーＰＰ－８００、ブレンマーＡＰ－１５０、ブレンマーＡＰ－４００、ブレンマーＡＰ－５５０、ブレンマーＡＰ－８００、ブレンマー５０ＰＥＰ－３００、ブレンマー７０ＰＥＰ－３５０Ｂ、ブレンマーＡＥＰシリーズ、ブレンマー５５ＰＥＴ－４００、ブレンマー３０ＰＥＴ－８００、ブレンマー５５ＰＥＴ－８００、ブレンマーＡＥＴシリーズ、ブレンマー３０ＰＰＴ－８００、ブレンマー５０ＰＰＴ－８００、ブレンマー７０ＰＰＴ－８００、ブレンマーＡＰＴシリーズ、ブレンマー１０ＰＰＢ－５００Ｂ、ブレンマー１０ＡＰＢ－５００Ｂなどがあげられる。同様に日本油脂株式会社製のアルキル末端ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートとしてブレンマーＰＭＥ－１００、ブレンマーＰＭＥ－２００、ブレンマーＰＭＥ－４００、ブレンマーＰＭＥ－１０００、ブレンマーＰＭＥ－４０００、ブレンマーＡＭＥ－４００、ブレンマー５０ＰＯＥＰ－８００Ｂ、ブレンマー５０ＡＯＥＰ－８００Ｂ、ブレンマーＰＬＥ－２００、ブレンマーＡＬＥ－２００、ブレンマーＡＬＥ－８００、ブレンマーＰＳＥ－４００、ブレンマーＰＳＥ－１３００、ブレンマーＡＳＥＰシリーズ、ブレンマーＰＫＥＰシリーズ、ブレンマーＡＫＥＰシリーズ、ブレンマーＡＮＥ－３００、ブレンマーＡＮＥ－１３００、ブレンマーＰＮＥＰシリーズ、ブレンマーＰＮＰＥシリーズ、ブレンマー４３ＡＮＥＰ－５００、ブレンマー７０ＡＮＥＰ－５５０など、また共栄社化学株式会社製ライトエステルＭＣ、ライトエステル１３０ＭＡ、ライトエステル０４１ＭＡ、ライトアクリレートＢＯ－Ａ、ライトアクリレートＥＣ－Ａ、ライトアクリレートＭＴＧ－Ａ、ライトアクリレート１３０Ａ、ライトアクリレートＤＰＭ－Ａ、ライトアクリレートＰ－２００Ａ、ライトアクリレートＮＰ－４ＥＡ、ライトアクリレートＮＰ－８ＥＡ等が挙げられる。

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

[0047] ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）として、下記一般式で表されるようなビニルエーテル構造を含む化合物を用いてもよい。

[0048] [化7]



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

Ｒ^{6}は水素原子またはメチル基である。

Ｒ’はポリオキシアルキレン鎖の末端が水素原子またはアルキル基であるポリオキシアルキレン基である。）

[0049] シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）としては、ビニルエーテル構造を含む単量体であってもよく、（メタ）アクリレート構造を含む単量体であってもよい。

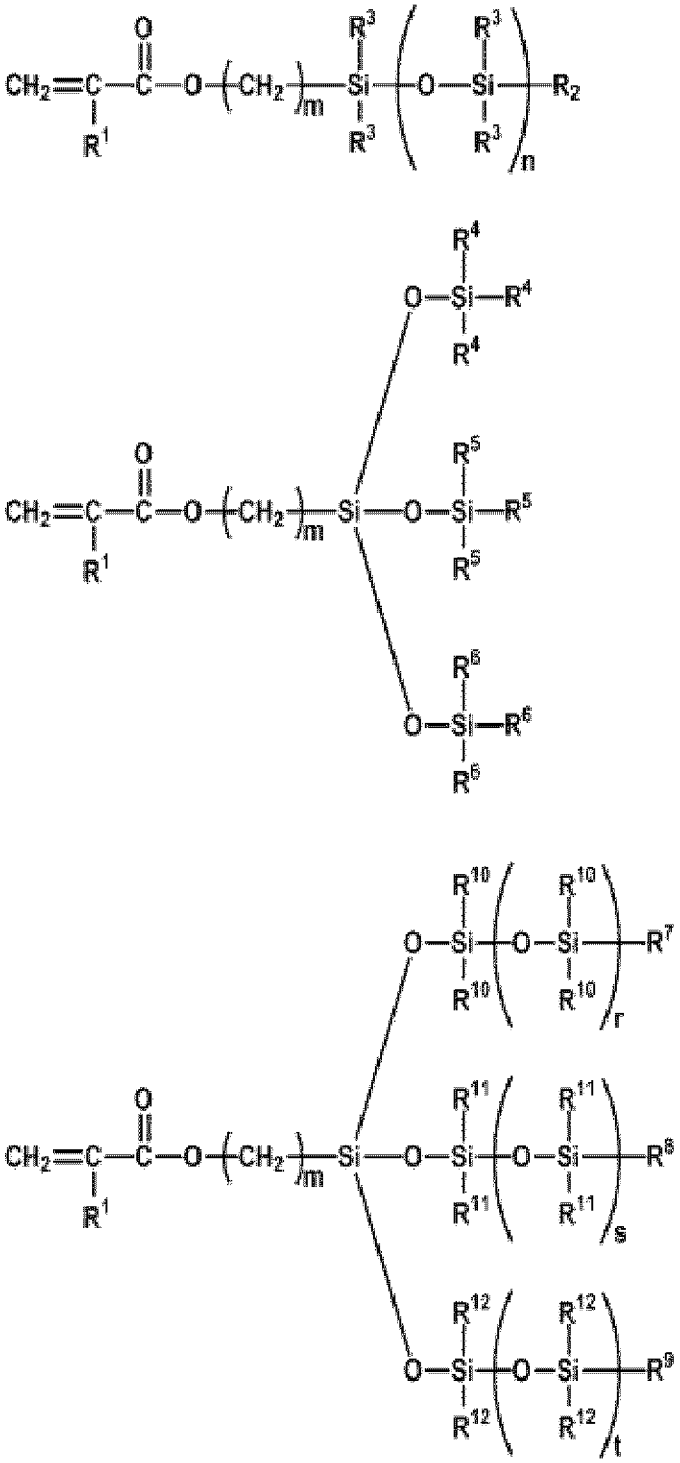
シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）は、共重合するポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）と同じ系であることが好ましい。

原料入手容易性の観点からは、シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）として、（メタ）アクリレート構造を含む単量体を用いることが好ましい。

[0050] シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）の具体例としては、下記一般式で表される単量体が挙げられる。

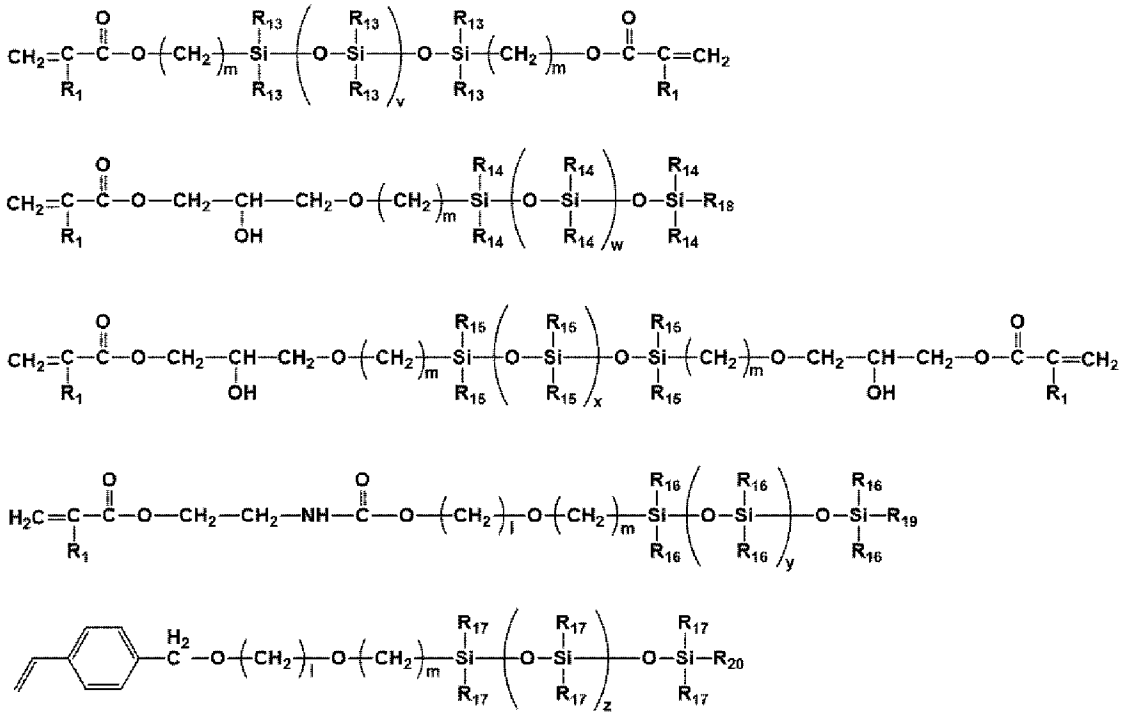
[0051]

[化8]



[0052]

[化9]



（式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を表す。

Ｒ[3]～Ｒ[6]、Ｒ[10]～Ｒ[17]は、それぞれ独立に炭素数１～１８のアルキル基またはフェニル基を表す。

Ｒ[2]、Ｒ[7]～Ｒ[9]およびＲ[18]～Ｒ[20]はそれぞれ独立に炭素数１～８のアルキル基またはフェニル基を表す。

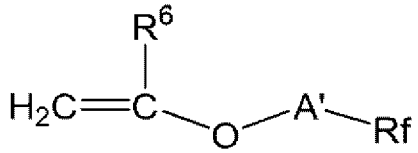
ｍおよびｌはそれぞれ独立に１～６の整数を表し、ｎは０～２５０の整数を表し、ｒ、ｓ、ｔ、ｖ、ｗ、ｘ、ｙおよびｚは、それぞれ独立に１～２５０の整数を表す。）

[0053] シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）は市販品を用いることができ、当該市販品としては、エチレン性不飽和基含有ポリシロキサンモノマーである、サイラプレーンＦＭ－０７１１、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ、サイラプレーンＦＭ－０７２５、サイラプレーンＴＭ－０７０１Ｔ（いずれもＪＮＣ株式会社製）が挙げられる。

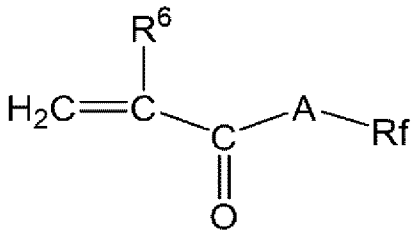
[0054] フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）としては、例えば、下記式（ｘ３－１）で表されるビニルエーテル、下記式（ｘ３－２）で

表されるフッ素化アルキル基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0055] [化10]



(x3-1)



(x3-2)

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

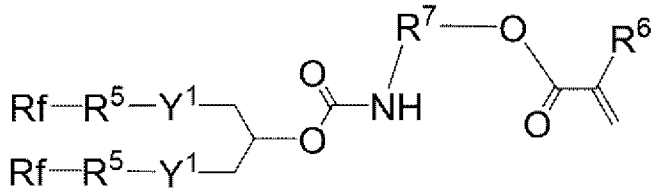
Ａは、酸素原子、置換基を有してもよい炭素数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数３～１２のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～１２のアリール基、または置換基を有してもよい炭素数６～２４のアラルキル基であり、これらが単独で、あるいは複数組み合わさってなる二価の連結基であり、

R^6は水素原子またはメチル基である。

Ｒｆは－C_nF_{2n+1}（但し、ｎは１～６の整数である。）である。〕

[0056] フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）としては、下記式（ｘ３－３）で表される含フッ素ウレタン（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0057] [化11]



(x3-3)

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

R^5はそれぞれ独立に、炭素数１～３のアルキレン鎖または直接結合である。

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

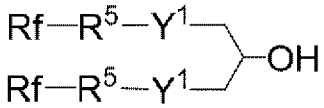
R^6は水素原子またはメチル基である。

R^7は炭素数１～３の直鎖又は分岐のアルキレン基である。〕

[0058] 式（ｘ３－３）で表される含フッ素ウレタン（メタ）アクリレートは、後述する粘着剤（Ｂ）、特にはアクリル系粘着剤（ｂ１）またはウレタン系粘着剤（ｂ２）との相溶性が良好であって、粘着層を形成したときの透明性も維持でき、また粘着力の調整も容易となる観点から好ましいものである。

[0059] 式（ｘ３－３）で表される含フッ素ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、下記式で表される水酸基を有するフッ素化合物と、イソシアネート基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物とを反応させることにより得られる。

[0060] [化12]



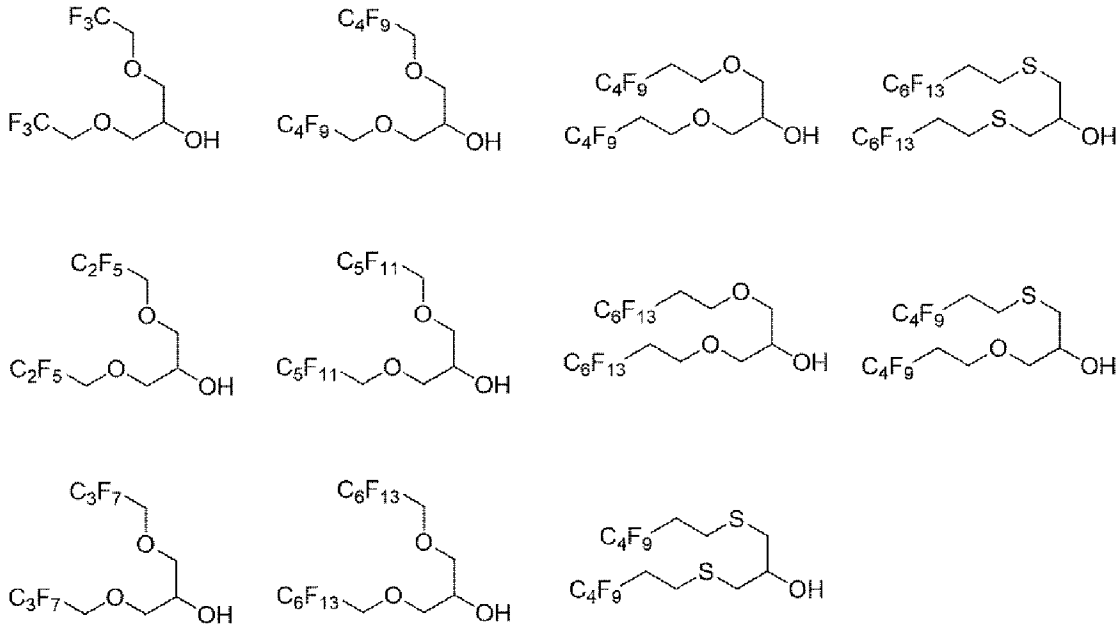
（式中のＲｆ、R^5、Y^1は前記式（ｘ３－３）と同じである。）

[0061] 前記式中のＲｆ－R^5－Y^1の具体例としては、CF_3CH_2O－、$C_2F_5CH_2O$－、$C_3F_7CH_2O$－、$C_4F_9CH_2O$－、$C_5F_{11}CH_2O$－、$C_6F_{13}CH_2O$－、$C_4F_9CH_2CH_2O$－、$C_6F_{13}CH_2CH_2O$－、$C_4F_9CH_2CH_2S$－、$C_6F_{13}CH_2CH_2S$－、$CF_3SO_2N(CH_3)$－、$CF_3SO_2N(C_2H_5)$－、$C_2F_5SO_2N(C_3H_7)$－、$C_3F_7SO_2N(C_4H_9$

）－、$C_3F_7OCF(CF_3)CH_2O-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2O-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2O-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CH_2CH_2O-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2CH_2O-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2CH_2O-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CH_2CH_2S-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2CH_2S-$、$C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2CH_2S-$等が挙げられる。

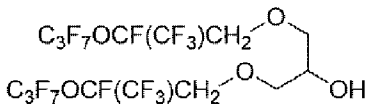
[0062] 前記水酸基を有するフッ素化合物の具体例としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

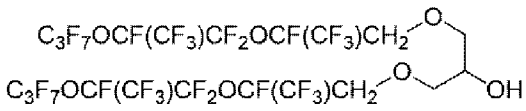
[0063] [化13]

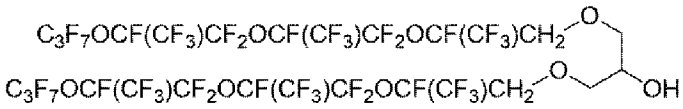


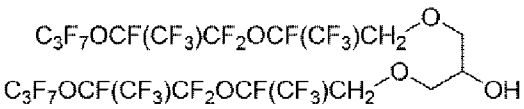
[0064]

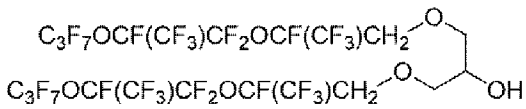
[化14]

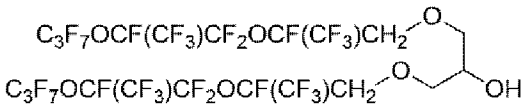




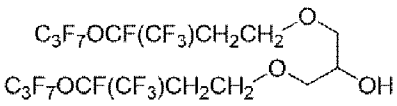


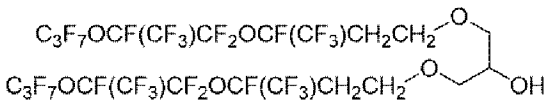


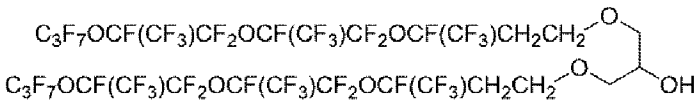


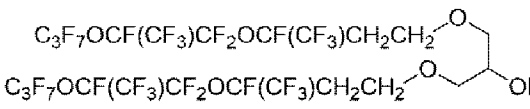


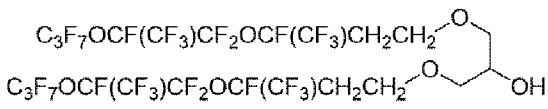
[0065] [化15]

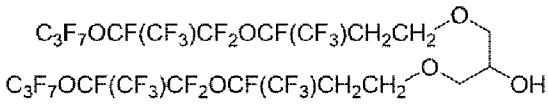






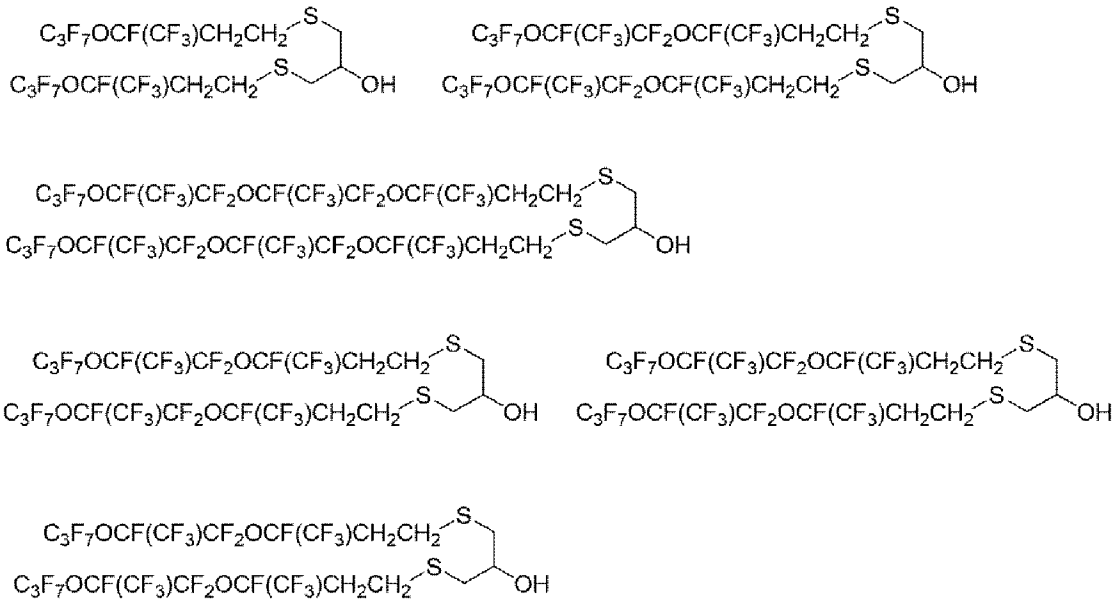




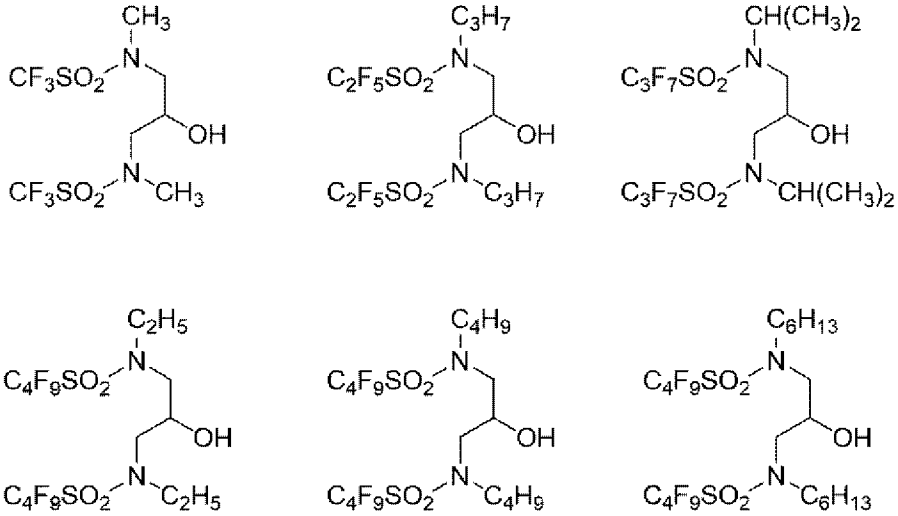


[0066]

[化16]

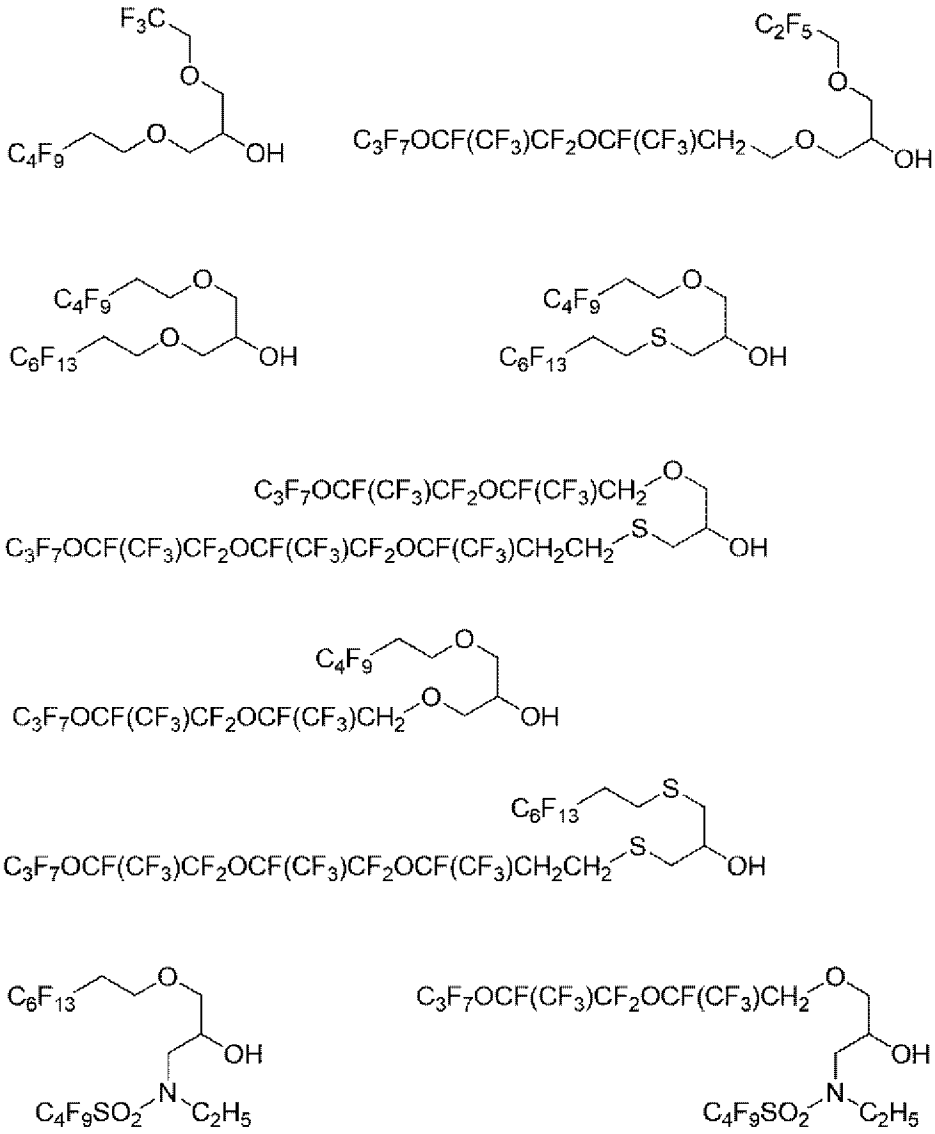


[0067] [化17]



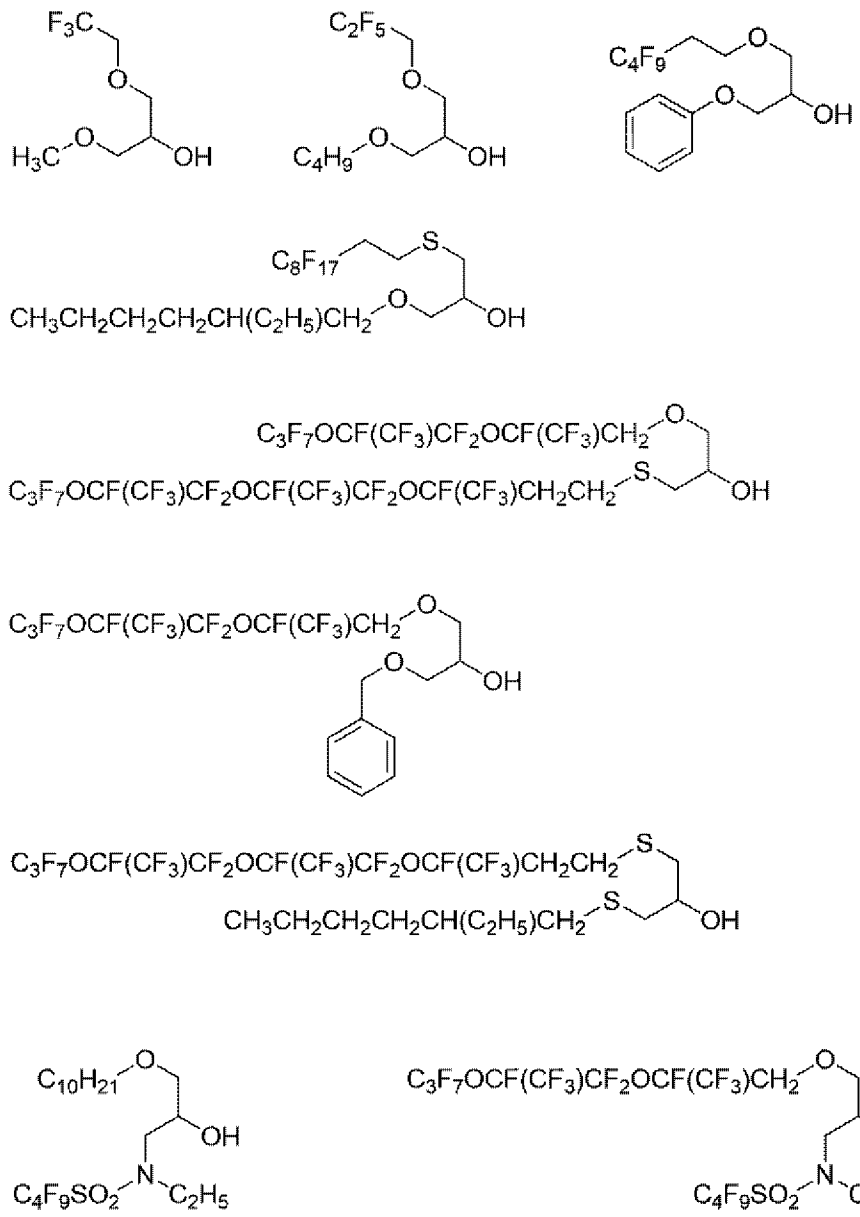
[0068]

[化18]



[0069]

[化19]

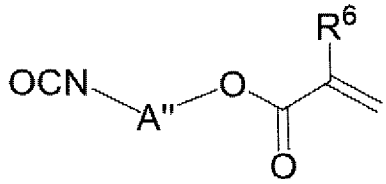


[0070] 前記式で表される水酸基を有するフッ素化合物の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、特開平１－１９３２３６号公報、特開平９－６７３３４号公報、特開２００２－３４２８号公報等に記載の方法により製造することができる。

[0071] 前記イソシアネート基および（メタ）アクリロイル基を有する化合物（イソシアネート基を有する（メタ）アクリレート）としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0072]

[化20]



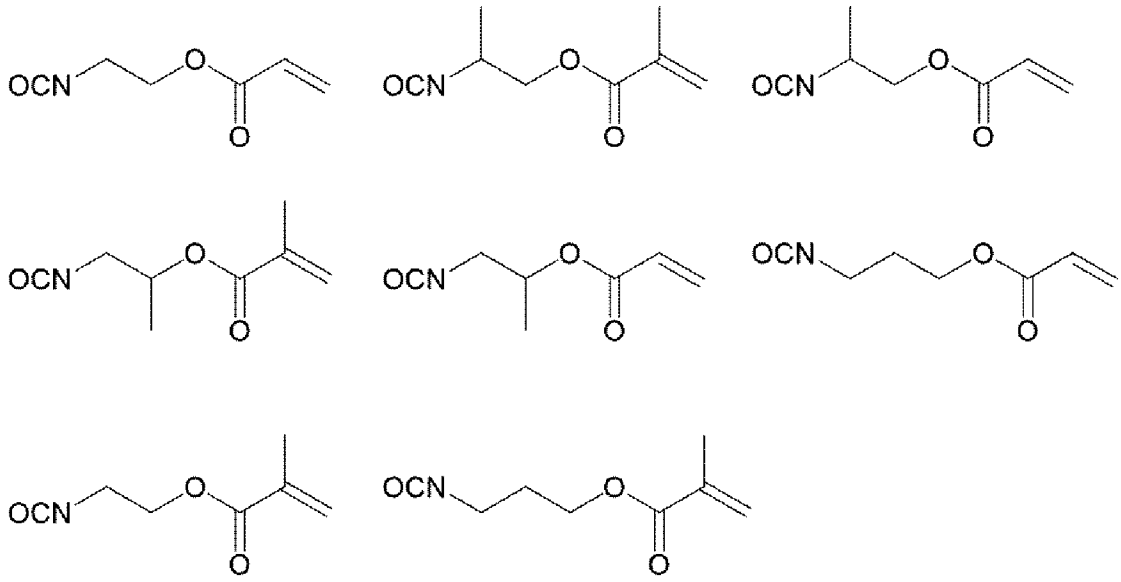
（式中のＲ^{6}は、水素原子またはメチル基を表す。

Ａ’’は、炭素数２～３のアルキレン基を表す。）

[0073] 前記式中のＡ’’は、炭素数２～３のアルキレン基を表すが、具体的には、エチレン基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）、プロピレン基（－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－）、または分岐したプロピレン基（－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＨ$_2$－）が挙げられる。

[0074] 前記式で表される化合物の具体例としては、例えば、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

[0075] [化21]



[0076] 上記の化合物の中でも、前記式中のＡ’’がエチレン基である２－アクリロイルオキシエチルイソシアネート、２－メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが好ましい。

[0077] 前記水酸基を有するフッ素化合物と、前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとを反応させる際には、前記水酸基を有するフッ素化合物

１モルに対して、前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートを、０．８０～１．２０モルになるように仕込むのが好ましく、より好ましくは０．９８～１．００モルとなるように仕込むのがよい。

[0078] 前記水酸基を有するフッ素化合物と、前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとの反応（ウレタン化反応）においては、前記水酸基を有するフッ素化合物の２級水酸基と前記イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートの末端イソシアネート基の反応を促進させるために、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第３級アミン類；ジブチルスズジラウリレート、ジオクチルスズジラウリレート等のジラウリレートを触媒として用いることができる。

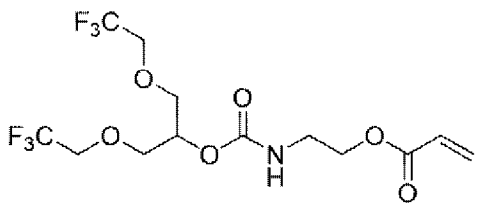
触媒の添加量は、反応混合物全体に対して０．００１～５．０質量％が好ましく、より好ましくは０．０１～１．１質量％である。反応時間は１～１０時間が好ましい。また反応温度は３０～１２０℃が好ましく、より好ましくは３０～１００℃である。

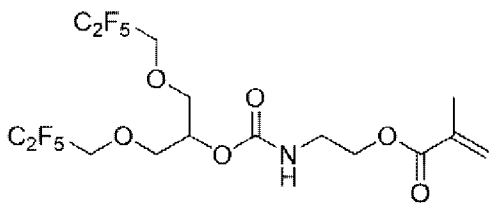
[0079] 前記反応は無溶剤あるいは、イソシアネート基に不活性なアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン等の溶剤を反応溶剤として用いることができる。

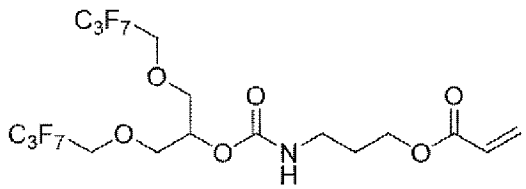
[0080] 上記の反応により得られる前記式（ｘ３－３）で表される単量体の具体例としては、下記式で表される単量体が挙げられる。

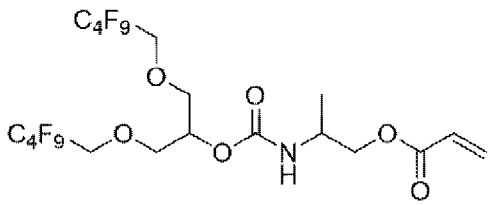
[0081]

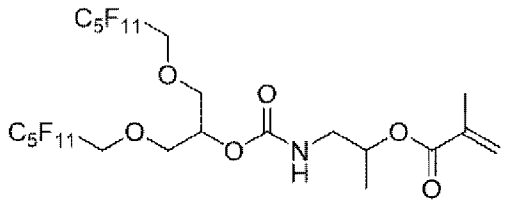
[化22]

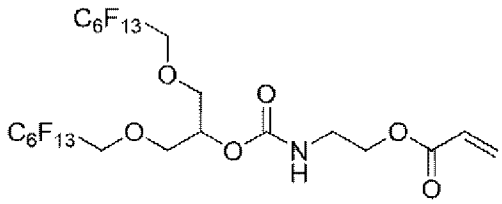




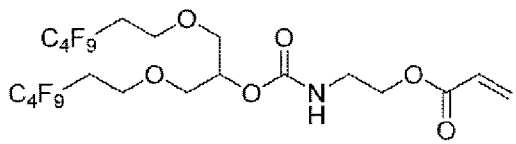


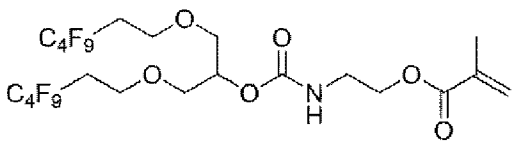


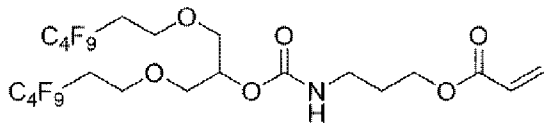


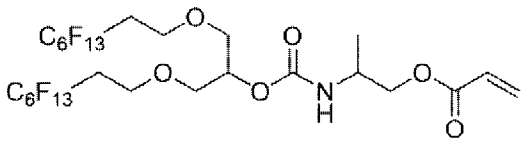


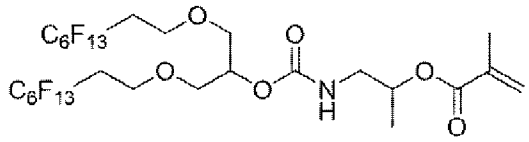
[0082] [化23]

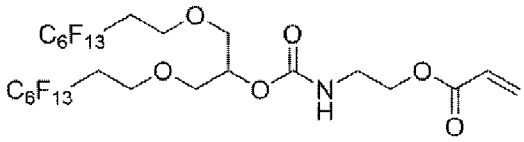






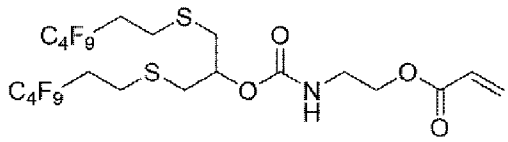


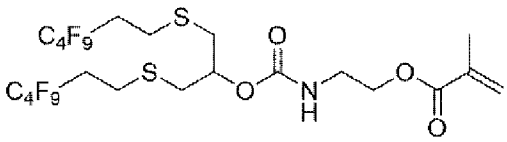


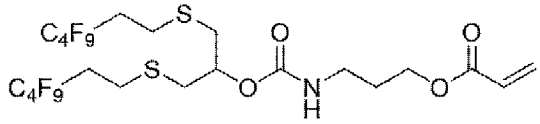


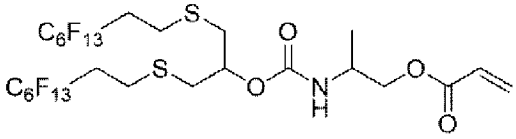
[0083]

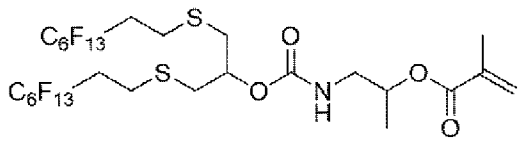
[化24]

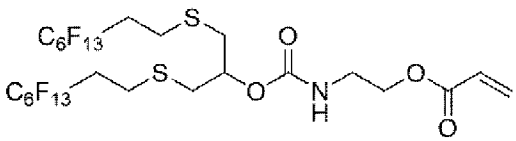




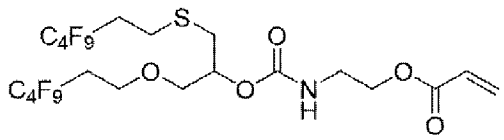


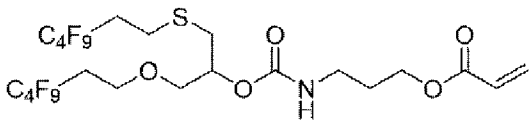


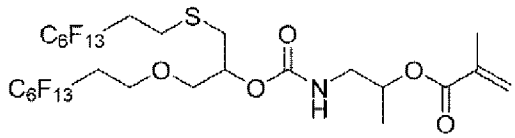




[0084] [化25]

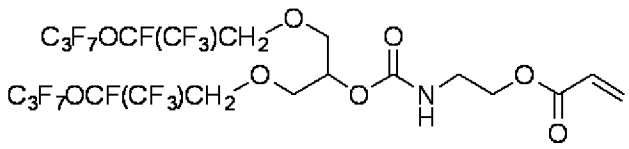


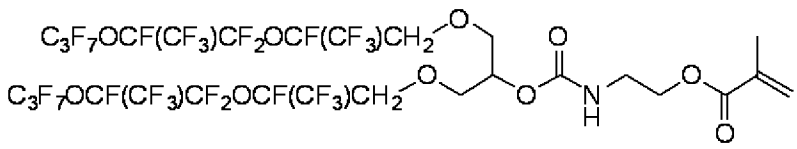


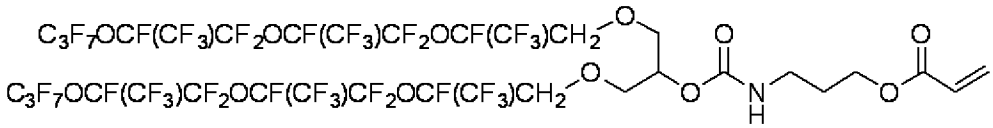


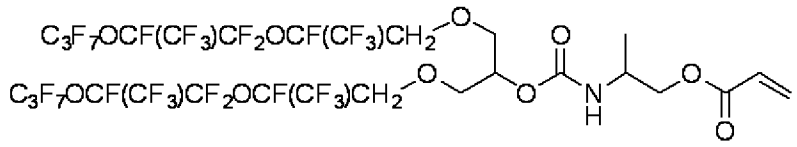
[0085]

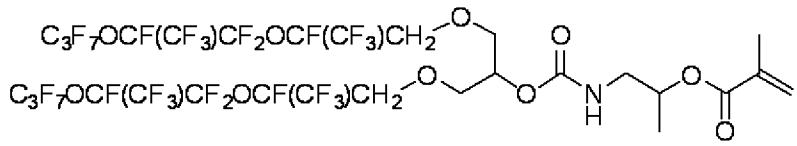
[化26]

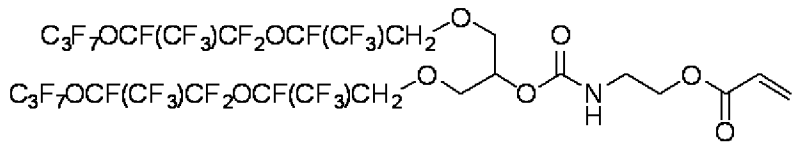






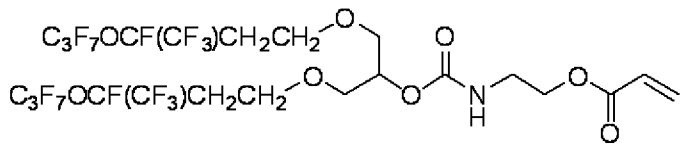


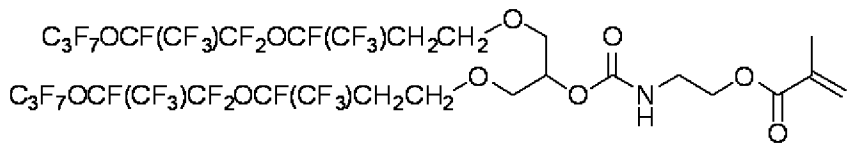


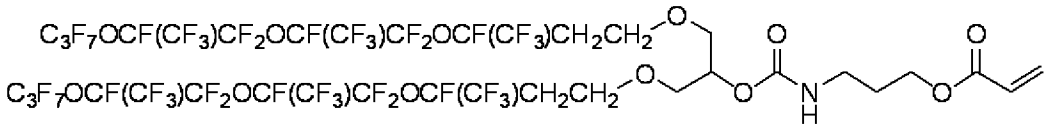


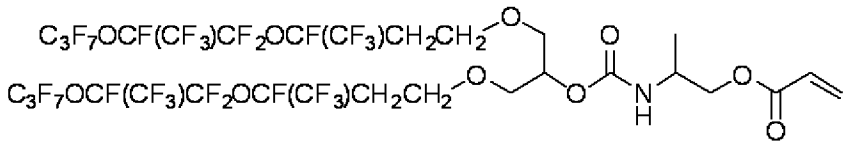
[0086]

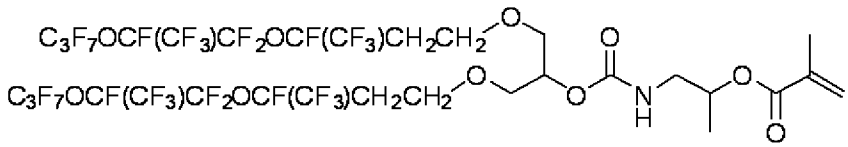
[化27]

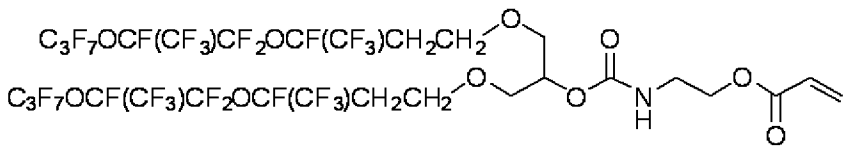






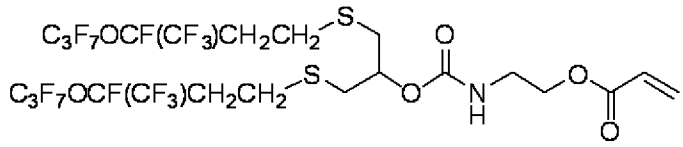


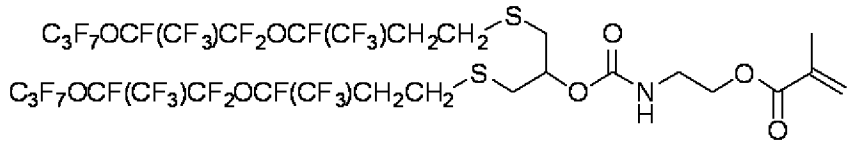


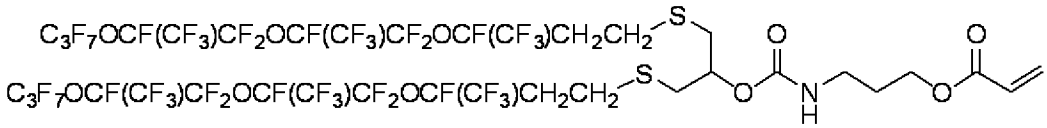


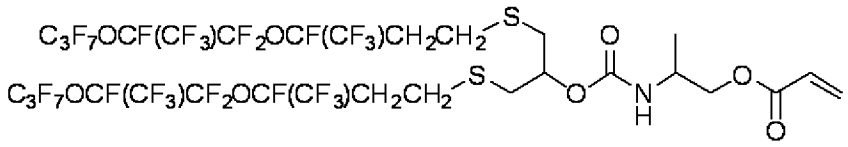
[0087]

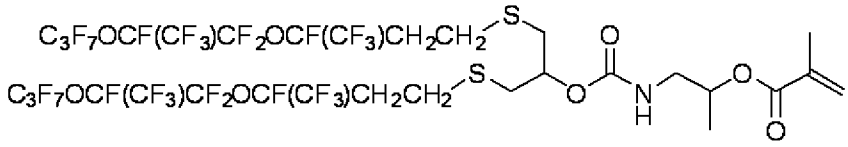
[化28]

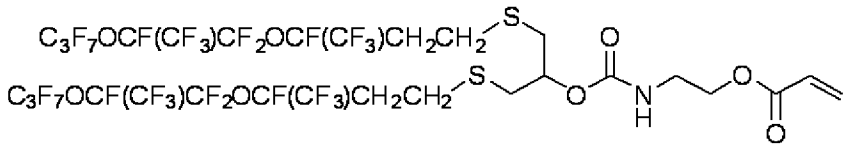






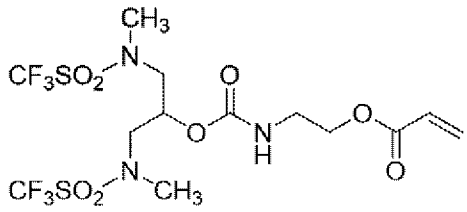


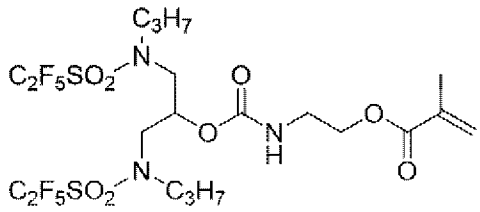


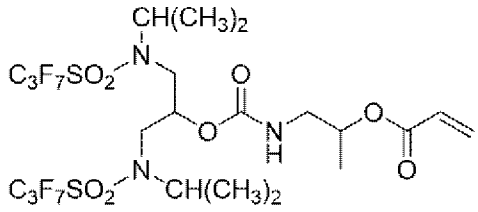


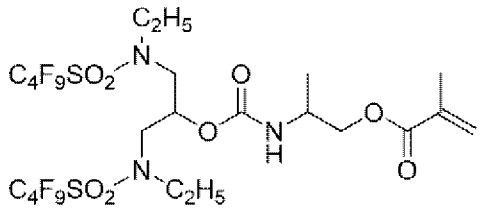
[0088]

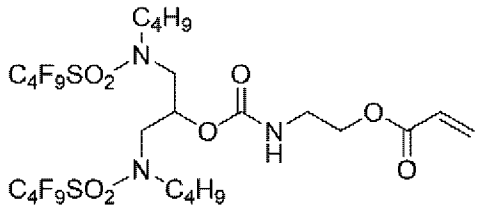
[化29]

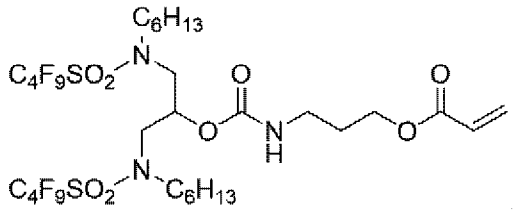






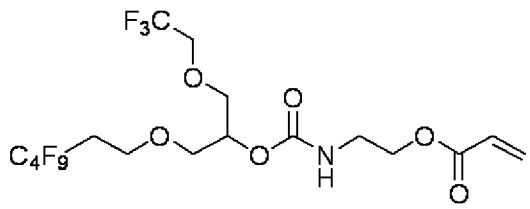


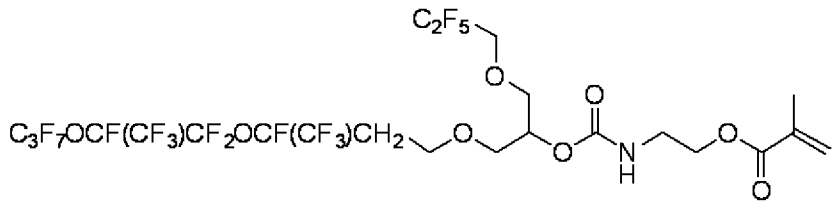


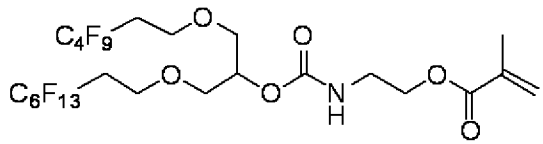


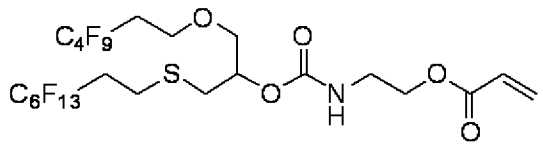
[0089]

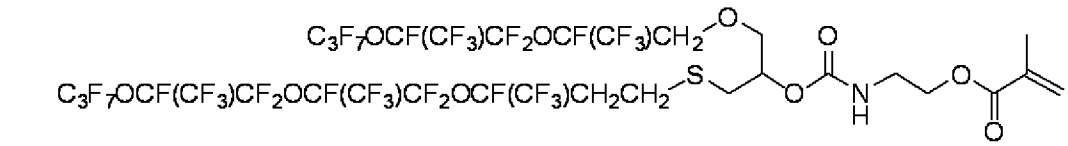
[化30]

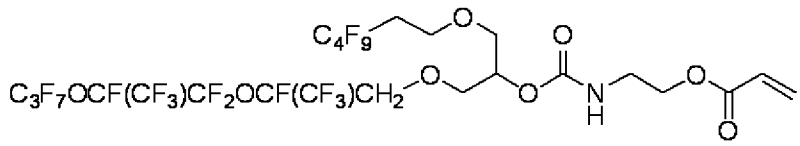


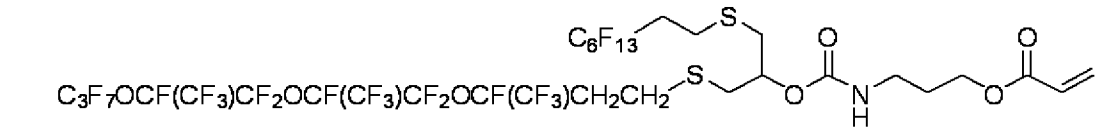


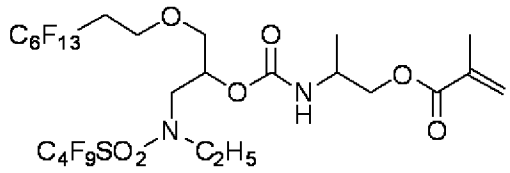


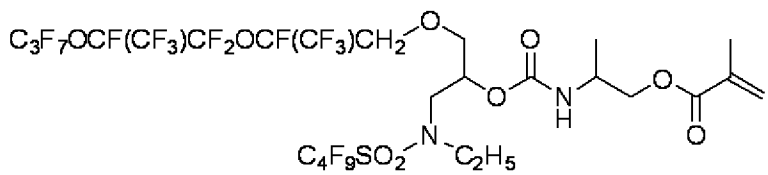




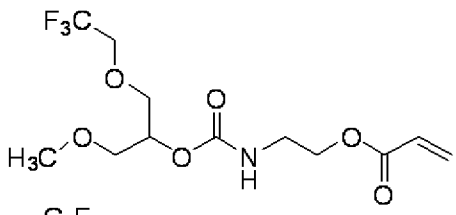


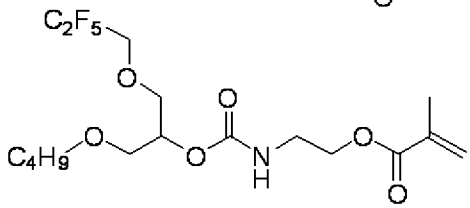


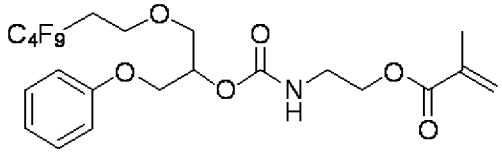


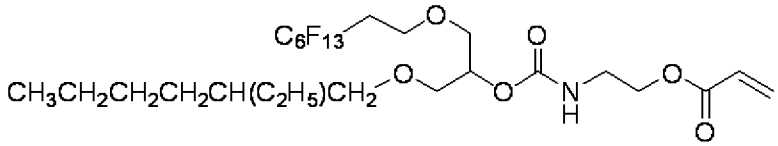


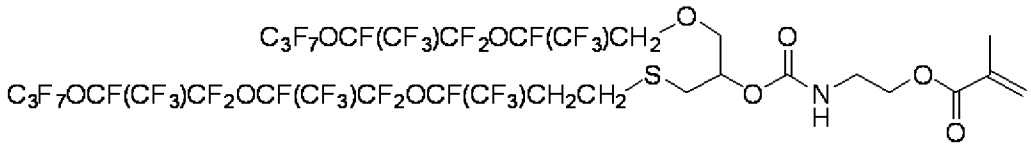
[0090] [化31]

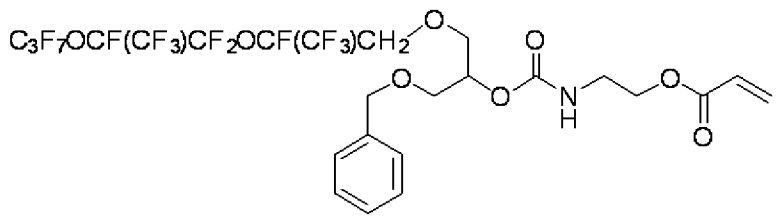


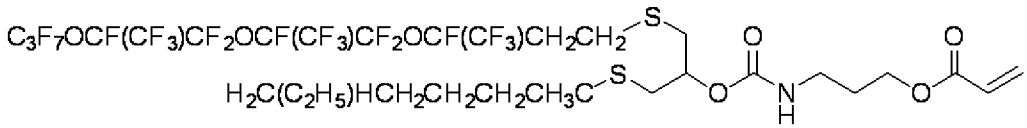


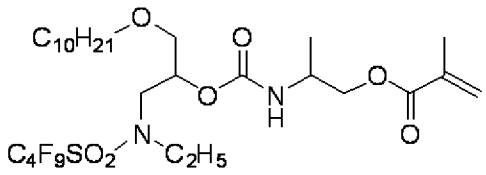


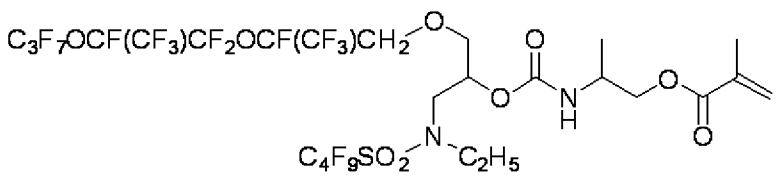












[0091] アクリレート単量体（ｘ４）の具体例としては、前記式（ｘ４）中のR_1がメチル基、エチル基、イソプロピル基、ｎブチル基、２－エチルヘキシル基、イソブチル基、ｎヘキシル基、２－ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基又は４－ヒドロキシブチル基である化合物等が挙げられる。

アクリレート単量体（ｘ４）は、市販品を用いることができる。

[0092] メタクリレート単量体（ｘ５）の具体例としては、前記式（ｘ５）中のR_2がｎブチル基、２－エチルヘキシル基、イソブチル基、ｎヘキシル基、ラウリル基である化合物等が挙げられる。

メタクリレート単量体（ｘ５）は、市販品を用いることができる。

[0093] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）を、ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）及びシリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）を必須の反応原料とし、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）、アクリレート単量体（ｘ４）及びメタクリレート単量体（ｘ５）から選択される１以上とを任意の反応原料として共重合をして調製する場合、これら単量体の他に本発明の効果を損なわない範囲で、他の単量体を共重合体の原料として用いてもよい。

他の単量体は、１種単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0094] 前記他の単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリレート単量体（ｘ４）以外のアクリル酸エステル類、メタクリレート単量体（ｘ５）以外のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、イタコン酸ジアルキル類、フマール酸のジアルキルエステル類またはモノアルキルエステル類等が挙げられる。

[0095] 前記他の単量体であるアクリル酸エステル類としては、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等が挙げられる。

[0096] 前記他の単量体であるメタクリル酸エステル類としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、クロルエチルメタクリ

レート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられる。

[0097] 前記他の単量体であるアクリルアミド類としては、アクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数１～３のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基）、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数１～３のもの）、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルアクリルアミド等が挙げられる。

[0098] 前記他の単量体であるメタクリルアミド類としては、メタクリルアミド、Ｎ－アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数１～３のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基）、Ｎ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数１～３のもの）、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0099] 前記他の単量体であるアリル化合物としては、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等が挙げられる。

[0100] 前記他の単量体であるビニルエーテル類としては、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、１－メチル－２，２－ジメチルプロピルビニルエーテル、２－エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエー

テル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等が挙げられる。

[0101] 前記他の単量体であるビニルエステル類としては、ビニルビチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルラクテート、ビニル－β－フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等が挙げられる。

[0102] 前記他の単量体であるイタコン酸ジアルキル類としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等が挙げられる。

前記他の単量体であるフマール酸のジアルキルエステル類またはモノアルキルエステル類としては、ジブチルフマレート等が挙げられる。

その他、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、スチレン等も挙げられる。

[0103] ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）の共重合体を合成する際に、用いる単量体類の使用割合としては、特に限定されるものではないが、単量体類の合計１００質量部中、ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）が５～９５質量部含まれることが好ましく、５～８０質量部含まれていることがより好ましい。

単量体類の合計１００質量部中、シリコーン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ２）が５～９５質量部含まれることが好ましく、５～８０質量部含まれていることがより好ましい。

単量体類の合計１００質量部中、フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）が５～９０質量部含まれていることが好ましく、５～８０質量部含まれていることがより好ましく、５～７０質量部含まれていることがさらに好ましい。

単量体類の合計１００質量部中、アクリレート単量体（ｘ４）が５～９５質量部含まれていることが好ましく、５～８０質量部含まれていることがより好ましく、１０～８０質量部含まれていることがさらに好ましい。

単量体類の合計１００質量部中、メタクリレート単量体（ｘ５）が５～９５質量部含まれていることが好ましく、５～８０質量部含まれていることがより好ましく、５～７０質量部含まれていることがさらに好ましい。

[0104] 前記共重合体は、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、エマルジョン重合法等により製造できるが、特にラジカル重合法が簡便であり、工業的に好ましい。例えば、単量体混合物を有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、重合させることにより製造できる。用いる単量体の重合性に応じ、反応容器に単量体類と開始剤とを滴下しながら重合する滴下重合法等も、均一な組成の共重合体を得るために有効である。

[0105] 前記重合開始剤としては、種々のものを使用することができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、Ｍｎ（ａｃａｃ）$_3$等の金属キレート化合物、リビングラジカル重合を引き起こす遷移金属触媒等が挙げられる。

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

[0106] 重合は、溶剤の存在下または非存在下のいずれでも行うことができるが、作業性の点から溶剤存在下で行うことが好ましい。

重合に用いる溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、２－オキシプロピオン酸メチル、２－オキシプロピオン酸エチル、２－オキシプロピオン酸プロピル、２－オキシプロピオン酸ブチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、２－

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

これら溶剤は、１種単独で用いることも２種以上併用することもできる。

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

[0107] ［粘着剤（Ｂ）］

粘着剤（Ｂ）としては、粘着性を有するものであれば特に制限なく使用でき、例えば、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、合成ゴム系粘着剤、天然ゴム系粘着剤、シリコーン系粘着剤等が挙げられる。これら粘着剤のなかでも、アクリル系粘着剤（ｂ１）および／またはウレタン系粘着剤（ｂ２）を用いることが好ましい。

[0108] アクリル系粘着剤（ｂ１）を構成する（メタ）アクリル系ポリマーは、炭素数１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを主成分モノマーとする原料モノマーから得られる。

前記（メタ）アクリル系モノマーは、１種または２種以上を主成分として使用することができる。前記炭素数が１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることにより、被着体（被保護体）に対する粘

着力を低く制御することが容易となり、軽剥離性や再剥離性に優れた表面保護フィルムが得られる。

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

[0109] 前記炭素数１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ｎ－デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ｎ－ドデシル（メタ）アクリレート、ｎ－トリデシル（メタ）アクリレート、ｎ－テトラデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0110] 前記（メタ）アクリル系モノマーの中でも、ヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ｎ－デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ｎ－ドデシル（メタ）アクリレート、ｎ－トリデシル（メタ）アクリレート、ｎ－テトラデシル（メタ）アクリレート等の炭素数６～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーは被着体への粘着力を低く制御することが容易となり、再剥離性に優れたものとなる観点から好ましい。

[0111] 前記(メタ)アクリル系ポリマーを構成するモノマー成分全量１００質量％に対して、炭素数１～１４であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを、５０質量％以上含有することが好ましく、より好ましくは６０質

量％以上、さらに好ましくは７０～９９質量％、最も好ましくは８０～９７質量％である。

[0112] アクリル系粘着剤（ｂ１）を構成する前記(メタ)アクリル系ポリマーが、原料モノマーとして、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを含有することが好ましい。前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、１種または２種以上を使用することができる。

[0113] 前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることにより、粘着剤組成物の架橋等を制御しやすくなり、ひいては流動による濡れ性の改善と剥離における粘着力の低減とのバランスを制御しやすく、また帯電防止の観点からも好ましい。

[0114] 前記ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系モノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、８－ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、１２－ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、（４－ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。特にアルキル基の炭素数が４以上のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系モノマーを用いることで高速剥離時の軽剥離化が容易となり好ましい。

[0115] 前記炭素数１～１４であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー１００質量部に対して、前記ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系モノマーを、１５質量部以下含有することが好ましく、より好ましくは１～１３質量部、さらに好ましくは２～１０質量部であり、最も好ましくは３～８質量部である。前記範囲内にあると、粘着剤組成物の濡れ性と、得られる粘着剤層の凝集力のバランスを制御しやすくなるため、好ましい。

[0116] その他の重合性モノマー成分として、粘着性能のバランスが取りやすい理由から、Ｔｇが０℃以下（通常－１００℃以上）になるようにして、（メタ

）アクリル系ポリマーのガラス転移温度や剥離性を調整するための重合性モノマー等を使用することができる。

[0117] 前記（メタ）アクリル系ポリマーにおいて用いられる前記炭素数１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、および、前記ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他の重合性モノマーとしては、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを用いることができる。

[0118] 前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、カルボキシルエチル（メタ）アクリレート、カルボキシルペンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0119] 前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーは、前記炭素数１～１４であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー１００質量部に対して、５質量部以下であることが好ましく、３質量部以下であることがより好ましく、１質量部未満がさらに好ましく、０．２質量部未満がさらにより好ましく、最も好ましくは、０．０１質量部以上０．１質量部未満である。前記範囲内であれば、粘着力の経時での上昇を防止でき(粘着力上昇防止性)、好ましい。

[0120] 剥離帯電特性と粘着力上昇防止性を両立させる目的で、前記ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系モノマーと前記カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを併用して用いることも可能である。

[0121] さらに、前記（メタ）アクリル系ポリマーにおいて用いられる前記炭素数１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、および、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他の重合性モノマーとしては、特に限定することなく用いることができる。例えば、シアノ基含有モノマー、ビニルエステルモノマー、芳香族ビニルモノマー等の凝集力・耐熱性向上成分や、アミド基含有モノマー、イミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、Ｎ－アクリロイルモルホリン、ビニルエーテル

モノマー等の粘着力向上や架橋化基点として働く官能基を有する成分を適宜用いることができる。中でも、シアノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、イミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、および、Ｎ－アクリロイルモルホリン等の窒素含有モノマーを用いることが好ましい。窒素含有モノマーを用いることにより、浮きや剥がれ等が生じない適度な粘着力を確保でき、更にせん断力に優れた表面保護フィルムを得ることができるため、有用である。これら重合性モノマーは、単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよい。

[0122] 前記シアノ基含有モノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが挙げられる。

[0123] 前記ビニルエステルモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル等が挙げられる。

[0124] 前記芳香族ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、α－メチルスチレン、その他の置換スチレン等が挙げられる。

[0125] 前記アミド基含有モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が挙げられる。

[0126] 前記イミド基含有モノマーとしては、例えば、シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、イタコンイミド等が挙げられる。

[0127] 前記アミノ基含有モノマーとしては、例えば、アミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0128] 前記エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0129] 前記ビニルエーテルモノマーとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等が挙げられる。

[0130] 炭素数１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他の重合性モノマーは、前記炭素数１～１４であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー１００質量部に対して、０～４０質量部であることが好ましく、０～３０質量部であることが、良好な再剥離性を適宜調節することができる観点から好ましい。

[0131] 前記（メタ）アクリル系ポリマーが、更に、モノマー成分としてポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーを含有してもよい。

[0132] 前記ポリオキシアルキレン基含有反応性モノマーのオキシアルキレン単位の平均cとしては、１～４０であることが好ましく、３～４０であることがより好ましく、４～３５であることがさらに好ましく、５～３０であることが特に好ましい。

前記平均付加モル数が１以上の場合、被着体（被保護体）の汚染低減効果が効率よく得られる傾向がある。また、前記平均付加モル数が４０より大きい場合、粘着剤組成物の粘度が上昇して塗工が困難となる傾向がある。なお、オキシアルキレン鎖の末端は、ヒドロキシル基のままや、他の官能基等で置換されていてもよい。

[0133] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーは単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は、前記（メタ）アクリル系ポリマーのモノマー成分全量中２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがより一層好ましく、４質量％以下であることがさらに好ましく、３質量％以下であることが特に好ましく、１質量％以下であることがなお好

ましい。

[0134] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーのオキシアルキレン単位としては、炭素数１～６のアルキレン基を有するものが挙げられ、例えば、オキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられる。オキシアルキレン鎖の炭化水素基は直鎖でもよく、分岐していてもよい。

[0135] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーがエチレンオキシド基を有する反応性モノマーであることがより好ましい。エチレンオキシド基を有する反応性モノマーを有する（メタ）アクリル系ポリマーをベースポリマーとして用いることにより、ベースポリマーとポリオキシエチレン化合物（Ａ）との相溶性が向上し、被着体へのブリードが好適に抑制され、低汚染性の粘着剤組成物が得られやすい。

[0136] 前記ポリオキシアルキレン鎖含有反応性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキレンオキシド付加物や、分子中にアクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基等の反応性置換基を有する反応性界面活性剤等が挙げられる。

[0137] 前記（メタ）アクリル酸アルキレンオキシド付加物の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール－ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、オクトキシポリエ

チレングリコール－ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0138] また、前記反応性界面活性剤の具体例としては、例えば、（メタ）アクリロイル基またはアリル基を有するアニオン型反応性界面活性剤、ノニオン型反応性界面活性剤、カチオン型反応性界面活性剤等が挙げられる。

[0139] アクリル系粘着剤（ｂ１）を構成する（メタ）アクリル系ポリマーは、重量平均分子量（Ｍｗ）としては、１０万～５００万が好ましく、より好ましくは２０万～２００万、さらに好ましくは３０万～８０万である。重量平均分子量が１０万より大きい場合は、粘着剤層の凝集力が適正になり糊残りを抑制する傾向がある。一方、重量平均分子量が５００万以下の場合は、ポリマーの流動性が適正で、被着体への濡れが十分となり、被着体と表面保護フィルムの粘着剤層との間に発生するフクレ発生を抑制できる。

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

[0140] アクリル系粘着剤（ｂ１）を構成する（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、０℃以下が好ましく、より好ましくは－１０℃以下である（通常－１００℃以上）。ガラス転移温度が０℃より高い場合、ポリマーが流動しにくく、濡れが不十分となる傾向がある。特にガラス転移温度を－６１℃以下にすることで濡れ性と軽剥離性に優れる粘着剤層が得られ易くなる。

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

[0141] 前記（メタ）アクリル系ポリマーの重合方法は、特に制限されるものではなく、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合等の公知の方法により重合できるが、特に作業性の観点や、被着体（被保護体）への低汚染性等特性面から、溶液重合がより好ましい態様である。また、得られるポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体等いずれでもよい。

[0142] 粘着剤（Ｂ）としてウレタン系粘着剤（ｂ２）を使用する場合、任意の適切なウレタン系粘着剤を採用するとよい。ウレタン系粘着剤（ｂ２）としては、好ましくは、ポリオールとポリイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタン樹脂(ウレタン系ポリマー)からなるものが挙げられる。

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

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

[0143] 前記粘着剤層にシリコーン系粘着剤を使用する場合、任意の適切なシリコーン系粘着剤を採用し得る。このようなシリコーン系粘着剤としては、好ましくは、シリコーン樹脂(シリコーン系ポリマー、シリコーン成分)をブレンドまたは凝集させることにより得られるものを採用し得る。

[0144] また、前記シリコーン系粘着剤としては、付加反応硬化型シリコーン系粘着剤や過酸化物硬化型シリコーン系粘着剤が挙げられる。これらのシリコーン系粘着剤の中でも、過酸化物（過酸化ベンゾイル等）を使用せず、分解物が発生しないことから、付加反応硬化型シリコーン系粘着剤が好ましい。

[0145] 前記付加反応硬化型シリコーン系粘着剤の硬化反応としては、例えば、ポリアルキルシリコーン系粘着剤を得る場合、一般的に、ポリアルキル水素シロキサン組成物を白金触媒により硬化させる方法が挙げられる。

[0146] 本発明の粘着剤組成物において、ポリオキシエチレン化合物（Ａ）と粘着剤（Ｂ）の配合比率は、所望の粘着力に応じて適宜設定すればよい。本発明の粘着剤組成物を表面保護フィルムの粘着層に用いる場合、ポリオキシエチレン化合物（Ａ）の含有率が、粘着剤組成物の固形分中の０．０１～２０質量％であることが好ましく、０．１～５．０質量％であることがより好ましい。この範囲であれば、ポリオキシエチレン化合物（Ａ）は粘着力調整剤としての機能を十分に発揮することができる。

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

[0147] ［その他の成分］

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

[0148] 本発明の粘着剤組成物は、その他の成分として、架橋剤を含有させることが好ましい。例えば、本発明の粘着剤組成物が、粘着剤（Ｂ）として前記（メタ）アクリル系ポリマーを含有する場合、さらに架橋剤を含むことで、前記（メタ）アクリル系ポリマーの構成単位、構成比率、架橋剤の選択および添加比率等を適宜調節して架橋することにより、より耐熱性に優れた粘着剤層を容易に得ることができる。

[0149] 前記架橋剤としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、メラミン系樹脂、アジリジン誘導体、および金属キレート化合物等を用いてもよく、特にイソシアネート化合物の使用は、好ましい態様となる。また、これらの化合物は単独で使用してもよく、２種以上を混合して使用してもよい。

[0150] 前記イソシアネート化合物としては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）等の脂環族イソシアネート類、２，４－トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）等の芳香族イソシアネート類、これらイソシアネート化合物をアロファネート結合、ビウレット結合、イソシアヌレート結合、ウレトジオン結合、ウレア結合、カルボジイミド結合、ウレトンイミン結合、オキサジアジントリオン結合等により変性したポリイソシネート変性体が挙げられる。

前記イソシアネート化合物の市販品としては、例えば、商品名タケネート

３００Ｓ、タケネート５００、タケネート６００、タケネートＤ１６５Ｎ、タケネートＤ１７８Ｎ（以上、武田薬品工業社製）、スミジュールＴ８０、スミジュールＬ、デスモジュールＮ３４００（以上、住化バイエルウレタン社製）、ミリオネートＭＲ、ミリオネートＭＴ、コロネートＬ、コロネートＨＬ、コロネートＨＸ（以上、日本ポリウレタン工業社製）等が挙げられる。

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

[0151] 前記エポキシ化合物としては、例えば、Ｎ,Ｎ,Ｎ’,Ｎ’－テトラグリシジル－ｍ－キシレンジアミン（商品名ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ、三菱瓦斯化学社製）や１，３－ビス（Ｎ,Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（商品名ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ、三菱瓦斯化学社製）等が挙げられる。

[0152] 前記メラミン系樹脂としてはヘキサメチロールメラミン等が挙げられる。

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

[0153] 前記金属キレート化合物としては、金属成分としてアルミニウム、鉄、スズ、チタン、ニッケル等、キレート成分としてアセチレン、アセト酢酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。

[0154] 前記架橋剤の含有量は、例えば、アクリル系粘着剤（ｂ１）に使用される前記（メタ）アクリル系ポリマー１００質量部に対して、０．０１～２０質量部含有されていることが好ましく、０．１～１５質量部含有されていることがより好ましく、０．５～１０質量部含有されていることがさらに好ましく、１．０～６質量部含有されていることが最も好ましい。この範囲で架橋剤を用いることにより、得られる粘着剤層の凝集力が適正であり、十分な耐

熱性が得られやすく、また糊残りも抑制される。

架橋剤は１種単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよい。

[0155] 粘着剤組成物は、上述したいずれかの架橋反応をより効果的に進行させるための架橋触媒を含有させることができる。

上記架橋触媒として、例えばジラウリン酸ジブチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ等のスズ系触媒、トリス（アセチルアセトナト）鉄、トリス（ヘキサン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（ヘプタン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（ヘプタン－３，５－ジオナト）鉄、トリス（５－メチルヘキサン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（オクタン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（６－メチルヘプタン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（２，６－ジメチルヘプタン－３，５－ジオナト）鉄、トリス（ノナン－２，４－ジオナト）鉄、トリス（ノナン－４，６－ジオナト）鉄、トリス（２，２，６，６－テトラメチルヘプタン－３，５－ジオナト）鉄、トリス（トリデカン－６，８－ジオナト）鉄、トリス（１－フェニルブタン－１，３－ジオナト）鉄、トリス（ヘキサフルオロアセチルアセトナト）鉄、トリス（アセト酢酸エチル）鉄、トリス（アセト酢酸－ｎ－プロピル）鉄、トリス（アセト酢酸イソプロピル）鉄、トリス（アセト酢酸－ｎ－ブチル）鉄、トリス（アセト酢酸－sec－ブチル）鉄、トリス（アセト酢酸－tert－ブチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸メチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸エチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－ｎ－プロピル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸イソプロピル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－ｎ－ブチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－sec－ブチル）鉄、トリス（プロピオニル酢酸－tert－ブチル）鉄、トリス（アセト酢酸ベンジル）鉄、トリス（マロン酸ジメチル）鉄、トリス（マロン酸ジエチル）鉄、トリメトキシ鉄、トリエトキシ鉄、トリイソプロポキシ鉄、塩化第二鉄等の鉄系触媒を用いることができる。これら架橋触媒は、１種でもよく、２種以上を併用してもよい。

[0156] 前記架橋触媒の含有量は、特に制限されないが、例えば、前記(メタ)アク

リル系ポリマー１００質量部に対して、およそ０．０００１～１質量部とすることが好ましく、０．００１～０．５質量部がより好ましい。前記範囲内にあると、粘着剤層を形成した際に架橋反応の速度が速く、粘着剤組成物のポットライフも長くなり、好ましい態様となる。

[0157] ＜積層フィルム＞

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

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

[0158] 基材層上に粘着剤層を形成する方法は特に問わないが、例えば、本発明の粘着剤組成物（溶液）を基材に塗布し、重合溶剤等を乾燥除去して粘着剤層を基材上に形成することにより作製される。その後、粘着剤層の成分移行の調整や架橋反応の調整等を目的として養生をおこなってもよい。

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

[0159] 本発明の積層フィルムを製造する際の粘着剤層の形成方法としては、粘着テープ類の製造に用いられる公知の方法が用いられる。具体的には、例えば、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアーナイフコート法、ダイコーター等による押出しコート法等が挙げられる。

[0160] 本発明の積層フィルムは、通常、前記粘着剤層の厚みが１～２００μｍ、好ましくは３～１００μｍ程度となるように作製する。粘着剤層の厚みが、当該範囲内にあると、適度な再剥離性と接着性のバランスを得やすいため、好ましい。

[0161] 本発明の積層フィルムは、総厚みが、１～４００μｍであることが好まし

く、１０～２００μｍであることがより好ましく、２０～１５０μｍであることが最も好ましい。積層フィルムの総厚みが当該範囲内であると、粘着特性(再剥離性、接着性等)、作業性、外観特性に優れ、好ましい態様となる。

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

[0162] 本発明の積層フィルムを構成する基材層としては、特に限定されるものではないが、例えば、透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽性、等方性、可撓性、寸法安定性等の特性に優れた基材を使用することが好ましい。特に、基材が可撓性を有することにより、ロールコーター等によって粘着剤組成物を塗布することができ、ロール状に巻き取ることができ、有用である。

[0163] 前記基材として用いることができるものは、例えば、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系ポリマー；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー；ポリカーボネート系ポリマー；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー；等を主たる樹脂成分（樹脂成分のなかの主成分、典型的には５０質量％以上を占める成分）とする樹脂材料から構成されたプラスチックフィルムを挙げることができる。

前記樹脂材料の他の例としては、ポリスチレン、アクリロニトリル－スチレン共重合体等の、スチレン系ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン－プロピレン共重合体等の、オレフィン系ポリマー；塩化ビニル系ポリマー；ナイロン６、ナイロン６，６、芳香族ポリアミド等の、アミド系ポリマー；等を樹脂材料とするものが挙げられる。

前記樹脂材料のさらに他の例として、イミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー等が挙げ

られる。

上述したポリマーの２種以上のブレンド物からなる基材であってもよい。

[0164] 前記基材としては、透明な熱可塑性樹脂材料からなるプラスチックフィルムを好ましく採用することができる。前記プラスチックフィルムの中でも、ポリエステルフィルムを使用することが、より好ましい態様である。ここで、ポリエステルフィルムとは、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ポリブチレンテレフタレート等のエステル結合を基本とする主骨格を有するポリマー材料（ポリエステル樹脂）を主たる樹脂成分とするものをいう。かかるポリエステルフィルムは、光学特性や寸法安定性に優れる等、表面保護フィルムの基材として、好ましい特性を有する。

[0165] 前記基材を構成する樹脂材料には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤（顔料、染料等）、帯電防止剤、ブロッキング防止剤等の各種添加剤が配合されていてもよい。また基材として用いるフィルムの表面を、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、酸処理、アルカリ処理、下塗り剤の塗布等の、公知または慣用の表面処理が施されていてもよい。

[0166] 本発明の積層フィルムは、基材層上に帯電防止層を有していてもよく、前記基材として、帯電防止処理がなされてなるプラスチックフィルムを使用することも可能である。このような基材を用いることにより、剥離した際のフィルム自身の帯電が抑えられるため、好ましい。

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

電防止剤を使用する際には、滑剤を併用することもできる。

[0167] 前記基材層の厚みとしては、通常５～２００μｍ、好ましくは１０～１００μｍ程度である。前記基材層の厚みが、前記範囲内にあると、被着体への貼り合せ作業性と被着体からの剥離作業性に優れるため、好ましい。

[0168] 本発明の積層フィルムには、必要に応じて粘着面を保護する目的で、粘着剤層表面にセパレーターを貼り合わせることが可能である。

[0169] 前記セパレーターを構成する材料としては、紙やプラスチックフィルムがあるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。そのフィルムとしては、前記粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン－酢酸ビニル共重合体フィルム等が挙げられる。

[0170] 前記セパレーターの厚みは、通常５～２００μｍ、好ましくは１０～１００μｍ程度である。前記範囲内にあると、粘着剤層への貼り合せ作業性と粘着剤層からの剥離作業性に優れるため、好ましい。前記セパレーターには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型等の帯電防止処理をすることもできる。

[0171] 本発明の積層フィルムは、光学部材等の表面保護フィルムとして好適に使用することができる。本発明の積層フィルムは、経時安定性にも優れ、加工、搬送、出荷時等の表面保護用途に使用できるため、偏光板等の光学部材の表面を保護する用途に、有用なものとなる。

実施例

[0172] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

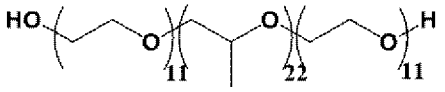
[0173] 以下、本発明に関連するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。また、以下の説

明や表中の「部」および「%」は、特に断りがない限り質量基準であり、固形分または有効成分を示すものである。

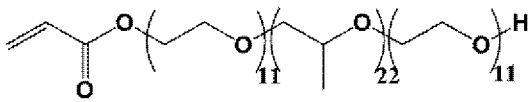
[0174] 合成例１

撹拌装置、温度計、冷却管及び滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記式（１－１－１）で表されるエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体３０ｇ、アクリル酸２．８ｇ、溶媒としてトルエン６４ｇ、重合禁止剤としてフェノチアジン０．０３ｇおよび触媒としてメタンスルホン酸０．６ｇを仕込み、空気気流下にて撹拌を開始し、１２０℃へ加熱、還流脱水した。０．６３ｇの脱水を確認後、６５℃へ冷却し、トリエチルアミンにて中和した。中和後、８５℃へ昇温し、イオン交換水２．３ｇを加え、分液、下層抜き出しを行った。下層のｐＨを測定し、ｐＨが７以上となるまで、洗浄操作を繰り返し実施した。冷却後、トルエンにて希釈し、下記式（１－１－１）～（１－１－３）で表される３種の混合物（１－１）を５５質量%含むトルエン溶液を得た。

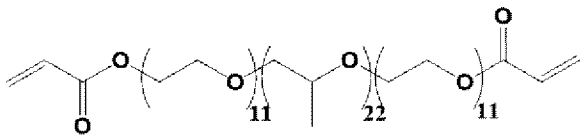
[0175] [化32]



(1-1-1)



(1-1-2)



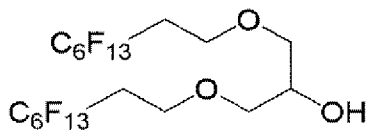
(1-1-3)

[0176] 合成例２

２－（パーフルオロヘキシル）－エタノール８０．１ｇ（０．２２ｍｏｌ）、エピクロロヒドリン９．３ｇ（０．１０ｍｏｌ）、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド１．１ｇ（０．００５ｍｏｌ）及び水酸化ナトリウム６．０ｇ（０．１５ｍｏｌ）を６５℃で６時間反応させた。反応終了後、ジ

イソピロピルエーテル１００ｍｌを加え不溶物をろ過した。ろ液を濃縮し、残分を減圧蒸留し無色油状の生成物（２－１）４６．２ｇ（０．０６ｍｏｌ）を得た。

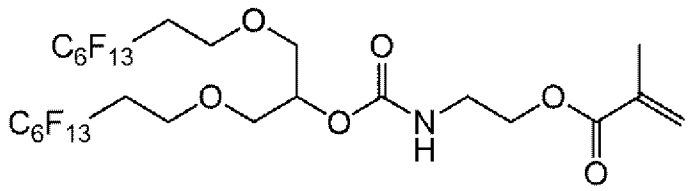
[0177] [化33]



(2-1)

[0178] メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）２００ｍｌに得られた生成物（２－１）４６．２ｇ（０．０６ｍｏｌ）、２－イソシアナトエチルメタクリレート（９．３１ｇ、０．０６ｍｏｌ、昭和電工株式会社製、カレンズＭＯＩ）、メトキノン０．０５ｇ及びジブチル錫ジラウレート０．０５ｇを加え、７０℃で４時間反応した。減圧下ＭＩＢＫを留去し、ＭＩＢＫで希釈して、下記式で表される化合物（２－２）を６０質量％含む溶液を得た。

[0179] [化34]



(2-2)

[0180] 合成例３

合成例２で得た化合物（２－２）を６０質量％含む溶液８３．０ｇ、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）１１．８ｇ、合成例１で得た混合物（１－１）を５５質量％含むトルエン溶液２２．５ｇ、アクリル酸エチル１１６．０ｇ、アクリル酸４－ヒドロキシブチル１０．０ｇ、溶媒としてＭＩＢＫ２９８．３ｇを混合して混合液Ａを調製した。

混合液Ａの２５質量％分とＭＩＢＫ９４．９ｇ、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）５．０ｇをガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で３０分かけて８０℃まで昇温した。昇温後、混合物Ａの７５質量％分にＭＩＢＫ３０．０ｇとパーブチルＯ１５．０ｇを加えて滴下液を調製して、８０℃で３

時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で３時間撹拌した後、１１０℃で２．５時間撹拌した。その後、固形分６５％まで脱溶剤した後、ＭＩＢＫで希釈してポリオキシアルキレン化合物（１）を５０質量％含む溶液を得た。

[0181] 共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（１）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量Ｍｗは２０，６００であった。

また、ポリオキシアルキレン化合物（１）のガラス転移温度を示差走査熱量測定（ＤＳＣ）を用いて下記条件で測定したところ、ガラス転移温度は－４０℃であった。

測定機　　：ＭＥＴＴＬＥＲ　ＴＯＬＥＤＯ　ＤＳＣ３＋

昇温温度　：１０℃／ｍｉｎ

測定雰囲気：窒素

測定重量　：約５ｍｇ

[0182] 合成例４

ガラスフラスコに酢酸ブチル１００ｇを仕込み、窒素雰囲気下で３０分かけて９５℃まで昇温した。２－（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート２４．９ｇ、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）５．９ｇ、エチレンオキシド鎖を有するモノアクリレート化合物（日油株式会社製、ブレンマーＡＥ－４００）６．２ｇ、アクリル酸エチル５０．４ｇ、アクリル酸４－ヒドロキシブチル１２．６ｇ、溶媒として酢酸ブチル１３３．３ｇ、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）３．０ｇを混合して混合液Ａを調製した。

混合液Ａを９５℃で３時間かけて滴下した。滴下終了後、９５℃で３時間撹拌した後、１１０℃で１．０時間撹拌した。その後、冷却し、ポリオキシアルキレン化合物（２）を３０質量％含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（２）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量Ｍｗは１８，５００であった。また、ポリオキシアルキレン化合物（２）のガラス転移温度は－３５℃であった。

[0183] 合成例５

ガラスフラスコに酢酸ブチル１００ｇを仕込み、窒素雰囲気下で３０分かけて９５℃まで昇温した。２－（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート２４．９ｇ、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）５．９ｇ、エチレンオキシド鎖を有するモノアクリレート化合物（日油株式会社製、ブレンマーＡＥ－４００）６．２ｇ、アクリル酸エチル５０．４ｇ、アクリル酸４－ヒドロキシブチル１２．６ｇ、溶媒として酢酸ブチル５０．０ｇ、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）３．０ｇを混合して混合液Ａを調製した。

混合液Ａを９５℃で３時間かけて滴下した。滴下終了後、９５℃で３時間撹拌した後、１１０℃で１．０時間撹拌した。その後、冷却し、ポリオキシアルキレン化合物（３）を４０質量％含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（３）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量Ｍｗは２６，５００であった。また、ポリオキシアルキレン化合物（３）のガラス転移温度は－３３℃であった。

[0184] 合成例６

合成例２で得た化合物（２－２）を６０質量％含む溶液８３．０ｇ、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）１１．８ｇ、合成例１で得た混合物（１－１）を５５質量％含むトルエン溶液２２．５ｇ、アクリル酸エチル１１６．０ｇ、アクリル酸２－ヒドロキシエチル２５．２ｇ、溶媒としてＭＩＢＫ２９８．３ｇを混合して混合液Ａを調製した。

混合液Ａの２５質量％分とＭＩＢＫ９４．９ｇ、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）５．０ｇをガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で３０分かけて９０℃まで昇温した。昇温後、混合液Ａの７５質量％分にＭＩＢＫ３０．０ｇとパーブチルＯ１５．０ｇを加えて滴下液を調製して、９０℃で３時間かけて滴下した。滴下終了後、９０℃で３時間撹拌した後、１１０℃で２．５時間撹拌した。その後、固形分６５％まで脱溶剤して、ＭＩＢＫで希釈してポリオキシアルキレン化合物

（４）を５０質量％含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（４）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量Ｍｗは１５，０００であった。また、ポリオキシアルキレン化合物（４）のガラス転移温度は－３２℃であった。

[0185] 合成例７

合成例２で得た化合物（２－２）８３．０ｇ、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）１１．８ｇ、合成例１で得た混合物（１－１）２２．５ｇ、メタクリル酸メチル１１６．０ｇ、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル１０．０ｇ、溶媒としてＭＩＢＫ２９８．３ｇを混合して混合液Ａを調製した。

混合液Ａの２５質量％分とＭＩＢＫ９４．９ｇ、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）５．０ｇをガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で３０分かけて８０℃まで昇温した。昇温後、混合液Ａの７５質量％分にＭＩＢＫ３０．０ｇとパーブチルＯ１５．０ｇを加えて滴下液を調製して、８０℃で３時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で３時間撹拌した後、１１０℃で２．５時間撹拌した。その後、固形分６５％まで脱溶剤して、ＭＩＢＫで希釈してポリオキシアルキレン化合物（５）を５０質量％含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（５）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量Ｍｗは１８，６００であった。また、ポリオキシアルキレン化合物（５）のガラス転移温度は３４℃であった。

[0186] 合成例８

合成例２で得た化合物（２－２）８３．０ｇ、ポリシロキサン結合を有するモノメタクリレート化合物（ＪＮＣ株式会社製、サイラプレーンＦＭ－０７２１Ｋ）１１．８ｇ、合成例１で得た混合物（１－１）２２．５ｇ、メタクリル酸メチル１１６．０ｇ、アクリル酸４－ヒドロキシブチル２５．２ｇ、溶媒としてＭＩＢＫ２９８．３ｇを混合して混合液Ａを調製した。

混合液Ａの２５質量％分とＭＩＢＫ９４．９ｇ、開始剤パーブチルＯ（日油株式会社製）５．０ｇをガラスフラスコに仕込み、窒素雰囲気下で３０分

かけて８０℃まで昇温した。昇温後、混合液Ａの７５質量％分にＭＩＢＫ３０．０ｇとパーブチルＯ１５．０ｇを加えて滴下液を調製して、８０℃で３時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で３時間撹拌した後、１１０℃で２．５時間撹拌した。その後、固形分６５％まで脱溶剤して、ＭＩＢＫで希釈してポリオキシアルキレン化合物（６）を５０質量％含む溶液を得た。

共重合体であるポリオキシアルキレン化合物（６）をＧＰＣにより分析した結果、重量平均分子量Ｍｗは２３，３００であった。また、ポリオキシアルキレン化合物（６）のガラス転移温度は８℃であった。

[0187] 実施例１

アクリル系粘着剤（ＣＴ－３０８８：ＤＩＣ社製）の固形分１００部に対して、硬化剤（架橋剤）としてＤ－１００Ｋ（ＤＩＣ社製）を２．９部および得られたポリオキシアルキレン化合物（１）を０．５部添加し、メチルエチルケトンで固形分が３５％となるように希釈し、充分に混合して粘着剤組成物を得た。

得られた粘着剤組成物を、形成後の粘着層厚が２０μｍになるように、基材である５０μｍ厚のポリエステルフィルムのコロナー処理面に、自動塗工装置バーコーター（ＰＩ－１２１０：テスター社製）を用いて直接塗工した。その後、８５℃で３分間乾燥させて粘着層を形成した後、該粘着層にシリコーンコートされた３８μｍ厚のポリエステルフィルムセパレーターを被覆して、積層フィルムを作製した。この積層フィルムをさらに４０℃で３日間養生し、評価試験の試料とした。

得られた積層フィルムについて以下の評価を行った。結果を表１に示す。

[0188] ＜初期粘着力評価＞

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

ｎとした場合の２パターンで粘着力を評価した。

・引張速度：１５０ｍｍ／ｍｉｎ、１２００ｍｍ／ｍｉｎ

・剥離速度：１５０ｍｍ／ｍｉｎ、１２００ｍｍ／ｍｉｎ

・剥離方向：１８０°

・試料サイズ：２５ｍｍ×７０ｍｍ

[0189] ＜６０℃×９０％ＲＨ×１４日後の粘着力評価＞

初期粘着力評価に用いるサンプルを別途作製し、当該評価サンプルを温度６０℃、湿度９０％ＲＨに置いて１４日間保存した。保存後（湿熱試験後）の評価サンプルを初期粘着力評価と同じ方法で粘着力を評価した。

[0190] 実施例２

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

[0191] 実施例３

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

[0192] 実施例４

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

[0193] 比較例１

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

[0194] 比較例２

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

[0195] 比較例３

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

[0196] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ポリオキシアルキレン化合物のガラス転移温度[℃]		-40	-35	-33	-32	-	34	8
初期粘着力[mN/25mm]	引張速度・剥離速度150mm/min	90	80	80	74	108	83	90
	引張速度・剥離速度1200mm/min	300	280	280	252	361	229	270
湿熱試験後の粘着力[mN/25mm]	引張速度・剥離速度150mm/min	100	90	70	84	106	287	224
	引張速度・剥離速度1200mm/min	260	250	280	287	332	649	524

[0197] 表１の結果から、実施例１－４の粘着剤組成物は、引張速度１２００ｍｍ／ｍｉｎ及び剥離速度１２００ｍｍ／ｍｉｎであっても小さい粘着力とすることができていることが分かる。また、実施例１－４の粘着剤組成物は、湿熱試験後であっても粘着力の変化が少なく、性能安定性に優れることが分かる。

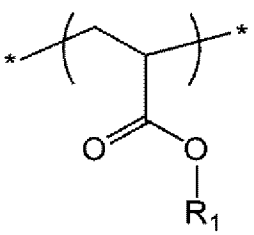
請求の範囲

[請求項1] ポリオキシアルキレン鎖（ａ１）とシリコーン鎖（ａ２）とを有し、ガラス転移温度が０℃以下であるポリオキシアルキレン化合物（Ａ）と、粘着剤（Ｂ）とを含有する粘着剤組成物。

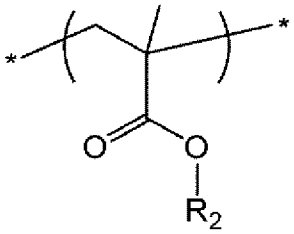
[請求項2] 前記ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、炭素数１～６のフッ素化アルキル基（ａ３）を有する請求項１に記載の粘着剤組成物。

[請求項3] 前記ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、下記式（ａ４）で表される繰り返し単位及び下記式（ａ５）で表される繰り返し単位から選択される１種以上を有する請求項１又は２に記載の粘着剤組成物。

[化1]



(a4)



(a5)

（式中、

R_1は置換基を有してもよい炭化水素基である。

R_2は炭素数４以上のアルキル基である。

＊は結合手を表す。）

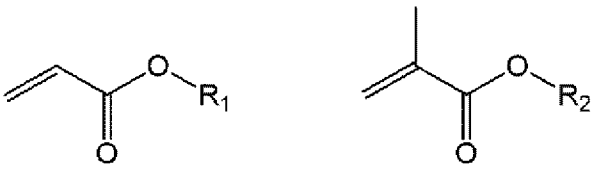
[請求項4] 前記ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）のガラス転移温度が－２０℃～－５０℃の範囲にある請求項１～３のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項5] 前記ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、ポリオキシアルキレン鎖含有エチレン性不飽和単量体（ｘ１）と、シリコーン鎖含有エチレン不飽和単量体（ｘ２）とを必須の原料とする共重合体である請求項１～４のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項6] 前記ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）が、さらにフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体（ｘ３）、下記式で表される単量体

（ｘ４）及び下記式で表される単量体（ｘ５）から選択される１種以上を必須の原料とする共重合体である請求項５に記載の粘着剤組成物。

[化2]



(x4) (x5)

（式中、

R_1は置換基を有してもよい炭化水素基である。

R_2は炭素数４以上のアルキル基である。）

[請求項7] 前記ポリオキシアルキレン化合物（Ａ）の含有率が、粘着剤組成物の固形分中０．０１～２０質量％である請求項１～６のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項8] 前記粘着剤（Ｂ）がアクリル系粘着剤（ｂ１）及び／又はウレタン系粘着剤（ｂ２）である請求項１～７のいずれかに記載の粘着剤組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれかに記載の粘着剤組成物の粘着層と基材層とを有する積層フィルム。

[請求項10] 光学部材の表面保護フィルムである請求項９記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/007333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B32B27/00(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, C09J7/38(2018.01)i
FI: C09J201/00, C09J133/04, C09J175/04, C09J7/38, C08F220/28, C08F230/08, C08F290/06, B32B27/00M, B32B27/00101, C09J11/08
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. B32B27/00, C08F290/06, C08F220/28, C08F230/08, C09J1/00-201/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-37502 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27.02.2014 (2014-02-27), claim 1, paragraphs [0031]-[0062], synthesis example 2, example 3	1, 3-9 2, 10
X A	JP 2018-177995 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15.11.2018 (2018-11-15), claims 1-4, 10, paragraphs [0020]-[0023], [0034]-[0039], [0044], [0045], examples 1-4, 1-7, 2-4, 2-7	1-2, 4, 7-9 3, 5-6, 10
X A	JP 2011-63712 A (SAIDEN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 31.03.2011 (2011-03-31), claims 1-4, paragraphs [0021]-[0025], examples 1, 4	1, 4, 7-10 2-3, 5-6

☒ 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 21.04.2020	Date of mailing of the international search report 28.04.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/007333

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-125625 A (NIPPON CARBIDE KOGYO KK) 07.07.2014 (2014-07-07), claims 1, 4, 6, paragraphs [0091], [0096]-[0105], examples 1-13	1, 4, 7-10 2-3, 5-6
X A	JP 2017-19158 A (MITSUBISHI PLASTICS INC.) 26.01.2017 (2017-01-26), claim 1, paragraphs [0002], [0008], [0070], [0080]-[0086], [0177], examples 13, 14, 27, 28, 48, 64, 74, 84, 94, 114	1, 4, 7-10 2-3, 5-6
P, X	WO 2019/239817 A1 (DIC CORP.) 19.12.2019 (2019-12-19), claims, paragraph [0088], examples 1, 2	1-10
A	JP 2005-8547 A (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) 13.01.2005 (2005-01-13), paragraph [0019]	1-10
A	WO 2014/020821 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 06.02.2014 (2014-02-06), whole document	1-10
A	JP 1-256580 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 13.10.1989 (1989-10-13), whole document	1-10
A	JP 2016-540060 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 22.12.2016 (2016-12-22), whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/007333

JP 2014-37502 A	27.02.2014	KR 10-2014-0024226 A TW 201425433 A
JP 2018-177995 A	15.11.2018	CN 108728023 A KR 10-2018-0116136 A TW 201900823 A
JP 2011-63712 A	31.03.2011	(Family: none)
JP 2014-125625 A	07.07.2014	WO 2014/103885 A1 TW 201432004 A CN 104903417 A KR 10-2015-0102005 A
JP 2017-19158 A	26.01.2017	(Family: none)
WO 2019/239817 A1	19.12.2019	(Family: none)
JP 2005-8547 A	13.01.2005	(Family: none)
WO 2014/020821 A1	06.02.2014	JP 2014-28906 A TW 201408743 A
JP 1-256580 A	13.10.1989	(Family: none)
JP 2016-540060 A	22.12.2016	US 2016/0215100 A1 whole document WO 2015/048109 A1 EP 3052548 A1 CA 2925090 A CN 105579494 A KR 10-2016-0065891 A MX 2016003922 A BR 112016006883 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/007333

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/00(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i; C08F 230/08(2006.01)i; C09J 133/04(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i

FI: C09J201/00; C09J133/04; C09J175/04; C09J7/38; C08F220/28; C08F230/08; C08F290/06; B32B27/00 M; B32B27/00 101; C09J11/08

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））

B32B27/00; C08F290/06;C08F220/28; C08F230/08; C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-37502 A (信越化学工業株式会社) 27.02.2014 (2014-02-27) 請求項１，［００３１］－［００６２］，合成例２，実施例３	1,3-9
A		2,10
X	JP 2018-177995 A (信越化学工業株式会社) 15.11.2018 (2018-11-15) 請求項１－４，１０，［００２０］－［００２３］，［００３４］－［００３９］，［００４４］－［００４５］，実施例１－４，１－７，２－４，２－７	1-2,4,7-9
A		3,5-6,10
X	JP 2011-63712 A (サイデン化学株式会社) 31.03.2011 (2011-03-31) 請求項１－４，［００２１］－［００２５］，実施例１，４	1,4,7-10
A		2-3,5-6

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.04.2020	28.04.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
上坊寺　宏枝 4Z 9834

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2014-125625 A (日本カーバイド工業株式会社) 07.07.2014 (2014-07-07) 請求項１，４，６，［００９１］，［００９６］－［０１０５］，実施例１－１３	1,4,7-10
A		2-3,5-6
X	JP 2017-19158 A (三菱樹脂株式会社) 26.01.2017 (2017-01-26) 請求項１，［０００２］，［０００８］，［００７０］，［００８０］-［００８６］，［０１７７］，実施例１３-１４，２７-２８，４８，６４，７４，８４，９４，１１４	1,4,7-10
A		2-3,5-6
P, X	WO 2019/239817 A1 (ＤＩＣ株式会社) 19.12.2019 (2019-12-19) 請求の範囲，［００８８］，実施例１－２	1-10
A	JP 2005-8547 A (三菱鉛筆株式会社) 13.01.2005 (2005-01-13) ［００１９］	1-10
A	WO 2014/020821 A1 (日東電工株式会社) 06.02.2014 (2014-02-06) 文献全体	1-10
A	JP 1-256580 A (日本油脂株式会社) 13.10.1989 (1989-10-13) 文献全体	1-10
A	JP 2016-540060 A (スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー) 22.12.2016 (2016-12-22) 文献全体	1-10

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/007333

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-37502 A	27.02.2014	KR 10-2014-0024226 A TW 201425433 A	
JP 2018-177995 A	15.11.2018	CN 108728023 A KR 10-2018-0116136 A TW 201900823 A	
JP 2011-63712 A	31.03.2011	（ファミリーなし）	
JP 2014-125625 A	07.07.2014	WO 2014/103885 A1 TW 201432004 A CN 104903417 A KR 10-2015-0102005 A	
JP 2017-19158 A	26.01.2017	（ファミリーなし）	
WO 2019/239817 A1	19.12.2019	（ファミリーなし）	
JP 2005-8547 A	13.01.2005	（ファミリーなし）	
WO 2014/020821 A1	06.02.2014	JP 2014-28906 A TW 201408743 A	
JP 1-256580 A	13.10.1989	（ファミリーなし）	
JP 2016-540060 A	22.12.2016	US 2016/0215100 A1 Ｗｈｏｌｅ　Ｄｏｃｕｍｅｎｔ WO 2015/048109 A1 EP 3052548 A1 CA 2925090 A CN 105579494 A KR 10-2016-0065891 A MX 2016003922 A BR 112016006883 A	