

(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
2025年3月6日(06.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/047321 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 7/38 (2018.01) C09J 175/06 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 175/08 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/027966

(22) 国際出願日: 2024年8月5日(05.08.2024)

(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 2023-137717 2023年8月28日(28.08.2023) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 佐々木 翔悟 (SASAKI Shogo); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 舟木 千尋 (FUNAKI

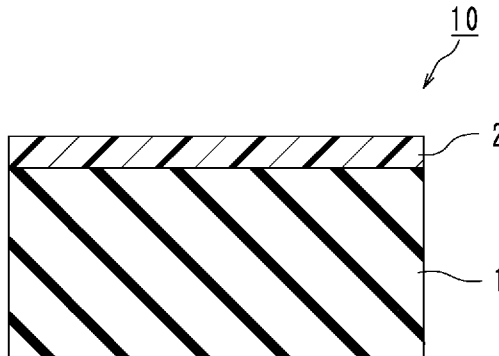
Chihiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人青藍国際特許事務所 (SEIRAN IP FIRM); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号 梅田プラザビル別館 8 階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: SURFACE PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 表面保護フィルム



(57) Abstract: Provided is a surface protective film including an adhesive agent layer and capable of achieving both excellent anchoring force and suppression of the formation of sizing scums when the film is cut. A surface protective film according to an embodiment of the present invention includes an adhesive agent layer comprising a urethane-based adhesive agent, wherein the urethane-based adhesive agent comprises a urethane polymer, the urethane-based adhesive agent is made of a urethane-based adhesive agent composition, the urethane-based adhesive agent composition comprises a base polymer (A) and a silicone-based compound (B), the base polymer (A) is a urethane prepolymer produced by reacting a polyol with a polyfunctional isocyanate compound, the polyol includes a polyester polyol (a1) and a polyether polyol (a2), and the polyether polyol (a2) includes a polyol (a3) containing three or more groups of at least one type, the groups being selected from the group consisting of a methylene group and a methine group.

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 粘着剤層を含む表面保護フィルムであって、優れた投錨力とカットした際の糊カス発生の抑制とを両立して発現できる表面保護フィルムを提供する。本発明の実施形態による表面保護フィルムは、ウレタン系粘着剤から構成される粘着剤層を含む表面保護フィルムであって、該ウレタン系粘着剤がウレタンポリマーを含み、該ウレタン系粘着剤がウレタン系粘着剤組成物から形成され、該ウレタン系粘着剤組成物が、ベースポリマー (A) およびシリコーン系化合物 (B) を含み、該ベースポリマー (A) は、ポリオールと多官能イソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーであり、該ポリオールが、ポリエステルポリオール (a 1) とポリエーテルポリオール (a 2) を含み、該ポリエーテルポリオール (a 2) が、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリオール (a 3) を含む。

明 細 書

発明の名称：表面保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は表面保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 光学部材や電子部材の製造工程においては、加工、組立、検査、輸送などの際に、該光学部材や該電子部材の表面が傷付くことを防止するために、一般に、該光学部材や該電子部材の露出面に表面保護フィルムが貼り付けられる。このような表面保護フィルムは、表面保護の必要がなくなった時点で、光学部材や電子部材から剥離される（特許文献1）。

[0003] 表面保護フィルムが貼り付けられた光学部材や電子部材から該表面保護フィルムを剥離する際には、該表面保護フィルムと該光学部材や該電子部材との界面でのみスムーズに剥離できること、すなわち、軽剥離性が求められる。

[0004] 表面保護フィルムに軽剥離性を付与する手段として、従来、粘着剤層を構成する粘着剤を形成させる粘着剤組成物中にフッ素系化合物やシリコン系化合物を添加する技術が報告されている（特許文献2、3）。しかし、このような軽剥離性を付与するための従来の添加剤は、粘着剤層の表面側だけでなく、基材側にも偏在してしまい、基材と粘着剤層との間の投錨力が低下してしまうという問題がある。

[0005] 一方、表面保護フィルムに軽剥離性を付与するために、粘着剤層を構成する粘着剤自体を硬くする設計を行うと、粘着剤層が基材に密着しにくくなり、この場合も、基材と粘着剤層との間の投錨力が低下してしまうという問題がある。

[0006] また、光学部材や電子部材の露出面に貼り付けることを主用途とした表面保護フィルムが備える粘着剤層を構成する好ましい粘着剤として、ウレタン系粘着剤が知られている（特許文献1～3）。ところが、従来のウレタン系

粘着剤から構成される粘着剤層を含む表面保護フィルムは、カットした際に糊カスが発生することがあり、工程不良が起こりやすいという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第6 6 1 3 5 1 6号公報

特許文献2：特許第6 3 6 8 8 1 0号公報

特許文献3：特許第6 6 4 8 1 6 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題は、粘着剤層を含む表面保護フィルムであって、優れた投錨力とカットした際の糊カス発生抑制とを両立して発現できる表面保護フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] [1] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、ウレタン系粘着剤から構成される粘着剤層を含む表面保護フィルムであって、該ウレタン系粘着剤がウレタンポリマーを含み、該ウレタン系粘着剤がウレタン系粘着剤組成物から形成され、該ウレタン系粘着剤組成物が、ベースポリマー（A）およびシリコン系化合物（B）を含み、該ベースポリマー（A）は、ポリオールと多官能イソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーであり、該ポリオールが、ポリエステルポリオール（a 1）とポリエーテルポリオール（a 2）を含み、該ポリエーテルポリオール（a 2）が、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリオール（a 3）を含む。

[2] 上記[1]に記載の表面保護フィルムにおいて、上記ポリオール中の上記ポリエステルポリオール（a 1）の含有割合が0.01重量%～10.0重量%であってもよい。

[3] 上記[1]または[2]に記載の表面保護フィルムにおいて、上記

ウレタン系粘着剤組成物が触媒を含み、該触媒が亜鉛系触媒およびチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

〔4〕上記〔1〕から〔3〕までのいずれかに記載の表面保護フィルムにおいて、上記粘着剤層をガラス板に貼り付けて23℃の環境温度下で30分放置した後に剥離角度180度、剥離速度300mm/分で該ガラス板から該表面保護フィルムを剥離したときの平均剥離力を粘着力（I）とし、上記粘着剤層をガラス板に貼り付けて50℃の環境温度下で1日放置した後に剥離角度180度、剥離速度300mm/分で該ガラス板から該表面保護フィルムを剥離したときの平均剥離力を粘着力（II）としたときに、 $[(II)/(I)] \times 100 (\%)$ で定義される対ガラス板粘着力経時上昇率が210%未満であってもよい。

〔5〕上記〔1〕から〔4〕までのいずれかに記載の表面保護フィルムにおいて、上記シリコン系化合物（B）が、ポリエーテル構造およびカルビノール構造からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する反応性シリコンオイル、および、ポリエーテル構造を有するHLB値が15以下の非反応性シリコンオイル、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

〔6〕上記〔1〕から〔5〕までのいずれかに記載の表面保護フィルムにおいて、上記粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーが $2.5 \text{ mJ/m}^2 \sim 20.0 \text{ mJ/m}^2$ であってもよい。

〔7〕上記〔1〕から〔6〕までのいずれかに記載の表面保護フィルムにおいて、上記ベースポリマー（A）100重量部に対する上記シリコン系化合物（B）の含有量が、0.01重量部～0.48重量部であってもよい。

〔8〕本発明の実施形態による光学部材は、上記〔1〕から〔7〕までのいずれかに記載の表面保護フィルムを含む。

〔9〕本発明の実施形態による電子部材は、上記〔1〕から〔7〕までのいずれかに記載の表面保護フィルムを含む。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、粘着剤層を含む表面保護フィルムであって、優れた投錨力とカットした際の糊カス発生の抑制とを両立して発現できる表面保護フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一つの実施形態による表面保護フィルムの概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書中で「重量」との表現がある場合は、重さを示すS I系単位として慣用されている「質量」と読み替えてもよい。

[0013] 本明細書中で「(メタ) アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味し、「(メタ) アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を意味し、「(メタ) アリル」との表現がある場合は、「アリルおよび／またはメタリル」を意味し、「(メタ) アクロレイン」との表現がある場合は、「アクロレインおよび／またはメタクロレイン」を意味する。

[0014] ≪≪ A. 表面保護フィルム ≫≫

本発明の実施形態による表面保護フィルムは、ウレタン系粘着剤から構成される粘着剤層を含む。本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤はウレタンポリマーを含む。

[0015] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤はウレタン系粘着剤組成物から形成され、該ウレタン系粘着剤組成物が、ベースポリマー (A) およびシリコン系化合物 (B) を含む。

[0016] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤組成物中のベースポリマー (A) の含有割合は、固形分換算で、好ましくは50重量%~100重量%であり、より好ましくは70重量%~99重量%であり、さらに好ましくは80重量%~98重量%であり、特に好ましくは90重量%~97重量%である。

[0017] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤組

成物中のベースポリマー（A）の含有割合は、固形分換算で、好ましくは60重量％～99.9重量％であり、より好ましくは70重量％～99重量％であり、さらに好ましくは80重量％～98重量％であり、特に好ましくは90重量％～97重量％である。ウレタン系粘着剤組成物中のベースポリマー（A）の含有割合が固形分換算で上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現し得る。

[0018] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、ウレタン系粘着剤から構成される粘着剤層を含んでいれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の部材を含んでいてもよい。代表的には、本発明の実施形態による表面保護フィルムは、基材と上記粘着剤層を含む。さらに、後述するように、粘着剤層の基材と反対側の表面には、使用するまでの保護等のために、任意の適切なはく離ライナー（はく離シートやセパレーターと称することもある）が備えられていてもよい。

[0019] 図1は、本発明の一つの実施形態による表面保護フィルムの概略断面図である。図1において、表面保護フィルム10は、基材1と粘着剤層2を備える。図1において、基材1と粘着剤層2とは直接に積層されている。

[0020] 図1において、粘着剤層2の基材1と反対側の表面には、使用するまでの保護等のために、任意の適切なはく離ライナー（はく離シートやセパレーターと称することもある）が備えられていてもよい（図示せず）。はく離ライナーとしては、例えば、紙やプラスチックフィルム等の基材（ライナー基材）の表面がシリコーン処理されたはく離ライナー、紙やプラスチックフィルム等の基材（ライナー基材）の表面がポリオレフィン系樹脂によりラミネートされたはく離ライナーが挙げられる。

[0021] ライナー基材としてのプラスチックフィルムとしては、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などが挙げられる。

[0022] はく離ライナーの厚みは、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3\ \mu\text{m} \sim 450\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ である。

[0023] 本発明の実施形態による表面保護フィルムの厚みは、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な厚みを採用し得る。このような厚みとしては、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 450\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $15\ \mu\text{m} \sim 400\ \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $20\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ である。

[0024] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、粘着剤層をガラス板に貼り付けて 23°C の環境温度下で 30 分放置した後に剥離角度 180° 、剥離速度 $300\ \text{mm}/\text{分}$ で該ガラス板から該表面保護フィルムを剥離したときの平均剥離力である粘着力 (I) が、好ましくは $5.0\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以下であり、より好ましくは $4.0\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以下であり、さらに好ましくは $3.5\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以下であり、さらに好ましくは $3.0\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以下であり、特に好ましくは $2.5\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以下であり、最も好ましくは $2.0\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以下である。上記粘着力 (I) の下限値は、表面保護フィルムとして適切に機能させ得る等の観点から、現実的には、好ましくは $0.3\ \text{gf}/25\ \text{mm}$ 以上である。上記粘着力 (I) が上記範囲内にあれば、被着体に対して適度に粘着して且つ剥離しやすい表面保護フィルムを提供し得る。上記粘着力 (I) が上記範囲を外れて大きすぎると、例えば、被着体に対する粘着力が高すぎて剥離にくい表面保護フィルムとなるおそれがある。なお、上記粘着力 (I) の測定方法の詳細は後述する。

[0025] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、粘着剤層をガラス板に貼り付けて 50°C の環境温度下で 1 日放置した後に剥離角度 180° 、剥離速度 $300\ \text{mm}/\text{分}$ で該ガラス板から該表面保護フィルムを剥離したときの平均剥離力を粘着力 (II) としたときに、上記粘着力 (I) からの粘着力の上昇度合い、すなわち、 $[\text{粘着力 (II)} / \text{粘着力 (I)}] \times 100 (\%)$ で

定義される対ガラス板粘着力経時上昇率が、好ましくは210%未満であり、より好ましくは200%以下であり、さらに好ましくは190%以下であり、さらに好ましくは180%以下であり、さらに好ましくは170%以下であり、さらに好ましくは160%以下であり、さらに好ましくは150%以下であり、さらに好ましくは140%以下であり、特に好ましくは135%以下であり、最も好ましくは130%以下である。上記対ガラス板粘着力経時上昇率の下限値は、好ましくは100%以上である。上記対ガラス板粘着力経時上昇率が上記範囲内であれば、被着体に対して、経時での粘着力上昇が抑制され、被着体に貼り合わせた後に時間がたっても適度に粘着して且つ剥離しやすい表面保護フィルムを提供し得る。上記対ガラス板粘着力経時上昇率が上記範囲を外れて大きすぎると、例えば、被着体に対して、経時で粘着力が上昇してしまい、被着体に貼り合わせた後に時間がたつと、強固に粘着してしまつて剥離しにくくなるおそれがある。なお、上記粘着力(11)の測定方法の詳細は後述する。

[0026] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーが、好ましくは $2.5 \text{ mJ/m}^2 \sim 20.0 \text{ mJ/m}^2$ であり、より好ましくは $3.0 \text{ mJ/m}^2 \sim 18.0 \text{ mJ/m}^2$ であり、さらに好ましくは $3.3 \text{ mJ/m}^2 \sim 16.0 \text{ mJ/m}^2$ であり、特に好ましくは $3.5 \text{ mJ/m}^2 \sim 15.0 \text{ mJ/m}^2$ である。上記粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーを上記範囲内に調整することにより、適度な軽剥離性と低ヘイズを両立して発現できる表面保護フィルムを提供し得る。上記粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーが小さすぎると、例えば、該粘着剤層の粘着力(例えば、本明細書中で説明する粘着力(1))が高くなりすぎるおそれがあり、表面保護フィルムが剥離し難くなるおそれがある。上記粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーが大きすぎると、例えば、ヘイズが高くなるおそれがある。なお、上記粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーの測定方法の詳細は後述する。

[0027] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、そのヘイズが、好ましくは7.0%以下であり、より好ましくは6.0%以下であり、さらに好ましくは5.0%以下であり、さらに好ましくは4.0%以下であり、さらに好ましくは3.0%以下であり、特に好ましくは2.0%以下であり、最も好ましくは1.5%以下である。上記ヘイズの下限值は、好ましくは0%以上である。上記ヘイズが上記範囲内にあれば、表面保護フィルムの透明性が高くなり、例えば、表面保護フィルムを光学部材や電子部材などの被着体の表面に貼り合わせた状態で正確に検査などを行うことが可能となる。上記ヘイズが上記範囲を外れて大きすぎると、例えば、表面保護フィルムの透明性が低下し、例えば、上記のような検査に支障がでるおそれがある。なお、上記ヘイズの測定方法の詳細は後述する。

[0028] 本発明の実施形態による表面保護フィルムは、任意の適切な方法により製造することができる。このような製造方法としては、例えば、

- (1) 粘着剤層の形成材料の溶液や熱溶融液を基材上に塗布する方法、
- (2) 粘着剤層の形成材料の溶液や熱溶融液をはく離ライナー上に塗布して形成した粘着剤層を基材上に移着する方法、
- (3) 粘着剤層の形成材料を基材上に押出して形成塗布する方法、
- (4) 基材と粘着剤層を二層または多層にて押出しする方法、
- (5) 基材上に粘着剤層を単層ラミネートする方法またはラミネート層とともに粘着剤層を二層ラミネートする方法、
- (6) 粘着剤層とフィルムやラミネート層等の基材形成材料とを二層または多層ラミネートする方法、

などの、任意の適切な製造方法に準じて行うことができる。なお、上記の塗布の方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。このような塗布の方法としては、例えば、ロールコーター法、コンマコーター法、ダイコーター法、リバースコーター法、シルクスクリーン法、グラビアコーター法などを使用できる。

[0029] ≪A-1. 粘着剤層≫

粘着剤層は、ウレタン系粘着剤から構成される。ウレタン系粘着剤は、ウレタン系粘着剤組成物から形成される。すなわち、粘着剤層はウレタン系粘着剤から構成され、該ウレタン系粘着剤はウレタン系粘着剤組成物から形成される。代表的には、ウレタン系粘着剤組成物から形成されるウレタン系粘着剤が層形状を構成することによって粘着剤層となる。

[0030] 粘着剤層は、任意の適切な方法によって形成し得る。このような方法としては、例えば、ウレタン系粘着剤組成物を、任意の適切な基材上に塗布し、必要に応じて加熱・乾燥を行い、必要に応じて硬化させて、該基材上において粘着剤層を形成する方法が挙げられる。塗布の方法、加熱・乾燥条件、硬化条件などは、粘着剤層の形成として通常知られている方法を適宜採用し得る。

[0031] 粘着剤層の厚みは、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明の目的に応じて適宜設定し得る。粘着剤層の厚みは、代表的には、 $5\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ であり、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 120\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20\mu\text{m}\sim 110\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $40\mu\text{m}\sim 90\mu\text{m}$ である。

[0032] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤はウレタンポリマーを含む。ウレタン系粘着剤中のウレタンポリマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0033] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤中のウレタンポリマーの含有割合は、固形分換算で、好ましくは60重量%～99.9重量%であり、より好ましくは70重量%～99.9重量%であり、さらに好ましくは80重量%～99.9重量%であり、特に好ましくは85重量%～99.9重量%であり、最も好ましくは90重量%～99.9重量%である。ウレタン系粘着剤中のウレタンポリマーの含有割合が固形分換算で上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現し得る。

[0034] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤に含まれるウレタンポリマーは、代表的には、プレポリマー型ウレタンポリマ

ーである。プレポリマー型ウレタンポリマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0035] 一般に、ウレタンポリマーとしては、ウレタンプレポリマーと多官能イソシアネート化合物を反応させて製造される「プレポリマー型ウレタンポリマー」と、ウレタンプレポリマーを用いずにポリオールと多官能イソシアネート化合物をダイレクトに反応させて製造される「ワンショット型ウレタンポリマー」が知られている。ウレタンプレポリマーは、代表的には、ポリオールと過剰の多官能イソシアネート化合物を反応させて得られ、分子末端にイソシアネート基を有する。したがって、本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤に含まれるウレタンポリマーであるプレポリマー型ウレタンポリマーは、ワンショット型ウレタンポリマーとは異なる。

[0036] ここで、プレポリマー型ウレタンポリマーは、ウレタン系粘着剤組成物中に含まれるベースポリマー（A）としてのウレタンプレポリマーと多官能イソシアネート化合物が反応して得られる。したがって、本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタン系粘着剤を形成するウレタン系粘着剤組成物中には、代表的には、ベースポリマー（A）としてのウレタンプレポリマーと多官能イソシアネート化合物とシリコーン系化合物（B）が含まれる。なお、プレポリマー型ウレタンポリマーは、ベースポリマー（A）としてのウレタンプレポリマーと多官能イソシアネート化合物とのウレタン反応で採用される方法であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法によって調製し得る。

[0037] < A-1-1. ベースポリマー（A）としてのウレタンプレポリマー >

ベースポリマー（A）としてのウレタンプレポリマーは、多官能イソシアネート化合物と反応して、プレポリマー型ウレタンポリマーとなり得る。

[0038] ウレタンプレポリマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0039] ウレタンプレポリマーの数平均分子量 M_n は、例えば、3000～100

0000である。

[0040] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ウレタンプレポリマーは、ポリオールと多官能イソシアネート化合物を反応させて得られる。

[0041] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいて、ポリオールは、ポリエステルポリオール（a1）とポリエーテルポリオール（a2）を含む。特に、ポリエーテルポリオール（a2）だけでなくポリエステルポリオール（a1）も含むことにより、優れた投錨力とカットした際の糊カス発生の抑制とを両立して発現できる表面保護フィルムを提供し得る。特に、優れた投錨力を効果的に発現し得る。

[0042] ポリオール中の、ポリエステルポリオール（a1）とポリエーテルポリオール（a2）の合計の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは50重量%～100重量%であり、より好ましくは70重量%～100重量%であり、さらに好ましくは90重量%～100重量%であり、特に好ましくは95重量%～100重量%であり、最も好ましくは98重量%～100重量%である。ポリオールは、代表的には、ポリエステルポリオール（a1）とポリエーテルポリオール（a2）からなる。

[0043] ポリエステルポリオール（a1）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ポリエーテルポリオール（a2）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0044] ポリエステルポリオール（a1）としては、ウレタンプレポリマーの調製に通常用い得るポリエステルポリオールを適宜採用し得る。このようなポリエステルポリオールとしては、例えば、酸成分とグリコール成分とを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。酸成分としては、例えば、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸が挙げられる。グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチ

レングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、これらの他に、ポリカプロラクトン、ポリ(β -メチル- γ -バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオールも挙げられる。

[0045] ポリエステルポリオール(a 1)の分子量としては、低分子量から高分子量まで使用可能である。ポリエステルポリオール(a 1)の分子量としては、数平均分子量 M_n が、例えば、100~100000であり、好ましくは100~10000であり、より好ましくは100~7000であり、さらに好ましくは500~5000であり、特に好ましくは1000~4000である。

[0046] ポリオール中のポリエステルポリオール(a 1)の含有割合は、好ましくは0.01重量%~10.0重量%であり、より好ましくは0.05重量%~5.0重量%であり、さらに好ましくは0.08重量%~3.0重量%であり、さらに好ましくは0.1重量%~2.0重量%であり、特に好ましくは0.2重量%~1.5重量%であり、最も好ましくは0.3重量%~1.0重量%である。ポリオール中のポリエステルポリオール(a 1)の含有割合が上記範囲内にあれば、優れた投錨力とカットした際の糊カス発生の抑制とを両立して発現できる表面保護フィルムを提供し得る。特に、優れた投錨力を効果的に発現し得る。

[0047] ポリエーテルポリオール(a 2)としては、代表的には、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を2個以上含むポリエーテルポリオールであり、例えば、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を2個含むポリエーテルポリオール、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリエーテルポリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオール(a 2)は、必要に応じてその一部を、エチレングリコール等のグリコール類や

、エチレンジアミン等の多価アミン類などに置き換えて併用することができる。

[0048] メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を2個含むポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが挙げられる。

[0049] メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

[0050] ポリエーテルポリオール（a2）の分子量としては、低分子量から高分子量まで使用可能である。ポリエーテルポリオール（a2）の分子量としては、数平均分子量 M_n が、例えば、100～100000であり、好ましくは100～10000であり、より好ましくは100～7000であり、さらに好ましくは500～5000であり、特に好ましくは1000～4000である。

[0051] ポリオール中のポリエーテルポリオール（a2）の含有割合は、好ましくは90.0重量%～99.99重量%であり、より好ましくは95.0重量%～99.95重量%であり、さらに好ましくは97.0重量%～99.92重量%であり、さらに好ましくは98.0重量%～99.9重量%であり、特に好ましくは98.5重量%～99.8重量%であり、最も好ましくは99.0重量%～99.7重量%である。

[0052] 本発明の実施形態による表面保護フィルムにおいては、ポリエーテルポリオール（a2）は、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリエーテルポリオール（a3）を含む。ポリエーテルポリオール（a2）がメチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリエーテルポリオール（a3）を含むことにより、優れた投錨力とカットした際の糊カス発生の抑制とを両立して発現できる表面保護フィルムを提供し得る。特に、カットした際の糊カス発生を効果的に抑制し得る。

- [0053] ポリエーテルポリオール（a 2）中の、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリエーテルポリオール（a 3）の含有割合は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは40.0重量%～80.0重量%であり、より好ましくは42.5重量%～77.5重量%であり、さらに好ましくは45.0重量%～75.0重量%であり、特に好ましくは47.5重量%～72.5重量%であり、最も好ましくは50重量%～70重量%である。
- [0054] ウレタンプレポリマーを得るために、ポリオールと反応させる多官能イソシアネート化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。
- [0055] 多官能イソシアネート化合物としては、ウレタンプレポリマーの調製に用い得る任意の適切な多官能イソシアネート化合物を採用し得る。このような多官能イソシアネート化合物としては、例えば、多官能脂肪族系イソシアネート化合物、多官能脂環族系イソシアネート化合物、多官能芳香族系イソシアネート化合物、多官能芳香脂肪族系イソシアネート化合物が挙げられる。
- [0056] 多官能脂肪族系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、テトラメ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、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、1, 3-ブチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。
- [0057] 多官能脂環族系イソシアネート化合物としては、例えば、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチル-2, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘ

キサン、1, 4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0058] 多官能芳香族系イソシアネート化合物としては、例えば、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタ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、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0059] 多官能芳香脂肪族系イソシアネート化合物としては、例えば、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 3-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジメチルベンゼン、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 3-テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0060] 多官能イソシアネート化合物としては、上記のような各種多官能イソシアネート化合物のトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュレット体、イソシアヌレート環を有する3量体なども挙げられる。また、これらを併用してもよい。

[0061] ウレタンプレポリマーを調製するために、好ましくは、多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基（NCO基）がポリオールの水酸基（OH基）よりも過剰になるような当量比で使用する。このようなNCO基／OH基の当量比（[NCO]／[OH]）は、好ましくは1.01～5.0であり、より好ましくは1.1～3.0であり、さらに好ましくは1.1～

2. 0であり、特に好ましくは1. 1～1. 8であり、最も好ましくは1. 2～1. 6である。

[0062] ウレタンプレポリマーを調製する際には、触媒を用いてもよい。このような触媒としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な触媒を用い得る。このような触媒としては、例えば、3級アミン系触媒、有機金属系触媒が挙げられる。触媒は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0063] 3級アミン系触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7 (DBU)などが挙げられる。

[0064] 有機金属系触媒としては、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ロジン酸ビスマスなどのビスマス系触媒；ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)、ジオクチル錫ジラウレート(DOTDL)などの錫系触媒；ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド、チタンテトラアセチルアセトネートなどのチタン系触媒；2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネートなどの鉄系触媒；安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルトなどのコバルト系触媒；オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの亜鉛系触媒；ナフテン酸ジルコニウムなどのジルコニウム系触媒；が挙げられる。

[0065] ウレタンプレポリマーを調製する際に触媒を使用する場合、触媒の使用量は、ポリオールと多官能イソシアネート化合物の総量に対して、好ましくは0. 0001重量%～1. 0重量%であり、より好ましくは0. 001重量%～1. 0重量%であり、さらに好ましくは0. 003重量%～1. 0重量%であり、特に好ましくは0. 005重量%～1. 0重量%である。

[0066] ウレタンプレポリマーを調製する際に触媒を使用する場合、反応温度は、好ましくは100℃未満であり、より好ましくは85℃～95℃である。100℃以上になると反応速度、架橋構造の制御が困難となるおそれがある。

- [0067] ウレタンプレポリマーを調製する際には、触媒を用いなくてもよい。この場合は、反応温度が、好ましくは100℃以上であり、より好ましくは110℃以上である。また、無触媒下でウレタンプレポリマーを調製する際は、3時間以上反応させることが好ましい。
- [0068] ウレタンプレポリマーを調製する方法としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法を採用し得る。このような方法としては、例えば、1) ポリオール、触媒、多官能イソシアネート化合物を全量反応容器に仕込む方法、2) ポリオール、触媒を反応容器に仕込んで、多官能イソシアネート化合物を滴下する添加する方法、が挙げられる。2)の方法においては、多官能イソシアネート化合物を滴下した後に、さらに、ポリオールと多官能イソシアネート化合物を追加添加してもよい。
- [0069] ウレタンプレポリマーを調製する際には、任意の適切な溶剤を用い得る。このような溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン、アセトンが挙げられる。
- [0070] ウレタンプレポリマーを調製する際には、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なその他の成分を用い得る。その他の成分としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、樹脂成分、粘着付与剤、架橋遅延剤、無機充填剤、有機充填剤、金属粉、顔料、箔状物、軟化剤、老化防止剤、導電剤、表面潤滑剤、レベリング剤、腐食防止剤、耐熱安定剤、重合禁止剤、滑剤が挙げられる。その他の成分は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。その他の成分の中でも、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤は、好ましい実施形態の一つである。
- [0071] 酸化防止剤としては、例えば、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化物分解剤が挙げられる。ラジカル連鎖禁止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が挙げられる。過酸化物分解剤としては、例えば、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤が挙げられる。
- [0072] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シュウ酸アニリ

ド系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤が挙げられる。

[0073] 光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

[0074] < A - 1 - 2. 多官能イソシアネート化合物 >

ウレタン系粘着剤組成物は、代表的には、多官能イソシアネート化合物を含む。多官能イソシアネート化合物は、ベースポリマー (A) と反応することにより、ウレタンポリマーとなる。詳細には、多官能イソシアネート化合物は、ベースポリマー (A) としてのウレタンプレポリマーと反応することによりプレポリマー型ウレタンポリマーとなり得る。

[0075] ベースポリマー (A) と反応する多官能イソシアネート化合物は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

[0076] ベースポリマー (A) と反応する多官能イソシアネート化合物としては、ウレタン化反応に用い得る任意の適切な多官能イソシアネート化合物を採用し得る。このような多官能イソシアネート化合物としては、例えば、前述した、ウレタンプレポリマーの調製に用い得る多官能イソシアネート化合物を採用し得る。

[0077] 多官能イソシアネート化合物をベースポリマー (A) としてのウレタンプレポリマーと反応させることによりプレポリマー型ウレタンポリマーを調製する場合、多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基 (NCO 基) とウレタンプレポリマーが有する水酸基 (OH 基) の当量比 ($[NCO] / [OH]$) は、好ましくは 2.00 以下であり、より好ましくは 1.70 以下であり、さらに好ましくは 0.60 ~ 1.70 であり、さらに好ましくは 0.75 ~ 1.70 であり、さらに好ましくは 0.90 ~ 1.70 であり、さらに好ましくは 1.00 ~ 1.70 であり、さらに好ましくは 1.10 ~ 1.65 であり、特に好ましくは 1.15 ~ 1.62 であり、最も好ましくは 1.15 ~ 1.60 であり、さらには、1.20 ~ 1.60 であってもよく、1.25 ~ 1.60 であってもよく、1.30 ~ 1.60 であってもよく、1.35 ~ 1.60 であってもよく、1.40 ~ 1.60 であってもよく、

もよく、1.45～1.60であってもよい。多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基（NCO基）とウレタンプレポリマーが有する水酸基（OH基）の当量比（ $[NCO] / [OH]$ ）が上記範囲内にあれば、本発明の効果をより発現し得る。

[0078] 多官能イソシアネート化合物をベースポリマー（A）としてのウレタンプレポリマーと反応させることによりプレポリマー型ウレタンポリマーを調製する場合、ウレタンプレポリマー100重量部に対する、多官能イソシアネート化合物の使用割合は、好ましくは0.5重量部～15重量部であり、より好ましくは1.0重量部～10重量部であり、さらに好ましくは1.5重量部～8.0重量部であり、特に好ましくは1.7重量部～6.0重量部であり、最も好ましくは2.0重量部～5.0重量部である。

[0079] ウレタンポリマーの調製は、ベースポリマー（A）と多官能イソシアネート化合物を含有するウレタン系粘着剤組成物を硬化させてウレタンポリマーを形成する方法であれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法を採用し得る。このような方法としては、例えば、ベースポリマー（A）と多官能イソシアネート化合物を含有するウレタン系粘着剤組成物を、任意の適切な基材上に塗布し、必要に応じて加熱・乾燥を行い、必要に応じて硬化させて、該基材上において形成する粘着剤層中で調製する方法が挙げられる。塗布の方法、加熱・乾燥条件、硬化条件などは、粘着剤層の形成として通常知られている方法を適宜採用し得る。

[0080] < A-1-3. 触媒 >

ウレタン系粘着剤組成物は、ベースポリマー（A）と多官能イソシアネート化合物の反応を促進する等のために、触媒を用いてもよい。このような触媒としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な触媒を用い得る。このような触媒としては、前述した、ウレタンプレポリマーの調製に用い得る触媒が挙げられる。

[0081] ウレタン系粘着剤組成物に含まれる上記触媒としては、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは、有機金属系化合物であり、より好ましく

は、亜鉛系触媒およびチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0082] 亜鉛系触媒としては、例えば、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛が挙げられる。

[0083] チタン系触媒としては、例えば、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド、チタンテトラアセチルアセトネートが挙げられる。

[0084] ウレタンポリマーを調製する際に触媒を使用する場合、ウレタン系粘着剤組成物中の触媒の含有量は、固形分換算で、ベースポリマー（A）100重量部に対して、好ましくは0.0001重量部～1.0重量部であり、より好ましくは0.001重量部～1.0重量部であり、さらに好ましくは0.003重量部～1.0重量部であり、特に好ましくは0.005重量部～1.0重量部である。

[0085] < A-1-4. シリコーン系化合物（B） >

ウレタン系粘着剤組成物は、シリコーン系化合物（B）を含む。シリコーン系化合物（B）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0086] ウレタン系粘着剤組成物中のシリコーン系化合物（B）の含有量は、固形分換算で、ベースポリマー（A）100重量部に対して、好ましくは0.001重量部～20重量部であり、より好ましくは0.005重量部～10重量部であり、さらに好ましくは0.01重量部～7重量部であり、さらに好ましくは0.01重量部～4重量部であり、さらに好ましくは0.01重量部～2重量部であり、特に好ましくは0.01重量部～1重量部であり、最も好ましくは0.01重量部～0.80重量部である。ウレタン系粘着剤組成物中のシリコーン系化合物（B）の含有量が上記範囲内にあれば、本発明の効果がより発現し得る。ウレタン系粘着剤組成物中のシリコーン系化合物（B）の含有量が多すぎると、例えば、ヘイズが高くなるおそれがある。

[0087] シリコーン系化合物（B）は、代表的には、反応性シリコーンオイルおよ

び非反応性シリコンオイルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。シリコン系化合物（B）中の、反応性シリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルからなる群から選ばれる少なくとも1種の含有割合は、好ましくは50重量%～100重量%であり、より好ましくは70重量%～100重量%であり、さらに好ましくは90重量%～100重量%であり、特に好ましくは95重量%～100重量%であり、最も好ましくは98重量%～100重量%である。

[0088] シリコン系化合物（B）としては、反応性シリコンオイルおよび非反応性シリコンオイルからなる群から選ばれる少なくとも1種以外に、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他のシリコン系化合物を含んでいてもよい。

[0089] 反応性シリコンオイルとしては、例えば、シロキサン結合に供するSi原子に側鎖として有機基が結合した側鎖型反応性シリコンオイル、構造の両末端に位置するSi原子に有機基が結合した両末端型反応性シリコンオイル、構造の両末端に位置するSi原子の一方のみに有機基が結合した片末端型反応性シリコンオイル、シロキサン結合に供するSi原子に側鎖として有機基が結合し且つ構造の両末端に位置するSi原子に有機基が結合した側鎖両末端型反応性シリコンオイルが挙げられる。

[0090] 側鎖型反応性シリコンオイルとしては、例えば、アミノ変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイル、エポキシ変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイル、カルビノール変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイル、メルカプト変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイル、カルボキシル変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイルタイプの側鎖型反応性シリコンオイルが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の側鎖型反応性シリコンオイルとして市販されている各種シリコンオイルが挙げられる。

[0091] 両末端型反応性シリコンオイルとしては、例えば、アミノ変性タイプの両末端型反応性シリコンオイル、エポキシ変性タイプの両末端型反応性シ

リコーンオイル、カルビノール変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、メタクリル変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、ポリエーテル変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、メルカプト変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、カルボキシル変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、フェノール変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、シラノール末端タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、アクリル変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイル、カルボン酸無水物変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイルが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の両末端型反応性シリコーンオイルとして市販されている各種シリコーンオイルが挙げられる。

[0092] 片末端型反応性シリコーンオイルとしては、例えば、片末端反応性変性タイプの片末端型反応性シリコーンオイル、平均的片末端カルボキシル変性タイプの片末端型反応性シリコーンオイルが挙げられ、具体的には、例えば、カルビノール変性タイプの片末端型反応性シリコーンオイルが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の片末端型反応性シリコーンオイルとして市販されている各種シリコーンオイルが挙げられる。

[0093] 側鎖両末端型反応性シリコーンオイルとしては、例えば、側鎖アミノ・両末端メトキシ変性タイプの側鎖両末端型反応性シリコーンオイル、エポキシ変性タイプの側鎖両末端型反応性シリコーンオイルが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の側鎖両末端型反応性シリコーンオイルとして市販されている各種シリコーンオイルが挙げられる。

[0094] 非反応性シリコーンオイルとしては、例えば、シロキサン結合に供するSi原子に側鎖として有機基が結合した側鎖型非反応性シリコーンオイル、構造の両末端に位置するSi原子に有機基が結合した両末端型非反応性シリコーンオイルが挙げられる。

[0095] 側鎖型非反応性シリコーンオイルとしては、例えば、ポリエーテル変性タイプの側鎖型非反応性シリコーンオイル、アラルキル変性タイプの側鎖型非反応性シリコーンオイル、フロロアルキル変性タイプの側鎖型非反応性シリ

コーンオイル、長鎖アルキル変性タイプの側鎖型非反応性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性タイプの側鎖型非反応性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有タイプの側鎖型非反応性シリコーンオイル、フェニル変性タイプの側鎖型非反応性シリコーンオイルが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の側鎖型非反応性シリコーンオイルとして市販されている各種シリコーンオイルが挙げられる。

[0096] 両末端型非反応性シリコーンオイルとしては、例えば、ポリエーテル変性タイプの両末端型非反応性シリコーンオイルが挙げられる。これらの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の両末端型非反応性シリコーンオイルとして市販されている各種シリコーンオイルが挙げられる。

[0097] シリコーン系化合物（B）の好ましい一つの実施形態としては、ポリエーテル構造およびカルビノール構造からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する反応性シリコーンオイル、および、ポリエーテル構造を有するHLB値が15以下の非反応性シリコーンオイル、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む。シリコーン系化合物（B）が、ポリエーテル構造およびカルビノール構造からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する反応性シリコーンオイル、および、ポリエーテル構造を有するHLB値が15以下の非反応性シリコーンオイル、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことにより、被着体に対して適度に粘着して且つ剥離しやすく、また、被着体に対して、経時での粘着力上昇が抑制され、被着体に貼り合わせた後に時間がたっても適度に粘着して且つ剥離しやすい表面保護フィルムを提供し得る。

[0098] ポリエーテル構造を有する反応性シリコーンオイルとしては、例えば、ポリエーテル変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイルが挙げられる。

[0099] ポリエーテル変性タイプの両末端型反応性シリコーンオイルの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「X-22-4952」、「X-22-4272」、「KF-6123」が挙げられる。

[0100] カルビノール構造を有する反応性シリコーンオイルとしては、例えば、カ

ルビノール変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイル、カルビノール変性タイプの両末端型反応性シリコンオイル、カルビノール変性タイプの片末端型反応性シリコンオイルが挙げられる。

[0101] カルビノール変性タイプの側鎖型反応性シリコンオイルの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「X-22-4039」、「X-22-4015」が挙げられる。

[0102] カルビノール変性タイプの両末端型反応性シリコンオイルの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「KF-6000」、「KF-6001」、「KF-6002」、「KF-6003」が挙げられる。

[0103] カルビノール変性タイプの片末端型反応性シリコンオイルの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「X-22-170BX」、「X-22-170DX」が挙げられる。

[0104] ポリエーテル構造を有するHLB値が15以下の非反応性シリコンオイルは、ポリエーテル構造を有する非反応性シリコンオイルの中から、HLB値が15以下のものを選択すればよい。

[0105] ポリエーテル構造を有する非反応性シリコンオイルとしては、例えば、ポリエーテル変性タイプの側鎖型非反応性シリコンオイル、ポリエーテル変性タイプの両末端型非反応性シリコンオイルが挙げられる。

[0106] ポリエーテル変性タイプの側鎖型非反応性シリコンオイルの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「KF-351A」、「KF-352A」、「KF-353」、「KF-354L」、「KF-355A」、「KF-615A」、「KF-945」、「KF-640」、「KF-642」、「KF-643」、「KF-644」、「KF-6020」、「KF-6204」、「X-22-4515」、「KF-6011」、「KF-6012」、「KF-6015」、「KF-6017」、「X-22-2516」が挙げられる。

[0107] ポリエーテル変性タイプの側鎖型非反応性シリコンオイルであってHLB値が15以下のものとしては、例えば、上記の市販品においては、「KF

「KF-351A」(HLB=12)、「KF-352A」(HLB=7)、「KF-353」(HLB=10)、「KF-355A」(HLB=12)、「KF-615A」(HLB=10)、「KF-945」(HLB=4)、「KF-640」(HLB=14)、「KF-642」(HLB=12)、「KF-643」(HLB=14)、「KF-644」(HLB=11)、「KF-6020」(HLB=4)、「KF-6204」(HLB=10)、「X-22-4515」(HLB=5)、「KF-6011」(HLB=12)、「KF-6012」(HLB=7)、「KF-6015」(HLB=5)、「KF-6017」(HLB=5)、「X-22-2516」(HLB=1)が挙げられる。

[0108] ポリエーテル変性タイプの両末端型非反応性シリコンオイルの市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「KF-6004」が挙げられる。

[0109] ポリエーテル変性タイプの両末端型非反応性シリコンオイルであってHLB値が15以下のものとしては、例えば、上記の市販品においては、「KF-6004」(HLB=9)が挙げられる。

[0110] <A-1-5. その他の成分>

ウレタン系粘着剤組成物中には、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なその他の成分を含み得る。このようなその他の成分としては、例えば、イオン性化合物、脂肪酸エステル、溶剤、架橋促進剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、樹脂成分、粘着付与剤、架橋遅延剤、無機充填剤、有機充填剤、金属粉、着色剤（顔料や染料など）、連鎖移動剤、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、導電剤、箔状物、表面潤滑剤、レベリング剤、腐食防止剤、耐熱安定剤、重合禁止剤、滑剤が挙げられる。その他の成分は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0111] <<A-2. 基材>>

基材は、1層のみであってもよいし、2層以上であってもよい。基材は、延伸されたものであってもよい。

[0112] 基材の厚みは、好ましくは $4\mu\text{m}$ ～ $450\mu\text{m}$ であり、より好ましくは8

μm ～400 μm であり、さらに好ましくは12 μm ～350 μm であり、特に好ましくは16 μm ～250 μm である。

[0113] 基材の粘着剤層を付設しない面に対しては、巻戻しが容易な巻回体の形成などを目的として、例えば、基材に、脂肪酸アミド、ポリエチレンイミン、長鎖アルキル系添加剤等を添加して離型処理を行ったり、シリコン系、長鎖アルキル系、フッ素系などの任意の適切な剥離剤からなるコート層を設けたりすることができる。

[0114] 基材の材料としては、用途に応じて、任意の適切な材料を採用し得る。例えば、プラスチック、紙、金属フィルム、不織布などが挙げられる。好ましくは、プラスチックである。すなわち、基材は、好ましくは、プラスチックフィルムである。基材は、1種の材料から構成されていてもよいし、2種以上の材料から構成されていてもよい。例えば、2種以上のプラスチックから構成されていてもよい。

[0115] 上記プラスチックとしては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられる。

[0116] 基材は、必要に応じて、任意の適切な添加剤を含有し得る。基材に含有され得る添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、充填剤、顔料などが挙げられる。基材に含有され得る添加剤の種類、数、量は、目的に応じて適切に設定され得る。特に、基材の材料がプラスチックの場合は、劣化防止等を目的として、上記の添加剤のいくつかを含有することが好ましい。耐候性向上等の観点から、添加剤として特に好ましくは、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤が挙げられる。

[0117] 《《B. 用途》》

本発明の実施形態による表面保護フィルムは、代表的には、光学部材や電子部材の製造工程において、加工、組立、検査、輸送などの際の該光学部材や該電子部材の表面の傷付き防止のために該光学部材や該電子部材の露出面

に貼り合わされ、光学部材や電子部材の表面保護に好適に用いることができる。本発明の光学部材は、本発明の表面保護フィルムが貼着されたものである。本発明の電子部材は、本発明の表面保護フィルムが貼着されたものである。

実施例

[0118] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。なお、実施例等における、試験および評価方法は以下のとおりである。なお、「部」と記載されている場合は、特記事項がない限り「重量部」を意味し、「％」と記載されている場合は、特記事項がない限り「重量％」を意味する。

[0119] <対ガラス板粘着力（Ⅰ）（23℃×30分放置後）の測定>

23℃、50％RHの環境下で、はく離ライナーを剥がした表面保護フィルムを幅25mm×長さ140mmにカットし、ガラス板（ソーダライムガラス、松浪硝子工業株式会社製）の表面に2kgハンドローラー1往復にて圧着してサンプルとした。

このサンプルを、23℃の環境温度下で30分間放置した後、引っ張り試験機にサンプルをセットし、引っ張り試験を開始した。引っ張り試験の条件は、23℃、50％RHの環境下で、剥離角度180度、剥離速度（引っ張り速度）300mm／分とした。ガラス板から表面保護フィルムを剥離した時の剥離力（荷重）を測定し、その際の平均剥離力（平均荷重）を、対ガラス板粘着力（Ⅰ）（単に粘着力（Ⅰ）と称することがある）とした。引っ張り試験機としては、島津製作所社製の商品名「オートグラフAG-Xplus HS 6000mm／min高速モデル（AG-50NX plus）」を用いた。

[0120] <対ガラス板粘着力（Ⅱ）（50℃×1日放置後）の測定>

23℃、50％RHの環境下で、はく離ライナーを剥がした表面保護フィルムを幅25mm×長さ140mmにカットし、ガラス板（ソーダライムガラス、松浪硝子工業株式会社製）の表面に2kgハンドローラー1往復にて

圧着してサンプルとした。

このサンプルを、50℃の環境温度下で1日放置した後、引っ張り試験機にサンプルをセットし、引っ張り試験を開始した。引っ張り試験の条件は、23℃、50%RHの環境下で、剥離角度180度、剥離速度（引っ張り速度）300mm/分とした。ガラス板から表面保護フィルムを剥離した時の剥離力（荷重）を測定し、その際の平均剥離力（平均荷重）を、対ガラス板粘着力（I I）（単に粘着力（I I）と称することがある）とした。引っ張り試験機としては、島津製作所社製の商品名「オートグラフAG-X plus HS 6000mm/min高速モデル（AG-50NX plus）」を用いた。

[0121] <対ガラス板粘着力経時上昇率の算出>

[粘着力（I I）／粘着力（I）] × 100（%）の式によって算出した。

[0122] <粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーの測定>

はく離ライナーを剥がした表面保護フィルムを幅50mm×長さ100mmのサイズにカットし、粘着剤層表面を上面にして、接触角計（協和界面科学社製、型式「CA-X」）に固定し、粘着剤層表面に水を2.0μL滴下して接触角を測定した。次に同様の手順で、粘着剤層表面にジヨードメタンを2.0μL滴下して接触角を測定した。以上の2液の接触角の値からOwens-Wendt法を用いて粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーを算出した。

[0123] <ヘイズの測定>

23℃、50%RHの環境下で、はく離ライナーを剥がした表面保護フィルムを50mm×50mmにカットし、村上色彩技術研究所社製の「HM-150N」で測定した。

[0124] <投錨力の評価>

表面保護フィルムを50mm×50mmのサイズにカットして、評価サンプルとした。評価サンプルからはく離ライナーを剥がした後、粘着剤層側を

指で端面からこすった時に、基材から粘着剤層が剥がれたものを×、強くこすると基材から粘着剤層が剥がれたものを△、基材から粘着剤層が剥がれなかったものを○として評価した。

[0125] <カット性>

はく離ライナーを剥がした表面保護フィルム（幅25mm×長さ140mm）の粘着剤層側の中央にカッターの刃を90度の角度で入れて1cm切断した。目視にて糊カスが確認された場合をG（good）、糊カスが確認されなかった場合をB（better）とした。

[0126] [製造例1]：ウレタンプレポリマーAの製造

1L丸底セパラブルフラスコ、セパラブルカバー、分液ロート、温度計、窒素導入管、リービッヒ冷却器、バキュームシール、攪拌棒、攪拌羽が装備された実験装置に、ポリテトラメチレングリコール（製品名「PTMG3000」、三菱ケミカル社製）：260g、ポリプロプレングリコール（製品名「サンニックスGP-1500」、三洋化成社製）：173g、ポリエステルポリオール（製品名「クラレポリオールP-2010」、クラレ社製）：3g、溶剤として酢酸エチル（東ソー社製）：150gを投入し、攪拌しながら、触媒としてオクチル酸ビスマス（日本化学産業社製）：0.05gを投入し、常温で窒素置換を1時間実施した。その後、窒素流入下、攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート（製品名「HDI」、東ソー社製）：15gを投入し、ウォーターバスにて実験装置内溶液の温度が 90 ± 2 ℃となるように制御しつつ、4時間保持して重合を行い、ウレタンプレポリマーAの溶液を得た。なお、重合途中に、重合中の温度制御および粘度上昇による攪拌性低下防止のために、適宜酢酸エチルを滴下した。滴下した酢酸エチルの総量は300gであった。ウレタンプレポリマーAの溶液の固形分濃度は50重量%であった。

[0127] [製造例2]：ウレタンプレポリマーBの製造

1L丸底セパラブルフラスコ、セパラブルカバー、分液ロート、温度計、窒素導入管、リービッヒ冷却器、バキュームシール、攪拌棒、攪拌羽が装備

された実験装置に、ポリプロピレングリコール（製品名「サンニックスP P-2000」、三洋化成工業社製）：347 g、ポリエステルポリオール（製品名「クラレポリオールP-2010」、クラレ社製）：47 g、溶剤としてトルエン（東ソー社製）：110 g、触媒としてオクチル酸ビスマス（日本化学産業社製）：0.041 g、を投入し、攪拌しながら、常温で窒素置換を1時間実施した。その後、窒素流入下、攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート（製品名「HDI」、東ソー社製）：33.5 g投入し、ウォーターバスにて実験装置内溶液の温度が $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ となるように制御しつつ、4時間保持した後、ポリプロピレングリコール（製品名「GP1000」、三洋化成工業社製）：44 g投入し、ウォーターバスにて実験装置内溶液の温度が $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ となるように制御しつつ、2時間保持した後、ヘキサメチレンジイソシアネート（製品名「HDI」、東ソー社製）：25.4 g投入し、ウォーターバスにて実験装置内溶液の温度が $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ となるように制御しつつ、2時間保持し、ウレタンプレポリマーBの溶液を得た。なお、重合途中に、重合中の温度制御および粘度上昇による攪拌性低下防止のために、適宜トルエンを滴下した。滴下したトルエンの総量は380 gであった。ウレタンプレポリマーBの溶液の固形分濃度は50重量%であった。

[0128] [製造例3]：ウレタンプレポリマーCの製造

1 L丸底セパラブルフラスコ、セパラブルカバー、分液ロート、温度計、窒素導入管、リービッヒ冷却器、バキュームシール、攪拌棒、攪拌羽が装備された実験装置に、ポリテトラメチレングリコール（製品名「PTMG3000」、三菱ケミカル社製）：260 g、ポリプロピレングリコール（製品名「サンニックスGP-1500」、三洋化成社製）：173 g、溶剤として酢酸エチル（東ソー社製）：150 gを投入し、攪拌しながら、触媒としてオクチル酸ビスマス（日本化学産業社製）：0.05 gを投入し、常温で窒素置換を1時間実施した。その後、窒素流入下、攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート（製品名「HDI」、東ソー社製）：17 gを投入

し、ウォーターバスにて実験装置内溶液の温度が $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ となるように制御しつつ、4時間保持して重合を行い、ウレタンプレポリマーCの溶液を得た。なお、重合途中に、重合中の温度制御および粘度上昇による攪拌性低下防止のために、適宜酢酸エチルを滴下した。滴下した酢酸エチルの総量は300gであった。ウレタンプレポリマーCの溶液の固形分濃度は50重量%であった。

[0129] [実施例1]

ウレタンプレポリマーA：100重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートHX（C／HX）、日本ポリウレタン社製）：4.0重量部、シリコン系化合物としてKF-354L（信越化学工業社製）：0.10重量部、酸化防止剤としてIrganox 1010（BASF社製）：0.50重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛18%（日本化学産業社製）：0.20重量部を配合し、全体の固形分が50重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（1）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（1）を、ポリエステル樹脂からなる基材（商品名「T100-75S」、厚み $75\mu\text{m}$ 、三菱ケミカル株式会社製）に乾燥後の厚みが $75\mu\text{m}$ となるよう塗布し、乾燥温度 150°C 、乾燥時間3分の条件でキュアーして乾燥し、粘着剤層（1）を作製した。次いで、得られた粘着剤層（1）の表面に、一方の面にシリコン処理を施した厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂からなるはく離ライナー（商品名「MRF25」、厚み $25\mu\text{m}$ 、三菱ケミカル株式会社製）のシリコン処理面を貼合せて、表面保護フィルム（1）を得た。常温で5日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表1、2に示した。

[0130] [実施例2]

ウレタンプレポリマーA：100重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートHX（C／HX）、日本ポリウレタン社製）：4.0重量部、シリコン系化合物としてKF-640（信越化学工業社製）：

0.10重量部、酸化防止剤としてIrganox 1010（BASF社製）：0.50重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛18%（日本化学産業社製）：0.20重量部を配合し、全体の固形分が50重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（2）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（1）に代えてウレタン系粘着剤組成物（2）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、粘着剤層（2）、表面保護フィルム（2）を得た。常温で5日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表1、2に示した。

[0131] [実施例3]

ウレタンプレポリマーA：100重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートHX（C／HX）、日本ポリウレタン社製）：4.0重量部、シリコン系化合物としてX-22-4515（信越化学工業社製）：0.10重量部、酸化防止剤としてIrganox 1010（BASF社製）：0.50重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛18%（日本化学産業社製）：0.20重量部を配合し、全体の固形分が50重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（3）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（1）に代えてウレタン系粘着剤組成物（3）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、粘着剤層（3）、表面保護フィルム（3）を得た。常温で5日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表1、2に示した。

[0132] [実施例4]

ウレタンプレポリマーA：100重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートHX（C／HX）、日本ポリウレタン社製）：4.0重量部、シリコン系化合物としてKF-6001（信越化学工業社製）：0.10重量部、酸化防止剤としてIrganox 1010（BASF社製）：0.50重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛18%（日本化学産業社製）：0.20重量部を配合し、全体の固形分が50重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（4）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（１）に代えてウレタン系粘着剤組成物（４）を用いた以外は、実施例１と同様に行い、粘着剤層（４）、表面保護フィルム（４）を得た。常温で５日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表１、２に示した。

[0133] [実施例５]

ウレタンプレポリマーＡ：１００重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートＨＸ（Ｃ／ＨＸ）、日本ポリウレタン社製）：４．０重量部、シリコン系化合物としてＫＦ－６１５Ａ（信越化学工業社製）：０．１０重量部、酸化防止剤としてＩｒｇａｎｏｘ１０１０（ＢＡＳＦ社製）：０．５０重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛１８％（日本化学産業社製）：０．２０重量部を配合し、全体の固形分が５０重量％となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（５）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（１）に代えてウレタン系粘着剤組成物（５）を用いた以外は、実施例１と同様に行い、粘着剤層（５）、表面保護フィルム（５）を得た。常温で５日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表１、２に示した。

[0134] [実施例６]

ウレタンプレポリマーＡ：１００重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートＨＸ（Ｃ／ＨＸ）、日本ポリウレタン社製）：４．０重量部、シリコン系化合物としてＫＦ－６１５Ａ（信越化学工業社製）：０．１０重量部、酸化防止剤としてＩｒｇａｎｏｘ１０１０（ＢＡＳＦ社製）：０．５０重量部、触媒としてオルガチックスＴＣ－４０１（チタネートラアセチルアセトネート、マツモトファインケミカル社製）：０．２０重量部を配合し、全体の固形分が５０重量％となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（６）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（１）に代えてウレタン系粘着剤組成物（６）を用いた以外は、実施例１と同様に行い、粘着剤層（６）、表面保護フィルム（６）を得た。常温で５日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表 1、2 に示した。

[0135] [実施例 7]

ウレタンプレポリマー A : 100 重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物 (コロネート HX (C/HX)、日本ポリウレタン社製) : 4.0 重量部、シリコン系化合物として KF-615A (信越化学工業社製) : 0.10 重量部、酸化防止剤として Irganox 1010 (BASF 社製) : 0.50 重量部、触媒としてナーセム第 2 鉄 (日本化学産業社製) : 0.20 重量部を配合し、全体の固形分が 50 重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物 (7) を得た。

ウレタン系粘着剤組成物 (1) に代えてウレタン系粘着剤組成物 (7) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、粘着剤層 (7)、表面保護フィルム (7) を得た。常温で 5 日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表 1、2 に示した。

[0136] [実施例 8]

ウレタンプレポリマー A : 100 重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物 (コロネート HX (C/HX)、日本ポリウレタン社製) : 4.0 重量部、シリコン系化合物として KF-615A (信越化学工業社製) : 0.50 重量部、酸化防止剤として Irganox 1010 (BASF 社製) : 0.50 重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛 18% (日本化学産業社製) : 0.20 重量部を配合し、全体の固形分が 50 重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物 (8) を得た。

ウレタン系粘着剤組成物 (1) に代えてウレタン系粘着剤組成物 (8) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、粘着剤層 (8)、表面保護フィルム (8) を得た。常温で 5 日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表 1、2 に示した。

[0137] [比較例 1]

ウレタンプレポリマー B : 100 重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物 (コロネート HX (C/HX)、日本ポリウレタン社製) : 4.

0重量部、シリコン系化合物としてKF-615A（信越化学工業社製）：0.10重量部、酸化防止剤としてIrganox 1010（BASF社製）：0.50重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛18%（日本化学産業社製）：0.20重量部を配合し、全体の固形分が50重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（C1）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（1）に代えてウレタン系粘着剤組成物（C1）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、粘着剤層（C1）、表面保護フィルム（C1）を得た。常温で5日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表1、2に示した。

[0138] [比較例2]

ウレタンプレポリマーC：100重量部、架橋剤として多官能イソシアネート化合物（コロネートHX（C/HX）、日本ポリウレタン社製）：4.0重量部、シリコン系化合物としてKF-615A（信越化学工業社製）：0.10重量部、酸化防止剤としてIrganox 1010（BASF社製）：0.50重量部、触媒としてニッカオクチックス亜鉛18%（日本化学産業社製）：0.20重量部を配合し、全体の固形分が50重量%となるように酢酸エチルで希釈し、ウレタン系粘着剤組成物（C2）を得た。

ウレタン系粘着剤組成物（1）に代えてウレタン系粘着剤組成物（C2）を用いた以外は、実施例1と同様に行い、粘着剤層（C2）、表面保護フィルム（C2）を得た。常温で5日間エージングを行い、各種評価を行った。

結果を表1、2に示した。

[0139]

[表1]

	ベース ポリマー (A) [重量部]			多官能 イソシアネート 化合物 [重量部]	[NCO] /[OH]	シリコン系化合物 (B)					触媒	
	ウレタン プレポリマー A	ウレタン プレポリマー B	ウレタン プレポリマー C			種類	変性タイプ	反応性	HLB値	配合量 [重量部]	種類	配合量 [重量部]
実施例1	100	—	—	4.0	1.53	KF-354L	ポリエーテル変性	なし	16	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20
実施例2	100	—	—	4.0	1.53	KF-640	ポリエーテル変性	なし	14	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20
実施例3	100	—	—	4.0	1.53	X-22-4515	ポリエーテル変性	なし	5	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20
実施例4	100	—	—	4.0	1.53	KF-6001	カルビノール変性	あり	—	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20
実施例5	100	—	—	4.0	1.53	KF-615A	ポリエーテル変性	なし	10	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20
実施例6	100	—	—	4.0	1.53	KF-615A	ポリエーテル変性	なし	10	0.10	TC-401	0.20
実施例7	100	—	—	4.0	1.53	KF-615A	ポリエーテル変性	なし	10	0.10	ナセム第二鉄	0.20
実施例8	100	—	—	4.0	1.53	KF-615A	ポリエーテル変性	なし	10	0.50	オクチル酸亜鉛	0.20
比較例1	—	100	—	3.0	1.54	KF-615A	ポリエーテル変性	なし	10	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20
比較例2	—	—	100	4.0	1.51	KF-615A	ポリエーテル変性	なし	10	0.10	オクチル酸亜鉛	0.20

[表2]

	ジヨードメタン に対する 表面自由 エネルギー [mJ/m ²]	対ガラス板 粘着力 (I) (23℃30分後) [gf/25mm]	対ガラス板 粘着力 (II) (50℃1日後) [gf/25mm]	対ガラス板 粘着力 経時上昇率 [%]	ヘイズ [%]	投錨力	カット性
実施例1	3.4	3.4	6.8	200%	1.1	◎	B
実施例2	3.5	2.9	4.5	155%	1.4	◎	B
実施例3	3.7	2.8	4.3	154%	1.2	◎	B
実施例4	4.4	2.5	3.8	152%	1.4	◎	B
実施例5	14.9	1.6	2.3	143%	1.0	◎	B
実施例6	12.1	2.2	3.3	150%	1.5	◎	B
実施例7	12.1	1.8	2.3	128%	1.1	○	B
実施例8	24.6	1.1	1.2	109%	6.4	◎	B
比較例1	13.7	1.6	2.2	138%	1.2	◎	G
比較例2	8.4	1.8	2.3	128%	1.1	×	B

[0141] [実施例9～16]

実施例1～8で得られた表面保護フィルム(1)～(8)のそれぞれについて、はく離ライナーを剥離し、粘着剤層側を、光学部材である偏光板(日東電工株式会社製、商品名「TEG1465DUHC」)に貼着し、表面保護フィルムが貼着された光学部材を得た。

[0142] [実施例17～24]

実施例1～8で得られた表面保護フィルム(1)～(8)のそれぞれについて、はく離ライナーを剥離し、粘着剤層側を、電子部材である導電性フィルム(日東電工株式会社製、商品名「エレクトスタV270L-TFMP」)に貼着し、表面保護フィルムが貼着された電子部材を得た。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の表面保護フィルムは、任意の適切な用途に用い得る。好ましくは、本発明の表面保護フィルムは、光学部材や電子部材の分野において好ましく用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン系粘着剤から構成される粘着剤層を含む表面保護フィルムであって、
- 該ウレタン系粘着剤がウレタンポリマーを含み、
- 該ウレタン系粘着剤がウレタン系粘着剤組成物から形成され、
- 該ウレタン系粘着剤組成物が、ベースポリマー（A）およびシリコン系化合物（B）を含み、
- 該ベースポリマー（A）は、ポリオールと多官能イソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーであり、
- 該ポリオールが、ポリエステルポリオール（a 1）とポリエーテルポリオール（a 2）を含み、
- 該ポリエーテルポリオール（a 2）が、メチレン基およびメチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を3個以上含むポリオール（a 3）を含む、
- 表面保護フィルム。
- [請求項2] 前記ポリオール中の前記ポリエステルポリオール（a 1）の含有割合が0.01重量%～10.0重量%である、請求項1に記載の表面保護フィルム。
- [請求項3] 前記ウレタン系粘着剤組成物が触媒を含み、該触媒が亜鉛系触媒およびチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の表面保護フィルム。
- [請求項4] 前記粘着剤層をガラス板に貼り付けて23℃の環境温度下で30分放置した後に剥離角度180度、剥離速度300mm/分で該ガラス板から前記表面保護フィルムを剥離したときの平均剥離力を粘着力（I）とし、前記粘着剤層をガラス板に貼り付けて50℃の環境温度下で1日放置した後に剥離角度180度、剥離速度300mm/分で該ガラス板から前記表面保護フィルムを剥離したときの平均剥離力を粘着力（II）としたときに、

[粘着力 (I I) / 粘着力 (I)] × 100 (%) で定義される対ガラス板粘着力経時上昇率が210%未満である、

請求項1に記載の表面保護フィルム。

[請求項5] 前記シリコン系化合物 (B) が、ポリエーテル構造およびカルビノール構造からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する反応性シリコンオイル、および、ポリエーテル構造を有するHLB値が15以下の非反応性シリコンオイル、からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の表面保護フィルム。

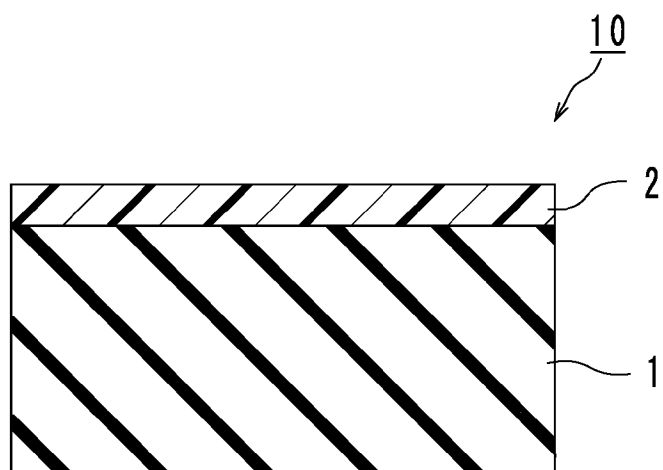
[請求項6] 前記粘着剤層表面のジヨードメタンに対する表面自由エネルギーが $2.5 \text{ mJ/m}^2 \sim 20.0 \text{ mJ/m}^2$ である、請求項1に記載の表面保護フィルム。

[請求項7] 前記ベースポリマー (A) 100重量部に対する前記シリコン系化合物 (B) の含有量が、0.01重量部～0.48重量部である、請求項1に記載の表面保護フィルム。

[請求項8] 請求項1から7までのいずれかに記載の表面保護フィルムを含む、光学部材。

[請求項9] 請求項1から7までのいずれかに記載の表面保護フィルムを含む、電子部材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/027966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 7/38</i> (2018.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/08</i> (2006.01)i FI: C09J7/38; B32B27/00 M; C09J11/06; C09J175/06; C09J175/08 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) C09J1/00-201/10; B32B27/00 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-218472 A (NITTO DENKO CORPORATION) 26 December 2019 (2019-12-26) claims 4, 8-10, paragraphs [0115], [0170], [0173], [0177], example 13	1, 3-9
A		2
X	WO 2022/138179 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 30 June 2022 (2022-06-30) claims 1-2, 10-11, paragraphs [0084], [0086]-[0087], [0194]-[0200], [0228], [0232], example 2	1-9
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 03 October 2024		Date of mailing of the international search report 15 October 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/027966

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-218472	A	26 December 2019	CN	110616048	A	
				KR	10-2019-0143387	A	
				TW	202000442	A	

WO	2022/138179	A1	30 June 2022	CN	116635228	A	
				KR	10-2023-0122634	A	
				TW	202235572	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C09J 7/38(2018.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 175/06(2006.01)i;
C09J 175/08(2006.01)i
FI: C09J7/38; B32B27/00 M; C09J11/06; C09J175/06; C09J175/08

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））
C09J1/00-201/10; B32B27/00
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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2019-218472 A（日東電工株式会社）26.12.2019（2019 - 12 - 26） 請求項4, 8-10, [0115], [0170], [0173], [0177], 実施例13	1, 3-9
A		2
X	WO 2022/138179 A1（日東電工株式会社）30.06.2022（2022 - 06 - 30） 請求項1-2, 10-11, [0084], [0086]-[0087], [0194]-[0200], [0228], [0232], 実施例2	1-9

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
03.10.2024

国際調査報告の発送日
15.10.2024

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）

深谷 陽子 4F 4516

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/027966

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-218472	A	26.12.2019	CN	110616048	A	
				KR	10-2019-0143387	A	
				TW	202000442	A	

WO	2022/138179	A1	30.06.2022	CN	116635228	A	
				KR	10-2023-0122634	A	
				TW	202235572	A	
