

(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
2017 年 6 月 8 日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/094480 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/40 (2006.01) *C09J 7/02* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083652
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 14 日(14.11.2016)
- (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 2015-232573 2015 年 11 月 30 日(30.11.2015) JP
- (71) 出願人: バンドー化学株式会社(BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 Hyogo (JP). 株式会社ワコム(WACOM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3491148 埼玉県加須市豊野台 2 丁目 5 1 0 番地 1 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 鎌田 穰(KAMADA Yutaka); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 谷 新太(TANI Arata); 〒6500047 兵庫県神戸市中央区港島南町 4 丁目 6 番 6 号 バンドー化学株式会社内 Hyogo (JP). 堀江 利彦(HORIE Toshihiko); 〒3491148 埼玉県加須市豊野台 2 丁目 5 1 0 番地 1 株式会社ワコム内 Saitama (JP). 加藤 壮(KATO Soh); 〒3491148 埼玉県加須市豊野台 2 丁目 5 1 0 番地 1 株式会社ワコム内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 長谷部 善太郎, 外(HASEBE Zentaro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2-9-1 4 発明会館ビル 5 階 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

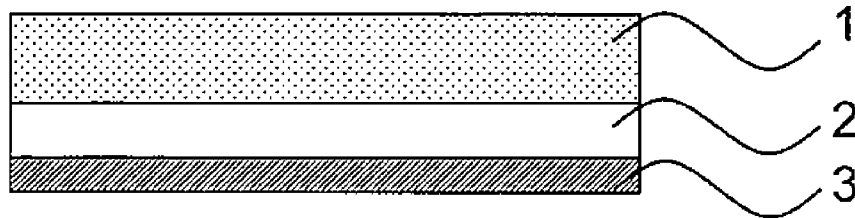
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 表面保護フィルム

10



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a surface protective film which has excellent smoothness, light transmission properties, transparency, scratch resistance, weather resistance and self-healing properties. The present invention provides, as a solution, a surface protective film wherein three layers, namely, a protective layer, a transparent base film and an adhesive layer are laminated in this order, said protective layer being formed of a thermosetting polyurethane which is a cured product of a polyether polyol, an aliphatic isocyanate, an alcohol-based curing agent and a non-amine catalyst.

(57) 要約: 本発明は、平滑性、光透過性、透明性、耐擦傷性、耐候性、自己修復性に優れた表面保護フィルムを提供することを課題とする。解決手段として、ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤と非アミン系触媒の硬化物である熱硬化性ポリウレタンからなる保護層、透明基材フィルム、粘着剤層の三層がこの順に積層されている表面保護フィルムを提供する。

WO 2017/094480 A1

明 細 書

発明の名称：表面保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明はディスプレイ表面の透明基板を保護するための表面保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレット型PC、音楽プレーヤー等の携帯型電子機器において、ディスプレイ表面の透明基板を保護するために、表面保護フィルムを貼り合わせる場合がある。表面保護フィルムには、光透過性、透明性、耐擦傷性、耐候性などが求められる。また、近年、携帯型電子機器は、静電容量式タッチパネルにより操作されることが一般的となり、指紋や皮脂がつきにくい防汚性、タッチペンの書き味、滑り性、タッチペンの先端で押し込まれたフィルムが経時で元に戻る自己修復性などが新たに求められている。

[0003] 表面保護フィルムとして、例えば、特許文献1には、透明基材フィルムの一方の面に、ウレタン（メタ）アクリレートとフッ素含有化合物及び／またはシロキサン結合を有する化合物からなる軟質樹脂層を有する保護フィルムが提案されている。特許文献1には、軟質樹脂層の厚みは5～200 μm が好ましいこと、軟質樹脂層は湿式成膜法で塗布して塗膜を形成し、塗膜を乾燥した後、紫外線照射を行って形成されることが記載されている。特許文献1の軟質樹脂層は、低表面張力成分であるフッ素含有化合物及び／またはシロキサン結合を有する化合物を含有するため、塗膜が乾燥するまでに低表面張力成分が分離して、濁りが生じやすく、均一な透明塗膜の形成が困難である。また、湿式成膜法では、30 μm 以上の厚さの塗膜を、表面保護フィルムに求められるレベルの光学特性を維持して形成することは非常に困難である。

特許文献2には、基材フィルムと自己修復性樹脂層を含む自己修復性積層体の発明が提案されている。特許文献2には、自己修復性樹脂層の厚みは1

0～60 μm の範囲が好ましいこと、自己修復性樹脂層を形成する樹脂としては、ポリカプロラク톤を有するポリオールとポリイソシアネートとから得られる熱硬化性ポリウレタンが好ましいこと、基材フィルム上に自己修復性樹脂層用組成物を、連続的に塗工し、必要に応じて乾燥し、次いで加熱により硬化して自己修復性樹脂層を形成することが記載されている。しかしながら、ポリカプロラク톤系ポリオールからなるポリウレタンは、他のエステル系ポリオールと比較すると加水分解性に優れるが、エーテル系ポリオールと比較すると加水分解性に劣る。また、特許文献1と同じく、30 μm 以上の厚さの塗膜を、表面保護フィルムに求められるレベルの光学特性を維持して形成することは非常に困難である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-196868号公報

特許文献2：特開2013-27998号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、平滑性、光透過性、透明性、耐擦傷性、耐候性、自己修復性に優れた表面保護フィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための、本発明の構成は以下のとおりである。

1. ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤と非アミン系触媒の硬化物である熱硬化性ポリウレタンからなる保護層、透明基材フィルム、粘着剤層の三層がこの順に積層されていることを特徴とする表面保護フィルム。
2. 前記保護層の厚さが100 μm 以上300 μm 以下であることを特徴とする1.に記載の表面保護フィルム。
3. 前記アルコール系硬化剤が2価アルコール50重量部以上100重量部

以下、3価アルコール50重量部以下0重量部以上の混合物であることを特徴とする1. または2. に記載の表面保護フィルム。

4. ヘイズ値が0.1%以上40%以下であることを特徴とする1. ～3. のいずれかに記載の表面保護フィルム。

5. 1. ～4. のいずれかに記載の表面保護フィルムの前記保護層側表面に離型フィルム、前記粘着剤層側表面に剥離フィルムが積層されていることを特徴とする表面保護フィルム積層体。

6. ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤とを非アミン系触媒で硬化させた熱硬化性ポリウレタンからなる保護層、透明基材フィルム、粘着剤層の三層がこの順に積層されていることを特徴とする表面保護フィルムの製造方法であって、

ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤と非アミン系触媒とを含む材料組成物を、離間して配置された一対のロールにより送り出される第一および第二の間隙維持部材の間隙に流し込み、

前記材料組成物を、前記第一および第二の間隙維持部材の間に保持された状態で熱硬化して前記保護層とし、

前記第一および第二の間隙維持部材の一方を前記透明基材フィルムとすることを特徴とする表面保護フィルムの製造方法。

7. 前記第一および第二の間隙維持部材の一方が離型処理が施されていないフィルム、他方が離型処理が施されているフィルムであることを特徴とする6. に記載の表面保護フィルムの製造方法。

8. 前記第一および第二の間隙維持部材の他方が凹凸を有するフィルムであり、該凹凸を有する面で材料組成物を保持することを特徴とする6. または7. に記載の表面保護フィルムの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の表面保護フィルムは、特定のポリウレタンからなる保護層を用いることにより、光透過性、透明性、耐擦傷性、耐候性、自己修復性に優れている。また、保護層の最表面に凹凸を形成することにより、防眩性を付与す

することもできる。2価アルコール50重量部以上100重量部以下、3価アルコール50重量部以下0重量部以上をアルコール系硬化剤として用いることにより、機械的強度をさらに高めることができる。

本発明の表面保護フィルムは、保護層が100 μ m以上300 μ m以下の厚みを有するにも関わらず、表面保護フィルムとして使用可能な光学特性を有し、100 μ m以上300 μ m以下の厚みを有することにより、タッチペンの書き味、滑り性が非常に良好であり、紙と同等の筆記感を有する。

本発明の表面保護フィルムに、離型フィルムと剥離フィルムとを積層した表面保護フィルム積層体は、保護層と粘着剤層とが保護されており、取り扱い性に優れている。

本発明の製造方法により、表面保護フィルムを連続的に製造することができる。さらに、湿式塗布法では製造が困難な100 μ m以上300 μ m以下の厚みを有する保護層を、光学特性を低下させることなく製造することができる。また、転写法により、保護層の表面に凹凸を容易に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]表面保護フィルムを示す図。

[図2]ディスプレイ表面の透明基板に貼り付けた表面保護フィルムを示す図。

[図3]表面保護フィルム積層体を示す図。

[図4]表面保護フィルムの保護層の製造方法を示す図。

[図5]荷重－変位測定グラフ。

符号の説明

- [0009]
- | | |
|---|----------|
| 1 | 保護層 |
| 2 | 透明基材フィルム |
| 3 | 粘着剤層 |
| 4 | 離型フィルム |
| 5 | 剥離フィルム |

- 1 0 表面保護フィルム
- 2 0 透明基板
- 3 0 表面保護フィルム積層体

- 4 0 シート状物
- 4 0 a 材料組成物
- 4 1 注型機
- 4 1 a ヘッド部
- 4 2 a 第一の間隙維持部材
- 4 2 b 第二の間隙維持部材
- 4 3 a 搬送ロール
- 4 3 b 搬送ロール
- 4 4 搬送ローラ
- 4 5 補助ローラ
- 4 6 加熱装置
- 4 7 コンベアベルト

発明を実施するための形態

[0010] 図 1 に、本発明の表面保護フィルムを示す。

本発明の表面保護フィルム 1 0 は、ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤と非アミン系触媒の硬化物である熱硬化性ポリウレタンからなる保護層 1、透明基材フィルム 2、粘着剤層 3 の三層がこの順に積層されていることを特徴とする。

図 2 に示すように、本発明の表面保護フィルム 1 0 は、ディスプレイ最表面に位置する透明基板 2 0 上に粘着剤層 3 で貼り合わせ、透明基板 2 0 の傷付き、ひび割れ、汚れ等を防止するために用いられる。なお、図 1、2 において、各層の厚さは実際の厚さを意味するものではない。

[0011] 「保護層 1」

本発明の保護層 1 は、ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートと

アルコール系硬化剤と非アミン系触媒の硬化物である熱硬化性ポリウレタンからなる。この特定の熱硬化性ポリウレタンを使用することにより、透明性、光透過性に優れ、かつ耐擦傷性、耐候性、自己修復性に優れる。

[0012] a. ポリエーテルポリオール

本発明の保護層 1 を形成する熱硬化性ポリウレタンは、ポリオール成分としてポリエーテルポリオールを用いる。ポリエーテルポリオールから得られる熱硬化性ポリウレタンは、耐加水分解性、柔軟性、耐微生物分解性に優れるとともに、永久歪みが小さい。

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、ポリプロピレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテトラオール、ポリテトラメチレントリオール、これらの共重合体等のポリアルキレングリコール、これらに側鎖、分岐構造のいずれか、または両方を導入した誘導体、変性体等が挙げられる。これらは単独、または 2 種以上を併用して用いることができる。これらの中で、ポリテトラメチレングリコールが、力学物性の観点から好ましい。

ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、200 以上 10000 以下であることが好ましく、500 以上 5000 以下であることがより好ましく、800 以上 3000 以下であることがさらに好ましい。数平均分子量が 200 未満では、反応が速すぎて取り扱い性が悪く、また、成形物が柔軟性を失うとともに脆くなる場合がある。一方、数平均分子量が 10000 より大きいと、粘度が高くなりすぎて取り扱い性に劣り、また、成形物が結晶化して白濁する場合がある。なお、本発明において、数平均分子量は、JIS-K1557 に準じて測定したポリオールの水酸基価より算出した分子量を意味する。但し、上記の数値範囲外であっても、本発明の主旨を逸脱しなければ、これを除外するものではない。

[0013] b. 脂肪族イソシアネート

本発明の保護層 1 を形成する熱硬化性ポリウレタンは、イソシアネート成分として、芳香環を有さず、分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する脂

肪族イソシアネートを用いる。脂肪族イソシアネートから得られる熱硬化性ポリウレタンは、黄変しにくく、光源、太陽光線等からの光や熱により、熱硬化性ポリウレタンが変色して透明性が低下することを防ぐことができる。

脂肪族イソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソプロピリデンビス（4-シクロヘキシルイソシアネート）、ノルボルナンジイソシアネート、これらの変性体や多量体等が挙げられる。これらは単独、または2種以上を併用して用いることができる。これらの中で、水素化ジフェニルメタンジイソシアネートが、力学物性の観点から好ましい。

[0014] c. アルコール系硬化剤

本発明の保護層1を形成する熱硬化性ポリウレタンは、硬化剤としては、アルコール系硬化剤を使用する。アルコール系硬化剤は、アミン系硬化剤と比較して人体、環境への悪影響が小さい。

アルコール系硬化剤としては、分子中に2つ以上のヒドロキシ基を有するものであれば、特に制限することなく使用することができる。例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール（2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール）、1,6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタントリオール、ヘキサントリオール、シクロペンタントリオール、シクロヘキサントリオール等の3価アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の3価以上のアルコールが挙げられる。これらの中で、2価アルコール単独、または、2価アルコールと3価アルコールとを併用することが好ましい。3価アルコールの量が多いと得られる熱硬化性ポリウ

レタンの強度が低下するため、アルコール系硬化剤の全量に対して、2価アルコール50重量部以上100重量部以下、3価アルコール50重量部以下0重量部以上の範囲で用いることが好ましく、2価アルコール60重量部以上80重量部以下、3価アルコール40重量部以下20重量部以上の範囲で用いることがさらに好ましい。2価アルコールとしては、1,4-ブタンジオール、3価アルコールとしてはトリメチロールプロパンが、取り扱い性、力学物性の観点から好ましい。

[0015] d. 非アミン系触媒

本発明の保護層1を形成する熱硬化性ポリウレタンは、非アミン系触媒の存在下で熱硬化させる。本発明の熱硬化性ポリウレタンは、非アミン系触媒を使用することにより、非着色性、透明性、耐候性に優れている。それに対し、アミン系触媒で熱硬化させた熱硬化性ポリウレタンは、出射光が黄色くなり、また、経時で外観が着色してしまう。

非アミン系触媒としては、例えば、ジラウリル酸ジ-n-ブチル錫、ジラウリル酸ジメチル錫、ジブチル錫オキシド、オクタン錫等の有機錫化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、カルボン酸錫塩、カルボン酸ビスマス塩等が挙げられる。これらの中で、有機錫化合物が、反応速度を調節しやすいため好ましい。

非アミン系触媒は、上記したa.～c.の総量に対して、0.0005重量%以上3.0重量%以下となるように添加することが好ましい。0.0005重量%未満では、反応速度が十分に速くならず、効率よく成形体を得ることができない場合がある。3.0重量%より大きいと、反応速度が速くなりすぎて、均一な厚みの成形体を得ることができなくなる、成形体の耐熱性や耐候性が低下する、光透過率が低下する、成形体が着色するなどの不具合を生じる場合がある。但し、上記の数値範囲外であっても、本発明の主旨を逸脱しなければ、これを除外するものではない。

[0016] 保護層1を形成する熱硬化性ポリウレタンは、その要求特性を阻害しない範囲で、必要に応じて、着色剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、防黴剤

、難燃剤、滑り剤等の各種添加剤を含有することができる。

[0017] 保護層 1 は、ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤とを、非アミン系触媒で硬化させた熱硬化性ポリウレタンからなる成形体であり、その成形方法は、ワンショット法、プレポリマー法、擬プレポリマー法のいずれでもよい。

[0018] ワンショット法では、ポリエーテルポリオール、脂肪族イソシアネート、アルコール系硬化剤、任意の添加剤、非アミン系触媒を一括して投入し、硬化させることにより熱硬化性ポリウレタンの成形体を作製すればよい。

プレポリマー法では、ポリエーテルポリオールと化学量論的に過剰量の脂肪族イソシアネートとを反応させて末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを予め調製しておき、ここに所定量のアルコール系硬化剤、任意の添加剤、非アミン系触媒を混合して、プレポリマーを硬化させることにより熱硬化性ポリウレタンの成形体を作製すればよい。

擬プレポリマー法では、ポリエーテルポリオールの一部を予めアルコール系硬化剤に混合しておき、残りのポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートによりプレポリマーの調製を行い、ここに予め混合しておいたポリエーテルポリオールとアルコール系硬化剤、任意の添加剤、非アミン系触媒との混合物を混合して硬化させることにより熱硬化性ポリウレタンの成形体を作製すればよい。

[0019] 本発明のポリウレタン組成物では、アルコール系硬化剤に含まれる水酸基（ -OH ）のモル数と、脂肪族イソシアネートまたはプレポリマーのイソシアネート基（ -NCO ）のモル数との比（ $\text{-OH}/\text{-NCO}$ ：以下、 α 比という。）が、0.8以上1.2以下であることが好ましい。0.8未満では、力学物性が不安定になり、1.2より大きいと、表面粘着性が増し、良好な書き味が損なわれる。

また、熱硬化性ポリウレタンは、アクリル骨格（アクリル骨格又はメタクリル骨格）を含有しないことが好ましい。すなわち、本発明の保護層 1 を形成する熱硬化性ポリウレタンは、アクリル変性ポリウレタンを含まないこと

が好ましい。アクリル骨格を有する熱硬化性ポリウレタンは、ポリウレタンの柔軟性が損なわれるとともに耐摩耗性や引裂強度などの力学的強度が低下することがあり、また、アクリル骨格又はアクリル骨格を導入するために使用した触媒の残渣により、出射光が着色することがある。

[0020] 保護層1の厚みは、 $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下が好ましい。保護層1が $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の厚みを有することにより、タッチペンの書き味、滑り性が非常に良好で紙と同等の筆記感を有し、違和感を覚えることなく操作することができる。保護層1の厚みが $100\mu\text{m}$ 未満では、書き味、自己修復性が低下し、保護層1の厚みが $300\mu\text{m}$ より厚いと、光透過性、透明性、書き味、滑り性、自己修復性が低下し、また、均一な厚さで成形することが困難となる。 $100\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であれば、表面保護フィルムに求められる性能がバランスよく発揮され、また、製造も容易である。保護層1の厚みは、 $130\mu\text{m}$ 以上 $270\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $180\mu\text{m}$ 以上 $220\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0021] 表面保護フィルムのヘイズ値は、 0.1% 以上 40% 以下、全光線透過率は 90% 以上である。ヘイズ値が 40% より大きい、または、全光線透過率が 90% 未満であると、ディスプレイの視認性が低下する。表面保護フィルム10のヘイズ値が 0.1% 以上 3% 未満であると、透明性に優れ、クリアな外観にすることができる。表面保護フィルム10のヘイズ値が 3% 以上 40% 以下であると、表面保護フィルム10に防眩性を付与することができる。また、防眩性を有する表面保護フィルム10は、保護層1表面に付いた傷が目立ちにくい。表面保護フィルムのヘイズ値を 3% 以上 40% 以下とするには、保護層1の最表面に凹凸を形成すればよい。保護層1最表面の凹凸形状は、上記したヘイズ値と全光線透過率を有するものであれば特に限定されず、使用する材料の屈折率や光吸収性等に応じて適宜調整すればよいが、通常、粗さ曲線要素の平均長さ(RSm)が $10\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下程度である。また、算術平均粗さRaは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下程度、

最大高さ R_z は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下程度である。

[0022] 「透明基材フィルム 2」

透明基材フィルム 2 は、保護層 1 を保持するものである。透明基材フィルム 2 を構成する材料は、透明性、可撓性、機械的強度に優れるものであれば特に制限することなく用いることができ、ポリエチレンテレフタレート（PET）、環状オレフィン系樹脂（COP）などを好適に用いることができる。

透明基材フィルム 2 の厚さは、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。本発明の表面保護フィルム 10 の保護層 1 は、熱硬化性ポリウレタンからなる。保護層 1 を形成する熱硬化性ポリウレタンの熱膨張係数は、通常、透明基材フィルム 2 を構成する材料の熱膨張係数よりも大きいため、透明基材フィルム 2 の厚さが $50\ \mu\text{m}$ 未満では、低温時に保護層 1 の収縮により、透明基材フィルム 2 端部に内側への応力が加わり、表面保護フィルム 10 が透明基板 20 から剥がれることがある。透明基材フィルム 2 の厚さが $300\ \mu\text{m}$ より厚いと、表面保護フィルム 10 が嵩張り、コストが増加する。また、タッチパネル式のディスプレイ表面に貼り合わせた際の操作性が低下する。なお、下記「保護層 1 の製造方法」で詳述するが、保護層 1 は、透明基材フィルム 2 上に直接成形される。熱硬化性ポリウレタンを熱硬化させて保護層 1 とする際の加熱時の変形を防ぐために、透明基材フィルム 2 は厚いほうが好ましい。但し、上記の数値範囲外であっても、本発明の主旨を逸脱しなければ、これを除外するものではない。

[0023] 「粘着剤層 3」

粘着剤層 3 は、ディスプレイ最表面の透明基板 20 に、本発明の表面保護フィルム 10 を貼り合わせるためのものである。粘着剤の種類は特に限定されず、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂を用いることができる。これらの中で、アクリル系樹脂は、防汚処理、低反射処理等の表面処理がなされた表面基板であっても貼り付けることができる。また、シリコン系樹脂は、Wetting 性に優れ、透明基板への貼り付

け時に気泡が生じにくく、また、再剥離性がよく剥離時に糊残りしにくい。
粘着剤層 3 の厚みは、通常 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であるが、要求仕様に合わせて適宜調節することができる。

[0024] 本発明の表面保護フィルム 10 を、生産から透明基板 20 へ貼付して使用されるまで保護するために、表面保護フィルム 10 の保護層 1 側、粘着剤層 3 側、それぞれの表面に、それぞれ離型フィルム 4、剥離フィルム 5 を貼着し、表面保護フィルム積層体 30 とすることができる。図 3 に表面保護フィルム積層体 30 を示す。なお、図 3 において、各層の厚さは実際の厚さを意味するものではない。

離型フィルム 4 は、保護層 1 の汚れや埃付着等を防止するものであり、保護層 1 と貼り合わせる側の表面に離型処理が施されたフィルムを用いることが好ましい。離型処理が施された離型フィルム 4 を、保護層 1 から剥離すると、保護層 1 表面に離型フィルム 4 から離型剤が移行し、離型フィルム剥離直後の保護層 1 表面に滑り性を付与することができ、タッチ操作を違和感なく行うことができる。また、下記「保護層 1 の製造方法」で詳述するが、保護層 1 は、離型フィルム 4 上に直接成形することもできる。この際、熱硬化性ポリウレタンを熱硬化させて保護層 1 とする際の加熱時の変形を防ぐために、離型フィルム 4 は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、厚いほうがより好ましい。

剥離フィルム 5 は、粘着剤層 3 を保護して、汚れ、埃付着、粘着力の低下等を防ぐものであり、粘着剤層 3 と貼り合わせる側の表面に離型処理が施されたフィルムを好適に利用することができる。

[0025] 「保護層 1 の製造方法」

保護層 1 は、少なくともポリエーテルポリオール、脂肪族イソシアネート（又は、これらからなるウレタンプレポリマー）、アルコール系硬化剤、任意の添加剤、並びに、非アミン系触媒を含有する材料組成物を、離間して配置された一对のロールにより送り出される間隙維持部材の間隙に流し込み、材料組成物が間隙維持部材の間に保持された状態で加熱装置に導入し、熱硬

化することにより製造される。

[0026] 図4に、保護層1の製造方法の模式図を示す。以下、図4を用いて保護層1の製造方法を説明する。

少なくともポリエーテルポリオール、脂肪族イソシアネート（又は、これらからなるウレタンプレポリマー）、アルコール系硬化剤、任意の添加剤、並びに、非アミン系触媒を含有する材料組成物40aを、注型機41を介して、離間して配置された一对の搬送ロール43a、43bにより送り出される第一、および第二の間隙維持部材42a、42bの間隙に流し込む。第一、および第二の間隙維持部材42a、42bは、その間に材料組成物40aを保持した状態で加熱装置46内に導かれる。材料組成物40aは、第一、および第二の間隙維持部材42a、42bの間に保持された状態で熱硬化して、熱硬化性ポリウレタンのシート状物40となる。

なお、図4において、44は第一、および第二の間隙維持部材42a、42bを送り出すための搬送ローラ、45は補助ローラ、47は材料組成物40aを保持した第一、および第二の間隙維持部材42a、42bを加熱装置46内で搬送するためのコンベアベルトである。

[0027] 第一、および第二の間隙維持部材42a、42bは、その間に材料組成物40aを保持しながら同一の張力で引っ張られて搬送されるため、その間隙を一定の大きさに維持することができる。材料組成物40aは、第一、および第二の間隙維持部材42a、42bに挟まれ、一定の厚みを維持した状態で硬化するため、厚み精度に優れた熱硬化性ポリウレタンのシート状物40となる。この製造方法により、塗布では困難な30 μ m以上の厚みを有し、ディスプレイの表面保護フィルムとして実用的な光学特性を有するシート状物40を連続的に成形することができる。

[0028] 注型機41のヘッド部41aの位置は、搬送ロール43a、43bの中央部（第一、および第二の間隙維持部材42a、42bがなす間隙の中央部）より、いずれか一方の加熱ロール側に偏在していることが好ましく、また、偏在距離が搬送ロールの半径以下であることが好ましい。すなわち、注型機

4 1 のヘッド部 4 1 a の直下は、一対の搬送ロール 4 3 a、4 3 b の中央部から一方の搬送ロールの中心軸までの間に位置することが好ましい。また、ヘッド部 4 1 a の先端部と、搬送ロールの表面との最短距離は、5 c m 以下であることが好ましい。ヘッド部 4 1 a をこのように配設することにより、熱硬化性ポリウレタンのシート状物 4 0 の厚み精度がより向上するとともに、第一、および第二の間隙維持部材 4 2 a、4 2 b の間隙に流し込まれた未硬化の材料組成物 4 0 a に気泡が混入しにくく、また、混入した気泡が抜けやすい。

[0029] 搬送ロール 4 3 a、4 3 b は、単に搬送機能のみを有するものでもよいが、加熱ロールであることが好ましい。搬送ロールが加熱ロールであると、材料組成物 4 0 a を、第一、および第二の間隙維持部材 4 2 a、4 2 b の間隙に保持された直後から硬化させることができ、樹脂組成物 4 0 a が加熱装置 4 6 内に導入されるまでに厚さをより均一に維持することができ、より厚み精度に優れる熱硬化性ポリウレタンのシート状物 4 0 を成形することができる。搬送ロールを加熱する際の搬送面温度は、1 0 °C 以上 6 0 °C 以下に設定することが好ましい。1 0 °C 未満では、材料組成物の粘度が高くなって気泡が抜けにくくなるとともに、硬化反応が遅くなってシート状物 4 0 の厚み精度が低下する。6 0 °C を超えると、搬送ロール上で材料組成物 4 0 a が硬化したり、シート状物 4 0 に気泡が入ったりすることがある。

[0030] 加熱装置 4 6 は、ヒータを備えた加熱炉であり、材料組成物 4 0 a の硬化温度まで炉内温度を上昇させることができるものであればよい。また、加熱装置 4 6 内での加熱条件（硬化条件）は特に限定されず、材料組成物 4 0 a の組成に応じて適宜設定すればよく、例えば、4 0 °C 以上 1 6 0 °C 以下、1 分以上 1 8 0 分以下の条件で行えばよい。

[0031] 加熱装置 4 6 からは、第一の間隙維持部材 4 2 a、熱硬化性ポリウレタンのシート状物 4 0、第二の間隙維持部材 4 2 b がこの順に積層した長尺状積層体が搬出される。そして、シート状物 4 0 が本発明の表面保護フィルム 1 0 の保護層 1 となり、第一の間隙維持部材 4 2 a、第二の間隙維持部材 4 2

bの一方が、本発明の表面保護フィルム10の透明基材フィルム2となる。
以下、第一の間隙維持部材42aが、透明基材フィルム2となる場合を例として説明する。

第二の間隙維持部材42bは、本発明の表面保護フィルム積層体30の離型フィルム4として利用することができる。この際、透明基材フィルム2となる第一の間隙維持部材42aは離型処理が施されていないフィルム、離型フィルム4となる第二の間隙維持部材42bは離型処理が施されているフィルムを使用することが好ましい。

また、第二の間隙維持部材42bとして凹凸を有するフィルムを用い、凹凸を有する面で材料組成物40aを保持することにより、保護層1となるシート状物40の最表面に凹凸を転写することができる。

[0032] 加熱装置から搬出された長尺状積層体の透明基材フィルム2となる第一の間隙維持部材42a表面に、塗布により粘着剤層3を形成し、粘着剤層3上に剥離フィルム5を貼り合わせるにより、長尺状の本発明の表面保護フィルム積層体30が得られる。

なお、予め、長尺状の透明基材フィルムに粘着剤層3を介して剥離フィルム5を貼り合わせ、透明基材フィルム2、粘着剤層3、剥離フィルム5がこの順に積層した積層体を作製し、この積層体を第一間隙維持部材42aとして用いることもできる。

本製造方法により、表面保護フィルム積層体30をいわゆるロールtoロールで連続的に製造することができる。製造された表面保護フィルム積層体30は、両面にそれぞれ離型フィルム4と剥離フィルム5とを有し、表面保護フィルム10の傷付き、汚染等を防ぐことができ、取り扱い性に優れている。表面保護フィルム積層体30として出荷するのであれば、長尺状の表面保護フィルム積層体30をロール状に巻回して出荷してもよく、シート状に裁断してから出荷してもよい。また、第一の間隙維持部材42a、熱硬化性ポリウレタンのシート状物40、第二の間隙維持部材42bからなる長尺状積層体、またはこの積層体を裁断してから出荷し、ディスプレイ工場等で粘

着剤層 3 を塗布により形成し、ディスプレイの透明基板に貼り合わせることもできる。

実施例

[0033] 以下、本発明について実施例を挙げてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

「実施例 1」

ポリテトラメチレングリコールをポリオール成分、水素化ジフェニルメタンジイソシアネートをイソシアネート成分とするプレポリマー（NCO% = 10%）100g に対して、1,4-ブタンジオール／トリメチロールプロパン = 60／40 の重量比からなるアルコール系硬化剤を 11.6g、非アミン系触媒として有機錫化合物を 250ppm 添加し、攪拌・混合を行った。

その後、離型フィルム 4 としてシリコン処理した厚み 125 μm の PET フィルム、透明基材フィルム 2 として厚み 100 μm の PET フィルム、粘着剤層 3 として厚み 50 μm のシリコン系粘着剤、剥離フィルム 5 としてシリコン処理した厚み 75 μm の PET フィルムを使用し、上記成形方法により、保護層の厚みが 100 μm の表面保護フィルム積層体 1 を得た。

[0034] 「実施例 2」

実施例 1 と同様にして、保護層の厚みが 150 μm の表面保護フィルム積層体 2 を得た。

「実施例 3」

実施例 1 と同様にして、保護層の厚みが 200 μm の表面保護フィルム積層体 3 を得た。

「実施例 4」

実施例 1 と同様にして、保護層の厚みが 250 μm の表面保護フィルム積層体 4 を得た。

[0035] 「実施例 5」

離型フィルム 4 としてシリコン処理した厚み 100 μm 、Ra 0.186

μm 、 $R_z 1.541 \mu\text{m}$ 、 $R_{Sm} 35.61 \mu\text{m}$ の凹凸転写PETを用いた以外は、実施例1と同様にして、保護層の厚みが $200 \mu\text{m}$ で、最表面に凹凸を有する表面保護フィルム積層体5を得た。

「実施例6」

離型フィルム4としてシリコン処理した厚み $125 \mu\text{m}$ 、 $R_a 0.081 \mu\text{m}$ 、 $R_z 0.586 \mu\text{m}$ 、 $R_{Sm} 20.336 \mu\text{m}$ の凹凸転写PETを用いた以外は、実施例5と同様にして、保護層の厚みが $200 \mu\text{m}$ で、最表面に凹凸を有する表面保護フィルム積層体6を得た。

[0036] 「比較例1」

1, 4-ブタンジオール／トリメチロールプロパン＝40／60の重量比からなるアルコール系硬化剤を 10.5 g 用いた以外は、実施例4と同様にして、保護層の厚みが $250 \mu\text{m}$ の表面保護フィルム積層体7を得た。

「比較例2」

離型フィルム4としてシリコン処理した厚み $100 \mu\text{m}$ 、 $R_a 0.475 \mu\text{m}$ 、 $R_z 2.48 \mu\text{m}$ 、 $R_{Sm} 34.687 \mu\text{m}$ の凹凸転写PETを用いた以外は、実施例5と同様にして、保護層の厚みが $200 \mu\text{m}$ で、最表面に凹凸を有する表面保護フィルム積層体8を得た。

[0037] 「荷重－変位測定」

保護層の厚さの下限を判断する為に、実施例1、3で得られた表面保護フィルム積層体1、3から、離型フィルム、剥離フィルムを剥がした後、それぞれ厚みが $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ である保護層を、粘着剤層を介して測定台に貼り付け、一点に荷重をかけた際の変位量を測定した。

また、一般的なコピー用紙（厚さ： 0.09 mm 、坪量： 67 g/m^2 ）を1枚、2枚重ね、5枚重ねにし、積層による紙の隙間を抑えるため、円環状の 100 gf の重りで紙を押さえつけ、円環中心の一点に荷重をかけた際の変位量を測定した。

測定は、角度 85° の円錐に、 0 gf から、一般的な人の筆圧の上限である 500 gf まで荷重を加えて行った。

[0038] 図5に、荷重－変位測定グラフを示す。

紙1枚では最大約47 μm 沈み込み、紙2枚では最大約105 μm 沈み込み、紙5枚では最大約179 μm 沈み込む変位量が確認された。よって、紙に筆記を行っているかのような感触を得るには47 μm を越える沈み込み変位量が必要であり、特に2枚以上重ねた紙に筆記を行っているかのような感触を得るには105 μm を越える沈み込み変位量が必要であることが確認できた。

厚さが100 μm である保護層は、最大約93 μm 沈み込むことが分かった。この変位量は紙1.8枚相当と考えられ、紙1枚分の変位量を十分に超えており、紙2枚分に近いことが確かめられた。また、厚さが200 μm である保護層は、最大約174 μm 沈み込むことが分かった。厚さ200 μm である保護層は、紙5枚重ねと同等の沈み込み変位量を示し、重ね合わせた紙と同等の筆記感を得ることができた。

以上の結果より、特に2枚以上重ねた紙に筆記を行っているような感触を得るために、紙1枚分の変位量を十分に超えることが出来るフィルム厚が必要であり、保護層の厚さは100 μm 以上が適切であると判断できる。

[0039] 上記で得られた表面保護フィルム積層体1～8を用いて、以下に示す評価を行った。評価結果を表1に示す。

「評価方法」

<国際ゴム硬さ（IRHD）>

作成した表面保護フィルム積層体から1cm角のサンプルを裁断し、離型フィルム、剥離フィルムを剥がした後、保護層側の硬さをIRHDゴム硬度計（ヒルデブランド社製）を用いて測定した。

<沈み込み深さ>

作成した表面保護フィルム積層体から、離型フィルム、剥離フィルムを剥がした後、保護層側に、幅0.6mm、高さ0.7mmの凸形状を有する金属板を、荷重350gで5分間押し付けた。

金属板を取り除いて1分後、15分後に、凹んだ部分について接触式表面

粗さ計（株式会社ミットヨ製、装置名：SV-3000）を用い、以下の条件で沈み込み深さを測定した。1分後の沈み込み深さにより、書き味を評価することができ、沈み込み深さが大きいほど書き味が良好となる。15分後の沈み込み深さにより、自己修復性を評価することができ、小さいほど自己修復性に優れている。

測定条件

測定長さ：2.85 mm、速度：0.05 mm/s、ピッチ：0.2 μ m

評価条件

規格：JIS 2001、評価曲線種別：PJ01、基準長さ：0.25 mm、区間数：5、 λ_s ：0.0025 mm、フィルタ種別：Gaussian、評価長さ：1.25 mm、助走：0.8 mm、後走：0.8 mm

[0040] <摩擦係数>

作成した表面保護フィルム積層体から、15 cm×5 cmのサンプルを裁断し、離型フィルム、剥離フィルムを剥がした後、保護層側の静摩擦係数、動摩擦係数、動摩擦係数のバラツキを下記条件で測定した。

表面性測定機（新東科学株式会社製、装置名：TYPE 14）

荷重：153 g

速度：700 mm/min

相手材：POM（先端形状 曲率半径0.65 mm）

角度：75度

静摩擦係数：測定時のピーク値

動摩擦係数：10 cm移動時の平均値

動摩擦係数のバラツキ：10 cm移動時の動摩擦係数の最大値と最小値との差

<耐擦傷性>

作成した表面保護フィルム積層体から、10 cm角のサンプルを裁断し、離型フィルム、剥離フィルムを剥がした後、保護層側に相手材を接触させ、下記条件で10,000回転させた後の傷の有無を目視で確認した。なお、

試験前のサンプル表面にはシリコンスプレー（株式会社タイホーコーザイ製シリコンスプレー４００、成分：ジメチルシリコンオイル）を少量塗布後、試験を行った。

相手材 : POM（先端形状 曲率半径 0.65 mm）
荷重 : 500 g
回転数 : 20 rpm
回転中心からの距離 : 3 cm

[0041] <全光線透過率、ヘイズ>

作成した表面保護フィルム積層体から5 cm角のサンプルを裁断し、離型フィルム、剥離フィルムを剥がし、保護層表面が光源側にくるようにサンプルをセットし、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製、装置名：NDH-2000）を用いて測定した。

<表面粗さ>

保護層の最表面が凹凸を有する表面保護フィルム積層体5、6、8と、保護層の厚みが同じ表面保護フィルム積層体3について、離型フィルムを剥がした保護層表面の表面形状を、以下の方法で測定した。

作成した表面保護フィルム積層体から2 cm角のサンプルを裁断し、離型フィルム、剥離フィルムを剥がし、保護層側が上にくるようにレーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製、装置名：VK-9710）の観察台にセットした。対物レンズ50倍を用いて、焦点を合わせた後、Z測定ピッチ：0.02 μ m、測定モード：表面形状、測定エリア：面、測定品質：高速、として測定を行った。レーザー明るさ調整は自動調整モードとした。

レーザー顕微鏡測定で得られた画像について、傾き補正として2次曲面補正（自動）モードを選択し、画像処理を行った。その後、線粗さ測定モードを選択し、固定長250 μ mとして、2点指定モードにて画像内においてランダムに3回測定を行った。得られた測定値（Ra、Rz、RSm）に対してそれぞれの平均値を算出した。

[0042]

[表1]

		実施例						比較例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
ポリオール成分	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG	PTMG
	H MDI	H MDI	H MDI	H MDI	H MDI	H MDI	H MDI	H MDI	H MDI
	60	60	60	60	60	60	60	40	60
	40	40	40	40	40	40	40	60	40
	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
シリコン添加									
触媒									
α 比		有機スズ系 1.05	有機スズ系 1.05	有機スズ系 1.05	有機スズ系 1.05	有機スズ系 1.05	有機スズ系 1.05	有機スズ系 0.95	有機スズ系 1.05
ウレタン層厚み		100	150	200	250	200	200	250	200
表面粗さ Ra		—	—	0.031	—	0.183	0.063	—	0.382
Rz		—	—	0.346	—	1.358	0.423	—	2.041
RS _m		—	—	66.48	—	43.49	23.09	—	30.68
全光線透過率(%)		91.2	91.1	91.2	91.0	91.3	91.5	91.0	91.1
ハイズ(%)		0.92	0.95	0.98	1.00	30.39	4.50	0.95	60.04
硬さ(JRHD)		94	91	90	88	90	90	93	93
沈み込み深さ:1min後(um)		1.78	2.14	3.07	3.52	3.00	2.52	1.60	2.95
自己修復性:15min後(um)		0.49	0.37	0.61	0.88	0.45	0.71	0.72	0.64
静摩擦係数		0.28	0.29	0.30	0.36	0.30	0.32	0.27	0.31
動摩擦係数		0.22	0.22	0.21	0.33	0.21	0.25	0.18	0.23
動摩擦係数のバラツキ		0.02	0.03	0.02	0.13	0.13	0.04	0.07	0.15
耐擦傷性		○	○	○	○	○	○	×	○
		キズなし	キズなし	キズなし	キズなし	キズなし	キズなし	キズあり	キズなし

[0043] 実施例 1 ～ 4 で得られた本発明の表面保護フィルムは、平滑性、光透過性、透明性、耐候性等、表面保護フィルムとして優れた性能を有していた。また、実施例 5、6 で得られた本発明の表面保護フィルムは、さらに防眩性を有する優れた表面保護フィルムであった。

比較例 1 で得られた表面保護フィルム 7 は、使用した熱硬化性ポリウレタンの強度が十分でなく、耐擦傷性に劣っていた。比較例 2 で得られた表面保護フィルム 8 は、ヘイズ値が 60% 以上であり、防眩性を有するものの視認性が低下していた。

[0044] 実施例 1 ～ 4 より、保護層が厚いほど、1 分後の沈み込み深さが大きくなった。また、保護層が厚いほど、15 分後の沈み込み深さも大きくなる傾向が見られたが、保護層の厚さが 100 μm の実施例 1 は、保護層の厚さが 150 μm の実施例 2 よりも 15 分後の沈み込み深さが大きかった。また、保護層が厚いほど、静摩擦係数、動摩擦係数、動摩擦係数のバラツキのいずれもが大きくなった。

1 分後の沈み込み深さが大きいほど書き味に優れるが、15 分後の沈み込み深さが大きいと自己修復性が低下する。また、摩擦係数が大きいほどタッチペンの滑り性が悪くなり、動摩擦係数のバラツキが大きいほどタッチペンが引っかかりやすくなる。実施例 1 ～ 4 で得られた本発明の表面保護フィルムは、タッチペン使用時の操作性、使用感が良好であったが、特に、保護層の厚みが 200 μm である実施例 3 が優れていた。

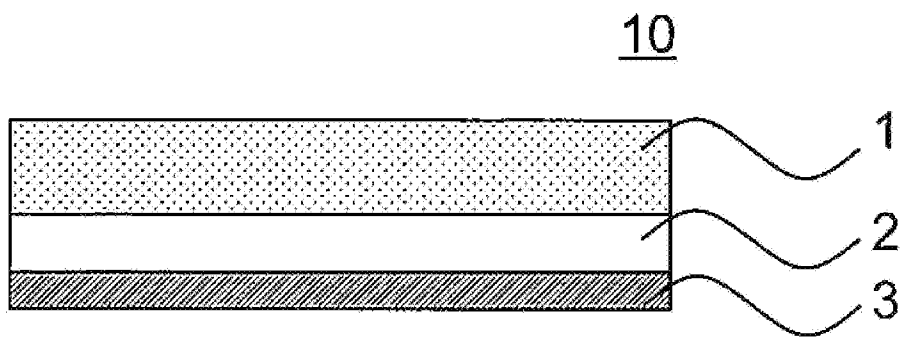
請求の範囲

- [請求項1] ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤と非アミン系触媒の硬化物である熱硬化性ポリウレタンからなる保護層、透明基材フィルム、粘着剤層の三層がこの順に積層されていることを特徴とする表面保護フィルム。
- [請求項2] 前記保護層の厚さが100 μ m以上300 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の表面保護フィルム。
- [請求項3] 前記アルコール系硬化剤が、2価アルコール50重量部以上100重量部以下、3価アルコール50重量部以下0重量部以上の混合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の表面保護フィルム。
- [請求項4] ヘイズ値が0.1%以上40%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の表面保護フィルムの前記保護層側表面に離型フィルム、前記粘着剤層側表面に剥離フィルムが積層されていることを特徴とする表面保護フィルム積層体。
- [請求項6] ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤とを非アミン系触媒で硬化させた熱硬化性ポリウレタンからなる保護層、透明基材フィルム、粘着剤層の三層がこの順に積層されていることを特徴とする表面保護フィルムの製造方法であって、
 ポリエーテルポリオールと脂肪族イソシアネートとアルコール系硬化剤と非アミン系触媒とを含む材料組成物を、離間して配置された一対のロールにより送り出される第一および第二の間隙維持部材の間隙に流し込み、
 前記材料組成物を、前記第一および第二の間隙維持部材の間に保持された状態で熱硬化して前記保護層とし、
 前記第一および第二の間隙維持部材の一方を前記透明基材フィルムとすることを特徴とする表面保護フィルムの製造方法。
- [請求項7] 前記第一および第二の間隙維持部材の一方が離型処理が施されてい

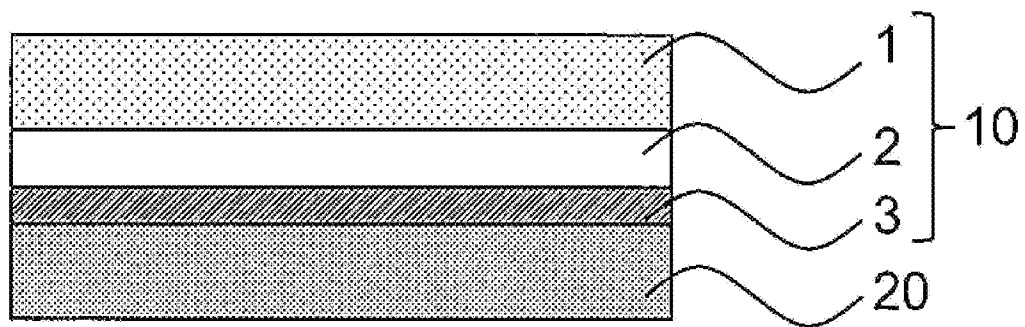
ないフィルム、他方が離型処理が施されているフィルムであることを特徴とする請求項 6 に記載の表面保護フィルムの製造方法。

[請求項 8] 前記第一および第二の間隙維持部材の他方が凹凸を有するフィルムであり、該凹凸を有する面で材料組成物を保持することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の表面保護フィルムの製造方法。

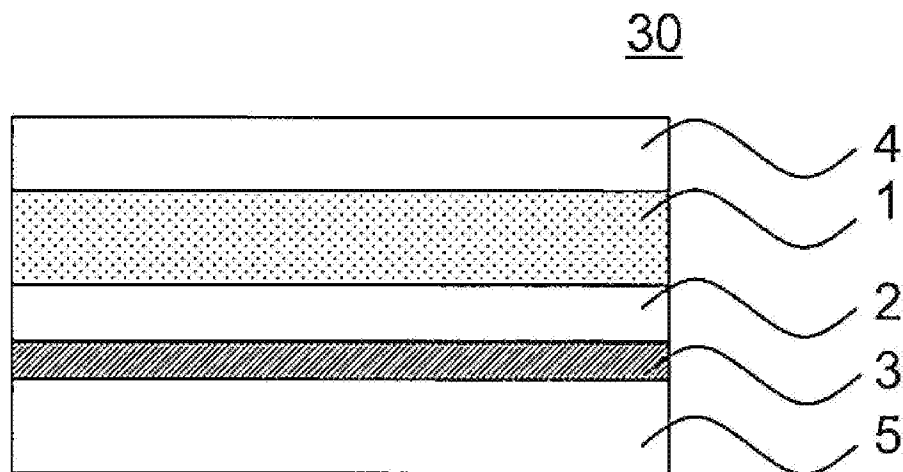
[図1]



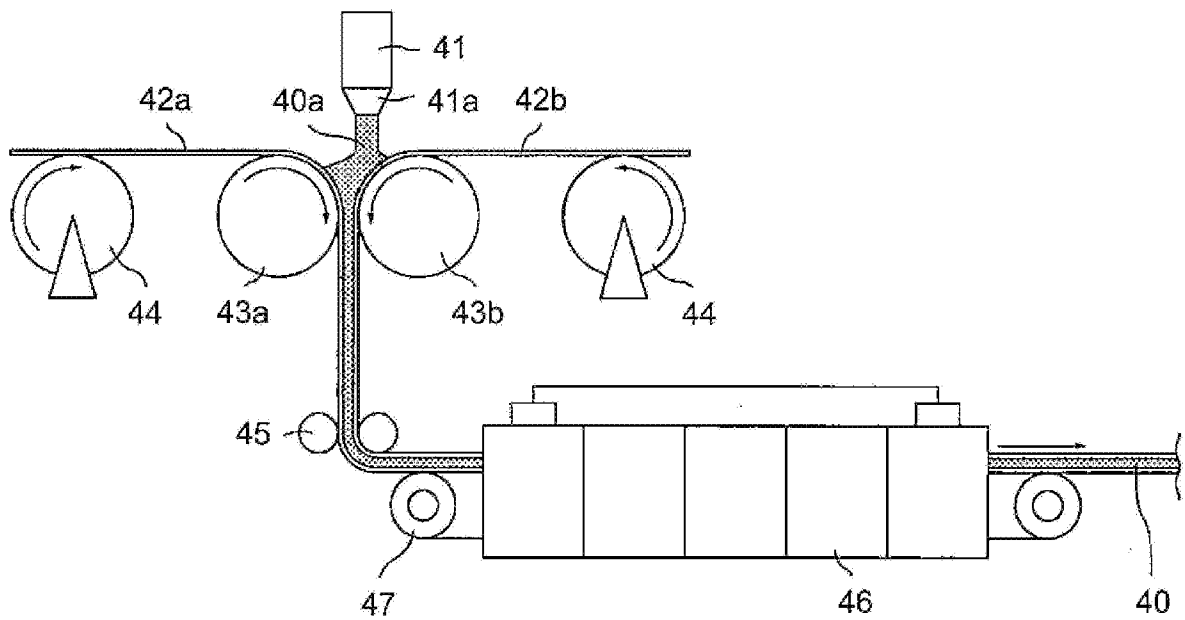
[図2]



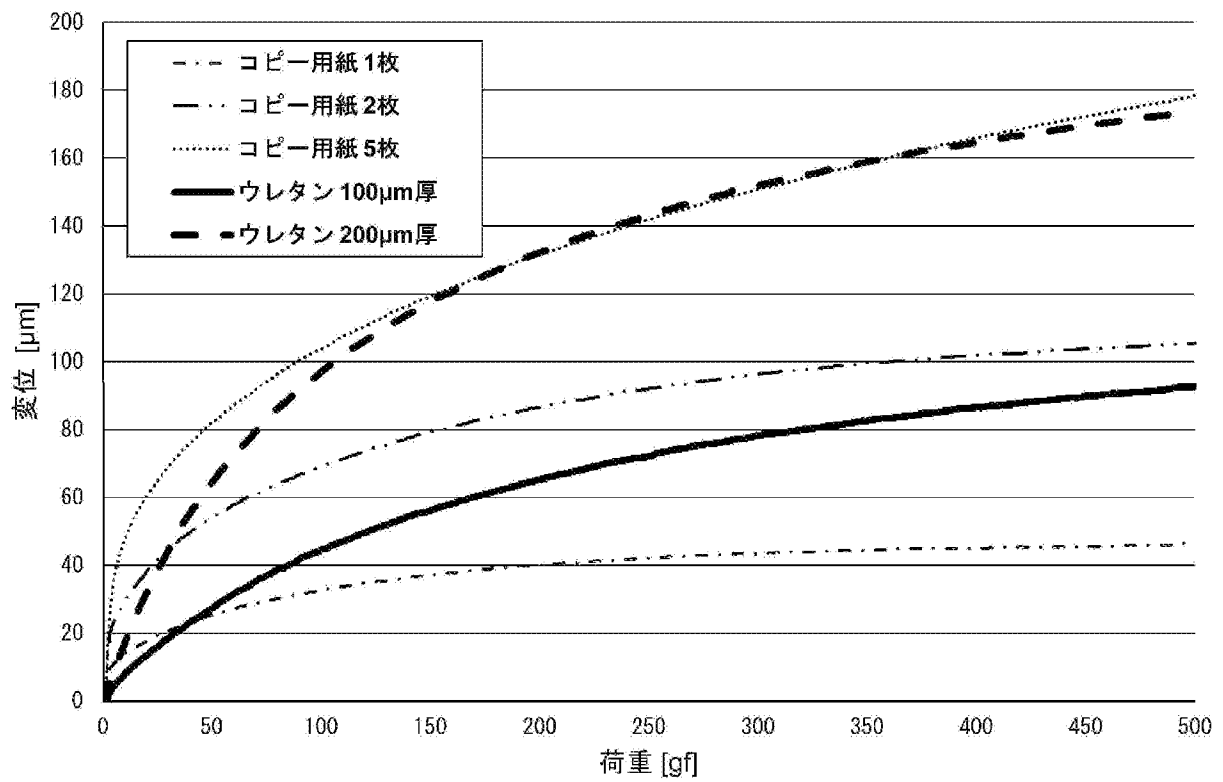
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/40(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/40, B32B27/00, C09J7/02, G09F9/00, C08G18/65, B29C39/14, C08J7/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2008-275720 A (Toray Industries, Inc.), 13 November 2008 (13.11.2008), claim 1; paragraphs [0002], [0079], [0087], [0142] (Family: none)	1-8
Y	JP 2011-236335 A (DIC Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims 1, 5; paragraphs [0011], [0051], [0057] to [0072]; examples 1 to 7, 11 to 15 & CN 102250312 A & KR 10-2011-0124700 A	1-8
Y	JP 2008-114387 A (Kabushiki Kaisha Tandem), 22 May 2008 (22.05.2008), claim 1; paragraphs [0015], [0135] to [0137]; fig. 11 (Family: none)	6-8

☒ 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
06 December 2016 (06.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

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/JP2016/083652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-016851 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 January 1994 (25.01.1994), claim 2; paragraph [0036]; fig. 1 (Family: none)	8
A	JP 2012-221682 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims 1, 6; paragraphs [0071] to [0097]; examples (Family: none)	1-8
A	WO 2014/141866 A1 (DIC Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), claims 1, 4; paragraphs [0155] to [0157], [0174], [0175]; example 13 & TW 201441048 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/40(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/40, B32B27/00, C09J7/02, G09F9/00, C08G18/65, B29C39/14, C08J7/04

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
Y	JP 2008-275720 A（東レ株式会社）2008.11.13, 請求項1、【0002】、【0079】、【0087】、【0142】（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2011-236335 A（DIC株式会社）2011.11.24, 請求項1、5、【0011】、【0051】、【0057】～【0072】実施例1～7、11～15 & CN 102250312 A & KR 10-2011-0124700 A	1-8
Y	JP 2008-114387 A（株式会社タンデム）2008.05.22, 請求項1、【0015】、【0135】～【0137】、図11（ファミリーなし）	6-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

06.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安積 高靖

4 S

3848

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 06-016851 A (大日本印刷株式会社) 1994. 01. 25, 請求項 2、【0036】、図 1 (ファミリーなし)	8
A	JP 2012-221682 A (バンドー化学株式会社) 2012. 11. 12, 請求項 1、6、【0071】～【0097】実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2014/141866 A1 (D I C株式会社) 2014. 09. 18, 請求項 1、4、[0155]～[0157]、[0174]、[0175]実施例 13 & TW 201441048 A	1-8