

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5264571号
(P5264571)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl. F 1
B 3 2 B 27/32 (2006.01) B 3 2 B 27/32 Z

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2009-57305 (P2009-57305)	(73) 特許権者	596133485 日本ポリプロ株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年3月11日(2009.3.11)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(65) 公開番号	特開2009-241596 (P2009-241596A)	(72) 発明者	金井 玄 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
(43) 公開日	平成21年10月22日(2009.10.22)	(72) 発明者	中村 康則 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
審査請求日	平成24年1月13日(2012.1.13)	(72) 発明者	白石 安弘 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリプロ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-61079 (P2008-61079)		
(32) 優先日	平成20年3月11日(2008.3.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系表面保護用フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プロピレン系樹脂からなる基材層の一方の面に粘着剤層が形成され、他方の面に剥離処理層が形成された表面保護用フィルムにおいて、基材層のプロピレン系樹脂がメタロセン触媒を用いて重合され、かつ下記(A1)～(A4)の特性を有するプロピレン単独重合体またはプロピレン・ -オレフィンランダム共重合体であり、粘着剤層がゴム系粘着剤で形成され、剥離処理層が剥離処理層表面の中心面平均粗さ(SRa)が下記の測定条件(B1)～(B6)において0.2～1.5 μmの範囲内であることを特徴とする表面保護用フィルム。

(A1) メルトフローレート(MFR: 230、21.18 N荷重)が1～50 g / 10分

(A2) 示差熱走査熱量計(DSC)による融解ピーク温度(Tmp)が120～170

(A3) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.5～3.5

(A4) 昇温溶離分別(TREF)法で測定した40以下の可溶分(S40)が10重量%以下

(B1) 触針先端曲率半径が5 μm

(B2) カットオフ波長が0.80 mm

(B3) カットオフ種別が2CR(位相補償)

- (B 4) 測定速度が 0 . 3 m m / 秒
- (B 5) 測定方向がフィルムの M D 方向
- (B 6) 測定長さが 2 m m

【請求項 2】

プロピレン系樹脂が、さらに下記 (A 5) の特性を有することを特徴とする請求項 1 に記載の表面保護用フィルム。

(A 5) 昇温溶離分別 (T R E F) 法により 2 0 重量 % 溶出したときの温度 (T_{20}) から 1 0 0 重量 % 溶出終了したときの温度 (T_{100}) の幅 ($T_{100} - T_{20}$) が 3 0 以下

【請求項 3】

剥離処理層がポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の表面保護用フィルム。

【請求項 4】

建築部材の表面保護用に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の表面保護用フィルム。

【請求項 5】

液晶表示の構成部材の表面保護に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の表面保護用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロピレン系表面保護用フィルムに関し、詳しくは、合成樹脂板、化粧板、金属板、ガラス板などの建築部材の表面保護用、偏光板や位相差板などの液晶表示の構成部材の表面保護用として好適に使用されるプロピレン系表面保護用フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

合成樹脂板等の建築部材や、光学機器部材の液晶表示部等は、加工時や輸送運搬時等の表面の傷つきや汚れ防止の観点から、表面保護フィルムが貼り付けられ、加工後又は輸送運搬後に係る表面保護フィルムを剥がして使用することが一般的である。

【0003】

従来、表面保護フィルムとしては、エチレン系樹脂を主成分とした表面保護フィルムがある。例えば、メタロセン触媒より重合され、組成分布及び、分子量分布が狭く、フィッシュアイの存在しないエチレン系樹脂製の表面保護用フィルムが記載されている (例えば、特許文献 1 参照。)。また、特定の低密度ポリエチレン 5 0 ~ 9 0 重量 % と、重量平均分子量 / 数平均分子量との比が 9 ~ 1 5 の特定の高密度ポリエチレン 1 0 ~ 5 0 重量 % とからなるポリエチレンと、エチレン - 不飽和エステル共重合体からなる粘着剤層とを共押し出した積層フィルムが記載されている (例えば、特許文献 2 参照。)。

【0004】

しかしながら、上記特許文献に記載の表面保護フィルムにおいては、ポリエチレンが主成分であるため、フィルム製膜時に成形機押出機等の内部に滞留が生じ、エチレン成分の劣化によるゲル化が起こり、フィルム中にフィッシュアイが発生するため、被保護物に貼付した後、そのままの状態段積み保管した場合、上記フィッシュアイの存在により、被保護物に凹みが生じる。したがって、たとえば液晶表示材として使用される偏光板や位相差板として上記積層フィルムを使用しようとしても、凹みがあることにより画像に歪みが生じるので、適用できないという問題があった。

また、ポリエチレンの耐熱性や耐傷つき性、剛性の問題点を鑑み、かつ、塩素イオンの影響による金属薄膜層の点状欠陥を改良した塩素含有量が 5 重量 p p m 以下であるポリプロピレンからなることを特徴とするプロピレン系樹脂を主成分にした表面保護フィルムも提案されている (例えば、特許文献 3 参照。)。しかしながら、該特許文献に記載のプロピレン系樹脂においても、ポリエチレンのようなゲル化は起こらないものの、分子量分布

10

20

30

40

50

が広く、つまり分子量の小さい低分子量のものと、分子量の大きい高分子量のものとが存在しているため、高分子量成分が、フィルムを成形する際に、未熔融の微細なかたまりがフィッシュアイとなってフィルム中に存在してしまい、被保護物に凹みが生じる結果となる。

【0005】

さらに、エチレン系樹脂及びプロピレン系樹脂とも結晶性分布を有するが、結晶性分布が広く、低結晶成分の存在が多いと、被保護物が汚染されるという問題点がある。また、ポリマーを製造する過程において、低結晶成分のベタツキにより重合槽等でポリマー付着が発生し、滞留によるポリマーの劣化が起こり、結果としてポリマー劣化物由来のフィッシュアイとなってフィルム中に存在してしまい、被保護物に凹みが生じる結果となり、表面保護用フィルムとして適用できないという問題が生じている。また、結晶性分布が広いと結晶性の低い成分と結晶性の高い成分との相溶性が不均一となり結晶性の高い成分が未熔融の微細なかたまりとなりフィッシュアイとなって存在しやすくなるため同様に表面保護用フィルムとして適用できないという問題がある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前述した従来の技術の問題点に鑑み、フィッシュアイが非常に少なく、寸法安定性、表面硬度に優れ、剥離力の制御と繰り出し性能が改良された、合成樹脂板、化粧板、金属板、ガラス板などの建築部材の表面保護用、偏光板や位相差板などの液晶表示の構成部材の表面保護用のフィルムとして好適なプロピレン系樹脂製の表面保護用フィルムを提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するため種々の研究を重ねた結果、特定のメルトフローレート、示差熱走査熱量計による融解ピーク温度、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた重量平均分子量と数平均分子量との比、昇温溶離分別法で測定した40以下の可溶分量を有するプロピレン系樹脂を基材層に用い、ゴム系粘着剤を粘着剤層に用い、表面の中心面平均粗さ(SRa)が0.2~1.5μmの範囲内である剥離処理層を用いることにより、フィッシュアイが少なく、寸法安定性、表面硬度に優れ、剥離力の制御と繰り出し性能が改良された表面保護用フィルムが得られることを見出し、本発明を完成させた。

30

【0008】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、プロピレン系樹脂からなる基材層の一方の面に粘着剤層が形成され、他方の面に剥離処理層が形成された表面保護用フィルムにおいて、基材層のプロピレン系樹脂がメタロセン触媒を用いて重合され、かつ下記(A1)~(A4)の特性を有するプロピレン単独重合体またはプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体であり、粘着剤層がゴム系粘着剤で形成され、剥離処理層が剥離処理層表面の中心面平均粗さ(SRa)が下記の測定条件(B1)~(B6)において0.2~1.5μmの範囲内であることを特徴とする表面保護用フィルムが提供される。

40

(A1)メルトフローレート(MFR:230、21.18N荷重)が1~50g/10分

(A2)示差熱走査熱量計(DSC)による融解ピーク温度(Tmp)が120~170

(A3)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.5~3.5

(A4)昇温溶離分別(TREF)法で測定した40以下の可溶分(S₄₀)が10重量%以下

剥離処理層測定条件

(B1)触針先端曲率半径が5μm

50

- (B 2) カットオフ波長が 0 . 8 0 m m
- (B 3) カットオフ種別が 2 C R (位相補償)
- (B 4) 測定速度が 0 . 3 m m / 秒
- (B 5) 測定方向がフィルムの M D 方向
- (B 6) 測定長さが 2 m m

【 0 0 0 9 】

また、本発明の第 2 の発明によれば、第 1 の発明において、プロピレン系樹脂が、さらに下記 (A 5) の特性を有することを特徴とする表面保護用フィルムが提供される。

(A 5) 昇温溶離分別 (T R E F) 法により 2 0 重量 % 溶出したときの温度 (T_{20}) から 1 0 0 重量 % 溶出終了したときの温度 (T_{100}) の幅 ($T_{100} - T_{20}$) が 3 0 以下

10

【 0 0 1 0 】

また、本発明の第 3 の発明によれば、第 1 又は 2 の発明において、剥離処理層がポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする表面保護用フィルムが提供される。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の第 4 の発明によれば、第 1 ~ 3 の発明において、建築部材の表面保護用に使用されることを特徴とする表面保護用フィルムが提供される。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の第 5 の発明によれば、第 1 ~ 3 の発明において、液晶表示の構成部材の表面保護に使用されることを特徴とする表面保護用フィルムが提供される。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の表面保護用フィルムは、特定のプロピレン系樹脂製のものであり、樹脂の結晶性分布が狭く、低結晶成分の溶出量が少なく、かつ分子量分布が狭く、高分子量成分が少ないことから、フィルム成形時に未溶融のフィッシュアイが非常に少ない。このため、表面保護フィルムを被保護物に貼付けて段積み保管しても、被保護物に凹みが生じることがない。また、本発明の表面保護フィルムは、アンチブロッキング剤を用いることなくブロッキング性に優れている。さらに、粘着剤層として、ゴム系粘着剤を用いることにより、基材層と粘着剤層の少なくとも一方が溶融状態で積層するときは強固に接着していることから層間剥離性に優れ、被着体への耐汚染性に優れる。さらにまた、剥離処理層として剥離処理層表面を荒らすことにより、粘着剤層と剥離処理層の両方が固体状態で接するロール巻状態から、ロールを解くときにはスムーズにはがれ、使用時には繰り出し性が向上するという特性を有する表面保護用フィルムとすることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明は、基材層と基材層の一方の面に粘着剤層が形成され、粘着剤層と他方の面に剥離処理層を有する表面保護用フィルムであって、該基材層は、メタロセン触媒を用いて重合され、特性 (A 1) ~ (A 4)、必要に応じて、さらに特性 (A 5) を有するプロピレン単独重合体、または、プロピレン・ - オレフィンランダム共重合体であるプロピレン系樹脂からなり、粘着剤層は、ゴム系粘着剤からなり、剥離処理層は、剥離処理層表面の中心面平均粗さ (S R a) が測定条件 (B 1) ~ (B 6) において 0 . 2 ~ 1 . 5 μ m の範囲内で形成された層である表面保護用フィルムである。

40

以下、本発明の表面保護用フィルムの各層の構成成分、表面保護用フィルムの製造法について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

1 . 基材層

本発明の表面保護用フィルムにおける基材層は、プロピレン系樹脂から構成される。プロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、またはプロピレンと - オレフィンとの共重合体のプロピレン・ - オレフィンランダム共重合体を使用することができる。こ

50

ここで、共重合成分の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。

【0016】

本発明で用いるプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体の具体例としては、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・1-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる。好ましくは、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる。更に好ましくはプロピレン・エチレンランダム共重合体が挙げられる。

10

【0017】

本発明で用いるプロピレン系樹脂は、下記の特性(A1)~(A4)を有し、必要に応じて、さらに特性(A5)を有する。

【0018】

(A1)メルトフローレート

本発明で用いるプロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は、1~50g/10分であり、好ましくは2~30g/10分であり、より好ましくは5~20g/10分であり、最も好ましくは7~15g/10分である。

MFRが1g/10分未満では押出特性が悪化し、生産性が低下するため好ましくなく、また、MFRが50g/10分を超えるとフィルム成形時の厚み精度が悪化しやすくなるため好ましくない。

20

MFRは、重合時の水素の量で調整することができる。例えば、水素の量を増やすとMFRは高くなる。

なお、本発明において採用しているメルトフローレート(MFR:単位g/10分)は、JIS K-7210-1995に準拠し、230℃、荷重21.18N荷重で測定する値である。

【0019】

(A2)融解ピーク温度

本発明で用いるプロピレン系樹脂の融解ピーク温度(Tmp)は、120~170℃であり、好ましくは120~165℃であり、さらに好ましくは120~160℃であり、最も好ましくは120~150℃である。

30

融解ピーク温度が120℃未満では、耐熱性が劣り、熱をかけて表面保護用フィルムを被保護物に貼り付ける加工工程時に表面保護用フィルムが変形し易くなる。融解ピーク温度が170℃より高いと、衝撃強度が劣り、表面保護用フィルムを被保護物に貼り付ける際に裂けが生じる恐れがある。

融解ピーク温度(Tmp)は、用いる α -オレフィンの量で調整することができる。例えば、 α -オレフィンの量が増えれば融解ピーク温度(Tmp)は低下する。

なお、本発明において採用している融解ピーク温度(Tmp:単位℃)は、示差走査型熱量計(DSC)を用い、サンプル量5.0mgを採り、200℃で5分間保持した後、40℃/分まで10℃/分の降温スピードで結晶化させ、さらに10℃/分の昇温スピードで融解させたときの融解ピーク温度(Tmp)を測定する値である。

40

【0020】

(A3)重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比

本発明で用いるプロピレン系樹脂の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、1.5~3.5であり、好ましくは1.7~3.2であり、さらに好ましくは2.0~3.0であり、最も好ましくは、2.3~2.8である。(Mw/Mn)が1.5未満であると、熔融樹脂粘度が高くなって熔融流動性が悪くなり、押出成形が困難となる。一方、(Mw/Mn)が3.5を超えると、分子量の小さい分子および分子量の大きい分子の存在比率が高くなり、高分子量分はフィルム成形時に未熔融のフィッシュアイとなり、被保護物に貼付けた後、そのままの状態段積み保管すると、被保護

50

物に凹みを生じることになる。

(M_w/M_n)は、製造時の重合条件(重合温度、重合圧力)、用いる触媒の種類を変更することによって、調整することができる。

【0021】

なお、本発明において採用している重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で行う。測定条件は、次の通りである。

装置：ウオーターズ社製GPC 150C型

検出器：MIRAN社製 1A赤外分光光度計(測定波長、 $3.42\mu\text{m}$)

カラム：昭和電工社製AD806M/S 3本(カラムの較正は東ソー製単分散ポリスチレン(A500, A2500, F1, F2, F4, F10, F20, F40, F288の各 0.5mg/ml 溶液)の測定を行い、溶出体積と分子量の対数値を2次式で近似した。また、試料の分子量はポリスチレンとポリプロピレンの粘度式を用いてポリプロピレンに換算した。ここでポリスチレンの粘度式の係数は $=0.723$ 、 $\log K = -3.967$ であり、ポリプロピレンは $=0.707$ 、 $\log K = -3.616$ である。)

測定温度： 140

濃度： $20\text{mg}/10\text{mL}$

注入量： 0.2ml

溶媒：オルソジクロロベンゼン

流速： $1.0\text{ml}/\text{分}$

粘度式： $\log[\eta] = \log K + x \log M$

【0022】

(A4)昇温溶離分別(TREF)法による 40 以下の可溶分(S_{40})

本発明で用いるプロピレン系樹脂の昇温溶離分別(TREF)法で測定した 40 以下の可溶分(S_{40})は、 10 重量%以下であり、好ましくは 8 重量%以下であり、さらに好ましくは 6 重量%以下であり、最も好ましくは 4 重量%以下である。

昇温溶離分別(TREF)法で測定した 40 以下の可溶分(S_{40})が 10 重量%より多いと低結晶成分のベタツキ成分により被保護物が汚染されるという問題点がある。また、ポリマーを製造する過程において、低結晶成分のベタツキにより重合槽等でポリマー付着が発生し、滞留によるポリマーの劣化が起こり、結果としてポリマー劣化物由来のフィッシュアイとなってフィルム中に存在してしまう。

40 以下の可溶分(S_{40})は、製造時の重合条件(重合温度、重合圧力)、用いる触媒および α -オレフィンの種類と量、組成を変更することによって調整することができる。

【0023】

(A5)昇温溶離分別による($T_{100} - T_{20}$)

本発明で用いるプロピレン系樹脂の昇温溶離分別(TREF)法により 20 重量%溶出したときの温度(T_{20})から 100 重量%溶出終了したときの温度(T_{100})の幅($T_{100} - T_{20}$)は、 30 以下が好ましく、より好ましくは 25 以下、さらに好ましくは 20 以下、最も好ましくは 15 以下である。($T_{100} - T_{20}$)が 30 を超えると、プロピレン系樹脂の中に結晶性の高い成分と結晶性の低い成分とが同時に存在することになり、結晶成分の大きさや質が不均一となって、熔融樹脂粘度にムラが存在し、未熔融の微細なかたまりがフィッシュアイとなってフィルム中に存在してしまう。

昇温溶離分別による($T_{100} - T_{20}$)は、製造時の重合条件(重合温度、重合圧力)、用いる触媒および α -オレフィンの種類と量、組成を変更することによって調整することができる。

【0024】

なお、本発明において採用している昇温溶離分別(TREF)法とは、以下に示す方法である。

すなわち、試料を 140 でオルトジクロロベンゼンに溶解し溶液とする。これを 14

10

20

30

40

50

0 の T R E F カラムに導入した後 8 / 分の降温速度で 1 0 0 まで冷却し、引き続き 4 / 分の降温速度で 4 0 まで冷却後、1 0 分間保持する。その後、溶媒であるオルトジクロロベンゼンを 1 m L / 分の流速でカラムに流し、T R E F カラム中で 4 0 のオルトジクロロベンゼンに溶解している成分を 1 0 分間溶出させ、次に昇温速度 1 0 0 / 時間にてカラムを 1 4 0 までリニアに昇温し、溶出曲線を得る。

上記条件に従って得た溶出曲線から 4 0 で溶出する成分の全量に対する割合 (重量 %) を算出する。また、2 0 重量 % 溶出したときの温度 (T_{20}) から 1 0 0 重量 % 溶出終了したときの温度 (T_{100}) の幅 ($T_{100} - T_{20}$) を算出する。用いるカラム、溶媒、温度等の条件は以下の通りである。

カラムサイズ：4 . 3 m m × 1 5 0 m m

カラム充填材：1 0 0 μ m 表面不活性処理ガラスビーズ

溶媒：オルトジクロロベンゼン

試料濃度：5 m g / m L

試料注入量：0 . 2 m L

溶媒流速：1 m L / 分

検出器：波長固定型赤外検出器 F O X B O R O 社製 M I R A N 1 A

測定波長：3 . 4 2 μ m

10

【 0 0 2 5 】

このようなプロピレン系樹脂は、メタロセン触媒を用いて重合されたものであることを必須条件とする。メタロセン触媒により重合されたプロピレン単独重合体、またはプロピレン・ - オレフィンランダム共重合体は、結晶性分布及び、分子量分布が狭いため、前記記述どおり、フィッシュアイになる成分が少ないものとなる。

20

一方、マグネシウム、チタン、ハロゲン、電子供与体を必須成分とするいわゆるチーグラナーナッタ触媒などのメタロセン触媒以外の触媒により重合されたプロピレン単独重合体、またはプロピレン・ - オレフィンランダム共重合体を用いると、分子量分布が広く、高分子量成分が多く含まれるため、しかも、結晶分布も広く、低結晶成分が多い上、さらに、結晶性分布が不均一なため、フィルム中に未溶融の微細なかたまりが発生し、フィッシュアイとなって存在しやすくなる。

【 0 0 2 6 】

本発明で用いられるメタロセン触媒とは、(i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む周期表第 4 族の遷移金属化合物 (いわゆるメタロセン化合物) と、(i i) メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒と、必要により、(i i i) 有機アルミニウム化合物とからなる触媒であり、公知の触媒はいずれも使用できる。メタロセン化合物は、好ましくはプロピレンの立体規則性重合が可能な架橋型のメタロセン化合物であり、より好ましくはプロピレンのアイソ規則性重合が可能な架橋型のメタロセン化合物である。各成分について説明する。

30

【 0 0 2 7 】

(i) メタロセン化合物としては、例えば、特開昭 6 0 - 3 5 0 0 7 号、特開昭 6 1 - 1 3 0 3 1 4 号、特開昭 6 3 - 2 9 5 6 0 7 号、特開平 1 - 2 7 5 6 0 9 号、特開平 2 - 4 1 3 0 3 号、特開平 2 - 1 3 1 4 8 8 号、特開平 2 - 7 6 8 8 7 号、特開平 3 - 1 6 3 0 8 8 号、特開平 4 - 3 0 0 8 8 7 号、特開平 4 - 2 1 1 6 9 4 号、特開平 5 - 4 3 6 1 6 号、特開平 5 - 2 0 9 0 1 3 号、特開平 6 - 2 3 9 9 1 4 号、特表平 7 - 5 0 4 9 3 4 号、特開平 8 - 8 5 7 0 8 号の各公報に開示されている。

40

【 0 0 2 8 】

更に、具体的には、メチレンビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン 1 , 2 - (4 - フェニルインデニル) (2 - メチル - 4 - フェニル - 4 H - アズレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (4 - メチルシクロペンタジエニル) (3 - t - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2 - メチル - 4 - t - ブチル -

50

シクロペンタジエニル) (3'-t-ブチル-5'-メチル-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[4-(1-フェニル-3-メチルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(フルオレニル) t-ブチルアミドジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス[1-(2-メチル-4, (1-ナフチル)-インデニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-メチル-4-フェニル-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-ナフチル-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス[1-(2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス[1-(2-エチル-4-(3-フルオロピフェニル)-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス[1-(2-エチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル)] ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス[1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリドなどのジルコニウム化合物が例示できる。上記において、ジルコニウムをチタニウム、ハフニウムに置き換えた化合物も同様に使用できる。場合によっては、ジルコニウム化合物とハフニウム化合物等の混合物を使用することもできる。また、クロリドは他のハロゲン化合物、メチル、イソブチル、ベンジル等の炭化水素基、ジメチルアミド、ジエチルアミド等のアミド基、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシド基、ヒドリド基等に置き換えることが出来る。

10

20

これらの内、インデニル基あるいはアズレニル基を珪素あるいはゲルミル基で架橋したメタロセン化合物が好ましい。特にアズレニル基を有するメタロセン化合物と粘土鉱物を組み合わせた触媒で得られる重合体は、製膜性、低フィッシュアイのバランスに優れている。

【0029】

30

また、メタロセン化合物は、無機または有機化合物の担体に担持して使用してもよい。該担体としては、無機または有機化合物の多孔質化合物が好ましく、具体的には、イオン交換性層状珪酸塩、ゼオライト、 SiO_2 、 Al_2O_3 、シリカアルミナ、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、等の無機化合物、多孔質のポリオレフィン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、オレフィン・アクリル酸共重合体等からなる有機化合物、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0030】

(ii)メタロセン化合物と反応して安定なイオン状態に活性化しうる助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物(たとえば、アルミノキサン化合物)、イオン交換性層状珪酸塩、ルイス酸、ホウ素含有化合物、イオン性化合物、フッ素含有有機化合物等が挙げられる。

40

【0031】

(iii)有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムハイドライド、有機アルミニウムアルコキサイド等が挙げられる。

【0032】

重合法としては、上記触媒の存在下に、不活性溶媒を用いたスラリー法、溶液法、実質的に溶媒を用いない気相法や、あるいは重合モノマーを溶媒とするバルク重合法等が挙げ

50

られる。本発明で用いるプロピレンを得る方法としては、例えば、重合温度やモノマー量を調節して、分子量および結晶性の分布を適宜制御することにより、所望のポリマーを得ることができる。

かかるポリプロピレンは、メタロセン系ポリプロピレンとして市販されているものの中から適宜選択し使用することもできる。市販品としては、日本ポリプロ社製「ウィンテック」等を挙げることができる。

なお、本発明のプロピレン系樹脂は、前記特性を満足する限り一種類もしくは二種類以上の組み合わせからなっても良い。

【0033】

2. 粘着剤層

本発明の表面保護用フィルムは、上記プロピレン系樹脂よりなる基材層の一方の面に粘着剤層が形成される。

粘着剤としては、ゴム系粘着剤が用いられる。

粘着剤層にゴム系粘着剤を用いることにより、基材層と粘着剤層の少なくとも一方が熔融状態で積層するときは強固に接着していることから層間剥離性に優れ、被着体への耐汚染性に優れる。例えば、本発明の表面保護フィルムを被着体に貼り付けた後、再度剥がしても粘着層が被着体に残ることはなく、繰り返し貼り付けができる表面保護フィルムとしても使用できる。

ゴム系粘着剤としては、本発明の効果を損なわない限り特に限定されるものではないが、天然ゴム系粘着剤、または、熱可塑性スチレン-ジオレフィン共重合体水素添加物等の合成ゴム系粘着剤等があげられる。本発明の粘着剤層で用いる天然ゴムとしては、市販品の商品名：SMR（加商株式会社製）等が挙げられる。また、本発明の粘着剤層で用いる熱可塑性スチレン-ジオレフィン共重合体水素添加物は、下記（C1）の特性を有する。

【0034】

（C1）スチレン含量 [St]

熱可塑性スチレン-ジオレフィン共重合体水素添加物のスチレン含量 [St] は、特に限定されるものではないが、5~60重量%、好ましくは10~50重量%、より好ましくは20~40重量%である。スチレン含量が前記範囲内では、透明性が良好であり、また、プロピレン樹脂との親和性がよく分散性が良好で柔軟性の低下が少ない。

【0035】

熱可塑性スチレン-ジオレフィン共重合体水素添加物とは、熱可塑性スチレン-ジオレフィン共重合体を水添したものである。熱可塑性スチレン-ジオレフィン共重合体水素添加物は、ブロック共重合体であっても、ランダム共重合体であってもよい。好ましくはブロック共重合体である。

【0036】

上記熱可塑性スチレン-ジオレフィンブロック共重合体水素添加物においては、スチレンブロックをSTY、ジオレフィンブロック水素添加物をDENと表すと、STY-DEN、STY-DEN-STY、DEN-STY-DEN-STY、STY-DEN-STY-DEN-STYなどの構造を有する共重合体が挙げられる。

【0037】

ジオレフィンの水素添加物ブロックを構成する単量体としては、ブタジエン、イソプレン、ビニル化ポリイソプレンの水素添加物等が挙げられ、これらは単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0038】

スチレンブロックとジオレフィンブロックとのブロック共重合体の水素添加物の具体例としては、例えば、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-ビニル化ポリイソプレンブロック共重合体の水素添加物が挙げられる。これらは、単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0039】

10

20

30

40

50

スチレン - ブタジエンブロック共重合体の水素添加物は、クレイトンポリマー・ジャパン（株）より「クレイトンG」として、また、旭化成工業（株）より「タフテック」の商品名で販売されている。スチレン - イソプレンブロック共重合体の水素添加物は、（株）クラレより「セプトン」の商品名で販売されている。スチレン - ビニル化ポリイソプレンブロック共重合体の水素添加物は、（株）クラレより「ハイブラー」の商品名で販売されている。これらの商品群より適宜選択して用いてもよい。

【0040】

上記熱可塑性スチレン - ジオレフィンランダム共重合体の水素添加物において、ジオレフィンの水素添加物ブロックを構成する単量体としては、ブタジエン、イソプレン、ビニル化ポリイソプレン等が挙げられ、これらは単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

10

【0041】

スチレンとジオレフィンとのランダム共重合体の水素添加物の具体例としては、スチレンブタジエンランダム共重合体の水素添加物、スチレン - イソプレンランダム共重合体の水素添加物、スチレン - ビニル化ポリイソプレンランダム共重合の水素添加物が挙げられ、これらは、単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

【0042】

スチレン - ブタジエンランダム共重合体の水素添加物は、JSR（株）より「ダイナロン」の商品名で販売されている。

【0043】

さらに、熱可塑性スチレン - ジオレフィンブロック共重合体の水素添加物と熱可塑性スチレン - ジオレフィンランダム共重合体の水素添加物を混合して使用することもできる。

20

【0044】

なお、これら粘着剤は、本目的の効果を損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせ使用することができる。

【0045】

また、粘着剤層は、押出機にて共押出成形して積層する場合、基材層との密着性を考慮し、本発明の基材層に用いられるプロピレン系樹脂に粘着剤を配合し粘着剤層として使用することができる。本発明に用いられるプロピレン系樹脂に上記粘着剤を配合して使用する場合、本発明に用いられるプロピレン系樹脂および粘着剤の合計を100重量%としたとき、プロピレン系樹脂の含有量が1～99重量%であり、粘着剤の含有量が99～1重量%である。好ましくはプロピレン系樹脂の含有量が5～75重量%であり、粘着剤の含有量が95～25重量%、より好ましくは、プロピレン系樹脂の含有量が10～50重量%であり、粘着剤の含有量が50～90重量%である。

30

【0046】

3. 剥離処理層

本発明の表面保護フィルムは、上記プロピレン系樹脂よりなる基材層の一方に形成される粘着剤層の他方の面に剥離処理層が形成される。剥離処理層としては、フィルムの剥離処理層側表面を荒らして凹凸を形成し剥離性を向上させた層を挙げることができる。剥離処理層表面を荒らすことは、粘着剤層と剥離処理層の両方が固体状態で接するロール巻状態から、ロールを解くときにはスムーズにはがれ、使用時には繰り出し性が向上するという特性を有する表面保護用フィルムとすることができる。

40

【0047】

フィルムの剥離処理層側表面を荒らして凹凸を形成し剥離性を向上させた層は、剥離処理層表面の中心面平均粗さ（SRa）が下記の測定条件（B1）～（B6）において0.2～1.5μmの範囲内であれば、使用される樹脂は特に限定されるものではなく、公知の熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂、またはそれらの混合物でもよい。好ましくは、ポリオレフィン系樹脂からなる層がよい。具体的には、プロピレン・ - オレフィンブロック共重合体単独、あるいは、プロピレン単独重合体にプロピレン・ - オレフィンブロック共重合体を配合したもの、あるいは、プロピレン・ - オレフィンランダム共重合体にブ

50

ロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体を配合したもの、あるいは、低密度ポリエチレン単独、高密度ポリエチレン単独、あるいは、低密度ポリエチレンに高密度ポリエチレンを配合したもの、あるいは、プロピレン単独重合体に低密度ポリエチレン、または高密度ポリエチレンを配合したもの、あるいは、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体に低密度ポリエチレン、または高密度ポリエチレンを配合したもの、あるいは、プロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体に低密度ポリエチレン、または高密度ポリエチレンを配合したもの、あるいは、これらポリオレフィン系樹脂を2種以上配合したもの、あるいはこれらポリオレフィン系樹脂に相溶性の異なる熱可塑性樹脂などを配合したものを挙げることができる。さらに好ましくは、本発明の基材層に用いられるプロピレン系樹脂にプロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体、または低密度ポリエチレン、または高密度ポリエチレンを配合したものがフィッシュアイおよび層間剥離性の観点からもよい。

10

- (B1) 触針先端曲率半径が5 μ m
- (B2) カットオフ波長が0.80 mm
- (B3) カットオフ種別が2CR (位相補償)
- (B4) 測定速度が0.3 mm/秒
- (B5) 測定方向がフィルムのMD方向
- (B6) 測定長さが2 mm

【0048】

フィルム表面を荒らして凹凸を形成し剥離性を向上させるには、フィルム表面の凹凸は、中心面平均粗さ(SRa)で0.2~1.5 μ mである。好ましくは0.3~1.2 μ m、さらに好ましくは0.5~1.0 μ m、もっとも好ましくは0.8~1.0 μ mである。

20

ここで、中心面平均粗さ(SRa)の測定法は、測定方法や測定条件によって得られる値が異なるので、本発明では、JIS-B-0651(2001)で規定されている触針式表面粗さ測定器で測定する。測定器の測定条件は、触針先端曲率半径を5 μ m、カットオフ波長を0.8 mm、カットオフ種別を2CR (位相補償)、測定速度を0.3 mm/秒、測定方向をフィルムMD方向、測定長さを2 mmとし、得られた値で表面粗度の範囲を規定した。測定方向であるMD方向とは、押出し成形するときのフィルムの送り方向、すなわちフィルムの長手方向と平行な方向をいう。

【0049】

剥離処理層に用いるポリオレフィン系樹脂としては、プロピレン単独重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等の低密度ポリエチレン等からなるポリエチレン系樹脂が挙げられる。

30

プロピレン単独重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂は、一般的にチーグラ触媒、メタロセン触媒等の公知の触媒を使用して、それら触媒の存在下に、不活性溶媒を用いたスラリー法、溶液法、実質的に溶媒を用いない気相法や、あるいは重合モノマーを溶媒とするバルク重合法等の公知の重合法で製造される。また、共重合成成分の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンなどが挙げられる。 α -オレフィンは単独で使用してもよいが2種類以上を併用して使用してもかまわない。

40

【0050】

高密度ポリエチレンは、一般的にチーグラ触媒、フィリップス触媒、メタロセン触媒等の触媒を使用して、気相法、溶液法、高圧法、スラリー法等のプロセスで、エチレンまたはエチレンと少量のプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の α -オレフィンを(共)重合させて製造される。

高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレンは、パーオキサイドなどのラジカル発生剤を重合開始剤として、高圧ラジカル重合法等のプロセスで、エチレン又はエチレンと少量の

50

ロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の
-オレフィンとを(共)重合させて製造される。

直鎖状低密度ポリエチレンは、一般的にチーグラ触媒、フィリップス触媒、メタロセン触媒等の触媒を使用して、気相法、溶液法、高圧法、スラリー法等のプロセスでエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等の
-オレフィンとを共重合させて製造される。-オレフィンは単独で使用してもよいが2種類以上を併用して使用してもかまわない。

低密度ポリエチレンは、成形性の点から高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレンを使用することが好ましい。

【0051】

また、剥離処理層に用いられるポリオレフィン系樹脂は、単独または、ポリオレフィン系樹脂を二種以上組み合わせた樹脂組成物を用いることができる。

その配合量および樹脂の基本物性は、本発明のフィルムの剥離処理層表面の中心面平均粗さ(SRa)が0.2~1.5 μ mの範囲内であれば特に限定されないが、低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの組み合わせでは、好ましくは、低密度ポリエチレン95~50重量%、高密度ポリエチレン5~50重量%、より好ましくは、低密度ポリエチレン90~60重量%、高密度ポリエチレン10~40重量%、さらに好ましくは、低密度ポリエチレン80~70重量%、高密度ポリエチレン20~30重量%を含むポリエチレン樹脂組成物である。ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート(MFR; JIS-K6922-2:1997に準拠し、190、21.18N荷重で測定する値)は0.1~40g/10分であり、好ましくは0.3~25g/10分、さらに好ましくは1.0~10g/10分である。

【0052】

また、プロピレン単重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・-オレフィンランダム共重合体、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂と高密度ポリエチレン、高圧ラジカル重合法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等の低密度ポリエチレンからなるポリエチレン系樹脂を混合して剥離処理層として使用する場合、好ましくは、プロピレン系樹脂99~50重量%、ポリエチレン系樹脂1~50重量%、より好ましくは、プロピレン系樹脂95~70重量%、ポリエチレン系樹脂5~30重量%を含む樹脂組成物である。

また、プロピレン単重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・-オレフィンランダム共重合体、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂同士の組み合わせでは、好ましくは、プロピレン単重合体95~5重量%、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体5~95重量%、より好ましくは、プロピレン単重合体95~50重量%、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体5~50重量%を含む樹脂組成物である。また、プロピレン・-オレフィンランダム共重合体95~5重量%、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体5~95重量%、より好ましくは、プロピレン・-オレフィンランダム共重合体95~50重量%、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体5~50重量%を含む樹脂組成物である。

【0053】

剥離処理層に用いられるプロピレン単重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・-オレフィンランダム共重合体、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR; JIS-K-7210-1995に準拠し、230、荷重21.18N荷重で測定する値)は基材層との界面荒れを抑制するため基材層に使用されるプロピレン系樹脂に近いメルトフローレート(MFR)が好ましく、メルトフローレート(MFR)は、1~50g/10分であり、好ましくは2~30g/10分であり、より好ましくは5~20g/10分であり、最も好ましくは7~15g/10分である。また、剥離処理層に用いられるプロピレン単重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・-オレフィンランダム共重合体、プロピレン・-オレフィンブロック共重合体からなるプロピレン系樹脂と高密度ポリエチレン、高圧ラジカル重合

10

20

30

40

50

法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等の低密度ポリエチレンからなるポリエチレン系樹脂の組み合わせでは、プロピレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)とポリエチレン系樹脂のメルトフローレート(MFR; JIS-K6922-2:1997に準拠し、190、21.18N荷重で測定する値)はそのMFRに差がありすぎると相溶性が極端に悪くなり、フィッシュアイの原因となるため、ポリエチレン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は、0.1~40g/10分であり、好ましくは0.3~25g/10分、さらに好ましくは1.0~10g/10分である。

【0054】

なお、剥離処理層に用いられる低密度ポリエチレンは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が4.0~8.0であることが好ましい。Mw/Mnが4.0~8.0であると、外層(剥離処理層)-粘着剤層間剥離性に優れる。

10

【0055】

特に、剥離処理層に用いられるポリオレフィン系樹脂等は、輸送運搬時にフィルム表面の傷つきを防ぐために、D硬度は50以上のものが好ましい。

ここで、D硬度は、JIS K7215に準拠して測定する値である。

【0056】

ポリオレフィン系樹脂のD硬度は、ポリオレフィン系樹脂メーカーやポリオレフィン系樹脂販売会社作成の商品パンフレットに掲げられているので、それら市販品の中から選択することが可能である。ポリオレフィン系樹脂を二種以上組み合わせた樹脂組成物のD硬度は、各ポリオレフィン系樹脂のD硬度と組成割合から加成則計算で予測することができる。一般に、D硬度はポリオレフィン系樹脂の結晶化度に応じて変化すると考えられる。ポリオレフィン系樹脂の中でも、ポリエチレン系樹脂では高密度ポリエチレンが高く、密度が小さくなるにつれて低くなる傾向がある。また、プロピレン系樹脂ではプロピレン単独重合体が高く、共重合成分の量が増加するにつれて低くなる。

20

【0057】

本発明においては、D硬度が50以上を満たす範囲内で、他の性能(透明性、成形性、中間層との層間強度等)を勘案しつつ選ぶことが好ましい。

硬度の高い外層の点からは、D硬度の高いプロピレン単独重合体(ホモポリプロピレン)、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ α -オレフィンブロック共重合体、高密度ポリエチレンを含む樹脂組成物であることが望ましい。

30

【0058】

また、剥離処理層にシリコン系又は長鎖アルキル系等の剥離処理剤を併用して用いると、ロールを解くときのスムーズ感が向上し、さらなる繰り出し性効果が得られる。

【0059】

シリコン系剥離処理剤としては、ジメチルポリシロキサンを主体とする通常用いられるシリコン系剥離処理剤も使用可能である。上記シリコン系剥離処理剤に3次元化オルガノポリシロキサンを含有させたものも使用可能である。具体的には、オルガノポリシロキサンを主成分とし、これにメチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロース等のセルロース誘導体やアルキッド樹脂等を配合したシリコン系剥離処理剤が好適に使用される。セルロース誘導体やアルキッド樹脂等を配合することにより、シリコン系剥離型剤の離型性をコントロールすることができる。セルロース誘導体やアルキッド樹脂は、シリコン系剥離処理剤中、好ましくは5~50重量%配合される。

40

【0060】

オルガノポリシロキサンの硬化反応(架橋反応)の形式により、縮合反応型と付加反応型に大別されるが、本発明においては、いずれの反応型であってもよい。

例えば、縮合反応型シリコン系離型剤としては、例えば、分子末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンに、セロルース誘導体やアルキッド樹脂を配合したシリコン系離型剤が挙げられる。ここで分子末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンとしては、側鎖の官能基としてメチル基やエチル基等のアルキル基やフェニル基が導

50

入されたポリシロキサン（例えば、ジメチル・ジフェニルポリシロキサン）を使用することが好ましく、これにより、セルロース誘導体やアルキッド樹脂との相溶性が良好となり、剥離特性が安定した離型剤を得ることができる。またこの分子末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンには、アルコキシ基含有オルガノポリシロキサン等の架橋剤や、ジブチルすずジラウレート、ジブチルすずジアセテート、ジブチルすずジオクテート、オクチル酸亜鉛等の触媒を適宜配合してもよい。また必要に応じて第三成分としてアクリル樹脂等の樹脂も適宜配合できる。シリコン系離型剤中、上記架橋剤は、好ましくは4～20重量%、触媒は、好ましくは5～10重量%、第3成分としての樹脂は好ましくは5～26重量%配合される。

【0061】

付加反応型シリコン系離型剤としては、例えば、1分子中にケイ素原子に結合したビニル基等のアルケニル基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンに、セルロース誘導体やアルキッド樹脂を配合したシリコン系離型剤が挙げられる。ここで上記のオルガノポリシロキサンとしては、側鎖の官能基として、メチル基やエチル基等のアルキル基やフェニル基が導入されたオルガノポリシロキサンを使用することが好ましく、これにより、セルロース誘導体やアルキッド樹脂との相溶性が良好となり、剥離特性が安定した離型剤を得ることができる。また上記オルガノポリシロキサンには、オルガノハイドロジェンポリシロキサン等の架橋剤や、塩化第一白金酸等の白金系化合物等の触媒を適宜配合してもよい。

【0062】

上記のシリコン系剥離処理剤は、市販されているものの中から適宜選択して使用することができる。例えば、縮合反応型シリコン系離型剤としては、信越化学工業（株）から入手できる、KS-723A/B（ジメチル・ジフェニルポリシロキサン、メトキシシリコンおよびエチルセルロースからなる）が、付加反応型シリコン系離型剤としては、信越化学工業（株）から入手できる、X-62-9201A/Bを使用することができる。

【0063】

また、長鎖アルキル系剥離処理剤としては、炭素数12以上の長鎖アルキルアクリレートの重合体や、長鎖アルキルアクリレートと他のビニルモノマーとの共重合体、あるいはポリビニルアルコールに長鎖アルキルイソシアネートなどの長鎖アルキル成分を反応させて得られる反応物等から得られる離型剤が挙げられる。

例えば、日東電工株式会社製BPタイプ、アシオ産業株式会社製アシオレジン、一方社油脂株式会社製ピーロイルなどを用いることができる。

【0064】

剥離処理層にシリコン系又は長鎖アルキル系等の剥離処理剤を併用して用いる手段としては、公知の方法で、剥離処理層に塗布、硬化する方法、あらかじめ剥離処理層樹脂に配合する等の方法を挙げることができる。

剥離処理層に塗布する方法としては、剥離処理層の面に対し、トルエン溶液等の有機溶剤に溶かしたシリコン系又は長鎖アルキル系等の剥離処理剤をロールコーター等により塗布後、乾燥して剥離処理剤を硬化させて剥離処理層を形成する方法を挙げることができる。その際、親和力を向上させるため、剥離処理層の面に、従来公知のコロナ放電処理、プラズマ放電処理、プライマー処理などが施されていてもよい。

また、剥離処理層にあらかじめ配合する方法としては、押出機により、剥離処理層樹脂にシリコン系又は長鎖アルキル系等の剥離処理剤を配合して加熱溶解させて、Tダイよりフィルム状に、基材層の片面に積層する方法、あるいは、押出機により加熱溶解させて、基材層と共にTダイよりフィルム状に共押し出しする方法などを挙げることができる。

【0065】

本発明では、シリコン系又は長鎖アルキル系剥離処理剤を剥離処理層樹脂に配合し、基材層と共にTダイよりフィルム状に共押し出し形成する方法を採用すると、汚染性の問題、経済上の点で有利である。

【0066】

シリコーン系又は長鎖アルキル系剥離処理剤を、後工程で塗布して剥離処理樹脂層に形成する方法の場合、剥離処理剤の塗布量は、通常、シリコーン系の場合、 $0.01 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.7 \text{ g/m}^2$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ である。また長鎖アルキル系の場合、 $0.005 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.01 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

また、剥離処理剤を剥離処理層樹脂に配合し、押出機より加熱溶解させてなる剥離処理層を形成する方法の場合、剥離処理剤の配合量は、剥離処理層樹脂および剥離処理剤の合計を100重量%としたとき、剥離処理層樹脂の含有量が90～99.95重量%であり、剥離処理剤の含有量が10～0.05重量%である。好ましくは、剥離処理層樹脂の含有量が95～99.9重量%であり、剥離処理剤の含有量が5～0.1重量%である。

10

【0067】

4. 各層で用いることのできる樹脂配合剤

本発明におけるプロピレン系樹脂よりなる基材層、粘着剤層および必要に応じて用いられる剥離処理層には、フィルムの製膜安定性、2次加工時の取り扱い及び表面保護用フィルムとしての品質維持から、本発明の目的が損なわれない範囲で、公知の樹脂配合剤として使用される各種添加剤、例えば、酸化防止剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、核剤、中和剤、光安定剤、帯電防止剤、粘着付与剤等を含有していてもよい。各種添加剤について以下に詳しく述べる。

【0068】

(1) 酸化防止剤

20

酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス{3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[2-{3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸などを挙げるこ

30

【0069】

燐系酸化防止剤の具体例としては、トリス(ミックسد、モノ及びジノニルフェニルホスファイト)、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)ホスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルホスファイト-5-t-ブチルフェニル)ブタン、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチル-5-メチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンジホスホナイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトなどを挙げるこ

40

硫黄系酸化防止剤の具体例としては、ジ-ステアリル-チオ-ジ-プロピオネート、ジ-ミリスチル-チオ-ジ-プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(3-ラウリル-チオ-プロピオネート)などを挙げるこ

これら酸化防止剤は、本目的の効果を損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせで使用することができる。

【0070】

酸化防止剤の配合量は、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して $0.01 \sim 2.0$ 重量部、好ましくは $0.02 \sim 0.5$ 重量部、より好ましくは $0.05 \sim 0.1$ 重量部である。酸化防止剤の配合量が前記範囲内では

50

熱安定性が向上し、フィッシュアイの原因となる樹脂の劣化が抑制される。

【0071】

(2) アンチブロッキング剤

アンチブロッキング剤の平均粒子径は1～7 μm、好ましくは1～5 μm、さらに好ましくは、1～4 μmである。平均粒子径が1 μm未満では、得られるフィルムの滑り性、開口性が劣り好ましくない。一方、7 μmを超えると、透明性、傷つき性が著しく劣り好ましくない。ここで平均粒子径は、コールターカウンター計測による値である。

【0072】

アンチブロッキング剤の具体例としては、たとえば無機系としては、合成または天然のシリカ(二酸化珪素)、ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート、タルク、ゼオライト、硼酸アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、燐酸カルシウム等が使用される。

また、有機系としては、ポリメチルメタクリレート、ホリメチルシリルトセスキオキサン(シリコーン)、ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド(ユリア樹脂)、フェノール樹脂等を用いることができる。

特に合成シリカ、ポリメチルメタクリレートが分散性、透明性、耐ブロッキング性、傷つき性のバランスから好適である。

また、アンチブロッキング剤は表面処理されたものを用いてもよく、表面処理剤としては、界面活性剤、金属石鹸、アクリル酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸等の有機酸、高級アルコール、エステル、シリコーン、フッ素樹脂、シランカップリング剤、ヘキサメタリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、トリメタリン酸ソーダ等の縮合リン酸塩等を用いることができ、特に有機酸処理なかでもクエン酸処理されたものが好適である。処理方法は特に限定されるものではなく、表面噴霧、浸漬等公知の方法を採用することができる。

アンチブロッキング剤はいかなる形状であってもよく球状、角状、柱状、針状、板状、不定形状等任意の形状とすることができる。

これらアンチブロッキング剤は、本目的の効果を損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0073】

アンチブロッキング剤の配合量は、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して0.01～1.0重量部、好ましくは0.05～0.7重量部、より好ましくは0.1～0.5重量部である。アンチブロッキング剤の配合量が前記範囲内ではブロッキング性が向上し、繰り出し性が向上する。

【0074】

(3) スリップ剤

スリップ剤としては、モノアミド類、ビスアミド類等が挙げられ、これらは置換されたものであってもよい。これらのうち1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

モノアミド類の具体例としては、飽和脂肪酸モノアミドとして、ラウリン酸アミド、パルチミン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド等が挙げられる。

不飽和脂肪酸モノアミドとしては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等が挙げられる。

モノアミドのうち置換アミド類の具体例としては、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルパルチミン酸アミド等が挙げられる。

ビスアミド類の具体例としては、飽和脂肪酸ビスアミドとして、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド

10

20

30

40

50

、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスイソステアリン酸アמיד、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、エチレンビスベヘニン酸アמיד、ヘキサメチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスベヘニン酸アמיד、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、N, N' - ジステアリルアジピン酸アמיד、N, N' - ジステアリルセバシン酸アמידなどが挙げられる。

不飽和脂肪酸ビスアמידとしては、エチレンビスオレイン酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמידなどが挙げられる。

芳香族系ビスアמידとしては、m - キシリレンビスステアリン酸アמיד、N, N' - ジステアリルイソフタル酸アמידなどが挙げられる。

これらの中では、特に、脂肪酸アמידのうち、オレイン酸アמיד、エルカ酸アמיד、ベヘニン酸アמידが好適に使用される。

ビスアמידのうち置換アמיד類の具体例としては、N, N' - ジオレイルアジピン酸アמיד、N, N' - ジオレイルセバシン酸アמידなどが挙げられる。

【0075】

スリップ剤の配合量としては、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して、0.01~1.0重量部、好ましくは0.05~0.7重量部、より好ましくは0.1~0.4重量部である。スリップ剤の配合量が前記範囲内では滑り性が向上し、繰り出し性が向上する。

【0076】

(4) 核剤

核剤の具体例としては、2, 2 - メチレン - ビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) 燐酸ナトリウム、タルク、1, 3, 2, 4 - ジ(p - メチルベンジリデン)ソルビトールなどのソルビトール系化合物、ヒドロキシ - ジ(t - ブチル安息香酸アルミニウム、2, 2 - メチレン - ビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) 燐酸と炭素数8~20の脂肪酸モノカルボン酸リチウム塩混合物((株)ADEKA製、商品名NA21)等が挙げられる。

上記核剤の配合量としては、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して、0.0005~0.5重量部、好ましくは0.001~0.1重量部、より好ましくは0.005~0.05重量部である。核剤の配合量が前記範囲内では結晶化速度が速くなり、透明性が向上する。

【0077】

また、上記以外の核剤として高密度ポリエチレン樹脂を挙げることができる。高密度ポリエチレン樹脂としては、密度が、0.94~0.98 g/cm³、好ましくは、0.95~0.97 g/cm³である。密度がこの範囲を外れると透明性改良効果が得られない。高密度ポリエチレン樹脂の190 メルトフローレイト(MFR)は、5 g/10分以上、好ましくは7~500 g/10分、さらに好ましくは、10~100 g/10分である。MFRが5 g/10分より小さいときは高密度ポリエチレン樹脂の分散径が十分に小さくならず、それ自体が異物となってフィッシュアイの原因となり好ましくない。また、高密度ポリエチレン樹脂が微分散するためには好ましくは高密度ポリエチレン樹脂のMFRが本発明のプロピレン系樹脂のMFRより大きい方がよい。

【0078】

核剤として使用される高密度ポリエチレン樹脂の製造は、目的の物性を有する重合体を製造し得る限りその重合方法や触媒について特に制限はない。触媒については、チーグラ型触媒(すなわち、担持または非担持ハロゲン含有チタン化合物と有機アルミニウム化合物の組み合わせに基づくもの)、カミンスキー型触媒(すなわち、担持または非担持メタロセン化合物と有機アルミニウム化合物、特にアルモキサンの組み合わせに基づくもの)が挙げられる。高密度ポリエチレン系樹脂の形状については制限がなく、ペレット状であってもよく、また、粉末状であってもよい。

【0079】

核剤として使用される高密度ポリエチレンの配合量としては基材層、粘着剤層および剥

10

20

30

40

50

離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して、0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部、より好ましくは0.1~1重量部である。高密度ポリエチレンの配合量が前記範囲内では結晶化速度が速くなり、透明性が向上する。また、共押出成形の場合、スーパーロールの転写がなくなる。

【0080】

(5) 中和剤

中和剤の具体例としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ハイドロタルサイト、ミズカラック（水沢化学工業（株）製）などを挙げることができる。

中和剤の配合量は、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して0.01~1.0重量部、好ましくは0.02~0.5重量部、より好ましくは0.05~0.1重量部である。中和剤の配合量が前記範囲内では内部滑剤としての効果が向上し、押出機内部の劣化物の掻き出しを抑制する。

【0081】

(6) 光安定剤

光安定剤としては、ヒンダードアミン系安定剤が好適に使用され、従来公知のピペリジンの2位および6位の炭素に結合しているすべての水素がメチル基で置換された構造を有する化合物が特に限定されることなく用いられるが、具体的には以下のような化合物が用いられる。

具体例としては、琥珀酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、N,N-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ } ヘキサメチレン { 2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル } イミノ]、ポリ[(6-モルホリノ-s-トリアジン-2,4-ジイル) [(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ] ヘキサメチレン { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ }]などを挙げることができる。

これらのヒンダードアミン系安定剤は、本目的の効果を損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0082】

ヒンダードアミン系安定剤の配合量は、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して0.005~2重量部、好ましくは0.01~1重量部、さらに好ましくは0.05~0.5重量部とするのが望ましい。

ヒンダードアミン系安定剤の配合量が、前記範囲内では耐熱性、耐老化性等の安定性が向上する。

【0083】

(7) 帯電防止剤

帯電防止剤としては、従来から静電防止剤または帯電防止剤として使用されている公知のものであれば特に限定されることなく使用でき、例えばアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。

【0084】

上記アニオン性界面活性剤としては、脂肪酸またはロジン酸セッケン、N-アシルカルボン酸塩、エーテルカルボン酸塩、脂肪酸アミン塩等のカルボン酸塩；スルホコハク酸塩、エステルスルホン酸塩、N-アシルスルホン酸塩等のスルホン酸塩；硫酸化油、硫酸エステル塩、硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、硫酸エーテル塩、硫酸アミド塩等の硫酸エステル塩；リン酸アルキル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩

10

20

30

40

50

、リン酸エーテル塩、リン酸アミド塩等のリン酸エステル塩などが挙げられる。

【0085】

上記カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩等のアミン塩；アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、アルキルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリド、テトラアルキルアンモニウム塩、N, N - ジ（ポリオキシエチレン）ジアルキルアンモニウム塩、N - アルキルアルカンアミドアンモニウムの塩等の第4級アンモニウム塩；1 - ヒドロキシエチル - 2 - アルキル - 2 - イミダゾリン、1 - ヒドロキシエチル - 1 - アルキル - 2 - アルキル - 2 - イミダゾリン等のアルキルイミダゾリン誘導体；イミダゾリニウム塩、ピリジニウム塩、イソキノリニウム塩などが挙げられる。

10

【0086】

上記非イオン性界面活性剤としては、アルキルポリオキシエチレンエーテル、p - アルキルフェニルポリオキシエチレンエーテル等のエーテル形；脂肪酸ソルビタンポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸ソルビトールポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸グリセリンポリオキシエチレンエーテル等のエーテルエステル形；脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、モノグリセリド、ジグリセリド、ソルビタンエステル、ショ糖エステル、2価アルコールエステル、ホウ酸エステル等のエステル形；ジアルコールアルキルアミン、ジアルコールアルキルアミンエステル、脂肪酸アルカノールアミド、N, N - ジ（ポリオキシエチレン）アルカンアミド、アルカノールアミンエステル、N, N - ジ（ポリオキシエチレン）アルカンアミン、アミノオキシド、アルキルポリエチレンイミン等の含窒素形などが挙げられる。

20

【0087】

上記両性界面活性剤としては、モノアミノカルボン酸、ポリアミノカルボン酸等のアミノ酸形；N - アルキルアミノプロピオン酸塩、N, N - ジ（カルボキシエチル）アルキルアミン塩等のN - アルキル - アラニン形；N - アルキルベタイン、N - アルキルアミドベタイン、N - アルキルスルホベタイン、N, N - ジ（ポリオキシエチレン）アルキルベタイン、イミダゾリニウムベタイン等のベタイン形；1 - カルボキシメチル - 1 - ヒドロキシ - 1 - ヒドロキシエチル - 2 - アルキル - 2 - イミダゾリン、1 - スルホエチル - 2 - アルキル - 2 - イミダゾリン等のアルキルイミダゾリン誘導体などが挙げられる。

【0088】

これらの中では、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が好ましく、中でもモノグリセリド、ジグリセリド、ホウ酸エステル、ジアルコールアルキルアミン、ジアルコールアルキルアミンエステル、アミド等のエステル形または含窒素形の非イオン性界面活性剤；ベタイン形の両性界面活性剤が好ましい。

30

【0089】

なお、帯電防止剤としては、市販品を使用することができ、例えば、エレクトロストリッパーTS5（花王（株）製、商標、グリセリンモノステアレート）、エレクトロストリッパーTS6（花王（株）製、商標、ステアリルジエタノールアミン）、エレクトロストリッパーEA（花王（株）製、商標、ラウリルジエタノールアミン）、エレクトロストリッパーEA-7（花王（株）製、商標、ポリオキシエチレンラウリルアミンカプリルエステル）、デノン331P（丸菱油化（株）製、商標、ステアリルジエタノールアミンモノステアレート）、デノン310（丸菱油化（株）製、商標、アルキルジエタノールアミン脂肪酸モノエステル）、レジスタットPE-139（第一工業製薬（株）製、商標、ステアリン酸モノ&ジグリセリドホウ酸エステル）、ケミスタット4700（三洋化成（株）製、商標、アルキルジメチルベタイン）、レオスタットS（ライオン（株）製、商標、アルキルジエタノールアミド）などが挙げられる。

40

【0090】

帯電防止剤の配合量は基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対して0.01~2重量部、好ましくは0.05~1重量部、さらに好ましくは0.1~0.8重量部、もっとも好ましくは0.2~0.5重量部である。これ

50

ら帯電防止剤は、本目的の効果を損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせて使用することができる。帯電防止剤の配合量が、前記範囲内では帯電を防止し埃等の付着物を抑制することができる。

【0091】

(8) 粘着性付与剤

粘着性付与剤としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、脂環族系水添石油樹脂、芳香族系石油樹脂、C5系石油樹脂、テルペン樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂、タッキファイヤー等が挙げられ、これらは、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、1種または2種以上組み合わせて使用することができる。

【0092】

粘着性付与剤の配合量は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されるものではないが、基材層、粘着剤層および剥離処理層の各層に用いられる各々の樹脂100重量部に対し、0.0001~200重量部である。好ましくは0.01~150重量部、さらに好ましくは1~150重量部、もっとも好ましくは10~100重量部である。粘着性付与剤の配合量が前記範囲内では粘着力が向上する。

【0093】

(9) その他

さらに、本発明の効果を著しく損なわない範囲内で、柔軟性を付与する成分としてエラストマーを配合したり、紫外線吸収剤、金属不活性剤、過酸化物、充填剤、抗菌防黴剤、蛍光増白剤、防曇剤、難燃剤、着色剤、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを配合することができ、その配合割合は適宜量である。

【0094】

上記の各種添加剤の配合は、重合により得られた本発明のプロピレン系樹脂中に直接添加し熔融混練して使用することも可能であるし、熔融混練中に添加してもよい。さらには熔融混練後に直接添加、或いは、本発明の効果を著しく損なわない範囲においてマスターバッチとして添加することも可能である。また、これらの複合的な手法により添加してもよい。

一般的には、酸化防止剤や中和剤などの添加剤を配合して、混合、熔融、混練された後、製品に成形され使用される。成形時に本発明の効果を著しく損なわない範囲で他樹脂、或いは、その他の付加的成分(マスターバッチを含む)を添加し使用することも可能である。

【0095】

上記の混合、熔融、混練は、従来公知のあらゆる方法を用いることができるが、通常、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、Vブレンダー、タンブラーミキサー、リボンブレンダー、パンバリーミキサー、ニーダーブレンダー、一軸又は二軸の混練押出機にて実施することができる。これらの中でも一軸又は二軸の混練押出機により混合或いは熔融混練を行なうことが好ましい。

【0096】

5. 表面保護用フィルムの製造

本発明の表面保護用フィルムは、公知の積層フィルムの製造方法で製造することができる。

例えば、Tダイキャスト法、水冷インフレーション法、空冷インフレーション法等の公知の技術によって製造する。

なかでも、押出機で熔融混練された樹脂がTダイから押し出され、水等の冷媒を通したロールに接触させられることにより冷却されてフィルムを製造するTダイキャスト法が、一般に透明性が良く、厚み精度の良いフィルムを製造することができる。この様な方法はフィルムにとって好ましい製造方法である。

【0097】

ここで、表面保護用フィルムの厚みは、特に限定されないが、10~500 μm 、好ましくは20~200 μm 、さらに好ましくは30~100 μm 、もっとも好ましくは40

10

20

30

40

50

～80 μmである。厚みがこの範囲外では加工が困難となる。

【0098】

粘着剤層を基材層の片面に設ける手段としては、溶液塗工法等で塗布により得る方法として、基材層の片面に対し、トルエン溶液等の有機溶剤に溶かした粘着剤をロールコーター等により塗布後、乾燥して粘着剤層を形成する方法を挙げることができる。その際、基材層と粘着剤層との親和力を向上させるため、基材層の片面（粘着剤層との接着面）に、従来公知のコロナ放電処理、プラズマ放電処理、プライマー処理などが施されていてもよい。

また、粘着剤層を積層により得る方法として、押出機により、粘着剤を加熱溶解させて、Tダイよりフィルム状に押し出し、基材層の片面に積層する方法、あるいは、押出機により、基材層及び粘着剤を加熱溶解させて、基材層と共にTダイよりフィルム状に共押し出しする方法などを挙げることができる。

本発明では、粘着剤層を基材層と共にTダイよりフィルム状に共押し出し形成する方法を採用すると、汚染性の問題、経済上の点で有利である。

【0099】

粘着剤層の厚さは、用途により粘着強度が異なることから、特に限定されないが、後工程で粘着剤を塗布して粘着剤層を形成する方法の場合、また、押出機より加熱溶解させてなる粘着剤層を形成する方法の場合とも、通常0.1～100 μm、好ましくは1～50 μm、さらに好ましくは5～30 μm、最も好ましくは10～20 μmである。

【0100】

本発明の表面保護フィルムの粘着剤層の他方の面に設ける剥離処理層の形成手段としては、塗布、硬化、積層などの公知の方法を挙げることができる。

剥離処理層を塗布により得る方法としては、基材層の片面に対し、トルエン溶液等の有機溶剤に溶かした剥離処理剤をロールコーター等により塗布後、乾燥して剥離処理剤を硬化させて剥離処理層を形成する方法を挙げることができる。その際、基材層と剥離処理層との親和力を向上させるため、基材層の片面（剥離処理層との接着面）に、従来公知のコロナ放電処理、プラズマ放電処理、プライマー処理などが施されていてもよい。

また、剥離処理層を積層により得る方法としては、押出機により、加熱溶解させて、Tダイよりフィルム状に、基材層の片面に積層する押出ラミネート方法、あるいは、押出機により、基材層及び剥離処理層を加熱溶解させて、基材層と共にTダイよりフィルム状に共押し出しする方法などを挙げることができる。

【0101】

本発明では、基材層の片面に積層する押出ラミネート方法、あるいは、剥離処理層を基材層と共にTダイよりフィルム状に共押し出し形成する方法を採用すると、汚染性の問題、経済上の点で有利である。

【0102】

6. 表面保護用フィルムの用途

本発明の表面保護用フィルムは、被着体の表面に粘着剤層が接するように貼着される。被着体としては、建築部材、液晶表示の構成部材等が挙げられる。建築部材としては、合成樹脂版板、化粧板、金属板、ガラス板などが挙げられる。また液晶表示の構成部材としては、偏光板や位相差板などが挙げられる。

【0103】

上記剥離処理層の厚さは、特に限定されないが、後工程で剥離処理剤を塗布して剥離処理層を形成する方法の場合、押出機より加熱溶解させてなる剥離処理層を形成する方法の場合とも、通常0.1～100 μm、好ましくは1～50 μm、さらに好ましくは5～30 μm、最も好ましくは10～20 μmである。

【実施例】

【0104】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた物性測定法、特性評価法、樹脂材料は以下の

10

20

30

40

50

通りである。

【 0 1 0 5 】

1. 物性測定法、特性評価法

(1) MFR : プロピレン系樹脂は、JIS K - 7 2 1 0 - 1 9 9 5 に準拠し、230、荷重 2 1 . 1 8 N 荷重で測定し、エチレン・ - オレフィン共重合体は、JIS K - 6 9 2 2 - 2 : 1 9 9 7 付属書に準拠し、190、荷重 2 1 . 1 8 N 荷重で測定した。

(2) 密度 : JIS K - 6 9 2 2 - 2 : 1 9 9 7 付属書 (2 3) に準拠して測定した。

(3) 融解ピーク温度 : 示差走査型熱量計 (セイコー社製 DSC) を使い、サンプル量 5 . 0 m g を採り、200 で 5 分間保持した後、40 まで 10 / 分の降温スピードで結晶化させ、さらに 10 / 分の昇温スピードで融解させたときの融解ピーク温度 (Tmp) を測定した。 10

(4) 重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) : 上述の方法で測定した。

(5) 昇温溶離分別法 : 上述の方法で測定した。

(6) n - デカン可溶分量 : サンプル 5 g に n - デカン 200 m l を加え、攪拌しながら加熱して試料を完全に溶解させた。約 3 時間かけて、20 まで冷却させ、30 分間放置した。その後、析出物をろ別した。ろ液を 1000 m l のアセトン中に入れ、n - デカン中に溶解していた成分を析出させた。析出物とアセトンをろ別し、析出物を乾燥した。なお、ろ液側を濃縮乾固しても残渣は認められなかった。n - デカン可溶分量は、以下の式 20
によって求めた。

$$n - \text{デカン可溶分量 (重量\%)} = [\text{析出物重量} / \text{サンプル重量}] \times 100$$

(7) ヘイズ : フィルムを 23、50 % RH の雰囲気下にて 24 時間状態調整した後、JIS - K 7 1 3 6 - 2 0 0 0 に準拠してヘイズメーターで測定した。

得られた値が小さいほど透明性がよい。

(8) 引張弾性率 : フィルムを ISO 5 2 7 に準拠し、下記の条件にて、フィルムの流れ向 (MD) についての引張弾性率を測定した。

得られた数値が高い方がフィルムの剛性が高く、表面保護用のフィルムとして取り扱いやすい。

サンプル長さ : 150 mm 30

サンプル幅 : 10 mm

チャック間距離 : 100 mm

クロスヘッド速度 : 25 mm / min

(9) フィッシュアイ : フィルムを 20 cm x 15 cm のサイズに切り出し、目視にて評価した。フィッシュアイが非常に少ないもの、やや散見されるものを、多いものを x とした。

フィッシュアイが少ない方が、表面保護フィルムを被保護物に貼付けて段積み保管しても、被保護物に凹みが生じることがなく表面保護フィルムとして良好である。

(10) 粘着性 : フィルムのタテ方向を長手方向にとり、幅 25 mm、長さ 20 cm に切断し、予め 60 に加温したアクリル樹脂板 (鏡面状のアクリル板 (三菱レイヨン (株) 製 『アクリライト L 0 0 1』 3 mm 板) に貼りつけた。貼りつけたフィルムを温度 23 湿度 50 % の中で 12 時間エージングした後、JIS Z 0 2 3 7 に準拠して引張速度 300 mm / min、引きはがし角度 180 にて 25 mm 幅あたりの粘着強度を測定した。 40

数値が高ければ粘着強度が高い。粘着強度は被着体により目標の強度は異なるが、一般的には 1 ~ 400 g / 25 mm の範囲で使用される。粘着強度低すぎると、被着体への貼りあわせができない。また、粘着強度が高すぎると被着体から容易に剥離することができない。

(11) 外装 (剥離処理層) - 粘着剤層間剥離性 : 通常表面保護フィルムは、外層 (剥離処理層) と粘着剤層が接した形で紙管に巻き取られ、繰り出されて製品に接着して使用さ 50

れる。繰り出し性の評価として、成形したフィルムを3インチの紙管に外装（剥離処理層）と粘着剤層が接した形で巻き取り、繰り出し機に取り付け20m/分で繰り出した際にシワ、たるみ等入らずに滑らかに繰り出せるかを目視で確認し、滑らかに繰り出せるものを、滑らかに繰り出せないものを×とした。

（12）被着体耐汚染性：前記粘着性評価に於いて、アクリル板からフィルムを剥がした際、剥離痕が残らないものを、剥離痕や、粘着層樹脂がアクリル板に残るものを×とした。

【0106】

2. 樹脂材料

（1）基材層樹脂

基材層のプロピレン系樹脂として、メタロセン触媒による製造例1～4で得られたプロピレン系樹脂（PP-1～4）、メタロセン触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体（ウインタックWF×4（日本ポリプロ（株）製）、ウインタックWF×4（日本ポリプロ（株）製）、ウインタックWF×6（日本ポリプロ（株）製）、ウインタックWS×02（日本ポリプロ（株）製）、チーグラ触媒によるプロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体（ノパテックPP F×4G（日本ポリプロ（株）製）、ノパテックPP F×4B（日本ポリプロ（株）製）、チーグラ触媒によるプロピレン・エチレンランダム共重合体（ノパテックPP F×3A（日本ポリプロ（株）製）、チーグラ触媒によるプロピレン単独重合体（ノパテックPP FB3C（日本ポリプロ（株）製））を用いた。また、比較として基材層に低密度ポリエチレン（ノパテックLD LC 600A（日本ポリエチレン（株）製）、MFR：7.0g/10分、密度：0.918g/cm³、Mw/Mn：7.9）を用いた。表1に物性を示す。

【0107】

（製造例1）

（i）メタロセン化合物の合成

（r）-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4H-アズレニル}]ハフニウムの合成は、特開平11-240909号公報に記載の方法に準じて行った。

（ii）化学処理イオン交換性層状珪酸塩の調製

10リットルの攪拌翼の付いたガラス製セパラブルフラスコに、蒸留水3.75リットル、続いて濃硫酸（96%）2.5kgをゆっくりと添加した。50℃で、さらにモンモリロナイト（水澤化学社製ベンクレイSL）を1kg分散させ、90℃に昇温し、6.5時間その温度を維持した。50℃まで冷却後、このスラリーを減圧ろ過し、ケーキを回収した。このケーキに蒸留水を7リットル加え再スラリー化後、ろ過した。この洗浄操作を、洗浄液（ろ液）のpHが、3.5を超えるまで実施した。

回収したケーキを窒素雰囲気下110℃で終夜乾燥した。乾燥後の重量は、705gの化学処理珪酸塩を得た。

先に化学処理した珪酸塩を、キルン乾燥機によりさらに乾燥した。乾燥機の仕様、条件は以下の通りである。

回転筒：円筒状、内径50mm、加湿帯550mm（電気炉）、かき上げ翼付き
 回転数：2rpm、傾斜角；20/520、珪酸塩の供給速度；2.5g/分、ガス流速；窒素、96リットル/時間、向流
 乾燥温度：200℃（粉体温度）

（iii）固体触媒の調製

内容積13リットルの攪拌機の付いた金属製反応器に、上記で得た乾燥珪酸塩0.20kgと日石三菱社製ヘプタン（以下、ヘプタンという。）0.74リットルの混合物を導入し、さらにトリノルマルオクチルアルミニウムのヘプタン溶液（0.04M）1.26リットルを加え、系内温度を25℃に維持した。1時間の反応後、ヘプタンにて十分に洗浄し、珪酸塩スラリーを2.0リットルに調製した。

（r）-ジクロロ[1,1'-ジメチルシリレンビス{2-メチル-4-(4-クロロ

10

20

30

40

50

フェニル) - 4 H - アズレニル}] ハフニウム 2.44 g (3.30 mmol) にヘプタンを 0.80 リットル加え、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 (0.71 M) を 33.1 ミリリットル加えて、室温にて 1 時間反応させた混合物を、珪酸塩スラリーに加え、1 時間攪拌後、ヘプタンを追加して 5.0 リットルに調整した。

続いて、温度 40 °C にて、プロピレンを 100 g / 時間の速度で供給し、4 時間予備重合を行った。さらに 1 時間、後重合した。

予備重合終了後、残モノマーをパージした後、触媒をヘプタンにて十分に洗浄した。続いて、トリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.17 L 添加した後に、45 °C で減圧乾燥を実施した。この操作により、乾燥した予備重合触媒 0.60 kg を得た。

(i v) 重合

内容積 200 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、トリイソブチルアルミニウム 24 g、水素 0.4 g を加え、これに十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。40 °C に昇温した。その後上記予備重合触媒を 1.6 g をアルゴンで圧入し、40 分かけて 75 °C まで昇温し、3 時間重合を行った。その後エタノール 100 ml を圧入して反応を停止し、残ガスをパージし、生成物を乾燥して、プロピレン単独重合体 (P P 1) を得た。

(v i) プロピレン系樹脂

得られたプロピレン単独重合体 (P P 1 パウダー) 100 重量部に対し、酸化防止剤としてテトラキス [メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、商品名イルガノックス 1010) を 0.05 重量部、トリス - (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、商品名イルガフォス 168) を 0.05 重量部配合し、ヘンシェルミキサーにて 750 rpm、1 分間混合後、50 mm 単軸押出機を用い、押出温度 230 °C にてペレット化し、プロピレン系樹脂 (P P - 1) を得た。得られたプロピレン系樹脂 (P P - 1) の物性を表 1 にまとめた。

【 0 1 0 8 】

(製造例 2)

内容積 200 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、トリイソブチルアルミニウム・n - ヘキサン溶液を 500 ml (0.12 mol)、水素を 0.8 NL を加え、エチレンを 1.94 kg 加え、これに十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。40 °C に昇温し、製造例 1 で調製した予備重合触媒 2.8 g をアルゴンで圧入した。40 分間かけて 62 °C まで昇温し、本条件で 2 時間重合を行った。その後、エタノール 100 ml を圧入して反応を停止し、残ガスをパージし、生成物を乾燥して、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (P P 2) を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体 (P P 2 パウダー) を製造例 1 と同様の添加剤配合および方法にてペレット化し、プロピレン系樹脂 (P P - 2) を得た。

【 0 1 0 9 】

(製造例 3)

内容積 200 リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、トリイソブチルアルミニウム・n - ヘキサン溶液を 500 ml (0.12 mol)、水素を 8.0 NL を加え、エチレンを 1.92 kg 加え、これに十分に脱水した液化プロピレン 45 kg を導入した。40 °C に昇温し、製造例 1 で調製した予備重合触媒 1.6 g をアルゴンで圧入した。40 分間かけて 62 °C まで昇温し、本条件で 2 時間重合を行った。また、この間水素を 0.48 g / hr の定速で導入した。その後エタノール 100 ml を圧入して反応を停止し、残ガスをパージし、生成物を乾燥して、プロピレン・エチレンランダム共重合体 (P P 3) を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体 (P P 3 パウダー) を製造例 1 と同様の添加剤配合および方法にてペレット化し、プロピレン系樹脂 (P P - 3) を得た。

【 0 1 1 0 】

(製造例 4)

内容積200リットルの攪拌式オートクレーブ内をプロピレンで十分に置換した後、トリイソブチルアルミニウム・n-ヘキサン溶液を500ml(0.12mol)、水素を2.3NLを加え、エチレンを1.94kg加え、これに十分に脱水した液化プロピレン45kgを導入した。40℃に昇温し、製造例1で調製した予備重合触媒2.2gをアルゴンで圧入した。40分間かけて62℃まで昇温し、本条件で2時間重合を行った。その後エタノール100mlを圧入して反応を停止し、残ガスをパージし、生成物を乾燥して、プロピレン・エチレンランダム共重合体(PP4)を得た。得られたプロピレン・エチレンランダム共重合体(PP4パウダー)を製造例1と同様の添加剤配合および方法にてペレット化し、プロピレン系樹脂(PP-4)を得た。

【0111】

【 表 1 】

プロピレン系樹脂	WFX6	WFX4	WSX02	WFW4	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	FX4G	FX3A	FW4B	FB3C
	C3/C2 メタロセン	C3/C2 メタロセン	C3/C2 メタロセン	C3/C2 メタロセン	C3 メタロセン	C3/C2 メタロセン	C3/C2 メタロセン	C3/C2 メタロセン	C3/C2/C4 チーグラ	C3/C2 チーグラ	C3/C2/C4 チーグラ	C3 チーグラ
MFR	2	7	25	7	7	0.5	60	2	5	8.5	7	10
Temp	125	125	128	135	151	135	135	135	128	137	139	161
Mw/Mn	2.8	2.8	2.6	2.8	2.8	3.0	2.4	4.0	4.5	3.9	4.5	4.0
S ₄₀	1.6	1.8	1.7	0.3	0.1	2.0	3.5	2.2	17.1	8.3	5.4	2.1
T ₂₀	74.3	74	73.4	82.3	101.7	81.2	80.2	82.1	56.6	71.5	80.7	104.3
T ₁₀₀	88.2	87.2	87.5	96.3	115.5	95.3	95.2	96.8	95.3	107.9	103.2	119.7
T ₁₀₀ -T ₂₀	13.9	13.2	14.1	14	13.8	14.1	15.0	14.7	38.7	36.4	22.5	15.4
n-デカン可溶分	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5	0.2	12.2	2.9	1.1	0.5
重量%												

C3:プロピレン単重合体
 C3/C2:プロピレン・エチレンランダム共重合体
 C3/C2/C4:プロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

50

(2) 粘着剤層

粘着剤層として使用したゴム系粘着剤としては、天然ゴム系粘着剤として、SMR（加商株式会社製）、合成ゴム系粘着剤として、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体水素添加物であるクレイトンG1657（クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製、スチレン含量：13重量%）、クレイトンG1652（クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製、スチレン含量：29重量%）、クレイトンG1726（クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製、スチレン含量：30重量%）、スチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加物であるダイナロン1321P（JSR株式会社製、スチレン含量：10重量%）、比較例にエチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）として、高圧ラジカル重合法により得られた酢酸ビニル含有量（VAC）が10%のノバテックEVA・LV342（日本ポリエチレン株式会社製）を用いた。

10

【0113】

(3) 剥離処理層

剥離処理層樹脂としてポリオレフィン系樹脂を使用した。プロピレン系樹脂として、プロピレン・エチレンランダム共重合体（日本ポリプロ（株）製、銘柄名；ウィンテックWF4）、プロピレン・エチレンブロック共重合体（日本ポリプロ（株）製、銘柄名；ノバテックBC3HF）を用いた。ポリエチレン系樹脂として、低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン（株）製、銘柄名；ノバテックLD LC600A、MFR：7.0g/10分、密度：0.918g/cm³、Mw/Mn：7.9）、低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン（株）製、銘柄名；ノバテックLD LF240、MFR：0.7g/10分、密度：0.924g/cm³、Mw/Mn：4.9）、低密度ポリエチレン（日本ポリエチレン（株）製、銘柄名；ノバテックLD LF441B、MFR：2.0g/10分、密度：0.924g/cm³、Mw/Mn：4.4）、高密度ポリエチレン（日本ポリエチレン（株）製、銘柄名；ノバテックHD HJ560、MFR：7g/10分、密度：0.964g/cm³）を用いた。

20

【0114】

(実施例1)

基材層として、メタロセン触媒を用いて重合したプロピレン系樹脂のWF4を、粘着剤層としてクレイトンG1657を、剥離処理層としてLC600Aを用いた。

基材層の押出機35mm、粘着剤層の押出機20mm、剥離処理層の押出機20mm、エアナイフおよび冷却ロールを有する多層Tダイ成形機を使用して成形温度230、冷却ロール温度を30の条件で、基材層厚み30μm、粘着剤層厚み10μm、剥離処理層厚み10μmの共押3層Tダイフィルムからなる表面保護フィルムを作製した。得られた表面保護フィルムの評価結果を表3に示す。

30

【0115】

(実施例2)

実施例1において用いた基材層樹脂WF4を、WF4に代えた以外は実施例1と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表2に示す。

【0116】

(実施例3)

実施例1において用いた基材層WF4を、PP-1に代えた以外は実施例1と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表2に示す。

40

【0117】

(実施例4)

実施例1において用いた基材層WF4を、WF6に代えた以外は実施例1と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表2に示す。

【0118】

(実施例5)

実施例1において用いた基材層WF4を、WSX02に代えた以外は実施例1と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表2に示す。

50

【 0 1 1 9 】

(実施例 6)

実施例 2 において用いた粘着剤層樹脂クレイトン G 1 6 5 7 を、クレイトン G 1 6 5 2 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 0 】

(実施例 7)

実施例 2 において用いた粘着剤層樹脂クレイトン G 1 6 5 7 を、クレイトン G 1 7 2 6 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 1 】

(実施例 8)

実施例 2 において用いた粘着剤層樹脂クレイトン G 1 6 5 7 を、ダイナロン 1 3 2 1 P に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

(実施例 9)

実施例 8 において用いた粘着剤樹脂ダイナロン 1 3 2 1 P を、メタロセン触媒を用いて重合したプロピレン系樹脂の W F X 4 を 1 0 重量%とダイナロン 1 3 2 1 P を 9 0 重量%としたペレット混合物に代えた以外は実施例 5 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 3 】

(実施例 1 0)

実施例 9 において用いた粘着剤樹脂を、メタロセン触媒を用いて重合したプロピレン系樹脂の W F X 4 を 5 0 重量%とダイナロン 1 3 2 1 P を 5 0 重量%としたペレット混合物に代えた以外は実施例 5 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

(実施例 1 1)

実施例 9 において用いた粘着剤樹脂ダイナロン 1 3 2 1 P を、メタロセン触媒を用いて重合したプロピレン系樹脂の W F X 4 を 9 0 重量%とダイナロン 1 3 2 1 P を 1 0 重量%としたペレット混合物に代えた以外は実施例 5 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

(実施例 1 2)

基材層として、メタロセン触媒を用いて重合したプロピレン系樹脂の W F W 4 を、基材層の押出機 3 5 mm 、剥離処理層の押出機 2 0 mm 、エアナイフおよび冷却ロールを有する T ダイ成形機を使用して成形温度 2 3 0 、冷却ロール温度を 3 0 の条件で、基材層厚み 3 0 μ m 、剥離処理層厚み 1 0 μ m の 2 層共押フィルムを作製した。

得られた 2 層共押フィルムに、ゴム系粘着剤として、天然ゴム (商品名: S M R、加商株式会社製) 1 0 0 重量%、脂環族系石油樹脂 (商品名: アルコン P 1 0 0、荒川化学株式会社製) 5 0 重量部、テルペンフェノール樹脂 (商品名: P R - 1 2 6 0 3 N、住友化学株式会社製) 1 0 重量部、酸化防止剤 (チバ・スペシャルティール・ケミカルズ社製 商品名: イルガノックス 1 0 1 0) 1 重量部をトルエン中で混合し、固形分濃度 2 0 % のゴム系粘着剤を作製し、剥離処理層と反対の面にリバースコーターにてこのゴム系粘着剤を塗布し、乾燥オープン中で 1 0 0 で 2 分間乾燥させて、厚さ 1 0 μ m のゴム系粘着剤層を形成した表面保護フィルムを作製した。得られた表面保護フィルムの評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 6 】

(実施例 1 3)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂 L C 6 0 0 A を、L C 6 0 0 A を 8 0 重量%と H J 5 6 0 を 2 0 重量%の混合組成物に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

50

(実施例 14)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂 LC600A を、BC3HF に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0128】

(実施例 15)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂 LC600A を、BC3HF を 60 重量% と LF240 を 40 重量% の混合組成物に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0129】

(実施例 16)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂 LC600A を、WFW4 を 80 重量% と LF441B を 20 重量% の混合組成物に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0130】

(実施例 17)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂 LC600A を、WFW4 を 80 重量% と HJ560 を 20 重量% の混合組成物に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0131】

(実施例 18)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂 LC600A を、BC3HF を 99.75 重量% とシリコン系剥離剤としてポリジメチルシロキサン SH200 (東レ・ダウコーニング(株)製) を 0.25 重量% の溶融押出混合組成物に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0132】

(比較例 1)

実施例 1 において用いた基材層樹脂 WFX4 を、FX4G に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0133】

(比較例 2)

実施例 1 において用いた基材層樹脂 WFX4 を、FX3A に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0134】

(比較例 3)

実施例 1 において用いた基材層樹脂 WFX4 を、FW4B に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0135】

(比較例 4)

実施例 1 において用いた基材層樹脂 WFX4 を、FB3C に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0136】

(比較例 5)

実施例 1 において用いた基材層樹脂 WFX4 を、PP-2 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0137】

(比較例 6)

実施例 1 において用いた基材層樹脂 WFX4 を、PP-3 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0138】

(比較例 7)

10

20

30

40

50

実施例 1 において用いた基材層樹脂 W F X 4 を、P P - 4 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 3 9 】

(比較例 8)

実施例 2 において用いた粘着剤クレイトン G 1 6 5 7 を、L V 3 4 2 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 4 0 】

(比較例 9)

実施例 2 において用いた剥離処理層樹脂の L C 6 0 0 A を、W F W 4 に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 4 1 】

(比較例 1 0)

比較例 8 において用いた基材層樹脂 W F W 4 を、L C 6 0 0 A (日本ポリエチレン (株) 製 ノバテック L D (低密度ポリエチレン)、M F R : 7 . 0 g / 1 0 分、密度 : 0 . 9 1 8 g / c m ³、M w / M n : 7 . 9) に代えた以外は実施例 1 と同じ方法で製膜し評価を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 4 2 】

【表 2】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
基材層	フデリン系樹脂	WFX4	WFW4	PP-1	WFX6	WSX02	WFW4						
	厚み	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
粘着層	粘着剤	クレトンG1657	クレトンG1657	クレトンG1657	クレトンG1657	クレトンG1657	クレトンG1652	クレトンG1726	クレトンG1726	クレトンG1726	クレトンG1726	クレトンG1726	クレトンG1726
	粘着付与剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
表面保護用フィルム	形成方法	共押し積層											
	厚み	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
剥離処理層	剥離処理樹脂	LC600A											
	剥離処理樹脂の硬度	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
剥離処理層	形成方法	共押し積層											
	厚み	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
表面保護用フィルム	へイズ	10	11	11	11	10	10	10	10	10	10	9	11
	引張弾性率	400	480	650	370	430	460	460	450	470	480	450	460
表面保護用フィルム	粘着性	125	125	120	125	125	145	150	125	85	30	6	220
	外層-粘着層間剥離性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面保護用フィルム	被着体耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	フックアップ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面保護用フィルム	剥離処理層のSRa	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5

【表 3】

		実施例						
		13	14	15	16	17	18	
基材層	フトレン系樹脂	WFW4	WFW4	WFW4	WFW4	WFW4	WFW4	
	厚み	30	30	30	30	30	30	
粘着層	粘着剤	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	
	粘着付与剤	—	—	—	—	—	—	
	形成方法	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	
表面保護用 フィルムの 構成	厚み	10	10	10	10	10	10	
	剥離処理層樹脂	LC600A 80重量% HJ560 20重量%	BC3HF	BC3HF 60重量% LF240 40重量%	WFW4 80重量% LF441B 20重量%	WFW4 80重量% HJ560 20重量%	BC3HF SH200 (ポリジメチルシロキサン)	
	剥離処理樹脂 の硬度	D硬度	75	65	70	80	75	
	形成方法	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	共押出積層	
	厚み	10	10	10	10	10	10	
表面保護用 フィルムの 物性	ヘイズ		10	42	51	8	5	40
	引張弾性率	MD	500	530	520	470	510	520
	粘着性	g/25mm	120	120	120	125	120	125
	外層-粘着層間剥離性	—	○	○	○	○	○	○
	被着体耐汚染性	—	○	○	○	○	○	○
	フィッシュアイ	目視	○	○	○	○	○	○
	剥離処理層のSRa	μm	0.6	0.7	1.2	0.5	0.3	0.7

【表 4】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
基材層	アロキシ系樹脂	—	FX3A	FW4B	FB3C	PP-2	PP-3	PP-4	WFW4	WFW4	(LC600A) ^{*1)}
	厚み	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
粘着層	粘着剤	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	クレイトンG1657	LV342	クレイトンG1657	LV342
	形成方法	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層
剥離処理層	厚み	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	剥離処理樹脂の硬度	—	LC600A	LC600A	LC600A	LC600A	LC600A	LC600A	LC600A	LC600A	LC600A
剥離処理層	D硬度	50	50	50	50	50	50	50	50	65	50
	形成方法	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層	共押し積層
剥離処理層	塗布量または厚み	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	へいず	14	14	14	15			11	10	0.8	16
引張弾性率	MD	430	500	540	620			470	470	580	150
	粘着性	130	125	120	120			125	5	125	5
表面保護用フィルム の物性	外層-粘着層間剥離性	○	○	○	○	押し不安定で 剥離できます	フィルムの厚み が変動し剥離 できます	○	○	×	○
	被着体耐汚染性	○	○	○	○			○	×	○	×
7ツツユアイ	目視	×	×	×	×			×	○	○	○
	剥離処理層のSRa	0.5	0.6	0.5	0.6			0.5	0.5	0.1	0.6

*1)基材層に低密度ポリエチレンを使用し比較

表2および表3の結果から本発明の表面保護用フィルムは、剛性が優れ、フィッシュアイが少ないことがわかる(実施例1~18)。一方、チーグラ触媒で得られたプロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・エチレン・ブテンランダム共重合体は、フィッシュアイが多すぎる(比較例1~4)。また、メタロセン触媒を用いて得られたMFR、Mw/Mnが本発明の範囲外であるプロピレン・エチレンランダム共重合体は、フィルムが製膜できないか、フィッシュアイが多すぎる(比較例5~7)。

また、粘着剤層にゴム系粘着剤を用いることにより、粘着力が強く、被着体への耐汚染性に優れた表面保護用フィルムを提供することができる(実施例1~8、実施例12~18)。さらに、粘着剤にプロピレン系樹脂を配合させることにより粘着強度を容易に調整することができる(実施例9~11)。一方、粘着剤層にゴム系粘着剤ではなく、EVAを用いたフィルムは、粘着力が弱いにもかかわらず、粘着層が被着体へ剥離し被着体への耐汚染性が劣る(比較例8)。

また、粘着力が強くとともに、剥離処理層の表面を荒らすことによって外層と粘着層間の剥離性が向上し繰り出し性がよくなる(実施例1~18)。一方、剥離処理層の表面が荒れていないフィルムは繰り出し性が悪い(比較例9)。

また、低密度ポリエチレンを基材層に用いたフィルムは、本発明のプロピレン系樹脂を用いたフィルムと比較し剛性が低く腰がない(比較例10)。

【産業上の利用可能性】

【0146】

本発明の表面保護用フィルムは、特定のプロピレン系樹脂を基材層に用い、ゴム系粘着剤を粘着層に用い、特定の中心面平均粗さ(SRa)の範囲内であるプロピレン系樹脂および、またはポリエチレン系樹脂の剥離処理層を用いているので、フィルム成形時に未溶解のフィッシュアイが非常に少なく、表面保護フィルムを被保護物に貼付けて段積み保管しても、被保護物に凹みが生じることがない。さらに、基材層と粘着剤層の少なくとも一方が溶解状態で積層するときは強固に接着しているため、層間剥離性に優れ、被着体の耐汚染性に優れる。さらにまた、剥離処理層として剥離処理層表面を荒らすことにより、粘着剤層と剥離処理層の両方が固体状態で接するロール巻状態から、ロールを解くときにはスムーズにはがれ、使用時には繰り出し性が向上するという特性を有する表面保護用フィルムとすることができ、合成樹脂板、化粧板、金属板、ガラス板などの建築部材の表面保護用、偏光板や位相差板などの液晶表示の構成部材の表面保護のフィルムとして好適に使用することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0147】

【特許文献1】特開平9-111208号公報

【特許文献2】特開昭54-133578号公報

【特許文献3】特開2006-282761号公報

10

20

30

フロントページの続き

審査官 奥野 剛規

- (56)参考文献 特開2007-253435(JP,A)
特開2003-266616(JP,A)
特開2007-268958(JP,A)
特開2008-030349(JP,A)
特開2004-359711(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00