(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-179871
(P2012-179871A)
(43)公開日　平成24年9月20日(2012.9.20)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B32B 27/36	(2006.01)	B32B	27/36		4F006
B32B 27/00	(2006.01)	B32B	27/00	L	4F100
C08J 7/06	(2006.01)	C08J	7/06	CFDZ	

審査請求 未請求　請求項の数 1　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2011-45787(P2011-45787)
(22)出願日　平成23年3月3日(2011.3.3)

(71)出願人　000006172
三菱樹脂株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(72)発明者　鈴木　太朗
滋賀県米原市山東町井之口　３４７番地
三菱樹脂株式会社ポリエステルフィルム開発センター内

Ｆターム(参考)　4F006 AA35 AB67 AB69 BA11 CA05 DA04 EA05 EA06
4F100 AH06B AH08B AK41A AK42 AK52 AR00C BA03 BA07 BA10A BA10C EH46B EJ37A EJ38 GB41 JL06 JL14

(54)【発明の名称】離型フィルム

(57)【要約】
【課題】　オリゴマー析出量が極めて少なく、例えば、ＬＣＤ用偏光板、位相差板等の液晶構成部材製造用、ＰＤＰ構成部材製造用、有機ＥＬ構成部材製造用等、各種ディスプレイ構成部材製造用のほか、各種光学用途等に好適な離型フィルムを提供する。
【解決手段】　少なくとも一軸方向に延伸されたポリエステルフィルムの片面に塗布層を有し、当該塗布層上に離型層を有する離型フィルムであり、ニッケル元素または亜鉛元素を含む有機化合物の少なくとも一種と有機珪素化合物とを前記塗布層中に含有することを特徴とする離型フィルム。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一軸方向に延伸されたポリエステルフィルムの片面に塗布層を有し、当該塗布層上に離型層を有する離型フィルムであり、ニッケル元素または亜鉛元素を含む有機化合物の少なくとも一種と有機珪素化合物とを前記塗布層中に含有することを特徴とする離型フィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、オリゴマー析出量が極力少ない離型フィルムに関するものであり、例えば、液晶ディスプレイ（以下、ＬＣＤと略記する）に用いられる偏光板、位相差板等のＬＣＤ構成部材製造用、プラズマディスプレイパネル（以下、ＰＤＰと略記する）構成部材製造用、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬと略記する）構成部材製造用等、各種ディスプレイ構成部材製造用のほか、各種光学用途等に好適な離型フィルムに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来、ポリエステルフィルムを基材とする離型フィルムが、ＬＣＤ用偏光板、位相差板製造用、ＰＤＰ構成部材製造用、有機ＥＬ構成部材製造用等、各種ディスプレイ構成部材製造用等、各種光学用途等に使用されている。離型フィルム使用上の問題点として、高温下、離型層表面に析出するオリゴマーが製造工程内において各種不具合を生じることが挙げられる。
【０００３】
近年、ＩＴ（Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）分野の躍進に伴い、ＬＣＤ、ＰＤＰ、有機ＥＬ等の表示部材製造時に使用される離型フィルムの品質向上と共にオリゴマーの析出に伴う各種不具合が顕在化する状況にある。
【０００４】
上述の各種用途に対応するために、離型性に優れるだけでなく、フィルム表面の異物を極力少なくすることが望まれる。すなわち、特に光を透過して見る、いわゆる視認性を重視する用途が多く、通常のフィルム用途では全く問題とならないフィルム表面の異物ですら重大な問題となるからである。
【０００５】
例えば、ＬＣＤ用偏光板の製造工程を一例に挙げると、当該製造工程は、粘着剤層を介して離型フィルムと偏光板が貼り合わされてロール状に巻き取られる工程を含んでいるが、オリゴマーは粘着剤塗布後の乾燥工程を経て析出するものと考えられる。離型層表面に析出するオリゴマーは、貼り合わせている相手方粘着剤層表面へ転着し、オリゴマーの付着した粘着剤層付きの偏光板をガラス基板と貼り合わせてＬＣＤを製造した場合、得られるＬＣＤの輝度が低下する等の不具合を生じる場合がある。
【０００６】
近年、ＬＣＤの視認性向上を目的として表示画面の輝度をより高くする傾向があり、上記不具合が深刻な問題となってきている。
【０００７】
一方、生産性向上に伴う製造コストの低減を図ることを目的として、製造工程の高速化に伴い、特に乾燥工程における乾燥温度をより高く設定する傾向があり、上述のオリゴマーがより析出しやすい状況になっている。
【０００８】
ＬＣＤ用偏光板の表示能力、色相、コントラスト、異物混入などの光学的評価を伴う検査工程においては、目視あるいは拡大鏡使用による欠陥品の流出防止対策が講じられているが、結晶化したオリゴマーが付着した離型フィルムを使用した場合、異物混入により不良品と判定され、製品歩留まりが低下する等の不具合を生じるという問題を抱えている。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００９】
【特許文献１】特開平５－１９４７６８号公報
【特許文献２】特開平９－３２３３９２号公報
【特許文献３】特開昭５２－３２０３０号公報
【特許文献４】特開平９－５９０４１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、オリゴマー析出量が極めて少なく、例えば、ＬＣＤ用偏光板、位相差板等の液晶構成部材製造用、ＰＤＰ構成部材製造用、有機ＥＬ構成部材製造用等、各種ディスプレイ構成部材製造用のほか、各種光学用途等に好適な離型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】
【００１１】
本発明者は、上記実状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる離型フィルムによれば、上記課題を容易に解決できることを知見し、本発明を完成させるに至った。
【００１２】
すなわち、本発明の要旨は、少なくとも一軸方向に延伸されたポリエステルフィルムの片面に塗布層を有し、当該塗布層上に離型層を有する離型フィルムであり、ニッケル元素または亜鉛元素を含む有機化合物の少なくとも一種と有機珪素化合物とを前記塗布層中に含有することを特徴とする離型フィルムに存する。
【発明の効果】
【００１３】
本発明の離型フィルムによれば、オリゴマー析出量が極力少ない離型フィルムを提供することができ、その工業的価値は高い。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルムは単層構成であっても積層構成であってもよく、例えば、２層、３層構成以外にも本発明の要旨を超えない限り、４層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。
【００１５】
本発明においてポリエステルフィルムに使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、Ｐ－オキシ安息香酸など）等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。何れにしても本発明でいうポリエステルとは、通常６０モル％以上、好ましくは８０モル％以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエチレンテレフタレート等であるポリエステルを指す。
【００１６】
本発明において、ポリエステル層中には、易滑性付与を主たる目的として粒子を配合することが好ましい。配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定され

るものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭５９－５２１６号公報、特開昭５９－２１７７５５号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。この他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。

【００１７】

一方、使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて２種類以上を併用してもよい。

【００１８】

また、用いる粒子の平均粒径は、通常０．０１～３μｍ、好ましくは０．０１～１μｍの範囲である。平均粒径が０．０１μｍ未満の場合には、粒子が凝集しやすく、分散性が不十分な場合があり、一方、３μｍを超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において離型層を塗設させる場合等に不具合が生じる場合がある。

【００１９】

さらに、ポリエステル層中の粒子含有量は、通常０．００１～５重量％、好ましくは０．００５～３重量％の範囲である。粒子含有量が０．００１重量％未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分な場合があり、一方、５重量％を超えて添加する場合にはフィルムの透明性が不十分な場合がある。

【００２０】

ポリエステル層中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用しうる。例えば、各層を構成するポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応を進めてもよい。

【００２１】

また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

【００２２】

なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には上述の粒子以外に必要に応じて従来公知の酸化防止剤、帯電防止剤、熱安定剤、潤滑剤、染料、顔料等を添加することができる。

【００２３】

本発明の離型フィルムを構成するポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常５～２５０μｍ、好ましくは５～１８８μｍの範囲である。

【００２４】

次に本発明におけるポリエステルフィルムの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。

【００２５】

まず、先に述べたポリエステル原料を使用し、ダイから押し出された溶融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る方法が好ましい。この場合、シートの平面性を向上させるためシートと回転冷却ドラムとの密着性を高める必要があり、静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。次に得られた未延伸シートは二軸方向に延伸される。その場合、まず、前記の未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常７０～１２０℃、好ましくは８０～１１０℃であり、延伸倍率は通常２．５～７倍、好ましくは３．０～６倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する延伸温度は通常７０～１７０℃であり、延伸倍率は通常

３．０～７倍、好ましくは３．５～６倍である。そして、引き続き１８０～２７０℃の温度で緊張下または３０％以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。上記の延伸においては、一方向の延伸を２段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。

【００２６】

また、本発明におけるポリエステルフィルム製造に関しては同時二軸延伸法を採用することもできる。同時二軸延伸法は前記の未延伸シートを通常７０～１２０℃、好ましくは８０～１１０℃で温度コントロールされた状態で機械方向および幅方向に同時に延伸し配向させる方法で、延伸倍率としては、面積倍率で４～５０倍、好ましくは７～３５倍、さらに好ましくは１０～２５倍である。そして、引き続き、１７０～２５０℃の温度で緊張下または３０％以内の弛緩下で熱処理を行い、延伸配向フィルムを得る。上述の延伸方式を採用する同時二軸延伸装置に関しては、スクリュー方式、パンタグラフ方式、リニアー駆動方式等、従来から公知の延伸方式を採用することができる。

【００２７】

さらに上述のポリエステルフィルムの延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆる塗布延伸法（インラインコーティング）を施すことができる。塗布延伸法によりポリエステルフィルム上に塗布層が設けられる場合には、延伸と同時に塗布が可能になると共に塗布層の厚みを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。

【００２８】

次に本発明における離型フィルムを構成する塗布層の形成について説明する。塗布層に関しては上述の塗布延伸法（インラインコーティング）を用いてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用してもよく、何れの手法を採用してもよい。

【００２９】

本発明は、ニッケル元素または亜鉛元素を含む有機化合物の少なくとも一種を塗布層中に含有することを必須の要件とするものである。

【００３０】

ニッケル元素を有する有機化合物の具体例としては、例えば、ステアリン酸ニッケル、マルガリン酸ニッケル、パルミチン酸ニッケル、ペンタデシル酸ニッケル、ミリスチン酸ニッケル、トリデカン酸ニッケル、ラウリン酸ニッケル、ウンデカン酸ニッケル、カプリン酸ニッケル、ペラルゴン酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、カプリル酸ニッケル、エナント酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、カプロン酸ニッケル、バレリアン酸ニッケル、酪酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、酢酸ニッケル等の有機酸ニッケル塩類；ニッケルメトキシド、ニッケルエトキシド、ニッケルアセチルアセトナート、ニッケルエチルアセトアセテート、ニッケルアセテート、ニッケルノルマルプロピレート、ニッケルノルマルブチレート、ニッケルメトキシド、ニッケルエトキシド、ニッケルアセチルアセトナート、ニッケルエチルアセトアセテート、ニッケルアセテート、ニッケルノルマルプロピレート、ニッケルノルマルブチレート等のニッケルキレート類等が挙げられる。が挙げられる。

【００３１】

塗布層に含まれるニッケル化合物の量は、通常０．００１～７０重量％、好ましくは０．１～３０重量％であり、さらに好ましくは０．１～１０重量％の範囲である。ニッケル化合物の量が０．００１重量％以下であると、塗布層の硬化反応が迅速に進まず、塗布層の上に離型層を形成した後の離型面の塗膜密着性が悪化することがある。また、ニッケル化合物の量が７０重量％以上であると、塗布層の硬化反応に関与せずに、塗布層中に残存したニッケル化合物が離型層の硬化を妨げ、離型面の塗膜密着性が悪化することがある。

【００３２】

亜鉛元素を有する有機化合物の具体例としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、マルガリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ペンタデシル酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、トリデカン酸亜

鉛、ラウリン酸亜鉛、ウンデカン酸亜鉛、カプリン酸亜鉛、ペラルゴン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、エナント酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、カプロン酸亜鉛、バレリアン酸亜鉛、酪酸鉄亜鉛、プロピオン酸亜鉛、酢酸鉄亜鉛等の有機酸カリウム塩類；亜鉛メトキシド、亜鉛エトキシド、亜鉛アセチルアセトナート、亜鉛エチルアセトアセテート、亜鉛アセテート、亜鉛ノルマルプロピレート、亜鉛ノルマルブチレート、亜鉛メトキシド、亜鉛エトキシド、亜鉛アセチルアセトナート、亜鉛エチルアセトアセテート、亜鉛アセテート、亜鉛ノルマルプロピレート、亜鉛ノルマルブチレート等の亜鉛キレート類等が挙げられる。

【００３３】

塗布層に含まれる亜鉛化合物の量は、通常０．００１～７０重量％、好ましくは０．１～３０重量％であり、さらに好ましくは０．２～１０重量％の範囲である。亜鉛化合物の量が０．００１重量％以下であると、塗布層の硬化反応が迅速に進まず、塗布層の上に離型層を形成した後の離型面の塗膜密着性が悪化することがある。また、亜鉛化合物の量が７０重量％以上であると、塗布層の硬化反応に関与せずに、塗布層中に残存した亜鉛化合物が離型層の硬化を妨げ、離型面の塗膜密着性が悪化することがある。

【００３４】

ニッケル化合物および亜鉛化合物から２種類以上の化合物を併用することが、オリゴマー析出防止性の点から好ましい。

【００３５】

上記、ニッケル化合物および亜鉛化合物は、塗布剤を配合するに際して、その作業性を向上させるために、あらかじめ、有機溶媒に溶解させておくことが好ましい。

【００３６】

本発明における離型フィルムを構成する塗布層はオリゴマー析出防止性を良好とすると共に、経時での離型層とポリエステルフィルムとの塗膜密着性を良好とするために有機珪素化合物を併用することを必須の要件とするものであり、有機珪素化合物としては、例えば、下記一般式（１）で表され化合物である。

$Si(X)_d(Y)_e(R^1)_f$ …（１）

【００３７】

上記式中、Ｘはエポキシ基、メルカプト基、（メタ）アクリロイル基、アルケニル基、ハロアルキル基およびアミノ基から選ばれる少なくとも１種を有する有機基、R^1は炭素数１～１０の一価炭化水素基であり、Ｙは加水分解性基であり、ｄは１または２の整数、ｅは２または３の整数、ｆは０または１の整数であり、ｄ＋ｅ＋ｆ＝４である。

【００３８】

一般式（１）で表される有機珪素化合物は、加水分解・縮合反応によりシロキサン結合を形成しうる加水分解性基Ｙを２個有するもの（Ｄ単位源）あるいは３個有するもの（Ｔ単位源）を使用することができる。

【００３９】

一般式（１）において、一価炭化水素基R^1は、炭素数が１～１０のもので、特にメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

【００４０】

一般式（１）において、加水分解性基Ｙとしては、従来公知のものが使用可能であり、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソプロペノキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基およびアミノ基等を例示することができる。これらの加水分解性基は、単独あるいは複数種を使用してもよい。メトキシ基あるいはエトキシ基を適用すると、コーティング材に良好な保存安定性を付与でき、また適当な加水分解性があるため、特に好ましい。

【００４１】

本発明において、塗布層中に含有する有機珪素化合物としては、具体的にはビニルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メタアクリロキシプロピ

ルトリメトキシシラン、γ－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、５－ヘキセニルトリメトキシシラン、ｐ－スチリルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン、２-（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等を例示することができる。

【００４２】

さらに塗布層の固着性、滑り性改良を目的として、無機系粒子を含有してもよく、具体例としてはシリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、バリウム塩等が挙げられる。

【００４３】

また、必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、有機系高分子粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤発泡剤、染料等が含有されてもよい。

【００４４】

本発明の要旨を越えない範囲において、分散性改良、造膜性改良等を目的として、使用する有機溶剤は一種類のみでもよく、適宜、二種類以上を使用してもよい。

【００４５】

本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルム上に設けられる塗布層の塗布量（乾燥後）は通常、０．００５～１ｇ／ｍ^2、好ましくは０．００５～０．５ｇ／ｍ^{2}の範囲である。塗布量（乾燥後）が、０．００５ｇ／ｍ^{2}未満の場合には、塗布厚みの均一性が不十分な場合があり、熱処理後、塗布層表面から析出するオリゴマー量が多くなる場合がある。一方、１ｇ／ｍ^{2}を超えて塗布する場合には、滑り性低下等の不具合を生じる場合がある。

【００４６】

本発明において、塗布層を設ける方法はリバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」槇書店　原崎勇次著１９７９年発行に記載例がある。

【００４７】

本発明において、ポリエステルフィルム上に塗布層を形成する際の硬化条件に関しては、特に限定されるわけではなく、例えば、オフラインコーティングにより塗布層を設ける場合、通常、６０～２００℃で３～４０秒間、好ましくは８０～１８０℃で３～４０秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

また、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。

【００４８】

次に本発明における離型層の形成について説明する。

本発明における離型フィルムを構成する離型層とは、離型性を有する層のことを指し、具体的にはアクリル系粘着テープと離型層との剥離力（Ｆ）が５～５００ｍＮ／ｃｍであるものが、本発明の用途上、好ましい。

【００４９】

本発明における離型フィルムを構成する離型層は、上述の塗布延伸法（インラインコーティング）等のフィルム製造工程内において、ポリエステルフィルム上に設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用しても良く、いずれの手法を採用してもよい。塗布延伸法（インラインコーティング）については以下に限定するものではないが、例えば、逐次二軸延伸においては特に１段目の延伸が終了して、２段目の延伸前にコーティング処理を施すことができる。塗布延伸法によりポリエステルフィルム上に離型層が設けられる場合には、延伸と同時に塗布が可能になると共に離型層の厚みを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。

【００５０】

また、本発明における離型フィルムを構成する離型層は離型性を良好とするために硬化

型シリコーン樹脂を含有するのが好ましい。硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコーンタイプ等を使用してもよい。

【００５１】

硬化型シリコーン樹脂の種類としては付加型・縮合型・紫外線硬化型・電子線硬化型・無溶剤型等、いずれの硬化反応タイプでも用いることができる。具体例を挙げると、信越化学工業（株）製ＫＳ－７７４、ＫＳ－７７５、ＫＳ－７７８、ＫＳ－７７９Ｈ、ＫＳ－８４７Ｈ、ＫＳ－８５６、Ｘ－６２－２４２２、Ｘ－６２－２４６１、Ｘ－６２－１３８７、ＫＮＳ－３０５１、Ｘ－６２－１４９６、ＫＮＳ３２０Ａ、ＫＮＳ３１６、Ｘ－６２－１５７４Ａ／Ｂ、Ｘ－６２－７０５２、Ｘ－６２－７０２８Ａ／Ｂ、Ｘ－６２－７６１９、Ｘ－６２－７２１３、ダウ・コーニング・アジア（株）製ＤＫＱ３－２０２、ＤＫＱ３－２０３、ＤＫＱ３－２０４、ＤＫＱ３－２０５、ＤＫＱ３－２１０、ＧＥ東芝シリコーン（株）製ＹＳＲ－３０２２、ＴＰＲ－６７００、ＴＰＲ－６７２０、ＴＰＲ－６７２１、ＴＰＲ６５００、ＴＰＲ６５０１、ＵＶ９３００、ＵＶ９４２５、ＸＳ５６－Ａ２７７５、ＸＳ５６－Ａ２９８２、ＵＶ９４３０、ＴＰＲ６６００、ＴＰＲ６６０４、ＴＰＲ６６０５、東レ・ダウコーニング（株）製ＳＲＸ３５７、ＳＲＸ２１１、ＳＤ７２２０、ＬＴＣ７５０Ａ、ＬＴＣ７６０Ａ、ＳＰ７２５９、ＢＹ２４－４６８Ｃ、ＳＰ７２４８Ｓ、ＢＹ２４－４５２等が例示される。さらに離型層の剥離性等を調整するために剥離コントロール剤を併用してもよい。

【００５２】

本発明において、ポリエステルフィルムに離型層を設ける方法として、リバースグラビアコート、ダイレクトグラビアコート、ロールコート、ダイコート、バーコート、カーテンコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」槇書店　原崎勇次著　１９７９年発行に記載例がある。

【００５３】

本発明において、ポリエステルフィルム上に離型層を形成する際の硬化条件に関しては特に限定されるわけではなく、オフラインコーティングにより離型層を設ける場合、通常、１２０～２００℃で３～４０秒間、好ましくは１００～１８０℃で３～４０秒間を目安として熱処理を行うのが良い。また、必要に応じて熱処理と紫外線照射等の活性エネルギー線照射とを併用してもよい。なお、活性エネルギー線照射による硬化のためのエネルギー源としては、従来から公知の装置，エネルギー源を用いることができる。離型層の塗工量は塗工性の面から、通常０．００５～１ｇ／ｍ^2、好ましくは０．００５～０．５ｇ／ｍ^2、さらに好ましくは０．０１～０．２ｇ／ｍ^{2}範囲である。塗工量が０．００５ｇ／ｍ^{2}未満の場合、塗工性の面より安定性に欠け、均一な塗膜を得るのが困難になる場合がある。一方、１ｇ／ｍ^{2}を超えて厚塗りにする場合には離型層自体の塗膜密着性、硬化性等が低下する場合がある。

【００５４】

本発明における離型フィルムに関して、離型層が設けられていない面には、本発明の主旨を損なわない範囲において、接着層、帯電防止層、オリゴマー析出防止層等の塗布層を設けてもよい。

【００５５】

また、離型フィルムを構成するポリエステルフィルムには、あらかじめ、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【００５６】

本発明において塗布層上に離型層を設ける場合、塗布層を設けた後にフィルムを一旦巻き取り、あらためて離型層を設けてもよく、また、塗布層を設けた後、連続して、離型層を塗布層上に設けてもよく、いずれの方法を採用してもよい。

【００５７】

本発明の離型フィルムを熱処理（１８０℃で１０分間）した後、離型層表面からジメチルホルムアミドにより抽出されるオリゴマー量（ＯＬ）は、２．０ｍｇ／ｍ^{2}以下である

ことが好ましく、さらに好ましくは１．０ｍｇ／ｍ^{2}以下、特に好ましくは０．５ｍｇ／ｍ^{2}以下である。ＯＬが２．０ｍｇ／ｍ^{2}を超える場合、例えば、液晶構成部材製造時、粘着剤層保護用途に使用した場合、粘着剤の透明性低下、粘着剤層の粘着力低下、あるいは光学的評価を伴う検査工程において支障を来たす等の不具合を生じることがある。

【００５８】

本発明における離型フィルムにおいては、ＯＬが上記範囲を満足するために、塗布層中に含有されるカリウム元素量として０．００４ｋｃｐｓ以上、さらには０．０５ｋｃｐｓ以上であることが好ましい。カリウム元素量が０．００４ｋｃｐｓ未満の場合、所望するオリゴマー封止性能が得られない場合がある。鉄元素量として０．００５ｋｃｐｓ以上、さらには０．０１ｋｃｐｓ以上であることが好ましい。鉄元素量が０．００１ｋｃｐｓ未満の場合、所望するオリゴマー封止性能が得られない場合がある。

【００５９】

本発明において「オリゴマー」とは、熱処理後、結晶化してフィルム表面に析出する低分子量物のうちの環状三量体と定義する。

【実施例】

【００６０】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた測定法は次のとおりである。

【００６１】

（１）ポリエステルの固有粘度の測定

ポリエステルに非相溶な他のポリマー成分および顔料を除去したポリエステル１ｇを精秤し、フェノール／テトラクロロエタン＝５０／５０（重量比）の混合溶媒１００ｍｌを加えて溶解させ、３０℃で測定した。

【００６２】

（２）平均粒径（d_{50}：μｍ）の測定

遠心沈降式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所社製ＳＡ－ＣＰ３型）を使用して測定した等価球形分布における積算（重量基準）５０％の値を平均粒径とした。

【００６３】

（３）湿熱処理後における離型フィルムの剥離力上昇率（ΔＦ）測定

あらかじめ試料フィルムを８０℃９０％ＲＨの雰囲気に２週間保持した。次に試料フィルムの離型層表面に両面粘着テープ（日東電工製「Ｎｏ．５０２」）の片面を貼り付けた後、５０ｍｍ×３００ｍｍのサイズにカットし、室温にて１時間放置後の剥離力を測定する。剥離力は引張試験機（（株）インテスコ製「インテスコモデル２００１型」）を使用し、引張速度３００ｍｍ／分の条件下、１８０°剥離を行った。（Ｆ１）

さらに湿熱処理を行わない以外は同様にして剥離力（Ｆ２）を測定した。

得られた各剥離力値を用いて、湿熱処理前後における剥離力の変化率（ΔＦ）を求めた後、下記判定基準により、判定を行った。

ΔＦ（％）＝（湿熱処理後の剥離力(Ｆ１)－湿熱処理前の剥離力(Ｆ２)）／湿熱処理前の剥離力(Ｆ１))×１００

《判定基準》

○：ΔＦが２０％未満（実用可能なレベル）

△：ΔＦが２０％以上、５０％未満（実用困難な場合があるレベル〉

×：ΔＦが５０％以上（実用困難なレベル）

【００６４】

（４）離型フィルムの離型層表面から抽出されるオリゴマー量（ＯＬ）の測定

あらかじめ、未熱処理の離型フィルムを空気中、１８０℃で１０分間加熱する。その後、熱処理をした該フィルムを上部が開いている縦横１０ｃｍ、高さ３ｃｍの箱の内面にできるだけ密着させて箱形の形状とする。塗布層を設けている場合は塗布層面が内側となるようにする。次いで、上記の方法で作成した箱の中にＤＭＦ（ジメチルホルムアミド）４

ｍｌを入れて３分間放置した後、ＤＭＦを回収する。回収したＤＭＦを液体クロマトグラフィー（島津製作所製：ＬＣ－７Ａ）に供給して、ＤＭＦ中のオリゴマー量を求め、この値を、ＤＭＦを接触させたフィルム面積で割って、フィルム表面オリゴマー量（ｍｇ／ｍ^2）とする。

【００６５】

ＤＭＦ中のオリゴマー量は、標準試料ピーク面積と測定試料ピーク面積のピーク面積比より求めた（絶対検量線法）。標準試料の作成は、あらかじめ分取したオリゴマー（環状三量体）を正確に秤量し、正確に秤量したＤＭＦに溶解し作成した。標準試料の濃度は、０．００１～０．０１ｍｇ／ｍｌの範囲が好ましい。

【００６６】

なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

【００６７】

移動相Ａ：アセトニトリル
移動相Ｂ：２％酢酸水溶液
カラム：三菱化学（株）製『ＭＣＩ ＧＥＬ ＯＤＳ １ＨＵ』
カラム温度：４０℃
流速：１ｍｌ／分
検出波長：２５４ｎｍ

【００６８】

（５）離型フィルムの離型面側からの金属元素量測定

あらかじめ、試料サンプルの離型層が設けられた面より蛍光Ｘ線測定装置（（株）島津製作所（製）型式「ＸＲＦ－１５００」）を用いてＦＰ（Fundamental Parameter Method）法により、下記測定条件下、金属元素量を測定した。

《測定条件》

【００６９】

【表１】

設定項目	Ｋ	Ａｌ	Ｆｅ
Ｘ線管ターゲット	Ｒｈ４．０ｋＷ	Ｒｈ４．０ｋＷ	Ｒｈ４．０ｋＷ
分光結晶	ＰＥＴ	ＰＥＴ	ＬｉＦ
2θ	５０．６５	１４４．５８	５７．５２
検出器	ＦＰＣ	ＦＰＣ	ＳＣ
管電流	９５ｍＡ	９５ｍＡ	９５ｍＡ
管電圧	４０ｋｖ	４０ｋｖ	４０ｋｖ

【００７０】

（６）離型フィルムの塗膜密着性初期評価（実用特性代用評価）

塗工直後の試料フィルムの離型面を触手により５回擦り、離型層の脱落程度を下記判定基準により判定を行った。

《判定基準》

○：塗膜の脱落が見られない（実用可能なレベル）
△：塗膜が白くなるが脱落はしていない（実用可能なレベル〉
×：塗膜の脱落が確認された（実用困難なレベル）

【００７１】

（７）離型フィルムの塗膜密着性促進評価（実用特性代用評価）

試料フィルムを恒温恒湿槽中、８０℃、９０％ＲＨ雰囲気下、２週間放置した後に試料フィルムを取り出した。その後、試料フィルムの離型面をＭＥＫ(メチルエチルケトン)を染み込ませた脱脂綿で１００回擦った後、触手により５回擦り、離型層の脱落程度を下記判定基準により判定を行った。

《判定基準》

○：塗膜の脱落が見られない（実用可能なレベル）

△：塗膜が白くなるが脱落はしていない（実用可能なレベル〉
×：塗膜の脱落が確認された（実用困難なレベル）

【００７２】

実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして準備したものである。

〈ポリエステルの製造〉

製造例１（ポリエチレンテレフタレートＡ１）

ジメチルテレフタレート１００部、エチレングリコール６０部および酢酸マグネシウム・４水塩０．０９部を反応器にとり、加熱昇温すると共にメタノールを留去し、エステル交換反応を行い、反応開始から４時間を要して２３０℃に昇温し、実質的にエステル交換反応を終了した。次いで、エチレングリコールスラリーエチルアシッドフォスフェート０．０４部、三酸化アンチモン０．０３部、平均粒径１．５μｍのシリカ粒子を０．０１部添加した後、１００分で温度を２８０℃、圧力を１５ｍｍＨｇに達せしめ、以後も徐々に圧力を減じ、最終的に０．３ｍｍＨｇとした。４時間後、系内を常圧に戻し、固有粘度０．６１のポリエチレンテレフタレートＡ１を得た。

【００７３】

実施例１：

製造例１で製造したポリエチレンテレフタレートＡ１を１８０℃で４時間、不活性ガス雰囲気中で乾燥し、溶融押出機により２９０℃で溶融し、口金から押出し静電印加密着法を用いて表面温度を４０℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。得られた未延伸シートにまず、９５℃で延伸倍率をＭＤ方向に３．６倍延伸し、テンターに導き、ＴＤ方向に４．３倍の逐次二軸延伸を行った。その後、２３０℃にて３秒間熱固定し、厚さ３８μｍのＰＥＴフィルムを得た。

次に下記塗布剤を塗布量（乾燥後）が０．０５ｇ／ｍ^{2}になるようにリバースグラビアコート方式により塗布した後、１２０℃、３０秒間熱処理した。

塗布層を構成する化合物例は以下のとおりである。

【００７４】

（化合物例）

・アルミニウム元素を有する有機化合物：（Ａ１）
アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）
・ニッケル元素を有する有機化合物：（Ａ２）
オクチル酸ニッケル
・亜鉛元素を有する有機化合物：（Ａ３）
オクチル酸亜鉛
・有機珪素化合物：（Ｂ１）
２-（３，４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン
・有機珪素化合物：（Ｂ２）
γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

《塗布剤組成》

ニッケル元素を有する有機化合物：（Ａ２）：０．４重量％
有機珪素化合物（Ｂ１）：９９．６重量％

上記塗布剤をトルエン／ＭＥＫ混合溶媒(混合比率は１：４)にて希釈し、４重量％とした。

【００７５】

その後、塗布層上に下記離型剤組成からなる離型剤を塗布量（乾燥後）が０．１ｇ／ｍ^{2}になるようにリバースグラビアコート方式により塗設し、１５０℃、３０秒間熱処理した後に離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

硬化型シリコーン樹脂（ＫＳ－８４７Ｈ：信越化学製）：９９重量％
硬化剤（ＰＬ－５０Ｔ：信越化学製）：１重量％

上記離型剤をＭＥＫ／トルエン混合溶媒（混合比率は１：１）で希釈し、濃度２重量％の塗布液を作成した。

【００７６】

実施例２～８および比較例１～３

実施例１において、塗布剤組成を下記表１に示す塗布剤組成に変更する以外は実施例１と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

【００７７】

上記実施例および比較例で得られた各離型フィルムの特性を表２に示す。

【００７８】

【表２】

	塗布剤組成（重量％）				
	Ａ１	Ａ２	Ａ３	Ｂ１	Ｂ２
塗布層１	0	0.4	0	99.6	0
塗布層２	0	2	0	98	0
塗布層３	0	0	0.4	99.6	0
塗布層４	0	0	1.5	98	0
塗布層５	0	0.4	0.4	99	0
塗布層６	0	0.4	0	0	99.6
塗布層７	0	0.2	0	99.8	0
塗布層８	0	0	0.2	99.8	0
塗布層９	33	0	0	67	0
塗布層１０	0	0	0	0	100

【００７９】

【表３】

	塗布層の種類	ΔＦ	ＯＬ (mg/m^2)	金属元素量（ｋｃｐｓ）			塗膜密着性初期評価	塗膜密着性促進評価
				Al	Ni	Zn		
実施例１	1	○	0.5	0	0.01	0	○	○
実施例２	2	○	0.4	0	0.05	0	○	○
実施例３	3	○	0.5	0	0	0.02	○	○
実施例４	4	○	0.4	0	0	0.07	○	○
実施例５	5	○	0.5	0	0.01	0.02	○	○
実施例６	6	○	1.2	0	0.01	0	○	○
実施例７	7	○	1.3	0	0.006	0	○	△
実施例８	8	○	1.4	0	0	0.01	○	△
比較例１	9	○	2.2	0.8	0	0	○	△
比較例２	10	○	5.0	0	0	0	○	△
比較例３	なし	×	3.5	0	0	0	○	×

【産業上の利用可能性】

【００８０】

本発明の離型フィルムは、例えば、ＬＣＤ、ＰＤＰ、有機ＥＬ等、表示部材製造用等の光学用途のほか、フィルム表面にオリゴマー起因の異物が存在することを極端に嫌う用途に好適に利用することができる。