

(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  
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257730 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 7/022 (2019.01) B32B 27/32 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C08J 7/04 (2020.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021072

(22) 国際出願日: 2024年6月10日(10.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-096638 2023年6月13日(13.06.2023) JP  
特願 2024-025137 2024年2月22日(22.02.2024) JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.)  
[JP/JP]; 〒5418566 大阪府大阪市中央区久太郎町4丁目1番3号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 坪田 将幸 (TSUBOTA Masayuki);  
〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3  
ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP).  
畑尾 志保里 (HATAO Shihori); 〒6110021 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内 Kyoto (JP). 森本 亮平 (MORIMOTO Ryohei); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜2-3番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 高橋 菜保 (TAKAHASHI Naho); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜2-3番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP). 芦原 公美 (ASHIHARA Kumi); 〒6110021 京都府宇治市宇治小桜2-3番地 ユニチカ株式会社中央研究所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人森本国際特許事務所 (MORIMOTO PATENT ATTORNEYS);  
〒5500004 大阪府大阪市西区靱本町1

丁目11番7号信濃橋三井ビルディング3階 Osaka (JP).

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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MULTILAYER FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 積層フィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a multilayer film in which a resin layer is provided on at least one surface of a base material film, the multilayer film being characterized in that: the base material film surface on which the resin layer is provided does not substantially contain particles; the resin layer contains an acid-modified polyolefin resin (A) and a crosslinking agent (C); and with respect to the resin layer surface, the developed interfacial area ratio (Sdr) is 0.025 to 0.304% and the maximum height (Sz) is 0.01 to 0.50  $\mu\text{m}$  as determined by a non-contact surface profile measuring machine.

(57) 要約: 基材フィルムの少なくとも片面に樹脂層が設けられた積層フィルムであって、樹脂層が設けられた基材フィルム面は、粒子を実質的に含有しておらず、樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) および架橋剤 (C) を含有し、樹脂層面における、非接触表面形状測定機で求めた、展開界面面積率 (S d r) が 0.025~0.304% であり、最大高さ (S z) が 0.01~0.50  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする積層フィルム。



WO 2024/257730 A1

## 明 細 書

発明の名称： 積層フィルムおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、積層フィルムおよびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 昨今、電子情報機器において小型化、高集積化が進み、電子情報機器の作製に用いられる工程フィルムには、優れた平坦性が求められている。

特許文献1には、樹脂層の平坦性と、製膜・加工時の易滑性が良好な、離型材料として好適な易滑性フィルムが開示されている。

[0003] 特許文献1に開示された易滑性フィルムを構成する基材フィルムは、易滑性を付与するために粒子を含有している。しかしながら、樹脂層は、粒子を含有する基材フィルム上に形成されているため、樹脂層の表面に粒子の形状が現れ、この形状が被着体に転写するおそれがあり、電子情報機器の小型化に求められる高い平坦性を満足させるには、さらなる改善の余地があった。

[0004] 基材フィルムに樹脂層を形成した積層フィルムにおいては、樹脂層表面の平坦性を高めるために、基材フィルムにおける粒子の含有量を低減する、または、粒子の粒子径をより小さくすると、基材フィルム表面の易滑性が低下する傾向にある。一方、基材フィルムにおける粒子含有量を増加して基材フィルム表面の易滑性を高めると、樹脂層表面の平坦性が低下する傾向にある。このように、平坦性と易滑性の相反する2つの性能を高い水準で両立した積層フィルムを得ることは困難であった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-020429号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、これらの問題に鑑み、基材フィルムに設けられた樹脂層が、被

着体に対して良好な離型性を示すとともに、被着体に転写することがない優れた平坦性を有し、また、製膜・加工時の易滑性に優れている積層フィルムを提供しようとするものである。

### 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に鋭意検討した結果、特定の化合物を含有する樹脂層形成用液状物を用いて、粒子を実質的に含有しない基材フィルム面に樹脂層を形成すると、平坦性と易滑性を高い水準で両立でき、離型性も良好な積層フィルムが得られることを見出し、本発明に到達した。

[0008] 本発明の、基材フィルムの少なくとも片面に樹脂層が設けられた積層フィルムは、

樹脂層が設けられた基材フィルム面は、粒子を実質的に含有しておらず、樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）および架橋剤（C）を含有し、樹脂層面における、非接触表面形状測定機で求めた、展開界面面積率（ $S_d r$ ）が0.025～0.304%であり、最大高さ（ $S_z$ ）が0.01～0.50 $\mu m$ であることを特徴とする。

本発明の積層フィルムによれば、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）のオレフィン成分が、プロピレンまたは1-オクテンを含有することが好ましい。

本発明の積層フィルムによれば、オレフィン成分におけるプロピレンの含有量が70質量%以上であることが好ましい。

本発明の積層フィルムによれば、オレフィン成分における1-オクテンの含有量が15質量%以上であることが好ましい。

本発明の積層フィルムによれば、樹脂層とエポキシプリプレグとの剥離強度が、0.5N/cm以下であることが好ましい。

本発明の積層フィルムの製造方法は、上記の積層フィルムを製造するための方法であって、

基材フィルムに、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）と、架橋剤（C）と、両親媒性オリゴマー、アセチレングリコール、および、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合

物（D）を含有し、液温が20～40℃である樹脂層形成用液状物を塗布する工程、

樹脂層形成用液状物が塗布された基材フィルムを乾燥および延伸する工程、を含むことを特徴とするものである。

本発明の積層フィルムの製造方法によれば、化合物（D）の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）100質量部に対して、2～50質量部である樹脂層形成用液状物を塗布することが好適である。

### 発明の効果

[0009] 本発明の積層フィルムは、樹脂層側の表面が平坦性に優れ、良好な離型性を有し、製膜・加工時に適した易滑性を有するため、両面テープや粘着材料の保護フィルム用途、液晶ディスプレイ用部品、プリント配線板などを製造する際の保護材料や工程材料用途、イオン交換膜やセラミックグリーンシート、放熱シートなどのシート状構造体成形用途、など様々な用途に離型フィルムとして好適に用いることができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の積層フィルムは、粒子を実質的に含有していない少なくとも一方の基材フィルム面に、樹脂層が設けられたものである。樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）および架橋剤（C）を含有し、樹脂層面における、非接触表面形状測定機で求めた展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が0.025～0.304%であり、樹脂層面における、非接触表面形状測定機で求めた最大高さ（ $S_z$ ）が0.01～0.50 $\mu\text{m}$ である。

[0011] <基材フィルム>

本発明の積層フィルムを構成する基材フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリ（1，4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、ポリ乳酸（PLA）などのポリエステルフィルム、ポリプロピレンなどのポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム

、ポリアミド6、ポリ-p-キシリレンアジパミド（MXD6ナイロン）、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド4T、ポリアミド6T、ポリアミド9T、ポリアミド10T、ポリアミド11T、ポリアミド12T、ポリアミド6Iなどのポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリルニトリルフィルム、ポリイミドフィルム、これらの複層体（例えば、ポリアミド6/MXD6ナイロン/ポリアミド6、ポリアミド6/エチレン-ビニルアルコール共重合体/ポリアミド6、ポリアミド6/6T、ポリアミド6/6I、ポリアミド6/6T/6I）や混合体などが用いられ、機械的強度や寸法安定性を有するポリエステルフィルム、ポリアミドフィルムが好ましい。ここで、Tはテレフタル酸を示し、Iはイソフタル酸を示す。なかでも、基材フィルムは、樹脂層との密着性の観点で、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく、また、耐熱性、樹脂層との密着性の観点で、半芳香族ポリアミドフィルムが好ましく、特にポリアミド9Tフィルム、ポリアミド10Tフィルムが好ましい。

[0012] （ポリエステル樹脂）

基材フィルムを構成するポリエステル樹脂の重合方法は、特に限定されず、エステル交換法、直接重合法等が挙げられる。エステル交換触媒としては、Mg、Mn、Zn、Ca、Li、Tiなどの酸化物、酢酸塩等の化合物が挙げられる。また、重縮合触媒としては、Sb、Ti、Geなどの酸化物、酢酸塩等の化合物が挙げられる。

重合後のポリエステル樹脂は、モノマーやオリゴマー、副生成物のアセトアルデヒド等を含有しているため、減圧もしくは不活性ガス流通下、200℃以上の温度で固相重合してもよい。

[0013] ポリエステル樹脂の固有粘度は、0.55～0.80であることが好ましく、0.60～0.75であることがより好ましい。ポリエステル樹脂は、固有粘度が上記範囲未満であると、フィルムの製膜時に切断が起こり易く、安定的に製膜するのが困難であり、得られたフィルムの強度も低い。一方、ポリエステル樹脂は、固有粘度が上記範囲を超えると、フィルムの生産工程

において、樹脂の溶融押出時に剪断発熱が大きくなり、押出機にかかる負荷が大きくなり、生産速度を犠牲にせざるを得なかったり、フィルムの厚み制御も難しくなる等、フィルムの生産性が低下する。また、得られたフィルムは、熱分解やゲル化物が増加して、表面欠点や異物、表面粗大突起が増加する。また、あまりに固有粘度の高いものは、重合時間や重合プロセスが長く、コストを押し上げる要因ともなる。

[0014] (半芳香族ポリアミド樹脂)

基材フィルムを構成する半芳香族ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸成分とジアミン成分から構成され、ジカルボン酸成分またはジアミン成分中に芳香族成分を有するものであり、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジアミン成分とから構成されることが好ましい。

[0015] (基材フィルムの製造)

次に基材フィルムの製造方法について説明する。

まず、十分に乾燥された樹脂を押出機に供給し、十分に可塑化され、流動性を示す温度以上で溶融し、必要に応じて選ばれたフィルターを通過させ、その後ＴダイやＩダイなどのフラットダイから溶融ポリマーをシート状に吐出し、ガラス転移温度（ $T_g$ ）以下に温度調節した冷却ロールやスチールベルトなどの移動冷却体の冷却面に密着させて未延伸フィルムを得る。シート状に吐出した溶融ポリマーを移動冷却体に密着させて冷却固化するための方法として、エアーナイフキャスト法、静電印加法、バキュームチャンバ法等の方法を使用することができる。

得られた未延伸フィルムは、機械的特性向上や耐熱性向上の観点で延伸することが好ましく、すなわち、一軸延伸法により一軸配向させるか、もしくは二軸延伸法により二軸配向させる。二軸延伸法としては、特に限定はされないが、フラット式逐次二軸延伸法、フラット式同時二軸延伸法、チューブ法等を用いることができる。

なかでも、ポリエステルフィルムの延伸においては、フラット式逐次二軸延伸法が最適であり、半芳香族ポリアミドフィルムの延伸においては、フラ

ット式同時二軸延伸法が最適である。

[0016] ポリエステルフィルムの一軸延伸法では、未延伸フィルムを、樹脂の  $T_g$  ～  $T_g$  より  $50^\circ\text{C}$  高い温度の範囲で、長手もしくは巾方向に、2～6 倍程度の延伸倍率となるよう延伸する。

同時二軸延伸法では、未延伸フィルムを、樹脂の  $T_g$  ～  $T_g$  より  $50^\circ\text{C}$  高い温度の範囲で、長手および巾方向にそれぞれ 2～4 倍程度の延伸倍率となるよう二軸延伸する。同時二軸延伸機に導く前に、未延伸フィルムに 1.2 倍程度までの予備縦延伸を施しておいてもよい。

また、逐次二軸延伸法では、未延伸フィルムを、加熱ロールや赤外線等で加熱し、長手方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。縦延伸は 2 個以上のロールの周速差を利用し、ポリエステルの  $T_g$  ～  $T_g$  より  $40^\circ\text{C}$  高い温度の範囲で、延伸倍率 2.5～4.0 倍とするのが好ましい。縦延伸フィルムを、続いて連続的に、巾方向に横延伸、熱固定、熱弛緩の処理を順次施して、二軸配向フィルムとする。横延伸は樹脂の  $T_g$  ～  $T_g$  より  $40^\circ\text{C}$  高い温度で開始し、最高温度は樹脂の融点 ( $T_m$ ) より ( $100\sim40$ )  $^\circ\text{C}$  低い温度であることが好ましい。横延伸の倍率は最終的なフィルムの要求物性に依存し調整されるが、3.5 倍以上、さらには 3.8 倍以上とするのが好ましく、4.0 倍以上とするのがより好ましい。長手方向と巾方向に延伸後、さらに、長手方向および／または巾方向に再延伸することにより、フィルムの弾性率を高めたり寸法安定性を高めたりすることもできる。

延伸に続き、樹脂の  $T_m$  より ( $50\sim10$ )  $^\circ\text{C}$  低い温度で数秒間の熱固定処理と、熱固定処理と同時にフィルム巾方向に 1～10% の弛緩することが好ましい。熱固定処理後、フィルムを  $T_g$  以下に冷却して二軸延伸フィルムを得る。

[0017] 半芳香族ポリアミドフィルムの延伸においては、上記のように、フィルム厚み精度が良く、フィルム巾方向の物性が均一であることから、フラット式同時二軸延伸法が最適である。フラット式同時二軸延伸法のための延伸装置としては、スクリー式テンター、パンタグラフ式テンター、リニアモータ

一駆動クリップ式テンターなどを用いることができる。

延伸倍率は、最終的に得られる半芳香族ポリアミドフィルムの耐熱性や力学強度が優れるために、長手方向および巾方向にそれぞれ1.5～10倍の範囲であることが好ましく、2～5倍であることがより好ましい。

延伸速度は、長手方向と巾方向の延伸歪み速度がいずれも400%/minを超えることが好ましく、800～12000%/minであることがより好ましく、1200～6000%/minであることがより好ましい。歪み速度が400%/min以下であると、延伸の途中で結晶が成長して、フィルムが破断し、反対に歪み速度が速すぎると、未延伸シートは、変形に追従できなくなって破断する場合がある。

延伸温度は、半芳香族ポリアミド樹脂の $T_g$ 以上であることが好ましく、 $T_g$ を超えかつ $(T_g + 50)^\circ\text{C}$ 以下であることがより好ましい。延伸温度が $T_g$ 未満の場合は、フィルムの破断が生じやすく、安定した製造を行うことができず、反対に $(T_g + 50)^\circ\text{C}$ を超えると、延伸ムラが生じる場合がある。

半芳香族ポリアミドフィルムは、上記のような延伸を行った後、延伸時に使用したクリップでフィルムを把持したまま、必要に応じて熱固定処理を行うことが好ましい。好ましい熱固定処理温度は、 $250 \sim (T_m - 5)^\circ\text{C}$ であり、 $280 \sim (T_m - 10)^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。熱固定処理温度が $250^\circ\text{C}$ 未満である場合、延伸前に半芳香族ポリアミドフィルム上に設けられた、酸変性オレフィン樹脂を含有する樹脂層は、硬化反応が不十分となり、離型性が低下する。

さらに、熱固定処理を行った後、フィルムは、クリップに把持されたまま、必要に応じて1～10%の弛緩処理を行うことが好ましく、3～7%の弛緩処理を行うことがより好ましい。フィルムは、弛緩処理を行うことで、十分な寸法安定性を得られるようになる。

所望により熱固定処理や弛緩処理を行った後、冷却し、巻き取りロールに巻き取ることで、半芳香族ポリアミド樹脂延伸フィルムロールが得られる。

得られた半芳香族ポリアミド樹脂延伸フィルムロールは、所望の中にスリットすることができる。

[0018] (多層構成の基材フィルム)

上記製造方法によって、単層構成の基材フィルムが得られるが、基材フィルムは、2種以上の層を積層してなる多層構成のフィルムであってもよい。

多層フィルムは、上記製造方法において、それぞれの層を構成する樹脂を別々に溶融して、複層ダイスを用いて押出し、固化前に積層融着させた後、二軸延伸、熱固定する方法や、2種以上の樹脂を別々に溶融、押出してそれぞれフィルム化し、未延伸状態で、または延伸後に、それらを積層融着させる方法などによって製造することができる。プロセスの簡便性から、複層ダイスを用い、固化前に積層融着させることが好ましい。

[0019] 本発明において、基材フィルムは、上記のように、単層構成であっても多層構成（例えば、二種二層、二種三層、三種三層、四層またはそれ以上の多層等）であってもよいが、片面ごとに表面粗度を制御でき、巻取り性などのハンドリング性を向上させることができる観点から、多層構成であることが好ましい。二種二層、二種三層の構成がより好ましく、二種二層がさらに好ましい。二種二層の構成とは、二種類の層形成用材料を用いて製造された二層構成のことであり、これらの二層は組成（例えば、粒子含有量）が異なっている。二種三層の構成とは、二種類の層形成用材料を用いて製造された三層構成のことであり、2つの最外層と中間層とは組成（例えば、粒子含有量）が異なっている。三種三層の構成とは、三種類の層形成用材料を用いて製造された三層構成のことであり、これらの三層は互いに組成（例えば、粒子含有量）が異なっている。

[0020] (粒子)

基材フィルムは、易滑性の付与および各工程での傷発生防止を主たる目的として、粒子を含有することも可能である。しかし、本発明の積層フィルムを構成する基材フィルムは、樹脂層が積層される面側には、粒子を実質的に含有しないことが必要である。基材フィルムの樹脂層を形成する面は粒子を

実質的に含有しないため、後述する特定の酸変性ポリオレフィン樹脂（A）および架橋剤（C）を含む樹脂層を形成した樹脂層面は平坦性に優れている。一方、樹脂層を形成する面以外の基材フィルムの各層には、本発明の効果を損なわない範囲で粒子を含有してもよい。なお、「粒子を実質的に含有しない」とは、基材フィルムの樹脂層を形成する面には粒子を添加せずに製造したことを意味する。したがって、樹脂層を形成する基材フィルム面の粒子含有量はゼロであることが特に好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲で、0.001質量%以下、さらに好ましくは0.0005質量%以下程度含まれていても差し支えない。

[0021] 基材フィルムが含有する粒子の種類は、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、酸化チタン等の無機粒子、アクリル樹脂、スチレン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の有機粒子等が挙げられる。さらに、基材を構成する樹脂の製造工程中、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。

[0022] また、粒子の形状も、特に限定されるものではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれでもよい。

粒子の硬度、比重、色等についても特に制限はない。粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

粒子の平均粒径は、好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは0.01～3  $\mu\text{m}$ の範囲である。平均粒径が5  $\mu\text{m}$ を超える場合には、基材フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、例えば、転写用に使用する場合、転写する成型面の表面形状に影響を与える場合がある。

[0023] 基材フィルムにおける粒子の含有量は、通常5質量%以下であり、好ましくは0.0003～3質量%の範囲である。粒子含有量が5質量%を超えると、本発明の積層フィルム製造時の延伸工程においてフィルムの破断が生じ

やすくなることがある。

[0024] 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、各層を構成する樹脂を製造する任意の段階において添加することができる。ポリエステルを製造する工程の場合、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、添加するのがよい。

[0025] (添加剤)

基材フィルムは、必要に応じ、添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、ピニング剤等を含有することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられ、熱安定剤としては、リン系化合物等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等が挙げられる。

[0026] (厚み)

基材フィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されないが、機械的強度、ハンドリング性および生産性などの点から、通常  $5 \sim 300 \mu\text{m}$  であり、 $10 \sim 150 \mu\text{m}$  が好ましい。

[0027] <樹脂層>

本発明の積層フィルムは、上記の基材フィルムの、粒子を実質的に含有しない層の少なくとも片面に、樹脂層が設けられたものである。樹脂層を構成する樹脂成分は、樹脂層に良好な離型性を付与する観点より、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が用いられ、さらに、架橋剤 (C) を含有することが必要である。樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) と、架橋剤 (C) と、両親媒性オリゴマー、アセチレングリコール、および、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物 (D) を含有する樹脂層形成用液状物を塗布することにより形成することができる。

[0028] (酸変性ポリオレフィン樹脂 (A))

酸変性ポリオレフィン樹脂は、オレフィン成分を主成分とし、酸変性成分

により変性された樹脂である。樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）を2種類以上含有してもよい。

酸変性ポリオレフィン樹脂を構成するオレフィン成分は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネンから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

[0029] アクリル粘着剤との離型性の観点では、オレフィン成分は、エチレンを含むことがより好ましい。アクリル粘着剤との離型性をさらに向上させる観点で、オレフィン成分におけるエチレンの含有量は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

[0030] また、エポキシ樹脂との離型性の観点では、オレフィン成分は、プロピレンを含むことがより好ましい。エポキシ樹脂との離型性をさらに向上させる観点で、オレフィン成分におけるプロピレンの含有量は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが最も好ましい。

[0031] また、易滑性向上の観点では、オレフィン成分は、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネンなどの炭素数が6以上のオレフィン成分を含有することが好ましく、特に1-オクテンを含有することが好ましい。易滑性をさらに向上させる観点で、オレフィン成分における1-オクテンの含有量は、15質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましい。

[0032] 本発明の課題である平坦性を向上させる観点から、酸変性ポリオレフィン樹脂を構成するオレフィン成分は、1-ブテン、1-ペンテンの含有量が、ポリオレフィン成分の20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、1-ブテンまたは1-ペンテンを含有しないことが特に好ましい。

[0033] 酸変性ポリオレフィン樹脂を構成する酸変性成分としては、不飽和カルボン酸成分が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等のほか、不飽和ジカルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等が挙げられる。中でも、後述する樹脂の水性分散化において、樹脂を安定的に分散するために、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が特に好ましい。これらの酸変性成分は酸変性ポリオレフィン樹脂中に２種類以上含まれていてもよい。

[0034] 酸変性ポリオレフィン樹脂における酸変性成分の割合は、１～１０質量%であることが好ましく、２～９質量%であることがより好ましい。酸変性成分が１質量%未満の場合は、樹脂層に含まれる酸変性ポリオレフィン樹脂中の極性基の割合が少なくなるため、樹脂層は、基材フィルムとの十分な密着性が得られない傾向にあり、樹脂層から離型した被着体を汚染することがある。さらに後述する樹脂の水性分散化において、樹脂を安定的に分散するのが困難になる傾向がある。一方、酸変性成分の割合が１０質量%を超える場合は、極性基の割合が多くなるため、樹脂層と基材フィルムとの密着性が十分にはなるが、樹脂層と被着体との密着性も同時に高くなるため、被着体との離型性が低下する傾向がある。

[0035] また、基材フィルムとの密着性をさらに向上させる理由から、酸変性ポリオレフィン樹脂は、側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分を含有してもよい。

側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分としては、（メタ）アクリル酸と炭素数１～３０のアルコールとのエステル化物が挙げられ、中でも入手のし易さの点から、（メタ）アクリル酸と炭素数１～２０のアルコールとのエステル化物が好ましい。そのような化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アク

リル酸オクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらの混合物を用いてもよい。この中で、ポリエステルフィルムとの接着性の点から、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチルがより好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルがさらに好ましく、アクリル酸エチルが特に好ましい。「（メタ）アクリル酸～」とは、「アクリル酸～またはメタクリル酸～」を意味する。

側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分は、酸変性成分と同様、分子内に極性基を有している。そのため側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分を酸変性ポリオレフィン樹脂中に含めることによって、樹脂層は、基材フィルムとの密着性が高くなる。しかし、側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分が多すぎると、オレフィン由来の樹脂の性質が失われ、樹脂層は、被着体との離型性が低下する可能性がある。酸変性ポリオレフィン樹脂中における、側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分の割合は、1～40質量%であることが好ましく、2～35質量%であることがより好ましく、3～30質量%であることがさらに好ましく、6～18質量%であること特に好ましい。

なお、側鎖に酸素原子を含むエチレン性不飽和成分を含有する酸変性ポリオレフィン樹脂を用いても、基材フィルムとの密着性以外に樹脂層が有する離型性を損ねることがない。

[0036] 酸変性ポリオレフィン樹脂には、その他のモノマーが、少量、共重合されていてもよい。その他のモノマーとして、例えば、ジエン類、（メタ）アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル類、ハロゲン化ビニリデン類、一酸化炭素、二酸化硫黄等が挙げられる。

[0037] 酸変性ポリオレフィン樹脂を構成する各成分は、酸変性ポリオレフィン樹脂中に共重合されていればよく、その形態は限定されない。共重合の状態としては、例えば、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合（グラ

フト変性)などが挙げられる。

[0038] 酸変性ポリオレフィン樹脂の融点は80～200℃であることが好ましく、90～150℃であることがより好ましい。酸変性ポリオレフィン樹脂は、融点が200℃を超えると、基材フィルム表面に樹脂層を形成する時に、高温処理が必要となることがある。一方、酸変性ポリオレフィン樹脂の融点が80℃未満では、樹脂層は離型性が低下することがある。

[0039] 本発明に用いることができる酸変性ポリオレフィン樹脂としては、アルケマ社製のボンダインシリーズ、三井・デュポンポリケミカル社製のニクレルシリーズや、日本ポリエチレン社製のレクスパールシリーズ、三洋化成社製のユーメックスシリーズ、エボニック社製のベストプラスシリーズ、ダウ・ケミカル社製のプリマコールシリーズ、アフィニティシリーズ、三井化学社製のアドマーシリーズ、東洋紡社製のトーヨータックシリーズなどの商品が挙げられる。

[0040] (ポリビニルアルコール (B))

本発明において、樹脂層は、離型性向上の観点でポリビニルアルコールを含有していることが好ましい。ポリビニルアルコールは、特に限定されないが、ビニルエステルの重合体を完全または部分ケン化したものなどが挙げられる。ポリビニルアルコールは、樹脂層中に含有することによって、樹脂層と基材フィルムとの密着性を向上させ、また樹脂層と被着体との離型性を向上させる効果を奏する。本発明におけるポリビニルアルコールは、後述のように液状物として使用する場合のために、水溶性を有していることが好ましい。

[0041] ポリビニルアルコールは、樹脂層の表面平坦性、高温域での離型性の観点で、ケン化度が90%以上であることが好ましく、93%以上であることがさらに好ましい。

[0042] ポリビニルアルコールの含有量は、樹脂層と被着体との離型性向上や剥離後の被着体への転写抑制の観点から、上記樹脂100質量部に対して10～1000質量部であることが好ましく、100～1000質量部であること

がより好ましく、210～800質量部であることがさらに好ましく、300～600質量部であることが特に好ましい。

[0043] 本発明に用いることができるポリビニルアルコールとしては、例えば、日本酢ビ・ポバール社製の「JP-15」や「JT-05」、「JL-05E」、「JM-33」、「JM-17」、「JF-05」、「VC-10」、クラレ社製の「クラレポバール」の「PVA-CST」、「PVA-624」、「PVA-203」、「PVA-220」、「PVA-405」などの商品が挙げられる。

[0044] (架橋剤(C))

本発明において、樹脂層は、良好な離型性を付与する観点で、上記酸変性ポリオレフィン樹脂とともに架橋剤を含有することが必要である。樹脂層は、架橋剤を含むことにより、樹脂層の構成成分が架橋して離型性が向上し、樹脂層の凝集力が向上し、被着体に移行しにくくなり、また耐水性が向上する。

[0045] 架橋剤の含有量は、上記酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して1～20質量部であることが好ましく、2～15質量部であることがより好ましく、2～10質量部であることがさらに好ましい。架橋剤の含有量が1質量部未満であると、樹脂層は、凝集力が弱くなり、基材フィルムとの密着性に劣り、被着体に移行しやすくなる傾向にある。一方、20質量部を超えると、樹脂層は、被着体との間で反応し離型性に乏しくなったり、樹脂層を形成するための液状物は、増粘し、安定性が低下することがある。

[0046] 架橋剤としては、カルボキシル基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物等を用いることができ、多官能エポキシ化合物；多官能イソシアネート化合物；多官能アジリジン化合物；カルボジイミド基含有化合物；オキサゾリン基含有化合物；フェノール樹脂；および尿素化合物、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のアミノ樹脂等が挙げられる。これらのうちの1種類を使用しても2種類以上を併用してもよい。このうち、多官能イソシアネート化合物、メラミン樹脂、尿素化合物、多官能エポキシ化合物、カルボ

ジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物等が好ましく、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物がより好ましく、オキサゾリン基含有化合物がさらに好ましい。オキサゾリン基含有化合物を用いることにより、被着体との離型性、基材フィルムとの密着性に優れた積層フィルムを得ることが可能となる。また、これらの架橋剤は組み合わせて使用してもよい。

[0047] 多官能エポキシ化合物としては、具体的にはポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物等を用いることができる。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアネート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルが使用可能である。ジエポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテルが使用可能である。

[0048] 多官能イソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、1, 6-ジイソシアネートヘキサン、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールの付加物、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ポリオール変性ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ビトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-

4, 4'-ジイソシアネート、メタフェニレンジイソシアネート等が使用可能である。これらのイソシアネート基を重亜硫酸塩類およびスルホン酸基を含有したフェノール類、アルコール類、ラクタム類、オキシム類および活性メチレン化合物類等でブロックしたブロックイソシアネート化合物を用いてもよい。

多官能イソシアネート化合物の市販品としては、例えば、BASF社製「バソナートHW-100」などが挙げられる。

[0049] 多官能アジリジン化合物としては、例えば、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス-(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオネート等が使用可能である。

[0050] カルボジイミド基含有化合物としては、分子中に1つ以上のカルボジイミド基を有しているものであれば特に限定されるものではない。カルボジイミド化合物は、1つのカルボジイミド部分において、酸変性ポリオレフィン樹脂の酸変性部分における2つのカルボキシル基とエステルを形成し、架橋を達成する。例えば、p-フェニレン-ビス(2, 6-キシリルカルボジイミド)、テトラメチレン-ビス(t-ブチルカルボジイミド)、シクロヘキサン-1, 4-ビス(メチレン-t-ブチルカルボジイミド)等のカルボジイミド基を有する化合物や、カルボジイミド基を有する重合体であるポリカルボジイミド等が使用可能である。これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、取り扱いやすさから、ポリカルボジイミドが好ましい。

ポリカルボジイミドの市販品としては、日清紡ケミカル社製のカルボジライトシリーズが挙げられ、具体的には、水溶性タイプの「SV-02」、「V-02」、「V-02-L2」、「V-04」；エマルジョンタイプの「E-01」、「E-02」；有機溶液タイプの「V-01」、「V-03」、「V-07」、「V-09」；無溶剤タイプの「V-05」が挙げられる。

[0051] オキサゾリン基含有化合物としては、分子中にオキサゾリン基を2つ以上

有しているものであれば、特に限定されるものではない。オキサゾリン化合物は、2つのオキサゾリン部分のそれぞれにおいて、酸変性ポリオレフィン樹脂の酸変性部分における1つのカルボキシル基とアミドエステルを形成し、架橋を達成する。このような重合体は、付加重合性オキサゾリン基含有モノマー単独もしくは他のモノマーとの重合によって作成できる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等を挙げることができる。付加重合性オキサゾリン基含有モノマーは、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。これらの中でも2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが工業的にも入手しやすく好適である。他のモノマーは、付加重合性オキサゾリン基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば制限なく、例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基）等の（メタ）アクリル酸エステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸およびその塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、第三級アミン塩等）等の不飽和カルボン酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド、*N*、*N*-ジアルキルアクリルアミド、*N*、*N*-ジアルキルメタクリレート（アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等）等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレン、プロピレン等の $\alpha$ -オレフィン類；塩

化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等の含ハロゲン $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和脂肪族モノマー類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和芳香族モノマー等を挙げることができる。他のモノマーは、これらの1種または2種以上のモノマーを使用することができる。これらの中でも、取り扱いやすさからオキサゾリン基含有ポリマーが好ましい。

オキサゾリン基含有ポリマーの市販品としては、日本触媒社製のエポクロスシリーズが挙げられ、具体的には、水溶性タイプの「WS-500」、「WS-700」；エマルジョンタイプの「K-1010E」、「K-1020E」、「K-1030E」、「K-2010E」、「K-2020E」、「K-2030E」などが挙げられる。

[0052] フェノール樹脂としては、例えば、フェノールやビスフェノールA、*p*-tert-ブチルフェノール、*o*-クチルフェノール、*p*-クミルフェノール等のアルキルフェノール、*p*-フェニルフェノール、クレゾール等を原料として調製したレゾール型フェノール樹脂および／またはノボラック型フェノール樹脂が使用可能である。

[0053] 尿素樹脂としては、例えば、ジメチロール尿素、ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールプロピレン尿素、テトラメチロールアセチレン尿素、4-メトキシ5-ジメチルプロピレン尿素ジメチロールが使用可能である。

[0054] メラミン樹脂は、例えば、官能基としてイミノ基、メチロール基、および／またはアルコキシメチル基（例えばメトキシメチル基、ブトキシメチル基）を1分子中に有する化合物である。メラミン樹脂としては、イミノ基型メチル化メラミン樹脂、メチロール基型メラミン樹脂、メチロール基型メチル化メラミン樹脂、完全アルキル型メチル化メラミン樹脂等が使用可能である。メラミン樹脂の熱硬化を促進するため、例えば*p*-トルエンスルホン酸等の酸性触媒を用いることが好ましい。

[0055] ベンゾグアナミン樹脂としては、例えば、トリメチロールベンゾグアナミン、ヘキサメチロールベンゾグアナミン、トリスメトキシメチルベンゾグアナミン、ヘキサキスメトキシメチルベンゾグアナミン等が使用可能である。

## [0056] (化合物(D))

本発明における樹脂層は、樹脂成分とともに化合物(D)を含有する樹脂層形成用液状物を用いて形成することができる。樹脂層を形成するための液状物に化合物(D)を含有させて、特定の方法で樹脂層を形成することで、樹脂層において、平坦性と易滑性を両立させることができる。

化合物(D)は、両親媒性オリゴマー、アセチレングリコール、および、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物である。

両親媒性オリゴマーとは、分子中に疎水性構造（疎水性セグメントともいう）と親水性構造（親水性セグメントともいう）の両方を有するオリゴマーを指す。

疎水性セグメントとしては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキルフェニル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロポリエーテル基等が挙げられる。これらは、単独で含まれていてもよく、また、複数が組み合わされた構造であってもよい。

親水性セグメントとしては、特に限定されないが、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等のポリオキシアルキレングリコール；グリセリン、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリン、フルクトース、スクロース、グルコース、マルトース等の多価アルコールが挙げられる。

アセチレングリコールの具体例としては、2, 5, 8, 11-テトラメチルー6-ドデシン-5, 8-ジオール、5, 8-ジメチルー6-ドデシン-5, 8-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチルー5-デシン-4, 7-ジオール、4, 7-ジメチルー5-デシン-4, 7-ジオール、2, 3, 6, 7-テトラメチルー4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 6-ジメチルー4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 6-ジエチルー4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 5-ジメチルー3-ヘキシン-2, 5-ジオール等が挙げられる。

アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物は、アセチレングリコールの具体例で挙げた化合物のエチレンオキサイド付加物が挙げられる。

[0057] 化合物（D）は、20℃の100gの水に対する溶解量が0.05g以上であるもの、または、20℃の水100gに対して化合物（D）を0.1g入れて攪拌したときに分散するものが好ましい。化合物（D）は、溶解量が0.05gを下回る場合、または水に分散しない場合、樹脂層形成用液状物と混ざらず、経時で分離してしまい、樹脂層形成用液状物は、安定性に劣ることがあるだけでなく、形成された樹脂層は、外観を損ねる傾向にある。

[0058] 樹脂層形成用液状物における化合物（D）の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）100質量部に対して2～50質量部であることが好ましく、3.5～30質量部であることがより好ましく、5～25質量部であることがさらに好ましい。樹脂層形成用液状物における化合物（D）の含有量が2質量部未満であると、非接触表面形状測定機で求めた展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が0.025～0.304%の樹脂層表面を得ることが困難な場合がある。一方、化合物（D）の含有量が50質量部を超えると、樹脂層は、離型性が低下したり、または、干渉斑が発現したり、平坦性が低下し、最大高さ（ $S_z$ ）が0.01～0.50 $\mu\text{m}$ を満たさない場合がある。

樹脂層形成用液状物における化合物（D）は、種類によっては、基材フィルムに塗布後の熱処理によって揮発してしまうことがあり、形成された樹脂層には残存しない場合がある。

[0059] 本発明において化合物（D）として用いることができる市販品について例示すると、両親媒性オリゴマーとしては、共栄社化学社製ポリフローシリーズ「KL-900」が挙げられ、アセチレングリコールとしては、日信工業社製オルフィンシリーズ「D-10」が挙げられ、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物としては、日信工業社製オルフィンシリーズ「E1004」、「E1006」、「E1010」や、サーフィノールシリーズ「420」、「440」、「485」等が挙げられる。

[0060] 本発明において、樹脂層は、本発明の効果を損なわない範囲で、滑剤を含

有してもよい。滑剤として、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、ケイ酸ソーダ、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化錫、三酸化アンチモン、カーボンブラック、二硫化モリブデン等の無機粒子や、アクリル系架橋重合体、スチレン系架橋重合体、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレンワックス等の有機粒子、界面活性剤等が挙げられる。

[0061] <樹脂層形成用液状物>

本発明において、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）と架橋剤（C）と化合物（D）を含有する樹脂層形成用液状物を構成する液状媒体は、水性媒体であることが好ましい。水性媒体とは、水と両親媒性有機溶剤とを含み、水の含有量が2質量%以上である溶媒を意味し、水のみでもよい。

両親媒性有機溶剤とは、20℃における有機溶剤に対する水の溶解性が5質量%以上である有機溶剤をいう（20℃における有機溶剤に対する水の溶解性については、例えば「溶剤ハンドブック」（講談社サイエンティフィク、1990年第10版）等の文献に記載されている）。

両親媒性有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジメチル等のエステル類、エチレングリコール-n-ブチルエーテル等のエチレングリコール誘導体類、そのほか、アンモニアを含む、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン等の有機アミン化合物、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどのラクタム類等を挙げることができる。

[0062] 樹脂層形成用液状物の固形分濃度は、積層条件、目的とする厚さや性能等により適宜選択でき、特に限定されるものではない。しかし、液状物の粘性

を適度に保ち、かつ、均一な樹脂層を形成させるためには、2～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。

樹脂層形成用液状物には、その性能が損なわれない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤などを添加することもできる。

[0063] <積層フィルムの製造>

本発明の積層フィルムの製造方法は、基材フィルムに、樹脂層形成用液状物を塗布し、塗布された基材フィルムを、乾燥および延伸する工程を含む。本発明で規定する展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）を有する樹脂層面を得るためには、樹脂層形成用液状物塗布時の液温は、20～40℃であることが必要であり、25～35℃であることが好ましい。樹脂層形成用液状物は、塗布時の液温が20℃未満であると、増粘により、均一に塗布することが困難になり、樹脂層面の最大高さ（ $S_z$ ）が高くなる場合がある。一方、樹脂層形成用液状物は、塗布時の液温が40℃を超えると、樹脂層乾燥時に突沸が発生しやすくなり、樹脂層面の展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が高くなる場合がある。

樹脂層形成用液状物を基材フィルムに塗布する方法としては、公知の方法、例えば、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング、リップコーティング、エアナイフコーティング、カーテンフローコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング、はけ塗り法等を挙げることができ、上記樹脂層形成用液状物は、コートスジの発生を抑制できるため、特にグラビアロールコーティングする場合に有効である。

[0064] 本発明の積層フィルムの製造方法においては、樹脂層形成用液状物を基材フィルムの製造工程中に塗布する工程と、基材フィルムと共に乾燥および延伸する工程を含む。さらに、配向延伸や熱固定処理する工程を含むことが好ましい。

樹脂層形成用液状物を基材フィルムの製造工程中に塗布することにより、基材フィルム表面の配向結晶化の程度が小さい状態で樹脂層を形成すること

ができるため、基材フィルムと樹脂層の密着力が向上する。また、基材フィルムが緊張した状態で、より高温で樹脂層を熱処理できるので、基材フィルムの品位を低下させることなく、離型性や残存接着力を向上させることができる。

逐次二軸延伸法を採用して、一軸方向に延伸された基材フィルムに前記液状物を塗布し、液状物の塗布された基材フィルムを乾燥、その後、基材フィルムを前記方向と直交する方向にさらに延伸し、熱処理することが、簡便さや作業上の理由から好ましい。

[0065] <樹脂層の特性>

本発明の積層フィルムは、易滑性を付与する観点と、被着体への転写を抑制する観点で、非接触表面形状測定機で求めた、樹脂層面の展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が0.025～0.304%であることが必要であり、好ましくは0.03～0.30%であり、より好ましくは0.04～0.25%である。樹脂層は、表面の展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が0.025%未満であると、樹脂層表面に含まれる空気層が非常に少ないため、易滑性が不十分となり、フィルム製造工程時の巻き取り、巻き返し、スリット等で支障を及ぼし、表面にスリ傷が入ったり、巻き取ったロールの外観を損ねる原因となる。また、樹脂層は、表面の展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が0.304%を超えると、樹脂層表面の凹凸が大きくなり、平坦性が損なわれるため、小型電子機器等で求められる平坦性を満たすことが困難となる。

一方、非接触表面形状測定機で求めた、樹脂層が設けられていない基材フィルム面の展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）は、0.20%以上であることが好ましい。樹脂層が設けられていない基材フィルム面は、展開界面面積率（ $S_{dr}$ ）が0.20%未満であると、易滑性が低下し、フィルムを種々の加工に用いる際、加工が困難となることがある。

[0066] 本発明において、積層フィルムを構成する樹脂層の表面は、被着体への表面性状転写抑制の観点から、表面粗さパラメータ最大高さ（ $S_z$ ）が0.01～0.50  $\mu\text{m}$ であることが必要であり、0.01～0.40  $\mu\text{m}$ である

ことが好ましく、 $0.01 \sim 0.20 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。樹脂層の表面粗さが上記範囲であることにより、樹脂層が平坦化され、被着体への樹脂層の粗大突起転写が抑制される。

[0067] 本発明の積層フィルムは、エポキシプリプレグを樹脂層に貼り付けて測定したときの、樹脂層とエポキシプリプレグとの間の剥離強度は、 $0.01 \sim 0.5 \text{ N/cm}$ であることが好ましく、 $0.01 \sim 0.35 \text{ N/cm}$ であることがより好ましく、 $0.01 \sim 0.15 \text{ N/cm}$ であることがさらに好ましい。剥離強度が $0.5 \text{ N/cm}$ を超えると、重剥離であり、離型用フィルムとして実用的に使用することが難しくなる。

[0068] 本発明の積層フィルムは、粘着材料としてのアクリル系被着体を樹脂層に貼り付けて測定したときの、樹脂層と被着体との間の剥離強度は、 $3.0 \text{ N/cm}$ 以下であることが好ましく、 $2.8 \text{ N/cm}$ 以下であることがより好ましく、 $2.6 \text{ N/cm}$ 以下であることがさらに好ましい。剥離強度が $3.0 \text{ N/cm}$ を超えると、重剥離であり、離型用フィルムとして実用的に使用することが難しくなる。

[0069] 本発明において樹脂層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 0.7 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。樹脂層の厚みが $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、十分な離型性が得られず、 $1 \mu\text{m}$ を超えると、被着体に移行しやすくなり、またコストアップとなるため好ましくない。

## 実施例

[0070] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。積層フィルムの特性は下記の方法で測定した。

[0071] (1) 平坦性（展開界面面積率（ $S_d r$ ）、最大高さ（ $S_z$ ））

非接触表面形状測定機（日立ハイテック社製VS1800）を用い、ISO 25178に準拠し、樹脂層面については、展開界面面積率（ $S_d r$ ）と最大高さ（ $S_z$ ）を測定し、基材フィルムの樹脂層が設けられていない面につ

いては、展開界面面積率（ $S_d r$ ）を測定した。測定は各層面10箇所行い、平均値を測定結果とした。

（測定条件）

- ・対物レンズ：50倍
- ・測定面積：112  $\mu\text{m}$  × 112  $\mu\text{m}$
- ・測定モード：WAVE

（解析条件）

- ・面補正：4次

[0072] （2）易滑性（動摩擦係数（ $\mu d$ ））

引張試験機（島津製作所社製E Z-L X）を用い、J I S K 7 1 2 5に準拠し、樹脂層面と、基材フィルムの樹脂層が設けられていない面との動摩擦係数（ $\mu d$ ）を求め、下記の基準で評価した。測定は5箇所行い、平均値を測定結果とした。

優：0.25未満

良：0.25以上、0.30未満

可：0.30以上、0.40未満

不可：0.40以上

[0073] （3）エポキシプリプレグに対する離型性（剥離強度）

60mm×100mmの大きさのエポキシプリプレグ（住友ベークライト社製E I - 6 7 6 5）の両面を、得られた積層フィルムの樹脂層側で挟み、1.07kPa（8Torr）の真空プレス機中で、30℃から150℃まで15℃/分で昇温し、150℃で22分間保持した後、さらに5℃/分で190℃まで昇温し、5kg/cm<sup>2</sup>の圧力を10分間かけた後、15kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけながら、190℃で70分間保持した。その後、室温まで冷却を行うことで、試料を得た。

得られた試料の、硬化後のエポキシプリプレグと積層フィルムとの剥離強度を、23℃の恒温槽で引張試験機（島津製作所社製オートグラフAGX-V）にて、剥離角度180度、剥離速度300mm/分の条件で測定した。

測定は5箇所行い、平均値を測定結果とした。

[0074] (4) アクリル系粘着剤に対する離型性（剥離強度）

得られた積層フィルムの樹脂層側に、巾50mm、長さ150mmのアクリル系粘着テープ（日東電工社製No. 31B／アクリル系粘着剤）をゴムロールで圧着して試料とした。試料を、金属板／ゴム板／試料／ゴム板／金属板の形で挟み、2kPa荷重、70℃の雰囲気中で20時間放置し、その後30分以上冷却して常温に戻して剥離強度測定用試料を得た。

剥離強度測定用試料の、アクリル系粘着テープと積層フィルムとの剥離強度を、23℃の恒温槽で引張試験機（島津製作所社製オートグラフAGX-V）にて、剥離角度180度、剥離速度300mm／分の条件で測定した。測定は5箇所行い、平均値を測定結果とした。

[0075] (5) 被着体への転写（剥離後の被着体表面の最大高さ（Sz））

得られた積層フィルムの樹脂層側に、ビスフェノール型エポキシ樹脂（三菱化学社製JER828）100質量部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸主成分の酸無水物（新日本理化社製MH-700）50質量部、および硬化促進剤（酸アプロ社製UCAT18X）2質量部を混合することによって得られたエポキシ樹脂組成物を、乾燥後の厚みが20μmになるようにメイヤーバーを用いて塗布し、160℃で30分間乾燥して、エポキシ樹脂組成物が積層した積層体を得た。

その後、エポキシ樹脂組成物／積層フィルム間で剥離し、エポキシ樹脂組成物の樹脂層面側について、上記「(1) 平坦性」に記載された方法で、最大高さ（Sz）を測定し、平均値を算出した。

なお、剥離後のエポキシ樹脂組成物の表面の最大高さ（Sz）は、0.40μm以下であることが好ましく、0.30μm以下であることがより好ましく、0.10μm以下であることがさらに好ましい。

[0076] 樹脂層形成用液状物を調製するために、酸変性ポリオレフィン樹脂と水性分散体を、以下の方法により製造した。

[0077] <酸変性ポリオレフィン樹脂A-1の製造>

プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン／エチレン＝99／1（質量比））280gを、4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下で加熱溶融させた後、系内温度を170℃に保って攪拌下、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸32.0gとラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド6.0gをそれぞれ1時間かけて加え、その後1時間反応させた。反応終了後、得られた反応生成物を多量のアセトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥して、酸変性ポリオレフィン樹脂A-1（酸変性量2.3%、融点145℃）を得た。

[0078] <酸変性ポリオレフィン樹脂A-2の製造>

上記酸変性ポリオレフィン樹脂A-1の製造において、プロピレンーエチレン共重合体（プロピレン／エチレン＝99／1（質量比））を、エチレンーアクリル酸エチル共重合体（エチレン／アクリル酸エチル＝93／7（質量比））に変更する以外は、A-1と同様にして、酸変性ポリオレフィン樹脂A-2（酸変性量2.0%、融点105℃）を得た。

[0079] <酸変性ポリオレフィン樹脂A-3の製造>

エチレンー1-オクテン共重合体（エチレン／1-オクテン＝61.9／38.1（質量比））70gと、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸14gとを、4つ口フラスコ中、窒素雰囲気下でキシレン320.4gに加熱溶解させ、系内温度を140℃に保って攪拌を継続した。また、別のフラスコに、ラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド4.2gと、キシレン15.6gとを投入し、均一な溶液とした後、系内を窒素にて置換した。上記のエチレンーオクテン共重合体と無水マレイン酸とが溶解したキシレン溶液中に、ジクミルパーオキサイドのキシレン溶液を30分かけて加え、窒素雰囲気下、系内温度を140℃に保って、5時間攪拌を継続した。その後、4つ口フラスコ内の溶液を50℃まで冷却し、その全量を多量のメタノール中に投入することで、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにアセトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した後、減圧乾燥機中で減圧乾燥し

て、酸変性ポリオレフィン樹脂 A-3（酸変性量 2.2%）を得た。

[0080] <酸変性ポリオレフィン樹脂 A-4 の製造>

上記酸変性ポリオレフィン樹脂 A-1 の製造において、プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン/エチレン=99/1（質量比））を、プロピレン-1-ブテン-エチレン三元共重合体（プロピレン/1-ブテン/エチレン=64.8/23.9/11.3（質量比））に変更する以外は、A-1 と同様にして、酸変性ポリオレフィン樹脂 A-4（酸変性量 6.3%、融点 135℃）を得た。

[0081] 表 1 に、得られた酸変性ポリオレフィン樹脂 A-1～A-4 の構成を示す。

[0082] [表1]

| 種類  | 酸変性ポリオレフィン樹脂の構成（質量%） |       |       |        |              |             |
|-----|----------------------|-------|-------|--------|--------------|-------------|
|     | エチレン                 | プロピレン | 1-ブテン | 1-オクテン | アクリル酸<br>エチル | 無水<br>マレイン酸 |
| A-1 | 1.0                  | 96.7  |       |        |              | 2.3         |
| A-2 | 91.0                 |       |       |        | 7.0          | 2.0         |
| A-3 | 60.6                 |       |       | 37.2   |              | 2.2         |
| A-4 | 10.6                 | 60.7  | 22.4  |        |              | 6.3         |

[0083] <酸変性ポリオレフィン樹脂 A-1 の水性分散体の製造>

ヒーター付きの密閉できる耐圧 1 リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、上記方法で製造した 60.0 g の酸変性ポリオレフィン樹脂 A-1 と、45.0 g のエチレングリコール-n-ブチルエーテル（沸点 171℃）と、6.9 g の N,N-ジメチルエタノールアミン（沸点 134℃、樹脂中の無水マレイン酸単位のカルボキシル基に対して 1.0 倍当量）と、188.1 g の蒸留水とを、上記のガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を 300 rpm として攪拌した。そうしたところ、容器底部には樹脂の沈澱は認められず、浮遊状態となっていることが確認された。そこでこの状態を保ちつつ、10 分後にヒーターの電源を入れ加熱した。そして系内温度を 140℃ に保ってさらに 60 分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度 300

r p mのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。さらに、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2MPa）することで、均一な酸変性ポリオレフィン樹脂A-1の水性分散体（固形分濃度25質量%）を得た。なお、フィルター上には残存樹脂はほとんどなかった。

[0084] <酸変性ポリオレフィン樹脂A-2の水性分散体の製造>

用いる酸変性ポリオレフィン樹脂をA-2に変更する以外は、A-1を水性分散する方法と同様の方法で、酸変性ポリオレフィン樹脂A-2の水性分散体（固形分濃度25質量%）を得た。

[0085] <酸変性ポリオレフィン樹脂A-3の水性分散体の製造>

ヒーター付きの密閉できる耐圧1リットル容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、上記方法で製造した30.0gの酸変性ポリオレフィン樹脂A-3と、90.0gのテトラヒドロフランと、15.0gのトリエチルアミンと、2.4gの2-ジメチルアミノエタノールと、165.0gの蒸留水とを、上記のガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌した。この状態を保ちつつ、10分後にヒーターの電源を入れ加熱を開始した。そして、系内温度を120℃に保ち、さらに60分間攪拌した。その後、攪拌しながら空冷することで室温（約25℃）まで冷却し、得られた分散体の全量を、1リットルナスフラスコに移した。60℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧脱溶剤し、74gの水性媒体を留去した。続いて、ナスフラスコ内の分散体に蒸留水93.6gを加えた後、60℃に加熱した湯浴につけながらエバポレーターを用いて減圧脱溶剤し、82gの水性媒体を留去した。冷却後、ナスフラスコ内の分散体を300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2MPa）することで、均一な酸変性ポリオレフィン樹脂A-3の水性分散体（固形分濃度12.5質量%）を得た。

[0086] <酸変性ポリオレフィン樹脂A-4の水性分散体の製造>

用いる酸変性ポリオレフィン樹脂をA-4に変更する以外は、A-1を水

性分散する方法と同様の方法で、酸変性ポリオレフィン樹脂 A-4 の水性分散体（固形分濃度 25 質量％）を得た。

[0087] 樹脂層形成用液状物を調製するために、ポリビニルアルコール（B）として、以下の水溶液を使用した。

B-1：日本酢ビ・ポバール社製 JT-05 ケン化率 94.5％、重合度 500、固形分濃度 8.0％

B-2：日本酢ビ・ポバール社製 VC-10 ケン化率 99.3％、重合度 1000、固形分濃度 8.0％

[0088] 架橋剤（C）として以下のものを使用した。

C-1：オキサゾリン基含有化合物（日本触媒社製エポクロス WS-700 固形分濃度 25 質量％）

C-2：カルボジイミド基含有化合物（日清紡ケミカル社製カルボジライト V-02-L2 固形分濃度 40 質量％）

[0089] 化合物（D）として以下のものを使用した。

D-1：両親媒性オリゴマー（共栄社化学社製ポリフロー KL-900）

D-2：アセチレングリコール（日信化学工業社製オルフィン D-10）

D-3：アセチレングリコール系エチレンオキサイド付加物（日信化学工業社製オルフィン E1010）

D-4：変性シリコーン（共栄社化学社製ポリフロー KL-401）

[0090] 基材フィルムを構成するポリエチレンテレフタレートを、以下の方法により製造した。

<ポリエチレンテレフタレート P-1>

テレフタル酸とエチレングリコールから、酸化アンチモン触媒とし、常法により重合を行い、実質的に粒子を含有しない溶融重合ポリエチレンテレフタレート P-1 を得た。

<ポリエチレンテレフタレート P-2>

前記 P-1 の重合の際、平均粒径 2.3  $\mu\text{m}$  のシリカ粒子をポリエチレンテレフタレートに対し 0.08 質量％添加し、溶融重合ポリエチレンテレフ

タレート P-2 を得た。

[0091] 実施例 1

＜樹脂層形成用液状物の調製＞

酸変性ポリオレフィン樹脂 A-1 水性分散体と、ポリビニルアルコール水溶液 B-1 と、架橋剤としてのオキサゾリン基含有化合物の水性溶液 C-1 と、化合物 D-1 とを、それぞれ固形分が、100 質量部と、300 質量部と、5 質量部と、20 質量部になるように混合し、最終固形分濃度が 7 質量％になるように水で調整して、樹脂層形成用液状物を得た。

＜積層フィルムの製造＞

ポリエチレンテレフタレート P-1 を押出機 1（スクリー径：50 mm）に、またポリエチレンテレフタレート P-2 を押出機 2（スクリー径：65 mm）にそれぞれ投入して 280℃で溶融後、それぞれの溶融体を T ダイの出口に至る前で、層の厚み比（P-1 からなる P 層／P-2 からなる S 層）が 33／5 となり、総厚みが 600 μm となるよう 2 層で合流積層させた。積層された溶融体を、複層ダイスの T ダイ出口より押出し、T ダイ法ー静電ピニング方式でキャストリングドラムに密着急冷し、厚さ 600 μm の未延伸フィルムを成形した。

続いてこの未延伸フィルムを 90℃に加熱した縦延伸ロールで 3.5 倍に延伸した。

この縦延伸したフィルムの片面（ポリエチレンテレフタレート P-1 からなる P 層の面）に、リバースグラビアコーターを用いて、液温 30℃の樹脂層形成用液状物を 10 g／m<sup>2</sup>（WE T 換算）の塗布量になるように塗布し、樹脂層形成用液状物が塗布された縦延伸フィルムを、横延伸テンターにおいて 120℃で乾燥および 4.5 倍延伸後、230℃で 10 秒間熱処理したのち、冷却し巻き取った。得られた積層フィルムの厚さは 38 μm であり、樹脂層の厚さはおよそ 0.10 μm であった。なお、樹脂層が設けられていない基材フィルム面の展開界面面積率（S d r）は、0.33 であった。

[0092] 実施例 2～19、比較例 2～4、6～8、10、12

基材フィルムの層構成、および、樹脂層形成用液状物の構成と塗布時の液温を表2のとおり変更した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。

[0093] 比較例1

ポリエチレンテレフタレートP-1を押出機1（スクリー径：50mm）に、またポリエチレンテレフタレートP-2を押出機2（スクリー径：65mm）に、それぞれ投入して280℃で溶融後、それぞれの溶融体を複層ダイスのTダイの出口に至る前で、層の厚み比（P-2からなるS層／P-1からなるP層／P-2からなるS層）が5／28／5となり、総厚みが600μmとなるよう3層で合流積層させた。積層された溶融体を、複層ダイスのTダイ出口より押し出し、Tダイ法—静電ピンング方式でキャストイングドラムに密着急冷し、厚さ600μmの未延伸フィルムを成形した。

続いてこの未延伸フィルムを90℃に加熱した縦延伸ロールで3.5倍に延伸した。

そして、この縦延伸したフィルムの片面に樹脂層形成用液状物を塗布した以外は、実施例1と同様にして、積層フィルムを得た。

[0094] 比較例5、9、11

樹脂層形成用液状物の構成を表2～4のとおり変更した以外は、比較例1と同様にして積層フィルムを得た。

[0095] 実施例、比較例で得られた積層フィルムについて各種評価を行った結果を表2～4に示す。

[0096]

[表2]

| 積層フィルムの製造               |                 |     |               |     |        |     |        |     |     |       |                     |        |    |            |        |                      | 積層フィルムの特性    |  |  |  |  |
|-------------------------|-----------------|-----|---------------|-----|--------|-----|--------|-----|-----|-------|---------------------|--------|----|------------|--------|----------------------|--------------|--|--|--|--|
| 基材フィルム                  | 樹脂層形成用液状物の構成    |     |               |     |        |     |        |     |     |       | 樹脂層形成用液状物塗布時の液温(°C) | 樹脂層面   |    |            |        | 剥離後被着体表面             | 離型性          |  |  |  |  |
|                         | 酸変性ポリオレフィン樹脂(A) |     | ポリビニルアルコール(B) |     | 架橋剤(C) |     | 化合物(D) |     | 平坦性 |       |                     | 易滑性    |    | 剥離強度(N/cm) |        |                      |              |  |  |  |  |
|                         |                 |     |               |     |        |     |        |     |     |       |                     |        |    |            |        |                      |              |  |  |  |  |
|                         |                 |     |               |     |        |     |        |     |     |       |                     |        |    |            |        |                      |              |  |  |  |  |
| 層構成<br>P:P-1層<br>S:P-2層 | 種類              | 質量部 | 種類            | 質量部 | 種類     | 質量部 | 種類     | 質量部 | 種類  | 質量部   | Sdr(%)              | Sz(μm) | μd | 評価         | Sz(μm) | エポキシ<br>プライマー<br>接着剤 | アクリル系<br>接着剤 |  |  |  |  |
| 1                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 20  | 0.062 | 0.12                | 0.33   | 可  | 0.07       | 0.05   | 2.4                  |              |  |  |  |  |
| 2                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 200    | C-1 | 5      | D-1 | 20  | 0.073 | 0.13                | 0.34   | 可  | 0.10       | 0.08   | 2.7                  |              |  |  |  |  |
| 3                       | S/P             | A-1 | 100           | -   | -      | C-1 | 5      | D-1 | 20  | 0.074 | 0.20                | 0.33   | 可  | 0.13       | 0.11   | 2.9                  |              |  |  |  |  |
| 4                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-2 | 5      | D-1 | 20  | 0.050 | 0.12                | 0.35   | 可  | 0.08       | 0.05   | 2.8                  |              |  |  |  |  |
| 5                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 2   | 0.029 | 0.10                | 0.38   | 可  | 0.06       | 0.06   | 2.3                  |              |  |  |  |  |
| 6                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 4   | 0.038 | 0.10                | 0.36   | 可  | 0.07       | 0.06   | 2.4                  |              |  |  |  |  |
| 7                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 28  | 0.078 | 0.28                | 0.32   | 可  | 0.21       | 0.08   | 2.5                  |              |  |  |  |  |
| 8                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 50  | 0.112 | 0.47                | 0.31   | 可  | 0.40       | 0.13   | 2.8                  |              |  |  |  |  |
| 9                       | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-2 | 20  | 0.080 | 0.13                | 0.34   | 可  | 0.09       | 0.06   | 2.4                  |              |  |  |  |  |
| 10                      | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-3 | 20  | 0.067 | 0.14                | 0.33   | 可  | 0.09       | 0.07   | 2.4                  |              |  |  |  |  |
| 11                      | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 20  | 0.071 | 0.46                | 0.33   | 可  | 0.40       | 0.05   | 2.5                  |              |  |  |  |  |
| 12                      | S/P             | A-1 | 100           | B-1 | 300    | C-1 | 5      | D-1 | 20  | 0.304 | 0.48                | 0.26   | 良  | 0.39       | 0.05   | 2.5                  |              |  |  |  |  |

実施例

[0097] [表3]

| 積層フィルムの製造               |                 |     |               |          |        |     |        |     |     |     |        |        | 積層フィルムの特性          |        |    |        |            |        |           |          |
|-------------------------|-----------------|-----|---------------|----------|--------|-----|--------|-----|-----|-----|--------|--------|--------------------|--------|----|--------|------------|--------|-----------|----------|
| 基材フィルム                  | 樹脂層形成用液状物の構成    |     |               |          |        |     |        |     |     |     |        |        | 樹脂層形成用液状物塗布時の液温(℃) | 樹脂層面   |    |        | 剥離後被着体表面   | 離型性    |           |          |
|                         | 酸変性ポリオレフィン樹脂(A) |     | ポリビニルアルコール(B) |          | 架橋剤(C) |     | 化合物(D) |     | 平坦性 |     | 易滑性    |        |                    | Sz(μm) | μd | 評価     |            | Sz(μm) | エポキシプライマー | アクリル系粘着剤 |
|                         |                 |     |               |          |        |     |        |     |     |     |        |        |                    |        |    |        |            |        |           |          |
|                         |                 |     |               |          |        |     |        |     |     |     |        |        |                    |        |    |        |            |        |           |          |
| 層構成<br>P:P-1層<br>S:P-2層 | 種類              | 質量部 | 種類            | 質量部      | 種類     | 質量部 | 種類     | 質量部 | 種類  | 質量部 | Sdr(%) | Sz(μm) | Sz(μm)             | μd     | 評価 | Sz(μm) | 剥離強度(N/cm) | 離型性    |           |          |
| 実施例                     | 13              | S/P | A-2           | 100      | B-2    | 30  | C-1    | 5   | D-3 | 5   | 30     | 0.078  | 0.16               | 0.31   | 可  | 0.10   | 0.21       | 1.7    |           |          |
|                         | 14              | S/P | A-2           | 100      | B-1    | 300 | C-1    | 5   | D-1 | 20  | 30     | 0.080  | 0.11               | 0.32   | 可  | 0.07   | 0.18       | 1.5    |           |          |
|                         | 15              | S/P | A-2<br>A-3    | 80<br>20 | B-1    | 300 | C-1    | 5   | D-1 | 20  | 30     | 0.056  | 0.14               | 0.27   | 良  | 0.10   | 0.18       | 1.9    |           |          |
|                         | 16              | S/P | A-2<br>A-3    | 50<br>50 | B-1    | 300 | C-1    | 5   | D-1 | 20  | 30     | 0.036  | 0.18               | 0.21   | 優  | 0.11   | 0.17       | 2.5    |           |          |
|                         | 17              | S/P | A-2<br>A-3    | 20<br>80 | B-1    | 300 | C-1    | 5   | D-1 | 20  | 30     | 0.028  | 0.19               | 0.19   | 優  | 0.12   | 0.16       | 2.8    |           |          |
|                         | 18              | S/P | A-3           | 100      | B-1    | 300 | C-1    | 5   | D-1 | 20  | 30     | 0.026  | 0.16               | 0.22   | 優  | 0.09   | 0.17       | 2.8    |           |          |
|                         | 19              | S/P | A-2<br>A-3    | 20<br>80 | B-1    | 100 | C-1    | 5   | D-1 | 20  | 30     | 0.028  | 0.20               | 0.19   | 優  | 0.12   | 0.18       | 2.9    |           |          |



[0099] 実施例 1 ～ 19 の積層フィルムの樹脂層は、展開界面面積率 ( $S_{dr}$ ) と最大高さ ( $S_z$ ) が本発明で規定する範囲内の数値となり、易滑性に優れ、良好な巻取りロールを得ることができ、かつ、平坦な表面形状が得られ離型性が良好であった。

[0100] 比較例 1、5、9、11 の積層フィルムの樹脂層は、多層構造の基材フィルムの、粒子を含有する S 層に形成されたため、最大高さ ( $S_z$ ) が本発明で規定する範囲外となり、平坦性に劣り、剥離後の被着体表面の最大高さ ( $S_z$ ) も高いものとなった。

比較例 2、3、10 の積層フィルムの樹脂層は、多層構造の基材フィルムの、粒子を含有しない P 層に形成され、最大高さ ( $S_z$ ) が、本発明で規定する範囲内となり、平坦性に優れるが、化合物 (D) を含有しないか含有量が少ない樹脂層形成用液状物を塗布して形成したため、展開界面面積率 ( $S_{dr}$ ) が本発明で規定する範囲外となり、易滑性に劣るものであった。

その他の比較例の積層フィルムの樹脂層も、 $S_{dr}$ 、 $S_z$  が本発明で規定する範囲外であるため、易滑性、平坦性に劣るものであった。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムの少なくとも片面に樹脂層が設けられた積層フィルムであって、  
樹脂層が設けられた基材フィルム面は、粒子を実質的に含有しておらず、  
樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）および架橋剤（C）を含有し、  
樹脂層面における、非接触表面形状測定機で求めた、展開界面面積率（ $S_d r$ ）が0.025～0.304%であり、最大高さ（ $S_z$ ）が0.01～0.50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする積層フィルム。
- [請求項2] 酸変性ポリオレフィン樹脂（A）のオレフィン成分が、プロピレンまたは1-オクテンを含有することを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] オレフィン成分におけるプロピレンの含有量が70質量%以上であることを特徴とする請求項2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] オレフィン成分における1-オクテンの含有量が15質量%以上であることを特徴とする請求項2に記載の積層フィルム。
- [請求項5] 樹脂層とエポキシプリプレグとの剥離強度が、0.5 N/cm以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルムを製造するための方法であって、  
基材フィルムに、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）と、架橋剤（C）と、両親媒性オリゴマー、アセチレングリコール、および、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物（D）を含有し、液温が20～40℃である樹脂層形成用液状物を塗布する工程、  
樹脂層形成用液状物が塗布された基材フィルムを乾燥および延伸する

工程、

を含むことを特徴とする積層フィルムの製造方法。

[請求項7]       化合物（D）の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂（A）100質量部に対して、2～50質量部である樹脂層形成用液状物を塗布することを特徴とする請求項6記載の積層フィルムの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021072

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**B32B 7/022**(2019.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **B32B 27/32**(2006.01)i; **C08J 7/04**(2020.01)i  
FI: B32B7/022; B32B27/00 B; B32B27/32; B32B27/32 101; C08J7/04 CEZ; C08J7/04 Z CER

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)

B32B7/022; B32B27/00; B32B27/32; C08J7/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2021-74915 A (OJI HOLDINGS CORPORATION) 20 May 2021 (2021-05-20)<br>entire text | 1-7                   |
| A         | WO 2014/021445 A1 (UNITIKA LTD.) 06 February 2014 (2014-02-06)<br>entire text      | 1-7                   |
| A         | JP 2012-144021 A (UNITIKA LTD.) 02 August 2012 (2012-08-02)<br>entire text         | 1-7                   |
| A         | JP 2015-189014 A (UNITIKA LTD.) 02 November 2015 (2015-11-02)<br>entire text       | 1-7                   |
| A         | WO 2014/007187 A1 (UNITIKA LTD.) 09 January 2014 (2014-01-09)<br>entire text       | 1-7                   |
| A         | JP 2012-20429 A (UNITIKA LTD.) 02 February 2012 (2012-02-02)<br>entire text        | 1-7                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
“D” document cited by the applicant in the international application  
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 July 2024

Date of mailing of the international search report

30 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)  
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/JP2024/021072**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| JP                                     | 2021-74915  | A  | 20 May 2021                       | JP 2024-52749 A         |                                   |
| WO                                     | 2014/021445 | A1 | 06 February 2014                  | US 2015/0184014 A1      |                                   |
|                                        |             |    |                                   | whole document          |                                   |
|                                        |             |    |                                   | EP 2881254 A1           |                                   |
|                                        |             |    |                                   | CN 104520104 A          |                                   |
|                                        |             |    |                                   | KR 10-2015-0040851 A    |                                   |
|                                        |             |    |                                   | HK 1208008 A            |                                   |
| JP                                     | 2012-144021 | A  | 02 August 2012                    | (Family: none)          |                                   |
| JP                                     | 2015-189014 | A  | 02 November 2015                  | (Family: none)          |                                   |
| WO                                     | 2014/007187 | A1 | 09 January 2014                   | CN 104395077 A          |                                   |
|                                        |             |    |                                   | KR 10-2015-0035549 A    |                                   |
|                                        |             |    |                                   | HK 1207035 A            |                                   |
|                                        |             |    |                                   | TW 201406525 A          |                                   |
| JP                                     | 2012-20429  | A  | 02 February 2012                  | (Family: none)          |                                   |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B32B 7/022(2019.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/32(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i  
FI: B32B7/022; B32B27/00 B; B32B27/32; B32B27/32 101; C08J7/04 CEZ; C08J7/04 Z CER

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））

B32B7/022; B32B27/00; B32B27/32; 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 - 2024年  
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年  
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

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

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2021-74915 A（王子ホールディングス株式会社）20.05.2021（2021 - 05 - 20）<br>全文 | 1-7            |
| A               | WO 2014/021445 A1（ユニチカ株式会社）06.02.2014（2014 - 02 - 06）<br>全文     | 1-7            |
| A               | JP 2012-144021 A（ユニチカ株式会社）02.08.2012（2012 - 08 - 02）<br>全文      | 1-7            |
| A               | JP 2015-189014 A（ユニチカ株式会社）02.11.2015（2015 - 11 - 02）<br>全文      | 1-7            |
| A               | WO 2014/007187 A1（ユニチカ株式会社）09.01.2014（2014 - 01 - 09）<br>全文     | 1-7            |
| A               | JP 2012-20429 A（ユニチカ株式会社）02.02.2012（2012 - 02 - 02）<br>全文       | 1-7            |

☐ 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  
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献  
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日 22.07.2024

国際調査報告の発送日 30.07.2024

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

清水 晋治 4S 3535

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/021072

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献    |                 |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|----------------|-----------------|----|-----|
| JP   | 2021-74915  | A  | 20.05.2021 | JP             | 2024-52749      | A  |     |
| WO   | 2014/021445 | A1 | 06.02.2014 | US             | 2015/0184014    | A1 |     |
|      |             |    |            | whole document |                 |    |     |
|      |             |    |            | EP             | 2881254         | A1 |     |
|      |             |    |            | CN             | 104520104       | A  |     |
|      |             |    |            | KR             | 10-2015-0040851 | A  |     |
|      |             |    |            | HK             | 1208008         | A  |     |
| JP   | 2012-144021 | A  | 02.08.2012 | (ファミリーなし)      |                 |    |     |
| JP   | 2015-189014 | A  | 02.11.2015 | (ファミリーなし)      |                 |    |     |
| WO   | 2014/007187 | A1 | 09.01.2014 | CN             | 104395077       | A  |     |
|      |             |    |            | KR             | 10-2015-0035549 | A  |     |
|      |             |    |            | HK             | 1207035         | A  |     |
|      |             |    |            | TW             | 201406525       | A  |     |
| JP   | 2012-20429  | A  | 02.02.2012 | (ファミリーなし)      |                 |    |     |