

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6221557号
(P6221557)

(45) 発行日 平成29年11月1日(2017.11.1)

(24) 登録日 平成29年10月13日(2017.10.13)

(51) Int.Cl.		F I	
B 3 2 B 27/36	(2006.01)	B 3 2 B	27/36
B 3 2 B 27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00 L
C 0 8 J 7/04	(2006.01)	C 0 8 J	7/04 B

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2013-196357 (P2013-196357)	(73) 特許権者	000006035 三菱ケミカル株式会社 東京都千代田区丸の内1-1-1
(22) 出願日	平成25年9月24日(2013.9.24)	(74) 代理人	100119666 弁理士 平澤 賢一
(65) 公開番号	特開2015-62999 (P2015-62999A)	(74) 代理人	100118131 弁理士 佐々木 渉
(43) 公開日	平成27年4月9日(2015.4.9)	(72) 発明者	齋藤 智久 滋賀県米原市井之口 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
審査請求日	平成28年9月9日(2016.9.9)	審査官	深谷 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型ポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径0.5~3.0μmのコア・シェル型粒子を表層に含有する積層ポリエステルフィルムの一方の面に、四級アンモニウム塩基含有ポリマー、ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー、および架橋剤を含有する塗布液を塗布して得られたA層を有し、当該A層上に、少なくとも一種のオルガノシロキサン化合物を含有する塗布剤を塗布して形成された、厚みが10~100nmのB層を有するポリエステルフィルムであって、当該B層上に離型層を有してあり、配向主軸の傾き(配向角)が12度以下であることを特徴とする離型ポリエステルフィルム。

【請求項2】

分子鎖中に少なくとも2つのエポキシ基を有するポリマーを3000~30000ppm含有するポリエステルを表層に含有する請求項1に記載の離型ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れたオリゴマー封止性能と検査性能を有する離型ポリエステルフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

フラットパネルディスプレイ、有機EL、タッチパネル、電子ペーパーの技術は、汎用

技術になりつつある。記述のアイテムの中でも、依然必要性が高い、部材同士を接着する粘着剤技術があるが、この粘着剤の需要は伸び続けている。このことから、粘着剤加工時に使用される可能性のある離型フィルムの需要は、同様に伸びる可能性を秘めている。

【0003】

上述の粘着剤技術において、タッチパネル部材の中に使用される粘着剤は、視認性の観点から、透明性が重要視される。中小型のタッチパネルでは、最終商品が小さく、人の目に近いところで、ディスプレイが見られるため、異物、基材起因の低分子成分の結晶などが、輝点となることを極端に嫌う。粘着剤には当然だが、離型フィルムについても、これらを防ぐ技術が要求される。

【0004】

粘着剤加工に使用される離型フィルムへの必要特性としては、離型性、ハンドリング性を中心とした加工特性は当然重要であるが、上述の理由から、異物検査性、工程汚染防止性、など、品質、加工歩留まり向上のための特性も重要となる。その中で、工程汚染防止性に関する封止機能、例えば、基材成分飛散防止性能、異物を寄せ付けないAS（帯電防止）性能、また、異物を容易に認識できる配向管理、粒子を見えにくくする技術は、成熟してきた粘着剤技術で使用されるセパレーターへの要請として挙げられる。

【0005】

従来の離型フィルム、特に、離型ポリエステルフィルムでは、工程中に存在するロール、特に、金属ロールや、加温ロール、通過時に入る傷、温度、また、粘着剤加工時にかかる熱が原因で、ポリエステルフィルム基材成分（ここでは、オリゴマーを示し、以後、OLと略すことがある）が発生することがある。

【0006】

また、タッチパネル技術中の特に厳しい用途では、ITO基材のハンドリング性を保持するために、粘着剤をITO基材に貼り合わせ、さらに、厚い離型フィルムを貼り合わせた状態で、ITO結晶化工程に使用されることがある。その場合、通常の離型フィルムでは、加熱によって、確実にOLが発生する。

【0007】

離型ポリエステルフィルムにおけるOL発生を抑制する既存技術としては、OL量の少ないポリエステル原料を用いる方法、OL封止層を設ける方法（特許文献1、2）、また、前記2つの技術を合わせる方法などが挙げられる。しかし、前者では、効力が不足することがあり、後者では、OL封止層の成分の微量な転写が原因で、最終シリコン加工時に、シリコン製膜が上手く出来ないという課題がある。

【0008】

つまり、離型ポリエステルフィルム技術では、シリコン離型層を安定して、塗工するための、OL封止層付与技術が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第5281595号

【特許文献2】特開2012-179870号公開

【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、加熱工程のある粘着剤のキャリアのような働きをするか、ITOフィルムの結晶化時に貼り合わされる離型フィルムであって、高度なオリゴマー封止能力、かつ、高度な異物検査性を有する離型ポリエステル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、上記実情に鑑み鋭意検討した結果、特定の構成を有するポリエステルフィ

10

20

30

40

50

ルムによれば、上記課題を容易に解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明の要旨は、平均粒子径 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ のコア・シェル型粒子を表層に含有する積層ポリエステルフィルム的一方の面に、四級アンモニウム塩基含有ポリマー、ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー、および架橋剤を含有する塗布液を塗布して得られたA層を有し、当該A層上に、少なくとも一種のオルガノシロキサン化合物を含有する塗布剤を塗布して形成された、厚みが $10 \sim 100 \text{nm}$ のB層を有するポリエステルフィルムであって、当該B層上に離型層を有することを特徴とする離型ポリエステルフィルムに存する。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、粘着剤工程の汚染を防ぎ、粘着剤加工歩留まりを上げ、かつ、検査性に優れるため、品質の高い粘着剤加工を可能にする離型ポリエステルフィルムを提供することができるため、その工業的価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明のフィルムの構成を示す概略説明図

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の光学用積層ポリエステルフィルムは、少なくとも3層以上の多層フィルムであることを必須の要件とするものである。本発明にいう光学用積層ポリエステルフィルムとは、押出口金から熔融押し出される、いわゆる押出法により、押し出されたポリエステルフィルムであって、必要に応じ、縦方向および横方向の二軸方向に配向させたフィルムである。

20

【0016】

本発明において、ポリエステルとは、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。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)、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート(PEN)等が例示される。

30

【0017】

また、本発明で用いるポリエステルは、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。共重合ポリエステルの場合は、30モル%以下の第三成分を含有した共重合体である。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、および、オキシカルボン酸(例えば、P-オキシ安息香酸など)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-シクロヘキサジメタノー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。

40

【0018】

本発明で最表層にはエポキシ基をその分子鎖中に少なくとも2官能基含有するポリマーを3000~30000ppm含有するポリエステルを使用してもよい。エポキシ基の含有量が3000ppm未満とした場合、エポキシ基によるカルボキシル基の酸触媒失活能が十分でない場合があり、30000ppmを超える場合は、エポキシ基とカルボキシル基の化学反応による架橋化によりポリエステルの粘度が上昇し、ポリエステルの押出機による押出が困難となることがある。

【0019】

本発明で使用する分子鎖に少なくとも2つのエポキシ基を有するポリマーとしては、ポ

50

リエステル樹脂と相溶性を有するポリマーであればその種は問わないが、例えば、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、スチレン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、これらの混合体、共重合体などが挙げられる。特に好適に用いられる樹脂としてはアクリル系樹脂とスチレン系樹脂の共重合体が挙げられる。

【0020】

また、本発明で使用するエポキシ基を分子鎖中に少なくとも2つ有するポリマーの分子量としては、ポリエステル樹脂と相溶性を有する範囲であればその分子量は問わないが、好適に用いられるポリマーの分子量の範囲は、その平均モル分子量が350～8000g/molの範囲であり、好ましくは400～3000g/mol、より好ましくは500～3000g/molの範囲である。

10

【0021】

本発明のフィルムは、その最表層の厚みを4μm以上とすることが好ましく、より好ましくは5μm以上、さらに好ましくは6μm以上である。最表層の厚みが4μm未満の場合、最表層のエポキシ基含有によるオリゴマー低減効果が薄れる傾向がある、また、表層に粒子を含有するため、易滑性が劣るといふ不具合が生じることがある。

【0022】

本発明のフィルム中には、易滑性の付与、各工程での傷発生防止、さらに、粘着剤加工後の製品の目視検査性を目的として、適当なサイズ、粒子種を種々選択し、配合することが好ましい。配合する粒子の種類は、易滑性付与可能で、かつ、検査性、つまり、低粒状感（粒子の凝集起因の粒々が見えないこと）の粒子であれば特に限定されるものではない。具体例としては、例えば、コア・シェル型の有機粒子で、スチレン・ジベニルベンゼンの共重合体、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ような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、ベンゾグアミン樹脂等が挙げられる。

20

【0023】

コア・シェル型の有機粒子を使用する優位性は、ポリエステルフィルム延伸時の樹脂追従性にある。詳しくは、ポリエステルフィルムに易検査性を付与する製膜工程において、フィルムの走行方向、もしくは、走行方向に対して垂直方向に、延伸倍率を大きくする特殊な延伸処方を用いることがあるが、このときに、通常の無機粒子、単純な有機粒子では、ポリエステルの延伸に追従できずに、ポイドを発生させる。このポイドが、光を屈折、散乱させ、目視検査で粒状感を与える原因となる。コア・シェル型の有機粒子では、外側のシェルと、中側のコアの分子量、架橋密度、硬度を適宜調整することができ、調整することで、前記のポイド発生を防ぎ、粒状感が無くなり、異物をより明確に見つけることができる。

30

【0024】

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、ポイド発生を防ぐように樹脂追従性があれば、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。

40

【0025】

また、用いる粒子の平均粒径は、通常0.5～3.0μm、好ましくは1.0～2.0μmの範囲である。平均粒径が0.5μm未満の場合には、易滑性を十分に付与できないことがあり、また、十分な易滑性を出すために、ヘーズが上がる不具合となることがある。一方、3μmを超える場合には、フィルムの製膜時に、その粒子の凝集物のために透明性が低下することがある他に、破断などを起こしやすくなる傾向があり、生産性の面で問題になることがある。

【0026】

さらにポリエステル中の粒子含有量は、通常0.001～5重量%、好ましくは0.0

50

0.5 ~ 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であり、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である。

【0027】

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もしくはエステル交換反応終了後、添加するのが良い。

【0028】

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。

【0029】

なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、シリコーン離型層への硬化反応阻害に影響を及ぼさない限り、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。

【0030】

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。すなわち、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熔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ことが好ましく、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 ~ 7.0倍、好ましくは3.0 ~ 6.0倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に延伸するが、その場合、延伸温度は通常70 ~ 170であり、延伸倍率は通常3.0 ~ 7.0倍、好ましくは3.5 ~ 6.0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。

【0031】

また、本発明の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あり、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、リニア駆動方式等、従来公知の延伸方式を採用することができる。

【0032】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、フィルム製膜時の歩留まり、機能性塗膜加工時の歩留まりを落とさない範囲が好ましく、さらに、その後の粘着剤工程でのコシを担保されるものでなくてはならない。通常25 ~ 150 μm 、好ましくは38 ~ 125 μm の範囲である。25 μm より薄い場合、粘着剤工程でのコシを担保されず、加工性を落とす不具合があり、150 μm より厚い場合、機能性塗膜加工時にキズが入る、また、粘着剤工程で、多く巻けないなどの不具合が生じる。

【0033】

次に本発明におけるポリエステルフィルムを構成する層(ポリエステル基材に隣接する層であり、以下、単にA層と略記することがある)の形成について説明する。A層に関し

10

20

30

40

50

ては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、インラインコーティングにより設けられてもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、オフラインコーティングを採用してもよく、両者を併用してもよい。製膜と同時に塗布が可能であるため、製造が安価に対応可能であり、A層の厚みを延伸倍率により変化させることができるという点でインラインコーティングが好ましく用いられる。

【0034】

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、特に縦延伸が終了した横延伸前にコーティング処理を施すことができる。インラインコーティング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、製膜と同時に塗布が可能になると共に塗布層を高温で処理することができ、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。

10

【0035】

本発明において、A層は、粘着剤層中へのオリゴマー成分の進入防止を図ることを目的として、四級アンモニウム塩基含有ポリマーを含有する塗布液を使用することを必須の要件とするものである。

【0036】

本発明において使用する4級アンモニウム塩基含有ポリマーに関しては、分子中の主鎖や側鎖に、4級アンモニウム塩基を含む構成要素を有するものが対象となる。具体例としては、ピロリジウム環、アルキルアミンの4級化物、さらにこれらをアクリル酸やメタクリル酸と共重合したもの、N-アルキルアミノアクリルアミドの4級化物、ビニルベンジルトリメチルアンモニウム塩、2-ヒドロキシ3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。さらに、これらを組み合わせたり、あるいは他のバインダーポリマーと共重合させたりしても構わない。また、これら4級アンモニウム塩の対イオンとなるアニオンとしては、例えば、ハロゲン、アルキルサルフェート、アルキルスルホネート、硝酸等のイオンが挙げられる。中でも、ハロゲン以外の対イオンが、特に耐熱性が良好となる点で本発明の用途上好ましい。

20

【0037】

また、4級アンモニウム塩基含有ポリマーの分子量に関して、分子量が低すぎる場合は、塗布層中から容易に除去されて経時的に性能が低下、あるいは塗布層のブロッキング等の不具合を生じることがある。また、分子量が低いと耐熱安定性に劣る傾向がある。

30

【0038】

かかる観点より、4級アンモニウム塩基含有ポリマーの数平均分子量は、通常、1000以上、好ましくは2000以上、さらに好ましくは5000以上である。一方、数平均分子量が高すぎる場合は、塗布液の粘度が高くなりすぎる等の不具合を生じるので、数平均分子量の上限は500、000以下を目安にするのが好ましい。また、これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせ用いてもよい。

【0039】

A層中における4級アンモニウム塩基含有ポリマーの配合量は、乾燥重量比で20~70重量%の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは40~70重量%の範囲である。当該範囲を外れる場合、所望するオリゴマー封止効果を得るのが困難になることがある。

40

【0040】

本発明において、A層形成時における延伸追従性を良好とすることを目的として、塗布液中に、ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマーを含有することを必須とする。具体的には、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(ポリエチレングリコール単位の重合度は4~14の範囲が好ましい)、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)ジアクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)ジアクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール-ポリブチレングリコールモノメ

50

タクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノアクリレート等を出発原料とする重合体が例示される。

【0041】

本発明で用いるポリエチレングリコール含有アクリレートポリマーの数平均分子量は、通常1000以上、好ましくは2000以上、さらに好ましくは5000以上である。一方、数平均分子量が高すぎる場合は、塗布液の粘度が高くなりすぎる等の不具合を生じることがある。かかる観点より、数平均分子量の上限は500、000以下を目安にするのが好ましい。また、これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせ用いてもよい。

10

【0042】

本発明において、さらに延伸追従性を良好とするために、ポリエチレングリコール含有アルキルアクリレートポリマーを併用するのがよい。アルキル鎖の鎖長については従来から、ポリマーとして重合可能な範囲であれば、特に限定されるわけではない。本発明における塗布層(A)を構成するポリエチレングリコール含有アルキルアクリレートポリマーの含有量については延伸追従性を良好とするために5~40重量%の範囲が好ましい。当該範囲を外れる場合、塗布層(A)形成時における延伸追従性が不十分になる等の不具合を生じることがある。

20

【0043】

本発明のポリエステルフィルムを構成するA層に関して、用いる四級アンモニウム塩基含有ポリマーおよびポリエチレングリコール含有アクリレートポリマーは混合物であってもよいし、あらかじめ、共重合されていてもよく、本発明の要旨を損なわない範囲においては特に限定されるわけではない。また、共重合化させる場合には、従来公知の製造方法を用いることができる。

【0044】

本発明において、A層のさらなる耐久性向上を目的として、塗布液として架橋剤を併用する必要がある。具体例として、メチロール化またはアルキロール化した尿素、メラミン、グアナミン、オキサゾリン、エポキシ化合物、アクリルアミド、ポリアミド化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、イソシアネート化合物、チタンカップリング剤、ジルコ-アルミネートカップリング剤、ポリカルボジイミド等が挙げられる。

30

【0045】

架橋剤の中でも、特に本発明の用途上、塗布性、耐久密着性が良好となる点で、メラミン架橋剤が好ましい。メラミン架橋剤としては、特に限定されるものではないが、メラミン、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるメチロール化メラミン誘導体、メチロール化メラミンに低級アルコールを反応させて部分的あるいは完全エーテル化した化合物、およびこれらの混合物などを用いることができる。

40

【0046】

また、メラミン架橋剤は、単量体、あるいは2量体以上の多量体からなる縮合物のいずれであってもよく、あるいはこれらの混合物を用いてもよい。上記エーテル化に用いる低級アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノールなどを好ましく使用することができる。官能基としては、イミノ基、メチロール基、あるいはメトキシメチル基やプトキシメチル基等のアルコキシメチル基を1分子中に有するもので、イミノ基型メチル化メラミン、メチロール基型メラミン、メチロール基型メチル化メラミン、完全アルキル型メチル化メラミンなどを用いることができる。それらの中でもメチロール化メラミンが最も好ましい。さらに、メラ

50

ミン架橋剤の熱硬化促進を目的として、例えば、p - トルエンスルホン酸などの酸性触媒を併用することもできる。

【0047】

本発明において用いるオキサゾリン架橋剤としては、分子内にオキサゾリン環を持つ化合物であり、オキサゾリン環を有するモノマーや、オキサゾリン化合物を原料モノマーの1つとして合成されるポリマーも含まれる。

【0048】

本発明で用いるイソシアネート化合物としては、分子内にイソシアネート基を持つ化合物を指し、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートや、これらの重合体、誘導体等が挙げられる。

10

【0049】

本発明で用いるエポキシ化合物としては、例えば、分子内にエポキシ基を含む化合物、そのプレポリマーおよび硬化物が挙げられる。代表的な例は、エピクロロヒドリンとビスフェノールAとの縮合物である。特に、低分子ポリオールのエピクロロヒドリンとの反応物は、水溶性に優れたエポキシ樹脂を与える。

【0050】

これらの架橋剤は、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。さらにインラインコーティングへの適用等を配慮した場合、水溶性または水分散性を有することが好ましい。

20

【0051】

本発明において、本発明の要旨を損なわない範囲において、塗布層中にバインダーポリマーを併用することも可能である。

【0052】

本発明において使用する「バインダーポリマー」とは高分子化合物安全性評価フロースキーム（昭和60年11月 化学物質審議会主催）に準じて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定による数平均分子量（Mn）が1000以上の高分子化合物で、かつ造膜性を有するものと定義する。

【0053】

バインダーポリマーの具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニル（ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体等）、ポリウレタン樹脂、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、でんぷん類等が挙げられる。

30

【0054】

A層を形成させるための塗布液中の成分の分析は、例えば、TOF-SIMS等の表面分析によって行うことができる。

【0055】

インラインコーティングによって塗布層を設ける場合は、上述の一連の化合物を水溶液または水分散体として、固形分濃度が0.1～50重量%程度を目安に調整した塗布液をポリエステルフィルム上に塗布する要領にて積層ポリエステルフィルムを製造するのが好ましい。また、本発明の主旨を損なわない範囲において、水への分散性改良、造膜性改良等を目的として、塗布液中には少量の有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤は1種類のみでもよく、適宜、2種類以上を使用してもよい。

40

【0056】

本発明のポリエステルフィルムのA層に関して、ポリエステルフィルム上に設けられる塗布層の膜厚は、通常0.002～1.0g/m²、より好ましくは0.005～0.5g/m²、さらに好ましくは0.01～0.2g/m²の範囲である。膜厚が0.002g/m²未満の場合は十分な密着性が得られないことがあり、1.0g/m²を超える場合は、外観や透明性、フィルムのブロッキング性が悪化する傾向がある。

50

【0057】

本発明のポリエステルフィルムにおいて、A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挙げることができる。塗工方式に関しては「コーティング方式」横書店 原崎勇次著 1979年発行に記載例がある。

【0058】

本発明において、ポリエステルフィルム上にA層を形成する際の乾燥および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、80～200 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。

10

【0059】

一方、インラインコーティングによりA層を設ける場合、通常、70～280 で3～200秒間を目安として熱処理を行うのが良い。

【0060】

また、オフラインコーティングあるいはインラインコーティングに係わらず、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。本発明における積層ポリエステル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。

【0061】

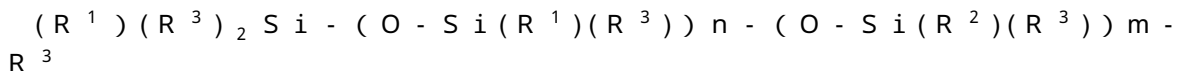
次にA層上に積層する塗布層（以下、単にB層と略記することがある）の形成について説明する。B層に関しては、上述の塗布延伸法（インラインコーティング）を用いてもよく、一旦製造した上述塗布層を有するポリエステルフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用してもよく、何れの手法を採用してもよい。

20

【0062】

本発明におけるB層を形成するために使用する塗布剤中に配合するオルガノシロキサン化合物の例を以下に示す。下記式のオルガノシロキサンの置換基を様々代えたものである。

【0063】



30

上記式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 -グリシドキシプロピル基 、 $3, 4\text{-エポキシシクロヘキシルエチル基}$ などのようなエポキシ基を含有する有機基、または、 メトキシ基 、 エトキシ基 などのアルコキシ基であり、 R^3 は メトキシ基 、 エトキシ基 などのアルコキシ基、または下記式で示される基である。

【0064】



上記式中、 R^4 は R^1 基または R^2 基と同じ、エポキシ基含有有機基またはアルコキシ基である。このオルガノシロキサンとして具体的には、 $\text{-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $2\text{-}(3, 4\text{-エポキシシクロヘキシル})\text{エチルトリメトキシシラン}$ 、 $2\text{-}(3, 4\text{-エポキシシクロヘキシル})\text{エチルトリエトキシシラン}$ 、 $5, 6\text{-エポキシヘキシルトリエトキシシラン}$ 、 テトラエトキシシラン 、 メトラエトキシシラン などの単量体、およびこれら単量体もしくはこれら単量体の混合物の加水分解性生物が例示される。

40

【0065】

B層形成材料を溶解する有機溶剤はエタノール、プロパノール、*i*-プロパノール、ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノールおよびペンタノール等から選択された少なくとも一種のアルコール系溶剤を含有するものが好ましい。

【0066】

さらにB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。

50

【0067】

また、離型層の硬化反応障害に影響が低い材料であれば、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。

【0068】

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。

【0069】

本発明において、B層の塗布量（乾燥後）は、10～100nm、好ましくは20～100nmの範囲である。塗布量が10nm未満の場合には、塗布厚みの均一性が不十分であり、熱処理後、B層表面から析出するOL量が多くなる。一方、100nmを超えると、OL封止性能はあっても、塗膜が脆く、塗布後、乾燥工程、ついで巻取り工程の中でキズが発生しやすい、また、フィルム外観が曇りやすくなる。

10

【0070】

本発明において、B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。

【0071】

本発明において、ポリエステルフィルム上にB層を形成する際の硬化条件に関しては、通常120℃以上で熱処理するが、好ましくは120～200℃で3～40秒間、さらに好ましくは120～160℃で3～40秒間を目安として熱処理を行う。120℃以上で加熱処理されない場合、塗膜形成が不完全で、OLの析出量が多くなる傾向がある。

20

【0072】

本発明において、OL（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。

【0073】

本発明において、単独でOL封止性能がある、A層、B層だが、これらを組み合わせることで、膜内の密着性相互作用、また、互いの間隙を補い合う構成を取り、どちらか一方の膜を同程度の厚み（A+Bの厚み）にするよりも、効率的にOL封止性能を出すことが出来る。また、B層のみでも、100nmを超えるような、ある程度厚塗りを実施すれば、所望のOL封止性能を付与することが出来るが、前記不具合を生じることはもとより、さらに離型層塗膜（C層）形成時、硬化障害を引き起こす。本特許の技術的な鍵は、このA、B層の組み合わせ、厚みの組み合わせが重要で、OL封止性能においても相乗効果をもたらしていると考えられる。

30

【0074】

本発明における塗布層（B層）上に設けられる離型層（C層）は、離型性を有する材料を含有していれば、特に限定されるものではない。その中でも、硬化型シリコーン樹脂を含有するものによれば離型性が良好となるので好ましい。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。

40

【0075】

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・無溶剤型等何れの硬化反応タイプでも用いることができる。

【0076】

硬化型シリコーン樹脂の具体例を挙げると、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、ダウ・コーニング・アジア（株）製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、東芝シリコーン（株）製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-67

50

21、東レ・ダウ・コーニング（株）製SD7220、SD7226、SD7229等が挙げられる。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。また、上述のとおり、離型層中にアミノ基を有するシラン化合物を添加することもある。

【0077】

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は、リバーロールコート、グラビアコート、バーコート、ドクターブレードコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。本発明における離型層の塗布量は、通常0.01~1g/m²の範囲である。

【0078】

本発明において、離型層が設けられていない面には、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く、また、ポリエステルフィルムにはコロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【0079】

また、粘着剤層または離型層の塗膜の乾燥および/または硬化（熱硬化、電離放射線硬化等）は、それぞれ個別又は同時に行うことができる。同時に行う場合には、80以上の温度で行うことが好ましい。乾燥および硬化の条件としては、80以上で10秒以上が好ましい。乾燥温度が80未満または硬化時間が10秒未満では塗膜の硬化が不完全であり、塗膜が脱落しやすくなる。

【0080】

本発明のポリエステルフィルムの塗布層を綺麗かつ頑丈にするため、遷移金属系触媒を用いることが好ましい。塗布層中の遷移金属系触媒含有量は、通常1.0~5.0重量%、好ましくは3.0~4.0重量%の範囲である。塗布層中の遷移金属系触媒含有量が1.0重量%よりも低い場合、OL封止目的で設置したA、B層に含まれる余剰電子を含む窒素、などを含有する成分が、シリコンの硬化反応阻害を起こすため、塗膜密着性の低下、また、剥離力の不具合、塗布層での硬化反応が不十分になるため、面状悪化などの不具合が生じることがある。本発明のポイントの1つは、上記塗布層中の遷移金属系触媒含有量を鋭意調整することで、達成できるが、相乗効果として、塗膜密着性を向上させることに成功した。一方、塗布層中の遷移金属系触媒の含有量が5.0重量%を超える場合には、コストがかかる、また、反応性が高まり、ゲル異物が発生する等の工程不具合を生じることがある。

【0081】

本発明の作製後1日おいた離型ポリエステルフィルムにおいて、経時での剥離安定性を確保するために、バイアル瓶（20mL）中に水酸化カリウム5重量%を溶解した1-ブタノール溶液3mLを添加し、さらに離型フィルム（40cm²）を浸漬し、当該バイアル瓶（20mL）を50で1時間熱処理した後、離型フィルムから発生する水素（H₂）ガスを60ppm以下に抑えることが好ましく、さらに好ましくは40ppm以下である。離型フィルムから発生する水素（H₂）ガス量が60ppmを超える場合、粘着剤層と離型フィルムの離型層とが貼り合わされた状態で長期間放置した際、経時での剥離変動が大きく、本来剥離する必要がある場面において、剥離困難になる等の不具合を生じることがある。

【0082】

本発明における離型フィルムにおいて、前記水素（H₂）ガス発生量を60ppm以下に抑制するための具体的手法として、例えば、離型層の剥離調整を目的として、官能基量の少ないシリコン樹脂を使用する、剥離コントロール剤を併用する場合には架橋剤由来のSi-H基量が少ないタイプのものを選択する、加工時に加熱、もしくは、触媒量を任意調整し、硬化不足を解消する等の手法が例示される。

【0083】

従来、当業者においては剥離力を重剥離化させる手法として、汎用的に使用されるのは架橋剤由来のSi-H基を増量する目的で、架橋剤量を多量に添加する手法等が挙げられ

10

20

30

40

50

る。しかしながら、当該手法は架橋剤由来のSi-H基量が経時で吸湿等の影響により減少するに伴い、剥離変動が大きくなる。そのため、粘着剤塗布後、長期間、離型フィルムの離型層と粘着剤層とが貼り合わされた状態で保管した場合、離型フィルムを剥離させる際に重剥離化する等の不具合を生じることがある。

【0084】

本発明のポリエステルフィルムの離型面を熱処理（180、10分間）した後、C層表面からジメチルホルムアミドにより抽出されるOL量は、 0.2 mg/m^2 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 0.1 mg/m^2 以下、特に好ましくは 0.01 mg/m^2 以下である。OLが 0.2 mg/m^2 を超える場合、例えば、粘着工程における加熱時、また、ITO結晶化工程における加熱時に、OLが発生し、粘着剤の透明性低下、粘着剤層の粘着力低下、目視検査工程において支障を来す、さらには、工程汚染を引き起こす等の不具合を生じることがある。

10

【0085】

本発明において、C層表面の粗さ(Sa)は10nm以下であることが好ましい。このとき、C層の表面粗さは、C層中に粒子を含有していない、また、薄層であるため、B層の表面粗さが、ダイレクトに反映されると考えてよい。表面粗さが10nmを超えると、OL封止性能が低下することがある。さらに、封止性能を発揮させるためには、好ましくはSaが8nm以下である。このSaを制御する方法として、塗布前の塗液剤でクラスター（会合体）をできるだけ生成させないことが重要である。検討の結果、B層の塗剤における溶液ヘーズが通常1.0%以下、好ましくは0.5%以下であれば、上記のSaを制御できることが分かった。

20

【0086】

本発明の離型ポリエステルフィルムにおいて、工程の光学検査等で異物や光干渉色の発生を低減するには、離型フィルムの配向主軸の傾き（配向角）の最適化が非常に重要である。

【0087】

本発明の離型ポリエステルフィルムの配向角は、通常12度以下であり、好ましくは9度以下、さらに好ましくは6度以下である。配向角が12度よりも大きい場合には、光学検査において、光干渉色が見えやすくなり、異物検査が困難になる不具合が生じることがある。

30

【0088】

本発明の離型ポリエステルフィルムの配向主軸の傾き（配向角）の範囲を満足させるための手段は、製膜時に延伸条件として、生産性を落とさない程度で、延伸倍率比、また、延伸温度を工夫することにある。

【実施例】

【0089】

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および評価方法は次のとおりである。

【0090】

(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。

40

【0091】

(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。

【0092】

(3) ポリエステル原料に含有される含有オリゴマー量の測定方法

50

ポリエステル原料を約200mg秤量し、クロロホルム/HFIP（ヘキサフルオロ-2-イソプロパノール）の比率3：2の混合溶媒2mlに溶解させる。溶解後、クロロホルム20mlを追加した後、メタノール10mlを少しずつ加える。沈殿物を濾過により除去し、さらに沈殿物をクロロホルム/メタノールの比率2：1の混合溶媒で洗浄し、濾液・洗浄液を回収し、エバポレーターにより濃縮、その後、乾固させる。乾固物をDMF（ジメチルホルムアミド）25mlに溶解後、この溶液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、この値をクロロホルム/HFIP混合溶媒に溶解させたポリエステル原料量で割って、含有オリゴマー量（重量%）とする。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）。

10

【0093】

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。なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

【0094】

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

20

【0095】

(4) 積層ポリエステル層の厚み

フィルム小片をエポキシ樹脂にて固定成形した後、ミクロトームで切断し、フィルムの断面を透過型電子顕微鏡写真にて観察した。その断面のうちフィルム表面とほぼ平行に2本、明暗によって界面が観察される。その2本の界面とフィルム表面までの距離を10枚の写真から測定し、平均値を積層厚さとした。

【0096】

(5) 塗布液の溶液ヘーズの測定

日本電色製のヘーズメーターNDH-300Aを用い、石英セルに塗布液を入れ、透過法により測定した。3回の測定平均値を採用した。

30

【0097】

(6) C層面側表面粗さ測定

東陽テクニカ製のAFM Nano-Rを用い、ポリエステルフィルムに塗布液を塗工し、乾燥後したものを測定試料とした。コンタクトモードにより、測定範囲5μm×5μmで表面粗さSa(nm)を測定した。3回の平均値を用いた。

【0098】

(7) 塗布層(A)、(B)、(C)のコート厚み

離型ポリエステルフィルムの断面を凍結超薄切片法にて切り出し、RuO₄染色による染色超薄切片法により、日立製作所製透過型電子顕微鏡H-7100FA型を用い、加速電圧100kVにて積層膜部の観察、写真撮影を行った。その断面写真から積層膜の厚みを測定した。

40

【0099】

(8) C層面側の剥離力(F)の評価

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た後、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。C層面側の剥離力(F)は、gf/50mmで表される。

【0100】

50

(9) C層面側の熱処理後、発生する水素(H₂)ガス量の定量

作製後1日おいた離型ポリエステルフィルムについて、あらかじめ、試料フィルム40cm²分を切り出し、秤量する。測定に使用する分量を5mm²角に再度切り出し、ガスクロマトグラフィー専用の20mlバイアル瓶に試料フィルムを充填する(38μmの離型フィルムでは約0.213gに相当する)。次に水酸化カリウム5重量%を溶解したブタノール溶液(ブタノール19gに水酸化カリウム1gを添加して作製)3mlをピペッターで分取し、試料フィルム全量が水酸化カリウム5重量%ブタノール溶液に浸漬するように添加する。その後、クリンパーを用いて、バイアル瓶を密栓し、ヒーティングブロック(型式:HF21、ヤマト科学製)を用いて、50℃、1時間熱処理する。その後、下記ガスクロマトグラフィー測定装置を用いて、試料フィルムから発生する水素(H₂)ガス量を定量分析し、次のような基準で判断する。

10

【0101】

《ガスクロマトグラフィー測定条件》

装置: EAG analyzer (SENSORTEC Co, Ltd)

測定条件: pressure Gauge Low: 0.05MPa; High: 0.05MPa

カラム温度: 50

カラム流量: 30.0sccm

シリンジ注入量: 1cc

測定時間: 5min

20

《判定基準》

: 60ppm以下(実用可能なレベル)

x: 60ppmを越える(実用困難なレベル)

【0102】

(10) C層面側の離型特性

粘着層を有する積層フィルムより離型フィルムを剥がした時の状況より、離型特性を評価した。次のような基準で判断する。

《判定基準》

: 離型フィルムが綺麗に剥がれ、粘着剤が離型層に付着する現象が見られない

: 離型フィルムは剥がれるが、速い速度で剥離した場合に粘着剤が離型層に付着する

x: 離型フィルムに粘着剤が付着する

30

【0103】

(11) C層面側の塗膜密着性

離型フィルムを指で3回擦って、その後、擦った部分にテープを貼り、テープを剥離するときひっかかりがあるかを評価した。次のような基準で判断する。

《判定基準》

: 指で擦る前と同様に、テープ剥離時にひっかかりを感じない

x: 指で擦った部分の塗膜が脱落し、テープ剥離時にひっかかりを感じる

【0104】

(12) 離型ポリエステルフィルムの配向主軸の向き(配向角)の測定

カールツァイス社製偏光顕微鏡を用いて、ポリエステルフィルムの配向を観察し、ポリエステルフィルム面内の主配向軸の方向がポリエステルフィルムの幅方向に対して何度傾いているかを測定し配向角とした。この測定を得られたフィルムの中央部と両端の計3カ所について実施し、3カ所の内で最も大きい配向角の値を最大配向角とした。

40

【0105】

(13) 離型ポリエステルフィルムの透過率測定

JIS - K7105に準じ、日本電色工業社製積分球式濁度計NDH-300Aにより離型ポリエステルフィルムの全光線透過率を測定した。

【0106】

(14) 離型ポリエステルフィルムのヘーズ(濁度)測定

50

JIS - K 7105 に準じ、日本電色工業社製積分球式濁度計 NDH - 300A により離型ポリエステルフィルムの全光線透過率を測定した。

【0107】

(15) B層表面から抽出されるOLの測定

あらかじめ、未熱処理の離型フィルムを空气中、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）4ml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OL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OL量（ mg/m^2 ）とする。

10

【0108】

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OL（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、0.001～0.01 mg/ml の範囲が好ましい。なお、液体クロマトグラフの条件は下記のとおりとした。

【0109】

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

20

【0110】

表面OL量の良し悪しを、次のような基準で判断する。

《判定基準》

○：0.15 mg/m^2 より値が低い

○：0.15～0.20 mg/m^2

×：0.20 mg/m^2 より値が高い

30

【0111】

(16) B層を設けたフィルムの外観、見た目評価

塗布膜の厚みによる外観の不具合を評価した。以下基準に従って評価を行った。次のような基準で判断する。

《判定基準》

○：透明性が高く綺麗なもの

○：少し白っぽい

×：白く曇っている

【0112】

(17) 異物検査性（目視）

A) 蛍光灯下、透過、反射法で検査をした際に、透明性が保たれ、異物、キズを見つけやすいかどうかを評価した。なお、観察の際には、得られたフィルムの幅方向に対し中央部と両端部の計3ヶ所から、それぞれA4サイズのサンプルを切り出して実施した。

40

【0113】

B) 偏光板検査を考慮に入れて、フィルム上に離型剤を塗布しドライヤー温度120、ライン速度30 m/min の条件で得た離型フィルムの幅方向が、偏光フィルムの配向軸と平行となるように、粘着剤を介して離型フィルムを偏光フィルムに密着させ偏光板とした。ここで上記偏光板を作成する際、粘着剤と偏光フィルムとの間に50 μm 以上の大きさを持つ黒色の金属粉（異物）を50個/ m^2 となるように混入させた。このようにし

50

て得られた異物を混入させた偏光板離型フィルム上に配向軸が離型フィルム幅方向と直交するように検査用の偏光板を重ね合わせ、偏光板側より白色光を照射し、検査用の偏光板より目視にて観察し、クロスニコル下で粘着剤と偏光フィルムとの間に混入させた異物を見いだせるかどうかを下記基準に従い評価した。なお、観察の際には、得られたフィルムの幅方向に対し中央部と両端部の計3ヶ所から、それぞれA4サイズのサンプルを切り出して実施し、次のような基準で判断する。

《判定基準》

- ：異物認知性良好
- ：比較的問題なく異物認知できる

×：異物認知性不良

10

および のものが実使用上問題のないレベルである。

【0114】

(18) 離型フィルム製膜、加工生産性

ポリエステルフィルム作製の際に、延伸条件によるフィルムの破断、製膜特性から、製膜歩留まりについて評価する。また、その後の、B層、C層製膜の際に、外観、特性を始めとする加工歩留まりについて評価する。次のような基準で判断する。

《判定基準》

- ：連続性が十分確保できる(実施、販売可能なレベル)

×：連続性が十分確保できない(実施が困難なレベルで、コストが合わない)

20

【0115】

(19) 粘着剤加工特性

(A) 離型フィルム10000m以上用いて、粘着剤(最高温度150、15m/分、炉長100m)加工したときの、粘着剤へのオリゴマーの結晶発生の度合いを評価する。次のような基準で判断する。

《判定基準》

- ：OL発生がない

×：OL発生がある

【0116】

(B) ガラスに本発明の離型フィルム付粘着剤を貼り合わせて、下記(1)~(3)の条件で順に熱、湿度の処理を行ったときの、粘着剤へのオリゴマーの結晶発生の度合いを評価する。

30

(1) 160 × 60分

(2) 85 × 85%RH × 240時間

(3) 155 × 2時間

次のような基準で判断する。

《判定基準》

- ：OL発生がない

×：OL発生がある

【0117】

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。

40

<ポリエステル(a)の製造方法>

テレフタル酸ジメチル100重量部とエチレングリコール60重量部とを出発原料とし、触媒としてテトラブトキシチタネートを加えて反応器にとり、反応開始温度を150とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた後、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を230から徐々に昇温し280とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度0.61に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、極限粘度0.61のポリエステル(a)を得た。

50

【0118】

< ポリエステル (b) の製造方法 >

ポリエステル (a) の製造方法において、エチルアシッドフォスフェートを添加後、平均粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ のジビニルベンゼン / スチレン共重合架橋粒子のエチレングリコールスラリーを粒子のポリエステルに対する含有量が 0.6 重量% となるように添加した以外は、ポリエステル (a) の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル (b) を得た。得られたポリエステル (b) は極限粘度 0.63 であった。

【0119】

< ポリエステル (c) の製造方法 >

テレフタル酸ジメチル 100 重量部とエチレングリコール 60 重量部とを出発原料とし、触媒として酢酸マグネシウム・四水塩 0.09 重量部を反応器にとり、反応開始温度を 150 とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、 3 時間後に 230 とした。 4 時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート 0.04 部を添加した後、三酸化アンチモン 0.04 部を加えて、 4 時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を 230 から徐々に昇温し 280 とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には 0.3 mmHg とした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度 0.63 に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させた。得られたポリエステル (c) の極限粘度は 0.65 、オリゴマー (環状三量体) の含有量は 0.97 重量% であった。

【0120】

< ポリエステル (d) の製造方法 >

エポキシ基含有ポリマーを 30 重量% 含有したポリエステルマスターバッチとして「UVA3000PET」(BASF ジャパン株式会社製 ポリエステル (d)) を使用した。極限粘度 0.51 であった。

【0121】

< ポリエステル (e) の製造方法 >

ポリエステル (c) の製造方法において、エチルアシッドフォスフェートを添加後、平均粒子径 $1.0 \mu\text{m}$ のジビニルベンゼン / スチレン共重合架橋粒子のエチレングリコールスラリーを粒子のポリエステルに対する含有量が 0.6 重量% となるように添加し、極限粘度 0.65 に相当する時点で重縮合反応を停止した以外は、ポリエステル (c) の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル (e) を得た。得られたポリエステル (e) は、極限粘度 0.65 、オリゴマー (環状三量体) 含有量 0.82 重量% であった。

【0122】

ポリエステルの製造

ポリエステル (a)、(b) をそれぞれ 80% 、 20% の割合で混合した混合原料を最外層 (表層) の原料とし、ポリエステル (a) を中間層の原料として、 2 台の押出機に各々を供給し、各々 290 で熔融した後、口金から押し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に、 2 種 3 層 (表層 / 中間層 / 表層) の層構成で共押し出し冷却固化させて未延伸シートを得た。次いで、ロール周速差を利用してフィルム温度 100 にて縦方向に 2.8 倍延伸した後、この縦延伸フィルムの片面に、次に下記塗布剤を塗布量 (乾燥後) が 0.03 g/m^2 になるように塗布した後、テンターに導き、横方向に 120 で 5.1 倍延伸し、 220 で 10 秒間の熱処理を行い、その後 180 で幅方向に 4% の弛緩を加え、幅 4500 mm 、A 層を有する厚さ $38 \mu\text{m}$ (表層各 $2 \mu\text{m}$ 、中間層 $34 \mu\text{m}$)、固有粘度 0.61 のポリエステルフィルム (I) を得た。なお、A 層を構成するために使用した化合物は以下のとおりである。

【0123】

(化合物例)

・ 4 級アンモニウム塩基含有ポリマー (A1) :

2 - ヒドロキシ 3 - メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩ポリマー

対イオン : メチルスルホネート 数平均分子量 : 30000

10

20

30

40

50

- ・ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー（B1）：
ポリエチレングリコール含有モノアクリレートポリマー 数平均分子量：20000
- ・ポリエチレングリコール含有アクリレートポリマー（B2）：
オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノアクリレート ポリマー 数平均分子量：32000

- ・架橋剤（C1）：メラミン架橋剤（DIC社製：ベッカミン「MAS」）
- ・架橋剤（C2）：オキサゾリン架橋剤（日本触媒製：エポクロス「WS500」）

【0124】

- ・粒子（D1）：アルミナ表面変性コロイダルシリカ（平均粒径：50nm）
 - ・粒子（D2）：コロイダルシリカ（平均粒径：70nm）
- 10
得られたポリエステルフィルムのA層上に、下記塗布剤を塗布量（乾燥後）が0.05 g/m²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、B層を付与した積層ポリエステルフィルムを得た。

【0125】

B層を構成するために使用した塗布剤組成は以下のとおりである。

《塗布剤組成》

オルガノシロキサン（エチルシリケート48：コルコート社）：0.9重量%（溶媒100重量%に対して）

i-プロパノール/ブタノール=6/4混合溶媒で希釈し0.9重量%とした。

【0126】

20
得られた積層ポリエステルフィルムのB層上に、下記に示す離型剤組成からなる離型剤組成1の塗布剤を塗布量（乾燥後）が0.1g/m²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、ドライヤー温度120、ライン速度30m/minの条件でC層を設置し、ロール状の離型ポリエステルフィルムを得た。

【0127】

なお、C層を構成するために使用した離型剤組成は以下のとおりである。

《離型剤組成》

・離型剤組成 1

硬化型シリコーン樹脂（KS-847H：信越化学製） 20部

触媒（PL-50T：信越化学製） 1.0部

MEK/トルエン混合溶媒（混合比率は1：1）

・離型剤組成 2

硬化型シリコーン樹脂（KS-847H：信越化学製） 17部

剥離コントロール剤（KS-3800：信越化学社製） 3部

付加型白金触媒（PL-50T：信越化学製） 1.0部

MEK/トルエン/n-ヘプタン混合溶媒（混合比率は1：1：1）

・離型剤組成 3

硬化型シリコーン樹脂（LTC303E：東レ・ダウコーニング製） 20部

付加型白金触媒（SRX212：東レ・ダウコーニング製） 1.0部

MEK/トルエン/n-ヘプタン混合溶媒（混合比率は1：1：1）

離型剤組成-1の移行性分量：15重量%

【0128】

・離型剤組成 4

硬化型シリコーン樹脂（X-62-5039：信越化学社製） 14部

剥離コントロール剤（KS-3800：信越化学社製） 6部

架橋剤（X-92-185：信越化学社製） 1.0部

触媒（PL-5000：信越化学社製） 2.0部

MEK/トルエン/n-ヘプタン混合溶媒（混合比率は1：1：1）

・離型剤組成 5

硬化型シリコーン樹脂（X-62-5039：信越化学社製） 12部

10

20

30

40

50

剥離コントロール剤 (KS-3800:信越化学社製) 8部

架橋剤 (X-92-185:信越化学社製) 1.0部

触媒 (PL-5000:信越化学社製) 2.0部

MEK/トルエン/n-ヘプタン混合溶媒 (混合比率は1:1:1)

【0129】

実施例2~22:

実施例1において、ポリエステル(b)の製造方法、原料ポリエステル、ポリエステルの原料組成比、厚み、フィルム製膜延伸条件の変更、B層塗布厚みを変更する、C層の離型層組成変更以外は実施例1と同様にして製造し、離型ポリエステルフィルムを得た。作製した離型ポリエステルフィルムの評価結果は、表1~3に示す通りであった。

【0130】

【表1】

実施例	単位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I層のポリエステル(b)の平均粒子径	μm	1.0									
I層の原料組成比((a):(b))	—	80:20									
I層の原料組成比((c):(d):(e))	—	—									
フィルム厚み比(I)/(II)/(III)	—	2/34/2									
I層に存在するエポキシ基含有ポリマー量	ppm	0									
フィルム厚み	μm	38									
A層塗布量	g/m ²	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
A層厚み	nm	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
縦延伸倍率	—	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
横延伸倍率	—	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
横延伸温度	°C	220	220	220	220	220	220	220	220	220	230
溶液ヘーズ	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
B層厚み	nm	39	39	39	39	39	12	55	75	98	39
B層熱処理温度	°C	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
B層熱処理時間	s	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
C層離型剤組成	—	1	2	3	4	5	1	1	1	1	1
C層面側の剥離力(F)	gf/50mm	9	12	8	18	35	9	9	9	9	9
C層面側から発生する水素(H ₂)ガス量	ppm	30	32	30	30	30	32	35	48	54	30
C層面側の離型特性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
C層面側の塗膜密着性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
配向角	°	11	11	11	11	11	11	11	11	11	14
全光線透過率	%	93.9	93.8	92.3	94.1	94.2	94.2	93.8	93.5	93.5	93.8
フィルムヘーズ	%	2.3	2.3	2.3	2.3	2.5	2.2	2.8	3.5	3.9	2.4
C層面側OL実測値	mg/m ²	○ 0.13	△ 0.19	○ 0.12	○ 0.13	○ 0.13	○ 0.19	△ 0.12	○ 0.09	○ 0.08	○ 0.13
C層面側表面粗度	nm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.2	2.9	3.2	3.5	2.4
フィルム外観	—	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
異物検査性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
離型フィルム製膜、加工生産性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘着剤加工工程ロール汚れ	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘着剤加工工程汚染	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘着剤加工生産性	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘着剤加工特性	(A)	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(B)	—	○	○	○	○	○	×	○	○	○

【0131】

10

20

30

【表 2】

実施例	単位	11	12	13	14	15	16	17
I層のポリエステル(b)の平均粒子径	μm	1.0					0.6	2.9
I層の原料組成比((a):(b))	—	80:20						
I層の原料組成比((c):(d):(e))	—	—						
フィルム厚み比((I)/(II)/(I))	—	2/34/2						
I層に存在するエポキシ基含有ポリマー量	ppm	0						
フィルム厚み	μm	38		25	150	38		
A層塗布量	g/m ²	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
A層厚み	nm	28	28	28	28	28	28	28
縦延伸倍率	—	2.8	2.6	3.4	2.8	2.8	2.8	2.8
横延伸倍率	—	5.1	5.2	4.3	5.1	5.1	5.1	5.1
横延伸温度	°C	200	180	220	220	220	220	220
溶液ヘーズ	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
B層厚み	nm	39	39	39	39	39	39	39
B層熱処理温度	°C	120	120	120	120	120	120	120
B層熱処理時間	s	30	30	30	30	30	30	30
C層離型剤組成	—	1	1	1	1	1	1	1
C層面側の剥離力(F)	gf/50mm	9	9	9	9	9	9	9
C層面側から発生する水素(H ₂)ガス量	ppm	30	30	30	30	30	30	30
C層面側の離型特性	—	○	○	○	○	○	○	○
C層面側の塗膜密着性	—	○	○	○	○	○	○	○
配向角	°	9	5	45	11	11	11	11
全光線透過率	%	93.8	93.8	93.8	93.9	92.1	93.8	93.8
フィルムヘーズ	%	2.5	2.5	2.5	2.3	2.9	2.5	2.5
C層面側OL実測値	mg/m ²	○	○	○	○	△	○	○
		0.13	0.13	0.13	0.13	0.18	0.13	0.13
C層面側表面粗度	nm	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
フィルム外觀	—	○	○	○	○	○	○	○
異物検査性	—	○	○	×	○	○	○	△
離型フィルム製膜、加工生産性	—	△	×	○	○	×	×	○
粘着剤加工工程ロール汚れ	—	○	○	○	○	×	○	○
粘着剤加工工程汚染	—	○	○	○	○	○	○	○
粘着剤加工生産性	—	○	○	○	○	○	○	○
粘着剤加工特性	(A)	—	○	○	○	○	○	○
	(B)	—	○	○	○	○	○	○

10

20

【 0 1 3 2 】

【表 3】

実施例	単位	18	19	20	21	22
I層のポリエステル(b)の平均粒子径	μm	1.0				
I層の原料組成比((a):(b))	—	—	—	—	—	—
I層の原料組成比((c):(d):(e))	—	84:1:15		78:7:15	85:0:15	84.5:0.5:15
フィルム厚み比((I)/(II)/(I))	—	6/26/6	2/34/2	6/26/6	6/26/6	6/26/6
I層に存在するエポキシ基含有ポリマー量	ppm	3000		21000	0	1500
フィルム厚み	μm	38				
A層塗布量	g/m ²	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
A層厚み	nm	28	28	28	28	28
縦延伸倍率	—	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
横延伸倍率	—	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
横延伸温度	°C	220	220	220	220	220
溶液ヘーズ	%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B層厚み	nm	39	39	39	39	39
B層熱処理温度	°C	120	120	120	120	120
B層熱処理時間	s	30	30	30	30	30
C層離型剤組成	—	1	1	1	1	1
C層面側の剥離力(F)	gf/50mm	9	9	9	9	9
C層面側から発生する水素(H ₂)ガス量	ppm	30	28	30	30	30
C層面側の離型特性	—	○	○	○	○	○
C層面側の塗膜密着性	—	○	○	○	○	○
配向角	°	11	11	11	11	11
全光線透過率	%	93.9	94.2	93.9	93.9	93.9
フィルムヘーズ	%	2.2	2.2	2.5	2.5	2.5
C層面側OL実測値	mg/m ²	○ 0.09	○ 0.11	○ 0.06	△ 0.19	△ 0.17
C層面側表面粗度	nm	2.2	2.0	2.2	2.2	2.2
フィルム外観	—	○	○	○	○	○
異物検査性	—	○	○	○	○	○
離型フィルム製膜加工生産性	—	○	○	×	○	○
粘着剤加工工程ロール汚れ	—	○	○	○	×	×
粘着剤加工工程汚染	—	○	○	○	○	○
粘着剤加工生産性	—	○	○	○	○	○
粘着剤加工特性	(A)	○	○	○	○	○
	(B)	○	○	○	○	○

10

20

【0133】

比較例 1 ~ 7 :

実施例 1 において、ポリエステル (b) の製造方法、原料ポリエステル、ポリエステルの原料組成比、厚み、フィルム製膜延伸条件の変更、B層塗布厚みを変更する、C層の離型層組成変更以外は実施例 1 と同様にして製造し、離型ポリエステルフィルムを得た。作製した離型ポリエステルフィルムの評価結果は、表 4 に示すとおりであった。比較例 1 は、B層を設けない場合の例である。

30

【0134】

比較例 8 :

実施例 1 において、I層の原料としてポリエステル (c)、(d)、(e)、をそれぞれ 75%、10%、15% の割合で混合したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、ポリエステルフィルムの製膜をトライした。製膜時にI層の押し出し機に負荷がかかりすぎ、積層ポリエステルフィルムを得ることはできなかった (表 4)。

【0135】

【表 4】

比較例	単位	1	2	3	4	5	6	7	8	
I層のポリエステル(b)の平均粒子径	μm	1.0						0.4	3.1	1.0
I層の原料組成比((a):(b))	—	80:20						—		
I層の原料組成比((c):(d):(e))	—	—						75:15:15		
フィルム厚み比((I)/(II)/(I))	—	2/34/2						—		
I層に存在するエポキシ基含有ポリマー量	ppm	0						—		
フィルム厚み	μm	38						—		
A層塗布量	g/m ²	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—	
A層厚み	nm	28	28	28	28	28	28	28	—	
縦延伸倍率	—	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	—	
横延伸倍率	—	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	—	
横延伸温度	°C	220	220	220	220	220	220	220	—	
溶液ヘーズ	%	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	—	
B層厚み	nm	0	2	8	110	200	39	39	—	
B層熱処理温度	°C	—	120	120	120	120	120	120	—	
B層熱処理時間	s	—	30	30	30	30	30	30	—	
C層離型剤組成	—	1	1	1	1	1	1	1	—	
C層面側の剥離力(F)	gf/50mm	9	9	9	10	11	9	9	—	
C層面側から発生する水素(H ₂)ガス量	ppm	30	18	20	41	68	30	30	—	
C層面側の離型特性	—	○	○	○	○	○	○	○	—	
C層面側の塗膜密着性	—	○	○	○	○	○	○	○	—	
配向角	°	11	11	11	11	11	11	11	—	
全光線透過率	%	93.9	93.7	93.7	92.2	90.0	93.7	93.7	—	
フィルムヘーズ	%	2.3	2.7	2.7	4.5	5.4	2.7	2.7	—	
C層面側OL実測値	mg/m ²	x	x	x	○	○	○	○	—	
		1.21	0.90	0.22	0.01	<0.01	0.14	0.14	—	
C層面側表面粗度	nm	2.4	2.4	2.3	3.5	4.3	2.4	2.4	—	
フィルム外観	—	○	○	○	x	x	○	○	—	
異物検査性	—	○	○	○	x	x	○	x	—	
離型フィルム製膜、加工生産性	—	○	○	○	○	○	x	○	—	
粘着剤加工工程ロール汚れ	—	x	x	x	○	○	○	○	—	
粘着剤加工工程汚染	—	x	x	○	○	○	○	○	—	
粘着剤加工生産性	—	x	x	○	○	○	○	○	—	
粘着剤加工特性	(A)	—	x	x	x	x	x	x	—	
	(B)	—	x	x	x	x	x	○	x	

10

20

【産業上の利用可能性】

【0136】

本発明の離型ポリエステルフィルムは、粘着剤工程、もしくは、ITO結晶化工程における加熱による粘着剤への汚染を防ぎ、最終加工歩留まりを上げるので、OL起因の異物に関して、品質管理が厳しい光学用途へ好適に利用することができる。

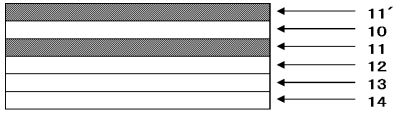
30

【符号の説明】

【0137】

- 10 ポリエステル中間層：I層
- 11 ポリエステル表層：II層
- 11' ポリエステル表層：II層
- 12 塗布層：A層
- 13 塗布層：B層
- 14 離型層：C層

【 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-335261(JP,A)
特開2011-152704(JP,A)
特開2008-112040(JP,A)
特開昭54-006051(JP,A)
特開2011-173260(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C08J 7/04 - 7/06
C08G 63/00 - 64/42
C08J 5/00 - 5/02, 5/12 - 5/22