

(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2010-247455

(P2010-247455A)

(43) 公開日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**B 3 2 B 27/00 (2006.01)** B 3 2 B 27/00 L 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-100395 (P2009-100395)                  (22) 出願日 平成21年4月16日 (2009.4.16)</p>	<p>(71) 出願人 000006172                  三菱樹脂株式会社                  東京都中央区日本橋本石町一丁目2番2号                  (72) 発明者 井崎 公裕                  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                  (72) 発明者 藤田 真人                  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                  (72) 発明者 岩崎 裕司                  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</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】 浅絞り～中絞り用途の印刷工程において、熱寸法変化が良好で印刷性に優れ、低応力で容易に伸びるため成形性良好であり、高光沢感に優れた成形品を得ることが可能であり、剥離力の塗布厚み依存性が極力小さい離型層が設けられた離型フィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも一方のフィルム面に離型層が設けられた離型フィルムであり、離型フィルムの180、5分間の熱収縮率が縦方向に3.0%以下、横方向に0.5%以下であって、25での引張試験において、縦方向の5%伸び応力が90MPa以上、100%伸び応力が縦横両方向に200MPa以下であり、離型面の中心線平均粗さ(Ra)が0.04μm以下であ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】**

少なくとも一方のフィルム面に離型層が設けられた離型フィルムであり、離型フィルムの 180、5 分間の熱収縮率が縦方向に 3.0%以下、横方向に 0.5%以下であって、25 での引張試験において、縦方向の 5%伸び応力が 90MPa以上、100%伸び応力が縦横両方向に 200MPa以下であり、離型面の中心線平均粗さ(Ra)が 0.04 μm以下であ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】**

本発明は浅絞り～中絞り用途の印刷工程において、熱寸法変化が良好で印刷性に優れ、低応力で容易に伸びるため成形性が良好であり、また高光沢感に優れた成形品を得ることが可能で、フィルム伸張前後における離型性が良好な離型フィルムを提供することにある。特に成形同時(以下、インモールドと略記する場合がある。)転写箔製造用として好適である。

**【背景技術】****【0002】**

従来から、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、機械的強度、寸法安定性、平坦性、耐熱性、耐薬品性、光学特性等に優れた特性を有し、コストパフォーマンスに優れるため、各種用途に使用されている。しかし、用途が多様化するにつれて、フィルムの加工条件や使用条件が多様化する傾向にある。一例として、インモールド転写箔製造用離型フィルムが挙げられるが、当該離型フィルムを用いた転写箔の構成は一般的に、片面に離型層上に順次、図柄印刷層および接着層などの転写層を積層した構成からなり、目的に応じて転写層にハードコート層や金属蒸着層等を積層されている。さらには、これら離型層や転写層に帯電防止剤や抗菌剤等の機能性剤を加え、転写箔としての機能が付与されている。

**【0003】**

上述の転写箔の転写方法に関しては転写箔を射出成形用の金型内にセットし、樹脂成形品を成形すると同時にその表面に転写箔シートを一体化して接着し樹脂成形品に図柄を転写し装飾を施す。いわゆるインモールド転写法(成形同時転写法)が広く一般的に知られている。(特許文献1～4)

**【0004】**

このような転写方式は、ポリエステル基材の表面上に接着層を含む複数の積層構成された転写箔を用い、接着層を介して被転写物に転写する方法であり、携帯電話機、電気製品、自動車部品、化粧容器、玩具類など多岐にわたる樹脂成形品の表面に装飾や表面保護等の表面加工を施す目的で広範囲の用途に使用されている。

**【0005】**

一方、成形品の意匠性の一つとして、高光沢感を有する成形品が必要とされる場合がある。近年、転写後の加工面がガラス表面に類するほどの高光沢性を必要とされるニーズが高まり、これを達成するため、ポリエステルフィルムにおいてはより高度な表面平坦化が必要とされる状況にあった。

**【0006】**

また、成形用途においては、携帯電話や電気製品など、成形時の絞りが浅いものから自動車用など成形時の絞りが深いものまで各種用途により成形加工での絞りが大きく異なる。この成形加工における絞りを分類すると、浅絞り、中絞り、深絞りに大別され、目的の用途に応じて好適な基材フィルムを選び用いられている。

**【0007】**

離型フィルム使用上の問題点として、図柄印刷および接着層など、コート加工や印刷加工で乾燥温度と張力の影響を受けて、離型フィルムに伸び変形や幅収縮による熱寸法変化が生じ、印刷ズレ、平面性低下等の不具合を生じる場合がある。そのため、離型フィルムに

10

20

30

40

50

要求される必要特性としては、或る一定の熱寸法安定性と機械的特性が求められる。しかしながら、この離型フィルムを用いて積層加工された転写箔は機械的強度も保持されているため、インモールド成形時においては変形応力も高く、金型との追随性が悪く、印刷の鮮明さに欠ける現象や成形破れが発生し易いという問題を抱えていた。

【0008】

この深絞り用の離型フィルムにおいては離型フィルム自身がフィルム設計上、柔らかい特性を有するため、この点を考慮して伸び変形に支障のない80～100などの低温で加工されている。また絵付けする図柄が例えば木目調など、1工程の全面印刷である場合が多く、多少の熱寸法変化や伸び変形が生じても絵柄の品質上に支障をきたさない転写箔用に使用されている。

10

【0009】

しかし、浅絞り～中絞りの多くの用途においては、絵付けする図柄が3色～7色など、多色印刷される場合が多く、かかる高温による乾燥温度と加工張力の影響を受けて伸び変形や幅縮みが生じて印刷ズレ或いは平面性が低下し、転写箔の品質上、致命的な欠陥となる状況にある。

【0010】

上記問題に対する対応策として、従来、浅絞り～中絞り用の離型フィルムは、コート加工や印刷加工において縦方向に伸び変形を抑えるよう機械的強度が付与されている。しかしながら、このような離型フィルムを用いて得られた転写箔は機械的強度も保持されているため、インモールド成形時においては変形応力も高く、金型との追随性が悪く、印刷の鮮明さに欠ける現象や成形破れが発生し易い問題があった。

20

【0011】

さらに離型フィルムを構成する離型層に関しては、成形工程において、フィルム伸張に伴い、離型層が薄膜化する傾向にあり、離型層が薄く引き延ばされた状態でも、所望する剥離力を発現することが必要とされる状況にある。そのため、現状、オフラインで設けられる離型層においては、離型層の塗布厚み（乾燥後）を数 $\mu\text{m}$ レベルに設定し、塗布厚みを十分厚くすることで対応している状況にある。（例えば、特許文献5に記載例がある。）

【0012】

しかしながら、上述の方法では、離型層の薄膜化に伴う重剥離化は改善される反面、離型層の硬化を十分に行うため、例えば、180以上の高温でフィルムを焼き付ける場合があり、本来、フィルムが有する良好な寸法安定性・成形性が損なわれる場合があった。

30

【0013】

一方、インラインにおいて、離型層をポリエステルフィルム上に設ける場合には上述の塗膜硬化性に関する問題は回避できる反面、汎用的に使用されている離型層においては、ある塗布厚み（乾燥後）領域を下回り、薄膜化すると急激に剥離力が重くなる傾向にあった。そのため、成形同時転写箔製造用等、フィルムの変形に伴い、離型層の厚みが薄膜化する製造工程には対応困難な状況にあった。

【0014】

現状、離型層の塗布厚みに関して、離型層の薄膜化に伴う、剥離力上昇が極力小さい、いわゆる、剥離力の塗布厚み依存性が極力小さい離型層が設けられた離型フィルムが必要とされる状況にある。

40

【0015】

【特許文献1】特開平7-196821号公報

【特許文献2】特開平7-237283号公報

【特許文献3】特開2007-181978号公報

【特許文献4】特開2004-9596号公報

【特許文献5】国際公開WO2005/7380パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、上記問題点を解決しようとするものであり、その解決課題は浅絞り～中絞り用途の印刷工程において、熱寸法変化が良好で印刷性に優れ、低応力で容易に伸びるため成形性良好であり、また高光沢感に優れた成形品を得ることが可能な離型フィルムである。さらに、離型層の塗布厚みに関して、離型層の薄膜化に伴う、剥離力上昇が極力小さい、いわゆる、剥離力の塗布厚み依存性が極力小さい離型層が設けられた離型フィルムを用いることにより、フィルム伸張前後における離型性が良好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】

## 【 0 0 1 7 】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の構成を有する離型フィルムによれば、優れたフィルム特性を損なうことなく、インモールド転写用として好適な離型フィルムを提供できることを見だし、本発明を完成するに至った。

10

## 【 0 0 1 8 】

すなわち、本発明の要旨は、少なくとも一方のフィルム面に離型層が設けられた離型フィルムであり、離型フィルムの180、5分間の熱収縮率が縦方向に3.0%以下、横方向に0.5%以下であって、25での引張試験において、縦方向の5%伸び応力が90MPa以上、100%伸び応力が縦横両方向に200MPa以下であり、離型面の中心線平均粗さ(Ra)が0.04μm以下であることを特徴とする離型フィルムに存ずる。

20

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 9 】

本発明の離型フィルムは浅絞り～中絞り用途の印刷工程において、熱寸法変化が良好で印刷性に優れ、低応力で容易に伸びるため成形性良好であり、また高光沢感に優れた成形品を得ることができ、剥離力の塗布厚み依存性が極力小さい離型層が設けられたことにより、フィルム伸張前後における離型性が良好な離型フィルムであり、本発明の工業的価値は非常に大きい。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の離型フィルムは、少なくとも一方のフィルム面上に離型層が設けられており、用途によってはフィルムの両面に離型層を設けることが可能である。

30

本発明で言う離型フィルムを構成するフィルム(ポリエステルフィルム)とは、押出口金から溶融押出される、いわゆる押出法により押出した溶融ポリエステルシートを冷却した後、必要に応じ、延伸、熱処理を施したフィルムである。

## 【 0 0 2 1 】

本発明のフィルムを構成するポリエステルとは、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ものである。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。また、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ればよい。かか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)等から選ばれる一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分としては、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ル、ネオペンチルグリコール等から選ばれる一種または二種以上が挙げられる。

40

## 【 0 0 2 2 】

50

本発明で得られるポリエステルには、本発明の要旨を損なわない範囲で、耐候剤、耐光剤、帯電防止剤、潤滑剤、遮光剤、抗酸化剤、蛍光増白剤、マット化剤、熱安定剤、および染料、顔料などの着色剤などを配合してもよい。

【0023】

フィルム中に配合する粒子としては、酸化ケイ素、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリン、酸化チタンおよび特公昭59-5216号公報に記載されているような架橋高分子微粉体等を挙げることができる。これらの粒子は、単独あるいは2成分以上を同時に使用してもよい。

【0024】

無機粒子としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム等が挙げられる。

10

【0025】

有機塩粒子としては、蔞酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等が挙げられる。

【0026】

架橋高分子粒子としては、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂などの有機粒子を用いても良い。

20

【0027】

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。

【0028】

また、本発明において用いる粒子の平均粒径は、通常0.2~1 $\mu$ mが好ましく、さらに好ましくは0.3~0.7 $\mu$ mの範囲がよい。平均粒径が0.2 $\mu$ m未満の場合には、表面が平坦すぎて、フィルムをロール状に巻き取るのが困難になる。一方、1 $\mu$ mを超える場合には、フィルム表面突起の影響を受けて、所望する高光沢感を有する成形品を得るのが困難になる。

30

【0029】

さらに、ポリエステル中の粒子含有量は、通常0.01~0.15重量%、好ましくは0.03~0.10重量%の範囲である。粒子含有量が0.01重量%未満の場合には、フィルム上の突起数が不十分のためフィルム表面に形成する粒子突起数が少ないため、巻き品質安定性に寄与しない。また逆に0.15重量%を超えると、フィルム表面の平坦性とフィルム透明性とが損なわれる。なお、フィルム表面は平坦であっても、透明性が悪くなると離型フィルムの反対側から見た印刷色(色合わせ)に支障をきたすようになる。

【0030】

本発明の離型フィルムにおける離型面の中心線平均粗さ(Ra)は高光沢感を有する成形品を得るために、0.04 $\mu$ m以下の範囲である必要がある。Raが0.04 $\mu$ mを超える場合には所望する高光沢感を有する成形品を得るのが困難になる。Raに関して、下限値の目安は離型フィルムをロール状に巻き取る際の巻き取り性を考慮し、0.005 $\mu$ mを下限とするのが好ましい。

40

【0031】

本発明において、ポリエステルに粒子を配合する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用し得る。例えば、ポリエステルの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開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し重

50

縮合反応を進めてもよい。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。

【0032】

ポリエステルは、熔融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素等不活性気流中に必要に応じて更に固相重合を施しても良い。得られるポリエステルの固有粘度は0.40 dl/g以上であることが好ましく、0.40~0.90 dl/gであることが好ましい。

【0033】

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有れば特に限定されるものではないが、機械的強度、ハンドリング性及び生産性などの点から、12~100 μm、好ましくは25~75 μmの範囲がよい。

10

【0034】

次に本発明のフィルムの製造方法に関して具体的に説明するが、本発明の要旨を満足する限り、本発明は以下の例示に特に限定されるものではない。

まず、本発明で使用するポリエステルの製造方法の好ましい例について説明する。ここではポリエステルとしてポリエチレンテレフタレートを用いた例を示すが、使用するポリエステルにより製造条件は異なる。常法に従って、テレフタル酸とエチレングリコールからエステル化し、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールをエステル交換反応を行い、その生成物を重合槽に移送し、減圧しながら温度を上昇させ、最終的に真空下で280 に加熱して重合反応を進め、ポリエステルを得る。

20

【0035】

本発明で使用するポリエステルの極限粘度は、通常0.40~0.90、好ましくは0.45~0.80、さらに好ましくは0.50~0.70の範囲である。極限粘度が0.40未満では、フィルムの機械的強度が弱くなる傾向があり、極限粘度が0.90を超える場合は、熔融粘度が高くなり、押出機に負荷がかかったり、製造コストがかかったりする等の問題が生じる場合がある。

【0036】

本発明における離型フィルムに関して、耐熱性、成形加工性、寸法安定性の観点から、示差走査熱量計で測定される融解ピーク温度(T<sub>m</sub>)が220~260 であることが好ましく、好ましくは230~255 である。T<sub>m</sub>が220 未満である場合は、耐熱性、寸法安定性に劣るため、印刷工程でシワが発生したり、成形加工後のフィルム表面が膨れ上がったりするため、絵柄模様の意匠性が損なわれる等の不具合を生じる場合がある。一方、T<sub>m</sub>が260 を超える場合は、成形性、生産性が低下する場合がある。

30

【0037】

また、本発明における離型フィルムに関して、示差走査熱量計より得られる二次転移温度(T<sub>g</sub>)は、好ましくは50 ~90 、さらに好ましくは55 ~80 である。T<sub>g</sub>が50 以下では、耐熱性に劣る傾向があり、90 を超えると成形性に劣る傾向がある。

40

【0038】

本発明における離型フィルムに関して、「縦方向」とはフィルム長手方向、「横方向」とはフィルム幅方向のことを指す。

【0039】

本発明においては、離型フィルムの180 で5分間熱処理後の熱収縮率が縦方向に3.0%以下、横方向に0.5%以下であることが必要であり、好ましくは、縦方向に2.5%以下、横方向に0.3%以下がより好適である。縦方向の熱収縮率が3.0%より大きい場合は、幅方向の熱収縮差が影響すると考えられる平面性(片タルミ)が悪化しやすい傾向にある。一方、横方向の熱収縮率が0.5%を超えると幅縮みが大きくなり幅方向に印刷ズレ問題が発生しやすい。

50

## 【0040】

本発明の離型フィルムは、転写箔への加工性の観点から、25 での縦方向の引張試験において5%伸び応力が90MPa以上の範囲である必要があり、好ましくは95MPa以上の範囲がよい。縦方向の引張試験で5%伸び応力が90MPaより低くなると、印刷時等の加工工程でフィルム伸びが生じて、長手方向に印刷ズレ等の問題が発生しやすくなる。縦方向の5%伸び応力に関して、上限の目安は用途上、120MPaが好ましく、120MPaを越える場合には、転写箔に仕上がった基材フィルムの機械的強度も保持されているためインモールド成形時の変形応力も高くなり、良好な成形性を確保することが困難になる場合がある。

## 【0041】

また、本発明における離型フィルムは、成形性の観点から上記引張試験において25 での縦横の両方向に100%伸び応力が200MPa以下である必要がある。好ましくは100%伸び応力が180MPa以下がよい。25 での縦方向および横方向に100%伸び応力が200MPa以上になると、インモールド成形時、変形応力も高くなり、いわゆる金型との追従性が悪くなって加飾印刷面の鮮明さに欠ける現象や成形破れが発生し易くなる。

## 【0042】

なお、5%伸び応力を特定した根拠は、コート加工や印刷加工で起きる長手方向の伸び変形率は実質的には3%未満であるが、測定上のバラツキを考慮し5%伸び応力としたものである。また100%伸び応力では浅絞り～中絞り成形後の厚さ変化から成形伸び率を換算すると、70～130%範囲の変形率であったため、成形加工の尺度となる100%伸び応力で特定したものである。また、これらの測定温度は用途に応じ、異なるが、一般的にはコート加工や印刷加工での乾燥温度(80～180)および成形温度(120～160)等でのフィルム温度を考慮した高温試験法が考えられる。しかし、この方法ではフィルム昇温過程で結晶化が進行し、転写箔用ポリエステルフィルムの正確な機械的特性を知ることが困難となるため測定温度は常温での機械的特性で測定(JIS C 2318(2007)に準拠)したものである。

## 【0043】

次に例えば上記のようにして得、公知の手法により乾燥したポリエステルチップを溶融押出装置に供給し、それぞれのポリマーの融点以上である温度に加熱し溶融する。次いで、溶融したポリマーをダイから押出し、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。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、本発明においては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。

## 【0044】

本発明においては、このようにして得られたシートを2軸方向に延伸してフィルム化する。延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートを好ましくは縦方向に70～145 で2～6倍に延伸し、縦1軸延伸フィルムとした後、横方向に90～160 で2～6倍延伸を行い、150～240 で1～600秒間熱処理を行うことが好ましい。さらにこの際、熱処理の最高温度ゾーンおよび/または熱処理出口のクーリングゾーンにおいて、縦方向および/または横方向に0.1～20%弛緩する方法が好ましい。また、必要に応じて再縦延伸、再横延伸を付加することも可能である。さらに、前記の未延伸シートを面積倍率が10～40倍になるように同時二軸延伸を行うことも可能である。

## 【0045】

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においては、本発明の効果を損なわない範囲であれば、延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆるインラインコーティングを施すことが可能である。それは以下に限定するものではないが、例えば、1段目の延伸が終了して、2段目の延伸前に、帯電防止性、滑り性、接着性等の改良、2次加工性改良、耐候性および表面硬度の向上等の目的で、水溶液、水系エマルジョン、水系スラリー等によるコーティング処理を施すことができる。

10

20

30

40

50

## 【0046】

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への要求特性として、平坦化したポリエステルフィルム上に薄膜の離型層を設けることが必要とされるため、離型層が塗布延伸法（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設けられることが好ましい。

## 【0047】

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。

10

## 【0048】

本発明における離型フィルムを構成する離型層に関して、フィルム伸張前後における離型性を良好とするために離型層中に離型剤（A）、熱硬化性を有する化合物（B）およびバインダーポリマー（C）を含有するのが好ましい。離型剤（A）に関して、その構成材料として、フッ素化合物、長鎖アルキル化合物およびワックスの中から選ばれる少なくとも1種の離型剤（A）を含有するものである。これらの離型剤は単独で用いてもよいし、複数使用してもよい。

## 【0049】

本発明におけるフッ素化合物としては、化合物中にフッ素原子を含有している化合物である。インラインコーティングによる面状の点で有機系フッ素化合物が好適に用いられ、例えば、パーフルオロアルキル基含有化合物、フッ素原子を含有するオレフィン化合物の重合体、フルオロベンゼン等の芳香族フッ素化合物等が挙げられる。転写時による耐熱性、汚染性を考慮すると高分子化合物であることが好ましい。

20

## 【0050】

本発明における長鎖アルキル化合物とは、炭素数が6以上、特に好ましくは8以上の直鎖または分岐のアルキル基を有する化合物のことである。具体例としては、特に限定されるものではないが、長鎖アルキル基含有ポリビニル樹脂、長鎖アルキル基含有アクリル樹脂、長鎖アルキル基含有ポリエステル樹脂、長鎖アルキル基含有アミン化合物、長鎖アルキル基含有エーテル化合物、長鎖アルキル基含有四級アンモニウム塩等が挙げられる。離型フィルム剥離時に貼り合わせている相手方基材表面への離型層由来の成分が転着する等を考慮すると高分子化合物であることが好ましい。

30

## 【0051】

本発明におけるワックスとは、天然ワックス、合成ワックス、それらの配合したワックスの中から選ばれたワックスである。天然ワックスとは、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、石油ワックスである。植物系ワックスとしては、キャンドリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ロウ、ホホバ油が挙げられる。動物系ワックスとしては、みつろう、ラノリン、鯨ロウが挙げられる。鉱物系ワックスとしてはモンタンワックス、オゾケライト、セレシンが挙げられる。石油ワックスとしてはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムが挙げられる。合成ワックスとしては、合成炭化水素、変性ワックス、水素化ワックス、脂肪酸、酸アミド、アミン、イミド、エステル、ケトンが挙げられる。合成炭化水素としては、フィッシャー・トロプシュワックス（別名サゾワールワックス）、ポリエチレンワックスが有名であるが、このほかに低分子量の高分子（具体的には粘度数平均分子量500から20000の高分子）である以下のポリマーも含まれる。すなわち、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、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とポリプロピレングリコールのブロックまたはグラフト結合体がある。変性ワックスとしてはモンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体が挙げられる。ここでの誘導体とは、精製、酸化、エステル化、ケン化のいずれかの処理、またはそれらの組み合わせによって得られる化合物である。水素化ワックスと

40

50

しては硬化ひまし油、および硬化ひまし油誘導体が挙げられる。

【0052】

離型層中に含まれる離型剤(A)に関して、上記化合物中、広範囲に剥離力を調整することが出来る点で長鎖アルキル化合物を用いるのが、本発明の用途上、好ましい。

【0053】

本発明の離型層に用いられる熱硬化性を有する化合物(B)としては、種々公知の樹脂が使用できるが、例えば、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、イソシアネート化合物等が挙げられる。加熱転写時の耐熱性に優れて離型性が低下しないという点において、メラミン化合物がより好ましい。

【0054】

本発明におけるメラミン化合物としては、アルキロールまたはアルコキシアルキロール化したメラミン系化合物であるメトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン等が例示され、メラミンの一部に尿素等を共縮合したものも使用できる。

【0055】

本発明におけ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。

【0056】

本発明におけるオキサゾリン化合物としては、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。

【0057】

本発明におけるイソシアネート化合物としては、分子中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。

【0058】

これらの熱硬化性を有する化合物は、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また熱硬化を促進させるために触媒と共に用いることも可能である。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。

【0059】

本発明における離型フィルムを構成する離型層に関して、剥離力調整、ポリエステルフィルムと離型層との密着性向上或いは離型層の塗布面状良化を目的として、バインダーポリマー(C)を併用するのが好ましい。

【0060】

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。

【0061】

バインダーポリマー(C)の具体例としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンイミン、セルロース類、でんぷん類等が挙げられる。

【0062】

また、塗布層の固着性、滑り性改良を目的として、不活性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、有機粒子等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0063】

さらに本発明の主旨を損なわない範囲において、必要に応じて消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、有機系潤滑剤、帯電防止剤、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。

## 【0064】

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。

## 【0065】

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、例えば、塗布延伸法（インラインコーティング）により離型層を設ける場合、通常、170～280 で3～40秒間、好ましくは200～280 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。尚、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。

## 【0066】

離型層の塗工量（乾燥後）は塗工性の面から、通常0.01～0.4 g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.01～0.2 g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.01～0.1 g/m<sup>2</sup>の範囲である。塗工量（乾燥後）が0.01 g/m<sup>2</sup>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、0.4 g/m<sup>2</sup>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。

## 【0067】

本発明における離型フィルムの特徴として、従来、離型層の塗布厚み（乾燥後）が0.5 g/m<sup>2</sup>以下の領域では良好な剥離特性を確保するのが困難とされていた（例えば、特許文献5に記載例がある。）。しかしながら、本願発明の離型層を用いることによれば、上述の薄膜領域において、良好な剥離特性を確保するのが可能である点が挙げられる。また、付随的には本願発明の離型層を用いることにより、製造工程を一工程省略することが可能となり、生産性向上に寄与する利点を有する。

## 【0068】

本発明における離型フィルムを成形同時転写箔製造用として使用する場合、フィルム伸張前後における離型層の剥離力差は極力小さい方が好ましい。

しかしながら、通常、汎用的に使用される離型層においては、フィルム伸張工程を伴わないため、剥離力の塗布厚み依存性に配慮されていない場合が多い。そのため、通常、汎用的に使用される離型層においては、離型層の塗布厚み（乾燥後）が薄膜化するに伴い、往々にして、ある塗布厚み領域（乾燥後）に到達すると急激に剥離力が上昇する傾向にある。一方、オフラインで使用される離型層においては、フィルム伸張後における離型層の薄膜化を考慮し、予め、塗布厚み（乾燥後）を十分に厚く塗布することで対処する傾向にあった。

## 【0069】

本発明においては離型層の塗布厚み（乾燥後）と剥離特性との関係に着目し、従来とは異なる剥離力挙動を示す離型層を使用することで、フィルム伸張前後における離型層の剥離力差を小さくすることが可能であることを知見し、本発明を完成させるに至った。

## 【0070】

本発明における離型フィルムに関して、例えば、成形同時転写箔製造用に対応するために離型フィルム100%伸張後の離型層とアクリル系粘着テープとの剥離力（F2）および離型フィルム100%伸張前における離型層とアクリル系粘着テープとの剥離力（F1）との関係が、下記（1）式を同時に満足するのが好ましい。

$$1 \quad F2 / F1 \quad 2 \dots (1) \text{ さらに好ましくは } F2 / F1 \text{ 値は } 1 \quad F2 / F1 \quad 1 .$$

10

20

30

40

50

4の範囲がよい。F<sub>2</sub>/F<sub>1</sub>値が上記(1)式の範囲を外れる場合、離型フィルムを用いて成形した後、離型層の塗布厚み依存性が大きく、フィルム伸張後における離型層の剥離力が重くなりすぎて、剥離困難になる場合がある。

【0071】

本発明における離型フィルムを構成する離型層において、上記(1)式の範囲を満足するため、具体的手法として、離型層の配合比率に着目した場合、下記(2)式の範囲を満足するのが好ましい。

$$0 < C / (A + B + C) < 0.6 \dots (2)$$

(上記式中、Aは離型層中の離型剤の配合比率(重量%)、Bは熱硬化性を有する化合物の配合比率(重量%)、Cはバインダーポリマーの配合比率(重量%)を表す。)

(2)式に関して、さらに好ましくは、 $0 < C / (A + B + C) < 0.4$ の範囲がよい。離型層の配合比率が上記(2)式の範囲を外れる場合、離型層の薄膜化に伴い、ある塗布厚み領域で剥離力が急激に上昇する場合がある。

【0072】

離型層に関しては上記(2)式を満足した上でさらに追加的要件として、離型層中に使用するバインダーポリマー(C)に関して、ポリエステル樹脂を用いるのが、さらに離型層が薄膜化した際にも、良好な離型性を確保出来る点で好ましい。

【0073】

本発明における離型フィルムに関しては、離型層中にバインダーポリマーを併用することにより、特に離型層の塗布厚み(乾燥後)が $0.03 \text{ g/m}^2$ 以下の薄膜領域における剥離力変化をさらに小さくすることが可能となる点で好ましい。

【0074】

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、帯電防止層、接着層、オリゴマー析出防止層等の塗布層を設けてもよい。

【0075】

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予め、コロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【実施例】

【0076】

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。なお、実施例および比較例中「部」とあるのは「重量部」を示す。また、本発明で用いた測定法は次のとおりである。

【0077】

(1)ポリエステルの極限粘度の測定

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。

【0078】

(2)平均粒径(d<sub>50</sub>)

島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置(SA-CP3型)を用いて測定した等価球形分布における積算体積分率50%の粒径を平均粒径d<sub>50</sub>とした。

【0079】

(3)離型フィルムの融解ピーク温度(T<sub>m</sub>)測定

ティーエーインストルメント社製の示差走査熱良計「MDS C 2920型」を使用し、ポリエステル樹脂約5mgを0から300まで20/分の速度で昇温させた際に得られる融解に伴う吸熱ピークの温度をT<sub>m</sub>とした。

【0080】

(4)離型フィルムの二次転移温度(T<sub>g</sub>)測定

ティーエーインストルメント社製の示差走査熱良計「MDS C 2920型」を使用し、ポリエステル樹脂約5mgを0から300まで20/分の速度で昇温させ、300

10

20

30

40

50

で5分間溶融保持した後に0以下まで急冷し、次いで0~300まで20/分で300まで昇温させた際に観測されるガラス転移に伴う転移点をT<sub>g</sub>とした。

【0081】

(5) 離型フィルムの離型面の表面粗さ(R<sub>a</sub>)測定

中心線平均粗さR<sub>a</sub>(nm)をもって表面粗さとする。(株)小坂研究所社製表面粗さ測定機(SE-3F)を用いて次のようにして求めた。即ち、フィルム断面曲線からその中心線の方向に基準長さL(2.5mm)の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をx軸、縦倍率の方向をy軸として粗さ曲線y=f(x)で表わしたとき、次の式で与えられた値を[nm]で表わす。中心線平均粗さは、試料フィルム表面から10本の断面曲線を求め、これらの断面曲線から求めた抜き取り部分の中心線平均粗さの平均値で表わした。尚、触針の先端半径は2μm、荷重は30mgとし、カットオフ値は0.08mmとした。

10

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

【0082】

(6) 離型フィルムの5%伸び応力測定

(株)インテスコ製引張試験機インテスコモデル2001型を用いて、温度25において長さ50mm、幅15mmの試料フィルムを、200mm/分の速度で引張試験を行い、縦方向の5%伸び時の応力を求めた。

20

【0083】

(7) 離型フィルムの100%伸び応力測定

上記(6)の測定方法により、試料片を縦方向および横方向に引張り、100%伸び時の応力を求めた。

【0084】

(8) 離型フィルムの破断伸度測定

上記(6)の測定方法により、試料片を縦方向および横方向に引張り、試料片の破断伸度を求めた。

【0085】

(9) 離型フィルムの熱収縮率測定

熱風循環炉(田葉井製作所製)を使用し、無張力状態のフィルムを180の雰囲気中で5分間熱処理し、フィルムの縦方向および横方向の熱処理前後の長さを測定し、下記式にて計算し、5本ずつの試料についての平均値で表した。

30

$$\text{熱収縮率}(\%) = (L_0 - L_1) \times 100 / L_0$$

なお、上記式中、L<sub>0</sub>は熱処理前のサンプル長さ(mm)、L<sub>1</sub>は熱処理後のサンプル長さ(mm)を表す。ただし、L<sub>0</sub>がL<sub>1</sub>よりも小さくなる場合(フィルムが膨張する場合)は、熱収縮率の値を-(マイナス)で表した。

【0086】

(10) 離型フィルムの剥離力(F<sub>1</sub>)の評価

試料フィルムの離型層表面に粘着テープ(日東電工製「No.31B」)を貼り付けた後、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。

40

【0087】

(11) 離型フィルム(100%伸長後)の剥離力(F<sub>2</sub>)の評価

(株)インテスコ製引張試験機インテスコモデル2001型を用いて、温度25において長さ50mm、幅15mmの試料フィルムを縦方向に200mm/分の速度で引張試験を行い、100%伸長後の試料フィルムを得た。次に(10)項の要領により、剥離力(F<sub>2</sub>)を測定した。

【0088】

50

## (12) 離型フィルムにおける剥離力比率 (F2/F1) 評価

試料フィルムにおいて、(10)、(11)項で求めた各剥離力値を用いて、F2/F1値を算出し、下記判定基準により、判定を行った。

## &lt;判定基準&gt;

: 1 F2/F1 1.4 (剥離性は特に良好)

: 1 F2/F1 2 (剥離性良好)

x: F2/F1 > 2 または F2/F1 < 1 (剥離性不良)

上記判定基準中、以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

## 【0089】

## (13) 離型性 (F3) 評価 (実用特性代用評価)

10

試料フィルムに関して、下記塗布剤組成からなる上塗り剤層を下記塗布条件により、離型面上に塗布した。次に(7)項の要領により、試料フィルムの縦方向に引張り、100%伸張後、上塗り剤層と離型層との離型性 (F3) に関して、下記判定基準により判定を行った。

## &lt;上塗り剤組成&gt;

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び冷却管を備えた容量2リットルの四つ口フラスコに、アクリル酸2-エチルヘキシル(以下2-EHAとする)340g、アクリル酸イソボルニル(以下iBoAとする)600g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル(以下2-HEAとする)60g、n-ドデシルメルカプタン3.0gを投入し、フラスコ内の空気を窒素置換しながら、55℃まで加熱した。ついで、重合開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(商品名V-70;和光純薬(株)製(以下V-70とする)0.025gを攪拌下に投入して均一に混合した。重合開始剤投入後、反応系の温度は上昇したが、冷却を行わずに重合反応を続けたところ、反応系の温度が120℃に達し、その後徐々に下がり始めた。反応系の温度が115℃まで下がったところで、2-EHAを68.0g、iBoAを120.0g、2-HEAを12.0g、n-ドデシルメルカプタンを1.5g添加して、55℃まで冷却後、その温度を保持して30分間窒素置換しながら攪拌した。

20

ついで、重合開始剤としてV-70を0.05g攪拌下に投入して均一に混合した。重合開始剤投入後、反応系の温度は上昇して115℃に達し、その後徐々に下がり始めた。反応系の温度が110℃まで下がったところで、2-EHAを102.0g、iBoAを180.0g、2-HEAを18.0g添加して、冷却を行いアクリル系シロップAを得た。このシロップは、モノマー濃度50%、ポリマー濃度50%で、ポリマー分のGPCによる重量平均分子量が5万であった。上記シロップA200質量部(単量体混合物100質量部)に対して、1,6ヘキサジオールジアクリレート(商品名ライトアクリレート1,6HX-A;共栄社化学(株)製:以下HX-Aとする)1.0質量部(iBoA100質量部に対して1.8質量部)、イソシアヌレートHDI(商品名デュラネートTPA100;旭化成(株)製:以下TPAとする)18.8質量部、シリカ粒子(商品名タイベークR-972;テグサ社製:以下R-972とする)6.0質量部、過酸化化物系開始剤:クミル-パーオキシ-ネオデカノエート(商品名パークミルND;日本油脂(株)製:以下開始剤NDとする)2.0質量部、1,1,3,3-テトラメチルブチル-パーオキシ-2-エチルヘキサノエート(商品名パーオクタO;日本油脂(株)製:以下開始剤P-Oとする)3.0質量部、錫系硬化促進剤(商品名ネオスタンU-340;日東化成(株)製:以下U-340とする)0.12質量部を添加し、混合・脱泡処理して熱重合性組成物A-1を調製した。

30

40

## &lt;塗布条件&gt;

乾燥条件: 120℃ x 10分間

塗布量(乾燥後): 80(g/m<sup>2</sup>)

塗布方式: パーコート方式

## &lt;判定基準&gt;

: 剥離性良好。

50

：若干、剥離感が重いが剥離可能。

×：剥離困難。

上記判定基準中、 以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

【0090】

(14) 離型フィルムの印刷性評価

<印刷ズレ>

ロール状のフィルムサンプルを8MPaのテンションで巻出し、4色のグラビア印刷を施したあと、180℃にて30秒間乾燥することにより、絵柄印刷のフィルムを作成した。得られた絵柄印刷フィルムの印刷ズレを目視観察し、以下の基準にて判定した。

<判定基準>

：印刷ズレ(フィルムの伸びと縮み)の発生が観察されない。

：僅かに印刷ズレが観察されるが実用上使用可能なレベルである

×：印刷ズレが観察され実用上使用不可のレベルにある。(不合格)

上記判定基準中、 以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

<平面性(片タルミ)>

上記作成した絵柄印刷フィルムをロール状から2m長さに引き出し、片タルミの平面性について目視観察し、下記判定基準により、判定を行った。

<判定基準>

：絵柄印刷フィルムには片タルミの平面性はほとんど観察されない。

：僅かに片タルミが観察されるが実用上使用可能なレベルである。

×：片タルミがやや目立ち、シート状での外観も悪い。(不合格)

上記判定基準中、 以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

【0091】

(15) 離型フィルムの成形性評価

上記(14)にて作成した絵柄印刷フィルムを、オスメス金型を用いて、底面直径50mm、深さ5mmの円筒状に100個/分の速度で連続成形した。得られたサンプルの状態を目視観察し、下記判定基準により、判定を行った。

<判定基準>

：100個中95個以上がフィルム破れの発生がなく、均一に成形されている。

：100個中80個以上がフィルム破れの発生がなく、均一に成形されている。

×：100個中21個以上にフィルム破れが発生し、不良個所が多く観察される。

上記判定基準中、 以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

(16) 転写成形品の高光沢感(実用特性代用評価)

上記(15)にて得られた成形品表面を目視観察し、下記判定基準により、判定を行った。

<判定基準>

：十分な光沢感があり、加工品の表面には凹凸等の欠陥が観察されなかったもの。

：光沢性はやや劣るが実用上問題ないレベルのもの。

×：光沢感が不十分で加工品の表面に凹凸等の欠陥が見られた。

上記判定基準中、 以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

(17) 総合評価

離型フィルムに関して、下記判定基準により、総合評価を行った。

<判定基準>

：離型性(F3)、印刷性、成形性、高光沢感の全ての項目が

：離型性(F3)、印刷性、成形性、高光沢感の内、少なくとも1つの項目が

×：離型性(F3)、印刷性、成形性、高光沢感の内、少なくとも1つの項目が×

上記判定基準中、 以上が実用上、問題なく使用できるレベルである。

(実施例1~16及び比較例1~4)

【0092】

[架橋高分子微粉体の製造]

10

20

30

40

50

メタクリル酸メチル100部、ジビニルベンゼン25部、エチルビニルベンゼン22部、過酸化ベンゾイル1部およびトルエン100部の均一溶液を水700部に分散させた。次に窒素雰囲気下で8時間攪拌しながら80℃に加熱し、重合を行なった。得られたエステル基を有する架橋高分子粒状体の平均粒径は約0.1mmであった。該粒状体を脱塩水で水洗し、500部のトルエンで3回抽出して少量の未反応モノマーおよび線状ポリマーを除去した。次に該高分子粒状体をアトライターで2時間、更に五十嵐機械(株)製サンドグラインダーで5時間粉碎することにより平均粒径が0.6μmの架橋高分子微粉体を得た。次いでスーパーデカンターで大粒子を除去した後、更に2400メッシュフィルターを用いて、平均粒径が0.5μmの架橋高分子微粉体を得た。

#### 【0093】

##### < ポリエステル(A)の製造 >

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。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェートを添加した後、重縮合槽に移し、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0.3mmHg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0.66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、ポリエステルのチップ(A)を得た。このポリエステルの極限粘度は0.66であった。

#### 【0094】

##### < ポリエステル(B)の製造 >

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、平均粒径が0.5μmの架橋高分子微粉体をポリエステルに対する含有量を0.05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0.66であった。

#### 【0095】

##### < ポリエステル(C)の製造 >

ポリエステル(B)の製造方法において、添加粒子を平均粒子径2.5μmの非晶質シリカウム粒子にし、ポリエステルに対する含有量を0.6重量%にした以外は、ポリエステル(B)の製造方法と同様の方法を用いてポリエステル(C)を得た。得られたポリエステル(C)は極限粘度0.66であった。

#### 【0096】

##### < ポリエステル(D)の製造 >

ポリエステル(A)の製造方法において、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸ジメチル100重量部とイソフタル酸22重量部にした以外は、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(D)を得た。得られたポリエステル(D)は極限粘度0.60であった。

#### 【0097】

##### < ポリエステル(E)の製造 >

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4.5μmのメタクリル酸アルキル-スチレン共重合体による有機粒子を10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(E)を得た。得られたポリエステル(E)は極限粘度0.66であった。

#### 実施例1

##### < フィルムの製造 >

上記ポリエステル(A)チップと、ポリエステル(B)、(C)、(D)、(E)チップとを表1および2に示す通りの割合で混合した混合原料を最外層(表層)および中間層の原料とし、2台の押出機に各々供給し、290℃で溶融押出した後、静電印加密着法を

10

20

30

40

50

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。次いで、95℃にて縦方向に3.2倍延伸した後、下記離型剤組成から構成される離型剤を塗布量(乾燥後)が0.030g/m<sup>2</sup>になるように塗布した後、テンター内で予熱工程を経て110℃で4.2倍の横延伸を施した後、250℃で10秒間の熱処理を行いながら、幅方向に10%の弛緩を加え、離型層が設けられた、フィルムの各層厚み構成が5μm/40μm/5μmである、離型フィルムを得た。

【0098】

離型層を構成する化合物例は以下のとおりである。

(化合物例)

【0099】

・長鎖アルキル化合物(A1):

4つ口フラスコにキシレン200部、オタデシルイソシアネート600部を加え、攪拌下に加熱した。キシレンが還流し始めた時点から、平均重合度500、ケン化度88モル%のポリビニルアルコール100部を少量ずつ10分間隔で約2時間にわたって加えた。ポリビニルアルコールを加え終わってから、さらに2時間還流を行い、反応を終了した。反応混合物を約80℃まで冷却してから、メタノール中に加えたところ、反応生成物が白色沈殿として析出したので、この沈殿を濾別し、キシレン140部を加え、加熱して完全に溶解させた後、再びメタノールを加えて沈殿させるという操作を数回繰り返した後、沈殿をメタノールで洗浄し、乾燥粉碎して得た。

【0100】

・フッ素化合物(A2):

ガラス製反応容器中に、パーフルオロアルキル基含有アクリレートであるCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCHOCH=CH<sub>2</sub>(n=5~11、nの平均=9)80.0g、アセトアセトキシエチルメタクリレート20.0g、ドデシルメルカプタン0.8g、脱酸素した純水354.7g、アセトン40.0g、C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl1.0gおよびC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H(n=8)3.0gを入れ、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩0.5gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しつつ60℃で10時間共重合反応させて、共重合体エマルジョンを得た。

【0101】

・ワックス(A3):

攪拌機、温度計、温度コントローラーを備えた内容量1.5Lの乳化設備に融点105℃、酸価16mg KOH/g、密度0.93g/mL、平均分子量5000の酸化ポリエチレンワックス300g、イオン交換水650gとデカグリセリンモノオレート界面活性剤を50g、48%水酸化カリウム水溶液10gを加え窒素で置換後、密封し150℃で1時間高速攪拌した後130℃に冷却し、高圧ホモジナイザーを400気圧下で通過させ40℃に冷却しワックスエマルジョンを得た。

【0102】

・熱硬化性を有する化合物(B):

アルキロールメラミン/尿素共重合の架橋性樹脂  
(大日本インキ化学工業製ベッカミン:「J101」)

【0103】

・バインダーポリマー(C1):

ケン化度88モル%、重合度500のポリビニルアルコール

・バインダーポリマー(C2):

ポリエステル樹脂 Tg = 63

酸成分: テレフタル酸 50モル%  
          イソフタル酸 48モル%  
5-Naスルホイソフタル酸 2モル%  
ジオール成分: エチレングリコール 50モル%  
                  ネオペンチルグリコール 50モル%

10

20

30

40

50

得られた離型フィルムは印刷ズレ、平面性、成形性共に良好であり、且つ高光沢感、透明性に優れる結果であった。

【0104】

実施例 2 :

実施例 1 において、表層に供給する原料配合をポリエステル A、B の重量比率を 3 : 7 にした以外は、実施例 1 と同様にして厚み 50  $\mu\text{m}$  の離型フィルムを得た。

【0105】

実施例 3 ~ 実施例 16 :

実施例 1 において、表 1 ~ 表 3 に記載の離型剤組成或いは原料配合を用いる以外は実施例 1 と同様にして厚み 50  $\mu\text{m}$  の離型フィルムを得た。

【0106】

比較例 1 :

実施例 1 において、離型層を設けない以外は実施例 1 と同様にして製造し、フィルムを得た。離型性が不十分である以外は特性面で良好であった。

【0107】

比較例 2 :

実施例 1 において、ポリエステル B とポリエステル D を 1 : 4 の重量比率で配合し、押出機にて溶融させて、単層ダイに供給し、フィルム状に押出して 35 の冷却ドラム上にキャストして急冷固化し未延伸フィルムを作製した。次いで 80 の加熱ロールで予熱した後、赤外線加熱ヒーターと加熱ロールを併用して 85 のロール間で縦方向に 3.0 倍延伸した後、フィルム片面にグラビアコーターで 5  $\mu\text{m}$  厚みとなるよう帯電防止コートを行い、次いでフィルム端部をクリップで把持してテンター内に導き、100 の温度で加熱しつつ横方向に 3.5 倍延伸し、195 で 10 秒間の熱処理を施した後、170 で幅方向に 3% 弛緩して厚み 50  $\mu\text{m}$  の単層フィルムからなるポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性は表 1 に示すとおりであった。この結果より、印刷性において、縦方向の 5% 伸び応力が不足していることが原因と考えられる長手方向の印刷ズレと幅縮み起因による幅方向の印刷ズレが目立つ。さらに縦の収縮率も多少大きいため僅かながら平面性悪化が見られた。成形性においては成形破れに問題なく良好な成形品が得られた。

【0108】

比較例 3 :

比較例 2 において、縦倍率のみを 3.0 倍から 3.5 倍に高め、幅方向の弛緩を 3% から 4% に変更した以外は比較例 1 と同様にして厚さ 50  $\mu\text{m}$  に調整したポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの印刷性は良化したが縦の収縮率が増大したことにより平面性悪化が観察された。成形性は比較例 1 と同様に問題なく良好な成形品が得られた。

【0109】

比較例 4 :

実施例 1 において、表層に供給する原料配合をポリエステル C、D の重量比率を 3.5 : 6.5 に変更した結果、離型層表面の中心線平均粗さ (Ra) が大きくなり、所望する高光沢感を得るのが困難であった。

【0110】

尚、実施例 1、12、13 と実施例 6, 10, 11 に関して、各々、横軸に離型層の塗布厚み (DRY)、縦軸に剥離力 (F1) をプロットして、剥離力 (F1) を比較すると、離型層中におけるバインダーポリマー (C) の有無により、異なる剥離力挙動を示すことが確認される。

【0111】

10

20

30

40

【表 1】

塗布液	離型劑組成 (重量%)						塗布量 (g/m <sup>2</sup> )
	A 1	A 2	A 3	B	C 1	C 2	
塗布液 1	7 0	0	0	2 5	0	5	0. 0 3
塗布液 2	3 0	0	0	5 0	0	2 0	0. 0 3
塗布液 3	3 0	0	0	2 0	0	5 0	0. 0 3
塗布液 4	2 0	0	0	1 0	0	7 0	0. 0 3
塗布液 5	8 0	0	0	2 0	0	0	0. 0 3
塗布液 6	0	3 0	0	2 0	5 0	0	0. 0 3
塗布液 7	0	0	2 0	1 0	0	7 0	0. 0 3
塗布液 8	0	0	0	0	0	0	0
塗布液 9	8 0	0	0	2 0	0	0	0. 0 2
塗布液10	8 0	0	0	2 0	0	0	0. 0 1
塗布液11	7 0	0	0	2 5	0	5	0. 0 2
塗布液12	7 0	0	0	2 5	0	5	0. 0 1

10

【 0 1 1 2 】

20

【表 2】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
表層 原料配合比 (重量%)	A	90	30	90	90	90	90	90
	B	10	70	10	10	10	10	10
	C	0	0	0	0	0	0	0
	D	0	0	0	0	0	0	0
中間層原料配合 比 (重量%)	A	100	100	100	100	100	100	100
	B	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0	0
	D	0	0	0	0	0	0	0
融解ピーク温度 (°C)		250	250	250	250	250	250	250
二次転移点 (T <sub>g</sub> ) (°C)		69	69	69	69	69	69	69
R <sub>a</sub> (μm)		0.012	0.021	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
5%伸び応力 (MPa)	縦	96	95	96	96	96	96	96
100% 伸び応力 (MPa)	縦	107	108	107	107	107	107	107
	横	161	158	161	161	161	161	161
破断伸度 (%)	縦	129	127	129	129	129	129	129
	横	107	105	107	107	107	107	107
熱収縮率 180°C 5分間 (%)	縦	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	横	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
塗布液の種類		1	1	2	3	4	5	6
F <sub>1</sub> (mN/cm)		512	518	650	770	982	412	1840
(F <sub>2</sub> /F <sub>1</sub> )		◎	◎	◎	○	×	×	○
離型性 (F <sub>3</sub> )		○	○	○	△	×	×	△
印刷性	印刷ズレ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	平面性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
成形性		○	○	○	○	○	○	○
高光沢感		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
総合評価		○	○	○	○	×	×	○

10

20

30

40

【表 3】

		実施例							
		8	9	10	11	12	13	14	15
表層 原料 配合比 (重量%)	A	90	0	90	90	90	90	99	90
	B	10	0	10	10	10	10	1	10
	C	0	20	0	0	0	0	0	0
	D	0	80	0	0	0	0	0	0
中間層 原料 配合比 (重量%)	A	100	100	100	100	100	100	100	100
	B	0	0	0	0	0	0	0	0
	C	0	0	0	0	0	0	0	0
	D	0	0	0	0	0	0	0	0
融解ピーク温度 (°C)		250	250	250	250	250	250	250	250
二次転移点 (T <sub>g</sub> ) (°C)		69	69	69	69	69	69	69	69
R <sub>a</sub> (μm)		0.012	0.038	0.012	0.012	0.012	0.012	0.007	0.012
5% 伸び応力 (MPa)	縦	96	103	96	96	96	96	96	120
	横	161	195	161	161	161	161	161	308
100% 伸び応力 (MPa)	縦	107	130	107	107	107	107	107	202
	横	161	195	161	161	161	161	161	308
破断伸度 (%)	縦	129	195	129	129	129	129	129	135
	横	107	145	107	107	107	107	107	115
熱収縮率 180°C 5分間 (%)	縦	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.6
	横	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.4
塗布液の種類		7	1	9	10	11	12	1	1
F <sub>1</sub> (mN/cm)		2023	530	951	2519	603	482	505	530
(F <sub>2</sub> /F <sub>1</sub> )		×	◎	×	×	◎	◎	◎	◎
離型性 (F <sub>3</sub> )		×	○	×	×	○	○	○	○
印 刷 性	印刷 ズレ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	平面 性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
成形性		○	○	○	○	○	○	○	△
高光沢感		◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
総合評価		×	△	×	×	○	○	△	△

10

20

30

40

【0114】

【表 4】

		実施例	比較例			
		1 6	1	2	3	4
表層 原料 配合比 (重量%)	A	99.9	9 0	単層 B:D =20:80	単層 B:D =20:80	0
	B	0.1	1 0			0
	C	0	0			3 5
	D	0	0			6 5
中間層 原料 配合比 (重量%)	A	100	100	=20:80	=20:80	100
	B	0	0			0
	C	0	0			0
	D	0	0			0
融解ピーク温度 (°C)		250	250	250	245	250
二次転移 (T g) (°C)		6 9	6 9	6 9	6 7	6 9
R a (μ m)		0.001	0.012	0.016	0.016	0.048
5 % 伸び応力 (MP a)	縦	9 6	9 6	8 2	9 1	103
	横	107	107	110	135	130
1 0 0 % 伸び応力 (MP a)	縦	161	161	130	129	195
	横	129	129	150	143	195
破断伸度 (%)	縦	107	107	180	187	145
	横	1.5	1.5	2.9	3.4	1.3
熱収縮率 1 8 0 °C 5 分間 (%)	縦	-0.1	-0.1	0.9	-0.4	-0.1
	横	塗布液の種類	1	8	1	1
F 1 (mN / c m)		500	3280	512	514	542
(F 2 / F 1)		◎	×	◎	◎	◎
離型性 (F 3)		○	×	○	○	○
印 刷 性	印刷 ズレ	×	◎	×	○	○
	平面性	◎	◎	○	×	○
成形性		◎	○	◎	◎	○
高光沢感		◎	◎	◎	◎	×
総合評価		×	×	×	×	×

10

20

30

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0 1 1 5】

本発明の離型フィルムは特に成形同時転写箔製造用として、浅絞り～中絞り用途の印刷工程において、熱寸法変化が良好で印刷性に優れ、低応力で容易に伸びるため成形性良好で

50

あり、また高光沢感に優れた成形品を得ることが可能であり、剥離力の塗布厚み依存性が極力小さい離型層が設けられたことにより、フィルム伸張前後における離型性が良好な離型フィルムを提供することが可能であり、本発明の工業的価値は非常に大きい。

---

フロントページの続き

(72)発明者 三木 崇利

滋賀県米原市山東町井之口 3 4 7 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) 4F100 AK01A AK41 BA02 EH17 GB16 GB32 GB41 GB84 JA03 JK08  
JK15B JL14B JN21 YY00 YY00B