

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/067964 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022437
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 7 日 (07.12.2005)
- (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 2004-369164
2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社 (MITSUBISHI POLYESTER FILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎 泰史 (KAWASAKI, Taishi) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 番地 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央研究所内 Shiga (JP). 神田 俊宏 (KODA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 番地 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央研究所内 Shiga (JP). 藤田 真人 (FUJITA, Masato) [JP/JP]; 〒5210234 滋賀県米原市井之口 3 4 7 番地 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央研究所内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA, Kazuhiko); 〒1020073 東京都千代田区九段北一丁目 1 0 番 1 号 九段勸業ビル 6 階 岡田国際特許事務所 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RELEASE FILM FOR HOT-PRESS MOLDING

(54) 発明の名称: 熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム

(57) Abstract: A polyester release film for hot-press molding which has a release layer on at least one side thereof and is for use in a hot pressing step. The polyester release film for hot-press molding is excellent in releasability and heat resistance and hence is suitable for use in the production of, in particular, a flexible printed wiring board.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも片面に離型層を有するポリエステルフィルムであり、当該ポリエステルフィルムが熱プレス工程に用いられる熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムに関し、当該熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムは、離型性、耐熱性に優れることから、特にフレキシブルプリント配線板の製造用途に好適に利用することが出来る。

WO 2006/067964 A1

明 細 書

熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム

技術分野

- [0001] 本発明は、熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムに関し、詳しくは、特にフレキシブルプリント配線板(以下、FPCと略記する)の製造用途に好適な熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

- [0002] 近年、電子機器の急速な進歩に伴い、IC(Integrated Circuits)の集積度が増大するにつれ、より高精度、高密度、高信頼性化への要求に対応する目的でプリント配線板が多用されてきている。
- [0003] このプリント配線板としては、片面プリント配線板、両面プリント配線板、多層プリント配線板、及びフレキシブルプリント配線板があるが、なかでも、3層以上の導体の中に絶縁層をおいて一体化し、任意の導体層相互及び実装する電子部品のリードと任意の導体層との接続ができる点多層FPCの応用分野は広がっている。
- [0004] FPCの製造工程においては、絶縁基材、例えば、ポリイミド樹脂フィルム表面に所定の回路を有するフレキシブル回路板上を、絶縁及び回路保護を目的として耐熱樹脂フィルムであるカバーレイを接着剤で貼り付ける、あるいはコネクタ部分等に補強板を貼り付ける等の熱プレス成形が離型フィルムを用いて行われている。当該熱プレス成形工程においては、FPCとの離型性を持ち、FPCの凹凸に十分追従することによる導体部汚染防止能を有し、カバーレイ端面からの接着剤フローの抑制力を有し、後工程での回路へのメッキ付き性能等を有することが望まれる。そのため、離型性、耐熱性、低汚染性、クッション性、剛性、均一な成形性等の特性を有するフィルムが求められていた。
- [0005] このような状況下において、近年離型性、および耐熱性が優れていることから、ポリ4-メチルペンテン-1のフィルムが、前記銅貼積層板製造時の離型フィルムとして使用することが提案されている(例えば、特許文献1及び2参照)。
- [0006] このポリ4-メチルペンテン-1は、融点が235℃と高いため、180℃程度で行われ

る銅貼積層板の成形においても、すぐれた離型性、および耐熱性を示し、前記欠点の少ない離型フィルムとして評価されている。ところが、近年、特に配線速度の増大や信頼性向上のために高品質のFPCが要求される傾向があり、このようなプリント配線板の製造に用いられる銅貼積層板は、その製造時の加熱加圧の条件が厳しいものとなり、ポリ4－メチルペンテンー1のフィルムだけでは、フィルムの剛性が不十分な場合がある。

[0007] そのため離型フィルムとしてポリ4－メチルペンテンー1だけを使用するのではなく、この樹脂を上層、下層としてその間にポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン混合物が含まれた中間層を設けた3層積層フィルムが提案されている。

[0008] しかしこの場合は中間層に使用する樹脂の耐熱性が悪いことにより、FPC製造時に離型フィルムとFPCを積層して熱プレスする工程で離型フィルムの中間層がはみ出してFPCを汚染したり、熱プレス板にはみ出し物が付着したりして、製品歩留まりの低下や作業効率の低下の原因になっていた。当該はみ出し問題を解決すべく、中間層に高融点樹脂をブレンドする等の改良もなされている(特許文献3および4)。

[0009] しかし、180℃以下の低融点ポリオレフィンを含有することには変わりなく、はみ出しの発生が懸念されるものであった。また当該3層積層フィルムは共押出しにより製造することが一般的であるが、中間層の樹脂が固化しないように保持しながらロールに送り出さなければならない。このとき中間層の樹脂が固化しないように保持するために重要なのが温度コントロールであるが、樹脂の種類によって適切な温度が異なるため、製品歩留まりの低下や作業効率の低下の原因になる場合があった。

[0010] 特許文献1:特開昭57－70653号公報

特許文献2:特公昭58－15952号公報

特許文献3:特開2000－263724公報

特許文献4:特開2000－272055号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記の実情に鑑みなされたものであり、その目的は、熱プレス成形時、特にFPC製造時の汚染性を低下させ、樹脂のはみ出しがなく、十分な離型性を付与

した熱プレス成形用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

- [0012] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、特定の構成からなる離型フィルムを用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0013] すなわち、本発明の要旨は、少なくとも片面に離型層を有するポリエステルフィルムであり、当該ポリエステルフィルムが熱プレス工程に用いられることを特徴とする熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムに存する。

発明の効果

- [0014] 本発明の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムによれば、FPC等の熱プレス成形時において、離型性、耐熱性、低汚染性等の特性を有するフィルムを提供することが出来、工業的価値は極めて高い。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明のフィルムの構成要素の一つであるポリエステルフィルムは単層構成であっても積層構成であってもよく、2層、3層構成以外にも本発明の要旨を越えない限り、4層またはそれ以上の多層であってもよく、特に限定されるものではない。
- [0016] 本発明において使用するポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。ホモポリエステルからなる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート等が例示される。一方、共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸(例えば、p-オキシ安息香酸など)等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール

等の一種または二種以上が挙げられる。何れにしても本発明でいうポリエステルとは、通常60モル%以上、好ましくは80モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエチレンテレフタレート等であるポリエステルを指す。

- [0017] 本発明のフィルムのポリエステル層中には、易滑性付与を主たる目的として、粒子を配合することが好ましい。配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭59-5216号公報、特開昭59-217755号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。その他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらに、ポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。
- [0018] 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。
- [0019] また、用いる粒子の平均粒径は、通常0.01~5 μ m、好ましくは0.01~3 μ mの範囲である。平均粒径が0.01 μ m未満の場合には、粒子が凝集しやすく、分散性が不十分な場合があり、一方、5 μ mを超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において種々の表面機能層を塗設させる場合等に不具合が生じる場合がある。
- [0020] さらにポリエステル層中の粒子含有量は、通常0.001~5重量%、好ましくは0.005~3重量%の範囲である。粒子含有量が0.001重量%未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分な場合があり、一方、5重量%を超えて添加する場合にはフィルムの透明性が不十分な場合がある。
- [0021] 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。

- [0022] 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。
- [0023] なお、本発明におけるポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要な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。
- [0024] 本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、熱プレス成形時における変形性、強度、シワやカールの発生回避という観点から、通常5～500 μ m、好ましくは10～200 μ mの範囲である。
- [0025] 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必要があり、静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。また耐熱性、熱プレス成形性を良くするために、得られた未延伸シートを一軸方向、あるいは二軸方向に延伸することが好ましい。その方法は、まず、前記の未延伸シートを一方向にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70～120℃、好ましくは80～110℃であり、延伸倍率は通常2.5～7倍、好ましくは3.0～6倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する方向に延伸するが、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倍、好ましくは3.5～6倍である。そして、引き続き180～270℃の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。
- [0026] また、本発明においては離型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

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、スクリュウ方式、パンタグラフ方式、リニア駆動方式等、従来から公知の延伸方式を採用することができる。

- [0027] さらに上述のポリエステルフィルムの延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆるインラインコーティング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より変化させることができるため、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。
- [0028] 次に本発明のフィルムの構成要素の一つである離型層の形成について説明する。離型層に関しては、上述の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てもよく、一旦製造したフィルム上に系外で塗布する、いわゆるオフラインコーティングを採用してもよく、両者を併用してもよい。なお、製造が安価に対応可能な点でインラインコーティングの方が好ましく用いられる。
- [0029] 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離型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離型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。
- [0030] 離型層中に使用する離型剤としては、例えば、長鎖アルキル化合物、フッ素系アクリル樹脂、シリコーン、ワックス等が挙げられる。またこれらの化合物を併用してもよい。これらの中でも、耐熱性に優れ、適度な離型性を有することから、フッ素系アクリル樹脂が好ましい。
- [0031] 上記離型剤の離型層中の含有量は、通常10～90重量%、好ましくは20～80重

量%である。離型剤の含有量が多過ぎる場合は、成形時の汚染性が増加することがあり、離型剤の含有量が少な過ぎる場合は、離型性が十分に発揮されないことがある。

[0032] 本発明における熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムにおいて、メッキ付き性の向上、成形時の汚染性を低下させる為に親水性の化合物を併用することが好ましい。

[0033] 上記親水性の化合物は、例えば、4級アンモニウム塩含有樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、アミノ基含有アクリル樹脂等が挙げられる。これらの中でも、塗布面上の均一性に優れる4級アンモニウム塩含有樹脂およびポリビニルアルコールが好ましい。

[0034] 上記親水性の化合物の離型層中の含有量は、通常5～90重量%、好ましくは10～70重量%である。親水性の化合物の含有量が多過ぎる場合は、離型性が十分に発揮されないことがあり、親水性の化合物の含有量が少な過ぎる場合は、メッキ付き性が十分でなかったり、熱プレス成形時の汚染性を低下できないことがある。

[0035] さらにポリエステルフィルム上の離型層中にはポリエステルフィルムと離型層との密着性を向上させるためにバインダーポリマーを併用することも可能である。

[0036] 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。

[0037] 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、ウレタン樹脂、ポリビニル(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、でんぷん類等が挙げられる。

[0038] さらに離型層中には、本発明の主旨を損なわない範囲において、架橋剤を併用してもよく、具体例としてはメチロール化またはアルキロール化した尿素系、メラミン系、グアナミン系、アクリルアミド系、ポリアミド系化合物、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物、ブロックポリイソシアネート、シランカップリング剤等が挙げられる。これらの架橋成分はバインダーポリマーと予め結合していてもよい。

- [0039] また、離型層の固着性、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。
- [0040] 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。
- [0041] 固形分濃度が0.1～50重量%程度となるように、上述の一連の化合物を含む溶液または分散体として調製された塗布液をポリエステルフィルム上に塗布することにより、離型ポリエステルフィルムを製造することが好ましい。
- [0042] さらにインラインコーティングの場合は、固形分濃度が0.1～50重量%程度となるように、上述の一連の化合物を含む水溶液または水分散体として調製された塗布液をポリエステルフィルム上に塗布することにより、離型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。有機溶剤は一種類のみでもよく、適宜、二種類以上を使用してもよい。
- [0043] 本発明における離型ポリエステルフィルムに関して、ポリエステルフィルム上に設けられる離型層の塗布量(乾燥後)に制限はないが、通常 $0.005 \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.005 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。塗布量が 0.005 g/m^2 未満の場合には、塗布厚みの均一性が不十分な場合がある。一方、 1 g/m^2 を超えて塗布する場合、滑り性低下等の不具合を生じる場合がある。
- [0044] 本発明において、離型層を設ける方法としては、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」原崎勇次著(槓書店1979年発行)に記載例がある。
- [0045] 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離型層を設ける場合、通常、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ で3～40秒間、好ましくは $100 \sim 180^\circ\text{C}$ で3～40秒間を目安として熱処理を行う。

- [0046] 一方、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、70～280℃で3～200秒間を目安として熱処理を行う。
- [0047] 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。本発明における離型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。
- [0048] 離型層が積層されたポリエステルフィルムの熱収縮率は180℃—5分の条件下で、通常5%以下、好ましくは3%以下である。熱収縮率が上記条件下で5%を超える場合は、熱プレス成形時において、FPC等の凹凸に十分追従することが出来なくなる場合や、シワが発生する場合がある。
- [0049] また、離型層が積層されたポリエステルフィルムの粘着テープ（日東電工製「No. 502」）に対する剥離力は、通常2000mN/cm以下、好ましくは1700mN/cm以下である。剥離力が2000mN/cmを超える場合、熱プレス成形時にカバーレイ等のフィルムとの離型性が悪くなる場合や、FPC等が汚染される場合がある。剥離力の下限値は、通常100N/cmである。剥離力の下限値が低過ぎると、メッキ付き性が十分でなかったり、熱プレス成形時の汚染性を低下できないことがある。
- [0050] 本発明の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムの水滴接触角は、通常80°以上、好ましくは100～120°である。水滴接触角が80°未満の場合は、目的とする離型性が達成できない場合がある。
- [0051] 本発明の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムを用いた熱プレス成形法としては、通常シートを加熱炉で加熱軟化させ、軟らかい間に凹凸型で加圧（空圧、油圧）し、所定の形状を得る。具体的に、本発明の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムをカバーレイのプレスラミネートに使用するFPCの製造を例として説明すると、例えば、熱盤の間に、当該離型フィルム/FPC又は本発明の離型フィルム/FPC/本発明の離型フィルムの順に重ねた構成物を配置し、公知の条件（例えば150℃、30 kg/cm²の圧力下）で、公知の熱プレス成形装置を使用し、加熱・加圧後、後硬化させる。

実施例

[0052] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。本発明で用いた測定法は以下の通りである。

[0053] (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。

[0054] (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。

[0055] (3) 熱収縮率の測定方法:

ポリエステルフィルムを15mm×15mmに切り出し、10×10mmの部分をマーキングし、無張力状態で180℃の熱風循環式オープン内で5分間熱処理した。熱処理前のマーキング間隔:a、熱処理後のマーキング間隔:bを測定し、下記式(1)により熱収縮率を求めた。

[0056] [数1]

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (a - b) \times 100 / a \quad \cdots (1)$$

[0057] (4) 離型ポリエステルフィルムの剥離力の測定:

ポリエステルフィルムの離型層表面に両面粘着テープ(日東電工製「No. 502」)の片面を貼り付けた後、50mm×300mmのサイズにカットし、室温にて1時間放置後の剥離力を測定する。剥離力は、引張試験機((株)インテスコ製「インテスコモデル2001型」)を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行い、剥離力を測定した。

[0058] (5) 離型性の評価方法:

多段階プレス機を用い、離型ポリエステルフィルム、FPC(ハードディスク用FPC)、離型ポリエステルフィルムの順に重ね、150℃、30kg/cm²で60分加圧後、FPCとの離型性が容易である場合を○、離型性が悪くフィルムが破れる等、加工適正に問

題がある場合を×として評価した。

[0059] (6)シワの評価方法:

多段階プレス機を用い、離型ポリエステルフィルム、FPC、離型ポリエステルフィルムの順に重ね、150℃、30kg/cm²で60分加圧後、仕上がりを目視にてシワの発生が認められない場合を○、シワの発生が認められる場合を×として評価した。

[0060] (7)メッキ付き性の評価方法:

多段階プレス機を用い、離型ポリエステルフィルム、FPC、離型ポリエステルフィルムの順に重ね、150℃、30kg/cm²で60分加圧後、当該FPCにメッキ処理を施した際に、必要面積の90%以上にメッキが付くものを○、90%未満である場合を×として評価した。

[0061] (8)水滴接触角の測定方法:

23℃、湿度50%の条件下、イオン交換水を2μL滴下し、1分後のフィルム表面における水滴接触角をθ/2法により、接触角測定器(協和界面科学社製「CA-A型」)を使用して測定した。

[0062] 実施例および比較例において使用したポリエステルは、以下のようにして調製した。

[0063]ポリエステルの製造:

ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール60部および酢酸マグネシウム・4水塩0.09部を反応器にとり、加熱昇温すると共にメタノールを留去してエステル交換反応を行った。反応開始から4時間を要して230℃に昇温し、実質的にエステル交換反応を終了した。次いで、エチルアシッドフォスフェート0.04部、三酸化アンチモン0.03部、平均粒径1.5μmのシリカ粒子0.01部を添加した後、100分で温度を280℃、圧力を15mmHgに達せしめ、以後も徐々に圧力を減じ、最終的に0.3mmHgとした。4時間後、系内を常圧に戻し、固有粘度0.61のポリエチレンテレフタレートを得た。

[0064] 離型層を構成する化合物例は以下のとおりである。

[0065] 長鎖アルキル化合物:

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。

[0066] フッ素系アクリル樹脂:

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 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=5\sim 11$, 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、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 11.0g及び $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n=8$) 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。

[0067] ワックス:

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16mgKOH/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、デカグリセリンモノオレエート界面活性剤50g及び48%水酸化カリウム水溶液10gを加え、窒素で置換後に密封し、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。

[0068] 四級アンモニウム塩:

ジアリルジメチルアンモニウムクロライドのホモ重合体を使用した。

[0069] 実施例1:

製造したポリエチレンテレフタレートを180℃で4時間、不活性ガス雰囲気中で乾燥し、溶融押出機により290℃で溶融し、口金から押出し、静電印加密着法を用いて表

面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。次に、得られた未延伸シートを95℃で3.6倍に縦延伸した。このフィルムに長鎖アルキル化合物：四級アンモニウム塩：ヘキサメチシメチルメラミンの尿素共重合体を55:25:20の比率で混合させた液をバーコート方式により塗布した後、テンターに導き、横方向に120℃で4.3倍の逐次二軸延伸を行った。その後、230℃にて3秒間熱固定し、塗工量(乾燥後)が0.01g/m²の離型層が設けられた、厚さ38μmのポリエステルフィルムを得た。このフィルムの収縮率は2.0%であり、熱プレス後のシワの発生は認められなかった。また剥離力は1230mN/cmであり、熱プレス後の離型力は良好であった。この離型ポリエステルの特性を下表1に示す。

[0070] 実施例2:

実施例1と同様にして、フッ素系アクリル樹脂：四級アンモニウム塩：ヘキサメチシメチルメラミンの尿素共重合体を50:30:20の比率で混合させた液を塗布して、塗工量が0.01g/m²の離型層が設けられた、厚さ38μmのポリエステルフィルムを得た。出来上がった離型ポリエステルフィルムは表1に示す通り、剥離力が低く、FPCとの離型性を有し、シワの発生も認められず良好であった。

[0071] 実施例3:

実施例1と同様にして、フッ素系アクリル樹脂：四級アンモニウム塩：ヘキサメチシメチルメラミンの尿素共重合体を50:30:20の比率で混合させた液を塗布して、塗工量が0.02g/m²の離型層が設けられた、厚さ38μmのポリエステルフィルムを得た。出来上がった離型ポリエステルフィルムは表1に示す通り、剥離力が低く、FPCとの離型性を有し、シワの発生も認められず良好であった。

[0072] 実施例4:

実施例1と同様にして、ワックス：四級アンモニウム塩：ヘキサメチシメチルメラミンの尿素共重合体を75:10:15の比率で混合させた液を塗布して、塗工量が0.02g/m²の離型層が設けられた、厚さ38μmのポリエステルフィルムを得た。出来上がった離型ポリエステルフィルムは表1に示す通り、剥離力が低く、FPCとの離型性を有し、シワの発生も認められず良好であった。

[0073] 実施例5:

実施例1と同様にして、フッ素系アクリル樹脂：ポリビニルアルコール：ヘキサメキシメチルメラミンの尿素共重合体を45：35：20の比率で混合させた液を塗布して、塗工量が $0.01\text{g}/\text{m}^2$ の離型層が設けられた、厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。出来上がった離型ポリエステルフィルムは表1に示す通り、剥離力が低く、FPCとの離型性を有し、シワの発生も認められず良好であった。

[0074] 比較例1：

離型層を有しないポリエステルフィルムとして三菱化学ポリエステルフィルム株式会社製「ダイアホイル(登録商標)T100—38」を使用した。実施例1において、離型層を有しないこと以外は実施例1と同様にして製造し、ポリエステルフィルムを得た。出来上がったポリエステルフィルムの熱プレス後の外観シワは良好であったが、FPCとの離型性はなかった。すなわち、ポリエステルフィルムがFPCと接着してしまい、無理に剥そうとしたらポリエステルフィルムが破れてしまった。

[0075] [表1]

	収縮率 (%)	剥離力 (mN/cm)	離型性	シワ	メッキ 付き性	水滴接触角 (°)
実施例 1	2.0	1230	○	○	○	100
実施例 2	2.0	1630	○	○	○	110
実施例 3	2.0	1250	○	○	○	110
実施例 4	2.0	1530	○	○	○	82
実施例 5	2.0	1350	○	○	○	113
比較例 1	1.8	2290	×	○	測定不能	68

[0076] 以上、現時点において、最も実践的であり、且つ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読みとれる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、その様な変更を伴う場合も本発明の技術的範囲であると理解されなければならない。なお、本出願は、2004年12月21日付で出願された日本特許出願(特願2004—369164号)に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルムは、離型性、耐熱性に優れることから、特にフレキシブルプリント配線板の製造用途に好適に利用することが出来る。

請求の範囲

- [1] 少なくとも片面に離型層を有するポリエステルフィルムであり、当該ポリエステルフィルムが熱プレス工程に用いられることを特徴とする熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [2] 離型層が、離型剤および親水性の化合物から成る請求項1に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [3] 上記親水性の化合物が、4級アンモニウム塩含有樹脂および／またはポリビニルアルコールである請求項2に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [4] 離型層がフッ素系アクリル樹脂である請求項2に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [5] さらに、離型層が架橋剤を含む請求項2に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [6] ポリエステルフィルムの離型層と粘着テープとの剥離力が2000mN/cm以下である請求項1に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [7] 180℃—5分の条件下の熱収縮率が5%以下である請求項1に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。
- [8] 離型層の水滴接触角が80° 以上である請求項1に記載の熱プレス成形用離型ポリエステルフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/00(2006.01), **B32B27/36**(2006.01)

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)

B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C09J7/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
X Y	JP 2001-129940 A (Unitika Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; Par. No. [0004]; examples (Family: none)	1, 6, 8 4, 7
X Y	JP 2001-138338 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. No. [0001]; examples & US 6790510 B1 & EP 1226933 A1 & WO 01/15896 A1	1, 6, 8 4, 7
X Y	JP 3038600 U (Kabushiki Kaisha Tokyo Seroreberu), 02 April, 1997 (02.04.97), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8 4, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
06 March, 2006 (06.03.06)

Date of mailing of the international search report
14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-44338 A (Toray Industries, Inc.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims; Par. No. [0015]; examples (Family: none)	1-3, 6, 8 4, 7
Y	JP 2004-42318 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	7
A	JP 3-86778 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 11 April, 1991 (11.04.91), Claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2000-263714 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; Par. No. [0001] & EP 1165699 A1 & WO 00/53682 A1	1-8
A	JP 2004-91777 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 March, 2004 (25.03.04), Claims (Family: none)	1-8
A	JP 2004-114620 A (NOF Corp.), 15 April, 2004 (15.04.04), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/00 (2006.01), B32B27/36 (2006.01)

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))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, C08J7/04-7/06, C09J7/02

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-129940 A (ユニチカ株式会社) 2001.05.15, 【特許請求の範囲】【0004】【実施例】 (ファミリーなし)	1, 6, 8 4, 7
X Y	JP 2001-138338 A (三菱樹脂株式会社) 2001.05.22, 【特許請求の範囲】【0001】【実施例】 & US 6790510 B1 & EP 1226933 A1 & WO 01/15896 A1	1, 6, 8 4, 7
X Y	JP 3038600 U (株式会社東京セロレーベル) 1997.04.02, 【実用新 案登録請求の範囲】【0001】【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8 4, 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

「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矛盾するものではなく、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

06.03.2006

国際調査報告の発送日

14.03.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9446

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-44338 A (東レ株式会社) 1998. 02. 17, 【特許請求の範囲】【0015】【実施例】 (ファミリーなし)	1-3, 6, 8 4, 7
Y	JP 2004-42318 A (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2004. 02. 12, 【特許請求の範囲】【0001】 (ファミリーなし)	7
A	JP 3-86778 A (日本触媒化学工業株式会社) 1991. 04. 11, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-263714 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファク チャリング カンパニー) 2000. 09. 26, 【特許請求の範囲】【0001】 & EP 1165699 A1 & WO 00/53682 A1	1-8
A	JP 2004-91777 A (三菱化学株式会社) 2004. 03. 25, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2004-114620 A (日本油脂株式会社) 2004. 04. 15, 【特許請求の範囲】【0001】 (ファミリーなし)	1-8