

(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  
2017年8月10日(10.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/135423 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/32 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004023
- (22) 国際出願日: 2017年2月3日(03.02.2017)
- (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 2016-020425 2016年2月5日(05.02.2016) JP  
特願 2016-168707 2016年8月31日(31.08.2016) JP
- (71) 出願人: ユニチカ株式会社(UNITIKA LTD.) [JP/JP];  
〒6600824 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地  
Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 穴田 有弘(ANADA Arihiro). 奥村 暢康  
(OKUMURA Nobuyasu). 阪倉 洋(SAKAKURA  
Hiroshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所(MOR-  
IMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,  
IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA,  
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, 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,  
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: MOLD-RELEASE FILM

(54) 発明の名称: 離型フィルム

(57) Abstract: Provided is a mold-release film in which at least one surface of a substrate film includes a resin layer, wherein the mold-release film is characterized in that: the resin layer contains 100 parts by mass of an acid-modified polyolefin resin, 10-1,000 parts by mass of a hydroxyl-group-containing resin, and 0.3-50 parts by mass of a crosslinking agent; the acid-modified polyolefin resin contains acid-modified components, acrylic acid ester components, and olefin components; and the olefin components contain propylene components.

(57) 要約: 基材フィルムの少なくとも一方の面に樹脂層を含有する離型フィルムであって、樹脂層が、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部、水酸基含有樹脂10~1000質量部、および架橋剤0.3~50質量部を含有し、酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性成分と、アクリル酸エステル成分と、オレフィン成分とを含有し、オレフィン成分がプロピレン成分を含有することを特徴とする離型フィルム。



WO 2017/135423 A1

## 明 細 書

発明の名称： 離型フィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、粘着性、接着性を有するテープやフィルムなどを保護するためのフィルムとして好適な離型フィルムに関する。

### 背景技術

[0002] 粘着・接着フィルムやシート（以下、単に粘着シートという）は、化粧板、塗装鋼板、窓ガラス、液晶パネル板、位相差板、導光板などの表面保護用フィルム等として広く用いられ、フレキシブルプリント基板や航空機等の構成部材として用いられている。

[0003] これらの粘着シートは、ブロッキングの防止や粘着・接着面（以下、単に粘着面という）の保護のために、粘着面に離型フィルムが貼り付けられている。一般的に離型フィルムは、製造工程においては軽い振動や衝撃で剥がれず、かつ、剥がす際には、スムーズに剥離できるように、適度な接着強度を有することが望まれている。

たとえば、特許文献1には、ポリエステルフィルムにポリプロピレン系変性ポリオレフィン樹脂を含有する樹脂層を設けてなる離型シートが開示されている。また、特許文献2には、ベースフィルムと接着剤からなる粘着シートに保護シート（離型フィルム）が積層されたカバーレイにおいて、打ち抜き性が良好な保護シート（離型フィルム）として、延伸ポリプロピレンフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルムとが貼り合わされ、離型層が延伸ポリプロピレンフィルムであるものが開示されている。

[0004] 一方、粘着剤成分が反応性（硬化性）樹脂である粘着シートは、離型フィルムを貼り合わせて室温で長期保管すると、粘着シートの粘着力が経時的に昂進し、離型フィルムが粘着シートから剥がれなくなるといった問題がある。

この問題を解決する方法として、たとえば、特許文献3には、シリコーン

系離型剤を用いる方法が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014／109341号

特許文献2：特開平06－041502号公報

特許文献3：特開平10－016164号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1の離型シートや、特許文献2のカバーレイを構成する保護シートは、貼り付けた離型シートや保護シートごと穴を開ける打ち抜き加工には適しているが、離型シートや保護シートを貼り付けた状態で粘着シートのみを打ち抜く加工（いわゆるハーフカット）では、離型シートや保護シートが粘着シートから浮いてしまうことがあった。これら離型シートや保護シートに浮きが生じると、部品の型に打ち抜かれた粘着シートが、搬送時に脱落してしまうことがあった。

また、特許文献3のシリコーン系離型剤を用いた離型フィルムは、粘着シートに貼り合わせて室温で長期保管しても、経時的に離型性が低下することがなく経時安定性に優れるが、シリコーン系離型剤の中に含まれる低分子量のシリコーン化合物が、粘着シートの粘着剤表面に移行して、残存することがあった。粘着シートの粘着剤表面に残存するシリコーン化合物は、粘着剤の粘着力の低下を起すだけでなく、印刷インクを弾いたり、電気の導通不良を引き起こす原因となる。このため、特にカバーレイや電磁波シールドフィルムなどの電子部品用の粘着シートに対しては、シリコーン類を一切使用しない「シリコーンフリー」の離型フィルムの開発が求められていた。

[0007] すなわち、本発明は、これらの問題点に鑑み、粘着シートに離型フィルムを貼り付けた状態で粘着シートのみを打ち抜くハーフカットなどの加工の際に、粘着シートからの浮きを抑制できる適度な接着強度を有し、かつ、粘着

シートに貼り付けて室温で長期保管した場合でも保管前と変わらずスムーズに剥離できるという、相反する効果を併せ持つとともに、剥離時に離型剤が粘着シートの粘着剤表面に移行することがない離型フィルムを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 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、特定の組成を有する樹脂層を基材フィルムに形成することによって、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。

[0009] すなわち、本発明の要旨は下記（１）～（１１）である。

（１）基材フィルムの少なくとも一方の面に樹脂層を有する離型フィルムであって、

樹脂層が、酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部、水酸基含有樹脂１０～１０００質量部、および架橋剤０．３～５０質量部を含有し、

酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性成分と、アクリル酸エステル成分と、オレフィン成分とを含有し、

オレフィン成分がプロピレン成分を含有することを特徴とする離型フィルム。

（２）酸変性ポリオレフィン樹脂における、アクリル酸エステル成分の含有量が１０質量％以下であり、かつ、プロピレン成分の含有量が１～９６質量％であることを特徴とする（１）記載の離型フィルム。

（３）酸変性ポリオレフィン樹脂における、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の質量比（アクリル酸エステル成分／プロピレン成分）が０．１／９９．９～２５．０／７５．０であることを特徴とする（１）または（２）記載の離型フィルム。

（４）酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分におけるプロピレン成分の含有量が５０質量％以上であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の離型フィルム。

（５）酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分が１－ブテン成分を含有

しないことを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の離型フィルム。

（６）酸変性ポリオレフィン樹脂における、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の合計と酸変性成分の含有量との質量比（（アクリル酸エステル成分＋プロピレン成分）／酸変性成分）が $99/1 \sim 95/5$ であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載の離型フィルム。

（７）樹脂層における、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の合計と架橋剤の含有量との質量比（（アクリル酸エステル成分＋プロピレン成分）／架橋剤）が $99/1 \sim 90/10$ であることを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載の離型フィルム。

（８）酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸変性成分およびアクリル酸エステル成分を含有する樹脂と、酸変性成分およびプロピレン成分を含有する樹脂との混合物であることを特徴とする（１）～（７）のいずれかに記載の離型フィルム。

（９）基材フィルムがポリエステルフィルムまたはポリアミドフィルムであり、樹脂層の厚みが $0.01 \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする（１）～（８）のいずれかに記載の離型フィルム。

（１０）硬化性樹脂の粘着剤を有する粘着シート用であることを特徴とする（１）～（９）のいずれかに記載の離型フィルム。

（１１）電磁波シールドフィルム用途で用いることを特徴とする（１）～（１０）のいずれかに記載の離型フィルム。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、ハーフカットなどの打ち抜き加工工程においても浮きが生じない程度の適度な接着強度を有し、また、粘着シートに貼り付けた状態において室温で長期保管した場合でも保管前と同等の優れた離型性を有し、さらに剥離時に離型剤が粘着シートの粘着剤表面に移行することがない離型フィルムを提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の離型フィルムは、基材フィルムの少なくとも一方の面に樹脂層を

有するものであり、樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂、水酸基含有樹脂、および架橋剤を含有することが必要である。

[0012] 本発明において、樹脂層を構成する酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸変性成分、オレフィン成分としてプロピレン成分、およびアクリル酸エステル成分を含有することが必要である。本発明において、酸変性ポリオレフィン樹脂は、単独の樹脂としてこれらの3成分を含有するものでもよく、またこれら3成分の一部を含有する樹脂を2種以上混合して、混合物においてこれら3成分を含有するものでもよい。本発明における酸変性ポリオレフィン樹脂は、前記3成分を後述する質量比で含有させることが好ましいことから、3成分の一部を含有する樹脂を2種以上混合することが好ましい。

[0013] 本発明において、酸変性ポリオレフィン樹脂は、オレフィン成分としてプロピレン成分を含有することが必要である。

酸変性ポリオレフィン樹脂における、プロピレン成分の含有量は、離型性の点から、1～96質量%、1～92質量%、もしくは1～90質量%であることが好ましく、30～96質量%、30～92質量%、もしくは30～90質量%であることがより好ましく、40～96質量%、40～92質量%、もしくは40～90質量%であることがさらに好ましく、50～96質量%、50～92質量%、もしくは50～90質量%であることが特に好ましい。

オレフィン成分におけるプロピレン成分の含有量は、得られる樹脂層に適度な剥離強度を付与することができるとともに、剥離力の経時的増加を抑制することができるため、50質量%以上であることが好ましい。

[0014] 本発明において、酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分は、プロピレン成分以外のオレフィン成分を含んでいてもよく、プロピレン成分以外のオレフィン成分としては、特に限定されないが、エチレン、イソブチレン、2-ブテン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン等の炭素数2～6のアルケン等が挙げられ、これらの混合物であってもよい。本発明では、長期保管後の剥離性、打ち抜き性の観点から、酸変性ポリオレフィン樹脂のオレ

フィン成分は、１－ブテンを含有しない方が好ましい。

[0015] 本発明において、酸変性ポリオレフィン樹脂の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。

[0016] 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、１．５～７質量%であることがより好ましく、２～５質量%であることがさらに好ましい。酸変性成分の割合が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、基材フィルムとの十分な密着性が得られないことがあり、粘着シートを汚染する可能性がある。さらに後述する樹脂の水性分散化において、当該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、樹脂層と粘着シートとの密着性も同時に高くなるため、粘着シートとの離型性が低下する傾向がある。

[0017] 酸変性ポリオレフィン樹脂を構成するアクリル酸エステル成分としては、(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、基材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。

アクリル酸エステル成分は、酸変性成分と同様、分子内に極性基を有している。そのためアクリル酸エステル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、粘着シートとの接着性や、基材フィルムとの密着性が高くなる。しかし、アクリル酸エステル成分が多すぎると、オレフィン由来の樹脂の性質が失われ、粘着シート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における、アクリル酸エステル成分の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、0.1～10質量%、0.1～8質量%であることがより好ましく、0.1～4質量%、0.3～10質量%、もしくは0.3～8質量%であることがさらに好ましく、0.3～4質量%であることが特に好ましい。

なお、アクリル酸エステル成分を含有しても、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。

[0018] 酸変性ポリオレフィン樹脂における、上記アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の質量比(アクリル酸エステル/プロピレン)は、初期剥離性と長期保管後の剥離性を両立する観点から、0.1/99.9～25.0/75.0であることが好ましく、0.2/99.8～15.0/85.0であることがより好ましく、0.5/99.5～10.0/90.0であることがさらに好ましく、0.7/99.3～7.0/93.0であることが特に好ましい。

[0019] 上記、酸変性成分と、アクリル酸エステル成分と、プロピレン成分とを含有する酸変性ポリオレフィン樹脂は、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の合計と、酸変性成分の含有量との質量比((アクリル酸エス

テル成分+プロピレン成分) / 酸変性成分) が 99 / 1 ~ 95 / 5 であることがより好ましい。

[0020] また酸変性ポリオレフィン樹脂は、ポリプロピレン系樹脂に前述の酸変性成分としての不飽和カルボン酸成分を導入したものが好ましく、その方法は特に限定されない。例えば、ラジカル発生剤の存在下で、ポリプロピレン系樹脂と不飽和カルボン酸とをプロピレン系樹脂の融点以上に加熱溶融して反応させる方法や、ポリプロピレン系樹脂と不飽和カルボン酸とを有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱、攪拌して反応させる方法などにより、ポリプロピレン系樹脂に不飽和カルボン酸成分をグラフト共重合する方法が挙げられる。操作が簡便である点から、前者の方法が好ましい。

グラフト共重合に使用するラジカル発生剤としては、例えば、ジ-*t* e r t -ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t* e r t -ブチルヒドロパーオキシド、*t* e r t -ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t* e r t -ブチルパーオキシベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジ-*t* e r t -ブチルジパーフタレートなどの有機過酸化物類や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾニトリル類が挙げられる。これらは、反応温度に基づいて適宜選択して使用すればよい。

[0021] 酸変性ポリオレフィン樹脂は、上記成分以外に、他の成分を、酸変性ポリオレフィン樹脂全体の 10 質量%以下程度、含有してもよい。他の成分としては、1-オクテン；(メタ)アクリル酸アミド類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどのビニルエステル類ならびにビニルエステル類を塩基性化合物などでケン化して得られるビニルアルコール；2-ヒドロキシエチルアクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリロニトリル；スチレン；置換スチレン；ハロゲン化ビニル類；ハロゲン化ビニル類；ハロゲン化ビリニデン類；一酸化炭素；二酸化硫黄；などが挙げられる。これらの混合物を用

いることもできる。

[0022] 酸変性ポリオレフィン樹脂において、各成分の共重合形態は限定されず、ランダム共重合、ブロック共重合等が挙げられる。なかでも、重合のし易さの点から、ランダム共重合されていることが好ましい。また、本発明の構成成分比率となるように2種以上のポリオレフィン樹脂を混合したものであってもよい。

[0023] 本発明において、樹脂層は、上記酸変性ポリオレフィン樹脂とともに、水酸基含有樹脂を含有することが必要である。樹脂層において、水酸基含有樹脂が、酸変性ポリオレフィン樹脂中に分散することによって、酸変性ポリオレフィン樹脂と架橋剤が有する離型性を向上させると同時に、剥離力の経時的増加を抑制することができ、また、水酸基含有樹脂自体が有する基材フィルムとの密着性を発揮することができる。

[0024] 水酸基含有樹脂の種類は、特に限定されないが、ビニルエステルの（共）重合体を完全または部分ケン化したポリビニルアルコール、ブテンジオールービニルアルコール共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系樹脂などが挙げられる。

水酸基含有樹脂は、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。

水酸基含有樹脂としてのポリビニルアルコールの平均重合度は、特に限定されるものではなく、例えば、200～5,000であり、樹脂層を形成するための液状物の安定性向上の観点からは、300～2,000であることが好ましい。

[0025] 樹脂層における、水酸基含有樹脂の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部に対して、10～1000質量部であることが必要であり、20～500質量部であることが好ましく、50～300質量部であることがより好ましい。水酸基含有樹脂の含有量が10質量部未満では、経時的に離型性に乏しくなる傾向があり、1000質量部を超えると、樹脂層を形成するための液状物の粘度が高くなり、塗工ムラを生じやすくなるとともに、ゲ

ルが生じることがある。

[0026] 本発明において水酸基含有樹脂として市販のものを使用することができ、例えば、日本酢ビ・ポバール社製「Ｊ－ポバール」の「ＪＴ－０５」、「ＶＣ－１０」、「ＪＰ－１８」、「ＵＭＲ－１０ＨＨ」；クラレ社製「クラレポバール」の「ＰＶＡ－１０３」、「ＰＶＡ－１０５」などのポリビニルアルコール、日本合成化学社製ソアノール「１６ＤＸ」などのエチレンービニルアルコール共重合体、日本合成化学社製ニチゴーＧポリマー「ＯＫＳ－８０４９Ｐ」などのブテンジオールービニルアルコール共重合体などが挙げられる。

[0027] 本発明において、樹脂層は、上記酸変性ポリオレフィン樹脂や水酸基含有樹脂とともに架橋剤を含有することが必要である。架橋剤を含むことにより樹脂層の構成成分が架橋し、樹脂層の凝集力を向上させて粘着シートに移行しにくくさせたり、剥離力の経時的増加を抑制することができ、また耐水性を向上させたりすることができる。

[0028] 樹脂層における、架橋剤の含有量は、酸変性ポリオレフィン樹脂１００質量部に対して、０．３～５０質量部であることが必要であり、０．５～３０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。架橋剤の含有量が０．３質量部未満であると、樹脂層の凝集力が弱くなり、樹脂層が粘着シートに移行しやすくなり、また、経時的に離型性に乏しくなり、５０質量部を超えると、樹脂層と粘着シートとの間で反応を生じ、離型性に乏しくなることがある。

[0029] 樹脂層を構成する酸変性ポリオレフィン樹脂、水酸基含有樹脂、および架橋剤のうち、酸変性ポリオレフィン樹脂を構成するアクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の合計と、架橋剤の含有量との質量比（（アクリル酸エステル成分＋プロピレン成分）／酸変性成分）が９９／１～９５／５であることが、長期保管後の剥離性と接着シートの残留接着性を両立させる観点から好ましい。

[0030] 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、このうちイソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物等が好ましく、特に、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物が効果的である。これらの架橋剤は組み合わせて使用してもよい。

[0031] 架橋剤として用いるカルボジイミド化合物は、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。

カルボジイミド化合物の具体例として、例えば、p-フェニレンービス(2, 6-キシリルカルボジイミド)、テトラメチレンービス(t-ブチルカルボジイミド)、シクロヘキサンー1, 4-ビス(メチレンーt-ブチルカルボジイミド)など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が挙げられる。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。

[0032] 架橋剤として用いるオキサゾリン化合物は、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。

オキサゾリン化合物の具体例として、例えば、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンービス(4, 4'-ジメチル-2-オキサ

ゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス(2-オキサゾリン)、ビス(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィドなどのオキサゾリン基を有する化合物や、オキサゾリン基含有ポリマーが挙げられる。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。

[0033] 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。

[0034] 本発明における樹脂層は、酸変性ポリオレフィン樹脂に加えて、特定量の水酸基含有樹脂と架橋剤とを含有するため、例えば、ウレタンやエポキシ系の接着シートなどの反応性を有する粘着シートに貼り付けても、優れた離型性を有し、また、このような接着シートに離型フィルムの樹脂層を貼り付けた状態で、室温で保管しても、経時的に剥離強度が高くなることを抑制することができる。具体的には、本発明の離型フィルムの樹脂層をウレタン系熱硬化接着シート(トーヨーケム社製LIOELM TSU0041SI-25DL)に貼り付けて測定したときの接着シートと樹脂層との間の剥離力(gf/50mm)は、貼り付けた直後の剥離力P0と、25℃で30日間経過した後の剥離力P1において、式(1)～(2)を満たすことが好ましい

。

$$P1/P0 \leq 10 \quad (1)$$

$$50 \leq P0 \leq 200 \quad (2)$$

[0035] また本発明の離型フィルムは、樹脂層成分が粘着シートへ移行しがたいため、粘着シートとしてのウレタン系熱硬化接着シートは、樹脂層を貼り付けた後においても粘着剤の接着強度の低下が少なく、残留接着率を70%以上とすることができ、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上とすることができる。

粘着シートのウレタン系粘着剤表面が離型フィルムの樹脂層により汚染された場合、粘着シートの再粘着性が低下し、粘着シートとしての性能を損なう。したがって、残留接着率は高い方が好ましい。

[0036] 本発明において樹脂層の厚みは、0.01~1 $\mu$ mであることが好ましく、0.03~0.7 $\mu$ mであることがより好ましく、0.05~0.5 $\mu$ mであることがさらに好ましい。樹脂層の厚みが0.01 $\mu$ m未満であると、十分な離型性が得られず、1 $\mu$ mを超えると、離型性は飽和して改善しないばかりか、凝集力を低下させ、粘着シートに移行しやすくなる。

[0037] 本発明の離型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- $\alpha$ -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）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。

[0038] 基材フィルムは、単層のフィルムでもよいが、高い平滑性を実現しつつハンドリング性をよくするため、2種の層からなる多層フィルムであることが好ましく、また3種以上の層を積層してなる多層フィルムであってもよい。

基材フィルムとして多層フィルムを使用する場合、多層フィルムの外層のうち、樹脂層が設けられない層は、粗面化物質を含有することが好ましく、樹脂層が設けられる層は、粗面化物質を含有しないことが好ましい。粗面化物質としては例えば、二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、カオリナイト、二酸化チタン、シリカアルミナ等の無機粒子や、シリコンやポリメタクリル酸メチル、エチルビニルベンゼン等の有機粒子が挙げられる。樹脂層が設けられる層に粗面化物質を含有させないことにより、樹脂層を設けた層の表面粗さが小さくなる。また、樹脂層との界面および樹脂層表面へ粗面化物質がブリードアウトすることがなく、樹脂層と基材フィルムの密着性低下や、剥離時に粘着剤表面の汚染を防ぐことができる。

多層フィルムは、それぞれの層を構成する樹脂や樹脂組成物を別々に溶融して、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種以上のポリエステルを別々に溶融、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。

[0039] 本発明の離型フィルムは、酸変性ポリオレフィン樹脂と水酸基含有樹脂と架橋剤とを液状媒体中に含有してなる液状物を、基材フィルムに塗布し、液状物の塗布された基材フィルムを乾燥、延伸および熱処理して樹脂層を形成する方法によって、工業的に簡便に製造することができる。

[0040] 本発明において、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。

[0041] 樹脂層形成用液状物は、酸変性ポリオレフィン樹脂の液状物に、水酸基含有樹脂や架橋剤を添加することにより、調製することができる。

酸変性ポリオレフィン樹脂の液状物としては、酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体を用いることができる。酸変性ポリオレフィン樹脂を水性分散化する方法は、特に限定されないが、例えば、国際公開第02/055598号に記載された方法が挙げられる。

水性媒体中の酸変性ポリオレフィン樹脂の分散粒子径は、他の成分との混合時の安定性および混合後の保存安定性の点から、数平均粒子径が1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、0.8  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。このような粒径は、国際公開第02/055598号に記載の製法により達成可能である。なお、酸変性ポリオレフィン樹脂の数平均粒子径は動的光散乱法によって測定される。

酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体の固形分濃度は、特に限定されるものではないが、水性分散体の粘性を適度に保つためには、1～60質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

[0042] 酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体と、水酸基含有樹脂と、架橋剤と

を混合して得られる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。

[0043] 本発明において、上記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る。

[0044] 本発明においては、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、配向延伸および熱固定処理する工程を含むことが好ましい。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。さらに、オフラインでの塗布に比べると、製造工程を簡略化することができるばかりか、樹脂層の薄膜化によりコスト面でも有利である。なお、逐次二軸延伸法を採用する場合には、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。

[0045] 本発明の効果を損ねない範囲で、本発明における基材フィルムに設けた樹脂層と反対面に、易滑性や帯電防止性を有する機能層を積層してもよく、積層方法としては公知の方法が用いられ、例えば塗剤を塗布する方法等が挙げられる。

[0046] 本発明の離型フィルムは、一部がリサイクルされてフィルムの原料として再利用されてもよい。

[0047] 本発明の離型フィルムは、これに限定するものでないが、粘着シートに対して用いる離型フィルムとして好適であり、特に硬化性樹脂の粘着剤を有する粘着シートの離型フィルムとして好適に用いることができる。好ましい用途としては、カバーレイや電磁波シールドフィルムなどの電子部品用の粘着シートの離型フィルムとして好適に用いることができる。

## 実施例

[0048] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

なお、後述する各種の特性は、以下の方法によって測定または評価した。

[0049] (1) カルボキシル基を有する酸変性成分の含有量

酸変性ポリオレフィン樹脂の酸価を J I S K 5 4 0 7 に準じて測定し、その値からカルボキシル基を有する酸変性成分の含有量を求めた。

[0050] (2) カルボキシル基を有する酸変性成分以外の樹脂の構成

オルトジクロロベンゼン ( $d_4$ ) 中で、120℃にて $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR分析(バリアン社製、300MHz)を行い求めた。 $^{13}\text{C}$ -NMR分析では、定量性を考慮したゲート付きデカップリング法を用いて測定した。

[0051] (3) 酸変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量

GPC分析(東ソー社製、HLC-8020、カラムはTSK-GEL)を用いて、試料をテトラヒドロフランに溶解して40℃で測定し、ポリスチレン標準試料で作成した検量線から重量平均分子量を求めた。テトラヒドロフランに溶解し難い場合はオルトジクロロベンゼンを用いた。

[0052] (4) 酸変性ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート(MFR)

J I S K 7 2 1 0 : 1 9 9 9 記載の方法に準じて、190℃、2160g荷重で測定した。

[0053] (5) 酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体の固形分濃度

酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体を適量秤量し、これを150℃で

残存物（固形分）の質量が恒量に達するまで加熱し、固形分濃度を求めた。

[0054] （６）酸変性ポリオレフィン樹脂粒子の数平均および重量平均粒子径

日機装社製、マイクロトラック粒度分布計UPA150（MODEL No. 9340）を用い、数平均粒子径（mn）および重量平均粒子径（mw）を求めた。なお、樹脂の屈折率は1.5とした。

[0055] （７）ウレタン系熱硬化性接着シートとの剥離性（初期剥離性）

離型フィルムの樹脂層側に、巾50mm、長さ150mmのウレタン系熱硬化性接着シート（トーヨーケム社製、LIOELM TSU0041S1ー25DL）とポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製、Kapton300H）をこの順になるように、ゴムロールを用いて温度80℃、線圧1.5kg/300mm、速度1m/min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。25℃の恒温槽で、この剥離強度測定用試料のウレタン系熱硬化性接着シートと離型フィルムとを剥離して、下記の基準で初期剥離性を評価した。

○：抵抗なくスムーズに剥離することができる。

△：抵抗があるが、少し力をいれれば剥離できる。

×：剥離しようとするとは破断するか、または剥離できない。

[0056] （８）長期保管後のウレタン系熱硬化性接着シートとの剥離性

上記（７）で示した方法で作製した剥離強度測定用試料を25℃の恒温槽で30日間保管した後、25℃の恒温槽で、この剥離強度測定用試料のウレタン系熱硬化性接着シートと離型フィルムとを剥離し、上記（７）の基準で長期保管後の剥離性を評価した。

[0057] （９）ウレタン系熱硬化性接着シートの残留接着性

上記（８）長期保管後のウレタン系熱硬化性接着シートとの剥離性の試験により離型フィルム表面から剥離したポリイミドフィルム上のウレタン系熱硬化性接着シートを、二軸延伸ポリエステル樹脂フィルム（ユニチカ社製、

エンブレットPET-12、厚さ12 $\mu$ m)のコロナ処理面に貼付し、2kPa荷重、室温で20時間放置した。その後、25℃の恒温槽で、ウレタン系熱硬化性接着シートと二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムとを剥離して接着性を評価した。

一方、二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムのコロナ処理面に、巾50mm、長さ150mmの未使用のウレタン系熱硬化性接着シートとポリイミドフィルムをこの順になるように貼付し、2kPa荷重、室温で20時間放置した。その後、25℃の恒温槽で、ウレタン系熱硬化性接着シートと二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムとを剥離して接着性を評価した。

前者の接着性を後者の接着性と比較して、離型フィルム表面から剥離したウレタン系熱硬化性接着シートの残留接着性を評価した。

○：80%以上

△：70%以上、80%未満

×：70%未満

[0058] (10) 打ち抜き性（ハーフカット性）

上記（7）で示した方法で作製した剥離強度測定用試料のポリイミドフィルム側からハーフカットを行い、離型フィルムに発生した浮きを、カットした部分からの寸法を測定することにより、打ち抜き性を評価した。浮きの幅が2mm未満のときを「○」、2mm以上、4mm未満のときを「△」、4mm以上のときを「×」と評価した。

[0059] 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-1」～「P-6」を以下の方法で製造した。

[0060] (1) 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-1」

プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン/エチレン=95.5/2.0質量比）280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶解させた。その後、系内温度を170℃に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸10.0gとラジカル発生剤としてのジクミルパーオキサイド6.0gとをそれぞれ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「P-1」を得た。得られた樹脂の特性を表1に示す。

[0061] (2) 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-2」

ポリプロピレン280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を170℃に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸12.0gとラジカル発生剤としてのジクミルパーオキサイド6.0gとをそれぞれ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「P-2」を得た。得られた樹脂の特性を表1に示す。

[0062] (3) 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-3」

プロピレン-エチレン共重合体（プロピレン/エチレン=81.8/18.2質量%、重量平均分子量85,000）280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を180℃に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸35.0gとラジカル発生剤としてのジ-tert-ブチルパーオキサイド6.0gとをそれぞれ2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「P-3」を得た。得られた樹脂の特性を表1に示す。

[0063] (4) 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-4」

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラス708、プロピレン/ブテン/エチレン=64.8/23.9/11.3質量%）280gを、4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下

で加熱溶融させた。その後、系内温度を170℃に保って、攪拌下、不飽和カルボン酸としての無水マレイン酸32.0gとラジカル発生剤としてのジクミルパーオキサイド6.0gとをそれぞれ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「P-4」を得た。得られた樹脂の特性を表1に示す。

[0064] (5) 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-5」

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラス708、プロピレン/ブテン/エチレン=64.8/23.9/11.3質量%）100g、トルエン500gを、攪拌機と冷却管と滴下ロートとを取り付けた4つ口フラスコ中において、窒素雰囲気下で加熱溶融させた。その後、系内温度を110℃に保って、攪拌下、ラジカル発生剤としてジクミルパーオキサイド1.0gのヘプタン20g溶液を1時間かけて加えた。その後、不飽和カルボン酸として無水マレイン酸7.0g、アクリル酸ラウリル10.0g、ジクミルパーオキサイド0.5gのヘプタン10g溶液をそれぞれ1時間かけて滴下し、その後30分間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、その後、得られた反応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、未反応物を除去した後、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「P-5」を得た。得られた樹脂の特性を表1に示す。

[0065] (6) 酸変性ポリオレフィン樹脂「P-6」

プロピレン-ブテン-エチレン三元共重合体（ヒュルスジャパン社製、ベストプラス408、プロピレン/ブテン/エチレン=12.3/82.2/5.5質量%）を用いた以外は酸変性ポリオレフィン樹脂「P-4」と同様に、酸変性ポリオレフィン樹脂「P-6」を得た。得られた樹脂の特性を表1に示す。

[0066] 上記以外の酸変性ポリオレフィン樹脂は、下記の市販のものを使用し、上

記方法で製造したものとあわせて、酸変性ポリオレフィン樹脂の組成、特性を表 1 に示す。

酸変性ポリオレフィン樹脂「P-7」：ダウケミカル社製、プリマコール 5980 I

酸変性ポリオレフィン樹脂「P-8」：アルケマ社製、ボンダイン L X-4110

酸変性ポリオレフィン樹脂「P-9」：アルケマ社製、ボンダイン A X-8390

[0067]

[表1]

| 酸変性ポリオレフィン樹脂 |                      |       |      |                     |       |             |                  |                 |     | 酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体 |              |                            |  |
|--------------|----------------------|-------|------|---------------------|-------|-------------|------------------|-----------------|-----|--------------------|--------------|----------------------------|--|
| 名称           | 酸変性ポリオレフィン樹脂の組成(質量%) |       |      |                     |       |             | 特性               |                 |     | 名称                 | 固形分<br>(質量%) | 平均粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) |  |
|              | オレフィン成分              |       |      | アクリル酸<br>エステル<br>成分 | 酸変性成分 |             | MFR<br>(g/10min) | 重量<br>平均<br>分子量 | mn  |                    |              | mv                         |  |
|              | エチレン                 | プロピレン | ブテン  |                     | アクリル酸 | 無水<br>マレイン酸 |                  |                 |     |                    |              |                            |  |
|              |                      |       |      |                     |       |             |                  |                 |     |                    |              |                            |  |
| P-1          | 2.0                  | 95.5  | 0    | 0                   | 0     | 2.5         | 測定不可             | —               | E-1 | 20.0               | 0.150        | 0.200                      |  |
| P-2          | 0                    | 97.0  | 0    | 0                   | 0     | 3.0         | 80               | —               | E-2 | 20.1               | 0.030        | 0.040                      |  |
| P-3          | 16.8                 | 75.4  | 0    | 0                   | 0     | 7.8         | —                | 38000           | E-3 | 20.0               | 0.095        | 0.286                      |  |
| P-4          | 10.6                 | 60.7  | 22.4 | 0                   | 0     | 6.3         | —                | 40000           | E-4 | 20.1               | 0.082        | 0.185                      |  |
| P-5          | 10.1                 | 57.9  | 21.3 | 6.5                 | 0     | 4.2         | —                | 50000           | E-5 | 19.9               | 0.083        | 0.294                      |  |
| P-6          | 5.2                  | 11.5  | 77.3 | 0                   | 0     | 6.0         | —                | 55000           | E-6 | 20.0               | 0.090        | 0.218                      |  |
| P-7          | 80.0                 | 0     | 0    | 0                   | 20.0  | 0           | 300              | —               | E-7 | 20.1               | 0.015        | 0.052                      |  |
| P-8          | 91.0                 | 0     | 0    | 7.0                 | 0     | 2.0         | 5                | —               | E-8 | 20.1               | 0.075        | 0.110                      |  |
| P-9          | 68.0                 | 0     | 0    | 30.5                | 0     | 1.5         | 7                | —               | E-9 | 20.0               | 0.092        | 0.206                      |  |

[0068] 酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体を以下の方法で製造した。

[0069] (1) 酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-1」

ヒーター付きの密閉できる耐圧1 L容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて

、60.0 gの酸変性ポリオレフィン樹脂「P-1」、60.0 gのエチレングリコール-n-ブチルエーテル、4.5 gのN,N-ジメチルエタノールアミンおよび188.1 gの蒸留水を上記のガラス容器内に仕込んだ。そして、攪拌翼の回転速度を300 rpmとして攪拌したところ、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 rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。その後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2 MPa）し、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-1」を得た。なお、フィルター上には残存樹脂は殆どなかった。

[0070] （2）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-2」

ヒーター付きの密閉できる耐圧1 L容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0 gの酸変性ポリオレフィン樹脂「P-2」、60.0 gのエチレングリコール-n-ブチルエーテル、5.0 gのN,N-ジメチルエタノールアミンおよび188.1 gの蒸留水を上記のガラス容器内に仕込んだ。そして、攪拌翼の回転速度を300 rpmとして攪拌したところ、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 rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。その後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2 MPa）し、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-2」を得た。なお、フィルター上には残存樹脂は殆どなかった。

[0071] （3）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-3」

ヒーター付きの密閉できる耐圧1 L容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて

、60.0 gの酸変性ポリオレフィン樹脂「P-3」、45.0 gのエチレングリコール-n-ブチルエーテル、6.9 gのN,N-ジメチルエタノールアミンおよび188.1 gの蒸留水を上記のガラス容器内に仕込んだ。そして、攪拌翼の回転速度を300 rpmとして攪拌したところ、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 rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した。その後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2 MPa）し、乳白黄色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-3」を得た。なお、フィルター上には残存樹脂は殆どなかった。

[0072] （4）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-4」、「E-6」

酸変性ポリオレフィン樹脂として「P-4」、「P-6」を用いた以外は「E-3」と同様にして、水性分散体「E-4」、「E-6」を得た。

[0073] （5）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-5」

ヒーター付きの密閉できる耐圧1 L容ガラス容器を備えた攪拌機を用いて、60.0 gの酸変性ポリオレフィン樹脂「P-5」、90.0 gのn-プロパノール、6.2 gのトリエチルアミンおよび143.8 gの蒸留水をガラス容器内に仕込んだ。そして、攪拌翼の回転速度を300 rpmとして攪拌したところ、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 rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した後、300メッシュのステンレス製フィルター（線径0.035 mm、平織）で加圧濾過（空気圧0.2 MPa）し、乳白黄色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-5」を得た。

[0074] （6）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-7」

ポリオレフィン樹脂としてエチレン-アクリル酸共重合体樹脂（P-7、ダウケミカル製 プリマコール59801、アクリル酸20質量%共重合体）を用いた。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、60.0gのプリマコール59801、16.8gのトリエチルアミン、および223.2gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物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120℃に保ってさらに40分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した後、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）し、微白濁の酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-7」を得た。

[0075] （7）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-8」

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、60.0gの酸変性ポリオレフィン樹脂（P-8、アルケマ社製、ボンダインLX-4110）、75.0gのn-プロパノール、2.5gのトリエチルアミンおよび162.5gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物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120℃に保ってさらに20分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した後、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）し、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-8」を得た。

[0076] （8）酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-9」

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、60.0gの酸変性ポリオレフィン樹脂（P-9、アルケマ社製、ボンダインAX-8390）、100.0gのn-プロパノール、2.5gのトリエチルアミンおよび137.5gの蒸留水をガラス容器内に仕込み、攪拌翼の回転速度を300rpmとして攪拌したところ、容器底部には樹脂粒状物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120℃に保ってさらに20分間攪拌した。その後、空冷にて、回転速度300rpmのまま攪拌しつつ室温（約25℃）まで冷却した後、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）し、乳白色の均一な酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体「E-9」を得た。

[0077] 製造した酸変性ポリオレフィン樹脂水性分散体の特性を表1に示す。

[0078] 水酸基含有樹脂として、下記のものを使用した。

（1）ポリビニルアルコール水溶液（OH-1）

水酸基含有樹脂としてポリビニルアルコール（日本酢ビ・ポバール社製、JT-05、重合度500、ケン化度94%）を用いた。8gのJT-05を92gの水中に添加し、室温で30分攪拌した後、90℃まで昇温し、さらに30分攪拌した後、室温まで冷却して8質量%のポリビニルアルコール水溶液（OH-1）を得た。

（2）ブテンジオールービニルアルコール共重合樹脂（BV OH）水溶液

水酸基含有樹脂としてJT-05の代わりにブテンジオールービニルアルコール共重合樹脂（日本合成化学社製、OKS-8049P）を用いた以外は上記（OH-1）と同様にして8質量%ブテンジオールービニルアルコール共重合樹脂（BV OH）水溶液（OH-2）を得た。

[0079] 実施例1

酸変性ポリオレフィン樹脂の水性分散体「E-1」と「E-8」と、ポリビニルアルコール水溶液「OH-1」とオキサゾリン化合物の水性溶液（日本触媒社製、エポクロスWS-700、固形分濃度25質量%）を各成分の

固形分比率が表2に示した値となるように混合して、樹脂層形成用液状物を得た。

ポリエチレンテレフタレート（日本エステル社製、UT-UBR、固有粘度：0.62、ガラス転移温度：78℃、融点：255℃）をスクリー径90mmの押出機に投入して280℃で溶融したA層形成用の樹脂と、シリカ粒子（日揮触媒社製、OSCAL（EN-5001SIV）、粒径1.0μm）を含有量が0.030質量%になるように添加したポリエチレンテレフタレート（固有粘度：0.62、ガラス転移温度：78℃、融点：255℃）をスクリー径65mmの押出機に投入して280℃で溶融したB層形成用の樹脂とを、2層フィードブロック内で合流させ、総厚みが380μm、厚みの比（A層／B層）が22／3となるよう調整してTダイ出口より押出し、急冷固化してA層とB層とからなる未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムをロール式縦延伸機で85℃の条件下、3.5倍に延伸し、その後、樹脂層形成用液状物を2.7g／m<sup>2</sup>となるように、A層表面に塗布し、50℃の熱風乾燥炉を20秒通過させた。

その後、連続的にシート端部をフラット式延伸機のクリップに把持させ、100℃の条件下、横4.5倍に延伸を施し、その後、横方向の弛緩率を3%として、200～210℃で2秒間以上熱処理した後で、230℃で3秒間の熱処理を施して、厚さ25μmの2軸延伸ポリエステルフィルムの一方の面に、厚さ0.05μmの樹脂層が設けられた離型フィルムを得た。

#### [0080] 実施例2～20、比較例1～8

樹脂層形成用液状物の組成を変更して、樹脂層の組成が表2～4の記載になるようにした以外は実施例1と同様にして、離型フィルムを得た。

なお、実施例19においては、基材フィルムを層の厚み比（A層／B層／A層）が2／6／2である2種3層に変更し、実施例20においては、基材フィルムを層の厚み比（A層／B層）が10／0である単層に変更した。

#### [0081] 実施例21

実施例1で調製した樹脂層形成用液状物を、二軸延伸ポリエステルフィル

ム（ユニチカ社製、エンブレットPET-38、厚さ38 $\mu$ m）のコロナ処理面に、マイヤーバーを用いて塗布した後、120℃で30秒間乾燥させて、厚さ0.5 $\mu$ mの樹脂層をフィルム上に形成させたのち、50℃で2日間エージングを行うことで離型フィルムを得た。

[0082] 実施例22

実施例1で調製した樹脂層形成用液状物を、ポリアミドフィルム（ユニチカ社製、EX25、厚さ25 $\mu$ m）のコロナ処理面に、マイヤーバーを用いて塗布した後、120℃で30秒間乾燥させて、厚さ0.5 $\mu$ mの樹脂層をフィルム上に形成させたのち、50℃で2日間エージングを行うことで離型フィルムを得た。

[0083] 実施例1～22、比較例1～8で得られた離型フィルムの構成、特性を表2～4に示す。

[0084]

[表2]

|                  |                | 実施例   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  |                | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    |
| 基材<br>フィルム       | 樹脂<br>層構成      | PET   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                  | 樹脂層形成用液状物の塗工方式 | A/B   |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                  | 構成成分           | インライン |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|                  |                | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   |
| 樹脂層              | 酸変性ポリオレフィン樹脂1  | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   |
|                  | 酸変性ポリオレフィン樹脂2  | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 |
|                  | 水酸基含有樹脂        | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 |
|                  | 架橋剤            | 85    | 95    | 70    | 50    | 45    | 25    | 85    | 85    | 85    | 95    | 85    |
|                  | 酸変性ポリオレフィン樹脂1  | 15    | 5     | 30    | 50    | 55    | 75    | 15    | 15    | 15    | 5     | 15    |
|                  | 酸変性ポリオレフィン樹脂2  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 30    | 300   | 500   | 100   | 100   |
|                  | 水酸基含有樹脂        | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 5     | 5     | 3     | 3     |
|                  | 架橋剤            | 15.4  | 6.5   | 28.7  | 46.5  | 51.0  | 68.8  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 4.6   | 27.9  |
|                  | エチレン           | 81.1  | 90.6  | 66.8  | 47.7  | 42.9  | 23.8  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 92.0  | 64.1  |
|                  | プロピレン          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 離型<br>フィルム<br>特性 | ブテン            | 1.1   | 0.4   | 2.1   | 3.5   | 3.9   | 5.3   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 0.4   | 1.1   |
|                  | アクリル酸エステル      | 2.4   | 2.5   | 2.4   | 2.3   | 2.2   | 2.1   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 3.0   | 6.9   |
|                  | 無水マレイン酸        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                  | アクリル酸          | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                  | 初期剥離性          | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | ○     | ○     | △     | ○     | ○     |
|                  | 長期保管後の剥離性      | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | △     | △     | ○     | ○     | ○     | △     |
|                  | 接着シート後の残留接着性   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     |
|                  | 打ち抜き性          | ○     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | ○     | ○     | △     | ○     |

[0085]

[表3]

| 実施例        |                    |               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|------------|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 基材<br>フィルム | 樹脂<br>層構成          | 12            | 13    | 14    | 15    | 16    | 17    | 18    | 19    | 20    | 21    | 22    | PA    |       |
|            |                    | PET           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|            |                    | A/B           |       |       |       |       | A/B/A |       | A     |       |       |       |       |       |
| 樹脂層        | 樹脂層形成用液状物の塗工方式     | インライン         |       |       |       |       |       |       |       |       |       | オフライン |       |       |
|            | 構成成分               | 酸変性ポリオレフィン樹脂1 | P-4   | P-5   | P-6   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   |
|            |                    | 酸変性ポリオレフィン樹脂2 | P-8   | なし    | P-8   | P-9   | P-9   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-9   |
|            |                    | 水酸基含有樹脂       | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | BVOH  | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 |
|            |                    | 架橋剤           | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | E-02  | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 |
|            | 質量部                | 酸変性ポリオレフィン樹脂1 | 85    | 100   | 85    | 85    | 50    | 85    | 85    | 85    | 85    | 85    | 85    | 90    |
|            |                    | 酸変性ポリオレフィン樹脂2 | 15    | 0     | 15    | 15    | 50    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 10    |
|            |                    | 水酸基含有樹脂       | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
|            |                    | 架橋剤           | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 30    | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
|            | 酸変性ポリオレフィン樹脂の組成質量% | エチレン          | 22.7  | 10.1  | 18.1  | 11.9  | 35.0  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 8.6   |
| プロピレン      |                    | 51.5          | 57.9  | 9.7   | 81.1  | 47.7  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 85.9  |       |
| ブテン        |                    | 19            | 21.3  | 65.7  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |       |
| アクリル酸エステル  |                    | 1.1           | 6.5   | 1.1   | 4.6   | 15.3  | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 3.1   |       |
| 離型フィルム特性   | 無水マレイン酸            | 5.7           | 4.2   | 5.4   | 2.4   | 2.0   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   |       |
|            | アクリル酸              | 0             | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |       |
|            | 初期剥離性              | ○             | △     | ○     | △     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |       |
|            | 長期保管後の剥離性          | △             | △     | △     | △     | △     | ○     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |       |
|            | 接着シートの残留接着性        | △             | ○     | △     | △     | △     | ○     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |       |
|            | 打ち抜き性              | △             | △     | △     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |       |

[0086]

[表4]

|                    |               | 比較例   |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    |               | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|                    |               | PET   |       |       |       |       |       |       |       |
| 基材                 | 樹脂            | A/B   |       |       |       |       |       |       |       |
| フィルム               | 層構成           | インライン |       |       |       |       |       |       |       |
| 樹脂層形成用液状物の塗工方式     |               |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 構成成分               | 酸変性ポリオレフィン樹脂1 | P-1   | P-8   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   | P-1   |
|                    | 酸変性ポリオレフィン樹脂2 | P-7   | なし    | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   | P-8   |
|                    | 水酸基含有樹脂       | JT-05 | JT-05 | なし    | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 | JT-05 |
|                    | 架橋剤           | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | WS700 | なし    | WS700 | WS700 |
| 質量部                | 酸変性ポリオレフィン樹脂1 | 85    | 100   | 85    | 85    | 85    | 85    | 85    | 85    |
|                    | 酸変性ポリオレフィン樹脂2 | 15    | 0     | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    | 15    |
|                    | 水酸基含有樹脂       | 100   | 100   | 0     | 5     | 1200  | 100   | 100   | 100   |
|                    | 架橋剤           | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 0     | 0.1   | 70    |
| 酸変性ポリオレフィン樹脂の組成質量% | エチレン          | 13.7  | 91.0  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 15.4  | 15.4  |
|                    | プロピレン         | 81.2  | 0     | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  | 81.1  |
|                    | ブテン           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                    | アクリル酸エステル     | 0     | 7.0   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   |
| 樹脂の組成質量%           | 無水マレイン酸       | 2.1   | 2.0   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   | 2.4   |
|                    | アクリル酸         | 3     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                    | 初期剥離性         | ○     | ○     | ○     | ○     | △     | ○     | △     | △     |
|                    | 長期保管後の剥離性     | △     | ×     | ×     | ×     | ×     | ×     | ×     | ×     |
| フィルム特性             | 接着シートの残留接着性   | ○     | △     | ×     | ×     | ×     | ×     | ×     | △     |
|                    | 打ち抜き性         | ×     | ○     | △     | △     | ○     | ×     | ○     | ○     |

[0087] 実施例1～22の離型フィルムは、接着シートに貼り付けて室温で長期保管した場合であっても剥離性に優れていた。また、離型フィルムを剥離した接着シートの残留接着性にも優れており、適度な接着強度を有していたため、打ち抜き性にも優れていた。特に実施例1、3、4、8、17、19～22においては、酸変性ポリオレフィン樹脂の酸変性成分、プロピレン成分、アクリル酸エステル成分の質量比が好適な範囲であり、水酸基含有樹脂および架橋剤においても好適な含有量であるため、長期保管後の剥離性や接着シ-

トの残留接着性、打ち抜き性に優れていた。

一方、比較例 1 の離型フィルムは、樹脂層を構成する酸変性ポリオレフィン樹脂がアクリル酸エステル成分を含有しないため、剥離が軽すぎるため、打ち抜き性評価で浮きが生じた。

比較例 2 の離型フィルムは、樹脂層を構成する酸変性ポリオレフィン樹脂がプロピレン成分を含有しないため、接着シートに貼り付けて室温で長期保管した場合に剥離できなかった。

比較例 3～5 の離型フィルムは、水酸基含有樹脂の含有量がそれぞれ本発明で規定する範囲から外れるため、接着シートに貼り付けて室温で長期保管した場合に剥離できず、離型フィルムを剥離した粘着シートにおいても、残留接着性が低下した。

比較例 6～8 の離型フィルムは、架橋剤の含有量が、それぞれ本発明で規定する範囲から外れるため、いずれの離型フィルムも接着シートに貼り付けて室温で長期保管した場合に剥離できず、離型フィルムを剥離した粘着シートにおいても、残留接着性が低下した。比較例 6 の離型フィルムにおいては打ち抜き性についても劣っていた。

## 請求の範囲

- [請求項1] 基材フィルムの少なくとも一方の面に樹脂層を有する離型フィルムであって、  
樹脂層が、酸変性ポリオレフィン樹脂100質量部、水酸基含有樹脂10～1000質量部、および架橋剤0.3～50質量部を含有し、  
酸変性ポリオレフィン樹脂が、酸変性成分と、アクリル酸エステル成分と、オレフィン成分とを含有し、  
オレフィン成分がプロピレン成分を含有することを特徴とする離型フィルム。
- [請求項2] 酸変性ポリオレフィン樹脂における、アクリル酸エステル成分の含有量が10質量%以下であり、かつ、プロピレン成分の含有量が1～96質量%であることを特徴とする請求項1記載の離型フィルム。
- [請求項3] 酸変性ポリオレフィン樹脂における、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の質量比（アクリル酸エステル成分／プロピレン成分）が0.1／99.9～25.0／75.0であることを特徴とする請求項1または2記載の離型フィルム。
- [請求項4] 酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分におけるプロピレン成分の含有量が50質量%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の離型フィルム。
- [請求項5] 酸変性ポリオレフィン樹脂のオレフィン成分が1-ブテン成分を含有しないことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の離型フィルム。
- [請求項6] 酸変性ポリオレフィン樹脂における、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有量の合計と酸変性成分の含有量との質量比（（アクリル酸エステル成分＋プロピレン成分）／酸変性成分）が99／1～95／5であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の離型フィルム。
- [請求項7] 樹脂層における、アクリル酸エステル成分とプロピレン成分の含有

量の合計と架橋剤の含有量との質量比（（アクリル酸エステル成分＋プロピレン成分）／架橋剤）が $99/1 \sim 90/10$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項8] 酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸変性成分およびアクリル酸エステル成分を含有する樹脂と、酸変性成分およびプロピレン成分を含有する樹脂との混合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項9] 基材フィルムがポリエステルフィルムまたはポリアミドフィルムであり、樹脂層の厚みが $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項10] 硬化性樹脂の粘着剤を有する粘着シート用であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の離型フィルム。

[請求項11] 電磁波シールドフィルム用途で用いることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の離型フィルム。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004023

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i

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

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 | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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         | JP 2015-189014 A (Unitika Ltd.),<br>02 November 2015 (02.11.2015),<br>claims 1, 2, 5; paragraphs [0013], [0023],<br>[0025] to [0027], [0044], [0052], [0097] to<br>[0098], [0100], [0126]<br>(Family: none)                                                                                                                         | 1-7, 9-11             |
| X         | WO 2014/109341 A1 (Unitika Ltd.),<br>17 July 2014 (17.07.2014),<br>claims 1, 2; paragraphs [0002], [0014] to<br>[0017], [0031], [0048], [0067], [0074]<br>& US 2015/0367610 A1<br>claims 1, 2; paragraphs [0002], [0022] to<br>[0025], [0047], [0083], [0123], [0133]<br>& EP 2944464 A1 & CN 104768760 A<br>& KR 10-2015-0105942 A | 1-11                  |

☒ 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

"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  
18 April 2017 (18.04.17)

Date of mailing of the international search report  
09 May 2017 (09.05.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2013-99907 A (Unitika Ltd.),<br>23 May 2013 (23.05.2013),<br>claims; paragraphs [0014] to [0016], [0029],<br>[0039], [0091] to [0094], [0097], [0113]<br>(Family: none)                                                                                             | 1-11                  |
| A         | JP 2011-20351 A (Unitika Ltd.),<br>03 February 2011 (03.02.2011),<br>claims; paragraphs [0012] to [0017], [0032],<br>[0067] to [0070], [0074], [0094]<br>(Family: none)                                                                                                | 1-11                  |
| A         | WO 2012/105341 A1 (Nitto Denko Corp.),<br>09 August 2012 (09.08.2012),<br>claims; paragraphs [0004], [0020], [0065],<br>[0072], [0085] to [0086]<br>& US 2013/0309434 A1<br>claims; paragraphs [0004], [0021], [0068],<br>[0075], [0092] to [0094]<br>& CN 103339217 A | 1-11                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i

## 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

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 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017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 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2015-189014 A（ユニチカ株式会社）2015.11.02<br>[請求項1], [請求項2], [請求項5], [0013], [0023], [0025]-<br>[0027], [0044], [0052], [0097]-[0098], [0100], [0126]<br>(ファミリーなし)                      | 1-7, 9-11      |
| X               | WO 2014/109341 A1（ユニチカ株式会社）2014.07.17<br>[請求項1], [請求項2], [0002], [0014]-[0017], [0031], [0048],<br>[0067], [0074]<br>& US 2015/0367610 A1, [claims 1], [claims 2], [0002], [0022]- | 1-11           |

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

18.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

平井 裕彰

4 S

8381

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

## C (続き) . 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               | [0025], [0047], [0083], [0123], [0133] & EP 2944464 A1 & CN 104768760 A & KR 10-2015-0105942 A<br><br>JP 2013-99907 A (ユニチカ株式会社) 2013.05.23<br>[特許請求の範囲], [0014]-[0016], [0029], [0039], [0091]-[0094], [0097], [0113]<br>(ファミリーなし) | 1-11           |
| A               | JP 2011-20351 A (ユニチカ株式会社) 2011.02.03<br>[特許請求の範囲], [0012]-[0017], [0032], [0067]-[0070], [0074], [0094]<br>(ファミリーなし)                                                                                                               | 1-11           |
| A               | WO 2012/105341 A1 (日東電工株式会社) 2012.08.09<br>[請求の範囲], [0004], [0020], [0065], [0072], [0085]-[0086] & US 2013/0309434 A1, [claims], [0004], [0021], [0068], [0075], [0092]-[0094] & CN 103339217 A                                    | 1-11           |